

文章编号:1008-0244(2003)03-0063-07

湖泊沉积物-水界面铁的微生物地球化学循环 及其与微量金属元素的关系

汪福顺^{1,2}, 刘丛强¹, 梁小兵¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:沉积物容纳了来自流域自然风化及人为排放的各种金属元素, 成为一个潜在的“化学炸弹”。微生物以其体积小、繁殖快、具有巨大的比表面积等特点可以大大地改变微量金属在环境中的分布。铁在陆地水体-沉积物环境中具有很高的丰度、合适的电化学特性, 在好氧、厌氧转换的界面环境中强烈地推动了早期成岩作用。本文针对铁在亚表面水环境中的重要性, 侧重介绍了沉积物-水界面的铁的微生物地球化学循环过程, 以及这一过程对蓄积在沉积物中的微量金属元素的重新分布的影响机制。

关键词:铁; 沉积物; 微量金属; 微生物**中图分类号:** P59; X142 **文献标识码:** A

沉积物-水环境是一个各种微生物参与的、物质发生频繁交换的有机体系。营养物质的持续输入、外界环境条件的改变等因素是造成亚表面环境微生物群落变化的主要原因。微生物的活动可以通过同化、异化作用和改变环境条件来影响微量金属元素的分布、转化等。过去的研究主要侧重于无机过程中微量金属元素的释放, 如 pH、Eh、盐度、水动力条件等的改变驱动的金属元素的凝聚或溶解。亚表面沉积物-水环境中微生物的作用是目前新兴的研究热点。本文试图讨论沉积物-水环境中微生物对铁の利用并由此产生的其它微量金属元素的地球化学行为。

1 湖泊水-沉积物界面环境的特点

淡水湖泊通常比较浅, 从几米到几十米不等, 属于相对封闭的地表表层水体体系。湖水居留时间一般较长。由河水中携带来的流域侵蚀物质在湖泊这样的静水环境中, 流速减缓, 大部分很快就能沉降下来, 但受侵蚀速率的影响, 各湖泊沉积速率各有差异。沉积物-水界面是水体和沉积物两相组成的边界环境, 除微粒浓度不整合以外, 在密度、微粒和溶液组成、化学种类的活动性、pH、Eh

和生物活动性等方面均存在明显的梯度变化^[1]。这一界面环境中, 两相在物理、化学及生物特征上均呈现显著不同。

湖泊沉积物中微粒主要具有三种不同的物质来源: 河流输入的泥沙、水体中部分溶质盐分的结晶体、水体中的浮游动植物残骸和广泛分布的微生物^[1]。各种物质汇集到湖泊沉积中, 但是在永久性埋藏之前, 这些物质并不是简单的堆积, 而是经历了非常复杂的反应, 和上层水体、沉积物发生了频繁的物质和能量的交换。沉积物-水界面上沉降物质除了发生沉积作用外, 还存在着早期成岩作用。

由于界面附近的氧化还原条件直接影响到界面反应, 然而沉积物-水界面又总是处于一定的覆水深度, 溶解氧含量会受到空气氧渗透深度及微生物呼吸作用的影响, 从而使得氧化还原边界层在沉积物-水界面附近发生季节性迁移, 对天然水质影响很大^[2]。在深部沉积环境中, 微生物对有机物的氧化并不会因为氧的减少而停止。在合适的电子受体存在的情况下, 有机物的降解会进一步进行。微生物对电子受体的选择一般需要该电子受体具有合适的氧化还原电位: 即在低电位时应该不具备生物毒性; 在高电位时可以为微生物对有机碳的氧化提供氧化能力^[3]。水-沉积物体系中, 这样的电子受体通常有 O_2 、 NO_3^- 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_2 。根据有机质降解反应的吉布斯生成自由能的大小、电子受体在环境中的分布、以

收稿日期: 2002-08-14; 修回日期: 2003-12-04

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KZCXZ-105)

第一作者简介: 汪福顺(1976—), 博士生, 从事微生物地球化学研究。

及微生物的异化还原能力的影响,这些电子受体在沉积深度上表现出的一定的分带顺序,即氧还原带、硝酸盐还原带、锰还原带、铁还原带、硫酸盐还原带和产甲烷带(如图1)。

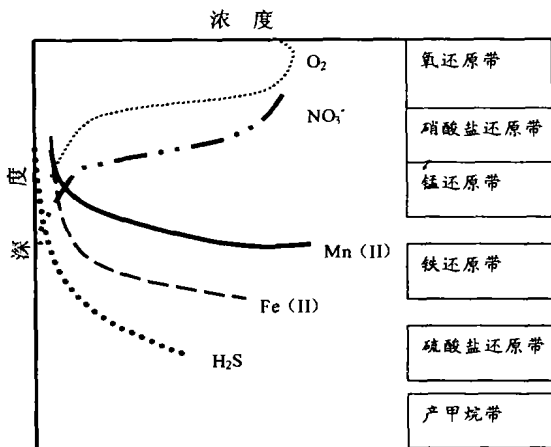


图1 电子受体在沉积物-水环境中的理想分布示意图
Fig. 1. The conceptual distribution of electron acceptor at the water-sediment interface.

值得注意的是:由于各种原因(如物质浓度、覆水深度等),上图的分带常常在湖泊沉积深度上发生重叠,或有的还原带并不出现。而且,在某些季节性缺氧的湖泊中,受控于氧化还原电位的变化,上述分带常在沉积物-水界面附近上下迁移。上图中的几个分带最初是在海洋沉积物研究中得出的。与海洋水-沉积物体系相比,湖泊水-沉积物体系与之有明显的差别:覆水深度远为浅、硝酸盐和硫酸盐浓度远为低、铁锰含量相对高而成为厌氧降解中的主要氧化剂。而且,湖泊沉积物有机质的输入通量一般远高于海洋沉积物,因此,界面处的早期成岩作用远比海洋要强^[4]。有机质的厌氧降解成为矿化的主要形式。

2 沉积物-水界面铁的地球化学循环

铁是变价元素,主要以二价和三价的形式在自然界存在。铁的二价态、三价态及含铁有机物之间的相互转化,与微生物活动密切相关。自然体系中,Fe的氧化还原状态的改变常发生在Pe-pH边界层,故Fe广泛地参与了环境中的电子交换反应。因为,铁对于微生物来说,既可以作为电子供体(Fe²⁺),也可以作为电子受体(Fe³⁺)。铁作为生物体的一种重要微量元素,是生物体细胞中电子转移反应的理想辅助因子。一些自养微生物(如氧化亚铁硫杆菌)在将二价铁氧化为三价铁

过程中,从中获取代谢所需的能量,并同化二氧化碳。厌氧环境中,铁在微生物对有机质分解过程中,可以充当一个重要的电子受体。一些微生物还可以将有机铁化合物进一步分解,铁以无机离子态形式释放出来。

图2简明概括了沉积物-水界面环境中铁的地球化学循环过程。在这个过程中,铁离子在深度上实现价态的转变,造成铁在界面附近的循环。此过程还伴随了一系列早期成岩反应,包括有机质的矿化、微量元素的固定或活化等。

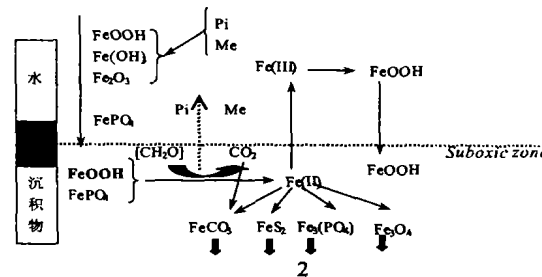
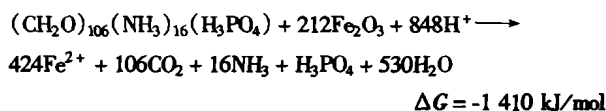


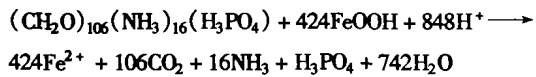
图2 沉积物-水界面处铁的地球化学循环过程^[3]

Fig. 2. Geochemical cycling of iron at the water-sediment interface.

Me:其它一些金属元素;Pi:磷酸根

直到1988年两种铁还原细菌的成功分离(腐败希瓦氏菌 *Shewanella putrefaciens* 及 *Geobacter metallireducens*),人们才真正认识到微生物厌氧呼吸过程中铁的重要性^[5],并逐渐发现铁的微生物异化还原是亚表面厌氧环境(尤其是淡水体系)中铁的还原过程中最为重要的一部分。这一过程既可以还原自然有机质,也可以在某些污染环境中降解有机污染物。这一类微生物还可能以其它一些金属作为电子受体^[6]。铁还原细菌种类很多,分布也广泛,包括有芽胞杆菌属(*Bacillus*),气杆菌属(*Aerobacter*),假单胞杆菌属(*Pseudomonas*),大肠杆菌属(*Escherichia*),变形杆菌属(*Proteus*),芽胞梭菌属(*Clostridia*)等,其中地细菌(*Geobacter*)可能是很重要的一种^[6,7]。近来的研究表明,铁还原细菌含有膜结合的电子传递体,以此来实现与铁氧化物的最终电子传递,但这种膜蛋白仍未分离出来。铁的微生物异化还原反应通式可概括如下^[8]:





$$\Delta G = -1\,330 \text{ kJ/mol}$$

铁作为厌氧环境中有机质降解过程的重要电子受体的另一特殊原因是铁氧化物在陆地表生环境中的广泛分布。由于铁的各种特殊性质,在沉积物-水体系的垂直剖面上,可溶的二价铁向上扩散,被氧化成三价铁。在 $\text{pH} \geq 5$ 的溶液中, Fe^{2+} 的氧化速度对 Fe^{2+} 和 O_2 的浓度都是一级反应,对 OH^- 的浓度为二级反应。它服从速度公式^[9]:

$$d[\text{Fe}^{2+}]/dt = K_{\text{H}}(\text{O}_2(\text{aq}))/[\text{H}^+]^2$$

$$K_{\text{H}} = 3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}/\text{min} \quad t = 20^\circ\text{C}$$

尤其在 $\text{pH} > 6$ 的偏中性-碱性环境中, Fe^{2+} 的氧化是很快的。而且在自然水体系,反应可能还会更快些。在偏酸性条件下,铁的自然氧化作用是比较缓慢的,此时,铁氧化细菌如氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*),也可以将 Fe^{2+} 氧化并从中获取能量并同化 CO_2 。

在自然水体 pH 条件下, Fe^{3+} 往往形成铁的羟基络合物而向亚氧化环境沉积,重新为有机质还原溶解。在此过程中,铁起到了一个将上层氧化能力向下传递的作用,以继续有机质的降解。同时,一些微量元素由于此过程而沉淀或释放,从而影响到上覆水体环境。

3 微量元素在沉积物-水界面环境中的存在形式

在湖泊沉积物-水环境中,微量元素种类很多。但是,其中具有环境健康意义的主要是指一些分子量大于 55 的重金属元素,主要包括有: Cr、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Te、Cd、Hg、Pb,同时也包括了 Fe、Mn。一些金属对于生物来说,是微量必需营养组份(如 Zn、Cu、Mo)。许多重金属元素是酶的辅基,然而,大多数重金属元素的生物适应范围往往不宽。这些元素的匮乏或过量都会导致环境问题。

重金属含量的高低过去常作为研究体系污染程度的一个直接指标,化学相的概念引入后才认识到这些元素的生物有效性、毒性等不能简单地用总量来解释^[10]。Tessier^[11]根据化学试剂的提取难易程度不同,来尽量模拟元素在自然环境中的各种分布形式,提出了广为采用的金属的各种

地球化学相分析程序。他将金属的存在形态分为:水溶及可交换相、碳酸盐结合态、水合铁锰氧化物结合态、硫化物态、有机物结合态以及矿物碎屑残余相。这种连续分相态的方法在沉积物-水界面研究中同样是可行的。欧盟测试分析委员会提出 HOAc 酸溶态、 H_2O_2 可氧化态、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 可还原态的三相态划分法。认为这样更能代表自然界中的情况,可以揭示重金属随自然条件下 pH 和 Eh 改变造成的重金属迁移性和有效性。

4 沉积物-水界面环境中微生物与金属元素的相互作用

微生物在环境中不可避免地要与各种元素接触,因此微生物和这些元素间会发生各种相互作用。所有微生物,包括真核生物和原核生物,都会利用一定的微量元素(比如 Ca, V, Cr, Mn, Co 等)作为必需元素参与自身的生理功能。在这种情况下,金属元素在较低浓度即足够满足微生物的生理需求了。此时造成的环境效应是不明显的。此外,一些原核微生物还可以利用一些变价金属元素(如 Cr, Mn, Fe, Co, As, Se 等)来作为电子受体或供体参与能量代谢。在行使这一功能时,这些金属或类金属必须具备较高的浓度以满足微生物的代谢需求^[12]。

微生物与微量元素的作用形式有多种。从作用发生的空间位置来看,可以分为胞内相互作用、胞表相互作用及胞外相互作用^[13]。胞内作用主要指对金属的吸收,包括有微生物脱毒、结构功能、酶功能等,其中比较重要的过程有生物甲基化作用。胞表相互作用包括了微生物细胞表面与金属的结合、表面吸附、表面沉降、成核等。胞外相互作用包括分泌代谢物质改变外界环境、分泌有机配合物。依据生理功能,又可以分为酶促反应方式、非酶促反应方式。微生物和金属的相互作用与其是否为原核或真核微生物有关^[12]。Ehrlich^[12]指出只有原核生物(包括真细菌和古细菌)才可以在大尺度范围还原氧化态金属或氧化还原态金属,并以此进行能量代谢。因此才会有显著的环境效应。

不论微生物是以何种方式与微量元素发生作用的,从环境意义上考虑,最值得关注的问题是微生物对金属元素的固定及活化,并由此产生的环境效应。

5 湖泊沉积物-水界面环境铁的微生物循环及与微量金属的重新分布

5.1 微生物活动对铁の利用

如前所述,在淡水体系中,尤其是在淡水湖泊环境中,具备较大的丰度并且微生物可用作电子受体或供体的主要有 O_2 、 NO_3^- 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_2 。其中,铁的作用是比较重要的。从生理学角度讲,铁是构成细胞内一些含铁蛋白、细胞色素等的成分,同时也可以参与微生物的能量代谢过程,包括铁的还原及铁的氧化。从地表环境铁元素的丰度来看,铁在地壳中丰度很高,能够满足微生物在能量代谢中对它的大量需求。在自然条件下的淡水体系中,铁主要以氧化物、氢氧化物及其它矿物形式存在于沉积环境,溶解态形式较少。从电化学性质来看, Fe^{3+} 的氧化还原电位要高于 SO_4^{2-} ,是一个除 O_2 外比较理想的替代性电子受体,后者在淡水体系中含量较低。另外,铁的一个比较重要的特点在于,铁在界面环境中的转化,不会造成铁从该体系中移出,只是由于价态、配合形式的改变向上扩散或向下沉降而重新在水、沉积物两相之间分配,从而将上层的氧化能力向下传递,所以具有重要的环境意义。其它的如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 会因为脱氮脱硫作用而从体系中移出。通过16S rDNA序列分析,及各种环境的富集培养、模拟实验表明:地细菌属(*Geobacter*)在许多亚表面环境的铁还原过程中有着重要的贡献。研究发现极端嗜热微生物具有高度保守的铁还原能力,于是研究者推测现存生命的最近的一个共同祖先可能为铁还原微生物,并认为铁还原是最早出现的微生物呼吸形式之一^[6]。

5.2 铁的微生物循环参与的微量金属元素的分布

铁在天然水体中的存在和运移方式可分为两种:可溶性铁(包括离子态铁、无机配合形式铁、有机络合铁及铁的溶胶体,其直径在1~100 μm 之间)和粉铁(即不可溶铁,主要指直径大到100 μm 的铁粒子,包括悬浮铁、氢氧化铁单胶核膜、表面吸附铁、粪粒铁、生物铁及陆源碎屑铁)^[14]。在天然淡水化学条件下, Fe^{3+} 主要形成羟基络合物,在水中易形成胶体。非晶态氢氧化铁有着巨大的比表面积,结晶度增加,比表面积减少。氢氧化铁胶体有很强的吸附能力,在中性、碱性溶液(天然水pH条件)中可形成带负电的悬浮体,成为许多金

属、类金属离子的捕集器^[7,14]。在微生物或其它非生物作用下,各种形式的铁发生相互转化,并影响或控制了其它微量金属元素的分布。

5.2.1 铁的还原(dissimilatory reduction)过程对微量金属元素的影响

生物还原一直被视为一个重要的代谢过程,它控制着亚表面及沉积环境中重金属、放射性核素的迁移转化。其中铁的还原(dissimilatory reduction)对大陆亚表面水环境有机质的微生物矿化具有重要贡献。对自然界中能够还原铁的微生物的研究较多,如锰细菌^[15]、*Geobacter sulfurreducens*^[16]、*Deinococcus radiodurans* R1^[17]、*Pantoea agglomerans* SP1^[18]、海藻希瓦氏菌 *Shewanella alga* BrY^[19]、假单胞菌属、地细菌属、脱硫弧菌属、芽孢杆菌属^[3]等。 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,转移电子数为1个,而 NO_3^- 还原为 NO_2^- 时转移电子数为2, SO_4^{2-} 还原为S0时转移6个电子,还原为 S_2 时,为8个电子。可以看出,铁的还原速率较之 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 为快^[20]。对微生物还原作用机制,目前还没有一个理想的解释。研究表明,绝大多数的金属还原微生物都是粘附在矿物表面上,因为铁的(氢)氧化物是不溶的,要实现还原必须先使微生物与固相接触。还原过程中微生物将电子传递给固相氧化物的具体过程仍处于研究中。但有研究表明:微生物可以分泌一种低分子量的有机配体来实现电子在两者之间的转移。也有一些研究者认为电子在两相间的传递过程是一种膜蛋白的作用^[6]。

Francis^[21]等人研究了微生物对煤矿废水中微量金属元素的迁移转化。通过向煤矿废水、残渣中加入有机物碳源在厌氧环境下进行培养,最后测定了溶解态As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni及Zn离子浓度。发现Cr, Zn随着铁的还原(dissimilatory reduction),明显向溶液相溶解释放。Banwart^[22]研究了一个核废料填埋点利用铁的还原来维持体系的还原状态。实验证明这对于抑制核废料的氧化溶解、容器的腐蚀有显著效应。Cummings^[23]等人在研究Coeur d'Alene湖沉积物时,指出微量元素比如砷、磷等,能很快吸附在水合铁氧化物(HFO)上,HFO的还原溶解会导致沉积物这些元素的重新释放。这在富铁的土壤或湖泊沉积物中尤为重要。

粘土矿物广泛存在于土壤、水体沉积物中,以其巨大的比表面积结合大量的无机、有机分子,对于农业开发、环境净化、工业利用等方面具

有重要的现实意义。铁大量存在于许多种粘土矿物的晶格中,其氧化还原状态的改变会影响到粘土矿物的结构及其它各种特性。Kostka 研究了铁还原细菌 (*Shewanella putrefaciens* MR-1, *Shewanella putrefaciens* MR-4, *Geobacter metallireducens*, *Pseudomonas putida* WB9113) 对蒙脱石结构上的三价铁的还原过程^[24]。通过细菌对铁的还原作用,蒙脱石在结构和其它特性上发生了变化:膨胀压力减少了 40% ~ 44%;颗粒表面积减少了 26% ~ 46%;而表面电荷密则显著增加。许多重金属、有机污染物等会由于粘土矿物表面的变化而发生重新迁移。

沉积物-水界面铁的还原伴随有机质的降解影响到界面处的 pH、HCO₃⁻ 的分布特征,促成了界面附近碳酸盐的不饱和溶解,产生方解石的溶蚀现象^[25]。这间接地造成了碳酸盐结合相微量金属的重新迁移、分布。

5.2.2 铁的氧化过程对微量金属元素的影响

二价铁广泛存在于酸性矿山废水(渣)环境中。在近中性条件下,铁的化学氧化非常迅速^[9]。这种情况下,铁氧化细菌的作用可能不具有大的环境效应。但是在一些中性的低氧环境中,嗜中性铁氧化细菌(嘉氏铁柄杆菌属 *Gallionella*) 的作用仍可能是很大的^[5,26]。Francis^[21]等人对酸性矿山环境中的细菌氧化作用对金属的释放进行了研究,发现:加入无机氮源和磷后刺激了铁氧化细菌的生长,黄铁矿被大量氧化。由于所处体系为酸性条件,微量金属元素大量向水体释放。通过刺激氧化作用,As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 等在溶液中增加了 30% ~ 60%。对于这种细菌氧化造成的溶解现象,Fourmier^[27]等人的解释是:铁在铁氧化细菌(或非生物氧化的)的作用下,体系的氧化还原电位升高,酸度增加,导致金属的溶解,从而使水体遭受进一步的污染。

5.2.3 铁的微生物循环中次生矿物形成对微量金属元素的影响

(1) 铁的(氢)氧化物

铁氧化微生物、无机化学反应都可以将二价铁氧化成三价铁。在天然水体 pH 条件下,三价铁是不溶的,水解为铁的氢氧化物以无定形、晶态或介于晶态-非晶态的铁凝胶形式存在。氢氧化物具有很强的吸附能力。非晶态的氢氧化铁更具有巨大的比表面积及表面化学活性,可以将众多金属、非金属、含氧阴离子捕获。在重力作用下,

逐渐沉入沉积物中。又在铁的异化还原过程中重新释放出来。

微生物也具有很大的比表面积,可以在其细胞表面上沉淀铁的(氢)氧化物,并可为进一步的矿物形成提供成核点位。

(2) 细菌产生的 FeS

在沉积物-水界面的地球化学循环过程中,Fe³⁺ → Fe²⁺、SO₄²⁻ → S²⁻ 等的还原行为都可以在特定的氧化还原条件下发生。根据有机质降解反应的吉布斯生成自由能的大小来看^[3],Fe³⁺ 要比 SO₄²⁻ 先还原,Fe²⁺ 要比 S²⁻ 先向上覆水体扩散。但是,这种化学分带受许多因素的影响在环境并非严格存在。有些情况下几种还原反应往往同时出现。湖泊沉积物-水界面环境在缺氧条件下,铁的微生物还原导致还原态铁向上覆水体扩散时,在硫酸盐还原作用发生的情况下,Fe²⁺ 与 H₂S 反应形成 FeS 沉淀并抑制 Fe²⁺ 向上覆水体扩散^[28,29]。这种屏蔽效应不但制约了氧化还原状况的改变,还对其它元素在界面环境中的迁移转化产生重要影响。Watson^[30]等人发现了细菌(脱硫弧菌属 *Desulfobrio*) 产生 FeS 并对重金属元素的吸附效应。这种 FeS 在化学计量上不是一种纯相,而是具有变化的组成。准确的表达式应用 Fe_{1-x}S 来表示。由于结构上的原因使得 Fe_{1-x}S 具有大量阳离子缺陷,这种缺陷提供了对其它金属元素的活性吸附点位。并且具有与活性炭材料相当的比表面积。研究发现对 Hg、Cr、Cd、Cu、Pb、Ni、Co 等有很好的吸附性能。这种由铁硫化物吸附的金属元素会在铁硫化物的氧化过程中重新溶解出来。

(3) 在微生物的作用下,铁还可以形成其它一些矿物如铁的磷酸盐、硅酸盐等。但一般不具有广泛的环境意义。在环境中的作用不如上述矿物重要。

5.2.4 细胞含铁质(siderophore)的作用

在铁的微生物循环,值得注意的是细胞含铁质(siderophore)的作用。研究表明很多好氧细菌、藻类、真菌都可以产生这种含铁质来保证在低铁环境下获得铁源。细胞含铁质(siderophore)对三价铁的络合能力非常强,其络合常数可达 10³⁰ ~ 10⁵²^[31]。然而,对二价铁却没有明显的亲合力。虽然细胞含铁质(siderophore)是三价铁的专性络合剂,但对于某些其它金属仍有较高的络合能力,如:Ga(III),Cr(III),Al(III),Sc, In, Mg, Mn, Ca

等。Bemd^[32]等人的研究中也发现细胞含铁质(siderophore deferrioxamine B)DFOB对Cu, Zn, Cd络合常数 $K_{Cu} > K_{Zn} > K_{Cd}$ 。

6 结语

湖泊是相对封闭的静水环境,容易受到各种外来干扰的影响。人类的各种生产、生活活动已经向湖泊增加了大量的有机负荷和重金属负荷。认识沉积环境的各种金属元素的地球化学循环过程对于揭示湖泊水体二次污染、保护湖泊水质有重要意义。

金属元素在环境中是不可降解成分。湖泊沉

积物作为各种物质的宿体,但各种成分并非完全是永久地埋藏于沉积物中,因此沉积物是威胁环境的潜在“化学炸弹”。微生物的作用可以改变微量金属在沉积物中的赋存状态。有机质的降解为这一过程提供了最为重要的驱动力。在界面环境中一般情况处于厌氧或低氧条件,有机质的好氧降解受阻。铁以其合适的电化学特性及较大的丰度,在陆地水体环境中充当重要的电子受体或供体。铁在界面环境上的循环一方面推动了早期成岩作用的进行,另一方面也影响或控制了其它微量(重)金属元素的迁移、分布,间接地影响到了上覆水体水质。

参 考 文 献

- [1]万国江.环境质量的地球化学原理[M].北京:中国环境科学出版社,1988.
- [2]马英军,万国江,刘丛强,等.泸沽湖氧化还原边界层的季节性迁移及其对水质的影响[J].环境科学学报,2000,20(1):27~32.
- [3]Nealson K H, et al. Iron and manganese in anaerobic respiration; Environmental significance, physiology and regulation [J]. *Annu. Rev. Microbiol.* . 1994,48:311~343
- [4]罗莎莎.云贵高原湖泊近代沉积作用的Fe、Mn、S指示[D].贵阳:中国科学院地球化学研究所,2001.
- [5]Banfield J F, Nealson K H. GEOMICROBIOLOGY: Interactions Between Microbes and Minerals [M]. The Mineralogical Society of America, Washington DC, U. S. A. 1997.
- [6]Lovley Derek K, John. D Coates. Novel forms of anaerobic respiration of environmental relevance [J]. *Ecology and industrial microbiology*, 2000,252~256.
- [7]贾国东,钟佐桑.铁的环境地球化学综述[J].环境科学进展,1999,7(5):74~84.
- [8]Froelich P, Klinkhammer G, Bender M, et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis [J]. *Geochim Cosmochim Acta.*, 1979, 43: 1 075~1 090.
- [9]斯达姆 W,摩尔根 J J.汤鸿霄译.水化学[M].北京:科学出版社,1987.
- [10]党志,刘丛强,尚爱安.矿区土壤中重金属活动性评估方法的研究进展[J].地球科学进展,2001,16(1):86~92.
- [11]Tessier A, Campbell P G C, Blason M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Anal Chem.*, 1979,51:844~851.
- [12]Ehrlich H L. Microbes and metals [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1997,48:687~692.
- [12]唐翔宇,吕伯升,吴文华.水生生态系统中的微生物-金属相互作用[J].环境科学进展,1999,12(3):28~30.
- [13]中国科学院地球化学研究所.铁的地球化学[M].北京:科学出版社,1981.
- [14]史君贤,陈忠元.锰细菌对锰、铁金属离子的转移作用[J].海洋学报,1996,18(4):85~89.
- [15]Lloyd J R, Sole V A, Van Praagh C V G, et al. Direct and Fe(II)-mediated reduction of Technetium by Fe(III)-reducing bacteria [J]. *Applied and environmental microbiology*. 2000, 66(9):3 743~3 749.
- [16]Fredrickson J K, Kostandarites H M, Li S W, et al. Reduction of Fe(III), Cr(VI), U(VI), and Te(VI) by *Deinococcus radiodurans* R1 [J]. *Applied and environmental microbiology*, 2000,66(5): 2 006~2 011.
- [17]Francis C A, Obraztsova A Y, Tebo B M. Dissimilatory metal reduction by the facultative anaerobe *Pantoea agglomerans* SP1 [J]. *Applied and environmental microbiology*. 2000,66(2):543~548
- [18]Gerlach R, Cunningham A B, Frank C. Dissimilatory iron-reducing bacteria can influence the reduction of carbon tetrachloride by iron metal [J]. *Environ Sci Technol.* ,2000, 34(12):2 461~2 464.
- [19]Kamnev Alexander A, Daniel van der lelie. Chemical and biological parameters as tools to evaluate and improve heavy metal phytoremediation [J]. *Bioscience Report*, 2000,20(4):239~258.
- [20]Francis Arokiasamy J, Cleveland J Dodge. Aerobic and anaerobic microbial dissolution of toxic metals from coal wastes: mechanism

- of action [J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23(4):435 ~ 441.
- [21] Banwart S A. Reduction of iron(III) minerals by natural organic matter in groundwater [J]. *Geochim Cosmochim Acta*. 1999, 63(19/20):2 919 ~ 2 928.
- [22] Cummings. D E, Anthony W M, Benjamin B, *et al.* Evidence for microbial Fe(III) reduction in anoxic, mining-impacted lake sediments (lake Coeur d'Alene, Idaho) [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, Jan; 2000, 154 ~ 162.
- [23] Kostka J E, Jun Wu, Kenneth H N, Joseph W. The impact of structural Fe(III) reduction by bacterial on the surface chemistry of smectite clay minerals [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(22):3 705 ~ 3 713.
- [24] 吴丰昌,万国江,黄荣贵. 湖泊沉积物-水界面的 HCO₃-地球化学研究[J]. *中国环境科学*, 1996, 16(3):182 ~ 185.
- [25] Barker W W. Biomineralization of extracellular polymer by iron oxyhydroxides [A]. First Astrobiology Science Conference Abstract [C]. 2001 9 April.
- [26] Fournier D, Real L, Denis C. Essential interactions between *Thiobacillus ferrooxidans* and heterotrophic microorganisms during a wastewater sludge bioleaching process [J]. *Environmental Pollution*, 1998, 101:303 ~ 309.
- [27] Wan Guojiang, Huang Ronggui, Pu Yong, *et al.* Screening effect of the diffusive boundary layer in sediments of lake Aha in the suburbs of Guiyang city, Guizhou province [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1997 16(4):347 ~ 352.
- [28] Donald R, Gordon S. Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(13/14):2 019 ~ 2 023.
- [29] Watson J H P, Ellwood, D C Qixi Deng, *et al.* Heavy metal adsorption on bacterially produced FeS [J]. *Minerals Engineering*. 1995, 8(10):1 097 ~ 1 108.
- [30] Ledin M, Pedersen K. The environmental impact of mine wastes--Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes [J]. *Earth Science Reviews*, 1996, 41:67 ~ 108.
- [31] Bernd U N, Nowack G F, Rainer S. Heavy metal sorption on clay minerals affected by the siderophore Desferrioxamine B [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(13):2 749 ~ 2 755.

BIOGEOCHEMICAL CYCLING OF IRON AT LAKE WATER-SEDIMENT INTERFACE AND ITS INFLUENCE ON TRACE METALS

WANG Fu-shun^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, LIANG Xiao-bin¹

(1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract

Sediments, accommodating various kinds of metals from weathering of drainage basins and anthropogenic discharges, may become a potential "chemical bomb" gradually. Microorganisms can change the distribution of trace metals in the surroundings with their small volume, rapid propagating and huge specific surface area. Since iron has a high abundance, for example, in the continental water-sediment system, and proper electrochemical characteristics for bacterial anoxic growth, it can drive intensively the early diagenesis of lake sediments in the condition of oxidative/anoxic conversion. Considering the significance of iron in subsurface hydro-environment, this paper mainly introduces the microbio-geochemical cycling of iron at the sediment-water interface and its influence on the remobilization of trace metals in lake sediments.

Key words: iron; sediment; trace metal; microorganism