

湖泊沉积物中微量金属二次迁移过程中微生物作用的实验研究*

汪福顺^{1,2}, 刘丛强², 梁小兵², 魏中青², 李 军², 徐 海²

(1: 华东师范大学河口海岸国家重点实验室, 上海 200062)

(2: 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘 要: 蓄积在湖泊沉积物中污染物质某些情况下可以成为威胁上覆水体水质安全的二次污染源. 根据贵州省阿哈湖季节性缺氧的特性, 通过控制氧化还原状况, 设计了对该湖沉积物-水柱的原样/抑菌条件的培养实验. 实验发现, 微生物活动对界面附近氧化还原反应应具有控制作用; 改变水体的含氧状况可以显著影响上覆水体水质, 包括表现性状和水体中污染物含量. 聚类分析结果表明, 早期成岩过程中 Mn, Ga, SO_4^{2-} , Cu, Cr, Pb 和 Co, Ni, Fe, Sc, V, Rb 两大类分别具有相似的地球化学行为. 根据实验结果, 计算了厌氧培养过程中, 微量元素的最高释放量, 发现铁、锰在厌氧过程中可以大量向水体释放.

关键词: 湖泊沉积物; 微量元素; 释放; 抑菌培养; 阿哈湖

Impact on the remobilization of trace metals in lake sediments by micro-organisms

WANG Fushun^{1,2}, LIU Congqiang², LIANG Xiaobing², WEI Zhongqin², LI Jun² & XU Hai²

(1: State Key Lab. of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, P. R. China)

(2: State Key Lab. of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, P. R. China)

Abstract: It is of great concerns on some pollutants cumulated in lake sediments to become the source of pollution, under certain circumstances, causing serious harm on overlying water quality. In this research, experiment was designed based on the fact of seasonal hypoxia near sediment-water interface (SWI) in Lake Aha, Guizhou Province. By means of the control of redox potential, together with microbiological activities, it was found that microbiological activities has significant influences on the redox reactions happened around SWI; and the overlying water quality can be changed remarkably, along with the variation of redox potential, including transparency, odor and pollutant contents. The cluster analysis of experimental data demonstrated that two main groups with similar geochemical behavior during diagenesis process, could be sorted as Mn, Ga, SO_4^{2-} , Cu, Cr, Pb and Co, Ni, Fe, Sc, V, Rb. Finally, the maximum release of some metals when lake water turned to hypoxia, were calculated, of which plenty of Fe and Mn found can be released into overlying water.

Keywords: Lake sediments; trace metals; releasing; micro-organisms; Lake Aha

湖泊/水库沉积物是流域各种环境物质的宿体, 尤其是在矿山活动地区, 各种有毒重金属元素的蓄积更加明显. 这些元素在一些特定的环境条件下, 在化学、物理、生物等的因素下, 又可能再次向上覆水体释放, 造成所谓的“二次污染”问题, 严重威胁到湖泊/水库的水质安全, 成为埋藏在湖泊中的一颗“定时炸弹”. 各种地球化学过程在沉积物-水界面附近造成的重金属元素“源/汇”关系的转化因此日益受到人们的重视^[1-5].

已经报道的许多研究强调了重金属元素在沉积物中总量和各地球化学相态之间分配关系, 并在一定程

* 中国科学院重要方向项目 (KZCX3-SW-140, KZCX2-105), 国家自然科学基金 (40303013) 及贵州省基金 (2004 [3081]) 联合资助. 2005-01-20 收稿; 2005-04-20 收修改稿. 汪福顺, 男, 1976 年生, 博士; E-mail: fswang@sklec.ecnu.edu.cn.

度上估算了其潜在危害程度^[6-8]. 但对沉积物早期成岩过程中起重要作用的微生物地球化学机制认识不足. 随着近年来环境微生物学研究的深入以及水质季节性恶化事件的出现^[9-14], 科学家们逐渐重视界面环境中的微生物地球化学及由此产生的环境效应研究^[15-20]. 但是对于微生物在多大程度上、如何控制或影响重金属界面地球化学行为的研究程度仍然较浅, 也是目前研究的重点课题.

阿哈湖是位于贵阳市西南的一个底层滞水带季节性缺氧的人工水库. 汇水区域内分布有大小煤矿 200 余个, 大量酸性矿坑废水长期入湖. 铁、锰、硫酸盐异常富集. 下游又接纳生活污水, 造成一个复合型污染的水体环境. 因此本研究选择以该湖沉积物为研究对象, 采集未受扰动的沉积物原柱进行了模拟实验, 通过控制体系的氧化还原条件和微生物的活动强度, 认识微生物对重金属界面地球化学行为的影响机理.

1 研究地区

阿哈湖位于贵阳市西南郊 8 km, 于 1958 年建坝修库, 1960 年竣工始蓄水, 1982 年水库扩容, 并开发为城市饮用水源. 水位 1108 m 时, 湖泊面积 3.4 km², 平均水深 13.2 m, 最大水深 24 m, 库容 1.04 × 10⁸ m³. 湖泊汇水面积 190 km², 年入湖水量 1.04 × 10⁸ m³, 湖水换水周期约 0.44a. 湖水基本化学特征见表 1.

表 1 阿哈湖基本特征及湖水水化学基本特征
Tab. 1 Chemical composition of lake water, Lake Aha

pH	矿化度 (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	P ₂ O ₅ (mg/L)	COD (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)
7.28	634.89	138.16	21.1	2.83	7.17	140.86	14.41	303.08	7.3	0.19	0.92	3.40

2 样品采集与实验方法

2.1 模拟实验方法

模拟实验于 2002 年 4 月 27 日在贵阳市郊阿哈湖出水大坝前饮用水源保护区采集沉积物-水柱共两根, 分别编号为 AH-a, AH-b. 样品采集后, 界面水部分清澈透明, 表明采样过程没有对沉积物造成扰动, 符合实验要求. 沉积物采样柱为有机玻璃, 外径 6.5 cm, 壁厚 0.3 cm, 内圆面积为 27.33 cm². 保持沉积物-水柱不受扰动情况下迅速带回实验室, 遮光放置. 经放置一段时间后, 两个沉积物柱表层均出现黄色沉淀覆盖, 可以进行实验. 模拟实验前, 先将两根沉积柱从底部不扰动移取沉积物, 保证两柱具有相同的沉积物长度 40 cm, 然后将底部用干净橡胶塞密封, 最后用蜡封密闭. 按 0.1% 比例用 NaN₃ 将 AH-a 柱进行抑菌. 将 200 mg 蛋白胨粉溶于阿哈湖底层湖水中, 等量加入 AH-a, AH-b 柱中, 保证两柱具有相同的水柱长度 (10 cm). 加入蛋白胨粉是目的在于为界面附近的微生物活动提供有机碳源, 加入的量是根据阿哈湖有机碳沉积速率确定的 (作者未发表资料). 实验中采用高纯氮气和氧气控制体系氧化还原条件. 实验装置见图 1. 两柱同时以相同的气流速度 (约 60 个气泡/分), 在不扰动沉积物的条件下, 先进行厌氧培养 (N₂), 125 h 后转入好氧培养 (O₂). 定时抽取水样进行检测, 同时测定界面水 DO. 整个培养过程在遮光, 室温 18℃ 下进行.

2.2 样品分析方法

定期用注射器抽取水样后, 经 0.45 μm 醋酸纤维素微孔滤膜过滤. 滤液一部分直接用阴离子色谱测定阴离子, 由于抑菌组中加入 NaN₃ 作为抑菌剂, 而该试剂的存在干扰了阴离子色谱对无机氮化合物的测定, 因此抑菌对照组中无机氮浓度变化没有进行测定; 另一部分加超纯硝酸酸化, Rh 作内标, 用 ICP-MS 测定

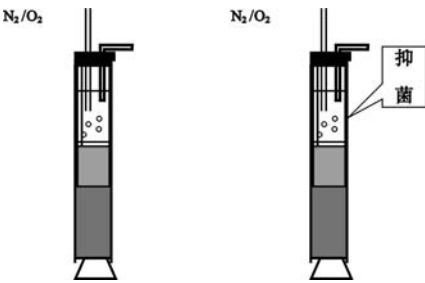


图 1 沉积物-水原柱模拟实验装置
Fig. 1 Instrument for simulating experiments
of sediment-water cores

Mn 及其他重金属. 所用仪器为 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨等离子质谱仪. 原子吸收分光光度计测定溶解 Fe,所用仪器为 ASS PE5100PC;各元素分析误差小于 5%.

3 实验结果

3.1 表观特征

表 2 记录了模拟实验中,两个沉积物柱上覆界面水随着体系的氧化还原条件的改变引起的表观性状变化的观察结果(A 为抑菌柱 AH-a,B 为原样柱 AH-b).

表 2 模拟实验中沉积物-水体系表观性状
Tab.2 Visual description of interface water during simulating experiments

厌氧培养					转为好氧培养				
0 h					→				
A 柱 透明/表层黄色沉淀					250h				
B 柱	透 明/	沉 淀 逐	水 体 发	水 体 明	明 显 发	水 体 浊	开 始 澄	明 显 澄	水 体 澄
	表 层 黄	渐 消 失	浑, 表	显 发	黑, 有		清, 有	清, 沉	清, 沉
	色 沉 淀		层 发 黑	黑, 有	臭 味	度 减 轻	黄 色	淀 明 显	淀 加 厚
				臭 味			沉 淀		

表 2 显示,伴随体系氧化还原条件的改变,抑菌对照组在表观上没有产生明显变化. 而厌氧培养过程开始后,原样组迅速出现上覆水体发黑、浑浊、发臭的特征;随着转入好氧培养,则上覆界面水逐渐澄清、臭味逐渐消失,到培养实验结束时,沉积物表层已产生明显的黄色沉淀、水体已经完全透明. 从实验过程的表观特征可以看出:沉积物可以诱发上覆水体的水质的恶化,证实了微生物活动的存在是导致界面附近各种地球化学过程的关键因素.

3.2 培养过程中的界面水化学特征

由于有机质好氧降解过程与电子受体 O_2 ,厌氧降解时常常与 NO_3^- 、 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 等具有密切联系^[21]. 我们通过检测水柱中溶解 Fe 及 Mn 浓度来指示沉积物中 Mn^{4+} 、 Fe^{3+} 的还原过程. 在抑菌组中可以清楚观察到溶解 Mn、Fe、 SO_4^{2-} 、pH 都没有随着体系氧化还原条件发生明显变化,显示出抑菌作用对于有机质降解的控制. 其中溶解 Mn 浓度比初始浓度略有上升,可能是由于抑菌剂为钠盐,加入后引起一定的离子交换作用导致.

在原样沉积柱的模拟培养中(图 2),溶解锰在厌氧培养初期含量迅速上升,50 h 后逐渐减少. 转为好氧培养后,可以发现溶解锰含量在初始阶段有升高的现象,然后迅速降低. 培养 200 h 后,锰含量已经低于 1 mg/L,远低于培养的初始阶段(约 4 mg/L). 溶解铁在厌氧培养约 50 h 后,也达到浓度最大,比初始浓度增加约 3 倍,约 0.9 mg/L;好氧培养后,铁的浓度再次增加,在约 200 h 后,达到峰值(约 0.9 mg/L),然后迅速下降. SO_4^{2-} 浓度变化则随着厌氧培养的开始而迅速下降,到 125 h 后达到最低;好氧培养过程中 SO_4^{2-} 浓度发现有轻微上升.

由于 NO_3^- 是有机质厌氧降解过程中重要的电子受体之一,在本次模拟培养实验中,发现 $NO_3^- - N$ 含量在厌氧培养约 25 h 内从约 20 mg/L 迅速降低到约 2 mg/L. 其伴随的中间产物 $NO_2^- - N$ 的含量也迅速增加约一倍. 随着好氧培养的进行,DO 迅速增加, $NO_2^- - N$ 含量很快难于检测. $NO_3^- - N$ 含量在 25 h 后一直保持较低水平.

3.3 培养过程中微量元素特征

通过阿哈湖沉积物原柱/抑菌模拟培养实验发现:测定的微量元素分布主要分为两种类型. 其中 A 组元素(包括 Cr, Ga, Co, Ni, Cu 及 Pb, 图 3 所示)表现出在抑菌条件下与原样培养的显著差别:这些元素整体上表现为迁移转化行为受微生物活动的影响,即在抑菌条件下的沉积后迁移能力极弱,除 Co, Ni 在好氧的抑菌条件下出现释放的现象. 原样实验发现,Co, Ni, Cu,Pb,Cr 都在厌氧培养过程中浓度下降;其中 Co,

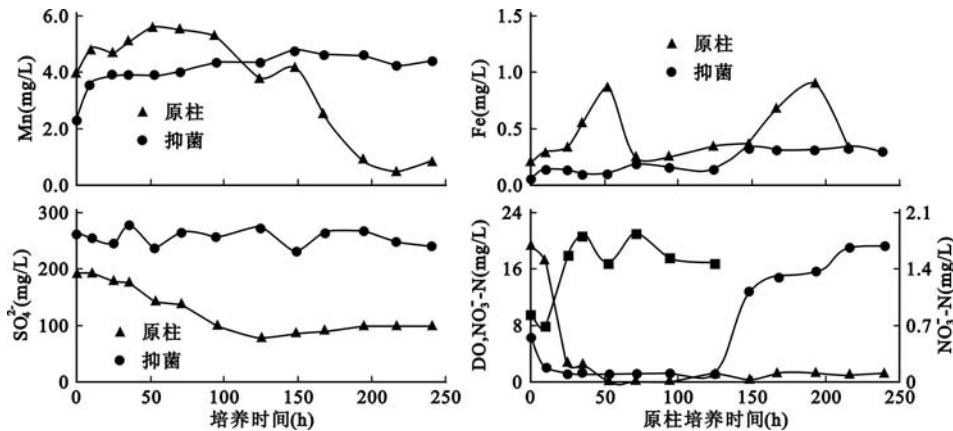


图2 培养实验中界面水水化学特征(0-125h 为厌氧培养,126-250h 为好氧培养)

Fig. 2 Water chemistry of interface water during simulating experiments

(0-125 hours with anoxic incubation; 126-250 hours with aerobic incubation)

Ni, Cu, Pb 在培养最初 10 h 内有从沉积物释放的现象,并形成浓度峰值. 总体上表现为厌氧过程中被沉淀/吸附的现象. 好氧条件下 Co, Ni 在抑菌及原样培养中都出现显著的释放现象,说明其好氧释放过程与微生物活动关系不密切,而只是受控与氧化还原条件.

B 组元素,如 Sc, Rb, V 等(图 4),在抑菌及原样培养过程中表现出相同的行为,指示其沉积后再迁移与生物活动没有明显关系,主要是受控于氧化还原条件. 其中,Rb, V 在好氧过程中发生释放,还原条件下没有明显变化;而 Sc 则在还原条件下迅速释放,好氧条件下浓度保持相对稳定.

4 讨论

微生物地球化学过程实际上是通过微生物生理活动过程中与外界环境发生的相互作用来实现的,因此透过微生物生存环境中各类指标的分析可以了解微生物的活动情况. 通过对沉积物-水柱原柱培养、抑菌对照实验发现,微生物对于沉积物中发生的主要氧化还原反应起着控制作用:即在没有微生物的参与下,各种氧化剂(硝酸根、硫酸根、铁锰氧化物等)均没有明显被还原的迹象;而在有微生物活动的情况下,上述氧化剂可以按不同的还原速率迅速被还原. 从表 2 展示的结果可以看出,随着厌氧体系的进一步发育,水体明显发黑发臭,这一实验有力地解释了报道的发生在一些湖泊中的湖水水质季节性恶化的现象^[22,23]. 原柱厌氧培养实验中,NO₃⁻ 达到浓度最低的时间是 25 h;SO₄²⁻ 的减少一直持续到厌氧培养结束;溶解 Mn、Fe 达到最大浓度时间大致相同,都为 50h. 因此可以得出,厌氧条件下,沉积物中有机质降解电子受体还原速率大小顺序为:NO₃⁻ > Mn⁴⁺, Fe³⁺ > SO₄²⁻,这符合经典的观察及热力学推导结果^[21].

Francis 等人在煤矿废水中发现铁的微生物还原过程能够使 Cr, Zn 明显向溶液相释放^[16,17]. Cummings 等人对 Coeur d' Alene 湖沉积物的研究也发现,一些吸附于水合铁氢氧化物(HFO)上的微量元素,会由于 HFO 的微生物还原而向水体的重新释放^[24]. 在大多数自然表层水环境中,重金属元素的浓度主要与吸附、共沉淀等因素有关^[25]. 而在处于氧化还原条件季节性转变的湖泊沉积物界面环境,重金属的迁移转化规律还受到早期成岩过程的影响,其中除氧化还原状况为,最主要的影响因素还包括还原态铁锰的氧化沉淀、铁锰氧化物的还原溶解及硫酸盐还原等. 为了解不同金属元素在生物地球化学过程中的相关性及其主要控制因素,我们根据原柱培养的实验结果将体系物化参数及金属含量作为变量使用 SPSS 软件进行聚类分析,结果显示在图 5 中.

考察原样培养实验主要的氧化还原反应,可以看出:厌氧培养中溶解铁离子浓度迅速增加;硫酸根浓度明显迅速下降发生在 40 h 附近,黑色沉淀生成表明铁硫化物开始生成、水体发浑. 随着硫酸根的进一步还原,水体中铁离子浓度迅速下降,水体透明度异常低. 转为好氧培养后,还原态硫开始被氧化,水体中硫酸

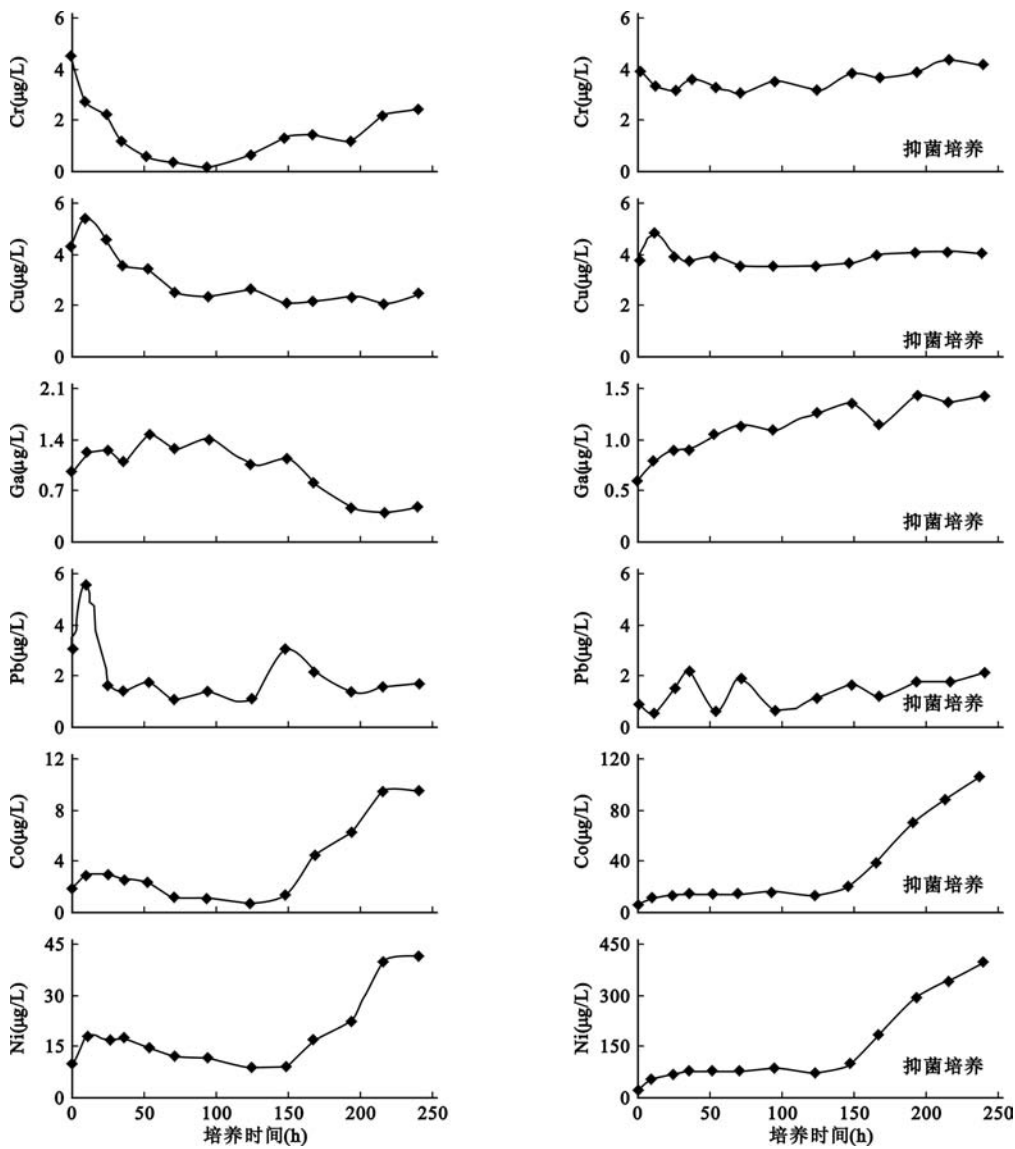


图3 培养实验中 A 组微量元素特征(0-125 h 为厌氧培养,126-250 h 为好氧培养)

Fig. 3 Concentration variations of group A trace elements during simulating experiments
(0-125 hours with anoxic incubation; 126-250 hours with aerobic incubation)

根有上升趋势,硫化物束缚的铁被释放,水体中溶解铁迅速增加,约 200 h 左右,硫酸根浓度保持稳定,水体中的铁离子浓度由净增加表现为迅速下降,这是由于水体溶解氧把还原态铁迅速氧化,形成铁(氢)氧化物沉淀导致的. 锰和铁都是氧化还原敏感元素,其氧化物都具有吸附性能,还原产物都易溶解,因此具有类似的地球化学性质,但两者氧化还原电位的差异使它们在早期成岩过程中有一定区别,此外锰氧化物可以氧化还原态硫,所以溶解锰浓度在转为好氧培养初期出现增高现象. 由图 4 所示,B 组元素(V,Rb,Sc)都表现出与微生物活动无关的地球化学特性,其中 V,Rb 在好氧条件下释放,而 Sc 则显示在还原条件下不稳定,具有明显的释放现象. 实验说明这类元素地球化学行为仅受控于体系氧化还原状况,因此不作详细讨论.

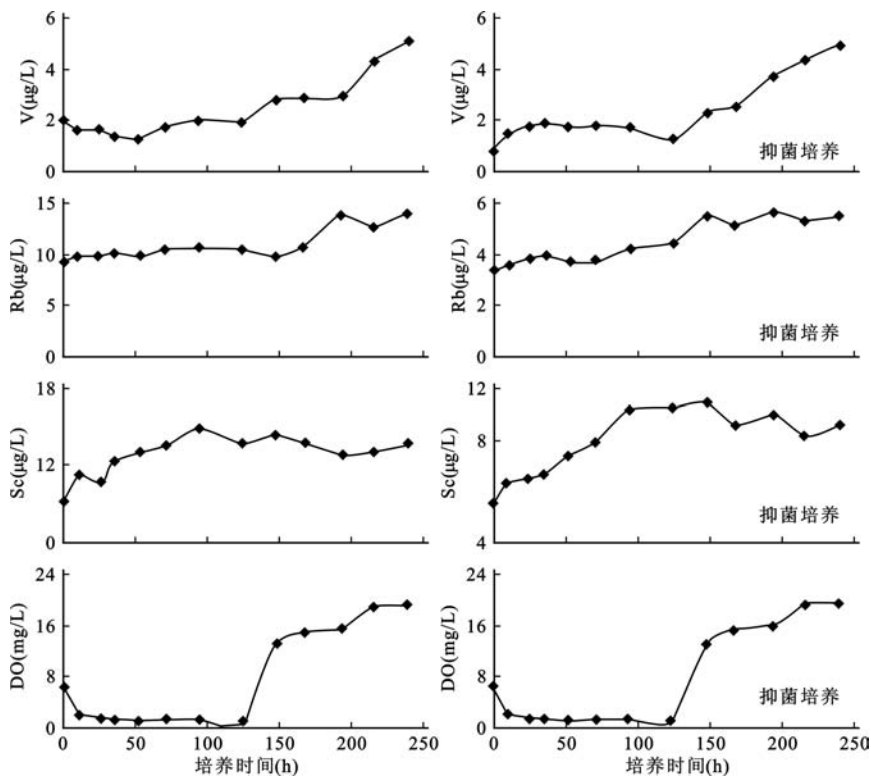


图4 培养实验中B组微量元素特征(0-125h为厌氧培养,126-250h为好氧培养)
Fig. 4 Concentration variations of group B trace elements during simulating experiments
(0-125 hours with anoxic incubation; 126-250 hours with aerobic incubation)

在图5中,聚类分析可以将上述分析元素分为两大类: Mn, Ga, SO_4^{2-} , Cu, Cr, Pb 和 DO, Co, Ni, Fe, Sc, V, Rb. 其中, Co 与 Ni, Mn 与 Ga, Cu 与 SO_4^{2-} 呈现极显著相关,表明它们具有相似的地球化学行为和元素地球化学性质. 聚类分析结合沉积物中主要氧化还原反应可以得出: Ga, Cu, Cr, Pb 在早期成岩过程中主要受到 Mn 及 S 的氧化还原反应的控制;而 Co, Ni, (Sc, V, Rb) 则主要受到 Fe 的氧化还原反应及 DO 水平的控制. 其中抑菌实验证明 Sc, V, Rb 属于微生物活动不敏感元素,其地球化学行为主要受体系中氧化还原状况的影响.

阿哈湖是季节性缺氧的人工水库,其水体氧化还原状况常常具有季节性转化的现象. 原柱培养实验证明: Cu, Pb, Co, Ni, Ga 都在沉积物-水界面发生缺氧事件的最初阶段(本实验观察为 10 h) 浓度有不同程度升高,其中 Cu, Pb 浓度升高显著;随后由于硫酸盐还原作用的加强,各元素浓度受到明显抑制,这与表观观察中发现黑色硫化物沉淀产生现象一致. 因此处理水库突发性缺氧情况时,缺氧初期阶段沉积物中污染物的二次释放必须加以重视. 通过与初始浓度比较,本文计算了沉积物中 Cu, Pb, Co, Ni 在厌氧条件下最初 10h 内的释放量;由于 Fe, Mn 在厌氧培养 50 h 达到浓度峰值,因此计算其 50 h 释放量. 公式如下:

$$F(X)_t = (X_{t_0} - X_0) \times V/A$$

其中, $F(X)_t$ 为厌氧条件下最初 t h 内单位面积沉积物表面 X 元素的释放量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$); X_{t_0} 、 X_0 分别为厌氧条件下 t h 及培养起点的 X 元素浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$); V 为沉积物柱中上覆水柱体积 (L); A 为实验中用沉积物柱的表面积 (cm^2). 全湖释放量为湖面积与 $F(X)_t$ 的乘积. 结果列于表 3.

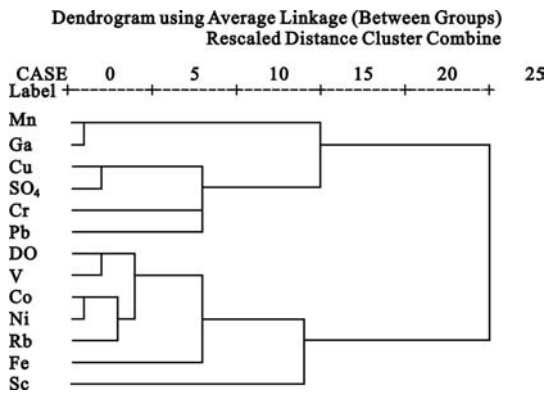


图 5 原柱培养实验过程中各元素之间的聚类分析图

Fig.5 Cluster analysis of items concerned during simulating experiments of sediment core AH - b

表 3 厌氧培养中元素的释放量

Tab.3 Releasing fluxes of metals during anaerobic incubation of sediment core

	$F(\text{Fe})50$	$F(\text{Mn})50$	$F(\text{Co})10$	$F(\text{Cu})10$	$F(\text{Ni})10$	$F(\text{Pb})10$
单位面积释放量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	6.6	16.75	0.011525	0.022475	0.081875	0.0249
全湖释放量(kg)	225	570.94	0.39	0.77	2.79	0.85

与其他重金属元素相比,湖泊转为厌氧条件后 Fe 和 Mn 都可以大量向水体释放,其中锰的释放最为显著(表 3). 实验发现,该湖 Fe, Mn 的最大释放发生在水体缺氧事件的约 50 h 内,释放量足以使局部水体(如底层水体)金属浓度显著升高,危害水质安全. 而 Co, Cu, Ni, Pb 等元素总体释放量较小,并主要在 10 h 内达到最大释放. 因此对于作为贵阳市饮用水源的阿哈湖,在湖泊发生缺氧事件时,水厂的取水方式和取水时间应该进行相应调整.

5 结论

- (1)原样/抑菌实验证明:在微生物活动的参与下,沉积物中污染物可以重新向上覆水体迁移.
- (2)根据阿哈湖季节性缺氧的特性,通过控制氧化还原条件对沉积物柱进行模拟实验,并对实验结果进行了聚类分析,发现可以分成 Mn, Ga, SO_4^{2-} , Cu, Cr, Pb,和 Co, Ni, Fe, Sc, V, Rb 两大类,暗示它们在早期成岩过程中具有相似的地球化学行为. 其中 Sc, V, Rb 属于微生物活动不敏感元素,其迁移转化主要受氧化还原状况的影响. Mn, Ga, Cu, Pb, Co, Ni, Fe 都在水体缺氧初期向水体释放,随后即受到硫酸盐还原作用的抑制. 好氧条件更利于 Co, Ni, Cr, V, Rb 的释放.
- (3)实验发现,在生物作用下,改变水体的含氧状况可以显著影响上覆水体水质,包括表观性状和水体中污染物含量. 根据实验结果,本文计算了厌氧培养过程中,微量元素的^{最大释放量},发现铁、锰在厌氧过程中可以大量向水体释放.

6 参考文献

[1] Perry K A. Sulfate-reducing bacteria and immobilization of metals. *Marine Georesources and Geotechnology*, 1995, **13**:33 - 39.

[2] Ronco A, Camilion C, Manassero M. Geochemistry of heavy metals in bottom sediments from streams of the western coast of the Rio De La plata estuary, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 2001, **23**: 89 - 103.

- [3] Van Den Berg G A, Gustav Loch J P, Van Der Heijdt L M, *et al.* Mobilization of heavy metals in contaminated sediments in the river Meuse, The Netherlands. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, **116**:567 – 586.
- [4] 马英军, 万国江, 刘丛强等. 泸沽湖氧化还原边界层的季节性迁移及其对水质的影响. *环境科学学报*, 2000, **20**(1):27 – 32.
- [5] 万国江. 环境质量的地球化学原理. 北京:中国环境科学出版社, 1988.
- [6] Douglas G B, Adeney J A. Diagenetic cycling of trace elements in the bottom sediments of the Swan River Estuary, Western Australia. *Applied Geochemistry*, 2000, **15**:551 – 556.
- [7] Harrington J M, Laforce M J, Rember W C, *et al.* Phase associations and mobilization of iron and trace elements in Coeur d'Alene Lake, Idaho. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**:650 – 656.
- [8] Balistrieri L S. The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Sammamish, Washington: response to seasonally anoxic conditions. *Limnol Oceanogr*, 1992, **37**(3):529 – 548.
- [9] 白占国, 吴丰昌, 万 曦等. 百花湖季节性水质恶化机理研究. *重庆环境科学*, 1995, **17**(3):10 – 14
- [10] Banfield J F, Nealson K H. *Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Minerals*. The Mineralogical Society of America, Washington DC, U. S. A, 1997.
- [11] Lovley Derek K, John D Coates. Novel forms of anaerobic respiration of environmental relevance. *Ecology and Industrial Microbiology*, 2000, 252 – 256.
- [12] Ehrlich H L. Microbes and metals. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1997, **48**:687 – 692.
- [13] 唐翔宇, 吕伯升, 吴文华. 水生生态系统中的微生物 – 金属相互作用. *环境科学进展*, 1999, **12**(3):28 – 30.
- [14] 史君贤, 陈忠元. 锰细菌对锰、铁金属离子的转移作用. *海洋学报*, 1996, **18**(4):85 – 89.
- [15] Ledin M, Pedersen K. The environmental impact of mine wastes-Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth Science Reviews*, 1996, **41**:67 – 108.
- [16] Francis A J, Dodge C J. Aerobic and anaerobic microbial dissolution of toxic metals from coal wastes: mechanism of action, *Environ Sci Technol*, 1989, **23**(4):435 – 441.
- [17] Francis A J, Dodge C J. Anaerobic microbial remobilization of toxic metals coprecipitated with iron oxide. *Environ Sci Technol*, 1990, **24**:373 – 378.
- [18] Bernd Uta Neubauer, Nowack Gerhard Furrer, Rainer Schulin. Heavy metal sorption on clay minerals affected by the siderophore Desferrioxamine B. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(13):2749 – 2755.
- [19] Watson J H P, Ellwood D C, Deng Q, *et al.* Heavy metal adsorption on bacterially produced FeS. *Minerals Engineering*, 1995, **10**:1097 – 1108.
- [20] Thamdrup B, Roesllo-Mora R, Amann R. Microbial manganese and sulfate reduction in Black Sea shelf sediments, *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, **66**(7):2888 – 2897.
- [21] Nealson K H, Saffarini D. Iron and manganese in anaerobic respiration: Environmental significance, physiology and regulation. *Annu Rev Microbiol*, 1994, **48**:311 – 343.
- [22] 陈广城, 艾桂远, 谢科雄等. 红枫湖网箱大规模死鱼原因调查. *水利渔业*, 1999, **19**(2):47 – 49.
- [23] 陈广城, 田晓琴, 杨 兴. 贵阳市百花湖网箱渔场突发性死鱼事故分析. *水产科技情报*, 1994, **21**(6):276 – 278.
- [24] Cummings D E, Anthony W March, Benjamin Bostick, *et al.* Evidence for microbial Fe(III) reduction in anoxic, mining-impacted lake sediments (lake Coeur d'Alene, Idaho). *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, (1):154 – 162.
- [25] Lee G, Bigham J M, Faure G. Removal of trace metals by co-precipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**:569 – 581.