

# 浙江舟山海岸带古木埋藏区铁的微生物成矿作用

吴自军<sup>1</sup>, 贾楠<sup>1</sup>, 袁林喜<sup>1</sup>, 孙立广<sup>1</sup>, Danielle Fortin<sup>2</sup>

1. 中国科技大学极地环境研究室, 安徽合肥 230026

2. 加拿大渥太华大学地质系, 加拿大渥太华 K1N 6N6

**摘要:** 以浙江舟山海岸带铁矿石为研究对象, 通过对铁矿石及其周围环境背景样品的形态学显微观察、矿物学及地球化学分析, 结果显示渗漏水沉淀铁泥中存在大量形貌与 *Leptothrix ochracea* 和 *Gallionella ferruginea* 中性铁氧化菌极为相似的微生物鞘, 该微生物可促进  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化和  $\text{Fe}^{3+}$  的快速沉淀, 并且细胞最终被完全矿化后将永久保存起来。与此相对应的是, 在铁矿石内部存在大量的似球形和丝杆状的针铁矿, 并且还保留了死亡的铁细菌外鞘, 这些特征揭示该铁矿石与微生物历史活动密切相关。将现代渗漏水铁泥中铁细菌的矿化作用和铁矿石中保留的微生物活动记录相对比, 为该环境下的铁矿石生物成矿作用及其成因机制提供了良好的佐证。铁矿石的形成与古木堆积密切相关, 古木埋藏腐烂过程产生的腐植酸加剧了基岩及其周围土壤中的铁淋滤进入到潮间带, 从而为铁矿石形成提供充足的铁来源。该研究有助于更好理解和认识地史时期腐植质及微生物在铁矿床形成中的作用。

**关键词:** 古木埋藏; 渗漏水; 铁矿石; 铁氧化菌; 生物矿化。

中图分类号: P512

文章编号: 1000-2383(2008)04-0465-09

收稿日期: 2007-10-29

## Iron Biomineralization and Biometallogenesis in the Ancient-Wood Buried Zone from Coast of Zhoushan Island, Zhejiang Province

WU Zi-jun<sup>1</sup>, JIA Nan<sup>1</sup>, YUAN Lin-xi<sup>1</sup>, SUN Li-guang<sup>1</sup>, Danielle Fortin<sup>2</sup>

1. Institute of Polar Environment, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. Department of Geology, University of Ottawa, Ontario K1N 6N6, Canada

**Abstract:** In the present study, we describe the formation of iron ores collected in the intertidal zone of the Zhoushan Island in Zhejiang Province in the East China Sea, where ancient-wood layers were buried. Morphological, mineralogical and geochemical analyses were performed on the iron ores and the surrounding geological material. The results show that the iron ores are not only composed of spherical and fibre-like aggregates of goethite, but also contain the dead bacterial sheaths, which present morphological characteristics reminiscent of bacterial activity. Similar present-day biomineralization characteristics were also observed in an iron seepage system near the studied intertidal zone. The presence of *Leptothrix*-like sheaths and *Gallionella*-like stalks in the present-day environment promoted the oxidization of  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$  and the rapid precipitation of biogenic iron oxides around the bacteria. The role of bacteria in mineral formation in the seepage area is believed to represent an analogue mechanism for the formation of the iron ores. It is hypothesized that the degradation of the ancient wood provided humic substances which accelerated the leaching process of iron from the surrounding bedrock and soils, and then created local biogeochemical conditions which led to the biomineralization of the iron ores. The present findings help elucidate the role of bacteria and humic substances in the formation of iron ores in the history time.

**Key words:** ancient woods buried; seepage water; iron ores; iron-oxidizing bacteria; biomineralization.

铁矿物广泛分布于地球表面各种不同的地质背景和地质地球化学循环中扮演了极为重要的角色, 成为近些年来地质微生物学研究的热点问题之一, 其相关的微生物矿化和成矿作用过程在现代

一(车遥等,2000; Ehrlich, 2002). 研究者正试图通过对环境中微生物活动过程及其形成的地质记录的研究,来丰富我们对矿床成因、元素表生地球化学循环乃至地球生命起源和演化的认识(胡明安,2000; 谢树成等,2007). 诸多研究表明,某些生物成因的矿物常具有特殊的形态,这一特殊形态受到与之相关的有机基质结构的几何形态的限制,呈现独特的晶体习性,另外在微量元素、同位素组成甚至在矿物种类上也具有独特性(McKay *et al.*, 1996; Beard *et al.*, 1999; Croal *et al.*, 2004; 张忠等,2006). 如在火星陨石中发现保存着具有拉伸晶形的磁铁矿,推测这种特殊的晶形可能由趋磁细菌作用而致(McKay *et al.*, 1996). 微生物有助于矿物的形成,一方面在于细菌可改变局部微环境,直接参与元素的氧化还原过程,促进金属元素的迁移和富集(Pierson *et al.*, 1999);另一方面在于微生物具有较大的比表面积和丰富的表面电荷,既具有从周围环境中吸附和富集金属的能力,又可利用独特的细胞壁结构作为矿物结晶的成核位置和成核模板(Martinez *et al.*, 2003; Chan *et al.*, 2004),而这些过程往往又与水—岩石—微生物的各种变化密切相关. 如一直引起科学家关注的形成于 20~30 亿年前的条带状铁建造(BIFs),该建造是由富铁或贫铁的燧石组成,被认为是由于当时大气层没有氧气,亚铁的溶解度较大,可以在很大的时间和空间跨度上运移,并在细丝状蓝细菌、藻类和细菌对硅的增溶和铁的氧化沉淀作用所致(Konhauser *et al.*, 2002; 戴永定等,2003; Allwood *et al.*, 2006).

尽管许多学者分别从成矿元素与矿石矿物共生的生物化石、载矿物或其集合体的形态、同位素组成特征等方面寻找到了微生物参与成矿作用的间接证据,但构成生物成矿的直接证据尚十分缺乏,大多只根据岩石或矿物中保留的“生物建造”结构来推演历史过程中可能存在的微生物作用(殷鸿福等,1994). 本研究以浙江舟山海岸带古木埋藏区的铁矿石为研究载体,采用“将今论古”的学术思想及地球化学、矿物学、微生物学等多学科交叉的研究方法,从海岸带渗漏地下水中现代微生物矿化作用机制研究入手,比较其和铁矿石结构中保留的微生物活动的历史记录和信号,以此来探讨该环境下铁矿物形成的微生物作用证据与机制.

## 1 材料与方法

### 1.1 地质背景及采样方法

采样点位于浙江舟山朱家尖岛海岸带. 在该海岸带中堆积有大量古木层(厚约 3.3m),经测算,古木距今年龄 5 600~5 900 a B. P.. 有趣的是,在距此约 100 km 的大衢岛海湾,在完全相同的环境下也发现有完全一样的古木层,据此可推测古木的埋藏很可能与历史时期气候环境灾害突变事件有关(孙立广等,2000). 古木层的下表面为古木腐烂形成的黑色泥炭层,其底部为花岗岩基岩;另外,古木埋藏下的潮上带还分布有多处洞穴,洞穴中有地下水缓慢地下渗(流速 $<1$  m/s)进入潮间带,并且渗漏地下水底部沉淀了不同厚度的红褐色或桔红色的铁泥. 与此同时,大片正在成矿的胶结状褐铁矿层(约 1 km)以及板状、管状、悬柱状的铁矿石分布于潮间带中(图 1).

分别收集潮间带中不同形状和颜色的铁矿石以及古木附近海岸带的新鲜基岩、土壤剖面、海滩泥表层样品. 同时,选取 2 处渗漏地下水即 TS-a 和 TS-b,其中 TS-a 位于暴露的古木层附近,TS-b 相对 TS-a 大致处于同一海岸带水平方向上,距离该古木层约 60 m(图 1). 现场利用美国 ORION 多参数水质测定仪监测渗漏水的 pH、Eh、DO 等参数. 同时采集水样,经针头式过滤器(滤膜孔径 0.2  $\mu\text{m}$ )过滤,酸化后低温存放于聚四氟乙烯塑料瓶中,用于离子组成分析. 另外,用消毒过的塑料勺分别取约 100 mL 的铁泥样品,加入 2% 的戊二醛低温保存于密封袋中.

### 1.2 分析方法

**1.2.1 化学及矿物组成分析** 采集到的铁矿石、新鲜基岩、土壤及古木附近海滩泥样品首先经过风干、磨碎过 100 目筛,准确称取 0.1~0.5 g 处理后的样品放入聚四氟乙烯(PTFE)坩锅中,依次加入 1 mL HF、1.5 mL HCl 和 0.5 mL  $\text{HNO}_3$ ,在加热板上 150  $^\circ\text{C}$  密封加热消解 24 h,随后加入 0.25 mL  $\text{HClO}_4$  于 120  $^\circ\text{C}$  将样品蒸至近干不再冒白烟,最后加入 1 mL  $\text{HNO}_3$  和 1 mL 水在加热板上加热 12 h 回溶样品. 消解后的样品再稀释定容,用 ICP-OES (美国 P. E. 公司)测定,  $\text{SiO}_2$  采用重量法;样品测试过程均使用标样进行质量监控,所有待测主量元素分析误差均小于 5%.

渗漏地下水  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  离子的浓度用离子色谱

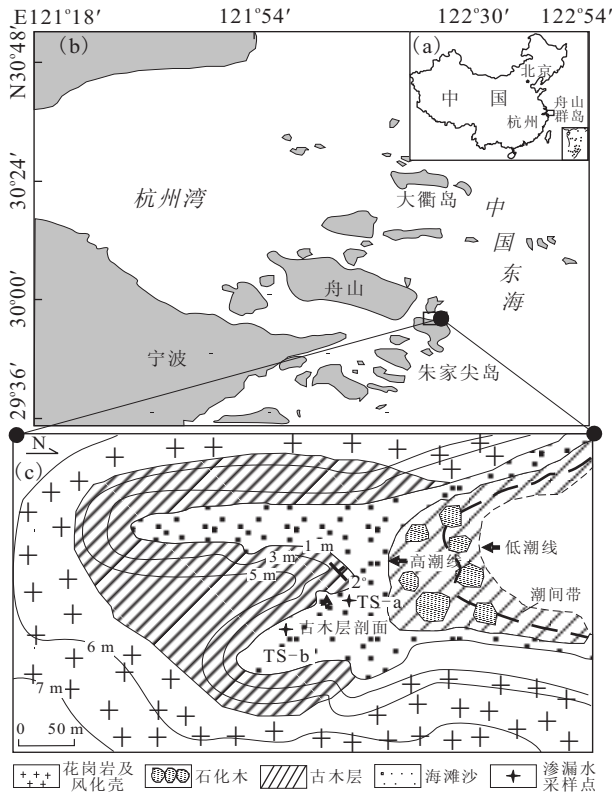


图1 采样地质背景

Fig. 1 Map showing the geological background of sampling sites

a, b. 采样地理位置; c. 采样点地质剖面示意

(DX-600, 美国) 分析;  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SiO}_4^{2-}$ 、总 Mn 和总 Fe 用 ICP-OES 测定; 水体中二价铁用邻菲罗啉比色法测定, 测定波长为 510 nm, 所有待测元素分析误差均小于 3%。

铁矿石样品用超纯水清洗、离心 3 次, 以清除样品表面的杂质。清洗好的样品于 55 °C 烘至近干, 磨碎过 100 目筛, 称取约 0.2 g 样品, 用 X 射线衍射仪 (日本 D/MAX-rA) 进行矿相分析。工作条件: 电压和电流: 40 kV 和 40 mA; 扫描范围:  $0^\circ \sim 70^\circ$ ,  $2\theta$ ; 扫描步长: 0.02; 扫描速度: 0.5 s/step。

**1.2.2 电镜显微分析** (1) 扫描电镜 (SEM) 显微观察: 为了清楚地观察到铁泥样品中的细菌形态, 用扫描电镜观察前做如下处理: 取大约 1 mL 用 2% 戊二醛固定的铁泥样品放入塑料离心管中, 加入 10 mL 的超纯水混匀后离心 5 min (离心速率: 5 000 n/min), 去除上清液, 如此重复 3 次。将清洗后的样品移入 250 mL 的烧杯中, 用玻璃棒搅动, 制成悬浮液, 再利用真空过滤器将样品固定在 0.2  $\mu\text{m}$  的微孔滤膜上。滤膜上的样品经过酒精 (10%, 25%,

50%, 80%, 100% (V/V)) 梯度脱水后, 裁取小块滤膜固定在 Al 片上并喷涂 Au, 用日本 JEOL JSM-6700F 场发射扫描电镜观察。

(2) 透射电镜/高分辨率透射电镜 (TEM/HR-TEM) 观察和微区化学分析: 将铁泥及铁矿石细粒悬浮物质固定在 200 目镀碳的 Cu 网格上, 过剩的样品用滤纸擦除, 然后直接用高分辨率透射电镜 (HRTEM) 观察; 为清楚观察到细胞与矿物之间的关系, 对渗漏地下水铁泥生物样品进行超薄切片镜下观察, 其处理方法如下: 2% 戊二醛固定的铁泥样品用 25%, 50%, 75% 和 100% 的系列乙醇梯度脱水各 15 min, 接着在 50% (V/V) 的环氧树脂 (TAAB) 和乙醇中处理 1 h, 仅 TAAB 中浸泡 1 h, 然后于 60 °C 下聚合 8~10 h。处理后的样品经超薄切片 (0.2  $\mu\text{m}$ ), 用醋酸铀-柠檬酸铅双染, 用日本 JEOL-2010 型透射电镜 (TEM) 观察, 并用其附带的 X 射线能谱仪 (EDS) 和微区电子衍射 (SEAD) 进行微区化学和矿相分析。

以上化学分析与电镜显微观察均在中国科学技术大学理化实验中心完成。

## 2 结果

### 2.1 铁矿石及其相关环境样品化学组成

表 1 列出铁矿石及其相关的环境样品的元素组成。可以看出, 铁矿石的主要成分为 Fe、Si 和 Al, 其中 Fe 含量为 43.32%~55.14%, Si 含量为 31.84%~40%, Al 为 9.56%~14.48%。与新鲜基岩、土壤及海滩泥相比, 铁矿石中的 Fe 富集 8~54 倍, 而易淋溶元素 K 含量要低 2~3 倍, Na 含量要低 10~30 倍; 但与渗漏水铁泥相比, 铁矿石的 Fe、Al 和 Si 含量基本相当, 但 K、Na 含量要低。

同时, 野外现场可观察到古木层附近的土壤风化壳垂直剖面由红色过渡为白色, 其中红色土壤 ( $n=4$ ) 中 Fe 平均含量为  $5.97\% \pm 2.61\%$ , Mn 平均含量为  $300 \pm 66$  mg/kg, 该含量高于白色土壤, 其  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  平均含量为  $1.65\% \pm 0.26\%$ ,  $\text{MnO}_2$  平均含量为  $155 \pm 45$  mg/kg。

XRD 分析表明, 铁矿石的主要组成为石英、白云母、钠长石、针铁矿等 (图 2)。

**2.2 渗漏水地下水的物理化学组成与微生物的分布** 表 2 显示了 TS-a 和 TS-b 两处渗漏水地下水的

表 1 铁矿石及其相关环境样品化学组成 (%)

Table 1 The chemical composition of iron ore and the surrounding geological material (%)

含量 (%)	板状铁矿石 (黄色)	管状铁矿石 (黄色)	管状铁矿石 (红褐色)	悬挂状铁矿石 (黄色)	海滩泥	渗漏水铁泥	红色土壤	白色土壤	新鲜基岩
SiO <sub>2</sub>	34.56	37.72	40.00	31.84	61.26	37.28	66.77	70.98	77.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.10	12.16	14.48	9.56	9.71	10.40	15.51	15.65	12.02
TiO <sub>2</sub>	0.25	0.02	0.02	0.19	0.44	0.35	0.70	0.79	0.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.48	48.20	43.32	55.14	2.13	41.54	5.97	1.65	0.91
MnO	0.36	0.31	0.48	0.25	0.038 4	0.51	0.03	0.02	0.094 7
K <sub>2</sub> O	0.98	1.38	1.81	0.89	2.01	1.52	2.87	3.05	4.77
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.06	0.10	0.05	1.73	1.08	1.28	1.20	3.88
CaO	0.15	0.00	0.01	0.15	0.70	/	/	/	/
MgO	1.78	1.57	2.39	1.26	0.82	/	0.52	0.50	/

注: /表示没有测定。

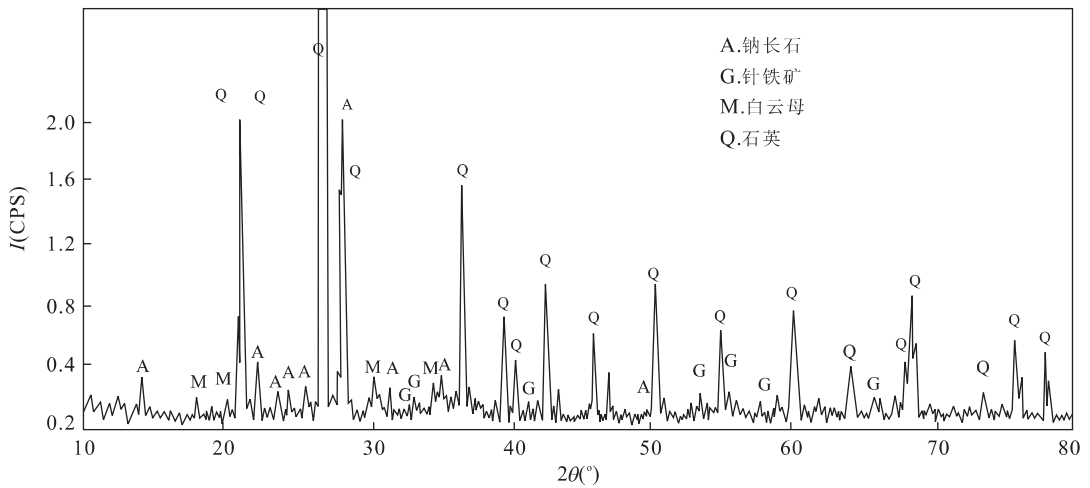


图 2 铁矿石 XRD 分析图谱

Fig. 2 The XRD patterns for the sample of iron ore

表 2 采样点水体物理化学组成

Table 2 The physical and chemical composition of water for sampling sites

参数	TS-a	TS-b
T(°C)	23.40	25.00
pH	6.00	6.99
Eh(mV)	248.80	171.10
溶解氧(mg/L)	5.19	1.75
Cl <sup>-</sup> (μmol/L)	740.00	689.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μmol/L)	1 270.00	860.00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol/L)	1.90	6.10
Na <sup>+</sup> (μmol/L)	523.50	79.50
K <sup>+</sup> (μmol/L)	202.00	111.00
Mg <sup>2+</sup> (μmol/L)	533.60	99.30
Ca <sup>2+</sup> (μmol/L)	720.30	86.20
Mn <sup>2+</sup> (μmol/L)	25.54	nd
Al <sup>3+</sup> (μmol/L)	20.08	1.08
Si-SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (μmol/L)	94.95	34.26
Fe <sup>2+</sup> (μmol/L)	198.80	23.80
总 Fe(μmol/L)	241.60	26.50

注: TS-a 和 TS-b 为采样点; nd 表示浓度低于检测限。

物理化学组成. 从表 2 中可以看出, 两处地下水表现为近中性 pH、低氧、还原特征, 其阴离子组成主要为 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 阳离子组成主要为 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Fe<sup>2+</sup>, 并且两处地下水的物理化学组成存在较大的差异, 其中 TS-a 渗漏水中性偏酸, 溶解氧及阴阳离子含量均较 TS-b 高。

扫描电镜观察结果表明: 在铁泥样品中, 主要存在杆状和螺旋状的微生物鞘, 其形状和大小与 Kennedy *et al.* (2003a, 2003b)、James and Ferris (2004) 等报道的地下水和东北太平洋火山喷口附近的菌席中的微生物极为相似, 即长杆形鞘状铁氧化菌 *Leptothrix ochracea* (简称“L”) 和螺旋形鞘状铁氧化菌 *Gallionella ferruginea* (简称“G”), 其长度一般在 5~20 μm 之间, 属于嗜中性铁氧化菌 (图 3a, 3b)。HRTEM 观察显示, L 型铁氧化菌长杆状的护鞘表面附着大量的矿物颗粒, 这些颗粒一般呈不规则的

球形,其大小为 50~500 nm(图 3c、3d)。

超薄切片透射电镜(TEM)观察进一步显示,隐晶质水铁矿通常沉淀在细胞壁外或者其胞外聚合物附近(图 4a、4b)。同时,一些细胞在矿化过程中,其内部逐渐被矿物充填,直至最终被矿化完全取代(图 4c、4d)。TEM-EDS 分析同样显示这些矿物的主要成分为 Fe(图 4e)。另外,TEM-SEAD 图谱显示为 2 环衍射模式,其  $d$  空间距离分别为 2.5 Å 和 1.5 Å(图 4f),确定其为水铁矿(ferrihydrite)。

### 2.3 铁矿石显微观察

HRTEM 观察显示了铁矿石内部存在 100 nm 左右的圆形空白区域,其周围被直径 5~15 nm、长约 1 μm 的毛发状或直径 200~500 nm 的似球状物质包裹(图 5a、5b)。同时,铁矿石中保留了一些死亡的微生物外鞘,其尺寸大小与铁泥中的细菌外鞘十分相似,这些鞘外表面覆盖着大小不等的球状或针状矿物(图 5c);SEAD 图谱分析确认该种物质为针铁矿(图 5d);HRTEM-EDS 分析亦显示这些矿物的主要成分为 Fe(图 5e)。

## 3 讨论

### 3.1 铁矿石形成的物质来源

土壤剖面中元素含量的变化表明其与海岸带古木堆积密切相关。这是因古木长期埋藏过程中产生大量的腐植酸,加速周围岩石的风化。尽管没有腐植酸的含量具体数据,但野外现场调查发现古木底部存在较厚的泥炭层,测定其 pH 约为 3.0。在风化过程中不同元素的活动性有所差异,导致元素在土壤剖面、渗漏水铁泥、海滩泥及铁矿石中含量显著不同,其中 Al 和 Si 是属不活泼的常量元素,容易保存在风化残留物中,而 Mg、Ca、K、Na 等则活泼性很强,容易在风化过程中丢失或以离子形式进入海水中。同时,在腐植酸的作用下,铁容易从基岩(花岗岩)中滤出,部分随着渗漏水汇入潮间带,这为铁矿的形成提供了大量铁源,并在适宜的生物地球环境条件下沉淀富集。

### 3.2 现代渗漏水中的微生物矿化作用

海岸带渗漏水地下水的物理化学组成受古木、海水及地下水共同作用的影响,其主要表现在以下几个方面:(1)海岸带古木的长期堆积,其腐烂过程产

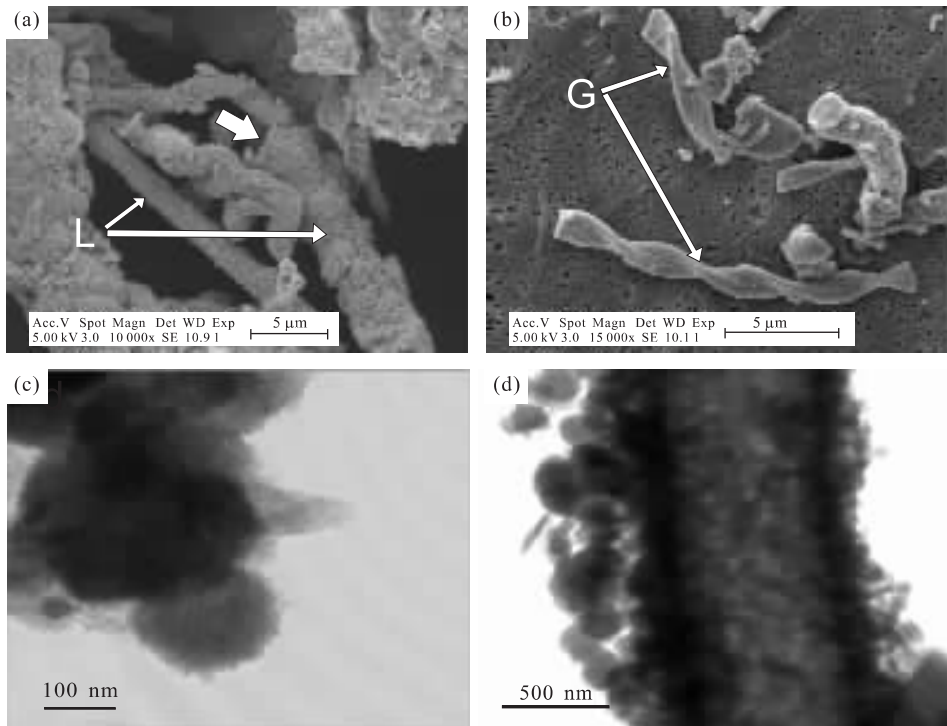


图3 铁泥样品显微观察(SEM和HRTEM)

Fig. 3 The SEM and HRTEM photos of iron mud in seepage system

a. 大量的 *Leptothrix ochracea* 铁氧化菌;b. *Gallionella ferruginea* 铁氧化菌;c和d. HRTEM显示细菌鞘外表被球形矿物包裹

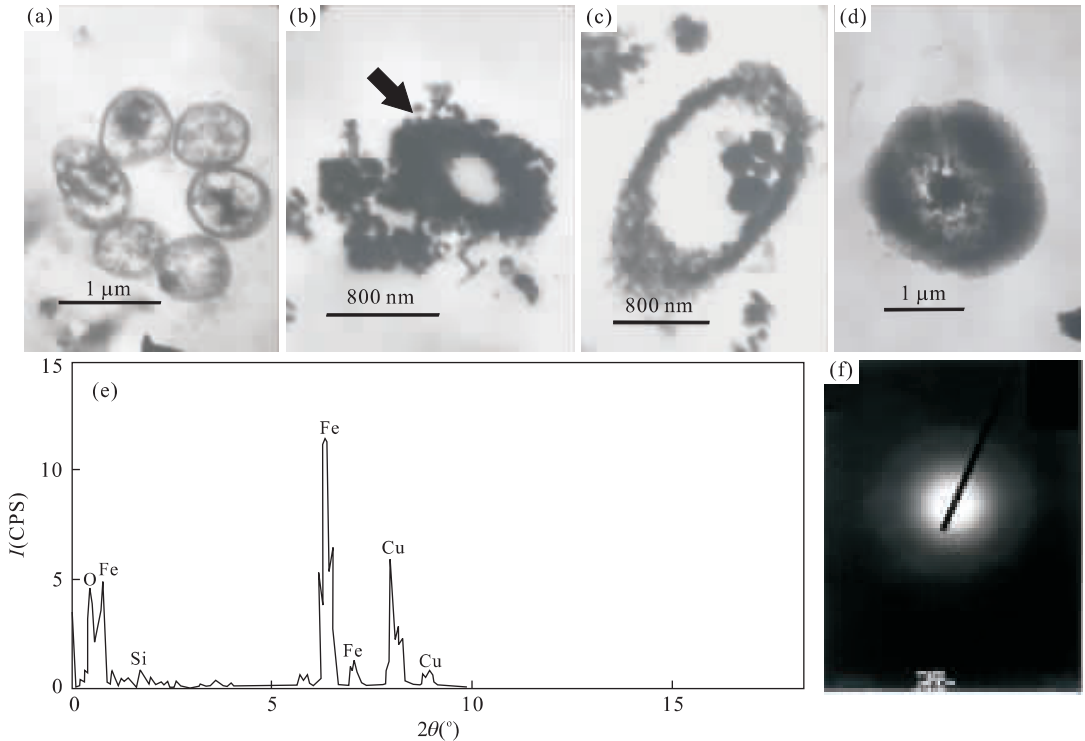


图 4 铁泥生物超薄切片样品 TEM、EDS 及 SEAD 分析图谱

Fig. 4 Thin-section TEM, EDS and SEAD analyses images

a, b 为早期表面矿化阶段; c 为胞内矿化阶段; d 为细胞完全矿化阶段; e 为 b 处的 EDS 图谱; 黑粗箭头表示 EDS 位置; f 为 b 处的 SEAD 图谱; 图谱中 Cu 峰来自铜网格

生的有机酸加速周围基岩中铁等元素的滤出和迁移; (2) 受潮汐等动力作用的影响, 部分海水与地下水发生扩散混合, 导致  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子含量较高; (3) 洞穴附近丰富的有机质消耗环境介质中的大量氧, 同时又缺乏与大气中氧的交换, 致使水体呈低氧还原态。可能是由于 TS-a 和 TS-b 站位离埋藏古木的间距及海水与地下水的混合程度的不同, 引起两处渗漏地下水物理化学组成特征的明显差异。

渗漏地下水系统中不同来源水体的混合作用引起氧化还原电位、氧含量和二价铁浓度发生明显的梯度变化, 这为微生物活动提供了理想的生存环境 (Emerson and Weiss, 2004; James and Ferris, 2004)。由表 2 的渗漏水物化组成可知, 渗漏水中性 pH、低氧、高铁(二价)的环境适宜于嗜中性铁氧化菌的生存。尽管笔者没有对铁泥样品进行分子微生物鉴定, 但是根据 TEM-EDS 图谱分析显示细菌胞外的物质组成主要为铁, 且细菌形貌与已报道的相似环境中的微生物极为相似 (Edwards *et al.*, 2004; Emerson and Weiss, 2004; Hallberg and

Ferris, 2004), 推断铁泥中微生物确为嗜中性的铁氧化菌。

电镜显微观察显示, 隐晶质水铁矿通常沉淀在细胞壁外或者其细胞外聚合物附近 (图 4a、4b、4c、5a、5b)。诸多研究认为, 铁氧化物形成过程中, 铁氧化菌所起的作用主要表现在以下 3 个方面: (1) 铁氧化菌细胞壁表面或者其细胞外聚合物含有丰富的两性功能团如  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$  以及多糖, 使得细菌表面具有较强的反应活性并可充当化学反应的固体颗粒, 一旦络合作用发生, 则化学键连的金属离子能作为进一步络合和矿化作用的成核点 (Chan *et al.*, 2004; Kennedy *et al.*, 2003b); (2) 铁细菌代谢活动可以催化、控制和影响局部的物理化学过程 (如 pH、亚铁、 $\text{CO}_2$  含量等), 并能够降低体系中矿物沉淀所需的过饱和度, 从而驱动化学反应和促进矿物的沉淀 (Pierson *et al.*, 1999; Ferris, 2005); (3) 铁氧化菌具有较大的比表面积和丰富的表面电荷, 有利于吸附相关离子并结晶沉淀, 与死细胞相比, 活细胞可以黏结和吸附更多的金属离子 (Ferris *et al.*, 1988, 1999)。细菌的这种特殊的物理化学组

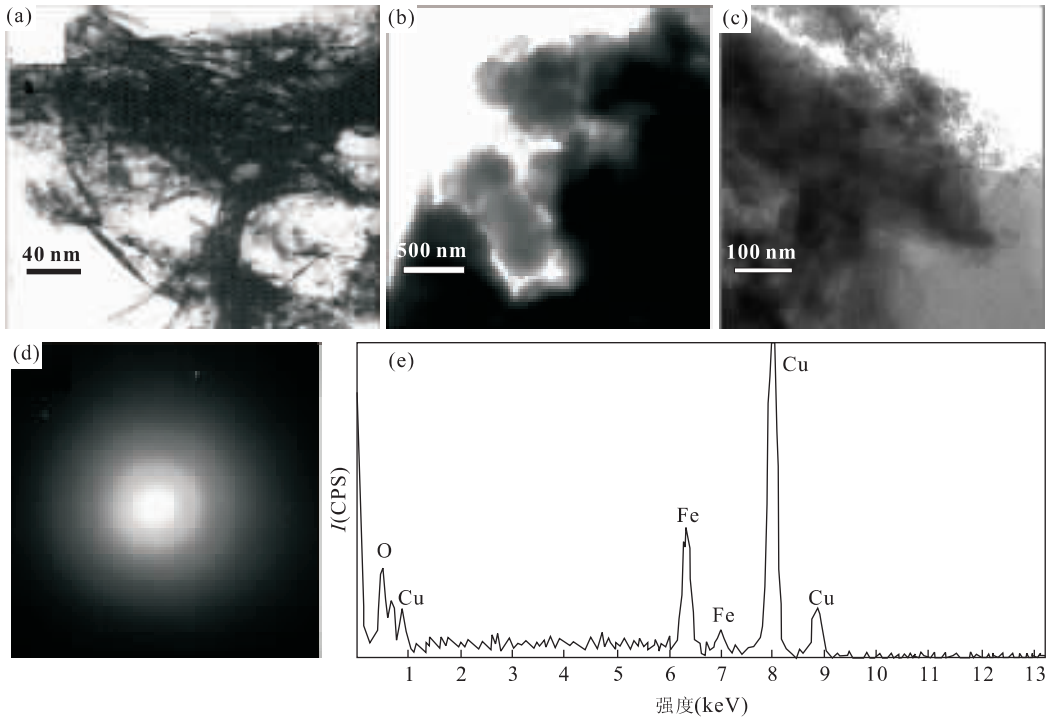


图 5 铁矿石 HRTEM、EDS 及 SEAD 图谱

Fig. 5 The photos of HRTEM, EDS and SEAD of iron ore

HRTEM 显示铁矿石由空白圆形区域组成,周围被毛发状或球状物质包裹(a,b);铁矿石中保留了死亡的微生物鞘并且其表面被球状或针状矿物覆盖(c);HRTEM-SEAD 图谱显示为针铁矿(d);EDS 显示矿物组成主要为铁(e)

成可加速环境中的二价铁的氧化和铁氧化物的沉淀富集,如 James and Ferris(2004)对比模拟实验表明:在中性 pH 的地下水环境中,有铁氧化菌存在条件下的铁氧化速率是化学氧化的 6 倍,且微生物对铁氧化物形成的贡献达 61%,其他类似研究亦显示在中性 pH 条件下 50%~90%的铁氧化作用是由生物参与下完成的,且该过程易发生在好氧-厌氧界面(Roden *et al.*, 2004; Fortin and Langley, 2005).

### 3.3 铁矿石形成的生物作用:渗漏地下水微生物矿化与铁矿石地质记录对比

大量研究表明微生物作用形成的矿物通常表现出一些特殊的形态结构,如丝杆状或圆球状(Akai *et al.*, 1999; Brown *et al.*, 1999; Tazaki, 2000). HRTEM 观察也显示海岸带铁矿石中存在大量的赤铁矿球形颗粒,其大小尺寸与微生物作用的矿物十分相似,同时,在铁矿石中发现有死亡残留的与现代渗漏水中的铁细菌极为相似的外鞘,并且这些外鞘包裹着大量的铁矿物,这表明细菌可能参与了铁矿石的成矿过程。

铁矿石形成的生物作用可以从现代渗漏水的微

生物矿化过程得到进一步的启示。图 4 显示,铁氧化菌的矿化作用可能经历不同的过程。在不同的矿化阶段,微生物的矿化特征有着明显的差异。早期表面矿化阶段主要依靠鞘避免细胞壁和细胞质被矿化(图 4a,4b),在这一阶段中,矿化过程的发生主要是以活体铁氧化菌个体的表面为特征,微生物的矿化过程和细菌的生命过程是同时存在的,渗漏地下水水体中的成矿离子或因过饱和和微环境的存在而沉淀在微生物表面,或因活体微生物胞外聚合物的键合而聚集在微生物的表面。表面矿化阶段进行到一定程度,铁氧化菌开始衰亡,其细胞壁和细胞质也开始矿化(图 4c)。在许多矿化的样品中,细胞内部已被降解,或已质壁分离,但仍然可观察到胞外聚合物的存在,表现出了胞外聚合物较强的抗降解性。一些研究亦认为死细胞和有机质在吸附成矿阳离子方面甚至比活细胞更有效,伴随着有机质的降解,菌席中凝胶状矿物先驱物逐渐形成并进一步富集成矿元素,直至整个细胞完全被矿化(Kennedy *et al.*, 2003a, 2003b; 彭晓彤等, 2007)(图 4d)。这些完全被矿化的细胞相对微生物有机组成更具惰性,同时由于紧密键合了金属离子,这进一步限制了细胞的水解,使

得这些被完全矿化的细胞较易永久保存起来,成为指示古代矿石或化石生物成因的重要证据(Mckay *et al.*, 1996; Konhauser *et al.*, 2002).

由以上分析可知,铁矿石的形成环境可能类似于现代渗漏地下水,铁氧化菌的作用加速了铁的沉淀和富集,随着细菌的死亡,大量微生物矿化的产物被永久保存起来并且在铁矿石中得以记录.这些矿化的产物可能随着时间的推移而发生相变.一般研究认为,铁氧化菌的最初矿化产物为隐晶质的水铁矿,在成矿过程中其可能经历一系列复杂的物理化学变化如脱水、去羟基等,最终转为晶形良好的矿物(如针铁矿)(戴永定等, 2003; Kennedy *et al.*, 2004). Lizasa *et al.* (1998)对东南太平洋 Vanuatu 弧后盆地热液喷口附近的铁氧化物研究,也发现在喷口堆积的新近沉淀矿物表面通常为晶形较差的水铁矿,而在底部则为晶形良好的针铁矿.

一般而言,矿化作用可以分为诱导生物矿化作用(BIM)和控制生物矿化作用(BCM)(Akai *et al.*, 1999; 戴永定等, 2003). 其中铁的 BIM 作用是吸取水体中的亚铁、 $O_2$  或  $CO_2$ , 产生代谢产物  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  沉淀于细菌体内外,这些矿物通常呈无定形分布. 综合上述分析,认为该铁矿石的形成主要为 BIM 作用.

## 4 结论

通过对浙江舟山海岸带铁矿石、现代渗漏地下水及其相关的环境样品的研究,可得出以下 3 点结论:

(1)由海岸带古木埋藏过程中产生的腐植酸加速铁从基岩(花岗岩)中淋滤出来进入潮间带,为铁矿石的形成提供充足的铁物质来源.

(2)海岸带渗漏地下水的物理化学组成受古木堆积、海水及地下水的混合等过程的影响,不同来源的水体的混合作用引起氧化还原电位、氧含量和二价铁浓度发生明显的梯度变化,这为铁氧化菌 *Lepthothrix ochracea* 和 *Gallionella ferruginea* 的生长提供了理想的生存环境. 铁氧化菌加速环境中二价铁的氧化和沉淀过程,使得大量的铁矿物(水铁矿)附着在细胞的表面;铁氧化菌经历不同的矿化过程,其最终被完全矿化取代并永久保存下来.

(3)铁矿石中保留了死亡细菌的外鞘和一些的球形或丝杆状物质,其形状和尺寸大小表明其与微

生物活动有关;通过将铁矿石中的微生物活动记录 and 现代渗漏地下水环境下的铁氧化菌矿化过程相比较,可推断铁矿石形成的历史过程中铁氧化菌发挥了重要的作用.

## References

- Akai, J., Akai, K., Ito, M., et al., 1999. Biologically induced iron ore at Gunma iron mine, Japan. *Am. Mineral.*, 84(1-2): 171-182.
- Allwood, A. C., Walter, M. R., Kamber, B. S., et al., 2006. Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature*, 441: 714-718.
- Beard, B. L., Johnson, C. M., Cox, L., et al., 1999. Iron isotope biosignatures. *Science*, 285(5435): 1889-1892.
- Brown, D. A., Sherriff, B. L., Sawicki, J. A., et al., 1999. Precipitation of iron minerals by a natural microbial consortium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(15): 2163-2169.
- Chan, C. S., De Stasio, G., Welch, S. A., et al., 2004. Microbial polysaccharides template assembly of nanocrystal fibers. *Science*, 303(5664): 1656-1658.
- Che, Y., Sun, Z. Y., Chen, J. Z., 2000. Microbial mineralizations of iron in modern sedimentation environments. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 278-281 (in Chinese with English abstract).
- Croal, L. R., Johnson, C. M., Beard, B. L., et al., 2004. Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 1227-1242.
- Dai, Y. D., Song, H. M., Shen, J. Y., 2003. Fossil bacteria in Xuanlong iron ore deposits of Hebei Province. *Science in China (Series D)*, 33(8): 751-759 (in Chinese).
- Edwards, K. J., Bach, W., McCollom, T. M., et al., 2004. Neutrophilic iron oxidizing bacteria in the ocean: Their habitats, diversity, and roles in mineral deposition, rock alteration, and biomass production in the deep-sea. *Geomicrobiology Journal*, 21(6): 393-404.
- Ehrlich, H. L., 2002. Geomicrobiology of iron. In: Ehrlich, H. L., ed., *Geomicrobiology*. Marcel Dekker, Inc, New York, 345-428.
- Emerson, D., Weiss, J. V., 2004. Bacterial iron oxidation in circumneutral freshwater habitats: Findings from the field and laboratory. *Geomicrobiology Journal*, 21(6): 405-414.
- Ferris, F. G., 2005. Biogeochemical properties of bacteriogenic iron oxides. *Geomicrobiology Journal*, 22(3-4): 79-85.
- Ferris, F. G., Fyfe, W. S., Beveridge, T. J., 1988. Metallic ion binding by *Bacillus Subtilis*: Implications for the fossilization of microorganisms. *Geology*, 16(2): 149-152.



- Ferris, F. G., Konhauser, K. O., Lyven, B., et al., 1999. Accumulation of metals by bacteriogenic iron oxides in a subterranean environment. *Geomicrobiology Journal*, 16(2): 181—192.
- Fortin, D., Langley, S., 2005. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals. *Earth Science Reviews*, 72(1—2): 1—19.
- Hallberg, R., Ferris, F. G., 2004. Biomineralization by Gallionella. *Geomicrobiology Journal*, 21(5): 325—330.
- Hu, M. A., 2000. Metallogenic significance of organisms and organic matters in low temperature mineralization system. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 25(4): 375—379 (in Chinese with English abstract).
- James, R. E., Ferris, F. G., 2004. Evidence for microbial-mediated iron oxidation at a neutrophilic groundwater spring. *Chem. Geol.*, 212(3—4): 301—311.
- Kennedy, C. B., Martinez, R. E., Scott, S. D., et al., 2003a. Surface chemistry and reactivity of bacteriogenic iron oxides from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, Northeast Pacific Ocean. *Geobiology*, 1: 59—66.
- Kennedy, C. B., Scott, S. D., Ferris, F. G., 2003b. Characterization of bacteriogenic iron oxide deposits from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, Northeast Pacific Ocean. *Geomicrobiology Journal*, 20(3): 199—214.
- Kennedy, C. B., Scott, S. D., Ferris, F. G., 2004. Hydrothermal phase stabilization of 2-line ferrihydrite by bacteria. *Chem. Geol.*, 212: 269—277.
- Konhauser, K. O., Hamade, T., Raiswell, R., et al., 2002. Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? *Geology*, 30(12): 1079—1082.
- Lizasa, K., Kawasaki, K., Maeda, K., et al., 1998. Hydrothermal sulfide-bearing Fe-Si oxyhydroxide deposits from the Coriols Thoughts, Vanuatu backarc, southwestern Pacific. *Marine Geology*, 145: 1—21.
- Martinez, R. E., Smith, D. S., Pedersen, K., et al., 2003. Surface chemical heterogeneity of bacteriogenic iron oxides from a subterranean environment. *Environ. Sci. Technol.*, 37(24): 5671—5677.
- McKay, D. S., Gibson, E. K. J., Thomas-Keprta, K. L., et al., 1996. Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001. *Science*, 273(5277): 924—930.
- Peng, X. T., Zhou, H. Y., Wu, Z. J., et al., 2007. Biomineralization phototrophic microbes in silica-enriched hot springs in South China. *Chinese Science Bulletin*, 52(3): 367—379.
- Pierson, B. K., Parenteau, M. N., Griffin, B. M., 1999. Phototrophs in high-iron-concentration microbial mats: Physiological ecology of phototrophs in an iron-depositing hot spring. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65(12): 5474—5483.
- Roden, E. E., Sobolev, D., Glazer, B., et al., 2004. Potential for microscale bacterial Fe redox cycling at the aerobic-anaerobic interface. *Geomicrobiol. J.*, 21: 379—391.
- Sun, L. G., Xie, Z. Q., Shen, X. S., et al., 2000. Ancient wood layer at Guanyin Bay in Zhujiajian, Zhejiang Province being discovered and its significance. *Ziran Zazhi*, 22(6): 354—358 (in Chinese with English abstract).
- Tazaki, K., 2000. Formation of banded iron-manganese structures by natural microbial communities. *Clays and Clay Minerals*, 48(5): 511—520.
- Xie, S. C., Yin, H. F., Xie, X. N., et al., 2007. On the geobiological evaluation of hydrocarbon source rocks. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(6): 727—740 (in Chinese with English abstract).
- Yin, H. F., Xie, S. C., Zhou, X. G., 1994. Advances and trends on the study of microbial metallogenesis. *Earth Science Frontiers*, 1(3—4): 148—156 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z., Zhang, B. G., Hu, J., et al., 2006. A preliminary discussion on the bio-metallogenesis of Tl deposits in the low-temperature minerogenetic province of southwestern China. *Science in China (Series D)*, 36(10): 894—904 (in Chinese).

## 附中文参考文献

- 车遥, 孙振亚, 陈敬中, 2000. 现代沉积环境中铁的微生物矿化作用. *高校地质学报*, 6(2): 278—281.
- 戴永定, 宋海明, 沈继英, 2003. 河北宣龙铁矿化石细菌. *中国科学(D辑)*, 33(8): 751—759.
- 胡明安, 2000. 低温成矿系列中生物有机质的矿床学意义. *地球科学——中国地质大学学报*, 25(4): 375—379.
- 彭晓彤, 周怀阳, 吴自军, 等, 2007. 热泉微生物的矿化作用和机制: 来自华南富硅热泉光合自养微生物席中的证据. *科学通报*, 52(1): 89—99.
- 孙立广, 谢周清, 沈显生, 等, 2000. 浙江朱家尖观音湾古木层的发现及其意义. *自然杂志*, 22(6): 354—358.
- 谢树成, 殷鸿福, 解习农, 等, 2007. 地球生物学方法与海相优质烃源岩形成过程的正演和评价. *地球科学——中国地质大学学报*, 32(6): 727—740.
- 殷鸿福, 谢树成, 周修高, 1994. 微生物成矿作用研究的新进展和新动向. *地学前缘*, 1(3—4): 148—156.
- 张忠, 张宝贵, 胡静, 等, 2006. 中国西南低温成矿域铀矿床生物成矿初步研究. *中国科学(D辑)*, 36(10): 894—904.