

铬取代针铁矿异化铁还原过程及铬的环境行为研究

王春¹, 童辉², 华健², 陈曼佳^{2*}, 刘承帅^{2,3}

1. 广东石油化工学院生物与食品工程学院, 广东 茂名 525000;

2. 广东省科学院生态环境与土壤研究所/华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心/广东省农业环境综合治理重点实验室,
广东 广州 510650;

3. 中国科学院地球化学研究所/环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550001

摘要: 铬(Cr)是环境中常见的重金属污染物,在土壤中常与铁氧化物结合在一起,其环境行为受到土壤铁循环过程的影响;尤其是在铁还原菌作用下,该类铁氧化物容易发生还原溶解,增强了Cr的移动性。以土壤中常见的Cr(III)取代针铁矿(Cr-Goe)为研究对象,利用微生物生长Logistic方程拟合、相关分析等统计方法以及X射线衍射(XRD)表征手段,研究异化铁还原菌*Shewanella oneidensis* MR-1对不同铬取代量针铁矿的Fe(III)还原、重金属释放固定以及矿物相变化。不同反应体系中Fe(II)的生成表明,*Shewanella oneidensis* MR-1具备还原Cr取代针铁矿的能力;与纯针铁矿相比较,铬的取代抑制了针铁矿的铁还原过程,且铁还原效果随Cr取代率的增加而降低,其大小顺序为针铁矿>1.5% Cr-Goe>3.4% Cr-Goe>9.03% Cr-Goe>10.3% Cr-Goe。铁还原速率 k 值与针铁矿中Cr(III)的取代量呈指数关系($R^2=0.9995$, $P<0.001$);当针铁矿中Cr(III)的摩尔取代量大于9.03%时,Cr-Goe的铁还原速率呈最低值,约为 0.26 d^{-1} 。在异化铁还原的同时,包裹于铁矿中的Cr被释放到环境中,且随矿物二次成矿,部分Cr(III)再一次被包裹到矿物晶格中。XRD表征显示,矿物在异化铁还原过程中,矿物相仍为针铁矿。该研究结果可为土壤铁还原过程中重金属的环境行为提供理论依据。

关键词: 异化铁还原、铬、针铁矿、希瓦氏菌

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2020.09.021

中图分类号: X131.3; X53

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906(2020)09-1883-07

引用格式: 王春,童辉,华健,陈曼佳,刘承帅,2020. 铬取代针铁矿异化铁还原过程及铬的环境行为研究[J]. 生态环境学报, 29(9): 1883-1889.

WANG Chun, TONG Hui, HUA Jian, CHEN Manjia, LIU Chengshuai, 2020. Dissimilatory reduction of Cr-substituted goethite and its effect on Cr behavior [J]. Ecology and Environmental Sciences, 29(9): 1883-1889.

铬(Cr)自然环境中普遍存在的重金属之一,环境中铬的价态通常在-2到+6价之间,而+3价和+6价两种价态相对稳定(Fendorf et al., 2000),且Cr(VI)的毒性远远大于Cr(III),具有强烈的“三致性”(Han et al., 2004)。随着我国工业化的快速发展,Cr及其化合物通过电镀、冶金、皮革鞣制、纺织染色等方式排放到环境中,造成不同程度的土壤Cr污染,危害农产品安全及人类的健康(Dotaniya et al., 2014)。已有研究表明,Cr在土壤中的环境行为与含量丰富的铁氧化物密切相关(Stewart et al., 2016),Cr可通过吸附铁氧化物表面,形成表面络合物或者沉淀物,影响Cr的迁移转化(Singh et al., 2002)。同时,由于Cr(III)和Fe(III)的离子半径十分接近(61.5 vs 64.5 pm),Cr(III)常与铁氧化物

结构中的Fe(III)发生取代进入晶格中形成Cr取代铁氧化物,显著影响了Cr(III)的移动性,生物可利用性以及Cr(III)向有毒Cr(VI)氧化转化过程(Choppala et al., 2013)。因此,研究铁Cr取代铁氧化物的氧化还原、稳定性及Cr的环境行为具有重要的土壤学和环境学研究意义。

铁氧化物作为土壤中具有较高地球化学活性和高含量的重要矿物,其氧化还原循环过程需要微生物提供基本驱动力(Borch et al., 2010; Roden, 2003)。在厌氧还原条件下,土壤中的铁还原菌能以有机碳作为电子供体,以胞外不溶性铁氧化物为末端电子受体,通过氧化电子供体耦联Fe(III)还原,并从这一过程贮存能量(Kappler et al., 2005; Roden, 2003),这一过程也称为异化铁还原过程。已有研

基金项目: 国家自然科学基金项目(41671240);广东省农业科技创新及推广项目(2019KJ112);广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项(2020GDASYL-2020010500);茂名市科技计划项目(KJ027)

作者简介: 王春(1977年生),男,副教授,研究方向为生物资源综合利用。E-mail: wangchun@gdupt.edu.cn

*通信作者: 陈曼佳(1985年生),女,副研究员,博士,主要从事土壤铁循环耦合污染物转化研究。E-mail: mjchen@soil.gd.cn

收稿日期: 2020-08-18

研究表明,土壤异化铁还原过程可通过氧化还原、甲基化以及固定等作用显著影响重金属形态转变、有效性以及迁移转化等(Bousserrhine et al., 1999; Burton et al., 2019; Zachara et al., 2001; 毛晖等, 2005; 司友斌等, 2015)。Burton et al. (2019)对异化铁还原过程中锑的迁移转化进行研究,结果表明游离态的锑可被固定在新生成的铁氧化物中,从而减少重金属的危害。毛晖等(2005)研究不同Cr(VI)浓度压迫下,水稻土的异化铁还原过程,结果表明, Cr(VI)参与水稻土的铁还原过程,在该过程中, Cr(VI)可被铁氧化物或微生物吸附,降低了Cr的可利用性和生物有效性;且高浓度的Cr(VI)对土壤中还原微生物具有毒害作用,从而抑制了水稻土的异化铁还原过程。反之,金属取代的铁氧化物在异化铁还原过程中,由于结构态Fe(III)的还原溶解,铁氧化物结构发生变化,结构中的重金属可被溶解释放,提高了重金属的流动性和可利用性(Zachara et al., 2001; 张蕊等, 2015)。Bousserrhine et al. (1999)研究表明,在*Clostridium butyricum*还原5% mol Cr取代针铁矿($[Cr]/([Cr]+[Fe])$ 为0.05)时,针铁矿发生还原溶解,固体中约8.46%的Cr释放到环境中。

尽管重金属取代铁氧化物的异化铁还原过程对重金属的影响已引起广泛关注和重视,但已有的研究仍集中在重金属取代弱晶型的铁氧化物(如Cr取代的聚合硫酸铁和Cr取代施氏矿物)(Wan et al., 2018; Li et al., 2016),对重金属取代的强晶型铁氧化物的生物还原溶解过程中铁物种和重金属的环境行为、矿物结构变化等,仍缺乏系统性的研究。因此,本研究以土壤中常见的Cr(III)取代的针铁矿(下文简称Cr取代针铁矿, Cr-Goe)为研究对象,将不同Cr取代比例的针铁矿作为铁还原菌的唯一电子受体,探究Cr取代针铁矿的异化铁过程中Fe、Cr以及矿物结构变化特征,为土壤环境中Cr的迁移转化等行为提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 针铁矿及铬取代针铁矿的制备

针铁矿和Cr取代针铁矿的合成主要参考已有文献报道的方法(Schwertmann et al., 2000)。首先,将150 mL 5 mol·L⁻¹的KOH溶液加入到250 mL 0.5 mol·L⁻¹的Cr(NO₃)₃溶液中在烧杯中混合均匀,制得碱性Cr溶液。分别量取0、3.3、8.4、8.4、30.5、75.3 mL上述配好的碱性Cr溶液,均依次加入50 mL, 1 mol·L⁻¹ Fe(NO₃)₃溶液和5 mol·L⁻¹ KOH溶液(使得最终悬浮液中KOH的浓度为0.3 mol·L⁻¹),最后加入超纯水定容到1 L。混匀溶液,并在70 °C下老化30 d。接着,将老化

的混匀液取出离心去除上清液,保留固体,用3 mol·L⁻¹ H₂SO₄,于50 °C下浸提固体2 h,去除固体中的无定型杂质。同时,用超纯水将固体样品清洗5次,并在70 °C烘箱中干燥过夜,最后用研钵研磨过筛,得到所需的Cr取代的针铁矿,根据开始添加时 $[Cr]/([Cr]+[Fe])$ ([Me]: mol·L⁻¹)比例计算,其理论取代值分别为0、2%、5%、16%和32%,并最终根据实际的Cr取代值,分别命名为Goe、1.4-Cr-Goe、3.5-Cr-Goe、9.03-Cr-Goe以及10.3-Cr-Goe。

1.2 菌种来源和活化

本研究所采用的铁还原菌为*Shewanella oneidensis* MR-1, ATCC70050。菌体购于北京百欧博伟生物技术有限公司。菌体在30 °C的LB液体培养基(成分为10 g·L⁻¹蛋白胨, 5 g·L⁻¹酵母粉, 10 g·L⁻¹的NaCl)中培养16 h,于4 °C 6000 r·min⁻¹条件下离心10 min,用灭菌超纯水洗涤重悬浮,重复3次,最终配成约10¹⁰ cell·mL⁻¹的菌悬液待用。

1.3 实验设计

在本实验开始前,对所有用到的实验器具和溶液进行标准的高压灭菌流程后在无菌超净台进行操作。在20.2 mL的西林瓶中依次加入哌嗪-1,4-双(2-乙烷磺酸)(PIPES)缓冲溶液、乳酸钠(电子供体)和铁还原菌*Shewanella oneidensis* MR-1,混匀之后,加入针铁矿或不同Cr取代比例的针铁矿,最终培养溶液的总体积为10 mL,各物种的终浓度分别为0.02 g 针铁矿, 25 mmol·L⁻¹ (PIPES)、10 mmol·L⁻¹ 乳酸钠以及约10⁸ cell·mL⁻¹的*Shewanella oneidensis* MR-1。实验同时设置不添加铁还原菌的对照处理(CK: 灭菌针铁矿+PIPES+乳酸钠)。为达到最优的铁还原效果,本研究通过PIPES缓冲溶液将pH值控制在7.0左右。高纯氮气充气30 min排氧,然后用橡胶塞压紧,并用铝盖密封,置于厌氧培养箱中(25±1) °C静置培养。反应进行到设定的时间点,在厌氧箱中取样。首先取适量的样品用同体积的0.4 mol·L⁻¹ HCl进行提取浸提90 min,取出在离心机中10000 r·min⁻¹转速下离心10 min,用针头过滤器(0.22 μm)过滤上清液并收集,用于游离态物质含量分析(He et al., 2008),而固体继续用同体积的浓HCl(约11.2 mol·L⁻¹)进行溶解,待固体完全溶解之后进一步过滤收集液体,用于结构态物质含量分析(Hua et al., 2018)。上述两种液体样品进一步用于后续Fe(II)和Cr(III)物种的浓度分析。另取适量的样品,进行固液分离,收集固体,用于后续矿物结构表征分析。

每个样品设置3个重复,文中所示数据均为数据平均值。

1.4 测试与表征方法

游离态 Fe(II)物种的检测采用邻菲罗啉比色法,测试方法根据已有文献(Tamura et al., 1974)报道进行改进,具体步骤如下:取 1 mL 上清液,先加入 50 μL 浓盐酸进行酸化,依次加入 50 μL 0.1 mol·L⁻¹ 氟化铵,200 μL 1 g·L⁻¹ 邻菲罗啉和 200 μL 5 mol·L⁻¹ 醋酸缓冲溶液,充分混匀之后显色 15 min,上机检测。分析仪器为紫外可见分光光度计(TU-1800,北京普析通用)。游离态和结构态 Cr(III)物种的检测采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES, Perkin-Elmer optima 2000, USA)测定(Hua et al., 2018)。矿物的晶相结构分析,首先将矿物粉末压片,在 X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪上进行衍射分析(XRD)。测试要求条件: Ni 滤波片, Bragg-Brentano 几何衍射,探测器为 LynxBye 阵列, Cu Ka ($\lambda=0.154\ 059\ \text{nm}$),管压 40 kV,管流 40 mA,步长为 0.02°,扫描速度为 1°·min⁻¹ 或步长为 0.04°,每步积分时间为 10 s。

1.5 数据分析

采用微生物生长曲线 Logistic 方程拟合异化铁还原过程(He et al., 2008)。所有数据采用 Microsoft Office Excel 2010 进行统计,SPSS 20.0 进行方差分析,Origin 8.0 进行做图。

2 结果与讨论

2.1 不同 Cr 取代针铁矿的性质特征

为验证合成不同 Cr 取代针铁矿过程中,Cr(III)离子是否进入矿物的晶体结构中,及其 Cr 的真实取代量,对合成得到的矿物进行化学分析测试。使用 0.4 mol·L⁻¹ HCl 将吸附在固相表面的洗掉,再用浓盐酸完全溶解固体,测定固体中 Cr 浓度,并计算实际[Cr]/([Cr]+[Fe])比例(图 1)。结果表明,不同 Cr 取代针铁矿中 Cr 的质量分数分别为 19.24、47.82、131.61 以及 152.15 mg·g⁻¹,大部分 Cr 离子进入到矿物结构中;同时计算 Cr 取代的实际摩尔比例分别为 1.4%、3.5%、9.03%以及 10.3%,均小于理论计算值 2%、5%、16%和 32%。这是由于实验合成针铁矿的老化时间有限,Cr(III)离子不能全部进入固相中(Schwertmann et al., 1989)。

为验证合成的矿物结构为针铁矿,对矿物样品进行了 XRD 结构分析(图 2)。通过与粉末衍射标准联合委员会数据库中针铁矿的特征峰进行比较发现,本研究所合成的固体矿物均为针铁矿;且随着针铁矿中越来越多的 Fe(III)被 Cr(III)取代,矿物 XRD 图谱中主峰位置(2θ)向左偏移(2θ 值越小),晶格参数和晶胞体积都比纯针铁矿小(Hua et al., 2018)。Sileo et al.(2004)研究表明,针铁矿中 Fe(III)周围原先被两个独立的 FeO₃(OH)₃ 配体所包围,而

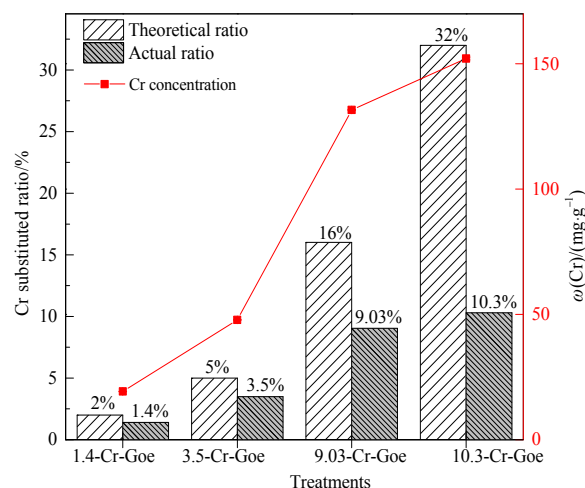


图 1 Cr 取代针铁矿的比例以及针铁矿中 Cr 的含量

Fig. 1 The percentage of mol [Cr]/[Cr+Fe] and the concentration of Cr in the goethite

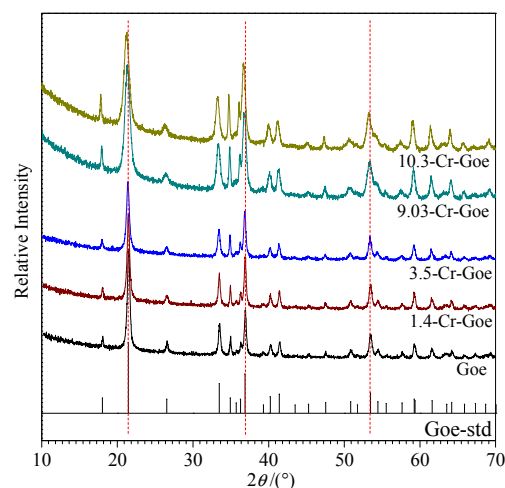


图 2 合成的针铁矿及 Cr 取代针铁矿 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the synthesized goethite and Cr substituted goethite

当 Fe(III)被 Cr(III)取代之,其周围形成更加对称的 Cr(OH_{0.5})₆ 的多面体,从而缩小金属离子之间的距离,进一步引起晶格和晶胞参数的变化。

2.2 异化铁还原动力学

体系中不同 Cr 取代针铁矿的微生物还原动力学如图 3 所示。不加菌的对照处理(CK)中,基本未检测出 Fe(II)的存在,说明没有铁还原菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 作用时,针铁矿未能发生还原溶解。在添加 *Shewanella oneidensis* MR-1 (针铁矿+菌)处理中,体系中游离态 Fe(II)的含量在反应前 15 d 快速增长,随后出现缓慢增加的趋势。这可能是由于系统中的乳酸钠电子供体被消耗,微生物未能持续快速生长(He et al., 2008; Liu et al., 2001)。在反应 40 d 时,约 3.36 mmol·L⁻¹ 的 Fe(III)被 *Shewanella*

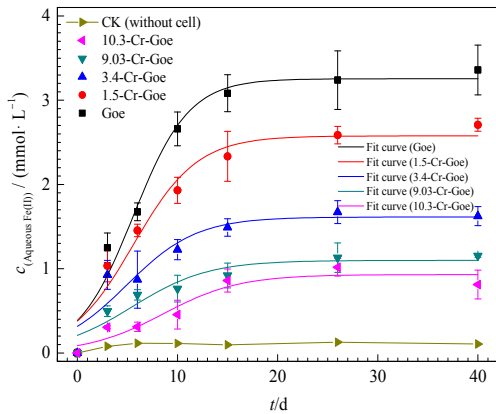


图 3 不同 Cr 取代针铁矿的微生物铁还原动力学及拟合曲线
Fig. 3 The rate of the total Fe(II) concentration profile for 5 Cr substituted goethite samples using logistic model fitting

oneidensis MR-1 还原生成 Fe(II)。Liu et al. (2001) 利用铁还原菌 *Shewanella putrefaciens* strain CN32 还原针铁矿发现, 在 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乳酸作为电子供体的情况下, 反应 26 d 之后, 约 11% 的针铁矿被还原, 生成约 $3.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe(II)。与之相比, 本研究中 *Shewanella oneidensis* MR-1 铁还原菌对针铁矿具有相类似的还原能力。而随着针铁矿中的 Fe(III) 被 Cr(III) 取代, 游离态 Fe(II) 量受到限制, 但不同处理异化铁还原动力学仍呈现先快速增长后平缓趋势 (图 3)。在反应 40 d 之后, 1.5%、3.4%、9.03% 以及 10.3% Cr 取代的针铁矿中分别仅有 2.71、1.63、1.15 和 $0.81 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 游离态 Fe(II) 生成, 说明铁还原菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 具有还原 Cr 取代针铁矿的能力, 且铁还原效率呈现 $\text{Goe} > 1.5\text{-Cr-Goe} > 3.4\text{-Cr-Goe} > 9.03\text{-Cr-Goe} > 10.3\text{-Cr-Goe}$ 的规律。

2.3 异化铁还原过程中 Cr 的环境行为

为探究不同 Cr 取代针铁矿异化铁还原过程中

Cr(III) 的赋存状态, 本研究同时测定反应过程中游离态和残渣态 Cr(III) 浓度变化 (图 4)。由于研究体系的 pH 值为 7.0, 在此条件下, Cr(III) 未能以溶解态形态存在 (Beverskog and Puigdomenech, 1997)。结果表明, 在反应的前 15 d, 1.5-Cr-Goe、3.4-Cr-Goe、9.03-Cr-Goe 和 10.3-Cr-Goe 反应体系中, 游离态 Cr(III) 的浓度呈快速上升的趋势, 分别可达到 1.22、2.28、21.20 以及 $30.42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 4a); 随后趋向相对稳定, 并逐渐下降; 最终反应体系中分别有 2.49%、3.10%、12.97% 和 13.69% 的 Cr(III) 被释放到环境中。这表明了在不同 Cr 取代针铁矿的异化铁还原过程中, Cr(III) 会随着 Fe(III) 还原溶解而从矿物结构中释放。然而, 不同 Cr 取代针铁矿异化铁还原过程中残渣态 Cr(III) 的浓度呈现相反动力学趋势 (图 4b)。在反应的前 15 d, 残渣态 Cr(III) 的浓度快速降低, 随后趋向相对稳定, 并逐渐上升趋势。前人研究指出, 金属取代的铁氧化物在铁还原菌作用下, 矿物会发生还原溶解从而释放出重金属离子 (Bousserrhine et al., 1999; Li et al., 2016); 同时, 在矿物进一步二次成矿过程中, 游离态的重金属会再次被固定到矿物当中 (Burton et al., 2019; Li et al., 2016)。近些年研究也表明, 游离态 Fe(II) 可催化铁氧化物晶相重组, 铁氧化物晶体结构中取代的重金属可随矿物的晶相重组过程释放到环境中, 形成游离态重金属。同时, 游离态重金属离子 (如 Cd、Al、As、Cr 等) 在矿物晶相重组过程中, 可通过化学键形式吸附固定或者是重金属取代新生成铁氧化物结构中的部分 Fe(III) 位, 被稳定/固定在新生成的矿物结构中 (Hua et al., 2018; Liu et al., 2019; 刘亚楠等, 2018)。而在本研究当中, 以 10.3-Cr-Goe 体系为例, 可发现游离态 Cr(III) 质量分数从 0 增加到 $20.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 而固体中 (结构态) Cr(III)

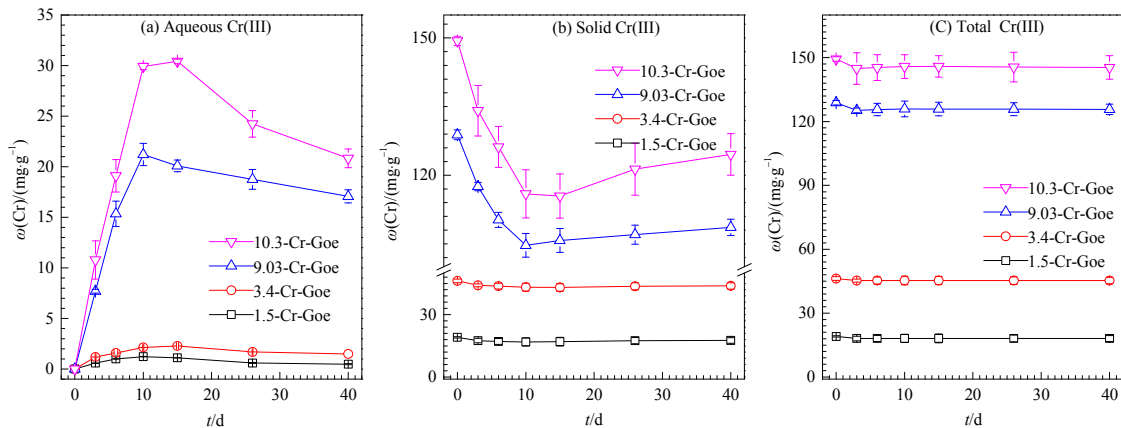


图 4 不同 Cr 取代针铁矿异化铁还原过程中游离态、结构态和总 Cr(III) 浓度变化动力学

Fig. 4 The concentrations of (a) extracted, (b) solid, and (c) total Cr(III) during microbial reduction of 0.02 Cr-goethite, 0.05 Cr-goethite, 0.16 Cr-goethite, and 0.32 Cr-goethite over 40 d

的质量分数则从 $149.34 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $124.55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其他体系与之类似，其游离态 Cr(III)与结构态 Cr(III)浓度变化动力学呈现相反规律，且二者之和呈现稳定不变的趋势(图 4c)，即游离态 Cr(III)增加或减少的量约等于结构态中(III)减少或增加的量。由此可推测，*Shewanella oneidensis* MR-1 还原不同 Cr 取代针铁矿过程中，结构态 Cr(III)逐渐从针铁矿结构中释放，吸附在针铁矿表面，形成游离态 Cr(III)；随着异化铁还原的进行，游离态 Fe(II)可催化针铁矿二次成矿，而释放出来的 Cr(III)部分可被重新固定在针铁矿结构中。

2.4 矿物结构变化

为考察不同 Cr 取代针铁矿异化铁还原过程中矿物结构的变化，本研究采用 XRD 对不同反应时间下(10 d 和 40 d)矿物的结构进行表征(图 5)。由图可知，反应中期(10 d)和反应后期(40 d)，Goe、1.5-Cr-Goe、3.4-Cr-Goe、9.03-Cr-Goe 和 10.3-Cr-Goe 反应体系中，矿物的 XRD 图谱中衍射峰均为针铁矿的特征衍射峰，具有较高的结晶度；同时，并未观察到新的矿物特征衍射峰出现。Liu et al. (2001) 研究表明，针铁矿在铁还原菌 *Shewanella putrefaciens* strain CN32 作用下可二次成矿生成菱铁矿(FeCO_3)和针铁矿。游离态 Fe(II)催化针铁矿晶相重组过程，针铁矿晶相重组新生成的矿物仍为针铁矿(Handler et al., 2009; Hua et al., 2018)。由此可推测，本研究中不同 Cr 取代针铁矿在铁还原菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 作用下可能发生二次成矿，新生成的矿物仍为针铁矿。

2.5 Cr 取代量对针铁矿稳定性影响

前人研究表明，土壤的微生物铁还原过程符合微生物生长曲线，常采用 Logistic 方程($N_t = a/(1 + be^{-kt})$)进行模拟，以便更准备计算异化铁

还原速率等信息(Chen et al., 2014; He et al., 2008)。本研究采用 Logistic 方程对铁还原菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 还原不同 Cr 取代针铁矿过程进行拟合分析(图 3)，其中 a 代表游离态 Fe(II)的最大生成量， b 是一个拟合参数， k 是异化铁还原速率， N_t 代表体系中 t 时刻体系中游离态 Fe(II)的含量。拟合数据表明，Goe、1.5-Cr-Goe、3.4-Cr-Goe、9.03-Cr-Goe 和 10.3-Cr-Goe 反应体系中异化铁还原速率 k 分别为 0.3596、0.3135、0.2866、0.2638 以及 0.2637 d^{-1} (图 6)。与无 Cr 取代针铁矿相比较，Cr 取代针铁矿的铁还原速率显著降低($P < 0.05$)，其生物稳定性提高。对铁还原速率与 Cr 的取代量进一步统计分析发现，不同 Cr 取代针铁矿的异化铁还原速率与 Cr 的摩尔取代量呈指数关系($R^2 = 0.9995$, $P < 0.001$)(图 6)。Sileo et al. (2004) 对人工合成的 Cr 取代针铁矿进行热力学性质分析发现，随着 Cr 取代量的增加，矿物会形成更加稳定的团聚体，使得针铁矿的结构更加稳定，难以向赤

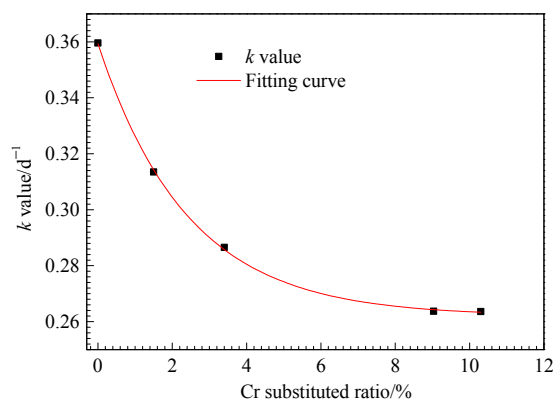


图 6 铁还原速率与针铁矿中 Cr 取代量的关系
Fig. 6 The relation between iron reduction rate and the mol ratio of Cr substituted in goethite

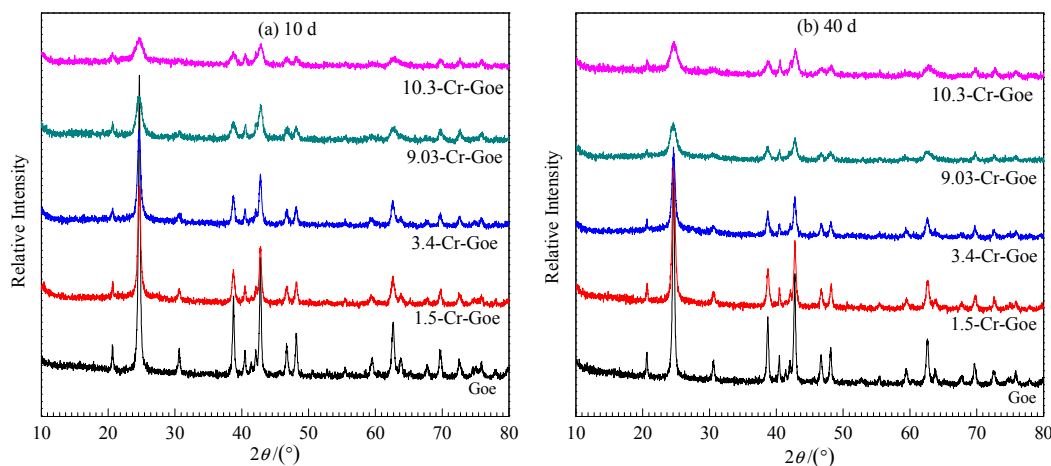


图 5 不同 Cr 取代针铁矿异化铁还原过程中矿物结构 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of the Cr substituted goethite during microbial reduction

铁矿转化。Wan et al. (2018) 利用 *Shewanella oneidensis* MR-1 对 Cr(VI)-施氏矿物进行还原表明, 矿物中附载的 Cr(VI)量增高时, 施氏矿物表面由原本的粗糙云状变成刺猬状, 颗粒团聚变大, 从而提高了矿物的生物稳定性。由此推测, 在本研究中, 随着 Fe(III)被 Cr(III)取代, 针铁矿的结构越来越稳定, 其生物稳定性也大大提高。当 Cr(III)离子的取代量达到 9.03%时, 微生物还原 Cr 取代针铁矿生成 Fe(II)的速率趋向稳定, 可达 0.26 d^{-1} 。在不同 Cr 取代针铁矿异化铁还原过程中, 随着 Cr 取代量的增加, 矿物生物稳定性更高, 释放到环境中 Cr(III)的浓度将会达到一个最大平衡值。

3 结论

本研究以不同 Cr 取代针铁矿为电子受体, 以乳酸钠为电子供体, 研究铁还原菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 对不同 Cr 取代针铁矿的还原作用及过程中 Cr(III)的释放固定行为, 实验结果表明, *Shewanella oneidensis* MR-1 对纯针铁矿或 Cr 取代针铁矿菌均具有还原能力, 且随着针铁矿中 Cr(III)的取代量增加, 还原作用效果越来越弱。在反应时间内, 不同 Cr 取代针铁矿反应体系中, 游离态 Fe(II)含量呈快速增长后平稳的趋势, 且铁还原速率 k 的大小顺序为 $\text{Goe} > 1.5\text{-Cr-Goe} > 3.4\text{-Cr-Goe} > 9.03\text{-Cr-Goe} > 10.3\text{-Cr-Goe}$ 。同时, 游离态 Cr(III)的含量则呈快速增长后降低的趋势; 残渣态中 Cr(III)的含量则与游离态 Cr(III)呈相反规律, 说明不同 Cr 取代针铁矿异化铁还原过程中, 矿物结构中的 Cr(III)可被释放并重新固定到矿物中。

参考文献:

- BEVERSKOG B, PUIGDOMENECH I, 1997. Revised pourbaix diagrams for chromium at 25–300°C [J]. *Corrosion Science*, 39(1): 43-57.
- BORCH T, KRETZSCHMAR R, KAPPLER A, et al., 2010. Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(1): 15-23.
- BOUSSERRHINE N, GASSER U, JEANROY E, et al., 1999. Bacterial and chemical reductive dissolution of Mn-, Co-, Cr-, and Al-substituted goethites [J]. *Geomicrobiology Journal*, 16(3): 245-258.
- BURTON E D, HOCKMANN K, KARIMIAN N, et al., 2019. Antimony mobility in reducing environments: The effect of microbial iron(III)-reduction and associated secondary mineralization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245: 278-289.
- CHEN M J, TAO L, LI F B, et al., 2014. Reductions of Fe(III) and pentachlorophenol linked with geochemical properties of soils from Pearl River Delta [J]. *Geoderma*, 217-218: 201-211.
- CHOPPALA G, BOLAN N, LAMB D, et al., 2013. Comparative sorption and mobility of Cr (III) and Cr(VI) species in a range of soils: Implications to bioavailability [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(12): 1699.
- DOTANIYA M, THAKUR J, MEENA V, et al., 2014. Chromium pollution: a threat to environment-a review [J]. *Agricultural Reviews*, 35(2): 153-157.
- FENDORF S, WIELINGA B W, HANSEL C M, 2000. Chromium transformations in natural environments: The role of biological and abiological processes in chromium(VI) reduction [J]. *International Geology Review*, 42(8): 691-701.
- HAN F X, YI S, SRIDHAR B B M, et al., 2004. Distribution, transformation and bioavailability of trivalent and hexavalent chromium in contaminated soil [J]. *Plant & Soil*, 265(1-2): 243-252.
- HANDLER R M, BEARD B L, JOHNSON C M, et al., 2009. Atom exchange between aqueous Fe (II) and goethite: An Fe isotope tracer study [J]. *Environmental science & technology*, 43(4): 1102-1107.
- HE J, QU D, 2008. Dissimilatory Fe (III) reduction characteristics of paddy soil extract cultures treated with glucose or fatty acids [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 20(9): 1103-1108.
- HUA J, CHEN M J, LIU C S, et al., 2018. Cr Release from Cr-substituted goethite during aqueous Fe(II)-induced recrystallization [J]. *Minerals*, 8(9): 367.
- KAPPLER A, STRAUB K L, 2005. Geomicrobiological Cycling of Iron [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 59(1): 85-108.
- LI C C, YI X Y, DANG Z, et al., 2016. Fate of Fe and Cd upon microbial reduction of Cd-loaded polyferric flocs by *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. *Chemosphere*, 144: 2065-2072.
- LIU C X, CHEN M J, LI F B, et al., 2019. Stabilization of $\text{Cd}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ during aqueous Fe(II)-induced recrystallization of Al-Substituted Goethite [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 83(2): 483-491.
- LIU C X, KOTA S, ZACHARA J M, et al., 2001. Kinetic analysis of the bacterial reduction of goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 35(12): 2482-2490.
- RODEN E E, 2003. Fe(III) oxide reactivity toward biological versus chemical reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(7): 1319-1324.
- SCHWERTMANN U, CORNEL R, 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, 3rd ed [M]. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 67-92 pp.
- SCHWERTMANN U, GASSER U, STICHER H, 1989. Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(6): 1293-1297.
- SILEO E E, RAMOS A Y, MAGAZ G E, et al., 2004. Long-range vs. short-range ordering in synthetic Cr-substituted goethites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(14): 3053-3063.
- SINGH B, SHERMAN D, GILKES R, et al., 2002. Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. *Clay Minerals*, 37(4): 639-649.
- STEWART A G, HUDSON-EDWARDS K A, DUBBIN W E, 2016. Effect of desferrioxamine B and Suwannee River fulvic acid on Fe (III) release and Cr (III) desorption from goethite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178: 62-75.
- TAMURA H, GOTO K, YOTSUYANAGI T, et al., 1974. Spectrophotometric determination of iron(II) with 1,10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III) [J]. *Talanta*, 21(4): 314-318.
- WAN J J, GUO G L, TU Z H, et al., 2018. Microbial reduction of Cr (VI)-loaded schwertmannite by *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. *Geomicrobiology Journal*, 35(9): 727-734.

- ZACHARA J M, FREDRICKSON J K, SMITH S C, et al., 2001. Solubilization of Fe(III) oxide-bound trace metals by a dissimilatory Fe(III) reducing bacterium [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(1): 75-93.
- 刘亚楠, 陈曼佳, 童辉, 等, 2018. 亚铁驱动针铁矿晶相重组耦合砷氧化机制[J]. *矿物学报*, 39(5): 572-579.
- LIU Y N, CHEN M J, TONG H, et al., 2018. Oxidation mechanism of Fe(II)_{aq}-induced crystalline phase reconstruction of goethite coupling with As(III) [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(5): 572-579.
- 毛晖, 曲东, 周莉娜, 等, 2005. 稻田土壤中添加不同浓度铬对异化铁还原和铬还原的影响[J]. *中国农学通报*, 21(6): 235-235.
- MAO H, QU D, ZHOU L N, et al., 2005. Effect of variant chromate and ferrihydrite on dissimilatory Fe(III) reduction in paddy soil [J]. *Chinese Agriculture Science Bulletin*, 21(6): 235-235.
- 司友斌, 王娟, 2015. 异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响[J]. *环境科学*, 36(9): 3533-3542.
- SI Y B, WANG J, 2015. Influence of dissimilatory iron reduction on the speciation and bioavailability of heavy metals in soil [J]. *Environmental Science*, 36(9): 3533-3542.
- 张蕊, 陆现彩, 刘欢, 等, 2015. *Shewanella oneidensis* MR-1 还原铁帽过程中的矿物相转变和重金属的释放[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 34(2): 316-322.
- ZHANG R, LU X C, LIU H, et al., 2015. Reduction of gossan by *Shewanella Oneidensis* MR-1 and its influences on the release of heavy metals [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(2): 316-322.

Dissimilatory Reduction of Cr-substituted Goethite and Its Effect on Cr Behavior

WANG Chun¹, TONG Hui², HUA Jian², CHEN Manjia^{2*}, LIU Chengshuai^{2, 3}

1. College of Environmental and Biological Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;

2. National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China/Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management/Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry/Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Abstract: Chromium (Cr) is an environmental contaminant, which is easily substituted into iron oxides and strongly influenced by interactions with iron redox process in soil. When being exposed to iron reducing bacteria, these minerals can undergo reductive dissolution by the effect of iron reducing bacteria, which further enhances the mobility of Cr. In this study, the reduction of Cr-substituted goethite (Cr-goethite) by Fe(III)-reducing bacteria *Shewanella oneidensis* MR-1 was investigated, along with the release behavior of substituted Cr(III) and mineral transformation, by the microbial growth logistic equation, correlation analysis, and X-Ray Diffraction analysis. Results from the aqueous Fe(II) generation showed that the MR-1 was able to reduce Cr-goethite. Compared to the pure goethite, the Cr substitution inhibited the rates of Fe(III) reduction, and the higher level of Cr-substituted content in Cr-goethite, the slower Fe(III) reduction rate with MR-1. Iron reducing value calculated by logistic equation had a positive exponential relationship with the percentage of Cr(III) substitution into goethite ($R^2=0.9995$, $P<0.001$). Higher dosages of Cr(III) substitution would not significantly decrease the rate of iron reduction. During dissimilatory Fe(III) reduction, Cr(III) released from Cr-goethite could be re-incorporated into minerals during the secondary formation of iron oxides. The XRD results showed that the phase of minerals was still goethite during iron reduction. Our findings suggest an critical role for dissimilatory Fe(III) reduction in changing soil metal characteristics, as well as their potential remediation process in Fe-rich soils.

Key words: dissimilatory iron reduction; chromium; goethite; *Shewanella* bacteria