

湿地土壤 Fe 与 N 耦合过程研究进展

尹晓敏^{1,2}, 吕宪国¹, 姜明^{1*}, 邹元春¹

(1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所湿地生态与环境重点实验室, 长春 130012; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:地球系统的耦合过程研究是目前地球表层系统地理过程研究的重点内容, 湿地是地球表层生态系统重要的组成部分. 湿地土壤季节性或长期处于积水的厌氧状态, 这一厌氧环境中的 Fe、N 在氧化还原过程中存在微生物作用下的耦合过程. 这种耦合过程主要表现在 3 个方面, 即微生物利用 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 、利用 Fe^{3+} 氧化 NH_4^+ 以及湿地厌氧土壤中 NO_3^- 对于 Fe^{3+} 还原的抑制作用. 这一耦合过程的研究对于认识湿地中 Fe、N 的循环具有重要意义. 文章从 3 个方面综述了湿地土壤 Fe 与 N 耦合过程的研究现状. 总体看来, 目前对于 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 方面的研究较另外两方面更深入, 因此应加强 Fe^{3+} 氧化 NH_4^+ 的微生物机制、Fe 与 N 耦合过程的综合评价等方面的研究, 从而为人们更好地了解和掌握湿地生物地球化学循环过程提供理论依据.

关键词:湿地土壤; 耦合; 微生物; 氧化; 还原

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2254-06

Research Progress of the Coupling Process of Fe and N in Wetland Soils

YIN Xiao-min^{1,2}, LÜ Xian-guo¹, JIANG Ming¹, ZOU Yuan-chun¹

(1. Key Laboratory of Wetland Ecology and Environment, Institute of Northeast Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The coupling process of the earth system is the key research content of earth surface system at present. Wetland is an important ecosystem on the earth surface. Wetland soil is under anaerobic conditions seasonally or perennially because of waterlogging, where the redox of Fe and N can be coupled by microbiology. The coupling process lies in three aspects: the microbial coupling of NO_3^- -reduction and Fe^{2+} -oxidation, coupling of Fe^{3+} -reduction and NH_4^+ -oxidation and the interaction of NO_3^- and Fe^{3+} during reduction. Getting the knowledge of the coupling process has important significance to understand the cycles of Fe and N in wetland soil. The article reviews the research status of the three aspects. In general, we have a comparatively deep understand of the coupling process of NO_3^- -reduction and Fe^{2+} -oxidation than the latter two aspects. The research of microbial mechanism of the coupling process of Fe^{3+} -reduction- NH_4^+ -oxidation and the comprehensive evaluation of the environmental significance of coupling process of Fe and N in wetland soil should be strengthened in the future research, and then it can provide evidence for wetland protection and management.

Key words: wetland soils; coupling; microbiology; oxidation; reduction

Fe 是地壳第四丰富元素, 以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的形式广泛存在于湿地土壤中^[1]. 2 种价态 Fe 的氧化还原转化深刻地影响着湿地土壤的生物地球化学过程^[2~5]. N 是湿地生态系统中重要的营养元素之一, 影响着湿地生态系统的生产力^[6,7]、湿地水体的富营养化^[8]、湿地温室气体的排放^[9]等, 湿地土壤 N 的研究备受湿地生态学以及土壤学等学科的关注^[10]. 所谓耦合过程是指地球系统各量之间的相互作用和协同过程^[11]. 地球系统的耦合过程研究是目前陆地表层系统地理过程研究的重点内容^[11,12]. 湿地土壤季节性或长期处于积水的厌氧状态, 这一厌氧环境中的 Fe、N 在氧化还原过程中存在微生物作用下的耦合过程^[13~15]. 这种耦合过程主要表现在 3 个方面, 即微生物利用 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} ^[16]、利用 Fe^{3+} 氧化 NH_4^+ ^[17] 以及厌氧土壤中 NO_3^- 对于 Fe^{3+}

还原的抑制作用^[18]. 该耦合过程将湿地土壤中 Fe、N 的循环联系起来, 特别是 Fe^{2+} 、 NH_4^+ 的厌氧氧化使得湿地土壤中的 Fe、N 循环更加封闭^[17,19]; 研究该耦合过程对于深入理解湿地土壤中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的分布特征^[20]、 NH_4^+ 的去除机制^[21]、湿地温室气体 (N_2O) 的排放机制^[22]、阐明湿地土壤中与 Fe 氧化物有关的重金属的迁移过程^[15]以及正确认识 Fe 在土壤微生物生态中的作用^[23]等均具有重要的意义, 进而为人类认识、保护和管理湿地提供理论依据.

收稿日期: 2009-11-07; 修订日期: 2010-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40871049); 国家自然科学基金重点项目 (40830535)

作者简介: 尹晓敏 (1985 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为湿地变化及其环境效应, E-mail: yinxiaomin07@mails.gucas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: jiangm@neigae.ac.cn

1 湿地厌氧土壤中 NO_3^- 与 Fe^{2+} 的耦合过程

1.1 NO_3^- 对 Fe^{2+} 的非生物氧化研究

在自然环境中,没有微生物作用时可以发生一些 Fe^{2+} 的氧化及其与 NO_3^- 还原的相互作用. 如 Mn^{4+} 可以在 pH 近中性的时候氧化 Fe^{2+} ^[24]; 在 pH 近中性、高温^[25]、以及有绿锈存在^[26] 的条件下, Fe^{2+} 可以将 NO_3^- 还原为 NH_4^+ ; 一些微量金属, 如 Cu^{2+} ^[27]、Fe 的结晶态氧化物(纤铁矿和针铁矿)^[28] 能够加快低温、pH > 8 的环境中 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 的速度; Postma^[34] 认为在低 pH 范围内, Fe^{3+} 的硅酸盐溶解时会催化 Fe^{2+} 被 NO_3^- 氧化的反应从而产生 Fe^{3+} 沉淀. 然而, Fe^{2+} 非生物氧化(包括被 NO_3^- 非生物氧化)相对严格的环境条件(如高温、pH 以及催化剂)限制了这些反应在沉积物环境中的广泛存在^[15,29].

1.2 NO_3^- 对 Fe^{2+} 的微生物氧化研究

湿地土壤季节性或长期积水, 当土壤中的 O_2 被消耗掉, 随着 Eh 值逐渐降低, 以 O_2 作为电子受体的 Fe^{2+} 的氧化将停止进行. 20 世纪 60 年代有报道发现湿地厌氧土壤中 NO_3^- 的还原可以和 Fe^{2+} 的氧化耦合起来^[31]. 随后, 这样的报道逐渐增多^[32,33], 并进一步发现这是一个微生物作用下的过程^[16,34,35]. Straub 等^[36] 首次鉴别出了可以进行这一过程的细菌, 采用的方法是将野外采集的湿地土壤样品灭菌后培养泥浆, 然后在厌氧条件下将分离好的细菌接种到泥浆中, 定时采集分析其中不同价态的 Fe、N 变化, 证实了反硝化硫杆菌和施氏假单胞菌可以在厌氧条件下利用 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} ^[16]. 这一方法在后来的研究中被广泛采用^[13,15,37,38]. 据文献不完全统计, 湿地厌氧的土壤中可以利用 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 的微生物有球状古生菌^[39]、反硝化硫杆菌和施氏假单胞菌^[16]、HidR2 菌株^[37]、 β 和 γ -变形细菌^[13] 和 β -蛋白菌^[38] 等.

不同形态的 Fe^{2+} 矿物被 NO_3^- 氧化的程度也不同. Weber 等^[15] 研究了儿种常见的固相 Fe^{2+} 矿物被 NO_3^- 氧化的速率. 结果发现, 微生物还原的针铁矿、天然铁心土和化学析出的菱铁矿(以上 3 种 Fe 矿物是研究者根据需要自行配制得到的)能在微生物的作用下迅速被 NO_3^- 氧化, 而生物成因的 FeCO_3 几乎没有被氧化. 这对湿地土壤中一些吸附在 Fe^{3+} 表面的重金属和放射性核素的迁移产生了一定影响. 但是, 定量评价这一过程的影响还比较困难. 因为这

一反应受到一些因素的影响. 温度对这一反应影响明显. Straub 等^[16] 研究了不同温度培养下厌氧泥浆中微生物利用 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 的反应, 结果发现在 28 °C 下的反应速率较 15 °C 时更快, 这可能与不同温度下微生物活性不同有关. 磷酸盐浓度也是影响因素之一. Weber^[40] 发现, 磷酸盐的浓度显著地影响着微生物通过 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 产生的 Fe^{3+} 氧化物的形态. 在低磷浓度(0.044 mmol/L 和 0.44 mmol/L) 时形成的结晶态的 Fe^{3+} 氧化物量要高于高磷浓度(1.47 mmol/L)时的量. 此外, 有机质的含量^[18,40,41] 也是一个影响因素.

也有一些学者对于沉积物中 Fe^{2+} 氧化- NO_3^- 还原的细菌种类和数量作了估计. Hauck 等^[19] 研究了深湖沉积物中 Fe^{2+} 氧化- NO_3^- 还原的微生物种群数量和深度分布状况. 结果发现, 这类细菌占整个反硝化细菌总数的 58%, 因此也体现了微生物对于 Fe^{2+} 氧化- NO_3^- 还原过程的潜在影响.

与非生物作用下氧化 Fe^{2+} 的过程相比, NO_3^- 在生物作用下氧化 Fe^{2+} 的过程可以发生在相对较低的温度以及 pH 近中性条件下^[16], 因而该过程在湿地厌氧土壤中广泛存在^[30]. 这一过程的环境意义比 NO_2^- 对于 Fe^{2+} 的非生物氧化更深远^[15], 对于硝酸盐的去除以及 Fe^{3+} 氧化物在湿地土壤中形成具有一定意义.

2 湿地厌氧土壤中 Fe^{3+} 与 NH_4^+ 的耦合过程

早在几十年前, 就有了关于厌氧环境中 NH_4^+ 被氧化的报道. 1941 年时, Hamm 等^[42] 发现海洋中 NH_4^+ 的氧化耦合了 NO_2^- 的还原, 而且被推测可能是海洋中 N_2 的一个源. 而关于 Fe^{3+} 厌氧氧化 NH_4^+ 的报道则是 20 世纪 80 年代后的事情. 李良谟等^[43] 描述了在厌氧环境下 Fe^{3+} 氧化 NH_4^+ 的反应; Wolthoorn 等^[44] 发现 Fe 矿物胶体可以用来去除地下水中的 NH_4^+ , 且效果良好. Clement 等^[17] 在对湿地土壤泥浆的厌氧培养中发现, 总溶解 N(TDN) 的减少显著影响了 Fe^{2+} 的增加, NO_2^- 和 Fe^{2+} 的浓度具有很强的相关性. 当然, Fe^{2+} 的增加也可能是 Fe 的异养还原产生的^[60], NO_2^- 的减少也可能是 pH 和 N 源影响的结果, 但是进一步的研究排除了这种可能, 因为利用已有的生物地球化学过程很难解释这一现象, 所以猜测在湿地土壤的厌氧环境中存在着以 Fe^{3+} 作为电子受体将 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- 的生物化学反应. 从热力学的角度看, 这个反应是合理的,

一些异化还原细菌在厌氧还原条件下利用 NH_4^+ 通过这一反应获取了能量^[17]。

微生物在土壤中 Fe 的还原过程中起着重要作用^[46]。Fe 还原细菌既可以直接与氧化铁表面接触,加速 Fe 的还原,也可通过其他物质将电子传递给氧化铁,加速 Fe 的还原^[23]。在 Fe 的氧化还原过程中,有机质愈多,则产生的有机还原性物质也愈多,有机物质释放的电子扩散到氧化铁表面,使 Fe^{3+} 接受电子,变为 Fe^{2+} ,从而使一些有机污染物得到降解^[47,48]。厌氧淹水土壤中的 N 矿化过程停止在产生 NH_4^+ 的阶段,而水稻土中 N 的矿化受到有机质和 Fe^{3+} 含量的显著影响,因而有机质和 Fe^{3+} 的含量对于稻田中 NH_4^+ 的产生具有重要意义^[49]。而且,水稻土中无定形氧化铁可以作为嫌气条件下 NH_4^+ 氧化时的电子受体,形成一定量的 N_2O 或 N_2 等气体逸散而造成 N 素的损失^[43]。在水稻土培养的泥浆中加入氧化铁后,特别是在开始淹水的时间段里,氧化铁的加入显著促进了 N_2O 的排放^[21]。由此看来,湿地中 Fe^{3+} 与 NH_4^+ 的耦合过程也影响到污染物的降解和温室气体的排放。因此,关于这方面的进一步研究有助于深入认识湿地温室气体(N_2O)排放、氮营养物及重金属污染物降解转化的机制。

与 NO_3^- 还原- Fe^{2+} 氧化的耦合过程研究相比, Fe^{3+} 还原- NH_4^+ 氧化的耦合过程研究相对滞后,目前还没有分离出能进行这一过程的细菌,有关其微生物作用机制的研究需要进一步深入。

3 湿地厌氧土壤中 NO_3^- 对于 Fe^{3+} 还原的抑制作用

土壤淹水后,嫌气微生物的活动将导致高价矿物质的还原及有机质嫌气分解。在这些由微生物介导的生物化学反应中,最重要的过程包括了 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 的还原和甲烷的生成。依照热力学原理,不同电子受体的还原顺序由氧化还原电位大小排列为: $\text{NO}_3^- > \text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 。

湿地厌氧土壤中 NO_3^- 可以抑制 Fe^{3+} 的还原。通过培养实验发现,在厌氧的 Fe^{3+} 氧化物存在的泥浆中加入 NO_3^- 抑制了 Fe^{3+} 的还原。而且在 NO_3^- 的浓度大约降到 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Fe^{3+} 的还原才开始进行^[15]。淡水沼泽湿地中存在着一类微生物,它们能将 Fe^{3+} 氧化物的异化还原和 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 同时进行^[40]。谭中欣^[50]选用水稻土为供试样品,通过室内恒温培养试验,研究了添加 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等电

子受体后对土壤中 Fe 还原的影响,结果发现,添加 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等电子受体后, NO_3^- 表现出明显的抑制 Fe 还原的作用, NO_3^- 的还原可直接竞争电子供体。得出了与 Weber 等^[15]相同的结论。

湿地厌氧环境中 NO_3^- 对于 Fe^{3+} 还原的抑制作用使得 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 的反应显得更加重要,因为这样可以使得在 NO_3^- 足量存在时厌氧土壤中的 Fe^{3+} 不断积累,从而影响到一些吸附在 Fe^{3+} 氧化物表面的重金属的迁移以及湿地土壤 Fe 对于植物的有效性等。

Weber 等^[18]利用室内培养泥浆的方法开创性地研究了微生物作用下的 NO_3^- 还原、 Fe^{3+} 还原以及 NO_3^- 还原 Fe^{2+} 氧化进行的不同阶段。当沉积物中的微生物的能量源——醋酸盐介质达到 1 mmol/L 后, NO_3^- 迅速被还原,并产生了一些中间产物如 NO_2^- 、 N_2O 和 N_2 的混合气体以及 NH_4^+ ; NO_3^- 被消耗完以后, Fe^{3+} 开始还原,直到醋酸盐消耗殆尽; Fe^{3+} 还原后,重新加入 NO_3^- 又促进了 Fe^{2+} 氧化与 NO_3^- 还原为 NH_4^+ 的耦合过程。该研究开创性地区分出了湿地土壤 Fe、N 氧化还原过程中 NO_3^- 还原、 Fe^{3+} 还原以及 NO_3^- 还原- Fe^{2+} 氧化进行的不同阶段。 NO_3^- 抑制 Fe^{3+} 还原的原因有:①优先还原 NO_3^- ;② NO_3^- 还原的中间产物 NO_2^- 化学氧化了 Fe^{2+} ;③硝酸盐氧化 Fe^{2+} 。究竟哪一个原因起了主导作用,该实验未能解释清楚,其仅是对阐明湿地土壤中 Fe 与 N 耦合的复杂过程一个探索性的尝试,而关于自然界湿地土壤中 Fe 与 N 耦合过程的发生条件、各反应的最终产物的比例、发生机制及其对于湿地 Fe、N 循环的环境意义还有待更深入的研究。

Clement 等^[17]总结了土壤 Fe、N 循环中存在的相互作用过程(图 1)。由图 1 也可以看出湿地厌氧土壤中 Fe 与 N 的耦合过程主要体现在 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 转化和 N 的硝化与反硝化过程的耦合上^[18]。

4 结论及展望

湿地是地球陆地表层重要的生态系统之一,在陆地生态系统物质循环中发挥着重要的作用。随着人类对于湿地生态过程认识的逐渐深入,湿地土壤中 Fe 和 N 耦合的一些主要过程逐渐被揭示出来。主要表现在以下几个方面。

(1)湿地厌氧土壤中不同价态的 Fe、N 转化存在着微生物作用下的耦合过程。目前对于这种耦合过程的研究主要集中在 3 个方面,即微生物利用

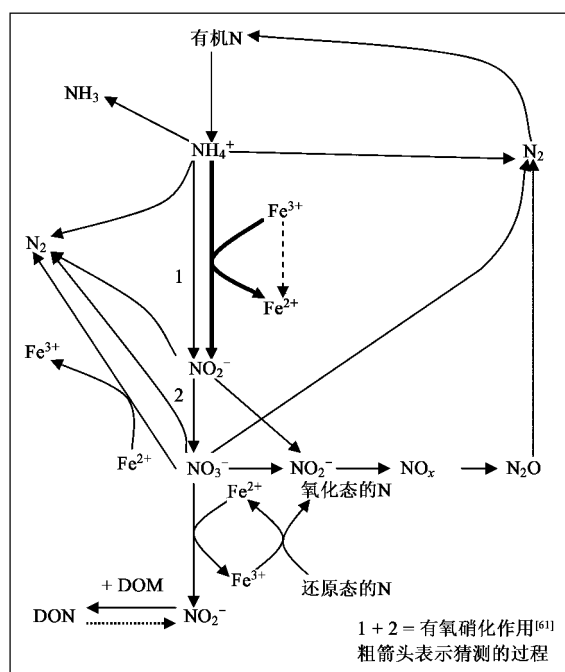


图 1 土壤中 Fe、N 不同形态转化过程中可能存在的耦合关系

Fig. 1 Schematic representation of the various steps where

Fe cycling can interact with N cycling in soils

NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 、利用 Fe^{3+} 氧化 NH_4^+ 以及厌氧土壤中 NO_3^- 对于 Fe^{3+} 还原的抑制过程研究。

(2) 总体看来,对于 NO_3^- 氧化 Fe^{2+} 这一过程的研究较后两者更深入和全面。

(3) 这些耦合过程对于 Fe、N 的生物地球化学循环产生了一定的影响,但是这一过程带来的环境效应究竟怎样,尤其是对于湿地中温室气体排放、重金属迁移以及湿地生产力等方面的影响研究还没有广泛开展。

鉴于 Fe、N 及其耦合作用在湿地物质循环过程中的重要性,今后的研究应侧重以下 3 个方面。

(1) 分离出能够利用 Fe^{3+} 氧化 NH_4^+ 的细菌是进一步认识湿地土壤 Fe^{3+} 还原与 NH_4^+ 氧化耦合过程的基础,目前对于二者耦合关系的存在还只是猜测^[17],关于其细菌分离方面的研究还鲜见报道,关于其反应速率、反应程度等的影响因素研究还没有广泛开展。

(2) 目前对于湿地厌氧土壤中 Fe、N 耦合过程三方面的研究还是相互独立的,即通常是利用室内培养的方法改变其中的一种离子浓度而控制其他条件来分析不同价态的 Fe、N 在微生物作用下的变化情况。而自然界的湿地土壤中不同价态的 Fe、N 往往是共存的,综合地评价湿地土壤中不同价态的

Fe、N 共存时耦合过程的环境意义对于湿地生态系统的保护和管理具有重要意义,也是未来 Fe 与 N 耦合研究的一个方向。

(3) 湿地土壤中其他许多反应也影响着厌氧环境中微生物作用下的 Fe 与 N 耦合过程:湿地环境中本身存在很多可以进行硝化^[51]、反硝化^[16]、Fe 的异化还原^[52-54]、 Fe^{2+} 氧化^[55,56] 等作用的细菌;同时,湿地干湿交替带来的氧化还原环境的复杂变化、其他氧化还原性离子,如 SO_4^{2-} ^[46]、 MnO_2 ^[58] 等的存在也给这一过程的机制研究带来了一些困难。区分生物与非生物作用、不同种类微生物对于 Fe 与 N 耦合过程带来的不同影响,并进一步量化它们各自带来的环境效应将是未来湿地土壤 Fe 与 N 耦合过程研究的趋势。同时,一些技术如 Fe 同位素技术的发展^[59],可以为未来的研究提供很好的工具^[17]。

致谢:感谢中国科学院东北地理与农业生态研究所王起超研究员在论文写作过程中给予的帮助和指导。

参考文献:

- [1] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides[M]. New York: VCH, Weinheim, 1996. 38-39.
- [2] Van Breemen N. Long-term chemical, mineralogical, and morphological effects of iron-redox processes in periodically flooded soils[A]. In: Stucki J W, Goodman B A, Schwertmann U. Iron in soils and clay minerals[C]. Dordrecht: D Reidel Publ. Co., 1987. 810-823.
- [3] Stumm W, Sulzberger B. The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56(8): 3233-3257.
- [4] Sobolev D, Roden E E. Evidence for rapid microscale bacterial redox cycling of iron in circumneutral environments[J]. Antonie van Leeuwenhoek, 2002, 81(1-4): 587-597.
- [5] Roden E E, Sobolev D, Glazer B, et al. Potential for microscale bacterial Fe redox cycling at the aerobic-anaerobic interface[J]. Geomicrobiology Journal, 2004, 21(6): 379-391.
- [6] 章家恩,徐琪. 现代生态研究的几大热点问题透视[J]. 地理科学进展, 1997, 16(3): 29-37.
- [7] Mitsch W J, Gosselin J G. Wetlands[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 2000. 89-125.
- [8] Mitsch W J, John W, Day J R, et al. Reducing nitrogen loading to the gulf of mexico from the Mississippi River Basin: Strategies to counter a persistent ecological problem ecotechnology-the use of natural ecosystems to solve environmental problems-should be a part of efforts to shrink the zone of hypoxia in the Gulf of Mexico[J]. BioScience, 2001, 51(5): 373-388.
- [9] Teiter S, Mander U. Emission of N_2O , N_2 , CH_4 , and CO_2 from constructed wetlands for wastewater treatment and from riparian buffer zones[J]. Ecological Engineering, 2005, 25(5): 528-

- 541.
- [10] 田昆,常凤来,陆梅,等. 人为活动对云南纳帕海湿地土壤碳氮变化的影响[J]. 土壤学报, 2004, **41**(5): 681-686.
- [11] 马福臣,林海,黄鼎成,等. 从地球过程到人地和谐——关于地球系统研究科学战略的思考[J]. 地球科学进展, 2005, **20**(5): 490-498.
- [12] 冷疏影,宋长青. 陆地表层系统地理过程研究回顾与展望[J]. 地球科学进展, 2005, **20**(6): 600-606.
- [13] Straub K L, Buchholz-Cleven B E E. Enumeration and detection of anaerobic ferrous iron-oxidizing, nitrate reducing bacteria from diverse European sediments [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, **64**(12): 4846-4856.
- [14] Ratering S, Schnell S. Nitrate-dependent iron (II) oxidation in paddy soil [J]. Environmental Microbiology, 2001, **3**(2): 100-109.
- [15] Weber K A, Picardal F W, Roden E E. Microbially catalyzed nitrate-dependent oxidation of biogenic solid-phase Fe (II) compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(8): 1644-1650.
- [16] Straub K L, Benz M, Schink B, *et al.* Anaerobic nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, **62**(4): 1458-1460.
- [17] Clément J-C, Shrestha J, Joan G, *et al.* Ammonium oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron under anaerobic conditions in wetland soils [J]. Soil Biology Biochemistry, 2005, **37**(12): 2323-2328.
- [18] Weber K A, Urrutia W M, Churchill P F, *et al.* Anaerobic redox cycling of iron by freshwater sediment microorganisms [J]. Environmental Microbiology, 2006, **8**(1): 100-113.
- [19] Hauck S, Benz M, Brune A, *et al.* Ferrous iron oxidation by denitrifying bacteria in profundal sediments of a deep lake (Lake Constance) [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2001, **37**(2): 127-134.
- [20] Engstrom P, Dalsgaard T, Hulth S, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation by nitrite (anammox): Implications for N₂ production in coastal marine sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, **69**(8): 2057-2065.
- [21] Dalsgaard T, Thamdrup B, Canfield D E. Anaerobic ammonium oxidation (anammox) in the marine environment [J]. Research in Microbiology, 2005, **156**(4): 457-464.
- [22] Huang B, Yu K, Garmbrell R P, *et al.* Effects of ferric iron reduction and regeneration on nitrous oxide and methane emissions in a rice soil [J]. Chemosphere, 2009, **74**(4): 481-486.
- [23] 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, **40**(6): 858-863.
- [24] Postma D. Concentration of Mn and separation from Fe in sediments- I. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved Fe (II) at 10 °C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, **49**(4): 1023-1033.
- [25] Petersen H J S. Reduction of nitrate by iron (II) [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1979, **A33**: 795-796.
- [26] Hansen H C B, Koch C B, Nancke-Krogh H, *et al.* Abiotic nitrate reduction to ammonium; Key role of green rust [J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(6): 2053-2056.
- [27] Buresh R J, Moraghan J T. Chemical reduction of nitrate by ferrous iron [J]. Journal of Environmental Quality, 1976, **5**: 320-325.
- [28] Ottley C J, Dacison W, Edmunds W M. Chemical catalysis of nitrate reduction by iron (II) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, **61**(9): 1819-1828.
- [29] Langmuir D. Aqueous environment geochemistry [M]. New Jersey: Prentice-Hall, Upper Saddle River, 1997. 238-239.
- [30] Caldwell M E, Tanner R S, Suflita J M. Microbial metabolism of benzene and the oxidation of ferrous iron under anaerobic conditions: implications for bioremediation [J]. Environmental Microbiology, 1999, **5**(6): 595-603.
- [31] Garrels R M, Christ C L. Solutions, minerals and equilibrium [M]. New York: Harper & Row, 1965. 25-26.
- [32] Lind A M. Nitrate reduction in the subsoil [A]. In: Golterman H L. Denitrification in the nitrogen cycle [C]. New York: Plenum Press, 1985. 145-156.
- [33] Verdegem L, Baert L. Losses of nitrate nitrogen in sandy and clayey soils. II. A qualitative and quantitative approach to the chemical NO₃⁻-N reduction in reduced sub soils [J]. Pédologie, 1985, **35**(1): 39-54.
- [34] Postma D. Kinetics of nitrate reduction by detrital Fe (II)-silicates [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, **54**(3): 903-908.
- [35] Emstsen V, Morup S. Nitrate reduction in clayey till by Fe (II) in clay minerals [J]. Hyperfine Interactions, 1992, **70**(1-4): 1001-1004.
- [36] Straub K L, Schonhuber W A, Buchholz-Cleven B E E, *et al.* Diversity of ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria and their involvement in oxygen-independent iron cycling [J]. Geomicrobiology Journal, 2004, **21**(6): 371-378.
- [37] Benz M, Brune A, Schink B. Anaerobic and aerobic oxidation of ferrous iron at neutral pH by chemotrophic nitrate-reducing bacteria [J]. Archives of Microbiology, 1998, **169**(2): 159-165.
- [38] Weber K A, Pollock J, Cole K A, *et al.* Anaerobic nitrate-dependent Iron (II) bio-oxidation by a novel lithoautotrophic betaproteobacterium, strain 2002 [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006, **72**(1): 686-694.
- [39] Hafenbradl D, Keller M, Dirmeier R, *et al.* *Ferroglobus placidus* gen. nov. sp. nov. a novel hyperthermophilic archaeum that oxidizes Fe²⁺ at neutral pH under anoxic conditions [J]. Archives of Microbiology, 1996, **166**(5): 308-314.
- [40] Weber K A. Microbial coupling between nitrogen and iron cycles: potential implications for nitrate and iron biogeochemistry and metal mobility in sedimentary environments [D]. Alabama: the University of Alabama, 2002.

- [41] Sahrawat K L. Reducible iron affects organic matter oxidation and ammonium production in wetland soils and sediments [J]. *Current Science*, 2002, **83**(12): 1434-1435.
- [42] Hamm R E, Thompson T G. Dissolved nitrogen in the sea water of the Northeast Pacific with notes on the total carbon dioxide and the dissolved oxygen[J]. *Journal of Marine Research*, 1941, **4**: 11-27.
- [43] 李良谟,潘映华,吴期途,等. 无定形氧化铁作为嫌气下 NH_4^+ 氧化时电子受体的研究[J]. *土壤学报*, 1988, **25**(2): 184-190.
- [44] Wolthoorn A, Temminghoff E J M, Van Riemsdijk W H. Effect of synthetic iron colloids on the microbiological NH_4^+ removal process during groundwater purification [J]. *Water Research*, 2004, **38**(7): 1884-1892.
- [45] Roden E E, Wetzel R G. Kinetics of microbial $\text{Fe}(\text{III})$ oxide reduction in freshwater wetland sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(1): 198-211.
- [46] Roden E E. $\text{Fe}(\text{III})$ oxide reactivity toward biological versus chemical reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(7): 1319-1324.
- [47] 保学明. 铁、锰[A]. 见:于天仁等. 水稻土的物理化学[M]. 北京:科学出版社,1983. 94-108.
- [48] 何念祖. 植物的铁营养[J]. *土壤学进展*, 1980, **14**(1): 19-23.
- [49] Sahrawat K L, Narteh L T. Organic matter and reducible iron control of ammonium production in submerged soils [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2001, **32**(9): 1543-1550.
- [50] 谭中欣. 水稻土中铁还原及其电子传递特征研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2006.
- [51] Strous M, Fuerst J A, Kramer E H M, *et al.* Missing lithotroph identified as new planctomycete [J]. *Nature*, 1999, **400**: 446-449.
- [52] Lovley D R, Phillips E J P. Availability of ferric iron for microbial reduction in bottom sediments of the freshwater tidal potomac river [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1986, **52**(4): 751-757.
- [53] Lovley D R. Dissimilatory $\text{Fe}(\text{III})$ and $\text{Mn}(\text{IV})$ reduction [J]. *Microbiological Reviews*, 1991, **55**(2): 259-287.
- [54] Lovley D R, Kashefi K, Vargas M, *et al.* Reduction of humic substances and $\text{Fe}(\text{III})$ by hyperthermophilic microorganisms [J]. *Chemical Geology*, 2000, **169**(3-4): 289-298.
- [55] Widdel F, Schnell S, Heising S, *et al.* Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria [J]. *Nature*, 1993, **362**: 834-836.
- [56] Ehrlich H L. Geomicrobiology of iron [A]. In: Ehrlich H L. *Geomicrobiology* [C]. New York: Marcel Dekker, 1996. 312-388.
- [57] Heising S, Richter L, Ludwig W, *et al.* *Chlorobium ferrooxidans* sp. nov., a phototrophic green sulfur bacterium that oxidizes ferrous iron in coculture with a “*Geospirillum*” sp. Strain [J]. *Archives of Microbiology*, 1999, **172**(2): 116-124.
- [58] Thamdrup B. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments [A]. In: Schink B. *Advances in microbial ecology* [C]. New York and London: Plenum Press, 2000. 41-84.
- [59] Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, *et al.* Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe [J]. *Chemical Geology*, 2003, **195**(1-4): 87-117.
- [60] Roden E E, Wetzel R G. Organic carbon oxidation and suppression of methane production by microbial $\text{Fe}(\text{III})$ oxide reduction in vegetated and unvegetated freshwater wetland sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, **41**(8): 1733-1748.
- [61] Killham K. *Soil Ecology* [M]. New York: Cambridge University Press, 1994. 242-243.