

· 环境矿物学 ·

铁细菌培养过程中低分子有机酸钠盐对含硫酸根 铁矿物形成的影响

花 敏, 张 笛, 姜艾伶, 熊慧欣
(扬州大学 环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225127)

摘 要: 普遍存在环境中的低分子有机酸盐对氧化亚铁硫杆菌的矿化产物(施氏矿和黄钾铁矾等铁矿物)会产生影响,从而导致环境中有毒重金属迁移转化发生变化。本文探讨了低分子有机酸钠盐对铁细菌 HX3 成长过程中代谢产物铁矿物的影响,并利用 XRD、FTIR、FESEM 和 EDS 对形成的铁矿物进行了表征与分析。研究表明,低浓度低分子有机酸钠盐的加入对细菌氧化 Fe^{2+} 的影响不明显,但可加速黄钾铁矾的形成;苹果酸钠的加入较柠檬酸钠和草酸钠更利于施氏矿向黄钾铁矾转变。高浓度低分子有机酸钠盐(苹果酸钠、柠檬酸钠和草酸钠依次为 20、40 和 40 mmol/L)的加入对细菌培养过程中 Fe^{2+} 的氧化有抑制作用;抑制影响从大到小的顺序为:苹果酸钠>柠檬酸钠>草酸钠。该研究结果可为含氧化亚铁硫杆菌等铁细菌的酸性矿山废水中铁矿物的形成转化和生物矿化机理提供理论参考。
关键词: 氧化亚铁硫杆菌; 低分子有机酸钠盐; 铁矿物; 表征

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)04-0786-09

Effects of low molecular organic sodium salts on the formation of sulfate-containing iron minerals during the cultivation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*

HUA Min, ZHANG Di, JIANG Ai-ling and XIONG Hui-xin

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

Abstract: The low molecular organic sodium commonly existed in the environment can affect the biomineralized products (schwertmannite and jarosite) of *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*), which can lead to changes in the migration and transformation of toxic heavy metals in the environment. This paper discussed the influence of low molecular organic sodium salts on the bacterially metabolized iron minerals during the growth process of *A. ferrooxidans* HX3, and also characterized and analyzed the iron minerals by XRD, FTIR, FESEM and EDS. The study results showed that the addition of low molecular organic sodium salts at the lower concentrations had unobvious effects on the Fe^{2+} oxidation, but it could accelerate the formation of jarosite. Addition of sodium malate was conducive to the transformation of schwertmannite to jarosite, compared with addition of sodium citrate or sodium oxalate. Addition of the low molecular organic sodium salts at the higher concentration (i. e. 20, 40 and 40 mmol/L for sodium malate, sodium citrate and sodium oxalate, respectively) inhibited the oxidation of Fe^{2+} during bacterial cultivation process. The sequence of inhibitory effects from large to small was following: sodium malate>sodium citrate>sodium oxalate. These results could provide a theoretical reference for the formation and transformation of iron minerals in acid mine wastewater containing iron bacteria such as *A. ferrooxidans*, and their biomineralization

收稿日期: 2021-01-08; 接受日期: 2021-05-12; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金项目(41472034); 江苏省自然科学基金项目(BK20191444)

作者简介: 花 敏(1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事生物矿化与环境材料研究, E-mail: 18994893915@163.com; 通讯作者: 熊慧欣(1976-), 副教授, E-mail: hxxiong@yzu.edu.cn.

mechanism.

Key words: *Acidithiobacillus ferrooxidans*; the low molecular organic sodium salts; iron minerals; characterization

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41472034); Natural Science Foundation of Jiangsu Province(BK20191444)

嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称 *A. ferrooxidans*)是一种典型的化能自养菌,主要通过氧化 Fe^{2+} 、单质 S 及还原态硫化物来获取生命活动所需能量(Xiong *et al.*, 2008)。在富含 *A. ferrooxidans* 的酸性矿山废水等自然环境中普遍存在的生物成因铁的氢氧化物等矿物可以降解环境介质中的重金属等污染物(Bigham *et al.*, 1994)。如施氏矿 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 和黄钾铁矾 $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 等生物诱导而形成的铁沉淀矿物可以清除酸性矿山废水环境中的铜、铬等重金属(Song *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016)。故 *A. ferrooxidans* 等铁细菌作用下生物成因铁矿物的形成及其相互作用日益被人们所重视(Xiong *et al.*, 2008; 徐铁群等, 2013), 并具有良好的环境应用前景(Burton *et al.*, 2012; Zhu *et al.*, 2013)。

众所周知,土壤中普遍存在植物根系分泌物和微生物分解的腐殖质,腐殖质的分泌过程中常伴随着溶解性低分子量有机酸(最常见的有柠檬酸、草酸、酒石酸和苹果酸)的生成,这些低分子量有机酸的浓度一般不高,为微摩尔至毫摩尔数量级(王永壮等, 2018)。低分子量有机酸可以通过配位络合的方式参与土壤重金属迁移转化以提高重金属的生物有效性(Sullivan *et al.*, 2012)。如 Chiang 等(2011)利用柠檬酸、草酸、酒石酸、乙酸等低分子量有机酸处理放射性物质 ^{137}Cs 污染土壤时发现,有机酸释放的 H^+ 和酸根离子易与土壤矿物表面发生反应;有机配体在酸性环境条件下与土壤矿物相互作用可形成相关复合物,从而缓慢释放土壤中的 ^{137}Cs 。同时,低分子量有机酸可被土壤胶体和矿物质吸附,有机酸离子的存在可使土壤 ζ 电位降低,从而导致土壤组分的表面性质发生变化(Xu *et al.*, 2004; Gao *et al.*, 2010)。可见这些低分子量有机酸与土壤矿物间的相互作用,对土壤重金属的净化和治理有着非常重要的意义。低分子量有机酸常与铁的氧化物共存(Wang *et al.*, 2007; Moradi *et al.*, 2012),如二元羧酸草酸容易与矿物表面 $\text{Fe}(\text{III})$ 结合形成 $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸盐络合物吸附在黄钾铁矾表面,形成稳定络合物(Wang *et al.*, 2017)。低分子量有机酸不仅对铁

的地球生物循环有较大影响,而且对环境中重金属的迁移转化起着极为重要的作用(Xie *et al.*, 2017)。草酸盐会影响含 As(V) 黄钾铁矾的稳定性和共沉淀 As(V) 的迁移,如草酸盐于 $\text{pH}=2.5$ 条件下结合矿物表面的 $\text{Fe}(\text{III})$ 形成络合物,从而促进含 As(V) 黄钾铁矾的溶解(唐苑君等, 2020);有研究证实草酸盐存在下,反应溶液 $\text{pH}=3.0$ 时会促进 As(V) 从矿物相迁移至溶液相(Ren *et al.*, 2018)。此外 Li 等(2014)研究亦发现, $\text{pH}=1.6\sim 2.2$ 时,添加柠檬酸可减少表观基质饱和常数,从而降低铁离子的竞争性,减少产物的抑制作用。

环境介质中的重金属和铁矿物间的相互作用,常与铁细菌的生物矿化作用密不可分(党政等, 2018)。低分子量有机酸的存在会影响铁细菌的代谢和生物矿化(Tu *et al.*, 2019),如低分子量有机酸的浓度过高会抑制 *A. ferrooxidans* 的活性及其 Fe^{2+} 氧化和溶液(初始 $\text{pH}=2.0\sim 3.0$)的酸化程度,从而导致生物酸化速度减慢和重金属去除效率降低(宋永伟等, 2016)。基于低分子量有机酸在铁细菌的代谢过程和生物矿化环境意义中的重要作用与影响,本文主要探讨了低分子有机酸钠盐对 *A. ferrooxidans* 培养液体中铁矿物产物形成的影响,并对主要铁矿物产物进行表征与观察。其获得结果可为 *A. ferrooxidans* 存在的相关污染环境和工程环境介质中铁矿物的形成及其物相转化机理提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 铁细菌和培养介质

实验用铁细菌为 *A. ferrooxidans* HX3(其基因数据库登入号为 HQ009292)。细菌培养介质为改进型 9 K 培养液,即由 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.5 g、 K_2HPO_4 0.058 g、 KCl 0.116 g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.58 g 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.0168 g 溶解于 1 L 去离子水中配置而成,并用 1:1 的 H_2SO_4 调节 pH 值为 3.0 ± 0.2 ,于 121°C 下湿热灭菌 15 min,待用;铁细菌所需能量由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 44.2 g 铁盐提供。

1.2 细菌培养过程中铁矿物的形成实验

3组铁矿物形成实验a、b和c,分别于500 mL锥形瓶中加入300 mL改进型9 K培养液,外源加入系列摩尔浓度(表1)的低分子有机酸钠盐草酸钠(sodium oxalate:简写为SO, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、柠檬酸钠(sodium citrate:简写为SC, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和苹果酸钠(sodium malate:简写为SM, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_5$);然后接种5%的*A. ferrooxidans* HX3菌液,用1:1的 H_2SO_4 调节初始pH值至 2.8 ± 0.1 ,置于28℃和180 r/min转速的摇床中振动。另外,一致反应条件下,设置对照处理(即未加低分子有机酸钠盐的*A. ferrooxidans* HX3培养液,简称CK),其初始pH值约为2.8。上述处理均设置3个平行样。

表1 低分子有机酸钠盐的浓度及形成的铁沉淀物

Table 1 Concentrations of low molecular organic sodium salts and the formed iron precipitates

处理标记	浓度/(mmol · L ⁻¹)	2 d	4 d	7 d
对照 CK	0	Sch	Sch+Jar	Sch+Jar
(a) 草酸钠				
SO4	4	Sch	Sch+Jar	Sch+Jar
SO10	10	Sch	Sch+Jar	Sch+Jar
SO20	20	Sch	Sch	Sch+Jar
SO40	40	Sch	Sch	Sch+Jar
(b) 柠檬酸钠				
SC4	4	Sch	Sch+Jar	Sch+Jar
SC10	10	Sch	Sch+Jar	Sch+Jar
SC20	20	Sch	Sch+Jar	Sch+Jar
SC40	40	-	-	-
(c) 苹果酸钠				
SM4	4	Sch	Sch+Jar	Sch+Jar
SM6	6	Sch	Sch+Jar	Sch+Jar
SM10	10	Sch	Sch+Jar	Sch+Jar
SM20	20	-	-	-

注:处理CK为未加有机酸盐;SO4~SO40为加草酸钠,SC4~SC40为加柠檬酸钠,SM4~SM20为加苹果酸钠。Sch/Jar为产物矿相施氏矿/黄钾铁矾;-表示几乎没有铁矿物沉淀生成。

0~168 h反应期间,每隔12 h拍照记录*A. ferrooxidans*培养液的颜色和浊度变化情况;测试溶液pH值(采用pHS-3C型数字pH计测定);取2 mL溶液在10 000 r/min离心去沉淀后的上清液酸化后于4℃保存,待测 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。另将分别培养至2、4和7 d的含*A. ferrooxidans*菌液中形成的铁沉淀物离心取出,并用去离子水反复洗涤以去杂质离子,40℃烘干后保存于干燥器皿,待表征分析。

1.3 矿物样品的表征测试方法

晶型在扬州大学测试中心由德国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。在扬州大学化学与化工学院采用德国Bruker公司的Tensor 27傅立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} 。形貌结构与能谱元素分析在扬州大学测试中心由日本日立公司Hitachi S-4800和Zeiss Supra55场发射扫描电子显微镜测定。

2 结果与讨论

2.1 细菌培养过程中溶液颜色变化

*A. ferrooxidans*培养过程中溶液的颜色随时间的变化如图1所示。未加低分子有机酸钠盐对照处理(CK)和含有草酸钠(a组)的所有处理SO4~SO40的溶液颜色在初始48 h内由淡黄色转变为红棕色,并伴随有铁沉淀物形成。含有柠檬酸钠(b组)的SC40处理中未观察到有铁沉淀形成,溶液颜色在初始36 h内由黄绿色转变成黄棕色,而后逐渐转变为棕红色;其余处理SC4~SC20在初始48 h内溶液颜色由黄绿色转变成橘色或红棕色,且伴随有铁沉淀物形成。含有苹果酸钠(c组)的SM20处理中无沉淀形成;其余处理SM4~SM10在初始24 h内溶液的颜色由深黄色转变成红棕色,且伴随有铁沉淀物形成。

2.2 溶液pH值及 Fe^{2+} 浓度的变化

细菌培养处理的溶液pH值和 Fe^{2+} 溶度变化情况见图2。溶液pH值随着培养时间的延迟整体呈下降趋势,于132 h后均趋于平稳(图2);其中含有草酸钠盐处理中溶液pH值(除SO40于120 h后)均于60 h后由初始值2.8下降至平稳值1.8~2.1范围内;含有柠檬酸钠和苹果酸钠处理(除SM20外)与对照处理(CK)变化一致,于初始60 h内快速下降,然后波动缓慢下降至平稳值1.6~1.9范围内(SM20处理的溶液pH值为2.2)。

培养液pH值下降主要是由于 Fe^{2+} 被生物催化氧化成的 Fe^{3+} 水解形成铁沉淀过程中伴随有 H^+ 释放至溶液中(Xiong and Guo, 2011; 宋永伟等, 2018)。pH值波动趋于平稳过程中略有上升可能是

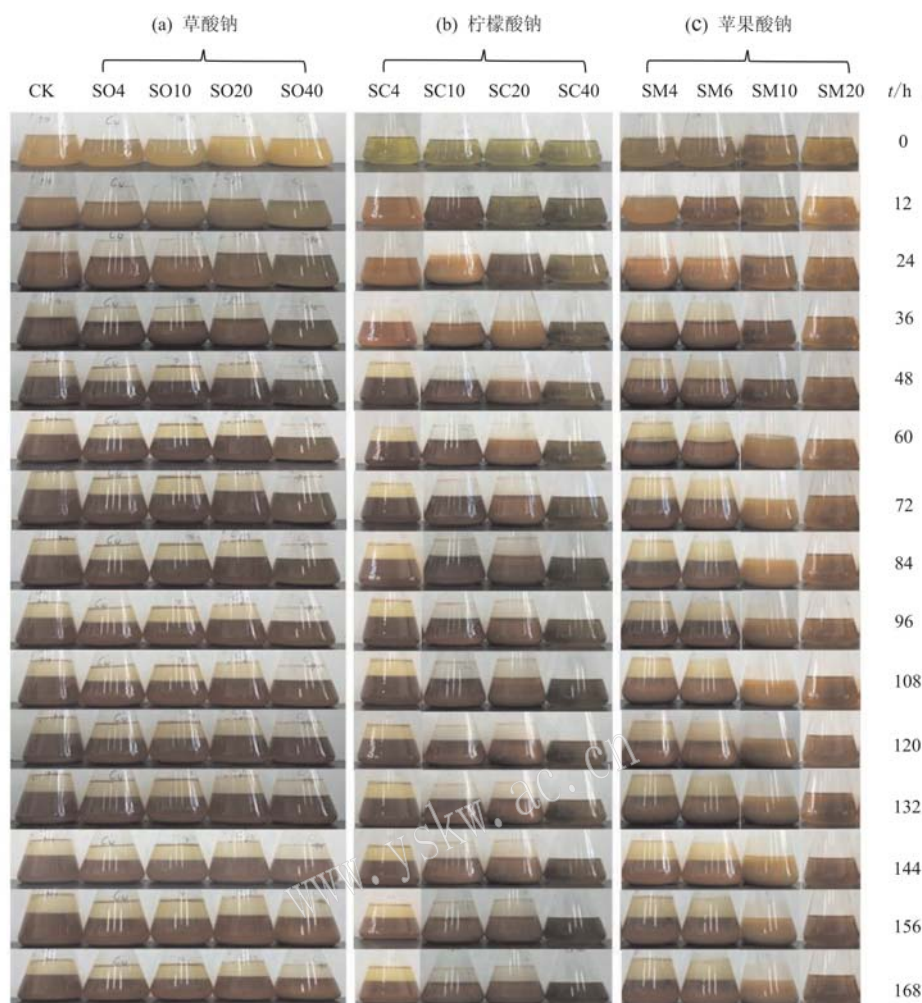


图1 含不同浓度低分子有机酸钠盐的细菌培养液颜色随时间的变化

Fig. 1 Color changes of bacterial cultures containing the low molecular organic acid salts at their different concentrations with time

因为在铁矿物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,导致反应溶液中 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+} 水合物逐步解吸并释放到液相,使 Fe^{3+} 和 OH^- 略升高(梁剑茹等, 2011)。所加外源低分子有机酸钠盐种类不同,溶液 pH 值变化呈现一定差异,这可能与不同结构酸根离子对铁细菌活性的影响和铁矿物沉淀形成的存在差异有关(Ren *et al.*, 2009; 宋永伟等, 2016)。

溶液中 Fe^{2+} 浓度随着细菌培养时间的延迟变化趋势如图2所示。对照处理(CK)和含低浓度有机酸钠盐处理在48 h内 Fe^{2+} 均被完全氧化成 Fe^{3+} 。而含高浓度低分子有机酸钠盐 SO40 处理中 Fe^{2+} 完全被生物催化氧化所需时间延迟了72 h;含 SC40 和 SM20 的处理中7 d后溶液中 Fe^{2+} 氧化率仍低于

30%。显然,高浓度低分子有机酸钠盐对细菌氧化 Fe^{2+} 的能力有明显的抑制。3种低分子有机酸钠盐对细菌氧化 Fe^{2+} 能力的抑制影响从大到小的顺序为:苹果酸钠>柠檬酸钠>草酸钠。

2.3 铁沉淀产物的表征与分析

2.3.1 EDS 元素分析与 XRD、FTIR 图谱

依据细菌培养溶液中的 Fe^{2+} 氧化情况,分别对培养至2、4和7 d后形成的铁沉淀产物进行了表征和分析。低分子有机酸钠盐的加入使细菌培养液中外源引进了大量的 Na^+ 。故进一步检测了部分处理 SO10、SC20 和 SM10 中细菌培养至4 d时的铁沉淀产物的元素组成,其 EDS 分析见表2。结果证实这些铁矿物产物主要由 Fe、O、S 和 K 元素组成,并未检测到 Na 元素。在含有 500 mmol/L Na^+ 的 *A. ferrooxidans* 培养液中,11周后的铁矿物沉淀产物中几乎

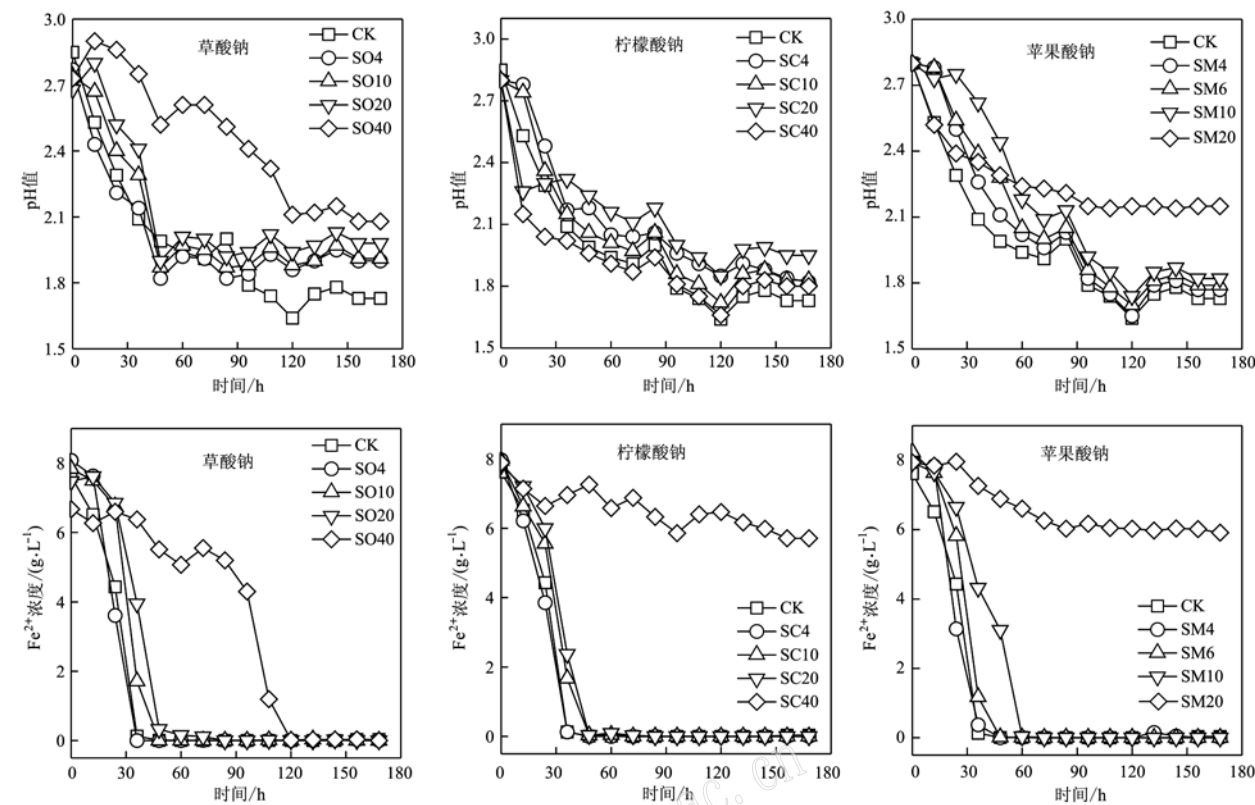


图 2 溶液 pH 值和 Fe^{2+} 浓度随细菌培养时间的变化

Fig. 2 Changes of solution pH values and Fe^{2+} concentrations with bacterial cultivation time

表 2 4 d 后获得铁矿物的元素分析 $w_B/\%$
Table 2 Elemental analysis for iron minerals obtained after 4 d

(组)处理	Fe	O	S	K
(a)SO10	52.82	39.44	6.42	1.32
(b)SC20	55.36	38.45	5.28	0.91
(c)SM10	53.72	38.81	6.47	1.00

未检测到黄钠铁矾(Gramp *et al.*, 2008)。这一致表明在 *A. ferrooxidans* 培养液中,即使 Na^+ 含量远大于 K^+ 的含量,但初始矿物相施氏矿依旧优先转化形成黄钾铁矾,而不是黄钠铁矾。

XRD 和 FTIR 结果分别见图 3 和图 4。参照文献(Liao *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2014; 张笛等, 2018)中报道的施氏矿(PDF47-1775)和黄钾铁矾(PDF36-0427)的 XRD 谱线,相关处理中沉淀产物对应的 XRD 谱线结果见图 3。其中,2 d 后形成铁沉淀产物的 XRD 谱线只呈现了施氏矿的主要特征峰,对应 d 值为 5.09、3.39、2.55、2.28、1.95、1.66、1.51、1.48。4 d 含苹果酸钠的沉淀产物和 7 d 所有产物的

XRD 谱线(主要特征峰 d 值为 5.80、5.08、3.63、3.12、2.56、2.27、1.98、1.83)均显示,它们主要为黄钾铁矾矿相;其他 XRD 谱线存在施氏矿和黄钾铁矾矿的主要特征峰,这表明 4 d 后其他处理中铁沉淀产物为施氏矿和黄钾铁矾的混合相。

此外,细菌培养介质中形成的 2、4 和 7 d 的铁矿物产物的 FTIR 谱线见图 4。细菌培养至 2 d 时获得铁沉淀的 FTIR 谱线于 693 cm^{-1} 处出现 $\text{O—H}\cdots\text{SO}_4$ 的振动峰, $1\,122$ 、 981 和 605 cm^{-1} 处出现了典型的 SO_4 基团振动峰的吸收峰。与文献(Xie *et al.*, 2017)报道的施氏矿的红外光谱线基本一致。细菌继续培养至第 4 d 时,除了 SO20 和 SO40 处理中铁矿物产物的 FTIR 谱线与纯施氏矿基本一致外,其余处理产物的 FTIR 谱线中均存在黄钾铁矾的结构基团对应的吸收峰。7 d 铁沉淀的 FTIR 谱线于 $1\,195$ 和 630 cm^{-1} 处出现了 SO_4 伸缩振动峰, $1\,087$ 和 $1\,005\text{ cm}^{-1}$ 处出现了黄钾铁矾的 SO_4 吸收峰,在 508 cm^{-1} 处出现了 FeO_6 正八面体的振动峰,这证实 7 d 铁矿物产物的主要矿相为黄钾铁矾。

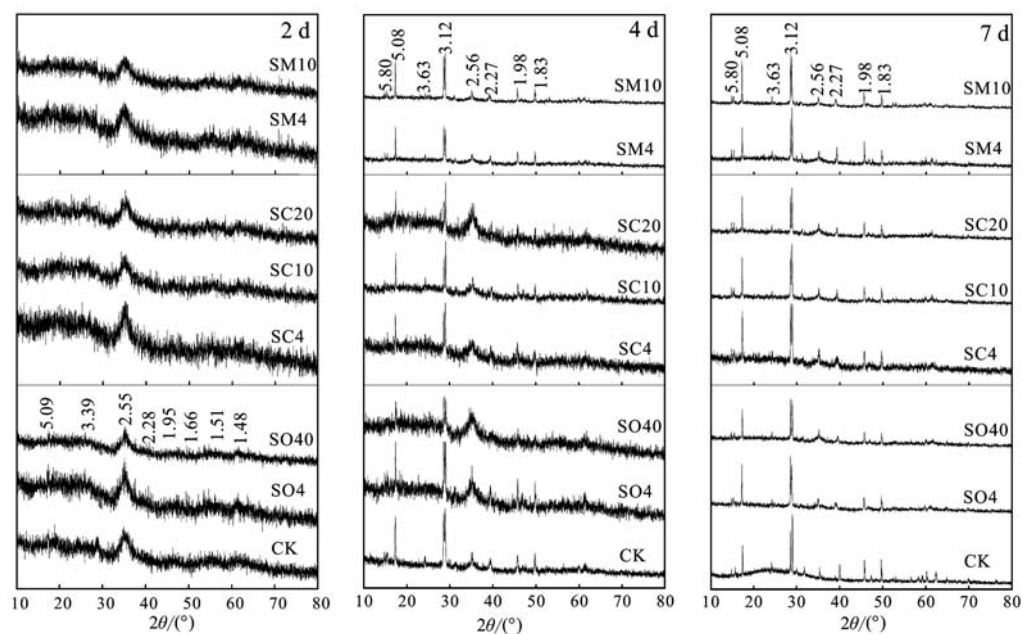


图3 铁沉淀产物的X射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns of the iron precipitate products

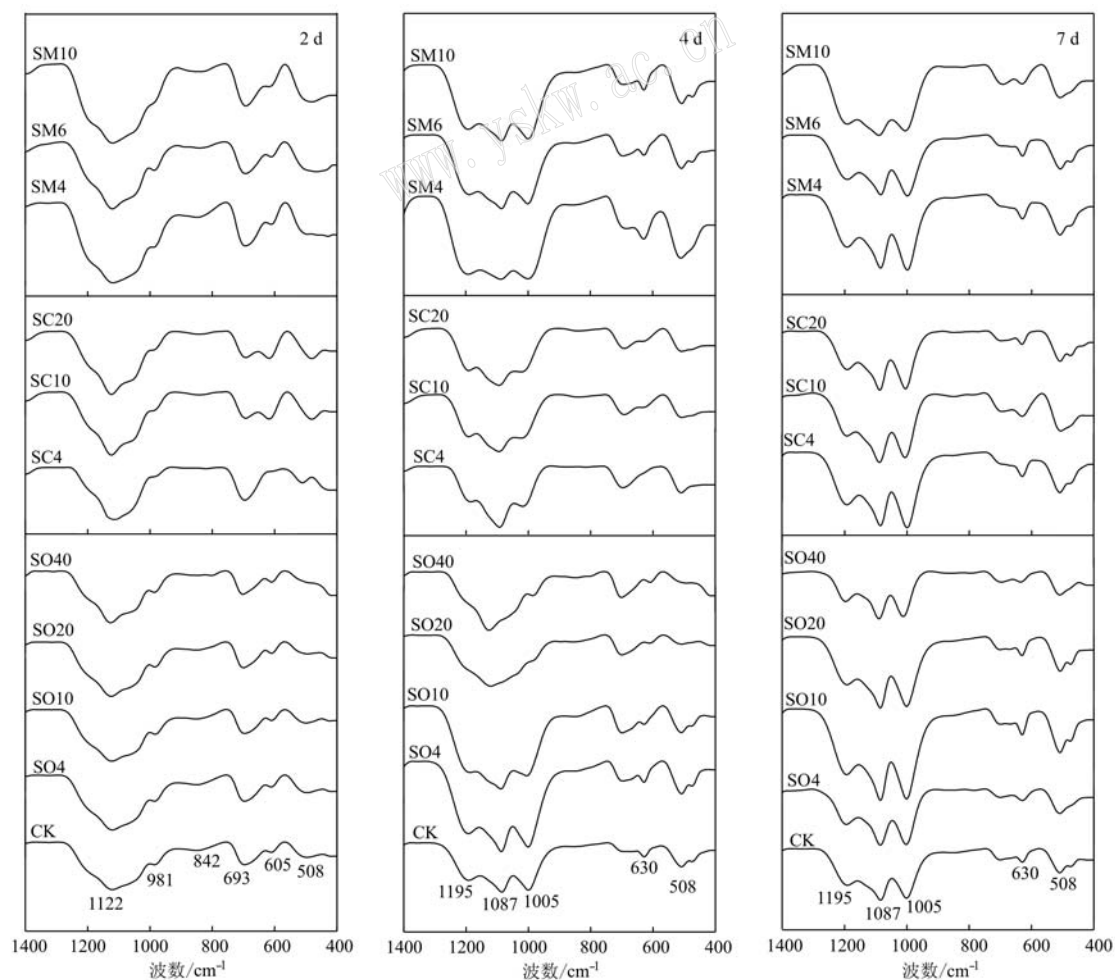


图4 铁沉淀产物的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of the iron precipitate products

2.3.2 FESEM 形貌分析

含有机酸钠盐各处理组(即含有草酸钠、柠檬酸钠和苹果酸钠的 a、b 和 c 3 组处理)中部分铁矿物的 FESEM 形貌结构如图 5 所示。 Fe^{2+} 氧化趋势与对照处理一致的含有机酸钠盐处理(SO10、SO20、SC20 和 SM10)形成铁矿物产物的形貌结果显示,除 SO20 的产物中只有少量黄钾铁矾块状颗粒(直径约 $0.4 \sim 2 \mu\text{m}$),主要为施氏矿(呈现为针垫-聚集球颗粒,直径约 $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$);其余 3 个处理的铁沉淀产物在第

4 d 时已观察到大量黄钾铁矾颗粒。SC20 处理中形成的施氏矿(直径约 $0.5 \sim 0.8 \mu\text{m}$)和黄钾铁矾的颗粒尺寸(约 $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$)明显小于 SO10 和 SM10 中形成的铁沉淀物(施氏矿的颗粒直径约 $1 \sim 2 \mu\text{m}$;黄钾铁矾颗粒尺寸约 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$)。SO10 和 SM10 处理中形成施氏矿的颗粒形貌极为相似,但它们转化形成的黄钾铁矾的颗粒形貌存在明显差异(前者颗粒尺寸不如后者均一,且大量颗粒为不规则菱形状)。

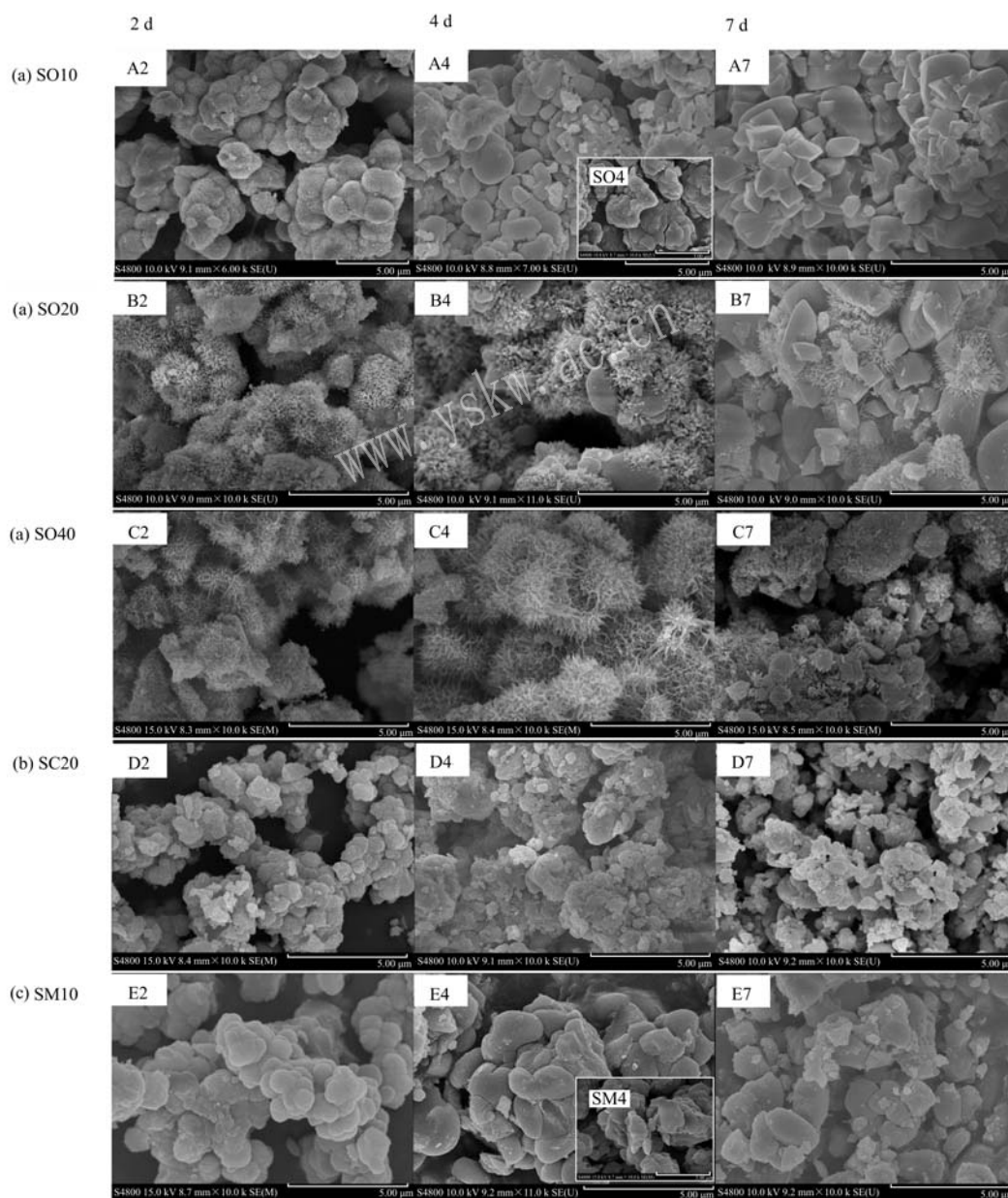


图5 铁矿物沉淀的动态形貌

Fig. 5 Dynamic morphologies for the iron mineral precipitates

此外,观察含草酸钠(a组)细菌培养液 SO10、SO20 和 SO40 这 3 个处理中 2、4 和 7 d 产物的形貌变化情况时发现,随着草酸钠浓度的升高,初始铁沉淀产物针垫球状施氏矿(图 A2、B2 和 C2;图 C4)向菱形块状黄钾铁矾(图 A4 和 B4;图 A7、B7 和 C7)的转化抑制会明显增强。综合 XRD、FTIR 和 FESEM 结果,可证实 SO40 处理中铁矿物产物的矿相转化明显被抑制,其主要原因可能是 Fe^{2+} 被完全氧化的时间较该组其他处理延迟了 72 h 所致。进一步观察了细菌培养至第 4 d 时含草酸钠组 SO4~SO40(插图、A4、B4 和 C4)和含苹果酸钠处理 SM4(插图)和 SM10(图 E4)形成铁矿物的形貌,也发现菱形块状黄钾铁矾颗粒的转化形成随着外加有机酸钠盐浓度的升高受到抑制。

综上,在含有 *A. ferrooxidans* 的反应溶液中,当 Fe^{2+} 被完全氧化成 Fe^{3+} 后(48 h 后),利于施氏矿向黄钾铁矾相的转化(Nazari *et al.*, 2014)。苹果酸钠较草酸钠(或柠檬酸钠)更能显著促进施氏矿向黄钾铁矾转化。此外,高浓度的有机酸钠盐(SO40 和 SC20 处理)会抑制这两种矿相的转化(Ren *et al.*, 2009)或不利于铁矿物的形成(SC40 和 SM20 处理中无铁沉淀产生)。故含细菌培养液中形成的铁矿物产物矿相和形貌结构均会受到外加低分子有机酸钠盐的种类和浓度的影响。

3 结论

(1) 加入低分子有机酸钠盐的浓度较低时对细菌氧化 Fe^{2+} 的能力作用不明显;其浓度较高时(苹果酸钠、柠檬酸钠和草酸钠依次为 20、40 和 40 mmol/L)则会产生明显的抑制(从大到小的顺序为苹果酸钠>柠檬酸钠>草酸钠)。

(2) 有机酸钠盐浓度较低时,利于针垫类球状施氏矿向菱形黄钾铁矾转化。其中铁沉淀产物在细菌培养初始阶段(2 d 内)主要为施氏矿,在细菌培养结束(7 d)后主要为黄钾铁矾;在 Fe^{2+} 完全被氧化后(2~7 d),铁沉淀产物初始相施氏矿易向黄钾铁矾转化。

(3) 有机酸钠盐浓度较高时,铁沉淀产物主要为施氏矿;此外施氏矿的形成与黄钾铁矾的转化形成均会受到抑制。

(4) 苹果酸钠的加入比草酸钠和柠檬酸钠的加入更易促进黄钾铁矾的转化。

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, 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 & Technology*, 47: 2 221~2 229.
- Chiang P N, Wang M K, Huang P M, *et al.* 2011. Effects of low molecular weight organic acids on ^{137}Cs release from contaminated soils [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 69: 844~851.
- Dang Zheng, Dai Qunwei, Zhao Yulian, *et al.* 2018. Research progress of biomineralization in the field of heavy metal pollution control[J]. *Environmental Science Research*, 31(7): 1 182~1 192(in Chinese with English abstract).
- Gao Y Z, Ren L L, Ling W T, *et al.* 2010. Desorption of phenanthrene and pyrene in soils by root exudates [J]. *Bioresource Technology*, 101: 1 159~1 165.
- Gramp J P, Jones F S, Bigham J M, *et al.* 2008. Monovalent cation concentrations determine the types of $\text{Fe}(\text{III})$ hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 94: 29~33.
- Li H J, Yang H Y and Chen G B. 2016. Catalytic performance of biological method seeds on jarosite process [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26: 557~564.
- Li X Z, Mercado R, Kernan T, *et al.* 2014. Addition of citrate to *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultures enables precipitate-free growth at elevated pH and reduces ferric inhibition[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 111(10): 1 940~1 948.
- 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.
- Moradi N, Sadaghiani M H R, Sepehr E, *et al.* 2012. Effects of low-molecular-weight organic acids on phosphorus sorption characteristics in some calcareous soils[J]. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 36(4): 459~468.
- Nazari B, Jorjani E, Hani H, *et al.* 2014. Formation of jarosite and its effect on important ions for *Acidithiobacillus ferrooxidans* bacteria[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(4): 1 152~1 160.

- Ren H T, Ji Z Y, Wu S H, *et al.* 2018. Photoreductive dissolution of schwertmannite induced by oxalate and the mobilization of adsorbed As(V) [J]. *Chemosphere*, 208: 294~302.
- Ren W X, Li P J, Zheng L, *et al.* 2009. Effects of dissolved low molecular weight organic acids on oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1): 17~22.
- 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 Yongwei, Wang Heru, Cao Yanxiao, *et al.* 2016. Inhibition of low molecular organic acids on the activity of *Acidithiobacillus* species and its effect on the removal of heavy metals from contaminated soil [J]. *Environmental Science*, 37(5): 1 960~1 967 (in Chinese with English abstract).
- Song Yongwei, Wang Heru, Liang Jianru, *et al.* 2018. Factors affecting the formation of secondary iron minerals mediated by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Journal of Environmental Science*, 38(3): 1 024~1 030 (in Chinese with English abstract).
- Sullivan T S, Gittel N R, Basta N, *et al.* 2012. Firing range soils yield a diverse array of fungal isolates capable of organic acid production and Pb mineral solubilization [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 78(17): 6 078~6 086.
- Tang Yuanjun, Xie Yingying, Ye Han, *et al.* 2020. Phase transformation process of As(V)-bearing jarosite and redistribution behavior of As(V) under the oxalate mediating [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 40(7): 2 458~2 467 (in Chinese with English abstract).
- Tu H, Yuan G Y, Zhao C S, *et al.* 2019. U-phosphate biomineralization induced by *Bacillus* sp. dw-2 in the presence of organic acids [J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 51(5): 1 322~1 332.
- Wang X X, Li Q M, Ding J H, *et al.* 2007. An improved method for the extraction of low molecular weight organic acids in variable charge soils [J]. *Analytical Sciences*, 23: 539~543.
- Wang Yongzhuang, Chen Xin, Shi Yi, *et al.* 2018. Review on the effects of low-molecular-weight organic acids on soil phosphorus activation and mechanisms [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 37(7): 2 189~2 198 (in Chinese with English abstract).
- Wang Z Z, Fu H B, Zhang L W, *et al.* 2017. Ligand-promoted photoreductive dissolution of goethite by atmospheric low-molecular dicarboxylates [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(8): 1 647~1 656.
- Xie Y Y, Lu G N, Ye H, *et al.* 2017. Fulvic acid induced the liberation of chromium from 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 nanocrystalline akaganeite from FeCl_2 solution oxidized by *Acidithiobacillus ferrooxidans* cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(11): 4 165~4 169.
- Xu R K, Li C B and Ji G L. 2004. Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 277: 243~247.
- 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).
- 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

- 党政, 代群威, 赵玉连, 等. 2018. 生物矿化在重金属污染治理领域的研究进展 [J]. *环境科学研究*, 31(7): 1 182~1 192.
- 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.
- 宋永伟, 王鹤彪, 曹艳晓, 等. 2016. 低分子有机酸对硫杆菌活性的抑制作用及对土壤重金属脱除的影响 [J]. *环境科学*, 37: 1 960~1 967.
- 宋永伟, 王鹤彪, 梁剑茹, 等. 2018. 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌介导的次生铁矿物形成的影响因素分析 [J]. *环境科学学报*, 38(3): 1 024~1 030.
- 唐苑君, 谢莹莹, 叶翰, 等. 2020. 草酸盐介导下含 As(V) 黄钾铁矾的相转化过程与 As(V) 的再分配行为 [J]. *环境科学学报*, 40(7): 2 458~2 467.
- 王永壮, 陈欣, 史奕, 等. 2018. 低分子量有机酸对土壤磷活化及其机制研究进展 [J]. *生态学杂志*, 37(7): 2 189~2 198.
- 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.
- 张笛, 徐铁群, 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.