

# 1 绪 论

## 1.1 地球化学对生物体系的影响

生物圈是地壳的一部分 为现存的生物及遗骸所占的空间 包括大气对流圈和水圈的一部分、土壤以及岩石圈的一部分。生物圈大致可分为三个部分 即生物物质(人、动物、植物及微生物)、生物环境(土壤、水、空气)、生物起源的岩石和矿物等(腐殖质、煤、石油等)。生物圈将大气圈、水圈、岩石圈联结成一个有机整体 是自然界能量转化和物质循环的活动中心。

地表四大圈层(表层岩石圈、水圈、生物圈、大气圈)的相互作用,加上地球内力和宇宙的影响,在地史时期决定了地球表层的演化和发展,在当代决定了人类生存的资源与环境。其中,具有最灵敏反馈能力和最大再生产能力的生物圈是关键的一圈。根据生物圈的变动可以划分地球演化阶段(如古生代—中生代);在各圈层物质和能量交换中,生物圈也起重大作用(如碳循环);一些地学难题一经注意生物作用,往往豁然开朗,形成了新的理论(如生物绝灭→新灾变论)认识了新的地质作用(如生物成矿作用)。

尽管生物圈只占地圈质量的一小部分,但潜力很大,具有高效能。它的作用与其质量不相称,而与其循环时间和反应表面积相均衡。整个地质时代所有活生物体的质量与地球的质量相似。目前估计每年大约有  $100\text{km}^3$  以上的活物质在循环,包括 C、H、O、N 以及金属。

大约有  $1/3$  的化学元素是生物必需的,而且生物矿化是表面环境的主要过程。生物能从表面固体和流体中吸取营养物质,在表面环境的平衡和反应过程中起着很重要的作用,而且倾向于附着于地壳物质。

生物能产生大量的有机和无机物质,它们也在地表金属转移

和固定过程中起着主要作用。每克可耕种的土壤含有  $10^7$  个细菌、 $10^6$  放线菌、 $10^5$  真菌以及  $10^4$  藻类 据估计 最简单的细菌 大肠杆菌 (*Escherichia coli*) 含有大约 5000 种不同的有机分子，包括 3000 种不同的蛋白质和 1000 种不同的核酸。

生物圈基本上是连续不断的，在生物圈的范围内没有长期无生命的地区，生物能够适应各种极不相同的环境而顽强地生活着。生物在各种环境中的生存，将四大圈层紧密地联系在一起，图 1-1 表示了四个圈层的相互联系。很明显，除了生物圈中生物自己的那些组分外，生物所在的环境中的所有组分都是无机的。因此，生物总是与无机物质有着密切关系。它们可以利用无机物质，有时也会受到无机物质的毒性影响。由此看来，生物含有大量的无机元素这一观念就会得到认同。表 1-1 列出了人体、植物、地壳和土壤的化学组成。周期表中的大多数元素对生物体来说是必需的，

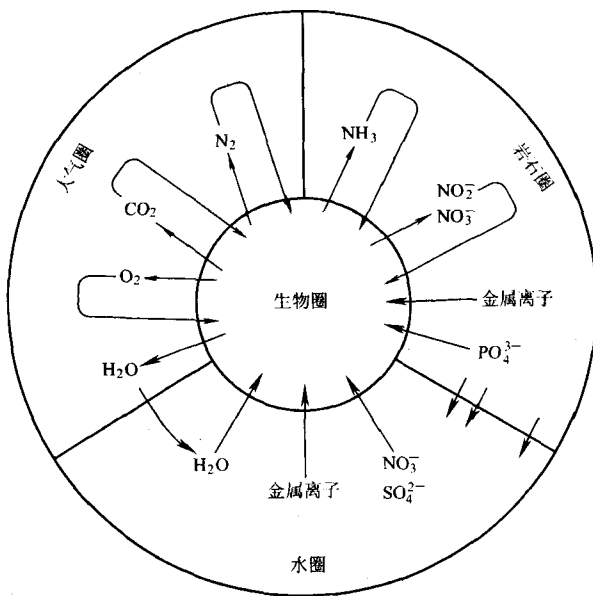


图 1-1 在生物圈、水圈、大气圈和岩石圈中无机化合物的交换

只不过有主次之分。H, C, N, O 和 P 是主要元素 含量一般在 1% ~ 60%; Na, K, Ca, Mg, S 和 Cl 是次要元素 含量一般在 0.05% ~ 1%; B, Si, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo 和 I 是微量元素, 含量一般小于 0.05%。很久以前, 在活生物体中就发现了微量元素, 耶恩 (Hjarne 在 1753 年发现了 Cu, 谢勒 Scheele 在 1772 年发现了 Mn 勒格里普 Legrip 在 1844 年发现了 Co 福斯汉默 Forchhammer 在 1865 年发现了 Zn 等等。现在我们已知道 30 多种 Cu 蛋白质、70 种 Fe 蛋白质、80 种 Zn 蛋白质以及含有 Ca, Cd, Co, I, Mn, Mo, Ni 和 Se 的蛋白质。许多金属可以作为结构物质, 例如, 钙碳酸盐、磷酸盐、藻酸盐、果胶酸盐、蛋白石、镁氢氧化物、Ba 和 Sr 的硫酸盐、含有 F, Cl, Br 和 I 的生物分子等。元素在生物体的分布是不同的, 而且不同的生物体对元素的吸收和利用也是不同的。

表 1-1 人、植物、地壳及土壤的元素组成

| 元 素 | 植物的平均组成<br>(新鲜物)/% | 土壤的平均组成<br>/ % | 地壳/ $10^{-6}$ | 人体/ $10^{-6}$ |
|-----|--------------------|----------------|---------------|---------------|
| O   | 70                 | 50             | 466000        | 628100        |
| Si  | 0.2                | 34             | 277200        | 40            |
| Al  | 0.005              | 7              | 81300         | 0.5           |
| Fe  | 0.01               | 4              | 50000         | 50            |
| Ca  | 0.5                | 1.4            | 36000         | 13800         |
| Na  | 0.02               | 0.7            | 28300         | 2600          |
| K   | 0.3                | 1.5            | 25900         | 2200          |
| Mg  | 0.04               | 0.6            | 20900         | 400           |
| H   | 10.5               |                | 1400          | 93100         |
| P   | 0.07               | 0.1            | 1180          | 6300          |
| Mn  | 0.001              | 0.1            | 1000          | 1             |
| S   | 0.05               | 0.05           | 520           | 6400          |
| C   | 18                 | 2              | 420           | 193700        |

续表 1-1

| 元 素 | 植物的平均组成<br>(新鲜物)/% | 土壤的平均组成<br>/ % | 地壳/ $10^{-6}$ | 人体/ $10^{-6}$ |
|-----|--------------------|----------------|---------------|---------------|
| Cl  | 0.02               | 0.01           | 200           | 1800          |
| Rb  | 0.0005             | 0.005          | 120           | 9             |
| V   | 0.00012            | 0.01           | 110           | 0.03          |
| Ni  | 0.00005            | 0.003          | 80            | 0.03          |
| Zn  | 0.0005             | 0.005          | 65            | 25            |
| N   | 0.3                | 0.1            | 46            | 51400         |
| Cu  | 0.0002             | 0.002          | 45            | 4             |
| Co  | 0.00002            | 0.0002         | 23            | 0.04          |
| Pb  | 0.00005            | 0.001          | 15            | 0.5           |
| Sn  |                    |                | 3             | 2             |
| Br  |                    |                | 3             | 2             |
| B   | 0.001              | 0.001          | 3             | 0.2           |
| Mo  | 0.00001            | 0.0003         | 1             | 0.2           |
| I   | 0.0012             | 0.0005         | 0.3           | 1             |

## 1.2 生物体系的无机元素

### 1.2.1 无机元素在生物体系的分布

能量元素 C, O, H 和 N 以最大的丰度分布在生物体中的有机化合物中。宏观元素 P 是最丰富的无机元素, 也是组成生物活性化合物的重要结构板块之一。次级宏观营养元素是非过渡族元素 Na, K, Mg, Cl, Ca 和 S。Na, K, Mg 和 Cl 是生物流体和细胞质的主要组分, Ca 组成生物体的骨架物质, 而 S 是有机化合物的一部分。微营养元素 Se 对某些动物是必需的, 如牛和鸡。I 在动物中的惟一作用是分布在甲状腺激素——甲状腺素以及它的衍生物中。I 和 Br 富集在特定的褐藻、腔肠动物以及其他海洋生物中。Si 以  $\text{SiO}_2$  形式存在, 是硅藻及放射虫的主要组分。B 是植物生长的必需元素。V 对某些藻类的生长是必需的, 而且也是海洋无脊椎动物(被囊动物)群中所含蛋白质的重要组分。尽管其他元素,

如 Al, Sr, Ba, Pb, Cd, As 以及 Sn 在自然界普遍存在，但它们对人体以及其他生物的重要性还不太清楚。

1.2.2 无机元素的生物学作用

无机元素的生物学作用列于表 1-2 中,Na 和 K 的无机化学行为很相似，但在生物活动范围内很不相同，在许多方面甚至是相对的。例如 ,K(I) 能够加快肌肉组织的呼吸以及蛋白质合成的速率 而  $\text{Na}^+$  对这两种过程都有抑制效应。Ca 是脊椎动物骨架、双壳贝类和禽蛋壳体的主要组分。骨架中的钙化合物的化学性质与羟磷灰石  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  很相似 双壳贝类和禽蛋壳体的主要成分是碳酸钙，以方解石和文石形式存在。  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  优先与 ATP 的磷酸盐基或单一或多核甾酸配位。因此它们参与了酶反应 包括 ATP 或其他含磷酸盐的化合物，它们也在稳定多核甾酸的过程中起着作用。 $\text{Ca}^{2+}$  可以触发肌肉收缩，也是激素作用的信使。

表 1-2 无机元素的生物学作用

| 元 素                     | 作 用                               |
|-------------------------|-----------------------------------|
| 非过渡元素                   |                                   |
| Na, K                   | 电子载体；Na/K-ATP酶的活化剂                |
| Mg                      | ATP 酶、激酶与其他酶的活化剂                  |
| Ca                      | 骨架和壳体的组分；激素作用的信使；触发肌肉收缩；结构作用（蛋白质） |
| 过渡与次过渡元素                |                                   |
| Fe, Cu                  | 氧化还原反应的金属酶和充氧与携氧蛋白质的活化点           |
| Mo                      | 氧化还原酶, $\text{N}_2$ 的固定           |
| Mn, Co, Zn <sup>①</sup> | 路易斯酸                              |
| Co                      | B <sub>12</sub> 的组分               |
| 重金属                     |                                   |
| Hg, Pb, As, Cd          | 酶的抑制剂                             |

① Zn 也有结构作用。

过渡金属能表现出不同的氧化状态，因此它们很容易参加氧化还原反应。 $\text{Fe}$  和  $\text{Cu}$  是不同金属酶的活动中心，催化电子转移、氧化反应和充氧反应，它们也是生物体用作载氧蛋白质活点的元素。除了碱金属外，金属离子一般都能作为路易斯酸。一些过渡金属和次过渡金属，主要是锰、钴和锌组成酶的活化点，这些酶可以催化各种化合物的水解作用、水合作用以及脱羧基作用。

重金属对生物的必要性还不太清楚，不过它们对生物的不利影响已有多方面的报道，尤其是对生态环境的影响。

### 1.3 生物圈的物质循环

组成生命物质的所有元素，在自然界的转化构成了物质循环，可以认为，生物体内含有的重要元素都处于由非生命环境转入生命物质的组成，然后再回到非生命环境这样一个不断循环之中。

在许多情况下，生物学上的一些重要元素的循环转化，从化学角度来考虑是极其简单的。例如  $\text{P}$ ，以无机形式存在的磷酸盐被生命有机体同化，在细胞中通过磷酸盐离子的酯化而把磷结合到有机化合物中；当细胞死亡后，通过水解再释放出无机磷。在这一循环中，磷原子并不改变其原子价，仍保持着磷酸盐基团的形式。在许多环境里， $\text{P}$  元素常成为生物机体生长中的一个限制因素，这纯粹是由于生物圈的某些地区天然缺乏这类元素所造成的。但是，有些重要元素所经历的生物学转化，不仅包括结合到生命物质中和转化为无机状态的变化，也包括该元素的氧化状态（即原子价）的循环变化。具有这种氧化状态循环变化特性的元素有  $\text{C}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{N}$  和  $\text{S}$  等。其他元素如  $\text{H}$  和  $\text{Fe}$  由于生命机体的活动其氧化态也发生着循环变化。

$\text{C}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{N}$  和  $\text{S}$  等元素的氧化态是这些元素能否对生命有机体的生长起营养作用的重要因素。这些元素的所谓“缺少”，并不是生物圈内天然缺乏这类元素，而是由于这类元素以稳定的化学形式（如呈氧化型）存在，不易被微生物利用所导致。总之，不断进行着的物质循环，是生物圈得以维持的重要条件，在这一系列的物质

循环中，微生物的作用是不容易忽视的。

## 1.4 微生物的基本特征

微生物是一切肉眼看不见或看不清楚的微小生物的总称。它们是一些个体微小(  $< 0.1\text{mm}$  )、构造简单的低等生物 ,包括属于原核类的细菌、放线菌、支原体、立克次氏体、衣原体和蓝细菌 属于真核类的真菌 (酵母菌和霉菌 )原动物和显微藻类 以及属于非细胞类的病毒、类病毒和朊病毒等。

在地球生物圈中，微生物的重要性是与它们在生物圈内分布的普遍性、高速度的生长和代谢以及能分解所有天然存在的有机物质等特征分不开的。

### 1.4.1 微生物分布的普遍性

目前已确定的微生物种数还只有 10 万种左右 ,其中细菌、放线菌约 1500 种。但近些年来由于分离培养方法的改进，微生物新种的发现正以很快的速度增长，前苏联微生物学家伊姆舍涅茨基曾估计：“ 目前我们所了解的微生物总数至多也不超过生活在自然界中的微生物总数的百分之十 ”。如果这一估计不错的话，将来的某一天，微生物的总数可能会超过目前动物和植物种数之和。

高等生物的分布区域常有明显的地理限制，它们分布范围的扩大常靠人类或其他大型生物的散播。而微生物则因其体积小、质量轻 可以到处传播以至达到‘无孔不入’的地步 只要生活条件合适 它们就可大大繁殖起来。微生物只怕明火 地球上除了火山中心区域外 从土壤、水圈、大气圈直至岩石圈 只要有流体存在而且温度不是大大超过  $100^{\circ}\text{C}$ ，到处都有微生物家族的踪迹。可以认为，微生物将永远是生物圈上下限的开拓者和各种现象的保持者。在动物体内外、植物体表面、土壤、河流、空气、平原、高山、深海、冰川、海底淤泥、盐湖、沙漠、油井、地层以及酸性矿水中 都有大量的与其相适应的微生物在永不停息地活动着。

### 1.4.2 微生物具有很高的代谢强度

由于微生物体积小 与高等生物相比表面积十分巨大 有利于

细胞吸收营养物质和加强新陈代谢。我们可用表面积与体积之比来表示生物的代谢活跃程度。例如，乳酸杆菌的表面积 / 体积 = 120000 鸡蛋的表面积 / 体积 = 1.5 体重 90.7kg(200磅)的人体表面积 / 体积 = 0.3 有人计算 乳酸杆菌 1h 内生成的乳酸约为其体重的 1000 ~ 10000 倍 但一个人如要想得到 1000 倍于其体重的糖代谢物 则需 40 多年。微生物在地球表面的地球化学转化中起重要作用是与其具有很高的代谢强度这一特性分不开的。

#### 1.4.3 微生物具有惊人的繁殖速度

微生物具有极高的生长和繁殖速度 尤其是细菌 其速度更是惊人。例如，大肠杆菌在最合适的条件下，20min 可繁殖一代，即由 1 个分裂成 2 个，在 3h 多一点的时间内，其代谢位能要增加 1000 倍。如果细菌始终处于最合适的条件下，那么一昼夜可繁殖 72 代。这样经过 4 ~ 5d，就能形成与地球同样大小的物体。事实上 由于种种客观条件的限制 细菌的指数分裂速度只能维持数小时，因而在液体培养基中，细菌细胞的浓度一般仅能达到每 1ml  $10^8 \sim 10^9$  个左右。

#### 1.4.4 微生物代谢类型的多样性

微生物的生理代谢类型之多 是动、植物所不及的。分解地球上贮量最丰富的初级有机物——天然气、石油、纤维素、木质素的能力 属微生物专有 微生物有着多种产能方式 如细菌光合作用，嗜盐菌紫膜的光合作用 自养细菌的化能合成作用 各种厌氧产能途径 生物固氮作用 合成各种复杂有机物——次生代谢产物的能力 对复杂有机物分子的生物转化能力 分解氰、酚、多氯联苯等有毒物质的能力 抵抗热、冷、酸、碱、高渗、高压、高辐射剂量等极端环境的能力；以及独特的繁殖方式——病毒、类病毒、朊病毒的复制增殖 等等。

#### 1.4.5 微生物的生理特性

微生物的演化与动物界和植物界不同之处在于经历了近 35 亿年的漫长时间 仍是保持着微小的体型和简单的构造 多数球菌直径为  $1\mu\text{m}$  杆菌则长  $2 \sim 5\mu\text{m}$  宽  $0.3 \sim 1\mu\text{m}$ 。从古老岩层中发



现了与现代原核生物完全一样的微生物化石表明微生物的进化是一种加成过程，而非置换过程。这是因为微生物的生命机能在于通过细胞膜的渗透作用，以吸收的方式将营养物纳入体内。它们摄取营养的形式主要分为：光能自养型、光能异养型、化能自养型和化能异养型 4 种 依靠吸收和分解环境物质来维持生活 必然要求机体构造与周围环境的接触面要大，所以微生物只能保持微小的体型以增大面积，不但对吸收营养有利，而且可以扩大寄生和获食的范围，造成繁殖力强和流动性大的特点。

## 1.5 自然界中的微生物

地球生物圈中到处可以发现微生物，它们在各自的生态环境中同周围环境保持密切的关系。生物圈内物理的及化学的环境条件，无论从宏观上还是微观上看都是极其多样的，场所不同，差异显著。其中也有高等生物不能生存的严酷环境，但微生物都具有适应这种环境生存的巧妙功能。

例如 就环境温度而言 从冬季气温低达摄氏零下数十度的极地和高山地带 到水温接近 100 的温泉中，都有微生物存在。在这些地方，有的微生物仅能生存；有的不仅能生存，还能繁殖。例如在高达 80℃ 以上温泉中生活的嗜热栖热菌（*Thermus thermophilus*）和水生栖热菌 *Thermus aquaticus* 嗜热细菌则是生活在高温中的微生物。这些细菌能在 85 左右下增殖而在 45℃ 以下不能增殖。这些细菌在普通生物立即死亡的高温环境下也能很好增殖，其原因主要是细胞内的核酸和蛋白质及细胞膜的脂类高分子具有高温下发挥功能的特殊结构。

海洋占生物圈的大部分，全部容积的 90% 以上是 5℃ 或 5℃ 以下的低温。在那里生活的微生物在 0℃ 左右低温下也能增殖；当温度超过 30℃ 时，许多微生物就不能增殖了。海洋微生物多为低温微生物，而土壤和动物消化器官等处的微生物多为中温微生物 它们在 10 ~ 40℃ 增殖。低温微生物和中温微生物在细胞膜和细胞内的各种生命活动方式方面有多处不相同。

作为微生物栖息环境的海洋，还有水压高、盐度较高、有机物浓度低的特征。与这些环境特点相适应，从深海底中分离出的微生物，有很多在高水压下也能增殖良好，即所谓高压微生物。同时，大部分海洋微生物是微好盐微生物，也是低营养微生物。1974年4月和1977年2月，美国科学家在东太平洋加拉帕戈斯群岛东部深达10000m的海底温泉中发现了耐热硫细菌，它们以地壳中逸出的 $H_2S$ 气体为能源以 $CO_2$ 为碳源，在厌氧条件下自养生活；它们既耐高温（100℃）又耐高压（115.5MPa）。

微生物可生活在几万米的高空中。70年代末人们用地球物理火箭从74km的高空采集到处在同温层和大气中层的微生物；后来又在85km处找到了微生物。这就是目前所知道的生物圈的上限。研究表明，它们是由火山喷发、暴风或龙卷风携带，在阳光的作用下，脱离了地球引力而抛向太空的。

有人在南极洲的罗斯岛和泰罗尔盆地128m和427m的沉积岩心中也找到了活细菌；前苏联科学家在南极冰川进行钻探时，在4.5~293m不同深度的岩心中多次发现有球菌、杆菌和微小的真菌。

如上所述，微生物具备了为适应地球生物圈几乎所有环境而生存的生理机制，与此同时，它们在产生次级代谢产物的能力等方面又表现出微妙的差异。

## 1.6 微生物在自然界中的作用

土壤、海水、活性污泥甚至消化道等处存在的大多数微生物，在其生活中受到各自栖息场所的物理化学条件以及其他共生生物的强烈影响；另一方面，微生物通过增殖和代谢活动与周围环境进行物质交换，也使环境的物理化学条件发生变化，从而对周围环境其他生物的生活产生很大影响。在整个生态系统中，微生物与其他共同存在的生物一起构成了生物群落，并且同它们周围的无机环境进行着不间断的物质交换，维持整个生态系统的动态平衡。

以碳素循环为中心来纵观生态系统中物质和能量的流向时，

微生物不仅起着宏观生态学上一般称之为分解者的作用，也起着生产者和消费者的作用。

自然界的微生物基本上是通过各个微生物个体的活性来发挥作用的。微生物极小的个体之所以能够控制地球生物圈的整个物质运动，是因为微生物较其他生物具有高得多的代谢活性和代谢效率，以及其极快的生长速度。此外，与大型高等生物相比，它们作为一个类群生物而言，代谢形式多样；作为一个物种而言，它们的适应性更强。正因为如此，环境条件显著不同的各种生态系统的功能才能得以维持。

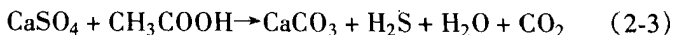
## 2 微生物成岩与成矿作用

### 2.1 微生物成岩作用

细菌和真菌影响着各种水域沉积物的形成，而且通过它们的活动还会改变沉积物，在沉积岩的形成过程中起着重要作用。不管是有机成因的还是矿物成因的细菌和小范围内的真菌都可以移居悬浮的颗粒，并改变它们的大小、形状以及沉积速率；同时也影响着沉积物的成层作用。如果悬浮的颗粒被用作食物，微生物移居也许会部分地或全部地破坏它们 例如 被酸溶解。

微生物的生长常常会引起颗粒的增大，尤其是由几个小颗粒聚集成大颗粒。真菌能够通过假根或菌丝把一定数量的颗粒聚集在一起，最后融合它们。细菌中大量的粘液产物也会导致同样的结果。研究表明具有菌毛或纤毛的细菌是微小悬浮颗粒聚集的原因。这些细菌通过它们的菌毛与颗粒接触，然后彼此与几个颗粒相互连接。电子显微照片表明菌毛在土壤的压实过程中起着重要作用，影响着土壤的结构。在沙滩和沙岸中它们可能有着类似的作用。菌毛也影响着沉积物的成层。具有菌毛的细菌数量较大，主要是革兰氏阴性细菌。然而不同类型的菌毛具有不同的作用。

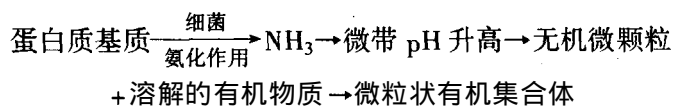
微生物通过新陈代谢活动激发沉积过程。在热带浅水处石灰的沉淀，据说是由各种细菌反应引起 pH 的改变而造成的结果。pH 的改变趋向于碱性区域 例如 在氨化作用、反硝化作用、反硫酸化作用以及有机钙盐的降解过程中，pH 都发生变化。与石灰沉淀有关的主要微生物过程可表示如下：



当 pH 值大约为 9.4 时 碳酸钙发生沉淀。但是 事实上海水是缓冲的，反应如此改变在营养缺乏的海洋是不可能的。它只能在海洋的某些地区发生，这些地区有大量的微生物，而且有利于它们活动的高水温。这样的环境只在一些热带浅水处存在。在这样的区域里，藻类和海藻的同化作用提高了 pH 值 另外 细菌的代谢过程在碱度上也有相对小的增加，因而会导致白垩的沉淀。这种情况在反硝化作用和反硫酸化作用的影响下，容易在沉积物表面发生；但是，在适宜的条件下也可在水里发生。这样的细菌过程可能在非层状石灰岩（通常几千米厚）的形成过程中起着重要作用。

碳酸钙颗粒吸收有机和无机营养，促使微生物在它们表面上生长，进而增大颗粒。在内陆湖泊中，方解石晶体可由细菌分解泥土中的有机质所产生的  $\text{CO}_2$  形成。青色植物丛以及真核藻类、光合作用的细菌和各种异养细菌代表着浅水域底部沉积作用的特殊形式。在地质时代，叠层石就是在这些生物作用下形成的。它们以特定的形式和表面组成了石灰石。青色生物丛的一小部分产物偶而可转变为碳酸盐。克伦宾（Krumbein, 1977）等认为异养细菌也参加了这个过程。

在蛋白质含量高的海水中，通过细菌的活动可以形成有机颗粒。因而，在含有胨或酪蛋白的海水中，注入混合培养液，有机集合体就会存在。在细菌作用下有机颗粒的形成机制表示如下：



大部分有机矿床是由浮游植物形成的。一些海湾矿床表面生长的细菌能很快地侵入和分解这些矿床，尤其是在夏季的几个月中。一般来说，矿床中总的细菌数目为  $2 \times 10^8 \sim 6 \times 10^8$  个 / mg 有机物质。异养型和自养型细菌也参加了铁和锰化合物的沉淀。磷块岩的形成也是微生物作用的结果。

## 2.2 微生物成矿作用

微生物及其代谢产物在矿床形成过程中所起的作用称为微生物成矿作用。微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，这些化合物对成矿环境的氧化还原电位和亲铜元素的活动性具有强烈的控制作用，主要反映在微生物及其代谢产物对成矿元素的迁移、富集、沉淀等方面。这种作用可以是直接的，即通过微生物活动或其代谢产物本身发生作用，也可以是间接的，即微生物通过对环境物理化学条件的改变促使成矿元素发生迁移、富集和沉淀。

微生物在矿床的形成过程中主要表现为以下 4 种作用方式：  
(1)聚集成矿元素；(2)改变环境的物理化学条件；(3)产生有机质；  
(4)通过代谢作用把元素从一种状态转变为另一种状态。

### 2.2.1 成矿元素的聚集

一般而言，微生物具有从各种浓度梯度的稀溶液中把许多元素聚集起来的能力。如表 2-1 所示，在大多数由藻类和细菌组成的海洋生物群中，元素富集的浓度，可以超过海水中的 27 万倍。从周围环境中吸取的许多元素都具有重要的生理功能，是细胞构造或与细胞内能量产生以及合成反应有关的催化系统的组成部分。然而，在其他方面尚未有过生理作用的报道。这些元素的聚集反映了活细胞有机组分具有强烈的络合性。微生物可以改造某些特殊的有机络合物，使之能够在重要金属变得有限时，比较有效地吸取它们。硅藻和放射虫硅质骨架大量沉积形成的氧化硅矿床就是微生物聚集元素形成矿床的例子。经计算，每年通过生物活动从大洋中释放出的  $\text{SiO}_2$  大约有  $5 \times 10^{14} \text{g}$ ，看来生物活动是控制海水中  $\text{SiO}_2$  浓度的主要因素。此外，微生物对锰、铁、铀等元素具有富集能力。

表 2-1 元素在海生植物中的典型富集

| 元 素 | 海水中的浓度<br>/10 <sup>-6</sup> | 海生植物中的浓度<br>(干重)/10 <sup>-6</sup> | 富 集 系 数    |
|-----|-----------------------------|-----------------------------------|------------|
| Ag  | 0.003                       | 0.25                              | 830        |
| Al  | 0.01                        | 60                                | 6000       |
| As  | 0.003                       | 30                                | 10000      |
| Au  | 0.00001                     | 0.012                             | 1200       |
| B   | 5                           | 120                               | 24         |
| Ba  | 0.03                        | 30                                | 1000       |
| Be  | 0.0000006                   | 0.001                             | 1700       |
| Bi  | 0.000017                    | 0.06                              | 3530       |
| C   | 28                          | 345000                            | 12300      |
| Ca  | 400                         | 10000 ~ 300000                    | 25 ~ 750   |
| Cd  | 0.0001                      | 0.4                               | 4000       |
| Co  | 0.003                       | 0.7                               | 2300       |
| Cr  | 0.00005                     | 1                                 | 20000      |
| Cs  | 0.00005                     | 0.07                              | 1400       |
| Cu  | 0.003                       | 11                                | 3700       |
| F   | 1.3                         | 4.5                               | 3.5        |
| Fe  | 0.01                        | 700                               | 70000      |
| Ga  | 0.00003                     | 0.5                               | 17000      |
| Hg  | 0.00003                     | 0.03                              | 1000       |
| I   | 0.06                        | 30 ~ 1500                         | 500 ~ 2500 |
| K   | 380                         | 52000                             | 140        |
| Li  | 0.18                        | 30                                | 170        |
| Mg  | 1350                        | 5200                              | 4          |
| Mn  | 0.002                       | 53                                | 26500      |
| Mo  | 0.01                        | 0.45                              | 45         |
| Na  | 10500                       | 33000                             | 3          |

续表 2-1

| 元 素 | 海水中的浓度<br>/ $10^{-6}$ | 海生植物中的浓度<br>(干重)/ $10^{-6}$ | 富 集 系 数       |
|-----|-----------------------|-----------------------------|---------------|
| Ni  | 0.005                 | 3                           | 600           |
| P   | 0.07                  | 3500                        | 50000         |
| Pb  | 0.00003               | 8                           | 267000        |
| Rb  | 0.1                   | 7                           | 70            |
| S   | 885                   | 12000                       | 14            |
| Se  | 0.00009               | 0.8                         | 8900          |
| Si  | 3                     | 1500 ~ 20000                | 500 ~ 6700    |
| Sn  | 0.003                 | 1                           | 330           |
| Sr  | 8                     | 260 ~ 1400                  | 33 ~ 175      |
| Ti  | 0.001                 | 12 ~ 80                     | 12000 ~ 80000 |
| V   | 0.002                 | 2                           | 1000          |
| W   | 0.0001                | 0.035                       | 35            |
| Zn  | 0.01                  | 150                         | 15000         |

### 2.2.2 物理化学环境的改变

微生物进行的各种呼吸和发酵反应都会导致环境物理化学条件的改变,从而影响其中发生的矿化作用过程。例如,藻类和细菌能改变环境的 pH 和  $\text{CO}_2$  浓度,对碳酸钙的沉积起着控制作用。微生物对氧的消耗造成了还原条件,这对于元素的氧化状态显然有着间接的影响。细菌生成的  $\text{H}_2\text{S}$  使  $\text{U}^{6+}$  离子还原成难溶的  $\text{U}^{4+}$ ,从而使黑色页岩和某些砂岩富铀。

### 2.2.3 有机质的产生

活的有机体大约有 50% 干重是碳 这些碳大多以大分子的形式,例如蛋白质、类酯化合物、糖类和核酸存在。这种有机质最终来自于海生浮游植物的光合作用。大多数有机质通过异养微生物的活动,迅速被再循环成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  但有些可溶的有机化合



物，在水环境的存在时间较长，而且一部分有机质加入到了沉积物中。有机质的络合性对金属的活动、搬运和固定都产生了深刻的影响。微生物在整个过程中可能还起了另一种作用，即通过对可溶金属有机络合物的有机部分的代谢作用，导致金属的释出和沉淀。

### 2.2.4 代谢作用的转移

许多微生物 通过对无机化合物氧化和还原的催化作用 对元素的地球化学再循环起了重大的作用。这些氧化和还原反应直接或间接地造成了具有重要经济价值元素的富集，对矿床的形成具有重要的意义。如铁锰氧化细菌，使低价的铁、锰转变为高价铁、锰而沉积 这可能是铁-锰矿床富集的重要原因。

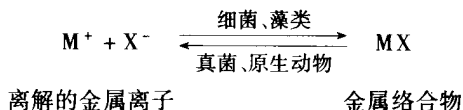
以上四种作用方式主要侧重于微生物对成矿元素的富集能力，然而微生物对成矿元素的迁移和沉淀也有着不同的方式。微生物对成矿元素的迁移表现为两种方式：(1)通过形成可溶性的金属-有机络合物而进行迁移；(2)通过金属-胶体化合物表面形成保护膜的方式，使之易于溶解而发生迁移。生物沉淀成矿元素的方式可能有以下几种：(1)直接沉淀：铁细菌和需氧硫细菌等微生物可将矿物质吸收并堆积于管细胞内，死后可直接沉积于沉积物中；(2)附着生长方式：微生物附着于铁、锰结核或叠层石的表皮使之不断生长并沉淀；(3)生物化学沉淀 微生物富集金属后 经过一系列的反应，再固定到沉积物中。

近几十年来 国内外学者在金、铜、钴、铁、锰、磷、硫等许多矿床中发现了大量微生物成矿作用的证据，并进行了多方面的研究，取得了可喜的成果。在世界上已有的若干大型、超大型矿床的形成过程中，微生物也起了重要的、乃至关键性的作用。微生物成矿作用是地球科学的前沿课题，随着学科的发展，不论在思路方面还是在方法上都将有所突破。

## 2.3 微生物与矿物

微生物与矿物形成和改变的相互作用可以追索到太古代和元

古代。金属和微生物之间最早的相互关系被认为是矿物络合物或与它们相伴生的水环境的自由离子的氧化还原电位的改变，水溶液中金属络合物与微生物的关系表示如下：



微生物生物矿化，亦或由微生物形成矿物，是微生物主要活动之一。它的范围比起初想象的要广，因为它包括了很大范围和多种种类的金属矿物。直观地来看，原核生物的出现以及其普遍性说明生物矿化具有全球效应，而且已对地球的形成产生了影响。

微生物的成岩和成矿作用表明，微生物影响许多矿物的自生和成岩作用，而且还影响与许多矿物溶解有关的反应动力学和进程。造成某些微生物特别是细菌形成或溶解矿物的一个原因是，它们可以从该过程中获取能量，或者这种过程可以使细菌在氧有限或无氧时进行呼吸；另一个原因是，它们可以满足对某些或全部微量元素的需求，并以溶解的矿物组分满足其群落内其他生物对微量元素的需求。在某些环境中，微生物可以形成一些具体矿物，主要是借助于由酶催化的氧化或还原作用沉淀出被溶解的矿物组分。在微生物氧化过程中，所释放出的部分能量可以被生物储备起来。在微生物还原过程中，被还原的无机物在部分或全部置换  $\text{O}_2$  的呼吸过程中可能起着终端电子受体作用。微生物还可使一些有毒性的无机物氧化或还原，降低其毒性。

并非所有由微生物形成的矿物都是在酶催化作用下生成的。有些矿物可以由微生物以下述方式形成：主动或被动地吸收一种以上无机离子，然后将其转化成某种盐或氧化物而供细胞支撑和保护用。在这一过程中，微生物通过仔细确定它们所形成的矿物集合体的结构排列而起到样板作用。

在微生物形成矿物的过程中，无论在单一反应过程中还是多步反应过程中，催化作用都可加快整体反应速度。在后一种情况下，整体反应速度取决于由速度所控制的反应的催化作用。例如，

在中性 pH 值时由  $\text{Mn}^{2+}$  离子氧化形成  $\text{MnO}_2$  时,在没有细菌存在时,反应非常缓慢,而在氧化锰细菌的催化作用下,不仅加快了  $\text{MnO}_2$  的形成速度,而且还通过将反应从歧化作用变为使  $\text{Mn}^{3+}$  朝  $\text{Mn}^{4+}$  的完全氧化作用来改变反应进程的方向。

微生物催化作用还可以通过控制反应动力学来加速矿物溶解过程,有时可以改变整个反应进程。例如黄铁矿氧化成硫酸铁,当 pH 值为 2.5 时,在没有适当细菌存在的情况下,黄铁矿的氧化十分缓慢;在喜酸的氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 存在时,黄铁矿的氧化速度可加快 6 个数量级。

在没有细菌且 pH 值接近中性情况下,  $\text{Cr}^{6+}$  离子的还原速度非常缓慢,甚至不发生;在细菌酶催化作用下,  $\text{Cr}^{6+}$  可以直接还原成  $\text{Cr}^{3+}$  降低了 Cr 的毒性。

硅藻是从溶解的正硅酸盐中形成具体物种的高度有机化的复硅酸盐结构的生物例子。在这种情况下,细胞可以提供某种样本,借以将硅酸盐沉淀限定在识别出各个物种的、预计复杂的硅藻细胞方向上。将硅酸盐摄入和聚积到硅藻细胞结构中是一种由能量守恒的细胞作用所驱动的有效过程。

鉴于微生物普遍存在于自然界中,并且能够在极端温度、压力、盐度、pH 值和氧化还原电位环境下生存,因此,在生物圈到处可以发现它们对矿物的影响。目前看来微生物中最主要的、种类和数量最多的一类——细菌在自然界中起着积极作用,尤其是细菌对金属离子的作用更趋于完善。

## 2.4 细菌与金属

### 2.4.1 细菌的年代及其普遍性

在古代富含有机质的燧石中发现的微化石以及一些古代沉积物、燧石和页岩中存在的生物残余物表明,地球上最早的生命是原核生物,在晚太古代和元古代就已存在。

古代的叠层石,由于它们的层状结构,首先引发了生物成因的观点,而且被认为是与蓝细菌相似的放射状细菌矿化的残余物。

确实，微化石和目前的细菌生物膜有许多形态上的相似性。这些都表明细菌至少在 35 亿年前就已生活在地球的表面环境了，而它们细胞残余物的复杂性又不得不使人们相信简单生命先于这个时期。

细菌在地壳元素再分配过程中的重要性不仅在于它们形成的时间古老 而且在于它们存在的普遍性。目前 自然界中到处都可以发现细菌，它们是地球生物圈中最重要的一部分。细菌生长在可以想象得到的各种各样的环境中。它们栖居于地球上最咸的盐水中、最干旱的沙漠中以及无氧的大气层中 它们可在 100℃ 以上的温度范围内生存 (只要它们的生长介质不沸腾) 也可以生长在冰帽环境里 只要作为原始能源的太阳光能渗透到冰帽) 它们还可以生长在海洋和地壳的深处、我们行走的土壤里、我们呼吸的空气里。细菌在自然界中无处不在，而寻找一个没有细菌存在的自然环境是非常困难的。细菌环境的多样性清楚地表明了自然界大规模的变化和选择，而正是由于古代原核生物和原始地球的协同合作，我们才拥有现在适宜的环境。

#### 2.4.2 细菌的特性

所有的细菌都具有几个细胞属性：(1) 它们都是无核的；(2) 有一个环状染色体 通常有一个或多个质粒 和许多 70S 核糖体；(3) 它们不具有内部细胞骨架，而且它们的膜通常不含有醇；(4) 几种物质是细菌特有的 例如 肽葡聚糖、脂多糖、多聚  $\beta$ -羟丁酸；(5) 它们都很小。最后一个特征很明显，以至于经常被忽视。

细菌完全依靠扩散作用来生活 它们不能伸出来攫取食物 也不能抛弃有毒的废物。因为它们很小，只有大约  $10^{-5}$  的低雷诺数。不管它们游得多快 也不能游出其局部水环境 只能在周围拖曳。细菌依靠有效结构克服细胞外的扩散问题，高的表面积和体积之比是最佳结构，有利于细菌从细胞内外获取溶质。如此看来，形态是很重要的。在这方面，杆菌例如枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*)，就胜过球菌，如金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)。细菌小的形态限制了细胞质构造的复杂性，以及阻止了细

胞格子化的发展；这样细胞内的扩散作用成为最有效的途径，而格子化不再需要。

细菌有许多类型的表面，包括鞘、S-层、荚膜和细胞壁 而这些表面都与金属有着密切的关系。

#### 2.4.3 细菌表面对金属离子的需求

金属离子是细胞壁结构的重要组分。细菌的灵活性允许大多数细胞壁折合以吸收金属离子。细菌所需的金属必须以盐的形式存在，而不适合细菌的金属也能被吸收，但在吸收过程中，它们破坏原来聚合物的形态。 $Mg^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ 离子喜欢存在于革兰氏阳性的细胞壁中。

荚膜从细胞壁能延伸出很长距离，其产物不仅受碳和氮的影响，同时也受附着于细胞周围金属离子的影响。例如产气肠杆菌 (*Enterobacter aerogenes*) 荚膜的行为受到  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  和  $K^{+}$  的影响，而紫色色杆菌 *Chromobacterium violaceum* 荚膜的行为受到 Fe 和 Ca 的影响。阴性荚膜的整个物理状态受控于附着在它们周围金属离子的类型和数量。另外，荚膜还可以保护细菌细胞不受重金属毒性的影响。

S-层在形成和吸附于下伏细胞壁的过程中，有时也需要二价金属阳离子，例如，脉芽孢八叠球菌 (*Sporosarcina ureae*) 的 S-层在形成时需要  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  或类似的其他离子。

归属于球衣菌属 *Sphaerotilus* 和纤发菌属 *Leptothrix* 的一些菌种的鞘可以沉积铁和锰的氧化物。例如，在生盘纤发菌 (*Leptothrix discophora*) 的鞘中发现了氧化  $Mn^{2+}$  的蛋白质 该蛋白质对锰氧化物的沉淀起着促进作用。

#### 2.4.4 金属离子在细菌表面的吸着、沉淀和矿物形成作用

前述表明，小数量的金属通常与许多细菌表面有着密切联系，是构成整体所需的组分。细菌表面金属的聚集常常超过细胞壁内每一个活性化学位置所期望的化学计量。可溶金属的吸着作用很大，以至于在电子显微镜下就可看到沉淀物，最终形成不同的金属矿物。一些研究表明大多数金属的结合是在内部金属络合后以及

化学活性点中和以后才发生的。

细菌与其他生命形式相比，有从溶液中吸收和沉淀金属的能力。它们依靠扩散作用并具有最大的表面积和体积之比。当然其他生命形式（如真核原核生物）也有表面，而且具有相同的电荷特征，但它们低的表面积和体积之比以及较大的细胞重量，导致了少量金属的暴露以及每个细胞吸收金属数量的降低。

所有的细菌表面在某种程度上应当是可湿的。一些细菌也许比其他细菌更显疏水性，但为了代谢和生长，扩散作用在其表面上必然发生。金属离子很容易接近这些表面，因为细菌为了表面的扩展和细胞的生长，要不断地结合新的细胞壁物质，而且从一个细胞壁区域到另一个细胞壁区域细胞壁聚合物的交联是不同的，这是为了满足所有细胞形状和类型对螺旋运动和弧线的需求。这样看来，在细菌表面有着明显不同的电荷区域。具有高电荷的区域与邻近区域相比优先吸附金属，促使金属沉淀并形成矿物。

贝费里奇 *Beveridge, 1979* 和默里 *Murray, 1979* 提出了金属在细菌表面沉淀的两步机制，首先，金属离子以化学计量的方式与可接触到的活性化学基相互作用；然后，这些点成为更多金属以化学沉淀沉积的核心。到目前为止，已发现了一些与细菌表面有关的各种沉淀物和矿物，变化于非晶质胶状的铁的氢氧化物（ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ ）和高度结晶的化合物（如纤铁矿）之间。几种锰的多形晶也已发现，最特殊的是钙锰矿，是一种生物成因的锰氧化物。

#### 2.4.5 细菌对金属的主动富集

所有的活细胞都能富集一定类型的金属离子，细菌也不例外。在所有的生命类型中，细菌生活在各种各样的环境中，而且具有从溶液中吸收金属的最大能力。对细菌而言，金属离子对一定范围内的代谢作用和结构配置是很重要的。例如，镁用来装配核糖体，成为完整结构中必需的组分。横穿原生质膜的化学梯度是生命所必需的，而且  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  梯度也是普遍存在的。在所有的生命类型中，细菌对不寻常的高盐度环境具有很大的耐力，而且能够适应饱

和的盐溶液。另一方面，细菌能够抵御有毒的重金属。个别重金属能被先前存在的吸收系统主动转移到细胞内，当发现它们是有毒的，就会进行化学中和或很快再从细胞中排放出。这种主动重金属抵御的基础是特殊质粒编码因子的表示。抵御的另一种形式是被动的，是重金属在细菌表面的化学络合。不是所有的重金属对细菌都是有利的，通常数量较少且性质不同的金属形式确实需要作为辅助因子或金属酶的组成部分。

重金属主动富集的最明确的形式是铁在磁性细菌中的富集， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以磁铁矿形式富集在细菌中。在细菌细胞质中发现的这种化合物以与膜结合的小磁颗粒存在。磁颗粒中的磁铁矿以最小的单晶存在，展示了单个磁体的运动。另一种明显的富集机制在沉积铁和锰的细菌中发现。这些细菌在它们的鞘中能够聚集大量的铁和锰的氧化物。直到最近，仍在辩论这种富集是主动过程还是被动过程。目前看来，至少生盘纤发菌对金属的富集是主动过程，因为已从其鞘中分离出一种氧化锰的蛋白质。

金属离子与生物分子的结合强度与金属的地壳丰度有关，一般而言 金属越稀少 结合常数越强。重金属的毒性有可能是这种关系应用的结果。有毒的重金属丰度较低 与所需的生物组分（如酶）紧密结合，不能活动。这种结合强度可被一些细菌有利地利用 因为某些独特的金属酶为了它们的活化作用 需要低丰度的金属作为辅助因子。

#### 2.4.6 细菌对金属的被动作用

细菌完全依靠扩散梯度来吸取营养和处理一些无用的物质。即使生活在沙漠漆的生命力很强的微生物也阻止不了这种依赖性。生长的原核生物需要一个水环境，这说明细菌通常由含有不同浓度的各种离子 无机的和有机的 的盐水所包围。耐盐细菌适应于饱和的盐溶液。海洋细菌的生存环境含盐度为 3.5% 而大陆细菌多生存于稀释的溶液中。在自然界中绝对纯的水是很少的 事实上 纯水抑制细菌的生长。

细菌采用各种措施应付它们所依赖的水和不同的溶解组分。

措施之一是配备一个能成功地解决细菌局部环境的表面。主要的选择是设计一个疏水性或亲水性的界面。不用说，前者很难遇到，只在特殊情况下使用。

大多数细菌的表面都是亲水性的，也是可润湿的，这包括所有的表面层，例如荚膜S-层、革兰氏阳性和阴性的细胞壁等。所有结构类型的细胞表面都是细菌与周围金属离子反应和结合的很好的界面。虽然这些作用是被动的，但却是重要的细菌-金属相互作用。溶解的金属种类繁多，细菌界面的活性基也很充足。因此，细菌表面生来就持续不断地以某种或多种盐的形式存在。事实上，重要的细胞聚合物，例如，大肠杆菌的脂多糖需要  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  分别用作整体细胞壁的粘合剂。与此同时，分析观察受到金属溶液饱和和富集的细菌表面表明，更多的金属可以被结合，超过可用化学基指定的范围，电子显微观察表明，金属通常沉淀于细胞壁内部和细胞壁上面。

即使是休眠的细胞，例如内生孢子，在其形成和生长过程中也与选择的金属离子相互作用。虽然成熟的内生孢子含有少量的自由水，但溶解的金属仍能和外生孢子、孢子外膜和外皮相互作用。一些金属，例如金  $[Au(III)]$  还可进入到核中。

就地观察土壤和沉积物中的细菌及其生物膜，常常发现细胞被矿化的外膜所包围。这表明细菌在自然界尤其是自然环境中溶解盐的生物地质过程中的重要性。细菌通过它们表面的物理化学作用，可以引发和直接形成不同的矿物。当然，从能量意义上来看，细菌能在短时间内完成这一过程，而对单一的地球化学机制却不可能实现。确定这种现象的全球范围以及其对环境金属再循环的重要性，是目前迫切需要的，也是在未来几年中对微生物-金属相互作用研究方向中最重要的方面。

#### 2.4.7 小结

从上述几方面来看，金属对细菌是很重要的，是促进生命过必需的组分。纵观各个时代的细菌，在它们的演化系统中，使用一些金属作为生命必需的组分，而且也能够很好地解决作为毒素的



一些金属，金属是它们生活的一部分。过去几十年来，人类已掌握用细菌作为生物介质来开采（淋滤）低品位的矿石。最近，用细菌固定工业和矿山废水中的有毒金属有着很大的潜力。对于全球规模进行的金属生物循环而言，细菌是最重要的生命形式。

## 3 微生物地球化学及其循环

### 3.1 微生物地球化学

地质工作者和生物工作者在长期的研究过程中逐渐认识到生命物质在形成地球面貌中起着极为重要的作用。1967 年苏联地质学家维尔纳茨基在强调生物地质作用的重要意义的同时，建立了地球化学的一个重要分支——生物地球化学。自 60 年代以来的 30 年中，生物地球化学得到了飞速发展。目前生物地球化学在探讨生命的起源问题、地质历史过程中自然环境的生态平衡问题以及生物地球化学找矿等方面都取得了丰硕的成果，从而成为研究生物圈现代发展趋势的主要学科之一。

微生物地球化学是近几年来逐渐兴起的一门边缘学科，其涉及微生物学、生物化学、地质学和化学等多种学科。微生物地球化学主要研究微生物地质作用过程中各种化学元素的性状以及微生物迁移、富集、沉淀化学元素的能力和方式。

### 3.2 生物地球化学循环

生物地球化学循环是指化学元素（包括所有原生质必需的元素）在生物圈以特有的方式从环境到生物再到环境的循环途径，其包括元素的分散、富集和新的地球化学表述以及这三种因素对生物演化的影响。生物地球化学也是一个最终依靠于太阳能的吸能过程。

生物地球化学循环目前应用于多个学科，包括地理学、生态学、林学及地球化学等。该循环可以包括无生命或有生命的组分，也可以描绘为一种特定的元素（营养的或非营养的）在特定生态系统中的循环，或者被一般化为同一种元素在所有生态系统中的循环。生物地球化学循环通常可以用流程图（定量地或定性地）来描

述。

3.3 生物地球化学过程

生物以几种方式影响化学环境，这些方式可人为地分为以下两部分：

(1) 原始过程——包括生物生长和活动所必需的特定的代谢反应。

(2) 次生过程——由生物活动所产生的过程。

3.3.1 原始过程

两个最重要的原始生物地球化学过程是元素在生物体细胞结构中的聚集以及生物体元素氧化状态的代谢变化导致外部环境的氧化型或还原型元素的聚集。第三个原始过程是生物甲基化，金属离子的生物甲基化相对来说是一个新的发现，它是一些生物用来处理有毒元素的一种方法。生物甲基化也是通过环境活化和转移某些元素的潜在的重要反应。

3.3.1.1 元素的聚集

我们已经知道下列化学元素是生物体在生理方面所必需的：Al、B、Ba、Br、C、Ca、Cl、Co、Cr、Cu、F、Fe、H、I、K、Mg、Mn、Mo、N、Na、O、P、Rb、S、Se、Si、Sr、V、Zn。其中有许多元素以微量存在于岩石圈和水圈中，可由生物体聚集。表 2-1 列出了海洋生物对元素的富集系数。一般而言，在所有的生物体中，从细菌到高等植物和动物，有几种特殊的生物聚集效应的例子。有时，元素聚集后可形成矿物。表 3-1 给出了一些例子。

表 3-1 海洋生物硬体中的无机组成

| 矿 物 | 组 成                                 |
|-----|-------------------------------------|
| 碳酸盐 | 方解石、霏石、一水方解石、非晶质碳酸盐、六方碳钙石           |
| 磷酸盐 | 碳酸磷灰石、非晶质钙质磷酸盐水凝胶、非晶质铁质磷酸盐水凝胶、碳氟磷灰石 |

续表 3-1

| 矿 物  | 组 成                 |
|------|---------------------|
| 硅    | 蛋白石                 |
| 铁氧化物 | 磁铁矿、针铁矿、纤铁矿、无定形氢氧化物 |
| 硫酸盐  | 天青石、重晶石、石膏          |
| 卤化物  | 萤石                  |
| 草酸盐  | 草酸钙石、水草酸钙石          |

表 1-1 和表 2-1 说明生物圈对元素的聚集是有选择的，在决定环境化学特性方面起着重要作用。这种选择性特别地被称为“累积生物体”其具有不寻常的能力 能够吸收和聚集大量的特殊元素(表 3-2)。在某些情况下，反常的聚集与生理作用有关，例如，Ca 和 Si 与钙质和硅质生物体有关，而 Cu 与含有铜蛋白质呼吸分子的生物体有关。

表 3-2 累积生物实例

| 元 素 | 累 积 生 物                       |
|-----|-------------------------------|
| Al  | 石松                            |
| As  | 褐藻、腔肠动物                       |
| B   | 褐藻、海绵体                        |
| Br  | 褐藻、海绵体、腔肠动物、软体动物              |
| Ca  | 脊椎动物、原生动物、海绵体、腔肠动物、棘皮类动物、软体动物 |
| Cl  | 软体腔肠动物                        |
| Cu  | 环节动物、节肢动物、大多数软体动物             |
| F   | 脊椎动物的骨架                       |
| Fe  | 一些细菌、浮游生物、马尾                  |
| I   | 硅藻、褐藻、海绵体、腔肠动物、海洋环节动物         |
| Mn  | 蕨类植物、海洋甲壳类动物                  |
| Na  | 软体腔肠动物                        |
| Si  | 马尾、硅藻、一些原生动物、海绵体              |
| Sr  | 褐藻 优先于 Ca)                    |
| V   | 一些被囊类动物                       |
| Y   | 蕨类植物                          |
| Zn  | 腔肠动物                          |

注：所有的生物都是 C、H、N、P、S 的聚集者。

### 3.3.1.2 氧化和还原

整个生物圈的合成是二氧化碳、水、硫酸盐和硝酸盐或  $N_2$  大量的还原，为活的有机体提供主要的元素组分（C、H、O、N、S）。这些元素的氧化类型由随后的呼吸作用、发酵作用及其他降解过程再次产生。

除了这种一般的有机氧化-还原循环外，大多数主要是由微生物催化电子转移反应导致细胞外环境元素氧化状态的改变。一些反应还具有生理学上的意义，例如， $Fe^{2+}$  的氧化和硫化化合物的还原可以为生物体的生长提供能量，而硫酸盐和硝酸盐又可成为无氧氧化过程的电子接受体。

### 3.3.2 次生过程

次生的生物地球化学过程是由于生物体代谢和其他活动导致环境的物理和化学特征非专性变化的结果而产生的。

一些较重要的化学改变包括：（1）酸和碱（如有机酸、 $CO_2$ 、 $OH^-$ 、 $NH_4^+$ ）的产生和消耗 对环境的 pH 和碱度有着深远的影响。（2） $O_2$  的产生和消耗，控制环境的  $E_h$  和氧逸度。矿物的稳定性明显受  $E_h$  和 pH 的影响，因而，以上两种次生过程在矿物的形成和溶解过程中起着重要作用。（3）有机化合物的分离，生物在生长和死亡后都能分离出有机化合物，这些化合物在金属的迁移、活化和固定过程中以及石油和煤的形成过程中起着重要作用。另外，它们还能为其他原始生物地球化学过程提供能产生能量的底物。

生物地球化学循环是几种生物化学过程和物理过程综合作用的结果。由于许多元素是生物圈所有（至少是一些）组分所必需的，因而这些元素的生物地球化学循环是相互依赖的。生物地球化学循环也具有连续性。

生物地球化学循环是生物化学、化学和物理等多种过程相互作用的复杂系统。不同的循环相互连接以至于一个循环可以受到与其在机械上没有任何联系过程的影响。生物对大多数地球化学元素循环有着直接或间接的影响，而生物圈本身也依靠于环境的

化学和物理特性。可以想象在未来的几十年中，生物圈的地球化学作用将会取得更重要的发展。

### 3.4 微生物地球化学循环

所有生物都是由元素构成的，因而，生物被包含在元素的循环过程中。许多现象和研究表明，在矿物循环过程中许多有意义的生物地球化学循环过程都是由微生物维持的，这主要决定于微生物本身的特点：(1)微生物占据了生物圈质量的相当大一部分，而且它们的生长速率比高等生物的生长速率大几个数量级；(2)微生物界与植物和动物界相比，生存的环境范围很广；(3)微生物能实现许多具有地球化学意义的特殊反应；(4)微生物移居地球环境的时代比高等生物早 4~5 倍。

驱动微生物地球化学循环的基本因素是微生物对能量和碳的需求。这些过程所包含的主要微生物有细菌、蓝绿藻、绿藻、真菌和原生动物。这些微生物种类细胞结构的主要区别列于表 3-3。描述微生物主要亚门的特征列于表 3-4 这些微生物种类在生物地球化学过程中都能存在。从表 3-4 可以得知，自养菌用无机碳作为能源，而异养菌从已形成的有机络合物获得细胞碳和能量。

表 3-3 原核细胞和真核细胞的主要区别

| 结 构 单 位 | 原 核 细 胞  | 真 核 细 胞               |
|---------|----------|-----------------------|
|         | 细菌、蓝细菌   | 大多数藻类、真菌、原生动物、高等植物和动物 |
| 核膜      | -        | +                     |
| 有丝分裂    | -        | +                     |
| 染色体数    | 1        | 多于 1 个                |
| 胞质运动    | -        | +/-                   |
| 线粒体     | -        | +                     |
| 叶绿体     | -        | +/-                   |
| 收缩性运动器  | 细菌鞭毛, 轴丝 | 多线的鞭毛或纤毛              |
| 细胞器     | +/-      | +/-                   |

表 3-4 生物地球化学循环中主要生物种类对代谢和营养的需求

| 种 类     | 碳 源                    | 能 源      | 氮 源            | 氧 的 需 求 |
|---------|------------------------|----------|----------------|---------|
| 化能异养生物  |                        |          |                |         |
| 固氮细菌    | CO <sub>2</sub> /有机化合物 | 有机化合物    | 氮气             | 需氧/厌氧   |
| 假单胞菌属   | 有机化合物                  | 有机化合物    | 结合的氮           | 需氧      |
| 化能自养生物  |                        |          |                |         |
| 硝化细菌    | CO <sub>2</sub>        | 铵离子、亚硝酸盐 | 无机氮            | 需氧      |
| 氧化亚铁硫杆菌 | CO <sub>2</sub>        | 铁的硫化物    | 硝酸盐            | 需氧      |
| 光能自养生物  |                        |          |                |         |
| 蓝细菌     | CO <sub>2</sub>        | 阳光       | N <sub>2</sub> | 需氧      |
| 绿藻      | CO <sub>2</sub>        | 阳光       | 结合的氮           | 需氧      |
| 光能异养生物  |                        |          |                |         |
| 紫色硫细菌   | 有机化合物                  | 阳光       | 结合的氮           | 厌氧      |
| 绿色硫细菌   | 有机化合物                  | 阳光       | 结合的氮           | 厌氧      |

微生物通过氧化和还原作用或者与金属的结合影响着金属的再分配。一些金属在氧化作用下溶解（如 U）而另一些金属在还原作用下溶解（如 Fe 和 Mn）。一些金属的氧化和还原作用是在微生物媒介中进行的。当微生物还原氧化的金属时，它们的部分呼吸作用利用金属作为终端电子接受体。在某些金属的氧化过程中，金属为微生物提供惟一的电子源和能源。氧化和还原作用是金属再分配的基础，而且所有的微生物在它们的生物化学过程中都需要一些金属-有机络合物（表 3-5）。

表 3-5 微生物过程所需的一些金属

| 金 属 | 作 用                        |
|-----|----------------------------|
| Fe  | 细胞色素组分                     |
| Mn  | 辅助因子                       |
| Cu  | 氧化酶的辅助因子                   |
| Co  | 维生素 B <sub>12</sub> 络合物的组分 |
| Zn  | 碱性磷酸酶和乙醇脱氢酶的辅助因子           |
| Mo  | 固氮酶和硝酸还原酶的辅助因子             |

生物化学过程所需的许多元素都可在微生物的代谢过程中发现(表 3-5)。金属和生物之间的联系建立在几种方式上,概括为代谢控制机制或被动机制,例如,金属与细胞表面的配体相互结合并扩散到细胞内,实现这种联系。一旦有机-金属络合物形成,金属具有以下特点:(1)化学性质保持不变;(2)在酶络合物中形成一个活化点;(3)通过结合改变细胞作用;(4)以生物合成方式代替所需的金属,形成终端产物。这四种情况在生物地球化学循环过程中均可发生。对生物有毒的金属(如 Hg 和 Cd)抵御和解毒机制比较常见。

微生物生态系统强烈地改变着自然环境中金属的命运。细菌和真菌通过甲基化作用、螯合作用、络合作用、吸收作用、氧化和还原作用改变着金属的价态。因而微生物影响着自然环境中金属的生物利用率和扩散作用。可利用金属的浓度、微生物的类型和数量、金属暴露的时间以及金属进入环境的形态决定着其最终命运。其他化学元素的存在,如自然界的无机物和有机物,物理参数 pH、温度、氧化还原电位,阳光和土壤以及沉积物的结构等都是金属转移过程中主要的介质参数。



## 4 锰的地球化学

锰是一种很重要的金属元素,在冶金、轻工、化工、国防、电子、宇航、通讯、医药、农业等方面有着广泛的用途。锰又是一种多价元素,是组成地壳、岩石、矿物和矿床的主要元素,具有特殊的地球化学性质。

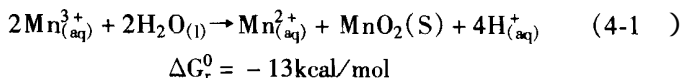
### 4.1 锰的化学性质

锰位于第一过渡族的中间位置,具有完整的电子构型  $4s^2 3d^5$ 。虽然锰具有从 -3 到 +7 的变价状态,但在自然界常见有  $Mn^{2+}$  和  $Mn^{4+}$ ,偶尔可见  $Mn^{3+}$ 。锰以多种价态出现,而每一种特定价态的存在在很大程度上决定于系统的 pH 和氧化还原电位 ( $E_h$ )。

#### 4.1.1 锰的晶体化学

锰的晶体化学,像所有第一过渡族元素一样,受到晶体场中 d 轨道分裂为常态能级的影响,这种影响大略地表示于图 4-1,  $Mn$  离子以八面体配位。

从结晶学角度来看,锰的氧化物和羟氧化物组成了边缘共享  $[MnO_6]$  八面体,这些八面体以层状或单链、双链和三链排列。如图 4-1 所示,高自旋的  $Mn^{4+}$ 、 $Mn^{3+}$  和  $Mn^{2+}$  在八面体配位时,分别需要 12、6 和  $0Dq$  的晶体场稳定能。高自旋的  $Mn$  在自然界独占优势。因此,尽管其半径较小,  $Mn^{4+}$  离子对八面体晶格点表现出了很强的偏爱,八面体晶格点与具低对称性和晶体场稳定能的晶格点相对立。在另一方面,  $Mn^{3+}$  热力学不稳定,在水溶液中发生歧化转变为  $Mn^{2+}$  和  $Mn^{4+}$  表示如下:



因为这个原因,可以认为三价矿物的化学计量,例如,六方水锰矿 ( $\beta$ - $MnOOH$ ) 和水锰矿 ( $\gamma$ - $MnOOH$ ) 也许起因于  $Mn(II)$  和  $Mn$

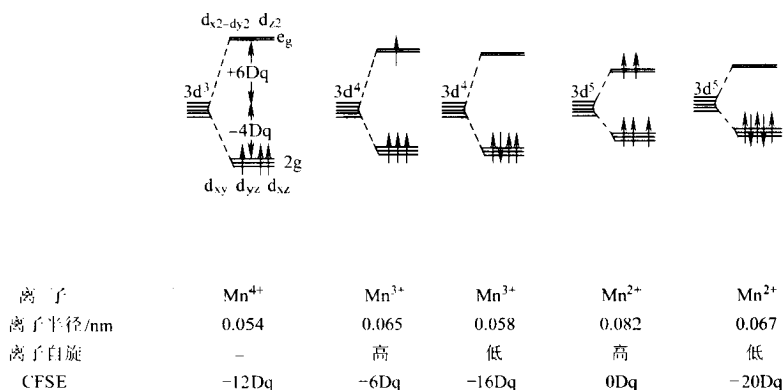


图 4-1 以八面体配位的 Mn 离子 d 轨道能级图解

(IV) 状态的平衡分布, 然而, 值得注意的是  $3d^4\text{Mn}^{3+}$  离子特别易受到 Jahn-Teller 变形的影响, 因而以具有变形的八面体晶格点的矿物存在 例如 石榴石、绿帘石、云母、方铁锰矿  $[(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3]$ 、黑锰矿 ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) 和水锰矿。电子效应也影响着 Mn 的矿物颜色。二价锰矿物 如菱锰矿或蔷薇解石 其  $\text{Mn}^{2+}$  离子的  $^6\text{S}$  基项在晶体场中不发生分裂, 没有激发态, 所有的迁移都是禁止自旋而且很弱, 因此二价锰矿物具有典型的浅粉色。在另一方面,  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子的  $5\text{D}$  和  $4\text{F}$  基项在晶体场分裂, 能引起自旋电子的迁移和高价锰矿物的颜色变深。

自然界中大部分  $\text{Mn}^{2+}$  可以置换多数造岩矿物结构中的  $\text{Fe}^{2+}$  和一些相似的离子, 而  $\text{Mn}^{2+}$  可以形成独立的氧化物相。在大多数  $\text{Mn}^{2+}$  矿物中,  $\text{Mn}^{2+}$  与配位基  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  形成八面体配位。在一些锰矿物中,  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  以及  $\text{Mn}^{4+}$  与 O 结合的键长分别为 0.221nm、0.201nm 和 0.190nm, 而当  $\text{O}^{2-}$  的有效半径为 0.140nm 时,  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的半径分别为 0.081nm、0.061nm 和 0.050nm。在有关的造岩矿物结构中,  $\text{Mn}^{2+}$  接近  $\text{Fe}^{2+}$ , 且在离子半径大小上介于  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  中间。在  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的硅酸盐矿物中, 依据于相关的离子半径,  $\text{Mn}^{2+}$  应当占据结

构中最大平均键长的位置。MnO<sub>2</sub> 化合物形成三种不同类型的链或 Mn<sup>4+</sup> - O<sup>2-</sup> 八面体层 α 型具有由 H<sub>2</sub>O 和 Pb<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 和 K<sup>+</sup> 大离子占据的隧道。

#### 4.1.2 各种锰的溶解度

在自然水域通常的 pH 范围( pH = 6 ~ 9 )内 溶解的二价锰组成了 Mn<sup>2+</sup> 和 MnOH<sup>+</sup>。如图 4-2 所示, 含碳酸盐水域中的二价锰形式的溶解度主要决定于 MnCO<sub>3</sub> 的浓度积和水体的 pH。同样, 在含硫化物的浅淡水域中 锰的溶解度由 MnS 的浓度积控制。络合物形成作用可以改变一些锰种类的溶解度, 但是 Mn( II ) 与配体 (不包括 OH<sup>-</sup>) 所形成的络合物, 除了在含有较多溶解有机质的水体外, 一般很少见。在土壤和水域中已发现了 Mn( II ) 和不同有机酸形成的稳定的络合物。

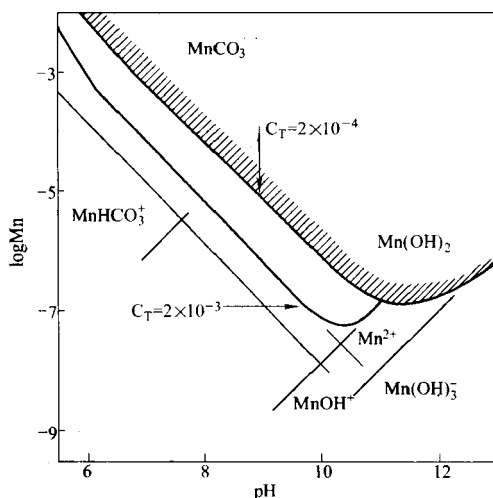


图 4-2 25°C Mn( II ) 在两种不同碳浓度下的最大溶解

Mn( III ) 热力学不稳定 不能以溶解形式存在 除非存在很强的络合剂。MnO<sub>2</sub> 是自然水域惟一的热力学稳定的高价形式, 但

是  $\text{MnO}_2$  的溶解度很低以至于在 3 ~ 10 的 pH 范围内检测不出溶解的  $\text{Mn(IV)}$ 。摩尔根 (Morgan, 1964) 和斯图恩 (Stumm, 1964) 认为不溶的非化学计量的高价氧化物 ( $\text{MnO}_x, 1 < x < 2$ ) 在自然水域中以准稳定相存在。 $\text{Mn(IV)}$  对  $\text{OH}^-$  有着很高的亲和力, 以至于其他的有机和无机配体不能顺利地地和  $\text{OH}^-$  争夺与  $\text{Mn(IV)}$  的配位。

#### 4.1.3 $E_h$ - pH 关系

在水系统任意的  $E_h$ -pH 关系图中, 考虑和对比锰和铁的各种行为是很必要的。在混合的铁-锰系统中不溶的高价铁形式的形成, 在通常不能预测的  $E_h$ -pH 条件下导致  $\text{Mn}^{2+}$  从溶液中消失。

从热力学数据得出的锰和铁的  $E_h$ -pH 稳定关系图如图 4-3 所示。这两个图表明了在这样的条件下, 锰或铁的主要稳定类型。稳定界限的位置随着所考虑系统中二价形式的浓度 (或活度) 发生改变。图 4-3 表明, 铁或锰沉淀所需的 pH 值决定于系统的氧化还原反应电位。从二价形式到高价态转换所需的  $E_h$  值在很大程度上决定于环境的 pH。克里勒 (Clerger, 1980) 指出当 pH 恒定时,  $E_h$  从 0.7V 降低到 0.3V 时, 锰的溶解度将增加 7 个数量级。从图 4-3 很明显地看出, 在任意一个  $E_h$  条件下 pH 对  $\text{Fe(II)}$  稳定形式的限制低于对  $\text{Mn(II)}$  稳定性的限制, 因此在任意给定的  $E_h$  和酸性 pH 条件下 锰的溶解度超过铁的溶解度 6 或 7 个数量级。

#### 4.1.4 氧化动力学

$\text{Mn(II)}$  和  $\text{Fe(II)}$  两者的氧化速率主要决定于 pH。 $\text{Mn(II)}$  在几个小时内可测得到的氧化只能在 pH 值超过 8.5 时才能观察到并以  $\text{Mn(II)}$  消失的自催化反应方式进行。另一方面, 当 pH 值超过 6.5 时,  $\text{Fe(II)}$  的氧化很迅速, 反应速率符合于一级反应动力学。 $\text{Mn(II)}$  自催化氧化的一个重要结论是在大多数自然水域中 锰浓度越低 反应速率越缓慢。

摩尔根 (Morgan, 1964) 和斯图恩 (Stumm, 1964) 认为在氧化期间所有被迁移的  $\text{Mn(II)}$  不能被解释为  $\text{MnO}_2$  产物是非化学计量的 具有不同的平均氧化程度 变化于  $\text{MnO}_{1.3}$  和  $\text{MnO}_{1.9}$  之间。这

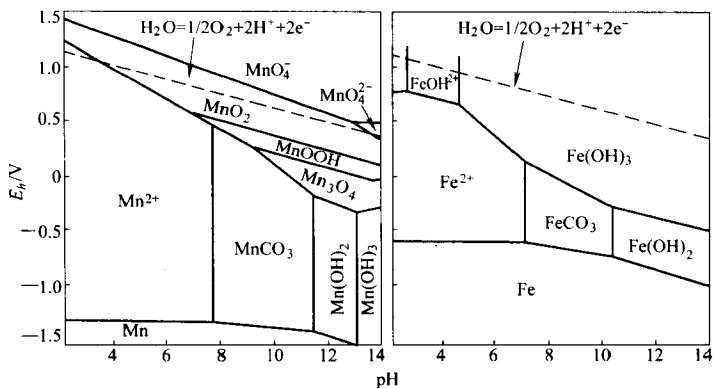
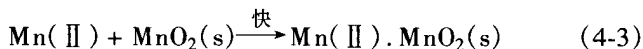
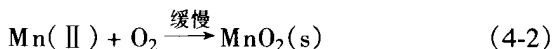


图 4-3 锰和铁的  $E_h$ -pH 稳定关系图 (温度为 25°C 活度为  $10^{-5} \text{M}$ )

样的产物和反应自催化性质可以解释为：Mn(II) 吸附于先前形成的水合  $\text{MnO}_2$  固相中 Mn(II) 和 Mn(IV) 的相关比例决定于 pH 和其他参数。总反应可以表示如下：



这里  $\text{MnO}_2$  代表固相 Mn(IV) 状态。在碱性条件下形成的锰氧化物结晶程度低，X 射线衍射分析相似于水锰矿或  $\delta\text{-MnO}_2$  (从  $\text{MnO}_{1.8}$  到  $\text{MnO}_{1.95}$ ) 在 pH 为 9.5 溶液中形成的氧化产物具有近似于  $\text{MnO}_{1.3}$  或  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的组成 多少有点非晶质 但具有与黑锰矿相似的 X 射线图谱。赫姆 (Hem, 1964) 得出了以下结论，在细散物质 石英、正长石、斜长石 存在的情况下，Mn(II) 可以从 pH 为 8.0 的溶液中进行缓慢但有意义的迁移；在缺少细散物质时，Mn(II) 很少或不能从溶液中消失。

虽然羟基羧酸能催化 Mn(II) 的氧化，但金属离子和络合剂不能明显地影响反应速率。另一方面，羟基和羟基羧基组合在适

宜的条件下能快速地还原固相  $\text{MnO}_2$ 。

#### 4.1.5 固相 $\text{MnO}_2$ 的表面化学

固体金属氢氧化物具有两性，摩尔根 (Morgan, 1964) 和斯图恩 (Stumm, 1964) 认为  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}^+$  是  $\text{MnO}_2(\text{s})$  决定电位的离子。在  $\text{MnO}_2(\text{s})$  电荷零点 ( $\text{pH} = 2.8$ ) 以上的任意  $\text{pH}$  值,  $\text{OH}^-$  离子决定电位的作用可以被看作是  $\text{OH}^-$  离子的结合或  $\text{H}^+$  从表面  $\text{OH}$  基离解。在这样的条件下, 固相  $\text{MnO}_2$  能与阳离子相互作用。  $\text{Mn}(\text{II})$  在  $\text{MnO}_2(\text{s})$  的吸附作用决定于  $\text{pH}$  (图 4-4) 被解释为一种离子交换反应。  $\text{pH}$  为 7.5 和 9.0 情况下的吸附能力分别为每摩尔  $\text{MnO}_2(\text{s})$  吸附 0.5 和 2.0 摩尔的  $\text{Mn}(\text{II})$ 。在相同的比例 ( $2\text{molH}^+ / 1\text{molMn}(\text{II})$ ) 下, 缺少简单的  $\text{H}^+$  交换, 其他阳离子 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) 可以部分地交换  $\text{MnO}_2(\text{s})$  表面的  $\text{Mn}(\text{II})$ 。  $\text{MnO}_2(\text{s})$  对  $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$  和  $\text{Co}(\text{II})$  的亲合力较小 而与  $\text{Mn}(\text{II})$  相比, 对  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的亲合力更小。  $\text{MnO}_2(\text{s})$  对阳离子吸附能力的数量可由氧化物大的比表面积来解释。  $\text{MnO}_2(\text{s})$  的吸附能力随着沉淀物的老化而改变。

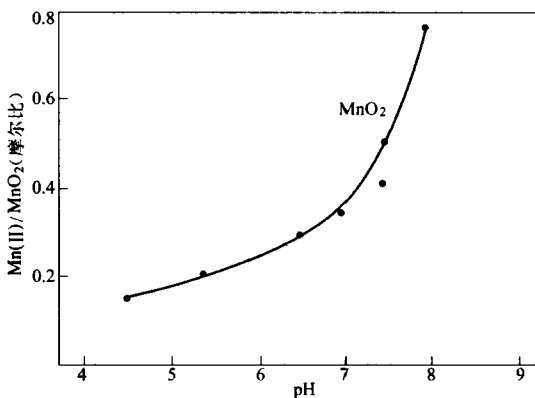


图 4-4 在 25℃,  $\text{pH}$  作用下  $\text{MnO}_2$  对  $\text{Mn}(\text{II})$  的吸附

$\text{MnO}_2(\text{s})$  对  $\text{H}^+$  和多价阳离子的亲和力比对碱金属离子的亲和力大。因此,  $\text{MnO}_2(\text{s})$  的电荷特征和胶体稳定性决定于  $\text{H}^+$  和多价金属离子的浓度。多价阳离子加入到  $\text{MnO}_2(\text{s})$  稳定的悬浮体中 从固相中置换  $\text{H}^+$  离子, 导致电荷减少并降低了胶体稳定性。

## 4.2 锰矿物

锰作为主要组成部分 大约有 250 种矿物 其中 50% 的矿物含有  $\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  有 40 多种氧化物和氢氧化物。另外, 还有锰的磷酸盐和硅酸盐。一些重要的锰矿物列于表 4-1。

表 4-1 一些重要的锰矿物

| 矿物   | 分子式  | 来源         |
|------|--|------------|
| 菱锰矿  | $\text{MnCO}_3$  | 沉积         |
| 软锰矿  | $\beta\text{-MnO}_2$   |            |
| 水钠锰矿 | $\delta\text{-MnO}_2$  |            |
| 水锰矿  | $\gamma\text{-MnOOH}$  |            |
| 黑锰矿  | $\text{Mn}_3\text{O}_4$  |            |
| 羟锰矿  | $\text{Mn}(\text{OH})_2$   |            |
| 方锰矿  | $\text{MnO}$   |            |
| 钙锰矿  | $(\text{Mn}(\text{II}), \text{CaNaK})(\text{Mn}(\text{IV}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Mg})_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 火山, 热液, 沉积 |
| 褐锰矿  | $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_2$  |            |
| 含锰辉石 | $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{SiO}_3)$   |            |
| 蔷薇辉石 | $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})(\text{SiO}_3)$  |            |
| 锰铁矿  | $\text{MnFeO}_4$   |            |
| 硫锰矿  | $\text{MnS}$   |            |

锰矿物的形成决定于环境因素, 不同的地质环境就会出现不同的矿物组合。在锰矿床的原生带中, 由于低的  $E_h$  和  $\text{pH}$  值,  $\text{Mn}$

多数以  $\text{Mn}^{2+}$  离子形式存在，而在氧化带中却以  $\text{Mn}^{4+}$  为主，在两者的中间过渡带中有  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  以及  $\text{Mn}^{4+}$  的共同组合。布里克 Bricker 研究了  $\text{Mn}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  体系在  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.101\text{MPa}$  下的稳定关系，建立了锰氧化物、氢氧化物和碳酸盐的稳定关系图（图 4-5）。 $E_h$ -pH 图上的稳定矿物代表的只是非常纯的单一成分的化合物，而在自然界由于多种因素的影响，矿物组合比较复杂，形成的矿物不是单一组合，而受到许多杂质的污染，因而无法控制它们的数量，也不能精确地确定其形成的物理化学条件。如硬锰矿和锰钾矿就是纯氧化物相受到痕量元素污染而形成的本身不纯的矿物。

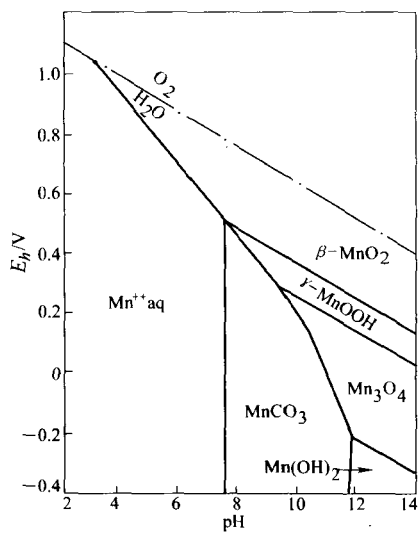


图 4-5  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.101\text{MPa}$  下锰氧化物 氢氧化物  
和碳酸盐的  $E_h$ -pH 稳定关系图

麦钱迪思 (Merchandise, 1956) 从热力学计算中说明 理论上在不同的  $E_h$  和 pH 条件下，锰可以呈  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MnCO}_3$



锰是一种多价态元素，在自然界中很容易发生价态的改变。在锰的氧化过程中，锰从低价态逐渐过渡到高价态，相应地形成各种锰的矿物组合。总体概括如图 4-6 所示。

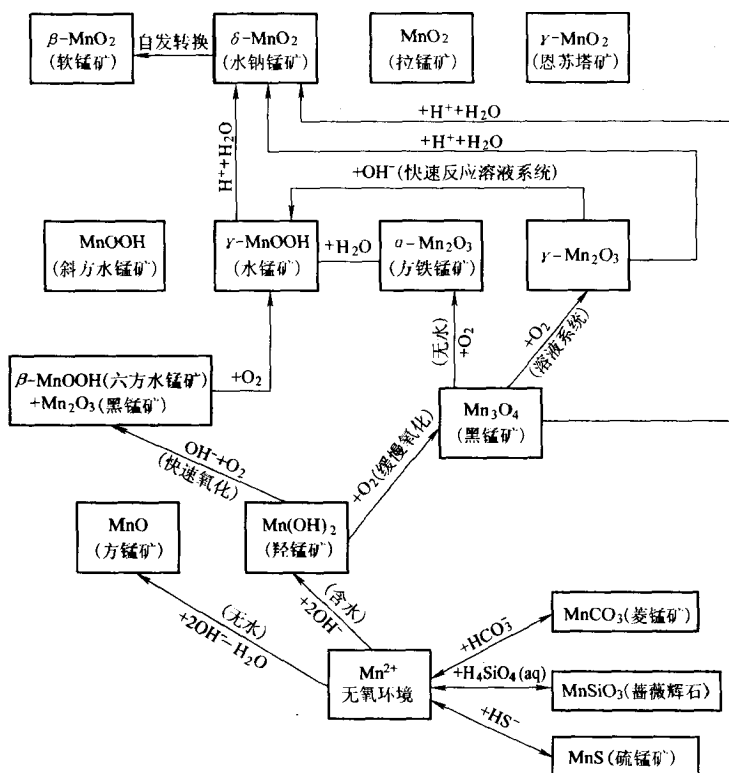


图 4-6 在 25℃, 0.101MPa 下随着氧化条件的增强锰矿物的反应途径

锰矿物的相互转变决定于锰氧化过程的热力学机制和动力学特征，研究表明，锰的氧化是一系列复杂反应的综合结果。大多数甚至全部  $Mn^{2+}$  在氧或氧化剂的作用下，经过过渡态  $Mn^{3+}$  最终被氧化成  $Mn^{4+}$ ，形成稳定的高价固态氧化物。整个氧化系列既有平衡状态，又有非平衡状态，是一个不可逆的反应过程。锰的氧化实验结果表明，锰以  $Mn^{2+}$  离子状态存在时，易于被氧化，而固态的碳酸锰相对  $Mn^{2+}$  氧化得较慢。固态物质的化学氧化比通气氧化要快，化学氧化的速率比通气氧化的速率大一个数量级。锰的氧化在碱性条件下易于进行，氧化速率不仅决定于锰的浓度而且还受到氧化环境因素的影响。锰的氧化是多相的复杂反应，不是在任何条件下都可发生，这要决定于反应的亲和力和反应的吉布斯自由能。亲和力越大，反应越易进行，但是正的亲和力不一定能保证反应必然发生，只有反应的吉布斯自由能小于零时，反应方可进行。

### 4.3 锰的溶解、氧化和沉积

锰与其他过渡金属一样，也受晶体场效应的影响，与铁有着相似的地球化学性质。锰在沉积环境的溶解、氧化和沉淀等过程都受控于氧化还原作用。溶解的  $Mn^{2+}$  具有较大的稳定场，在海水或地表淡水的 pH 下除了强氧化条件以外，锰一般是可溶的。在中等还原条件下，溶解锰的稳定场比溶解铁的稳定场大得多（图 4-3），由于许多沉积物在它们与水的分解面以下几厘米内就都变成了还原性的，所以  $Mn^{2+}$  能够活化并进入孔隙水中，而铁却仍旧成氧化物或氢氧化物形式存在。在 Eh 值比较低以及含硫量比较高的条件下，例如在还原的海洋沉积物中，铁可以固定成为硫化物，而溶解的  $Mn^{2+}$  向上扩散，或者由于底部水中含有氧而在分界面沉淀。一般而言，当 Eh 值比较小时，锰的性状主要受碳酸盐矿物的制约，这与铁不同，铁主要受硫化物制约。

在锰的成矿过程中，锰的沉积和溶解还受体系中  $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HPO_4^{2-}$  以及溶解有机质的影响。实验研究表明， $Mn^{2+}$  的

氧化速率以及沉积速率会受到溶解硫酸盐离子的限制。如果在岩石中普遍存在重晶石，则硫酸盐离子对锰氧化物沉淀的阻止效应会借助于  $\text{BaSO}_4$  的沉积而消除。 $\text{HCO}_3^-$  为锰碳酸盐的形成提供了充分的  $\text{CO}_3^{2-}$ 。罗伊 (Roy) 认为  $\text{MnCO}_3$  的稳定性是重碳酸盐种类存在的函数。总之，锰的这种强活动性，在借助于氧化还原作用下成为它在风化、迁移、沉积和成岩过程中相变的基础。

#### 4.4 锰的分布

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金属元素。在地壳的几乎全部各类岩石中，锰约占 0.4‰ ~ 0.6‰ (表 4-2)。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。

表 4-2 地壳岩石中锰的平均丰度值

| 岩石种类    | 含量/ $10^{-6}$ |
|---------|---------------|
| 超基性岩    | 1620          |
| 基性岩     | 1500          |
| 含钙高的花岗岩 | 540           |
| 含钙低的花岗岩 | 390           |
| 正长岩     | 850           |
| 页岩      | 850           |
| 灰岩      | 1100          |
| 深海碳酸盐岩  | 1000          |

锰的循环不同于其他许多基本元素的地球化学循环，因为它缺少能快速循环的挥发相，在全球规模上，锰的循环主要由缓慢进行的地质过程控制着。主要的构造运动、海洋的沉积作用、地壳板块的抬升和消减以及化学风化作用都显然构成了锰在大陆和海洋之间再分布的主要形式。

尽管锰的循环比较缓慢，但锰不是一种不活动的元素。在缺氧条件下 锰被活化 另外 锰的分布是极不均匀的 而这种分布反映了锰在不同条件下的溶解度。锰一般在土壤中和沉积物里比较丰富，而在通气的淡水和海水里却以微量存在（图 4-7）。锰在沉积环境和水环境之间的大量转移是通过价态和溶解度的改变而实现的。

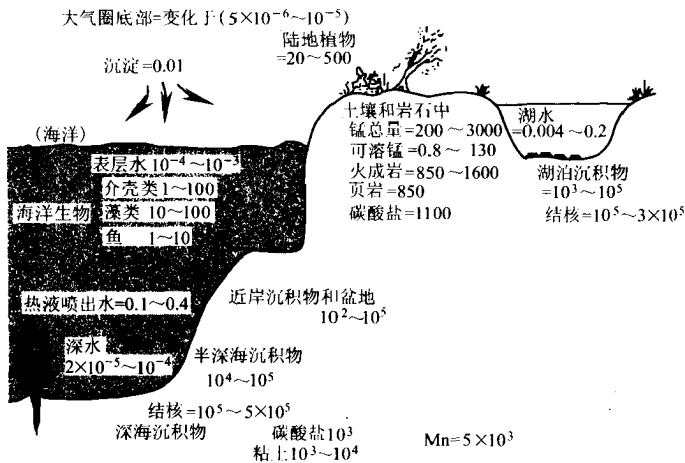


图 4-7 锰的分布及其丰度  $(\times 10^{-6})$  [7]

锰在各种自然环境的富集浓度超过地壳克拉克值大约 500 倍时，就可形成非常可观的经济矿床。不同环境下，锰具有不同的特征。

#### 4.4.1 锰在岩浆岩中的分布

锰在岩浆岩中的行为与元素 Mg、Fe、Ni 和 Co 在岩浆岩中的行为很相似，倾向于最大程度地富集于早期或高温期的岩浆分异产物中。具有相似电荷和半径的过渡金属离子以晶体场稳定能增加的顺序优先从熔融体中分离出来，进入到结晶的硅酸盐中。具有零晶体场稳定能的  $Mn^{2+}$  离子不利于竞争八面体晶格点，因而

相对地富集于残余的熔融体中以及结晶较晚的硅酸盐中。

在岩浆岩中，以二价状态存在的  $Mn$  一般能取代硅酸盐结构中具有相似半径的其他二价阳离子。通常大多数的  $Mn$  取代铁镁矿物中的  $Fe^{2+}$ （具有非常相似的半径， $r_{Fe^{2+}} = 0.077nm$ ， $r_{Mn^{2+}} = 0.082nm$ ）。因而它以微量组分存在于橄榄石和辉石中、黑云母和角闪石中以及磁铁矿和钛铁矿中。在花岗磷灰石、石榴石、硅灰石和针钠钙石中， $Mn$  也能取代  $Ca^{2+}$ 。

在岩浆结晶的晚期，锰在铁锰金属中的含量增加，所以在伟晶岩期出现的几种矿物， $Mn$  比  $Fe$  占有优势。这样的伟晶岩矿物，如磷锰锂矿（ $LiMnPO_4$ ）经常代替磷铁锂矿（ $LiFePO_4$ ）。在锰铝榴石、锰铈铁矿、锰钽铁矿以及各种其他锰磷酸盐和硫化物-硅酸盐锰日光榴石中， $Mn$  也胜过  $Fe$ 。 $Mn$  时常聚集于伟晶岩磷灰石和霞石正长岩的含钙矿物中。

#### 4.4.2 热液矿床中的锰

锰不仅相对地富集于晚期岩浆中，而且分离后也可进入到含有氯化物的水流体中。一般来说，热液的溶解度数据不适合于锰元素。锰氧化物和碳酸盐在 25℃ 时相对地溶解，随着络合离子在高温下的增加，这些化合物的溶解性将会增强，这种预见得到了热液锰矿床广泛分布的证实。热液锰矿床在一定程度上也能达到经济比例，这些矿床分布于构造活动的地区、海底和俯冲带等。最主要的热液矿床一般归结为三类：

（1）与贱金属矿床（ $Cu$ 、 $Pb$ 、 $Zn$ 、 $Ag$ ）相伴随的高温矿床。主要的  $Mn(II)$  矿物在丰度上排列为：硫化锰 < 蔷薇辉石 < 菱锰矿。这些矿物围绕中心  $Cu$  矿石的脉状带分布，并与  $Ag$ 、 $Pb$ 、 $Zn$  的硫化物共生。

（2）低温的重晶石-萤石脉。含有混合的  $Mn(II)$ - $Mn(IV)$  的深成氧化物。这类矿床提供了较为广泛的、经济上比较重要的锰来源，而且经常与  $Pb$ - $Zn$  硫化物异常相联系。硫化锰、蔷薇辉石和菱锰矿在重晶石-萤石脉中不存在。锰主要以氧化物形式存在，如硬锰矿、锰钾矿、软锰矿和拉锰矿。

(3) 少量的石灰华矿床与含有  $\text{Mn(IV)}$  氧化物的热泉相伴随。

锰是大多数热泉的微量组分，很少超过  $1.0 \times 10^{-6}$ 。然而目前在美国和日本 锰正在从活动的热泉水中沉积 如美国的黄石公园和日本的北海道公园。在这里， $\text{Mn(IV)}$  氧化物如硬锰矿、锰钾矿、软锰矿和水钠锰矿以及非晶质的锰土直接从溶液中沉积 没有低价氧化物的存在。高价锰氧化物在已经不活动热泉的钙质泉华和石灰华中都能发现。

热液锰矿床具有矿物学分带特征，如上所述，还原矿物硫锰矿、菱锰矿和蔷薇辉石存在于与贱金属矿床相联系的高温矿床中；混合价的氧化物 例如 硬锰矿、锰钾矿、软锰矿等存在于低温的重晶石-萤石脉中；在最低温的表面矿床，例如石灰华等，只有  $\text{Mn(IV)}$  氧化物存在。

#### 4.4.3 风化作用和土壤形成过程中的锰

一般而言 在化学风化作用下 铁镁质的高温火成岩的分解速率大于长英质的低温火成岩的分解速率。因此， $\text{Mn}$  能从铁镁质岩石中快速淋滤出。又因为  $\text{Mn}$  大多数富集在这样的岩石中，这些岩石为风化循环提供了重要的元素供给。在不同的风化期， $\text{Fe}$  和  $\text{Mn}$  都能从火成岩中快速地淋滤出。

尽管  $\text{Mn}$  含量相对较少 但却是大多数土壤常见的组分 可以形成氧化物或氢氧化物、硅酸盐或其他矿物的组成部分、粘土和腐殖酸盐的吸附成分或胶状有机络合物。

在风化过程中， $\text{Mn}$  与  $\text{P}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  和  $\text{Cu}$  通常被看作为中等活泼元素，与活动性较弱的  $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  和  $\text{Ti}$  元素形成对照。在淋滤过程中， $\text{Mn}$  排在碱金属和碱土金属之后， $\text{Fe}$  和  $\text{Al}$  之前或与  $\text{Fe}$  和  $\text{Al}$  同时淋滤。

在化学风化过程中， $\text{Mn}$  的重新分布和重新聚集过程有时变得很强烈 可以形成残余或表生矿石。通常 次生的  $\text{Mn}$  矿物的氧化态随着表生带的上移而增加。图 4-6 也表示了从位于下面的原生硫化物、硅酸盐和碳酸盐到最上面的表生  $\text{Mn(IV)}$  氧化物的反应途径。

Mn 经常以一个数量级或超出其原生矿石丰度的比例富集于表生矿床中。Mn 沿着降低的溶解梯度（从低的  $E_h$  到高的  $E_h$  向上扩散或迁移，在上面有氧化地层中不断沉积。

#### 4.4.4 锰在自然水域中的分布

图 4-7 表示出了各种水域中锰的丰度。在具有接近中性 pH 和适宜氧化  $E_h$  条件特征的大多数表面水域中，简单的锰氧化物的溶解度大约变化于  $0.05 \times 10^{-6}$  到  $550 \times 10^{-6}$ 。在  $E_h = 0.4V$ , pH = 7.0 时（是许多表面水域的粗略中间值）锰氧化物的溶解度大约为  $55 \times 10^{-6}$  而 Fe 的溶解度大约只有  $55 \times 10^{-12}$  因而与 Fe 相比，Mn 在自然的表面和地下水域中通常是不饱和的。Mn<sup>2+</sup> 在表面和地下水域中占有主导地位。

在氧饱和的海水中，Mn 失去平衡，在同样水域的 pH 和  $E_h$  条件下明显不饱和。海水中无机络合物与溶解 Mn 的相关浓度分布表示如下：

$$\begin{array}{ll} \frac{[\text{MnCl}^+]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 0.523 & \frac{[\text{MnCl}_3^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 9.35 \times 10^{-3} \\ \frac{[\text{MnSO}_4]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 0.120 & \frac{[\text{MnOH}^+]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 9.05 \times 10^{-4} \\ \frac{[\text{MnHCO}_3^+]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 4.77 \times 10^{-2} & \frac{[\text{MnF}^+]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.14 \times 10^{-7} \\ \frac{[\text{MnCl}_2]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 3.00 \times 10^{-2} & \frac{[\text{Mn}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 2.41 \times 10^{-11} \end{array}$$

从以上数据可以看出，Mn<sup>2+</sup> 占据一定的优势。当海水中 Mn 的平均总浓度为  $(0.5 \sim 8) \times 10^{-9}$  时，大约有 10% 是超过滤的和胶状的或颗粒状的，另外 10% 是有机络合的，其余都组成了无机种类。

#### 4.4.5 淡水矿床中的锰

相对较少的锰氧化物的河床聚集，一般发育于北温带和亚寒带气候带中，在这些地区，锰的风化活性较高。锰结核相对地常在同样的北方气候带中的湖泊和峡湾中发现。实际上，湖成矿床

可以从海绵状变化到块状，从氧化物包壳或结壳到结核。Fe 的浓度经常相同于或超过 Mn 的浓度，沼泽铁矿床通常位于下面与锰沉积物有着横向联系。淡水的铁锰矿床在矿物学和组成上都相似于海洋铁锰矿床，而前者的微量元素含量较低，密集程度和结晶程度也较低。由于 Mn 有较大的流入量以及增长的生物学和成岩活性，湖泊和海湾的 Mn 结核比海洋环境的 Mn 结核聚集得快。估计淡水环境的结核生长速率大约变化于  $0.001 \sim 0.1 \text{ mm/a}$ ，沼泽 Mn 矿石每隔 50 ~ 100 年就可重复开采。

锰氧化物溶解度对  $E_h$ -pH 的依赖性图 4-3 图 4-5 反应了淡水矿床的区域分布和生长机制。湖泊底部沉积物可测量的  $E_h$  在深部变化于  $0 \sim 200 \text{ mV}$ ，在氧化物富集的上部， $E_h$  变化于  $400 \sim 700 \text{ mV}$ ，而 pH 在任意一个垂直剖面总保持接近一个常数。因此可以预见 Mn 随着  $E_h$  梯度向上迁移，从深部还原沉积物（氧化物易溶解）到上部氧化带。额外的 Mn 将在沉积界面的上部 and 下部富集。湖成结核和结壳富集在沉积段的上面，压埋在下部的物质可以重新溶解和扩散到表面。氧化锰的细菌活性强烈地控制着湖泊和沼泽环境中的垂直层理和 Mn 的成岩活性。

海洋和湖泊沉积物中的还原条件可以稳定原生的 Mn(II) 物相（例如菱锰矿），湖泊环境中  $E_h$ 、pH 和全岩化学的横向变化可以导致相似的成岩作用的转变，从近海岸的氧化物到碳酸盐和停滞的还原深处的硫化物相。斯特拉霍夫（Strakhov, 1966）认为在湖泊的主要演化期（从缺乏营养到富营养），锰和铁的氧化物沉积倾向于向靠近有氧海岸迁移，而从中心较酸性的还原地区迁出。

同样，Mn 在湖水中自己也能形成层理。Mn 经常富集在湖泊的湖下层，这里有机质产量高，溶解度也最大。在这样的情况下，Mn 和 Fe 在季节交换期优先沉积，部分地形成环状结构的湖成结核。

#### 4.4.6 海相矿床中的锰

到目前为止，锰最为广泛的现代沉积形成于海洋环境。据统计，在太平洋海底深处大约有 10% ~ 30% 是由铁锰结核或结块所



覆盖。海相矿床包括暴露于海底高地大多数典型的包壳和结壳、微结块和不同大小的深海结核。

海洋结核具有葡萄状和同心成层的特征，经常表现为 Mn 相和 Fe 相的相间生长，大多数以海底碎屑为核，该核最初是由水合铁的氧化物薄膜所包围。结核中主要的含 Fe 相以接近于非晶质的铁的羟氧化物聚合物  $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  存在，偶而也有结晶程度较差的物相存在 例如 针铁矿、纤铁矿、磁赤铁矿、赤铁矿和四方纤铁矿等。许多高价锰的氧化物都可以存在于锰结核中，但结晶程度较低的钙锰矿和水钠锰矿占有主导地位。当水钠锰矿和钙锰矿在同一结核出现时，前者通常在高地形（如海山和海脊）占有优势 钙锰矿稍有减少，一般出现于近海岸和深海环境。

海相铁锰矿床大多数富集于有氧的沉积作用较低的地区。近海岸环境结核的生长速率变化于  $(0.3 \sim 1000) \times 10^{-3} \text{ mm/a}$  深海环境结核的生长速率很慢 为  $1 \text{ cm/Ma}$ 。在同样的海洋环境中，沉积物的聚集速率比结核生长速率大 2 至 3 个数量级，Mn 以大致相同的速率  $0.1 \sim 1.0 \text{ mg}/(\text{cm}^2/\text{Ka})$  在结核和相关的沉积物中聚集，两者具有相似的自生机制。

据推测 海相矿床中 Mn 和 Fe 的最终来源有以下几种：(1)陆地迳流；(2)海洋扩散中心的热液和火山活动；(3)海底玄武岩和火成碎屑岩的海解作用。

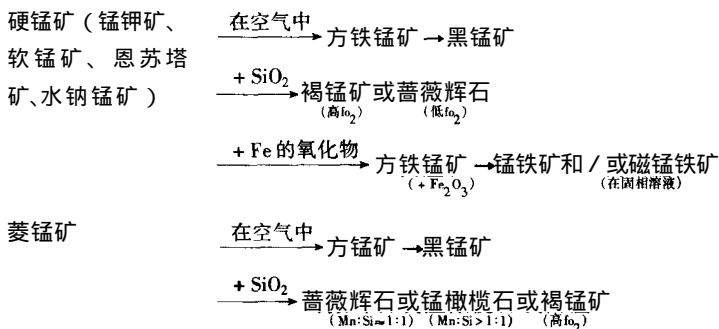
海相沉积物中，Mn 的成岩剖面经常与湖成矿床的 Mn 的成岩剖面相似。另外，铁锰结壳和结核富集于沉积物的表面。在北太平洋 大约 90% 的结核直接位于沉积物表面；而在中部和南部太平洋 大约 65% 的结核存在于沉积物表面，其余的则分布于表面以下的 3~4m 深处。Mn 从海水直接沉淀也有助于海相矿床的形成。下伏于沉积物中的 Mn 和少量的 Fe 向上扩散 为海相矿床的形成提供物质来源。在这些深部的还原型的沉积物中，溶解的  $\text{Mn}^{2+}$  浓度可以达到  $(1 \sim 10) \times 10^{-6}$  而上覆于海水的  $\text{Mn}^{2+}$  浓度大约为  $2 \times 10^{-9}$ 。观察表明 结核在中心部位生长最快 而在上部生长最慢，这表明 Mn 主要来自于下部。深部沉积物中 Mn 的溶

解和扩散化学性质可以与有机腐烂反应相对比。一般而言，Mn 的扩散和成岩作用在富含有机质的沉积物和近海岸环境最重要。因为在这些环境中，有机质随着沉积物的快速聚集而被保留。

#### 4.4.7 变质作用中的锰

许多老的锰矿床在其形成历史时期的某一阶段都会遭受不同程度的区域或接触变质作用。这对于前寒武纪形成的矿床更为真实，变质作用可以完全改变矿床的面貌。

就像罗伊 Roy, 1968 所描述的一样 锰矿床的变质矿物学主要由原始沉积物的变质程度、全岩组分和矿物学所控制。随着温度的升高，锰氧化物和菱锰矿的主要转变表示如下：



总之，沉积的碳酸盐受到变质作用后转变为低变质程度的菱锰矿或高变质程度的方锰矿或黑锰矿。原生的碳酸盐-硅酸盐组合经变质作用后转变为菱锰矿、蔷薇辉石、三斜锰辉石、锰铝榴石、锰橄榄石，也有可能形成褐锰矿、含锰的云母、辉石和闪石。菱锰矿和锰橄榄石在贫碳酸盐的矿床中很少见。变质的锰氧化物和氢氧化物的氧化态是温度和氧逸度的函数。锰氧化物和硅在高的和低的氧逸度下，经过变质反应分别形成褐锰矿和蔷薇辉石。原生的锰和铁的氧化物和硅相互作用可以形成变质组合例如褐锰矿-方铁锰矿-锰钡矿-黑锰矿-锰铁矿-杂铁锰尖晶石。

罗伊 Roy, 1968 ) 区分了两种主要的区域变质锰矿床。变质的锰硅酸盐岩石，来源于富原生锰氧化物的非钙质的砂质或泥质

沉积物，被称为锰榴石英岩。这些岩石经变质作用后形成了锰铝榴石和石英。通常还包括蔷薇辉石、褐锰矿和锰的氧化物。例如，当有额外锰存在时，可形成黑锰矿。第二种变质类型被称为锰铝榴岩，可能是从含有锰碳酸盐和相关硫化物的较还原的硅酸盐-碳酸盐沉积物演化而来。这种变质类型主要含有丰富的菱锰矿和锰方辉石、一定数量的锰铝榴石、蔷薇辉石、镁铁闪石和其他一些含锰的硅酸盐，以及石墨和石英。锰氧化物可有可无。

## 5 锰与微生物相互作用的实验研究

近几十年来，国内外许多学者对生物在矿床形成过程中所起的作用进行了研究，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。生物的生命活动产生  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  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  $\text{pH}$ 、 $E_h$  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、真菌以及其他微生物影响风化过程中金属元素的迁移，除了产生腐殖质外，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铁和锰的氧化物沉淀，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  $\text{pH}$  和  $E_h$  条件的限制。锰是一种亲生物元素，不同的生物在其成矿过程中起了很重要的作用。本文主要研究锰的氧化细菌及其与锰的相互作用。

### 5.1 与锰作用的微生物

微生物与土壤、水环境和大规模锰矿床中锰的转移有着密切关系。以下所列的是氧化和还原锰的不同形态类型的微生物：

#### (1) 氧化锰的微生物：

##### 1) 细菌：

*Aeromonas*            气单胞菌

*Arthrobacter*        节杆菌

*Bacillus manganicus*    巨大芽孢杆菌

*Bacillus spores*        芽孢杆菌孢子

*Caulococcus*      柄球菌  
*Clonothrix*      细枝发菌  
*Flavobacterium*      黄杆菌  
*Hyphomicrobium*      生丝微菌  
*Kuznezovia*      库兹涅佐夫氏菌  
*Leptothrix*      纤发菌  
*Metallogenium*      生金菌  
*Nocardia*      诺卡氏菌  
*Naumannella polymorpha*      多形瑙曼氏菌  
*Pedomicrobium*      土微菌  
*Pseudomonas*      假单胞菌  
*Siderocapsa* ( = *Arthrobacter* )      鞘铁菌  
*Sphaerotilus discophorus* ( = *Leptothrix discophora* )  
 生盘球衣菌

## 2) 真菌:

*Cephalosporium*      头孢菌  
*Cladosporium*      分枝孢子菌  
*Periconia* spp.      周分生孢子菌

## 3) 藻类

*Chlorococcum humicola*      土生绿球藻

## (2) 还原锰的微生物:

*Bacillus* spp.      芽孢杆菌  
*Micrococcus*      微球菌  
*Aspergillus niger*      黑曲霉  
 大多数细菌

这些微生物包括传统的细菌: 芽孢杆菌、假单胞菌、柄杆菌、土微菌、生丝微菌、生金菌、鞘细菌、生盘纤发菌 (*Leptothrix discophora*)、真菌: 头孢菌、分枝孢子菌以及可能的协同混合物: 棒杆菌、色杆菌 (*Corynebacterium-Chromobacterium*)、嗜热分生孢子菌-生金菌 (*Coniontherium-Metallogenium*)。锰转移过程中的许多微生物

也都能催化铁的转移。

氧化和还原锰的微生物可以在特定的生态系统的同一位置得以分离，但氧化和还原所需的条件是不同的，而且这两个过程不能同时发生。氧化锰的微生物可以在生物外表面沉积不溶的高价类型。这些氧化物都是非晶质的，水合的，布隆费德 (Bromfield, 1958) 计算了由棒杆菌属生成的锰氧化物  $\text{MnO}_x$  中  $x$  的值 其变化于 1.76 ~ 1.88。布隆费德 (Bromfield, 1976) 和大卫 (David, 1976) 证实了节杆菌细胞和它们所形成的锰氧化物能快速地从水溶液中吸收  $\text{Mn}^{2+}$ 。生长在无菌条件下的植物能从细菌形成的锰氧化物中获得锰。布隆费德 (Bromfield, 1958) 证实了根部渗出物所含有的物质可以溶解氧化物，这些渗出物的溶解活性随着酸性的增强而增大。伊瓦尔森 (Ivarson, 1972) 和赫林格 (Heringa, 1972) 认为由头孢菌在 pH 为 4.5 媒介中形成的锰氧化物具有不同的化学组成 其 X 射线衍射图与黑锰矿或水钠锰矿的 X 射线衍射图相同。

锰的生物学氧化或还原作用既可以是直接的，也可以是间接的。很多生物的活动改变着环境的  $E_h/\text{pH}$  值，也间接地引起电价变化。间接形成的锰的沉淀或还原锰不一定是细胞的必然伴生物，而可能产出在离细胞相当远的地方<sup>[8]</sup>。这种间接的影响在自然界是很重要的，尤其是当涉及锰的还原作用时，在低  $E_h/\text{pH}$  条件下这种还原作用会自发进行。微生物能消耗氧并产生酸和硫化物，从而形成缺氧带，在这个带里大量的锰可以被活化。生物产生的对锰的直接效应通常包括产生蛋白质和碳水化合物或能够结合锰、聚集锰以及氧化锰的物质。

本次研究主要从锰矿床中分离出两种氧化锰的细菌，即共生生金菌 (*Metallogenium symbioticum*) 和普通生丝微菌 (*Hyphomicrobium vulgare*)，这两种细菌在国内首次从锰矿床分离成功。下面介绍一下有关这两种细菌属的特性。

生金菌由珀费尔汶 (Perfil'ev) 在 1937 年发现。该菌属起初以球菌出现，直径为 0.5 ~ 1.0  $\mu\text{m}$ ，缺乏细胞壁。在含锰的溶液

里，球菌发芽成放射状的丝状体。丝状体可以保持单枝或多枝，也可以逐渐变细或成线状。丝状体可以有几个或数十个，能够形成各种各样的星状或蜘蛛网似的菌落。

锰氧化物能快速沉积于球形细胞和丝状体上，形成非常薄的膜，但是在许多情况下，矿化连续不断，微菌落从星状或蜘蛛网似的结构转变为由钝圆的放射状裂片组成的整体，最后形成不规则的团块。

生金菌目前只鉴别出两种类型，覆盖生金菌（*Metallogenium personatum*）和共生生金菌。覆盖生金菌独立生存，形成典型的分立丝状体；共生生金菌经常与真菌和细菌共存，具有不分割的丝状体。两者都是兼性微生物，虽然不是专性金属氧化剂，但都能优先沉淀锰。共生生金菌的丝状体很小（直径为 10 ~ 20nm）周围有  $\text{MnO}_2(\text{s})$ ，圆形的活动细胞在发芽过程中以丝状体形成。共生生金菌与枝原体相似，可以寄生于真菌母体中。

生丝微菌具有小柄，生于细胞末端，在柄端长有新细胞，能氧化简单有机物，如甲醇。在实验室里可用它净化气体，在土壤中能氧化锰和铁。有人认为， $\text{Mn}^{2+}$  氧化为  $\text{Mn}^{4+}$  的反应，就是在这类菌柄的表面部位发生的，在柄的表面形成一层  $\text{MnO}_2$  层 缠绕于一簇柄上。在管道表面，柄拖在水中，好像海绵一样在吸收水中的  $\text{Mn}^{2+}$ 。

## 5.2 材料与方法

### 5.2.1 菌种来源

菌种采自于广西湖润锰矿床的层间水和岩心。

### 5.2.2 培养基

共生生金菌分离和生长培养基：2% 阿拉伯树胶、0.1%  $\text{MnCO}_3$ 、1L 蒸馏水、 $\text{pH} = 6.5$  固体培养基添加 2% 琼脂 灭菌  $121^\circ\text{C}$  30min。

普通生丝微菌分离和生长培养基：1g 乙酸钠、1g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、0.5g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.5g  $\text{MnCO}_3$ 、1L 蒸馏水、 $\text{pH} = 7.0$  固体培养基添

加 2%琼脂 灭菌 121℃ 30min。

### 5.2.3 鉴定方法

主要参考《一般细菌常用鉴定方法》和《伯杰细菌鉴定手册》以及近年来有关的文献报道资料。

## 5.3 两种锰细菌的特性

### 5.3.1 共生生金菌

共生生金菌是一种发芽繁殖、嗜温、好氧的氧化菌,也是一种有机能营养型细菌,其适宜于  $\text{pH} = 6 \sim 8$  的环境中生长。在真菌和细菌等混杂的微生物群系中生长较好,不要求锰的化合物,但锰的碳酸盐有刺激生长的作用。该菌经过分离和纯化后,接种于平皿中培养。在室温下,经过 3d 的培养,菌落发育良好,个体小,白色光滑。为了观察共生生金菌的生长变化情况,将菌株接种于液体培养基中,温度保持在 33℃,每隔一定的时间,制片观察细菌的生长情况。实验观察表明,液体培养基中的细胞浓度平均为  $10^7$  个/mL。该细菌的生长具有周期性,从生长的初始阶段到生长的顶峰时期,菌体的形态、大小以及数量都有所改变,且每一个生长阶段具有各自的特点。简述如下:

(1) 第一阶段:细菌处于生长的初始阶段,菌体呈细胞状态,细胞形态各异,有的呈圆形,有的呈卵形,且大小不等,细胞有明显的细胞质和细胞膜,无细胞壁。

(2) 第二阶段:细菌处于生长阶段,细胞纵向生长,菌体延长,成长形。

(3) 第三阶段:细菌发芽生长,并有微菌落的形成。开始是单个芽体,或几个芽体的分枝生长,然后逐渐增多,形成束状微菌落。

(4) 第四阶段:微菌落逐渐长大,菌丝及菌落都有所增加,形成放射状丝状体,菌丝从中心向外逐渐变细。

(5) 第五阶段:微菌落继续长大,并达到生长的顶峰期。

上述各阶段为共生生金菌在第一个生长周期中的变化规律,连续实验观察表明,共生生金菌在每一个生长周期中的特征都



是不同的。该细菌在第二个生长周期中的变化相对于第一个生长周期而言,细菌的数量增多,放射状的菌落成大面积网状分布,但菌落个体变小。在第三个生长周期中,由于缺乏营养,共生生金菌生长较为缓慢,菌体发育不良,但在这一生长周期中,各个菌落的中心可见锰氧化物的覆盖物。

### 5.3.2 普通生丝微菌

普通生丝微菌是一种反硝化细菌,可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。普通生丝微菌也是一种有机化能营养菌,生长要求  $\text{CO}_2$  微嗜碳的即能不加碳源的无机培养基中生长。以不等二分裂繁殖,菌体有突起物,并有繁殖能力,能够发芽形成新的细胞。普通生丝微菌生存的温度范围为  $15 \sim 30^\circ\text{C}$  最适宜的温度为  $25 \sim 30^\circ\text{C}$ ,嗜好中性或稍碱性的培养基,也是一种好氧菌。该菌经过分离纯化后,接种于平皿中培养 室温下 经过 3d 的培养,可以观察到菌落的生长情况,菌落较小,边缘较齐整。随着菌龄的增长,大约 5d 以后 菌落由污白色变成浅褐色。将该菌接种于液体培养基中,温度保持在  $30^\circ\text{C}$  每隔一定的时间,制片观察细菌的生长情况。实验观察表明,接种后的液体培养基从不混浊,但含的细胞数平均为  $10^7$  个/mL 生长物呈现为表面膜或环,在老的培养物中它们落入容器的底部。普通生丝微菌与共生生金菌相比生长周期不明显,可以划分为两个生长阶段。

(1) 第一阶段 菌体处在初级生长阶段 呈细胞状态存在。细胞形态不同 有的为圆形 有的为椭圆形 大小也不等 开始的细胞较小,以后有所长大,但大的细胞数量相对较少,主要以小细胞为主。细胞发育良好 有细胞质、细胞膜和细胞壁。

(2) 第二阶段 菌体发芽生长 呈柄状或丝状物 附着在细胞末端。

尽管共生生金菌和普通生丝微菌两种细菌的生活方式和生长周期有所不同,但是二者对锰都有氧化作用,在锰的成矿过程中起着很重要的作用。

## 5.4 细菌氧化锰实验

为了对比单一菌种及混合菌对锰氧化作用的强弱，分别选择了共生生金菌和普通生丝微菌纯种以及二者的混合菌作用于  $\text{MnCO}_3$  矿石和纯  $\text{MnCO}_3$  整个氧化实验分为 6 组 即

- (1) 共生生金菌 +  $\text{MnCO}_3$  矿石
  - (2) 共生生金菌 + 纯  $\text{MnCO}_3$
  - (3) 普通生丝微菌 +  $\text{MnCO}_3$  矿石
  - (4) 普通生丝微菌 + 纯  $\text{MnCO}_3$
  - (5) 共生生金菌 + 普通生丝微菌 + 纯  $\text{MnCO}_3$
  - (6) 共生生金菌 + 普通生丝微菌 +  $\text{MnCO}_3$  矿石
- 每组实验过程简述如下。

### 5.4.1 共生生金菌对锰的氧化作用

将富集后的共生生金菌接种于液体的培养基，加入 10% 的碳酸锰矿石，进行驯化培养，使该菌适应于生长环境。将驯化后的共生生金菌菌液、培养基和碳酸锰矿石以一定的比例混合，放置在恒温振荡箱内 温度保持在  $35^\circ\text{C}$ 。每隔一定的时间取菌液制片观察加入碳酸锰矿石后的细菌生长情况，并测定溶液的 pH 和  $E_h$  以及被氧化锰的摩尔数。所得数据列入表 5-1 并作图 5-1。

表 5-1 共生生金菌氧化锰实验数据

| 共生生金菌 + $\text{MnCO}_3$ 矿石 |      |                 |                                 | 共生生金菌 + 纯 $\text{MnCO}_3$ |      |                 |                                 |
|----------------------------|------|-----------------|---------------------------------|---------------------------|------|-----------------|---------------------------------|
| 时间/d                       | pH   | $E_h/\text{mV}$ | 被氧化的<br>$\text{Mn}/\text{mmol}$ | 时间/d                      | pH   | $E_h/\text{mV}$ | 被氧化的<br>$\text{Mn}/\text{mmol}$ |
| 0                          | 7.60 | 89              | 0                               | 0                         | 7.30 | 81              | 0                               |
| 1                          | 7.65 | 95              | 0.063                           | 1                         | 7.32 | 84              | 0.056                           |
| 3                          | 7.80 | 101             | 0.068                           | 3                         | 7.45 | 90              | 0.058                           |
| 5                          | 7.58 | 97              | 0.058                           | 5                         | 7.52 | 93              | 0.063                           |
| 7                          | 7.75 | 106             | 0.071                           | 7                         | 7.58 | 98              | 0.068                           |

续表 5-1

| 共生金菌 + $\text{MnCO}_3$ 矿石 |      |                 |                                 | 共生金菌 + 纯 $\text{MnCO}_3$ |      |                 |                                 |
|---------------------------|------|-----------------|---------------------------------|--------------------------|------|-----------------|---------------------------------|
| 时间/d                      | pH   | $E_h/\text{mV}$ | 被氧化的<br>$\text{Mn}/\text{mmol}$ | 时间/d                     | pH   | $E_h/\text{mV}$ | 被氧化的<br>$\text{Mn}/\text{mmol}$ |
| 9                         | 7.96 | 109             | 0.081                           | 9                        | 7.65 | 96              | 0.073                           |
| 11                        | 8.02 | 113             | 0.088                           | 11                       | 7.51 | 93              | 0.061                           |
| 13                        | 8.08 | 121             | 0.092                           | 13                       | 7.59 | 101             | 0.073                           |
| 15                        | 8.03 | 122             | 0.078                           | 15                       | 7.64 | 105             | 0.076                           |
| 17                        | 7.91 | 119             | 0.073                           | 17                       | 7.67 | 107             | 0.083                           |
| 19                        | 7.83 | 114             | 0.073                           | 19                       | 7.65 | 105             | 0.073                           |
| 21                        | 8.04 | 125             | 0.083                           |                          |      |                 |                                 |

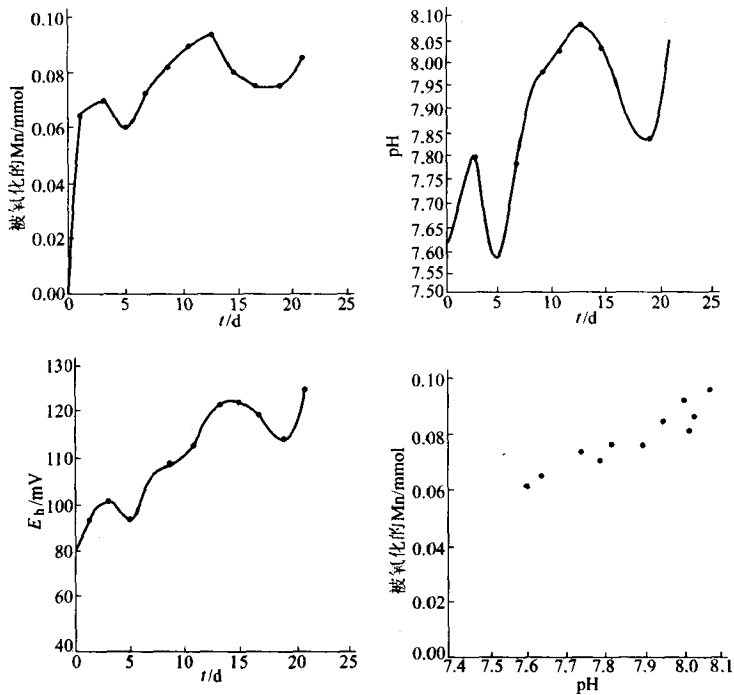


图 5-1 共生金菌氧化碳酸锰矿石时各种因素的变化

为了作对比，同时进行纯碳酸锰的氧化实验。将富集后的共生金菌菌液、培养基和纯碳酸锰以一定的比例混合，放置在恒温振荡箱内 温度保持在  $35^{\circ}\text{C}$ 。同样间隔一定的时间，取菌液制片观察加入纯  $\text{MnCO}_3$  后的共生金菌生长情况，并测定溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  以及被氧化锰的摩尔数，所得数据列入表 5-1 并作图 5-2。

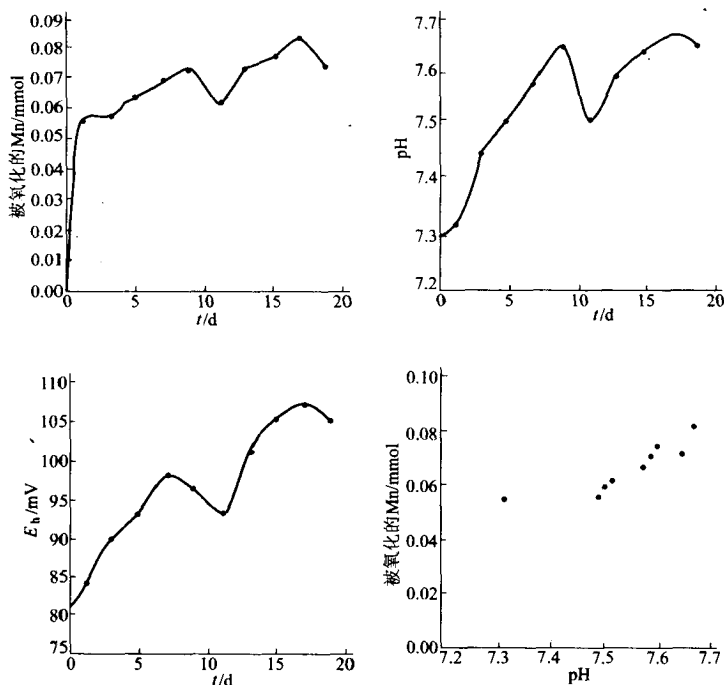


图 5-2 共生金菌氧化纯碳酸锰时各种因素的变化

#### 5.4.2 普通生丝微菌对锰的氧化作用

同共生金菌相似 将普通生丝微菌接种于液体培养基中 加入 10% 的碳酸锰矿石，进行驯化培养。将驯化后的普通生丝微菌菌液、培养基和碳酸锰矿石以一定的比例混合，放置在恒温振荡箱

内 温度保持在 29℃。同样间隔一定的时间，取菌液制片观察加入碳酸锰矿石后的普通生丝微菌的生长情况，并测定溶液的 pH 和  $E_h$  以及被氧化锰的摩尔数，所得数据列入表 5-2 并作图 5-3。

表 5-2 普通生丝微菌氧化锰的实验数据

| 普通生丝微菌 + $\text{MnCO}_3$ 矿石 |      |                 |                                 | 普通生丝微菌 + 纯 $\text{MnCO}_3$ |      |                 |                                 |
|-----------------------------|------|-----------------|---------------------------------|----------------------------|------|-----------------|---------------------------------|
| 时间/d                        | pH   | $E_h/\text{mV}$ | 被氧化的<br>$\text{Mn}/\text{mmol}$ | 时间/d                       | pH   | $E_h/\text{mV}$ | 被氧化的<br>$\text{Mn}/\text{mmol}$ |
| 0                           | 7.03 | 69              | 0                               | 0                          | 6.96 | 65              | 0                               |
| 1                           | 7.29 | 81              | 0.058                           | 1                          | 7.01 | 66              | 0.058                           |
| 3                           | 7.59 | 98              | 0.063                           | 3                          | 7.05 | 69              | 0.061                           |
| 5                           | 7.83 | 101             | 0.066                           | 5                          | 7.08 | 70              | 0.063                           |
| 7                           | 8.12 | 126             | 0.068                           | 7                          | 7.08 | 71              | 0.069                           |
| 9                           | 8.25 | 129             | 0.073                           | 9                          | 7.19 | 72              | 0.071                           |
| 11                          | 8.33 | 139             | 0.076                           | 11                         | 7.19 | 75              | 0.073                           |
| 13                          | 8.34 | 144             | 0.078                           | 13                         | 7.13 | 75              | 0.066                           |
| 15                          | 8.39 | 147             | 0.081                           | 15                         | 7.15 | 77              | 0.068                           |
| 17                          | 8.54 | 155             | 0.083                           | 17                         | 7.20 | 81              | 0.078                           |
| 19                          | 8.53 | 155             | 0.086                           | 19                         | 7.22 | 81              | 0.083                           |

对纯碳酸锰的氧化 即将富集后的普通生丝微菌菌液、培养基和纯碳酸锰以一定的比例混合，放置在恒温振荡箱内，温度保持在 29℃。间隔一定的时间，取菌液制片观察加入纯碳酸锰后的普通生丝微菌的生长情况，并测定溶液的 pH 和  $E_h$  以及被氧化锰的摩尔数 所得数据列入表 5-2 并作图 5-4。

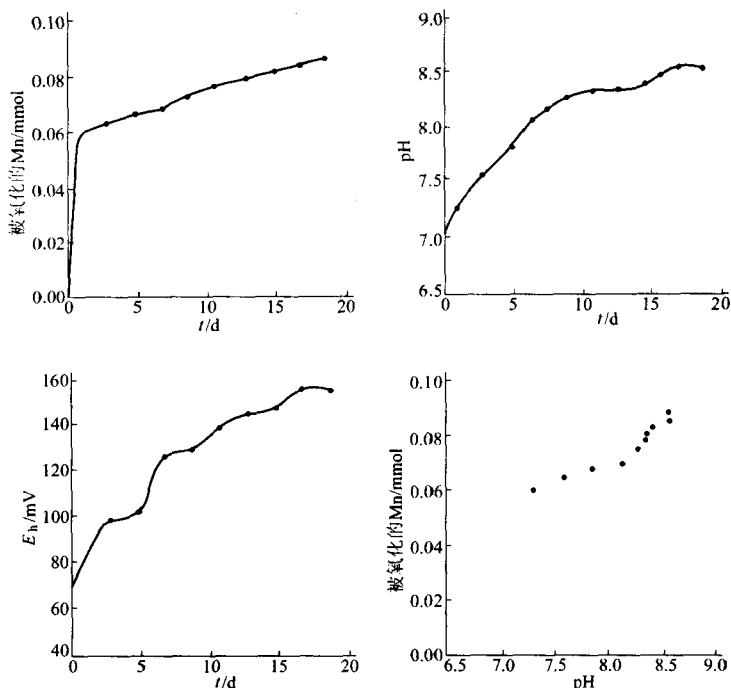


图 5-3 普通生丝微菌氧化碳酸锰矿石时各种因素的变化

#### 5.4.3 共生金菌和普通生丝微菌的混合菌对锰的氧化作用

将已驯化后的共生金菌和普通生丝微菌的菌液、两种菌的培养基以及碳酸锰矿石以一定的比例混合，放置在恒温振荡箱内，温度保持在 30℃。同上述实验步骤相同，每隔一定的时间，取菌液制片观察两种细菌在加入碳酸锰矿石后的生长情况，并测定溶液的 pH 和  $E_h$  以及被氧化锰的摩尔数。所得数据列入表 5-3 并作图 5-5。

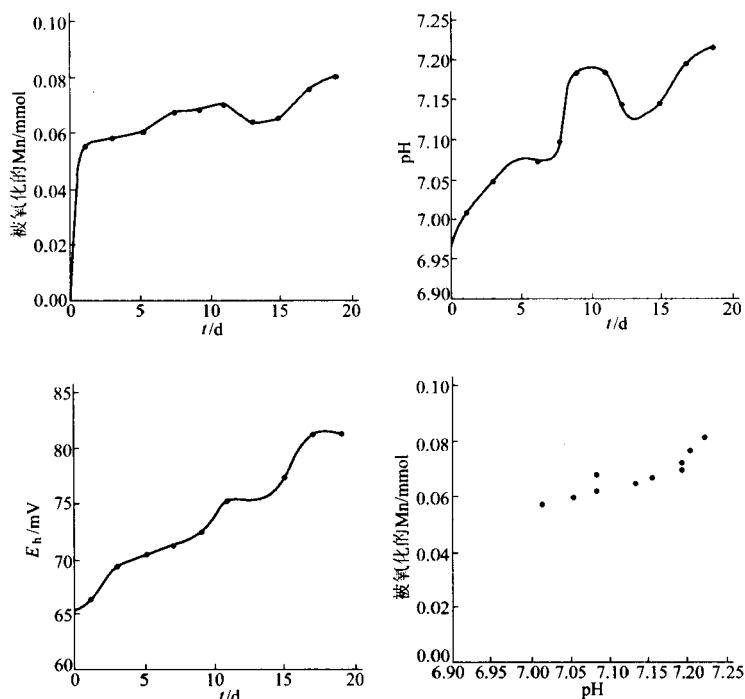


图 5-4 普通生丝微生物氧化纯碳酸锰时各种因素的变化

表 5-3 共生生金菌和普通生丝微生物的混合菌氧化锰实验数据

| 共生生金菌 + 普通生丝微生物 + $\text{MnCO}_3$ 矿石 |      |                 |                                 | 共生生金菌 + 普通生丝微生物 + 纯 $\text{MnCO}_3$ |      |                 |                                 |
|--------------------------------------|------|-----------------|---------------------------------|-------------------------------------|------|-----------------|---------------------------------|
| 时间/d                                 | pH   | $E_h/\text{mV}$ | 被氧化的<br>$\text{Mn}/\text{mmol}$ | 时间/d                                | pH   | $E_h/\text{mV}$ | 被氧化的<br>$\text{Mn}/\text{mmol}$ |
| 0                                    | 7.21 | 76              | 0                               | 0                                   | 7.06 | 71              | 0                               |
| 1                                    | 7.57 | 96              | 0.058                           | 1                                   | 7.18 | 75              | 0.058                           |
| 3                                    | 8.18 | 121             | 0.061                           | 3                                   | 7.18 | 76              | 0.063                           |
| 5                                    | 8.45 | 135             | 0.063                           | 5                                   | 7.36 | 85              | 0.066                           |
| 7                                    | 8.52 | 145             | 0.068                           | 7                                   | 7.56 | 96              | 0.068                           |
| 9                                    | 8.62 | 155             | 0.078                           | 9                                   | 7.69 | 98              | 0.071                           |

续表 5-3

| 共生金菌 + 普通丝微菌 + $\text{MnCO}_3$ 矿石 |      |                 |                                 | 共生金菌 + 普通丝微菌 + 纯 $\text{MnCO}_3$ |      |                 |                                 |
|-----------------------------------|------|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|------|-----------------|---------------------------------|
| 时间/d                              | pH   | $E_h/\text{mV}$ | 被氧化的<br>$\text{Mn}/\text{mmol}$ | 时间/d                             | pH   | $E_h/\text{mV}$ | 被氧化的<br>$\text{Mn}/\text{mmol}$ |
| 11                                | 8.60 | 158             | 0.073                           | 11                               | 7.75 | 106             | 0.073                           |
| 13                                | 8.65 | 158             | 0.083                           | 13                               | 7.75 | 110             | 0.076                           |
| 15                                | 8.59 | 156             | 0.081                           | 15                               | 7.88 | 118             | 0.078                           |
|                                   |      |                 |                                 | 17                               | 8.02 | 127             | 0.081                           |
|                                   |      |                 |                                 | 19                               | 8.09 | 131             | 0.083                           |

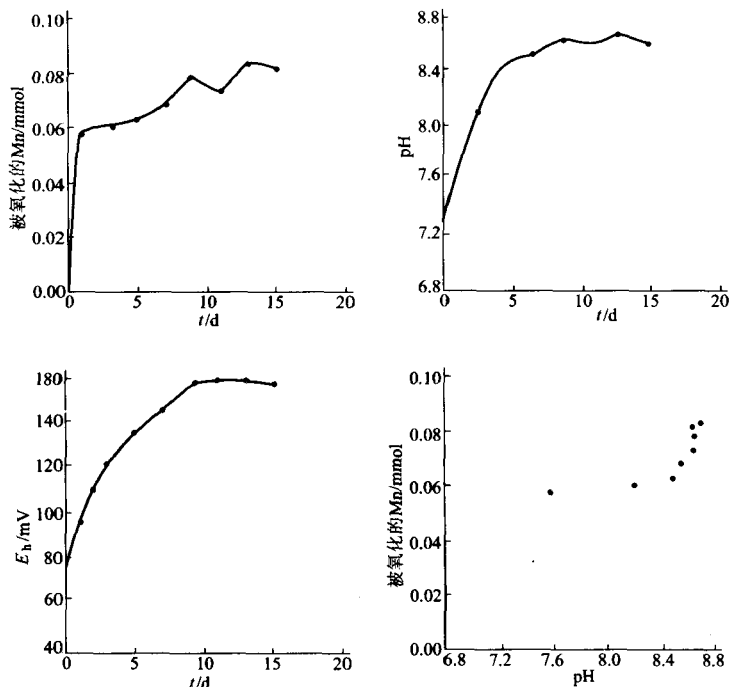


图 5-5 共生金菌和普通丝微菌的混合  
菌氧化碳锰矿石时各种因素变化



同样将富集后的共生生金菌和普通生丝微菌两种菌液、两种菌的培养基以及纯碳酸锰以一定的比例混合，放置在恒温振荡箱内温度保持在 30℃。每隔一定的时间，取菌液制片观察加入纯碳酸锰后的两种细菌的生长情况，并测定溶液的 pH 和  $E_h$  以及被氧化锰的摩尔数。所得数据列入表 5-3 并作图 5-6。

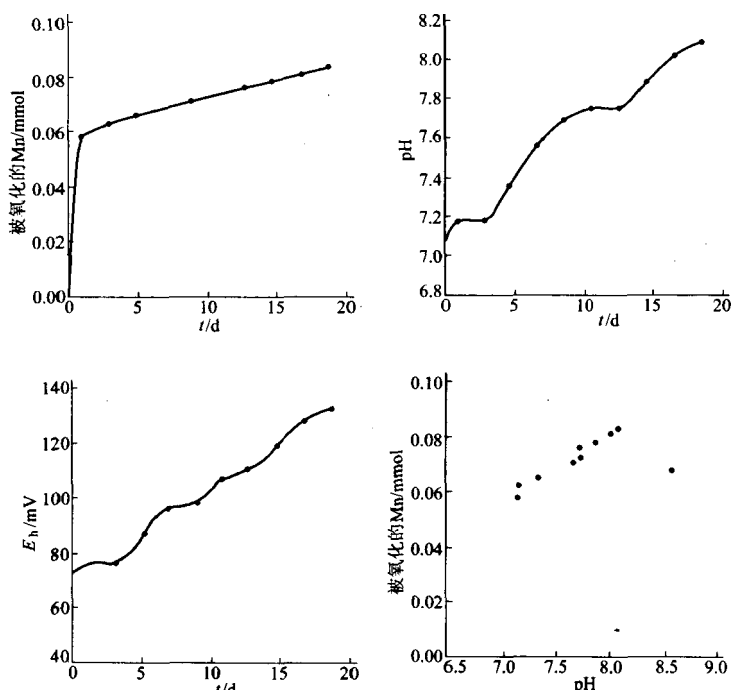


图 5-6 共生生金菌和普通生丝微菌的混合菌氧化纯碳酸锰时各种因素的变化

## 5.5 实验结果分析与讨论

### 5.5.1 共生生金菌对锰的氧化作用

加入碳酸锰矿石后的共生生金菌菌液 菌体生长较为缓慢 但

仍具有周期性，而且其生长变化规律与单纯共生生金菌的生长规律相似。实验结果（表 5-1 图 5-1）表明 溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  以及被氧化锰的摩尔数也都表现出周期性变化。在加入矿石的第 5d 取菌液制片观察，可以看到共生生金菌呈一团团的菌落，上面覆盖有锰的氧化物，这是锰的早期沉积阶段。与此同时，溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  降低，被氧化的锰的摩尔数也减少。这一生长周期为共生生金菌的适应性生长阶段，此阶段菌体发育较小。在进入第二个生长周期时，共生生金菌已适应了生长环境，其数量在不断地增加，个体也在逐渐长大，相应地溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  也随之升高，被氧化的锰的摩尔数也逐渐增加。当氧化进行到第 15d 时 溶液的  $\text{pH}$  又开始下降 从 8.08 至 8.03。同时，镜下观察发现，共生生金菌呈网状和团状集合体分布，并在一些集合体上覆盖有锰的氧化物，锰的沉积进入中期阶段。从第 15d 开始溶液的  $\text{pH}$  持续下降，从 8.03 $\rightarrow$ 7.91 $\rightarrow$ 7.83 相应的  $E_h$  也在下降，被氧化的锰的摩尔数也有所减少。这一阶段，氧化程度最高，以至于在第 19d 时 几乎所有的菌体都被锰的氧化物所覆盖，锰的沉积进入晚期阶段，并达到顶峰期。大量锰氧化物的形成，使得共生生金菌的活动性降低，甚至有些菌体伴随着锰氧化物下沉，导致溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  下降。从图 5-1 可以看到，在与锰的相互作用的过程中，溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  的升高与降低以及被氧化的锰的摩尔数的增加与减少都表现出了周期性，而且三者的周期性变化基本相同； $\text{pH}$  和被氧化的锰的摩尔数表现出了线性的增长趋势。

共生生金菌对纯碳酸锰的氧化过程与碳酸锰矿石基本相似，只是周期较长。在氧化进行到第 11d 时 观察到共生生金菌菌体上附着有锰的氧化物 同时 测定溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  发现二者都下降， $\text{pH}$  从 7.65 降到 7.51， $E_h$  从 +96mV 降到 +93mV 被氧化的锰的摩尔数也减少。同上述碳酸锰矿石的氧化过程一样，随着菌体的不断繁殖和生长 溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  又升高，被氧化的锰的摩尔数也逐渐增加 直到第 19d 时 溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  以及被氧化的锰的摩尔数 才发生第二次的降低（图 5-2）。

共生生金菌对锰的氧化主要决定于细菌数量的多少以及溶液的 pH 和  $E_h$  同时也决定于锰的赋存形式。

细菌氧化锰的动力学方程仍旧没有明确的表达式。以下是一种最常见、最普遍的方法 来确定其氧化速率。

速率表达式为：

$$\frac{d[\text{Mn}]}{dt} = v \quad (5-1)$$

式中  $[\text{Mn}]$ ——被氧化的锰的摩尔数，  
 $t$ ——时间。

$$\text{亦即} \quad d[\text{Mn}] = v dt$$

$$\text{积分得} \quad \Delta[\text{Mn}] = v \Delta t \quad (5-2)$$

以  $\Delta[\text{Mn}]$ —— $\Delta t$  作图 求得直线的斜率 即可得速率  $v$ 。

依据表 5-1 实验数据作图 (图 5-7) 从图中可求得共生生金菌对碳酸锰矿石和纯碳酸锰的氧化速率分别为  $2.3 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$  和  $2.7 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$ 。共生生金菌是一种有机化能营养菌，它对锰的氧化主要是借助于过氧化氢酶而实现的。过氧化氢酶在新陈代谢过程中产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  能够加速  $\text{Mn}^{2+}$  的氧化。共生生金菌在对锰的作用过程中所表现出的周期性变化与细菌以及其他活性物质的新陈代谢有着密切的关系。在氧化作用初始阶段，细菌数量逐渐增多 使得溶液的 pH 和  $E_h$  上升；而当出现锰的氧化物时，pH 骤然下降，这是由于过氧化氢酶催化锰氧化时，分解出大量  $\text{H}^+$  离子，使得溶液的 pH 下降 相应地  $E_h$  也下降。同时，大量锰氧化物覆盖共生生金菌，使得该菌活性减少而下沉，此时所测得的被氧化锰的摩尔数也相应地减少。

### 5.5.2 普通生丝微菌对锰的氧化作用

普通生丝微菌作用于锰的实验结果 (表 5-2 图 5-3 图 5-4) 表明，普通生丝微菌对碳酸锰矿石和纯碳酸锰的氧化与共生生金菌相比不具有明显的周期性，尤其是普通生丝微菌对碳酸锰矿石的作用，几乎表现为直线上升趋势。对纯碳酸锰的作用，尽管在第 13d 时 pH 下降，但也没有共生生金菌的周期性明显。整个实验观

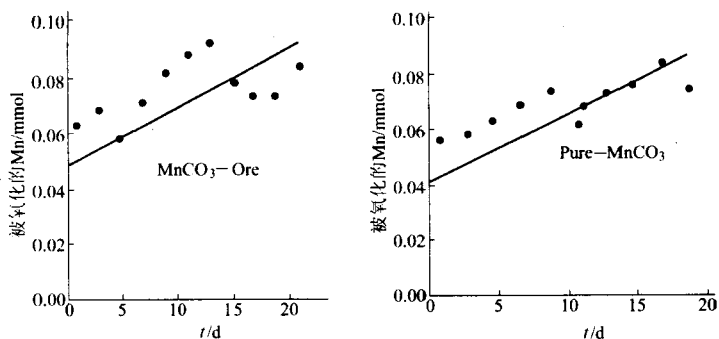


图 5-7 共生金菌氧化碳酸锰矿石和纯碳酸锰时氧化速率的确定

察结果表明 当 pH 值下降时, 溶液中的细菌数量减少; 当有锰氧化物形成时, 它们就会覆盖菌体, 使之下沉于底部 在容器底部可以观察到小球状的氧化锰包裹物。

依据表 5-2 实验数据作  $\Delta[\text{Mn}]-\Delta t$  关系图 (图 5-8) 从图中可得普通生丝微菌对碳酸锰矿石和纯碳酸锰的氧化速率分别为  $3.2 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$  和  $2.7 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$ 。

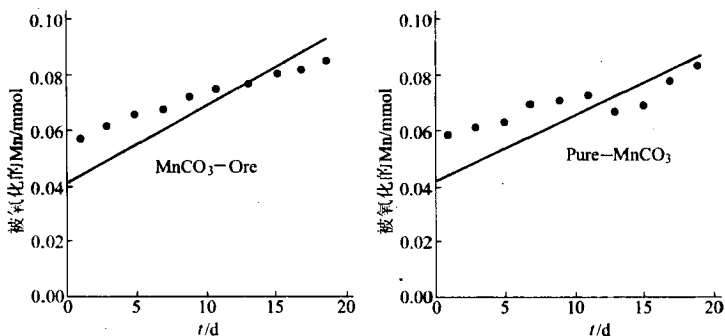


图 5-8 普通生丝微菌氧化碳酸锰矿石和纯碳酸锰时氧化速率的确定

普通生丝微菌对锰的氧化主要是代谢产物对环境的影响，从而引起  $\text{Mn}^{2+}$  的化学氧化。在普通生丝微菌氧化过程中， $\text{pH}$  和  $E_h$  几乎始终保持上升的趋势，只有当锰氧化物沉淀覆盖菌体，细菌活动性减少而下沉时，才出现  $\text{pH}$  下降的趋势。这是由于细菌数量减少，所排泄的碱性代谢物也相应减少， $\text{pH}$  必然会随之下降。

### 5.5.3 共生生金菌和普通生丝微菌的混合菌对锰的氧化作用

共生生金菌和普通生丝微菌混合后对碳酸锰矿石和纯碳酸锰的氧化实验结果(表 5-3 图 5-5、5-6)表明，两种细菌对碳酸锰矿石的作用，有周期性的表现，但周期性很短，在氧化实验进行到第 11d 时，溶液的  $\text{pH}$  下降，从 8.62 降到 8.60，并在镜下观察发现，有少量锰氧化物已覆盖了菌体，这是微菌落的早期矿化。随后  $\text{pH}$  又升高，但紧接着又是一个下降，即从 8.65 降到 8.59。此时观察到在大部分菌体的中心已覆盖着锰氧化物，这是微菌落的晚期矿化。由于锰氧化物的作用，菌体数量相对减少，活动性降低，细菌的氧化作用减弱。共生生金菌和普通生丝微菌混合后对纯碳酸锰的作用，有关  $\text{pH}$ 、 $E_h$  以及被氧化的锰的摩尔数的变化都表现出了逐渐上升的趋势(图 5-6)，但镜下观察表明，细菌的生长仍具有周期性，细菌的大小、形状以及数量都表现出了周期性变化，只是没有影响到整个体系的变化。

依据表 5-3 实验数据作  $\Delta[\text{Mn}]-\Delta t$  关系图(图 5-9)，从图中可得共生生金菌和普通生丝微菌的混合菌对碳酸锰矿石和纯碳酸锰的氧化速率分别为  $4.1 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$  和  $2.9 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$ 。

以上分析表明，细菌数量的变化以及与锰相互作用的结果都影响着溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$ 。通过  $\text{pH}$  和  $E_h$  的升高或降低，可以了解到细菌对锰作用的强弱以及细菌数量的增加与减少。实验结果表明，加入矿石后的菌液，随着细菌数量的增多，溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  在不断地升高，而当出现锰的氧化物沉淀时，溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  随之下降。当附着锰氧化物的细菌下沉时，以及新细菌的数量不断增加时，溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$  又会逐渐地升高。经过一段时间的氧化，又有锰氧化物的形成，此时， $\text{pH}$  和  $E_h$  又相应地降低。这一现象

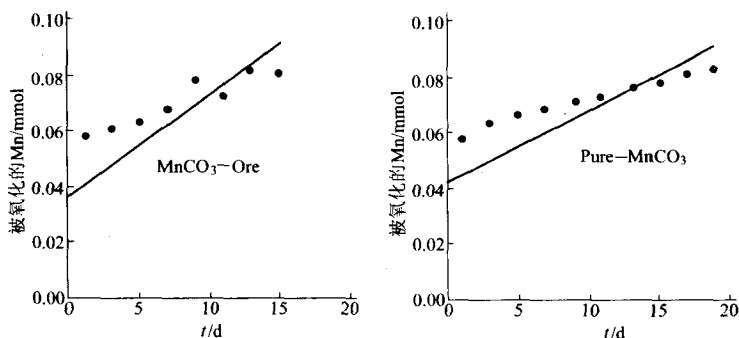


图 5-9 共生生金菌和普通生丝微菌的混合菌氧化碳酸锰矿石  
和纯碳酸锰时氧化速率的确定

表明，随着细菌生长的周期性变化， $\text{pH}$  和  $E_h$  的升降以及锰氧化物的形成都表现为周期性，共生生金菌与锰的作用表现尤为突出。以上分析又表明，共生生金菌、普通生丝微菌以及二者的混合菌能够将低价态的锰氧化为高价态的锰，且在整个氧化过程中，各种细菌对锰的氧化速率是不相同的。对碳酸锰矿石的氧化，共生生金菌和普通生丝微菌的混合菌的氧化速率较大，为  $4.1 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$ ，而普通生丝微菌和共生生金菌分别为  $3.2 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$  和  $2.3 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$ ；对纯碳酸锰的氧化，共生生金菌和普通生丝微菌具有相同的氧化速率 分别为  $2.7 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$  而共生生金菌和普通生丝微菌混合菌的氧化速率为  $2.9 \times 10^{-11} \text{ mol/s}$  相对单一菌体而言较大一些。由此可见，细菌对锰的氧化作用的强弱，不仅决定于细菌数量的多少，而且也决定于细菌的种类以及溶液的  $\text{pH}$  和  $E_h$ 。混合菌的氧化作用比单一菌的氧化作用强。这与细菌的生活习性相关联，一般而言 细菌与其他菌共生时 生长发育得好 就共生生金菌而言，它与真菌在一起时，或在混杂的微生物群系中，繁殖发育得比较快，而单一存在时生长得较慢。自然界中细菌的种类很多，它们相互依赖，共同生存，在锰矿床的形成过程中起着积极的作用。

## 5.6 小结

微生物对锰的氧化作用 不管是直接氧化还是间接氧化 都是微生物本身所含有的酶及其代谢产物作用的结果。微生物的生长及其与锰的相互作用所需的能量都是通过 ATP 能量转运站而获得。

细菌参与下的锰的氧化与无菌条件下锰的氧化相比，有着明显的不同。不加菌的碳酸锰矿石和纯碳酸锰放置 20d 没有任何变化，氧化作用几乎为零；而加菌后的碳酸锰矿石和纯碳酸锰，1d 以后就发生变化，不管是 pH 和  $E_h$ ，还是被氧化的锰的摩尔数都有所改变，就共生金菌氧化碳酸锰矿石而言，1d 后就生成了 0.063mmol 的锰的氧化物。在实验条件下，细菌数量少，种类单一，对锰的氧化作用较弱；而在广阔的自然界中，尤其在湿润的亚热带地区 细菌种类多 数量大 繁殖能力强 对锰的作用将会大大增强。

本次研究所分离的两种细菌在与锰作用的过程中，不仅作用于锰，而且对其他元素也有着影响。Fe 和 P 在此过程中 就发生了变化。以共生金菌氧化碳酸锰矿石为例，把氧化 21d 后的产物以及未经氧化的碳酸锰矿石分别作  $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  以及 P 的化学分析，分析结果 (表 5-4) 表明，经细菌氧化后的碳酸锰矿石的  $Fe^{2+}$  的含量降低，由 3.31% 降到 2.39%， $Fe^{3+}$  的含量增加，由 3.44% 升到 3.74%，P 的含量也降低，由 0.079% 降到 0.073%。可见，在细菌氧化锰的过程中，也能够氧化铁，同时也能够脱磷，这为高磷碳酸锰的选冶提供了一个有利的途径。

表 5-4 碳酸锰矿石的化学分析结果

| 样 品 \ 元 素 | $Fe^{2+} / \%$ | $Fe^{3+} / \%$ | P / % |
|-----------|----------------|----------------|-------|
| 未氧化的碳酸锰矿石 | 3.31           | 3.44           | 0.079 |
| 氧化后的碳酸锰矿石 | 2.39           | 3.74           | 0.073 |

## 6 锰的微生物地球化学

锰在自然界的迁移、沉淀和富集主要受环境因素的制约，其不仅与无机物和有机物相互作用，而且还受到微生物及其新陈代谢所产生的生物化学作用的影响。以往多数研究的是无机界的反应过程，而忽略了有机界的作用。其实，生物尤其是微生物对锰的一系列反应过程都有着显著的影响。锰的微生物地球化学是从 70 年代逐渐发展起来的，目前已有许多学者从不同角度对其进行了研究。涉及到湖泊、淡水热泉、海洋表层水、深海、沉积物等不同环境中锰与微生物的相互作用，以及锰结核、锰矿物和锰矿床形成过程中的微生物作用。锰的微生物地球化学不仅是锰矿床研究中的一个重要方向，而且可以被广泛地应用到环境、农业、冶金等多个领域中。本章综合论述了微生物地质作用过程中锰元素的性状以及微生物迁移、富集和沉淀锰的能力和方式。

### 6.1 生物与锰

在生物的发育过程中，锰作为一种微量元素是不可缺少的。生物与锰相互作用，并以几种方式影响锰的地球化学分布。同时，锰的分布和生物活性也受其化合价态的控制。 $Mn^{2+}$  是生物体所需要的痕量元素而  $Mn^{4+}$  通常对生物没有意义。由于生物通常能反环境梯度聚集锰，所以大多数甚至全部生物都可能具有使锰转移的系统；其中某些锰转移系统已表现为具有细菌、酵母和动物的特征。锰是生物体的基本痕量元素，芽孢杆菌属 *Bacillus* 在孢子形成的早期阶段，某些细菌为了合成其细胞壁五肽都需要锰。另外，有些生物本身就富含锰。归属于泉发菌属 (*Crenothrix*) 和纤发菌属的细菌含有 6% ~ 7% 或者更多的锰，它们像地衣和水藻一样，能够在淡水和咸水中沉积锰，而且能够把溶于水中的锰富集在它们的细胞中。蒂尔 (Thiel, 1925) 实验表明许多普遍存在的



微生物，如真菌、细菌都能够从溶液中富集锰和铁，在停滞的盆地中形成具有价值的矿床。

锰在浓度高时产生毒性，人如果吸入过量的锰粉尘或者含锰的烟雾，或者饮用了被锰污染的水都会中毒。同样，锰对细菌也有毒或者有诱变作用，甚至对酵母也有诱变作用。总之，痕量锰在所有生物的同化作用中都是需要的，但量多了就有毒。

锰在土壤、水环境以及大规模矿床的迁移都与微生物有着密切关系。微生物与锰的相互作用可分为两个主要范畴：(1)锰的氧化和沉积作用；(2)锰的还原和溶解作用。作用于锰的微生物种类很多，不同种类的微生物，如杆菌、鞘菌、真菌、藻类以及它们的混合物都能够影响锰从一种价态向另一种价态转变，并具有催化锰氧化或还原的能力。一些细菌，如生丝微菌和生金菌能够氧化锰，并在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  $Mn$  还原成  $Mn^{2+}$ ，使其运移到活性较大的环境中。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，但是氧化和还原的条件是不同的，它们不能同时进行。布隆费德 (Bromfield, 1976) 和大卫 (David, 1976) 描述了土壤中的节杆菌属在有氧情况下能氧化  $Mn^{2+}$ ，而在无氧条件下还原已形成的氧化物。一种可形成孢子的芽孢杆菌 SG-1 菌株依据其生活阶段的变化，促使  $Mn^{2+}$  氧化或  $MnO_2$  还原。

## 6.2 微生物对锰的氧化作用

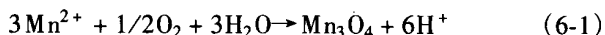
从世纪之交开始，锰的氧化和还原就被认为是微生物催化的反应。在自然环境中，微生物直接或间接地成为锰循环的主要催化剂。许多不同的微生物，包括细菌、藻类、酵母和真菌，都能氧化  $Mn(II)$  或还原  $Mn(III)$ 、 $Mn(IV)$  氧化物。在这些情况下，生物对锰的氧化和还原决定于环境的生长条件。

海水中的  $Mn^{2+}$  的化学氧化是一个缓慢的过程。摩尔根 (Morgan, 1967) 计算了海水中  $Mn^{2+}$  氧化的半周期为 500a。有些

矿物表面，如铁氧化物，对锰氧化的多相催化能适当提高锰的氧化速率，但在最有利的催化条件下，氧化半周期仍旧是几个月或几个星期。与此相比，在微生物的作用下，锰的氧化速率能迅速提高，氧化周期只有几天。

微生物催化  $\text{Mn}^{2+}$  的氧化已经在许多环境下得到了证实，如湖泊、淡水、热泉、海洋表层水、海湾水以及沉积物等。 $\text{Mn}^{2+}$  在水环境中的氧化主要是微生物过程。因此，水环境中的  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  矿物通过微生物催化沉积的可能性很大。在大多数环境中，由于氧化锰的细菌能够激发和加速矿物和矿石的沉积，在地球化学循环过程中起着重要作用。革兰氏阳性和革兰氏阴性细菌都能催化锰的沉积，而且一些细菌的活动在环境方面具有特殊的意义。在淡水生态系统中，锰的生物氧化一般归属于纤发菌、土微菌、生金菌、生丝微菌以及球衣菌属。在温暖的夏季水域里发育有大量的细菌能够积极主动地转移溶解的  $\text{Mn}^{2+}$ ；而在冬季冷水域里，活动的锰细菌较少，因此，在这一时期，在地球化学循环过程中微生物的控制作用减弱。细菌这一明显的新陈代谢活动使得锰的行为也表现出年循环的变化特征。

锰氧化物的价态和晶形依据环境条件（ $\text{pH}$ 、 $E_h$ 、温度、盐度、 $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{O}_2$  的浓度以及微生物的作用）变化。在有氧条件下， $\text{Mn}^{4+}$  占有一定优势。在海洋沉积物和结核中， $\text{Mn}^{4+}$  化合物是主要产物。哈斯丁斯（Hastings）和爱默生（Emerson）认为海洋环境中的  $\text{Mn}^{4+}$  氧化物通过两步过程间接形成，首先是  $\text{Mn}^{2+}$  氧化形成黑锰矿：



随后是  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  歧化为  $\text{MnO}_2$ ：



式 6-1 和式 6-2 的总反应：



化学实验结果表明，从不同种类低价态中间物形成  $\text{Mn}^{4+}$  氧

化物的两步过程是可行的。与此相比，在反应式 6-3 中 微生物可催化  $Mn^{2+}$  直接氧化为  $Mn^{4+}$ ，没有中间物的形成。虽然两种过程的净反应化学计量是相同的，但它们的氧化机制却不同。微生物氧化锰的机制可以是直接作用也可以是间接作用，其可能的方式如下：

(1) 直接作用：

1) 锰结合组分：

蛋白质；

多糖-蛋白质复合物；

细胞壁组分。

2) 锰氧化酶。

(2) 间接作用：

1) 自由基和氧化剂的产生：

过氧化氢；

过氧化物。

2) 氧化还原环境的改变：

氧的产生；

② pH 改变  $CO_2$  的消耗 氮的释放。

### 6.2.1 直接氧化

微生物对锰的直接氧化主要表现为两种效应，即酶的催化和可增强自氧化的各种细胞伴生物质的专属性结合。一些氧化锰的细菌能够合成蛋白质、碳水化合物以及其他一些能在细胞内或细胞上结合、聚集进而增进锰的自氧化的物质。在大多数情况下，死亡的细菌和细胞萃取物催化锰的结合和氧化，通过结合锰降低氧化活化能或增加反应物质浓度，加速反应进程。

#### 6.2.1.1 结合和氧化锰的蛋白质

最近已从多方面鉴定、纯化和总结出了结合和氧化锰的蛋白质的特征 (表 6-1)。

表 6-1 纯化的和部分纯化的结合和氧化锰的蛋白质

| 生 物        | 类 型              | 活 性 |      | 形 式        |
|------------|------------------|-----|------|------------|
|            |                  | 结 合 | 氧 化  |            |
| 生盘纤发菌      | 胞外蛋白质            | +   | +    | 纯化         |
| 芽孢杆菌 SG-1  | 孢子外壳蛋白质<br>纯化蛋白质 | +   | +    | 孢子外壳, 部分纯化 |
| 假单肥菌       | 胞内蛋白质            | +   | +    | 原始提取物      |
| 假单肥菌和柠檬酸杆菌 | 胞内蛋白质            | +   | 没有试验 | 原始提取物      |
| 节杆菌 37     | 胞内蛋白质            | +   | 没有试验 | 原始提取物      |
| 细菌 FMnl    | 胞外质或膜蛋白质         | +   | 没有试验 | 原始提取物      |

亚当斯 (Adams) 和吉尔斯 (Ghiorse) 以及布格尔德 (Boogerd) 和德弗里得 (de Vrind) 分别报道了来自于生盘纤发菌 SS1 氧化锰胞外蛋白质的分离、纯化和最初特征。纤发菌通常是有鞘的生物体, 但生盘纤发菌 SS1 是一个突变体, 失去了有组织的鞘, 在结构上产生了非组织的胞外多糖和蛋白质外聚合物。结合和氧化锰的蛋白质可以从胞外生长基纯化。在十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳中, 纯化的氧化蛋白质通常与多糖物质相关联, 在突变体中这种蛋白质可能是胞外非组织蛋白质和多糖物质的组分, 可能也是原细菌鞘体的组分。然而, 在纯化过程中大多数氧化锰的作用都会失去, 因而其他因素或细胞组分在生盘纤发菌 SS1 氧化  $Mn$  过程中是很重要的。在成批培养中  $Mn$  抑制 SS1 的生长, 亚当斯 (Adams 和吉尔斯 Ghiorse)<sup>[18]</sup> 推测  $Mn(II)$  的氧化不能为生长提供能量, 更为可能的是把  $Mn(II)$  转变为  $MnO_x$ , 降低  $Mn(II)$  的毒性, 在自然界中这种物质与鞘体相关联。

芽孢杆菌 SG-1 的一种孢子蛋白质与结合和氧化  $Mn$  的蛋白质相联系。芽孢杆菌 SG-1 有生长力的细胞不具有结合和氧化锰的能力。这种作用只存在于孢子外被中, 分离的孢子外被可以作

为整体孢子以同样的速度结合和氧化  $Mn$ 。对于大多数氧化  $Mn$  的细菌 其氧化  $Mn$  的能力是特殊的和特定的，不是所有细菌的孢子都能氧化  $Mn$ 。

从近海岸锰沉积物分离出的芽孢杆菌 SG-1 菌株 其成熟的孢子通过结合和催化，加速  $Mn^{2+}$  的氧化。这种氧化活动多数在孢子表层上进行。SG-1 孢子在比较大的  $Mn^{2+}$  的初始范围内 ( $10^{-9} \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ) 结合和氧化锰。在海洋环境中，溶解的  $Mn$  变化于  $10^{-9} \text{ mol/l}$  (海水) 到  $10^{-4} \text{ mol/l}$  或更高 沉积物孔隙水) 浓度之间。因而在所有的海洋环境中 孢子对  $Mn^{2+}$  的结合是非常活跃的。如果孢子浓度较高，也会影响自然界中锰的化学性质。

细菌氧化锰所形成的氧化类型决定于细菌种类和各种环境因素。哈斯丁斯 (Hastings) 和爱默生 (Emerson) 用赫姆 (Hem, 1983) 和林德 (Lind, 1983) 所建立的锰氧化非平衡热力学模型预测了在一定 pH 和  $Mn^{2+}$  浓度下，由孢子形成的锰氧化物的氧化状态。当  $pH = 7.5 \sim 7.6$ ,  $Mn^{2+}$  浓度大于  $3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  时 形成  $Mn_3O_4$  当  $Mn^{2+}$  浓度小于  $3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  时  $Mn_3O_4$  老化为  $\gamma\text{-MnOOH}$  当浓度小于大约  $10^{-6} \text{ mol/l}$  时  $Mn_3O_4$  和  $\gamma\text{-MnOOH}$  歧化为  $MnO_2$ 。

#### 6.2.1.2 原始提取物对锰的结合和氧化作用

最近几年来对原始细胞提取物能结合和氧化  $Mn$  的酶作用已有了报道 (表 6-1)。琼格 (Jung, 1979) 和施韦斯弗思 (Schweisfurch, 1979) 证明了假单孢菌的原始提取物具有结合和氧化  $Mn$  的胞内蛋白质。在剩余的培养介质中和细胞壁和细胞膜中都没有这种作用。这种蛋白质在该生物体生长和代谢过程中的实际作用不太清楚。琼格 (Jung, 1979) 和施韦斯弗思 (Schweisfurch, 1979) 认为在稳定的生长相形成以后  $Mn$  的氧化作用才能发生，而新蛋白质的合成作用是不可能发生的 只是 先存蛋白质的活性已有所改变。 $Mn$  从原始提取物溶液中迁移的特性已在从土壤分离出的假单孢菌属和柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*) 中证实。从这两种生物体分离出的原始无细胞提取物的酶作用也能催化  $Mn$  的氧化。

### 6.2.1.3 外多糖

存在于细胞壁外面的胞外聚合物（例如，多糖蛋白质复合物、荚膜、粘液）在自然界的细菌中经常可以观察到。这样的外聚合物可能会形成明显的结构，也可能不会形成明显的结构。超微结构证据表明  $Mn$  的氧化物与许多（不是大多数）沉积  $Mn$  的细菌的细胞表面的酸性多糖有着联系。外加的间接证据暗示了酸性多糖可以成为结合和氧化  $Mn$  的晶格点。许多作者认为  $Mn$  首先被多糖结合，然后由于  $Mn$  浓度的增加发生自氧化或由特定的氧化锰的蛋白质氧化。然而，吉尔斯（Ghiorse）强调尽管酸性多糖的存在与  $Mn$  沉积一致，但  $Mn$  的沉积不只是决定于这些多糖的简单存在；即使有多糖的存在，锰氧化物也不一定能存在，因此，其他因素也影响着  $Mn$  的氧化。尼尔逊（Nealson, 1980）和特博（Tebo, 1980）也观察到  $Mn$  氧化物的沉积与细胞表面的酸性多糖相联系。例如芽孢杆菌 SG-1 最外层的孢子外被层由钉红染色物质所包围， $Mn$  明显地沉积在这个层里。

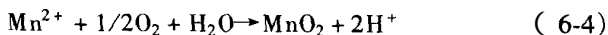
### 6.2.1.4 细胞壁组分

细胞壁和外膜组分有重要的离子交换能力，能够结合包括  $Mn$  在内的许多二价阳离子。这种结合是否能增强  $Mn$  的自氧化能力目前还不知道，但可以认为这对于细菌活的群体而言没有意义，因为所有异养真菌都有能进行离子交换的细胞壁，然而只有数量有限的细胞壁被认为可以结合和氧化  $Mn$ 。当生物体死亡后，沉淀就不断地被压在沉积物内，这些宏观分子对  $Mn$  的沉积而言，也许是重要的成核点。

### 6.2.1.5 酶的氧化

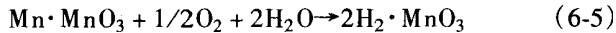
一些细菌在酶的作用下能直接氧化锰，主要有两种不同的氧化机制。其中一种机制是有关游离  $Mn^{2+}$  离子的氧化，另一种是关于吸附在锰氧化物上的  $Mn^{2+}$  离子的氧化。

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



根据这个反应式,  $\text{MnO}_2$  的氧原子一个来自  $\text{O}_2$  另一个来自  $\text{H}_2\text{O}$ , 在其形成过程中伴随有质子的释放。

机制 2: 锰氧化酶通过细胞色素把电子转移到氧, 氧化吸附在锰氧化物上的  $\text{Mn}^{2+}$  这种酶是一种组分酶 与机制 1 的氧化酶不相同 不能氧化游离的  $\text{Mn}^{2+}$  离子:



因为  $\text{Mn}^{2+}$  被吸附到  $\text{MnO}_2$  才能被氧化, 这个反应也许至少包括两个过程 首先是  $\text{Mn}^{2+}$  被  $\text{MnO}_2$  吸附, 同时伴随有质子的释放 随后是吸附  $\text{Mn}^{2+}$  的迅速氧化。这个过程表明, 少量  $\text{MnO}_2$  的形成有利于锰的氧化。

有机化能营养菌对锰的氧化多数是借助于酶催化完成的。纤发菌、节杆菌和生金菌都可以通过催化反应直接氧化锰。节杆菌菌株 B 利用位于细胞质膜中的酶, 通过机制 1 氧化锰。从深海沉积物和铁锰结核中分离出的节杆菌 No.37 具有组分酶, 能够按照反应机制 2 氧化吸附的  $\text{Mn}^{2+}$ 。该菌种的细胞萃取物在 Fe-Mn 氧化物或锰结核存在的情况下, 也能催化锰的氧化。

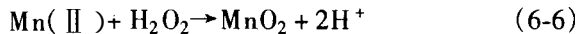
### 6.2.2 间接氧化

许多微生物在其生长过程中, 通过新陈代谢作用改变其环境的  $E_h$  或 pH, 在锰的氧化过程中起着间接作用。一些细菌通过消耗或产生  $\text{O}_2$  以及还原化合物的排泄改变着它们自己微环境的  $E_h$  这样会引起锰的  $E_h$ -pH 关系图上某些锰化合物稳定性的改变。尤其是  $\text{CO}_2$  的消耗以及氧的增加会创造一个氧化环境, 有利于低价锰向高价锰的转变。另外, 细菌所排泄的碱性代谢产物会使环境的 pH 升高, 也有利于锰氧化物的形成。但环境的 pH 值不能太高, 否则就会抑制细菌对锰的氧化。衣原体单胞菌 (*Chlamidomonas*)、柄球菌、库兹涅佐夫氏菌、瑙曼氏菌 (*Nau-maniella*)、生金菌、土微菌、生丝微菌、节杆菌等都能引起锰的间接氧化。

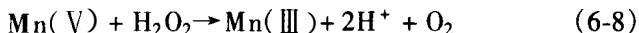
#### 6.2.2.1 过氧化氢的产生

杜比尼娜 (Dubinina, 1979) 认为几个属性的细菌包括节杆菌、

纤发菌和生金菌都能借助于过氧化氢的产生催化  $Mn$  的氧化。这种氧化一般在高 pH 值时发生，其机制表示如下：



该氧化被认为能够保护细胞不受细胞自己产生的过氧化氢毒性的影响。还有一些研究者发现  $Mn$  是一种蛋白质的组分，这种蛋白质被称之为伪过氧化氢酶，通过下列反应催化  $H_2O_2$  的歧化作用：



这些反应很好地反映了  $Mn$  与作为氧化剂和还原剂的过氧化物相互作用的能力。

#### 6.2.2.2 自由基或氧化剂的产生

在许多情况下，活的细胞常常能产生像过氧化物或羟基之类的氧化剂。当这样的氧化剂形成时，通常用来处理过氧化物歧化酶(SOD), SOD 是一种含有金属的酶，几乎存在于所有活细胞中。细菌的 SOD 含有锰或铁，而真核生物的 SOD 含有 Cu 和 Zn。即使没有 SOD，过氧化物也能快速地氧化  $Mn(II)$ 。于是得出这样一种假设， $Mn(II)$  确实可以作为对氧敏感的细菌的解毒剂，例如植物乳杆菌 (*Lactobacillus plantarum*) 该菌没有 SOD。在其他保护机制缺少的情况下， $Mn$  在抵御氧的过程中起着关键性的作用。除了氧化  $Mn$  的再循环机制外，这个过程最终结果会导致细胞内氧化物的聚集，这种现象在活细胞中一般不会观察到。对于植物乳杆菌，细胞可以聚集百万分之一摩尔的  $Mn(II)$ ， $Mn(II)$  与过氧化物相互作用形成  $Mn(III)$ ，而  $Mn(III)$  在还原型辅酶 I 的作用下，通过还原作用又循环成还原型状态。

#### 6.2.2.3 $E_h$ 和 pH 的改变

许多  $Mn$  的氧化反应都需要氧分子的存在(表 6-2) 因而任何一种能产生氧的生物都有可能提高  $Mn$  的氧化速率。再者， $Mn$  的氧化对于 pH 是二级反应，所以能提高 pH 的生物也就能促进  $Mn$  的氧化。常常与自然界  $Mn$  氧化剂相关联的浮游植物，借助光合作用产生  $O_2$  和消耗  $CO_2$  非常适合于这种角色。有关这种观



点最直接的证据是最近在纽约奥尼达 ( Oneida)湖所发现的蓝细菌对 Mn 的氧化。实验室和野外研究证实在浮游植物丛周围存在着氧和 pH 的微梯度。在浮游植物周围的微环境，氧过饱和， pH 值为 10 或更高。这样的条件有利于 Mn 的快速氧化 成为浮游藻类主要的氧化方式。在这些研究中， Mn 的氧化决定于有效的光合作用。加入到介质中的强缓冲剂可以抑制 Mn 的氧化 这说明氧化机制本身就能借助 CO<sub>2</sub> 的逸出而提高 pH。

另一种氧化 Mn 的可能机制是借助于氨的产生改变 pH。在许多富含蛋白质的环境里，局部 pH 通常随着氨基酸脱氨基作用和氨的聚集而改变。这种机制对于真菌氧化 Mn( II 而言是很重要的，但是该过程的重要性在实验室和自然界中仍旧没有得到直接的证实。

表 6-2 Mn( II 氧化为锰的氧化物

| 氧化 反 应  | 文 献 |
|---|-----|
| $Mn^{2+} + 1/2O_2 + 2OH^- \rightarrow MnO_2 + H_2O$           |     |
| $Mn^{2+} + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 2H^+$            | 19  |
| $Mn^{2+} + 1/4O_2 + 2OH^- \rightarrow MnOOH + 1/2H_2O$        | 19  |
| $Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$             | 19  |
| $Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnOOH + 3H^+ + e^-$              | 19  |
| $Mn^{2+} + 1/4O_2 + 3/2H_2O \rightarrow MnOOH + 2H^+$         | 6   |
| $Mn( II ) + O_2 \rightarrow MnO_2(s)$                         |     |
| $Mn( II ) + MnO_2(s) \rightarrow [ Mn( II ) \cdot MnO_2 ](s)$ |     |
| $[ Mn( II ) \cdot MnO_2 ](s) + O_2 \rightarrow 2MnO_2$        |     |
| $3Mn^{2+} + 1/2O_2 + 3H_2O \rightarrow Mn_3O_4(s) + 6H^+$     | 17  |
| $2MnOOH(s) + Mn^{2+} \rightarrow Mn_3O_4(s) + 2H^+$           | 17  |

### 6.2.3 小结

所有活的生物体实际上都需要微量的 Mn 而且这些生物体

已被证明具有把  $Mn(II)$  转移到细胞的有效系统 然而 确定一个限制  $Mn$  生长的条件是很困难的。与一般的代谢需求相比, 氧化  $Mn$  的能力只在有限的微生物中发现。这种特征已经普及到不同类型的细菌中 这表明氧化  $Mn$  系统的不同类型在演化过程中可以单独出现多次。到目前为止, 仍然不太了解大多数氧化  $Mn$  微生物所具有的氧化  $Mn$  能力的生理学意义。当然, 已有一些证据说明  $Mn(II)$  的氧化可以抵制  $Mn$  对异养细菌的毒性。假若不是解毒 那么  $Mn$  的氧化怎样才能与细胞代谢联系起来呢? 对这个问题目前还没有答案。

如果想要了解锰氧化与氧化  $Mn$  微生物生理学之间的关系,  $Mn$  氧化的生物化学知识(催化机制、特定细胞组分反应的速率、结合和氧化  $Mn$  的不同细胞组分的相关能量)是必需的。很明显, 以后工作的主要目标应当针对于了解革兰氏阳性和阴性细菌的多糖蛋白质复合物、细胞壁、外膜 和孢子外被 组分以及能结合和氧化  $Mn$  的特定蛋白质, 在结合和增强  $Mn$  氧化过程所起的特殊作用。

### 6.3 微生物对锰的还原作用

还原锰的细菌很多, 且具有不同的还原机制, 既可以借助于酶 也可以通过各种代谢物 如有机酸和过氧化物等 的作用进行。在某些方面, 细菌作用下  $Mn$  的还原机制要比细菌作用下  $Mn$  的氧化机制好理解一些 因为  $Mn(III)$  和  $Mn(IV)$  还原的一些间接方式最近已被证明。就像  $Mn$  的氧化一样 表 6-1) 还原机制也可以分为直接和间接两个过程:

#### (1) 间接作用:

##### 1) 无机还原剂的产生:

过氧化氢 ( $H_2O_2$ );

硫化物 ( $S^{2-}$ );

亚铁 ( $Fe^{2+}$ )。

##### 2) 有机还原剂的产生:

有机酸；  
有机硫醇；  
醌、酚。

3) 胞外触媒。

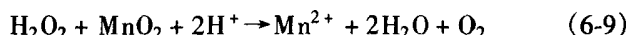
(2) 直接作用 催化  $Mn(IV)$  还原的酶：

- 1) 锰还原酶
- 2) 其他还原酶

### 6.3.1 间接还原

#### 6.3.1.1 过氧化氢

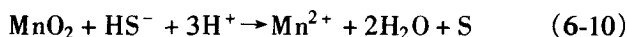
一些证据表明  $Mn(IV)$  在细菌产生的过氧化物作用下还原，反应按照下式进行：



杜比尼娜 (Dubinina, 1979) 认为过氧化物的产生可以促进  $Mn$  的还原，同时也受过氧化氢酶的抑制。吉尔斯 (Ghiorse)<sup>[5]</sup> 也证实了芽孢杆菌 29 借助过氧化物的产生还原  $Mn(IV)$  并提出了一种模型。有趣的是 如果过氧化物的形成是一种自然发生的机制 那么它只在具有分子  $O_2$  的环境里发生。这样的环境存在于产氧的土壤里，根际细菌或真菌可能参加植物生长中  $Mn$  的活动。目前在缺  $O_2$  的情况下  $H_2O_2$  的产生机制还有待于证实。

#### 6.3.1.2 硫化物

硫化氢 ( $H_2S$ ) 是  $Mn(IV)$  强有力的还原剂 反应很迅速 按照下列化学计量式进行：



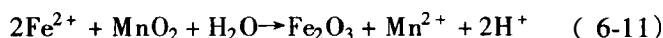
因而，能产生游离硫化物作为硫化合物（如  $SO_4^{2-}$ ， $S_2O_3^{2-}$ ）异化还原终端产物的一些细菌都是潜在的还原  $Mn$  的生物体。伯丁格 (Burdige) 和尼尔逊 (Nelson)<sup>[2]</sup> 在从近海沉积物获得的脱硫弧菌 (*Desulfovibrio*) 的两种分离物中证实了这一说法。该菌种的生长与硫化物的产生相耦合，同样也与  $Mn(IV)$  的还原相关联。他们认为在无氧的海洋环境 沉积物和无氧盆地 中 硫酸盐的还原（如硫化物的产生 代表着  $Mn(IV)$  还原的主要机制 而且 在一些

环境里,  $Mn$  可以作为氧和硫循环过程中的还原能力的载体, 如图 6-1 所示。对过氧化物而言, 还原机制是严格的无机氧化还原反应, 尽管这种机制的出现被限制在能支持还原异化硫和硫酸盐细菌生长的无氧带中。

除了还原硫酸盐细菌以外, 还有许多细菌能够把硫代硫酸盐 ( $S_2O_3^{2-}$ ) 还原歧化为亚硫酸盐 ( $SO_3^{2-}$ ) 和硫化物 ( $S^{2-}$ ) 这可以导致  $Mn(IV)$  快速还原。再者, 虽然该还原机制严格来讲是无机的, 但硫化物来自不同的硫化合物, 通过不同的机制产生。

### 6.3.1.3 亚铁

亚铁  $Fe^{2+}$  在酸性和中性 pH 条件下是  $Mn(IV)$  氧化物的还原剂, 在无氧条件下能引起  $Mn$  的快速还原。因而, 任何一种成熟的还原铁的细菌, 在适宜条件下可以成为一种很好的还原  $Mn$  的细菌。许多细菌都能还原  $Fe(III)$ 。几乎所有富含氧化型  $Mn$  的沉积物都含有  $Fe$ , 所以不必要考虑一种元素从另一种元素分离时, 其含量的降低。就硫化物还原  $Mn$  来看, 最终的还原是简单的无机氧化还原反应:



环境中锰氧化物的存在, 在没有还原产物 ( $Fe^{2+}$  或  $S^{2-}$ ) 出现的情况下, 也能引起铁或硫酸盐的还原。 $Fe^{2+}$  在锰氧化物全部还原后才能聚集。另外, 把  $MnO_2$  加入到聚集  $Fe(II)$  的培养基中会引起  $Mn(II)$  的即刻出现和  $Fe(II)$  的共同消失。从环境观点来看, 可以得出一个重要的含义, 即虽然一个过程如  $Mn$  的还原/溶解, 通过实验测定可以观察到, 而驱动力和对该过程起作用的生物体有可能会产生不同的作用。相反, 如果某一生物体通过聚集  $Fe^{2+}$  和  $S^{2-}$  分别控制  $Fe$  或  $S$  的还原, 那么这些过程中可能会出现锰氧化物含量降低的假象。

### 6.3.1.4 有机酸

有机化合物还原  $Mn(III/IV)$  的研究已有报道。pH 强烈地影响着这些反应, 当 pH 值为 5 或小于 5 时, 几乎所有能被测定的有机酸都能催化  $Mn$  的还原, 而当 pH 为 7.2 时, 只有丙酮酸盐和草

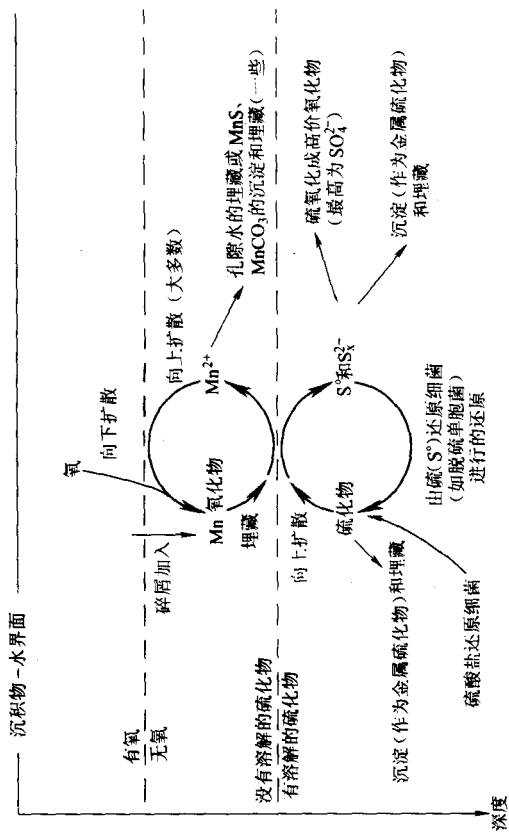
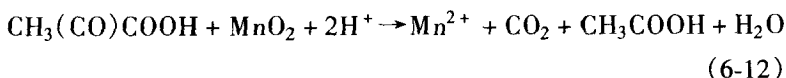


图 6-1 Mn 作为  $O_2$  和硫化物之间电子载体的模型

酸盐在  $Mn$  的还原中起积极作用。丙酮酸还原  $Mn(IV)$  就是这种类型反应的一个例子：



一些能排泄有机酸和降低  $pH$  的生物体可能用锰氧化物作为终端电子吸收剂。锰氧化物的还原在有氧和无氧条件下都能进行，当  $pH$  值较低时还原进行得更快。当细胞迁移后，聚集在生长媒介中的代谢物也能还原  $Mn$  氧化物，这些代谢物是丙酮酸盐和乙酸盐。生物体在无氧条件下的生长归功于作为终端电子吸收剂的锰氧化物和  $pH$  缓冲剂<sup>[6]</sup>。

#### 6.3.1.5 有机硫醇、酚和醌

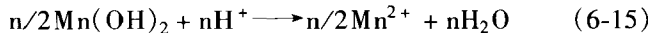
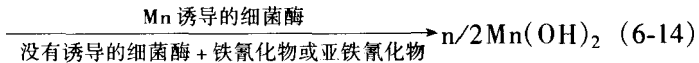
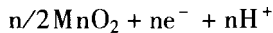
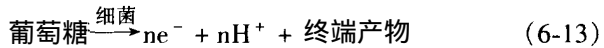
有机硫醇、酚和醌能快速还原锰氧化物。这些反应在细菌纯培养基中不能观察到，但在没有详细研究的情况也没有理由不再讨论它们。在限制营养或强制条件下，细菌能释放许多不同种类的化合物，上述有机化合物也有被释放的可能。斯顿 (Stone, 1984) 和摩尔根 (Morgan, 1984) 在  $pH = 7.2$  时检测出了一些有机化合物，而对  $Mn$  还原最具活性的有儿茶酚、3,4-二羟苯甲酸、硫代水杨酸盐和氢醌。如果一个生物体能形成氧化和还原形式的分异转移系统，在锰氧化物存在的无氧条件下，这样的化合物有利于  $Mn$  的还原。

在上述讨论的所有反应中，细菌作用下  $Mn$  的还原机制与细胞指定过程  $H_2O_2$  的排泄、硫异化、铁异化、有机酸的排泄的生理学相联系。因而，所讨论的问题成为微生物新陈代谢的一部分，还不只是生物化学本身。在许多环境，这样的反应都占有一定优势，甚至可以避免对由呼吸细菌所产生的直接反应的需求。

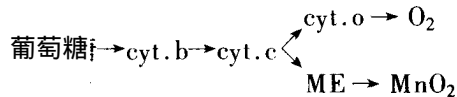
#### 6.3.2 直接还原

$Mn$  的直接还原是指细胞作用下  $Mn$  的还原过程，在该过程中，氧化锰在电子转移体的作用下还原（例如，借助于与电子转移相联系的  $Mn$  还原酶系统）。特林布尔 (Trimble, 1968) 和爱利克 (Ehrlich, 1968) 广泛地研究了用葡萄糖作为电子给予体来还原锰

的芽孢杆菌 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：



在这些反应中， $MnO_2$  作为终端电子接受体，与电子转移体有着密切联系。 $MnO_2$  的还原体系包含着细胞色素 (cyt.) b、c 和 o 以及金属酶 (ME) 可能的途径为：



几种微生物，如多粘芽孢杆菌借助于异化型硝酸盐还原酶还原  $Mn^{4+}$ ；而乙酸钙不动杆菌 *Acinetobacter calcoeticus* 通过同化型硝酸盐还原酶还原  $Mn^{4+}$ 。

尽管许多研究表明细菌可以把 Mn 还原和有机质的氧化相联系，但这种还原在无氧环境有机碳矿化过程中的重要性还不清楚。虽然一个早期研究证实在无氧条件下，在一定数量的生物氧化还原反应中 锰氧化物可以代替  $O_2$  作为电子接受体，但纯的细菌培养基研究表明，作为电子接受体的  $O_2$  不会抑制微生物 Mn 的还原。直到最近，只报道了一种有关专性无氧条件下微生物作用下 Mn 的还原，该研究在纯培养基中不能进行。那么，专性厌氧的 Mn 的直接还原剂具有什么特征呢？爱利克 (Ehrlich, 1987) 阐述了以下几个重要特征：

- (1) 对于锰氧化物而言，生物体更喜欢无氧条件；
- (2) 细胞与不溶锰氧化物的相接触对 Mn 的还原而言是必需的；
- (3) Mn 还原所需的条件 pH 温度等 应当与酶过程相一致；
- (4) 生物体应当把厌氧生长与锰氧化物的还原相耦合。

### 6.3.3 小结

许多研究已清楚地证实一些细菌能引起锰氧化物的还原。细菌排泄的代谢产物也可以作为  $Mn$  还原的间接媒介。以这种方式实现  $Mn$  还原的化合物有硫化物、有机酸、硫醇、酚、醌、 $H_2O_2$  和  $Fe(II)$ 。还有一些细菌能够借助于与电子转移相关联的  $Mn$  还原酶系统直接还原锰氧化物。

## 6.4 锰的生物沉积

### 6.4.1 沉积锰的细菌及生理学特征

细菌在细胞外结构沉积锰氧化物的能力很早以前就被认知，19世纪就对沉积锰的细菌球衣菌、纤发菌属和细枝发菌属 (*Clonothrix*) 进行了描述。沉积  $Mn$  的生物体赋存于湖泊、池塘、泥沼、沼泽和排水沟等中性水域的铁锰沉积物中。沉积  $Mn$  的细菌也存于水井和水分布的系统中，在这些系统中可能会引起阻塞问题。

借助于金属结壳的形态特征结构，在自然环境中找到了一些沉积锰的细菌。一些细菌已被分离，但只有少数能在纯净培养基中进行广泛的研究，所进行的研究大多数是有关结构方面的。在某些情况下  $Mn$  沉积的催化机制也得到了认识。

沉积锰的细菌普遍存在，几乎在生物圈中有锰氧化物存在的每一个地区的样品中都能发现，从深海热液喷发口到沙漠岩石表面都有沉积锰细菌的存在。能沉积  $Mn$  的微生物有球衣菌、纤发菌、泉发菌、细枝发菌、生金菌、鞘铁菌 (*Siderocapsa*)、土微菌、生丝微菌和其他异养细菌、真菌、藻类和原生动物。这些生物体在实验条件或自然环境下都能沉积  $Mn$ 。沉积  $Mn$  微生物的广泛分布表明微生物在锰氧化物以包壳、结核、凝聚状颗粒和表面膜在土壤、沉积物和水环境自然聚集的过程中起着重要作用。一般而言，微生物尤其是细菌和藻类可以改变微环境条件（例如提高  $pH$  和  $E_h$ ），导致  $Mn$  的氧化；微生物也能促进氧化反应酶的催化机制。

$Mn$  沉积与细菌的细胞结构有着密切联系，通常金属氧化物



的沉积与胞外聚合物相关联。因为细菌聚合物在自然环境中是常见的，所以可以认为自然界中锰氧化物的沉积与细菌的胞外聚合物相联系。聚合物由酸性多糖、蛋白质或多糖-蛋白质-类脂体组成，这些组成物在金属结壳的细菌结构中可以发现。

依据于超结构证据（核区、核糖体、存储体、质膜和鞭毛）以及考虑到自然条件下（有氧、中性 pH）Mn 的化学性质，可以提出与聚合物有关的 Mn 沉积的假想机制。在这个机制里，游离的  $Mn^{2+}$  首先结合到具负电荷的聚合物，然后在聚合物基质中， $Mn^{2+}$  在细菌产生的氧化酶和氧化因素的作用下氧化。一旦锰氧化物在聚合物基质沉积，非生物表面催化作用也能加速沉积速率。因而生物和非生物催化作用在这种机制里都存在。

对富集的细胞悬浮物和细胞提取物的研究表明，许多细菌都具有催化 Mn 氧化的酶系统。在某些情况下也包括呼吸酶系统和抵御  $O_2$  毒性的酶。但氧化 Mn 的非酶因素也存在，一些非酶因素是位于细胞或孢子外被中的氧化 Mn 的蛋白质。在纤发菌菌种中，氧化 Mn 的蛋白质是由细胞排泄的。

ATP 合成与 Mn 氧化相关的证据表明，细菌能从 Mn 的氧化过程中获取能量，因而 Mn 具有明显的混合营养。可是，沉积 Mn 细菌的混合营养生长还没有得以证明，有关 Mn 的化学自养证据也较少。由于  $Mn^{2+}$  能多方面地抑制和促进沉积 Mn 细菌的生长， $Mn^{2+}$  具有可变的生理效应。

#### 6.4.2 锰在管道系统中的沉积

水系统管道表面  $Mn(II)$  的微生物氧化和  $MnO_2(s)$  沉积是十分普遍的。这些沉积会导致网状管道的堵塞、水域生锈、增加摩擦效应，在水力发电系统中导致电力输出的降低。

不同的微生物与管道系统中 Mn 的沉积相联系。包括鞘状细菌、革兰氏阴性细菌、诺卡氏菌属和一些真菌。最主要的生物体是一些有柄的发芽细菌，例如，生丝微菌和土微菌等。生丝微菌是一种不寻常的细菌属，因为它们的柄半径接近于光学显微镜的分辨率极限<sup>[8]</sup>。梨形状生丝微菌细胞的大的一端相对而言是输水性

的 能被一些非水相吸引 可在固相-水界面和油-水界面中发现。

管道水体中  $Mn(II)$  的浓度很低  $(0.01 \sim 0.07) \times 10^{-9}$  ) 但附着在管道壁上的细菌能够聚集一定数量的锰。起初不同的细菌附着于管道表面 渐渐地氧化  $Mn$  的细菌在管道表面占有一定优势。细菌在表面上的附着决定于细胞和胞外聚合物固体表面间的桥接。

有柄的发芽细菌的枝状柄和芽的形成与三维锰沉积的发育有一定的联系。从锰沉积物营养介质中分离出的老细胞，与新陈代谢很活跃的无锰的年轻芽体保持着细胞质的连续。随着锰在成熟细胞周围沉积的开始，发芽过程的重复能确保群体氧化锰细菌有效地和积极地发展。这种微生物过程已在实际中得到证实。在每6个月清洗一次的半径为 1m 的管道内可形成大约 1cm 厚的沉积物。对于一个 1km 长的管道 大约有  $62m^3$  的湿沉积物 其中含有 30% ~ 50% 的  $Mn$  (以干重为基础)。锰的沉积具有特殊机制，微生物的存在对于  $Mn$  的沉积是很必需的。

对自然水域进行热压和叠氮化钠处理都能防止  $Mn$  在管道内的沉积。与不同湖泊体系有关的管道，其内部  $Mn$  沉积的减少 是由于在水体中几乎检测不出  $Mn(II)$  的含量 而不是缺少氧化锰的细菌。

### 6.4.3 锰在土壤中的沉积

锰以相当大的数量存在于土壤中，甚至可以形成结核和结壳或沙漠漆。由于各种土壤具有不同的物理、化学和生物学特性，锰的存在形式很难一般化。一般而言，锰在土壤里以溶于水的  $Mn$ 、与土壤胶体发生交换的  $Mn^{2+}$ 、有机结合的  $Mn$  和各种  $Mn$  氧化物形式存在。

目前已从土壤中分离出了氧化  $Mn$  的微生物。中性土壤中的  $Mn(II)$  容易被氧化 在  $pH$  值位于 5.5 和 8 之间的土壤中， $Mn(II)$  的氧化是由特定的氧化  $Mn$  的微生物催化进行的。在  $pH$  低于 5.0 时 土壤中  $Mn(II)$  的氧化比较缓慢 有时不发生 但头孢菌和土生绿球藻 (*Chlorococcum humicola*) 在这种条件下可以氧化

Mn(II)。布隆费德(Bromfield, 1976)认为在土壤中由藻类作用下的  $\text{MnO}_2(\text{s})$  的沉积实际上形成于高的 pH 范围因为与藻类相结合的细菌可以适当地提高土壤的 pH 使其接近于 6.0。氧化锰的地衣、藻类、真菌和细菌与沙漠土壤中的铁锰结壳密切相关。

氧化锰的生金菌、锰土微菌 *Pedomicrobium manganicum* 和灰壤土微菌 *Pedomicrobium podzolicum* 在灰壤以及灰壤中铁锰结核的形成过程中起着重要作用。生金菌、土微菌以及璠曼氏菌在棕色森林土壤中能催化 Mn(II) 的氧化和铁锰结核的形成。

#### 6.4.4 锰在矿床中的沉积

判断沉积锰矿床的微生物成因可以从不同的方面进行,如结构特征、特定的氧化物类型以及锰氧化物同位素组成特征。形成于澳大利亚白垩纪的沉积锰矿床的生物成因证据表明,在整个地质时期微生物都影响着锰氧化物的沉积。班德帕海(Bandopadhyay, 1989)在印度元古代锰矿中发现了具叠层石结构的显微化石,并且鉴定出它们可能是同蓝细菌有亲缘关系的介壳虫和丝状体。通过对化石的结构分析表明,这些化石为浮游生物,并且在原始  $\text{MnO}_2$  沉积中也发现了大量的微生物群。这些微生物群都是椭球状到圆柱状的似细胞单元的松散集合体,细胞长  $8 \sim 30\mu\text{m}$  宽  $3 \sim 12\mu\text{m}$  平均大小  $17.5\mu\text{m} \times 6.6\mu\text{m}$ 。结构特征表明  $\text{MnO}_2$  沉积是生物成因的。在分析微生物在锰矿床形成过程中的作用时,班德帕海(Bandopadhyay, 1989)认为,这些微生物可能充当了氧的给予体通过  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  的氧化作用及通过形成有机络合物,促使锰沉淀、富集形成锰矿床。

在许多矿床内观察到了微生物化石的矿化作用,如澳大利亚北部格鲁特(Groote)岛上的豆状和鲐状氧化锰矿床含有大量被  $\text{MnO}_2$  交代的藻类叠层石、球状微化石和显微藻类。奥斯威尔德(Oswald)对经过孢粉学处理的豆粒和鲐粒进行了观察,明显地看到细的棕色丝状体同不透明的微米级的氧化锰颗粒粘在一起。根据丝状体的大小和形态,奥斯威尔德(Oswald)提出  $\text{MnO}_2$  可能有如下两种成因:(1)丝状体是在  $\text{MnO}_2$  表面生长并且进行光合作用

的藻类细菌,  $\text{MnO}_2$  的沉淀是由于藻类细菌的光合作用提高了环境的 pH 值而引起的; (2) 丝状体可能是纤发菌或土微球菌。 $\text{MnO}_2$  晶体是细菌代谢作用的被动产物, 也可能是还原锰自养利用的主动产物。

唐世瑜对湖南民乐锰矿床进行了生物成矿作用研究。研究表明民乐锰矿床含有丰富的藻类, 例如, 原始石囊藻 (*Eoentophysalis hofmann*) 散胞藻 (*Aphetosposia* LO) 梭褶藻 (*Kildinella* sp.) 聚球藻 (*Synsphaeridium* sp.)、穴面球藻 (*Trematosphaeridium* sp.)、原始小光球藻 (*Prtoleiosphaeridium* sp.)、巴甫林藻 (*Bavlinella* sp.)。其中原始石囊藻在矿石中最丰富, 其次为散胞藻。锰矿石中藻类单细胞群体聚集的数量越密 则菱锰矿球粒越多 锰的品位越高。藻类的光合作用可以吸收  $\text{CO}_2$  和  $\text{HCO}_3^-$  促使 pH 和碳酸盐饱和度的升高, 可以引起  $\text{MnCO}_3$  沉淀。首先是较强的  $\text{MnCO}_3$  絮凝作用, 然后经藻类胶鞘粘结而发生  $\text{MnCO}_3$  沉淀。另一种沉积方式是锰藻的死亡堆积 形成锰藻丘或锰藻席。可见 藻类在民乐锰矿床的形成过程中起着重要作用。

锰细菌在锰矿床的沉积过程中起着催化剂作用。克里勒 (Crerar, 1974) 和巴恩斯 (Barnes, 1974) 建立了深海锰结核成因的催化模型, 此模型也适用于湖泊和海洋环境。这些环境中的沉积物都发育有典型的微带 在深部还原带中 锰氧化物溶解 导致孔隙水中 Mn 的浓度升高 随后 溶解的 Mn 以离子形式扩散到以氧化作用为主的上部带中 被氧化、成岩、重新沉淀。这个过程的每一个阶段都有微生物的催化 锰的氧化细菌 如生金菌 在上部带中加速 Mn 的沉淀 在下部带中 相似的微生物群能催化 Mn 的还原和溶解。

## 6.5 锰结核的形成

大洋多金属结核 锰结核 以其富含多种有用金属元素而为世人所日益重视。1873 年英国的‘挑战者号’在大西洋首次发现的锰结核 已成为当今世界上一些大国开发海洋的重要‘黑色资源’。

十多年来,我国也成功地进行了数次太平洋多金属结核资源调查,基本上探明了在中国开辟区内锰结核的丰度、品位、储量及其分布特点。然而对其成因,虽经国内外地学工作者几代人的探索,却仍未取得比较一致的看法。锰结核的成因一般有化学说和生物说两种,化学说者认为锰结核通过表面富集催化氧化和胶体凝聚沉淀作用生长。生物说者主要强调微生物的生化作用创造了有利于铁锰氧化物沉淀的环境,是锰结核生长的促媒剂。

目前许多学者对大洋多金属锰结核进行了研究,发现海洋沉积物锰结核的形成决定于特定沉积物的  $E_h$  和有机质的特性。沃尔克夫 (Volkov, 1975) 等根据有机物质的含量和氧化状态把从日本海岸到北太平洋横切断面沉积物分为以下几种: (1) 大陆坡的还原型沉积物; (2) 西北盆地边缘带的过渡沉积物 (弱还原性); (3) 大洋氧化型深海沉积物 (红色软泥)。在还原型海岸沉积物没有  $Mn(IV)$  而在过渡带和深海带有  $Mn(IV)$  的存在。锰结核最早出现于过渡带,从微小颗粒到具层状结构的大砾石。锰在结核和结壳中的赋存形式仍有争论,但克里勒 (Crerar, 1974) 和巴恩斯 (Barnes, 1974) 认为锰的主要赋存形式是水钠锰矿和钙锰矿。尽管这两种矿物可以在同一结核中出现,但水钠锰矿在海岭和海山的结核中占有一定优势,而钙锰矿主要分布于近海岸和深海底的结核中。

氧化锰的细菌和真菌分布于大洋中的许多沉积物中。分布于太平洋中部和东部的锰结核,其中 13% ~ 18% 的细菌能氧化  $Mn^{2+}$ , 50% 多的细菌能还原  $Mn^{4+}$  为  $Mn^{2+}$ 。拉罗卡 (LaRock, 1975) 和爱利克 (Ehrlich, 1975) 观察了采自大西洋的新鲜锰结核,发现许多杆状和球状细菌的微菌落,通过明显的桥接聚合体方式牢固地附着在结核表面。细菌以微菌落形式在结核上的产出频率大约为  $6 \times 10^5$  个/ $cm^2$ 。

阎葆瑞等采用洋底水-岩-微生物相互作用系统的观点对太平洋中部与洋底多金属结核进行了微生物成矿作用的研究。研究表明在水-岩界面的氧化条件下,由于微生物 (主要是铁细菌和硫酸

盐还原细菌)代谢活动参与了水-岩界面成矿物质的形成过程,从而构成了洋底水-岩-微生物相互作用系统。在这一系统中,微生物的代谢活动及物理化学因素的综合作用加速了成矿元素得以成阶段式的氧化沉淀-还原溶解-再氧化沉淀,最终形成多金属结核。

林承毅等对东太平洋的深海锰结核进行了研究,结果表明深海锰结核中的各种微生物对锰结核的建造所起的作用是不同的,分为建设者、破坏者、居住者和外来者 4 种类型。这一分类使微生物在建造锰结核中的不同功能更加明确,有助于更确切地认识锰结核的形成时代、生长历史和成矿机理。

陈建林等对太平洋中国开辟区内锰结核进行了研究,认为锰结核内部纹层构造是叠层石构造,锰结核是一种生物岩;光滑状和瘤状锰结核分别是由纳米级的中华微放线菌 (*Miniactinomyces chinensis*) 和太平洋螺球孢菌 *Spirisphaerospora pacifica* ) 历经千百万年的世代繁衍和不断堆积加厚而形成的。

海洋锰结核、淡水锰沉淀物和沙漠漆的形成都归功于氧化锰细菌。深海热液喷发口附近的一些锰氧化矿床的形成也与氧化锰细菌密切相关。考恩 (Cowen, 1986) 等的研究又表明细菌能纯化距喷发口至少 7km 的热液羽状体中的锰,这说明细菌在海洋大部分地区锰的沉淀过程中都起着重要作用。

## 6.6 锰的生物地球化学循环

从锰在全球的各种循环方式可以看出,生物几乎在每一种作用过程中都与锰相互作用并以多种方式影响锰的地球化学分布,在锰的循环中起着重要作用。

许多实验和研究表明,微生物具有转移溶解态锰和固态锰的能力,在锰的局部循环中潜伏着巨大的能力。锰的氧化剂和还原剂的生理学、生物化学和结构学的研究,氧化剂和还原剂的分布特征和锰沉淀物结构特征的研究都证实了微生物参与了不同环境中的锰循环。

大多数锰矿床都是沉积成因的,因而大规模溶解锰向非溶解

锰形式的转变都发生在特定的水环境中。图 6-2 表示了锰的一种生物地球化学循环方式。在有机质含量高的地区，微生物能创造适合于锰以  $Mn^{2+}$  迁移的条件。当  $Mn^{2+}$  迁移到有机质含量低的地区，高的氧化还原电位有利于微生物催化  $Mn^{2+}$  氧化为  $Mn^{4+}$ ，这个过程经常导致一定规模锰矿床的形成。

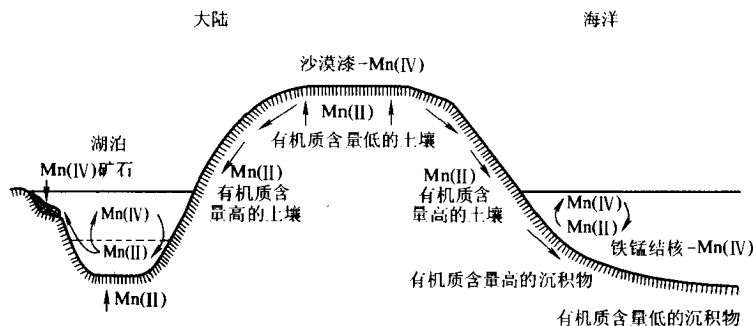


图 6-2 锰在海洋和大陆系统中的生物地球化学循环

## 6.7 小结

综合上述分析可以看到 锰在许多环境中的溶解、迁移、沉淀和富集都与微生物有着密切关系。作用于锰的微生物种类很多，不管是氧化锰的微生物还是还原锰的微生物，在锰的地球化学循环中都起着重要作用。微生物对锰的催化可以是直接作用也可以是间接作用，是锰价态转变的主要因素。生物沉积的锰矿床以及锰结核是微生物作用锰的具体产物。锰的微生物地球化学是地球化学和生物地质学研究发展的主要方向，还有待于进一步的充实和完善。

## 参考文献

- 1 阎葆瑞 张胜 张锡根等, 太平洋中部水 岩系统中微生物活动及其成矿作用, 北京 地质出版社, 1994
- 2 Burdige D.J., Nealson K.H. Chemical and microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction. *Geomicrobiol. J.*, 1986, 4: 361 ~ 387
- 3 de Vrind J.P.M., Jong E.W.d.V.-d., Voogt J.-W.H.d., Westbroek P., Boogerd F.C., Rosson R.A. Manganese oxidation by spores and spore coats of a marine *Bacillus* species. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1986, 52: 1096 ~ 1100
- 4 Ghiorse W.C. Biology of iron-and manganese-depositing bacteria. *Ann. Rev. Microbiol.*, 1984, 38: 515 ~ 550
- 5 Ghiorse W.C. Microbial reduction of manganese and iron. In: A.J. Zehnder, ed., *Biology of Anaerobic Microorganisms*. New York: Wiley, 1988: 305 ~ 331
- 6 Nealson K.H., Rosson R.A., Myers C.R. Mechanisms of oxidation and reduction of manganese. In: T.J. Beveridge, R.J. Doyle, eds. *Metal Ions and Bacteria*. New York: Wiley, 1989: 383 ~ 411
- 7 Nealson K.H. The microbial manganese cycle. In: W.E. Krumbein, ed. *Microbial Geochemistry*. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1983: 191 ~ 221
- 8 Marshall K.C. Biogeochemistry of manganese minerals. In: P.A. Trudinger, D.J. Swaine, eds. *Biogeochemical Cycling of Mineral-forming Elements*. Amsterdam: Elsevier, 1979: 253 ~ 292
- 9 Ferris F.G., Shotyk W., Fyfe W.S. Mineral formation and decomposition by microorganisms. In: T.J. Beveridge, R.J. Doyle, eds. *Metal Ions and Bacteria*. New York: Wiley, 1989: 413 ~ 441
- 10 Rheinheimer G. *Aquatic Microbiology*, 2nd ed. New York: Wiley, 1980: 177 ~ 180
- 11 Ehrlich H.L. How to affect the growth and dissolution of minerals by microorganisms. *Chem. Geol.* 1996, 132: 5 ~ 9
- 12 Beveridge T.J. Metal ions and bacteria. In: T.J. Beveridge, R.J. Doyle, eds. *Metal Ions and Bacteria*. New York: Wiley, 1989: 1 ~ 29
- 13 Boogerd F.C., de Vrind J.P.M. Manganese oxidation by *Leptothrix discophora*. *J. Bacteriol.* 1987, 169: 489 ~ 494
- 14 Oswald J. The biogeochemical origin of the Groote Eylandt manganese ore pisoliths and oololiths, northern Australia. *Ore Geol. Rev.*, 1990, 5: 469 ~ 490
- 15 Bricker O.P. Some stability relations in the system  $Mn-O_2-H_2O$  at 25°C and one atmosphere total pressure. *Am. Mineral.*, 1965, 50: 1296 ~ 1354



- 16 Roy S. Environments and processes of manganese deposits. *Econ. Geol.*, 1992, 87: 1218 ~ 1236
- 17 Hastings D., Emerson S. Oxidation of manganese by spores of a marine *Bacillus*: kinetic and thermodynamic consideration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50: 1819 ~ 1824
- 18 Adams L. F., Ghiorse W. C. Characterization of extracellular  $Mn^{2+}$ -oxidizing activity and isolation of an  $Mn^{2+}$ -oxidizing protein from *Leptothrix discophora* SS-1. *J. Bacteriol.*, 1987, 169: 1279 ~ 1285
- 19 Crerar D. A., Fischer A. G., Plaza C. L. *Metallogenium and biogenic deposition of manganese from Precambrian to recent time*. In: I. M. Varensov, G. Grasselly, eds. *Geology and Geochemistry of Manganese*. Stuttgart: Schweizerbart'sche, 1980, Vol. 3: 285 ~ 303
- 20 唐世瑜, 湖南民乐锰矿床生物成矿模式, 见 范德廉编 *锰矿床地质地球化学研究*, 北京: 气象出版社, 1994; 76 ~ 82
- 21 林承毅, 边立曾, 张富生等深海锰结核中微生物的分类及串珠状超微生物化石的研究科学通报, 1996; 41: 821 ~ 824
- 22 陈建林 张富生 边立曾, 超微生物是大洋多金属结核成矿的建造者科学通报, 1997; 42: 337 ~ 342

# 前 言

在整个地球空间的发展过程中，生物圈的形成和发展标志着地球发展的历史进程。生物圈与水圈、大气圈、岩石圈相互关联，共同发展。微生物是生物圈中种类最多、数量最大、分布最广泛的一群生物体。在地球圈层的每一个角落几乎都有微生物存在，而且影响着每一个圈层中各种作用和过程的发生。

在长期的工作和研究过程中，人们逐渐认识到生命物质在形成地球面貌中起着积极作用。1967年苏联地质学家维尔纳茨基在强调生物地质作用的重要意义的同时，建立了地球化学的一个分支——生物地球化学。自20世纪60年代以来的30多年，生物地球化学得到了飞速发展。目前生物地球化学在探讨生命的起源问题、地质历史过程中自然环境的生态平衡问题以及生物地球化学找矿等方面都取得了丰硕的成果，从而成为研究生物圈现代发展趋势的主要学科之一。

微生物地球化学随着生物地球化学的建立，在综合微生物学、生物化学、地质学和化学等多种学科的基础上逐渐发展起来，并成为一门边缘学科。

锰是地壳中仅次于铁的最丰富的金属元素，分布于地壳的各种环境中。锰又是生物体所需的痕量元素，在生物的发育过程中不可缺少。生物与锰相互作用，并以几种方式影响锰的地球化学分布。锰在各种环境中的溶解、迁移、沉淀和富集都受到生物尤其是微生物的影响。

目前已有一些国内外学者对锰的生物成矿作用、锰的微生物氧化和还原作用、锰的微生物循环以及锰的微生物地球化学进行了研究。但对锰的微生物地球化学还没有进行详细地研究和阐述。在国内有关这方面的研究工作做得较少，而且这方面的资料也很匮乏。作者自1992年从事锰的生物成矿研究以来，深感这方

面的不足，于是开始了锰的微生物地球化学研究工作。经过几年的调查和实验研究得到了一些新的认识，并在博士后研究工作的基础上得以成文。

本文是在查阅了大量国内外文献资料的基础上，综合多家的学术观点和看法，结合自己的研究成果和研究方法，系统阐述了锰的微生物地球化学。

在概括论述生物圈特点和生物圈物质循环的同时，论述了生物体系无机元素的分布和生物学作用，微生物的基本特征，自然界的微生物和微生物在自然界的作用；分析和探讨了微生物的成岩成矿作用，微生物与矿物的形成关系以及细菌与金属离子的相互作用；总结和概述了生物和微生物地球化学的基本概念及其循环特征，阐述了生物地球化学的主要过程。与此同时 从多角度、多方面详细而具体地论述了锰的地球化学特征 并进行了锰与微生物相互作用的实验研究 取得了令人满意的成果。在上述研究基础上 又具体阐述了微生物对锰的氧化和还原作用 锰的生物沉积特点以及锰结核的形成特征 总结和阐述了锰的微生物地球化学特征及其循环规律。

本文涉及到生物学、微生物学、细菌学、生物化学、无机化学、有机化学、地球化学、晶体化学、矿物学、岩石学、矿床学和环境学等多学科，从多方面论述了锰的微生物地球化学。希望对从事于锰元素的研究人员、冶金工作者和环境工作者等能有所借鉴。

在研究工作中，得到了关广岳教授、金成洙教授、彭省临教授和黄满湘教授以及东北大学资源与环境工程学院全体老师的关心和帮助，在本书出版过程中，得到了胜利石油管理局的大力支持和帮助，在此，谨向他们致以诚挚的谢意。

尽管在研究过程中取得了一些有益的认识和成果，但是，由于所研究的方向在国内刚刚起步，因而，在书中难免存在着一些不足之处。殷切希望广大读者批评指正，以便在今后的学习和工作中能够不断地改进和完善。

郝瑞霞

2000.1

[ G e n e r a l   I n f o r m a t i o n ]

书名 = 锰的微生物地球化学

作者 =

页数 = 99

SS号 = 0

出版日期 =

V s s 号 = 57886935

## 1 绪论

- 1.1 地球化学对生物体系的影响
- 1.2 生物体系的无机元素
  - 1.2.1 无机元素在生物体系的分布
  - 1.2.2 无机元素的生物学作用
- 1.3 生物圈的物质循环
- 1.4 微生物的基本特征
  - 1.4.1 微生物分布的普遍性
  - 1.4.2 微生物具有很高的代谢强度
  - 1.4.3 微生物具有惊人的繁殖速度
  - 1.4.4 微生物代谢类型的多样性
  - 1.4.5 微生物的生理特性
- 1.5 自然界中的微生物
- 1.6 微生物在自然界中的作用

## 2 微生物成岩与成矿作用

- 2.1 微生物成岩作用
- 2.2 微生物成矿作用
  - 2.2.1 成矿元素的聚集
  - 2.2.2 物理化学环境的改变
  - 2.2.3 有机质的产生
  - 2.2.4 代谢作用的转移
- 2.3 微生物与矿物
- 2.4 细菌与金属
  - 2.4.1 细菌的年代及其普遍性
  - 2.4.2 细菌的特性
  - 2.4.3 细菌表面对金属离子的需求
  - 2.4.4 金属离子在细菌表面的吸着、沉淀和矿物形成作用
  - 2.4.5 细菌对金属的主动富集
  - 2.4.6 细菌对金属的被动作用
  - 2.4.7 小结

## 3 微生物地球化学及其循环

- 3.1 微生物地球化学
- 3.2 生物地球化学循环
- 3.3 生物地球化学过程
  - 3.3.1 原始过程
  - 3.3.2 次生过程
- 3.4 微生物地球化学循环

## 4 锰的地球化学

- 4.1 锰的化学性质
  - 4.1.1 锰的晶体化学

- 4 . 1 . 2 各种锰的溶解度
  - 4 . 1 . 3  $E_h - pH$ 关系
  - 4 . 1 . 4 氧化动力学
  - 4 . 1 . 5 固相 $MnO_2$ 的表面化学
- 4 . 2 锰矿物
- 4 . 3 锰的溶解、氧化和沉积
- 4 . 4 锰的分布
  - 4 . 4 . 1 锰在岩浆岩中的分布
  - 4 . 4 . 2 热液矿床中的锰
  - 4 . 4 . 3 风化作用和土壤形成过程中的锰
  - 4 . 4 . 4 锰在自然水域中的分布
  - 4 . 4 . 5 淡水矿床中的锰
  - 4 . 4 . 6 海相矿床中的锰
  - 4 . 4 . 7 变质作用中的锰
- 5 锰与微生物相互作用的实验研究
  - 5 . 1 与锰作用的微生物
  - 5 . 2 材料与方法
    - 5 . 2 . 1 菌种来源
    - 5 . 2 . 2 培养基
    - 5 . 2 . 3 鉴定方法
  - 5 . 3 两种锰细菌的特性
    - 5 . 3 . 1 共生生金菌
    - 5 . 3 . 2 普通生丝微菌
  - 5 . 4 细菌氧化锰实验
    - 5 . 4 . 1 共生生金菌对锰的氧化作用
    - 5 . 4 . 2 普通生丝微菌对锰的氧化作用
    - 5 . 4 . 3 共生生金菌和普通生丝微菌的混合菌对锰的氧化作用
  - 5 . 5 实验结果分析与讨论
    - 5 . 5 . 1 共生生金菌对锰的氧化作用
    - 5 . 5 . 2 普通生丝微菌对锰的氧化作用
    - 5 . 5 . 3 共生生金菌和普通生丝微菌的混合菌对锰的氧化作用
- 6 锰的微生物地球化学
  - 6 . 1 生物与锰
  - 6 . 2 微生物对锰的氧化作用
    - 6 . 2 . 1 直接氧化
    - 6 . 2 . 2 间接氧化
    - 6 . 2 . 3 小结
  - 6 . 3 微生物对锰的还原作用

- 6 . 3 . 1 间接还原
  - 6 . 3 . 2 直接还原
  - 6 . 3 . 3 小结
- 6 . 4 锰的生物沉积
  - 6 . 4 . 1 沉积锰的细菌及生理学特征
  - 6 . 4 . 2 锰在管道系统中的沉积
  - 6 . 4 . 3 锰在土壤中的沉积
  - 6 . 4 . 4 锰在矿床中的沉积
- 6 . 5 锰结核的形成
- 6 . 6 锰的生物地球化学循环
- 6 . 7 小结

参考文献