专题: 地球生物学前沿

论 文

二叠纪-三叠纪之交重大地质突变期 微生物对环境的作用

罗根明*, 谢树成, 刘邓, Thomas J ALGEO

中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074

* E-mail: logming@gmail.com

收稿日期: 2013-06-03; 接受日期: 2013-12-10; 网络版发表日期: 2014-05-12

国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2011CB808800)、国家自然科学基金项目(批准号: 41202240)、生物地质与环境地质国家重点实验室自主研究课题(编号: GBL11202 和 GBL11302)、高等学校学科创新引智计划(编号: B08030)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: CUG120117)资助

摘要 生物与环境之间是相互作用和协同演化的. 目前在生物对环境变化的响应方面已取得了许多重要的认识, 而在生物对环境作用方面的认识还非常薄弱. 本文以二叠纪-三叠纪之交这一生物与环境的重大突变期为例, 探讨了微生物对环境的作用并指出了下一步的重点突破方向. 类脂物生物标志化合物、C-N-S 稳定同位素地球化学和矿物学的研究表明, 硫酸盐还原微生物功能群、 H_2S 的厌氧氧化微生物功能群、产甲烷微生物功能群、甲烷的好氧化微生物功能群、反硝化微生物功能群和固氮微生物功能群在二叠纪-三叠纪之交显著繁盛. 不同微生物功能群既可以加剧环境的恶化, 也可以改善环境, 正是这些多方面的微生物作用才使得地球环境不至于向一个方向演变, 而是处于一个能够自我调节的状态.

关键词

微生物功能群

二叠纪

三叠纪

大灭绝

达尔文的进化论学说认为, 自然选择是生物进化的主要动力, 强调了生物对自然环境的响应. 英国气象学家 James Lovelock 于 20 世纪 70 年代初提出了 Gaia 理论(Lovelock, 1972), 认为生物与地球本身都是类似生命体的一个部分, 该生命体具有自我平衡或自我调节的能力, 强调了生物并不仅仅是响应环境的变化, 而同时对环境有着重要的反作用. Lenton 等(2004)也认为生物与环境是相互作用的, 两者共同攀登地球历史的长梯. 这也是目前地球生物学这一新兴学科所要回答的核心问题之一(谢树成等, 2006).

生物对环境的作用在前寒武纪表现得最为明显.

如产甲烷微生物功能群的代谢作用对地球早期的气候有着重要的影响(Kasting, 2005); 又如产氧光合作用微生物功能群(特别是蓝细菌)的作用是地球大气由无氧变成有氧的主要原因(Blankenship, 2001). 显生宙以来, 大量的研究主要集中在生物对环境变化的响应方面, 如探讨后生生物的爆发和辐射以及生物大灭绝的环境致因等方面(Webby 等, 2004; Harper, 2006; Yin 等, 2007; 张元动等, 2010), 生物对环境作用方面的研究相对较少.

Gaia 理论认为, 地质事件的出现是地球处于不正常阶段的表现, 通过生物集体作用, 可以调节地球演化过程中发生的这些突发性状态, 使之恢复正常,

中文引用格式: 罗根明, 谢树成, 刘邓, 等. 2014. 二叠纪-三叠纪之交重大地质突变期微生物对环境的作用. 中国科学: 地球科学, 44: 1193-1205

英文引用格式: Luo G M, Xie S C, Liu D, et al. 2014. Microbial influences on paleoenvironmental changes during the Permian-Triassic boundary crisis. Science China: Earth Sciences, 57: 965-975, doi: 10.1007/s11430-014-4822-7

以适合生物的生长(孙枢和王成善, 2008), 因而生物与环境的相互作用和协同演化在一些重大地质事件中表现得尤为突出. 二叠纪-三叠纪之交是显生宙一个重要的地质突变期. 二叠纪末期发生了显生宙最大的一次生物集群灭绝事件(Ward 等, 2005; Erwin, 2006; Shen 等, 2011). 虽然目前对于这次生物大灭绝的原因还存在着争议, 但有一点共识就是生物的灭绝是由环境的巨变所引起的, 且已提出各种各样的假说(罗根明, 2012). 相对于大量的生物对环境变化的响应(灭绝)的研究, 有关生物对环境的反作用研究却很少报道(Algeo 等, 2001). 本文将着重探讨二叠纪末重大地质突变期微生物对环境的作用.

1 微生物是生物与环境相互作用的重要扮演者

在生物与环境的相互作用中, 微生物的作用尤其重要(殷鸿福等, 2008; Konhauser, 2007). 首先, 微生物数量庞大. 据估计, 地球上原核生物总量就达 $(4\sim6)\times 10^{30}$ 个细胞, 相当于 350~550 Pg 碳($1\text{ Pg}=10^{15}\text{ g}$) (Whitman 等, 1998). 在整个生物进化树上, 所有的细菌和古菌以及部分真核生物(如原生生物, 一些真菌等)都属于微生物. 其次, 微生物时空分布广泛. 在时间上, 占据地球历史 5/6 以上演化时间的前寒武纪基本上都是微生物主导的世界. 在空间上, 从地球表层到地球深部数公里的范围都有微生物的足迹(Gold, 1992; Pedersen, 1993; Parkes 等, 1994; D'Hondt 等, 2004; Lipp 等, 2008; Borgonie 等, 2011). 甚至在后生生物难以生长的一些极端环境, 微生物也广泛存在且代谢活跃. 再次, 微生物直接与环境相互作用, 是联系环境和其他生物的桥梁. 在生态系统中, 微生物向上作用于动物和植物, 向下则直接作用于自然环境. 微生物既是生产者又是分解者, 通过能量流和物质流直接对地质环境发生作用(谢树成等, 2011). 因此, 微生物地质过程是当前地球生物学研究中的关键环节, 是探讨地质历史时期生物与环境协同演化的重要突破口, 同时也是研究最薄弱环节(谢树成等, 2012).

二叠纪-三叠纪之交重大转折期微生物表现出与后生生物不一样的变化特点. 一些微生物在后生生物灭绝后出现繁盛, 如蓝细菌等(Xie 等, 2005; Jia 等, 2012; Luo 等, 2013). 同时, 后生生物灭绝后在全球

范围内都广泛沉积一套微生物岩(Lehrmann 等, 2003; 王永标等, 2005; Baud 等, 2007), 这也表明微生物在二叠纪-三叠纪之交生物重大转折期出现非常繁盛, 对环境可能有着重要的作用.

2 微生物对环境的作用

2.1 硫酸盐还原微生物功能群对环境的作用

硫酸盐还原作用是厌氧微生物一种重要的产能代谢途径, 对全球的硫和碳循环具有重要意义(Shen 等, 2001; Rabus 等, 2006; Jørgensen 和 Kasten, 2006). 最新硫同位素的研究结果表明, 硫酸盐还原微生物功能群可能起源于太古代的早期, 是地球上最早的微生物代谢方式之一(Shen 等, 2001; Wacey 等, 2010). 硫酸盐还原微生物功能群是一类严格的厌氧微生物(Fareleira 等, 2003; Thauer 等, 2006). 虽然也有一些文章报道, 硫酸盐还原微生物功能群可以在有氧环境下生存(Dannenberg 等, 1992; Lemos 等, 2001), 但在这种情况下, 微生物仅能获取少量能量以维持生命体征但不能生长.

该代谢过程以硫酸盐(SO_4^{2-})作为电子受体, 以有机物或者氢气作为电子供体, 反应方程式如下:

从上述反应式可以看出, 硫酸盐被还原过程除了将有机质氧化之外, 还伴随有一个特征的副产物, 即 H_2S . 硫酸盐还原微生物功能群对地球环境有着显著的影响, 如地球早期“铁化”(海水富 Fe^{2+})海洋向“硫化”(海洋富集 H_2S)的转变就是由于硫酸盐还原微生物功能群的繁盛(Canfield, 1998), 进而影响着海水化学和生物的组成及演化(Anbar 和 Knoll, 2002).

在微生物还原硫酸盐过程中, 会发生明显的硫同位素分馏, 轻同位素(^{32}S)主要富集在产生的 H_2S 中. 随着硫酸盐还原所产生的 H_2S 与金属离子的反应而形成硫化物, 使硫离开了表生硫循环系统, 残余海水的硫酸盐逐渐富集重同位素(^{34}S). 许多研究表明, 二叠纪-三叠纪之交海水硫酸盐硫同位素组成(通过分析碳酸盐岩晶格中的硫酸盐(CAS)的硫同位素组成获知, 以下简称 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$)呈现出幕式的变化(Kaiho 等, 2001, 2006; Newton 等, 2004; Riccardi 等, 2006; Gorjan 等, 2007; Luo 等, 2010; Song 等, 2014)(图 1).

图 1 二叠纪-三叠纪之交不同剖面 CAS- $\delta^{34}\text{S}$ 的对比
虚线为生物主灰界线, 实线为二叠纪-三叠纪界线. 修改自 Luo 等 (2010)

这表明二叠纪-三叠纪之交硫循环发生了显著异常。 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 的正向漂移, 说明当时的硫酸盐还原作用显著加强, 进而导致 H_2S 形成通量和黄铁矿埋藏分数的升高。同时, 类脂物生物标志化合物的研究发现, 在二叠纪-三叠纪之交的地层中, 出现大量来自于绿硫细菌的生物标志化合物。这说明 H_2S 已经进入透光层并导致透光层缺氧, 进一步说明二叠纪-三叠纪之交硫酸盐还原微生物功能群非常活跃。除此之外, 二叠纪-三叠纪之交的地层中还发现有大量的草莓状黄铁矿(Wignall 等, 2005, 2010; Shen 等, 2007; Liao 等, 2010)。这些草莓状黄铁矿的粒径往往非常小($\sim 4\ \mu\text{m}$), 且分布比较集中, 表明其主要形成于富含 H_2S 的水体中(Wilkin 和 Barnes, 1997)。这也表明硫酸盐还原微生物功能群非常活跃, 其产生的 H_2S 已大量进入水体。

H_2S 是一种具有刺激性和窒息性的无色剧毒气体, 对多细胞生物, 特别是对后生动物是致命的。研究表明, 当环境中 H_2S 的浓度达到 600 ppm 时, 后生动物会在一小时内死亡。其次, H_2S 溶于水后形成氢硫酸(一种比碳酸要强的弱酸), 从而导致水体 pH 的降低, 这对钙质生物也是致命的(Hönisch 等, 2012; Knoll 等, 2007)。另一方面, 当大量的 H_2S 进入空气时, 对臭氧层有着严重的破坏作用(Kump 等, 2005), 进而导致紫外线辐射强度的增强, 对陆地生物圈产生显著影响。

2.2 H_2S 厌氧氧化微生物功能群对环境的作用

如上所述, 硫酸盐还原微生物功能群产生的大量 H_2S , 对绝大部分生物有重大的危害, 对大气也有破坏作用。然而有一些微生物能够以 H_2S 作为电子供体(相当于产氧光合作用中的 H_2O), 以太阳能作为能量来源进行不产氧光合自养作用, 即 H_2S 厌氧氧化微生物功能群, 主要包括绿硫细菌和紫硫细菌。从这些微生物功能群代谢所需的条件来看, 这类微生物主要生活在富含 H_2S 的透光层。在现代的一些封闭的分层湖泊和局限的海湾中, 如美国纽约州的 Green Lake 和挪威的 Kyllaren Fjord, 都可以见到大量的该微生物功能群(van Breugel 等, 2005; Zerkle 等, 2010), 并且在某一深度可见到由于紫硫细菌大量繁盛而呈红色的水体。目前已知的较为可靠的最早的绿硫细菌和紫硫细菌出现在古元古代晚期, 距今大约 16 亿年(Brocks 等, 2005), 但对于其起源时间目前还不是很

清楚。

除此之外, 值得注意的是, 近年来研究人员们发现, 在纳米比亚及秘鲁等地季节性 H_2S 充溢的近海海区, 分布着一类新颖的 H_2S 厌氧氧化微生物功能群(Lavik 等, 2009; Canfield 等, 2010a)。分子生物学工作表明, 这类微生物功能群隶属于 γ -及 ϵ -变形菌纲, 已被证实能利用 H_2S 作为电子供体还原硝酸盐, 同时进行化能固碳作用(Lavik 等, 2009)。与绿硫细菌和紫硫细菌不同的是, 其代谢能量并不是太阳能, 而是化学能, 属于化能自养微生物功能群。这类微生物功能群的繁盛对环境有着重大的影响, 其大大减弱了纳米比亚等地区高含量 H_2S 对渔业的影响(Lavik 等, 2009)。

绿硫细菌和紫硫细菌有非常典型的类脂物生物标志化合物, 且能够在地质体中很好地保存, 如芳基-类异戊二烯和 isorenieratane 等(Summons 和 Powell, 1987)。这为探讨地质历史时期该微生物功能群的变化特征提供了有效的工具。很多学者已经在很多时代的地层中发现了该微生物功能群的繁盛, 如白垩纪的大洋缺氧时期的地层(Oceanic Anoxic Events, OAEs)(Sinninghe Damsté 和 Köster, 1998)。在二叠纪-三叠纪之交, 到目前为止, 该类化合物已经在全球很多地区的地层中发现, 如高纬度地区的澳大利亚、格陵兰和挪威以及低纬地区的华南等地(Grice 等, 2005; Hays 等, 2007; 黄咸雨等, 2007; Nabbefeld 等, 2010; Cao 等, 2009; Hays 等, 2012)。由于目前尚未发现化能自养类型的 H_2S 厌氧氧化微生物功能群的地质生物标志化合物, 然而不可否认这类微生物功能群可能在二叠纪-三叠纪之交等地质历史时期的缺氧水体中占据着重要的生态地位。这些都表明, H_2S 厌氧氧化微生物功能群分布非常广泛。这些微生物大量繁盛会消耗大量的 H_2S , 进而减少了 H_2S 进入大气的通量, 减弱了因大量 H_2S 进入大气对陆地生物的和臭氧层的破坏(Kump 等, 2005)。

关于上述两类微生物功能群对 H_2S 通量变化及环境作用的净效应, 目前还不是很确切, 还需要进一步的定量分析。毋庸置疑的是, 硫酸盐还原微生物功能群产生的大量 H_2S 对环境和绝大部分生物都有致命的破坏作用, 特别是已经影响到了透光层这一绝大部分生物生活的区间。 H_2S 厌氧氧化微生物功能群的繁盛是环境诱发的结果, 其能够缓和 H_2S 对环境的破坏程度。 H_2S 厌氧氧化微生物功能群在氧化 H_2S 的

同时,肯定有一部分 H_2S 逃离了该过程而进入环境.也就是说,从净效应来看,硫酸盐微生物功能群的繁盛对环境的作用更为明显.

2.3 产甲烷微生物功能群对环境的作用

产甲烷微生物功能群是一类严格的厌氧微生物,属于古菌域,可能是地球上具有最早的能量代谢形式之一.研究表明,大约在 35 亿年前产甲烷微生物功能群就已出现(Ueno 等, 2006). 产甲烷微生物功能群的代谢主要有两大类,一类能够以 H_2 或以乙醇为代表的含两个或两个以上碳原子的有机物作为电子供体,将 CO_2 还原成 CH_4 , 另一类是 CO 或其他有机化合物的甲基通过歧化反应的方式合成 CH_4 (Canfield 等, 2004). 这类微生物功能群在调节地球早期气候方面起着非常重要的作用(Kasting, 2005; Ueno 等, 2006). 此外,由于 CH_4 在大气中的滞留时间很短,可以通过检测大气中的甲烷浓度来判断产甲烷微生物功能群的活跃程度,这也可能是探索火星是否有生命存在的一个重要手段(Mumma 等, 2009).

由上述讨论可知,产甲烷微生物功能群和硫酸盐还原微生物功能群之间存在很强的竞争关系.两者都需要共同的底物,如 H_2 和有机质(如乙酸盐)等,进行代谢活动以获取能量(Hoehler 等, 1998; Scholten 等, 2002). 大量的研究表明,硫酸盐在有机质的矿化中起着非常重要的作用.有研究表明,现代海洋中大约有 50% 左右的有机质是通过硫酸盐的异化还原作用所矿化的(Jørgensen, 1982). 这主要是因为现代海洋中,硫酸盐在丰度上是仅次于氯离子的阴离子,浓度为 28 mmol/L 左右.由于氧气是有机质矿化的另一重要氧化剂,在缺氧环境中经硫酸盐矿化的有机质所占的比例可能更高,所以海水硫酸盐浓度的高低在生物地球化学循环和气候调节方面起着非常重要的作用(Jørgensen, 1982). 早期基于盐岩中卤水液体包裹体成分的分析认为,二叠纪-三叠纪之交的海水硫酸盐浓度很高,大约为 20 mmol/L(Horita 等, 2002; Lowenstein 等, 2005). 虽然这一浓度比现代海洋的硫酸盐浓度略低,但却是显生宙历史上仅次于现代的最高值.高的硫酸盐浓度也被认为与当时的文石海相一致(Lowenstein 等, 2003). 然而这些数据的分辨率很低,并没有直接来自二叠纪-三叠纪转折期的数据.最近对二叠纪-三叠纪之交高分辨率的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ 的分析发现,这一重大转折期的海水硫酸盐

浓度可能非常低,可能只有现代海洋硫酸盐浓度的 15% 左右(Luo 等, 2010). 这一结论也得到了其他方面研究结果的支持,如高丰度的 3-甲基藿烷(Cao 等, 2009)及非常低的二苯并噻吩浓度与菲浓度的比值(DBT/P)(罗根明, 2012). 值得指出的是,最新对鲕粒的详细矿物学分析表明,二叠纪-三叠纪重大转折期可能并不是以前所认为的文石海,而可能存在方解石海(Li 等, 2013). 这也支持二叠纪-三叠纪之交海水硫酸盐浓度很低的结论.这些都说明从晚二叠世晚期到二叠纪-三叠纪之交,海水硫酸盐浓度发生了显著的降低.

根据有机质无氧矿化的氧化还原电位对可知,当海水硫酸盐浓度降低后,大量的有机质可以通过硫酸盐还原带而进入甲烷生成带(图 2). 硫酸盐浓度的降低就为产甲烷古菌提供大量的有机质,大大提高了甲烷的产生通量.另一方面,现代海洋中产甲烷古菌所产生的甲烷很大一部分被甲烷的厌氧氧化古菌所消耗,进而导致甲烷进入水体和大气的通量非常小(Jørgensen 和 Kasten, 2006)(见 2.4). 因而,海水硫酸盐浓度的降低会导致甲烷的消耗通量减少,进而使得甲烷进入水体和大气通量的增加.

综上,二叠纪-三叠纪之交海水硫酸盐浓度的降低,会导致甲烷产生通量的增加,甲烷消耗(甲烷的厌氧氧化)的大幅降低.这会导致甲烷进入上部水体和大气的通量显著增加.煤山剖面所检测到的高丰度的 3-甲基藿烷(甲烷好氧化微生物功能群的生物标志化合物(Cao 等, 2009))也进一步证实了甲烷进入上部水体通量的增加.甲烷是一种重要的温室气体(效率相当于 CO_2 的 20 倍(Khalil, 1999)),甲烷进入大气通量的增加,将会造成大气温度的显著增加(Luo 等, 2010). 这与目前牙形石氧同位素所获取的温度变化特征相一致(Joachimski 等, 2012). 温度的升高会导致海水溶解氧含量的减少以及大洋环流的减弱,从而加剧海水的缺氧程度.

2.4 甲烷氧化微生物功能群对环境的作用

甲烷的氧化主要由两大类微生物功能群完成,一类是甲烷的厌氧氧化微生物功能群,属于古菌域,它们在无氧环境下将甲烷氧化成重碳酸根;另一类是甲烷的好氧化微生物功能群,属于细菌域,其代谢活动需要氧气(Canfield 等, 2004). 愈来愈多的证据表明,甲烷的厌氧氧化主要是通过甲烷厌氧氧化古

图2 沉积物中氧含量、孔隙水的化学组成和有机质矿化带随深度的变化特征

阴影部分表示硫酸盐-甲烷过渡带(面)(SMT/SMI)。在该带中,硫酸盐和甲烷消耗的速度最快, H_2S 的生成速度也最快。该带之上没有 CH_4 , 之下则没有 SO_4^{2-} 。修改自 Jørgensen 等(2006)

菌和硫酸盐还原细菌的共生作用完成的(Hinrichs 等, 1999; Orphan 等, 2001)。反应方程如下:

在现代海洋冷泉口,发现了大量的甲烷厌氧氧化微生物功能群和硫酸盐还原微生物功能群的共生体(Blumenberg 等, 2010)。在现代海洋沉积物中,存在一个明显的硫酸盐-甲烷过渡带(SMT, 又称硫酸盐-甲烷界面, SMI; 图 2)。在该过渡带之下,由于产甲烷微生物功能群的作用使得甲烷浓度很高。该过渡带之上由于硫酸盐浓度很高,绝大多数甲烷都在该过渡带被甲烷的厌氧氧化古菌通过与硫酸盐还原菌的共生作用被厌氧氧化消耗掉。据估计,大约有 90%以上的甲烷是通过厌氧氧化作用所消耗的(Valentine, 2002)。

甲烷的好氧化微生物功能群是在贫氧环境下

将甲烷氧化成 CO_2 , 氧气是主要的电子受体(Canfield 等, 2004)。该微生物功能群主要分布于 γ -变形菌(I型和X型嗜甲烷细菌)和 α -变形菌中(II型嗜甲烷细菌)(Hanson R S 和 Hanson T E, 1996)。如上所述,在现代海相环境中所形成的 CH_4 都被甲烷厌氧氧化微生物功能群所消耗,因而,甲烷的好氧化微生物功能群主要出现在陆相环境中,如湖泊、水稻田等(Canfield 等, 2004)。据估算,50%~90%左右的湿地 CH_4 被甲烷好氧化微生物功能群所消耗(King 等, 1990)。综上所述,甲烷氧化微生物功能群在调节大气中 CH_4 浓度及气候方面起着重要的作用。

甲烷好氧化微生物功能群能够产生特征的生物标志化合物 3-甲基藿多醇,它在地质体中转化成 3-甲基藿烷(Cvejic 等, 2000)。因此, 3-甲基藿烷能够

很好地指示地质历史时期甲烷好氧化微生物功能群的变化特征. 因为现代海洋中只有很少的甲烷能进入沉积物-水界面处的有氧带, 从而导致现代海洋沉积物中甲烷有氧氧化细菌的含量非常低. 这也是为什么在现代和显生宙的海洋沉积物和原油中, 3-甲基藿烷和 3-甲基藿多醇的丰度都很低(Farrimond 等, 2004; Peters 等, 2005). 只有在一些低硫酸盐浓度的湖相环境或者高通量的甲烷冷泉环境, 或者是海水硫酸盐浓度很低的前寒武纪地层中才会出现较高丰度的 3-甲基藿烷或 3-甲基藿多醇(Brocks 等, 2005; Peckmann 等, 1999; Burhan 等, 2002). Cao 等(2009)在浙江长兴煤山剖面检测到大量的 C_{31} 3-甲基藿烷, C_{31} 3-甲基藿烷指数(C_{31} 3-甲基藿烷/(C_{31} 3-甲基藿烷+ C_{30} 藿烷) $\times 100$)高达 8%. 这比显生宙的海相沉积物和石油的典型值(1%~2%)要高出好几倍, 比古元古代末期(澳大利亚的 McArthur 群的 Barney Creek 组, 约 1.64 Ga)所报道的 3-甲基藿烷指数(5.7%)还要高(Brocks 等, 2005). 这说明, 二叠纪-三叠纪之交海洋的甲烷好氧化微生物功能群非常繁盛, 也进一步支持上述二叠纪-三叠纪之交海水硫酸盐浓度很低的结论.

如上所述, 二叠纪-三叠纪之交进入上层水体和大气的甲烷通量显著增加, 甲烷好氧化微生物功能群的繁盛将会减少进入大气的甲烷通量, 从而可以较为有效地控制大气中甲烷的浓度, 抑制温度的大幅升高及其后续效应. 虽然甲烷好氧化微生物功能群的出现能够减少 CH_4 进入大气的通量, 但肯定还是有一部分 CH_4 会进入大气中, 特别是甲烷好氧化微生物功能群的代谢速度往往较慢. 两者之间详细的定量关系还需下一步的工作. 二叠纪末生物主绝灭后温度的显著升高, 也可能是由于产甲烷微生物功能群作用的结果(Joachimski 等, 2012).

2.5 反硝化微生物功能群对环境的作用

氮是许多重要生化组分, 如蛋白质(包括酶)、核酸和氨基酸等的主要组成元素. 作为生命代谢所需的重要营养盐, 氮是海洋初级生产力的主要决定因素之一, 影响 CO_2 的固定和大气 CO_2 浓度的调节(Falkowski, 1997). 氮循环的许多环节都是通过不同的微生物功能群实现的(Canfield 等, 2010b).

反硝化作用指的是硝酸盐(NO_3^-)的异化还原作用, 是厌氧微生物获取能量的主要途径之一(Gruber 和 Galloway, 2008). 反硝化微生物功能群的出现首先

需要环境中存在 NO_3^- , 可以用来作为地球氧气开始出现的一个证据(Garvin 等, 2009). 该过程以 NO_3^- 作为电子受体进行有机质的无氧氧化, 由如下所示的一系列生物酶所控制(Canfield 等, 2010b).

首先是硝酸盐还原酶将 NO_3^- 还原成 NO_2^- (nar, nitrate reductase), 接着是亚硝酸盐还原酶(nir, nitrite reductase)将 NO_2^- 还原成 NO, 一氧化氮还原酶(nor, nitric oxide reductase)将 NO 还原成 N_2O 及一氧化二氮还原酶(nos, nitrous oxide reductase)将 N_2O 还原成 N_2 而告终. 上面所示的反硝化过程表明, 这一过程有一重要的中间产物 N_2O . 当反硝化作用增强时, N_2O 的通量也会增加, 从而导致进入大气的 N_2O 通量的大量增加(Gruber 和 Galloway, 2008). 这一推论也得到了地质历史时期资料的支持, 如大气 N_2O 含量在冰期时期往往较低, 而在间冰期时期则显著升高, 这主要是因为间冰期反硝化作用明显较冰期强(Gruber 和 Galloway, 2008).

另一方面, 上述这些氮代谢酶都是以一些微量金属元素(铁、钼和铜等)作为辅酶因子. 惰性气体 N_2 的形成发生在反硝化过程的最后一步, 由 N_2O 还原成 N_2 . 该过程所需的酶是一种同型二聚体型的金属酶, 其重要的辅酶因子是 Cu(该酶的活化位置需 12 个 Cu 原子)(Haltia 等, 2003). 现有的模型表明, 在富硫化氢的海洋, 海水 Cu 离子很快就以硫化物的形式沉淀而离开海洋水体, 从而导致海洋 Cu^{2+} 的含量急剧降低(Saito 等, 2003). Cu 含量的降低将大大减弱一氧化二氮酶的活性, 从而导致反硝化过程停留在 N_2O 的位置, 增加了 N_2O 的形成通量, 并释放进入大气中(Buick, 2007).

氮同位素的资料表明, 在二叠纪-三叠纪之交氮循环发生了显著异常, 反硝化作用明显增强(图 3)(Algeo 等, 2007, 2012; Cao 等, 2009; Luo 等, 2011; Schoepfer 等, 2012). 这会使得 N_2O 的产生通量显著提高. 同时, 许多指标都表明, 二叠纪-三叠纪海洋的缺氧环境迅速扩大, 出现了幕式的海洋透光层富 H_2S (Grice 等, 2005; Hays 等, 2007, 2012; Algeo 等, 2008; Cao 等, 2009). 这会使得海水中 Cu 含量急剧降低, 虽然具体的变化特征还有待于进一步深入的工作. Cu 含量的降低会导致 N_2O 通量的进一步升高. 由于

图3 华南地区二叠纪-三叠纪之交全岩有机质氮同位素组成($\delta^{15}\text{N}$)的变化特征和温度变化特征

太平剖面和作登剖面的 $\delta^{15}\text{N}$ 来自 Luo 等(2011); 煤山剖面的 $\delta^{15}\text{N}$ 来自 Cao 等(2009); 煤山剖面的温度为牙形石氧同位素所恢复的温度, 据 Joachimski 等(2012). 虚线为主灭绝界线; 实线为二叠纪-三叠纪界线

N_2O 是一种非常强的温室气体, 其效应是 CO_2 的 1000 倍, 在大气中的寿命大于 100 年(Naqvi 等, 1998). 因此, 氮循环异常将会导致二叠纪-三叠纪气温的急剧升高. 牙形石氧同位素资料表明, 温度的升高主要发生在主灭绝界线之上(Jochimiski 等, 2012). 这与氮同位素指示的氮循环异常相一致, 说明反硝化微生物功能群所释放的 N_2O 可能是二叠纪-三叠纪之交温度升高的原因之一(Joachimski 等, 2012; Romano 等, 2012; Sun 等, 2012).

2.6 固氮微生物功能群对环境的作用

正如上面已谈及, 生物可利用氮是影响海洋初级生产力的重要因素(Falkowski, 1997). 虽然地球表层含有大量的氮气, 如 78%左右的空气都是氮气(大约有 4×10^{21} g), 然而绝大部分生物不能直接利用这些氮气进行代谢. 这些惰性的 N_2 只有通过固氮微生物转换成铵根之后才能被其他生物所利用. 因而, 固氮微生物功能群的出现是生命演化史上的一个里程碑事件, 为生物的合成代谢提供了所需的大量氮营养

盐(Falkowski, 1997; Sohm 等, 2011). 固氮微生物功能群是一种非常古老生物, 可能在前寒武纪很早期就已出现, 对早期初级生产力的发展和演化以及早期大气成分的变化做出了重要贡献(Beaumont 和 Robert, 1999; Navarro-Gonzalez 等, 2001).

目前为止, 该功能群仅发现于原核生物中(包括细菌和古菌)(Canfield 等, 2010b; Sohm 等, 2011). 虽然一些真核生物也表现出固氮的能力, 如一些豆科植物, 这主要是由与其共生的原核生物所完成的. 现代海洋的固氮微生物主要是蓝细菌, 包括不具异形孢的丝状蓝细菌 *Trichodesmium*(Capone 等, 1997)以及单细胞蓝细菌 UCYN-A 和 *Crocosphaera watsonii* (Zehr 等, 2001, 2008). 在寡营养的广海, 后两者的固氮比率甚至比 *Trichodesmium* 还高(Moisander 等, 2010). 近年来, 基于固氮基因(*nifH*)的研究, 发现固氮微生物的生理特征非常多样, 包括好氧自养、厌氧自养及异养生物等(Zehr 等, 1995; Severin 和 Stal, 2008, 2010), 如一些硫酸盐还原细菌.

许多研究表明, 生物固氮作用所产生的氮是现

代海洋氮库最主要的一个源, 大约每年有 1.4×10^{14} g 的氮是通过生物固氮作用进入海洋氮循环(Gruber 和 Galloway, 2008). 尽管最近几年来的研究对生物固氮通量的认识有了很大的提高, 但有些学者认为这一固氮通量可能还是被低估了(Gruber 和 Galloway, 2008). 需要指出的是, 虽然 N_2 的还原过程是一个放热反应, 然而打开 $N \equiv N$ 需要很高的能量. 生物每固定 1 分子 N_2 需要 16 分子的 ATP, 因而固氮作用一般只发生在生物可利用氮的含量很低的时候(Tyrrell, 1999).

氮同位素的资料(图 3)表明, 二叠纪末期生物大灭绝期间固氮微生物功能群非常活跃, 是生物可利用氮的主要来源(Cao 等, 2009; Luo 等, 2011). 正是固氮微生物功能群的繁盛补充了海洋生物代谢所需的氮营养盐, 维持或提高了海洋初级生产力的发展, 使得生物大灭绝后的海洋不至于成为一个“Strangelove Ocean”(Hsü 和 McKenzie, 1985). 海洋初级生产力的维持, 吸收了大气的 CO_2 , 形成一个负反馈作用, 从而使得大气 CO_2 分压不至于升得太高.

3 结论及展望

本文对二叠纪-三叠纪之交这一重大转折期生物对环境的作用做了初步的探讨, 阐述了硫酸盐还原微生物功能群、 H_2S 厌氧氧化微生物功能群、产甲烷微生物功能群、甲烷好氧化微生物功能群、反硝化微生物功能群和固氮微生物功能群对环境的影响. 这些微生物对环境的影响有的对生物是有利的, 如固氮微生物功能群和 H_2S 厌氧氧化微生物功能群等, 这两者分别向海洋提供氮肥和消耗海洋中致命的 H_2S 等有毒气体. 同时, 其他微生物功能群对环境造成的影响对其他生物是不利的, 如产甲烷微生物功

能群和反硝化微生物功能群等, 这两者分别向大气输入大量的甲烷和 N_2O , 进而引起大气升温. 正是这些微生物存在的正、负反馈作用, 使得地球环境处于一个可调节的范围内. 二叠纪-三叠纪之交环境的频繁波动(Yin 等, 2012)可能就是这种微生物对环境作用的综合体现.

二叠纪末生物大灭绝后的生物复苏非常缓慢, 大约持续了 5 Ma 左右, 直至中三叠世早期(Chen 和 Benton, 2012), 且多次出现了错时相沉积, 如微生物岩、巨型鲕粒等(Baud 等, 2007). 这种缓慢的复苏是否与上述的微生物功能群对环境的作用有关, 目前还不清楚. 已有研究表明, 整个早三叠世的海洋普遍处于一种缺氧的状态(Song 等, 2012), 这暗示着硫酸盐还原微生物功能群在整个早三叠世非常活跃, 虽然其活跃程度可能也表现出阶段性的变化(Grasby 等, 2012). 初步的研究表明, 与甲烷代谢相关的微生物功能群在早三叠世也可能非常繁盛(Saito 等, 2013). 目前对这些微生物功能群在时间上的变化及对环境的作用程度还不是很明确, 是下一步的工作重点. 另外, 对于早三叠世氮代谢微生物功能群的变化特征目前更不清楚.

需要指出的是, 这里所展示的生物对环境的作用仅仅是冰山一角, 还有更多的生物对环境的作用需要挖掘. 另外, 上述的讨论全部还只是停留在定性的分析上, 缺乏定量/半定量的分析, 这也是今后研究中的重点. 现代微生物对环境作用的深入认识以及室内实验的定量/半定量分析, 是深入探讨地质历史时期生物对环境作用的关键. 只有充分认识到生物对环境的作用, 才能更好地探讨生物与环境的相互作用及协同演化, 进而对当代人与地球的可持续发展提供启示.

致谢 本文受益于中国地质大学地球生物系内部的多次讨论.

参考文献

- 黄咸雨, 焦丹, 鲁立强, 等. 2007. 二叠纪-三叠纪之交环境的不稳定性和生物危机的多阶段性: 浙江长兴微生物分子化石记录. 中国科学 D 辑: 地球科学, 37: 629-635
- 罗根明. 2012. 二叠纪-三叠纪之交的微生物地质过程和 C-N-S 生物地球化学循环. 武汉: 中国地质大学博士学位论文, 1-20
- 孙枢, 王成善. 2008. Gaia 理论与地球系统科学. 地质学报, 82: 1-8
- 王永标, 童金南, 周修高, 等. 2005. 华南二叠纪末大灭绝后的钙质微生物岩及古环境意义. 科学通报, 50: 552-558
- 谢树成, 龚一鸣, 童金南, 等. 2006. 从古生物学到地球生物学的跨越. 科学通报, 51: 2327-2336

- 谢树成, 殷鸿福, 史小颖. 2011. 地球生物学: 生命与地球环境的相互作用和协同演化. 北京: 科学出版社
- 谢树成, 杨欢, 罗根明, 等. 2012. 地质微生物功能群: 生命与环境相互作用的重要突破口. 科学通报, 57: 3–22
- 殷鸿福, 谢树成, 秦建中, 等. 2008. 对地球生物学、生物地质学和地球生物相的一些探讨. 中国科学 D 辑: 地球科学, 38: 1473–1480
- 张元动, 詹仁斌, 樊隽轩, 等. 2010. 奥陶纪生物大辐射研究的关键科学问题. 中国科学: 地球科学, 39: 129–1438
- Algeo T J, Scheckler S E, Maynard J B. 2001. Effects of early vascular land plants on weathering processes and global chemical fluxes during the Middle and Late Devonian. In: Gensel P, Edwards D, eds. *Plants Invade the Land: Evolutionary and Environmental Perspectives*. Columbia: Columbia University Press. 213–236
- Algeo T J, Hannigan R, Rowe H, et al. 2007. Sequencing events across the Permian-Triassic boundary, Guryul Ravine(Kashmir, India). *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecon*, 252: 328–346
- Algeo T J, Shen Y, Zhang T, et al. 2008. Association of ^{34}S -depleted pyrite layers with negative carbonate $\delta^{13}\text{C}$ excursions at the Permian/Triassic boundary: Evidence for upwelling of sulfidic deep-ocean watermasses. *Geochem Geophys Geosyst*, 9: Q04025
- Algeo T, Henderson C M, Ellwood B, et al. 2012. Evidence for a diachronous Late Permian marine crisis from the Canadian Arctic region. *Geol Soc Am Bull*, 124: 1424–1448
- Anbar A D, Knoll A H. 2002. Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? *Science*, 297: 1137–1143
- Baud A, Richoz S, Pruss S. 2007. The lower Triassic anachronistic carbonate facies in space and time. *Glob Planet Change*, 55: 81–89
- Beaumont V, Robert F. 1999. Nitrogen isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts: A record of the evolution of atmosphere chemistry? *Precambrian Res*, 96: 63–82
- Blankenship R. 2001. Molecular evidence for the evolution of photosynthesis. *Trends Plant Sci*, 6: 4–6
- Blumenberg M, Mollenhauer G, Zabel M, et al. 2010. Decoupling of bio- and geohopanooids in sediments of the Benguela Upwelling System (BUS). *Org Geochem*, 41: 1119–1129
- Borgonie G, Garcia-Moyano A, Lithauer D, et al. 2011. Nematoda from the terrestrial deep subsurface of South Africa. *Nature*, 474: 79–82
- Brocks J J, Love G D, Summons R E, et al. 2005. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. *Nature*, 437: 866–870
- Buick R. 2007. Did the Proterozoic ‘Canfield Ocean’ cause a laughing gas greenhouse? *Geobiology*, 5: 97–100
- Burhan R Y P, Trendel J M, Adam P, et al. 2002. Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: Origin of organic matter from Be’eri sulfur deposit, Israel. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 4085–4101
- Canfield D E. 1998. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature*, 396: 450–453
- Canfield D E, Kristensen E, Thamdrup B. 2004. *Aquatic Geomicrobiology*. California: Elsevier Academic Press. 1–640
- Canfield D E, Stewart F J, Thamdrup B, et al. 2010a. A cryptic sulfur cycle in oxygen-minimum-zone waters off the Chilean coast. *Science*, 330: 1375–1378
- Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. 2010b. The evolution and future of Earth’s nitrogen cycle. *Science*, 330: 192–196
- Cao C Q, Love G D, Hays L E, et al. 2009. Biogeochemical evidence for euxinic oceans and ecological disturbance presaging the end-Permian mass extinction event. *Earth Planet Sci Lett*, 281: 188–201
- Capone D G, Zehr J P, Paerl H W, et al. 1997. *Trichodesmium*, a globally significant marine cyanobacterium. *Science*, 276: 1221–1229
- Chen Z Q, Benton M J. 2012. The timing and pattern of biotic recovery following the end-Permian mass extinction. *Nat Geosci*, 5: 375–383
- Cvejić J H, Bodrossy L, Kovacs K L, et al. 2000. Bacterial triterpenoids of the hopane series from the methanotrophic bacteria *Methylocaldum* spp.: Phylogenetic implications and first evidence for an unsaturated aminobacteriohopanepolyol. *Fems Microbiol Lett*, 182: 361–365
- Dannenberg S, Kroder M, Dilling W. 1992. Oxidation of H_2 , organic-compounds and inorganic sulfur-compounds coupled to reduction of O_2 or nitrate by sulphate-reducing bacteria. *Arch Microbiol*, 158: 93–99
- D’Hondt S, Jørgensen B B, Miller D J, et al. 2004. Distributions of microbial activities in deep seafloor sediments. *Science*, 306: 2216–2221
- Erwin D H. 2006. *Extinction: How Life on Earth Nearly Ended 250 Million Years Ago*. New York: Princeton University Press. 320
- Falkowski P G. 1997. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO_2 in the ocean. *Nature*, 387: 272–275
- Fareira P, Santos B S, António C, et al. 2003. Response of a strict anaerobe to oxygen: Survival strategies in *Desulfovibrio gigas*. *Microbiology*, 149: 1513–1522
- Farrimond P, Talbot H M, Watson D F, et al. 2004. Methylhopanooids: Molecular indicators of ancient bacteria and a petroleum correlation tool. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 3873–3882
- Garvin J, Buick R, Anbar A D, et al. 2009. Isotopic evidence for an aerobic nitrogen cycle in the latest Archean. *Science*, 323: 1045–1048
- Gold T. 1992. The deep, hot biosphere. *Proc Natl Acad Sci USA*, 89: 6045–6049

- Gorjan P, Kaiho K, Kakegawa T, et al. 2007. Paleoredox, biotic and sulfur-isotope changes associated with the End-Permian mass extinction in the western Tethys. *Chem Geol*, 244: 483–492
- Grasby S E, Beauchamp B, Embry A, et al. 2012. Recurrent Early Triassic ocean anoxia. *Geology*, 41: 175–178
- Grice K, Cao C Q, Love G D. 2005. Photic zone euxinia during the Permian-Triassic superanoxic event. *Science*, 307: 706–709
- Gruber N, Galloway J N. 2008. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature*, 451: 293–296
- Haltia T, Brown K, Tegoni M, et al. 2003. Crystal structure of nitrous oxide reductase from *paracoccus denitrificans* at 1.6 Å resolution. *Biochem J*, 369: 77–88
- Hanson R S, Hanson T E. 1996. Methanotrophic Bacteria. *Microbiol Rev*, 60: 439–471
- Harper D A T. 2006. The Ordovician biodiversification: Setting an agenda for marine life. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 232: 148–166
- Hays L E, Beatty T, Henderson C M, et al. 2007. Evidence for photic zone euxinia through the End-Permian mass extinction in the Panthalassic Ocean (Peace River Basin, Western Canada). *Palaeoworld*, 16: 39–50
- Hays L E, Grice K, Foster C B, et al. 2012. Biomarker and isotopic trends in a Permian-Triassic sedimentary section at Kap Stosch, Greenland. *Org Geochem*, 43: 67–82
- Hinrichs K U, Hayes J M, Sylva S P, et al. 1999. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments. *Nature*, 398: 802–805
- Hoehler T M, Alperin M J, Albert D B. 1998. Thermodynamic control on hydrogen concentrations in anoxic sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 62: 1745–1756
- Hönisch B, Ridgwell A, Schmidt D N, et al. 2012. The geological record of ocean acidification. *Science*, 335: 1058–1063
- Horita J, Zimmermann H, Holland H D. 2002. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 3733–3756
- Hsü K J, McKenzie J A. 1985. A “Strangelove” ocean in the earliest Tertiary. In: Sundquist E T, Broecker W S, eds. *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. AGU Geophys Monogr, 32: 487–492
- Jia C L, Huang J H, Kershaw S, et al. 2012. Microbial response to limited nutrients in shallow water immediately after the End-Permian mass extinction. *Geobiology*, 10: 60–71
- Joachimski M M, Lai X L, Shen S Z, et al. 2012. Climate warming in the latest Permian and the Permian-Triassic mass extinction. *Geology*, 40: 195–198
- Jørgensen B B. 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction. *Nature*, 296: 643–645
- Jørgensen B B, Kasten S. 2006. Sulfur cycling and methane oxidation. In: Schulz H D, Zabel M, eds. *Marine Geochemistry*. London: Springer. 271–309
- Kaiho K, Kajiura Y, Nakano T, et al. 2001. End Permian catastrophe by a bolide impact: Evidence of a gigantic release of sulfur from the mantle. *Geology*, 29: 815–818
- Kaiho K, Kajiura Y, Chen Z Q, et al. 2006. A sulfur isotope event at the end of the Permian. *Chem Geol*, 235: 33–47
- Kasting J F. 2005. Methane and climate during the Precambrian era. *Precambrian Res*, 137: 119–129
- Khalil M A K. 1999. Non-CO₂ greenhouse gases in the atmosphere. *Annu Rev Energ Env*, 24: 645–661
- King G M, Roslev P, Skovgaard H. 1990. Distribution and rate of methane oxidation in sediments of the Florida Everglades. *Appl Environ Microbiol*, 56: 2902–2911
- Knoll A H, Bambach R K, Payne J L, et al. 2007. Paleophysiology and end-Permian mass extinction. *Earth Planet Sci Lett*, 256: 295–313
- Konhauser K. 2007. *Introduction to Geomicrobiology*. Malden: Blackwell Publishing. 1–405
- Kump L R, Pavlov A, Arthur M A. 2005. Massive release of hydrogen sulfide to the surface ocean and atmosphere during interval of oceanic anoxia. *Geology*, 33: 397–400
- Lavik G, Stührmann T, Brüchert V, et al. 2009. Detoxification of sulphidic African shelf waters by blooming chemolithotrophs. *Nature*, 457: 581–584
- Lehrmann D J, Payne J L, Felix S V, et al. 2003. Permian-Triassic boundary sections from shallow-marine carbonate platforms of the Nanpanjiang Basin, South China: Implications for oceanic conditions associated with the End-Permian extinction and its aftermath. *Palaios*, 18: 138–152
- Lemos R S, Gomes C M, Santana M. 2001. The “strict” anaerobe *Desulfovibrio gigas* contains a membrane-bound oxygen respiratory chain. *Febs Lett*, 496: 40–43
- Lenton T M, Schellnhuber H J, Szathmari E. 2004. Climbing the co-evolution ladder. *Nature*, 431: 913
- Li F, Yan J, Algeo T, et al. 2013. Paleooceanographic conditions following the End-Permian mass extinction recorded by giant ooids (Moyang, South China). *Glob Planet Change*, 105: 102–120

- Liao W, Wang Y B, Kershaw S, et al. 2010. Shallow-marine dysoxia across the Permian-Triassic boundary: Evidence from pyrite framboids in the microbialite in South China. *Sediment Geol*, 232: 77–83
- Lipp J S, Morono Y, Inagaki F, et al. 2008. Significant contribution of Archaea to extant biomass in marine subsurface sediments. *Nature*, 454: 991–994
- Lovelock J E, 1972. Gaia as seen through the atmosphere. *Atmos Environ*, 6: 452–453
- Lowenstein T K, Hardie L A, Timofeeff M N, et al. 2003. Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. *Geology*, 31: 857–860
- Lowenstein T K, Timofeeff M N, Kovalevych V M, et al. 2005. The major-ion composition of Permian seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 69: 1701–1719
- Luo G M, Kump L R, Wang Y B, et al. 2010. Isotopic evidence for an anomalously low oceanic sulphate concentration following End-Permian mass extinction. *Earth Planet Sci Lett*, 300: 101–111
- Luo G M, Wang Y B, Algeo T J, et al. 2011. Enhanced nitrogen fixation in the immediate aftermath of the latest Permian marine mass extinction. *Geology*, 39: 647–650
- Luo G M, Wang Y B, Grice K, et al. 2013. Microbial-algal community changes during the latest Permian ecological crisis: Evidence from lipid biomarkers at Cili, South China. *Glob Planet Change*, 105: 36–51
- Moisander P H, Beinart R A, Hewson I, et al. 2010. Unicellular cyanobacterial distributions broaden the oceanic N₂ fixation domain. *Science*, 327: 1512–1514
- Mumma M J, Villanueva G L, Novak R E, et al. 2009. Strong release of methane on Mars in Northern Summer 2003. *Science*, 323: 1041–1045
- Nabbefeld B, Grice K, Twitchett R J, et al. 2010. An integrated biomarker, isotopic and palaeoenvironmental study through the Late Permian event at Lusitaniadalen, Spitsbergen. *Earth Planet Sci Lett*, 291: 84–96
- Naqvi S W A, Yoshinari T, Jayakumar D A, et al. 1998. Budgetary and biogeochemical implications of N₂O isotope signatures in the Arabian Sea. *Nature*, 394: 462–464
- Navarro-Gonzalez R, McKay C P, Mvondo D N. 2001. A possible nitrogen crisis for Archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning. *Nature*, 412: 61–64
- Newton R J, Pevitt E L, Wignall P B, et al. 2004. Large shifts in the isotopic composition of seawater sulphate across the Permian-Triassic boundary in northern Italy. *Earth Planet Sci Lett*, 218: 331–345
- Orphan V J, Hinrichs K U, Ussler III W, et al. 2001. Comparative analysis of methane-oxidizing archaea and sulfate-reducing bacteria in anoxic marine sediments. *Appl Environ Microbiol*, 67: 1922–1934
- Parkes R J, Cragg B A, Bale S J, et al. 1994. Deep bacterial biosphere in Pacific Ocean sediments. *Nature*, 371: 410–413
- Peckmann J, Thiel V, Michaelis W, et al. 1999. Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian; southeastern France) and Marmorito (Miocene; northern Italy): Microbially induced authigenic carbonates. *Int J Earth Sci*, 88: 60–75
- Pedersen K. 1993. The deep subterranean biosphere. *Earth-Sci Rev*, 34: 243–260
- Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history*. Cambridge: Cambridge University Press. 704
- Rabus A, Hansen T A, Widdel F. 2006. Dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing prokaryotes. In: Dworkin M, Falkow S, Rosenberg E, et al. eds. *The Prokaryotes*. New York: Springer Science+Business Media. 2: 659–768
- Riccardi A L, Arthur M A, Kump L R. 2006. Sulfur isotopic evidence for chemocline upward excursions during the End-Permian mass extinction. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 5740–5752
- Romano, C, Goudemand, N, Vennemann, T W, et al. 2012. Climatic and biotic upheavals following the End-Permian mass extinction. *Nat Geosci*, 6: 57–60
- Saito M A, Sigman D M, Morel F M M. 2003. The bioinorganic chemistry of the ancient ocean: The co-evolution of cyanobacterial metal requirements and biogeochemical cycles at the Archean-Proterozoic boundary? *Inorg Chim Acta*, 356: 308–318
- Saito R, Oba M, Kaiho K, et al. 2013. Ether lipids from the Lower and Middle Triassic at Qingyan, Guizhou Province, Southern China. *Org Geochem*, 58: 27–42
- Schoepfer S D, Henderson C M, Garrison G H, et al. 2012. Cessation of a productive coastal upwelling system in the Panthalassic Ocean at the Permian-Triassic Boundary. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleocol*, 313–314: 181–188
- Scholten J C M, van Bodegom P M, Vogelaar J, et al. 2002. Effect of sulfate and nitrate on acetate conversion by anaerobic microorganisms in a freshwater sediment. *Fems Microbiol Ecol*, 42: 375–385
- Severin I, Stal L J. 2008. Light dependency of nitrogen fixation in a coastal cyanobacterial mat. *ISME J*, 2: 1077–1088

- Severin I, Stal L J. 2010. Diazotrophic microbial mats. In: Seckbach J, Oren A, eds. *Microbial Mats: Modern and Ancient Microorganisms in Stratified Systems, Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology*. New York: Springer Science+Business Media. 14: 321–339
- Shen S Z, Crowley J L, Wang Y, et al. 2011. Calibrating the End-Permian mass extinction. *Science*, 334: 1367–1372
- Shen W, Lin Y, Xu L, et al. 2007. Pyrite framboids in the Permian-Triassic boundary section at Meishan, China: Evidence for dysoxic deposition. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecon*, 253: 323–331
- Shen Y A, Buick R, Canfield D E. 2001. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archaean era. *Nature*, 410: 77–81
- Sinninghe Damsté J S, Köster J. 1998. A euxinic southern North Atlantic Ocean during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event. *Earth Planet Sci Lett*, 158: 165–173
- Sohm J A, Webb E A, Capone D G. 2011. Emerging patterns of marine nitrogen fixation. *Nat Rev Microbiol*, 9: 499–508
- Song H J, Wignall P, Tong J N, et al. 2012. Geochemical evidence from bio-apatite for multiple oceanic anoxic events during Permian-Triassic transition and the link with End-Permian extinction and recovery. *Earth Planet Sci Lett*, 253–254: 12–21
- Song H Y, Tong J, Algeo T J, et al. 2014. Concurrent changes in the marine sulfur and carbon cycles during the Early Triassic: Evidence for ocean stagnation and subsequent overturn. *Geochim Cosmochim Acta*, in press
- Summons R E, Powell T G. 1987. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochim Cosmochim Acta*, 51: 557–566
- Sun Y D, Joachimski M M, Wignall P B, et al. 2012. Lethally hot temperatures during the Early Triassic greenhouse. *Science*, 338: 366–370
- Thauer R K, Stackebrandt E, Hamilton W A. 2006. Energy metabolism and phylogenetic diversity of sulphate-reducing bacteria. In: Barton L L, Hamilton W A, eds. *Sulphate-reducing Bacteria: Environmental and Engineered Systems*. Cambridge: Cambridge University Press. 1–37
- Tyrrell T. 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature*, 400: 525–531
- Ueno Y, Yamada K, Yoshida N, et al. 2006. Evidence from fluid inclusions for microbial methanogenesis in the early Archaean era. *Nature*, 440: 516–519
- Valentine D L. 2002. Biogeochemistry and microbial ecology of methane oxidation in anoxic environments: A review. *Antonie van Leeuwenhoek*, 81: 271–282
- van Breugel Y, Schouten S, Paetzel M, et al. 2005. The impact of recycling of organic carbon on the stable carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a stratified marine system (Kyllaren fjord, Norway). *Org Geochem*, 36: 1163–1173
- Wacey D, McLoughlin N, Whitehouse M J, et al. 2010. Two coexisting sulfur metabolisms in a ca. 3400 Ma sandstone. *Geology*, 38: 1115–1118
- Ward P D, Botha J, Buick R, et al. 2005. Abrupt and gradual extinction among Late Permian land vertebrates in the Karoo Basin, South Africa. *Science*, 307: 709–715
- Webby B D, Paris F, Droser M L, et al. 2004. *The Great Ordovician Biodiversification Event*. New York: Columbia University Press. 1–487
- Whitman W B, Coleman D C, Wiebe W J. 1998. Prokaryotes: The unseen majority. *Proc Natl Acad Sci USA*, 95: 6578–6583
- Wignall P B, Newton R, Brookfield M E. 2005. Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian-Triassic crisis in Kashmir. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecon*, 216: 183–188
- Wignall P B, Bond D P G, Kuwahara K, et al. 2010. An 80 million year oceanic redox history from Permian to Jurassic pelagic sediments of the Mino-Tamba terrane, SW Japan, and the origin of four mass extinctions. *Glob Planet Change*, 71: 109–123
- Wilkin R T, Barnes H L. 1997. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochim Cosmochim Acta*, 61: 323–339
- Xie S C, Pancost R D, Yin H F, et al. 2005. Two episodes of microbial change coupled with Permo/Triassic faunal mass extinction. *Nature*, 434: 494–497
- Yin H F, Feng Q L, Lai X L, et al. 2007. The protracted Permo-Triassic crisis and the multi-episode mass extinction around the Permian-Triassic boundary. *Glob Planet Change*, 55: 1–20
- Yin H F, Xie S C, Luo G M, et al. 2012. Two episodes of environmental change at the Permian-Triassic boundary of the GSSP section Meishan. *Earth-Sci Rev*, 115: 163–172
- Zehr J P, Mellon M, Braun S, et al. 1995. Diversity of heterotrophic nitrogen fixation genes in a marine cyanobacterial mat. *Appl Environ Microbiol*, 61: 2527–2532
- Zehr J P, Waterbury J B, Turner P J, et al. 2001. Unicellular cyanobacteria fix N_2 in the subtropical North Pacific Ocean. *Nature*, 412: 635–638
- Zehr J P, Bench S R, Carter B J, et al. 2008. Globally distributed uncultivated oceanic N_2 -fixing cyanobacteria lack oxygenic photosystem II. *Science*, 322: 1110–1112
- Zerkle A L, Kamyshny Jr A, Kump L R, et al. 2010. Sulfur cycling in a stratified euxinic lake with moderately high sulfate: Constraints from quadruple S isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 4953–4970