

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

微生物地球化学及其研究进展

陈骏¹⁾ 姚素平¹⁾ 季峻峰¹⁾ 张传伦²⁾ 李一良²⁾

1) 南京大学地球科学系表生地球化学研究所, 210093

2) Savannah River Ecology Laboratory and Marine Sciences Department, University of Georgia, USA

内容提要 本文阐述了微生物地球化学的发展历程及微生物地球化学近期的研究进展。微生物可以促进许多地质地球化学过程, 微生物地球化学作用主要表现在对岩石和矿物风化、元素迁移和聚集、有机质降解以及矿床形成等方面; 还表现在部分控制大气成分, 参与有机物和无机物循环并影响其全球分布, 从而对地球形成以来物质在上部岩石圈、水圈和大气圈中的分布起到了重要的控制作用。微生物地球化学的成果已经从根本上修正了地球科学的核心观点, 它的发展必将对地球科学和生命科学的发展起到重要的促进作用。

关键词 微生物地球化学 地质微生物学 环境微生物学 风化作用 生物成矿作用

微生物地球化学(microbial geochemistry)是微生物学和地球化学相互交叉的新兴边缘学科, 是生物地球化学的重要组成部分。它是以微生物及其代谢作用所产生的物质成分为研究对象, 从地球化学的角度, 研究微生物及其产物在地壳各圈层的分布形式、存在状态、演化过程以及微生物参与下的各种地质地球化学作用(Krumbein, 1983; 王克将等, 1999)。

研究微生物地球化学是为了充分认识环境中微生物参与下的物质转化和能量流动, 特别是碳、氮、氧、硫、硅、铁、锰等元素的微生物地球化学循环。研究地质地球化学作用中微生物的催化反应和它们的动力学过程; 探讨微生物对岩石和矿物风化、元素迁移和聚集、有机质降解以及矿床形成的地球化学机理和条件; 比较古代化石微生物和现代微生物及其矿化体的形态和结构; 分析现代微生物的分子基因, 以便对古代微生物进行正确分类并探讨其演化过程和推断古代地质环境。在生产实践中科学有效地利用微生物对环境物质的地球化学作用, 促进元素的生物地球化学循环, 为经济发展服务。近年来微生物地球化学已广泛应用到石油、煤炭、化工、选矿、探矿、冶金、建筑、环保和农业等部门。因此微生物地球化学的研究无论在理论上, 还是在生产实践上都具有十分重要的意义。

微生物地球化学的研究可以追溯到19世纪, 早

期的水生或土壤微生物学工作者开展了对土壤、沉积物和水域中非医学的微生物过程的开拓性研究, 成为环境微生物学、微生物生态学、地质微生物学和微生物地球化学研究领域的先驱。Ehrenberg(1938)首次研究了赭石色的沼泽铁沉积物与锈色嘉利翁氏菌(*Gallionella ferruginea*)之间的密切关系, 以及该类细菌对这种沉积物的形成所起的重要作用。Winogradsky(1887)发现贝日阿托氏菌属(*Beggiatoa trevisan*)能够将 H_2S 氧化成元素 S, 赭色纤发菌(*Leptothrix ochracea*)能够将 $FeCO_3$ 氧化成 Fe_2O_3 , 他认为两种微生物都可以从这些氧化过程中获得能量。Muentz(1890)研究了细菌在岩石风化和土壤形成中的作用, 开创了微生物风化作用研究的先河。此外, Beijerinck(1913)发现了微生物参与自然界中 Mn 的氧化和沉积作用。Harder(1919)研究了铁沉淀细菌和其地质上的逻辑关系, 第一次肯定了微生物对地质过程的贡献。Woksmann(1932)报道了微生物的代谢产物参与的地质作用, 如硝化细菌、地衣、真菌等一些产酸微生物在地质过程中的作用。

从20世纪40年代开始, 微生物地质学的研究无论是在深度还是在广度上都得到了进一步的发展, 特别是微生物学、环境微生物学和微生物生态学的快速发展, 大大扩展了微生物地质学的研究范围, 发现了丰富多样的、生活于各种环境中的新微生物和微生物的代谢作用, 并影响地球化学环境和地球化

收稿日期: 2004-05-18; 改回日期: 2004-09-07; 责任编辑: 刘淑春。

作者简介: 陈骏, 男, 1954年生。教授, 博士生导师, 国家杰出青年科学基金获得者, 现主要从事环境地球化学研究。Email: chenjun@nju.edu.cn。

学过程。一些微生物,如自养细菌(*Autotrophic bacteria*) (Schlegel and Bowien, 1989)、厌氧细菌(*Anaerobic bacteria*) (Zehnder, 1991)、厌氧真菌(*Anaerobic fungi*) (Mountfort and Orpin, 1994)、古细菌(*Archaeobacteria*) (Kates et al., 1993)、嗜热(Robb and Place, 1995)、嗜盐(Dassarma and Fleischmann, 1995)和嗜压微生物(Kato et al., 1998)、趋磁细菌(Blakemore, 1975)等被报道。一些特别的微生物地球化学过程,如甲烷生成作用、乙酸产生作用、硫酸盐还原作用、铁还原作用、锰氧化作用等被发现和研究。生物圈的边界从地球表层扩展到地下数英里(Gould and Corry, 1980),生命适宜生活的条件,如温度、压力、pH、盐度等覆盖了一个更为宽广的范围,微生物几乎参与了所有的地质过程。地质学家进而开始研究不同种属微生物与不同环境物质相互作用的特点和机理问题,从理论上进一步总结和提高。Vernadsky(1944)特别强调生命过程在自然界生物地球化学循环中的巨大作用,并根据生命过程的速率和统计分析,认为地壳中无机物质的总量已经全部经过了生命的循环。1950年发现了氧化铁和氧化硫的硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans* and *T. thiooxidans*)能促进黄铁矿的氧化而产生酸性矿井水(Colmer et al., 1950)。1958年硫杆菌作用于硫化物矿床的第一个生物滤化模式建立(Bryner and Jameson, 1958)。Barghoom 和 Schopf (1965)报道了前寒武纪原核生物化石的光学检测结果,对追溯生命起源理论具有重要意义。1962年《Geomicrobiology Journal》杂志创立,为地质微生物学这门交叉性的边缘学科的正式建立起了巨大的推动作用。

最近20年来,微生物地球化学进入了蓬勃发展的时期。1983年, Krumbein 编辑的《Microbial Geochemistry》专著出版,系统地总结了前期研究成果,主要论述了微生物的地球化学循环、微生物的风化作用和微生物的成岩成矿作用,标志着微生物地球化学学科的诞生。1991年, Westbroek 出版了《Life as a Geological Force》,论述了微生物在地质过程中的作用。2000年,美国微生物学会《Applied & Environmental Microbiology》期刊开始报道微生物地球化学和地质微生物学。2001,美国地质学会(GSA)设立了生物地质学和地质微生物学分部(Geobiology & Geomicrobiology Division),进一步加强了地质微生物学和微生物地球化学的研究地位。我国学者特别关注微生物成矿学的研究,叶连俊

(1993, 1996)对低温生物成矿;戴永定(1994),戴永定等(1996)、阎葆瑞等(2000)、关广岳(2000)对微生物成矿学进行过系统的总结;殷鸿福等(1992)、陆元法等(1994)、林丽(1994)、张景荣(1998)、刘志礼(1999)等众多学者研究了金矿中的微生物作用,特别是微生物对金的富集作用和机理的实验研究。

微生物地球化学的发展还得益于分析技术的不断进步,从原始微生物生理过程和微生物地质现象(如微生物侵蚀岩石)的描述研究开始,到实验室微生物的分离和培养、并接种到培养基上再现地质过程的实验技术的发展;从原始的光学显微镜检测技术发展 to 高分辨率的扫描和透射电子显微镜、环境扫描电子显微镜(Environmental scanning electron microscopy) (Ray et al., 1997)、共聚焦激光扫描电子显微镜(Confocal scanning laser microscopy) (Barker et al., 1998)、荧光显微镜技术检测地质体中的微生物及其作用产物;从光学检测发展到分子技术,如DNA测序、高分辨的色谱质谱生物标志物的检测、单体烃同位素技术的应用。此外,能谱、X射线、红外、核磁共振技术的广泛应用也使得微生物地球化学的研究正以崭新的面貌快速发展。

1 微生物风化作用

微生物风化作用的研究主要集中在矿物风化作用的物理化学过程、自然界矿物元素转变过程中微生物所起的作用以及矿物分解的微生物效应研究。微生物风化作用的机制主要是通过微生物新陈代谢产物和分泌的化学物质腐蚀岩石,或者通过导致矿物发生成岩变化或溶解的岩石组分氧化或还原作用来腐蚀岩石(Ehrlich, 1998; Barker et al., 1998),这些化学作用剂可以是 HNO_3 和 H_2SO_4 等无机酸,也可以是各种有机酸,包括主要由真菌产生的柠檬酸、草酸和葡萄糖酸,以及由细菌产生的甲酸、乙酸、醋酸、乳酸、琥珀酸、丙酮酸、2-酮基葡萄糖酸和其他一些有机酸。微生物还可以分泌配合基,如由细菌和真菌产生的具有络合三价铁能力的配合基(Siderophores)以及由苔藓、地衣产生的肺衣酸等酸类,这些分泌物能促进岩石的风化。氧化性或还原性风化作用物质主要由细菌产生,包括由嗜酸铁细菌产生的三价铁以及由硫酸盐还原细菌产生的硫化物,酸溶液中的三价铁可与 CuS 之类的硫化物矿物产生化学反应,而硫化物则可还原 MnO_2 。Bennett等(2001)研究了微生物对硅酸盐的风化作用,认为微生物对岩石的风化作用并不是简单的新陈代谢作

用的副产品,而是微生物需要从特殊的矿物中提取所需的有限的营养并促进微生物的生长和发育。矿物的风化速率取决于其痕量的营养成分和微生物生态。Maurice等(2001)通过在有氧的条件下利用一种假单胞菌在高岭石粘土矿物上培养,发现喜氧假单胞菌可以促进高岭石分解以获取铁元素。因为在大多数有氧条件下,铁是不可溶的,微生物的生长因缺铁营养而受到限制(Schwertmann,1991)。正是由于微生物的营养需求驱动了高岭石的风化分解。大量的文献报道了在Fe的供给受到限制条件下,喜氧的假单胞菌(*Pseudomonas mendocina*)从(氢)氧化铁(Fe^{3+})中获取铁的能力、速率和机制,细菌可以通过加速赤铁矿、针铁矿和水铁矿等铁(氢)氧化物矿物的分解而获得Fe。Glowa等(2003)比较了真菌(*Piloderma*)从黑云母、微斜长石、绿泥石三种矿物中提取K和Mg的能力,*Piloderma*是通过加强土壤矿物的风化作用而获取营养。研究表明这种真菌可以从黑云母中提取更多的K提供给寄主植物,但提取的机制尚不清楚。

微生物也可以直接促进矿物的风化。Barker等(1998)通过对铝硅酸盐矿物的微生物风化作用研究认为:微生物直接促进铝硅酸盐的风化可能仅仅限于微生物细胞周围微环境水分的保持作用,因为微生物可以产生多种胞外聚合物(主要是蛋白质和多糖),在微生物细胞固着岩石的表面形成凝胶层或生物膜(Barker and Banfield 1996; Fortin et al., 1997),而多糖在微生物中具有反去湿作用(Ophir and Gutnick 1994)。

由微生物风化作用导致生物喀斯特地貌形成研究近年来受到重视(张捷等,1995),已被确认对岩石具有侵蚀能力的微生物有细菌、真菌和藻类。微生物喀斯特地貌侵蚀机制目前多认为是化学机制,微生物新陈代谢产生大量有机酸,从而对基岩产生侵蚀作用。Hose等(2000)在一个喀斯特环境中检测出多达19种细菌,特别是硫化物氧化菌将地下水中的硫化氢、硫和硫化物氧化成硫酸,硫酸将石灰岩表面转换成石膏,石膏被水溶解使洞穴扩大。喀斯特沉积作用过程中的微生物作用有钙化作用、结壳作用、充填作用、捕获和粘结作用、分泌作用等,不同环境下多种生物可参与或影响喀斯特的侵蚀和沉积过程,导致喀斯特发育模式和侵蚀速率的差异。微生物侵蚀岩石的微形态研究不仅具有地貌学上的研究意义,而且对灰岩甚至其他岩类区的成土过程和石刻文物的风化作用研究也具有理论和实践上的重要意义。

2 微生物成岩成矿作用

研究表明:微生物的活动及其代谢作用,一方面能改变成矿的物理和化学环境,促进金属元素的迁移和富集;另一方面,微生物机体及其生命活动可吸附和吸收成矿元素,并在有利成矿部位直接沉淀和聚集成矿。20世纪70年代中期以后,大量的文献报道了微生物在沉积成岩和成矿过程中的作用。Saxby(1976)等和 Trudinger等(1976)对微生物及其产生的有机质在成矿作用过程中的意义作过系统的论述,他们认为生物成矿作用主要体现在两个方面,即微生物及其产生的有机质对某些金属离子的风化、迁移、富集、沉淀有重要影响并造成金属离子在富含有机质沉积物中相对集中;其次是细菌对硫酸盐的还原作用所产生的 H_2S 与金属离子结合生成硫化物。微生物对许多矿物和岩石的形成都具有较大影响,如碳酸盐、氧化物、磷酸盐、硫化物、硅酸盐等(Fortin et al., 1997)矿物和叠层石、核形石、树枝石和凝块石等,以及某些鲕粒、团粒、球粒和泥晶。由于微生物对形成岩石的影响,Burne等(1987)提出了微生物岩(microbiolite)的概念,以描述由底栖微生物的生长和生理活动而产生的生物沉积岩。

碳酸盐的微生物成矿过程的研究一直是微生物成矿作用研究的热点。研究认为微生物对碳酸盐矿物的影响既可以影响碳酸盐沉淀的地球化学条件,也可以作用碳酸盐矿物沉淀的晶核(Ehrlich, 1996)。生物矿化的碳酸钙并不是和任何特殊的微生物群有关,而主要是特别的地球化学环境,在自然条件下微生物促进碳酸钙的沉淀是通过新陈代谢产生碱性条件而形成。Jones(1995)研究了微生物的钙化、捕获和粘结碎屑对碳酸盐新晶体生长的作用,认为钙化微生物直接对洞穴堆积物起了贡献。微生物充当碳酸钙沉淀的核心位置,在许多情况下控制了形成晶体的类型。在碳酸钙的沉淀中微生物通过其新陈代谢作用起了直接的和主动的作用。相反,Golubic(1973)认为碳酸钙的沉淀主要是受环境要素的控制(如和碳酸盐有关的饱和度),而微生物只是起到一个被动的作用。在这种情况下,微生物只是方解石沉淀于其上的底物,并没有起直接的作用。Merz(1992)发现只有在和方解石沉淀有关的水溶液在过饱和的情况下,蓝细菌的钙化作用才发生。丝状或纤维状微生物通常能粘结和捕获碎屑颗粒, Jones等(1987)通过实验证明了这一特性,并用于解释洞穴沉淀(Cunningham et al., 1995)。Defarge等(1994,

1996)则分别对南太平洋 Tuamotu 群岛和中太平洋的现代叠层石进行了研究,指出其形成及钙化过程为水体盐度、钙离子和镁离子的浓度变化及细菌的生命活动综合效应的结果。Folk(1993)通过扫描电镜观察发现,尤他州大盐湖(Great Salt Lake)沉积物粒内及其间的文石胶结物中有细菌及微细菌(*nannobacteria*)实体存在,而细菌的菌壁在其生活过程中,对钙、镁离子具很强的吸附性,因此碳酸盐矿物能以细菌体作为结晶核心而结晶。此外,在现代喀斯特洞穴黑暗环境中,也发现有菌、藻类成因的叠层石和凝块石存在(王福星,1998;戎昆方,1998),说明在无光的条件下,微生物群也可促使碳酸钙沉淀。上述研究说明,细菌在促使碳酸盐沉积方面起着重要的作用。

近年来,生物富金作用的实验模拟已取得一些成果,这些成果表现在两方面:一方面是藻、菌生物活体富金试验研究;另一方面则是生物衍生物——有机质富金实验研究(胡凯等,1993)。实验研究已肯定了菌藻生物活体、有机质(包括原油)对金有明显的富集作用,并且金属与生物体本身或其衍生的有机质的结合非常稳定,可以使金直接沉淀下来,生物的这种特性对矿源层的形成尤为重要。矿化岩层中存在生物成矿的一些证据,在某些铁矿床的矿石中发现了蓝藻细菌或藻状有机质的化石残体(戴永定等,2003),表明了细菌在这些矿床形成中的作用。Raiswell等(1998)研究认为莓状黄铁矿是在细菌或生物参与下,通过有机质球粒的交代或充填作用而形成。Altschuler等(1983)认为低S煤中的黄铁矿是细菌还原植物组织形成的。Berner(1984)认为煤中黄铁矿的形成必须具备 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} 及有机质,如黄铁矿的草莓状结构,草莓状黄铁矿属原生黄铁矿,其成因与细菌作用有关。

锰细菌在锰矿床的沉积过程中起着催化剂作用。Crerar和Barnes(1974)建立了深海锰结核成因的催化模型,锰的氧化细菌,如生金菌属,在上部氧化带中加速Mn的沉淀;在下部还原带中,相似的微生物群能催化Mn的还原和溶解。目前许多学者对淡水锰结核和海底多金属锰结核进行了研究,发现海洋沉积物锰结核的形成与微生物有着密切关系。Larock和Ehrlich(1975)观察了采自大西洋的锰结核,发现许多杆状和球状细菌的微菌落,通过明显的聚合体联结方式牢固地附着在结核表面。Richardson等(1988)对美国纽约州奥奈达湖进行的研究表明,微孢藻属蓝藻菌(*Microcysis*)使表层水中

的锰发生氧化,蓝藻菌死亡后,锰氧化后被下沉的生物物质带到湖底并构成结核。Sommers等(2002)报道了淡水湖相微生物成因的Fe-Mn叠层石和结核。

Ehrlich(1998)认为微生物能够促使金属矿物形成于其细胞表面。首先将金属阳离子键合到带负电荷的细胞壁上,然后被键合的金属离子与阴离子反应形成不可溶盐。在所需阴、阳离子丰富的情况下,附着在细胞表面的金属盐就起到晶核的作用而促成矿物的形成。

在某些淡水和海洋沉积物中,硅藻的硅质残体和原生动物的硅质残体(如放射虫)可形成堆积,形成氧化硅沉积。

微生物膜和微生物席对岩石破坏和生成过程具有相当程度的影响。微生物形成和破坏矿物的条件不同于矿物形成和破坏的物理化学条件(Krumbein 1986; Ehrlich 1999)。已发现一些特殊的矿物可以形成于细胞内(De Vrind-de Jonge et al., 1997)、细胞周质和细胞表面(Beveridge, 1989),或形成生物膜(Krumbein, 1986)。生长在矿物底物上的共生微生物常常和新矿物的形成有关(Jones and Wilson, 1986)。Gorbushina等(2001)发现一种新的生物成因的镁橄榄石和蛋白石生长在受到严重生物侵蚀的石英岩上,并形成于蓝细菌的表面生物膜的地衣皮层里,但两种矿物的形成均需要地衣的参与。

在微生物成岩成矿研究领域,由于电子显微镜和分子生物标志物及分析测试技术的不断更新,在各种各样的沉积岩中相继发现许多细菌等微生物,其形成环境从海洋(滨海至深海)、湖泊、河流、喷泉,到洞穴、风化壳和沙漠,而且微生物形成的岩矿常构成高品位的磷、锰、铁、硫、石灰岩、白云岩、菱镁矿和硅藻土等矿床,如我国的黔中磷矿、湘黔锰矿、宣龙铁矿,以及现在成为热点研究的深海锰结核。微生物碳酸盐岩构成叠层石礁丘、泥晶丘和核形石—鲕粒滩,也粘结生物矿物体及其碎屑建造生物礁丘,造成优良的储集空间,形成油气田和各种多金属、非金属矿产,如河北任丘油田、四川威远气田和云南东川铜矿等。微生物成因的硅岩、灰岩和有机质页岩也是很好的矿源层,能产生石油、天然气和铜、铅、锌、钼、钒、铀、汞等沉积矿产。因此,微生物成岩成矿作用的研究成为微生物地球化学研究的热点和重点。目前微生物成岩成矿作用研究主要集中在微生物礁丘、热泉沉积和磷铁锰微生物岩。

3 微生物对有机质的改造作用研究

微生物对有机质的改造作用研究开展得较早,

关于这方面的大量文献来自于可燃有机矿产形成和演化的微生物作用。

首先,微生物是石油形成和演化的物质基础,已经证实:圈闭在地质历史时期海相和湖相沉积物中的蓝细菌和藻类已逐渐转变为石油,Simoneit(1986)和Venkatesana等(2003)发现了近现代沉积物中藻类转变为石油的证据,现代菌、藻类的热模拟实验也证实了这类有机质具有极好的油气生成潜力(宋一涛,1991;李超等,1999)。但不同类型的藻类生油气潜力不同,叶得泉等(1993)根据辽河断陷、济阳坳陷、东濮凹陷的沙河街组以及泌阳凹陷桃园组、江汉盆地潜江组、百色盆地那读组等主要生油层都富含沟鞭藻的事实,提出生油岩类型与浮游藻类的类别有关,富含半咸水—咸水生活的沟鞭藻类的生油岩类型好,含淡水藻类(不包括轮藻)多的生油岩相对类型较差。张枝焕等(2000)认为柴达木盆地西部古近系发现的优质生油岩中存在大量莓状黄铁矿被有机质包裹的现象,可能与绿色硫细菌的活动有某种成因上的联系,说明菌类有机质对生油也具有重要作用。

另外,细菌对有机质初期转化起着重要作用,微生物分解一部分有机质,把释放能量的一部分转给另一部分剩余的有机质,使之脱氧、脱氢、加氢,向着石油的方向转化。章冰等(1996)通过对小球藻经细菌降解前后生烃特征的比较发现,细菌降解后的小球藻产烃能力明显提高,并且更早地进入生烃门限;微生物分解将释放能量的另一部分转给地层,形成了还原相,反过来有利于剩余有机质的保存;同时微生物作用释放的二氧化碳,不仅有利于成岩封闭地层,也有利于有机质的保存(王克将等,1999)。被埋藏的藻类有机质在缺氧条件下发生大范围的生物降解作用,其最终产物主要是甲烷、 CO_2 和少量的 H_2 。近30年来,微生物成气作用的研究成果令人注目,主要证实了在有机质丰富的沉积环境中,微生物生态系统的演替导致了生物甲烷的形成(Rice and Claypool, 1981)。其次,微生物地球化学在石油工艺中的应用已成为一个科学尖端。因为微生物可在地层下生长繁殖,同时又能产生 H_2 、 CO_2 和 CH_4 等气体,这些气体既可以增加地层的压力,又能溶解于原油中,降低原油的粘度,提高其流动性。有些微生物的产物具有表面活性剂的作用,能降低油水界面的表面张力。所以用微生物技术可以增加石油的产量。此外,微生物新陈代谢作用产生的有机酸改善了石油储层性质,影响石油的运移和储集。

微生物在腐殖型有机质早期成岩过程中具有重要作用(姚素平,2002)。通过对现代泥炭沼泽的调查,发现泥炭沼泽中含有大量的微生物,在泥炭剖面中,不同的深度有不同的微生物组合和数量,微生物积极参与了沼泽植物遗体的分解和转化,而且细菌分解植物遗体是没有选择性的,就是最坚硬、最难分解的木质组织也容易被破坏掉。近年来,应用化学分析、同位素测定、结构特征等分析方法所取得的成果表明:微生物的生物质也参与了泥炭的组成。此外,微生物对有机质的改造研究不仅涉及有机质的成岩作用,还涉及到其他许多方面。如影响有机碳的地球化学循环,有机污染物的微生物净化,生物标志物与母源之间的关系以及沉积环境条件(Peters and Moldowan, 1993)等。微生物降解作用研究包括微生物对有机质降解的难易程度和速率、环境条件、影响因素及降解过程和机制,如Amellal等(2001)研究了土壤中多环芳烃的微生物降解作用,生物降解的对象主要是低环数(3~4个环)的多环芳烃。Janice等(2002)研究了森林泥炭和非森林泥炭中甲烷的产率,发现森林泥炭的环境条件限制了甲烷的产出,因为产甲烷菌在森林泥炭的环境下活性降低。

4 环境微生物地球化学研究进展

最近10年来,金属和微生物的相互作用研究成为微生物地球化学研究的主要议题,这主要得益于微生物可以从水溶液中除去、富集和恢复毒性金属。目前环境微生物地球化学的研究主要侧重于表生风化条件下和缺氧环境中微生物对环境物质中重金属和放射性核素释放的双重影响及相互作用机理。Ledin等(1996)将环境中微生物影响归结为六个方面:即微生物产生影响pH和Eh的物质、产生结合金属的物质、影响有机质合成或降解、氧化还原过程、碱化/脱碱过程以及主动或被动积累金属,从而影响重金属的活动性。

大量的研究显示许多金属阳离子能被吸附到藻类、细菌、真菌上。特别是对以*Bacillus subtilis*为代表的格兰氏阳性细菌和以*Escherichia coli*的细胞壁为代表的格兰氏阴性细菌进行了大量的研究(Mullen et al., 1989; Mayers and Beveridge, 1989),结果表明格兰氏阳性细胞壁比格兰氏阴性细胞壁更能键合某些金属元素,而且细胞壁对不同金属阳离子的吸附具有选择性。如被*Bacillus subtilis*吸附的金属顺序为 $\text{Ag} > \text{La} > \text{Cu} > \text{Cd}$ 。不仅如此,不同细菌种类对不同浓度金属离子的吸附量也有所不同。细

菌吸附金属的影响因素包括细菌的多聚糖和蛋白质、鞭毛和散毛以及溶液的各种理化参数,如表面电性、pH值、离子强度、表面张力、金属和生物的种类(Herald and Zottola, 1989; Mclean et al., 1992)。细菌和矿物微粒共同作用于金属的吸附研究近年也有报道,如 Small 等(2001)研究表明,海藻(*S. Alga*)对 Sr^{2+} 的吸附与离子强度有很强的关联性,随离子强度的增加, Sr^{2+} 对 *S. Alga* 的表面配位常数(K_{Sr}^{S})明显地从 $10^{-0.51}$ 增加到 $10^{-0.26}$ 。但当细菌吸附到含水的铁氧化物后,细菌和铁氧化物的复合体对 Sr^{2+} 的吸附能力与离子强度的关系并不十分明显,这可能是细菌对含水氧化物表面 Fe^{3+} 的吸附和沉淀改变了混合物固体的电化学表面属性的缘故。

由于原核生物细胞生成新陈代谢能量的呼吸活动与细胞的原生质薄膜和细胞壁有关,当原核生物能利用酶氧化或还原金属和准金属时,这些金属并没有进入细胞内部,从而使细胞不致中毒。已经报道的能被细菌通过酶的作用氧化的元素,包括还原形式存在的 H、C、P、S、V、Mn、Fe、Co、Cu、As、Se、Mo、Sn、Sb、W 和 U 等;能被细菌通过酶的作用还原的元素,包括氧化形式存在的 C、P、S、V、Cr、Mn、Fe、Co、As、Se、Br、Mo、Sb、Bi、Te、Hg、W 和 U (Poole and Gadd, 1989; Ledín and Pedersen, 1996)。但对微生物氧化还原的速度和程度等方面缺乏定量研究。

重金属及其他污染物对微生物的毒害作用研究表明:重金属污染不仅导致土壤微生物生物量降低、微生物呼吸速率降低或显著增加、酶活性受损、降低了有机物质的微生物转化效率,从而使微生物在逆境条件下维持其正常生命活动需消耗更多的能量,但对碳源的利用效率却降低,而且可导致微生物群落结构和功能多样性的改变;DNA 研究表明,这种损伤具有长期效应(Eric et al., 1997)。

最近微生物的根际效应和诱导碳酸盐沉淀引起有关学者的关注。根际是土壤和滨岸沉积物中受植物根系及其生长活动影响的微域环境,具有特殊的物理、化学环境和微生物生态系统,成为当前农业和环境科学研究中的热点。其中环境科学侧重于重金属污染土壤或沉积物植物修复技术的研究,根际微生物及其活动影响重金属的地球化学行为,降低金属的植物可利用性,减少植物体内的金属含量。此外,植物通过光合作用固定的同化物约有 20%~50% 通过根系分泌及死亡而输入土壤(Lambers, 1987)。全球 CO_2 浓度升高有可能改变植物—土壤系统中碳能量在质和量方面的变化,将使根际微生物

如根际固氮菌、菌根菌、硝化、反硝化细菌等的底物发生变化,从而改变这些微生物类群的区系和分布,同时这些土壤过程还将反馈影响全球气候变化(林伟宏等, 1999)。

对微生物诱导碳酸盐沉淀的兴趣主要是生物修复技术,土壤和地下水中被放射性和痕量元素污染,三价(氢)氧化物被认为是重要的金属和放射性元素在土壤和地下水中的吸附剂。但在地下缺氧的含水层中,微生物将三价铁还原成二价铁,使三价铁变成可溶的二价铁,导致共同沉淀或吸附的金属和放射性元素得到释放。细菌能够促进碳酸盐的地球化学反应,使在缺氧环境中污染地下水和土壤的放射性元素和痕量元素沉淀于固相的碳酸盐中。Fujita 等(2000)研究了氮代谢的细菌产生碱性条件,从而使碳酸钙沉淀,使和碳酸钙共同沉淀的二价(如 Sr^{2+} , UO_2^{2+} , Co^{2+})放射性核和污染金属的迁移变缓。

微生物物质成分的有机地球化学特征(生物标志物及其相关的同位素指标)已成为追溯古全球变化与古海洋生物地球化学演化的有力工具。有机地球化学研究已经证实:地质体中有机质的丰度及代表有机质组成及其演化的生物标志化合物的变化与原始生物的种属、类型、地区、气候变化密切相关,这既可以表现在其正烷烃、脂肪酸、酮、醇、甾、萜等分子生物标志物的差异上,还可以表现在分子精细结构变化和同位素组成变化上。自从 Boon 等(1978)在海洋沉积物中发现了长链(C_{37} - C_{39})不饱和酮系列化合物以来,海洋第四纪沉积物的有机地球化学研究已取得较大的进展。目前在开阔海域中这些长链不饱和酮唯一已知的生物源是赫胥黎颗石藻(*Emiliania huxleyi*),它属于世界性分布的海洋颗石鞭毛类。微生物培养实验已证明长链不饱和酮的产生与藻的生长温度直接相关,因而是极有价值的古海水温度指标。Brassel 等(1986)根据对宽范围纬度内第四纪沉积物中长链不饱和酮的不饱和比与上覆海水表面温度之间的相关性研究,定义出了长链不饱和酮的不饱和指数 U_k^{37} ,并对其进行了线性温度标定。研究发现, U_k^{37} 值的变化曲线与深海沉积物碳酸盐氧同位素变化曲线有良好的对比性,这极好地反映了古气候、古环境的变迁史。Freeman 等(1992)对加利福尼亚圣巴巴拉(Santa Barbara)盆地层状沉积物的研究,揭示了20世纪的气候变化,说明可以用不饱和酮的不饱和比值来研究埃尔尼诺(El Nino)事件。不饱和酮地层学正在迅速发展成一个极为重要的重建海面古温度的工具。尤其是它已经把古气

候研究的范围延伸到了缺少碳酸盐而不可能进行 $\delta^{18}\text{O}$ 和有孔虫分析的沉积物。

Popp等(1989)提出用生物标志化合物碳同位素指示古大气 P_{CO_2} ,认为海洋表层游离的溶解 CO_2 含量与浮游植物光合作用碳同位素分馏(水体溶解 CO_2 与浮游植物碳同位素的差值)有某种函数关系,因而通过海洋沉积物中一些保存有完整光合作用信息的长链烯酮化合物与有孔虫的碳同位素组成分析,可以推算古大气 CO_2 含量的变化,一些学者开展了相似的研究工作。但研究也证明,不仅海水 CO_2 的浓度影响有机质的碳同位素值,而且光照强度、生长速率、浮游植物的生理参数都可能影响颗粒有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(Popp et al., 1998)。

5 分子微生物地球化学研究进展

分子地质微生物学(molecular geomicrobiology)是从分子水平研究微生物作用下的地球化学过程。微生物地球化学方向研究的重要突破性进展源于环境微生物地球化学,其中分子微生物地球化学起了非常重要的作用。分子微生物地球化学从生物分子标志物组成、同位素分馏效应和基因分析的角度表达了微生物在现代和古代生物地球化学循环中的作用,新基因和基因组序列能够揭示以前无法解释的诸如矿床的形成、全球气候变化及表面氧化等一些重要的地质过程的内在机理,同时基因研究还可以揭示微生物进化的机理和速率,探求生命的起源和生物进化的机制(Macalady and Banfield, 2003)。在这方面的进展主要表现在以下四个方面:

(1) 微生物与前寒武纪地球演化。由于微生物化石保存极少,形态不明显,个体小,容易被矿物所取代。而且微生物残存的化石形态从有生命记录以来变化极小,难以进行比较和研究生命进化序列。所以尽管前寒武纪时代是微生物的时代,古生物学家也难以借助微生物化石群落划分并确定前寒武纪岩层的时代和微生命进化的历程。通过对现代微生物基因的分析,可以部分弥补微生物化石记录的缺乏,即分析现代微生物DNA分子的差异以确定起源于共同祖先的基因,使得用DNA差异重建导致现代基因的出现的事件顺序成为可能,进而从分子级别研究生命进化。基因研究证明了系统发生树中第一个细胞生命是喜热的,横向基因变化(lateral gene transfer)在早期生命进化历程中,如光合作用的进化和光合生物的进化具有十分重要的作用,已经成为微生物进化的源动力。关于最早期生命存在的证

据主要来自西格陵兰伊苏阿(Isua)上壳岩带条带状含铁层的碳同位素数据(Mojzsis et al., 1996)和发现于西澳大利亚西北部约3.5 Ga的早太古宙埃佩克斯玄武岩中的细菌化石(Schopf, 1993),早期生命的年龄值和采用分子生物学技术进行的系统发育研究所给出的推算值相一致(Woese, 1987)。

(2) 分子微生物地球化学与古环境。从地质记录中的地球化学数据可以指示微生物基因的选择性,微生物硫酸盐还原作用同位素证据发现于3.47 Ga的早太古代(Shen et al., 2001),指示了早期地球环境和生命演化的特点。微生物群落的改变可以作为环境变化的标志,岩石中可溶有机质的生物标志化合物可以和现代微生物的基因或有机体进行对比,2.7 Ga岩石中抽提出的有机质中含有和现代蓝藻细菌中相同的甲基藿烷,甲藻甾烷发现于早寒武纪地层中,古细菌的类脂生物标志物被用来推断中白垩世海相微生物的类型和环境(Kuypers et al., 2001)。微生物有机质的同位素标志也被广泛用于古环境的研究,在生物化学反应中同位素标志也反应了酶的特殊特征,微生物中酶的差异性将导致同位素分馏的差异,如深海喷口有机质的碳同位素分布有两个众数,分别为 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -34% , $\delta^{13}\text{C}$ 为 -12% ,与不同的酶固定碳有关(Scott et al., 1999)。

(3) 近现代环境研究中的分子地球化学。不同微生物生长和利用特殊物质或元素均需要合适的温度、pH值和溶液的化学性质,如丰富的岩石自养氧化铁细菌生活在海洋地壳及土壤中,远洋古细菌(*Pelagic archaea*)在海洋大部分区域均有大量的分布,瘤状微生物和喜酸性的细菌可以适应土壤和沉积物等不同的环境,沉积物中的浮游藻类的长链不饱和脂肪酮已用于评价古海水温度。此外,沉积有机质的C/N、Rock-Eval热解参数、有机碳、正构烷烃分布及相关的羧酸、醇类标志等可以作为追溯物源和环境变迁的标志(陈建芳, 2002)。但到目前为止,涉及到在地球化学转换和微生物的区系分布的大多数基因仍不清楚。

(4) 微生物活动导致的同位素分馏。有些微生物具有使某些稳定同位素混合物发生分馏的能力(Ehrlich, 1996; Zhang et al., 2001, 2002),实验证明在微生物作用下分馏的同位素,包括 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 、H/D、 $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 、 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 、 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$,细菌成因甲烷更富含 ^{12}C 和 ^1H 。Hoefs(1997)对微生物作用的同位素分馏机理的研究表明,特定元素的不同稳定同位素之所以能

在微生物作用下分馏,是基于反应动力学的原因,即不同稳定同位素在一关键性单方向反应中的反应速度有明显的差异,从而使同位素发生分馏。细菌还原硫酸盐过程中,使 $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ 分馏的关键反应是硫酸盐级 S-O 键的分裂;在光合作用中,使 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 分馏的关键反应是 CO_2 被摄入细胞及随后被酶固定的生物化学反应。在两种主要的原核微生物细菌和古细菌 (*Archaea*) 中,不同的固定碳的方式将产生不同的同位素分馏效应。

此外,分子生物标志物与碳同位素组成特征的综合分析,对研究古环境中有机质的来源、恢复古生物化学过程及沉积环境具有重要意义。Hayes 等 (1987) 从 Messel 页岩中检测到的生物标志化合物的碳同位素组成在 $-20.9\% \sim 73.4\%$ 之间,认为造成这种差异的原因是不同的生物标志化合物是由古沉积环境中不同的生物化学作用所生成,即由甲烷营养微生物、化学自养微生物和化学无机营养微生物生成,或是由湖相沉积物及潮水中生存的生物体生成。Schoell 等 (1992) 对一种未熟原油中单体烃的碳同位素组成研究认为,碳同位素组成较轻的 C_{28} 藿烷可能来自化学自养微生物,而碳同位素组成较重的 C_{29} 和 C_{30} 藿烷类与来自藻类的化合物相似。Ruble 等 (1994) 通过单体烃同位素分析,区分了蓝藻、甲烷营养菌和原生动物对沉积有机质的贡献,并分析了不同有机质的古沉积环境。沉积有机质氮同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 也能够用来区分藻类与陆源植物来源, Peters 等 (1978) 用 $\delta^{15}\text{N}$ 的不同来估计加里福尼亚近海沉积有机质的来源。Schoell 等 (1994) 发现,自早中新世至中中新世,藻类标志物和细菌的标志物组成的差异增加是由于中新世加里福尼亚沿岸上升流加强的结果。沉积物中由浮游植物而来的 C_{27} 甾烷 $\delta^{13}\text{C}$ 几乎是常数 -25.4% , 其值与该地区现代 C_{27} 甾醇的 $\delta^{13}\text{C} = -26.4\%$ 非常接近,但指示细菌的 C_{35} 藿烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 却由早中新世的 -25% 降低至中中新世的 -30.5% , 记录了由于上升流作用加强,导致海洋上层冷而富含 CO_2 水增多的历史。

6 微生物驱动的物理化学反应动力学

微生物在各种环境中参与的物理化学反应已经被大量报道。研究表明微生物对多种物质,包括可溶性有机物、矿物微粒、金属阳离子及稀土和放射性核素等均有很强的亲近性。特别是细菌作为重要的微生物种类,它的细胞壁能强烈吸附水体中的金属阳离子,导致水体金属的含量与细菌的可移动性息息

相关。同时,细菌通过与矿物的相互作用影响金属元素的迁移。因此,微生物可通过吸附和氧化还原等物理化学反应控制地表和地下环境中微量元素的地球化学行为。目前,微生物吸附金属的定量模型主要用体积分配关系和表面络合模型来描述,体积分配模型广泛应用于金属-细菌系统实验中的定量吸附 (Mayers and Beveridge, 1989), 它使用相对键合常数或不同金属与细胞壁间的分配系数和相关的 Freundlich 或 Langmuir 等温线,对细菌 (如 *Bacillus subtilis*) 键合单一或多种金属离子的能力进行的定量数值模拟。Plette 等 (1996) 提出了一种非理想的竞争吸附 (NICA) 模型,它用亲和力分布来描述金属离子键合到细菌表面的不同有机官能团,实际上, NICA 模型也是一种多组分的 Langmuir-Freundlich 模型,与分配吸附模型类似,它的参数是特定的,是由每一特定的系统组成决定。Fein 等 (1997) 和 Daughney 等 (1998) 提出了比 NICA 模型亲和力分布基团更为简单的不连续平衡常数来模拟单一金属和单一细菌系统的吸附行为。表面络合模型采用不受溶液条件变化影响的准热力学常数来描述表面化学反应, Fein 等 (1997) 通过金属与 *Bacillus subtilis* 吸附实验表明金属与细菌表面络合物的稳定性足以使金属随细菌的移动而迁移,从而影响水系统的金属运移。Fowle 等 (1999) 证明能用表面络合模型模拟单一金属和单一菌种实验的金属-细菌表面络合物的稳定常数,并据此说明吸附阳离子间的竞争、吸附表面的竞争、随 pH 值和金属/细菌变化的吸附程度,表明表面络合模型可以精确地估计发生在多组分系统中的细菌对金属的吸附。Nathan 等 (2003) 用表面络合的方法定量研究细菌对金属的吸附,测定每一种金属和细菌的热力学稳定常数,从而在细菌-水-岩石系统中预测金属的分布。

近年来,对地下水系统中微生物参与下的氧化还原反应提出了多种反应-运移模型。其中 Hunter 等 (1998) 提出的生物地球化学模型 (BIORXNTRN) 是这一领域的代表,他用一个动力学反应-运移模型来定量模拟地下水流动过程中生物地球化学反应和多成分运移 (C、O、H、N、S、Mn、Fe、Ca), 在这个模型中考虑了有机物的生物降解、化学无机营养过程和无机化学反应的耦合作用,并将有机质的微生物降解途径、次生氧化还原反应和矿物沉淀-溶解反应均用动力学来描述。他的主要结论是有机质底物的生物可降解性是生物地球化学动力学的主要决定因素。同时次要的氧化还原过程对数值模型也有重

要的影响,这主要取决于反应的设置。但该模型没有考虑微生物生态方面的动力学特征。Wang等(2001)扩展了Hunter模式,将微生物群落动力学和Hunter建立的生物地球化学模型结合起来,并将其应用到碳酸盐岩含水层中核素铀污染物的迁移中。Tebes-Stevens等(1998)研究了水溶液物质反应和受动力学过程控制的吸附作用、表面溶解和生物降解的地球化学和微生物反应。Salvage等(1998)提出的水溶液中地球化学和微生物反应的数值模型则考虑了化学系统的动力学和平衡反应,pH和离子化强度;水合过程、吸收、离子交换和沉淀或溶解等化学过程以及微生物的生长、底物的微生物代谢的化学降解、营养和电子受体等微生物反应因素。将化学和微生物反应过程以及对流和弥散流的物理学过程结合起来是建立精确的地下水污染物(如核素和重金属)的微生物地球化学的运移数值模型的必要条件,多种成分和多种作用过程的模拟是地下水污染问题的关键。

7 结束语

综合上述,微生物可以促进许多地球化学过程,微生物的作用不仅体现在参与矿物的生长和分解,还表现在部分控制大气成分,参与有机物和无机物循环并影响其全球分布,参与泥炭、煤和石油、天然气的形成等,从而对地球形成以来物质在上部岩石圈、水圈和大气圈中的分布起到了重要的控制作用。

微生物地球化学的成果已经从根本上修正了地球科学的核心观点,人们将会越来越认识到微生物在地质循环中的巨大作用。它的发展也必将对重塑地球演化过程及各层次的自然演化起到重要的促进作用。

参 考 文 献

- 陈建芳. 2002. 古海洋研究中的地球化学新指标. 地球科学进展, 17(3):402~409.
- 戴永定. 1994. 生物矿物学. 北京:石油工业出版社,1~572.
- 戴永定,陈孟莪,王尧. 1996. 微生物岩研究的发展与展望. 地球科学进展, 11(2):209~214.
- 戴永定,宋海明,沈继英. 2003. 河北宣龙铁矿化细菌. 中国科学(D辑), 33(8):751~759.
- 关广岳. 2000. 金属矿床氧化带微生物地球化学. 北京:科学出版社, 1~216.
- 胡凯,刘英俊,贾蓉芬,等. 1993. 低温热液条件下有机质富集金机理的实验研究. 中国科学(B辑), 23(8):880~888.
- 李超,王开发,张玉兰,等. 1999. *Alternaria tenuis* 菌孢热模拟生烃试验研究Ⅱ. 石油勘探与开发, 26(4):30~33.
- 林丽. 1994. 拉尔码金矿床中的生物作用. 成都:成都科技大学出版社, 51~63.
- 林伟宏,张福锁,白克智. 1999. 大气CO₂浓度升高对植物根际微生物生态系统的影响. 科学通报, 44(16):1690~1696.
- 刘志礼,等. 1999. 藻类及其有机质成矿作用试验. 沉积学报, 17(1):9~18.
- 陆元法,刘宝郡,薛堂荣,等. 1994. 狗头金表生生物成矿作用. 成都:西南交通大学出版社.
- 戎昆方,等. 1998. 初论生物成因的洞穴叠层石的形成条件. 中国岩溶, 17(3):285~290.
- 宋一涛. 1991. 丛粒藻烃类的研究. 石油与天然气地质, 12(1):22~33.
- 王福星,等. 1998. 洞穴黑暗带中是否有叠层石?中国岩溶, 17(3):278~284.
- 王克将,常弘,廖金凤,等. 1999. 生物地球化学. 广州:广东科技出版社. 327~406.
- 阎葆瑞,张锡根. 2000. 微生物成矿学. 北京:科学出版社, 1~158.
- 姚素平. 2002. 早期煤化作用机制与有机质成岩演化. 地球科学进展, 17(1):63~68.
- 叶得泉,钟筱春,姚益民,等. 1993. 中国油气区第三系(I)总论. 北京:石油工业出版社.
- 叶连俊. 1993. 生物成矿作用. 北京:科学出版社, 1~217.
- 叶连俊. 1996. 生物有机质成矿作用. 北京:海洋出版社, 1~283.
- 殷鸿福,谢树成. 1992. 四川松潘东北寨金矿预富集过程中的菌藻成矿作用. 地球科学, 17(3):241~249.
- 章冰,吴庆余,盛国英,等. 1996. 细菌降解前后小球藻热模拟生成的气、油和类干酪根. 地球化学, 25(2):105~111.
- 张捷,包浩生. 1995. 生物喀斯特及其微形态研究. 地球科学进展, 10(5):458~463.
- 张景荣. 1998. 生物-有机质在金成矿作用中的实验研究. 见:胡受奚,王鹤年,王德滋,张景荣主编. 中国东部金矿地质学及地球化学. 北京:科学出版社, 226~236.
- 张枝焕,杨藩,李东明,等. 2000. 中国新生界咸化湖相有机地球化学研究进展. 地球科学进展, 15(1):65~70.

References

- Altschuer Z S, Schnepfe M M, Silber C C, et al. 1983. Sulfur diagenesis in Everglades peat and origin of pyrite in coal. Science, 221(2):221~227.
- Amellal N, Portal J M, Berthelin J. 2001. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. Applied Geochemistry, 16:1611~1619.
- Barker W W, Banfield J F. 1996. Biologically versus inorganically mediated cationic reactions: Relationships between minerals and extracellular microbial polymers in lithobiontic communities. Chemical Geology, 132: 5~69.
- Barker W W, Welch S A, Chu S, et al. 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. American Mineralogist, 83:1551~1563.
- Barghoon E S, Schopf J W. 1965. Microorganisms from the late Precambrian of Central Australia. Science, 150:337~339.
- Beijerinck M W. 1913. Oxydation des Mangancarbonates durch Bakterien und Schimmelpilze. Folia Microbiol, (Delft) 2:123~134.
- Bennett P C, Rogers J R, Choi W J, et al. 2001. Silicates, silicate weathering, and microbial ecology. Geomicrobiology Journal, 18: 3~19.

- Berner R A. 1984. Sedimentary pyrite formation; An update. *Geochim Cosmochim Acta*, 48(5):605~615.
- Beveridge T J. 1989. Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization. *Ann. Rev. Microbiol*, 43:147~171.
- Blakemore R. 1975. Magnetotactic bacteria. *Science*, 190:377~379.
- Boon J J, Van der Meer F W, Schuyf P J W, et al. 1978. Organic geochemical analysis of cores from site 362 Walvis Ridge, DSDP LEG 40. In: Bolli H M, Ryan W F B, eds. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington: U. S. Government Printing Office, 40(suppl):627~637.
- Brassel S C, Eglinton G, Marlowe I T, et al. 1986. Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment. *Nature*, 320:129~133.
- Bryner L C, Jameson A K. 1958. Microorganisms in leaching sulfide minerals. *Appl. Microbiol*, 6:281~287.
- Burne R V, Moore I S. 1987. Microbialites; Organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaos*, 2(3):241~254.
- Chen Jianfang. 2002. New geochemical proxies in paleoceanography studies. *Advance in Earth Sciences*, 17(3):402~409 (in Chinese with English abstract).
- Colmer A R, Temple K L, Hinkle M E. 1950. An iron-oxidizing bacterium from the acid mine drainage of some bituminous coal mines. *J. Bacteriol*, 59:317~328.
- Crerar D A, Barnes H L. 1974. Deposition of deep-sea manganese. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38:279~300.
- Cunningham K I, Northup D E, Pollastro R M, Wright W G, Larock E J. 1995. Bacteria, fungi and biokarst in Lechuguilla Cave, Carlsbad Caverns National Park, New Mexico. *Environ Geol.*, 25:2~8.
- Dai Yongding. 1994. *Biologic Mineralogy*. Beijing: The Petroleum Industry Press, 1~572.
- Dai Yongding, Chen Meng'e, Wang Yao. 1996. Development and perspective of research for microbialites. *Advance in Earth Sciences*, 11(2):209~214 (in Chinese with English abstract).
- Dai Yongding, Song Haiming, Shen Jiying. 2003. Fossil bacteria in Xuanlong iron ore deposits of Hebei Province. *Science in China Series (Series D)*, 33(8):751~759 (in Chinese).
- Dassarma S, Fleischmann E M. 1995. *Halophiles*. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press.
- Daughney C J, Fein J B, Yee N. 1998. A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria. *Chemical Geology*, 144:4161~4176.
- Defarge C, et al. 1994. Kopara in Polynesian atolls; early stages of formation of calcareous stromatolites. *Sed. Geo.*, 89:9~24.
- Defarge C, et al. 1996. Texture of microbial sediments revealed by cryo-scanning electron microscopy. *J. Sed. Res.*, 66:935~947.
- De Vrind-de Jonge E W, Vrind J P M. 1997. Algal deposition of carbonates and silicates. In: Baneld J F, Nealson K H, eds. *Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals*. Reviews in Mineralogy, 35, Washington DC: Mineralogical Society of America, 267~307.
- Ehrenberg C G. 1838. *Über die Bildung der Kreidefelsen und des Kreidemergels durch unsichtbare organismen*. Königliche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, *Abhandlungen 1838*, *Physikalische Abhandlungen*, 59~147.
- Ehrlich H L. 1996. *Geomicrobiology*, 3rd ed. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Ehrlich H L. 1998. Geomicrobiology: its significance for geology. *Earth-Science Reviews*, 45:45~60.
- Ehrlich H L. 1999. Microbes as geologic agents: their role in mineral formation. *Geomicrobiol J.*, 16:135~154.
- Eric S, Paula L, Karel W. 1997. Detection of shifts in microbial community structure and diversity in soil caused by copper contamination using amplified ribosomal DNA restriction analysis. *FEMS Microbiol Ecol.*, 23:249~261.
- Fein J B, Daughney C J, Yee N, et al. 1997. A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:3319~3328.
- Folk R L. 1993. SEM imaging of bacteria and nanobacteria in carbonate sediments and rocks. *J. Sed. Petro.*, 63:990~999.
- Fortin D, Ferris F G, Beveridge T J. 1997. Surface-mediated mineral development by bacteria. In: *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 52~533.
- Fowle D A, Fein J B. 1999. Competitive adsorption of metal cations onto two gram positive bacteria; Testing the chemical equilibrium model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63:3059~3067.
- Freeman K H, Wakeham S G. 1992. Variations in the distributions and isotopic compositions of alkenones in Black Sea particles and sediments. *Org Geochem.*, 19:277~285.
- Fujita Y, Ferris F G, Lawson R D, et al. 2000. Calcium carbonate precipitation by Ureolytic Subsurface Bacteria. *Geomicrobiology Journal*, 17:305~318.
- Glowa K R, Arocena J M, Massicotte H B. 2003. Extraction of potassium and/or magnesium from selected soil minerals by piloderma. *Geomicrobiology Journal*, 20(2):99~112.
- Golubic S. 1973. The relationship between blue-green algae and carbonate deposits. In: Carr Nm B, Whitton B A, eds. *The biology of the blue-green algae*. Oxford: Blackwell, 434~474.
- Gorbushina A A, Boettcher M, Brumsack H J, et al. 2001. Biogenic forsterite and opal as a product of biodeterioration and Lichen tromatolite Formation in Table Mountain Systems (Tepuis) of Venezuela. *Geomicrobiology Journal*, 18:117~132.
- Gould G W, Corry J E L, eds. 1980. *Microbial Growth and Survival in Extremes of Environments*. New York: Academic Press.
- Guan Guangyue. 2000. *Microbial Geochemistry in oxidation zone of metallic ore deposit*. Beijing: Science Press, 1~216 (in Chinese).
- Harder E C. 1919. Iron depositing bacteria and their geologic relations. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 113. 89.
- Hayes J M, Takigiku R, Ocampo R, et al. 1987. Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale. *Nature*, 329:48~51.
- Herald P J, Zottola E A. 1989. Effect of various agents upon the attachment of *Pseudomonas fragi* to stainless steel. *Journal of Food Science*, 54:461~464.
- Hoefs J. 1997. *Stable isotope geochemistry*, 4th edn. Springer, Berlin, 5:41~42, 59~60.
- Hose L D, Palmer A N, Palmer M V, et al. 2000. Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide-rich karst environment. *Chemical Geology*, 169: 399~423.
- Hu Kai, Liu Yingjun, Jia Rongfen, et al. 1993. The experimental study of gold enrichment in organic matter in low-temperature hydrothermal fluids condition. *Science in China (Series B)*, 23(8):880~888 (in Chinese).
- Hunter K S, Wang Y F, Cappellen P V. 1998. Kinetic modeling of

- microbially-driven redox chemistry of subsurface environments; coupling transport, microbial metabolism and geochemistry. *Journal of Hydrology*, 209:53~80.
- Janice R, Coles P, Yavitt J B. 2002. Control of Methane Metabolism in a Forested orthern Wetland. New York State, by Aeration, Substrates, and Peat Size Fractions *Eomicrobiology Journal*, 19: 293~315.
- Jones B. 1995. Processes associated with microbial biofilms in the twilight zone of caves; examples from the Cayman Islands. *J. Sed. Res.*, A65:552~560.
- Jones D, Wilson M J. 1986. Biomineralization in crustose lichens. In: Leadbeater B S C, Riding R. eds. *Biomineralization in lower plants and animals*. Oxford: Clarendon, 401.
- Jones B, Pemberton S G. 1987. The role of fungi in the diagenetic alteration of spar calcite. *Can. J. Earth Sci.*, 24:903~914.
- Kates M, Kushner D J, Matheson A T. 1993. *The Biochemistry of Archaea (Archaeobacteria)*. New York;Elsevier.
- Kato C, Li L, Nogi Y, et al. 1998. Extremely barophilic bacteria isolated from the Marianas Trench, Challenger Deep, at a depth of 11000 meters. *Applied and Environmental Microbiology*, 64:1510~1513.
- Krumbein W E. 1983. *Microbial Geochemistry*. Oxford; Blackwell Scientific Publications.
- Krumbein W E. 1986. Biotransfer of minerals by microbes and microbial mats. In: Leadbeater B S C, Riding R, eds. *Biomineralization in lower plants and animals*. Oxford: Clarendon Press, 55~72.
- Kuypers M M M, Blokker P, Erbacher J, et al. 2001. Massive expansion of marine Archaea during a mid-Cretaceous oceanic anoxic event. *Science*, 293: 92~94.
- Lambers H. 1987. Growth, respiration, exudation and symbiotic associations: the fate of carbon translocated to the roots. In: Gregory P J, et al, eds. *Root Development and Function*. Cambridge UK: Cambridge University Press, 125~146.
- Larock P A, Ehrlich H L. 1975. Observations of bacterial microcolonies on the surface of ferromanganese nodules from Black Plateau by scanning electron microscopy. *Microb. Ecol.*, 2:84~96.
- Ledin M, Pedersen K. 1996. The environmental impact of mine wastes roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth Sci. Rev.*, 41: 67~108.
- Li Chao, Wang Kaifa, Zhang Yulan, et al. 1999. Study I on the thermal simulation for generating hydrocarbon by *Alternaria tenuis fungi*. *Petroleum Exploration and Development*, 26(4):30~33 (in Chinese with English abstract).
- Lin Li. 1994. Biologic process in Larma gold deposit. Chengdu: Chengdu Science & Technology Press, 51~63 (in Chinese).
- Lin Weihong, Zhang Fusuo, Bai Kezhi. 1999. Responses of plant rhizosphere to atmospheric CO₂ enrichment. *Chinese Science Bulletin*, 44(16):1690~1696 (in Chinese).
- Liu Zhili, et al., 1999. Mineralization tests made by algae and it's organic matters. *Acta Sedimentologica Sinica*, 17(1):9~18 (in Chinese with English abstract).
- Lu Yuanfa, Liu Baojun, Xue Tangrong, et al. 1994. *Nugget Surface Biomineralization*. Chengdu: Southwest Jiaotong University Press (in Chinese).
- Macalady J, Banfield J F. 2003. Molecular geomicrobiology: genes and geochemical cycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 209:1~17.
- Maurice P A, Vierkorn M A, Hersman L E, et al. 2001. Enhancement of Kaolinite Dissolution by an Aerobic *Pseudomonas mendocina Bacterium*. *Geomicrobiology Journal*, 18:21~35.
- Mayers I T, Beveridge T J. 1989. The sorption of metals to *Bacillus subtilis* walls from dilute solutions and simulated Hamilton harbor (Lake Ontario) water. *Canadian Journal of Microbiology*, 35:764~770.
- Mclean R J C, Beauchemin D, Beveridge T J. 1992. Influence of oxidation state on iron binding by *Bacillus licheniformis* capsule. *Applied and Environmental Microbiology*, 58:405~408.
- Merz M U E. 1992. The biology of carbonate precipitation by Cyanobacteria. *Facies* 26:81~102.
- Mojszis S J, Arrhenius G, McKeegan K D, et al. 1996. Evidence for life on earth before 3800 million years ago. *Nature*, 384,55~59.
- Mountfort D, Orpin C G. 1994. *Anaerobic Fungi: Biology, Ecology, and Function*, Marcel Dekker. Inc., New York.
- Muentz A. 1890. Sur la decomposition des roches et la formation de la terre arable. *C. R. Acad. Sci. (hebd. seances) (Paris)* 110:1370~1372.
- Mullen M D, Wolf D C, Ferris F G, et al. 1989. Bacterial sorption of heavy metals. *Applied and Environmental Microbiology*, 55:3143~3149.
- Nathan Y, Jeremy B F. 2003. Quantifying metal adsorption onto bacteria mixtures: a test and application of the surface complexation model. *Geomicrobiology Journal*, 20(1):43~61.
- Ophir T, Gutnick D L. 1994. A role for exopolysaccharides in the protection of microorganisms from desiccation. *Applied and Environmental Microbiology*, 60: 740~745.
- Peters K E, Kaplan I R. 1978. Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnology and Oceanography*, 23:598~604.
- Peters K E, Moldowan J M. 1993. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall, Inc., New Jersey, USA
- Plette A C C, Benedetti M F, Van Riemsdijk W H. 1996. Competitive binding of protons, calcium, cadmium, and zinc to isolated cell walls of a gram-positive soil bacterium. *Environmental Science & Technology*, 30:1902~1910.
- Poole R K, Gadd G M. 1989. *Metal-microbe interactions*. Special Publication of the Society for General Microbiology, 26. Oxford: OIRL Press.
- Popp B N, Takigiku R, Hayes J M, et al. 1989. The post-paleozoic chronology and mechanism of $\delta^{13}\text{C}$ depletion in marine organic matter. *America Journal of Science*, 289:436~454.
- Popp B N, Laws E A, Bidigare R R. 1998. Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 62:69~77.
- Raiswell R, Buckley F, Berner R A, et al. 1998. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *J. Sed. Petrol.*, 58(7):812~819.
- Ray R, Little B, Wagner P, Hart K. 1997. Environmental scanning electron microscopy investigations of biodeterioration. *Scanning*, 19:98~103.
- Rice D D, Claypool G E. 1981. Generation, accumulation and resource potential of biogenic gas. *AAPG Bull.*, 65(1): 5~25.
- Richardson L L, Aguilar C, Nealson K H. 1988. Manganese oxidation in pH and O₂ microenvironments produced by phytoplankton.

- Limnol. Oceanogr., 33:352~363.
- Robb F T, Place A R. 1995. Thermophiles. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press.
- Rong Kunfang, et al. 1998. Developed conditions of biogenic cave stromatolite. Fossil bacteria in Xuanlong iron ore deposits of Hebei Province. *Carsologica Sinica*, 17(3):285~290 (in Chinese with English abstract).
- Ruble T E, Bakel A J, Philp R P. 1994. Compound specific isotopic variability in Uinta Basin native bitumens: Paleoenvironmental implications. *Org. Geochem.*, 21:661~671.
- Salvage K M, Yeh Gour-Tsyh. 1998. Development and application of a numerical model of kinetic and equilibrium microbiological and geochemical reactions(BIOKEMOD). *Journal of Hydrology*, 209: 27~52.
- Saxby I D, Wolf K H. 1976. Handbook of stratabound and stratiform ore deposits. 2.
- Schlegel H G, Bowien B. 1989. Autotrophic Bacteria. New York: Springer Verlag.
- Schoell M, McCaffrey M A, Fago F J, et al. 1992. Carbon isotopic compositions of 28,30-bisnorhopanes and other biological markers in a Monterey crude oil. *Geochem Cosmochim Acta*, 56:1391~1399.
- Schoell M, Schouten S, Sinninghe D J S, et al. 1994. A molecular organic carbon record of Miocene climate. *Science*, 263:1122~1125.
- Schopf J W. 1993. Microfossils of the Early Archean Apex chert: new evidence of the antiquity of life. *Science*, 260: 640~646.
- Schwertmann U. 1991. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil*, 130:1~25.
- Scott K M, Robinson J J, Nguyen D T, et al. 1999. Form I and Form II Rubisco in chemoautotrophic bacteria; influence on stable carbon isotope values (Abstr). en. Meet. Am. Soc. Microbiol, 99:383.
- Shen Y, Buick R, Canfield D E. 2001. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archean era. *Nature*, 410:77~81.
- Simoneit B R T. 1986. Hydrothermal petroleum from recent diatomaceous sediments in Guaymas Basin, the Gulf of California. Institute of Geochemistry Academia Sinica. Annual research reports of organic geochemistry laboratory 1986-biomarkers and kerogens. Guiyang: Guizhou People's Publishing House, 464~501.
- Small T D, Warren L A, Ferris F G. 2001. Influence of ionic strength on strontium sorption to bacteria, Fe(III) oxide, and composite bacteria-Fe(III) oxide surface. *Applied Geochemistry*, 16:939~946.
- Sommers M G, Dollhope M E, Douglas S. 2002. Freshwater Ferromanganese Stromatolites from Lake Vermilion, Minnesota: Microbial Culturing and Environmental Scanning Electron Microscopy Investigations. *Geomicrobiology Journal*, 19: 407~427.
- Song Yitao. 1991. Study on hydrocarbon of botryococcus. *Oil and Gas Geology*, 12(1):22~33 (in Chinese with English abstract).
- Tebes-Stevens C, Valocchi A J, VanBriesen J M, Rittmann B E. 1998. Multicomponent transport with coupled geochemical and microbiological reactions: model description and example simulations. *Journal of Hydrology*, 209: 8~26.
- Trudinger P A, Wolf K H. 1976. Handbook of stratabound and stratiform ore deposits, 2.
- Venkatesana M I, Ruthb E, Raoc P S, et al. 2003. Hydrothermal petroleum in the sediments of the Andaman Backarc Basin, Indian Ocean. *Applied Geochemistry*, 8: 845~861.
- Vernadsky V I. 1944. Problems in biochemistry, II: The fundamental matter-energy difference between the living and the inert natural bodies of the biosphere. *Transactions of the Connecticut Academy of Arts & Sciences*, 36:483~517.
- Wang Fuxing, et al. 1998. Do stromatolites occur in the dark-zone of karst caves? *Carsologica Sinica*, 17(3):278~284 (in Chinese with English abstract).
- Wang Kejiang, Chang Hong, Liao Jinfeng, et al. 1999. Biogeochemistry. Guangzhou: Guangdong Science & Technology Press, 327~406 (in Chinese).
- Wang Yifeng, Hans W P. 2001. Kinetic modeling of microbially-driven redox chemistry of radionuclides in subsurface environments: coupling transport, microbial metabolism and geochemistry. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47:297~309.
- Westbroek P. 1991. Life as a geological force: dynamics of the earth. Norton, New York, USA.
- Winogradsky S. 1887. Uber Schwefelbakterien. *Botanische Zeitung*. XLV: 489~507.
- Woese C R. 1987. Bacterial evolution. *Microbiol. Rev.*, 51: 221~271.
- Woksmen S A. 1932. Principles of Soil Microbiology, 2nd. Ed. Rev. Williams & Wilkins, Baltimore, MD.
- Yan Baorui, Zhang Xigen. 2000. Microbial metallogeny. Beijing: Science Press, 1~158 (in Chinese).
- Yao Suping. 2002. Advances in the mechanism of early-stage coalification and diagenesis of organic matter. *Advance in Earth Sciences*, 17(1):63~68 (in Chinese).
- Ye Lianjun. 1993. Bioinertization. Beijing: Science Press, 1~217 (in Chinese).
- Ye Dequan, Zhong Xiaochun, Yao Yimin, et al. 1993. Tertiary of the oil and gas area in China (I). Beijing: The Petroleum Industry Press (in Chinese).
- Ye Lianjun. 1996. Bio-organic mineralization. Beijing: Ocean Press, 1~283 (in Chinese).
- Yin Hongfu, Xie Shucheng. 1992. The mineralization of bacteria and algae in the pre-enrichment of dongbeizhai gold deposit, Songpan, Sichuan Province. *Earth Science*, 17(3):241~249 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Bing, Wu Qingyu, Sheng Guoying, et al. 1996. Gas, Oil and kerogen-like material generated by pyrolysis of chlorella before and after bacterial degradation. *Geochimica*, 25(2):105~111 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jingrong. 1998. Experimental study on organism-organic matter and gold deposits relationship. In: Hu Shouxi, Wang Henian, Wang Dezi, Zhang Jingrong, eds. *Geology and geochemistry of gold deposits in East China*. Beijing: Science Press, 226~236 (in Chinese).
- Zhang Jie, Bao Haosheng. 1995. On biokarst and its micromorphological research. *Advance in Earth Sciences*, 10(5): 458~463 (in Chinese).
- Zhang Zhihuan, Yang Fan, Li Dongming. 2000. The organic geochemistry research progress in Cenozoic Salified lake in China. *Advance in Earth sciences*. 15(1):65~70 (in Chinese).
- Zhang C L, Horita J, Cole D R, et al. 2001. Factors affecting oxygen isotope compositions of biogenic siderite. *Geochim. Cosmochim.*

Acta, 65:2257~2271.

Zhang C L, Ye Q, Goetz D, Reysenbach A-L, et al. 2002. Carbon isotopic fractionations associated with thermophilic bacteria *Thermotoga maritima* and *Persephonella marina* Environ.

Microbiol, 4:58~64.

Zehnder A J. 1991. *Biology of Anaerobic Microorganisms*. New York: John Wiley & Sons.

The History and Advances of Microbial Geochemistry

CHEN Jun¹⁾, YAO Suping¹⁾, JI Junfeng¹⁾, ZHANG Chuanlun²⁾, LI Yiliang²⁾

1) *Department of Earth Science, Nanjing University, 210093*

2) *Savannah River Ecology Laboratory and Marine Sciences Department, University of Georgia, USA*

Abstract

The history and advances of microbial geochemistry are elucidated in this article. Some microorganisms, including various kinds of bacteria, fungi, algae and protozoa, can promote a lot of geological and geochemical processes. They play an important role in rock and mineral weathering, elements mobilization and accumulation, transformation of organic matter in sediments and mine formation and so on. They take part in the cycles of organic and inorganic matter and influence the composition of the atmosphere in respect to O₂, CO₂ and CH₄, then have exerted important controls on the distribution of matter in the upper lithosphere, the hydrosphere, and atmosphere. In the foreseeable future, merging of modern geochemistry with microbiology will inspire the development of geosciences and biosciences.

Key words: microbial geochemistry; geomicrobiology; environmental microbiology; weathering process; biomineralization