

施氏矿物吸附 Cu^{2+} 及氧化亚铁硫杆菌的实验研究

苏贵珍^{1,2}, 陆建军¹, 陆现彩¹, 李娟¹, 屠博文³

(1. 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 江苏南京 210093;
2. 中国科学院地球化学研究所, 贵州贵阳 550002; 3. 南京大学医学院, 江苏南京 210093)

摘要: 在金属硫化物的表生氧化过程中, 施氏矿物是最常见的一种次生矿物。施氏矿物具有粒度小、比表面积大、表面吸附能高的特点, 能够吸附环境流体中的重金属离子和微生物细胞, 从而影响重金属元素及微生物的表生地球化学行为。利用化学合成的施氏矿物, 开展了施氏矿物吸附 Cu^{2+} 及氧化亚铁硫杆菌的实验。结果显示: 施氏矿物对金属 Cu^{2+} 及氧化亚铁硫杆菌均有较强的吸附性; 施氏矿物对 Cu^{2+} 的吸附基本符合 Langmuir 吸附模型, 而对氧化亚铁硫杆菌的吸附行为不符合 Langmuir 模型, 可用 Freundlich 模型描述; 施氏矿物的存在对流体中微生物的活动性及其地球化学行为有重要影响, 可能会降低氧化菌分解金属硫化物的效率。

关键词: 施氏矿物; 氧化亚铁硫杆菌; 吸附作用; Cu^{2+}

中图分类号: P578.2; Q93-3; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0575-06

An experimental study of the adsorption of Cu^{2+} and *Acidithiobacillus ferrooxidans* on schwertmannite

SU Gui-zhen^{1,2}, LU Jian-jun¹, LU Xian-cai¹, LI Juan¹ and TU Bo-wen³

(1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210093, China; 2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. Medical School, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Schwertmannite, characterized by small particle size, high specific surface area and strong surface adsorption energy, is a common secondary mineral formed during the supergene oxidation of sulfides. Due to its adsorption capacity, it can affect geochemical behaviors of heavy metals and microorganism. This study has focused on the adsorption of Cu^{2+} and *Acidithiobacillus ferrooxidans* cells on the chemically synthesized schwertmannite. It is observed that the adsorption of Cu^{2+} and *Acidithiobacillus ferrooxidans* on schwertmannite is remarkable, and the biosorption process of Cu^{2+} is well consistent with the Langmuir model. The biosorption process of *Acidithiobacillus ferrooxidans* however, is consistent with the Freundlich model instead of with the Langmuir model. It is deduced that the formation of schwertmannite in the ore-forming environment can strongly affect geochemical behaviors of heavy metals and microorganism and may also affect the decomposing rate of metal sulfides.

Key words: schwertmannite; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; adsorption; Cu^{2+}

施氏矿物 (schwertmannite, 施威特曼石, 简称施氏矿物), 其理想化学分子式为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$, 是金属硫化物矿山环境中最常见的次生产物之一 (Bigham *et al.*, 1996b; Barham, 1997; Regenspurg *et al.*, 2004)。该矿物最早由 Schwertmann 等 (1995) 发现, 是一种低晶质羟基硫酸高铁矿

物, 普遍存在于酸性环境, 尤其是酸性矿山排水、尾矿库及酸性土壤中。在 pH 值为 3~4 的酸矿水中, 施氏矿物是铁的主要沉淀物 (Bigham *et al.*, 1996a); 在实验条件下, 也发现氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称 *A. f.*) 氧化分解金属硫化物矿物的次生产物中含有丰富的施氏矿物 (朱

收稿日期: 2009-08-31; 修订日期: 2009-10-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2007CB815603)

作者简介: 苏贵珍 (1984-), 女, 助理实验师, 实验地球化学专业; 通讯作者, 陆现彩, E-mail: xcljun@nju.edu.cn.

长见等, 2005; 陆现彩等, 2005; 苏贵珍等, 2008)。由于其往往具有纳米级的粒度和不规则的孔道结构, 比表面积多在 $100 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间(陆现彩等, 2005; Jonsson *et al.*, 2005), 并且含有大量羟基、硫酸根等基团, 因此, 施氏矿物吸附重金属能力很强, 是酸性水体中有毒重金属离子的重要沉淀库(Webster *et al.*, 1998; Swedlund and Webster, 2001; Regenspurg *et al.*, 2002; 廖岳华等, 2007; Lee and Kim, 2008)。Lors 等(2004)通过氧化亚铁硫杆菌参与的闪锌矿生物氧化实验, 研究了细菌对微量金属离子释放的影响, 发现微生物是影响闪锌矿中微量元素释放的主要因素, 细菌一方面促进闪锌矿的氧化、加速重金属离子在酸矿水中的迁移, 同时生物成因的施氏矿物和高铁硫酸盐等次生矿物也控制着金属离子的分布和迁移, 随着施氏矿物的生成, 溶液中的重金属离子浓度显著下降, 矿物吸附和共沉淀作用是主要原因。周顺桂等(2007)实验研究了施氏矿物吸附重金属离子的特征, 发现施氏矿物对重金属阳离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与 Cr^{3+} 具有较高的吸附容量, 且受到 pH 值的影响, 吸附率随着 pH 值的上升迅速提高, 最大吸附率分别为 99.3%、99.4% 与 87.6%, 表现出显著的环境修复潜力。与此同时, 矿物也会对微生物细胞有一定的吸附作用(Robert *et al.*, 2006)。微生物由于其微小的个体及特殊的生理特性, 能与矿物表面发生广泛而密切的接触, 甚至被吸附固定。细菌在矿物表面吸附后, 其活性将发生改变, 从而改变微生物的地球化学行为。对于矿山环境而言, 次生矿物对氧化亚铁硫杆菌的吸附作用会降低金属硫化物的氧化分解, 但是, 施氏矿物吸附微生物细胞的行为还知之甚少, 相关研究还未有系统报道。本文通过实验研究了施氏矿物对重金属离子和氧化亚铁硫杆菌的吸附行为, 以期深入了解施氏矿物的特性, 并对探讨氧化亚铁硫杆菌氧化分解黄铜矿的行为提供新的信息。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验用氧化亚铁硫杆菌由野外酸矿水中分离纯化而来(苏贵珍等, 2008), 将生长到对数生长期的氧化亚铁硫杆菌菌液放入 500 mL 离心管中, 以 $6000 \text{ r}/\text{min}$ 的速度离心 30 min, 将上层清液去除, 用几毫升 9K 无铁培养基将沉淀悬浮并移入 1 mL 离心管中, 以 $12000 \text{ r}/\text{min}$ 的速度离心 10 min, 将上层清液去除, 以 1 mL 的 9K 无铁培养基吹洗表面的细菌层并将其悬浮, 即得到氧化亚铁硫杆菌菌液, 放置于冰箱保存待用。

施氏矿物的合成主要参照 Regenspurg 等(2004)的化学方法: 将 10 g FeSO_4 溶解于 1000 mL 蒸馏水中, 加入 5 mL H_2O_2 (32%) 与之反应, 用玻璃棒搅拌, 溶液中很快出现橘红色沉淀, 常温下放置 24 h, 待溶液 pH 值不再改变(2.40 左右), 将沉淀抽滤, 冷冻干燥后密封保存, 并取一部分样品做 XRD 矿物成分分析、SEM 表面特征观察及 FTIR 分析。XRD 物相分析由南京大学现代分析中心的 D/Max2RA 型 X2 射

线衍射仪测定, 工作电压 40 kV, 100 mA, Cu 靶, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$; SEM 观察在南京古生物研究所扫描电镜室进行, 采用 LEO 1530VP 型扫描电子显微镜完成, 测试条件为: 加速电压 20 kV, 束流 $80 \mu\text{A}$; FTIR 分析采用 KBr 压片法, 在南京大学地球化学实验室 FTIR 光谱仪上进行测定。

干燥后的施氏矿物呈细小粒状, 黄褐色, 结晶度差。施氏矿物 X 射线衍射图谱见图 1 所示。从图中可以看出, 在缺乏 K^+ 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系中生成的施氏矿物晶形不好, 并且可能还存在少量其他铁的氢氧化物矿物, 但是 D 值为 0.33、0.25、0.19 的特征峰已出现并与 Regenspurg 等(2004)给出的施氏矿物 X 衍射峰相似(图 1B)。同时, SEM 照片(图 2)显示, 该矿物呈细小球状, 颗粒大小约 $400 \sim 600 \text{ nm}$; 结合红外光谱图中所示的吸收峰(图 3), 本实验合成的矿物为施氏矿物。

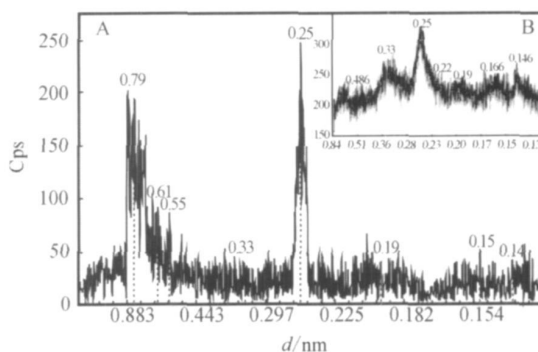


图 1 施氏矿物 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD spectra of schwertmannite

A—本次实验; B—Regenspurg 等(2004)

A—synthetic schwertmannite by the authors; B—synthetic schwertmannite by Regenspurg *et al.* (2004)

1.2 实验及分析方法

施氏矿物吸附 Cu^{2+} 实验在一系列 50 mL 比色管中完成: 将 8 支比色管洗净、晾干后待用; 准确称取 10.0412 g 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 500 mL 二次水中, 用 1:1 的 H_2SO_4 调节 pH 值到 2.5, 经 ICP-AES 测定, 该溶液的 Cu^{2+} 浓度为 5.602×10^{-6} 。取不同量上述 CuSO_4 溶液注入比色管中, 用二次水定容到 50 mL 后, 用稀 H_2SO_4 溶液调节各溶液 pH 值, 使其在 2.5 左右。称取干燥的施氏矿物 0.2 g 放入已调节好 pH 值的不同浓度 CuSO_4 溶液中, 摇匀, 放入 28°C 、 $150/\text{min}$ 的恒温摇床中震荡。前人实验证明将溶液震荡 3 h 后即能确保其达到吸附平衡(周顺桂等, 2007), 故将溶液在摇床中震荡 3 h 后取出、静置, 测量各溶液 pH 值, 用 5 mL 无菌注射器吸取上层清液经 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜抽滤, 滤液放冰箱保存; 待所有样品都准备好, 将 1~3 号样稀释 100 倍、4~7 号稀释 10 倍、8 号不稀释, 之后用 ICP-AES 测量溶液中 Cu^{2+} 浓度。

将一系列 50 mL 比色管洗净、晾干, 在比色管中按不同稀释倍数将氧化亚铁硫杆菌浓缩液稀释, 并用 1:1 的 H_2SO_4 调节各溶液的 pH 值至 2.5 左右。称取干燥的施氏矿物 0.1

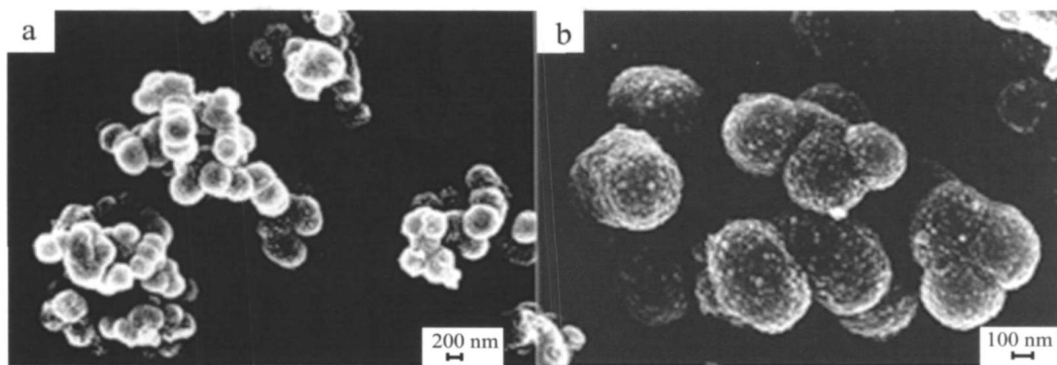


图 2 施氏矿物的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of synthetic schwertmannite

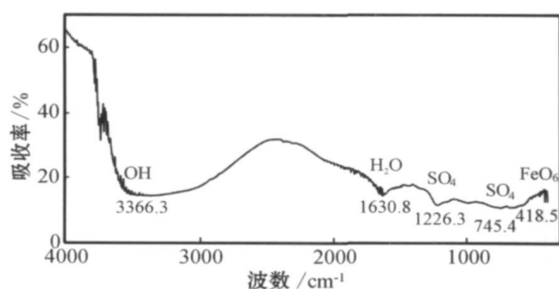


图 3 施氏矿物红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of synthetic schwertmannite

g 放入已调 pH 值的不同浓度菌液中, 摇匀, 放入 28 °C、150 r/min 的恒温摇床中震荡。前人研究证明 1 h 既能确保矿物与细菌达到吸附平衡(Jiang *et al.*, 2007), 本实验中将矿物细菌混合液震荡 3 h 后, 取出静置并测量各溶液 pH 值, 利用 Thoma 型细菌计数板完成溶液中氧化亚铁硫杆菌的计数。

实验过程中, 用 Delta320 型酸度计测定溶液的 pH 值。溶液中 Cu^{2+} 浓度分析由南京大学地球科学与工程学院 JY38S 型等离子光谱(ICP-AES)完成, 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 $\mu\text{g/mL}$, 精密度 $\text{RSD} \leq 2\%$ 。

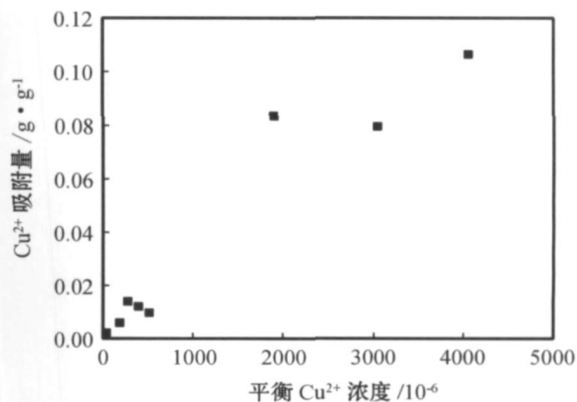
2 结果及讨论

2.1 Cu^{2+} 的吸附

吸附平衡后溶液中 Cu^{2+} 浓度及 pH 值见表 1。根据实验数据, 计算施氏矿物对 Cu^{2+} 的吸附量并以此为纵坐标, 以平衡时 Cu^{2+} 的离子浓度为横坐标作图, 得到 pH 值 2.5 条件下施氏矿物对 Cu^{2+} 的吸附等温线(图 4)。从图 4 中可以看出, 在初始 pH 值固定(约为 2.5)的条件下, 施氏矿物吸附 Cu^{2+} 的量随离子浓度升高逐渐升高, 溶液的 pH 值同步下降。

表 1 Cu^{2+} 吸附实验结果Table 1 Result of the Cu^{2+} adsorption on schwertmannite

序号	Cu^{2+} 平衡浓度/ 10^{-6}	初始 pH	平衡 pH	吸附量/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
1	4.056	2.49	2.33	0.1064
2	3.044	2.48	2.31	0.0793
3	1.907	2.48	2.28	0.0835
4	522.6	2.49	2.22	0.0094
5	400.5	2.52	2.21	0.0119
6	281.5	2.49	2.21	0.0137
7	200.7	2.51	2.21	0.0058
8	48.92	2.48	2.15	0.0018

图 4 施氏矿物对 Cu^{2+} 的吸附等温线Fig. 4 Adsorption isotherm of Cu^{2+} on schwertmannite

固体物质自稀溶液中的吸附常用 Langmuir 吸附模型描述, 通过模型分析可了解吸附质在特定吸附剂上的吸附行为。Langmuir 吸附模型假定吸附是单分子层的, 体相溶液和吸附层均可视为理想溶液, 即吸附质分子之间不存在任何形式的相互作用。在实际应用中以采用下式处理数据求算饱和和吸附

量 Q_i 和常数 a 最为适宜 (Rubin and Anderson, 1981; 赵振国, 1999): $1/Q = a/C + b$, 式中 Q 为吸附量, C 为吸附平衡时的溶液浓度, a 、 b 均为常数, 其中 $b = 1/Q_i$, 用作图法或线性最小二乘法均可求出 a 、 b 的具体值。施氏矿物吸附 Cu^{2+} 的 Langmuir 吸附等温线见图 5, 由图可知其拟合结果较好 ($R^2 \approx 0.98$), 且常数 $a = 0.0272$, $b = 11.961$, 则饱和吸附量 $Q_i = 1/11.961 \approx 0.084 \text{ g/g}$ 。从表 1 可知, 实验中 Cu^{2+} 初始浓度为 4.482×10^{-6} 时施氏矿物对 Cu^{2+} 吸附量已达 0.1064 g/g , 由此可以推断, 当 Cu^{2+} 浓度在一定范围内, Langmuir 吸附模型均能够很好反映施氏矿物表面的吸附形式。施氏矿物表面的吸附作用可以看作单层吸附, 属于化学吸附, 并且为单层吸附, 施氏矿物对 Cu^{2+} 的最大吸附量可达 0.084 g/g , 因此, 施氏矿物对 Cu^{2+} 的吸附作用不容忽视。施氏矿物的存在可有效提高实验溶液以及酸矿水中 Cu^{2+} 等重金属离子的去除率, 降低重金属离子的迁移性及污染性。自然界中的类似现象也有前人报道, 如 Fukushi 等 (2003) 发现, 一旦有施氏矿物生成, 河流中的 As 将显著减少并接近于下游背景值。当 pH 值小于 3.5 时, 溶液中 80% 的 Pb 被铁的氢氧化物通过吸附或共沉淀作用而去除 (Lee *et al.*, 2002)。深入研究施氏矿物对重金属元素地球化学循环的影响, 合理利用施氏矿物对重金属离子的吸附性, 可为矿山环境修复技术提供理论基础。

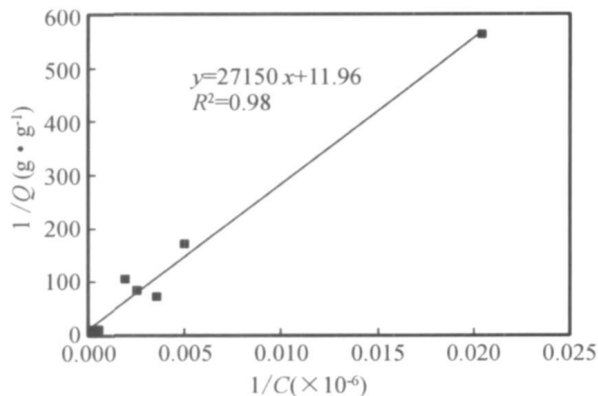


图 5 施氏矿物吸附 Cu^{2+} 的 Langmuir 模型拟合

Fig. 5 Langmuir fitting of Cu^{2+} adsorption on schwertmannite

2.2 氧化亚铁硫杆菌的吸附

在溶液初始 pH 值为 2.5 的条件下, 施氏矿物吸附氧化亚铁硫杆菌的实验数据见表 2。由吸附等温线图 6 可知, 在一定浓度范围内, 施氏矿物对氧化亚铁硫杆菌的吸附量随细菌浓度的升高而增加。溶液中氧化亚铁硫杆菌浓度低于 25×10^6 个/mL 时, 施氏矿物吸附细胞的数量随浓度增加而增加; 但在更高浓度时, 吸附量却略有下降, 可能已经达到最大吸附容量。由拟合曲线可知, 施氏矿物吸附氧化亚铁硫杆菌的等温吸附曲线也符合 Langmuir 方程 (图 7), $R^2 \approx 0.97$, 但是, 该方程的常数 b 为 -0.1635 , 不具有物理意义; 而

表 2 施氏矿物对氧化亚铁硫杆菌的吸附实验结果

Table 2 Result of the <i>A. f</i> adsorption on schwertmannite						
序号	初始浓度 / 10^6 个 / mL^{-1}	平衡浓度 / 10^6 个 / mL^{-1}	初始 pH	平衡 pH	平衡时间 / h	吸附量 / 10^6 个 / mL^{-1}
1	31.50	18.10	2.54	2.69	3	6 710
2	25.10	9.82	2.51	2.53	3	7 630
3	20.30	8.56	2.50	2.59	3	5 890
4	8.02	4.26	2.50	2.58	3	1 880
5	3.70	2.24	2.50	2.59	3	730

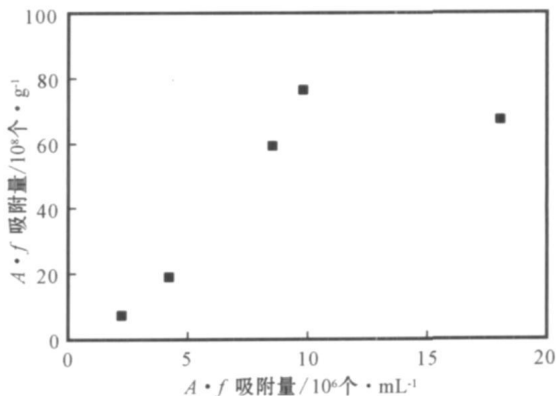


图 6 施氏矿物对 *A. f* 菌的吸附等温线

Fig. 6 A adsorption isotherm of *A. f* on schwertmannite

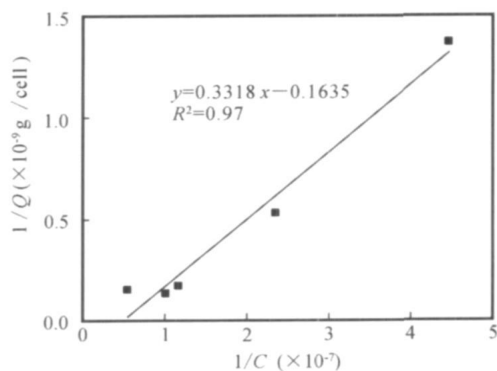


图 7 施氏矿物吸附 *A. f* 的 Langmuir 模型拟合

Fig. 7 Langmuir fitting of *A. f* adsorption on schwertmannite

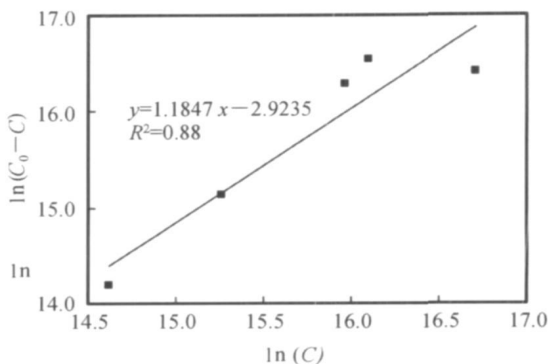


图 8 施氏矿物吸附 *A. f* 的 Freundlich 模型拟合

Fig. 8 Freundlich fitting of *A. f* adsorption on schwertmannite

Freundlich 模型的拟合度也较高, $R^2 \approx 0.88$ (图 8), 表明细菌在施氏矿物表面的吸附可用 Freundlich 模型描述, 且施氏矿物在吸附细菌时呈现出强烈的表面非均质性。

在氧化亚铁硫杆菌参与下黄铜矿的溶解实验中, 观察到大量施氏矿物的生成 (苏贵珍, 2009) (图 9), 同时发现实验溶液中细菌的浓度出现显著下降。结合施氏矿物对氧化亚铁硫杆菌的吸附实验结果, 矿物对细胞的吸附可能是溶液中细胞含量下降的主要原因。一方面氧化亚铁硫杆菌与黄铜矿直接接触, 细菌可在黄铜矿颗粒表面吸附形成生物膜 (苏贵珍等, 2008); 另一方面, 生成的次生矿物如施氏矿物等沉淀对氧化

亚铁硫杆菌的吸附作用也会直接影响溶液中游离细菌的数量, 进而减少与黄铜矿反应的细菌数量。由于在矿山环境中, 金属硫化物矿物和微生物相互作用过程中, 随着金属硫化物的氧化分解, 包括施氏矿物在内的次生矿物的含量逐渐上升, 而环境流体的变化更为复杂, 不仅是微生物群落结构和数量会发生变化, 施氏矿物的形成也会导致部分氧化性细菌吸附固定在矿物表面, 降低了微生物的氧化性能。尽管目前还无法估算矿山环境中次生矿物对氧化亚铁硫杆菌的吸附量, 但施氏矿物对环境中微生物的地球化学行为可能不容忽视。

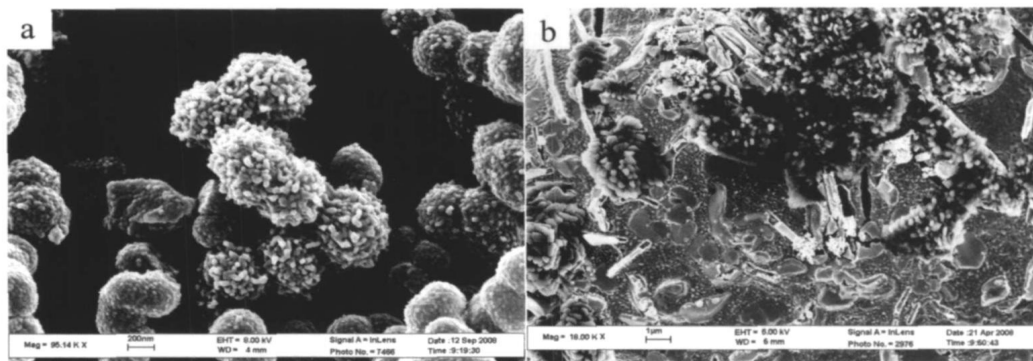


图 9 实验样品的扫描电子显微镜照片

Fig. 9 SEM images of experimental samples

a—合成的施氏矿物; b—黄铜矿溶解实验中次生矿物

a—synthetic schwertmannite; b—secondary minerals created in bio-oxidation of chalcopyrite

4 结论

通过对施氏矿物吸附特性的模拟实验研究, 得出以下结论:

(1) Cu^{2+} 在施氏矿物表面的吸附实验表明, 在酸性条件下, 施氏矿物吸附 Cu^{2+} 的行为符合 Langmuir 吸附模型, 每克施氏矿物对 Cu^{2+} 的最大吸附量约为 0.084 g, 可有效地去除环境溶液中的重金属离子, 表现出显著的环境修复价值;

(2) 氧化亚铁硫杆菌在施氏矿物表面的吸附实验表明, 施氏矿物对氧化亚铁硫杆菌的吸附作用不容忽视, 其吸附行为可用 Freundlich 模型描述, 不符合 Langmuir 模型, 表明施氏矿物在吸附细菌时, 表现出强烈的表面非均质性。施氏矿物的这一特性, 可能会对矿山环境中微生物的地球化学行为产生一定的影响。

References

Barham R J. 1997. Schwertmannite: A unique mineral, contains a replaceable ligand, transforms to jarosites, hematites, and/or basic iron sulfates [J]. *Journal of Materials Research*, 12: 2751~2758.

Bigham J M, Schwertmann U and Pfab G. 1996a. Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage [J]. *Applied Geochemistry*, 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 2111~2121.

Fukushi K, Sasaki M and Sato T. 2003. A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump [J]. *Applied Geochemistry*, 18: 1267~1278.

Jiang D, Huang Q, Cai P, *et al.* 2007. Adsorption of *Pseudomonas putida* on clay minerals and iron oxide [J]. *Colloid and Surfaces B: Biointerface*, 54: 217~221.

Jonsson J, Persson P, Sjoberg S, *et al.* 2005. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: Phase transformation, sulphate release and surface properties [J]. *Applied Geochemistry*, 20: 179~191.

Lee G, Bigham J M and Faure G. 2002. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee [J]. *Applied Geochemistry*, 17: 569~581.

Lee J-E and Kim Y. 2008. A quantitative estimation of the factors affecting pH changes using simple geochemical data from acid mine drainage [J]. *Environment Geology*, 55: 65~75.

- 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).
- Lors C, Tiffreau C and Laboudigue A. 2004. Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments[J]. *Chemosphere*, 56: 619 ~ 630.
- 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 1 185 ~ 1 197.
- Regenspurg S, Gößner A, Peiffer S, *et al.* 2002. Potential Remobilization of Toxic Anions during Reduction of Arsenated and Chromated Schwertmannite by the Dissimilatory Fe (III)-Reducing Bacterium *Acidiphilium cryptum* JF-5 [J]. *Water, Air & Soil Pollution: Focus*, 2: 57 ~ 67.
- Roberts J A, Fowle D A, Hughes B T, *et al.* 2006. Attachment behavior of *Shewanella putrefaciens* onto magnetite under aerobic and anaerobic conditions[J]. *Geomicrobiology Journal*, 23(8): 631 ~ 640.
- Rubin A J and Anderson M A. 1981. Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interfaces[M]. Michigan: Ann Arbor Science Publishers.
- Schwertmann U, Bigham J M and Murad E. 1995. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment[J]. *European Journal of Mineralogy*, 7: 547 ~ 552.
- 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 *Acidothiobacillus ferrooxidans*[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(6): 100 ~ 106 (in Chinese with English abstract).
- Su Guizhen. 2009. Influences of Microbe-Mineral Contact on the Biological Oxidation of Chalcopyrite (Master Thesis)[D]. Nanjing University.
- Swedlund P J and Webster J G. 2001. Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite[J]. *Applied Geochemistry*, 16: 503 ~ 511.
- Webster J G, Swedlund P J and Webster K S. 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 32: 1 361 ~ 1 368.
- Zhao Zhenguo. 1999. The application of Langmuir Equation in the dilute solution adsorption[J]. *University Chemistry*, 14: 7 ~ 11 (in Chinese).
- 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).
- Zhu Changjian, Lu Jianjun, Lu Xiancai, *et al.* 2005. SEM study on jarosite mediated by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. *Geological Journal of China Universities*, 11(2): 234 ~ 238 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 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.
- 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. 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.
- 苏贵珍. 2009. 细菌-矿物接触形式影响黄铜矿微生物氧化作用的实验研究(硕士论文)[D]. 南京大学.
- 赵振国. 1999. Langmuir 方程在稀溶液吸附中的应用[J]. *大学化学*, 14: 7 ~ 11.
- 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.
- 朱长见, 陆建军, 陆现彩, 等. 2005. 氧化亚铁硫杆菌作用下形成的黄钾铁矾的 SEM 研究[J]. *高校地质学报*, 11(2): 234 ~ 238.