

# 天然褐铁矿的光电化学响应及对嗜酸性氧化亚铁硫杆菌生长的影响

颜云花, 李艳, 鲁安怀, 王鑫, 丁竑瑞, 曾翠平, 王长秋

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘要:** 通过对比实验研究了天然褐铁矿对嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*A. f.*)生长的影响。利用 X 射线衍射分析(XRD)确定实验中所用天然褐铁矿样品的主要物相为针铁矿和赤铁矿,紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)和不同光照条件下的时间-电流曲线表明天然褐铁矿在可见光下具有良好的光电化学响应。采用“H”型装置进行双室体系反应,设置了 3 组对比实验,结果显示 *A. f.* 在有光催化电子传入情况下生长较好,在 96 h 内细胞浓度增加了 12 倍,3 组实验中  $Fe^{2+}$  浓度的变化规律与 *A. f.* 的生长趋势相对应。由此揭示了天然褐铁矿促进 *A. f.* 生长的机制为:在光照作用下天然褐铁矿能产生光生电子-空穴对,光生空穴被电子供体(抗坏血酸)捕获,分离出的光生电子传入阴极室能够将  $Fe^{3+}$  还原为  $Fe^{2+}$ , 实现  $Fe^{2+}$  的电化学再生,提供充足的电子能量来源,促进细菌生长。

**关键词:** 天然褐铁矿; 光电化学响应; 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌; 交互作用

中图分类号: P578.4<sup>+</sup>97; Q93-3; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0535-06

## Photoelectrochemical response of natural limonite and its effect on the growth of *Acidithiobacillus ferrooxidans*

YAN Yun-hua, LI Yan, LU An-huai, WANG Xin, DING Hong-rui,

ZENG Cui-ping and WANG Chang-qiu

(The Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** The effect of natural limonite on the growth of *Acidithiobacillus ferrooxidans* was studied through control experiments. The main phases of the natural limonite sample used in the experiments were identified as the mixture of goethite and hematite by X-ray diffraction analysis (XRD). UV-vis diffuse reflectance spectra and time-current curve under different irradiation conditions indicate that natural limonite has a good photoelectrochemical response. Dual-chambered system reactions were carried out with an “H”-type device. The results of three sets of control experiments show that *A. f.* grows better when external electrons are supplied by the photocatalysis of semiconductor minerals. Within 96 h, the cell density increases by 12 times. The variation of  $Fe^{2+}$  concentration is consistent with the growth curve of *A. f.* in control experiments, which reveals that natural limonite indirectly improves the growth of *A. f.* The mechanism can be interpreted as follows: Natural limonite can produce photo-generated electron-hole pairs under the visible light. The photo-generated hole is captured by the electron donor of ascorbic acid, while the separated photo-generated electrons transfer into cathode chamber to reduce  $Fe^{3+}$  to  $Fe^{2+}$ . The process achieves the electrochemical regeneration of  $Fe^{2+}$ , which provides adequate electron energy for the growth of *A. f.*

**Key words:** natural limonite; photoelectrochemical response; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; interaction

收稿日期: 2009-09-16; 修订日期: 2009-10-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(973 项目 Y2007CB815602)

作者简介: 颜云花(1986-), 女, 博士, 材料及环境矿物学专业, E-mail: yanyunhua32041@126.com; 通讯作者: 鲁安怀, E-mail: ahlul@pku.edu.cn.

作为矿产资源开发利用和环境保护最有价值的微生物之一,嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称 *A. f.*) 在湿法冶金、煤炭脱硫和环境水污染治理及固体废物处置等领域得到了广泛的应用(Beyer *et al.*, 1986; Juszczak and Domka, 1995; 王文生等, 1998; 周顺桂等, 2002; 武华平等, 2005), 同时由于其在自然界中大量存在, 从而成为微生物与矿物交互作用研究最多的菌种之一(Pogliani and Donati, 2000; Rojas-Chapana and Friloutsch, 2001; Jones *et al.*, 2003)。*A. f.* 是一类无机化能自养菌, 通过氧化培养基中的  $\text{Fe}^{2+}$  为  $\text{Fe}^{3+}$  而获取能量来维持细胞生长, 同时以空气中的  $\text{CO}_2$  作为碳源, 并吸收培养基中的 N、P、K 等无机营养, 合成菌体细胞。然而, 在酸性条件下, *A. f.* 从  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化过程中得到的能量仅为 8.1 kcal/mol, 亦即其需要氧化 22.4 mol 的  $\text{Fe}^{2+}$  才能固定 1 mol 的  $\text{CO}_2$ (Ingledew, 1982), 这意味着由于受到培养基中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的限制, 常规批培养中嗜酸性氧化亚铁硫杆菌的细胞浓度不会太高。然而, 已有研究证明, 高浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  会抑制细菌氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的能力(Lizama and Suzuki, 1989), 因此, 提高培养基中  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度并不能显著增加其细胞浓度。

近年来, 众多学者提出了采用电压或电流控制等电化学方法来研究 *A. f.* 的生长情况(Taya *et al.*, 1991; Matsumoto *et al.*, 1991; Natarajan, 1992; Blake *et al.*, 1994; 崔磊, 2005), 基本原理是通过对被细菌氧化了的  $\text{Fe}^{2+}$  的电化学还原再生来为细菌生长提供持续的电子能量供给。前人实验结果显示, 该方法可有效培养出高细胞浓度的 *A. f.*。Yunker 和 Radovic(1986)用电解生物反应器(electrolytic bioreactor)来培养氧化亚铁硫杆菌, 证明培养基中通入的电流能将细菌氧化生成的  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ , 细胞浓度较常规培养方法下的提高了 3.7 倍。Nakasono 等(1997)通过电压控制方法实现氧化亚铁硫杆菌的电化学培养, 指出相对于电流控制方法, 电压控制方法能实现更有效的细菌培养, 原因是电流控制方法中析氢副反应浪费了一部分电流, 而电压控制方法中不存在这个问题。梅健等(2008)研究了外控电场对氧化亚铁硫杆菌脱硫的影响, 提出负电位能激发细菌酶的活性, 增加生长速度, 在电位作用下,  $\text{Fe}^{2+}$  的细菌氧化和氧化产生的  $\text{Fe}^{3+}$  的电化学还原同时进行, 负电位有利于  $\text{Fe}^{3+}$  的电化学还原, 保证了作为细菌能源基质的  $\text{Fe}^{2+}$  的不断供给, 从而增加细菌的活性和生长速度。然而, 无论是电流控制方法还是电压控制方法, 都需要人为施加电能。

需要指出的是, 微生物和矿物的交互作用普遍存在于自然界中, 其交互作用结果在一定程度上促进了岩石圈和生物圈的物质与能量循环。吕明等(2008)利用双室装置将天然金红石和 *A. f.* 联系在一起, 首次证实了天然金红石的光催化作用可以显著促进 *A. f.* 的生长, 进一步证明了微生物与半导体矿物之间的交互作用。与天然金红石相比, 以天然半导体矿物为主要成分的褐铁矿在自然界中存在更为广泛。包含褐铁矿在内的氧化铁矿物(包括铁的氧化物和氢氧化物矿物)

是中国南方岩溶地区广泛发育的碳酸盐岩红色风化壳的主要矿物成分。另有学者对碳酸盐岩红色风化壳中的氧化铁矿物进行了系统研究, 确定红色风化壳中的氧化铁矿物主要为针铁矿、赤铁矿和磁赤铁矿(朱立军等, 2001)。由于 *A. f.* 依靠氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的能量来维持生长, 在自然界中与褐铁矿共存于地球表层土壤中。虽然微生物与矿物的相互作用是地球上广泛发生的一种作用(鲁安怀, 2001), 但前人对存在如此广泛的天然土壤体系中半导体矿物和微生物之间的交互作用研究较少, 褐铁矿能否并通过何种机制影响细菌的生长, 将是本文要重点探讨的问题。

在天然金红石与 *A. f.* 的研究基础上(吕明等, 2008), 本文利用天然褐铁矿, 设置对比实验, 研究不同条件下 *A. f.* 的生长情况, 进而探讨天然褐铁矿对 *A. f.* 生长的影响机制。这些问题的研究可能会为揭示天然褐铁矿与 *A. f.* 之间的交互作用途径提供崭新的认识, 在一定程度上也能验证自然界中微生物与半导体矿物之间发生交互作用的普遍性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验所用天然褐铁矿来源于福建大田县硫铁矿山, 经破碎、筛选后, 研磨, 并过 340 目筛, 所得到的样品平均粒径在 40~50  $\mu\text{m}$ 。

嗜酸性氧化亚铁硫杆菌由南京大学内生金属矿床成矿机制国家重点实验室提供。采用改良后的 9K 培养基, 其成分为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  3.0 g/L,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.05 g/L,  $\text{KCl}$  0.05 g/L,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/L,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.01 g/L,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  41.7 g/L, 蒸馏水(pH=2.0~2.5)。准确称取上述试剂, 用蒸馏水溶解并定容至 1 L, 用 1 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节 pH 值至 2.16。使用微孔滤膜(0.45  $\mu\text{m}$ )过滤除菌, 分装入已灭菌的三角瓶中, 接种体积比 5% 的 *A. f.*, 用透气的封口膜密封, 于 30  $^\circ\text{C}$ 、150 r/min 的摇床培养。

### 1.2 实验装置

本实验采用“H”型装置(吕明等, 2008)进行双室电化学体系反应。装置由透明玻璃制成, 分阳极室和阴极室。阳极电解液含 2.5 g/L 抗坏血酸和 16 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。阴极室内装满活化好的 *A. f.* 及 9K 培养基。两室以质子交换膜(PEM, DuPont)分隔, 使用法兰连接。阳极电极为自制的天然褐铁矿电极, 阴极室采用 10% 铂碳粉(上海河森电气)制备的电极, 两电极用导线连接, 加入 1 k $\Omega$  外接电阻。阴阳两室溶液均置于磁力搅拌器上搅拌。采用 PLS-LAX500 型氙灯(300 W, 北京泊菲莱科技有限公司)模拟自然光光源, 距离天然褐铁矿电极表面 15 cm。用 Pico Data Logger(Pico Technology Limited)在线监控外接电阻两端电压。

天然褐铁矿电极的制作方法: 将天然褐铁矿与乙炔黑按质量比 4:1 混匀, 加入 100  $\mu\text{L}$  Nafion 乳液(DuPont), 并使用无水乙醇稀释。用玻璃板搅拌均匀后涂于 5 cm $\times$ 7 cm $\times$ 0.5

cm 石墨板(上海弘枫石墨科技中心)上,用玻璃棒辊压平整,自然晾干后得到天然褐铁矿电极。

### 1.3 分析方法

用 DMAX-2400 型 X 射线粉晶衍射仪对样品进行物相分析,测试电压 40 kV,电流 100 mA,X 射线源为 Cu 的  $K\alpha_1$ ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )射线,采用步进扫描方式,步长为  $0.02^\circ$ ,扫描速度为  $0.5^\circ/\text{min}$ ,扫描范围:  $3\sim 90^\circ$ 。

紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)在带有积分球的 Lambda 950 型紫外-可见分光光度计上测得,测定波长范围为  $240\sim 800 \text{ nm}$ ,狭缝宽度为  $2.00 \text{ nm}$ ,用标准  $\text{BaSO}_4$  作参比。

天然褐铁矿电极的时间-电流曲线由 CHI660c 电化学工作站(上海辰华)测得。实验采用三电极体系,用饱和甘汞电极(Ruosull 232 型)作为参比电极,铂电极(Ruosull 213 型)作为对电极,用均匀涂布有天然褐铁矿矿粉的石墨板(制作方法如 1.2 节)作为工作电极,电解液为  $16 \text{ g/L Na}_2\text{SO}_4$  溶液。模拟光源采用氙灯(PLS-SXE300),光源距离电极  $15 \text{ cm}$ 。

采用邻菲罗啉分光光度去测定  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度(参照中华人民共和国环境保护行业标准,HJ/T345-2007),所使用的分光光度计型号为 Agilent HP8453。

在 Olympus BX41-PHD-P11 型光学显微镜下,使用 Helber Bacteria Z30000 型细菌计数板测定细菌浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然褐铁矿的半导体矿物学特征

#### 2.1.1 物相鉴定

天然褐铁矿样品的 X 射线粉晶衍射结果如图 1 所示。对照 PCPDF 标准卡片,确定该天然褐铁矿的主要物相为针铁矿  $\text{FeO}(\text{OH})$  和赤铁矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。XRD 图谱中  $d$  值为  $4.1796 \text{ \AA}$ 、 $2.4493 \text{ \AA}$  及  $2.6899 \text{ \AA}$  的衍射峰分别对应针铁矿的 3 个特征衍射晶面(110)、(111)及(130)(PCPDF:81-0464); $d$  值为  $2.7010 \text{ \AA}$ 、 $2.5184 \text{ \AA}$  及  $1.6869 \text{ \AA}$  的衍射峰分别对应赤铁矿的 3 个特征衍射晶面(104)、(110)及(116)(PCPDF:72-0464)。

#### 2.1.2 紫外-可见漫反射光谱特征

天然褐铁矿的紫外-可见漫反射光谱如图 2 所示。由图可见,天然褐铁矿可吸收  $300\sim 800 \text{ nm}$  的光线,亦即对于占太阳光绝大多数的可见部分光线具有广泛的强吸收。其最大吸收陡边位于  $610 \text{ nm}$  附近,此外在大于  $600 \text{ nm}$  波长处还有若干较宽的吸收肩带。鲁安怀(2003)统计了自然界中 26 种金属氧化物和 26 种金属硫化物矿物的带隙能量及产生光电子的最大波长,其中针铁矿的带隙能量  $E_g$  为  $2.60 \text{ eV}$ ,产生光电子的最大波长是  $478 \text{ nm}$ ,而赤铁矿的带隙能量  $E_g$  为  $2.20 \text{ eV}$ ,产生光电子的最大波长是  $565 \text{ nm}$ 。由此可知,天然褐铁矿在可见光区域的广泛吸收主要由针铁矿及赤铁矿的带-带跃迁产生,即在大于其禁带宽度光的激发下,针铁矿及赤铁矿价带上的电子跃迁至导带。

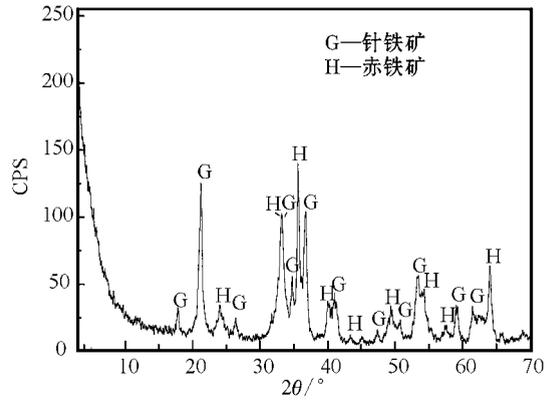


图 1 天然褐铁矿样品 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD pattern of natural limonite sample

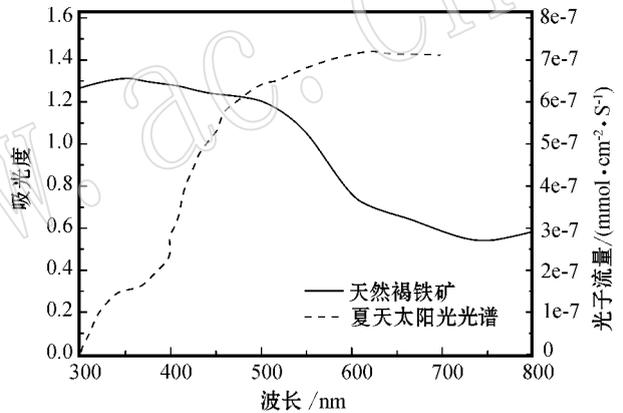


图 2 天然褐铁矿样品的紫外-可见漫反射光谱及夏天太阳光光谱[据 Schwarzenbach 等(1993)表格数据绘制]  
Fig. 2 UV-Vis diffuse reflectance spectrum of natural limonite sample and sunlight spectrum in summer (based on data table by Schwarzenbach et al., 1993)

#### 2.1.3 光电化学响应

天然褐铁矿电极在不同光照条件下的时间-电流曲线如图 3 所示。从 2.1.2 得知天然褐铁矿在可见光范围内有着良好的响应,在光照作用下,价带上的电子跃迁到导带上,同时价带上生成的空穴被电子供体(抗坏血酸)所捕获,从而抑制光生电子-空穴对的复合,分离出光生电子通过导线进入电路形成光电流。综合对比开灯和关灯情况下的时间-电流曲线得知,光照条件下天然褐铁矿产生的光电流高于黑暗条件下的电流,证明了天然褐铁矿在光照作用下产生的光生电子可进入电路,从而使单位时间内阴阳两极间的电子通量得到明显提高。

### 2.2 天然褐铁矿对 A. f. 生长的影响

为了探索天然褐铁矿的光电化学响应对 A. f. 生长的影响,利用“H”型双室电化学电池装置,设置 3 组对比实验,实验条件如表 1 所示。

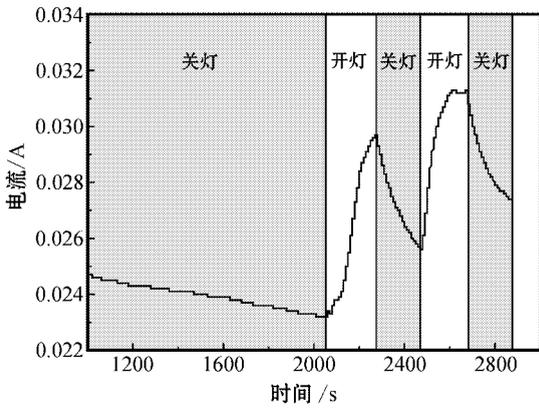


图3 天然褐铁矿电极在不同光照条件下的时间-电流曲线

Fig. 3 Time-current curve of natural limonite electrode under different irradiation conditions

表1 对比实验设计条件

Table 1 Design of control experiments

编号	光照	外电路连接
(1)	+	-
(2)	-	+
(3)	+	+

注: +表示有; -表示无。

定时取样测定阴极室中 *A. f.* 的细胞浓度, 绘制得到不同条件下 *A. f.* 的生长曲线, 如图4所示。在接种培养的初期(即最初的24 h左右)细菌生长处于迟缓期, 细菌繁殖比较缓慢, 细胞浓度增加很小。24 h后, 开始进入对数生长期, 细菌大量繁殖, 细胞浓度大幅增加。随后受到培养基中  $Fe^{2+}$  浓度的限制, 细菌生长进入衰亡期。双室体系中 *A. f.* 的生长规律与微生物常规培养的生长规律一致。

对比不同条件下 *A. f.* 的生长情况(1)组中由于未连接外电路, 阴极室是一个孤立的体系, *A. f.* 菌培养状况与单室

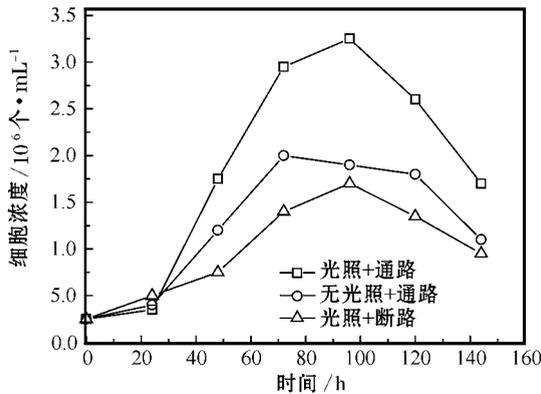


图4 不同条件下 *A. f.* 菌的生长曲线

Fig. 4 Growth curves of *A. f.* under different conditions

常规培养相同, 细胞浓度增加较少。(3)组于光照条件下连接外电路, *A. f.* 的生长情况较好, 96 h内其细胞浓度由  $2.5 \times 10^5/mL$  上升到了  $3.25 \times 10^6/mL$ , 增加了12倍。(2)组在无光条件下连接外电路, *A. f.* 菌的生长情况介于(1)和(3)两组实验, 最大细胞浓度是初始浓度的8倍。

### 2.3 天然褐铁矿对 *A. f.* 生长影响的机制探讨

*A. f.* 依靠氧化  $Fe^{2+}$  为  $Fe^{3+}$  而获取能量来维持细胞生长, 因此其生长受到培养基中  $Fe^{2+}$  浓度的影响。图5显示了

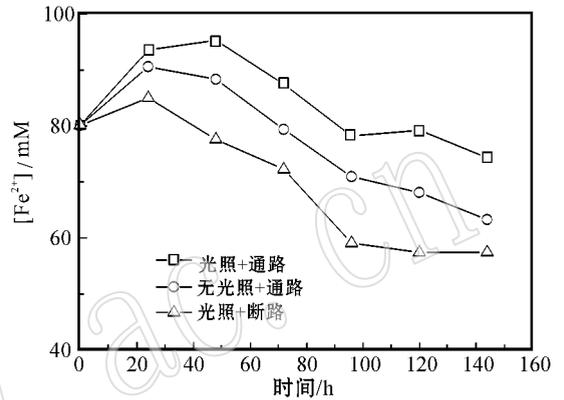


图5 不同条件下  $Fe^{2+}$  浓度变化曲线

Fig. 5 Changes of ferrous ion concentration under different conditions

不同条件下  $Fe^{2+}$  浓度的变化。3组实验在最初的24 h内  $Fe^{2+}$  浓度均呈上升趋势(1)组实验的  $Fe^{2+}$  略微高于初始浓度, 可能由实验操作中不可避免的误差引起, 可将其作为背景(2)组和(3)组实验中前24 h的  $Fe^{2+}$  浓度扣除背景后仍有小幅度上升, 是由阴阳两极间的电化学反应造成的, 阳极室传入阴极室的电子还原  $Fe^{3+}$  为  $Fe^{2+}$ , 其速率大于阴极室 *A. f.* 菌将  $Fe^{2+}$  氧化成  $Fe^{3+}$  的速率, 因而导致  $Fe^{2+}$  浓度在前24 h上升。作为对照的(1)组中随着 *A. f.* 的生长,  $Fe^{2+}$  浓度逐渐下降。由于未连接外电路, 体系中不存在两极间的电子流动, 阳极产生的光生电子无法传入阴极, 阴极室缺乏电子将细菌代谢生成的  $Fe^{3+}$  还原为  $Fe^{2+}$ , 为细菌生长提供能量来源的  $Fe^{2+}$  不断消耗却得不到补充, 因此 *A. f.* 细胞浓度与  $Fe^{2+}$  浓度均最低。(2)组在无光条件下连接外电路, 由于存在两极间单纯的化学原电池反应, 两极间产生电流, 阴极室中的  $Fe^{3+}$  可以部分被阳极电流还原, 实现  $Fe^{2+}$  的电化学再生, 有利于 *A. f.* 的生长。(3)组实验在阴阳两极室连通条件下, 体系中存在由化学原电池反应形成的电流, 对阴极室中的  $Fe^{3+}$  具有一定的还原能力, 在光照激发下, 天然褐铁矿电极产生光生电子-空穴, 光生空穴被电子供体(抗坏血酸)捕获, 分离出的光生电子通过导线进入外电路传入阴极室, 大大提高了阴极的电子供给, 将 *A. f.* 氧化生成的  $Fe^{3+}$  还原成  $Fe^{2+}$ , 促进  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  之间的循环, 加快 *A. f.* 的生长。由于 *A. f.* 生长

过程中不断生成黄钾铁矾类沉淀(Pogliani and Donati, 2000; 郑宇 2005),导致体系中  $Fe^{2+}$  的不可逆消耗,受  $Fe^{2+}$  浓度降低影响,96 h后 *A. f.* 菌进入衰亡期。实验结果与预期相符,由此揭示了天然褐铁矿促进 *A. f.* 生长的机制为:在光照作用下天然褐铁矿能产生光生电子-空穴对,光生空穴被抗坏血酸捕获,分离出的光生电子传入阴极室能够还原  $Fe^{3+}$  为  $Fe^{2+}$ ,实现  $Fe^{2+}$  的电化学再生,提供更多生长能量,促进细菌生长。

本实验证实了在自然光作用下天然褐铁矿能促进 *A. f.* 的生长,进而验证了天然褐铁矿与 *A. f.* 之间存在交互作用,为微生物与矿物间交互作用提供新的例证,在一定程度上也验证了微生物与半导体矿物之间发生交互作用的普遍性。

### 3 结论

(1)天然褐铁矿在可见光下具有良好的光电化学响应。

(2)不同条件下的对比实验结果显示,*A. f.* 在有光催化电子供给情况下生长较好,在96 h内细胞浓度增加了12倍。

(3)天然褐铁矿促进 *A. f.* 生长的机制为:在光照作用下天然褐铁矿能产生光生电子-空穴对,光生空穴被电子供体捕获,分离出的光生电子传入阴极室能够还原  $Fe^{3+}$  为  $Fe^{2+}$ ,实现  $Fe^{2+}$  的光电化学再生,提供更多生长能量,促进细菌生长。

### References

- Beyer M, Ebner H G and Klein J. 1986. Influence of pulp density and bioreactor design on microbial desulphurization of coal[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 24: 342~346.
- Blake R C II, Howard G T and McGinness S. 1994. Enhanced yields of iron-oxidizing bacteria by in situ electrochemical reduction of soluble iron in the growth medium[J]. Applied and Environment Microbiology, 60: 2704~2710.
- Cui Lei. 2005. Study on Electrochemical Culturing Technology of *Thiobacillus ferrooxidans*[D]. North China Electric Power University(in Chinese).
- Inglede W J. 1982. *Thiobacillus ferrooxidans*: The bioenergetics of an acidophilic chemoautotroph[J]. Biochim Biophys Acta, 683: 89~118.
- Jones R A, Koval S F and Nesbitt H W. 2003. Surface alteration of arsenopyrite( $FeAsS$ ) by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(5):955~965.
- Juszczak A and Domka F. 1995. Microbial desulfurization of coal with *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria[J]. Fuel, 74(5):725~728.
- Lizama H M and Suzuki I. 1989. Bacterial leaching of a sulphide ore by *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*, II. Column leaching studies[J]. Hydrometallurgy, 22: 301~310.
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self-purification of inorganic mineral[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4):371~381(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2003. Mineralogical photocatalysis in natural self-purification of inorganic mineral[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4):323~331(in Chinese with English abstract).
- Lü Ming, Lu Anhuai, Hao Ruixia, et al. 2008. The utilization of photo-induced electrons from natural rutile by *Fe* bacteria[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 27(3):212~220(in Chinese with English abstract).
- Matsumoto N, Nakason S, Ohmura N, et al. 1999. Extension of logarithmic growth of *Thiobacillus ferrooxidans* by potential controlled electrochemical reduction of  $Fe(III)$ [J]. Biotechnology and Bioengineering, 64(6):716~721.
- Mei Jian, Tao Xiuxiang, Liu Jinyan, et al. 2008. Effect of controlled potential for *T. f.* desulphurization[J]. Journal of China Coal Society, 33(3):330~333(in Chinese with English abstract).
- Nakasono S, Matsumoto N and Sasaki H. 1997. Electrochemical cultivation of *Thiobacillus ferrooxidans* by potential control[J]. Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 43: 61~66.
- Natarajan K A. 1992. Effect of applied potentials on the activity and growth of *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Biotechnology and Bioengineering, 39: 907~913.
- Pogliani C and Donati E. 2000. Immobilisation of *Thiobacillus ferrooxidans*: importance of jarosite precipitator[J]. Process Biochemistry, 35(9):997~1004.
- Rojas-Chapana J A and Tributsch H. 2001. Biochemistry of sulfur extraction in bio-corrosion of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 59(2-3):291~300.
- Taya M, Shiraiishi H, Katsunishi T, et al. 1991. Enhanced cell density culture of *Thiobacillus ferrooxidans* in membrane-type bioreactor with electrolytic reduction unit for ferric iron[J]. Journal of Chemical and Engineering of Japan, 24: 291~296.
- Wang Wensheng, Wei Dezhou and Zheng Longxi. 1998. Catalytic oxidation of *Thiobacillus ferrooxidans* and its application in the field of metallurgy and materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 8(2):524~526(in Chinese with English abstract).
- Wu Huaping, Yuan Bin and Bai Shuli. 2005. Characteristics of *Thiobacillus ferrooxidans* and its application in environmental engineering[J]. Journal of Guangzhou University of Technology, 22(4):18~21(in Chinese with English abstract).
- Yunker S B and Radovich J M. 1986. Enhancement of growth and ferrous iron oxidation rates of *T. ferrooxidans* by electrochemical reduction of ferric iron[J]. Biotechnology and Bioengineering, 28: 1867~1875.
- Zheng Yu, Di Jinshen, Liu Yanhua, et al. 2005. Study of precipitation

produced during culture of *Thiobacillus ferrooxidans*[ J ]. *Biotechnology*, 15( 2 ): 66~69( in Chinese with English abstract ).

Zhu Lijun and Li Jingyang. 2001. Iron oxide minerals in red weathering crust of carbonate rocks[ J ]. *Chinese Journal of Geology*, 36( 4 ): 395~401( in Chinese with English abstract ).

#### 附中文参考文献

崔磊. 2005. 氧化亚铁硫杆菌( *T. f* 菌)电化培养技术研究[ D ]. 华北电力大学.

鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[ J ]. *岩石矿物学杂志*, 20( 4 ): 371~381.

鲁安怀. 2003. 无机界矿物天然自净化功能之矿物光催化作用[ J ].

*岩石矿物学杂志*, 22( 4 ): 323~331.

吕明, 鲁安怀, 郝瑞霞, 等. 2008. 铁细菌利用天然金红石光生电子能量研究[ J ]. *岩石矿物学杂志*, 27( 3 ): 212~220.

梅健, 陶秀祥, 刘金艳, 袁鹏慧. 2008. 外控电场对氧化亚铁硫杆菌脱硫的影响[ J ]. *煤炭学报*, 33( 3 ): 330~333.

王文生, 魏德洲, 郑龙熙. 1998. 氧化亚铁硫杆菌的催化氧化作用及其在冶金和材料领域的应用[ J ]. *中国有色金属学报*, 8( 2 ): 524~526.

武华平, 袁斌, 白书立. 2005. 氧化亚铁硫杆菌及其在环境工程中的应用[ J ]. *广东工业大学学报*, 22( 4 ): 18~21.

郑宇, 邱进申, 刘艳华, 等. 2005. 氧化亚铁硫杆菌培养过程中沉淀的研究[ J ]. *生物技术*, 15( 2 ): 66~69.

朱立军, 李景阳. 2001. 碳酸盐岩红色风化壳中的氧化铁矿物[ J ]. *地质科学*, 36( 4 ): 395~401.

www.yskw.ac.cn