科学通报 2009 年 第 54 卷 第 5 期: 624 ~ 631
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

南京栖霞山铅锌矿山中的现代钙华: 一种高度富锌和锰的方解石

刘婷, 王汝成*, 陆现彩, 李娟, 胡欢

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, 南京 210093
* 联系人, E-mail: rcwang@nju.edu.cn

2008-08-18 收稿, 2008-11-17 接受
国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB815603)、国家自然科学基金(批准号: 40573001)和教育部博士点基金(批准号: 20050284044)资助

Liu T, Wang R C, Lu X C, et al. Highly Zn, Mn-rich calcite in calcareous tufa from the Qixiashan Pb-Zn Mine, Nanjing: a possible candidate for Zn-Mn removal from mining impacted waters. Chinese Science Bulletin, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0011-z

摘要 金属硫化物矿山开发引发的重金属污染已成为当前急需解决的环境问题. 以南京栖霞山铅锌矿采矿巷道壁上的现代钙华为研究对象, 利用电子探针、扫描电子显微镜和 X 射线粉末衍射分析等矿物学手段, 分析了钙华中的矿物组成及其重金属元素的赋存形态和分布状况. 结果表明钙华的主要矿物成分为方解石. 尽管地层水的重金属含量较低, 但是钙华中碳酸盐矿物的微量元素含量却较高, 最高含量分别为: Mn 23.65%, Zn 9.60%, Mg 0.76%, Fe 4.44%和 Pb 0.66%. 钙华在电子探针背散射电子像中呈现出复杂的韵律壳层构造, 成分分析表明这种韵律壳层构造与重金属的分布有关. 另外, 在钙华中见有螺旋状及团絮状物质可能表明微生物参与了钙华的形成过程, 并与重金属的富集存在关联. 所报道的高度富锌-锰方解石对矿山环境中的重金属污染治理具有可借鉴意义.

关键词
钙华
方解石
锰-锌
微生物
南京栖霞山铅锌矿

矿山开发引起的环境污染已经成为一个世界性的问题, 矿山废弃物(废石、尾矿等)在表生作用下发生风化作用, 常导致酸性矿山排水(AMD)的产生, 其中往往蓄纳了高浓度的重金属元素, 其排放对矿山周边地表水、土壤等的环境质量构成威胁[1~5], 因此如何治理矿山重金属污染已成为急需解决的问题[6~8]. 利用天然矿物的自净化能力以及微生物对重金属的吸附和转化作用[9~13]进行重金属污染治理是矿物学家、环境地球化学家及环境工程学家等的追求. 自 20 世纪 80 年代末起, 基于物理、化学过程的微生物分解代谢土壤污染的生物修复技术[14,15]受到广泛重视.

钙华是源自碳酸盐岩地下水系统自然出露形成的钙质碳酸盐沉积物, 在以灰岩为成矿围岩的矿山中(特别是采矿坑道中)常常广泛分布着与地下水活动有关的现代钙华沉积物. 由于地下水不可避免地流经矿体, 其重金属含量可能较高, 因此, 钙华沉积物普遍富集重金属, 对环境中重金属固定起了重要作用[16]. 与此同时, 钙华中发现了包括自养和异养细菌、绿藻、真菌、泉古菌等在内的多种微生物[17~21], 这些微生物及其代谢产物可通过吸附、矿化作用固定溶液中的重金属, 或通过多种渠道改变重金属的化学形态和生物有效性, 使重金属的活动性和毒性发生变化[22]. 因此, 现代矿山环境中的钙华是研究与重金属活动性有关的矿物-微生物相互作用的最直接对象.

南京栖霞山铅锌矿具有悠久的开采历史, 在对该矿山不同深度巷道进行考察时, 发现多处与出露地层水以及微生物群落密切相关的现代钙华. 利用电子探针、X 射线粉末衍射分析和扫描电子显微镜等矿物学分析手段, 研究了栖霞山矿山钙华的矿物组成及其中的重金属元素的富集状况、影响因素, 并初

步探讨了利用碳酸盐矿物的自净化能力治理矿山废水中重金属的可能性及其环境意义.

1 地质背景和矿山环境

栖霞山铅锌矿床位于南京市东郊约 19 km 处, 是长江下游地区最大的铅锌银多金属矿床. 矿体呈似层状、透镜状和囊状等, 主要赋矿层位是石炭系黄龙组灰岩. 矿石有 Pb-Zn 型、Pb-Zn-Mn 型、Pb-Zn-Cu 型、单硫型和碳酸锰型等 5 种工业类型. 矿石矿物主要为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿, 次为菱锰矿、黄铜矿、黝铜矿和白铁矿[23]. 主矿体为 1#矿体, 走向长 850 m, 平均厚度 23 m, 矿体走向北东 45°～55°, 倾向北西, 倾角 60°～80°[24].

栖霞山铅锌矿床自 1971 年开始进行井下开采, 现采用点柱上向水平分层充填采矿法, 利用分级粗尾砂充填工艺和水砂充填工艺两套充填系统回填采场[25,26]. 目前该矿井下采矿排出地表的废水约 800 m^3/d, 选矿厂产生约 3700 m^3/d 的选矿废水[27], 这些废水重金属含量较高, 治理工作至关重要.

2 样品与分析方法

本文研究的样品采自栖霞山矿平头山矿段标高 –475 m巷道壁上(图 1(a)箭头所指处), 该处光线较暗, 通风差. 钙华基岩为灰色黄铁矿化微晶灰岩. 巷道壁及钙华表面见有渗出水. 钙华表面呈深浅不一的颜色(图 1(b)), 表层为浅色层(Ⅰ层), 易碎, 下层为深色层(Ⅱ层), 表面粗糙; 从样品纵剖面可以看出, 钙华厚约 0.1~0.2 mm.

样品置于 LGJ-12 型冷冻干燥机中冷冻干燥后, 取小块钙华样品经喷碳处理后用于扫描电子显微镜观察, 并磨制光片用作电子探针分析, 另外剥取钙华壳研磨后加入刚玉晶体粉末用于粉末 X 射线衍射分析. 扫描电子显微镜观察利用 Hitachi S-3400NⅡ型扫描电子显微镜(中国科学院紫金山天文台)和 JEOL JSM6490 型扫描电子显微镜(南京大学)进行, 工作电压为 15 kV. 成分分析利用 JEOL JXA-8100 电子探针(南京大学)完成, 工作条件为: 加速电压 15 kV, 加速电流 20 nA, 束斑直径<1 μm, 所有测试数据均进行了 ZAF 处理, 元素的特征峰测量时间为 10 s, 背景测量时间为 5 s, 使用标样是美国国家标准局的矿物标样, 为方解石(Ca)、橄榄石(Fe, Mg 和 Mn)、方铅矿(Pb)和闪锌矿(Zn). 物相鉴定利用 Bede D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪(南京大学)完成, 加入人工合成刚玉作为

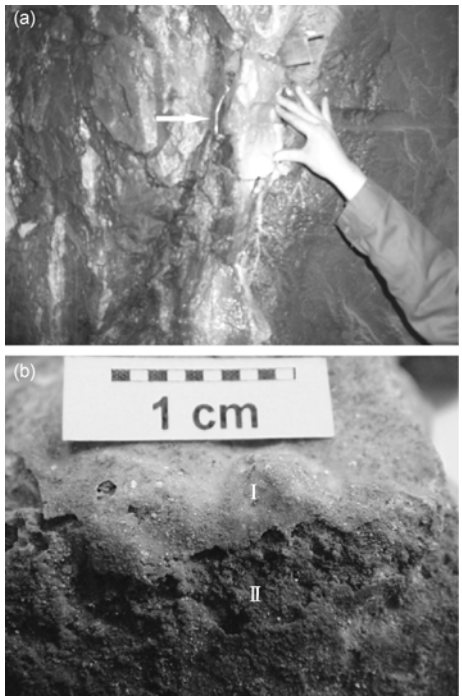

图 1 栖霞山现代钙华

(a) 坑道壁上的钙华(箭头指示处); (b) 钙华表面, 表面的浅色层(Ⅰ层)及其下深色层(Ⅱ层)

内标, 测试条件为 Cu 靶, 电压 35 kV, 电流 20 mA, 2θ 扫描范围为 3°～60°, 步长 0.02°, 散射、防散射狭缝 1°, 接收狭缝为 0.15 mm, 预置时间为 1 s. 矿坑水化学成分利用 Finnigan Element Ⅱ高分辨率等离子质谱仪完成.

3 分析结果

3.1 钙华的物相组成

对取自钙华层的样品进行粉晶 X 射线衍射测试, 结果表明, 方解石是该钙华样品中仅有的结晶态物相(图 2).

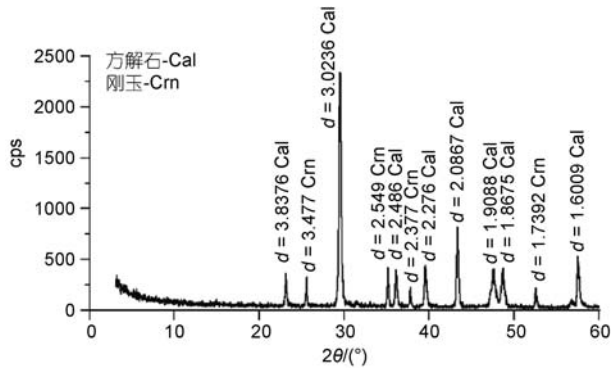

图 2 栖霞山钙华的粉晶 X 射线衍射谱图(刚玉为内标)

3.2 钙华的重金属含量

利用电子探针对碳酸盐钙华进行了系统的成分分析(表 1), 结果表明, 除 CaO 外, 钙华还含有 Mn, Zn, Mg, Fe 和 Pb 等多种重金属元素, 尤以 Mn, Zn 和 Fe 为主, 其含量变化较大, 分别为: 0.07%~23.65%, 0.08%~9.6%和 0~4.44%, Mg 和 Pb 的含量相对较低, 最高仅分别为 0.76%和 0.66%(文中所有%均表示质量分数).

表 1 基岩中方解石和钙华微量元素含量的电子探针分析结果(%)

点号	CaO	ZnO	MnO	MgO	FeO	PbO
基岩中的方解石						
0-1	57.51	–	4.22	0.44	0.02	–[a)]
0-2	55.77	–	8.63	0.17	0.13	–
0-3	53.00	0.06	7.60	0.21	0.57	0.07
0-4	55.12	0.11	6.17	0.11	0.08	–
钙华壳						
第 1 条分析线						
II 层						
1-1	55.90	0.18	0.30	0.49	–	–
1-2	53.54	5.27	1.21	0.48	–	0.11
1-3	50.35	0.93	0.07	0.32	–	–
I 层						
1-4	34.32	6.24	14.19	0.27	4.41	0.48
1-5	51.72	1.96	8.22	0.29	0.04	0.01
1-6	54.91	1.44	4.20	0.38	1.80	–
1-7	56.65	1.93	4.66	0.38	0.05	–
1-8	55.72	1.71	3.58	0.41	0.14	0.04
1-9	57.19	0.68	3.65	0.41	0.08	–
第 2 条分析线						
II 层						
2-1	58.65	0.61	0.78	0.46	–	–
2-2	53.44	4.95	0.72	0.51	0.01	0.05
2-3	58.47	0.56	0.21	0.76	0.01	0.06
I 层						
2-4	32.20	8.18	18.50	0.24	2.81	0.20
2-5	55.52	1.03	8.24	0.44	0.06	0.02
2-6	53.53	2.51	9.51	0.35	0.11	–
2-7	53.02	1.57	9.09	0.36	0.08	–
2-8	60.37	0.16	2.49	0.53	0.02	–
2-9	57.28	1.38	5.28	0.46	0.18	0.01
2-10	59.89	0.22	2.84	0.56	0.03	–
2-11	56.19	3.37	6.09	0.46	0.21	–
2-12	61.29	0.08	2.16	0.55	0.03	0.03
2-13	58.53	0.95	0.14	0.50	0.09	–
白色亮带						
3-1	33.45	7.77	17.05	0.27	1.66	0.33
3-2	29.27	8.90	19.97	0.19	1.04	0.64
3-3	29.14	7.63	16.51	0.26	4.44	0.64
3-4	31.87	8.49	18.30	0.27	3.17	0.66
3-5	35.66	8.20	20.01	0.25	2.71	0.52
3-6	31.27	9.60	23.65	0.20	2.33	0.30

a) –示低于检测限

虽然钙华的厚度仅为 0.10~0.20 mm, 但其背散射电子像显示出非常明显的带状构造(图 3), 与手标本上的现象一致(图 1(b)). 根据背散射电子像的亮度, 也可将钙华分为两层(I 层、 II 层), 两层厚度相近. I 层较亮, 内部有明暗相间的微细韵律条带构造存在; 靠近基岩的 II 层, 内部亦见有明暗相间的韵律条带, 其中, 暗条带较宽(10~20 μm), 亮条带较窄(0.5~1 μm).

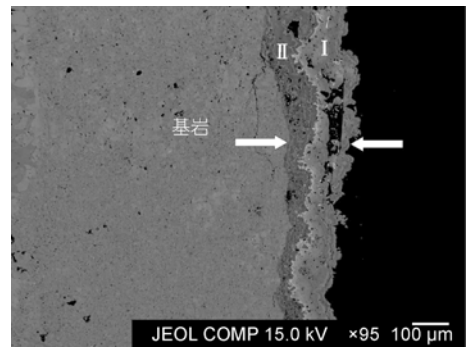

图 3 栖霞山钙华的背散射电子像

两箭头间为钙华壳, 左侧灰色部分为底层灰岩地层, 钙华部分明显分为白亮的 I 层和较灰暗的 II 层

为了揭示重金属元素在钙华中的分布特征, 利用电子探针进行了元素 Mn 和 Zn 的面分析(图 4). 结果显示, 钙华中不同韵律层的 Mn 和 Zn 含量具有明显变化, 其中 I 层中 Mn 的平均含量明显高于 II 层, 而 Zn 在两层内的含量变化均较大. 尤其需要指出的, 尽管在钙华的面分析图像中, Mn 和 Zn 均呈韵律变化特征, 但是 Mn 的韵律特征较弱. 此外, 背散射电子像中 I 层和 II 层之间有极细的白色亮带, 宽度仅 1~2 μm, 为 Zn 富集带(图 4(b)).

为精确获得钙华方解石的重金属含量变化特征, 选择两条穿越基岩、 I 层和 II 层的线段, 每隔约 10 μm 进行一次点分析(图 4(a), 表 1), 显示出 Zn 和 Mn 的变化规律(图 5): (1) 基岩中 MnO 的含量普遍较高, 在 4.22%~8.63%之间(表 1), 而在近基岩钙华 II 层中的 MnO 的含量仅为 0.07%~1.21%, 但 I 层的 MnO 含量又升高, 含量变化较大(0.14%~18.50%); I 层和 II 层间存在突变带, 在背散射电子像中呈白色条带, MnO 最高值达到 23.65%. (2) 基岩中 ZnO 含量非常低, 仅在 0~0.11%之间, 而钙华 I 层和 II 层中 Zn 的平均含量类似, 在层内含量变化较大, 含量最高的带中

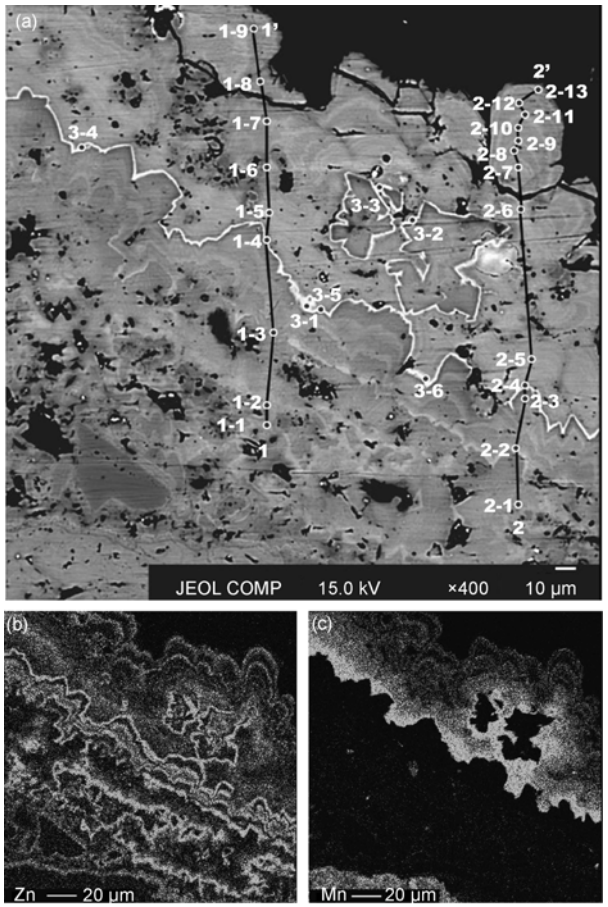

图 4　钙华的背散射电子像及元素 Zn 和 Mn 的面分析图像

(a) 背散射电子像; (b) 元素 Zn 面分析图像; (c) 元素 Mn 的面分析图像, Mn 的含量在基岩、Ⅰ层及Ⅱ层中的含量差异显著不同

ZnO 为 8.18%, 最低为 0.08%; 同样, Ⅰ~Ⅱ层交接处 Zn 也出现明显富集, 含量高达 9.60%.

为了进一步查明重金属元素是否赋存在钙华方解石中, 对钙华进行扫描电子显微镜观察和能谱分析, 观察结果表明, 钙华壳中的方解石颗粒的大小均在十几微米以上(图 6(a), 7), 多呈菱面体晶形, 表面平整光滑; 能谱分析也进一步证明方解石颗粒中含有较高的锌(最高 5.15%)、锰(最高 9.74%). 此外, 元素扫描未发现硫酸盐矿物, 排除了锌、锰硫酸盐物质的存在.

3.3　钙华中的微生物记录

扫描电子显微镜观察发现, 在钙华的方解石晶体间见有团絮状(图 7(a))、单杆型螺旋状(图 7(b))或双杆或三杆交叉型螺旋状物质(图 7(c)). 这些螺旋状物质和 Fortin[28]报道的嘉利翁氏菌 *Gallionella* 极为相似. *Gallionella* 是一种常见的可以氧化铁和锰的微生

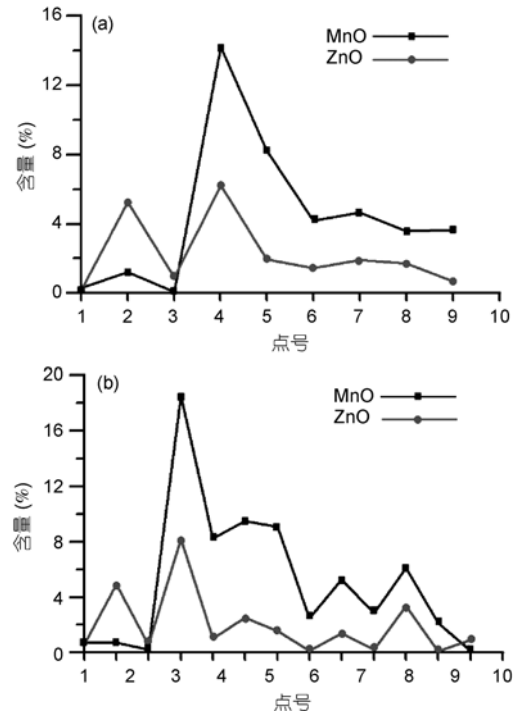

图 5　钙华中重金属 MnO 和 ZnO 的对应变化关系

(a) 第一条分析线; (b) 第二条分析线

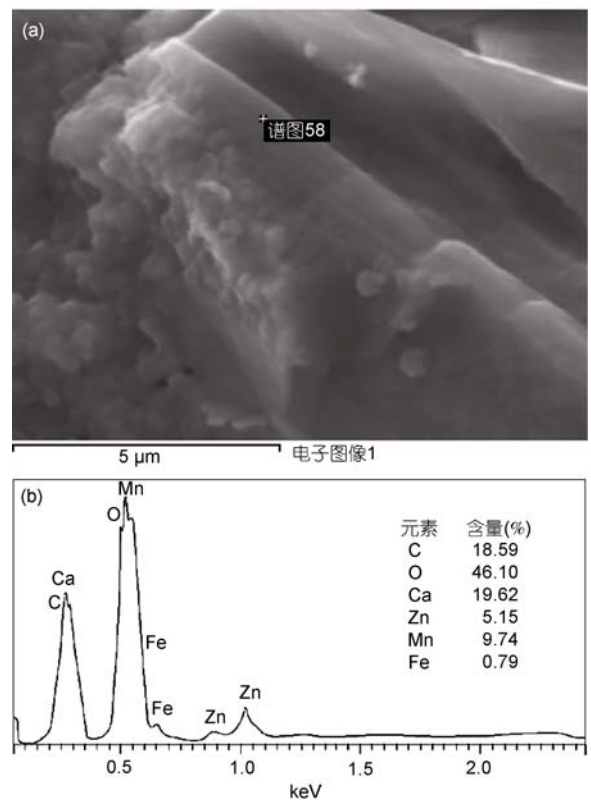

图 6　扫描电子显微镜能谱分析

(a) 钙华的扫描电子显微镜图像; (b) 方解石的能谱分析

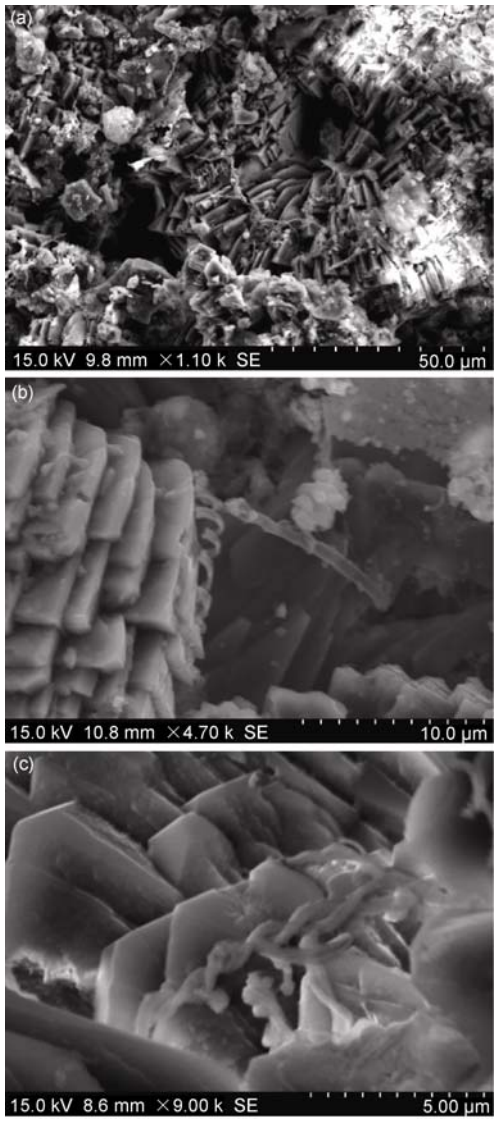

图 7 钙华的扫描电子图像

(a) 方解石和团絮状物质; (b), (c) 螺旋状物质

物[28,29], 具有非常与众不同的“茎杆”, “茎杆”由细菌的胞外聚合物所形成, 胞外聚合物形成若干多糖纤维, 多糖纤维交织形成螺旋状卷曲, 极容易从外观上进行鉴定. 故笔者推测钙华中的螺旋状物质很可能是嘉利翁氏菌 *Gallionella*, 相关的微生物分离鉴定工作正在进行中.

4 讨论

4.1 方解石中重金属元素的富集特征

锌、锰碳酸盐和方解石之间存在广泛的类质同象系列[30~36]. Pingitore 等人[37]利用电子自旋共振(ESR)在研究 Mn^{2+}与 Ca^{2+}共沉淀形成方解石的实验中, 获得的合成方解石可富集 0.1% Mn; Lamble 等人[38]利用 X 射线吸收精细结构分析(XAFS)研究发现, 合成方解石中的 Zn^{2+}含量介于 0.025%和 0.120%之间; 此外, 在 Temmam 等人[39]的 Zn^{2+}和 Mn^{2+}共沉淀实验中, 合成的方解石中 Zn^{2+}与 Mn^{2+}的含量也低于 2%. 事实上, 自然界中方解石的锌、锰含量尤其是锌含量均也不高, 仅在生物体内发现有锌含量较高的方解石存在, 如在烟草中发现了锌含量高达 10.25%的方解石等[40]. 而在岩石中锌含量高于 1%的方解石还未见报道. 本文中对栖霞山铅锌矿钙华的分析结果表明, 方解石的 Mn 含量最高达到 23.65%, Zn 含量最高达到 9.60%, 另外, Fe, Pb 和 Mg 的含量最高分别达到 4.44%, 0.66%和 0.76%. 与文献报道的合成方解石和天然样品相比, 本文所报道的现代钙华可称作一种极端富集重金属的方解石沉积物.

4.2 影响重金属富集的因素

一般来说, 影响类质同象化学组成的因素主要包括环境温度、流体化学及生物因素等. 采矿巷道中温度变化幅度较小, 常年在 25℃左右, 故不具体讨论温度的影响.

(ⅰ) 流体化学的影响. 流体的化学性质影响重金属在矿物晶体中的富集, 如离子含量、pH 均对二价阳离子进入方解石晶格产生重要影响[41~43]. 在自然环境或实验环境中形成的方解石中锌、锰一般都是极微量的[44]. 对采样处裂隙水和地层水的 pH 及化学成分的进行了测试, 其 pH 均大于 7.0, 裂隙水中锌和锰的含量分别为 0.221×10^{-6}和 0.041×10^{-6}, 而矿层水中锌和锰的含量也仅有 0.256×10^{-6}和 0.380×10^{-6} (表 2). 依据文献[41], Zn 在溶液和方解石中的分配系数 D 为 23.8, 可根据分配系数计算公式

$$D = \frac{Zn_p / Ca_p}{Zn_a / Ca_a} \quad (1)$$

及实验数据计算, 发现在该流体环境方解石中 ZnO

表 2 栖霞山地层水成分测定结果($\times10^{-6}$)

元素	栖霞山裂隙水	栖霞山矿层水
Na	33578.915	24031.569
Mg	15276.059	11006.995
Ca	5979.147	4522.222
Mn	0.041	0.380
Fe	6.688	6.355
Zn	0.221	0.256
Pb	0.071	1.077

的含量最高只能达到 0.11%. 表明, 在这种低离子浓度的流体中仅靠无机作用是无法形成重金属含量如此之高的方解石.

(ⅱ) 微生物作用的影响. 生命活动或生物材料会对重金属的沉淀及固定起重要作用, 如利用灯心草等植物及细菌等微生物对工业生产造成的重金属严重污染地区进行治理[1,9,45~47]. 据文献报道, 重金属在碳酸盐中的富集和微生物的作用相关联的, 尤其是锌、锰的碳酸盐的形成以及含锌、锰碳酸盐的沉淀作用也是和微生物及有机体的作用密切相关的[33,48,49]. 嘉利翁氏菌 *Gallionella* 是一种常见的可以氧化铁和锰的微生物[28,29], 通过分泌胞外聚合物促使重金属局部富集, *Gallionella* 在其代谢的过程中可以使 Mn 离子沉淀, 与此同时, 环境流体中的一些重金属离子也会与之一同沉淀[50]. 由电子探针分析数据可知, 当钙华中 Mn 含量显著增高时, Zn 的量也随之明显增高(图 5), Fe, Pb 和 Mn 也存在类似关系, 但在基岩方解石中并无此规律. 当环境条件(如温度、降水量)改变时, 嘉利翁氏菌 *Gallionella* 的生长会受到影响, 如环境温度的升高会抑制此菌的生长[51], 其生物量会发生相应的改变, 此时必然会影响到流体中 Mn 离子的沉淀, 于是细菌对周围其他重金属离子的作用也会随之发生改变, 从而导致钙华中 Zn, Fe 和 Pb 含量的明显变化, 形成钙华中重金属条带式结构的异常富集.

4.3 环境意义

微生物-矿物的相互作用是近年来矿物学、微生物学、化学及环境科学中一个热门交叉研究领域, 环境应用价值较高, 如利用微生物的氧化还原反应对有毒重金属离子矿化[52,53], 利用细菌表面的吸附作用对环境进行修复[54~56]等.

利用碳酸盐共沉淀的方法也可用于治理矿山排放的废水[57]. 本文对栖霞山矿山现代钙华的研究显示, 微生物(嘉利翁氏菌 *Gallionella*)可以促使重金属元素(如 Zn 和 Mn)在方解石中的超常富集, 从而达到净化矿山排水(废水)的目的. 因此, 这一结果对于有效治理矿山开发、工业生产引起的水体重金属污染有着重要的借鉴价值, 如选择有效微生物促进矿坑水中重金属与方解石的共沉淀可达到更加有效的环境治理目的.

致谢 钙华粉晶 X 射线衍射分析由南京大学蔡元峰副教授和潘宇观老师完成, 中国科学院紫金山天文台张爱铖博士帮助完成了钙华的扫描电子显微镜观察, 南京银茂铅锌矿业有限公司王方汉总经理和南京市国土资源局陈光庆处长在矿区工作中提供了便利, 评审人提出建设性的意见, 作者深表谢意.

参考文献

1 孙健, 铁柏清, 周浩, 等. 不同改良剂对铅锌尾矿污染土壤中灯心草生长及重金属积累特性的影响. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 637—643
2 王黎, 郑龙熙. 生物治理的新工具——重金属耐受基因. 国外金属矿选矿, 1999, 5: 18—22
3 浩云涛, 李建宏, 潘欣, 等. 椭圆小球藻(Chlorellaellipsoidea)对 4 种重金属的耐受性及富集. 湖泊科学, 2001, 13(2): 158—162
4 茆灿泉, 薛沿宁, 王会信. 微生物展示技术在重金属污染生物修复中的研究进展. 生物工程进展, 2001, 21(5): 48—51
5 冯颖, 康勇, 张忠国. 含重金属离子酸性废水的厌氧生物处理. 环境科学与技术, 2004, 27(6): 104—107
6 翟平, 刘如意, 张志, 等. 南京某选厂浮选废水净化处理与回用的补充试验研究. 水处理技术, 2003, 30(4): 237—240
7 孙水裕, 缪建成, 刘如意, 等. 选矿废水净化处理与回用的研究与生产实践. 环境工程, 2005, 23(1): 7—9
8 朱继保, 陈繁荣, 卢龙等. 广东凡口 Pb-Zn 尾矿中重金属的表生地球化学行为及其对矿山环境修复的启示. 环境科学学报, 2005, 25(3): 414—422
9 张建梅, 钮因安, 孙林娟, 等. 东京根霉对水中重金属离子铜、镍吸附的研究. 湖州师范学院学报, 2005, 27(2): 51—54
10 吴小芹, 郑玲. 菌物在环境保护中的研究与应用. 南京林业大学学报, 2002, 26(5): 76—80
11 全学军, 林治华, 周跃钢. 微生物在废水处理中的应用进展. 重庆工学院学报, 2003, 17(1): 8—11
12 郑玉建, 张杰, 依不拉音. 微生物在水体重金属污染治理中的应用. 国外医学医学地理分册, 2006, 27(1): 39—42
13 李霞. 重金属对微生物的毒性作用. 吉林师范学院学报, 1999, 20(3): 64—65

14 牛一乐, 刘云国, 路培, 等. 中国矿山生态破坏及治理技术研究进展. 中国科学与管理, 2005, 30(5): 59—60
15 韦朝阳, 陈同斌. 重金属超富集植物及植物修复技术研究进展. 生态学报, 2001, 21(7): 1196—1203
16 Jeong G Y, Lee B Y. Secondary mineralogy and microtextures of weathered sulfides and manganoan carbonates in mine waste-rock dumps, with implications for heavy-metal fixation. Am Mineral, 2003, 88: 1933—1942
17 Arenas C, Cabrera L, Ramos E. Sedimentology of tufa facies and continental microbialites from the Palaeogene of Mallorca Island (Spain). Sediment Geol, 2007, 197(1-2): 1—27[doi]
18 Janssen A, Swennen R, Keppens N, et al. Biological and diagenetic influence in recent and fossil tufa deposits from Belgium. Sediment Geol, 1999, 126: 75—95[doi]
19 Souza-Egipsy V, Wierzchos J, Ascaso C, et al. Mg-silica precipitation in fossilization mechanisms of sand tufa endolithic microbial community, Mono Lake (California). Chem Geol, 2005, 217: 77—87[doi]
20 Chang C N, Wen C H, Chen C C, et al. Tufa microbial diversity revealed by 16S rRNA cloning in Taroko National Park, Taiwan. Soil Biol Biochem, 2006, 38(2): 342—348
21 Dupraz C, Visscher P T, Baumgartner L K. Microbe-mineral interactions: Early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Kleuthera Island, Bahamas). Sedimentology, 2004, 51: 745—765[doi]
22 Ledin M, Pedersen K. The environmental impact of mine wastes——Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. Earth Sci Rev, 1996, 41: 67—108[doi]
23 叶水泉, 曾正海. 南京栖霞山铅锌银矿床成矿作用与岩浆活动关系探讨. 江苏地质, 2006, 30(3): 177—182
24 李兆平, 张弥. 南京铅锌银矿地下采空区的治理. 中国地质灾害与防治学报, 1999, 10(2): 58—62
25 金铭良, 傅跃, 郭三军. 南京铅锌银矿无污染填充法——点柱向上水平分层填充法. 有色金属, 2001, 1: 2—4
26 王汉方, 曹维勤, 康瑞海. 南京铅锌银矿全尾矿砂胶结填充试验与系统改造. 金属矿山, 2003, 328: 16—17
27 缪建成, 王汉方, 胡继华. 南京铅锌银矿废水零排放的研究与实践. 金属矿山, 2003, 326: 56—58
28 Fortin D. What biogenic minerals tell us. Science, 2004, 303: 1618—1619[doi]
29 Hallberg R, Ferris F G. Biomineralization by Gallionella. Geomicrobiol J, 2004, 21: 325—330[doi]
30 Chen Q, Colin D H, Yuan M, et al. Characterization of carbonated tricalcium silicate and its sorption capacity for heavy metals: A micron-scale composite adsorbent of active silicate gel and calcite. J Hzard Mater, 2008, 153(1-2): 775—783[doi]
31 Mesquita M E, Vieira e Silva J M. Zinc adsorption by a calcareous soil. Copper interaction. Geoderma, 1996, 69: 137—146[doi]
32 Zachara J M, Cowan C E, Resch C T. Sorption of divalent metals on calcite. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 1549—1562[doi]
33 Michael E, Böttcher M E. Manganese (Ⅱ) partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite-calcite solid solutions from aqueous solutions. Mar Chem, 1998, 62: 287—297[doi]
34 Böttcher M E. Experimental dissolution of $CaCO_3$-$MnCO_3$ solid solutions in CO_2-H_2O solutions at 20℃: Synthetic low-temperature carbonates. Solid State Ion, 1997, 101(2): 1263—1266[doi]
35 Franklin M L, Morse J W. The interaction of manganese (Ⅱ) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. Mar Chem, 1983, 2: 241—254[doi]
36 Goldsmith J R, Graf D L. The system CaO-MnO-CO_2: Solid solution and decomposition reactions. Geochim Cosmochim Acta, 1957, 11: 301—334
37 Pingitore N E Jr, Eastman M P, Sandidge M, et al. The coprecipitation of manganese (Ⅱ) with calcite: An experimental study. Mar Chem, 1988, 25: 107—120[doi]
38 Lamble G M, Reeder R J, Northrup P A. Characterization of heavy metal incorporation in calcite by XAFS spectroscopy. J Phys IV, 1997, C2: 793—796
39 Temmam M, Paquette J, Vali H. Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64(14): 2417—2430[doi]
40 Sarret G, Isaure M P, Marcus M A, et al. Chemical forms of calcium in Ca, Zn- and Ca Cd-containing grains excreted by tobacco trichomes. Can J Chem, 2007, 85: 738—746[doi]
41 Crocket J H. Coprecipitation of zinc with calcium carbonate. Geochim Cosmochim Acta, 1966, 30: 1093—1109[doi]
42 Tesusue A, Holland H D. The coprecipitation of $CaCO_3$-III. The coprecipitation of Zn^{2+} whit calcite between 50 and 250℃. Geochim Cosmochim Acta, 1966, 30: 439—453[doi]
43 Nuttall C A, Younger P L. Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor. Water Res, 2000, 34(4): 1262—1268[doi]

44 Reeder R J. Crystal chemistry of rhombohedral carbonates. In: Reeder R J, ed. Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Rev Min Geochem, 1983, 11: 1—47

45 Fredrickson J K, Zachara J M, Kennedy D W, et al. Reduction of U (Ⅵ) in goethite (α-FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 64(18): 3085—3098[doi]

46 Lovely D R, Phillip E J P, Gorby Y A, et al. Microbial reduction of uranium. Nature, 1991, 350(4): 413—416

47 Garbisu C, Ishii T, Leighton T, et al. Bacterial reduction of selenite toelemental selenium. Chem Geol, 1996, 132: 199—204[doi]

48 Tazaki K, Okuno M, Furumoto M, et al. Biomineralization of pisoliths in hot spring. Mater Sci Eng, 2006, 26: 617—623[doi]

49 Fan D, Ye J, Yin L, et al. Microbial processes in the formation of the Sinian Gaoyan manganese carbonate ore, Sichuan Province, China. Ore Geol Rev, 1999, 15: 79—93[doi]

50 Mizukami M, Ohmori S. Precipitation of heavy metals in seawater mediated by a Mn-oxidizing microbe collected at the Seikan Undersea Tunnel, Japan. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 20(18): A424[doi]

51 布坎南, 吉本斯. 伯杰细菌鉴定手册. 第 8 版. 北京: 科学出版社, 1984. 197

52 Banforth S M, Manning D A C, Singleton I, et al. Manganese removal from mine waters—investigating the occurrence and importance of manganese carbonates. Appl Geochem, 2006, 21: 1274—1287[doi]

53 Zuddas P, Podda F. Variations in physico-chemical properties of water associated with bio-precipitation of hydrozincite [$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$] in the waters of Rio Naracauli, Sardinia (Italy). Appl Geochem, 2005, 20: 507—517[doi]

54 Fein J B. Quantifying the effects of bacteria on adsorption reactions in water-rock systems. Chem Geol, 2000, 169: 265—280[doi]

55 Sun Z Y, Zhu C S, Huang J B, et al. A study of chromium adsorption on natural goethite biomineralized with iron bacteria. Acta Geol Sin, 2006, 80(4): 597—603

56 Fein J B, Martin A M, Wightman P G. Metal adsorption onto bacterial surfaces: Development of a predictive approach. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65(23): 4267—4273[doi]

57 Sibrell P L, Chambers M A, Deaguero A L, et al. An innovative carbonate coprecipitation process for the removal of zinc and manganese from mining impacted waters. Environ Eng Sci, 2007, 24(7): 881—895[doi]

·动 态·

完全不使用贵金属催化剂的碱性聚合物燃料电池

近几十年，燃料电池技术经历了革命式发展，其中一个根本性改变是使用聚合物电解质代替电解质溶液，这使得电池尺寸变得更小而功率密度变得更大. 目前，酸性聚合物电解质被广泛使用. 尽管已取得很大成功，但基于酸性聚合物电解质的燃料电池严重依赖于贵金属催化剂(主要是金属铂)，这增加了成本而限制了燃料电池的广泛应用. 武汉大学化学系庄林研究组设计出一种新型的聚合物电解质燃料电池，该电池使用氢氧根离子导电性聚合物——quaternary ammonium polysulphone 作为碱性聚合物电解质，采用镍和银分别作为阴极和阳极催化剂. 另外，为了获得适宜于燃料电池的高性能碱性聚合电解质，他们通过对镍表面的电子结构进行可控的改变，使其反应选择性大大提高，既可以做氢氧化物的氧化剂同时又具有抗氧化性. 相关研究论文发表在 2008 年 12 月 30 日 *PNAS*, 105(52): 20611—20614 上.

太古代生命对环境温度的适应性进化

科学家通过对细菌和古菌以及早期地球环境的分析，推测地球上生命的共同祖先(LUCA)是在嗜热环境中形成并生存的，但早期生命的遗传物质是 RNA，而 RNA 在高温环境下是不稳定的. 法国里昂大学 Manolo Gouy 与合作者利用现代分子进化模型分析了核糖体 RNA 和蛋白序列，结果支持在生命树的进化历史上存在两个环境温度相关的阶段. LUCA 首先在高温环境中相对温和区域中形成，并随着遗传物质由 RNA 向 DNA 的转变，其耐热性逐步升高. 该分析结果解决了以往生命进化与环境温度存在的矛盾. 相关研究论文发表在 2008 年 12 月 18 日 *Nature*, 456(7224): 942—945 上.

信息来源: 科技部基础研究司，科技部基础研究管理中心