

# *A. ferrooxidans* 培养过程中 Al/Fe(摩尔比)对铁矿物形成产物的影响

姜艾伶, 刘佳欣, 熊慧欣, 程琳, 齐维毅

(扬州大学 环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

**摘要:** 主要研究了磷酸铝( $\text{AlPO}_4$ )的加入量对氧化亚铁硫杆菌 HX3 培养液中铁矿物形成的影响, 并对相应沉淀产物进行了结构表征分析。结果表明,  $\text{AlPO}_4$  的加入对细菌培养过程中  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化无明显影响, 但可促进  $\text{Fe}^{3+}$  的水解和初始铁矿物相的形成, 也可加速黄钾铁矾的转化形成。Al/Fe(摩尔比)为 0.04~1 的培养液中主要形成产物为施威特曼石和黄钾铁矾; Al/Fe 为 0.4 和 1 时另有磷酸铁矿形成。较高的 Al/Fe 比值和磷酸根含量有利于磷酸铁矿的形成。

**关键词:** 生物矿化; 铁矿物; 氧化亚铁硫杆菌; Al/Fe(摩尔比); 表征

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)06-0782-07

## The effect of Al/Fe mole rates on iron mineral products formed during the cultivation process of *A. ferrooxidans*

JIANG Ai-ling, LIU Jia-xin, XIONG Hui-xin, CHENG Lin and QI Wei-yi

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

**Abstract:** In this paper, the authors studied the effect of  $\text{AlPO}_4$  content on the formation of iron minerals in the cultures of *A. ferrooxidans* HX3, and characterized and analyzed the structures of the obtained corresponding precipitate products. The results showed that the addition of  $\text{AlPO}_4$  had little effect on  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation during bacterial cultivation, but it could promote  $\text{Fe}^{3+}$  hydrolysis and formation of the initial iron mineral phase and accelerate transformation of jarosite. Under the higher Al/Fe mole rates of 0.04~1, schwertmannite and jarosite could be formed. Also, iron phosphate could be formed in cultures with Al/Fe mole rates of 0.4 and 1. The higher Al/Fe mole rate and phosphate content are conducive to the formation of iron phosphate.

**Key words:** bio-mineralization; iron minerals; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; Al/Fe mole rate; characterization

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China(41472034); Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20191444); Yangzhou University Academic Science and Technology Innovation Fund for College Students(x20180477, x20180474)

铁矿物中的施威特曼石及相关相通常易形成于富含 Fe、S 和氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferro-*

*oxidans*, 简称 *A. ferrooxidans*) 的酸性天然和工程环境介质中 (Chi *et al.*, 2006; Burton *et al.*, 2008; Liao

收稿日期: 2018-12-21; 接受日期: 2019-09-29; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金(41472034); 江苏省自然科学基金项目(BK20191444); 校大学生学术科技创新基金资助项目(x20180477, x20180474)

作者简介: 姜艾伶(1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事生物矿化与环境材料研究, E-mail: 13040286378@163.com; 通讯作者: 熊慧欣, 副教授, E-mail: hxxiong@yzu.edu.cn。

*et al.*, 2009), 这些生物成因铁矿物可有效钝化介质中的重金属等污染物(Bigham *et al.*, 1994)。如富含—OH、 $\text{SO}_4^{2-}$ 基团的施威特曼石和黄钾铁矾可通过离子交换和表面络合等有效去除介质中的 As、Cr、Pb 和 Cu 等有毒元素(刘欢等, 2011; Song *et al.*, 2015; Gan *et al.*, 2015)。因此, 铁矿物的形成及其影响因素与环境效应等研究日益成为人们关注的热点(Xiong *et al.*, 2008; 徐铁群等, 2013)。

环境介质共存阴、阳离子等对铁矿物的生物形成及对相关污染物离子的去除均会产生一定影响。如 Song 等(2018)研究表明, 较高浓度的  $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$  阳离子可抑制 *A. ferrooxidans* 的氧化能力和铁矿物的形成速率; 且含不同阳离子的矿化体系中施威特曼石去除 Cr(VI) 和 As(III) 的效率存在明显差异。此外, 在磷酸铝( $\text{AlPO}_4$ )作用下, pH 值为 5~8 的介质中生物形成的施威特曼石对 Cr(VI) 和 Cu(II) 的最大吸附量分别约为 38 mg/g 和 50 mg/g(Gan *et al.*, 2015)。另一类铁矿物磷酸铁矿( $\text{FePO}_4$ )也是重金属元素的良好吸附剂材料, 它的晶体结构包含  $\text{FeO}_6$  八面体和  $\text{PO}_4$  四面体连接组成, 每个  $\text{PO}_4$  单元与 4 个  $\text{FeO}_6$  单元共享 1 个角, 并通过一条边缘与 1 个  $\text{FeO}_6$  单元连接(Kniep and Mootz, 1973)。在  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  的反应体系中, 改变  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的添加量(分别为  $<0.15$ 、 $0.15 \sim 0.5$  和  $>0.5$  M)可实现从无定形磷酸铁纳米颗粒到单斜晶磷酸铁片状或微球形颗粒产物的控制; 形成的单斜晶片状磷酸铁较无定形磷酸铁纳米颗粒更利于吸附去除 Cr(III)(Zhang *et al.*, 2013)。可见, 在富含 Fe、S、P 和 As 等元素的环境中, 铁矿物对天然或工程水生系统中污染物的地球化学循环有非常重要的作用。

综上所述, 本文通过对含 *A. ferrooxidans* 菌、硫酸盐铁矿物和磷酸根离子环境中铁矿物的形成及其物相转化机理进行探讨, 研究了外源添加磷酸盐( $\text{AlPO}_4$ )的 *A. ferrooxidans* HX3 培养液中铁矿物的形成, 并分析了产物的物相与结构形貌。

## 1 材料和方法

### 1.1 细菌培养介质及接种物

改进型 9 K 液体培养基的配制: 称取  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  3.5 g、KCl 0.116 g、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.058 g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.58 g 和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.016 8

g, 溶于 1 L 去离子水中, 用 9 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节 pH 值为 3.2~3.3, 于 121℃ 下湿热灭菌 15 min; 上述溶液冷却后加入  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  44.2 g(细菌所需能源), 经 0.22  $\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜过滤灭菌。所有试剂纯度均为 AR 级, 购买于上海国药集团化学试剂有限公司。

接种菌为 *A. ferrooxidans* HX3(基因数据库登入号为 HQ009292)。

### 1.2 铁矿物的形成实验

在 500 mL 锥形瓶中加入 300 mL 改进型 9 K 液体培养液, 外源加入一定量的  $\text{AlPO}_4$  溶液以使 Al/Fe(摩尔比  $R$ )依次为 0(即对照组 CK)、0.04、0.4 和 1, 然后接种 5% 的 *A. ferrooxidans* HX3 菌液, 用 1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节初始 pH 值至 2.8, 于摇床(28℃ 和 180 r/min)中培养。每处理均设置 3 个平行。

反应时间 0~168 h 内, 每隔 12 h 拍照记录 *A. ferrooxidans* 培养液颜色和浊度变化情况, 并测试其 pH 值(采用 pHS-3C 型数字 pH 计测定); 取 2 mL 溶液于 10 000 r/min 离心去沉淀, 上清液酸化后于 4℃ 保存, 待测  $\text{Fe}^{2+}$  浓度(采用邻菲罗啉比色法测定; APHA)。每次取样前, 用称重法补充因蒸发等损失的水分。同时, 另将分别培养至 2 d 和 7 d 的 *A. ferrooxidans* 培养液中所有沉淀物取出, 用去离子水反复洗涤以去杂质离子, 40℃ 烘干后于干燥器皿中保存, 待表征分析。

### 1.3 铁矿物的表征分析方法

晶型由德国 BRUKER 公司的 D8 ADVANCE 型多晶 X-ray 衍射仪测定(工作条件为  $\text{CuK}\alpha$  线、40 kV、200 mA, 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ ); 对照 JCPDS 卡片确定测试样品衍射特征峰对应  $d$  值。采用德国 BRUKER 公司的 Tensor 27 傅里叶变换红外光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 KBr 分光镜的 DTGS 检波器, 测试背景值 400 mg KBr, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。形貌结构由 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜和 Zeiss Supra55 场发射扫描电子显微镜测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 细菌培养液颜色的动态变化

不同 Al/Fe(摩尔比,  $R$ )下, *A. ferrooxidans* 细菌培养液的颜色随时间的变化情况见图 1。当  $R$  为 0、0.04、0.4 和 1 时, 细菌培养液的颜色在初始 48 h 内由淡黄色转变成红棕色, 同时伴随有红棕色沉淀物形

成。但  $R$  为 0.4 和 1 时,处理溶液颜色分别在 72 h 之后逐渐呈现黄色和淡黄色,铁沉淀物为亮黄色。

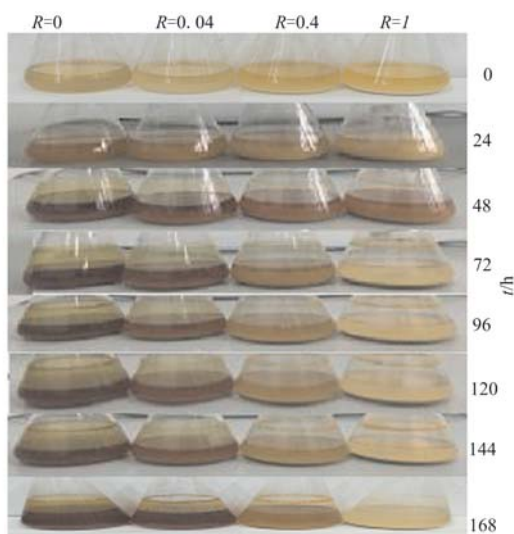


图 1 不同 Al/Fe 条件下氧化亚铁硫杆菌培养液颜色随时间的变化

Fig. 1 Color change of *A. ferrooxidans* cultures with time under various Al/Fe mole rates

## 2.2 溶液 pH 值和 $Fe^{2+}$ 浓度的变化

细菌培养初始阶段(48 h 内),所有溶液中  $Fe^{2+}$  浓度均由 8 g/L 迅速下降到 0 g/L(图 2a),可见溶液中的所有  $Fe^{2+}$  在该阶段均被生物催化氧化成  $Fe^{3+}$ ,这表明  $AlPO_4$  加入量对 *A. ferrooxidans* HX3 细菌氧化  $Fe^{2+}$  的速率无明显影响。同时,溶液 pH 值均由 2.8 快速下降至 2.2 左右(图 2b)。pH 值下降主要是因为培养液中的  $Fe^{2+}$  被生物快速催化氧化成  $Fe^{3+}$ , $Fe^{3+}$  水解形成铁沉淀产物时向溶液中释放一

定量的  $H^+$  所致(Xiong and Guo, 2011)。细菌继续培养至 60 h 后,除  $R$  为 1 的培养液 pH 值已平稳在 1.8 左右,其余处理均由 2.1 持续缓慢下降至平稳值 1.9 或 2.0。上述细菌培养液 pH 值变化呈现的差异,可能与细菌培养过程中铁矿物相转化程度不同有关(Xiong and Guo, 2011)。

## 2.3 铁沉淀产物的表征与分析

### 2.3.1 XRD 与 FTIR 图谱

细菌培养介质中形成的 2d-和 7d-铁矿物产物(即细菌分别培养至 48 和 168 h 时取出铁沉淀物)的 XRD 谱线见图 3 左。依据文献(Liao *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2013; 张笛等, 2018)中依次报道的施威特曼石(PDF47-1775)、黄钾铁矾(PDF36-0427)和磷酸铁(PDF72-0471)的 XRD 谱线,可以发现  $R=0$ (对照)时,细菌培养至 2 天时形成铁沉淀产物的 XRD 谱线只出现施威特曼石的主要特征峰,其  $d$  值为 4.86、3.39、2.55、1.95、1.66、1.51,这与本课题组前期研究结果一致(Xu *et al.*, 2014);持续培养至 7 天时,介质中形成铁沉淀产物的 XRD 谱线出现了黄钾铁矾的主要特征峰,其  $d$  值为 5.67、5.08、3.12、2.83、2.54、2.27、1.96、1.83,这表明溶液中的施威特曼石基本转变为黄钾铁矾。 $R=0.04$  时形成的 2d-铁沉淀产物 XRD 谱线出现施威特曼石和黄钾铁矾的主要特征峰;当反应进行到 7 天时,铁沉淀产物基本转变为黄钾铁矾。随着  $R$  上升至 0.4 时,铁沉淀产物的 XRD 谱线不仅出现黄钾铁矾的特征峰,2d-和 7d-铁沉淀产物的 XRD 谱线还分别出现了磷酸铁的特征峰(相应  $d$  值为 4.55、4.26、2.79、2.50、2.34)和无定型磷酸铁偏移包峰。最后  $R=1$  时,细

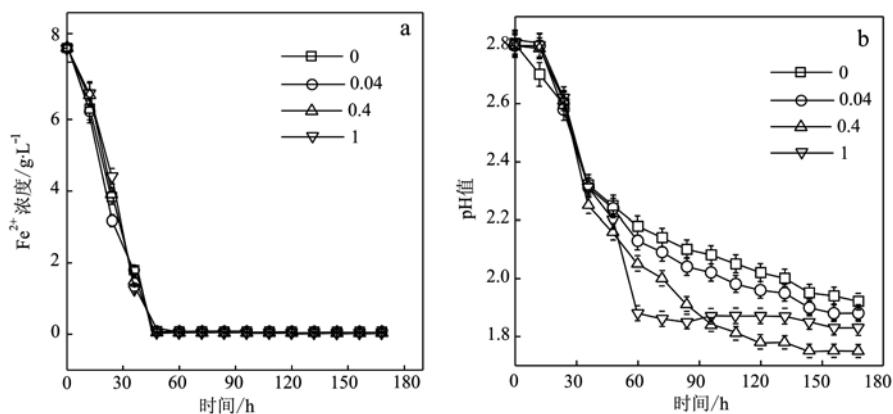


图 2 细菌培养液中  $Fe^{2+}$  浓度(a)和 pH 值(b)随时间的变化

Fig. 2 Changes of the  $Fe^{2+}$  concentration in bacterial cultures (a) and their pH values (b) with time

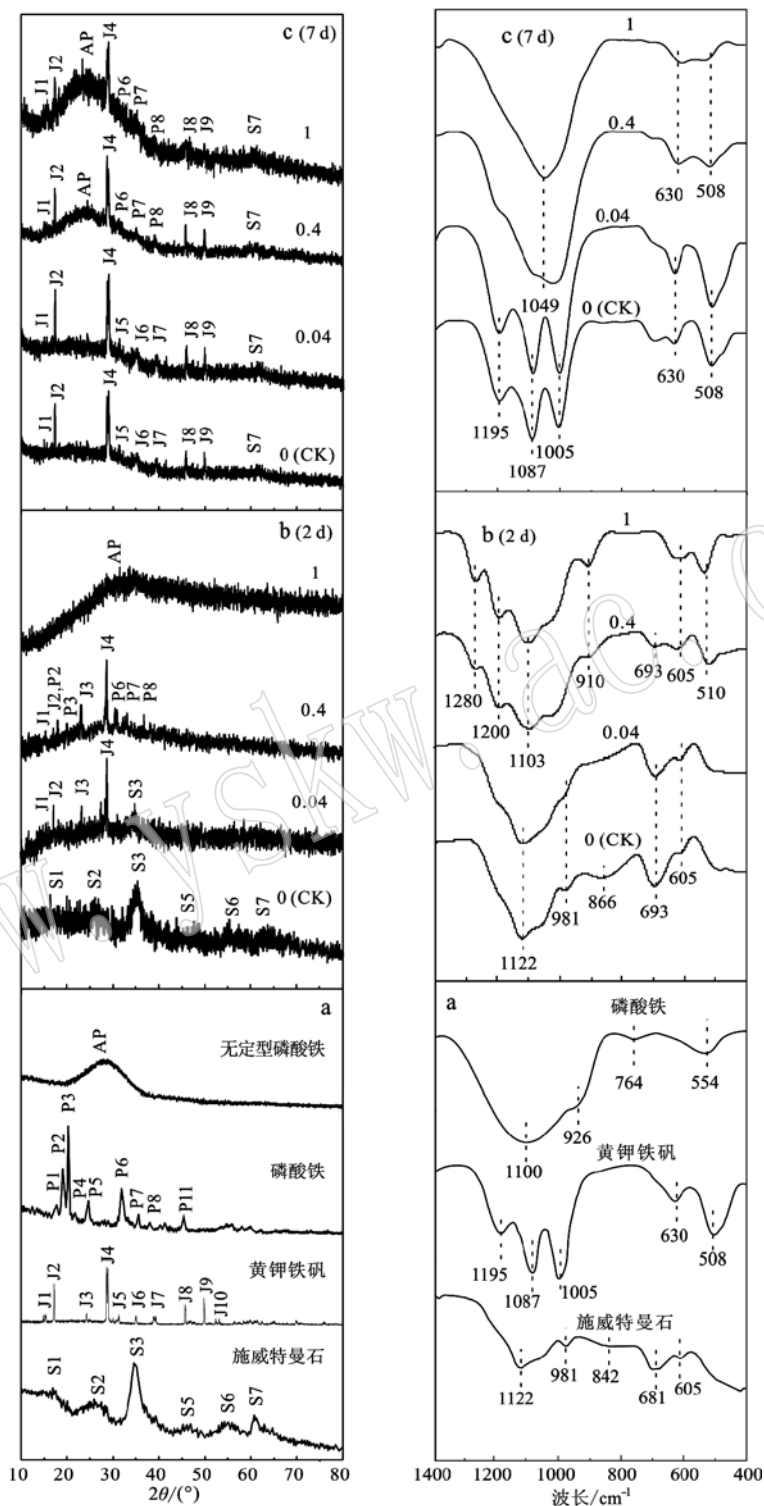


图 3 铁沉淀产物的 X 射线衍射图(左)和红外谱图(右)

Fig. 3 XRD patterns (left) and FTIR spectra (right) of the iron precipitate products

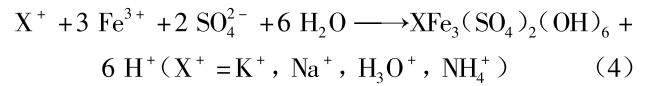
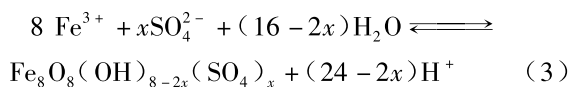
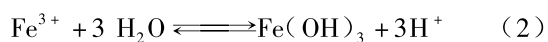
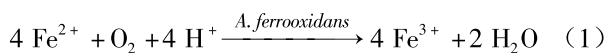
S, J, P 和 AP 分别代指施威特曼石、黄钾铁矾、磷酸铁和无定型磷酸铁。图 a 为文献 Liao *et al.* (2009), Zhang *et al.* (2013), Lu *et al.* (2015), Xie *et al.* (2017), 张笛等(2018)中的相应铁矿物的表征结果;图 b 和 c 分别为本文中 2d-和 7d-铁沉淀产物的表征结果

S, J, P and AP orderly refer to schwertmannite, jarosite, iron phosphate and amorphous iron phosphate. Fig. a shows the characterization results for the corresponding iron minerals present in the references by Liao *et al.* (2009), Zhang *et al.* (2013), Lu *et al.* (2015), Xie *et al.* (2017), Zhang Di *et al.* (2018); and Fig. b and c show the characterization results for 2d- and 7d-precipitates of iron mineral products

菌介质中形成的2d-铁沉淀产物的XRD谱线出现了无定型磷酸铁偏移包峰,这表明沉淀产物中除了无定型的磷酸铁,还有黄钾铁矾或/和施威特曼石;而7d-铁沉淀产物的XRD谱线上的磷酸铁包峰更强,表明随着反应的进行细菌介质中形成更多的无定型磷酸铁。2d-和7d-铁矿物产物的XRD谱线表明 $\text{AlPO}_4$ 的加入会加快黄钾铁矾的转变速度,且随着 $\text{AlPO}_4$ 加入量的增加会形成磷酸铁。

此外,细菌培养基中形成的2d-和7d-铁矿物产物的FTIR谱线见图3右。与文献(Lu *et al.*, 2015; Xie *et al.*, 2017; 张笛等, 2018)中依次报道的纯矿物相施威特曼石、黄钾铁矾或磷酸铁矿的红外光谱图比较发现,其中 $R$ 为0和0.04时2d-铁沉淀的FTIR谱线与施威特曼石的基本一致,于 $693\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{O—H}\cdots\text{SO}_4$ 的振动峰,于 $\sim 1\ 122, 981, 605\text{ cm}^{-1}$ 处出现了典型 $\text{SO}_4$ 基团振动峰的吸收峰;反应进行到7d时,这两个处理产生的铁矿物FTIR谱线与黄钾铁矾的基本一致,于 $1\ 195$ 和 $630\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{SO}_4$ 伸缩振动峰,于 $1\ 087$ 和 $1\ 105\text{ cm}^{-1}$ 处出现了黄钾铁矾的 $\text{SO}_4$ 吸收峰,以及在 $508\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{FeO}_6$ 正八面体的振动峰。 $R = 0.4$ 和1时,细菌介质中获得2d-铁矿物的谱图在 $1\ 300 \sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{P—O}$ 的伸缩振动吸收带,于 $910\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{P—O}$ 振动峰,表明 $\text{PO}_4$ 可能被施威特曼石吸附或参与了磷酸铁矿的形成(Wang *et al.*, 2017);获得的7d-铁矿物的FTIR谱线与磷酸铁的基本一致(Lu *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2017),于 $1\ 049\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{P—O}$ 振动峰,于 $630\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\text{Fe—O—P}$ 伸缩振动峰。

上述2d-或7d-铁矿物产物的FTIR与XRD结果一致表明,对照处理或 $\text{AlPO}_4$ 加入量较少( $\text{Al/Fe}$ 不高于0.04)时,培养液中初始形成的施威特曼石会逐渐转化为黄钾铁矾;而当 $\text{AlPO}_4$ 加入量使 $\text{Al/Fe}$ 高于0.4时,形成铁沉淀产物中有磷酸铁出现。据相关文献(Gahan *et al.*, 2009; Xiong and Guo, 2011)报道,上述铁矿物形成过程主要包括 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化水解过程(反应式1和2)及施威特曼石、黄钾铁矾或磷酸铁矿的形成过程(分别为反应式3、4和5)。



$\text{AlPO}_4$ 含量较高时,发生反应:



由上述结果和相关反应方程可得出,氧化亚铁硫杆菌HX3培养溶液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 可被快速生物催化氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ ,且 $\text{Fe}^{3+}$ 易水解形成铁沉淀时有 $\text{H}^+$ 释放出来。当加入 $\text{AlPO}_4$ 至 $\text{Al/Fe}$ 为0.04时主要出现铁沉淀的形成反应(施威特曼石)和转化形成反应(黄钾铁矾); $R = 0.4$ 和1时出现磷酸铁矿形成反应。

### 2.3.2 FESEM 形貌图

形成的2d-铁矿物的FESEM形貌结构如图4所示(图像c2、d2分别为c1、d1存在颗粒的高倍图),对照(即 $R = 0$ )中形成铁矿物施威特曼石为直径约为 $5 \sim 10\ \mu\text{m}$ 的“针垫”类球体的聚集体(图像a); $R$ 为0.04细菌溶液中铁矿物除含有聚集球颗粒形貌外,还观察到部分施威特曼石球体表面呈现有少量菱形黄钾铁矾颗粒(图像b)。相比较, $R$ 增加至0.4时,覆盖在施威特曼石颗粒表面的菱形黄钾铁矾颗粒尺寸增大、数量增多,还额外观察到少许磷酸铁球状颗粒(图像c2);而当 $R$ 为1时,磷酸铁球状颗

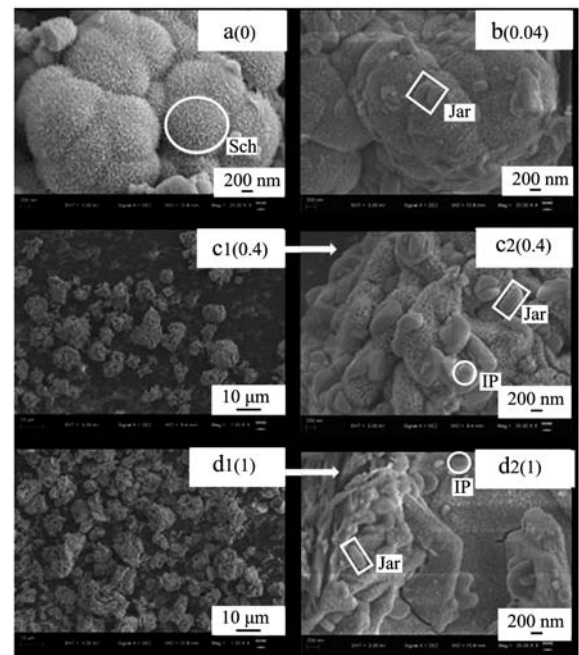


图4 2d-铁矿物沉淀的FESEM形貌图

Fig. 4 FESEM morphology images for the 2d-precipitates of iron minerals



粒数量明显增多(图像 d2)。另一 FESEM 图(图 5, 其中图像 a2、d2 分别为 a1、d1 中存在颗粒的高倍图)为 7d-铁沉淀产物的形貌结构,其中对照中形成铁矿物为少量施威特曼石和大量菱形状黄钾铁矾颗粒(图像 a2),  $R$  为 0.04 处理中形成的铁沉淀为黄钾铁矾(图像 b),而当  $R$  为 0.4 和 1 时铁矿物为磷酸铁球状聚集体颗粒(图像 c 和 d2)。显然,细菌培养至 7 d 时,含较低量  $\text{AlPO}_4$  的溶液中沉淀主要为施威特曼石和黄钾铁矾的混合物;而含较高量  $\text{AlPO}_4$  的溶液中沉淀为黄钾铁矾和磷酸铁矿的混合矿相。

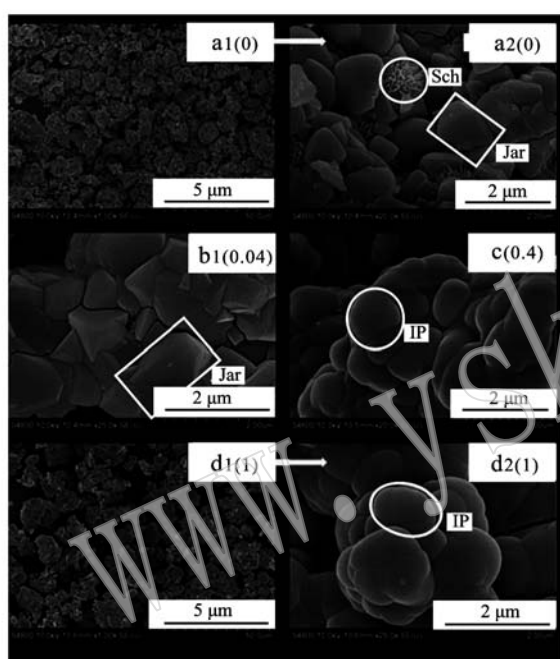


图 5 7d-铁矿物沉淀的 FESEM 形貌图

Fig. 5 FESEM morphology images for the 7d-precipitates of iron minerals

### 3 结论

(1) 氧化亚铁硫杆菌 HX3 培养初始 2 天内,溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  可快速生物催化氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  水解形成铁沉淀产物,同时向溶液中释放  $\text{H}^+$  而使 pH 值下降。

(2)  $\text{AlPO}_4$  的加入对细菌氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的进程基本无影响,但可促进  $\text{Fe}^{3+}$  水解形成或转化形成不同物相的“针垫”类球状施威特曼石、菱形黄钾铁矾和球形磷酸铁矿 3 种铁矿物产物。

(3)  $\text{AlPO}_4$  加入可促进黄钾铁矾的转化形成;较

高的 Al/Fe(摩尔比)值和磷酸根含量利于磷酸铁矿的形成。

### References

- Bigham J M, Carlson L and Murad E. 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities [J]. *Acta Archaeologica*, 58(393): 641 ~ 648.
- Burton E D, Bush R T, Sullivan L A, *et al.* 2008. Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil[J]. *Chemical Geology*, 253(1~2): 64 ~ 73.
- Chi R, Xiao C and Gao H. 2006. Bioleaching of phosphorus from rock phosphate containing pyrites by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Minerals Engineering*, 19(9): 979 ~ 981.
- Gahan C S, Sundkvist J E and Sandström Å. 2009. A study on the toxic effects of chloride on the biooxidation efficiency of pyrite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2~3): 1 273 ~ 1 281.
- Can M, Sun S J, Zheng Z H, *et al.* 2015. Adsorption of Cr(VI) and Cu(II) by  $\text{AlPO}_4$  modified biosynthetic schwertmannite [J]. *Applied Surface Science*, 356: 986 ~ 997.
- Kniep R and Mootz D. 1973. Metavariscite: a redetermination of its crystal structure [J]. *Acta Crystallographica*, 29(10): 2 292 ~ 2 294.
- 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 Huan, Lu Xiancai, Li Lei, *et al.* 2011. An experimental study on adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by synthesized schwertmannite [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(4): 668 ~ 675 (in Chinese with English abstract).
- Lu M W, Wang F, Chen K R, *et al.* 2015. The crystallization and structure features of barium-iron phosphate glasses [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 148: 1 ~ 6.
- Song H J, Sun Y L and Jia X H. 2015. Hydrothermal synthesis of iron phosphate microspheres constructed by mesoporous polyhedral nanocrystals [J]. *Materials Characterization*, 107: 182 ~ 188.
- Song Y W, Wang H R, Yang J, *et al.* 2018. Influence of monovalent cations on the efficiency of ferrous ion oxidation, total iron precipitation, and adsorptive removal of Cr(VI) and As(III) in simulated acid mine drainage with inoculation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Metals*, 8(8): 596 ~ 607.
- Wang X M, Hu Y F, Tang Y D, *et al.* 2017. Phosphate and phytate ad-

- sorption and precipitation on ferrihydrite surfaces[J]. *Environ. Sci. : Nano*, 4: 2 193 ~2 204.
- Xie Y Y, Lu G N, Ye H, *et al.* 2017. Fulvic acid induced the liberation of chromium from  $\text{CrO}_4^{2-}$ -substituted schwertmannite[J]. *Chemical Geology*, 475: 52 ~61.
- 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 & Technology*, 45(1): 235 ~240.
- Xiong H X, Liao Y H, Zhou L X, *et al.* 2008. Biosynthesis of nanocrystal akaganeite from  $\text{FeCl}_2$  solution oxidized by *Acidithiobacillus ferrooxidans* cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 42(11): 4 165 ~4 169.
- 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 Y Q, Yang M, Yao T, *et al.* 2014. Isolation, identification and arsenic-resistance of *Acidithiobacillus ferrooxidans* HX3 producing schwertmannite[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 26(7): 1 463 ~1 470.
- Zhang Di, Xu Yiqun, Yao Ting, *et al.* 2018. Influence of iron salts as  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  on iron minerals formed in *Acidithiobacillus ferrooxidans* solutions with soluble EPS[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(2): 309 ~317 (in Chinese with English abstract).
- Zhang T B, Lu Y C and Luo G S. 2013. Iron phosphate prepared by coupling precipitation and aging: morphology, crystal structure, and Cr(III) adsorption[J]. *Crystal Growth & Design*, 13(3): 1 099 ~1 109.

### 附中文参考文献

- 刘欢, 陆现彩, 李磊, 等. 2011. 合成施威特曼石吸附  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的实验研究[J]. *矿物学报*, 31(4): 668 ~675.
- 徐轶群, 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.
- 张笛, 徐轶群, 姚婷, 等. 2018.  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  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[J]. *岩石矿物学杂志*, 37(2): 309 ~317.