



## 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

辛友志, 孙治雷, 王红梅, 陈 烨, 徐翠玲, 耿 威, 曹 红, 张喜林, 张现荣, 李 鑫, 闫大伟, 吴能友

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

XIN Youzhi, SUN Zhilei, WANG Hongmei, CHEN Ye, XU Cuiling, GENG Wei, CAO Hong, ZHANG Xilin, ZHANG Xianrong, LI Xin, YAN Dawei, and WU Nengyou

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2020122801>

#### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2020122801

# 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

辛友志<sup>1,2,3</sup>, 孙治雷<sup>2,3</sup>, 王红梅<sup>4</sup>, 陈焯<sup>2,3</sup>, 徐翠玲<sup>2,3</sup>, 耿威<sup>2,3</sup>, 曹红<sup>2,3</sup>, 张喜林<sup>2,3</sup>, 张现荣<sup>2,3</sup>,  
李鑫<sup>2,3</sup>, 闫大伟<sup>2,3</sup>, 吴能友<sup>2,3</sup>

1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074

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 266237

3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237

4. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074

**摘要:** 海洋沉积物中大部分甲烷会通过甲烷厌氧氧化作用 (anaerobic oxidation of methane, AOM) 而被消耗。早期研究表明, AOM 可与硫酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐的还原作用相耦合, 从而有效减少甲烷向大气的排放。最近, 金属依赖型 AOM (metal-AOM, 活性金属氧化物还原反应驱动的 AOM) 被证实存在于自然界沉积物和富集培养的样品中。但是, 目前仍未从自然海洋环境中分离获得能够介导 metal-AOM 的微生物。对海洋沉积物中 metal-AOM 的研究大多聚焦于热液或冷泉等海洋特殊生境, 一系列研究表明地质流体在这些海底化能自养生态系统的维持和演化方面起到了重要作用, 并深刻影响全球地球化学循环, 因此, 该科学问题研究吸引了越来越多的注意力。本文讨论了可能参与海洋沉积物中 metal-AOM 的微生物类群及其地球化学证据, 并在前人工作基础上, 以冲绳海槽冷泉-热液共生区为例, 提出一种新的 metal-AOM 作用机制。认为在全球冷泉-热液系统相互作用地区的调查有助于更好地探讨 metal-AOM 的发生机制及微生物在深海生境中分布的连通性问题。

**关键词:** 海洋沉积物; 金属依赖型甲烷厌氧氧化; 冷泉-热液共生区; 冲绳海槽

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

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

XIN Youzhi<sup>1,2,3</sup>, SUN Zhilei<sup>2,3</sup>, WANG Hongmei<sup>4</sup>, CHEN Ye<sup>2,3</sup>, XU Cuiling<sup>2,3</sup>, GENG Wei<sup>2,3</sup>, CAO Hong<sup>2,3</sup>, ZHANG Xilin<sup>2,3</sup>,  
ZHANG Xianrong<sup>2,3</sup>, LI Xin<sup>2,3</sup>, YAN Dawei<sup>2,3</sup>, WU Nengyou<sup>2,3</sup>

1. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266237, China

3. Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

4. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** A large fraction of methane is consumed by anaerobic oxidation (AOM) in marine sediments. Previous researches suggested that AOM is coupled to the reduction of sulfate, nitrate and nitrite, which may effectively reduce methane emission into the atmosphere. Recently, metal-dependent AOM (metal-AOM, AOM driven by active metal oxides reduction reaction) was demonstrated to occur in both the sediments in nature and enriched cultures. But the elusive microorganisms mediating metal-AOM process have not yet been isolated from natural marine environments, and most researches on metal-AOM in marine sediments focus on special marine habitats such as hydrothermal vents or cold seeps. However, a series of investigation shows that geological fluids play an important role in the maintenance and evolution of these submarine chemolithoautotrophy ecosystems, and profoundly affect the global geochemical cycle. Therefore, the research on this scientific problem has attracted more and more attention from marine scientists. In this review, the potential microbial communities and geochemical evidence of metal-AOM in marine sediments are summarized. On the basis of literature researches, taking the cold seeps and hydrothermal vents

**资助项目:** 国家自然科学基金重大研究计划重点项目“冲绳海槽海底冷泉-热液系统相互作用及资源效应”(91858208); 国家重点计划课题“冷泉系统元素迁移转换过程及影响因素”(2018YFC0310003); 青岛海洋科学与技术国家实验室开放基金项目“冲绳海槽弧后盆地热液金属硫化物的风化机理”(MMRZZ201809); 中国地质调查局海洋地质调查二级项目(DD20190819)

**作者简介:** 辛友志(1994—), 男, 博士研究生, 主要从事海洋微生物研究, E-mail: yzxin1994@163.com

**通讯作者:** 王红梅(1970—), 女, 教授, 主要从事微生物生态学和地质微生物学教学与研究, E-mail: wanghmei04@163.com

吴能友(1965—), 男, 研究员, 主要从事海洋地质与天然气水合物研究, E-mail: wuny@ms.giec.ac.cn

收稿日期: 2020-12-28; 改回日期: 2021-03-03. 蔡秋蓉编辑

coexisted region, the Okinawa Trough, as an example, a new metal-AOM mechanism is proposed. The investigation in the global cold seeps and hydrothermal vents system interaction areas could be beneficial to better discuss the mechanism of metal-AOM and the connectivity of microbial distribution in deep-sea habitats.

**Key words:** marine sediments; metal-dependent anaerobic oxidation of methane; cold seeps and hydrothermal vents coexisted region; Okinawa Trough

从 20 世纪 70 年代后期开始, 随着海洋生态学的研究由生物的种群、群落结构等静态研究向生态功能和生态系统的物质转化与能量循环等动态研究的转变, 越来越多的海洋微生物生态学的研究集中到微生物介导的元素循环上。海洋微生物不仅种类丰富、数量庞大, 而且还具有多样化的代谢途径, 在海洋碳、氮、硫等元素的生物地球化学循环中具有重要地位<sup>[1-2]</sup>。甲烷(CH<sub>4</sub>)是能够引起温室效应的主要气体之一, 它的循环对于气候变化有重要调节作用<sup>[3]</sup>。据估计, 全球海洋沉积物中约 90% 的甲烷气体会通过 AOM 消耗<sup>[4-5]</sup>, 从而使甲烷从沉积物向海水和大气的排放量保持在相当低的水平。

海洋环境是地球表面最大的生态系统之一, 包括洋壳、海底沉积物以及冷泉、热液、海山等多种地质结构<sup>[2]</sup>。海洋沉积物是由海水中的颗粒物质和生物残骸不断沉降并在海底聚积形成的特殊生态环境<sup>[3]</sup>。经过漫长地质时期的积累, 海洋沉积物平均厚度达 500 m, 约覆盖地球面积的 48.6%<sup>[4]</sup>, 这为微生物的生存提供了巨大的场所。海洋沉积物中微生物的代谢活动取决于电子供体(可被氧化的单质或化合物)和电子受体(可被还原的单质或化合物)的可利用性和价态。考虑到数量和可利用性, 硫酸盐(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)是 AOM 主要的电子受体。因此, 在厌氧的海底沉积物中, AOM 主要发生于硫酸盐-甲烷转换带(sulfate-methane transition zone, SMTZ)<sup>[6-7]</sup>。但是在冷泉区, 甲烷的上升通量很高, 在 SMTZ 中并不能完全被消耗氧化。因此, 海洋沉积物中微生物介导的 AOM 过程可能会涉及不同的电子受体, 除硫酸盐以外, 针对能够与 AOM 耦合的其他电子

受体的研究也越来越多。目前, 研究发现的类型包括硫酸盐依赖型 AOM(Sulfate-AOM)、金属(铁、锰、铬)依赖型 AOM(Fe-, Mn-, Cr-AOM)和硝酸盐、亚硝酸盐依赖型 AOM(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-AOM)<sup>[8-9]</sup>(表 1)。

早在 1980 年, Zehnder 和 Brock 就提出了金属离子可能也会参与 AOM 的假设<sup>[10]</sup>。因为仅根据吉布斯自由能规律(表 1), AOM 与金属氧化物还原反应耦合要比与硫酸盐还原耦合更具优势<sup>[10]</sup>。沉积物渗漏实验(leakage experiments)表明<sup>[11]</sup>, 硫酸盐还原反应、铁还原反应、AOM 和甲烷生成作用可同时在海洋沉积物中发生, 并且铁氧化物的存在显著促进了细菌硫酸盐还原反应的速率。已有研究推测 metal-AOM 在地球早期缺氧、富铁、贫硫的环境中可能会十分繁盛, 甚至还推动了地质历史演化<sup>[12]</sup>。锰和铁的固体氧化物在深海沉积物中的氧化还原地球化学中起着重要作用。同时, 金属氧化物也存在多样化的来源。例如, 海底深部流体的排放过程既发生在空间受限的快速对流体中(如沿洋中脊分布的热液喷口), 也发生在大面积的海底(包括冷泉渗流等), 其温度低, 扩散程度更大<sup>[2]</sup>。如果热液和冷泉两种截然不同的海洋生态环境相互毗邻, 那么两者之间的关联互作必然会影响 metal-AOM 的发生。

总而言之, 在海洋极端环境中, 控制微生物群落的环境梯度存在于从微米到千米的空间尺度, 也存在于从毫秒到千年的时间尺度。目前对能够介导 metal-AOM 的微生物类群依然认识不清, 其介导的 metal-AOM 发生机制和重要意义还需要更加深入的研究。因此, 本文从微生物生态学角度, 综述了海洋沉积物 metal-AOM 的研究进展, 总结了具有

表 1 甲烷厌氧氧化作用类型及其标准吉布斯自由能 ( $\Delta G^{\circ}$ )  
Table 1 Standard Gibbs free energies ( $\Delta G^{\circ}$ ) of different AOMs

类型	反应式	$\Delta G^{\circ}$ / (kJ/molCH <sub>4</sub> )
sulfate-AOM	$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	-16.3 <sup>[7]</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -AOM	$\text{CH}_4 + 4\text{NO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 4\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-517.2 <sup>[7]</sup>
Fe-AOM	$\text{CH}_4 + 8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 16\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 8\text{Fe}^{2+} + 22\text{H}_2\text{O}$	-571.2 <sup>[7]</sup>
Mn-AOM	$\text{CH}_4 + 4\text{MnO}_2 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	-763.2 <sup>[7]</sup>
Cr-AOM	$\text{CH}_4 + 4/3\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 32/3\text{H}^+ \rightarrow 8/3\text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2 + 22/3\text{H}_2\text{O}$	-841.4 <sup>[7]</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -AOM	$\text{CH}_4 + 8/3\text{NO}_2^- + 8/3\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 4/3\text{N}_2 + 10/3\text{H}_2\text{O}$	-928.0 <sup>[8]</sup>

介导 metal-AOM 潜能的微生物类群,概括了 metal-AOM 发生的地球化学证据,并以当前已经展开较多相关研究的西太平洋冲绳海槽为例,探讨 metal-AOM 的发生机制模型,以期对未来研究提供方向和思路。

## 1 海洋沉积物中具有介导 metal-AOM 潜能的微生物

如果大量甲烷从海洋沉积物释放到大气,将会对全球气候产生巨大温室效应<sup>[13]</sup>。微生物既是海洋沉积物中甲烷的生产者同时又是甲烷的利用者。在缺氧的沉积环境,地球化学证据表明甲烷的消耗与硫酸盐的消耗存在正向关联<sup>[14]</sup>。同时,对微生物遗传物质和脂类的研究,表明该互养关系(syntrophic relationship)是由硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)和甲烷厌氧氧化古菌(anaerobic methane-oxidizing archaea, ANME)介导的<sup>[15]</sup>,并且 ANMEs(ANME-1, ANME-2, ANME-3)和多个 SRB 类群都参与该过程<sup>[16]</sup>。海洋微生物催化 AOM 可将海底产生的 75% 的甲烷转化为碳酸盐沉淀,从而大大降低了向海洋水体释放<sup>[17-18]</sup>。然而通过对墨西哥湾北部冷泉沉积物孔隙水的地球化学定量研究发现,现代海洋沉积物中 AOM 和硫酸盐还原(sulfate reduction, SR)之间存在很大的不平衡<sup>[19]</sup>。实际上,尽管 AOM 与 SR 耦合已得到充分的证明,但近期的研究表明,在海洋热液沉积物<sup>[20]</sup>等一系列自然环境中,可能存在由硝酸盐、亚硝酸盐和金属氧化物(铁、锰、铬)还原驱动的 AOM<sup>[21-28]</sup>。但是,迄今为止,在自然海洋环境中与 metal-AOM 相关联的信息还十分匮乏。

目前已知的能够执行 AOM 的微生物大多数属于古菌域的 ANMEs。基于 16S rRNA 基因系统发育研究表明,所有 ANMEs 都属于广古菌门(*Euryarchaeota*),并且与可纯培养的产甲烷菌在进化上十分相近<sup>[29]</sup>。研究发现,甲烷八叠球菌目(*Methanosarcinales*)以及甲基杆菌属(*Methylobacter*)微生物可能参与 Kinneret 湖泊沉积物 Fe-AOM<sup>[27]</sup>。淡水生态系统 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-AOM 主要是 ANME-2d 类群参与<sup>[29-30]</sup>,后来发现该类群也能够催化 Fe-AOM<sup>[31]</sup>。近期,通过宏基因组高通量测序技术在 ANME-2d 类群中鉴定了一个新的微生物种属(*Candidatus Methanoperedems ferrireducens*),该类微生物也可以生活在淡水沉积物,并参与 Fe-AOM<sup>[32]</sup>。同样,在对低硫、富铁的湖泊沉积物进行富集培养和 RNA 稳定同位素探针(RNA stable isotope probing, RNA-SIP)研究中,再次表明 ANME-2d 类群是淡水生态系统 Fe-AOM 的主要参与者<sup>[33]</sup>。而在海

洋沉积物中,ANMEs 的生态位也有分化,ANME-2a/b 通常在上部和中部占主导地位,而 ANME-2c 或 ANME-1 占据较深区域<sup>[34]</sup>,这表明了 ANMEs 代谢能力的多样性和特异性,也为海洋沉积物 metal-AOM 的发生提供了先决条件。

在海洋生态系统,证明微生物参与 metal-AOM 的证据之一是来自对 Eel River Basin 冷泉沉积物的研究。原始样品和对照组相比,在使用锰(水钠锰矿)作为电子受体进行富集培养 10 个月后,微生物群落结构发生了变化,该研究的作者认为,ANME-1 或 ANME-3 及各自结伴细菌可能参与 Mn-AOM<sup>[35]</sup>。之后通过荧光原位杂交和次级离子质谱测定联用(fluorescence in situ hybridization coupled to secondary ion mass spectrometry, FISH-SIMS)技术,从形态学进一步确认 ANME-2 类群可能参与 Mn-AOM 富集培养过程<sup>[36]</sup>。此外,对 Helgoland Mud 地区表层沉积物的研究表明,JS1 细菌、产甲烷菌和 ANME-3(甲烷盐菌属 *Methanohalobium*)类群的古菌与沉积物中溶解铁的分布存在正向相关性<sup>[37]</sup>。然而最近对 Helgoland Mud 地区深部沉积物的富集培养研究表明,ANME-2a 也可能在 metal-AOM 过程发挥关键作用<sup>[38]</sup>。对圣塔莫尼卡盆地冷泉沉积物的研究表明,向富集培养样品添加 Fe(III)化合物(柠檬酸铁和乙二胺四乙酸钠铁)后,样品中 ANME-2a 和 ANME-2c 丰度升高,而 ANME-1 丰度相对降低<sup>[39]</sup>。除了在冷泉区的研究,也有对高温下热液沉积物 AOM 进行的研究,富集培养结果表明 ANME-1c 类群可能是在有机质贫乏、含有金属氧化物的热液沉积物中 Fe-AOM 的主要参与者<sup>[20]</sup>。目前对 metal-AOM 的研究较多开展于淡水生态系统和海洋生态系统。在陆地泥火山环境中,也发现了 ANME-2a 和脱硫单胞菌属(*Desulfuromonas*)/居泥杆菌属(*Pelobacter*)占主导地位的 metal-AOM<sup>[40]</sup>。

## 2 海洋沉积物中 metal-AOM 机理

自从在深部沉积地层发现存在微生物以来,有关支撑微生物生命能量来源和深部生物圈代谢状态的疑问就一直备受关注。在海洋沉积环境,电子受体的利用能力通常体现为其最大电子接受潜能,当耦合的氧化还原反应在热力学上有利并产生足够的能量用于三磷酸腺苷(ATP)生成,微生物就能获得能量。微生物根据热力学能量定律来选择环境中电子受体的利用顺序,针对同一电子供体,具有最高还原势能的电子受体会首先被消耗<sup>[2]</sup>。目

前对海洋沉积物中电子供体的可利用性还不十分清楚。一般认为, 海洋沉积物中微生物群落的丰度与沉积物有机碳含量呈正相关, 这与在其他生境中观察到的模式一致(即富含有机质的沉积物含有较高的细胞密度)<sup>[41]</sup>。除了有机碳, 其他电子供体对海洋微生物也具有重要作用<sup>[42]</sup>。

在海洋沉积物中, 已证实电子受体会按次序发生还原反应, 具有较高还原势能的电子受体会在沉积物浅层被消耗, 并且这种规律也适用于其他深海环境。氧(由光合作用产生, 从真光层通过全球海水循环输送)通常是沉积环境中首选末端电子受体, 其后分别是硝酸盐(主要是在有机质降解过程中通过铵盐的硝化作用形成)、亚硝酸盐(通常由硝酸盐或铵盐产生)、锰和铁的氧化物(Mn(IV)、Fe(III); 源自热液、河流或粉尘输入)和氧化的硫化物(硫酸盐, 主要来自大陆侵蚀; 元素硫和硫代硫酸盐, 来自 H<sub>2</sub>S 的再氧化)<sup>[2]</sup>(图 1)。其中, 铁氧化物在海洋沉积物主要通过两种可能的途径被还原, 即铁氧化物还原与有机质降解(organic matter degradation, OMD)过程耦合(Fe-OMD)和铁氧化物还原与 AOM 耦合(Fe-AOM)。前者可能是最古老的呼吸形式之一, 由 Fe<sup>3+</sup> 充当电子受体<sup>[43]</sup>。然而, 这种途径在很大程度上受到沉积物剩余总有机质的可利用性低和活性差的限制<sup>[44]</sup>。例如, 在冲绳海槽北部, 研究发现富铁碳酸盐岩周围沉积物中活性有机碳含量非常低(0.5%), 表明 Fe-OMD 可能受到很大限制<sup>[45-46]</sup>。同样, 对南海神狐海域的沉积物柱研究也证实存在类似的过程<sup>[47]</sup>。

尽管在海洋沉积物中已发现金属氧化物(铁氧化物、锰氧化物)还原驱动的 AOM<sup>[48]</sup>, 但微生物通过 AOM 偶联金属氧化物的还原反应来获得能量依然面临巨大挑战。因为在海洋沉积物中, 金属氧化物以固态矿物的形式存在, 难溶且难以被利用<sup>[49]</sup>。相对容易利用的金属氧化物在富含甲烷区域之上就会被还原, 而“幸存的”金属氧化物则呈惰性形式, 例如结合在层状硅酸盐中的含铁矿物, 可以保存数千年<sup>[50]</sup>。但是, 在海洋沉积物柱样品的深部甲烷生成区能够观察到还原形式的金属离子(例如 Fe<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup>)浓度增加, 这表明该层已经发生金属氧化物的还原反应<sup>[51]</sup>。此外, 微生物在呼吸过程中将电子输送到液态和固态金属氧化物的机制也各不相同, 有些微生物利用细胞壁上的酶通道, 还有一些微生物则通过导电的细胞外分泌附属物转移电子<sup>[43, 51]</sup>。

ANME 古菌均可以进行“反向产甲烷”途径代谢, 但电子转移到金属氧化物的过程仍是未知的。在大多数 ANME 类群中, 多血红素 c 型细胞色素(multi-heme c-type cytochromes, MHCs)发挥了传导电子的作用。例如, 在淡水沉积物富集培养过程添加 Mn(IV) 氧化物(水钠锰矿)后, 通过宏基因组和宏转录组分析技术发现, 参与甲烷氧化和 MHCs 通路的许多关键基因都发生了上调表达<sup>[52]</sup>。铁还原菌 *Geobacter sulfurreducens* 在 Fe(III) 氧化物和 Mn(IV) 氧化物还原过程中也是通过 MHCs 转移电子<sup>[53]</sup>, 因此, 也有可能参与 metal-AOM。在实验室培养环境, 将异化铁还原菌(奥奈达希瓦氏菌 *Shewanella*

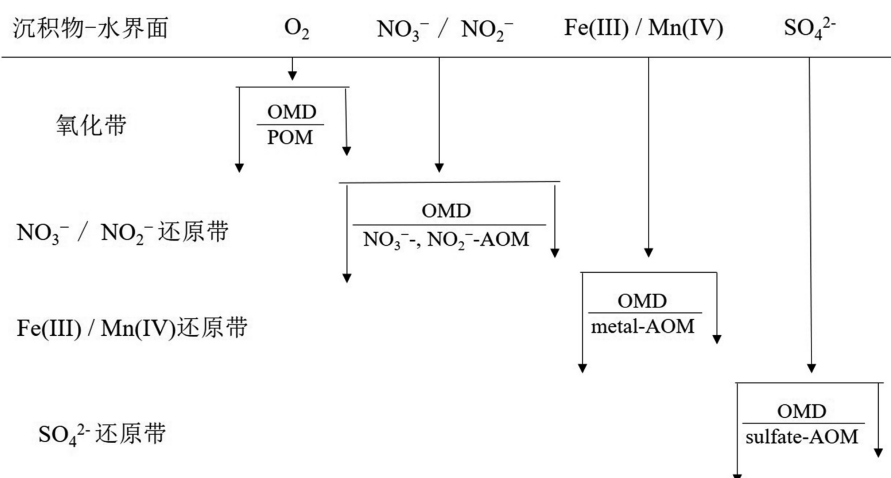


图 1 电子受体在海洋沉积物中按序利用示意图

POM(particular aerobic oxidation of methane): 甲烷有氧氧化, OMD(organic matter degradation): 有机质降解; 修改自文献 [2]。

Fig.1 Sequential utilization of electron acceptors in marine sediments

POM: Particular aerobic oxidation of methane, OMD: Organic matter degradation; adapted from reference [2].

*oneidensis* MR-1) 加入到反硝化甲烷厌氧氧化体系中 (ANME-2d 为其中主要类群) 共培养, 并以水铁矿 (ferrihydrite) 为惟一电子受体条件下, 也会发生 AOM<sup>[54]</sup>。通过单细胞表征技术还发现, MHCs 在 ANME-2a/b 和 ANME-2d 古菌细胞中的体积要大于 *G. sulfurreducens* 和 *S. oneidensis*<sup>[55]</sup>。有研究推测, ANME-2d 和 *Ferroglobus placidus* 可以将 CxxCH 蛋白塑造成细胞外导电结构或菌毛, 从而进行固体铁氧化物的还原<sup>[56]</sup>。这些研究表明, ANME-2d 具有将 AOM 与硝酸盐以外的其他电子受体还原反应偶联的潜能, 甚至包括不溶性金属氧化物。此外, “Photoferrotrophy” 被认为在早期地质历史时期维持了 Fe-AOM 的发生<sup>[57]</sup>。除了直接与 AOM 偶联, 金属氧化物还可以间接影响与其他电子受体还原反应耦合的 AOM 过程。研究发现, 向水合物及冷泉沉积物添加赤铁矿会导致铁还原反应与 sulfate-AOM 速率同时增加<sup>[58]</sup>。然而, metal-AOM 是由单个微生物类群介导发生的, 还是由多个微生物类群协作完成的, 仍需进一步的研究。

综上所述, 在不同生态环境发生的 metal-AOM, 可能存在不同的微生物功能群和代谢过程 (表 2)。但是目前还无法确定能够介导 metal-AOM 的微生物类群, 其具体的生物学过程及代谢机制也无法确定。对 metal-AOM 发生机理的研究在很大程度上

还是受到现有技术方法的限制。近期在第三代测序和单细胞分选等技术上的突破将为海洋微生物研究提供新的方式, 有助于揭示海洋极端环境中微生物代谢途径和生存策略的多样性。

### 3 海洋沉积物中 metal-AOM 机制模型

就 metal-AOM 在沉积物不同层位发生的机制问题, 目前已提出 4 种不同的模式 (图 2A—D)。在富铁的 Matano 湖有氧-厌氧界面以下, 缺乏硫酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐, 但富含铁氧化物和锰氧化物, 这为 metal-AOM 提供了金属氧化物来源<sup>[23]</sup> (图 2A)。此外, Sivan 等<sup>[21]</sup> 发现, 如果金属氧化物的还原反应在很大程度上受到了动力学和生物地球化学的限制, 那么大量金属氧化物就会被埋藏在深部缺氧区, 同时, 在产甲烷区以下只存在微量的硝酸盐和硫酸盐, metal-AOM 则可在该区域内发生 (图 2B)。相反, 在丹麦日德兰半岛 Ørn 湖泊沉积物顶部 22 cm 就发现了 AOM 信号, 并且硫酸盐和 Fe(III) 共存于此处<sup>[24]</sup> (图 2C)。然而, 上述 3 种 metal-AOM 发生类型尚未在海洋生态系统得到证实。

发生 metal-AOM 的基本前提是在其他电子受体亏损体系中同时存在大量可利用的 CH<sub>4</sub> 和金属氧化物。在 SMTZ 以下, 硫酸盐、硝酸盐和亚硝酸

表 2 不同生态环境中 metal-AOM 潜在功能群  
Table 2 Potential microbial communities of metal-AOM from different ecosystems

生态系统	采样地点	沉积带	数据来源	metal-AOM 潜在功能群
海洋	Chowder Hill 热液喷口	表层	富集培养	ANME-1c (Fe-AOM) <sup>[19]</sup>
	圣塔莫尼卡海盆冷泉	表层	富集培养	ANME-2a、ANME-2c (Fe-AOM) <sup>[39]</sup>
	Eel River 盆地冷泉	表层	富集培养	ANME-1、拟甲烷球菌属 ( <i>Methanococcoides</i> ) / ANME-3 (Mn-AOM) <sup>[35]</sup>
	Eel River 盆地冷泉	表层	富集培养	ANME-2 (Mn-AOM) <sup>[36]</sup>
	Helgoland Mud	深层	富集培养	ANME-2a (Fe-AOM) <sup>[38]</sup>
	Helgoland Mud	表层	环境样品	JS1 细菌、产甲烷古菌、甲烷盐菌属 / ANME-3 (Fe-AOM) <sup>[37]</sup>
淡水	Kinneret 湖	深层	富集培养	甲烷八叠球菌目、甲基杆菌属 (Fe-AOM) <sup>[26]</sup>
	金溪水库 (昆士兰州)	深层	富集培养	<i>Candidatus Methanoperedens ferrireducens</i> (Fe-AOM) <sup>[31]</sup>
	金溪水库 (布里斯班)	深层	富集培养	<i>Candidatus Methanoperedens manganireducens</i> 、 <i>Candidatus Methanoperedens manganireducens</i> (Mn-AOM) <sup>[51]</sup>
	受石油污染的含水层 (伯米吉)	深层	环境样品	硫还原地杆菌 ( <i>Geobacter sulfurreducens</i> ) (Fe-AOM) <sup>[53]</sup>
	Kabuno Bay	深层	环境样品	<i>Methanoperedens</i> (Fe-AOM) <sup>[52]</sup>
Danish Lake Ørn	表层	富集培养	ANME-2d (Fe-AOM) <sup>[32]</sup>	
陆地	泥火山 (台湾东部)	表层	环境样品	ANME-2a、脱硫单胞菌属/居泥杆菌属 (metal-AOM) <sup>[40]</sup>
室内			实验室培养	ANME-2d、奥奈达希瓦氏菌 (metal-AOM) <sup>[54]</sup>

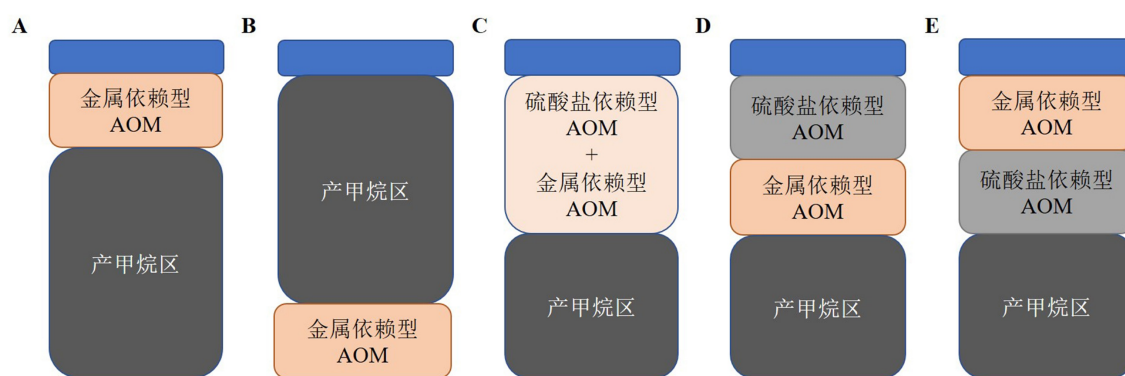


图 2 沉积物中 metal-AOM 潜在发生区模型<sup>[12]</sup>

A. 位于产甲烷区以上(例: 文献 [23]), B. 位于产甲烷区以下(例: 文献 [21]), C. 位于 SMTZ 之中(例: 文献 [24]), D. 位于 SMTZ 以下(例: 文献 [37-38, 45-47, 59-60]), E. 位于 SMTZ 以上(本文依据冲绳海槽相关研究提出的假设); AOM(anaerobic oxidation of methane); 甲烷厌氧氧化。

Fig.2 Models of metal-AOM potential zones in sediments<sup>[12]</sup>

A. metal-AOM occurs over the zone of methanogenesis (drawn based on the descriptions in reference [23]), B. metal-AOM occurs under the zone of methanogenesis (drawn based on the descriptions in reference [21]), C. metal-AOM occurs in the SMTZ (drawn based on the descriptions in reference [24]), D. metal-AOM occurs under the SMTZ (drawn based on the descriptions in reference [37-38, 45-47, 59-60]) E. metal-AOM occurs above the SMTZ (drawn based on the researches of Okinawa Trough in this study); AOM (Anaerobic oxidation of methane).

盐的浓度通常非常低, 因此, 金属氧化物可能成为 AOM 在该区域内惟一电子受体。以 Aromokeye 等<sup>[38]</sup> 在 Helgoland Mud 地区的研究为例, 孔隙水剖面数据显示在低于 SMTZ 的样品中检测不到硫酸盐 (SMTZ 深度: 30~85 cm; 检测限: 50 mM), 而甲烷和可溶性铁的浓度分别可高达 6 和 380 mM。该研究结果可与之前 Oni 等<sup>[37]</sup> 在该区域的研究互相印证, 而且, 对波罗的海沉积物的地球化学分析结果<sup>[59]</sup> 也支持这种假设。可溶性铁浓度升高可以指示铁还原反应持续发生, 铁还原反应广泛发生在海岸带浅层沉积物 (例如波斯尼亚海) 和大陆架边缘深部海底 (例如阿根廷盆地)<sup>[38]</sup>, 该过程很可能与 Fe-AOM 相关。这些环境通常具有高沉积速率特征, 从而便于将活性氧化铁埋藏在 SMTZ 下。除了较高的沉积速率, 人类活动造成的富营养化也会导致海岸带沉积物中 SMTZ 抬升并将金属氧化物埋藏在还原区内。根据富集培养实验结果和数值模型估算得出 Bothnian 海沉积物中 Fe-AOM 速率可达  $1.32 \pm 0.09 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$ , 约消耗甲烷总量的 3%<sup>[60]</sup>。在对冷泉区碳酸盐岩的研究中发现, 通过同位素探针技术 (包括  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$  和  $\delta^{56}\text{Fe}$ ) 发现 metal-AOM 应该是造成该区域沉积物中高浓度铁、锰的主要途径, 并且富含金属元素的矿物形成于 SMTZ 以下<sup>[45-47]</sup>。根据上述这些针对特定区域内 metal-AOM 研究的结果, 可以发现, 在海洋生态系统中, metal-AOM 通常发生在 SMTZ 以下 (图 2D)。然而, 海洋沉积物中 metal-AOM 区是否也存在多种不同机制, 还需要更多的研究来证明。总之, metal-AOM 很可能是海洋

沉积物中甲烷的另一个重要的汇。

研究海洋沉积物中 metal-AOM 发生机制的一个关键点在于活性金属氧化物的来源问题。与其他水生生态系统相比, 海洋中金属氧化物存在多种外部输入, 包括粉尘、河流和热液喷口等, 它们还可以通过成岩作用在沉积物中累积<sup>[2, 61-62]</sup>。Luo 等<sup>[61]</sup> 曾提出, 来源于火山灰的铁元素对 Hikurangi margin 沉积物中的碳循环有重大影响。在海洋沉积物 SMTZ 以下, 以还原性含水形式存在的锰和铁的程度通常非常低。而在硝酸盐还原区以下直到硫酸盐还原区以上, 还原性的锰、铁浓度增加, 反映出金属氧化物的减少。产生的还原性锰、铁又可在较浅的沉积物中被重新氧化或在较深的区域中与 SR 偶联生成硫化物沉淀 (如黄铁矿)。在热液流体与冷的氧化海水混合过程中也会产生锰和铁的氧化物, 这些氧化物可以促进热液区周围沉积物中微生物的代谢<sup>[63]</sup>。因此, 海洋沉积物中活性金属氧化物主要有两种来源: 深部沉积物和热液羽流。先前的研究表明, 在深部沉积物中, 浊积作用可以促进铁氧化物的输入, 将活性铁氧化物埋藏在硫酸盐还原带以下<sup>[47]</sup>。这种事件在大陆坡等非稳态系统中应该是普遍存在的。然而, 不可忽视的是, 海洋环境中铁氧化物的高输入量很可能与热液活动相关, 特别是在热液活动十分繁盛的地区, 例如冲绳海槽。

冲绳海槽作为西太平洋一个典型的弧后盆地, 发育了繁盛的热液和冷泉活动<sup>[64-65]</sup>。2018 年, 青岛海洋地质研究所利用 FCV3000 型水下遥控机器人在冲绳海槽内相距约 50 km 的冷泉和热液喷口附

近,分别发现了化能自养生态群落,并采集到在相貌上具有非常高相似度的贻贝、管虫等。这两地之间没有任何的地形起伏和天然阻挡,难免会借助海水或相互连通的沉积物媒介发生交流或相互影响。同时调查发现,随着采样点和热液喷口之间距离的减小,沉积物中铁、锰、铜和铬的浓度增加了2~7倍,并且当热液喷口成簇出现时,活性金属的输出通量由于叠加而明显增强<sup>[64]</sup>。因此,研究者认为,由于半封闭的地形特征以及冷泉和热液系统的独特共存,冲绳海槽扩张中心的现代热液活动为其覆盖的冷泉区沉积物提供了丰富的活性金属<sup>[64-65]</sup>。冲绳海槽海底冷泉区沉积物中 metal-AOM 的发生很可能受到热液输入活性金属的影响,并通过生物地球化学循环将两个生态系统有机地联系起来。

基于这些研究,本论文提出在冲绳海槽该特殊海洋生态环境沉积物中 metal-AOM 发生的机制模型(图 2E),其主要内容可概括为下述过程:热液羽状流携带大量的还原性金属物质进入邻近冷泉区,经海水氧化沉淀后形成活性金属氧化物,并不断在海底沉积;其次,冷泉区流体向上运移,那么冷泉流体中的甲烷将会和正常向下扩散的热液活性金属氧化物相遇,并在 SMTZ 上发生 metal-AOM(图 2E)。热液和冷泉地区分布有不同类型的电子供体和电子受体<sup>[66]</sup>,这些差异直接导致了海洋微生物多样性和生物地理分区研究常常是独立进行的。一直以来,海底热液和冷泉系统在生态学上通常被认为属于“岛状生境(island-like habitats)”<sup>[67]</sup>。然而,热液物质通过羽流源源不断输入冷泉区后很可能会发生一系列氧化还原反应,从而使热液和冷泉区的元素循环过程发生耦合,而这一过程势必会引起该区域微生物的生态响应,其过程和机制需要进一步的探索。

## 4 总结与展望

AOM 在控制全球甲烷排放过程中起着至关重要的作用,海洋沉积物中 metal-AOM 在该过程中所扮演的角色仍需要详细阐明。海底深部生物圈孕育了类型和生物量巨大并且代谢独特的微生物<sup>[68-69]</sup>。海洋沉积物中微生物群落组成随氧含量、碳含量、沉积物深度和热液影响而变化。综合前人研究,参与淡水生态系统中 metal-AOM 的微生物类群主要是 ANME-2d,其介导 metal-AOM 的代谢机制也得到了初步鉴定。但是,巨大的空间以及生物地球化学过程和循环在空间和时间上的异质性对海洋微生物研究提出了重大挑战。发掘海洋沉积物中能够

介导 metal-AOM 的微生物类群及其代谢机制仍需不断完善研究技术。除了依靠传统的纯培养技术,新兴的海底原位拉曼激光和流式单细胞分选技术也可能为海洋极端环境微生物研究打开突破口。

当前对 metal-AOM 发生机制的解释多以淡水生态系统中的研究为主。这是由于海洋生态系统具有更加复杂的环境条件。同时,metal-AOM 的产物(Mn(II)、Fe(II)和CO<sub>2</sub>)也会参与到其他金属、硫和磷等元素的地球化学循环以及矿化过程。因此,metal-AOM 对其所在生态系统及全球海洋元素循环的重要影响有待进一步的揭示。冲绳海槽具有热液和冷泉系统共存的独特特征,来源于热液的相对还原的流体通过循环可为周围贫电子受体的海底沉积物提供氧化剂,刺激微生物的活动。为沉积物中 metal-AOM 的发生提供了有利条件。为了进一步证实冲绳海槽海底沉积物中可能存在的 metal-AOM 发生机制,青岛海洋地质研究所搭乘 2020 年“海洋地质 9 号”科考船对该区域进行了多方位取样调查。同时,借助第三代微生物高通量测序技术及原位模拟富集培养技术,以发掘可能参与 metal-AOM 的微生物及相关代谢过程。

以冲绳海槽为代表的热液-冷泉系统流体相互作用创新性理论的提出,从更广阔的视角研究海洋生态系统之间相互作用及物质和能量的循环模式,为探究海洋沉积物中 metal-AOM 的发生机制提供了新的思路,并对海洋极端环境微生物的代谢途径耦合和生命演化理论具有重要指导意义。不仅如此,除了在冲绳海槽等弧后盆地环境中存在 metal-AOM,在开阔海和其他大陆边缘,包括极地,都有可能存在 metal-AOM。因此,今后的研究还应关注不同海洋环境中微生物的亲缘关系、生态群落特征的对比,以及对不同地理和理化环境的适应性。

## 参考文献 (References)

- [1] Moran M A. The global ocean microbiome [J]. *Science*, 2015, 350(6266): aac8455.
- [2] D'Hondt S, Pockalny R, Fulfer V M, et al. Subseafloor life and its biogeochemical impacts [J]. *Nature Communication*, 2019, 10(1): 3519.
- [3] Parkes R J, Cragg B A, Bale S J, et al. Deep bacterial biosphere in Pacific Ocean sediments [J]. *Nature*, 1994, 371(6496): 410-413.
- [4] 孙治雷, 魏合龙, 王利波, 等. 海底冷泉系统的碳循环问题及探测[J]. *应用海洋学学报*, 2016, 35(3): 442-450. [SUN Zhilei, WEI Helong, WANG Libo, et al. Focus issues of carbon cycle and detecting technologies in seafloor cold seepages [J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2016, 35(3): 442-450.]



- [5] Hutchins D A, Fu F X. Microorganisms and ocean global change [J]. *Nature Microbiology*, 2017, 2: 17058.
- [6] Iversen N, Jørgensen B B. Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark) [J]. *Limnology and Oceanography*, 1985, 30(5): 944-955.
- [7] Timmers PHA, Welte CU, Koehorst JJ, et al. Reverse methanogenesis and respiration in methanotrophic archaea [J]. *Archaea*, 2017, 2017: 1654237.
- [8] Norði K Á, Thamdrup B. Nitrate-dependent anaerobic methane oxidation in a freshwater sediment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 132: 141-150.
- [9] Shen L D, Hu B L, Liu S, et al. Anaerobic methane oxidation coupled to nitrite reduction can be a potential methane sink in coastal environments [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(16): 7171-7180.
- [10] Zehnder A J B, Brock T D. Anaerobic methane oxidation: occurrence and ecology [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1980, 39(1): 194-204.
- [11] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa [J]. *Precambrian Research*, 1996, 79(1-2): 37-55.
- [12] He Z F, Zhang Q Y, Feng Y D, et al. Microbiological and environmental significance of metal-dependent anaerobic oxidation of methane [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610-611: 759-768.
- [13] Kvenvolden K A, Rogers B W. Gaia's breath—global methane exhalations [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2005, 22(4): 579-590.
- [14] Hoehler T M, Alperin M J, Albert D B, et al. Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, 8(4): 451-463.
- [15] Hinrichs K U, Hayes J M, Sylva S P, et al. Methane-consuming archaeobacteria in marine sediments [J]. *Nature*, 1999, 398(6730): 802-805.
- [16] Knittel K, Lösekann T, Boetius A, et al. Diversity and distribution of methanotrophic archaea at cold seeps [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(1): 467-479.
- [17] Brazelton W J, Schrenk M O, Kelley D S, et al. Methane- and sulfur-metabolizing microbial communities dominate the lost city hydrothermal field ecosystem [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(9): 6257-6270.
- [18] D'Hondt S, Rutherford S, Spivack A J. Metabolic activity of subsurface life in deep-sea sediments [J]. *Science*, 2002, 295(5562): 2067-2070.
- [19] Bowles M W, Samarkin V A, Bowles K M, et al. Weak coupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in methane-rich seafloor sediments during *ex situ* incubation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(2): 500-519.
- [20] Wankel S D, Adams M M, Johnston D T, et al. Anaerobic methane oxidation in metalliferous hydrothermal sediments: influence on carbon flux and decoupling from sulfate reduction [J]. *Environmental Microbiology*, 2012, 14(10): 2726-2740.
- [21] Sivan O, Adler M, Pearson A, et al. Geochemical evidence for iron-mediated anaerobic oxidation of methane [J]. *Limnology and Oceanography*, 2011, 56(4): 1536-1544.
- [22] Ettwig K F, Butler M K, Le Paslier D, et al. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria [J]. *Nature*, 2010, 464(7288): 543-548.
- [23] Crowe S A, Katsev S, Leslie K, et al. The methane cycle in ferruginous Lake Matano [J]. *Geobiology*, 2011, 9(1): 61-78.
- [24] Norði K Á, Thamdrup B, Schubert C J. Anaerobic oxidation of methane in an iron-rich Danish freshwater lake sediment [J]. *Limnology and Oceanography*, 2013, 58(2): 546-554.
- [25] Riedinger N, Formolo M J, Lyons T W, et al. An inorganic geochemical argument for coupled anaerobic oxidation of methane and iron reduction in marine sediments [J]. *Geobiology*, 2014, 12(2): 172-181.
- [26] Raghoebarsing A A, Pol A, Van De Pas-Schoonen K, et al. A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification [J]. *Nature*, 2006, 440(7086): 918-921.
- [27] Bar-Or I, Elvert M, Eckert W, et al. Iron-coupled anaerobic oxidation of methane performed by a mixed bacterial-archaeal community based on poorly reactive minerals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12293-12301.
- [28] Knittel K, Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process [J]. *Annual Review of Microbiology*, 2009, 63: 311-334.
- [29] Haroon M F, Hu S H, Shi Y, et al. Anaerobic oxidation of methane coupled to nitrate reduction in a novel archaeal lineage [J]. *Nature*, 2013, 500(7464): 567-570.
- [30] Hu S H, Zeng R J, Burow L C, et al. Enrichment of denitrifying anaerobic methane oxidizing microorganisms [J]. *Environmental Microbiology Reports*, 2009, 1(5): 377-384.
- [31] Ettwig K F, Zhu B L, Speth D, et al. Archaea catalyze iron-dependent anaerobic oxidation of methane [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(45): 12792-12796.
- [32] Cai C, Leu A O, Xie G J, et al. A methanotrophic archaeon couples anaerobic oxidation of methane to Fe (III) reduction [J]. *The ISME Journal*, 2018, 12(8): 1929-1939.
- [33] Weber H S, Habicht K S, Thamdrup B. Anaerobic methanotrophic archaea of the ANME-2d cluster are active in a low-sulfate, iron-rich freshwater sediment [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 619.
- [34] Niu M Y, Fan X B, Zhuang G C, et al. Methane-metabolizing microbial communities in sediments of the Haima cold seep area, northwest slope of the South China Sea [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2017, 93(9): fix101.
- [35] Beal E J, House C H, Orphan V J. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation [J]. *Science*, 2009, 325(5937): 184-187.
- [36] House C H, Beal E J, Orphan V J. The apparent involvement of ANMEs in mineral dependent methane oxidation, as an analog for possible martian methanotrophy [J]. *Life*, 2011, 1(1): 19-33.
- [37] Oni O, Miyatake T, Kasten S, et al. Distinct microbial populations are tightly linked to the profile of dissolved iron in the methanic sediments of the Helgoland mud area, North Sea [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 365.
- [38] Aromokeye D A, Kulkarni A C, Elvert M, et al. Rates and microbial

- players of iron-driven anaerobic oxidation of methane in methanic marine sediments [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 10: 3041.
- [39] 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.
- [40] Chang Y H, Cheng T W, Lai W J, et al. Microbial methane cycling in a terrestrial mud volcano in eastern Taiwan [J]. *Environmental Microbiology*, 2012, 14 (4): 895-908.
- [41] Kato S, Hirai M, Ohkuma M, et al. Microbial metabolisms in an abyssal ferromanganese crust from the Takuyo-Daigo seamount as revealed by metagenomics [J]. *PLoS One*, 2019, 14 (11): e0224888.
- [42] Lipp J S, Morono Y, Inagaki F, et al. Significant contribution of Archaea to extant biomass in marine subsurface sediments [J]. *Nature*, 2008, 454 (7207): 991-994.
- [43] D'Hondt S, Jørgensen B B, Miller D J, et al. Distributions of microbial activities in deep seafloor sediments [J]. *Science*, 2004, 306 (5705): 2216-2221.
- [44] Vargas M, Kashefi K, Blunt-Harris E, et al. Microbiological evidence for Fe (III) reduction on early Earth [J]. *Nature*, 1998, 395 (6697): 65-67.
- [45] Peng X T, Guo Z X, Chen S, et al. Formation of carbonate pipes in the northern Okinawa Trough linked to strong sulfate exhaustion and iron supply [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 205: 1-13.
- [46] Sun Z L, Wei H L, Zhang X H, et al. A unique Fe-rich carbonate chimney associated with cold seeps in the Northern Okinawa Trough, East China Sea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2015, 95: 37-53.
- [47] Xie R, Wu D D, Liu J, et al. Geochemical evidence of metal-driven anaerobic oxidation of methane in the Shenhu area, the South China Sea [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16 (19): 3559.
- [48] Liang L W, Wang Y Z, Sivan O, et al. Metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediment: insights from marine settings and other systems [J]. *Science China Life Sciences*, 2019, 62 (10): 1287-1295.
- [49] Canfield D E. Reactive iron in marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53 (3): 619-632.
- [50] Canfield D E, Raiswell R, Bottrell S H. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide [J]. *American Journal of Science*, 1992, 292 (9): 659-683.
- [51] Vigderovich H, Liang L W, Herut B, et al. Evidence for microbial iron reduction in the methanogenic sediments of the oligotrophic SE Mediterranean continental shelf [J]. *Biogeosciences Discuss*, 2019, 16: 1-25.
- [52] Leu A O, Cai C, McIlroy S J, et al. Anaerobic methane oxidation coupled to manganese reduction by members of the *Methanoperedenaceae* [J]. *The ISME Journal*, 2020, 14 (4): 1030-1041.
- [53] Amos R T, Bekins B A, Cozzarelli I M, et al. Evidence for iron-mediated anaerobic methane oxidation in a crude oil-contaminated aquifer [J]. *Geobiology*, 2012, 10 (6): 506-517.
- [54] Fu L, Li S W, Ding Z W, et al. Iron reduction in the DAMO/*Shewanella oneidensis* MR-1 coculture system and the fate of Fe (II) [J]. *Water Research*, 2016, 88: 808-815.
- [55] McGlynn S E, Chadwick G L, Kempes C P, et al. Single cell activity reveals direct electron transfer in methanotrophic consortia [J]. *Nature*, 2015, 526 (7574): 531-535.
- [56] Kletzin A, Heimerl T, Flechsler J, et al. Cytochromes *c* in archaea: distribution, maturation, cell architecture, and the special case of *Ignicoccus hospitalis* [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 439.
- [57] Roland F A E, Borges A V, Darchambeau F, et al. The possible occurrence of iron-dependent anaerobic methane oxidation in an Archean Ocean analogue [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11 (1): 1597.
- [58] Sivan O, Antler G, Turchyn A V, et al. Iron oxides stimulate sulfate-driven anaerobic methane oxidation in seeps [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111 (40): E4139-E4147.
- [59] Egger M, Hagens M, Sapart C J, et al. Iron oxide reduction in methane-rich deep Baltic Sea sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 207: 256-276.
- [60] Egger M, Rasigraf O, Sapart C J, et al. Iron-mediated anaerobic oxidation of methane in brackish coastal sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (1): 277-283.
- [61] Luo M, Torres M E, Hong W L, et al. Impact of iron release by volcanic ash alteration on carbon cycling in sediments of the northern Hikurangi margin [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 541: 116288.
- [62] Tagliabue A, Bopp L, Dutay J C, et al. Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory [J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3 (4): 252-256.
- [63] McCollom T M, Shock E L. Geochemical constraints on chemolithoautotrophic metabolism by microorganisms in seafloor hydrothermal systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61 (20): 4375-4391.
- [64] 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.
- [65] 吴能友, 孙治雷, 卢建国, 等. 冲绳海槽海底冷泉-热液系统相互作用 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2019, 39 (5): 23-35. [WU Nengyou, SUN Zhilei, LU Jianguo, et al. Interaction between seafloor cold seeps and adjacent hydrothermal activities in the Okinawa Trough [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2019, 39 (5): 23-35.]
- [66] McCollom T M. Geochemical constraints on primary productivity in submarine hydrothermal vent plumes [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2000, 47 (1): 85-101.
- [67] Ruff S E, Bidle J F, Teske A P, et al. Global dispersion and local diversification of the methane seep microbiome [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112 (13): 4015-4020.
- [68] Hubert C, Loy A, Nickel M, et al. A constant flux of diverse thermophilic bacteria into the cold Arctic seabed [J]. *Science*, 2009, 325 (5947): 1541-1544.
- [69] Schauer R, Bienhold C, Ramette A, et al. Bacterial diversity and biogeography in deep-sea surface sediments of the South Atlantic Ocean [J]. *The ISME Journal*, 2010, 4 (2): 159-170.