

芽孢杆菌 *Bacillus sp. dwc-2* 对模拟地下水中 U(VI) 的还原行为研究

王 静¹, 刘 军^{1,2}, 赵长菘¹, 涂 鸿¹, 贺含毅¹, 杨吉军¹, 廖家莉¹, 杨远友^{1,*}, 刘 宁¹

(1. 四川大学 原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064;

2. 成都理工大学 核技术与自动化工程学院, 四川 成都 610059)

摘要:在厌氧条件下研究了西南地区一种典型土壤微生物芽孢杆菌 *Bacillus sp. dwc-2* 对模拟地下水中 U(VI) 的还原行为, 重点考察了时间、无机阴离子、腐殖酸(HA)及富里酸(FA)对还原的影响, 并利用 TEM、EDS、SAED 和 XPS 对还原后的样品进行了表征。结果表明: 在 pH=7.0、 $c_{\text{NaHCO}_3}=5$ mmol/L 和 $T=303$ K 条件下, *Bacillus sp. dwc-2* 对 U(VI) 的还原率随时间的增加而增加, 24 h 内最大还原率为 12.2%, 此后则随时间的增加逐渐降低; HA 和 FA 对 U(VI) 的微生物还原行为有一定影响, 其中 HA 和 FA 浓度为 25 mg/L 时, U(VI) 的还原在 24 h 最明显, 其还原率分别为 14.2% 和 16.2%, 但随着 HA 和 FA 浓度的继续增加, 因在 U(VI) 离子与 HA、FA 形成的配合物表面形成致密的腐殖层, 抑制了电子的转移, 阻止了 U(VI) 的还原。此外, 研究表明 HCO_3^- 也会抑制 U(VI) 的还原。TEM-SAED 和 XPS 分析证实了还原过程中 U(IV) 的存在。上述结果可为真实环境中微生物还原 U(VI) 提供基础数据和参考。

关键词:芽孢杆菌; HA; FA; U(VI); 还原

中图分类号: TL93

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2020)01-0006-08

doi: 10.7538/yzk.2019.youxian.0035

Reduction Behavior of U(VI) by *Bacillus sp. dwc-2* in Simulated Groundwater under Anaerobic Condition

WANG Jing¹, LIU Jun^{1,2}, ZHAO Changsong¹, TU Hong¹, HE Hanyi¹,
YANG Jijun¹, LIAO Jiali¹, YANG Yuanyou^{1,*}, LIU Ning¹

(1. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology, Ministry of Education,
Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. College of Nuclear Technology and Automation Engineering,
Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: The reduction behavior and the effect of various experimental conditions on U(VI) reduction by *Bacillus sp. dwc-2* were investigated under anaerobic conditions at $c_{\text{NaHCO}_3}=5$ mmol/L, $T=303$ K and pH=7.0 in simulated groundwater. TEM, EDS,

收稿日期: 2019-01-16; 修回日期: 2019-02-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91126013, 21876123); 国家基础科学人才培养基金特殊学科点资助项目(J1210004)

作者简介: 王 静(1992—), 男, 四川眉山人, 硕士研究生, 核燃料循环与材料专业

* 通信作者: 杨远友, E-mail: yangyy@scu.edu.cn

网络出版时间: 2019-04-15; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20190412.1626.002.html>

SAED and XPS were carried out for sample characterization. The results show that the reduction rate increases with the contact time. The maximum U(VI) reduction rate at 24 h is 12.2%, and the reduction rates of 14.2% and 16.2% are achieved in the presence of HA and FA. The reduction rate of U(VI) increases with HA and FA concentration from 0 mg/L to 25 mg/L, then decreases due to the formation of humic coatings on the surfaces of complexes of HA and FA with U(VI) at the relatively high humic concentrations. In addition, HCO_3^- also inhibits the reduction of U(VI). Analysis of TEM-SAED and XPS confirms the existence of U(IV) during the reduction process. The above results provide basic data and reference for the reduction of U(VI) under real environment.

Key words: *Bacillus sp. dwc-2*; HA; FA; U(VI); reduction

铀是最重要的核能资源之一,具有放射性和化学毒性^[1]。铀的主要化学价态为 6 价,在溶液中的溶解度大,易迁移至生物圈。U(VI) 迁移时会与环境介质中的微生物等发生相互作用,如沉淀、氧化还原等反应^[2-5],当 U(VI) 被还原为 U(IV) 时,铀的溶解度和迁移率降低,从而减弱铀的迁移。因此关注环境中铀的生物还原行为具有重要意义。

铀的生物还原行为近年来受到广泛重视。梁君等^[6]研究发现,丝状真菌黑曲霉还原 U(VI) 为 U(IV),且 U(IV) 产物是单核 U(IV) 原子紧密包围的轻元素壳组成的形态。Stirling 等^[7]发现硫酸盐还原菌代谢过程中产生的 H_2S 会参与并促进铀的生物还原;Zhou 等^[8]的研究表明, Fe(III) 金属还原菌产生的电子参与了铀的生物还原;Newsome 等^[9]报道了在乳酸钠和乙酸存在时,U(VI) 从铁还原菌得到电子从而被还原。此外,Ding 等^[10]发现了芽孢杆菌 *Bacillus subtilis* 胞外表面复合物之间斥力抑制铀的还原过程;Zhang 等^[11]也认为 U(VI) 的生物还原受形成的复合体类型的影响。

芽孢杆菌 *Bacillus sp. dwc-2* 是从中国西南地区某处典型土壤中分离出的一种优势菌。本研究小组^[12]曾初步探讨了厌氧条件下 *Bacillus sp. dwc-2* 还原去离子水中 U(VI) 的行为。本文拟在此基础上进一步在厌氧条件下研究 *Bacillus sp. dwc-2* 对模拟地下水中 U(VI) 的还原行为,重点考察时间、地下水中主要无机阴离子、腐殖酸(HA)以及富里酸(FA)对芽孢杆菌还原铀的影响,并通过 EDS、SAED、TEM、XPS

对还原机制进行初步探讨,以便在接近真实环境条件下了解微生物对 U(VI) 的还原行为与机理。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

芽孢杆菌 *Bacillus sp. dwc-2*,由本实验室从中国西南地区某处土壤中分离,按照文献[13]的方法培养离心;NaCl、 HNO_3 、 NaNO_3 、 NaHCO_3 ,分析纯,成都科龙化工试剂厂;腐殖酸,纯度 $\geq 88\%$,天津元立化工有限公司;富里酸,纯度 $\geq 95\%$,上海将来实业有限公司; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,纯度 $\geq 99.9\%$,湖北楚盛威化工有限公司。

UV-2450 型紫外可见分光光度计,日本岛津;ZDX-35BI 型座式压力蒸汽灭菌锅,上海申安医疗器械厂;TG16G 离心机,湖南凯达科学仪器有限公司;pHs-3C 精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂;ZQLY-180GF 振荡培养箱,上海知楚仪器有限公司;LSHZ-300 型恒温冷冻水浴振荡器,太仓市豪诚实验仪器制造有限公司;DELLIX 型真空手套箱,成都德力斯实业有限公司。

1.2 *Bacillus sp. dwc-2* 对 U(VI) 的还原

培养分离 *Bacillus sp. dwc-2* 后,以 4 000 r/min 离心 5 min,然后用 0.05 mol/L NaCl 溶液洗涤 3 次,最后将洗净的 *Bacillus sp. dwc-2* 放入真空手套箱中备用。

将配置好的 250 mL $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(U(VI) 溶液)加入 500 mL 烧杯中,并用 0.1 mol/L NaOH 或 HNO_3 调节溶液 pH 值为 7.0,再用 N_2 (99.999%) 除氧 30 min,将处理后

的溶液移入 500 mL 厌氧培养瓶中,放置在真空手套箱内,使氧含量低于 1 mg/L,随即加入一定质量的 *Bacillus sp. dwc-2*,在恒温振荡器上以 150 r/min 的转速振荡一定时间,之后以 10 000 r/min 离心分离,测量上清液中 U(VI) 的浓度,下层沉淀物经过冷冻干燥后进行表征。

1.3 材料表征

将冷冻干燥后的下层沉淀物在厌氧手套箱中制作为材料表征用样品。样品在充满氮气的环境中送至检测中心。采用 Escalab 250Xi X 射线光电子能谱(XPS)仪进行 U 价态分析;采用透射电子显微镜(TEM)和区域电子衍射(SEAD)分析样品的内部结构。

1.4 数据处理

分析还原反应前后溶液中 U(VI) 的含量,按式(1)计算还原率 R :

$$R = (c_0 - c_t - c_a) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中: c_0 和 c_t 分别为还原反应前和还原反应进行到 t 时刻溶液中 U(VI) 的浓度,mg/L; c_a 为 *Bacillus sp. dwc-2* 吸附的总 U(VI) 的浓度,mg/L。通过 XPS peak 4.1 分峰计算 U(IV)、U(VI) 的面积比,从而计算吸附的 U(VI) 和还原的 U(IV) 占芽孢杆菌总吸附铀的比值,得到 c_a 和还原的 U(IV) 浓度。

2 结果与讨论

2.1 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 的影响因素

1) 时间

在 $c_0 = 100$ mg/L、pH = 7.0、 $c(\text{HCO}_3^-) = 5$ mmol/L、固液比为 5 g/L、温度 $T = 303$ K 条件下,时间对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 的影响示于图 1。由图 1 可知,*Bacillus sp. dwc-2* 对 U(VI) 的还原率在 0~24 h 内随时间的增加而增加,在 24 h 左右还原率达到最大值 12.2%,之后还原率逐渐降低, $t = 120$ h 时还原率只有约 5.2%。这可能是由于 *Bacillus sp. dwc-2* 因生命活动降低而逐渐死亡后释放出大量代谢物,形成了氧化环境,导致部分 U(IV) 在水溶液中重新被氧化。

2) 无机阴离子

中国西南某处土壤地下水中的无机阴离子主要以 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 为主^[14-16]。考察无机阴离子对芽孢杆菌还原 U(VI) 是否有影响,

对了解 U(VI) 在地下水中的还原行为具有十分重要的意义。

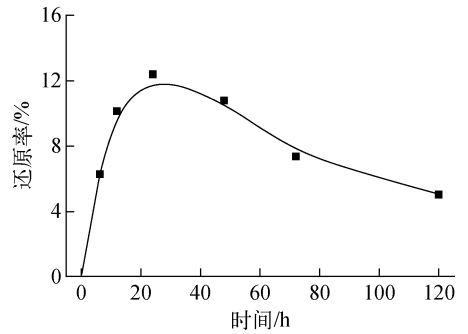


图 1 时间对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 的影响
Fig. 1 Effect of time on U(VI) reduction by *Bacillus sp. dwc-2*

在 $c_0 = 100$ mg/L、pH = 7.0、固液比为 5 g/L、 $T = 303$ K 条件下,考察了一系列浓度的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 的影响,结果列于表 1。由表 1 数据可知, Cl^- 、 SO_4^{2-} 对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 无明显影响。可能是由于 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与 U(VI) 的配合能力差,即使离子强度很大也对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 无明显影响。然而高浓度的 HCO_3^- 抑制芽孢杆菌还原 U(VI)。

表 1 无机阴离子对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 的影响
Table 1 Effect of anion on U(VI) reduction by *Bacillus sp. dwc-2*

离子种类	摩尔浓度/(mmol · L ⁻¹)	还原率/%
空白		12.20
Cl^-	2	12.15
	10	11.84
	20	11.61
	50	11.40
	100	11.20
SO_4^{2-}	2	12.31
	5	11.94
	10	12.50
	30	12.97
	100	12.97
HCO_3^-	1	12.02
	5	12.25
	10	5.92
	20	3.68

高浓度的 HCO_3^- 与 U(VI) 离子配合形成稳定的配合物,抑制了芽孢杆菌对 U(VI) 的还原,这与王苏菲等^[17]和赖捷等^[18]的研究结果相符。

3) 腐殖酸

在 $c_0 = 100 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH} = 7.0$ 、 $c(\text{HCO}_3^-) = 5 \text{ mmol/L}$ 、固液比为 5 g/L 、 $t = 24 \text{ h}$ 、 $T = 303 \text{ K}$ 条件下,腐殖酸(HA)浓度($0 \sim 200 \text{ mg/L}$)对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 的影响示于图 2。*Bacillus sp. dwc-2* 对 U(VI) 的还原率在 $0 \sim 25 \text{ mg/L}$ 范围内随 HA 浓度的升高而增加,最大为 14.2% 。HA 浓度继续增加时,还原率开始降低。前期研究^[12]表明,HA 浓度为 50 mg/L 时,能促进 U(VI) 的还原。从图 2b 可知,HA 浓度大于 55 mg/L 后还原率开始降低, 200 mg/L 时还原率只有约 4.8% 。说明 HA 浓度大于 55 mg/L 后开始抑制 U(VI) 的还原。这是由于随着 HA 浓度的增加,一方面 HA 与 *Bacillus sp. dwc-2* 表面作用,改变了菌体表面形貌、吸附位点;另一方面 HA 在 U(VI) 离子表面形成致密的腐殖层,抑制了 U(VI) 离子与菌体间电子的转

移,从而抑制了 U(VI) 的还原^[19-20]。

4) 富里酸

在与腐殖酸因素研究的相同条件下,富里酸(FA)浓度($0 \sim 200 \text{ mg/L}$)对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 的影响示于图 3。由图 3 可见,在 $0 \sim 25 \text{ mg/L}$ 浓度范围内,*Bacillus sp. dwc-2* 对 U(VI) 的还原率随 FA 浓度的升高而增加,最大还原率为 16.2% 。此后继续增大 FA 浓度,*Bacillus sp. dwc-2* 对 U(VI) 的还原率有所降低, 200 mg/L 时还原率只有 5.3% 。相对于 HA,FA 对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 的促进作用大,可能是因为 HA 携带的羧基较 FA 多,羧基与 U(VI) 离子形成新的配合物,配合作用成为主要反应,从而减弱了 *Bacillus sp. dwc-2* 对 U(VI) 的还原。

2.2 还原 U(VI) 后的 *Bacillus sp. dwc-2* 样品的表征

1) XPS 分析

在 $c_0 = 100 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH} = 7.0$ 、 $c(\text{HCO}_3^-) = 5 \text{ mmol/L}$ 、固液比为 5 g/L 、 $T = 303 \text{ K}$ 条件下,

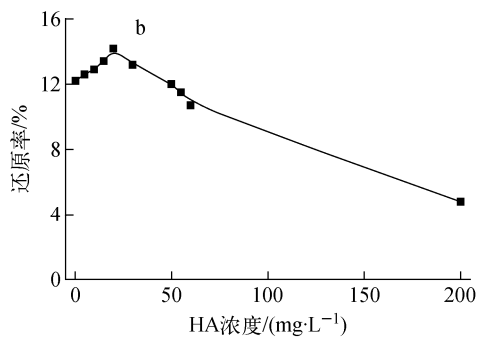
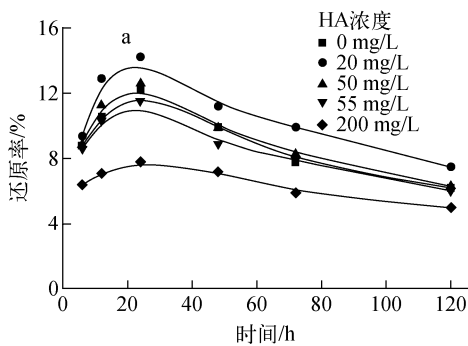


图 2 HA 浓度对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 的影响

Fig. 2 Effect of HA concentration on U(VI) reduction by *Bacillus sp. dwc-2*

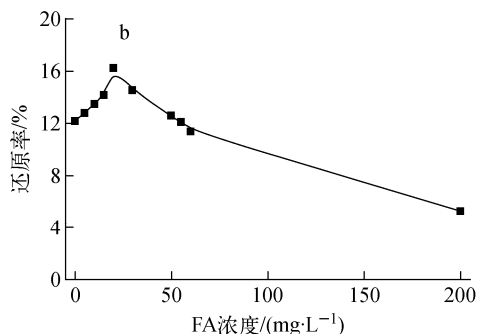
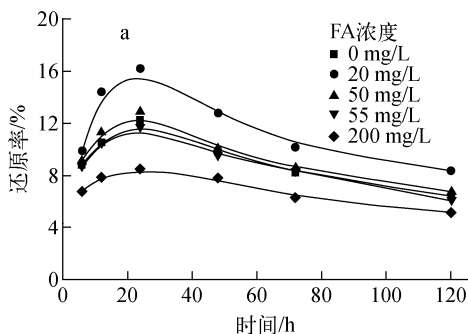


图 3 FA 浓度对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 的影响

Fig. 3 Effect of FA concentration on U(VI) reduction by *Bacillus sp. dwc-2*

还原反应完成后样品的 XPS 分析结果示于图 4。图 4a、b、c、e 为还原反应 24 h 后样品的 XPS 谱,图 4d、f 为还原反应开始后 0~120 h 内不同时刻的 XPS 谱。U 4f 的 XPS 谱揭示了 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 过程中吸附和还原同时存在,最大还原率为 12.2%,当 HA 和 FA 浓度为 25 mg/L 时,最大还原率分别为 14.2% 和 16.2%。C 1s 的 XPS 谱结果显示无明显变化,C=C 键的强度略有下降,可能是在

还原过程中被破坏。O 1s 的 XPS 谱表明羧基强度增加,可能是 HA 和 FA 自身的羧基富集所致。

图 4a、b 为 U 4f 的 XPS 谱。所有数据均参照文献[10,12,21-22]进行解析处理,分析结果准确。XPS 谱中的 U 4f_{7/2} U(VI) 和 U 4f_{5/2} U(VI) 峰值中心点位于 (391.9±0.2) eV 和 (381.5±0.2) eV, U 4f_{7/2} U(IV) 和 U 4f_{5/2} U(IV) 峰值中心点位于 (390.8±0.2) eV 和 (380.1±

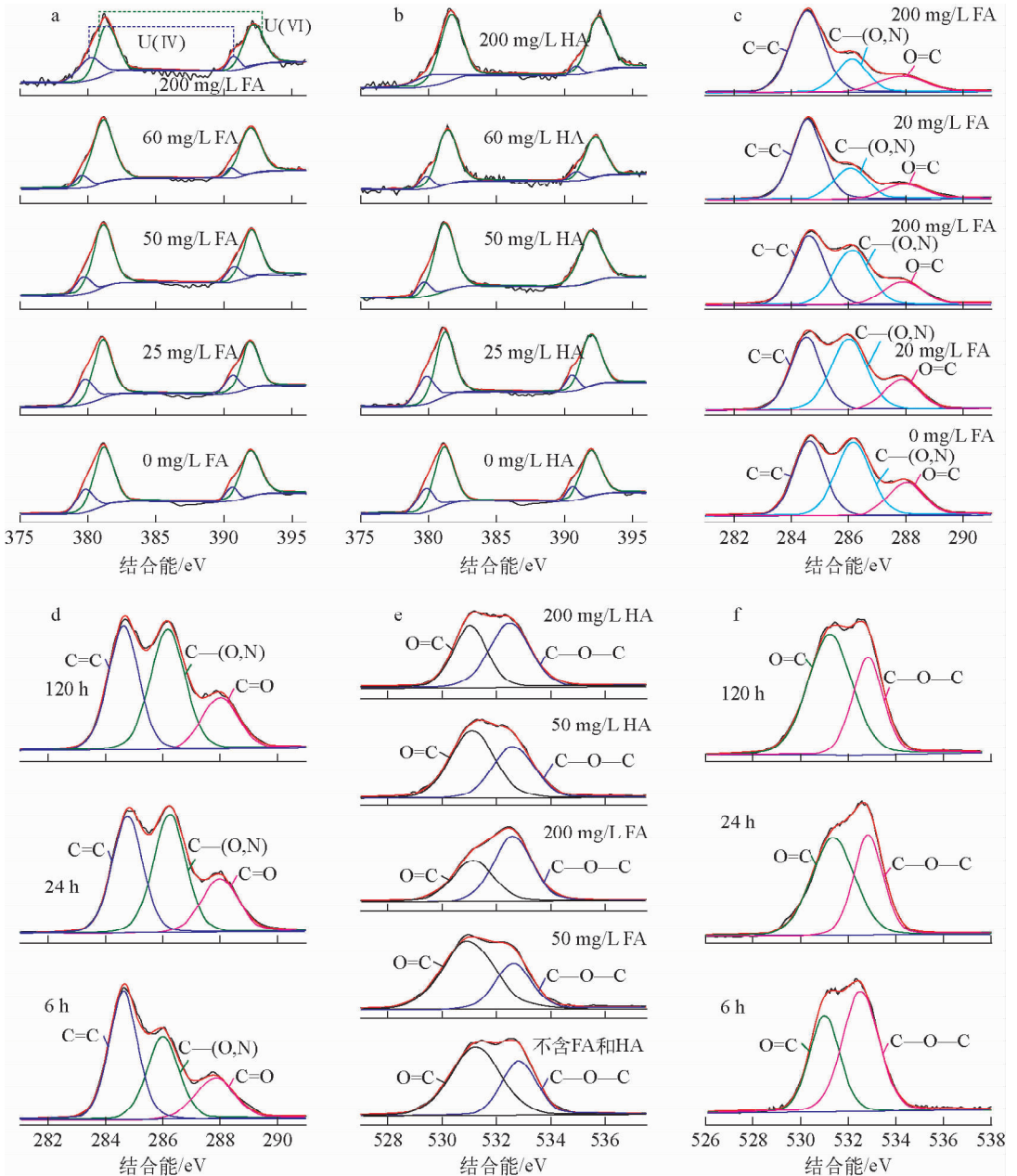


图 4 U(VI)还原后 U 4f(a,b)、C 1s(c,d)、O 1s(e,f)的 XPS 谱

Fig. 4 XPS pattern of U 4f (a, b), C 1s (c, d), O 1s (e, f) after U(VI) reduction

0.2) eV。已有研究^[23]表明,位于 381.5 eV 处的特征峰是 $\equiv\text{SOUO}^{2+}$,可知羟基($\equiv\text{SO}^-$)与 U(VI)形成了配合物,表明 U(VI)离子的吸附主要是由于芽孢杆菌表面上羟基的配合作用。上述结果显示芽孢杆菌还原 U(VI)过程中吸附和还原同时存在。

由图 4a、b 可知,不加 HA 和 FA 时,最大还原率为 12.2%。HA 和 FA 浓度为 25 mg/L 时,U(IV)与 *Bacillus sp. dwc-2* 吸附的总 U(VI)的峰面积比最大,此时还原率最大。最大还原率分别为 14.2%和 16.2%。HA 和 FA 浓度继续增大,该比值下降,还原率有所下降。

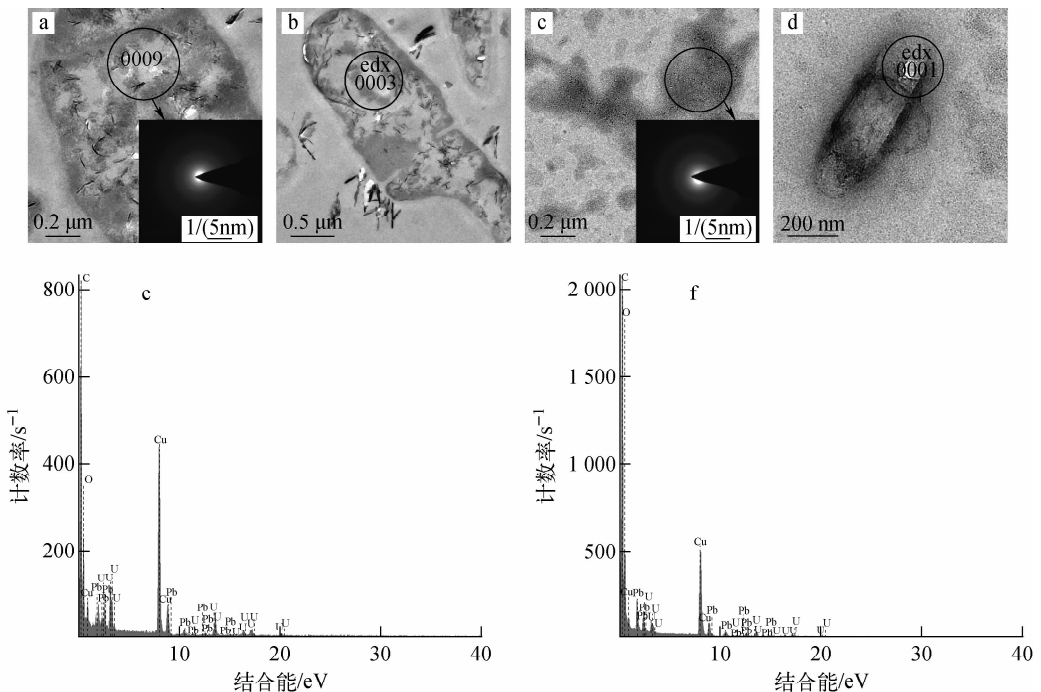
图 4c、d 为 C 1s 的 XPS 谱,根据文献[24-25]可将该 XPS 谱分解为 3 个峰,分别代表羰基中的碳(C=O, (288.1±0.2) eV)、酚羟基中的碳(C—(O,N), (286.2±0.2) eV)和游离碳(C=C, (284.6±0.2) eV)。C—(O,N)键的强度随 HA 或 FA 浓度的增加而降低。—C=O 键的强度略有增加,可能是因为羧基的富集增加所致。此外,C=C 键的强度略有下降,可能是在还原过程中被破坏。

图 4e、f 为 O 1s 的 XPS 谱,可分解为 2 个峰,

依次是 O=C((531.1±0.2) eV)和 C—O—C((532.7±0.2) eV)^[12]。由图 4e、f 可知,O=C 键和 C—O—C 键的强度随 HA 或 FA 浓度的增加而有所增加,峰位置没有变化,这意味着 U(VI)离子和羧基发生了配合作用^[26]。此外 O=C 键和 C—O—C 键的强度也随反应时间的增加而增加,可能是由于 HA 和 FA 自身的羧基富集导致的。

2) TEM-EDS、SAED 分析

在 $c_0=100$ mg/L、pH=7.0、 $c(\text{HCO}_3^-)=5$ mmol/L、固液比为 5 g/L、 $t=24$ h、 $T=303$ K 条件下,还原反应完成后样品的 TEM-EDS、TEM-SAED 分析结果示于图 5。如图 5a 所示,黑色条形物质为 HA,HA 没有进入到细胞内部。图 5c 显示菌体周围有许多小颗粒,该颗粒应为 FA,但比较图 5a、c 可看出,细胞内部出现了白色类物质,该物质位于细胞质内而不是细胞中心。前期研究^[27]表明,活体细菌通过表面的负电荷基团与金属离子结合,从而将金属离子固定下来,阻滞其进入细胞。因此,一方面可能是因为细菌代谢减弱,细胞壁通透性降低;另一方面可能是 U(VI)通过扩散、渗透或其他途



a、b、e——含 HA 样品;c、d、f——含 FA 样品

图 5 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI)后样品的 TEM-EDS 和 TEM-SAED 图像

Fig. 5 TEM-EDS and TEM-SAED pattern of sample after U(VI) reduction by *Bacillus sp. dwc-2*

径,而不是通过主动运输进入细胞质。对图 5b、d 中细胞内白色物质进行 EDS 分析,结果显示于图 5e、f。由图 5e、f 可见,细胞内的白色物质的主要元素为 O 和 U。此外,图 5a、c 的 TEM-SAED 分析结果呈弥散光环,表明形成了纳米晶体^[28]。相对于含 HA 样品,含 FA 样品的光环更明显,证明该晶体结晶度更高,纳米晶体的形成可能与微生物生物量有关,并被还原为类似沥青铀云母。

3 结论

1) *Bacillus sp. dwc-2* 对 U(VI) 在 24 h 时达到最大还原率 12.2%, HA 浓度和 FA 浓度为 25 mg/L 时, *Bacillus sp. dwc-2* 对 U(VI) 的最大还原率分别为 14.2% 和 16.2%。

2) Cl^- 、 SO_4^{2-} 对 *Bacillus sp. dwc-2* 还原 U(VI) 无明显作用,高浓度的 HCO_3^- 抑制 U(VI) 的还原。

3) 低浓度的 HA 和 FA 在 U(VI) 的生物还原中是电子载体,促进 U(VI) 的生物还原;随 HA 和 FA 浓度的增加,HA、FA 在 U(VI) 离子表面形成致密的腐殖层,抑制了铀酰离子与菌体间电子的转移,减弱了 U(VI) 的还原。相对于 FA,HA 对 U(VI) 的还原影响较弱。

4) TEM-SAED 和 XPS 证实了还原过程中 U(IV) 的存在。

上述结果有助于进一步了解真实地下水环境中微生物还原 U(VI) 的行为。

参考文献:

[1] 赵浩舟,王卫红,王哲,等. 小尺度下某铀尾矿库周边土壤铀污染与空间自相关性研究[J]. 原子能科学,2018,52(9):1 704-1 709.

ZHAO Haozhou, WANG Weihong, WANG Zhe, et al. Study on uranium pollution and spatial autocorrelation of soil around uranium tailing bank on small scale[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2018, 52(9): 1 704-1 709(in Chinese).

[2] SHENG L, FEIN J B. Uranium reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1 as a function of NaHCO_3 concentration: Surface complexation control of reduction kinetics[J]. Environ Science Technology, 2014, 48(7): 3 768-3 775.

[3] WALL J, KRUMHOLZ L. Uranium reduction

[J]. Annual Review of Microbiology, 2006, 60: 149-166.

[4] 王祥学,庞宏伟,吴忆涵,等. 层状双金属氧化物材料对放射性核素的去除研究[J]. 中国科学:化学,2019,49(1):2-11.

WANG Xiangxue, PANG Hongwei, WU Yihan, et al. Removal of radionuclides by layered double hydroxides materials[J]. SCIENTIA SINICA Chimica, 2019, 49(1): 2-11(in Chinese).

[5] WU Weimin, GU Baohua, GENTILE M A, et al. Uranium(VI) reduction by denitrifying biomass[J]. Journal of Bioremediation, 2005, 9(1): 49-61.

[6] 梁君,刘磊,汤克来,等. 丝状真菌黑曲霉对放射性核素 U(VI) 的吸附、富集和转化[J]. 中国科学:化学,2019,49(1):113-122.

LIANG Jun, LIU Lei, TANG Kelai, et al. Adsorption, bioconcentration and transformation of radioactive U(VI) on filamentous fungi *Aspergillus niger*[J]. SCIENTIA SINICA Chimica, 2019, 49(1): 113-122(in Chinese).

[7] STIRLING C, ANDERSEN M, WARTHMAN R, et al. Isotope fractionation of ^{238}U and ^{235}U during biologically-mediated uranium reduction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 163: 200-218.

[8] ZHOU Chen, RITTMANN B E, IIHAN Z, et al. Total electron acceptor loading and composition affect hexavalent uranium reduction and microbial community structure in a membrane biofilm reactor[J]. Water Research, 2017, 125: 341-349.

[9] NEWSOME L, MORRIS K, TRIVEDI D, et al. Microbial reduction of uranium(VI) in sediments of different lithologies collected from Sellafield [J]. Applied Geochemistry, 2014, 51: 55-64.

[10] DING Congcong, CHENG Wencai, SUN Yubin, et al. Effects of *Bacillus subtilis* on the reduction of U(VI) by nano- Fe^0 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 165: 86-107.

[11] ZHANG C, DODGE C J, MALHOTRA S V, et al. Bioreduction and precipitation of uranium in ionic liquid aqueous solution by *Clostridium sp* [J]. Bioresource Technology, 2013, 136: 752-756.

[12] LI Xiaolong, DING Congcong, LIAO Jiali, et al. Microbial reduction of uranium(VI) by *Bacillus sp. dwc-2*: A macroscopic and spectroscopic

- study[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 53: 9-15.
- [13] TU Hong, LAN Tu, YUAN Guoyuan, et al. The influence of humic substances on uranium biomineralization induced by *Bacillus sp. dwc-2* [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2018, 197: 23-29.
- [14] LI Peiyue, WU Jianhua, QIAN Hui. Assessment of groundwater quality for irrigation purposes and identification of hydrogeochemical evolution mechanisms in Pengyang county, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 69 (7): 2 211-2 225.
- [15] LI Xiaodong, LIU Congqiang, LI Siliang, et al. The use of environmental isotopic (C, Sr, S) and hydrochemical tracers to characterize anthropogenic effects on karst groundwater quality: A case study of the Shuicheng Basin, SW China[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(12): 1 924-1 936.
- [16] YUAN Jianfei, XU Fen, DENG Guoshi, et al. Using stable isotopes and major ions to identify hydrogeochemical characteristics of karst groundwater in Xide country, Sichuan Province[J]. *Carbonates and Evaporites*, 2017, 33(2): 223-234.
- [17] 王苏菲,于淑君,陈中山,等. 聚苯胺@碳纳米纤维复合材料对放射性核素铀的高效去除[J]. *中国科学:化学*, 2019, 49(1): 71-79.
WANG Sufei, YU Shujun, CHEN Zhongshan, et al. Highly efficient removal of radioactive uranium on polyaniline modified carbon nanofiber composites [J]. *SCIENTIA SINICA Chimica*, 2019, 49(1): 71-79(in Chinese).
- [18] 赖捷,刘畅,冷阳春,等. 粘土岩对铀(VI)的吸附特征研究[J]. *四川大学学报:自然科学版*, 2017, 54(4): 816-821.
LAI Jie, LIU Chang, LENG Yangchun, et al. Study of adsorption characteristic of uranium(VI) on clay rock[J]. *Journal of Sichuan University: Natural Science Edition*, 2017, 54(4): 816-821 (in Chinese).
- [19] 董阳,王慧琳,赵帅维,等. 白云石与方沸石对 Sr^{2+} 的吸附行为研究[J]. *原子能科学技术*, 2018, 52(11): 1 943-1 948.
DONG Yang, WANG Huilin, ZHAO Shuaiwei, et al. Adsorption of Sr^{2+} on dolomite and analcime[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2018, 52(11): 1 943-1 948(in Chinese).
- [20] XIE Jinchuan, HAN Xiaoyuan, WANG Weixian, et al. Effects of humic acid concentration on the microbially-mediated reductive solubilization of Pu(IV) polymers[J]. *Journal of Hazard Mater*, 2017, 339: 347-353.
- [21] FROIDEVAL A, MIGNOT G, BARILLON R, et al. pH dependence of uranyl retention in a quartz/solution system: An XPS study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 266 (2): 221-235.
- [22] LI Feize, LI Dongmei, LI Xiaolong, et al. Microorganism-derived carbon microspheres for uranium removal from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 630-639.
- [23] 张成璐,冷然,李星,等. 锰铝二元水滑石和锰铁铝三元水滑石对 U(VI) 的高效去除及其机理研究[J]. *中国科学:化学*, 2019, 49(1): 133-144.
ZHANG Chenglu, LENG Ran, LI Xing, et al. Interaction of U(VI) with MnAl and MnFeAl layered double hydroxides: Batch and spectroscopy study[J]. *SCIENTIA SINICA Chimica*, 2019, 49(1): 133-144(in Chinese).
- [24] AHIMOU F, BOONAERT C J P, ADRIAENSEN Y, et al. XPS analysis of chemical functions at the surface of *Bacillus subtilis* [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309(1): 49-55.
- [25] KUSHWAHA S, SREEDHAR B, PADMAJA P. XPS, EXAFS, and FTIR as tools to probe the unexpected adsorption-coupled reduction of U(VI) to U(V) and U(IV) on *Borassus flabellifer*-based adsorbents[J]. *Langmuir*, 2012, 28 (46): 16 038-16 048.
- [26] 律志民,杨世民,陈磊,等. 新型 LDH@MOF-76 复合材料对于水溶液中铀酰的高效富集[J]. *中国科学:化学*, 2019, 49(1): 53-64.
LV Zhimin, YANG Shimin, CHEN Lei, et al. Enhanced removal of uranium(VI) from aqueous solution by a novel LDH@MOF-76 composite [J]. *SCIENTIA SINICA Chimica*, 2019, 49(1): 53-64(in Chinese).
- [27] LAN Tu, DING Congcong, LI Xiaolong, et al. Biosorption behavior and mechanism of thorium on *Bacillus sp. dwc-2* isolated from soil[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2015, 26(6): 35-45.
- [28] LEE S, BAIK M, CHOI J. Biogenic formation and growth of uraninite (UO_2) [J]. *Environmental Science Technology*, 2010, 44(22): 8 409-8 414.