

文章编号 :0529-6579(2000)04-0110-04

微生物及有机酸对风化壳中 REE 的溶出实验^{*}

陈炳辉¹, 徐文烈², 黄丽玫³, 毋福海³, 刘琥琥³

(1. 南京大学地球科学系, 江苏 南京 210093;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275 ;3. 广东药学院, 广东 广州 510224)

摘 要 :对广东清远龙颈稀土矿 2 个花岗岩风化壳剖面不同深度的样品进行微生物培养, 发现在 0.2~10 m 深度的样品均有微生物存在. 微生物的种属有球菌、杆菌、放线菌和真菌. 利用所培养的球菌、杆菌、放线菌和真菌 4 种微生物及草酸、酒石酸、柠檬酸和苹果酸 4 种有机酸以不同的水岩比对风化壳样品进行浸泡实验, 并以蒸馏水进行对比. 结果表明 4 种微生物以及苹果酸和柠檬酸可加速稀土元素从样品中溶出, 而且随着水岩比的增大, 稀土元素的溶出量明显增加. 实验结果说明微生物和某些有机酸对风化壳中稀土元素的活化迁移具有积极的贡献.

关键词 :微生物;有机酸;稀土元素;风化壳;溶出作用

中图分类号 :P593;P618.7 **文献标识码** :A

花岗岩类风化壳中稀土元素的地球化学在国内外已有许多研究^[1~5]. 近年来发现风化壳中存在的有机质对稀土元素的迁移和富集起了不可忽视的作用^[6]. 作者曾对广东共和稀土矿花岗岩风化壳剖面中的微生物及其对稀土元素迁移富集作用进行了研究, 结果表明微生物对稀土元素在风化条件下的迁移和富集有重要的影响^[7]. 本文进一步对广东清远龙颈稀土矿的风化壳剖面进行微生物培养. 利用所培养的微生物, 并选择几种有机酸, 对风化壳样品进行了稀土元素的溶出实验研究. 研究结果有利于提高稀土元素的表生地球化学理论研究水平, 对华南大量此类停采稀土矿山的环境保护也可提供有益的资料.

1 材料与方法

1.1 样品的采集和微生物的培养

在广东清远龙颈稀土矿 2 个停采的花岗岩风化壳人工剖面进行采样, 采样点离地表的深度及其在风化壳中的层位如表 1 所示. 在每个采样点先挖开 1 个高、宽和深各约 50 cm 的小洞, 点燃蘸工业酒精的脱脂棉对采样洞口、采样不锈钢管、小铲等进行消毒. 然后用不锈钢管再插入洞内 50 cm, 采集样品约 5 g, 直接装进 Amies 运送培养基内, 密封. 再用采样小铲另取约 1 kg 样品, 装入采样袋内.

^{*} 基金项目 :广东省自然科学基金资助项目(960042)

收稿日期 :1999-08-11; 作者简介 :陈炳辉(1964~), 男, 副教授, 南京大学 97 级博士生.

表 1 采样位置及风化层描述

Tah 1 Sampled positions and description of the weathering layers

剖面编号	样号	采样深度/m	层位	层位描述
I	5	0.2	表土层	表土层:黑褐-黄褐色,主要由腐殖质和
	4	3	全风化层上部	粘土组成,无花岗岩外貌.
	3	6	全风化层中部	全风化层:灰白-浅褐红色,保留花岗岩外
	2	8	全风化层下部	貌,但结构疏松,手捏易碎,主要由
	1	10	半风化层	粘土矿物、长石和石英组成.
II	4	0.2	表土层	半风化层:与全风化层逐渐过渡,其结构疏
	3	3	全风化层上部	松程度降低,手捏不易碎,除了粘土矿物和
	2	6	全风化层下部	石英外,长石含量增加,并出现有较多云母.
	1	9	半风化层	

采样后的第 2 天,取 Amies 运送培养基内的培养液各一环于普通营养琼脂及蔡氏培养基平板划线,于 37℃恒温培养箱内培养 2~3 d,再对培养出的菌落进行涂片和革兰氏染色,在显微镜下检查.根据菌落的颜色和形态,鉴定出的微生物如表 2 所示.可见,采样深度从 0.2~10 m 的所有样品均有微生物存在,其类型包括杆菌、球菌、放线菌和真菌.

表 2 样品中的微生物培养结果

Tah 2 Cultured microbes of the samples

剖面	样号	培养基类型	微生物类型 ¹⁾
I	5	普通营养琼脂	G ⁺ 球菌、G ⁺ 杆菌、G ⁻ 杆菌、放线菌
	5	蔡氏培养基	G ⁺ 球菌、G ⁻ 杆菌
	4	普通营养琼脂	G ⁺ 球菌、G ⁺ 杆菌、G ⁻ 杆菌、放线菌
	4	蔡氏培养基	G ⁺ 球菌、G ⁻ 球菌、放线菌
	3	普通营养琼脂	放线菌
	2	蔡氏培养基	真菌
	1	普通营养琼脂	G ⁺ 球菌、G ⁻ 球菌、G ⁺ 杆菌、G ⁻ 杆菌
II	4	普通营养琼脂	G ⁺ 球菌、真菌
	3	普通营养琼脂	G ⁺ 球菌、G ⁻ 杆菌、放线菌
	2	普通营养琼脂	G ⁺ 球菌、G ⁻ 球菌、放线菌
	1	普通营养琼脂	G ⁺ 球菌、真菌

1) G⁺指革兰氏阳性, G⁻指革兰氏阴性

用营养琼脂制成固体斜面后,取已鉴定为球菌及真菌的菌种于斜面上接种,然后于 37℃恒温培养箱内培养 48 h 之后,保存于 4℃冰箱中.

用营养琼脂制成半固体培养基后,接种已鉴定为杆菌的菌种作纯培养,于 37℃恒温培养箱内培养 48 h 后,保存于 4℃冰箱中.

用沙氏培养基制成固体斜面后,接种已鉴定为放线菌的菌种,于 20℃恒温培养箱内培养 48 h 后,室温下保存.

将来自 I 号剖面的全风化壳和半风化壳样品各 1 份进行等比例混合后,粉碎至过 200 目,备用.

1.2 实验方法

1.2.1 风化壳中的微生物对稀土元素溶出作用的实验 在 5 个 250 mL 的三角锥瓶中分别加入 200 mL 的牛肉浸出液(滤液), 高压消毒后, 各取上述纯培养获得的球菌、杆菌、放线菌和真菌 4 环于三角锥形瓶中, 制成相应的培养菌液和混合菌培养液. 然后将各三角锥瓶于 32 ℃ 的恒温摇床摇 3 d. 再分别吸各种培养液以及蒸馏水 10、25 和 50 mL 于 6 个三角锥瓶中, 并分别准确称取 0.500 0 g 的上述样品加入各三角锥瓶中, 构成 V (溶液, mL)与 m (样品, g)比(简称水岩比)分别为 20 :1, 50 :1 和 100 :1 的不同比例, 在室温条件下进行 10 d 的静态浸泡实验.

1.2.2 几种有机酸对风化壳中稀土元素溶出作用的实验 配制浓度均为 0.1 g/L 的草酸、酒石酸、柠檬酸和苹果酸 4 种有机酸溶液. 再分别吸取这 4 种有机酸溶液及蒸馏水 10、25 和 50 mL 于 5 个三角锥瓶中, 各加入 0.500 0 g 的上述备用样品, 分别构成 20 :1, 50 :1 和 100 :1 的不同水岩比, 在室温条件下进行 15 d 的浸泡样品实验.

2 结果与讨论

上述浸泡实验到期后, 将上清液过滤于三角锥瓶中, 加入 5 mL 硝酸, 1 mL 高氯酸消化至冒完白烟为止. 然后利用偶氮氯膦—mA 直接分光光度法测定溶液中的稀土元素含量, 计算获得各浸液对样品中稀土元素的溶出量, 结果如表 3 所示.

表 3 微生物和有机酸对风化壳样品中稀土元素的溶出量
Tah 3 Quantity of REE extracted by microbes and organic acids from the sample $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

水岩比	微生物						有机酸					
	球菌	杆菌	放线菌	真菌	混合菌	蒸馏水	草酸	酒石酸	柠檬酸	苹果酸	蒸馏水	
20 :1	7.49	5.75	12.49	7.00	7.22	2.00	9.25	4.90	9.67	60.76	7.49	
50 :1	20.61	23.50	17.38	17.37	22.51	13.00	12.25	8.75	12.50	230.24	10.00	
100 :1	28.73	34.98	47.03	44.99	35.00	27.49	34.49	36.21	68.77	474.48	35.98	

实验结果表明:

① 与蒸馏水相比, 各种菌液都可以加速稀土元素从样品中溶出. 在水岩比为 100 :1 时, 真菌和放线菌的作用较明显. 各菌液对稀土溶出量较大可能是微生物(如孢子, 菌丝等)可以直接吸附稀土元素或微生物新陈代谢过程中形成的有机酸与稀土元素配合形成了可溶性的配合物, 从而加速稀土元素从样品中浸出.

② 所实验的 4 种有机酸中, 以苹果酸的溶出量最大, 其次是柠檬酸; 与蒸馏水相比, 苹果酸和柠檬酸可以加速稀土元素从样品中溶出, 而草酸和酒石酸对稀土元素的溶出量与蒸馏水相近, 无明显的加速作用. 可见, 含羟基的羧酸对稀土元素的浸出量较大, 这可能与含羟基的羧酸与稀土形成的配合物稳定性较高有关.

③ 随着水岩比值的增加, 稀土元素的溶出量明显增大. 这可能是因为水岩反应主要发生在样品与溶液接触界面上. 随着水岩比的增大, 其接触界面增加, 因此加速了稀土元素的溶出.

④ 蒸馏水也可以使稀土元素从样品中溶出, 而且随着水岩比增大溶出量也增大. 这与表生条件下稀土元素在水溶液中可以形成稳定的水合离子有关.

总之,实验结果说明花岗岩风化壳中存在的微生物以及某些有机酸(如苹果酸和柠檬酸)可以加速稀土元素从风化壳中溶出,从而对风化壳中稀土元素的活化迁移作出积极的贡献.这在研究稀土元素的表生地球化学时值得重视.

本文得到南京大学顾连兴教授和广东药学院陈志澄教授的指导和帮助,谨此致谢!

参考文献:

- [1] 吴澄宇,黄典豪,郭中勋.江西龙南花岗岩风化壳中稀土元素的地球化学研究[J].地质学报,1989,63(4):349~362.
- [2] NESBITT H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. Nature, 1979, 279(17):206~210.
- [3] MIDDLEBURG J J, Van der WEIJDEN C H, WOITTEZ J R W. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks[J]. Chem Geol, 1988, 68:253~273.
- [4] GOUVEIA M A, PRUDENCIO M I, FIGUEIREDO M O. Behaviour of REE and other trace and major elements during weathering of granitic rocks[J]. Evora, Portugal Chem Geol, 1993, 107:293~296.
- [5] CONDIE K C, DENGATE J, CULLERS R L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front range[J]. Colorado, USA Geochim et Cosmochim Acta, 1995, 59(2):279~294.
- [6] CHEN Z C, YU S J, FU Q G, et al. Organic metallogeny of weathering crust RE deposits[J]. J Rare Earths, 1998, 16(1):60~67.
- [7] CHEN B H, WANG Z M, HUANG L M, et al. The microbial metallogeny of weathering crust REE deposits in South China[J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(Supp.):71~73.

An Experimental Study on the Effects of Microbes and Organic Acids on Dissolution of REE in the Weathering Crust of a Granite

CHEN Bing-hui^{*}, XU Wen-lie, HUANG Li-mei, WU Fu-hai, LIU Hu-hu

Abstract Microbes were cultured from samples collected in Qingyuan, Guangdong at various depths in 2 weathering profiles of a REE-bearing granite. The cultured microbes, found to exist at 0.2~10 m in the profiles, include coccus, bacillus, actinomyces and fungi. Experiments were made under room temperature by using solutions of the 4 cultured microbes and 4 organic acids including oxalic acid, tartaric acid, citric acid and malic acid to immerse the sample of the weathering crust, with various water/rock ratios. The results show that all the microbes and some organic acids such as malic acid and citric acid can accelerate the dissolution of REE from the sample of the weathering crust. The quantity of dissolved REE increase with the rise of water/rock ratio. This indicates that microbes and some organic acids play a positive role in the mobilization and migration of REE in the weathering crust.

Keywords microbes; organic acids; REE; dissolution; weathering crust

^{*} Department of Earth Sciences Nanjing University, Nanjing 210093, China