

· 环境矿物学 ·

$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 铁盐对含可溶性胞外多聚物 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 溶液中铁矿物形成的影响

张 笛, 徐轶群, 姚 婷, 熊慧欣

(扬州大学 环境科学与环境工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘 要: 铁细菌胞外多聚物作用下聚集的铁可通过氧化或者沉淀作用使铁稳定或沉积, 从而形成铁矿物。本文基于铁细菌胞外多聚物(extracellular polymeric substances, EPS)对铁矿物形成的调控作用, 介绍了 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 Fe(III) 或 Fe(II) 盐作用下, 含可溶性 EPS 的氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*) 溶液中铁矿物的形成, 观察了溶液 pH 值变化及形成铁矿物的矿相与结构, 并采用 XRD、FTIR 和 FESEM 对其进行表征。结果发现反应溶液中 OH^- 离子可与 Fe^{3+} 形成微米级“针垫”聚集球状或纳米级小球形施威特曼石和微米级“菱形”块状黄钾铁矾铁矿物沉淀。反应溶液中的可溶性 EPS 可调控和促进铁矿物的形成, 但对 Fe^{2+} 的氧化未产生影响; 外源 Fe 盐可促进施威特曼石向黄钾铁矾转化。随着 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比例的增加(即 Cl^- 含量的不断增加), 两矿相间的转化明显受到抑制, 且铁矿物颗粒之间的集聚作用明显减弱; 反之, SO_4^{2-} 含量升高时, 有利于铁矿物间的转化和聚集球状颗粒形貌结构的形成。

关键词: 氧化亚铁硫杆菌; 胞外多聚物; 阴离子; 铁的氢氧化合物; 表征

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)02-0309-09

Influence of iron salts as $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ on iron minerals formed in *Acidithiobacillus ferrooxidans* solutions with soluble EPS

ZHANG Di, XU Yi-qun, YAO Ting and XIONG Hui-xin

(College of Environmental Science & Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: Extracellular polymeric substances (EPS) extracted from iron bacteria can promote the iron aggregation and then form iron minerals by stabilization and deposition actions of ferric ions. In this paper, based on the key regulation or influence on ferric bio-mineralization by iron bacteria or their EPS, the authors introduced the bio-mineralization formation of iron oxyhydroxides in soluble EPS-containing solutions from *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultures without/with Fe(II) or Fe(III) at various molar rates of $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$. It mainly described the change of solution pH values and the phases and structures of the formed iron minerals characterized by XRD, FTIR and FESEM. The decrease of solution pH values and the characterization results suggested that the micro-sphere schwertmannite covered by “pincushion” or nano-spheroid schwertmannite and micro-prism jarosite particles could form in all reaction solutions. The resulting iron precipitates could be regulated by bacterial EPS, which, however, hardly

收稿日期: 2017-06-12; 接受日期: 2018-02-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41472034, 31372133, 40902018); 江苏省环境材料与环境工程重点实验室开放基金资助项目(K14022, K13058)

作者简介: 张 笛(1994-), 男, 硕士生, 环境工程, E-mail: 18752735053@163.com; 通讯作者: 熊慧欣, E-mail: huixinx@163.com。

had impact on ferrous oxidation, and addition of iron salts could promote the transformation of initial schwertmannite into jarosite phase. It was also demonstrated that phase transformation and particle agglomeration could be prevented with the increase of $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ molar ratios (i. e. increase of Cl^- content). This might be related to the higher SO_4^{2-} content occurring in the reaction solutions, which facilitated phase transformation of iron minerals and presence of the tightly assembled spheroid particle morphology.

Key words: *Acidithiobacillus ferrooxidans*; extracellular polymeric substances (EPS); anion; iron oxyhydroxides; characterization

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41472034, 31372133, 40902018); Key Laboratory Foundation of Environmental Materials and Engineering of Jiangsu Province of China (K14022, K13058)

生物成因铁的氢氧化合物等矿物在自然界中广泛存在,在环境介质乃至各个生物体中都发挥着至关重要的作用,因此铁的生物矿化作用一直被人们所重视(鲁安怀,2007; 鲁安怀等,2012; Zhu *et al.*, 2013; Huang and Zhou, 2012; Wang and Zhou, 2012)。在中性和弱酸性自然环境介质中存在的铁的氢氧化合物主要有针铁矿(goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$)、四方纤铁矿(akaganéite, $\beta\text{-FeOOH}$)、纤铁矿(lepidocrocite, $\gamma\text{-FeOOH}$)和水铁矿(ferrihydrite, $\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等铁矿物(Sivkov *et al.*, 2015);而在富含氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A. ferrooxidans*)和S、Fe元素的酸性矿山废水环境中普遍存在的铁的氢氧化合物主要为施威特曼石和黄钾铁矾(Liu *et al.*, 2015)。另外,酸性条件下的污泥生物沥浸体系中的*A. ferrooxidans*亦可促进 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,继而富含硫酸根污泥沥浸溶液中的 Fe^{3+} 水解形成施威特曼石和黄钾铁矾次生羟基硫酸铁矿物沉淀(Liao *et al.*, 2009; Xiong and Guo, 2011)。

环境微生物细胞分泌的有机基质如胞外多聚物(extracellular polymeric substances, EPS)的主要成分为多糖和蛋白质,它们在有机-无机界面的分子识别,矿物的成核、生长以及微结构的有序组装方面起着关键作用(Yu *et al.*, 2011)。如*A. ferrooxidans*分泌EPS与 Fe^{3+} 相互作用可影响铁矿物的生物形成或矿物的分解,虞艳云(2014)证实在pH值较高时 Fe^{3+} 与EPS相互作用能够有效分解黄铁矿;Chan等(2011)与徐轶群等(2013)发现在富含*A. ferrooxidans*的环境介质中细菌分泌的EPS可与铁结合,并通过沉淀或氧化作用使铁稳定、沉积形成铁矿物。

众多研究证实在铁的氢氧化合物化学合成过程中, Fe^{2+} 的存在可加速铁矿物的溶解过程(Boland *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2015)。在近中性环境介质中, Fe^{2+} 作用下无定形或低结晶度矿物相通过晶体重构

可转化成结晶度相对较高的矿物相。如微量 Fe^{2+} 对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶向 α 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 的相转化有一定的促进作用(Liu *et al.*, 2009; Miao *et al.*, 2011); Fe^{2+} 在针状 $\gamma\text{-FeOOH}$ 转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的过程中可充当催化剂加速 $\gamma\text{-FeOOH}$ 溶解和促进矿物间的相转化(Yang *et al.*, 2010; Jin and Guan, 2014)。另在生物浸矿中也发现,用亚铁盐或黄铁矿培养的铁氧化细菌酸性溶液中产生的EPS能够促使菌体细胞吸附到矿物表面,从而可加快金属硫化物的溶解(余志波等, 2016)。

然而由于上述相关环境介质的复杂性, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和EPS及介质中存在的阴离子对铁矿物形成的影响作用难以阐述清楚,相关报道目前仍较缺乏,故本工作的主要目的是探讨不同摩尔比 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的外源 $\text{Fe}(\text{II})$ 或 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐作用下,含可溶性EPS的*A. ferrooxidans*溶液(即去除铁沉淀和细胞体的*A. ferrooxidans*培养液)中铁矿物的形成,以考察和了解EPS、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和不同摩尔比的 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 及阴离子在铁矿物矿化形成过程中的影响作用。

1 材料和方法

1.1 试剂与仪器

$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KCl 、 K_2HPO_4 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (AR, 上海国药集团化学试剂有限公司)。

HZQ-F160型摇床(江苏太仓豪诚实验仪器制造有限公司),DHG-9023A型电热恒温鼓风干燥器(太仓精宏仪器厂有限公司),SHB-III循环水式多用真空泵(南京科尔仪器设备有限公司),JJ1000型电子天平(常熟双杰测试仪器厂),pHS-3C型数字pH计,722G型可见分光光度计(上海元析)。Tensor 27傅立叶远红外光谱仪(FTIR, 德国BURKER公司),D8 AD-

VANCE 型多晶 X-ray 衍射仪(XRD, 德国布鲁克 AXS 公司), S-4800II 型场发射扫描电子显微镜(FESEM, 日本日立公司)。

1.2 含可溶性 EPS 的 *A. ferrooxidans* 培养溶液的制备

无机盐培养基制备: 称取 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 30 g, K_2HPO_4 0.5 g, KCl 1 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5 g, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.14 g, 溶解于水中。将制备好的溶液用 1:1 硫酸调节 pH 值至 3.2~3.3 之间后, 用去离子水定容至 2 L, 可制得 5 倍 9 K 无机盐培养基。

A. ferrooxidans 培养: 取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 4.25 g, 5% 细菌原液, 5 倍 9 K 培养基 20 mL, 去离子水 80 mL, 加入 250 mL 锥形瓶中, 然后置于 28°C、180 r/min 转速摇床中培养 36~48 h。

含可溶性 EPS 的 *A. ferrooxidans* 培养溶液制备: 到达生长稳定期的细菌培养溶液经滤纸过滤去除铁沉淀和经 0.22 μm 纤维滤膜去除 *A. ferrooxidans* 细胞体后的滤液即为含可溶性 EPS 的 *A. ferrooxidans* 培养溶液。获得的所有滤液充分混合, 供实验用, 称为“反

应溶液”, 该反应溶液中主要成分 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的初始浓度分别约为 0.12 mol/L 和 0.15 mol/L。

1.3 含 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 Fe 盐反应溶液中铁矿物形成实验

于 270 mL 反应溶液(稀硫酸调 pH = 3.3)中加入铁盐至外加 Fe 初始浓度为 0.1 M, 其中分别来自含 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 铁盐的量见表 1 和表 2。且使 270 mL 各处理(A~F, a~f)溶液中只含外加阴离子 Cl^- (F/f) 或 SO_4^{2-} (A/a), 或 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比 R 分别为 1(B/b)、3(C/c)、6(D/d)、10(E/e)。另设置同样反应条件下不加外源铁盐的对照处理(CK)。

将上述盛 270 mL 反应溶液和外加 Fe 盐的 500 mL 锥形瓶容器(A~F 与 a~f)及对照 CK 放置 28°C、180 r/min 转速摇床中, 用称重法补充因蒸发等损失的水分。每处理均设置 3 个平行。0~144 h 反应时间内, 定期监测反应溶液 pH 值, 观察 Fe(III) 中和和沉淀形成铁矿物的变化过程, 并对所得铁沉淀产物进行表征分析。

表 1 反应溶液外加 Fe(III) 盐含量(* 为外加 Cl^-)

Table 1 The contents of extrinsic ferric salt in 270 mL of reaction solutions (* is the additional Cl^-)

处理	外加 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 摩尔比 R	外加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		外加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
		$\text{Fe}^{3+}/\text{mol}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{mol}$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{g}$
A	0	0.000	0.000	0.027	7.587
B	1	0.009	2.432	0.018	5.058
C	3	0.016	4.379	0.010	3.035
D	6	0.020	5.473	0.006	1.897
E	10	0.023	6.081	0.004	1.265
F	*	0.027	7.298	0.000	0.000

表 2 反应溶液外加 Fe(II) 盐含量(* 为外加 Cl^-)

Table 2 The contents of extrinsic ferrous salt in 270 mL of reaction solutions (* is the additional Cl^-)

处理	外加 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 摩尔比 R	外加 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		外加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
		$\text{Fe}^{2+}/\text{mol}$	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{mol}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{g}$
a	0	0.000	0.000	0.027	7.507
b	1	0.009	1.791	0.018	0.004
c	3	0.016	3.224	0.011	3.003
d	6	0.020	4.030	0.007	1.877
e	10	0.023	4.476	0.004	1.251
f	*	0.027	5.373	0.000	0.000

1.4 样品的表征与分析方法

溶液 pH 值由数字 pH 计测定; 待测溶液的 Fe^{2+} 浓度用邻菲罗啉比色法测定(APHA), 并计算 Fe^{2+} 氧化率; 总 Fe 用原子吸收分光光度计测定。采用

FTIR 谱仪测定颗粒的表面结构组成及键合情况, 该仪器配有一个带有 KBr 分光镜的 DTGS 检波器, 测试背景值 400 mg KBr, 分辨率为 4 cm^{-1} 。样品晶型用 XRD 仪, 工作条件为 $\text{CuK}\alpha$ 线, 40 kV, 200 mA, 扫

描速度 $6^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$; 样品的衍射特征峰对应 d 值的确定, 对照 JCPDS 标准数据卡。样品形貌结构由 FESEM 测定。

2 结果与讨论

2.1 反应溶液 pH 值、Fe 浓度和铁沉淀率的变化与铁矿物的表征

对照处理(CK, 未加外源铁盐)反应溶液 pH 值随陈化时间的变化如图 1a, 在 144 h 反应时间内溶液 pH 值由初始值 2.3 逐渐下降至约 2.1, 这主要是由于溶液中部分 OH^- 与 Fe^{3+} 形成了铁的沉淀物, 从而使相应量 H^+ 释放至溶液中。

Fe^{3+} 浓度及其沉淀率(图 1b)随时间变化结果

表明, 反应初始阶段反应溶液中的 Fe^{3+} 含量下降缓慢, 这可能是 EPS 可与 Fe^{3+} 发生作用有关, 从而阻碍了 Fe^{3+} 向水相扩散及参与沉淀的形成(谭建锡, 2009; Cao *et al.*, 2011; 徐轶群等, 2013)。 Fe^{3+} 的沉淀率变化曲线亦表明, 含有 Fe^{3+} (初始浓度为 0.12 mol/L) 和 SO_4^{2-} (初始浓度为 0.15 mol/L) 的反应溶液中, 有少量 Fe^{3+} (约 18%) 可在 EPS 调控下矿化形成铁的氢氧化物。

图 2 中, 铁矿物沉淀的 XRD 图谱中出现了黄钾铁矾的 8 个主要特征峰(5.8、5.09、3.63、3.11、3.08、2.28、1.98 和 1.83); 对应样品的 FESEM 形貌也证实铁沉淀由“针垫”聚集球状施威特曼石和“菱形”块状黄钾铁矾组成, 铁矿物颗粒粒径分布范围约为 $100 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ 。

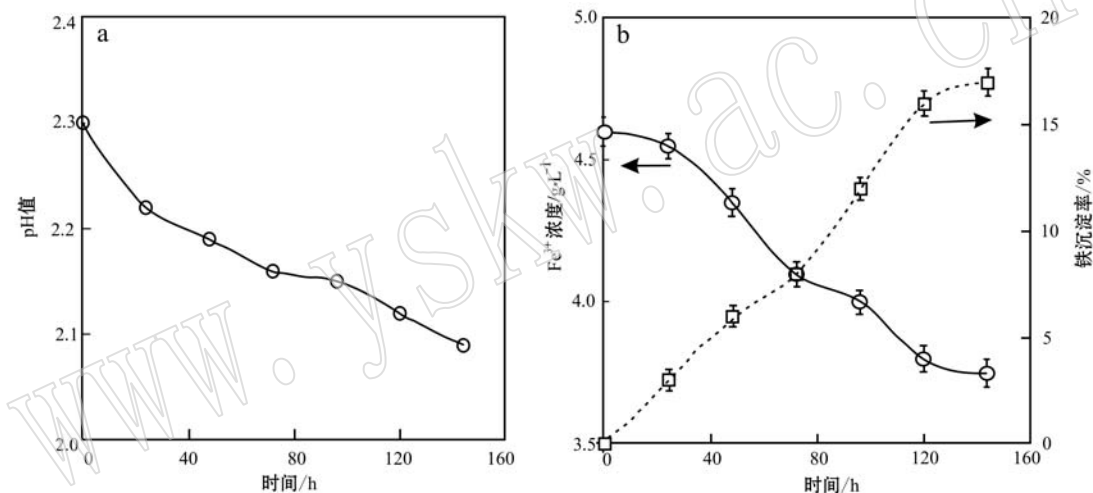


图 1 反应溶液 pH 值(a)和 Fe 浓度与铁沉淀率(b)随时间的变化

Fig. 1 Changes of pH (a), and Fe concentration and precipitation rate (b) in reaction solutions

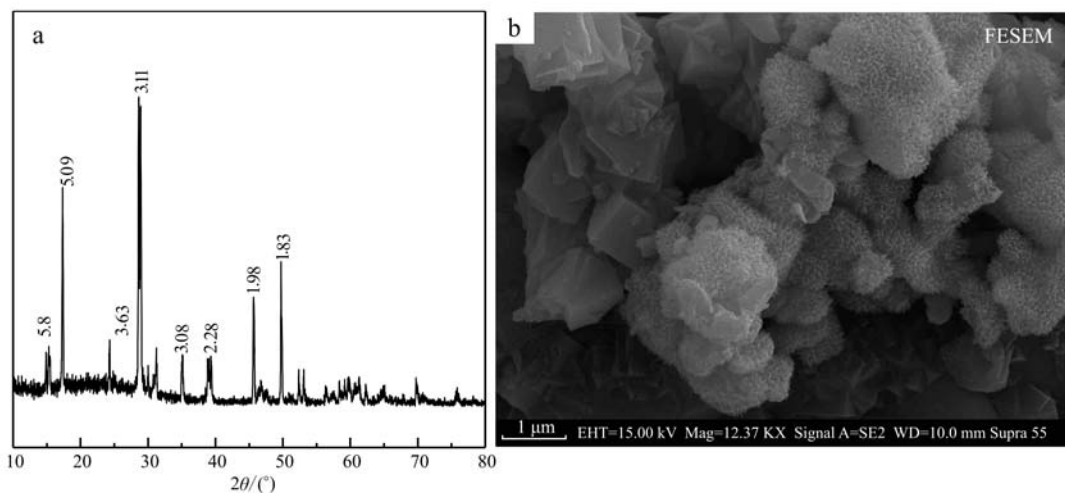


图 2 反应溶液中 5d-铁矿物沉淀的 XRD 和 FESEM 图

Fig. 2 XRD pattern and FESEM image of iron precipitate obtained from reaction solutions

2.2 外加 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 盐的反应溶液 pH 值及 Fe^{2+} 变化

图3中,在外加不同含量 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 0.1 M Fe^{3+} 或 0.1 M Fe^{2+} 反应条件下,溶液 pH 值随反应时间的延迟先下降,而后波动变化并趋于平稳。可见,随着反应的进行,溶液中的 OH^- 与 Fe^{3+} 反应,放出 H^+ ,使溶液 pH 值在 144 h 反应时间内总体呈现下降趋势。从图中可以看出 pH 值下降主要是由溶液中 OH^- 与 Fe^{3+} 形成了铁的沉淀物, H^+ 释放到溶液中所致。pH 值波动趋于平稳过程中略有上升,可能是在铁沉淀动态形成过程中矿物沉淀的溶解速度比其生成速度快,而导致反应溶液 OH^- 略升高;亦可能是随着反应时间的延续,形成的矿物逐渐稳定,吸附在矿物表面不稳定的 Fe^{3+} 水合物如 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^+$ 等逐步解解释放到溶液相中,使 Fe^{3+} 和 OH^-

略升高(郑怀礼等,2009;梁剑茹等,2011)。

上述各反应处理溶液至 144 h 后检测到其铁的沉淀率基本上介于 23% ~ 29% (以反应溶液中所含 0.12 mol/L 的 Fe^{3+} 为总量),略高于未加铁盐的对照处理溶液中铁的沉淀率(约 18%)。可见,外加不同含量 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 0.1 M Fe^{3+} 或 0.1 M Fe^{2+} 对原反应溶液中铁的沉淀有轻微的促进作用,但不是很明显。此外,在整个反应时间内,溶液中的 Fe^{2+} 含量几乎与其初始含量一致,即 Fe^{2+} 未被氧化,这表明反应溶液中所含可溶性 EPS 对 Fe^{2+} 氧化未产生影响。但 Chan 等(2011)与徐轶群等(2013)发现在富含 *A. ferrooxidans* 的环境介质中细菌分泌的 EPS 可与铁结合,并通过沉淀或氧化作用使铁稳定、沉积形成铁矿物。这两个研究结果的差异可能是后者反应体系中含有与细胞体紧密结合的不溶性 EPS 的缘故。

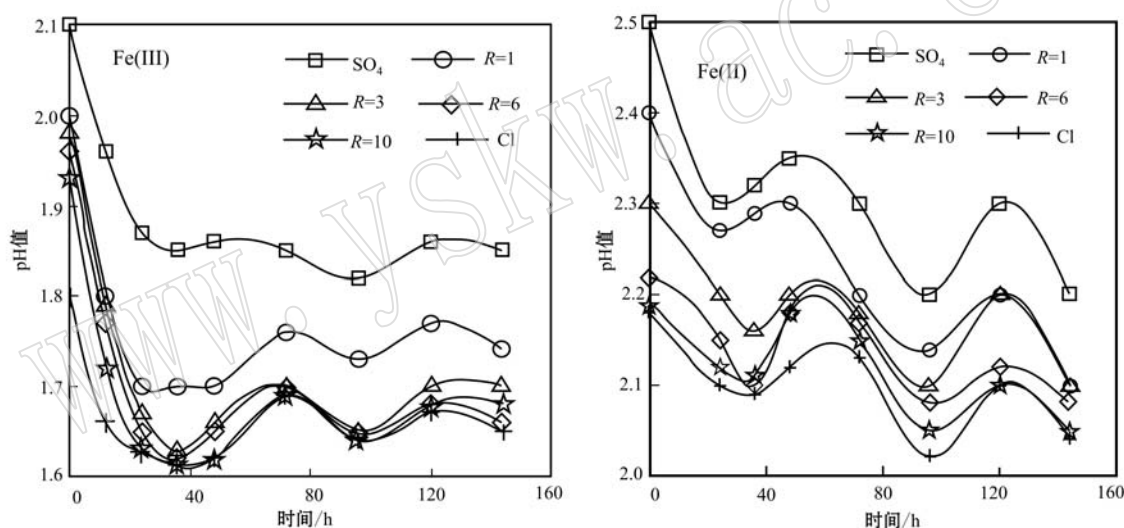


图3 外加 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的 0.1 M Fe 盐的反应溶液 pH 值变化

Fig. 3 Variation of pH values in reaction solutions with 0.1 M iron salt of $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$

2.3 外加 Fe(III) 盐反应溶液中形成铁矿物的表征

铁矿物沉淀产物的 XRD 图谱(图4)显示了外加 0.1 M Fe(III) 且 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} = 1$ 的溶液反应 2 天后形成的铁沉淀产物的 XRD 谱线(下文中反应 2 或 5 天后形成的铁沉淀分别简称为“2d-或 5d-铁沉淀”。其余 2d-和 5d-铁沉淀产物的 XRD 谱线一致,故未列出),明显观察到黄钾铁矾的 8 个特征峰,其相应 d 值依次为 5.8、5.09、3.63、3.11、3.08、2.28、1.98 和 1.83 Å; d 值为 3.63 Å 和 3.08 Å 处也可能同时有施威特曼石的特征峰存在。

另外,5d-铁沉淀的 IR 图谱(图4)进一步证实了所有反应溶液中均有黄钾铁矾沉淀形成,于 3 430 ~

3 100 cm^{-1} 、1 400 ~ 1 640 cm^{-1} 处分别出现了一OH 的伸缩振动吸收峰、H—O—H 的变形振动吸收峰;约 1 005 ~ 1 125 cm^{-1} 处的吸收峰为 SO_4^{2-} 基团的振动峰,这表明产物 FeOOH 对 SO_4^{2-} 有一定的吸附能力。于 1 191 cm^{-1} 、629 cm^{-1} 处为 SO_4^{2-} 伸缩振动峰,1 005 cm^{-1} 处为一OH 的变形振动峰,且 FeO_6 的特征吸收峰位于 514 cm^{-1} 处(Xu *et al.*, 2013; Singh *et al.*, 2016),这表明加有 Fe^{3+} 盐的反应溶液中形成的铁矿物产物均含有黄钾铁矾矿相。

含 Fe^{3+} 的反应处理中部分 5d-铁沉淀样品的形貌见 FESEM 图,从图中明显可以观察到铁沉淀颗粒由大小不一的“菱形”块状黄钾铁矾和均一的

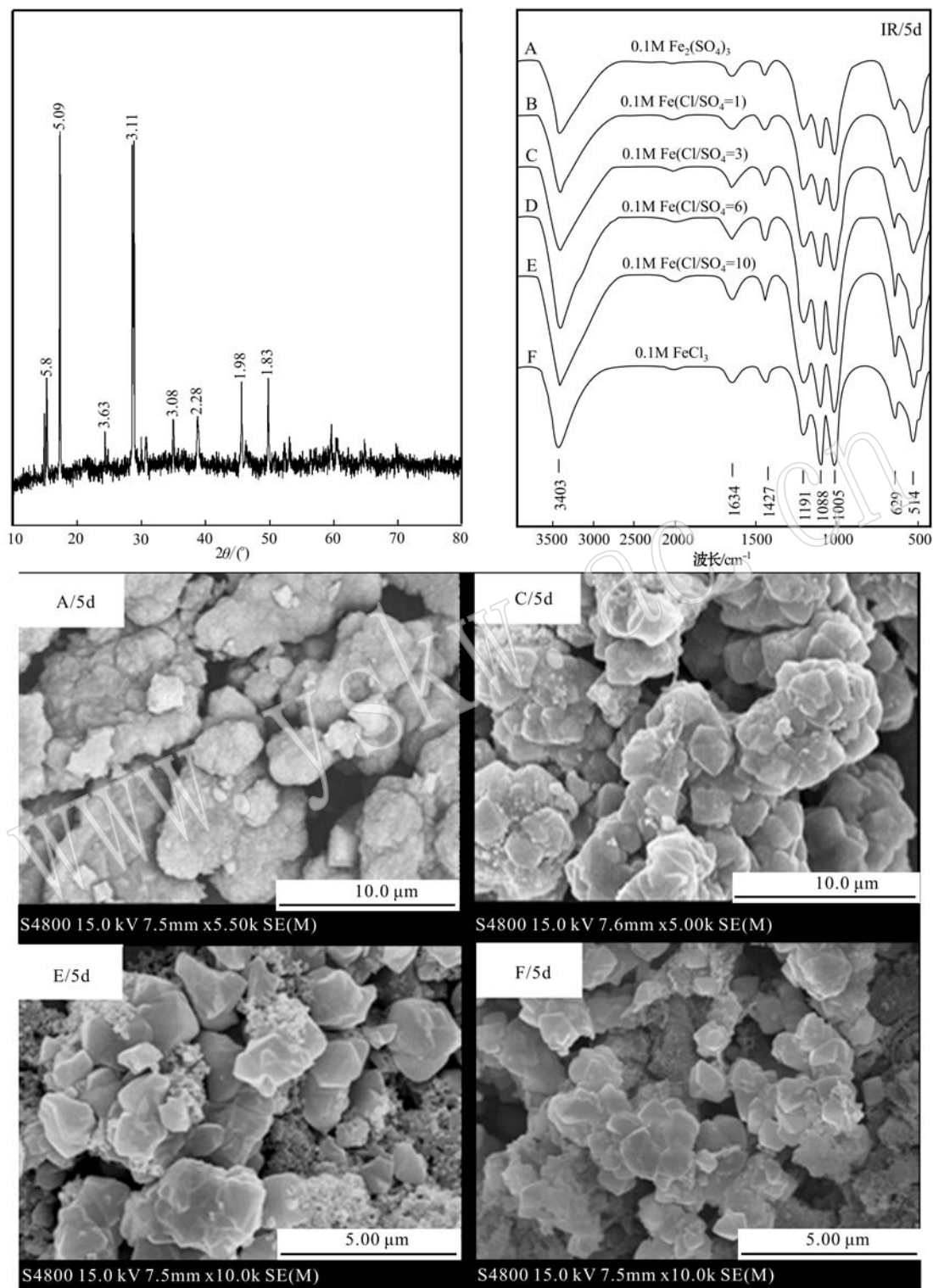


图4 外加Fe(III)盐反应溶液中形成铁矿物的XRD、IR和FESEM图

Fig. 4 XRD and IR patterns and FESEM images for the iron precipitates from reaction solutions with ferric salts

球状施威特曼石颗粒组成,且黄钾铁矾颗粒呈现聚集体形貌。随着 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比例的增加,可观察到施威特曼石向黄钾铁矾颗粒的转化明显受到抑

制;且铁矿物颗粒之间的聚集作用明显减弱;颗粒尺寸逐渐减小,其中A和C处理($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} \leq 3$)中产物颗粒的粒径尺寸约是E($\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-} = 10$)和F处理

(仅含 Cl^-) 中颗粒的 2 倍, 微米结构的“菱形”块状黄钾铁矾颗粒的粒径约为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$, 均一球状纳米施威特曼石颗粒的粒径约为 100 nm 。

2.4 外加 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐反应溶液中形成铁矿物的表征
图 5 中 2d-铁沉淀(a 处理中样品为代表样)的 XRD 明显观察到黄钾铁矾的 8 个特征峰, 对应 d 值

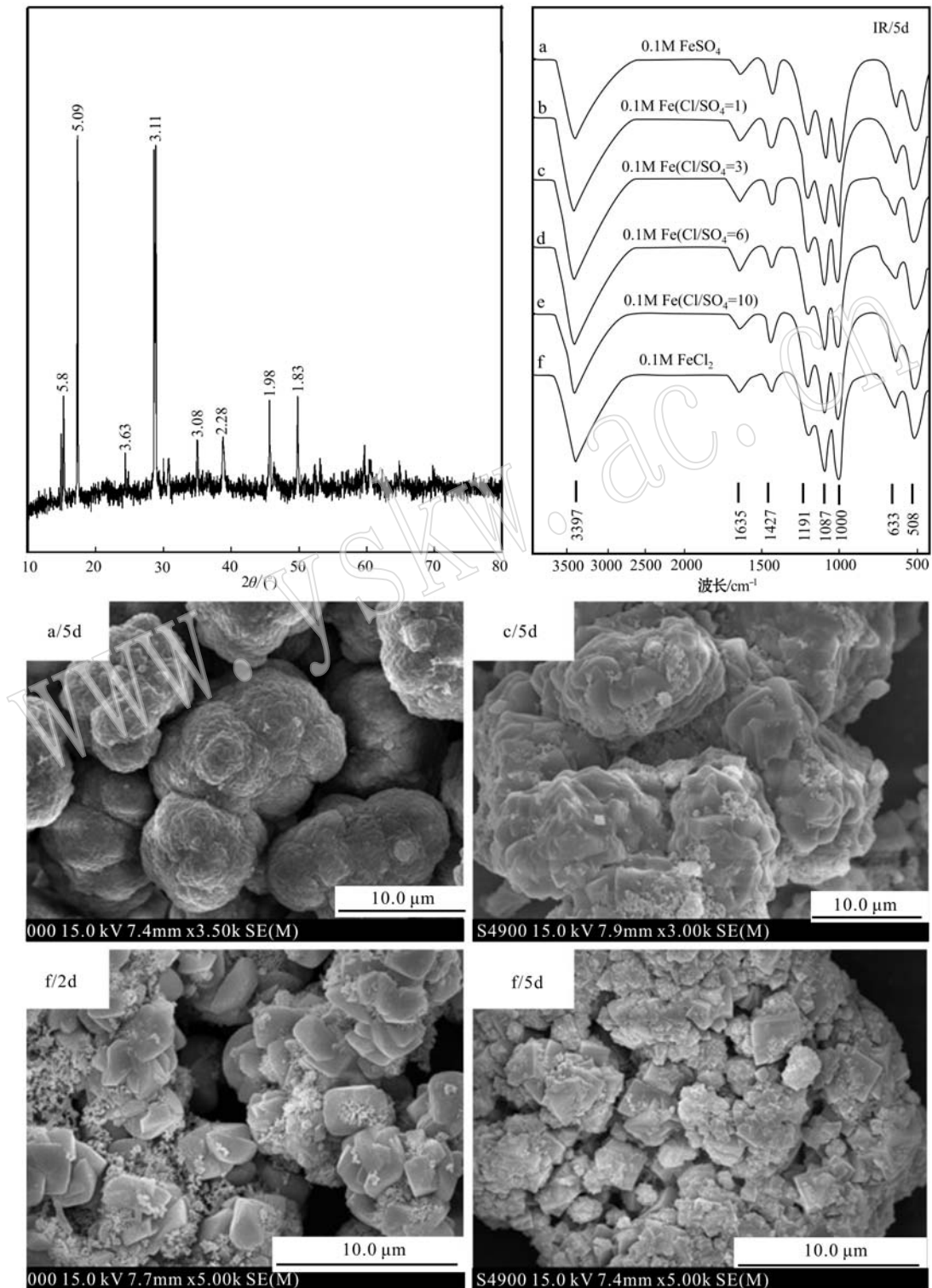


图 5 外加 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐反应溶液形成铁矿物的 XRD、FTIR 和 FESEM 图

Fig. 5 XRD and FTIR patterns and FESEM images for the iron precipitates from reaction solutions with ferrous salts

依次为 5.8、5.09、3.63、3.11、3.08、2.28、1.98 和 1.83 Å; d 值为 3.63 Å 和 3.08 Å 处也可能同时存在施威特曼石的特征峰。所有处理(a~f)中 5d-铁沉淀产物的 IR 图谱均于 3 430 ~ 3 100 cm^{-1} 、1 400 ~ 1 640 cm^{-1} 处分别出现了一OH 的伸缩振动吸收峰、H—O—H 的变形振动吸收峰; 约 1 000 ~ 1 125 cm^{-1} 处吸收峰为 SO_4^{2-} 基团的振动峰。IR 图谱 1 191 和 633 cm^{-1} 处为 SO_4^{2-} 伸缩振动峰, 1 000 cm^{-1} 处为一OH 的变形振动峰, FeO_6 的特征吸收峰位于 508 cm^{-1} 处(Xu *et al.*, 2013; Singh *et al.*, 2016), 由此得出铁沉淀中有黄钾铁矾存在。

FESEM 图为部分处理中样品的形貌图, 从图 5 中可观察到含 Fe^{2+} 的反应溶液中形成的 2d-和 5d-铁矿物颗粒由“菱形”块状黄钾铁矾颗粒(约 $\leq 1 \mu\text{m}$)和呈球状施威特曼石颗粒(约 $\leq 100 \text{nm}$)组成, 其中黄钾铁矾为主要铁沉淀产物; 施威特曼石可转化成黄钾铁矾颗粒, 进而聚集成球体大颗粒(约 $\leq 15 \mu\text{m}$)。由 5d-铁矿物的形貌图可观察到随 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比例的增加, 施威特曼石向黄钾铁矾颗粒的转化明显受到抑制, 且铁矿物颗粒之间的聚集作用明显减弱。由处理 f 中 2d-和 5d-铁矿物的颗粒形貌可观察到, 随着反应时间的延长施威特曼石会不断向黄钾铁矾转化。

3 结论

含可溶性 EPS 的 *A. ferrooxidans* 培养液各反应处理中 pH 值下降表明溶液中 OH^- 离子与 Fe^{3+} 形成了铁矿物沉淀。铁矿物产物为微米结构“针垫”聚集球状施威特曼石颗粒($\leq 1 \mu\text{m}$ 或均一的纳米球形施威特曼石颗粒($\approx 100 \text{nm}$)和大小不一的微米结构“菱形”块状黄钾铁矾颗粒(0.5 ~ 3 μm), 其中黄钾铁矾为主要的沉淀产物。随着反应时间的延长施威特曼石可转化成黄钾铁矾颗粒, 进而聚集成球体大颗粒。

所有处理所得结果均表明, *A. ferrooxidans* 培养液反应溶液中存在的可溶性 EPS 可以促进铁矿物的形成。反应溶液中的可溶性 EPS 对 Fe^{2+} 的催化氧化作用不明显; 外源 Fe 盐对铁的沉淀形成可产生轻微的促进作用, 也可以促进施威特曼石向黄钾铁矾颗粒转化。不同 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比例作用下, Cl^- 含量增加时, 施威特曼石向黄钾铁矾颗粒的转化明显受到抑制; SO_4^{2-} 含量较高时, 铁矿物颗粒紧密聚集成

球状形貌结构较明显。

References

- Boland D D, Collins R N, Miller C J, *et al.* 2014. Effect of solution and solid-phase conditions on the $\text{Fe}(\text{II})$ -accelerated transformation of ferrihydrite to lepidocrocite and goethite[J]. *Environmental Science and Technology*, 48(10): 5 477 ~ 5 485.
- Cao Y Y, Wei X, Cai P, *et al.* 2011. Preferential adsorption of extracellular polymeric substances from bacteria on clay minerals and iron oxide[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83(1): 122 ~ 127.
- Chan C S, Fakra S C, Emerson D, *et al.* 2011. Lithotrophic iron-oxidizing bacteria produce organic stalks to control mineral growth: implications for biosignature formation[J]. *The ISME Journal*, 5(4): 717 ~ 727.
- Huang S and Zhou L X. 2012. Fe^{2+} oxidation rate drastically affect the formation and phase of secondary iron hydroxysulfate mineral occurred in acid mine drainage[J]. *Materials Science and Engineering C*, 32(4): 916 ~ 921.
- Jin J and Guan Y. 2014. The mutual co-regulation of extracellular polymeric substances and iron ions in biocorrosion of cast iron pipes[J]. *Bioresource Technology*, 169(5): 387 ~ 394.
- Liang Jianru, Bai Shuangyou and Cui Chunhong. 2011. The effects of initial $\text{Fe}(\text{II})$ concentrations on the biosynthesis of schwertmannite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(6): 1 046 ~ 1 052(in Chinese with English abstract).
- Liao Y H, Zhou L X, Bai S Y, *et al.* 2009. Occurrence of biogenic schwertmannite in sludge bioleaching environments and its adverse effect on solubilization of sludge-borne metals[J]. *Applied Geochemistry*, 24(9): 1 739 ~ 1 746.
- Liu F W, Zhou J, Zhou L X, *et al.* 2015. Effect of neutralized solid waste generated in lime neutralization on the ferrous ion bio-oxidation process during acid mine drainage treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 299: 404 ~ 411.
- Liu H, Li P, Lu B, *et al.* 2009. Transformation of ferrihydrite in the presence or absence of trace $\text{Fe}(\text{II})$: the effect of preparation procedures of ferrihydrite[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(7): 1 767 ~ 1 771.
- Lu Anhuai. 2007. Mechanisms of environmental response to biomineralization[J]. *Geological Journal of China Universities*, 13(4): 613 ~ 620(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Wang Changqiu and Li Yan. 2012. Inorganic mineralization

- and its environmental effects during life activities[J]. *Science*, 64(4): 14~17(in Chinese).
- Miao H, Li J, Lin Y Q, *et al.* 2011. Characterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles prepared by transformation of $\alpha\text{-FeOOH}$ [J]. *Chinese Science Bulletin*, 56(22): 2 383~2 388.
- Singh M, Rajesh V J, Sajinkumar K S, *et al.* 2016. Spectral and chemical characterization of jarosite in a palaeolacustrine depositional environment in warkalli formation in Kerala, South India and its implications[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 168: 86~97.
- Sivkov A, Naiden E, Ivashutenko A, *et al.* 2015. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 405: 158~168.
- Tan Jianxi. 2009. Effects of extracellular polymers on leaching of chalcopyrite from *Acidithiobacillus ferrooxidans*[D]. Hunan: Central South University (in Chinese with English abstract).
- Wang M and Zhou L X. 2012. Simultaneous oxidation and precipitation of iron using jarosite immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans*, and its relevance to acid mine drainage[J]. *Hydrometallurgy*, 125~126(8): 152~156.
- Xiong Huixin and Guo Ron. 2011. Effects of chloride acclimation on iron oxyhydroxides and cell morphology during cultivation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Environmental Science and Technology*, 45: 235~240.
- Xu Yiqun, Gu Yuanyuan, Yao Ting, *et al.* 2013. Regulating formation of iron minerals by iron bacteria/EPS and its environmental significance [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 32(6): 782~788(in Chinese with English abstract).
- Xu Z Z, Liang J R and Zhou L X. 2013. Photo-Fenton-like degradation of azo dye methyl orange using synthetic ammonium and hydronium jarosite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 546(1): 112~118.
- Yan W, Liu H, Chen R, *et al.* 2015. Dissolution and oriented aggregation: transformation from lepidorocite to goethite by the catalysis of aqueous Fe(II) [J]. *RSC Advances*, 5(129): 106 396~106 399.
- Yang L, Steefel C I, Marcus M A, *et al.* 2010. Kinetics of Fe(II) -catalyzed transformation of 6-line ferrihydrite under anaerobic flow conditions[J]. *Environmental Science and Technology*, 44(14): 5 469~5 475.
- Yu R L, Zhong D L, Miao L, *et al.* 2011. Relationship and effect of redox potential, jarosites and extracellular polymeric substances in bioleaching chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 21(7): 1 634~1 640.
- Yu Yanyun. 2014. Effects of extracellular polymers on the interface of iron minerals with microorganisms[D]. Hefei: Hefei University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Yu Zhibo, Liu Yajie, Wu Jianglin, *et al.* 2016. Review on extracellular polymer substances of bacteria on bioleaching[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2: 1~6(in Chinese with English abstract).
- Zheng Huaili, Xie Liguang, Gao Chaoyong, *et al.* 2009. Study on the hydrolysis distribution of ferric saline by infrared spectrophotometry and single crystal X-ray diffraction method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 29(2): 540~543(in Chinese with English abstract).
- Zhu J Y, Gan M, Zhang D, *et al.* 2013. The nature of schwertmannite and jarosite mediated by two strains of *Acidithiobacillus ferrooxidans* with different ferrous oxidation ability[J]. *Materials Science and Engineering C*, 33(5): 2 679~2 685.

附中文参考文献

- 梁剑茹, 柏双友, 崔春红. 2011. 不同初始 Fe(II) 浓度对施威特曼石生物合成的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 30(6): 1 046~1 052.
- 鲁安怀. 2007. 生命活动中矿化作用的环境响应机制研究[J]. *高校地质学报*, 13(4): 613~620.
- 鲁安怀, 王长秋, 李 艳. 2012. 生命活动过程中无机矿化作用现象及其环境效应[J]. *科学*, 64(4): 14~17.
- 谭建锡. 2009. 胞外多聚物对嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜矿的影响初探[D]. 湖南: 中南大学.
- 徐铁群, 顾园园, 姚 婷, 等. 2013. 铁细菌胞外多聚物对铁矿物的调控形成及其环境意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 32(6): 782~788.
- 虞艳云. 2014. 胞外聚合物在含铁矿物同微生物界面过程中的作用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学.
- 余志波, 刘亚洁, 吴静琳, 等. 2016. 生物浸矿过程中细菌胞外聚合物的作用研究进展[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2: 1~6.
- 郑怀礼, 谢礼国, 高朝勇, 等. 2009. 红外光谱法及单晶 X 衍射法研究 Fe(III) 水解形态分布[J]. *光谱学与光谱分析*, 29(2): 540~543.