

文章编号:1000-0550(2008)01-0054-07

墨西哥湾 GC238 区冷泉碳酸盐岩的微结构与石化微生物特征^①

管红香^{1,2} 陈多福¹ Cathles L M³ Roberts H H⁴

(1. 中国科学院广州地球化学研究所边缘海地质重点实验室 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院 北京 100049; 3. Department of Earth & Atmospheric Sciences, Cornell University, Ithaca, New York 14853, USA;

4. Coastal Studies Institute, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, USA)

摘要 采于墨西哥湾 GC238 海底天然气渗漏区浅表层的冷泉碳酸盐岩呈结核状产出,由方解石微晶和胶结物及少量的黄铁矿构成。胶结物由直径为 0.1~0.5 μm 的方解石化的球体、卵形体、棒状体组成,充填于方解石晶体之间。冷泉碳酸盐岩结核下表面发育有由方解石化的球体、卵形体、棒状体组成的薄层,其中的一些球状集合体(约 5 μm)断面显示发育有核和外壳的层圈结构。黄铁矿呈草莓状,也具有相似的层圈结构。这种层状结构与活体古细菌被硫酸盐还原细菌包裹的层圈结构相似。样品中所保存的球体、卵形体、棒状体及其所组成的层圈结构可能是石化的甲烷氧化古细菌和硫酸盐还原细菌。

关键词 冷泉碳酸盐岩 微结构 甲烷氧化古细菌 硫酸盐还原细菌 墨西哥湾

第一作者简介 管红香 女 1981 年出生 硕士研究生 冷泉沉积和生物标志化合物研究

通讯作者 陈多福 cdf@gig.ac.cn

中图分类号 Q913.2 **文献标识码** A

0 前言

墨西哥湾发现了众多的甲烷渗漏活动,形成了与此相关的天然气水合物、冷泉生物群和冷泉碳酸盐岩,是世界上天然气水合物和冷泉碳酸盐岩最为发育的地区之一^[1-3]。碳酸盐岩非常低的碳同位素比值表明其是渗漏甲烷经微生物作用形成的产物^[4-13],同时形成了特殊的生物标志物^[14-20]。

甲烷的氧化是海底渗漏天然气在还原带被甲烷氧化古细菌(MOA)和硫酸盐还原细菌(SRB)耦合新陈代谢的催化作用过程^[21]。这种细菌活动的共同代谢作用已在实验室培养存活的古细菌(MOA)和硫酸盐还原细菌(SRB)的研究所证实^[22-25,16,17]。对现今甲烷渗漏活动的水合物脊表层沉积物样品的荧光研究表明单体的 MOA 和 SRB 细胞呈球状,直径通常为 0.3~0.5 μm^[22]。黑海渗漏区的单体 MOA 细胞尾部呈扁平的圆柱杆状,具有矩形外观,直径为 0.6~1.4 μm。现存的 MOA 细胞相互连接形成链状,形成长达到 70 μm 的丝状体。甲烷渗漏区发育的 SRB 细胞常聚集成球体,部分或全部被 SRB 细胞集成的外壳

所包裹^[17,22-24,26],这种由 MOA 和 SRB 聚集的球状集合体直径通常为 1~11 μm,平均为 3.2±1.5 μm^[22]。

这些 MOA 和 SRB 的数量是巨大的。Cascadia 水合物脊近海底 5 cm 的表层沉积中 MOA 细胞丰度估计达 3×10⁹ 个/cm³、SRB 细胞丰度达 6×10⁹ 个/cm³^[22]。显微镜的直接计数显示墨西哥湾水合物伴生沉积物的 MOA 和 SRB 细胞总数达 1.5×10⁹ 个/g、水合物分解的水达 1.0×10⁶ 个/ml^[14]。Michaelis 等报导黑海海底天然气渗漏活动区海底发育的 MOA 和 SRB 细菌席厚达 10 cm,集合生长在一个冷泉碳酸盐岩的烟囱表面^[16]。

海底天然气渗漏活动区发育有如此巨量的 MOA 和 SRB,并导致冷泉碳酸盐岩的形成,因此,这些微生物应该能以化石的形式保存于冷泉碳酸盐岩中。Peckmann 及其同事提出了该观点^[5,27],但所描述的微生物丝状体直径约 10~20 μm,远大于报导的活动细菌细胞的直径值。本文描述了墨西哥湾 GC238 区天然气渗漏区的碳酸盐岩的微结构特征,其中所保存的球体、卵形体、棒状体及其所组成的圈层结构与古细菌—硫酸盐还原细菌特征及其组成的圈层结构非

①中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-108 和 KZCX3-SW-224);国家自然科学基金项目(批准号:40472059);中国科学院知识创新工程前沿领域项目(GIGCX-04-03)资助。

收稿日期:2007-03-05;收修改稿日期:2007-04-01

常相似,说明冷泉碳酸盐岩可能保存了 MOA 和 SRB 的化石。

1 样品和分析

2002 年 5 月在墨西哥湾 GC238 区 Johnson-Sea-Link II 载人深潜器 4298 深潜航次采集了海底细菌席发育区表层的约 10 cm 厚的沉积物。采集的样品以有 H₂S 气味的黑色泥质沉积物为主,并含有几十块碳酸盐岩结核。碳酸盐岩结核小于 ~5 cm × 5 cm × 1 cm,结核呈多孔特征,结核的一个表面比较平整,另一个极不平整(图 1)。采样温度大约为 6.15 °C,水深约 700 m。

碳酸盐岩结核在采集后用淡水清洗,分析前再次

用蒸馏水清洗并在室温下干燥。将样品敲掉左角(如图 1 所示)露出新鲜断面用于扫描电子显微镜(SEM)观测。沿平行 A—B 线切割样品磨成薄片进行光学显微镜观测。同时利用扫描电子显微镜观测了样品上表面和下表面(图 1a、b 的白色正方形区域)。用于 SEM 观测的样品用厚约 200 埃的喷金处理,SEM 图像用 LEO-1530VP 电子显微镜在 10~20 kV 和 5~9 mm 的工作距离下拍摄。岩石薄片显微图用 LEICA-DMRX 光学显微镜拍摄,显微镜下物体大小由 Leica Qwin 程序测定。岩石的矿物化学组成由 JEOL-JXA8100 电子探针测定。碳酸盐岩的碳和氧同位素用 GV Isoprime II 稳定同位素质谱仪测定, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 的误差均小于 0.01‰ (2 σ),均为 PDB 标准。

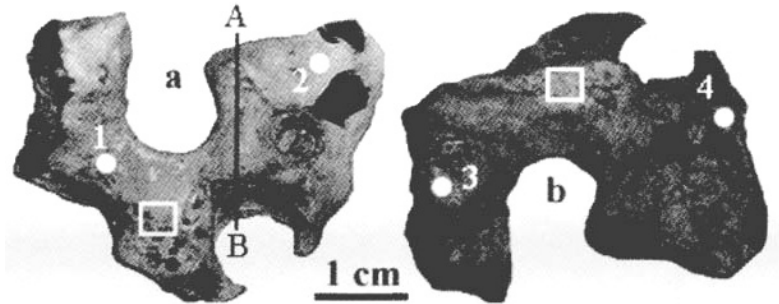


图 1 墨西哥湾 GC 238 区海底天然气渗漏活动区冷泉碳酸盐岩结核样品

a 和 b 分别为冷泉碳酸盐岩结核的上和下表面;a 和 b 中白框区是 SEM 观察样品的表面特征。

A—B 线是碳酸盐岩结核薄片制作所在位置;标号为 1 到 4 的白点为表 1 中的碳同位素分析区域

Fig. 1 Seep carbonate samples from an active gas vent in Green Canyon Block 238 in the offshore Louisiana Gulf of Mexico

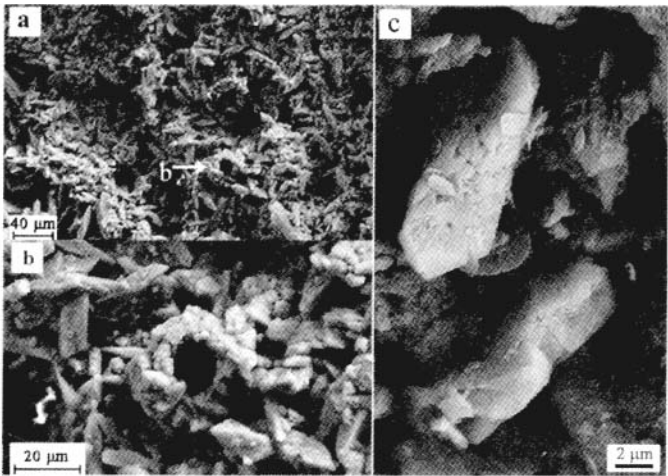


图 2 冷泉碳酸盐结核 a 表面 SEM 图像

a—c 是图 1a 中白色正方形区域 SEM 图像,显示表面由 ~4 μm 的微晶方解石组成;b 是 a 中白色箭头所指位置的放大图像;

c 是 a 区域之外的高倍 SEM 图像,显示结核上表面主要由方解石晶体构成

Fig. 2 SEM images observed on the side-a of the seep carbonate

2 冷泉碳酸盐岩的微结构

图 2 和图 3 分别是碳酸盐结核上、下表面(图 1a、1b 中白色正方形内)的 SEM 图像。结核上表面为约 4 μm 的方解石晶体(微晶方解石),约 10 μm 的微孔隙被一定方向排列的自形方解石围绕(图 2)。结核下表面也是碳酸盐矿物组成,但没有自形方解石晶体(图 3)。它是由直径约为 0.1~0.5 μm 碳酸盐颗粒聚集成一薄层。部分呈圆球状,断面呈外壳(图 3“ol”)包裹核心(图 3“c”)的圈层结构。有些集合体为蠕虫状或柱状形态(图 3 中黑色和白色箭头)。上表面的高倍放大图像显示不发育下表面所示碳酸盐颗粒,显示了完全不同的二个表面特征。

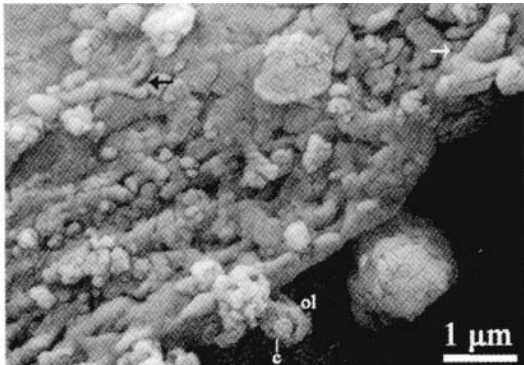


图 3 结核下表面(图 1b 中白色正方形区域)的 SEM 显微图像

下表面的蠕虫状(黑色箭头)或圆柱状(白色箭头)特征,有些断面呈层圈结构,由内核(标记“c”)和包裹的外壳(标记“ol”)构成。

Fig. 3 SEM photomicrograph of side-b observed in an area marked as a white square shown in Fig. 1 b

图 4 是沿 A—B 线制作的薄片光学显微镜图像。在透光显微镜下显示碳酸盐岩结核由微晶方解石、方解石胶结物和草莓状黄铁矿组成。草莓状黄铁矿直径约 3~8 μm (平均 5 μm)。X-射线衍射表明,样品由 90.1% 的方解石,6.7% 的粘土和 2.7% 的石英组成^[28]。电子探针分析显示微晶方解石是由 47.99% CaO,1.37% MgO 和 0.37% FeO 组成的,胶结物由 43.16% CaO,1.26% MgO 和 0.46% FeO 组成的(表 1)。

图 5 显示了碳酸盐岩结核破裂面(图 1a 左侧断面)的 SEM 图像。在 SEM 的高倍放大显示方解石胶结物包裹在微晶方解石的表面。并且胶结物由直径约 0.1~0.5 μm 的球状、椭圆状或杆状颗粒组成。

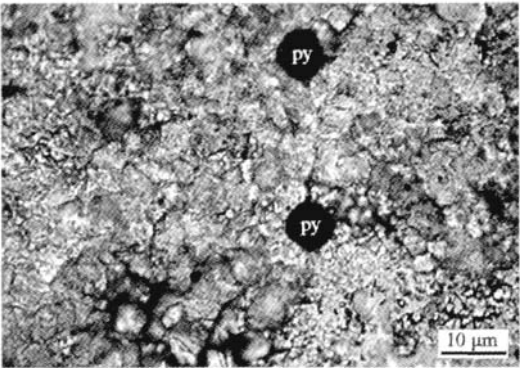


图 4 图 1 中沿 A—B 线碳酸盐岩薄片的透光显微图像
冷泉碳酸盐岩结核由微晶方解石晶体和胶结物丝状方解石组成,黄铁矿球状体(py)散布于微晶方解石基质中。

Fig. 4 Transmitted light microscope image of a thin section cut along A—B in Fig. 1

这些颗粒单独或呈团块产出,并丛生集成薄层席状。部分方解石团块薄层能够比较清楚的显示组成的颗粒,部分方解石团块融合非常彻底以至难以分辨其原始的颗粒形态。

表 1 电子探针测定的微晶方解石和胶结物的化学组成(wt%)

Table 1 Chemical composition of the microcrystalline calcite and the cement that coats it from electron probe analysis (wt%)					
分析位置	CaO	MgO	FeO	CO ₂	总量
1 微晶	44.80	1.33	—	50.38	96.51
2 微晶	48.36	1.44	0.34	48.38	98.51
3 微晶	48.41	1.47	0.55	46.2	96.64
4 微晶	50.39	1.23	0.23	44.3	96.15
平均	47.99	1.37	0.37	47.32	96.95
5 胶结物	39.06	1.11	—	50.2	90.36
6 胶结物	43.66	1.30	0.57	53.62	99.16
7 胶结物	46.75	1.36	0.34	47.18	95.63
平均	43.16	1.26	0.46	50.33	95.05

图 6 和图 7 详细显示了草莓状黄铁矿的微观特征。图 6a 为图 1a 碳酸盐岩结核左侧断面中观测到的草莓状黄铁矿,黄铁矿集合体直径约 3~8 μm ,由直径约 0.5 μm 的小球状颗粒组成。图 7 为图 1a 所示 A—B 线制作的碳酸盐岩薄片的光学显微图像。草莓状黄铁矿显示出内核和外层的层圈结构(图 7a、b)。内核由大量的白色黄铁矿和黑色方解石微小颗粒组成,外层由众多的黄铁矿微小颗粒和杆状方解石

组成。电子微探针分析显示内核含有 39.79% Fe, 3.44% Ca(表 2)。48.58% S, 外层含有 37.52% Fe, 46.97% S 和

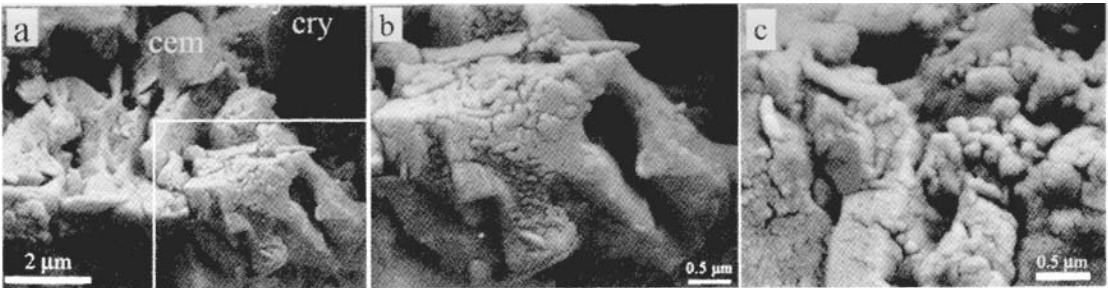


图 5 碳酸盐岩结核内部 SEM 图像

碳酸盐岩结核由方解石晶体(标记“cry”)和包裹晶体的胶结物(标记“cem”)组成。胶结物主要由直径<0.2 μm、长<0.5 μm的球体、卵形体、棒状体组成,b是a白色方框区的放大图像。

Fig.5 SEM images from the interior of the carbonate

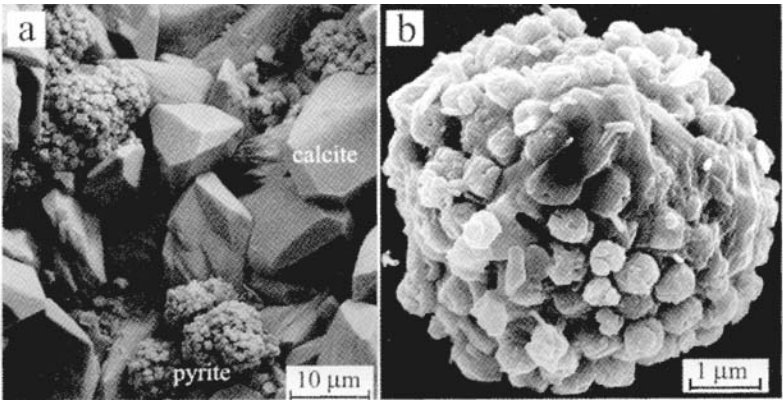


图 6 草莓状黄铁矿 SEM 图像

a 是图 1a 中碳酸盐岩结核断面显示黄铁矿的球状集合体,其中小的球趋向于形成立方晶体;
b 单个草莓状黄铁矿集合体的 SEM 图像,显示由无数小的球体和未知的针状矿物组成,
黄铁矿小球趋于形成立方体

Fig.6 SEM images of the pyrite framboids of seep carbonate

表 2 黄铁矿球状集合体的内核和外层化学组成的
电子探针分析结果(wt%)

Table 2 Chemical compositions of the inner core and
outer rim of pyrite framboids (wt%)

测定位置	Na	S	Ca	Fe	总量
1 核心	0.22	50.54	0.37	41.93	93.06
3 核心	0.20	46.09	4.07	36.95	87.31
5 核心	0.29	49.12	0.89	40.49	90.79
平均	0.24	48.58	1.78	39.79	90.39
2 外层	0.26	45.17	3.31	36.50	85.24
4 外层	0.25	45.28	6.25	34.75	86.53
6 外层	0.28	50.45	0.76	41.31	92.80
平均	0.26	46.97	3.44	37.52	88.19

3 结论与讨论

所研究的碳酸盐岩结核长约 5 cm,厚约 1 cm,采集于墨西哥湾的 GC238 块区海底天然气渗漏区。光学显微镜和电子扫描显微镜观察发现碳酸盐岩结核两个表面的微观结构特征差异明显。a 表面以微晶方解石及无充填胶结物的孔隙组成,并有微晶方解石围绕微孔隙发育(图 2),而 b 表面没有微晶方解石,由直径0.1~0.5 μm 的方解石颗粒聚集成厚约 1 μm 的层。其中直径较大的球状集合体发育有外壳和内核构成的层圈结构(图 3)。碳酸盐岩结核内部是微晶方解石及胶结充填物及直径约 3~8 μm 的草莓状

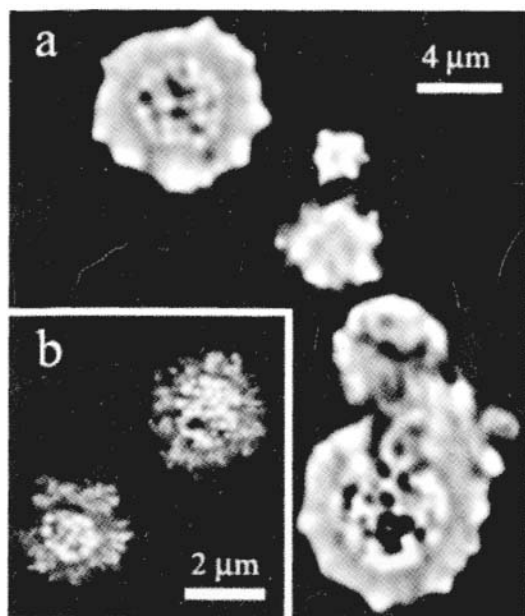


图7 碳酸盐岩结核薄片的反光显微镜图像
图片显示黄铁矿集合体具有与活体 MOA 和 SRB(C 和 D)

生物群落相似的内层和外层构成的层圈结构。
(a)和(b)显示黄铁矿集合体(白色)的切面具层
圈状结构,与现存的 MOA 细胞聚集成核,部分或全部
被 SRB 细胞集合体所包裹构成的层圈状结构一致。

Fig.7 Back-scattered electron images of pyrite framboids

黄铁矿。草莓状黄铁矿由直径约 $0.5\ \mu\text{m}$ 的微小颗粒组成,这些颗粒聚集成内核和外核的层圈结构。

本文所研究的碳酸盐岩结核中的方解石颗粒集合体的球状、椭圆状和杆状颗粒形态及集合成的席状体与文献中所描述的石化(纳米)细菌生物群落的形态非常相似^[29-31]。同时,在我们的样品中碳酸盐颗粒集合体和草莓状黄铁矿均具层状结构,这种集合体的层圈结构与所观察到的活体 MOA(外核)和 SRB(内核)共生生物群落集合体结构非常相似^[22-24,17]。Popa 等在甲烷渗漏形成的厌氧微生物细菌席中发现了草莓状黄铁矿,表明了这种草莓状黄铁矿与微生物作用的成因关系^[32]。在南海的冷泉碳酸盐岩中也发现了草莓状黄铁矿^[10,28,33]。因此,这种草莓状黄铁矿可能是天然气渗漏区海底冷泉沉积的特征性标志。

我们认为所观察到的由球状、椭圆状和杆状颗粒组成的碳酸盐岩和黄铁矿可以保存 MOA 和 SRB 细菌细胞。我们测量的颗粒大小在所观察到的现存细菌细胞范围之内,这些颗粒聚集成外壳及其包裹的内

核结构与所观察到的活体共生 MOA 和 SRB 生物群落一样的层圈结构。

而且,碳酸盐岩的极负的碳同位素值($^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -49.16\text{‰} \sim -52.29\text{‰}$)也表明方解石和黄铁矿颗粒是微生物作用的产物^[4,6-8]。同时本文所研究的冷泉碳酸盐岩及其周围的泥沉积物的生物标志化合物分析发现了一组含有 1~5 个不饱和双键的 2,6,10,15,19-五甲基二十烷烯(PMI)。这些烷烯化合物以甲烷厌氧氧化古细菌为特征^[7,19]。化合物 PMI:2, PMI:3 和 PMI:4 的碳同位素组成相对于 PDB 分别为 -107.2‰ , -115.0‰ 和 -115.5‰ 。PMIΔ 化合物极低的碳同位素组成证明这些化合物来源于甲烷厌氧氧化^[17,26,34,35]。因此,所研究的碳酸盐岩结核中保存的这些微小的方解石或黄铁矿质颗粒可能是石化的细菌细胞。

对于碳酸盐岩结核的形成,我们假设 a 表面是样品的顶部,b 表面是底部,海底天然气渗漏过程中可能的微生物作用过程是在碳酸盐岩结核底部,细菌使 CH_4 转化为 CO_2 、硫酸根离子转化为 H_2S ,丰富的 CO_2 和 H_2S ,与海水向下扩散的 Ca 和 Fe 相遇时使细菌石化。 CO_2 通过碳酸盐岩结核微孔隙向上扩散时在这些孔隙周围沉淀形成自形晶方解石。所有观察到的微化石仅发育于碳酸盐岩结核的下表面、或在结核的内部作为胶结物,在结核上表面没有观察到细菌化石。这些方解石沉淀机理和形态上的差异可能与氧化还原状态有关。碳酸盐岩结核下部必须是缺氧还原条件,厌氧古细菌/硫酸盐还原细菌才能存活。但结核上部应该是氧化环境(存在 SO_4^{2-} ,但没有溶解氧),仅有自形方解石沉淀。

致谢 本文所研究的样品是在美国矿物管理局支持的航次中采集,在此表示感谢。

参考文献(References)

- 1 Roberts H H, Carney R S. Evidence of episodic fluid, gas, and sediment venting on the northern Gulf of Mexico continental slope[J]. Econ. Geol. Bull. Soc, 1997, 92:863-879
- 2 MacDonald I R, Leifer I, Sassen R, et al. Transfer of hydrocarbons from natural seeps to the water column and atmosphere[J]. Geofluids, 2002, 2: 95-107
- 3 陈多福,王茂春,徐文新. 墨西哥湾西北陆坡天然气水合物资源评价[J]. 海洋地质动态, 2003, 19(12): 14-17[Chen Duofu, Wang Maichun, Xu Wenxin. Assessment of resources and economic potential of gas hydrate in the northwestern gulf of Mexico continental slope [J]. Marine Geology Letters, 2003, 19(12): 14-17]
- 4 Roberts H H, Aharon P. Hydrocarbon-derived carbonate buildups of

- the northern Gulf of Mexico continental slope: a review of submersible investigations[J]. *Geo-Marine. Letters*, 1994, 14: 135-148
- 5 Peckmann J, Reimer A, Luth U, *et al.* Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea[J]. *Marine Geology*, 2001, 177: 129-150
 - 6 Campbell K A, Farmer J D, Des Marais D. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvironments[J]. *Geofluids*, 2002, 2: 63-94
 - 7 Peckmann J, Thiel V. Carbon cycling at ancient methane-seeps[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205: 443-467
 - 8 Sassen R, Roberts R R, Carney C, *et al.* Free hydrocarbon gas, gas hydrate, and authigenic minerals in chemosynthetic communities of the northern Gulf of Mexico continental slope: relation to microbial processes[J]. *Chemical Geology*, 2004, 205: 195-217
 - 9 陈多福, 陈先沛, 陈光谦. 冷泉流体沉积碳酸盐岩的地质地球化学特征[J]. *沉积学报*, 2002, 20(1): 35-40 [Chen Duofu, Chen Xianpei, Chen Guangqian. *Geology and geochemistry of cold seepage and venting related carbonates* [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(1): 35-40]
 - 10 陈多福, 黄永祥, 冯东, 等. 南海北部冷泉碳酸盐岩和石化微生物细菌及地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(3): 185-189 [Chen Duofu, Huang Yongyang, Feng Dong, *et al.* Seep carbonates and preserved fossils in the northern part of the South China Sea and their geological implications[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(3): 185-189]
 - 11 冯东, 陈多福, 苏正, 等. 海底天然气渗漏系统微生物作用及冷泉碳酸盐岩的特征[J]. *现代地质*, 2005, 19(1): 26-32 [Feng Dong, Chen Duofu, Su Zheng, *et al.* Characteristics of cold seep carbonates and microbial processes in gas seep system[J]. *Geoscience*. 2005, 19(1): 26-32]
 - 12 陈忠, 颜文, 陈宏, 等. 南海北部陆坡碳酸盐结核的发现: 海底甲烷冷泉存在的新证据[J]. *科学通报*, 2006, 51(9): 1065-1072 [Chen Zhong, Yan Wen, Chen Muhong, *et al.* Discovery of seep carbonate nodules as new evidence for gas venting on the northern continental slope of South China Sea[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(10): 1228-1237]
 - 13 陆红锋, 刘坚, 陈芳, 等. 南海台西南区碳酸盐岩矿物学和稳定同位素组成特征-天然气水合物存在的主要证据之一[J]. *地学前缘*, 2005, 12(3): 268-276 [Lu Hongfeng, Liu Jian, Chen Fang, *et al.* Mineralogy and stable isotopic composition of authigenic carbonates in bottom sediments in the offshore area of southwest Taiwan, South China Sea: Evidence for gas hydrates occurrence[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(3): 268-276]
 - 14 Lanoli B D, Sassen R, La Duc M T, *et al.* Bacteria and archaea physically associated with Gulf of Mexico gas hydrates[J]. *Applied Environment Microbiology*, 2001, 67: 5143-5153
 - 15 Aloisi G, Bouloubassi I, Heijs S K, *et al.* CH₄-consuming microorganisms and the formation of carbonate crusts at cold seeps[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 203: 195-203
 - 16 Michaelis W, Seifert R, Nauhaus K, *et al.* Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane[J]. *Science*, 2002, 297: 1013-1015
 - 17 Blumenberg M, Seifert R, Reitner J, *et al.* Membrane lipid patterns typify distinct anaerobic methanotrophic consortia [J]. *P. Natl. Acad. Sci. USA*. 2004, 101: 11111-11116
 - 18 Peckmann J, Thiel V, Reitner J, *et al.* A microbial mat of a large sulfur bacterium preserved in a Miocene methane-seep limestone[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2004, 21: 247-255
 - 19 Stadnitskaia A, Muyzer G, Abbas B, *et al.* Biomarker and 16 Sr DNA evidence for anaerobic oxidation of methane and related carbonate precipitation in deep-sea mud volcanoes of the Sorokin Trough. Black Sea[J]. *Marine Geology*, 2005, 217: 67-96
 - 20 宋之光, 王翠苹. 墨西哥湾沉积物中 PMI(系列生物标志物及碳同位素组成) [J]. *科学通报*, 2005, 50(24): 2769-2773 [Song Zhiguang, Wang Cuiping. The biomarkers of 2,6,10,15,19-pentamethylicosanes and their carbon isotopic composition in the sediments from the Gulf of Mexico[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51: 1736-1740]
 - 21 Valentine D L, Reeburgh W S. New perspectives on anaerobic methane oxidation[J]. *Environment Microbiology*, 2000, 2: 477-484
 - 22 Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, *et al.* A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407: 623-626
 - 23 Orphan V J, House C H, Hinrichs K U, *et al.* Methane-consuming archaea revealed by directly coupled isotopic and phylogenetic analysis[J]. *Science*, 2001, 293: 484-487
 - 24 Orphan V J, House C H, Hinrichs K U, *et al.* Multiple archaeal groups mediate methane oxidation in anoxic cold seep sediment[J]. *P. Natl. Acad. Sci. USA*. 2002, 99: 7663-7668
 - 25 Knittel K, Losekann T, Boetius A, *et al.* Diversity and distribution of methanotrophic archaea at an old seeps[J]. *Applied Environment Microbiology*. 2005, 71: 467-479
 - 26 Reitner J, Peckmann J, Blumenberg M, *et al.* Concretionary methane-seep carbonate and associated microbial communities in Black Sea sediments[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 227: 18-30
 - 27 Peckmann J, Goedert J L, Thiel V, *et al.* A comprehensive approach to the study of methane-seep deposits from the Lincoln Creek Formation, western Washington State USA[J]. *Sedimentology*, 2002, 49: 855-873
 - 28 Chen D F, Huang Y Y, Yuan X L, *et al.* Seep carbonates and preserved methane oxidizing archaea and sulfate reducing bacteria fossils suggest recent gas venting on the seafloor in the Northeastern South China Sea[J]. *Marine. Petrology. Geology*. 2005, 22, 613-621
 - 29 Castanier S, Metayer-Level G L, Perthuisot J. Ca-carbonates precipitation and limestone genesis: the microbiogeologist point of view[J]. *Sedimentary Geology*, 1999, 126: 9-23
 - 30 Folk R L. Nannobacteria and the precipitation of carbonate in unusual environments[J]. *Sedimentary Geology*, 1999, 126: 47-55
 - 31 Folk R L, Rasbury E T. Nanometer-scale spheroids on sands, Vulcano, Sicily: possible nanobacterial alteration[J]. *Terra Nova*, 2002, 14: 469-475

- 32 Popa R, Kinkle B K, Badescu A. Pyrite framboids as biomarkers for iron-sulfur systems[J]. *Geomicrobiology Journal* 2004, 21:193-206
- 33 Chen D F, Feng D and Su Z, *et al.* Pyrite crystallization in seep carbonates at gas vent and hydrate site[J]. *Material Science Engine*, 2006, C 26: 602-605
- 34 Pape T, Blumenberg M, Seifert R, *et al.* Lipid geochemistry of methane-seep-related Black Sea carbonates[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 227: 31-47
- 35 Bouloubassi I, Aloisi G, Pancost R D, *et al.* Archaeal and bacterial lipids in authigenic carbonate crusts from eastern Mediterranean mud volcanoes[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37: 484-500

Microstructure and Fossilized Bacteria in Seep Carbonates from An Active Gas Vent in Green Canyon Block 238 of Gulf of Mexico

GUAN Hong-xiang^{1,2} CHEN Duo-fu¹ Cathles L M³ Roberts H H⁴

(1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Wushan,

Guangzhou Guangdong 510640; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039;

3. Department of Earth & Atmospheric Sciences, Cornell University, Ithaca, New York 14853, USA;

4. Coastal Studies Institute, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, USA)

Abstract Seep carbonate were collected in an area actively seeping methane in the Green Canyon Block 338 of Gulf of Mexico, which is composed of microcrystalline calcite, cement and pyrite framboid. The cement is composed of spheroidal, oval, and rod-shaped particles ~0.1 to 0.5 μm in diameter that filled the pores between the calcite crystals. The underside of the carbonate crusts occurs a micro-layer consisted of ball-, worm-, rod-shaped calcite particles. The larger ball (~5 μm) in the micro-layer has a distinct cores surrounded by an outer shell which both consists of smaller calcite particles. Pyrite framboids are also arranged in an inner core surrounded by an outer layer. These layered-structure characteristics of the carbonate balls and the pyrite framboids are similar with living colonies of methane oxidizing archaea (MOA) and sulfate reducing bacteria (SRB). The spheroidal, oval, and rod-shaped particles and layered-structure in the carbonate crusts suggest that these could be fossilized MOA and SRB bacteria.

Key words seep carbonate, microstructure, methane oxidizing archaea, sulphate reducing bacteria, Gulf of Mexico