

现代沉积环境中铁的微生物矿化作用

车 遥¹, 孙振亚², 陈敬中¹

(1. 中国地质大学 地学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工业大学 测试中心, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 在自然界水体中生活及实验室培养的铁细菌细胞, 可以沉淀各种铁矿物, 其中以铁的氢氧化物和氧化物最常见。细菌的荷电表面可以吸附金属, 并且它们新陈代谢产生的排泄物进入周围环境还可诱发生物矿化作用。细菌在水系中普遍存在并具有固有的生物成矿能力, 因此, 它们在控制现代和古代沉积环境中铁的循环起到极为重要的作用。

关 键 词: 铁细菌; 生物成矿; 铁矿物; 沉积环境

中图分类号: P587.44; P939.1

文献标识码: A

1 概 述

生物矿物体是生物的有机化合物分子与环境的无机矿物离子相互作用的复杂产物。生物矿化作用是在一定条件下, 在生物体的不同部位, 以各种成矿作用方式, 在有机物质影响下, 经历了成核、生长和相变等过程, 并受到生物的化学、空间和结构控制, 特别是形成取向附生的生物矿物集合体^[1]。

生物成矿作用是一种复杂而广泛的固液相之间的生物无机物理化学过程。它不仅受热力学因素(如温度、压力、浓度、pH值和Eh值)以及动力学因素(如成核、结晶和相变等)的控制; 而且也受生物学因素在空间、构造和化学上的控制。生物通过设置自身的生物矿化位置, 调节微环境, 提供有机基质和搬运离子来控制生物成矿作用的方向和过程。

随着生物矿化研究的深入, 微生物在成矿过程中的作用越来越受到重视。因为细菌可以生活在自然界任何具有液态水的地方, 在一些极为苛刻的条件下, 细菌往往是唯一的生命形式。细菌无所不在, 数量众多, 并且体形小, 具有相对最大的比表面积, 能够在其表面聚集各种金属^[8]。这也是细菌能够控制许多现代生物地球化学循环的原因。已知由细菌产生的生物矿物占生物矿物总数的一半以上, 其中铁锰氢氧化物、氧化物以及硫化物占有很大比例。

2 铁生物矿物的种类及其成矿机理

生物成矿作用按其与生命物质的关系可分为生物诱导作用和生物控制作用两种; 其间存在着一系列过渡形式。生物诱导成矿作用(induced biomineralization)是指生物的生命活动与周围环境相互作用而引起的矿化作用。生物控制成矿作用(controlled biomineralization)是指

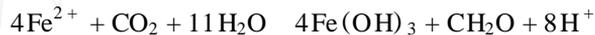
由生物的生命活动引起,并在生物控制下有机物质的成矿作用。微生物形成的铁矿物包括铁的氢氧化物、氧化物、硅酸盐、磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐和硫化物等。现将其中的主要矿物及其成矿机理介绍如下。

2.1 氢氧化铁

微生物沉积的铁氢氧化物包括针铁矿、纤铁矿和水铁矿,它们在自然界各种环境中广泛存在。细菌可诱导细胞外铁的氢氧化物的形成。细胞吸附二价铁的氧化作用和水解作用,以及细菌新陈代谢活动引起的区域 pH 值变化和细胞周围氧化还原条件的改变,都可诱发不溶氢氧化铁的形成。微生物菌席则可以演变成非生物表面的非晶质铁壳来作为触媒加快氢氧化铁的沉淀速率。水铁矿甚至也可产生于死亡细胞的有机残余物中。

沉积氢氧化铁的细菌种属有很多,譬如 *Sphaerotilus*、*Leptothrix*、*Crenothrix*、*Clonothrix*、*Hyphomicrobium* spp. 等。

沉积铁的微生物群体生长于长期被非晶质氢氧化铁覆盖的环境下,这些环境提供了有利于细菌生长的条件——不断供给铁和痕量元素,作为细胞周围理想的营养源。氢氧化铁形成过程中微生物是以 Fe() - 氧化细菌使二价铁氧化所释放出的能量作为能源。因为由二价铁氧化成三价铁的过程中所产生的能量非常小($G_{\text{pH}=2.5} = 6.5 \text{ kcal/mol}$, 氧为电子受体),细菌必须氧化大量的铁以供自身的生长所需,所以,即使数量很少的细菌也与沉积大量的铁相关。在缺氧的光自养微生物中,二价铁的氧化作用只需要通过如下光合系统^[8]即可完成:



2.2 氧化物

微生物形成的铁的氧化物主要有:赤铁矿、针铁矿、纤铁矿及磁铁矿。在多数自然环境中,铁的氧化物,如针铁矿和赤铁矿,是由水铁矿转化而来的。转化的过程为:(1)内部聚集并重排列产生赤铁矿;(2)溶解—再沉淀产生针铁矿。最终产物大都取决于 pH 值,pH 值介于 7~8 时,以赤铁矿为主;pH 值为 4 和 12 时,以针铁矿为主。

铁锰氧化物可以在大洋底、土壤和湖泊沉积物中以结核形式出现。它们的形成与一系列微生物催化反应有关,包括:(1)微生物对金属的富集作用;(2)微生物死亡后金属被搬运到底部沉积;(3)通过有机物质矿化而将金属以离子形式释放出来;(4)随后细菌将 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 氧化形成结核。实验证明,活的 *Leptothrix* 属细胞控制着表层水中 Fe 和 Mn 的分布。其它异养微生物可能通过在细胞表面吸附铁的氧化物和氢氧化物来引起矿物沉积。

磁铁矿产于趋磁细菌,如水螺菌(*Aquaspirillum*)和双鞭毛球菌(*Bilophococcus*)的细胞质内,呈晶链状平行细胞长轴排列。每个磁铁矿晶体边缘为非晶质的含水氧化铁,两者组成磁畴,被有机质壳包围。单个稳定磁畴组合成链,沿长轴方向穿过细胞,使微生物具有按地磁场磁力线定向和游动的能力^[11]。从北半球收集的趋磁细菌 99.9% 以上为向北性,南半球以向南性为主,而赤道附近两种极性的细菌数目近于相等。一般将具有这种属性的细菌统称为趋磁细菌,将趋磁细菌中排列的含铁的一类质泡囊统称为磁小体。趋磁细菌在水环境中是常见的,它们在喜氧带与厌氧带的接触处最为丰富^[10]。生物成因磁铁矿存在于各种沉积环境中,并受到“生物控制”和“生物诱导”二者的制约。

2.3 硅酸盐

微生物作用形成的铁硅酸盐沉积物主要见于温泉和深海热液环境。细菌完全以粒状和球状晶体结壳。晶体形成是通过最初铁吸附于带有阴离子的细胞位置上,其后溶解二氧化硅,通

过氧束缚于羟基之间而加入到生长中的矿物中。

太平洋西北部的深海热液裂口,热液流使周围海水富铁和硅,形成丝状体形态的铁-硅沉积物。这些丝状体与微生物产物的相似性,加上有机碳和丝状体细菌存在,说明微生物可能为矿物的成核作用提供基质。对这些铁-硅沉积物的透射光学显微分析进一步证明了丝状体对铁的强烈聚集作用,然后在其上沉积二氧化硅。丝状体存在于东太平洋隆起的海上粘土沉积中及一种呈独特显微管状形态的绿脱石存在于火山管中,表明细菌对矿物形成具催化作用。

某些中性 pH 水体、碱性碳酸盐饱和水和被金属污染了湖水的湖泊沉积物中,所有的细菌群落都可形成成分和形态各异的复合(Fe,Al)-硅酸盐。采用 *Bacillus subtilis* 细菌的实验研究也表明细菌具有使细粒非晶质(Fe,Al)-硅酸盐成核的能力。含铁硅酸盐矿物中,细菌主要对绿脱石、鲕绿泥石和海绿石等的形成有影响^[16]。

3 展望

综上所述,细菌生物成矿意义重大。细菌通过生理活动,可形成和改变它们周围的环境。随着大量铁矿物产生,细菌从微环境到全球范围介入铁的循环。淡水细菌群落可以从溶液中吸附、固定和还原 Fe、Al、Si 及其他痕量元素,并使它们从水圈转移到底部沉积物中。在北极等缺乏营养供给的环境中,微生物的营养需求可通过再循环机制将磷保留在生物膜内而得到满足。原始细菌的活动可能在前寒武沉积的大量典型化学沉积物-含铁建造带(BIFs)的形成中起重要作用^[8]。据统计,现代铁矿的 90%来自 BIFs,铁生物成矿作用的重要性可想而知。

细菌对地球化学的影响是明显的,但仍有一些问题有待进一步探讨;例如促使微生物在铁的生物成矿过程中占主导地位的原因。目前普遍认为这是因为吸收铁是很多微生物的一个基本功能,实际上几乎所有生物都需要铁作为一种基本的微量营养^[3]。Fe-氢氧化物可以积聚需要的痕量元素和阴离子,从而保护细胞不受氧毒,但对诸如(Fe,Al)-硅酸盐又如何解释其对金属毒性的抵抗呢?一种观点是认为细菌吸附金属的表面积增大而使金属毒性降低所致;另一种观点是认为细胞内形成了抵抗金属的保护机制^[16]。两方面都需要进一步的证据。

对铁的微生物矿化作用的研究,不仅在理论方面意义重大,而且在很多新领域中有着广泛的应用前景。例如:在岩土工程方面,生活在堤坝基下岩土和水中的微生物,使岩土中起胶结作用的游离氧化铁不断活化和流失,引起岩土的物理力学性质不断被破坏,有关专家正在研究通过抑制细菌的生长和活动来提高岩土工程的安全性^[4];在纳米材料方面,目前只能化学合成带有磁性的管状-Fe₂O₃,这种方法成本高、难度大,难以投入批量生产,而生物成因的 Fe(OH)₃脱水成 Fe₂O₃,若能保持纳米结构,将为制作磁性纳米材料—分子筛开辟一片新天地;在环保方面,通过培养或抑制嗜铁细菌,以清除管道中的铁锈和废水中的铁离子,可作为解决环保问题的新途径来探讨^[6]。毋庸置疑,铁的微生物成矿作用的研究在探寻细菌影响铁的地球化学的方式及生物成矿作用的实际应用方面均具有重要价值和意义。

第一作者简介:车遥,女,1970年生,硕士研究生,矿物学专业。

参考文献:

- [1] 戴永定,王家珍,吴浩若,等.生物矿物学[M].北京:石油工业出版社,1994.572.
- [2] 孙振亚,牟善彬,叶先贤.一种显微管状结构的羟铁矿[J].科学通报,1995,40(12):2196~2198.
- [3] W E 克伦宾.微生物地球化学[M].北京:地质出版社,1990.189.
- [4] 罗鸿禧,周芳琴,王银善.微生物对某些岩土工程性质的影响[J].岩土力学,1996,17:36~41.

- [5] 贾蓉芬,李荣森,卫扬保. 微生物在铁的地质循环中的作用及其意义[J]. 地质地球化学(有机地球化学特辑), 1992, 3.
- [6] 王恩德. 环境资源中的微生物技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 1997. 206.
- [7] 卫扬保,张洪霞,姜伟,等. 趋磁细菌研究[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 1994, 6: 115 ~ 120.
- [8] Konhauser K O. Diversity of bacterial iron mineralization [J]. Earth Science Reviews, 1998, 43: 91 ~ 121.
- [9] Galvez N, Barron V, Torrent J. Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite and lepidocrocite from ferrihydrite [J]. Clays and Clay Minerals, 1999, 47 (3): 304 ~ 311.
- [10] Mann S, Sparks N H C, Frankel R B, Bazylnski D A, Jannasch H W. Biomineralization of ferrimagnetic greigite (Fe_3S_4) and iron pyrite (FeS_2) in a magnetotactic bacterium [J]. Nature, 1990, 343: 411 ~ 412.
- [11] Ghiorse W C. Biology of iron- and manganese-depositing bacteria [J]. Annu. Rev. Microbiol., 1984, 38: 515-550.
- [12] Blakemore R P, Frankel R B, Kalmijn, A J. South seeking bacteria in the southern hemisphere [J]. Nature, 1980, 286: 384 ~ 385.
- [13] Ferris F G, Fyfe W S. Iron-silica crystallite nucleation by bacteria in a geothermal sediment [J]. Nature, 1986, 320: 609 ~ 611.
- [14] Frankel R B. Anaerobes pumping iron [J]. Nature, 1987, 330: 208.
- [15] Lovley D R, Stolz J F, Nord G L Jr, Phillips E J P. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism [J]. Nature, 1987, 330: 252 ~ 254.
- [16] Urrutia M M, Beveridge T J. Remobilization of heavy metals retained as oxyhydroxides or silicates by bacillus subtilis cells [J]. Appl. Environ. Microbiol., 1993, 59: 4323 ~ 4329.
- [17] Tazaki K. Biomineralization of layer silicates and hydrated Fe/Mn oxides in microbial mats: an electron microscopic study [J]. Clays and Clay Minerals, 1997, 45(2): 203 ~ 212.
- [18] Gates W P, Jaunet A M, Tessier D. Swelling and texture of iron-bearing smectites reduced by bacteria [J]. Clays and Clay Minerals, 1998, 46 (5): 487 ~ 497.

Microbial Mineralizations of Iron in Modern Sedimentation Environments

CHE Yao¹, SUN Zhen-ya², CHEN Jin-zhong¹

(1. China University of Geosciences, Wuhan 430074;

2. Wuhan University of Industry, Wuhan 4300074)

Abstract : Bacterial cells, growing naturally in freshwater and marine environments or experimentally in culture, can precipitate a variety of authigenic iron minerals. Iron hydroxides and oxides are commonest among them. This paper introduces several mechanisms of microbial mineralizations of iron, including hydroxides, oxides, magnetite, and silicates etc. According to the relationship between biomineralizations and living things, there are two kinds of biomineralizations: the biologically induced mineralization and the biologically controlled mineralization. Bacteria may bind metals on charge surface, and their metabolic waste products in the surrounding environment may induce mineralizations. From the freshwater to the marine environments, from the ancient to the modern geochemical cycles, bacteria get involved in iron circulation from the microcycles to the world scale. The ubiquitous presence of bacteria in aquatic systems and their inherent ability to biomineralizations, therefore, makes them important agents in driving both modern and ancient geochemical cycles. In addition, the study of biomineralizations can be applied to a variety of fields, including civil engineering, nano-materials and environment protection.

Key words : iron bacteria; biomineralization; iron minerals; depositional environment