

文章编号: 1000-6524(2001)04-0405-04

# 水库渗漏水中氢氧化铁的矿化特征

孙振亚<sup>1,2</sup>, 车遥<sup>1</sup>, 彭长琪<sup>2</sup>, 牟善彬<sup>1</sup>, 陈和生<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学材料研究与测试中心, 湖北武汉 430070; 2. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北武汉 430070)

**摘要:** 对富水水库大坝渗漏水 and 析出物进行了分析和研究。析出物的主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 并含少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ 。铁质析出物的 XRD、IR、SEM 和 TEM 分析表明, 氢氧化铁的结晶程度较低, 主要结晶相为针铁矿, 其次为少量伊利石、蒙脱石和石英。电子显微分析观察到在非晶质氢氧化铁凝胶团和亚微米级微粒聚集体中存在特殊的显微管状和螺旋状针铁矿, 显示出明显的生物矿化特征。

**关键词:** 渗漏水; 氢氧化铁; 显微管状和螺旋状针铁矿; 生物矿化

**中图分类号:** O611.64; X141

**文献标识码:** A

生物矿化作用近年来在矿物学、环境科学和材料学的研究中日益受到重视。就铁的矿化来说, 微生物可以在各种环境中参与铁矿物的形成, 近年不断有新的铁的生物矿物被发现<sup>[1-4]</sup>。在水库的水-岩系统中, 微生物若引起岩土中游离氧化铁的活化和流失, 岩土会的强度会随着起胶结作用的游离氧化铁的减少而降低<sup>[5]</sup>。微生物对岩土工程性质的影响及表生环境铁的生物矿化机理十分复杂且缺乏系统而深入的研究。本文对富水水库大坝渗漏水中沉淀物的矿化特征进行了分析, 并对其铁细菌的生物成因进行了初步探讨。

## 1 样品

富水水库为大(一)型水利工程, 建成于1964年。库区岩层为志留系页岩。大坝为均质坝, 具粘土芯挡墙, 背水坡为混凝土护坡。水样取自廊道内坝基渗漏水与减压井中, 无色透明, 经24小时沉淀、过滤和干燥后为黄棕色粉末。用60目和160目筛分为3个粒级。

## 2 实验结果

对水库大坝渗漏水水质和析出物进行了化学成分分析, 对析出物物相采用X射线衍射(XRD)、红外吸收光谱(IR)以及扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)进行了分析和研究。

### 2.1 水质分析

在水库廊道内坝基渗漏水与减压井中同时采集的水样的水质分析结果(具体数据略)表明, 水中阳离子均以  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  为主, 二者的铁离子含量极低, 无异常。前者阴离子以  $\text{SO}_4^{2-}$  为主, 有少量  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{NO}_3^-$ , 后者则以  $\text{HCO}_3^-$  为主。相对于水库廊道内渗漏水, 减压井中所采水样的  $\text{Ca}^{2+}$  含量高  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  浓度较低。游离  $\text{CO}_2$  前者为 64.45mg/L, 远高于后者的 10.18mg/L; 化学耗氧量

收稿日期: 2001-05-07; 修订日期: 2001-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40072015)

作者简介: 孙振亚(1964-), 男, 教授, 主要从事无机材料、矿物学与微束分析研究与教学。

(COD) 后者略高。

## 2.2 析出物化学成分

渗漏水中沉淀物的化学成分分析结果( $w_B/\%$ )为  $\text{SiO}_2$  5.24、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  7.29、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  56.43、 $\text{FeO}$  0.15、 $\text{MgO}$  0.03、 $\text{CaO}$  0.36、 $\text{TiO}_2$  0.01、 $\text{MnO}$  0.47、 $\text{K}_2\text{O}$  0.02、 $\text{Na}_2\text{O}$  0.006、 $\text{H}_2\text{O}^+$  21.88、 $\text{H}_2\text{O}^-$  7.80、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0.03、烧失 29.68。其主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，其次为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ 。烧失量较高，说明含有一定量的有机质。

## 2.3 析出物物相

对3种粒级的沉淀物分别进行了X射线衍射分析(图1)。从其整个衍射图的衍射峰较弱看，沉淀物物相的结晶程度很低。主要矿物相为针铁矿与少量伊利石、蒙脱石和石英。在小于160目的细粒沉淀物中，针铁矿的 $d_{(112)}$  4.179衍射峰较之另两个较粗粒样品相应衍射峰强度高，但有所宽化，反映细粒样品中针铁矿含量较高，且结晶相粒度微细。红外吸收光谱有极强的羟基振动吸收峰，亦表明其主要为氢氧化铁。

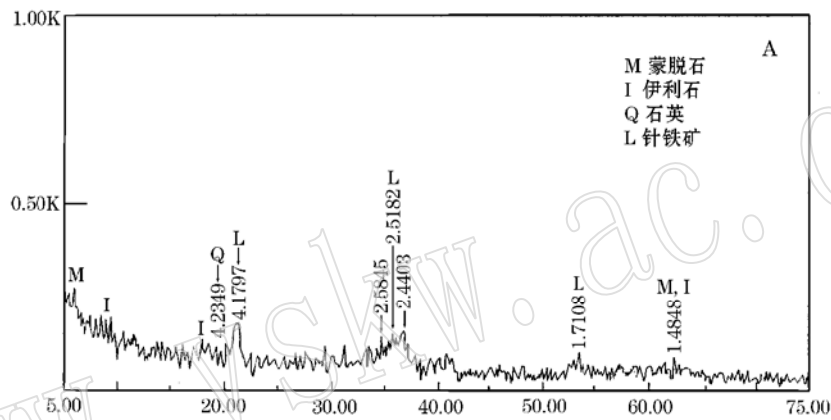


图1 沉淀物(小于160目样品)的X射线粉晶衍射图

Fig. 1 XRD pattern of sediment (< 160 mesh) in seeping water

## 2.4 析出物的电子显微分析

对沉淀物进行的SEM和TEM分析初步表明，沉积物中除存在非晶态铁质胶团，还夹杂有管状和螺旋状针铁矿，螺旋状物往往呈局部集中分布。图2是管状针铁矿的扫描电镜二次电子像。断面为空心管状，管径一般为0.05~1  $\mu\text{m}$ ，管长长者可达一二十微米。一些管体表面比较光滑，另一些则吸附聚集了许多亚微米颗粒。图3a为管体的透射电子形貌，可见一个较完整的管状针铁矿，为两断开口的微管。高倍下显示管壁由纳米微粒构成(图3b，标尺为50 nm)。图4是析出物中局部集中的螺旋状氢氧化铁的SEM显微形貌，与嘉利翁氏菌(*Gallionella* sp.)<sup>[6]</sup>形态和大小极为相近。这一点与我们以前对安沙水库析出物的分析结果有所不同<sup>[4]</sup>。电子衍射分析表明管体为纳米级针铁矿的集合体，其结晶程度较周围的氢氧化铁胶团或微粒高。事实上，由于氢氧化铁的物相多且复杂，管体可能为铁细菌的鞘，它和螺旋体在晶体结构和组成上的差异尚待进一步研究。

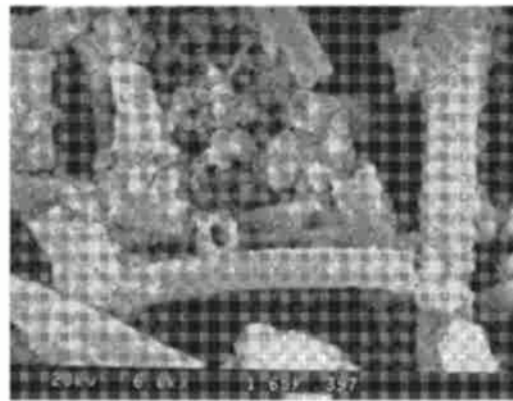


图2 氢氧化铁析出物中管状针铁矿的扫描电镜二次电子像

Fig. 2 SEM morphology of microtubular goethite

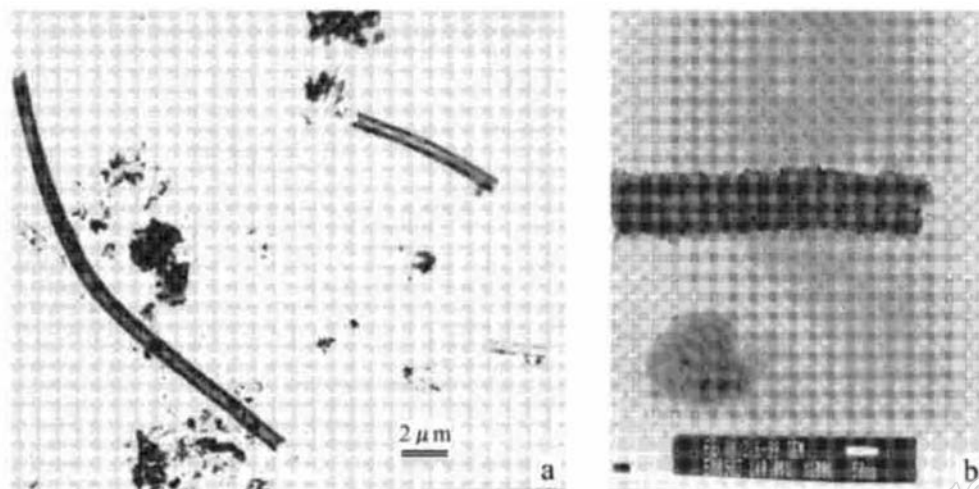


图3 管状针铁矿的透射电子形貌

Fig. 3 TEM image of microtubular goethite

a—管体; b—管壁, 标尺为 20 μm

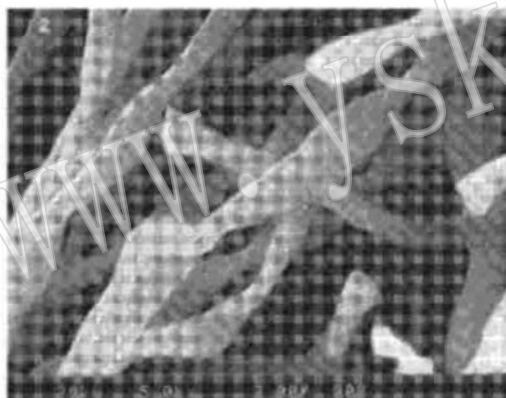


图4 析出物中局部集中的螺旋状氢氧化铁的SEM像

Fig. 4 SEM morphology of spiral iron hydroxide aggregated in some area

### 3 结果讨论

富水水库大坝渗漏水析出物主要由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  组成, 其次为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 而  $\text{MnO}$  及  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量很低。总铁约 56.6%, 若按其摩尔数全部换算为针铁矿 ( $\text{FeOOH}$ ), 则后者含量可达 63%; 若按其结晶水量全部换算为针铁矿 ( $\text{FeOOH}$ ), 则其相对含量约为 77%。由其高达 29% 的烧失量推断沉积物中含有较高的有机质。红外吸收光谱和 X 射线衍射分析结果表明, 沉积物主要为无定型氢氧化铁胶体和弱结晶的针铁矿, 少量伊利石和蒙脱石分散在铁质凝胶中。电子显微分析进一步表明氢氧化铁的结晶程度存在差异, 实际上大部分显微胶团和亚微米微粒聚集体主要是非晶质水合氢氧化铁, 而管状体则为结晶程度较高的针铁矿。由于铁质凝胶团的团聚作用, 其粒度较大, 筛分时多集中在大于 60 目的样品

中, 而结晶较好的管状针铁矿则富集于小于 160 目的细粒样品中, 这与它们的 X 射线衍射分析结果也是一致的。

水库廊道内坝基渗漏水与减压井中水质分析均表明水中铁离子浓度极低, 显然难以通过化学作用直接矿化形成针铁矿。渗漏水中较高的  $\text{SO}_4^{2-}$  和游离  $\text{CO}_2$  异常, 似乎也意味着与铁细菌的生物化学作用密切相关。铁细菌如化能自养的嘉利翁氏菌可以  $\text{CO}_2$  或硫化铁为能源将低铁氧化为高铁, 引起氢氧化铁沉淀。氢氧化铁中显微管状和螺旋状针铁矿的发现, 表明微生物在铁的矿化过程中起着重要的作用。铁细菌在细胞内或和其表面通过生物化学作用如铁蛋白、多糖等有机分子诱导和控制  $\text{FeOOH}$  的成核与结晶相变, 从而可能使一部分氢氧化铁胶体转变为管状和螺旋状构造的针铁矿纳米晶。在水-岩作用体系中微生物及其产生的生物酶和有机酸会改变局部环境化学条件, 促进铁的氧化-还原反应, 细菌可以溶出岩土中各

种形式的铁甚至粘土中的结构铁<sup>[7,8]</sup>,进而影响和控制岩土的性能和水环境化学。更深入的研究尚在进行中。

#### 参考文献:

- [1] Konhauser K O. Diversity of bacterial iron mineralization[J]. *Earth Science Review*, 1998, 43: 91~ 121.
- [2] Mann S, Sparks N H C, Frankel R B, *et al.* Biomineralization of ferrimagnetic greigite and pyrite in a magnetotactic bacterium[J]. *Nature*, 1990, 343: 411~ 412.
- [3] Kazuo Tazaki. Biomineralization of layer silicates and hydrated Fe/Mn oxides in microbial mats: an electron microscopical study[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45(2): 203~ 212.
- [4] 孙振亚, 牟善彬, 叶先贤. 一种显微管状结构的羟铁矿[J]. *科学通报*, 1995, 40: 2 196~ 2 198.
- [5] 罗鸿禧, 周芳琴, 王银善. 微生物对某些岩土工程性质的影响[J]. *岩土力学*, 1996, 12: 36~ 41.
- [6] 王家玲. *环境微生物学*[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 3, 268.
- [7] Ersten V, Gates W P, Stucki J W. Microbial reduction of structure iron in clays — A renewable source of reduction capacity[J]. *J. Environ. Qual.*, 1988, 27: 112~ 118.
- [8] Kostka J E, *et al.* The impact of structural Fe reduction by bacteria on the surface chemistry of smectite clay minerals[J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1999, 163: 3 705~ 3 713.

## Mineralization of Iron Hydroxide in Sediments of Seeping Water from Fushui Reservoir

SUN Zhen\_ya, CHE Yao, PENG Chang\_qi, MOU Shan\_bin and CHEN He\_sheng  
(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** In this paper, the seeping water and the sediments of the dam base in Fushui Reservoir, whose surrounding strata are mainly Silurian shale, were analyzed and investigated. The sediments are rich in  $Fe_2O_3$  together with small amount of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ . IR, XRD, SEM and TEM analyses show that crystalline minerals in the iron hydroxide sediments are mainly weakly-crystallized goethite with small amounts of illite and montmorillonite. There are some microtubular and spiral goethites scattered among the iron hydroxide colloidal cloud and submicrometer\_size colloidal particles. The microtubular walls are found under TEM composed of nano-crystallines of goethite, and microspiral minerals are shown to have a resemblance to Gallionella bacteria in both morphology and size. It is obvious that they are closely related to microorganism mineralization.

**Key words:** seeping water; iron hydroxide; microtubular and spiral goethite; biomineralization