

极端酸性环境下形成的施威特曼石 (schwertmannite)及其环境学意义

廖岳华, 周立祥

(南京农业大学 资源与环境学院 环境工程系, 江苏 南京 210095)

摘要:施威特曼石(schwertmannite)是近年来发现存在于含 SO_4^{2-} 丰富的极端酸性环境下的一种次生羟基硫酸高铁矿物,其结晶度较差,形态特殊,表面基团活性强,对其存在环境中有毒重(类)金属元素的迁移与钝化有重要影响。本文详细地介绍了施威特曼石的形成、组成结构、稳定性能、溶解度及其与重(类)金属元素的相互作用等方面的研究进展,并对其在地下水除砷中的应用前景进行了讨论。

关键词:极端酸性环境,施威特曼石(schwertmannite)组成,结构,环境学意义

中图分类号:P588.24⁺6;P579

文献标识码:A

文章编号:1000-6524(2007)02-0177-07

Schwertmannite formed under extreme acid conditions and its environmental significance

LIAO Yue-hua and ZHOU Li-xiang

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

Abstract: Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate mineral formed by bacterial oxidation of Fe(II) in SO_4^{2-} -rich acid mine waters, is of poorly crystallizable, special morphologic and highly reactive surface groups. In the light of these features, the authors hold that it may play an important role in translocation or attenuation of metals and metalloids. Formation, composition and structure of schwertmannite and its environmental behaviors with metals or metalloids are reviewed in this paper. Its potential application to the treatment of arsenic-bearing groundwater is also discussed in detail.

Key words: extreme acid condition; schwertmannite; composition; structure; environmental significance

Bigham 等(1990)在研究煤矿酸性废水中沉积物特征时,发现了一种结晶度较差的次生羟基硫酸盐高铁矿物,其化学式为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$ (其中 $1 \leq x \leq 1.75$)。1994年国际矿物学会新矿物及矿物命名委员会将它命名为schwertmannite(Bigham *et al.*, 1994),其中文名称译为施威特曼石(黄蕴慧等, 1999)。近年来,在很多地区陆续发现了施威特曼石的存在(Bigham *et al.*, 1994; Schwertmann *et*

al., 1995; 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及其对酸性矿山废水中重(类)金属的迁移和钝化有着重要影响,因而倍受人们关注。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的研究。本文系统介绍了施威特曼石的形成原因、形貌结构和物理化学特性及其在环境中的作用。

收稿日期:2006-09-06;修订日期:2006-09-18

基金项目:国家自然科学基金项目(20677028);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0505)

作者简介:廖岳华(1970-)男,副教授,博士研究生,主要从事环境化学研究, E-mail: yuehua_liao@163.com;通讯作者:周立祥,教授,博士生导师, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

1 施威特曼石的形成

嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 是自然界中存在的一类极其重要的化能自养菌 (Colmer *et al.*, 1950; 沈萍, 2000; Rothschild and Mancinelli, 2001)。在其作用下, 介质中的亚铁 (如矿山中的黄铁矿) 和还原性硫 (如硫化矿) 被分别氧化成 Fe^{3+} 和硫酸盐, 受其催化氧化和生物产酸作用的影响, 环境 pH 值下降, 难溶性的金属硫化物得以氧化而溶解 (Naicker *et al.*, 2003)。酸性矿山废水 (AMD) 的形成与嗜酸性硫杆菌这种生物氧化反应密切相关 (Naicker *et al.*, 2003)。

利用嗜酸性硫杆菌的生物氧化和酸化作用, 将难浸矿或贫矿中贵重或稀有金属 (如金、铜、铀等) 溶解沥浸出来的“生物沥浸 (bioleaching)”技术 (以前称之为生物淋滤或生物沥滤), 则是 20 世纪 50 年代起嗜酸性硫杆菌被人们有意识地应用于生物湿法冶金 (biohydrometallurgy) 领域最为成功的典范 (Rawlings, 1997; Brierley, 2001; 杨显万, 2003)。近 10 年来, 将生物沥浸法应用于污泥中重金属的脱除则开辟了将化能自养硫杆菌应用于含高可溶性有机物环境的新领域 (Tyagi *et al.*, 1996; 周立祥等, 2001; Zhou *et al.*, 2005), 大大拓宽了嗜酸性化能自养菌的应用范围。上述与嗜酸性氧化亚铁硫杆菌作用相关的自然环境, 如酸性矿山废水 (Bigham *et al.*, 1994, 1996a) (接纳 AMD 的河流或人工湖 (Schwertmann *et al.*, 1995; Childs *et al.*, 1998) 和有意识地应用该微生物的人为环境, 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 and Garcia, 1999; 周立祥等, 2001, 2004a, 2004b; Zhou *et al.*, 2005), 有一个共同的特征: 极端酸性 (pH=2~3)、高 SO_4^{2-} 、高 Fe 和存在嗜酸性铁氧化菌 (Accornero *et al.*, 2005)。

近年来, 人们不断认识到在上述特殊的酸性环境中能形成一种次生高铁矿物 (Bigham *et al.*, 1990, 1996a, 1996b; Schwertmann *et al.*, 1995; 周立祥等, 2003)。Bigham 等 (1990) 就是在研究煤矿酸性废水沉积物矿物学特征时发现了这种结晶度很低的新矿物, 该矿物后被命名为 schwertmannite (Bigham *et al.*, 1994)。Schwertmann 等 (1995)、Yu 等 (1999) 及 Dold (2003)、Gagliano 等 (2004)、孙红福等 (2006) 证实含黄铁矿的煤矿酸性废水或接纳

AMD 的河流沉积物中确有施威特曼石存在, 还有不少研究者 (Dinelli *et al.*, 2001; Dold and Fontbote, 2002; España *et al.*, 2005; Jönsson *et al.*, 2005) 发现在废弃的有色金属矿或硫化矿堆废水或渗漏水环境也有该矿物形成。Childs 等 (1998)、Kim 等 (2002)、Fukushi 等 (2003)、Ohnuki 等 (2004) 研究表明该矿物形成与嗜酸性硫杆菌的作用密切相关。本课题组进行污泥的生物沥浸处理时, 发现氧化亚铁硫杆菌存在以及酸性环境下形成了无定形的施威特曼石 (周立祥等, 2003; 周顺桂等, 2003)。周立祥等 (2005) 利用分离纯化的氧化亚铁硫杆菌菌株 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) LX5 的休止细胞以 $FeSO_4$ 为原料在常温常压和 pH 值 2~3 的环境中 1~2 d 内合成了施威特曼石, 并获得发明专利, 产物纯度为 99.9%, 产率在 55% 以上。

此外, 近年来一些研究者采用化学合成方法如高铁盐 $FeCl_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 或 $Fe_2(SO_4)_3$ 水解法 (Bigham *et al.*, 1996a; Šubrt *et al.*, 1999; Loan *et al.*, 2005) 或亚铁盐 $FeSO_4$ 的 H_2O_2 氧化法 (Regenspurg *et al.*, 2004) 在 pH 值 3 左右 18~33 d 内也合成了施威特曼石, 但化学合成方法时间相对较长, 并同时掺杂有其他高铁矿物。

2 施威特曼石的组成与结构

2.1 组成

施威特曼石是一种次生的羟基硫酸盐高铁矿物, 组成元素有 Fe、S、O、H (Bigham *et al.*, 1990)。Schwertmann 等 (1995) 给出矿物的化学式为 $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x$, 其中 $1 \leq x \leq 1.75$ 。Bigham 等 (1996a) 研究表明该矿物中 SO_4^{2-} 质量分数为 10%~15% (即 Fe/S 原子比为 4.6~8.0), 其中 1/3 的 SO_4^{2-} 吸附于矿物表面, 他们认为不同条件下形成的施威特曼石化学式中 x 值 (或者说 Fe/S 原子比) 有一定差别。事实上, 很多研究者报道的施威特曼石中的 Fe/S 原子比大多在 4.6~8.0, 但也有例外。不同形成环境中施威特曼石中 Fe/S 原子比有一定差异, 是该矿物的特殊结构 (见下文讨论) 造成的 (Bigham *et al.*, 1996b)。表 1 列出了近年报道发现的该矿物中 Fe/S 原子比数据。

2.2 结构

Bigham 等 (1990) 利用 XRD 研究了施威特曼

表 1 不同环境中形成的施威特曼石的 Fe/S 原子比
Table 1 Fe/S mole ratios of schwertmannite samples under different formation conditions

矿物来源	矿物的 Fe/S 原子比	文献
Ohio 煤矿废水	4.6~8.0	Bigham 等 (1996a)
Fe ³⁺ 水解	5.6~6.8	Bigham 等 (1996b)
Matsuo-Goshikinuma Lake	5.2, 6.6	Childs 等 (1998)
Imgok 河	4.3~4.6	Yu 等 (1999)
Imgok 河	4.6~6.1	Kim 和 Chor (2001)
含 S 泉水	7.62	Kawano 和 Tomita (2001)
Pennsylvania 煤矿废水	5.6~8.6	Williams 等 (2002)
Fe ³⁺ 水解	6.67	Regenspurg 等 (2004)
Fe ²⁺ +H ₂ O ₂ 氧化	3.81	Regenspurg 等 (2004)
山西省马兰煤矿废水	3.43~4.97	孙红福等 (2006)

石, 探明其结构与四方纤铁矿 β-FeOOH (akaganéite) 类似, 在层间距 *d* 值分别为 0.486、0.339、0.255、0.228、0.195、0.166、0.151 和 0.146 nm 处, 施威特

曼石 XRD 产生 8 个宽峰, 其 XRD 谱线有很多毛刺, 表明它是一种结晶度较差或是无定形的矿物 (Childs *et al.*, 1998; Ohnuki *et al.*, 2004; Loan *et al.*, 2005)。其晶格构造沿 *c* 轴方向成管状, 管直径约 0.5 nm, 与硫酸盐、亚硫酸盐和铬酸盐的管状结构的管直径相当 (Bigham *et al.*, 1990; Regenspurg *et al.*, 2004; Regenspurg and Peiffer, 2005)。FT-IR 分析结果表明施威特曼石中—OH 活性强, 结构内的 SO₄²⁻ 是以二齿双核形式与 Fe 结合, 同时矿物表面吸附有大量 SO₄²⁻ (Bigham *et al.*, 1990; Regenspurg *et al.*, 2002, 2004; Gagliano *et al.*, 2004; Regenspurg and Peiffer, 2005)。Bigham 等 (1990) 根据施威特曼石的 XRD 和 FT-IR 谱图, 认为其内部结构如图 1 所示。

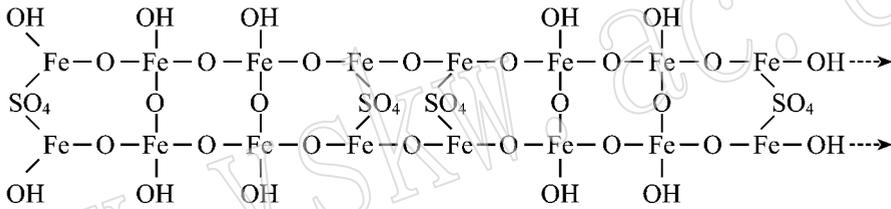


图 1 施威特曼石的内部结构图

Fig. 1 Interior structure of schwertmannite

Bigham 等 (1990, 1996b) 认为, 正是由于施威特曼石特殊管状结构 (半径为 0.25 nm) 内的 SO₄²⁻ 使得矿物晶体结构发生变形, 从而表现为结晶度很低甚至为无定形。然而, 管状结构内的 SO₄²⁻ 可以被与其离子半径相当、但与 Fe 亲和性更强的 PO₄³⁻ (r = 0.238 nm)、CrO₄²⁻ (r = 0.24 nm) 或 AsO₄³⁻ (r = 0.248 nm) 所取代 (Regenspurg *et al.*, 2004; Regenspurg and Peiffer, 2005)。

此外, SEM 研究表明施威特曼石颗粒多呈典型的球形海胆结构 (Šubrt *et al.*, 1999; Dold, 2003; Jönsson *et al.*, 2005; Loan *et al.*, 2005) 或网状结构 (Dold, 2003; Sidenko and Sherriff, 2005) 通常其球直径为 300~500 nm, 同时球表面具有针状毛刺 (Bigham *et al.*, 1994; Jönsson *et al.*, 2005; 孙红福等, 2006)。

3 施威特曼石的稳定性

Schwertmann 等 (1995) 和 Bigham 等 (1996b) 研

究发现施威特曼石是一种亚稳态矿物, 在环境条件发生变化特别是 pH 值变化时会发生相的转变。在 pH 值升高时, 最终转变为更稳定的针铁矿, 可用下式表示该过程: Fe₈O₈(OH)_{8-2x}(SO₄)_{x(s)} + 2xH₂O → 8FeOOH_(s) + 2xH⁺ + xSO₄²⁻。Regenspurg 等 (2004) 也发现避光条件下 25℃ 时组成为 Fe₈O₈(OH)_{5.5}(SO₄)_{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、pH 值为 7 时 100 d 左右有针铁矿形成。Bigham 等 (1996b) 对加到离子水中的 Fe₈O₈(OH)_{5.5}(SO₄)_{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, 而在 pH 值为 6 时, 第 7 d 才有针铁矿形成, 至 514 d 相变还未结束。而当 pH 值降低时 (pH < 3), 施威特曼石会转变为结晶度高的黄铁矾矿物。

环境温度的变化对施威特曼石的稳定性也有较

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℃)时矿物不会发生任何相的转变(Jönsson *et al.*, 2005)。此外,共存的有机无机物质如 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 及溶解性有机物(DOM)可能会还原施威特曼石而加速其溶解(Jönsson *et al.*, 2006)。

研究还表明,施威特曼石通过掺杂或吸持其他物质能促进自身的稳定。例如,Fukushia等(2003)发现较纯的施威特曼石在50℃水中1个月内很易转变为针铁矿,而掺杂有As(V)的矿物没有发生任何相变化。Regenspurg和Peiffer(2005)也发现掺杂有As、Cr的施威特曼石在pH值为4时1年内不会发生相转变,甚至经121℃高温20min后结构都没有发

生任何变化。

4 施威特曼石的溶解度

Bigham等(1996b)认为由于施威特曼石组成的不确定性, SO_4^{2-} 可存在于矿物结构内部也可吸附于表面,更兼该矿物的亚稳定性,因此,计算施威特曼石的溶度积常数不太实际。很多学者通过研究特定组成的该矿物在水中的溶度积对数 $\log K_{sh}$ 考察了其溶解性能,结果见表2。从表2可知,不同组成的施威特曼石在水中的溶解反应方程式也不同,其溶度积与矿物组成和环境温度密切相关。

表2 不同组成的施威特曼石的溶解反应与溶度积对数

Table 2 Dissolution reactions and solubility products for schwertmannite of different compositions

溶解反应	$\log K_{sh}$	t/℃	来源文献
$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{1.8}(\text{SO}_4)_{1.6} + 20.8\text{H}^+ = 8\text{Fe}^{3+} + 1.6\text{SO}_4^{2-} + 12.8\text{H}_2\text{O}$	18.0 ± 2.5	19.3 ± 5.5	Bigham等(1996b)
$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{1.4}(\text{SO}_4)_{1.8} + 20.4\text{H}^+ = 8\text{Fe}^{3+} + 1.8\text{SO}_4^{2-} + 12.4\text{H}_2\text{O}$	10.5 ± 2.5	14.6 ± 4.7	Yu等(1999)
$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{1.8}(\text{SO}_4)_{1.05} + 21.9\text{H}^+ = 8\text{Fe}^{3+} + 1.05\text{SO}_4^{2-} + 13.9\text{H}_2\text{O}$	7.06 ± 0.09	30	Kawano和Tomita(2001)
$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_2(\text{SO}_4) + 22\text{H}^+ = 8\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}_2\text{O}$	9.6 ± 4	25	Accornero等(2005)
$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{1.4}(\text{SO}_4)_{1.8} + 20.4\text{H}^+ = 8\text{Fe}^{3+} + 1.8\text{SO}_4^{2-} + 12.4\text{H}_2\text{O}$	7.17	25	Majzlan等(2004)

Bigham等(1990)发现施威特曼石避光条件下在pH值为3的草酸铵溶液中15min内能完全溶解,而其他结晶度较高的铁矿物(如针铁矿、纤铁矿)却不易溶解,因此当施威特曼石中混杂有结晶度较高的其他矿物如针铁矿、纤铁矿时,可以进行选择性的溶解而将其分离;同时还发现在0.1mol/L HCl中,该矿物表面吸附的 SO_4^{2-} 能很快溶出,Fe溶解曲线呈S形。Dold(2003)的研究则进一步表明矿物的溶解曲线与矿物颗粒形态有关,球形结构矿物的溶解曲线在起始阶段呈线性,20~30min后呈指数关系且Fe/S原子比稳定在4.6~8.0,网状结构矿物的溶解曲线呈较快的指数关系。

5 施威特曼石对酸性矿山废水中重(类)金属元素的作用

众所周知,酸性条件,特别是在有铁氧化菌共存的条件下,会造成介质中的重(类)金属的溶出,导致矿山酸性废水中含有高量的有毒重(类)金属(Dinelli *et al.*, 2001; Accornero *et al.*, 2005)。因为绝大多数矿山(如煤矿和各种有色金属矿)都伴生有可被硫杆菌利用作为底物的各种硫化物矿物,特别是伴生

有黄铁矿(FeS_2)、砷黄铁矿(FeAsS)和黄铜矿(CuFeS_2)等(Evangelou, 1995; 贺永德, 2004)。然而近年来越来越多的研究发现,酸性矿山废水在某些条件下重(类)金属的含量远比理论计算值低得多,其中施威特曼石通过吸附或共沉淀吸持了这些有毒重(类)金属是最重要的原因。例如, Lee和Chon(2005)报道韩国Daduk矿酸性废水影响下的Daduk河上游水中Fe、Zn、As含量分别为45、38mg/L和1000 $\mu\text{g/L}$,而下游形成的施威特曼石却富集了1730mg/kg Zn、3.87% Fe和1580mg/kg As。同样,法国Canoulès矿区尾矿蓄水坝下游Reigous河河底沉积的施威特曼石中的As浓度(约150mg/kg)也比水体中As(约4mg/L)高出几十倍(Casiot *et al.*, 2005)。Courtin-Nomade等(2005)也发现法国La Chataigneraie地区酸性矿区废水中形成了施威特曼石,矿物对水体中的As有很强的富集作用。Regenspurg和Peiffer(2005)、Fukushi等(2003)都有类似发现。周立祥等(2003)利用微生物催化合成的施威特曼石处理高As(III)及Cr(VI)废水则进一步表明该矿物对As(III)或Cr(VI)有很强的专性吸附,在pH值6.0~8.0时,As(III)最大吸附量可达110mg/g。

以上研究表明施威特曼石可以吸附或共沉淀很多重(类)金属离子,使这些重(类)金属离子发生自然钝化(Jönsson *et al.*, 2005; Waychunas *et al.*, 2005),该矿物是它们的沉淀库(Regenspurg *et al.*, 2002)。施威特曼石对调控有毒金属的环境行为有着重要的意义,它可通过吸附或共沉淀而吸持很多有毒有害元素,从而减轻或消除这些重(类)金属对环境的污染与危害。

6 施威特曼石在水处理中的应用前景

如前所述,极端酸性环境中硫杆菌作用下形成的施威特曼石明显参与和促进了有毒有害的重(类)金属元素特别是 As 的自然钝化。陈福星等(2006)采用嗜酸性氧化亚铁硫杆菌菌株(*Acidithiobacillus ferrooxidans*) LX5 催化合成的施威特曼石对吸持重(类)金属的初步实验更显示,该矿物吸持或钝化有毒含氧阴离子 Cr(VI) 和 As(III) 或 As(V) 的能力很强,比目前报道的许多新型除 As 吸附剂还要大(Bang *et al.*, 2005; Balaji *et al.*, 2005),且选择性强,优先吸附 As,几乎不吸附阳离子,环境中常见的阴离子如 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对其吸附干扰小,并发现该矿物对 As(III) 最佳或最大吸附发生在溶液中偏碱性(pH=6.8~9)范围内,这恰恰与地下饮用水 pH 值范围吻合(陈福星等,2006)。加之微生物促进合成矿物的时间远比非生物环境下形成的时间短。因此,这为开发该矿物作为砷超标地下饮用水的净化新材料提供了物质基础,具有重要的潜在应用价值。

地下饮用水除砷在全世界包括中国在内许多国家的意义重大。地下饮用水砷以可溶性无机砷为主,其中又多以毒性最强的 As(III) 存在(Smedley *et al.*, 2003),砷超标已经给数以千万计人群的生命安全带来了严重威胁(Chakraborty and Saha, 1987; Poul, 2004; Xia and Liu, 2004)。而目前用作砷超标饮用水处理材料的活性氧化铝(Jekel, 1994)或铁基材料(Katsoyiannis *et al.*, 2002; 孙振亚等, 2003)多数优先吸附 As(V) 而非 As(III),工程上常需通过曝气预处理或通过某些氧化物(如锰砂滤料)使地下水中 As(III) 变为 As(V) 再吸附去除,这无疑增加了工程成本与工艺的复杂性。因此,利用施威特曼石初步显示出的对 As(III) 高吸附率的优良潜质来直接处理地下水可望为地下水净化提供高效的新材料和

工程技术。

但由于施威特曼石发现的历史很短,人们有意识地将之用于工程实践还鲜有报道。因此,微生物催化合成的施威特曼石用作有毒金属元素的吸附材料时,还有很多问题需要研究,例如:微生物促进下合成的施威特曼石对有毒 As(III) 有很大的吸附量,其作用机理是什么?地下水还原环境中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 及水溶性有机物(DOM) 等对施威特曼石的稳定性以及对 As 的吸持有多大影响?吸持了 As 的施威特曼石环境材料如何再生以延长其使用寿命?等等。探究这些问题不但有着较大的学术意义,而且还有潜在的工程应用前景,值得深入研究。

Reference

- Accornero 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.
- Balaji T, Yokoyama t and Matsunaga H. 2005. Adsorption and removal of As(V) and As(III) using Zr-loaded lysine diacetic acid chelating resin[J]. *Chemosphere*, 59: 1: 169~1 174.
- Bang S, Patel M, Lippincott L, *et al.* 2005. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide absorbent[J]. *Chemosphere* 60: 389~397.
- 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 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, Schwertmann U and Pfab 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.
- Brierley C L. 2001. Bacterial succession in bioheap leaching[J]. *Hydrometallurg* 59: 249~255.
- 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.
- Chakraborty A K and Saha K C. 1987. Arsenic dermatosis from tubwell water in west Bengal, India[J]. *Journal of Medical Research*, 85: 326~334.
- Chen Fuxing and Zhou Lixiang. 2006. Adsorption of Cr(VI) in wastew-

- ater by biosynthesis schwertmannite [J]. China Environmental Science , 1 : 11 ~ 15 (in Chinese).
- Childs C W , Inoue K and Mizota C. 1998. Natural and anthropogenic schwertmannite from Towada-Hachimantai National park , Honshu , Japar [J]. Chem. Geol. , 144 : 81 ~ 86.
- Colmer A R , Temple K L and Hinkle M E. 1950. An iron-oxidation bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines [J]. J. Bacteriol. , 166 : 317 ~ 328.
- Courtin-Nomade A , Grosbois C , Bril H , et al. 2005. Spatial variability of arsenic in some iron-rich deposits generated by acid mine drainage [J]. Appl. Geochem. , 20 : 383 ~ 396.
- Dinelli E , Lucchini F , Fabbri M , et al. 2001. Metal distribution and environmental problems related to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines , Italy) [J]. J. Geochem. Explor. , 74 : 141 ~ 152.
- Dold B. 2003. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffractor (DXRD) [J]. Appl. Geochem. , 18 : 531 ~ 540.
- Dold B and Fontbote L. 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposites from the Punta del Cobre belt , northern Chile [J]. Chem. Geol. , 189 : 135 ~ 163.
- Espana J S , Pamo E L , Santofimia E , et al. 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt : Geochemistry , mineralogy and environmental implications [J]. Appl. Geochem. , 20 : 320 ~ 357.
- Evangelou V P. 1995. Pyrite Oxidation and Its Control [M]. Boca Raton : CRC Press.
- 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 : 267 ~ 278.
- Gagliano W B , Brill M R , Bigham J M , et al. 2004. Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland [J]. Geochim Cosmochim Acta , 68 : 2119 ~ 2128.
- He Yongde. 2004. Technologic Manual of Coal Chemical Industry [M]. Beijing : Chemical Industry Press (in Chinese).
- 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).
- Jekel M R. 1994. Removal of Arsenic in Drinking Water Treatment [A]. Nriagu J O. Arsenic in the Environment [C]. New York : John Wiley & Sons Inc.
- Jönsson J , Jönsson J and Lövgren L. 2006. Precipitation of secondary Fe (3) minerals from acid mine drainage [J]. Appl. Geochem. , 21 : 437 ~ 445.
- 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.
- Katsoyiannis I , Zouboulis a , Althoff H , et al. 2002. As (III) removal from groundwaters using fixed-bead upflow bioreactors [J]. Chemosphere , 47 : 325 ~ 332.
- Kawano M and Tomita K. 2001. Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water [J]. Am. Mineral. , 86 : 156 ~ 165.
- Kim J Y and Chon H T. 2001. Pollution of a water course impacted by acid mine drainage in the Imgok creek of the Gangreung coal field , Korea [J]. Appl. Geochem. , 16 : 387 ~ 396.
- 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 Donghae mine area , Korea [J]. Environ. Geol. , 42 : 19 ~ 31.
- Lee J S and Chon H T. 2005. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine , Daduk Creek , Korea [J]. J. Geochem. Explor. , 2005xx : 1 ~ 4.
- Loan M , Richmond W R and Parkinson G M. 2005. On the crystal growth of nanoscale schwertmannite [J]. Journal of Crystal Growth , 275 : e1875 ~ e1881.
- 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.
- Majzlan J , Navrotsky A and Schwertmann U. 2004. Thermodynamics of iron oxides : Part III . Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim \text{Fe}(\text{OH})_2$) , schwertmannite ($\text{Fe}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$) , and Fe_2O_3 [J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 68 : 1049 ~ 1059.
- Naicker K , Cukrowska E and McCarthy T S. 2003. Acid mine drainage arising from gold mining activity on Johannesburg South Africa and environ [J]. Environ. Pollut. , 122 : 29 ~ 40.
- 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.
- Poul B K. 2004. Arsenic contamination awareness among the rural residents in Bangladesh [J]. Soc. Sci. Medicine , 59 : 741 ~ 755.
- Rawlings P E. 1997. Biomining : Theory , Microbes and Industrial Processes [M]. Berlin : Springer and Landes Bioscience.
- 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 , Göbner A , Peiffer S , et al. 2002. Potential remobilization of toxic anions during reduction of arsenate and chromate schwertmannite by the dissimilatory Fe (III)-reducing bacterium Acidiphilium Cryptum JF-5 [J]. Water , Air , and Soil Pollution : Focus , 2 : 57 ~ 67.
- Regenspurg S and Peiffer S. 2005. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite [J]. Appl. Geochem. , 20 : 226 ~ 239.
- Rothschild L J and Mancinelli R L. 2001. Life in the extreme environment [J]. Nature , 409 : 92 ~ 100.
- 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.
- Shen Ping. 2000. Microbiology [M]. Beijing : Higher Education Press (in Chinese).
- Sidenko N V and Shreff B L. 2005. The attenuation of Ni , Zn , and Cu , by secondary Fe phases of different crystallinity from surface

- and ground water of two sulfide mine tailings in Manitoba, Canada [J]. Appl. Geochem. 20 : 180~194.
- Smedley P L, Zhang M, Zhang G, *et al.* 2003. Mobilization of arsenic and other trace elements in fluvioaquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia [J]. Appl. Geochem. 18 : 1453~1477.
- 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).
- Sun Zhenya, Zhu Chunshui, Chen Hesheng, *et al.* 2003. A comparative study of the adsorption of chromium on five different types of FeOOH [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4) : 352~354 (in Chinese with English abstract).
- Šubrt J, Boháček J, Štengl V, *et al.* 1999. Uniform particles with a large surface area formed by hydrolysis of $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ with Urea [J]. Materials Research Bulletin, 34 : 905~914.
- Tyagi R D, Munier J and Blais J F. 1996. Heavy metal removal from anaerobically digested sewage sludge by chemical and microbiological methods [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol. 46 : 422~431.
- 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.
- Williams D J, Bigham J M, Cravotta III C A, *et al.* 2002. Assessing mine drainage pH from the color and spectral reflectance of chemical precipitates [J]. Appl. Geochem. 17 : 1273~1286.
- Xia Y J and Liu J. 2004. An overview on chronic arsenism via drinking water in PR China [J]. Toxicology, 98 : 25~29.
- Yang Xianwan. 2003. Biohydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press (in Chinese).
- Yu J Y, Heo B, Choi I K, *et al.* 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrate in natural stream waters polluted by mine drainage [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 63 : 3407~3416.
- Zhou Lixiang and Chen Fuxing. 2005. Biosynthesis of a specific absorbent and its application in removal of Cr and As from polluted water [P]. Chinese Patent, 200510094429. 2.
- 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, Fang Di, Zhou Shungui, *et al.* 2004a. Removal of Cr from Tannery Sludge by Acidophilic Thiobacilli [J]. Environmental Science, 25(1) : 62~66 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Lixiang and Wang Genmei. 2001. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 21(4) : 504~506 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Zhou Lixiang, Zhou Shungui, Wang Suxing, *et al.* 2004b. Cr removal and improving the settling and dehydrating capability from tannery sludge simultaneously through bioleaching approach [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 24(6) : 1014~1020 (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).

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.
- 贺永德. 2004. 现代煤化工技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社.
- 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.
- 沈萍. 2000. 微生物学 [M]. 北京: 高等教育出版社.
- 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.
- 孙振亚, 祝春水, 陈和生, 等. 2003. 几种不同类型的 FeOOH 吸附水溶液中铬离子的研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 22(4) : 352~354.
- 杨显万. 2003. 微生物湿法冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社.
- 周立祥, 陈福星. 2005. 一种专性吸附剂的生物合成及其用于去除水中砷的方法 [P]. 中国专利: 200510094429. 2.
- 周立祥, 方迪, 周顺桂, 等. 2004a. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究 [J]. 环境科学, 25(1) : 62~66.
- 周立祥, 王良梅. 2001. 污水污泥中重金属的细菌淋滤效果研究 [J]. 环境科学学报, 21(4) : 504~506.
- 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.
- 周立祥, 周顺桂, 王世梅, 等. 2004b. 制革污泥中铬的生物脱除及其对污泥的调理作用 [J]. 环境科学学报, 24(6) : 1014~1020.
- 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.