



## 冷泉沉积物关键金属元素体系对成岩环境的指示

张智超, 贺治伟, 苗晓明, 王 虎, 李江涛

### Diagenetic environments indicated by key metal element systems in cold seep sediments

ZHANG Zhichao, HE Zhiwei, MIAO Xiaoming, WANG Hu, and LI Jiangtao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2025053004>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 南海海马冷泉区沉积物孔隙水地球化学特征对冷泉活动的指示

Geochemical characteristics of sediment pore water in Haima area of the South China Sea: An indication of cold seeps

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(1): 1-14

#### 海底冷泉区沉积物-水界面甲烷通量原位观测研究进展

Progress in in-situ observation of methane flux at sediment-water interface in cold seep

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(4): 167-180

#### 海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

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

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58-66

#### 海马冷泉区沉积物的地球化学特征：对于甲烷渗漏和沉积物来源的指示

Geochemical characteristics of sediments in the Haima Cold Seep area: indication for methane seepage and sediment source

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(6): 105-120

#### 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

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

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(6): 82-95

#### 海底冷泉原位观测装置研究回顾与展望

A review and prospect of in-situ observation equipment for cold seep

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(2): 200-213



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张智超, 贺治伟, 苗晓明, 等. 冷泉沉积物关键金属元素体系对成岩环境的指示 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(4): 155-167.  
ZHANG Zhichao, HE Zhiwei, MIAO Xiaoming, et al. Diagenetic environments indicated by key metal element systems in cold seep sediments[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(4): 155-167.

# 冷泉沉积物关键金属元素体系对成岩环境的指示

张智超<sup>1</sup>, 贺治伟<sup>1</sup>, 苗晓明<sup>2</sup>, 王虎<sup>1</sup>, 李江涛<sup>1</sup>

1. 同济大学海洋地质全国重点实验室, 上海 200092

2. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 海底科学与探测技术教育部重点实验室, 青岛 266100

**摘要:**冷泉活动是海底甲烷渗漏的重要表现形式, 对全球碳循环和海洋极端环境的地球化学过程具有重要意义。利用冷泉沉积物中的金属元素体系重建早期成岩环境是理解冷泉区生物地球化学过程、揭示甲烷渗漏活动特征与历史演变的重要途径。本文系统阐述了冷泉环境中关键金属元素体系 (Fe、Mn、Ni、Cu、Zn、Cd、As、Hg、Mo、W、U、Ba 及 REE) 的生物地球化学行为, 并梳理了其代表性指标在冷泉研究中的应用。现有研究主要聚焦于两类科学问题: 揭示甲烷渗漏主导的复杂氧化还原条件演变, 以及示踪与冷泉系统紧密相关的生物地球化学过程 (特别是微生物代谢活动)。研究强调, 冷泉系统不同成岩过程的多重影响使得单一元素指标的应用存在局限性, 多指标综合应用与地质背景的精细分析对准确解读冷泉环境信息至关重要。未来研究应重点关注高分辨率原位微区分析技术以及金属稳定同位素体系的应用。

**关键词:**冷泉; 甲烷厌氧氧化; 关键金属元素体系; 生物地球化学循环; 早期成岩

中图分类号:P736

文献标识码:A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2025053004

## Diagenetic environments indicated by key metal element systems in cold seep sediments

ZHANG Zhichao<sup>1</sup>, HE Zhiwei<sup>1</sup>, MIAO Xiaoming<sup>2</sup>, WANG Hu<sup>1</sup>, LI Jiangtao<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. Key Laboratory of Submarine Geosciences and Prospecting Technology, College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

**Abstract:** Cold seep activity is a significant manifestation of seafloor methane seepage, playing a crucial role in global carbon cycling and the geochemical processes of extreme marine environments. Reconstructing early diagenetic environments using metal element systems in cold seep sediments is the key for understanding the biogeochemical processes and revealing the characteristics and historical evolution of methane seepage activities. This review systematically expounds on the biogeochemical behaviors of main metal element systems (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, As, Hg, Mo, W, U, Ba, and REE) in cold seep environment and synthesizes the applications of their representative proxies in cold seep research. Current research focuses primarily on two scientific aspects: revealing the evolution of complex redox conditions dominated by methane seepage and tracing the specific biogeochemical processes closely linked to the cold seep systems, particularly microbial metabolic activities. This study emphasizes that due to the multiple impacts of different diagenetic processes within cold seep systems, the application of any single element proxy has its limitations. Therefore, the integrated application of multi-proxy systems in combination with detailed analysis of the geological background is crucial for accurate interpretation of environmental information. Future research shall focus on the application of high-resolution in-situ microanalytical techniques and metal stable isotope systems.

**Key words:** cold seep; anaerobic oxidation of methane; key metal element systems; biogeochemical cycle; early diagenesis

海底冷泉是深部甲烷等烃类气体向海洋环境释放的一种重要表现形式<sup>[1]</sup>, 其活动影响着全球碳循环、深海生态系统以及极端环境的生物地球化学

过程。甲烷是一种强效温室气体, 其向大气圈的逸散对全球气候系统具有重要影响。研究表明, 地质历史时期的多次气候突变与甲烷储库的剧烈变动

资助项目: 国家重点研发计划“典型海底流体系统化学环境演变规律与控制机制”(2022YFC2805504); 中央高校基本科研业务费专项资金“锌同位素在海底冷泉系统的分馏机制及其对甲烷渗漏环境的指示: 以南海北部海马冷泉为例”(22120240316)

作者简介: 张智超(2001—), 女, 硕士研究生, 海洋科学专业, E-mail: 2333195@tongji.edu.cn

通讯作者: 贺治伟(1989—), 男, 副研究员, 从事海洋元素与同位素研究, E-mail: hezw@tongji.edu.cn

收稿日期: 2025-05-30; 改回日期: 2025-07-14. 周立君编辑

密切相关<sup>[2-3]</sup>。值得注意的是,约 90% 的从深部沉积物向海底渗漏的甲烷,在到达水体之前被微生物介导的甲烷厌氧氧化过程(AOM)所消耗<sup>[4]</sup>,这种高效的生物过滤机制显著抑制了甲烷向大气的排放,成为调控全球碳循环的关键环节。因此,冷泉系统不仅是探究地球深部碳释放与表层环境响应之间复杂联系的天然实验室,而且为理解现代海洋甲烷收支平衡、识别地质历史中的关键气候转变提供了独特窗口。

冷泉系统的核心生物地球化学过程是硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化(SD-AOM,  $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ )<sup>[5-6]</sup>,该过程不仅高效消耗甲烷,还会增加孔隙水的碱度和硫化氢的浓度,驱动文石、方解石等自生碳酸盐矿物与黄铁矿等自生硫化物的沉淀。此外,高强度的甲烷通量会促使正常海洋环境

中普遍存在的垂向地球化学分带(图 1)发生压缩,形成一个各界面急剧过渡、梯度陡峭的特征性剖面。这些分带的演化与甲烷通量驱动下变化的氧化还原条件密切相关,而氧化还原梯度则主导着多种金属元素的迁移、富集及形态转化。因此,冷泉沉积物及自生矿物中金属元素的组成与分布,不仅反映了因甲烷渗漏强度不同而导致的氧化还原梯度变化,也记录了源自不同流体的特征化学指纹,是示踪渗漏活动与流体来源的理想载体<sup>[7-8]</sup>。

鉴于金属元素对冷泉环境中生物地球化学过程的敏感响应,近年来已发展出一系列元素地球化学指标。这些指标不仅能够识别现代冷泉系统的甲烷渗漏强度和流体来源,更为重建地质历史时期的甲烷释放事件提供了研究手段<sup>[8-17]</sup>。本文将系统总结冷泉沉积物中关键金属元素体系对成岩环境

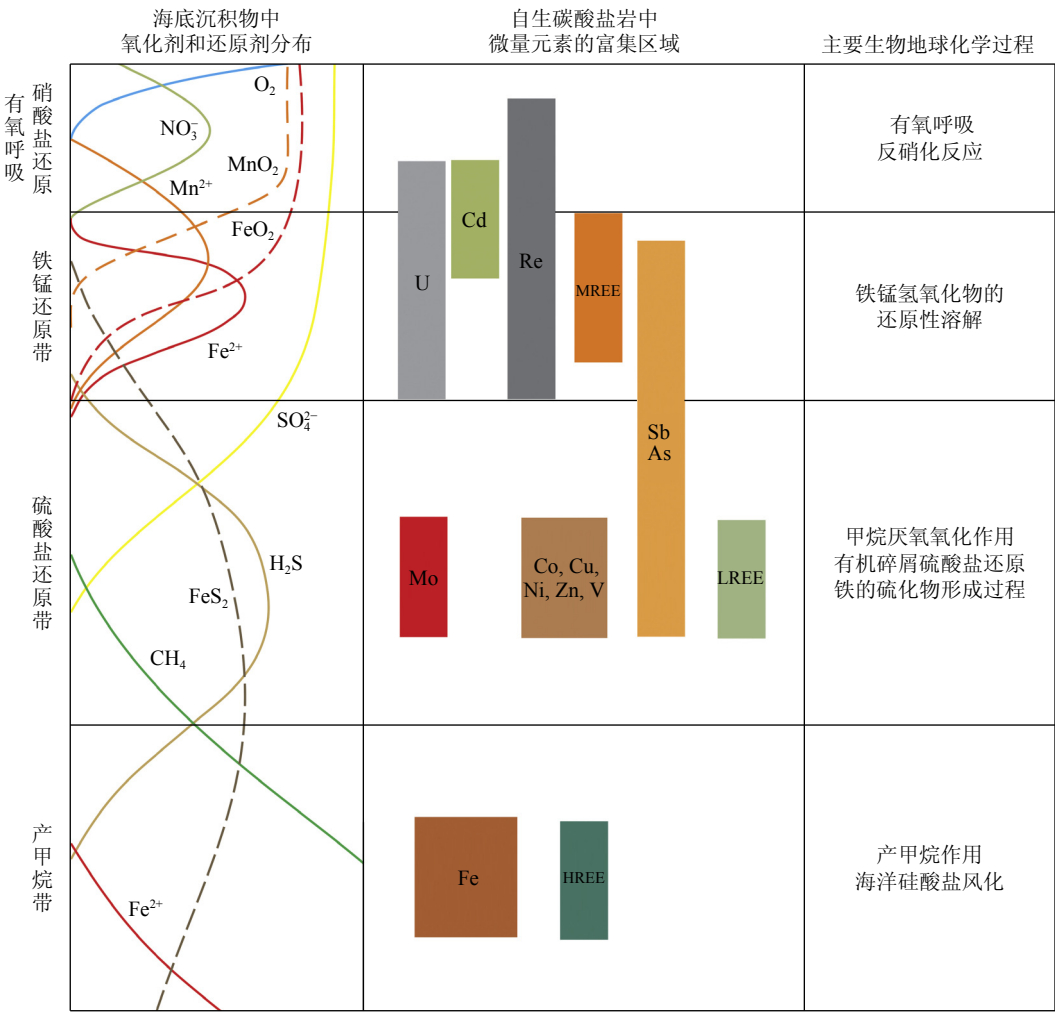


图 1 海底沉积物氧化剂和还原剂分布及自生碳酸盐岩中微量元素富集区域和渗漏点位主要生物地球化学过程<sup>[18-19]</sup>  
MREE 为中稀土元素, LREE 为轻稀土元素, HREE 为重稀土元素。

Fig.1 Distribution of oxidants and reductants in seafloor sediments, the regions of trace element enrichment in authigenic carbonates, and major biogeochemical processes at seep sites<sup>[18-19]</sup>  
MREE: Middle rare earth elements, LREE: Light rare earth elements, and HREE: Heavy rare earth elements.

的响应机制, 深入探讨不同元素指标的指示作用及其在冷泉环境中的适用性与局限性。通过对相关研究成果的综合分析, 进一步揭示冷泉沉积物金属元素体系在地质历史重建中的应用价值和潜力。

## 1 冷泉环境中关键金属元素的生物地球化学行为

冷泉作为极端海洋环境, 其复杂的物理化学条件和活跃的生物地球化学过程共同调控着元素的行为。深入理解冷泉中特定金属元素的生物地球化学行为, 既有助于阐明这些元素对环境变化的响应机制, 也为利用其作为地球化学示踪剂来反演冷泉活动历史和判识成岩环境特征提供了理论依据。本章将系统阐述几类在冷泉研究中具有代表性的关键金属元素体系, 包括对氧化还原条件敏感的 Fe 和 Mn, 与生物活动及硫化物沉淀密切相关的 Ni、Cu、Zn 和 Cd, 具有显著生物毒性的 As 和 Hg, 在特定还原或硫化条件下富集的 Mo、W 和 U, 以及通过自生矿物记录成岩环境信息的 Ba 与稀土元素 (REE)。重点解析这些元素在冷泉环境中的主要赋存形态、关键控制因素及其独特的地球化学角色。

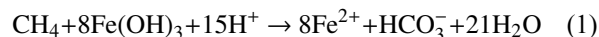
### 1.1 Fe、Mn 的生物地球化学行为

Fe 和 Mn 是地壳中丰度相对较高且在冷泉沉积物早期成岩过程中表现活跃的两种氧化还原敏感元素, 它们在沉积物中的价态变化、矿物相转化以及溶解-沉淀行为, 记录了沉积环境从氧化到缺氧、乃至硫化的转变过程, 为解读冷泉成岩环境提供关键信息。

冷泉环境中 Fe、Mn 的生物地球化学循环区别于常规的海洋沉积体系。活动冷泉区的地球化学观测表明, 甲烷渗漏过程伴随着大量的溶解态及颗粒态 Fe 和 Mn 从深部沉积物向上覆海水的运输。因此, 冷泉系统是除陆源输入、大气沉降及海底热液等传统途径之外, 对深海 Fe 和 Mn 通量有潜在重要贡献的一个以往被忽视的源区<sup>[20]</sup>。当富含 Fe、Mn 的流体进入沉积层后, 其赋存形态主要受控于局部的氧化还原条件。在近沉积物-水界面的氧化环境中, Fe、Mn 主要以高反应活性的氧化物/氢氧化物 (以下统称“铁锰氧化物”) 形式存在, 并吸附其他微量元素 (如 Mo、As、Sb 等)<sup>[21-23]</sup>。随着冷泉沉积环境的还原性增强, 这些铁锰氧化物在缺氧条件下被还原溶解。这一过程不仅形成了溶解态的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$ , 而且通过“铁锰颗粒穿梭”效应, 即铁锰

氧化物颗粒在氧化-还原界面迁移过程中伴随的微量元素释放 (图 2), 将原本吸附的微量元素重新释放至孔隙水中<sup>[8, 22, 24]</sup>。此外, 还原溶解产生的  $\text{Fe}^{2+}$  会与  $\text{H}_2\text{S}$  反应形成自生黄铁矿, 其独特的形态 (如草莓状集合体) 及硫、铁同位素组成是识别甲烷渗漏活动的重要地球化学指标<sup>[25-29]</sup>。结合二次离子质谱 (SIMS) 和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 等原位微区分析技术, 精细解析不同成因黄铁矿的地球化学特征, 已成为反演成岩环境演化的重要手段<sup>[28, 30]</sup>。

近年研究进一步揭示, 冷泉环境中铁锰氧化物可直接作为电子受体参与甲烷氧化, 即金属依赖型 AOM (Fe-AOM、Mn-AOM)<sup>[31-33]</sup>, 该发现揭示了金属氧化物在甲烷碳循环中的直接作用。其简化反应式如下:



从热力学角度分析, Mn(IV)/Mn(II) 的氧化还原电位高于 Fe(III)/Fe(II), 因此 Mn-AOM 比 Fe-AOM 更具优势<sup>[31]</sup>。尽管海洋沉积物中 Mn 的低背景值限制了 Mn-AOM 的普遍性, 但在一些特殊环境, 如锰异常富集区及地质历史时期的低硫酸盐环境中, 这一过程具有重要意义<sup>[34-36]</sup>。Zhang 等<sup>[37]</sup>在南海冷泉沉积物中发现的自生锰微结核, 以其独特的矿物学特征和异常高的生长速率, 为 Mn-AOM 过程的存在提供了地质证据。

冷泉沉积物中的铁锰体系扮演着双重角色, 它们既是记录沉积环境氧化还原演变和关键成岩过程 (如黄铁矿化) 的灵敏指示剂, 又是生物地球化学过程的直接参与者, 是理解冷泉系统元素循环的重要基础。

### 1.2 Ni、Cu、Zn、Cd 的生物地球化学行为

Ni、Cu、Zn 和 Cd 是在冷泉环境中与生物活动及硫化物沉淀密切相关的几类元素。其中, Ni、Cu、Zn 作为微生物代谢所需的微量元素, 常作为多种酶的活性中心或辅助因子, 参与驱动冷泉生物地球化学循环<sup>[38]</sup>。尤其突出的是 Ni, 目前已在产甲烷菌中鉴定出至少 3 种 Ni 依赖性酶, 其中之一的甲基辅酶 M 还原酶 (Methyl-coenzyme M Reductase, MCR) 是催化 AOM 过程关键步骤 (如激活甲烷 C-H 键) 和产甲烷作用最终步骤 (生成甲烷) 的核心酶<sup>[39-40]</sup>。此外, 在甲烷渗漏速率较快或甲烷通量较高的渗漏体系中会发生甲烷有氧氧化 (Aerobic Methane

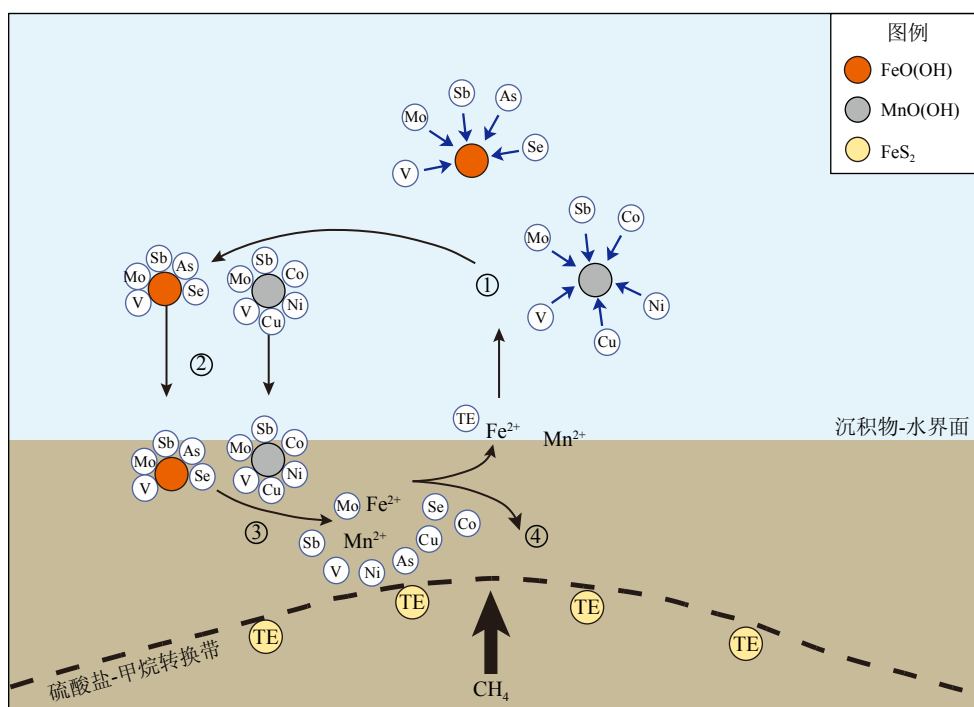


图2 冷泉环境中微量元素“颗粒穿梭”机制及在 SMTZ 的释放与再富集过程示意图<sup>[24]</sup>

TE: 微量元素; ① 吸附: 痕量元素在水体中吸附到铁锰氧化物上; ② 沉降: 载有元素的颗粒沉降海底; ③ 释放: 铁锰氧化物发生还原溶解, 释放出吸附的微量元素; ④ 固定: 释放的元素被自生矿物 (如黄铁矿 FeS<sub>2</sub>) 固定。

Fig.2 Schematic diagram of the "particulate shuttle" mechanism for trace elements and their release and re-enrichment processes within the SMTZ (sulfate-methane transition zone) in cold seep environments<sup>[24]</sup>

TE: trace elements. ① Adsorption: Trace elements are adsorbed onto Fe-Mn oxides in the water column; ② Settling: Element-laden particles settle to the seafloor; ③ Release: Fe-Mn oxides undergo reductive dissolution, releasing adsorbed trace elements; and ④ Fixation: Released elements are fixed by pyrite (FeS<sub>2</sub>).

Oxidation, AeOM) 过程。该过程主要由甲烷单加氧酶 (Methane monooxygenase, MMO) 催化, 其中颗粒态甲烷单加氧酶 (pMMO) 的合成与活性高度依赖 Cu 的供应, Cu 浓度的增加可显著提升 pMMO 的表达水平<sup>[17, 40]</sup>。Zn 则是甲醇辅酶 M 甲基转移酶 (Mta)、异二硫化物还原酶 (Hdr) 等多种参与产甲烷或 AOM 过程酶的结构组分<sup>[41]</sup>。相比之下, Cd 通常被认为是生物体具有较强毒性的元素, 尽管在特定海洋浮游生物 (如某些缺 Zn 环境下的硅藻) 中发现了其在碳酸酐酶中的生物功能<sup>[42, 43]</sup>。

除生物利用外, Ni、Cu、Zn、Cd 在冷泉沉积物中的地球化学行为还受到非生物因素的调控。它们对有机质表现出较强的亲和力, 易与溶解态或颗粒态有机质 (如腐殖酸、富里酸) 形成稳定络合物, 进而影响其溶解、迁移和沉淀行为。Smrzka 等<sup>[44]</sup>的研究表明, Cu 会先与有机质形成强络合物, 继而在硫酸盐还原条件下沉淀为硫化铜; 而在油渗漏系统中, 金属卟啉络合物可直接作为 Ni、Cu、Zn 等元素的载体, 这些有机结合态金属的后续转化影响着元素在成岩过程中的行为与最终归宿。此外, 高活

性铁锰氧化物是这些元素的另一吸附载体 (详见前文 Fe、Mn 部分)。冷泉区甲烷渗漏驱动下会形成剧烈氧化还原梯度, 铁锰氧化物的沉淀-溶解循环界面也因此更为动态且集中, 其快速的还原性溶解被认为是驱动吸附态金属集中释放和再富集的重要机制<sup>[30]</sup>。这些早期成岩过程共同主导着 Ni、Cu、Zn、Cd 在进入深部硫化环境之前的赋存形态与迁移路径<sup>[19]</sup>。

随着沉积物的压实和成岩作用的进行, 向下迁移的溶解态离子进入到冷泉深部的强还原性硫化环境时, 会与 H<sub>2</sub>S 迅速反应并被硫化物“固定”。这一过程是它们在冷泉沉积物中得以有效埋藏并长期保存的关键机制, 其中 CdS 极低的溶解度使其固定尤为高效。尽管 Ni、Cu、Zn、Cd 均具有明显的亲硫性, 但它们在冷泉硫化物系统中的最终赋存形式有所差异。由于冷泉环境中 Fe 的供应相对充足且微生物硫酸盐还原速率较高, 黄铁矿等铁硫化物是主要的自生硫化物相<sup>[45]</sup>。Ni 和 Cu 因其离子半径和电荷特性, 可以通过类质同象替代或者表面吸附等方式进入黄铁矿晶格中, 在特定条件下也可形成独

立的硫化物<sup>[30, 46-47]</sup>; 相较之下, Zn 和 Cd 更倾向于以独立的硫化物形式沉淀<sup>[10, 18, 48]</sup>。这种差异化的固定模式不仅受元素自身化学性质控制, 而且受到冷泉系统中 H<sub>2</sub>S 浓度、活性铁供给、有机质类型与丰度等多重因素的综合影响。

Ni、Cu、Zn、Cd 在冷泉沉积物中展现出既有共性又有差异的行为, 它们不同的生物地球化学性质使得这些元素的分布、富集特征可以作为有效的地球化学工具, 用以指示冷泉沉积环境中的硫化程度、特定成岩过程以及生物活动。

### 1.3 As、Hg 的生物地球化学行为

As 与 Hg 是两种在环境地球化学领域备受关注的微量元素, 它们均具有显著的生物毒性, 并在冷泉这类富含有机质、存在剧烈氧化还原梯度和活跃微生物活动的特殊沉积环境中, 展现出由多种机制共同调控的复杂生物地球化学行为。

As 是一种对氧化还原条件敏感的一类金属元素, 在氧化性水体中主要以砷酸盐 (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, As(V)) 形式存在, 缺氧条件下被还原成亚砷酸盐 (AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, As(III))<sup>[18, 49]</sup>。在冷泉沉积物的早期成岩阶段, As(V) 主要通过铁锰氧化物的吸附作用而被初步固定 (见前文 Fe、Mn 部分)<sup>[24]</sup>。随着沉积埋深以及还原条件的增强, 铁锰氧化物发生溶解导致吸附态 As 的释放, Wang 等<sup>[49]</sup>观测到的孔隙水中溶解态 As 与 Fe<sup>2+</sup> 浓度间的相关性, 反映了这一过程对 As 活动性的影响。同时, 微生物介导的砷酸盐还原作用是影响 As 迁移性的另一关键途径, 该过程将 As(V) 转化为更易迁移的 As(III)。目前已有研究证实 AOM 可与这一还原过程耦合 (AsR-AOM)<sup>[50]</sup>, 但此机制在冷泉环境中是否存在仍需进一步探索。尽管如此, 对全球多个冷泉区沉积物宏基因组和转录组的分析已表明, 与微生物 As 转化相关的基因 (包括砷酸盐还原、亚砷酸盐氧化等多种基因) 在冷泉环境中普遍存在且具有高度多样性, 暗示了微生物在冷泉 As 循环中扮演着复杂且不容忽视的角色<sup>[51]</sup>。

当迁移的 As (以 As(III) 为主) 进入冷泉沉积物深部普遍存在的强还原性硫化环境时, 其容易被硫化物相捕获并长期埋藏。在此过程中, As 通常通过共沉淀或吸附进入自生硫化亚铁, 并最终整合进黄铁矿的晶格或表面<sup>[47]</sup>, 这是 As 在冷泉环境中的主要固定途径。而 As 在黄铁矿中富集的具体深度, 还进一步受到不同硫酸盐还原过程相对贡献和发生位置的影响<sup>[30]</sup>。在一些具有明显渗漏活动特征的沉积物中 (例如部分泥火山), As 的富集可以形成

清晰的“成岩锋面”, 其形成与维持可能与冷泉系统中甲烷通量变化等因素引起的氧化还原条件和硫化环境的动态变化有关<sup>[52]</sup>。因此, As 在冷泉沉积物中的分布特征、赋存形态 (特别是与黄铁矿的结合), 能够提供关于沉积环境氧化还原状态演变以及铁硫循环过程等信息。然而, 研究强调, As 在沉积物中的固定依赖活性铁的有效供应量, 这限制了其作为独立氧化还原指标的可靠性, 对其地球化学信号的解读需要结合多指标体系进行综合判断<sup>[53]</sup>。

Hg 在自然环境中主要以元素形态 (Hg<sup>0</sup>)、无机离子形态 (主要是 Hg(II), 常写作 Hg<sup>2+</sup>) 以及多种有机汞化合物 (其中甲基汞 (Methylmercury, MMHg) 因其高毒性而备受关注) 等形式存在<sup>[54]</sup>。其在冷泉沉积物中的循环呈现出独特的“汇”与“源”并存特征。

冷泉作为深海环境中重要的 Hg 储存库, 其高效捕获与固定 Hg 的能力主要源于两种关键过程的协同作用: 其一, 溶解态的 Hg 离子对冷泉沉积物中丰富有机质表现出极强的亲和力而被有效地吸附结合<sup>[55]</sup>, 促进了 Hg 的初步固定与富集。其二, 在冷泉普遍的缺氧乃至硫化条件下, 由微生物活动产生的大量 H<sub>2</sub>S 与 Hg(II) 反应生成溶解度极低的硫化汞 (HgS)<sup>[55-56]</sup>, 这是实现 Hg 长期埋藏的关键机制, 使冷泉能够有效汇集总汞 (THg), 构成了重要的深海“汞汇”。然而, 冷泉在全球汞循环中还扮演着另一重要的角色——甲基汞源, 冷泉活跃的微生物群落 (如硫酸盐还原菌、产甲烷菌等) 已被证实具备将无机 Hg 转化为高毒性、易生物富集的甲基汞的能力<sup>[57-58]</sup>。这种“汇”与“源”并存的特性表明, Hg 在冷泉中的循环远比简单沉降复杂, 它是由有机质络合、硫化物沉淀、微生物甲基化与去甲基化, 甚至可能包括非生物氧化还原反应等一系列过程动态平衡与复杂交织的结果<sup>[57]</sup>。冷泉在全球 Hg 循环中的这种双重角色, 凸显了深入研究冷泉系统中 Hg 转化过程、通量及其生态环境影响的必要性。

### 1.4 Mo、W、U 的生物地球化学行为

Mo、W 和 U 这 3 种元素因其对氧化还原条件的敏感性及其在特定成岩条件下的富集特性, 常被联合用于揭示与甲烷活动相关的早期成岩过程<sup>[9, 11, 59-60]</sup>。

在冷泉系统中, 这些元素的早期成岩行为既有共性又各具特点。Mo 和 W 是化学性质相似的同族元素, 在氧化性海水中主要以溶解态的钼酸盐 (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 和钨酸盐 (WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 形式存在, 并且其早期迁移和分布易受到铁锰氧化物循环的影响<sup>[18]</sup>。然而, 当溶解态的 Mo 和 W 进入到硫化环境时, 二者

的后续行为便出现显著分异。对于 Mo 而言,溶解态  $\text{MoO}_4^{2-}$  在硫化物存在下会逐步转化为一系类溶解度更低、颗粒活性更强的硫代钼酸盐( $\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$ ,  $x=1, 2, 3, 4$ )。这些硫代钼酸盐容易被有机质强烈吸附,或与自生硫化铁发生共沉淀而被有效地固定下来<sup>[12, 61]</sup>,导致 Mo 在硫酸盐-甲烷转换带(Sulfate-Methane Transition Zone, SMTZ)附近或其下方的硫化沉积层中显著富集。因此,沉积物中 Mo 的富集通常被视为冷泉硫化环境的直接标志。相比之下, W 虽然也能形成硫代钨酸盐( $\text{WO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$ ,  $x=1, 2, 3, 4$ ),但其有效硫化所需的硫化物浓度阈值远高于 Mo,并且形成的硫代钨酸盐溶解度相对较高,颗粒表面活性较弱<sup>[62]</sup>。这使得 W 在强硫化条件下不易被沉积物有效固定,在活跃冷泉区的沉积物中其含量相对较低或亏损<sup>[11]</sup>。Mo 与 W 在冷泉硫化环境中富集固定行为的差异性,为利用它们的相对丰度变化指示甲烷渗漏环境奠定了基础。

与 Mo、W 的行为模式不同, U 的地球化学行为在冷泉环境中由氧化还原电位主导,其在沉积物中的富集受控于缺氧条件的形成与发展,与硫化状态无直接关系<sup>[19]</sup>。在氧化海水中, U 主要以高溶解度的离子(如  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ,  $\text{U(VI)}$ )形式存在。当这些海水中的  $\text{U(VI)}$  渗入或扩散至冷泉沉积物的缺氧区域,  $\text{U(VI)}$  会被还原为低溶解度的  $\text{U(IV)}$ (如沥青铀矿  $\text{UO}_2$ ),从而在沉积物中固定下来<sup>[18, 48]</sup>。分析自生铀的富集位置及程度可以示踪沉积柱内缺氧还原条件的形成与演变<sup>[63]</sup>。

Mo、W、U 在冷泉沉积物中的迁移、转化和富集机制各具特点,但均与甲烷渗漏驱动下的氧化还原及硫化过程相关。因此,综合分析它们的地球化学特征能够从不同角度提供关于冷泉系统早期成岩环境特征、关键地球化学界面动态变化及对甲烷活动响应的信息。

### 1.5 Ba、REE 的生物地球化学行为

自生矿物中 Ba 与 REE 的地球化学特征能够有效记录冷泉早期成岩过程的环境信息,但它们响应的关键过程与信息侧重点不同<sup>[18-19, 48]</sup>。Ba 作为一种碱土金属元素,在冷泉沉积环境中的行为与甲烷驱动的生物地球化学过程密切相关,形成了指示环境变化的独特地球化学记录。其核心机制涉及自生重晶石在 SMTZ 附近的溶解-扩散-沉淀循环。随着沉积物埋藏进入硫酸盐耗尽的 SMTZ 下方,固相 Ba(如生物成因重晶石)会发生溶解,溶解态的  $\text{Ba}^{2+}$  向上扩散至富硫酸盐层位时,便会沉淀形成自

生重晶石,在 SMTZ 附近(通常略靠上方)形成特征性的“Ba 峰”<sup>[14, 64-68]</sup>。

Ba 峰是 SMTZ 深度的地质标记,其在沉积记录中的位置变化是研究冷泉系统甲烷通量历史动态的关键指标。沉积柱中保留的、明显位于当前 SMTZ 之上的“古 Ba 峰”,明确指示了过去 SMTZ 曾位于更浅深度,这通常对应着历史上更高的甲烷通量时期<sup>[69-70]</sup>。一个可识别 Ba 峰的形成与保存通常需要 SMTZ 在特定深度稳定数千年甚至更长时间,体现了其记录长期环境特征的能力<sup>[65-66]</sup>。进而,由不同深度形成的 Ba 峰序列构成了冷泉甲烷通量随时间变化的地质记录,这种变化常与影响甲烷供给的地质过程(如天然气水合物的分解或稳定)相关联<sup>[69-70]</sup>。因此,研究冷泉沉积物中自生重晶石的时空分布、成因机制以及相关地球化学特征(如结合 Ba 或 S 的同位素分析),是理解甲烷渗漏历史、重建古环境条件以及探究深部地质过程的重要手段<sup>[71-72]</sup>。

REE 因其特殊的电子层结构和系统变化的原子半径,其地球化学行为能灵敏地响应成岩环境条件的变化<sup>[73]</sup>,是示踪冷泉系统地球化学过程的有效工具。冷泉独特的环境条件驱动着 REE 在沉积物固相组分与孔隙水之间发生显著的再分配。在早期成岩阶段,REE(尤其是 LREE 和 MREE)的分布会受到铁锰氧化物的吸附清除及后续还原溶解的影响。此外,冷泉环境中的氧化还原梯度直接调控着变价元素的行为。特别是 Ce 因其对氧化还原敏感的价态转变( $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ )而易发生分异,形成可指示环境变化的 Ce 异常<sup>[74-76]</sup>。同时,在冷泉孔隙水中,REE 的溶解度和迁移性很大程度上受控于络合作用。在高碱度和高溶解无机碳浓度的孔隙水中,碳酸根离子( $\text{CO}_3^{2-}$ )成为重要的 REE 络合配体,这显著提升了 REE(尤其是 HREE)的整体溶解度,同时也影响着 REE 的分馏特征(如 LREE/HREE 及 Y/Ho 比值)<sup>[19, 77]</sup>。而 REE 与冷泉环境中大量形成的自生矿物(特别是自生碳酸盐)的相互作用决定了其最终固相归宿。 $\text{REE}^{3+}$  因与  $\text{Ca}^{2+}$  半径相近,可以通过类质同象替换进入碳酸盐矿物的晶格<sup>[78]</sup>。但 REE 进入晶格的行为并非简单的捕获,而是受到分配系数(依赖于矿物结构、流体络合状态等)的控制,导致矿物相对其形成的流体发生特定 REE 分馏。除碳酸盐外,磷灰石等其他自生矿物对 REE 也有很强的亲和力,其沉淀或溶解同样会影响环境中 REE 的分布<sup>[79]</sup>。因此,保存在自生矿物中的 REE 模式(如 LREE/HREE 比值、Ce 异常等)是其形成时流体特征与矿物结晶分馏效应共同作用的综合记录。

综上所述,冷泉沉积体系中,Ba 峰作为 SMTZ 深度和甲烷通量历史的指示,侧重记录冷泉系统的长期平均状态和宏观演变;而 REE 行为则更灵敏地捕捉成岩过程中孔隙水的化学条件及矿物反应等瞬时或局部信息。联合运用 Ba 和 REE 地球化学体系,能够从不同尺度上解析冷泉系统的复杂演化历史。

## 2 冷泉环境中关键金属元素指标的发展与应用

基于前文对金属元素在冷泉环境中基本行为的阐述,近年来随着分析技术的进步和对元素迁移转化机制理解的深化,一系列地球化学指标被开发并广泛应用于冷泉研究,为深入解析冷泉系统内部过程提供了重要视角。总体而言,这些元素指标主要聚焦于两类关键科学问题:一是揭示冷泉系统内部由甲烷渗漏活动主导的复杂氧化还原条件及其时空演变;二是示踪与冷泉特殊生态系统紧密相关的生物地球化学过程,尤其是微生物代谢活动及其对环境的影响。本章将重点介绍这两类金属元素指标体系在冷泉研究中的最新进展与应用实例,其核心内容可由图 3 直观展现。

### 2.1 冷泉氧化还原条件的金属元素指标

铁的地球化学参数是判识冷泉沉积物中复杂氧化还原梯度和早期成岩过程的关键工具。其中,铁组分分析是应用最为广泛且核心的手段之一,特别是高活性铁( $\text{Fe}_{\text{HR}}$ )与总铁( $\text{Fe}_{\text{T}}$ )的比值( $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ )以及黄铁矿铁( $\text{Fe}_{\text{py}}$ )与  $\text{Fe}_{\text{HR}}$  的比值( $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$ )<sup>[81]</sup>。

$\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$  是判别沉积环境氧化还原状态的常用指标。通常, $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}} < 0.22$  (古老沉积物)或  $< 0.38$  (现代沉积物)指示氧化环境,而在冷泉甲烷渗漏影响下,由于有机质的快速降解和硫酸盐还原, $\text{Fe}_{\text{HR}}/\text{Fe}_{\text{T}}$  值常显著升高,指示更为缺氧的环境。在缺氧条件下, $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$  比值可进一步判断硫化程度。若该比值大于  $0.7 \sim 0.8$ , 则强烈指示硫化环境的存在。在冷泉活动的中心区域,尤其是 SMTZ 附近,由于 AOM 过程促进硫化物大量生成, $\text{Fe}_{\text{py}}/\text{Fe}_{\text{HR}}$  比值往往远高于非渗漏区,成为识别甲烷渗漏影响下强硫化成岩环境的有效证据<sup>[82-84]</sup>。相应地,沉积物中活性铁转化为黄铁矿的相对比例,即黄铁矿化程度在这些区域也常表现出高值( $> 0.75$ ),直接指示了强烈的硫化作用<sup>[15]</sup>。应用这些指标时,仍需关注铁的初始来源、沉积物类型(如碳酸盐含量)以及其他强还原过程(如铁还原)的影响<sup>[85]</sup>。

Mo 与 U 的元素组合是判别冷泉环境氧化还原条件的另一常用指标体系。沉积物中 Mo 的含量或其富集因子( $\text{Mo}_{\text{EF}}$ )是识别冷泉硫化环境的直接证据<sup>[48]</sup>。在受甲烷强烈渗漏影响的冷泉区域,AOM 过程产生的大量  $\text{H}_2\text{S}$  促进了硫代钼酸盐的形成与固定,沉积物中  $\text{Mo}_{\text{EF}}$  值往往远高于非渗漏区,通常  $\text{Mo}_{\text{EF}} > 10$  被认为是沉积环境持续硫化的关键地球化学标志,其富集峰值可指示甲烷渗漏活动引发的硫化界面位置<sup>[8-9,12]</sup>。经典的 Mo-U 协变体系则为精确判别不同缺氧程度提供了更为有力的工具。冷泉研究中常采用自生 Mo 与自生 U 的比值( $\text{Mo}_{\text{auth}}/\text{U}_{\text{auth}}$ , 或其富集因子比  $\text{Mo}_{\text{EF}}/\text{U}_{\text{EF}}$ )以及  $\text{Mo}_{\text{EF}}-\text{U}_{\text{EF}}$  对数图解(图 4a)进行判识,从而区分弱氧化、缺氧非硫化及

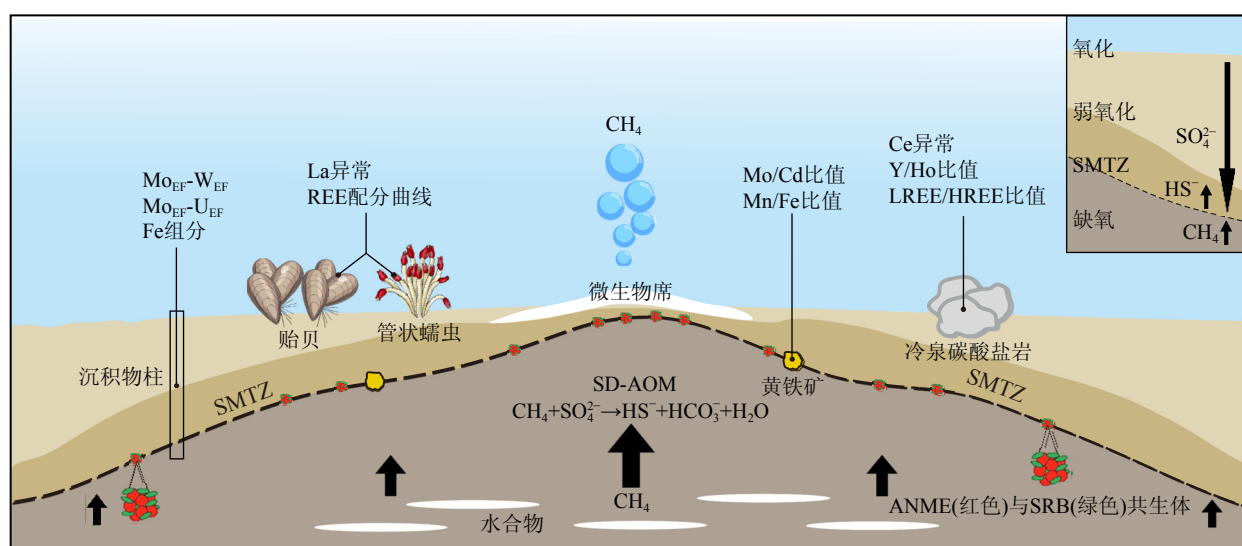


图 3 冷泉系统中不同载体的代表性金属元素地球化学指标示意图<sup>[80]</sup>

Fig.3 Schematic diagram of representative metal element geochemical indicators in different carriers within a cold seep system<sup>[80]</sup>

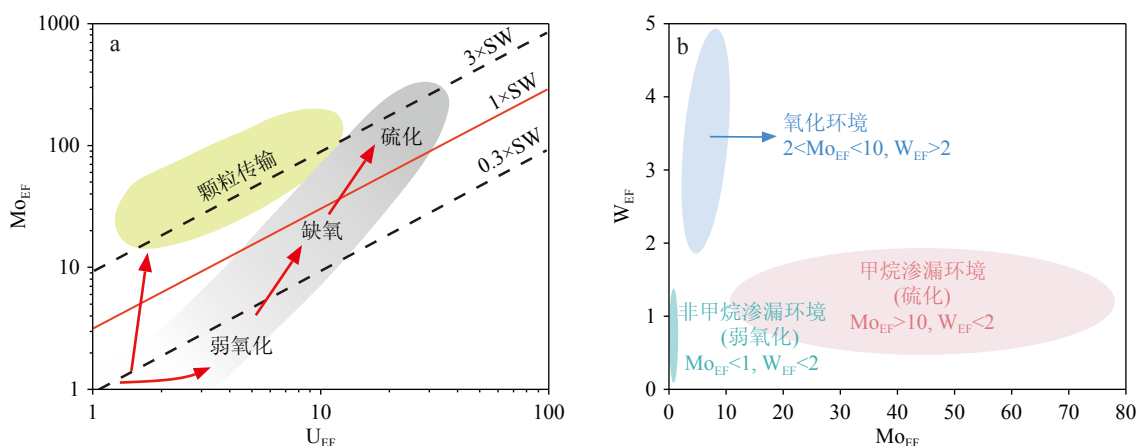


图4  $Mo_{EF}$ - $U_{EF}$  协变图解: 判别沉积环境氧化还原条件<sup>[59]</sup> (a) 及  $W_{EF}$ - $Mo_{EF}$  协变图解: 区分不同渗漏和氧化还原环境<sup>[11]</sup> (b)

Fig.4  $Mo_{EF}$ - $U_{EF}$  covariation diagram for discerning sedimentary redox conditions<sup>[59]</sup> (a), and  $W_{EF}$ - $Mo_{EF}$  covariation diagram for distinguishing different seepage and redox environments<sup>[11]</sup> (b)

硫化环境<sup>[59]</sup>。Hu 等<sup>[8]</sup>对冷泉自生碳酸盐岩的研究发现,较高的  $Mo_{auth}/U_{auth}$  比值指示更强的还原环境(如硫化条件),较低比值则对应相对较弱的还原条件(如弱氧化-缺氧),该比值变化亦可反映渗漏强度等环境因素的动态变化。而 Deng 等<sup>[9]</sup>通过分析冷泉区钻探岩芯沉积物的微量元素地球化学特征,识别出甲烷渗漏的3个阶段:阶段2的碳酸盐岩具有极高的 Mo 含量,且  $Mo_{EF}/U_{EF}$  值几乎均大于海水参考值(SW),表明强烈的甲烷渗漏导致了间歇性乃至持续的硫化环境;而阶段1和3的碳酸盐 Mo 含量较低,  $Mo_{EF}/U_{EF}$  值  $\leq SW$ ,反映了硫化条件局限于孔隙水的较低甲烷通量。应用 Mo-U 体系时,需注意陆源碎屑输入和成岩过程中两者可能存在的差异性迁移对结果的影响。

除上述经典指标外,针对冷泉特殊的生物地球化学过程,近些年开发了一些更具针对性的指标,特别是利用自生矿物(尤其是黄铁矿)中金属元素的组成特征来解析渗漏活动和成岩环境。研究表明,在甲烷渗漏区的 SMTZ,强烈的 SD-AOM 过程产生大量  $H_2S$  促进 Mo 的固定,同时抑制有机质降解驱动的硫酸盐还原(OSR)过程,导致与 OSR 相关的 Cd 在黄铁矿中相对亏损,因此黄铁矿中的高 Mo/Cd 比值( $>16.02$ )可作为识别甲烷渗漏活动的潜在指标<sup>[10, 83, 86]</sup>。进一步地,黄铁矿中多种金属元素的富集模式及其比值也可能响应于甲烷渗漏强度和氧化还原条件的变化。Yu 等<sup>[83]</sup>的研究系统评估了黄铁矿中多种金属元素(如 Ca、Mg、Sr、Cr、Mn、As 等)作为甲烷渗漏活动指标的潜力,发现这些元素的特定组合特征能够有效示踪渗漏强度和成岩环境的演变。Smrzka 等<sup>[44]</sup>的研究表明,黄铁矿中

的 Mn/Fe 比值与 Mo-Cu-Zn 的协同富集可以作为区分甲烷渗漏系统与油渗漏系统的潜在工具,这为识别特定渗漏类型提供了新思路。

此外,沉积物中的 Mo-W 体系也被提出作为示踪甲烷渗漏的指标。这利用了 Mo 和 W 在硫化环境下的行为差异:Mo 强烈富集,而 W 因形成的硫代物种溶解度较高通常不倾向于显著富集,甚至可能亏损。因此,沉积物中高 Mo/W 摩尔比值( $>10$ )、高  $Mo_{EF}$  ( $>10$ )与低  $W_{EF}$  ( $<2$ )的组合可有效指示甲烷渗漏硫化环境,并区别于其他类型的氧化还原背景<sup>[11, 62]</sup>(图 4b)。

利用金属元素指标判别冷泉氧化还原条件时,理解各指标建立的地球化学原理、适用范围和潜在影响因素至关重要。总结而言,在甲烷渗漏活动影响的区域,沉积物或特定自生矿物相中通常会表现出高  $Fe_{HR}/Fe_T$ 、高  $Fe_{py}/Fe_{HR}$ 、高的黄铁矿化程度、显著的 Mo 富集(高  $Mo_{EF}$ )、高 Mo/Cd 比值和高 Mo/W 摩尔比值等地球化学特征。鉴于冷泉系统的复杂性,单一指标往往难以全面反映所有过程,多指标的综合应用与地质背景的细致分析是准确解读的关键。

## 2.2 冷泉生物代谢活动的金属元素示踪

REE 的地球化学行为不仅是理解冷泉系统物理化学过程的关键工具<sup>[8, 13, 23]</sup>,近年来的研究更揭示了其能够指示微生物代谢活动。特别是 LREE 富集及 La 异常特征,为解析冷泉生态系统功能,尤其是 AeOM 过程提供了新的视角<sup>[16, 87-90]</sup>。研究表明,许多参与 AeOM 过程的关键微生物在其代谢途径中依赖一种特殊的 XoxF 型甲醇脱氢酶(Methanol

Dehydrogenase, MDH)。与传统的依赖  $\text{Ca}^{2+}$  的 MxaF 型 MDH 不同, XoxF 型 MDH 选择性地利用 La 和 Ce 等 LREE 作为活性中心的辅因子<sup>[91, 92]</sup>。这种生物需求导致在与 AeOM 活动相关的生物体及其矿化产物中, 能够观察到独特的 REE 配分模式和富集特征, 其中最突出的是正 La 异常信号。研究表明, 在冷泉区与甲烷氧化菌共生的生物, 例如 *Gigantidas* 属深海贻贝, 其体内普遍检测到异常高的 LREE 含量和显著的正 La 异常<sup>[16]</sup>。类似地, 在冷泉管状蠕虫的软组织中也记录到了 La 富集信号<sup>[87, 90, 93]</sup>。但这一特征在仅依赖硫氧化共生菌的生物中观察不到(图 5a), 从而可以将正 La 异常与 AeOM 活动联系起来。

AeOM 活动不仅引发 LREE 异常, 而且导致其他微量金属元素的富集<sup>[38, 87, 93]</sup>。Jia 等<sup>[90]</sup>的研究显示, 在管状蠕虫 *Paraescarpia echinospica* 的组织中, La 与 Cu 的含量呈现正相关(图 5b), 这归因于其体表共生的好氧甲烷氧化细菌在代谢过程中对 LREE 和 Cu 的协同吸收。这种由特定微生物代谢活动产生的“REE 指纹”能够稳定保存在生物硬体化石及自生碳酸盐中, 为追溯古海洋 AeOM 活动历史提供了重要的研究手段。

与 REE 类似, 其他多种微量元素也因与特定微生物代谢途径的紧密联系, 成为示踪冷泉生物过程的重要工具。Ni 作为 MCR 的关键组分, 在冷泉碳酸盐岩脂质组分中的富集模式是探讨古 AOM 活动强度及微生物群落金属利用策略的切入点<sup>[41]</sup>。此外研究发现, 除了 Ni 之外, Co、Cu、Zn 和 Mo 等元素在脂类组分中也表现出优先富集, 指示了这些金

属作为多种参与甲烷循环和化能自养过程的金属酶辅因子, 其“金属酶印记”共同反映了 AOM 相关微生物群落的综合代谢需求<sup>[17, 41]</sup>。进一步地, 由于这些金属元素在被微生物选择性吸收和利用的过程中常伴随有显著的同位素分馏, 因此分析这些生物标志物或自生矿物中特定金属的稳定同位素组成, 是示踪金属生物地球化学循环的有力手段<sup>[94-96]</sup>。

### 3 结语与展望

本文系统阐述了冷泉沉积环境中关键金属元素的生物地球化学行为, 并梳理了依据其特征建立的、用以指示氧化还原条件和特定生物地球化学过程的指标体系。这些研究凸显了金属元素作为记录冷泉系统演化、流体活动、微生物代谢及成岩环境变化信息载体的重要性。然而, 冷泉系统的复杂性与多重影响因素使得单一指标的应用存在局限性, 多指标综合判读并与地质背景紧密结合是提升准确性的关键。

当前, 冷泉微量元素地球化学研究已取得显著进展, 但未来的探索仍面临诸多机遇与挑战, 值得在以下几个方向深化和拓展:

(1) 深化特定矿物载体的高分辨率原位微区分析技术的应用。LA-ICP-MS、纳米二次离子质谱法等技术可实现微米至纳米尺度的原位高精度探测, 能够揭示微量元素在特定矿物相(如黄铁矿、碳酸盐岩)或微生物聚集体中的赋存状态及空间分布, 进而将这些微观分布特征与特定的成岩事件或微生物代谢活动建立直接联系, 为解析冷泉系统的元

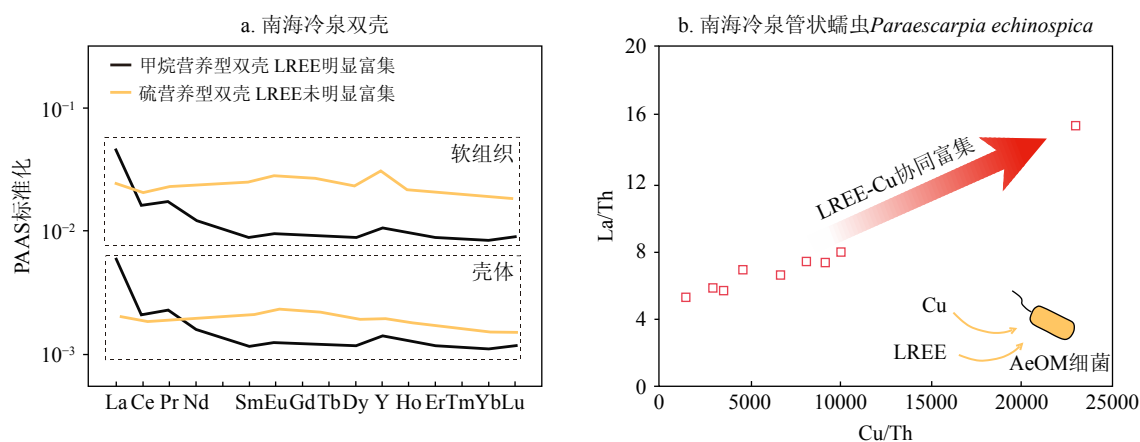


图 5 南海冷泉不同营养类型双壳的壳体与软组织稀土元素 PAAS 标准化配分模式<sup>[40]</sup> (a) 及南海冷泉管状蠕虫中 La/Th 与 Cu/Th 的关系揭示 LREE-Cu 协同富集 (b)<sup>[90]</sup>

Fig.5 PAAS-normalized REE distribution patterns in shells and soft tissues of different trophic-type bivalves from South China Sea cold seeps<sup>[40]</sup> (a), and relationship between La/Th and Cu/Th in tube worms from South China Sea cold seeps revealing LREE-Cu co-enrichment<sup>[90]</sup> (b)

素迁移、富集与固定机制提供关键证据。

(2) 拓展金属稳定同位素体系的应用广度与深度。Fe、Mo 等同位素体系对氧化还原条件和成岩过程响应灵敏, 在示踪铁的生物地球化学循环及反演甲烷渗漏强度等方面已展现出潜力<sup>[12, 29, 97-98]</sup>。此外, 与生命过程紧密相关的 Ni、Cu、Zn、Hg 等同位素体系, 则为直接示踪由特定金属酶驱动的代谢途径或关键生物地球化学过程(如甲基汞生成)提供了独特视角。系统开展这些金属同位素研究, 将为示踪元素来源、迁移路径及区分生物与非生物过程提供直接且有利的证据<sup>[57, 94-96]</sup>。

(3) 加强微量元素地球化学与微生物学的结合。冷泉中微量元素的行为与微生物群落的代谢活动和生态功能密切相关。未来研究应加强微量元素地球化学特征同微生物群落功能基因(如参与金属酶合成的基因)的结合分析, 阐明微生物群落对关键元素迁移、转化途径的调控, 并评估微量元素对微生物群落功能及冷泉生态系统循环的影响。

## 参考文献 (References)

- [1] 陈多福, 陈先沛, 陈光谦. 冷泉流体沉积碳酸盐岩的地质地球化学特征 [J]. *沉积学报*, 2002, 20(1): 34-40. [CHEN Duofu, CHEN Xianpei, CHEN Guangqian. Geology and geochemistry of cold seepage and venting-related carbonates[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(1): 34-40.]
- [2] Kennedy M J, Christie-Blick N, Sohl L E. Are Proterozoic cap carbonates and isotopic excursions a record of gas hydrate destabilization following Earth's coldest intervals?[J]. *Geology*, 2001, 29(5): 443-446.
- [3] Jiang G Q, Kennedy M J, Christie-Blick N. Stable isotopic evidence for methane seeps in Neoproterozoic postglacial cap carbonates[J]. *Nature*, 2003, 426(6968): 822-826.
- [4] Regnier P, Dale A W, Arndt S, et al. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: a modeling perspective[J]. *Earth-Science Reviews*, 2011, 106(1-2): 105-130.
- [5] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407(6804): 623-626.
- [6] 冯东, 陈多福, 苏正, 等. 海底甲烷缺氧氧化与冷泉碳酸盐岩沉淀动力学研究进展 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2006, 26(3): 125-131. [FENG Dong, CHEN Duofu, SU Zheng, et al. Anaerobic oxidation of methane and seep carbonate precipitation kinetics at seafloor[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2006, 26(3): 125-131.]
- [7] Ruban A, Tesi T, Yaroshchuk E, et al. The influence of cold seepage on the grain size and geochemistry of sediments from the Laptev Sea shelf[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2024, 160: 106638.
- [8] Hu Y, Feng D, Peckmann J, et al. New insights into cerium anomalies and mechanisms of trace metal enrichment in authigenic carbonate from hydrocarbon seeps[J]. *Chemical Geology*, 2014, 381: 55-66.
- [9] Deng Y N, Chen F, Hu Y, et al. Methane seepage patterns during the middle Pleistocene inferred from molybdenum enrichments of seep carbonates in the South China Sea[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 125: 103701.
- [10] Miao X, Feng X, Li J, et al. Enrichment mechanism of trace elements in pyrite under methane seepage[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2022, 21: 18-22.
- [11] Miao X M, Oppo D, Wei J G, et al. Enrichment pattern of tungsten in sediments under methane seepage environments: applicability as a proxy for tracing and reconstructing (paleo-) methane seepage[J]. *Chemical Geology*, 2024, 663: 122262.
- [12] Jin M, Chen F, Li N, et al. Isotope evidence for the enrichment mechanism of molybdenum in methane-seep sediments: implications for past seepage intensity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024, 373: 282-291.
- [13] Ge L, Jiang S Y, Swennen R, et al. Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: evidence from trace and rare earth element geochemistry[J]. *Marine Geology*, 2010, 277(1-4): 21-30.
- [14] Liu S, Feng X L, Feng Z Q, et al. Geochemical evidence of methane seepage in the sediments of the Qiongdongnan Basin, South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2020, 543: 119588.
- [15] Qin S S, Zhu M X, Li T, et al. Geochemistry of iron and trace metals in seep carbonates of the middle Okinawa Trough impacted by hydrothermal plumes[J]. *Chemical Geology*, 2024, 648: 121950.
- [16] Wang X, Barrat J A, Bayon G, et al. Lanthanum anomalies as fingerprints of methanotrophy[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2020, 14: 26-30.
- [17] 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.
- [18] Smrzka D, Zwicker J, Bach W, et al. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review[J]. *Facies*, 2019, 65(4): 41.
- [19] 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.
- [20] Lemaitre N, Bayon G, Ondréas H, et al. Trace element behaviour at cold seeps and the potential export of dissolved iron to the ocean[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 404: 376-388.
- [21] Wang Q X, Chen D F, Peckmann J. Iron shuttle controls on molybdenum, arsenic, and antimony enrichment in Pliocene methane-seep carbonates from the southern Western Foothills, Southwestern Taiwan[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 100: 263-269.
- [22] Tribouillard N, Du Châtelet E A, Gay A, et al. Geochemistry of cold seepage-impacted sediments: per-ascensum or per-descensum trace metal enrichment?[J]. *Chemical Geology*, 2013, 340: 1-12.
- [23] Bayon G, Birot D, Ruffine L, et al. Evidence for intense REE scavenging at cold seeps from the Niger Delta margin[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312(3-4): 443-452.
- [24] Ota Y, Suzumura M, Tsukasaki A, et al. Anaerobic oxidation of meth-

- ane and trace-element geochemistry in microbial mat-covered sediments related to methane seepage, northeastern Japan Sea[J]. *Chemical Geology*, 2022, 611: 121093.
- [25] Peckmann J, Reimer A, Luth U, et al. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea[J]. *Marine Geology*, 2001, 177(1-2): 129-150.
- [26] Jørgensen B B, Böttcher M E, Lüschen H, et al. Anaerobic methane oxidation and a deep H<sub>2</sub>S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(9): 2095-2118.
- [27] Gong S G, Izon G, Peng Y B, et al. Multiple sulfur isotope systematics of pyrite for tracing sulfate-driven anaerobic oxidation of methane[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2022, 597: 117827.
- [28] Lin Z Y, Sun X M, Peckmann J, et al. How sulfate-driven anaerobic oxidation of methane affects the sulfur isotopic composition of pyrite: a SIMS study from the South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2016, 440: 26-41.
- [29] Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, et al. The enrichment of heavy iron isotopes in authigenic pyrite as a possible indicator of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: insights from the South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2017, 449: 15-29.
- [30] Lin Z Y, Sun X M, Chen K Y, et al. Effects of sulfate reduction processes on the trace element geochemistry of sedimentary pyrite in modern seep environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 333: 75-94.
- [31] Beal E J, House C H, Orphan V J. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation[J]. *Science*, 2009, 325(5937): 184-187.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Canfield D E, Thamdrup B. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term 'suboxic' would go away[J]. *Geobiology*, 2009, 7(4): 385-392.
- [35] 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.
- [36] Xu C L, Li Q, Lv T H, et al. Dynamic interactions between Fe, Mn, S and C cycles in the Okinawa Trough seep sediments[J]. *Global and Planetary Change*, 2025, 248: 104736.
- [37] Zhang H, Zhou J M, Yuan P, et al. Implication from mineralogical and geochemical characteristics of authigenic micronodules in the Haima cold seeps for understanding the manganese geochemistry in active seepage[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2023, 128(3): e2022JC019194.
- [38] 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.
- [39] Krüger M, Meyerderks A, Glöckner F O, et al. A conspicuous nickel protein in microbial mats that oxidize methane anaerobically[J]. *Nature*, 2003, 426(6968): 878-881.
- [40] 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.]
- [41] 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.
- [42] Lane T W, Morel F M M. A biological function for cadmium in marine diatoms[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2000, 97(9): 4627-4631.
- [43] Lane T W, Saito M A, George G N, et al. A cadmium enzyme from a marine diatom[J]. *Nature*, 2005, 435(7038): 42.
- [44] Smrzka D, Lin Z, Monien P, et al. Pyrite-based trace element fingerprints for methane and oil seepage[J]. *Geochemical Perspectives Letters*, 2024, 29: 33-37.
- [45] Wang B, Lei H Y, Huang F F. Impacts of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane on the morphology, sulfur isotope, and trace element content of authigenic pyrite in marine sediments of the northern South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 139: 105578.
- [46] Morse J W, Luther III G W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(19-20): 3373-3378.
- [47] Baya C, Le Pape P, Baptiste B, et al. Influence of trace level As or Ni on pyrite formation kinetics at low temperature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 300: 333-353.
- [48] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update[J]. *Chemical Geology*, 2006, 232(1-2): 12-32.
- [49] Wang X, Wang J Y, Mao S H, et al. Speciation and distribution of arsenic in cold seep sediments of the South China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 202: 116258.
- [50] Shi L D, Guo T, Lv P L, et al. Coupled anaerobic methane oxidation and reductive arsenic mobilization in wetland soils[J]. *Nature Geoscience*, 2020, 13(12): 799-805.
- [51] Zhang C W, Liu X Y, Shi L D, et al. Unexpected genetic and microbial diversity for arsenic cycling in deep sea cold seep sediments[J]. *npj Biofilms and Microbiomes*, 2023, 9(1): 13.
- [52] Carvalho L, Monteiro R, Figueira P, et al. Vertical distribution of major, minor and trace elements in sediments from mud volcanoes of the Gulf of Cadiz: evidence of Cd, As and Ba fronts in upper layers[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2018, 131: 133-143.
- [53] Tribouillard N. Arsenic in marine sediments: how robust a redox proxy?[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 550: 109745.
- [54] Brown Jr G, Sleeper K, Johnson M W, et al. Mercury concentrations, speciation, and isotopic composition in sediment from a cold seep in

- the northern Gulf of Mexico[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 77(1-2): 308-314.
- [55] Mu X D, Wang X D, Lan Z W, et al. Involvement of Hg-bearing methane seeps in forming Ediacaran cap carbonate in South China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2024, 651: 112389.
- [56] Argentino C, Kalenitchenko D, Lindgren M, et al. HgCl<sub>2</sub> addition to pore water samples from cold seeps can affect the geochemistry of dissolved inorganic carbon ([DIC],  $\delta^{13}\text{CDIC}$ )[J]. *Marine Chemistry*, 2023, 251: 104236.
- [57] Li J W, Dong X Y, Tang Y J, et al. Deep sea cold seeps are a sink for mercury and source for methylmercury[J]. *Communications Earth & Environment*, 2024, 5(1): 324.
- [58] Yuan J J, Liu Y, Chen S, et al. Mercury isotopes in deep-sea epibenthic biota suggest limited Hg transfer from photosynthetic to chemosynthetic food webs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(16): 6550-6562.
- [59] Algeo T J, Tribovillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation[J]. *Chemical Geology*, 2009, 268(3-4): 211-225.
- [60] Chen F, Hu Y, Feng D, et al. Evidence of intense methane seepages from molybdenum enrichments in gas hydrate-bearing sediments of the northern South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2016, 443: 173-181.
- [61] Nan J B, Tsang M Y, Li J, et al. Postdepositional behavior of molybdenum in deep sediments and implications for paleoredox reconstruction[J]. *Geophysical Research Letters*, 2023, 50(21): e2023GL104706.
- [62] Akintomide O A, Adebayo S, Horn J D, et al. Geochemistry of the redox-sensitive trace elements molybdenum, tungsten, and rhenium in the euxinic porewaters and bottom sediments of the Pettaquamscutt River estuary, Rhode Island[J]. *Chemical Geology*, 2021, 584: 120499.
- [63] Hu Y, Feng D, Liang Q Y, et al. Impact of anaerobic oxidation of methane on the geochemical cycle of redox-sensitive elements at cold-seep sites of the northern South China Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2015, 122: 84-94.
- [64] Torres M E, Brumsack H J, Bohrmann G, et al. Barite fronts in continental margin sediments: a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts[J]. *Chemical Geology*, 1996, 127(1-3): 125-139.
- [65] Dickens G R. Sulfate profiles and barium fronts in sediment on the Blake Ridge: present and past methane fluxes through a large gas hydrate reservoir[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(4): 529-543.
- [66] Riedinger N, Kasten S, Gröger J, et al. Active and buried authigenic barite fronts in sediments from the Eastern Cape Basin[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 241(3-4): 876-887.
- [67] Griffith E M, Paytan A. Barite in the ocean—occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications[J]. *Sedimentology*, 2012, 59(6): 1817-1835.
- [68] 冯东, 陈多福. 海底沉积物孔隙水钡循环对天然气渗漏的指示[J]. *地球科学进展*, 2007, 22(1): 49-57. [FENG Dong, CHEN Duofu. Barium cycling in pore water of seafloor sediment: indicator of methane fluxes[J]. *Advances in Earth Science*, 2007, 22(1): 49-57.]
- [69] Kasten S, Nöthen K, Hensen C, et al. Gas hydrate decomposition recorded by authigenic barite at pockmark sites of the northern Congo Fan[J]. *Geo-Marine Letters*, 2012, 32(5-6): 515-524.
- [70] Feng J X, Luo M, Liang J Q, et al. Possible links with methane seepage and gas hydrate dynamics inferred from authigenic barite records in the northern south china sea[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2022, 10: 968504.
- [71] Wood R S, Lepland A, Oglione R C, et al. Microscale  $\delta^{34}\text{S}$  heterogeneities in cold seep barite record variable methane flux off the Lofoten-Vesterålen Continental Margin, Norway[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 574: 117164.
- [72] Magnall J M, Gleeson S A, Stern R A, et al. Open system sulphate reduction in a diagenetic environment— isotopic analysis of barite ( $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) and pyrite ( $\delta^{34}\text{S}$ ) from the Tom and Jason Late Devonian Zn-Pb-Ba deposits, Selwyn Basin, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 180: 146-163.
- [73] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21(1): 169-200.
- [74] German C R, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules[J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(5): 823-833.
- [75] Feng D, Chen D F, Peckmann J. Rare earth elements in seep carbonates as tracers of variable redox conditions at ancient hydrocarbon seeps[J]. *Terra Nova*, 2009, 21(1): 49-56.
- [76] De Baar H J W, Bacon M P, Brewer P G, et al. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(9): 1943-1959.
- [77] Byrne R H, Kim K H. Rare earth element scavenging in seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2645-2656.
- [78] Zhong S J, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(3): 443-453.
- [79] Haley B A, Klinkhammer G P, McManus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1265-1279.
- [80] Mienert J, Berndt C, Tréhu A M, et al. World Atlas of Submarine Gas Hydrates in Continental Margins[M]. Cham: Springer, 2022.
- [81] Poulton S W, Canfield D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates[J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(3-4): 209-221.
- [82] Miao X M, Feng X L, Liu X T, et al. Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, 133: 105231.
- [83] Yu X, Miao X M, Oppo D, et al. Trace element signatures in sedimentary pyrite as indicators of methane seepage activities[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2025, 173: 107290.
- [84] Qin S S, Zhu M X, Sun Z L, et al. Diagenetic geochemistry of iron, sulfur, and molybdenum in sediments of the middle Okinawa Trough

- impacted by hydrothermal plumes and/or cold seeps[J]. *Earth and Space Science*, 2023, 10(3): e2022EA002709.
- [85] Raiswell R, Hardisty D S, Lyons T W, et al. The iron paleoredox proxies: a guide to the pitfalls, problems and proper practice[J]. *American Journal of Science*, 2018, 318(5): 491-526.
- [86] Gong S G, Mao H N, Jiang X Y, et al. Evaluating the impact of methane flux on the trace element geochemistry of sedimentary pyrite: insights from the South China Sea[J]. *Chemical Geology*, 2025, 690: 122868.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] Sun Y D, Di P F, Peckmann J, et al. Trace and rare earth element fingerprints of aerobic oxidation of methane in seep - dwelling bivalves[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2024, 129(3): e2023JC020475.
- [90] Jia Z C, Li N, Peckmann J, et al. Geochemical fingerprinting of siboglinid tube worms: insights from stable isotopes (C, N, and S) and trace elements[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2025, 130(3): e2024JC022177.
- [91] Skovran E, Palmer A D, Rountree A M, et al. XoxF is required for expression of methanol dehydrogenase in *Methylobacterium extorquens* AM1[J]. *Journal of bacteriology*, 2011, 193(21): 6032-6038.
- [92] 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.
- [93] Duperron S, Gaudron S M, Lemaitre N, et al. A microbiological and biogeochemical investigation of the cold seep tubeworm *Escarpia southwardae* (Annelida: Siboglinidae): symbiosis and trace element composition of the tube[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2014, 90: 105-114.
- [94] Chen C, Wang J S, Algeo T J, et al. Application of pyrite trace-metal and S and Ni isotope signatures to distinguish sulfate- versus iron-driven anaerobic oxidation of methane[J]. *Chemical Geology*, 2024, 662: 122211.
- [95] 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.
- [96] Zhang G L, Deng Y N, Chen F, et al. Copper and zinc isotopic compositions of methane-derived carbonates: implications for paleo-methane seepage and paleoenvironmental proxies[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2024, 136(9-10): 4005-4017.
- [97] Lin Z Y, Sun X M, Lu Y, et al. Iron isotope constraints on diagenetic iron cycling in the Taixinan seepage area, South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 168: 112-124.
- [98] Miao X M, Wei J G, Li J R, et al. Isotopically light Mo in sediments of methane seepage controlled by the benthic Fe-Mn redox shuttle process[J]. *Global and Planetary Change*, 2024, 239: 104512.