



海底低温热液沉淀物中锰氧化物的显微结构特征及其指示意义

沈 , 孙明雪, 周 哲, 贺治伟, 王 鹏, 张灵敏, 李江涛

Microstructural characteristics of manganese oxides in deep-sea low-temperature hydrothermal deposit and their implications

SHEN Yue, SUN Mingxue, ZHOU Zhe, HE Zhiwei, WANG Peng, ZHANG Lingmin, and LI Jiangtao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2025061203>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

海底热液烟囱体中微生物多样性研究进展

Research progress on microbial diversity in seafloor hydrothermal chimneys

海洋地质与第四纪地质. 2025, 45(3): 72–82

海洋环境中甲烷好氧化过程的研究进展

A review on microbial aerobic methane oxidation in marine environment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 67–76

九州-帕劳海脊13° 20' N海山铁锰结壳生长过程中Si、Al、Ca的含量变化及对碎屑物质供给的指示

Variations in content of Si, Al, and Ca during the growth of ferromanganese crusts on the 13° 20' N seamount of Kyushu–Palau Ridge and indication to the supply of detrital materials

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(5): 26–35

冲绳海槽南段沉积物的元素赋存状态及其热液活动记录

States of element occurrence of sediments in the southern Okinawa Trough and its hydrothermal activity

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(5): 160–172

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58–66

帕里西维拉海盆西缘中段铁锰结核的地球化学特征和成因类型

Geochemical characteristics and genesis of the ferromanganese nodules in the middle western margin of the Parece Vela Basin

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 199–209



关注微信公众号，获得更多资讯信息

沈玥, 孙明雪, 周哲, 等. 海底低温热液沉淀物中锰氧化物的显微结构特征及其指示意义 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(4): 73-84.
SHEN Yue, SUN Mingxue, ZHOU Zhe, et al. Microstructural characteristics of manganese oxides in deep-sea low-temperature hydrothermal deposit and their implications[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(4): 73-84.

海底低温热液沉淀物中锰氧化物的显微结构特征及其指示意义

沈玥¹, 孙明雪², 周哲¹, 贺治伟¹, 王鹏¹, 张灵敏¹, 李江涛¹

1. 同济大学海洋地质全国重点实验室, 上海 200092
2. 深圳国家高新技术产业创新中心, 深圳 410083

摘要:海底低温热液产生的富铁硅锰氧化物广泛分布于全球海底,但目前对于其中富锰氧化物的形成机制还不清楚。本研究采集了来自西南印度洋脊龙旂热液区的富铁硅锰氧化物,利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对其中富锰氧化物的显微结构的元素和矿物组成进行了高分辨表征。结果表明富锰氧化物中广泛分布表面具孔洞、主要由弱结晶含钠 δ - MnO_2 组成的球状颗粒,它们内部碳含量很高,其表层与内部相比结晶度更高且碳含量更低。锰氧化物球状颗粒表面沉淀不同厚度的铁硅氧化物,并分布由嗜中性微需氧铁氧化菌产生的铁硅氧化物丝状显微结构。据此认为微生物锰氧化对富锰氧化物中大量锰氧化物球状颗粒的形成起到主要的促进作用,并且这些球状颗粒形成后通过自催化锰氧化产生结晶度更高的表层锰氧化物。锰氧化物球状颗粒的表层结构通过影响与热液流体接触的表面积和孔隙空间大小影响后期沉淀铁硅氧化物的厚度,其表面存在的孔洞能够为铁氧化菌的附着提供更为稳定的微环境。本研究为揭示海底低温热液环境中微生物的锰氧化作用、生物成因锰氧化物的特征及其后期变化过程提供了重要科学依据。

关键词:生物矿化;微生物锰氧化;海底低温热液环境;富铁硅锰氧化物;锰氧化物球状颗粒

中图分类号:P736.3

文献标识码:A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2025061203

Microstructural characteristics of manganese oxides in deep-sea low-temperature hydrothermal deposit and their implications

SHEN Yue¹, SUN Mingxue², ZHOU Zhe¹, HE Zhiwei¹, WANG Peng¹, ZHANG Lingmin¹, LI Jiangtao¹

1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China
2. State High-Tech Industrial Innovation Center, Shenzhen 410083, China

Abstract: Fe-Si-Mn oxyhydroxides deposited from deep-sea low-temperature hydrothermal fluids are widely distributed on the global seafloor, yet the formation mechanisms of Mn-rich oxides within these deposits remain unclear. This study used scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) to perform high-resolution characterization of the elemental and mineralogical composition of the microstructures of Mn-rich oxides in Fe-Si-Mn oxyhydroxide deposit from the Longqi Hydrothermal Field on the Southwest Indian Ridge. The Mn-rich oxides contain abundant spheres composed of poorly crystallized Na-bearing δ - MnO_2 with surface pores, which have carbon-rich interiors and more crystalline, carbon-depleted outer layers. Fe-Si oxyhydroxide layers of varying thicknesses and Fe-Si oxyhydroxide filaments formed by neutrophilic microaerophilic Fe-oxidizing bacteria are on the surfaces of the Mn oxide spheres. Results suggest that the Mn oxide spheres formed mainly via microbial Mn oxidation, followed by autocatalytic Mn oxidation, forming more crystalline outer layers. Their surface structures influenced the thickness of the secondary Fe-Si oxyhydroxide precipitates by altering surface area and pore space in contact with hydrothermal fluids. The surface pores may have provided more stable microenvironments for the attachment of Fe-oxidizing bacteria. This study offered important scientific evidence into microbial roles in Mn oxide formation and the characteristics and post-depositional processes of biogenic Mn oxides in deep-sea low-temperature hydrothermal environments.

Key words: biomineralization; microbial manganese oxidation; deep-sea low-temperature hydrothermal environment; Fe-Si-Mn oxyhydroxides; Mn oxide spheres

资助项目:国家自然科学基金面上项目“海底富铁硅氧化物微生物矿化的显微记录与分子机制”(42072333);国家重点研发计划课题“洋壳蚀变过程成矿元素迁移转化的地生耦合研究”(2021YFF0501301)

作者简介:沈玥(2001—),女,硕士研究生,海洋科学专业, E-mail: shenyue@tongji.edu.cn

通讯作者:李江涛(1981—),男,教授,主要从事海洋典型极端环境微生物学及相关生物地球化学过程的研究, E-mail: jtli@tongji.edu.cn

收稿日期:2025-06-12; 改回日期:2025-07-11. 周立君编辑

锰作为地壳中含量较为丰富(占比约为0.1%)的过渡金属元素^[1],其氧化还原过程在地球表生环境的生物地球化学循环中发挥着重要作用。可溶的 Mn^{2+} 易被微生物摄取,常作为多种酶的辅助因子参与一系列生理活动^[2]。 Mn^{2+} 氧化产生的锰氧化物(Mn^{3+}/Mn^{4+})具有强氧化能力和强吸附性,能够参与多种氧化还原反应,并有效吸附和去除周围环境中的多种金属离子,因而被称为“海洋中的清道夫”^[3-4]。在近中性环境中, Mn^{2+} 的无机化学氧化在氧气含量较高时能够进行,但因反应活化能较高而通常速度较为缓慢,因此微生物催化(主要包含细菌和真菌)被认为是近中性环境条件下 Mn^{2+} 氧化的主要驱动力,其氧化速率通常要比无机化学氧化高出几个数量级^[4-5]。地球表生环境中具备 Mn^{2+} 氧化能力的细菌主要包括厚壁菌门、放线菌门以及 α -、 β -和 γ -变形菌纲^[6],而真菌主要来自子囊菌门^[7]。长期以来,研究发现催化 Mn^{2+} 氧化的微生物均为严格异养微生物,而这一过程对于微生物自身的意义并不明确^[8]。近期,Yu等^[9]第一次得到由两种细菌组成的依靠 Mn^{2+} 氧化进行化能自养生长的富集培养物,其中主要成员为 *Candidatus Manganitrophus noduliformans*,首次证实了 Mn^{2+} 氧化能够成为微生物获得能量的一种途径。微生物能够通过直接催化和间接催化途径推动 Mn^{2+} 氧化:直接催化途径即微生物分泌酶催化 Mn^{2+} 氧化,主要包括以 O_2 作为电子受体参与氧化的多铜氧化酶和动物血红素过氧化物酶^[10];而间接催化是指微生物产生代谢产物(如超氧化物自由基 O_2^-)氧化 Mn^{2+} 或改变周围微环境(如pH)以促进 Mn^{2+} 氧化^[10-11]。由典型锰氧化微生物催化产生的锰氧化物主要为结晶程度较低的小颗粒($<100\text{ nm}$) δ - MnO_2 或水钠锰矿,相比实验室通过无机化学氧化合成的同种矿物,它们更加无序、比表面积更大且活性更高^[4,12]。此外,研究还发现细菌产生的锰氧化物通常沉淀在细胞表面或细胞周围的一些结构(如黏液层或鞘层)上^[8]。相比之下,尽管真菌产生的锰氧化物也会沉淀在细胞结构(如菌丝)上,但更多的是以离细胞结构较远的有机质为模板进行沉淀^[8]。

海底热液喷口是海洋中 Mn^{2+} 的排放热点,富含 Mn^{2+} 的还原性热液流体与富氧海水的混合使得 Mn^{2+} 被氧化并沉淀^[13]。随着研究的深入,人们发现微生物同样在海底热液环境的锰氧化过程中发挥着重要作用。一方面,全球范围内多处热液羽流中发现了被锰氧化物包裹的微生物细胞^[14-15],培养实验结果表明生物毒素的添加能够抑制热液羽流中 Mn^{2+} 氧化过程,且该过程呈现出受酶催化影响的特

征(在约40℃时氧化速率最快并对于 O_2 含量有类似饱和的响应)^[16],表明微生物参与或影响 Mn^{2+} 氧化过程;另一方面,在全球范围内的海底热液环境中,尤其是低温热液形成的沉淀物中,存在呈球状、丝状和不规则颗粒状聚合体的生物成因水钠锰矿或 δ - MnO_2 ^[16-19],指示着微生物锰氧化过程的存在。生物成因锰氧化物在海底热液环境中还会发生进一步的次生变化,例如通过表面自催化锰氧化产生三斜水钠锰矿^[17]。目前,已有多种具有锰氧化能力的异养微生物从热液羽流及其附近沉积物^[20]、低温热液喷口周围的菌席和玄武岩表面^[21]被分离出来。

锰氧化物普遍存在于海底低温热液沉淀物中^[19,22]。在深海环境,由于 Mn^{2+} 氧化比 Fe^{2+} 氧化所需的 O_2 含量更高且速率更低,锰氧化物通常仅在热液通量降低的低温热液活动末期形成,使得富锰氧化物层覆盖于富铁硅氧化物层之上^[22]。Peng等^[18]发现异养锰氧化细菌推动了低温热液赭土沉淀物中锰氧化物的形成,它们可能利用化能自养铁氧化细菌产生的有机质。然而,目前已有的对海底热液环境进行的锰氧化相关研究主要集中于热液羽流,针对低温热液沉淀物中锰氧化物形成的生物地球化学过程的相关研究仍较少,尤其是对于微生物在其形成过程中发挥的作用仍不太清楚。为进一步了解低温热液沉淀物中锰氧化物的形成机制,本研究采集了西南印度洋脊龙旗热液区的低温热液富铁硅锰氧化物,结合扫描电子显微镜和透射电子显微镜技术,对其中富锰氧化物的显微结构的元素和矿物组成进行分析。研究结果表明锰氧化微生物促进了海底低温热液富铁硅锰氧化物中锰氧化物的形成。生物成因锰氧化物通过自催化锰氧化产生了与其相比结晶度更高的锰氧化物,并在富锰氧化物层形成之后的低温热液活跃阶段推动铁硅氧化物沉淀。本文结果为认识海底低温热液环境中微生物在锰氧化过程中的作用、生物成因锰氧化物的特征及其经历的后期变化过程提供了新的视角。

1 地质背景

本研究采集的样品来自于西南印度洋洋中脊的龙旗热液区。西南印度洋洋中脊(Southwest Indian Ridge, SWIR)西起南大西洋的布维三联点(Bouvet triple junction, BTJ),东至印度洋的罗德里格斯三联点(Rodrigues Triple Junction, RTJ),长约7700 km^[23]。作为世界上扩张最慢的洋中脊之一,SWIR的扩张速度在全段基本一致,全扩张速率为

14~16 mm/a^[24]。龙旂热液区(37°47'S、49°39'E)是 SWIR 中发现的第一个活跃热液区,其位于 Indomed 和 Galliini 转换断层之间,在洋脊东南壁的高丘上,水深约为 2755 m^[25-26]。龙旂热液区周围地形起伏大,分布大量陡坡,广泛出露玄武岩而缺乏沉积物,拆离断层的发育为龙旂热液区的热液流体循环提供了通道^[27-28]。龙旂热液区由三个总长度约为 1000 m 的热液喷口区(S、M 和 N 区域)组成^[26]。热液区内高温热液流体活动沉淀了大量硫化物烟囱体和块状硫化物,烟囱体的高度可达 20 m^[27,29],目前已观察到至少 10 个具不同热液喷发程度的活跃烟囱区(热液流体的温度可达 379 °C)^[29-30]。此外,在热液区内也能观察到温度更低(通常<100 °C)的弥散流,它们带来大量黄色块状富铁硅沉淀物和絮状微生物菌席的分布^[31]。

2 材料和方法

2.1 样品采集

本文研究的低温热液富铁硅锰氧化物样品由搭载 R/V“向阳红 09”科考船的“蛟龙号”载人深潜器于 2014 年 12 月至 2015 年 2 月在龙旂热液区的 DFF10 喷口附近采集(图 1a-b),采样位置水深约 2756 m。样品由“蛟龙号”载人深潜器的机械手抓取并放置于潜水器采样篮前部的生物箱中,待样品到达甲板后便立即放置于-80 °C 冰箱保存直至后续分析。如图 1 所示,采集的低温热液沉淀物被灰黑色壳层包裹,内部为松散的黄色块状沉淀物夹多层黑色壳层,黄色部分为典型的富铁硅氧化物,灰黑色壳层与黑色夹层属于富锰氧化物^[32]。

2.2 扫描电子显微镜

厘米大小含富锰氧化物层的样品碎块首先在室温风干,将风干后松散的富锰氧化物层颗粒固定在粘于铜板的导电胶上,镀金 80~90 s。富锰氧化物层的显微结构在同济大学海洋地质全国重点实验室的 TESCAN Mira3 场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)进行观察和分析,该仪器配备 Oxford Ultim Max40 能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)。在二次电子模式下观察样品中显微结构的形态,加速电压为 5~10 kV,工作距离为 15 mm。对部分显微结构进一步用 EDS 点采集和面扫描模式分析其元素组成,面扫描模式下信号采集至其元素分布没

有明显变化时停止。使用 EDS 时加速电压为 15 kV,工作距离为 15 mm,获得的元素含量为半定量。

2.3 透射电子显微镜

为便于精细观察和分析锰氧化物显微结构的内部特征,在长沙凯普乐科技公司通过配备 Ga 聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)的 Thermo Scientific Scios 2 DualBeam 聚焦离子束—扫描电子显微镜(Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope, FIB-SEM)制备用于透射电子显微镜观察的显微结构超薄切片。在对显微结构进行切割前,先对目标区域沉积 Pt 保护镀层(先用电子束辅助沉积,随后用离子束辅助沉积),避免离子束直接接触样品表面造成损伤。沉积保护镀层后,用离子束(加速电压 30 kV、束流 7 nA)将目标区域初步切割成片。用 Thermo Scientific EasyLift Nanomanipulator 操纵针将显微结构切片移动到 Ted Pella Omniprobe Lift-Out 铜网上,所有连接均通过沉积 Pt 实现。用离子束(加速电压为 30 kV)对显微结构切片逐步减薄,为避免损伤切片,束流逐步减少为 0.5、0.3、0.1 nA 至 10 pA。当显微结构切片减薄至厚度小于 100 nm 时,离子束加速电压减为 5 kV 和 2 kV,以逐步去除切片表面受高加速电压离子束加工影响(如非晶化)的部分。受 FIB-SEM 制样尺寸限制(约 5 μm×5 μm),显微结构切片仅包含目标球状颗粒(直径更大)的外层。

FIB 切片在同济大学化学科学与工程学院配备 JEOL JED-2300T 能谱仪和 Gatan RIO-16 相机(4096×4096 像素)的 JEOL JEM-F200 型场发射透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)进行分析,其球差系数 Cs 为 1.0 mm,色差系数 Cc 为 1.1 mm,TEM 模式点分辨率 0.19 nm。分析全程加速电压均为 200 kV。利用 TEM 模式下的明场(Bright Field, BF)图像和扫描透射电子显微镜(Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)模式下的高角度环形暗场(High-Angle Annular Dark Field, HAADF)图像观察 FIB 切片的形貌和结构,通过选区电子衍射(Selected Area Electron Diffraction, SAED)和高分辨透射电子显微镜(High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)图像分析其结晶度和晶体结构。通过 EDS 的面扫描模式分析 FIB 切片的元素组成和分布,信号采集至元素分布没有明显变化时停止。所有的 BF、SAED 和 HRTEM 图像均经软件 DigitalMicrograph 3.5 (Gatan)处理。

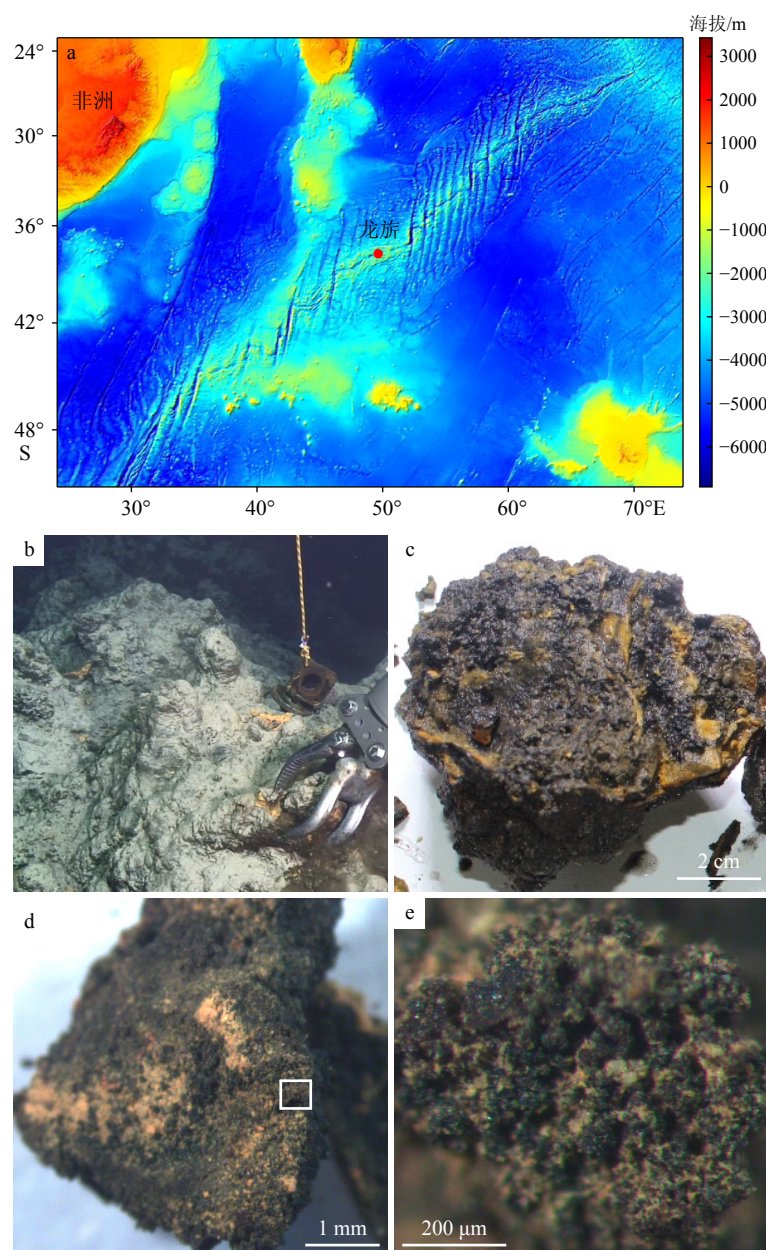


图 1 龙旗热液区采集的富铁硅锰氧化物

a: 龙旗热液区的位置; b: 样品采集处的低温热液沉淀物丘体, 表层为黑色富锰氧化物, 内部可见黄色富铁硅氧化物; c: 低温热液沉淀物样品, 黑色层状富锰氧化物和黄色块状富铁硅氧化物相间分布; d: 包裹黄色富铁硅氧化物的黑色富锰氧化物外层; e: 图 d 中白色方框区域的放大图。

Fig.1 Fe-Si-Mn oxyhydroxides collected from the Longqi hydrothermal field

a: Location of the Longqi Hydrothermal Field; b: low-temperature hydrothermal deposit mound at the sampling site, with black Mn-rich oxides on the surface and yellow Fe-Si-rich oxyhydroxides visible internally; c: low-temperature hydrothermal deposit sample showing alternating layers of black Mn-rich oxides and yellow massive Fe-Si-rich oxyhydroxides; d: black Mn-rich oxides coating yellow Fe-Si-rich oxyhydroxides; e: close-up of the white boxed area in (d).

3 结果

3.1 富锰氧化物的显微结构特征

SEM 观察显示富锰氧化物主要包含直径为 $8\sim 60\ \mu\text{m}$ 的球状颗粒, 球状颗粒大多以聚集体形式

存在(图 2a)。值得注意的是, 球状颗粒的表面大多存在大小不一(直径为 $1\sim 11\ \mu\text{m}$)的孔洞(图 2a-b), 从部分孔洞内部可观察到球状颗粒为多层结构(图 2c)。SEM-EDS 分析显示球状颗粒主要由 Mn(29.9%~68.9%)、O(24.3%~48.4%)组成。锰氧化物球状颗粒表面呈现不同的形态: 部分球状颗粒表面呈典型的花瓣状结构(图 2a-e), EDS 分析显示

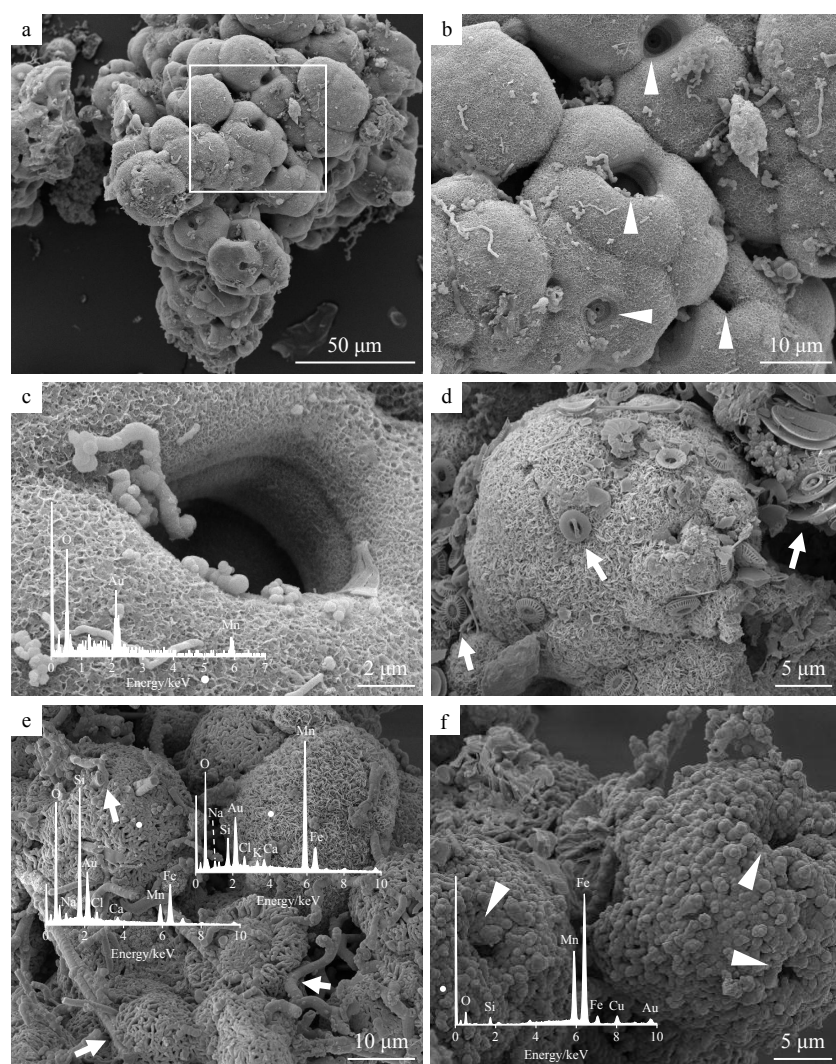


图 2 富锰氧化物的显微结构特征

a: 呈聚集体的锰氧化物球状颗粒; b: 图 a 中白色方框区域的放大图, 白色三角形指向多个孔洞, 可见各孔洞大小不一; c: 图 b 中孔洞的放大图, 可观察到球状颗粒呈层状结构; d: 锰氧化物球状颗粒表面分散的颗石藻壳体碎片, 白色箭头指向颗石藻壳体碎片; e: 表面为细条状结构(左)和花瓣状结构(右)的锰氧化物球状颗粒, 白色箭头指向铁硅氧化物丝状显微结构, 部分丝状结构嵌入锰氧化物球状颗粒内部; f: 表面为颗粒状结构的锰氧化物球状颗粒, 白色三角形指向其表面孔洞。图上 EDS 能谱图为附近白色圆点处结果, 表明细条状或颗粒状结构覆盖的球状颗粒比表面为花瓣状结构的球状颗粒表层 Fe、Si 含量更高。

Fig.2 Microstructures of Mn-rich oxides

a: Aggregated Mn oxide spheres; b: magnified view of the white boxed area in (a); the white triangles mark the surface pores of varying sizes; c: the magnified view of the pore in (b) reveals a layered structure in the spheres; d: dispersed coccolith fragments on the surface of Mn oxide spheres, with white arrows pointing to coccolith fragments; e: Mn oxide spheres with cord-like (left) and petal-like (right) surface microstructures. White arrows show Fe-Si oxyhydroxide filaments, some embedded in spheres; f: Mn oxide spheres with granular surfaces. White triangles mark surface pores. EDS spectra (white dots) reveal higher Fe and Si contents on cord-like or granular surfaces than on petal-like ones.

其表面化学成分以 Mn(54.3%~61.3%)、O(26.3%~31.5%) 为主, 含有少量的 Fe(0~14.5%) 和 Si(0~6.7%); 部分球状颗粒表面由直径为 0.5 μm 左右的细条状(图 2e)或直径为 0.3~1.1 μm 的颗粒状结构(图 2f)覆盖, 典型的锰氧化物花瓣状结构已难以辨识, EDS 显示其表面 Fe(20.6%~42.9%)、Si(10.2%~17.2%) 含量较高(图 2e-f), 相比之下 Mn 的含量显著降低(0~25.2%)。上述两类锰氧化物球状颗粒

可在空间上紧密相邻(图 2e)。多处锰氧化物球状颗粒表面分布铁硅氧化物丝状显微结构(图 2e)和零星的颗石藻壳体碎片(图 2d)。

3.2 锰氧化物球状颗粒的内部显微特征

利用 TEM 来对表面分别呈花瓣状结构(图 3a)和细条状结构(图 4a)的锰氧化物球状颗粒内部结构进行分析和刻画。TEM-BF 图像表明它们均主要

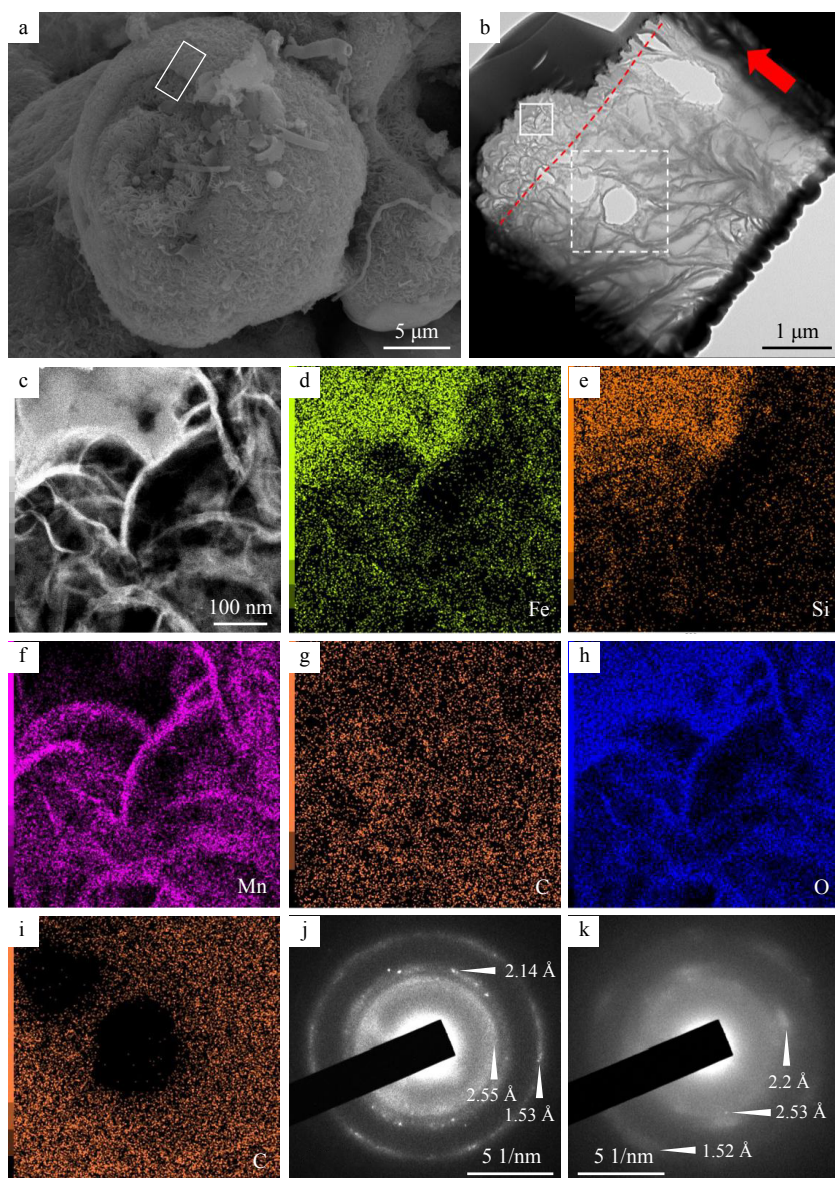


图3 表面呈花瓣状结构的锰氧化物球状颗粒内部特征

a: 表面为花瓣状结构的锰氧化物球状颗粒, 白色方框区域为 FIB 切片对应的位置; b: 表面为花瓣状结构的锰氧化物球状颗粒 FIB 切片的 TEM-BF 图像, 红色箭头指示球状颗粒由内向外的方向, 红色虚线为根据纳米花瓣大小划分的 FIB 切片不同层的分界线, 表层纳米花瓣较小而排列密集, 内层纳米花瓣较大而排列稀疏; c-h: 图 c 和图 d-h 分别对应图 b 中白色实线方框区域的 STEM-HAADF 图像和 EDS 元素分布结果, 表明锰氧化物表面沉淀铁硅氧化物; i: 通过 EDS 得到的图 b 中白色虚线方框区域的碳分布结果; j-k: 图 j 和图 k 分别对应图 b 中 FIB 切片表层和内层区域的 SAED 结果, 表明表层结晶度比内层更高。

Fig.3 Internal characteristics of a Mn oxide sphere with petal-like surface microstructures

a: Mn oxide sphere with petal-like surface microstructures (white box: FIB section position); b: TEM-BF image of the FIB cross-section. Red arrow shows the outward growth direction (core-to-surface). Red dashed lines demarcate layers based on petal size: larger, sparser petals in inner layer versus smaller, denser petals in outer layer; c-h: STEM-HAADF image (c) and corresponding EDS elemental images (d-h) of the solid white-boxed region in (b), revealing Fe-Si oxyhydroxide precipitation at the Mn oxide surface; i: EDS-derived carbon distribution of the dashed white-boxed region in (b); j-k: SAED patterns of the surface (j) and the inner (k) layers in (b), showing higher surface crystallinity.

由堆叠的纳米花瓣组成(图 3b、图 4b),但在结构上有较大差异:表面呈花瓣状结构的球状颗粒内层的纳米花瓣较大(延伸长度大致为 $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$)且排列较稀疏,外层的纳米花瓣较小(延伸长度大致为 $0.1\sim 0.4\ \mu\text{m}$)且排列较密集(图 3b);表面为细条状

结构的球状颗粒则呈现出相反的结构,其内层纳米花瓣较小(延伸长度大致为 $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$)且排列较密集,外层纳米花瓣较大(延伸长度大致为 $0.2\sim 2.5\ \mu\text{m}$)且排列较稀疏(图 4b)。EDS 结果表明两种球状颗粒内部都主要由 Mn、O 组成,此外 Na 与

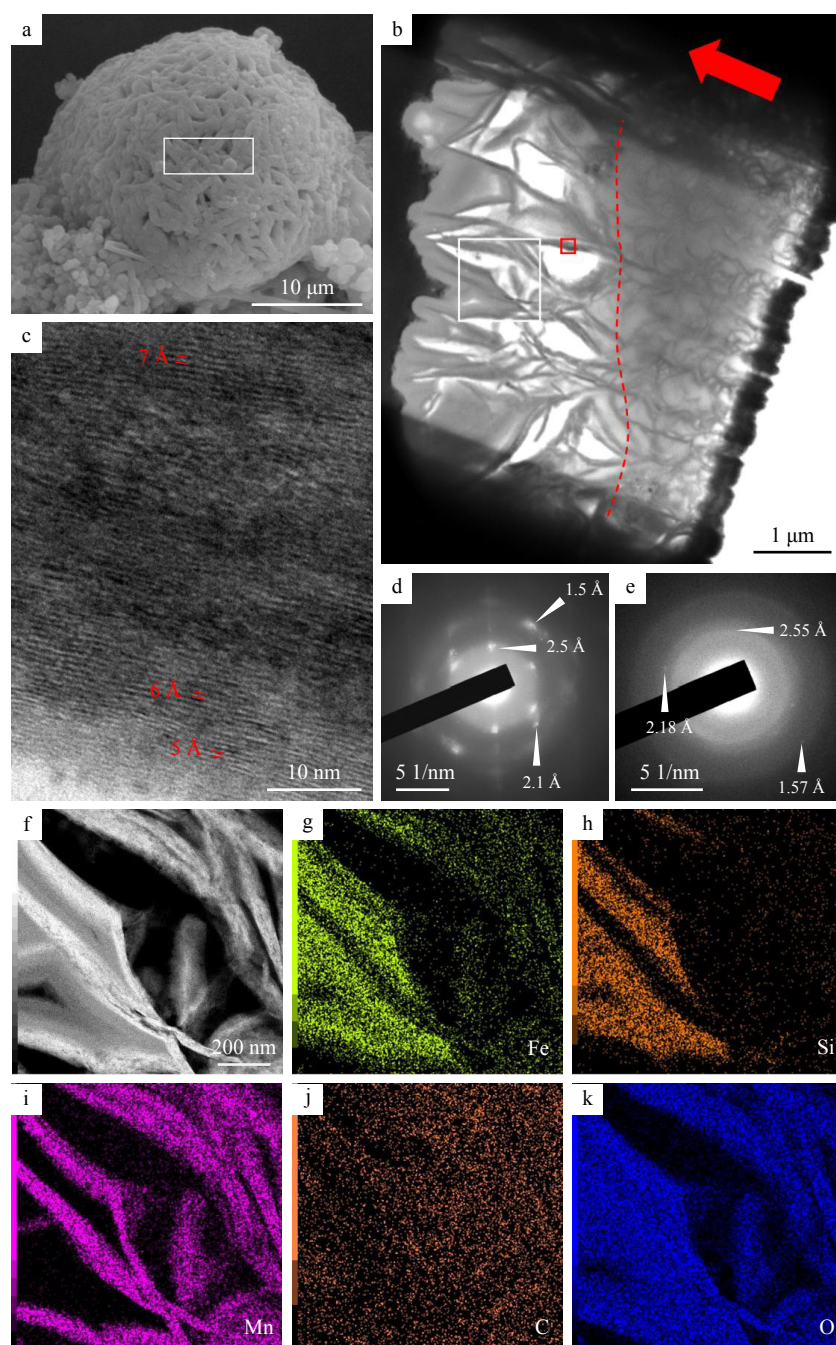


图 4 表面呈细条状结构的锰氧化物球状颗粒内部特征

a: 表面为细条状结构的锰氧化物球状颗粒, 白色方框区域为 FIB 切片对应的位置; b: 表面为细条状结构的锰氧化物球状颗粒 FIB 切片的 TEM-BF 图像, 红色箭头指示方向为球状颗粒由内向外的方向, 图上红色虚线为根据纳米花瓣大小划分的 FIB 切片不同层的分界线, 表层纳米花瓣较大而排列稀疏, 内层纳米花瓣较小而排列密集; c: 图 b 中红色方框区域的 HRTEM 图像, (001) 晶面间距由 7 Å 减小至 6 Å 和 5 Å 表明锰氧化物层状结构的坍塌; d-e: 图 d 和图 e 分别对应图 b 中 FIB 切片表层和内层区域的 SAED 结果, 表明表层结晶度比内层更高; f-k: 图 f 和图 g-k 分别对应图 b 中实线白色方框区域的 STEM-HAADF 图像和 EDS 元素分布结果, 表明锰氧化物表面沉淀铁硅氧化物。

Fig.4 Internal characteristics of a Mn oxide sphere with cord-like surface microstructures

a: Mn oxide sphere with cord-like surface microstructures (white box: FIB section position); b: TEM-BF image of the FIB cross-section. Red arrow shows the outward growth direction (core-to-surface). Red dashed lines demarcate layers based on petal size: larger, sparser petals in outer layer versus smaller, denser petals in inner layer; c: HRTEM image of the red-boxed region in (b) shows a decrease in (001) interplanar spacing from 7 Å to 6 Å and 5 Å, indicating the collapse of the layered structure in Mn oxides; d-e: SAED patterns of the surface (d) and the inner (e) layers in (b), showing higher surface crystallinity; f-k: STEM-HAADF image (f) and EDS elemental images (g-k) of solid white-boxed region in panel b, revealing Fe-Si oxyhydroxide precipitation on the Mn oxide surface.

C含量较高(图3c-h、图4f-k、图5), C在局部区域内呈现出均匀的分布(图3g、图3i、图4j)。此外, 两种不同类型的球状颗粒内层的C含量均比外层更高(图5), 通过EDS面扫描得到内层微区的C含量为23.99%(图5c)和28.61%(图5f)。两个球状颗粒外层纳米花瓣的表面还分布Fe、Si、O元素, 表明它们的表面均沉淀铁硅氧化物, 且表面为细条状结构的球状颗粒沉淀铁硅氧化物更厚(图3b-h、图4b、图4f-k)。

尽管具有不同的表面形态, 但两种球状颗粒内部呈现出一致的锰矿物结构。它们内部不同区域的SAED结果中主要存在间距为2.5~2.55 Å、2.1~2.2 Å和1.5~1.57 Å的晶面衍射点或衍射环(图3j-k、图4d-e), 说明其矿物结构与 δ -MnO₂相似, 2.5~2.55 Å和1.5~1.57 Å分别对应 δ -MnO₂的(100)、(110)晶面, 2.1~2.2 Å来源于锰氧化物层空位点上方或下方的三角共角构型^[33-34]。从SAED结果可以看出球状颗粒表层结晶度普遍比内层更高(图3j-k、图4d-e)。球状颗粒的HRTEM图像中

除上述晶面对应的晶格条纹外, 还包含与纳米花瓣延伸方向一致的晶格条纹, 这些晶格条纹大多呈现弯曲状(图6a-b), 晶面间距主要为4.77~5.06 Å、5.9~6.1 Å和6.83~7.3 Å(图4c、图6a-b), 其对应 δ -MnO₂的(001)晶面^[34]。TEM-BF图像表明球状颗粒表面覆盖的铁硅氧化物为非晶态(图6c-d)。

4 讨论

4.1 海底低温热液沉淀物中锰氧化物的晶体结构特征

尽管锰氧化物球状颗粒具有不同的表面形态, 但它们的元素组成、SAED和HRTEM结果表明这些不同的球状颗粒均属于弱结晶的水钠锰矿(δ -MnO₂)。SAED结果显示其缺乏(00 l)面的衍射(图3j-k、图4d-e), 说明它们在c轴方向上的整体堆叠较无序, 存在大量单层 δ -MnO₂^[33]。HRTEM图像表明 δ -MnO₂的(001)面晶格条纹通常呈现弯曲状

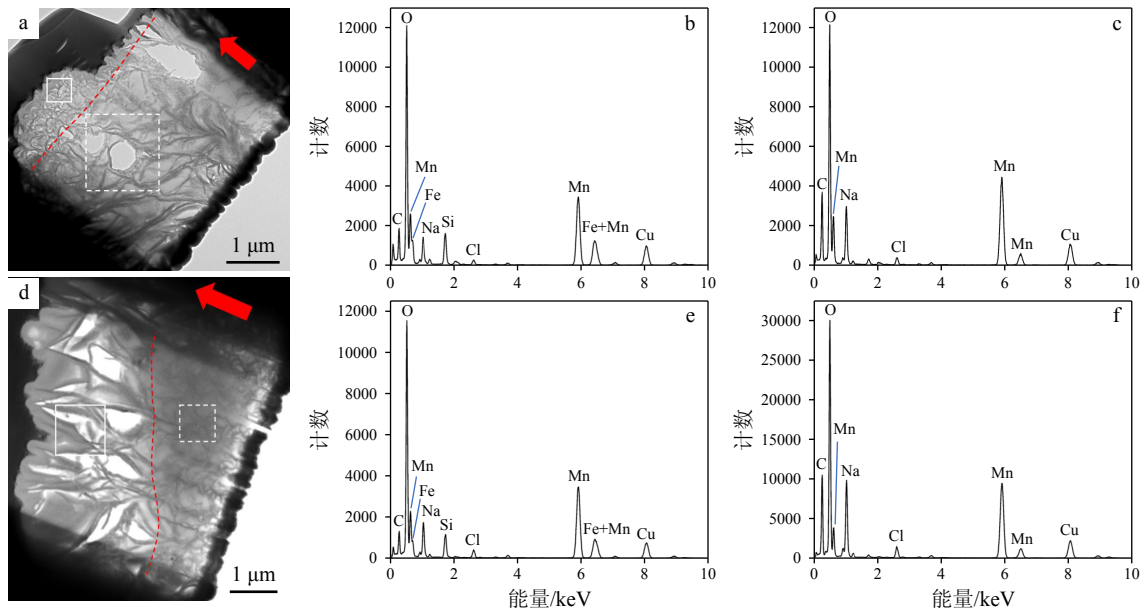


图5 由EDS面扫描得到的锰氧化物球状颗粒不同区域的累积能谱图

a: 表面为花瓣状结构的锰氧化物球状颗粒FIB切片的TEM-BF图像, 图片说明同图3b; b-c: 图b和图c分别对应图a中白色实线方框(外层)和白色虚线方框(内层)区域的EDS面扫描累积能谱图; d: 表面为细条状结构的锰氧化物球状颗粒FIB切片的TEM-BF图像, 图片说明同图4b; e-f: 图e和图f分别对应图d中白色实线方框(外层)和白色虚线方框区域(内层)的EDS面扫描累积能谱图。图c和图f中C的峰远高于图b和图e, 表明两种锰氧化物球状颗粒内层C含量均远高于表层。

Fig.5 Accumulated EDS spectra from distinct regions of Mn oxide spheres by EDS elemental imaging

a: TEM-BF image of a FIB cross-section from a Mn oxide sphere with petal-like surface microstructures (same as Fig. 3b); b-c: accumulated EDS spectra corresponding to the solid white-boxed (outer layer, b) and dashed white-boxed (inner layer, c) regions in (a), respectively; d: TEM-BF image of an FIB cross-section from a Mn oxide sphere with cord-like surface microstructures (same as Fig. 4b); e-f: accumulated EDS spectra corresponding to the solid white-boxed (outer layer, e) and dashed white-boxed (inner layer, f) regions in (d), respectively. The significantly stronger C peaks in panels c and f compared to (b) and (e) indicate much higher carbon content in the inner layers of both types of Mn oxide spheres.

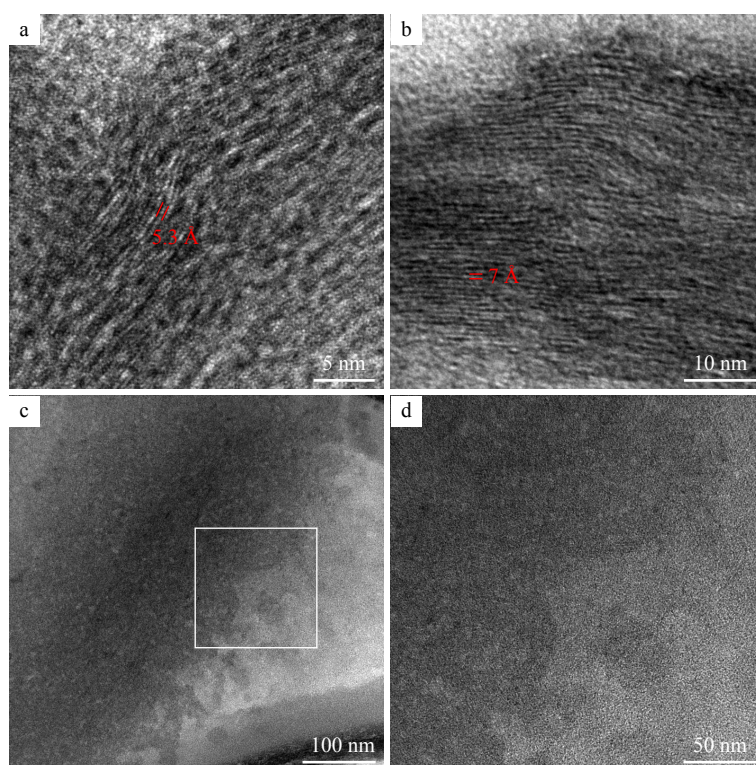


图 6 锰氧化物球状颗粒局部 TEM 图像

a-b: HRTEM 图像中锰氧化物相弯曲的晶格条纹, 图 a 和图 b 分别来自表面为花瓣状结构和细条状结构的锰氧化物球状颗粒, 5.3 Å 和 7 Å 的晶面间距对应 δ - MnO_2 的 (001) 晶面; c-d: 表面为细条状结构的锰氧化物球状颗粒沉淀铁硅氧化物的 TEM-BF 图像, 图 d 为图 c 中白色方框区域的放大图, 无序的结构表明铁硅氧化物为非晶态。

Fig.6 TEM images of Mn oxide spheres

a-b. Curved lattice fringes in HRTEM images of Mn oxide phases. Images a and b are from Mn oxide spheres with petal-like and cord-like surface microstructures, respectively. The interplanar spacings of 5.3 Å and 7 Å correspond to the (001) planes of δ - MnO_2 ; c-d: TEM-BF images of Fe-Si oxyhydroxide precipitates on a Mn oxide sphere with cord-like surface microstructures. Panel d is a magnified view of the white-boxed region in panel c, revealing amorphous phase through disordered atomic arrangements.

(图 6a-b), 这可能由于其 $[\text{MnO}_6]$ 八面体层中存在空位和其他阳离子的替代^[33]。EDS 结果显示锰氧化物相中金属元素主要包含 Mn、Na(图 3c-h、图 4f-k、图 5), 这表明锰氧化物的层间阳离子主要为 Na^+ (六配位的 Na^+ 离子半径为 1.05 Å 左右^[35]), 其主要来自于锰氧化物形成过程中对海水中 Na 的吸附。受 δ - MnO_2 表面对不同离子亲和力的差异和海水中主要离子组成特征的影响, 在 pH 为 8 的海水环境中, δ - MnO_2 层间吸附的主要金属离子呈 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ 的特征, 而随着 pH 减小, δ - MnO_2 吸附的 Na^+ 与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的含量比值会增加, 当 pH < 3 时吸附的 Na^+ 含量会超过 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ^[36]。以此来看, 低温热液活动环境比普通海水环境更低的 pH 条件可能是导致锰氧化物球状颗粒中富 Na 贫 Mg、Ca 的原因之一。但受大量海水混入影响, 低温热液流体的 pH 通常不会小于 3, 这说明锰氧化物球状颗粒中富 Na 贫 Mg、Ca 的元素组成同时受其他因素(如覆盖

的有机质会影响 δ - MnO_2 表面化学性质^[36]) 的影响。 Na^+ 较小的水合能使得其与水分子之间的结合强度较低, 进而导致 δ - MnO_2 的层状结构更容易脱水和坍塌^[37]。与此相对应的, 通过 HRTEM 能够观察到锰氧化物球状颗粒中存在多处间距由 7 Å 减小至 5 Å 和 6 Å 左右的晶格条纹(图 4c、图 6a), 这样偏小的层间距可能源于 δ - MnO_2 在 TEM 的真空环境中经干燥和/或电子束照射导致的层间水损失^[38-39]。

4.2 海底低温热液沉淀物中锰氧化物的形成机制

多重证据表明低温热液沉淀物中锰氧化物主要为生物成因。从形态特征来看, 与依靠锰氧化进行化能自养生长的富集培养物产生的弱结晶水钠锰矿球状颗粒^[9] 相似, 富锰氧化物中有大量表面存在一处或多处大小不一的孔洞的锰氧化物球状颗粒(图 2a-c、图 2f), 这同样也与其他海底热液环境^[18-19] 及矿井排水区域^[40] 中的生物成因锰氧化物

相似。层状锰氧化物球状颗粒表面大小不一的孔洞能够作为区分生物成因和非生物成因的标准之一。Yu等^[9]发现依靠锰氧化进行化能自养生长的富集培养物产生的锰氧化物球状颗粒中的孔洞通常对应了细胞聚集的位置。而对于非生物成因层状锰氧化物(如水钠锰矿)球状颗粒来说,外层锰氧化物纳米花瓣在基于中心球状核组装的过程中在宏观上为各向同性^[34],其表面通常不会存在这样的孔洞。我们所揭示的富锰氧化物中锰氧化物球状颗粒表面存在的孔洞对应了锰氧化微生物潜在的聚集位置,这为锰氧化物球状颗粒的生物成因提供了形态上的证据。同时,锰氧化物球状颗粒的矿物和元素组成进一步支持其生物成因。锰氧化物球状颗粒内部主要为结晶度较低的 $\delta\text{-MnO}_2$,与典型的生物成因锰氧化物相符合^[4,9,41]。EDS结果表明锰氧化物球状颗粒内层的C含量都很高,经EDS面分析的内层区域中C含量为23.99%(图5c)和28.61%(图5f)。C的分布在这些区域内基本均一(图3i),不与Mn的分布相关联,说明C并非主要来源于锰氧化物吸附的环境中的有机质。结合锰氧化物球状颗粒内层C较高的含量和基本均一的分布特征,我们推测其对应微生物在锰氧化代谢过程中产生的有机质^[42]。

锰氧化物球状颗粒与化能自养锰氧化细菌产生的锰氧化物^[9]在形态和矿物组成上的高度相似性说明存在由化能自养锰氧化细菌形成的可能。然而,需要指出的是,由于直到近期才开始发现能够进行化能自养锰氧化的微生物类群^[9],且在海底低温热液环境开展的锰氧化微生物培养相关工作较少,目前尚未有研究报道海底低温热液环境存在化能自养锰氧化微生物。但已有研究通过分离培养手段发现在深海铁锰结核中存在能够产生球状锰氧化物的化能自养锰氧化细菌^[43],则海底低温热液环境中同样也有存在化能自养锰氧化微生物的可能,对此还需要进一步开展分子生物学和微生物培养研究以确认。

锰氧化物球状颗粒中表层锰氧化物的C含量远低于内层(图5),且SAED结果表明其比内层结晶度更高(图3j-k、图4d-e),意味着表层锰氧化物和内层锰氧化物具有不同的形成过程。生物锰氧化产生的弱结晶 $\delta\text{-MnO}_2$ 具有高度活性,能够吸附溶解态 Mn^{2+} 并加速 O_2 对 Mn^{2+} 的氧化,其催化 Mn^{2+} 氧化的速率甚至能与生物锰氧化的速率在量级上相近^[44]。生物成因锰氧化物的自催化锰氧化通常能够产生结晶度更高的锰氧化物,其矿物相主要受环

境中 Mn^{2+} 含量和pH值的影响,当pH值为8且环境的 Mn^{2+} 含量较低(如 $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Mn}] \leq 2\%$)时, $\delta\text{-MnO}_2$ 催化锰氧化产生的锰氧化物仍为 $\delta\text{-MnO}_2$ ^[45]。因此,结合偏低的C含量(反映形成过程受微生物代谢活动影响较小),本文认为锰氧化物球状颗粒表层结晶度更高的 $\delta\text{-MnO}_2$ 形成于生物成因 $\delta\text{-MnO}_2$ 球的自催化锰氧化过程,环境中较低的 Mn^{2+} 含量使得产生的矿物相仍为 $\delta\text{-MnO}_2$ 。与此相似, Lee等^[17]发现近场热液羽流中生物成因 $\delta\text{-MnO}_2$ 通过自催化锰氧化产生了大量结晶度更高的三斜水钠锰矿。

4.3 海底低温热液环境中锰氧化与铁氧化之间的关系

在海底低温热液环境中,由于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的标准还原电势(1.55 V)高于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0.77 V),且 Mn^{2+} 氧化具有更高的反应能垒, Mn^{2+} 氧化比 Fe^{2+} 氧化所需的氧气含量更高且反应速率更低^[46]。这使得低温热液流体中的 Fe^{2+} 氧化和 Mn^{2+} 氧化分离,铁氧化物沉淀于热液活跃时期,而锰氧化物沉淀于 O_2 含量上升的低通量热液活动时期,形成内部为富铁氧化物、外层为富锰氧化物的沉淀物^[19,22]。富锰氧化物与富铁氧化物的互层反映了多期次的低温热液流体喷发活动^[22]。沉淀于锰氧化物球状颗粒表面的铁硅氧化物层(图3b-h、图4b、图4f-k)形成于锰氧化物沉淀之后的新阶段低温热液活跃时期。这种多期次的低温热液活动也可以从嗜中性微需氧铁氧化菌形成的显微结构与锰氧化物球状颗粒复杂的空间接触关系得以体现:部分由嗜中性微需氧铁氧化菌形成的铁硅氧化物丝状显微结构位于锰氧化物球状颗粒的表面(图2b-c),表明其形成晚于锰氧化物球状颗粒;相比之下,也观察到相似的丝状结构嵌入到锰氧化物球状颗粒(图2e),意味着锰氧化物的形成较晚。此外,锰氧化物球状颗粒中的孔洞能形成更加稳定的微环境,有利于铁氧化菌的附着和定殖(图2c)。

SEM和TEM的结果可以看出,不同锰氧化物球状颗粒表面沉淀的铁硅氧化物厚度有明显差别,表面为细条状结构的锰氧化物球状颗粒沉淀的铁硅氧化物通常比表面为花瓣状结构的更厚(图2e、图3-4)。这样的差异能够在相隔几微米的锰氧化物球状颗粒间存在(图2e),而这两个受低温热液流体影响的相邻微区通常不会在物理化学条件(如pH)上存在大的差异,这说明锰氧化物球状颗粒表面沉淀铁硅氧化物厚度的差异不是主要来源于微区环境条件的差异。锰氧化物能够作为铁氧化物

沉淀的核^[47], 已形成的锰氧化物球状颗粒能够推动新阶段低温热液活跃时期的铁硅氧化物沉淀。从观察到的表面分别为细条状结构和花瓣状结构的锰氧化物球状颗粒内部特征来看, 它们的表层在矿物结构(图 3j、图 4d)和元素组成(图 5b、e)上均相近, 主要的区别在于 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米花瓣的大小及密集程度(图 3b、图 4b)。因此, 锰氧化物球状颗粒表层 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米花瓣的结构是影响其表面铁硅氧化物沉淀厚度的可能原因。与排列极为密集的较小的纳米花瓣(图 3b)相比, 稀疏排列的较大的纳米花瓣(图 4b)组成的球状颗粒表层与热液流体接触的表面积更大且可供沉淀的孔隙空间更大, 这使得其表面沉淀铁硅氧化物更厚。形成的铁硅氧化物包裹层能够降低锰氧化物球状颗粒的氧化还原活性, 减少其对环境中的物质的氧化和吸附^[48]。

5 结论

本研究基于 SEM 和 TEM 等高分辨分析技术, 揭示了海底低温热液成因锰氧化物的显微结构形貌、矿物组成与元素分布特征, 发现微生物锰氧化与自催化锰氧化作用是这些锰氧化物的主要形成机制, 且锰氧化物能够推动后期低温热液流体沉淀铁硅氧化物。这些发现揭示了海底低温热液成因锰氧化物形成过程中微生物的重要作用, 并从矿物学角度为海底低温热液环境中可能存在化能自养锰氧化微生物提供了重要线索, 后续需要结合分子生物学和分离培养手段以进一步证实。此外, 本文的结果也为识别现代环境中的生物成因锰氧化物和地质历史上的锰氧化物微化石提供了参考。

参考文献 (References)

- [1] Post J E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1999, 96(7): 3447-3454.
- [2] Hansel C M. Two - manganese in marine microbiology[J]. *Advances in Microbial Physiology*, 2017, 70: 37-83.
- [3] Goldberg E D. Marine geochemistry 1. chemical scavengers of the sea[J]. *The Journal of Geology*, 1954, 62(3): 249-265.
- [4] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, et al. BIOGENIC MANGANESE OXIDES: properties and mechanisms of formation[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2004, 32: 287-328.
- [5] Tebo B M, Johnson H A, McCarthy J K, et al. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation[J]. *Trends in Microbiology*, 2005, 13(9): 421-428.
- [6] 苏键镁. 细菌氧化锰的作用机理及生物锰氧化物的特性研究[D]. 华中农业大学博士学位论文, 2015: 14-16. [SU Jianmei. Studies on the mechanism of bacterial Mn(II) oxidation and characteristics of biological manganese oxides [D]. Doctor Dissertation of Huazhong Agricultural University, 2015: 14-16.]
- [7] 陈虎, 王世杰, 翁庆北, 等. 生物氧化锰矿物的研究进展[J]. *矿物学报*, 2022, 42(1): 21-28. [Chen H, Wang S J, Weng Q B, et al. Research progresses of biological manganese oxide minerals[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2022, 42(1): 21-28.]
- [8] Ehrlich H L, Newman D K, Kappler A. Geomicrobiology of manganese[M]/Ehrlich H L, Newman D K, Kappler A. Ehrlich's Geomicrobiology. 6th ed. Boca Raton: CRC Press, 2015: 401-452.
- [9] Yu H, Leadbetter J R. Bacterial chemolithoautotrophy via manganese oxidation[J]. *Nature*, 2020, 583(7816): 453-458.
- [10] 刘进超, 王欧美, 李佳佳, 等. 生物地球化学锰循环中的微生物胞外电子传递机制[J]. *微生物学报*, 2018, 58(4): 546-559. [LIU Jinchao, WANG Oumei, LI Jiajia, et al. Mechanisms of extracellular electron transfer in the biogeochemical manganese cycle[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2018, 58(4): 546-559.]
- [11] 段国文, 耿新燕, 魏绪宇, 等. 锰氧化细菌的生理生态功能与作用机制研究进展[J]. *微生物学通报*, 2020, 47(9): 3039-3053. [DUAN Guowen, GENG Xinyan, WEI Xuyu, et al. Advances in physiological and ecological functions of manganese oxidizing bacteria and the underlying molecular mechanisms[J]. *Microbiology China*, 2020, 47(9): 3039-3053.]
- [12] Templeton A, Knowles E. Microbial transformations of minerals and metals: recent advances in geomicrobiology derived from synchrotron-based X-ray spectroscopy and X-ray microscopy[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2009, 37: 367-391.
- [13] Edmond J M, Von Damm K L, McDuff R E, et al. Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal[J]. *Nature*, 1982, 297(5863): 187-191.
- [14] Cowen J P, Bertram M A, Baker E T, et al. Geomicrobial transformation of manganese in Gorda Ridge event plumes[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1998, 45(12): 2713-2737.
- [15] Cowen J P, Massoth G J, Baker E T. Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid- to far-field hydrothermal particle plume[J]. *Nature*, 1986, 322(6075): 169-171.
- [16] Dick G J, Clement B G, Webb S M, et al. Enzymatic microbial Mn(II) oxidation and Mn biooxide production in the Guaymas Basin deep-sea hydrothermal plume[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(21): 6517-6530.
- [17] Lee J M, Lam P J, Vivancos S M, et al. Changing chemistry of particulate manganese in the near-and far-field hydrothermal plumes from 15°S East Pacific Rise and its influence on metal scavenging[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 300: 95-118.
- [18] Peng X T, Ta K, Chen S, et al. Coexistence of Fe(II)- and Mn(II)-oxidizing bacteria govern the formation of deep sea amber deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 169: 200-216.
- [19] Li J W, Peng X T, Zhou H Y, et al. Molecular evidence for microorganisms participating in Fe, Mn, and S biogeochemical cycling in two low-temperature hydrothermal fields at the Southwest Indian Ridge[J].

- Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2013, 118(2): 665-679.
- [20] Dick G J, Lee Y E, Tebo B M. Manganese(II)-oxidizing *Bacillus* spores in Guaymas basin hydrothermal sediments and plumes[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(5): 3184-3190.
- [21] Connell L, Barrett A, Templeton A, et al. Fungal diversity associated with an active deep sea volcano: Vailulu'u seamount, Samoa[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2009, 26(8): 597-605.
- [22] Johannessen K C, Vander Roost J, Dahle H, et al. Environmental controls on biomineralization and Fe-mound formation in a low-temperature hydrothermal system at the Jan Mayen Vent Fields[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 202: 101-123.
- [23] Sauter D, Cannat M. The ultraslow spreading Southwest Indian Ridge[M]//Rona P A, Devey C W, Dymant J, et al. Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges. Washington: AGU Publications, 2010: 153-173.
- [24] Dick H J B, Lin J, Schouten H. An ultraslow-spreading class of ocean ridge[J]. *Nature*, 2003, 426(6965): 405-412.
- [25] Tao C H, Li H M, Huang W, et al. Mineralogical and geochemical features of sulfide chimneys from the 49°39'E hydrothermal field on the Southwest Indian Ridge and their geological inferences[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(26): 2828-2838.
- [26] Tao C H, Lin J, Guo S Q, et al. First active hydrothermal vents on an ultraslow-spreading center: Southwest Indian Ridge[J]. *Geology*, 2012, 40(1): 47-50.
- [27] Tao C H, Li H M, Jin X B, et al. Seafloor hydrothermal activity and polymetallic sulfide exploration on the Southwest Indian Ridge[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(19): 2266-2276.
- [28] Ji F W, Zhou H Y, Yang Q H, et al. Geochemistry of hydrothermal vent fluids and its implications for subsurface processes at the active Longqi hydrothermal field, Southwest Indian Ridge[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 122: 41-47.
- [29] Copley J T, Marsh L, Glover A G, et al. Ecology and biogeography of megafauna and macrofauna at the first known deep-sea hydrothermal vents on the ultraslow-spreading Southwest Indian Ridge[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 39158.
- [30] Zhou Y D, Zhang D S, Zhang R Y, et al. Characterization of vent fauna at three hydrothermal vent fields on the Southwest Indian Ridge: Implications for biogeography and interannual dynamics on ultraslow-spreading ridges[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2018, 137: 1-12.
- [31] Li J T, Yang J Y, Sun M X, et al. Distribution and succession of microbial communities along the dispersal pathway of hydrothermal plumes on the Southwest Indian Ridge[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2020, 7: 581381.
- [32] Li J T, Sun M X, Qi W L, et al. Geochemical and Sr - Nd - Pb - Fe isotopic constraints on the formation of Fe - Si oxyhydroxide deposits at the ultraslow - spreading Southwest Indian Ridge[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2024, 25(2): e2023GC011185.
- [33] Lee S, Xu H, Xu W, et al. The structure and crystal chemistry of vernadite in ferromanganese crusts[J]. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2019, 75(4): 591-598.
- [34] Liang X R, Zhao Z X, Zhu M Q, et al. Self-assembly of birnessite nanoflowers by staged three-dimensional oriented attachment[J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(8): 1656-1669.
- [35] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751-767.
- [36] Balistrieri L S, Murray J W. The surface chemistry of δMnO_2 in major ion sea water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(6): 1041-1052.
- [37] Johnson E A, Post J E. Water in the interlayer region of birnessite: Importance in cation exchange and structural stability[J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(4): 609-618.
- [38] Post J E, Veblen D R. Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method[J]. *American Mineralogist*, 1990, 75(5-6): 477-489.
- [39] Portehault D, Cassaignon S, Nassif N, et al. A core-corona hierarchical manganese oxide and its formation by an aqueous soft chemistry mechanism[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(34): 6441-6444.
- [40] Miyata N, Suganuma R, Sunouchi K, et al. Biological Mn(II) oxidation under organic substrate-limited conditions and its application in mine drainage remediation[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2024, 203: 109187.
- [41] Bargar J R, Tebo B M, Bergmann U, et al. Biotic and abiotic products of Mn(II) oxidation by spores of the marine *bacillus* sp. strain SG-1[J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(1): 143-154.
- [42] Zhou H, Fu C. Manganese-oxidizing microbes and biogenic manganese oxides: characterization, Mn(II) oxidation mechanism and environmental relevance[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2020, 19(3): 489-507.
- [43] Xu X L, Zhang L T, Song F H, et al. Genomic insights into the alphaproteobacterium *Georhizobium* sp. MAB10 revealed a pathway of Mn(II) oxidation-coupled anoxygenic photoautotrophy: a novel understanding of the biotic process in deep-sea ferromanganese nodule formation[J]. *mBio*, 2025, 16(1): e0267524.
- [44] Learman D R, Wankel S D, Webb S M, et al. Coupled biotic-abiotic Mn(II) oxidation pathway mediates the formation and structural evolution of biogenic Mn oxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(20): 6048-6063.
- [45] Zhao H Y, Zhu M Q, Li W, et al. Redox reactions between Mn(II) and hexagonal birnessite change its layer symmetry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(4): 1750-1758.
- [46] Morgan J J. Kinetics of reaction between O_2 and Mn(II) species in aqueous solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(1): 35-48.
- [47] Liu J, Chen Q Z, Yang Y X, et al. Coupled redox cycling of Fe and Mn in the environment: the complex interplay of solution species with Fe- and Mn-(oxyhydr)oxide crystallization and transformation[J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 232: 104105.
- [48] Schaefer M V, Handler R M, Scherer M M. Fe(II) reduction of pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$) and secondary mineral evolution[J]. *Geochemical Transactions*, 2017, 18(1): 7.