

94, 30(3)

1-4

生物在锰成矿过程中的作用

郝瑞霞 关广岳

(东北大学·沈阳市)

p618-320-5

A

锰是一种亲生物的元素。在锰成矿过程中,生物作用不可忽视。“有机质—金属”体系对锰矿床的形成具有重要的成因和地球化学意义,尤其是锰的氧化细菌和还原细菌是锰矿石建造形成和发展的主要的和普遍存在的因素。

关键词 生物 微生物 细菌 锰元素 氧化还原



地质·矿床

近几十年来,国内外许多学者对生物成矿作用进行了研究,而且在多种金属矿床中发现了大量生物成矿作用的证据。研究表明,生物能在其细胞内积极地富集各种元素,生成活性很大的化合物。这些化合物对沉积环境的氧化还原电位和亲铜元素的活动性具有很强的控制作用。生物有机残余物也会受到化学、微生物和成岩作用过程的改造。它们利用其固有的还原性质、酸性和螯合性质同金属发生反应。

生物的生命活动产生 CO_2 、 O_2 和有机酸,强烈地影响着岩石的风化过程,影响着周围环境的 pH、Eh 等一系列物理化学条件,从而影响着岩石矿物的分解与合成、化学元素在表生带中的迁移和富集。在生物作用中,除高等植物外,微生物也起着相当重要的作用。

细菌、海藻、真菌及其他微生物对风化过程中金属元素的迁移起着有力的影响,除了它们在产生腐殖质方面的重大作用外,微生物还与风化带中重要的氧化还原反应有着密切关系。受细菌诱导的氧化作用还可以使 Fe 和 Mn 的氧化物沉淀。细菌对这些反应的效应主要是催化的。因此,所能发生的反应和所能形成的化合物都受环境的 pH 和 Eh 条件

的限制。

锰是一种亲生物的元素,不同的生物在其成矿过程中起了很重要的作用。

1 锰的地球化学性质及其分布

锰构成地球总质量的 0.1%,其丰度列第 12 位,是地壳中仅次于铁的最丰富的重金属。在地壳的几乎全部各类岩石中,锰约占 0.4%~1.6%(见表)。超基性岩和基性岩在含锰的岩石系列中处于高含量的一端。

地壳岩石中锰的平均丰度值^(a)

岩石种类	含量($\times 10^{-6}$)
超基性岩	1620
基性岩	1500
含 Ca 高的花岗岩	540
含 Ca 低的花岗岩	390
正长岩	850
页岩	850
灰岩	1100
深海碳酸盐岩	1000

虽然锰具有从 -2 到 +7 的变价状态,但在自然界中,只见有 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} ,偶尔可见 Mn^{3+} 。当 Eh 为 0.8v, pH < 5.5 时, Mn 主要呈 Mn^{2+} 存在;而 pH > 5.5 时,主要以 Mn^{4+} 为主。当 Eh < 0.5V, pH 为 7.8~8.0 时, Mn^{2+} 占一定的优势;而当 pH > 8.0 时,赋存在水溶液中的 Mn^{2+} 在空气中即可被氧

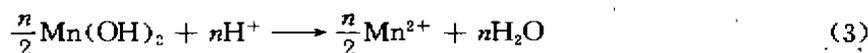
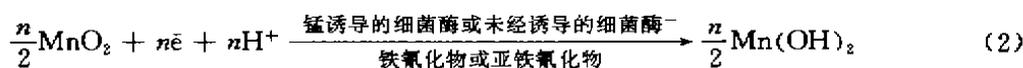
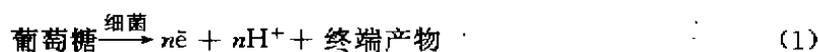
本文 1993 年 5 月收到,侯庆有编辑。

成有价值的锰矿床。

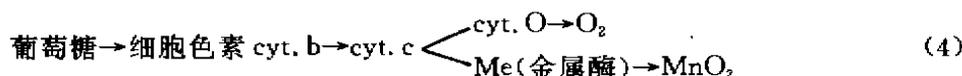
锰细菌和铁细菌经常共存于间隙水和底部沉积物中,其中一些菌属如生丝微菌属(*Hyphomicrobium*)和生金菌属(*Metallogenium*)能够氧化溶解的低价氧化物,并在其细胞内或周围富集锰;而另一些细菌,如环状芽孢杆菌(*Bacillus circulans*)和多粘芽孢杆菌(*Bacillus polymyxa*)可以把锰的高价氧化物转变为低价氧化物。氧化和还原锰的微生物可在特定的生态系统中的同一位置得以分离(Ehrlich, 1972)。但氧化和还原的条件是不同的,它们不能同时进行。

生物在锰的成矿过程中促使锰活化、迁移、沉淀和富集,起了很重要的作用,总体概括如下:

(1)作为一种生物体,可以从溶液中氧化和沉淀金属氧化物;在富含 CO_2 和 HCO_3^- 的环境中,可借助还原的 Mn^{2+} 形成菱锰矿建造。

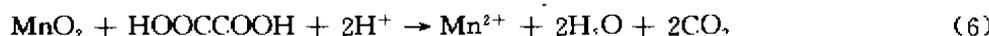
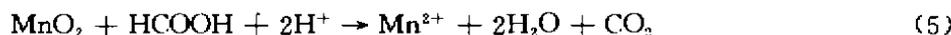


在这些反应中, MnO_2 作为终端电子受体,与电子转移体系有着联系, MnO_2 的还原



Bacillus polymyxa 可借助于异化型硝酸盐还原酶还原 Mn^{4+} ; 乙酸钙不动杆菌属(*Acinetobacter calcoaceticus*)能够通过同化型硝酸盐还原酶来还原 Mn^{4+} 。

4.1.2 非酶还原



(2)有机质通过生物的分解,产生 CO_2 和 H_2S ,使在水盆地和底部沉积物中形成还原环境,从而影响后来的生物和化学过程。

(3)作为无机反应的催化剂。

(4)作为稳定和运移有机-金属络合物的一种营力。

4 生物氧化和还原锰的机制

4.1 锰的还原

还原 Mn^{4+} 可以借助于酶,也可以通过各种代谢物的作用进行,如有机酸、过氧化物等。

4.1.1 用酶还原

Trimble 和 Ehrlich 广泛地研究了用葡萄糖作为电子给予体来还原锰的 *Bacillus* sp. 29 菌株。研究表明,以 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 形式存在的诱导物对于还原 MnO_2 是不可缺少的。反应概括如下:

体系中包含着细胞色素 b、c、o 和金属酶。可能的途径为:

由于不同代谢物的产生,一些细菌和多数真菌可以直接还原 MnO_2 。

①甲酸和乙二酸是最活动的锰还原剂,它们与 MnO_2 的反应如下:

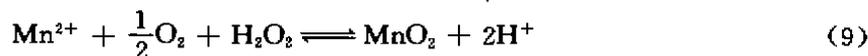
②还原锰的过氧化物机制:在酸性或中性价质中, Mn^{4+} 被 H_2O_2 还原:



③其他还原方式:



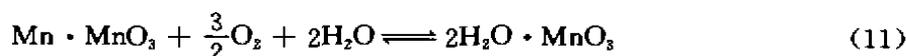
4.2 锰的氧化



②机制 2:在反应中通过新陈代谢产生 H_2O_2 的过氧化氢酶加速游离 Mn^{2+} 离子氧化:



③机制 3:通过细胞色素把电子转移到 Mn^{2+} ,这种酶不能氧化游离的 Mn^{2+} 离子;氧的锰氧化酶可以氧化吸附在 Mn^{4+} 上的



4.2.2 非酶氧化

一些生物可产生代谢物,而这些代谢产物可引起 Mn^{2+} 的化学氧化。

5 结论

综合上述可见,生物,尤其是微生物在锰的成矿过程中起了很重要的作用。锰的氧化细菌和锰的还原细菌,是形成锰矿石建造的主要的、普遍存在的因素。在它们的作用下,锰重新分布并以一种新的形式富集,在有利的环境下形成品位较高的矿床。

4.2.1 酶氧化

在细菌中,锰的氧化可有 3 种不同的机制;其中有两种机制是有关游离 Mn^{2+} 离子的氧化,另一种是关于吸附在 Mn^{4+} 氧化物上的 Mn^{2+} 离子的氧化。

①机制 1:借助于细胞色素把电子转移给氧的锰氧化酶,促使游离 Mn^{2+} 离子氧化:

参考文献

- 1 汤葵联. 矿床地质, 1992(1), 93~96.
- 2 蒋干清. 地质科技情报, 1992(3), 45~50.
- 3 Marshall, K C. Biogeochemical Cycling of Mineral-forming Elements. 1979, 253~292.
- 4 Maynard, J. Bany. Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits. Springer-Verlag, New York, Heidelberg Berlin, 1983, 121~144.
- 5 Neelson, Kenneth H. Microbial Geochemistry. Blackwell Scientific Publications, 1983, 191~221.
- 6 Crerar DA. et al. Geology and Geochemistry of Manganese. 1980, 293~334.

The Role of Organisms in Ore-Forming Process of Manganese

Hao Ruixia, Guan Guangyue

Manganese is a biophile element. The effect of organisms is not ignored in manganese mineralization. The system "organic-metal" is of great genetic and geochemical significance for the formation of deposits of manganese. Particularly, Mn-oxidizing and Mn-reducing bacteria are major and widespread factors of forming and developing of manganese ore formation.