

文章编号: 1000-4734(2022)01-0021-08

生物氧化锰矿物的研究进展

陈虎^{1,2}, 王世杰^{2,3}, 翁庆北¹, 刘秀明^{2,3*}, 冉刚^{2,3}, 左莹莹^{2,3}, 蔚蓝^{2,3}

(1. 贵州师范大学 生命科学学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 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 550081; 3. 中国科学院 普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州 普定 562100)

摘要: 生物氧化锰矿物具有很强的氧化、催化及吸附能力, 对表生元素地球化学循环有重要驱动作用, 在环境科学领域具有重要应用价值。本文通过应用文献计量学方法对 2001—2010 年、2011—2020 年生物氧化锰矿物国内外研究状况进行归纳分析, 发现对生物氧化锰矿物的研究具有如下较为突出的特点: 1) 未命名的锰矿物较多; 2) 诱导矿化微生物物种范围扩大; 3) 微生物驱动锰氧化机制增多。作者提出需要在以下几方面开展进一步的研究: 1) 微生物驱动机制仍需更深层次完善; 2) 较为单一的室内实验与自然环境微生物诱导锰矿化存在较大差异; 3) 自然界微生物诱导形成的锰矿物与室内单一条件试验诱导合成的锰矿物在结构类型的不同。

关键词: 生物氧化锰矿物; 锰氧化生物; 生物诱导矿化; 重金属吸附

中图分类号: P571

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.082

第一作者: 陈虎, 男, 1994 年生, 硕士研究生, 研究方向为环境微生物. E-mail: chenhu@mail.gyig.ac.cn

Research Progresses of Biological Manganese Oxide Minerals

CHEN Hu^{1,2}, WANG Shi-jie^{2,3}, WENG Qing-bei¹, LIU Xiu-ming^{2,3*}, RAN Gang^{2,3}, ZUO Ying-ying^{2,3}, WEI Lan^{2,3}

(1. School of Life Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. Puding Karst Ecosystem Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, Puding 562100, China)

Abstract: Biological manganese oxide minerals have strong oxidation, catalysis, and adsorption capabilities, play important roles for driving the supergene elemental geochemical cycling, and have important application values in the field of environmental science. In this paper, bibliometric methods were used to summarize and analyze the domestic and overseas research status of biological manganese oxide minerals in periods of 2001—2010 and 2011—2020. It is found that the researches on biological manganese oxide minerals have following prominent characteristics: (1) There are relatively large numbers of unnamed manganese minerals; (2) The range of induced mineralized microbial species was expanded; (3) The mechanisms of microbe-driven manganese oxidation were increased. The authors have proposed that further researches shall be undertaken in the following aspects: (1) The microbial driving mechanism still needs to be further improved; (2) There is a relatively big difference between the relatively single indoor experiment and the microbial-induced manganese mineralization in the natural environment; (3) There are differences in textural types between manganese minerals formed by the natural microbial induction and the manganese minerals synthesized by the indoor experiment under the relatively simple condition.

Keywords: biological manganese oxide minerals; manganese oxidizing organisms; biologically induced mineralization; heavy metal adsorption

收稿日期: 2021-01-19

基金项目: 国家重点研发计划项目 (编号: 2018YFD0800602); 贵州省高层次人才项目 (编号: 黔科合平台人才^[2016]5648)

* 通讯作者, E-mail: liuxiuming@vip.skleg.cn

生物氧化锰矿物是 Mn^{2+} 在生物催化作用下快速氧化成 Mn^{4+} ，形成的结晶弱、粒径小（微纳米级）、沿 c 轴堆积无序、 Mn 价态高、结构中八面体空穴多的系列锰氧化物的总称^[1]，而生物锰氧化物指的是 Mn^{2+} 在生物作用下形成的锰氧化物。与无机成因氧化锰矿物相比，生物氧化锰矿物具有更大负电荷量、更强的氧化性和催化性，在各种表生环境中（如海洋沉积物、河湖沉积物、土壤等）对金属离子的吸附、元素的氧化还原、有机物质的降解等起着更为重要的作用^[2]，在环境科学领域的应用受到越来越多的关注和重视。

前人在 2010 年之前对生物氧化锰矿物的成因及在环境科学方面的应用进行了综述，归纳和总结了表生环境中 Mn^{2+} 在微生物诱导下形成生物氧化锰矿物的过程与机制、生物氧化锰矿物结构、对金属离子的吸附和氧化关键机制等。但是，由于表生环境的复杂性、微生物的多样性、氧化还原条件的差异性以及由于颗粒小、结晶程度弱等自身因素，导致生物氧化锰矿物的形成过程具有复杂性、阶段性、转变性等^[3]，进而对金属离子的吸附、有机物质的吸附与降解等也同样具有复杂性、不确定性。也就是说，生物氧化锰矿物的形成机制及其吸附、氧化和催化能力等特性仍未被完全揭示。2010 年以来，国内外对此开展了持续的、更多的、全方位的探索与实验，并取得了突出进展。

本文拟从 3 个方面对近 2011—2020 年来生物氧化锰矿物的形成机制及其在环境科学领域方面的研究进行综述：1) 应用文献计量学方法揭示近 10 年的研究态势与热点；2) 总结和归纳近 10 年来锰的氧化微生物、氧化过程与机理、矿物学特征等方面的突出进展；3) 分析现有研究存在的问题，并提出未来研究方向的个人拙见。

1 基于文献计量的生物氧化锰矿物研究态势与变化

文献计量作为一种数理统计的定量分析方法^[4]，越来越多地应用于各学科领域研究态势、变化趋势的客观分析^[5]。本文应用该方法，分别以“Biological manganese oxide minerals”“生物氧化锰矿物”为主题词对 Web of Science(WoS)数据库（核心）和 CNKI 数据库（中文）中 2001—2020 年间发表的相关文献进行统计分析。

1.1 年度发文量动态变化

通过发文量总结分析结果如下图所示（图 1）。2001—2020 年 WoS 数据库（核心）和 CNKI 数据库（中文）收录文献 551 篇，其中前者收录 429 篇（占比 77.9%），后者收录 122 篇（占比 22.1%），整体呈现出波浪式增长态势。以 2010 年为时间节点，2001—2010 年 WoS 数据库（核心）和 CNKI 数据库（中文）收录文献年均均为 16.8 篇，其中前者年均 13.0 篇（占比 77.4%）、后者年均 3.8 篇（占比 22.6%），体现出发展初期阶段特征；2011—2020 年，WoS 数据库（核心）和 CNKI 数据库

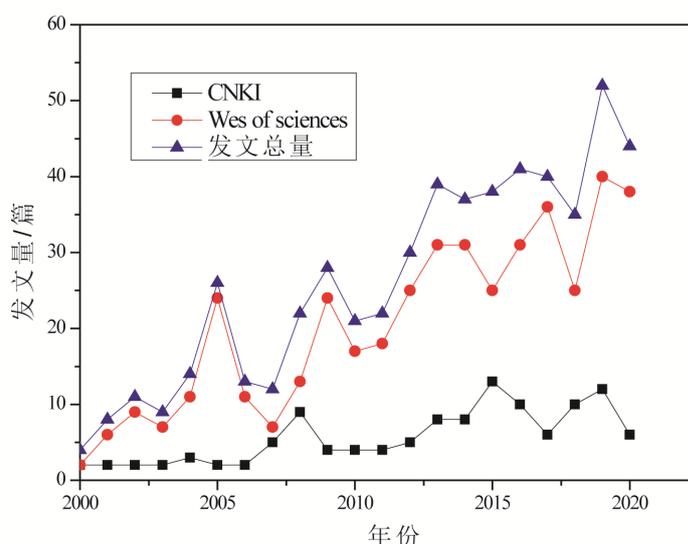


图 1 2000-2020 年国内外发表生物氧化锰相关文献的年度变化情况 (CNKI 指中文文献、WoS 指核心文献)

Fig. 1 The annual variation of literatures for researches on biological manganese oxide from 2000 to 2020 (CNKI refers to Chinese literature, WoS refers to core literature).

(中文)收录文献年均 38.3 篇, 其中前者年均达 29.9 篇(占比 78.1%)、后者年均达 8.4 篇(占比 21.9%); 2011—2020 年 WoS 数据库(核心)和 CNKI 数据库(中文)及各库文献收录年均数量分别是 2001—2010 年的 2.3、2.3、2.2 倍, 显示出 2010 年后的快速发展以及国内外的同步发展速率。

1.2 研究热点

目前国内外的研究情况如下所示, 分别以 CNKI 数据库和 WoS 核心数据库所发表文献进行检索分析。通过文献关键词共现网络情况可知, CNKI 数据库 2001—2010 年以生物氧化锰、多铜氧化酶、吸附等为主要关键词, 占总被标引频次的 46.45%, 二氧化锰、重金属、生物氧化等次之, 占总被标引频次的 27.13%, 氧化锰、微结构、铁锰结核等稍少, 占关键词总被引频次 15.51%, 生物传感器等为第 4, 占总被标引频次 10.91%。2011—2020 年以生物氧化锰、锰氧化菌、高通量测序等为主要关键词, 占总被标引频次 46.78%, 形成机制、氧化活性、细菌氧化等次之, 占总被标引频次 30.71%, 变形假单胞菌、锰氧化活性因子、吸附等稍少, 占总被标引频次 14.25%, 生物传感器等为第 4, 占总被标引频次 8.26%。对比 2001—2010 年, 2011—2020 年研究热点, 后 10 年侧重于锰氧化微生物作用机理的研究、锰氧化微生物新种的鉴定、锰氧化微生物多样性以及在环境科学领域方面对应用等, 而矿物学方面的研究相对较少。

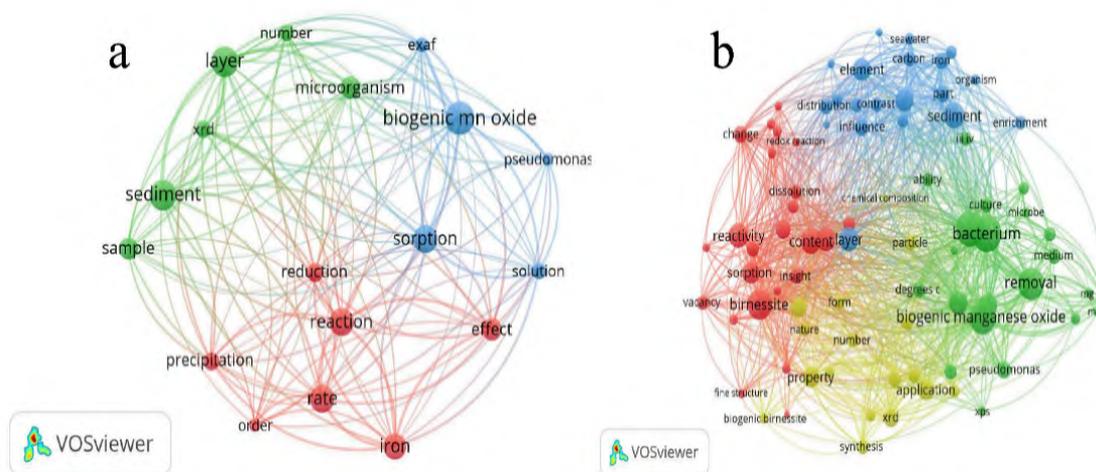


图 2 a. 2001—2010 年 WoS 文献中出现 10 次以上关键词的共现网络图;
b. 2011—2020 年 WoS 文献中出现 10 次以上关键词的共现网络图

Fig. 2. (a) Co-occurrence network diagram of keywords appeared more than 10 times in the WoS literatures from 2001 to 2010; (b) Co-occurrence network diagram of keywords appeared more than 10 times in the WoS literature from 2011 to 2020.

国际研究概况如图 2 所示。从关键词共现网络图(图 2a)可以看出, 2001—2010 年国际研究热点基本情况: 以 sediment、microorganism、XRD 等为主要关键词, 占总被标引频次的 42.92% (绿色区域), reaction、rate、iron 等次之, 占总被标引频次的 37.13% (红色区域), biogenic Mn oxide、sorption、pseudomonas 等为第 3, 占总被标引频次的 19.95% (蓝色区域)。从关键词共现网络图(图 2b)可以看出, 2011—2020 年国际研究的基本态势: 以 birnessite、reactivity、fine structure 等为主要关键词, 占关键词总被标引频次的 40.61% (红色区域), biogenic manganese oxide、bacterium、removal 等次之, 占该领域关键词被标引频次的 25.13% (绿色区域), sediment、contrast、enrichment 等稍少, 占总关键词被标引频次的 19.57% (蓝色区域), application、xrd、property 等为第 4, 占关键词总被标引频次的 14.69% (黄色区域)。

对比 2001—2010 年、2011—2020 年国际研究热点, 后 10 年侧重于生物诱导锰矿化的成因机制研究、锰氧化微生物多样性分析、以及在环境科学中的应用等。WoS 数据库收录我国学者的文献为 29

篇（占比为 6.8%）、CNKI 数据库收录文献仅为 WoS 数据库的 22%，说明国内研究明显滞后于国际，有着较大的发展潜力。

2 主要研究进展

2.1 锰氧化微生物

锰氧化微生物在锰（II）氧化过程中起着“引擎”的作用，是生物氧化锰矿物形成的关键。从目前的研究来看，在表生环境中（河湖、海洋、土壤等）越来越多地被发现有更多的微生物具有锰氧化能力（表 1），包括细菌、真菌和藻类，以细菌、真菌为主，藻类有零星报道，古菌无报道。2001—2010 年，国内外发现具有锰氧化能力的细菌主要有厚壁菌门和变形杆菌门。2011—2020 年，发现更多的细菌、真菌具有锰氧化能力，细菌主要有放线菌门、拟杆菌门以及变形菌门，真菌主要有子囊菌门等。

不同微生物类群具有不同的锰氧化途径和机制。细菌通过合成多铜氧化酶以及分泌次级代谢产物（如多糖等）完成锰的氧化；真菌则是通过合成锰过氧化物酶实现 Mn^{2+} 到 Mn^{3+} 的转变，完成纤维素的降解，如木腐真菌^[6]、白腐真菌^[7]；藻类则是合成超氧化物歧化酶（SOD）完成锰的氧化，如盐生杜氏藻（*Dunaliella salina*）等^[8]。

值得注意的是，最近有研究发现 2 株单独无锰氧化能力的细菌（节杆菌 *Arthrobacter* sp 和焮草脂降解菌 *Sphingopyxis* sp）^[9]在联合培养的条件下实现了由 2 价锰到 4 价锰的氧化，展现了微生物类群之间的协同作用，可能暗示着不同微生物类群之间复杂的互作关系，如协同、拮抗等。也就是说，在表生自然环境下微生物生态系统可能具有更加复杂的锰氧化情况。

2.2 驱动锰氧化的微生物学机制

由 2 价锰氧化成 4 价锰是氧化锰矿物形成的先决条件^[27]。由于在微生物诱导作用下锰氧化的速率是自然无机条件下的 10 万倍^[28]，因此驱动锰氧化的微生物学机制备受关注。

表 1 锰氧化生物体的统计与分类

Table 1. Statistics and classification of manganese oxidized organisms

名称	分类	属	文献	
	厚壁菌门	芽孢杆菌属 <i>Bacillus</i>	[10]	
		玫瑰杆菌属 <i>Roseobacter</i>	[11]	
	变形菌门	橙单孢菌属 <i>Aurantimonas</i>	[12]	
		微球菌属 <i>Micrococcus</i>	[13]	
		纤发菌属 <i>Leptothrix</i>	[14]	
	放线菌门	阿霉素属 <i>Agromyces</i>		
		微杆菌属 <i>Microbacterium</i>	[15]	
		铜绿假单胞菌属 <i>Cupriavidus</i>		
细菌		纤维素单胞菌属 <i>Cellulomonas</i>	[15]	
		黄杆菌属 <i>Flavobacterium</i>	[16]	
		柠檬酸杆菌属 <i>Citrobacter</i>	[17]	
		Albidiferax 属	[18]	
		罗氏杆菌属 <i>Ralstonia</i>	[19]	
		变形菌门	海洋交替单胞菌属 <i>Marine Alteromonas</i>	
			海杆菌属 <i>Marinobacter</i>	
			盐单胞菌属 <i>Alomonas</i>	[20]
			Methylarcula 属	
			不动杆菌属 <i>Acinetobacter</i>	
		泛菌属 <i>Pantoea</i>	[21]	
		磺脲类菌属 <i>Sulfurimonas</i>	[22]	
真菌	子囊菌门	<i>Plectosphaerella cucumerina</i> DS2psM2a2		
		<i>Pyrenochaeta</i> sp.DS3sAY3a	[23]	
		<i>Stagonospora</i> sp.SRC1sM3a		
		<i>Acremonium strictum</i> DS1bioAY4a		
		<i>Phoma</i> sp.DS1wsM30b		
		<i>Phoma</i> sp.AP3s5J1a		
		<i>Pleosporales</i> sp.AP3s5JAC2b	[24]	
		<i>Pithomyces chartarum</i> DS1bioJ1b		
		<i>Pyrenochaeta</i> sp.DS3sAY3a		
		<i>Stagonospora</i> sp.SRC1sM3a		
		<i>Phaeosphaeriopsis</i>	[25]	
		<i>Ascomycete</i> sp.PSA-107h	[26]	
藻类		盐生杜氏藻	[27]	

2.2.1 多铜氧化酶驱动锰氧化

多铜氧化酶是锰氧化的关键酶, 首先 Mn^{2+} 在多铜氧化酶作用下生成 Mn^{3+} 中间过渡产物, 而 Mn^{3+} 既可作为电子受体生成可溶性的 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 也可以作为电子供体生成不溶性的 MnO_2 , 最终生成 Mn^{4+} 沉淀氧化物, 普遍认为作用于生物氧化锰矿物的形成, 也是学术界关注的重点。近 10 年来, 有关多铜氧化酶的研究虽未有颠覆性的突破, 但仍有一些显著的进展: 1) 多铜氧化酶是家族型的系列酶, 不同菌株、不同条件所产生的酶具有结构上变化、氧化能力的差异性^[29]; 2) 微生物释放的其他胞外酶能与氧化金属离子形成包埋体, 通过包埋体表面与 Mn^{2+} 形成电场, 加速多铜氧化酶与 Mn^{2+} 间的电子传递, 促进锰的氧化; 3) Mn^{2+} 在表生环境中长期存在促进多铜氧化酶基因的表达^[30], 两者共同协同作用催化 Mn^{2+} 的氧化; 4) 微生物合成的胞外酶能够直接作用于 Mn^{2+} , 从生物与化学氧化反应方面可进行定量分析该反应过程中电子传递量。曾有研究报道诱导锰氧化的酶是一种不同于多铜氧化酶的新酶^[31], 但近 10 年未有新的突破, 可能此酶仍是多铜氧化酶家族的一员。此外, 通过多铜氧化酶基因过表达的方式研究矿物风化的分子作用机制, 明确了氧化还原作用对硅酸盐矿物风化和一些碱性阳离子释放的促进作用^[32]。

2.2.2 过氧化物酶驱动锰氧化

最近有研究发现(变形菌门橙单胞菌属、赤杆菌属、玫瑰杆菌属及假单胞菌属)微生物能够合成另一种新型的酶——动物血红素过氧化物酶^[33], 具有驱动锰氧化的能力。其具体机制分为直接和间接两种类型, 首先是该酶直接氧化 Mn^{2+} , 其次是以过氧化氢作为电子受体产生 O_2^- 、血红素作为辅因子, 诱导锰的氧化及生物氧化锰矿物沉淀^[34]。这一研究揭示了生物氧化锰矿物形成的新途径, 拓展了微生物诱导锰氧化及锰氧化物形成的内涵。

2.2.3 光驱动厌氧锰氧化

一般认为, 锰的氧化需要在有氧条件下才能实现。但是, 最新有研究发现一些自养型真菌、细菌在严格厌氧条件下实现光驱动锰氧化^[35]。其具体过程机制是合成锰超氧化物酶在 Mn^{2+} 螯合剂(有机酸、焦磷酸盐等)时, 通过生成 O_2^- 来氧化 Mn^{2+} 生成 Mn^{3+} 来降解木质素。

同比上述的 2 种反应机制及环境条件, 光驱动机制较为特殊、环境条件比较极端, 光驱动机制的发现扩展了锰氧化微生物学机制的认知。由于该机制的复杂性、反应条件的特殊性, 目前对于该方向的研究报道还是相对较少, 具有较大的研究潜力与应用前景。

2.3 生物氧化锰矿物

生物氧化锰矿物基本结构为 MnO_6 八面体, 与无机成因氧化锰矿物相同, 生物氧化锰矿物所不同的是: 1) MnO_6 八面体的连接或组合方式不同(沿 c 轴堆积无序), 形成不同矿物(如层状、隧道矿物等)^[36]; 2) MnO_6 八面体中 Mn 的氧化程度(价态)所产生的空穴数量不同; 3) 不同菌株及条件下诱导生成不同的中间矿物, 这些中间矿物作为前驱体可转变成相对稳定的矿物; 4) 由于颗粒小、微生物胞外分泌物等因素的影响, 文献报道的生物氧化锰矿物均以集合体的形貌出现, 呈现球状或絮状, 具有鲜明的生物成因特征^[37]。

从表 2 中可以看出, 目前已发现的生物氧化锰矿物主要有 $\delta\text{-MnO}_2$ 、 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-MnOOH}$ 、 $\gamma\text{-MnOOH}$ 、 Mn_3O_4 、 MnO_x 等, 这些矿物的晶胞参数及 Mn 氧化程度的不同, 反映出不同菌株、实验条件下可形成不同的生物氧化锰矿物, 或者短时间实验条件下形成系列过渡矿物(结晶弱、氧化程度低), 这些过渡矿物可能作为前驱体随着环境条件的改变或时间的变化逐渐老化形成稳定的锰氧化物。

对比 2001—2010 年, 2011—2020 年有关生物氧化锰矿物学的研究未有明显的突破, 仅有对弱晶质弱氧化的生物氧化锰矿物开展了实验研究, 如方铁锰矿 ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$)^[38]、 Mn_3O_4 ^[39]。其他大部分实验微生物诱导形成的氧化锰矿物晶体结构与水钠锰矿或 $\delta\text{-MnO}_2$ 类似, 未作深入的矿物学工作。国内外发表文献中有关矿物学的高频关键词仅有 Birnessite (水钠锰矿), 大量的研究聚焦于生物氧化锰矿物的空穴数量、锰的氧化程度、结晶度及其离子位点、吸附能力等矿物特性方面, 偏向于环境科学的应用上。

表 2 各锰氧化微生物与生物氧化物矿物

Table 2. Manganese oxidized microorganisms and biological manganese oxide minerals

中文名称	英文名称	简名	成矿菌株	文献
六方水锰矿	Feitknechtite	$\beta\text{-MnOOH}$	<i>Bacillus sp</i> SG-1	[40]
钼锰矿	Birnessite	$\alpha\text{-MnO}_2$	<i>Leptothrix discophora</i> SP-6	[41]
未命名	未命名	$\gamma\text{-MnOOH}$	<i>Marinobacter sp.</i> Mn17-9	[42]
方铁锰矿	Bixbyite	Mn_3O_4	大肠杆菌 MG-1655	[39]
方铁锰矿	Bixbyite	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	<i>Mesorhizobium australicum</i> T-G1	[38]
水钠锰矿	Birnessite	$\delta\text{-MnO}_2$	<i>Pseudomonas putida</i> GB1	[43]
未命名	未命名	MnOx	<i>Shewanella loihica</i> PV-4	[44]
未命名	未命名	未知	<i>Desmodesmus sp.</i> WR1	[45]
未命名	未命名	MnOx	<i>Brevibacillus parabravis</i> MO2	[46]
未命名	未命名	Mn_2O_3	<i>Aeromonas hydrophila</i> DS02	[47]
未命名	未命名	未知	<i>Celeribacter manganoxidans</i> DY25	[48]

3 研究展望

锰是地壳中丰度较高的过渡金属元素 (第 10 位), 氧化锰矿物广泛地分布于土壤、河湖海沉积物, 锰氧化物具有高度的反应活性, 能强烈地吸附、氧化、催化金属离子、有机物质, 对于物质的迁移、转化等具有重要意义。生物氧化锰矿物具有比无机成因氧化锰矿物更强的吸附、氧化、催化能力, 在地球表生系统中是驱动元素地球化学循环的重要“引擎”^[28]。虽然最近 20 年 (尤其近 10 年) 来, 生物氧化锰矿物研究取得了较大突破和进展, 但我们认为在如下 3 个方面仍亟待开展广泛、深入的研究。

1) 微生物锰氧化基因的筛查及其蛋白表达条件: 微生物是生物氧化锰矿物形成的先决条件, 目前的研究多通过自然氧化锰矿物所在环境中微生物的筛选、培养及相关实验, 来获得具有锰氧化能力的菌株或证实该菌株具有锰氧化能力。但是, 这些菌株的代谢过程与氧化锰矿物的形成是存在必然性还是条件的耦合, 仍未知。也就是说, 微生物诱导氧化锰矿物的形成仍存在着机制不清的问题。因此, 微生物菌株是否具有锰氧化基因、这种基因在何种条件下进行蛋白表达等生物分子学基础问题, 是未来首先应予以解决的。

2) 生物氧化锰矿物的形成过程与矿物转化机制: 人们已知的天然氧化锰矿物有 30 余种, 但多为稳定、生物成因印记不清、老化的矿物, 生物成因的氧化锰矿物这一先驱体如何在表生条件下转化成稳定的、氧化度高的矿物? 目前开展的实验研究由于时间较短, 对于过程的研究相对薄弱, 很难获得由结晶弱、氧化程度低向结晶好、氧化程度高矿物转变的系列中间过渡矿物, 因而对于相应的矿物学、过程与机制的研究相对缺乏。

3) 生物氧化锰矿物的环境应用: 生物氧化锰矿物被普遍认为具有吸附、氧化、螯合等功能, 在环境中可作为吸附剂材料投放于污水处理, 去除重金属、有机质等污染, 但不能忽略了该矿物本身结构稳定性较差, 用作污水处理的吸附剂材料未必能达到预期的效果。从调控方式的角度来看, 是否可添加某种物质促使环境中生物类群功能尽可能的表达, 形成更多的生物氧化锰矿物, 从而达到修复生态环境的目的。但目前对该矿物在环境中的性能稳定性以及微生物功能调控方式的效果报道相对缺乏。

针对以上3个主要问题,在未来的实验研究中结合分子生物学技术、矿物学技术等开展复杂体系,如多菌种混合、多过渡金属元素复合以及更长时间的过程研究,深入探索微生物诱导氧化锰矿物的形成机制。将室内研究成果拓展到自然复杂体系中,探索自然条件下微生物诱导氧化锰矿物形成的真实机制,揭示氧化锰矿物系列过渡类型、特征及其老化的过程、生物氧化锰矿物结构稳定性机制等。

参考文献:

- [1] 潘海霞. 生物锰氧化物的合成及其在重金属去除中的应用 [D]. 大连理工大学, 2017.
- [2] 孟佑婷, 郑袁明, 张丽梅等. 环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子的相互作用 [J]. 环境科学, 2009, 30(2): 574-82.
- [3] 张琼. 生物氧化锰的形成及其与砷的交互作用 [D]. 临沂: 山西师范大学, 2016.
- [4] 王俊丽, 张忠华, 胡刚等. 基于文献计量分析的喀斯特植被生态学研究态势 [J]. 生态学报, 2020, 40(3): 1113-1124.
- [5] 钟赛香, 曲波, 苏香燕等. 从《地理学报》看中国地理学研究的特点与趋势—基于文献计量方法 [J]. 地理学报, 2014, 69(8): 1077-1092.
- [6] 骆静怡, 傅威锐, 潘程远. 木腐真菌的鉴定及对不同木材的腐朽能力 [J]. 浙江农林大学学报, 2015, 32(1): 1-10.
- [7] 刘玲, 叶博, 刘长江. 白腐真菌及其木质素酶的研究进展 [J]. 饲料工业, 2006, (8): 25-28
- [8] 邓婷婷. 盐生杜氏藻锰超氧化物歧化酶(MnSOD)的基因克隆、表达与功能研究 [D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [9] Liang J, Bai Y, Men Y, et al. Microbe-microbe interactions trigger Mn(II)-oxidizing gene expression [J]. The ISME Journal, 2016, 11(1): 67-77.
- [10] Francis, Chris A, et al. Enzymatic Manganese(II) Oxidation by Metabolically Dormant Spores of Diverse Bacillus Species [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2002, 68(2): 874-880.
- [11] Tang W, Gong J, Wu L, et al. DGGE diversity of manganese mine samples and isolation of a Lysinibacillus sp. efficient in removal of high Mn (II) concentrations [J]. Chemosphere, 2016, 165: 277-283.
- [12] Templeton A S, Staudigel H, Tebo B M. Diverse Mn(II)-Oxidizing Bacteria Isolated from Submarine Basalts at Loihi Seamount [J]. Geomicrobiology Journal, 2005, 22(3/4): 127-139.
- [13] Dick G J, Podell S, Johnson H A, et al. Genomic Insights into Mn(II) Oxidation by the Marine Alphaproteobacterium Aurantimonas sp. Strain SI85-9A1 [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2008, 74(9): 2646-2658.
- [14] Takeda M, Kawasaki Y, Umezu T, et al. Patterns of sheath elongation, cell proliferation, and manganese(II) oxidation in Leptothrix cholodnii [J]. Archives of Microbiology, 2012, 194(8): 667-673.
- [15] Yang W, Zhang Z, Zhang Z, et al. Population Structure of Manganese-Oxidizing Bacteria in Stratified Soils and Properties of Manganese Oxide Aggregates under Manganese-Complex Medium Enrichment [J]. Plos One, 2013, 8(9): e73778.
- [16] Carmichael M J, Carmichael S K, Santelli C M, et al. Mn(II)-oxidizing Bacteria are Abundant and Environmentally Relevant Members of Ferromanganese Deposits in Caves of the Upper Tennessee River Basin [J]. Geomicrobiology Journal, 2013, 30(9): 779-800.
- [17] Tang W, Xia J, Zeng X, et al. Biological characteristics and oxidation mechanism of a new manganese-oxidizing bacteria FM-2 [J]. Bio-Medical Materials and Engineering, 2014, 24(1): 703-709.
- [18] Akob D M, Bohu T, Beyer A, et al. Identification of Mn(II)-Oxidizing Bacteria from a Low-pH Contaminated Former Uranium Mine [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2014, 80(16): 5086-5097.
- [19] Zhang Z, Zhang Z, Chen H, et al. Surface Mn(II) oxidation actuated by a multicopper oxidase in a soil bacterium leads to the formation of manganese oxide minerals [J]. Scientific Reports, 2015, 5:10895.
- [20] 林学政, 高爱国, 陈皓文. 北极海洋沉积物中锰细菌的分离与系统发育 [J]. 生态学报, 2008, 28(12): 6364-6370.
- [21] Zhao G, Cheng J, Sun N, et al. Two endophytic bacterial strains modulate Mn oxidation and accumulation in the wetland plant Suaeda salsa pall [J]. Plant and Soil, 2019, 438(1-2): 223-237.
- [22] Henkel J V, Dellwig O, Pollehn F, et al. A bacterial isolate from the Black Sea oxidizes sulfide with manganese(IV) oxide [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116(25): 12153-12155.
- [23] Santelli C M, Webb S M, Dohnalkova A C, et al. Diversity of Mn oxides produced by Mn(II)-oxidizing fungi [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(10): 2762-2776.
- [24] Tang Y, Zeiner C A, Santelli C M, et al. Fungal oxidative dissolution of the Mn(II)-bearing mineral rhodochrosite and the role of metabolites in manganese oxide formation [J]. Environmental Microbiology, 2012, 15(4): 1063-1077.
- [25] 孙璐, 张梅华, 魏源送等. 真菌菌株 XS3-2-5 对含锰废水中 Mn(II)的生物氧化作用 [J]. 环境科学与技术, 2015, 38(10): 88-93
- [26] 王文秀, 马靖宇, 朱伟捷等. 一株海洋锰氧化真菌的分离、鉴定及其对 Mn(II)的氧化特性 [J]. 应用与环境生物学报, 2015, 21(6): 1032-1036.
- [27] Zhou H, Fu C. Manganese-oxidizing microbes and biogenic manganese oxides: characterization, Mn(II) oxidation mechanism and environmental relevance [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2020, 19(3): 489-507.
- [28] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, et al. Biogenic manganese oxides: Properties and Mechanisms of Formation [J]. Annurev earth Planet, 2004, 32(1): 287-328.

- [29] 刘宁, 渠清, 李丽娜等. 禾谷镰孢漆酶样多铜氧化酶的鉴定及其表达模式 [J]. 植物病理学报, 2019, v.49(6): 763-772.
- [30] 张震. 大肠杆菌多铜氧化酶介导的 Mn(II)氧化作用的分子机制与应用 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2015.
- [31] Dick G J, Podell S, Johnson H A, et al. Genomic Insights into Mn(II) Oxidation by the Marine Alphaproteobacterium *Aurantimonas* sp. Strain SI85-9A1 [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2008, 74(9): 2646.
- [32] Wang W, Sun Q, Lian B. Redox of Fungal Multicopper Oxidase: A Potential Driving Factor for the Silicate Mineral Weathering [J]. *Geomicrobiology*, 2018, 35(10):879-886.
- [33] Anderson C R, Johnson H A, Caputo N, et al. Mn(II) Oxidation Is Catalyzed by Heme Peroxidases in "*Aurantimonas manganoxydans*" Strain SI85-9A1 and *Erythrobacter* sp. Strain SD-21 [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2009, 75(12): 4130-4138.
- [34] Men, Yu Jie, Liang, et al. Microbe-microbe interactions trigger Mn(II)-oxidizing gene expression [J]. *The ISME journal emultidisciplinary journal of microbial ecology*, 2017,11(1):67-77.
- [35] Mirna, Daye, Vanja, et al. Light-driven anaerobic microbial oxidation of manganese [J]. *Nature*, 2019, 576(7786): 311-314.
- [36] 苏键镁. 细菌氧化锰的作用机理及生物锰氧化物的特性研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2015.
- [37] 陈龙, 张懿, 李建等. 重庆城口锰矿红籽矿区地质特征及控矿因素分析 [J]. *地质与勘探*, 2020, 56(5): 915-927.
- [38] 张治军. 方铁锰矿型生物氧化锰的形成及其对锌和铜的吸附机制 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2015.
- [39] Su J, Deng L, Huang L, et al. Catalytic oxidation of manganese(II) by multicopper oxidase CueO and characterization of the biogenic Mn oxide [J]. *Water Research*, 2014, 56:304-313.
- [40] Mandraack K W, Post J, Tebo B M. Manganese Mineral Formation by Bacterial Spores of the Marine *Bacillus*, Strain SG-1: Evidence for the Direct Oxidation of Mn(II) to Mn(IV) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(21): 4393-4408.
- [41] Kim H S, Pasten P A, Gaillard J F, et al. Nanocrystalline todorokite-like manganese oxide produced by bacterial catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(47): 14284-14285.
- [42] Liao S, Zhou J, Wang H, et al. Arsenite Oxidation Using Biogenic Manganese Oxides Produced by a Deep-Sea Manganese-Oxidizing Bacterium, *Marinobacter* sp. Mnl7-9 [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2013, 30(2): 150-159.
- [43] Geszvain K, Smesrud L, Tebo B M. Identification of a Third Mn(II) Oxidase Enzyme in *Pseudomonas putida* GB-1 [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2016, 82(13): 3774-3782.
- [44] Wright M H, Farooqui S M, White A R, et al. Production of Manganese Oxide Nanoparticles by *Shewanella* Species [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2016, 82(17): 5402-5409.
- [45] Wang R, Wang S, Tai Y, et al. Biogenic manganese oxides generated by green algae *Desmodesmus* sp. WR1 to improve bisphenol A removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 310-319.
- [46] Zhao X, Wang X, Liu B, et al. Characterization of manganese oxidation by *Brevibacillus* at different ecological conditions [J]. *Chemosphere*, 2018, 205: 553-558
- [47] Zhang Y, Tang Y, Qin Z, et al. A novel manganese oxidizing bacterium-*Aeromonas hydrophila* strain DS02: Mn(II) oxidization and biogenic Mn oxides generation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367:539-545.
- [48] Wang X, Yu M, Wang L, et al. Comparative genomic and metabolic analysis of manganese-oxidizing mechanisms in *Celeribacter manganoxidans* DY25(T): Its adaptation to the environment of polymetallic nodules [J]. *Genomics*, 2020, 112(2): 2080-2091.