



海洋沉积体系甲烷生物地球化学循环的微量元素地球化学示踪研究进展

王旭东, 庄光超, 冯 东

Advancements in studying the biogeochemistry of methane in marine depositional systems through trace element geochemistry

WANG Xudong, ZHUANG Guangchao, and FENG Dong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023123001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

海洋沉积物微量元素地球化学特征对天然气水合物勘探的指示意义

Trace elements geochemistry of marine sediments and its implications for gas hydrate exploration

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(1): 111-122

海洋沉积物中甲烷代谢微生物的研究进展

Advances in the study of methane-metabolizing microbial communities in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(6): 82-92

海洋环境中甲烷好氧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): 67-76

冲绳海槽南部热液区附近柱状沉积物中微生物的垂直分布多样性及其对环境因子的响应

Microbial vertical diversity in core sediments and its response to environmental factors near the hydrothermal field of the southern Okinawa Trough

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(5): 198-213

湖相介形类壳体微量元素在古环境重建中的应用

Trace elements in non-marine Ostracods and their application to paleoenvironment reconstruction

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(2): 192-199

现代海洋甲烷循环过程观测及研究进展

Observation and research progress of modern oceanic methane cycle

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(6): 67-81



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王旭东, 庄光超, 冯东. 海洋沉积体系甲烷生物地球化学循环的微量元素地球化学示踪研究进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44(6): 82-95.
WANG Xudong, ZHUANG Guangchao, FENG Dong. Advancements in studying the biogeochemistry of methane in marine depositional systems through trace element geochemistry[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2024, 44(6): 82-95.

海洋沉积体系甲烷生物地球化学循环的微量元素地球化学示踪研究进展

王旭东¹, 庄光超², 冯东¹

1. 上海海洋大学海洋科学与生态环境学院, 上海 201306

2. 中国海洋大学深海圈层与地球系统前沿科学中心和海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100

摘要: 由地质过程与微生物作用共同塑造的地球环境, 当前正受到全球变暖的威胁, 其中甲烷作为一种极为重要的温室气体, 对全球变暖的贡献率已经达到了 20%。海洋沉积物是地球最大的甲烷储库, 在海洋富甲烷环境, 微生物参与的产甲烷、甲烷厌氧氧化和甲烷有氧氧化过程广泛存在, 是研究错综复杂的甲烷生物地球化学循环过程的理想实验室。本文从地质微生物学角度解析了含微量元素的酶或辅酶介导的甲烷循环过程, 梳理了微生物潜在的微量元素需求, 并重点综述了近年来主要涉及海洋甲烷循环过程研究的微量元素和同位素地球化学证据。由于参与甲烷循环过程的微生物纯培养相对困难, 而地球化学研究又难以实现对生物地球化学过程的精细刻画, 微生物学与地球化学的学科交叉研究优势明显、前景广阔。阐明海洋富甲烷环境微生物活动与微量元素的耦合关系, 对于探索当前全球变暖背景下海洋甲烷循环过程和全球甲烷排放的调控至关重要, 也有望为解析地质历史时期的甲烷排放事件及其全球生态环境效应提供独特的视角。

关键词: 海洋沉积体系; 甲烷循环; 微生物活动; 微量元素

中图分类号: P736.4

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023123001

Advancements in studying the biogeochemistry of methane in marine depositional systems through trace element geochemistry

WANG Xudong¹, ZHUANG Guangchao², FENG Dong¹

1. College of Oceanography and Ecological Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

2. Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System (FDOMES) and Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract: The habitable planet, shaped by geological processes and microbial activity, is currently threatened by global warming. Methane, as an important greenhouse gas, is responsible for 20% of global warming. The largest amount of methane on the Earth is found in marine sediment. In these methane-rich marine environments, microbial process such as methanogenesis, anaerobic methane oxidation, and aerobic methane oxidation play a crucial role. In this review, the methane cycle mediated by enzymes or coenzymes containing trace elements was analyzed from the perspective of geological microbiology, the potential trace element demand of microorganisms was examined, and the geochemical evidence of trace elements and isotopes that primarily related to the study of the marine methane cycle in recent years were emphasized. At present, the pure culture of microorganisms involved in the methane cycle presents challenges, and to accurately describe biogeochemical processes in geochemical research is difficult. Therefore, interdisciplinary research that combines microbiology and geochemistry offers clear advantages and promising prospects. Understanding the interplay between microbial activities and trace elements in marine methane-rich environments is crucial for investigating the marine methane cycle and regulating global methane emissions in the context of current global warming. Additionally, this knowledge is anticipated to offer a distinctive vantage point for analyzing historical methane emission events and their global ecological/environmental impacts.

Key words: marine depositional systems; methane cycle; microbial activity; trace elements

资助项目: 国家自然科学基金 (42106059); 上海市青年科技英才“扬帆计划” (21YF1416800); 上海市教育发展基金会和上海市教育委员会“晨光计划” (22CGA58)

作者简介: 王旭东 (1992—), 男, 博士, 副研究员, 从事海洋沉积地球化学和地球生物学研究, E-mail: xd-wang@shou.edu.cn

通讯作者: 冯东 (1980—), 男, 博士, 教授, 从事海洋沉积地球化学研究, E-mail: dfeng@shou.edu.cn

收稿日期: 2023-12-30; 改回日期: 2024-02-13. 张琰荣编辑

地球的宜居性正受到全球变暖的威胁,其中甲烷是首要的非二氧化碳温室气体,其温室效应在百年时间尺度上是二氧化碳的 25 倍,在 20 年的时间尺度上是二氧化碳的 72 倍^[1]。甲烷是最简单的有机化合物,其生物产生过程可能始于 35 亿年前^[2]。可以说,甲烷参与了绝大部分地球历史的碳循环过程并影响了地球气候的演变。深入研究甲烷循环过程对减缓当前全球变暖、改善空气质量乃至追踪地质历史时期的甲烷排放事件都具有重要的意义^[3-5]。

甲烷的微生物循环过程主要是指微生物介导的甲烷生成和甲烷氧化,包括产甲烷(Methanogenesis)、甲烷厌氧氧化(Anaerobic Oxidation of Methane, AOM)和甲烷有氧氧化(Aerobic Oxidation of Methane, AeOM)作用,这些作用深刻影响了冷泉、热液等海洋富甲烷环境内有机与无机体系之间的相互关系。一方面,生态系统的生产力和群落结构在很大程度上受制于地球化学能量向有机体系的转移过程,海洋富甲烷环境的微生物量往往比正常海底高几个数量级,是活跃的有机能量体系和生态绿洲^[6-7];另一方面,微生物调控了生物地球化学过程的效率,促成了海洋富甲烷环境活跃的物质循环,对无机体系的改造同样不可忽视。

经典的微生物生态学范式通过研究主要的物理化学变量(温度和 pH 值)、底物的可用性或热力学能量来解释不同功能微生物群的环境分布。然而,仅凭这些变量无法解释微生物多样性的巨大差异和它们明显的高度功能冗余,一种潜在的可能是不同环境中微量金属可用性的差异会调控关键酶的合成^[8]。早期的证据来自于对海洋中铁元素限制初级生产力的关注^[9],其他金属(包括钴和铜)在控制海洋生态位分离方面的影响也得到了研究^[10-11],微量金属在选择性富集未培养的古菌系方面也至关重要^[12]。此外,铁硫簇(Fe-S 簇)在所有生命的新陈代谢中都扮演着重要角色,铁和镍在参与氢氧化和碳固定的各种祖先酶中占主导地位,是早期进化利用太古宙海洋中非常丰富的金属的例子^[13]。总的来说,控制生物地球化学的大多数关键生物反应都是由一小部分微生物编码的蛋白质(氧化还原酶)完成的,这些蛋白质含有对氧化还原反应敏感的过渡金属,包括铁、钼、钨、锌、铜、钒、锰、镁、镍和钴^[14]。这些微量元素的分布和可用性受地质和地球化学过程的控制,因此会与地球协同演化^[8]。对涉及甲烷循环的多步复杂生物地球化学过程来说,含微量元素的酶或辅酶的催化会显著加强微生物活性优势,包括但不限于更高的产量、更低的成

本和更佳的环境效益^[15],而原本这些过程在深海环境下是以极慢的速度进行的。深入解析海洋甲烷生物地球化学循环过程,对全面认识甲烷在全球能源、气候、生态系统中的作用具有重要意义,掌握这些微量元素的环境分布和可用性如何影响甲烷循环相关微生物的功能多样性,将解密地球和生命共同进化的基础知识,从而有助于理解和保护地球的宜居性。

有关微量元素的分布和可用性在控制甲烷循环相关微生物功能多样性方面的研究在近些年也得到了长足的进步^[16-18]。其中以镍为代表的微量元素对产甲烷和 AOM 作用的催化以及以铜和稀土元素为代表的微量元素对 AeOM 作用的催化得到了广泛的实验室研究和野外证据的验证^[19-23]。除此以外,以铁、锌、钼等为代表的微量元素可能也会影响海洋环境中的甲烷循环过程,但目前还未形成完整的“实验室过程→野外记录”的证据链。

鉴于此,本文系统回顾了微量元素和同位素地球化学在海洋沉积体系甲烷生物地球化学循环研究中取得的主要进展,以进一步深入探究微量元素在甲烷循环中的潜在效用。首先从微生物学角度介绍含微量元素的酶或辅酶介导的甲烷循环过程,然后讨论微量元素参与海洋甲烷循环过程研究的地球化学证据,最后对微量元素在甲烷循环中的应用进行了总结并提出展望。

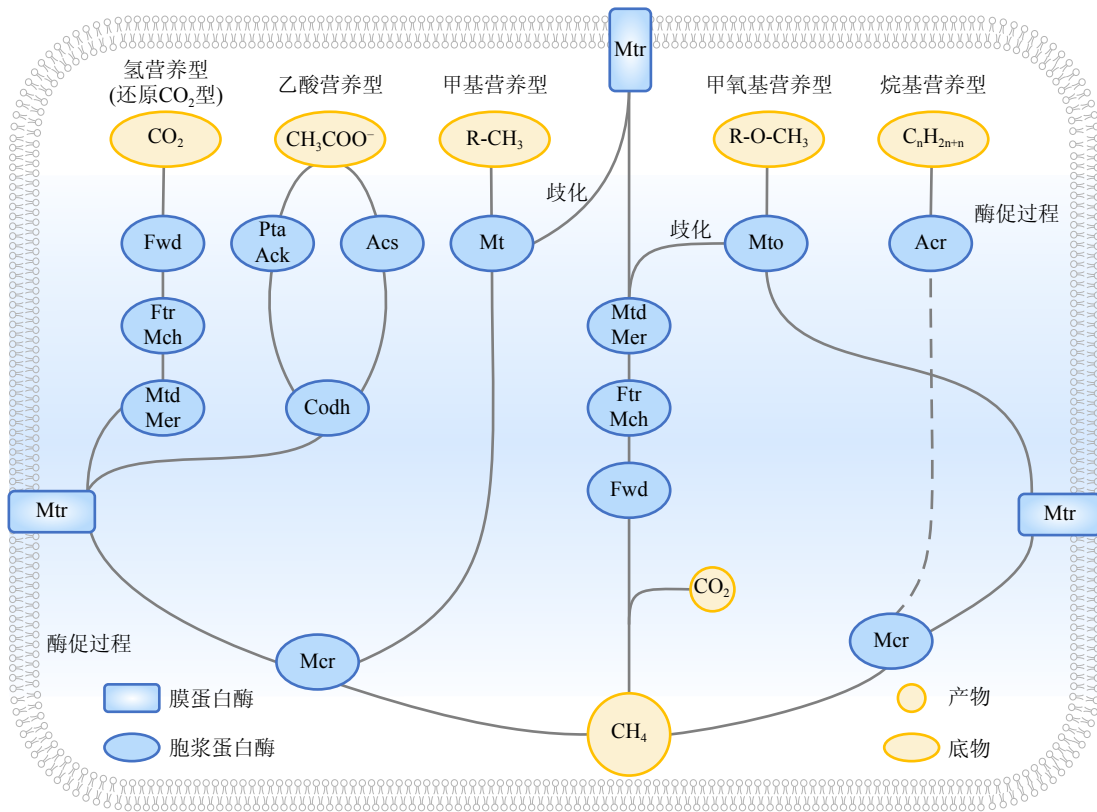
1 海洋富甲烷环境的生物地球化学过程

1.1 产甲烷过程

近年来,研究人员发现了合成或利用甲烷的古菌新谱系,拓展了产甲烷古菌的可利用底物,并描绘了甲烷生成机制的多样性,挑战了有关甲烷生成起源和进化的既定认知,推动了研究者在更广泛的路径中寻找甲烷代谢的潜在轨迹^[24]。目前已发现 5 种生物产甲烷途径,分别为氢营养型、乙酸营养型、甲基营养型、甲氧基营养型和烷基营养型^[25-27](图 1)。

1.1.1 氢营养型

氢营养型途径又被称为还原 CO₂ 途径,是自然界中绝大多数古菌产甲烷的途径^[28]。执行这一过程的产甲烷菌以 H₂ 作为电子供体,在氢酶作用下将电子传递给铁氧化还原蛋白(Fd_{ox})还原 CO₂。CO₂ 可直接来源于环境,也可来源于甲酸转化或 CO 氧化(表 1, 反应 1~3)。

图 1 酶或辅酶介导的产甲烷途径^[24]

浅蓝色椭圆和长方形框内为促进产甲烷作用的各种酶,目前并不确定 Ftr/Mch、Mtd/Mer 和 Pta/Ack 是否会形成复合体,其他已知酶分别为:

Fwd: 甲酰甲烷呋喃脱氢酶; Mtr: 四氢甲蝶呤 S-甲基转移酶复合物; Mcr: 甲基辅酶 M 还原酶; Acs: 乙酰辅酶 A 合成酶; Codh: 一氧化碳脱氢酶; Mt: 甲基转移酶; Mto: 辅酶 M 甲基转移酶系统; Acr: 烷基辅酶 M 还原酶复合物。

Fig.1 Different pathways of methanogenesis mediated by enzyme or coenzyme^[24]

The blue ovals and boxes contain various enzymes that promote methanogenesis. It is uncertain whether Ftr/Mch, Mtd/Mer, and Pta/Ack will form a complex at present, and other known enzymes are: Fwd: formyl-methanofuran dehydrogenase complex; Mtr: tetrahydromethanopterin S-methyl-transferase complex; Mcr: methyl-coenzyme M reductase complex; Acs: acetyl-CoA synthase; Codh: carbon monoxide dehydrogenase; Mt: methyltransferase; Mto: methoxyltransferase; Acr: alkyl-coenzyme M reductase complex.

1.1.2 乙酸营养型

产甲烷古菌通过裂解乙酸还原其甲基碳部分产生 CH_4 , 同时氧化其羧基碳部分产生 CO_2 的过程被称为乙酸营养型途径^[29](反应 4)。

1.1.3 甲基营养型

甲基营养型途径包含两种代谢模式。一种是利用 H_2 还原甲基基团产甲烷^[30](反应 5); 另一种则是通过氧化还原裂解甲基化合物产甲烷^[31-33](反应 6~11), 后者为大多数甲基营养型产甲烷菌所采用。

1.1.4 甲氧基营养型

最近基于对油气区和煤层中分离出的 *Methermicoccus shengliensis* 的研究描述了甲氧基营养型产甲烷途径, 其中各种来自甲氧基化合物 (R-O-CH_3) 的甲基基团被歧化成 CO_2 和 CH_4 , 这种途径类似于甲基营养型产甲烷途径^[25, 34](反应 12)。

1.1.5 烷基营养型

以往认为, 石油等长链烷烃的产甲烷降解可以通过烃降解细菌和产甲烷古菌的共养伙伴关系进行^[27], 但最新非培养研究表明, 仅古细菌“*Candidatus Methanoliparum*”便能够集成长链烷烃降解与产甲烷功能于一体, 从而构建了一种全新的产甲烷方式, 即烷基营养型产甲烷途径^[27, 35](反应 13)。

产甲烷作用是生物学中最富金属酶的代谢途径之一^[36]。确切的微量元素需求可能因产甲烷代谢途径不同而有所区别, 但总体趋势基本一致: 产甲烷菌需要大量的 Fe, 其次是 Ni 和 Co, 以及少量量的 Mo (和/或 W) 和 Zn。Fe 主要用于电子传输和/或催化的 Fe-S 簇存在; Ni 与 Fe-S 簇结合或在产甲烷菌 F_{430} 特有的卟啉中心结合; Co 存在于参与甲基转移的钴酰胺中; Mo 或 W 与蝶呤辅助因子结合形成“钼 (或钨) 蝶呤”, 其催化双电子氧化还原反应;

表 1 涉及甲烷循环过程的反应方程式
Table 1 Reaction equations of methane cycle processes

反应	甲烷循环过程	具体类型	反应方程式
1	产甲烷作用	氢营养型	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
2			$4\text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
3			$4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$
4		乙酸营养型	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
5		甲基营养型	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
6			$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
7			$2(\text{CH}_3)_2\text{-S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
8			$4\text{CH}_3\text{-NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$
9			$2(\text{CH}_3)_2\text{-NH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$
10			$4(\text{CH}_3)\text{-N} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$
11			$4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$
12		甲氧基营养型	$4\text{CH}_3\text{-O-R} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{R-OH}$
13		烷基营养型	$4\text{C}_{16}\text{H}_{34} + 30\text{H}_2\text{O} \rightarrow 49\text{CH}_4 + 15\text{CO}_2$
14	反向产甲烷	乙酸生成	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
15			$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
16			$2\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}_2$
17 (同15)		甲烷厌氧氧化	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
18			$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}^+$
19			$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$
20	甲烷厌氧氧化	乙酸生成	$\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
21			$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + 2\text{HS}^-$
22 (同19)			$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$
23		甲基生成	$3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{HS}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-SH} + 3\text{H}_2\text{O}$
24			$4\text{CH}_3\text{-SH} + 3\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4\text{HCO}_3^- + 7\text{HS}^- + 5\text{H}^+$
25	甲烷有氧氧化	总反应	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
26		甲烷转化为甲醇	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
27		甲醇转化为甲醛	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2$
28		甲醛转化为甲酸	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2$
29		甲酸转化为CO ₂ 和H ₂	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Zn 作为单个结构原子在几种酶中出现。推荐读者从相关文献中寻找关于微生物产甲烷过程的更详细信息 [24-25, 27, 34, 37-39]。

1.2 甲烷厌氧氧化过程

AOM 是限制水圈向大气圈排放甲烷的关键过程。估计 AOM 过程每年消耗 200 Tg 湿地甲烷, 与湿地年甲烷排放量相当^[40]; 在适当的甲烷通量条件

下, AOM 过程可消耗 90% 以上的海底渗漏甲烷, 因此海洋仅是全球一个较小的甲烷源^[41]。AOM 过程由广古菌门的三组甲烷厌氧氧化古菌 (ANaerobic MEthanotrophic archaea, ANME1、ANME2 和 ANME3) 执行, 其与许多产甲烷菌关系密切。迄今为止, 还没有在纯培养物中分离出 ANME, 但通过研究富集培养的环境样品, 基本确定了 ANME 的关键代谢途径。目前关于 SO₄²⁻ 驱动的 AOM 作用途径有 5 种假

说,即反向产甲烷途径、乙酸生成途径、甲基生成途径、以 S^0 作为中间产物途径和直接电子传递途径(图 2)。

1.2.1 反向产甲烷途径

由 Hoehler 等^[42] 提出的反向产甲烷途径是目前最广为接受的 AOM 作用理论模型,并得到了 Hallam 等^[43] 和 Scheller 等^[44] 应用全基因组鸟枪测序、基因组文库和反应动力学研究等多方面的支持。反向产甲烷途径整体上几乎相当于氢营养型产甲烷途径的逆过程(反应 14),反应产生的 H_2 被 ANME 的

互养共栖伙伴硫酸盐还原细菌 (sulfate reducing bacteria, SRB) 所利用(反应 15)。

从反应动力学角度来说,由于反应步骤和中间产物较多,该假说一定程度上解释了自然界 AOM 反应速率极低的原因。然而,在涉及 AOM 作用的电子传递过程中,有反向产甲烷途径以外的其他含 C 中间体存在。不仅如此,反向产甲烷途径的热力学产率仅为 -25 kJ/mol CH_4 (需要 ANME 和 SRB 共享),这个值低于普遍接受的生物能量量子(每个生物体 $\approx -20\text{ kJ/mol}$)。因此,反向产甲烷途径似乎并

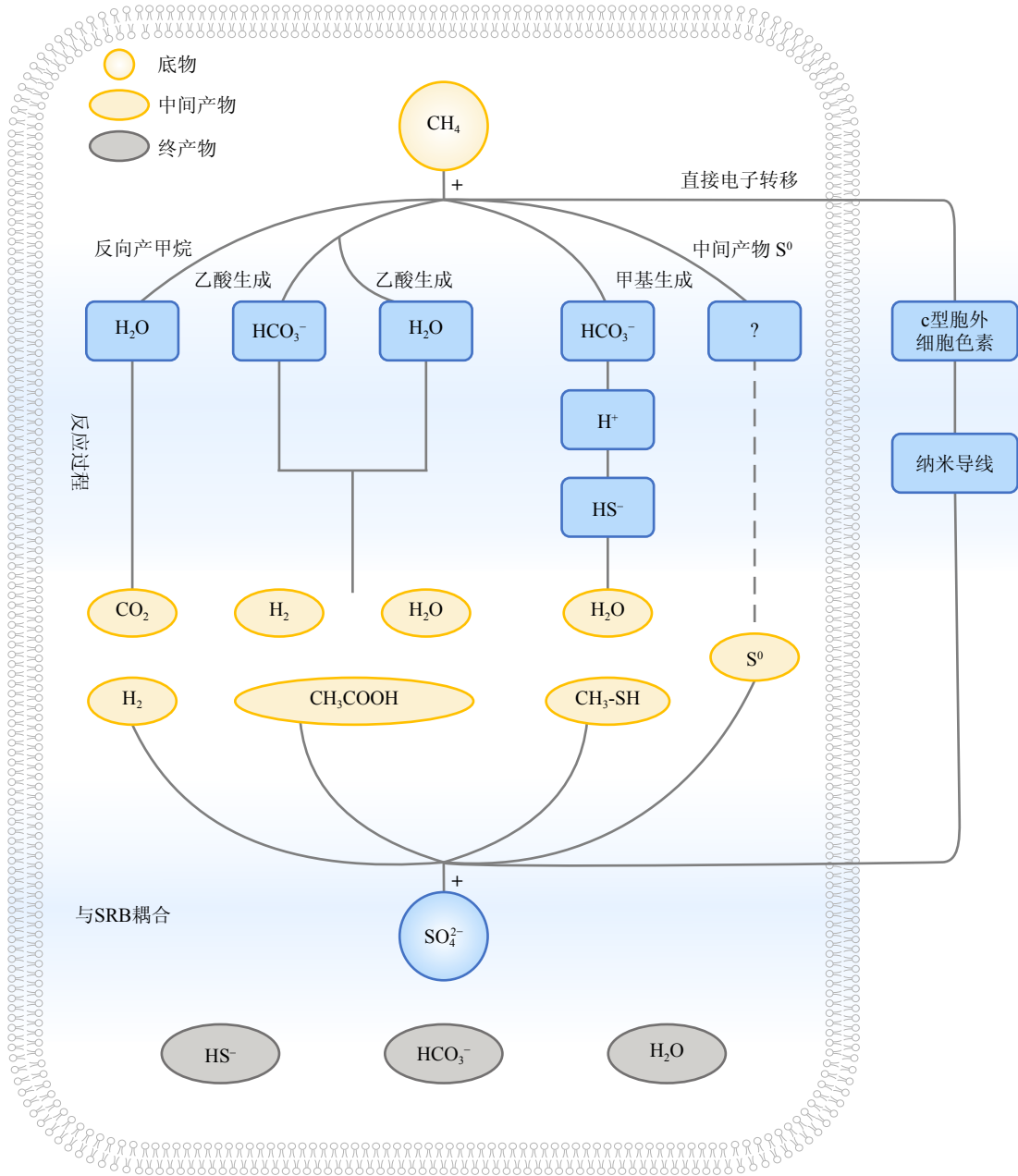


图 2 甲烷厌氧氧化过程

整合自文献 [42, 45-47, 49, 56]。

Fig.2 The process of anaerobic oxidation of methane

Integrated from references[42, 45-47, 49, 56].

不能解释所有的 AOM 过程^[45]。

1.2.2 乙酸生成途径

首先提出了乙酸生成途径作为对反向产甲烷途径的补充^[45-46]。根据反应物的不同,具体包括两种形式。

(1) ANME 利用 H_2O 氧化 CH_4 产生的 H_2 和乙酸被 SRB 所利用,将 SO_4^{2-} 还原为 HS^- (反应 16—18, 总反应 19)。

(2) ANME 利用 CO_2 氧化 CH_4 产生的乙酸被 SRB 所利用,生成 HCO_3^- 和 HS^- (反应 20—21, 总反应 22)。

1.2.3 甲基生成途径

在富集培养多种产甲烷菌时, Zehnder 和 Brock^[47] 发现巴氏甲烷八叠球菌 (*Methanosarcina barkeri*) 不但能够产生甲烷,而且在一定程度上也可以氧化甲烷。在氧化甲烷的过程中, *M. barkeri* 除了可以形成乙酸之外,还可以形成甲醇 (CH_3OH)。Moran 等^[48] 进一步利用同位素示踪法测试添加甲硫醇 ($\text{CH}_3\text{-SH}$)、二甲硫醚 ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) 和 H_2 对含 CH_4 海洋沉积物中 AOM 活动的影响,发现 AOM 速率受甲硫醇影响较大,而受二甲硫醚和 H_2 的影响甚微,表明在 AOM 过程中,甲硫醇比二甲硫醚和 H_2 发挥了更大的作用。综上,提出了一种新的 AOM 途径假说——甲基生成途径,即 ANME 利用 CO_2 氧化 CH_4 产生的甲基硫 (CH_3S^-),最终被 SRB 利用生成 HCO_3^- 和 HS^- (反应 23—24)。

1.2.4 以 S^0 作为中间产物途径

Milucka 等^[49] 对地中海 Isis 泥火山沉积物连续 8 年的富集培养提供了强有力的证据,表明由 ANME 进行的异化硫酸盐还原新途径形成了零价硫 (S^0) 并通过细胞间硫循环传递给 SRB,因此 S^0 含量与 SRB 不成比例。基于此现象进一步提出,仅由 ANME 似乎也可以执行 AOM 过程^[50]。随后在黑海 Dvurechenskii 泥火山表层沉积物中发现的多价态硫 (S^{2+} 、 S^0 、 S_n^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 再次印证了这种可能性,即 ANME 氧化 CH_4 生成 CO_2 过程中产生的电子被用于 SO_4^{2-} 还原,在细胞内生成中间产物 S^0 并发生歧化反应,将多价态硫排出胞外^[51]。

S^0 的产生是细菌保存能量的策略,因此 S^0 在深海微生物群落广泛存在^[52]。硫代硫酸盐被认为是海洋沉积物硫循环中的关键物质,是几乎所有硫细菌氧化的常见底物。因此,微生物硫代硫酸盐氧化途径为深海 S^0 的形成提供了新的线索^[53]。近年来针对南海冷泉的研究发现,赤杆菌 *Erythrobacter flavus* 21-3 和硫酸盐还原菌 *Oceanidesulfobivrio*

marinus CS1 能够代谢硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 产生 S^0 。这是一种新的硫代硫酸盐氧化途径,由硫代硫酸盐脱氢酶 (thiosulfate dehydrogenase, TsdA) 和硫代磺基水解酶 (thiosulfohydrolase, SoxB) 共同作用,产生的 S^0 随后可由硫双加氧酶 (sulfur dioxygenases, SdoA/SdoB) 在某些条件下氧化为亚硫酸盐 (SO_3^{2-})。值得注意的是, TsdA、SoxB 和 SdoA/SdoB 的同系物广泛存在于细菌中,这表明这种新的硫代硫酸盐氧化途径可能经常被微生物使用,并在自然界的生物地球化学硫循环中发挥重要作用^[54-55]。

海洋富甲烷环境 AOM 和硫循环过程紧密耦合,但 S^0 似乎在这两个过程中都会以中间产物的形式出现,因此需要更多的微生物学研究来确认以 S^0 作为中间产物途径在 AOM 过程中的重要性。

1.2.5 直接电子传递途径

McGlynn 等^[56] 利用 FISH 和 NanoSIMS 等方法,探究了影响 ANME 和 SRB 细胞团活性的因素。研究表明,ANME 和 SRB 细胞胞间距离变化不会显著影响整个细胞团的活性,由此提出了 ANME 和 SRB 间直接电子传递模型。这一模型得到了后续研究的证实,并认为 c 型胞外细胞色素 (c-type cytochromes) 和纳米导线 (nanowires) 在胞间直接电子传递过程中起到了至关重要的作用^[57-58]。

基于 AOM 过程与产甲烷过程的相似性,有理由预测 AOM 过程中涉及的微量元素 (金属酶) 需求与产甲烷过程相似,包括高水平的 Fe、Ni、Co 和一定程度的 Mo/W 和 Zn。由于缺少两种参与产甲烷作用的 Ni-Fe 氢化酶, AOM 过程对 Fe 和 Ni 的需求可能略低于产甲烷过程。此外, ANME 具有固氮能力的发现^[59] 表明它们可能具有额外的 Fe 和 Mo/V 要求。

1.3 甲烷有氧氧化过程

据估计, AeOM 过程可消耗全球甲烷年产量的 35%^[60] (0.6 Gt), 因此甲烷向大气的通量受到 AeOM 的强烈控制^[61]。好氧甲烷氧化菌 (Aerobic Methane-Oxidizing Bacteria, AMOB) 以及由其介导的 AeOM 过程 (反应 25) 在全球广泛存在,包括水稻田、垃圾填埋场、土壤、淡水湖泊、海水和沉积物^[62], 在全球主要冷泉区也均观察到 AeOM 现象^[63-65]。研究表明, AeOM 过程在甲烷渗漏速率较快或甲烷通量较高的渗漏体系中广泛发生,当甲烷从沉积物中快速逃逸而来不及被 SO_4^{2-} 等电子受体厌氧氧化时,甲烷消耗由 AeOM 过程主导^[65-66]。AeOM 过程导致地质历史时期海洋缺氧、酸化等生态环境变化时有报

道^[67], 对当前全球气候演化可能也有重要影响, 尤其在北极地区, “甲烷大爆发”已经是一个不争的事实^[68]。全球变暖的背景下, AeOM 过程必将扮演更加重要的角色^[61, 69]。

目前关于 AeOM 代谢途径有明确的认识, 即通过 4 个主要步骤将 CH_4 氧化为 CO_2 和 H_2O (图 3): ①甲烷转化为甲醇(反应 26); 甲醇通过甲醇脱氢酶(methanol dehydrogenase, MDH)转化为甲醛(反应 27); 甲醛通过甲醛脱氢酶(formaldehyde dehydrogenase, FADH)转化为甲酸(反应 28); 甲酸通过甲酸脱氢酶(formate dehydrogenase, FDH)转化为二氧化碳(反应 29)。

其中, 甲烷的活化受含 Cu 结构的颗粒型甲烷单加氧酶或含 Fe 结构的可溶性甲烷单加氧酶控制^[71]; MDH 的表达与稀土元素(REE), 尤其是轻稀土元素的含量密切相关^[72]; FADH 是一种含 Zn 的金属酶^[73]; FDH 在需氧有机体的表达通常不需要金属辅因子, 而厌氧有机体的 FDH 存在对氧气异常敏感的氧化还原活性中心, 这些中心常常包含一些过渡金属如 W、Mo 以及非血红素 Fe 辅因子^[74]。综上, AeOM 过程的前两步会受 Cu 和 REE 含量的控制, 后续酶促步骤则依赖于 Fe, 以及较少量的 Ca、Mo 和 Zn。

2 海洋富甲烷环境微生物活动与微量元素的耦合

流体中的甲烷影响了许多微量元素的无机地球化学行为^[75], 因此, 微量元素含量可以提供海洋

富甲烷环境氧化还原状态、流体渗漏强度和成分等信息, 这是以往对此类环境微量元素研究的重点^[76-77]。随着对相关生物地球化学过程认识的不断深入, 有机体系微量元素含量及同位素组成的研究逐渐受到关注^[78-79]。这些工作一方面是对以往微生物学研究获得认识的发展, 另一方面也将为识别地质历史时期的甲烷事件提供方法支撑。

2.1 产甲烷和甲烷厌氧氧化过程

AOM 过程一定程度上可以视为反向产甲烷过程, 因此诸多相似的金属酶在两个过程中通用。甲基辅酶 M 还原酶(Mcr)是研究程度最高的一种含 Ni 金属酶, 其负责产甲烷过程的最后一步(生成甲烷)和 AOM 作用的第一步(激活甲烷 C-H 键)。表达 Mcr 的基因高度保守, 因此被广泛用于鉴定与甲烷循环有关的古菌和相应的系统发育研究^[44]。

在黑海西北陆架冷泉细菌席样品中首次发现了参与 AOM 过程的天然含 Ni 蛋白^[19], 其纯化物中包含分子量为 905 kDa 和 951 kDa 的两种含 Ni 复合物, 丰度分别占到了总提取蛋白的 3% 和 7%。较轻的含 Ni 复合物与镍卟啉 F_{430} 辅因子结构完全相同^[80-81], 而较重的含 Ni 复合物是 172-甲硫基- F_{430} (即 $\text{F}_{430} + \text{CH}_2\text{S}$)^[82]。黑海冷泉细菌席中存在多种分子量的 Mcr 复合物(亦即多种 F_{430} 变体), 这些变体可以调节酶在不同背景下的生物学功能^[83-84]。

作为地球上最早的新陈代谢之一, 产甲烷微生物群落预期可能会在古老岩石中留下微量元素证据。富甲烷环境地质记录中出现的 Ni 富集现象^[85-86], 打破了产甲烷菌不能在古代岩石中留下 Ni 元素记

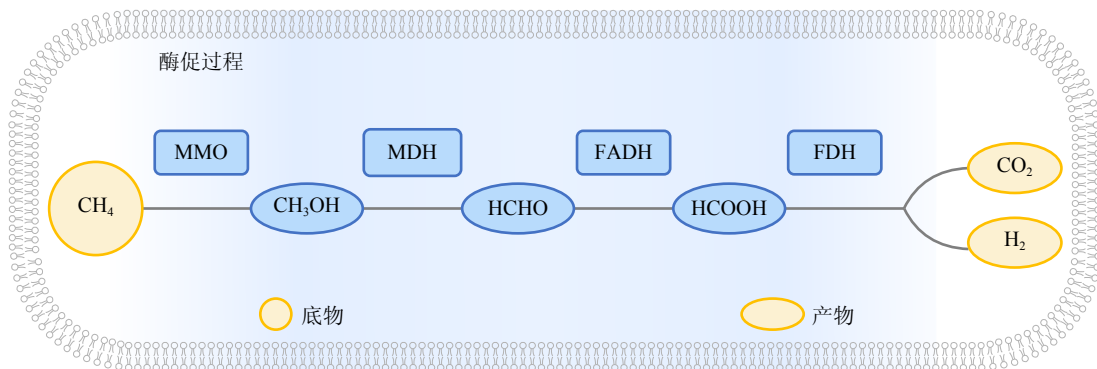


图 3 目前已知的甲烷有氧氧化过程

据文献^[70]修改。浅蓝色长方形框内为促进反应的各种酶和中间产物。MMO: 甲烷单加氧酶; MDH: 甲醇脱氢酶; FADH: 甲醛脱氢酶; FDH: 甲酸脱氢酶。

Fig.3 Currently known process of aerobic oxidation of methane

Modified from reference^[70]. Various enzymes and intermediates that promote this process are shown in the blue rectangular. MMO: methane monooxygenase; MDH: methanol dehydrogenase; FADH: formaldehyde dehydrogenase; FDH: formate dehydrogenase.

录的质疑^[87]。法国南部晚阿普第阶 Marnes Bleues 组地层中保存了典型的冷泉沉积,其中管状碳酸盐岩横截面上碳同位素值变化范围很大($\delta^{13}\text{C}$: $-24\text{‰} \sim +1.1\text{‰}$, VPDB),相对偏负的碳同位素组成反映了 AOM 作用。巧合的是,在碳同位素偏正的区域出现了大量的有机物并伴随 Ni 含量升高两个数量级。偏正的碳同位素、高有机质含量和高 Ni 含量三者耦合,被认为是微生物产甲烷作用的记录^[86](图 4b)。在哥伦比亚发现了高品位的含 Ni 红土矿床,矿床的 Ni 来自有机聚集体、热液流体、自生黏土和硅酸盐的贡献。其中,有机聚集体由热液喷口还原环境中的产甲烷菌代谢形成,最终贡献高达 8% 的 Ni 含量^[85](图 4c)。与甲烷循环相关的微生物代谢富集微量元素且可形成有开发价值的矿产资源,大大拓展了微生物成矿的边界。

由于微生物在利用不同含 Ni 物质时具有偏好性,预期产甲烷古菌会强烈分馏 Ni 同位素。培养实验结果表明,产甲烷古菌分馏 Ni 同位素的能力(分馏程度: $-1.46\text{‰} \sim -0.44\text{‰}$)显著大于非产甲烷菌(分馏程度: $-0.11\text{‰} \sim -0.08\text{‰}$),代表性的地质载体(陨石、玄武岩、大陆沉积物为 $-0.04\text{‰} \sim 0.36\text{‰}$)的 Ni 同位素组成相对均一(图 4d)。因此, Ni 同位素分馏被证明是产甲烷菌基本可靠的地球化学指纹,在识别和量化早期行星产甲烷方面具有巨大潜力^[88-89]。有研究提出, Ni 的供给控制了全球大气的氧化还原状态和生物碳循环。由于上地幔温度降低和富 Ni 火山岩的减少,大陆风化作用难以向海洋中输送足量 Ni 以维持海洋中的产甲烷作用,地球大气的氧化还原状态最终被大氧化事件所改变^[90]。反之,火山喷发和冰消期海洋初级生产力提高输送的富 Ni 产物导致了生物碳循环的改变,造成温室气体 CH_4 的大量产生和随之而来的全球温度升高,火山排放被认为直接导致了二叠纪末期的生物大灭绝^[91],冰消期海洋初级生产力提高在一定程度上驱动了 6.35 亿年前雪球地球的终止^[92](图 4e)。

由微生物产甲烷和 AOM 过程造成地质记录中微量元素异常的研究目前主要关注微量元素 Ni。对其他微量元素异常的研究受限于多步微生物过程的干扰和叠加、研究载体的欠缺和研究方法的限制,目前缺乏野外实例证据。最近, Wang 等^[78]和 Lee 等^[79]分析了冷泉碳酸盐岩有机(脂质)组分的微量元素含量,发现其中富含 Co、Ni、Mo 和 W 等元素,这为探索由微生物作用导致的元素异常提供了全新的研究思路。有必要进一步规范和完善有机组分的提取方法,以方便后续开展对比性研究。

2.2 甲烷有氧化过程

AeOM 过程属于多步反应,反应受控于 AMOB 对 Cu、REE 和其他微量元素的利用。与 AOM 过程相比,示踪 AeOM 过程极其困难,原因是 AeOM 过程主要发生在沉积物表层及水体中,难以形成沉积记录^[93]。因此,通常需要在特殊的环境条件下(如意大利泥火山沉积物中观察到分离出的极端嗜酸性 AMOB 强烈依赖 REE,图 5a)^[20],或利用独特的研究载体,才有望示踪海洋 AeOM 过程。

2010 年 4 月,墨西哥湾“深水地平线”井喷事故共造成约 $7.8 \times 10^5 \text{ m}^3$ 原油和 10^{10} mol 天然气被释放到海水中,几乎所有的天然气和大约一半的石油都聚集在 900 ~ 1200 m 水深处,形成油/气羽流。甲烷含量明显升高、溶解氧含量显著降低,表明这一深度发生了强烈的 AeOM。对海水 REE 组成分析表明,海水明显亏损轻稀土元素 La,这是由于微生物在 AeOM 过程中选择性利用 La 的结果^[21](图 5b)。类似的过程应该广泛发生在全球海洋表层水体,因为表层海水中甲烷浓度相对大气通常是过饱和的(传统观念认为甲烷在厌氧条件下生成,因此含氧海水中生成甲烷的现象被称为“甲烷悖论”)。对马尾藻海全海深(0~4 000 m)海水取样分析发现,水深 200~500 m 范围内观察到的轻 REE 减少是由于 AMOB 的代谢活动^[23](图 5c)。预计 AMOB 很可能强烈影响了全球表层海水的 REE 含量和轻重稀土之间的相对比例,这对于利用 REE 配分模式研究各种海洋沉积的氧化还原状态具有重要影响。

含有 AMOB 作为内共生体的深海化能自养生物,也是一类可以记录 AeOM 过程的特殊研究载体。对比研究南海冷泉两类化能自养双壳发现,甲烷营养型双壳的软组织和钙质壳体都显著富集轻 REE,但硫营养型双壳却没有此类特征(图 5d),这再次印证了 AMOB 在氧化甲烷的过程中需要从环境中吸收轻 REE 以催化反应进行^[22]。化能自养双壳的钙质壳体可以长时间保存在地层中,是研究地质历史时期 AeOM 过程有限且宝贵的载体。

目前还不确定微生物如何从环境中获取 Cu,但根据对发生强烈 AeOM 过程的黑海水体 Cu 含量分析发现,超过 90% 的 Cu 与颗粒物结合^[94],这部分解释了虽然 Cu 也在催化 AeOM 过程中起到重要作用,但地质记录与 Cu 相关的地球化学异常似乎并没有轻 REE(以生物容易利用的溶解态为主存在)异常那样广泛。管状蠕虫是冷泉生态系统中典型

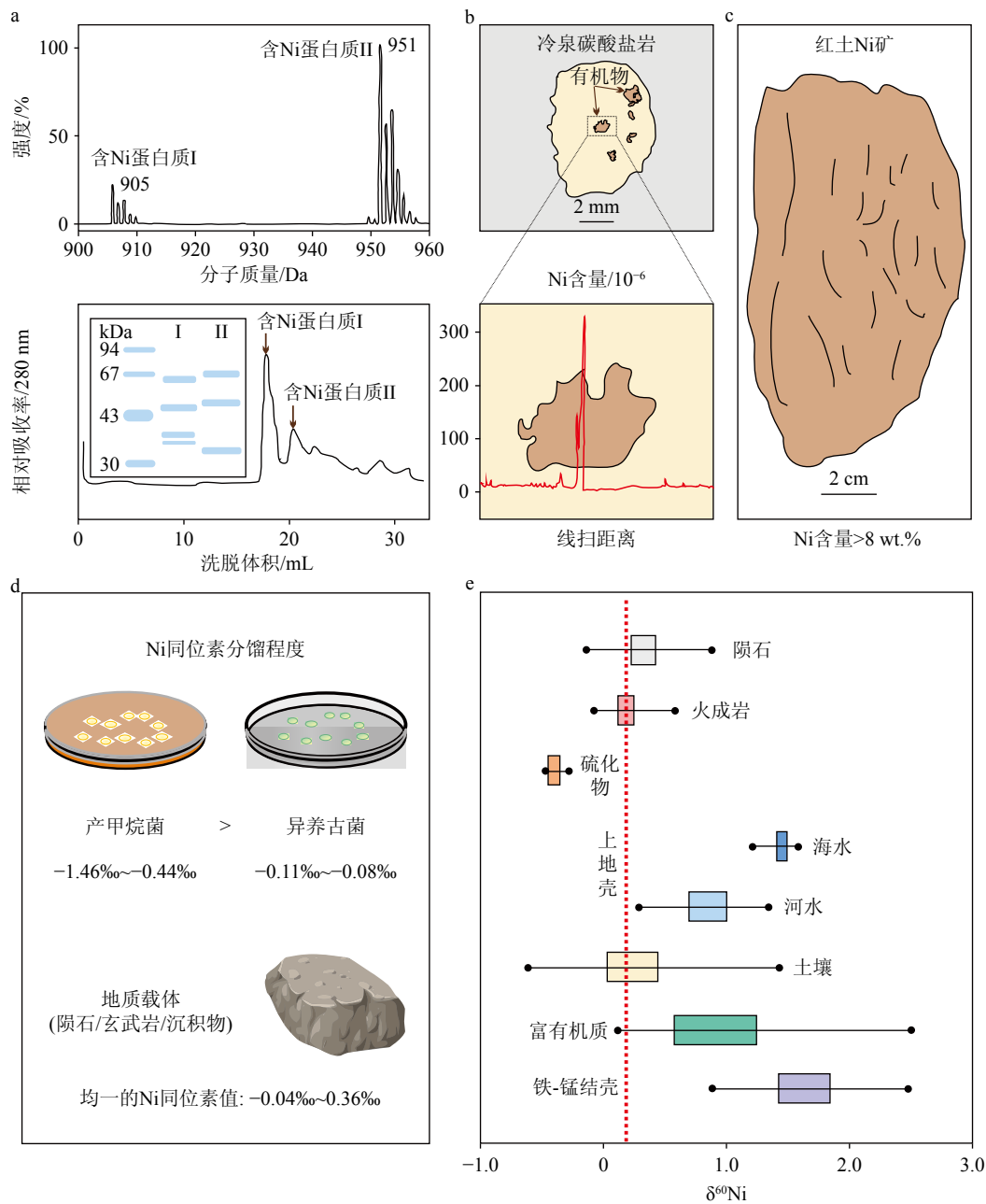


图4 产甲烷和甲烷厌氧氧化作用的野外证据

a: 黑海冷泉细菌席两种含Ni蛋白质^[19]; b: 法国南部晚阿普第阶 Marnes Bleues 组地层出露的冷泉碳酸盐岩, 富有机质区 Ni 含量剧增^[86]; c: 甲烷循环过程的微生物成矿作用被认为一定程度上造就了哥伦比亚高 Ni 品味红土矿床, 其中 Ni 含量最高达 8 wt.%^[85]; d: 产甲烷菌造成了大范围的 Ni 同位素分馏^[88]; e: Ni 同位素指示产甲烷作用增强一定程度上驱动了 6.35 亿年前雪球地球的终止^[92]。

Fig.4 Field evidence of methanogenesis and anaerobic oxidation of methane

a: two types of Ni-containing proteins were identified in the bacterial mats within the Black Sea cold seep area^[19]; b: the cold seep carbonates exposed from the Marnes Bleues formation in southern France during the late Apudian Period exhibit a significant increase in Ni content within the organic-rich zone^[86]; c: microbial mineralization during the methane cycle is believed to have contributed, to some extents, to the formation of a high Ni-grade laterite deposit in Colombia, where the maximum Ni content reaches 8 wt.%^[85]; d: methanogenic bacteria have been shown to cause significant Ni isotope fractionation^[88]; e: Ni isotopes suggest that the intensification of methanogenesis played a role in partially ending the Snowball Earth (635 million years ago)^[92].

的宏生物, 通过氧化硫化氢获取能量, 可能也存在氧化甲烷的功能。管状蠕虫 *Escarpia southwardae* 几丁质外壳的 Cu 含量分布显示, 其顶端 Cu (以及

La) 含量明显升高, 暗示其顶部发生了 AeOM 过程, 但具体的生理机制还不清楚^[95](图 5e)。Cu 限制的情况在淡水也普遍存在。针对一处小型分层湖泊

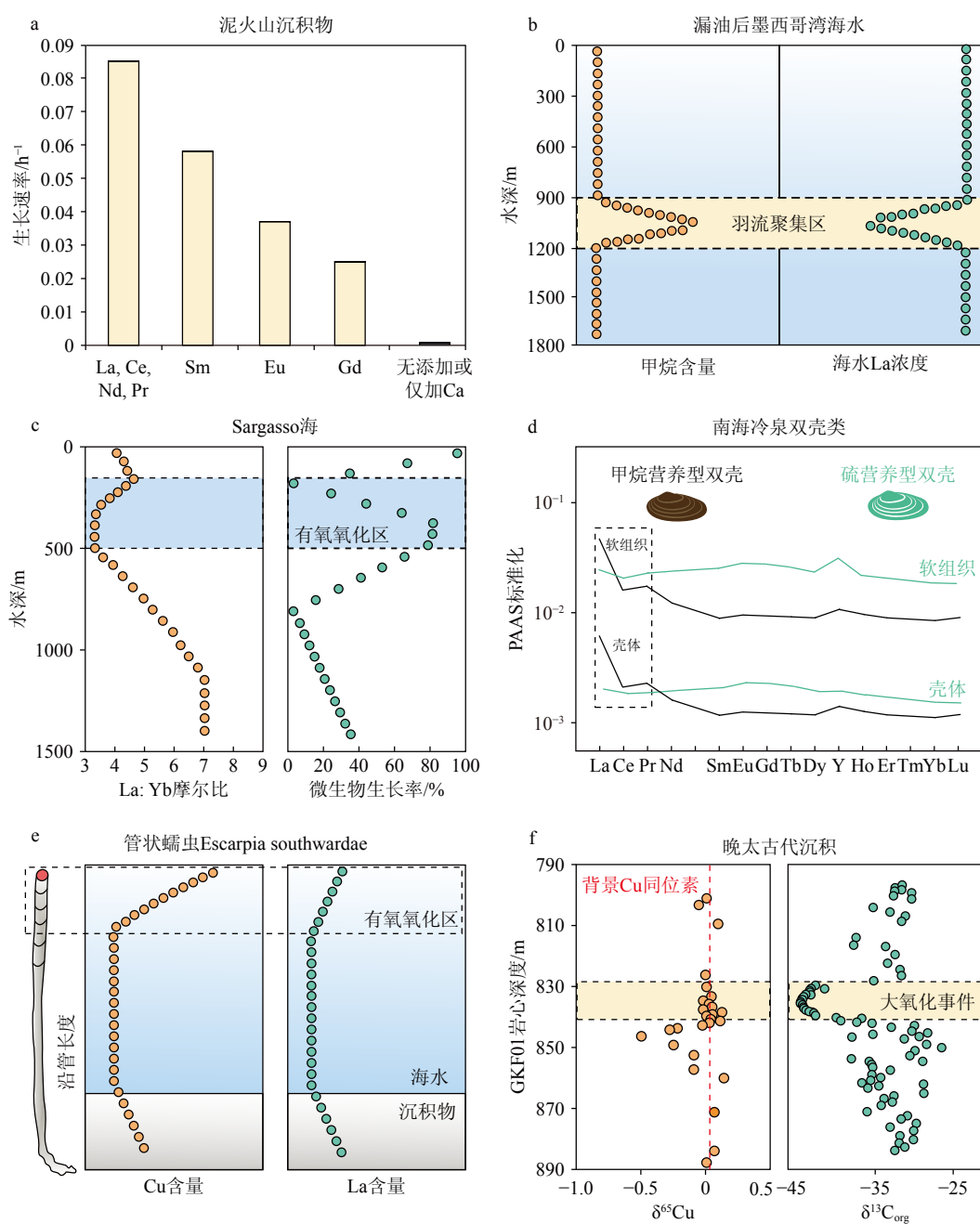


图 5 甲烷有氧化作用的野外证据

a: 极端嗜酸性甲烷氧化菌在加入轻 REE 后生长速率明显加快^[20]; b: 墨西哥湾漏油事故发生后, 在水深 900-1200m 处形成了碳氢化合物羽流区。该深度范围内海水甲烷浓度明显升高, 但轻 REE 含量明显降低^[21]; c: 甲烷有氧化作用造成了马尾藻海 200-500m 水深处海水中轻 REE 含量明显减少^[23]; d: 甲烷营养型双壳的软组织和钙质壳体都有明显的轻 REE 富集, 但硫营养型双壳则没有此类特征^[22]; e: 管状蠕虫 *Escarpia southwardae* 几丁质外壳的 Cu 和 La 含量在顶端明显升高^[95]; f: 在大氧化事件开始之前, AeOM 过程就已经不断增强并持续了一段时间, 造成晚太古代沉积体系的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值明显降低^[97]。

Fig.5 Field evidence of aerobic oxidation of methane

a: the growth rate of highly acidophilic methane-oxidizing bacteria is significantly enhanced upon the introduction of light rare earth elements^[20]; b: following the oil spill in the Gulf of Mexico, a hydrocarbon plume region developed at a water depth ranging from 900 to 1200 m. In this depth range, there was a noticeable increase in the concentration of methane in seawater, while the abundance of light rare earth elements decreased significantly^[21]; c: the aerobic oxidation of methane led to a significant decrease in light rare earth elements in seawater at depths of 200-500m in the Sargasso Sea^[23]; d: methanotrophic bivalves exhibit enrichment of light REE in their soft tissues and calcareous shells, whereas thiotrophic bivalves lack this characteristic^[22]; e: the chitinous tube of the tubeworm *Escarpia southwardae* showed a noticeable increase in Cu and La contents at the top^[95]; f: prior to the Great Oxidation Event, the aerobic oxidation of methane intensified continuously over a period, resulting in a significant decrease in the $\delta^{65}\text{Cu}$ value of the late Archean sediments^[97].

中 AeOM 过程的研究发现,即使在低 Cu(nmol 浓度)高 Fe(mmol 浓度)的情况下,含有颗粒型甲烷单加氧酶表达基因的 AMOB 也以高丰度存在,这表明 AMOB 可能已经进化出了多种机制以维持低 Cu 供应条件下颗粒型甲烷单加氧酶的产生。这种典型的淡水系统在全球普遍存在,因此强调了 Cu 是全球 AeOM 过程重要的控制性微量营养元素^[96]。

AMOB 执行 AeOM 过程中预期也会造成 Cu 同位素分馏。最近, Zavina-James 等^[97]研究了晚太古代碳酸盐岩台地样品的 Cu 同位素组成,发现 Cu 同位素组成的变化范围高达 0.85‰ ($\delta^{65}\text{Cu}$: -0.66~+0.19‰),最负的 Cu 同位素出现时间早于大氧化事件(图 5f)。推测在大氧化事件开始之前, AeOM 过程就已经不断增强并持续了一段时间。通过对这种古老地层 Cu 同位素组成的研究,为 AeOM 过程的生物代谢演化提供了宝贵的时间限制,也确立了 Cu 同位素作为限定地质历史时期甲烷循环过程的有效地球化学指标。

3 总结与展望

微量元素地球化学在海洋体系甲烷循环研究领域应用潜力巨大,不仅能够对甲烷循环及其生态效应等关键问题提供重要约束,结合地质模型,还可以进一步识别重大地质历史转折期间的甲烷事件并评估其所带来的环境影响。值得注意的是,孤立的微生物学或地球化学研究越来越难以深入认识甲烷循环过程,地质微生物学研究方法值得推崇。今后的研究中,应重视以下几点:

(1)微生物学与地球化学联合解析甲烷循环微生物的发育模式。ANME 的有效纯培养尚在摸索中,需通过对地质环境样本的详尽地球化学研究,进一步探究甲烷循环相关微生物在原生环境下的微量元素需求。在此基础上,通过控制变量法逐步改变甲烷循环相关微生物的培养条件,充分探究微生物发育对环境和实验变量的响应,最终完善其多种代谢通路与环境地球化学条件的耦合关系。

(2)改进和完善不同沉积体系有机质的提取方法。与甲烷循环相关的微生物活动信号可能会保存在不同沉积体系的有机组分中,提高有机质的提取效率是开展研究的前提。未来应尝试利用不同溶剂和靶向分解等化学措施,建立针对不同沉积体系有机质的提取方法。

(3)发展和应用原位高分辨率分析技术。受微生物活动影响的空间范围有限,留下的地球化学信

息亦存在低于目前常规实验手段检测限的风险。此外,环境信息的少量叠加便足以影响甚至抹去微生物信号。近些年逐步发展起来的高空间及化学分辨率原位表征技术已经可以在纳米、亚纳米空间分辨下采集到有机质组成的化学信息,有望揭示微生物在微观尺度对微量元素的利用过程。

(4)持续推进地质历史时期甲烷循环过程的微生物学与地球化学整合研究。整个地质历史时期微生物在不断进化,微量元素的生物可用性受地质过程(如火山爆发、陆地物质风化等)影响也持续改变,但很难确定两者是否存在协同演化关系。有必要在相对时间框架之内整合研究甲烷循环过程涉及的微生物学与地球化学,在地球系统科学思维的框架下理解甲烷在地球环境变化中的作用。

参考文献 (References)

- [1] Reay D S, Smith P, Christensen T R, et al. Methane and global environmental change[J]. *Annual Review of Environment and Resources*, 2018, 43: 165-192.
- [2] Mifbach H, Duda J P, van den Kerkhof A M, et al. Ingredients for microbial life preserved in 3.5 billion-year-old fluid inclusions[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1101.
- [3] Chen C S, Qin S F, Wang Y P, et al. High temperature methane emissions from Large Igneous Provinces as contributors to late Permian mass extinctions[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 6893.
- [4] Peng S S, Lin X, Thompson R L, et al. Wetland emission and atmospheric sink changes explain methane growth in 2020[J]. *Nature*, 2022, 612(7940): 477-482.
- [5] Rocher-Ros G, Stanley E H, Loken L C, et al. Global methane emissions from rivers and streams[J]. *Nature*, 2023, 621(7979): 530-535.
- [6] Levin L A. Ecology of cold seep sediments: interactions of fauna with flow, chemistry and microbes[M]//Gibson R N, Atkinson R J A, Gordon J D M. *Oceanography and Marine Biology: an Annual Review*. Boca Raton: CRC Press, 2005: 1-46.
- [7] Yang S S, Lv Y X, Liu X P, et al. Genomic and enzymatic evidence of acetogenesis by anaerobic methanotrophic archaea[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3941.
- [8] Giovannelli D. Trace metal availability and the evolution of biogeochemistry[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2023, 4(9): 597-598.
- [9] Tagliabue A, Bowie A R, Boyd P W, et al. The integral role of iron in ocean biogeochemistry[J]. *Nature*, 2017, 543(7643): 51-59.
- [10] Swanner E D, Planavsky N J, Lalonde S V, et al. Cobalt and marine redox evolution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 390: 253-263.
- [11] Shafiee R T, Diver P J, Snow J T, et al. Marine ammonia-oxidising archaea and bacteria occupy distinct iron and copper niches[J]. *ISME Communications*, 2021, 1(1): 1.

- [12] Buessecker S, Palmer M, Lai D X, et al. An essential role for tungsten in the ecology and evolution of a previously uncultivated lineage of anaerobic, thermophilic Archaea[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3773.
- [13] Dupont C L, Butcher A, Valas R E, et al. History of biological metal utilization inferred through phylogenomic analysis of protein structures[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, 107(23): 10567-10572.
- [14] Mele B H, Monticelli M, Leone S, et al. Oxidoreductases and metal cofactors in the functioning of the earth[J]. *Essays in Biochemistry*, 2023, 67(4): 653-670.
- [15] Rudroff F, Mihovilovic M D, Gröger H, et al. Opportunities and challenges for combining chemo- and biocatalysis[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(1): 12-22.
- [16] Glass J B, Orphan V J. Trace metal requirements for microbial enzymes involved in the production and consumption of methane and nitrous oxide[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 61.
- [17] Glass J B, Yu H, Steele J A, et al. Geochemical, metagenomic and metaproteomic insights into trace metal utilization by methane-oxidizing microbial consortia in sulphidic marine sediments[J]. *Environmental Microbiology*, 2014, 16(6): 1592-1611.
- [18] Glass J B, Chen S, Dawson K S, et al. Trace metal imaging of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea at single-cell resolution by synchrotron X-ray fluorescence imaging[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2018, 35(1): 81-89.
- [19] Krüger M, Meyerdierks A, Glöckner F O, et al. A conspicuous nickel protein in microbial mats that oxidize methane anaerobically[J]. *Nature*, 2003, 426(6968): 878-881.
- [20] Pol A, Barends T R M, Dietl A, et al. Rare earth metals are essential for methanotrophic life in volcanic mudpots[J]. *Environmental Microbiology*, 2014, 16(1): 255-264.
- [21] 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.
- [22] Wang X, Barrat J A, Bayon G, et al. Lanthanum anomalies as fingerprints of methanotrophy[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2020, 14: 26-30.
- [23] Meyer A C S, Grundle D, Cullen J T. Selective uptake of rare earth elements in marine systems as an indicator of and control on aerobic bacterial methanotrophy[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 558: 116756.
- [24] Garcia P S, Gribaldo S, Borrel G. Diversity and evolution of methane-related pathways in archaea[J]. *Annual Review of Microbiology*, 2022, 76: 727-755.
- [25] Mayumi D, Mochimaru H, Tamaki H, et al. Methane production from coal by a single methanogen[J]. *Science*, 2016, 354(6309): 222-225.
- [26] Wang Y Z, Wegener G, Williams T A, et al. A methylotrophic origin of methanogenesis and early divergence of anaerobic multicarbon alkane metabolism[J]. *Science Advances*, 2021, 7(27): eabj1453.
- [27] Zhou Z, Zhang C J, Liu P F, et al. Non-syntrophic methanogenic hydrocarbon degradation by an archaeal species[J]. *Nature*, 2022, 601(7892): 257-262.
- [28] Thauer R K, Kaster A K, Seedorf H, et al. Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, 6(8): 579-591.
- [29] Liu Y C, Whitman W B. Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2008, 1125(1): 171-189.
- [30] Fricke W F, Seedorf H, Henne A, et al. The genome sequence of *Methanosphaera stadtmanae* reveals why this human intestinal archaeon is restricted to methanol and H₂ for methane formation and ATP synthesis[J]. *Journal of Bacteriology*, 2006, 188(2): 642-658.
- [31] Thauer R K. Biochemistry of methanogenesis: a tribute to Marjory Stephenson: 1998 Marjory Stephenson Prize Lecture[J]. *Microbiology*, 1998, 144(9): 2377-2406.
- [32] Ferry J G. Enzymology of one-carbon metabolism in methanogenic pathways[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1999, 23(1): 13-38.
- [33] Zhuang G C, Elling F J, Nigro L M, et al. Multiple evidence for methylotrophic methanogenesis as the dominant methanogenic pathway in hypersaline sediments from the Orca Basin, Gulf of Mexico[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 187: 1-20.
- [34] Kurth J M, Nobu M K, Tamaki H, et al. Methanogenic archaea use a bacteria-like methyltransferase system to demethoxylate aromatic compounds[J]. *The ISME Journal*, 2021, 15(12): 3549-3565.
- [35] Laso-Pérez R, Hahn C, van Vliet D M, et al. Anaerobic degradation of non-methane alkanes by “*Candidatus* Methanoliparia” in hydrocarbon seeps of the Gulf of Mexico[J]. *mBio*, 2019, 10(4): e01814-19.
- [36] Zerkle A L, House C H, Brantley S L. Biogeochemical signatures through time as inferred from whole microbial genomes[J]. *American Journal of Science*, 2005, 305(6-8): 467-502.
- [37] Timmis K N. Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2010.
- [38] Hedderich R, Whitman W B. Physiology and biochemistry of the methane-producing archaea[M]//Dworkin M, Falkow S, Rosenberg E, et al. The Prokaryotes. New York: Springer, 2006: 1050-1079.
- [39] Wagner T, Koch J, Ermler U, et al. Methanogenic heterodisulfide reductase (HdrABC-MvhAGD) uses two noncubane [4Fe-4S] clusters for reduction[J]. *Science*, 2017, 357(6352): 699-703.
- [40] Segarra K E A, Schubotz F, Samarkin V, et al. High rates of anaerobic methane oxidation in freshwater wetlands reduce potential atmospheric methane emissions[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7477.
- [41] Knittel K, Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process[J]. *Annual Review of Microbiology*, 2009, 63: 311-334.
- [42] 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.
- [43] Hallam S J, Putnam N, Preston C M, et al. Reverse methanogenesis: testing the hypothesis with environmental genomics[J]. *Science*, 2004, 305(5689): 1457-1462.
- [44] Scheller S, Goenrich M, Boecher R, et al. The key nickel enzyme of methanogenesis catalyses the anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2010, 465(7298): 606-608.

- [45] Valentine D L, Reeburgh W S. New perspectives on anaerobic methane oxidation[J]. *Environmental Microbiology*, 2000, 2(5): 477-484.
- [46] Lessner D J, Li L Y, Li Q B, et al. An unconventional pathway for reduction of CO₂ to methane in CO-grown *Methanosarcina acetivorans* revealed by proteomics[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(47): 17921-17926.
- [47] Zehnder A J, Brock T D. Methane formation and methane oxidation by methanogenic bacteria[J]. *Journal of Bacteriology*, 1979, 137(1): 420-432.
- [48] Moran J J, Beal E J, Vrentas J M, et al. Methyl sulfides as intermediates in the anaerobic oxidation of methane[J]. *Environmental Microbiology*, 2008, 10(1): 162-173.
- [49] Milucka J, Ferdelman T G, Polerecky L, et al. Zero-valent sulphur is a key intermediate in marine methane oxidation[J]. *Nature*, 2012, 491(7425): 541-546.
- [50] Jermy A. Zero-valent sulphur and marine methane oxidation[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2013, 11(1): 5.
- [51] Lichtschlag A, Kamysnyy A, Ferdelman T G, et al. Intermediate sulfur oxidation state compounds in the euxinic surface sediments of the Dvurechenskii mud volcano (Black Sea)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 105: 130-145.
- [52] Zhang X, Du Z F, Zheng R E, et al. Development of a new deep-sea hybrid Raman insertion probe and its application to the geochemistry of hydrothermal vent and cold seep fluids[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 123: 1-12.
- [53] Zopf J, Ferdelman T G, Fossing H. Distribution and fate of sulfur intermediates – sulfite, tetrathionate, thiosulfate, and elemental sulfur – in marine sediments[M]//Amend J P, Edwards K J, Lyons T W. *Sulfur Biogeochemistry – Past and Present*. Boulder, Colorado: Geological Society of America, 2004: 97-116.
- [54] Zhang J, Liu R, Xi S C, et al. A novel bacterial thiosulfate oxidation pathway provides a new clue about the formation of zero-valent sulfur in deep sea[J]. *The ISME Journal*, 2020, 14(9): 2261-2274.
- [55] Liu R, Shan Y Q, Xi S C, et al. A deep-sea sulfate-reducing bacterium generates zero-valent sulfur via metabolizing thiosulfate[J]. *mLife*, 2022, 1(3): 257-271.
- [56] 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.
- [57] Wegener G, Krukenberg V, Riedel D, et al. Intercellular wiring enables electron transfer between methanotrophic archaea and bacteria[J]. *Nature*, 2015, 526(7574): 587-590.
- [58] 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.
- [59] Dekas A E, Poretsky R S, Orphan V J. Deep-sea archaea fix and share nitrogen in methane-consuming microbial consortia[J]. *Science*, 2009, 326(5951): 422-426.
- [60] Thauer R K. Anaerobic oxidation of methane with sulfate: on the reversibility of the reactions that are catalyzed by enzymes also involved in methanogenesis from CO₂[J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2011, 14(3): 292-299.
- [61] Mao S H, Zhang H H, Zhuang G C, et al. Aerobic oxidation of methane significantly reduces global diffusive methane emissions from shallow marine waters[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 7309.
- [62] Chen Y, Murrell J C. Ecology of aerobic methanotrophs and their role in methane cycling[M]//Timmis K N. *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Berlin Heidelberg: Springer, 2010: 3067-3076.
- [63] Valentine D L, Blanton D C, Reeburgh W S, et al. Water column methane oxidation adjacent to an area of active hydrate dissociation, Eel river Basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(16): 2633-2640.
- [64] Blumenberg M, Seifert R, Michaelis W. Aerobic methanotrophy in the oxic-anoxic transition zone of the Black Sea water column[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(1): 84-91.
- [65] Leonte M, Kessler J D, Kellermann M Y, et al. Rapid rates of aerobic methane oxidation at the feather edge of gas hydrate stability in the waters of Hudson Canyon, US Atlantic Margin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 204: 375-387.
- [66] Boetius A, Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(9): 725-734.
- [67] Spencer-Jones C L, Wagner T, Talbot H M. A record of aerobic methane oxidation in tropical Africa over the last 2.5Ma[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 218: 27-39.
- [68] Anthony K W, Daanen R, Anthony P, et al. Methane emissions proportional to permafrost carbon thawed in Arctic lakes since the 1950s[J]. *Nature Geoscience*, 2016, 9(9): 679-682.
- [69] Weber T, Wiseman N A, Kock A. Global ocean methane emissions dominated by shallow coastal waters[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4584.
- [70] Kalyuzhnaya M G, Puri A W, Lidstrom M E. Metabolic engineering in methanotrophic bacteria[J]. *Metabolic Engineering*, 2015, 29: 142-152.
- [71] Stanley S H, Prior S D, Leak D J, et al. Copper stress underlies the fundamental change in intracellular location of methane mono-oxygenase in methane-oxidizing organisms: studies in batch and continuous cultures[J]. *Biotechnology Letters*, 1983, 5(7): 487-492.
- [72] Picone N, Op den Camp H J M. Role of rare earth elements in methanol oxidation[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2019, 49: 39-44.
- [73] Ōgushi S, Ando M, Tsuru D. Formaldehyde dehydrogenase from *Pseudomonas putida*: a zinc metalloenzyme[J]. *The Journal of Biochemistry*, 1984, 96(5): 1587-1591.
- [74] 朱小飞, 谭相石. 金属组学: Wood-Ljungdahl 通路中的金属蛋白/金属酶[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2009, 39(7): 607-619. [ZHU Xiaofei, TAN Xiangshi. Metalloproteins/metalloenzymes for the synthesis of acetyl-CoA in the Wood-Ljungdahl pathway[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, 52(12): 2071-2082.]
- [75] Smrzka D, Feng D, Himmler T, et al. Trace elements in methane-seep carbonates: potentials, limitations, and perspectives[J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 208: 103263.
- [76] Feng D, Lin Z J, Bian Y Y, et al. Rare earth elements of seep carbon-

- ates: indication for redox variations and microbiological processes at modern seep sites[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 65: 27-33.
- [77] Chen L Y, Jin M, Wang X D, et al. The effects of diagenetic processes and fluid migration on rare earth element and organic matter distribution in seep-related sediments: a case study from the South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2020, 191: 104233.
- [78] Wang X D, Bayon G, Kim J H, et al. Trace element systematics in cold seep carbonates and associated lipid compounds[J]. *Chemical Geology*, 2019, 528: 119277.
- [79] Lee D H, Kim J H, Lee Y M, et al. Metalloenzyme signatures in authigenic carbonates from the Chukchi Borderlands in the western Arctic Ocean[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 16597.
- [80] Shima S, Thauer R K. Methyl-coenzyme M reductase and the anaerobic oxidation of methane in methanotrophic Archaea[J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2005, 8(6): 643-648.
- [81] Wrede C, Krukenberg V, Dreier A, et al. Detection of metabolic key enzymes of methane turnover processes in cold seep microbial biofilms[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2013, 30(3): 214-227.
- [82] Mayr S, Latkoczy C, Krüger M, et al. Structure of an F430 variant from archaea associated with anaerobic oxidation of methane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(32): 10758-10767.
- [83] Shima S, Krueger M, Weinert T, et al. Structure of a methyl-coenzyme M reductase from Black Sea mats that oxidize methane anaerobically[J]. *Nature*, 2012, 481(7379): 98-101.
- [84] Allen K D, Wegener G, White R H. Discovery of multiple modified F₄₃₀ coenzymes in methanogens and anaerobic methanotrophic archaea suggests possible new roles for F₄₃₀ in nature[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2014, 80(20): 6403-6412.
- [85] Castrillón Peña A, Cramer T H, Guerrero J. Hydrothermal organic aggregates associated with the High-Ni grades of the Cerro Matoso laterite deposit, Montelibano, Colombia[J]. *Ofioliti*, 2022, 47(2): 113-135.
- [86] Reitner J, Blumenberg M, Walliser E O, et al. Methane-derived carbonate conduits from the late Aptian of Salinac (Marne Bleues, Vocontian Basin, France): petrology and biosignatures[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 66: 641-652.
- [87] Hausrath E M, Liermann L J, House C H, et al. The effect of methanogen growth on mineral substrates: will Ni markers of methanogen-based communities be detectable in the rock record?[J]. *Geobiology*, 2007, 5(1): 49-61.
- [88] Cameron V, Vance D, Archer C, et al. A biomarker based on the stable isotopes of nickel[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(27): 10944-10948.
- [89] Chen C, Wang J S, Algeo T J, et al. Sulfate-driven anaerobic oxidation of methane inferred from trace-element chemistry and nickel isotopes of pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 349: 81-95.
- [90] Konhauser K O, Pecoits E, Lalonde S V, et al. Oceanic nickel depletion and a methanogen famine before the Great Oxidation Event[J]. *Nature*, 2009, 458(7239): 750-753.
- [91] Fontecilla-Camps J C. Nickel and the origin and early evolution of life[J]. *Metallomics*, 2022, 14(4): mfac016.
- [92] Zhao Z Q, Shen B, Zhu J M, et al. Active methanogenesis during the melting of Marinoan snowball Earth[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 955.
- [93] Valentine D L. Emerging topics in marine methane biogeochemistry[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2011, 3: 147-171.
- [94] Durisch-Kaiser E, Klauser L, Wehrli B, et al. Evidence of intense archaeal and bacterial methanotrophic activity in the black sea water column[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(12): 8099-8106.
- [95] Bayon G, Lemaitre N, Barrat J A, et al. Microbial utilization of rare earth elements at cold seeps related to aerobic methane oxidation[J]. *Chemical Geology*, 2020, 555: 119832.
- [96] Guggenheim C, Brand A, Bürgmann H, et al. Aerobic methane oxidation under copper scarcity in a stratified lake[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 4817.
- [97] Zavina-James N A V, Zerkle A L, Steele R C J, et al. A copper isotope investigation of methane cycling in Late Archaean sediments[J]. *Pre-cambrian Research*, 2021, 362: 106267.