

## 生物成矿作用研究综述

### A Review of Researches on Biominerallization

汤葵联

(中国地质矿产信息研究院, 北京)

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(如 $H_2S$ ),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强烈的控制作用。生物有机残余物也多少会受到化学、微生物和成岩作用过程的改造,它们利用其固有的还原性质、酸性和螯合性质同金属发生反应。普遍认为,一些金属元素在黑色页岩、泥岩、煤和石油中异常高的含量,有可能同生物或有机质的作用有关。地质学家发现了越来越多的生物参与成矿过程的证据,对生物及其产物有机质富集、搬运和沉淀某些金属的机制进行了研究,并且提出生物及其产物有机质在矿床形成过程中所起的作用叫生物成矿作用。

近几年来,生物成矿作用研究发展迅速,西方国家和苏联的许多大学和研究机构都有人专门从事这方面的研究工作,国际上也经常召开有关探讨生物成矿作用的会议。生物成矿作用在解决一些矿床(尤其是一些超大型矿床)的成因中显得越来越重要。本文通过国外一些生物成矿研究的具体例子,来介绍国外开展这方面研究的一些情况,希望引起重视。

**1. 生物矿化标志及其研究** 在矿床内见到的生物矿化是生物参与成矿过程的直接标志。已经认识到生物矿化的形成有如下两种途径:(1)“有机质为媒介”的矿化作用——矿物在已经形成的有机骨架或铸模内生长,矿物结晶习性、晶轴方向和微结构都受有机骨架的控制;(2)“生物诱导”的矿化作用——生物产生的代谢端元产物和存在于细胞外或细胞间的阳离子反应而形成矿物,矿物的沉淀与无机过程相似。

A. L. 米洛多斯基等人在研究苏格兰西南的U、Cu、Bi、Co和Ni多金属矿床成因时发现,矿床中大量存在的沥青质碳氢化合物可能同这种多金属矿化作用有关(其中铀的含量很高)<sup>[1]</sup>。进一步分析和观察表明,在碳氢化合物的表面沉淀了细粒的次生矿物(铀硅酸盐、U-Ca-Al矿物及少量U-Mg-Al矿物),并且形成表面包层。镜下观察发现,这些矿物具特殊的丝状体形态,有些丝状体同真菌菌丝相似。这些丝状体明显是生物成因的,而且富含铀和其它金属。这种由丝状体微生物的活动而形成的铀矿化结构直接说明了微生物的活动参与了金属的矿化作用。米洛多斯基等人还发现,每种金属在这些丝状体内的位置具有一定的分布特点,反映了微生物内部对金属的选择性吸收。铀矿物产在较大丝状体的核心部位,而壁区则被Ca-U矿物交代。米洛多斯基等人认为,微生物对金属的这种选择性吸收是由于生物聚合体内活动功能团(如胺磷酸盐、重碳酸根等)和金属离子之间的离子交换或络合作用的结果。许多细胞的细胞壁都是负电性的,因此能够充当离子交换树脂,使阳离子(如 $UO_2^{2+}$ )从溶液中分离出来。进一步的吸收可以导致无机吸附或沉淀反应。用与生物膜、细胞壁和细胞核有关的生物物理化学显微环境的差异可以解释在这些特殊位置生成的不同金属矿物。

澳大利亚东部大陆边缘的磷块岩是细菌引起的生物矿化的一个例子。用扫描电镜对该地晚更新世—全新世磷质结核的新鲜断面的鉴定,结合能散X-射线分析表明,磷产在形态上类似细菌的结构中。细胞结构由磷灰石构成,与非丝状肠杆菌相似,长1.5—2.0 $\mu m$ ,宽0.75—1.0 $\mu m$ 。G. W. 奥布赖恩提出了细菌

缓慢吸收海水中磷的成因模式,磷质结核是在富磷细菌死亡后的蚀变过程中,由碳氟磷灰石的堆积而形成。因此,细菌结构磷酸盐的存在为磷矿床生物成因说提供了有力证据。

**2. 生物化石标志及其研究** 在矿床内,化石与矿石直接共生是生物参与成矿较令人信服的标志。现已发现,许多铁矿、锰矿、磷矿及其它一些矿床的形成都与叠层石的形成有关。研究这些微生物化石能比较好地理解生物在矿床中所起的作用。

P. C. 班多帕德伊在印度元古代锰矿床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藻细菌具亲缘关系的介壳虫和丝状体<sup>[1]</sup>。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 $MnO_2$ 沉积中也发现了大量微生物群。这些微生物群都是椭圆状到圆柱状的似细胞单元的松散集合体,细胞长 $8-30\mu m$ ,宽 $3-12\mu m$ ,平均大小 $17-6.6\mu m$ 。结构特征表明, $MnO_2$ 沉积是生物成因的。在分析微生物在锰矿形成的可能的作用时,班多帕德伊认为,这些微生物可能充当了氧的给予体,通过 $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ 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岛上的豆状和鲕状氧化锰矿床含有大量被 $MnO_2$ 交代的藻类叠层石、球状微化石和显微藻类。J. 奥斯瓦德对经过孢粉学处理的豆粒和鲕粒进行了观察<sup>[2]</sup>,明显地看到了细的棕色丝状体同不透明的微米级的氧化锰颗粒粘结在一起。根据丝状体的大小和形态,奥斯瓦德提出 $MnO_2$ 可能有如下两种成因:(a)丝状体是在 $MnO_2$ 表面生长并且进行光合作用的藻类细菌, $MnO_2$ 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;(b)丝状体可能是*Leptothrix*或*Pedomicrobium*细菌。 $MnO_2$ 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(auto-trophic utilization)的主动产物。最近,J. 帕内尔对苏格兰奥克尼泥盆纪湖系统内硫化物矿化藻类角砾形成中生物所起的作用进行了研究分析。他发现硫化物颗粒很细,其形态特征能提供有关厌氧生物群的信息。硫化物矿物是低Eh环境的产物,很有可能是诸如硫酸盐还原剂和蛋白质腐烂剂等厌氧细菌的作用而形成的。闪锌矿呈片状结构存在,细菌组织可能起了固定闪锌矿的作用。如果不存在有机组织的话,闪锌矿可能不会沉淀。因此,有关细菌在叠层石矿化中所起作用的推测是完全可能的。

**3. 生物残存有机质标志及其研究** 在一些矿床内,大量由生物腐烂分解形成的有机物质(如沥青、干酪根、石油、煤等)在空间上或成因上显示出同矿床具有紧密的联系,许多研究者就是根据矿床内有机质大量存在这一事实来研究生物在成矿中所起的作用,并且取得了一些进展。目前大量的研究都强调有机质在金属搬运、络合、富集和沉淀、矿化的形成和保存中所起的重要作用。如经研究发现,溶解有机质能以络合物的形式有效地搬运铀,固体有机质也能以离子交换或吸附的形式富集铀,或者是通过还原反应而富集铀。

法国阿基坦盆地北部的库特拉铀矿产在中始新世砂质岩石之中,矿床内含有大量的有机物质。为研究有机质在矿床形成时所起的作用,J. D. 穆塞尔等分析了矿石中铀、总硫和总有机碳的含量,并且对它们进行了相关分析<sup>[3]</sup>,分析发现,U、S、C含量的对数值之间存在良好的线性关系。U-C、U-S和C-S之间的相关系数分别为0.86、0.68和0.86。穆塞尔认为,U、S和C之间的这种相关关系说明铀矿的形成肯定与有机碳、有机硫的存在有关。通过对沉积学、岩石学和地球化学的进一步研究,穆塞尔等提出库特拉铀矿是在如下四个阶段中形成的:(1)在亚热带气候条件下,由于地表雨水对马西夫森特含铀花岗岩的风化作用而提供了铀源;(2)在氧化条件下,铀与氧结合形成铀氧络合物,并且被有机质固定,在溶液中一起被搬运;(3)含铀溶液流经可渗透的、富有机质的弱酸性到中性环境,微酸性环境是由于有机质的分解而形成的。在这种环境下,含铀络合物被分解,金属铀被有机质吸附而富集;(4)在贫氧的还原环境下,被有机质固体富集的铀发生还原反应,形成铀矿石。

F. I. 罗宾斯在内华达州吉里特兰容(Jerritt Lanyon)金矿床内黑色未氧化的含金岩石中鉴定出了大量的耐酸组分<sup>[7]</sup>。X-射线分析表明,这些耐酸组分结晶程度很差,核磁共振分析表明其具有高度芳香性结构,罗宾斯称这种物质为“原生石墨”(protographite)。在含碳灰岩内,随着金含量增加,“原生石墨”

含量增加,这说明原生石墨可能粘结了大量的金,是主要的含金物质。由于对金的有机链性质和金的氧化态不清楚(有待于进一步的研究),因此,罗宾斯推测,如果金是离子态,则金可能被化学吸附,夹在堆积的碳之间,或者同阴离子结合沉淀在碳晶面的棱上;如果金以元素形式存在,则金可能以独立相分散在碳的表面。

**4. 硫、碳同位素标志及其研究** 硫、碳稳定同位素组成特征是判别生物是否参与成矿作用的一个重要标志。因为,生物成因的硫、碳同位素组成都有明显富集轻同位素的特点,同位素组成变化较大。有机质热分解过程形成的 $\text{CO}_2$ 可能是一些矿床中碳酸盐的重要来源。大量事实说明,在生物或有机质参与下形成的矿床中,碳酸盐的一个显著特征是 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化很大,且多为负值。

加利福尼亚弗朗西斯科杂岩体内拉德和巴克伊锰矿及多布锰矿内,菱锰矿的碳同位素组成特征(分别为 $-16.6\text{‰}$ — $-54.0\text{‰}$ 和 $-39.4\text{‰}$ )表明,菱锰矿中的碳来自有机质。J. R. 海因认为,形成菱锰矿的碳主要来自生物成因甲烷氧化而生成的 $\text{CO}_2$ 。他指出,同沉积物一起沉积的铁、锰氧化物是甲烷氧化的氧化剂(如 $\text{MnO}_2 + 3\text{CH}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + 11\text{H}_2$ )。铁、锰氧化物具有相当大的氧化有机质的能力,但氧化机理还有待于进一步研究。

容矿岩石为页岩和碳酸盐的Pb-Zn硫化物矿床是在海底或未固结的海洋沉积物中形成的。这种类型矿床的一个典型特征是:即使在同一矿床内, $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围也要大于10%。许多研究者据此认为硫化物矿石是在沉淀区由于海水中细菌的还原反应而形成的。然而,在同一矿床内Pb、Zn硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可能完全不同(如麦克阿瑟Pb-Zn矿和芒特艾萨Pb-Zn矿内,黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围大,而PbS和ZnS的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围窄),简单的生物成因模型很难解释这一特征。根据硫同位素组成特征,大本提出这些矿床中的硫有两种成因:生物成因硫和热液成因硫<sup>[1]</sup>。生物成因硫主要以黄铁矿形式存在,而热液成因硫则以方铅矿、闪锌矿及少量黄铁矿的形式存在。大本在经过进一步研究后指出,在下列条件下,生物成因硫和热液成因硫可以共生:(a)海底热液活动( $\approx 200^\circ\text{C}$ )是分期注入的,从而细菌可以在间隙期活动;(b)在生物成因黄铁矿大量形成以后,Pb、Zn等金属被带入,形成方铅矿和闪锌矿。

目前,许多研究者提出了前寒武纪条带状铁建造(BIF)的生物成因观点,其根据之一就是BIF中的碳酸盐富集轻同位素。N. G. 霍西姆对碳酸盐异常轻的同位素组成的形成机理进行了仔细研究<sup>[2]</sup>。他分析了现代含金属热液沉积物中总有机碳的含量( $1.1 \pm 0.2\%$ )、碳酸盐中 $\text{CO}_2$ 的含量( $2.3 \pm 0.4\%$ ),有机物和菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 $-26.8 \pm 0.1\text{‰}$ 和 $6.5 \pm 0.1\text{‰}$ 。在此之前,苏联一学者分析了乌克兰克里沃罗格盆地内BIF中非碳酸盐碳的含量,分析结果还原碳(即有机碳)的平均含量为0.29%,碳酸盐中 $\text{CO}_2$ 的含量为4.1%。霍西姆用0.29%这个含量值代表含金属沉积物在早期成岩作用期间,原生有机质经细菌氧化后残存的还原碳的含量。因而有理由假定70%的有机碳(从 $1.1 \pm 0.2\% \rightarrow 0.29\%$ )由于厌氧细菌的微生物过程,以 $\text{Fe}^{3+}$ 为电子吸收器而被氧化。碳酸盐中 $\text{CO}_2$ 的含量也因有机碳的氧化而上升到4.9%,这与克里沃罗格铁矿石系列中见到的情况基本吻合。

霍西姆还用简单的物质平衡计算证明,每100g沉积物中0.7g元素碳的氧化将使碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从6.5‰变为 $-11.2\text{‰}$ ,这同BIF中测定的碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值非常一致。

霍西姆的这些工作有力地说明了许多学者提出的BIF生物成因观点。早在1984年,J. C. G. 沃克就提出,BIF中碳酸盐富集轻碳同位素是由于早期成岩期间还原的原核生物有机碳被氧化而引起的,还原有机碳强烈地富集轻碳同位素, $\delta^{13}\text{C} \leq -25\text{‰}$ 。新沉积的沉积物中有机碳的成岩氧化作用稀释了溶解在沉积物孔隙水中海水碳酸盐及碳酸盐矿物的同位素浓度,从而使它们的同位素组成变轻。在这个过程中, $\text{Fe}^{3+}$ 充当电子吸收器,然后与 $\text{CO}_2$ 结合,形成菱铁矿。沃克还证明只需氧化极少量的有机碳就会使碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值从0变为 $-10\text{‰}$ 。最近,K. H. 尼尔森也指出,BIF中碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值异常轻,说明碳酸盐矿物是在有机碳矿化期间由细菌呼吸放出的 $\text{CO}_2$ 而形成的,与此同时,有机质发生氧化, $\text{Fe}^{3+}$ 被还原。

**5. 现代环境中生物成矿的标志及其研究** 一些现代活动生物现象的观察也可以为生物参与了成矿提供

证据。据 R. A. 齐伦伯格等人的报道,在戈达海岭北部锡克利夫热液活动区观察到了由热液沉淀的硫化物和硫酸盐矿物(它们是海底热液喷口特有的产物)组成的小丘和烟囱。在氧化硅和硫化物中见有包 含有机质的包裹体,这种有机质的存在是生物参与成矿的标志之一。R. A. 齐伦伯格在喷口周围的热液壳内发现了两种形态的细菌,一是在开放洞穴中形成的长条状丝状体,另一则是在热液壳表面或线状 开放洞穴内形成的束状丝状体<sup>[8]</sup>。

热液壳内发生了银矿化作用,齐伦伯格等根据如下两个事实提出银矿化受生物地球化学作用的直接控制:(a)银矿化只在微生物席内形成,与热液壳内的硫化物无关;(b)细菌丝状体被黄铜矿、淡红银矿-砷硫银矿,或黄铁矿选择性地交代。

实验也表明,细菌能有效地地将银从溶液中富集并且沉淀在细胞壁之上或细胞壁内部。当银、砷和铜等元素在细菌有机质中的生物化学富集超过这些金属硫化物的溶解度值时,就会引起黄铜矿、淡红银矿-砷硫银矿的成核作用,细菌丝状体本身也会被这些矿物完全交代。此外,细菌还可影响流体的物理化学参数,进而生成有利于金属硫化物沉淀的条件。

### 参 考 文 献

- [1] Bandyopadhyay, P. C., 1989, Proterozoic microfossils from manganese orebody, India. *Nature*, Vol. 339, No. 6223, p.367—378.
- [2] Holm, N. G., 1989, The  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios of siderite and organic hydrothermal sediment and their implications for banded iron formation. *Chemical geology*, Vol. 77, No. 1, p.41—45.
- [3] Meunier, J. O., 1989, Uranium and organic matter in a paleodeltaic environment, the Contras deposit (Gironde, France). *Econ. Geol.*, Vol. 84, No. 6, p.1541.
- [4] Milodowski, A. E., et al., 1990, Uranium mineralized micro-organisms associated with uraniferous hydrocarbons in Southwest Scotland. *Nature*, Vol. 347, p.465—467.
- [5] Ohmoto, H., 1986, Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Reviews in Mineralogy*, Vol. 16, p.491—559.
- [6] Oswald, J., 1990, The biogeochemical origin of the Groote Eylandt manganese ore pisoliths and oolites, northern Australia. *Ore Geology Reviews*, Vol. 5, No. 5/6, p.469—490.
- [7] Robbins, F. I., et al., 1990, Palynological assessment of organic tissues and metallic minerals in the Jerritt Canyon gold deposit, Nevada (U. S. A). *Ore Geology Reviews*, Vol. 5, No. 5/6, p. 399—422.
- [8] Zierenberg, R. A., 1990, Microbial control of silver mineralization at a sea-floor hydrothermal site on the northern Gorda Ridge. *Nature*, Vol. 348, No. 6297, p.155—157.