

伯克霍尔德菌作用下黑云母的风化作用

——对次生矿物的初步研究

李福春, 程良娟, 李 莎, 滕 飞, 李学林

南京农业大学 资源与环境科学学院, 南京 210095

摘 要:以黑云母为矿物材料,以伯克霍尔德菌为微生物材料进行了矿物风化的长期培养实验。用 X 射线衍射仪测定了小于 $1\ \mu\text{m}$ 粒级的固相产物的矿物成分,用扫描电子显微镜/X 射线能谱仪观察和测定了矿物形态和化学成分。结果表明,伯克霍尔德菌菌株 8B 不仅能加速黑云母的风化进程,而且能促进形成鳞片状和球状粘土矿物(很有可能分别是蛭石和蒙脱石)。通过对次生矿物形成过程的分析,认为蛭石是黑云母通过结构转变的方式而形成,其转化过程具继承型模式的特点;蒙脱石则可能是黑云母溶解后重新结晶而成,属于溶解-沉淀模式。

关 键 词:黑云母;伯克霍尔德菌;风化作用;蛭石;蒙脱石

中图分类号:P571 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2011)03-0292-07

Weathering of Biotite by *Burkholderia* sp. : Preliminary Study on Secondary Minerals

LI Fu-chun, CHENG Liang-juan, LI Sha, TENG Fei, LI Xue-lin

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

Abstract: Long-term culture experiments on biotite weathering were made under the mediation of bacteria *Burkholderia* sp. . The resultant mineral components of less than $1\ \mu\text{m}$ solid fraction at different incubation times were determined by the technique of X-ray diffraction and their morphology was observed by scanning electron microscopy and their chemical composition by energy dispersive spectroscopy. The results indicated that *Burkholderia* sp. 8B can not only accelerate weathering of biotite but also promote the formation of scaly and spherical clay minerals, which might be vermiculite and montmorillonite, respectively. The analyses of the formation processes of secondary minerals believed that vermiculite was formed via structure transformation process characterized by a successive model and that montmorillonite might be formed via recrystallization after biotite dissolution, i. e. a dissolution-precipitation model.

Key words: biotite; *Burkholderia* sp. ; weathering; vermiculite; montmorillonite

矿物风化是在地表及其附近发生的最重要的地球化学现象之一,是形成土壤的前提^[1]。原生硅酸盐矿物风化与土壤中营养元素的供给^[2]和酸沉降的中和^[3]有着密切的联系;由于原生硅酸盐矿物风化通常需要消耗 CO_2 ,而影响着长时间尺度的大气 CO_2 浓度和气候变化^[1,3]。粘土矿物是原生硅酸盐

矿物风化的主要产物,是土壤和沉积物(岩)的重要组成部分,其演化过程总体上反映了土壤的形成过程。因此,研究原生硅酸盐矿物风化机理及其主要风化产物——粘土矿物的形成机制,对于地质学和土壤学都有十分重要的理论意义。

微生物作为地球上比较原始的生命形式,有种种

收稿日期:2010-01-10 收到,04-22 改回

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40573057,40930738);中国博士后科学基金资助项目(20060400946);江苏省博士后科研基金资助项目(0601046B)

第一作者简介:李福春(1964—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事地质微生物学和土壤地球化学研究。E-mail: fchli@njau.edu.cn.

类多、分布广、适应性强和代谢类型多样的特点,无时无刻不在参与地表岩石和矿物的风化过程^[4]。研究表明,微生物不仅能促进原生矿物的风化,还能有效地加快次生矿物的形成及次生矿物之间的相转变^[5]。例如在室温和 0.1 MPa 的条件下,微生物可以在 14 d 的时间内将蒙皂石转变为伊利石,而同样的过程在没有微生物参与时则需要 4~5 个月才能实现^[6]。

黑云母是土壤中普遍所含的层状铝硅酸盐矿物,风化后释放的 K、Mg 等是植物生长所必需的营养元素^[7]。黑云母风化后形成的次生矿物是土壤中粘土矿物的重要来源^[8]。因此,在有关矿物风化(无论是化学风化还是生物风化)的研究中,黑云母常常被作为首选对象。目前,对微生物在黑云母风化中所起的作用和黑云母的风化速率等问题已开展了许多研究工作,并取得了不少可喜的成果^[1,9~11]。原生硅酸盐矿物风化形成的次生矿物颗粒极细,数量甚微(与原始矿物相比)。这给研究次生矿物及其演化规律造成了很大的困难。因此,目前对次生矿物种类和形态的了解还十分有限。

本文选择在土壤中常见、被实验证明具有分解黑云母能力^[8,12]的伯克霍尔德菌(*Burkholderia* sp.)为微生物材料,进行了一系列黑云母-*Buekholderia* sp. 培养实验,利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜/X 射线能谱仪(SEM/EDS)等观察和测定了 1 μm 以下粒级的固相产物,获得了黑云母风化形成的次生矿物种类和形态方面的一些信息。这些信息有可能为进一步开展矿物的微生物风化研究提供科学线索。

1 实验材料和方法

1.1 培养基

液体培养基组成为:蔗糖 5 g, Na_2HPO_4 2 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, CaCO_3 0.01 g, FeCl_3 0.005 g, 蒸馏水 1 L。液体培养基中加入 1 g 土壤粉末和少量琼脂即为固体培养基。在液体培养基中添加 0.5 g/L 的酵母膏即可制成发酵培养基,用于细菌的扩大培养。

1.2 菌株

本实验所用菌种筛选自土壤,代号为 8B。土壤采自广西岑溪市马路镇善村花岗岩矿区的红壤(pH 3.7)。在固体培养基中进行细菌的分离和纯化。8B 的基本特征为:短杆状,革兰氏阴性,菌体大小为 $(0.4\sim 0.7) \times (0.5\sim 1.5) \mu\text{m}$, 菌落呈圆形,直径不到 1 mm,透明。8B 的 16S rDNA 鉴定由南京金思

特公司完成。在对基因序列进行分析的基础上构建的系统发生树说明,8B 的 16S rRNA 与 *Candidatus Burkholderia calva* 的同源性达到 97.98%,可以初步认定 8B 为伯克霍尔德菌(*Buekholderia* sp.)。

1.3 矿物材料

黑云母样品由南京润唐商贸有限公司提供。将黑云母样品研磨过筛,选择 1.625~2.500 mm (65~100 目)的粒级,用去离子水洗去水溶性离子,在 40℃ 条件下烘干备用。黑云母的主要化学成分用 X 射线荧光光谱仪测定,F 含量用离子选择性电极法测定, Fe^{2+} 含量用重铬酸钾容量法测定。黑云母的主要元素含量为(%): Al_2O_3 25.87, SiO_2 39.96, K_2O 9.58, MgO 3.56, Na_2O 0.41, FeO 10.82, Fe_2O_3 2.70, TiO_2 0.99, MnO 0.24, CaO 0.05, F 0.96。

1.4 实验方法

选取活化后的 8B 菌株接种于含有 200 mL 发酵培养基的 500 mL 三角瓶中,在 $28(\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 条件下振荡(150 rpm)培养 48 h,待细菌进入对数生长期后作为种子液备用。

黑云母风化实验在液体培养基中进行。在一系列 150 mL 玻璃三角瓶中装入 50 mL 液体培养基和 0.500 g 黑云母,用无菌滤膜封口。在 121℃ 条件下灭菌 20 min,冷却至室温后加入 2 mL 细菌种子液置于 $28^\circ\text{C}(\pm 0.5^\circ\text{C})$ 恒温箱中静置培养,细菌初始浓度约为 1.7×10^7 CFU/mL。实验开始前用 0.1M 的盐酸和 NaOH 调节 pH 值至 7.4。以灭活菌液代替细菌种子液进行的一系列实验作为对照。按照设计的实验方案,在培养时间分别为 30 天、50 天、70 天……310 天时结束一个实验(但第 90 天和第 210 天的实验因被真菌污染而失败)。为了保持细菌的活性,每隔 60 天添加新鲜的细菌种子液(1 mL)和培养基(5 mL)。

实验结束后向三角瓶中加入 5 mL 浓度为 6% 的双氧水,加热 10 min 以去除有机质。冷却至室温后以 8000 rpm 的转速离心 10 min,将固相和液相分离。将固相部分在超声波振荡器中振荡 5 min,使矿物颗粒充分分散,再根据 Stoke's 定律提取小于 1 μm 粒级的组分。将提取的组分分成两部分:一部分加乙醇稀释后滴于铜台上,干燥后喷一层约 8 nm 厚的金膜,利用 SEM/EDS 进行观察和测定;将另一部分制成厚度均匀的风干定向薄片,用 XRD 测定矿物成分。

1.5 测试方法

矿物形态观察及化学成分分析在 S-3000N 型

SEM/EDS上完成。工作电压为20 kV,电子束流约95 mA,工作距离20 mm。用D/max-B型XRD测定矿物成分。测定条件为:铜靶 $K\alpha$,管压35 kV,管流20 mA,扫描速度 $16^\circ/\text{min}$,步长 0.02° ,扫描范围 $3\sim 40^\circ$ 。

用血球计数板法测定细菌数量。取实验后的液相产物10 mL,以10000 rpm的转速离心10 min,再用微孔滤膜过滤上清液获得滤液。利用LC-20AT型高效液相色谱仪测定滤液中的低分子量有机酸。用酚-硫酸比色法测定滤液中多糖的含量。

2 实验结果

2.1 XRD分析结果

系列实验产物的XRD图谱说明,所有实验的

$<1\ \mu\text{m}$ 粒级组分中均含有黑云母。前已述及,实验所用黑云母为65~100目粒级,远远大于 $1\ \mu\text{m}$ 。然而,在 $<1\ \mu\text{m}$ 的实验产物中却出现了黑云母。其原因可能有二:(1)在实验过程中有部分黑云母发生机械破坏、颗粒变小;(2)实验开始前有部分细颗粒黑云母粘附于较大颗粒的黑云母(65~100目)表面,实验过程中脱落下来。我们仔细分析XRD图谱后发现,虽然所有样品的小于 $1\ \mu\text{m}$ 粒级中均存在黑云母,但黑云母的衍射峰位置不尽相同:在第170天之前,衍射峰的位置随着培养时间的加长而向小角度方向移动(图1为黑云母 d_{001} 值的变化情况)。由于篇幅所限,本文仅以110 d为例展示XRD图谱(图2),并将所有样品的特征峰 d 值列于表1。

表1 黑云母 d_{001} 值及次生矿物特征衍射峰的 d 值

Table 1 The d_{001} values of biotite and d -values of characteristic peaks of secondary minerals

	nm													
时间	0	30	50	70	110	130	150	170	190	230	250	270	290	310
d_{001}	0.982	0.983	0.983	0.990	0.995	0.992	0.994	1.007	0.986	0.989	0.986	0.993	0.983	0.984
n	1	3	3	1	8	8	4	3	2	4	6	8	1	1
新峰1	—	—	—	1.180	—	—	1.044	1.116	1.062	1.072	1.078	1.091	1.101	—
新峰2	—	—	—	—	1.384	—	1.115	1.192	1.091	1.105	1.346	—	1.189	1.330
新峰3	—	—	—	—	—	1.539	—	—	—	—	1.511	1.643	—	—

注:n为参加计算黑云母 d_{001} 平均值的XRD图谱数量

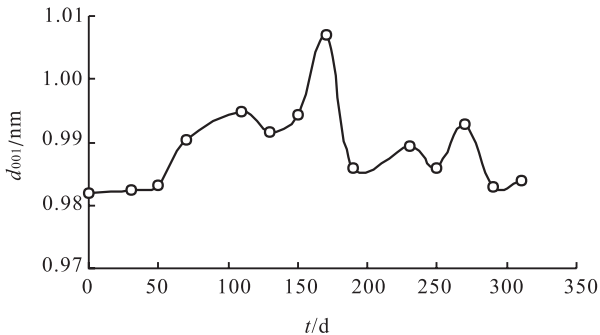


图1 黑云母 d_{001} 值与培养时间的关系图

Fig. 1 The relationship between d_{001} values of biotite and incubation times

除了黑云母以外,实验初期(第30天和第50天)的固相产物中未发现其他矿物的衍射峰。在培养至第70天以后,XRD图谱中均出现了黑云母以外的衍射峰。在第70天、第110天和第130天时,XRD图谱中仅出现一个新的衍射峰,而第150天及其以后出现2~3个衍射峰(表1)。这些结果说明,黑云母风化形成的次生矿物主要是2:1型矿物,它们可能是蛭石、绿泥石、蒙脱石中的一种或几种。对照实验进行到300 d时仍未出现任何次生矿物的衍

射峰(图3),说明菌株8B不仅具有加速黑云母风化的能力,而且还具有促进次生矿物形成的能力。

2.2 SEM/EDS观察和分析结果

SEM的形貌观察发现,在本文的系列实验中除了片状黑云母以外,还可以见到少量鳞片状和球状的次生矿物;而对照实验中则未见任何特殊形态的矿物。

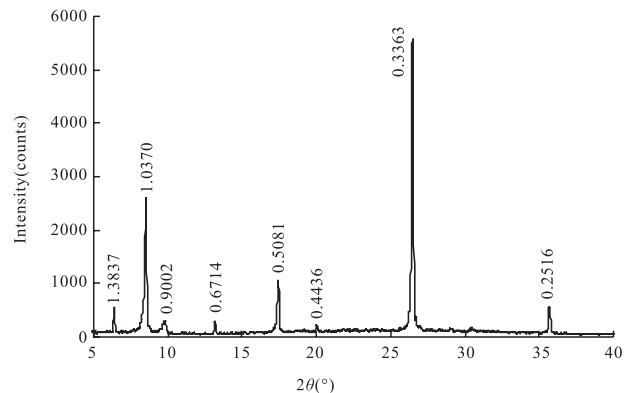


图2 细菌培养实验(110 d)产物中小于 $1\ \mu\text{m}$ 粒级组分的XRD图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of $<1\ \mu\text{m}$ size fraction obtained from product of incubation time at 110 d

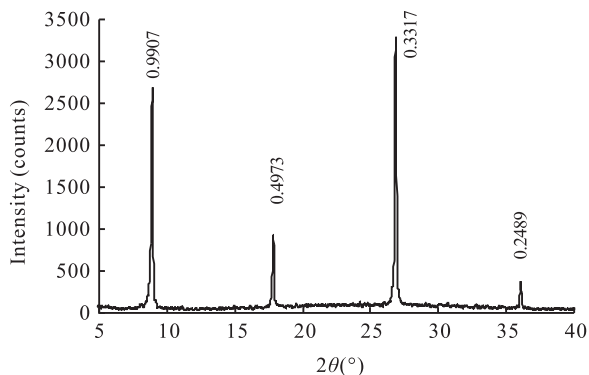
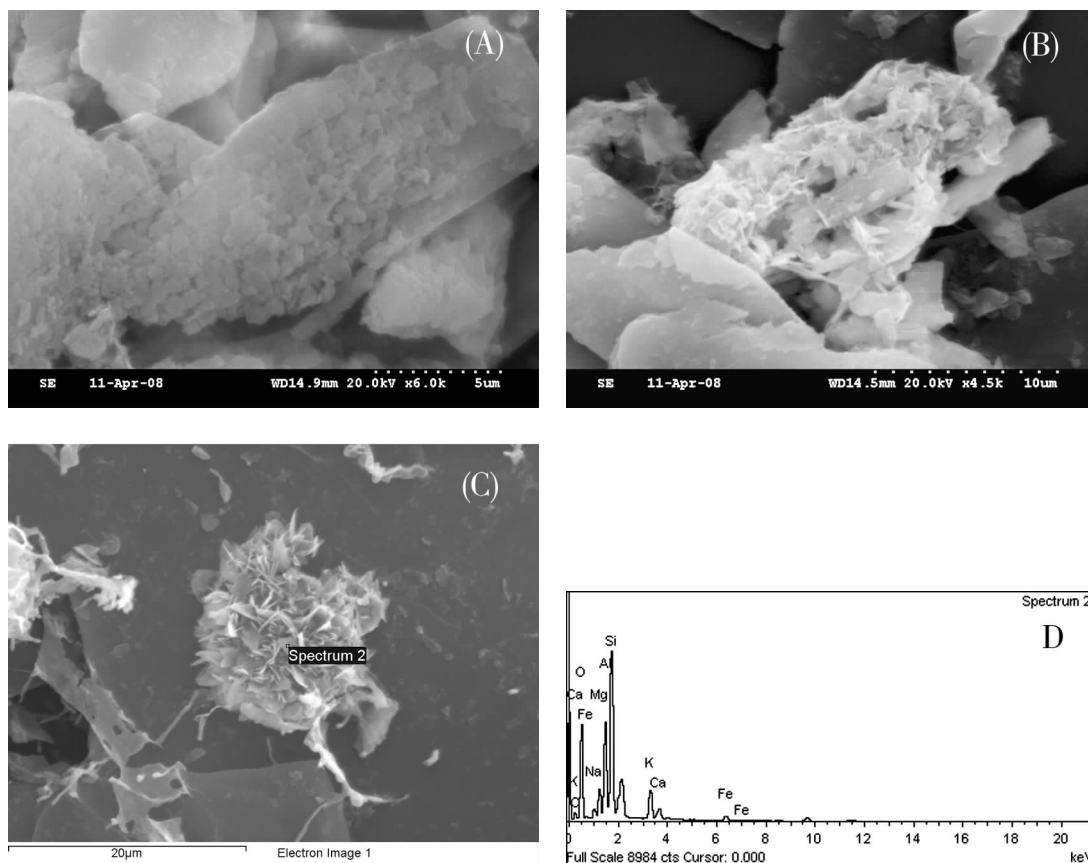


图 3 对照实验(300 d)产物中小于 $1 \mu\text{m}$ 粒级组分的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of $\le 1 \mu\text{m}$ size fraction obtained from product of sterile experiment at 300 d

在第 70 天的实验产物中可见到黑云母崩解的现象(图 4-A),在第 90 天的实验产物中可见到少量细小的鳞片状矿物(图 4-B)。此后,随着培养时间的加长,这些鳞片状矿物逐渐增多并被多糖所粘结,形成鳞片状集合体(图 4-C 为 290 d 的 SEM 图)。EDS 分析表明,这些鳞片状矿物的化学成分完全不同于初始样品黑云母(图 4-D 为图 3-C 中点 2 的 EDS 图),其化学式基本与蛭石吻合: $(\text{Mg}_{0.44}, \text{Ca}_{0.26})(\text{K}_{0.88}, \text{Na}_{0.45}, \text{Mg}_{0.63}, \text{Fe}_{0.30})[(\text{OH})_4 | (\text{Al}_{2.59}, \text{Si}_{5.41})\text{O}_{20}]$ 。

除了鳞片状矿物外,在第 50 天以后的实验产物中还可见到球状矿物。随着培养时间的延长,球状矿物有数量逐渐增加、直径逐渐增大的趋势(图 5-



A. 70 d, 开始崩解的黑云母片; B. 90 d, 鳞片状矿物; C. 290 d, 鳞片状矿物集合体; D. 图 4-C 中点 2 的 EDS 图谱
A. 70 d, the biotite flakes which were broke down; B. 90 d, scaly minerals; C. 290 d, aggregate of scaly minerals;
D. EDS image of the spectrum 2 in the image 4-C

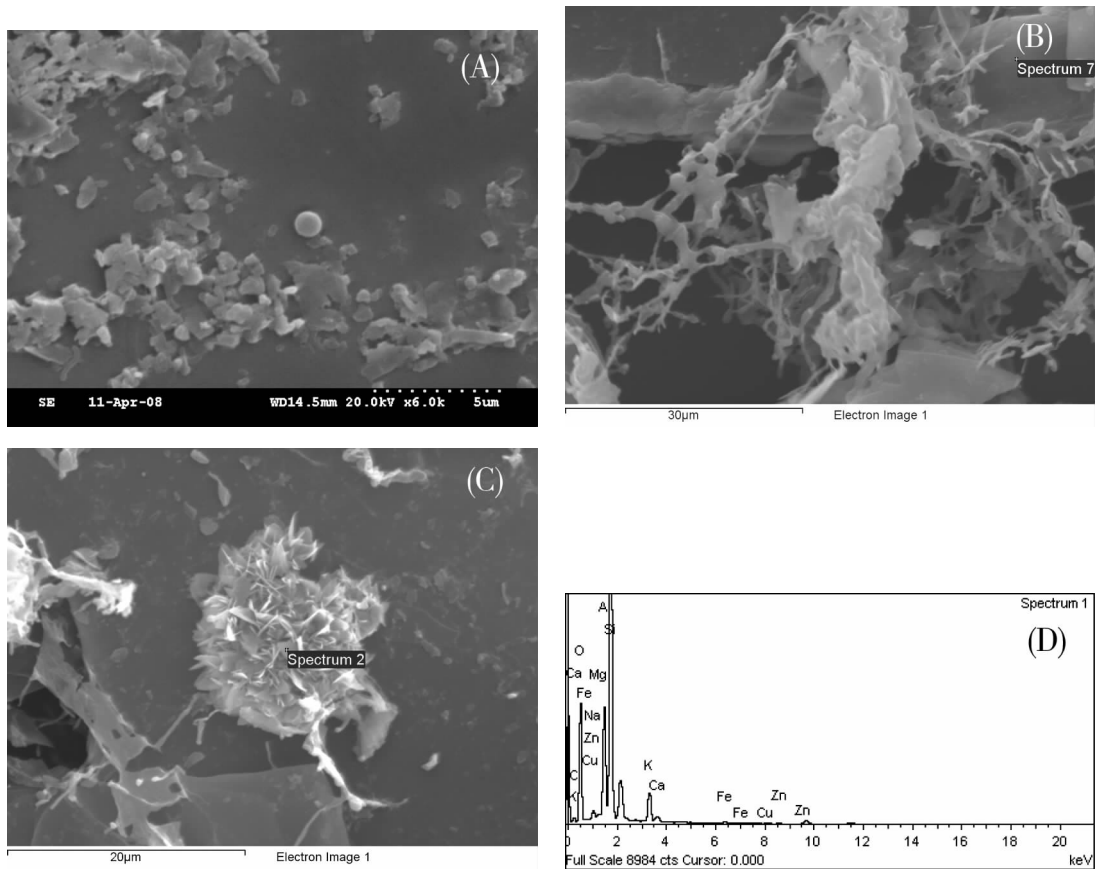
图 4 黑云母和次生鳞片状矿物的 SEM 图

Fig. 4 The SEM images of biotite and scaly secondary minerals

A, B)。第 290 天实验产物的 EDS 分析表明(图 5-C, D),球状矿物的化学式基本与蒙脱石吻合: $\text{Na}_{0.70} \text{K}_{0.68} (\text{Al}_{1.89}, \text{Mg}_{0.11}) \text{Ca}_{0.14} \text{Fe}_{0.08} [(\text{OH})_4 | (\text{Al}_{0.44}, \text{Si}_{7.56})\text{O}_{20}]$ 。

2.3 多糖和低分子量有机酸的测定结果

图 6-A 不仅说明菌株 8B 在生长过程中分泌多糖,而且表明分泌的多糖数量与细菌的生长阶段有关。在对数生长期和稳定生长期,分泌的多糖数量



A. 90 d, 球状矿物; B. 310 d, 球状矿物集合体; C. 290 d, 球状矿物; D. 图 4-C 中点 1 的 EDS 图谱
 A. 90 d, spherical minerals; B. 310 d, aggregate of spherical minerals; C. 290 d, spherical mineral;
 D. EDS image of the spectrum 2 in the image 4-C

图 5 次生球状矿物的 SEM 图

Fig. 5 The SEM images of spherical secondary minerals

较多,最高含量达 13.38 mg/mL。当细菌进入衰亡期(第 5 天以后)时,分泌的多糖数量降低至相当于延缓期的水平。液相产物的分析结果还表明,菌株 8B 可以分泌一定数量的低分子量有机酸,主要是草酸、苹果酸和乙酸为主(液相色谱图略)。图 6-B 为草酸含量的动态变化。尽管从图 6-B 看不出明显的变化规律,但至少可以说明,菌株 8B 能够分泌较多的草酸(浓度最高可达 125.96 mg/L)。

3 结果与讨论

黑云母的风化途径可能有两种,一是其层间域中的 K^+ 通过质子交换的方式被释放^[11,13],另一种是低分子量有机酸、胞外多糖(EPS)上的羟基、羧基等官能团与黑云母晶格中的 Si、Al 离子络合,导致 Si—O—Si 键和 Al—O—Al 键断裂进而引起黑云母的风化^[14]。图 1 显示,从第 30 天直至第 170 天的实验过程中,黑云母 d_{001} 值有逐渐增大的趋势,这可能是由于黑云母层间域中的 K^+ (离子半径为 0.133

nm)形成水合离子(有效离子半径为 0.278 nm)^[15],使层间域略微变大。于是,黑云母转变为水化黑云母。到第 170 天时, d_{001} 值达到最大值(1.007 nm)。在第 190 天以及更长时间的实验中,黑云母之 d_{001} 值较小,与实验初始矿物的 d 值更为接近,其原因暂无法解释。

3.1 鳞片状矿物形成的可能模式

实验进行至第 70 天时,XRD 图谱中出现 d 值为 1.180 nm 的衍射峰,可能是黑云母-蛭石混层矿物,即黑云母在菌株 8B 及其代谢产物的作用下发生蛭石化。蛭石与黑云母结构相近,同属于 2:1 型层状铝硅酸盐矿物,不同之处在于层间域内阳离子种类不同:蛭石的层间为高电荷水化金属离子(Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等),而黑云母的层间多是低电荷的金属离子(K^+ 、 Na^+ 等)。黑云母发生蛭石化的实质是层间的 K^+ 被 Mg^{2+} 等半径较大的水合离子(尽管镁离子的半径仅有 0.065 nm,但其有效水合离子半径达 0.8 nm 左右^[16])所取代,使层间域明显变

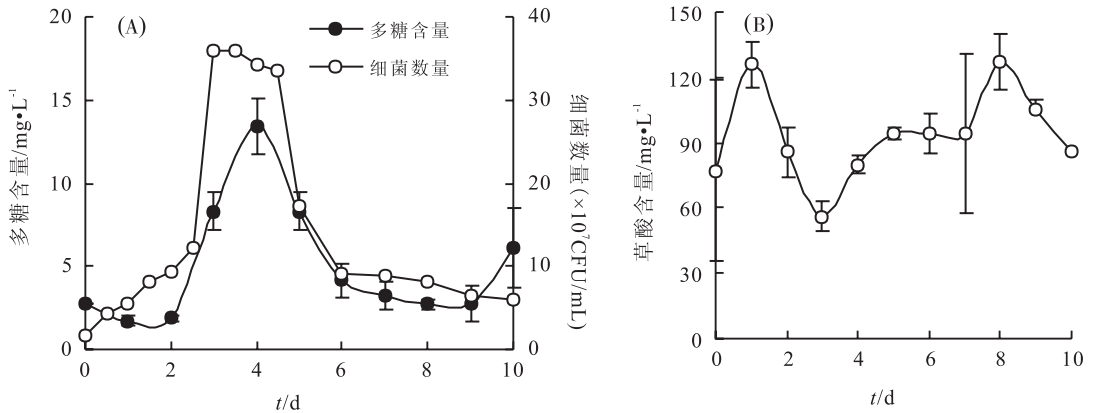


图6 液相产物中细菌数量和多糖含量(A)以及草酸含量(B)随时间的变化

Fig. 6 Variation curves of bacteria amount and saccharides contents(A), as well as contents of oxalic acid(B) in the liquid products with incubation time

大,黑云母发生质变而成为蛭石^[13,17];取代不完全时,形成黑云母-蛭石混层矿物。随着风化作用的继续,层间 K⁺ 离子被完全取代,最终形成蛭石。实验进行至第 110 天时出现了 1.384 nm 衍射峰,这有可能说明实验产物中已有独立的蛭石相形成。

在黑云母风化过程中, Si—O 四面体片层和 Al—O 八面体片层均不解体, 仅仅是层间域中的 K⁺ 被溶液中 Mg²⁺ 等离子替换, 使黑云母直接转化成蛭石^[9], 说明蛭石继承了黑云母的结构而直接形成, 不需要以黑云母溶解为前提, 即蛭石的成因符合继承型模式^[18]。

3.2 球状矿物形成的可能模式

晶体的成核是矿物形成和生长的前提。一般只有当溶液中离子浓度积超过矿物溶度积时, 新核才能生成。细菌有相对较大的比表面积, 且表面富含各种带负电荷、能够吸附 Fe³⁺、Al³⁺ 等阳离子的官能团, 因而细菌表面是矿物成核的理想位点^[5,19]。被吸附的阳离子可以作为“阳离子桥”而吸附溶液中的阴离子(如 SiO₃²⁻ 等), 由此在细胞表面形成硅酸盐层, 最终形成 2:1 型粘土矿物。

EPS 具有保持水分的功能, 能减轻盐分对微生物产生的胁迫作用^[20]。因而, 微生物往往以分泌多糖的方式来适应环境的改变^[20]。EPS 不仅能吸附金属离子, 且还能使溶液粘度增加进而降低离子扩散的速率, 因此也可起到矿物成核模板的作用^[21]。带酸性基团的 EPS 更有利于球状矿物的形成^[22]。图 5-B 展示了丝状多糖将球状矿物连接成串的现象, 这有可能暗示着它们之间具有成因上的某种联系。

总之, 菌株 8B 利用自身分泌的低分子量有机

酸和多糖, 通过络合作用使黑云母分解, 并使构成黑云母的各种元素进入到溶液中。菌体和多糖表面带负电荷的官能团将溶液中各种阳离子逐渐吸附到它们的表面, 再通过“阳离子桥”的作用吸附 SiO₃²⁻ 等阴离子。球状蒙脱石最终在有机物质的调控下形成。因而, 蒙脱石的形成过程属于溶解-沉淀模型。

4 结 论

(1) 菌株 8B 不仅能加速黑云母的风化进程, 而且有利于形成次生矿物。

(2) 在实验进行至第 50 天时, 在小于 1 μm 粒级的组分中开始出现球状矿物。XRD 和 EDS 分析结果表明, 它们很可能是蒙脱石。黑云母溶解后各种阴、阳离子进入溶液, 并在有机物质的影响下重新结晶形成蒙脱石。蒙脱石的形成过程具溶解-沉淀模式的特点。

(3) 在实验进行至第 90 天时, 在小于 1 μm 粒级的组分中开始出现鳞片状矿物, 可能是蛭石。蛭石的形成是通过黑云母的结构转变而实现的, 其转化过程具有继承型模式的特点。

参考文献 (References):

- [1] Barker W W, Welch S A, Chu S, Banfield J F. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering [J]. *American Mineralogist*, 1998, 83 (12): 1551—1563.
- [2] Huntington T G, Hoper R P, Johnson C E, Aulenbach B T, Cappellato R, Blum A E. Calcium depletion in forest ecosystems of the southeastern United States [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64: 1845—1858.
- [3] White A F. Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities, application to

- biotite weathering in saprolites [J]. *Chemical Geology*, 2002, 190: 69—89.
- [4] 连宾. 碳酸盐岩风化成土过程中的微生物作用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2010, 29 (1): 52—56.
Lian Bin. Microbial roles in the genesis of soil from carbonate rock weathering [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2010, 29 (1): 52—56. (in Chinese with English abstract)
- [5] Bennett P C, Hiebert F, Rogers J R. Microbial control of mineral-groundwater equilibria: Macroscale to microscale [J]. *Hydrogeology Journal*, 2000, 8: 47—62.
- [6] Kim J, Dong H, Seabaugh J, Newell S W, Eberl D D. Role of microbes in the smectite-to-illite reaction [J]. *Science*, 2004, 303: 830—832.
- [7] Follmi K B, Arn K, Hosein R, Adatte T, Steinmann P. Biogeochemical weathering in sedimentary chronosequences of the Rhone and Oberaar Glaciers (Swiss Alps): Rates and mechanisms of biotite weathering [J]. *Geoderma*, 2009, 151: 270—281.
- [8] Koele N, Turpault M P, Hildebrand E E, Uroz S, Frey-Klett P. Interactions between mycorrhizal fungi and mycorrhizosphere bacteria during mineral weathering: Budget analysis and bacterial quantification [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41: 1935—1942.
- [9] Murakami T, Utsunomiya S, Yokoyama T, Kasama T. Biotite dissolution processes and mechanisms in the laboratory and in nature: Early stage weathering environment and vermicultivation [J]. *American Mineralogist*, 2003, 88: 377—386.
- [10] Balogh-Brunstad Z, Keller C K, Gill R A, Bormann B T, Li C Y. The effect of bacteria and fungi on chemical weathering and chemical denudation fluxes in pine growth experiments [J]. *Biogeochemistry*, 2008, 88: 153—167.
- [11] Hopf J, Langenhorst F, Pollok K, Merten D, Kothe E. Influence of microorganisms on biotite dissolution: An experimental approach [J]. *Chemie der Erde*, 2008, 69 (S2): 45—56.
- [12] Uroz S, Calvaruso C, Turpault M P, Pierrat J C, Mustin C, Frey-Klett P. Effect of the mycorrhizosphere on the genotypic and metabolic diversity of the soil bacterial communities involved in mineral weathering in a forest soil [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, 73: 3019—3027.
- [13] Bigham J M, Bhatti T M, Vuorinen A, Tuovinen O H. Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59: 301—309.
- [14] Banfield J F, Barker W W, Welch S A, Taunton A. Biological impact on mineral dissolution: application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 1999, 96: 3404—3411.
- [15] 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 彭金莲. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. *矿物学报*, 1999, 19 (2): 231—235.
He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, Peng Jinlian. Experimental studies on the selective adsorption of heavy metal ions on montmorillonite, illite and kaolinite and the influence of medium conditions [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1999, 19 (2): 231—235. (in Chinese with English abstract)
- [16] 姚兴东, 刘良斌, 刘锦春, 程介克. 新型含磷无机离子交换剂研究(Ⅷ)——金属离子在 SSPP 上交换机理及选择性[J]. *高等学校化学学报*, 1989, 5 (5): 458—461.
Yao Xingdong, Liu Liangbin, Liu Jinchun, Cheng Jieke. Studies on new inorganic ion exchangers containing phosphorous (Ⅷ)—Ion exchange mechanism and selectivities of metal ions on SSPP [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 1989, 5 (5): 458—461. (in Chinese with English abstract)
- [17] He Y T, Bigham J M, Traina S J. Biotite dissolution and Cr (VI) reduction at elevated pH and ionic strength [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 3791—3800.
- [18] Tsiambides A, Michailidis K. X-ray, EPMA, and oxygen isotope study of vermiculitized micas in the ultramafic rocks at Askos, Macedonia, Greece [J]. *Applied Clay Science*, 1999, 14: 121—140.
- [19] Fortin D, Beveridge T J. Role of the bacterium *Thiobacillus* in the formation of silicates in acidic mine tailings [J]. *Chemical Geology*, 1997, 141: 235—250.
- [20] Shah V, Ray A, Garg N, Madamwar D. Characterization of the extracellular polysaccharide produced by a marine cyanobacterium, *Cyanothece* sp. ATCC 51142, and its exploitation toward metal removal from solutions [J]. *Current Microbiology*, 2000, 40: 274—278.
- [21] Mann S. Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic material chemistry [J]. *Nature*, 1993, 365 (6446): 499—505.
- [22] Dupraz C, Visscher P T, Baumgartner L K, Reid R P. Microbe-mineral interactions: Early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas) [J]. *Sedimentology*, 2004, 51 (4): 745—765.