

· 环境矿物学 ·

黄海透光层悬浮半导体矿物组成及其促进微生物胞外电子传递过程初探

刘佳, 孙元, 任桂平, 鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞

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

摘要: 在地球上最为活跃的海洋透光层体系中, 矿物-微生物相互作用的形式十分丰富。系统采集了黄海近海透光层水体样品, 测试分析发现其中分布大量悬浮半导体矿物及微生物群落。通过电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)、环境扫描电子显微镜(ESEM)及配有的EDX能谱仪, 从宏观到微区对悬浮颗粒矿物的化学元素组成进行了测试分析, 发现其主要矿物组成元素为Si、O、Na、K、Ca、Al等, 且含有较高含量的Mn、Fe、Ti等金属元素; 通过X射线衍射光谱(XRD)、拉曼光谱(Raman)测试从整体到局部分析悬浮颗粒矿物的物相组成, 发现其主要组成矿物为石英、钠长石、方解石、云母和绿泥石等, 还有锐钛矿、金红石、板钛矿、针铁矿等铁、钛金属氧化物半导体矿物。通过16S rRNA高通量测序分析海水中主要微生物群落为Proteobacteria、Actinobacteria、Bacteroidetes、Planctomycetes、Woeseia、Fluviicola等, 并通过构建双室反应体系对海水微生物与悬浮矿物间氧化还原作用及胞外电子传递过程进行了表征, 结果显示增加海水悬浮矿物作为电子受体后, 体系开路电压由330.80 mV提升至426.59 mV, 提升比率达130%, 最大输出功率由8.376 9 mW/m²提升至12.096 8 mW/m², 为原体系的1.44倍。实验研究表明, 海水透光层悬浮矿物能有效参与并促进微生物胞外电子传递过程, 为后续深入研究基于电子能量传递利用的半导体矿物-微生物协同作用以及元素循环调控机制奠定初步基础。

关键词: 海洋透光层; 半导体矿物; 电化学; 微生物; 胞外电子传递

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2020)01-0096-09

A preliminary study of the composition of suspended semiconductive minerals in the euphotic zone of the Yellow Sea and the process of promoting extracellular electron transfer of microorganisms

LIU Jia, SUN Yuan, REN Gui-ping, LU An-huai, LI Yan and DING Hong-rui

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Based on the most active marine system on the earth, the authors studied the interaction between minerals and microorganisms in this paper. In this study, a large number of suspended particles and microbial communities were found from water samples in euphotic zone of the Yellow Sea. ICP-MS, ESEM and the equipped EDX tested the element composition of suspended particle macroscopically and microscopically. The main elements are Si, O, Na, K, Ca and Al, as well as high content of Mn, Fe and Ti. X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and Raman spectroscopy shows that the main mineral components of suspended particles are quartz, albite, calcite,

收稿日期: 2019-08-26; 接受日期: 2019-12-10; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(91851208); 国际合作重点项目(41820104003)

作者简介: 刘佳(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 材料及环境矿物学, E-mail: jialiu0922@pku.edu.cn; 通讯作者: 丁竑瑞, 助理研究员, 研究方向: 环境矿物学研究, E-mail: dhr@pku.edu.cn

mica and chlorite etc. Moreover, semiconductor minerals of iron and titanium metal oxides such as anatase, rutile, brookite and goethite were also found in suspended minerals. The composition characteristics of the microbial communities were preliminarily analyzed through 16S rRNA, and the main communities are Proteobacteria, Actinobacteria, Bacteroidetes, Planctomycetes, *Woeseia*, *Fluviicolas*. A dual-chamber reactor was used to study the mechanism of redox reaction and electron transfer process between microorganisms and suspended minerals. With the increase of suspended minerals as the electron acceptor, the open circuit voltages of the system were increased from 330.80 mV to 426.59 mV, and their maximum output powers were increased from 8.376 9 mW/m² to 12.096 8 mW/m². Experiments indicate that suspended minerals in the euphotic zone can effectively participate in and promote the process of extracellular electron transfer, which will make a foundation for further research on electron energy transfer based on the interactions of semiconductive minerals and microorganisms, as well as the regulation mechanism of elements cycling.

Key words: marine euphotic zone; semiconductive mineral; electrochemistry; microorganisms; extracellular electron transfer

Fund support: Natural Science Foundation of China (91851208); International Cooperation Project (41820104003)

2019 年鲁安怀教授等首次提出“矿物膜”这一概念,揭示了地表广泛分布的天然铁锰氧化物等半导体矿物转化太阳能的重要过程。直接暴露于阳光下的岩石表面广泛发育厚度约几十纳米到数百微米的铁锰氧化物“矿物膜”,在日光作用下,“矿物膜”表现出良好的光催化性能,可参与并发生一系列氧化还原反应(Lu *et al.*, 2019; 鲁安怀等, 2019)。这一发现引起学科领域对地表广泛分布的半导体矿物光催化作用的极大关注。同时,在自然界中存在可利用矿物光电子能量的非光合微生物,非光合微生物可利用半导体光电子实现对太阳光能的间接利用,为矿物半导体介导非光合微生物间接利用太阳光能提供了新途径(Lu *et al.*, 2012; 鲁安怀等, 2013, 2014)。

半导体矿物-微生物群落之间可发生电子传递过程(Ren *et al.*, 2018; Lu *et al.*, 2019),陆地地表铁锰氧化物“矿物膜”半导体特性与日光催化效应,可直接影响该生境中微生物群落构成、胞外电子传递效率及代谢活性(Ren *et al.*, 2019)。天然铁锰氧化物能与氧气共同作为微生物新陈代谢活动的终端电子受体,参与并有效促进微生物胞外电子传递(Ren *et al.*, 2017; 任桂平等, 2017)。除了陆地之外,受太阳光影响的地球表面还有海洋透光层,较之地表土壤、戈壁等生境,水圈中微生物的种类及含量更为富集。

水圈是地球外圈层中作用最为活跃且连续不规则的圈层,包括海洋、湖沼、河流、冰川、地下水以及

大气层中的水分等(黄力等, 2017)。水圈中存在地球上半以上的微生物,包括细菌、真菌、藻类、病毒等,水圈微生物对地球元素循环(如碳、氮、硫元素)起到关键驱动作用(Bremner and Steele, 1978; Grosart *et al.*, 2011; Prokopenko *et al.*, 2013)。海洋透光层一般认为是自然光穿过海水时达到光能衰减至 1% 的水层,其范围为从顶部海水表面到底部光合辐射降至表面 1% 处(Kirk, 1994)。海水透光层中存在大量悬浮颗粒物,如在西北太平洋中发现悬浮颗粒物主要由矿物颗粒、生物碎屑颗粒和胶态絮凝体组成,其中矿物颗粒主要为含氧盐类矿物、氧化物和氢氧化物以及硫化物(胡文焯, 2016);在海水悬浮颗粒物中发现存在多种半导体矿物,其中在长江口及近海附近发现有铁的氧化物及铁的硫化物存在(范德江等, 2014)。但是,目前对海洋透光层中悬浮颗粒物的半导体特性及矿物半导体与微生物间电子传递过程的研究少有报道,因此本研究将开展对日光参与下海洋透光层中矿物半导体与微生物间的交互作用及地球元素循环的调控机制等方面的探究。

主要对黄海透光层悬浮颗粒矿物组成进行分析表征,包括对矿物元素组成及矿物物相分析;通过 16S rRNA 测序对海水透光层微生物群落结构进行分析,构建双室体系(丁竑瑞等, 2012),研究矿物-微生物间电子传递过程,结果表明海水环境中半导体矿物能够有效参与并显著促进微生物胞外电子传递,进一步丰富自然界中半导体矿物-微生物间电子

传递机制与交互作用理论。

1 实验材料和方法

1.1 样品采集及处理

自黄海透光层采集天然海水样品,海水样品取样点位于 121°30' E, 34° 0' N 水域,取样点水深 10 m。用真空泵抽滤海水矿物样品至 0.2 μm 微孔滤膜上,经超纯水冲洗并烘干 12 h 得到矿物颗粒。

1.2 海水悬浮颗粒物矿物学表征

运用北京大学地球与空间科学学院电感耦合等离子质谱(ICP-MS, Agilent 7500 Ce, USA)测试分析悬浮颗粒物的元素组成,测试方法为全谱测试,悬浮颗粒物溶样采用酸溶法,样品稀释 1 000 倍。

采用北京大学物理学院场发射环境扫描电子显微镜(ESEM, Thermal Fisher Quattro S, USA)在二次电子像模式下观察悬浮颗粒物的微观形貌,并使用配有 EDX 能谱仪对典型区域进行单点元素分析,测试采用低真空模式,工作电压 15.00 kV,真空压强 110 Pa。

使用北京大学分析测试中心 X 射线粉晶衍射仪(XRD, Rigaku Dmax-2400, JAPAN)对海水悬浮颗粒物相进行测定分析,测试电压 40 kV,电流 40 mA, X 射线源为 Cu 靶的 $K\alpha_1$ 射线($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),步长 0.02°,扫描速度 4°/min,扫描范围 5°~90°。

利用北京大学地球与空间科学学院矿物环境功能北京重点实验室激光共焦显微拉曼光谱仪(Confocal Raman Microspectrometer, Renishaw inVia Reflex, UK)对悬浮颗粒矿物进行拉曼光谱测试,使用 50 倍物镜采集信号,激光波长为 532 nm,激光强度 10%,束斑直径约 1 μm,光栅 2 400 刻线,单次曝光 2 s,累计 5 次,扫描范围 100~1 340 cm^{-1} 。

1.3 微生物群落结构表征

实验使用的微生物为天然海水原始微生物群落样品,在 121°30' E, 34° 0' N 黄海海域、水深 10 m 处取 3 个样品点 A(34-10-01,代表 34° 0' N-10 m-01 号取样点)、B(34-10-02)、C(34-10-03),针对微生物群落结构,借助 16S rRNA 技术完成对海水样品微生物群落测序分析,从门、纲、目、科、属 5 个水平对海水中的原始微生物群落进行初步种群探究。

1.4 胞外电子实验双室体系构建

利用电化学技术在双室反应装置中测试微生物的胞外电子传递能力。采用“H”型双室玻璃反应体

系对海水中微生物进行监测及培养,每个室容量为 135 mL,中间以直径 4 cm 质子交换膜(PEM, Du-pont, USA)分隔。质子交换膜使用前依次经过 30% H_2O_2 煮沸 1 h、去离子水超声清洗 10 min、1 mol/L H_2SO_4 浸泡 1 h 处理。阳极工作电极为梳状石墨电极,阴极电极为板状石墨电极,外尺寸均为 7.5 cm × 3.5 cm × 0.5 cm(上海弘枫石墨制品有限公司),石墨电极依次经过 1 mol/L HCl、1 mol/L NaOH、去离子水浸泡 1 h 并超声清洗;实验装置准备完毕后使用高压蒸汽灭菌器,121°C 灭菌 20 min。

阳极接种本源海水微生物群落,所用富集培养基为 LB 培养基,成分为: 10 g/L 胰蛋白胨、5 g/L 酵母提取物、10 g/L NaCl,稀释 10 倍,调节 pH 值约为 7.0;海水与培养基按照 20:1(体积比)接种富集培养两周后用于后续实验。

阴极海水悬浮颗粒矿物石墨电极制备方法:准确称取 0.08 g 经海水抽滤后的悬浮颗粒矿物,加入 3 mL 无水乙醇稀释,超声分散 5 min,加入 15 μL Nafion 乳液再次超声分散 5 min 混合均匀,玻璃棒均匀涂布于板状石墨电极的两面(有效面积 7.5 cm × 3.5 cm),石墨电极使用前依次经过 1 mol/L HCl、1 mol/L NaOH、去离子水浸泡 1 h 并超声清洗,自然晾干 12 h 用于实验。

1.5 电学参数测试及电化学技术表征

在超净台无菌条件下按 10% 接种量向 LB 培养基中接入海水富集液并注满阳极室,使用硅胶封口;阴极室加入 120 mL 0.1 mol/L KCl 溶液,使用空气泵持续低速鼓入空气。实验装置置于生化培养箱(LRH-250)中,温度控制 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

实验装置阳极与阴极间连接变阻箱作为外负载,使用数据记录仪(ADC-16, Pico Technologies Limited, UK)实时监测负载电压,通过调节负载阻值获得体系电流、电压等相关电学参数,进而计算黄海透光层海水体系的极化曲线及功率密度曲线。实验体系中阴阳两极分别由 UT 33B 型数字万有表测定相对于饱和甘汞电极的电压,记录两极电势。

2 结果与讨论

2.1 海水悬浮颗粒物元素组成分析

ICP-MS 测试结果显示海水悬浮颗粒物的主要化学元素组成为 Na(848×10^{-3})、K(187×10^{-3})、Ca(149×10^{-3})、Mg(38.9×10^{-3})、Al(37.7×10^{-3})

等,同时含有较高含量的 Mn(41.9×10^{-3})、Fe(31.1×10^{-3})、Ti(3.53×10^{-3}) 等元素。Mn、Fe、Ti 金属元素可能以富集金属氧化物的形式存在于悬浮颗粒物中,为证实此推测对悬浮颗粒物样品进行 ESEM 配以 EDX 能谱测试分析。

将干燥后的悬浮颗粒物进行环氧树脂包埋制样,用于环境扫描电子显微镜下悬浮颗粒物的微形貌观察。ESEM 二次电子像中悬浮颗粒物呈团絮状,部分悬浮颗粒物外围被有机质包裹,典型的具有较

规则几何外形的矿物颗粒呈四方锥状、薄板状(图 1a)、厚板状(图 1c);配以 EDX 能谱数据显示(图 1b、1d),海水悬浮颗粒物中主要元素分别为 O、Si、C、K、Al 等,在部分具有较规则几何外形的矿物中发现含量相对较高的 Fe、Ti 金属元素,这些矿物的晶体形貌与针铁矿、锐钛矿、金红石的晶形相吻合。为进一步确定悬浮颗粒物的主要矿物物相及富含 Fe、Ti 元素的矿物物相,对其进行了 XRD 及显微拉曼测试分析。

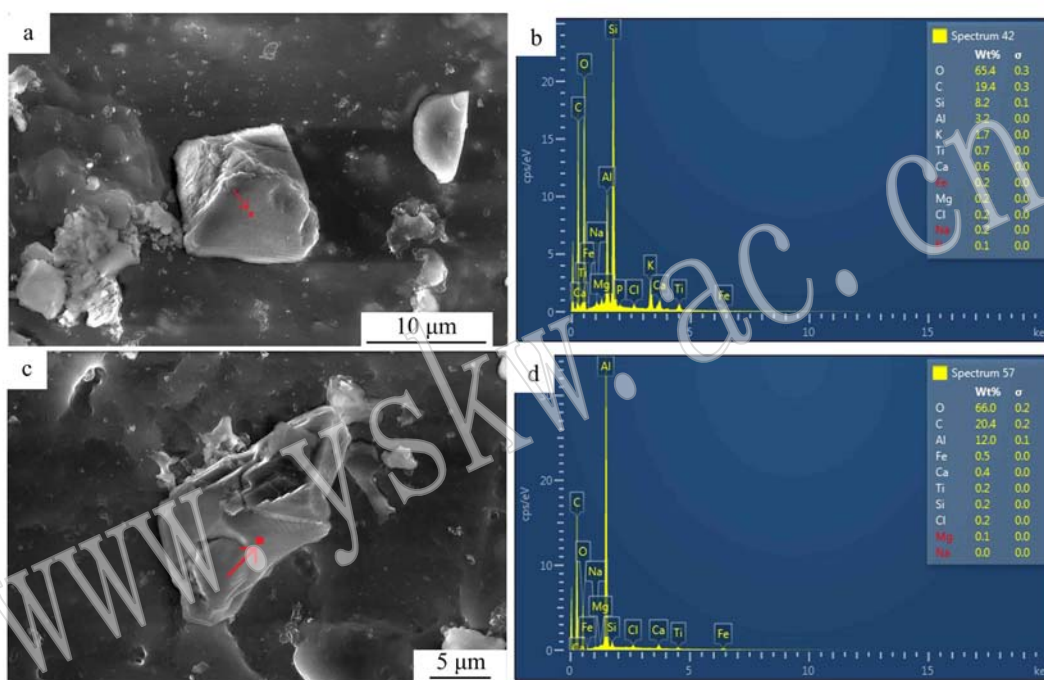


图 1 ESEM 下悬浮颗粒物的微形貌(a,c)及 EDX 能谱数据(b,d)

Fig. 1 Morphology of suspended particulate under ESEM (a, c) and data of EDX (b, d)

2.2 海水悬浮颗粒物物相鉴定

XRD 测试结果分析(图 2)确定海水悬浮颗粒矿物中的矿物成分主要为石英、钠长石、方解石、云母和绿泥石等粘土矿物。XRD 衍射图谱 20.85° 、 26.64° 、 36.55° 、 50.14° 、 59.96° 分别对应石英(100)、(011)、(110)、(112)、(211) 5 个特征衍射晶面(ICDD01-085-0695); 8.86° 、 19.89° 、 34.62° 分别对应云母(003)、(101)、(111) 3 个衍射晶面(ICDD-00-007-0042); 6.26° 、 12.51° 、 25.14° 分别对应绿泥石(001)、(002)、(004) 3 个衍射晶面(ICDD-00-029-0701); 29.46° 、 36.04° 、 39.49° 、 43.24° 、 47.62° 、 48.61° 分别对方解石(104)、(110)、(113)、(202)、(018)、(116) 6 个衍射晶面(ICDD-01-085-1108); 13.85° 、 22.10° 、 23.53° 、 27.96° 、 34.99° 分别对应钠

长石(001)、(201)、(111)、(040)、(241) 5 个衍射晶面(ICDD01-076-1819)。受检测限影响,XRD 未能测试出含有 Fe、Ti 元素的矿物物相,因此又通过显微拉曼测试手段对悬浮颗粒物中含有 Fe、Ti 金属元素的矿物进行了物相鉴定分析。

显微拉曼光谱测试明确发现悬浮颗粒矿物中含有锐钛矿、金红石、板钛矿、针铁矿等多种铁、钛半导体矿物(图 3)。锐钛矿相中每个晶胞含有 2 个 TiO_2 分子,拉曼活性光学模具有 3 个 E_g 振动模式(148 、 200 、 633 cm^{-1})、1 个 B_{1g} (395 cm^{-1}) 和 1 个 A_{1g} (516 cm^{-1}) 振动模式(Ohsaka *et al.*, 1978)。板钛矿相 TiO_2 属于斜方晶系,每个晶胞中含有 6 个 TiO_2 分子,板钛矿相中 154 、 220 cm^{-1} 分别为 A_{1g} 、 B_{1g} 振动模, 329 、 395 、 475 cm^{-1} 为 B_{2g} 振动模(Tompsett *et al.*,

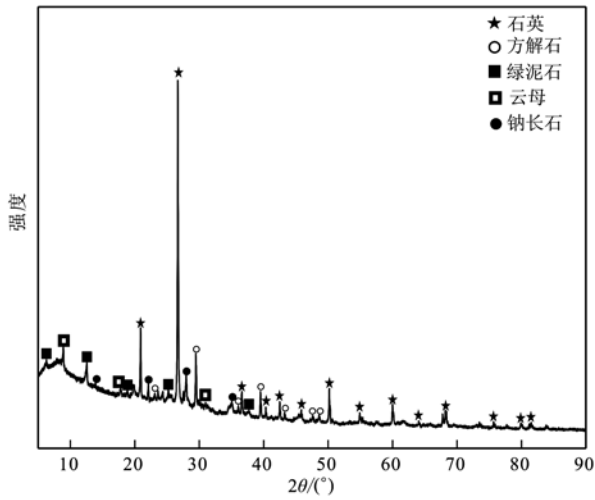


图2 海水中悬浮颗粒物的XRD分析结果
Fig. 2 XRD patterns of suspended particulate in marine

1995)。金红石相 TiO_2 属于四方晶系,每个晶胞中含有2个 TiO_2 分子,声学模 245 cm^{-1} 振动模式,中心对称晶格振动模式为1个 B_{1g} (143 cm^{-1})、1个 E_g (446 cm^{-1})、1个 A_{1g} (610 cm^{-1}) 和1个 B_{2g} 拉曼活性振动模 (Samara and Peercy, 1973)。针铁矿为斜方晶系,其中 265 、 272 、 384 、 463 cm^{-1} 分别为针铁矿的特征峰 (Thibeau *et al.*, 1978; De Faria *et al.*, 1997)。前人已发现并报道锐钛矿、金红石、板钛矿、针铁矿等为半导体矿物 (Bickley *et al.*, 1973; Andreozzi *et al.*, 2003; Kandiel *et al.*, 2010; Tsukamoto *et al.*, 2012; Xie *et al.*, 2013)。

2.3 海水微生物群落结构分析

针对3个取样点A(34-10-01)、B(34-10-02)、C(34-10-03)的微生物样品,通过16S rRNA技术对海

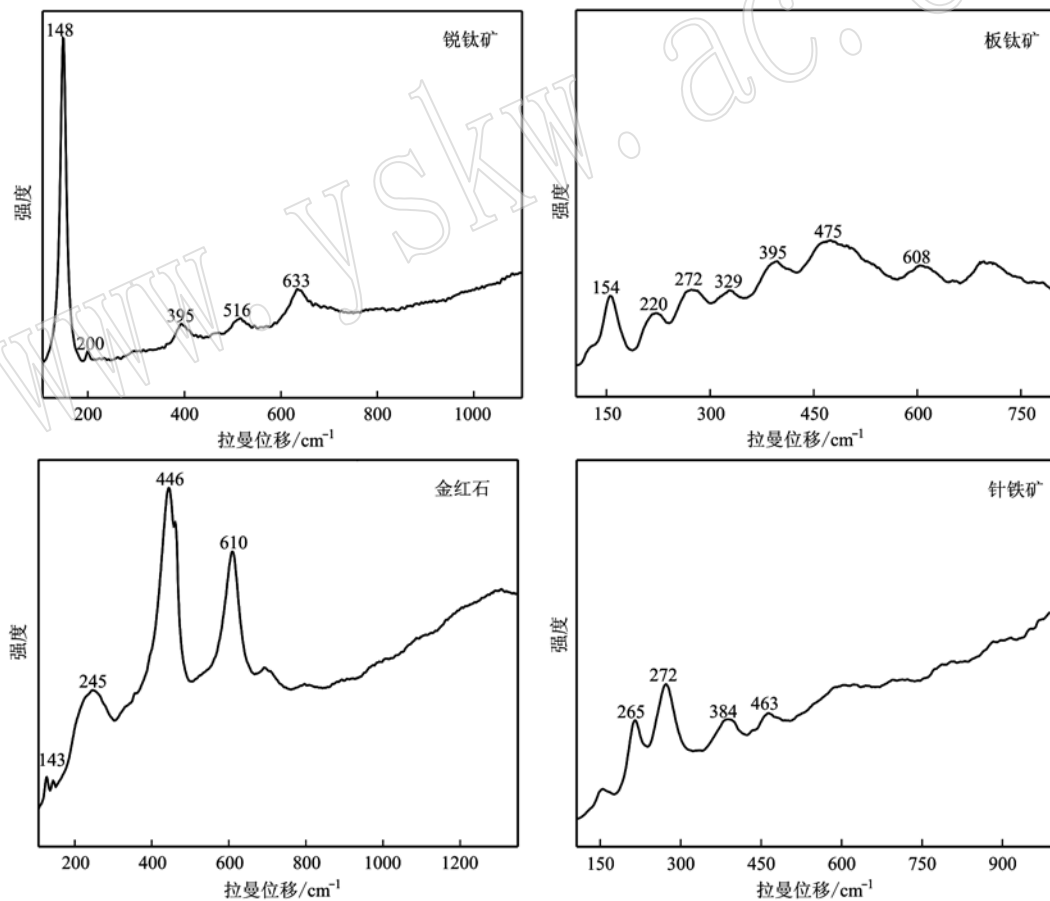


图3 海水中半导体矿物的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of semiconductive minerals in marine

水样品微生物群落进行测序,分析结果表明,门、属水平相同深度的3个不同取样点微生物种类差异不大,均显示在门水平(图4)主要含有变形菌门

Proteobacteria、放线菌门 Actinobacteria、拟杆菌门 Bacteroidetes、浮霉状菌门 Planctomycetes、酸杆菌门 Acidobacteria、蓝藻门 Cyanobacteria、绿弯菌门

Chloroflexi及芽单胞菌门 Gemmatimonadetes 等微生物,均为自然界常见的微生物门类,与丁斯予等(2019)、窦妍等(2015)在黄海水样检测的微生物菌群结果一致。根据菌群结构分析,水样中的优势菌群为变形菌门 Proteobacteria, 次优势菌群为放线菌门 Actinobacteria、拟杆菌门 Bacteroidetes、浮霉状菌门 Planctomycetes 等。海洋拟杆菌门细菌与 DNA 转化、脂类和蛋白质等有机物质的转换相关,这些有机物质的吸收与利用与水体环境中碳循环过程密切相关(Cottrell and Kirchman, 2000; O’Sullivan *et al.*, 2002)。海洋浮霉状菌门是海洋环境中重要微生物,对元素生物地球化学循环起着重要的作用(黄佩蓓等, 2014)。

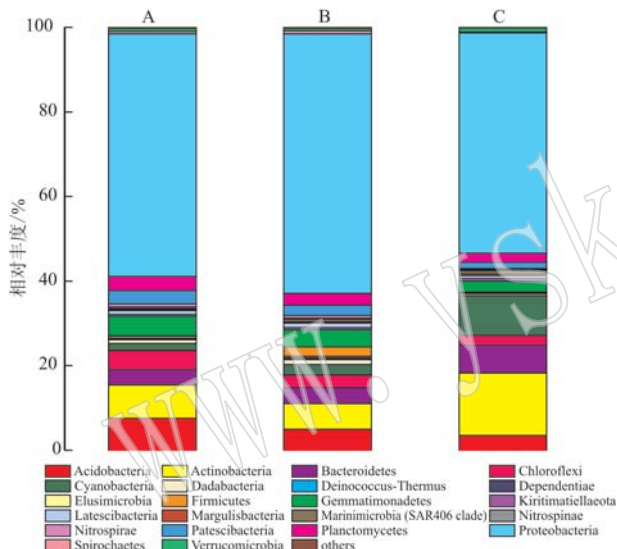


图 4 门水平微生物群落结构图
Fig. 4 Microbial species in phylum level

属水平上 3 个取样点中 *Candidatus Actinomarina*、*Woeseia*、*Fluviicola*、*Lactobacillus* 菌属均占较高比例(图 5), 水样中优势菌属为 *Woeseia*、*Fluviicola*。*Woeseia* 属于革兰氏阴性菌,兼性厌氧型,生长条件需要盐类物质(Poddar *et al.*, 2014; Du *et al.*, 2016); *Fluviicola* 为一种严格好氧菌,2000 年被发现于英国加的夫塔夫河,此菌属于革兰氏阴性菌(O’Sullivan *et al.*, 2005)。由于海洋中绝大多数微生物尚不能用现有的培养方法和技术进行分离培养(穆大帅等, 2017),因此样品中绝大多数属水平上的微生物仍为未知、未识别或未培养状态。

2.4 矿物-微生物胞外电子转移特性分析

实验中构建双室体系(图 6)将矿物端员与微生物端员分隔开,进一步分析每个端员发生的氧化还

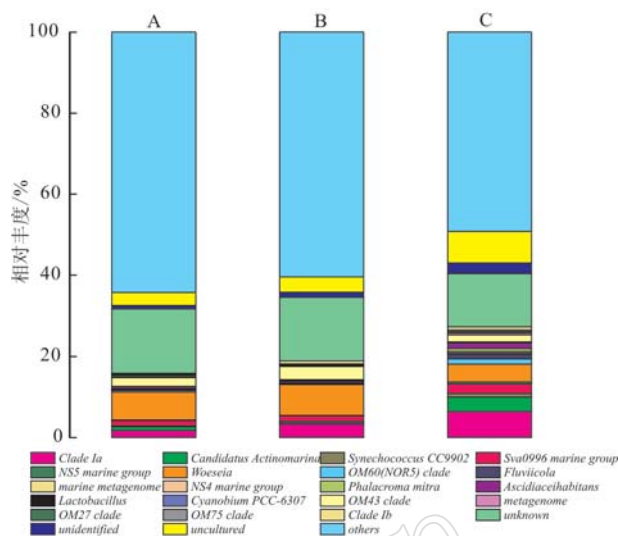


图 5 属水平微生物群落结构图
Fig. 5 Microbial species in genus level

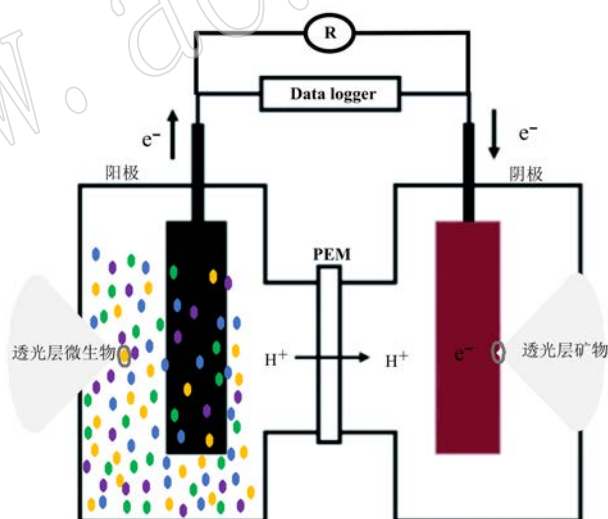


图 6 双室实验装置示意图
Fig. 6 Schematic diagram of double-chamber experimental system

不同颜色圈点示意不同种类微生物; PEM—质子交换膜;
Data logger—负载电压数据监测; R—外接电阻
Little cycles with different colors represent different kinds of microorganisms; PEM—proton exchange membrane;
Data logger—load voltage; R—external resistor

原过程,进而明确海水中微生物端电子传递过程以及在矿物参与下微生物-矿物的交互作用。

实验装置在生化培养箱中培养 15 天后用于测试,根据体系实测的电流-电压数据(Logan *et al.*, 2006)绘制极化曲线与功率密度曲线(图 7),经拟合计算发现:阴极为石墨电极时,体系的开路电压为

330.80 mV(表1),最大功率为8.3769 mW/m²;阴极石墨板涂布海水透光层悬浮颗粒物后,反应体系开路电压显著提升约100 mV,最大输出功率比原体系有显著提高,为原体系的1.44倍,但两个体系内阻变化较小,推测内阻主要由装置本身所决定,在反应体系未调整情况下变化不显著。当实验体系为氧气作为电子受体时,体系的极限电流为0.2337 mA,加入悬浮颗粒矿物后体系的极限电流为0.2962 mA,说明更多微生物胞外电子从阳极传出,其代谢活动得以增强,实验结果表明海水原位的微生物具有胞外电子传递能力。

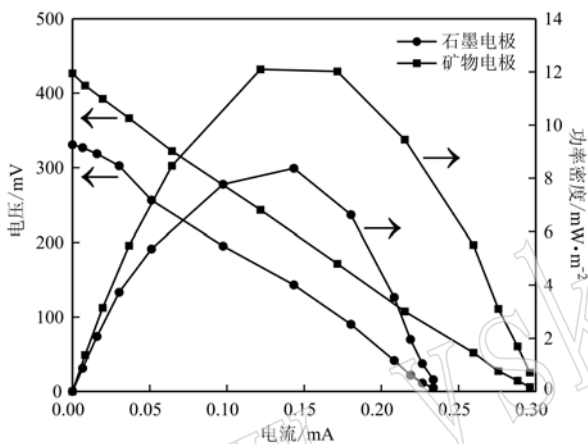


图7 极化曲线与功率密度曲线

Fig. 7 Polarization curves and power density curves

表1 反应体系电子转移过程电学参数

Table 1 The electrical parameters of electron transfer in reaction systems

电极	开路电压/ mV	最大输出功率/ mW · m ⁻²	体系内阻/Ω
石墨	330.80	8.3769	1423
悬浮矿物	426.59	12.0968	1418
相对值	1.29	1.44	/

3 结论

以黄海海水透光层为研究对象,围绕悬浮矿物组成及半导体矿物-微生物电子传递问题进行初步探究,借助现代矿物学测试技术分析海水透光层悬浮矿物成分,利用16S rRNA测序技术研究海水原位微生物群落结构,构建双室海水悬浮矿物-微生物研究体系揭示海水透光层中半导体矿物能有效参与并显著促进其原位微生物胞外电子传递,这一电子传递过程会伴随并影响生物地球化学元素的循环

过程。

(1) 黄海透光层中的悬浮颗粒物主要含有Si、O、Na、K、Ca、Al等元素,且含有较高含量的Mn、Fe、Ti等金属元素;悬浮颗粒物的主要矿物相为石英、钠长石、方解石、云母和绿泥石等,且含锐钛矿、金红石、板钛矿、针铁矿等多种铁、钛半导体矿物。

(2) 黄海透光层的微生物群落在门水平上主要含有Proteobacteria、Actinobacteria、Bacteroidetes、Planctomycetes、Acidobacteria、Cyanobacteria、Chloroflexi、Gemmatimonadetes等;属水平上主要含有Candidatus Actinomarina、Woeseia、Lactobacillus、Fluviicola等。其中海洋拟杆菌门Bacteroidetes与水体环境碳循环密切相关,海洋浮霉菌门Planctomycetes对元素生物地球化学循环起重要作用。

(3) 双室电学体系研究表明,阴极矿物可以获得来自阳极微生物传出的电子,同时促进体系中电子流动并增强微生物的胞外电子还原作用。海水中的半导体矿物可与氧气共同作为微生物新陈代谢活动过程中的电子终端受体,有利于提高微生物能量代谢效率并拓展其能量传递方式。

References

- Andreozzi R, Caprio V and Marotta R. 2003. Iron (III) (hydr) oxide-mediated photooxidation of 2-aminophenol in aqueous solution: a kinetic study[J]. *Water Research*, 37(15): 3682~3688.
- Bickley R I, Munuera G and Stone F S. 1973. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces: II. Photocatalytic oxidation of isopropanol[J]. *Journal of Catalysis*, 31(3): 398~407.
- Bremner J M and Steele C G. 1978. Role of microorganisms in the atmospheric sulfur cycle[J]. *Advances in Microbial Ecology*, Springer, Boston: MA, 2: 155~201.
- Cottrell M T and Kirchman D L. 2000. Natural assemblages of marine Proteobacteria and members of the Cytophaga-Flavobacter cluster consuming low-and high-molecular-weight dissolved organic matter[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66(4): 1692~1697.
- De Faria D L A, Venâncio Silva S and De Oliveira M T. 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(11): 873~878.
- Ding Hongrui, Li Yan and Lu Anhuai. 2012. Electrochemical study on electron transfer process between electricigens and single crystal pyrite in a Dual-Chambered equipment[J]. *Earth Science (Journal of*

- China University of Geosciences), 37(2): 313 ~ 318 (in Chinese with English abstract).
- Ding Siyu, Wang Luo, Xu Hanchen, *et al.* 2019. Bacterial community structure and function in the intestinal tracts and culture environment of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) [J]. Chinese Journal of Ecology, 38(1): 210 ~ 220 (in Chinese with English abstract).
- Dou Yan, Ding Jun, Qu Lingyun, *et al.* 2015. Flora diversity in sea cucumber *Apostichopus japonicus* culture ponds in autumn and winter [J]. Journal of Dalian Ocean University, 30(2): 143 ~ 148 (in Chinese with English abstract).
- Du Z, Wang Z, Zhao J, *et al.* 2016. *Woeseia oceani* gen. nov., sp. nov., a chemoheterotrophic member of the order Chromatiales, and proposal of Woeseiaceae fam. nov. [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 66(1): 107 ~ 112.
- Fan Dejiang, Chen Bin, Wang Liang, *et al.* 2014. Authigenic lepidocrocite and greigite particles in aquatic environments of the Yangtze River Estuary [J]. Earth Science (Journal of China University of Geosciences), 39(10): 1 464 ~ 1 470 (in Chinese with English abstract).
- Grossart H P, Frindt K, Dziallas C, *et al.* 2011. Microbial methane production in oxygenated water column of an oligotrophic lake [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 108(49): 19 657 ~ 19 661.
- Hu Wenye. 2016. The Distribution, Composition and Environmental Evolution of Suspended Particulate Matter in the Northwest Pacific [D]. Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, People's Republic of China (in Chinese with English abstract).
- Huang Li, Feng Xuelian, Du Quansheng, *et al.* 2017. Focusing on key scientific issues of microbiome research in hydrosphere: NSFC major research plan for microbes in hydrosphere [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 32(3): 266 ~ 272 (in Chinese with English abstract).
- Huang Peibei, Jiao Nianzhi, Feng Jie, *et al.* 2014. Research progress on Planctomycetes' diversity and ecological function in marine environments [J]. Microbiology China, 41(9): 1 891 ~ 1 902 (in Chinese with English abstract).
- Kandiel T A, Feldhoff A, Robben L, *et al.* 2010. Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts [J]. Chemistry of Materials, 22(6): 2 050 ~ 2 060.
- Kirk J T O. 1994. Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems [M]. Cambridge University Press.
- Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, *et al.* 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology [J]. Environmental Science & Technology, 40(17): 5 181 ~ 5 192.
- Lu Anhuai, Li Yan, Ding Hongrui, *et al.* 2019. "Mineral membrane" of the surface: "New sphere" of the Earth [J]. Acta Petrologica Sinica, 35(1): 119 ~ 128 (in Chinese with English abstract).
- Lu A, Li Y, Ding H, *et al.* 2019. Photoelectric conversion on Earth's surface via widespread Fe- and Mn-mineral coatings [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 116(20): 9 741 ~ 9 746.
- Lu A, Li Y, Jin S, *et al.* 2012. Growth of non-phototrophic microorganisms using solar energy through mineral photocatalysis [J]. Nature Communications, 3: 768.
- Lu Anhuai, Li Yan, Wang Xin, *et al.* 2013. The utilization of solar energy by non-phototrophic microorganisms through semiconducting minerals [J]. Microbiology China, 40(1): 190 ~ 202 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Wang Xin, Li Yan, *et al.* 2014. The origin and evolution of mineral photoelectron and early life on earth [J]. Scientia Sinica (Terra), 44(6): 1 117 ~ 1 123 (in Chinese with English abstract).
- Mu Dashuai, Lu Dechen, Zheng Weishuang, *et al.* 2017. Advances in marine bacterial identification and resource development in China [J]. Biotic Resources, 39(6): 391 ~ 397 (in Chinese with English abstract).
- Ohsaka T, Izumi F and Fujiki Y. 1978. Raman spectrum of anatase, TiO₂ [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 7(6): 321 ~ 324.
- O'Sullivan L A, Rinna J, Humphreys G, *et al.* 2005. *Fluviicola taffensis* gen. nov., sp. nov., a novel freshwater bacterium of the family Cryomorphaceae in the phylum 'Bacteroidetes' [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 55(5): 2 189 ~ 2 194.
- O'Sullivan L A, Weightman A J and Fry J C. 2002. New degenerate Cytophaga-Flexibacter-Bacteroides-specific 16S ribosomal DNA-targeted oligonucleotide probes reveal high bacterial diversity in River Taff epilithon [J]. Appl. Environ. Microbiol., 68(1): 201 ~ 210.
- Poddar A, Lepcha R T, Mukherjee D, *et al.* 2014. Comparative analysis of 16S rRNA signature sequences of the genus *Idiomarina* and *Idiomarina Woesei* sp. nov., a novel marine bacterium isolated from the Andaman Sea [J]. Research in Microbiology, 165(7): 501 ~ 507.
- Prokopenko M G, Hirst M B, De Brabandere L, *et al.* 2013. Nitrogen losses in anoxic marine sediments driven by Thioploca-anammox bacterial consortia [J]. Nature, 500(7 461): 194.
- Ren Guiping, Sun Manyi, Lu Anhuai, *et al.* 2017. The mechanism of the microbial extracellular electron transfer promoted by natural hematite in red soil [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 36(1): 92 ~ 97 (in Chinese with English abstract).
- Ren G, Sun Y, Ding Y, *et al.* 2018. Enhancing extracellular electron transfer between *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 and light driven semiconducting birnessite [J]. Bioelectrochemistry, 123: 233 ~ 240.

- Ren G, Sun Y, Sun M, *et al.* 2017. Visible light enhanced extracellular electron transfer between a hematite photoanode and *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Minerals*, 7(12): 230.
- Ren G, Yan Y, Nie Y, *et al.* 2019. Natural extracellular electron transfer between semiconducting minerals and electroactive bacterial communities occurred on the Rock Varnish[J]. *Frontiers in Microbiology*, 10(293): 1~11.
- Samara G A and Peercy P S. 1973. Pressure and temperature dependence of the static dielectric constants and raman spectra of TiO_2 (rutile) [J]. *Physical Review B*, 7(3): 1 131.
- Thibeau R J, Brown C W and Heidersbach R H. 1978. Raman spectra of possible corrosion products of iron[J]. *Applied Spectroscopy*, 32(6): 532~535.
- Tompsett G A, Bowmaker G A, Cooney R P, *et al.* 1995. The Raman spectrum of brookite, TiO_2 (PBCA, $Z = 8$)[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 26(1): 57~62.
- Tsukamoto D, Shiraishi Y, Sugano Y, *et al.* 2012. Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO_2 particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 134(14): 6 309~6 315.
- Xie W, Chen H, Zhang X, *et al.* 2013. Preparation and photocatalytic activity of rutile TiO_2 and goethite composite photocatalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(6): 1 076~1 086.
- 丁兹瑞, 李 艳, 鲁安怀. 2012. 双室电化学体系中产电微生物与黄铁矿单晶协同电子转移反应[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 37(2): 313~318.
- 丁斯予, 王 萃, 徐瀚晨, 等. 2019. 刺参肠道及养殖环境菌群结构与功能[J]. *生态学杂志*, 38(1): 210~220.
- 窦 妍, 丁 君, 曲凌云, 等. 2015. 秋、冬季刺参养殖池塘菌群的多样性分析[J]. *大连海洋大学学报*, 30(2): 143~148.
- 范德江, 陈 彬, 王 亮, 等. 2014. 长江口外悬浮颗粒物中自生纤铁矿和胶黄铁矿[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 39(10): 1 464~1 470.
- 胡文焯. 2016. 西北太平洋悬浮颗粒物的分布、组成及环境演变的初步研究[D]. 国家海洋局第三海洋研究所.
- 黄 力, 冯雪莲, 杜全生, 等. 2017. 水圈微生物重大研究计划: 聚焦水圈微生物组研究的核心科学问题[J]. *中国科学院院刊*, 32(3): 266~272.
- 黄佩蓓, 焦念志, 冯 洁, 等. 2014. 海洋浮霉菌多样性与生态学功能研究进展[J]. *微生物学通报*, 41(9): 1 891~1 902.
- 鲁安怀, 李 艳, 丁兹瑞, 等. 2019. 地表“矿物膜”: 地球“新圈层”[J]. *岩石学报*, 35(1): 119~128.
- 鲁安怀, 李 艳, 王 鑫, 等. 2013. 半导体矿物介导非光合微生物利用光电子新途径[J]. *微生物学通报*, 40(1): 190~202.
- 鲁安怀, 王 鑫, 李 艳, 等. 2014. 矿物光电子与地球早期生命起源及演化初探[J]. *中国科学: 地球科学*, 44(6): 1 117~1 123.
- 穆大帅, 卢德臣, 郑维爽, 等. 2017. 我国海洋细菌新物种鉴定与资源研发进展[J]. *生物资源*, 39(6): 391~397.
- 任桂平, 孙曼仪, 鲁安怀, 等. 2017. 天然赤铁矿促进红壤微生物胞外电子传递机制研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 36(1): 92~97.

附中文参考文献