

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0323-05

氧化亚铁硫杆菌(SH-T)氧化毒砂的机理^①

杨洪英, 杨立, 魏绪钧

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

[摘要] 采用优良的氧化亚铁硫杆菌 SH-T 菌株对含金毒砂抛光片和纯毒砂粉末进行氧化试验, 并作了定时定域的显微观察分析, 研究了每一阶段毒砂表面的性质和毒砂氧化膜的形成过程。毒砂在细菌氧化后覆盖了黄色氧化膜, 抑制了细菌的快速氧化。用 X 射线粉晶衍射法对细菌氧化产物进行物相分析, 结果表明氧化物的主要成分为黄钾铁矾, 其次为砷华。细菌氧化膜的 X 射线光电子谱分析表明毒砂晶体中 As 表现出 $[\text{AsS}]^{2-} \rightarrow \text{As(III)} \rightarrow \text{As(V)}$ 的价态变化过程, 揭示了细菌氧化过程中毒砂形貌变化规律和晶体的内在联系。

[关键词] 氧化亚铁硫杆菌; 毒砂; 细菌氧化

[中图分类号] TF 111.31⁺1

[文献标识码] A

毒砂是含砷难处理金矿中最常见的含金硫化物矿物, 金以次显微粒状包裹于其中^[1, 2]。采用细菌氧化预处理, 能有效地将毒砂中的 Fe, As 和 S 氧化, 使被包裹的金裸露出来, 从而提高金的浸出率。因此毒砂晶体的特征及氧化还原电位和固体浓度对毒砂中 Fe^{2+} 浸出率的影响等都成为研究热点^[3, 4]。某高砷金精矿含砷 22.8%, 采用常规氰化工艺, 金的浸出率不足 3%。若采用优良的耐砷浸矿菌种氧化亚铁硫杆菌 SH-T^[5] 进行氧化预处理, 当矿浆浓度为 5%, 其它条件相同时, 金的浸出率提高到 76%^[6]。作者采用 SH-T 菌株对含金毒砂抛光片和粉末进行氧化, 并进行显微镜定时定域的微观追踪观察和研究, 分析细菌氧化产物, 以查清元素的价态变化, 揭示细菌氧化晶体表面的形貌变化规律与内在的联系, 为研究高砷金精矿的细菌氧化提供理论依据。

1 毒砂抛光片的细菌氧化试验

1.1 毒砂的晶体化学和特征

毒砂(FeAsS)为单斜晶系, 由阳离子 Fe^{2+} 与阴离子团 $[\text{AsS}]^{2-}$ 构成毒砂晶体。在 FeAsS 中, As 和 S 含量常发生变化, 由 $\text{FeAs}_{0.9}\text{S}_{1.1}$ 至 $\text{FeAs}_{1.1}\text{S}_{0.9}$ ^[7]。本试样毒砂是最主要的含金矿物, 锡白色, 强金属光泽, 反射率极高, 镜下非均质性, 有自形、半自形和少量的它形晶, (101) 和 (230) 面发育十分完

好, 晶体多为沿 c 轴延伸的柱状、针状, 在垂直 c 轴的方向上有裂纹, 形成竹节状, 偶见毒砂双晶。在原矿中毒砂为主要金属矿物, 含量占硫化物矿物的 60%~70%。毒砂粒度一般为 $5.0 \times 0.8 \sim 1.0 \times 0.2 \text{ mm}^2$ 。集合体可呈放射状及束状(图 1(a))。共生矿物有黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿及金矿物。有时毒砂与黄铁矿连生或与黄铁矿的晶体镶嵌生长, 构成硫化物矿物对。毒砂也可包裹黄铁矿和闪锌矿。另外, 早期的毒砂被后期的毒砂、黄铁矿交代, 形成骸晶结构。

1.2 毒砂抛光片的细菌氧化试验

采用优良浸矿菌株—氧化亚铁硫杆菌 SH-T 菌株对毒砂进行氧化。在 250 mL 的锥形瓶中加入 200 mL 的菌液, 将毒砂抛光面置于其中, 实验参数 φ (vs SCE) 为 590 mV, 控温 36 °C, 初始 pH 为 2.0, 转速 130 r/min。试验在哈尔滨产 HZQ-C 型恒温振荡器中进行, 每隔 12 h 在镜下进行定域观察、记录、照相, 并进行对比, 镜下观察用配有专用自动测光照相机的德国产 Leitz 显微镜。细菌氧化时间为 84 h。

在细菌氧化过程中毒砂是金属硫化物中最易氧化的, 仅作用几小时, 晶体表面就发生了大范围的面状氧化。氧化至 12 h, 便由原来的强金属光泽变为弱的半金属光泽, 反射率大大降低, 反射色由亮白色氧化为不均匀的锈色, 边部变化更加强烈(图 1

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50074015)

[收稿日期] 2000-08-04; [修订日期] 2000-11-02

[作者简介] 杨洪英(1960-), 女, 副教授, 博士。

(b))。化学成分复杂的毒砂,产生了一层层平行毒砂晶面的环带,环带层的厚度为 0.001 mm,环带的反射色艳丽多彩。随着氧化时间增加至 24 h,毒砂的金属光泽逐渐消失(图 1(c)),有环带的毒砂,环带更加艳丽、明显。氧化继续,毒砂表面形成黄色的氧化薄膜,并逐渐加厚,鲜艳的环带褪色,毒砂面上显示出非金属物质的暗淡光泽。当氧化至 84 h,毒砂的强金属光泽完全消失,晶体轮廓模糊不清。毒砂表面上的黄色氧化膜加厚(图 1(d)),抑制了细菌的快速面状氧化,进入了沿裂理和裂隙线状为主的细菌氧化阶段。溶液的参数 φ 及 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 上升幅度变小,标志着细菌氧化速率减缓。

细菌氧化试验结束后,对细菌氧化过的毒砂进行打磨抛光,将氧化膜抛去,使未氧化的毒砂晶面暴露出来,用显微镜观察发现增加了许多微裂隙、微裂纹。

1.3 毒砂/黄铁矿天然矿物对的细菌氧化试验

试验条件同 1.2。试样是高砷金矿的含金毒砂和黄铁矿。二者为天然镶嵌的硫化物矿物对。图 2(a)表明自形的长柱状毒砂与半自形的黄铁矿密切共生,图 2(b)表明菱形的毒砂镶嵌于黄铁矿晶体

中。显微镜下毒砂为亮白色,黄铁矿为亮黄白色,二者均为强金属光泽。根据电化学理论,矿物的电位是衡量矿物氧化性能的尺度,若矿物—电解液界面的电位跃迁越高则越不易氧化。矿物体系中某种硫化物呈矿物对形式和单独存在形式的浸出行为是不同的^[8]。毒砂的 $\varphi(\text{vs SCE})$ 为 0.50 V,黄铁矿的 $\varphi(\text{vs SCE})$ 为 0.55~0.60 V。试样中毒砂/黄铁矿矿物对组成天然原电池,活泼性强的毒砂与惰性的黄铁矿天然镶嵌,构成了伽伐尼电池。在细菌氧化过程中阳、阴极显示出了明显的氧化差异。黄铁矿是最惰性的矿物^[8],在细菌氧化时,腐蚀不明显,表面依然显示出金属光泽,起到阴极保护作用。毒砂是极活泼的矿物,氧化溶解性强,表面腐蚀极强,起阳极溶解作用。氧化 24 h,毒砂表面极强的金属光泽全部消失,而黄铁矿依然具有极强的金属光泽(图 2(c), (d))。使用瑞士产 6M 型 Leica 立体显微镜进行观察,发现毒砂被氧化腐蚀,表面明显下凹,且覆盖黄色的氧化膜,而黄铁矿没有被氧化腐蚀。矿物对中阴、阳极的氧化还原反应式为^[9]:



生成的 As(III) 在表层可进一步氧化为 As(V),

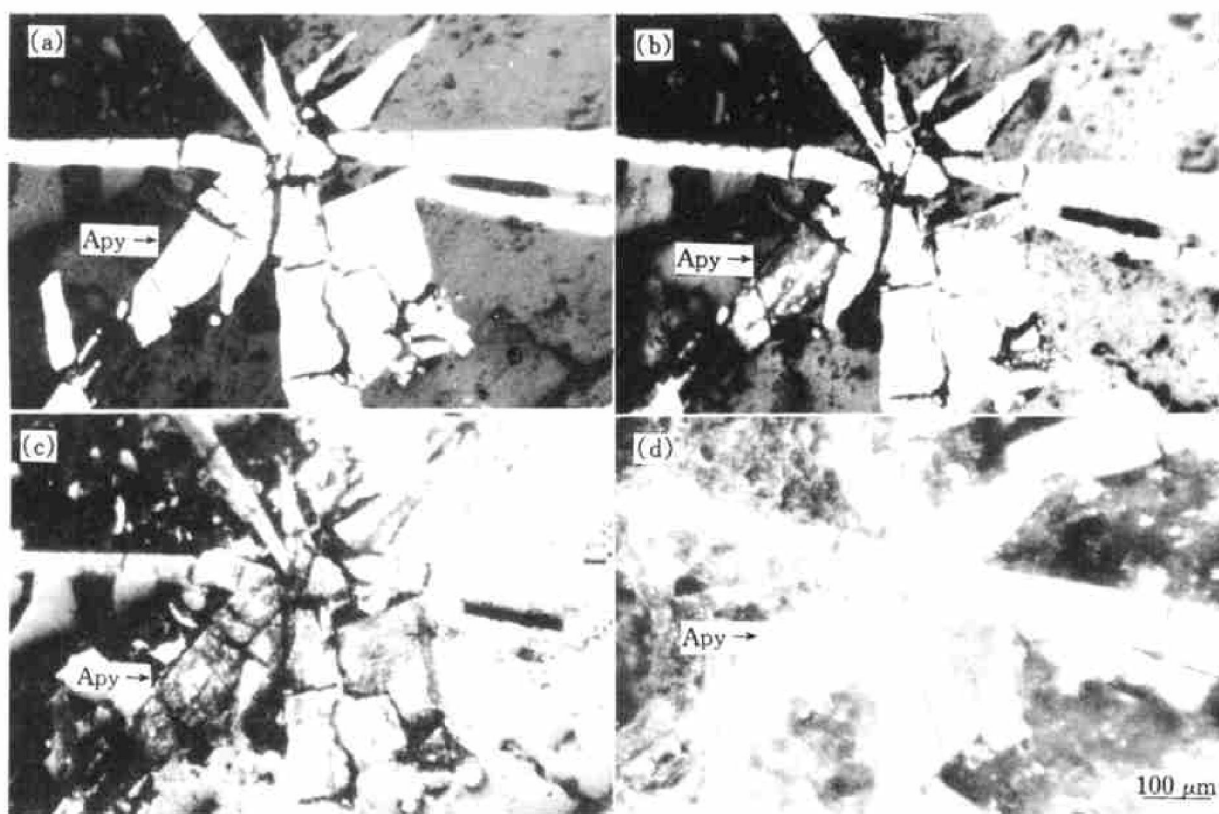


图 1 细菌氧化毒砂(Apy)表面的形貌

Fig. 1 Morphologies of arsenopyrite polished section of bacterial oxidation

(a) — $t=0$ h; (b) — $t=12$ h; (c) — $t=24$ h; (d) — $t=84$ h

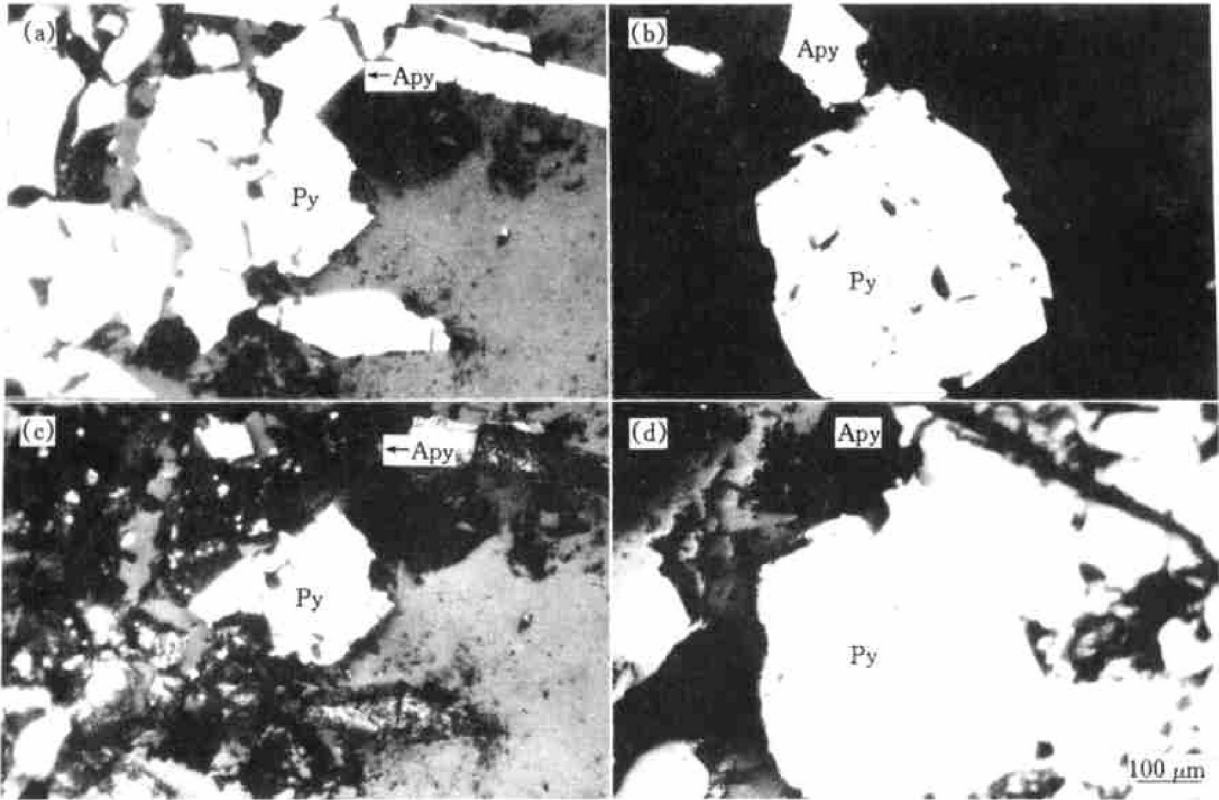


图 2 细菌氧化毒砂(Apy)和黄铁矿晶体(Py)矿物对的形貌

Fig. 2 Morphologies of mineral pair of arsenopyrite and pyrite of bacterial oxidation

(a), (b) — $t=0\text{ h}$; (c), (d) — $t=24\text{ h}$

Fe(II) 氧化为 Fe(III) 。相比之下与黄铁矿密切镶嵌而构成矿物对的毒砂较单独的毒砂所遭受的腐蚀更加强烈, 而相对应的黄铁矿则氧化更加缓慢, 毒砂具有优先氧化的优势。

2 毒砂粉末的细菌氧化试验

2.1 毒砂粉末的细菌氧化试验

将毒砂晶体试样细磨成粉末, 其中粒度 $<74\text{ }\mu\text{m}$ 的占 80% 以上, 粉末含砷量为 43.1% 。在 250 mL 的锥形瓶中加入 200 mL 的菌液, 浸矿菌液的 φ (vs SCE) 为 593 mV, 毒砂粉末矿浆浓度分别为 2.5% 和 10%, 控温 $36\text{ }^{\circ}\text{C}$, 初始 pH 为 2.0, 转速 130 r/min, 试验在恒温振荡器上进行, 细菌氧化时间为 12 d。图 3 是细菌氧化过程溶液电位的升降情况, 可以看出加矿后, 浸矿溶液的电位立即迅速下降, 从 593 mV 分别下降到 370 mV 和 365 mV。开始时由于细菌还不适应高浓度的砷介质, 生长慢, 氧化能力极低, 电位一直处于低值。细菌氧化 72 h 后, 适应了介质, 产生了较多的生物酶, 活性大大提高, 电位开始上升, 168 h 后电位突增。矿浆浓度为 2.5% 的试样, 氧化还原电位达到 535 mV 之后一直呈上升趋势, 在 288 h, 达到 611 mV。矿浆浓度

为 10% 的试样, 电位提高的幅度不大, 达到 431 mV。这是由于较低的细菌/固体比降低了细菌的繁殖速度; 另外, 高含量的固体对细菌产生了较大的剪切力, 抑制了细菌的生长繁殖^[10], 降低了细菌对亚铁的氧化能力, 降低了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值。

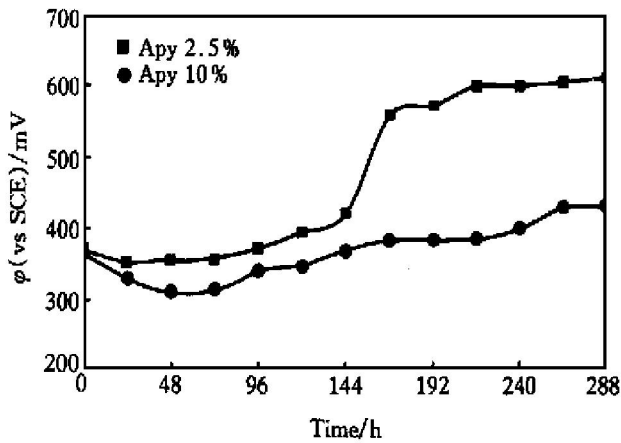


图 3 氧化毒砂粉末溶液电位变化

Fig. 3 Potential variation of solution of oxidizing arsenopyrite powder with SH-T

2.2 毒砂细菌氧化渣的分析

上述试验的毒砂细菌氧化渣用瑞士产 M6 型 Leica 立体显微镜进行观察和鉴定。镜下观察表明, 细菌氧化渣中大多数为黄色晶质颗粒, 少数颗粒是

氧化不完全的毒砂, 毒砂表面覆盖着黄色氧化层, 毒砂成为颗粒的核部。说明毒砂中的 As 和 S 绝大部分已脱除, 其中一部分转入溶液, 另一部分形成黄色的氧化物沉淀。这些黄色氧化物经 X 光粉晶衍射光谱分析(铁靶 K_{α}), 初步确定主要成分为三方晶系黄钾铁矾 $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, 其次有等轴晶系的砷华 As_2O_3 以及一些其它的氧化物(图 4)。主要成分为黄钾铁矾, 这与 Toro 等的研究一致^[11], 表明细菌氧化后矿物的晶系发生了转变, Fe、S 和 As 的价态发生改变, 毒砂晶体被破坏, 形成黄钾铁矾和砷华等氧化物。

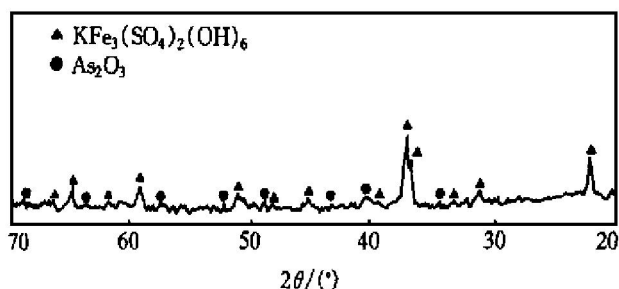


图 4 细菌氧化渣的 X 射线粉晶衍射光谱

Fig. 4 XRD pattern of bacterial oxidation residue

3 讨论

对毒砂抛光片的试验研究表明, 细菌氧化首先从矿物的表面开始, 并逐渐向晶体核部深入。在毒砂晶体表面, 分布着许多阳离子 Fe^{2+} 和阴离子团 $[AsS]^{2-}$, 新鲜的毒砂抛光表面上有许多断键, 具有很高的表面能, 晶体表面亲水性强^[12]。毒砂的抛光面在电位为 590 mV(vs SCE), 且 Fe^{3+} 离子浓度很高的强氧化介质的菌液中, 最表层的 Fe^{2+} 和 $[AsS]^{2-}$ 极易被氧化。氧化初期, 当细菌适应介质后, 新鲜的毒砂抛光片迅速氧化, 以降低表面能, 导致毒砂金属光泽消失, 而且化学成分复杂的毒砂腐蚀出内部的环带结构。氧化中期, 表面上逐渐溶解, 形成了氧化膜。氧化后期, 毒砂表面的金属光泽完全消失, 此时虽然细菌活性极好, 且溶液的电位很高, 但黄色的厚层氧化产物—黄钾铁矾和砷华覆盖在毒砂晶体表面减缓细菌向毒砂核部的氧化速度, 故面状氧化减弱, 转为沿微裂隙以线状氧化为主的氧化阶段, 氧化作用不断地沿毒砂晶体的裂理、裂隙向核部深入。

细菌氧化的毒砂表面 X 射线光电子谱研究表明: As 在毒砂中从表层向核部表现出不同的价态(将另文发表)。在最表层为 As(V), 此处毒砂的晶体已破坏; 深处为 As(III), 此处毒砂晶体已氧

化; 再向晶体深处则以阴离子团 $[AsS]^{2-}$ 的形式出现, 即毒砂晶体中砷的初始状态。反映出 As 的价态变化为 $[AsS]^{2-} \rightarrow As(III) \rightarrow As(V)$ 。

试验反映出氧化初期 Fe、As 和 S 被氧化后, 进入溶液。初期溶液中的砷以 As(III) 形式出现, 对细菌的毒性极大^[13]。因此在初期, 生物酶的形成很少, 细菌的生长受到影响, 氧化能力差, 溶液的电位下降。随着氧化的不断加剧, 细菌渐渐地适应了介质, 氧化性能增强, 溶液的电位上升, As(III) 不断地被 O_2 和 Fe^{3+} 氧化为 As(V), 而 As(V) 的毒性比 As(III) 小得多, 细菌迅速繁殖, 毒砂氧化腐蚀不断深入, 表面上逐渐形成了氧化膜。当氧化膜较厚时, 厚氧化膜大大减缓了向毒砂核部的氧化速度, 面状氧化减弱, 进入了沿毒砂晶体的裂理、裂隙氧化为主的线状氧化阶段。由于毒砂氧化膜抑制了细菌的快速氧化, 因此, 改变介质的条件或工艺参数, 使膜溶解或脱落, 将毒砂表面重新裸露出来, 便可促使细菌氧化继续深入进行。

4 结论

- 1) 毒砂的细菌氧化首先从表面开始, 并逐渐沿裂理、裂隙向晶体核部深入。毒砂氧化过程中 As 表现出 $[AsS]^{2-} \rightarrow As(III) \rightarrow As(V)$ 的价态变化。
- 2) 化学成分复杂的毒砂细菌氧化速度快。细菌氧化后可见环带结构。
- 3) 天然镶嵌而构成的毒砂/黄铁矿矿物对形成了伽伐尼电池。毒砂为阳极, 促进其被氧化, 细菌腐蚀速度比单独的毒砂更快; 而黄铁矿为阴极, 细菌氧化很缓慢。
- 4) 经 XRD 分析, 毒砂细菌氧化的黄色沉淀物是黄钾铁矾和砷华, 当它们覆盖在毒砂表面时对细菌进一步氧化起到抑制作用。

[REFERENCES]

- [1] ZHANG Zhen-ru(张振儒), WANG Qing-duo(王卿铎), LIAO Feng-xian(廖凤先), et al. 次显微金在毒砂中的赋存状态的研究 [J]. Journal of Guilin Institute of Metallurgy & Geology(桂林冶金地质学院学报), 1991, 11(2): 150-153.
- [2] WANG Yu-ming(王玉明), JI Shou-yuan(季寿元) and CHEN Ke-rong(陈克荣). 次显微金在黄铁矿和毒砂中的赋存状态新探讨 [J]. Acta Mineralogica Sinica(矿物学报). 1994, 14(1): 83-87.
- [3] Ruitenberg R, Hansford G S, Reuter M A, et al. The

- ferric leaching kinetics of arsenopyrite [J]. Hydrometallurgy, 1999, 52: 37– 53.
- [4] Breed A W, Harrison S T L and Hansford G S. A preliminary investigation of the ferric leaching of a pyrite/ arsenopyrite flotation concentrate [J]. Minerals Engineering, 1997, 10(9): 1023– 1030.
- [5] YANG Hong-ying(杨洪英), YANG Li(杨立) and WEI Xu-jun(魏绪钧). 耐热耐砷氧化亚铁硫杆菌(SH-T) 的驯化和特性研究 [J]. Nonferrous Metals(有色金属), 2000, 35(3): 55– 57.
- [6] YANG Hong-ying(杨洪英), YANG Li(杨立) and WEI Xu-jun(魏绪钧). 含砷金精矿的细菌氧化与工艺矿物学研究 [J]. Nonferrous Metals(有色金属), 2000, 35(4): 64– 67.
- [7] WANG Pu(王璞), PAN Zhao-lu(潘兆鲁) and WENG Ling-bao(翁玲宝). Systematic Mineralogy (系统矿物学) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992.
- [8] Lantlaking K A. 硫化矿生物浸出电化学 [J]. Metallic Ore Dressing Abroad(国外金属矿选矿), 1997(2): 44– 54.
- [9] XIANG Lan(向兰) and Ke Jia-jun(柯家骏). 生物湿法冶金的研究与应用 [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy (化工冶金), 1990, (3): 267– 282.
- [10] NIE Shu-ren(聂树人) and SUO You-ru(索有瑞). Gold Leaching from Refractory Gold Ore(难选冶金矿石浸金) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992.
- [11] Toro L, Paponetti B and Cantalini C. Precipitate formation in the oxidation of ferrous ions in the presence of thiobacillus ferrooxidans [J]. Hydrometallurgy, 1988, 20: 1– 9.
- [12] LI Ying-tang(李英堂), TIAN Shu-yan(田淑艳) and WANG Mei-feng(汪美凤). Applied Mineralogy(应用矿物学) [M]. Beijing: Science Press, 1995.
- [13] XIANG Lan(向兰), KE Jia-jun(柯家骏) and QUI Rong-qing(裘荣庆). As^{3+} 和 As^{5+} 对细菌生长及含金银的毒砂矿石浸出的影响 [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources(矿产综合利用), 1991(4): 1– 5.

Mechanism on biooxidation of arsenopyrite with

Thiobacillus ferrooxidans strain SH-T

YANG Hong-ying, YANG Li, WEI Xu-jun

(School Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] Bacterial oxidation tests of the polished sections of gold-bearing arsenopyrite and pure arsenopyrite powder were conducted with a fine thiobacillus ferrooxidans named SH-T. The arsenopyrite polished sections during the whole process of bacterial oxidation were observed and analyzed at 12 h intervals under the microscope in order to study the surface character of arsenopyrite at the every phase and the formation course of oxidation film on the crystal surface. The compositions of oxidation film which could restrain biooxidation of arsenopyrite were indicated as jarosite and arsenolite by XRD. After the arsenopyrite crystals are oxidized, As state of the arsenopyrite crystal are transformed from $[AsS]^{2-}$ and As(III) to As(V), which reveals the oxidation regularity of the arsenopyrite surface and its inner relation.

[Key words] thiobacillus ferrooxidans; arsenopyrite; bacterial oxidation

(编辑 吴家泉)