

# 微生物量对铁氧化物晶格相铀元素的形成及地球化学行为的影响

夏庆银

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

**摘要:** 铀元素可以在微生物催化水铁矿重结晶过程中取代铁原子占位, 以 U(V) 或 U(VI) 形式嵌入相变产物八面体晶格, 形成铁氧化物晶格相铀元素。为探究微生物对铁氧化物晶格相铀元素的形成过程及其地球化学行为的影响, 以批处理实验为基础, 通过矿物学、环境地球化学和光谱学等交叉技术手段, 探讨微生物量对相变终产物物相及其晶格相铀元素含量、价态组成及环境稳定性的影响。结果表明, 无论生物量高低, 水铁矿最终相变程度接近, 约 84% 水铁矿相变为结晶程度更高的铁氧化物。低生物量体系水铁矿相变速率较慢, 终产物为抗氧化性和环境稳定性较好的三价铁矿物针铁矿, 晶格相铀元素含量较高, 主要以 U(VI) 形式赋存。高生物量体系水铁矿相变速率较快, 相变终产物是环境稳定性较差的含二价铁矿物磁铁矿, 晶格相铀元素含量较低, U(V) 占据绝对主导地位。

**关键词:** 微生物; 铀; 铁氧化物; 地球化学形为

中图分类号: TL99; P595; X591

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2025)01-0074-09

doi: 10.7538/yzk.2024.youxian.0283

## Effect of Microbial Biomass on Formation of Structurally Incorporated Uranium in Iron Oxides and Their Geochemical Behavior

XIA Qingyin

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

**Abstract:** Uranium can be incorporated into the octahedral sites of high crystalline iron oxides such as goethite, magnetite, lepidocrocite, green-rust and hematite, in substitution of iron as either pentavalent uranium U(V) or hexavalent uranium U(VI) during microbially induced transformation of low crystalline iron-oxide ferrihydrite. To investigate the effects of microorganisms on the formation and geochemical behavior of structurally incorporated uranium, batch experiments were conducted. Various mineralogical, environmental geochemical, and spectroscopic methods were employed to examine the impacts of microbial biomass on the penetration of uranium, the mineralogical phase of the final product, and the content, oxidation states, as well as environmental stability of structurally incorporated uranium. The results indicate that regardless of the biomass content, the extent of final phase transformation is similar, with approximately 84% of 2-line ferrihydrite transforming into a higher crystalline iron oxide such as goethite and magnetite. Despite the similarity in the final extent of 2-line

收稿日期: 2024-04-12; 修回日期: 2024-05-07

基金项目: 北京市科学技术协会 2024—2026 年度青年人才托举工程(BYESS2024071); 中核铀业有限责任公司青年创新基金; 中核矿业科技集团有限公司自主科研项目; 中核集团“青年英才”项目

ferrihydrite phase transformation, the rate of phase transformation is biomass-dependent. Specifically, the phase transformation rate in systems with lower biomass is relatively slower. This slower transformation rate results in the formation of Fe(III)-bearing goethite, which exhibits strong resistance to air oxidation and demonstrates favorable environmental stability. A relatively higher content of structurally incorporated uranium is observed within goethite, predominantly in the U(VI) oxidation state. Conversely, the higher biomass amended system displays an accelerated rate of phase transformation, resulting in the formation of Fe(II)-bearing magnetite. Magnetite formed under these conditions has relatively poor environmental stability. Additionally, the content of structurally incorporated uranium in magnetite is lower, predominantly occupied by U(V) oxidation state. This suggests that the higher biomass facilitates faster transformation rates but at the cost of producing less environmentally stable phases with lower uranium content. The study highlights the significant influence of microbial biomass on the transformation kinetics and final mineralogical outcomes of 2-line ferrihydrite transformation. The findings suggest that microbial activity not only affects the rate of transformation but also affects the environmental behavior of the resulting iron oxides, particularly in terms of the uranium incorporation and corresponding stability. These insights are crucial for understanding the long-term geochemical behavior of uranium in natural and contaminated environments, where microbial processes play a pivotal role in the cycling and immobilization of heavy metals. The differential behavior of uranium in goethite and magnetite formed under varying biomass conditions underscores the need for careful consideration of microbial dynamics in bioremediation strategies and the management of uranium-contaminated sites.

**Key words:** microorganism; uranium; iron oxide; geochemical behavior

铀资源是支撑核电事业发展的重要物质基础,其高效开发是实现“双碳”目标的关键。然而,铀矿采冶、核燃料加工制造等环节往往会造成土壤及地下水污染,对周边居民健康和生态安全构成威胁。因此,正确认识铀元素,尤其是它在自然环境中的地球化学行为具有重要意义。

铀元素在水生和陆生环境中的迁移性直接受控于其氧化还原价态,主要以正四价 U(IV) 和正六价 U(VI) 两种价态稳定赋存<sup>[1]</sup>。其中, U(VI) 主要以可溶性铀酰阳离子 ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) 及其络合物(如  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 、 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ) 形式存在,具有较高的可迁移性,在氧化环境内占主导地位<sup>[1-2]</sup>。U(VI) 在无氧条件下可以被还原成难溶或微溶的 U(IV) 沉淀,如晶质铀矿 ( $\text{UO}_2$ )<sup>[2]</sup>。铀元素这种价态与迁移性之间的相关关系为铀污染治理提供了一种可行的技术方案,即还原固定法<sup>[2]</sup>。大量实验表明,生物<sup>[3]</sup>(如地杆菌 *Geobacter* sp.、希瓦氏菌 *Shewanella* sp.、脱硫弧菌 *Desulfovibrio* sp. 等铁和硫酸盐还原细菌)或非生物<sup>[4]</sup>介质(如矿物结构 Fe(II)、表面吸附态  $\text{Fe}^{2+}$  离子)均可以高效还原、固定

U(VI)。该环境修复策略在美国田纳西州橡树岭综合试验基地、内布拉斯加州 Crow Butte 矿山及我国云南 381 地浸试验基地得到成功实践<sup>[5]</sup>。但修复后的持续监测结果表明,生物或化学还原生成的 U(IV) 沉淀容易被氧气<sup>[6]</sup>、硝酸盐<sup>[6]</sup>、铁(氢)氧化物<sup>[7]</sup>、锰(氢)氧化物<sup>[8]</sup> 及含铁黏土矿物<sup>[9]</sup> 等再氧化,发生二次迁移。因此,铀污染场地修复的关键在于保证固化产物的稳定性,限制其氧化、再迁移。

最新研究结果表明,铀元素可以在铁氧化物相变、重结晶过程中取代铁原子占位,嵌入八面体晶格<sup>[10-13]</sup>。铁氧化物种类繁多,其中针铁矿、赤铁矿等三价铁矿物具有较好的抗氧化性和环境稳定性。自然条件下,针铁矿、赤铁矿等结晶度较好的铁氧化物可以由结晶度较差的水铁矿自发相变形成,但速率较低,无法直接应用于场地修复<sup>[14]</sup>。微生物可以催化水铁矿重结晶过程,加速其相变为结构更稳定的磁铁矿、针铁矿及赤铁矿等<sup>[14]</sup>。因此,微生物可以在常温、常压条件下诱导合成结构稳定的含铀铁氧化物,彻底解决铀污染场地

治理后因产物不能稳定赋存而导致的二次污染问题。

此外,越来越多的证据表明,铀元素嵌入铁氧化物或其他富铁矿物晶格,是一种在自然界普遍存在的现象。研究人员先后在形成于18~35亿年前的条带状铁建造(BIFs)及16亿年前的天然赤铁矿晶格中观察到铀元素富集的现象<sup>[10,15]</sup>,表明铀-铁共沉淀可以形成具有开采价值的铀-铁矿床。此外,模拟计算<sup>[16]</sup>和实验表征<sup>[10-13]</sup>均指出,微生物诱导水铁矿相变过程中插入八面体晶格位置的铀元素主要是正五价U(V),一种在自然界中极易发生氧化或歧化作用而长期被忽视的铀价态<sup>[17]</sup>。铁氧化物八面体晶格结构维持了U(V)的稳定性,为研究其地球化学行为提供了可能。

尽管近10年来,来自全球不同国家的科研人员对铁氧化物晶格相铀元素做出了部分尝试性研究<sup>[10-13]</sup>,但主要局限于非生物成因的铁氧化物晶格相铀元素,如铀-铁共沉淀形成的含铀磁铁矿,微生物对铁氧化物晶格相铀元素的形成过程及地球化学行为的影响尚不明确。因此,本文选用模式铁还原微生物腐败希瓦氏菌 *Shewanella putrefaciens* CN32(*S. putrefaciens* CN32),在U(VI)共存条件下,诱导水铁矿相变形成结构稳定的含铀铁氧化物,通过矿物学、环境地球化学、光谱学等交叉技术手段,探究微生物用量对反应产物的矿物学物相、晶格相铀元素含量和价态组成及环境稳定性的影响,为铀矿资源勘探开发、放射性含铀废料安全处置及重金属铀污染防治修复提供参考。

## 1 材料与方法

本文所用化学试剂均为分析纯级以上,其中盐酸为高纯试剂。实验用水均为Milli-Q水。溶液或悬浊液配置完成后,均在N<sub>2</sub>氛围下彻底除氧并移入手套箱备用。为尽量避免杂质对实验测试的干扰,所有玻璃器皿及胶塞均经过大于2轮的酸洗,然后风干备用。

腐败希瓦氏菌 *S. putrefaciens* CN32 分离自地下深处厌氧环境<sup>[18]</sup>,作为希瓦氏菌属的模式菌株广泛用于包括铀元素在内的各类金属氧化还原反应的研究<sup>[19-20]</sup>。本实验所用 *S. putrefaciens* CN32 (ATCC BAA-1097)购自美国 ATCC 菌种保藏中

心。首先将菌株从-80℃的超低温冰箱中取出,于4℃解冻,并接种于灭菌的LB(lysogeny broth)培养基中活化16h,再次转接至新鲜的LB培养基中培养至对数期(约10~16h)。5000g离心5min,收集对数期细胞,用无菌的PIPES缓冲溶液(10mmol/L)清洗3遍后,重悬于PIPES缓冲溶液中备用。

### 1.1 水铁矿的合成与表征

基于文献[21],利用快速中和FeCl<sub>3</sub>的实验方法合成二线水铁矿,具体操作如下:1)预先配置0.3L300mmol/L FeCl<sub>3</sub>溶液,在磁力搅拌的条件下,利用高浓度NaOH溶液(10、5mol/L)快速滴定至pH=7~7.5,持续搅拌1h以实现充分混合;2)再次测定体系pH,若发生偏移,则用较低浓度的NaOH溶液(1mol/L)再次滴定至pH=7~7.5;3)继续搅拌-滴定,直至体系pH稳定在7~7.5;4)静置、离心,即得二线水铁矿,利用Milli-Q水清洗5遍以上,重悬于250mL的Milli-Q水中;5)N<sub>2</sub>除氧后,避光、厌氧存储。

水铁矿不能久置,需要现用现配,配置好的水铁矿采用X射线粉末衍射分析(XRD)、透射电子显微镜(TEM)进行表征,以确定其矿物学物相,并通过6mol/L HCl消解、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定初始母液浓度(以Fe元素含量计)。

### 1.2 含铀铁氧化物的合成与表征

利用模式铁还原微生物 *S. putrefaciens* CN32,在U(VI)共存条件下诱导1.1节所合成的二线水铁矿相转变为结构稳定的含铀铁氧化物。

考虑到微生物量对水铁矿物相转变的影响:微生物量太低时转化效率低、耗时长,且可能导致U(VI)在插入矿物晶格前就已经被微生物还原为U(IV)沉淀;高生物量金属还原速率快,容易形成磁铁矿、绿锈等含Fe(II)矿物相,无法在有氧环境下稳定赋存<sup>[14,18]</sup>。因此,选用不同生物量的 *S. putrefaciens* CN32 进行水铁矿相变诱导实验,以探究生物量对铁氧化物晶格相铀元素的地球化学行为的影响。微生物量的常见表达方式包括菌落形成单位(CFU)和光密度(OD<sub>600</sub>),二者在一定范围内(OD<sub>600</sub><0.8)线性相关<sup>[22]</sup>。本研究所用的 *S. putrefaciens* CN32 的CFU与OD<sub>600</sub>间的线性关系如图1所示。本文生物量以OD<sub>600</sub>计,取OD<sub>600</sub>=0.1、0.2、0.3、0.4。

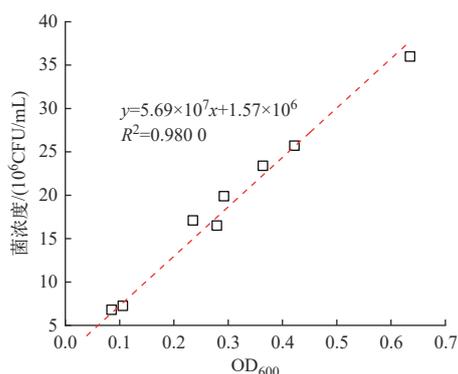


图1 *S. putrefaciens* CN32 菌落 CFU 与 OD<sub>600</sub> 的线性关系

Fig. 1 Linear relationship between CFU and OD<sub>600</sub> of *S. putrefaciens* CN32

具体操作如下: 1) 对所用材料进行除氧并灭菌; 2) 向装有 20 mmol/L PIPES (pH=6.8)、30 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> 缓冲溶液的 100 mL 血清瓶中加入一定量水铁矿悬浊液(以 50 mmol/L Fe 浓度计)及 200 μmol/L UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 摇匀后在厌氧箱中过夜平衡; 3) 第 2 天向上述体系中加入 20 mmol/L 过滤灭菌的乳酸钠, 以及梯度 OD<sub>600</sub> 浓度的对数期 *S. putrefaciens* CN32 菌群, 以启动水铁矿相变过程。

完成上述实验设置后, 取出一部分样品测试其 pH, 若偏离中性, 则利用低浓度 (0.1 mol/L) HCl 和 NaOH 将其调至 pH=7。为监测反应进度, 在预设时间点取样, 通过 ICP-MS 测定体系内溶解态总铁、总铀浓度, 以及 0.5 mol/L HCl 萃取态总铁、总铀浓度。反应结束后, 即监测的各项数据达到动态平衡, 利用终浓度为 0.5 mol/L 的 HCl 对实验体系进行彻底酸化清洗<sup>[23]</sup>, 以去除体系内未反应的水铁矿、U(VI), 以及生物还原生成的 U(IV) 沉淀<sup>[18]</sup>。随后, 对处理后的固体样品分别进行 XRD 和 TEM 表征, 以确定其物相, 并利用高能量分辨率的荧光检测 X 射线吸收近边结构光谱法 (U M<sub>4</sub>-edge HERFD-XANES) 确定铁氧化物晶格相铀元素的价态组成<sup>[12,24]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相变前驱体的合成与表征

伴随着 NaOH 的滴入, FeCl<sub>3</sub> 溶液逐渐从澄清、透明的黄色液体转变为暗红色悬浊液, 同时可见沉淀生成。清洗后, 对其进行 XRD 和 TEM 表征, 其 XRD 谱如图 2 所示, TEM 图像如图 3 所

示。由图 2 可见典型的 2-线水铁矿特征, 在 2θ=36°和 61°处出现 2 个宽缓的衍射峰, 表明其结晶度较差, 这与它在 TEM 镜下无定型的团聚形貌(图 3)相对应, 与前人<sup>[20]</sup>对水铁矿的表述一致。

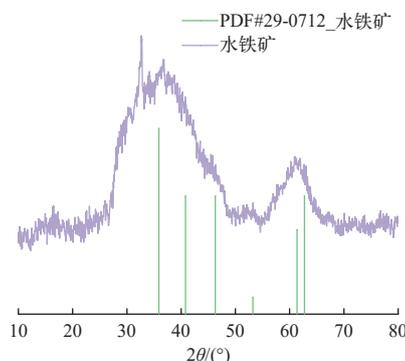


图2 合成水铁矿样品 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectrum of synthesized 2-line ferrihydrite

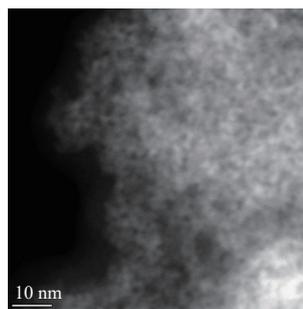


图3 合成水铁矿样品 TEM 图像

Fig. 3 TEM image of synthesized 2-line ferrihydrite

### 2.2 微生物量对相变终产物的影响

水铁矿相变过程中溶解态及 HCl 萃取态铁、铀浓度随反应时间的变化如图 4 所示。添加不同生物量 *S. putrefaciens* CN32 的体系表现出迥异的水铁矿相变进程: 高生物量 (OD<sub>600</sub>=0.3、0.4) 体系中水铁矿相变速率较快, 体系在 4 d 的时间内逐渐由暗红色悬浊液转变为黑色悬浊液。低生物量 (OD<sub>600</sub>=0.1、0.2) 体系反应缓慢, 12 d 时, 体系仍维持在暗红色悬浊液状态; 随着反应时间的进一步延长, 可见土黄至黄褐色的粗粒铁氧化物缓慢生成, 悬浊液更易沉降、分离。

尽管添加了不同生物量的实验组反应速率、颜色变化不尽相同, 但体系内溶解态及 0.5 mol/L HCl 萃取态铁、铀浓度变化趋势基本一致(图 4)。随着反应时间的延长, 溶解铁浓度表现出持续上升的趋势(图 4a、c、e、g), 这可能与微生物介导的

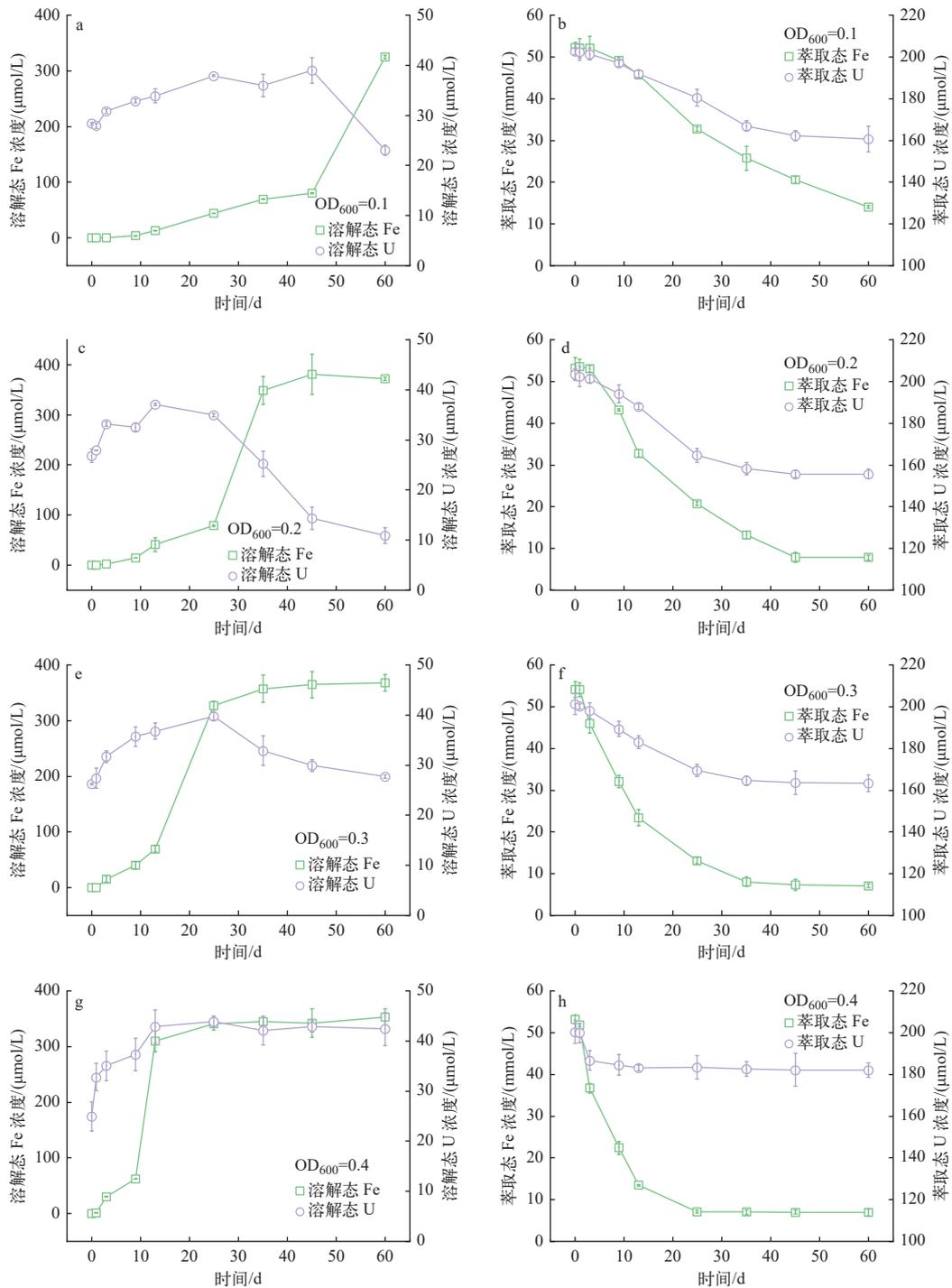


图4 水铁矿相变过程中溶解态及HCl萃取态铁、铀浓度随反应时间的变化

Fig. 4 Time-course variations of soluble and HCl-extracted Fe and U during ferrihydrite transformation

水铁矿还原性溶解有关。溶解态铀浓度在实验开始阶段也呈上升趋势,可能是水铁矿发生溶解或相变为比表面积更小的高结晶度铁氧化物(如针铁矿、赤铁矿、磁铁矿等),原本吸附在水铁矿表面的铀被释放出来。除 $OD_{600}=0.4$ ,其他实验组内溶解态铀浓度在反应后期都发生了一定程度的下

降,可能是在水铁矿相变过程中,原本吸附在其表面的铀元素重新插入到新形成的铁氧化物的矿物晶格中,溶液相内游离态的铀元素则再次被吸附到铁氧化物表面,乃至插入矿物晶格,从而导致溶解态铀浓度在反应后期下降。在 $OD_{600}=0.4$ 的实验组内,由于初始生物量较大,还原能力较强,水

铁矿迅速相变为高结晶度的铁氧化物并达到反应平衡,反应后期不再需要溶解态铀去填补由于表面吸附态铀元素插入矿物晶格造成的吸附空缺(图4g)。从 $OD_{600}=0.4$ 实验体系内HCl萃取态铁、铀浓度的变化可以看出,其在25 d左右即达到反应平衡(图4h),是所有生物诱导水铁矿相变实验组中最快达到反应平衡的体系。对比不同体系内HCl萃取态铁、铀浓度的变化(图4b、d、f、h),可以发现一个现象:无论生物量添加多少( $OD_{600}=0.1\sim 0.4$ ),最终HCl萃取态铁浓度都会维持在约8 mmol/L( $OD_{600}=0.1$ 实验组略高,可能是因为它还未达到反应平衡),这可能就是*S. putrefaciens* CN32在实验条件下诱导水铁矿相变的极限。在相近的HCl萃取态铁浓度(即类似的水铁矿相变/高结晶度铁氧化物合成)条件下,HCl萃取态铀浓度直接反映了插入矿物晶格中铀含量的相对高低:HCl萃取态铀浓度越高,则插入矿物晶格相铀含量越低。高 $OD_{600}$ 实验组,HCl萃取态铀浓度较高,可能是体系内较高的生物量直接将U(VI)还原成了U(IV)沉淀,抑制了铀元素插入矿物晶格。

此外,对不同生物量诱导体系的终产物进行XRD表征,结果如图5所示。由图5可见,低生物量( $OD_{600}=0.1\sim 0.3$ )体系的终产物主要是针铁矿,高生物量( $OD_{600}=0.4$ )体系的终产物主要为磁铁矿。磁铁矿在环境中容易被氧化,不能稳定赋存。针铁矿作为三价铁矿物,具有较好的抗氧化性和环境稳定性。由此可见,为了获得更稳定的铁氧化物终产物,需要选择低的 $OD_{600}$ 生物量。

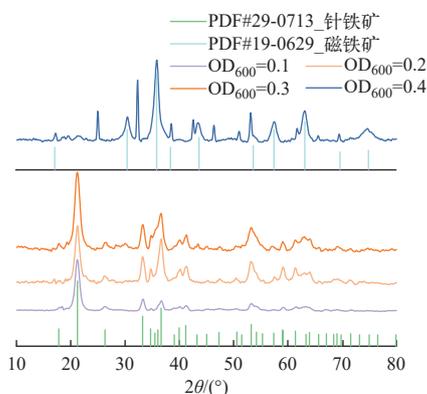


图5 水铁矿相变产物XRD谱

Fig. 5 XRD spectra of Fe-oxides generated from ferrihydrite transformation

但生物量越低,水铁矿相变反应动力学越慢。 $OD_{600}=0.1$ 实验组,2个月都未能达到反应平衡(图4b)。对比 $OD_{600}=0.2$ 和 $OD_{600}=0.3$ 实验体系,水铁矿转换率相近(即HCl萃取态铁浓度相近),但 $OD_{600}=0.2$ 实验组内,HCl萃取态铀浓度较低,即插入单位产物针铁矿晶格中的铀含量较高(图4d、f)。

为深入探究不同生物量*S. putrefaciens* CN32诱导水铁矿相变产物的差异性,选取 $OD_{600}=0.2$ 和 $OD_{600}=0.4$ 实验组产物做进一步对比分析。水铁矿相变产物针铁矿和磁铁矿的TEM图像如图6所示。 $OD_{600}=0.2$ 体系在TEM下呈典型的针铁矿单一物相,单体纵向长度可达150 nm以上(图6a); $OD_{600}=0.4$ 实验组内可见不规则菱形、六边形和球形磁铁矿颗粒,粒径不超过50 nm(图6b),与XRD物相分析结果(图5)相吻合。

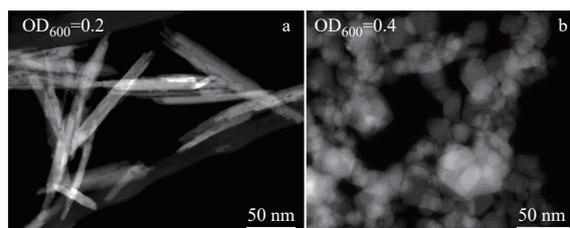


图6 水铁矿相变产物针铁矿(a)和磁铁矿(b)TEM图像  
Fig. 6 TEM images of goethite (a) and magnetite generated (b) from ferrihydrite transformation

利用U  $M_4$ -edge HERFD-XANES对针铁矿( $OD_{600}=0.2$ )和磁铁矿( $OD_{600}=0.4$ )八面体晶格内铀元素价态组成进行表征,结果示于图7。相较于标准样品,即 $UO_2$ 、 $KUO_3$ 和 $UO_2Cl_2$ 固体颗粒,微生物诱导合成的含铀针铁矿和含铀磁铁矿谱线均不是非常光滑(图7),这与样品晶格内铀含量相对较低,及矿物结构信号屏蔽作用密切相关。无论是含铀针铁矿还是含铀磁铁矿,二者在铀酰根的特征峰位置,即3 728.6 eV和3 732.1 eV处,均没有明显凸起,表明矿物晶格相铀元素以铀酸盐形式赋存,与前人报道<sup>[10-13]</sup>一致。相较于低生物量 $OD_{600}=0.2$ 体系形成的含铀针铁矿,含铀磁铁矿谱线整体左偏,即偏向低能量区域,表明磁铁矿晶格相铀元素还原得更彻底。由U  $M_4$ -edge HERFD-XANES所得U(IV)、U(V)和U(VI)组成的准确识别与定量分析结果如表1所列,线性拟合结果如图7所示。结果表明,含铀针铁矿晶格内的铀元素主要以U(VI)形式赋存,约占72%;而在含铀磁

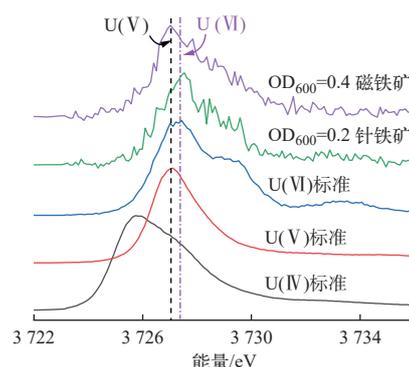
表 1 铁氧化物晶格相铀元素  $M_4$ -edge HERFD-XANES 谱对应的线性组合拟合分析Table 1 Linear combination fitting of  $M_4$ -edge HERFD-XANES spectra of structurally incorporated U in Fe-oxides

样品	U(VI)		U(V)		U(IV)		R	$\chi^2$
	百分比/%	相对误差/%	百分比/%	相对误差/%	百分比/%	相对误差/%		
针铁矿	72.56	4.46	27.44	9.07	—	—	0.078 67	0.003 52
磁铁矿	3.73	2.59	96.27	4.36	—	—	0.010 24	0.003 41

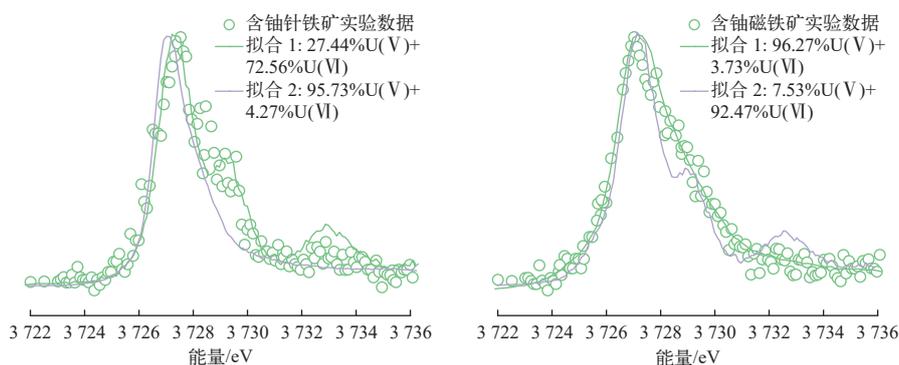
注: 铀元素  $M_4$ -edge HERFD-XANES 的测试误差为 $\pm 10\%$

铁矿晶格中, 几乎所有铀(约 96%)都以 U(V) 形式存在, 这可能是高生物量( $OD_{600}=0.4$ )体系内还原作用较强的缘故。值得注意的是, 无论体系还原能力强弱, 铁氧化物晶格相内均没有 U(IV)(表 1), 与前人<sup>[10,12,25]</sup>结果一致。铁氧化物八面体结构位置的配位成键环境, 使得中心体铀原子的配位数只能小于 8, 低于 U(IV) 的稳定配位数, 限制了晶格相 U(V) 被继续还原为 U(IV) 的化学过程<sup>[25]</sup>。

此外还通过迭代变换因子(ITFA)分析<sup>[26]</sup>、手动调整铀价态标准权重、Athena 软件自动组合分析等多种拟合方案, 对含铀针铁矿(及含铀磁铁矿)谱进行拟合, 结果示于图 8。由图 8 可知, 当调整铀价态标准权重时(拟合 2), Athena 软件自动拟合效果会变得更差, 即拟合 1 为最佳拟合结果。然而, 由于生物合成的铁氧化物晶格相铀含量较低、矿物晶体结构对晶格内铀元素的信号屏蔽, 及铁氧化物晶格相 U(V) 和 U(VI) 的实际配位环

图 7 铁氧化物晶格相铀元素  $M_4$ -edge HERFD-XANES 谱Fig. 7  $M_4$ -edge HERFD-XANES spectra of structurally incorporated U in Fe-oxides

境与  $KUO_3$  及  $UO_2Cl_2$  等铀价态固体标准参照不完全相符, 最终得到的统计学拟合参数( $R$  和  $\chi^2$ )尽管在可接受范围内( $R < 0.1$ ,  $\chi^2 < 0.01$ , 表 1), 但仍值得进一步优化, 如提高矿物晶格相铀含量、找寻更合适的铀价态标准参照物。

图 8 含铀针铁矿及含铀磁铁矿晶格相铀元素  $M_4$ -edge HERFD-XANES 谱的线性组合拟合分析结果Fig. 8 Linear combination fitting of  $M_4$ -edge HERFD-XANES spectra of structurally incorporated U in goethite and hematite

### 3 结论

1) 铀元素可以在微生物催化水铁矿重结晶过程中取代铁原子占位, 以 U(V) 或 U(VI) 形式嵌入相变产物八面体晶格, 形成铁氧化物晶格相铀元素。

2) 水铁矿相变速率受生物量调控, 与生物量呈正相关, 生物量越高, 水铁矿相变速率越快; 但最终相变程度与生物量无关, 实验条件下约 84% 的水铁矿最终相变为结晶程度更高的铁氧化物,

如针铁矿和磁铁矿。

3) 低生物量体系还原效率较低, 较多的铀元素可以嵌入铁氧化物晶格, 主要以 U(VI) 形式赋存, 最终相变产物为抗氧化性和环境稳定性较好的三价铁矿物针铁矿。

4) 高生物量体系还原效率较高, 可以直接将 U(VI) 还原为 U(IV) 沉淀, 抑制了铀元素插入矿物晶格, 成功进入晶格相的铀元素以 U(V) 占绝对主导地位, 最终相变产物为环境稳定性较差的含二价铁矿物磁铁矿。

#### 参考文献:

- [1] LANGMUIR D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(6): 547-569.
- [2] NEWSOME L, MORRIS K, LLOYD J R. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides[J]. *Chemical Geology*, 2014, 363: 164-184.
- [3] LOVLEY D R, PHILLIPS E J P, GORBY Y A, et al. Microbial reduction of uranium[J]. *Nature*, 1991, 350: 413-416.
- [4] BROOKSHAW D R, PATTRICK R A D, BOTS P, et al. Redox interactions of Tc(VII), U(VI), and Np(V) with microbially reduced biotite and chlorite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(22): 13139-13148.
- [5] WU W M, CARLEY J, FIENEN M, et al. Pilot-scale *in situ* bioremediation of uranium in a highly contaminated aquifer, 1: Conditioning of a treatment zone[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(12): 3978-3985.
- [6] MOON H S, KOMLOS J, JAFFÉ P R. Uranium reoxidation in previously bioreduced sediment by dissolved oxygen and nitrate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4587-4592.
- [7] STEWART B D, GIRARDOT C, SPYCHER N, et al. Influence of chelating agents on biogenic uraninite reoxidation by Fe(III) (hydr)oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 364-371.
- [8] WANG Z, LEE S W, KAPOOR P, et al. Uraninite oxidation and dissolution induced by manganese oxide: A redox reaction between two insoluble minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 100: 24-40.
- [9] XIA Q, JIN Q, CHEN Y, et al. Combined effects of Fe(III)-bearing nontronite and organic ligands on biogenic U(IV) oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(3): 1983-1993.
- [10] ILTON E S, COLLINS R N, CIOBANU C L, et al. Pentavalent uranium incorporated in the structure of Proterozoic hematite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(16): 11857-11864.
- [11] KERISIT S, FELMY A R, ILTON E S. Atomistic simulations of uranium incorporation into iron (hydr)oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7): 2770-2776.
- [12] PAN Z, ROEBBERT Y, BECK A, et al. Persistence of the isotopic signature of pentavalent uranium in magnetite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(3): 1753-1762.
- [13] MASSEY M S, LEZAMA-PACHECO J S, JONES M E, et al. Competing retention pathways of uranium upon reaction with Fe(II)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 142: 166-185.
- [14] XIAO W, JONES A M, LI X, et al. Effect of *Shewanella oneidensis* on the kinetics of Fe(II)-catalyzed transformation of ferrihydrite to crystalline iron oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(1): 114-123.
- [15] WEYER S, ANBAR A, GERDES A, et al. Natural fractionation of  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(2): 345-359.
- [16] KERISIT S, BYLASKA E J, MASSEY M S, et al. *Ab initio* molecular dynamics of uranium incorporated in goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ): Interpretation of X-ray absorption spectroscopy of trace polyvalent metals[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(22): 11736-11746.
- [17] EKSTROM A. Kinetics and mechanism of the disproportionation of uranium(V)[J]. *Inorganic Chemistry*, 1974, 13(9): 2237-2241.
- [18] FREDRICKSON J K, ZACHARA J M, KENNEDY D W, et al. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(19): 3239-3257.
- [19] O'LOUGHLIN E J. Effects of electron transfer mediators on the bioreduction of lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) by *Shewanella putrefaciens* CN32[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 6876-6882.
- [20] MIN D, CHENG L, LIU J Q, et al. Ligand-assisted formation of soluble Mn(III) and bixbyite-like  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  by *Shewanella putrefaciens* CN32[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(6): 3812-3820.
- [21] SCHWERTMANN U, CORNELL R M. Iron oxides in

- the laboratory: Preparation and characterization[M]. USA: John Wiley & Sons, 2008.
- [22] van ALST A J. Growth curves: Generating growth curves using colony forming units and optical density measurements[M]. USA: MyJoVE Corporation, 2016.
- [23] SIDHU P S, GILKES R J, CORNELL R M, et al. Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1981, 29(4): 269-276.
- [24] MOLINAS M, FAIZOVA R, BROWN A, et al. Biological reduction of a U(V)-organic ligand complex[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 4753-4761.
- [25] SKOMURSKI F N, ILTON E S, ENGELHARD M H, et al. Heterogeneous reduction of  $U^{6+}$  by structural  $Fe^{2+}$  from theory and experiment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(22): 7277-7290.
- [26] ROßBERG A, REICH T, BERNHARD G. Complexation of uranium(VI) with protocatechuic acid—Application of iterative transformation factor analysis to EXAFS spectroscopy[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 376(5): 631-638.