A cta Scientiae Circum stantiae

李浙英,梁剑茹,柏双友,等. 2011. 生物成因与化学成因施氏矿物的合成、表征及其对 As(III)的吸附 [J]. 环境科学学报, 31(3): 460-467 LiZY, Liang JR, BaiSY, *et al* 2011. Characterization and As(III) adsorption properties of schwentmannite synthesized by chemical or biological procedures [J]. Acta Scientiae Circum stantiae, 31(3): 460-467

生物成因与化学成因施氏矿物的合成、表征及其对 A s(III)的吸附

李浙英,梁剑茹,柏双友,周立祥*

南京农业大学资源与环境科学学院环境工程系,南京 210095 收稿日期: 2010-05-29 修回日期: 2010-07-17 录用日期: 2010-08-09

摘要: 羟基硫酸铁矿物 Schwertmannie(简称施氏矿物)作为一种新型环境矿物材料对重金属的迁移和钝化有重要作用.借助 X 射线衍射 (XRD)、电镜扫描(SEM)、离子色谱(le)及比表面积测定仪(BET)等方法对 H₂O₂氧化亚铁(化学法)和氧化亚铁硫杆菌氧化亚铁(生物法)合成的矿物成分、结构和比表面积进行了分析与表征,同时对 A s(III)吸附性能进行了研究.结果表明,两种方法合成矿物均为纯施氏矿物.化学法合成的黄棕色矿物产量在 24h达到稳定,总铁沉淀率为 43 %;生物法合成的红棕色矿物产量在 48~60h达到稳定,总铁沉淀率为 36.7%,对应化学式为 F_&O₈(OH)_{3.78}(SO₄)_{2.11}和 Fe₈O₈(OH)_{4.06}(SO₄)_{1.97}.生物合成施氏矿物颗粒均匀、分散性好、且矿物比表面积(45.63 m² g⁻¹)运远高于化学合成(3.17 m² g⁻¹).吸附试验表明,在本试验条件下(pH = 7, 25°C),生物合成矿物吸附 A s(III)的效果明显优于化学合成矿物,当 A s(III)浓度为 L 10和 30mg L⁻¹时,生物合成矿物对 A s的去除率分别为 97.83%、85.96% 与 61.49%,而化学合成矿物的去除率为 95%、62.96% 与 41.97%.

关键词:施氏矿物;生物成因;化学成因;表征;吸附;As(III)

文章编号: 0253-2468(2011) 03-460-08 中图分类号: X523 文献标识码: A

Characterization and As (III) adsorption properties of schwertmannite synthesized by chemical or biological procedures

LIZheying LIANG Jiann, BAI Shuangyou, ZHOU Lixiang

Department of Environmental Engineering College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095 Received 29 May 2010, received in revised form 17 July 2010, accepted 9 August 2010

Abstract An an onphous ferric hydroxysulfate named schwertmannik, as a novel material has played an in portant role in transference and passivation of toxic heavy metals. In this study, schwertmannite was synthesized by two different procedures chemical oxidation of ferrous iron by $H_2 O_2$ and bacterial oxidation of ferrous iron by resting *Acidithiobacillus ferroxidans* cells in ferrous sulfate solution. The components structures and surface areas of the minerals were analyzed and characterized by XRD, SEM, Ic and BET. In addition, the adsorption of As(III) by schwertmannite was also studied at $\mu = 7$ and 25 °C. The results showed that the synthetic minerals made through both methods were pure schwertmannites. In the chemosynthesis system, about 43 1% of the ferrous iron was transformed into a yellow-brown precipitate after 24 h of reaction, while in the bisynthesis system, it bok 48~ 60 h for 36. 7% of the ferrous iron was transform into a red-brown precipitate. Their chemical formulas could be expressed as $Fe_8 O_8 (OH)_{3.78} (SO_4)_{2.11}$ for the chemosynthetic sdwertmannite and $Fe_8 O_8 (OH)_{4.06} (SO_4)_{1.97}$ for the biosynthetic sdwertmannite. A lihough bacterial oxidation required more time to synthesize precipitates the physiochemical properties of the precipitate were better than that formed by chemosynthesis. For example, the specific surface area was 45 63 m² g⁻¹ for the biosynthetic schwertmannite, while only 3. $17 m^2 g^{-1}$ for the chemosynthetic one. Adsorption experiments indicated that at $\mu = 7.0$ and 25 °C, schwertmannite synthesized by the biological procedure exhibited a larger adsorption capacity for As(III) than that produced by chemosynthesis. When As(III) concentrations in waterwere 1, 10 and 30 mg L⁻¹, their removal efficiencies through adsorption by schwertmannite reached 97. 83%, 85. 96%, and 61.49% for biosynthetic schwertmannite respectively and 95%, 62. 96%, and 41. 97% for the chemosynthetic mineral respectively.

Keywords schwertmannite biosynthesis; chemosynthesis; characterization; adsorption; As(III)

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No 40930738); 国家自然科学基金 (No 21077053)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40930738, 21077053)

作者简介: 李浙英(1986-), 女, E-mail lzya516@ 126 com; * 通讯作者(责任作者), E-mail kzhou@ njau. edu cn

Biography: LIZheying (1986-), female, E-mail kya516@126 com; * Corresponding author, E-mail kzhou@njau edu cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 引言(Introduction)

砷是一种毒性很高的原生质毒物,已被美国疾病控制中心(CDC)和国际癌症研究机构(IARC)确定为第一类致癌物,许多国家把水中的砷列为优先控制的污染物之一(Karin, 2000).我国新的《生活饮用水卫生标准》也将砷含量标准由 $50\mu_{g} L^{-1}$ 降低到 $10\mu_{g} L^{-1}$,这对我国地下水饮水除砷技术提出了更高的要求.目前常采用活性氧化铝或铁基材料来处理砷超标饮用水,但这些吸附材料优先吸附 As(V)而非 As(III),常需通过曝气预处理或通过某些氧化物使地下水中 As(III)变为 As(V)再吸附去除,这无疑增加了操作难度和工艺成本,因此,寻求一种对砷吸附无选择性且具有较大吸附容量的环境新型材料必将成为地下水净化的发展方向.

施氏矿物 (Schwertmannite) 是 Bigham 等 (1990) 在研究矿山酸性废水中沉淀物特征时,发现的一种 结晶度较差、形貌特殊的亚稳态次生羟基硫酸铁矿 物,其理论化学式可表示为 $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$,普遍 存在干硫酸根含量丰富的的酸性环境 (如酸性矿山 废水、酸性硫酸盐土壤). 近年来在许多地区的煤矿 酸性矿坑排水的特殊环境中也发现了该矿物的存 在,且其形貌、结构、化学成分与文献报道的相似 (Bigham et al, 1994, Schwertmann et al, 1995, 孙 红福等, 2006).由于施氏矿物形成的特殊地球化学 环境,以及具有较高比表面积,并且含有大量羟基、 硫酸根等基团,对重金属吸附能力很强,所以是酸 性水体中有毒元素的重要沉淀库 (Lee and Kin, 2008 廖岳华和周立祥, 2007). Oishi等 (2004) 也 公开了一个以施氏矿物为主要吸附剂去除水中镉、 铅、砷和氟等有毒离子专利.因此,施氏矿物作为一 种新型的环境矿物材料倍受人们关注.

然而,自然形成的施氏矿物虽普遍存在酸性矿 山废水及其影响下的水体或沉积物中,但这些施氏 矿物常常混杂其它矿相或已吸持了大量的有毒重 金属元素,难以分离纯化进而用于水的深度净化处 理.因此,研究在实验室较短时间内合成大量纯施 氏矿物并应用于地下水除砷具有重要的环境学意 义和广阔的应用前景.目前关于人工合成施氏矿物 的报道,主要集中在 Fe^{2+} 的 $H_2 O_2$ 氧化水解和 *Acid ihiobacillus ferrooxidans* LX5休止细胞的生物氧 化 (廖岳华, 2008, 周顺桂等, 2007, 陈福星和周立 祥, 2006a Regenspurg *et al*, 2004),因此在前人研 究的基础上比较生物成因与化学成因施氏矿物性 质及对 As吸附性能的差异,将会为后期施氏矿物的 合成方法与矿物性能提供一定的指导意义,以期为 后续地下水除砷研究提供必要的参数支持,具有重 要的环境学意义.

2 材料与方法 (Materials and methods)

21 仪器与试剂

R igaku Rotaflex D M ax型 X射线衍射仪(XRD) (日本理学); H itachi S-3000N 扫描电镜(SEM)(日 立公司); 离子色谱仪(Ic)(美国戴安); B eckm an AvantiJE 高速冷冻离心机(美国贝克曼公司); UV-754分光光度计(中国上海); HYG-C型多功能摇床 (中国太仓); JW-004型全自动氮吸附比表面积测 定仪(中国北京); PF6 非色散原子荧光光度计(中 国北京); pHS-3C数字型精密酸度计(中国上海). H₂O₂、FeSO4 7H₂O、KOH、KBH₄、NaOH 等均为分析 纯, HCI为优级纯,均购自上海化学试剂厂.

22 施氏矿物的合成

化学法合成施氏矿物:在一系列容量为 IL的 三角瓶中,将 6mL H₂O₂(30%)缓慢加入到溶有 11.12g FeSO: 7H₂O的溶液中,保持反应体系总体积 为 500mL 将上述混合液置于 180 m m⁻¹往复式摇 床于 28℃振荡培养,培养一定时间后,体系中生成 的沉淀用 0 45^µm 滤膜收集,用酸化(pH = 2 0)的 蒸馏水洗 3次后,再用去离子水洗涤 3次,50℃下烘 干至恒重并保存于干燥器中备用.

生物法合成施氏矿物:在一系列容量为 1L的 三角瓶中,将 25mL的嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferroxidans*)休止细菌悬浮液(简 称 *A. ferroxidans* LX5)(Janssen *et al*, 1995; 王世 梅和周立祥, 2005)加入到溶有 11. 12g FeSO4 7H₂O 的溶液中,保持反应体系总体积为 500mI,使其在整 个体系中细菌含量达到 $2 \times 10^7 \wedge m L^{-1}$.将上述接 种有细菌的混合液置于 180 $m m m^{-1}$ 往复式摇床于 28℃振荡培养.矿物的收集、处理与化学法一致.

23 采样分析与产物鉴定

为了动态检测反应体系中 _H, Fe²⁺ 氧化、铁沉 淀率及矿物产生量的变化, 两种方法各做 27 个摇 瓶, 分别在 1, 3, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 72h时随机取其 中 3个摇瓶, 测定以上指标.

化 (廖岳华, 2008, 周顺桂等, 2007, 陈福星和周立 由于两种方法的反应体系均无其它元素参加 祥, 2006g Regenspurg *et al*, 2004), 因此在前人研 反应, 因此, 烘干的样品溶于 6m of L⁻¹HCl中, Fe用 © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 邻菲罗啉比色分光光度法测定 (鲍士旦, 2000), SO₄²⁻用 D bnex 320型离子色谱仪测定 (周斌等, 2010);将合成的产物用 X-射线衍射仪鉴定 XRD 图, 仪器 R igaku Rotaflex D M ax的测试条件为:管电 压 50kV,电流 150mA,扫描范围 20为 10°~80°,步 长 0 02°,扫描速度 5° m in⁻¹, Cu靶 Kα辐射;产物的 表面特征及形貌观察在 H itach i S-3000N 扫描电镜 (SEM)上完成,其加速电压为 25kV;将样品研磨后, 按照 BET法 (白峰和马鸿文, 2008)测定其比表面积, 测试前将样品在氮气保护下 105°C 烘干 (2h)称重. 2 4 施氏矿物对 As(III)的吸附实验

取 40mL、质量浓度分别为 1, 10和 30mg L⁻¹的 As(III) (As₂O₃)溶液于 100mL具盖塑料瓶中,加入 经化学法与生物法合成的施氏矿物各 0 010g 用 0 lm of L⁻¹ NaOH 调节 pH 为 7 0 置于 25℃、180 rm n⁻¹摇床中振荡 6h,测定过 0 45µm 滤膜后的上 清液中总砷浓度.总砷采用氢化物发生-原子荧光光 谱法 (HG-AFS)测定 (杨春等, 2009).每一处理设 置 3个重复.前人研究 (廖岳华, 2008)及预备试验 表明, 6h的振荡已能确保达到吸附平衡,且吸附过 程中瓶壁对 As无吸附.

3 结果(Results)

31 化学法与生物法合成矿物 pH、Fe²⁺氧化率、矿物量与铁沉淀率的比较

31.1 两种反应体系中 pH 值和 Fe²⁺ 含量的变化 在 pH = 5.08, 28℃, Fe²⁺ 浓度为 4.48g L⁻¹情况

下,定时测定两种反应体系溶液中 $_{\rm PH}$ 和 $_{\rm Fe}^{^{2+}}$,结果 见图 1.



图 1 化学法与生物法合成施氏矿物体系 中 pH, Fe²⁺ 氧化率的 变化

在化学合成反应体系中,溶液起始 rH 为 5 08 在反应 1h后 rH 已降低至 2 15 至反应结束 rH 保 持在 1.84 左右. 而对于生物合成体系, 由于 A. ferroox idans 菌液保存在 pH = 2 5的酸水中, 与 F e^{2+} 溶液混合后 HI迅速下降,在反应 1h时 HI为 3 03 由于 Fe^{3+} 水解会产生 H^+ ,因此在反应开始 3h 后体 系 rH 降低为 2 58 在反应 3h后, A. ferrooxidans菌 此时开始对 Fe^{2+} 的催化氧化, 体系中 Fe^{3+} 开始水 解,可能取样时间间隔太长,而没有观察到 H 上升 的现象,但 pH 的下降水平较低,比 3h 时只降低了 0.1这说明施氏矿物的形成与 Fe^{2+} 氧化是同时进 行的, 而此时 Fe^{3+} 的水解速度大于 Fe^{2+} 的氧化速 度. 从 H 和 Fe²⁺ 的变化情况来看, A. ferroox idans LX5生物氧化过程较化学法缓慢得多.化学法在 1h 内将体系中 Fe²⁺ 全部氧化, H 下降迅速, 最终保持 在 1.84左右. 而生物法 出下降缓慢,稳定后体系 H 保持在 1 95 稍高于化学法,由于微生物的不稳 定因素,需要 12h才能将 Fe²⁺氧化完全.

3 1 2 两种反应体系中矿物生成量与铁沉淀率的 比较 化学法及生物氧化合成施氏矿物的过程中 矿物生成量及铁沉淀率的变化见图 2 化学法合成 施氏矿物是一个快速的过程, H₂O₂加入的过程中体 系反应剧烈, 溶液由浅蓝色迅速转变为酒红色, 并 产生大量的气泡.反应进行到 15m in时, 体系转变为 黄棕色悬浮液, 随着反应时间的延长, 黄棕色沉淀 逐渐增多, 溶液转变成橘红色, 至反应 24h时, 其矿 物产量已稳定, 约为 2 0g, 铁的沉淀率达到 43. 1%. 而生物法相对化学法较为缓慢, 在反应开始 3h后溶液才开始变红, 说明 *A. ferroaxidans* LX5 菌 此时开始对 Fe^{2+} 进行氧化, 生成少量沉淀. 随着反 应的进行, 沉淀量逐渐增多并聚沉在反应容器底



图 2 化学法与生物法合成施氏矿物矿物量、铁沉淀率的变化

Fig 2 Fe precipitation amount and the ratio of Fe transformation during the formation of schwertmannites through biological or chemical approaches

31卷

Fig 1 The dynamics of pH and Fe²⁺ oxidation ratio during the formation of schwertmannites through biological or chemical approaches

部,至反应 48~ 60h矿物量达到稳定,约为 1.6g 铁 沉淀率为 36 7%,这与廖岳华(2008)报道的生物 合成施氏矿物反应时间相一致.

31.3 两种方法合成的施氏矿物物理性状的比较

化学法与生物法合成的施氏矿物在颜色、分散性 上存在较大差别.化学合成施氏矿物的颜色为黄棕 色,在收集矿物的过程中发现,矿物容易结成块,很 难磨成均匀的粉末;而生物法合成矿物为红棕色均 匀分散颗粒,与施氏矿物标准品颜色一致.这可能 与颗粒凝聚、团聚及矿物结晶动力学有关,化学法 合成时间较短,颗粒细小;而生物法合成时间相对 较长,利用细菌在合成矿物的过程中分泌的 EPS 和 独特的细胞壁结构作为矿物结晶成核位置,促进了 矿物颗粒的成长 (Labrenz et al, 2000).

32 施氏矿物的鉴定与表征

321 化学组分分析 施氏矿物是一种次生羟基 硫酸铁矿物,其化学成分为 Fe S O H (Bigham

et al, 1990), Schwertm ann 等(1995)研究表明该矿 物的基本化学式可表示为 $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x, x$ 在 1~1.75之间. Bigham 等(1996a)研究表明该矿 物中 SO₄²⁻ 质量分数通常在 10% ~ 15% (即 Fe/S 摩尔比为 4 6~ 8 0), 其中 1/3的 SO₄²⁻ 吸附于矿物 表面. 另外 2/3的 SO²⁻存在于矿物晶格构造沿 C 轴方向呈管状隧道结构中.并且在不同条件下形成 的施氏矿物其 Fe/S 摩尔比存在很大差异. 如 Bigham 等(1996a)在研究 Ohip煤矿废水时发现其 Fe/S摩尔比在 4 6~ 8 0之间, 而孙红福 (2006)发 现山西省马兰煤矿废水中施氏矿物的 Fe/S摩尔比 为 3 43~4.97.因此施氏矿物的 Fe/S 摩尔比因其 形成环境的不同而存在差异.细菌作用下形成的施 氏矿物在化学成分上与非生物成因的施氏矿物有 所不同,化学法与生物法合成矿物的 Fe/S摩尔比及 矿物颜色见表 1.

表 1 化学法与生物法合成矿物颜色、组分的比较

Table 1	The composition and	t color of s	schwertn ann ites prod	uced by ch	hemical or	b io log ical	approaches
---------	---------------------	--------------	------------------------	------------	------------	---------------	------------

合成方法	Fe ²⁺ 氧化率	铁沉淀率	Fe	S	Fe/S	矿物颜色
生物法	100%	36. 7%	53 71%	7. 56%	4.06	红棕色
化学法	100%	43. 1%	42 25%	6 34%	3. 80	黄棕色
施氏矿物标准品			55 65%	5 96%	5. 33	红棕色

注:铁沉淀率=(反应起始总铁浓度-反应后总铁浓度)反应起始总铁浓度

从表 1可知, 化学法合成矿物的 Fe/S摩尔比为 3 80与 Regenspurg等 (2004)报道的结果相一致; 而 采用生物法合成其值为 4 06, 与廖岳华 (2008)报道 的结果 (4.46)相近. 细菌作用下形成的施氏矿物与 非生物方法合成的施氏矿物在化学成分上的差异, 可能与 Fe³⁺的供应速度有关, 化学法在 1h 已将体 系中的 Fe²⁺全部氧化成 Fe³⁺, 造成矿物表面微区的 Fe³⁺充足, 使施氏矿物快速结晶; 而生物法相对化学 法是一个较缓慢的过程, 体系中 Fe²⁺ 的氧化与矿物 的合成同时进行, Fe³⁺ 的供应速度不如化学法快, 因 此合成矿物速度也不及化学法, 即两者不同的结晶 动力学, 使其在化学成分上存在差别. 两种矿物不 同的 Fe/S摩尔比, 可能是影响矿物颜色、比表面积 的原因.

322 X 射线衍射(XRD)分析 X 射线衍射分析 是区别晶型矿物与非晶型以及鉴定矿物种类的最 有效有段,因为只有晶型矿物才能产生 X 衍射现象 (周顺桂等,2007).两种方法合成矿物的 X 衍射图 谱见图 3 所有的峰对应的层间距 d 值分别为 0.486 0 339 0 255 0 228 0 195 0 166 0 151 0.146nm 处, 与标准施氏矿物 (PDF 47-1775)的 d值 相同,且 8个宽峰出现位置与标准峰相一致,说明两 种方法合成的矿物均为施氏矿物,其中 XRD 谱线有 很多毛刺表明它是一种结晶度较差或者是无定型 矿物 (廖岳华, 2008). 化学法合成施氏矿物在 24h 矿物产量基本稳定,且随着反应时间的延长,其矿 相并没有发生变化,说明该反应过程中施氏矿物为 唯一产物,不存在其它的杂质.生物法合成施氏矿 物随着反应时间的延长,其颗粒粒径逐渐增加,这 可能与微生物在合成矿物代谢过程中分泌 EPS有 关,促进了晶核的成长,但其矿相没有发生任何变 化,也说明该反应合成的是纯施氏矿物,没有矿物 前驱体或中间产物出现 (廖岳华, 2008). 迄今为止, 自然界发现或人工合成的施氏矿物都是无定形或 晶型极差 (Webster et al, 1998, Barham, 1997).





323 矿物形貌分析 用于污染物吸附的环境矿 物材料结晶颗粒大小、颗粒间团聚或凝聚现象,常 可由组成矿物的 SEM 颗粒形貌特征直观反映(熊 慧欣等,2009).图 4分别为化学法和生物法合成施 氏矿物的 SEM 图谱,两种方法合成的羟基硫酸高铁 沉淀都为无定形,但产物的粒径、形貌等表面特征 迥然不同.



图 4 化学法与生物法合成施氏矿物的 SEM 比较 Fig 4 Comparison of the SEM of schwertmannites produced by chemical or biological methods

化学法合成矿物在电子扫描显微镜放大 15000 倍才能观察到其矿物颗粒形貌,该矿物呈细小球 状,颗粒轮廓圆滑,粒径在 400~ 600nm 之间.生物 合成的施氏矿物粒径(2~ 3µm)稍大于化学法合成 矿物,在电子扫描电镜放大 10000倍时就能清晰地 观察到颗粒表面的形貌.生物法合成的矿物与矿山 环境中发现的施氏矿物在颗粒大小和形貌上都比 较一致,如 B gham 等 (1994)报道的酸性矿山废水 中的施氏矿物直径为 2~ 5µm,但没有观察到典型 的"刺猬形"针状毛刺,这可能与合成时间较短 有关.

3 2 4 比表面积(BET)分析 测定生物法和化学 法合成施氏矿物的比表面积(BET)先经真空吹扫 2h,以除去矿物表面的结晶水,经低温吸附和高温 脱附后测定,结果见表 2 化学法合成矿物的比表面 积为 3. 17 m² g⁻¹,与 R egenspurg等(2004)报道的 4 ~ 14 m² g⁻¹相接近, 生物合成施氏矿物的比表面积 为 45. 67m² g⁻¹, 是化学合成矿物的 15倍.

表 2 化学法与生物法合成施氏矿物的表面特征

```
Table 2 The surface characteristics of schwertmannite produced by 
chemical or biological methods
```

合成方法	比表面积 / (m ² g ^{- 1})	粒径 /µm	孔结构	
生物法	45. 67	2~ 3	明显	
化学法	3. 17	0.4~06	不明显	

33 化学合成和生物合成施氏矿物对砷吸附作用的差异

化学合成和生物合成施氏矿物对不同浓度砷 的吸持情况见图 5 生物合成矿物对砷的去除效果 优于化学合成矿物,在去除高浓度砷时效果尤为明 显. 当溶液中 A s(III)浓度为 1 mg L⁻¹时, 生物合成 和化学合成矿物的对 A s去除率差别不是很大,分别

464

为 97.83%和 95.00%.但随着 As浓度的增加,两者 对砷的吸附性能差异明显加大,当 As浓度为 10 mg L⁻¹时,生物合成矿物去除率(85.96%)比化学 合成矿物(62.96%)高出 23%,当 As浓度为 30 mg L⁻¹时,其去除率分别为 61.49%和 41.97%.



图 5 化学法与生物法合成施氏矿物对不同浓度 A s(III)的吸附 性能

Fig 5 Adsorption properties for different concentrations of As(III) in the solution over schwertmannites synthesized through chemical or biological approaches

4 讨论(Discussion)

在生物合成施氏矿物过程中,微生物对体系中 Fe²⁺的氧化速率相对化学合成体系缓慢的多,使得 在合成矿物的过程中铁的供应速率比较均匀,合成 时间较长,并且微生物在新陈代谢过程中分泌了丰 富的多糖、有机酸以及肽化合物,可对矿物表面有 着强烈的改造作用 (Banfield and Zhang 2001). 随 着反应时间延长,不仅使颗粒粒径变大,并在合成 的矿物内形成较多规则的微孔--介孔结构,而化学合 成矿物不存在孔结构,且颗粒间分布比较松散,其 组织结构与网状相似,有大量相互沟通的孔结构, 进行氮气低温吸附过程中,气体易在内部渗透、反 应,具有较强的吸附力,因而有较大的比表面积.另 外,生物合成矿物的 Fe/S 摩尔比较化学合成高,矿 物中 SO₄²⁻ 含量低可使得干燥时颗粒间的团聚程度 减弱 (Lensson et al, 2005), 从而使其比表面积高于 化学合成矿物.从材料学的观点上来看,巨大的比 表面积更有利于发挥其吸持污染物的能力,这说明 生物法合成的施氏矿物明显优于化学合成施氏矿 物,采用生物合成施氏矿物吸附有毒重金属元素 时,其饱和吸附量将更大.

简单方便、成本低、运行稳定等优点. 被认为是最有 效的方法之一(陈福星, 2006b). 报道的吸附剂有活 性氧化铝、活性炭、铁基材料、天然矿物如针铁矿、 赤铁矿等来处理砷超标饮用水.但这些吸附材料多 数优先吸附 $A_{s}(V)$ 而非 $A_{s}(III)$, 必须通过曝气预 处理或通过某些氧化物 (如锰砂滤料)使地下水中 A s(III) 变为 A s(V) 再吸附去除, 这无疑增加了工 程成本与工艺的复杂性,且对砷的吸附量较小,如 Izm i等 (2006)研究表明铁基材料对砷的最大吸附 量为 21mg g⁻¹, Gupta等 (2009)利用铁壳聚糖复合 材料吸附 A s(III)时, 其最大吸附量仅为 (16 15 ± 0.32) mg g⁻¹, 而郭学军和陈富华 (2005) 利用载铁-FeOOH-球形棉纤维素吸附剂对 A s(III)的最大吸附 量达到 99.6 mg^{-1} ,但该吸附剂平衡时间长,经 24h才能达到吸附平衡,应用于工程试验时必须具 备较大的反应设备体积,增加了工艺成本,而施氏 矿物因其晶格构造沿 C 轴方向呈管状隧道结构,管 直径约 0.5mm, 与砷酸根、亚砷酸根和铬酸根的直径 相当(Bigham et al, 1990, Regenspung and Peiffer 2005),在短时间内通过取代隧道内的 SO_4^{2-} 而达到 迅速去除有毒离子的目的 (Regenspurg et al, 2004), 如廖岳华 (2008) 报道利用生物合成施氏矿 物对 As(III)属专性吸附, 受其它竞争离子影响小, 经 4h达吸附平衡后,其饱和吸附量为 114 mg g^{-1} . 本实验通过生物成因施氏矿物与化学成因施氏矿 物对 As(III)吸附性能进行比较,可知前者的吸附性 能明显优于后者,可能与其较大的比表面积、矿物 内部规则的微孔-介孔结构及 SO²⁻ 在矿物隧道内部 的含量有关.值得指出的是,在不同 pH条件下,As (Ⅲ)是以不同形态存在的.在 册 ≤ 8 5时 (常见的 地下水 pH 范围), A s(III)主要以中性分子存在; 在 H为92~121的时候,As(Ⅲ)逐渐以带负电荷 的 H₂A s³⁻ 为主 (W ood *et al*, 2002). 因此, 这也能 说明合成的施氏矿物对 As(III)的吸附主要是基团 交换的专性吸附, 而非离子交换作用. 本研究的结 果表明施氏矿物尤其是生物成因的施氏矿物在含 砷废水处理中具有重大的潜在应用前景.

5 结论 (Conclusions)

1)化学法可在 24h内快速合成黄棕色施氏矿物,生物法则需要 48~ 60h合成红棕色施氏矿物,但 其合成矿物均匀性、分散性较化学合成矿物好.

在地下水除砷中,吸附法因具有效率高、操作 2)两种方法合成矿物在化学成分、比表面积及 © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

31卷

颗粒形态等表面特征截然不同. 总体上, 生物法合成施氏矿物较化学合成矿物, 具有较高的比表面积、规则的微孔 – 介孔结构、颗粒均匀等特点.

3)生物合成施氏矿物吸附 A s(III)的效果明显 优于化学合成矿物. 当 A s(III)浓度为 1, 10 和 30 mg[•] L⁻¹时,其去除率分别为 97.83%、85.96% 与 61.49% 和 95.00%、62.96% 与 41.97%.

责任作者简介:周立祥(1965-),教授,博士生导师.主要从 事固体废物处理处置和环境污染化学等方面研究.

参考文献 (R eferences):

- 白峰,马鸿文. 2008 13X沸石分子筛的比表面积和孔分布 [J].现 代地质, 22(5): 838-844
- BaiF, MaHW. 2008. Specific surface area and pore size distribution of 13X zeolitem olecular sieves [J]. Ceoscience 22(5): 838-844(in Chinese)
- Banfield J.F., Zhang H. 2001. N anoparticles in the environment [J]. Rev M in eral Geochem, 44 1–58
- 鲍士旦. 2000. 土壤农化分析 (第 3 版) [M]. 北京: 中国农业出版 社. 225-227
- Bao S D. 2000 Soil and Agricultural Chemistry Analysis[M]. Beijing China Agricultural Press 225-227 (in Chinese)
- Barham B J 1997. Schwentmannite a unique mineral contains a replaceable ligand, transforms to jarosite hematites, and or basic iron sulfate[J]. Mater Res, 12: 2751-2757
- Bigham J.M., Carlson I, Murad E 1994 Schwentmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyh sahn į Finland, and other localities[J]. MineralMag 58 641–648
- Bigham JM, Schwertmann U, Carlson L 1990 A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid m ine waters[J]. G eoch in Cosm och in Acta 54: 2743-2758
- Bigham J M, Schwentmann U, Pfab G. 1996a. Influence of _IH on mineral speciation in a bioreactors inulating acid mined rainage[J]. ApplG eochem, 11: 845–849
- 陈福星,周立祥. 2006a 生物催化合成的施氏矿物对废水中 Cr (VI)的吸附[J].中国环境科学,26(1):1-15
- Chen F X, Zhou L X. 2006a Adsorption of Cr(VI) in wastewater by catalytic biosynthesis Schwentmannite[J]. China Environ Sci 26 (1): 11-15 (in Chinese)
- 陈福星. 2006h. 施氏矿物对污染水体中六价铬及三价砷的吸附去 除研究 [D]. 南京: 南京农业大学
- Chen FX 2006b. Removal of drom ium (VI) and arsenite(III) in polluted waters through adsorption onto biosynthetic schwertmannite [D]. Nanjing Nanjing Agricultural University (in Chinese)
- 郭学军,陈甫华. 2005. 载铁(β-FeOOH)球形棉纤维素吸附剂去除
 地下水砷(III)的研究[J]. 高等学校化学学报, 26(7):
 1258-1263
- Guo X J Chen F.H. 2005. E limination of As(III) from groundwater by bead cellubse adsorbent baded with Fe (β -FeOOH) [J].

Chemical Journal of Chinese Universities 26(7): 1258-1263(in Chinese)

- Gupta A, Chauhan V S, Sank aranam ak rishnan N. 2009. Preparation and evaluation of iron chitosan composites for removal of A s(III) and A s (V) from arsenic contaminated real life groundwater [J]. Water Res 43(15): 3862-3870
- Izum i Y, M as h D, A ika K, et al 2006. Creation of micro and mesoporous Fe^{III} materials utilizing organic template followed by carboxylates exchange for the low concentrations of arsenite removal [J]. M icro M esopor M at 94 243-253
- Janssen A, Grotenhuis J T C, Lettinga G, et al. 1994 Possibilities for using biologically-produced sulphur for cultivation of Thiobacillus with respect to bioleaching processes [J]. Bioresource Technol. 48: 221-227
- J-nsson J. Persson P, S-berg S, et al. 2005. Schwentmannite precipitated from acid mine drainage phase transformation, sulfate release and surface properties [J]. ApplGeochem, 20: 179–191
- Karin M D M. 2000. A rsenic in groundwater and health problems in Bangladesh[J]. Water Res, 34: 304-310
- Labren zM, Gilbert B, Welch SA, et al, 2000. Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate reducing bacteria [J]. ApplEnviron Microb, 290. 1744–1747
- Lee J E, K in Y. 2008 A quantitative estimation of the factors affecting pH changes using simple geochemical data from acid mine drainage [J]. Environ GeoJ 55: 65-75
- 廖岳华,周立祥. 2007.极端酸性环境下形成的施威特曼石 (schwertmannite)及其环境学意义 [J].岩石矿物学杂志,26 (2):177-183
- Liao Y H, Zhou L X. 2007. Schwertn ann ite form ed under extreme a cid condition and its environmental significance [J]. Acta Petro bgica et Minerabgica. 26(2): 177-183 (in Chinese)
- 廖岳华. 2008 施氏矿物的生物合成及去除水中砷的效果与机理研 究 [D]. 南京: 南京农业大学
- Liao Y H. 2008. Biosynthesis of schwertmannite and its efficiency and mechanism of arsenite removal from aqueous solutions [D]. Nanjing Nanjing Agricultural University (in Chinese)
- O ishiT, Takagi R, Yamada K, *et al* 2004 Treating material for polluted water method for production thereof and use thereof [P]. Invention Patent WO 2004/108603 12
- Regenspurg S. Brand A, Peiffer S. 2004 Formation and stability of schwertmannite in acid mining lakes [J]. Geochim Cosmochim Acta 68(6): 1185-1197
- Regenspung S, Peiffer S 2005 Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite[J]. Appl Geochem, 20 1226–1239
- Schwertmann U, Bigham J.M., Murad E. 1995 The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment[J]. Eur J.M. ineral, 7:547-552
- 孙红福,赵峰华,从志远,等. 2006. 在我国发现的 Schwentmannite 矿物及其特征 [J]. 岩物学报, 26(1): 38-42
- Sun H F, Zhao F H, Cong Z Y, et al. 2006 The mineral schwertmannite found in china and its characteristics [J]. A cta Mineralogica Sinica, 26(1): 38-42 (in Chinese)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- 王世梅,周立祥. 2005 提高氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌平板 检出率的方法:双层平板法 [J].环境科学学报,25(10): 1418-1420
- W ang S M, Zhou L X. 2005. A renovated approach for increasing colony count efficiency of *Thiobacillus ferroox idans* and *Thiobacillus hiooxidans*. Double-kayer Plates [J]. A cta S cientiae C incum stantiaç 25 (10): 1418-1420 (in Chinese)
- Webster JG, Swedlund P J Webster K S 1998. Tracemetal adsorption onto an acid mine drainage iron (III) oxyhydroxy sulfate [J]. Environ Sci Technol. 32: 1361–1368
- Wood SA, TaitCD, Janecky D.R. 2002 A Raman study of arsenite and thioarsenite species in aqueous solution at 25 C [J]. Geochem Trans 3 31–39
- 熊慧欣,梁剑茹,徐轶群,等. 2009 不同因素影响下 Fe(III)水解 中和法制备 FeOOH 矿相的光谱分析 [J].光谱学与光谱分析, 29(7): 2005-2009
- X iong H X, L iang J R, Xu Y Q, *et al* 2009 Spectral analysis of FeOOH prepared through hydrolysis and neutral ization of ferric so lutions under different conditions [J]. Spectroscopy and Spectral

Analysis, 29(7): 2005–2009(in Chinese)

- 杨春,杨金笛,成红砚. 2009 不同产地六味地黄丸中汞、砷、铅含 量测定[J].山地农业生物学报,28(5):425-428
- Yang C, Yang JD, Cheng HY. 2009. Content determination of Hg As and Pb in Liu weidi huang Pill from different production areas[J]. Jou n al of Mountain Agriculture and Biology, 28(5): 425-428 (in Chinese)
- 周斌, 辜义文, 贺小林, 等. 2010 离子色谱法测定降水中阴离子影响因素的研究 [J]. 广州化工, 38(5): 193–196
- Zhou B, Gu Y W, H eX L, *et al* 2010 Influencing factors of the anions of acid precipitation in ion chromatograph analysis[J]. Gu angzhou Chemical Industry, 38(5): 193-196(in Chinese)
- 周顺桂,周立祥,陈福星. 2007. 施氏矿物 Schwertmannite 的微生物 法合成、鉴定及其对重金属的吸附性能 [J].光谱学与光谱分 析, 27(2): 367-370
- Zhou S G, Zhou L X, Chen F X. 2007. Characterization and heavy metal adsorption properties of schwertmannite synthesized by bacterial oxidation of ferrous sulfate solutions [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis 27 (2): 367-370 (in Chinese)