地质 矿床

微生物在锰的氧化富集过程中的作用
——以广西湖润锰矿为例

陈祥军[1,2] , 周眉成[3] , 曲力群[2]
(1. 河海大学 ,南京 210124 ;2. 石家庄铁道学院 ,石家庄 050043 ;3. 大连市建设工程集团有限公司 ,大连 116013)

[摘 要]以广西靖西县湖润锰矿床为研究基础 ,考查了矿床的基本地质特征 ,简要分析了矿床的成因。为了了解近地表氧化锰矿的形成机理 ,利用从该矿矿坑水中分离出的两种锰的氧化细菌(*Metallogenium Symbioticum* 和 *Hyphomicrobium Vulgare*)进行了一些锰的氧化实验。实验结果表明这两种细菌对锰具有明显的氧化作用 ,结合矿床的其他方面特征 ,认为自然界中微生物在锰的氧化富集过程中起着积极的作用 ,作用表现在两个方面 :一方面微生物可以直接对锰进行氧化 ,使原生碳酸锰矿转变为氧化锰矿 ;另一方面微生物又可以改变环境的 pH 值 ,促进锰的化学氧化。

[关键词]锰 氧化富集 微生物
[中图分类号]P593 ;P618.32 [文献标识码]A [文章编号]0495 - 5331(2003)01 - 0023 - 04

0 前 言

锰是一种重要的资源 ,我国地质工作人员一直重视对锰矿床的研究。原生锰矿资源以沉积类型为主 ,过去对锰矿的研究多集中在原生矿床的成矿规律分析 ,这些研究为寻找锰矿资源提供了理论基础[1]。原生沉积的碳酸锰矿床在适宜的条件下一般都可以经过次生氧化富集在近地表形成氧化锰矿床 ,目前所开采的锰矿多数是氧化锰矿床。锰的氧化富集的过程是一个受诸多因素影响的复杂过程 ,对这一过程的研究逐渐成为锰矿研究的重要课题。值得注意的是 ,近地表存在着非常丰富且活跃的微生物 ,它们在这个过程中起到一个什么样的作用呢 ? 近些年来 ,一些研究人员开始研究这方面问题[2]。广西省靖西县湖润锰矿床由原生的碳酸锰矿和次生的氧化锰矿组成 ,具有适宜微生物生存的环境 ,对探讨这个问题有一定的代表性。本文首先考查了矿床的地质特征 ,然后利用从该矿矿坑水中分离出的两种锰的氧化细菌对碳酸锰矿石进行氧化实验。虽然实验结果反映的是微生物在人为环境下对锰的氧化作用情况 ,而且自然界中锰矿床的环境比实验环境要复杂的多 ;然而我们可以将实验结果和矿床的其他有关特征有机结合起来 ,在此基础上探讨自然界中微生物在锰的氧化富集中的作用 ,结果应该是可信的。

1 湖润锰矿床地质特征

1.1 矿区地质

湖润锰矿床地处广西省靖西县湖润乡 ,位于湖润背斜两翼。整个矿床由内伏、坡州、朴隆、团屯、巡屯、茶屯 6 个矿段组成 ,其中朴隆矿段位于背斜东翼 ,其余矿段位于背斜西翼(图 1) 。

矿床由原生的碳酸锰矿和次生富集的氧化锰矿。原生碳酸锰矿产于上泥盆统五指山组地层。五指山组地层的岩性主要为扁豆状灰岩、硅质灰岩、泥灰岩、硅质岩等 ,夹含锰灰岩、含锰硅质岩及碳酸锰矿 ,总厚度 200 多 m。碳酸锰矿呈层状赋存于五指山组中部 ,共有 3 个稳定的矿层和 2 个夹层。氧化锰矿是由原生碳酸锰矿在原地次生氧化富集形成的 ,受各种因素的影响 ,各矿段氧化深度不同 ,但都在地表以下 20 m 范围内。

1.2 矿石类型

矿区共有 3 种不同的矿石类型 :碳酸锰矿石、硅酸锰 —碳酸锰矿石、氧化锰矿石。碳酸锰矿石呈灰色、深灰色 ,矿石矿物有菱锰矿、钙菱锰矿、锰方解石 ,脉石矿物有石英、玉髓、绿泥石和少量的绢云母、白云母、黄铁矿等 ,微细粒结构为主(粒度为 0.01～0.5 mm) ,矿石构造以块状、豆状、鲕状、条带状、微

[收稿日期]2002 - 09 - 26 ;[修订日期]2002 - 10 - 01 ;[责任编辑]余大良。
[第一作者简介]陈祥军(1969 年 -) ,男 ,1995 年毕业于东北大学 ,获硕士学位 ,在读博士生 ,石家庄铁道学院任教 ,现主要从事地质学方面的教学与研究工作。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

层状为主。硅酸锰 —碳酸锰矿石多呈猪肝、砖红、紫红及灰绿、墨绿色;矿石矿物以同生沉积形成的菱锰矿、钙菱锰矿为主,同时出现了大量经变质作用形成的矿物,如蔷薇辉石、锰铁叶蛇纹石、锰帘石、锰辉石、锰橄榄石等,也有少量锰的氧化物,如褐锰矿、黑铁锰矿、黑锰矿、水锰矿等;脉石矿物有沉积形成的石英、玉髓等,也有变质作用形成的黑云母、阳起石等;矿石组构以原生碳酸锰矿石的组构为基础,同时发育有由变质作用形成的变余细粒结构及斑杂状构造等。氧化锰矿石呈黑色、黑褐色;矿石矿物有锰钾矿、硬锰矿、软锰矿、恩苏塔矿等;脉石矿物有石英、玉髓、高岭石、蒙脱石、水黑云母、绢云母等,有时可见到一些碳酸锰和硅酸锰的残余物;矿石结构主要为隐晶结构、微 —细粒结构、泥质结构等;矿石构造为胶状、凝块状、空洞状、粉末状、葡萄状等形式。

1.3　矿床成因

湖润锰矿的上述地质特征说明该矿床经历了沉积、变质、次生富集 3 个阶段。晚泥盆世,随着五指山组地层的沉积,形成了大规模的同生碳酸锰矿床。晚泥盆世以后,地壳运动使区内地层产生褶皱和断裂,同时也使一部分碳酸锰矿石经热变质作用形成硅酸锰矿石。中三叠世的印支运动使该区结束了海相沉积历史而进入大陆环境,地表各种因素的影响使地表附近的原生锰矿经次生富集形成氧化锰矿床。

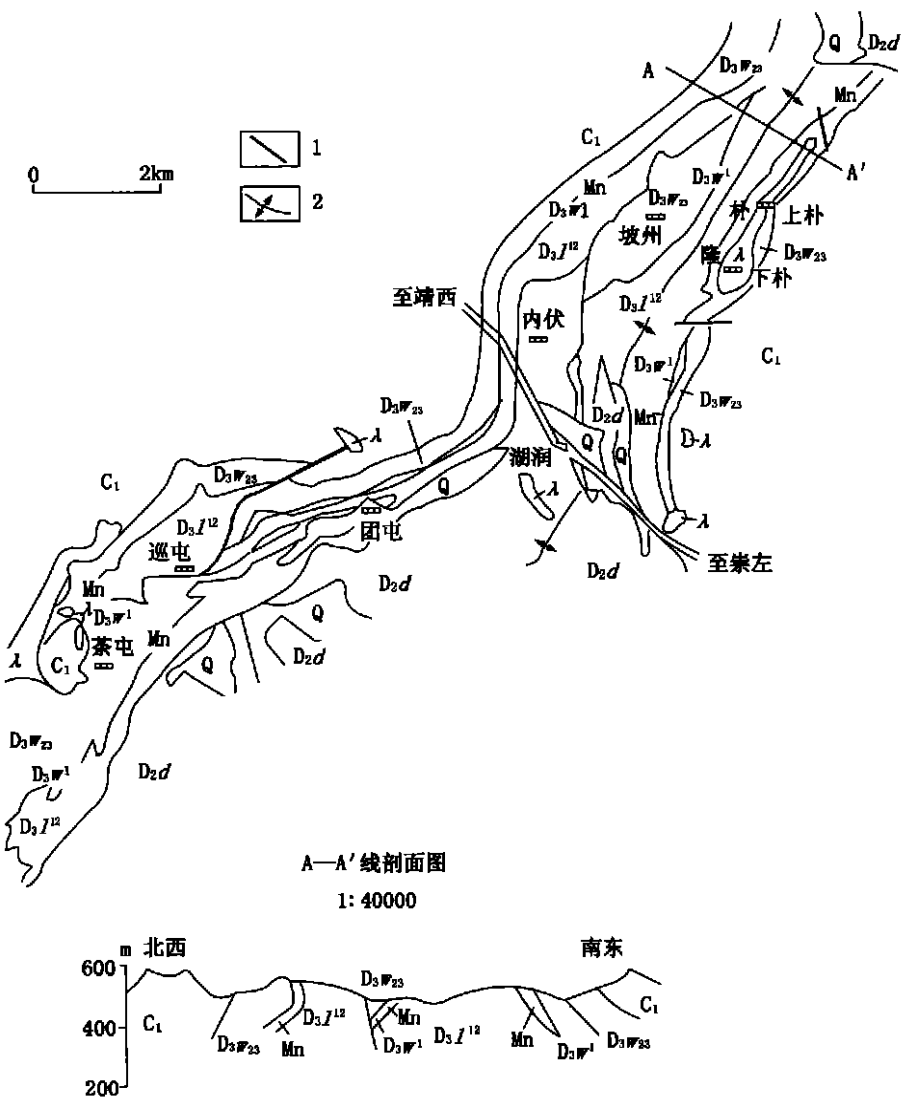


图 1　靖西县湖润锰矿区地质图[3]

Q —第四系;C_1 —下石炭统;$D_3 w_{23}$—上泥盆统五指山组第二至三段;$D_3 w^1$—上泥盆统五指山组第一段;$D_3 l^{12}$—上泥盆统榴江组第一至二段;$D_2 d$ —中泥盆统东岗岭组;λ —辉绿岩;Mn —锰矿体;1 —断层;2 —背斜

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2　细菌对锰的氧化实验

如上所述,湖润锰矿中的氧化锰矿是由原生碳酸锰矿原地次生氧化富集形成的。氧化带在地表到地下几十米范围内,这个区间正是微生物非常活跃的地方。我们从茶屯、朴隆矿段的矿坑水中分离出了两种锰的氧化细菌: *Metallogenium Symbioticum*(共生生金菌)和 *Hyphomicrobium Vulgare*(普通生丝微菌),利用这两种细菌作了一些锰的氧化实验,试图以此为基础探讨自然界中微生物在锰的氧化富集过程中的作用。

2.1　菌种介绍

Metallogenium Symbioticum 是一种发芽繁殖、嗜温、好氧的氧化菌,也是一种化能有机营养型细菌。适宜于在 pH = 6～8 的环境中生长,在微生物群系中生长较好,锰的碳酸盐有刺激其生长的作用。接种于液体培养基中观察其生长情况表明,该菌的生长具有明显的周期性。每个周期分为 4 个阶段:开始阶段菌体呈卵圆形的细胞状,然后细胞纵向生长,菌体延长,逐渐形成束妆微菌落,最后形成放射状丝状体。

Hyphomicrobium Vulgare 是一种反硝化细菌,可以从含硝酸盐和甲醇的培养基中富集培养得到,是静止水域常见的微生物。该菌也是一种化能有机营养型细菌,生长要求 CO_2,能在不加碳源的无机培养基中生长。生存温度范围为 15 ℃～30 ℃,嗜好中性或稍碱性的培养基,也是一种好氧菌。接种于液体培养基中观察其生长情况表明,该菌的生长周期性不明显。每个周期大体可分为两个阶段:开始阶段菌体呈细胞状,以小细胞为主,然后菌体发芽生长,形成柄状或丝状体。

2.2　实验步骤

为了对比单一菌种和混合菌对锰氧化作用的强弱,我们分别选择了 *Metallogenium Symbioticum* 和 *Hyphomicrobium Vulgare* 以及二者的混合菌对碳酸锰矿石粉末进行氧化实验。实验过程如下:

1) 菌种驯化:将菌种从固体培养基中接种于 10 %的碳酸锰矿粉的溶液中培养,使其适应环境。

2) 制作实验样品:配制所研究菌种的合适的液体培养基,装在 250 ml 的烧杯中,放入一定数量 200 目以下的碳酸锰矿石粉末,高压灭菌 30min。

3) 氧化:将高压灭菌后的实验样品与驯化液混合,塞紧瓶口,置于恒温振荡器中在适宜的温度下振荡。

4) 观测:每隔一定时间,测定溶液中的 pH 值以及被氧化锰的物质的量,并制片观察细菌的生长情况。

2.3　实验结果

溶液中的 pH 值以及被氧化锰的物质的量观测值如表 1,同时制片观测记录细菌的生长情况。

表 1　细菌对碳酸锰氧化实验结果

时间	*M. Symbioticum*		*H. Vulgare*		混合菌	
d	pH	氧化锰 mmol	pH	氧化锰 mmol	pH	氧化锰 mmol
0	7.60	0	7.03	0	7.21	0
1	7.65	0.063	7.29	0.058	7.57	0.058
3	7.80	0.068	7.59	0.063	8.18	0.061
5	7.58	0.058	7.83	0.066	8.45	0.063
7	7.75	0.071	8.12	0.068	8.52	0.068
9	7.96	0.081	8.25	0.073	8.62	0.078
11	8.02	0.088	8.33	0.076	8.60	0.073
13	8.08	0.092	8.34	0.078	8.65	0.083
15	8.03	0.078	8.39	0.081	8.59	0.081
17	7.91	0.073	8.54	0.083		
19	7.83	0.073	8.53	0.086		
21	8.04	0.083				

3　实验结果的分析与讨论

实验结果表明,上述菌种对锰矿石有明显的氧化作用。3 组实验在第一天都测到了可观的氧化锰形成,而不加菌的碳酸锰矿石在相同的条件下放置 20 天也观测不到有氧化锰形成。对氧化锰物质的量数据进行一元线性回归,回归方程的斜率可近似理解为平均氧化速率: *Metallogenium Symbioticum* 的平均氧化速率为 2.3×10^{-11} mol/s, *Hyphomicrobium Vulgare* 为 3.2×10^{-11} mol/s,混合菌为 4.1×10^{-11} mol/s。

细菌对锰的氧化作用与细菌的生长习性有很大关系。这一点在 *Metallogenium Symbioticum* 的氧化实验中表现最为明显,随着菌体生长的周期性变化,溶液中氧化锰的摩尔数也都表现出周期性的变化。实验进行到第 5 天时溶液中氧化锰物质的量减少,镜下观察发现菌体呈一团团的菌落,上面覆盖着锰的氧化物,这是菌体适应性生长周期的成熟阶段。进入第二周期后,随着菌体数量增加及个体增大,溶液中氧化锰的摩尔数也逐渐增加。第 15 天起溶液中氧化锰的摩尔数又持续下降,镜下观察发现菌体呈网状集合体分布,上面覆盖着锰的氧化物。*Hyphomicrobium Vulgare* 的氧化实验结果周期性不明显,这与其生长周期不明显是一致的。混合菌也表现出一定的周期性,在第 11 天时溶液中氧化锰

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的摩尔数下降,镜下观察发现有少量的锰的氧化物已覆盖菌体。

实验结果还反映出,细菌在其生长过程中不仅能对锰氧化直接使二价锰转化为高价锰,还可以改变溶液的物理化学环境,提高溶液的 pH 值。pH 值的增高,有利于 MnO_2 稳定,实际上也促进了二价锰通过化学过程向高价锰转化。就实验所用的菌种来看, *Metallogenium Symbioticum* 的作用侧重于直接对二价锰氧化,而 *Hyphomicrobium Vulgare* 的作用则更侧重于改变溶液的 PH 值。混合菌的两种作用都很明显,所以其整体氧化效果比单一菌种更强。

本次实验中,作为对比,我们同时进行了碳酸锰矿的化学氧化实验。从两种氧化实验的结果来看,微生物对锰的氧化在下述 3 个方面更接近于自然界中的实际情况:①微生物可以在近中性或稍碱性的环境下对碳酸锰矿石进行氧化,而单纯的化学氧化一般必须在较强的碱性环境中才能进行。②从纯碳酸锰矿与碳酸锰矿石对比实验看,天然碳酸锰矿石中其他元素的存在对微生物氧化起促进作用,而对单纯化学氧化起抑制作用。③微生物具有较强的适应环境的能力,在适宜的环境下,微生物自行繁殖、灭亡,其总的数量可基本保持稳定。因此,微生物的氧化作用随着时间的推移可不断进行。

虽然实验可以证明微生物对锰有较强的氧化作用,但要形成一定规模的矿床必须有大量的微生物的长期作用。微生物的生存在很大程度上受气候、地貌、水文等方面条件的影响。湖润锰矿区位于低纬度地带,具有微生物大量生存的有利条件。古气候研究表明,早石炭世以来,本区一直属于亚热带气候区,气候温暖潮湿。区内主要发育岩溶低山与丘陵地貌,植被发育。矿区水质分析资料表明,含锰岩系中的地下水为弱酸到弱碱性。在这种适宜的环境下,多种微生物互为依存、共同作用,使氧化作用更强烈。必须承认,自然界中氧化条件比实验室的条件要复杂的多,微生物对锰的氧化速率也一定要慢的多。但考虑到本区二亿年左右的陆相发展历史,微生物对锰的长期氧化还是有可能形成一定规模的氧化锰矿。

4 结 论

综上所述,我们有理由认为,在湖润锰矿及类似锰矿床的发育过程中,微生物在氧化矿的形成过程起着积极的作用。这种作用表现在两个方面:一方面微生物可以直接对锰进行氧化,使原生碳酸锰矿转变为氧化锰矿;另一方面微生物又可以改变环境的 pH 值,促进锰的化学氧化。

[参考文献]

[1] 黄世坤. 我国原生锰矿床的沉积建造及形成环境[J]. 地质与勘探. 1990,26(9):6～11.

[2] 郝瑞霞,关广岳. 生物在锰成矿过程中的作用[J]. 地质与勘探. 1994,30(4):1～4.

[3] 广西壮族自治区地质矿产局. 广西锰矿地质[M]. 北京:地质出版社,1992.

[4] 中科院南京土壤研究所微生物室. 土壤微生物研究法[M]. 北京:科学出版社,1985.

THE ROLE OF MICROORGANISM IN THE OXIDIZATION ENRICHMENT PROCESS OF MANGANESE

CHEN Xiang - jun[1,2], ZHOU Mei - cheng[3], QU Li - qun[2]

(1. *Hehai University, Nanjing* 210124; 2. *Shijiazhuang Railway Institute, Shijiazhuang* 050043;
3. *Dalian Construction Group, Dalian* 116013)

Abstract: The geological features of Hurun manganese ore deposit are studied in this paper. Then some experiments are carried out with two kinds of manganese - oxidizing bacteria, Metallogenium Symbioticum and Hyphomicrobium Vulgare, which are isolated from Hurun ore deposit. The results of experiments show that the two bacteria can oxidize manganese actually. Integrated with other features of the deposit, it is thought that microorganism plays an important role in the natural oxidization enrichment process of manganese.

Key words: manganese, oxidization enrichment, microorganism

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net