

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 近海透光层锐钛矿促进铜绿假单胞菌 PAO1 胞外电子传递机制研究

刘佳<sup>1</sup>, 刘茜<sup>2</sup>, 丁竑瑞<sup>1\*</sup>, 任桂平<sup>3</sup>, 孙元<sup>1</sup>, 刘莹<sup>1</sup>,  
姬翔<sup>1</sup>, 马旅雁<sup>2</sup>, 李艳<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>1\*</sup>

1. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;

2. 中国科学院微生物研究所, 北京 100101;

3. 兰州大学, 兰州 730000

Focusing the marine euphotic zone of the Yellow Sea, China, which is the pivotal region for interaction of solar light-mineral-microorganism and the elements cycle, we have conducted the research on the mechanism of semiconducting minerals promoting extracellular electron transfer with microorganisms in depth. Therein, anatase synthesized by Gel-Sol method was selected, which is one of the most representative semiconducting minerals in the euphotic zone. The mineralogical characterization of anatase was identified by ESEM, AFM, EDS, Raman, XRD, and its semiconducting characteristics was determined by UV-Vis and Mott-Schottky plots. Determined by the electrochemical measurement of I-t curves, the photocurrent density of anatase was more prominent

than dark current density, which exerted obvious photoelectric response under the simulated solar light. *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 was widely distributed in the euphotic zone, and its mutants of operons deficient in biosynthesis pyocyanin ( $\Delta phz1\Delta phz2$ ) and pili deficient ( $\Delta pila$ ) were employed in this research. I-t curves indicated that both direct and indirect extracellular electron transfer processes occurred between anatase and PAO1. More importantly, the indirect electron transfer depending on pyocyanin secreted by PAO1 was the main electron transfer mode. This work demonstrated the light-driven extracellular electron transfer and further revealed the photo-catalyzed mechanisms between anatase and PAO1 in the marine euphotic zone.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (91851208); 国家自然科学基金国际 (地区) 合作与交流项目 (41820104003); 国家重点研发计划项目 (2019YFC1805901)

刘佳 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: jialiu0922@pku.edu.cn

通信作者简介:

丁竑瑞 (1985-), 副研究员, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: dhr\_100@163.com

鲁安怀 (1962-), 教授, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: ahlu@pku.edu.cn

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## 矿物增效的生物泵——矿物-微生物作用驱动的水体固碳策略及其实施途径和潜在效应

袁鹏<sup>1,2\*</sup>, 刘冬<sup>1,2</sup>, 田倩<sup>1,2,3</sup>, 刘红昌<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/  
广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院深地科学卓越中心, 广州 510640;
3. 中国科学院大学, 北京 100049

海洋施铁肥 (Ocean Iron Fertilization; OIF) 是一种地球工程策略, 旨在通过增加对高营养盐、低叶绿素海域的铁营养供给, 促进浮游生物勃发, 将更多有机碳带入深海储存; 从而减少大气中 CO<sub>2</sub> 含量, 抑制温室效应。然而, 多次 OIF 实验证明, 硅藻等浮游生物在垂向运移中, 有机碳发生矿化, 其垂向输送至深海 (固碳) 的效率很低。因此, 下一代基于生物泵作用的水体 CO<sub>2</sub> 增汇策略, 必须着力解决固碳效率问题。近期, 我们在粘土矿物和硅藻等微生物的相互作用研究 (Yuan Peng 等, 2019; Liu Dong 等, 2019 和 Liu Hongchang 等, 2021) 中发现, 硅藻可获取粘土矿物所释放的铝, 使硅藻壳体骨架赋铝; 且硅藻等微生物与粘土矿物颗粒易团聚, 团聚体更易沉降。上述两种效应均可抑制硅藻生物硅的溶解, 减少其有机碳在沉降中的损失, 有助于 CO<sub>2</sub> 增汇。

受上述结果的启发并基于初步研究, 我们提出了一种新的 CO<sub>2</sub> 增汇策略假说——“矿物增效的生物泵 (Mineral-enhanced Biological Pump; MeBP)” (Yuan Peng 和 Liu Dong, 2021)。我们认为, 可在 OIF 等基于水体的地球或生态工程中施加粘土矿物等矿物微粉, 通过调节矿物类型配比和调控颗粒特性, 阻滞颗粒有机碳的矿化, 提升微生物有机质-矿物复合体的

沉降效率, 从而提高生物泵的生物固碳效率, 实现水体高效固碳增汇。

MeBP 的潜在优势主要包括: (1) 师法自然、具环境友好性——基于廉价易得的天然矿物, 仿效地质沉积过程, 其环境、生态风险具有一定可控性; (2) 靶向作用——由硅藻等硅营养生物与矿物之间的特定界面作用驱动; (3) 功能可延伸/可集成——可调整矿物“配方”和施用途径, 实现功能延伸; 可与微型生物碳泵、碳酸盐泵等固碳策略或生态工程联用; 从而实现 CO<sub>2</sub> 增汇效应的优化。因此, 开展相关研究对于助力实现“碳中和”目标具有重要意义。

MeBP 策略所涉体系复杂、学科方向众多。因此, 其从研究到实践, 须由多领域学者共同开展多视角探索。在研究尺度和层次上, 要兼顾“宏观”和“微观”, 将微观机制研究、模拟研究 (如利用水体环境模拟舱) 和场地实验有机结合; 在研究路径上, 在沿“基础—应用基础—实施应用”路径循序渐进的同时, 不囿于此, 通过灵活开展探索性场地条件实验等, 适应水体固碳增汇研究的紧迫需求; 除此之外, 还须综合审慎评估其环境生态效应和风险、工程实现途径及经济可行性, 为未来可能开展的大规模 MeBP 应用奠定基础。

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## *Aspergillus tubingensis* 吸附固定 Pb(II) 的机制探究

单冰, 郝瑞霞\*, 徐希阳

北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京, 100871

铅 (Pb) 是自然界中广泛分布的元素之一, 在工农业生产中有着非常重要的作用, 但是铅和可溶性铅盐都具有毒性, 其可以通过食物链进入人体, 破坏肝脏、肾脏、神经系统及血管, 对神经、消化等系统造成毒害作用。随着经济的快速发展, 世界各国环境中 Pb 污染问题日益突出。因此, 如何修复 Pb 污染是目前全世界关注的热点话题之一。相较于常规的物理、化学修复方法, 微生物修复技术具有来源广泛、高效、廉价等诸多优点, 具有更为广阔的发展前景。

本研究从铅污染地区筛选和分离了一株高耐受铅真菌——塔宾曲霉 (*Aspergillus tubingensis*), 并对其耐受性和吸附固定机制进行了深入探究。研究结果表明, *A. tubingensis* 能耐受高达 10 mmol/L 的铅离子。当 Pb(II) 初始浓度为 1~4 mmol/L 时, 菌株对 Pb(II) 的去除率均保持在 90% 以上, 证明 *A. tubingensis* 是良好的铅去除剂, 可用于环境中的铅污染修复。

此外, 本次研究通过对菌体表面形貌观察以及利用多种分析技术手段, 对 *A. tubingensis* 吸附固定铅的机制进行了研究。通过 SEM、TEM 图像及 EDS 能谱观察发现, 菌体胞内及细胞壁上均存在大量含铅

矿物。FTIR 分析表明, 大量官能团 (羧基、磷基、巯基等) 参与了 Pb(II) 在细胞表面的结合。XRD 和 XAFS 的分析结果显示, 负载在菌体表面的 Pb(II) 可以转化为 PbCO<sub>3</sub> 和 PbS 纳米矿物。同时, 对胞内矿物进行 TEM 衍射分析表明, 进入细胞的 Pb(II) 被氧化固定为结晶的 Pb<sub>2</sub>O<sub>3.333</sub>, 首次发现 Pb<sub>2</sub>O<sub>3.333</sub> 可以通过生物作用形成, 该发现为微生物固定 Pb(II) 的机制提供了新的途径。

通过以上实验结果我们提出 *A. tubingensis* 固定 Pb(II) 的机制模型: (1) 细胞表面通过静电作用、离子交换和官能团螯合等方式对 Pb(II) 进行吸附固定; (2) Pb(II) 可以通过某些生理生化过程以及特定的铅转运蛋白进入细胞; (3) 细胞内的铅在金属结合蛋白、氧化还原蛋白的作用下形成纳米矿物 Pb<sub>2</sub>O<sub>3.333</sub>, 将其固定在细胞内部。

综上所述, *A. tubingensis* 具有高耐受铅的能力, 培养条件简单, 在高浓度含铅水相条件下生长快速, 能高效去除水相中的 Pb(II), 且不会对环境造成二次污染。该研究为治理重金属铅污染提供了切实可行的方法和技术, 具有重要的理论指导意义和潜在的应用价值。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (4167223), 国家重点专项 (2019YFC1805901), 973 项目 (2014CB846003)

第一作者简介: 单冰 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 微生物地球化学. E-mail: shanbing@stu.pku.edu.cn

\*通信作者简介: 郝瑞霞 (1966-), 副教授, 研究方向: 微生物地球化学. E-mail: rxhao@pku.edu.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 构建厚度可控的生物被膜及其与矿物之间的相互作用

胡译丹<sup>1</sup>, 韩茜<sup>1</sup>, 石良<sup>1,2\*</sup>

1. 中国地质大学(武汉)环境学院生物科学与技术系;

2. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074

生物被膜是指微生物吸附于固体表面或气液界面, 并被自身所分泌的胞外聚合物包裹而形成的固着微生物群落。因其对不良环境的耐受性与自我固定性, 生物被膜作为新型催化剂在环境、能源和生物工程等领域展现出广阔的应用前景。例如, 在微生物燃料电池中, 电活性生物被膜作为生物催化剂将化学能转化为电能。生物被膜作为生物催化剂时, 将生物被膜厚度维持在一定范围内, 即提供足够的催化能力又具有高效的物质扩散效率, 对实现高效催化至关重要。在多数微生物生物被膜形成过程中, 细胞内信号分子环二鸟苷酸(c-di-GMP)作为主要

调节因子发挥着重要作用。因此, 通过调节胞内 c-di-GMP 浓度来调控生物被膜的形成是实现可控性生物被膜极为有效的方法。本研究利用合成生物学和光遗传学构建了光控的 c-di-GMP 基因模块, 并将其转入电活性模式菌株奥莱达希瓦氏菌 MR-1 与工程模式菌株大肠杆菌 BL21 中, 以用于微生物产电和水处理膜上生物沉积的治理。此外, 本研究还发现 c-di-GMP 通过调控硫还原地杆菌 PCA 和奥莱达希瓦氏菌 MR-1 生物被膜的形成及其与胞外电子传递相关基因的表达, 从而影响微生物与含铁矿物之间的胞外电子传递过程。

基金项目: 电能细胞物质和能量代谢的耦合适配与定向调控(2018YFA0901303)

第一作者简介: 胡译丹(1986-), 副教授, 研究方向: 微生物胞外电子传递、生物被膜及合成生物学. E-mail: huyidan@cug.edu.cn

\*通信作者简介: 石良, 博士, 教授, 博士生导师, 2016年引进到中国地质大学(武汉)环境学院的全职特聘教授。石良教授已在国际一流期刊发表专著1篇和SCI论文103篇, 包括1篇Nature Reviews Microbiology。论文总引用次数超过3715次, H-指数是33。Email: liang.shi@cug.edu.cn

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## 磷参与下玫瑰色考克氏菌对 U (VI) 的生物矿化及 U-P 矿物的生成

周琳<sup>1,2</sup>, 董发勤<sup>1\*</sup>, 张伟<sup>3</sup>, 陈禹衡<sup>1,2</sup>

1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;

3. 西南科技大学分析测试中心, 四川 绵阳 621010

随着近年来众多国家核能工业的迅速发展,核泄漏风险日益增加,外泄的核燃料及难以处理的核废料由于其放射性和化学毒性必将对动物和人类造成不可估量的损害。铀作为一种典型的放射性元素和重要的核燃料,在各种放射性废弃物中含量丰富,多年来一直是放射性污染研究人员关注的问题。微生物作为自然条件下普遍存在的成分,可以直接将铀固定在细胞内外,或者通过改变其周围的微环境如释放磷酸盐物质来间接影响铀的化学行为(Newsome L, et al. 2014),近年来研究者们愈发关注这种更为高效彻底的处理方式。

本研究选择了一株从铀矿区分离的特殊玫瑰色考克氏菌作为研究对象,该菌株对铀具有较强的抗性,且对 U (VI) 有一定的还原能力。研究主要采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、透射电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、能谱仪(EDS)、FT-IR 光谱和 X 射线光电子能谱(XPS)研究水溶液中 U (VI) 与玫瑰色考克氏菌的相互作用。

结果表明,初始 U (VI) 浓度、生物量、时间,尤其是 pH 值对吸附效果有明显影响,U (VI) 通过物理和化学作用被固定在玫瑰色考克氏菌上。对反应沉淀进行表征发现,考克氏菌与铀作用后生成的晶体沉淀主要为以 U (IV) -P 矿物和 U (IV) -P 矿物,且结晶程度随时间增加。在此过程中,含磷基团、氨基、羟基和羧基在 U (VI) 的吸附中起重要作用,磷酸基团在铀的固定过程中起关键作用,这表明含磷基团在生物吸附和生物矿化过程中的重要性。本研究重点研究了玫瑰色考克氏菌对 U (VI) 的生物矿化机理,强调了物理吸附和化学固定在 U (VI) -P 和 U (IV) -P 矿物形成过程中的协同作用,强调了磷参与考克氏菌生物矿化铀的重要意义。本研究有助于深入了解水溶液中微生物与铀的相互作用,为潜在微生物在铀污染水体原位修复中的应用提供实验数据。

参考文献:

- [1] Newsome L, Morris K, Lloyd J R. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides – ScienceDirect [J]. Chemical Geology, 2014, 363 (1): 164-184.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2014CB846003); 国家自然科学基金项目(51974261)

作者简介: 周琳(1994-), 博士研究生, 研究方向: 微生物对放射性核素的矿化处理研究, E-mail: 504326775@qq.com

\*通讯作者: 董发勤(1963-), E-mail: fqdong@swust.edu.cn.

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## 东营凹陷古近系烃源岩水溶性有机酸特征及地质意义

蔡进功<sup>\*</sup>, 杜佳宗, 都鹏燕, 曾翔

同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

烃源岩由矿物与有机质组成,但在有机质生烃演化过程中有机酸是重要的副产物,关注它与可溶有机质和粘土矿物间相互作用特征,对认识成岩环境变迁、成岩矿物形成和有机质生烃演化等都具有重要的意义。为此,选取东营凹陷古近系不同埋深的烃源岩,开展可溶有机质和组分、XRD 以及离子色谱等检测,研究烃源岩水溶性有机酸、矿物和可溶有机质特征,探讨有机酸-可溶有机质-蒙/伊化间的关系,为有机质生烃演化和粘土矿物转化机制的研究提供支撑。

烃源岩中共检测出 15 种水溶性有机酸,出现频次较高的有 8-10 种,其中马来酸和酒石酸占有机质酸总量的 71%和 22%,其次为丙酮酸和琥珀酸分别占 2.4%和 3.2%,表明烃源岩中有机酸类型多且含量变化大。在有机酸中二元酸含量占绝对优势,以马来酸、酒石酸和琥珀酸为主,表明水溶性有机酸具有较强的化学活性;而一元酸中丙酮酸、奎尼酸和乳酸含量较高,乙酸、丙酸和甲酸含量较低,这与油气储层中乙酸、丙酸、甲酸等一元酸极其丰富的特征具有差异。有机酸中不饱和酸与饱和酸含量占比分别为 71%和 29%,前者以马来酸(99.7%)为主,后者则以酒

石酸、丙酮酸和琥珀酸为主,展现了水溶性有机酸构成特征的差异。有机酸在 1 270.8-2 432.9m 的浅层和 3 365.03-5 580.7m 的深层出现二个高值区,它与可溶有机质,即浅层的非烃与深层饱和烃的组分丰富的特征相对应;同时也与浅层的蒙/伊混层矿物+高岭石以及深层的伊利石+绿泥石组合相对应;充分展现了有机酸-可溶有机质-粘土矿物间的响应关系。结合前人的生烃模拟实验,推断浅层有机酸来源于粘土吸附有机质的解释吸附,而深层的有机酸属于有机质裂解生烃的副产物。对比水溶性有机酸与蒙/伊化的演化特征,发现浅层蒙/伊化为无序态,而深层蒙/伊化为有序态,表明了水溶性有机酸的存在是蒙/伊化的溶解转化机制的重要媒介剂。

总之,烃源岩中水溶性有机酸类型丰富且变化特征显著,与有机质生烃的阶段及不同生烃方式是密切相关的,并对烃源岩成岩矿物组合以及蒙脱石伊利石化的机制产生巨大的影响。因此,关注烃源岩中有机酸的特征,特别是有机酸-可溶有机质-粘土矿物相互作用特征,对揭示有机质生烃机理和粘土矿物转化机制以及油气资源的分布规律都具有重要的意义。

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## 人体不同类型乳腺病变矿化的物相组成

王长秋, 程潇, 张岩, 丁竑瑞, 李艳, 鲁安怀

北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京, 100871

人体乳腺病变经常伴发矿化, 矿化的物相除了常见的(碳)羟磷灰石((C)HA)和少见草酸钙石, 近年的谱学研究有报道还存在白磷钙石的特征峰。然而, 乳腺病变矿化的矿物类别、不同种类矿物在不同类型病变矿化中的存在情况及出现比例, 尚缺乏系统性、规律性认识。矿化物质的物相研究不仅对认识病变部位矿化的形成乃至疾病的演化过程有重要意义, 还可能影响疾病良、恶性质的判断, 并与乳腺癌非侵入诊断技术的开发和使用有关。

本文利用偏光显微镜、环境扫描电镜及能谱仪、透射电镜、傅里叶变换红外光谱仪、拉曼光谱仪等, 对来自国内三家医院病历库中筛选出含明显矿化的 61 例乳腺病变组织样品的矿化物质进行了研究。病变类型包括浸润性癌(浸润性导管癌和浸润性小叶癌)、原位癌(导管原位癌和小叶原位癌)和良性病变(纤维腺瘤、普通型增生、导管扩张和硬化性腺病等)三大类, 构成一组“浸润性—原位—良性”的恶性程度递减的测试序列。其中浸润性癌 25 例(JR-1~25), 原位癌 15 例(YW-1~15), 良性病变 21

例(LX-1~21)。

结果显示, 乳腺病变矿化的化学成分主要为钙磷酸盐, 物相包括(C)HA、ACP 和白磷钙石, 其次为草酸钙石。不同种类物相在三类病变矿化中的存在情况以及出现比例变化较大。钙磷酸盐矿化的演化结果往往最终形成稳定的(C)HA, 因此, (C)HA 作为主要物相广泛存在于三类病变样品中; ACP 同样在三类病变都存在, 但作为前驱物相, ACP 存在于矿化早期且易于脱玻化为更稳定的(C)HA, 因而不易被检测到; 白磷钙石只在良性病变和原位癌样品中出现, 且良性病变样品中白磷钙石的出现比例高于原位癌, 提示随着疾病发展, 病变恶性程度增加, 病灶内部化学环境  $Mg^{2+}$  浓度逐渐降低。草酸钙石在三类病变样品也都可以出现, 且可见于(C)HA 为主的矿化区域, 但在各类病变中草酸钙石的检出比例都较低。不同于早期的认识, 浸润性癌样品也可见草酸钙石矿化, 因此简单地将草酸钙矿化与乳腺良性病变及原位癌相对应, 可能会导致漏诊或误诊, 应引起临床医师的广泛注意。

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 陆地热泉自然硫矿物合成有机生命物质机制研究

李艳, 黎晏彰, 叶欢, 丁竑瑞, 鲁安怀\*

北京大学地球与空间科学学院, 矿物环境功能北京市重点实验室, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

地球生命起源是前沿科学领域中的重大问题。近些年来, 国际上提出了地球生命陆地热泉起源新学说。然而, 不同于有丰富理论模型与实验证据支持的海底热泉起源假说, 目前鲜有关于地球生命陆地起源学说的实验和理论模型, 特别是陆地热泉中地球原始小分子有机物质形成的可能条件与途径尚未被揭示与认知。

以我国云南腾冲为代表的陆地热泉中可发现含有大量的自然硫矿物。经模拟地球早期陆地热泉的介质条件, 发现自然硫矿物受到波长小于 280 nm 的紫外光 (UVC) 激发时, 在从酸性至碱性的宽松介质条件下, 均可持续还原大气二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ ) 形成典型有机小分子物质之一的甲酸 ( $\text{HCOOH}$ )。利用光谱学、光电化学研究方法和密度泛函理论计算, 证实自然硫是一种兼具间接带隙 (2.6 eV) 和直接带隙 (4.4 eV) 的半导体矿物, UVC 激发下的直接带隙跃迁模式将电子从  $\pi^*$  反键分子轨道 (价带) 直接激发跃迁到  $\sigma^*$  反键分子轨道 (导带) 上。导带较高的能量赋予光电子强还原性 (-2.34 V vs. NHE, pH 7), 可耦合质子直接还原  $\text{CO}_2$  (-1.90 V vs. NHE) 形成  $\text{HCOOH}$ 。电子顺磁共振和红外光谱等原位谱学研究表明, 自然硫的基本

结构单元—8 个硫原子组成的环状分子结构, 在光催化反应过程中产生表面活性硫自由基, 并发生开环断裂, 完成从非极性到极性分子的转化, 从而促成  $\text{CO}_2$  在矿物表面的化学吸附与电子传递。通过模拟早期地球陆地光照强度和  $\text{CO}_2$  浓度、自然硫矿物含量、早期地球陆地热泉占比、紫外线穿透深度等参数, 评估了这一反应模型在早期有机物形成与积累中的贡献。结果显示, 若自然硫以 10  $\mu\text{M}$  的浓度悬浮于热泉体系中, 占地球表面 1% 的陆地热泉系统在 10 cm 厚的表层透光层内每年积累的有机物质 (约  $10^9$  kg 量级), 即可达到与传统的闪电成因有机物质 ( $10^9$  kg)、陨石撞击成因有机物质 ( $10^{10}$  kg) 和星际尘埃颗粒成因有机物质 ( $10^7$  kg) 等产量基本相当的水平。

地表自然硫转化太阳能产生的光电子能量, 是目前所发现的最高的矿物光电子能量, 不仅能直接还原  $\text{CO}_2$  分子, 还可能催化其它生命基础物质的合成。自然硫矿物也因此成为继粘土矿物、金属单质、金属氧化物和金属硫化物矿物之外、可实现生命起源物质合成的新一类天然非金属矿物催化剂, 为解答生命起源的世纪难题开拓了新的研究思路, 也为寻找或探测地外行星生命物质和生命信号提供了新线索。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41872042); 国家自然科学基金重大研究计划培育项目 (91951114); 国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目 (91851208)

第一作者简介: 李艳 (1982-), 副教授, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: liyan-pku@pku.edu.cn

\*通信作者简介: 鲁安怀 (1962-) 教授, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: ahlu@pku.edu.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 深海热液硫化物矿物能量转化效应促进 微生物生长代谢研究

贾昊凝, 李艳, 祝佳琪, 伍峻琦

北京北京大学地球与空间科学学院矿物环境功能北京市重点实验室, 北京 100871

深海热液区是深部岩石圈与地球水圈、生物圈交互作用极为典型的极端生境, 富含多种金属硫化物矿物, 还孕育着数量巨大、代谢活跃的微生物。作为岩石圈的主要组成部分, 矿物是地球物质与能量转化的重要无机载体。在碳、氮、硫元素循环速率集中出现峰值的热液堆积体区域, 其中所富含的黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿等多种金属硫化物矿物是天然半导体矿物。当这些矿物处于急剧变化的热液温度场环境中时, 其高温端载流子能量与浓度高于低温端, 就会发生载流子的扩散, 在矿物内部形成电场, 从而转化热能。

我们获得印度洋西南洋中脊典型深海热液喷口的硫化物矿物集合体特征, 采用现代矿物学与环境微生物学交叉学科研究手段, 构建铜铁硫化物矿物-黄铁矿-铅锌硫化物矿物烟囱壁模拟结构。针对主要的金属硫化物矿物开展了物相组成、晶体结构、化学成分、微量元素、缺陷化学等矿物学精细特征研究。重点对其 Hall 效应、Seebeck 效应等半导体物理特性进行了研究, 并根据电阻率、Seebeck 系数、比热、热扩散系数等结果, 计算了其在不同温度梯度条件下的量子产率, 探讨了其矿物组成与结构构成对能量转化效率的影响, 我们发现黄铁矿、方铅矿、黄铜矿、斑

铜矿等天然硫化物矿物具有 150~500  $\mu\text{V/K}$  的显著塞贝克系数和 5~95 S/cm 的电导率, 说明硫化物半导体矿物在急剧变化的热液温度梯度场能够产生显著的热电响应, 并且在 300~650 K 的模拟热液温度梯度场中, 单一硫化物半导体矿物能够产生 100 mV 左右的天然热电势, 且可能由于局部 p-n 结的存在使矿物集合体产生更显著的热电响应, 并具有最高 4% 的热电转化率。

在此基础上, 我们搭建天然硫化物半导体矿物热电源, 开展黄铁矿阳极的热电催化实验, 结合热电流-时间曲线, 研究结果显示, 在硫化物半导体矿物天然热电势影响下, 黄铁矿能够更为快速地被氧气氧化分解, 表明热电子能够提高阴阳两极电子传递效率, 提高电活性微生物的胞外电子传递效率。在天然热电硫化物矿物的作用下有机质的降解速率明显加快, 说明天然硫化物矿物表面可能通过热激发产生热电子-空穴从而降低电子供体与受体之间的活化能。我们构建了热液生境矿物与微生物交互作用模拟实验体系, 探讨了 *Shewanella oneidensis* MR-1 等模式电活性微生物对不同矿物的响应效能, 发现硫化物矿物热电子能够大大提高电活性微生物电流, 从而促进其生长代谢。

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 黄龙高寒钙华地貌与微生物群落的共同演化

李琼芳<sup>1</sup>, 董发勤<sup>2\*</sup>, 代群威<sup>3</sup>, 董鹏举<sup>1</sup>, 赵晓夏<sup>1</sup>, 车明轩<sup>1</sup>

1. 西南科技大学生命科学与工程学院;

2. 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室;

3. 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010

黄龙风景名胜区位于四川省阿坝藏族羌族自治州雪宝顶流域, 景区以独特的高寒岩溶型钙华景观闻名。钙华又称石灰华, 主要由岩溶泉、地下水沉积形成的大孔隙次生碳酸钙。黄龙沟景区水体中  $\text{Ca}^{2+}$  含量最高可达 312.35 mg/L, pH 呈弱碱性, 正是由于水体自上而下的流动, 导致水中的  $\text{CO}_2$  不断溢出, 碳酸钙才得以沉积。经过数千年的演变, 最终造就了今天壮观的钙华彩池、钙华瀑布等景观。

近些年, 经过本课题组的研究发现, 黄龙沟景区钙华沉积是一个包含物理、化学及生物相互作用的共演化机制, 尤其是生物参与痕迹明显。黄龙沟景区水体中微生物异常丰富, 通过 PCR-DGGE 对黄龙风景区中 16 个水体样品进行了 DGGE 图谱分析, 结果发现水中的多样性指数 (H) 在 2.628~3.323 之间, 丰度 (S) 在 14~28 之间。相似性矩阵图表明, 样品间相似性在 29.8%~72.1% 之间, 其中相似性在 60% 以上的占 32.50%。

在对钙华与微生物共沉积的研究发现, 藻类 (尤其是硅藻) 能够加速钙华沉积。硅藻壳等细胞残体可作为钙华晶体沉积模板, 同时微生物分泌的有机酸、多糖、氨基酸等胞外产物均可影响钙华的沉积过程。利用扫描电子显微镜对钙华晶体的形貌进行表征, 发现在微生物的参与下, 钙华晶体表面相比碳酸钙化学沉积的晶体形貌发生明显变化, 晶体棱角出现溶蚀, 表面出现穿孔现象, 晶体之间相互黏结, 这与微生物

分泌的胞外产物有关。

另一方面, 钙华疏松多孔容易吸附的海绵体结构也为微生物的生长提供了场所, 从而促进了微生物的生长, 同时高钙高碳酸氢根的沉积环境也影响着微生物的群落结构。通过对水体中的细菌经 16S rRNA 测序分析, 主要有变形菌门 (*Proteobacteria*)、放线菌门 (*Actinobacteria*)、拟杆菌门 (*Bacteroidetes*)、酸杆菌门 (*Acidobacteria*)、厚壁菌门 (*Firmicutes*)、浮霉菌门 (*Planctomycetales*)、蓝藻门 (*Cyanobacteria*)、绿弯菌门 (*Chloroflexi*) 及疣微菌门 (*Verrucomicrobia*) 等图。对钙华彩池中的真核微生物经 18S rRNA 测序结果表明: 主要由硅藻门 (*Diatomea*) 59.53%, 轮虫门 (*Rotifera*) 23.51%, 链球菌门 (*Streptophyta*) 3.70%, 以及其他丰度较少的真核生物构成, 其中硅藻门占绝对优势, 真核藻类主要以贫营养土著型为主。

黄龙高寒钙华地貌景观是大自然给予的馈赠, 经数十万年的积淀形成, 其间钙华与微生物发生了共沉积与共演化, 钙华的海绵地质体特性是包括微生物在内的生物因素参与形成的多孔结构, 而在此过程中, 也逐渐形成了与沉积环境相适应的以假单胞菌占优势的原核微生物群落和以大型硅藻为主的高寒冷水型真核藻类群落。环境的演变使钙华地貌与藻类之间的正常关系受到了考验, 我们的研究团队也对密切关注这一现象。

基金项目: 国家自然科学基金 (41472309)

第一作者简介: 李琼芳 (1973-), 教授, 博士研究生, 研究方向: 环境及地质微生物学研究. E-mail: liqiongfang1992@126.com

通信作者简介: 董发勤, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境矿物学, E-mail: fqdong@swust.edu.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

矿物风化在微生物碳激发效应中的角色：  
对土壤碳损失及气候反馈的控制  
**The role of mineral weathering in the *priming effect*:  
regulation of soil carbon loss and climate feedbacks**

方谦<sup>1,2,3\*</sup>, 鲁安怀<sup>1</sup>, 洪汉烈<sup>3</sup>, 赵璐璐<sup>3</sup>, Jon Chorover<sup>2</sup>

1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;

2. 亚利桑那大学土壤-水-环境学院, 图森 85721-0038;

3. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074;

Decomposition of soil organic matter (SOM) can be stimulated by fresh carbon (C) input to the soil, a process known as the *priming effect*, which regulates soil C inventories. Despite its global importance, the relationship of the *priming effect* to surficial chemical weathering remains unclear. Here, we investigated the causal relationship between mineral weathering and soil C biogeochemical processes through continuous, field-based monitoring of soil temperature, moisture, gas partial pressure, ion compositions, and concentrations and compositions of dissolved organic matter (DOM) from multiple depths of three instrumented soil pedons (New Mexico). We identified an infused *priming effect* in surface soil and an in-situ one in deep soil. The in-situ *priming effect* may represent a feedback to the nutrient- and energy-poor

environment of the deep soil, leading to more DOM production and less DOM coprecipitation from soil porewater. We find that mineral weathering is an important influence on soil C dynamics and the *priming effect* at a range of spatial and temporal scales. Mineralization of native SOM can be stimulated through enhanced congruent mineral weathering causing an increase in cation charge to maintain charge balance. Enhanced congruent weathering may be the result of greater porewater and DOC input into the deep soil. We infer that the *priming effect* is widespread in soils irrespective of organic content and water availability. Thus, triggering of the *priming effect* in the deep soil through DOM accumulation presents a significant risk of enhancing soil CO<sub>2</sub> release and exacerbating climate change in the near future.

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 粘土矿物诱导白云石沉淀的影响因素初探

崔向杰, 陆现彩\*, 刘欢

南京大学地球科学与工程学院表生地球化学教育部重点实验室, 南京 210023

白云石作为一种常见的碳酸盐矿物,其低温成因长期没有完全解决 (Land, 1998)。最新实验研究发现黏土矿物表面可以在常温条件下诱导原白云石的形成 (Liu et al., 2019), 然而粘土矿物诱导原白云石形成的机理尚不明确, 溶液 Mg/Ca 比、pH 和温度等条件对矿化过程的影响也有待查明。

本研究采用 2:1 型黏土矿物和不同 Mg/Ca 比溶液, 在水热合成釜中开展了不同温度条件下白云石合成实验, 以探究粘土矿物诱导原白云石的影响条件, 进一步揭示其形成机制。实验结果表明随着

溶液 Mg/Ca 比增加, 反应产物发生有规律变化, 产物检测发现了从方解石到原白云石再到菱镁矿的转变; 随反应温度降低, 形成原白云石所需要的 Mg/Ca 比升高; 原白云石的形成受碱度影响不显著, pH 值在 9.0~10.0 之间均可满足原白云石的形成。实验结果进一步证实了粘土矿物对原白云石形成的促进作用, 从黏土矿物表面化学和表面离子络合结构分析了原白云石在粘土矿物表面形成的可能起点。本项研究为推进低温白云石成因问题的解决提供新的实验信息借鉴。

基金项目: 太湖湖底沉积物中 Fe-Mn-C-P 的微生物地球化学行为及其环境意义 (41730316)

第一作者简介: 崔向杰 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 粘土矿物在碳酸盐沉淀中的作用. E-mail: dg20290002@smail.nju.edu.cn

\*通信作者简介: 陆现彩, E-mail: xcljun@nju.edu.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 湖泊沉积物中 Fe 的次生矿物和微生物地球化学行为

刘欢, 崔向杰, 李祺, 李玉妹, 陆现彩\*

表生地球化学教育部重点实验室, 地球科学与工程学院, 南京大学, 南京 210023

铁的生物地球化学循环影响着湖泊沉积物中 C、P、S 等元素的地球化学行为, 铁矿物的相变和演化指示着沉积物中氧化还原条件的改变。本研究钻取了太湖湖泊沉积物进行深度样品, 系统研究了沉积物中 Fe 次生矿物的物相组成和结构特征, 结果表明: 在最表层沉积物中主要发现针铁矿、绿锈等具有  $\text{Fe}^{3+}$  价态的次生矿物; 随着深度增加, 出现黄铁矿颗粒且从无定型形态逐渐形成立方体和八面体晶体, 表明在沉积物浅部硫酸盐微生物还原作用存在; 此外, 菱铁矿作为有机碳还原和无机碳酸盐成岩的重要载体, 在深部沉积物中普遍可见, 且菱铁

矿中 Mn 含量较高, Mn 以类质同像替代进入菱铁矿矿物晶格。同步辐射 X 射线吸收谱 (XAS) 分析表明沉积物的  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  比值随着深度增加而增大, 表明深部 Fe 的微生物还原作用更强。Mn 在表层沉积物中以 Mn(III) 和 Mn(II) 混合价态出现, 而随着深度增加, Mn 主要以 Mn(II) 赋存在菱铁矿等含 Mn 碳酸盐中。这一研究揭示了湖泊沉积物中微生物还原 C 和 S 形成黄铁矿和菱铁矿等 Fe 次生矿物的规律和 Fe、Mn、C、S 的元素地球化学特征, 有助于理解早期地球演化过程中铁建造中菱铁矿等次生矿物的微生物成因和演化机制。

基金项目: 太湖湖底沉积物中 Fe-Mn-C-P 的微生物地球化学行为及其环境意义 (41730316)

第一作者简介: 刘欢 (1992-), 助理研究员, 研究方向: 矿物-微生物相互作用. E-mail: liuhuan@nju.edu.cn

\*通信作者简介: 陆现彩, E-mail: xcljun@nju.edu.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 光能驱动的铁氧化物矿物-产电微生物协同作用机制

程杭, 刘娟\*

北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871

具有氧化-还原活性的铁氧化物矿物可以作为微生物胞外呼吸的终端电子受体、电子供体、种间电子传递的电子传递中间体或者电子“储存库”, 促进微生物在能量匮乏的环境中生存和演化。然而, 地表环境中常见的铁氧化物矿物也是具有可见光响应的高活性半导体矿物, 能够在光能激发下产生光生电子和空穴。铁氧化物矿物的光催化性质如何影响其与微生物界面的电子传递过程、如何调控矿物-微生物系统的能量转化和利用还有待进一步研究。

本研究通过构建矿物-微生物单室光电化学系统, 结合摇瓶实验、微生物活性分析、微生物代谢组学研究等方法, 定量描述了典型铁氧化物矿物—赤铁矿与模式产电微生物—希瓦氏菌 (*Shewanella oneidensis* MR-1) 在光照和黑暗条件下的界面电子传递动力学、微生物的代谢机制及其矿物-微生物系统驱动的元素形态转化过程。研究发现, 具有跨膜电子传递功能 (EET) 的非光合异化铁还原菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 能够代谢底物, 产生生物电子, 填

补赤铁矿的光生空穴。该过程促进了赤铁矿中光生载流子的分离, 提升了光能转化为电能或还原力的效率。通过系统研究外部光照条件、营养物质浓度、电子受体、空穴捕获剂等条件对赤铁矿-希瓦氏菌的界面电子传递动力学、微生物代谢速率、微生物活性等方面的影响, 揭示了地表系统中非光合微生物利用半导体矿物捕集和转化光能的新机制及其调控因素。研究表明光驱动的铁氧化物矿物-产电微生物协同作用不仅将 Cr (VI) 的生物还原速率从  $40.4 \pm 3.2 \mu\text{M/h}$  提升至  $128.0 \pm 15.8 \mu\text{M/h}$ , 而且促进了还原产物 Cr (III) 在矿物表面的沉积, 降低了重金属对微生物的毒害作用。近期工作也表明, 光能驱动的铁氧化物矿物-产电微生物的协同作用显著加速了微生物的底物消耗和呼吸代谢速率、介导了碳、氮、铁等多种元素的生物地球化学循环。半导体矿物与非光合微生物协同转化光能、驱动营养元素循环的研究还处于起步阶段, 深入研究其协作机制有助于全面认识矿物-微生物共演化的能量基础。

基金项目: 国家自然科学基金重点国际 (地区) 合作与交流项目、国家自然科学基金重大研究计划培育项目 (41820104003, 91751105)

第一作者简介: 程杭, 博士研究生, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: 1801214210@pku.edu.cn

\*通信作者简介: 刘娟, 研究员, 研究方向: 矿物学、生物地球化学. E-mail: juan.liu@pku.edu.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 高温微生物氮铁耦合过程演化形成铁矿物的地质意义

黄柳琴<sup>1</sup>, 蒋宏忱<sup>1\*</sup>, 罗琺月<sup>1</sup>, 李林鑫<sup>1</sup>, 董海良<sup>2</sup>

1. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(北京)生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083

地球早期古海洋具备高温、低氧、富铁等基本地球化学特征, 经历前寒武纪漫长的演化历程逐渐演变成常温、有氧、贫铁的现代环境, 这种长时间尺度的物化特征显著变化, 与不同时期各种元素的生物地球化学循环过程演化息息相关。其中古海洋中溶解态 Fe(II)氧化贯穿了太古宙至元古宙的多数时期, 形成了大规模、特殊结构的铁建造沉积 (IF, iron formation), 且不同时期形成的铁建造沉积记录中矿物学、同位素、沉积结构等特征常显示出特殊的演化特征, 如 IF 中主要铁矿物早期以磁铁矿为主, 后期则以赤铁矿为主等。因此, 尽管前人提出了多种 Fe(II)氧化模型, 如蓝细菌产氧氧化、紫外线化学光氧化、不产氧光合细菌厌氧铁氧化等, 这些模型都极少考虑 Fe(II)氧化过程及产物随环境演化的变化, 因此难以解答 IF 矿物组成演化等问题。

除了 Fe 之外, N 元素生物地球化学转化过程对古海洋温度、氧化还原状态等变化也极其敏感, 且 N 可以通过化学反硝化 ( $\text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{N}_2 + \text{Fe}^{3+}$ )、微生物自养反硝化 ( $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{N}_2/\text{N}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$ ) 等厌氧过程与 Fe(II)氧化过程紧密耦合。前寒武纪不同时期的 N 形态、库存及生物转化过程可能存在极大的差异: 早期极端缺氧环境中能稳定存在的 N 主要以还原态  $\text{NH}_4^+$  为主, 包含少量非生物成因  $\text{NO}_2^-$  输入 (通过如闪电、热击事件形成); 随着产氧光合作用出现及

繁盛,  $\text{NH}_4^+$  逐渐被氧化, 但形成氧化态  $\text{NO}_x^-$  (包括  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ ) 在缺氧条件下仍难以稳定存在, 因此在海洋上层可能形成一个 N 氧化还原活跃区。然而, 缺氧-高温古海洋在逐渐氧化、降温过程中, N 转化途径及产物如何变化、与 Fe 发生怎样的耦合过程、以及对形成 Fe 矿物的影响, 迄今都非常缺乏研究。

热泉是模拟高温-缺氧-古老微生物过程的理想载体。因此, 本研究通过系统培养不同温度和氧化还原条件下氮氧化还原微生物发现, 高温 ( $>65^\circ\text{C}$ ) 微生物氨氧化产物以  $\text{NO}_2^-$  为主, 而低温 ( $<55^\circ\text{C}$ ) 则可完全氧化为  $\text{NO}_3^-$ 。进一步研究不同温度、化学条件 (模拟古海洋富  $\text{HCO}_3^-$ 、Si 等) 下, 化学反硝化过程高温下主要形成自生磁铁矿, 而在低温条件下主要形成铁蛇纹石 (Fe(II)-Fe(III)混家硅酸盐矿物)、针铁矿及纤铁矿; 微生物自养反硝化则高温以磁铁矿、低温以铁蛇纹石、针铁矿等为主。综合以上结果, 可以得出以下关键结果:

1. 随着古海洋降温及氧化, 微生物氨氧化产物发生了从  $\text{NO}_2^-$  到  $\text{NO}_3^-$  的转变, 早期高  $\text{NO}_2^-$  产率可能为 Fe(II)贡献较大;

2. 基于  $\text{NO}_x^-$  的 Fe(II)氧化过程为温热古海洋早期形成的 IF 中以磁铁矿为主、后期以赤铁矿 (主要以针铁矿、纤铁矿等为前体) 为主的矿物学演变规律提供了一种可能的原生成因机制。

基金项目: 热泉微生物氮转化过程演变的地质意义 (42172340)

第一作者简介: 黄柳琴 (1987-), 副研究员, 研究方向: 地质微生物学研究. E-mail: huanglq@cug.edu.cn

\*通信作者简介: 蒋宏忱, 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室 教授、博导, 主要从事极端环境 (如盐湖、热泉、冰川等) 地质微生物学研究。

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 地球系统演变中的矿物-微生物共演化

董海良\*

中国地质大学(北京)地质微生物与生物地球化学研究中心, 北京 100083

地球环境与生命过程协同演化的研究正在国际上如火如荼地进行,但主流观点尚未充分认识到矿物-微生物共演化的“核心引擎”作用,造成地质记录解释与机理研究结合不充分。本报告拟对国内外矿物-微生物共演化的最新进展进行系统的综述,从矿物-微生物共演化的地质记录出发,聚焦于关键地质事件,探寻矿物-微生物共演化的地质标志;从能量与物质两个层次,揭示关键地质时期矿物-微生物相互作用过程、内在机制与驱动因素;剖析典型地质剖面与矿床的特征,厘清关键地质时期地球环境变化与铁锰磷矿床成矿序列间的关系。

然后,本报告重点就矿物-微生物共演化的物质基础进行论述,采用室内模拟实验,分别从矿物成分与结构两个层面,深入研究碳氮硫循环相关功能微生物摄取矿物结构中铁钼镍铜的分子机制,以及这些机制随矿物种类与生物可利用性的变化而变化的规律,探究碳氮硫代谢微生物对矿物演化的影响,阐明金属矿物与微生物金属酶的共演化过程和机制。以固氮微生物作为具体实例,详细展示固氮菌如何获取辉钼矿、玄武岩、铁锰氧化物结构 Mo 离子,以及所采取的生物化学途径(包括 Mo 载体等),以及固氮菌对含 Mo 矿物的改造作用。

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 实验模拟探究原始海洋中有机氮的光化学稳定性

王嘉炜<sup>1,2</sup>, 邢珪馨<sup>3</sup>, Angela Murphy<sup>4</sup>, 程文瀚<sup>1,2</sup>,  
耿雷<sup>1,2</sup>, 黄方<sup>1,2</sup>, 郝记华<sup>1,2\*</sup>

1. 中科院壳幔物质与环境重点实验室, 地球和空间科学学院, 中国科学技术大学, 合肥 230026;

2. 中科院比较行星学卓越创新中心, 中国科学技术大学, 合肥 230026

3. 行星科学国际研究中心, 成都理工大学, 成都 610059

3. Rutgers, The State University of New Jersey, New Brunswick, NJ 08901-8554

有机氮是构成细胞及生物组织的关键组分, 在维持细胞结构、催化代谢反应、储存遗传信息等许多方面都发挥着关键作用。前人研究普遍认为, 在生命诞生之前的原始海洋中, 包括有机氮在内的有机物主要以低浓度的单体形式存在。有机氮的来源包括地外物质的输入和热液活动等非生物合成作用, 其在原始海洋中的稳定及积累将有助于生命的诞生。但是, 早期较强的紫外线可能导致表层水体透光层中的有机氮发生光化学降解, 从而迟滞早期生命物质的构建。

为了系统性探究有机氮在早期海水中的光稳定性, 本项目结合光化学和地球化学的研究思路和方法, 设计实验研究早期海水中可能存在的有机氮的紫外光稳定性。通过模拟原始海洋和早期地球紫外辐射环境, 研究有机氮的光降解过程及其动力学。初步结果显示, 紫外辐射可以有效驱动包括甘氨酸、赖氨酸

和葡萄胺等含氨基化合物的脱氨作用, 在 48 小时的辐照后 42% (对赖氨酸) 到 75% (对甘氨酸) 的有机氮被转化为铵根。但是, 对于包括尿嘧啶在内的核碱基, 紫外光解的效率则显著较低, 经相同时间仅有约 7% 的有机氮被转化为铵根。综上, 我们认为紫外线光解反应可能威胁到原始海洋中有机氮的积累, 迟滞了生命起源的发生过程, 并可能对构成生命的关键分子起到选择作用。

表 1 不同种类有机氮降解率(%)随辐照时间变化关系

有机氮种类	甘氨酸	赖氨酸	葡萄胺	尿嘧啶
6h	34.18	10.99	9.95	0.26
12h	47.93	17.03	24.89	0.85
24h	62.68	27.47	31.57	2.39
36h	70.36	38.91	47.64	5.60
48h	75.76	44.92	62.66	7.09

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## 四川盆地北沿紫色土微生物群落组装与演替

刘明学<sup>1,3,4</sup>, 胡文远<sup>3</sup>, 白银萍<sup>1,2</sup>, 聂小琴<sup>4</sup>, 周磊<sup>4</sup>, 赵玉连<sup>1</sup>,  
魏红福<sup>1</sup>, 何苗<sup>1</sup>, 刘轶凡<sup>1</sup>, 董发勤<sup>2,3\*</sup>

1. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;

3. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;

4. 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010

四川盆地作为著名的红色盆地, 紫色土广泛发育。紫色土是紫色岩石经风化发育后形成, 基本保持着母岩的物理化学特征。一系列研究显示紫色土含有丰富的半导体矿物。作为自然界持续存在的广泛作用, 太阳光照射半导体矿物产生光电子并被一些微生物所利用, 但光电子在自然界如何影响微生物群落及其演替还未完全被阐释清楚。四川盆地北沿处于岷山脉逐渐向盆地中心的过渡, 从石灰岩广泛分布到紫色土广泛发育的转换, 是研究紫色土对微生物群落影响的绝佳自然场所。

研究选择从四川盆地北沿江油市雁门镇到盆中遂宁市保升镇跨度约 200 Km 尺度区域不同类型土壤, 通过高通量测序与不同模型计算分析, 发现不同类型土壤微生物物种组成相似, 但丰度差异较大。在门水平, Proteobacteria、Actinobacteriota 为所有类型土壤中丰度最高的两类; 在属水平, 鞘氨醇单胞菌属 (*Sphingomonas*) 为所有类型土壤中丰度最高的微生物。微生物  $\alpha$  多样性在紫色土壤中沿纬度增加 (海拔升高) 其多样性降低, 混合土壤规律不明显, 体现生境过渡的影响。生物地理学分析表明海拔与地理距离相比较环境因素, 所起作用更大; 土壤中半导体矿物等起一定作用。基于  $\beta$ NTI 等指数和  $\beta$ RC 相异指数

(Stegen et al., 2012) 计算出采样区域微生物群落组装中环境选择作用较小, 大多小于 30%, 而扩散 (主要为 homogenizing dispersal) 起主导作用; 基于中性模型的扩散系数约为 0.044。这与生物地理学分析结果一致。

同时构建微生物 co-occurrence network, 基于 Zi 和 Pi 值计算获得的核心微生物物种。在混合土壤中, *Nitrospira* 和 *Gemmatimonas* 等可参与土壤中 N、P 代谢, *Phormidesmis* 蓝藻可在极端环境下参与 CO<sub>2</sub> 转化; 在紫色土中, 有两类微生物 (*Nitrospiraceae*, *Ramlibacter*) 与 Yu 和 Leadbetter (2020) 发表在 Nature 文章中 Mn<sup>2+</sup>氧化偶联化能自养菌有一定关联; 暗示微生物利用 e-途径多样性。

以上结果表明在四川盆地北沿, 随着海拔升高, 纬度增加, 微生物群落组装主要受地理隔离等形成的扩散因素影响, 同时在环境异质性造成的选择作用起次要作用。在微生物群落内部, 一些土壤微生物核心物种参与 N、P 等物质循环与变价金属的价态调控, 呈现丰富的微生物代谢途径多样性。这些结果对进一步研究土壤微生物群落组装与土壤微生物参与的物质、能量循环具有重要的参考意义。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (2014CB846003), 国家自然科学基金项目 (42172338), 四川省科技厅项目 (2021YJ0327)

第一作者简介: 刘明学 (1975-), 教授, 研究方向: 地质与环境微生物学. E-mail: liumingxue@swust.edu.cn

\*通信作者简介: 董发勤. E-mail: fqdong@swust.edu.cn

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## *Penicillium polonicum* 与 $Pb^{2+}$ 反应的蛋白组学研究

李佳妮, 郝瑞霞\*

北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京, 100871

铅 (Pb) 在自然界分布广泛, 具有重要的工业应用价值, 但对生物体也有很强的毒性作用。随着社会经济的不断发展, 环境中的铅污染日益严重。控制和修复铅污染是一个急需解决的问题。前人已经开发和研究了各种控制铅污染的技术手段。其中, 由于其材料来源广泛、效率高、成本低等特点, 微生物修复已成为铅污染控制的研究热点。

本研究以针青霉菌 (*Penicillium polonicum*) 为对象, 通过各种分析和测试方法深入研究了真菌对  $Pb^{2+}$  的吸附、固定和矿化作用以及真菌与  $Pb^{2+}$  反应过程中菌体蛋白组学的变化特征, 从蛋白组学层面进一步探讨和阐述了真菌去除  $Pb^{2+}$  的内在机制。

*P. polonicum* 对  $Pb^{2+}$  的吸附作用研究结果表明当  $Pb^{2+}$  的初始浓度为 4 mmol/L 时, 菌株对  $Pb^{2+}$  的吸附率高达 95%。通过 SEM、TEM 及 EDS 能谱动态观察发现, 菌株在生长过程中, 在胞外形成草酸铅 ( $PbC_2O_4$ ), 且随时间变化数量逐渐增加、形态逐渐改变。真菌对  $Pb^{2+}$  去除机制研究表明, *P. polonicum* 分泌的草酸 ( $H_2C_2O_4$ ) 与  $Pb^{2+}$  反应生成草酸铅而使

游离  $Pb^{2+}$  固定下来。

本研究利用 iTRAQ 技术分析了  $Pb^{2+}$  与 *P. polonicum* 作用过程中菌体胞内外蛋白的变化特征, 进一步揭示了 *P. polonicum* 抵御  $Pb^{2+}$  及生物矿化的机制。结果分析表明, *P. polonicum* 在  $Pb^{2+}$  胁迫下能够正常生长, 这是由于 *P. polonicum* 在  $Pb^{2+}$  的胁迫作用下, 其糖酵解途径、TCA 循环和呼吸链途径中多种酶的表达上调, 从而促进菌体呼吸代谢的加速。大量  $PbC_2O_4$  在菌株的细胞外形成是由于胞内草酰乙酸水解酶的表达强烈上调, 导致草酰乙酸分解出的草酸含量增加, 与细胞外的  $Pb^{2+}$  结合而产生的; 胞内没有产生  $PbC_2O_4$  是由于胞内的草酸大量累积会对菌体造成损害, 胞内草酸脱羧酶表达含量上调降解了草酸, 同时 TXN 以及 GFA 等蛋白的表达上调对 Pb 的胞内络合也有促进作用。

*P. polonicum* 具有很高的去除铅能力, 且不会造成二次污染, 在铅污染环境修复中具有潜在的应用价值。本研究从蛋白组学层面探讨了真菌与铅离子的作用机制, 为铅的生物地球化学研究提供了新的思路和途径。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (4167223), 国家重点专项 (2019YFC1805901), 973 项目 (2014CB846003)

第一作者简介: 李佳妮 (1999-), 硕士研究生, 研究方向: 微生物地球化学. E-mail: 2524776884@qq.com

\*通信作者简介: 郝瑞霞 (1966-), 副教授, 研究方向: 微生物地球化学. E-mail: rxhao@pku.edu.cn

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## 生物小分子对黑曲霉固定铅离子的影响作用

张君曼, 郝瑞霞\*

北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

由于工业生产广泛使用重金属铅 (Pb), 大量铅进入到生态环境中, 引发一系列环境问题。铅污染的微生物修复具有成本低、操作简单、效果好和环境友好的特点, 已成为环境治理领域的热点。自然界中分布着大量的微生物和生物小分子。生物小分子和细胞微环境、微生物、铅离子的相互作用无疑会影响微生物修复的效果和铅的生物地球化学过程。

本文在前人研究的基础上, 选择 4 种生命必需氨基酸——谷氨酸 (Glutamate, Glu)、赖氨酸 (Lysine, Lys)、半胱氨酸 (Cysteine, Cys)、天冬氨酸 (Aspartate, Asp), 以及谷胱甘肽 (Glutathione, GSH) 为外源生物小分子, 选择对铅离子具有较好固定能力的黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 为研究对象, 建立生物分子-铅离子-黑曲霉培养体系, 对比研究了在不同生物分子介导下, 黑曲霉固定铅离子的效率和含铅矿物形态的动态变化。

研究表明, 不同生物小分子的加入能促进或者抑制黑曲霉的生长速率, 从而影响菌丝形貌的变化和固定铅离子的速率。在 6mmol/L 浓度下, 谷氨酸、天冬氨酸和谷胱甘肽加快了黑曲霉的生长, 赖氨酸和半胱氨酸延缓了黑曲霉的生长。

不同生物小分子的加入对体系 pH、Eh 以及最终的铅去除率产生了影响。在 6mmol/L 浓度下, 随着

黑曲霉的生长, 对照组、赖氨酸组的体系 pH 先降后升, Eh 先升后降; 半胱氨酸组、天冬氨酸组和谷胱甘肽组的体系 pH 升高, Eh 降低; 谷氨酸组培养前期的体系 pH 和 Eh 保持稳定。谷氨酸组、赖氨酸组和天冬氨酸组的铅去除率为 100%; 半胱氨酸组和谷胱甘肽组的铅去除率分别为 92.5% 和 85%, 较对照组分别降低了 7.5% 和 15%。

通过 SEM 观察了细胞外含铅矿物形态。在对照组中, 含铅物质从不定型逐渐生长为四方双锥状草酸铅矿物, 培养后期转变为柱状草酸铅矿物, 最后破碎为微小含铅物质; 赖氨酸组和谷氨酸组形成的草酸铅矿物粒径较对照组分别增加了 40% 和 60%, 赖氨酸的加入还改变了培养前期草酸铅矿物的晶型; 半胱氨酸的加入改变了胞外铅矿物的生长路径, 含铅物质从不定型逐渐生长为细小针状矿物集合体; 天冬氨酸和谷胱甘肽的加入使培养前后期的草酸铅矿物晶型都呈柱状。

本文通过动态观察, 系统研究和对比了不同生物小分子对黑曲霉固定铅离子的影响作用, 明确了生物小分子能与细胞微环境、微生物、铅离子相互作用, 对铅的生物地球化学过程产生影响。该研究为铅污染的微生物修复提供了新的途径和思路。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (4167223), 国家重点专项 (2019YFC1805901), 973 项目 (2014CB846003)

第一作者简介: 张君曼 (1999-), 硕士研究生, 研究方向: 微生物地球化学. E-mail: pkuzjm@pku.edu.cn

\*通信作者简介: 郝瑞霞 (1966-), 副教授, 研究方向: 微生物地球化学. E-mail: rxhao@pku.edu.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 外加不同形态 $S^0$ 对 *Acidianus manzaensis* 作用下 黄铜矿浸出的影响研究

郑兴福<sup>1</sup>, 耿闯<sup>1</sup>, 刘红昌<sup>1,2\*</sup>, 聂珍媛<sup>1,2</sup>, 夏金兰<sup>1,2</sup>

1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙, 410083;

2. 中南大学 生物冶金教育部重点实验室, 长沙, 410083

嗜酸铁硫氧化微生物-黄铜矿相互作用(即黄铜矿生物浸出)在低品位、复杂难处理铜矿资源化利用或尾矿污染环境治理中具有重要应用。黄铜矿表面是其微生物作用进行的主要场所。黄铜矿在嗜酸微生物作用过程中,体系中的  $Fe^{3+}$ 可在  $H^+$ 的协助下对黄铜矿进行氧化,致使矿物表面发生分解,并释放金属离子、元素硫( $S^0$ )和无机还原性硫化物。黄铜矿生物浸出受到矿物表面铁/硫形态转化过程以及实际浸出环境因素(如温度、pH 和 ORP)和外加催化剂等条件的影响,其中  $S^0$ 是影响嗜酸菌对黄铜矿浸出过程的关键中间产物之一,我们前期的研究表明黄铜矿生物浸出过程中存在两种不同形态的  $S^0$ ( $\alpha-S_8$  和  $\mu-S$ ),且发现了不同温度特性的典型嗜酸菌对这两种不同形态  $S^0$ 具有不同的利用特征,然而这两种不同形态  $S^0$ 如何影响黄铜矿生物浸出过程尚不清楚。

为此,我们针对极端嗜酸热古菌 *Acidianus manzaensis*-黄铜矿相互作用体系,通过外加不同浓度(0.8、1.6、3.2 g/L)的  $\alpha-S_8$  或  $\mu-S$ ,在测定作用体系理化性质和铁铜离子浓度的基础上,基于 X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电

镜(SEM)、X 射线近边结构光谱(XANES)等多种谱学和显微分析手段研究外加不同形态  $S^0$ 对黄铜矿生物浸出的影响。其主要发现如下:(1)外加不同形态的  $\alpha-S_8$  或  $\mu-S$ 都会促进作用过程中细胞的生长,且与加  $\alpha-S_8$ 的体系相比,加  $\mu-S$ 促进效果更好;(2)由于 *A. manzaensis*有较强的硫氧化活性, $S^0$ 添加量越大,微生物作用体系 pH 值越低,且添加量相同的情况下,外加  $\alpha-S_8$ 组 pH 值比加  $\mu-S$ 组更低;(3)除外加 3.2 g/L  $\alpha-S_8$ 不利于嗜酸菌对黄铜矿的生物浸出,外加 0.8 g/L  $\mu-S$ 、1.6 g/L  $\mu-S$ 、3.2 g/L  $\mu-S$ 和外加 0.8 g/L  $\alpha-S_8$ 、1.6 g/L  $\alpha-S_8$ 组均对黄铜矿生物浸出过程有一定促进作用;(4)外加 3.2 g/L  $\alpha-S_8$ 会增加黄铜矿生物浸出过程中矿物表面  $S^0$ 和铁矾沉淀的形成和累积,而外加 3.2 g/L  $\mu-S$ 只会增加浸出过程中矿物表面铁矾沉淀的累积,而基本不增加  $S^0$ 的累积,且与外加 3.2 g/L  $\mu-S$ 相比,加 3.2 g/L  $\alpha-S_8$ 产生的铁矾沉淀更多,已有研究表明黄铜矿表面较多的黄钾铁矾累积会对黄铜矿表面造成钝化,进一步阻碍其生物浸出,这可能是外加 3.2 g/L  $\alpha-S_8$ 不利黄铜矿浸出的重要原因。上述结果对于进一步理解黄铜矿生物浸出的机理及其调控过程具有重要意义。

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: No. 41802038, 51774342)

第一作者简介: 郑兴福(1995-),男,博士研究生,研究方向: 微生物-矿物相互作用. E-mail: zhengxingfu@csu.edu.cn

\*通信作者简介: 刘红昌,副教授,研究方向: 生物冶金、地质微生物学. Email: hchliu2050@csu.edu.cn; 夏金兰,教授,研究方向: 资源、能源和环境微生物技术. Email: jlxia@csu.edu.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 微生物铁氧化多组学特征与环境适应策略

郝立凯<sup>1,3</sup>, 李顺<sup>2</sup>, 黄强<sup>1,3</sup>, 李宝<sup>1,3</sup>, 郭圆<sup>1</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550081;

2. 中国科学院城市环境研究所, 厦门, 361021;

3. 中国科学院大学, 北京, 100049

铁是早期地球上生命进化的主要驱动力。地质记录提供了进化的绝对时间及其环境背景, 但作为活生化记录的多组学特征具有揭示现代条件下关键途径/功能性生物分子进化的潜力。铁氧化细菌具有广泛的新陈代谢多样性, 在从太古宙到现在的各种环境中定居, 并显示出对各种地球化学条件的多种适应性。厌氧铁氧化代谢特别是厌氧光合铁氧化细菌以及与活性氧化氮物耦合的铁氧化细菌都是地球最古老的微生物铁代谢, 其代谢灵活性是生命历史的一个重要特征, 推动了地球早期的主要地球化学转变并重塑地球环境。因此活的生化记录有可能揭示早期地球条件下关键途径/功能性生物分子的进化顺序。现代铁氧化细菌代谢灵活性是其祖先与早期地球化学相互作用的记录。虽然每种铁氧化微生物代谢的能量守恒的

一般原则是相同的, 但详细的生化机制各不相同且仍不清楚。我们最近提出了一种多组学方法来阐明适应策略, 并获得了微生物厌氧铁氧化代谢灵活性以应对不断变化的环境条件的全面见解。总体来说, 蛋白质组水平的进化策略是不同功能蛋白组之间的效率权衡, 代谢组和脂质组的反应是灵活加强已经存在的代谢物库。聚糖是形成细胞矿物质聚集体的基础。结果表明微生物厌氧铁氧化的多组学特征受微生物和地球化学过程的双重控制; 多组学特征有助于揭示不同铁氧化微生物环境适应和进化策略。在硝酸盐还原氧化细菌出现之前, 光合铁氧化细菌已经在早期地球上繁衍生息。这些发现和建立的多组学数据库有助于增强对太古代、元古代和前寒武纪带状铁构造形成的新的微生物学理解。

基金项目: 环境科学和地球化学 (E2DF028, 2018YFC1802601, 41877400, 2017-020)

第一作者简介: 郝立凯 (1980-), 研究员, 研究方向: 微生物铁循环地球化学. E-mail: haolikai@mail.gyig.ac.cn

\*通信作者简介: 李顺 (1986-), 助理研究员, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: snli@iue.ac.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 微生物铁还原多组学特征与环境适应策略

李顺<sup>1</sup>, 郝立凯<sup>2,3</sup>, 黄强<sup>2,3</sup>, 李宝<sup>2,3</sup>, 郭圆<sup>2</sup>

1. 中国科学院城市环境研究所, 厦门, 361021;

2. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550081;

3. 中国科学院大学, 北京, 100049

微生物铁还原是一种古老的代谢方式。微生物铁还原驱动元素生物地球化学循环。过去异化铁还原机理研究侧重于胞外电子传递机制, 对铁还原菌环境适应策略的分子基础包括蛋白质和代谢物的互作网络的理解十分有限。基于此研究了典型铁还原模式菌株多组学代谢特征。结果表面在蛋白组和代谢组水平上, 两种铁还原菌展现出相似的环境响应策略, 包括提高多血红素细胞色素的生物合成, 促进生物膜的形成, 增加纤毛及与矿物的接触面积。*G. sulfurreducens* 铁还原伴随着硫代谢水平的增加, 导致硫化物的产生导致胞外铁还原增强; L-半胱氨酸合成促进了硒蛋白形成, 有助于维持细胞的氧化还原稳态; 此外, 菌毛和鞭毛增加对于减少水铁矿至关重要。*S. oneidensis* MR-4 则有更强的铁获取能力: 通过增加

铁载体生物合成; 在铁还原过程中也分泌细胞外核酸内切酶和丝氨酸蛋白酶, 加强利用基质游离 eDNA 和寡肽。铁还原细菌的共同适应策略是调节氨基酸和次级代谢产物的合成, 表明自下而上的全局代谢调节是铁还原菌代谢调控的关键。两种菌株脂质组和糖组特征, 发现脂质组中磷脂酰丝氨酸和神经酰胺是铁还原代谢特有的, 进而改变膜的脂质组成来调节细胞表面电荷和膜功能。糖组中甘露糖、N-乙酰半乳糖胺及唾液酸也是铁还原特有的, 表明细胞壁和脂多糖在铁还原细菌过程中会受到影响, 从而导致聚糖减少。含有半缩醛基团的细胞外聚合物的还原聚糖可能在促进微生物铁还原方面发挥重要作用。多组学代谢水平变化表明, 铁还原细菌在漫长地质时间演化出不同的代谢途径, 以更好地适应地球化学环境的变化。

基金项目: 环境科学和地球化学 (E2DF028, 2018YFC1802601, 41877400, 2017-020)

作者简介: 李顺 (1986-), 助理研究员, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: snli@iue.ac.cn

作者简介: 郝立凯 (1980-), 研究员, 研究方向: 微生物铁循环地球化学. E-mail: haolikai@mail.gyig.ac.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 黏土矿物/酶复合体系的构筑及催化活性调控机制

孙仕勇\*, 吕瑞, 林森, 王可, 刘瑾

西南科技大学 环境与资源学院 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010

酶是一类由生物细胞产生的具有催化作用的蛋白质或 RNA, 因其具有底物专一性和高效催化作用被广泛用于工业, 医学和生物等领域。然而, 非生理条件下催化活性和稳定性较低, 成本高, 难回收等缺点制约了酶的推广应用。通过将酶负载到具有纳米结构的载体上, 构筑纳米结构酶复合体系是提高天然酶稳定性、重复使用性的有效方法之一<sup>[1-3]</sup>。黏土矿物是一类具有天然纳米结构的含水层状或层链状硅酸盐矿物, 主要由围岩水热蚀变、长石等造岩矿物风化作用以及沉积作用形成。相较于其它纳米材料, 黏土矿物纳米材料因具有高比表面积、阳离子交换性、层间域反应活性、催化特性、生物相容性好、价廉易得等特点成为理想的纳米结构酶载体。现代纳米矿物学的发展, 为构建高效黏土矿物基纳米结构酶复合体系的理性设计和性能优化提供了新的思路和契机。黏土矿物基纳米结构酶复合体系是指利用黏土矿物表面修饰的功能基团或者自身内在纳米结构特性, 构筑蕴含高效酶催化活性的无机矿物-生物酶纳米复合结构。近年来, 本课题组通过酸碱侵蚀<sup>[4]</sup>、表面功能化修饰<sup>[5]</sup>、交联柱撑<sup>[6]</sup>、层间插层等技术对黏土矿物进行定向改性、改型, 并以此作为载体, 基于“疏水活化”、“变构效应”等酶催化调控机制, 优化酶在黏土矿物表面固定化策略, 构筑了多种黏土矿物基纳米结构酶复合体系。实验结果表明, 黏土矿物基纳米结构酶的催化稳定性、储存稳定性、重复使用性、催化效率相较于天然酶均有明显提升。相关研究成果为探讨黏土矿物与天然酶之间的构效关系, 揭示调控纳米结构酶复合体系的微结构及组成对其催化性能的影响规律, 建立催

化反应理论体系打下了基础。同时, 也为黏土矿产资源的绿色开发和高值化利用以及高效黏土矿物基酶催化剂的筛选、理性设计和性能优化提供科学依据和技术支撑, 促进其在生物催化领域的工业应用。

### 参考文献

- [1] Lv, Rui, Sun, Shiyong\*, Wang, Ke, et al. Design and construction of copper-containing organophyllosilicates as laccase-mimicking nanozyme for efficient removal of phenolic pollutants [J]. *Journal of Materials Science*, 2022(57-22).
- [2] Rui Lv, Shiyong Sun\*, Jin Liu, et al. Bifunctional nanozyme of copper organophyllosilicate for the ultrasensitive detection of hydroquinone [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022(2):414.
- [3] Lv R, Lin S, Sun S\*, et al. Cascade cycling of nicotinamide cofactor in a dual enzyme microsystem [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(18).
- [4] Yan Liu, Rui Lv, Shiyong Sun\*, et al. High-performance cascade nanoreactor based on halloysite nanotubes-integrated enzyme-nanozyme microsystem [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022(002):033.
- [5] Ke Wang, Rui Lv, Shiyong Sun\*, et al. Nanobiocatalyst consisting of immobilized  $\alpha$ -amylase on montmorillonite exhibiting enhanced enzymatic performance based on the allosteric effect [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022(211):112290.
- [6] K Wang, S Sun\*, B Ma, et al. Construction and characterization of a nanostructured biocatalyst consisting of immobilized lipase on aminopropyl-functionalized montmorillonite [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 183: 105329.

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## 埃迪卡拉纪大规模白云石成因模式新解

王威<sup>1</sup>, 李超<sup>2\*</sup>

1. 中国地质大学(武汉), 武汉 430074;

2. 成都理工大学, 李超 610059

作为一种常见的碳酸盐矿物, 白云石在地质历史时期广泛发育, 在现代海洋环境中却鲜有沉积, 实验室低温合成实验亦无法合成有序白云石, 故当前对白云石成因机理的解答悬而未决, 被称为“白云石之谜”。

当前对白云石形成机制的解释存在多种模式, 大致可分为原生沉淀和次生交代两大类。原生沉淀通常指白云石晶体直接从水体中析出, 最可能形成于封闭的、强蒸发的、高盐度的碱湖环境中, 并常与一些特定的矿物(如粘土矿物)或微生物的生命活动密切相关。次生交代是指先行存在的碳酸钙矿物在近地表、埋藏或热液环境下经历白云石化作用而转变为白云石相, 一般与浅海强蒸发或热液环境下的富镁流体活动密切相关。这些模式虽可对特定海水化学条件下白云石的成因进行很好解释, 但均具有明显的空间局限性, 难以用单一模式对地质历史时期, 特别是前寒武纪大规模白云岩的形成与空间分布特征进行全面解释。

在我国华南地区埃迪卡拉系陡山沱组及同时期全球其他地区地层中经常出现白云岩与灰岩互层现象, 如果其为原生成因, 则表明埃迪卡拉纪海洋中存在白云石与方解石沉积模式的频繁切换。通过一系列地球化学和矿物学指标排除受后期成岩作用及非碳

酸盐矿物明显干扰的样品后, 我们获得了来自全球 17 个剖面共计 991 组碳酸盐岩样品中碳酸盐矿物相的  $Mg/(Mg+Ca)$  及  $\delta^{13}C_{carb}$  数据。基于  $\delta^{13}C_{carb}$  vs  $Mg/(Mg+Ca)$  散点图中数据点的分布特征, 结合新兴的溶解有机质(DOM)诱导白云石形成假说、埃迪卡拉纪海洋高度氧化还原分层模型及超大型 DOM 库空间差异氧化假说, 我们提出了“DOM 调控模型”来解释埃迪卡拉纪海洋中白云石与方解石的沉积模式: 由于海洋高度氧化还原分层, DOM 具有明显的空间梯度, 在近岸或表层相对氧化的水体中 DOM 的浓度相对较低, 对  $Mg^{2+}$  进入碳酸盐矿物晶格的催化作用不明显, 故沉淀的碳酸盐矿物为方解石或文石; 在远洋深海相对缺氧的水体中 DOM 的浓度相对较高, 可明显催化  $Mg^{2+}$  进入碳酸盐矿物晶格, 形成无序白云石或原白云石, 经历早期成岩作用可转变为晶格有序排列的白云石。该模型得到了  $\delta^{13}C_{carb}$  的时空分布和能表征碳酸盐矿物形成时水体氧化还原程度的多项指标 [ $\delta^{34}S_{CAS}$ 、Ce 异常、 $I/(Ca+Mg)$ ] 支持。

我们的“DOM 调控模型”解释了观察到的埃迪卡拉系白云岩与灰岩互层现象及其空间分布特征, 为“白云石之谜”的解答提供了一个可行方案, 也为产生白云石的海水化学条件提供了全新的研究视角。

基金项目: 地球生物学(41825019)

第一作者简介: 王威(1995-), 博士研究生, 研究方向: 古海洋生物地球化学. E-mail: wei.w@cug.edu.cn

\*通信作者简介: 李超(1974-), 教授, 研究方向: 古海洋生物地球化学. E-mail: chaoli@cdut.edu.cn

• 专题 1: 矿物与微生物共演化 •

## 纳/微米方解石颗粒作用下细菌细胞壁膜结构变化特征

赵玉连<sup>1</sup>, 董发勤<sup>2\*</sup>, 代群威<sup>3</sup>, 杨钰婕<sup>1</sup>

1. 西南科技大学生命科学与工程学院, 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010;

3. 西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 绵阳 621010

大气颗粒物可作为微生物的载体并提供其生长所需的养分, 同时由于其尺寸效应、表面活性和成分毒性等原因, 颗粒物还可对微生物的细胞结构产生一系列复杂的影响。大气颗粒物与微生物相互作用, 可耦合形成持久性污染物或有毒物质, 与生物体反复作用后, 对生态和人体健康造成一定的危害。因此, 选取大气颗粒物中主要矿物颗粒(方解石)和矿物颗粒负载的优势细菌(大肠杆菌、金黄色葡萄球菌)作为研究对象, 通过在液相体系中人为制备纳/微米方解石-细菌复合体, 以模拟大气矿物-微生物气溶胶, 通过现代分析测试方法, 探究矿物-微生物气溶胶颗粒的表面特征及其界面作用。SEM、TEM、CLSM 结果表明纳/微米方解石-细菌复合体的形态可归属于 3 种类型: 细菌粘附于微米方解石颗粒的表面与边缘、细菌与纳

米方解石颗粒络合成团聚体、纳米方解石颗粒包裹于单个细菌表面。微米方解石颗粒-细菌复合体的(等电点  $\text{pH}=3.0$ )的表面电位介于微米方解石和细菌之间, 而纳米方解石颗粒-细菌复合体(等电点  $\text{pH}=2.0$ )的表面电位趋近于纳米方解石, 这主要是由众多纳米颗粒粘附于细菌细胞表面造成的。纳/微米方解石-细菌复合体的表面基团主要以方解石的红外特征为主, 并伴随有细菌的红外特征, 显示出细菌壁膜结构中蛋白质、多糖和磷酸二酯基团受到影响。微米方解石-细菌复合体的界面作用主要由静电吸引和氢键效应驱动, 而纳米方解石-细菌复合体的界面作用主要由表面络合和氢键效应引导。与方解石-大肠杆菌复合体相比, 方解石-金黄色葡萄球菌复合体的  $\beta\text{-fold}/\alpha\text{-helix}$  比值增加, 表明其细菌表面蛋白二级结构更稳定, 氢键效应更强。

基金项目: 41831285, 41877288, U21A2016

第一作者简介: 赵玉连 (1989-), 讲师, 研究方向: 矿物与微生物相互作用. E-mail: zhaoyuhao123you@163.com

\*通信作者简介: 董发勤 (1963-), 教授, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: fqdong2004@163.com

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## 南海“海马”冷泉区自生锰微结核的矿物学特征及其对冷泉系统锰循环的指示

张欢<sup>1,2</sup>, 周军明<sup>3</sup>, 袁鹏<sup>1,4\*</sup>, 董彦辉<sup>5,6\*</sup>, 樊文泉<sup>1,2</sup>, 余星<sup>5,6</sup>, 鲁江姑<sup>5,6</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广州 511458;

4. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006;

5. 自然资源部第二海洋研究所, 杭州 310012;

6. 自然资源部海底科学重点实验室, 杭州 310012

海底冷泉(marine cold seeps)首次发现于上世纪 80 年代, 因其独特的低温富碳氢化合物流体形式而得名, 更被视作近半个世纪以来海洋调查的最重要发现之一。冷泉周围普遍伴生着丰富的特殊化能自养生物群落, 通过低温流体连接地球内外圈层, 是海洋物质和元素循环的重要途径。

冷泉逸出的甲烷 90%以上是由硫酸盐还原(Sulfate Reduction, SR)和甲烷缺氧氧化(Anaerobic Oxidation of Methane, AOM)作用消耗的。大部分研究认为,  $\text{SO}_4^{2-}$ 是 AOM 的主要电子受体。但有研究通过模拟实验提出, 锰(Mn)极有可能也参与了 AOM, 并且为化能微生物提供的能量高于  $\text{SO}_4^{2-}$ , 但该过程在现代活动冷泉中还未被观察到。而 Mn 作为地壳中仅次于铁(Fe)的最丰富的过渡元素, 因其氧化还原性, 参与了许多生物地球化学过程。

锰自生矿物广泛分布于海洋沉积物中, 在海底累积形成多金属结核和富钴结壳等矿产资源的同时, 还有相当部分是以近年来颇受关注的铁锰微结核的形式存在。目前, 已有关于冷泉系统中富锰沉积层和菱锰矿等自生锰矿物以及受碳氢化合物影响形成的大陆边缘铁锰结核的报道, 但关于现代活动冷泉中自生

锰微结核的研究仍然较少。

本研究从南中国海(SCS)的活跃“海马”冷泉区采集到了富锰沉积物, 从中提取到锰微结核, 并开展了全面的地球化学和矿物学分析。

研究表明, 冷泉区的自生微结核粒径较小, 大部分颗粒直径小于  $100\mu\text{m}$ ; 主要呈不规则或(亚)球形, 表面粗糙多孔; 主要由弱结晶的  $7\text{\AA}$ -和  $10\text{\AA}$ -层状锰酸盐组成。

相较于其它普通沉积环境中发现的铁锰微结核, “海马”冷泉区的锰微结核富含 Mn, 而相对亏损 Fe、Co、Ni、Cu 和稀土元素等。通过扫描电镜, 观察到冷泉区锰微结核中具有微生物矿化结构和化学沉淀特征, 剖面结构较均一, 无明显层状结构。基于相关矿物学和地球化学特征分析, 以及通过 Co 含量年代学方法计算发现该微结核的生长速度异常高(平均达  $\sim 8267\text{mm/Myr}$ ), 说明锰微结核的物质来源可能是深部富金属冷泉流体, 并且形成于生物矿化和化学沉淀共同作用下的快速沉淀过程。

该南海“海马”冷泉区自生微结核的发现, 指示了现代活跃冷泉区中锰细菌的活动, 并为依赖金属的甲烷缺氧氧化作用提供了新证据。

基金项目: 国家高层次人才特殊支持计划领军人才项目、浙江省自然科学基金(批准号: LY20D060005)、国家重点研发项目(批准号: 2018YFC030980405)、中国博士后科学基金(批准号: 2022M720888)

第一作者简介: 张欢(1989-), 博士研究生, 研究方向: 海洋自生矿物. E-mail: zhanghuan@gig.ac.cn

\*通信作者简介: 袁鹏(1975-), 教授, 研究方向: 矿物资源与环境. E-mail: yuanpeng@gdut.edu.cn

董彦辉(1983-), 副研究员, 研究方向: 海底矿产资源. E-mail: dongyh@sio.org.cn

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## “碳中和矿物学”初步探讨

袁鹏<sup>1\*</sup>

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

碳中和,即温室气体的排放量和吸收量相抵从而达到净零排放(二氧化碳当量为零),已成为人类社会维持地球宜居性的重要共识和目标。政府部门、工业界和学界正积极探索增加地球碳汇、改进能源结构、推广低碳工农业、发展碳捕集封存(CCS)和利用(CCUS)技术等实现碳中和的途径。

矿物作为地球系统中诸多物理、化学和生物过程的关键载体,蕴藏着地球碳循环和归趋的奥秘;同时,矿物作为人类生存和发展的基础性生产资料,与工农业的碳减排和绿色发展息息相关。尽管如此,“碳中和矿物学”尚未成为一个公认的矿物学分支学科,甚至连这一名词都还未见诸文献。

然而,若我们审视有关地球碳循环、碳中和主题的研究结果,会发现:矿物学思维和方法实际上在相关研究中已被广泛运用,基于矿物资源和矿物材料进行碳减排的实践屡见不鲜。鉴于矿物本身(如碳酸盐矿物)和矿物学诸多理论方法与碳中和密切相关,“碳中和矿物学”作为一个学科方向甚至学科领域已然成形,并势必会发展为研究者们洞悉地球碳循环机制、研发碳中和技术的利器。由南京大学承办的 2026 年国际矿物学大会已计划将“碳中和矿物学”列为会议的主题之一。综上,“碳中和矿物学”作为矿物学重要分支学科可谓“呼之欲出”。

此背景下,有必要思考“碳中和矿物学”作为一门新兴学科的内涵。笔者在此做如下初步探讨:

“碳中和矿物学(Carbon-Neutral Mineralogy, CNM)”可定义为:服务于二氧化碳等温室气体净零排放目标的矿物学分支学科;其主要任务是探究和掌握二氧化碳等温室气体循环和归趋的矿物学机制,提

出并发展基于矿物资源或矿物材料实现碳减排、封存和利用的策略与方法,推动矿物学理论方法在碳中和实践中的运用和自身发展。

“碳中和矿物学”的方向主要包括(不限于):

(1)地球碳循环和气候变化过程和场景中矿物的作用和机理研究。例如,矿物对大气二氧化碳浓度变化、海洋酸化、土壤碳循环等的影响和机理。

(2)碳质和含碳矿物、贮碳和载碳矿物的形成与转化及其影响碳循环、迁移和归趋的机理研究。例如,碳酸盐矿物的规模沉积、生物矿物和衍生物的成因、富有机质矿物和矿物集合体的物相转化及其对碳归趋的影响和机理。

(3)基于矿物和矿物学原理,对自然界的固碳过程增效或对工农业碳排放过程减排提效的理论和研究方法研究。例如,二氧化碳地质封存、“矿物泵”、“矿物增效的生物泵(MeBP)”等体系中的矿物界面作用机制和调控;建材等高碳足迹行业中原料和工艺的降碳减排中矿物工程技术的应用。

(4)基于矿物原料,研制用于二氧化碳捕集、封存和利用的高效低成本矿物功能材料。

要实现《巴黎协定》的气候控制目标和我国的“2060 年碳中和”承诺,时间已非常紧迫,亟待加强联合攻关。而矿物资源和矿物材料在自然界和工农业的诸多场景和方面显著影响着碳排放、循环和归趋;“碳中和矿物学”交叉性鲜明,与地球化学等地质学相关学科乃至与环境科学、土壤科学、材料科学等领域均密切相关。因此,矿物学对于碳中和的作用值得多学科领域的共同重视。笔者冀本文抛砖引玉,引发学界同行们的关注和讨论。

• 专题 1: 矿物与微生物共演化

## 松辽盆地青山口组页岩的微生物贡献及其页岩油地质意义

王华建<sup>1\*</sup>, 柳宇柯<sup>1</sup>, 吕丹<sup>1</sup>, 王晓梅<sup>1</sup>, 张水昌<sup>1</sup>

1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

白垩系青山口组是松辽含油气盆地内最重要的一套烃源岩, 贡献了盆内 85% 以上的常规油气资源, 其中大庆油田已提交探明油气储量 63.7 亿吨。2020 年, 大庆油田在古龙凹陷青山口组取得页岩油勘探开发的重大突破, 预测页岩油资源量达 151 亿吨。但现有 5 个实验井组和 70 余口产油井的页岩油产能差异较大, 表明陆相页岩油作为一种全新资源类型, 效益勘探开发还面临一系列科学问题, 需要进一步加强地质基础研究攻关。

国内外页岩油勘探开发的典型案例多是在页岩层系中选取致密砂岩或碳酸盐岩夹层作为“甜点层”, 借助长水平井体积压裂模式进行商业开发。不同的是, 松辽盆地古龙凹陷青山口组页岩整体含油, TOC>1% 的富有机质页岩占比达 80% 以上, 致密砂岩或碳酸盐岩夹层厚度薄(单层厚度仅 5~15 cm)、水平连续性差、垂向分布规律不明显, 测井难识别。青山口组纹层页岩则具有有机质含量高、生油量大, 页理缝极发育、含油量高等特点, 粉砂岩/碳酸盐岩纹层能够有效改善岩石力学性质、可压性好, 是潜在的有利“甜点层”。因此, 明确古龙凹陷青山口组富有机质纹层页岩成因机制, 揭示“甜点层”的垂向和水平分布规律, 对于古龙页岩油勘探开发具有重要科学意义和实践价值。

有机岩石学和地球化学分析显示, 青山口组页岩的生油组分主要是层状藻类体, 多呈条带状分布, 平行于层理面。典型富有机质页岩中的层状藻类体主要来自于行光合作用的浮游菌藻类(如蓝细菌、沟鞭藻和疑源类), 在沉降过程中经细菌降解埋藏后, 具有极高的生烃潜力, 也是生油能力最高的 I 型干酪根的主要组成部分。实体化石结果显示, 青山口组页岩中球形疑源类占绝对优势(平均 85%), 沟鞭藻次之(平均 15%)。沟鞭藻的贡献得到了其专属生物标志(甲基藻甾烷)在青山口组页岩中以较低浓度(5.2~

332.2  $\mu\text{g/g}$ ) 被检出的证据支持。但是, 低熟页岩抽提物中  $\text{C}_{30}$  藿烷含量(1242.3~4068.3  $\mu\text{g/g}$ ) 显著高于  $\text{C}_{29}$  甾烷(251.6~2979.0  $\mu\text{g/g}$ ), 提示能够生成藿烷的原核细菌对沉积有机质的贡献大于能够生成甾烷的真核藻类。2 $\alpha$ -甲基藿烷、3 $\beta$ -甲基藿烷和芳基类异戊二稀烃作为蓝细菌、甲烷氧化菌和绿硫细菌的专属生物标志化合物, 也在青山口组低熟/未熟页岩中广泛检出, 这意味着青山口组有机质的生物母源并非传统认为的真核浮游藻类, 而是多元的, 且存在较高等度的低等疑源类、原核细菌, 乃至古菌的贡献。

在青山口组纹层状页岩中, 介形虫灰岩纹层和白云岩纹层占比较高。介形虫灰岩虽然主要来自于介形类生物壳体的成岩矿化, 但壳内仍含有较高含量的铁白云石。这些铁白云石和白云石的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  明显偏重(+4‰~+15‰), 指示沉积有机质经历了产甲烷发酵阶段, 在生成  $^{13}\text{C}$  亏损的甲烷后, 同步生成  $^{13}\text{C}$  富集的碳酸氢根, 被  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等捕获后生成(铁)白云石。由于细菌硫酸盐还原反应对细菌产甲烷作用有强烈抑制作用, 这意味着青山口组纹层状页岩有机质并非富集于硫化水体环境, 而是贫硫酸盐湖泊环境。白云石结核中的 Sr 同位素与同时期海水更为接近, 圈层式的微量元素富集指示了底水经历了弱氧化至铁化、锰化的动态演化, 可能与海水入侵有关。由此表明, 青山口组沉积期的海侵事件可能为淡水为主的湖泊水体咸化分层、初级生产力勃发、有机质富集、纹层页岩发育、乃至现今的页岩油富集提供了重要地质约束。

总的来看, 微生物对松辽盆地青山口组页岩油的形成和富集有着重要贡献, 不仅是生油有机质的最主要来源, 还是碳酸盐岩纹层形成的最主要推手, 在海侵地质事件背景下, 为页岩油“甜点层/区”的最终形成起到了至关重要的作用。

基金项目: 中国石油勘探开发研究院院级项目(2021ycq01)、黑龙江省揭榜挂帅项目和大庆油田院士工作站项目

第一作者和通讯作者简介: 王华建(1984-), 高级工程师, 研究方向: 烃源岩地球化学. E-mail: wanghuajian@petrochina.com.cn

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## 矿物演化研究成为现代矿物学重要发展方向

鲁安怀<sup>1\*</sup>

1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

几个世纪以来, 矿物学家一直在探索单个矿物的成分、结构、性质、产状和用途, 积累了极为丰富的矿物学资料。传统矿物学研究在个案研究中积累资料, 从现象中挖掘出本质认识。如法国矿物学家 Haüy (1822) 在观察与研究破碎的方解石晶体总是呈现完美的菱面体形态时, 发现了晶体内部的周期结构, 创立了矿物晶体结构研究方向。矿物晶体化学研究极大地带动了传统矿物学发展, 甚至推动了相邻学科如物理学和化学的发展。矿物晶体化学出身的俄罗斯化学家门捷列夫 (1869) 在研究矿物晶体化学过程中发现了元素周期表就是鲜明的例证。

矿物演化研究 (Hazen et al., 2008) 是对矿物晶体化学研究的丰富与发展。系统的、变化的、演变的的研究方法尤为可贵。特别在大力发展系统地球科学的今天, 在积累有大量研究资料的基础上, 不仅要整体上认识地球、认识自然, 而且复杂的自然作用系统也要从更全面、系统的角度去揭示普遍规律, 更要认识与理解 46 亿多年地质作用与演化的自然过程, 矿物演化研究方向应运而生。我国学者在上世纪 80 年代初曾提出矿物演化研究方向 (郭承基等, 1981)。

当然, 目前提出的主要强调矿物组合和矿物种的演化。事实上, 矿物化学成分和晶体结构以及由此产生的矿物性质, 在地质历史上也是逐渐变化的。揭示这种变化规律, 无疑对认识与理解地质作用过程是个很大的理论发展。前苏联矿物学家尤仕金 (1987) 在研究矿物晶体结构的演化特征时提出, 地球早期形成的矿物多属于等轴晶系, 到了花岗岩形成才出现对称程度最低的三斜晶系, 如微斜长石。我们在研究中国胶东地区区域地质时曾提出, 从前寒武纪结晶基底到中生代花岗岩再到金矿体中, 矿物含 Cr 元素的系统演化特征, 揭示矿物演化示踪地质作用过程 (鲁安怀等, 1995)。含 Mn 矿物的演化涉及到地球产氧作用与大氧化事件以及对地表转化太阳能作用等 (Lu et al., 2019, 2021)。固体地球岩石圈演化到一定阶段,

必然对应着一定的矿物组合、矿物种及其化学组成、微量元素和同位素特征和晶体结构特征, 这些构成深时矿物演化指纹性特征有待深入探讨与发展。

将静态的矿物晶体化学研究, 发展到动态的矿物演化研究, 特别是联系形成矿物的物理、化学和生物作用过程, 必将带来矿物学研究大发展。为现代矿物学继续作为系统地球科学的基础学科地位, 打下了坚实基础。我们现在研究的多是矿物的“今生”, 矿物的“前世”也是矿物学工作者研究的重点。往往矿物的“前世”与地质作用过程联系紧密, 有时还能成为寻找整个地球“前世”的一把钥匙, 因为地球演化的过程常常蕴藏在矿物所经历的发生、发展和变化的矿物个体系统发生史与矿物系统发生史之中。值得指出的是, 矿物共生组合研究强调的就是矿物系统发生史研究。矿物系统发生史包含了矿物个体发生史 (陈光远等, 1988)。也正是矿物系统发生史才能更全面地反映整个地球发生史, 对于了解地球过去, 并预测地球未来, 属于何等重要的基础性研究工作。

矿物与物理学、化学的关系不言而喻, 当前矿物学与生物学的关系也正在被揭秘。生命演化基于矿物演化之上。矿物是如何影响生物的, 就连基本的生物左右对称, 也被认为可能受早期矿物二次轴对称特征的影响。矿物在生命起源过程中的作用也是值得探讨的重大命题。反过来, 生物过程也是影响矿物的, 正如 Hazen (2022) 所提出, 生物的出现, 矿物种跃升到 4000 多种, 背后的调控因素与形成机制便成为矿物演化研究方向的应有之责, 也为我们未来深空探索并寻找地外生命和宜居星体提供了一种新的思路。

自然过程总是不断发展的过程, 是从少到多, 从单一到多样, 从个体到系统, 从低等到高等, 从简单到复杂的过程。建立在对单个矿物晶体化学研究基础上的特别是得到大数据科学支撑的反映地质作用特点的矿物演化研究方向, 真正成为现代矿物学的重要发展方向, 具有旺盛的生命力。

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 42192502)

\*作者简介: 鲁安怀 (1962-), 教授, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: ahlu@pku.edu.cn

· 专题 1: 矿物与微生物共演化 ·

## 水钠锰矿/有机质界面光电子传递动力学机制研究

叶欢, 李艳\*, 胡昭阳, 殷荣章, 黎晏彰, 庄子仪, 丁竑瑞, 鲁安怀

北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

水钠锰矿是广泛分布于多种地表生境中的强氧化性矿物, 其与有机碳之间的电子传递反应, 是地表主要的碳循环途径之一。目前针对这一过程, 仍缺乏微观电子传递动力学机制方面的研究。

基于此, 我们系统地开展含有不同官能团(羧基、醛基、羟基等)的小分子有机物与水钠锰矿界面电子转移过程的研究, 揭示了二者之间发生光电子一价电子两步连续的单电子转移过程, 导致水钠锰矿的还原与有机质的氧化降解。在反应初期, 水钠锰矿在结构内逐渐产生低价态锰的积累, 降低锰氧化度; 但同时由于水钠锰矿结构本身有一定的电荷缓冲能力, 使得初始  $Mn^{2+}$  释放速率较慢。随着水钠锰矿结构中低价锰不断积累, 其释放速率不断提高, 当释放速率与生

成速率相当时, 实验现象表现为以释放  $Mn^{2+}$  为主, 矿物锰氧化度变化趋缓。在一定 pH 条件下,  $Mn^{2+}$  释放速率从甲醛到甲酸、甲醇依次降低, 但在不控制 pH 的条件下, 甲醛与甲酸呈现相反趋势。XAS 显示样品随着还原程度的增加, 锰氧八面体逐渐从共棱向共角顶转化。

结合实验数据进一步分析发现,  $Mn^{IV}$  还原与  $Mn^{2+}$  的释放是受质子调控的过程, 质子可显著影响水钠锰矿平均锰氧化度并促进水钠锰矿与有机质之间的电子传递。理论计算揭示了光照对水钠锰矿氧化有机物的促进程度与有机质在溶液中的离子化程度相关。该研究揭示了自然界中水钠锰矿与有机质界面电子传递动力学驱动的锰碳耦合循环机制。

基金项目: 近海与河口透光层半导体矿物协同微生物驱动碳氮硫循环的机制研究 (91851208)

第一作者简介: 叶欢 (1998-), 博士生, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: yehuan1998@126.com

\*通信作者简介: 李艳 (1982-), 副教授, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: liyan-pku@pku.edu.com