

基于光谱分析的砷黄铁矿生物浸出过程中铁/砷/硫形态转化研究

陈红瑞¹, 张多瑞¹, 聂珍媛^{1*}, 郑雷², 张丽丽³, 杨洪英⁴, 夏金兰¹

1. 生物冶金教育部重点实验室, 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083
2. 中国科学院北京高能物理研究所, 北京同步辐射装置, 北京 100049
3. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海光源, 上海 201204
4. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819

摘要 基于同步辐射装置的 As/S 的 K 边及 Fe 的 L 边 X 射线吸收近边结构光谱(XANES)和 X 射线衍射(SR-XRD), 结合扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)及各项浸出参数的测定, 系统研究了(中度嗜热菌、嗜热硫化杆菌)浸出砷黄铁矿过程中铁、砷、硫的形态转化。结果表明, 在生物作用下, 砷黄铁矿的溶解速率明显高于化学浸出体系, 伴随矿物溶解释放到溶液中的砷和铁在生物浸出体系中主要为 As(V)和 Fe³⁺, 而在无菌化学浸出体系则主要为 As(III)和 Fe²⁺; 细菌胞外多聚物(EPS)在细菌与硫化矿物的相互作用过程中起着至关重要的作用, FTIR 的结果表明, 生物浸出体系中吸附在矿物表面的吸附菌的 EPS 中蛋白质和多糖的含量均高于游离菌 EPS; SEM 的结果表明, 砷黄铁矿表面在生物浸出过程中逐渐被腐蚀, 且有浸出产物覆盖, 而化学浸出 10 d 后, 矿物表面依旧比较光滑; SR-XRD 的结果表明, 元素硫(S⁰)、黄钾铁矾和砷酸铁在生物浸出第 4 d 生成, 并随时间延长逐渐累积, 最终成为浸出渣中的主要成分。Fe 的 L 边 XANES 结果表明, 在细菌作用下矿物表面逐渐被 Fe(III)浸出产物覆盖; As 的 K 边 XANES 结果表明, 浸出渣中砷的价态包括 As(-I), As(III)和 As(V), 拟合结果表明, 经过 10 d 的生物浸出, 砷黄铁矿、雌黄(As₂S₃)和砷酸铁在矿渣中所占的比例分别为 18.6%, 23.5%和 57.9%, 化学浸出 10 d 后, 矿渣中除未溶解的砷黄铁矿外, 仅有少量砷酸铁(6.2%)形成; S 的 K 边 XANES 拟合结果表明, 经过 10 d 的生物浸出, 砷黄铁矿、S⁰、硫代硫酸盐、施氏矿物和黄钾铁矾在矿渣中所占的比例分别为 15.3%, 23.7%, 3.5%, 11.3%和 46.2%, 而在化学浸出 10 d 后的矿渣中, 仅拟合到少量 S⁰(7.8%)。基于上述结果可以得出, 铁、砷、硫在砷黄铁矿生物作用下的形态转化过程分别为: Fe(II)-Fe(III), As(-I)-As(III)-As(V), S⁻→S⁰→S₂O₃²⁻→SO₄²⁻。结合溶液中的浸出参数发现, 随着 S⁰、黄钾铁矾、砷酸铁和雌黄的大量累积, 砷黄铁矿的生物浸出严重受阻。硫代硫酸盐的生成表明砷黄铁矿的溶解途径与黄铁矿相似。

关键词 X 射线吸收边装置光谱; 砷黄铁矿; 嗜热硫氧化硫化杆菌; 生物浸出; 形态转化

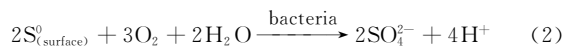
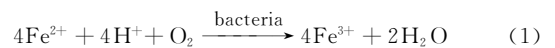
中图分类号: TF18 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0934-07

引言

近年来, 硫化矿物的生物预处理方法因其具有浸出率高、环境友好、操作简单、成本低等特点, 受到研究者和开发者们的广泛关注^[1-2]。砷黄铁矿是含砷金矿中最常见的硫化矿物之一, 金通常以显微状、次显微状以及晶格金形式与砷黄铁矿形成包裹体, 进而形成含砷难处理金矿^[3]。含砷金矿的微生物预氧化处理可以有效脱除金矿石中的砷黄铁矿,

是保证后期高氧化浸出效果的重要前提。

砷黄铁矿的生物浸出过程中涉及多相界面相互作用, 包含多个复杂的化学反应。体系中的极端嗜酸铁硫氧化微生物可将砷黄铁矿在 O₂ 和 Fe³⁺ 作用下溶解产生的 Fe²⁺ 和元素硫(S⁰)氧化成 Fe³⁺ 和 SO₄²⁻ [式(1)和式(2)], 同时释放大量的砷^[4-5]。



收稿日期: 2019-01-25, 修订日期: 2019-04-27

基金项目: 国家自然科学基金-辽宁联合基金项目(U1608254), 国家自然科学基金项目(51774342)资助

作者简介: 陈红瑞, 1995 年生, 中南大学资源加工与生物工程学院硕士研究生 e-mail: hrchen0201@csu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: zynie@csu.edu.cn

砷是冶金工业的一大顽症,也是矿石中最有害的类金属元素。研究表明,矿物中砷呈现的价态和物相形式要比理论计算的复杂得多^[6]。硫在浸出过程中的形态也复杂多样,除了 S^0 和 SO_4^{2-} 外,还可能以 S^{2-} , S_2^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ 及 $S_4O_6^{2-}$ 等形式出现^[7-8]。随着铁、砷、硫等元素的不断氧化,砷黄铁矿表面会逐渐形成一系列包含这三种元素的中间产物或衍生物,它们会改变矿物表面组成、性质和能量,或形成钝化层,阻碍生物氧化腐蚀的有效进行。有的研究表明,砷黄铁矿的生物浸出过程中可能会有黄钾铁矾、 S^0 、低结晶砷酸铁、磷酸铁及硫酸铁等物质生成^[9-10]。然而,这些中间产物的形成及其对矿物生物氧化过程的影响并不清楚,钝化层化学组成方面的结论仍不明确。部分中间产物由于含量低、结构不稳定,常规的分析手段很难对其进行准确表征。同步辐射装置(SR)的X射线吸收近边结构光谱(XANES)和X射线衍射(SR-XRD)具有较高的空间分辨率和灵敏度,是用于检查元素的化学状态(例如检查一种元素的氧化状态)或微量组分的一种强有力的、非破坏性的技术。

本工作采用XANES和SR-XRD技术,结合扫描电镜-能量弥散光谱(SEM-EDS)、傅里叶红外光谱(FTIR)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)及浸出过程中各项浸出参数的测定,系统研究了*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*浸出砷黄铁矿过程中铁、砷、硫的化学形态转化,为其氧化机理的阐明和氧化工艺的优化提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 材料与方法

1.1.1 砷黄铁矿的表征

本实验所用砷黄铁矿由中南大学资源加工与生物工程学院提供。X射线荧光(XRF)分析结果表明,原始砷黄铁矿表面的主要元素组成为(Wt%):As, 43.50; Fe, 34.02; S, 19.08; O, 2.27; Si, 0.36; Al, 0.18; Cu, 0.25; Pb, 0.09; Zn, 0.10; Ca, 0.12; Ag, 0.03。矿样经破碎后研磨,过筛,确保其最终粒度在38~75 μm 。

1.1.2 菌种及培养基

实验菌种*Sulfobacillus thermosulfidooxidans* YN-22由生物冶金教育部重点实验室提供。培养细菌所用基础培养基的组成如下($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3.0; MgSO_4 , 0.5; K_2HPO_4 , 0.5; KCl, 0.1; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.01; 以及酵母浸出液, 0.2。

1.2 细菌浸出实验

浸出实验在250 mL的三角瓶中进行,培养基100 mL,矿浆浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。培养基的初始pH用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸调节至2.0。*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*的初始接种量为 $8 \times 10^7 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。培养体系置于恒温振荡培养箱(ZHWY-1102C)中,控制温度为 $45 \text{ }^\circ\text{C}$,转速 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

浸出过程中游离菌的浓度采用血球计数板在显微镜下直接计数,pH采用PHSJ-4A型酸度计测定,氧化还原电位(ORP)用铂电极和甘汞电极联用测定,三价铁浓度($[\text{Fe}^{3+}]$)

和总铁浓度($[\text{Total Fe}]$)采用5-磺基水杨酸法测定^[11],总砷浓度($[\text{Total As}]$)用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)(IRIS Intrepid II XSP, Thermo Fisher, USA)测定,三价砷浓度($[\text{As}(\text{III})]$)采用原子荧光光谱仪(AFS)测定(PS Analytical Ltd, Kent, U. K.)^[12]。

1.3 细胞样品的制备与表征

浸出液中的游离菌直接用差速离心法收集。矿物表面吸附菌的收集采用文献[13]中的方法。EPS的剥离与收集参照文献[14]的方法进行。细菌胞外多聚物(EPS)的基团分布采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(Nexus 670, Nicolet, USA)表征。

1.4 矿物表面形貌与组成分析

矿物样品表面形貌变化用扫描电子显微镜(SEM)(FEI Quanta 200, FEI, USA)观察,物相组成用SR-XRD表征。SR-XRD测量在中国科学院应用物理研究所上海同步辐射光源BL14B1线站进行,信号采集模式为扫描,光束能量为18 KeV,光斑大小为 $0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$, θ 角度范围为 $5^\circ \sim 28^\circ$,间隔为 0.01° ,单位点的采集时间为0.5 s。

1.5 Fe, As和S的XANES分析

S的K边和Fe的L边XANES光谱分别在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射中心中能线站(4B7A)和软X线站(4B7B)采集。As的K边XANES光谱在中国科学院上海应用物理研究所上海同步辐射光源硬X射线线站(15U1A)采集。Fe的L边XANES光谱的采集采用全电子产额模式,能量范围为690~780 eV,步长为0.1 eV。S和As的K边XANES光谱的采集模式均为荧光模式,其中S的K边XANES光谱的能量采集范围为2460~2490 eV,步长为0.1 eV;As的K边XANES光谱的能量采集范围为11800~12000 eV,步长为0.5 eV。未知样品光谱的归一化及线性组分拟合(linear combination, LC)在IFEFFIT程序中的Athena软件中进行^[15-16]。

2 结果与讨论

2.1 浸出行为分析

图1(a)表明,*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*浸出砷黄铁矿过程中,游离菌密度在第4 d达到最大值,然后逐渐降低;吸附菌在第6 d达到最大值,随后呈现缓慢下降趋势。pH值随着生物浸出时间的增加逐渐增大,在4 d后快速下降;ORP值的变化趋势与 Fe^{3+} 浓度($[\text{Fe}^{3+}]$)相似,在第5 d达到最大值(518~514 mV)后趋于缓慢下降[图1(b)]。*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*对 Fe^{2+} 的快速氧化,使得浸出液中铁以 Fe^{3+} 为主。图1(c)表明,砷在生物浸出体系中以As(V)为主,经过10 d的生物浸出,浸出液中砷的浓度为 $2.43 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,对应砷黄铁矿53.9%的浸出率。而对于无菌对照,溶液中的铁和砷分别以 Fe^{2+} 和As(III)为主,10 d后,浸出液中砷离子浓度为 $0.98 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,对应砷黄铁矿16.7%浸出率[图1(c, d)]。

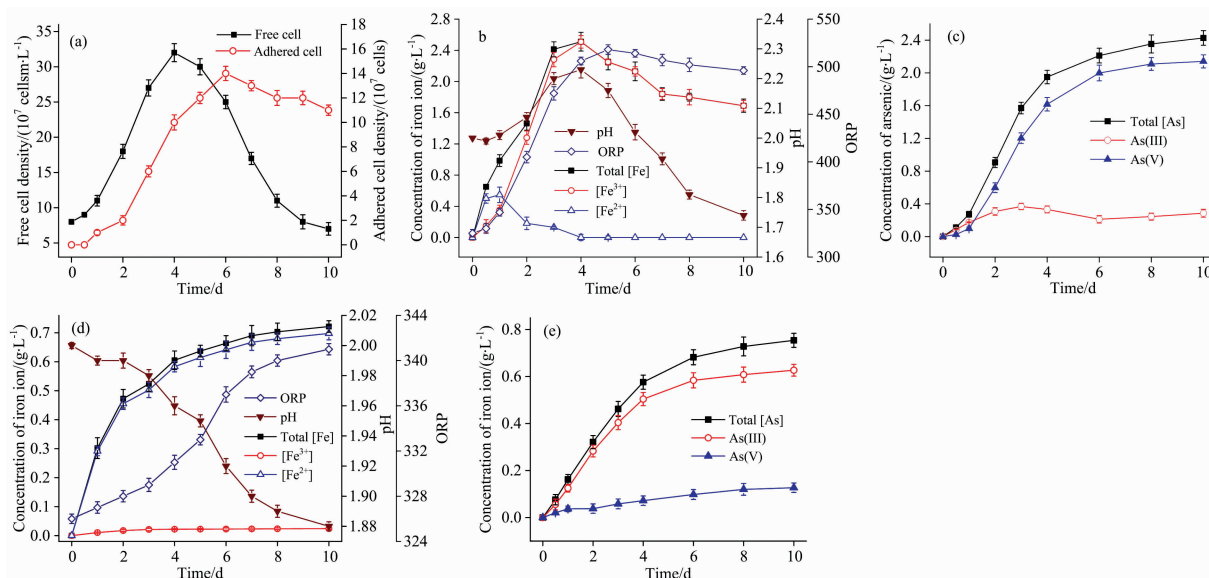
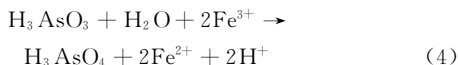


图 1 *Sulfolobus thermosulfidooxidans* 浸出砷黄铁矿过程中浸出液中宏观参数变化

(a) 游离菌与吸附菌浓度; (b): 溶液 pH、ORP 及 Fe²⁺, Fe³⁺ 及总铁浓度变化; (c): As³⁺, As⁵⁺ 和总砷浓度变化及无菌组相关参数变化; (d): pH, ORP, Fe²⁺, Fe³⁺ 和总铁浓度变化; (e): As³⁺, As⁵⁺ 及总 As 浓度变化

Fig. 1 Leaching behavior of arsenopyrite by *Sulfolobus thermosulfidooxidans* (a, b and c) and in the sterile control experiment (d, e)

值得注意的是细菌对 Fe²⁺ 氧化过程为耗酸反应, 该反应是导致浸出前期 pH 升高的主要原因。高浓度的 Fe³⁺ 不仅可以作为氧化剂促进矿物溶解, 还可以使 [Fe³⁺]/[Fe²⁺] 的值增大, 浸出体系中 ORP 值随之升高, 该结果将有利于 As(III) 转变为 As(V) [式(4)]^[17-18]。



2.2 游离菌与吸附菌 EPS 差异表征

图 1(a) 表明 *Sulfolobus thermosulfidooxidans* 浸出砷黄铁矿过程中, 处于生长稳定期的游离菌与吸附菌胞外多聚物(extracellular polymeric substance, EPS) 的 FTIR 分析结果如图 2 曲线 (a, b) 和表 1 所示。FTIR 图谱中波数在 3 000~3 400 cm⁻¹ 范围内归属于多糖中的一OH 伸缩振动的

吸收峰, 吸附菌 EPS 的吸收峰明显强于游离菌 EPS。波数在 1 537 和 900~1 200 cm⁻¹ 范围内分别归属于多糖 C=C 对称振动和 C—O—C 或 C—OH 伸缩振动的吸收峰的强度明显增大。同时, 吸附菌 EPS 的 FTIR 图谱中位于 1 653, 1 537 和 1 231 cm⁻¹ 附近分别归属于蛋白质二级结构中 C=O 和 N—H 与 C—N 耦合振动及蛋白质分子中 C—OH, CH₃ 或 CH₂ (伸缩振动 2 960~2 870 cm⁻¹), CH₂ 或 CH₂ (弯曲振动 1 450 cm⁻¹ 附近) 弯曲振动的吸收峰的强度也明显增大。此外, 吸附菌 EPS 中各基团对应吸收峰的位置也明显向长波长处发生了偏移(表 1)。这些结果表明, 合成较多的蛋白质和多糖类, 对于细菌吸附于矿物表面及其对能源物质获取的过程是有利的。

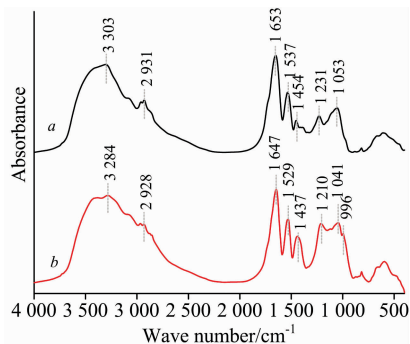


图 2 *Sulfolobus thermosulfidooxidans* 浸出砷黄铁矿过程中, 游离菌(a)和吸附菌(b)处于稳定期时 EPS 的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectra of free (a) and adhered (b) cell's EPS at stationary phase during bioleaching of arsenopyrite by *Sulfolobus thermosulfidooxidans*

表 1 游离菌与吸附菌 EPS 的 FTIR 图谱成键属性^[19-20]

Table 1 Band assignments for FTIR spectra features of free and adhered cells^[19-20]

波数/cm ⁻¹		成键属性
游离菌	吸附菌	
3 303	3 284	—OH 伸缩振动(多糖)
2 931	2 928	ν _{C—H} 伸缩振动(—CH ₂ 和 —CH ₃ 基团)
1 653	1 647	ν _{as} C=O (氨基酸基团)
1 537	1 529	ν _{C—N} 伸缩振动
1 454	1 437	δ _s CH ₃ , δ _s CH ₂ (蛋白质)
1 231	1 210	ν _s C—N 伸缩振动(蛋白质二级结构)
1 053	1 041	ν _{C—OH} 伸缩振动(多糖)
—	996	C—O—C 伸缩振动

2.3 矿物表面形貌特征

SEM 的结果表明, 矿物表面在生物作用下随时间延长

逐渐被腐蚀见图 3(a—f)。在第 4 d 明显看出砷黄铁矿表面及周围有新的颗粒状浸出产物生成；10 d 后，矿物几乎完全被浸出产物包裹[图 3(e)]。经过 10 d 的化学浸出，砷黄铁矿表面依旧比较光滑，仅有少量颗粒状浸出产物生成[图 3(f)]。

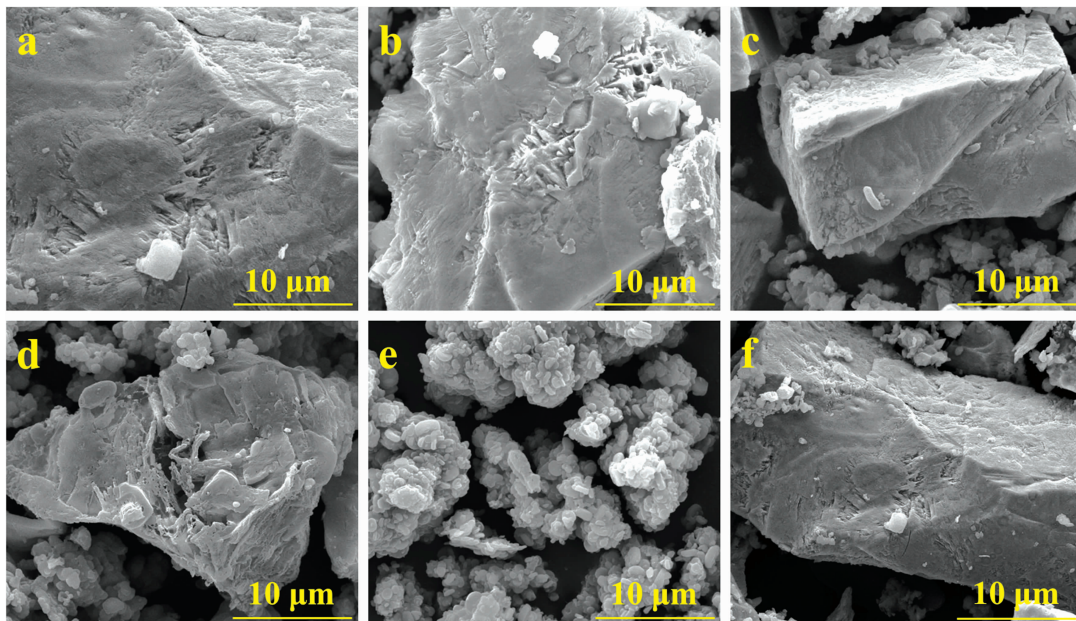


图 3 砷黄铁矿原矿(a)，和砷黄铁矿生物浸出第 1 d(b)、第 4 d(c)、第 7 d(d)、第 10 d(e)残渣，以及无菌对照组第 10 d(f)残渣的 SEM 图

Fig. 3 The SEM micrographs of original arsenopyrite particles (a), and bioleached by *Sulfolobus thermosulfidooxidans* after 1 d (b), 4 d (c), 7 d (d) and 10 d (e) and in sterile control experiment after 10 d (f)

2.4 SR-XRD 分析

SR-XRD 的结果表明，浸出渣中的物相类型及其相应含量随时间延长也发生了变化，见图 4(a—d)。S⁰、黄钾铁矾和砷酸铁的物相在第 4 d 被检测到，它们的含量均逐渐增加。

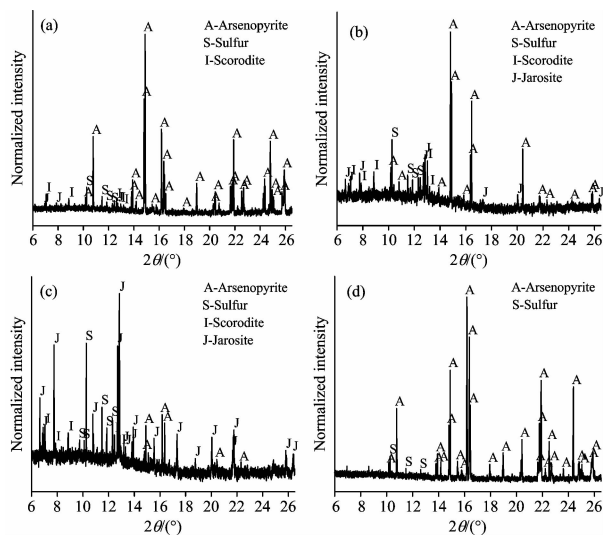


图 4 *Sulfolobus thermosulfidooxidans* 浸出砷黄铁矿过程中第 4 d(a)、第 7 d(b)和第 10 d(c)，以及无菌对照组浸出第 10 d(d)砷黄铁矿相的 XRD 图谱

Fig. 4 SR-XRD patterns of arsenopyrite residues leached by *Sulfolobus thermosulfidooxidans* cells after 4 days (b), 7 days (c) and 10 days (d), and arsenopyrite residues after 10 days (d) in the sterile control experiment

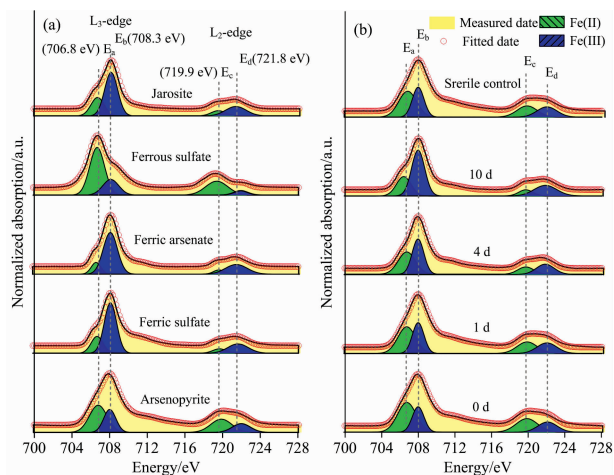


图 5 含铁标准样品(a)，砷黄铁矿生物浸出不同时间和无菌对照组化学作用 10 d 矿相(b)的 Fe 的 L 边 XANES 光谱

Fig. 5 Normalized Fe L-edge XANES spectra of standard samples (a), and arsenopyrite residues leached by *Sulfolobus thermosulfidooxidans* at different times and in the sterile control at day 10 (b) (the letters E_a (706.8 eV) and E_b (708.3 eV) represents variable energy shoulder of L₃-edge, respectively; the letters E_c (719.9 eV) and E_d (721.8 eV) represents L₂-edge)

经过 10 d 的生物氧化, 浸出渣中黄钾铁矾和元素硫变成最主要的成分[图 4(c)]. 在无菌对照实验组中, 经过 10 d 的化学浸出, 浸出渣中除砷黄铁矿外, 只有少量的元素硫被检测到[图 4(d)].

2.5 XANES 光谱分析

分别利用 Fe 的 L 边和 As, S 的 K 边的 XANES 光谱, 对砷黄铁矿生物浸出过程中矿相 Fe, As 和 S 的形态转化进行了表征。

2.5.1 Fe 的 L 边 XANES 分析

如图 5(a) 所示, 不同含铁标准物质的 Fe 的 L 边 XANES 光谱的 L_3 边处包含 E_a (706.8 eV) 和 E_b (708.3 eV) 两个小峰, L_2 边处包含 E_c (719.9 eV) 和 E_d (721.8 eV) 两个小峰。其中 E_a 和 E_c 是 Fe(II) 的特征吸收峰, 而 E_b 和 E_d 是 Fe(III) 的特征吸收峰^[21]。对比标准样品 Fe 的 L 边 XANES 特征, 可以看出随着生物浸出时间的延长, 矿物表面 Fe(II) 的比例逐渐减小, 而 Fe(III) 的比例逐渐增大[图 5(b)]。

2.5.2 As 的 K 边 XANES 分析

图 6(a) 为不同含砷标准物质的 As 的 K 边 XANES 光谱。图 6(b) 为生物浸出不同阶段矿相的 As 的 K 边 XANES 光谱及其 LC 拟合图谱图。随着浸出时间的延长, 在 11 868.0 eV 处属于 As(-I) 的吸收峰的强度逐渐减弱, 而在 11 871.3 和 11 874.8 eV 处分别归属于 As(III) 和 As(V) 的

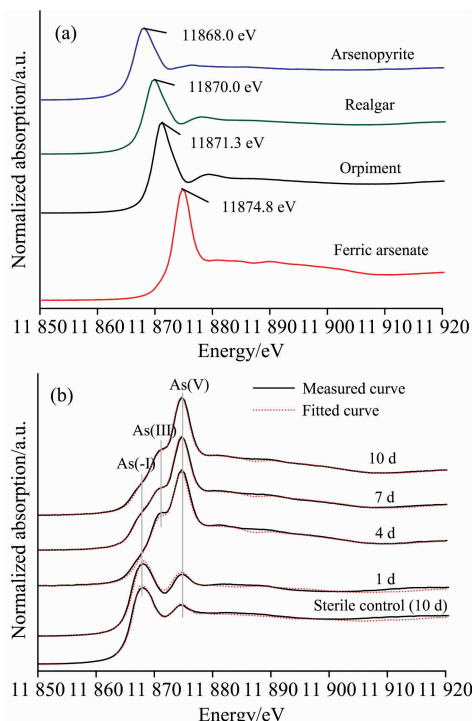


图 6 含砷标准样品 (a), 砷黄铁矿生物浸出不同时间和无菌对照组化学作用 10 d 矿相的 As 的 K 边 XANES 光谱 (实线) 以及对应的拟合谱 (虚线) (b)

Fig. 6 Normalized As K-edge XANES spectra of reference samples (a), and the measured spectra (solid line) and fitted spectra (dotted line) of arsenopyrite residues bi-oleached by *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* at different times and in the sterile control at day 10 (b)

吸收峰强度逐渐增强, 说明砷在固相中的形态主要包括 As(-I), As(III) 和 As(V)。拟合结果 (表 2) 表明, 砷黄铁矿所占比例由第 1 d 的 86.3% 逐渐降低到第 10 d 的 18.6%, 雌黄和砷酸铁所占的比例逐渐增加, 分别由第 1 d 的 6.6% 和

表 2 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* 浸出砷黄铁矿过程中矿相 As 的 K 边 XANES 光谱拟合结果

Table 2 The fitted results of As K-edge XANES spectra of residues bi-oleached by *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* at different times and in the sterile control experiment at day 10 (b)

Samples	Percentage of contribution of reference spectra/%			
	Arsenopyrite	Orpiment	Realgar	Ferric arsenate
Sterile control	93.8	—	—	6.2
1 day	86.3	6.6	—	7.1
4 day	54.7	14.1	—	31.2
7 day	24.4	21.3	—	54.3
10 day	18.6	23.5	—	57.9

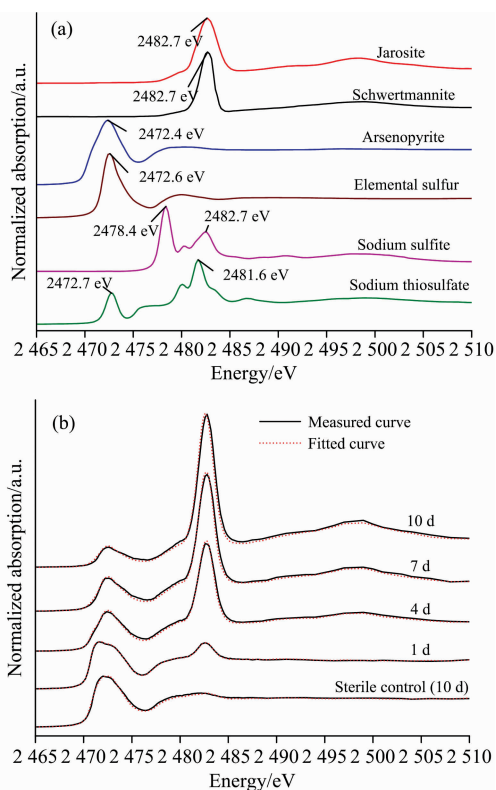


图 7 含硫标准样品 (a), 砷黄铁矿生物浸出不同时间和无菌对照组化学作用 10 d 矿相的 S 的 K 边 XANES 光谱 (实线) 以及对应的拟合谱 (虚线) (b)

Fig. 7 Normalized S K-edge XANES spectra of reference samples (a), and the measured spectra (solid line) and fitted spectra (dotted line) of arsenopyrite residues bi-oleached by *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* at different times and in the sterile control at day 10 (b)

7.1%增加至第 10 d 的 23.5%和 57.9%。对于无菌对照实验组,经过 10 d 的化学作用,只有少量的砷酸铁(6.2%)生成。雌黄与砷酸铁的形成过程可用式(5)和式(6)表示^[9, 22]。

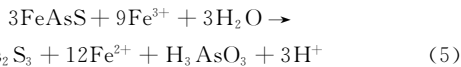


表 3 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* 浸出砷黄铁矿过程中矿相 S 的 K 边 XANES 光谱 LC 拟合结果

Table 3 The fitted results of S K-edge XANES spectra of residues bioleached by *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* at different times and in the sterile control experiment at day 10 (b)

Samples	Percentage of contribution of standard spectra (%)				
	Arsenopyrite	Sulfur	Thiosulfate	Schwertmannite	Jarosite
Sterile control	92.2	7.8	—	—	—
1 day	89.4	—	—	4.5	6.1
4 day	52.2	11.6	4.7	10.2	21.3
7 day	26.1	22.4	4.3	12.6	37.4
10 day	15.3	23.7	3.5	11.3	46.2

2.5.3 S 的 K 边 XANES 分析

图 7(a)为不同含硫标准物质的 S 的 K 边 XANES 光谱。

References

- [1] Brierley C L, Brierley J A. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2013, 97(17): 7543.
- [2] Bulaev A G, Kanayeva Z K, Muravyov M I, et al. *Advanced Materials Research*, 2015, 1130: 459.
- [3] Benzaazoua M, Marion P, Robaut F, et al. *Mineralogical Magazine*, 2007, 71(2): 123.
- [4] Walker F P, Schreiber M E, Rimstidt J D. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(7): 1668.
- [5] Deng S, Gu G, Wu Z, et al. *Chemosphere*, 2017, 185: 403.
- [6] Schaufuss A G, Nesbitt H W, Scaini M J, et al. *American Mineralogist*, 2000, 85: 1754.
- [7] Sand W, Gehrke T, Jozsa P G, et al. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2): 159.
- [8] Mcguire M M, Jallad K N, Ben-Amotz D, et al. *Applied Surface Science*, 2001, 178(1-4): 105.
- [9] Tuovinen O H, Bhatti T M, Biggam J M, et al. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, 60(9): 3268.
- [10] Fomchenko N V, Muravyov M I. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 133: 112.
- [11] Karamanev D G, Nikolov L N, Mamatarikova V. *Minerals Engineering*, 2002, 15 (5): 341.
- [12] Hug S J, Leupin O. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(12): 2734.
- [13] Zeng W M, Qiu G Z, Zhou H B, et al. *Bioresource Technology*, 2010, 101(18): 7068.
- [14] Jia F X, Yang Q, Liu X H, et al. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3260.
- [15] Ravel B, Newville M. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2010, 12(4): 537.
- [16] Jiang L, Zhou H Y, Peng X T, et al. *Minerals Engineering*, 2009, 22(1): 37.
- [17] Wiertz J V, Mateo M, Escobar B. *Hydrometallurgy*, 2006, 83(1): 35.
- [18] Qin W Q, Liu K, Diao M X, et al. *Hydrometallurgy*, 2013, 137: 53.
- [19] Wei X, Fang L C, Cai P, et al. *Environmental Pollution*, 2011, 159(5): 1369.
- [20] Shakirova L, Grube M, Goodacre R, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2013, 64(3): 51.
- [21] Mikhlin Y, Tomashevich Y. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, 32(1): 19.
- [22] Márquez M A, Ospina J D, Morales A L. *Minerals Engineering*, 2012, 39 (12): 248.

图 7(b)表明,砷黄铁矿生物浸出过程中,矿相的 S 的 K 边 XANES 光谱在 2 472.4 eV 处属于(负一价 S^{1-})的吸收峰强度逐渐减弱,而在 2 482.7 eV 处属于 SO_4^{2-} 的吸收峰逐渐增强。LC 拟合结果(表 3)表明,经过 10 d 的生物作用,矿渣中砷黄铁矿、 S^0 、硫代硫酸盐、施氏矿物和黄钾铁矾的比例分别为 15.3%, 24.7%, 3.5%, 11.3%和 45.2%。对于无菌对照实验组,经过 10 d 的化学作用,除砷黄铁矿外只拟合到少量的 S^0 (7.8%)。该结果表明,硫在砷黄铁矿生物浸出过程中的形态转化路径为: $\text{S}^{1-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ 。

3 结 论

(1)相对于无菌化学浸出体系,砷黄铁矿的溶解速率在 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* 的作用下明显提高,铁/砷/硫化学形态转化快速复杂。为满足矿物表面的能量需求,吸附菌 EPS 倾向于合成更多的蛋白质、多糖和糖醛酸。

(2)生物浸出体系中,砷在溶液中以 As(V) 为主,在固相中砷的形态包括 As(III) (雌黄)和 As(V) (砷酸铁)。菌对 Fe^{2+} 的快速氧化,保证了体系中较高的 ORP(氧化还原电位)值,促使 As(III) 向 As(V) 转化。

(3)黄钾铁矾和砷酸铁的形成均为产酸反应,是生物浸出后期 pH 降低的主要原因;能源缺乏和砷的毒害作用使得菌的表观铁硫氧化降低, S^0 大量累积,最终与黄钾铁矾、砷酸铁和雌黄形成致密覆盖物,阻抑砷黄铁矿溶解。

Fe, As and S Speciation Transformation During Arsenopyrite Bioleaching Based on Spectral Analysis Technology

CHEN Hong-ru¹, ZHANG Duo-ru¹, NIE Zhen-yuan^{1*}, ZHENG Lei², ZHANG Li-li³, YANG Hong-ying¹, XIA Jin-lan¹

1. Key Lab of Biometallurgy of Ministry of Education, School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

2. Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai 201204, China

4. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract In the present study, the bioleaching of arsenopyrite by the moderately thermoacidophilic strain *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* YN-22 was investigated based on iron, arsenic, and sulfur speciation analysis by synchrotron radiation As/S K-, and Fe L- edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy, X-ray diffraction (SR-XRD), accompanied by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) with the determination of the leaching parameters. The results showed that the presence of bacteria significantly promoted the dissolution of arsenopyrite, and dissolved As and Fe in the bioleaching solutions mainly existed as As(V) and Fe³⁺, while were mainly As(III) and Fe²⁺ in the chemical leaching. Extracellular polymeric substances (EPS) plays a critical role in the interactions between bacteria and minerals during bioleaching, and the FTIR analysis of the EPS showed that the contents of protein and polysaccharides of the adhered cells were higher than those of the free cells. Results of SEM showed that the surface of the arsenopyrite was gradually corroded, and some secondary products were formed during bioleaching, while for the sterile control experiment, the mineral surface was only slightly corroded, and only a few products were found after 10 days of chemical leaching. The results of SR-XRD showed that elemental sulfur (S⁰), jarosite and ferric arsenate were detected after day 4, and gradually developed into the main components of the residues in the bioleaching experiment. Fe L-edge XANES analysis showed that during the bioleaching of arsenopyrite by *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, the Fe(II) species was gradually converted to Fe(III) species with time. As K-edge XANES analysis showed that valences of arsenic in the bioleached residues included As(-I), As(III) and As(V), the fitted results of the As K-edge XANES spectra showed that the residue composition of arsenic species for the same leached time(10 days) consisted of 18.6% arsenopyrite, 23.5% orpiment and 57.9% ferric arsenate in the bioleaching assay, and of 93.8% arsenopyrite and 6.2% ferric arsenate in the chemical leaching. The fitted results of the S K-edge XANES spectra showed that after 10 days bioleaching, the residue composition of sulfur species consisted of 15.3% arsenopyrite, 23.7% S⁰, 3.5% thiosulfate, 11.3% schwertmannite and 46.2% jarosite, while only a small amount of S⁰(7.8%) was found as the sulfur intermediate at day 10 in the sterile control experiment. Based on these results, it could be concluded that the chemical speciation transformation of iron, arsenic and sulfur were performed in the pathways: Fe(II)-Fe(III), As(-I)-As(III)-As(V), and S⁻→S⁰→S₂O₃²⁻→SO₄²⁻, respectively. Based on the observations of leaching behavior, it was found that as a massive accumulation of S⁰, jarosite, ferric arsenate, and As₂S₃ occurred the dissolution of arsenopyrite was severely hindered. Moreover, the formation of thiosulfate-like species during bioleaching indicated that arsenopyrite was dissolved in the similar way to that of pyrite.

Keywords X-ray absorption near edge structure; Arsenopyrite; *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*; Bioleaching; Speciation transformation

(Received Jan. 25, 2019; accepted Apr. 27, 2019)

* Corresponding author