

郝瑞霞 编著

锰的微生物

地球化学

MENG DE WEISHENGWU DIQIU HUAXUE



冶金工业出版社

锰的微生物地球化学

郝瑞霞 编著

北 京
冶金工业出版社
2000

内 容 提 要

全书以锰元素为研究对象,从多角度、多方面详细而具体地论述了锰的生物地球化学循环特征,共分6章,分别介绍了生物体系和微生物的基本特征、微生物成岩与成矿作用、微生物地球化学及其循环、锰的地球化学、锰与微生物相互作用的实验研究、锰的微生物地球化学。

全书注重理论与实际相结合,涉及多种学科,可供从事于冶金、环境和微生物技术的研究人员以及高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

锰的微生物地球化学/郝瑞霞编著. —北京:冶金工业出版社,2000.11

ISBN 7-5024-2673-6

I. 锰... II. 郝... III. 锰-微生物-地球化学-研究
IV. P595

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 49243 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 田 锋 美术编辑 李 心 责任校对 白 迅 责任印制 牛晓波

北京源海印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2000 年 11 月第 1 版,2000 年 11 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32;3.375 印张;88 千字;97 页;1-1000 册

11.50 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

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

目 录

1 绪论	(1)
1.1 地球化学对生物体系的影响	(1)
1.2 生物体系的无机元素	(4)
1.2.1 无机元素在生物体系的分布	(4)
1.2.2 无机元素的生物学作用	(5)
1.3 生物圈的物质循环	(6)
1.4 微生物的基本特征	(7)
1.4.1 微生物分布的普遍性	(7)
1.4.2 微生物具有很高的代谢强度	(7)
1.4.3 微生物具有惊人的繁殖速度	(8)
1.4.4 微生物代谢类型的多样性	(8)
1.4.5 微生物的生理特性	(8)
1.5 自然界中的微生物	(9)
1.6 微生物在自然界中的作用	(10)
2 微生物成岩与成矿作用	(12)
2.1 微生物成岩作用	(12)
2.2 微生物成矿作用	(14)
2.2.1 成矿元素的聚集	(14)
2.2.2 物理化学环境的改变	(16)
2.2.3 有机质的产生	(16)
2.2.4 代谢作用的转移	(17)
2.3 微生物与矿物	(17)
2.4 细菌与金属	(19)
2.4.1 细菌的年代及其普遍性	(19)
2.4.2 细菌的特性	(20)
2.4.3 细菌表面对金属离子的需求	(21)

2.4.4	金属离子在细菌表面的吸着、沉淀和矿物形成作用·····	(21)
2.4.5	细菌对金属的主动富集·····	(22)
2.4.6	细菌对金属的被动作用·····	(23)
2.4.7	小结·····	(24)
3	微生物地球化学及其循环·····	(26)
3.1	微生物地球化学·····	(26)
3.2	生物地球化学循环·····	(26)
3.3	生物地球化学过程·····	(27)
3.3.1	原始过程·····	(27)
3.3.2	次生过程·····	(29)
3.4	微生物地球化学循环·····	(30)
4	锰的地球化学·····	(33)
4.1	锰的化学性质·····	(33)
4.1.1	锰的晶体化学·····	(33)
4.1.2	各种锰的溶解度·····	(35)
4.1.3	E_h -pH 关系·····	(36)
4.1.4	氧化动力学·····	(36)
4.1.5	固相 MnO_2 的表面化学·····	(38)
4.2	锰矿物·····	(39)
4.3	锰的溶解、氧化和沉积·····	(42)
4.4	锰的分布·····	(43)
4.4.1	锰在岩浆岩中的分布·····	(44)
4.4.2	热液矿床中的锰·····	(45)
4.4.3	风化作用和土壤形成过程中的锰·····	(46)
4.4.4	锰在自然水域中的分布·····	(47)
4.4.5	淡水矿床中的锰·····	(47)
4.4.6	海相矿床中的锰·····	(48)
4.4.7	变质作用中的锰·····	(50)
5	锰与微生物相互作用的实验研究·····	(52)
5.1	与锰作用的微生物·····	(52)

5.2	材料与方法	(55)
5.2.1	菌种来源	(55)
5.2.2	培养基	(55)
5.2.3	鉴定方法	(56)
5.3	两种锰细菌的特性	(56)
5.3.1	共生金菌	(56)
5.3.2	普通丝微菌	(57)
5.4	细菌氧化锰实验	(58)
5.4.1	共生金菌对锰的氧化作用	(58)
5.4.2	普通丝微菌对锰的氧化作用	(60)
5.4.3	共生金菌和普通丝微菌的混合菌对锰的氧化作用	(62)
5.5	实验结果分析与讨论	(65)
5.5.1	共生金菌对锰的氧化作用	(65)
5.5.2	普通丝微菌对锰的氧化作用	(67)
5.5.3	共生金菌和普通丝微菌的混合菌对锰的氧化作用	(69)
5.6	小结	(71)
6	锰的微生物地球化学	(72)
6.1	生物与锰	(72)
6.2	微生物对锰的氧化作用	(73)
6.2.1	直接氧化	(75)
6.2.2	间接氧化	(79)
6.2.3	小结	(81)
6.3	微生物对锰的还原作用	(82)
6.3.1	间接还原	(83)
6.3.2	直接还原	(86)
6.3.3	小结	(88)
6.4	锰的生物沉积	(88)
6.4.1	沉积锰的细菌及生理学特征	(88)

6.4.2 锰在管道系统中的沉积	(89)
6.4.3 锰在土壤中的沉积	(90)
6.4.4 锰在矿床中的沉积	(91)
6.5 锰结核的形成.....	(92)
6.6 锰的生物地球化学循环.....	(94)
6.7 小结.....	(95)
参考文献	(96)

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 and 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 100km^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,

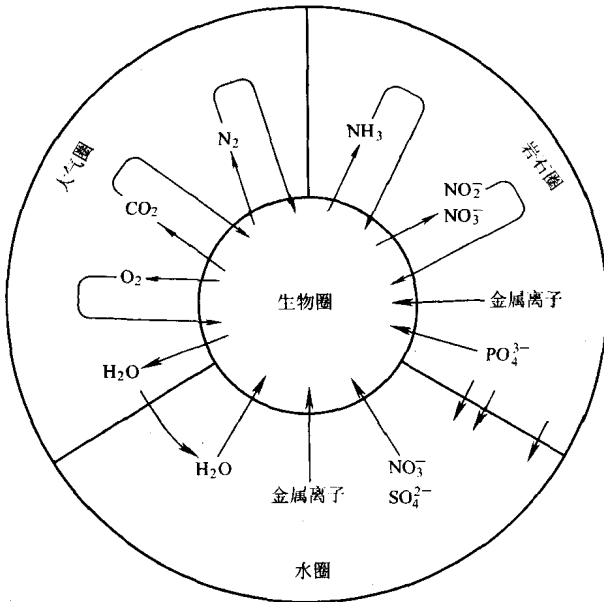


图 1-1 在生物圈、水圈、大气圈和岩石圈中无机化合物的交换

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 (新鲜物)/%	土壤的平均组成 /%	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 (新鲜物)/%	土壤的平均组成 / %	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 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 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。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 优先与 ATP 的磷酸盐基或单一或多核甙酸配位。因此它们参与了酶反应,包括 ATP 或其他含磷酸盐的化合物,它们也在稳定多核甙酸的过程中起着作用。 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, N_2 的固定
Mn, Co, Zn ^①	路易斯酸
Co	B_{12} 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。 Fe 和 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 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, 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 C 、 O 、 N 和 S 等;其他元素如 H 和 Fe ,由于生命机体的活动,其氧化态也发生着循环变化。

C 、 O 、 N 和 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)、原生动物和显微藻类,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°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