2007 年 12 月，第 13 卷，第 4 期，637–643页
December 2007，Vol. 13， No.4， p. 637–643

高 校 地 质 学 报
Geological Journal of China Universities

多糖调制氢氧化铁矿化结晶作用研究

孙振亚[1,2]，黄江波[3]，杨红刚[2]，龚文琪[2]，陈和生[1]

（1. 武汉理工大学 材料研究与测试中心，武汉 430070；2. 武汉理工大学 资源与环境工程学院，武汉 430070；
3. 桂林矿产地质研究院 资源环境研究所，桂林 541004）

摘要： 以葡聚糖和壳聚糖为有机基质，进行铁的生物（有机质）矿化模拟实验，研究多糖对氢氧化铁凝胶矿化结晶行为的调控作用。实验结果表明，氢氧化铁凝胶在多糖分子中成核、生长，通过有机大分子的自组装作用，形成纳米级的正方纤铁矿（β-FeOOH）。产物的形状、大小及其结构类型由多糖分子的结构和浓度决定。

关键词： 葡聚糖；壳聚糖；生物矿化；β-FeOOH；α-FeOOH

中图分类号： Q939.99； **文献标识码：** A **文章编号：** 1006–7493（2007）04–0637–07

铁的（氧）氢氧化物是生物–土壤–矿物–水体界面交互作用的重要媒介。迄今为止，在各种生物体内发现的 60 多种生物矿物中，铁矿物占了较大的比例（车遥等，2000），因而成为地球科学、环境科学等研究的重要对象。微生物产生各种具有能和铁结合的有机物，通过氧化或沉淀作用使铁形成稳定的矿物。高分辨电镜已观察到铁细菌细胞壁上纳米针铁矿的结晶（Kazue et al, 1997），海洋软体动物齿舌有针铁矿和纤铁矿的矿化，并伴存多糖为主的有机质等（刘传琳等，2000）。这些研究均表明表生环境生物在氢氧化铁胶体的形成及其晶化过程中起着重要作用。生物细胞分泌的有机质主要为多糖和蛋白质，如 Pierre 等（1990）在石鳖的齿片中用电镜观察到针铁矿周围存在纤维状的多糖。因此，调制铁矿化过程的这些有机基质被认为是极为重要的生物矿化“活性剂”。研究它们在矿物的成核和生长中的作用对于了解有机质和微生物对氢氧化铁矿化及其环境地球化学行为具有重要的指导意义。

葡聚糖和壳聚糖是两种常见的天然生物多糖，它们带有多个活性功能集团，具有很强的生物效应因而被不少学者作为活性有机基质用于合成仿生复合材料，如杨林等（2004）利用葡聚糖合成了文石型的 $CaCO_3$；丁明（1999）利用尿素和壳聚糖合成了 β-FeOOH 微晶；Sipos 等（2003）利用壳聚糖合成了球形的铁氧氢氧化物（FeOOH）。

本文从环境矿物学角度研究氢氧化铁矿物的生物分子自组装作用。利用葡聚糖和壳聚糖进行了铁的生物（有机质）矿化的模拟实验，运用 TEM 观察氢氧化铁凝胶的矿化结晶过程，矿物产物运用 ED，FTIR 和 XRD 进行了表征，以了解环境中有机质和微生物对土壤、水体中氢氧化铁凝胶矿化结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

在实验用的试剂中，无水 $FeCl_3$（中国医药集团上海化学试剂公司），氢氧化钠（天津市风船化学试剂科技公司），醋酸（湖北大学化工厂）均为分析纯，葡聚糖（dextran，中国医药集团上海化学试剂公司）分子量 2 万，壳聚糖（CS，广东南星甲壳素公司）分子量约为 8 万；实验用水为二次蒸馏水。实验仪器主要有：日本 HITACHI 公司生产的 H-600 STEM/EDX PV9100 型透射电镜（TEM）；美国尼高公司生产的 NICOLET 60 SXB 型傅立叶变换红外光谱仪（FTIR），分辨率 4 cm^{-1}；日本 RIGAKU 公司生产的 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪（XRD）；美国奥立龙公司生产的 Orion818 型酸度

收稿日期： 2007–06–29；**修回日期：** 2007–08–13

基金项目： 国家自然科学基金项目（40372028，40672028）；“973”计划项目（2004CB619204）的资助

作者简介： 孙振亚，1964年生，男，博士，教授，主要从事环境矿物学、无机材料及其电子显微分析的教学与研究；
E-mail: sunzyunisa0121@sina.com

计；昆山市超声波仪器有限公司生产的 KQ-250B 型超声波清洗器及北京医用离心机厂生产的 LG10-2.4A 型离心机。

1.2 实验方法

1.2.1 葡聚糖模拟矿化实验

分别将 0.5，1.0，1.5 和 2.0 g 葡聚糖固体粉末溶于 100 mL 二次蒸馏水中，在 60℃下超声震荡 20 min 使其完全溶解，冷却至室温，再将 150 mL $FeCl_3$ 溶液（0.1 M）迅速加入准备好的葡聚糖溶液中，超声震荡 10 min 使 $FeCl_3$ 与葡聚糖混合均匀，然后逐滴加入 NaOH 溶液（0.3 M），调节 pH 至 7，混合溶液搅拌均匀，反应体系总体积控制在 200 mL。此时有凝胶状 $Fe(OH)_3$ 形成。待溶液稳定后，在 25℃恒温下静置陈化。陈化一定时间后定量吸取溶液下层沉淀进行分析（分别在陈化后的第 1，7，20 和 150 d 取样）。样品经离心分离（8 000 r·min^{-1}）后，所得沉淀分别用二次蒸馏水洗涤 2 次，无水乙醇洗涤 1 次，在 60℃恒温下干燥 48 h，样品研碎后进行 TEM，FTIR 和 XRD 物相分析。不添加有机质的矿化作用体系对照实验方法同上。

1.2.2 壳聚糖模拟矿化实验

取 100 mL 的 1%醋酸溶液，按壳聚糖质量分数为 0.3%，0.6%，1.0%和 1.2%的比例配置壳聚糖醋酸溶液，并分别加入 3 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 晶体，经超声波处理 15 min，使之溶解均匀，得到所需要的铸膜液。将铸膜液倒在洁净干燥的玻璃板上，使其自然延流成膜，50 ℃烘干得到壳聚糖 -$FeCl_3$ 膜。再取 5 个微波炉专用圆碗，各加入 40 mLNaOH 溶液（1 M），再加 600 mL 蒸馏水，将所制备的膜浸入上述碱液中，pH 为 7~8。于 35 ℃恒温下静置陈化 14 d，所得样品用二次蒸馏水和无水乙醇多次洗涤，置于空气中自然晾干后进行 TEM，FTIR 物相分析。

2 结果与讨论

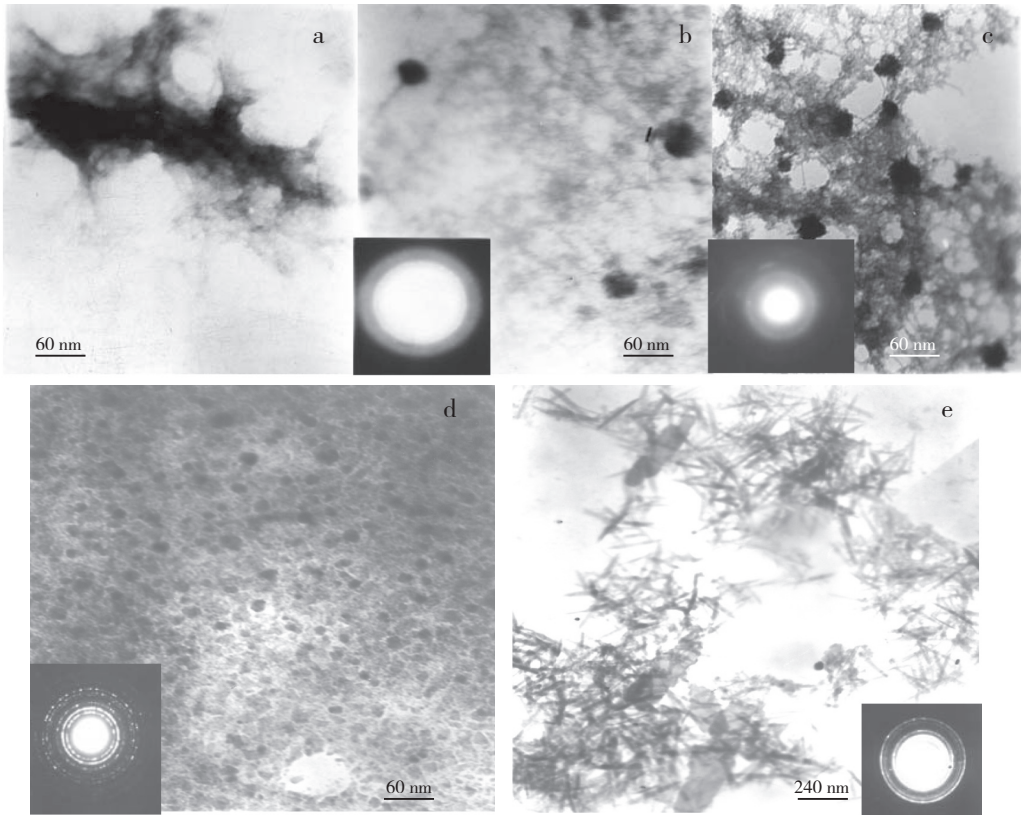
2.1 葡聚糖分子调控下的氢氧化铁矿化

2.1.1 不同陈化时间氢氧化铁的矿化过程

对葡聚糖的质量分数为 2%的矿化反应体系，按不同陈化时间分别取样分析。通过 TEM 观察葡聚糖调控下氢氧化铁的矿化过程。图 1 中 a，b，c 和 d 分别是陈化时间为 1 d，7 d，20 d 和 150 d 样品的 TEM 形貌像，图 1e 是未加糖的参照样品陈化 20 d 的形貌。电子衍射图（ED）经计算得到的 d 值列于表 1。由图 1a 可见，在陈化刚开始时，沉淀主要是以非晶态的凝胶状氢氧化铁为主。陈化 7 d 后，凝胶中出现少量“方形”小颗粒，粒度约为 60 nm（图 1b），是由多个晶核构成的“晶核团”，ED 测试结果显示其为弱结晶的水合针铁矿即（2line-ferrihydrite），说明氢氧化铁凝胶开始结晶成核，出现两个衍射环，*d* 值相应为 0.2537 和 0.1510 nm。随陈化时间延长，铁氧氢氧化物晶粒逐渐增多，分散在由葡聚糖分子自组装构成的网状凝胶结构中，结晶度增高（见图 1c），到陈化的第 20 d，ED 结果显示其为类似铁蛋白铁核的氧氢氧化铁（FeOOH），晶体结构介于水合针铁矿（ferrihydrite）和 β-FeOOH 之间（Emma et al, 1995），团粒大小在 40~60 nm 之间。陈化 150 d 后，凝胶状氢氧化铁基本消失，取而代之的是一个个大小均匀、形状规整的铁氧氢氧化物晶粒，这与 Webb 等人用 TEM 观察到的铁蛋白结构非常接近（Webb et al, 1999; Chua-anusorn et al, 2000；刘传琳等，2000）。结晶度进一步提高，ED 测试的结果显示其具有 β-FeOOH 的结构，大小为 10~20 nm（图 1d）。在整个矿化过程中，铁氧氢氧化物晶核在常温中性条件下虽然后期结晶生长十分缓慢，但随陈化时间的延长结晶程度不断提高。随着陈化作用的进行，从电子衍射结果看，产物的 ED 图依次出现 2 线，4 线至 7 线特征。通常将 2 线衍射环的氢氧化铁归为水合针铁矿（$FeOOH \cdot nH_2O$）（Schwertmann et al, 1998; Kennedy et al, 2003），至 20 d 时配合 FTIR 特征峰的鉴定（图 1 e），其结构介于水合针铁矿（ferrihydrite）和 β-FeOOH 之间，与 JCPDS22–353 对应的 ferritin iron core 结构非常吻合。衍射环分别对应于晶面（311），（214），（424），（416）。150 d 的 ED 结果则显示其为结晶较好的典型 β-FeOOH。与不含有葡聚糖的矿化作用体系形成结晶良好的 α-FeOOH 不同（图 1 e），葡聚糖的存在不仅减缓了晶体的生长速度，而且形成了纳米级的 β 型铁氧氢氧化铁矿物。

2.1.2 不同葡聚糖含量对氢氧化铁矿化的影响

对 Fe^{3+} 浓度（0.075 mol/L）相同，葡聚糖含量分别为 0.5%，1.0%，1.5%，2%体系陈化 20 d



a: 陈化 1 天；b: 陈化 7 天；c: 陈化 20 天；d: 陈化 150 天；e: 未加葡聚糖参照样品陈化 20 天

a: after aging for 1 d; b: after aging for 7 d; c: after aging for 20 d; d: after aging for 150 d; e: α-FeOOH formed from $Fe(OH)_3$ gel in the mineralization system without organic substrate after aging for 20 d

图 1 含有葡聚糖的矿化作用体系中不同陈化时间下氢氧化铁凝胶的矿化产物及不含有机质的矿化作用体系中矿化产物的透射电镜照片

Fig. 1　TEM images of minerals formed from $Fe(OH)_3$ gel after different aging times in the mineralization system without organic substrate

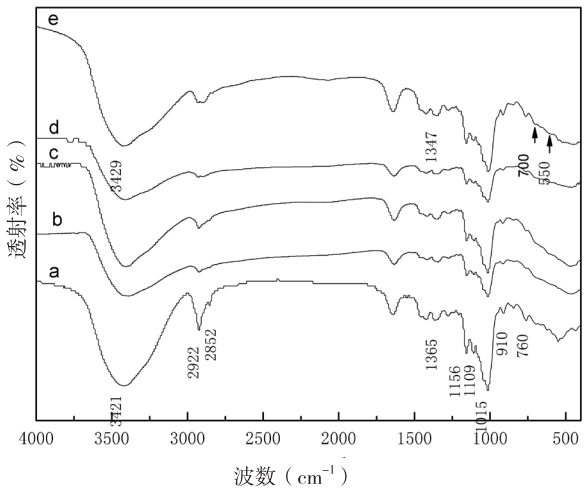
表1　不同陈化时间的样品晶面间距（nm）（据电子衍射花样计算）

Table 1　Lattice spacings（nm）obtained from electron diffraction patterns for the different aging samples

FeOOH（陈化7d）	FeOOH（陈化20d）	FeOOH（陈化150d）	α-FeOOH（the control sample）	α-FeOOH*	β-FeOOH*
0.2537	0.2666	0.5250	0.4183	0.4183	0.5250
0.1510	0.2064	0.3331	0.2670	0.2693	0.3311
	0.1523	0.2621	0.2179	0.2190	0.2616
	0.1333	0.2291	0.1873	0.1802	0.2285
		0.1638	0.1651	0.1659	0.1635
		0.1517	0.1512	0.1509	0.1515
		0.1379	0.1463	0.1475	0.1374
			0.1401	0.1394	

* Cited from JCPDS card NO.29~713 and NO.13~157。

后得到的矿化产物进行红外分析，结果如图 2 所示。由图 2 b–e 可以看出，随着葡聚糖含量的增大，700 cm^{-1} 附近属于 Fe—OH 伸缩振动，550，480 cm^{-1} 附近属于 Fe—O 伸缩振动的吸收峰强度逐渐增大，700 cm^{-1} 为 β-FeOOH 的特征吸收峰（Knight et al, 1974; Schwertmann et al, 1983; Music et al, 1995）。说明葡聚糖含量适当增大能促进 β-FeOOH 晶体的生长。XRD 分析的结果进一步表明随氢氧



a: 纯葡聚糖；b: 葡聚糖含量 0.5 %；c: 葡聚糖含量 1.0 %；d: 葡聚糖含量 1.5 %；e: 葡聚糖含量 2.0 %

a: pure dextran; b: 0.5 % dextran content; c: 1.0 % dextran content; d: 1.5 % dextran content; e: 2.0 % dextran content

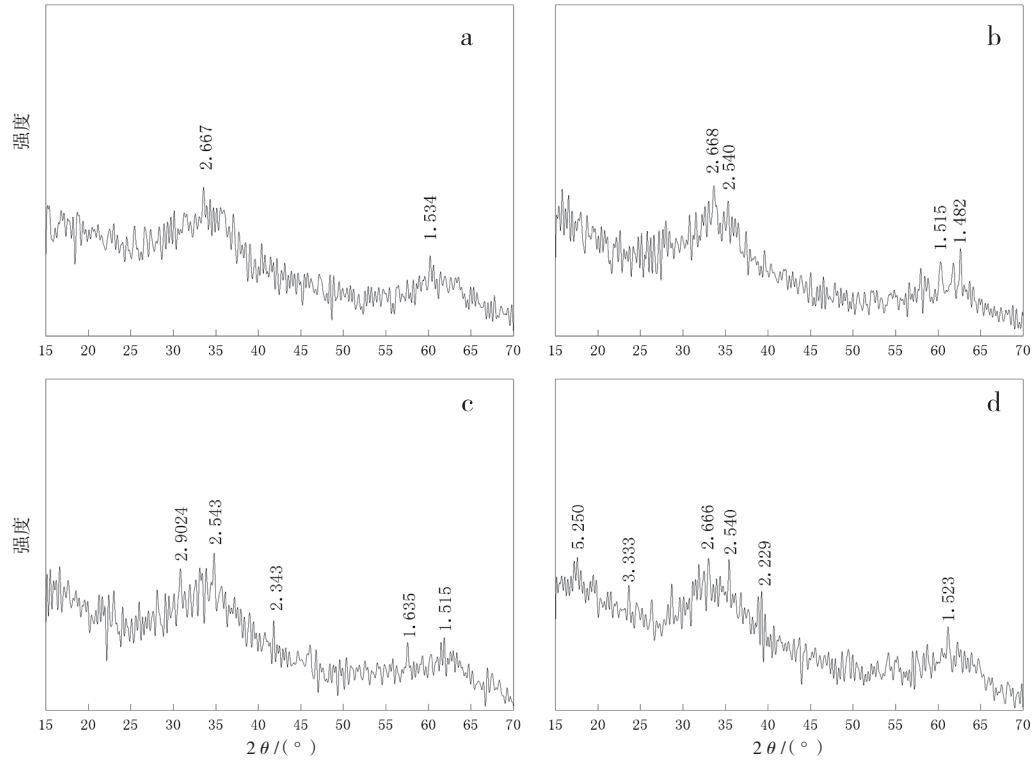
图 2 氢氧化铁在不同葡聚糖含量的矿化体系中的矿化产物（陈化 20 d）及纯葡聚糖的红外谱图对比

Fig. 2 Comparison of FTIR spectra of minerals formed from $Fe(OH)_3$ gel in different mineralization systems with different concentrations of dextran after aging for 20 d and of pure dextran

化葡聚糖含量的增大，氢氧化铁凝胶矿化形成的铁氧物颗粒结晶度增大（图 3）。同时，与纯葡聚糖红外谱图相比，随着陈化时间的延长，原来纯葡聚糖位于 3 421 cm^{-1} 和 1 365cm^{-1} 分别归属于 O–H 伸缩振动和仲羟基弯曲振动的吸收峰发生了较大的位移，如葡聚糖含量为 2%的矿化作用体系的矿化产物 O–H 伸缩振动和仲羟基弯曲振动的吸收峰分别为 3 429^{-1} 和 1 347cm^{-1}（图 2e），说明 Fe（Ⅲ）与葡聚糖的相互作用主要发生在葡聚糖的羟基基团上，主要作为 FeOOH 成核的优势位点。

2.2 壳聚糖分子调控下氢氧化铁的矿化

采用模板法诱导 FeOOH 矿化，类似于在细胞壁上成核结晶。为加速矿化反应，适当提高反应体系的陈化温度至 35℃。图 4 是 TEM 观察到的取自不同壳聚糖含量（分别为 0.3%，1.0%，1.2%）体系中的氢氧化铁矿化产物。四种不同含量壳聚糖样品矿化物物相由电子衍射（ED）计算得到的 d 值见表 2（电子衍射图略），结果表明在壳聚糖含量适中的条件下，氢氧化铁矿化主要物相

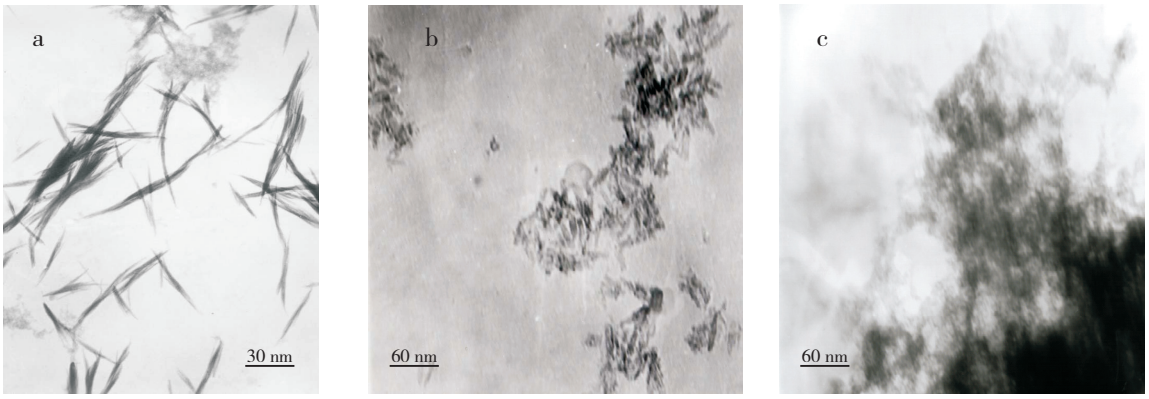


a: 纯葡聚糖；b: 葡聚糖含量 0.5 %；c: 葡聚糖含量 1.0 %；d: 葡聚糖含量 1.5 %；e: 葡聚糖含量 2.0 %

a: pure dextran; b: 0.5 % dextran content; c: 1.0 % dextran content; d: 1.5% dextran content; e: 2.0% dextran content

图 3 氢氧化铁在不同葡聚糖含量的矿化体系中矿化产物的 XRD 谱图（陈化 20 d）

Fig. 3 The XRD patterns of minerals formed from $Fe(OH)_3$ gel in different mineralization systems with different concentrations of dextran after aging for 20 d



a: 壳聚糖含量 0.3 %（0.3 % CS content）；b: 壳聚糖含量 1.0 %（0.1% CS content）；　c: 壳聚糖含量 1.2 %（1.2 % CS content）

图 4 不同壳聚糖浓度矿化体系矿化产物的 TEM 形貌图（陈化 14 d）

Fig. 4 TEM images of minerals formed from Fe(OH)$_3$ gel in different mineralization systems with different concentrations of CS after aging for 14 d

表2　不同初始壳聚糖含量矿化体系样品的晶面间距（nm）（据电子衍射花样计算）

Table 2　Lattice spacings（nm）obtained from electron diffraction patterns for the samples of mineralization systems with different initial CS concentrations

β-FeOOH（CS 0.3%）	β-FeOOH（CS 0.6%）	β-FeOOH（CS 1.0%）	FeOOH（CS 1.2%）
0.5241	0.5402	0.5330	0.2540
0.3297	0.3290	0.3295	0.1950
0.2553	0.2553	0.2543	0.1635
0.1950	0.1961	0.1842	
0.1642	0.1638	0.1630	

为 β-FeOOH。因 CS 含量不同，结晶形态发生变化。CS 含量为 0.3%时形成的是两端尖锐的针状 β-FeOOH，长轴径约为 80 nm。含量升至 1.0%时则形成了短柱状的 β-FeOOH，长轴径约为 60 nm。但含量达到 1.2%时结晶非常弱，大部分为弱结晶的水合针铁矿（ferrihydrite），ED 图显示有三个衍射环。CS 为 0.6%的样品 SEM 分析清晰的显示出多糖分子对 β-FeOOH 结晶取向的控制作用(图 5)。纳米级 β-FeOOH 显然是在多糖的链上成核结晶，向两侧生长，构成一定规则的生长排列。

红外分析结果表明，与纯壳聚糖红外谱图相比，在 CS–Fe 谱图中，除在 3 267 cm^{-1}，693 cm^{-1} 分别对应于 ν—NH—和 δN—H 发生变化外，在 1 559cm^{-1} 附近对应于 CS 酰胺Ⅱ带的吸收峰发生较大变化（图 6），1 074，1 028 cm^{-1} 附近分别对应于 ν（C_2—O—H）和 ν（C_6—O—H）的吸收峰均往低频方向位移，且强度变弱，说明壳聚糖上

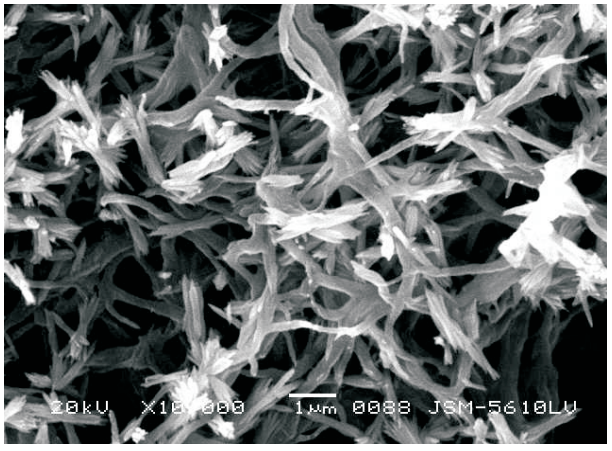


图 5　壳聚糖含量为 0.6%的矿化体系中氢氧化铁的矿化产物 SEM 图

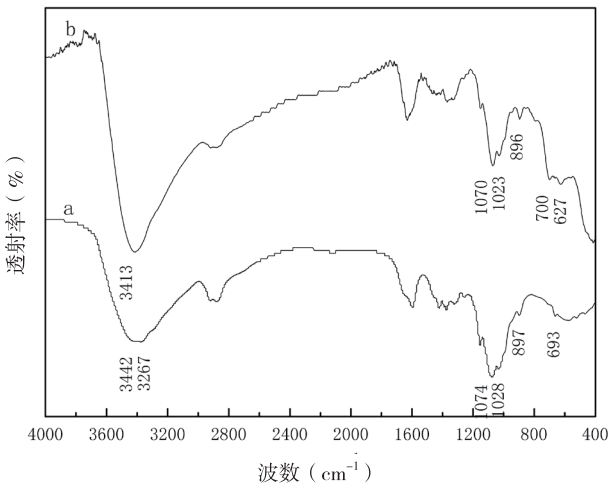
Fig. 5　SEM image of mineral formed from Fe(OH)$_3$ gel in the mineralization system with 0.6 % CS

的—NH—和—OH 均参与了与 Fe(Ⅲ)的配位反应。

2.3　多糖分子对氢氧化铁矿化结晶作用的影响

与不含有机质的矿化作用体系很快形成结晶良好的 α-FeOOH 不同，葡聚糖或壳聚糖的存在，一方面减缓了晶体生长的速度，另一方面控制了氢氧化铁矿化形成的铁氧氢氧化物的结构类型。在葡聚糖分子调控下形成的矿化产物由两线的水合针铁矿过渡到介于结构水合针铁矿和 β-FeOOH 之间的形貌类似铁蛋白铁核的铁氧氢氧化物，并最终形成 β-FeOOH。在壳聚糖调控下则形成以纤状 β-FeOOH 为主的矿物。

氢氧化铁的矿化产物受多糖自身性质的影响。葡聚糖是亲水性的多羟基有机聚合物，它与 Fe(Ⅲ)的配位主要发生在葡聚糖分子的羟基基团上，



a: 纯壳聚糖（pure CS）; b: 壳聚糖含量 0.6 %（0.6 % CS content）

图 6 壳聚糖含量为 0.6%的矿化体系中氢氧化铁的矿化产物与纯壳聚糖红外谱图对比

Fig. 6 Comparison of FTIR spectra of minerals formed from Fe(OH)$_3$ gel in the mineralization system with 0.6 % CS and pure CS

而红外光谱分析壳聚糖上的—NH—和—OH 是 Fe（Ⅲ）的主要配位点。因此，不同的多糖分子为 Fe（Ⅲ）粒子提供了不同的成核位点，形成的矿化产物形态也有所不同。

两种多糖调控下形成的矿化产物的粒度大小相差较大。除了其浓度和陈化温度的影响外，还与这两种多糖结构有一定差异有关。在葡聚糖体系中形成的铁氧氢氧化物晶粒小于壳聚糖体系，这与葡聚糖分子的结构有关。葡聚糖分子的亲水性使得当它在液相中与 Fe（Ⅲ）结合时其结构主链比壳聚糖更容易展开。通常主链展开较小的有机质往往具有更多提供给铁（氧）氢氧化物生长的界面，因而具有更多的成核表面。而主链展开程度低的有机质能形成狭小的空间提供给铁氧氢氧化物成核，晶体生长因此受到约束而形成较小的颗粒（Pardoe et al, 2001）。

多糖分子通常含有大量的有机活性功能团（如羟基、羧基、酰胺基等），能够作为成核位点吸引 Fe（Ⅲ）与之发生配位作用而在多糖分子中形成一个个空间分离的铁核。铁核生长形成铁氧氢氧化物，多糖分子吸附、包裹在其表面阻止了铁氧氢氧化物颗粒之间的团聚和从液相中获得其他无机成分（Maria et al, 2000），因而晶体生长速度减慢，形成纳米级的铁氧氢氧化物晶粒。

溶液中多糖含量适当增大，提供给 Fe（Ⅲ）成核的位点越多，有利于氢氧化铁凝胶发生相变，但多糖浓度过大，多糖分子对铁氧氢氧化物颗粒的包裹越严重，反而抑制了晶体生长。因此氢氧化铁凝胶矿化形成的铁氧氢氧化物的形状大小及其结构类型除了由多糖的结构决定外，还受溶液性质的影响（如 pH 值、温度、有机物浓度等）。

多糖体系中铁的矿化模拟实验晚期主要物相为 β-FeOOH，而自然界中通常铁细菌的矿物相为 α-FeOOH。不过，最近 Chan 等（2004）发现纤发菌管壁中存在 β-FeOOH 晶核，这方面还有待进一步深入研究。

3 结论

氢氧化铁凝胶的矿化过程受与之反应的多糖分子的调控。多糖分子通过其活性功能基团（如羟基、羧基、酰胺基等）与 Fe（Ⅲ）配位而为晶体生长提供成核位点。通过有机大分子的自组装作用，在常温中性条件下，与无机反应体系形成较大的针铁矿不同，多糖分子调控的结晶相主要为正方纤铁矿。

Fe（Ⅲ）与葡聚糖的相互作用主要发生在葡聚糖的羟基基团上，主要作为 FeOOH 成核的优势位点。葡聚糖含量适当增大能促进正方纤铁矿晶体的生长。以分子量更大的壳聚糖（CS）为矿化模板时，CS 上的—NH—和—OH 均参与了与 Fe（Ⅲ）的配位反应，CS 含量不同，结晶形态发生变化：CS 含量为 0.3%时，形成的是两端尖锐的针状 β-FeOOH，长轴径约为 80 nm；含量为 1.0%时，则形成了短柱状，长轴径约为 60 nm；但含量达到 1.2%时，氢氧化铁结晶非常弱，大部分为弱结晶的水合针铁矿。

氢氧化铁凝胶在多糖分子中成核、生长，其矿化形成的铁氧氢氧化铁晶粒的形状、大小及其结构类型由多糖分子的结构和含量决定。多糖分子吸附、包裹在铁氧氢氧化物晶粒表面减缓了晶体的生长速度，形成纳米级大小均匀的铁矿物。

参考文献 [References]:

Chan C S, Gelsomina de S, Welch S A, et al. **2004**. Microbial polysaccharides template assembly of nanocrystal fibers. ***Science,*** 303: 1656–1658.

车遥, 孙振亚, 陈敬中. 2000. 现代沉积环境中铁的微生物矿化作

用 . 高校地质学报 , 6(2)：278–281.

[Che Yao, Sun Zhenya and Chen Jingzhong. **2000**. Microbial mineralizations of iron in modern sedimentation environments. ***Geological Journal of China Universities***, 6(2): 278–281. (in Chinese with English abstract)]

Chua–anusorn W and Webb J. **2000**. Infrared spectroscopic studies of nanoscale iron oxide deposits isolated from human thalassemic tissues. ***Journal of Inorganic Biochemistry***, 79: 303–309.

丁明 . 1999. 壳聚糖对 β-FeOOH 微晶生成的影响研究 . 功能材料 . 30(4)：436–448.

[Ding Ming. **1999**. Study on the influence of chitosan on β-FeOOH crystallite formation. ***Functional Material***, 30(4): 436–448. (in Chinese with English abstract)]

Emma M C, Robert D B and William T M. **1995**. An Investigation into the size of an iron dextran complex. ***Journal of Inorganic Biochemistry,*** 60: 149–153.

Kazue T. **1997**. Biomineralization of layer silicates and hydrated Fe/Mn oxides in microbial mats: an electron microscopical study. ***Clays and Clay Minerals***, 45(2): 203–212.

Kennedy C B, Scott S D and Ferris F G. **2003**. Characterization of bacteriogenic iron oxide deposits from Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge, north-east Pacific Ocean. ***Geomicrobiol. J.***, 20: 199–214.

Knight R J, and Sylva R N. **1974**. Precipitation in hydrolysed iron (Ⅲ) solutions. ***Journal of Inorganic Nuclear Chemisty***, 36: 591–597.

刘传琳 , 赵见高 , 宫宝安 . 2000. 海洋软体动物组织中的铁生物矿化研究概况 . 生物物理学报 , 16(4)：655–666.

[Liu Chuanlin, Zhao Jiangao and Gong Baoan. **2000**. Survey of iron biomineralization in marine molluscan tissues. ***Acta Biophysica Sinica***, 16(4): 655–666. (in Chinese with English abstract)]

Maria V N, Sarah A W and Webb J. **2000**. Nanoscale iron (Ⅲ) oxyhydroxy aggregates formed in the presence of functional water-soluble polymers: models for iron (Ⅲ) biomineralization process. ***Journal of Inorganic Biochemistry***, 79: 109–118.

Music S, Vertes A, Simmons G W, et al. **1995**. Influence of sodium polyanethol sulphonate on the morphology of β-FeOOH particles obtained from the hydrolysis of a $FeCl_3$ solution. ***Material Letter,*** 25: 69–74.

Pardoe H, Chua–anusorn W, Pierre T G S, et al. **2001**. Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol. ***Journal of Magnetism and Materials***, 225: 41–46.

Pierrest T G, Kim K S and Webb J. **1990**. Bionmineralization of iron: Mössbauer spectroscopy and electron microscopic studies of the low phosphate content ferritic cores from the chiton A and limpet P. laticostata. ***Inorganic Chemistry***, 29(10): 1870–1874.

Schwertmann U, Friedl J and Stanjek H. **1998**. From Fe (Ⅲ) ions to ferrihydrite and then to hematite. ***Journal of Colloid and Interface Science***, 209: 215–222.

Schwertmann U and Murad E. **1983**. Effect of pH on the formation of Geothite and Hematite from Ferrihydrite. ***Clay & Clay Miner.***, 31(4): 277–284.

Sipos P, Berkesi O, Etelka T, et al. **2003**. Formation of spherical iron (Ⅲ) oxyhydroxide nanoparticles sterically stabilized by chitosan in aqeous solutions. ***Journal of Inorganic Biochemistry***, 95: 55–63.

Webb J, Macey D J, Chua W, et al. **1999**. Iron biominerals in medicine and the environment. ***Coordination Chemistry Reviews***, 192: 1199–1215.

杨林 , 丁唯嘉 , 安英格 , 等 . 2004. 以葡聚糖为模板控制合成文石型碳酸钙 . 高校化学学报 , 25 (8)：1403–1406.

[Yang Lin, Ding Weijia, An Yingge, et al. **2004**. Control synthesis of aragonite calcium carbonate with glucan as the template. ***Chemical Journal of Chinese Universities***, 25(8): 1403–1406. (in Chinese with English abstract)]

Study on the Modulating Effect of Polysaccharide upon the Mineralization of Iron Hydroxide

SUN Zhen-ya[1,2], HUANG Jiang-bo[3], YANG Hong-gang[2], GONG Wen-qi[2], CHEN He-sheng[1]

(1. *Center for Material Research and Analysis, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*; 2. *School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*; 3. *Department of Resource & Environmental Engineering, Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin* 541004, *China*)

Abstract: To investigate the modulating effect of polysaccharide upon the mineralization of iron hydroxide, a series of simulative biomineralization experiments using dextran and chitosan as organic substrates were conducted in this paper. The results showed that iron hydroxide gel nucleated and grew in polysaccharide molecule, and the nanometric size akaganeite formed with the self-assembly effect of dextran or chitosan. The shape, size and crystal structure of the iron oxyhydroxide mineral formed from iron hydroxide gel depend on the type of polysaccharide and its concentration.

Key words: dextran; chitosan; biomineralization; akaganeite (β-FeOOH); goethite (α-FeOOH)