

BIOGEOCHEMIA ŻELAZA I MANGANU
BIOGEOCHEMISTRY OF IRON
AND MANGANESE

Zygmunt Sadowski

*Institut Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Abstract

Wstęp

Biogeochemiczny cykl pierwiastków

Geochemia manganu i żelaza

Mechanizmy bioutleniania i bioredukcji manganu

Mechanizmy bioutleniania i bioredukcji żelaza

Powstawanie konkrecji manganowo-żelazowych w akwenach

Konkrecje jako surowiec dla metalurgii

Podsumowanie

Piśmiennictwo

ABSTRACT

The concept of biogeochemical cycles is fundamental to proper understanding of the status of chemical elements in the nature. A biogeochemical cycle results from the integration of several biological, chemical and physical processes. All microorganisms carry out many unique reactions of geochemical significance [1].

Biogeochemistry is a multidisciplinary science. The relationships between the different sciences, which are represented by circles, can be illustrated by a diagram on Fig. 1.

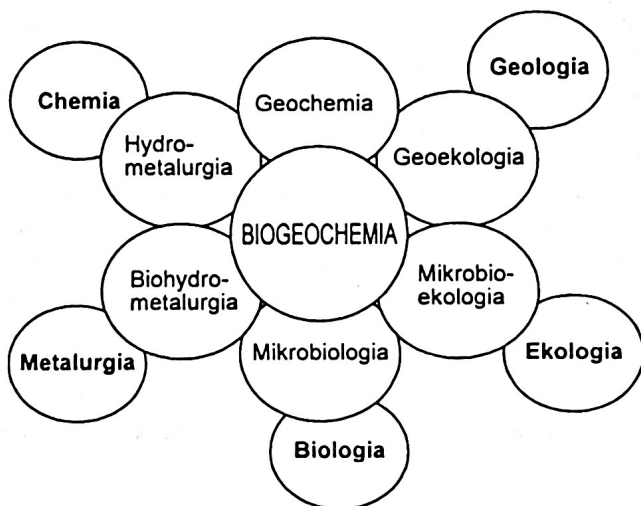
Manganese is the second most abundant transition metal after iron in the earth's crust. The cycling and movement of iron and manganese in natural systems depend on their redox chemistries. Eh-pH stability diagrams for manganese and iron at 25°C and activity of 10^{-5} M have been derived from thermodynamic data (Fig. 2).

Microorganisms have been implicated in transformations of both manganese and iron in soils and aquatic environments. Tab. 1 includes a list of both iron and manganese-oxidizing and -reducing microorganisms. Several different mechanisms have been proposed for the transformation of both manganese and iron from one valence state to another by microorganisms. The process of enzymatically catalyzed iron biooxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria is illustrated by a scheme at Fig. 3. The mechanism of microbial formation of oxidized manganese minerals in aquatic environments has been described. Environmental conditions of pH, Ep, Mn(II) and Fe(III) concentrations and temperature have a strong influence on the form of manganese minerals [7]. Manganese minerals (todorokite, birnessite) observed in marine sediments and nodules are of microbial origin.

Marine ferromanganese nodules contain significant concentration of cobalt, some of rare earth elements, and other trace elements (Tab. 2). Bacteriological investigations of ferromanganese nodules indicate that the microbial populations are complicated [14]. Ocean-floor manganese nodules have recently attracted considerable interest as a source of such important metals as nickel, copper, cobalt, manganese and many more. A number of processes that follow pyrometallurgical and hydrometallurgical routes have been reported [14-17]. However, the hydrometallurgical processing routes are considered to be more economical. The results of leaching experiments with the use of dilute hydrochloric acid, ammonia and ammonium sulphate solutions are discussed.

WSTĘP

Takie pierwiastki chemiczne, jak węgiel, wodór, tlen, azot, krzem, glin, żelazo, mangan, wapń, magnez, siarka i fosfor stanowią główne składniki związków chemicznych tworzących skorupę ziemską, oceany i atmosferę. Te same pierwiastki tworzą związki chemiczne będące elementami żywych organizmów. Ta oczywista prawda pozwala przybliżyć pojęcie biogeochemii jako dziedziny wiedzy, która swoimi korzeniami sięga do chemii, geologii i biologii. Biogeochemia ma ścisły związek z ekologią i metalurgią, a zwłaszcza biohydrometalurgią. Rys. 1 przedstawia diagram obrazujący powiązania biogeochemii z innymi pokrewnymi dyscyplinami nauki.



Rys. 1. Powiązania biogeochemii z pokrewnymi dyscyplinami nauki

Jednym z ważniejszych celów biogeochemii jest wyjaśnienie roli, jaką odgrywają mikroorganizmy w tworzeniu i wietrzeniu skał oraz w powstawaniu i degradacji gleb. Połączenie fizjologicznej działalności żywych organizmów z procesami chemicznymi, fizycznymi i geologicznymi, zachodzącymi w przyrodzie, powoduje stałą redystrybucję pierwiastków chemicznych w biosferze. Proces migracji pierwiastków chemicznych w biosferze określa cykl biogeochemiczny danego pierwiastka [1, 2].

Celem pracy jest pokazanie, na przykładzie wybranych związków manganu i żelaza, drogi, jaką te pierwiastki odbywają w swoich biogeochemicznych cyklach. Jednocześnie zostanie omówiony sposób, w jaki powstają koncentracje manganowo-żelazowe na dnie zbiorników wodnych i możliwości ich metalurgicznego wykorzystania.

BIOGEOCHEMICZNY CYKL PIERWIASTKÓW

W 1971 r. Odum [3] wprowadził do literatury naukowej pojęcie **biogeochemiczny cykl pierwiastków chemicznych** (ang. *biogeochemical cycle of elements*). Zgodnie z koncepcją Oduma, większość pierwiastków chemicznych podlega stałej cyrkulacji w biosferze. Wyróżniał też dwa główne cykle biogeochemiczne: cykl gazowy i cykl osadowy.

W cyklu gazowym głównym ośrodkiem, w którym realizowany jest ruch pierwiastków chemicznych, jest atmosfera ziemska, ale także pozostająca z nią w ścisłym kontakcie biosfera. Miejscem, w którym zachodzi cykl osadowy, jest powierzchniowa warstwa skorupy ziemskiej zwana litosferą. Siłą sprawczą cyrkulacji pierwiastków chemicznych jest energia, głównie energia słoneczna. Biogeochemiczny cykl pierwiastków jest wynikiem zachodzenia kolejnych biologicznych, chemicznych i fizycznych procesów, które łączą w jedną całość hydrosferę z litosferą i atmosferą.

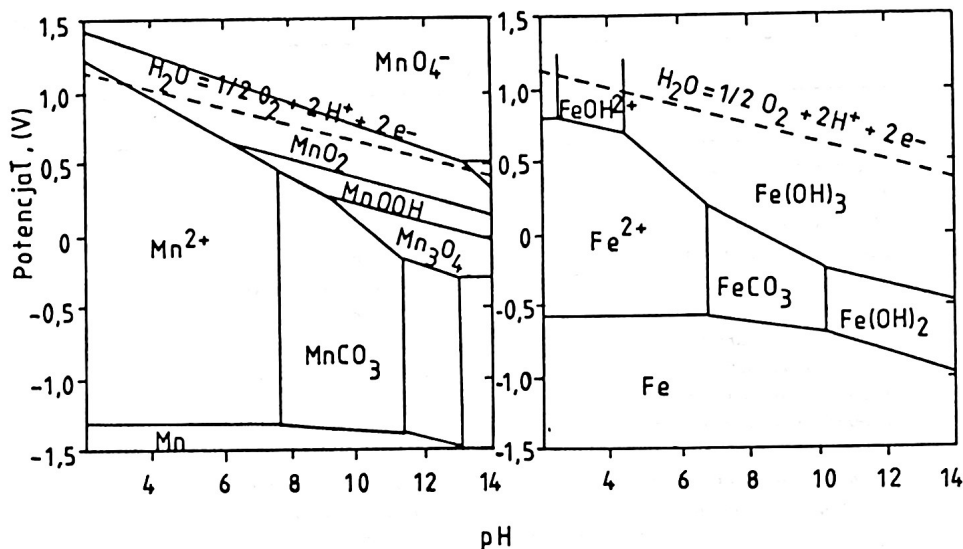
Każdy biogeochemiczny cykl danego pierwiastka chemicznego ma jak gdyby dwa przeciwległe bieguny. Jeden biegun stanowią formy zredukowane danego pierwiastka chemicznego, a drugi biegun zawiera formy utlenione tego pierwiastka. Dla przykładu, najważniejszy cykl w przyrodzie, cykl węgla, ma na jednym biegunie takie formy utlenione, jak CO_2 , który znajduje się w atmosferze i w hydrosferze, oraz jony CO_3^{2-} i HCO_3^- , znajdujące się w hydrosferze i litosferze. Drugi skrajny biegun cyklu węglowego tworzy rodzina związków organicznych węgla występujących w biomacie. Wspomniane wcześniej procesy biologiczne, chemiczne i fizyczne realizowane są za pośrednictwem żywych mikroorganizmów i wspomagane takimi procesami fizykochemicznymi, jak: powstawanie osadów, erozja skał, migracja cząstek koloidalnych [4].

GEOCHEMIA MANGANU I ŻELAZA

Żelazo i mangan należą do grupy pierwiastków syderoficznych. Do tej samej grupy zaliczane są takie pierwiastki, jak ołów, cynk, miedź, kobalt i nikiel. Wszystkie występują na kilku różnych stopniach utlenienia, dlatego procesy utleniania i redukcji odgrywają najważniejszą rolę w biogeochemicznych cyklach tych pierwiastków.

Obszary istnienia stabilnych form żelaza i manganu wynikające z warunków przebiegu procesów oksydacyjno-redukcyjnych najlepiej rozpatrywać na podstawie diagramów Eh-pH.

Jak widać z przedstawionych diagramów Eh-pH, żelazo utlenia się przy niższym potencjale redoks niż mangan w szerokim zakresie pH (5–10). Oznacza to w praktyce, że jony Mn^{2+} pozostają bardziej stabilne niż jony Fe^{2+} w tych samych warunkach fizykochemicznych (pH, temperatura, Eh). Energia uzyskiwana przy utlenianiu związków żelaza(II) jest wyższa od energii utleniania



Rys. 2. Diagramy Eh-pH dla żelaza i manganu

manganu(II), co sprawia, że w procesie utleniania biologicznego związków żelaza(II) uczestniczą zarówno mikroorganizmy heterotroficzne, jak i autotroficzne. W procesie biologicznego utleniania związków manganu(II) mogą uczestniczyć jedynie mikroorganizmy heterotroficzne, które braki energetyczne uzupełniają pożywką organiczną. Łatwość, z jaką procesy bioutleniania i bioredukcji związków żelaza(II) i manganu(II) mogą zachodzić w biosferze, powodu-

Tabela 1. Mikroorganizmy uczestniczące w procesach bioutleniania i bioredukcji żelaza i manganu

Procesy bioutleniania	
Żelazo	Mangan
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Hyphomicrobium manganoxidans</i>
<i>Ferrobacillus sulfooxidans</i>	<i>Pseudomonas manganoxidans</i>
<i>Acetobacter xylinum</i>	<i>Arthrobacter siderocapsulatus</i>
<i>Thiobacillus acidophilus</i>	<i>Leptothrix discophora</i>
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	<i>Metallogenium</i>
<i>Acidiphilium cryptum</i>	<i>Arthrobacter citreus</i>
<i>Acidiphilium organovorum</i>	<i>Arthrobacter globiformis</i>
<i>Acidiphilium angustum</i>	<i>Arthrobacter simplex</i>
<i>Acidiphilium facilis</i>	<i>Citrobacter freundii</i>
<i>Acidiphilium rubrum</i>	<i>Pedomicrobium</i>
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	<i>Pseudomonas E₁</i>
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	<i>Pseudomonas</i>
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	<i>Oceanospirillum</i>

cd. tabeli 1

Procesy bioredukcji	
Żelazo	Mangan
<i>Bacillus polymyxa</i>	<i>Bacillus</i> 29
<i>Bacillus circulans</i>	<i>Coccus</i> 32
<i>Bacillus megatherium</i>	<i>Bacillus circulans</i>
<i>Bacillus centrosporus</i>	<i>Bacillus polymyxa</i>
<i>Bacillus mycoides</i>	<i>Bacillus mesentericus</i>
<i>Bacillus mesentericus</i>	<i>Bacillus mycoides</i>
<i>Escherichia freundii</i>	<i>Bacillus cereus</i>
<i>Enterobacter aerogenes</i>	<i>Bacillus centrosporus</i>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Bacillus filaris</i>
<i>Pseudomonas liquefaciens</i>	<i>Arthrobacter</i>
<i>Vibrio</i>	<i>Alteromonas putrefaciens</i>
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	<i>Pseudomonas liquefaciens</i>
<i>Desulfotomaculum nigrificans</i>	<i>Acinetobacter certicus</i>

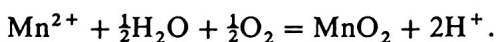
je, że jest to sposób, w jaki przyroda tworzy lub przekształca wiele minerałów [4].

W tab. 1 zostały zebrane ważniejsze mikroorganizmy uczestniczące w procesach bioutleniania i bioredukcji żelaza i manganu.

MECHANIZMY BIOUTLENIANIA I BIOREDUKCJI MANGANU

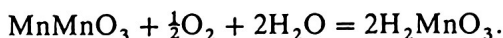
Jak widać z diagramów Eh-pH, w normalnych warunkach w zakresie pH 6–9, mangan występuje w roztworach wodnych jako Mn^{2+} i $MnOH^+$. Mechanizmy mikrobiologicznego utleniania manganu(II) można podzielić na dwie grupy: utlenianie enzymatyczne i utlenianie bez udziału enzymów.

Obserwacja mikroorganizmów, które działają zgodnie z enzymatycznym procesem utleniania, pozwala na zaszeregowanie tych mikroorganizmów do trzech różnych grup. Do grupy pierwszej należy zaliczyć bakterie, które utleniają jony manganu (Mn^{2+}) znajdujące się w roztworze. Bakterie te używają tlenu jako akceptora elektronów oraz czerpią energię bezpośrednio z reakcji utleniania. Proces utleniania jonów Mn^{2+} odbywa się wewnątrz błony cytoplazmatycznej i jest sprzężony z syntezą ATP (adenozynotrifosforanu). Proces bioutleniania manganu(II) obrazuje następująca reakcja chemiczna

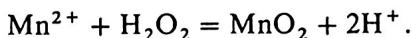


Drugą grupą mikroorganizmów zdolnych do utleniania manganu są te drobnoustroje, które utleniają mangan(II) połączony z manganem(IV). Takie połączenie występuje w tlenku żelazowo-manganowym, a także w minerałach glinokrzemianowych, takich jak montmorylonit i kaolin [5]. Przebieg reakcji

bioutleniania można przedstawić w formie następującej reakcji chemicznej:



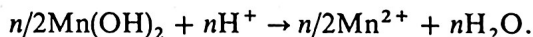
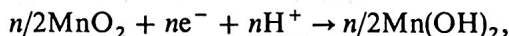
Bakterie, które utleniają jony Mn^{2+} za pomocą generowanego metabolicznie nadtlenu wodoru, zaliczane są do trzeciej grupy mikroorganizmów bio-utleniających mangan(II). Nadtlenek wodoru produkowany jest przy udziale enzymu zwanego katalazą. Proces enzymatycznego utleniania realizowany z udziałem katalazy można zobrazować następującym równaniem reakcji:



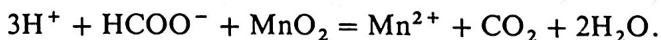
Utlenianie manganu(II) bez udziału enzymów możliwe jest przy spełnieniu określonych warunków przez środowisko, w którym proces utleniania ma przebiegać. Warunki te to: pH roztworu większe od 8, Eh przewyższać musi wartość 500 mV, a stężenie jonów manganu musi być wyższe od 0,01 ppm. Rolą mikroorganizmów w tym wypadku jest wytworzenie odpowiednich warunków fizykochemicznych, a także produkcja metabolitów, które spowodują chemiczne utlenienie manganu(II). Dla przykładu, *Streptomyces pilosus* produkuje rozpuszczalne w wodzie estry celulozy, które są odpowiedzialne za utlenienie manganu(II) [5].

Podobnie jak proces bioutleniania, również proces bioredukcji manganu(IV) może być prowadzony z udziałem lub bez udziału enzymów. Przykładowo, bakterie *Bacillus 29* są zdolne redukować MnO_2 przy użyciu glukozy jako donoru elektronów [6]. Warunkiem realizacji procesu redukcji MnO_2 jest uzyskanie pH środowiska równego 2, co jest osiągalne przez rozkład glukozy do kwasów organicznych. Przebieg procesu bioredukcji MnO_2 można przedstawić następującymi równaniami reakcji:

glukoza $\rightarrow ne^- + n\text{H}^+ +$ produkt końcowy rozkładu,



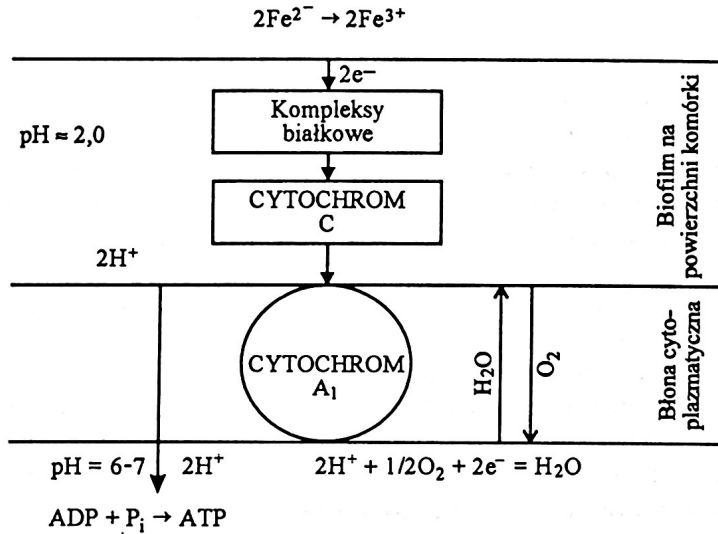
Mechanizm bioredukcji MnO_2 bez udziału enzymów zakłada, że produkowane przez mikroorganizmy metabolity będą pełnić rolę reduktora. Bakterie *Escherichia coli* np. produkują kwas mrówkowy, który jest w stanie zredukować MnO_2 zgodnie z następującą reakcją:



Podobny proces pośredniej redukcji manganu(IV) można zrealizować za pomocą mikrogrzyba *Aspergillus niger*. Zjawisko to znalazło praktyczne zastosowanie w procesie bioługowania ubogich rud manganowych [7]. Testy kolumnowe pokazały, że 99% manganu zostaje wylugowane za pomocą grzyba *Aspergillus niger* w ciągu 51 tygodni z rudy zawierającej 3,6% Mn.

MECHANIZMY BIOUTLENIANIA I BIOREDUKCJI ŻELAZA

Mikroorganizmy zdolne do utleniania żelaza(II) można podzielić na cztery grupy. W skład pierwszej grupy wchodzi autotroficzne bakterie utleniające żelazo(II) w środowisku kwaśnym ($\text{pH} = 2,0$). Typowym przedstawicielem tej grupy mikroorganizmów jest *Thiobacillus ferrooxidans*. Mechanizm enzymatycznego utleniania żelaza(II) za pomocą bakterii *T. ferrooxidans* został schematycznie przedstawiony na rys. 3.



Rys. 3. Schemat procesu bioutleniania żelaza(II)

Zgodnie z tym schematem proces utleniania żelaza(II) przebiega na ścianie komórki mikroorganizmu. Elektrony uzyskane z procesu utleniania żelaza(II) do żelaza(III) przenoszone są do wnętrza błony cytoplazmatycznej. W transporcie elektronów uczestniczy cytochrom c, następnie kompleks białkowy, a na końcu oksydaza cytochromowa. Zredukowana forma oksydazy cytochromowej reaguje z tlenem, dając w rezultacie cząsteczkę wody [8]. Przeniesieniu elektronu do wewnętrznej części błony cytoplazmatycznej towarzyszy transport protonu do zewnętrznej części błony. W proces przeniesienia protonów zaangażowane są fosforany nukleozydów. Jedna para protonów umożliwia syntezę jednej cząsteczki adenylotrifosforanu (ATP) z równoczesnym wydzieleniem cząsteczki wody (rys. 3).

Do drugiej grupy mikroorganizmów utleniających żelazo(II) zalicza się te drobnoustroje, które są zdolne prowadzić proces utleniania w środowisku neutralnym, tworząc skupiska wodorotlenku żelaza(III) i manganu(IV) (ochra). Mikroorganizmy tej grupy nazywane są często żelazobakteriami (ang. *iron bacteria*), a należą do niej: *Gallionella*, *Metallogenium*, *Leptothrix* i *Siderocapsa*.

Organokompleksy żelaza(II) i manganu(II) są utleniane w środowisku obojętnym lub słabo zasadowym przez mikroorganizmy zaliczane do trzeciej grupy. Przykładem może być *Pedomicrobium ferrugineum*, które uwalnia jony żelaza i manganu z kompleksów, a następnie utlenia. Działanie tego typu bakterii prowadzi do powstania konkrecji manganowo-żelazowych na dnie zbiorników wodnych [9].

Czwartą grupę mikroorganizmów tworzą te drobnoustroje, które są w stanie zniszczyć metaloorganiczne kompleksy żelaza, ale nie mogą zmienić stopnia utleniania żelaza(II). Spełniają one funkcję pomocniczą w procesie bioutleniania żelaza(II).

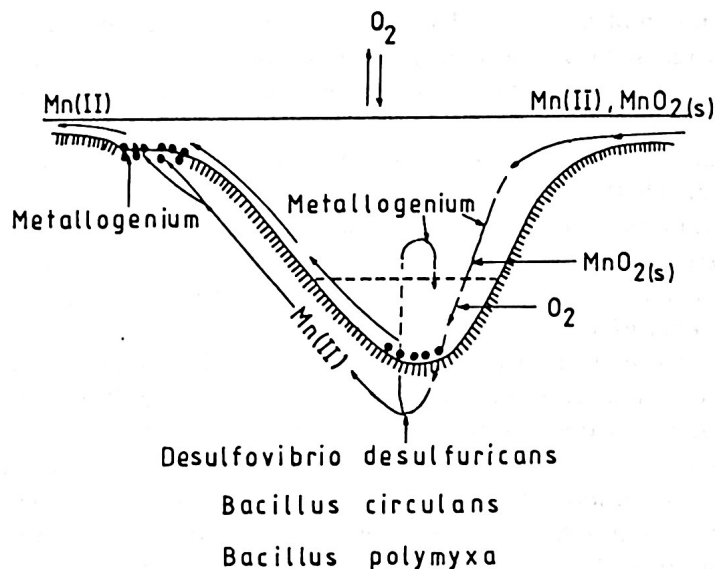
Proces bioredukcji związków żelaza(II) może być prowadzony zarówno przez mikroorganizmy autotroficzne, jak i heterotroficzne. W środowisku beztlenowym lub przy dostępie tlenu drobnoustroje redukują żelazo(III) do żelaza(II). Mikroorganizmy, które uczestniczą w procesie redukcji to: *Bacillus circulans*, *Bacillus megatherium* i *Aerobacter aerogenes*. Istotnym elementem procesów bioredukcji żelaza(III) jest obecność chelatotwórczych mikroorganizmów, które produkując metabolity zdolne są do tworzenia chelatów z udziałem zredukowanego żelaza(II).

Powstanie siarczków żelaza FeS i FeS_2 związane jest także z redukującym działaniem mikroorganizmów *Desulfovibrio*. Bakterie *Desulfovibrio* redukując siarczany produkują siarkowódor, który reagując ze związkami żelaza doprowadza do powstania siarczków [10].

POWSTAWANIE KONKRECJI MANGANOWO-ŻELAZOWYCH W AKWENACH

Procesy oksydacyjno-redukcyjne z udziałem żelaza i manganu zachodzą w glebie i w zbiornikach wodnych. Powodują one stałą cyrkulację tych pierwiastków w zależności od warunków fizykochemicznych istniejących w danej części akwenu czy w warstwie gleby.

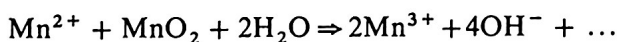
W zbiornikach słodkowodnych, gdzie woda jest stojąca lub o małym przepływie, np. jeziora, zbiorniki retencyjne, w okresie letnim następuje *rozwarstwienie termiczne*, określane mianem *stratyfikacji* [11]. Kształtują się na ogół dwie warstwy. Warstwa górna nosi nazwę *epilimnion*, warstwa denna zaś to *hypolimnion*. Warstwy te rozdziela cienka strefa przejściowa zwana *termokliną*. Wody warstwy górnej nie mieszają się z wodami warstwy dolnej. Brak wymieszania sprawia, że wody dwóch warstw różnią się gęstością, temperaturą i zawartością tlenu. Różna zawartość tlenu, a także jonów i związków organicznych sprawia, że mikroorganizmy żyjące w strefie powierzchniowej różnią się od drobnoustrojów żyjących w strefie dennej. Wody strefy powierzchniowej mają pH około 8,5, a obfitość rozpuszczonego tlenu sprzyja procesom utleniania. Warstwa denna praktycznie pozbawiona jest tlenu. Procesy gnilne substancji organicznej stwarzają dogodne warunki do redukcji związków manganu(IV).



Rys. 4. Cyrkulacja manganu w wodach jeziora

Z przedstawionej na rys. 4 cyrkulacji manganu w zbiorniku wodnym widać, że mangan w strefie powierzchniowej występuje głównie w formie jonowej jako Mn^{2+} . Oprócz manganu(II) można także spotkać cząsteczki tlenku manganu MnO_2 . Do strefy dennej sedymentują cząstki wytrąconego tlenku manganu(IV), które ulegają redukcyjnemu rozkładowi na dnie akwenu. Proces ten bez udziału mikroorganizmów, jonów żelaza(II) i siarczków zachodzi bardzo wolno. Jednakże wszystkie te elementy, które działają katalizująco na proces redukcji, znajdują się w osadzie dennym akwenu.

Mikroorganizmy, które uczestniczą w utlenianiu jonów Mn^{2+} w strefie powierzchniowej to *Metallogenium* i *Siderocapsa*. Podstawowym reduktorem w strefie dennej jest materia organiczna, która po sedymentacji na dno akwenu ulega procesowi rozkładu (fermentacja beztlenowa). Elektryony potrzebne do redukcji generowane są w procesie beztlenowego utlenienia octanu do CO_2 i H_2O . Redukują one mangan(III) do manganu(II), który w formie jonowej migruje do warstwy powierzchniowej akwenu. Redukcja manganu(IV) zachodzi w zewnętrznej części błony cytoplazmatycznej komórek drobnoustrojów, gdzie dochodzi do następującej reakcji dysproporcjonowania:



Dystrybucja manganu w morzach i oceanach nie jest równomierna. Szacuje się [2], że w osadach dennych znajduje się $1,4 \cdot 10^{15}$ ton manganu, w koncentracjach Mn-Fe $3,1 \cdot 10^{11}$ ton, w roztworze w formie jonów Mn^{2+} $1,8 \cdot 10^9$ ton.

Konkrecje Mn-Fe, ze względu na stosunkowo łatwy sposób ich pozyskania, mogą stanowić bogate źródło tego pierwiastka. Mangan w konkrecjach występuje głównie na czwartym stopniu utlenienia w formie dwóch minerałów tlenkowych – birnezytu i todorokitu [12]. Birnezyt jest formą przeważającą w składzie konkrecji wydobywanych z dna płytkich akwenów, todorokit dominuje w tzw. konkrecjach głębinowych. Konkrecje są bogatym skupiskiem drobnoustrojów i to zarówno bakterii utleniających (13–18%), jak i redukujących (około 50%). Oprócz dwóch głównych składników (Mn, Fe), konkrecje zawierają wiele innych cennych pierwiastków. Typowy skład konkrecji wydobytych z dna Pacyfiku przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Skład konkrecji manganowo-żelazowych z obszaru Pacyfiku [2]

Pierwiastek	Zawartość [%]	Pierwiastek	Zawartość [%]
Mangan	24,2	Krzem	9,4
Żelazo	14,0	Glin	2,9
Kobalt	0,35	Wapń	1,9
Miedź	0,52	Potas	0,18
Nikiel	0,99	Tytan	0,67
Magnez	2,9	Bar	0,18
Sód	2,6	Ołów	0,09

Mechanizm powstawania konkrecji Mn-Fe zakłada duże nagromadzenie się jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} w wodach warstwy powierzchniowej akwenu. Obecność tych jonów jest wynikiem procesów geofizycznych zachodzących w danym zbiorniku. Są to: erupcje podwodnych wulkanów, erozja skał na dnie oceanu, działalność hydrotermalna i migracja jonów żelaza(II) i manganu(II) z osadów dennych do strefy powierzchniowej.

Utlenianie jonów manganu i żelaza w strefie wód powierzchniowych to wstępny etap powstawania konkrecji. Drobnoustroje uczestniczące w procesie powstawania konkrecji mogą wpływać bezpośrednio lub pośrednio na proces utleniania. Sposób, w jaki mikroorganizmy uczestniczą w procesie utleniania żelaza(II) i manganu(II) opisano w poprzednich rozdziałach.

Heterotroficzne bakterie powodują wytrącenie wodorotlenku żelaza(III) w warunkach pH 7,0–7,5. Wytrącony wodorotlenek żelaza jest sorbentem jonów Mn^{2+} , które ulegają utlenieniu do MnO_2 . W takich warunkach powierzchnia tlenku manganu jest ujemnie naładowana, co sprzyja adsorpcji kationów innych metali znajdujących się w wodzie.

Plankton, który także akumuluje jony metali ciężkich, jest nośnikiem tych metali na dno akwenu. Śmierć planktonu powoduje rozkład substancji organicznej i uwolnienie tych metali w strefie dennej. Proces ten wspomaga powstawanie konkrecji manganowo-żelazowych [13].

KONKRECJE JAKO SUROWIEC DLA METALURGII

Konkrecje manganowo-żelazowe od przeszło dwudziestu lat są przedmiotem zainteresowania hydrometalurgii [14, 15]. Dzieje się tak dlatego, że konkrecje są bogate w takie pierwiastki, jak miedź, nikiel i kobalt. Pierwotnie dla celów przerobczych używane były konkrecje o dużej zawartości tych metali, np. Cu 2,3%, Ni 1,9%, Co 0,2% przy zawartości manganu do 36% i żelaza 8,5% [14]. Obecnie te wymagania uległy znacznemu obniżeniu. Konkrecje użyte do ługowania amoniakalnego zawierały: 0,97% Cu, 0,91% Ni, 0,11% Co, 5,8% Fe i 26,8% Mn [16]. Podobnie jak dwa główne składniki konkrecji, miedź, nikiel i kobalt występują w konkrecjach w formie tlenków Ni_3O_4 , CuO, Co_2O_3 . Badania za pomocą mikroskopu elektronowego [14] wykazały, że nikiel i miedź są związane z tlenkiem manganu, pozostałe pierwiastki (Co, Ti, i Zn) są powiązane z tlenkami żelaza $FeO(OH)$ i Fe_2O_3 .

Prace nad metalurgicznym przerobem konkrecji manganowo-żelazowych rozwinęły się w dwóch zasadniczych kierunkach. Jednym z tych kierunków jest koncepcja hydrometalurgicznego odzysku metali [16, 17]. Zakłada on zastosowanie niskotemperaturowych procesów roztwarzania konkrecji w kwasach [17], w roztworze amoniaku z siarczanem amonu [16] lub w roztworach reduktorów Fe^{2+} lub SO_2 . Drugi kierunek przerobu konkrecji opierał się na metodach pirometalurgicznych, redukcji węglem, chlorowania i segregacji [14].

Działanie stężonym kwasem siarkowym pozwoliło na wyługowanie w około 80% miedzi i niklu bez roztwarzania manganu. Ponad połowa kobaltu jednak pozostawała w konkrecjach. Inną niedogodnością procesu jest duże zużycie odczynnika ługującego (ok. 0,3 tony kwasu na tonę konkrecji). Zastosowanie stężonego kwasu solnego (11 M) do ługowania konkrecji wymaga dodania chlorków ($NaCl$ lub $MgCl_2$) lub siarczanu sodu. Taki roztwór ługujący zapewnia 96% odzysk miedzi, 95% odzysk niklu i 92% odzysk kobaltu [17].

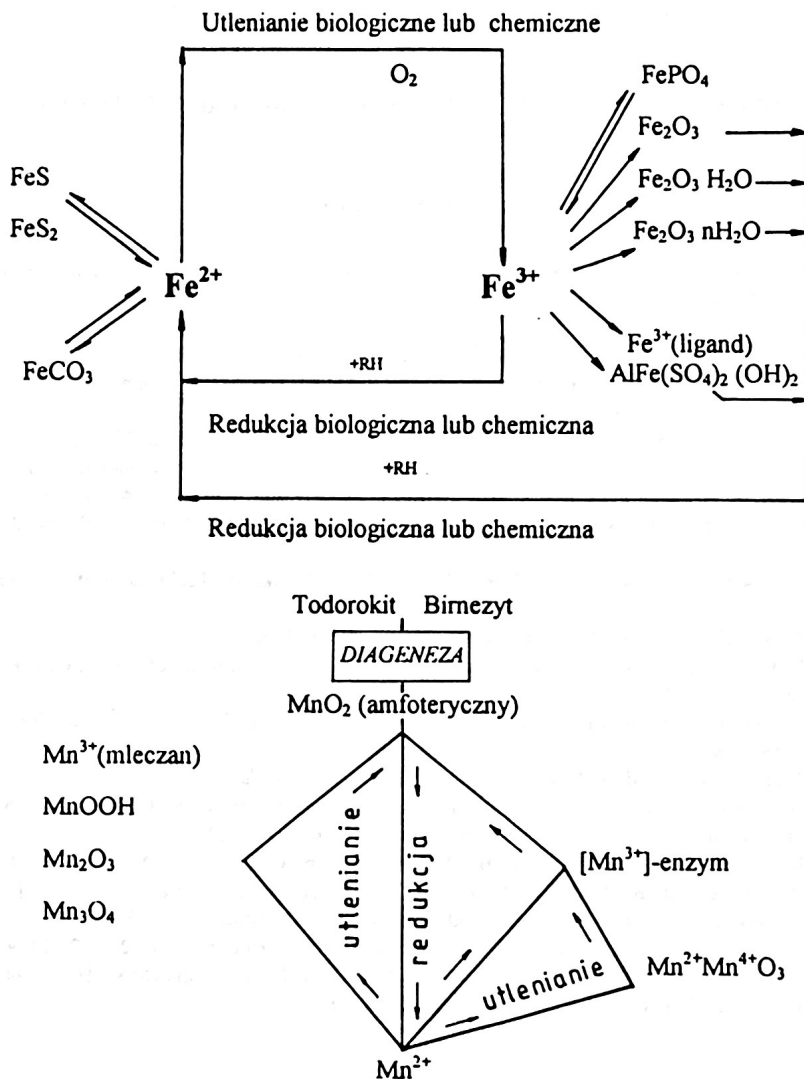
Ługowanie mieszaniną amoniaku z siarczanem amonu wymagało wcześniejszego ogrzania konkrecji do temperatury 80–120°C przez 30–60 minut [16]. Dodanie siarki w ilości 0,15 g na gram konkrecji pozwoliło uzyskać dobre warunki ługowania. Odzysk niklu był 95%, miedzi 80% i kobaltu 70%. Wysoki koszt ogrzewania konkrecji do temperatury 120°C czyni tę metodę dość kosztowną.

Metody pirometalurgiczne pozwalają na odzysk wszystkich metali znajdujących się w konkrecjach, lecz przy niskiej selektywności. Otrzymywane po procesie pirometalurgicznym stopy metali towarzyszących z żelazem wymagają dalszej kosztownej przeróbki hydrometalurgicznej.

PODSUMOWANIE

Mikrobiologiczna transformacja żelaza i manganu stanowi najważniejszy element w biogeochemicznym cyklu tych pierwiastków chemicznych w przyrodzie. Oba cykle w formie uproszczonej przedstawiono na rys. 5.

Żelazo(II) i mangan(II) mogą być bioutleniane z udziałem lub bez udziału enzymów. Tworzenie minerałów, takich jak ochra, todorokit lub birnezyt, towarzyszy biogeochemicznym przemianom żelaza i manganu. Mangan(IV)



Rys. 5. Cykl biogeochemiczny żelaza i manganu

i żelazo(III) są enzymatycznie redukowane do żelaza(II) i manganu(II). Powstające w ten sposób jony żelaza(II) są stabilizowane przez tworzenie związków kompleksowych. Ligandami w tych związkach są szczawiany i cytryniany będące produktami przemian metabolicznych wielu mikroorganizmów.

Obfite zasoby koncentracji manganowo-żelazowych znajdujące się na dnie oceanów mogą dostarczać cennego surowca metalurgicznego. Znaczna ilość cennych pierwiastków towarzyszących, znajdujących się w koncentracjach, powoduje dodatkową atrakcyjność tego surowca. W fazie badań laboratoryjnych są metody piro- i hydrometalurgicznego przerobu tego surowca.

Praca została sfinansowana w całości przez grant KBN 3 P4 0300506.

PIŚMIENNICTWO

- [1] P. A. Trudinger, D. J. Swaine, *Biogeochemical cycling of mineral-forming elements*, Elsevier, Amsterdam 1979.
- [2] H. L. Ehrlich, *Geomicrobiology*, Marcel Dekker, Inc., New York 1990.
- [3] E. P. Odum, *Fundamentals of ecology*, Saunders, Philadelphia 1971.
- [4] M. A. Głazowska, I. G. Dobrowolska, *Geochemiczne funkcje mikroorganizmów*, Wydawnictwo Uniwersytetu Moskiewskiego 1984.
- [5] W. Sung, J. J. Morgan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1981, 2377.
- [6] H. L. Ehrlich, *Manganese as an energy source for bacteria*, [w:] *Environmental biogeochemistry*, vol. 2, J. O. Nriagu (red.), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor 1976, s. 633.
- [7] E. G. Baglin, E. G. Noble, D. L. Lampshire, J. A. Eisele, *Hydrometallurgy*, **29**, 1992, 131.
- [8] J. Kączkowski, *Podstawy biochemii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995, s. 42.
- [9] J. W. Graham, S. C. Copper, *Nature*, **183**, 1959, 1050.
- [10] P. A. Trudinger, *Kinetics of the sulfur cycle*, [w:] *Biogeochemistry of metals*, G. I. Karavai, S. N. Groudev (red.), Moscow 1985, s. 99.
- [11] J. R. Dojlido, *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995, s. 54.
- [12] B. Wehrli, G. Fried, A. Manceau, *Reaction rate and product of manganese oxidation at the sediment-water interface*, [w:] *Aquatic chemistry*, C. P. Huang, C. R. O'Melia, J. J. Morgan (red.), American Chemical Society, Washington D.C. 1995, 11.
- [13] L. Balistrieri, J. W. Murray, B. Paul, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1994, 3993.
- [14] W. Fuerstenau, K. N. Han, *Extractive metallurgy of manganese nodules*, [w:] *Marine manganese deposits*, G. P. Glasdy (red.), Elsevier, Amsterdam, 1977, 357.
- [15] K. N. Han, M. P. Hoover, D. W. Fuerstenau, *Marine Mining*, **2**, 1-2, 1979, 131.
- [16] P. S. Mohanty, M. K. Ghosh, S. Anand, R. P. Das, *Transactions IMM*, **103**, 1994, C151.
- [17] R. K. Jana, *Transactions IMM*, **102**, 1993, C191.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 lutego 1997