

藻类及其有机质的成矿作用试验

刘志礼 刘雪娴 李朋富

摘要 通过藻类、细菌聚矿和成矿的模拟试验,讨论了有机成矿的环境、方法和途径,认为有机质螯合,络合、迁移再沉积过程中,水化学环境改变造成矿物沉淀。同时得出如下结论:藻菌聚矿和成矿需要特定的环境背景。环境决定着不同的藻菌类群、有机质及其丰度,而这些藻菌类群、有机质及其丰度又决定着聚矿和成矿的可能性和强度。

关键词 藻菌生物成矿 模拟试验 生物成矿途径和方法

第一作者简介 刘志礼 64岁 教授 博导 从事专业 藻菌工程 藻菌生物学

Mineralization Tests Made by Algae and Its Organic Matters

Liu Zhili Liu Xuexian Li Pengfu

(Department of Biology, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract

The experimental methods of accumulation metal and mineralization by algae-bacteria are introduced as follow:

I. A artificial development on large scale algal mats have been carried out in Guan-rao saltwork, Shandong Province, from 1992-1996. According to last examination on December 2, 1996, the thickness of algal mats come up 2.5cm. The sediment microzones with relating redox-gradient, which are developing in the algal mats, on the test pond floors have a strong influence for the mobilization and fixation of irons and sulfide. The precipitation of inorganic calcium carbonate (CaCO_3) and gypsum (CaSO_4) formed in the algal mats.

As a result of the decay of organic matter in the black layer, an anaerobic microenvironment appears where hydrogen sulfide (H_2S) is produced by the activity of sulfate reducing bacteria. Organic matters from algal mats are divided into more than 335 compounds which could accumulate metal ions.

Iron, which is bound on clay and other minerals, and which is dissolved also in the pore water, is in solution as Fe^{2+} underneath the black layer and precipitates as Fe^{3+} , ferric oxide above the algal mats.

In this higher productivity microenvironment of such an algal mat, the redox gradients are very high (more than 200mv Eh-difference between above and below the algal mat).

Contents (%) of some complex ions in the polysaccharide and protein from algal mats show that the Al, Ca, Fe, Mg, Sr, Zn in protein, are more than that in polysaccharide.

. The tests of accumulating Au by algae, bacteria and fungi

1. Bacteria and Fungi

Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans were separated from Tongling Au ore deposit. The results of culture experiment and test by X-ray-diffractometer evidence that both generally

existed in the mineral body, and from sulphate and H_2SO_4 , changed the environment into acidity and the organic matters produced by bacteria decay could enrich the Au. The experiment made by *Aspergillus niger* also evidence the accumulation of Au.

2. The experimental results made by *Lyngbya confervoides*, *Spirulina platensis*, *Spirulina subsalsa* of Cyanophyta and *Chorella pyrenoidosa*, *Kirchneriella lunaris* of Chlorophyta show that the activities of algal growth changed the balance of the ions systems $CO_2-HCO_3^-$ - CO_3^{2-} and Ca^{2+} - Mg^{2+} - Na^+ - PO_4^{3-} - Au^{2+} , and, resulting in the rise of pH and the drop of Eh during growth stage. The Au contents accumulated by these algae are 3.74-20.354 times of cultural liquor concentrations, after growth for three weeks.

3. Algal action on formation and deposition of phosphates.

The algae used in experiment are *Spirulina platensis* of Cyanophyta.

(1) The OD value of algal growth was determined by a Model 721 spectrophotometer in 560nm wavelength.

(2) The pH and Eh value of algal liquor was measured by a data acquisition system connected with a Model 251 glass electrode and a saturated calomel electrode was used for comparison. The surveying system consists of a sharp PC-1500A computer with a CE-printer and a 86-4D/A convertor.

(3) The determination of the PO_4^{3-} concentration was performed with a 721 spectrophotometer connected to computerized data acquisition system.

(4) The tests of accumulation of phosphorus in algal cells were made by six 2L beakers, which were divided three groups. In group (1), the K_2HPO_4 concentration is 0.5g/L, in group (2) it is 1.5g/L, and in group (3) it is 2.5g/L. They were cultured under the conditional illumination of 2200LX. light/dark as 16/8h.

(5) Phosphorus compounds (inorganic phosphate, ATP, ADP, polyphosphate containing phosphohexose, nucleotide and phosphate ester in algal cells) were extracted (as Liu Zhi-li et al, 1996).

(6) Mineralogical determinations were made with a D/MAX rotating anode X-ray diffractometer.

The results show that after the algal logarithmic growth stage, the pH Value rose From 8.323 to 9.027 (average value), the Eh dropped from 0.4259V to 0.2828V. *Spirulina platensis* could grow in the cultural liquor that contained PO_4^{3-} ionic concentration up to 17.25g/L. After a growth cycle of the algae, the PO_4^{3-} concentration in the cultural liquor dropped to an absolute value, 0.9g/L, and white deposits of calcium magnesium phosphate [$Ca_2Mg(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$] and calcium sodium carbonates [$Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$] were separated from bottom of the bottles. The results of simulated test of mineralization show that under the normal atmospheric temperature and pressure and in the Ca^{2+} - HPO_4^{2-} -F- HCO_3^- - H_2O system, the polyphosphate extracted from algal cells of *Spirulina subsalsa* may form mineral deposits which contain mainly carbonate fluorapatite, calcite and non-crystal phosphorus.

Simulated tests of algae and its organic matters actions on formation and deposition of the Cu, Mn, Zn etc. also show that algae and its organic matter have important significance in the accumulation of metal ions.

Key words biomineralization by algae-bacteria simulated tests the channel and methods of biomineralization

1 前言

近二十年来,生物及其有机质在矿产形成中的作用愈来愈受到科学工作者的重视。

Henry在讨论Viburnum Trend铅锌矿区有机质成矿作用时指出, Bonneterre Formation 中的有机质主要由藻类、无定性干酪根和固态沥青组成。凡是藻类、浮游生物(包括浮游藻)和细菌(包括蓝藻类Blue-green Algae)和类脂化合物以及类似的母质经分解均可产生沥青质体。其有机质的成熟和蚀变(Alternation)和密西西比河谷型矿床相伴生表明其有机质所形成的甲烷及其它气体的演化对成矿起一定作用〔1〕。列述许多事实证明阿拉斯加的块金起源于微生物的化学沉积,细菌活动对矿石化、淋滤及沉积发生影响,如氧化亚铁硫杆菌(Thiobacillus ferrooxidans)、氧化硫硫杆菌(Thiobacillus thiooxidans)。Kohring在谈到Atlas生物聚集金属机制时提到,当pH值降低时,大多数重金属的溶解度增高,铅在碱性条件下首先沉积,斑点状铅可能是在古湖泊底部短暂碱性条件下形成的。和其它沉积矿产形成相似,斑点状铅是细菌或真菌活动造成的〔2〕。

Gorjevsky, D.I.等指出,苏联的许多矿床,在形成过程的所有阶段,有机质都参加反应,如银矿、层状铅锌矿、含铜沙页岩和黑色岩系的硫化物金矿床〔3〕。

我国的地质工作者近10年亦取得许多生物成矿的成功。如:陈其英等在论及含磷岩系的生物成矿作用时指出,生物磷块岩是最富的矿石〔4〕。在统计我国震旦纪和寒武纪磷块岩大量资料后认为,我国品质最优的是生物磷块岩(主要是藻菌类微生物)〔5〕。生物,特别是藻菌类微生物的出现和参与,可以影响更多磷的富集成矿。 P_2O_5 主要集中在磷质叠层石的柱体。就生物磷块岩内部不同结构部位的 P_2O_5 分布看,在标志藻菌微生物集中生长的叠层石柱体, P_2O_5 含量一般比柱体间充填物的 P_2O_5 含量高,一般高出1%-3%。依据有机碳亦可佐证藻菌的成矿作用。磷质叠层石柱体上的有机碳平均为0.0625%,而柱体间填充物有机碳平均为0.00375%。这正很好说明叠层石柱体为什么品位高的原因。有些磷质叠层石尚可分离出藻菌化石,这是生物直接成因的证据。朱士兴等〔6〕、曹瑞骥〔7〕在黔中地区的磷质叠层石中已发现大量蓝藻化石。已鉴定的就有17个属种。其中特别是颤藻科(Oscillatoriaceae)、始菌藻属(Eomycetopsis Schopf 1968)和管状藻(Siphonophycus Schopf 1968)等。范德廉等〔13〕在瓦房子碳酸锰矿石中发现古石囊藻科(Entophysulidaceae)类似的分子,在湘潭式(民乐、大塘坡)碳酸锰矿石中发现保持很好的蓝藻细胞:变异球集藻(Sphaerocongregus variabilis Moorman 1974)和一些可能为细菌的分子。在民乐、大塘坡碳酸锰矿石中 $^{13}C_{PDB}$ 平均为-10‰;高燕碳酸锰矿 $^{13}C_{PDB}$ 具很低的负值为特征,平均为-10‰,表明这些矿石为原生沉积成因。在扬子地台南沱冰期,台缘浅水海域及与外海沟通的台凹浅海中,生物大量发生,形成复杂的绿藻、红藻和蓝藻为主体的生物群落和磷质聚集密切相关。叶连俊〔9〕对生物成矿总结性的论述。他指出,生物作用在成矿过程中是无所不在的。对生物成矿的类型、生物成矿作用阶段、生物成矿过程和成矿序列、生物有机质成矿的沉积环境和地质背景都作了详细的分析。李菊英〔10〕描述了贵州息峰温泉磷矿和冀西北宣龙铁质叠层石中的化石藻类,阐明其直接的聚磷和成矿作用。李任伟等〔11〕论述了民乐碳酸锰矿床有机质-生物成矿的地化特征。刘文均等〔12〕在讨论花垣铅锌矿形成时,从华南两类铅锌矿生物有机质生物标志物以甲基17烷(属蓝藻成因)为主, ^{13}S 以分散大负值为主指出,有机质参加成矿的方式为蓝藻对金属的吸附作用和细菌对硫酸盐的生物还原作用;气相色谱 CH_4 含量较高;矿床与破坏了的古油藏有关;有机质以烃类的非生物还原作用参与成矿。

上述种种工作大体是从环境地质古生物和有机质角度来阐明生物聚矿和成矿作用,矿物的聚集、运移、扩散和成矿基本还是推断性的。本课题是在通过具体的藻菌生物和具体的有机化合物进行模拟试验,旨在说明现存种种矿藏藻菌生物和有机质是如何参与成矿作用的,哪些生物类群是重要作用者?

2 生物有机成矿的实验方法内容和结果概要

2.1 藻垫聚矿研究

选择山东广饶盐场培植人工藻垫(mats), 观察记录叠层石藻垫特征性微带的形成, 藻体垫层形成和分解, 氧化和还原环境的转变, 氧化型和还原型矿物的转变, pH和Eh波动, 藻体的蛋白质和多糖的提取分离测定及其对金属离子的络合状况。结果发现历时三年的藻垫厚度为2~2.5 cm, 由微鞘藻(*Microcoleus chthonoplastes*)等近20种藻类组成。上层为好氧层(aerobic layer), 中间为过渡层(redox-discontinuity layer), 下面为厌氧层(anaerobic layer)。上下层Eh差约150-200 mV, pH差为4~5。上层聚集藻类活体(蓝绿色), 氧化性矿物(如 Fe_2O_3 、 CaSO_4 、

CaCO_3), 下层藻体大体分解为pH酸性(4~5)的还原环境(黑色), 富 Fe^{2+} 、 H_2S 和S。

2.2 藻菌聚金试验

2.2.1 细菌和真菌的聚金试验:

从安徽省铜陵地区铁帽型金矿原生硫化物矿床带、混合带、氧化带分离出氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)和氧化硫硫杆菌(*Thiobacillus thiooxidans*)。经培养试验和X-射线衍射方法测定证明:(1)上述两种菌在矿体中普遍存在, 且生长于酸性环境中。它们能氧化硫化矿物产生可溶性硫酸盐和硫酸, 从而使环境变为酸性环境。(2)细菌硫化矿物产生的可溶性组分流失后使金残留下来富集成矿。(3)矿体经受长期风化作用, 细菌在此过程中对金的富集起了重要作用。只要细菌存在, 这种氧化分解、富集作用就在进行着。(4)细菌生长环境条件变化(如季节、地下水位变化)都影响硫化矿物氧化分解和金的富集^[13]。另外夏伟、李雅芹以黑曲霉(*Aspergillus niger*)进行试验亦证明对聚金有一定作用。

表1 藻垫蛋白质和多糖中的络合离子的含量为(‰)

Table 1 Contents(‰) of the complex ions in the protein and polysaccharide of algal mat

	Al	Ca	Fe	Mg	Sr	Zn
多糖	2.00	4.40	1.50	9.50	0.10	1.55
蛋白质	3.30	13.40	3.30	29.70	0.33	4.40

2.2.2 藻类聚金试验:

用蓝藻门丝状鞘丝藻(*Lynghya confercides*)(采自海南莺歌海盐场)、钝顶螺旋藻(*Spirulina platensis*)(采自三亚)、盐泽螺旋藻(*S.subsalsa*)(采自三亚)、绿藻门粉核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)和蹄形藻(*Kirchneriate lunaris*)分别进行模拟试验。分别得出下列结论:(1)这些藻类伴随生长pH上升, 其上升最快的有盐泽螺旋藻(ASE1-4)由pH起始8.16上升到第九天10.1), 氧化还原电位Eh下降幅度最大的为粉核小球藻AC-2(起始181mV, 第九天降为60 mV)和盐泽螺旋藻NBC-1(由原184 mV到第九天降为60 mV)。用原子吸收光谱测定结果为钝顶螺旋藻AS-4藻液含金浓度 1×10^{-9} , 九天后藻粉含金浓度为 205×10^{-6} , 富集倍数为20.50万倍。盐泽螺旋藻ASE-2原培养液金浓度 20×10^{-9} , 36天后藻粉含金浓度为 4017×10^{-6} , 富集倍数为26.09万倍。盐泽螺旋藻NBC-2, 丝状鞘丝藻ZN-1都由藻液金浓度 2×10^{-9} , 27天后藻粉金浓度为 416×10^{-6} 和 407×10^{-6} , 分别富集20.8万倍和20.35万倍。其富集倍数最低的有粉核小球藻AC-2, 藻液原浓度 20×10^{-9} , 27天后藻粉含金量为 416×10^{-6} , 富集倍数为2.08万倍。

2.3 藻类聚磷和成矿试验

2.3.1 藻类对磷酸盐形成和成矿作用的试验研究

选用藻种为钝顶螺旋藻(*Spirulina platensis*)。Zarrouk配方。藻类生长测定用721型分光光度计, pH测定用251型pH玻璃电极及作为参比电极的饱和甘汞电极和微机数据采集系统联用。氧化还原电位(Eh)测定用金属铂(Pt)电极换pH玻璃电极。培养液中 PO_4^{3-} 浓度测定以721分光光

度和微机数据采集系统联合,在66 nm波长处,用磷酸盐分光光度比色法测定培养液上清液中总磷的变化。总磷酸盐含量计算式为: $X(\text{g/l})=A/2 \times 0.1/V$ 。A为计算机打出的PPm浓度, V为所取样品体积。矿物鉴定用D/MAX-rA转靶X-射线衍射仪。计算结果为: 1-7天由于光合作用消耗 CO_2 和 HCO_3^- ,放出 O_2 ,使水体中 CO_2 - HCO_3^- 和 Ca^{2+} - Mg^{2+} - Na^+ - PO_4^{3-} 等离子平衡系统变化,使pH升高。pH上升幅度一般为1.5-2.4个单位。氧化还原电位Eh逐步下降,其下降幅度一般为100-200 mV。矿物在瓶底经D/MAX-rA转靶X-衍射仪测定图经鉴定为碳酸钠钙(calcium sodium carbonate) $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和磷酸镁钙(Calcium magnesium phosphate) $[\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。

2.3.2 磷灰石矿物合成的模拟试验

1)取3组干藻粉2g,用10%乙酸50 ml提取2次,将含多磷酸盐和已糖磷酸的提取液收集到100 ml坩埚中,加入50mg CaCO_3 ,50mg NaHCO_3 和20mg NaF ,溶解后以 NaOH 调pH,使pH上升到10.76。待沉淀产生后,离心,弃去上清液,沉淀物烘干。

2)用D/MAX-rA转靶X-射线衍射仪测定。经鉴定为 $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})\text{F}$ 和 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 等。

2.4 螺旋藻聚铜模拟试验

以钝顶螺旋藻(*S. Platensis*)作藻种,配置不同浓度的 Cu^{2+} Zarrouk培养液。同上法测pH、Eh和生长情况。结果表明钝顶螺旋藻对 Cu^{2+} 的最大忍受限度为 1.60×10^{-6} 。该浓度是正常海水铜浓度的800倍。培养液中三种 Cu^{2+} 浓度: 0.10×10^{-6} 、 0.65×10^{-6} 、 1.91×10^{-6} 。培养期7天。pH均比起始上升两个单位。Eh降幅大体100mV,其 Cu^{2+} 对Eh下降幅度影响不大。随着培养液中 Cu^{2+} 浓度的升高,藻粉中富集的Cu浓度亦随之升高。当培养液中 Cu^{2+} 浓度为 1.91×10^{-6} 时,藻粉中Cu浓度高达 199.5×10^{-6} 。伴随着藻体对Cu的富集,藻体内Na、K、P、Ca等元素增加,而Mn、Fe、Zn等元素有所减少。钝顶螺旋藻富集Cu以电感耦合等离子直读光谱仪分析结果为:当培养液中起始浓度为 0.10×10^{-6} 时,培养液终 Cu^{2+} 浓度为 0.089×10^{-6} ,藻粉中Cu浓度为 8.42×10^{-6} ,富集倍数为96.8。当起始浓度为 1.91×10^{-6} 时,培养液终Cu浓度为 1.60×10^{-6} ,藻粉中Cu浓度为 199.6×10^{-6} ,富集倍数为124.7。

藻降解腐殖质对Cu矿石及Cu离子的影响:用小玻璃瓶加入1.08g湿藻,7.4ml 2.6mM CuSO_4 溶液。加盖,在暗处放置6个月后,收集烘干恒重。编号CZ0。第二瓶加入1.56g湿藻,6ml 2.6 mM CuSO_4 溶液,加瓶塞用石蜡封口,余同1。编号CZ。第三瓶加1.01g湿藻,0.36gCuS粉末和6.5ml蒸馏水。加纸盖。暗处存放8个月,过滤收集溶液。编号CY0。第四瓶加0.99g湿藻,0.34g CuSO_4 粉末和6.5ml蒸馏水,盖瓶盖,石蜡封口。暗处存放8个月,收集液体,编号CY。

以上样品都以电感耦合直读光谱仪(ICP)分析。结果可以看出,在有氧条件下形成的不溶性腐殖质对各元素的富集(吸附或络合)能力很强,对铜元素的富集达2.63%。在缺氧条件下形成的不溶性腐殖质,对各元素的富集能力较弱,对铜元素富集为0.96%。有氧和无氧所产生的腐殖质对其他元素富集的差异较大。特别对Mn、Cr、Na、P、Ti、Zn的富集CY0能力 > CY。有氧可溶性腐殖质对CuS溶解能力强,溶液中含Cu 0.55%,而无氧条件下可溶性腐质对CuS溶解能力较弱,溶液中含Cu 0.37%。总的说两者对CuS都有溶解力。

2.5 藻类对Mn、Zn矿物的富集试验

2.5.1 聚Mn试验

在Zarrouk培养基的基础上,加入不同浓度的锰(Mn),3000L × 24小时光照,30 ~ 35 °C下培养7天。结果发现:1)螺旋藻(*S. platensis*)在 Mn^{2+} 浓度小于 8.26×10^{-6} 时,能正常生长。 Mn^{2+} 浓度为 15.97×10^{-6} ~ 13.33×10^{-6} 时,有絮凝现象,但对藻生长影响不大。 Mn^{2+} 浓度为 76.72×10^{-6} 时,絮凝严重,抑制藻类生长。2)钝顶螺旋藻对Mn的富集情况(ICP测定结果),当初始浓度

为 2.44×10^{-6} 时, 7天后培养液 Mn^{2+} 浓度为 2.35×10^{-6} , 藻粉 Mn^{2+} 浓度为 36.3×10^{-6} 。富集系数为15.44。当初始Mn浓度为 43.0×10^{-6} , 富集系数6.0。当初始 Mn^{2+} 浓度增到 15.97×10^{-6} , 培养液 Mn^{2+} 终浓度 9.91×10^{-6} , 藻粉 Mn^{2+} 浓度0.60%, 富集系数605.4。3)藻体降解产生的腐殖质对Mn矿石和Mn离子的影响。腐殖质处理方法同2.4, 在有氧条件下形成的不溶性腐殖质对元素富集力强, 富集量达30.0%。在缺氧条件下形成的腐殖质对元素的富集力相对较弱, 含Mn 3.8%。两者对Mn、Co、Cr、Fe、K、Mg、Ni、V的富集力相差很大。有氧条件下形成的可溶性腐殖质溶解 $MnCO_3$ 的能力相对较强, 溶液中含Mn 2.18×10^{-6} 。缺氧调和形成的可溶性腐殖质溶解 $MnCO_3$ 能力很弱, 溶液中仅含Mn 0.92×10^{-6} 。

2.5.2 聚Zn试验

蓝藻富Zn试验: 所用藻种为盐泽螺旋藻(*Spirulina subsalsa*)。经过不同浓度的 Zn^{2+} 培养, 研究培养藻液Zn的波动和藻粉含Zn情况。培养条件为: 充气泵搅拌, 2支60瓦日光灯距离20cm照明, 每天光照15小时, 温度30℃, 培养12天, 每3天测一次pH, 以离心机3000转/分, 20分钟, 分开上清液和沉淀。其沉淀用蒸馏水和去离子水洗数次, 按常规烘干灰化。用电感耦合等离子分析(ICP)。结果表明: 1) pH, 12天后上升范围在1.72到2.02之间。2) 20×10^{-6} 的 Zn^{2+} 使藻死亡, 9.7×10^{-6} 抑制其生长, Zn^{2+} 浓度 $1.70-5.70 \times 10^{-6}$, 适于盐泽螺旋藻生长。3) 盐泽螺旋藻对 Zn^{2+} 的富集量在 $1.6-3.35 \times 10^{-6}$ 之间, 随溶液中 Zn^{2+} 浓度的升高而迅速上升, 由 33.9×10^{-6} 上升到 232.8×10^{-6} , 然后趋于平衡。 Zn^{2+} 浓度在 3.35×10^{-6} 到 9.35×10^{-6} 的溶液中, 藻粉含锌量只上升 $29. \times 10^{-6}$ 。当藻体中 Zn^{2+} 升高时, 其他金属元素如Cr、Ti、V、Ba、Al、Ni等含量明显下降, 某些金属元素如Pb和Sr分别增加2-3倍。藻有一定程度地富集Zn的能力, 形成矿原层, 同时也为硫酸还原细菌提供能源, 产生 H_2S , 导致ZnS沉淀。

2.6 腐殖酸富集Pb、Zn及其成矿作用的试验

2.6.1 胡啡酸(Fulvic acid)对 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的络合

在烧杯中, 分别加入500 μg 硝酸铅或硝酸锌标准溶液, 以及5mg胡啡酸, 溶液体积约50ml, 并分别调整溶液pH为3、4、6、2和8; 搅拌, 用 $CaCl_2$ 调整离子强度至0.02, 放置过夜, 离心分离。已分离的溶液和固体胡啡酸, 硝化处理, 转化为无机盐溶液, 原子吸收光谱定量分析Pb和Zn浓度。试验结果说明, 溶液pH值对络合能力有重要影响, 每单位pH值的上升, 可增加络合量3.0%~8.0%。当溶液pH值等于8时, 95%Pb和60%Zn处于腐殖酸络合状态。胡啡酸与Pb(Zn)络合物的红外光谱证明, 胡啡酸络合反应前后红外光谱特征峰有明显变化。表现为 $1710cm^{-1}$ 和 $1650cm^{-1}$ 中的C=O和-COO⁻与 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 形成络合物^[14]。

胡啡酸与 Zn^{2+} 络合研究试验方法: 在7个150ml烧杯中分别加入10mg胡啡酸, 加蒸馏水60ml。用0.5% HCl和NaOH溶液调整胡啡酸(盐)溶液pH=5.0(用国产PHS-2C型精密酸度计测定)。然后, 在各份胡啡酸溶液中缓慢滴入不同量的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液。 $Zn(NO_3)_2$ 溶液调整为pH=5.0。同时测定出溶液pH的变化。放置过夜, 调整溶液体积, 加入 $CaCl_2$, 使离子强度等于0.02M $CaCl_2$ 。搅拌、放置、离心分离。固体胡啡酸经硝化变成无机盐溶液, 连同离心分出水溶液, 原子吸收光谱测定 Zn^{2+} 浓度。试验结果表明: (1) Zn^{2+} 与胡啡酸络合反应过程中, 要释放出 H^+ , 引起溶液pH值的下降; (2)从 H^+ 浓度变化, 计算出相应的被胡啡酸络合或螯合的锌量; (3)在加入的总 Zn^{2+} 量中, 直接与胡啡酸结合的 Zn^{2+} 达到45%~68%, 结合量与加入的总 Zn^{2+} 量之间未呈现规律性变化^[15]。

不同成熟程度的有机质对铅锌元素富集能力的试验研究: 为了在热变质过程中, 能获得一个比较完整的成熟度系列, 实验选用云南先锋矿褐煤($R^0=0.30\% \sim 0.32\%$)。手选褐煤并碎至20~40目, 分别在200~500℃和不同 N_2 压力条件下进行成熟作用试验。将热变褐煤再磨碎

至100目以下,在两种溶液pH值条件下研究对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的富集能力。实验结果表明:(1)成熟程度对于有机质富集铅锌的能力有重要影响,一般来说,随成熟程度增加,富集铅锌的能力逐步下降;(2)溶液pH值升高(从2.82上升到5.80)利于煤岩对铅锌的富集作用;(3)不同成熟度煤岩富集金属过程中, Pb 与 Zn 的行为有很大差别,低成熟度条件下,对 Pb 具有更强富集能力,高成熟度煤岩利于 Zn 富集〔15〕。

表2 两种不溶腐殖质富集元素量($\times 10^{-6}$, %)(ICP)(ND=未检出)
Table 2 Contents($\times 10^{-6}$,%)of the enrichment metals in two dissolvable humus

	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Ni	V	Zn
无氧不溶腐殖质	345.2	0.44	23.3	516.4	358.3	ND	166.9	3.80%	0.13%	0.96%	20.0	5.24	751.5
有氧不溶腐殖质	440.9	86.2	148.2	296.6	0.21%	0.31%	0.11%	30.0%	0.35%	1.17%	102.1%	41.7%	352.5%

2.6.2 有机质在铅、锌运移中的作用

在8个烧杯中分别加入 $500 \mu g Pb^{2+}$ 或 Zn^{2+} (硝酸盐),蒸馏水稀释至500ml,用 HNO_3 和 $NaOH$ 调pH,分别为2.00、6.00和8.00(PHS-2C精密酸度计),每个烧杯加入低沸原油100mg(原油先稀释在苯中、离心分离苯不溶物)。电磁搅拌,过夜后苯挥发,将原油和水分开,相同pH值溶液清洗原油两次,合并于水溶液。水和原油分别加入适量硝酸-高氯酸(5:1),低温蒸干,高温至白烟冒尽,用4% HCl 溶解和定容。原子吸收光谱分析铅、锌含量。结果原1号瓶溶液原始 $Zn^{2+}+500 \mu g$,原油量100mg, pH2.00反应后 Zn^{2+} 含量,油相 $8.8 \mu g$,水相 $491 \mu g$ 。当pH为8.00的同样条件中4号瓶,反应后 Zn^{2+} 含量油相 $341 \mu g$,水相 $168 \mu g$ 。铅有类似情况。溶液原始 Pb^{2+} 浓度 $500 \mu g$,原油量 $500 \mu g$, pH2.00时反应后油相 $3.00 \mu g$,水相 $495 \mu g$, pH8.00时,水相 Pb 含量 $12.0 \mu g$,油相 $486 \mu g$ 。该结果表明 Zn 、 Pb 在pH低时水相含量高,当pH高时油相含 Pb 、 Zn 量高。利用 Cu 、 Pb - Zn 在共存原油及卤水相中的分配情况同样看出上述规律。

方铅矿、闪锌矿在油田卤水和 $NaCl-CaCl_2$ 溶液中溶解能力的实验:油田卤水取自江汉油田,总盐度为 $217g/l$, pH值为7.30。 $NaCl-CaCl_2$ 以5:1的比例配置成与油田卤水相同盐度和pH值的混合溶液。闪锌矿和方铅矿(过60目筛)以及实验溶液在抽气条件下封焊在玻璃容器中,并在相同的实验温度和时间区间内,测定矿物的溶解度。实验结果表明:在油田卤水和 $NaCl-CaCl_2$ 溶液中都可获得较高的溶解度。前者 $Zn 81.3 \times 10^{-6}$, $Pb 67.5 \times 10^{-6}$,后者 $Zn 53.86 \times 10^{-6}$, $Pb 45.0 \times 10^{-6}$ 。油田卤水中的矿物溶解度比 $NaCl-CaCl_2$ 混合溶液要高一些,而在 $NaAc-HAc$ 溶液中(94-W-7),矿物溶解度较低,证明油田卤水中非 $NaAc$ 的有机成分可能起到重要作用。

闪锌矿在醋酸溶液中的溶解度与温度的关系:用分析纯醋酸配置成浓度分别为1.085和1.267M的两种溶液(由标准 $NaOH$ 溶液标定)。闪锌矿采自贵州杉树林铅锌矿床,经精选,颗粒纯度达95%,粒度60-100目。氧化还原组合为 FeS_2/Fe_2O_3 ,一个比较宽的 fO_2 范围。将10ml醋酸溶液和闪锌矿、 FeS_2 、 Fe_2O_3 各0.5g装入玻璃管中,在抽气条件下将玻璃管焊封,在120~300 和饱和蒸气压(充填度为40%)条件下,恒温一周。快速淬火,在未搅动条件下,小心取出上部清液(约5ml),定容后原子吸收光谱测定锌含量。实验结果表明溶解度随温度上升而迅速下降,150 时 $Zn 22.3 \times 10^{-6}$, 300 时只有 4.0×10^{-6} 。300 时的溶解度仅相当于120 的13%〔15〕。

3 藻菌及其有机质聚矿和成矿的几种途径

藻类、菌类及其有机质对矿物的聚集运移可以有多种方式和途径，但主要的途径不外下列几种：

3.1 藻菌植物体表面的吸附作用(adsorption)

藻体表面富含多糖，其在有氧条件下易成糖酸。一般情况下金属离子的特性吸附是通过与非质子化了的表面羟基作用的络合物生成来实现的。

金属络合物的表观稳定常数，反映羟基和金属离子之间相互作用之强度特征。化学家已测到的各种羟基和金属相互作用的增强顺序为： $Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+} < Fe^{3+}$ 。由于吸附的金属离子是直接和脱质子的表面羟基键合的，所以藻体、细菌和有机质凡具有羟基都可形成 $MOH^{(2-1)+}$ 和 $M(OH)_2^{(Z-2)+}$ 等羟基络合物〔16〕。

一些科学家注意到体系参数对金属离子吸附的影响，多数和水溶液相组成有关，其中在恒定pH和恒温条件下，溶解金属的浓度对吸附的影响，溶解配位体对起伏程度的影响，在固体氧化物和水溶液之间分配的函数是强烈地依赖下面比率的： $A/B = \text{悬浮氧化物的量} / \text{水溶液的体积}$

被吸附的金属离子总量与体系有关 $M_{i(ads)}$ ，和固体氧化物有关 M_i 。所以被吸附的金属离子总量应为：

$M_{i(ads)} = \{ M_i \} A/V = \{ M_i \} AS/V$ ($A = \text{固体氧化物总量, Kg}$; $S = \text{固体氧化物比表面, m}^2/\text{Kg}$; $V = \text{体系体积}$)

%吸附 = $100M_{i(ads)}/M_i = 100(A/V) \{ M_i \} / [M_i + (A/V) \{ M_i \}]$ ，或用分配系数 $D = \{ M_i \} / [M_i]$ ($[M_i] = \text{溶解金属离子总浓度}$ ； $\{ M_i \} = \text{被吸附的金属离子与固体氧化物有关的吸附总量}$)。表面配位体的浓度 $\{ XOH \}$ 不因溶解配位体 $[L_i]$ 的吸附而变化。

pH对吸附作用有重要影响，它支配吸附程度的基本变量。低pH吸附很弱，随pH升高将产生一个具1-2pH单位的狭窄范围，在此范围吸附作用从几乎0增加到100%，进一步提高pH将会逐渐解吸〔19, 18〕。这是一个普遍性的特点。因此pH的影响实际包括两个范围：(1)增加吸附的pH范围；(2)增加解吸附的范围。

海洋中微量金属吸附过程，会受到大量元素的竞争，其中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 竞争作用是十分重要的。值得注意的是现用的金属离子表面络合物的稳定常数，是在研究低吸附量时得出的，低吸附量的金属离子没有横向相互作用，在高吸附量范围，横向竞争作用变得很重要。温度亦有重要影响〔19, 20〕。

但是对于藻类特别是蓝藻(blue green algae)，由于藻细胞和藻体外富厚的胶鞘(sheath)，这种胶鞘尚有很强的物理吸附力。对一些金属氧化物和氧化性矿物盐，如 Fe_2O_3 、 $CaCO_3$ 、 $CaSO_4$ 、 Ca_2PO_4 、 MnO 等数十种都能很强的吸附，但是若干盐类的形成只是在pH为7以上的条件下，即这些化合物和盐类是在碱性具氧化条件下形成的。这些矿物盐数量很大。它可以占到藻体干重的5%~10%以上。以螺旋藻(*Spirulina platensis*)培养为例，10 000m²，年产15 t藻粉，在加工过程中倘以pH为5的酸性水 and 中性水清洗，矿物质可下降到5%~6%，倘不经清洗，则矿物质可以高到15%，即约8%~9%的矿物质为细胞表面所吸附。即10 000m²螺旋藻对矿物离子和矿物盐的表面吸附可达约(1.2~1.35)t/10 000m²*年。

3.2 细胞的吸收作用(absorption)

所有的藻类由于同化作用和生长代谢活动都能吸收大量金属和非金属离子合成藻细胞组分，如：

(1)P：它是细胞内很多化学组分的建造者，如二磷酸腺苷ADP、三磷酸腺苷ATP、三甲基磷、甲基正丙基苯基磷、二甲基次磷酸、甲基磷酸、亚磷酸、磷酸、高磷酸盐等。一个葡

葡萄糖分子有氧化解可产生38分子ATP，所以胞内含量很大的。其功能(如ATP作能量中心库)是十分重要的。

(2)Mg:亦是细胞内叶绿素等的核心。图1同时Mg亦是酶的辅助因子(辅酶)，如糖激酶需Mg²⁺。就叶绿素而言凡是自养藻类无不都具叶绿体(chloroplast)和叶绿素(chlorophyll)。其Mg的聚集是和整个自养生命相随的。其聚集力和聚集量无法计算。

(3)Mn和Fe：这两种金属元素常作全酶(辅基)，如醛缩酶需Mn²⁺,铁卟啉为含Fe的复杂化合物，有递电子的功能，是细胞色素氧化酶、过氧化氢酶、过氧化物酶、固氮酶(铁蛋白、铁钼蛋白)的辅酶。总起来看，细胞内聚集的金属元素达数十种。下表为螺旋藻经酸洗和水洗脱盐(细胞表面盐)后藻粉分析结果。

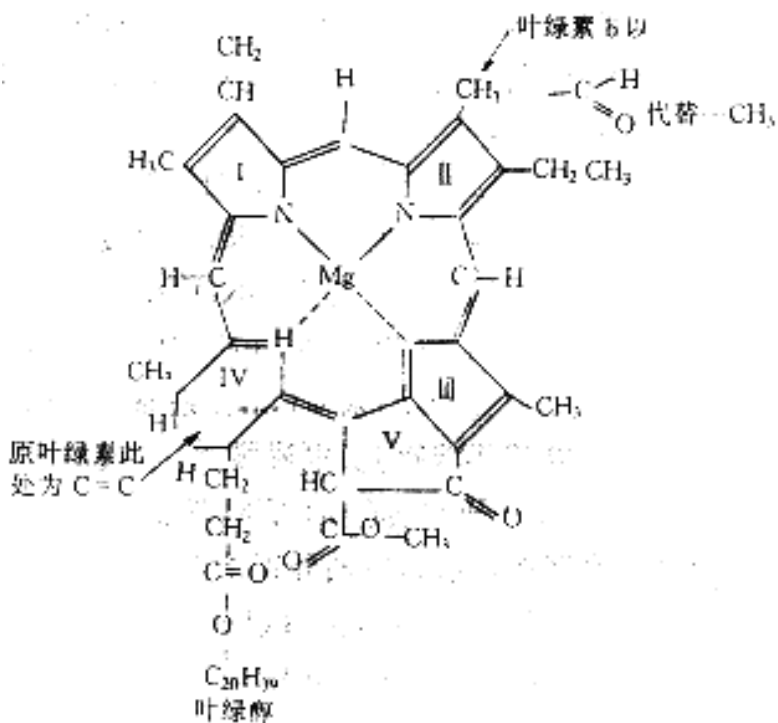
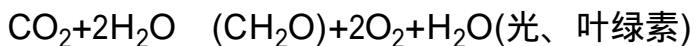


图1 叶绿素的结构
Fig.1 Chlorophyll structure

藻类生命活动改变环境，离子平衡系统促进矿物盐类形成和沉淀藻类生长过程主要是一个同化作用为主的过程，这时的藻类最大限度的利用太阳能。CO₂和H₂O合成有机物放出O₂，简式为



H₂O(电子供体) e(电子) D(原初电子供体) P(转移色素分子) A(原初电子受体) NADP(最终电子受体)

整个光合作用分为两个阶段：即光反应(light reaction)和暗反应(dark reaction)。光反应是光所引起的光物理和光化学反应。是在光合片层中进行的，这是一个将光能转变为化学能(ATP和NAD-

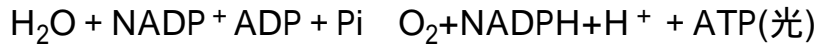
表3 藻粉中ICP测定的矿物含量(μg/g, %)

Table3 Contents($\mu\text{g/g}$, %) of mineral in algal powder determined by ICP

											Mg							Ti	V	Zn
藻粉	96.9	3.63	ND	0.13%	1.04	2.08	313	1.89%	.31	20%	26.4	2.77%	27.0	1.00%	14.0	3.37	0.26	32.6		

ND=样品稀释50倍后, 该元素含量低于仪器检出限

PH)的过程。氧原子从水分子中脱下, 使 NAD^+ 还原, 放出氧。同时, ADP被磷酸化成ATP, 其总反应为:



这种自养生物放氧过程, 对整个环境和对氧化物及矿物盐的形成和沉积意义极大。

依据 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 化学平衡, 藻类生长吸收 CO_2 , 平衡向左移动, 酸性减弱, 碱性逐渐增强, 在一个藻类对数生长期, pH往往由起始的8增加到11, 而Eh则绝对下降, 下降幅度一般为150~200mV, 这个过程还可以由电离平衡式来说明之:

$$[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / P_{\text{CO}_2} = K \quad (1)$$

$$[\text{CO}_2] = 100\% \times [\text{H}^+]^2 / ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2) \quad (2)$$

理想气体方程: $n = PV/RT$ (3)

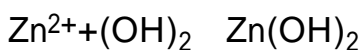
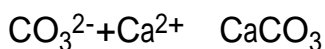
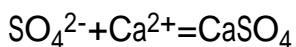
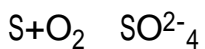
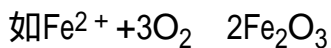
盐类(如 NaHCO_3)加入量计算式:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{PV}{RT} + \frac{KP_{\text{CO}_2}}{1 - \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \times 100\%} \quad (4)$$

K_1 、 K_2 、 K 为平衡常数, R 为气体常数, T 为绝对温度, V 为实验瓶气体体积, P_{CO_2} 为 CO_2 分

压, H^+ 为氢离子浓度。

由上述不难看出, 伴随藻类生长(特别是对数生长期), 环境的氧化性不断增强, 碱性增高, Eh(氧化还原电位)下降, 这样就非常有利于氧化性的金属化合物和某些金属盐类的形成和沉积。



铜元素则形成 CuCl^+ 、 CuSO_4 、 CuCO_3 、 $\text{Cu}(\text{CO}_3)^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 、 CuF^- 等形式。

锰元素形成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 。铅元素形成 PbSO_4 等。倘在盐田属蒸发盐系, 这种沉积过程就更加清楚: NaCl 在 25°C 析出。 25°C 则 MgCl_2 、 MgSO_4 、 KCl 、 K_2SO_4 等析出。这些矿物的形成

必须是碱性条件。如果用螺旋藻培养的微藻工程来计算, 每10000 m^2 , 20 cm深, 全年按15个生长周期计, 加入 NaHCO_3 和其它盐量为 $30\text{t} \times 15 + 2\text{t} \times 15 = 480\text{t}$, 实际收获的藻粉为15t-20t。

所以形成的沉积物全年总量约为 $480\text{t} - 20\text{t} = 460\text{t}$ 。倘在自然水体数亿年计则藻类聚矿和成矿作用就不难理解了。更何况某种矿藏能否在地质历史上形成, 必须有其高浓度的某种金属元素分布作先决条件。藻类中是在某种金属元素丰度较大的特定水域发生聚矿作用。如依笔者研

究, 钝顶螺旋藻(*Spirulina platensis*), 对 Cu^{2+} 的忍受限度达 1.60×10^{-6} , 对 Mn^{2+} 忍受浓度为 8.27×10^{-6} ; 若干藻类对Au的忍受力 $> 20 \times 10^{-9}$ 〔6〕, 所以藻类实际是聚矿的条件, 金属元素的高浓度分布则是聚矿和成矿的基础。藻体死亡自然的就留下矿物层。

3.3 藻菌有机质对金属的络合作用

藻体死亡分解这是形成地质体有机质的基础, 地质体的机质主要来源于藻类。总体上说细菌和真菌是参与分解藻体形成有机质的过程, 则是把藻类生命活动形成的氧化环境转变成微氧到无氧的还原环境。它只能转换有机物、消耗有机质, 不能生产大量有机物。尽管个别属种的细菌具有色素, 能以 H_2S 作为还原 CO_2 的电子供体形成有机物, 但其量极微, 所以地质体的有机质主要来源于藻类(除陆相高植成煤外), 其它来源都无可比性。应从略考虑。

有机质成矿作用在于它具有络合物化学和胶体化学双重性。对金属元素的活化、迁移、氧化-还原、在循环沉积起重作用。它们分子中含大量的羧基(-COOH), 可以阳离子交换和成盐方式与金属离子结合。腐殖质酸大分子中富含 O_2 、S的官能团, 可以和多种金属和贵金属通过配位键形成稳定的络合物或螯合物, 腐殖酸非烃化合物集合体, 实际证明具有很大的比表面积和典型胶体化合物特征。卢家烂〔1〕用腐殖酸实验证明溶液中有94% pb^{2+} 与胡啡酸结合在一起, 其中以阳离子交换方式结合的占46%, 以络合物和螯合物的方式结合的占67%, 于胡啡酸结合的总 Zn^{2+} 量中, 阳离子交换和吸附方式结合的 Zn^{2+} 占65%, 络合物和螯合物占34%。

笔者以螺旋藻降解后的有机质对 Mn^{2+} 和Mn矿石实验, 发现在有氧条件下, 形成的不溶性腐殖质对Mn元素的络合力强, 含锰达30.0%。在缺氧条件下形成的不溶性腐殖质对Mn元素的富集力相对较弱, 只含Mn 3.8%。对Co、Cr、Fe、Mg、Ni、V的富集力都很不同。在有氧化条件下形成的可溶性腐殖质溶解 MnCO_3 的相对较强, 溶液中含锰 2.18×10^{-6} , 但缺氧条件形成的可溶性腐殖质溶解 MnCO_3 能力很弱, 仅 0.92×10^{-6} 。这些可能和 H^+ 、 OH^- 、 O_2 、S的官能团和N-、S-或O-的配位基和生物分子连接的不同存在状态有关〔21-25〕。

4 藻菌及其有机质对金属元素的富集、成盐、成矿的几点结论

1 藻菌生物及其有机质聚矿和成矿作用近几年来愈来愈受到地质学家和生物学家的重视。列述大量沉积矿产中发现的藻类化石, 叠层石和种种有机质, 生物标志物(biomarkers), 尚有很大多属于古矿区盆地沉积环境的证据。该环境藻类聚集, 矿物元素丰度大。

2 所谓藻菌生物成矿, 主要指下列途径: 1) 细胞的吸附作用, 它们是通过细胞表面的活性基团的化学作用, 和藻体多糖的物理粘结作用。后者主要是环境中藻类生命活动导致形成的矿物盐。2) 藻细胞的吸收作用, 主要是通过藻类生命活动在胞内形成的有机组分, 金属络合物和螯合物。3) 是通过藻类生命活动, 特别是光合作用, 放出 O_2 , 促进环境的氧化性增强, 改变离子平衡系统, 导致环境的pH上升, 氧化还原电位Eh下降, 有利于种种金属氧化物和盐类的形成和沉淀, 这是聚矿的最强大的动力, 是聚矿的最基本原因。4) 种种有机质的络合、螯合、溶解、运移、再聚矿沉积, 腐殖质和二价金属形成的配位物的稳定性符合Irving-Williams次序: $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Ca} > \text{Mg}$ 。这种作用虽然重要, 但基本属区内金属缓慢运动, 总是基本在藻类及其有机质所及部分。第三种作用不同, 前者可以因水域的沟通维持离子平衡关统的内聚力, 可以从很开阔的水域聚集矿物元素〔26,27〕〔28〕。

3 地质体有机质主要来源于藻类, 不可能来源于细菌和真菌。因为藻类是水体有机物的主要制造者, 谓第一生产力。它同化 CO_2 , 利用太阳能的能力是地球表面高等植物的6~7倍以上。它既是水体氧化环境的唯有制造者, 是聚集矿物的最主要的生物群。这种作用是形成

矿藏最直接的基础，永远是第一位的作用。细菌和真菌基本都属于导致异养植物。它们要藻体早期分解逐步由氧化性环境转变成还原性环境过程中起某种作用，水生细菌和真菌植物体也是利用藻类有机物建造其本身的结果。少数化能自养细菌虽然有某种生产有机物的能力，但是有条件的，永远不可能构成巨大生物量，其有机质不足藻类的数亿分之一，是不应该注意的。其陆源性有机物流入水体中有，但数量有限，不能和藻类有机物相提并论，完全可以忽略不计。如果矿藏在古潮间带或浅水环境聚矿，主要是蓝藻。如果是较深水域则主要是浮游藻类。铁质叠层石、磷质叠层石、各种鲕粒、结核则主要是潮间带和潮下带浅水环境蓝藻优势。

自然科学基金重点课题49132050

作者单位：南京大学生物学系 南京 210093

参考文献

- 1 Henry A L, Anderson G M. Alteration of organic matter in the Viburnum Trend. *Economic Geology*, 1992, 87(2): 280 ~ 309
- 2 Kohring R. Biological metal accumulation in the red beds (Guetioua Member of the Bathonian (Dogger) of Msemrir, Central High Atlas, Morocco *Geologische Rundschau*, Band 81, Itern I, 1992. 85 ~ 90
- 3 Gorjevsky D I. Action of the organic matter during formation of coloured and precious metal. 《Abstracts of 29th IGC》 1992, 1(3): 6
- 4 陈其英, 李菊英, 封兰英. 初论工业磷块岩生物成矿作用, 见: 叶连俊主编, 生物有机质成矿作用. 北京: 海洋出版社, 1996. 25 ~ 40
- 5 陈其英, 中国东部主要成矿时代的磷块岩组成. *沉积学报*, 1987, 5(3): 135 ~ 148
- 6 朱士兴, 王观耕. 中国开阳磷矿中的磷质叠层石, 第五层国际磷块岩讨论会文集, 北京: 地质出版社, 1984. 141 ~ 161
- 7 曾瑞骥. 震旦纪叠层石与磷块岩, 晚前寒武纪叠层石及相关矿产. 西安: 西北大学出版社, 1982. 105 ~ 117
- 8 范德廉, 叶杰, 尹磊等. 早期成岩过程中的微生物富锰作用以高燕碳酸锰矿床为例, 见: 叶连俊主编, 生物有机质成矿作用. 北京: 海洋出版社. 1996. 81 ~ 101
- 9 叶连俊. 生物成矿的类型、作用、过程和背景. 见: 叶连俊主编, 生物有机质成矿作用. 北京: 海洋出版社, 1996. 1 ~ 24
- 10 李菊英. 贵州息烽温泉磷矿生物化石类型及特征. 见: 叶连俊主编, 生物有机质成矿作用. 北京: 北京: 海洋出版社, 1996. 120 ~ 131
- 11 李任传, 张淑坤, 陈锦石等. 昆仑碳酸盐锰矿床的机质生物成矿作用地球化学证据和古环境的研究. 见: 叶连俊主编, 生物有机质成矿作用. 北京: 海洋出版社, 1996. 102 ~ 119
- 12 刘文均, 伊海生, 温春齐. 花垣铝锌矿的形成与古油气藏. 见: 叶连俊主编, 生物有机质成矿作用. 北京: 海洋出版社, 1996. 154 ~ 167
- 13 李雅芹, 蔡文六, 麦伟等. 细菌在铁帽型金矿形成中的作用. 见: 叶连俊主编, 生物有机质成矿作用. 北京: 海洋出版社, 1996.
- 14 卢家烂, 傅家谟, 庄汉平. 有机质在铅锌矿元素迁移中的作用. 见: 叶连俊主编, 有机质成矿作用. 北京: 海洋出版社, 1996.
- 15 卢家烂, 傅家谟, 刘金中等. 有机质在层控锌矿床形成中的作用腐殖酸与铅锌的相互关系. 见: 叶连俊主编, 生物成矿作用. 北京: 海洋出版社, 1996. 187 ~ 207.
- 16 Maktygina V A, Razvohyeva E A, et al. Organic matter and trace elements in the metamorphism of metaplates at Khamar Daban, southwest Baykal region. *Economic Geology*, 1992, 87: 325 ~ 369

- 17 Liu Zhili,Liu Xuexian,Li Pengfu.Simulation Test of Algal Action on Formation and Deposition of phosphates,In:Aspects of Biomineralization ye.Lianjun,ed.Beijing:Seismological Press,China,1996.162 ~ 177
- 18 Rossotti F J,Rossotti.H The Determination of Strontium,Constants New York:McGraw-Hill Book Co,1961.23
- 19 Hansley P L,Spirakis C S.Organic matter diagenesis as the key to unifying theory for the genesis of tabular uranium-vanadium deposits in the Morrison Formation,Colorado plateau.Economic Geology,1992,87(2):352 ~ 365
- 20 James R O,T Healy W.Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface I.Co () Adsorption on SiO_2 and TiO_2 as Model Systems,J Colloid Interface Sci 1972,40:42 ~ 52
- 21 薛焱松,唐天福等.黔中陡沱期磷块岩中的微化石组合及磷酸盐化作用.见:叶连俊主编,生物有机质成矿作用.北京:海洋出版社,1996.41 ~ 54
- 22 Duhig J A,James R O,Leckie J O.Surface Ionization and Complexation at the Oxide-Water Interface Computaton of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes,J. Colloid Interface Sci.1978,(63):480 ~ 499
- 23 Hedetnquist J W.Matsuhisa Y Iyawa E,et al.Gelogy,Geochemistry,and Origin of High Sulfidation Cu-Au Mineralization in the Nansatsu District,Japan Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists 1994,89(1):2 ~ 4
- 24 MacNaughton M G,James R O.Adsorption of Aqueous Mercury () complexea at the Oxide/ Water Inface J. Colloid Inter face Sci.,1974,47:431 ~ 440
- 25 Watterson J R.Preliminary Evidence for the Involvement of Budding Bacteria in the Origin of Alaskan Placer.Gold Geology,1992,20(4):315 ~ 318
- 26 刘志礼、刘雪娴、李朋富.藻类参与铜矿形成的模拟试验,见:叶连俊主编,生物有机质成矿作用.北京:海洋出版社,1996.198 ~ 206
- 27 刘志礼、刘雪娴.几种藻聚金的对比试验,见:叶连俊主编,生物有机质成矿作用.北京:海洋出版社,1996.213 ~ 217
- 28 Yin Leiming. Microbiotas of latest Precambrian sequences in Stratigraphy and Paleontology of the Systematic Boudaries in China. Precambrian-Cambrian Boundary 1.Nanjing: Nanjing University Publishing House,1987.415 ~ 494

收稿日期:1997-07-14 收修改稿日期:1998-08-20

作者单位: [南京大学生物学系, 南京, 210093](#)
刊名: [沉积学报](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [ACTA SEDIMENTOLOGICA SINICA](#)
年, 卷(期): 1999, 17(1)
被引用次数: 9次

参考文献(28条)

1. [Henry A L;Anderson G M](#) [Alteration of organic matter in the Viburnum Trend](#) 1992(02)
2. [Kohring R](#) [Biological metal accumulation in the red beds\(Guetioua Member of the Bathoniac \(Dogger\) of Msemrir, Central High Atlas](#) 1992
3. [Gorjevsky D I](#) [Action of the organic matter during formation of coloured and precious metal](#) 1992(03)
4. [陈其英;李菊英;封兰英](#) [初论工业磷块岩生物成矿作用](#) 1996
5. [陈其英](#) [中国东部主要成矿时代的磷块岩组成](#) 1987(03)
6. [朱士兴;王观耕](#) [中国开阳磷矿中的磷质叠层石](#) 1984
7. [曾瑞骥](#) [震旦纪叠层石与磷块岩, 晚前寒武纪叠层石及相关矿产](#) 1982
8. [范德廉;叶杰;尹磊](#) [早期成岩过程中的微生物富锰作用以高燕碳酸锰矿床为例](#) 1996
9. [叶连俊](#) [生物成矿的类型、作用、过程和背景](#) 1996
10. [李菊英](#) [贵州息烽温泉磷矿生物化石类型及特征](#) 1996
11. [李任传;张淑坤;陈锦石](#) [昆仑碳酸盐锰矿床的机质生物成矿作用地球化学证据和古环境的研究](#) 1996
12. [刘文均;伊海生;温春齐](#) [花垣铝锌矿的形成与古油气藏](#) 1996
13. [李雅芹;蔡文六;麦伟](#) [细菌在铁帽型金矿形成中的作用](#) 1996
14. [卢家烂;傅家谟;庄汉平](#) [有机质在铅锌矿元素迁移中的作用](#) 1996
15. [卢家烂;傅家谟;刘金中](#) [有机质在层控锌矿床形成中的作用腐殖酸与铅锌的相互关系](#) 1996
16. [Maktygina V A;Razvoheva E A](#) [Organic matter and trace elements in the metamorphism of metaplates at Khamar Daban, southwest Baykal region](#) 1992
17. [Liu Zhili;Liu Xuexian;Li Pengfu](#) [Simulation Test of Algal Action on Formation and Deposition of phosphates](#) 1996
18. [Rossotti F J;Rossotti H](#) [The Detertination of Stahilion, Constants](#) 1961
19. [Hansley P L;Spirakis C S](#) [Organic matte diagenesis the key to aunllyng theory for the geneais of tabular uranium-vanadinm deposits in the Morrison Formation, Colorado plateau](#) 1992(02)
20. [James R O;T Healy W](#) [Adsorption of Hydorlyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface I. Co\(II\) Adsorption on SiO₂ and TiO₂ as Model Systems](#) 1972
21. [薛炽松;唐天福](#) [黔中陡沱期磷块岩中的微化石组合及磷酸盐化作用](#) 1996
22. [Duhig J A;James R O;Leckie J O](#) [Surface Ionizstion and Complexation at the Oxide-Water Interface Computaton of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes](#) 1978(63)
23. [Hedetnquist J W;Matsuhisa Y Iyawa E](#) [Gelogy, Geochemisty, and Origin of High Sulfidation Cu-Au Mineralization in the Nansatsu District](#) 1994(01)
24. [MacNaughton M G;James R O](#) [Adsorption of Aqueous Mercury \(II\) complexa at the Oxide/Water Inface](#) 1974
25. [Watterson J R](#) [Preliminary Evidence for the Involvemenc of Budding Bacteria in the Orgin of Alaskan Placer](#) 1992(04)
26. [刘志礼;刘雪娟;李朋富](#) [藻类参与铜矿形成的模拟试验](#) 1996
27. [刘志礼;刘雪娟](#) [几种藻聚金的对比试验](#) 1996
28. [Yin Leiming](#) [Microbiotas of latest Precambrian sequences in Straitigraphy and Paleontology of the Systematic Boudaries](#)

引证文献(9条)

1. 魏中青, 刘丛强, 梁小兵, 汪福顺 洱海沉积物中有机质和DNA的分布特征[期刊论文]-沉积学报 2004(4)
2. 孙钰, 钟建华, 袁向春, 姜在兴, 杨伟利, 李世银 惠民凹陷沙一段湖相碳酸盐岩层序地层分析[期刊论文]-石油学报 2008(2)
3. 陈骏, 姚素平, 季峻峰, 张传伦, 李一良 微生物地球化学及其研究进展[期刊论文]-地质论评 2004(6)
4. 张廷山, 沈昭国, 兰光志, 王顺玉, 戴鸿鸣 四川盆地早古生代灰泥丘中的微生物及其造岩和成丘作用[期刊论文]-沉积学报 2002(2)
5. 郭俊锋, 李勇, 舒德干, 韩健, 张志飞 湖北宜昌纽芬兰统岩家河组结核的特征及形成过程[期刊论文]-沉积学报 2010(4)
6. 耿海波 新疆红滩铀矿床中微生物类群及其成矿作用初探[学位论文]硕士 2005
7. 金强, 朱光有 中国中新生代咸化湖盆烃源岩沉积的问题及相关进展[期刊论文]-高校地质学报 2006(4)
8. 廖家隆, 姚素平, 丁海 滨海红树林泥炭沉积物中硫的赋存特点及其控制因素[期刊论文]-高校地质学报 2008(4)
9. 施春华 磷矿的形成与Rodinia超大陆裂解、生物爆发的关系——以贵州瓮安、开阳、织金磷矿床为例[学位论文]博士 2005

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_cjxb199901002.aspx