

尾矿酸浸液制备氢氧化铁过程中施威特曼石的形成与转变

王武名¹, 鲁安怀², 王长秋², 张文琦²

(1. 有色金属华东地质勘查局 江苏 南京 210007; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 尾矿酸浸液在制备氢氧化铁的过程中, 由于逐渐滴加碱液正好形成了 pH 值为 2.8~3.8 的高 SO_4^{2-} 、高 Fe 环境, 因而生成了施威特曼石。施威特曼石是一种亚稳定矿物, 随着时间的延长和体系状态改变, 它可以转变为更稳定的针铁矿(氢氧化铁)。考查了 pH 值、温度及时间对施威特曼石相转变的影响。结果表明, 在 60℃ 条件下, 在 pH 值为 12 的碱溶液中转化 36 h, 施威特曼石可完全转变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

关键词: 尾矿酸浸液; 施威特曼石; 氢氧化铁; 硫酸根

中图分类号: P578.2; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0581-06

The formation and transformation of schwertmannite during the preparation of ferric hydroxide with acid leaching filtrate of tailings

WANG Wu-ming¹, LU An-huai², WANG Chang-qi² and ZHANG Wen-qi²

(1. East China Geological & Mining Bureau for Non-ferrous Metals, Nanjing 210007, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: During the preparation of ferric hydroxide with acid leaching filtrate of tailings, schwertmannite is formed because of the formation of a high SO_4^{2-} and high Fe environment with pH values from 2.8 to 3.8 resulting from the gradual dropping of the lye into the filtrate. Schwertmannite is a metastable mineral, which is transformed into a more stable goethite (iron hydroxide) with the variation of time and system environment. The influence of pH value, temperature and time on the transformation was investigated, and the results show that, under the condition of 60℃, the transformation process in the solution with pH value of 12 for 36 hours can fully convert the schwertmannite into $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Key words: acid leaching filtrate of tailings; schwertmannite; ferric hydroxide; sulfate

施威特曼石(schwertmannite), 化学式为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$ (其中 $1 \leq x \leq 1.75$), 是硫酸根含量丰富的酸性环境(如酸性矿区废水与酸性硫酸盐土壤)中普遍存在的一种羟基硫酸高铁矿物(Carson and Dixon, 1983; Bigham *et al.*, 1994; Schwertmann *et al.*, 1995; Childs *et al.*, 1998), 由 Bigham 等(1990)首次发现, 1994 年“国际矿物学会新矿物及矿物命名委员会”将其批准为一种新矿物, 并命名为 schwertmannite(Bigham *et al.*, 1994), 黄蕴慧等(1999)将其中文名译译为施威特曼石, 简称施氏矿物。近年来, 陆续有报道在不同地区发现了施威特曼石的存在(Yu *et al.*, 1999; Regenspurg *et al.*, 2004; 孙红福等, 2006)。

由于施威特曼石形成的特殊地球化学环境, 施威特曼石对调控有毒金属的环境行为有着重要的意义因而倍受关注。施威特曼石比表面积大($175 \sim 225 \text{ m}^2/\text{g}$) (Bigham *et al.*, 1990; Regenspurg *et al.*, 2004) 并且含有大量羟基、硫酸根等基团, 可以吸附或共沉淀很多重金属离子, 使它具有很强的重金属吸持能力(Carson and Dixon, 1983; Schwertmann *et al.*, 1995; Jönsson *et al.*, 2005), 使这些重金属离子发生自然钝化(Jönsson *et al.*, 2005; Waychunas *et al.*, 2005)。因此, 施威特曼石是酸性水体中有毒重金属离子的重要沉淀库(Regenspurg *et al.*, 2002), 调控着重金属的溶解、迁移与生物毒性(Bigham *et al.*, 1990; Schwertmann *et al.*, 1995; Swedlund

& Webster, 2001; Fukushi *et al.*, 2003; Casiot *et al.*, 2005; Jönsson *et al.*, 2005; Regensburg & Peiffer, 2005)。陈福星和周立祥(2006)研究表明施威特曼石对 $As(III)$ 的最大吸附发生在溶液中偏碱性 ($pH = 6.8 \sim 9$) 范围内, 与地下饮用水 pH 值范围吻合。因此, 开发该矿物作为地下饮用水的净化新材料具有重要的潜在应用价值(廖岳华和周立祥, 2007)。

施氏矿物在自然界的形成环境有两个显著特征: 一是硫化物矿物(主要是 FeS_2) 的大量存在; 二是铁氧化菌的存在。Childs 等(1998)、Kim 等(2002)、Fukushi 等(2003)、Ohnuki 等(2004) 等研究表明施氏矿物形成与嗜酸性硫杆菌的作用密切相关。周立祥等(2003)和周顺桂等(2003)发现酸性环境下, 氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*) 存在时能形成无定形的施威特曼石。近年来一些研究者采用化学合成方法合成了施威特曼石, 如高铁盐 $FeCl_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 或 $Fe_2(SO_4)_3$ 水解法(Bigham *et al.*, 1996a; Šubrt *et al.*, 1999; Loan *et al.*, 2005)、亚铁盐 $FeSO_4$ 的 H_2O_2 氧化法(Regensburg *et al.*, 2004)。

目前, 众多学者正在对施威特曼石的地球化学成因及其矿物学和物理化学特性进行深入研究。本研究在利用尾矿酸浸液制备氢氧化铁的过程中发现了施威特曼石的生成, 并在一定条件下能够转化成更稳定的氢氧化铁(针铁矿), 对施威特曼石向氢氧化铁的转化进行了探讨。施威特曼石和针铁矿均为潜在的矿山环境重金属修复的环境工程矿物, 研究二者之间的转化条件有着重要的意义。

1 材料与方 法

1.1 实验发现

尾矿酸浸液是一种含有大量 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 及 SO_4^{2-} 等离子的浓缩溶液(王武名等, 2005), 本文实验所用尾矿酸浸液的主要金属离子含量见表 1。酸浸液中 Mg^{2+} 与 Fe^{2+} 离子的质量浓度分别为 26.6 g/L、15.5 g/L, 同时含有少量的 Al、Co、Ni、Cu 离子。由于原液为硫酸浸取所得, 其中尚含有浓度达 4 mol/L 的硫酸根。

表 1 酸浸液中主要金属离子含量

Table 1 Content of metal ions in acid leaching filtrate of tailings

离子类型	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
质量浓度(g/L)	26.6	15.5	1.51	0.505	0.189	0.0109
浓度(mol/L)	1.11	0.277	0.0559	0.00789	0.00320	0.000185

根据金属离子沉淀的 pH 值不同, 可以在酸浸液中先加入 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 然后加入碱液将 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 分离并制备出铁镁氢氧化物(张文琦等, 2007)。通常在 pH 值为 3.0~3.8 的溶液中, Fe^{3+} 易生成 $Fe(OH)_3$, 但是本实验在该 pH 值范围获得的沉淀物并非纯净的氢氧化铁, 而是还含有另一种物质, 经 XRD 测试分析其为施威特曼石(图 1)。

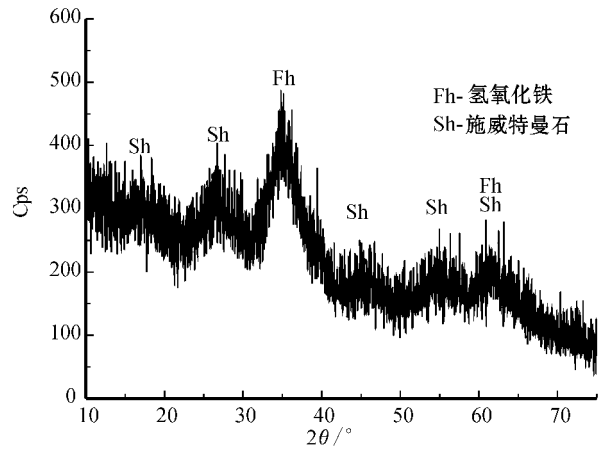


图 1 铁离子沉淀样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe^{3+} ion precipitation sample

1.2 实验设备与测试仪器

实验设备主要有用于监控溶液 pH 值变化的数字式酸度计(PHS-2C, 上海理达仪器厂)、恒温磁力搅拌器(85-2, 上海司乐仪器厂)、高速冷却离心机(CR22G, HI-TACHI)以及电热鼓风干燥箱(101AB-2, 上海申光仪器仪表有限公司)。

XRD 分析单位为北京大学微构分析实验室, 仪器为日本理学高功率旋转阳极 X 射线衍射仪, 型号 RIGAKU-RA, 测试条件为 $CuK\alpha$, 衍射角 $5^\circ \sim 65^\circ$, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$, 步宽 0.02° , 管压 40 kV, 管流 100 mA, 发散狭缝 $DS = 1^\circ$, 散射狭缝 $SS = 1^\circ$, 接收狭缝 $RS = 0.30 \text{ mm}$ 。红外光谱分析由北京大学中高级仪器实验室完成, 仪器为美国 Nicolet(尼高力)公司制造的 Magna-IR 750 型傅立叶变换红外光谱仪, 最高分辨率 0.125 cm^{-1} , 测量范围中红外: $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 远红外: $650 \sim 50 \text{ cm}^{-1}$, 近红外: $11000 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$, 显微红外: $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 。酸浸液化学组成由北京大学分析测试中心的 Profile 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析。

2 结果讨论

2.1 生成条件

Accornero 等(2005)认为施威特曼石的形成环境有一个共同的特征: 低酸性 ($pH = 2 \sim 3$)、高 SO_4^{2-} 、高 Fe 及存在嗜酸性铁氧化菌, 如含铁氧化菌的酸性矿山废水(Bigham *et al.*, 1994, 1996a) 接纳 AMD 的河流或人工湖(Schwertmann *et al.*, 1995; Childs *et al.*, 1998) 及有意识地应用嗜酸性铁氧化菌的人为环境, 如生物湿法冶金堆浸淋滤液(Rawlings, 1997)及生物沥浸处理过程中的污泥(Lombardi & Garcia, 1999; Zhou *et al.*, 2005)。已有研究(Childs *et al.*, 1998; Dold & Fontbote, 2002; Dold, 2003)认为, 施威特曼石是亚稳态相, 在其形成过程中难以与稳定相针铁矿竞争 Fe^{3+} , 因而两者同时形成的机会很少。然而, Yu 等(1999)在研究韩

国 Gangreung 煤矿区与 Samcheok 煤矿区的酸性矿坑排水沉淀物时, XRD 图谱显示沉淀物为施威特曼石和针铁矿, 认为针铁矿可能与施威特曼石同时沉淀形成。并且在含有硫酸盐的尾矿中同样发现了施威特曼石的存在。施威特曼石的形成是一个酸化的过程, 其总的反应可用下式表示(Regenspurg *et al.*, 2004) $8 \text{Fe}(\text{SO}_4) + 2 \text{O}_2 + (4+x) \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x\text{SO}_y$

$+ (8-y) \text{SO}_4^{2-} + 2(8-y) \text{H}^+$ 。这表明在无铁氧化菌的存在下, 通过无机合成亦可获得施威特曼石。表 2 为 Šubrt 等(1999) 利用在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中滴加尿素溶液的方法合成施威特曼石的条件。表 3 是其他一些研究者获得的施威特曼石的生成条件。

表 2 不同 Urea/Fe 比条件下硫酸铁水解产物

Table 2 Samples obtained by the solution of ferric sulfate with urea at different final ratios Urea/Fe

Urea/Fe	Fe/M	pH	温度/°C	中间产物	最终产物
1.7	0.183	1.9~2.6	95	Sh, Jt	Jt
3.38	0.092	1.8~5.2	80	Sh, Jt	J(黄铵铁矾-水合黄铵铁矾)
3.38	0.183	2.1~4.5	80	Sh	Sh>Gt
3.38	0.183	1.9~5.0	95	Sh	Jt, Sh
6.75	0.183	1.8~5.0	80	Sh>Jt	Sh>J(黄铵铁矾)
6.75	0.183	2.6~4.4	80	Gt, Sh	Gt
6.75	0.183	1.9~5.5	95	Sh>Gt	Sh>Gt
13.5	0.183	2.0~5.9	80	Sh(高硫酸盐)	Sh(低硫酸盐)>>>Gt
13.5	0.366	2.7~5.2	80	Sh	Sh
27	0.183	3.3~3.3	60	Sh(高硫酸盐)	Sh(高硫酸盐)
27	0.183	2.9~6.1	80	Sh	Sh(低硫酸盐)

Sh—施威特曼石; Jt—黄钾铁矾; Gt—针铁矿。

表 3 施威特曼石的生成条件

Table 3 Genetic conditions of schwermannite

pH	SO ₄ ²⁻ 浓度 mg/L	Fe 浓度 mM	时间	备注	资料来源
2.8~4.5 (最适合 3~4)	1 000~3 000	0.02 M		FeCl ₃ 水解法	Bigham 等(1990, 1994)
4.3~7.2	15~25 mM	0.7~17.1 mM		acidic lignite mining lake(AML)	Landesumweltamt Brandenburg (1995)
	10 mM	40 mM	33 d	FeCl ₃ 水解法	Regenspurg 等(2004)
2.4	10 g/L	10 g/L	24	FeSO ₄ 氧化法	Regenspurg 等(2004)
1.7	0.7 g/L	1.05 g/L	80°C 反应 1 h, 60°C 干燥 24 h	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 水解法	Loan 等(2004, 2005)
2.5	0.2 M	0.2 M	7 d	FeSO ₄ -H ₂ O 体系 A. ferrooxidans LX ₅ 休止细胞	周顺桂等(2007)

本研究中, 酸浸过滤液中含有大量的铁离子和硫酸根, 在逐渐滴加碱液的过程中, 正好形成了 pH=2.8~3.8 的高 SO₄²⁻、高 Fe 环境, 因而, 在制备氢氧化铁过程中生成了施威特曼石。

2.2 转变条件

前人研究已表明, 亚稳态矿物施威特曼石在环境条件发生变化时会发生相的转变, 最终转变为更稳定的氢氧化铁(针铁矿) Schwertmann *et al.*, 1995; Bigham *et al.*, 1996b), 转化过程可用下式表示: $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_{1.25} + 2.5 \text{H}_2\text{O} = 8 \text{FeOOH} + 2.5 \text{H}^+ + 1.25 \text{SO}_4^{2-}$ 。因此, 当施威特曼石与针铁矿共同出现时, 可以考虑是由施威特曼石在向针铁矿转化。

(1) 温度的影响

环境温度的变化对施威特曼石的稳定性亦有较大影响。

研究发现, 温度升高促进该矿物向水合氧化铁或针铁矿的转变, 而温度较低(4°C)时矿物不会发生任何相的转变(Jönsson *et al.*, 2005)。Fukushia 等(2003)发现较纯的施威特曼石在 50°C 水中中很易转变为针铁矿。Regenspurg 等(2004)发现避光条件下 25°C 时施威特曼石向针铁矿发生转化。本研究的目标是利用酸浸液制备氢氧化铁, 综合考虑实验设备和转化速率, 考察了施威特曼石在烘箱中恒温 60°C 的转化。

(2) pH 值的影响

pH 值变化时施威特曼石会发生相的转变。在 pH 值升高时, 施威特曼石转变为更稳定的针铁矿。施威特曼石的转化速率随着 pH 值升高而升高, 同时受 SO₄²⁻ 离子浓度的控制(Regenspurg *et al.*, 2004)。Hug(1997)和 Peak 等(1999)通过实验, 归纳出不同配位结构的 SO₄²⁻ 表现出的各种红外特

征峰。实验以此为依据,使用红外光谱分析在不同溶液 pH 值条件下获得的转化产物,通过产物中 SO_4^{2-} 特征峰的强弱来表征施威特曼石向 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 转化的过程。

实验考察了 pH 值分别为 4、6、8、10、12 条件下,60°C 恒温老化 36 h 的转变情况。样品经研磨至 200 目,加载玻片上进行红外光谱分析,结果见图 2。图谱中 1125 cm^{-1} 附近的谱峰为 SO_4^{2-} 的特征峰。随着 pH 值的升高,产物中 SO_4^{2-} 的红外特征峰逐渐减弱,说明施威特曼石随着 pH 值的升高逐渐向氢氧化铁转变。当 pH 值为 12 时, 1125 cm^{-1} 特征峰完全消失,表明产物中已经没有 SO_4^{2-} ,施威特曼石向氢氧化铁转化完全。

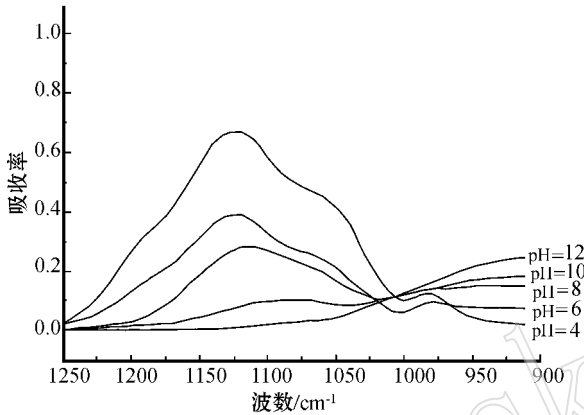


图 2 不同 pH 值溶液中老化样品的红外图谱

Fig. 2 IR patterns of samples from solutions with different transforming pH values

对转化产物做 XRD 分析,结果见图 3。XRD 图谱显示,当 pH 值为 4 时,产物仍然是氢氧化铁与施威特曼石的混合物,随着 pH 值升高,产物中施威特曼石的特征峰逐渐减弱;当 pH 值为 12 时,图谱显示产物只有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,施威特曼石完全向氢氧化铁转化。

Regenspurg 等(2004)发现避光条件下 25°C 时化学组成为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.3}$ 的施威特曼石在 pH 值为 2 的水中没有发生相转变,但在 pH 值为 4 和 7 时有针铁矿形成。Jönsson 等(2005)发现在环境 pH 值为 6 时,有施威特曼石转变为针铁矿,转化持续时间长;而当 pH 值升高到 9 时,施威特曼石向针铁矿转变的速度加快,持续时间也随之变短。由此可见,当溶液 pH 值升高时,有利于上述转化过程向正反应进行,加速施威特曼石转变成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的过程,并最终转变为氢氧化铁(针铁矿)。

(3) 时间的影响

时间的增加也是促进施威特曼石向氢氧化铁转化的有利条件。实验考察了 pH 值为 12 条件下,不同老化时间对转变的影响。不同时间下转变产物的 XRD 图谱见图 4。从图 4 可知,随着时间的增加,施威特曼石特征峰逐渐减弱,而 2θ 为 35° 、 62.7° 两处的氢氧化铁特征峰越来越明显。到 36 h 施威特曼石特征峰消失,转变结束。

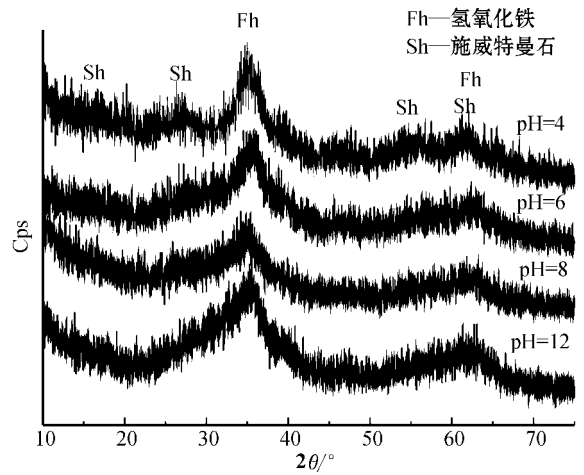


图 3 不同 pH 值溶液中老化样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples from solutions with different transforming pH values

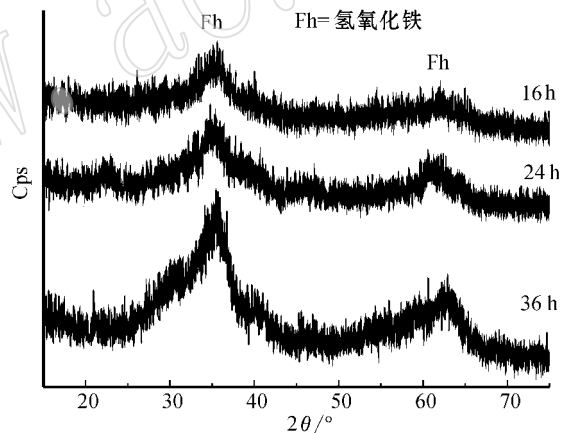


图 4 不同转化时间下样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of samples under different transforming spans of time

Regenspurg 等(2004)发现避光条件下 25°C 时组成为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.3}$ 的施威特曼石在 pH 值为 4、pH 值为 7 时 100 d 左右有针铁矿形成。Bigam 等(1996b)对加到离子水中的 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.25}$ 进行了长期观测,发现在 65 d 时有少量施威特曼石转变成针铁矿,至 543 d 相转变结束。Jönsson 等(2005)发现在环境 pH 值为 6 时,第 7 d 有针铁矿形成,至 514 d 相变还未结束,当 pH 值升高到 9 时,24 h 内即有施威特曼石转变为针铁矿,到 187 d 时相变结束。

实验设计的出发点是希望利用尾矿酸浸液制备铁的氢氧化物,然而,合成产物中施威特曼石的发现,给了笔者一个拓展的思路。施威特曼石的生成过程给含有大量铁离子和硫酸根离子的酸性废水治理提供了一个很好的方向,只要适当调节体系状态,通过将废水中大量的铁离子和硫酸根离子以施

威特曼石的形式沉淀下来即可起到净化废水的功能。此举不仅能治理废水,且能获得新的环境功能矿物。

3 结论

- (1) 在酸浸过滤液制备氢氧化铁过程中能够有施威特曼石生成,证实无铁氧化菌参与的情况下也能形成施威特曼石;
- (2) 施威特曼石是一种亚稳定矿物,随着时间的延长和体系状态改变,施威特曼石可转变为更稳定的针铁矿(氢氧化铁)。

References

- Accomero M, Marini L, Ottonello G, *et al.* 2005. The fate of major constituents and chromium and other trace elements when acid waters from the derelict Libiola mine are mixed with stream waters [J]. *Appl. Geochem.*, 20 : 1 368~1 390.
- Bigham J M, Schwertmann U and Carlson L. 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 54 : 2 743 ~ 2 758.
- Bigham J M, Carlson L and Murad E. 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from pyhäsalmi, Finland, and other localities [J]. *Mineral. Mag.*, 58 : 641~648.
- Bigham J M, Schwertmann U and Peiffer G. 1996a. Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage [J]. *Appl. Geochem.*, 11 : 845~849.
- Bigham J M, Schwertmann U, Traina S J, *et al.* 1996b. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 60 : 2 111~2 121.
- Casot C, Lebrun S, Morin G, *et al.* 2005. Sorption and redox processes controlling arsenic fate and transport in a stream impacted by acid mine drainage [J]. *Science of the Total Environment*, 347 : 122 ~ 130.
- Carson C D and Dixon J B. 1983. Mineralogy and Acidity of an Inland Acid Sulfate Soil of Texas [J]. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 47(4): 828~833.
- Chen Fuxing and Zhou Lixiang. 2006. Adsorption of Cr(IV) in wastewater by biosynthesis schwertmannite [J]. *China Environmental Science*, 1 : 11~15 (in Chinese with English abstract).
- Childs C W, Inoue K and Mizota C. 1998. Natural and anthropogenic schwertmannite from Towada-Hachimantai National park, Honshu, Japan [J]. *Chem. Geol.*, 144 : 81~86.
- Dold B. 2003. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD) [J]. *Appl. Geochem.*, 18 : 1 531~1 540.
- Dold B and Fontbote L. 2002. Mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of the Fe-oxide Cu-Au deposits from the Puntadel Cobre district, northern Chile [J]. *Chem. Geol.*, 189 : 135~163.
- Fukushi K, Sasaki M, Sato T, *et al.* 2003. A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump [J]. *Appl. Geochem.*, 18 : 1 267~1 278.
- Gagliano WB, Brill M R and Bigham J M. 2004. Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(9): 2 119~2 128.
- Huang Yunhui, Cai Jianhui and Cao Yawen. 1999. New minerals (1994. 1~1994. 12) [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(1): 50~64 (in Chinese with English abstract).
- Hug S J. 1997. In situ fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 188 : 145~422.
- Jönsson J, Persson P, Sjöberg S, *et al.* 2005. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulfate release and surface properties [J]. *Appl. Geochem.*, 20 : 179~191.
- Kim J J, Kim S J and Tazaki K. 2002. Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite and non-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Dooghae mine area, Korea [J]. *Environ. Geol.*, 42 : 19~31.
- Landesumweltamt Brandenburg. 1995. Wasserbeschaffenheit in Tagebaurestseen. In *Studien und Tagungsberichte* (ed. Landesumweltamt Brandenburg), 6 : 86, Potsdam. (In : Ragenspurg S, Brand A and Peiffer S. 2004. Formation and stability of schwertmannite in acid mining lakes [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 : 1 185~1 197.
- Liao Yuehua and Zhou Lixiang. 2007. Schwertmannite formed under extreme acid conditions and its environmental significance [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(2): 177~183 (in Chinese with English abstract).
- Lombardi A T and Garcia Jr. 1999. An evaluation into the potential of biological processing for the removal of metals from sewage sludge [J]. *Critical Review in Microbiology*, 25(4): 275~288.
- Loan M, Cowley J M, Hart R, *et al.* 2004. Evidence on the structure of synthetic schwertmannite [J]. *American Mineralogist*, 89 : 1 735 ~ 1 742.
- Loan M, Richmond W R and Parkinson G M. 2005. On the crystal growth of nanoscale schwertmannite [J]. *Journal of Crystal Growth*, 275 : e1 875~e1 881.
- Ohnuki T, Sakamoto F, Kozai N, *et al.* 2004. Mechanisms of arsenic immobilization in a biomat from mine discharge water [J]. *Chem. Geology*, 212 : 279~290.
- Peak D, Ford R G, Sparks D L, *et al.* 1999. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218 : 289~299.
- Rawlings P E. 1997. *Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes* [M]. Berlin : Springer and Landes Bioscience.
- Regenspurg S, Göbner A, Peiffer S, *et al.* 2002. Potential remobilization of toxic anions during reduction of arsenate and chromated schwertmannite by the dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium *Acidiphilium Cryptum* JF-5 [J]. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 2 : 57~67.
- Regenspurg S, Brand A and Peiffer S. 2004. Formation and stability of

- schwertmannite in acid mining lakes[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 1185~1197.
- Regenspurg S and Peiffer S. 2005. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite[J]. *Appl. Geochem.*, 20: 1226~1239.
- Schwertmann U, Bigham J M and Murad E. 1995. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment[J]. *Eur. J. Mineral.*, 7: 547~552.
- Šubrt J, Boháček J, Štengl V, *et al.* 1999. Uniform particles with a large surface area formed by hydrolysis of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ with Urea[J]. *Materials Research Bulletin*, 34: 905~914.
- Sun Hongfu, Zhao Fenghua, Cong Zhiyuan, *et al.* 2006. The mineral schwertmannite found in China and its characteristics[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 26: 38~42 (in Chinese with English abstract).
- Swedlund P J and Webster J G. 2001. Cu and Zn ternary surface complex formation with SO_4 on ferrihydrite and schwertmannite[J]. *Appl. Geochem.*, 16: 503~511.
- Wang Wuming, Lu Anhuai, Tao Weidong, *et al.* 2005. The dissolution of tailings in sulfuric acid in the Jinchuan copper and nickel mine[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 633~637 (in Chinese with English abstract).
- Waychunas G A, Kim C S and Banfield J F. 2005. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 7: 409~433.
- Yu J Y, Heo B, Choi I K, *et al.* 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3407~3416.
- Zhang Wenqi, Wang Changqiu, Lu Anhuai, *et al.* 2007. A study of the preparation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ from tailings[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(6): 558~562 (in Chinese with English abstract).
- Zhou L X, Fang D, Wang S M, *et al.* 2005. Bioleaching of Cr from sludge: the effects of initial acid addition and recycling of acidified bioleached sludge[J]. *Environ. Technol.*, 26: 277~284.
- Zhou Lixiang, Zhou Shungui and Chen Fuxing. 2003. The Effect of a secondary mineral synthesized by microbiology on heavy metals activities under acidic conditions[A]. *Symposia of The Second Environmental Chemistry Proseminar for Chinese Young scholars*[C], Guangzhou: 13~16 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Shungui, Wang Shumei, Yu Suping, *et al.* 2003. Isolation of thiobacillus ferrooxidans and its application on heavy metal bioleaching from sewage sludge[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 24(3): 56~60 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Shungui, Zhou Lixiang and Chen Fuxing. 2007. Characterization and heavy metal adsorption properties of schwertmannite synthesized by bacterial oxidation of ferrous sulfate solutions[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 27(2): 367~370 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈福星, 周立祥. 2006. 生物催化合成的施氏矿物对废水中 Cr(VI) 的吸附[J]. *中国环境科学*, 26(1): 11~15.
- 黄蕴慧, 蔡剑辉, 曹亚文. 1999. 新矿物(1994.1~1994.12)[J]. *岩石矿物学杂志*, 18(1): 50~64.
- 廖岳华, 周立祥. 2007. 极端酸性环境下形成的施威特曼石(schwertmannite)及其环境学意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(2): 177~183.
- 孙红福, 赵峰华, 丛志远, 岳梅, 任德贻. 2006. 在我国发现的 Schwertmannite 矿物及其特征[J]. *矿物学报*, 26(1): 38~42.
- 王武名, 鲁安怀, 陶维东, 等. 2005. 金川铜镍矿床尾矿硫酸盐溶解性实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 24(6): 633~637.
- 张文琦, 王长秋, 鲁安怀, 等. 2007. 利用尾矿砂制备镁铁氢氧化物实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(6): 558~562.
- 周立祥, 周顺桂, 陈福星. 2003. 微生物促进下形成的二次矿物对酸性环境中重金属活性的影响[A]. *广州: 第二届全国环境化学中青年学者学术研讨会论文集*[C], 13~16.
- 周顺桂, 王世梅, 余素萍, 等. 2003. 污泥中氧化亚铁硫杆菌的分离及其在去除污泥中重金属上的应用效果[J]. *环境科学*, 24(3): 56~60.
- 周顺桂, 周立祥, 陈福星. 2007. 施氏矿物 Schwertmannite 的微生物法合成、鉴定及其对重金属的吸附性能[J]. *光谱学与光谱分析*, 27(2): 367~370.