



生物载体对海底冷泉-热液极端环境的地球化学记录

李鑫, 曹红, 孙治雷, 耿威, 张喜林, 徐翠玲, 吴能友, 闫大伟, 秦双双, 张现荣, 翟滨, 王利波

Geochemical records of biological carriers on deepsea hydrothermal vent and methane seep fields

LI Xin, CAO Hong, SUN Zhilei, GENG Wei, ZHANG Xilin, XU Cuiling, WU Nengyou, YAN Dawei, QIN Shuangshuang, ZHANG Xianrong, ZHAI Bin, and WANG Libo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2020121401>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

南海南部浅表层柱状沉积物孔隙水地球化学特征对甲烷渗漏活动的指示

Pore water geochemistry of shallow surface sediments in the southern South China Sea and its implications for methane seepage activities

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 112

西南印度洋中脊岩石地球化学特征及其岩浆作用研究

A review of studies on the magmatism at Southwest Indian Ridge from petrological and geochemical perspectives

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 126

西太平洋弧后盆地的热液系统及其岩浆环境研究

Seafloor hydrothermal system and its magmatic setting in the western Pacific back-arc basins

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 12

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58

海洋环境中甲烷好氧化过程的研究进展

A review on microbial aerobic methane oxidation in marine environment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 67

南海北部陆坡神狐海域SH-CL38站位的粒度特征及沉积记录

Sediment grain size characteristics of the Core SH-CL38 in the Shenhu area on the northern continental slope of the South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 90



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2020121401

生物载体对海底冷泉-热液极端环境的地球化学记录

李鑫^{1,2,3}, 曹红^{2,3}, 孙治雷^{2,3}, 耿威^{2,3}, 张喜林^{2,3}, 徐翠玲^{2,3}, 吴能友^{2,3}, 闫大伟^{2,3,4},
秦双双^{2,3,4}, 张现荣^{2,3}, 翟滨^{2,3}, 王利波^{2,3}

1. 中海油田服务股份有限公司油田化学事业部上海作业公司, 上海 200335
2. 自然资源部天然气水合物重点实验室, 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071
3. 青岛海洋国家科学与技术试点实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266071
4. 中国海洋大学, 青岛 266100

摘要: 海底冷泉-热液极端环境是岩石圈与外部圈层进行物质交换和能量流动的主要窗口, 其独特的地质条件和营养模式孕育了繁茂的生物群落和生态系统。由于多种因素的叠加控制, 海底极端环境的理化性质通常变化频繁且剧烈。大量研究表明, 这种变化或波动又能不同程度地被环境中生存的生物记录下来, 因此, 生物所保留下来的某些地球化学信息具有恢复重建其生存环境变化的潜在能力, 这对人类目前尚难自由出入的深海极端环境的探索尤为重要。本文从海底极端环境生物种类和空间分布、生物壳体的地球化学信息、生物元素和同位素地球化学指标以及生物有机生标等几方面出发, 探讨当前科学家关注的典型地球化学指标对沉积环境的记录应用, 并展望了未来需要进一步加强研究的几个方面, 希望借此能引起广大研究者对该领域的兴趣和重视, 以加深加快对海底极端环境内运行规律和影响的认识。

关键词: 热液; 冷泉; 生物载体; 地球化学记录; 同位素记录; 有机生标

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

Geochemical records of biological carriers on deepsea hydrothermal vent and methane seep fields

LI Xin^{1,2,3}, CAO Hong^{2,3}, SUN Zhilei^{2,3}, GENG Wei^{2,3}, ZHANG Xilin^{2,3}, XU Cuiling^{2,3}, WU Nengyou^{2,3}, YAN Dawei^{2,3,4},
QIN Shuangshuang^{2,3,4}, ZHANG Xianrong^{2,3}, ZHAI Bin^{2,3}, WANG Libo^{2,3}

1. Shanghai Division of the Oilfield Chemistry Department of COSL, Shanghai 200335, China
2. The Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China
3. Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266071, China
4. Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract: The environments of cold seep and hydrothermal vent are the main windows for material exchange and energy flow between lithosphere and outer spheres, and their unique geological conditions and nutrient patterns give birth to the lush biological communities and ecosystems. The change of physical and chemical properties of extreme environment will affect the geochemical information carried by the organisms living in extreme environment, so the extreme environment organisms could be used as a effective proxy for environmental recovery. In this paper, attempt is made to address the concerned geochemical information with emphases on biological species, spatial distribution pattern, mineral geochemistry of biocarrier rocks, geochemical indicators of biological elements and isotopes, and lipid biomarker in paleoenvironmental reconstruction. The application of the information to the restoration of sedimentary environments is discussed, in addition to future research directions. We hope that the introduction may raise interests and attentions from researchers.

Key words: hydrothermal vent; cold seeps; biological carriers; geochemical records; isotopic records; organic biomarkers

资助项目: 国家自然科学基金“冲绳海槽海底冷泉-热液系统相互作用及资源效应”(91858208), “海洋甲烷拦截带对冷泉流体的消耗研究: 来自南海东沙海域的观测与研究”(42176057); 青岛海洋科学与技术国家实验室开放基金“冲绳海槽弧后盆地热液金属硫化物的风化机理”(MMRZZ201809); 国家海洋局生物遗传重点实验室开放基金“微生物诱导下的热液金属硫化物风化机理”(HY201809); 中国地质调查局海洋地质调查二级项目(DD20190819)

作者简介: 李鑫(1996—), 男, 硕士研究生, 地球化学专业, E-mail: lixin74@163.com

通讯作者: 曹红(1982—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事深海极端环境成岩机理与海洋地球化学研究, E-mail: caohong_qingdao@126.com

收稿日期: 2020-12-14; **改回日期:** 2021-10-12. 蔡秋蓉编辑

海底冷泉和热液系统是岩石圈与外部圈层(生物圈、水圈、大气圈)进行物质与能量交换的两个主要媒介,它们作为地球循环的基本过程,深刻地改变着地球的面貌。

冷泉指的是海底气体、液体和沉积物组成的流体泄漏或喷发的活动。冷泉流体的主要成分包括沉积建造流体、水分、碳氢化合物(天然气和石油)、硫化氢、液化沉积物等,流体温度与海水相近或略高。通常,冷泉流体与岩石碎屑或沉积物混合,以泥火山的形式进行转移^[1]。已知板块边界、火山弧和大陆边缘是冷泉循环过程发生的重要地点(图 1)^[2-3]。

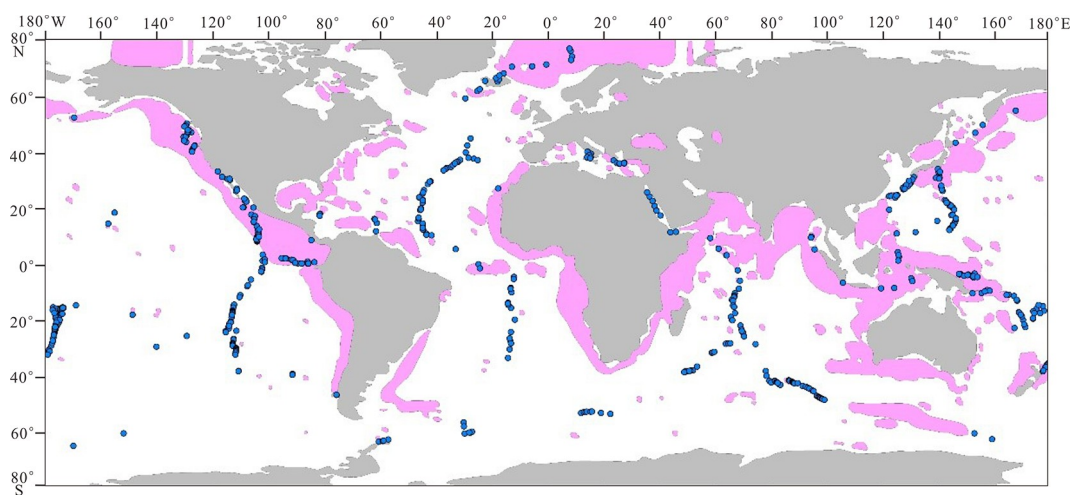
热液指的是因海底构造喷发的高温流体^[4]。热液流体中不仅含有甲烷、氢气和硫化氢等还原性气体,流体中通常还富含金属元素,含有较多的 Fe、Mn、Cu、Pb、Zn、Li 和 Na 等^[5]。热液流体温度变化较大,从接近海水到可高达 400 °C 以上^[6]。现代热液区多分布在洋中脊、弧后盆地和陆内裂谷附近(图 1)^[7-8]。冷泉和热液系统都是从海底释放还原性流体,并且以化能合成作用的形式进行碳固定,因此,这两种极端环境支持了海底独特的“绿洲型”生态系统,具有繁盛的生物群落^[9]。对冷泉和热液系统宏体生物的研究是海洋地质学和生物学的前沿领域,其研究对一系列地球科学及地外生命起源与演化等问题都具有重要意义。

海底极端环境的温度和流体的地球化学组成是影响生物分布的重要因素^[10]。热液区的流体喷口温度较高,在高温状态下玄武岩和海水反应产生大量的硫化物,当温度降低至 300 °C 以下,硫化物

就会沉积下来。此外,相比于海水,热液区的黑烟囱流体有更低的 pH 值(3~5),尤其富集硫化氢、氢气、甲烷、锰和其他过渡金属(Fe、Cu、Zn 等)^[11]。热液区生物一般生活在黑烟囱流体与海水混合的液体环境中,生活的水域温度为 2~35 °C,水域温度偶尔也会超过 100 °C,因此,热液区具有地球上已知最广温的生物群落^[12]。

不同于热液区,冷泉区的硫化物主要由硫酸盐还原菌产生,其机制是:从海底深处泄漏的甲烷在上升过程中,在被甲烷厌氧氧化古菌消耗的同时,将海水中渗到沉积物中的硫酸盐还原为硫化物^[13],而在这个过程中,硫酸盐还原菌与甲烷厌氧氧化古菌形成互养共生体,甲烷厌氧氧化反应(AOM)和硫酸盐还原反应(SR)相耦合。不但如此,极端环境的细菌和古菌还可利用电子供体(包括 H₂S、H₂、CH₄、Fe²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、NH₄⁺等)和电子受体(包括 O₂、NO₃⁻、SO₄²⁻等)作为能量来源,把无机碳转化为单糖^[14]。通常,冷泉流体中最多的还原性物质是甲烷和硫化物,它们被甲烷营养菌和硫营养菌所消耗,而这些微生物产物或是作为直接的食物来源,或是被软体动物的共生菌所利用,进而支持了繁茂的生物群落的发展^[15]。此外,相比于正常深海双壳类生物,极端环境的生物生长速率快、生存年限短、体积大。

流体流速也是影响极端环境生态系统结构的一个不可忽视的因素。流体流速可以影响流体的地球化学浓度梯度和通量,从而影响矿物沉积和生物群落的结构^[9]。在浅水环境中,流体的流量和流速还可能会受到潮流的影响,进而影响生物群落的分布。



● 全球已发现海底热液场 ◐ 预测水合物稳定分布带(冷泉发育区)

图 1 世界海洋中已发现热液喷口和可能冷泉发育区叠置图^[3]

Fig.1 Geographic Map showing the geological settings where hydrothermal fields and cold seep systems coexist in the global oceans^[3]

海底不同的地形地貌影响极端环境生态系统的生物种类和数量^[16]。海底天然气水合物盖层如果突然破裂,水合物下部的甲烷气体就会大量释放,产生麻坑或者海底凹陷地形。海底冷泉区甲烷浓度过高会发生甲烷厌氧氧化作用和硫酸盐还原作用,导致海底沉积物中硫化物、碱性和溶解的无机碳(DIC)增加,这会使海底碳酸盐发生沉积^[17]。碳酸盐堆积成岩后也可以成为麻坑的基底或者泥火山的内核。不活跃或微弱活动的麻坑由于流体通量减弱,基本不与外界发生物质交换,因此,形成了沉积物的圈闭。麻坑区域流量和流速的减弱,增加了生物附着的机会^[18]。与周围环境相比,麻坑区生物多样性高。

在海底极端环境,除了海底地形、地貌等物理因素会影响着生物的分布外^[19],水深也是影响冷泉和热液生态系统结构和生物数量的重要因素。水深不同,压力不同,气体的溶解度也不一样。海水越浅,压力越小,气体溶解度越低,游离气释放的越多^[20]。浅水区压力小,气体在水中过饱和,形成气泡穿过沉积物,沉积物中气体逃逸使沉积物进一步分选,刺激了上层水体在沉积物中再循环,使浅层水温降低,进而影响了生物分布^[21]。

1 极端环境生物对环境的记录和保存

如何恢复地质历史时期的环境,一直是制约科学家们的重大问题。当前虽然提出了很多办法,但目标载体却多种多样,对过去环境恢复的可信度也良莠不齐。深海极端环境生物,尤其是大生物的硬质记录,由于其特殊的形成环境和理化性质,兼之具有其他环境所没有的从海底释放的还原性流体,使其对生存环境的记录相对更理想。因此,关于海底极端环境生物的生物地球化学信息记录引起了越来越多的关注。目前在该领域主要的研究集中在生物种类和空间分布对环境信息的记录、生物载体的矿物学和地球化学信息、生物元素地球化学指标、同位素和有机生标这几方面。下文将着重从上述几方面来介绍当前的研究进展。

1.1 生物种类和存在位置对环境信息的记录和保存

自海底之下向海水中排放的还原性流体支持了海底独特的生态绿洲,沉积物中流体释放强度和连续性、硫化物浓度以及其在沉积物中的变化梯度都会影响极端环境的生物组成、分布以及生物数量,因此,利用生物群落空间分布信息可以来反演

极端环境的演化信息^[22-23]。例如,贻贝和巨蛤是冷泉区主要的生物群落,若已发生沉积的蛤类壳体保存完好且两瓣的连接处没有断裂,则说明该地区曾经存在活跃的冷泉,当前已处于熄灭或休眠状态,其停止活动的时间距今不远(1年左右),且沉积环境比较稳定,如果环境变化较大,则壳体会从沉积物中翻至沉积物-水界面^[22]。在冷泉区,小型贻贝床通常出现于高甲烷通量的环境。如果贻贝分布较为分散,说明甲烷通量比较小,大型生物或者说复杂的多样的生态系统主要生活在两者之间^[22,24],这种现象出现的原因可能是由于海底泄漏流体的物质和速率与海底稳定的物理特征相符,而且为化能合成生物和噬甲烷生物提供了适量的、适当的营养物质^[25-26]。总之,冷泉区甲烷通量是影响冷泉区生物群落分布的关键因素之一。

海底微地形的变化会影响局部水动力状态,进而影响周围环境的温度、流体组成、溶解气体的比例(特别是硫化氢、甲烷、二氧化碳)和矿物沉积,这些因素正是制约表层生物分布的关键,因此,动物群落的分区往往是模糊而难以辨识的^[27-28]。以扁尾蟹(*Galatheid crabs*)为例,它们通常生活在硫化物浓度低的区域,也就是热液喷口外围,如果热液喷口硫化物浓度降低,它们也可能出现在喷口中心^[12]。在众多影响热液区生物分布的因素中,温度和硫化物的浓度是影响热液区宏体生物分布的关键因素^[11]。

1.2 冷泉碳酸盐岩影响生物群落的组成和数量

冷泉碳酸盐岩为生物群落提供硬质基底进行栖居。自生碳酸盐岩是冷泉泄漏的典型产物,主要出现在活跃的冷泉附近,并且直接来源于冷泉活动^[29],冷泉碳酸盐岩的物理性质可以影响微生物数量和甲烷通量,其形成过程主要由微生物介导:在厌氧环境下,甲烷氧化反应耦合硫酸盐还原反应产生碳酸根离子,在碱性条件下沉淀形成碳酸盐岩^[25,30]。而冷泉碳酸盐岩形成后又为生物提供生存所需的硬质基底。冷泉区的泄漏流体支撑着化能合成作用,而化能合成细菌作为初级生产者供养了大量的大型生物,如贻贝、管状蠕虫和巨蛤等^[31]。已有数据证明,新形成的冷泉碳酸盐岩内部相对疏松,但由于氧气难以进入,仍存在大量的甲烷氧化菌,而这些细菌在缺氧至无氧的环境下可以继续进行甲烷厌氧氧化反应(AOM),因此,冷泉碳酸盐岩形成后又成为AOM的新场所。此外,这些细菌的生物量与作为基底岩石的孔隙度和渗透率有很大关系,孔隙度和渗透率越高,孔隙流体更易流动,也为微

生物提供更广阔的生存空间^[29,32], 因此, 推测以细菌为主要食物来源的宏生物可能会受到孔隙度和孔隙率的影响, 但尚无明确的研究结果支持这一观点。

反过来讲, 生物活动又会影响碳酸盐岩的地球化学性质。碳酸盐岩表面聚集的生物不同, 其岩石地球化学性质也有很大的差别。已有研究发现, 冷泉区支持管状蠕虫生长的碳酸盐岩和有贻贝生存的碳酸盐岩的 Mg 含量不同, 有管状蠕虫生存区域的碳酸盐岩含有更高含量的 $MgCO_3$, 而管状蠕虫生长聚集的碳酸盐岩更加亏损 ^{13}C (-53.8‰ vs. -51.8‰ , V-PDB)^[25,33]。造成这种差异的原因可能与同位素的生物分馏效应有关, 由于贻贝优先利用更轻的碳同位素, 相比于自生碳酸盐而言, 生物组织富集更亏损的碳同位素。此外, 通过贻贝正常的生理活动可补充海水中被其消耗的碳酸盐; 而与之相反, 管状蠕虫可以通过其根部释放硫酸盐^[34], 从而促进 AOM 反应, 最终为其所栖居的碳酸盐岩提供更为亏损的 ^{13}C 的碳酸盐离子^[25,35]。

1.3 海底极端环境生物元素地球化学组成对环境的响应

1.3.1 海底极端环境生物金属元素特征

正常环境下, 软体生物的组织 and 壳体的主、微量元素和痕量元素的含量及各类元素比, 对其生长环境的恢复、海水污染评估以及生物活动节律判断^[10,36] 具有很重要的指示作用。另外, 海底极端环境下生物体内的元素分布及含量变化也是环境恢复的重要工具^[37]。在这种极端环境下, 由于生物的觅食和掘穴等生物特性, 使其具有了对极端环境化学物质的迁移、赋存和转化全过程的影响能力^[38], 从而完成了从生物到还原性流体/岩石的物质交流, 进而继承了一部分极端环境的地球化学特征^[39]。通过研究海底极端环境生物的地球化学特征, 对理解地壳深部向生物圈的物质循环、元素分配、海底极端环境的元素生物沉积以及生物地球化学和流体循环的源和汇具有重要意义^[40]。

极端环境双壳类生物可以继承环境流体的一部分地球化学特征^[41]。以海底热液区生物为例, 在该环境中的双壳类生物通常富集极高含量的金属元素, 而这些富集的金属元素通常与热液区金属硫化物矿床沉积有关。以金属铜的含量为例, Zeng 等对中国东海热液区贻贝的壳体进行研究发现: 生物壳体中铜的含量约为 $(0.28 \sim 22.7) \times 10^{-6}$, 而铜元素污染区生物壳体中的铜含量仅为 8.6×10^{-6} ^[36,39,42], 说明热液区贻贝壳体中铜元素的来源主要是热液流

体。与之对比, 冷泉区生物也有如此现象。有学者测试了双壳类生物壳体的每一层的元素水平, 发现生物壳体的边缘 K、Mg、Sr、Cu、Mo 和 V 元素比更老的层位含量高, 说明近些年周围海水中这 6 种元素的含量升高了^[43]。

生物的不同组织器官会富集不同的元素(图 2)。已有研究发现, 一些生物组织中 P、As、Cd、Mo、Pb、Rb、U 和 Zn 等各元素的含量比壳体中更高, 而腮上的金属元素含量远高于其他器官^[39,44]。这种现象可能是由于超过 50% 的硫氧化菌生活在腮上, 作为共生细菌利用流体中的化学能来为宿主提供能量, 从而产生了元素的迁移, 而腮连同共生细菌在金属元素吸收、转化和隔离方面发挥了巨大的作用^[43]。此外, 为了适应极端环境, 在生物细胞内发现金属富集的小颗粒和金属硫蛋白, 这也可能是造成不同组织器官富集不同元素现象的原因之一^[39,45]。

1.3.2 生物壳体稀土元素特征

贻贝壳体的稀土元素(REE)对于栖息地地球化学特征变化十分敏感, 在不同的环境中, 稀土元素的富集模式也不一样(图 3)。常见的含氧海水以页岩或球粒陨石标准化的 REY(REE+Y 元素)分布模

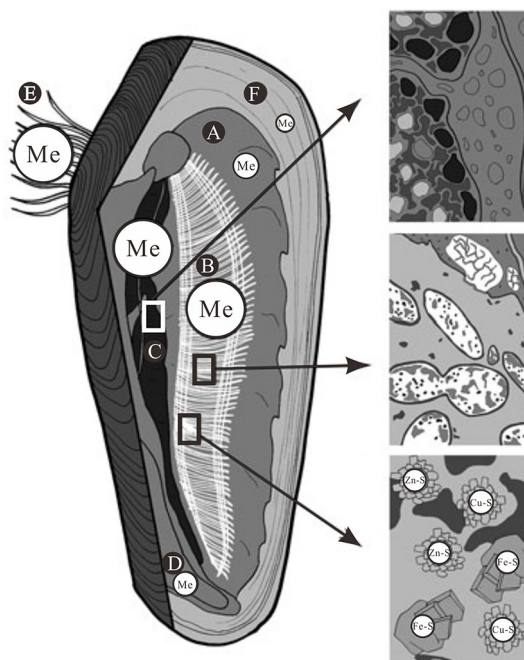


图 2 热液贻贝元素富集概念图

A. 外套膜, B. 腮(主要包括共生菌和金属矿物), C. 消化腺(主要为金属颗粒), D. 足, E. 足丝组织, F. 壳^[45]。

Fig.2 Sketch of hydrothermal mussel tissues metal accumulation
A.mantle, B.gills(symbiotic bacteria and metal-bearing mineral particles in the gills), C.digestive gland(metal-rich granules in the digestive gland), D.foot, E.byssus thread, F.shell^[45].

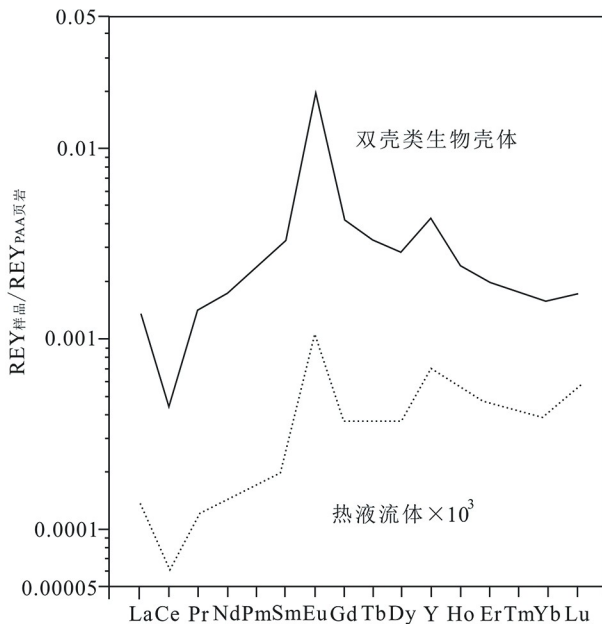


图3 热液区贻贝壳体和热液稀土模式分布图^[47]

Fig.3 REY patterns of Bathymodiolus shells and hydrothermal fluids^[47]

式为特征,显示Ce负异常、很高的Y的正异常以及相对较小的La和Gd的正异常^[46-47]。与之相比,热液区的情况则大相径庭,其流体具有显著的Eu正异常^[47-48]。这种独一无二的Eu富集可能主要来源于热液区Eu的氧化还原模式:当流体温度超过200℃时,Eu在还原性或弱酸性溶液中以二价的形式出现。相比于Eu³⁺,Eu²⁺离子半径较大、电荷不同,因此,在水-岩相互作用中,Eu²⁺对次生矿物的吸附或并入的能力较差,而Eu³⁺与其他REY性质相似,因此Eu²⁺优先以溶解相出现。因此,热液流体中的Eu正异常是水-岩相互作用的典型结果,难以在低温体系中发育^[39,46]。海底极端环境生物的REY分布特征可以记录极端环境的沉积信息,但是并不是所有热液区的生物壳体都表现这种性质。已有学者发现热液区贻贝表现出相对亏损的Eu异常,这可能受到周围环境或生物矿化作用的影响,因为生物生存的温度(<50℃)远低于发生水-岩反应的温度(约200℃)^[39,49]。

过去常常认为REE不参与生物的生命活动,其分布模式仅受到周围环境的控制(如前述热液区生物的REE分布就难以反映热液流体的真实特征),而最近的研究表明,这些元素也可能参与到微生物活动中,并且发挥了重要作用^[50]。Wang等以冷泉区甲壳类生物为研究对象,发现与噬甲烷菌共生的贻贝具有独一无二的镧(La)异常,这种异常现象在海水或者其他的海洋沉积环境中都未曾发现。

研究者认为这种异常与噬甲烷菌体内的酶息息相关,当贻贝过滤海水时,腮上共生菌选择性的吸收、积累了大量的轻稀土元素^[51-52],造成了镧异常。

不同环境中的生物由于周围环境的巨大差异,其生存策略和生物元素的富集模式也有很大的不同。不论在冷泉环境还是热液环境中,贻贝等双壳类生物组织中的碱金属和碱土金属的含量均较高,相比于周围环境而言,变化程度小,且金属元素间存在很强的相关性,这些现象说明这类金属在生物体内的聚集主要受生物调节^[11,43]。但是对于某些特定的金属(Mn和Cu等)的含量而言,热液区的生物>冷泉区>正常海水环境(未受到人为扰动污染)^[36,43]。

1.4 极端生物对环境的同位素记录

同位素手段运用到深海极端环境生物研究伊始,就在这个领域发挥了巨大的作用,尤其是辨别宏生物能量来源和研究微生物关键反应过程方面。自1977年发现热液喷口生物群落开始,深海极端环境生物的稳定同位素特征已被用于评价是否为不同于常见的光合作用的化能合成作用^[53]。Paul等首次测试了墨西哥湾冷泉区活体双壳类生物的组织 and 壳体的同位素值,发现生物的组织(-74.3‰±2.0‰, V-PDB)和壳体(-4.8‰±0.9‰, V-PDB)都具有极端负偏的碳同位素值。已有研究认为,这种高度分馏的碳同位素在光合作用($\delta^{13}\text{C}=-16\text{‰}\sim-28\text{‰}$, V-PDB)中是不存在的,因此,这种生物群落只能是营化能合成作用的^[54-56]。

1.4.1 生物组织的同位素记录

生物组织中的碳、氮、硫同位素是评价生物能量和食物来源的有力工具和指标。海底极端环境通常会释放出硫化氢和甲烷等还原性物质^[57],这些还原性流体又可以被微生物利用,由此不仅支撑起了冷泉和热液区特有的生物群落^[58],而且还滋养了常见底栖生物群落^[56]。因此,生物组织的同位素数据保存了原始环境的同位素信息和微生物过程。

极端环境生物组织碳同位素比值的范围广、跨度大(-71‰~-6‰, V-PDB),其同位素变化与碳源以及沉积环境微生物状态息息相关。生物组织的碳同位素比值通常高于其相应的甲烷值^[59],主要原因在于宏生物利用相共生的细菌固定CO₂,这些细菌主要消耗底层海水溶解的无机碳(通常为碳酸氢盐),而非¹³C亏损的甲烷,所以甲烷对于生物组织碳同位素比值的贡献微不足道^[60]。其次,碳在进入生物体之前发生了生物氧化而产生了同位素的分馏。如果生物组织的碳同位素值相对于甲烷亏损

^{13}C , 可能的原因是其碳源主要为非生物源碳, 当宏生物体内的甲烷氧化菌直接利用这类碳源后, 就会发生动力学分馏致使生物组织亏损 ^{13}C ^[56]。

正常海水环境下的宏生物组织的硫同位素值通常接近海水(约 20‰, V-PDB), 而极端环境的宏生物通常与细菌相共生, 其组织的硫同位素值与正常海水环境生物有很大差别。极端环境沉积物中的硫酸盐还原菌可利用甲烷和沉积物中的有机质作为电子受体, 产生大量的硫化物产物, 这些产物又支撑了大量的硫营养菌, 因此, 与硫营养菌相共生的宏生物, 其组织的硫同位素值一般低于 12‰^[53]。此外, 生物的进食习惯和共生菌的种类会影响硫同位素值^[61]。Yamanaka 等发现特定种类的贻贝具有相对较高的硫同位素比值(>15‰, V-PDB), 研究发现造成这类现象的主要原因在于其腮上存在甲烷营养菌。尽管有些贻贝与硫营养菌相共生, 但其组织的硫同位素比值通常略低于 14‰(V-PDB), 其原因可能与这种贻贝的能量来源有关。因为这种贻贝既通过硫营养菌提供能量, 又通过腮进行滤食生活。此外, 某些贻贝腮上的共生菌既有甲烷营养菌又有硫营养菌, 而这类生物组织的硫同位素比值相对较低(<0‰, V-PDB)^[56]。

生物组织中的氮同位素通常应用于食物网结构中的生物营养水平的研究中。通常认为生物营养水平越高, $\delta^{15}\text{N}$ 的值越高。在冷泉、热液极端环境中, 这一规则同样适用, 但与细菌相共生的贻贝仍保留相对较低的同位素值^[62]。极端环境下化能合成生物具有较低的氮同位素值, 原因可能与缺氧沉积环境下铵盐的同化吸收过程有关。因为在铵态氮同化吸收过程中, 会发生同位素分馏, 而这种同位素分馏的程度又取决于反应过程中酶的种类和浓度, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 为 -20‰~4‰(Air)^[56]。

生物组织稳定同位素在生物活动机理研究和生存环境恢复方面具有重要的价值。实际研究中, 碳、氮和硫同位素信息可单独使用, 当然还可以相互组合使用, 后者可以更好地对流体来源和通量强度等环境信息进行指示。以往的研究发现, 生物组织中碳同位素与氮同位素有很好的相关性($R^2=0.85$)。由于碳同位素值增加与微生物氧化甲烷发生同位素分馏有关, 来自铵源的氮同位素会随着微生物过程而增加, 因为较轻的同位素优先被微生物所利用^[56]。因此, 在微生物的作用下, 来自铵源的氮同位素与来自甲烷源的碳共同增加, 最后达到与栖息地环境的同位素水平相平衡。有学者认为化能合成生物的碳同位素主要反映甲烷来源, 而

化能合成生物组织的碳、氮同位素受到微生物活动影响较大^[63]。

1.4.2 生物壳体的同位素记录

极端环境中某些生物壳体的同位素值可以在一定程度上反映其生存环境的变化。通常, 生物壳体由无机碳酸盐和有机质(珍珠蛋白、外套膜等)组成^[64], 其中壳体碳酸盐易受到周围环境的温度和地质流体的改造, 其同位素值反映周围环境的变化^[65]。在海水中形成的碳酸盐的碳同位素主要有 3 个来源: 海水溶解的无机碳、生物呼吸作用产生的碳以及甲烷氧化后产生的碳; 而氧同位素主要受到周围水体的温度和海水的氧同位素组成控制。因此, 壳体无机同位素特征在一定程度上可反映冷泉或热液活动。在加利福尼亚近海首次记录了双壳类生物的壳体存在无机碳同位素的极端亏损(-12‰~-19‰, V-PDB), 研究认为这种碳源主要来自 AOM 反应而非后期成岩蚀变导致^[66-67]。在深海, 受不同来源流体来源影响的生物壳体, 其碳、氧同位素的表现也有很大差异(图 4)。此外, 宏生物内的共生菌不同, 其壳体的无机碳-氧同位素表现也不相同, 双壳类等宏生物为了适应极端环境, 其体内存在共生菌, 以便为宏生物提供营养和解毒功能。按共生菌不同, 宏生物大致可以分为 3 类: 含甲烷营养菌宏生物、硫营养菌宏生物以及两种菌都存在的宏生物, 从已有的研究来看, 这几种宏生物的壳体碳、氧同位素分布存在明显不同(图 5)^[68]。尽管壳体的无机碳、氧同位素组成经常会受到多种因素的影响, 但总体来看, 其碳、氧同位素仍能较为真实地记录周围的环境变化趋势。

如前所述, 生物组织的同位素信息可以记录生

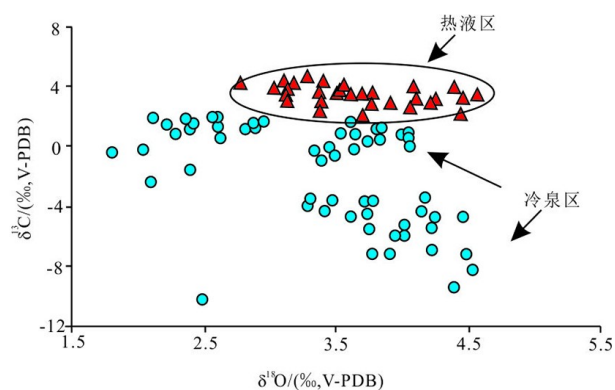


图 4 冷泉区和热液区生物壳体碳-氧同位素分布图^[68]
蓝色圆圈为冷泉生物, 红色三角为热液区生物。

Fig.4 Oxygen and carbon isotope compositions of shells of various bivalve species from cold seeps and hydrothermal vents^[68]

Blue circles: cold seeps, red triangles: hydrothermal vents.

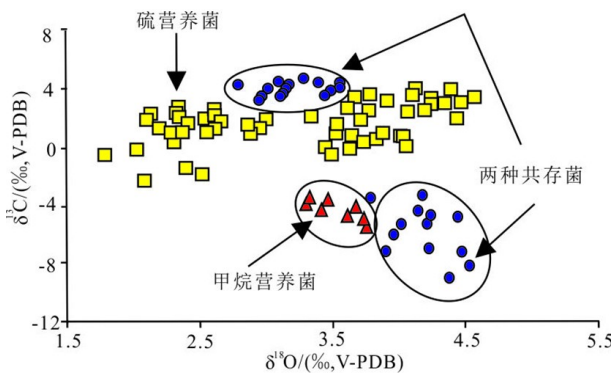


图5 不同共生菌的生物壳体碳氧同位素分布图^[68]

红色三角为共生甲烷营养菌生物壳体,黄色方形为共生硫营养菌贻生物壳体,蓝色圆圈为两类菌都存在的生物壳体^[68]。

Fig.5 Distribution of oxygen and carbon isotope compositions according to the type of symbiotic bacteria present in bivalve gills^[68]

Red triangle: bivalves harboring only methanotrophic bacteria, yellow rectangle bivalves harboring only sulfide-oxidizing bacteria, blue circle: bivalves harboring sulfide-oxidizing and methanotrophic bacteria^[68].

物的营养来源和生长环境信息^[69],但在沉积物埋藏环境中,由于生物软体组织通常会发生缺失,所以只能通过壳体的无机碳-氧同位素和生物化石组合来判断其沉积环境^[70]。在冷泉生物群落中,不同的食物来源(甲烷、生物碎屑、陆生植物和由化学自养生物合成的有机碳)的 $\delta^{13}\text{C}$ 也不同,其中,在食物链中最容易被记录下来的是甲烷,这是因为它有极端负的同位素值($-75\text{‰}\sim-28\text{‰}$, V-PDB)^[71]。因此,壳体有机质碳同位素越负,则它的能量来源越有可能是富甲烷的冷泉流体。由于大部分双壳类生物一般都生活在沉积物-水界面之间,冷泉流体仅仅是它食物来源的一部分。此外,碳、氧同位素也容易受到后期成岩作用的影响,导致判断食物来源和生长环境的过程远没有想象的那样简单。

在成岩作用中,壳体碳酸盐易与周围的溶解碳酸盐离子发生交换,影响其同位素值,而壳体有机质中保存的信息在这一过程中很难受到影响。O'Donnella等首次提出分离生物壳体中无机碳酸盐和有机质的方法,同时,其研究发现壳体蛋白碳、氮和氧同位素值可以反映个体生长所依赖的食谱^[20,72]。Mae等首次利用壳体的有机碳、氧同位素分析冷泉区极端环境,发现壳体化石也可以保存这种有机蛋白。研究者还将化石中的壳体蛋白的碳、硫和氮同位素值与正常海水生物生长的生物进行了对比,揭示特定种的贻贝(*Mytilidae*)不仅与共生菌营共生生活,而且可以进行滤食生长^[67]。有学者把生物壳体中的无机碳酸盐和壳体有机质的碳、氧同位素数据

结合分析后,发现甲烷源碳占总碳的比例为 $8\%\sim 43\%$ ^[67]。Feng等对南海和墨西哥湾冷泉双壳类生物壳体进行研究时,发现双壳类生物壳体蛋白和生物组织的碳和硫同位素之间存在一定的联系,可以作为一个系统来进行分析,并且可借此来更加系统而全面地评估深海极端环境^[73]。自此,对生物壳体有机质同位素信息的研究引起了越来越多的学者的关注。

1.5 有机生标在极端环境恢复中的应用

生活在深海极端环境的细菌和古菌不仅仅是冷泉、热液生态系统的能量基础,而且可以影响全球气候变化。极端环境的细菌有3种存在形式:①悬浮于水体,②附着在土壤和硬质物体上,有时可形成菌席,以及③与宏生物共生。每一种生产者都有独一无二的消费者^[11]。但相比于宏生物,细菌体积小,肉眼难见,缺乏组织上及其他可见特征的残留,生存周期短,且无法通过古生物学方法检测。类脂物生物标志物是由生物合成或直接来自生物体的一类具有良好稳定性、记载了原始生物母质碳骨架信息的有机质分子^[74],是某些残留细菌、古菌的可识别的重要信息之一,成为了海底极端环境微生物群落研究的有效指标。

冷泉区甲烷氧化菌和硫酸盐还原菌相耦合发生AOM和硫酸盐还原反应,因此,冷泉区生物标志化合物也与这两类反应有关。研究表明,与AOM反应有关的生物标志物有醚类异戊二烯类和类异戊二烯烃类,与硫酸盐还原反应有关的生物标志物有二烷基甘油二醚和脂肪酸^[75];此外,在冷泉区富甲烷环境下,生物标志物通常具有相对偏负的碳同位素值($-57.7\text{‰}\sim-89.5\text{‰}$, V-PDB)。与之相比,热液区生物标志性化合物主要包括饱和和烃类和类脂物,其同位素值通常为 $-2.7\text{‰}\sim 6.7\text{‰}$, (V-PDB)^[76]。

由于宏生物可以很好地保存食物来源的有机生标,因此,可以通过研究宏生物体内保存的生物标志物来探究宏生物的营养结构和进食策略。正常海水环境的无脊椎生物主要的食物来源是与光合作用有关的浮游植物,体内脂肪酸组成以 $20:5n3$ 和 $22:6n3$ 为主^[77];而热液区生物多以化能自养合成生物为食,体内的脂肪酸组成以 $16:1n7$ 和 $18:1n7$ 为主^[78]。此外,宏生物摄入的细菌不同,其体内的脂肪酸组成相应也不同:热液区双壳类、多毛类以及腕足类生物主要以硫氧化菌为食,其体内的脂肪酸组成以 $n7$ 系列类单不饱和脂肪酸及无甲基支链二烯酸为主^[79];与之相比,热液区的虾、蟹类等

生物主要以硫酸盐还原菌为食,其体内的脂肪酸组成中含更高的支链系列脂肪酸^[80]。因此,生物标志物是溯源深海极端环境生物进食特征与途径的理想指标。

2 结论与展望

在孕育深海冷泉、热液等极端系统的环境中,相较于海洋中其他位置,硫化物、重金属、甲烷等有毒有害物质含量急剧升高,对正常的生命形式构成了严峻的挑战。但在这样的环境中仍然发育了大量的生物,而且生物量通常比正常海水环境更加丰富。为了提高对这类极端环境的耐受性,不同的生物演化出了不同的应对策略(如共生菌)。如极端环境生物对各类元素的富集作用,是由环境中多个生物和非生物因素共同作用、共同影响的结果^[45]。因此,宏观生物群落结构和组成、生物的主微量元素性质、同位素、稀土元素和脂类等地球化学信息为极端环境的流体流动、深海连通性、深海生物演化和生物地理模式提供研究指标,表 1 总结了海底冷泉和热液系统宏体生物的地球化学记录特征的异同点。

海底岩石的孔隙度和渗透率影响微生物的数量,孔隙度和渗透率越高,生物量越多,但与宏生物数量的关系不清楚^[29]。目前,已知冷泉碳酸盐岩的形成与微生物反应、流体的组成及通量息息相关,但是冷泉碳酸盐岩的孔隙度和渗透率与生物量以及流体通量变化的动态联系至今仍不得而知^[81]。最近的研究表明在近 800 m 深的下洋壳辉长岩上仍存在微生物,而且研究发现该区域生物既能进行化能自养又能进行异养生活^[82]。洋壳生物圈的生物

量及生物种类是否与上层岩体的孔隙度和渗透率有关,这一问题也仍属未知。对于热液区玄武岩和其他类型基岩中的类似问题也应该得到相应关注,这涉及到深部生物圈的核心科学问题,也是未来需要加强研究的一个领域。

生物对环境的需求以及环境中化学物质的耐受性不同,因此,生物体内各类元素受周围环境及自身生命效应所控制。就金属元素而言,热液区生物体内的金属元素含量更高^[43]。如就稀土元素而言,热液区的贻贝受热液流体影响较大,表现出明显的 Eu 异常^[47-48],而冷泉区与噬甲烷菌共生的双壳类生物则具有明显的 La 异常,这主要受不同生命效应的影响。已有研究表明,生物体内不同组织和器官的元素组成和含量有很大的不同,而这种元素的差异与温度、压力、硫化物等环境因素及共生菌种类的具体关系仍需进一步研究。这可能是解决生物如何适应极端环境问题的关键所在^[51]。

生物体不同位置的同种同位素以及同一位置的不同种同位素,都记录了不同的地球化学信息。生物组织的碳同位素组成可以反映其碳源是氧化菌氧化甲烷产生的无机碳,还是由共生的硫氧化菌特征分馏产生的溶解无机碳^[73];同时,生物组织中硫的来源是硫化氢还是海水硫酸盐取决于其腮上共生的细菌种类。通常,生物壳体是由无机碳酸盐和有机质两部分组成,一般是碳酸盐沉积在有机质上^[64],生物壳体碳酸盐的碳、氧同位素值主要记录生物生长环境的状况,但是受到埋藏沉积环境的影响;壳体的有机质则主要记录生物的营养来源,而且不受后期成岩蚀变的影响^[73]。此外,个体生物的生长速率对同位素的影响也很大^[83-84],但关于生长速率对于深海极端环境生物体有机质同位素值的影响的研究至今仍属空白,未来在此方面仍需要更多的调查和系统研究。

表 1 海底冷泉和热液系统宏体生物的地球化学记录特征对比

Table 1 Comparison of geochemical record characteristics of macrobiota of seafloor cold seeps and hydrothermal systems

相似点	流体浓度决定生物种类和数量
	记录栖息地地球化学特征
	生物体不同组织的元素种类和含量不同
不同点	微生物过程和周围环境影响生物同位素信息
	热液区生物种类和数量受温度影响较大
	热液区生物的金属元素含量更高
	稀土元素的富集模式不同
	生物标志物种类不同

参考文献 (References)

- [1] 魏合龙, 孙治雷, 王利波, 等. 天然气水合物系统的环境效应[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2016, 36(1): 1-13. [WEI Helong, SUN Zhilei, WANG Libo, et al. Perspective of the environmental effect of natural gas hydrate system [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2016, 36(1): 1-13.]
- [2] 席世川, 张鑫, 王冰, 等. 海底冷泉标志与主要冷泉区的分布和比较[J]. 海洋地质前沿, 2017, 33(2): 7-18. [XI Shichuan, ZHANG Xin, WANG Bing, et al. The indicators of seabed cold seep and comparison among main distribution areas [J]. Marine Geology Frontiers, 2017, 33(2): 7-18.]
- [3] Sun Z L, Wu N Y, Cao H, et al. Hydrothermal metal supplies enhance

- the benthic methane filter in oceans: an example from the Okinawa Trough [J]. *Chemical Geology*, 2019, 525: 190-209.
- [4] Nakajima Y, Shinzato C, Khalturina M, et al. Isolation and characterization of novel polymorphic microsatellite loci for the deep-sea hydrothermal vent limpet, *Lepetodrilus nux*, and the vent-associated squat lobster, *Shinkata crosnieri* [J]. *Marine Biodiversity*, 2018, 48(1): 677-684.
- [5] Parson L M, Walker C L, Dixon D R. Hydrothermal vents and processes [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 1995, 87: 1-2.
- [6] German C R, Seyfried W E Jr. Hydrothermal processes [J]. *Treatise on Geochemistry*, 2014, 6: 191-233.
- [7] Cardigos F, Colaço A, Dando P R, et al. Shallow water hydrothermal vent field fluids and communities of the D. João de Castro Seamount (Azores) [J]. *Chemical Geology*, 2005, 224(1-3): 153-168.
- [8] Melwani A R, Kim S L. Benthic infaunal distributions in shallow hydrothermal vent sediments [J]. *Acta Oecologica*, 2008, 33(2): 162-175.
- [9] Dando P R. Biological communities at marine shallow-water vent and seep sites [M]//Kiel S. *The Vent and Seep Biota*. Dordrecht: Springer, 2010: 333-378.
- [10] Markulin K, Peharda M, Mertz-Kraus R, et al. Trace and minor element records in aragonitic bivalve shells as environmental proxies [J]. *Chemical Geology*, 2019, 507: 120-133.
- [11] Galkin S V. Structure of hydrothermal vent communities [M]//Demina L L, Galkin S V. *Trace Metal Biogeochemistry and Ecology of Deep-Sea Hydrothermal Vent Systems*. Cham: Springer, 2016: 77-95.
- [12] Schreier J E, Lutz R A. Hydrothermal vent biota [M]//Steele J H. *Encyclopedia of Ocean Sciences*. Elsevier: Academic Press, 2019: 308-319.
- [13] Dattagupta S, Arthur M A, Fisher C R. Modification of sediment geochemistry by the hydrocarbon seep tubeworm *Lamellibrachia luymesii*: a combined empirical and modeling approach [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(9): 2298-2315.
- [14] Taviani M, Angeletti L, Ceregato A, et al. The Gela Basin pockmark field in the strait of Sicily (Mediterranean Sea): chemosymbiotic faunal and carbonate signatures of postglacial to modern cold seepage [J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(7): 4653-4671.
- [15] Lenihan H S, Mills S W, Mullineaux L S, et al. Biotic interactions at hydrothermal vents: recruitment inhibition by the mussel *Bathymodiolus thermophilus* [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2008, 55(12): 1707-1717.
- [16] Karpen V, Thomsen L, Suess E. Groundwater discharges in the Baltic Sea: survey and quantification using a schlieren technique application [J]. *Geofluids*, 2010, 6(3): 241-250.
- [17] Jensen P, Aagaard I, Burke R A Jr, et al. 'Bubbling reefs' in the Kattegat: submarine landscapes of carbonate-cemented rocks support a diverse ecosystem at methane seeps [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1992, 83: 103-112.
- [18] Snelgrove P V R. Hydrodynamic enhancement of invertebrate larval settlement in microdepositional environments: colonization tray experiments in a muddy habitat [J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 1994, 176(2): 149-166.
- [19] Tarasov V G, Gebruk A V, Mironov A N, et al. Deep-sea and shallow-water hydrothermal vent communities: two different phenomena? [J]. *Chemical Geology*, 2005, 224(1-3): 5-39.
- [20] Mae A, Yamanaka T, Shimoyama S. Stable isotope evidence for identification of chemosynthesis-based fossil bivalves associated with cold-seepages [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, 245(3-4): 411-420.
- [21] Dando P R, Aliani S, Arab H, et al. Hydrothermal studies in the Aegean Sea [J]. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 2000, 25(1): 1-8.
- [22] Beccari V, Basso D, Spezzaferri S, et al. Preliminary video-spatial analysis of cold seep bivalve beds at the base of the continental slope of Israel (Palmahim Disturbance) [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2020, 171: 104664.
- [23] Guillon E, Menot L, Decker C, et al. The vesicomid bivalve habitat at cold seeps supports heterogeneous and dynamic macrofaunal assemblages [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 120: 1-13.
- [24] Campbell K A, Bottjer D J. Brachiopods and chemosymbiotic bivalves in Phanerozoic hydrothermal vent and cold seep environments [J]. *Geology*, 1995, 23(4): 321-324.
- [25] Feng D, Roberts H H. Initial results of comparing cold-seep carbonates from mussel- and tubeworm-associated environments at Atwater Valley lease block 340, northern Gulf of Mexico [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2010, 57(21-23): 2030-2039.
- [26] Pellerin A, Antler G, Røy H, et al. The sulfur cycle below the sulfate-methane transition of marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 239: 74-89.
- [27] Duros P, Silva Jacinto R, Dennielou B, et al. Benthic foraminiferal response to sedimentary disturbance in the Capbreton canyon (Bay of Biscay, NE Atlantic) [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 120: 61-75.
- [28] Khrifounoff A, Caprais J C, Decker C, et al. Variability in gas and solute fluxes through deep-sea chemosynthetic ecosystems inhabited by vesicomid bivalves in the Gulf of Guinea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2015, 95: 122-130.
- [29] Marlow J J, Steele J A, Ziebis W, et al. Carbonate-hosted methanotrophy represents an unrecognized methane sink in the deep sea [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5094.
- [30] Toyama K, Paytan A, Sawada K, et al. Sulfur isotope ratios in co-occurring barite and carbonate from Eocene sediments: a comparison study [J]. *Chemical Geology*, 2020, 535: 119454.
- [31] Roberts H H, Feng D. Carbonate precipitation at gulf of mexico hydrocarbon seeps: an overview [M]//Aminzadeh F, Berge T B, Connolly D L. *Hydrocarbon Seepage*. American: Society of Exploration Geophysicists, 2013: 43-61.
- [32] Scheller S, Yu H, Chadwick G L, et al. Artificial electron acceptors decouple archaeal methane oxidation from sulfate reduction [J]. *Science*, 2016, 351(6274): 703-707.
- [33] Tong H P, Feng D, Cheng H, et al. Authigenic carbonates from seeps

- on the northern continental slope of the South China Sea: New insights into fluid sources and geochronology [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 43: 260-271.
- [34] Dattagupta S, Miles L L, Barnabei M S, et al. The hydrocarbon seep tubeworm *Lamellibrachia luymesii* primarily eliminates sulfate and hydrogen ions across its roots to conserve energy and ensure sulfide supply [J]. *Journal of Experimental Biology*, 2006, 209(19): 3795-3805.
- [35] Cordes E E, Becker E L, Hourdez S, et al. Influence of foundation species, depth, and location on diversity and community composition at Gulf of Mexico lower-slope cold seeps [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2010, 57(21-23): 1870-1881.
- [36] Kádár E, Costa V. First report on the micro-essential metal concentrations in bivalve shells from deep-sea hydrothermal vents [J]. *Journal of Sea Research*, 2006, 56(1): 37-44.
- [37] 冯东, 宫尚桂. 海底冷泉系统疏的生物地球化学过程及其沉积记录研究进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2019, 38(6): 1047-1056. [FENG Dong, GONG Shanggui. Progress on the biogeochemical process of sulfur and its geological record at submarine cold seeps [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2019, 38(6): 1047-1056.]
- [38] Basso D, Beccari V, Almogi-Labin A, et al. Macro- and micro-fauna from cold seeps in the Palmahim Disturbance (Israeli off-shore), with description of *Waisiuconcha corsellii* n. sp. (Bivalvia, Vesicomidae) [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2020, 171: 104723.
- [39] Zeng Z G, Chen S, Ma Y, et al. Chemical compositions of mussels and clams from the Tangyin and Yonaguni Knoll IV hydrothermal fields in the southwestern Okinawa Trough [J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 87: 172-191.
- [40] Amano K, Jenkins R G, Sako Y, et al. A Paleogene deep-sea methane-seep community from Honshu, Japan [J]. *Palaogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 387: 126-133.
- [41] Pavlidou A, Velaoras D, Karageorgis A P, et al. Seasonal variations of biochemical and optical properties, physical dynamics and N stable isotopic composition in three northeastern Mediterranean basins (Aegean, Cretan and Ionian Seas) [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2020, 171: 104704.
- [42] Almeida M J, Machado J, Moura G, et al. Temporal and local variations in biochemical composition of *Crassostrea gigas* shells [J]. *Journal of Sea Research*, 1998, 40(3-4): 233-249.
- [43] Wang X C, Li C L, Zhou L. Metal concentrations in the mussel *Bathymodiolus platifrons* from a cold seep in the South China Sea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 129: 80-88.
- [44] Ruelas-Inzunza J, Soto L A, Páez-Osuna F. Heavy-metal accumulation in the hydrothermal vent clam *Vesicomya gigas* from Guaymas basin, Gulf of California [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2003, 50(6): 757-761.
- [45] Koschinsky A. Sources and forms of trace metals taken up by hydrothermal vent mussels, and possible adaptation and mitigation strategies [M]//Demina L L, Galkin S V. Trace Metal Biogeochemistry and Ecology of Deep-Sea Hydrothermal Vent Systems. Cham: Springer, 2016: 97-122.
- [46] Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium [J]. *Chemical Geology*, 1991, 93(3-4): 219-230.
- [47] Bau M, Balan S, Schmidt K, et al. Rare earth elements in mussel shells of the *Mytilidae* family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 299(3-4): 310-316.
- [48] 李景喜, 孙承君, 蒋风华, 等. 印度洋热液区贻贝及栖息沉积物中金属元素的特征分析 [J]. *分析化学*, 2017, 45(9): 1316-1322. [LI Jingxi, SUN Chengjun, JIANG Fenghua, et al. Characteristics analysis of metal elements in sediments and habitat mussels from india ocean hydrothermal area [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(9): 1316-1322.]
- [49] Vanreusel A, De Groote A, Gollner S, et al. Ecology and biogeography of free-living nematodes associated with chemosynthetic environments in the deep sea: a review [J]. *PLoS One*, 2010, 5(8): e12449.
- [50] Shiller A M, Chan E W, Joung D J, et al. Light rare earth element depletion during *Deepwater Horizon* blowout methanotrophy [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 10389.
- [51] Wang X, Barrat J A, Bayon G, et al. Lanthanum anomalies as fingerprints of methanotrophy [J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2020, 14: 26-30.
- [52] Akagi T, Edanami K. Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay [J]. *Marine Chemistry*, 2017, 194: 55-62.
- [53] Yamanaka T, Mizota C, Fujiwara Y, et al. Sulphur-isotopic composition of the deep-sea mussel *Bathymodiolus marisindicus* from currently active hydrothermal vents in the Indian Ocean [J]. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 2003, 83(4): 841-848.
- [54] Paull C K, Jull A J T, Toolin L J, et al. Stable isotope evidence for chemosynthesis in an abyssal seep community [J]. *Nature*, 1985, 317(6039): 709-711.
- [55] Suzuki Y, Sasaki T, Suzuki M, et al. Novel chemoautotrophic endosymbiosis between a member of the *Epsilonproteobacteria* and the hydrothermal-vent gastropod *Alviniconcha* aff. *hessleri* (Gastropoda: Provannidae) from the Indian Ocean [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(9): 5440-5450.
- [56] Yamanaka T, Shimamura S, Nagashio H, et al. A compilation of the stable isotopic compositions of carbon, nitrogen, and sulfur in soft body parts of animals collected from deep-sea hydrothermal vent and methane seep fields: variations in energy source and importance of subsurface microbial processes in the sediment-hosted systems [M]//Ishibashi J I, Okino K, Sunamura M. Subseafloor Biosphere Linked to Hydrothermal Systems. Tokyo: Springer, 2015: 105-129.
- [57] De Ronde C E J, Massoth G J, Butterfield D A, et al. Submarine hydrothermal activity and gold-rich mineralization at Brothers Volcano, Kermadec Arc, New Zealand [J]. *Mineralium Deposita*,

- 2011, 46(5-6): 541-584.
- [58] Markert S, Arndt C, Felbeck H, et al. Physiological proteomics of the uncultured endosymbiont of *Riftia pachyptila* [J]. *Science*, 2007, 315(5809): 247-250.
- [59] Bell J B, Reid W D K, Pearce D A, et al. Hydrothermal activity lowers trophic diversity in Antarctic sedimented hydrothermal vents [J]. *Biogeosciences*, 2016, doi: 10.5194/bg-2016-318.
- [60] Portail M, Olu K, Dubois S F, et al. Food-web complexity in guaymas basin hydrothermal vents and cold seeps [J]. *PLoS One*, 2016, 11(9): e0162263.
- [61] Vetter R D, Fry B. Sulfur contents and sulfur-isotope compositions of thiotrophic symbioses in bivalve molluscs and vestimentiferan worms [J]. *Marine Biology*, 1998, 132(3): 453-460.
- [62] Rodrigues C F, Hilário A, Cunha M R. Chemosymbiotic species from the Gulf of Cadiz (NE Atlantic): distribution, life styles and nutritional patterns [J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(4): 2569-2581.
- [63] Feng D, Cheng M, Kiel S, et al. Using *Bathymodiolus* tissue stable carbon, nitrogen and sulfur isotopes to infer biogeochemical process at a cold seep in the South China Sea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2015, 104: 52-59.
- [64] Ye F C, Crippa G, Angiolini L, et al. Mapping of recent brachiopod microstructure: a tool for environmental studies [J]. *Journal of Structural Biology*, 2018, 201(3): 221-236.
- [65] Kardon G. Evidence from the fossil record of an antipredatory exaptation: conchiolin layers in corbulid bivalves [J]. *Evolution*, 1998, 52(1): 68-79.
- [66] Hein J R, Normark W R, McIntyre B R, et al. Methanogenic calcite, ^{13}C -depleted bivalve shells, and gas hydrate from a mud volcano offshore southern California [J]. *Geology*, 2006, 34(2): 109-112.
- [67] Ambrose W G Jr, Panieri G, Schneider A, et al. Bivalve shell horizons in seafloor pockmarks of the last glacial - interglacial transition: a thousand years of methane emissions in the Arctic Ocean [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(12): 4108-4129.
- [68] Lietard C, Pierre C. Isotopic signatures ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) of bivalve shells from cold seeps and hydrothermal vents [J]. *Geobios*, 2009, 42(2): 209-219.
- [69] Dreier A, Loh W, Blumenberg M, et al. The isotopic biosignatures of photo- vs. thiotrophic bivalves: are they preserved in fossil shells? [J]. *Geobiology*, 2014, 12(5): 406-423.
- [70] Kiel S, Taviani M. Chemosymbiotic bivalves from Miocene methane-seep carbonates in Italy [J]. *Journal of Paleontology*, 2017, 91(3): 444-466.
- [71] Michener R H, Lajtha K. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science* [M]. 2nd ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007.
- [72] O'Donnell T H, Macko S A, Chou J, et al. Analysis of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{34}\text{S}$ in organic matter from the biominerals of modern and fossil *Mercenaria* spp. [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(2): 165-183.
- [73] Feng D, Peckmann J, Li N, et al. The stable isotope fingerprint of chemosymbiosis in the shell organic matrix of seep-dwelling bivalves [J]. *Chemical Geology*, 2018, 479: 241-250.
- [74] Yan Y X, Sun C J, Huang Y H, et al. Distribution characteristics of lipids in hadal sediment in the Yap Trench [J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2020, 38(3): 634-649.
- [75] Ding L, Zhao M X, Yu M, et al. Biomarker assessments of sources and environmental implications of organic matter in sediments from potential cold seep areas of the northeastern South China Sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(10): 8-19.
- [76] Guan H X, Sun Z L, Mao S Y, et al. Authigenic carbonate formation revealed by lipid biomarker inventory at hydrocarbon seeps: a case study from the Okinawa Trough [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 101: 502-511.
- [77] Guerreiro V, Narciso L, Almeida A J, et al. Fatty acid profiles of deep-sea fishes from the Lucky Strike and Menez Gwen hydrothermal vent fields (Mid-Atlantic ridge) [J]. *Cybium*, 2004, 28(1): 33-44.
- [78] Pond D W, Gebruk A, Southward E C, et al. Unusual fatty acid composition of storage lipids in the bresilioid shrimp *Rimicaris exoculata* couples the photic zone with MAR hydrothermal vent sites [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2000, 198: 171-179.
- [79] Yamanaka T, Sakata S. Abundance and distribution of fatty acids in hydrothermal vent sediments of the western Pacific Ocean [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(5): 573-582.
- [80] Li J W, Zhou H Y, Peng X T, et al. Abundance and distribution of fatty acids within the walls of an active deep-sea sulfide chimney [J]. *Journal of Sea Research*, 2011, 65(3): 333-339.
- [81] 万志峰, 张伟, 陈崇敏, 等. 琼东南盆地冷泉差异发育特征及其深部控制机理 [J]. *海洋地质前沿*, 2021, 37(7): 1-10. [WAN Zhifeng, ZHANG Wei, CHEN Chongmin, et al. Hydrodynamic characteristics of cold seep differential development in the Qiongdongnan Basin and their deep controlling mechanisms [J]. *Marine Geology Frontiers*, 2021, 37(7): 1-10.]
- [82] Li J T, Mara P, Schubotz F, et al. Recycling and metabolic flexibility dictate life in the lower oceanic crust [J]. *Nature*, 2020, 579(7798): 250-255.
- [83] Watkins J M, Hunt J D. A process-based model for non-equilibrium clumped isotope effects in carbonates [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 432: 152-165.
- [84] McConnaughey T. ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. *In vitro* simulation of kinetic isotope effects [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(1): 163-171.