

Schwertmannite 矿物合成方法的优化和表征

孙红福¹, 赵峰华¹, 吴山^{1,2}

(1. 中国矿业大学 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083; 2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 本文对 Schwertmannite(斯沃特曼铁矿)矿物的两种非生物合成法——慢速合成法和快速合成法进行了全面的对比研究,并对合成样品的清洗方法进行了优化。慢速合成法和快速合成法在单纯合成 Schwertmannite 矿物的时间上基本一致。Schwertmannite 矿物传统慢速合成方法中对合成样品的透析清洗过程耗时较长,但合成样品的矿物特征峰和红外光谱特性更好,形成的矿物颗粒较大,而 Schwertmannite 快速合成法中没有对合成样品的清洗步骤,并且合成样品的矿物特征峰强度较弱,合成的矿物颗粒较小。透析法比离心清洗法更适合对合成 Schwertmannite 样品的清洗,并且采用截留分子量为 3 500 的透析袋能够缩短透析时间 20 天,大大提高对合成样品的清洗效率。恒温(40℃)干燥会造成合成样品的严重聚集,而冷冻干燥法则能够大大降低合成样品在干燥过程中的聚集程度,通过研磨能够恢复干燥合成矿物原来的颜色和特征。

关键词: 斯沃特曼铁矿, 矿物合成, 透析, 合成效率

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-1006-07

Improvement of synthesizing methods and characterization of Schwertmannite

SUN Hong-fu¹, ZHAO Feng-hua¹ and WU Shan^{1,2}

(1. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;

2. Guangdong Institute of Eco-environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Two abiotic synthesis methods of Schwertmannite were studied through overall comparison, and cleaning methods of synthetic Schwertmannite were improved. Schwertmannite mineral synthesis time of the slow synthesis method and that of the rapid synthesis method are approximately the same. Mineral characteristic peaks and infrared spectrum characteristics of Schwertmannite by the slow synthesis method were more obvious than those of Schwertmannite's by rapid synthesis method. The mineral particle diameters of synthetic Schwertmannite by slow method were larger than synthetic Schwertmannite by the rapid method. Dialysis cleaning process of synthetic Schwertmannite in traditional slow synthesis method is time consuming, but cleaning procedures of synthetic Schwertmannite are not included in the rapid synthesis method. Dialysis method is more suitable for cleaning synthetic Schwertmannite than the centrifugal method. Dialysis time can be reduced by 20 d through using dialysis bag with 3 500 molecular weight cutoff, and cleaning efficiency is raised greatly. Freeze-drying method can reduce greatly the aggregation degree of synthetic Schwertmannite than constant temperature (40℃) drying. Colors and characteristics of dried synthetic Schwertmannite can be recovered by grinding.

Key words: Schwertmannite; mineral synthesis; dialysis method; synthesis efficiency

收稿日期: 2013-03-16; 修订日期: 2013-08-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41102096); 国家国际科技合作专项资助项目(2012DFG71060)

作者简介: 孙红福(1977-), 男, 博士, 讲师, 主要从事环境地球化学和环境矿物学的研究, E-mail: shf_cumtb@163.com.

Schwertmannite(斯沃特曼铁矿)为一种赭色的铁系含氧硫酸盐矿物,化学式为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq x \leq 1.75$),理想化学式为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 。最早于 1990 年由德国学者 Schwertmann 和 Bigham 等在酸性矿井水中发现(Bigham *et al.*, 1990),之后在多个国家和地区的酸性水中发现该矿物(Regenspurg *et al.*, 2004; 孙红福等, 2006)。Schwertmannite 矿物具有非常大的比表面积,能够有效吸附多种有害重金属离子,是一种良好的天然吸附剂(Gagliano *et al.*, 2004; 赵峰华等, 2007)。Schwertmannite 目前有 3 种合成方法:慢速合成法(Bigham *et al.*, 1990)快速合成法(Regenspurg *et al.*, 2004)和微生物合成法(Bigham *et al.*, 1990)。但微生物合成法需要控制的参数较多,操作比较复杂,应用比较受限。慢速合成法是一种被广泛采用的 Schwertmannite 经典合成方法,但该方法要求对合成样品在去离子水中连续透析(透析袋微孔半径为 2.4 nm)30 天左右,严重制约了 Schwertmannite 矿物作为吸附剂的应用前景。为了提高 Schwertmannite 矿物合成方法的合成效率和实用性,本文选择利用快速和慢速合成方法进行 Schwertmannite 的合成、优化和表征,并加以对比。

1 实验

1.1 改进的慢速合成法

① 在 2 000 mL 烧杯中将 2 L 去离子水加热到 60℃,然后加入 10.8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3 g Na_2SO_4 ,并使溶液在 60℃ 下反应 12 min,在此期间溶液变为橙色悬浮液;② 将反应液冷却至室温,倒掉上层澄清液,然后将生成的橙黄色沉积物转入 50 mL 离心管中,以 2 000 r/min 的速度离心 30 min;③ 离心结束后,倒掉管中上清液,然后将沉积物转移至经过灭菌的透析袋($M_w\text{CO}3500$)中,再置于大约 4 L 去离子水中透析,在透析期间每天更换去离子水,连续透析 30 d,监测透析溶液中电导率的变化,并测定部分透析溶液中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 离子浓度;或采用离心法反复清洗合成样品,以 2 000 r/min 的速度离心 30 min,并测定离心后上清液的电导率;④ 收集透析袋内的合成产物,将合成产物分为 3 个部分,直接将湿的合成样品收集到 50 mL 塑料试管中密封低温保存;另外两部分合成样品分别采用冷冻干燥和 40℃ 下常规干燥,最后将干燥后样品收集在自封袋

中低温保存。

慢速合成法的改进内容包括:① 采用截留分子量为 3 500 的透析袋代替原来的 2.4 nm 孔径的透析袋,从而缩短透析时间,提高合成效率;② 对合成矿物清洗方法进行对比和优化。

1.2 快速合成法

① 将 18.3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 1 L 去离子水中,然后加入 5.3 mL H_2O_2 (30%) 与之反应,溶液变为黑色并有沉积物生成;② 调节悬浮液的 pH 值,使其恒定为 2.4 并保持 24 h;③ 用 0.45 μm 滤膜真空过滤悬浮液,收集过滤的合成产物,冷冻干燥合成产物,最后将干燥后的样品收集在自封袋中低温保存。

1.3 合成产物的表征

各取 0.2 g 人工合成的矿物样品用玛瑙研钵磨成粉末,然后用 Rigaku D/Max 2500 型 X 射线衍射仪分析其结构。X 射线衍射仪工作电压为 40 kV,工作电流 100 mA。2 θ 扫描范围为 2.6°~80°,步长 0.01°,扫描速度为 0.1°/s。各取 1 g 人工合成的矿物样品喷金后用扫描电镜观察其表面形貌。LEO435VP 型扫描电镜的加速电压为 20 kV,工作距离为 8 mm。各取 5 mg 人工合成的矿物样品分别和 195 mg KBr 晶体一起在玛瑙研钵中研磨成粉末,将研磨并混匀的样品在压片机上压成薄片后用 T-FTIR 扫描测定。傅立叶变换红外光谱仪的分辨率为 0.5 cm^{-1} ,扫描波数范围为 400~4 000 cm^{-1} ,扫描次数为 25 次。

2 结果和讨论

2.1 合成样品的清洗

由于 Schwertmannite 矿物具有非常大的比表面积(Regenspurg *et al.*, 2004; Jönsson *et al.*, 2005; 孙红福等, 2006),在其制备过程中合成样品表面很容易附着和吸附合成溶液中的杂质离子,如 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等,因此在合成之后必须对样品进行彻底清洗。经典慢速合成法中规定彻底清洗的标准:透析溶液的电导率(EC, electrical conductivity)连续 5 天小于 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

图 1 为透析溶液电导率随透析时间的变化规律,由图 1 可以发现:透析溶液的电导率在第一天内降低了 96%,由 291 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 降为 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$;第 5 天透析溶液的电导率降为 5.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$,之后的 5 天电导率均低于 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$,并在第 10 天透析溶液电导率降为

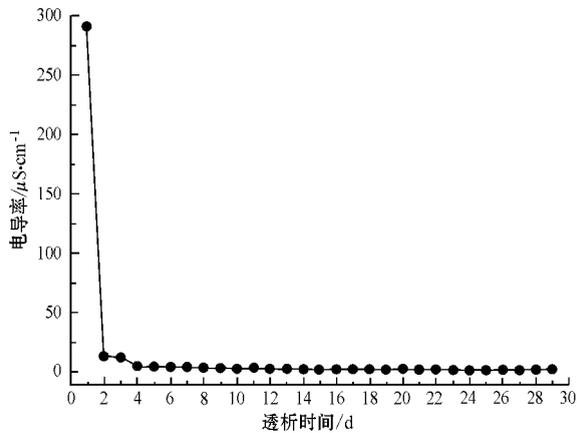


图 1 透析溶液的电导率与透析时间的关系

Fig. 1 Electrical conductivity as a function of time for dialysis solutions

$3 \mu\text{S}/\text{cm}$; 此后的 20 天透析溶液的电导率稳定在 $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ 附近。采用截留分子量 (MwCO, molecular weight cutoff) 3 500 的透析袋, 只需要透析 10 天就可以达到经典合成方法的清洗要求, 比 Bigham 等 (1990) 推荐的透析法缩短了 20 天, 大大提高了清洗的效率。

透析溶液中的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Fe^{3+} 离子浓度随透析时间的变化规律 (图 2) 与电导率的规律非常一致, 均在透析前两天急剧降低。透析溶液中 Cl^- 的浓度降低幅度最剧烈, 透析 1 天后浓度由 $27.71 \text{ mg}/\text{L}$ 降为 $0.426 \text{ mg}/\text{L}$, 下降率高达为 98%; 第 3 天时 Cl^- 浓度下降为 $0.073 \text{ mg}/\text{L}$, 之后 Cl^- 的浓度变化很小。透析溶液中 SO_4^{2-} 的初始浓度为 $8.438 \text{ mg}/\text{L}$, 前三天的浓度下降率分别为 74%、89% 和 92%; 此后 SO_4^{2-} 的浓度共下降了 $0.22 \text{ mg}/\text{L}$ 。 Fe^{3+} 离子的初始浓度较低 ($1.32 \text{ mg}/\text{L}$), 第 1 天浓度变化比较显著, 浓度下降率为 57.7%; 之后 Fe^{3+} 离子浓度出现略微波动, 最后一天的 Fe^{3+} 浓度下降为 $0.51 \text{ mg}/\text{L}$ 。

Schwertmannite 合成产物也可采用离心法进行清洗, 这种方法速度快, 缺点是可能失去少量合成产物, 特别是较小的颗粒物。此外, 去除电解质和增加悬浮颗粒物的分散性同样需要较长的离心时间和较高的离心速度。

离心清洗实验采用的离心速度为 $2\ 000 \text{ r}/\text{min}$, 离心时间 30 min。实验结果 (图 3) 表明: 离心次数与离心上清液电导率呈二次曲线关系, 电导率下降曲线的斜率逐渐变低。最初 3 次上清液电导率下降幅度非常明显, 电导率下降了 65%, 由 $1\ 096 \mu\text{S}/\text{cm}$ 下

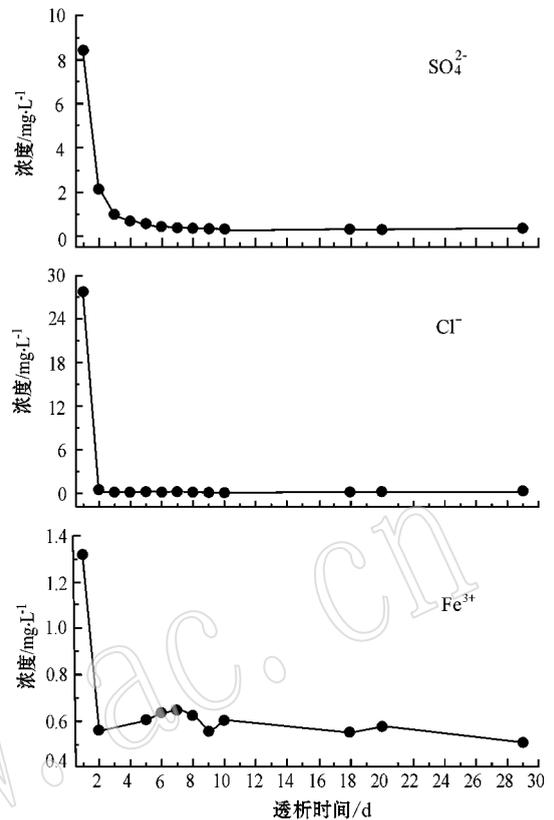


图 2 透析溶液中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Fe^{3+} 离子浓度随透析时间的变化规律

Fig. 2 Concentrations of SO_4^{2-} , Cl^- and Fe^{3+} ions as a function of time for dialysis solutions

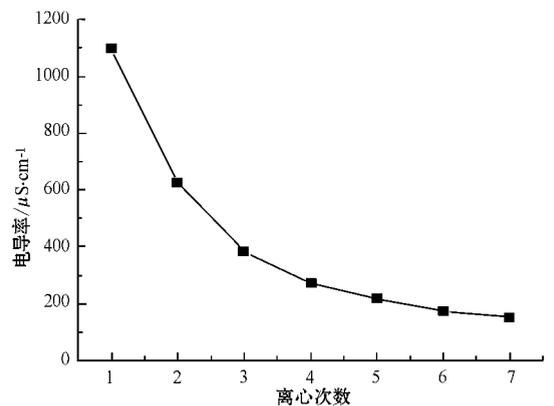


图 3 离心次数与离心上清液电导率关系

Fig. 3 Electrical conductivity as a function of centrifugation number for centrifugal supernate

降至 $383 \mu\text{S}/\text{cm}$; 此后 4 次离心只降低了 $121 \mu\text{S}/\text{cm}$, 而且下降率越来越小。如果使离心上清液电导率小于 $50 \mu\text{S}/\text{cm}$, 仍需要多次离心操作, 而每次离心过程均会损失少量的合成样品。经过 7 次离心清洗

后,一次慢速合成实验只得到了 1.39 g 干燥的 Schwertmannite 样品,与文献(Bigham *et al.*, 1990)报道的 2 g 合成样品量差距较大。因此,离心法并不是一种理想的清洗 Schwertmannite 合成样品的方法,本文合成 Schwertmannite 时仍采用透析法进行清洗合成样品。

2.2 合成样品的干燥

慢速合成法和快速合成法合成的 Schwertmannite 均为非常细小的颗粒,干燥后会发生强烈的聚集(图 4)。为了获得分散性更好的干燥样品,通常采用两种方法对 Schwertmannite 合成样品进行干燥处理,即常温干燥和冷冻干燥。恒温烘干箱干燥是最常用的干燥方法,将合成样品放置在广口容器中

40℃烘干 72 h,除水铁矿和磁铁矿外,40℃的低温可以避免任何相发生改变或转变(Schwertmann and Cornell, 2000)。40℃下干燥合成样品 72 h 后的矿物颗粒聚集成坚硬的块状(图 4a),并由原来的赭色变为黑色。而冷冻干燥后的合成样品形成较为分散的粉末,没有发生强烈地聚集,矿物颜色比干燥前的颜色加深,由赭色变为棕红色(图 4b)。冷冻干燥后的粒状样品保持了原貌,更能反映其真实的特性。常温干燥和冷冻干燥后的 Schwertmannite 矿物均可以通过研磨恢复其原来的赭色(图 4c),但研磨过程会破坏矿物颗粒的表面特性。因此,在研究 Schwertmannite 矿物对各种有害金属元素吸附行为的时候,必须说明研磨程度和研磨后矿物粉末的特征。



图 4 合成 Schwertmannite 矿物干燥后的图片

Fig. 4 Pictures of Schwertmannite after drying

2.3 合成样品的矿物结构

为了确定 Schwertmannite 的合成速度,本次慢速合成实验对不同透析时间(0、15、18、20 和 30 天)的合成样品(MZB-0、MZB-15、MZB-18、MZB-20 和 MZB-30)进行 XRD 测定。由合成样品(MZB-0) XRD 谱图(图 5)可以看出, Schwertmannite 形成速度很快,在未透析前该矿物的 8 个特征峰(Bigham *et al.*, 1990)已经非常明显。

图 6 为慢速合成法中不同透析天数(0、15、18、20、30 天)合成样品的 XRD 谱图。由图 6 可以发现 MZB-0、MZB-15、MZB-18、MZB-20 样品的 XRD 谱图基本没有变化,表明透析 20 天对合成样品的矿物结构没有影响;只有透析最后一天的样品(MZB-30)出现了正方针铁矿的特征峰。导致这种现象的原因正方针铁矿与 Schwertmannite 具有相似的晶体结

构,并且 Schwertmannite 矿物稳定性较差(Bigham *et al.*, 1994),长时间透析过程可能破坏了 Schwertmannite 的结构。Schwertmannite 和正方针铁矿(β -FeOOH)均由共享边缘的双 $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体组成。在正方针铁矿结构中,以单斜晶胞为主(单斜角: 90.63°),晶胞单元由 8 个 $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体形成双链结构,双链共享棱,且平行于 b 轴;相邻链之间共享角,然后将空腔封闭,只存在一个直径为 0.5 nm 的空腔,可以结合直径小于 0.35 nm 的阴离子(如正常的 Cl^-)。在 Schwertmannite 结构中,较大的 SO_4^{2-} (Φ 0.46 nm)通过双齿($\text{Fe-O-SO}_2\text{-O-Fe}$)桥连络合形式占据直径为 0.5 nm 的空腔, SO_4^{2-} 的两个 O 原子直接与 $\text{Fe}(\text{III})$ 八面体的 O 相连,而 S 和剩下的两个自由 O 原子占据平行 b 轴的连续空腔(Bigham *et al.*, 1994)。

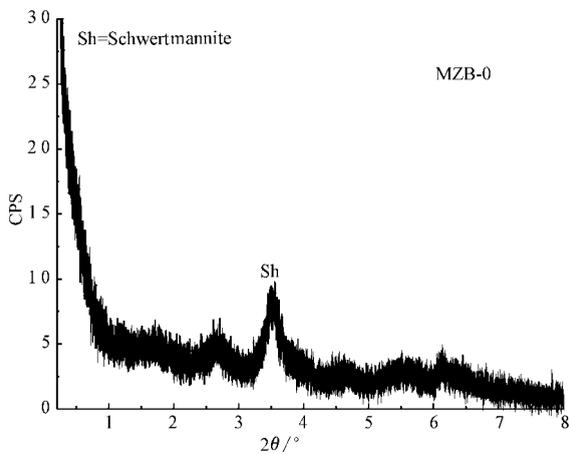


图 5 慢速合成法未透析样品的 XRD 谱图

Fig. 5 X-ray powder diffraction patterns of Schwertmannite before dialysis

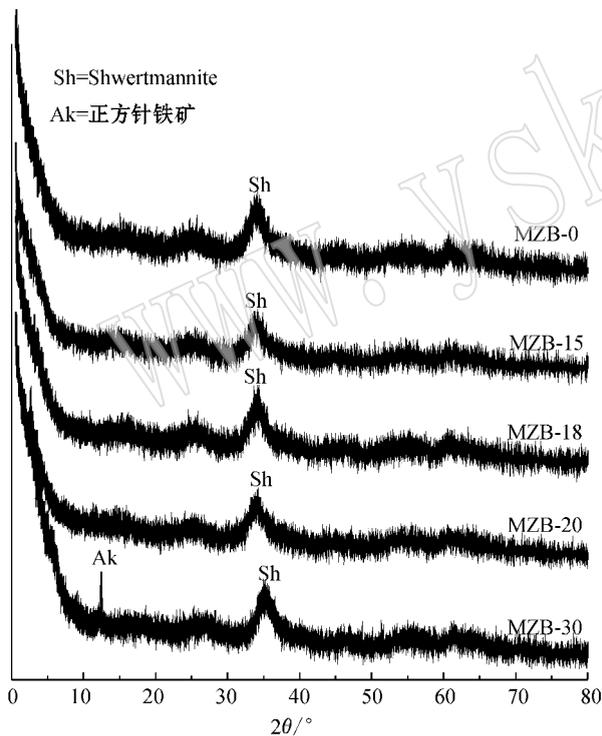


图 6 不同透析天数合成样品的 XRD 谱图

Fig. 6 X-ray powder diffraction patterns of synthetic Schwertmannite with different dialysis time

Schwertmannite 快速合成法和慢速合成法对应的合成路径不一样,因此合成样品的特性也存在一定的差异。由慢速合成样品、快速合成样品和天然 Schwertmannite 样品(孙红福等,2006)的 XRD 谱图(图 7)可以看出,慢速合成法合成的样品(MZY)对

应的 Schwertmannite 的 8 个特征峰比较明显,峰的强度比较高,与在山西马兰煤矿采集的天然样品(ML-S-2)对应的谱图非常接近;而快速合成法合成的样品(KZY)对应的特征峰强度比较弱(212)最强峰的强度只有 53,而 MZY 和 ML-S-2 样品对应的(212)特征峰的强度分别为 75 和 125。因此,慢速合成法比快速合成法合成的 Schwertmannite 样品矿物结构更好。

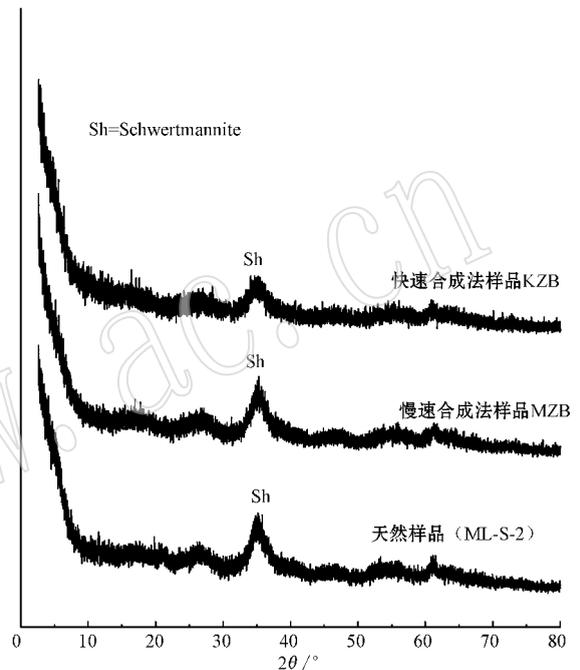


图 7 慢速合成样品、快速合成样品和天然 Schwertmannite 的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of natural and synthetic Schwertmannite by slow and fast synthetical methods

2.4 合成样品的表面形貌

尽管慢速合成法和快速合成法合成的 Schwertmannite 与天然的 Schwertmannite 在矿物结构上非常相似,但是它们的表面形貌存在较大差异。马兰煤矿酸性水沉积物中的天然 Schwertmannite 矿物颗粒呈球形或椭圆形(图 8a),球的直径在 300 nm~1 μm 之间,球的表面有针状的毛刺。这与国外文献报道的天然 Schwertmannite 形貌非常相似,如美国俄亥俄州酸性矿井水中天然 Schwertmannite 的表面形态为球形或椭圆形(聚集体)结构,球的直径在 200~500 nm 之间;且球表面有典型的针垫特征,即球的表面有针状的毛刺,毛刺的平均宽度和厚度在 2~4 nm 之间,毛刺的长度(从颗粒物表面到针尖)在 60~90 nm 之间(Bigham *et al.*, 1994;Gagliano *et al.*,

2004)。慢速合成法合成的 Schwertmannite(图 8b)颗粒表面没有发现针状突起结构,并且矿物颗粒聚集的比较严重,很难分辨单个矿物颗粒;在快速合成

法合成的 Schwertmannite 扫描电镜图像(图 8c)中同样也没有针状突起结构,而且矿物颗粒的直径更小,只有 40 nm。

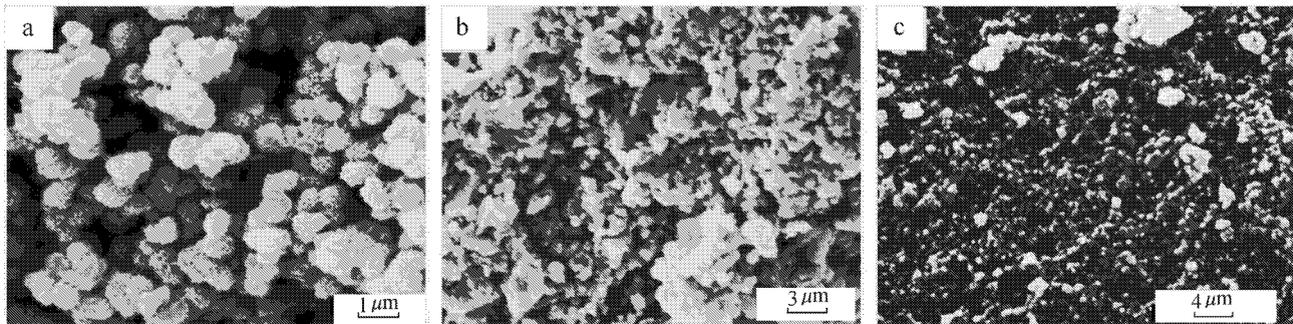


图 8 天然(a)、慢速合成(b)和快速合成法(c)合成的 Schwertmannite SEM 图像

Fig. 8 SEM image of nature (a), and synthesized Schwertmannite by slow synthesis (b) and rapid synthesis (c)

造成这种差异的原因推测为：①天然 Schwertmannite 矿物结晶时间较为充分,容易形成直径较大的球形矿物颗粒和针状突起结构,而人工合成时其结晶时间较短,晶体没有足够的生长时间,形成的矿物颗粒较小；②天然的 Schwertmannite 矿物即使采用常温干燥法也不会发生明显的聚集,干燥前后矿物的颜色不会发生变化,干燥后的颗粒比较疏松,分散性比较好;但合成的样品即使冷冻干燥也会发生明显的聚集,干燥前后样品颜色发生变化；③由于合成样品在干燥过程中聚集现象比较明显,在进行扫描电镜分析时需要对干燥后的样品进行研磨,而研磨会破坏矿物颗粒的表面特性。

2.5 合成样品的红外光谱特性

在 Schwertmannite 的结构中存在-OH、 SO_4^{2-} 、FeO-等官能团,这些官能团具有强烈的红外吸收,并且由于这些官能团在矿物结构及表面的位置和存在形态不同,它们的吸收峰位置和吸收强度也会发生变化,因此红外光谱是表征 Schwertmannite 结构的一种重要手段(Bigham *et al.*, 1990; Derek *et al.*, 1999)。

Schwertmannite 具有 7~11 个红外光谱吸收峰,其中 5 个为矿物结构和表面键合硫酸根振动吸收峰。四面体对称的 SO_4 根受电磁辐射活化后产生四种不同类型的振动,其中两个是对称振动(ν_1 和 ν_2)通常不会在红外光谱中出现。根据硫酸根配位环境的不同,具有红外活性的非对称振动(ν_3 和 ν_4)可以发生分裂,并且随着配位数的增加红外光谱中吸收波段的数目也在增加(Bigham *et al.*, 1990, 1994)。

慢速和快速合成法合成 Schwertmannite 样品的 FTIR 测定结果如图 9,从图中可以看出两种不同方法合成的 Schwertmannite 样品具有相似的红外光谱,硫酸根对应的 5 个吸收波段都有显著吸收。608 cm^{-1} 处的吸收是 Schwertmannite 特有的,对应于晶体结构“孔道”中的硫酸根,980 cm^{-1} 处的吸收和外层键合硫酸根有关,1000~1200 cm^{-1} 波数范围内的 3 个吸收峰(ν_3 振动)为专属吸附(内层键合)和结构键合硫酸根的吸收。

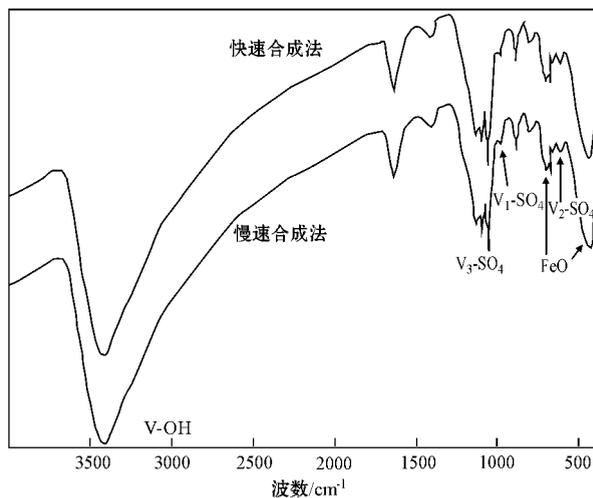


图 9 人工合成 Schwertmannite 红外吸收光谱

Fig. 9 FTIR spectra of synthetic Schwertmannite by slow and fast synthesis methods

3 结论

在慢速合成法和快速合成法中,合成 Schwert-

mannite 矿物的时间基本相同,区别在于对合成样品的清洗环节。慢速合成法需要经过 30 天的透析时间才能完成对合成样品的清洗,通过采用截留分子量为 3 500 的透析袋,使清洗时间缩短为 10 天。慢速合成法合成的 Schwertmannite 矿物特征峰和红外光谱特性较快速合成法合成的样品较好。合成样品在常温干燥的过程会发生非常严重的聚集现象,而冷冻干燥方式可以大大降低合成样品的聚集程度,通过对合成样品的研磨可以恢复聚集成合样品的颜色和特征。

References

- Bigham J, Carlson L and Murad E. 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities [J]. *Mineral Mag*, 58 : 641 ~ 648.
- Bigham J M, Schwertmann U, Carlson L, *et al.* 1990. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe (II) in acid mine waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 : 2 743 ~ 2 758.
- Derek P, Robert G F and Donald L. *et al.* 1999. An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218 : 289 ~ 299.
- Gagliano W B, Brill M R, Bigham J M, *et al.* 2004. Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 : 2 119 ~ 2 128.
- Jönsson J, Persson P, Sjöberg S, *et al.* 2005. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation sulphate release and surface properties [J]. *Applied Geochemistry*, 20 : 179 ~ 191.
- Regenspurg S, Brand A and Peiffer S. 2004. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (6): 1 185 ~ 1 197.
- Schwertmann U and Cornell R M. 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization* [M]. New York : Wiley-VCH.
- Sun Hongfu, Zhao Fenghua, Cong Zhiyuan, *et al.* 2006. The mineral Schwertmannite found in China and its characteristics [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 26 (1): 38 ~ 42 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Fenghua, Sun Hongfu and Li Wensheng. 2007. Migration of hazardous elements in acid coal mine drainage [J]. *Journal of China Coal Society*, 32 : 261 ~ 266 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 孙红福,赵峰华,丛志远,等. 2006. 在我国发现的 Schwertmannite 矿物及其特征 [J]. *矿物学报*, 26 (1): 38 ~ 42.
- 赵峰华,孙红福,李文生. 2007. 煤矿酸性水中有害元素的迁移特性 [J]. *煤炭学报*, 32 : 261 ~ 266.