

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

硫化物细菌氧化作用机理研究

王 恩 德

(沈阳黄金学院)

关 广 岳

(东北工学院, 沈阳)



从硫化物矿床酸性矿坑水中分离的细菌 *Thiobacillus Ferrooxidans* 直接作用于硫化物,有效地加速了硫化物的氧化过程。在细菌作用下硫酸铁可溶解微粒金,显示了细菌是硫化物矿床氧化带中金表生富集的重要微生物因素。在细菌氧化过程中,高浓度 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的硫酸盐溶液直接形成草黄铁矾;而在低浓度 Fe^{3+} 的硫酸盐溶液中形成针铁矿。同时,细菌的耐酸性和氧化功能,为酸性矿坑水的处理提供微生物化学途径。

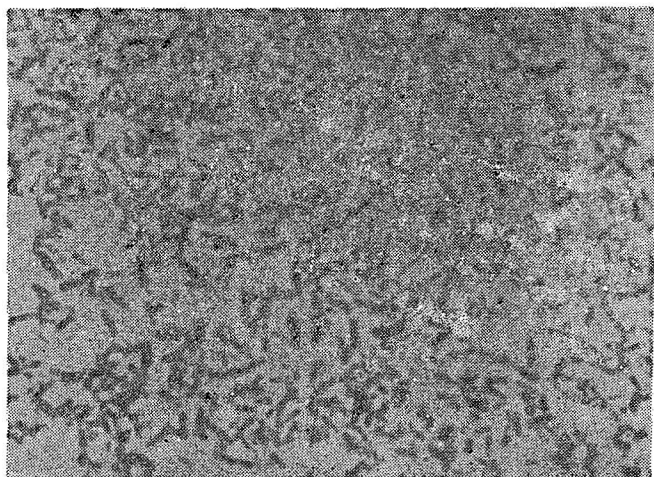
关键词 硫化物 细菌氧化 表生金富集作用

在地球表层的生物圈内,微生物是整个生物界的重要组成部分。在金属矿床形成过程中,尤其是在低温和表生成矿过程中,微生物起着重要作用。本文根据在细菌作用下含金硫化物的氧化与金的活化实验研究结果,证明金的表生富集作用是以化学-生物化学为主导的成矿过程。

1 地质与生物学背景

长江中下游地区,普遍发育多金属硫化物矿床氧化带。在深度不等的氧化带中,存在金的表生富集亚带,构成独具特色的铁帽型金矿床。目前全区已发现 30 余处该类型金矿床,比较大的金矿床有新桥、黄狮涝山、吴家、代家冲等。铁帽型金矿的金源,来自于含伴生金的块状硫化物矿石(金含量低于 1g/t)。金以微细粒—超显微金 ($15\text{—}0.006\mu\text{m}$) 赋存于黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、毒砂中^[1]。氧化带中金主要集中在金-银富集亚带中。氧化矿石中金含量变化在 $12\text{—}44\text{g/t}$ (最高达 140g/t)。金矿物具有形貌复杂多样、粒度大(一般在 $5\text{—}35\mu\text{m}$, 最大 $280 \times 540\mu\text{m}$)、成色高($840\text{—}960$)等特征。并与针铁矿、水针铁矿密切共生^[2]。

区内温和多雨、季节分明。充沛的雨量和适宜的气候,促使该区生物繁盛、植物茂密。在硫化物矿床范围的水体中,存在大量的硫杆菌属 (*Thiobacillus*) 的细菌。从铜官山、新桥的矿坑水中,分离出细菌 *Thiobacillus Ferrooxidans*。大小为 $0.5\text{—}1\mu\text{m}$, 呈杆状,能运动。革兰氏染色呈阴性反应(图 1)。该菌属化能自养型细菌,可以氧化低价元素获得能量来固定 CO_2 建造菌体。它的存在,总是与含有大量的铁和硫酸的酸性水相联

图1 *Thiobacillus Ferrooxidans* 的形貌×1000Fig. 1 *Thiobacillus Ferrooxidans* ×1000.

系。在自然条件下它可自行繁殖,24 小时内可产生数以亿计的菌株^[3]。细菌的最大数量,是在通过硫化矿体的水中发现的。因而,在硫化物氧化和铁帽型金矿床形成过程中,*T. Ferrooxidans* 起着广泛而又重要的作用。

2 实验方法

实验用含金硫化物采自铜陵新桥(M-1)和马山金矿(M-3)。矿样的主要化学成分列于表1。所用菌株是从硫化矿床矿坑水中分离出来的。采用 Leathen 培养基培养。

表1 实验样品主要化学成分

Table 1 Chemical composition of samples

样 号	样 品	Fe %	S %	As g/t	Au g/t	Ag g/t	主要矿物
M-1	黄铁矿	37.30	44.50	1.09	9.61	205.00	黄铁矿
M-3	黄铁矿 矿石	32.88	38.15	3.47	2.83	91.00	黄铁矿, 毒砂, 磁黄铁矿

培养条件: pH = 2.6, T = 30—32℃。经两周适应性培养,每毫升溶液中细菌数量可达 10^8 — 10^9 株,作为实验的种菌株。实验采用柱浸循环方式和通气搅拌。为了保持柱浸溶液量的稳定,蒸发和取样的水量由清水补充。实验分两阶段进行,第一阶段历时13天,将溶液滤尽,保留样品,更换新溶液进行第二阶段实验。目的是为了细菌的连续培养与氧化液的再利用。实验溶液为无菌硫酸铁溶液和加入种菌株的硫酸铁溶液。前者用于无菌氧化实验。后者按种菌液与硫酸铁溶液之比为1:4配制。实验之初固液比为1:4。实验过程中测定了 pH 和 Eh 值以及溶液中硫、金、银和 Fe^{3+} 的含量。采用 X 射线分析了固体沉淀物。

3 实验结果

3.1 黄铁矿氧化实验结果

对黄铁矿 (M-1) 分别进行了有菌氧化和无菌氧化实验。无菌氧化液为硫酸铁溶液。实验结果列于表 2。从表 2 中可见:

1. 在无菌条件下, 13 天后的溶液中铁浓度由初始 3.01g/L 增加到 3.89g/L, 仅增高 0.88g/L; 硫浓度由初始 3.31g/L 提高到 4.42g/L, 仅增高了 1.11g/L。在浸出液中无金, 仅有少量银 (0.20—3.10g/L)。

2. 细菌氧化黄铁矿的速度相当快, 在第一阶段 13 天里溶液中铁量最高达 15.14g/L;

表 2 细菌氧化黄铁矿实验结果

Table 2 Results of bacterial oxidation of pyrites

样号	时间 (d)	总铁量 (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	S (g/L)	Au (mg/L)	Ag (mg/L)	Fe ³⁺ /Fe	溶液量 (mL)	注
M-1	0	3.01	0.14	3.31				400.00	黄铁矿 (M-1) 无菌氧化
	3	3.21	0.18	3.36			0.05		
	6	3.42	0.27	3.63			0.07		
	9	3.62	0.32	4.04		2.20	0.09		
	13	3.89	0.74	4.42	0.05	3.10	0.19		
M-1	0	3.43	0.54	4.75				400.00	黄铁矿 (M-1) 有菌氧化 (第 1 阶段)
	3	8.93	7.86	5.18			0.88		
	6	14.17	12.47	6.90			0.92		
	9	14.41	13.69	6.94	2.50	683.00	0.95		
	13	15.14	14.54	7.44	20.80	804.00	0.96		
M-1	0	3.80	1.48	6.22				400.00	黄铁矿 (M-1) 有菌氧化 (第 2 阶段)
	3	8.66	7.45	9.52	4.05	90.00	0.86		
	5	10.21	9.60	10.14	14.40	384.00	0.94		
	7	13.53	12.99	7.85	10.35	391.00	0.96		
	9		11.81	9.72	11.40	422.00			
	11	18.35	17.80	8.20	11.55	392.00	0.97		
M-3	0	4.27	1.96	3.56				1000.00	黄铁矿石 (M-3) 有菌氧化 (第 1 阶段)
	3	16.50	14.36	7.88			0.87		
	6	15.51	13.43	8.05			0.86		
	9	15.95	15.48	8.71	0.69	64.60	0.96		
	13	19.11	17.20	11.20	3.52	74.40	0.90		
M-3	0	3.54	1.64	5.90				1000.00	黄铁矿石 (M-3) 有菌氧化 (第 2 阶段)
	3	13.64	12.69	7.98	4.60	15.00	0.93		
	5	15.98	14.87	9.11	2.60	14.00	0.94		
	7	16.96	16.29	11.27	8.10	21.00	0.96		
	9	22.03	20.71	11.52	5.30	19.00	0.94		
	11	18.60	17.50	15.09	9.40	76.00	0.94		

注: 时间 0 天即为初始浓度。

第二阶段 11 天里溶液中铁量最高达 18.35g/L。其中 Fe^{3+} 含量高于 86%。实验结果表明细菌的存在加快了 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的速度。

3. 在细菌氧化过程中硫平稳增加。第一阶段溶液中硫最高达 7.44g/L, 相当于硫酸根 ($[\text{SO}_4]^{2-}$) 22.3g/L。第二阶段硫最高达 10.14g/L, 相当于硫酸根 32.4g/L。

4. 在细菌氧化溶液中金、银含量明显增高。在初始无金、银条件下, 第一阶段测得金含量最高达 20.80mg/L, 银最高达 804.00mg/L。第二阶段金含量最高达 14.40mg/L, 银最高达 422.00mg/L。

5. 细菌氧化过程中, 体系的 pH 和 Eh 值变化剧烈(图 2)。pH 值从初始 2.6 急剧下降, 多在 1.5—2 之间变化。Eh 值迅速升高, 最高达 741mV。在无菌氧化过程中, pH 值在 2.6—4.3 之间变化, Eh 值在 263—490mV 变化。

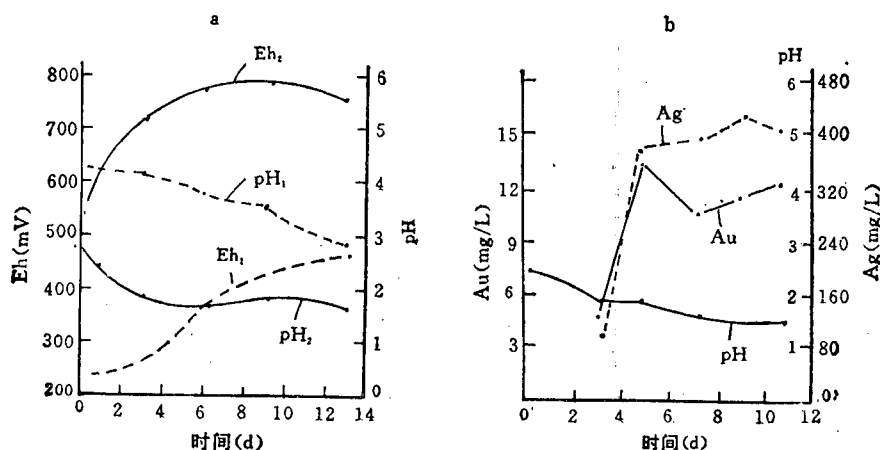


图 2 黄铁矿氧化过程中 pH 和 Eh 及金、银含量变化图解

Fig. 2 The variations of pH, Eh, Au and Ag in pyrite oxidation

a. pH₁, Eh₁: 为无菌条件; pH₂, Eh₂ 为细菌氧化条件; b. 细菌氧化黄铁矿第二阶段中 pH, Au, Ag 变化

a. pH₁, Eh₁: sterile control. pH₂, Eh₂: bacterial oxidation; b. variation of pH, Au, Ag in the second stage of pyrite oxidation with bacteria

6. 实验结果表明, 细菌 *T. Ferrooxidans* 可生长在 $\text{pH} = 1—2.6$, $T = 30—32^\circ\text{C}$ 的环境中。对黄铁矿氧化的有效条件是: $\text{pH} = 1.5—2.0$, $T = 30^\circ\text{C}$ 。因而, 细菌不仅广泛分布于硫化矿床酸性矿坑水中, 也是酸性矿坑水产生的微生物因素。

3.2 黄铁矿矿石的细菌氧化

对黄铁矿矿石 (M-3) 直接进行了细菌氧化实验。细菌的氧化作用是十分明显的(表 2):

1. 细菌氧化过程中铁的浸出量较高。第一阶段溶液中铁最高量达 19.10g/L; 第二阶段溶液中铁最高量达 22.03g/L。其中 Fe^{3+} 含量高于 87%。

2. 第一阶段硫含量为 11.20g/L, 相当硫酸根 33.60g/L。第二阶段硫最高达 15.09g/L,

相当硫酸根 47.70g/L。

3. 对细菌氧化溶液中金、银含量测定结果表明, 金含量一般为 2.60—5.30mg/L, 最高达 9.40mg/L; 银含量一般为 14.00—21.00mg/L, 最高达 76.00mg/L。

4. 实验过程中 pH 值变化范围为 1.2—2.6, Eh 值在 690mV 以上变化(图 3)。

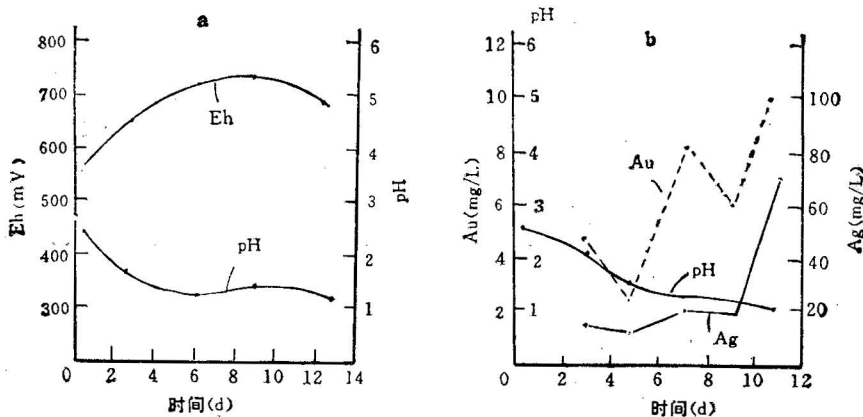


图 3 黄铁矿石细菌氧化过程中 pH 和 Eh 及金、银含量变化图解

Fig. 3 The variation of pH, Eh, Au and Ag in the oxidation of pyrite ores with bacteria

a. 第 1 阶段; b. 第 2 阶段

a. first stage, b. second stage

3.3 细菌氧化溶液中沉淀物分析

细菌氧化溶液静置沉淀的产物是草黄铁矾类(包括铵黄铁矾、黄钾铁矾), 并有少量石膏(图 4)。在细菌氧化溶液中加入 CaCO_3 后(固液比 1:10), 其沉淀物为针铁矿和石膏(图 5)。

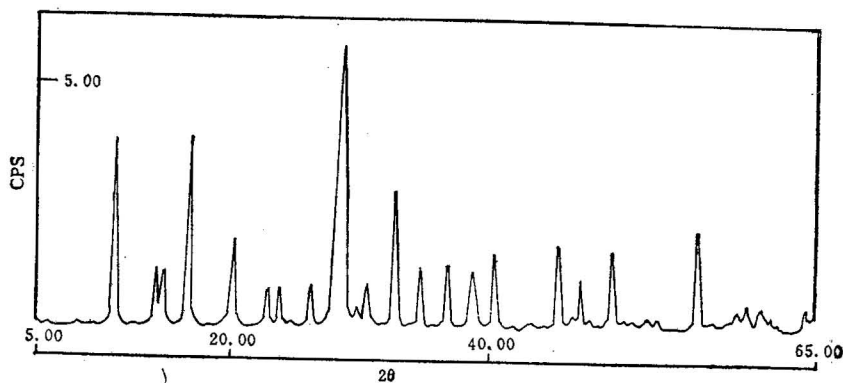


图 4 细菌氧化液沉淀物的 X 射线衍射图

(铵黄铁矾和石膏)

Fig. 4 X-ray diffractogram of Precipitates from bacterial oxidation liquids (ammoniojarosite and gypsum)

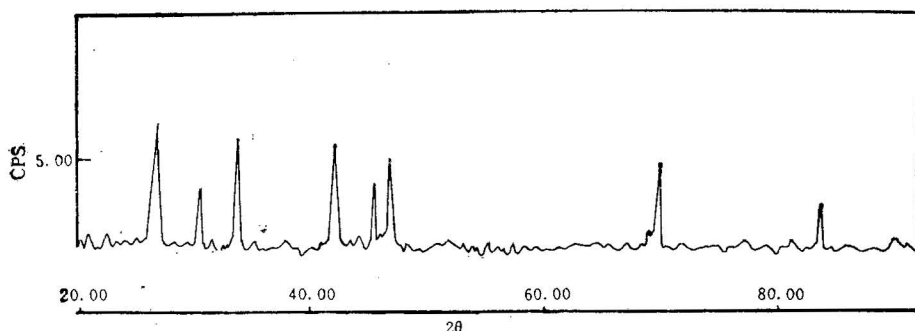


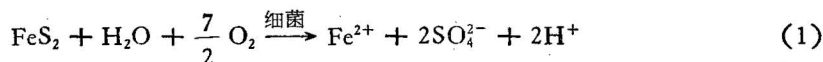
图 5 细菌氧化液沉淀物 X 射线衍射图 (加入 CaCO_3)
(针铁矿)

Fig. 5 X-ray diffractogram of precipitates from bacterial oxidation liquids with CaCO_3
(goethite)

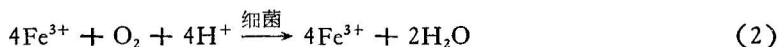
4 黄铁矿细菌氧化的微生物反应

实验结果表明,细菌加快了黄铁矿及黄铁矿矿石氧化速度。细菌氧化作用有两种机制。一是细菌摄取铁、硫,通过细菌体内的微生物化学反应,使铁、硫氧化。这是细菌直接氧化作用。二是细菌的代谢产物 $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3$ 对黄铁矿的氧化,即细菌间接氧化作用。

在较低 pH 条件下,黄铁矿氧化的情况是比较普遍的。只有 *Thiobacillus* 属细菌才能适应这种低 pH 环境^[4]。在细菌氧化黄铁矿之初, Fe^{2+} 与硫含量较高,反映了下述反应存在:



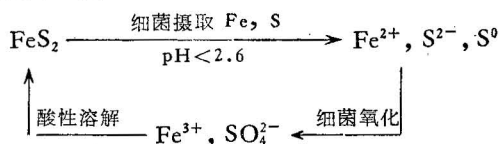
在 $\text{pH} < 2.5$ 时,溶液中 Fe^{2+} 较稳定^[5]。这时细菌从 Fe^{2+} 中获得养分,并且加速氧化作用和自身的新陈代谢作用:



在这个过程中,细菌的微生物反应把 O_2 作为电子受体,并生成水。在酸性条件下, Fe^{3+} 保留在溶液中,并激发对黄铁矿的氧化作用:



从而硫被氧化为硫酸, Fe^{2+} 重复产生,再被细菌氧化为 Fe^{3+} 。根据上述反应,细菌的氧化循环过程可清晰地展示如下:



在这个过程中,限制反应的步骤是 Fe^{2+} 的氧化,这就意味着细菌的作用是决定性的。

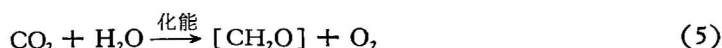
在无氧条件和 Fe^{3+} 存在时,黄铁矿氧化反应可由反应式(3)表述。在有氧和硫酸存在时(即低 pH 条件),反应可继续进行:



从反应(3),(4)中可知,无菌条件下黄铁矿的氧化取决于初始 Fe^{3+} 浓度。

细菌 *T. Ferrooxidans* 对铁、硫的摄取与氧化主要是由细菌体内的一系列细胞色素构成的呼吸链作用所致。当细菌摄取 Fe^{2+} 时,通过细胞色素的转换来传递电子。这个过程可简述为: 细胞色素 $b(E^0 = 0.05\text{eV}) \rightarrow$ 细胞色素 $c_1(E^0 = 0.22\text{eV}) \rightarrow$ 细胞色素 $c(E^0 = 0.25\text{eV}) \rightarrow$ 细胞色素 $a_3(E^0 = 0.39\text{eV}) \rightarrow \text{O}_2(E^0 = 0.82\text{eV})$ 。这个过程的结果使 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, 并有 ATP (三磷酸腺苷) 生成。这个过程也是细菌获得和贮存能量的方式,称为氧化磷酸化作用。同时 O_2 参与了反应。从生物化学中可知,ATP 是生物能量转换与利用中的一种关键性磷酸化合物。在细胞中伴随着负的自由能变化的放能反应和能量的贮存、利用都是以 ATP 为中心。与黄铁矿氧化有关问题是铁氧化所提供的能量对 ATP 生成的影响。根据现有数据^[6],可计算细胞色素间的氧化还原电位 (E^0) 和自由能 (ΔG^0)。对细胞色素 b 与 c_1 间的电子传递, $E_{b,c_1}^0 = 0.17\text{eV}$, $\Delta G_{b,c_1}^0 = -16.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于细胞色素 c 和 a_3 间的电子传递, $E_{c,a_3}^0 = 0.14\text{eV}$, $\Delta G_{c,a_3}^0 = -13.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。合成 1mol ATP 时,其自由能变化为 $\Delta G^0 = 29.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从而可知,生成 1mol ATP, 需要 2mol 铁的氧化提供的能量。同时,使细菌生长环境成为强氧化环境。

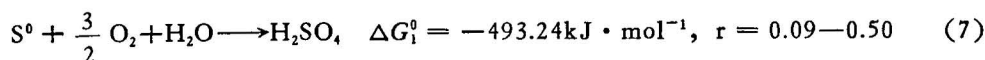
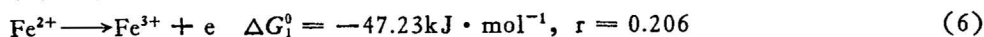
T. Ferrooxidans 利用无机物质氧化时的能量固定 CO_2 合成菌体的反应式为^[7]



这里 $[\text{CH}_2\text{O}]$ 代表菌体成分。该反应的自由能为 $\Delta G^0 = 474.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。细菌从氧化黄铁矿中获得的能量可由 Fe^{2+} 和 S^{2-} 氧化的量作为细菌生长的函数计算出来。从文献[6]中可得:

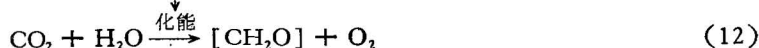
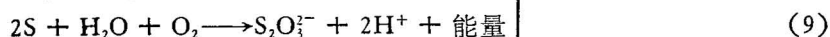
$$\text{标准自由能效率 } (r) = \frac{\text{生长菌体的自由能 } (\Delta G^0)}{-(\text{消耗底物的自由能变化 } (\Delta G^0))}$$

消耗底物自由能变化是细菌氧化反应的自由能。有关铁、硫的微生物反应自由能为:



计算结果表明,同化 1mol CO_2 大约合成 24g 干菌体,需要 2774.4g 铁或 342.2g 硫 ($r=0.09$ 计算)。因而,细菌生长时铁的需求量远高于硫。

同样, *T. Ferrooxidans* 具有氧化硫的能力,并从中获得能量和产生强烈的氧化动力环境:



上面的分析与计算结果表明,细菌氧化黄铁矿的本质是物质循环与能量转换。其特

点是: 1. 细菌 *T. Ferrooxidans* 以铁硫为营养物质, 并从铁硫氧化中获得能量固定 CO_2 合成菌体; 2. 细菌体内细胞色素的氧化磷酸化过程, 加速了铁、硫的氧化。细菌的作用使体系处于强氧化环境; 3. 细菌的新陈代谢作用, 不仅产生 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} , 也释放能量。其中一部分能量用于细菌繁殖; 另一部分则提供给体系。在自然界中, 细菌可资利用的能量还来自于太阳能。

从实验结果看, 细菌氧化黄铁矿时, 铁的浸出速率在 $1.06\text{—}1.65\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间, Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的氧化率达 $88\%\text{—}97\%$ 。相比之下, 无菌氧化黄铁矿时铁的浸出速率仅为 $0.06\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, Fe^{2+} 氧化率为 10% 左右。显示了细菌氧化作用胜过化学氧化作用, 在反应进行的速度与强度方面胜过化学氧化剂。从而证明细菌对黄铁矿及硫化物具有较强的氧化能力。

5 细菌作用促进了微细粒金的溶解

实验结果表明, 在黄铁矿细菌氧化过程中, 金、银在溶液中有较高含量。显示了细菌作用下硫酸盐溶液对金、银有溶解能力。金在硫酸盐溶液中, 发生溶解并形成可溶性硫酸金络合物的反应进行时, 需外界供给能量(表 3)。细菌提供了必要的溶剂(硫酸和硫酸铁)和必需的能量。从前面分析与计算中可知, 在 1mol 硫氧化为硫酸和 1mol Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 时, 其能量分别为 $493.24\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $47.23\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。考虑到自由能利用率($r_s = 0.5$, $r_{Fe} = 0.206$), 细菌仍可获得 $256\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量, 并通过 ATP 释放出来。因而硫酸铁溶解金是在细菌作用下实现的, 是一个生物化学过程。

表 3 金在硫酸盐中溶解反应

Table 3 Reaction of dissolved gold in sulphate solutions

反 应 式	$\Delta G_{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	E or pH
$\text{Au} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Au}(\text{SO}_4)_2^- + 3\text{e}$	424.69	E = 1.46
$\text{Au} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Au}(\text{SO}_4)_2^- + 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}$	490.31	pH = 4.2
$\text{Au} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{AuH}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}^+$	225.72	pH = 3.9
$\text{Au} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 = \text{Au}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	349.45	

注: 热力学数据取自参考文献[8]和[9]。

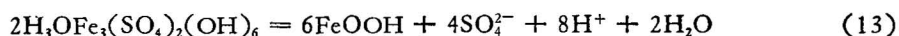
有关硫酸铁溶解金的推测是 B. M. 克列依捷尔(1958)提出来的。此后一些学者进行了理论计算。正如 R.W. Boyle 指出的^[10], 在表生条件下仅有硫酸铁($\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_2$)时, 对金的溶解作用是很小的。本文实验证明, 硫酸铁对金的溶解是在细菌的生物催化作用下实现的。热力学计算表明, 硫酸金络合物作为表生条件金的重要迁移形式之一, 是酸性条件下的产物。事实上, 金的表生富集只有在硫化物矿床氧化带中才是显著的。主要原因应当是与细菌作用下硫酸盐溶解金相关联。

6 细菌氧化液中沉淀物形成条件分析

从细菌氧化液中直接沉淀产物和加入 CaCO_3 后的沉淀物的差异中可知, 从 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中产生的沉淀物种类与体系的性质有关, 即决定于 $\text{S-Fe-H}_2\text{O}$ 体系的平衡状态。根

据有关反应和热力学数据,建立了实验条件下的 Eh-pH 图(图 6)从中可见,在 $\text{pH} < 2.2$ 时,生成的是草黄铁矾类 $[\text{H}_3\text{O} \cdot \text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})]_6$, 包括黄钾铁矾和铵黄铁矾。在 $\text{pH} > 2.2$ 时形成针铁矿。生成物种类还同 Fe^{3+} 浓度有关。在较高浓度 Fe^{3+} (大于 10g/L) 的硫酸铁溶液中产生的是草黄铁矾类。从低浓度 Fe^{3+} 的硫酸铁溶液中析出针铁矿。同时,生成针铁矿时 Fe^{3+} 浓度受 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 浓度制约^[11](表 4)。一般来讲,从硫酸铁溶液中不经草黄铁矾阶段而直接析出针铁矿,必须将溶液中 Fe^{3+} 浓度降低到表 4 所列极限以下。同时,生成针铁矿时 Fe^{3+} 浓度极限随 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 浓度的增加而降低。

为了从高浓度 Fe^{3+} 的硫酸盐溶液中析出针铁矿,应当降低溶液中 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 浓度和升高 pH 值。在细菌氧化液中加入 CaCO_3 时,不仅改变了溶液的 pH 值,而且由于石膏(CaSO_4)的生成,降低了溶液中 SO_4^{2-} 浓度,促使大量针铁矿形成。在表生条件下,从高浓度 Fe^{3+} 的硫酸盐溶液中直接沉出的是草黄铁矾类矿物。由于地表水的渗滤和碳酸的存在,使草黄铁矾类发生水解,最终形成胶状和粉末状针铁矿:



因而,长江中下游地区碳酸盐岩所产生的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 及潮湿多雨气候条件,使硫化物矿床氧化带中草黄铁矾类较少生成与保留;而以胶状、粉末状针铁矿为主。在铁帽金矿床中,金主要与针铁矿密切共生,不仅表明金沉淀与针铁矿形成的一致性;也揭示了它们都是硫酸盐体系的直接产物。

表 4 在硫酸盐溶液中形成针铁矿时 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 浓度

Table 4 Concentrations of ferric ions and sulphuric ions in the formation of goethite in ferric sulphate solutions

$a_{\text{SO}_4^{2-}}$ (mol)	$a_{\text{Fe}^{3+}}$ (mol)	Fe^{3+} (g/L)
0.030	0.0037	1.000
0.050	0.0017	0.400
0.070	0.0011	0.270
0.100	0.0006	0.160

注: a. 为离子的活度 (activity of ion)

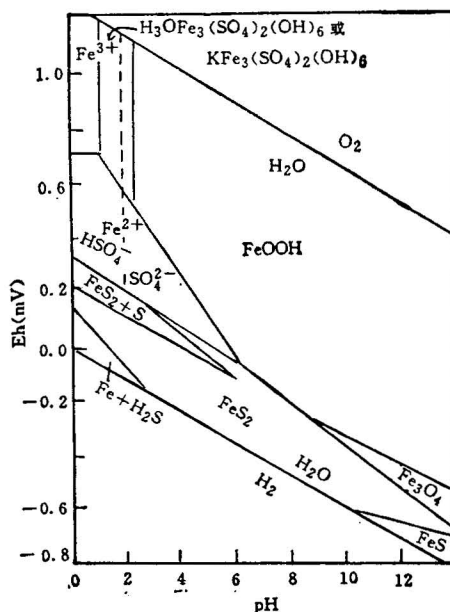


图 6 表生条件下硫酸铁体系的 pH-Eh 图
Fig. 6 pH-Eh diagram of the S-Fe-H₂O system

7 几点认识

1. 实验清楚地表明, *T. Ferrooxidans* 直接作用于硫化物, 有效地加速了硫化物的氧化。细菌氧化作用有两种: 一是细菌直接摄取铁、硫, 通过自身微生物反应, 使铁、硫氧化; 二是细菌新陈代谢产物 $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]$ 对硫化物的氧化作用。两种作用交替进行, 促使氧化作用的强度不断加大。

2. *T. Ferrooxidans* 的作用强烈影响着硫、铁的性状, 制约着元素的地球化学行为。同时, 细菌的作用还体现在能量的贮存与释放, 使体系处于高能量、强氧化环境。在自然界中细菌的活动还使太阳能转变为起作用于地质过程(尤其是表生过程)的化学能形式。所以, 细菌作用的本质是物质循环与能量转换。

3. 实验证明硫酸铁溶液溶解金(微细金)是在细菌作用下实现的, 并形成硫酸金络合物。这是金在表生条件下的重要迁移形式, 是硫化物矿床氧化带中金表生富集的直接因素。依据实验结果, 笔者认为细菌的作用是金表生富集的重要微生物地球化学因素。

4. 细菌氧化黄铁矿的溶液沉淀物分析表明, 在高浓度 Fe^{3+} 的硫酸盐体系中, 直接生成的是草黄铁矾类, 而在低浓度 Fe^{3+} 的硫酸盐体系中则形成针铁矿。大量胶状针铁矿的存在, 是草黄铁矾类水解和碳酸钙加入所致, 显然是化学成因, 是从硫酸盐溶液直接沉淀的产物。

5. 细菌的耐酸性和氧化作用, 可对酸性矿坑水的处理提供生物化学途径。经细菌氧化后的硫酸盐溶液加入 CaCO_3 , 形成针铁矿和石膏, 从而可净化酸性矿坑水。同样, 细菌对金矿石中的金、银有浸出作用, 也能对高硫金矿石提供细菌浸金的有效途径。

感谢有色金属总公司矿产地质研究院池上荣、吴厚泽同志在实验中的大力帮助; 感谢东北工学院陈祖荫教授在物理化学分析方面予以的帮助。

参 考 文 献

- 1 戴瑞榕, 刘成刚. 新桥铜硫铁矿床金的赋存状态与规律. 地质论评, 1984, 30(2): 14—18 页.
- 2 王恩德, 王荣湖, 新桥铁帽金矿床金的赋存特征研究. 沈阳黄金学院学报, 1991, (3): 1—8 页.
- 3 王家玲主编. 环境微生物学. 北京: 高等教育出版社, 1989. 64—88 页.
- 4 Krumbein W E. Microbial Geochemistry. Blackell Scientific Publications, 1983.
- 5 Stumm W, Morgan J J. 水化学. 汤鸿霄等译, 北京: 科学出版社, 1987. 309—430 页.
- 6 Berner R A. Early Diagenesis. Princeton University Press, 1980, 56—89.
- 7 合叶修一, 永井史朗. 生物化学反应动力学. 胡章助译. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- 8 Росляков Н А. Геохимия золота в зоне гипергенеза. Издательство, Наука, 1981, 142—158.
- 9 Баранова Н. Н., Рыженко Б. Н. Система $\text{Au}-\text{Cl}-\text{S}-\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ в связи с условиями переноса и отложения золота в гидротермальном процессе (Моделирование на ЭВМ). Геохимия, 1981, (7): 989—1006.
- 10 Boyle R W. The Geochemistry of Gold and its deposits. Geology Survey of Canada, 1979, 431—445.
- 11 钟竹前, 梅光贵. 电位-pH 图在湿法冶金中的应用. 有色金属, 1979, (3): 29—35 页.

THE MECHANISM OF BACTERIAL OXIDATION OF SULPHIDES

Wang Ende

(Shenyang Institute of Gold Technology, Shenyang, Liaoning)

and Guan Guangyue

(Northeast University of Technology, Shenyang, Liaoning)

Abstract

Thiobacillus Ferrooxidans were separated from acid mine water in sulphide deposits. The experiment has demonstrated that the chemoautotrophic bacteria can act directly on sulphides and accelerate the oxidation of sulphides. Bacteria take in iron and sulphur in sulphides, and through their own microbial activity and metabolism they cause $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ and energy to release; thus the system is in a strong oxidation environment. The experiment shows that gold is dissolved in ferric sulphates by means of bacterial activity and that through this gold sulphate complex can be formed. This is the important mode of migration of gold under the supergene conditions. Bacteria are an important microbial factor of gold supergene enrichment in the oxidized zones of sulphide deposits. In the bacterial oxidized solutions, highly concentrated Fe^{3+} and SO_4^{2-} directly form siderotils, while in the sulphate system with a low Fe^{3+} concentration, goethite is formed. The acid resistance and oxidizing power of the bacteria can provide a biochemical way for the treatment of acid mine water.

Key words: sulphides, bacterial oxidation, supergene enrichment of gold

作者简介

王恩德, 生于 1957 年 6 月, 籍贯辽宁省营口市, 1982 年毕业于中南工业大学地质系矿产普查与勘探专业, 1987 年, 1991 年于东北工学院地质系分别获硕士和博士学位。现任沈阳黄金学院地质系讲师, 从事金属矿床地球化学、微生物地球化学、金矿床地质教学与科研。通讯处: 辽宁省沈阳市文化东路 89 号黄金学院地质系, 邮政编码 110015。