

环状芽孢杆菌对铝土矿浸出分解行为的影响

孙德四^{1,2}, 王化军², 张强²

(1. 九江学院 化学与环境工程学院, 九江 332005;
2. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 微生物对铝硅酸盐矿物的风化分解包含直接作用与间接作用两种方式。采用微孔滤膜将细菌与矿物隔离, 在细菌-矿物直接接触与间接接触两种模式下, 研究环状芽孢杆菌对铝土矿风化分解行为的影响。结果表明: 在细菌生长的 0~216 h 内, 细菌及代谢产物能通过直接和间接作用共同促进铝土矿的分解, 但直接作用的强度明显大于间接作用的; Al 的溶出主要受直接作用的影响, 而铝土矿中 K、Fe 和 Si 的溶出率主要受间接作用的影响; 细菌代谢产物对溶出的 Al 具有明显的絮凝抑制作用, 对 Si 具有良好的分散性能; 细菌对铝土矿中不同晶体结构的硅酸盐矿物具有“选择性”的分解作用, 具层状结构的高岭石、伊利石、绿泥石较架状结构的石英更易被细菌风化分解; 在直接作用模式下, 细菌在生长过程中会产生大量的胞外多聚物, 细菌和矿粉之间会形成菌体-矿物聚集体, 促进铝土矿的分解。分析认为, 细菌对铝土矿的分解过程包括机械破坏、代谢产物溶蚀、络合作用及这 3 种作用的协同效应。

关键词: 铝土矿; 环状芽孢杆菌; 风化分解; 直接作用; 间接作用

中图分类号: Q939.99; TD952.5

文献标志码: A

Effects of *Bacillus circulans* on decomposition behavior of bauxite

SUN De-si^{1,2}, WANG Hua-jun², ZHANG Qiang²

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China;
2. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

Abstract: The microbial decomposition mechanisms of bauxite include direct and indirect mechanism, while the contribution of each mechanism to the mineral weathering is still in controversy. The impact of *Bacillus circulans* on decomposition of bauxite was studied under the conditions of microbe-mineral direct contact and indirect contact. The microfiltration membrane was used to segregate mineral powder from bacteria. The results show that *Bacillus circulans* and its metabolites can clearly promote the degradation of bauxite through either mechanisms during incubation in 0~216 h, and the effect of direct mechanism on the mineral degradation is more efficient than that of indirect one. The Al dissolution from bauxite is mainly determined by the direct mechanism, and K, Fe, Si are considered to be released by indirect mechanism. The bacterial metabolites can flocculate and inhibit Al in supernatants, but have good dispersibility on Si. The *Bacillus circulans* can selectively degrade different minerals due to the difference in mineral crystal structure. Kaolinite, illite and chlorite with layer structure are more easily decomposed than quartz with framework structure by bacteria. The *Bacillus circulans* can produce extracellular polymeric substances during incubation, and form the mycelium-mineral aggregate between bacteria and mineral powder. It is concluded that the *Bacillus circulans* can decompose bauxite at the mechanical breakage of the mycelium growth, the corrosion and complexation of metabolites and their synergetic operation.

Key words: bauxite; *Bacillus circulans*; weathering decomposition; direct mechanism; indirect mechanism

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51064011); 江西省自然科学基金资助项目(2008GZN0045)

收稿日期: 2011-05-29; 修订日期: 2012-09-16

通信作者: 孙德四, 教授, 博士; 电话: 15170295286; E-mail: sundesi1215@126.com

铝土矿中主要有用矿物为三水铝石和一水铝石,影响其品质的主要脉石矿物为高岭石、石英、伊利石等硅酸盐矿物及赤铁矿等含铁矿物,所以铝土矿选矿的主要目的是除去其中的硅与铁等杂质元素^[1~2]。长期以来,铝土矿选矿除杂(脱硅、脱铁)主要采用高污染与高能耗的物理法及化学法^[3]。为此,除杂选择性好、无环境污染的铝土矿微生物浸出脱硅技术日益成为该领域的研究热点。铝土矿微生物浸出脱硅是用异氧微生物(细菌与真菌)分解铝土矿中的铝硅酸盐矿物,将铝硅酸盐矿物分子破坏成为氧化铝和二氧化硅,并使二氧化硅转化为可溶物,而氧化铝不溶,二者得以分离^[4~5]。根据现有文献表明,在20世纪60~90年代,铝土矿微生物选矿研究在俄罗斯、印度、保加利亚开展较为活跃^[6~9],但近10年来,也少见相关研究报道。国内在铝土矿生物选矿方面的研究远落后于上述国家,至今很少有这方面的研究报道。

铝土矿微生物选矿的实质是利用微生物(主要指环状芽孢杆菌、胶质芽孢杆菌、多黏杆菌及黑曲霉)风化分解铝土矿中的硅酸盐矿物。微生物对硅酸盐矿物风化分解是表生环境中普遍存在的地球化学过程^[10~13]。近年来,国外有关微生物与硅酸盐矿物作用的实验报道较多^[14~18],但目前国内关于生物地球化学的研究,特别是关于微生物对硅酸盐矿物的风化作用研究尚处于起步阶段^[11]。一般认为,硅酸盐矿物的微生物风化破坏程度与微生物产生的具有螯合作用的有机酸和其胞外产物及矿物本身的晶体结构有关^[19~25]。硅酸盐矿物的风化分解过程包含微生物的直接黏附作用和微生物代谢物溶蚀的间接作用两部分,矿物中K、Fe和Si的溶出主要受细菌间接作用的影响,Al的溶出主要受直接作用的影响^[26~27]。迄今为止,用于铝土矿脱硅的最佳菌种为黏液胶质芽孢杆菌与环状芽孢杆菌。目前有关铝土矿微生物选矿机理研究报道非常少,研究者们所提出的有机酸酸解、EPS络解、直接作用与间接作用等机制仍存在很大的争议,且尚无实验验证。

证报道^[28~29]。

铝土矿是炼铝工业的主要矿产资源,利用微生物选择性的脱除其中的硅、铁等有害杂质的研究对我国铝资源的综合利用具有一定的理论与实际意义。目前,关于硅酸盐细菌影响硅酸盐矿物的分解动力学机制还研究甚少,特别是还未见有关微生物对铝土矿中主要硅酸盐矿物及有用元素铝和各种主要有害元素(硅、铁等)的风化破坏与溶出规律的研究报道。为此,本文作者以环状芽孢杆菌(*Bacillus circulans*)与矿物组成成分复杂的铝土矿为实验材料,在细菌-矿物直接与间接作用模式下,研究细菌生长对铝土矿中各种脉石矿物的分解及Al、Si和Fe等的溶出规律,为铝土矿微生物选矿的工业化应用提供实验依据。

1 实验

1.1 实验材料

实验用铝土矿样品采自河南中州铝厂(焦作)选矿铝土矿原矿样,为沉积型一水硬铝石铝土矿,脉石矿物主要为硅酸盐矿物,其主要矿物及化学成分组成如表1与表2所列。

实验菌种为环状芽孢杆菌(硅酸盐细菌的一种),购买于中国普通微生物菌种保藏管理中心(CGMCC)。在硅酸盐细菌平板培养基上的菌落特征(28℃,培养3 d)如下:菌体呈杆状,两端钝圆,形成无色透明隆起菌落,菌落表面光滑,菌落粘稠,富有弹性,挑起时能拉成很长的丝,呈革兰氏阴性。

1.2 实验与测定方法

细菌的驯化培养与生长曲线的确定按照参考文献[19~20]的方法进行。在此基础上,设计了3组铝土矿分解动力学实验,3组实验均在装有90 mL培养液的250 mL摇瓶中完成,具体步骤如下:1)对照实验组

表1 铝土矿样品中主要矿物物相及相对含量

Table 1 Main chemical components and contents in bauxite and their relative percentage (mass fraction, %)

Diaspore	Kaolinite	Illite	Hematite	Chlorite	Goethite	Quartz	Orthoclase	Calcite
64.60	16.50	9.1	2.10	0.97	2.30	1.63	trace	2.50

表2 铝土矿样品中主要化学成分及相对含量

Table 2 Main chemical components in bauxite and their relative percentage (mass fraction, %)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Total
65.00	12.58	4.53	1.09	1.09	1.55	0.13	1.17	89.14

(T1)为无菌实验。即将8 g铝土矿粉投入90 mL灭菌(121 °C, 20 min)的改性硅酸盐细菌专性培养基中(蔗糖5.0 g, Na₂HPO₄ 2.0 g, MgSO₄·7H₂O 0.5 g, NaCl 0.1 g, CaCO₃ 0.1 g, 酵母膏0.15 g, pH7.2, 去离子水1 000 mL); 2) 细菌-矿物直接接触实验组(T2)。即将8 g铝土矿粉投入90 mL灭菌的改性硅酸盐细菌专性培养基中, 再接种处于对数生长期的细菌, 并使培养液中的细菌初始浓度在1×10⁷ mL⁻¹; 3) 细菌-矿物间接接触实验(T3)。即先将8 g铝土矿粉用灭菌后的微孔滤膜(孔径为0.22 μm)包裹并密封, 然后投入90 mL灭菌的改性硅酸盐细菌专性培养基中, 再接种处于对数生长期的细菌。以上每组实验均设5个平行样品, 在150 r/min、30 °C条件下进行铝土矿微生物分解实验。

在铝土矿生物浸矿实验进行0、24、48、72、96、108、120、132、144和168 h后分别取样, 每次抽取5 mL上清液(用改性培养基补充), 测定pH值与溶液电位后用10%的盐酸酸化2 h, 再进行离心分离(10 000 r/min、15 min)后抽取上清液, 用370MC原子吸收分光光度法(上海分析仪器厂生产)测定溶液中的离子浓度, 测定工作由九江学院分析测试中心孙剑奇副教授承担。

铝土矿细菌作用前后的XRD与SEM及EDS分析。将细菌作用后的矿物残渣先用蒸馏水洗去其中的可溶性离子, 尽量除去菌体, 用真空冷冻干燥机进行冷冻干燥后称质量; 将少量干燥样品放在研钵中研磨到粒径小于74 μm, 然后进行XRD分析(日本Rigaku生产的D/Max-RB型X射线衍射仪), 用“K”值法^[30]计算出样品中各主要矿物的相对质量分数。冷冻干燥样品粉末分散在导电胶上, 在表面喷镀导电碳膜, 最后用扫描电镜及EDS仪进行分析(TECAN-VEGAIIRSU), 矿物表面元素质量分数采用矿样表面多点位的EDS扫描, 然后进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 环状芽孢杆菌生长曲线

使用改性硅酸盐细菌专性培养基对环状芽孢杆菌进行培养, 测得如图1的细菌生长曲线。由图1可看出, 该细菌的延迟期、对数生长期和稳定期分别为0~30 h、30~84 h、84~96 h, 96 h后进入衰亡期。培养液中的pH值与细菌生长具有很强的相关性。在细菌对数生长期和稳定期, pH值快速降低, 由初始的7.0降到5.2左右, 96 h后, 培养液中的pH值又开始缓慢回升, 最终pH值在5.6左右。表明该细菌在对数生长

期与稳定期具有一定的产酸能力, 但在细菌生长后期, 由于培养液中的营养物质的消耗而致使环境的贫营养性, 细菌又不得不利用自身代谢所产生的有机酸等, 这可能是导致细菌生长后期培养液中pH值略有升高的原因。

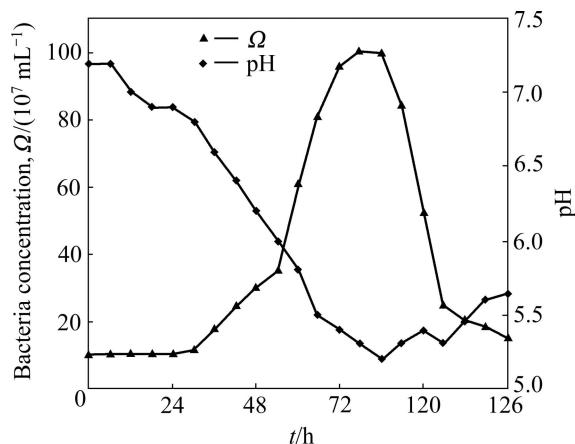


图1 环状芽孢杆菌的生长曲线

Fig. 1 Growth curves of *Bacillus circulans*

2.2 培养液中离子浓度变化特征

不同培养条件下上清液中各离子浓度随培养时间的变化特征如图2所示。

图2(a)表明, 在无菌实验T1中, 上清液中K⁺离子浓度在0~48 h内有一定幅度的上升, 随后浓度基本不变。而对于细菌-矿物直接接触与间接接触实验(T2、T3), K⁺离子浓度随培养时间的变化规律基本一致: 在0~24 h内, K⁺离子浓度由初始的0上升至6 mg/L左右, 这主要是纯水与培养基中的阴离子对铝土矿风化作用的结果; 在24~72 h内, 细菌处于延迟期与对数生长期的前阶段, K⁺离子浓度小幅上升; 对于实验T2, 在72~96 h内, 细菌处于对数生长期的后阶段与稳定期, K⁺离子快速升高, 升高了约14 mg/L, 而对于实验T3, K⁺离子浓度在72~96 h内快速升高, 升幅约为16 mg/L; 之后, K⁺离子浓度略有降低。对比实验T2与T3, 在细菌生长的延迟期、对数期和稳定期, K⁺离子浓度的变化趋势相似, 只有到衰亡期时才出现差别, 直接作用实验在120 h左右出现了离子浓度的降低, 而间接作用实验的离子浓度减少在96 h后就开始了。

由图2(b)可以看出, 在实验时间内, 溶液中Fe³⁺离子浓度变化规律与K⁺离子的相似。对于无菌实验, Fe³⁺离子的溶出率明显低于K⁺的溶出率, 溶液中Fe³⁺离子最大浓度为2.6 mg/L; 在有细菌的条件下, 对于直接作用实验, Fe³⁺离子浓度在0~168 h内整体上表现

出上升的趋势, 上升幅度为 15.22 mg/L, 而对于间接作用实验, Fe^{3+} 离子浓度在 0~120 h 内上升了 14.5 mg/L; 对比 T2、T3 两组实验, Fe 离子浓度分别在 168 与 120 h 后开始出现小幅度下降。

从图 2(c)可知, 上清液中 Al^{3+} 浓度变化幅度明显大于 K^+ 、 Fe^{3+} 离子的浓度变化幅度。在 0~120 h 内, 在两组有菌实验中 Al^{3+} 离子浓度均持续升高, T2 与 T3 升幅分别为 24 与 17 mg/L 左右, 升幅差别明显大于 K^+ 、 Fe^{3+} 离子的。而在 120 h 后, 实验 T2 与 T3 表现出不同的变化规律: 对于实验 T2, 在 120~168 h 内, Al^{3+} 离子浓度小幅度上升; 168 h 后, Al^{3+} 离子浓度开始出现大幅度下降, 由最高 24 mg/L 降低至 13 mg/L 左右; 而对于实验 T3, 120 h 后, Al^{3+} 离子浓度就开始出现明显降低, 至实验结束, Al^{3+} 离子浓度降至 10 mg/L。

在无菌实验中, 随着实验的进行, 由于溶液中少量无机与有机阴离子等对铝土矿有一定的风化作用, Si 的浓度在 0~48 h 缓慢上升至 5 mg/L 左右, 随后基本保持不变。直接作用与间接作用实验的 Si 浓度变化趋势基本相同, 均出现先快速升高再缓慢升高的现象(见图 2(d))。在细菌处于对数生长期与稳定期(30~

96 h)内, Si 浓度上升较快, 当细菌进入衰亡期后, Si 浓度缓慢上升, 到实验结束时, T2 与 T3 实验分别上升了约 45 mg/L 与 44 mg/L。

由以上主要离子质量浓度变化特征可知, 环状芽孢杆菌对铝土矿的直接接触分解作用大于间接接触的分解作用。直接风化作用不但有小分子酸溶作用, 还有菌体生长所带来的物理破坏作用和胞外分泌的大分子物质作用; 而间接作用只是能透过透析袋的小分子物质作用。且通常认为, 细菌黏附于矿物上时, 会在其表面形成特殊的微环境, 这种微环境由于在 pH、配合物浓度、水活度等方面均与溶液中不同, 因此, 对矿物的溶解能力也会有差别。

但在实验 T2 与 T3 中, $\text{K}^+(\text{Fe}^{3+})$ 的溶出在 0~96 h 内的变化基本一致, 细菌接触导致的差别并不十分明显, 表明此时直接作用相对于间接作用, 对 $\text{K}^+(\text{Fe}^{3+})$ 的溶出贡献较小, 这也说明了 $\text{K}^+(\text{Fe}^{3+})$ 的溶出主要受细菌代谢产物的影响。T2 与 T3 实验的差异主要体现在细菌衰亡期, $\text{K}^+(\text{Fe}^{3+})$ 离子的浓度在不同时间点后出现了一定程度的降低。其原因可能是与两个实验中细菌或代谢产物吸附可溶性 $\text{K}^+(\text{Fe}^{3+})$ 能力的差异有关;

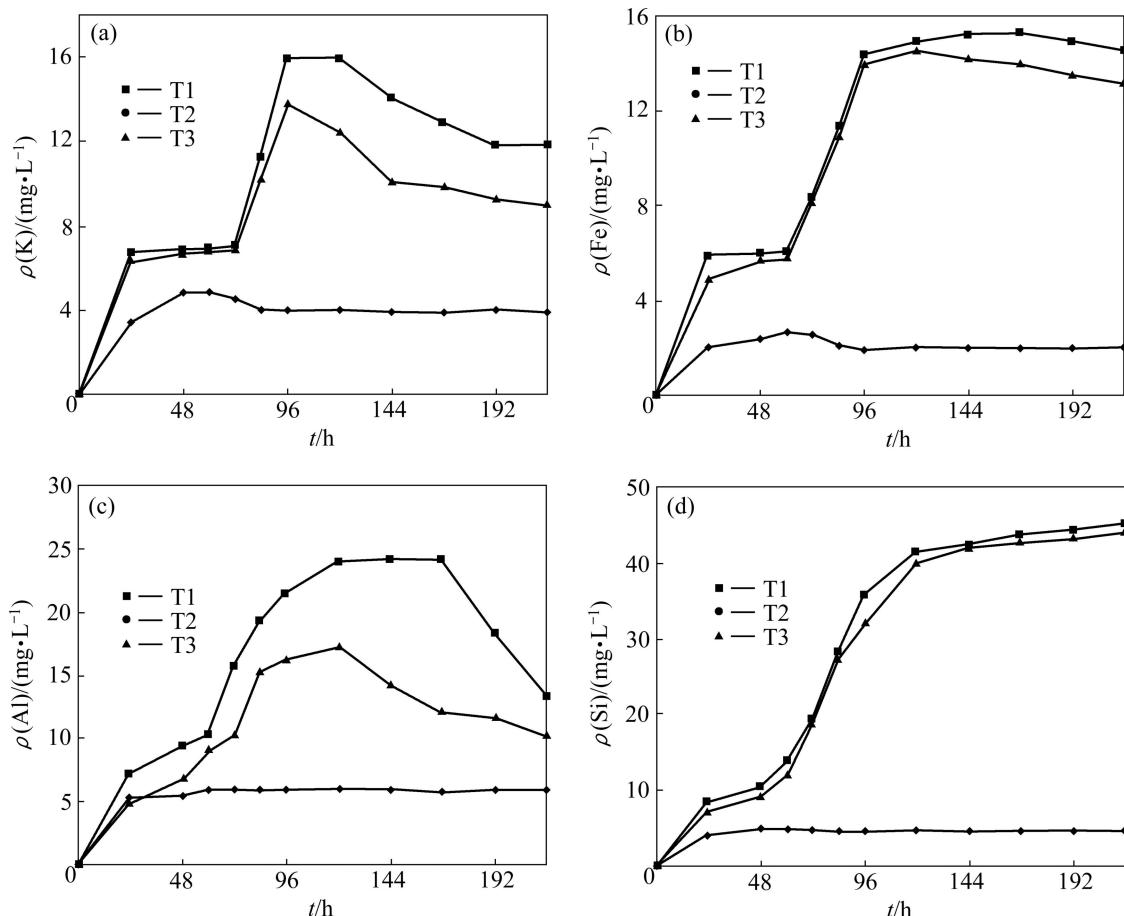


图 2 上清液中离子浓度随时间的变化

Fig. 2 Concentration variation of ions in supernatants with time

或是由于 $K^+(Fe^{3+})$ 是细菌生长必需的营养元素, 该阶段细菌消耗 $K^+(Fe^{3+})$ 的量大于其溶出量。

对 Al^{3+} 的溶出, 直接作用实验表现出对 Al^{3+} 溶出的明显增强作用; 相反地, 间接作用实验则反应出代谢产物对 Al^{3+} 的抑制作用。实验过程中发现, 在细菌处于稳定期与衰亡期阶段, 培养液明显变得黏稠, 细菌和代谢产物在溶液中出现了絮凝, 形成了大量絮状物, 但直接作用实验溶液的黏稠度明显低于间接实验。有研究表明, 高岭石、伊利石、叶蜡石与石英或 Si^{2+} 离子的微细颗粒在细菌所产生的多糖溶液中具有良好的分散性能, 而同样直径的一水铝石或 Al^{3+} 离子在该溶液中很快会絮凝沉淀。在直接作用实验中, Al^{3+} 离子浓度直到 168 h 后才开始出现明显下降, 而对于间接作用实验, 在 96 h 后 Al^{3+} 离子浓度就开始显著降低。由于细菌生长对 Al、Si 需求很小, 因此这一变化过程可能与细菌生长的吸收利用无关, 导致这一结果的主要原因如下: 一方面由于细菌及代谢产物表面基团的一部分选择与矿物表面结合, 因此减少了与 Al^{3+} 离子的络合作用; 另一方面, 细菌的直接作用也促进了配体络合反应的进行, 从而促进了 Al 的溶出。

与 K^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子的溶出效果相比, 细菌对 Si 的溶出在直接与间接作用条件下差别最小。这表明

在实验时间内, 细菌的直接作用对 Si 溶出的影响相对于间接作用小得多, Si^{2+} 浓度的增加主要受代谢产物的间接作用的影响。

2.3 铝土矿被细菌作用前后的物相分析

环状芽孢杆菌与铝土矿直接作用后, 铝土矿浸渣中各矿物物相组成分析结果如表 3 所列。实验中, 在直接作用与间接作用模式下, 矿样中各矿物的分解程度随浸出时间的变化规律基本一致, 所以只给出铝土矿被细菌作用前与直接作用 216 h 后的 XRD 谱, 如图 3(a)和(b)所示。

由图 3 可以看出, 铝土矿被细菌直接作用 216 h 后, 矿样中的高岭石、伊利石、绿泥石、赤铁矿的衍射峰强度明显下降, 而石英的衍射峰有一定程度的增强。表 3 表明, 随着培养时间的延长, 铝土矿浸渣中水铝石含量逐渐增加, 216 h 后, 水铝石的相对质量分数由初始的 64.6% 增加到了 67.86%, 说明利用微生物浸矿方法可以一定程度上提高铝土矿的铝硅比。实验细菌对铝土矿中各种硅酸盐矿物的风化破坏程度存在很大差异, 试验样品中高岭石、伊利石与绿泥石的相对质量分数存有明显减少的趋势, 特别是高岭石与绿泥石的降幅达 70% 左右, 而石英的相对质量分数有

表 3 细菌-矿物直接作用不同时间下铝土矿样中主要矿物的含量

Table 3 Relative contents of minerals in bauxite at different incubation times under microbe-mineral direct contact

Time/h	Mass fraction/%							
	Diaspore	Kaolinite	Illite	Hematite	Quartz	Chlorite	Goethite	Calcite
0	64.60	16.50	9.10	2.10	1.63	0.97	2.30	2.50
72	65.51	12.60	6.24	1.95	1.91	0.87	2.20	2.23
168	67.75	6.53	5.96	1.10	3.70	0.20	1.95	1.85
216	67.86	6.25	5.93	1.10	3.89	0.20	1.94	1.82

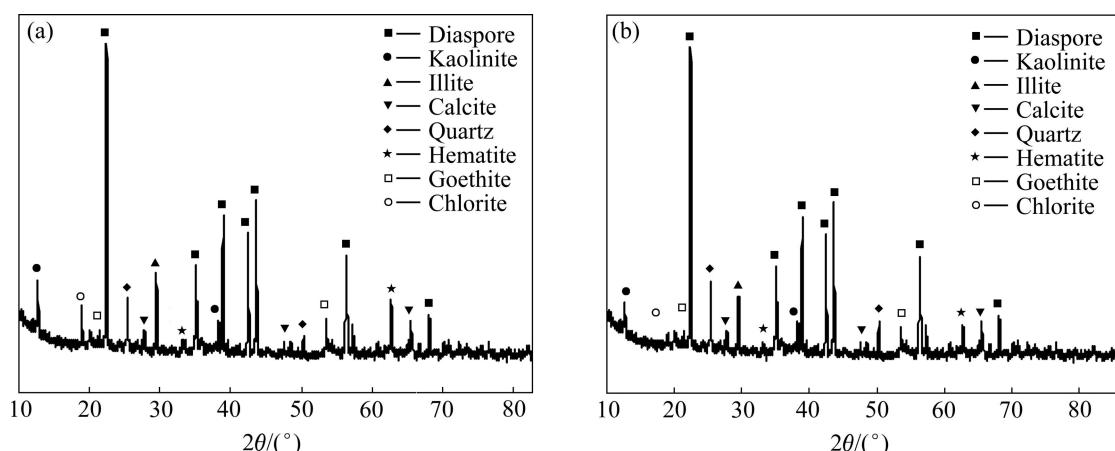


图 3 铝土矿被细菌作用前与直接接触作用 216 h 后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of bauxite before(a) and after 216 h leaching(b) in microbe-mineral direct contact

逐渐增加的趋势。此结果说明，在细菌与矿物直接作用过程中，对于硅酸盐矿物而言，其中具层状结构的高岭石、伊利石、绿泥石比具架状结构的石英更易被细菌所风化破坏。表2结果也说明，实验细菌对非硅酸盐矿物的赤铁矿、针铁矿与方解石也有明显的风化作用，其相对质量分数也随着培养时间的延长呈现出逐步降低的趋势。在细菌与矿物作用的整个过程中，根据细菌对矿物的风化程度可以明显分为3个阶段：前期(0~72 h)，除高岭石与伊利石外，细菌对各矿物的风化作用较弱；中期(72~168 h)，细菌对各矿物的风化作用最强；后期(168~216 h)，细菌对各矿物的风化作用已基本停滞。

环状芽孢杆菌与铝土矿间接作用后，铝土矿浸渣中各矿物相组成的XRD分析结果如图4与表4所示。

由图4可以看出，与直接作用相比，尽管各矿物的衍射峰强度有一定的差别，但变化规律是一致的，铝土矿样中的高岭石、绿泥石、伊利石、赤铁矿等均随着细菌浸出时间的延长，衍射峰强度逐渐变弱，而石英的衍射峰在作用216 h后期明显增强。

结合表4结果可知，在细菌-矿物间接作用模式下，与直接作用模式相比，细菌对各矿物的风化破坏

程度显著降低，并表现出略不相同的风化规律。在细菌-矿物相互作用的3个阶段中，前期(0~72 h)，细菌没有明显表现出对赤铁矿、针铁矿有风化作用，而对其他矿物的风化作用也十分微弱；中期(72~168 h)，细菌对各矿物的风化作用最强；后期(168~216 h)，细菌对各矿物仍有较弱的风化作用，这一结果表明，在间接作用模式下细菌对矿物的分解作用的时间较直接作用模式延长了。比较表3与表4的结果可以发现，不管是直接作用还是间接作用，细菌对赤铁矿、针铁矿与方解石的破坏程度基本一致，说明该类矿物的分解主要受细菌代谢产物如有机酸与胞外聚合物的影响。

2.4 铝土矿被细菌直接作用后的微观组织分析

实验对铝土矿原矿、及其被细菌直接作用72 h与216 h后的矿粉和被细菌间接作用216 h后的矿粉进行了电镜扫描及EDS分析，结果分别见图5(a)~(d)。图5结果表明，在细菌-矿物直接作用模式下，细菌体及胞外聚合物对矿物颗粒有粘合与包裹作用，且这种作用随着细菌的生长越来越强。细菌与矿粉相互作用72 h后，细菌与代谢产物达到最大值，矿物颗粒大部分被细菌及代谢产物所包裹，形成细菌-矿物聚集体(见图5(b))；随着培养时间的延长，培养液中的营养物质不断被细菌消耗，到细菌-矿物直接作用后期，培养液中的营养物质已不能满足大量细菌的生长代谢需求，细菌开始自溶，矿粉颗粒表面已经看不到明显的菌体存在，只有极少量的菌体与被分解的矿物“残骸”形成复合体，较大的矿物颗粒已经变得混圆，小的矿物颗粒难以分辨，完全被菌体及其分泌物所包裹(见图5(c))。细菌与矿物直接作用的整个过程中，对应的EDS图上出现了生物体组成元素S、C和Cl，而在原矿样中却未出现这3种元素，说明矿物-菌体复合物的形成。同时，对被细菌作用72 h和216 h的铝土矿浸渣在清洗表面的细菌与代谢产物后，进行多点位的EDS扫描，然后对其表面元素质量分数进行统计分析，结果见表5。从表5可以看出，在细菌作

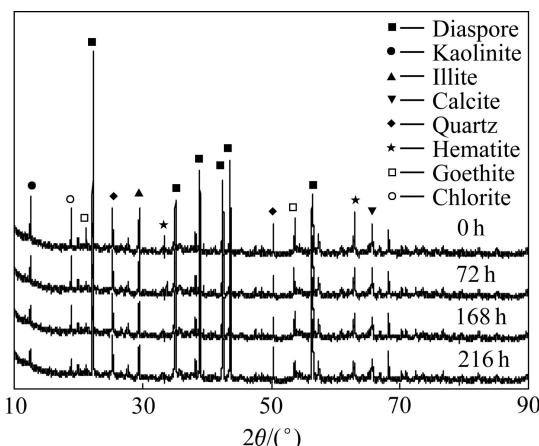


图4 铝土矿被细菌间接作用不同时间后的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of bauxite after leaching in microbe-mineral for different times

表4 细菌-矿物间接作用不同时间下铝土矿样中主要矿物的含量

Table 4 Relative contents of minerals in bauxite at different incubation times under microbe-mineral indirect contact

Time/h	Mass fraction/%							
	Diaspore	Kaolinite	Illite	Hematite	Quartz	Chlorite	Goethite	Calcite
0	64.60	16.50	9.10	2.10	1.63	0.97	2.30	2.50
72	64.91	15.59	8.78	2.10	1.63	0.91	2.30	2.44
168	65.10	12.12	8.01	1.10	2.03	0.51	1.96	1.87
216	65.42	11.25	7.95	1.09	2.15	0.49	1.95	1.83

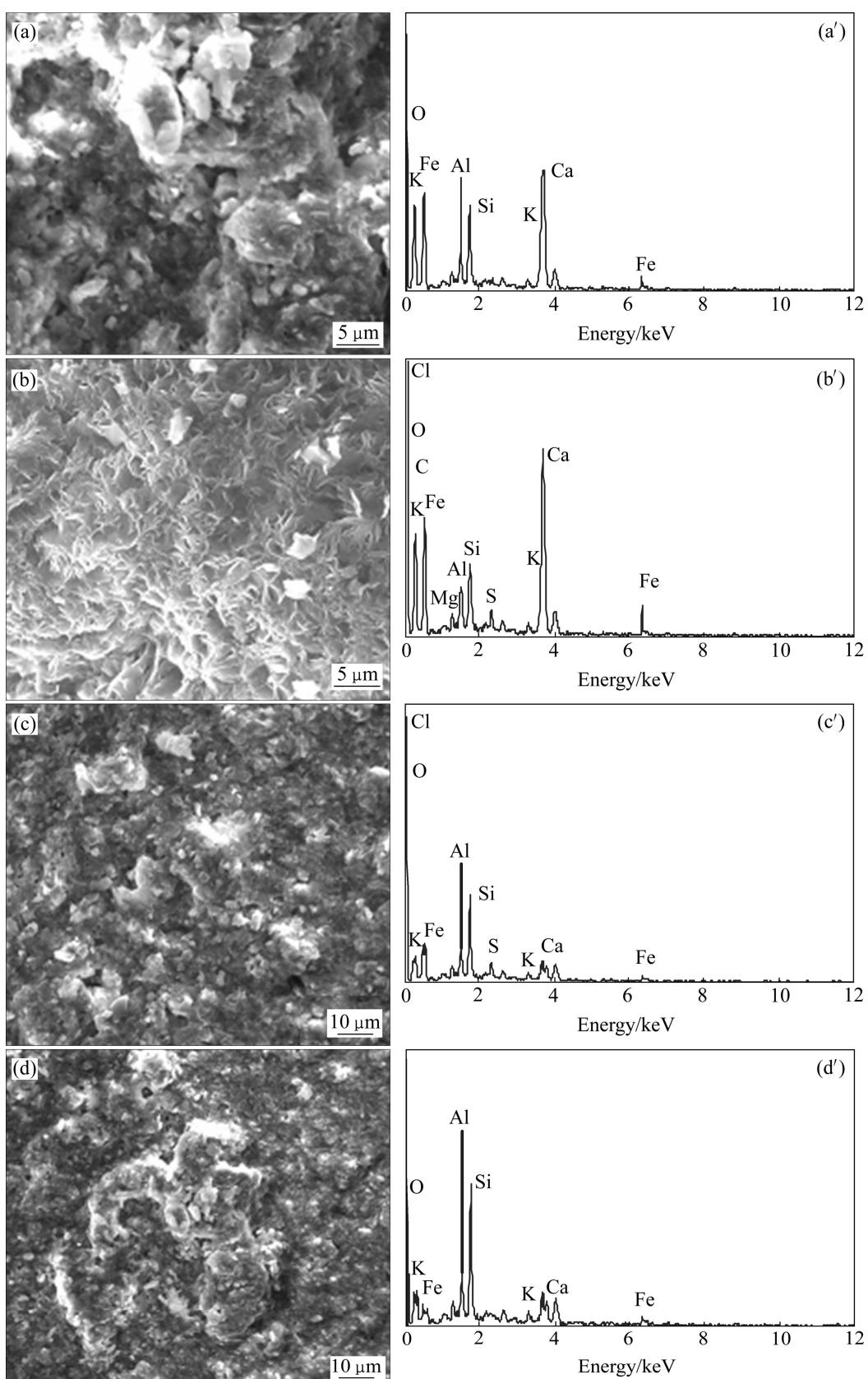


图 5 铝土矿粉被细菌作用前后的 SEM 像及 EDS 谱

Fig.5 SEM images and EDS spectra of bauxite before and after incubation: (a), (a') Raw powder; (b), (b') Powder after 72 h direct leaching; (c), (c') Powder after 216 h direct leaching; (d), (d') Powder after 216 h indirect leaching

表5 铝土矿被细菌作用前后的表面元素质量分数

Table 5 Elemental mass fractions of bauxite before and after bioleaching

Material	Mass fraction/%							
	Al	Si	Fe	Ca	K	Mg	Na	O
Raw ore	13.26	18.98	3.12	2.16	2.75	2.30	1.01	56.42
R1	11.24	16.97	3.08	2.10	2.70	2.21	0.80	59.90
R2	22.20	12.13	1.96	1.97	1.30	1.88	0.96	57.60
R3	18.26	16.12	1.97	1.95	1.31	1.87	0.98	57.54

R1, R2 and R3 are residues of bauxite after 72 h and 216 h direct leaching and after 216 h indirect leaching, respectively.

用初期(72 h), 铝土矿粉中除 Al、Si 的相对含量有一定程度的降低外, 其他杂质元素的含量并没有明显的变化; 而到作用后期(216 h), Al 元素的相对含量显著增加, 但其他杂质元素含量却显著下降。这一结果说明铝硅酸盐矿物首先被细菌风化, 而赤铁矿、方解石等矿物被细菌分解的时间要稍微滞后, 其主要原因是该类矿物的分解主要受细菌代谢产生的有机酸的影响, 这与前面 XRD 分析结果是一致的。

在细菌-矿物间接作用模式下, 在矿粉颗粒电镜图上发现不了直接作用过程那样明显的变化, 只是矿物颗粒的棱角变得不分明, 细小颗粒增多; 在对应的 EDS 图上也没有出现生物体所所需元素 S、C 和 Cl 等元素(见图 5(d')); 但从 EDS 的多点位元素质量分数统计结果(见表 5)可以看出, 与原矿样及直接作用模式相比相比, K、Ca、Fe、Mg 等元素的含量均明显下降, 且下降幅度与直接作用模式差别不大, 表明该类元素的溶出主要受间接作用的影响。

铝土矿是由许多矿物组成的, 在多种矿物共存的条件下, 环状芽孢杆菌对铝土矿的分解作用会因矿物晶体结构的不同而在作用强弱或快慢上表现出明显差异, 从而对不同类型的矿物行使不同程度的破坏作用, 微生物对矿物的破坏作用不仅表现在不同矿物之间, 也表现在同种矿物的不同部位之间^[10-11]。由于具体的某个矿物只不过是物质在一定的理化条件下, 在特定的时间和空间范围内处于暂时的平衡状态中的一种形式, 因此, 矿物周围理化条件的改变会影响到矿物的存在形式, 在环状芽孢杆菌的作用下, 矿物所发生的变化应该是逐步的, 是从量变到质变的过程。由于生物的机械蚀刻作用十分微弱, 因此溶蚀作用的进行只能首先选择矿物表面非常脆弱的部分如棱角、微裂隙处发生^[31]。因而环状芽孢杆菌对矿石颗粒风化时, 先从矿物的“薄弱”处进攻, 对矿物颗粒进行聚集, 聚集的过程是靠细菌的生长和生长过程中所分泌的胞外大分子物质将矿物包裹起来, 慢慢地许多矿物颗粒被

聚成一团, 使得矿物在菌体分泌物形成的生物膜中更易于发生生化分解作用。

3 结论

- 1) 在环状芽孢杆菌生长的对数期后期与稳定期(72~96 h)内, 细菌能显著增强铝土矿的分解, 铝土矿中各种元素的溶出速度最快。在细菌生长的衰亡期, 细菌-矿物的直接接触较间接接触对铝土矿的分解差异表现尤为明显。
- 2) 铝土矿中 K、Fe、Si 的溶出主要受细菌的间接作用的影响; Al 的溶出主要受直接作用的影响。
- 3) 环状芽孢杆菌对铝土矿的风化分解过程中, 细菌-矿物的直接接触作用明显大于其间接接触作用。在直接作用模式下, 细菌及代谢产物与矿物颗粒形成明显的细菌-矿物聚合体, 矿物颗粒表面覆盖了一层明显的生物膜。
- 4) 不管是直接作用还是间接作用, 在多种硅酸盐矿物同时存在的条件下, 细菌对较易分解的矿物破坏作用速度较快, 即具层状结构高岭石、伊利石、绿泥石比具架状结构的石英更易被细菌所破坏。

- 5) 在实验中发现, 细菌的生长对元素的吸收利用、代谢产物的络合作用与絮凝作用等因素均可能影响溶液中的离子浓度; 同时, 环状芽孢杆菌在生长代谢过程产生的胞外大分子物质可以与矿物形成明显的复合体, 并能促进矿物的风化分解。但还不清楚这些因素是如何参与矿物的分解过程, 对这些胞外大分子物质和细菌-矿物复合体的结构与功能也不清楚, 所有这些都需要做进一步探讨。

REFERENCES

- [1] 梁汉轩, 鹿爱莉, 李翠平. 我国铝土矿贫矿资源的开发利用条件及方向[J]. 中国矿业, 2011, 20(7): 10-13.

- LIANG Han-xuan, LU Ai-li, LI Cui-ping. Conditions and directions for utilization of low-grade bauxite in China[J]. China Mining Magazine, 2011, 20(7): 10–13.
- [2] 孙莉, 肖克炎, 王全明. 中国铝土矿资源现状和潜力分析[J]. 地质通报, 2011, 30(5): 722–728.
- SUN Li, XIAO Ke-yan, WANG Quan-ming. The analysis on the present situation and potential of bauxite resources in China[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(5): 722–728.
- [3] 李军旗, 张煜. 含铝硅矿物预脱硅工艺研究进展[J]. 湿法冶金, 2011, 29(4): 229–231.
- LI Jun-qi, ZHANG Yu. Research progress on pre-desilicification from minerals containing aluminum and silicon[J]. Hydrometallurgy of China, 2011, 29(4): 229–231.
- [4] 徐靖, 张一敏, 王娟. 一种微生物脱除铝土矿中二氧化硅的方法研究[J]. 中国矿业, 2010, 19(3): 72–75.
- XU Jing, ZHANG Yi-min, WANG Juan. One kind of microorganism removing bauxite silicon dioxide method study[J]. China Mining Magazine, 2010, 19(3): 72–75.
- [5] 钮因健, 邱冠周, 周吉奎. 硅酸盐细菌的选育及铝土矿细菌脱硅效果[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 281–285.
- NIU Yin-jian, QIU Guan-zhou, ZHOU Ji-kui. Screening of silicate bacteria and bioleaching silicon from bauxite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 281–285.
- [6] BANDY O. Optimization of physical factors for bioleaching of silica and iron bauxite ore by a mutant strain of Aspergillus Niger[J]. Research India, 1995, 40(1): 14–17.
- NATAYAUAN K A. Some microbiological aspects of bauxite mineralization and beneficiation[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 1997, 14(2): 47–53.
- [8] PHALGIUNI A D. Biobeneficiation of bauxite using *Bacillus Polymyxa*: Calcium and iron removal[J]. International Journal Mineral Process, 1996, 48(1): 51–60.
- [9] ANDREEV P I. Removal of iron from bauxite from the industry[J]. Obogashch. Shlamov, 1983(1): 111–116.
- [10] 莫彬彬, 连宾. 长石风化作用及影响因素分析[J]. 地学前缘, 2010, 17(3): 281–289.
- MO Bin-bin, LIAN Bin. Study on feldspar weathering and analysis of relevant impact factors[J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(3): 281–289.
- [11] 吴涛, 陈骏, 连宾. 微生物对硅酸盐矿物风化作用研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(3): 263–268.
- WU Tao, CHEN Jun, LIAN Bin. Advance in studies on the function of microbes to the weathering of silicate minerals[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2007, 26(3): 263–268.
- [12] 李福春, 李莎, 杨用钊. 原生硅酸盐矿物风化产物的研究进展: 以云母和长石为例[J]. 岩石矿物学杂志, 2006, 25(5): 440–448.
- LI Fu-chun, LI Sha, YANG Yong-zhao. Advances in the study of weathering products of primary silicate minerals, exemplified by mica and feldspar[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2006, 25(5): 440–448.
- [13] 陆现彩, 屠博文, 朱婷婷. 风化过程中矿物表面微生物附着现象及意义[J]. 高校地质学报, 2011, 17(1): 21–28.
- LU Xian-cai, TU Bo-wen, ZHU Ting-ting. Attachment of microbes on mineral surface in microbial weathering and its significance[J]. Geological Journal of China Universities, 2011, 17(1): 21–28.
- [14] TAYLOR L L, LEAKE J R, QUIRK J. Biological weathering and the long-term carbon cycle: Integrating mycorrhizal evolution and function into the current paradigm[J]. Geobiology, 2009, 7(2): 171–191.
- [15] SANZ-MONTERO M E, RODRIGUEZ-ARANDA J P. Silicate bio-weathering and bio-mineralization in lacustrine microbialites: Ancient analogues from the Miocene Duero Basin, Spain[J]. Geological Magazine, 2009, 146(4): 527–539.
- [16] SANZ-MONTERO M E, RODRIGUEZ-ARANDA J P, PEREZ-SOBA C. Microbial weathering of Fe-rich phyllosilicates and formation of pyrite in the dolomite precipitating environment of a Miocene lacustrine system[J]. European Journal of Mineralogy, 2009, 21(1): 163–175.
- [17] MAHER K, STEEFEL C I, WHITE A F. The role of react ion affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz soil chronosequence, California[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(10): 2804–2831.
- [18] KAMPMAN N, BICKLE M, BECKER J. Feldspar dissolution kinetics and Gibbs free energy dependence in a CO₂-enriched ground water system, Green River, Utah[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2009, 284: 473–488.
- [19] 孙德四, 张贤珍, 张强. 硅酸盐细菌代谢产物对硅酸盐矿物的浸溶作用研究[J]. 矿冶工程, 2006, 26(3): 27–29.
- SUN De-si, ZHANG Xian-zhen, ZHANG Qiang. Leaching effects of metabolites of silicate bacterium on silicate minerals[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(3): 27–29.
- [20] 杜叶, 周雪莹, 连宾. 胶质芽孢杆菌的胞外分泌物与细菌的解钾作用[J]. 地学前缘, 2008, 15(6): 107–111.
- DU Ye, ZHOU Xue-ying, LIAN Bin. The extracellular secretion of *Bacillus mucilaginosus* and its capability of releasing potassium[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(6): 107–111.
- [21] 窦传伟, 连宾. 一株岩生真菌对方解石的风化作用[J]. 矿物学报, 2009, 29(3): 387–391.
- DOU Chuan-wei, LIAN Bin. Microbial weathering of calcite by rock-inhabiting fungi[J]. Acta Minerological Sinica, 2009, 29(3): 387–391.
- [22] BALOGH-BRUNSTAD Z, KELLER C K, DICKINSON J T. Biotite weathering and nutrient uptake by ectomycorrhizal fungus, *Suillus tomentosus*, in liquid-culture experiments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(11): 2601–2618.
- [23] FOMINA M, BURFORD E P, HILLIER S. Rock-building

- fungi[J]. Geomicrobiology Journal, 2010, 27: 624–629.
- [24] GADD G M , RAVEN J A. Geomicrobiology of Eukaryotic microorganisms[J]. Geomicrobiology Journal, 2010, 27(6): 491–519.
- [25] GHOURI M A, OKIBE N, JOHNSON D B. Attachment of acidophilic bacteria to solid surfaces: The significance of species and strain variations[J]. Hydrometallurgy, 2007, 85(2/4): 72–80.
- [26] 周跃飞, 王汝成, 陆现彩. 微生物-矿物接触模式影响矿物溶解机制的实验研究[J]. 高校地质学报, 2007, 12/13(4): 658–662.
ZHOU Yue-fei, WANG Ru-cheng, LU Xian-cai. Influence of microbe-mineral contact model on mineral dissolution: A primary study on microperthite dissolution by *Paenibacillus polymyxa*[J]. Geological Journal of China Universities, 2007, 12/13(4): 658–662.
- [27] 苏贵珍, 陆建军, 陆现彩. 微生物-矿物接触作用对金属硫化物溶解的影响—氧化亚铁硫杆菌参与黄铜矿溶解的初步研究[J]. 地学前缘, 2008, 11/15(6): 100–106.
SU Gui-zhen, LU Jian-jun, LU Xian-cai. Effects of microbe-mineral contacting on the dissolution of metal sulfides: A preliminary study on chalcopyrite dissolution mediated by *Acidothiobacillus ferrooxidans*[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 11/15(6): 100–106.
- [28] ROYCHAUDHURY G. Biological removal of iron from china clay[J]. Erzmetall, 1990, 48(5): 210–212.
- [29] 李军亮, 周吉奎, 曹慧君. 生物浸出脱除铝土矿选矿尾矿中铁矿物的实验研究[J]. 矿业研究与开发, 2006, 26(4): 55–57.
LI Jun-liang, ZHOU Ji-kui, CAO Hui-jun. Test study of bioleaching iron minerals from bauxite flotation tailings[J]. Mining Research and Development, 2006, 26(4): 55–57.
- [30] 姚艳红, 阚玉和, 王思宏. X-射线 K 值法测定硅铁中硅的含量[J]. 分析化学, 2002, 30(5): 639–642.
YAO Yan-hong, KAN Yu-he, WANG Si-hong. The silicon content in ferrosilicon determined by K value method of X-ray diffraction[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2002, 30(5): 639–642.
- [31] 连宾, 陈骏, 傅平秋. 微生物影响硅酸盐矿物风化作用的模拟试验[J]. 高校地质学报, 2005, 11(2): 181–186.
LIAN Bin, CHEN Jun, FU Pin-qiu. Weathering of silicate minerals by microorganisms in culture experiments[J]. Geological Journal of China Universities, 2005, 11(2): 181–186.

(编辑 龙怀中)