

文章编号: 1000- 6524 (2001) 04- 0414- 05

铁矿物形成过程中的细菌作用研究

王恩德, 王丹丽, 王毅

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110006)

摘要: 研究表明, 细菌作用下形成针铁矿、水针铁矿和赤铁矿的过程中, 细菌对矿物的作用贯穿于溶解吸附、络合、转换、结晶成核的全过程。细菌对矿物的作用具专属性。细菌作用不仅使原来矿物产生溶解、形成新矿物, 生物化学显微环境的差异也可导致生成矿物的不同。同时细菌作用对矿物晶体结构、表面性质也产生影响。

关键词: 细菌作用; 铁矿物形成; 生物结晶

中图分类号: P618. 31; Q939. 99 **文献标识码:** A

铁的氧化物、氢氧化物在自然界中广泛分布。在土壤、水体、现代沉积物中, 赤铁矿、针铁矿是主要矿物。铁矿物的变化对其所在的环境有较大的影响。在土壤、沉积物、水体中广泛存在着铁矿物的氧化还原作用和溶解作用, 从而对有机质的分解、微量元素的释放、土壤的物理化学性质等产生直接影响。广泛存在的细菌本身对铁具有富集作用, 并可使各种含铁矿物发生氧化还原作用和溶解沉淀作用, 形成不同的铁矿物并导致矿物性质的变化, 极大地影响了土壤和水体的地球化学特征。在自然体系中, 细菌与矿物的相互作用是普遍存在的, 而且对于所处环境具有重要的作用。在土壤与水体中分离出的常见细菌有硫细菌和铁细菌。硫细菌分为氧化菌和厌氧菌: 氧化菌有氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、排硫杆菌等; 厌氧菌主要是硫酸盐还原菌。铁细菌有纤毛菌属、嘉翁利氏菌等。此外厌氧和兼性菌对铁矿物具有还原作用。本文通过研究细菌作用下铁的氧化物、氢氧化物形成与转化的条件与过程, 探讨细菌与铁矿物的相互作用特征。

1 铁的氢氧化物和氧化物的矿物学特征

在表生环境中出现的铁矿物有针铁矿(α -FeOOH)、纤铁矿(γ -FeOOH)、赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)、磁赤铁矿(γ - Fe_2O_3)以及 Fe^{3+} 的无晶型或水针铁矿(Ferrihydrite)。它们的物理性质见表 1。

针铁矿是表生环境中的主要矿物, 从细菌溶液中沉淀出 3 种形态: 变胶状的致密胶体针铁矿、在电镜下呈细针状微晶簇状的粉末状针铁矿、在显微镜下呈完好的针状板片状晶体和放射状集合体的细晶质针铁矿。从分析结果看, 随着针铁矿的粒径加大, 结晶程度增高, 其差热曲线吸收热谷温度增高, 射线衍射图从圆形到尖锐峰形, 穆斯堡尔谱为六线谱, 四极分裂矩减少, 同质异能位移增加。水针铁矿以黄色黄棕色粉末状、针状出现。差热曲线上在 100 度左右有一个平缓的吸收谷, 这与失去吸附水有关。在 310~ 330 度有明显的吸收谷, 为排出结晶水所致。射线衍射图上 1.68~ 1.51 间存在多个 D 值, 红外光谱特征也区别于针铁矿, 穆斯堡尔谱数据均小于针铁矿。纤铁矿呈鳞片状, 在电镜下呈海星状。其差热曲线、红外光谱具有明显特征, 穆斯堡尔谱为双线谱是其典型特征。赤铁矿在表生环境中广泛存在, 呈棕红色的粉末状。磁铁矿在表生条件下以黑色、磁性为特征。

收稿日期: 2001- 05- 07; 修订日期: 2001- 10- 12

作者简介: 王恩德(1957-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境微生物技术、资源环境信息系统等方面的研究。

表 1 铁的氢氧化物和氧化物的物理特征
Table 1 Physical properties of iron hydroxides and oxides

矿物	差热曲线 吸热谷/ °C	红外光谱 特征波数	穆斯堡尔谱特征				光衍射值 与强度	其他物理 性质
			δ	Δ	H	谱形		
赤铁矿 [*]			0.443 ~ 0.315	0.12 ~ 0.35	507 ~ 510	六线谱		红色
α 针铁矿	315~ 400	880~ 900 785~ 800	0.36 ~ 0.41	0.22 ~ 0.47	369~ 381	六线谱	5.10~ 4.9 4.8~ 4.2 2.7~ 2.69 2.4~ 2.5 1.72~ 1.63	红棕色
水针铁矿 [*]	100~ 330	790~ 900 670	0.38 ~ 0.403	0.18 ~ 0.28	343.6	六线谱	4.16~ 4.17 2.68~ 2.7 1.44 1.69~ 1.7 1.45	黄褐色
纤铁矿 [*]	350	880~ 905 740~ 743	0.351 0.38	0.59 0.618		两线谱		红色

2 自然化学溶液中铁矿物的相互转变

铁矿物广泛分布在土壤、水体、沉积物中。含铁的矿物,如辉石、角闪石、硫化物等,在表生条件下发生风化可使铁氧化进入到表生溶液中,形成铁的氢氧化物和氧化物,主要稳定矿物是针铁矿、赤铁矿。赤铁矿在酸性条件下可生成针铁矿这一事实表明,在酸性条件下,赤铁矿发生了溶解。在硫酸盐体系中,当 $\text{pH} < 2$ 时,生成的是草黄铁矾类矿物 $\text{H}_3\text{OFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$;而在 $\text{pH} > 2$ 时,有针铁矿形成。当溶液中 SO_4^{2-} 浓度为 9.6~ 28 g/L, Fe^{3+} 浓度为 0.6~ 1 g/L 时生成的是针铁矿。采用 CaCO_3 或 NaOH 调节溶液,在酸/碱比 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{NaOH}]$ 为 0.6~ 1 时,产生针铁矿,而在中性条件下产生水针铁矿。水针铁矿在碱性条件下缓慢转化为针铁矿。

实验表明,含有铁矿物或 Fe^{3+} 的溶液中产生哪种铁的氢氧化物和氧化物,这取决于形成环境。在表生自然溶液中,赤铁矿的形成经过水针铁矿阶段。它是在 Fe^{2+} 迅速氧化过程中形成的。在 pH 较低的溶液中没有水针铁矿生成,而有纤铁矿从 Fe^{2+} 溶液中生成。在铁氧化过程中,酸性条件下 Fe^{2+} 氧化 Fe^{3+} ,以形成针铁矿为主。碱性、酸性条件下水针铁矿转化为针铁矿是在缓慢过程中进行的。赤铁矿和针铁矿可直接由含有铁的氢氧化物形成,反应速度快则形成纤铁矿。尽管赤铁矿是一个稳定矿物,在自然界仍存在针铁矿化的现象,反应式为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OOH})$ 。

3 铁矿物形成过程中的细菌作用

3.1 黄铁矿氧化过程中的细菌作用

黄铁矿在细菌条件下形成针铁矿的实验是在常温条件下进行的。黄铁矿取自天然矿物,细菌是从硫酸矿酸性矿坑水中培养分离纯化驯化的,主要为氧化亚铁硫杆菌(图 1a)。实验结果表明,细菌在 $\text{pH} = 2\sim 4$ 条件下对黄铁矿有强烈的氧化作用,形成以含硫酸铁为主的酸性溶液,通过自然沉淀形成针铁矿与黄钾铁矾,黄铁矿表面沉淀有 $\text{FeOOH} \cdot \text{S}$ 。该结果显示细菌作用可使黄铁矿表面的铁硫被细菌利用,铁先以 Fe^{2+} 形式存在,后氧化成 Fe^{3+} ,形成水针铁矿或黄钾铁矾类,后转化为 FeOOH 。在表生条件下,细菌的作用有助于针铁矿的形成,这种作用是直接的。细菌氧化的黄铁矿表面电子光谱测定表明存在 $\text{Fe} \cdot \text{S} \cdot \text{O}$,而在无菌条件下则无 O ,这说明在细菌作用下,黄铁矿表面性质发生了改变。在表生条件下,细菌作用一方

面有助于含铁矿物的溶解与新矿物的形成,化能自养型细菌氧化亚铁硫杆菌在 $\text{pH} < 4$ 时可使二价的铁氧化成三价铁形成针铁矿;另一方面细菌作用可改变黄铁矿的表面性质。

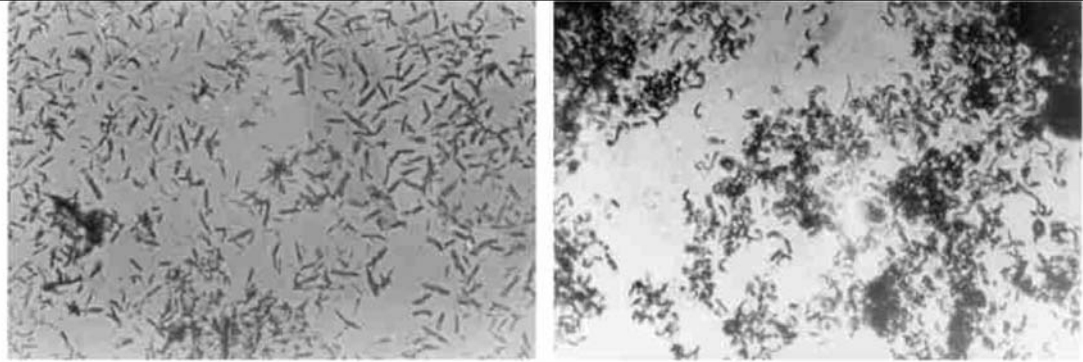


图1 氧化亚铁硫杆菌(a)与硫酸盐还原菌(b)

Fig. 1 Thiobacillus ferrooxidans (a) and desulfuricans (b)

3.2 硫酸盐还原菌形成硫化物的作用

硫酸盐还原菌可使 Fe^{2+} 形成硫化物。在含有 FeSO_4 的硫酸盐溶液中加入硫酸盐还原菌(图1b),调整 $\text{pH} = 7 \sim 8$, 置于还原条件。初始溶液中 Fe^{2+} 浓度为 360 mg/L , 7天后减少到 9.1 mg/L , 并伴有 H_2S 的产生, 10天后产生黑色沉淀 FeS 。

3.3 铁细菌作用下的铁矿物

铁细菌有 *Grenothrix*, *Gallionella*, *Spirophyllum*, *Leptothrix*, *Cladothrix* 等。*Ferrobacillus sulfoxidans* 也是一个普遍存在的自养型细菌。它们对铁具有溶解与沉淀作用。在氧化条件下, 铁细菌使 $\text{Fe} \cdot \text{Fe}^{2+}$ 迅速氧化, 形成水针铁矿、针铁矿和赤铁矿: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}^{3+} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3$ 。细菌在含铁溶液中形成沉淀的实验研究表明, 细菌作用下在弱酸性、弱碱性溶液中先形成无晶型铁氢氧化物水针铁矿, 并很快转化为针铁矿、赤铁矿。

地下管道中细菌作用产生的腐蚀和堵塞产物的鉴定显示, 在沉淀物中从管壁向外有硫化铁、赤铁矿、针铁矿及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。这种生物矿化分层显示细菌作用受微观环境差异的影响。由于细菌的氧化作用以及与管道界面的电化学反应, 造成管道腐蚀, 存在 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 生物化学腐蚀过程, 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。铁细菌在管道大量繁殖, 同时细菌分泌出粘性物质(或生物粘泥)在管道壁上聚集, 从而造成管道堵塞。石油管道的腐蚀研究结果表明, 管道中一旦存在少量的溶解氧, 腐蚀速度加快, 并有 $\text{Fe}(\text{OOH})$ 产生^[3]。由此可知, 在有氧化菌存在时, 生成产物是针铁矿系列; 在有硫酸盐还原菌存在时铁还原为硫化物。在自然条件下生物作用可以影响铁矿物转化与晶体结构变化。磁铁矿形成的生物化学条件仍需通过大量实验确定。

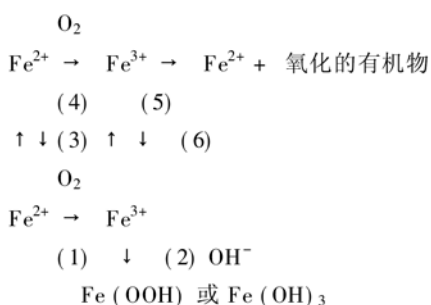
4 讨论

铁矿物是土壤、沉积物、岩石的主要组分, 铁矿物的变化对其所处环境的地球化学性质影响极大, 如对土壤肥力、有机质降解、重金属元素的吸附与释放等。矿物表面的细菌作用对于矿物结构特征、表面性质改变、矿物生物改性具有重要影响。

细菌作为自然界中最为活跃的营养, 不仅具有能量的转化传递作用, 而且对物质形态转换、晶体结构的变化产生重要影响。对于铁矿物而言, 可在微生物作用下发生黄铁矿晶体结构类型向针铁矿、赤铁矿、磁铁矿类型的转变。黄铁矿细菌氧化作用, 存在不同晶体结构导致氧化速度的差异。这种转变既有化学溶解沉淀作用, 也有细菌生物化学作用。根据现有的资料与研究结果可确定铁细菌的生长环境(图2), 从

中可判定铁细菌与相应的铁矿物之间的关系。

在细菌作用下铁的循环取决于铁细菌获得或提供氧化 Fe^{3+} 的能力, 即从铁的氧化中获得能量的能力, 生物化合物具有与细菌氧化铁作用相反的关系。在铁细菌作用下存在着以下反应:



在 pH 为中性条件时, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 形成 $Fe(OOH)$ 、 $Fe(OH)_3$ 沉淀。在有细菌存在时, 复杂反应就会出现。反应 4、5、6 就是有氧化细菌存在时的反应。在铁细菌作用过程中可调节溶液的 pH 值。 Fe^{2+} 氧化作用消耗氢离子: $Fe^{2+} + 0.25O_2 + H^+ = Fe^{3+} + 0.5 H_2O$; 但在接下来的铁的氢氧化物产物产生酸度: $Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$ 。

形成菌成铁矿物的生物化学条件表明, 存在着明显的菌生矿物的专属性。硫化细菌形成含硫矿物, 但在不同条件下形成不同结晶类型的硫矿物: 氧化亚铁硫杆菌在酸性条件下产生硫酸盐、矾类; 硫磺菌产生自然硫; 硫酸盐还原菌形成硫化物。铁细菌氧化铁矿物和含铁矿物, 也在一定条件下形成铁矿物。在有细菌参与下, 形成水针铁矿、针铁矿等矿物。水针铁矿是针铁矿、赤铁矿的过渡产物。细菌的作用有可能使水针铁矿转化为磁赤铁矿、磁铁矿。磁铁矿的微生物形成条件与生物化学作用对于认识生物磁学及其作用十分重要。同时, 细菌作用也可使磁铁矿转变为针铁矿、赤铁矿, 在微生物作用中可迁移灰色花岗岩中的磁铁矿颗粒并使之转化为赤铁矿^[4]。细菌对铁矿物的作用贯穿于溶解、结晶成核过程并对体系条件的改变产生影响。细菌作用可控制氧化速度, 加之与细菌本身产生的生物膜、细胞壁、细胞核有关的生物化学显微环境的差异可导致生成的矿物不同。运用化学物质调节 pH 的过程可用细菌作用代替。细菌对矿物表面的作用将形成活性表面, 有助于矿物改性。

细菌作用下铁矿物结晶类型为深入研究矿物生物化学作用、生物矿物、生物磁学、生物矿物表面改性提供了基础。在细菌与矿物相互作用过程中, 具有活性和不断更新作用的细菌分布在矿物表面, 形成细菌场与矿物表面场相互作用的体系。在它们接触的界面上存在电性正负、离子交换、自由基与元素的释放与吸附络合、表面性质改变等作用。应当运用表面场吸附络合理论对生物化学作用本质进行深入研究。

参考文献:

[1] 钟惠芳, 蔡文云, 李雅芹. 黄铁矿的细菌氧化作用[J]. 微生物学报, 1987, 27(3), 264~ 270.
 [2] Wang E D, Guan G Y. The mechanism of bacterial oxidation of sulfide[J]. Acta Geologica Sinica, 1994, 7(1): 31~ 42.
 [3] Ramanaidonaelt E. Hematite and goethite from duricrust developed by lateritic chemical weathering of Precambrian banded

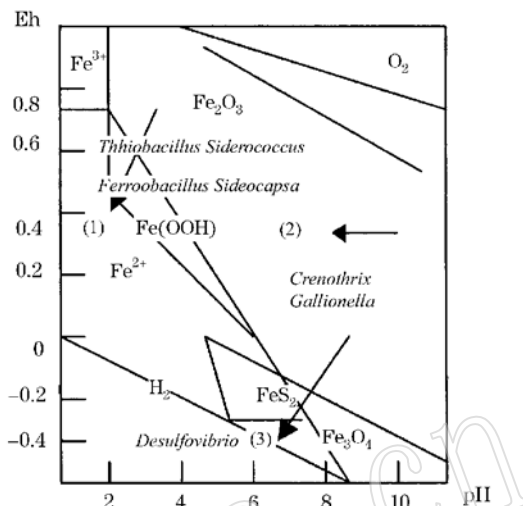


图2 铁细菌在 Eh-pH-铁稳定相图中位置

Fig. 2 The positions of iron bacteria in the Eh-pH-Fe phase

1—嗜酸的铁氧化菌有 thiobacillus 属、ferroplasma 属、Leptospirillum 属、Metallogenium 属、sulfobolus 等; 2—中性的铁细菌: leptothrix 属、siderocapsa 属、gallionella、Crenothrix 等; 3—还原铁细菌: Desulfovibrio、Bacillus、Pseudomonas、Proterus 属等

iron formations[J]. Clay and Clay Mineralogy, 1996, 44(1): 22~ 31.

- [4] Gslvez N V, Torrent J. Effect of phonsphate on the crystallization of hematite, goethite and lepidocrocite from ferrihydrite [J]. Clay and Clay Mineralogy, 1999, 147(3): 304~ 311.

A Study on the Role of Bacterial Action in the Formation of Iron Minerals

WANG En_de, WANG Dan_li and WANG Yi

(School of Resource and Civil Engineering, Northeast University, Shenyang 110006, China)

Abstract: A study of the formation of goethite, hyrigoethite and hematite under the bacterial action indicates that the bacterial action includes the whole process of solution and adsorption, complexation, transformation and crystallization- nucleation. The action of bacteria on minerals is characterized by specialization. Bacterial action not only dissolves the original minerals and form new minerals but also produces the differences in microenvironments of organic chemistry, which can help to form new different minerals. This is called organic crystallization action. At the same time, bacterial action affects the crystalline structures and the surface properties of the minerals.

Key words: bacterial action; formation of iron minerals; organic crystallization

www.yskw.ac.cn