

不同初始 Fe(II) 浓度对施威特曼石生物合成的影响

梁剑茹 柏双友 崔春红

(南京农业大学 资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095)

摘要:施威特曼石(schwertmannite)已被证实是一种具特异性能的重(类)金属吸附新材料,生物方法合成的施威特曼石由于具备较好的表面吸附性能而受到更多关注。本文通过接种嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)的 $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 矿物合成体系,研究了不同初始 Fe^{2+} 浓度对Fe生物转化成施威特曼石效率的影响。结果表明,在Fe(II)浓度($\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 配制)设计为20、40、80和160 mmol/L,接种*A. ferrooxidans*菌密度达到 6.0×10^7 个/mL时,本实验条件下矿物重量 y (g)与初始 Fe^{2+} 浓度 x (mmol/L)的关系为 $y(\text{g})=0.03667+0.008520x-8.602\cdot 10^{-6}x^2$,溶液TFe沉淀率 y (%)与初始 Fe^{2+} 浓度 x (mmol/L)的关系为 $y(\%)=39.68-0.2210x+6.653\cdot 10^{-4}x^2$ 。反应后期溶液中大量残留 Fe^{3+} 在满足饱和指数 $SI>0$ 的条件下不能析出矿物沉淀,进一步分析表明, Fe^{3+} 水解形成施威特曼石的可能机制是利用了*Acidithiobacillus ferrooxidans*菌氧化 Fe^{2+} 释放的能量才得以实现,当 Fe^{2+} 完全氧化不再供应能量时,Fe生物转化成施威特曼石的反应也达到了最大限度。

关键词:施威特曼石;生物合成;机制;转化率;嗜酸性氧化亚铁硫杆菌

中图分类号:X703.1;579

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2011)06-1046-07

The effects of initial Fe(II) concentrations on the biosynthesis of schwertmannite

LIANG Jian-ru, BAI Shuang-you and CUI Chun-hong

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Schwertmannite has been proved to be a novel material which acts as a specific adsorbent for removing heavy metals or metalloid in contaminated water. Biogenic schwertmannite has received much attention in recent years due to its relatively strong adsorption capacity. In this study, the effect of initial Fe(II) concentration on the formation of biogenic schwertmannite was investigated through the oxidation of FeSO_4 by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. The results showed that the relationship between the initial Fe(II) concentration (x , mmol/L) and the resulting mineral weight (y) could be expressed as $y(\text{g})=0.03667+0.008520x-8.602\cdot 10^{-6}x^2$, or the relationship between initial Fe(II) (x , mmol/L) and total iron removal efficiency (y) could be described by the equation $y(\%)=39.68-0.2210x+6.653\cdot 10^{-4}x^2$ when the concentration of Fe(II) in the form of $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was 20~160 mmol/L, and the bacterial density was approximately 6.0×10^7 cells/mL in 250 mL solutions. In the process of the reaction, lots of residual Fe^{3+} remained not precipitated although the saturation index is larger than 0. It is presumed that schwertmannite formation resulting from Fe^{3+} hydrolysis was probably caused by the energy obtained through the oxidation of Fe^{2+} by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, which was supported by the fact that the generation of biogenic schwertmannite did not increase any longer after Fe^{2+} in solution was thoroughly oxidized by *A. ferrooxidans*, although a plenty of Fe^{3+} still existed in the reaction solution.

Key words: schwertmannite; biosynthesis; mechanism; conversion rate; *Acidithiobacillus ferrooxidans*

收稿日期:2011-07-03;修订日期:2011-09-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40930738 21077053);江苏省研究生培养创新工程资助项目(CX10B-309Z;CXLX11-0671)

作者简介:梁剑茹(1968-),女,讲师,主要从事环境矿物学研究,E-mail:jrliang@njau.edu.cn

施威特曼石[Schwertmannite, $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$] 是一类发现时间较短的羟基硫酸铁盐新矿物 (Bigham *et al.*, 1990, 1994; Schwertmann *et al.*, 1995; 黄蕴慧等, 1999; 廖岳华等, 2007; Liao *et al.*, 2009a)。该矿物具有纳米级粒度和不规则孔道结构, 比表面积多在 $100\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 之间, 且含有大量 $-\text{OH}$ 、 SO_4^{2-} 等基团, 具有较高的表面吸附能 (Jönsson *et al.*, 2005; 陆现彩等, 2005; 苏贵珍等, 2009)。加之其特殊的管状隧道结构内 SO_4^{2-} 可以被与其离子半径相当、但与 Fe 配位能力更强的阴离子所替代 (Regenspurg *et al.*, 2004; Regenspurg and Peiffer, 2005) 因此其形成过程或形成后对地表水和地下水中重(类)金属离子具有很大的吸持作用 (Jönsson *et al.*, 2005), 能促使这些有毒元素自然钝化 (Regenspurg *et al.*, 2002), 表现出显著的环境修复价值 (陈福星等, 2006; 周顺桂等, 2007; 廖岳华, 2008; Liao *et al.*, 2009a; 苏贵珍等, 2009), 体现了矿物学在污染治理领域的绿色环保优势 (鲁安怀, 2005; 周立祥, 2008)。

施威特曼石往往在极端酸性 ($\text{pH} = 2\sim 3$) 富含高浓度 SO_4^{2-} 和可溶性 Fe (主要为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}) 并存在嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称 *A. ferrooxidans*) 的环境中容易形成 (Colmer and Hinkle, 1947; Regenspurg *et al.*, 2004)。本课题组曾模拟上述环境, 利用一株从污水污泥中分离得到的嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 *A. ferrooxidans*-LX5, 以 FeSO_4 为原料, 在 $\text{pH} = 2.50$ 的条件下通过生物方法在 2 天内成功合成了纯的施威特曼石 (周顺桂等, 2007; Liao *et al.*, 2009a)。本文拟通过接种有 *A. ferrooxidans* 菌的 $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系, 进一步研究不同初始 Fe^{2+} 浓度对合成体系 TFe 沉淀率和矿物重量的影响, 探讨 Fe 生物转化成次生铁矿物的可能机制, 为施威特曼石的生物合成提供理论和技术支持, 并推动该矿物在环境领域的进一步研究应用。

1 材料和方法

1.1 供试材料

用于实验的 *A. ferrooxidans* 休止细胞培养制备采用本课题组的方法 (Liao *et al.*, 2009a), 将 *A. ferrooxidans* 菌接种在新配的 9 K 液体培养基中 (Silverman and Lundgren, 1959), 三角瓶用 8 层纱布

封口, 置于 28°C 往复式摇床上, $180\text{ r}/\text{min}$ 振荡培养, 取指数生长阶段后期 (约需 60 h) 培养液经中速定性滤纸抽滤除去生成的黄铁矾沉淀, 将滤液以 $10\ 000\text{ g}$ 的相对离心力 (4°C 、 10 min) 离心收集菌体, 并用 $\text{pH} = 1.50$ 的稀硫酸溶液洗 3 次, 除去可溶性的各种金属离子, 最后用 $\text{pH} = 2.50$ 的稀硫酸溶液悬浮菌体, 使用前采用双层平板法对细菌计数 (王世梅等, 2005)。

1.2 实验方法

分别在 500 mL 的一系列三角瓶中, 配制 $20\sim 160\text{ mmol}/\text{L}$ Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶液, 并接种新鲜的 *A. ferrooxidans* 休止细胞, 使体系菌密度约为 6.0×10^7 个/mL, 用稀 H_2SO_4 调节初始 pH 值至 2.50 ± 0.02 , 最终体系有限容积为 250 mL, 各处理 Fe^{2+} 浓度分别为 20、40、80 和 160 mmol/L, 其中 160 mmol/L 相当于标准 9 K 培养基中的 Fe^{2+} 浓度。将三角瓶用 8 层纱布封口, 置于 28°C 、 $180\text{ r}/\text{min}$ 摇床上反应 72 h, 采用称重法补加蒸发损失的水分, 反应结束后用中速定性滤纸收集矿物沉淀, 用约 $\text{pH} = 2.00$ 的稀硫酸溶液洗 2 次, 再用去离子水洗 2 次, 60°C 烘干 6 h, 保存在干燥箱中待测。

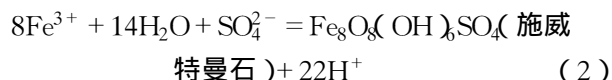
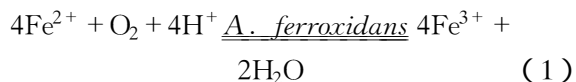
1.3 测定项目

在反应 0、6、24、48 和 72 h 时用带有 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜的注射器动态采集液体样品, 检测样品的 pH 值 (pHS-3C 酸度计, 中国上海), 测定 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 TFe (total Fe) 浓度 (邻菲罗啉比色法), SO_4^{2-} 浓度采用离子色谱法分析 (Dionex 320, 美国), 矿物重量采用电子天平 (中国百灵) 称量, 矿物元素组成采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, Minipal 4 型, 荷兰帕纳科) 粉末法直接测定。矿物相采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Rotaflex D/max, 日本理学) 测定, 测试工作条件为: 管电压 50 kV, 管电流 150 mA, 扫描区间 $10^\circ\sim 80^\circ(2\theta)$, 步长 0.02° , 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ (Cu 靶, 弯晶单色器)。

2 结果

2.1 体系 pH 值变化动态

图 1 是体系 pH 值的变化动态, 此合成体系中主要包含有下列反应过程:



其中既包括耗酸的 Fe^{2+} 氧化过程 [反应 (1)], 又

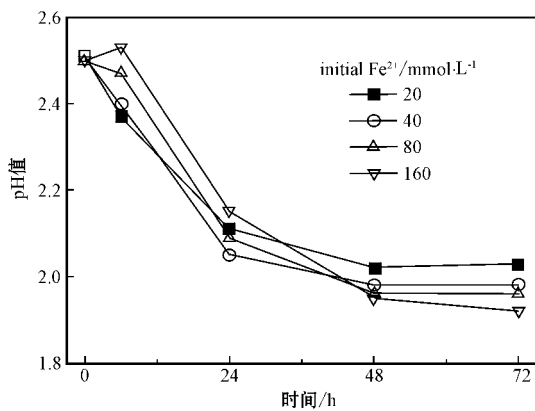


图 1 施威特曼石生物合成体系中初始不同 Fe^{2+} 浓度处理对介质 pH 值的影响动态

Fig. 1 Dynamics of pH in the schwertmannite bio-formation system with different initial concentrations of Fe^{2+}

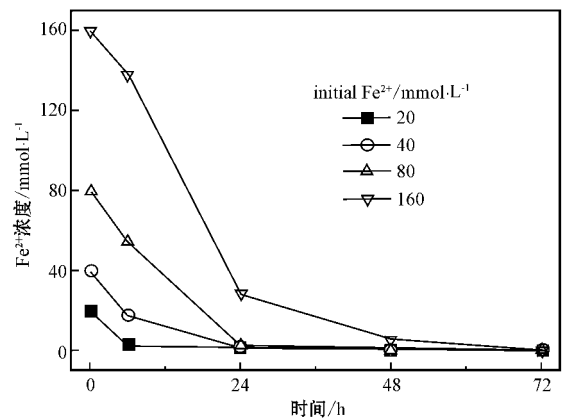


图 2 施威特曼石生物合成体系中 Fe^{2+} 浓度变化动态

Fig. 2 Dynamics of Fe^{2+} in the schwertmannite bio-formation system with different initial concentrations of Fe^{2+}

包括产酸的 Fe^{3+} 水解过程 [反应 (2)], 体系 pH 值变化是这两个反应的综合体现。 Fe^{2+} 先氧化耗酸, 随后 Fe^{3+} 水解产酸。在初始 Fe^{2+} 浓度为 80 和 160 mmol/L 的体系中观察到 pH 值有先升高后降低的现象, 但在 Fe^{2+} 浓度只有 20 和 40 mmol/L 时, 由于 *A. ferrooxidans* 菌较高的接种密度和强氧化性, 使 pH 值升高的阶段提前, 也可能由于 Fe^{2+} 浓度的减少, 使 pH 值升高的幅度减弱, 致使这两个处理在 6 h 的监测点并没有观察到 pH 值增高的现象。后随着 *A. ferrooxidans* 菌氧化生成的 Fe^{3+} 不断水解, 体系 pH 值逐渐下降至 2.00 附近。至反应 72 h 时, 不同初始 Fe^{2+} 浓度处理终态溶液的 pH 值依次表现为: $\text{pH}_{20} > \text{pH}_{40} > \text{pH}_{80} > \text{pH}_{160}$ 。

2.2 体系 Fe^{2+} 浓度变化动态

图 2 是体系 Fe^{2+} 浓度变化曲线, 反应初期 Fe^{2+} 氧化较快, 初始含有 20、40、80 和 160 mmol/L Fe^{2+} 的各处理在反应 6 h 内的 Fe^{2+} 氧化速率 [mmol/(L·h)] 分别为: 2.96、3.79、4.28 和 3.65 mmol/(L·h)。 Fe^{2+} 氧化速率 = $(x_2 - x_1) / (t_2 - t_1)$, 式中 x_1 为 t_1 时间的 Fe^{2+} 浓度, x_2 为 t_2 时间的 Fe^{2+} 浓度。其中 20、40 和 80 mmol/L 的 3 个处理 Fe^{2+} 在 24 h 内氧化完全, 而 160 mmol/L 的处理需在 48 h 才接近氧化完全。

2.3 体系 Fe^{3+} 浓度变化动态

体系 Fe^{3+} 一方面由 Fe^{2+} 生物氧化形成, 另一方面, 在反应过程中随着 Fe^{2+} 的氧化, Fe^{3+} 还会发生

水解形成次生铁矿物沉淀, 不可避免地会消耗部分 Fe^{3+} , 详见图 3。体系 Fe^{3+} 浓度在反应 6 h 内快速上升, 其中 20、40 和 80 mmol/L 的 3 个处理 Fe^{3+} 浓度在 24 h 后趋于平缓, 160 mmol/L 的处理则需在 48 h 后达到稳定。

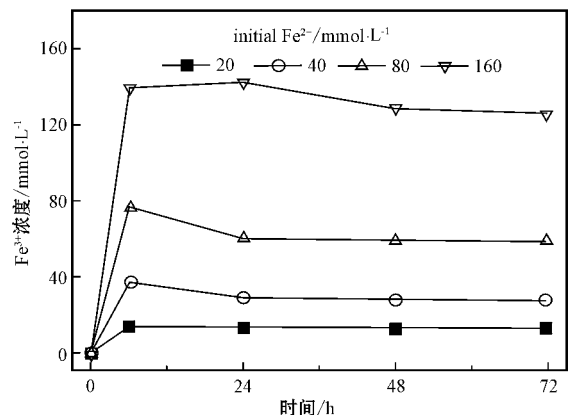


图 3 施威特曼石生物合成体系中 Fe^{3+} 浓度变化动态

Fig. 3 Dynamics of Fe^{3+} in the schwertmannite bio-formation system with different initial concentrations of Fe^{2+}

2.4 体系铁沉淀率变化动态

在 Fe 生物转化成次生矿物过程中, 可由溶液总铁浓度 TFe (指 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度之和) 计算出 TFe 沉淀率, $\text{TFe 沉淀率} (\%) = (\text{TFe}_{\text{initial}} - \text{TFe}) / \text{TFe}_{\text{initial}} \times 100\%$ 。反应中 Fe^{2+} 会不断氧化为 Fe^{3+} , 同时部分 Fe^{3+} 还会发生水解形成次生铁矿物沉淀, 使溶液中 TFe 浓度不断降低, 可见 TFe 沉淀率是衡量铁生

物合成施威特曼石转化率的最有效指标。图 4 中, 20、40 和 80 mmol/L 的 3 个处理在 24 h 前 TFe 沉淀很快, 但 24 h 后则几乎不再沉淀, 初始浓度最高的 160 mmol/L 处理则在 48 h 前逐渐增大, 48 h 后趋于平缓, 和前 3 个处理变化规律相似。进一步分析表明, 这种变化与体系 Fe²⁺ 的氧化是一致的, 图 2 中 20~80 mmol/L 的 Fe²⁺ 在 24 h 已接近氧化完全, 160 mmol/L 则在 48 h 接近氧化完全。这是一个非常有意思的现象, 暗示着 Fe³⁺ 的水解 (即施威特曼石的形成) 可能是伴随着 Fe²⁺ 的氧化才能进行, 其原因有待进一步分析。

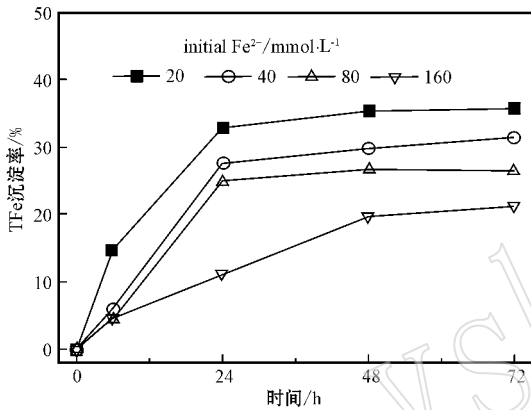


图 4 施威特曼石生物合成体系中 TFe 沉淀率变化动态
Fig. 4 Dynamics of the total iron removal efficiency during the formation of schwertmannite under different treatments

2.5 矿物 XRD 分析

Bigham 等 (1990) 利用 X 射线衍射 (XRD) 技术研究了施威特曼石, 探明在层间距 d 值分别为 0.486、0.339、0.225、0.228、0.195、0.166、0.151 和 0.146 nm 处, 施威特曼石会产生 8 条特征宽峰。本实验设计的初始 Fe²⁺ 浓度在 20~160 mmol/L 的 4 个处理, 通过 *A. ferrooxidans* 菌作用下的生物氧化, 所获次生铁矿物沉淀经 XRD 鉴定, 其衍射峰出

峰位置与施威特曼石 (No. 47-1775) 的标准峰完全一致 (JCPDS, 2002), 没有发现施威特曼石之外的矿物相, 详见图 5。

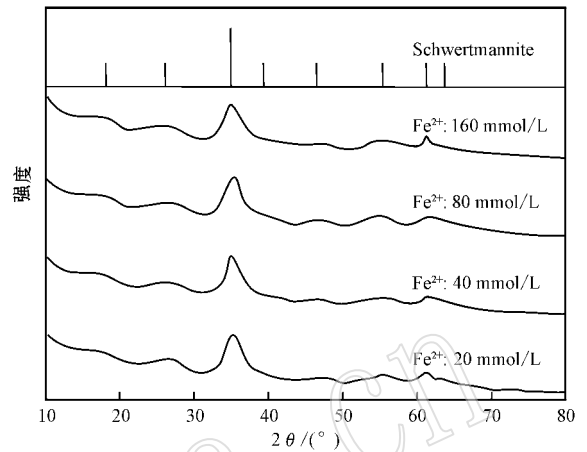


图 5 不同处理生物成因施威特曼石的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of biogenic secondary iron minerals under different treatments

2.6 矿物性质及化学式

反应 72 h 后, 随初始 Fe²⁺ 浓度由 20 mmol/L 增大为 160 mmol/L, 矿物重量也相应由 0.20 g 增大为 1.18 g, 且矿物颜色逐渐加深, 各处理所获矿物的 Fe/S 摩尔比在 7.00~7.21 之间。根据矿物元素组成, 由施威特曼石 [Fe₈O₈(OH)_{8-2x}(SO₄)_x] 的通式, 可近似写出这些矿物的化学式 (列于表 1)。

3 讨论

3.1 不同初始 Fe²⁺ 浓度对矿物重量和 TFe 沉淀率的影响分析

初始 Fe²⁺ 浓度对矿物重量和 TFe 沉淀率影响表明, 随 Fe²⁺ 浓度增大, 矿物重量逐渐增大, 而溶液 TFe 沉淀率却是下降的, 详见图 6。

表 1 矿物性质及化学式

Table 1 Primary properties and chemical formula of minerals produced by biogenic method

处理	初始 Fe ²⁺ /mmol·L ⁻¹	矿物重量/g	颜色	Munsell 值*	Fe/S 摩尔比	化学式
T1	20	0.20	暗黄橙	7.5YR 6/8	7.08	Fe ₈ O ₈ (OH) _{5.7} (SO ₄) _{1.13}
T2	40	0.37	淡红棕	5YR 5/8	7.21	Fe ₈ O ₈ (OH) _{5.7} (SO ₄) _{1.11}
T3	80	0.66	棕红	2.5YR 4/8	7.16	Fe ₈ O ₈ (OH) _{5.7} (SO ₄) _{1.12}
T4	160	1.18	棕红	2.5YR 4/8	7.00	Fe ₈ O ₈ (OH) _{5.7} (SO ₄) _{1.14}

注: * 芒赛尔 (munsell) 颜色参数值, 通过中国标准土壤色卡比色完成, 7.5 YR 7/8 色调 YR 明度/彩度。

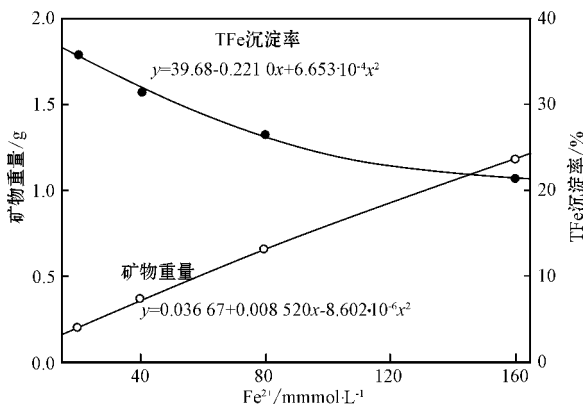


图 6 初始 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度对 TFe 沉淀率和矿物重量的影响
Fig. 6 Effects of initial $\text{Fe}(\text{II})$ concentration on the TFe removal efficiency and dry weight of schwertmannite in 250 mL system at 72 h reaction time

矿物重量 $y(\text{g})$ 与初始 Fe^{2+} 浓度 $x(\text{mmol/L})$ 的关系为: $y(\text{g}) = 0.03667 + 0.008520x - 8.602 \cdot 10^{-6}x^2$ ($R^2 = 0.9998$)

溶液 TFe 沉淀率 $y(\%)$ 与初始 Fe^{2+} 浓度 $x(\text{mmol/L})$ 的关系为: $y(\%) = 39.68 - 0.2210x + 6.653 \cdot 10^{-4}x^2$ ($R^2 = 0.9947$)

上述定量关系适用的条件如下: 初始 $\text{pH} = 2.50$, *A. ferrooxidans* 菌接种量约为 6.0×10^7 个/mL, 28°C 摇床转速 180 r/min(或相当曝气量), 250 mL 体系, 反应时间为 72 h, 且不含有 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等易形成黄铁矾的一价阳离子存在。其他有关施威特曼石生物合成的相似体系对该公式的适用有待验证。

3.2 施威特曼石生物合成的可能机制

在地球化学、地质化学研究工作中, 经常根据离子积 IAP 与平衡溶度积常数 K_{sp}^0 的关系来预测溶液中矿物的结晶或溶解 (España *et al.*, 2005)。根据施威特曼石的平衡溶度积常数 (España *et al.*, 2005) 和生物合成体系 pH 值、 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 浓度, 可

以利用下式计算出施威特曼石的饱和指数 (Saturation Index, SI): $SI = \log(IAP/K_{\text{sp}}^0)$, 式中 IAP ($IAP = [\text{Fe}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2$) 为矿物溶解组分的离子积, K_{sp}^0 为矿物的平衡溶度积常数。

若 $SI > 0$, 表明溶液处于过饱和状态, 理论上会有固相从溶液中结晶析出; $SI < 0$, 则表明溶液不饱和, 将有固相溶解进入液相; $SI = 0$, 则表明物质的结晶与溶解过程处于相对稳定的平衡状态 (España *et al.*, 2005)。各处理溶液形成施威特曼石的 SI 值详见表 2。

由表 2 在 72 h 的反应液中, 各处理合成施威特曼石的组分都处于过饱和状态 ($SI > 0$), 也就是说, 理论上这些酸性环境中均应继续有大量施威特曼石形成。然而, 在反应 48 h 后, 各处理溶液中的 TFe 沉淀率已不再随时间变化, 表明此时溶液中的 Fe^{3+} 已不再转化为矿物沉淀, 仅仅根据饱和指数来推算或预测施威特曼石的形成并不适用。同样是 Fe^{3+} , 为什么在 Fe^{2+} 氧化初期能水解形成矿物, 而当 Fe^{2+} 氧化结束后, 体系中 Fe^{3+} 则不能继续发生水解? 上述现象可能在很大程度上与酸性硫酸盐环境中铁生物转化成矿的热力学机制有密切关系, *A. ferrooxidans* 菌氧化 Fe^{2+} 所能得到的能量很少, 在 Fe^{2+} 氧化过程中, 电子通过电子传递链最终传递给氧, 释放的能量首先需用于推动 ATP 合成以及从 Fe^{2+} 到 $\text{NAD}(\text{P})^+$ 的反向电子传递 (Ingledew, 1982)。笔者推测 Fe^{3+} 转化成施威特曼石是利用了 *A. ferrooxidans* 菌氧化 Fe^{2+} 释放的部分能量才得以实现的, Fe^{3+} 并不能完全转化成矿物这一现象则极可能是因为 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 释放的能量不足以支持全部的 Fe^{3+} 水解形成施威特曼石或 *A. ferrooxidans* 菌在前期快速完全氧化 Fe^{2+} (Liao *et al.*, 2009b; 柏双友等, 2010), 造成氧化释放的能量没有及时被 Fe^{3+} 水解利用, 使后期部分 Fe^{3+} 因缺乏来自于 Fe^{2+} 生物氧化所释放能量的支持, 而不能有效转化成施威特曼石沉淀。

表 2 不同处理中可能形成施威特曼石的饱和指数

Table 2 Saturation index (SI) of schwertmannite under different treatments

处理	初始 $\text{Fe}^{2+}/\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\lg K_{\text{sp}}^0$	$\lg IAP$	$SI(6 \text{ h})$	$SI(24 \text{ h})$	$SI(48 \text{ h})$	$SI(72 \text{ h})$
T1	20	18	27.47	16.97	11.58	9.32	9.47
T2	40	18	29.69	19.92	13.28	11.77	11.69
T3	80	18	32.18	22.02	16.96	14.16	14.18
T4	160	18	34.25	13.07	20.92	16.80	16.25

4 结论

(1) 通过接种有 *A. ferrooxidans* 菌的 $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系, 初始 Fe^{2+} 浓度 20~160 mmol/L 范围, 在本实验条件下, 250 mL 体系中矿物重量 $y(\text{g})$ 与初始 Fe^{2+} 浓度 $x(\text{mmol/L})$ 的定量关系为 $y(\text{g}) = 0.03667 + 0.008520x - 8.602 \cdot 10^{-6}x^2$ ($R^2 = 0.9998$); 溶液 TFe 沉淀率 $y(\%)$ 与初始 Fe^{2+} 浓度 $x(\text{mmol/L})$ 的关系为 $y(\%) = 39.68 - 0.2210x + 6.653 \cdot 10^{-4}x^2$ ($R^2 = 0.9947$)。

(2) Fe^{3+} 水解形成施威特曼石的机制可能是利用了 *A. ferrooxidans* 菌氧化 Fe^{2+} 释放的能量才得以实现的, 当 Fe^{2+} 完全氧化不再供应能量, 此时溶液中的大量 Fe^{3+} 尽管完全满足饱和指数 $SI > 0$ 的矿物析出条件, 但 Fe 转化成施威特曼石的反应并不再进行。

References

- Bai Shuangyou, Liang Jianru and Zhou Lixiang. 2010. Effects of iron/potassium molar ratio on mass of biogenic $\text{Fe}(\text{III})$ hydroxysulfate precipitates in the $\text{FeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system and their environmental implication[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 30(8): 1601~1607 (in Chinese with English abstract).
- Bigham J M, Carlson L and Murad E. 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, (58): 641~648.
- Bigham J M, Schwertmann U, Carlson L, et al. 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of $\text{Fe}(\text{II})$ in acid mine waters[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 54(10): 2743~2758.
- Chen Fuxing and Zhou Lixiang. 2006. Adsorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ in wastewater by catalytic biosynthesis schwertmannite[J]. *China Environmental Science*, 26(1): 11~15 (in Chinese with English abstract).
- Colmer A R and Hinkle M E. 1947. The role of microorganisms in acid mining drainage. A preliminary report[J]. *Science*, 106(2751): 253~256.
- España J S, Pamo E L, Santofimia E, et al. 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications[J]. *Appl. Geochem.*, 20(7): 1320~1356.
- 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).
- Inglede W J. 1982. Thiobacillus ferrooxidans. The bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph[J]. *Biochim Biophys Acta*, 683(2): 89~117.
- JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). 2002. Mineral Powder Diffraction Files[Z]. International Center for Diffraction Data, Swarthmore: Pennsylvania.
- 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(1): 179~191.
- Liao Yuehua. 2008. Biosynthesis of schwertmannite and its efficiency and mechanism of arsenite removal from aqueous solutions[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Liao Y, Zhou L, Bai S, et al. 2009a. Occurrence of biogenic schwertmannite in sludge bioleaching environments and its adverse effect on solubilization of sludge-borne metals[J]. *Appl. Geochem.*, 24(9): 1739~1746.
- Liao Y, Zhou L, Liang J, et al. 2009b. Biosynthesis of schwertmannite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* cell suspensions under different pH condition[J]. *Mater Sci Eng C*, 29(1): 211~215.
- Lu Anhuai. 2005. New advances in the study of environmental mineralogical materials: Pollution treatment by inorganic minerals—the fourth category of pollution treatment methods[J]. *Earth Science Frontiers*, 12(1): 196~205 (in Chinese with English abstract).
- Lu Xiancai, Lu Jianjun, Zhu Changjian, et al. 2005. Preliminary study on surface properties of iron sulfate formed by microbially induced mineralization[J]. *Geological Journal of China Universities*, 11(2): 194~198 (in Chinese with English abstract).
- Regenspurg S, Brand A and Peiffer S. 2004. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 1185~1197.
- Regenspurg S, Gößner A, Peiffer S, et al. 2002. Potential remobilization of toxic anions during reduction of arsenate and chromated schwertmannite by the dissimilatory $\text{Fe}(\text{III})$ -reducing bacterium *Acidiphilium cryptum* JF-5[J]. *Water Air Soil Pollut, Focus 2*: 57~67.
- 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.
- Silverman M P and Lundgren D G. 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields[J]. *J. Bacteriol*, 77(5): 642~647.
- Su Guizhen, Lu Jianjun, Lu Xiancai, et al. 2009. An experimental study of the adsorption of Cu^{2+} and *Acidithiobacillus ferrooxidans* on schwertmannite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(6): 575~580 (in Chinese with English abstract).
- Wang Shimei and Zhou Lixiang. 2005. A renovated approach for in-

- creasing colony count efficiency of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*: Double-layer Plates [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 25 (10): 1 418 ~ 1 420 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Lixiang. 2008. Biogenic iron oxyhydrogensulfate and iron oxyhydroxide occurring in acid mine drainage and their environmental engineering implication [J]. *Earth Science Frontiers*, 15 (6): 074 ~ 082 (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
- 柏双友, 梁剑茹, 周立祥. 2010. $\text{FeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 Fe/K 摩尔比对生物成因羟基硫酸铁矿物质量的影响及环境意义 [J]. *环境科学学报*, 30 (8): 1 601 ~ 1 607.
- 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. 2008. 施氏矿物的生物合成及去除水中砷的效果与机理研究 [D]. 南京: 南京农业大学.
- 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.
- 鲁安怀. 2005. 矿物学——环境污染治理的第四类方法 [J]. *地学前缘*, 12 (1): 196 ~ 205.
- 陆现彩, 陆建军, 朱长见, 等. 2005. 微生物矿化成因的铁硫酸盐矿物表面特征初探 [J]. *高校地质学报*, 11 (2): 194 ~ 198.
- 苏贵珍, 陆建军, 陆现彩, 等. 2009. 施氏矿物吸附 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.
- 王世梅, 周立祥. 2005. 提高氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌平板检出率的方法: 双层平板法 [J]. *环境科学学报*, 25 (10): 1 418 ~ 1 420.
- 周立祥. 2008. 酸性矿山废水中生物成因次生铁矿物的形成及环境工程意义 [J]. *地学前缘*, 15 (6): 74 ~ 82.
- 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.

www.yskw.com.cn