

大洋铁锰结核的微生物成矿过程及其研究进展

姜明玉^{1,2}, 胡艺豪^{1,2,3}, 于心科^{1,2}, 曹文瑞^{1,2}, 萨仁高娃^{1,2}, 常凤鸣^{1,2}

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋地质与环境重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 深海铁锰结核作为世界上潜在的巨大金属宝库已成为当今开发海底矿藏的热点, 因而深入了解铁锰结核成矿过程成为其开发利用的先决条件。研究发现多金属铁锰结核中的铁锰矿物不仅仅是由单纯的物理作用形成的, 同时也包含了海洋生物驱动的生物矿化的过程。本文介绍了运用分子生物学、矿物学和地球化学等多学科的研究方法对大洋中铁锰的生物成矿过程和成矿特征的研究。深海铁锰结核的生长速率缓慢且其生长演化伴随着微生物群落的活动, 因此结核的生长过程同时也记录着不同时期微生物群落结构的变化并生成了大量的微生物化石。在铁和锰的生物矿化过程中, 细菌可以通过酶促反应氧化 Fe(II)和 Mn(II), 同时可能伴随生物能量的生成, 此外微生物还可以通过非酶促反应的方式促进 Fe 和 Mn 的富集沉淀。这些研究表明生物矿化作用在大洋铁锰结核成矿过程中有巨大贡献, 对大洋铁锰结核的生物成因过程提供更加全面准确的理解, 从而为今后进一步充实大洋铁锰结核的生物矿化理论及其开发利用提供依据。

关键词: 铁锰结核; 生物矿化; 生物多样性; 地质微生物

中图分类号: P74 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2020)07-0156-09

DOI: 10.11759/hyqx20200121002

大洋铁锰结核是一种广泛分布于现代洋底的固体矿产资源, 其以 Fe、Mn 为主要金属元素且富含 Ni、Cu、Co、Mo、Li 以及稀土元素等, 具有极高的潜在经济价值。铁锰结核由核心及围绕它的壳层组成, 主要矿物是含铁的水羟锰矿和非晶态的水羟铁矿, 其余主要是碎屑矿物, 包括石英、长石、辉石、钙十字沸石和自生矿物碳氟磷灰石(CFA)等, 钴、镍、铜等金属元素均主要赋存在锰氧化物中^[1-2]。铁锰结核在全球大洋分布广泛, 通常发现于大于 4 000 米的深海底部。铁锰结核成核和生长受多种因素控制, 如构造运动、海底张裂与流体活动、海底洋流变化与陆源碎屑供给速率、碳酸盐补偿深度(CCD)和海洋初级生产力等^[3-4]。根据成矿物质的来源, 铁锰结核可划分为上覆海水来源的水成型、沉积物间隙水来源的成岩型、海底热液喷发物质来源的热液型等成因类型^[5]。近年来, 有学者又将其进一步细分为热液-水成作用、水成-成岩作用混合成因类型^[6]。此外, 成岩型结核还可分成氧化成岩型结核和亚氧化成岩型结核^[7]。结核的形成机制较为复杂, 先前的研究认为铁锰结核的水成(化学)成因占主导作用, 即在低含氧层下方, 铁锰水合氧化物胶体首先形成于水中并

从水中吸附钴、镍等微量金属, 然后在基岩上不断堆积进而形成铁锰结核, 该机制得到了胶体化学的实验证明, 同时还得到微量元素、稀土元素、结构构造以及微体化石的佐证^[8-10]。而新的调查以及实验室研究表明, 微生物在铁锰结核的形成过程中起到了重要作用, 是结核的建造者^[11]。铁锰结核中的矿物不仅仅是由单纯的物理作用形成的, 同时也是生物矿化的产物^[12-13]。

人类对铁锰结核的调查研究持续了 150 多年, 从 1868 年由 A.E. Nordenskiöld 率领的“索菲娅”号调查船在太平洋探险中偶然发现锰结核开始, 到 1873 年英国“挑战者”号在摩洛哥西边的加那利群岛西南约 300 km 处的海底首次采集到锰结核, 再到

收稿日期: 2020-01-21; 修回日期: 2020-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(41976202, 41576064, 41830593); “全球变化与海气相互作用”专项项目(GASI-GEOGE-04)

[Foundation: The National Natural Science Foundation of China, No. 41976202, No.41576064, No. 41830593; The National Special Project for “Global Change and Air-Sea Interaction”, No. GASI-GEOGE-04]

作者简介: 姜明玉(1981-), 女, 副研究员, 主要从事海洋生物地球化学及地质微生物研究, E-mail: myjiang@qdio.ac.cn; 胡艺豪, 通信作者, 电话: 0532-82898533, E-mail: huyihao@qdio.ac.cn; 于心科, 通信作者, 电话: 0532-82898533, E-mail: xyu@qdio.ac.cn

二十世纪六七十年代,各国研究部门和私人公司在经济利益的驱动下进行了大规模资源勘察和工程试采研究,人们对铁锰结核这一矿产资源的经济意义和价值有了明确的认识。近几十年来,在极高的资源价值以及各国疯狂“圈地”的背景下,科学家们围绕结核的分布、特征和成因等方面的问题进行了大量的研究,也取得了丰富的成果。

1 大洋中铁锰结核的分布

大洋中铁锰结核主要分布于远离海岸,水深3 000~5 000 m的深海大洋表层沉积中,总体位于碳酸盐补偿深度(CCD)以下,但在浅海和边缘海也有发育和分布。铁锰结核分布广泛,在各大洋底部均有发现。据统计,全球大洋约15%的面积被铁锰结核所覆盖,储量约3万亿吨。但其分布不均,在太平洋分布最为广泛,约1.7万亿吨,其中有工业开采价值的储量约700亿吨,其次为印度洋和大西洋,而且结核矿还以每年约1 000万吨的速度增长^[14-15]。太平洋的铁锰结核主要分布在东太平洋6°30'N—20°N,120°W—160°W 克拉里昂-克利伯顿断裂带海区(即CC区),大部分国家和财团的调查、勘探活动都集中在这一区域并被认为太平洋乃至全球最好的结核富矿带,其中又以各国向联合国申请获得的矿区和有关国际财团所占矿区的结核资源最为丰富。CC区铁锰结核储量达150亿吨,平均丰度11 kg/m²,平均品位为锰25.4%、铜1.02%、镍1.28%、钴0.24%,富有开采前景。印度洋底锰结核主要分布在赤道以南的区域内,而大西洋底在三大洋中锰结核最不发育。多种因素都能影响大洋铁锰结核的分布,包括成矿物质的来源、水深与海底地形地貌、海底水流的活动、表层沉积物的沉积速率及类型以及生物作用等^[16]。

在中国海域,黄海、东海和南海均有铁锰结核分布,但其分布不均,结核类型也有差异。黄海铁锰结核分布在南部晚更新世的残留沉积区和渤海、黄海交界处附近海域的残留沉积区。东海铁锰结核富集在长江口外,古长江三角洲附近的残留沉积物中。南海的铁锰结核在我国最为丰富,且资源潜力最大,分布在北部湾、东北陆坡和深海盆^[17]。

2 铁和锰的生物成矿过程

微生物是一种十分活跃的地质营力,在地质历史时期广泛地参与到各种地质过程中,包括岩石风化,各种矿物沉淀的形成等。微生物还可以显

著地控制地球化学过程,在如C、N、S等多种元素的循环中扮演着重要的角色,是地球化学循环的重要一环^[18-20]。近年来对地质微生物的研究主要集中在极端环境微生物、海洋地质微生物以及微生物与矿物相互作用等方面。其中关于微生物与矿物相互作用的研究,对认识大洋铁锰结核形成过程有着重要意义。

最近的研究表明微生物极有可能参与到了氧化和沉淀游离态的Fe(II)和Mn(II)成为Fe-Mn氧化物或氢氧化物的过程中^[21-22]。这些研究不仅在结核中发现了大量的微生物活动的痕迹,包括微生物群落信息、微生物化石等,而且在各种对微生物与矿物相互作用的实验研究中,发现了微生物对环境中铁、锰的转移及沉淀起着极大作用^[23-25]。

由细菌、原生生物、真菌、植物和动物介导的矿物沉淀被称作生物矿化,是在自然界中广泛存在的一种现象^[26]。例如趋磁细菌是一类可以形成特殊细胞器-磁小体的特殊微生物,它们通过生物矿化作用形成具有磁性的磁铁矿或磁黄铁矿,并通过地球磁场来寻找适宜的生存环境^[27]。大多数生物矿物是碳酸钙、硅酸盐、氧化铁或硫化物^[28]。微生物可以通过多种化学反应(包括氧化还原反应)触发矿物的形成、转化和溶解^[20]。微生物形成的矿物通常是纳米级的,随着时间的推移,矿物相的结晶度可能会发生进一步的变化,一些矿物可能会将其他金属纳入其结构中。微生物对多种稀土元素的迁移也有重要作用,Ohnuki等^[29]发现Ce(III)与微生物表面官能团的结合以及Ce磷酸盐纳米颗粒的形成也许可以抑制锰氧化物对Ce(III)的氧化吸附。Jiang等^[30]研究了Yb磷酸盐纳米颗粒的生物形成过程,发现酵母可以使细胞表面吸附的Yb转换成无定形的Yb磷酸盐沉淀。中稀土元素(包括Sm、Eu、Gd、Tb和Dy)在酵母和细菌作用下也会发生生物矿化过程。经短期吸附后,微生物细胞表面均观察到具有独居石结构的纳米级Sm磷酸盐微晶,并且细菌表面沉淀的形成速度比酵母快^[30]。

除了大洋铁锰结核以外,多种矿床的形成也被认为与微生物活动有关。通过细菌作用形成的固体矿物相可能导致矿物在地质时间尺度上沉积^[31]。微生物介导的氧化还原反应在铁循环中起着重要作用,一些沉积型铁矿的形成直接归因于微生物的铁氧化作用,如寒武纪时期形成的条带状铁矿BIF。细菌还原作用与磁铁矿和菱铁矿的形成有关^[24]。

2.1 结核中的生物成矿特征

结核中的生物成矿特征体现在其内部微生物多样性、微生物化石特征、矿物组成、地球化学特征等方面。近年来对深海表层沉积物^[32-33]、锰结核^[23]、铁锰结壳^[34-35]中的微生物多样性已经进行了广泛的调查研究, 这些研究都透露出微生物可能参与了金属元素的氧化还原过程。此外有研究在深海锰结核中发现了两种超微生物化石以及对应的两种锰质微生物岩, 被认为是生物作用的结果, 为锰结核的生物成因找到可靠的证据, 确定了深海锰结核是一种由核心和锰质叠层石包壳组成的锰质核形石^[36-37]。叶光斌、王风平等^[38]研究了东太平洋中国多金属结核区锰结核样品中微生物群落结构特征, 发现结核内细菌群落结构复杂, 古菌群落结构单一, 且其中有相当一部分可能在锰结核的形成过程中起着重要作用, 同时 Blöthe 等人^[23]分析了东太平洋区域铁锰结核内部的微生物群落结构, 发现了含量丰富的以希瓦氏菌和科尔韦氏菌为代表的锰循环优势细菌, 从而论证了生物驱动的铁结核内部锰循环与结核的形成和潜在的分解过程有密切的关联。Shulse 等人^[39]研究了东北太平洋 CC 区结核、沉积物和水体中的微生物多样性。研究发现微生物群落组成和多样性随生存环境的类型、水体的深度和沉积物层位而变化。同时, 沉积物中微生物群落的多样性最高,

其次是结核, 最后是水体。此外, 近些年运用高分辨率的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)技术对铁锰结核中存在的微生物化石的研究有了很大进展, 包括铁锰氧化菌化石与矿物生物膜的形态特征和元素组成等^[40-41]。总体上, 目前对生物成因的铁锰结核的微生物群落结构特征有了一些理解^[12, 42]。

对于大部分微生物, 它们都不具备可形成化石的细胞物质, 然而一些细菌可以沉积它们的代谢产物, 在一定条件下能被长期地保存下来形成微生物化石, 铁和锰的氧化细菌便具有这种能力^[41], 这让研究者们有机会在铁锰结核中观察到各种微生物化石特征。林承毅等^[11]发现了铁锰结核中串珠状超微生物化石和螺旋状超微生物化石, 并将其作为铁锰结核为生物成因的直接证据。Bian 等^[43]根据微化石来源及与锰结核的关系, 将微生物分为三种类型: 外来微生物、寄生微生物和构造微生物。一般认为有孔虫和放射虫是外来寄生者。Hu 等^[44]在东太平洋结核中发现了两类构造体: 一类是块状的微生物, 另一类是丝状的, 都属于原始藻类。研究表明, 虽然块状微生物化石生长在孔洞和孔隙中, 主要由二氧化锰(高达 75%)组成, FeO 含量少但铜含量高(CuO 2.5%), 而丝状微生物的锰和铜含量较低。Nayak 等人^[41]在中太平洋海盆铁锰结核中发现大量富含锰和镍的微生物化石, 以及含铜的杆状细菌化石(图 1)。

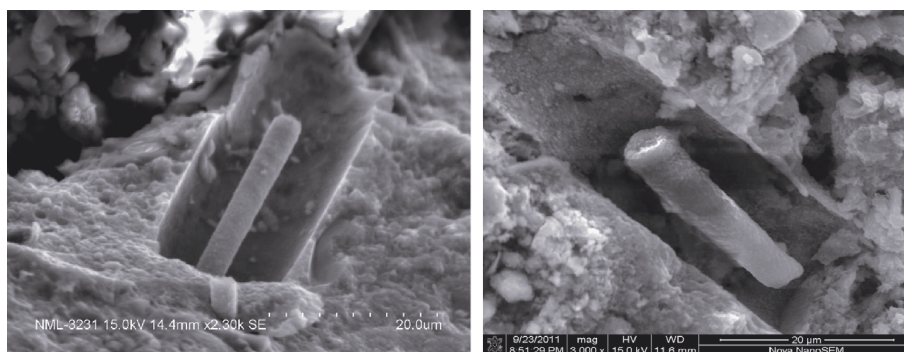


图 1 Nayak 等人^[41]在结核中发现的杆状细菌化石

Fig. 1 Microfossils of rod-shaped bacteria found in nodules by Nayak et al^[41] (SEM images)

铁锰结核的矿物组成十分复杂, 大多为非晶质-隐晶质, 按成分主要可分为锰矿物、铁矿物及脉石矿物 3 类(表 1)。锰矿物主要为水羟锰矿、钙锰矿和钠水锰矿, 这些锰的矿物均与锰氧化菌的活动密切相关。同时, Mn(IV)的氧化物有很强的阳离子吸附能力, 对 Mn(II)和海水中一些其他元素的富集起了重要作用^[45]。铁矿物主要有磁铁矿、针铁矿、四方纤铁矿、

六方纤铁矿、赤铁矿、铬铁矿、钛铁矿、似水硅铁石等。脉石矿物主要黏土类和沸石类矿物, 碎屑矿物以及其他自生矿物^[46]。

结核中已发现的元素达 80 余种, 平均含量大于 1%的元素有 Fe、Mn、Si、Al、Na、Mg、Ca 等 7 种, 平均含量 0.1%~1%之间的元素有 Cu、Co、Ni、P、K、Ti、Ba 等。根据成矿元素来源, 可大致分为水成

表 1 铁锰结核的矿物组成

Tab. 1 Mineral composition of ferromanganese nodules

矿物类型	矿物组成
锰矿物	水羟锰矿、钙锰矿、钠水锰矿
铁矿物	磁铁矿、针铁矿、四方纤铁矿、六方纤铁矿、赤铁矿、铬铁矿、钛铁矿、似水硅铁石
脉石矿物	黏土矿物、沸石类矿物、碎屑矿物、其他自生矿物

成因元素、成岩成因元素、造岩元素、热液组分元素及生物成因元素, Mn、Fe、Al(Si)是结核中的主要元素, 含量达 50%。铁锰结核是稀土元素的富集体, 含量是正常沉积物的几倍至几十倍。结核中 REE 的分布特征与其形成环境有关, 海山区 S 型结核 REE 含量高, 具明显铈正异常, δCe (表征 Ce 相对于其他 REE 分离程度的参数)大于 1; 平原、凹地区杨梅状结核 REE 含量低, 具弱铈正异常或铈负异常; 丘陵区菜花状结核 REE 含量介于上述两者之间, 具铈正异常。而在同一结核上, 光滑暴露部分 REE 含量高; 粗糙埋藏部分 REE 含量低^[47]。由于微生物具有使稳定同位素分馏的能力, 因此其控制生成的矿物通常具有稳定的同位素分馏^[48]。我们前期研究结果表明微生物能吸附富集稀土元素成矿^[49-51], 铁锰结核作为稀土元素的富集体, 在其形成过程中微生物是否也扮演了重要角色, 对结核矿物的形成及组成特征有何种影响, 这些都是研究者们一直在探讨的焦点。

2.2 微生物对 Fe 的迁移过程及矿化过程

铁是几乎所有生物必需的营养元素, 在生物体内的电子转移过程中起着至关重要的作用。部分生物可以将亚铁作为主要能量来源, 而 Fe^{3+} 通常在厌氧条件下作为某些细菌的电子受体。

由于亚铁离子在 $pH > 5$ 的含氧溶液中能被自发地氧化, 因此, 微生物氧化亚铁的酶促反应主要在 $pH < 5$ 的条件下发生, 具有这种能力的微生物主要来自于细菌界和古细菌界。与葡萄糖的氧化相比, 亚铁离子的氧化不能在分子水平上提供能量, 而且亚铁氧化的实际能量利用效率也不高^[24]。在自然界中, 有相当一部分微生物都可以促进亚铁离子的氧化。其中一些能释放氧化剂到环境中, 影响环境的氧化还原电位, 使得亚铁离子被氧化。另一些微生物能调节环境的 pH 值, 使环境 $pH > 5$, 导致亚铁离子被氧气氧化。这样间接氧化最典型的例子就是蓝藻及藻类的

光合作用。光合作用能从两个途径促进铁的自发氧化: (1)通过升高它们生长水体(体相)的 pH; (2)通过提高它们周围环境中的氧浓度^[24]。在 $pH > 5$ 的条件下氧化亚铁离子得到 $Fe(III)$ 的过程容易生成铁的水氧化物沉淀, 但是腐殖酸、柠檬酸盐等螯合剂会阻止沉淀的发生。微生物还可以使亚铁离子发生厌氧氧化, 这个过程中, 氧气不是最终的电子受体, 具有这一能力的细菌主要有两类: 铁厌氧氧化光合细菌和铁厌氧氧化化能细菌。在铁厌氧氧化细菌中, 依赖于铁的厌氧光合作用是导致亚铁离子被氧化的主要过程。这一过程最典型的产物便是在太古宙形成的条带状铁矿床 BIF。当前大多数 BIF 沉积模型在解释海水中亚铁的氧化过程时都使用了光合作用, 诱导混合价铁的氢氧化物或氧化物和碳酸盐相的沉淀和沉积^[52]。有两种光合作用模式与亚铁的氧化有关, 一是由现代蓝藻的祖先进行的典型的产氧光合作用^[53], 另一种则是依赖于铁的厌氧光合作用^[54]。进行依赖于铁的厌氧光合作用的细菌可以完全缺氧的条件下, 通过光和亚铁离子来固定 CO_2 , 并产生铁离子作为新陈代谢的副产物。目前的研究表明, 这种厌氧光合作用可能是光合作用的前身。因此, 在光合作用出现和扩散之前, 亚铁的氧化是被这种厌氧光合作用驱动的。在太古宙大气氧含量上升之前, 这些依赖铁的厌氧光合作用的微生物是大洋中主要的初级生产者^[52]。

除了依赖于铁的厌氧光合作用, 细菌的呼吸作用也可以厌氧氧化二价铁。Straub 等^[55]对从德国不来梅两条河渠和微碱性氧化塘中取出的富集培养基进行培养发现, 利用硝酸盐作为最终电子受体的脱氮反应也可以厌氧氧化铁元素。Benz 等^[56]在淡水、微碱性水和海水沉积物的富集培养物中均检测到了与硝酸盐耦合的厌氧铁氧化反应。

溶解态和非溶解态的三价铁离子都可以被微生物还原成亚铁, 跟亚铁的氧化过程一样, 这些三价铁的还原反应既有酶促反应也有非酶促反应。 Fe^{3+} 的酶促反应主要发生在厌氧呼吸作用中, 其作为主要或唯一的最终电子受体; 或者伴随着发酵过程进行, Fe^{3+} 作为次要的电子受体。此外, Fe^{3+} 还可以被还原并成为细胞的特殊组分。细菌界和古菌界的多种菌株都具有利用 Fe^{3+} 作为最终电子受体的能力, 一般菌株还原 Fe^{3+} 都在厌氧条件下进行^[57]。当存在强氧化剂时, 会发生 Fe^{3+} 的非酶促还原^[58]。例如, 硫酸盐还原菌产生的 H_2S 会在硫化亚铁沉淀之前将 Fe^{3+}

还原成 Fe^{2+} ; 土壤中的微生物产生的腐殖类化合物也能以非酶促的方式还原 Fe^{3+} 。

2.3 微生物对 Mn 的迁移过程及矿化过程

锰是 100 多种天然矿物的主要成分或次要成分, 其中主要以氧化物、碳酸盐和硅酸盐的形式积累^[24]。锰是一种对生物体至关重要的微量元素, 它在生物体中的主要作用是作为多种酶的激活剂, 部分微生物还可以将二价锰作为其能源^[59]。锰的氧化物具有很强的吸附能力, 是一种重要的阳离子去除剂。微生物能大大提高锰氧化的速度^[60]。同铁的生物氧化过程一样, 锰的生物氧化也可以分为酶促过程和非酶促过程。大部分锰氧化菌的酶促反应将 O_2 作为最终的电子受体, 而其他的微生物则利用周质中的氧化态溶解物质作为氧化剂氧化 Mn^{2+} 。同时, 有些锰氧化菌可以在锰的酶促氧化过程中获得能量。二价锰的自发氧化比铁的要难得多, 因此非酶促氧化过程同样需要一种或多种微生物代谢产物促进 Mn^{2+} 的氧化反应。这些代谢产物包括柠檬酸、乳酸等羧基羧酸, 某些胞外化合物以及一些特殊的锰氧化蛋白等。微生物通过多种酶氧化 Mn(II) 成为 Mn(IV) 是两个连续的一步电子转移过程的结果, 这两个过程都需要一种特殊的氧化酶, 其中 Mn(III) 是一个亚稳态中间体^[61]。

锰的生物氧化在锰的固定过程中起到重要的作用, 在土壤、岩石表面、淡水以及海水环境中均发现了与锰的沉淀有关的微生物。锰氧化代表菌种包括厚壁菌门、变形杆菌门和放线菌门等, 如革兰氏阳性芽孢杆菌属芽孢杆菌属 SG1; γ 变形杆菌属假单胞菌 MnB1 和 GB-1 等^[59]。在一些干旱和半干旱地区的岩石表面, 有时会被一层富含铁和锰的氧化物覆盖, 这个覆盖层被称作“岩石漆”或“沙漠漆”^[24]。岩石漆、铁锰结核和部分沉积锰矿床都被认为与锰的微生物氧化有关。以海水环境中形成的铁锰结核为例, 在结核的表面和内部生长了大量类型不同的细菌, 它们中既有锰氧化细菌, 也有锰还原细菌。锰氧化菌将二价锰氧化成四价锰氧化物, 同时, 锰氧化物的阳离子吸附能力, 在结核表面产生了大量吸附位点, 促进结核继续长大。微生物除了能够氧化锰之外, 还有多种微生物具有还原四价锰的能力。

2.4 技术手段

目前, 多种技术手段都被运用于铁锰结核的生物成矿过程研究, 包括分子生物学技术、高分辨率

电镜技术等。近年来快速发展的分子生物学技术, 为研究铁锰结核中大量不可培养的微生物提供了可能。以往的研究建立在铁锰结核中微生物分离培养的基础上, 不仅对样品要求高, 而且在实验室条件下能进行培养研究的微生物种类极其有限, 研究所能获得的生物矿化信息较少。分子生物学技术为地质微生物的研究提供了新的方法, 这些技术可以用来量化微生物的 DNA(遗传学)、RNA(转录组学)和蛋白质(蛋白质组学), 识别和表征微生物, 并对微生物在环境中的功能有新的认识^[18]。对不同地区铁锰结核内部微生物群落结构的研究开展了很多, 并进行了结核、沉积物、水体微生物群落结构的对比研究^[23, 62-63]。

高分辨电子显微镜技术在结核的研究中应用广泛, 可用来分析生物化石的形态特征。能量色散 X 射线光谱(EDS)作为 SEM 的附件可测定待测区域的元素组成和分布。高分辨率的透射电镜结合能谱(HRTEM-EDS)可用于分析结核内部矿物的形貌和组成(分辨率可达到纳米级)。运用透射电镜(TEM)联合聚焦离子束(FIB)切片技术可在纳米尺度下, 对铁锰结核内部不同层位进行矿物学分析和生物地球化学分析, 以此来获取结核内部控制生物矿化作用的信息^[26]。此外, 对于纳米级矿物的晶相和非晶相结构可以运用透射电镜结合电子衍射以及 X 射线吸收光谱(XAFS)技术来测定。而 X 射线衍射(XRD)和 X 射线荧光光谱(XRF)可用来分析结核中的黏土矿物组成和元素组成。此外, X 射线吸收技术还可用于探测微生物-矿物界面上近期的或古代微生物氧化还原反应留下的痕迹^[26]。这一系列新技术发展和应用将为地质微生物学的发展提供强有力的保障。

3 结论与展望

大洋铁锰结核的成矿过程是近年来的研究热点, 通过地质学、微生物学、生物化学等多个学科的综合研究, 证实了微生物在铁锰结核形成过程中的重要作用, 在结核的成矿过程等方面取得了众多成果。当前研究的热点和难点主要集中在以下几个方面: (1)在实验室条件下的微生物-矿物相互作用的分子机制研究, 包括反应中电子转移的过程, 反应动力学的测量, 产物形态的测定, 以及参与这些反应的基因和蛋白质的鉴定等; (2)揭示新的微生物-矿物相互作用类型以及跟生物矿化有关的微生物新种类; (3)研究微生物多样性与矿物之间的相互关系, 讨论

其在生物地球化学过程和地质环境形成过程中的作用。微生物尺度很小, 生命周期也很短, 这些客观条件使得分子生物学技术的应用十分必要。为了从结核中提取出更多的微生物信息, 进一步完善微生物参与成矿过程的基础理论研究, 必须从地质学的角度出发, 综合分子生物学、生物化学、矿物学的研究方法, 运用多学科交叉融合的方式研究铁锰结核的生物成矿过程, 从而期待对其有更完整更深层次的认识。

大洋铁锰结核资源价值突出, 在资源危机和各国争夺海洋权益的环境下, 研究其成矿过程具有重大的实际意义。同时, 作为一种记录了大量地质演化信息的优良地质样品, 对其进行研究也能在微生物与生态环境相互作用, 微生物参与的元素迁移与循环过程, 以及微生物活动记录下的地质演化过程等方面提供新的认识。

参考文献:

- [1] Hein J R, Conrad T A, Staudigel H. Seamount mineral deposits: a source of rare metals for high-technology industries[J]. *Oceanography*, 2010, 23(1): 184-189.
- [2] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high-and green-technology applications: Comparison with land-based resources[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 51: 1-14.
- [3] Verlaan P A, Cronan D S, Morgan C L. A comparative analysis of compositional variations in and between marine ferromanganese nodules and crusts in the South Pacific and their environmental controls[J]. *Progress in Oceanography*, 2004, 63(3): 125-158.
- [4] Zhong Y, Chen Z, González F J, et al. Composition and genesis of ferromanganese deposits from the northern South China Sea[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 110-128.
- [5] 周怀阳. 深海海底铁锰结核的秘密[J]. *自然杂志*, 2015, 37(6): 397-404.
Zhou Huaiyang. Metallogenetic mystery of deep ferromanganese nodules[J]. *Chinese Journal of Nature*, 2015, 37(6): 397-404.
- [6] Baturin G N, Dobretsova I G, Dubinchuk V T. Hydrothermal manganese mineralization in the Peterbourgskoye ore field (North Atlantic)[J]. *Oceanology*, 2014, 54(2): 222-230.
- [7] Dymond J, Lyle M, Finney B, et al. Ferromanganese nodules from MANOP Sites H, S, and R—Control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(5): 931-949.
- [8] Glasby G P, Stüben D, Jeschke G, et al. A model for the formation of hydrothermal manganese crusts from the Pitcairn Island hotspot[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(21): 4583-4597.
- [9] Lienemann C P, Taillefert M, Perret D, et al. Association of cobalt and manganese in aquatic systems: chemical and microscopic evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(7): 1437-1446.
- [10] Barik R, Sanjay K, Mishra B K, et al. Micellar mediated selective leaching of manganese nodule in high temperature sulfuric acid medium[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165: 44-50.
- [11] 林承毅, 张富生, 边立曾, 等. 深海锰结核中微生物的分类及串珠状超微生物化石的研究[J]. *科学通报*, 1996, 41(9): 821-824.
Lin Chengyi, Zhang Fusheng, Bian Lizeng, et al. Classification of microorganisms in deep sea manganese nodules and study on bead-like ultrafine fossils[J]. *Chinese science bulletin*, 1996, 41(9): 821-824.
- [12] Jiang X D, Sun X M, Guan Y, et al. Biomineralisation of the ferromanganese crusts in the Western Pacific Ocean[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 136(APR.1): 58-67.
- [13] Burton E D, Hockmann K, Karimian N, et al. Antimony mobility in reducing environments: The effect of microbial iron (III)-reduction and associated secondary mineralization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 245: 278-289.
- [14] 牛京考. 大洋多金属结核开发研究述评[J]. *中国锰业*, 2002, 20(2): 23-29.
Niu Jingkao. Research and development of oceanic multi-metal nodule[J]. *China's Manganese Industry*, 2002, 20(2): 23-29.
- [15] Rona P A. The changing vision of marine minerals[J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 33(3/4): 618-666.
- [16] Koschinsky A, Hein J R. Marine Ferromanganese Encrustations: Archives of Changing Oceans[J]. *Elements*, 2017, 13(3): 177-182.
- [17] 陈忠, 杨慧宁, 颜文, 等. 中国海域固体矿产资源分布及其区划—砂矿资源和铁锰(微)结核—结壳[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2006, 26(5): 101-108.
Chen Zhong, Yang Huining, Yan Wen, et al. Distributions and divisions of mineral resources in the sea areas of China: placer deposit and ferromanganese nodule/crust[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2006, 26(5): 101-108.
- [18] Druschel G K, Kappler A. Geomicrobiology and microbial geochemistry[J]. *Elements*, 2015, 11(6): 389-394.
- [19] Ehrlich H L. Geomicrobiology: its significance for geology[J]. *Earth-Science Reviews*, 1998, 45(1-2): 45-60.

- [20] Gadd G M. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation[J]. *Microbiology*, 2010, 156(3): 609-643.
- [21] Wang X, Müller W E G. Marine biominerals: perspectives and challenges for polymetallic nodules and crusts[J]. *Trends in biotechnology*, 2009, 27(6): 375-383.
- [22] Webb S M, Tebo B M, Bargar J R. Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine bacillus sp. strain SG-1[J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(8-9): 1342-1357.
- [23] Blöthe M, Wegorzewski A, Müller C, et al. Manganese-cycling microbial communities inside deep-sea manganese nodules[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13): 7692-7700.
- [24] Ehrlich H L, Newman D K, Kappler A. Ehrlich's Geomicrobiology[M]. CRC Press, 2015.
- [25] 阎葆瑞, 张锡根. 微生物成矿学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
Yan Baorui, Zhang Xigen. *Microbial Metallogeny*[M]. Beijing: The Science Press, 2000.
- [26] Miot J, Benzerara K, Kappler A. Investigating microbe-mineral interactions: Recent advances in X-ray and electron microscopy and redox-sensitive methods[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2014, 42: 271-289.
- [27] Komeili A. Molecular mechanisms of compartmentalization and biomineralization in magnetotactic bacteria[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2012, 36(1): 232-255.
- [28] Baeuerlein E. Single magnetic crystals of magnetite (Fe₃O₄) synthesized in intracytoplasmic vesicles of *Magnetospirillum gryphiswaldense*[J]. *Biomineralization: From biology to biotechnology and medical application*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000: 61-79.
- [29] Ohnuki T, Jiang M Y, Sakamoto F, et al. Sorption of trivalent cerium by a mixture of microbial cells and manganese oxides: Effect of microbial cells on the oxidation of trivalent cerium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 163: 1-13.
- [30] Jiang M Y, Ohnuki T, Utsunomiya S. Biomineralization of middle rare earth element samarium in yeast and bacteria systems[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2018, 35(5): 375-384.
- [31] Beveridge T J, Meloche J D, Fyfe W S, et al. Diagenesis of metals chemically complexed to bacteria: laboratory formation of metal phosphates, sulfides, and organic condensates in artificial sediments[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1983, 45(3): 1094-1108.
- [32] Gao H, Obraztova A, Stewart N, et al. *Shewanella loi-hica* sp. nov., isolated from iron-rich microbial mats in the Pacific Ocean[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2006, 56(8): 1911-1916.
- [33] Xu M, Wang F, Meng J, et al. Construction and preliminary analysis of a metagenomic library from a deep-sea sediment of east Pacific Nodule Province[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2007, 62(3): 233-241.
- [34] Nitahara S, Kato S, Urabe T, et al. Molecular characterization of the microbial community in hydrogenetic ferromanganese crusts of the Takuyo-Daigo Seamount, northwest Pacific[J]. *FEMS microbiology letters*, 2011, 321(2): 121-129.
- [35] Jiang X D, Gong J L, Ren J B, et al. An interdependent relationship between microbial ecosystems and ferromanganese nodules from the Western Pacific Ocean[J]. *Sedimentary Geology*, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.105588>.
- [36] 陈建林, 张富生, 边立曾. 超微生物是大洋多金属结核成矿的建造者[J]. *科学通报*, 1997, 42(4): 337-343.
Chen Jianlin, Zhang Fusheng, Bian Lizeng. Ultrafine organisms are the builders of polymetallic nodules[J]. *Chinese science bulletin*, 1997, 42(4): 337-343.
- [37] 邓昱, 张富生, 林承毅, 等. 深海锰结核壳中超微生物化石的电镜观察[J]. *电子显微学报*, 2006, (S1): 367-368.
Deng Yu, Zhang Fusheng, Lin Chengyi, et al. Electron microscopic observation of nannofossil in deep sea manganese nodules(crusts)[J]. *Acta Electronica Sinica*, 2006, (S1): 367-368.
- [38] 叶光斌, 王风平, 肖湘. 东太平洋中国多金属结核区锰结核样品中微生物群落结构的研究[J]. *台湾海峡*, 2010, 29(2): 218-227.
Ye Guangbin, Wang Fengping, Xiao Xiang. Study of the microbial community structure of manganese nodule samples from China polymetal nodule province in the Eastern Pacific Ocean[J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 2010, 29(2): 218-227.
- [39] Shulse C N, Maillot B, Smith C R, et al. Polymetallic nodules, sediments, and deep waters in the equatorial North Pacific exhibit highly diverse and distinct bacterial, archaeal, and microeukaryotic communities[J]. *Microbiologyopen*, 2017, 6(2): e428, doi: <https://doi.org/10.1002/mbo3.428>.
- [40] Wang X, Schloßmacher U, Natalio F, et al. Evidence for biogenic processes during formation of ferromanganese crusts from the Pacific Ocean: implications of biologically induced mineralization[J]. *Micron*, 2009, 40(5-6): 526-535.
- [41] Nayak B, Das S K, Munda P. Biogenic signature and ultra microfossils in ferromanganese nodules of the

- Central Indian Ocean Basin[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 73: 296-305.
- [42] Nitahara S, Kato S, Urabe T, et al. Molecular characterization of the microbial community in hydrogenetic ferromanganese crusts of the Takuyo-Daigo Seamount, northwest Pacific[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2011, 321(2): 121-129.
- [43] Bian L Z, Lin C Y, Zhang F S, et al. Pelagic Manganese Nodules—A New Type of Oncolites[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 1997, 71(1): 43-48.
- [44] Hu W, Zhou H, Gu L, et al. New evidence of microbe origin for ferromanganese nodules from the East Pacific deep sea floor[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2000, 43(2): 187-192.
- [45] Ehrlich H L. *The Biology of Ferromanganese Nodules. Determination of The Effect of Storage by Freezing on The Viable Nodule Flora, and A Check on The Reliability of The Results from A Test to Identify MnO₂-Reducing Cultures*[M]. Washington, DC: National Science Foundation, 1973.
- [46] 杜灵通, 吕新彪. 大洋多金属结核研究概况[J]. *地质与资源*, 2003, (3): 185-187.
Du Lingtong, Lü Xinbiao. A review of the study on polymetallic nodules in ocean[J]. *Geology and Resources*, 2003, (3): 185-187.
- [47] 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 等. 太平洋多金属结核和富钴结壳稀土元素地球化学对比及其地质意义[J]. *中国地质*, 2011, 38(2): 462-472.
He Gaowen, Sun Xiaoming, Yang Shengxiong, et al. A comparison of REE geochemistry between polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the Pacific Ocean[J]. *Geology in China*, 2011, 38(2): 462-472.
- [48] 陈骏, 姚素平. 地质微生物学及其发展方向[J]. *高校地质学报*, 2005, 11(2): 154-166.
Chen Jun, Yao Suping. Geomicrobiology and its Progress[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2005, 11(2): 154-166.
- [49] Jiang M Y, Ohnuki T, Tanaka K, et al. Post-adsorption process of Yb phosphate nano-particle formation by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 93: 30-46.
- [50] Jiang M Y, Ohnuki T, Yamasaki S, et al. Adsorption of ytterbium onto *Saccharomyces cerevisiae* fungal cells: A pH-dependent contribution of phosphoryl functional group[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 295(3): 2283-2287.
- [51] Jiang M Y, Ohnuki T, Kozai N, et al. Biological nano-mineralization of Ce phosphate by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Chemical Geology*, 2010, 277(1-2): 61-69.
- [52] Thompson K J, Kenward P A, Bauer K W, et al. Photo-ferrotrophy, deposition of banded iron formations, and methane production in Archean oceans[J]. *Science Advances*, 2019, 5(11): eaav2869, doi: 10.1126/sciadv.aav2869.
- [53] Cloud P. Paleoeological significance of the banded iron-formation[J]. *Economic Geology*, 1973, 68(7): 1135-1143.
- [54] Garrels R M, Perry E A, Mackenzie F T. Genesis of Precambrian iron-formations and the development of atmospheric oxygen[J]. *Economic Geology*, 1973, 68(7): 1173-1179.
- [55] Straub K L, Benz M, Schink B, et al. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1996, 62(4): 1458-1460.
- [56] Benz M, Brune A, Schink B. Anaerobic and aerobic oxidation of ferrous iron at neutral pH by chemoheterotrophic nitrate-reducing bacteria[J]. *Archives of Microbiology*, 1998, 169(2): 159-165.
- [57] 王文燕, 全向春, 何孟常, 等. Fe(III)微生物还原机理及其研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2006, (2): 116-119.
Wang Wenyan, Quan Xiangchun, He Mengchang, et al. Review on the mechanism and development of ferric iron microbial reduction[J]. *Environmental pollution and prevention*, 2006, (2): 116-119.
- [58] Benaiges-Fernandez Robert, Palau Jordi, Offeddu Francesco G, et al. Dissimilatory bioreduction of iron(III) oxides by *Shewanella loihica* under marine sediment conditions[J]. *Marine Environmental Research*, 2019, 141-151.
- [59] Tebo B M, Johnson H A, Mccarthy J K, et al. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation[J]. *Trends in Microbiology*, 2005, 13(9): 421-428.
- [60] Learman D R, Wankel S D, Webb S M, et al. Coupled biotic-abiotic Mn(II) oxidation pathway mediates the formation and structural evolution of biogenic Mn oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(20): 6048-6063.
- [61] Webb S M, Dick G J, Bargar J R, et al. Evidence for the presence of Mn (III) intermediates in the bacterial oxidation of Mn (II)[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, 102(15): 5558-5563.
- [62] Wu Y H, Liao L, Wang C S, et al. A comparison of microbial communities in deep-sea polymetallic nodules and the surrounding sediments in the Pacific Ocean[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2013, 79: 40-49.
- [63] Shiraishi F, Mitsunobu S, Suzuki K, et al. Dense microbial community on a ferromanganese nodule from the ultra-oligotrophic South Pacific Gyre: implications for biogeochemical cycles[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, 447: 10-20.

Advances in research on biological mineralization process of marine ferromanganese nodules

JIANG Ming-yu^{1, 2}, HU Yi-hao^{1, 2, 3}, YU Xin-ke^{1, 2}, CAO Wen-rui^{1, 2},
SAREN Gao-wa^{1, 2}, CHANG Feng-ming^{1, 2}

(1. CAS Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Received: Jan. 21, 2020

Key words: ferromanganese nodules; biomineralization; microbial diversity; geomicrobiology

Abstract: As a potential huge metal treasury in the world, deep-sea ferromanganese nodules have become a hot spot in exploitation of seabed mineral resources nowadays. So a deep understanding of mineralization process is the precondition for development and utilization. It was found that the iron and manganese minerals in polymetallic nodules are not only formed by pure physical mineralization, but also include the biologically processes driven by microorganisms (biomineralization). Therefore in this paper, we introduce a multidisciplinary method including molecular biology, mineralogy and geochemistry to investigate the biological mineralization process and characteristic of ferromanganese mineral in marine polymetallic nodules. The growth rate of deep-sea ferromanganese nodules is very slow and its growth evolution is accompanied by the activities of microbial community. So in the process of the growth of ferromanganese nodules, the changes of microbial community structure are also recorded in different periods with the formation of many microfossils. In the biomineralization process of iron and manganese, bacteria can oxidize Fe and Mn through enzyme-catalyzed reaction with the possibility of biological energy generated at the same time. Furthermore, microbes can also promote the accumulation and precipitation of Fe and Mn through nonenzymatic reaction. These studies indicate that biomineralization has a great contribution to the mineralization of ferromanganese nodules, and provide a more comprehensive and accurate understanding of biogenetic process of deep-sea ferromanganese nodules. Therefore, it is supposed to provide the basis for supplementing the biomineralization theory and exploitation of ferromanganese nodules.

(本文编辑: 丛培秀)