

微生物胞外聚合物特征组分影响黄铁矿分解作用的实验研究

王朝华, 陆建军, 陆现彩, 李娟

(内生金属矿床成矿机制国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 江苏南京 210093)

摘要: 为探讨微生物胞外聚合物 (EPS) 对矿物分解的影响, 以查明微生物-矿物直接接触形式对硫化物分解的显著促进作用, 分别采用葡萄糖、精氨酸、葡糖醛酸、柠檬酸等 EPS 的特征组分, 配制浓度相同的系列反应溶液, 与黄铁矿颗粒持续反应 29 d (30℃)。通过检测反应溶液中的全铁含量来近似表征黄铁矿的溶解速率, 并利用扫描电子显微镜观察黄铁矿溶解前后的形貌变化。实验发现, 在微生物-矿物相互作用的过程中, EPS 中的部分组分, 如葡糖醛酸、柠檬酸, 可能起着关键的作用, 而分子量相对较大的糖类和缺少化学活动性基团的葡萄糖、精氨酸等则会降低黄铁矿分解的速率, 可能与其在黄铁矿表面的覆盖有关。

关键词: 黄铁矿, 胞外聚合物, 微生物分解

中图分类号: P578.2⁺92; Q939.99; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0553-06

The effects of the typical components of extracellular polymeric substances (EPS) of microorganism on the bio-decomposition of pyrite

WANG Zhao-hua, LU Jian-jun, LU Xian-cai and LI Juan

(State Key Lab for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Extracellular polymeric substances (EPS) seem to play an important role in bioleaching. Generally, EPS consist of neutral sugars, lipids, a small amount of amino acid and some metabolites such as organic acid. In this paper, glucose, arginine, glucuronic acid and citric acid were used to study the effects of different components of EPS on the leaching of pyrite and indicate the facilitation of the direct contact between microbes and minerals on bioleaching. The iron contents of the experimental solution were measured in order to determine the dissolving rate of pyrite, and scanning electronic microscopy was employed to observe the changes of the surface characteristics of the pyrite. Some preliminary data obtained indicate that some kinds of components of EPS, such as glucuronic acid and citric acid, can promote the dissolution, while sugars and arginine suppress the decomposition, which may be attributed to their surface coating on the pyrite surfaces.

Key words: pyrite; EPS; bio-decomposition

金属硫化物 (如黄铁矿、黄铜矿) 是最为常见的矿石矿物。在矿山环境中, 其氧化性分解导致酸性矿山废水的形成和重金属元素的释放, 造成严重的环境污染。而微生物则是促进硫化物氧化分解、形成酸矿水的主要营力 (谢先德等, 2001)。目前的研究认为, 硫化物矿物的微生物分解机制主要有直接作用和间接作用两种 (Sand *et al.*, 2001)。直接作用通常指

细菌直接氧化矿物表面元素从而使矿物分解 (Lilova and Karamanev, 2005), 而间接作用则强调细菌氧化环境流体中的 Fe^{2+} , 生成的 Fe^{3+} 氧化矿物表面的低价态硫, 从而促进硫化物矿物的分解 (Boon, 2001)。虽然具体的分解机制仍存在争议, 但是许多研究指出, 微生物-矿物直接接触形式对硫化物分解具有显著的促进作用。苏贵珍等 (2008) 利用透析膜以

收稿日期: 2009-08-31; 修订日期: 2009-10-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2007CB815603), 国家自然科学基金资助项目 (40573001)

作者简介: 王朝华 (1986-), 硕士研究生, 研究方向: 环境矿物学; 通讯作者: 陆现彩, E-mail: xcljun@nju.edu.cn.

接触和非接触两种方式开展了细菌和黄铁矿相互作用的对比模拟实验,认为直接接触模式对黄铁矿分解的促进作用更加明显。周跃飞等(2007,2008)认为细菌及其代谢产物能通过直接和间接作用共同促进微纹长石的分解,但接触模式和非接触模式分别控制着硅酸盐矿物中不同离子的溶出,分解速率也存在差异。

在细菌与矿物表面直接接触的体系中,直接与矿物表面接触的并不是细菌的细胞壁,而是细菌的胞外聚合物(EPS)(Welch *et al.*, 1999; Kinzlera *et al.*, 2003)。Gehrke 等(1998)通过对 EPS 的分离及其磷、氮、铁、蛋白质的分析查明了 EPS 的成分。虽然附着在不同矿物表面的 EPS 其成分有所不同(Christensen and Characklis, 1990),但一般来说,主要成分是糖类(鼠李糖、海藻糖、葡萄糖等)糖醛酸(如葡糖醛酸、半乳糖醛酸)类脂物,还常常含有少量的氨基酸和代谢产物(如草酸、柠檬酸)(Gehrke *et al.*, 1998, 2001; Welch *et al.*, 1999; Ullman and Welch, 2002; Kinzlera *et al.*, 2003)。EPS 作为联系矿物表面和细胞的媒介,在金属硫化物分解过程中的作用主要有 3 个方面:① EPS 与细菌在矿物表面的吸附有着密切的联系,细菌与矿物的直接接触可以促进 EPS 的产生(Vandeviver and Kirchman, 1993),而移除 EPS 后的细菌则无法吸附于铜蓝表面(Pogliani and Donati, 1999);② EPS 可以在细菌和矿物表面之间形成一特殊的反应微环境(Ullman and Welch, 2002; Rohwerder *et al.*, 2003),在配体浓度、酸碱性、氧化还原活性上与周围溶液形成差异(Barker *et al.*, 1998),进而影响矿物的分解速率;③ EPS 能够为附着的细菌提供营养物质,并免遭外部毒素的破坏(Christensen and Characklis, 1990; Watling, 2006)。

有研究表明,在细菌-矿物界面中, EPS 促进金属硫化物分解主要包括两个途径:① EPS 中的有机组分提供质子促进矿物分解(Welch *et al.*, 1999),其机制与金属硫化物在无机酸溶液中的分解作用没有差别;② EPS 组分与溶液中的金属离子发生络合作用,进而促进矿物分解反应的进行(Fein *et al.*, 1997; Daughney *et al.*, 1998)。例如,在黄铁矿的分解过程中,环境流体中 Fe^{3+} 的浓度会逐渐升高, EPS 则与 Fe^{3+} 络合,使细菌表面带正电荷,由于在酸性条件下黄铁矿表面本身带负电荷(Blake *et al.*, 1994),一方面可以通过静电引力使细菌吸附在黄铁矿表面,在酶的催化作用下氧化矿物表面元素而促进黄铁矿的分解;另一方面, EPS 吸附的 Fe^{3+} 可直接氧化黄铁矿表面的硫,进而促进黄铁矿的分解(Luther, 1990; Gehrke *et al.*, 1998; Kinzlera *et al.*, 2003)。但是 EPS 中何种组分在矿物分解过程中起到重要作用尚无明确的认识。一些学者通过对 *A. ferrooxidans* 不同菌株的 EPS 成分进行分析,发现部分菌株的 EPS 中糖醛酸与 $Fd(III)$ 的物质的量之比约为 2:1,推测 EPS 通过葡糖醛酸与 Fe^{3+} 的络合作用促进黄铁矿的分解,而部分菌株糖醛酸与 $Fd(III)$ 的比例远低于 2,推测有其他有机配体也可与 Fe^{3+} 络合(Luther, 1990; Gehrke *et al.*, 1998; Kinzlera *et al.*, 2003)。EPS 在微生物

分解矿物过程中的作用非常复杂,既有可能表现为促进作用,也可能通过在矿物表面不可逆结合而抑制矿物的分解(Welch *et al.*, 1999)。

本文在借鉴前人研究方法的基础上,开展了 EPS 典型组分与黄铁矿相互作用的模拟实验,通过分析溶液铁离子浓度变化以及黄铁矿表面形态的变化,试图探讨微生物 EPS 对矿物分解的影响,以查明微生物-矿物直接接触形式对硫化物分解的影响。

1 实验材料和方法

1.1 黄铁矿样品

实验所用黄铁矿矿物粒度为 0.198~0.350 mm。取一定量黄铁矿,用去离子水清洗多次,直至清洗液不再混浊为止;然后,浸泡于乙醇中超声清洗多次,每次 5 min,直至上层溶液澄清无色,以除去粘附于黄铁矿样品表面更细小的粉末(Welch *et al.*, 1999)。然后,在 1 mol/L 的盐酸中浸泡 5 min,以去除黄铁矿表面因氧化所形成的氧化膜,之后用去离子水清洗样品多次,最后用乙醇清洗样品,风干后用紫外线灭菌 24 h,密封存放待用。

1.2 实验设计

共设计了 5 组平行实验来模拟 EPS 成分对黄铁矿分解的影响。其中 A1 作为空白对照组,采用去离子水进行模拟实验, A2~A5 分别采用精氨酸、葡萄糖、柠檬酸和葡糖醛酸,配制浓度皆为 15 mM 的反应溶液。葡糖醛酸溶液因其热稳定性较差而用紫外线灭菌 10 h,去离子水和其他各类溶液均在实验前放入高压蒸汽灭菌锅中灭菌 1.5 h。每组实验均取溶液 250 mL 加入锥形瓶中,然后加入 1 g 上述黄铁矿颗粒。锥形瓶放于恒温振荡培养箱中(30℃, 150 r/min)。每组实验均进行 7 次,每次的反应时间为分别为 1、2、5、9、13、22、29 d。实验结束后通过过滤的方法进行固液分离,对反应后的溶液进行全铁含量的测定,并对经过超声波清洗的黄铁矿做扫描电子显微镜分析,观察溶解前后黄铁矿表面形貌的变化。

1.3 分析方法

实验过程中,利用 Mettler-Toledo 公司生产的 Delta320 型 pH 计测定溶液的 pH 值。铁离子的浓度通过南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的 JY38S 型等离子光谱仪(ICP-AES)测定,功率 0.94 W,频率 40.68 MHz,焦距 1 m,实际分辨率 0.005 nm,波长范围 165~800 nm,检测下限 0.01~0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,精密度 $RSD \leq 2\%$ 。黄铁矿的表面形态通过南京大学地球科学与工程学院扫描电子显微镜(JEOL, JSM-6490)观察,工作电压为 20 kV。

2 实验结果

2.1 黄铁矿表面形态

利用扫描电子显微镜观察实验前后的黄铁矿表面形貌可

以发现,反应之前黄铁矿颗粒表面洁净、较平整,可见平台、台阶、生长台阶等,无明显溶蚀现象(图 1a)。在葡糖醛酸、柠檬酸体系中,黄铁矿的表面总存在一些大小不同的溶蚀坑和溶蚀台阶,且溶蚀现象主要发生于矿物颗粒边缘部位以及有明显缺陷的位置(图 1b、1c);在葡萄糖和精氨酸反应体系中,黄

铁矿表面仅能观察到非常微弱的分解现象,在黄铁矿表面局部的不规则处可见少量的絮状沉淀物,但不普遍(图 1d)。对葡糖醛酸和柠檬酸体系的黄铁矿表面进行能谱分析,发现局部有富硫薄层覆盖在黄铁矿表面, S/Fe 原子比约为 2.6。

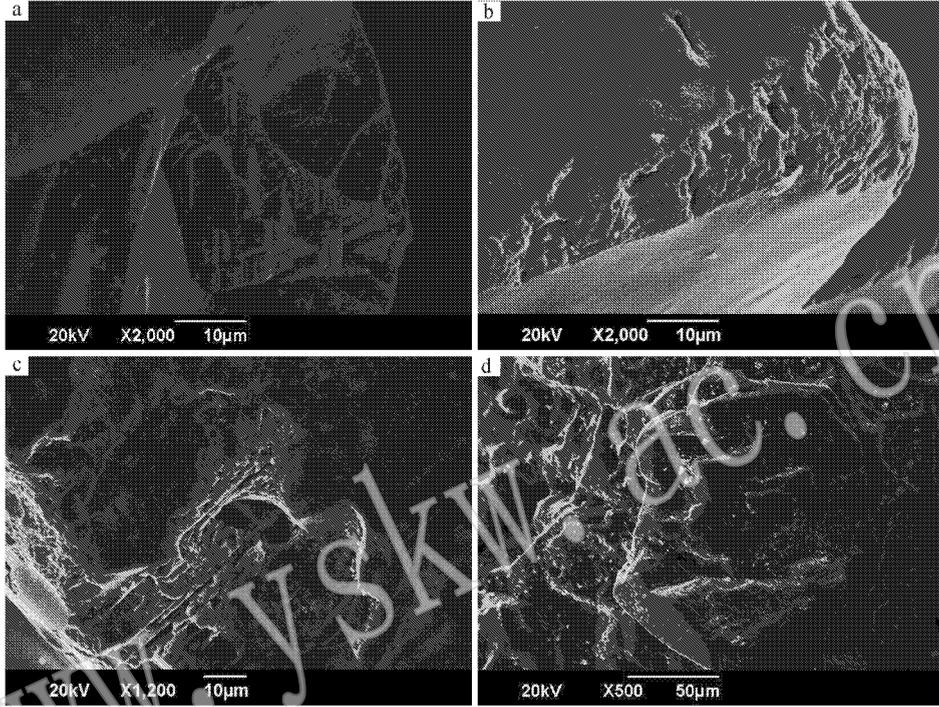


图 1 黄铁矿表面扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of the experimental pyrite particles

- a—反应前的黄铁矿表面; b—葡糖醛酸体系中反应 13 d 后黄铁矿表面; c—柠檬酸体系中反应 22 d 后黄铁矿表面; d—葡萄糖体系中反应 29 d 后黄铁矿表面
- a—pyrite before experiments; b—pyrite reacted with glucuronic acid for 13 days (dissolution on the edge of pyrite); c—pyrite reacted with citric acid for 22 days; d—pyrite reacted with glucose for 29 days

2.2 铁离子浓度的变化

5 组实验中铁离子浓度随时间变化情况见图 2。反应初始阶段(0~5 d), A1、A2、A3 这 3 组实验中铁离子浓度差别较小而且均较低, A4、A5 两组实验中铁离子浓度相近, 较其余 3 组稍大, 但差别不超过 $3 \mu\text{mol/L}$ 。5 d 后, A1、A2、A3 组铁离子浓度有微弱增加, 但变化幅度很小, 29 d 时分别为 $0.77 \mu\text{mol/L}$ 、 $0.64 \mu\text{mol/L}$ 、 $0.19 \mu\text{mol/L}$, A4、A5 两组实验中铁离子浓度不断增加, 29 d 后分别达到 $15.26 \mu\text{mol/L}$ 、 $33.20 \mu\text{mol/L}$ 。

2.3 黄铁矿的分解速率

因为反应过程中无沉淀产生, 所以本次实验可以通过溶液中铁的溶出量即全铁含量的变化来近似表征黄铁矿的分解速率。分解速率的计算公式为:

$$\text{Rate} = \frac{C_{[\Sigma\text{Fe}]}}{t \cdot S}$$

其中 Rate 表示黄铁矿的分解速率, $C_{[\Sigma\text{Fe}]}/t$ 为反应溶液中的全铁含量随时间的变化, V 为反应溶液的体积(150 mL), S 为黄铁矿的表面积(黄铁矿颗粒粒径为 $198 \sim 350 \mu\text{m}$, 估算 1 g 黄铁矿颗粒表面积为 $2.36 \times 10^{-2} \text{ m}^2$)。根据上述参数, 可以粗略计算出 29 d 内黄铁矿的表观分解速率(表 1), 葡萄糖、精氨酸低于或略低于去离子水体系, 柠檬酸和葡糖醛酸体系的分解速率则明显较高, 比去离子水体系高 1~2 个数量级, 甚至与 $\text{pH}=1$ 的盐酸溶液中的分解速率相似。

3 讨论

3.1 葡萄糖和精氨酸的抑制作用

由实验结果可知, 不同的有机组分对黄铁矿分解作用的影响存在显著差异。其中, 葡萄糖、精氨酸体系中, 黄铁矿的

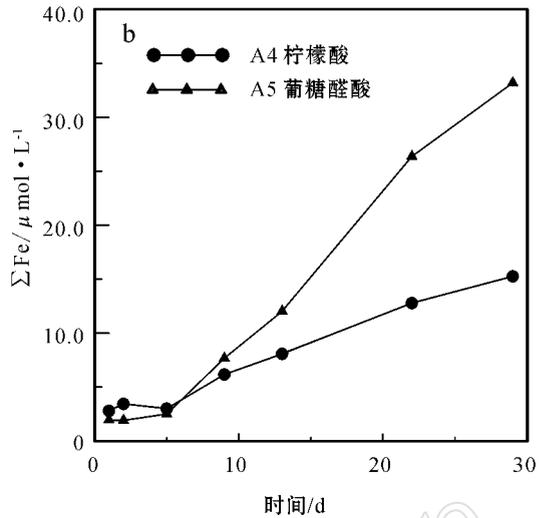
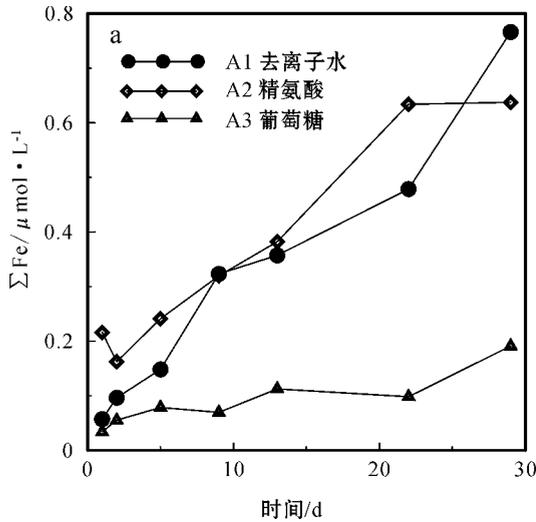


图 2 各反应溶液全铁浓度的变化情况

Fig. 2 ΣFe concentrations of the experimental solutions表 1 黄铁矿在各反应体系中 29 天的分解速率 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

Table 1 Dissolution rates of pyrite in all experiments for 29 days

序号	反应介质	反应速率
A1	去离子水	3.239×10^{-12}
A2	精氨酸	2.695×10^{-12}
A3	葡萄糖	8.078×10^{-13}
A4	柠檬酸	6.450×10^{-11}
A5	葡糖醛酸	1.403×10^{-10}
	HCl (pH=1)	3.1×10^{-9}

* 数据来自 Asta 等(2008)。

表面仅能观察到非常微弱的分解现象,铁的溶出量非常低。在精氨酸体系中,0~21 d 后铁的出溶量与去离子水体系相近,直至 29 d 后铁的出溶量甚至低于去离子水体系,而葡萄糖体系中铁的出溶量则始终比去离子水体系低很多,只有 1/8 左右。因此,葡萄糖和精氨酸(尤其是葡萄糖)对黄铁矿的分解并未表现出促进作用,相反还有一定程度的抑制作用。缺乏极性基团的葡萄糖难以通过与金属离子络合的方式促进黄铁矿的分解。相反,葡萄糖往往优先吸附于矿物的表面,从而降低固体吸附剂的表面能和反应面积(Hou *et al.*, 2005)因此,在矿物表面的葡萄糖发生脱附前,矿物的表面反应性显著降低,导致黄铁矿的分解受到抑制。

Welch 和 Vandever(1994)研究发现随着溶液中多聚物浓度的增大,矿物表面活性位点与多聚物不可逆结合而导致矿物分解受到抑制,分解速率降低。Welch 等(1999)认为中性条件下淀粉等聚合物因为相对于矿物表面活性位点过饱和而不可逆地结合在矿物表面,从而对矿物分解起到一定的抑制作用。精氨酸的酸度系数为 $\text{pK}_{\text{a}1} = 2.17$ 、 $\text{pK}_{\text{a}2} = 9.04$ 、 $\text{pK}_{\text{a}3} = 12.4$,在实验溶液的 pH 值为 10.6 时,氨基、羧基、胍基大量电离,易与黄铁矿表面形成不可逆结合,减少黄铁矿表

面与质子及其他阳离子的结合位点(Ullman and Welch, 2002)阻止了环境流体中的物质与黄铁矿表面的络合作用,最终导致对矿物分解的抑制作用。所以才表现出比去离子水体系的分解速率还要低。

3.2 葡糖醛酸和柠檬酸的促进作用

葡糖醛酸和柠檬酸对黄铁矿的分解具有非常明显的促进作用。葡糖醛酸、柠檬酸体系中铁的溶出量较大,黄铁矿的分解速率分别达到 $1.403 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 和 $6.450 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,远大于去离子水体系中黄铁矿的分解速率。

在矿物表面,晶体内部质点的平移性周期重复中断,使表面原子产生过量的电荷密度,形成丰富的表面悬空键(吴大清等,2000),从而使矿物表面原子产生活性,易与介质发生反应。研究表明,黄铁矿表面由于 S—S 键断裂,形成单硫位(Nesbitt *et al.*, 1998),水分子、 H^+ 可能吸附于这些单硫位上,形成 S—H 键甚至形成 H_2S ,使硫从黄铁矿表面释放,进而促进黄铁矿的溶解。此外,黄铁矿表面存在 Fe 位(Buckley and Woods, 1987; Karthe *et al.*, 1993; Knipe *et al.*, 1995),络阴离子、 OH^- 可与之结合,甚至使铁从黄铁矿表面释放。

Welch 等(1999)指出尽管 EPS 中的各种有机组分酸性较弱,但是仍然可以通过提供质子促进矿物的分解。Asta 等(2008)实验得到 HCl (pH=1)作用下黄铁矿的分解速率为 $3.1 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。无机酸作用下,矿物分解速率的对数与 pH 值近似呈线性关系(Ullman and Welch, 2002),因此可推测 pH=2.5 的 HCl 作用下黄铁矿的分解速率约为 $3.5 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,这与本文实验中葡糖醛酸、柠檬酸作用下黄铁矿的分解速率相近。因此推测质子的促进作用是葡糖醛酸和柠檬酸作用下促进黄铁矿分解的重要原因。

此外,有研究表明,葡糖醛酸和柠檬酸作为有机酸,不仅可以提供质子,还可以与矿物表面的铁形成双齿配合物,进而促进矿物的溶解(Welch and Ullman, 1993; Welch *et al.*,

1999)。本实验中,能谱分析表明葡糖醛酸和柠檬酸体系中黄铁矿表面局部为富硫层,推测黄铁矿表面铁元素可能优先溶出。因此,笔者认为葡糖醛酸和柠檬酸除了提供质子以促进黄铁矿的分解外,还可能通过与黄铁矿表面特征位置上的铁原子发生络合,使黄铁矿中的铁出溶至周围环境中,进而促进黄铁矿的不断分解。

此外,葡糖醛酸体系的pH值稍大于柠檬酸体系,但其对应的黄铁矿分解速率更高,推测可能是由于柠檬酸溶液中羧基浓度相对过大,部分羧基与黄铁矿表面原子不可逆结合,减少了黄铁矿表面的活性位点(Ullman and Welch, 2002),因此使黄铁矿的分解速率相对减小。

3.3 细菌-矿物直接接触的促进作用

在细菌与矿物直接接触条件下,EPS的影响可能与葡糖醛酸、有机酸类物质有关。前人研究表明,在EPS中精氨酸的含量极少,甚至无法检测到氨基酸(Gehrke *et al.*, 1998),因此暂且忽略精氨酸的作用。葡萄糖虽在EPS中占很大比重,含量显著高于葡糖醛酸、柠檬酸等。但是,葡糖醛酸、柠檬酸显极性,较非极性葡萄糖而言更易于与黄铁矿表面相作用,在金属硫化物分解过程中发挥着重要作用,因此EPS最终表现出对黄铁矿分解的明显促进作用(Barker and Banfield, 1996, 1998; Gehrke *et al.*, 1998)。而EPS是细菌表面直接与矿物接触的物质,其促进作用反映了细菌-矿物直接接触形式对矿物分解具有明显的促进作用。

本文对EPS中4种典型组分与黄铁矿的相互作用分别进行了实验研究。虽然单体的性质可以在一定程度上反映多聚物的作用和性质,但是由于多聚物结构的复杂性,其组成、浓度、定向配位基团、与金属离子配位体的稳定常数等都会影响矿物的分解过程。EPS的复杂性使其对矿物分解的促进作用有待进一步的研究。

4 结论

EPS不同的有机组分对黄铁矿分解作用的影响存在显著差异。葡萄糖和精氨酸(尤其是葡萄糖)作用下铁的溶出量低于去离子水,对黄铁矿的分解表现出一定程度的抑制作用,可能是由于其表面吸附和覆盖效应,阻止了质子等与黄铁矿的反应而导致黄铁矿分解速率的降低。而葡糖醛酸和柠檬酸对黄铁矿的分解具有非常明显的促进作用[黄铁矿的分解速率分别达到 $1.403 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 和 $6.450 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,远大于去离子水体系]。其作用机制主要为提供质子,也可能通过直接与黄铁矿表面的铁络合以促进黄铁矿分解,但后者所起的作用可能比较微弱。

References

Asta M P, Cama J, Soler J M, *et al.* 2008. Interferometric study of pyrite surface reactivity in acidic conditions[J]. *American Mineralogist*, 93: 508~519.

gist, 93: 508~519.

Barker W W and Banfield J F. 1996. Biologically versus inorganically mediated weathering reactions: relationships between minerals and extracellular microbial polymers in lithobiotic communities[J]. *Chemical Geology*, 132: 55~59.

Barker W W and Banfield J F. 1998. Zones of chemical and physical interaction at interfaces between microbial communities and minerals: A model[J]. *Geomicrobiology Journal*, 15: 223~244.

Barker W W, Welch S A, Chu S, *et al.* 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering[J]. *American Mineralogist*, 83: 1551~1563.

Blake R C, 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 Environmental Microbiology*, 60: 2704~2710.

Boon M. 2001. The mechanism of 'direct' and 'indirect' bacterial oxidation of sulphide mineral[J]. *Hydrometallurgy*, 62(1): 67~70.

Buckley A N and Woods R. 1987. The surface oxidation of pyrite[J]. *Applied Surface Science*, 27: 437~452.

Christensen B E and Characklis W G. 1990. Physical and chemical properties in biofilms[A]. Characklis W G and Marshall K C. *Biofilms* [C]. New York: John Wiley & Sons, 93~130.

Daughney C J, Fein J B and Yee N. 1998. A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria[J]. *Chemical Geology*, 144: 161~176.

Fein J B, Daughney C J and Yee N. 1997. A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3319~3328.

Gehrke T, Telegdi J, Thierry D, *et al.* 1998. Importance of Extracellular Polymeric Substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for Bioleaching[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(7): 2743~2747.

Gehrke T, Hallmann R, Kinzler K, *et al.* 2001. The EPS of *Acidithiobacillus ferrooxidans*-a model for structure-function relationships of attached bacteria and their physiology[J]. *Water Science and Technology*, 43(6): 159~167.

Hou Qingfeng, Lu Xiancai, Liu Xiandong, *et al.* 2005. Variation in the surface energy heterogeneity of graphite due to the adsorption of polyoxyethylene sorbitan monooleate[J]. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 280: 98~101.

Karthe S, Szargan R and Suoninen E. 1993. Oxidation of pyrite surface: A photoelectron spectroscopic study[J]. *Applied Surface Science*, 72: 157~170.

Kinzler K, Gehrke T, Telegdi J, *et al.* 2003. Bioleaching-a result of interfacial processes caused by extracellular polymeric substances (EPS)[J]. *Hydrometallurgy*, 71: 83~88.

Knipe S W, Mycroft J R, Pratt A R, *et al.* 1995. X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1079~1090.

Lilova K and Karamanev D. 2005. Direct oxidation of copper sulfide by a biofilm of *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Hydrometallurgy*, 80:

147~154.

- Luther G W. 1990. The frontier-molecular-orbital theory approach in geotechnical processes [A]. Stumm W. Aquatic Chemical Kinetics [C]. New York : John Wiley & Sons , 173~181.
- Nesbitt H W , Bancroft G M , Pratt A R , *et al.* 1998. Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces [J]. American Mineralogist , 83 : 1067~1076.
- Pogliani C and Donati E. 1999. The role of exopolymers in the bioleaching of a non-ferrous metal sulphide [J]. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology , 22 : 88~92.
- Rohwerder T , Gehrke T , Kinzler K , *et al.* 2003. Bioleaching review part A : progress in bioleaching : fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology , 63 : 239~248.
- Sand W , Gehrke T , Jozsa P G , *et al.* 2001. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching [J]. Hydrometallurgy , 59 : 159~175.
- Su Guizhen , Lu Jianjun , Lu Xiancai , *et al.* 2008. Effects of microbe-mineral contacting on the dissolution of metal sulfides : a preliminary study on chalcopyrite dissolution mediated by Acidithiobacillus ferrooxidans [J]. Earth Science Frontiers , 15(6) : 100~106 (in Chinese with English abstract).
- Ullman W J and Welch S A. 2002. Organic ligands and feldspar dissolution [A]. Hellmann R and Wood S A. Water-Rock Interactions , Ore Deposits , and Environmental Geochemistry : A Tribute to David A. Crerar [C]. St. Louis : The Geochemical Society , 3~34.
- Vandevivere P and Kirchman D L. 1993. Attachment stimulates exopolysaccharide synthesis by a bacterium [J]. Applied and Environmental Microbiology , 59 : 3280~3286.
- Watling H R. 2006. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides——A review [J]. Hydrometallurgy , 84 : 81~108.
- Welch S A , Barker W W and Banfield J F. 1999. Microbial extracellular polysaccharides and plagioclase dissolution [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 63(9) : 1405~1419.
- Welch S A and Ullman W J. 1993. The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. Geochimica et Cosmochimica Acta , 57 : 2725~2736.
- Welch S A and Vandevivere P. 1994. Effect of microbial and other naturally occurring polymers on mineral dissolution [J]. Geomicrobiology Journal , 12 : 227~238.
- Wu Daqing , Diao Guiyi , Wei Junfeng , *et al.* 2000. Surface function groups and surface reactions of minerals [J]. Geological Journal of China Universities , 6(2) : 35~37 (in Chinese with English abstract).
- Xie Xiande and Zhang Gangsheng. 2001. Environmental significance of the interaction between minerals and microbes [J]. Acta Petrologica et Mineralogica , 20(4) : 382~386 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Yuefei , Wang Rucheng , Lu Xiancai , *et al.* 2007. Influence of microbe-mineral contact mode on mineral dissolution : a primary study on micropertite dissolution by Paenibacillus polymyxa [J]. Geological Journal of China Universities , 13(4) : 657~661 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Yuefei , Wang Rucheng and Lu Xiancai. 2008. The effects of mineral surface properties on bacteria mediated dissolution of basal [J]. Acta Petrologica et Mineralogica , 27(1) : 59~66 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 苏贵珍, 陆建军, 陆现彩, 等. 2008. 微生物-矿物接触作用对金属硫化物溶解的影响——氧化亚铁硫杆菌参与黄铜矿溶解的初步研究 [J]. 地学前缘, 15(6) : 100~106.
- 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 等. 2000. 矿物表面基团与表面作用 [J]. 高校地质学报, (2) 35~37.
- 谢先德, 张刚生. 2001. 微生物-矿物相互作用之环境意义的研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 20(4) : 382~386.
- 周跃飞, 王汝成, 陆现彩, 等. 2007. 微生物-矿物接触模式影响矿物溶解机制的实验研究——以多粘芽孢杆菌参与下的微纹长石溶解为例 [J]. 高校地质学报, 13(4) : 657~661.
- 周跃飞, 王汝成, 陆现彩. 2008. 微生物溶解玄武岩的矿物表面效应 [J]. 岩石矿物学杂志, 27(1) : 59~66.