

嗜酸性氧化亚铁硫杆菌与硫化物矿石相互作用的 实验研究

欧阳冰洁, 陆现彩, 陆建军, 李娟, 王朝华, 朱婷婷, 王汝成, 耿建华

(内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 江苏南京 210093)

摘要: 实验研究了嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称 *A. f.*) 与硫化物矿石之间的相互作用, 以观察不同矿石矿物发生微生物氧化和形成次生矿物的差异。采用 ICP-OES 分析了反应前后溶液成分变化, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 和 X 射线衍射 (XRD) 等分析手段研究了矿石表面形貌的变化和沉淀物的矿物组成。分析结果表明, *A. f.* 对同一矿石中不同矿物作用强度存在明显差异, 方铅矿、闪锌矿发生强烈氧化分解, 而与黄铁矿的相互作用则较弱。这种差异可能与矿物晶体结构有关, 在多种矿物并存的情况下, 可能发生了原电池反应, 作为阴极的黄铁矿受到保护, 而作为阳极的闪锌矿、方铅矿的氧化作用得到促进, 总体上表现为 *A. f.* 对矿石硫化矿物的选择性作用。

关键词: 氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) 硫化物矿石 选择性作用 原电池反应

中图分类号: P579; P578.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1021-10

An experimental study of the interaction between *Acidithiobacillus ferrooxidans* and sulfide ores

OUYANG Bing-jie, LU Xian-cai, LU Jian-jun, LI Juan, WANG Zhao-hua, ZHU Ting-ting,
WANG Ru-cheng and GENG Jian-hua

(State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Based on experiments of interactions between *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. f.*) and sulfide ores, this paper studied the oxidation of different sulfide minerals in the same ore sample mediated by *A. f.*, and analyzed the reacted mineral surfaces and secondary products. The purpose of this study is to disclose the selectivity of *A. f.* mediated oxidation and the dissolution sequence of different sulfide minerals in the same ore sample. Analytical approaches, such as inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES), scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD), were employed to investigate changes in the concentrations of specific metal ions in the solution, surface morphology of the original minerals and precipitations during the experimental period. The results indicate remarkable difference between the interaction effects of *A. f.* on different sulfides. The effects on both galena and sphalerite are very evident, while those on pyrite are rarely observed. It is concluded that galvanic reactions occur in the bacteria mediated oxidation of sulfide ore due to the contacts of different sulfides with various crystal structures in the ore samples. Pyrite grains, generally acting as the cathode, are protected, which exhibits a selective interaction of *A. f.* with sulfide minerals in ores. The preferably oxidized sequence of these sulfides in an *A. f.*-mediated ore sample

收稿日期: 2011-08-22; 修订日期: 2011-09-13

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2007CB815603), 国家自然科学基金 (40930742, 10979018)

作者简介: 欧阳冰洁 (1989-), 硕士研究生, 研究方向为地质微生物学; 通讯作者: 陆现彩, E-mail: xcljun@nju.edu.cn

is in order of sphalerite, galena and pyrite.

Key words: Acidithiobacillus ferrooxidans; sulfide ores; selective interaction; galvanic interaction

微生物与矿物的相互作用是地球表层重要的地质作用类型(谢先德等, 2001)。在金属硫化物矿山环境中, 废弃矿石中含有大量的 Cu、Pb、Zn、As 等重金属元素(Wang, 1999; Johnson *et al.*, 2000; 许乃政等, 2001), 其氧化分解可导致重金属元素的释放和酸性排水的形成, 造成严重的环境问题(Singer and Stumm, 1970; Shabnam *et al.*, 2004), 在此过程中, 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称 *A. f.*)对硫化物的氧化分解具有显著的促进作用(Silverman and Ehrlich, 1964; Schippers *et al.*, 1999), 加剧了矿山重金属污染问题。但是, 在生物冶金领域, 则可直接利用微生物的这一特征处理低品位矿石, 实现低成本、高成效的工业目标。因此, 研究 *A. f.* 与金属硫化物的相互作用, 对矿山重金属污染的治理(Haferburg and Kothe, 2007; 陆建军等, 2007)和生物冶金工艺研究(Chandraprabha *et al.*, 2004; Jameson *et al.*, 2010)均有着重要意义。

A. f. 与硫化物的相互作用非常复杂, 往往同时存在化学氧化与生物氧化(姚英杰等, 2004)。Silverman 和 Ehrlich(1964)首先提出了微生物-矿物相互作用的直接氧化和间接氧化两种机制, 直接氧化机制认为 *A. f.* 必须与矿物接触并直接与表层原子发生化学作用, 而研究较成熟, 并被认为占主导地位的间接氧化机制则认为 *A. f.* 首先氧化环境流体中的 Fe^{2+} 离子, 形成的 Fe^{3+} 为氧化剂进一步氧化矿物表面的硫, 从而使矿物分解(Lilova and Karamanev, 2005)。在间接机制中, 当多种金属硫化物矿物并存时, 由于不同硫化物间存在电位差, 可能引发原电池反应, 改变 *A. f.* 的作用进程(Mehta and Murr, 1982)。尽管前人对硫化物矿物的生物淋滤进行了大量实验研究(Sand *et al.*, 1995; Schippers and Sand, 1999; Rohwerder *et al.*, 2003; Watling, 2006), 但对金属硫化物微生物氧化过程的动力学机制至今仍无统一认识。

矿石中往往含有多种矿石矿物和脉石矿物, 这使微生物-矿物的相互作用更为复杂。已有实验研究表明矿石中不同硫化物的氧化速率存在显著差异, 氧化速率由黄铜矿、闪锌矿、方铅矿到黄铁矿递减(Scharer *et al.*, 1994; Sand *et al.*, 2001; Mag-

dalena *et al.*, 2002; Watling, 2006), 并认为环境流体的 pH 值也有很重要的影响。Sui 等(1995)和 Watling(2006)发现在两种金属硫化物矿物相互接触时, 硫化物的溶解动力学会发生明显变化, 这可能与发生了原电池反应有关。

本文在前人研究的基础上, 开展了 *A. f.* 与金属硫化物矿物相互作用的实验研究, 对比相同条件下矿石中不同硫化物发生微生物氧化分解程度的差异, 分析沉淀状况及相应矿物次生产物的差异, 进而探讨微生物对矿石矿物的选择性作用。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验用矿石采自湖南荷花坪铅锌矿, 制备大小约为 $3\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$ 的单面抛光的矿石光片若干。在 Nikon LHS-H100C-1 型偏光显微镜下观察, 选取含 55% 闪锌矿、40% 黄铁矿的光片(1、3号)和 50% 方铅矿、45% 黄铁矿的光片(2、4号)各两件, 在两种矿石中, 不同矿物间均有紧密的接触, 黄铁矿多呈自形粒状, 闪锌矿或方铅矿为他形胶结(图 1)。实验前用酒精超声清洗多次, 每次 5 min, 直至清洗液澄清。然后在 1 mol/L 的盐酸中浸泡 5 min, 以除去矿物表面的氧化膜。最后用二次去离子水超声清洗, 干燥后密封冷藏待用。

选用的 *A. f.* 菌分离纯化自安徽铜陵的酸性矿山排水(AMD)。该菌为化能自养革兰氏阴性菌, 好氧嗜酸, 以 CO_2 为碳源, NH_4^+ 为氮源, 通过氧化 Fe^{2+} 、低价态 S 及其他还原态化合物等获得生命过程所需能量(Nemati and Webb, 1997; Kelly and Wood, 2000)。

9 K 培养基(Silverman and Lundgren, 1959)是 *A. f.* 菌最常用的培养基, 但该培养基富含硫酸亚铁, 易产生大量沉淀。由于本研究需观察 *A. f.* 与矿物表面反应的情况, 为减少沉淀的影响, 本实验对 9 K 培养基成分略做调整, 降低了 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的量。先配置溶液 1, 称取 $(NH_4)_2SO_4$ 9 g、KCl 0.3 g、 K_2HPO_4 1.5 g、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 1.5 g 和 $Ca(NO_3)_2$ 0.06 g 用二次去离子水溶解并定容至 2 400 mL; 溶液 2 称取 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 1.33 g 溶解并定容于 600 mL。

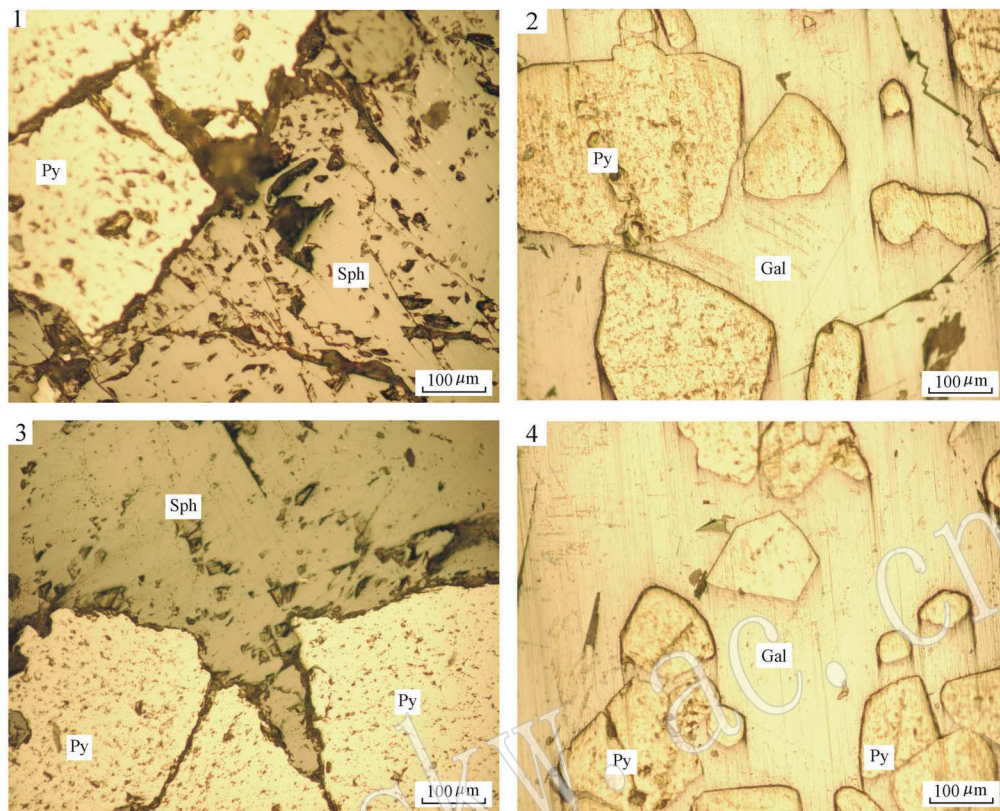


图1 矿石光片显微镜图像

Fig. 1 Microscopy picture of ore samples

Sph—闪锌矿；Py—黄铁矿；Gal—方铅矿

Sph—sphalerite; Py—pyrite; Gal—galena

二次去离子水中。溶液1和2均用稀 H_2SO_4 (6 M) 调节pH值至2.00, 溶液1放置在高压灭菌锅中, 121℃灭菌处理20 min; 溶液2用0.22 μm的微孔滤膜过滤除菌, 待溶液1冷却至常温, 在超净台中将溶液2加入溶液1并充分混合待用。取5个容量为1 L的锥形瓶洗净灭菌待用。

1.2 实验设计

共设计了5组平行实验。分别取500 mL上述培养基置于5个1 L锥形瓶中, 取其中4个锥形瓶分别加入上述4个光片, 其中向加有闪锌矿光片和方铅矿光片的锥形瓶各一瓶和未加入矿石的锥形瓶接种初始含量约为107个/mL的对数生长阶段的细菌, 编号分别为Sph-Af、Gal-Af和Af-C。其余两个加有闪锌矿光片和方铅矿光片的锥形瓶作为无菌对照组, 编号为Sph-C和Gal-C。

将5组实验锥形瓶置于恒温振荡培养箱中(30℃, 120 r/min)。每天从5组锥形瓶各取5 mL溶液样品, 用0.22 μm针孔滤器过滤冷藏待测元素含量。实验结束后对提取样品进行元素含量测定,

取出矿石光片经超声清洗后进行扫描电镜观察, 并对过滤得到的沉淀进行X射线衍射(XRD)分析。

1.3 分析方法

使用DELTA320型pH计和电导率仪测定溶液的pH值和电导率, 使用型号为CKX41SF的OLYMPUS倒置式生物显微镜进行细菌计数, 此过程为监控实验是否正常进行。金属离子含量分析在南京现代分析中心电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)上完成, 仪器型号为J-A1100, 波长范围为170~800 nm, 分析道数为61, 检测下限为0.001~0.1 μg/mL, 精密为 $RSD \leq 2\%$ (浓度为10 μg/mL)。扫描电镜分析(SEM)在内生金属矿床国家重点实验室使用产于日本的JSM-6490型扫描电子显微镜进行, 扫描电镜的加速电压为20 kV、spot size为50; 成分分析由Oxford INCA X射线能谱仪(EDS)测定, 其WD为10。XRD分析在日本理学Dmax III型X射线衍射仪上完成, 光管电压为37.5 kV, 光管电流为20 mA, 扫描范围 $3^\circ \sim 70^\circ$, 扫描步进角 0.02° , 扫描单位计数时间0.3 s。

2 实验结果

2.1 元素浓度

5组实验中 Fe 浓度随时间变化情况见图 2。有

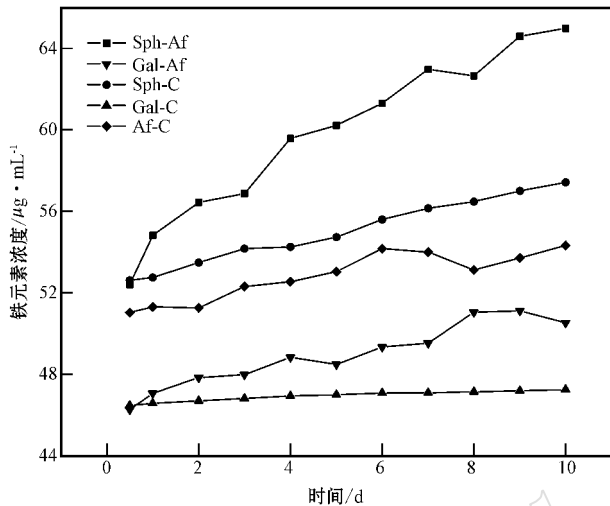


图 2 溶液中铁浓度的变化

Fig. 2 Variation of Fe concentration in solutions

菌实验组(Sph-Af 和 Gal-Af)的 Fe 浓度上升程度均高于其无菌对照组(Sph-C 和 Gal-C)。

加入闪锌矿矿石光片的 Sph-Af 组和 Sph-C 组, Zn 浓度及其增加速率明显高于其他组(图 3a, 3b); 有菌实验组 Sph-Af 的 Zn 浓度增加量高于其无菌对照组 Sph-C。加入含方铅矿为主要矿物的矿石光片的组 Gal-Af 和组 Gal-C, 初始 Pb 浓度高于其他组; 然而随着时间的推移, 二者 Pb 浓度均呈下降趋势(图 3c, 3d)。

根据金属离子浓度变化情况, 通过公式 $Rate = \frac{\Delta C_{\text{metal}} \cdot V}{t \cdot S\% \cdot S_0}$, 可计算矿物的表观氧化速率($Rate$)。

其中 $\Delta C/t$ 为溶液中金属离子增量随时间的变化, C_{metal} 为溶液中被测金属离子(Fe 或 Zn 或 Pb)的含量, V 为实验溶液的体积, $S\%$ 表示硫化矿物占样品暴露在溶液中的表面积百分比, S_0 为样品暴露于溶液中的总表面积(cm^2)。考察 10 d 的反应时间, 可粗略求出黄铁矿、闪锌矿、方铅矿的溶解速率(表 1), 闪锌矿溶解速率远大于黄铁矿, 方铅矿从表面看似似乎非常难溶。需要说明的是, 由于部分甚至是大

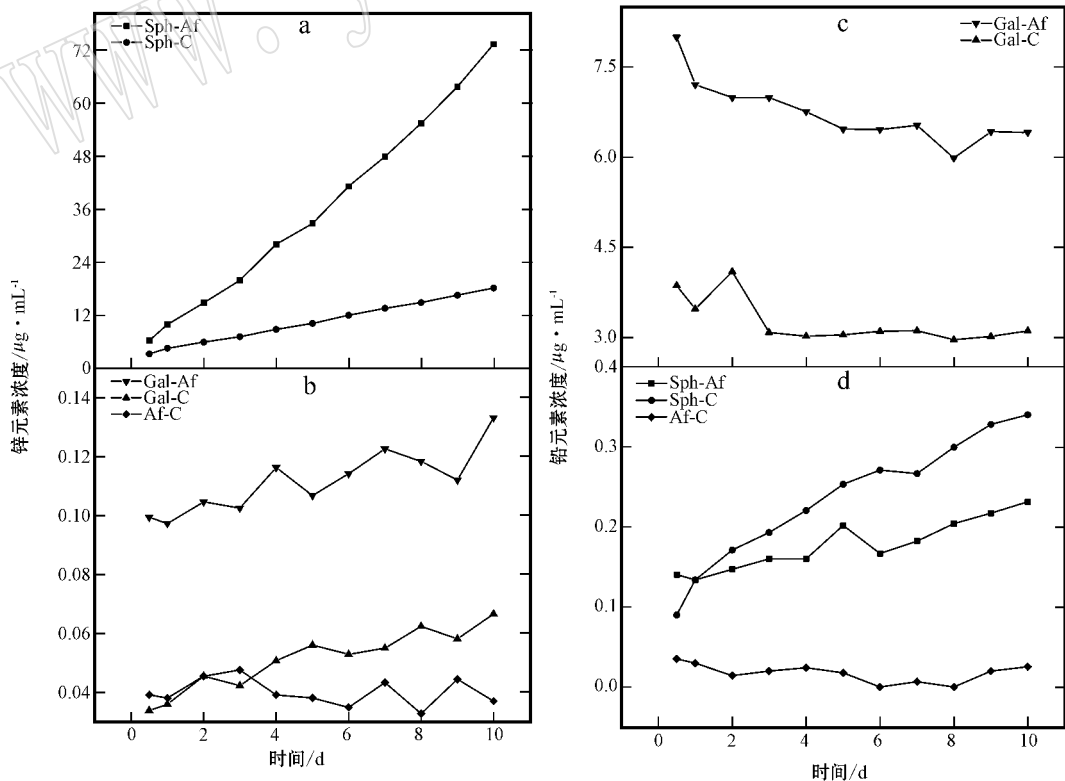


图 3 溶液中锌 & 铅浓度的变化情况

Fig. 3 Variation of Zn&Pb concentration in solutions

表 1 矿物在反应体系中 10 天的表现分解速率 $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$

Table 1 Dissolution rates in experiments for 10 days

组号	Rate _{黄铁矿}	Rate _{闪锌矿}	Rate _{方铅矿}
1	1.56×10^{-5}	5.21×10^{-5}	—
2	4.71×10^{-6}	—	—
3	5.96×10^{-6}	1.16×10^{-5}	—
4	8.60×10^{-7}	—	—

部分金属离子进入了次生沉淀,但这一部分的量很难确定,所以这里计算的表观氧化速率会显著低于

实际的氧化分解速率。

2.2 表面形貌

经过 10 d 的相互作用,不同矿物呈现出不同的表面特征。4 件矿石光片中的黄铁矿表面均光滑平整,而闪锌矿表面则出现了大量形态相似、大小一致的溶蚀坑及沉淀,方铅矿表面也覆盖了大量形态规则的沉淀(图 4),矿物的 EDS 成分分析结果见表 2,可见黄铁矿表面未见次生沉淀,其成分均为黄铁矿的原始成分,而方铅矿表面和闪锌矿表面均出现了

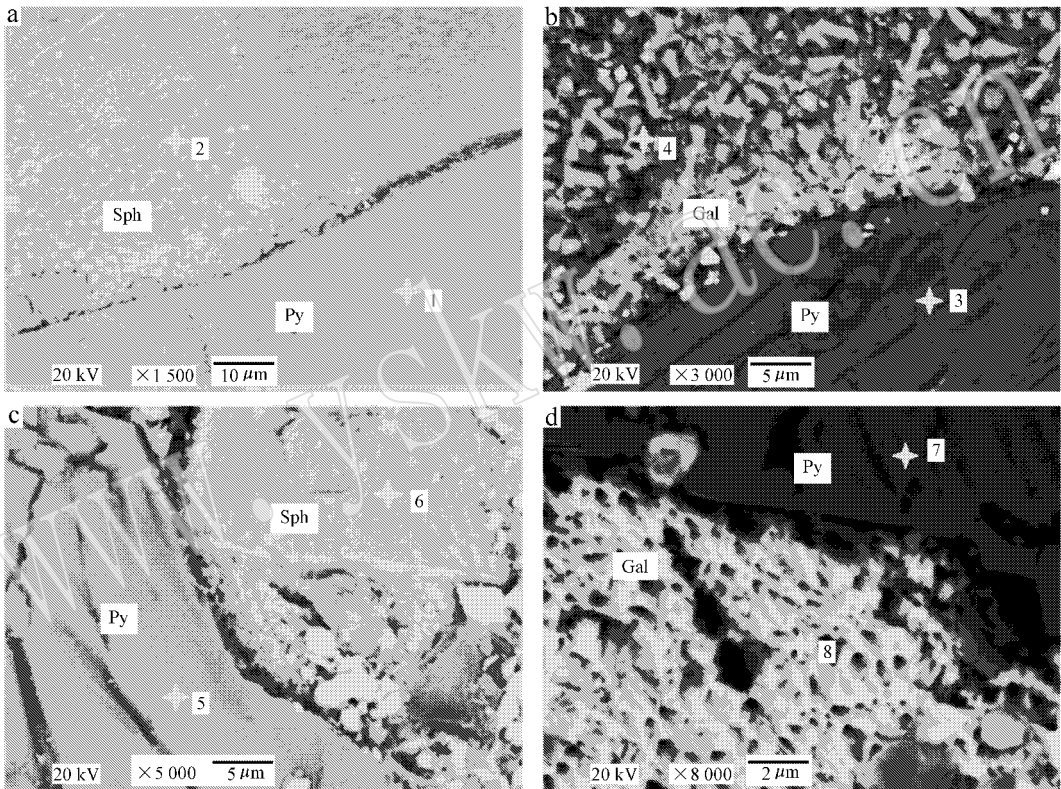


图 4 反应 10 天后矿物表面的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of the experimental mineral surfaces after 10 days

a—实验组 Sph-Af 矿物表面; b—实验组 Gal-Af 矿物表面; c—对照组 Sph-C 矿物表面; d—对照组 Gal-C 矿物表面

a—mineral surfaces of experimental Sph-Af; b—mineral surfaces of experimental Gal-Af; c—mineral surfaces of experimental Sph-C;

d—mineral surfaces of experimental Gal-C

表 2 4 件矿石的能谱分析数据 $\omega_B/\%$

Table 2 EDS analytical data of 4 samples

取样点	1	2	3	4	5	6	7	8
S	57.70	35.25	57.89	7.82	52.86	38.42	52.74	17.24
Zn	—	49.04	—	—	—	52.73	—	—
Pb	—	—	—	41.27	—	—	—	82.76
Fe	42.3	9.73	42.11	5.69	47.14	8.20	45.72	—
O	—	4.23	—	37.73	—	—	—	—

“—”表示未检出。

不同成分的次生矿物。

2.3 次生沉淀

将反应后矿物表面形貌和反应溶液中的沉淀物分离并进行分析,XRD 分析表明实验组 Sph-Af 和 Gal-Af 生成的沉淀物中均含有非晶态的铁矾类及单质硫矿物,方铅矿体系中还有硫酸铅矿。无菌对照组 Sph-C 和 Gal-C 中均未见大量次生沉淀,仅在含

方铅矿的矿石组 Gal-C 检测到硫酸铅矿(图 5)。

对照组 Af-C 中见有少量沉淀,推测为铁矾类矿物(朱长见等, 2005; 李娟等, 2009; 苏贵珍等, 2009)。金属离子的浓度变化不大,认为细菌繁殖对金属元素浓度的影响很小。

3 讨论

3.1 微生物对矿石矿物的选择性作用

将加入矿石光片的实验组结果与其对照组对比,可知在 *A. f* 作用下,闪锌矿和方铅矿受氧化而分解的强度均大大增加,而黄铁矿溶蚀程度几乎无变化。甚至可以认为,加入 *A. f* 后,黄铁矿的氧化分解反而受到抑制。总结实验结果,微生物对矿石矿物存在选择性作用,闪锌矿与方铅矿优先被氧化。

结合表面形貌观察和表观溶解速率,闪锌矿的氧化分解速率比黄铁矿更高,这与前人研究结果比较相似(Scharer *et al.*, 1994; Sand *et al.*, 2001; Magdalena *et al.*, 2002),认为闪锌矿更易被微生物氧化。 Pb^{2+} 初始浓度很高,可能与矿石表面含有较多的微细粒方铅矿有关,这些颗粒迅速溶于酸性溶液中,所以此时溶液 Pb^{2+} 含量短期内上升。扫描电镜图像中黄铁矿表面光滑平整(图 4),闪锌矿表面出

现次生沉淀和侵蚀坑,方铅矿表面覆盖了形态相对规则的富铅沉淀层,说明 *A. f* 与闪锌矿和方铅矿表面均发生了作用,而对黄铁矿几乎没有作用。XRD 分析显示 Gal-Af 实验组生成的沉淀中主要为硫酸铅。前人研究认为,尽管方铅矿能在酸性条件下迅速溶解,但 Pb^{2+} 能吸附于铁氧化物(Sand *et al.*, 2001)及微生物表面(Fein *et al.*, 1999),而不是以自由离子态保存于溶液中。本文认为,方铅矿表面形成硫酸铅沉淀,就说明其溶度积达到饱和,之后随着硫酸根离子浓度增大及沉淀作用, Pb^{2+} 浓度必定不增反降,实验结果即验证了此结论,故此不适于通过 Pb^{2+} 浓度变化求解方铅矿溶解速率。

3.2 微生物-单矿物的作用机制

前人研究认为,在单矿物与微生物反应时,黄铁矿的溶解速率比闪锌矿和方铅矿高(表 3),但是当黄铁矿与这些矿物接触时,情况则相反,黄铁矿溶解速率降低,而与之接触的矿物溶解速率增高(Sui *et al.*, 1995; Das *et al.*, 1999; Kwong *et al.*, 2003; Olubambi *et al.*, 2009)。对比表 1 与表 3 可知,在本实验条件下,单矿物溶解速率最高的是黄铁矿,而在矿石中不同金属硫化物相接触时黄铁矿溶解速率则大大降低。

表 3 单矿物溶解程度对比

Table 3 Comparison of individual mineral dissolution rates

反应条件	黄铁矿中 Fe 溶出量	闪锌矿中 Zn 溶出量	方铅矿中 Pb 的溶出量	
pH=6.0	0.1 mg/g	0.24 mg/g	0.07 mg/g	Sui <i>et al.</i> , 1995 反应 1.5 h
pH=3.5	798 μ g	48.1 μ g	61.9 μ g	Kwong <i>et al.</i> , 2003 反应 12 w
pH=2.0	50%	30%	55%	Olubambi <i>et al.</i> , 2009 反应 10 d

注 pH=2.0 时,溶出量为质量分数。

不同金属硫化物的微生物氧化作用的差异可从晶体结构和反应机制两方面探讨。黄铁矿属于对硫化物,结构中存在对硫离子(S_2^{2-}),由哑铃状对硫离子近似于按立方最紧密堆积而成。而闪锌矿、方铅矿和黄铜矿都是单硫化物,阴离子为 S^{2-} 简单阴离子,尽管亦为立方最紧密,缺少类似黄铁矿很高的键结合能。晶体结构的差异导致单硫化物和对硫化物的化学反应存在显著差异。在金属硫化物与氧化菌接触的情况下,金属硫化物的微生物分解包括硫代硫酸盐机制和聚硫化物机制两种(Sand *et al.*, 1995; Crundwell, 2003; Rohwerder *et al.*, 2003)。Sand 等(2001)认为对硫化物的氧化分解主要通过

间接作用模式下的硫代硫酸盐机制进行(图 6a),铁与对硫离子之间化学键的断开是关键,只能通过氧化剂完成,当氧化剂缺乏时,矿物的溶蚀作用会受到抑制。而单硫化物还可通过 H^+ 、 Fe^{3+} 离子的作用而分解,形成的关键中间产物是聚硫化物,其氧化过程为聚硫化物机制(图 6b)。与对硫化物氧化过程相比,这些金属硫化物的 M-S 键在硫离子被氧化前就已经被破坏。Scharer 等(1994)和 Magdalena 等(2002)均认为矿物溶蚀由细菌与 pH 值共同决定,酸式溶解机制在黄铜矿、闪锌矿等单硫化物风化中非常重要,而在黄铁矿生物淋滤中的贡献相对较小。

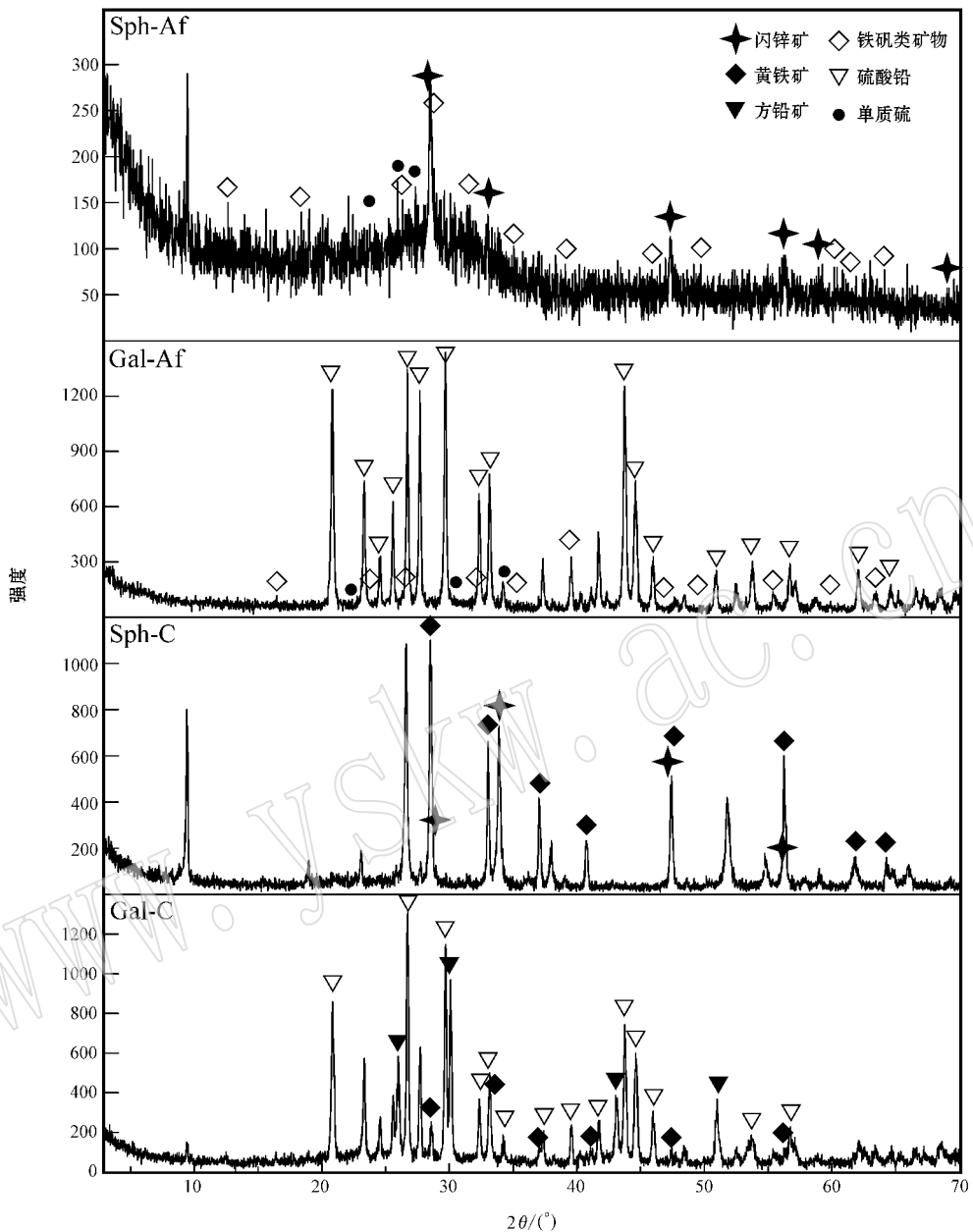


图 5 4 组沉淀的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD graphs of sediments from experiment 1~4

3.3 矿石表面的电化学反应

当两种或多种矿物发生物理接触时,会发生原电池反应,阳极矿物的溶解程度增高,阴极矿物的溶解程度则下降(Sui *et al.*, 1995)。前人研究显示:闪锌矿、方铅矿、黄铁矿三种硫化物在水中的静电位依次升高(邓涛声, 1987; 黄兴万, 1996; Suzuki, 2001; Kwong *et al.*, 2003)。当黄铁矿与其他金属硫化物(如黄铜矿、方铅矿、闪锌矿)在溶液中接触时,黄铁矿静电位高,充当阴极,黄铜矿静电位低,充

当阳极(黄兴万, 1996; 刘庆友等, 2006)。电子不必通过阳极矿物的表面传递出去,使得细菌及溶液能更完全的与阳极矿物接触,阳极反应更快,阴极反应则受到抑制(图 7)。由于这一原电池效应,黄铁矿的氧化受到抑制,直到其他矿物全部消耗才真正开始黄铁矿的氧化(周丽等, 2006)。

实验组 Sph-Af 和 Gal-Af 的反应符合原电池反应中的阴极(黄铁矿)受保护的特征;闪锌矿表面则出现反应生成的沉淀及侵蚀坑,对比对照组 Sph-C 闪

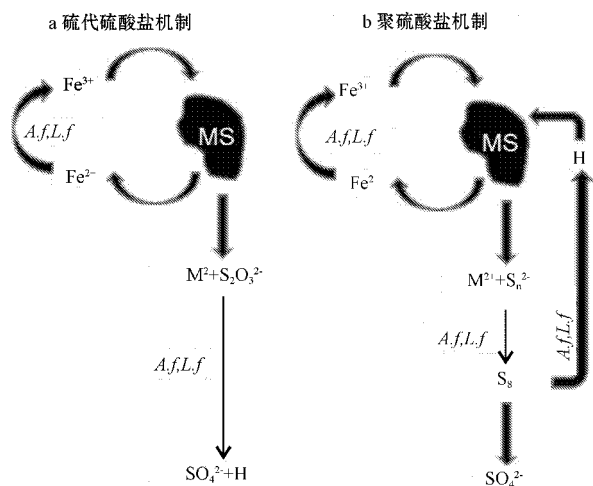


图 6 金属硫化物(生物)溶解的硫代硫酸盐机制(a)和聚硫化物机制(b)示意图(据 Sand *et al.*, 2001)

Fig. 6 Scheme of thiosulfate (a) and polysulfide (b) mechanism in (bio)leaching of metal sulfides (after Sand *et al.*, 2001)

MS—金属硫化物; M^{2+} —金属离子; $S_2O_3^{2-}$ —硫代硫酸根; S_8^{2-} —聚硫离子; S_8 —单质硫

MS—metal sulfide; M^{2+} —metal ion; $S_2O_3^{2-}$ —thiosulfate; S_8^{2-} —polysulfide; S_8 —elemental sulfur

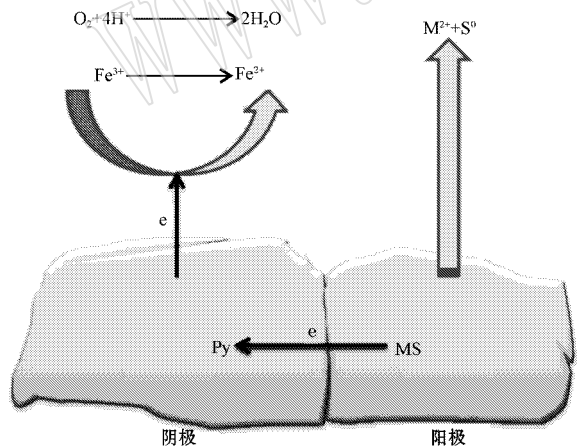
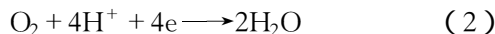
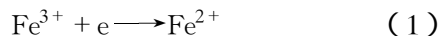


图 7 矿物间原电池反应示意图

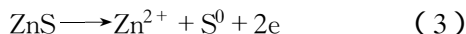
Fig. 7 Scheme of galvanic interaction between minerals

锌矿表面仅在颗粒边缘或台阶处出现锯齿状侵蚀痕迹,说明闪锌矿作为原电池阳极受到 *A. f.* 作用,加剧了反应过程;同理,方铅矿表面也出现大量沉淀,对比对照组 Gal-C 方铅矿表面规则的化学侵蚀坑,说明方铅矿作为原电池阳极受到 *A. f.* 作用,亦加剧了反应过程。两实验组的电极反应过程如下所示。

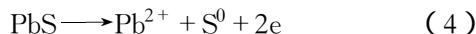
Sph-Af 及 Gal-Af 阴极反应过程相同:



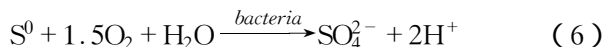
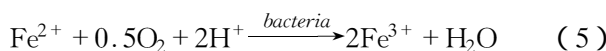
Sph-Af 阳极反应过程:



Gal-Af 阳极反应过程:



在溶液中, *A. f.* 则促进 Fe^{2+} 与 S_0 的氧化:



由以上反应式可知,在阴极主要是培养基中的 Fe^{3+} 获得电子并转变为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 又很快被细菌氧化,如此循环,体系中不断有需求电子的 Fe^{3+} 促进原电池反应持续进行。这种 Fe^{2+} 的电化学再生现象与颜雪花等(2009)、李艳等(2010)在天然褐铁矿、雌黄铁矿等微生物协同作用过程中观察到的现象类似。在这一过程中, *A. f.* 不一定附着于矿物表面,但仍能促进阴极硫化物矿物的氧化,从而强化微生物选择性作用的进程。

结合上节对微生物-单矿物作用机制的分析,单一条件下黄铁矿溶解速率高于闪锌矿与方铅矿。然而由于硫化矿物的氧化存在硫代硫酸盐与聚硫化物两种机制,黄铁矿只能被氧化剂氧化,在本实验环境中的氧化分解作用不占优势;同时,两种及以上矿物相互在溶液中形成原电池效应,黄铁矿作为阴极,其氧化分解作用进一步受到抑制。

基于上述分析,本文认为在 *A. f.* 作用下闪锌矿、方铅矿、黄铁矿的分解速率依次递减。需要注意的是,在 *A. f.*-矿石相互作用的复杂体系中,可能同时存在多个原电池反应体系,甚至部分脉石矿物也有可能作为电极加入反应,还需要更加深入细致的研究。

3.4 微生物选择性氧化金属硫化物的意义

在生物冶金中,利用微生物的催化氧化作用可将矿物中的有用金属以离子形式溶出并加以回收,同时抑制“有害元素”的浸出。据本文实验可知,在生物冶金中应充分重视微生物氧化的选择性,若含有用金属硫化物的相对静电位较低,或为单硫化物,则可作为阳极,生物冶金的成效可大大提高。因此合理运用微生物对矿物的选择性氧化机理,制定有效的工艺设计,能促使目标矿物的分解更彻底,并抑制杂质矿物的产生,可在降低生产成本或者保持成

本不变的前提下,提高生产效率。

对于废弃矿石的风化及其造成的环境问题,微生物的选择性作用与风化早期阶段重金属释放的类型密切相关。岩石(或废弃矿石)中的阳极矿物会优先于阴极矿物发生反应,单硫化物所含的金属元素会优先于对硫化物中的释放。了解矿物风化和重金属释放的次序,有助于预测重金属污染的形成过程、评价矿山环境损失等。综合考虑微生物对不同矿物的选择性溶解作用,还可能人为干预矿石风化,做出治理环境污染、保护环境的对策。

4 结论

研究表明,相互接触的矿物受侵蚀程度明显不同,闪锌矿、方铅矿大于黄铁矿;微生物对矿石中不同矿物的作用具有选择性,加剧了不同矿物的差异性溶蚀。

微生物与硫化物矿石发生相互作用时,原电池反应是影响不同硫化物氧化分解的重要机制。具有单硫化物结构的矿物易于对硫化物,前者主要通过聚硫化物机制反应,后者主要通过硫代硫酸盐机制反应。在原电池反应影响下,矿物发生氧化反应的顺序发生改变,静电位低的矿物加剧氧化,静电位高的矿物作为阴极受到保护。

References

Chandraprabha M N, Natarajan K A and Modak Jayant M. 2004. Selective separation of pyrite and chalcopyrite by biomodulation[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 37: 93~100.

Crundwell F K. 2003. How do bacteria interact with minerals[J]. Hydrometallurgy, 71: 75~81.

Das T, Ayyappan S and Chaudhury G R. 1999. Factors affecting bioleaching kinetics of sulfide ores using acidophilic microorganisms[J]. BioMetals, 12(1): 1~10.

Deng Taosheng. 1987. The steady potential of sulfide minerals[J]. Journal of Guilin College of Geology, 7(1~2): 113~119 (in Chinese with English abstract).

Fein J B, Bradey P V, Jain J C, et al. 1999. Bacterial effects on the mobilization of cations from a weathered Pb-contaminated andesite[J]. Chemical Geology, 158: 189~202.

Haferburg G and Kothe E. 2007. Microbes and metals: interactions in the environment[J]. Journal of Basic Microbiology, 47(6): 453~467.

Huang Xingwan. 1996. Experimental research of mineral static potential with respect to pH[J]. Journal of Mineral Petrol., 16(4): 112~116 (in Chinese with English abstract).

Jameson E, Rowe O F, Hallberg K B, et al. 2010. Sulfidogenesis and selective precipitation of metals at low pH mediated by *Acidithiobacillus* spp. and *acidophilic* sulfate-reducing bacteria[J]. Hydrometallurgy, 104: 488~493.

Johnson R H, Blowes D W, Robertson W D, et al. 2000. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailing impoundment, Sudbury, Ontario[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 41: 49~80.

Kelly D P and Wood A P. 2000. Reclassification of some species of *Thiobacillus* the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov. *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 50: 511~516.

Kwong Y T J, Swerhone G W and Lawrence J R. 2003. Galvanic sulphide oxidation as a metal-leaching mechanism and its environmental implication[J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 3: 337~343.

Li Juan, Lu Jianjun, Lu Xiancai, et al. 2009. Experimental study on the oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 45(2): 315~322 (in Chinese with English abstract).

Li Yan, Lu Anhui, Ding Hongrui, et al. 2010. Fenton effects of natural limonite assisted by microorganism on the degradation of percolate from wastes[J]. Acta Mineralogica, 30(S1): 202~203 (in Chinese with English abstract).

Lilova K and Karamanev D. 2005. Direct oxidation of copper sulfide by a biofilm of *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 80: 147~154.

Liu Qingyou, Li Heping and Zhou Li. 2006. Effect of flowing media on galvanic interaction between pyrite and chalcopyrite[J]. Metal Mine, 358: 73~80 (in Chinese with English abstract).

Lu Jianjun, Lu Xiancai, Wang Ruiyong, et al. 2007. Advances in microbiologically mediated dissolution of metal sulfides in polymetallic mines and its environmental significance[J]. Geological Journal of China Universities, 13(4): 621~629 (in Chinese with English abstract).

Magdalena Gleisner and Roger B Herbert Jr. 2002. Sulfide mineral oxidation in freshly processed tailings: batch experiments[J]. Journal of Geochemical Exploration, 76: 139~153.

Mehta A P and Murr L E. 1982. Kinetic study of sulfide leaching by galvanic interaction between chalcopyrite, pyrite and sphalerite in the presence of *T. ferrooxidans* and *thermophilic* micro-organism[J]. Biotech Bioeng, 24: 919~940.

Nemati M and Webb C. 1997. A kinetic model for biological oxidation of ferrous iron by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Biotechnology and Bioengineering, 53: 478~486.

Olubambi P A, Potgieter J H, Ndlovu S, et al. 2009. Electrochemical studies on interplay of mineralogical variation and particle size on bioleaching low grade complex sulphide ores[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 19: 1312~1325.

Rohwerder T, Gehrke T, Kinzler K, et al. 2003. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation[J]. Appl. Microbiol. Biotechnol.,

- 63:239~248.
- Sand W, Gerke T, Hallmann R, *et al.* 1995. Sulfur chemistry, biofilm, and the direct attack mechanism—a critical evaluation of bacterial leaching[J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 43:961~966.
- Sand W, Gehrke T, Jozsa P G, *et al.* 2001. (Bio)chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching[J]. *Hydrometallurgy*, 59:159~175.
- Scharer J M, Nicholson R V, Halbert B, *et al.* 1994. A computer-program to assess acid generation in pyritic tailings[J]. *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, 550:132~152.
- Schippers A and Sand W. 1999. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(1):319~321.
- Schippers A, Rohwerder T and Sand W. 1999. Intermediary sulfur compounds in pyrite oxidation: implications for bioleaching and biodepyritization of coal[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 52(1):104~110.
- Shabnam Q, Brian K R, Tamm S S, *et al.* 2004. Microbial acidification and pH effects on trace element release from sewage sludge[J]. *Environmental Pollution*, 132(1):61~71.
- Silverman M P and Lundgren D G. 1959. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans* I. An improved medium and harvesting procedure for securing high cell yields[J]. *Journal of Bacteriology*, 77:642~647.
- Silverman M P and Ehrlich H L. 1964. Microbial formation and degradation of minerals[J]. *Advances in Applied Microbiology*, 6:153~206.
- Singer P C and Stumm W. 1970. Acid mine drainage: the rate determining step[J]. *Science*, 167:1121~1123.
- Su Guizhen, Lu Jianjun, Lu Xiancai, *et al.* 2009. An experimental study of the adsorption of Cu^{2+} and *Acidithiobacillus ferrooxidans* on schwertmannite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(6):575~580.
- Sui C C, Brienne S H R, Rao S R, *et al.* 1995. Metal ion production and transfer between sulphide minerals[J]. *Minerals Engineering*, 8(12):1523~1539.
- Suzuki I. 2001. Microbial leaching of metals from sulfide minerals[J]. *Biotechnology Advances*, 19:119~132.
- Wang Z J. 1999. Major environmental and ecotoxicological processes of heavy metals in Lean River polluted[J]. *Journal Environmental Science (China)*, 11:322~327.
- Watling H R. 2006. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides—A review[J]. *Hydrometallurgy*, 84:81~108.
- Xie Xiande and Zhang Gangsheng. 2001. Environmental significance of the interaction between minerals and microbes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4):382~386(in Chinese with English abstract).
- Xu Naizheng, Tao Yuxiang and Gao Nanhua. 2001. Metal deposit environmental pollution and its remediation[J]. *Volcanology & Mineral Resources*, 22(1):63~70(in Chinese with English abstract).
- Yan Yunhua, Li Yan, Lu Anhuai, *et al.* 2009. Photoelectrochemical response of natural limonite and its effect on the growth of *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(6):535~540(in Chinese with English abstract).
- Yao Yingjie, Zhang Yongkui and Lai Qingke. 2004. Research progress of leaching mechanism of sulphide minerals with *T. f*[J]. *Hydrometallurgy of China*, 23(3):122~127(in Chinese with English abstract).
- Zhou Li, Li Heping and Liu Qingyou. 2006. Experimental research progress on galvanic interaction of sulfide minerals[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 26(21):531~532(in Chinese).
- Zhu Changjian, Lu Jianjun, Lu Xiancai, *et al.* 2005. SEM study on jarosite mediated by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. *Geological Journal of China Universities*, 11(2):234~238(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 邓涛声. 1987. 硫化矿物的稳定电位[J]. *桂林冶金地质学院学报*, 7(1~2):113~119.
- 黄兴万. 1996. 矿物静电位与 pH 关系的实验研究[J]. *矿物岩石*, 16(4):112~116.
- 李娟, 陆建军, 陆现彩, 等. 2009. 氧化亚铁硫杆菌氧化黄铜矿的实验研究[J]. *南京大学学报(自然科学)* 45(2):315~322.
- 李艳, 鲁安怀, 丁瑞, 等. 2010. 微生物协同的天然雌黄铁矿异相 Fenton 效应降解中晚期垃圾渗滤液研究[J]. *矿物学报*, 30(S1):202~203.
- 刘庆友, 李和平, 周丽. 2006. 流动介质对黄铁矿—黄铜矿原电池反应的影响[J]. *金属矿山*, 358:73~80.
- 陆建军, 陆现彩, 王睿勇, 等. 2007. 多金属矿山环境中矿物的微生物分解及环境效应研究进展[J]. *高校地质学报*, 13(4):621~629.
- 苏贵珍, 陆建军, 陆现彩, 等. 2009. 施氏矿物吸附 Cu^{2+} 及氧化亚铁硫杆菌的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(6):575~580.
- 谢先德, 张刚生. 2001. 微生物—矿物相互作用之环境意义的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4):382~386.
- 许乃政, 陶于祥, 高南华. 2001. 金属矿山环境污染及整治对策[J]. *火山地质与矿产*, 22(1):63~70.
- 颜云花, 李艳, 鲁安怀, 等. 2009. 天然褐铁矿的光电化学响应及对嗜酸性氧化亚铁硫杆菌生长的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(6):535~540.
- 姚英杰, 张永奎, 赖庆柯. 2004. 氧化亚铁硫杆菌对硫化矿物作用机理的研究进展[J]. *湿法冶金*, 23(3):122~127.
- 周丽, 李和平, 刘庆友. 2006. 硫化物矿物原电池反应的实验研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 26(21):531~532.
- 朱长见, 陆建军, 陆现彩, 等. 2005. 氧化亚铁硫杆菌作用下形成的黄钾铁矾的 SEM 研究[J]. *高校地质学报*, 11(2):234~238.