

2722-276 4

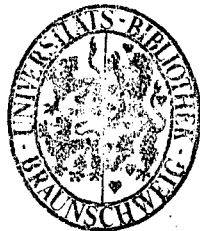
**Untersuchungen
zur bakteriellen oxidativen Auflösung
von Pyrit**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Karin Jens
aus Emden



INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1	<u>EINLEITUNG</u>	1
2	<u>MATERIAL UND METHODEN</u>	5
2.1	Chemikalien	5
2.2	Photometrische Bestimmung der Konzentrationen an gesamtem gelöstem Eisen und gelöstem 2-wertigem Eisen	5
2.2.1	Kalibrierung der Methode	5
2.2.2	Eisenbestimmung in den Proben	7
2.3	Photometrische Bestimmung der Sulfationen-Konzentrationen	7
2.3.1	Kalibrierung der Methode	7
2.3.2	Sulfatbestimmung in den Proben	8
2.4	Ionenchromatographische Bestimmung der Sulfatkonzentrationen	9
2.5	Herstellung von Schwefelsuspensionen	10
2.6	Titrimetrische Bestimmung der Säurebildung	12
2.7	Herkunft der Bakterien	12
2.8	Mikroskopische Verfahren	13
2.8.1	Gerätekonfiguration	13
2.8.2	Bestimmung der Bakterienkonzentration	13
2.8.3	Bestimmung der Größe von Bakterien und mikroskopisch kleinen Partikeln	14
2.9	Färbung nach Gram	14

2.10	Medien	14
2.10.1	H ₂ O-HCl und H ₂ O-H ₂ SO ₄	14
2.10.2	Medium zur Anzucht von heterotrophen Referenzorganismen Medium zur Überprüfung der Reinheit von Kulturen C-autotropher Bakterien	15
2.10.3	Medium zur Prüfung der Verwertung organischer Energiequellen	15
2.10.4	Medium für die Isolierung von <i>Thiobacillum ferrooxidans</i>	17
2.10.5	Medium für die Anzucht von <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	17
2.10.6	Medium für die Anzucht von <i>Thiobacillus thiooxidans</i>	18
2.10.7	9K-Medium	19
2.10.7.1	Modifikationen des 9K-Mediums	20
2.10.7.2	Medien für die Charakterisierung der <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> -Stämme	21
2.10.7.3	Modifikationen des 9K-Mediums für den Versuch "Abiotische Eisenoxidation"	23
2.11	Stammhaltung	24
2.12	Arbeitskulturen	25
2.13	Inkubation der Kulturen	25
2.14	Herstellung von Bakteriensuspensionen	25
2.15	Inkubation unter H₂S-haltiger Atmosphäre	26
2.16	Pyrit	27
2.16.1	Herkunft des Pyrits	27
2.16.2	Zerkleinern des Pyrits und Korngrößenfraktionierung	28
2.17	Manometrische Messung des Sauerstoffverbrauchs nach Warburg	28
2.17.1	CO ₂ -Puffer nach PARDEE	29

3	<u>VERSUCHE und ihre ERGEBNISSE</u>	30
3.1	Isolierung der Bakterien Auswahl der verwendeten <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>-Stämme	30
3.2	Abiotische S⁰-Oxidation	31
3.3	Abiotische Eisenoxidation	34
3.4	Charakterisierung der <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>-Stämme	38
3.4.1	Morphologische Charakteristika	38
3.4.2	Wachstum mit unterschiedlichen Energiequellen (organische und schwefelhaltige Energiequellen)	39
3.4.3	Wachstum mit verschiedenen Schwermetallen	39
3.5	Vergleich des Wachstums von <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> mit Fe²⁺ bzw. S⁰ als Energiequelle	41
3.6	Wachstum von <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> mit Fe²⁺ als Energiequelle	44
3.6.1	Veränderung der Bakterienkonzentrationen	45
3.6.2	Veränderung der pH-Werte	47
3.6.3	Veränderung der Konzentrationen des gelösten Eisens	47
3.7	Wachstum von <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> mit Pyrit als Energiequelle	48
3.7.1	Veränderung der Bakterienkonzentrationen	49
3.7.2	Veränderung der Konzentrationen des gelösten Eisens	50

3.8	Sauerstoffverbrauch bei Oxidation verschiedener gelöster Substrate und elementarem Schwefel durch <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	54
3.8.1	Sauerstoffverbrauch mit Fe^{2+} bzw. S° nach Vorkultur mit diesen Substraten	54
3.8.2	Sauerstoffverbrauch mit Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und Sulfid-Ionen sowie mit elementarem Schwefel	56
3.8.3	Sauerstoffverbrauch mit Fe^{2+} und weiteren Metallionen	58
3.9	Pyrit als Substrat	60
3.9.1	Abiotische Freisetzung von Eisen aus Pyrit	61
3.9.1.1	Abiotische Freisetzung von Eisen bei pH 2,49	61
3.9.1.2	Abiotische Freisetzung von Eisen bei pH 1,69	62
3.9.1.3	Vergleich der abiotischen Freisetzung von Eisen aus Pyrit bei pH 2,49 und pH 1,69	63
3.9.2	Einwirkung von <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> auf Pyrit	64
3.9.2.1	Vergleich von Medien mit Chlorid und Sulfat	64
3.9.2.1.1	Einfluß auf die endogene Atmung	65
3.9.2.1.2	Einfluß auf den Sauerstoffverbrauch mit Pyrit	68
3.9.2.1.3	Einfluß auf die Freisetzung von Eisen aus Pyrit	70
3.9.2.2	Freisetzung von Eisen und Sulfat	74
3.9.2.3	Freisetzung von Eisen bei pH 2,49 nach verschiedener Vorkultur	77
3.9.2.4	Freisetzung von Eisen bei pH 1,69 nach verschiedener Vorkultur	87
3.9.2.5	Sauerstoffverbrauch und Freisetzung von Eisen bei pH 2,49 nach verschiedener Vorkultur	92
3.9.2.5.1	Sauerstoffverbrauch	93
3.9.2.5.2	Freisetzung von Eisen und Oxidation von Fe^{2+}	103
3.9.2.5.3	Beziehungen zwischen dem Sauerstoffverbrauch und der Freisetzung von Eisen	108

3.9.2.6	Sauerstoffverbrauch und Freisetzung von Eisen bei pH 1,69 nach verschiedener Vorkultur	119
3.9.2.6.1	Sauerstoffverbrauch ohne und mit Einsatz von Hemmstoffen	119
3.9.2.6.2	Freisetzung und Oxidation von Eisen	129
3.9.2.6.3	Beziehungen zwischen dem Sauerstoffverbrauch und der Freisetzung von Eisen	134
3.10	Einfluß der Bakterienzahlen auf den Sauerstoffverbrauch	137
3.11	Wechsel der Energiequelle	140
3.12	Adhäsion von <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> an Pyrit	142
3.13	Pyritoxidation durch <i>Thiobacillus thiooxidans</i> und <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	148
3.13.1	Freisetzung von Eisen nach verschiedener Vorkultur	148
3.13.2	Sauerstoffverbrauch ohne und mit Einsatz von Hemmstoffen	150
3.13.3	Freisetzung von Eisen und Oxidation von Fe ²⁺	152
3.13.4	Adhäsion der Bakterien an Pyrit	154
4	<u>DISKUSSION</u>	157
4.1	Verwertung organischer Substrate	157
4.2	Verwertung anorganischer Substrate	165
4.2.1	Verwertung von Schwefelverbindungen und Schwermetallionen	165
4.2.2	Verwertung von Fe ²⁺ und S ⁰	172
4.3	pH-Werte	181
4.4	Jarosit-Bildung	183

4.5	Pyrit-Oxidation	189
4.5.1	Oxidation von Metallsulfiden	189
4.5.2	Sulfid- oder Eisenoxidation?	193
4.5.3	Wechsel der Energiequellen	205
4.5.4	Oxidation von Eisen oder Schwefel als einzige Energiequellen	206
4.5.5	Oxidation von FeS ₂	207
4.5.6	Einsatz von Hemmstoffen	215
4.6	Einfluß von HCl bzw. H₂SO₄ auf die Laugungsaktivität	220
4.7	Adhäsion der Bakterienzellen	222
4.8	Einfluß der Bakterienzahlen auf den Sauerstoffverbrauch	231
4.9	Einfluß von <i>Thiobacillus thiooxidans</i> und <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> auf Pyrit	232
4.10	Schlußwort	238
5	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	239
6	<u>ANHANG</u>	246
6.1	Verzeichnis der Abbildungen	246
6.2	Verzeichnis der Tabellen	248
6.3	Definition verwendeter Größen	256
7	<u>LITERATUR</u>	258