

## *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿和方铅矿表面的 选择性吸附作用机理

贾春云, 魏德洲, 沈岩柏, 刘文刚, 代淑娟, 高淑玲

(东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110004)

**摘要:** 运用吸附量测定、 $\zeta$ -电位研究、红外光谱和 X 射线光电子能谱分析, 探讨 *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿和方铅矿表面的选择性吸附作用机理。结果表明, 在其他实验条件固定的情况下, 当溶液的初始 pH 值大于 5 时, *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿表面的吸附量远远大于方铅矿; 静电作用不是致使 *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿和方铅矿表面产生选择性吸附的主要作用力; *Mycobacterium Phlei* 细胞表面的 C、N 和 O 元素通过矿物表面的 Fe, Pb 和 S 元素与矿物表面发生了化学吸附, 而且与黄铁矿表面元素的作用程度大于方铅矿。矿物的表面结构及其性质、细胞表面基团与矿物表面金属离子的键合作用大小可能是致使 *Mycobacterium Phlei* 产生选择性吸附的主要原因。

**关键词:** *Mycobacterium Phlei*; 黄铁矿; 方铅矿; 选择性吸附作用机理;  $\zeta$ -电位; 光谱

中图分类号: TD 925.5

文献标识码: A

## Mechanism of selective adsorption of *Mycobacterium Phlei* on pyrite and galena surface

JIA Chun-yun, WEI De-zhou, SHEN Yan-bai, LIU Wen-gang, DAI Shu-juan, GAO Shu-ling

(School of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** By means of adsorption rate measurement, zeta-potential, infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, the mechanism of selective adsorption of *Mycobacterium Phlei* on the surfaces of pyrite and galena was studied. The results show that *Mycobacterium Phlei* adsorbs preferentially on pyrite than on galena when pH is over 5 and other parameters are fixed, which is also observed by scanning electron microscopy. Static force is not the main function to make *Mycobacterium Phlei* has an obvious selective adsorption on the surfaces of pyrite and galena from the zeta potential. IR and XPS results indicate that chemical adsorption occurred on the surfaces of two minerals by Fe, Pb and S, and the reaction degree of elements C, N and O on the surface of *Mycobacterium Phlei* to surface elements of pyrite is larger than that of galena. It is concluded that the crystal frame and surface property of two minerals and the linking between groups on the surface of *Mycobacterium Phlei* and metal ions on the surface of two minerals are main factors that cause the selective adsorption of *Mycobacterium Phlei*.

**Key words:** *Mycobacterium Phlei*; pyrite; galena; selective adsorption mechanism; zeta-potential; spectroscopy

近年来, 将生物技术与浮选技术有效结合而产生的微生物浮选技术逐步成为人们研究的一个热点。生物浮选过程就是将微生物作为药剂, 即捕收剂或调整

剂, 使矿物选择性分选的过程<sup>[1]</sup>。微生物要作为选矿药剂使用, 它在矿物表面的吸附必须达到一定的数量才能调整和改变矿物的表面性质, 进而实现两种或多

种矿物之间的分离。吸附是微生物生命活动的基本特征，也是微生物与矿物作用的第一步。在生物冶金的基础研究中，目前达成共识的是微生物在矿物颗粒表面的吸附是微生物与矿物表面深度作用的前提<sup>[2-3]</sup>。

在微生物的吸附研究中，研究者大多选择一些可以表现的物理化学参数作为影响因素研究其对吸附过程的影响，如矿浆浓度、颗粒粒度、温度、pH值、有毒元素的浓度等等，这些因素都会对微生物的吸附效果产生不同的影响<sup>[4-8]</sup>，还有人研究了胞外多聚物在细菌吸附中的作用<sup>[9]</sup>。已进行的一些关于选择性吸附的研究工作，主要是通过控制吸附条件，有目的地强化选择性吸附现象，对发生选择性吸附的机理只进行了初步分析<sup>[10]</sup>。本文作者针对微生物在硫化物矿物表面的选择性吸附现象，通过一些检测手段深入探讨了微生物在矿物表面的选择性吸附作用机理，为微生物选矿药剂的开发提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 材料

实验用菌种为 *Mycobacterium Phlei*，代号为 AS.4.1180，由中国科学院微生物研究所菌种保藏中心提供。

实验用矿样为黄铁矿和方铅矿，均取自辽宁省八家子铅锌矿。化学成分为：黄铁矿含铁 45.91%、含硫 49.42%；方铅矿含铅 85.28%、含硫 14.19%。分析结果表明两种矿样的纯度很高。两种矿物分别经破碎—筛分—摇床分选—磨矿，自然晾干后取小于 0.074 mm 的矿样用于吸附实验研究。

### 1.2 *Mycobacterium Phlei* 的培养

*Mycobacterium Phlei* 的培养基配方为：氯化钠 5 g，蛋白胨 10 g，牛肉膏 3 g，蒸馏水 1 L，pH 7.0~7.2。培养基经高温灭菌后，在 CBV-1000A 生物洁净台上接种后于 HZQ-C 恒温振荡培养箱中(28 °C, 150 r/min)培养 6 d。

### 1.3 *Mycobacterium Phlei* 悬浊液的制备

取生长 6 d 的 *Mycobacterium Phlei* 培养液在 TGL-16G 离心分离机上于 16 000 r/min 转速下分离 10 min，将获得的 *Mycobacterium Phlei* 湿菌体称量后分散到一定体积的蒸馏水中，然后放在 85-2 型恒温磁力加热搅拌机上充分搅拌，使细菌均匀分散开，以备实验用。

### 1.4 吸附率的测定方法

取浓度一定的 *Mycobacterium Phlei* 细胞悬浊液 50 mL 放入容积为 100 mL 的烧杯中，调节 pH 值，然后加入定量的矿物，固定其它实验条件，在恒温磁力搅拌器上进行搅拌，以使细菌和矿物表面接触并发生吸附。然后，以蒸馏水作为参比溶液，测定吸附前后 *Mycobacterium Phlei* 悬浊液的吸光度值，并从标准曲线上查得对应的细菌悬浊液浓度，通过下面的公式计算吸附率：

$$Q = (c_0 - c_1) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中  $Q$  为吸附率； $c_0$  和  $c_1$  分别为吸附前后 *Mycobacterium Phlei* 细胞悬浊液的浓度。

细胞悬浊液的吸光度值与浓度关系的标准曲线如图 1 所示。

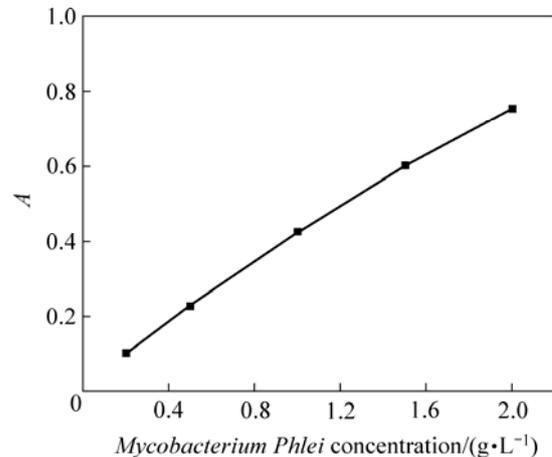


图 1 *Mycobacterium Phlei* 细胞悬浊液的吸光度值与浓度的关系

Fig.1 Relationship between absorbency  $A$  and concentration of *Mycobacterium Phlei*

### 1.5 分析检测方法

$\zeta$ -电位的测定：室温下，称取 0.5 g 矿粒(<0.054 mm)于 500 mL 蒸馏水中分散矿样，用 HCl 和 NaOH 的稀溶液调整 pH 值，在所需的 pH 范围(1.6~12)内用 JS94H 型微电泳仪测定矿粒的  $\zeta$ -电位。另外称取 0.1 g 微生物菌体放入 500 mL 蒸馏水中，用同样的方法测定细胞的  $\zeta$ -电位。

检测方法：室温下，取 0.5 g 矿样(<0.054 mm)放入 50 mL(pH 7.63、浓度 1.5 g/L)的细菌悬浮液中搅拌(400 r/min)吸附 10 min 后，于 2 000 r/min 的转速下离心分离 5 min，获取吸附有细胞的矿粒，然后用蒸馏水反复清洗 3 次，除去表面吸附不牢固的细胞。将 *Mycobacterium Phlei* 菌体、原矿样和吸附有 *Mycobacterium Phlei* 的矿样经真空干燥(-60 °C, 12 h)

后进行红外光谱、X 射线光电子能谱分析。在同样条件下, 用表面抛光的块状矿样(1 cm×1 cm×1 cm)做吸附实验, 然后对吸附 *Mycobacterium Phlei* 后的矿样进行扫描电镜研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 选择性吸附现象研究

#### 2.1.1 溶液初始 pH 值对吸附效果的影响

在矿样浓度 10 g/L、细菌悬浮液浓度 1.553 g/L, 吸附时间 10 min、温度 15 °C 的实验条件下, 改变吸附溶液体系的初始 pH 值, 考察 pH 值对吸附效果的影响, 结果如图 2 所示。

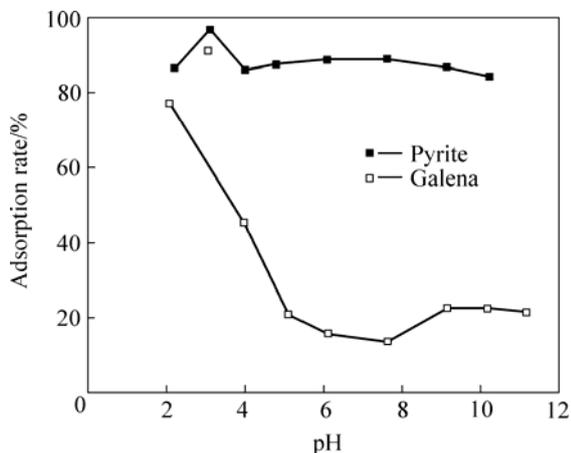


图 2 溶液初始 pH 值对吸附率的影响

Fig.2 Effects of initial pH value of solution on adsorption rate

从图 2 可以看出, 当 pH 小于 4 时, *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿和方铅矿表面的吸附情况相近, 吸附无选择性, 其中 pH 为 3.10 时, *Mycobacterium Phlei* 在两种硫化物矿物表面上的吸附率均最大, 依次为 96.75%、91.09%。调节细胞悬浊液至强酸性(pH<4)时, 细胞发生聚团现象, 部分 *Mycobacterium Phlei* 细胞聚集成大团而自然下沉, 致使液相中悬浮的细胞数量显著降低, 因此计算出来的吸附率都比较偏高。随着 pH 值的升高, *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿表面上的吸附率基本上保持不变, 90%左右, 而在方铅矿表面的吸附率则急速下降; 当 pH 大于 5.00 时, *Mycobacterium Phlei* 在方铅矿表面的吸附基本趋于平衡, 吸附率均在 20%左右。总的看来, 当 pH 值大于 5.00 时, *Mycobacterium Phlei* 在两种硫化物矿物表面的吸附出现了明显的选择性。

#### 2.1.2 扫描电子显微镜分析

图 3 所示为与 *Mycobacterium Phlei* 作用后黄铁矿

和方铅矿的 SEM 像。

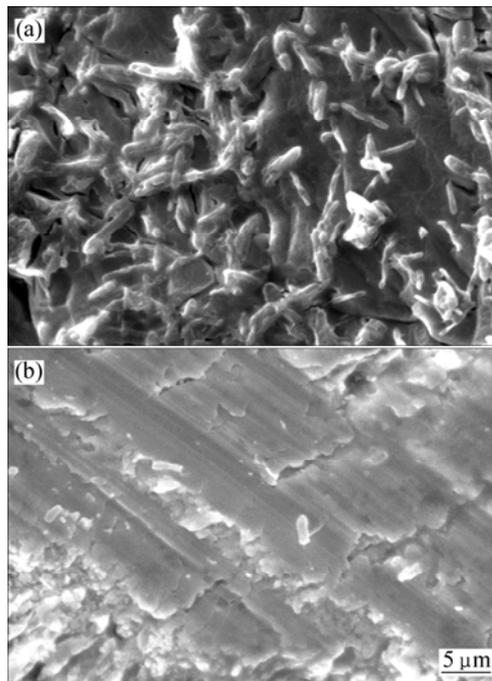


图 3 吸附 *Mycobacterium Phlei* 的黄铁矿和方铅矿的 SEM 像  
Fig.3 SEM images of pyrite and galena after interaction with *Mycobacterium Phlei*: (a) Pyrite; (b) Galena

从图 3(a)可以看出, *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿颗粒表面的吸附量比较多, 既有单个细菌的吸附, 也有两个或多个细菌的吸附, 但主要是多个细菌的吸附。从图 3(b)可以看出, *Mycobacterium Phlei* 在方铅矿颗粒表面的吸附量很少, 零星的分布着几个细胞体。将图 3(a)、图 3(b)加以比较, 可以得知, 吸附条件相同的情况下, *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿和方铅矿表面发生了明显的选择性吸附, 而且在黄铁矿表面的吸附量远远大于方铅矿。

### 2.2 ζ-电位分析

图 4 所示为 *Mycobacterium Phlei* 的 ζ-电位与 pH 的关系。图 5 所示为黄铁矿和方铅矿的 ζ-电位与 pH 的关系。

从图 4 可以看出, *Mycobacterium Phlei* 细胞表面的等电点为 2.0, 这与文献报道相符。*Mycobacterium Phlei* 的细胞壁从里到外有 4 层结构: 肽聚糖层、脂蛋白层、外膜和脂多糖层<sup>[11]</sup>。多数高分子属聚合电解质, 因为它们带有带电基团, 如羟基、羧基、氨基等。阴离子和阳离子的存在使细胞壁具有两性, 即随着 pH 的不同, 细胞壁的净电荷可为正电荷、负电荷或零。如图 4 所示, *Mycobacterium Phlei* 细胞表面在很宽的 pH 范围内(2~12)带负电。

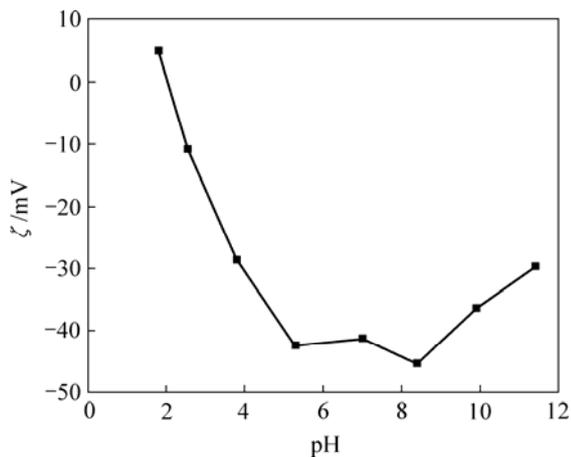
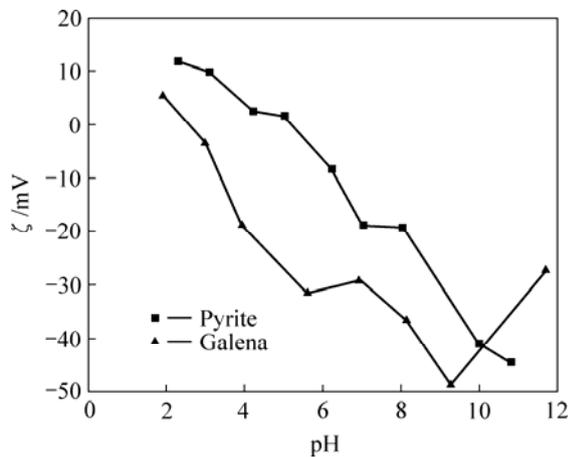
图4 *Mycobacterium Phlei* 的 ζ-电位Fig.4 Zeta-potential of *Mycobacterium Phlei*

图5 黄铁矿和方铅矿的 ζ-电位

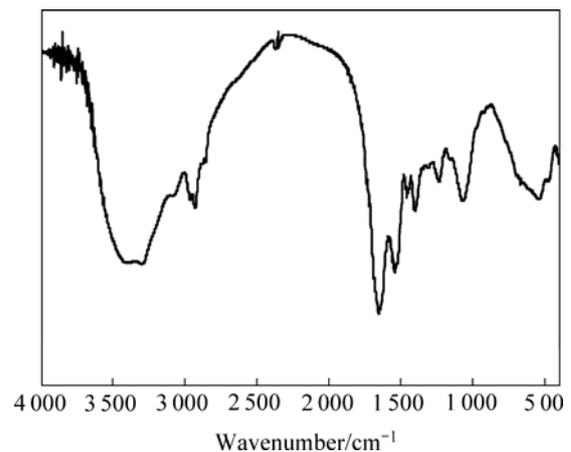
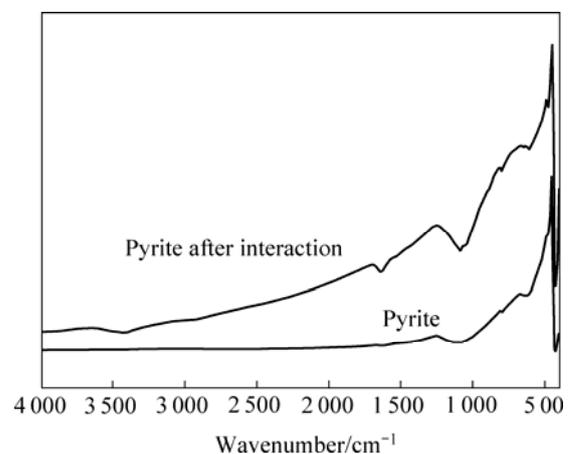
Fig.5 Zeta-potential of pyrite and galena

从图5可以看出,黄铁矿和方铅矿的等电点依次为pH 5.2和pH 2.6,这与文献中报道的数值是相符的。可以预计两种矿物与 *Mycobacterium Phlei* 细胞之间静电作用的pH范围。对于黄铁矿而言,该电位范围在pH=2.0~5.2之间,而对于方铅矿而言,该电位范围则很窄,为pH=2.0~2.6之间。因此,强酸性(pH<2)条件下, *Mycobacterium Phlei* 细胞与矿物表面之间均表现为静电斥力;当pH=2.0~2.6时, *Mycobacterium Phlei* 细胞与两种矿物之间均表现为静电引力;当pH=2.6~5.2之间时, *Mycobacterium Phlei* 细胞与黄铁矿之间表现静电引力,而与方铅矿之间为静电斥力,此时, *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿表面的吸附率大于在方铅矿表面的可归因于这一点;当pH>5.2时, *Mycobacterium Phlei* 细胞与两种矿物表面之间均表现为静电斥力,但是 *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿表面的吸附率却远远高于在方铅矿表面的,可见此时静电作用不占主导地位,可能是化学键合等其他作用的结果。

### 2.3 红外光谱分析

图6所示为 *Mycobacterium Phlei* 的红外光谱。将图6中的谱带进行归属<sup>[12-13]</sup>: 3 290.78  $\text{cm}^{-1}$ 附近的强宽峰为缔合的O—H和N—H伸缩振动峰; 2 958.99  $\text{cm}^{-1}$ 和2 921.66  $\text{cm}^{-1}$ 附近的小双峰为脂肪烃或环烷烃上—CH<sub>3</sub>和—CH<sub>2</sub>反对称伸缩振动峰; 1 648.39  $\text{cm}^{-1}$ 为缔合的酰胺I峰C=O伸缩振动峰; 1 544.70  $\text{cm}^{-1}$ 为N—H的变形振动峰和C—N伸缩振动峰偶合造成的酰胺II带; 1 457.60  $\text{cm}^{-1}$ 为—CH<sub>2</sub>变形振动和—CH<sub>3</sub>反对称变形振动峰; 1 399.54  $\text{cm}^{-1}$ 为—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>的面内变形振动; 1 229.49  $\text{cm}^{-1}$ 为酚中C—O的变形振动或脂肪族胺中C—N伸缩振动峰; 1 063.59  $\text{cm}^{-1}$ 为伯醇、叔醇或醚上C—O的伸缩振动和S=O伸缩振动峰共同作用结果。

图7所示为与 *Mycobacterium Phlei* 作用前后黄铁矿的红外光谱图。对比发现,与 *Mycobacterium Phlei* 作用后黄铁矿的谱线上出现了3 430.40  $\text{cm}^{-1}$ 和

图6 *Mycobacterium Phlei* 的红外光谱Fig.6 Infrared spectroscopy of *Mycobacterium Phlei*图7 与 *Mycobacterium Phlei* 作用前后黄铁矿的红外光谱Fig.7 Infrared spectroscopy of pyrite before and after interaction with *Mycobacterium Phlei*

1 635.94  $\text{cm}^{-1}$  新的吸收峰。其中 3 430.40  $\text{cm}^{-1}$  为 *Mycobacterium Phlei* 细胞表面的 O—H 或 N—H 的伸缩振动峰受氢键的影响从 3 290.78  $\text{cm}^{-1}$  处漂移形成的, 1 635.94  $\text{cm}^{-1}$  为 *Mycobacterium Phlei* 细胞表面缔合的酰胺 I 峰 C=O 伸缩振动峰。这不仅说明了 *Mycobacterium Phlei* 细胞吸附的存在, 而且还反映出细胞在黄铁矿表面的吸附除了分子间吸附外, 还有氢键作用。另外, 与 *Mycobacterium Phlei* 作用后, 黄铁矿谱线上 1 084.35  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{SO}_4^{2-}$  移到了 1 092.63  $\text{cm}^{-1}$ , 而且峰强增大, 峰形变的尖锐, 可见黄铁矿表面的 S 元素也可能是细胞的吸附位点。

图 8 所示为与 *Mycobacterium Phlei* 作用前后方铅矿的红外光谱图。与 *Mycobacterium Phlei* 作用后, 方铅矿谱线中 3 430.20  $\text{cm}^{-1}$  为 O—H 或 N—H 的伸缩振动吸收峰, 1 640.09  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰为细胞表面的缔合的 C=O 酰胺 I 峰。表明方铅矿表面存在 *Mycobacterium Phlei* 细胞的吸附。另外, 与 *Mycobacterium Phlei* 作用后, 方铅矿谱线上 1 063.59  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{SO}_4^{2-}$  移到了 1 051.15  $\text{cm}^{-1}$ , 且峰强增大, 可见方铅矿表面的 S 元素也可能是细胞的吸附位点。

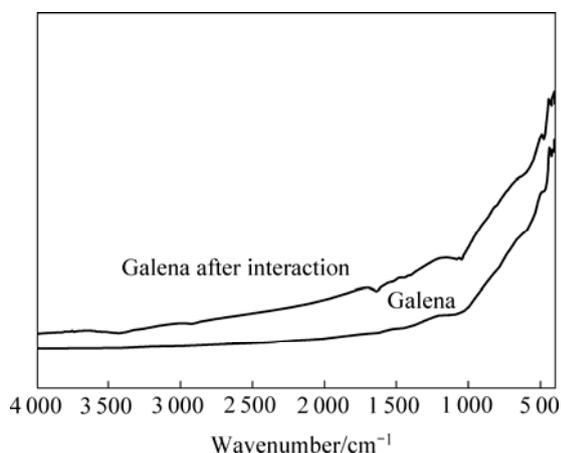


图 8 与 *Mycobacterium Phlei* 作用前后方铅矿的红外光谱  
Fig.8 Infrared spectroscopy of galena before and after interaction with *Mycobacterium Phlei*

将图 7、8 与图 6 加以比较, 可以看出, 与 *Mycobacterium Phlei* 细胞作用后, 黄铁矿表面 C=O 基团的波数减小了 12.45  $\text{cm}^{-1}$ , 而方铅矿表面的 C=O 基团的波数减小了 8.3  $\text{cm}^{-1}$ ; 黄铁矿表面 O—H 或 N—H 基团的波数增大了 139.62  $\text{cm}^{-1}$ , 而方铅矿表面的 C=O 基团的波数增大了 139.42  $\text{cm}^{-1}$ 。这些谱峰的改变量说明了 *Mycobacterium Phlei* 细胞表面的 C=O、O—H 或 N—H 基团与黄铁矿表面作用的程度大于与方铅矿表面作用的, 同时也说明了这些基团中的 O 或 N 元素参与了配位。

## 2.4 X 射线光电子能谱分析

对自然状态下的 *Mycobacterium Phlei*、2 种硫化物矿物及其吸附 *Mycobacterium Phlei* 后的矿物全谱图中出现的每个元素进行了精细能量扫描。通过计算得出了各种矿物表面元素的电子结合能、价态及相应浓度等<sup>[14-15]</sup>, 结果如表 1 所列。

从表 1 中可以看出, *Mycobacterium Phlei* 的 X 射线光电子能谱图中出现了 C、O、N、P 和 S 元素。对照 XPS 标准谱线图, 可以确定, C1s 所对应的官能团为 C=O 和 C—O 或者 C—N; O1s 所对应的官能团也证实了 C=O、C—O 和 O—H 的存在; N1s 所对应的官能团为 N—H 和 C—N; P2p 对应的官能团 P=O; S2p 对应的官能团为 S=O。

从表 1 中可知, 黄铁矿表面除了本体成分 S 和 Fe 外, 还有 O 和 C, 未检测出其他元素, 说明黄铁矿样品比较纯净。矿物表面的部分  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成了  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}2p_{3/2}=711.87 \text{ eV}$ ); 部分  $[\text{S}_2]^{2-}$  也氧化成了  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{S}2p_{3/2}=168.85 \text{ eV}$ ), 其产物很可能是  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。与 *Mycobacterium Phlei* 作用后, 黄铁矿的光电子能谱图中出现了 N1s 峰, 浓度为 5.4%, 这表明 *Mycobacterium Phlei* 细胞表面的 N 元素在黄铁矿表面发生了化学吸附。另外, 黄铁矿表面  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{S}^{6+}$  和 O 均发生了较大的化学位移, 说明与 *Mycobacterium Phlei* 作用后黄铁矿表面 Fe、S 和 O 的化学环境发生了变化, 可认为细胞表面基团中的能提供孤对电子的 O、N 等原子与铁离子形成了表面配合物, 并且与矿物表面的 S 发生了化学反应, 可能生成了硫醇类物质。

从表 1 可知, 方铅矿样品的纯度也很高, 而且表面也发生了氧化。与 *Mycobacterium Phlei* 作用后, 方铅矿表面发现了 N 元素, 相对含量为 5.38%, 这表明 *Mycobacterium Phlei* 细胞表面的 N 元素在方铅矿表面发生了化学吸附。与 *Mycobacterium Phlei* 作用后, 方铅矿表面 C 相对含量的增加而 Pb、S 和 O 相对含量的降低表明: *Mycobacterium Phlei* 在矿物表面产生了吸附。

将分别与 *Mycobacterium Phlei* 作用后黄铁矿和方铅矿的 X 射线光电子能谱加以归纳总结, 可以得出 *Mycobacterium Phlei* 细胞表面的 C、N 和 O 元素通过矿物表面的 Fe、Pb 和 S 元素与矿物表面发生了化学吸附; 与 *Mycobacterium Phlei* 作用后, 黄铁矿表面 Fe、S 和 O 电子结合能的化学位移均比方铅矿表面的 Pb、S 和 O 的化学位移大, 说明 *Mycobacterium Phlei* 细胞的吸附对黄铁矿表面的各元素化学环境的改变程度大于对方铅矿表面的, 也就是说, *Mycobacterium Phlei* 细胞在黄铁矿表面的吸附量大于在方铅矿表面的, 即在黄铁矿和方铅矿表面产生了选择性吸附现象。

表1 吸附 *Mycobacterium Phlei* 前后黄铁矿和方铅矿的表面元素分析Table 1 Surface elements analysis of pyrite and galena before and after interaction with *Mycobacterium Phlei*

| Sample   | Element             | Valency | $x/\%$ | Binding energy/eV | Chemical shifts $\Delta E_b/\text{eV}$ | Remark                  |
|--|---------------------|---------|--------|-------------------|--|-------------------------|
| <i>Mycobacterium Phlei</i><br>( $\Delta E=0.45$ eV)                      | O1s                 |         | 22.55  | 531.73            |  |                         |
|  | N1s                 |         | 12.33  | 399.75            |  |                         |
|  | S2p <sub>3/2</sub>  |         | 0.08   | 163.02            |  |                         |
|  | P2p <sub>3/2</sub>  |         | 0.5    | 132.45            |  |                         |
|  | C1s                 |         | 64.54  | 284.60            |  |                         |
| Pyrite<br>( $\Delta E=0.01$ eV)  | Fe2p <sub>3/2</sub> | +2      | 3.19   | 707.42            |  |                         |
|  |                     | +3      |        | 711.87            |  |                         |
|  | S2p <sub>3/2</sub>  | -2      | 15.74  | 162.36            |  |                         |
|  |                     | +6      |        | 168.85            |  |                         |
|  | O1s                 | -2      | 50.32  | 531.99            |  |                         |
| C1s  |                     | 30.75   | 284.60 |                   |  |                         |
| Pyrite interacted<br><i>Mycobacterium Phlei</i><br>( $\Delta E=0.41$ eV) | Fe2p <sub>3/2</sub> | +2      | 3.37   | 707.24            | 0.18                                   | Compared with<br>pyrite |
|  |                     | +3      |        | 711.27            | 0.60                                   |                         |
|  | S2p <sub>3/2</sub>  | -2      | 9.08   | 162.33            | 0.03                                   |                         |
|  |                     | +6      |        | 168.34            | 0.51                                   |                         |
|  | O1s                 | -2      | 33.19  | 531.64            | 0.35                                   |                         |
|  | C1s                 |         | 48.73  | 284.60            |  |                         |
| N1s  |                     |         | 5.4    | 399.73            |  |                         |
|  |                     |         |        |                   |  |                         |
| Galena<br>( $\Delta E=0.37$ eV)  | Pb4f <sub>7/2</sub> | +2      | 14.50  | 136.93            |  |                         |
|  |                     | +4      |        | 138.23            |  |                         |
|  | S2p <sub>3/2</sub>  | -2      | 22.59  | 160.56            |  |                         |
|  |                     | +6      |        | 167.80            |  |                         |
|  | O1s                 | -2      | 33.75  | 531.49            |  |                         |
| C1s  |                     | 29.16   | 284.60 |                   |  |                         |
| Galena interacted<br><i>Mycobacterium Phlei</i><br>( $\Delta E=0.58$ eV) | Pb4f <sub>7/2</sub> | +2      | 8.19   | 136.75            | 0.18                                   | Compared with<br>galena |
|  |                     | +4      |        | 138.13            | 0.10                                   |                         |
|  | S2p <sub>3/2</sub>  | -2      | 11.00  | 160.02            | 0.54                                   |                         |
|  |                     | +6      |        | 168.92            | 1.12                                   |                         |
|  | O1s                 | -2      | 25.55  | 531.63            | 0.14                                   |                         |
|  | C1s                 |         | 49.88  | 284.60            |  |                         |
| N1s  |                     | 5.38    | 399.26 |                   |  |                         |

$\Delta E$ —physical offset of orbital binding energy.

## 2.5 选择性吸附的理论解释

关于 *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿和方铅矿表面的选择性吸附现象, 本文作者认为可以从两个方面加以解释: 一是黄铁矿和方铅矿的表面结构及其性质对细胞吸附效果的影响; 二是细胞表面有机基团与矿物表面金属元素之间键合作用的大小。

在黄铁矿的晶体结构中, Fe 原子位于立方晶胞的

8 个角顶和 6 个面的中心, S 原子组成哑铃状的对硫  $[\text{S}_2]^{2-}$ , 以共价键相结合,  $[\text{S}_2]^{2-}$  位于晶胞中心和各个棱的中点。由于哑铃状对硫离子的伸长方向在结构中交错配置, 使各方向键力相近, 因而黄铁矿缺乏解理。方铅矿的晶体结构中, 硫离子呈立方最紧密堆积, 铅离子充填在所有八面体空隙中, 解理平行  $\{100\}$  极完全<sup>[16]</sup>。所以, 破碎后黄铁矿颗粒表面的不平整有利于

细胞的吸附, 而方铅矿比较光滑的解理面则不利于细胞的吸附。另外, 水溶液中, 黄铁矿和方铅矿的溶解度分别为  $48.89 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  和  $1.21 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ , 若表面氧化成硫酸盐, 其溶解度明显增加,  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{PbSO}_4$  溶解度依次为  $1.03(0 \text{ }^\circ\text{C})$  和  $1.3 \times 10^{-4}(18 \text{ }^\circ\text{C})$ , 因此黄铁矿表面溶解的铁离子远远大于方铅矿表面溶解的铅离子。资料显示, 在自然 pH 值条件下, 从黄铁矿上溶解的铁离子浓度为  $1.15 \text{ mg/m}^3$ , 从方铅矿上溶解的铅离子浓度为  $0.1 \text{ mg/m}^3$ [17]。因此, 在中性或碱性 pH 下, 黄铁矿表面生成的氢氧化铁量大于方铅矿表面生成的氢氧化铅量, *Mycobacterium Phlei* 表面基团通过氢键与黄铁矿表面作用的程度大于与方铅矿表面作用的。pH > 5 时, *Mycobacterium Phlei* 细胞在黄铁矿和方铅矿表面产生明显的选择性吸附现象可归因于这一点。

黄铁矿表面的 Fe 元素以  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  的形式存在, 而方铅矿表面的 Pb 主要以  $\text{Pb}^{2+}$  的形式存在。Fe 和 Pb 原子的电子分布式依次为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$  和  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$ , 它们的价层电子构型分别为  $(n-1)d^6 ns^2, ns^2 np^2$ 。  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  价层均有未填满电子的空轨道,  $\text{Pb}^{2+}$  则无空轨道。具有空轨道的电子构型为接受配体的孤对电子形成配位键创造了条件; 同时, 由于过渡金属元素的离子半径较小, 因而具有较大的有效核电荷, 对配体有较强的吸引力, 所以有很强的形成配位体的倾向[18]。再者, 由于黄铁矿解理平行 {100} 和 {111} 极不完全, 黄铁矿 {111} 断裂面上暴露的几乎全是 Fe 原子, 有利于细胞表面基团的键合。因此, 在 *Mycobacterium Phlei* 细胞表面的 C=O、O—H 和 N—H 基团中, O 和 N 给体原子与黄铁矿表面铁的配位能力大于与方铅矿表面铅的。这也致使 *Mycobacterium Phlei* 细胞在黄铁矿表面的吸附量远远大于在方铅矿表面的。

### 3 结论

1) 在其他实验条件固定的情况下, 当溶液的初始 pH 值大于 5 时, *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿和方铅矿表面产生了明显的选择性吸附现象。

2) 动电位的测试结果表明, 静电作用不是致使 *Mycobacterium Phlei* 在黄铁矿和方铅矿表面产生选择性吸附的主要作用力。

3) 红外光谱和 X 射线光电子能谱的分析结果表明, *Mycobacterium Phlei* 细胞表面的 C、N 和 O 元素通过矿物表面的 Fe、Pb 和 S 元素与矿物表面发生了化学吸附, 化学位移的大小说明了选择性吸附程度的强弱。

4) 黄铁矿和方铅矿的表面结构及其性质、细胞表面基团与矿物表面金属离子的配位能力大小是致使 *Mycobacterium Phlei* 产生选择性吸附的主要原因。

### REFERENCES

- [1] 蒋鸿辉, 王 琨. 生物选矿的应用研究现状及发展方向[J]. 中国矿业, 2005, 14(9): 76-78.  
JIANG Hong-hui, WANG Kun. The present situation of applied research on microbe mineral processing and development direction[J]. China Mining Magazine, 2005, 14(9): 76-78.
- [2] CRUNDWELL F K. How do bacteria interact with minerals?[J]. Hydrometallurgy, 2003, 71: 75-81.
- [3] CHANDRAPRABHA M N, NATARAJAN K A. Surface chemical and flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite in the presence of *Acidithiobacillus thiooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 2006, 83(5): 146-152.
- [4] 柳建设, 王兆慧, 耿梅梅, 邱冠周. 微生物浸出中微生物—矿物多相界面作用的研究进展[J]. 矿冶工程, 2006, 26(1): 40-44.  
LIU Jian-she, WANG Zhao-hui, GENG Mei-mei, QIU Guan-zhou. Progress in the study of polyphase interfacial interactions between microorganism and mineral in bio-hydrometallurgy[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(1): 40-44.
- [5] HARNEIT K, GOKSEL A, KOCK D H, GEHRKE T, SAND W. Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 2006, 83(5): 245-254.
- [6] 魏德洲, 沈岩柏, 李晓安, 朱一民, 贾春云, 苏秀娟, 秦玉春. 诺卡氏菌在黄铁矿和闪锌矿表面的选择性吸附[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(6): 1082-1088.  
WEI De-zhou, SHEN Yan-bai, LI Xiao-an, ZHU Yi-min, JIA Chun-yun, SU Xiu-juan, QIN Yu-chun. Selective adsorption of *Nocardia* on surface of pyrite and sphalerite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(6): 1082-1088.
- [7] 沈岩柏, 李晓安, 魏德洲, 朱一民, 贾春云, 韩 聪. *Nocardia* 在黄铁矿和方铅矿表面的选择性吸附[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 2016-2022.  
SHEN Yan-bai, LI Xiao-an, WEI De-zhou, ZHU Yi-min, JIA Chun-yun, HAN Cong. Selective adsorption of *Nocardia* on surface of pyrite and galena[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2016-2022.
- [8] ZHENG Xia-peng, ARPS PEGGY J, SMITH ROSS W. Adhesion of two bacteria onto dolomite and apatite: their effect on dolomite depression in anionic flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 62: 159-172.
- [9] SANTHIYA D, SUBRAMANIAN S, NATARAJAN K A, ZHENG Xia-peng, ARPS Peggy J, SMITH Ross W. Surface

- chemical studies on sphalerite and galena using *bacillus polymyxa* II. mechanisms of microbe-mineral interactions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 235(9): 298–309.
- [10] NAMITA D, NATARAJAN K A, SOMASUNDARAN P. Mechanisms of adhesion of *Paenibacillus polymyxa* onto hematite, corundum and quartz[J]. Mineral Processing, 2001, 62(7): 27–39.
- [11] 杨慧芬, 张 强. 草分枝杆菌与常规捕收剂对微细粒赤铁矿捕收能力的比较[J]. 矿冶工程, 2003, 23(4): 32–34.  
YANG Hui-fen, ZHANG Qiang. Collecting ability comparison between *Mycobacterium Phlei* and general collector for fine particle hematite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(4): 32–34.
- [12] 李润卿, 范国梁, 渠荣遴. 有机结构波谱分析[M]. 天津: 天津大学出版社, 2002: 48–147.  
LI Run-qing, FAN Guo-liang, QU Rong-lin. Spectral analysis of organic structures[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2002: 48–147.
- [13] 常建华, 董绮功. 波谱原理及解析[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 59–113.  
CHANG Jian-hua, DONG Qi-Gong. Spectrum principle and analysis[M]. Beijing: Science Press, 2005: 59–113.
- [14] 刘世宏, 王当慈, 潘承璜. X 射线光电子能谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 67–112.  
LIU Shi-hong, WANG Dang-han, PAN Cheng-huang. X-ray photoelectron spectroscopy analysis[M]. Beijing: Science Press, 1988: 67–112.
- [15] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 365–392.  
SUN Chuan-yao, YIN Wan-zhong. Floatation mechanism of silicate mineral[M]. Beijing: Science Press, 2001: 365–392.
- [16] 陈 平. 结晶矿物学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 128–131.  
CHEN Ping. Mineral crystal chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 128–131.
- [17] 魏德洲. 固体物料分选学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 308–330.  
WEI De-zhou. Separation theory of solid material[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2000: 308–330.
- [18] 天津大学无机化学教研室. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 514–626.  
Inorganic chemistry staff room in Tianjing University. Inorganic chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1992: 514–626.

(编辑 陈爱华)