

·环境矿物学·

# 粤北大宝山多金属矿酸性矿山废水中氧化亚铁 硫杆菌对黄铁矿的生物氧化作用研究

陈炳辉<sup>1</sup>, 万茉莉<sup>1</sup>, 王智美<sup>2</sup>, 罗志辉<sup>2</sup>, 李文<sup>1</sup>, 石贵勇<sup>1</sup>

(1. 中山大学 地球科学系, 广东 广州 510275; 2. 广东药学院, 广东 广州 510244)

**摘要:** 利用从大宝山尾矿库酸性矿山废水培养得到的氧化亚铁硫杆菌(*A. f.* 菌)和废矿石中的黄铁矿进行不同 pH 值条件下加菌和不加菌氧化实验。通过测定实验过程溶液的阳离子、硫酸根离子含量和 pH 值, 并通过实验固体产物的 XRD 分析和反应前后黄铁矿表面的扫描电镜(SEM)对比分析, 探讨了大宝山酸性矿山废水中的 *A. f.* 菌在不同 pH 值条件下对黄铁矿的氧化作用。认为大宝山黄铁矿氧化过程中除了产生 Fe 离子之外, 还产生了 Cd、As 等毒性离子, 黄铁矿在 pH 值为 2.00 的环境下比 pH 值为 3.00 的环境下更容易被氧化; *A. f.* 菌对黄铁矿的氧化有明显的促进作用, 在实验条件的 30 d 内使黄铁矿的表现氧化速率提高 2~3 倍, 黄铁矿的生物氧化作用应该包括非接触的间接氧化作用和接触氧化作用。

**关键词:** 氧化亚铁硫杆菌, 黄铁矿, 氧化作用

中图分类号: P579; P578.2+92

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)05-0562-07

## A study of the bio-oxidation of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* from the acid mine drainage in the Dabaoshan polymetallic ore deposit, northern Guangdong

CHEN Bing-hui<sup>1</sup>, WAN Mo-li<sup>1</sup>, WANG Zhi-mei<sup>2</sup>, LUO Zhi-hui<sup>2</sup>, LI Wen<sup>1</sup> and SHI Gui-yong<sup>1</sup>

(1. Department of Earth Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2 Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510244, China)

**Abstract:** The microbial oxidation of sulfide minerals in wet metallurgy has been widely studied. In recent years, the reaction between the bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. f.*) and pyrite in mining environments has also aroused attention and become a focus in the study of reactions between microorganisms and minerals. In this paper, a strain of *A. f.* isolated from the acid mine drainage (AMD) and the mineral pyrite from the tailings of the Dabaoshan Mine were used to probe into the bio-oxidation of pyrite. Experiments were designed to compare the differences between abiotic oxidation and bio-oxidation of pyrite under different pH conditions and to investigate the effects of *A. f.* and pH conditions on the oxidation of pyrite. Before the experiment, the pyrite was crushed to less than 0.18 mm in size, immersed in an absolute ethyl alcohol for 30 minutes, and then washed with deionized water 3 times and put in a 50°C vacuum drying oven for 2 hours for experimental uses. A small amount of the prepared pyrite powder was used to observe its surface morphology under a cold field emission scanning electron microscope. All the immersing experiments were then carried out in 250 mL conical flasks at a cleaning work station. A density of 3% of pulp (3 g of pyrite powder in a 100 mL solution) was added

收稿日期: 2009-12-23; 修订日期: 2010-05-10

基金项目: 广东省自然科学基金项目(07003737)

作者简介: 陈炳辉(1964-), 男, 汉族, 博士, 教授, 矿物学岩石学矿床学专业, 电话 020-84114915, E-mail: cescbh@mail.sysu.edu.cn

to each flask. The pyrite powder was added to a 9 K culture medium without  $\text{Fe}^{2+}$ , inoculated with 10% (the ratio between the volume of bacterial suspension added in and that of the total solution) of *A. f.* suspension, and adjusted to pH 2.00 and 3.00 respectively by using 1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The experimental flasks were put in an oscillator for shaking cultures at a constant temperature of  $30^\circ\text{C}$  and a rotating speed of 150 r/min, oscillating 20 hours a day. Experiments without adding *A. f.* suspension were also conducted at the same time for comparison. The concentrations of cations such as  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ , anion  $\text{SO}_4^{2-}$  and pH values during the experiments were measured regularly. Some of the solid experimental results were collected and dried in a  $50^\circ\text{C}$  vacuum drying oven and then analyzed with XRD. A small quantity of the collected solid result was washed with deionized water 3 times, dried in a  $50^\circ\text{C}$  vacuum drying oven and then investigated under a cold field emission scanning electron microscope. The experimental results showed that  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  ions were produced by the oxidation of pyrite and that the pyrite is easier to be oxidized at pH 2 than at pH 3. The bacterium *A. f.* promoted the oxidation of pyrite by raising the apparent oxidation rate by 2~3 times in 30 days of the experiment. The bio-oxidations of pyrite may include indirect oxidation and contact oxidation. The results will provide valuable reference for source remediation of the AMD pollution in the Dabaoshan Mine.

**Key words:** *Acidithiobacillus ferrooxidans*; pyrite; oxidation

粤北大宝山多金属矿的酸性矿山废水(AMD),其pH值低至2~3,并富含重金属离子,已对矿下游生态环境造成危害。有关大宝山矿周围生态环境污染水平和修复方面已有较多的研究工作,但已有的治理研究主要限于植物修复方面,未能在源头上进行相关治理的理论研究。该矿山酸性水目前还在源头上继续产生,对下游不断造成新的污染。

已有研究表明,AMD是黄铁矿和其他硫化物矿物暴露后,受到快速氧化而产生的。硫化物矿物的氧化过程中,在化能自养菌如 *Acidithiobacillus ferrooxidans*(简称 *A. f.* 菌)等的作用下,其氧化速度会加快,特别是在  $\text{pH}<4$  的情况下,以生物化学氧化过程为主(Belzile *et al.*, 2004; Johnson and Hallberg, 2005; Schippers *et al.*, 2007)。研究矿山环境的微生物对硫化物矿物的氧化作用,对在源头上控制酸性矿山废水的形成以及矿山环境治理等方面有重要的意义。

有关硫化物矿物的微生物氧化作用在湿法冶金方面研究的较多,但在氧化机制方面,尚未有统一认识。目前主要存在两种观点:直接作用机制和间接作用机制。直接作用机制认为细菌直接氧化黄铁矿,即细菌直接吸附在矿物表面,微生物可直接氧化黄铁矿中的  $\text{Fe}^{2+}$  而使黄铁矿分解(Boon, 2001; Rodriguez *et al.*, 2003);而间接作用机制则认为对硫化物起氧化作用的是  $\text{Fe}^{3+}$ ,细菌只是加速  $\text{Fe}^{2+}$  转化为  $\text{Fe}^{3+}$ (Crundwell, 2003; Gleisner *et al.*, 2006)。此外,前人还对硫化物中硫的生物氧化作用及其中

元素硫的化学形态进行了大量的研究,提出了 *A. f.* 硫氧化系统中各种硫化物的氧化机制和模式(Schippers and Sand, 1999; Rohwerder and Sand, 2007; 张成桂等, 2007; 何环等, 2008)。

近年来,国内学者开始重视矿山环境中的微生物及其对硫化物矿物的氧化产物演化等方面的研究(孙青等, 2009; 苏贵珍等, 2009; 丁雨等, 2009; 王红梅等, 2009),尤其是 *A. f.* 菌与黄铁矿的作用机制的研究。如 Lu 等(2006)、陆建军等(2007)指出在黄铁矿的生物氧化过程中,细菌侵蚀可能是硫化物分解的重要机制,直接作用机制发挥了重要作用;蒋磊等(2007a, 2007b)通过研究细菌在黄铁矿表面的吸附,发现细菌吸附具有一定的方向性,认为细菌参与硫化物氧化的过程同时也是细菌利用能量的过程,指出从细菌利用能量的角度来考虑可能有利于更深入理解 *A. f.* 菌在硫化物生物氧化过程中扮演的角色。

本文利用从大宝山尾矿库酸性矿山废水培养得到的氧化亚铁硫杆菌(*A. f.* 菌)和废矿石中的黄铁矿进行不同pH值条件下加菌和不加菌氧化实验,探讨大宝山酸性矿山废水中的 *A. f.* 菌及不同pH值条件下对黄铁矿的氧化作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 不含铁9K培养基的配置

准确称取  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  3.00 g, KCl 0.10 g,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.10 g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.50 g,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

0.01 g, 双蒸水 600.0 mL, 用 1:1 的  $H_2SO_4$  调 pH 值为 2.00, 121°C 灭菌 15 min, 配制不含  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  的 9 K 培养基。

### 1.2 氧化亚铁硫杆菌菌悬液

从大宝山尾矿库酸性矿山废水培养得到的氧化亚铁硫杆菌(*A. f.* 菌)菌株 M 培养液, 进行加富培养, 用血球计数板计数, 实验用氧化亚铁硫杆菌的菌悬液浓度达到  $1 \times 10^7$  个/mL。

### 1.3 矿物粉末的制备

参考前人的样品处理方法, 将采自大宝山废矿石的黄铁矿, 在立体显微镜下除去多余杂质后, 粉碎到直径小于 0.18 mm, 用无水乙醇浸泡 30 min 后, 再用去离子水清洗 3 遍, 放置于真空干燥箱, 设定温度为 50°C, 2 h 后取出并封存。

### 1.4 实验过程

浸泡实验前, 各取少许矿物粉末利用冷场扫描电镜观察表面形貌。

所有浸泡实验均在广东药学院洁净工作台(洁净等级 100 级, 上海博讯实业有限公司医疗设备厂生产)完成。浸泡实验在 250 mL 的锥形瓶中进行, 矿浆密度为 3% (100 mL 溶液中含 3 g 黄铁矿粉末)。将黄铁矿粉末加入不含  $Fe^{2+}$  的 9 K 培养基中, 接种 10% (加入的菌悬液/溶液总体积) 的氧化亚铁硫杆菌液悬液, 用 1:1 的  $H_2SO_4$  调节 pH 值分别为 2.00 和 3.00, 将锥形瓶放置于振荡器(HZQ-C 空气浴振荡器), 培养温度为 30°C, 转速为 150 r/min, 每日振荡 20 h。同时进行不加菌浸泡的对比实验。定期测定溶液中阳离子、阴离子浓度和 pH 值。反应后, 收集各反应瓶中沉渣, 取一部分在真空干燥箱 50°C 烘干后, 进行 X 射线粉末衍射以确定成分; 另取少量, 用去离子水清洗 3 遍后, 在真空干燥箱 50°C 烘干后, 在冷场发射扫描电镜观察表面形貌。

文中样品代号 A0020、A0030 分别表示初始 pH 值为 2.00 和 3.00, 接种氧化亚铁硫杆菌浸泡; AW0020、AW0030 分别表示初始 pH 值为 2.00 和 3.00, 均为不加菌浸泡。

### 1.5 分析测试方法

实验溶液中的阳离子利用 IRIS(HR) 等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)分析, 硫酸根离子利用 DX-600 离子色谱仪分析, pH 值用 PHS-25 型精密 pH 计测定, 实验后沉渣用 D/Max-III A X 射线粉末衍射仪进行粉晶 XRD 分析, 利用 JSM-6330F 冷场发射扫描电镜对实验前后黄铁矿表面进行表面特征分析。

## 2 实验结果

### 2.1 浸泡实验过程阳离子浓度和反应产物

在加氧化亚铁硫杆菌和 不加菌浸泡过程实验溶液中阳离子浓度的变化如表 1 所示。反应 30 d 后收集的沉渣粉末 XRD 分析结果如图 1 所示。图 1 表明在初始 pH 值为 3.00 的加菌锥形瓶(A0030)中有少量的黄钾铁矾产生, 初始 pH 值为 3.00 的不加菌锥形瓶(AW0030)中有极少量的施威特曼石(Schwertmannite)。Schwertmannite 是 1990 年由德国学者 Schwertmann 等发现的一种铁的含氧硫酸盐矿物, 化学式为  $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x \cdot nH_2O$  ( $1 \leq x \leq 1.75$ ) 是经国际矿物学会新矿物和矿物名称委员会批准的一种新矿物(黄蕴慧等, 1999; 孙红福等, 2006; 廖岳华等, 2007)。

### 2.2 浸泡实验过程溶液 pH 值随时间的变化

在不同初始 pH 值、加菌和 不加菌条件下黄铁矿浸泡溶液 pH 值随时间的变化如表 2 所示。

接种了细菌的黄铁矿浸泡液, 在初始 pH 值为 2.0 的溶液(A0020)中, pH 值在反应前 5 d 基本保持不变,

表 1 实验溶液中阳离子浓度

mg/L

Table 1 Concentrations of some cations in the experimental solutions

样品 天数/d	A0020			AW0020			A0030			AW0030		
	$Fe^{2+}$	$As^{5+}$	$Cd^{2+}$	$Fe^{2+}$	$As^{5+}$	$Cd^{2+}$	$Fe^{2+}$	$As^{5+}$	$Cd^{2+}$	$Fe^{2+}$	$As^{5+}$	$Cd^{2+}$
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	34.66	-	0.013	24.39	-	-	1.288	-	0.009	4.804	-	-
4	30.15	-	0.004	21.32	-	-	2.71	-	0.004	1.095	-	-
8	36.81	0.60	0.030				1.757	0.40	0.027			
12	60.6	0.79	0.045	40.67	-	0.006	2.88	0.58	0.034	8.07	-	0.024
30	268.0	2.06	0.091	143.6	-	0.038	10.24	1.05	0.059	158.0	-	0.024

注: - 代表未检出, 最低检测限: As 为 0.05 mg/L, Cd 为 0.003 mg/L, 空白代表未测定, 分析单位: 中山大学测试中心。

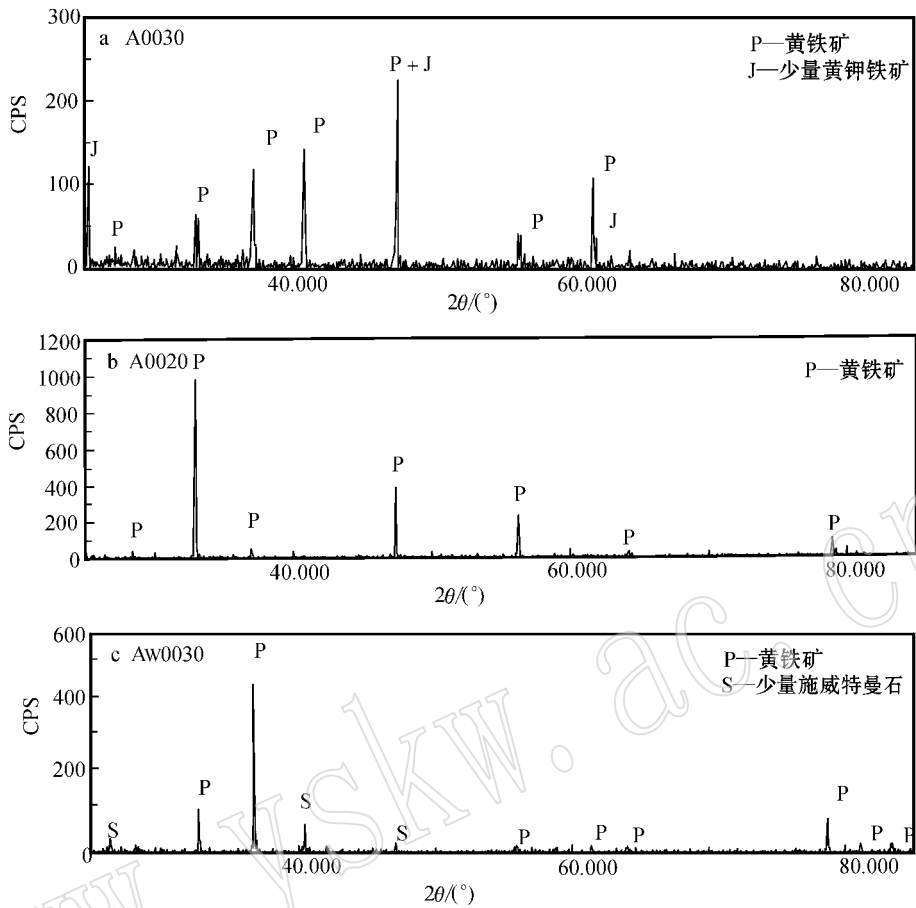


图 1 黄铁矿氧化反应 30 天后沉渣的粉末 XRD 图

Fig. 1 XRD analyses of residues in the solutions after 30 d of pyrite oxidation experiments

表 2 反应期间溶液的 pH 值

Table 2 pH values of experimental solutions

天数/d	A0020	A0030	AW0020	AW0030
0	2.00	3.00	2.00	3.00
1	1.98	2.92	2.02	3.11
2	2.00	2.84	2.08	3.10
3	2.01	2.82	2.13	3.07
4	1.99	2.81	2.16	3.09
5	1.99	2.76	2.15	2.95
10	1.89	2.58	1.97	2.21
15	1.83	2.50	1.90	1.73
19	1.80	2.47	1.90	1.71
24	1.72	2.28	1.62	1.68
30	1.79	2.30	1.62	-

随后缓慢下降,而初始 pH 值为 3.0 的溶液(A0030)的 pH 值在反应期间一直下降。不加菌的浸泡溶液 AW0020 和 AW0030 在前 5 d 略有上升,随后下降。

### 2.3 加菌溶液的 $SO_4^{2-}$ 含量随时间的变化

加菌溶液中  $SO_4^{2-}$  含量随时间的变化见表 3。A0020 和 A0030 的  $SO_4^{2-}$  在反应第 8 d 均上升到第 1 个高峰,而后下降,到反应第 12 d 后重新保持上升趋势直至反应实验结束。

表 3 溶液中  $SO_4^{2-}$  离子含量 g/L

Table 3  $SO_4^{2-}$  concentrations in the experimental solutions

天数/d	A0020	A0030
0	4.88	3.79
2	5.66	5.33
4	8.35	5.51
8	8.49	7.13
12	5.39	5.31
19	7.04	7.87
30	12.9	8.44

## 2.4 反应前后黄铁矿矿物表面的变化

图 2 显示冷场发射扫描电镜下黄铁矿在反应前和加菌浸泡 30 d 后的矿物表面情况。反应前矿物表面平整,反应后表面均变得不平整,并可见有物质堆

积,A0020 和 A0030 的反应产物可见蚀坑,绝大多数蚀坑表面不规则,但也有呈椭圆型规则排列的,类似于氧化亚铁硫杆菌大小和形状的蚀坑,如图 2b、2c 所示。

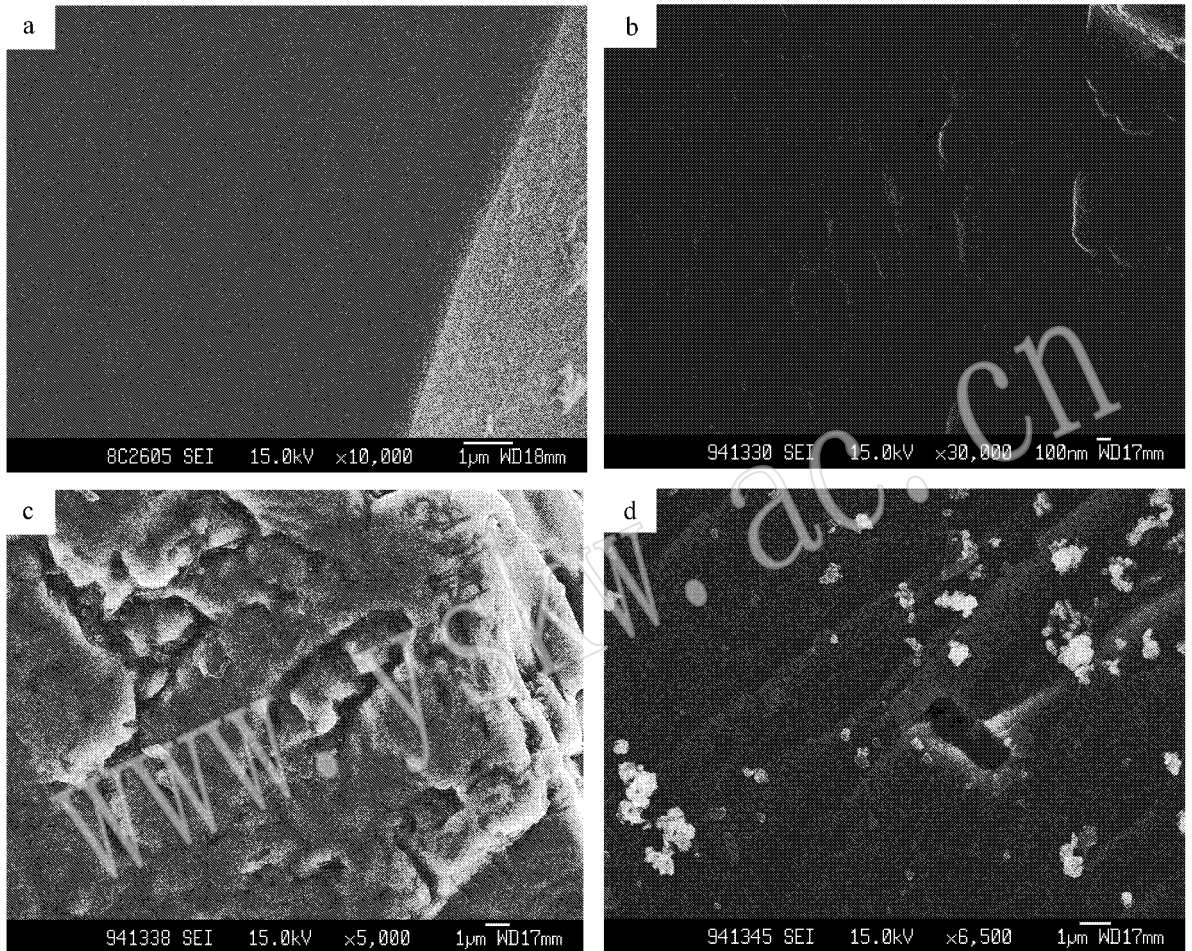


图 2 反应前后黄铁矿矿物表面 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of pyrite surfaces before and after reactions

a—反应前黄铁矿表面特征( $\times 10\,000$ ); b—A0020 反应后黄铁矿表面特征( $\times 30\,000$ ); c—A0030 反应后黄铁矿表面特征( $\times 5\,000$ );  
d—A0030 反应后黄铁矿表面特征( $\times 6\,500$ )

—surface characteristics of pyrite before the experiment( $\times 10\,000$ ); b— surface characteristics of pyrite in A0020 after the experiment( $\times 30\,000$ );  
c—surface characteristics of pyrite in A0030 after the experiment( $\times 5\,000$ ); d—surface characteristics of pyrite in A0030 after the experiment  
( $\times 5\,000$ )

## 3 讨论

### 3.1 不同初始 pH 值对黄铁矿氧化的影响

虽然初始 pH=3.00 的溶液浸泡试验过程有少量的含铁矿物(黄钾铁矾)生成,消耗了少量的铁离子,但初始 pH=2.00 的实验溶液(A0020、AW0020)中的 Fe 离子明显高于初始 pH=3.00 溶液中的 Fe 离子(A0030、AW0030)。在黄铁矿氧化过程中,除

了产生 Fe 离子外,还产生少量的 As 和 Cd 离子。表 1 中已有的 As、Cd 含量数据说明初始 pH=2.00 的实验溶液中 As、Cd 含量高于初始 pH=3.00 同一浸泡时间的 As、Cd 含量。另外,对比溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量(表 3),pH=2.00 的溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  也比初始 pH 值为 3.00 的  $\text{SO}_4^{2-}$  高。

上述实验结果可以说明,初始 pH 值对黄铁矿的氧化有影响,黄铁矿在 pH=2.00 的环境下比 pH=3.00 的环境下更容易被氧化。

### 3.2 氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿氧化的作用

比较初始 pH = 2.00 的 A0020(加菌)和 AW0020(不加菌),尽管反应前 10 d 两者溶液中 Fe 离子浓度变化差别不大,从反应中期开始, A0020 中 Fe 离子浓度增速加快,到反应结束, A0020 中 Fe 离子浓度几乎是 AW0020 中的 2 倍。由于细菌接种到新环境后需要一段适应期,在 A0020 溶液中,反应期间前 10 d 产生的 Fe 离子可能大部分是由化学氧化生成的,因此 pH 值变化也不大,与 AW0020 的变化相似。从第 10 d 开始,细菌开始参与黄铁矿的氧化过程,溶液中的 Fe 离子开始迅速增加, pH 值也呈现有规律的下降。

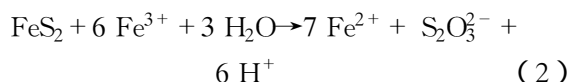
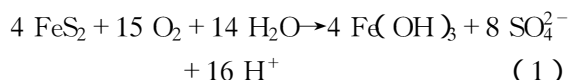
同样,接种了细菌的 A0020 溶液中产生的 As 和 Cd 离子浓度也明显高于未接种细菌的 AW0020 溶液。As 和 Cd 离子浓度的变化与 Fe 离子浓度变化规律基本相符。

A0030 和 AW0030 两者在前 10 d 的 Fe 离子差异不明显,在反应期间因为有部分含铁矿物生成,溶液中 Fe 离子的含量并不能准确反映黄铁矿的氧化速率, A0030 中的 Fe 离子并没有比 AW0030 高。但从 As 和 Cd 离子的浓度的部分检测出的数据来看(表 1),接种了细菌的 A0030 溶液中 As 和 Cd 均比未接种细菌的 AW0030 要高。

上述实验结果说明氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿的氧化有明显的促进作用,在实验的条件下,30 d 内大致使黄铁矿的表观氧化速率提高 2~3 倍。

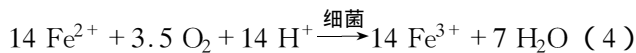
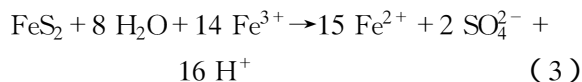
### 3.3 氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿氧化溶液 pH 值变化的影响

从表 2 可见,黄铁矿在氧化过程中, pH 值基本呈现下降的趋势,这是因为黄铁矿的氧化是产酸反应:



另外,从加菌(A0020 和 A0030)与不加菌(AW0020 和 AW0030)浸泡溶液 pH 值变化(表 2)对比来看,浸泡到一定时间后,加菌浸泡液的 pH 值变化比较稳定,而不加菌的浸泡液 pH 值下降比较快。细菌对硫化物矿物的氧化机制比较复杂。有许多学者研究表明,细菌在硫化物矿物的氧化过程中主要扮演着间接作用的角色,即在硫化物矿物氧化过程中起氧化作用的主要是  $\text{Fe}^{3+}$ ,细菌只是加速溶液中

及矿物表面  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化。硫化物矿物的间接氧化包括 2 个步骤(Crundwell 2003),即:



其中反应式(4)是在黄铁矿生物氧化趋于稳定时发生,这时会消耗溶液中的  $\text{H}^+$ 。由此可见在黄铁矿生物氧化趋于稳定后,有菌作用下 pH 值会相对比较稳定,与本实验结论基本一致。所以本实验结果也许从一个侧面也说明氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿的间接氧化作用的存在。

### 3.4 氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿的氧化机制探讨

从实验反应前后黄铁矿矿物表面特征变化来看,反应后表面出现明显的蚀坑,包括不规则和比较规则的形状。蚀坑形成的原因可能主要有两个,细菌的吸附作用和反应后期  $\text{Fe}^{3+}$  的氧化作用。电镜下可见有些蚀坑为椭圆形,和细菌外形相近,可认为是细菌吸附作用下形成的。蒋磊等(2007a, 2007b)认为这种吸附现象虽是直接氧化机制存在的前提,但 A. f. 吸附在矿物表面也可能发生间接作用,即接触间接氧化作用,认为应该从细菌利用能量的角度来考虑区分直接作用和接触间接作用。综合已有各种研究成果,要正确区分细菌在硫化物矿物表面的吸附是否为直接或间接氧化作用还有待于进一步深入研究,本文暂称之为接触氧化作用。结合 3.3 节的分析结果来看,黄铁矿的生物氧化应该包括非接触的间接氧化作用和接触氧化作用。

## 4 结论

(1)大宝山黄铁矿氧化过程中除了产生 Fe 离子之外,还产生 Cd、As 等环境毒性离子,黄铁矿在 pH = 2.00 的环境下比 pH = 3.00 的环境下更容易被氧化,在大宝山尾矿水里加入一定的碱性物质提高水的 pH 值,可以降低黄铁矿的氧化速率,减少有毒重金属离子的产生;

(2)氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿的氧化有明显的促进作用,在实验条件的 30 d 内大致使黄铁矿的表观氧化速率提高 2~3 倍;

(3)黄铁矿的生物氧化作用应该包括非接触的间接氧化作用和接触氧化作用。应充分考虑开发微生物治理技术进行有效的源头治理。

## References

- Ding Yu, Lu Xiancai, Lu Jianjun, *et al.* 2009. An experimental study of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption on *Acidithiobacillus ferrooxidans* of different growth stages [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(6): 559~564 (in Chinese with English abstract).
- Belzile N, Chen Yuwei, Cai Meifang, *et al.* 2004. A review on pyrrhotite oxidation [J]. *Geochem. Explor.*, 84: 65~76.
- Boon M. 2001. The mechanism of 'direct' and 'indirect' bacterial oxidation of sulphide minerals [J]. *Hydrometallurgy*, 62: 67~70.
- Crundwell F K. 2003. How do bacteria interact with minerals? [J]. *Hydrometallurgy*, 71: 75~81.
- Gleisner M, Herbert Jr R B and Kockum P C F. 2006. Pyrite oxidation by *acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentration of dissolved oxygen [J]. *Chemical Geology*, 225: 16~29.
- He Huan, Xia Jinlan, Peng An'an, *et al.* 2008. Research progress of sulfur chemical speciation impacted by acidophilic sulfur-oxidizing bacteria [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 18(6): 1143~1151 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Jiang Lei, Zhou Huaiyang and Peng Xiaotong. 2007a. Preliminary study on bio-oxidation of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(1): 25~31 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Lei, Zhou Huaiyang and Peng Xiaotong. 2007b. Study on bio-oxidation of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Chinese Science Bulletin*, 52(15): 1802~1813 (in Chinese).
- Johnson D B and Hallberg K B. 2005. Acid mine drainage remediation options: a review [J]. *Sci. Total Environ.*, 338: 3~14.
- 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).
- Lu J J, Lu X C, Wang R C, *et al.* 2006. Pyrite surface after thiobacillus ferrooxidans leaching at 30°C [J]. *Acta Geol. Sin.*, 80(3): 451~455.
- Lu Jianjun, Lu Xiancai, Wang Ruiyong, *et al.* 2007. Advances in microbiologically mediated dissolution of metal sulfides in polymetallic mines and its environmental significance [J]. *Geological Journal of China Universities*, 13(4): 621~629 (in Chinese with English abstract).
- Rodriguez Y, Ballester A, Blazquez M L, *et al.* 2003. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature [J]. *Hydrometallurgy*, 71: 37~46.
- Rohwerder T and Sand W. 2007. Oxidation of inorganic sulfur compounds in acidophilic prokaryotes [J]. *Eng. Life. Sci.*, 7(4): 301~309.
- Schippers A and Sand W. 1999. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfide [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65(1): 319~321.
- Schippers A, Kock D, Schwartz M, *et al.* 2007. Geomicrobiological and geochemical investigation of a pyrrhotite-containing mine waste tailings dam near Selebi-Phikwe in Botswana [J]. *J. Geochem. Explor.*, 92: 151~158.
- Su Guizhen, Lu Jianjun, Lu Xiancai, *et al.* 2009. An experimental study of the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and *Acidithiobacillus ferrooxidans* on schwertmannite [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(6): 575~580 (in Chinese with English abstract).
- Sun Hongfu, Zhao Fenghua, Cong Zhiyuan, *et al.* 2006. The mineral schwertmannite found in China and its characteristics [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 26(1): 38~42 (in Chinese with English abstract).
- Sun Qing, Xing Hui, He Bin, *et al.* 2009. An investigation into microbial function groups of acid mine drainage in the Shizishan sulfide mine, Tongling, Anhui Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(6): 547~552 (in Chinese with English abstract).
- Wang Hongmei, Yang Xiaofen, Gong Linfeng, *et al.* 2009. The effect of As(V) on the oxidizing capacity of the mixed culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(6): 507~512 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Chenggui, Xia Jinlan, Wang Jing, *et al.* 2007. Progress on researches of sulfur oxidation system of *Acidithiobacillus* spp [J]. *Biotechnology Bulletin*, (1): 60~65 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 丁雨, 陆现彩, 陆建军, 等. 2009. 不同生长阶段氧化亚铁硫杆菌的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 28(6): 559~564.
- 何环, 夏金兰, 彭安安, 等. 2008. 嗜酸硫氧化细菌作用下元素硫化学形态的研究进展 [J]. *中国有色金属学报*, 18(6): 1143~1151.
- 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.
- 蒋磊, 周怀阳, 彭晓彤. 2007a. 氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿的氧化作用初探 [J]. *矿物学报*, 27(1): 25~31.
- 蒋磊, 周怀阳, 彭晓彤. 2007b. 氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿的生物氧化作用研究 [J]. *科学通报*, 52(15): 1802~1813.
- 廖岳华, 周立祥. 2007. 极端酸性环境下形成的施威特曼石 (schwertmannite) 及其环境意义 [J]. *岩石矿物学杂志*, 26(2): 177~183.
- 陆建军, 陆现彩, 王睿勇, 等. 2007. 金属矿山环境中矿物的微生物分解及环境效应研究进展 [J]. *高校地质学报*, 13(4): 621~629.
- 苏贵珍, 陆建军, 陆现彩, 等. 2009. 施氏矿物吸附  $\text{Cu}^{2+}$  及氧化亚铁硫杆菌的实验研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 28(6): 575~580.
- 孙红福, 赵峰华, 丛志远, 等. 2006. 在我国发现的 Schwertmannite 矿物及其特征 [J]. *矿物学报*, 26(1): 38~42.
- 孙青, 邢辉, 何斌, 等. 2009. 安徽铜陵狮子山硫化物矿山酸矿水中微生物功能群的研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 28(6): 547~552.
- 王红梅, 杨小芬, 龚林锋, 等. 2009. As(V) 对嗜酸性氧化亚铁硫杆菌混合培养物氧化性能的影响 [J]. *岩石矿物学杂志*, 28(6): 507~512.
- 张成桂, 夏金兰, 王晶, 等. 2007. 嗜酸硫杆菌属硫氧化系统研究进展 [J]. *生物技术通报*, (1): 60~65.