

土壤 Fe(Ⅲ) 异化还原的环境效益

迟光宇^{1,2}, 陈欣¹, 史奕¹, 郑太辉^{1,2}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所 中国科学院陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 异化 Fe(Ⅲ) 还原微生物是厌氧环境中广泛存在的一类主要微生物类群, 它们的共同特征是可以利用 Fe(Ⅲ) 作为末端电子受体而获得能量。鉴于土壤 Fe(Ⅲ) 异化还原是厌氧环境中影响碳、氮、磷及金属元素生物地球化学循环的重要因素, 对 Fe(Ⅲ) 异化还原在环境中的作用进行评述, 系统介绍了国内外有关 Fe(Ⅲ) 还原环境效益的研究现状及其发展趋势。

关键词: 异化 Fe(Ⅲ) 还原; 环境效益; 电子受体

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2010)增刊-0273-05

Environmental Benefits of Soil Fe(Ⅲ) Dissimilatory Reduction

CHI Guang-yu^{1,2}, CHEN Xin¹, SHI Yi¹, ZHENG Tai-hui^{1,2}

(1. Key Lab of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Dissimilatory Fe(Ⅲ) reducing microorganisms are dominant groups widely present in variety anaerobic environments, which share the common features with the ability to use Fe(Ⅲ) as the terminal electron acceptor to gain energy. Fe(Ⅲ) dissimilatory reduction have a major impact on the biogeochemical cycling of carbon, nitrogen, phosphorus and (trace) metals under anaerobic conditions. The effects of soil Fe(Ⅲ) dissimilatory reduction on environment were reviewed in this paper. The status and prospect of the environmental benefits of dissimilatory Fe(Ⅲ) reduction were also discussed systemically.

Keywords: dissimilatory Fe(Ⅲ) reduction; environmental benefits; electron acceptor

厌氧条件下, 环境中的 Fe(Ⅲ) 氧化物会发生还原, 现在认为这一过程主要是微生物介导的异化还原, 即微生物以 Fe(Ⅲ) 氧化物为最终电子受体的厌氧呼吸过程。异化 Fe(Ⅲ) 还原细菌能在多种环境条件下生存, 与碳循环、多种金属元素和非金属元素的转化紧密相关。土壤 Fe(Ⅲ) 异化还原研究涉及生物进化和生物地球化学循环等基本问题, 并将在资源利用、环境修复等过程中发挥重要作用。本文就国内外有关异化 Fe(Ⅲ) 还原环境效益的研究状况予以评述, 以期进一步了解异化 Fe(Ⅲ) 还原的地学和环境学意义。

1 减缓重金属污染

异化 Fe(Ⅲ) 还原微生物具有强大的代谢功能, 它们可利用除 Fe(Ⅲ) 以外的许多其他电子受体包括许多有毒重金属和类金属, 如 Mn(Ⅳ)、Cr(Ⅵ)、Co(Ⅲ)、As(V)、Se(V) 等以及放射性元素 U(VI)、Tc(VII)、V(V) 等, 从而对这些有毒重金属起到还原解毒或还原固定的作用^[14], 或因还原而使其对环境的毒性降低。目前利用异化 Fe(Ⅲ) 还原对 U(VI) 污染的生物修复是最为成功的。U(VI) 在环境中溶解度大容易扩散, 但一旦被异化 Fe(Ⅲ) 还原微生物直接还原, 或被 Fe(Ⅱ) 还原为 U(Ⅳ), 它的溶解度就降低, 由此形成沉淀而被固定^[15]。和 U(VI) 类似, Tc(VII) 一旦被异化 Fe(Ⅲ) 还原微生物或 Fe(Ⅱ) 还原, 就会形成 TcO₂ 而被固定。曲东等^[16] 发现, 向厌氧培养的水稻土中添加外源水铁矿可促进 Cr(Ⅵ) 的还原

收稿日期: 2009-09-09

基金项目: 国家自然科学基金(40801133)

作者简介: 迟光宇(1976—), 男, 吉林长春人, 助理研究员, 主要从事 Fe 的生物地球化学循环研究。

E-mail: chiguangyu1018@126.com

通讯作者: 陈欣 E-mail: chenxin@iae.ac.cn

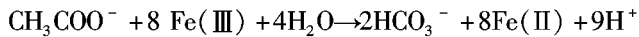
解毒,在这一过程中 Cr(VI) 的还原是由 Fe(Ⅱ) 提供电子的。Bemad 等^[17]发现 *Geobacter metallireducens* 可利用乙酸盐将 V(V) 还原为 V(Ⅳ) 而沉淀下来,这一过程用在地下水 V(Ⅳ) 的去除中效果非常好。

2 降解有机污染物

能够在异化 Fe(Ⅲ) 还原中发生降解的有机物较多,其中包括发酵酸(如乙酸、丙酸、丁酸等)、芳香族化合物(如苯、甲苯、酚、甲酚、苯甲酸、苯胺等)和碳水化合物等。

2.1 有机酸的降解

厌氧微生物以 Fe(Ⅲ) 作为电子受体^[18],即:



这种代谢可为细胞生长提供能量,腐败希瓦氏菌则能以 Fe(Ⅲ) 作为电子受体氧化甲酸、乳酸与丙酮酸^[19-20]。

2.2 芳香化合物的降解

Geobacter metallireducens 是在纯培养研究中发现的可以在厌氧条件下氧化芳香烃的第一种微生物;*Ferroglobus placidus* 是首次被证实可氧化芳香化合物的古生菌和超嗜热菌。生物修复的实践发现,在被石油污染含水层 Fe(Ⅲ) 还原区采集的沉积物中,腐殖类物质能在很大程度上促进芳香族化合物的降解^[21]。

此外,虽然尚未发现微生物能以 Fe(Ⅲ) 来氧化硝基芳香化合物(NAC),但 NAC 的还原则与铁元素有关,铁元素能够在铁还原菌氧化有机质时充当电子转移的介质^[19]。

2.3 碳水化合物的降解

葡萄糖在 Fe(Ⅲ) 还原中起着重要作用,即微生物活性增强可使铁还原加速,产生的 Fe(Ⅱ) 增加。在碳水化合物发酵时,Fe(Ⅲ) 只是微生物次要的电子受体^[22]。多粘芽孢杆菌(*Bacillus polymyxa*) 每代谢 100 mol 葡萄糖时,还原 41 mol Fe(Ⅲ)。相反,乙醇、2,3-丁烯、氨基酸、甘油、乳酸、甲酸和氢分子才是主要的电子受体。

弧菌属(*Vibrio spp.*) 只将葡萄糖或苹果酸发酵中产生的 0.03%~0.13% 电子传递给 Fe(Ⅲ)。少量的 Fe(Ⅲ) 还原难以为生长提供足够的能量^[19]。

3 抑制甲烷排放

甲烷是大气中仅次于 CO₂ 的最重要的温室气体之一,其温室效应贡献已达 15%~20%^[23]。甲烷的

产生由厌氧条件下有机质的微生物降解引起,是稻田土壤中甲烷的产生、再氧化及传输三个过程综合的结果,因而稻田甲烷排放受到土、水、肥、气等多方面因素的影响,并且与体系中可还原的 Fe(Ⅲ) 及硫酸盐数量有关。Fe(Ⅲ) 作为有效的电子受体,可以影响土壤中的碳、硫循环,改变土壤氧化还原状况,抑制水稻田甲烷的产生^[24-26]。然而,导致甲烷产生的许多细节仍不清楚,目前主要存在以下三种理论。

3.1 底物竞争理论

铁还原菌和产甲烷菌竞争共同的底物(例如 CH₃COOH 和 H₂) 是产生抑制的主要原因。铁还原菌代谢所需底物浓度要比甲烷菌低得多,因此铁还原菌比产甲烷菌更容易利用氢^[27-28]。针对这一现实问题,Achtnich 等^[29]首先采用添加人工合成 Fe(OH)₃ 研究了厌氧培养的水稻土中电子的传递作用,随后 Jaeckel 等^[30]、曲东等^[31]报道了 Fe(OH)₃ 对厌氧水稻土中甲烷形成的抑制效应。Conrad 等^[32-33]认为,土壤中有有机质厌氧降解的产物 H₂ 在厌氧水稻土中的积累是极其有限的,因为 H₂ 同时可被厌氧环境中的产甲烷菌及同型产乙酸菌消耗,而生成甲烷和乙酸,其中 H₂ 转移是有机物厌氧降解为甲烷的一个关键过程,而铁还原条件会使产 H₂ 转移过程受到抑制进而减少甲烷排放。

但底物竞争理论无法解释甲烷产生动力学^[34],因此它不能充分说明 Fe(Ⅲ) 还原对产甲烷抑制的原因。由于产甲烷菌还可能转移电子到其他途径,如还原分子硫、腐殖质和 Fe(Ⅲ),除底物竞争外,还有其他因素也对 Fe(Ⅲ) 还原抑制产甲烷过程发挥了重要的作用。

3.2 Fe(Ⅲ) 浓度阈值理论

Fe(Ⅲ) 还原存在浓度经验阈值的理论,可阐释产甲烷的动力学过程,即当 Fe(Ⅲ) 浓度高于某一特定还原阈值时,不会发生产甲烷现象。Peter 等^[35]以不同浓度(0~10 mmol·L⁻¹) 的无定形 Fe(OH)₃ 进行了纯培养条件下的产甲烷菌试验:洪氏甲烷螺菌和巴氏甲烷八叠球菌可利用 H₂/CO₂ 生长,鬃毛甲烷菌和巴氏甲烷螺菌利用乙酸生长代谢。研究发现前者对 Fe(Ⅲ) 更加敏感,这种对 Fe(Ⅲ) 敏感度的区别可以解释为利用乙酸和氧产甲烷的酶的路径不同,特别是外膜上的多酶或者蛋白质对 Fe(Ⅲ) 的吸附性能的不同。辅酶 F₄₂₀ 是外膜上利用氧产甲烷的一种重要电子载体,在高浓度的 Fe(Ⅲ) 条件下,F₄₂₀ 辅酶可能会失去活性。

3.3 Eh 理论

在还原性土壤环境中, NO_3^- 、 Mn(IV) 、 Fe(III) 对厌氧电子传递过程具有重要影响。随着土壤 Eh 值逐渐下降,取代氧作为电子受体的反应是 NO_3^- 、 Mn(IV) 、 Fe(III) 和 SO_4^{2-} 的还原以及 CH_4 的形成。 NO_3^- 可在+400 mV左右还原为 NO_2^- , SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 则在+200 ~ -100 mV时被还原,而受产甲烷菌作用开始大量释放甲烷的 Eh 值低于-150 mV^[36]。这些化学和生物学反应表明,当土壤中存在 NO_3^- 、 Mn(IV) 、 Fe(III) 和 SO_4^{2-} 时,其 Eh 值将维持一个较高的数值,阻止有机碳进一步还原为 CH_4 。

不同 Fe(III) 氧化物对产甲烷的抑制程度不同,这和它们被微生物还原的难易程度有关^[16],而对于 Fe(III) 对产甲烷抑制作用的确切生物化学机理还不清楚,有待于进一步研究。

4 促进浮游植物生长

在低叶绿素海域,若以营养盐和叶绿素的多少来区分,可分为 HNLC (high-nutrient, low-chlorophyll) 海域和 LNLC (low-nutrient, low-chlorophyll) 海域。HNLC 海域具有高营养盐低叶绿素的特征,叶绿素浓度可视为浮游植物的生物量,近年来一些研究显示,铁可能是 HNLC 海域限制浮游植物生长的因子,它可促进浮游植物吸收周围的营养盐。Martin 的研究表明^[37],若提供足量的铁到这些海域中,便能增加浮游植物的数量,进一步将吸收更多大气中的二氧化碳,减少温室气体。LNLC 海域低营养盐因此也低叶绿素,然而部分海洋生物具有固氮能力,可将大气中的氮气转化为生物可利用的硝酸盐类,非常特殊的是铁在这里起着更重要的作用,固氮过程中需要铁作为中介质来传递电子。

海洋中铁是非常微量的元素,主要来自于大气颗粒态铁沉降和河流水体溶解态铁的输入。因此,海域周边的土壤通常是铁的重要陆源,而土壤中 Fe(III) 的还原必然会增加铁的溶解性,促使土壤铁通过地表径流和地下径流进入海洋。

5 影响元素有效性

氧化铁还原过程是厌氧沉积物及淹水稻田中重要的微生物学过程,影响着土壤中氮、磷、钾、硅等营养元素的有效性,其中对磷的影响尤为重要。淹水还原条件下,pH、Eh 和无定形 Fe 含量的变化对土壤磷素固定与释放的显著影响已为前人大量的研究结果

所证实^[2-6],至于还原条件下控制土壤磷固定与释放的机理,较为普遍的结论是:随着 Fe(III) 的还原,部分含 Fe(III) 矿物随之溶解,被氢氧化铁所吸持和闭蓄的磷得以释放,如果溶解的 Fe(II) 不再沉淀则磷的吸附位将减少,使得土壤对磷的吸持能力减弱。但在合适的 pH 条件下溶液中的 Fe(II) 能够形成无定形的 $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}$ 混合氢氧化物的再沉淀^[7],这种无定形的混合物具有比 Fe(III) 氢氧化物更大的表面积和更多的磷吸附位,从而增强土壤对磷的吸持能力^[8-12]。因此,当土壤 pH 达到一定程度能够形成 $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}$ 混合氢氧化物的再沉淀时,土壤对磷的吸持能力增加,反之则固磷能力降低^[13]。

6 土壤发生学意义

土壤淹水后,厌氧环境加速了土壤 Fe(III) 还原和 Fe(II) 的积累,促进土壤的潜育化过程。人们从潜育化土壤中分离出了 Fe(III) 还原酵母菌,并成功地利用微生物 Fe(III) 还原的方法促使土壤发生潜育化过程。此外,研究发现土壤潜育化可能与 Fe(III) 还原土壤有机化合物有关。以上均为实验条件下的研究结果,对自然环境中土壤潜育化过程有待进一步探索^[1]。

7 研究展望

生物修复技术主要是利用自然环境中生长的微生物或投加的特定微生物,人为地促进污染物分解,修复被污染环境的工程方法,它已广泛应用于污染土壤和地下水的净化。但是,实践中采用的生物修复技术多为好氧生物技术,而许多环境为厌氧环境,充氧十分困难,这就限制了生物修复技术的作用。地球上富含多种铁矿,铁还原菌则是一个庞大且复杂的生物类群,利用微生物以 Fe(III) 为电子受体厌氧降解有机物的特性,可望发展厌氧生物修复技术。在异化型铁还原菌的作用下, Fe(III) 被还原为 Fe(II) ,同时耦联有机物的降解,使有机污染转化为 CO_2 ;而 Fe(II) 遇氧后,又可在铁氧化菌的作用下生成 Fe(III) 。利用 Fe(III) 与 Fe(II) 之间的转化,可对受有机物污染的环境进行生物修复,开发这种原位生物修复技术具有诱人的前景^[19]。深入探索 Fe(III) 还原条件下不同有机物降解的特性、机理及影响因素和关键微生物的生理、生化特性,将对实际污染修复过程产生重要的指导作用。

此外,嗜高温微生物是现存的与现代生命共同祖

先关系最为密切的生物。利用 Fe(III) 为唯一的电子受体已经从一些热环境中分离了一些以前从未得到的微生物,这表明某些嗜热微生物只能唯一的呼吸 Fe(III)。因此,加强异化 Fe(III) 还原研究对于揭示地球早期生命的能量代谢特征,研究生命进化也具有重要意义^[38]。

参考文献:

- [1] Lovley D R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction [J]. *Microbiological Reviews*, 1991, 55(2): 259–287.
- [2] Phillips I R, Greenway M. Changes in water-soluble exchangeable ions, cation exchange capacity, and phosphorusmax in soils under alternating waterlogged and drying conditions [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1998, 29: 51–65.
- [3] 鲁如坤, 蒋柏蕃, 牟润牛. 磷肥对水稻和旱作的肥效及其后效的研究[J]. 土壤学报, 1965, 13(2): 152–160.
LU Ru-kun, JIANG Bai-fan, MOU Run-niu. Study on the effect and aftereffect of phosphate fertilizer on the lowland rice field and upland field[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1965, 13(2): 152–160.
- [4] Ponamperuma F N. The chemistry of submerged soils[J]. *Advances in Agronomy*, 1972, 24: 29–96.
- [5] Sanyal S K, De Datta S K. Chemistry of phosphorous transformations in soil[J]. *Advances in Soil Science*, 1991, 16: 1–120.
- [6] 鲁如坤. 土壤-植物营养学原理和施肥[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
LU Ru-kun. Fertilization and principles of soil-plant nutrition [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [7] Shukla S S, Syers J K, Williams J D H, et al. Sorption of inorganic phosphate by lake sediments[J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1971, 35: 244–249.
- [8] Khalid R A, Patrick Jr W H, DeLaune R D. P sorption characteristics of flooded soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1977, 41: 305–310.
- [9] Holford I C R, Patrick Jr W H. Effects of reduction and pH changes on phosphate sorption and mobility in an acid soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1979, 43: 292–297.
- [10] Willett I R. Causes and prediction of changes in extractable phosphorus during flooding[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1989, 27: 45–54.
- [11] Krairapanond A, Jugsujinda A, Patrick Jr W H. Phosphorus sorption characteristics in acid sulfate soils of Thailand: Effect of uncontrolled and controlled soil redox potential(Eh) and pH[J]. *Plant and Soil*, 1993, 157: 227–237.
- [12] Jugsujinda A, Krairapanond A, Patrick Jr W H. Influence of extractable iron, aluminium, and manganese on P-sorption in flooded acid sulfate soils[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1995, 20: 118–124.
- [13] Vadas P A, Sims J T. Phosphorus sorption in manured Atlantic coastal plain soils under flooded and drained conditions [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1999, 28: 1870–1877.
- [14] 曲东, 张一平, Schnell S, 等. 水稻土中铁氧化物的厌氧还原及其对微生物过程的影响[J]. 土壤学报, 2003 (6): 858–863.
QU Dong, ZHANG Yi-ping, Schnell S, et al. Reduction of iron oxides and its effect on microbial processes in anaerobic paddy soil [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003 (6): 858–863.
- [15] Anderson R T, Vrionis H A, Ortiz-Bernad C T, et al. Stimulating the in situ activity of *Geobacter species* to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69(10): 5884–5891.
- [16] 曲东, Schnell S. 纯培养条件下不同氧化铁的微生物还原能力[J]. 微生物学报, 2001, 41(6): 744–749.
QU Dong, Schnell S. Microbial reduction ability of various iron oxides in pure culture experiment [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2001, 41(6): 744–749.
- [17] Krumboeck M, Conrad R. Metabolism of position-labelled glucose in anoxic methanogenic paddy soil and lake sediment [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1991, 85: 247–256.
- [18] Champine J E, Goodwin S. Acetate catabolism in the dissimilatory iron-reducing isolate GS-15 [J]. *The Journal of Bacteriology*, 1991, 173: 2704–2706.
- [19] 谭佩盈, 郑平, 姜辛. 微生物作用下铁(III)对有机污染物的氧化[J]. 浙江大学学报, 2002, 28(3): 350–354.
TAN Pei-ying, ZHENG Ping, JIANG Xin. Organic contaminants biodegradation with Fe(III) [J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture & Life Sciences)*, 2002, 28(3): 350–354.
- [20] 王文燕, 全向春, 何孟常, 等. Fe(III)微生物还原机理及其研究进展[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(2): 116–120.
WANG Wen-yan, QUAN Xiang-chun, HE Meng-chang, et al. Review on the mechanism and development of ferric iron microbial reduction [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2006, 28(2): 116–120.
- [21] 刘硕, 曲东. 苯系物作为唯一碳源对异化铁还原过程的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2006, 34(10): 101–107.
LIU Shuo, QU Dong. Effects of benzene analogs as sole carbon source [J]. *Journal of Northwest Sci-tech University of Agriculture and Forest (Natural Science Edition)*, 2006, 34(10): 101–107.
- [22] Lovely D R, Phillips E J P. Requirement for a microbial consortium to completely oxidize glucose in Fe(III)-reducing sediments[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, 55: 3234–3236.
- [23] IPCC - Intergovernmental panel on climate change. Climate change 1995. // The Science of Climate Change. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 1996: 572.
- [24] 曲东, Schnell S. 外源氧化铁对水稻土甲烷形成的抑制[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 65–69.
QU Dong, Schnell S. Suppression of methanogenesis by iron oxides in paddy soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(1): 65–69.
- [25] Liesack W, Schnell S, Peter N. Microbiology of flooded rice paddies [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2000, 24: 625–645.
- [26] Jackel U, Schnell S. Suppression of methane emission from rice paddies by ferric iron fertilization [J]. *Soil Biochemistry*, 2000, 32: 1811

- 1814.
- [27] Lueders T, Friedrich M W. Effects of amendment with ferrihydrite and gypsum on the structure and activity of methanogenic populations in rice field soil [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68:2484-2494.
- [28] Roden E E. Diversion of electron flow from methanogenesis to crystalline Fe(III) oxide reduction in carbon-limited cultures of wetland sediment microorganisms [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69:5702-5706.
- [29] Achnich C, Bak F, Conrad R. Competition for electron donors among nitrate reducers, ferric iron reducers, sulfate reducers, and methanogens in anoxic paddy soil [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1995, 19:65-72.
- [30] Jacek U, Schnell S. Suppression of methane emission from rice paddies by ferric iron fertilization [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32:1811-1814.
- [31] Qu D, Ratering S, Schnell S. Microbial reduction of weakly crystalline iron (III) oxides and suppression of methanogenesis in paddy soil [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 72(6):1172-1181.
- [32] Conrad R. Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1999, 28:193-202.
- [33] Yao H, Conrad R. Thermodynamics of methane production in different rice paddy soils from China, the Philippines and Italy [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1999, 31:463-473.
- [34] Peter M, Vall B, Scholten J C M. Microbial processes of CH₄ production in a rice paddy soil: Model and experimental validation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65:2055-2066.
- [35] Peter M B, Johannes C M S, Alfons J M S. Direct inhibition of methanogenesis by ferric iron [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2004, 49:261-268.
- [36] 曲东, 孙丽蓉, 李松. 异化铁还原对水稻土 CH₄, CO₂ 及 N₂O 形成的抑制 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2005, 33(8):111-116.
- QU Dong, SUN Li-rong, LI Song. Effect of iron oxide addition on inhibition of CH₄, CO₂ and N₂O in anaerobic paddy soil [J]. *Journal of Northwest Sci-tech University of Agriculture and Forest (Natural Science Edition)*, 2005, 33(8):111-116.
- [37] Martin J H. Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis [J]. *Paleoceanography*, 1990(5):1-13.
- [38] 贺江舟, 曲东, 张莉利. Fe(III)的微生物异化还原 [J]. 微生物学通报, 2006, 33(5):158-165.
- HE Jiang-zhou, QU Dong, ZHANG Li-li. Dissimilatory Fe(III) reduction by microorganisms [J]. *Microbiology*, 2006, 33(5):158-165.