东海潮间带埋藏古木影响下的Fe-S矿物特征

袁林喜, 孙立广*, Danielle Fortin, 王玉宏, 吴自军, 尹雪斌

中国科学技术大学极地环境研究室, 合肥 230026;

Department of Earth Sciences, University of Ottawa, Ontario, K1N 6N5, Canada;

National Institute of Health, Bethesda, Maryland 20892, USA;

中国科学技术大学-香港城市大学环境科学技术联合实验室, 苏州 215123

* 联系人, E-mail: slg@ustc.edu.cn

2009-01-21 收稿, 2009-03-20 接受

中国科学院知识创新工程重要方向性项目(编号: KZCX3-SW-151)资助

摘要 中国东海舟山群岛的潮间带存在一处距今 5600 年左右的古木堆积层. 对采自该潮间带的新鲜基岩样品、海岸风化壳剖面、海岸带渗滤水系统、埋藏古木渗滤水、潮间带沉积物、潮间带海水、岛上淡水和埋藏古木以及埋藏古木形成的泥炭质等潮间带环境介质进行元素地球化学分析, 对海岸带渗滤水系统中的细菌成因铁氧化物和潮间带沉积物进行了详细的透射电子显微镜-选区电子衍射分析, 并对埋藏古木形成的泥炭质和潮间带海滩泥的无机硫组成及其硫同位素组成进行了测定. 结果显示, 该潮间带环境介质出现了不同程度的 Fe, Mn, S (SO_4^{2-})富集, 是埋藏古木腐烂发酵对潮间带的 Fe-S 生物地球化学循环产生影响的结果. 透射电子显微镜-选区电子衍射分析结果不仅证实铁细菌和硫酸盐还原菌在该潮间带环境中的大量存在、参与了 Fe-S 循环过程, 而且诱导了胞外成矿作用. 潮间带海滩泥中高的铬还原性硫(FeS_2)含量和低的特征 $\delta^{34}\text{S}$ 值(-2.9‰)不仅可能指示了潮间带沉积物中大量硫酸盐还原菌的存在, 而且可能显示其中的铁硫矿物是在高的硫酸盐还原速率条件下形成的. 本研究对于深刻认识潮间带、河口和近海岸带等高有机质累积速率和高硫酸盐还原速率条件下 Fe-S 生物地球化学循环和生物成矿特征具有重要的意义.

关键词

潮间带

埋藏古木

Fe-S 矿物

铁细菌

硫酸盐还原菌

浙江舟山

潮间带是海陆交替的过渡地带之一, 也是大气圈、生物圈、岩石圈和水圈的物质和能量集散地, 其物质和能量的转换远比其他地域迅速^[1], 在全球的 Fe-S 循环中具有重要的意义^[2-4]. 表生环境 Fe-S 循环过程中有大量的微生物参与, 主要有铁细菌和硫酸盐还原菌^[5-7]. 研究表明, 铁还原菌可以直接利用 Fe^{3+} 作为电子受体而获得能量, 在酸性环境 and 中性环境中广泛存在^[8-11]. 铁氧化菌可明显加速环境中二价铁的氧化, 这个过程在湖泊沉积物^[12]、地下水^[13,14]、植物根系^[15]、湿地^[16]、洋中脊热液喷口^[17,18]等自然环境中相继被揭示. 厌氧环境下依赖于硫酸盐还原菌的硫酸盐还原产物是沉积物中铁硫矿物的主要硫源^[19]. 硫酸盐还原菌在自然界各种还原性环境下存

在^[20,21], 即使在淡水沉积物中, 硫酸盐还原菌依然活跃^[22]. 甚至在氧化还原电位比硫酸盐还原电位更高的表层沉积物中, 同样检测到硫酸盐还原菌的存在^[23]. Fe-S 矿物广泛存在于各种沉积环境中, 主要有二价硫化物的四方硫铁矿($\text{FeS-Fe}_{1.07}\text{S}$)^[24]、混合价态的硫代尖晶石族矿物硫复铁矿(greigite)($\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_4$)^[25]、以及二价多硫矿物黄铁矿(FeS_2). 这些 Fe-S 矿物的形成均与生物活动有关^[26,27], 主要通过以下过程形成:

(1) 硫酸盐还原菌异化代谢^[28]:

(2) 铁还原菌异化代谢^[11]: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$,

(3) 四方硫铁矿自然沉淀^[29-31]:

引用格式: 袁林喜, 孙立广, Danielle Fortin, 等. 东海潮间带埋藏古木影响下的 Fe-S 矿物特征. 科学通报, 2009, 54(8): 1117~1126

Yuan L X, Sun L G, Fortin D, et al. Characterization of Fe-S minerals influenced by buried ancient woods in intertidal zone, East China Sea. Chinese Sci Bull, 2009, 54(11): 1931-1940, doi: 10.1007/s11434-009-0334-9

(4) 黄铁矿的形成:

多硫反应途径^[32,33]: $\text{FeS} + \text{S}_n^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{S}_{n-1}^{2-}$,

H_2S 反应途径^[34,35]: $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2$.

此外, 由于硫酸盐还原菌广泛存在, 对自然界中C-S循环也具有重要的作用^[36]. 在厌氧、高硫酸盐环境下, 硫酸盐还原菌的代谢是有机质降解的主要方式, 在一些近岸海洋环境中, 硫酸盐还原菌几乎能降解高达50%的环境有机质^[37]. 即使在低硫酸盐含量的沉积物中, 硫酸盐还原菌的还原过程对有机质的消耗也起到一个重要的作用^[36]. 研究显示有机质的发酵产物, 特别是乙酸盐或丙酸盐等短链脂肪酸或者氢气是硫酸盐还原菌的主要反应基质^[38].

中国东海舟山群岛的潮间带有大量埋藏古木, 埋藏古木通过有机质发酵降解, 会产生大量的乙酸盐、丙酸盐等短链脂肪酸, 从而为环境中的铁细菌和硫酸盐还原菌的生长提供充分的能量来源, 大大增

强该区域的Fe-S循环速率和循环过程, 是研究这种特殊潮间带环境下的Fe-S矿物特征的理想之地. 本研究将分析该潮间带相关环境介质的元素地球化学、利用高分辨透射电子显微镜-选区电子衍射分析对纳米级Fe-S矿物特征进行系统鉴定, 进一步对其中埋藏古木形成的泥炭质和潮间带形成的海滩泥进行酸挥发性硫(AVS: $\text{H}_2\text{S} + \text{FeS}$)和铬还原性硫(CRS: FeS_2)的分离, 并测定其中的硫同位素组成. 对于加深对潮间带、河口和近海岸带等高有机质累积速率和高硫酸盐还原速率条件下Fe-S生物地球化学循环和生物成矿特征的认识具有重要的意义.

1 研究材料与方法

1.1 研究区域与样品采集

采样区域位于浙江省舟山群岛的朱家尖岛海岸潮间带(图1). 在该海岸带中有大量古木埋藏, 形成

图1 研究区域及采样剖面示意图

厚约 3.3 m 的埋藏古木层, 潮汐侵蚀下暴露的古木层断面长约 74.5 m. 经 AMS¹⁴C 测定, 古木距今年龄为 (5600±220) a BP^[39]. 其中含大量的古树茎(直径 1~85 cm)、叶片、种子、果实和孢子花粉, 并被鉴定为代表了当时的植被类型属亚热带常绿、落叶阔叶混交林植被^[40]. 古木层的上表面淤积着约 1 m 厚的灰白黏土层和约 0.5 m 厚的海滩沙, 下表面为黑色的泥炭层, 底部为花岗岩基岩. 在古木堆积的海岸带附近还分布有多处洞穴以及正在成矿的褐铁矿层, 洞穴中有缓慢的地下水渗流, 并且其底部沉淀大量的红褐色或桔红色的铁质泥, 研究显示其具有显著的细菌成因特征^[39,41], 是典型的细菌成因的铁氧化物 (BIOS)^[42]. 陈洪德等人^[43]对朱家尖岛的海岸沉积物调查发现, 由于该岛的东面是开阔的东海, 潮汐水动力较强, 因而在东面的海岸沉积物均为砂质, 而相应的潮汐动力较弱的西面海滩均为泥质. 尽管研究区域位于该岛的东面, 但是由于埋藏古木的存在, 使得海岸沉积物多为泥质(图 1).

为了研究古木层对该海岸环境的 Fe-S 循环的影响, 采集了潮间带中与埋藏古木相关的环境样品(图 1). 分别采集海岸新鲜基岩(FB)、海岸风化壳(WB)中的红色部分样品(RS)和灰白色部分样品(WS)、海滩泥样品(BM)、埋藏古木的表皮样品(AW)以及埋藏古木形成的泥炭质样品(P), 同时采集海岸带渗滤水系统中底部形成的 BIOS 样品. 埋藏古木渗滤水、海岸渗滤水、潮间带海水和岛上淡水经 0.2 μm 滤膜过滤而除去悬浮颗粒物后被收集, 并立即加入 0.1 mol/L HCl, 防止其中的铁锰离子氧化沉淀. 现场利用美国 ORION 多参数水质测定仪测量这些水样的温度(T), pH, 氧化还原电位(Eh)、溶解氧浓度(DO)等参数. 另取部分新鲜 BIOS 样品和海滩泥样品, 加入 2%的戊二醛作透射电子显微镜分析. 采集部分泥炭质样品和海滩泥样品, 用 20%醋酸锌(Zn(AC)₂)固定做无机硫组成(AVS+CRS)和稳定硫同位素的分析. 除基岩样品 FB 之外所有样品均在 4 °C 低温条件下保存至分析.

1.2 研究方法

() 元素分析. 采用美国热电公司 Atomscan Advantage 的电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)对水体、基岩、风化壳、新鲜 BIOS、海滩泥、泥炭质和古木表皮中的常量元素组成进行测定. 水样经 0.2 μm 滤膜过滤而除去悬浮颗粒物后, 对其

中的主要离子 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Si-SiO₃²⁻, 总 Fe 和总 Mn 进行测定. 用仪器同步扣背景值法消除元素之间的相互干扰. 将冷冻干燥后的新鲜 BIOS、海滩泥样品(BM)、风化壳样品(RS 和 WS)、古木表皮样品(AW)和泥炭质样品(P)以及粉碎后的新鲜基岩样品(FB)在玛瑙研钵中研磨成小于 100 目的粉末. 称取该粉末样品 0.1~0.5 g 于聚四氟乙烯坩埚中, 依次加入 1 mL HF, 1.5 mL HCl 和 0.5 mL HNO₃, 在加热板上 150 °C 密封加热 24 h, 随后加入 0.25 mL HClO₄ 于 120 °C 将样品蒸至近干不再冒白烟, 最后加入 1 mL HNO₃ 和 1 mL 水在加热板上 120 °C 密封加热 12 h 回溶样品. 消解后的样品测量了 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, 总 Fe, 总 Mn, K₂O, Na₂O, CaO, MgO 含量. 所有测试过程均使用国家标样进行质量监控, 所有待测元素分析误差为 ±0.5%. 同时采用高温燃烧—KI 容量法和高锰酸钾滴定法分别测定了新鲜 BIOS、海滩泥样品(BM)、风化壳样品(RS 和 WS)和新鲜基岩样品(FB)以及泥炭质(P)中的总 S 含量和总有机碳(TOC)含量. 总有机碳(TOC)的多次重复测量误差为 0.05%, 总硫的多次重复测量误差为 10%~15%. 以上分析在中国科学技术大学极地环境研究室完成.

() 矿物学和高分辨透射电子显微镜分析. 称取-80 °C 冷冻干燥后的新鲜 BIOS 和海滩泥样品 BM 约 0.2 g, 用 X 射线衍射仪(日本 D/MAX-rA)进行矿相分析. 工作条件: 电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围为 0°~90° (2θ), 扫描步长为 0.02°, 扫描速度为 0.5 s/步.

将新鲜 BIOS 和海滩泥样品冷冻干燥后, 在玛瑙研钵中研磨分散开; 将这些样品制成悬浮态并固定在 200 目镀碳的 Cu 网格上, 过剩的样品用滤纸擦除, 然后直接用日本 JEOL-2010 型高分辨透射电子显微镜(工作电压 200 kV)观察, 并用其附带的选区电子衍射进行微矿相分析. 以上矿物学分析与电子显微镜显微观察均在中国科学技术大学理化实验中心完成.

() 酸挥发性硫(AVS)和铬还原性硫(CRS)提取和硫同位素分析. 为了研究硫酸盐还原菌在埋藏古木和潮间带海滩泥中形成的 Fe-S 矿物中的作用, 对埋藏古木形成的泥炭层和海滩泥样品进行 AVS 和 CRS 提取并对其进行硫同位素分析. 首先对样品进行 AVS 和 CRS 的连续蒸馏抽提. 连续抽提方法参考 Praharaj 和 Fortin^[44]. 抽提后的各组分硫化物含量的

测定参考Cline方法^[45]. AVS和CRS均转化为Ag₂S形式, 分别将两种组分在元素分析仪中与氧化剂V₂O₅在高温下反应生成SO₂, 然后导入同位素质谱中测量硫同位素组成, 测量结果以 $\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = ((^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{样品}} / (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{标准}} - 1) \times 1000$ 表示, 标准样品为V- CDT (FeS), 测试精度优于 0.2‰^[46]. 以上测试在加拿大渥太华大学进行.

2 结果与讨论

2.1 潮间带环境介质的元素地球化学和矿物学特征

表 1 显示了潮间带海岸新鲜基岩(FB)、海岸风化壳(WB)、新鲜 BIOS、海滩泥(BM)以及埋藏古木(AW)和埋藏古木形成的泥炭质(P)的地球化学元素组成. 新鲜基岩的元素组成主要为 SiO₂, Al₂O₃, K₂O 和 Na₂O, 占全岩组成约 98%, 为花岗岩. 海岸风化壳分为两部分: 一部分是呈红色、粗颗粒质的早期风化产物(RS); 另一部分是呈灰白色、黏土质的晚期风化产物(WS), 两者之间的显著差别是红色早期风化产物比灰白色晚期风化产物具有更高的铁含量, 差别达 3~4 倍. 对比海岸风化壳和新鲜基岩的元素组成, 发现 SiO₂ 含量几乎没有变化, K₂O 和 Na₂O 等容易风化淋滤的元素在风化壳中降低, 总铁(TFe)和 TiO₂ 等难风化元素在风化壳中出现不同程度的富集, TFe 分别在红色早期风化产物和灰白色晚期风化产物中富集达 7 倍和 2 倍, TiO₂ 在两种产物中富集达约 7 倍, 但是两者 TiO₂ 含量并没有差别. 新鲜 BIOS 显著富集 Fe (41.54%) 和 Mn (0.51%), 分别是风化壳的 7~25 倍和 17~25.5

倍, 但总硫(TS)含量较低, 另外含有少量的 SiO₂, Al₂O₃, Ti₂O. 对保存完好的埋藏古木表皮分析发现, 埋藏古木的 Fe 和 Mn 含量很低, 并且表皮具有弱硅化的特征; 但是埋藏古木形成的泥炭质开始富集铁质(2.93%), 分别是基岩的 3.2 倍和风化壳灰白质的 1.8 倍, 而且其中具有高含量的腐殖质(10.81%)和硫源(0.59%). 海滩泥的化学组成上 SiO₂ 和 Al₂O₃ 与基岩相近, Ti₂O 和 TFe 富集约 3~4 倍, Mn, K₂O, Na₂O 亏损 2~3 倍, 反映了长时间以来风化作用、潮汐作用等各种环境因素影响的结果. 但是与基岩、风化壳和新鲜 BIOS 相比, 海滩泥的 S 含量分别是基岩的近 100 倍、红色风化产物的 45 倍和灰白色风化产物的 90 倍、新鲜 BIOS 的 127 倍. 海滩泥中有机碳含量高达 5.08%, 可以为微生物在该潮间带大量生长提供充足的碳源.

新鲜 BIOS 和海滩泥的 X-射线衍射(XRD)分析结果揭示(图 2), 新鲜 BIOS 中的铁矿物为无定形的水铁矿(Ferrihydrite/F) (图 2(a)); 海滩泥中主要的矿物组成为石英(Q)和高岭石/伊利石(K/I), 金属矿物主要为四方硫铁矿(M)、黄铁矿(P)等铁矿物, 此外少量硅直闪石(Ge)、钙硅石(W)、镁绿泥石(A)和水菱镁矿(H)也有检出(图 2(b)).

埋藏古木渗滤水、海岸带渗滤水、潮间带海水和岛上淡水的物理化学参数特征见表 2. 从表 2 中可以发现, 潮间带海水和岛上淡水总体表现为近中性、低氧、还原的特征, 但是埋藏古木渗滤水具有显著的酸性、低氧、还原的特征, 海岸带渗滤水却表现出近中

表 1 海岸新鲜基岩(FB)、海岸风化壳(WB)、潮间带新鲜 BIOS、潮间带海滩泥(BM)、埋藏古木(AW)以及埋藏泥炭质(P)中的主要地球化学元素组成以及总硫(TS)和总有机碳(TOC)含量^{a)}

干重(%)	基岩(FB)	风化壳(WB)		新鲜 BIOS	海滩泥(BM)	泥炭质(P)	埋藏古木(AW)
	(n=1)	红色部分(RS) (n=1)	灰白色部分(WS) (n=1)	(n=1)	(n=1)	(n=4)	(n=3)
SiO ₂	77.53	66.77	70.98	37.28	61.26	/	1.54±0.52
Al ₂ O ₃	12.02	15.51	15.65	10.40	9.71	/	0.67±0.17
TiO ₂	0.12	0.70	0.79	0.35	0.44	/	320±40*
TFe	0.91	5.97	1.65	41.54	5.33	2.93±0.15	0.93±0.15
TMn	900*	300*	200*	5100*	400*	250±30*	360±13*
K ₂ O	4.77	2.87	3.05	1.52	2.01	1.91±0.04	0.12±0.04
Na ₂ O	3.88	1.28	1.20	1.08	1.73	1.70±0.20	1.90±0.86
CaO	/	/	/	0.11	0.70	0.27±0.02	1.58±0.85
MgO	/	0.52	0.50	0.024	0.82	0.98±0.04	0.83±0.24
TS	118*	270*	135*	95*	1.21	0.59±0.05	/
TOC	/	/	/	/	5.08	10.81±0.59	/

a) / 示未测定; n 示分析样品个数; TFe 示总铁; TMn 示总锰; TS 示总硫; *单位为 ppm

图2 新鲜 BIOS 和海滩沉积物的 XRD 谱图

(a) 新鲜 BIOS XRD 谱图(Q, 石英; F, 水铁矿); (b) 潮间带海滩泥 XRD 谱图. 石英 Quartz/Q: 9, 10, 13, 20, 22, 23, 24, 25, 29, 33, 35, 36, 37; 高岭石/伊利石 Kaolinite/Illite (K/I): 3, 8, 14, 17, 19, 26, 30, 34; 四方硫铁矿 Mackinawite/M: 7, 16, 21, 28, 29; 黄铁矿 Pyrite/P: 14, 18, 20, 21, 27, 29, 31, 32, 34, 35; 铅直闪石 Gedrite/Ge: 1, 11, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 34; 钙硅石 Wollastonite-2M/W: 2, 12, 14; 镁绿泥石 Amesite-6R/A: 4, 12, 20, 33; 水菱镁矿 Hydromagnesite/H: 5, 6, 17, 22

表2 埋藏古木渗滤水、海岸带渗滤水、潮间带海水和岛上淡水的物理化学参数特征^{a)}

	埋藏古木 渗滤水	海岸带 渗滤水	潮间带 海水	岛上淡水
T/	25	23.4	29.1	32.3
pH	2.60	6.00	6.00	7.00
Eh*	-148.8	248.8	-612.8	-629.5
DO**	2.19	5.19	3.80	1.66
Cl ⁻ ***	57.1	740	740	689
SO ₄ ²⁻ ***	459	27.79	710	12.63
NO ₃ ^{***}	n.d.	n.d.	1.90	6.1
Na ⁺ ***	50.14	48.56	523.5	79.5
K ⁺ ***	1.03	1.54	202	111
Mg ²⁺ ***	33.89	3.35	47654	996
Ca ²⁺ ***	91.94	3.39	720.3	86.2
Al ³⁺ ***	4.11	0.38	20.08	1.08
Si-SiO ₃ ²⁻ ***	16.89	10	94.95	34.26
TFe***	13.71	1482	173.15	1.19
TMn***	7.71	7.01	5.46	1.05

a) *, mV; **, mg/L; ***, $\mu\text{mol/L}$; n.d.示未检出(检出限 0.5); TFe 示总铁; TMn 示总锰. 测量时间: 2005-07

性、氧含量升高、氧化的特性. 这些水溶液中阴离子组成主要为 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 阳离子组成主要为 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 和 TFe. 但是, 潮间带海水和岛上淡水中的 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 和 Si-SiO_3^{2-} 含量显著高于埋藏古木渗滤水和海岸带渗滤水. 同时, 潮间带海水具有最大浓度的 SO_4^{2-} ($710 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 埋藏古木渗滤水次之 ($459 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 而岛上淡水和海岸带渗滤水中的 SO_4^{2-} 含量较低. 比较发现, 海岸带渗滤水中可溶态的 Fe 含量很高 ($1482 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 分别是潮间带海水的 8.5 倍, 埋藏古木渗滤水的 108 倍, 岛上淡水的 1245 倍.

研究区域有大量埋藏古木, 埋藏古木的堆积发酵过程会产生大量腐殖质或有机酸. 而腐殖质或有机酸是沉积物有机质的主要成分, 约占有机质总量的 60%~80%^[47], 是由分子量大小不同的有机化合物缔合而成的结构复杂的大分子集合体, 这些分子中含丰富而活泼的反应官能团, 具有很大的比表面积和典型的胶体化学性质^[48]. 研究表明, 腐殖质/有机

酸不仅能通过反应官能团直接与 Fe^{3+} 矿物(如:赤铁矿)进行反应,导致 Fe^{3+} 还原产生可溶态的 Fe^{2+} [49],而且在厌氧、微生物参与的环境下,可以作为铁还原菌等微生物的电子供体和载体,从而大大加速 Fe^{3+} 的还原速率[50]。此外,腐殖质/有机酸还可以与 Fe^{3+} 络合,使得 Fe^{3+} 更容易被铁还原菌等微生物利用而被还原;另一方面,也可以络合还原产生的 Fe^{2+} ,从而阻止还原产物 Fe^{2+} 重新吸附到矿物体表面或微生物的细胞表面,加大了还原过程的有效面积,有利于 Fe^{3+} 的还原;同时这种络合 Fe^{2+} 也可以降低体系中的自由态 Fe^{2+} ,促使还原反应向热力学上的 Fe^{2+} 增加的方向进行[51,52]。因此,海岸带古木的长期堆积,其腐烂发酵过程产生的腐殖质/有机酸大大加速了周围基岩(花岗岩)中铁等元素的滤出和迁移,并在海湾中富集,从而对该海湾的元素地球化学循环,特别是Fe-S循环中起到了至关重要的作用。其中,埋藏古木通过渗滤水的形式直接向潮间带释放腐殖质/有机酸,从而导致海湾海水的酸化,使潮间带海水测量pH呈弱酸性。同时埋藏古木发酵形成的腐殖质/有机酸作用于基岩,形成海岸带渗滤水,其中具有高含量的生物成因无定形的水铁矿(BIOS),最终这些高含量的铁质进入潮间带,使得潮间带水体和沉积物中富集Fe。而且,埋藏古木还可以通过发酵形成的泥炭质为潮间带提供充足的碳源和一定量的硫源。

2.2 潮间带 Fe-S 矿物的纳米尺度特征

研究区域的埋藏古木发酵产生的腐殖质/有机酸作用于基岩释放出大量可溶态铁质(海岸带渗滤水)为嗜铁细菌,如:螺旋形鞘状铁氧化菌 *Gallionella ferruginea* (G型)和长杆形鞘状铁氧化菌 *Leptothrix ochracea* (L型),创造了良好的生长条件[39,41]。同时,这种潮间带环境几乎是硫酸盐还原菌的理想栖息地,其中埋藏古木发酵产物可以为硫酸盐还原菌提供充足的碳源;海湾中高含量的硫酸根离子可以为硫酸盐还原菌提供充足的电子受体;海湾中高度富集的铁离子很容易捕获硫酸盐还原菌的代谢产物 H_2S ,形成丰富的Fe-S矿物,加速硫酸盐还原菌的代谢速率。因此,这种由嗜铁细菌和硫酸盐还原菌参与下的成矿过程在这种潮间带环境下的Fe-S循环中具有重要作用[5~7]。

透射电子显微镜(TEM)经常被用来评估细菌成因矿物的形态学特征,选择区域电子散射谱(SAED)经常被用来鉴定细菌成因矿物种类[53~55]。对海岸带

渗滤水中的新鲜BIOS的高分辨透射电子显微镜分析结果显示,其中大量存在长达若干微米、直径约1 μm 的杆状体,在杆状体的表面吸附大量直径约100~200 nm的球形集合体(图3-A-1,2),球形体的SAED谱图(图3-A-3)显示其具有典型的2.51和1.43 $\text{\AA}$ 衍射纹,确定为水铁矿(Ferrihydrite)。吴自军等人[39]对该新鲜BIOS进行扫描电子显微镜分析,发现其中存在大量的嗜中性铁氧化菌,形态上与长杆形鞘状铁氧化菌 *Leptothrix ochracea* (L型)和螺旋形鞘状铁氧化菌 *Gallionella ferruginea* (G型)非常一致,称之为类G/L铁氧化菌,并在这些类G/L铁氧化菌细胞体的表面形成大量矿物集合体。透射电子显微镜观察到的杆状体在尺寸和形态上均与扫描电子显微镜中观察的类G/L铁氧化菌相似,有理由认为这种杆状体就是新鲜BIOS中大量存在的类G/L铁氧化菌。研究表明,铁氧化菌常常以细菌集合体形成的鞘体的形式存在,表现为比细菌的尺寸要大得多[56],因而,这种杆状体应该是新鲜BIOS中的铁氧化菌的鞘体。而在其周围形成的球形铁矿物集合体应该是铁氧化菌的代谢产物。这表明该海岸带渗滤水中新鲜BIOS中的铁质主要为无定形的水铁矿,并以球形集合体的形态吸附在铁氧化菌鞘体的周围的形式存在的。

对海滩泥样品的高分辨透射电子显微镜分析结果显示,在其中大量存在两类不同的产物:一类是直径在50~100 nm的球形矿物集合体,而且这些球形矿物呈链状排列(图3-B-1);另一类是柱形矿物集合体,这些柱形矿物长度约100 nm,宽度约50 nm,集成花瓣状,然后这些花瓣状集合体亦呈链状排列(图3-C-1)。然而,对本研究中的球形集合体作进一步的高分辨观察发现,在每一个球形颗粒里面,是由大量边长约10~20 nm的四面体矿物晶体组成(图3-B-2,3)。对单一四面体矿物晶体作SAED分析,被确定为四方硫铁矿(2.87, 2.51和2.01 $\text{\AA}$) (图3-B-4);对柱形集合体的单一柱体作SAED分析,具有典型的3.04, 2.71和2.36 $\text{\AA}$ 的衍射纹,被确定为黄铁矿(图3-C-2)。

一直以来,无论是在纯培养还是混合培养实验中,二价铁硫化物均作为硫酸盐还原菌(SRB)的产物来鉴定SRB的存在[57]。SRB(例如, *Desulfovibrio desulfuricans*)形成的铁硫化物的最初产物是四方硫铁矿,随后硫复铁矿形成[58]。那么,海滩泥样品中观察到的球形四方硫铁矿集合体显然是环境中Fe-S循环的初期产物,而且这种无定形球形结构常常作为

图3 新鲜 BIOS(A)和海滩泥样品(B, C)的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)下观察到的生物成矿的纳米尺度特征

A, 大量直径约 100~200 nm 的球形集合体(A-2)吸附在长达若干微米、直径约 1 μm 的杆状体表面(A-1), 球形体的 SAED 谱图(A-3)具有典型的 2.51 和 1.43 $\text{\AA}$ 衍射纹, 确定为水铁矿(Ferrihydrite); B, 直径约 50~100 nm 的似球状矿物集合体呈链状排列(B-1), 选择区域放大发现大量边长约 10~20 nm 的四面体矿物晶体生长在球状集合体中(B-2, 3); 四面体矿物晶体被 SAED 鉴定为四方硫铁矿(2.87, 2.51, 2.01 $\text{\AA}$) (4); C, 50 $\times$ 100 nm 的柱状矿物集合体呈链状排列(C-1), 柱状矿物被 SAED 鉴定为黄铁矿(3.04, 2.71, 2.36 $\text{\AA}$) (C-2)

细菌参与成矿的典型特征而被识别。那是因为生物, 特别是细菌会大大加速相关矿物的形成速率, 这样就不利于矿物晶体的生长, 从而均呈现出无定形的特征^[59]。实验发现, SRB 可以通过酶催化还原和利用代谢产生的 H_2S 氧化的方式加速 $\text{Fe}(\text{II})$ 的还原溶解, 并在 SRB 的周围形成纳米尺度的 Fe-S 矿物颗粒^[60,61]; 在金属尾矿体系中, 可以观察到大量的无定形的 Fe-S 矿物集合体形成于 SRB 的表面, 这些矿物集合体被证明为 SRB 参与代谢的产物^[59]。而且, SRB 在海洋环

境中广泛存在, 其在厌氧环境下对硫酸盐还原的产物是沉积物中的铁硫矿物的主要硫源^[19]。因此, 有理由相信本研究中观察到的球形矿物集合体很可能是潮间带沉积物中的硫酸盐还原菌(SRB)代谢作用的产物。

在 SRB 存在的反应体系中, 铁硫化物按照这样的次序先后产生: 无定形单硫化物 四方硫铁矿 硫复铁矿 黄铁矿^[60]。因此, 按照这个产物生成次序, 图 3-B 中观察到的球形集合体中的四方硫铁

矿晶体处在反应的初期,图3-C中观察到的柱状黄铁矿集合体是处在反应体系的末期.初期产生的四方硫铁矿,然后通过多硫(S_8^0 或 S_n^{2-})的复杂反应,最终转化为黄铁矿;这个反应过程通过SRB的胞内和胞外成矿过程得到加速,一方面SRB具有大而活性高的表面,有利于催化单硫矿物形成多硫矿物的反应,另一方面SRB可以通过细胞的自我分解的方式释放S源,从而大大加速这个反应的速率^[61,62].

本研究中观察到的生物成矿作用均是以大量球状集合体形成于胞外的形式存在的,因而是一种生物诱导成因的胞外成矿作用.

2.3 埋藏古木和海滩沉积物的硫矿物组成及其硫同位素特征

硫酸盐还原菌在还原硫酸盐的早期形成生物成因的一硫化合物,称之为酸挥发性硫化物(AVS: H_2S+FeS).随后AVS会转化为二硫化合物黄铁矿(FeS_2),称之为铬还原性硫化物(CRS: FeS_2).AVS和CRS是埋藏古木和海滩沉积物中无机硫化物的重要组成部分.埋藏古木形成的泥炭质和海滩泥样品的AVS和CRS抽提结果显示海滩泥样品中具有较高含量的CRS(447.42 $\mu mol/g$),泥炭质中的CRS含量则相对较低(71.23 $\mu mol/g$);但是两者均几乎没有AVS,分别为0.30和0.27 $\mu mol/g$.这可能是由于在样品采集和保存过程中,AVS会转化为CRS,从而导致AVS减少,而相应的CRS会增加.但是海滩泥样品中CRS含量显著高于泥炭质样品,表明在海滩泥中具有更充足的硫源和更高的硫酸盐还原速率.由于泥炭质中CRS含量较低,无法进行硫同位素的测量;因此仅对海滩泥样品中的CRS进行稳定硫同位素测定,结果显示其具有低的特征 $\delta^{34}S$ 值,为-2.9‰.

在现代海洋沉积物中,典型生物成因的黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值为-50‰~+10‰^[63],本研究中的海滩泥中CRS提取组分具有-2.9‰的特征硫同位素组成,显示了其中铁硫化物的细菌成因的特性.现代海洋硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 值约为+20‰^[64],那么本研究海滩泥中形成的铁硫矿物硫同位素分馏约为23‰.但是,很多研究对海洋沉积物中的硫化物测定发现,其中的硫同位素分馏高达24‰~74‰,平均为51‰^[65,66].研究表明海洋沉积物中高的硫同位素分馏效应很可能是由于硫酸盐还原菌的代谢产物在这种环境下的重复

利用,导致最终保存在沉积物中的硫化物不断亏损 ^{34}S ^[65,67].但是,Canfield和Teske^[65]对不同浓度硫酸盐下的SRB代谢产物分馏效应研究发现,当溶液中的硫酸盐含量超过1 $mmol \cdot L^{-1}$ 的条件下,SRB代谢产物的硫同位素分馏范围在+3‰~+46‰之间,平均值为18‰.段伟民和陈丽蓉^[68]对黄海和东海的近岸沉积物研究发现,沉积物表层的细菌活动最强烈, SO_4^{2-} 快速发生还原,可溶性硫化物的生成速度和有机质的降解速度大于黄铁矿形成的速度,导致硫同位素的分馏效应较弱,CRS中的 $\delta^{34}S$ 值大于或接近于零.由此可见,研究区域海滩泥中硫同位素分馏较弱的现象一方面是因为研究区域海水高度富集 Fe^{2+} (173.15 $\mu mol \cdot L^{-1}$),很容易捕获环境中硫酸盐还原菌代谢产生的 H_2S ,形成稳定难溶的铁硫矿物,从而极大降低了代谢产物的重复利用率和利用过程,导致沉积物中的硫化物相对富集 ^{34}S .另一方面研究区域大量存在的来自于古木发酵产生的醋酸盐、丙酸盐和丁酸盐等低分子量的有机质为硫酸盐还原菌的提供了充足的碳源,同时该潮间带海水具有高含量的硫酸盐(710 $\mu mol \cdot L^{-1}$),导致硫酸盐还原速率较高,而高的硫酸盐还原速率会减弱硫同位素的分馏^[69].

3 结论

在中国东海潮间带发现的埋藏古木层,对潮间带的Fe-S生物地球化学循环产生了显著影响.埋藏古木的发酵降解过程产生的腐殖质/有机酸不仅能直接作用于基岩释放 Fe^{2+} ,而且可以作为铁细菌等微生物的反应电子供体和载体,加速基岩中 Fe^{3+} 的还原,从而产生大量潮间带渗滤水和新鲜BIOS.此外,埋藏古木产生的腐殖质/有机酸能直接输送到潮间带,为硫酸盐还原菌的生长提供了充足的碳源,潮间带海滩泥中高的CRS(FeS_2)和低的特征 $\delta^{34}S$ 值(-2.9‰)可能指示了潮间带沉积物中大量SRB的存在,而且表明其中的铁硫矿物很可能是在高的硫酸盐还原速率条件下形成的.HRTEM-SAED观察结果不仅证实铁细菌和SRB在该潮间带环境中的大量存在,并参与了Fe-S循环过程、进行了生物诱导下的胞外成矿作用.这对于在潮间带、河口和近海岸带等高的有机质累积速率和高的硫酸盐还原速率条件下的Fe-S生物地球化学循环和生物成矿特征的认识具有重要的意义.

致谢 感谢中国科学技术大学理化实验中心的张庶元教授在高分辨透射电子显微镜测试中的指导和帮助; 感谢香港大学地球科学系的李一良博士在研究中的帮助; 感谢审稿专家为本文提出的极有价值的修改意见。

参考文献

- 1 王永红, 张经, 沈煥庭. 潮滩沉积物重金属累计特征研究进展. 地球科学进展, 2002, 17(1): 69—77
- 2 Berner R A. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: Its geochemical and environmental significance. Am J Sci, 1982, 282: 451—473
- 3 Rozan T F, Taillefert M, Trouwborst R E, et al. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms. Limnol Oceanogr, 2002, 47(5): 1346—1354
- 4 Lin S, Morse J W. Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in Gulf of Mexico anoxic sediments. Am J Sci, 1991, 291: 55—89
- 5 Emerson D. Microbial oxidation of Fe(II) at circumneutral pH. In: Lovley D R, ed. Environmental Microbe-Metal Interactions. Washington DC: ASM Press, 2000. 31—52
- 6 Baker B J, Banfield J F. Microbial communities in acid mine drainage. FEMS Microbiol Ecol, 2003, 44: 139—152[doi]
- 7 Roden E E, Sobolev D, Glazer B, et al. Potential for microscale bacterial Fe redox cycling at the aerobic-anaerobic interface. Geomicrobiol J, 2004, 21: 379—391[doi]
- 8 Bridge T A M, Johnson D B. Reductive dissolution of ferric iron minerals by *Acidiphilium* SJH. Geomicrobiol J, 2000, 17: 193—206[doi]
- 9 Thamdrup B. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. In: Schink B, ed. Advances in Microbial Ecology. New York: Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2000. 41—84
- 10 Nevin K P, Lovley D R. Mechanisms for accessing insoluble Fe(III) oxide during dissimilatory Fe(III) reduction by *Geothrix fermentans*. Appl Environ Microbiol, 2002, 68: 2294—2299[doi]
- 11 Lovley D R, Holmes D E, Nevin K P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. Adv Microb Phys, 2004, 49: 219—286[doi]
- 12 Emerson D, Weiss J V. Bacterial iron oxidation in circumneutral freshwater habitats: Findings from the field and the laboratory. Geomicrobiol J, 2004, 21: 405—414[doi]
- 13 Kasama T, Murakami T. The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. Chem Geol, 2001, 180: 117—128[doi]
- 14 James R, Ferris F G. Evidence for microbial-mediated iron oxidation at a neutrophilic groundwater spring. Chem Geol, 2004, 212: 301—311[doi]
- 15 Emerson D, Weiss J V, Magonigal J P. Iron-oxidizing bacteria are associated with ferric hydroxide precipitates (Fe plaque) on the roots of wetland plants. Appl Environ Microbiol, 1999, 65: 2758—2761
- 16 Sobolev D, Roden E E. Characterization of a neutrophilic, chemolitho autotrophic Fe(II)-oxidizing β -proteobacterium from freshwater wetland sediments. Geomicrobiol J, 2004, 21: 1—10[doi]
- 17 Edwards K J, Bach W, McCollom T M, et al. Neutrophilic iron oxidizing bacteria in the ocean: their habitats, diversity, and roles in mineral deposition, rock alteration, and biomass production in the Deep Sea. Geomicrobiol J, 2004, 21: 393—404[doi]
- 18 Fortin D, Ferris F G, Scott S D. Formation of Fe-silicates and Fe-oxides on bacterial surfaces in hydrothermal deposits collected near the Southern Explorer Ridge in the Northeast Pacific Ocean. Am Mineral, 1998, 83: 1399—1408
- 19 Ledin M, Pedersen K. The environmental impact of mine wastes—Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. Earth-Sci Rev, 1996, 41: 67—108[doi]
- 20 Jørgensen B B. Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments. Mar Biol, 1977, 41: 7—18[doi]
- 21 Battersby N S, Malcolm S J, Brown C M, et al. Sulphate reduction in oxic and sub-oxic North-East Atlantic sediments. FEMS Microbiol Ecol, 1985, 31: 225—228[doi]
- 22 Fukui M, Takii S. Seasonal variations of population density and activity of sulfate-reducing bacteria in offshore and reed sediments of a hypertrophic freshwater lake. J Limnol, 1990, 51: 63—71
- 23 Fukui M, Takii S. Survival of sulfate-reducing bacteria in oxic surface sediment of a seawater lake. FEMS Microbiol Ecol, 1990, 73: 317—322[doi]
- 24 Lennie A R, Redfern S A T, Schofield P F, et al. Synt[doi]
- 25 Vaughan D J, Ridout M S. Mossbauer studies of some sulfide minerals. J Inorg Chem, 1971, 33: 741—746
- 26 Bubela B, McDonald J A. Formation of banded sulphides: Metal ion separation and precipitation by inorganic and microbial sulphide sources. Nature, 1969, 221: 465—466
- 27 Trudinger P A, Chambers L A, Smith J W. Low temperature sulphate reduction: Biological versus abiological. Can J Earth Sci, 1985, 22: 1910—1918
- 28 Tuttle J H, Dugan C B, Randles C I. Microbial sulfate reduction and its potential utility as an acid mine water pollution abatement procedure. Appl Microbiol, 1969, 17: 297—302
- 29 Rickard D. Kinetics of FeS precipitation: Part 1. Competing reaction mechanisms. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59: 4367—4379[doi]
- 30 Lennie A R, Redfern S A T, Schofield P F, et al. Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS. Min Mag, 1995, 59: 677—683[doi]
- 31 Wolthers M, van der Gaast S J, Rickard D. A surface and structural model describing the environmental reactivity of disordered mackinawite. Am Mineral, 2003, 88: 2007—2015
- 32 Rickard D. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. Am J Sci, 1975, 275: 636—652
- 33 Luther III G W. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 2839—2849[doi]
- 34 Rickard D. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 °C and 125 °C:

- the rate equation. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 115—134[[doi](#)]
- 35 Rickard D, Luther III G W. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25°C and 125°C: The mechanism. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 135—147[[doi](#)]
- 36 Purdy K J, Emblay T M, Nedwell D B. The distribution and activity of sulphate reducing bacteria in estuarine and coastal marine sediments. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2002, 81: 181—187[[doi](#)]
- 37 Jørgensen B B. Mineralization of organic matter in the sea bed—The role of sulphate reduction. *Nature*, 1982, 296: 643—645[[doi](#)]
- 38 Balba M T, Nedwell D B. Microbial metabolism of acetate, propionate and butyrate in anoxic sediments from the Colne Point saltmarsh, Essex, UK. *J Gen Microbiol*, 1982, 128: 1415—1422
- 39 吴自军, 贾楠, 袁林喜, 等. 浙江舟山海岸带渗漏水沉淀铁泥中的微生物矿化作用. *科学通报*, 2008, 53(6): 703—712
- 40 孙立广, 谢周清, 沈显生, 等. 浙江朱家尖观音湾古木层的发现及其意义. *自然杂志*, 2000, 22(6): 355—357
- 41 吴自军, 贾楠, 袁林喜, 等. 浙江舟山海岸带古木埋藏区铁的微生物成矿作用. *地球科学—中国地质大学学报*, 2008, 33(4): 465—473
- 42 Ferris F G. Biogeochemical properties of bacteriogenic iron oxides. *Geomicrobiol J*, 2005, 22: 79—85[[doi](#)]
- 43 陈洪德, 严钦尚, 项立嵩. 舟山朱家尖现代海岸沉积. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 1982, 2: 77—91
- 44 Praharaj T, Fortin D. Determination of acid volatile sulfides and chromium reducible sulfides in Cu-Zn and Au mine tailings. *Water Air Soil Poll*, 2004, 155: 35—50[[doi](#)]
- 45 Cline J D. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol Oceanogr*, 1969, 14(3): 454—458
- 46 Praharaj T, Fortin D. Indicators of microbial sulfate reduction in acidic sulfide-rich mine tailings. *Geomicrobiol J*, 2004, 21: 457—467[[doi](#)]
- 47 Hirner A V, Krusotaks K, Tobschall H J. Metao-organic associations in sediments- I : Comparison of unpolluted recent and ancient sediments affected by anthropogenic pollution. *Appl Geochem*, 1990, 5: 491—505[[doi](#)]
- 48 Rashid M A. *Geochemistry of Marine Humic Compounds*. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 108—146
- 49 Fu H B, Quan X, Chen S, et al. Interaction of humic substances and hematite: FTIR Study. *J Environ Sci*, 2005, 17(1): 43—47
- 50 Kappler A, Benz M, Schink B, et al. Electron shuttling via humic acids in microbial iron(III) reduction in a freshwater sediment. *FEMS Microbiol Ecol*, 2004, 47: 85—92[[doi](#)]
- 51 Urrutia M M, Roden E E, Zachara J M. Influence of aqueous and solid-phase Fe(II) complexants on microbial reduction of crystalline iron(III) oxides. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 4022—4028[[doi](#)]
- 52 Royer R A, Burgos W D, Fisher A S, et al. Enhancement of hematite bioreduction by natural organic matter. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2897—2904[[doi](#)]
- 53 戴永定, 宋海明, 沈继英. 河北宣龙铁矿化石细菌. *中国科学D辑: 地球科学*, 2003, 33(8): 751—759
- 54 彭晓彤, 周怀阳, 吴自军, 等. 热泉微生物的矿化作用和机制: 来自华南富硅热泉光合自养微生物席中的证据. *科学通报*, 2007, 52(1): 89—99
- 55 Mavrocordatos D, Fortin D. Quantitative characterization of biotic iron oxides by analytical electron microscopy. *Am Mineral*, 2002, 87(7): 940—946
- 56 Fortin D, Langley S. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals. *Earth-Sci Rev*, 2005, 72: 1—19[[doi](#)]
- 57 Butlin K R, Adams M E, Thomas M. The isolation and cultivation of sulphate-reducing bacteria. *J Gen Microbiol*, 1949, 3: 49—59
- 58 Benning L G, Wilkin R T, Konhauser K O. Iron monosulphide stability: Experiments with sulphate reducing bacteria. In: Armannsson H, ed. *Geochemistry of the Earth's Surface*. Rotterdam: A. A. Balkema, 1999. 429—432
- 59 Schultze-Lam S, Fortin D, Davis B S, et al. Mineralization of bacterial surface. *Chem Geol*, 1996, 132: 171—181[[doi](#)]
- 60 Neal A L, Techkarnianaruk S, Dohnalkova A, et al. Iron sulfides and sulfur species produced at hematite surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(2): 223—235[[doi](#)]
- 61 Li Y L, Vali H, Yang J, et al. Reduction of iron oxides enhanced by a sulfate-reducing bacterium and biogenic H_2S . *Geomicrobiol J*, 2006, 23(2): 103—117[[doi](#)]
- 62 Donald R, Southam G. Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 2019—2023[[doi](#)]
- 63 Ohmoto H, Kaiser C J, Geer K A. Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted base metal deposits. In: Herbert H K, Ho S E, eds. *Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralization*. Perth: University of Western Australia, 1990. 70—120
- 64 Canfield D E, Boudreau B P, Mucci A, et al. The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 767—781
- 65 Canfield D E, Teske A. Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies. *Nature*, 1996, 382: 127—132
- 66 Bottcher M E, Bernasconi S M, Brumsack H J. Carbon, sulfur and oxygen isotope geochemistry of interstitial waters from the western Mediterranean. In: Zahn R, Comas M C, Klaus A, eds. *Proc ODP Sci Results, Ocean Drilling Program*, 1999, 161: 413—421
- 67 Cypionka H, Smock A M, Bottcher M E. A combined pathway of sulfur compound disproportionation in *Desulfovibrio desulfuricans*. *FEMS Microbiol Lett*, 1998, 166: 181—186[[doi](#)]
- 68 段伟民, 陈丽蓉. 黄、东海早期成岩过程中黄铁矿的形成史. *中国科学B辑*, 1993, 23(5): 545—552
- 69 Canfield D E, Habicht K S, Thamdrup B. The Archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen. *Science*, 2000, 288: 658—661[[doi](#)]