

微生物影响硅酸盐矿物风化作用的模拟试验

连 宾^{1,3}; 陈 骏¹; 傅平秋²; 刘丛强²; 陈 焯³

(1. 南京大学 地球科学系, 南京 210093 2. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002 3. 贵州省 发酵工程与生物制药重点实验室, 贵阳 550003)

摘要: 研究了硅酸盐细菌对矿物的风化作用。选用土壤中常见的钾长石、伊利石等矿物作为细菌风化作用的对象, 通过在含有矿物颗粒的无氮培养基中培养硅酸盐细菌, 使其在培养液中与矿物颗粒发生相互作用, 再取样并处理后进行电镜观察和 X 射线衍射分析。电镜观察结果表明细菌对矿物试样表面确实发生了溶蚀作用, 被细菌作用后的矿粉, 颗粒浑圆, 边缘模糊不清, 表面呈凹凸不平状, 矿物颗粒被大量的菌体物质所覆盖。用 X 射线衍射分析检测到细菌对具不同晶体结构矿物的“选择性”破坏作用, 在有多种矿物同时存在的情况下, 细菌对较易分解的矿物破坏作用速度较快。结合矿物学与微生物学相关知识, 初步分析了细菌培养液中细菌与矿物界面之间的相互作用以及土壤生态系统中矿物的生物风化作用过程。

关键词: 微生物; 硅酸盐矿物; 生物风化作用

中图分类号: Q939.99

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493(2005)02-0181-06

1 前言

生物对矿物的风化作用主要是指生物的生长繁殖及其代谢产物使矿物中一部分物质溶解淋失, 另一部分物质残留, 低价元素矿物被氧化成高价元素矿物的过程, 特别是表现为对矿物溶解速率的影响。然而, 在自然界很难严格区分哪些是属于生物的风化作用, 哪些是非生物的风化作用。鉴于微生物与矿物种类或组成均极为复杂, 为更清楚的说明某一矿物的生物风化作用机制, 有必要首先开展试验条件下特定的微生物对矿物的风化作用研究。微生物对矿物的风化作用既是重要的理论研究课题, 也与经济发展密切相关(谢先德等, 2001; 朱显谟, 1994)。陈丰(2001)曾撰文指出, 从生物体内的矿物到生物与矿物的相互作用有着广阔的研究空间, 是 21 世纪矿物学重大发展趋势之一。诸如土壤的形成与演化、土壤肥力的形成、植物的矿物营养、矿物的生物淋滤、石质文物的保护、金属的富集与成矿作用等都与微生物对矿物的风化作用有关(谢先德

等, 2001; 丁梧秀等, 2004; 王丽琴等, 2004; 袁欣等, 2000; 朱显谟, 1994; 刘良梧和龚子同, 2000; 刘长龄和覃志安, 1999)。本文选用硅酸盐细菌为试验菌种, 试图从细菌对伊利石和钾长石的溶蚀作用、细菌作用对矿物组分含量变化的影响来探讨细菌对矿物风化作用的过程和机制。

2 材料及方法

2.1 培养基组成

选用硅酸盐细菌无氮培养基(连宾, 1998), 各种测试培养基根据研究需要分别添加 0.5% 伊利石、钾长石或金沙矿粉配成。

2.2 供试矿样特征

钾长石: 样品取自新疆南天山阿尔泰西北大哈拉苏伟晶岩脉中。该伟晶岩处于石炭系变质岩(石榴子石片岩)内, 呈浅肉红色, 玻璃光泽, 解理发育。根据 X 射线衍射结果得出其矿物组成为: 钾长石 83%; 钠长石 17%。

伊利石: 该伊利石粘土岩产于贵州金沙岚头的

收稿日期: 2005-02-16 改回日期: 2005-04-06

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX3 SW-140); 中国科学院环境地球化学国家重点实验室开放基金(HDH010901)

作者简介: 连宾, 1964年生, 男, 博士后, 教授, 主要开展土壤微生物和地质微生物方面的研究工作。E-mail: bin2368@vip.163.com

二叠系梁山组中,岩石呈灰绿色片状或灰黑色块状,其矿物晶体微细。经电镜观察,其粒径为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。晶体呈片状或条板状。经X射线衍射鉴定及矿物定量分析,该粘土岩的矿物组成为:钾长石 $4\ 13\%$,

伊利石 $89\ 09\%$,斜长石 $2\ 54\%$,锐钛矿 $1\ 37\%$,方解石 $2\ 86\%$ 。

金沙矿粉:采于贵州省金沙县城郊。

以上各样品的化学分析结果见表1。

表1 试验矿样的化学分析结果 ($w_B\ \%$)

Table 1 Results of chemical analysis for mineral samples

样品名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	FtO	Loss	Total
钾长石	65.76	18.85	11.71	3.17	<0.01	0.006	0.02	0.001	0.010	<0.001	0.1	0.34	99.98
伊利石	45.43	34.17	9.48	0.37	0.28	0.65	0.42	0.27	0.11	0.95	0.26	7.09	99.48
金沙矿粉	58.27	21.63	4.34	0.48	0.014	2.14	6.21	0.089	/	0.93	/	5.40	99.50

2.3 细菌对矿物试样表面的溶蚀作用观察

分别以钾长石和伊利石为矿源的培养液培养硅酸盐细菌,并设对照,即培养液中接入等量的灭活种子液(接种量为 2%)。在 $28\sim 30\ ^\circ\text{C}$ 条件下,静置培养 $10\sim 15\ \text{d}$ 作为电镜观察之材料,制样的具体方法是:从培养液下部取1滴细菌-矿物复合体样品置电镜样品支撑铜网上,自然晾干后供电镜观察用。作者选用JEM-2000FX II型电子显微镜(配备EM-ASID20扫描附件,以及Oxford Link SIS型能谱仪)来观察细菌对钾长石、伊利石等试样表面的溶蚀作用。

2.4 细菌作用对矿物组分含量的影响

配制硅酸盐细菌培养液,其中的矿物材料采用伊利石或金沙矿粉。实验分接种(每 $100\ \text{mL}$ 培养液接入 $2\ \text{mL}$ 种子液)及对照(接入灭活的 $2\ \text{mL}$ 种

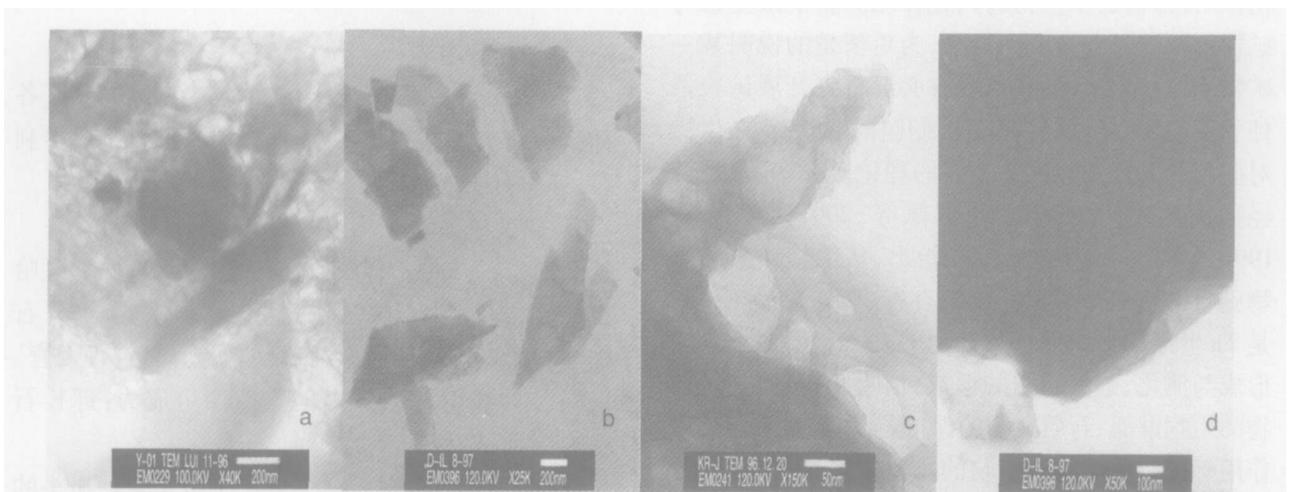
子液)两种处理,细菌在 $28\sim 30\ ^\circ\text{C}$ 的培养条件下分别培养 $7\ 50$ 及 $90\ \text{d}$ 后,倾去上清液,将下部的复合体在低于 $80\ ^\circ\text{C}$ 的条件下烘干,混合后取样进行X-射线粉晶衍射分析。根据X射线衍射结果,计算各样品中主要矿物的质量分数。

3 结果及讨论

3.1 细菌对伊利石和钾长石的溶蚀作用

在不同放大倍数下观察细菌作用后的矿物形态,图1a和图1c示硅酸盐细菌对伊利石和钾长石矿物的溶蚀作用结果,图1b和d示未被细菌作用之伊利石和钾长石。

图1的a和c显示被细菌作用后的矿粉,颗粒浑圆,边缘模糊不清,表面呈凹凸不平状,矿物颗粒被大量的菌体物质所覆盖。而未被细菌作用之矿物



a 被细菌作用之伊利石 (illite acted by bacteria) ($\times 40\text{K}$); b 未被细菌作用之伊利石 (illite not acted by bacteria) ($\times 25\text{K}$); c 被细菌作用之钾长石 (feldspar acted by bacteria) ($\times 150\text{K}$); d 未被细菌作用之钾长石 (feldspar not acted by bacteria) ($\times 50\text{K}$)

图1 硅酸盐细菌对伊利石和钾长石矿物的溶蚀作用

Fig 1 Illite and feldspar weathering by silicate bacteria

晶形发育较好, 棱角分明, 伊利石呈薄片状或条状(图 1b)。在图 1 中还可见到细菌有机物质(可能是多糖)渗入到钾长石颗粒的间隙中(图 1c)。而未被细菌作用之钾长石呈棱角状, 晶体表面较为平整光滑(图 1d)。

对比上述观察结果, 细菌对伊利石和钾长石矿粉表面产生了溶蚀作用。硅酸盐细菌对矿物表面的溶蚀作用首先发生在其表面最脆弱的部位, 如棱角或微裂隙处。进一步推测这种作用的过程首先发生在矿粉颗粒的表面, 并逐渐向纵深推进。

一般来说, 微生物的风化作用包括直接作用(细胞对矿物的溶蚀作用及机械破坏作用)、间接作用(通过分泌化学物质对矿物产生化学降解作用)以及这两种作用的综合。本项试验表明, 细菌对矿物的风化作用可大致分成几个阶段: (1)细菌生长并与矿物颗粒形成接触; (2)在接触处产生粘附力, 这种粘附力由于细菌分泌胞外多聚物而得到加强; (3)矿物发生外形甚至结构的变化。硅酸盐细菌在无氮培养液中可分泌大量粘性物质从而易于与矿物颗粒的粘附, 粘附强度则主要取决于细菌与矿物两接触体之间形成微接触的数目和作用在两接触体之间的结合力的大小以及矿物材料的结构。细胞表面的粘性物质如多糖的侧链倾向于暴露更多与矿物表面接触的位点, 因而增加伸展的程度和速率都可导致更大的表面活性。

细菌细胞是最基本的粘附器官, 促进细胞粘附的作用力有: 化学键(可细分为静电、共价键和氢键)和范德华力, 细胞间的粘附大概作用在 $0.2 \sim 0.4 \text{ nm}$ 距离内, 由于细胞是有活性的个体, 粘附的相互作用不仅在细胞之间产生, 而且也在细胞产生的并输送到表面的粘性物质之间产生, 如蛋白聚糖、

粘多糖、蛋白质和磷脂等(Chen Ye and Lian Bin 2005)。在细菌与矿物表面之间存在的各种作用力的帮助下, 使细菌与矿物颗粒之间的结合得到加强, 随着参与相互粘附作用的细菌及矿物颗粒数量的增加, 使之逐渐形成稳定的、难于分开的复合体(图 2), 显然在此复合体内部由于细菌的不断生长会造成对矿物表面的机械蚀刻作用, 并留下生物风化作用的痕迹。此外, 细菌培养液环境是具有化学的、电的和力学活性的特殊环境, 细菌与矿物的界面之间存在很多化学反应和生物力学的动力学过程, 它们的相互作用可影响彼此之间短期或永久的构象与结构的变化并最终导致矿物被溶蚀及矿物组分含量发生变化。细菌培养液中细菌与矿物的界面之间相互作用可用图 3 表示。

3.2 细菌作用对矿物组分含量的影响

根据 X 射线衍射结果, 计算伊利石试样中各矿物的质量分数(表 2)。

实验结果显示, 随培养时间的延长, 每个试验样品中伊利石矿物相对含量有逐渐减少的趋势, 而钾长石矿物的相对含量有逐渐增加的趋势, 此结果说明在细菌对矿物的作用过程中, 具层状结构伊利石比具架状结构钾长石更易被细菌所破坏, 即细菌更易对伊利石矿物产生破坏作用, 这与原先从化学测

表 2 硅酸盐细菌作用不同时间伊利石试样中主要矿物的质量分数 ($w_B, \%$)

Table 2 The relative contents of major minerals in illite at different incubation times

培养时间 /d	伊利石	锐钛矿	钾长石	方解石
7	89.03	3.22	4.17	2.98
50	85.62	2.67	6.81	1.53
90	83.80	1.96	7.12	3.90

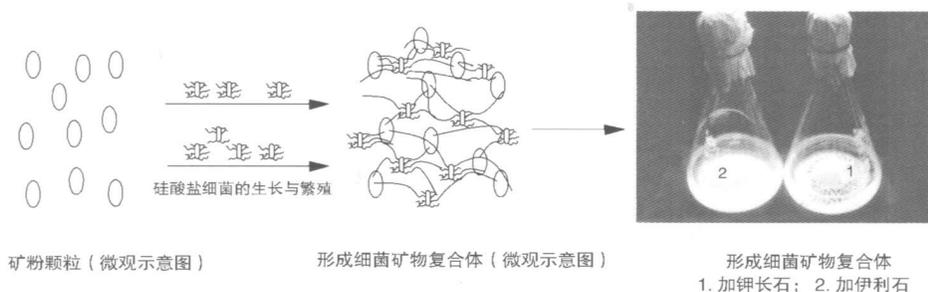


图 2 硅酸盐细菌在无氮培养基中形成的细菌-矿物复合体

Fig. 2 The bacterium mineral complex formed in nitrogen free medium

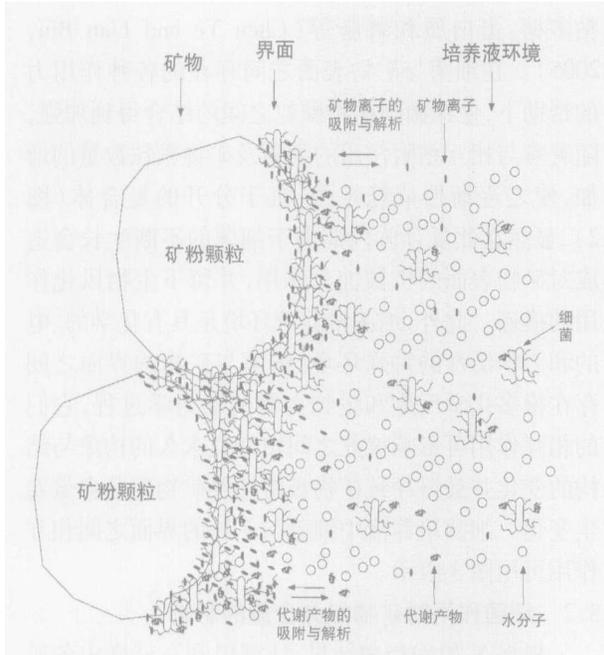


图 3 细菌培养液中细菌与矿物的界面之间相互作用

Fig 3 Interaction between bacteria and the mineral surface in the culture

定结果得出的结论是一致的(连宾, 1998)。此外, 钾长石矿物风化作用产物也包括伊利石, 但这部分矿物也可能被风化或部分被风化。

为排除上述结论的偶然性, 作者选用金沙矿粉进行验证, 实验方法同上(培养时间取 30 d)。根据 X-射线衍射结果, 计算各样品中主要矿物的质量分数, 结果见图 4。

上述结果同样说明在有多种矿物同时存在的情况下, 细菌对较易分解的矿物破坏作用速度较快, 显然这是由于矿物晶体结构的差异所造成的, 在这些矿物转变的过程中, 矿物的结构只是局部地由于微生物

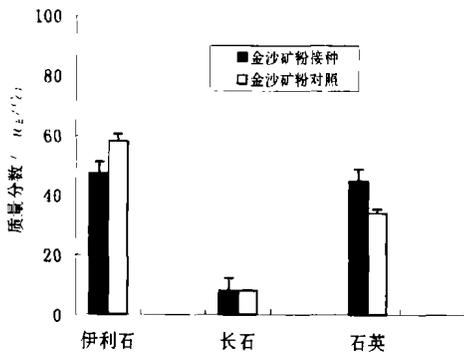


图 4 细菌作用后金沙矿粉试样中主要矿物的质量分数

Fig 4 The relative percentage of major minerals in the Jinsha sample after bacterial action

的侵袭而转化。已经证明硅酸盐细菌所形成的细菌-矿物复合体对有机酸及一些无机离子具有明显的吸附作用, 可以作为微生物絮凝剂用于污水处理中 (Chen Ye and Lian Bin 2005; Lian et al, 2004; 陈焯等, 2004)。在硅酸盐细菌培养基中, 细菌-矿物复合体主要吸附细菌自身分泌的代谢产物, 但在土壤环境中, 则除吸附其自身代谢产物外, 还包括其周围的有机、无机物质。吸附作用的结果, 促使大量酸根离子及其它离子集中在细菌-矿物复合体中, 从而导致该复合体微区域的变化(图 3), 这些变化无疑对复合体中矿物的破坏作用及交代作用产生重要影响, 如半径较小的 H^+ 在被复合体吸附后, 就有可能进入伊利石矿物的层间域中, 从而为 K, Na, Fe, Mn, Ca, Mg 等离子的释放创造良好的空间条件(连宾, 1998)。在自然界土壤生态系统中微生物风化作用的产物——矿物元素可以很快被植物吸收, 植物的茂盛生长又反过来促进微生物生长及包括微生物在内的生物风化作用(如植物、微生物、土壤动物甚至是人类的活动), 事实上这样的作用在自然界每时每刻都在发生, 但由于气候、湿度等环境因素的影响, 致使矿物生物风化作用的强度与速度不尽相同, 从而导致土壤中的矿物组成及含量的明显差异。土壤生态系统中矿物的生物风化作用过程的流向见图 5。

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, 在生物的作用下, 矿物所发生的变化应该是逐步的, 从量变到质变的过程, 各种因素互相促进, 互相影响, 协同作用(连宾, 2002)。可以预计, 随着培养时间的延续, 细菌的生长将对其中矿物组分含量的变化继续产生作用。本项结果也从一个侧面说明自然界中生物的活动不仅影响矿物风化, 还将影响新生矿物的形成和生长。

4 小结

在本项研究中, 采用高分辨电子显微镜直观地观察到细菌对矿物试样表面的溶蚀作用, 用 X-射线衍射分析检测到细菌对矿物的“选择性”破坏作用, 分析讨论了微生物对矿物风化作用的机理, 为进一步研究矿物的生物风化作用提供了基础资料。

矿物是土壤的骨架, 而土壤是微生物的大本营, 可以说微生物与矿物之间的相互作用无时不在发生

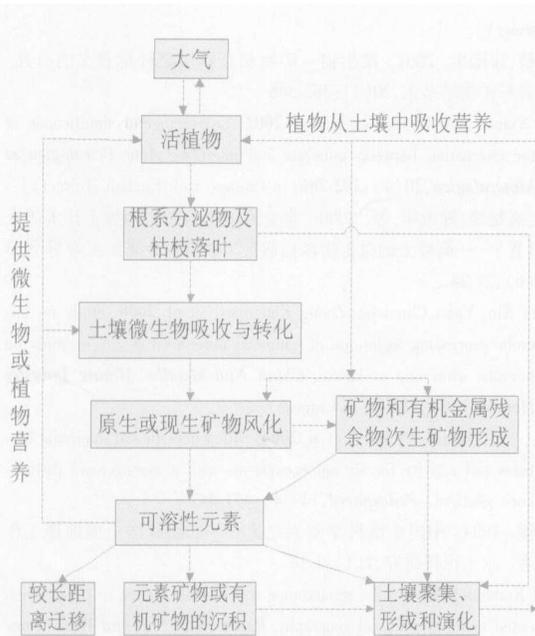


图 5 土壤生态系统中矿物的微生物风化作用

Fig 5 Weathering of minerals by microorganisms in soil ecosystem

着 (Bolter 2004; Zhang et al., 2004)。微生物行使其对矿物的溶解作用可能有利于微生物的生存, 因为某些矿物与微生物获得矿质养料、能源、作为呼吸作用最终电子受体或增加其在微生物群落中的竞争性有关 (Ehrlich 1996)。微生物-矿物的相互作用是地球上广泛发生的一种地质作用, 它直接导致矿物的溶解和沉淀, 并进而对环境产生重要的影响 (谢先德, 2001)。微生物对矿物的风化作用已经涉及到理论研究的多个领域和经济建设的多个部门, 与土壤的演化、植物的生长、微生物成因的矿床形成以及矿物的生物加工等方面密切相关。如: 黄土高原由于干旱-半干旱的自然条件和埋藏型古土壤的特点, 其中生物风化作用可能具有特别的意义, 然而过去对这方面的关注不够, 初步试验已显示出黄土风化过程中细菌的活动非常明显, 进一步研究有可能揭示新的现象 (Hu et al., 2004)。此外, 微生物对岩石矿物的风化作用是土壤演化的主要动力之一, 土壤中有益微生物的含量是代表土壤肥力的重要指标, 土壤矿物的微生物风化作用为植物的生长提供了大量的矿物元素。另外, 有些矿床 (硫化物、氧化物和碳酸盐等) 主要是微生物成因的, 利用一些微生物来提取低品位矿石中的铜和铀已经得到了实际应用 (Rawling & Dwyer, 1995)。由微生物与矿物相互作用研究派生

出来的微生物矿物学 (连宾, 1999) 正在日益引起学术界的广泛重视。人们有理由相信深入探讨微生物对矿物的风化作用机理及条件, 开发微生物矿物资源 (包括微生物矿床) 并应用于石油、煤炭、化工、冶金、建筑、环保和农业等部门, 促进矿物元素健康的生物地球化学循环, 将为有关的理论研究和经济发展做出贡献。

致谢: 本文得到江苏省重点学科——地球化学学科建设项目的资助。

参考文献 [References]:

- Bolter M. 2004. Soil An extreme habitat for microorganisms *Pedosphere* 14 (2): 137-144
- 陈丰. 2001. 二十一世纪的矿物学. 矿物学报, 21(1): 1-13.
- [Chen Feng 2001. Mineralogy in the 21st century. *Acta Mineralogica Sinica* 21(1): 1-13 (in Chinese with English abstract)].
- 陈焯 陈勤怡, 连宾. 2004 啤酒厂废水的生物处理. 食品科学, 25 (10): 148-150.
- [Chen Ye, Chen Qinyi and Lian Bin 2004 Treatment of brewery wastewater with microbial flocculant *Food Science* 25 (10): 148-150 (in Chinese with English abstract)].
- Chen Ye and Lian Bin 2005. Study on the flocculability of chromium ion by bacillus mucilaginosus GY03 strain. *Pedosphere* 15(2): 225-231
- 丁梧秀, 陈建平, 冯夏庭, 等. 2004 洛阳龙门石窟围岩风化特征研究. 岩土力学, 25(1): 145-148
- [Ding wuxiu, Chen Jianping, Feng Xiaoting et al 2004 Study on characteristics of surrounding rock in Longmen cavern. *Rock and Soil Mechanics* 25(1): 145-148 (in Chinese with English abstract)].
- Dwyer K K, Mathur T. 1995 Biobleaching our experience *Hydrometallurgy* 38: 99-109
- Ehrlich H L. 1996 How microbes influence mineral growth and dissolution *Chemical Geology* 132: 5-9
- Hu X F, Lu H Y, Xu Q, et al 2004 Red ratings for best paleosol sequences on China's Loess Plateau and their paleoclimatic implications *Pedosphere* 14 (4): 433-440
- 连宾. 1998. 硅酸盐细菌 GY92 对伊利石矿粉释钾作用研究. 矿物学报, 18(2): 234-238
- [Lian Bin 1998 A study on how silicate bacteria GY92 dissolves potassium from illite *Acta Mineralogica Sinica* 18 (2): 234-238 (in Chinese with English abstract)].
- 连宾. 1999. 微生物矿物学及其应用. 地质地球化学, 27(1): 85-90.
- [Lian Bin 1999 A brief introduction to microbial mineralogy and its application *Geology-Geochemistry* 27 (1): 85-90 (in Chinese with English abstract)].
- Lian Bin, Chen Ye, Yuan Sheng et al 2004. Study on the flocculability of metal ions by bacillus mucilaginosus GY03 strain *Chinese Journal of Geochemistry* 23(4): 380-386
- 连宾, 付平秋, 莫德明, 刘丛强. 2002 硅酸盐细菌解钾作用机理的综合效应. 矿物学报, 22 (2): 179-183
- [Lian Bin, Fu Pingqiu, Mo Deming and Liu Congqiang 2002. A comprehensive effect of silicate bacteria potassium release mechanism. *Acta Mineralogica Sinica* 22 (2): 179-183 (in Chinese with English abstract)].

- hensive review of the mechanism of potassium releasing by silicate bacteria. *Acta Mineralogica Sinica* 22 (2): 179-183 (in Chinese with English abstract).
- 刘长龄, 覃志安. 1999 论中国岩溶铝土矿的成因与生物和有机质的成矿作用. *地质找矿论丛*, 14(4): 24-28.
- [Liu Changling and Qin Zhi'an 1999. On origin of karst bauxite in China and biorganic metallogenesis *Contributions to Geology and Mineral Resources Research* 14(4): 24-28 (in Chinese with English abstract)].
- 刘良梧, 龚子同. 2000 古红土的发育与演变. *海洋地质与第四纪地质*, 20(3): 37-42.
- [Liu Liangwu and Gong Zitong 2000. Development and evolution of red paleosols *Marine Geology & Quaternary Geology* 20(3): 37-42 (in Chinese with English abstract)].
- Rawlings D E, Dew D and Plessis C D. 2003. Bimetalization of metal containing ores and concentrates *Trends in Biotechnology* 21: 38-44.
- 王丽琴, 党高潮, 赵西晨, 等. 2004 加固材料在石质文物保护中应用的研究进展. *材料科学与工程学报*, 16(5): 58-63.
- [Wang Liqin, Dang Gaochao, Zhao Xichen, et al 2004. Research progress in reinforcing materials of historic stones *Journal of Materials Science & Engineering* 16(5): 58-63 (in Chinese with English abstract)].
- 谢先德, 张刚生. 2001 微生物-矿物相互作用之环境意义的研究. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 382-386.
- [Xie Xiande and Zhang Gangsheng 2001. Environmental significance of the interaction between minerals and microbes *Acta Petrologica et Mineralogica* 20(4): 382-386 (in Chinese with English abstract)].
- 袁欣, 袁楚雄, 钟康年, 等. 2000 非金属矿物的微生物加工技术研究(IV)——高岭土的微生物增白研究. *中国非金属矿工业导刊*, 3(6): 21-24.
- [Yuan Xin, Yuan Chuxiong, Zhong Kangnian, et al 2000. Study on microbe processing technique of nonmetal minerals (IV) —— study on microbe whitening of kaolin *China NonMetallic Mining Industry Herald* 3(6): 21-24 (in Chinese)].
- Zhang W J, Feng J X, Wu J et al 2004. Differences in soil microbial biomass and activity for six agroecosystems with a management disturbance gradient *Pedosphere* 14(4): 441-447.
- 朱显谟. 1994 中国土壤科学复兴之道——献给我国土壤地理工作者. *水土保持研究*, 1(1): 1-10.
- [Zhu Xianmu 1994. On the renaissance way of soil science in China Presented to workers of soil geography. *Research of Soil and Water Conservation*, 1(1): 1-10 (in Chinese with English abstract)].

Weathering of Silicate Minerals by Microorganisms in Culture Experiments

LIAN Bin^{1,3}, CHEN Jun¹, FU Ping-qiu², LU Cong-qiang² and CHEN Ye³

(1. Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093 China; 2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. Guizhou Provincial Key Laboratory of Fermentation Engineering and Bio-pharmaceutics, Guizhou University, Guiyang 550003 China)

Abstract Interactions between microorganisms and minerals take place widely on the Earth, which lead to dissolution or precipitation of minerals and thus play an important role in the natural environment and economic development. The study of mineral weathering by microorganisms involves many fields and disciplines. Furthermore, weathering of minerals is related to the formation and evolution of soil, development of vegetation and formation of mineral deposits. This paper focuses on mineral weathering by silicate bacteria. Potassium feldspar, illite and other common minerals were selected for this study. These minerals were incubated in nitrogen-free medium containing bacteria. During incubation, samples were collected from the culture and analyzed using X-ray diffraction and electron microscope. The results showed that the bacteria indeed eroded the surface of the testing minerals, which were characteristic of round shapes and uneven surface. The mineral particles were covered with numerous bacteria. Furthermore, bacteria selectively degraded different minerals due to difference in mineral crystal structure. In the absence of bacteria, minerals remained intact, which were characterized by sharp edges and corners. The mechanisms of mineral weathering by silicate bacteria were also discussed.

Key words microorganisms; silicate minerals; biological weathering