

文章编号: 1001-8166(2010)12-1325-12

# 热液喷口系统中 Fe-Si 氧化物沉淀体的形成及微生物的作用\*

孙治雷<sup>1,2</sup>, 李 军<sup>1,2\*</sup>, 孙致学<sup>3</sup>, 黄 威<sup>1,2</sup>, 崔汝勇<sup>1,2</sup>, 李季伟<sup>4</sup>

(1 国土资源部海洋油气资源和环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071;

2 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071; 3 中国石油大学石油工程学院, 山东 青岛 257061;

4 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

**摘 要:** 根据形貌识别以及分子生物学最新研究结果, 包括 *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea* 和 *Mariiprofundus ferrooxydans* 在内的嗜中性 Fe 氧化菌在现代甚至古代热液喷口系统的 Fe 氧化物沉积体的形成中起到了重要作用。对于现代热液喷口系统而言, 还原性羽流进入氧化性海水时形成的氧化还原过渡带是嗜中性 Fe 氧化菌最重要的生存环境, 它们能在此环境中与 Fe 的无机氧化机制展开有效竞争, 藉此获取生存所必须的能量。此外, 通过静电吸引和表面活性基团的键合作用, 细胞能在其表面和附属器官形成 Fe 氧化物壳层, 从而形成与细胞自身相态相似的各种丝缕状结构。丝缕状结构生长到一定程度, 就会阻滞热液流体和海水混合, 进而在丝缕体交织成的网络内发生传导性热冷却, 使流体中的 Si 达到饱和, 在 Fe 氧化物表面沉淀下来, 形成现代热液喷口系统的 Fe-Si“二次”复合生长结构。与现代 Fe-Si 沉淀类似的古代条带状 Fe 建造 (BIF) 沉积体的近期研究成果显示, Fe 的来源很可能是前寒武纪时的热液喷口系统。由于 BIF 形成的海洋环境处于整体缺氧状态, 早期营光合作用的微生物以及与现代类似的嗜中性 Fe 氧化菌很可能都参与了这个过程。

**关 键 词:** 嗜中性 Fe 氧化菌; Fe-Si 沉淀; BIF; 热液喷口系统

**中图分类号:** P738.6 P595 **文献标志码:** A

## 1 引 言

Fe 氧化物 (以下简称 Fe 氧化物) 通常出现在洋中脊或弧后扩张中心的热液系统之中, 在与扩张中心有关的海山和板块内部火山地区也可见到, 其出现能覆盖较大范围的海底区域<sup>[1-9]</sup>。过去人们习惯于将 Fe 氧化物的形成归因于无机因素控制下的热液物质或水成组分的沉淀, 但近年来, 在现代和古代 Fe 氧化物沉积体 (包括更为常见的 Fe-Si 沉积

体) 中频频发现的丝缕状结构 (微米尺度) 引发了人们的极大兴趣, 并对传统的无机成因提出了质疑<sup>[3-6, 9-13]</sup>。最近研究发现, 一些 Fe 氧化物在细胞周围能形成圆柱状的外壳, 毫无疑问地证明了微生物在这一过程中的作用; 同时 Fe 氧化物丝缕体的形貌与现代嗜中性 Fe 氧化菌的结构具有非常高的相似度。通过现代分子生物学技术的运用, 人们至少已经确认某些微生物在现代热液喷口系统的 Fe 氧化物沉淀的形成中起到了重要作用<sup>[8, 9, 14, 15]</sup>。所有

① 收稿日期: 2010-11-02 修回日期: 2010-11-11

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目“黄海北部晚第四纪沉积格局及物源控制” (编号: 40976036); 国际海底区域研究开发“十一五”项目“现代海底热液硫化物矿床与古代相似矿床成矿特征的比较研究” (编号: DYXM-115-02-1-09); 国家高技术研究发展计划重点项目“大洋钻探站调查关键技术研究” (编号: 2008AA093001)。

作者简介: 孙治雷 (1975-), 男, 山东沂南人, 博士, 主要从事海洋地球化学、矿物学研究, E-mail: zhikisun@yeah.net

\* 通讯作者: 李军 (1974-), 男, 山东滕州人, 副研究员, 主要从事矿物学、矿床地球化学研究, E-mail: junli741001@gmail.com

这些研究结果表明,某种程度上 Fe氧化物的丝缕状结构可以作为现代和古代热液沉积体中的一种生物标志<sup>[13-16]</sup>。与现代热液 Fe氧化物沉积相对应的古代沉积类型为 Fe建造和碧玉沉积体。从早元古晚期到始新世晚期的相当数量的碧玉沉积体中均含有大量形态多样的赤铁矿质丝缕体,其中一些丝缕体与现代热液喷口系统中发现的由嗜中性 Fe氧化菌形成的结构具有非常好的可对比性<sup>[10-17-19]</sup>,这表明热液系统中微生物因素主导的 Fe氧化物沉淀可以上溯到 BIF大规模出现时间,即 18~27 亿年前甚至更早<sup>[20-22]</sup>。

自 20 世纪 70 年代末现代热液喷口发现以来,人们将大量的精力和研究重点置于各种类型的烟囱体结构及与硫化物有关的生物群落之上,而对于分布更加广泛的现代 Fe氧化物沉积体一直缺乏关注。近年来,一方面由于人们认识到 Fe元素的地球化学循环直接控制着热液流体中其他元素自喷口系统进入海洋的行为<sup>[15-23]</sup>,另一方面随着分子生物学手段的引入和发展以及出于对地球生命起源甚至地外生命等重大问题的探索<sup>[16-24]</sup>,人们才得以重新审视 Fe氧化物和 Fe-S 沉积体的形成机制及地质演化的有关问题。本文结合作者当前已开展的工作,综述了当前热液系统 Fe氧化物沉积体形成机制的最新研究成果,特别对于这一过程中涉及的微生物的作用进行了阐释和讨论;同时,还讨论了与 Fe氧化物关系密切的 S 质的沉淀;通过古今 Fe-Si氧化物沉积体的对比,探讨了 BIF 的形成机制以及可能涉及到的微生物的作用,以期加深人们对于该类沉积体的理解和重视。

## 2 现代热液喷口流体中的 Fe 及其化学动力学特征

Fe 是地壳中丰度占第四位的元素,由于它在海洋和淡水系统所具有的生物化学循环方面的重要性,近年来已经逐渐成为许多研究的焦点<sup>[25-28]</sup>。热液流体端元中的还原性 Fe<sup>2+</sup> 是从流体中直接沉淀形成的 Fe氧化物的最重要的物质来源,当前从热液喷口系统直接进入海洋的 Fe 高达  $3 \times 10^{11} \text{ mol/a}$ <sup>[29]</sup>。Fe 在还原性的流体端元以溶解态的 Fe<sup>2+</sup> 存在,但是一旦与周围海水接触,就会以三价 Fe 的氧化物形式沉淀下来。热液流体中溶解态的 Fe 的含量与周围水体中 Fe 的含量比可达到  $\sim 10^6:1$ <sup>[30-32]</sup>。这样高化学梯度的流体一旦进入周围水体,一方面 350°C 以上的高温流体很快冷却到 30°C 以下,促使

很多在高温下饱和的矿物产生迅速沉淀(比如一系列含 Fe 的金属硫化物);另一方面,含硫化物的热液流体和氧化性的海水混合,形成了一个过渡性质的氧化还原带,导致了大量悬浮性质的 Fe氧化物颗粒在此形成。

溶解态的 Fe<sup>2+</sup> 和氧气的反应非常迅速, Millero 等<sup>[33]</sup> 定义了海水环境中这个反应的速率如下:

$$-\frac{d[\text{FeII}]}{dt} = \frac{K_H[\text{O}_{2\text{aq}}]}{[\text{H}^+]^2} \cdot [\text{FeII}]$$

当氧化速率 ( $-d[\text{FeII}]/dt$ ) 和质子含量的电势 ( $[\text{H}^+]^2$ ) 成反比例关系时, pH 的重要性变得非常明显。中性条件下,这种反应会非常迅速,能在数分钟内完成<sup>[34]</sup>。而流体酸性越强, pH ( $= -\lg[\text{H}^+]$ ) 的值越低, Fe<sup>2+</sup> 的氧化速率越低,反应就会变得很缓慢。但对于有限的现代热液喷口的研究表明,流体中的 Fe<sup>2+</sup> 的实际氧化过程并非很好地遵循该规律。例如, Boyd 等<sup>[3]</sup> 在研究 Franklin 海山的 Fe氧化物的沉淀动力学工作中发现,根据实测的周围水体中的溶解氧含量  $P(\text{O}_2)$ , 流体的 pH 值以及流体喷出的速度,最多有 0.4% 的 Fe 作为氧化物在喷口附近沉淀下来,而绝大多数的 Fe 以溶解态进入了周围水体。按该结果,一个喷口在其附近一年仅有 26 g 的氧化物沉淀下来,显然不可能形成喷口附近大体积的 Fe氧化物沉淀。研究者认为,实际的 Fe 的沉淀速度远远大于理论推导的数值,流体中的还原性 Fe 在微生物酶的催化作用下克服了无机动力学的障碍,促使溶解态的 Fe 迅速沉淀是一个重要原因;另据 Emerson 等<sup>[35]</sup> 估算, Loihi 海山热液喷口中最少有 60% 的 Fe<sup>2+</sup> 是被各种嗜中性铁氧化菌所氧化的。这都表明热液喷口环境中,热液流体中 Fe<sup>2+</sup> 的氧化过程中普遍存在着生物和无机因素的竞争。

## 3 热液流体中 Fe氧化物的微生物成矿机理

### 3.1 参与 Fe氧化物形成的微生物的类型及有机-无机竞争机制

生物对羽流中溶解态 Fe<sup>2+</sup> 利用的直接结果是形成各种 Fe 的氧化物沉淀,虽然在不同自然环境中已发现的生物成因的 Fe氧化物种类众多,且具有不同的结晶度和粒级,但热液喷口系统中占绝大多数的是在 XRD 谱图上显示 2 个隆起峰的水铁矿 (2-line ferrihydrite, 以下简称水铁矿) 且结晶度很差<sup>[4,5,9,13,36]</sup>,通常伴随着一定含量的 Si 氧化物,少数情况下还有 Mn 氧化物。

迄今对于生物促进 Fe 氧化物沉淀的最终目的及具体机制还处于探索性阶段<sup>[13, 36]</sup>, 但大量研究已表明现代热液喷口系统各种不同形态的 Fe 氧化物代表了不同微生物的代谢产物。过去数十年, 从世界各地许多的热液喷口系统都获得了低温的 Fe 氧化物沉淀。这些沉淀物多呈丝缕状, 其直径通常在 1~5 μm, 长度在数十到数百 μm 之间, 并具有非常独特的形态(图 1), 一些研究者注意到这些独特的形状和嗜中性 Fe 氧化菌形成的氧化物的形状非常类似<sup>[4, 5, 13, 35, 37]</sup>, 这些 Fe 氧化菌包括 *Gallionella ferruginea*, 它产生双螺旋状的形态; *Lepidothrix ochracea* 形成长直杆状 Fe 氧化物外壳。此外, 从 Loihi 海山的热液流体中分离出来的 *Mariprofundus ferrooxydans*

(又称 PV-1 菌株), 能形成细长 (< 1 μm) 的无规则弯曲状的 Fe 氧化物<sup>[6]</sup>, 而这种形态与在此喷口中发现的 Fe 氧化物的形态非常一致<sup>[13]</sup>, 另外, 上述各种形态的 Fe 氧化物在喷口系统中的蚀变的硫化物表面也有发现<sup>[26, 38]</sup>。随后, 越来越多的研究表明, 包含 *Mariprofundus ferrooxydans* 在内的 Zeta 变形杆菌, 在热液流体的 Fe 氧化过程中起到了重要作用。例如, 人们在南马里亚纳海沟中的 Fe-Si 氧化物、菌席和洋壳流体中发现 Zeta 变形杆菌占到了总微生物群落的 6%~32%<sup>[8, 14]</sup>。总之, 借助非培养和培养的分生物学研究, 人们当前已确证了嗜中性 Fe 氧化菌在现代热液系统中的存在<sup>[6, 9, 15]</sup>。

这些嗜中性的铁氧化菌实际上代表了这样一类

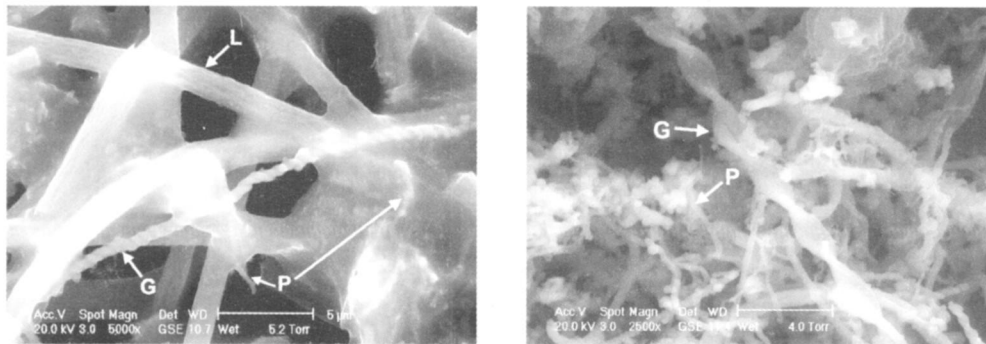


图 1 现代热液喷口矿化的嗜中性 Fe 氧化菌形态 (SEM)<sup>[5]</sup>

### Fig 1 Filaments formed by neutrophilic Fe-oxidizing bacteria in modern hydrothermal environments<sup>[5]</sup>

*Mariprofundus ferrooxydans* (又称 PV-1 菌株); *G-Gallionella ferruginea*; *L-Lepidothrix ochracea*. 样品均来自 Juan de Fuca 洋脊热液喷口

*P-Mariprofundus ferrooxydans* (PV-1 Strain); *G-Gallionella ferruginea*; *L-Lepidothrix ochracea*.

All samples come from hydrothermal fields of Juan de Fuca Ridge

微生物, 即为了获取维持其新陈代谢的能量, 它们必须局限地生活在某种特殊的地球化学环境中<sup>[26, 39~42]</sup>, 在此种生境中它们必须与快速消耗  $Fe^{2+}$  的无机氧化机制展开有效地竞争才能生存下来。对于这种竞争机制的研究, 陆地水体中已经研究较多<sup>[15, 28, 39, 40, 42~44]</sup>, 但由于海底热液喷口在取样和实际观测上存在诸多困难, 对于该机制的进一步研究还有待拓展。

嗜中性 Fe 氧化菌对于中性条件下还原态 Fe 氧化的催化作用不容忽视, 比如, Kasan a 等<sup>[45]</sup> 研究表明, 与纯粹的无机反应相比, 中性条件下 Fe 氧化菌能使 Fe 的氧化速率增加 4 个数量级以上, 而在中性条件下开展的其他对比研究结果显示, 嗜中性 Fe 氧化菌至少催化了 50%~80% 的  $Fe^{2+}$ <sup>[39, 40, 43, 44]</sup>, 这都表明微生物在中性条件下 Fe 的氧化过程中起到了重要作用。从热液喷口获得的 Fe 氧化物的形态来

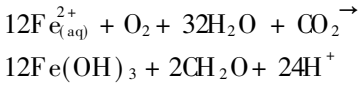
看, 丝缕状结构的出现代表了微生物的活动结果<sup>[13]</sup>, 而同时出现的不规则球粒状 Fe 氧化物的产生可能是无机因素直接作用下的氧化沉淀结果, 但实际上更通常的情况是丝缕状结构和无规则球状结构经常交互生长一起(图 2), 甚至有时候后者的含量还大于前者的含量, 这表明生物作用和无机作用通常是相互交织的, 在时间上并无先后的差别。这使作者认为无机因素和生物因素之间遵循“先占先得”的原则, 存在着激烈的竞争。

### 3.2 微生物在 Fe 氧化物沉淀中的主要作用

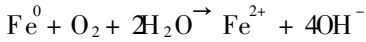
已有的研究表明, 热液喷口出现的 Fe 氧化物丝缕体实际上是围绕细胞表面(包括细胞壁和胞外物质)、附属器官表面形成的 Fe 氧化物的外壳<sup>[4, 5, 13, 35]</sup>。这种现象引出了 2 个基本问题: ①微生物是如何促进矿物成核的? ②其目的又是什么?

嗜中性 Fe 氧化菌对于热液流体中溶解态的 Fe

的利用首先出于获取能量维持生命的需要。中性环境中,微生物必须同相对迅速进行的  $\text{Fe}^{2+}$  的无机氧化反应竞争才能获得能量,同时,它们从  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  氧化过程中获取到的能量也非常有限 ( $\Delta G^{\circ} = -109 \text{ kJ/mol}^{[6]}$ ),这决定了热液喷口系统的嗜中性  $\text{Fe}$  氧化菌必须分布在有氧—无氧之间的氧化还原过渡带中,同时需要持续的  $\text{Fe}^{2+}$  的供应<sup>[6]</sup>。生物成因的  $\text{Fe}$  氧化是一种酶促过程,其主要氧化反应如下<sup>[43 46 47]</sup>:



此外,Emerson 等<sup>[6]</sup>还报导了新近分离出的 *Mariprofundus ferrooxydans* (PV-1 菌株)不但能利用溶解态的  $\text{Fe}$  同时还可利用  $\text{Fe}$  单质作为能量来源,其反应如下:



通过上述反应,  $\text{Fe}$  氧化菌不仅将  $\text{Fe}^{2+}$  转换为  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Fe}^0$  转换为  $\text{Fe}^{2+}$ ,而且还能够从这一过程中获取维持自身生命活动所必须的代谢能量,所以微生物利用溶解态或直接利用单质态  $\text{Fe}$  首先是一种主动反应。

不仅如此,生物成因的  $\text{Fe}$  的沉淀在很大程度上也涉及了被动反应。大多数细菌由于质子化作用的结果,其细胞壁与胞外物质均为负电性<sup>[48 49]</sup>。负电性的细胞表面和正电性的矿物(如  $\text{Fe}$  氧化物)由于静电相互吸引,加上这 2 种表面的憎水性,通常会导致矿物在细胞表面的沉淀<sup>[50]</sup>。细胞表面以及胞外多聚物所具有的数种表面活性基团,如羧基、磷酸基、羟基等也能键合溶解态的  $\text{Fe}$  以及其他金属物质<sup>[51 48 4 52 15]</sup>。图 3 是 *Leptothrix ochracea* 在体外形成  $\text{Fe}$  氧化物外鞘但活体细胞还在内部的实例图,证实了这一过程。在实验室开展利用单一菌株培养的实验结果显示在过饱和条件下,  $\text{Fe}^{3+}$  吸附到细胞表面可以导致  $\text{Fe}$  氧化物成核作用的发生<sup>[53]</sup>。Châellier 等<sup>[52 54]</sup>的实验结果也显示,在  $\text{pH}$  为 7 且存在多种细菌的条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  可迅速发生无机氧化反应,从而促使水铁矿或纤铁矿等在细胞表面或者附近产生。

中性或近中性条件下,微生物氧化的代谢终产物  $\text{Fe}^{3+}$  的溶解度非常低 ( $\text{nmol/L} \sim \mu\text{mol/L}$ )<sup>[15]</sup>。  $\text{Fe}^{3+}$  一经形成,其氧化物便会沉淀下来。随着微生物代谢活动的进行,附着在细胞表面的难溶矿物越来越多,逐渐阻止微生物所必需的营养物质进入细胞,削弱微生物的跨膜运输,引起微生物代谢活动的

停滞,最终导致细胞死亡。而为了避免此种情况的发生,  $\text{Fe}$  氧化菌形成了多种  $\text{Fe}^{2+}$  氧化和  $\text{Fe}^{3+}$  的转移、搬运机理来保持  $\text{Fe}^{3+}$  的含量,并且不断地将形成的  $\text{Fe}$  氧化物转移至距离细胞表面一定距离的位置,以保持微生物所需的营养物质顺利进入细胞<sup>[15 55]</sup>。此外,针对这个问题,嗜中性  $\text{Fe}$  氧化菌还衍生发展了其他一些策略:如 *Leptothrix* 和 *Gallionella*, 其代谢过程产生的胞外多糖(也就是外壳)或者细胞外螺旋形的柄状物可以使细胞本身避免结壳<sup>[37]</sup>;同时,严格限定  $\text{Fe}^{2+}$  在 *Gallionella ferruginea* 的柄状物处发生氧化也可以有效避免代谢过程中所产生的高活性氧气分子可能对细胞本身带来的伤害<sup>[55]</sup>,并藉此促进新陈代谢反应产生更多的能量<sup>[56]</sup>。总之,矿物在细胞表面的沉淀代表了微生物的一种生存机制或策略<sup>[36]</sup>。

#### 4 现代热液喷口系统中 $\text{Fe}$ - $\text{Si}$ 氧化物沉淀的形成

除了因为吸附络合作用所清扫的少量金属元素和水合阴离子之外,流体中现代热液喷口的  $\text{Fe}$  氧化物总是伴随着大量的  $\text{Si}$  的沉淀而发生的。在大多数实例中,热液  $\text{Fe}$ - $\text{Si}$  氧化物沉积中的  $\text{Si}$  的含量是占主导地位的,据 Little 等<sup>[13]</sup>总结来看,其质量百分含量最高可达 73%,作者在 Lau 盆地 Valu Fa 洋脊进行的研究结果甚至显示  $\text{Fe}$ - $\text{Si}$  沉积体中  $\text{Si}$  的质量百分含量可高达 77.35%。这些数据都表明热液流体中  $\text{Fe}$  和  $\text{Si}$  的沉淀可能存在着复杂的内在联系。事实上,从地质历史上来看,  $\text{Fe}$  和  $\text{Si}$  沉淀也常常是相互伴随出现的,如陆地环境中的  $\text{Si}$  质喷流岩以及前寒武时期的 BE,都是  $\text{Fe}$  氧化物伴随着大量的  $\text{Si}$  氧化物沉淀,这使我们有必要对现代热液喷口  $\text{Fe}$ - $\text{Si}$  的共沉淀机制进行探讨。

现代热液喷口的流体富  $\text{Si}$ (如 Mariner 热液场流体中  $\text{Si}$  达到  $15.2 \sim 15.6 \text{ mmol/kg}$ <sup>[57]</sup>),但由于现代海水整体贫  $\text{Si}$ ( $0.12 \text{ mmol/kg}$ <sup>[57]</sup>),热液与周围水体的简单的两端元混合,并不能使  $\text{Si}$  达到饱和状态<sup>[12 58]</sup>,这引发了热液流体中  $\text{Si}$  是如何达到饱和状态的问题。Juniper 等<sup>[59]</sup>通过对 EPR 和 Juan de Fuca 洋脊的  $\text{Fe}$ - $\text{S}$  沉淀物的研究认为,贫硫化物的低温流体自下而上穿越生物菌席时,  $\text{Fe}$  氧化菌会出于获取能量的需要而促使流体中的  $\text{Fe}^{2+}$  在自己胞外沉淀,从而形成  $\text{Fe}$  氧化物壳体,而这些  $\text{Fe}$  氧化物由于  $\text{Fe}$  氧化菌形态不同而具有各种各样的丝缕状结构,从而导致菌席的密度增大,流体在其中的流动受

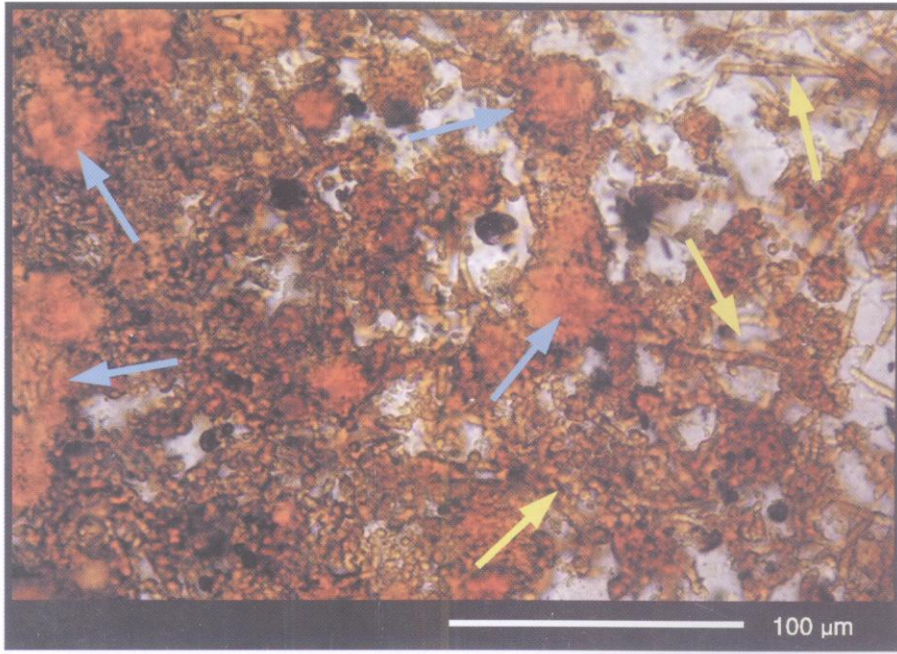


图 2 现代热液喷口 Fe 氧化物产状光学显微图 (Lau 盆地 Vai Lili 热液场)<sup>[60]</sup>

Fig. 2 Modern hydrothermal iron oxides transmitted light photomicrographs

蓝色箭头表示不规则球粒,代表无机因素控制下的沉淀产物;黄色箭头表示丝缕状,代表微生物催化结果

Note that the irregular granules (blue arrows) and filaments (yellow arrows), samples from Vai Lili filed, Lau basin<sup>[60]</sup>

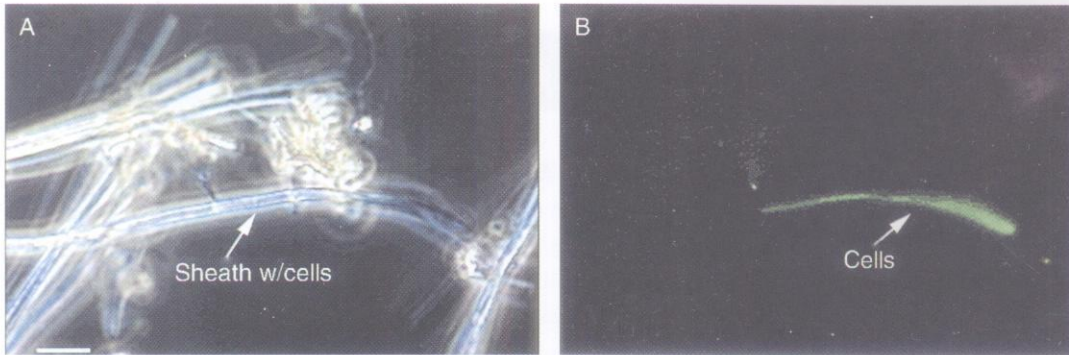


图 3 带铁氧化物外鞘的嗜中性 Fe 氧化菌 *Leptothrix ochracea*<sup>[35]</sup>

Fig. 3 *Leptothrix ochracea* enclosed by iron oxide sheaths at the Pohaku vents

样品取自 Pohaku 喷口,以 Syto 染色;A、B 分图为同一视域,其中 B 为荧光照片显示被 Fe 氧化物外鞘包裹的生物体,

照片显示大多数外鞘内已经没有生物活体存在,比例尺为 5 μm

The sample has been stained with Syto Panel B is the same image as in panel A but viewed by epifluorescence to reveal a filament of cells inside the iron-encrusted sheath. The cells are only visible when stained; most of the sheaths are empty. Scale bar, 5 μm<sup>[35]</sup>

限,进而发生传导性热冷却,导致菌席中的 Si 达到饱和状态,键合于 Fe 氧化物之上沉淀下来。而一旦 Si 在 Fe 氧化物表面成核,其沉淀将会变得非常迅速,最终导致 Si 沉淀不再受 Fe 氧化物的影响,完全在无机因素的控制下进行,从而导致菌席的矿化,形成 Fe-Si 氧化物层。这个过程被形象地展示在图 4 所示的模式图中。这种机制的最典型的野外证明就是 Fe-Si 丝缕体“二期次”生长模式的存在(图 5),

即微米尺度上内层富 Fe 外层富 Si 的产状<sup>[60]</sup>。

从 Fe-Si 氧化物的结构而言,水铁矿中有 35% 的 Fe 处于四面体片中<sup>[61]</sup>,而 Si 对于四面体片中的 Fe 的替代能有效阻止水铁矿向赤铁矿等结晶度较高的 Fe 氧化物转变<sup>[62]</sup>。纯净水铁矿结构中的 Fe 被不同比率的 Si 替代时,矿物脱羟基作用发生的温度有大幅度的提高。如当 Si 在水铁矿结构中达到 4.90% 时,脱羟基温度可从纯净水铁矿的 331℃ 提

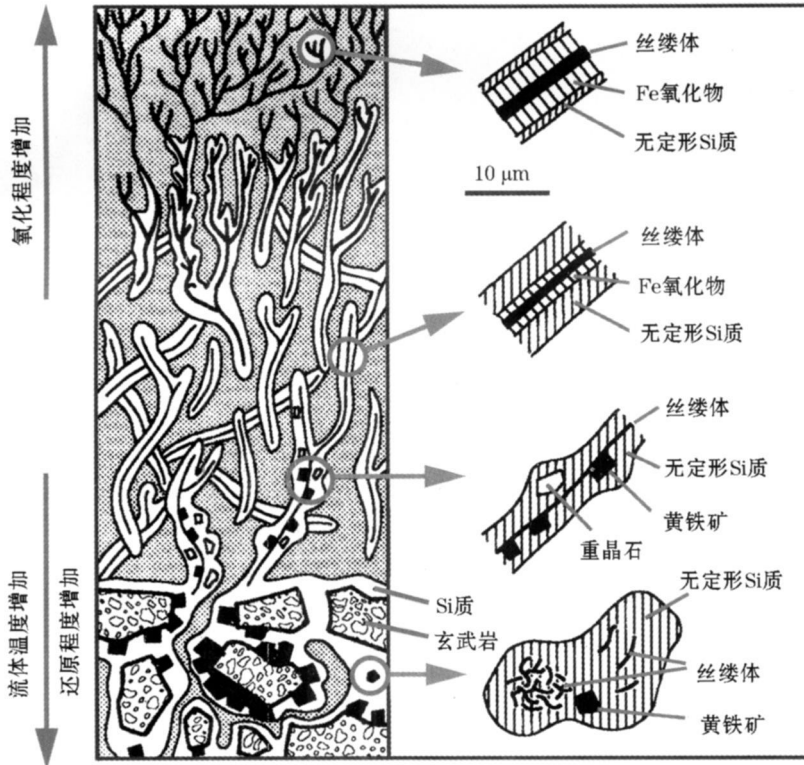


图 4 现代热液喷口系统 Fe-Si 氧化物复合结构形成模式图<sup>[59]</sup>

Fig 4 Schematic drawing of the Fe-Si composite structure formed in modern hydrothermal systems<sup>[59]</sup>

高至  $778^{\circ}\text{C}$ <sup>[63]</sup>。也有实验表明,当结构中 Si/Fe 摩尔比超过 0.10 时,加热到  $800^{\circ}\text{C}$  (36 h) 并不能使水铁矿向赤铁矿转变<sup>[64]</sup>,其原因在于 Fe-O-Fe 键的形成必须以 Fe-O-Si 键的断裂为前提,当四面体中的 Si 含量逐渐增多时,破坏该键所需要的能量(温度)也逐渐加大。同时,即使发生了 Fe-O-Si 键的断裂,由于 Si 和 Fe 离子的不相容特征也很难使其絮凝在一起<sup>[62]</sup>。这些都导致现代热液喷口中 Fe-Si 氧化物的热稳定性大大提高。从这个角度看,如何解释现代 Fe-Si 沉淀物在埋藏历史中演变为结晶度更高的 Fe-Si 氧化物可能成为古、今类似沉积体对比研究的一个关键。

## 5 古代 Fe-Si 沉淀体 (BIF) 的形成及可能的微生物的作用

Fe-Si 氧化物沉积体的出现贯穿于地球演化的大部分时期,陆地环境中除了大量较年轻的 Si 质喷流岩外<sup>[10-13, 65]</sup>,最重要的当属前寒武纪(太古代与元古代)大规模出现的 BIF。古代 BIF 大规模出现的时间约在 18~27 亿年前,其谜一样的物质来源和形成机制一直困扰着人们。但随着与现代海底热液

系统对比研究的开展,越来越多的研究者确信 BIF 中的 Fe 来源于当时海洋中存在的类似热液喷口系统<sup>[21, 66-68]</sup>。据 Holland<sup>[69]</sup>推测,如果没有海洋的参与,仅凭火山活动和陆地径流的搬运来源的 Fe 并不足以形成数量如此巨大的 BIF(其 Fe 的堆积速率可达到  $2 \times 10^{10}$  kg/a),这个观点也得到了近期开展的其他一些研究结果的证实<sup>[21, 68, 70]</sup>。由于太古代海洋里热液循环速率比现代大 3 倍以上<sup>[21]</sup>,能提供更高的地球化学梯度和更多 Fe-Si 的来源<sup>[66]</sup>,这些推测是可信的。Hamade 等<sup>[71]</sup>分析了 Hamersley 组(西澳大利亚)Fe-Si 条带,其 Ge/Si 比值的趋势接近现代洋中脊热液和多金属沉积物中的相应比值,这有力地支持了 BIF 的 Fe 来源于富  $\text{Fe}^{2+}$  的海洋水体的观点。

大多数研究者认为 BIF 形成的海洋环境处于一种整体缺氧状态<sup>[36]</sup>,大量的 Fe 应该以  $\text{Fe}^{2+}$  形式存在。既然 Fe 能沉淀下来,必然存在氧化能力的来源。硫酸盐还原反应是一种可能使  $\text{Fe}^{2+}$  发生氧化沉淀的营力,但是在许多 BIF 建造中,硫酸盐矿物与相应的氧化沉淀的 Fe 矿物相比,显然数量太少<sup>[66, 72]</sup>;太阳紫外线(UV)辐射也是另外一种可能

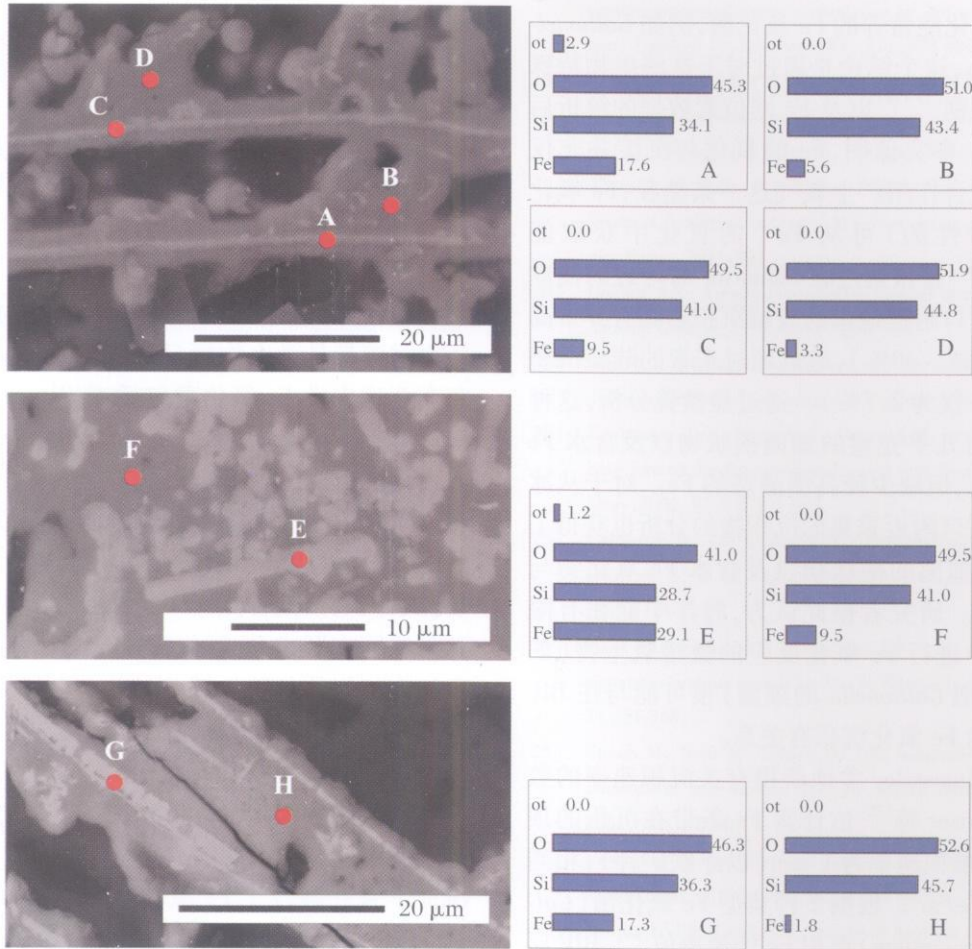


图 5 现代热液喷口系统 Fe-Si 沉淀中的“二次”复合生长结构<sup>[60]</sup>

Fig 5 SEM micrographs and EPMA analyses results of the composite structure of the network framework<sup>[60]</sup>

Lau 盆地 Hinehina 热液场, 显微电子二次成像, 左侧图中, 内部亮色细线为金属 (主要是 Fe) 含量较高的结构, 外侧暗色部分为 Si 质沉淀; 右侧为对应测点的化学成分 (能谱电子探针分析结果) 柱状图, 其中“ot”代表除“Fe-Si-O”之外的其他元素

The red solid circles mark the detecting points of EPMA, the capital letters above the red circle are testing number consistent with the letters marked in right histograms. The numbers in right histograms show the mass percentage of every element, and the “ot” represents the total percent of other elements (excluding Fe, Si and O), Lau basin

原因<sup>[73, 74]</sup>, 但近期针对于太古代海水开展的模拟实验结果显示, 通过紫外线 A 或紫外线 C 诱发产生感光氧化作用的 Fe 离子数量非常有限<sup>[74]</sup>; 硝酸盐也可作为一种氧化剂<sup>[75]</sup>, 但迄今还未有相应的实验来详细研究<sup>[76]</sup>。与此相对照, 越来越多的证据表明 BIF 形成过程中, 生物的作用成为了一个至关重要的因素。

### 5.1 营光合作用微生物的参与

前寒武纪沉积盆地中 Fe<sup>2+</sup> 氧化可能是需氧性的光合作用 (通过产生氧气分子) 导致的。早期 (厌氧) 营光合作用的生命形式很可能未演化至具有利用氧气分子能力的阶段<sup>[46]</sup>, 因此, 该时期的生物能够生存下来的一个重要前提是依靠 Fe<sup>2+</sup> 与自己产

生的有毒氧气分子迅速反应沉淀; 另一种可能是早期厌氧性的光合作用系统中, Fe<sup>2+</sup> 也可以作为电子供体而被氧化<sup>[77, 78]</sup>。现在与这些生物相类似的生物包括紫细菌和蓝细菌。无论哪种情况, 营光合作用生命形式的存在必然会对环境中的 Fe<sup>2+</sup> 产生影响。著名实例是 19 亿年前 Gunflint Fe 建造中富 Fe 叠层石中蓝细菌的发现<sup>[79, 80]</sup>。Cloud<sup>[81]</sup> 对这些蓝细菌进行了分类学方面的研究, 指出古代的蓝细菌在代谢过程中产生的氧气是导致局部还原性 Fe 被氧化并且沉淀下来的营力, 这个观点后来被 Cloud 等<sup>[82]</sup> 以及 Cloud<sup>[46]</sup> 进一步发展。

### 5.2 Fe 氧化菌的参与

另外一种解释提出 Gunflint Fe 建造中存在的微

生物属于无机化能营养的 Fe 氧化菌, 例如 *Gallionella* 和 *Leptothrix*, 这个结论是通过对于这些生物特殊的生物形态识别<sup>[17-19]</sup>以及 Fe 同位素数据的解析后得出来的<sup>[83]</sup>。事实证明, Fe 的氧化与沉淀并非仅靠微生物的光合作用产生氧气这一条途径, Fe 氧化菌(包括嗜中性的)可从 Fe<sup>2+</sup> 的氧化中获取能量<sup>[84]</sup>。Holm<sup>[85]</sup>曾报道过在 Santorini 岛附近的浅成热液系统的喷口附近地带的表层沉积物具有异常高含量的 Fe(35% ~ 40%), 远远超过正常的陆架沉积物中 Fe 的含量(仅为 2%)。通过显微镜分析, 这种沉积物中含有几乎完整的细菌柄状物以及含水 Fe 氧化物的颗粒, 但缺少较高结晶态的 Fe。对于从冰岛低温热液喷口附近采集的沉积物的分析也获得了同样的结果(细菌的柄状物以及含水 Fe 氧化物与细胞相混合)。研究者据此认为, 海洋中能在有限的氧气环境中进行 Fe 氧化反应的微嗜氧生物(如 *Gallionella* 和似 *Gallionella* 的细菌)很可能与在 BIF 中广泛发现的 Fe 氧化沉积有关系。

根据从 Hamersley 盆地获得有关沉积速率的数据<sup>[86]</sup>, Konhauser 等<sup>[22]</sup>估计富 Fe 条带在沉积的顶峰时期, 其年堆积速率为 1 mm(以赤铁矿计), 相当于 45.3 mol Fe/m<sup>2</sup>。根据 2 种典型 Fe 氧化菌(*Gallionella* 和 *Chromatium*)堆积 Fe 的速率值<sup>[44]</sup>, BIF 层在微生物催化作用下得以沉积, 理论上 *Gallionella* 的种群密度必须达到 4.3 × 10<sup>4</sup> 个/cm<sup>3</sup>, 如为 *Chromatium*, 其密度则需达到 5.7 × 10<sup>4</sup> 个/cm<sup>3</sup><sup>[22]</sup>。而这些理论数值门槛值比现在的生态系统中普遍的种群密度低 1~2 个甚至(如 *Gallionella*) 5 个数量级<sup>[43]</sup>。这充分证明这些微生物具有对 Fe<sup>2+</sup> 进行氧化并致其沉淀所必须的能力和种群密度。

虽然古代 BIF 和现代热液喷口系统的 Fe-S 沉淀在 Fe 的来源、整体性缺氧沉淀环境外以及在其中所发现的各种利用 Fe 的微生物存在着较高的相似性, 但与古代 BIF 具类似产状和规模足够大的现代 Fe-S 沉积体尚未发现<sup>[87]</sup>, 至今也没有一个能为全球科学家所接受的 BIF 形成模式。这提醒人们在利用现在热液喷口的成矿模式反演古代同类沉积形成机制时需要持谨慎态度。现代 Fe-S 氧化物并不具备古代 BIF 的规模和典型的条带产状, 并具有很高的热稳定性, 能否和/或如何在埋藏后期逐步转变为类似古代 BIF 的产状本身就是一个复杂的问题; 其次, 对于前寒武时期古海洋的氧化-还原状态的争议从来就没有停止过<sup>[65]</sup>, 也提示人们在进行古、今现代微生物成矿机制研究的时候仅仅简单地类比可

能并不是一种严谨的方法; 另外, BIF 中 Si 沉积是否具有类似于现代热液喷口系统中以传导性冷却为主的沉淀机制也有待于证实, 因为古代海洋中的 Si 也许具有比现在更高的含量甚至接近饱和状态<sup>[12]</sup>。这些问题都需要将来更加深入的研究来解决。

## 6 结 论

(1) 现代热液羽流进入周围水体时形成的氧化还原过渡带是微生物栖息的重要场所, 在此环境中存在着嗜中性 Fe 氧化菌包括 *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea* 和 *Mariprofundus ferrooxydans* 与无机 Fe 氧化因素之间激烈的竞争, Fe 氧化菌只有在这个竞争中成功才能获取必要的能量生存下来。

(2) 嗜中性 Fe 氧化菌可在其表面通过静电吸引和活性基团键合流体中的溶解 Fe, 在其体表或某种附属器官形成 Fe 氧化物外壳, 从而形成与细胞自身相态相似的各种丝缕状结构, 这构成了现代热液系统 Fe 氧化物沉积最明显的特征。

(3) 细菌表面 Fe 氧化形成的丝缕体交织成的网络结构能有效阻滞海水和热液的混合, 进而导致流经其中的流体发生传导性热冷却, 使 Si 达到饱和沉淀下来并键合于 Fe 氧化物表面形成 Fe-Si“二次”复合生长结构。

(4) 近期对与现代 Fe-Si 沉积体类似的古代 BIF 的研究成果显示, Fe 的物质来源很可能是古代海洋环境中的热液喷口系统。由于 BIF 形成的海洋环境处于一种整体缺氧状态, 早期营光合作用的微生物形式如蓝细菌、紫细菌以及嗜中性 Fe 氧化菌很可能都参与了 Fe<sup>2+</sup> 的氧化过程。

致谢: 同济大学海洋与地球科学学院陈顺为该文的撰写提供了部分资料和思路, 在此谨表示衷心感谢!

## 参考文献 (References):

- [1] Alt J.C. Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the eastern Pacific[J]. *Marine Geology*, 1988, 81: 227-239
- [2] Hekinian R, Hoffert M, Larque P, et al. Hydrothermal Fe and Si oxyhydroxide deposits from south Pacific intraplate volcanoes and east Pacific rise axial and off axial regions[J]. *Economic Geology*, 1993, 88: 2099-2121
- [3] Boyd T.D., Scott S.D. Microbial and hydrothermal aspects of ferric oxyhydroxides and ferrous hydroxides: The example of Franklin seamount western Woodlark basin, Papua New Guinea[J]. *Geochimical Transactions*, 2001, 2: 45, doi: 10.1186/1467-4866-2-45



- [ 4 ] Kennedy C B, Scott S D, Ferris F G. Characterization of bacteriogenic iron oxide deposits from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, northeast Pacific ocean [ J ]. *Geomicrobiology Journal*, 2003, 20: 199-214.
- [ 5 ] Kennedy C B, Scott S D, Ferris F G. Ultrastructure and potential sub-seafloor evidence of bacteriogenic iron oxides from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, northeast Pacific ocean [ J ]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2003, 43: 247-254.
- [ 6 ] Emerson D, Rentz J A, Lilburn T G, et al. A novel lineage of proteobacteria involved in formation of marine Fe-oxidizing microbial mats communities [ J ]. *PLoS One*, 2007, 2( 7 ): e667. doi: 10.1371/journal.pone.0000667.
- [ 7 ] Hrischeva E, Scott S D. Geochemistry and morphology of metaliferous sediments and oxyhydroxides from the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 3476-3497.
- [ 8 ] Kato S, Kobayashi C, Kakagawa T, et al. Microbial communities in iron-silica-rich microbial mats at deep-sea hydrothermal fields of the southern Mariana trough [ J ]. *Environmental Microbiology*, 2009, 11: 2094-2111.
- [ 9 ] Langley S, Igric P, Takahashi Y. Preliminary characterization and biological reduction of putative biogenic iron oxides (BDS) from the Tonga-Kermadec Arc, southwest Pacific ocean [ J ]. *Geobiology*, 2009, 7: 35-49.
- [ 10 ] Duhig N C, Davidson G J, Stolz J M. Microbial involvement in the formation of Cambrian seafloor silica-iron oxide deposits [ J ]. *Australian Geology*, 1992, 20: 511-514.
- [ 11 ] Davidson G J, Stolz A J, Eggins S M. Geochemical anatomy of silica-iron exhalites: Evidence for hydrothermal oxygen cycling in response to vent fluid redox and thermal evolution (Mt Windsor Subprovince, Australia) [ J ]. *Economic Geology*, 2001, 96: 1201-1226.
- [ 12 ] Grenne T, Slack J F. Paleozoic and Mesozoic silica-rich seawater: Evidence from hematitic chert (jasper) deposits [ J ]. *Geology*, 2003, 31: 319-322.
- [ 13 ] Little C T S, Glynn S E J, Mills R A. Four hundred and ninety-million-year record of bacteriogenic iron oxide precipitation at seafloor hydrothermal vents [ J ]. *Geomicrobiology Journal*, 2004, 21: 415-429.
- [ 14 ] Kato S, Yanagawa K, Sunamura M, et al. Abundance of *Zetaproteobacteria* within crustal fluids in back-arc hydrothermal fields of the southern Mariana trough [ J ]. *Environmental Microbiology*, 2009, 11: 3210-3222.
- [ 15 ] Schädler S, Burkhardt C, Hegler F, et al. Formation of cell iron mineral aggregates by phototrophic and nitrate-reducing anaerobic Fe(II)-oxidizing bacteria [ J ]. *Geomicrobiology Journal*, 2009, 26: 93-103.
- [ 16 ] Hofmann B A, Farmer J D, von Blanckenburg F, et al. Subsurface filamentous fabrics: An evaluation of origins based on morphological and geochemical criteria, with implications for exoplanetology [ J ]. *Astrobiology*, 2008, 8: 87-117.
- [ 17 ] Knoll A H, Simonson B. Early Proterozoic microfossils and contemporaneous quartz cementation in the Sokom iron formation, Canada [ J ]. *Science*, 1981, 211: 478-480.
- [ 18 ] Strother P K, Tobin K. Observations on the genus *Huroniospora* Barghoorn: Implications for paleoecology of the Gunflint microbiota [ J ]. *Precambrian Research*, 1987, 36: 323-333.
- [ 19 ] Knoll A H. Life on a Young Planet: The First Three Billion Years of Evolution on Earth [ M ]. New Jersey: Princeton University Press, 2003: 304.
- [ 20 ] Goldich S S. Ages of Precambrian banded iron formations [ J ]. *Economic Geology*, 1973, 68: 1126-1134.
- [ 21 ] Isley A E. Hydrothermal plumes and the delivery of iron to banded iron formation [ J ]. *Journal of Geology*, 1995, 103: 169-185.
- [ 22 ] Konhauser K O, Hamade T, Raiswell R, et al. Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formation? [ J ]. *Geology*, 2002, 30: 1079-1082.
- [ 23 ] German C R, von Damm K L. Hydrothermal processes [ C ] // Heinrich D, et al., eds. Treatise on Geochemistry. Elsevier, 2003: 181-222.
- [ 24 ] Cady S L, Farmer J D, Grozinger J P, et al. Morphological biosignatures and the search for life on Mars [ J ]. *Astrobiology*, 2003, 3: 351-368.
- [ 25 ] Straub M, Benz M, Schink B. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH [ J ]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2001, 34: 181-186.
- [ 26 ] Edwards K J. Formation and degradation of seafloor hydrothermal sulfide deposits [ C ] // Amend J P, et al., eds. Biogeochemistry of Sulfur. 83-96. Geological Society of America, 2004.
- [ 27 ] Kappler A, Newman D K. Formation of Fe(III) minerals by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 1217-1226.
- [ 28 ] Roden E E, Sobolev D, Glatzer B, et al. Potential for microscale bacterial Fe redox cycling at the aerobic-anaerobic interface [ J ]. *Geomicrobiology Journal*, 2004, 21: 379-391.
- [ 29 ] Holland H D. The oxygenation of the atmosphere and oceans [ J ]. *Transactions of the Royal Society B*, 2006, 361: 903-915.
- [ 30 ] Landing W M, Bruland K W. The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in Pacific ocean [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 29-43.
- [ 31 ] Von Damm K L. Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids [ C ] // Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. Washington DC: AGU, 1995.
- [ 32 ] Statham P J, Yeats P A, Landing W M. Manganese in the eastern Atlantic ocean: Processes influencing deep and surface water distributions [ J ]. *Marine Chemistry*, 1998, 61: 55-66.
- [ 33 ] Millero F J, Sotolongo S, Izaguirre M. The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 793-801.
- [ 34 ] Stumm W, Morgan J J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters [ M ]. Wiley-Interscience, New York NY 10158(USA), 1996: 1022.
- [ 35 ] Emerson D, Meyer C L. Neutrophilic Fe-oxidizing bacteria are a

- abundant at the Loihi Seamount hydrothermal vents and play a major role in Fe oxide deposition[ J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68: 3 085-3 093
- [ 36] Fortin D, Langley S. Formation and occurrence of biogenic iron rich minerals[ J]. *Earth-Science Reviews*, 2005, 72: 1-19.
- [ 37] Hallberg R, Ferris F G. Bimetalization by *Gallionella*[ J]. *Geomicrobiology Journal*, 2004, 21: 325-330
- [ 38] Edwards K J, Rogers D R, Wisen C O, *et al*. Isolation and characterization of novel psychrophilic, neutrophilic, Fe-oxidizing chemolithoautotrophic  $\alpha$ - and  $\gamma$ -proteobacteria from the deep sea[ J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69: 2 906-2 913.
- [ 39] Neubauer S C, Emerson D, Magonigal J P. Life at the Energetic edge: Kinetics of circumneutral iron oxidation by lithotrophic iron oxidizing bacteria isolated from the wetland-plant rhizosphere[ J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68: 3 988-3 995.
- [ 40] James R E, Ferris F G. Evidence for microbial mediated iron oxidation at a neutrophilic groundwater spring[ J]. *Chemical Geology*, 2004, 212: 301-311.
- [ 41] Ferris F G. Biogeochemical properties of bacteriogenic iron oxides[ J]. *Geomicrobiology Journal*, 2005, 22: 79-85.
- [ 42] Druschel G K, Emerson D, Sutka R, *et al*. Low-oxygen and chemical kinetic constraints on the geochemical niche of neutrophilic iron(II) oxidizing microorganisms[ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 3 358-3 370.
- [ 43] Emerson D, Revsbech N P. Investigation of an iron-oxidizing microbial mat community located near thus Denmark. Field studies[ J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, 60: 4 022-4 031.
- [ 44] Emerson D, Revsbech N P. Investigation of an iron-oxidizing microbial mat community located near Aarhus Denmark. Laboratory studies[ J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, 60: 4 032-4 038.
- [ 45] Kasama T, Murakami T. The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH[ J]. *Chemical Geology*, 2001, 180: 117-128
- [ 46] Cloud P E. Paleocological significance of the banded iron formation[ J]. *Economic Geology*, 1973, 68: 1 135-1 143.
- [ 47] Hohn N G. The  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios of siderite and organic matter of a modern metalliferous hydrothermal sediment and their implications for banded iron formations[ J]. *Chemical Geology*, 1989, 77: 41-45
- [ 48] Fortin D, Beveridge T J. Microbial sulfate reduction within mine tailings: Formation of diagenetic Fe-sulfides[ J]. *Geomicrobiology Journal*, 1997, 14: 1-21.
- [ 49] Daughney C J, Fortin D. Mineral adsorption and absorption by biological cells[ C]// Hubbard A, ed. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002: 3 430-3 446
- [ 50] Glasauer S, Langley S, Beveridge T J. Sorption of Fe (hydr) oxides to the surface of *Shewanella putrefaciens*. Cell-bound ferrous iron minerals are not always formed de novo[ J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67: 5 544-5 550.
- [ 51] Yee N, Fein J B. Cd adsorption onto bacterial surfaces: A universal adsorption edge? [ J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65: 2 037-2 042.
- [ 52] Châtelier X, West M, Rose J *et al*. Oxidation of ferrous ions in the presence of various bacterial strains and inorganic ligands[ J]. *Geomicrobiology Journal*, 2004, 21: 99-112.
- [ 53] Warren L A, Ferris F G. Continuum between sorption and precipitation of Fe(III) on microbial surfaces[ J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32: 2 331-2 337.
- [ 54] Châtelier X, Fortin D, West M, *et al*. Effect of the presence of bacterial surfaces during the synthesis of Fe-oxides by oxidation of ferrous ions[ J]. *European Journal of Mineralogy*, 2001, 13: 705-714.
- [ 55] Hallbeck L, Pedersen K. Benefits associated with the stalk of *Gallionella ferruginea* evaluated by comparison of a stalk forming and non-stalk forming strain and biofilm studies in situ[ J]. *Microbial Ecology*, 1995, 30: 257-268
- [ 56] Chan C S, Stasio G D, Weck S A, *et al*. Microbial polysaccharides template assembly of nanocrystal fibers[ J]. *Science*, 2004, 303: 1 656-1 658.
- [ 57] Takaik, Nunoura T, Ishibashi J *et al*. Variability in the microbial communities and hydrothermal fluid chemistry at the newly discovered Mariner hydrothermal field, southern Lau basin[ J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113: G02031, doi: 10.1029/2007JG000636.
- [ 58] Herzog P M, Becker K P, Stoffers P, *et al*. Hydrothermal silica chimney fields in the Galapagos spreading center at 86°W [ J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 89: 261-272
- [ 59] Juniper S K, Fouquet Y. Filamentous iron-silica deposits from modern and ancient hydrothermal site[ J]. *Canadian Mineralogist*, 1988, 26: 859-869.
- [ 60] Sun Z, Zhou H, Yang Q *et al*. Formations of Fe-Si-Mn oxides and phyllosilicate in hydrothermal vent systems: Example of Valu Fa Ridge in Lau back-arc basin[ J]. *Marine Geology*, Submitted.
- [ 61] Eggleston R A, Fitzpatrick R W. New data and a revised structural model for ferrihydrite[ J]. *Clays and Clay Minerals*, 1988, 36: 111-124
- [ 62] Zhao J, Huggins F E, Feng Z, *et al*. Ferrihydrite: Surface structure and its effects on phase transformation[ J]. *Clays and Clay Minerals*, 1994, 42: 737-746
- [ 63] Comell R M, Schwertmann U. The Iron Oxides: Properties, Reactions, Occurrences and Uses[ M]. Wiley-VCH, 2003: 367-383.
- [ 64] Venpati P K, Loeppert R H, Sittler-Bhatkar H, *et al*. Infrared vibrations of hematite formed from aqueous and dry-thermal incubation of Si-containing ferrihydrite[ J]. *Clays and Clay Minerals*, 1990, 38: 294-298
- [ 65] Slack J F, G renne T, Bekker A. Seafloor hydrothermal Si-Fe-Mn exhalites in the Pecos greenstone belt, New Mexico, and the red-

- ox state of ca. 1720 Ma deep seawater [ J. *Geosphere*, 2009, 5: 302-314.
- [ 66 ] Glasby G P, Emelyanov E M, Zhanoula V A, *et al*. Environments of formation of ferromanganese concretions in the Baltic sea: A critical review [ J. *Geological Society*, 1997, 119 (Special Publications): 213-237.
- [ 67 ] Kump L R, Seyfried Jr W E. Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian: Effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the composition of black smokers [ J. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235: 654-662.
- [ 68 ] Lascelles D F. Black smokers and density currents: A uniformitarian model for the genesis of banded iron formations [ J. *Ore Geology Reviews*, 2007, 32: 381-411.
- [ 69 ] Holland H D. The oceans: A possible source of iron in iron formations [ J. *Economic Geology*, 1973, 68: 1169-1172.
- [ 70 ] Jacobsen S B, Pinente HK, Bøse M R. A Nd isotopic study of the Hamersley and Michipicoten banded iron formations: The source of REE and Fe in Archean oceans [ J. *Earth and Planetary Science Letters*, 1988, 87: 29-44.
- [ 71 ] Hamade T, Konhauser K O, Raiswell R, *et al*. Using Ge/Si ratios to decouple iron and silica fluxes in Precambrian banded iron formations [ J. *Geology*, 2003, 31: 35-38.
- [ 72 ] Walker J C G. Suboxic diagenesis in banded iron formations [ J. *Nature*, 1984, 309: 340-342.
- [ 73 ] Cairns-Smith A G. Precambrian solution photochemistry: inverse segregation and banded iron formations [ J. *Nature*, 1978, 276: 807-808.
- [ 74 ] Konhauser K O, Amsharov I, Lalonde S V, *et al*. Decoupling photooxidation from shallow-water BIF deposition [ J. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 258: 87-100.
- [ 75 ] Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microorganisms pumping iron: Anaerobic microbial iron oxidation and reduction [ J. *Nature Reviews Microbiology*, 2006, 4: 752-764.
- [ 76 ] Posth N R, Konhauser K O, Kappeler A. Microbiological processes in BIF deposition [ J. *Nature Geoscience*, 2008, 1: 703-708.
- [ 77 ] Nealson K H, Myers C R. Iron reduction by bacteria: A potential role in the genesis of banded iron formations [ J. *American Journal of Science*, 1990, 290A: 35-45.
- [ 78 ] Pierson B K, Parenteau M N, Griffin B M. Phototrophs in high-iron concentration microbial mats: Physiological ecology of phototrophs in an iron-depositing hot spring [ J. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65: 5474-25483.
- [ 79 ] Tyler S A, Barghoorn E S. Occurrence of structurally preserved plants in Precambrian rocks of the Canadian shield [ J. *Science*, 1954, 119: 606-2608.
- [ 80 ] Barghoorn E S, Tyler S A. Microorganisms from the Gunflint chert [ J. *Science*, 1965, 147: 563-2577.
- [ 81 ] Cloud P E. Significance of the Gunflint (Precambrian) microflora [ J. *Science*, 1965, 148: 272-35.
- [ 82 ] Cloud P E, Licari G R. Microbiotas of banded iron formation [ J. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 1968, 61: 779-2786.
- [ 83 ] Planavsky N, Rouxel O, Bekker A, *et al*. Iron-oxidizing microbial ecosystems thrived in Late Paleoproterozoic redox-stratified oceans [ J. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 286: 230-242.
- [ 84 ] Ghose W C. Biology of iron-depositing and manganese-depositing bacteria [ J. *Annual Review of Microbiology*, 1984, 38: 515-550.
- [ 85 ] Hoh N G. Possible biological origin of banded iron formations from hydrothermal solutions [ J. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 1987, 17: 229-250.
- [ 86 ] Trendall A. The significance of banded iron formation (BIF) in the Precambrian stratigraphic record [ J. *Geoscientist*, 2000, 10: 42-7.
- [ 87 ] Fischer W W, Knoll A H. An iron for deepwater silica in Late Archean and early Paleoproterozoic iron formation [ J. *Geological Society of America Bulletin*, 2009, 121: 222-235.

## Formation Mechanism of Biogenic Fe<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> Oxide Deposits in Seafloor Hydrothermal Systems

SUN Zhilei<sup>1, 2</sup>, LI Jun<sup>1, 2</sup>, SUN Zhixue<sup>3</sup>, HUANG Wei<sup>1, 2</sup>, CUI Ruyong<sup>1, 2</sup>, LI Jiwei<sup>4</sup>  
 (1 Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China; 2 Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;  
 3 School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 257061, China;  
 4 Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract** Hydrothermal Fe<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> oxide deposits are ubiquitous in the hydrothermal vent sites at mid-ocean ridge and back-arc seafloor spreading centers. According to the recognitions of micron-scale filamentous textures and the results of molecular biology, neutrophilic Fe-oxidizing bacteria including *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea*

and the novel *Marporgfundus ferrooxydans* (PV21 Strain) are considered to have a significant role in the formations of Fe-Si oxides deposits of the hydrothermal systems. These bacteria are capable of autotrophic metabolism with  $Fe^{2+}$  as the sole electron donor; increases the rate of  $Fe^{2+}$  oxidation, and then get energy for their growth. Electrostatic attraction along with the organic functional groups lead to the precipitations of iron oxides on the surface of abundant filamentous microbial structure that closely resemble the morphology of the Fe-oxidizing bacteria. Then the filaments were combined together to form a three-dimensional network. Novel observations were made of the Fe-Si framework of the network revealing the composite structure of Fe-rich filamentous in the core and the pure opal-crust in the outer to form the two-generation structure. This indicates that the large-scale silica precipitation caused by conductive cooling often takes place after the construction of the network. Recent studies about the Banded Iron Formations (BIF) considered to be the analog of modern hydrothermal Fe-Si deposits indicate an ancient hydrothermal origin for the iron. Moreover, owing to the pervasive anoxic state when the BIFs formed, the photosynthetic organisms for instance, cyanobacteria and the neutrophilic Fe-oxidizing bacteria are proposed to be involved in the ancient BIFs formations.

**Key words** Neutrophilic Fe-oxidizing bacteria; Fe-Si deposits; BIF; Hydrothermal vent systems

5

6 / IODP 0

2004年4月,我国以“参与成员”的身份加入 IODP,这对于我国地球科学研究早日整体上进入国际前沿、造就一批勇于承担推动地球科学发展重任的中国科学家来说,是一次难得的机遇。

为了推动我国在 IODP 研究中发挥更大的作用,展示国内学术界参与 IODP 及 IODP 相关研究所取得的科学成果,中国 IODP 办公室与《地球科学进展》达成协议,合作开辟“IODP 研究”专栏,目前已刊出多篇相关论文。

该专栏由中国 IODP 办公室负责组稿,并组织专家审稿,论文通过审稿后将以最快速度在《地球科学进展》上刊载。同时,中国 IODP 办公室为专栏论文支付出版补贴(版面费)。

欢迎国内从事相关研究的广大科研人员踊跃投稿,来稿应具有科学性、创新性,与 IODP/IODP 相关的研究性论文和综述论文均可,请参照《地球科学进展》杂志格式要求撰写。

有关投稿事宜请联系中国 IODP 办公室 (<http://www.iodp2china.org>),本启事长期有效。

地址:上海市四平路 1239 号同济大学海洋地质国家重点实验室 邮政编码:200092

联系人:拓守廷 电话:021-65982198 E-mail: [iodp\\_china@tongji.edu.cn](mailto:iodp_china@tongji.edu.cn)

中国 IODP 办公室