

烟曲霉对蛇纹石和橄榄石风化作用的试验研究

姚敏杰^{1,2)}, 连宾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, 贵阳, 550002;

2) 中国科学院研究生院, 北京, 100049

内容提要:含镁硅酸盐矿物是重要自然资源,国内外大都采用传统的化学方法进行开发利用,而微生物法释放含镁硅酸盐矿物中镁和硅的研究还未见报道。试验采用摇瓶培养与对照结合的方法研究烟曲霉(*Aspergillus fumigatus*)对含镁硅酸盐矿物——蛇纹石和橄榄石的风化作用。试验采用 ICP-OES 测定第 5、10、20、30 d 培养液滤液中 Mg^{2+} 和 Si 的含量,同时对相应试样的 pH 值和代谢产物进行分析测定,采用 SEM 和 TEM 观察作用后的微生物-矿物聚集体。结果表明,烟曲霉作用蛇纹石和橄榄石试样滤液中的 Mg^{2+} 和 Si 含量变化不仅与烟曲霉生长状况有关,而且与矿物的晶体结构相关,蛇纹石较橄榄石更易被烟曲霉风化;另外烟曲霉在生长过程中产生的酸性代谢产物有助于对矿物的风化;SEM 和 TEM 观察结果直观地显示出烟曲霉对蛇纹石和橄榄石的风化作用痕迹。综合分析认为,烟曲霉对蛇纹石和橄榄石的风化作用应该是酸溶作用、菌丝对矿物的穿插包裹和菌丝体对养分的吸收等方式协同作用的综合效果。研究结果为探讨真菌与矿物相互作用的过程与机理以及为微生物法开发蛇纹石和橄榄石矿产资源提供了基础资料。

关键词: 烟曲霉;蛇纹石;橄榄石;风化作用;地质真菌学

硅酸盐矿物在自然界分布极广,与人类的生产和生活息息相关。微生物对硅酸盐矿物的风化作用过程与机理的相关研究已有许多报道(Bennett et al., 2001; Maurice et al., 2001; Gaylarde et al., 2004; Rogers, 2004; Aouad et al., 2005; Benzerara et al., 2005; 连宾等, 2005; Fisk et al., 2006; Liu et al., 2006; Kulczycki et al., 2007; Liermann et al., 2007; 吴涛等, 2007; Daghino et al., 2009; Sanz-Montero et al., 2009), 主要体现在微生物诱导成矿(Dong et al., 2003; Favero-Longo et al., 2005; Konhauser et al., 1994, 1999, 2002)、矿物的生物淋滤和金属的富集(Crawford et al., 2000; Lian et al., 2008; Welch et al., 1993, 1996; Wu et al., 2007, 2008)、土壤形成与演化(Barker et al., 1997, 1998; Favero-Longo et al., 2005; Rajkumar et al., 2009)、土壤肥力以及植物的矿质营养(Badr et al., 2006;

Vacha et al., 1995)等方面。近年来,利用微生物在橄榄石、辉石上的风化作用特征来探索火星上是否有生命的存在以及全球碳循环等新领域的研究引起了人们的广泛关注(Fisk et al., 2006; Kulczycki et al., 2007)。一些碱性硅酸盐矿物蛇纹石和橄榄石近年来被认为可用于提供固定 CO_2 所需的 Mg^{2+} 而成为人们关注的热点,但目前主要采用化学方法中的湿法和干法两种方式(Baris et al., 2008; Teir et al., 2009)来释放其中的镁,而探讨利用微生物来释放蛇纹石和橄榄石中的 Mg^{2+} 以便尝试 CO_2 碳酸盐化固定的研究尚未见报导。传统方法对蛇纹石和橄榄石的利用主要是采用化学手段来提取镁、钴、镍,制取轻质氧化镁、活性二氧化硅、水玻璃、白炭黑以及制造钙镁磷肥等(代厚全, 1998; 冯其明等, 2007; 刘琨等, 2007; 谭媛等, 2009), 该法具有一定的经济价值,但与微生物法相比,化学法能耗大,且容易造成环境污染。鉴于微生物具有容易培养和生

注:本文为国家自然科学基金委创优群体项目(项目批准号 40721002)和中国科学院百人计划项目资助成果。

收稿日期:2010-04-16;改回日期:2011-03-21;责任编辑:郝梓国。

作者简介:姚敏杰,女,1982年生。博士研究生。主要从事矿物微生物风化方面的研究。通讯地址:550002,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;Email:yaominjiera@126.com。通讯作者:连宾。Email:bin2368@vip.163.com。

DOI:CNKI:11-1951/P. 20110907. 1101. 005 网络出版时间:2011-9-7 11:01

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1951.P.20110907.1101.005.html>

长速度快等特点,用微生物法处理硅酸盐矿物具有能耗低、安全性高和无污染等优点,这使得探讨利用微生物法提取蛇纹石和橄榄石中的镁以取代化学法更具优越性。项目组利用烟曲霉(*Aspergillus fumigatus*)和黑曲霉(*Aspergillus niger*)风化含钾硅酸盐矿物释钾的研究已取得初步进展(Lian et al., 2008; 胡婕等, 2011),本项研究是在前期工作的基础上,开展烟曲霉对蛇纹石和橄榄石风化作用过程与机理的研究,为微生物法开发蛇纹石和橄榄石资源以及为进一步探索碱性硅酸盐矿物应用于CO₂固定研究提供基础资料。

1 材料及方法

1.1 材料

1.1.1 菌种

烟曲霉 TH003 菌株 (Accession No. DQ459328, GenBankdatabase- www. ncbi. nlm.

nih. gov)保存在中国科学院地球化学研究所环境生物科学与技术研究中心。该菌株生长温度范围为30~50℃,40℃是较适合该菌生长的温度。

1.1.2 矿样

蛇纹石是一种层状结构硅酸盐矿物,化学分子式为(Mg、Fe、Al、Ni)₆Si₄O₁₀(OH)₂,由“氢氧镁石”八面体片与[SiO₄]四面体片的六方网片按1:1结合构成结构单元层。橄榄石是一种岛状结构硅酸盐矿物,化学分子式为(Mg、Fe)₂[SiO₄],通常由镁橄榄石(Forsterite)Mg₂SiO₄与铁橄榄石(Fayalite)Fe₂SiO₄混合组成。属斜方晶系,晶体形态常呈短柱状,集合体多为不规则粒状(来红州等,2003;李学军等,2003)。试验用蛇纹石和橄榄石试样分别由中国科学院地球化学研究所唐洪峰研究员和钟宏研究员惠赠。蛇纹石样品采自新疆与甘肃交界的星星峡,橄榄石样品采自西藏泽当。样品经中国科学院地球化学研究所矿床室分析,其矿物化学成分如下:

表 1 蛇纹石和橄榄石矿物的化学成分(%)

Table 1 The chemical composition of serpentine and olivine(%)

| | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | LOI | Total |
|---|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|--------|
| S | 41.33 | 0.01 | 2.41 | 2.50 | 4.13 | 0.02 | 37.25 | 0.11 | 0.07 | 0.05 | 0.13 | 11.61 | 99.62 |
| O | 43.49 | 0.012 | 1.81 | 9.30 | — | 0.076 | 43.13 | 1.38 | 0.24 | 0.00 | 0.013 | 0.56 | 100.02 |

注:S—serpentine;O—olivine。

1.2 方法

1.2.1 菌种的培养与制备

烟曲霉菌种接入已灭菌的查氏固体培养基(NaNO₃ 3.00g, K₂HPO₄ 1.00g, MgSO₄·7H₂O 0.50g, KCl 0.50g, FeSO₄·7H₂O 0.01g, 蔗糖30.0g, 琼脂 18.0g, 纯水 1000ml)斜面中,于40℃条件下培养,活化3d后取一环接入100mL查氏液体培养基,在40℃、150rpm条件下振荡培养1d,摇匀后的菌液作为下述岩石风化试验研究的微生物材料。

1.2.2 蛇纹石和橄榄石试样释放Mg²⁺、Si浓度试验与检测

(1) 试验方法:为了分析烟曲霉对蛇纹石和橄榄石矿粉的作用,排除死菌体、培养液成分和水分子等影响,针对蛇纹石或橄榄石分别设置4组处理,即:①真菌(烟曲霉)作用;②灭活菌(经灭菌处理后的烟曲霉)作用;③培养基(查氏培养基)作用;④纯水作用。在不同的时间间隔(第5、10、20、30d)分别取样分析该菌株风化蛇纹石或风化橄榄石所释放

的Mg²⁺和Si的浓度。

选取250ml三角瓶,其中处理①、②和③均加入100ml查氏培养液(查氏液体培养基中的MgSO₄·7H₂O用等量的K₂SO₄替换,以保证试验培养基中缺少可溶性Mg²⁺),处理④中加纯水100ml;然后相应处理中分别加蛇纹石或橄榄石矿粉0.5g,常规方法灭菌;接种时处理①加入菌液2ml,处理②加等量的灭活菌液;处理③和④仅接入无菌水2ml,每组3个平行,40℃条件下培养,按以下(2)取样处理并检测。

(2) 试样处理方法与检测:分别在第5、10、20、30d取出处理①、②、③、④各3瓶,试样摇匀后测其pH值,离心取上清液过滤,ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, Varian, Vista MPX)法测定滤液中离子的含量。

对活菌培养20d的样品,取固体物质做矿物形态的SEM(Scanning Electron Microscopy, Jeol, JSM-5600)观察及能谱EDS(Energy Dispersive

Spectrometer, Shimadzu, Vantage)分析。具体操作:培养好的试样挑取少许固态物质于 SEM 样品台上,自然晾干后,置试样表面处理机中喷碳 20min。SEM 工作参数为:工作加速电压 15KeV。

培养好的试样取少许固态物质于酒精溶液中分散,然后置于铜网膜上,自然晾干后进行 TEM (Transmission Electron Microscopy, Jeol, JEM-2000FX)观察,TEM 工作电压为 80KeV。

取培养好的试样,离心,取上清液用 GC-MS (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, Waters, GC-TOF,)进行烟曲霉作用蛇纹石试样的代谢产物测定。实验条件:色谱柱:DM-FFAP, 30m × 0.25 mm, 0.25 μ m;载气:高纯 He, 1.2ml/min;柱箱温度:100 $^{\circ}$ C 保持 5min, 100~220 $^{\circ}$ C, 10 $^{\circ}$ C/min, 保持 12min;进样方式:进样口 250 $^{\circ}$ C, 分流比 5:1, 进样 1.5 μ L。

2 结果与分析

2.1 蛇纹石、橄榄石试样释放 Mg^{2+} 、Si 浓度分析

2.1.1 蛇纹石、橄榄石试样释放 Mg^{2+} 浓度分析

烟曲霉在含有蛇纹石或橄榄石试样的培养基中生长,由于缺乏真菌生长必须的 Mg^{2+} 而导致烟曲霉对矿物的风化和一些阳离子的释放。图 1 和图 2 结果表明,烟曲霉作用蛇纹石和橄榄石试样所释放的 Mg^{2+} 浓度明显高于其他三个对照组试样,说明烟曲霉具有风化蛇纹石和橄榄石的作用。从烟曲霉作用蛇纹石和橄榄石释放 Mg^{2+} 的曲线可以看出,烟曲霉作用蛇纹石试样过程中, Mg^{2+} 浓度在第 5~10d 的时间段内变化最快,说明在这个时间段内烟曲霉的生命活力最旺盛,对蛇纹石的风化作用最明显。而对于烟曲霉作用橄榄石试样, Mg^{2+} 浓度在第 20~30d 的时间段内变化最快,说明烟曲霉对蛇纹石和橄榄石的风化作用不仅与烟曲霉的生长状况相关,而且与矿物的晶体结构相关。

对比图 1 和图 2 结果可以看出,烟曲霉作用蛇纹石试样在不同的作用时间释放的 Mg^{2+} 浓度明显高于橄榄石试样,说明了蛇纹石相对橄榄石较易被烟曲霉作用,这与两种矿物不同的晶体化学结构特征有关。蛇纹石呈层状结构,硬度小,键弱,晶体空间填充部分易溶于水的碱金属离子,离子键与共价键共存,所以相对较容易被风化;而橄榄石呈岛状结构,硬度大,键强,晶体空间极少存在易溶于水的碱金属离子,主要以共价键的方式存在,所以相对比较稳定,不易被风化。另外,与蛇纹石试样变化不同的

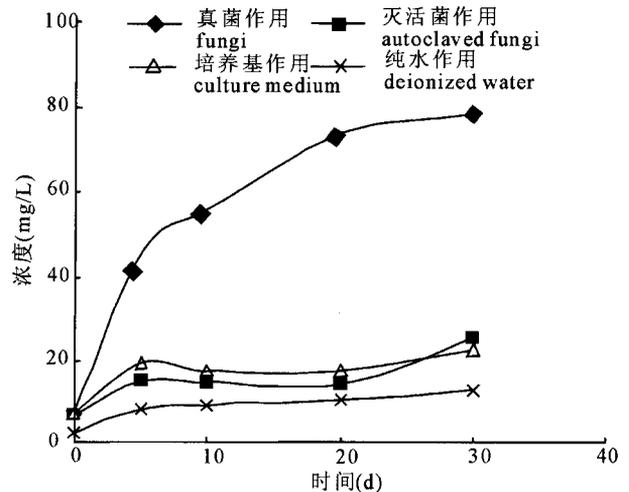


图 1 蛇纹石试样释放 Mg^{2+} 分析
Fig. 1 Analysis on the Mg^{2+} released from the samples of serpentine

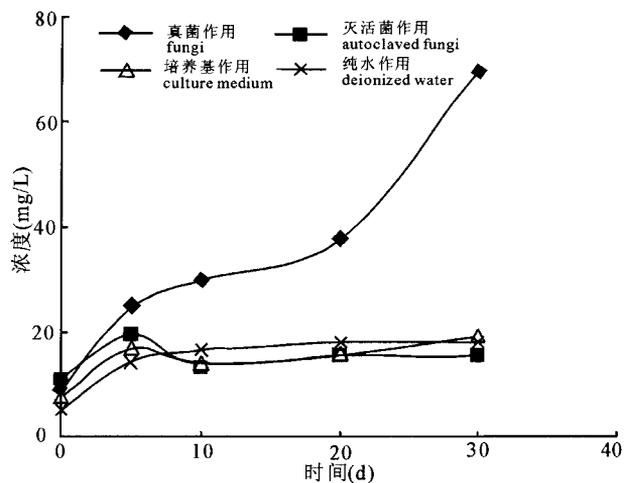


图 2 橄榄石试样释放 Mg^{2+} 分析
Fig. 2 Analysis on the Mg^{2+} released from the samples of olivine

是,橄榄石试样在第 20~30d 阶段 Mg^{2+} 的浓度变化很快,这可能是由于橄榄石的晶体结构比较稳定,不会像蛇纹石试样在 10d 左右就释放出较多的 Mg^{2+} ,在风化作用下橄榄石容易蚀变,常见中间产物是蛇纹石,随着作用时间的延长,进一步被风化,所以橄榄石试样显示在 30d 左右释放出较多的 Mg^{2+} 。

2.1.2 蛇纹石、橄榄石试样释放 Si 浓度分析

对烟曲霉风化作用的蛇纹石和橄榄石试样进行 Si 浓度测定,结果见图 3。

由图 3 结果可知,蛇纹石和橄榄石试样释放 Si 的浓度曲线变化规律基本与其释放的 Mg^{2+} 浓度趋

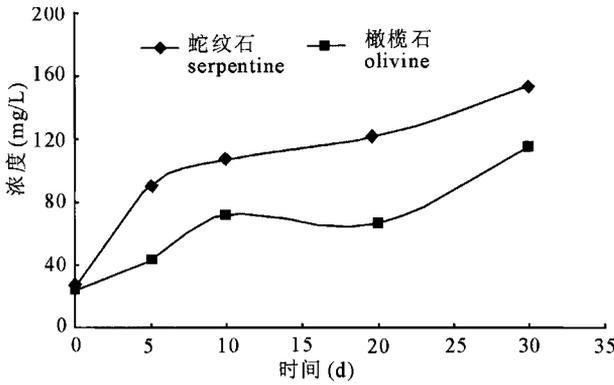


图3 蛇纹石、橄榄石试样释放 Si 分析

Fig. 3 Analysis on the Si released from the samples of serpentine and olivine

势相符,说明蛇纹石和橄榄石在被烟曲霉作用过程中其矿物晶格被破坏,导致 Si 的释放。由于橄榄石矿物晶体结构较蛇纹石相对稳定,蛇纹石试样释放 Si 浓度同样比橄榄石试样释放的 Si 浓度要高。这也说明层状结构的蛇纹石比岛状结构的橄榄石更易被烟曲霉风化降解。

2.2 烟曲霉作用蛇纹石和橄榄石试样的 pH 值变化和 GC-MS 分析

为进一步了解烟曲霉风化两种矿物释放出 Mg^{2+} 和 Si 的机理,这里检测了风化培养基中变化的 pH 值(表 2)。

表 2 蛇纹石、橄榄石试样不同时间 pH 值的变化

Table 2 Changes of pH value to the samples of serpentine and olivine in different time

| 时间 (d) | 蛇纹石 | | | | 橄榄石 | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 0 | 7.93 | 7.93 | 7.94 | 6.53 | 8.02 | 7.95 | 7.96 | 6.40 |
| 5 | 6.85 | 8.10 | 8.18 | 8.08 | 7.79 | 8.16 | 8.22 | 8.14 |
| 10 | 6.43 | 8.08 | 8.18 | 8.26 | 7.17 | 8.04 | 8.20 | 8.34 |
| 20 | 6.33 | 8.07 | 8.20 | 7.62 | 6.57 | 7.92 | 8.33 | 8.56 |
| 30 | 6.27 | 8.12 | 8.12 | 8.10 | 6.08 | 7.93 | 8.26 | 8.52 |

注:1—真菌作用;2—灭活菌作用;3—培养基作用;4—纯水作用

由表 2 中数据可以看出,未作用(即 0d)试样中,烟曲霉、灭活菌和培养基分别作用的蛇纹石和橄榄石试样呈弱碱性,纯水作用的试样呈弱酸性(pH 约为 6.5)。经过不同的作用时间后,烟曲霉作用的试样 pH 值有显著下降,呈弱酸性,说明两种矿物被烟曲霉作用后释放出 Mg^{2+} 、Si 与真菌生长释放的酸性代谢产物有关,使风化液的 pH 值显著降低。而其他三个对照组试样的 pH 值都有所升高,呈弱

碱性。其中灭活菌和培养基作用的试样变化较小,纯水作用的试样 pH 值变化稍大,可能与大气 CO_2 水化和 HCO_3^- 形成有关。试验设置的 4 组培养液只有接种组的试样溶液由弱碱性变为弱酸性,pH 值变化由约 7.9 降到 6.1 附近;其他对照组的试样溶液一直处于弱碱性,pH 值为 8 左右,这说明烟曲霉在作用矿物过程中产生了有助于对蛇纹石和橄榄石产生风化作用的酸性代谢产物。

以蛇纹石风化培养液为例,采用 GC-MS 分析了烟曲霉在风化蛇纹石试样时产生的小分子酸性代谢产物,结果见图 4。

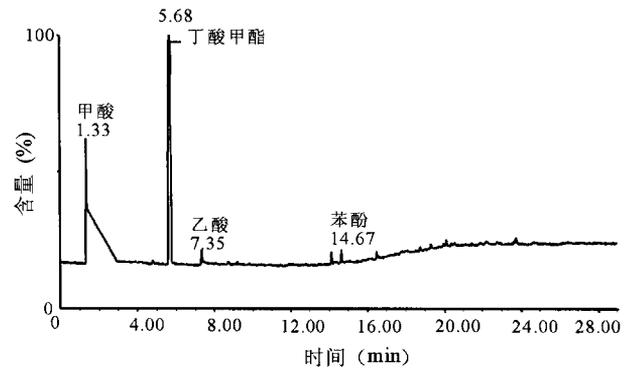


图 4 烟曲霉作用蛇纹石试样 GC-MS 分析

Fig. 4 Analysis of GC-MS on the sample of serpentine by fungi

图 4 显示,烟曲霉作用蛇纹石试样的风化液主要含丁酸甲酯、甲酸、乙酸和苯酚等有机物,这些酸性物质在烟曲霉风化蛇纹石的作用过程中可能发挥了重要作用。风化液中同时还含有少量的乙酸甲酯、5-甲基-2-咪喃甲醛、2-乙酰基-5-甲基咪喃等十几种有机酸,可能也对矿物风化做出一定贡献。

关于微生物风化作用矿物的机理,许多研究认为微生物代谢产物及其分泌物可对矿物发生腐蚀、溶解等物理化学和生物化学作用(Barker et al., 1998; Ehrlich, 1998; 连宾等, 2002; Gaylarde et al., 2004; Wu et al., 2007; Lian et al., 2008),所涉及的酸性代谢产物主要包括 HNO_3 和 H_2SO_4 等无机酸,以及由真菌产生的柠檬酸、草酸、葡萄糖酸,和由细菌产生的甲酸、乙酸、醋酸、乳酸、琥珀酸、丙酮酸等各种有机酸(Welch et al., 2002; Chapelle et al., 1996; Barker et al., 1997; Bennett et al., 2001)。这些研究主要集中在对石英、钾长石、斜长石、高岭石、伊利石、云母、蒙脱石、角闪石、辉石等硅酸盐矿物的风化研究中,对蛇纹石和橄榄石矿物的

微生物风化研究还未见报道。本试验结果说明培养基中矿物种类的不同,会导致微生物生长状况发生改变,代谢产物的种类也会受到相应的影响,试验中不但产生了常见的有机酸,还有少量的酯类、醛类、呋喃类等。

2.3 烟曲霉风化蛇纹石和橄榄石试样的微观形态观察及分析

2.3.1 SEM 形态观察及分析

烟曲霉风化蛇纹石试样的 SEM 形态及能谱分析结果见图 5。由图 5 中 a1 可以看出,未被作用的原蛇纹石试样呈散碎的颗粒状,且边缘清晰,棱角分明;对应的能谱(图 5a2)显示试样微区域只含有蛇

纹石矿物中的 Mg、Si、Al、Fe 主要元素。被烟曲霉作用后的试样(图 5b1)有大量菌丝存在,蛇纹石矿物颗粒或被菌丝包裹,或附着在菌丝上,矿物颗粒边缘变光滑;对应的能谱(图 5b2)明显看出元素的变化,不仅含有蛇纹石矿物中的 Mg、Si、Al、Fe 主要元素,而且 C、O、S、Na、K 元素含量增大,这些主要是真菌菌丝体的组成元素,试样微区域元素的变化说明了真菌作用蛇纹石试样时形成了微生物-矿物聚集体(Lian et al., 2008),该球状结构的形成有助于菌丝体在此微环境中对矿物发挥进一步的风化作用。

烟曲霉风化橄榄石试样的 SEM 形态及能谱分

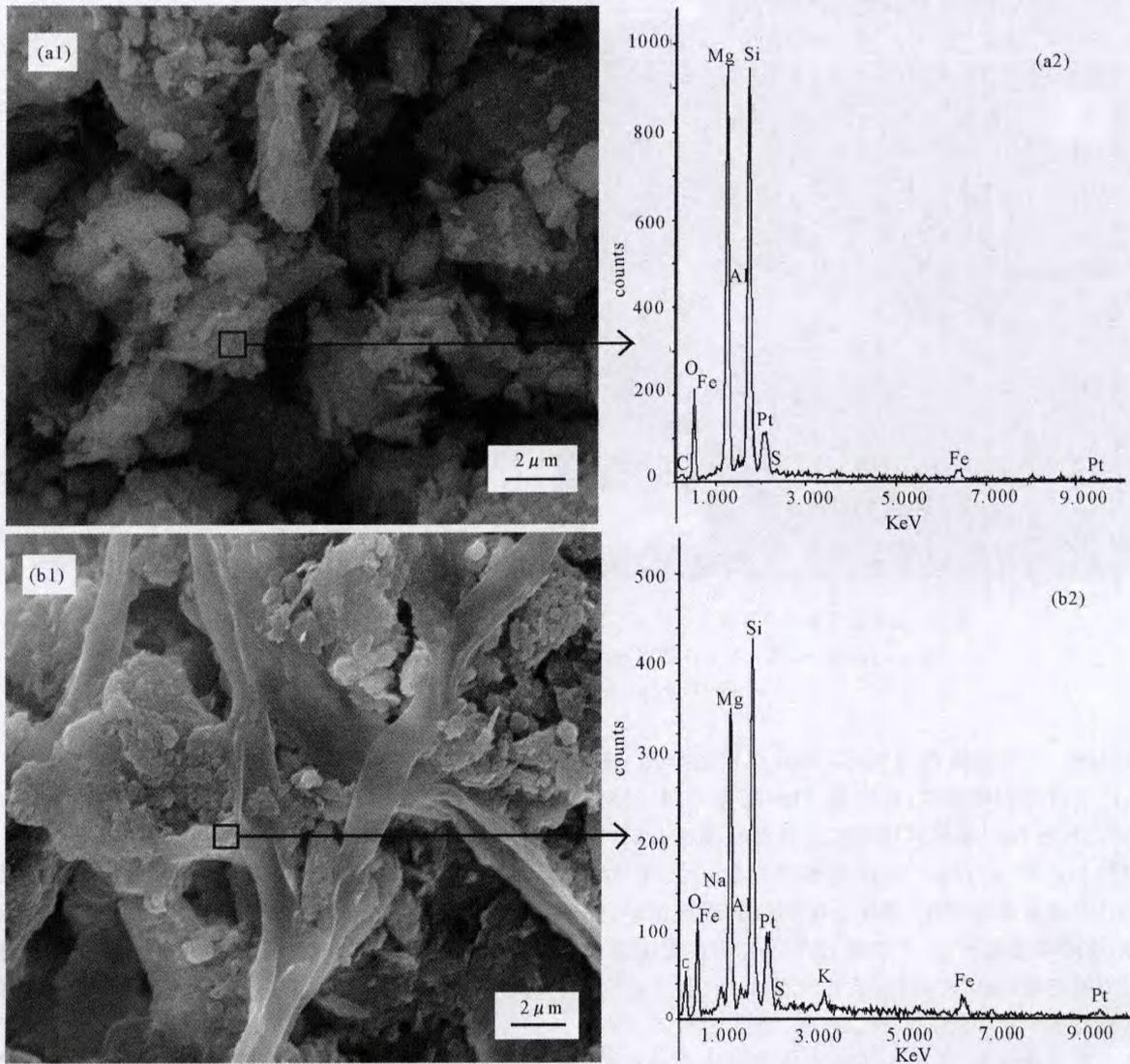


图 5 烟曲霉作用蛇纹石前后试样的 SEM 和 EDS 分析(a—原矿物;b—真菌作用试样)

Fig. 5 Analysis of SEM and EDS on the serpentine of original and weathered by fungi

(a—original serpentine;b—serpentine weathered by fungi)

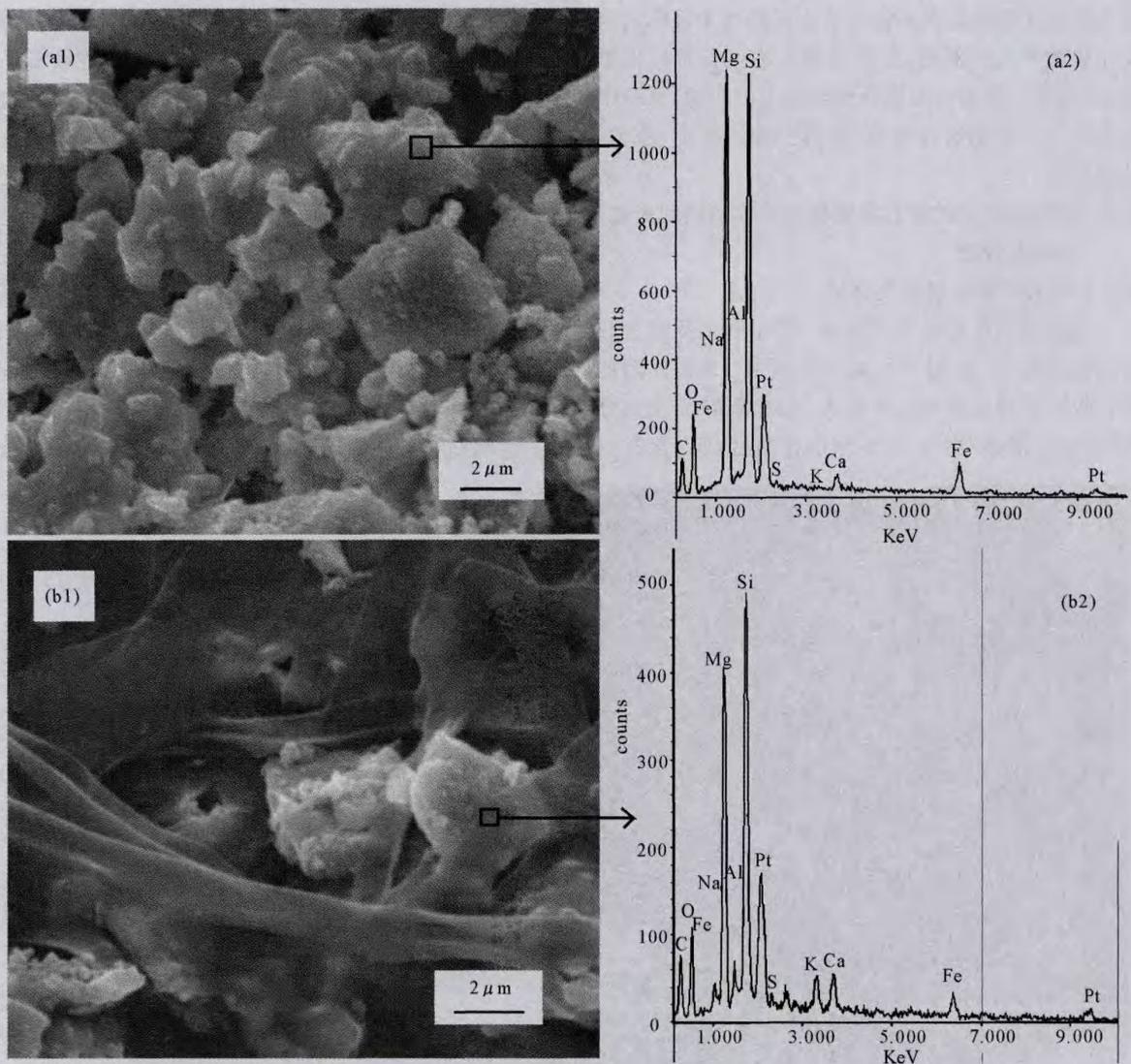


图 6 烟曲霉作用橄榄石前后试样的 SEM 和 EDS 分析(a—原矿物;b—真菌作用试样)

Fig. 6 Analysis of SEM and EDS on the olivine of original and weathered by fungi

(a—original olivine;b—olivine weathered by fungi)

析见图 6。对于橄榄石试样,未被作用的样品(图 6a1)呈散碎的颗粒状,且边缘清晰,棱角分明;对应的能谱(图 6a2)显示试样微区域只含有橄榄石矿物中的 Mg、Si、Al、Fe。被烟曲霉作用后的试样(图 6b1)有大量菌丝存在,橄榄石矿物颗粒或被菌丝包裹,或附着在菌丝上,矿物颗粒个体变化不太明显;对应的能谱(图 6b2)明显看出元素的变化,不仅含有橄榄石矿物中的 Mg、Si、Al、Fe,而且 C、O、S、Na、K 元素含量增大,这些主要是真菌菌丝体中的组成元素,试样微区域元素的变化同样说明真菌作用橄榄石试样也是通过形成真菌-矿物聚集体进行作用的。

2.3.2 TEM 形态观察及分析

对与 SEM 相同的试样进行 TEM 分析,如图 7 和图 8 所示,呈现出与 SEM 相同的变化现象。

TEM 结果(图 7、8)说明,真菌对蛇纹石和橄榄石矿物的作用在形态上表现为形成真菌-矿物聚集体,在作用方式上表现为菌丝体对矿物颗粒的穿插包裹,矿物颗粒附着在菌丝体上,以及很小的矿物颗粒可能进入菌丝体内部等,这些形态上的改变说明烟曲霉风化矿物颗粒是在形成真菌-矿物聚集体的基础上,通过生物物理作用逐步将较大的矿物颗粒风化成较小的颗粒,并形成更多的活性反应面,促进了生物化学风化作用的进程。

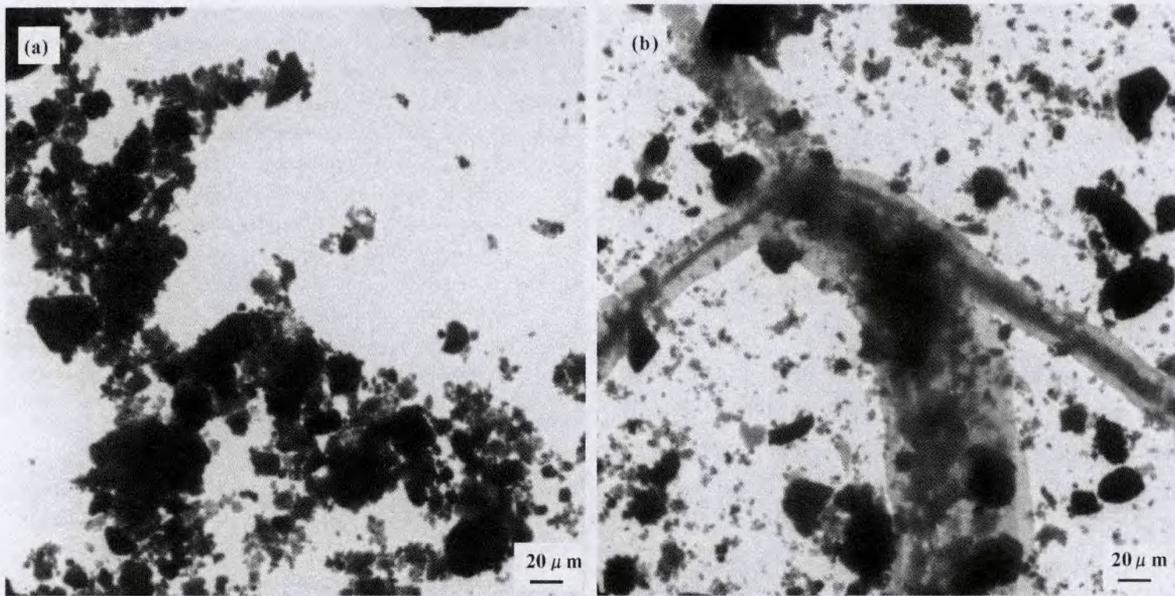


图 7 真菌作用蛇纹石试样的 TEM 分析(a—原矿物;b—真菌作用试样)

Fig. 7 Analysis of TEM on the serpentine of original and weathered by fungi (a—original serpentine;b—serpentine weathered by fungi)

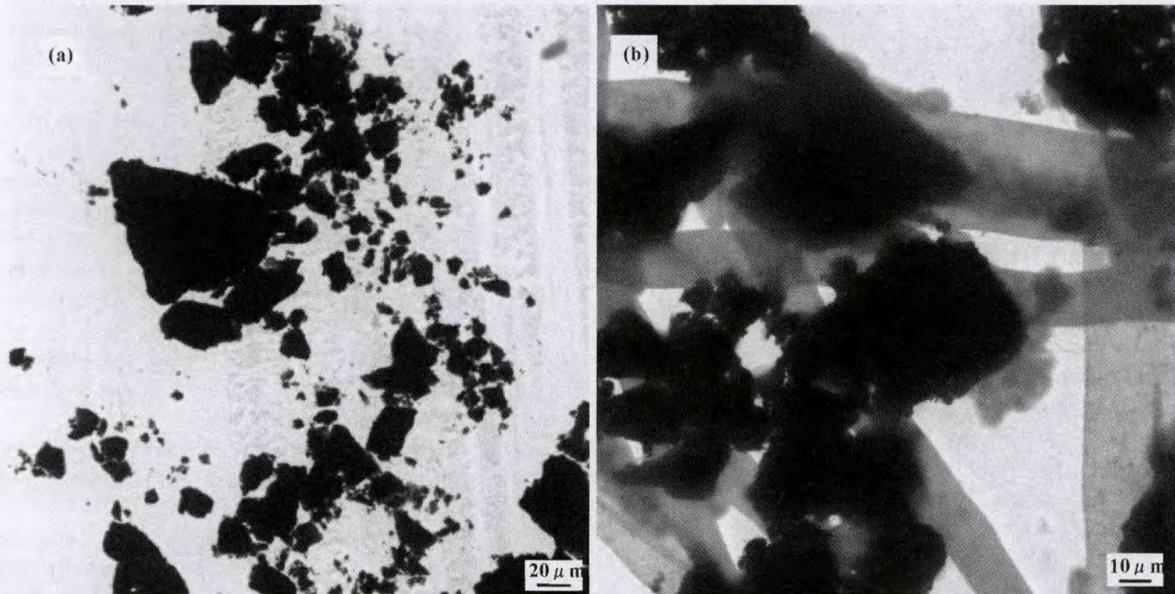


图 8 真菌作用橄榄石试样的 TEM 分析(a—原矿物;b—真菌作用试样)

Fig. 8 Analysis of TEM on the olivine of original and weathered by fungi (a—original olivine;b—olivine weathered by fungi)

对烟曲霉作用蛇纹石和橄榄石试样的 SEM 和 TEM 结果分析可知,无论是菌丝体对矿物颗粒的穿插包裹、吸附还是矿物颗粒的形态变化都可以明显地看出蛇纹石矿物比橄榄石更易被烟曲霉风化作用。这种形态上的变化与试样风化液中 Mg^{2+} 和 Si 浓度的变化相一致,说明不同矿物的晶体结构导致

微生物风化作用的程度不同。

3 结论

试验结果表明,微生物对不同晶体结构矿物的风化作用效果明显不同,蛇纹石比结构相对稳定的橄榄石更易被烟曲霉风化,烟曲霉对蛇纹石和橄榄

石的风化作用机理可从以下几个方面来说明:

(1)化学风化作用:烟曲霉在作用蛇纹石和橄榄石过程中产生酸性代谢产物,这些酸性有机物的形成不仅可对矿物产生溶解作用,还可以对矿物中的金属离子起螯合作用。

(2)生物机械作用:烟曲霉菌丝体生长导致对矿物颗粒的穿插包裹,促使矿物颗粒逐渐破碎,粒度变小,导致生物物理风化作用,并产生更多的活性反应面,从而促进化学溶蚀作用的进行。

(3)真菌风化的微环境:试验条件下,所有矿物颗粒被包裹在球状的真菌-矿物聚集体中,这样的微环境可强化菌丝体对矿物颗粒行使机械破坏、化学溶蚀和酸解等作用,并使各种风化作用方式得以协同进行。

总之,烟曲霉对蛇纹石和橄榄石的风化作用应该是以上各种作用方式协同作用的综合结果。

致谢:承蒙中国科学院地球化学研究所钟宏研究员和唐洪峰研究员惠赠矿物试样,谨致谢忱!

参 考 文 献

代厚全. 1998. 从蛇纹石制备轻质碳酸镁和轻质氧化镁的扩试研究. 四川师范大学学报:自然科学版, 21(002): 192~195.

冯其明, 杨艳霞, 刘琨, 肖愉, 张国范. 2007. 采用纤蛇纹石制备纳米纤维状多孔氧化硅. 中南大学学报:自然科学版, 38(006): 1088~1093.

胡婕, 连宾, 郁建平, 胡星. 2011. 黑曲霉-矿物聚集体的形成及其分泌的多糖特性. 微生物学报, 51(6): 756~765.

连宾, 傅平秋, 莫德明, 刘丛强. 2002. 硅酸盐细菌解钾作用机理的综合效应. 矿物学报, 22(002): 179~183.

来红州, 王时麒, 俞宁. 2003. 辽宁岫岩叶蛇纹石热处理产物的矿物学特征. 矿物学报, 23: 124~128.

李学军, 王丽娟, 鲁安怀, 王长秋. 2003. 天然蛇纹石活性机理初探. 岩石矿物学杂志, 22: 386~390.

连宾, 陈骏, 傅平秋, 刘丛强, 陈焯. 2005. 微生物影响硅酸盐矿物风化作用的模拟试验. 高校地质学报, 11(002): 181~186.

刘琨, 冯其明, 杨艳霞, 张国范. 2007. 纤蛇纹石制备氧化硅纳米线. 硅酸盐学报, 35(002): 164~169.

谭媛, 董发勤, 代群威. 2009. 黑曲霉菌浸出蛇纹石尾矿中钴和镍的实验研究. 矿物岩石, 29(003): 115~119.

吴涛, 陈骏, 连宾. 2007. 微生物对硅酸盐矿物风化作用研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 26(003): 263~268.

Aouad G, Geoffroy V, Meyer J M, Crovisier J L, Damidot D, Stille P. 2005. Definition of a growth medium to study the alteration of silicates in the presence of *Pseudomonas aeruginosa*. *Comptes Rendus Geoscience*, 337(15): 1340~1347.

Barker W W, Welch S A, Banfield J F. 1997. Biogeochemical weathering of silicate minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 35(1): 391.

Barker W W, Welch S A, Chu S, Banfield J F. 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering. *American Mineralogist*, 83: 1551~1563.

Bennett P C, Rogers J R, Choi W J, Hiebert F K. 2001. Silicates, silicate weathering, and microbial ecology. *Geomicrobiology Journal*, 18(1): 3~19.

Benzerara K, Yoon T H, Menguy N, Tyliczszak T, Brown G E. 2005. Nanoscale environments associated with bioweathering of a Mg-Fe-pyroxene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(4): 979~982.

Badr M, Shafei A, Sharaf El-Deen S. 2006. The dissolution of K and P-bearing Minerals by Silicate dissolving bacteria and their effect on sorghum growth. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 2(1): 5~11.

Baris K, Ozarslan A, Sahin N. 2008. The assesment for CO₂ sequestration potential by magnesium silicate minerals in Turkey; Cases of Orhaneli-Bursa and Divrigi-Sivas regions. *Energy, Exploration & Exploitation*, 26(5): 293~309.

Chapelle F H, Bradley P M. 1996. Microbial acetogenesis as a source of organic acids in ancient Atlantic coastal plain sediments. *Geology*, 24(10): 925~928.

Crawford R, Floyd M, Li C Y. 2000. Degradation of serpentine and muscovite rock minerals and immobilization of cations by soil *Penicillium* spp. *Phyton*, 40(2): 315~321.

Dong Hailiang, Kukkadapu R K, Fredrickson J K, Zachara J M, Kennedy D W, Kostandarithes H M. 2003. Microbial reduction of structural Fe (III) in illite and goethite. *Environmental Science & Technology*, 37(7): 1268~1276.

Daghino S, Turci F, Tomatis M, Girlanda M, Fubini B, Perotto S. 2009. Weathering of chrysotile asbestos by the serpentine rock-inhabiting fungus *Verticillium leptobactrum*. *Fems Microbiology Ecology*, 69(1): 132~141.

Ehrlich H L. 1998. Geomicrobiology: its significance for geology. *Earth-Science Reviews*, 45(1-2): 45~60.

Favero-Longo S E, Castelli D, Salvadori O, Belluso E, Piervittori R. 2005. Pedogenetic action of the lichens *Lecidea atrobrunnea*, *Rhizocarpon geographicum* gr. and *Sporastatia testudinea* on serpentinized ultramafic rocks in an alpine environment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56(1): 17~27.

Fisk M R, Popa R, Mason O U, Storrie-Lombardi M C, Vicenzi E P. 2006. Iron-magnesium silicate bioweathering on Earth (and Mars?). *Astrobiology*, 6(1): 48~68.

Gaylarde P, Gaylarde C. 2004. Deterioration of siliceous stone monuments in Latin America: Microorganisms and mechanisms. *Corrosion Reviews*, 22(5-6): 395~415.

Konhauser K O, Schultzelam S, Ferris F G, Fyfe W S, Longstaffe F J, Beveridge T J. 1994. Mineral precipitation by epilithic biofilms in the Speed River, Ontario, Canada. *Applied and Environmental Microbiology*, 60(2): 549~553.

Konhauser K O, Urrutia M M. 1999. Bacterial clay authigenesis: a common biogeochemical process. *Chemical Geology*, 161(4): 399~413.

Konhauser K O, Schiffman P, Fisher Q J. 2002. Microbial mediation of authigenic clays during hydrothermal alteration of basaltic tephra, Kilauea Volcano. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3(12): 1075.

Kulczycki E, Fowle D A, Knapp C, Graham D W, Roberts J A. 2007. Methanobactin-promoted dissolution of Cu-substituted borosilicate glass. *Geobiology*, 5(3): 251~263.

Liu Wuxing, Xu Xushi, Wu Xianghua, Yang Qiyin, Luo

- Yongming, Christie P. 2006. Decomposition of silicate minerals by *Bacillus mucilaginosus* in liquid culture. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(1): 133~140.
- Liermann L J, Hausrath E M, Anbar A D, Brantley S L. 2007. Assimilatory and dissimilatory processes of microorganisms affecting metals in the environment. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(8): 867~877.
- Lian Bin, Wang Bin, Pan Mu, Liu Congqiang, Teng H H. 2008. Microbial release of potassium from K-bearing minerals by thermophilic fungus *Aspergillus fumigatus*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1): 87~98.
- Maurice P A, Vierkorn M A, Hersman L E, Fulghum J E, Ferryman A. 2001. Enhancement of kaolinite dissolution by an aerobic *Pseudomonas mendocina* bacterium. *Geomicrobiology Journal*, 18(1): 21~35.
- Rogers J R, Bennett P C. 2004. Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chemical Geology*, 203(1-2): 91~108.
- Rajkumar M, Vara Prasad M N, Freitas H, Ae N. 2009. Biotechnological applications of serpentine soil bacteria for phytoremediation of trace metals. *Critical Reviews in Biotechnology*, 29(2): 120~130.
- Sanz-Montero M E, Rodriguez-Aranda J P. 2009. Silicate bioweathering and biomineralization in lacustrine microbialites: ancient analogues from the Miocene Duero Basin, Spain. *Geological Magazine*, 146(4): 527~539.
- Teir S, Eloneva S, Fogelholm C J, Zevenhoven R. 2009. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentine. *Applied Energy*, 86(2): 214~218.
- Vacha R, Podlesakova E, Nemecek J. 1995. The use of crushed serpentine alternative fertilizer. *Rostlinna Vyroba*, 41: 459~462.
- Welch S A, Ullman W J. 1993. The effect of organic-acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(12): 2725~2736.
- Welch S A, Ullman W J. 1996. Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16): 2939~2948.
- Welch S A, Taunton A E, Banfield J F. 2002. Effect of microorganisms and microbial metabolites on apatite dissolution. *Geomicrobiology Journal*, 19(3): 343~367.
- Wu Lingling, Jacobson A D, Chen H C, Hausner M. 2007. Characterization of elemental release during microbe-basalt interactions at T=28°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9): 2224~2239.
- Wu Lingling, Jacobson A D, Hausner M. 2008. Characterization of elemental release during microbe-granite interactions at T=28°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4): 1076~1095.

Experimental Study of Weathering of Serpentine and Olivine by *Aspergillus fumigatus*

YAO Minjie^{1, 2)}, LIAN Bin¹⁾

1) State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002; 2) Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049

Abstract

Mg-bearing silicate minerals are very important natural resources, which are developed and exploited widely using the traditional chemical methods at home and abroad, yet microbial releasing of magnesium and silicon from silicate minerals has not been reported. This paper mainly studied weathering of silicatic minerals such as serpentine and olivine through *Aspergillus fumigatus* TH003 using the methods of shake culture and control groups. Concentrations of Mg²⁺ and Si in the first 5, 10, 20, 30d, the changes of pH value, and metabolites have been analysed using ICP-OES and GC-MS, and microbe and mineral congeries were observed using SEM and TEM. The results demonstrate that change of the concentrations of Mg²⁺ and Si in the solutions of serpentine and olivine is related not only to growth of the *Aspergillus fumigatus* but to crystal structures of minerals, with serpentine easily prone to weathering than olivine through *Aspergillus fumigatus*. In addition, acidic metabolites produced during the growth of *Aspergillus fumigatus* are conducive to weathering of minerals. The observation result using SEM and TEM displays the traces of serpentine and olivine weathered by *Aspergillus fumigatus*. Integrated analyses demonstrate that the mechanisms of microbe-mineral weathering are a comprehensive effect of acidolysis, attachment of mycelia nets on surface of minerals, adsorption of mycelia to nutrient and so on. Therefore, our research will provide some basic information for studying the process and mechanism of fungi-mineral interaction, and for the microbial development and utility of serpentine and olivine in industry.

Key words: *Aspergillus fumigatus* TH003; serpentine; olivine; weathering; geomycology