

铁细菌胞外多聚物对铁矿物的调控形成及其环境意义

徐轶群, 顾园园, 姚 婷, 熊慧欣

(扬州大学 环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘 要: 环境介质溶液中铁的水解作用和稳定化作用主要受铁细菌及其代谢有机物质的影响。铁细菌普遍存在于自然环境中, 可利用低价铁源为自身生长所需能量。铁细菌胞外有机物的主要组分如多糖和蛋白质等可与铁结合, 并通过氧化或沉淀作用使铁稳定、沉积而形成铁矿物; 此外铁细菌胞外多聚物可催化铁的氧化或促进铁的聚集。这些生物成因铁矿物因具有良好的表面吸附与氧化还原等化学活性, 及有效固定环境中的重金属、放射性核素和催化降解有机污染物的良好环境属性, 在环境生物矿物材料和环境治理研究领域被日益重视。故本文基于铁细菌及其胞外多聚物对铁矿物矿化形成的重要调控作用, 介绍了环境中存在的铁细菌及其生物矿化特征, 重点阐述了铁细菌胞外多聚物(组分、结构及特性)及其在铁矿物矿化过程中的作用, 同时对铁细菌胞外多聚物及生物成因铁矿物的环境意义进行了概述。

关键词: 铁细菌, 胞外多聚物, 生物矿化, 铁的(氢)氧化物, 重金属

中图分类号: P579; P578.4⁺97

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0782-07

Regulating formation of iron minerals by iron bacteria/EPS and its environmental significance

XU Yi-qun, GU Yuan-yuan, YAO Ting and XIONG Hui-xin

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

Abstract: Hydrolyzation and stabilization of iron in environmental media are usually impacted by iron bacteria and their metabolization substances. Iron bacteria are commonly present in natural environments and can use ferrous iron as energy sources for their growth. Bacteria producing extracellular polymeric substances (EPS) mainly including polysaccharides and proteins can combine ferrous iron. The combined ferrous iron can further be bio-oxidized and precipitated into iron minerals. Moreover, bacteria/EPS can catalyze Fe^{2+} bio-oxidization and promote Fe assembly. The biological iron minerals have good chemical properties such as surface adsorption and oxidation-reduction, and good environmental attributes including effective fixation of heavy metals and radioactive nuclides, and catalytic degradation of organic contaminations. So these biological iron minerals play an important role in the study of environmental and biological mineral materials as well as in the treatment of polluted circumstances. Based on the key regulation action on bio-mineralization of iron by bacteria/EPS, the authors introduced iron bacteria and their biological mineralization characteristics in the environment, and mainly described the composition, structure and attribute of EPS exuded by iron bacteria as well as its key role in iron bio-mineralization. Meanwhile, the environmental significance of iron-bacteria/EPS and biogenic iron minerals was also discussed in brief.

收稿日期: 2013-07-31; 修订日期: 2013-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(40902018), 扬州大学新世纪人才基金

作者简介: 徐轶群(1974-), 男, 博士, 讲师, 主要从事环境生物学与环境材料研究, E-mail: yqxu@yzu.edu.cn; 通讯作者: 熊慧欣, 副教授, E-mail: hxxiong@yzu.edu.cn

Key words: iron bacteria; extracellular polymeric substances; bio-mineralization; iron oxyhydroxides; heavy metals

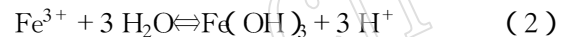
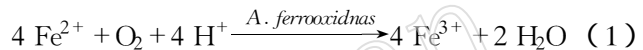
广泛存在于自然环境中的铁细菌对铁有富集作用,可使各种含铁矿物发生氧化还原作用及溶解沉淀作用,形成不同铁的矿物相并导致矿物性质发生变化,从而影响土壤、水体和矿物等的地球化学特征。富含氧化亚铁硫杆菌等铁细菌的土壤、沉积物、铁锈层等地表环境中的施威特曼石、黄钾铁矾和四方纤铁矿等矿物是生物-矿物-介质相间交互作用的重要媒介,且矿物的形成与微生物的矿化作用密切相关。近年来,随着对生物矿化的碳酸钙、磷酸钙、草酸钙、硅石类、氧化铁与硫化铁等生物矿物形态、组成、纳米结构与有机质模板作用的研究,微生物的矿化作用及其与环境矿物的交互作用越来越受到重视(崔福斋,2006;鲁安怀,2007;Wang *et al.*, 2012)。利用生物矿化原理,有机质调控合成纳米铁的(氢)氧化物也是环境材料科学研究的热点。某些特定自然环境中,微生物不仅可通过生命活动吸附、聚集、迁移和固定有害金属元素,还可参与有机矿物形成。生物成因矿物及其它成因矿物材料具有良好的表面吸附与氧化还原等化学活性,可有效固定环境中的重金属、放射性核素和催化降解有机污染物(鲁安怀,1999;周立祥,2008;熊慧欣等,2008;Jiang *et al.*, 2012)。由此,铁矿物的微生物矿化作用在地质成矿、环境科学、化学与材料合成等研究中已日益受到人们的重视。

1 自然环境中的铁细菌

铁细菌是广泛存在于自然环境中的一类重要的微生物菌群,主要包括氧化亚铁硫杆菌属(*Acidithiobacillus ferrooxidans*,简称*A. ferrooxidans*)、嘉利翁氏菌属(*Gallionella*)、纤发菌属(*Leptothrix*)、球衣菌属(*Sphaerotilus*)。铁细菌在微生物学、地质学和环境材料与工程学领域被广泛关注(孙振亚等,2007;Xiong and Guo,2011;Wang *et al.*, 2012)。铁细菌的研究对认识铁的循环、丰富微生物学内容、开发铁生物氧化工艺以及探索原始地球环境和外星生命现象均有重要意义。地壳中主要过渡金属元素铁,广泛存在于淡水、海水、沉积物和各种矿物中(Chiorse,1984),通常以无机铁化合物(分为可溶性的亚铁化合物和不溶性高铁化合物)和有机

铁化合物两种形态存在。铁细菌在 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的无机铁化合物和含铁有机物间的相互转化过程中发挥着重要作用,因亚铁盐易被微生物吸收利用,转化为含铁有机物。

铁细菌中的氧化亚铁硫杆菌为革兰氏阴性化能自养菌,适宜生长于 $20\sim 35^{\circ}C$ 的极酸性环境中,其存在于富含铁、硫元素的环境介质中,可利用低价铁源为自身生长所需能量,形成铁的氢氧化合物沉淀(如反应式(Burton *et al.*, 2008)):



在自然环境中,氧化亚铁硫杆菌广泛存在于含铁、硫的酸性矿山废水中,为主要的浸矿菌种,广泛应用于低品位铜矿、铀、金、锌、钴等矿的生产(柳建设等,2006)。另一方面,氧化亚铁硫杆菌等铁细菌及其生物成因矿物在环境矿物材料和环境治理等研究领域亦日益为人们所关注,具有良好的应用前景(Burton *et al.*, 2012;Zhu *et al.*, 2013)。

2 铁细菌生长环境中铁的生物矿化

2.1 生物矿化作用

普遍存在于自然界环境中的生物成因矿物为生物系统体内通过生化过程聚集形成的各种无机化合物,其组成及晶体结构与岩石圈中所含的对应矿物相似。这些无机物与蛋白质、多糖等有机分子构成生物矿化组织(或称生物硬组织)后,具有特殊的理化性质和生物功能。生物成因矿物形成过程中的生物矿化作用是指一定条件下存在于生物体不同部位的各种成矿作用方式,可分为生物诱导作用和生物控制作用。生物诱导作用是指生物的生命活动与周围环境相互作用而引起的矿化作用,生物控制作用是指由生物生命活动引起,并在生物控制下有机物质的成矿作用(戴永定等,1994)。如化能自养型铁细菌(氧化亚铁硫杆菌)可以通过氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 以获得自身生长所需的能源物质,在其代谢过程中形成的二次高铁矿如施威特曼石、四方纤铁矿、针铁矿和黄钾铁矾等是吸附污染物的良好环境矿物材料(周立祥,2008;Xiong *et al.*, 2008a)。

2.2 铁细菌生长过程中铁矿物的形成

铁的生物矿化作用及其相关细菌一直被人们广泛研究 (Maeda *et al.*, 1992; Fortin and Langley, 2005; Eric and Steven, 2008)。从古代的大型铁矿床到现代的热泉等沉积富铁矿层,其中包括钢材腐蚀层及海洋、湖泊、酸性矿山废水等沉积物铁的矿化物,如 Burton 等 (2008) 对酸性矿山废水排泄系统中由嗜酸性氧化亚铁硫杆菌矿化而成的施威特曼石等铁矿物的矿相特征、组成及相转化等进行了详细研究;从趋磁细菌到高等动物细胞体内的纳米磁铁矿,磁铁矿的矿化形成和形貌结构均受趋磁性细菌体内磁体囊泡和磁体隔膜 (主要成分为蛋白质) 的调控 (Faivre and Schüller, 2008), 以上众多研究表明铁的微生物矿化作用具有普遍性和多样性以及有机分子调控的精巧与复杂性。

铁的矿化物及铁细菌的研究表明,铁在水溶液中的水解作用和稳定化作用主要受铁细菌及其代谢有机物质的影响,铁细菌胞外有机物可与铁结合,并通过氧化或沉淀作用使铁稳定、沉积而形成铁矿物;此外铁细菌可催化铁的氧化或促进铁的聚集。在富含 SO_4^{2-} 、 H^+ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的酸性矿山废水中,不同 pH 值条件下 $\text{Fe}(\text{II})$ 易被 *A. ferrooxidans* 氧化形成施威特曼石和针铁矿等混合相铁矿物 (Jönsson and Lövgren, 2006), 但在此体系中,有关细菌代谢产物与铁矿物形成及其产物结构形貌的关系尚缺乏报道。不过在生物浸矿研究中发现, *A. ferrooxidans* 细胞分泌的胞外多聚物在“微生物-矿物”界面间起着极为重要的作用,其主要成分为脂多糖和外膜蛋白。Chan 等 (2004) 研究发现,海洋环境中嘉利翁氏菌 (*Gallionella*) 和纤发菌 (*Leptothrix*) 细胞表面突出的细丝状聚合物海藻胶质 (*alginate*) 酸性多糖可作为空间定位模板诱导和调控 $\beta\text{-FeOOH}$ 晶体形成,即 Fe^{2+} 在细胞表面或细胞附近被氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 与海藻胶质作用脱去 1 个 H^+ 生成 $\beta\text{-FeOOH}$ 晶体,聚合成纤维细丝状高倍透射电镜形貌结构。铁矿物的研究目前主要集中在矿化物的结晶态、微结构,矿化物在生物体内的位置及其生物功能等的表征上,有关铁矿物的生物合成、矿化物晶态之间的转化机制等相关研究尚需深入展开。

近年来,铁矿物的生物合成引起了科研者的关注。孙振亚等 (2007) 研究发现,在含尿素/Stoke 培养基的近中性铁溶液中,球衣菌可将 Fe^{3+} 矿化形成针铁矿,但培养基中营养物质对矿化产物形貌结构

等会产生一定的影响。Wang 等 (2006) 先后利用嗜酸性 *A. ferrooxidans* 细胞在富含 SO_4^{2-} 的亚铁溶液中合成了以施威特曼石或黄铁矿为主要相的铁矿物,最近 Xiong 等 (2008b, 2011) 也利用该方法在富含 Cl^- 的亚铁溶液中合成了良好结晶型的四方纤铁矿和不同形貌的非结晶型施威特曼石。上述研究利用 *A. ferrooxidans* 具有较长的生命周期和其休止细胞具有氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} 的能力,在酸性亚铁溶液中合成了铁的氢氧化合物,在该排除培养液营养物质干扰系统中,发现反应溶液中阴、阳离子均会对矿化产物形貌和晶型结构产生影响。正因生物体系和生命活动过程极端复杂,开展有机质对生物矿化的作用影响等相关研究倍受关注,这些研究结果可揭示环境生物系统内生物功能有机分子对生物矿物的调控机理。

2.3 有机质调控铁矿物的形成

随着生物矿化研究工作的开展,在充分比较生物矿物和纯矿物的形成过程及晶体结构的基础上进一步认识到,有机基质在有机/无机界面的分子识别、晶体的成核和生长及微结构有序组装等方面起着关键作用。因此,调控铁的矿化过程的生物细胞分泌的有机基质 (如细菌代谢产生胞外多聚物等产物,其主要成分为多糖和蛋白质) 已被认为是极为重要的生物矿“活性剂”。近年来,有关生物有机质用以调控合成其他矿物材料和铁的 (氢) 氧化物等研究已成为关注的热点课题 (孙振亚等, 2006; 熊慧欣等, 2009)。此外,在生物浸矿中有着重要作用的 *A. ferrooxidans* 胞外多聚物,其生物有机质分子结构的研究已引起了人们的关注 (Tilman *et al.*, 1998)。最近,孙振亚等 (2006) 根据球衣菌矿化形成针铁矿的特征,利用葡聚糖的调控作用在近中性 Fe^{3+} 溶液中合成了 FeOOH , 并阐述了其晶态转化过程。近年来,有机基质多糖、蛋白质等对 FeOOH 成核、生长的调控作用机理和矿化物晶态之间的转化机制及铁细菌细胞分泌的胞外多聚物的结构组分和环境工程意义,日益成为研究热点。

3 铁细菌胞外多聚物及其环境工程意义

富含铁土壤和水体等环境中的铁细菌,可利用低价铁源为自身生长所需能量,形成铁的 (氢) 氧化物沉淀及胞外多聚物等代谢产物。铁细菌生长代谢过程中,菌细胞及其分泌胞外多聚物 (亦可称胞外

聚合物, Extracellular Polymeric Substances, EPS)对铁矿物的矿化形成起着重要的调控作用。铁矿物产物可有效吸持和固定污染环境中的重金属元素和富营养化元素。废水处理工程环境中的胞外多聚物由于其复杂组分和空间结构,通常具有吸附、絮凝、生物降解、亲水/疏水等环境作用。

3.1 细菌胞外多聚物的组分、结构及特性

废水处理研究表明,水体环境中细菌分泌的胞外多聚物为溶于水或粘附于细胞表面的一种复杂高分子聚合物(Morgan *et al.*, 1990)。胞外多聚物组分主要为多糖、蛋白质、核酸、糖醛酸和腐殖酸等,其中多糖是由糖苷键结合而形成链状聚合糖高分子碳水化合物(单糖个数 >10),通式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。胞外蛋白是由多种氨基酸经肽链组合而成的,它具有复杂的分子结构和空间结构。胞外多聚物的结构如图 1 所示,分为紧密黏附 EPS(TB-EPS, 接壤层 TB, 为包裹在细胞外侧及细胞群体内侧的部分)和松散附着 EPS(LB-EPS, 松散层 LB, 为水溶性胶体部分),还有的游离在细胞生长介质中(Ortega-Morales *et al.*, 2007)。

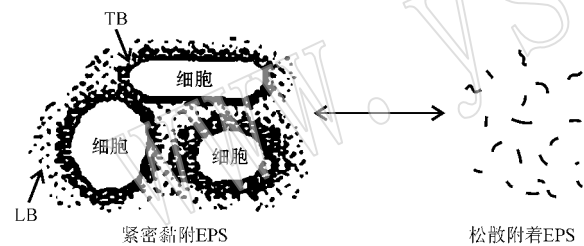


图 1 胞外多聚物的结构

Fig. 1 Structure of the extracellular polymeric substances

紧密粘附于细胞表面的 EPS,利于细菌在极端环境中生长,可为其提供 C 和 N 等营养物质。众多研究表明,胞外多聚物的空间分布结构可促进细胞和硫化物间的接触,为细胞提供能量,在有机薄膜和细菌基质相互作用中起着至关重要的作用(Angelas *et al.*, 2008)。胞外多聚物组分的多样性是影响微生物群体传质、表面特征、吸附能力、微生物的聚集能力等性质的主要原因,如 EPS 中的多糖与蛋白质可为金属离子提供吸附位点(Sheng *et al.*, 2010)。

细菌生长及其代谢产物易受外界环境介质 pH 值、氧化还原电位、溶解氧等条件的影响。在低电位环境介质中,细菌生长适应期缩短,对数生长期细胞代谢产生的胞外多聚物螯合 Fe^{3+} 能力增强;在高电位环境介质中,胞外多聚物对细菌具有保护作用(O-

moike and Chorover, 2004)。另外,影响细菌胞外多聚物形成因素通常还有培养基类型、N 和 P 元素的含量、C/N 比、细胞生长阶段、金属离子含量、氧气量等(Tilman *et al.*, 1998)。

3.2 细菌胞外多聚物的环境工程意义

废水处理环境中的胞外多聚物因具有复杂组分和空间结构,及吸附、絮凝、生物降解、亲水/疏水等功能属性,被广泛应用于工业生产、医学和环境领域,如凝胶剂、控制药物释放的亲水物质、重金属的吸附剂和污水处理中生物絮凝剂,还可促进微生物矿化形成的环境矿物材料。

在膜生物反应器(MBR)和污水生物处理过程中,微生物产生的胞外多聚物可形成高度水化的三维凝胶状带电絮凝体基质,将微生物包裹在其中形成活性污泥生物絮凝体(Rudd *et al.*, 1983; Jensen and Webb, 1995)。该体系中的胞外多聚物是决定 MBR 和污水生物处理过程中生物絮凝体物化性质及生物性质的关键因素。

此外,细菌生长介质包含的胞外多聚物对铁的(氢)氧化物等矿物沉淀的形成具有重要的调控作用。在铁细菌矿化过程中,胞外聚合物中的有机质(多糖和蛋白质)可调控 Fe^{2+} 形成铁的氢氧化化合物矿物沉淀,并能吸持和固定环境中富营养化元素和污染金属元素,以缓解环境污染、固化土壤和净化环境等。Yu 等(2011)研究发现,在浸出黄铁矿过程中嗜酸性氧化亚铁硫杆菌产生的胞外多聚物可通过絮凝黄钾铁矾延缓污染。

4 细菌胞外多聚物在铁矿物矿化过程中的作用

天然环境中生物矿物形成的影响因素极其复杂,其中表生环境中的铁细菌在矿物矿化形成过程中起着极为重要的作用(Gehrke *et al.*, 1998; 王静梅等, 2002; 欧阳健明, 2005)。铁细菌细胞分泌的胞外聚合物中的生物大分子如多糖和蛋白质等可视作为生物矿化的主要调控因子。Corstjens 和 Vrind(1992)曾从一种铁细菌中(纤发菌 *L. Discophora* SS-1)分离出一种蛋白质(分子量约为 150 ku),鉴定为铁的氧化活性因子。Pierrest 等(1990)观察到石鳖齿片中针铁矿周围存在以多糖为主要成分的有机纤维。纳米铁的氢氧化合物形成的水体沉积物中也存在大量铁细菌体外代谢物(Aizenberg *et al.*,

1999)。铁细菌生长过程中产生的各种有机化合物可与铁结合,促进铁氧化与稳定矿物沉淀的形成。研究发现,于高倍分辨电镜观察下的铁细菌细胞壁上的结晶纳米针铁矿及海洋软体动物齿舌有针铁矿和纤铁矿的矿化,均有多糖有机基质参与,如针铁矿-EPS 红外谱图显示其含有 P-O-Fe 键。Tilman (1998)和 Yuan 等(2011)用气相色谱-质谱(GC-MS)和核磁共振(NMR)分析了铁细菌中 EPS 组成,它的主要组分是由鼠李糖、海藻糖、葡萄糖、半乳糖或糖醛酸等组成的多糖及蛋白质, EPS 具有亲/疏水性能也是因其组分中含糖肽链和亲/疏水基团。

多糖和蛋白对纳米铁矿物环境材料的调控形成,成为近年科研者们关心的热点问题。黄江波(2006)以葡聚糖、壳聚糖、羧甲基壳聚糖、明胶 4 种生物大分子为有机基质,在常温中性条件下模拟铁生物矿化实验研究了氢氧化铁凝胶生物矿化行为及其机理。结果表明,生物有机基质可通过选择成核和相变调控矿化产物的晶体类型、形貌、性质及生长方式。不同的多糖或蛋白质具有不同的活性功能团,它们能够作为成核位点吸引 Fe^{3+} 与之发生配位作用,在有机质蛋白组装形成的分子结构中成核结晶,并有一定取向生长。可见,多糖和蛋白质的分子结构及其性质在矿化过程中发挥了重要的作用,多糖和蛋白对纳米铁的氢氧化合物等环境矿物材料的调控作用机理的研究亦显得尤为重要。

5 生物成因铁矿物对环境介质中污染物的去除

随着环境科学的发展,人们开始认识到矿物的另一个重要特性——环境属性。广泛分布于自然界的无机矿物的环境自净化功能已引起了人们的重视。环境矿物材料即指由矿物及其改性产物组成的与生态环境具有良好协调性或直接具有防治污染和修复环境功能的一类矿物材料,它是生物学、地球化学、矿物学、矿物加工、材料学和环境科学多学科交叉的一个新兴研究方向。铁的(氢)氧化物普遍存在于不同水体、土壤和沉积物等环境中,具有稳定的化学性质和较高的比表面积,它可与环境中金属离子、有机质和微生物发生交互作用,是一种具有良好环境相容性的吸附材料。近十年来,国内外众多学者对铁的氢氧化物的环境应用研究尤为关注。如 Deliyanni 等(2003)和 Lazaridis 等(2005)发现化学合

成的四方纤铁矿吸附剂对水中重金属砷和铬的去除率分别高达 $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Jönsson 等(2005)报道酸性矿山废水中的施威特曼石具有很好的钝化环境中重金属离子的能力。四方纤铁矿和施威特曼石等生物成因矿物普遍存在于土壤、沉积物、矿物、铁锈层等地表环境和生物有机体中,是生物-矿物-水相间交互作用的重要媒介。Karathanasis 和 Thompson(1995)曾报道富含 *A. ferrooxidans* 酸性矿山废水人工湿地中形成的施威特曼石等铁矿物含有四方纤铁矿相。结构相似的施威特曼石 [Schwertmannite, $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x$] 和四方纤铁矿 [Akaganéite, $Fe(OH)_{1-x}Cl_x$], 与铁的氢氧化物中的其它矿相比较,具有特殊的隧道结构。其隧道分别由 Cl^- 和 SO_4^{2-} 所占据(Bigham *et al.*, 1990; Schwertmann and Cornell, 2000),隧道中阴离子易与介质中的污染元素或基团进行交换,从而可衰减环境中的相关污染物。

随着自然环境中铁细菌、生物矿化作用、生物成因铁矿物的形成及其环境意义的不断研究,其间的相互关系及作用的探讨亦日益被重视。广泛存在于表生环境中铁的(氢)氧化合物是生物-矿物-介质相间交互作用的重要媒介,其在自然形成过程中可共沉淀和吸附环境介质中的污染物质。铁细菌生长环境中,菌细胞或胞外多聚物有机质与无机矿物离子相互作用的铁矿物产物常表现为特定的形貌结构,因而,不仅铁的(氢)氧化物的生物矿化成为矿物学、环境科学和微生物学等地球科学领域研究的重要对象,而且铁细菌胞外多聚物的结构组成及其对生物矿物的调控形成等相关研究在地球科学领域亦具有深远的环境意义。

References

- Aizenberg J, Black A J and Whitesides G M. 1999. Control of nucleation by patterned self-assembled monolayers[J]. *Nature*, 398: 495~498.
- Angeles A, Souza-Egipsy V, Martin-Uriz P S, *et al.* 2008. Extracellular matrix assembly in extreme acidic eukaryotic biofilms and their possible implications in heavy metal adsorption[J]. *Aquatic Toxicology*, 88: 257~266.
- Bigham J M, Schwertmann U, Carlson L, *et al.* 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2743~2758.

- Burton E D , Bush R T and Sullivan L A. 2008. Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron-and organic-rich acid-sulfate soil [J]. *Chemical Geology* , 253 : 64~73.
- Burton E D , Johnston S G , Kraal P , *et al.* 2012. Sulfate availability drives divergent evolution of arsenic speciation during microbially mediated reductive transformation of schwertmannite [J]. *Environmental Science and Technology* , 47 : 2 221~2 229.
- Chan C S , Stasio G D , Welch S A , *et al.* 2004. Microbial polysaccharides template assembly of nanocrystal fibers [J]. *Science* , 303 : 1 656~1 658.
- Chiorse W C. 1984. Biology of iron-depositing and manganese depositing bacteria [J]. *Annal Review of Microbiology* , 38 : 515~550.
- Corstjens P and Vrind J. 1992. Enzymatic iron oxidation by *Leptothrix discophora* : identification of an iron-oxidizing protein [J]. *Applied and Environmental Microbiology* , 58 : 450~454.
- Cui Fuzhai. 2006. *Biom mineralization* [M]. Beijing : Tsinghua University Press (in Chinese).
- Dai Yongding and Wang Jiazhen. 1994. *Biological Mineralogy* [M]. Beijing : Petroleum Industry Press (in Chinese).
- Deliyanni E A , Bakoyannakis D N , Zouboulis A I , *et al.* 2003. Sorption of As(V) ions by akaganéite-type nanocrystals [J]. *Chemosphere* , 50 : 155~163.
- Eric S T and Steven K L. 2008. Thickness and surface density of extracellular polymers on *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Applied and Environmental Microbiology* , 74 : 309~311.
- Faivre D and Schüler D. 2008. Magnetotactic bacteria and magnetosomes [J]. *Chemical Reviews* , 108 : 4 875~4 898.
- Fortin D and Langley S. 2005. Formation and occurrence of biogenic iron-rich mineral [J]. *Earth-Science Reviews* , 72 : 1~19.
- Gehrke T , Telegdi J , Thierry D , *et al.* 1998. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching [J]. *Applied and Environmental Microbiology* , 64 : 2 743~2 747.
- Huang Jiangbo. 2006. Study on the effect of polysaccharide and protein modulating the biomineralization of iron mineral [D]. Wuhan University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Jensen A B and Webb C. 1995. Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans* : a review [J]. *Process Biochemistry* , 30 : 225~236.
- Jiang D J , Li Y , Wu Y , *et al.* 2012. Photocatalytic reduction of Cr(VI) by small molecular weight organic acids over schwertmannite [J]. *Chemosphere* , 89 : 832~837.
- Jönsson J , Persson P , Sjöberg S , *et al.* 2005. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage : phase transformation , sulphate release and surface properties [J]. *Applied Geochemistry* , 20 : 179~191.
- Jönsson J and Lövgren L. 2006. Precipitation of secondary Fe(III) minerals from acid mine drainage [J]. *Applied Geochemistry* , 21 : 437~445.
- Karathanasis A D and Thompson Y L. 1995. Mineralogy of iron precipitates in a constructed acid-mine drainage wetland [J]. *Soil Science Society of America Journal-Abstract* , 59 : 1 773~1 781.
- Lazaridis N K , Bakoyannakis E A and Deliyanni E A. 2005. Chromium (VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite [J]. *Chemosphere* , 58 : 65~73.
- Liu Jianshe , Wang Zhaohui , Gen Meimei , *et al.* 2006. Progress in the study of polyphase interfacial interactions between microorganism and mineral in biohydrometallurgy [J]. *Mining and Metallurgical Engineering* , 26 : 40~44 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil , water and air [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 18 : 292~301 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2007. Mechanisms of environmental response to biomineralization [J]. *Geological Journal of China Universities* , 13 : 613~620 (in Chinese with English abstract).
- Maeda Y , Matsuo Y , Sugihara S , *et al.* 1992. Mössbauer studies of first-stage corrosion products on iron powder and corrosion products on highly corroded nail [J]. *Corrosion Science* , 33 : 1 557~1 567.
- Morgan J W , Forster C F and Evison L. 1990. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges [J]. *Water Research* , 24 : 743~750.
- Omoike A and Chorover J. 2004. Spectroscopic study of extracellular polymeric substances from *Bacillus subtilis* : Aqueous chemistry and adsorption effects [J]. *Biomacromolecules* , 5 : 1 219~1 230.
- Ortega-Morales B O , Santiago-García J L , Chan-Bacab M J , *et al.* 2007. Characterization of extracellular polymers synthesized by tropical intertidal biofilm bacteria [J]. *Applied Microbiology* , 102 : 254~264.
- Ouyang Jianming. 2005. The growth of biomineral crystals modulated by self-assembled monolayers [J]. *Progress in Chemistry* , 17 : 563~572 (in Chinese with English abstract).
- Pierrest T G , Kim K S and Webb J. 1990. Biomineralization of iron : Mössbauer spectroscopy and electron microscopic studies of the low phosphorus content ferritic cores from the chiton A and limpet P laticostat [J]. *Inorganic Chemistry* , 29 : 1 870~1 874.
- Rudd T , Sterritt R M and Lester J N. 1983. Extraction of extracellular polymers from activated sludge [J]. *Biotechnology Letters* , 5 : 327~332.
- Schwertmann U and Cornell R M. 2000. *Iron Oxides in the Laboratory : Preparation and Characterization* [M]. Wiley-VCH : Weinheim.
- Sheng Guoping , Yu Hanqing and Li Xiaoyan. 2010. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems : A review [J]. *Biotechnology Advances* , 28 :

- 882~894.
- Sun Zhenya and Huang Jiangbo. 2006. Effect of dextran on the crystallization of ferric hydroxide[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 22 : 171~177(in Chinese with English abstract).
- Sun Zhenya, Liu Jian, Huang Jiangbo, *et al.* 2007. Effect of *Sphaerotilus* modulating the biomineralization of goethite in the system with urea substrate/stoke substrat[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 3 : 56~59(in Chinese with English abstract).
- Tilman G, Judit T, Domimigque T, *et al.* 1998. Importance of Extracellular Polymeric Substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for Bioleaching[J]. *Applied and Environment Mental Microbiology*, 2 743~2 747.
- Wang H M, Bigham J M and Tuovinen O H. 2006. Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in the presence of acidophilic iron-oxidizing microorganisms[J]. *Materials Science and Engineering : C*, 26 : 588~598.
- Wang Jingmei and Yao Songnian. 2002. The study of mimetic biomineralization of calcium carbonate in some amino acid system[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 18 : 249~254(in Chinese with English abstract).
- Wang X, Li Y, Lu A H, *et al.* 2012. Bacterially induced mineralization of jarosite and schwertmannite assisted by a photochemical pathway [J]. *Geomicrobiology Journal*, 29 : 206~212.
- Xiong H X, Liao Y H, Zhou L X, *et al.* 2008a. Biosynthesis of nanocrystal akaganéite from FeCl_2 solution oxidized by *Acidithiobacillus ferrooxidans* cell[J]. *Environmental Science and Technology*, 42 : 4 165~4 169.
- Xiong H X, Liao Y H and Zhou L X. 2008b. Influence of chloride and sulfate on formation of akaganéite and schwertmannite through ferrous biooxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* cell[J]. *Environmental Science and Technology*, 42 : 8 681~8 696.
- Xiong H X and Guo R. 2011. Effects of chloride acclimation on iron oxyhydroxides and cell morphology during cultivation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Environmental Science and Technology*, 45 : 235~240.
- Xiong Huixin and Zhou Lixiang. 2008. Synthesis of iron oxyhydroxides of different crystal forms and their roles in a dsorption and removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27 : 559~566(in Chinese with English abstract).
- Xiong Huixin and Zhou Lixiang. 2009. Preparation of nanocrystalline goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) by gel-network precipitation method and spectral properties[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 29 : 1 590~1 594(in Chinese with English abstract).
- Yu R L, Zhong D L, Lei M, *et al.* 2011. Relationship and effect of redox potential jarosites and extracellular polymeric substance in bioleaching chalcocopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 75 : 6 429~6 438.
- Yuan S J, Sun M, Sheng G P, *et al.* 2011. Identification of key constituents and structure of the extracellular polymeric substances excreted by bacillus megaterium TF10 for their flocculation capacity [J]. *Environmental Science and Technology*, 45 : 1 152~1 157.
- Zhou Lixiang. 2008. Biogenic iron oxyhydroxide fate and iron oxyhydroxide occurring in acidmine drainage and their environmental engineering implications[J]. *Earth Science Frontiers*, 15 : 74~82(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, Materials for Biological Applications*, 33 : 2 679~2 685.

附中文参考文献

- 崔福斋. 2006. 生物无机化学 [M]. 北京 : 清华大学出版社.
- 戴永定, 王家珍. 1994. 生物矿物学 [M]. 北京 : 石油工业出版社.
- 黄江波. 2006. 多糖/蛋白质调控纳米铁矿物生物矿化作用机理研究 [D]. 武汉理工大学.
- 柳建设, 王兆慧, 耿梅梅, 等. 2006. 微生物浸出中微生物-矿物多相界面作用的研究进展 [J]. *矿冶工程*, 26 : 40~44.
- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 18 : 292~300.
- 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 : 613~620.
- 欧阳健明. 2005. 自组装膜调控下生物矿物晶体的生长 [J]. *化学进展*, 17 : 189~198.
- 孙振亚, 黄江波. 2006. 葡聚糖分子对氢氧化铁矿化结晶的调制作用 [J]. *物理化学学报*, 22 : 171~177.
- 孙振亚, 刘健, 黄江波, 等. 2007. 尿素/Stoke 体系球衣菌对针铁矿生物矿化的调制作用 [J]. *武汉理工大学学报*, 3 : 56~59.
- 王静梅, 姚松年. 2002. 壳聚糖-氨基酸体系中碳酸钙模拟生物矿化的研究 [J]. *无机化学学报*, 18 : 249~254.
- 熊慧欣, 周立祥. 2008. 不同晶型羟基氧化铁(FeOOH)的形成及其在吸附去除 Cr(VI) 上的作用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 27 : 559~566.
- 熊慧欣, 周立祥. 2009. $\alpha\text{-FeOOH}$ 纳米微粒的凝胶网络沉淀法制备及光谱性质 [J]. *光谱学与光谱分析*, 29 : 1 590~1 594.
- 周立祥. 2008. 酸性矿山废水中生物成因次生高铁矿物的形成及环境工程意义 [J]. *地学前缘*, 15 : 74~82.