

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.039



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



酸性矿山废水 S(-II)对含铬和钼施氏矿物 溶解与相转变的影响

郑妍婷, 谢莹莹, 赖鹤鋆, 陈柔君, 唐柳玲
(韩山师范学院 化学与环境工程学院, 广东 潮州 521041)

摘要: 施氏矿物对酸性矿山废水中重金属的环境行为有一定的制约作用,但随着环境条件的改变,施氏矿物可能会溶解并产生相转变,从而引起重金属的再次释放。采用快速化学法合成不同铬、钼含量的重金属负载型施氏矿物,并采用流动柱法结合 XRD、SEM 及 XPS 等表征手段探究酸性矿山废水还原性 S(-II)对负载不同含量铬和钼的施氏矿物溶解与相转变的影响。结果表明:淋滤液中重金属和硫酸根离子浓度随淋洗天数的增加而下降,并随铬和钼负载含量的增加而明显下降,下降量大小顺序为 Sch>0.1Mo0.06Cr-Sch>0.2Mo0.09Cr-Sch,而重金属铬和钼的释放过程以零级动力学模型描述最佳。XRD 和 XPS 表征结果表明:未负载重金属施氏矿物处理组反应后产物主要为针铁矿,而负载的重金属在一定程度上提高了施氏矿物的稳定性,延迟了矿物的相转变。

关键词: 施氏矿物; 矿山废水; 废水处理; 相转变; 淋滤

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2023)04-0201-10

Effect of S(-II) on the dissolution and phase transformation of chromium and molybdenum-doped schwertmannite under acid mine drainage conditions

ZHENG Yanting, XIE Yingying, LAI Heyun, CHEN Roujun, TANG Liuling

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, Guangdong, P. R. China)

Abstract: The environmental behavior of heavy metals in acidic mine drainage (AMD) was restricted by schwertmannite. When environmental conditions change, dissolution and phase transformation of

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(41907308); 广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515010533); 广东省普通高校创新团队项目(2017KCXTD023)

作者简介: 郑妍婷(1999-), 女, 主要从事环境污染修复研究, E-mail: cyhs0514@163.com。

谢莹莹(通信作者), 女, 博士, E-mail: xieyy@hstc.edu.cn。

Received: 2022-03-22

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 41907308); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (No. 2020A1515010533); The Innovation Team Program of Higher Education of Guangdong, China (No. 2017KCXTD023)

Author brief: ZHENG Yanting (1999-), main research interest: environmental pollution remediation, E-mail: cyhs0514@163.com. XIE Yingying (corresponding author), PhD, E-mail: xieyy@hstc.edu.cn.

schwermannite will occur, causing redistribution or even releasing of bound heavy metals. This study investigated the dissolution and phase transformation of rapid chemical synthetic schwermannite which was prepared in the presence of different contents of chromium and molybdenum induced by reducibility S(-II) of acid mine drainage with flow column method combined with XRD, SEM and XPS characterization. The results show that the concentrations of heavy metals and sulfur ions in the leachates decreased with the prolongation of reaction time and the increase of Cr and Mo loading contents, also followed $Sch > 0.1Mo > 0.06Cr > Sch > 0.2Mo > 0.09Cr > Sch$. Zero-order kinetic was proved to be the best kinetic model for the release processes of Cr and Mo. In addition, according to the XRD and XPS characterization, goethite was the main products of the pure schwermannite treatments, and the loading heavy metals can improve the stability of minerals to a certain extent and retard the phase transformation of schwermannite.

Keywords: schwermannite; mine drainage; wastewater treatment; phase transformation; leaching

施氏矿物是指在酸性矿山废水(Acid Mine Drainage, AMD)环境下,黄铁矿(FeS_2)和磁黄铁矿($Fe_{1-x}S$)^[1]风化、氧化产生的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} ^[2]通过*Acidithiobacillus ferrooxidans*细胞作用反应生成的不定型沉积矿物^[3]。施氏矿物属于羟基硫酸盐铁矿物^[3],典型的化学式为 $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x$ ($1 \leq x \leq 1.75$)^[4],结晶度较差^[5],且具有较大的比表面积和大量的表面羟基。因此,具有通过吸附或共沉淀作用富集重金属的能力^[6],能使AMD中有毒有害金属元素产生自然钝化现象,从而影响矿区重金属的迁移转化。对此,学者们开展了关于施氏矿物作为吸附材料处理重金属等污染水体的诸多研究^[2,7]。但施氏矿物的稳定性容易受环境pH值、重金属初始浓度、环境温度和共存离子等因素影响^[8-9]。比如,当环境酸碱度发生变化时,施氏矿物会随之发生一定的相转变^[10]。高美娟等^[11]研究发现,不同酸碱环境条件下,含砷施氏矿物在反应一段时间后向更稳定的针铁矿产生相转化,尤其是在酸性条件下(pH值为2~6)。但是,金属离子的存在会延迟施氏矿物的溶解相转变,如李君菲等^[12]发现,Cu(II)均能有效抑制施氏矿物的老化。因此,施氏矿物成为学者们研究酸性矿山废水中有毒有害重金属钝化的重要媒介。

铬和钼是AMD环境中常见的重金属,其中铬是美国超级基金中优先控制的前20种有毒物质之一^[13]。铬在环境中的主要存在形式有三价铬和六价铬,其中六价铬主要以 CrO_4^{2-} 、 $HCrO_4^-$ 等形态存在^[14],在溶液中溶解度大,活性及迁移性较强。六价铬对生物体具有高毒性,在人和动物中具有诱变和致癌作用,若大剂量摄入六价铬可致动物和人死亡,大鼠口服毒性的 LD_{50} 为50~100 mg/kg^[15-16]。Chen等^[17]研究发现,在广东省大宝山AMD沉积物中Cr含量高达147.86 mg/kg。而在钼矿及综合性

矿山的开采和冶炼过程中,金属Mo也会产生污染。文献[18]所报道的矿山周围河流水体中Mo浓度高达13 900 $\mu\text{g/L}$,且钼对人与动物具有吸入毒性,易导致生殖细胞及性功能损失,甚至癌变^[19-20]。已有研究表明,施氏矿物形成过程中能够吸附或共沉淀铬和钼^[2,12],但环境条件改变时吸附及共沉淀后的铬和钼存在被再次释放的风险。

在金属硫化物矿区中存在大量的氧化还原物质,如溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)、Fe(II)和S(-II)等,目前已有很多学者研究了DOM和Fe(II)对施氏矿物稳定性的影响及对重金属迁移转化的制约作用^[3, 21-22]。AMD环境中的S(-II)来源于金属硫化物在 O_2 和 Fe^{3+} 的化学作用或者硫氧化细菌等的生物作用中产生的中间产物,而施氏矿物形成于高铁、高硫酸根浓度的极端酸性环境下。 S^{2-} 通过化学还原铁矿物结构中的 Fe^{3+} 而发生溶解,产生相转变。已有研究报道了S(-II)会引起铁矿物的溶解,如Zhang等^[22]研究发现,所加入的S(-II)加速了含As施氏矿物的溶解,导致了As的释放,而释放的As会再次吸附到产物针铁矿和磁铁矿表面;其次,S(-II)与Fe(III)的氧化还原产物Fe(II)会再次催化矿物的溶解。但是,目前未见采用流动柱法探究S(-II)作用下负载铬和钼的施氏矿物溶解和相转变的相关研究报道。

笔者以负载不同含量铬、钼的施氏矿物为研究对象,采用流动柱法探究S(-II)作用下施氏矿物的溶解和相转变。根据淋滤液中重金属和硫离子浓度的变化,模拟研究酸性矿山废水中负载重金属施氏矿物的环境稳定性,为利用施氏矿物解决环境污染问题的研究提供相关数据,同时,进一步了解施氏矿物作为吸附材料的可行性,并为金属硫化物矿区重金属的修复提供理论依据。

1 试验

1.1 试验试剂与仪器

主要试剂或药品:七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、钼酸钠(Na_2MoO_4)、硝酸(HNO_3)均为分析纯,由天津大茂化学试剂厂提供。过氧化氢(H_2O_2 , 纯度 $\geq 30\%$)、铬酸钾(K_2CrO_4 , 纯度为99.5%)、硫化钠(Na_2S , 纯度为95%)分别由西陇科学股份有限公司、麦克林、阿拉丁提供。试验用水为去离子水。

主要仪器:摇床(BSD-WX3200, 上海博迅)、离心机(TDZ5-WS, 湖南湘仪)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, ICPE-9820, 日本岛津)、X射线衍射仪(XRD, Ultima VI, 日本理学)、扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA4, 捷克泰斯肯)、X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国赛默飞)。

1.2 施氏矿物的合成

施氏矿物的合成采用双氧水氧化硫酸亚铁的方法^[23-24],具体为:在3个10 L去离子水体系中各加入166 g的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 后,分别滴加100 mL 30%的双氧水,并快速搅拌至溶解均匀,再分别加入一定量的重金属,使其在反应器中最后的浓度分别为0、1.5 mmol/L CrO_4^{2-} 和0.5 mmol/L MoO_4^{2-} 、2.25 mmol/L CrO_4^{2-} 和1.0 mmol/L MoO_4^{2-} (Cr和Mo的添加量既要维持施氏矿物的原有结构特征^[19, 25-26],也要依据实际金属硫化物矿区河流或沉积物底泥中的含量^[27-28]来确定),快速搅拌后静置24 h;之后,每隔一段时间将每个容器中的上清液弃掉,再重新加入蒸馏水,搅拌、静置,重复该步骤8次及以上,至脱盐^[29];最后,通过离心保留下层悬浮沉淀物质,做好标记并烘干,以备后续使用。最终得到纯施氏矿物(Sch)和两种负载不同含量铬和钼的施氏矿物0.1Mo0.06Cr-Sch和0.2Mo0.09Cr-Sch。

1.3 流动柱淋滤试验

如图1所示,流动淋滤柱由内径为15 mm、高为100 mm的有机玻璃树脂构成,并在淋滤柱最底部放置圆形纱布,再平铺一层粒径为2 mm的石英砂,防止堵塞并起承载作用,再分别填入一定量的上述3种施氏矿物,做好标记。同样地,再依次平铺放上纱布和石英砂,填充完成后将吊瓶、流动柱和接收瓶用橡胶管按顺序从上到下连接起来,同时确保流动柱在淋洗过程中处于垂直状态。根据Huang等^[30]和Zhang等^[22]关于S(-II)初始浓度对铁矿物稳定性影响的研究,采用20 mg/L的 Na_2S 溶液从上往下进行淋滤,连续淋滤30 d(30 d的试验周期有利于检测

施氏矿物的相转变产物),每天的淋滤液量为30 mL;每天取样,采用0.45 μm 针式滤膜将淋滤液过滤后进行酸化预处理,置于4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中冷藏保存。

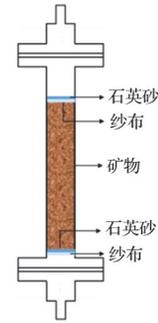


图1 流动柱填充示意图

Fig. 1 Schematic diagram of flow column filling

1.4 分析测定方法

离子的测定:液体样品中Fe、Mo、Cr和S离子的浓度使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定,测定完毕后,使用Origin绘图软件对数据进行整合,并绘制成相应的关系图。

固体样品的测定:对反应后的矿物样品进行烘干收集后,采用X射线衍射法对其进行晶型结构分析,其中X射线为Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15418\text{ nm}$),管电压为40 V,管电流为40 mA,扫描区域为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$ 。另外,利用场发射扫描电镜分析反应后该固体的形态。利用X射线光电子能谱对反应前后元素的价态进行测定,激发源为Al $\text{K}\alpha$ 射线($h\nu=1486.6\text{ eV}$),工作电压为12 kV,灯丝电流为6 mA,全谱扫描通能为100 eV,步长为1 eV。

2 结果与讨论

2.1 合成矿物的化学组成

合成的3种矿物元素组成及化学式如表1所示,不含重金属的纯施氏矿物化学式为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.12}(\text{SO}_4)_{1.44}$,与文献[31]报道的铁硫比范围一致。两种负载铬和钼的施氏矿物化学式分别为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.22}(\text{SO}_4)_{1.39}\text{Mo}_{0.1}\text{Cr}_{0.06}$ 和 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.26}(\text{SO}_4)_{1.37}\text{Mo}_{0.2}\text{Cr}_{0.09}$,可见,铬和钼的掺入使得 SO_4^{2-} 含量减少,这是因为含氧阴离子与施氏矿物结构中的硫酸根产生类质同象而发生取代,因此,合成矿物负载的含氧阴离子与硫酸根含量成反比^[32-34],且相比于钼酸根,铬酸根对施氏矿物更具亲和力,这与以往文献报道的研究结果一致^[35-36]。

表 1 合成矿物的化学组成

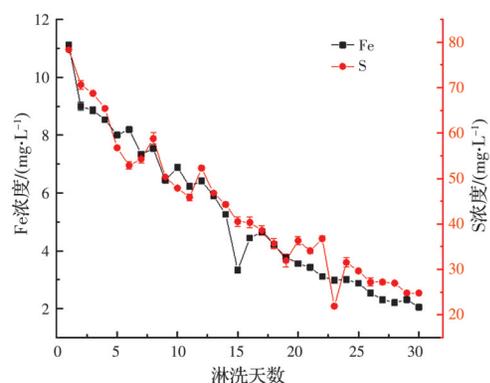
Table 1 Chemical composition of the synthetic minerals

样品	Cr的添加量/ (mmol·L ⁻¹)	Mo的添加量/ (mmol·L ⁻¹)	质量分数/%				化学式
			Fe	S	Cr	Mo	
Sch	0	0	56.1	5.8			Fe ₈ O ₈ (OH) _{5.12} (SO ₄) _{1.44}
0.1Mo0.06Cr-Sch	1.5	0.5	55.3	5.5	0.41	1.24	Fe ₈ O ₈ (OH) _{5.22} (SO ₄) _{1.39} Mo _{0.1} Cr _{0.06}
0.2Mo0.09Cr-Sch	2.25	1	53.9	5.3	0.56	2.81	Fe ₈ O ₈ (OH) _{5.26} (SO ₄) _{1.37} Mo _{0.2} Cr _{0.09}

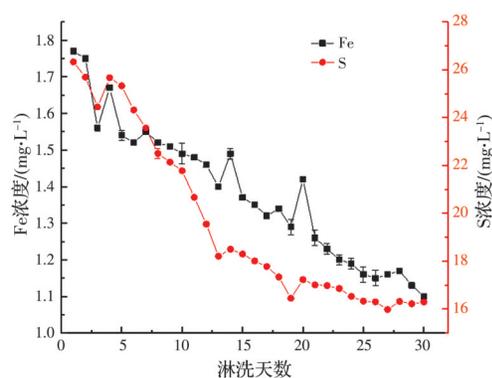
2.2 淋滤液中离子的浓度变化

2.2.1 淋滤液中总铁和总硫离子的浓度变化 3种样品淋滤液中铁和硫离子浓度随淋洗天数的变化如图2(a)~(c)所示。从整体上看,在所有反应组中,在硫化钠溶液的淋洗作用下,施氏矿物释放的铁和硫离子浓度总体上呈递减趋势。对于Sch,其淋滤液中铁和硫离子浓度变化趋势一致,溶液中Fe/S摩尔比(约为0.08~0.05)远小于矿物最初合成时的Fe/S摩尔比5.52(见表1),说明反应过程中施氏矿物硫酸根在释放。正如文献[37]所报道,施氏矿物还原溶解过程中伴随着针铁矿的生成而释放一定量的硫酸根,这部分内容在下文XRD表征中得到了验证。此外,据研究报道^[30,38],S(-II)与铁矿物先在矿物表面形成络合物Fe^{III}S^{-II},并发生氧化还原反应,产生Fe(II)和S⁰,与溶液中S(-II)形成了中间体Fe^{II}S,在此过程中Fe(III)和S⁰又会发生氧化还原反应。相比于纯的施氏矿物,负载了铬和钼的施氏矿物滤液中总铁和总硫离子的浓度明显降低。从不同样品同一元素来看,Sch、0.1Mo0.06Cr-Sch和0.2Mo0.09Cr-Sch 3种样品淋滤液中第1天铁离子浓度分别为11.12、1.77、0.76 mg/L,硫离子浓度分别为78.4、26.33、23.55 mg/L,总铁和总硫离子浓度大小顺序整体为Sch>0.1Mo0.06Cr-Sch>0.2Mo0.09Cr-Sch。表明重金属的掺入一定程度上提高了施氏矿物的结晶度,且施氏矿物的稳定性与合成时重金属的添加量成正比^[24]。而随着反应时间的延长,反应的产物覆盖于母体矿物表面,阻碍了离子的进一步释放。

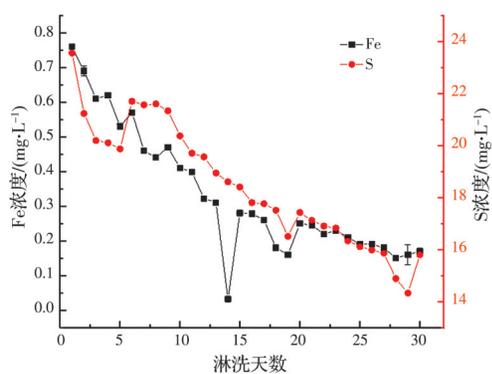
2.2.2 0.2Mo0.09Cr-Sch样品淋滤液中铬和钼离子的浓度变化及表观动力学分析 图3反映了0.2Mo0.09Cr-Sch淋滤液中铬和钼离子浓度随淋洗天数的变化。随着淋滤天数的增加,滤液中铬和钼离子浓度都随之减小,且分别从第15天和第14天开始检测不到铬和钼的浓度数值(未检出)。滤液中铬的浓度最高为0.069 mg/L,最低为0.039



(a) Sch



(b) 0.1Mo0.06Cr-Sch



(c) 0.2Mo0.09Cr-Sch

图2 样品淋滤液中铁和硫离子浓度随淋洗天数变化的关系
Fig. 2 The relationship between the concentrations of iron and sulfur ions in the leachate from samples with the leaching days

mg/L,累积的释放浓度为0.717 mg/L;而钼的最高释放浓度为0.078 mg/L,最低为0.032 mg/L,累积释放浓度为0.754 mg/L。试验中铬和钼通过吸附共沉淀的方式附着于施氏矿物表面或矿物晶格内部^[24],下层矿物在淋滤液中呈现释放和共沉淀的动态平衡状态,因此,水溶液中存在 CrO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-} 。在淋滤试验过程中,S(-II)具有还原性,最先与上层矿物接触,和矿物中具有氧化性的离子发生氧化还原反应,并产生沉淀作用。反应后期,施氏矿物被产物附着覆盖,阻碍了离子的再次释放,所以金属离子释放量降低。相比于Cr,Mo的释放量在后期下降得更为明显,但0.2Mo0.09Cr-Sch淋滤液中钼离子浓度总体高于铬离子浓度,与在合成的0.2Mo0.09Cr-Sch中所含钼质量高于铬质量的情况相符。

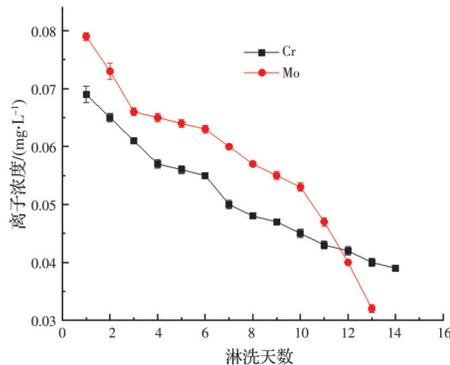


图3 0.2Mo0.09Cr-Sch淋滤液中铬和钼离子浓度随淋洗天数变化的关系

Fig. 3 The relationship between the concentrations of chromium and molybdenum ions in the leachate from 0.2Mo0.09Cr-Sch with the leaching days

结合关于不同环境介质中重金属释放表观动力学的研究,模拟酸雨作用下六价铬的释放规律符合Elovich方程^[39];Neupane等^[40]通过多种数学模型拟合发现,钼的渗滤液浸出规律符合Elovich方程。因此,采用常见的描述重金属释放规律的反应动力学数学模型,如零级动力学方程、双常数方程和Elovich方程等进行表观动力学拟合,其数学模型中的物理量如表2所示,重金属铬和钼的动力学拟合结果如表3所示。

由表3可知,在零级动力学方程中,矿物中重金属铬和钼的释放规律拟合度最好, R^2 分别达到0.968 98和0.933 76,说明重金属铬和钼的释放速率不受初始浓度的影响,释放过程在一定程度上是逐层解吸的过程^[41]。其次是Elovich方程,铬和钼在该数学模型中的拟合度分别为0.958 36和0.807 83;而

表2 数学模型中的物理量和单位

Table 2 Physical quantities and units in mathematical models

符号	物理量	单位
q	淋滤液中的离子释放量	mg/kg
C_i	第 <i>i</i> 次淋滤液中的离子浓度	mg/L
v	第 <i>i</i> 次淋滤液的体积	L
m	矿物样品质量	kg
C	淋滤液中的离子浓度	mg/L
C_0	第一次淋滤液中的离子浓度	mg/L
a, b, k	各模型常数	
t	淋滤时间	d

表3 重金属铬和钼的动力学拟合情况

Table 3 Kinetic fitting of heavy metals chromium and molybdenum

重金属元素	R^2		
	零级动力学方程 $C=C_0-kt$	双常数方程 $\ln q=a+b\ln t$	Elovich方程 $q=a\ln t+b$
Cr	0.968 98	0.921 33	0.958 36
Mo	0.933 76	0.755 80	0.807 83

在双常数方程中拟合度最差,分别为0.921 33和0.755 80。Elovich和双常数模型适合于描述复杂非均相的扩散过程,表明重金属在矿物中的吸附和解吸过程是一非均相扩散过程^[42],受到多种因素的制约和影响。此外,铬的释放规律均较为符合这三类方程,而钼的释放规律只有在零级动力学方程中的拟合度达到0.9以上。综上所述,对于负载重金属铬和钼的施氏矿物来说,零级动力学方程是最合适的表观动力学模型,其表观动力学方程分别为: $C=C_0-0.0023t$, $C=C_0-0.0032t$ 。

$$\text{淋滤液中重金属释放量: } q = \frac{C_i \times v}{m} \quad (1)$$

$$\text{零级动力学方程: } C = C_0 - kt \quad (2)$$

$$\text{双常数方程: } \ln q = a + b \ln t \quad (3)$$

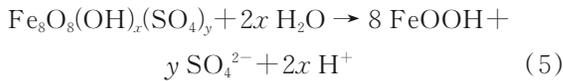
$$\text{Elovich方程: } q = a \ln t + b \quad (4)$$

式(1)~式(4)中的物理量如表2所示。

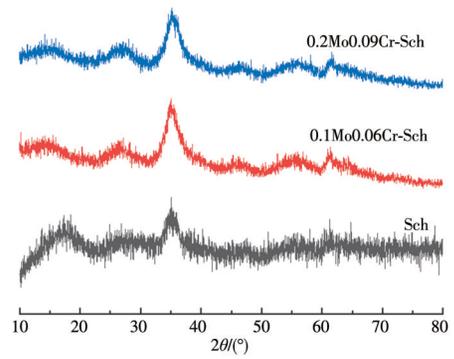
2.3 矿物的表征

2.3.1 XRD表征 3种合成矿物的XRD结果如图4(a)所示,在衍射峰位 18.24° 、 26.27° 、 35.17° 、 39.49° 、 46.53° 、 55.29° 、 61.34° 和 63.69° 处均出现不同强度的施氏矿物特征峰,且铬酸根和钼酸根的添加对矿物的晶型影响不大,在 35.2° 和 61.3° 处的特征峰强度略高于纯施氏矿物,说明 CrO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-}

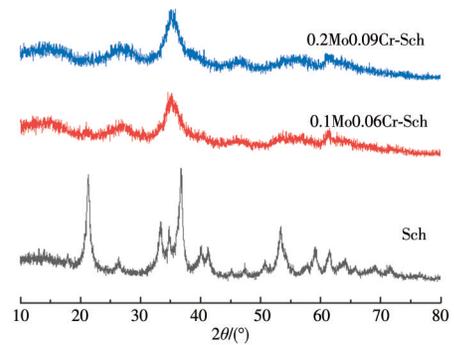
的掺入一定程度上增强了施氏矿物的结晶度,但矿物主体仍然是施氏矿物。反应后矿物的XRD表征结果如图4(b)所示。空白样品Sch反应后XRD谱图出现多个明显的衍射峰,分别在 2θ 为 22° 、 27° 、 33.5° 、 35° 、 37.5° 、 53.5° 、 59° 、 62° 和 65° 的位置,与PDF卡和相关文献对比可知,反应后的产物主要为针铁矿,且经过Jade软件分析可知,产物中还存在少量的FeS等。0.1Mo0.06Cr-Sch和0.2Mo0.09Cr-Sch反应前后的XRD谱图基本保持不变,与PDF卡和文献报道^[23]的合成施氏矿物对比一致,仍然为施氏矿物。由此可见,经过S(-II)溶液的淋滤,Sch结构发生了改变,正如文献所报道的,当环境中pH值、共存金属离子和氧化还原物质等因子变化时,施氏矿物通常会转化成其他更稳定的矿物,如针铁矿等,如式(5)所示^[43]。但负载的重金属铬和钼能够使施氏矿物结构更稳定,通过文献^[23,44]可知,施氏矿物共沉淀大量 MoO_4^{2-} 和 CrO_4^{2-} 后,促进了矿物结构的稳定性。这是因为 MoO_4^{2-} 和 CrO_4^{2-} 与矿物中Fe的络合作用比 SO_4^{2-} 更强。另外,结合滤液中离子的浓度变化可知,负载重金属的施氏矿物结晶度随着重金属量的增加而提高^[45]。



2.3.2 SEM表征 通过快速法合成的施氏矿物呈



(a) 反应前矿物的XRD表征图

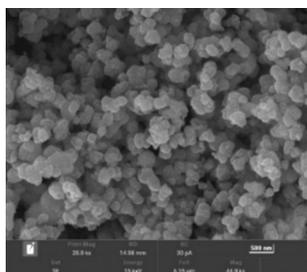


(b) 反应后矿物的XRD表征图

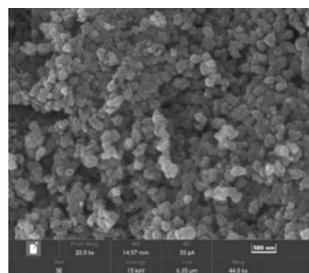
图4 矿物的XRD谱图

Fig. 4 The XRD images of minerals

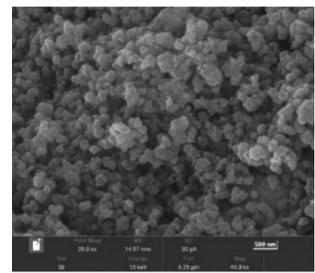
现球状颗粒并出现聚集现象,如图5(a)~(c)所示,与自然形成的海胆状不一样。铬和钼的掺入对矿



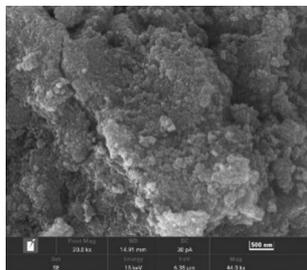
(a) Sch反应前SEM图



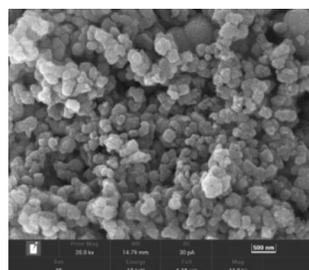
(b)0.1Mo0.06Cr-Sch反应前SEM图



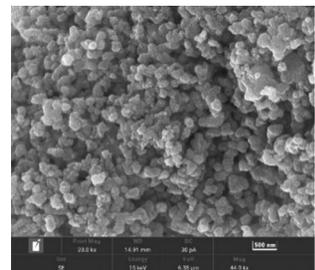
(c)0.2Mo0.09Cr-Sch反应前SEM图



(d) Sch反应后SEM图



(e)0.1Mo0.06Cr-Sch反应后SEM图



(f)0.2Mo0.09Cr-Sch反应后SEM图

图5 矿物的SEM图

Fig. 5 The SEM images of minerals

物形貌影响较小,都呈团聚颗粒状,Sch粒径约为200 nm,但是0.1Mo0.06Cr-Sch和0.2Mo0.09Cr-Sch的颗粒相对较小,粒径约为150 nm,且颗粒依旧呈聚集状态,表面较为粗糙,其表面形貌与Jönsson等^[36]的研究结果相似。反应后矿物的SEM表征如图5(d)~(f)所示,从图中可以看到,空白样品Sch呈片状团簇体(图5(d)),表面粗糙,成片聚集且附着一些小颗粒,轮廓模糊,这与XRD的结果相对应,施氏矿物相转变后产物主要为针铁矿;图5(e)中0.1Mo0.06Cr-Sch呈重叠的球状颗粒,相比反应前,颗粒大小不一,直径约为150~500 nm。且表面有小颗粒,轮廓明显;图5(f)中0.2Mo0.09Cr-Sch呈较小的颗粒状,且有的团聚成块状,表面同样有明显附着的小颗粒,不同大小的团聚体直径普遍在100~300 nm之间,与文献^[23]报道的形貌基本一致。SEM结果与XRD图谱结果相对应,总体来说,球状颗粒表面反应后更为粗糙,颗粒感更为明显,可能是反应后的次生矿物。

2.3.3 XPS表征 为进一步探讨S(-II)介导下矿物的反应特征以及重金属Cr和Mo的价态变化和存在形态,采用X射线光电子能谱(XPS)对反应前后0.2Mo0.09Cr-Sch固体样品中Fe、Cr和Mo三种元素进行测定,并采用XPS PEAK 41软件进行分

峰拟合,结果如图6所示。反应前(图6(a))Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的结合能分别为712.4、710.18、724.0 eV,对应Fe(III)和Fe-O,表明在施氏矿物中铁主要以Fe(III)形式存在^[46]。对反应后Fe 2p_{3/2}进行分峰可知(图6(d)),电子结合能711.5、712.4、710.3 eV分别对应特征峰FeOOH、Fe(III)和Fe-S,谱图中电子结合能在724.3 eV处对应的也是FeOOH特征峰。可见,反应后新增了FeOOH和Fe-S特征峰,表明固相产物中含有针铁矿组分,对应XRD结果可知,还可能存在FeS。将反应前后Cr 2p的XPS谱图进行比较,反应前(图6(b)),Cr 2p结合能576.6、578.5 eV分别对应Cr-O和Cr(VI)特征峰;反应后(图6(e)),Cr 2p的电子结合能为586.8、577.75、576.4、574.8 eV,分别对应Cr(OH)₃、Cr(III)、Cr₂O₃和Cr-S特征峰^[47],表明反应过程中Cr(VI)被还原,毒性降低。图6(c)、(f)显示了反应前后Mo赋存形态的变化,可见反应前后最大区别是在Mo 3d 5/2处新增了Mo(IV)和Mo-S特征峰,对应结合能分别为232.3、232.1 eV。结合氧化还原电位Cr(VI)/Cr(III)=1.33 V,Mo(VI)/Mo(IV)=0.65 V,Fe³⁺/Fe²⁺=0.771 V,S²⁻/S=-0.48 V可知,淋洗过程中ADM系统存在氧化还原反应^[48]。

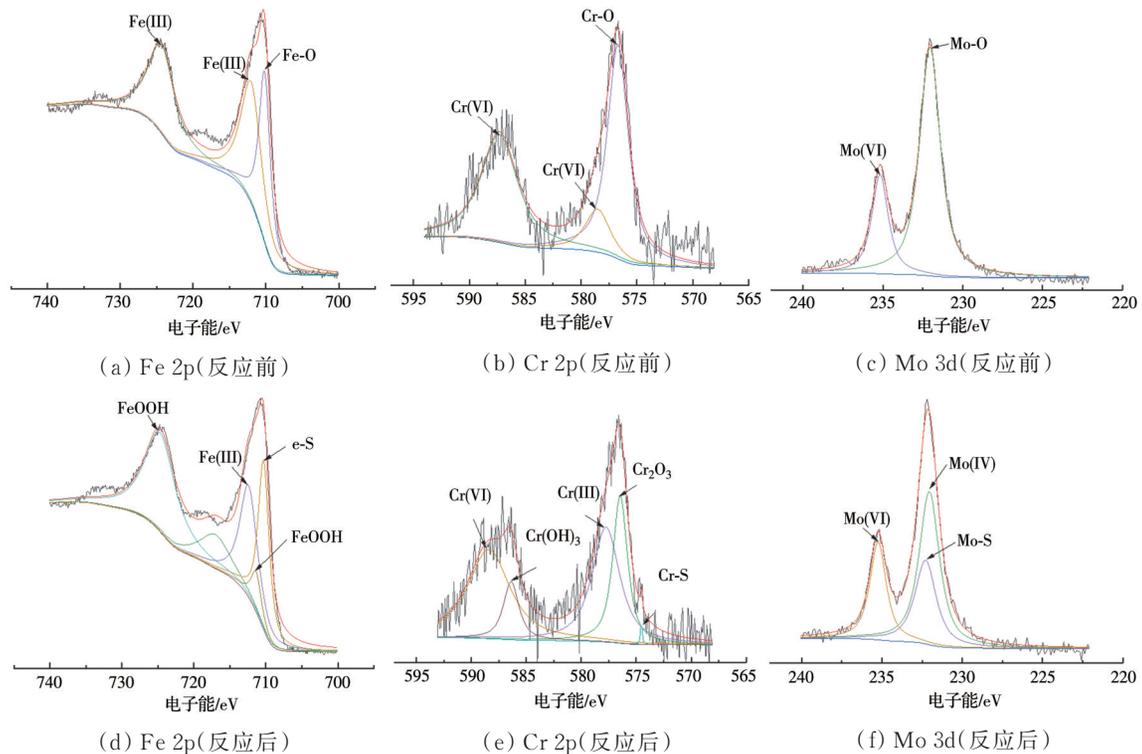


图6 矿物的XPS图

Fig. 6 The XPS images of minerals

2.4 环境工程意义

探讨了在酸性矿山废水环境中S(-II)对含Cr(VI)和Mo(VI)施氏矿物溶解和相转变的影响,结果表明,在酸性矿山废水环境中,重金属的污染控制修复应注意体系中的还原性物质,如S(-II)或 Fe^{2+} 等对施氏矿物稳定性的影响,保持AMD系统的稳定性,有利于其在低pH值和高硫酸根环境下生成含铁羟基硫酸盐次生矿物。其次,当施氏矿物作为吸附剂用于重金属污染物的吸附治理时,由于未负载重金属的施氏矿物稳定性较差,在环境工程水体修复中可先将施氏矿物进行微量重金属的负载,以提高其稳定性,但应注意,长时间内仍存在再次释放的环境风险。

3 结论

利用流动柱淋滤方法探究了不同铬、钼含量的负载型施氏矿物的环境稳定性。通过XRD和SEM证实了所合成的矿物为施氏矿物,且铬和钼的添加对施氏矿物结构影响较小,在还原性S(-II)的介导下,纯施氏矿物发生了明显的相转变,产物主要为针铁矿,而负载了铬和钼的施氏矿物反应前后晶型变化不明显,铬和钼的释放规律符合零级动力学方程。而总铁和硫离子的释放量大小顺序为 $Sch > 0.1Mo0.06Cr-Sch > 0.2Mo0.09Cr-Sch$,表明施氏矿物的稳定性与合成时重金属的添加量成正比。

参考文献

- [1] 王英旭. 矿山废水中含砷施氏矿物的环境稳定性试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
WANG Y X. Experimental study of environmental stability of as-containing schwertmannites in mine drainage [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018. (in Chinese)
- [2] 朱立超. 改良化学合成施氏矿物及其对地下水中Cr(VI)吸附试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
ZHU L C. Synthesis, optimization and application of schwertmannite for the remediation of Cr(VI) contaminated groundwater [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017. (in Chinese)
- [3] BLGHAM J M, SCHWERTMANN U, CARLSON L, et al. A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2743-2758.
- [4] BIGHAM J M, SCHWERTMANN U, TRAINA S J, et al. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(12): 2111-2121.
- [5] 王威, 冯坤, 王晓萌, 等. 施氏矿物和水铁矿对砷(III)吸附性能的比较研究[J]. *南京农业大学学报*, 2020, 43(6): 1116-1123.
WANG W, FENG K, WANG X M, et al. Comparison of arsenite adsorption by schwertmannite and ferrihydrite [J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2020, 43(6): 1116-1123. (in Chinese)
- [6] 于长远. 流动柱法研究生物合成施氏矿物对Cr(VI)的去除效果[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
YU C Y. Study on Cr(VI) removal by biogenic schwertmannite in a continuous flow column [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012. (in Chinese)
- [7] 苏贵珍, 陆建军, 陆现彩, 等. 施氏矿物吸附 Cu^{2+} 及氧化亚铁硫杆菌的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2009, 28(6): 575-580.
SU G Z, LU J J, LU X C, et al. An experimental study of the adsorption of Cu^{2+} and *Acidithiobacillus ferrooxidans* on schwertmannite [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2009, 28(6): 575-580. (in Chinese)
- [8] XIE Y Y, LU G N, YE H, et al. Role of dissolved organic matter in the release of chromium from schwertmannite: Kinetics, repartition, and mechanisms [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2017, 46(5): 1088-1097.
- [9] XIE Y Y, LU G N, YE H, et al. Fulvic acid induced the liberation of chromium from CrO_4^{2-} -substituted schwertmannite [J]. *Chemical Geology*, 2017, 475: 52-61.
- [10] 李浙英, 梁剑茹, 柏双友, 等. 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*, 2011, 31(3): 460-467.
LI Z Y, LIANG J R, BAI S Y, et al. Characterization and As(III) adsorption properties of schwertmannite synthesized by chemical or biological procedures [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(3): 460-467. (in Chinese)
- [11] 高美娟, 王英旭, 蔡洪英, 等. 酸碱性环境对含砷施氏矿物长期稳定性的影响[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(4): 464-469, 474.
GAO M J, WANG Y X, CAI H Y, et al. Effects of acid-alkali environment on the long-term stability of arsenic-containing schwertmannites [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2021, 43(4): 464-469, 474. (in Chinese)
- [12] 李君菲, 谢莹莹, 党志, 等. 酸性矿山废水中铜在含铬

- 施氏矿物上的吸附及其对矿物溶解与相转变的影响[J]. 环境科学学报, 2018, 38(8): 3138-3145.
- LI J F, XIE Y Y, DANG Z, et al. Adsorption of Cu(II) on chromate-doped schwertmannite and effect on the mineral's dissolution and phase transformation under acid mine drainage conditions [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(8): 3138-3145. (in Chinese)
- [13] 张家宁, 佟雪娇, 乔萌, 等. 不同还原剂对铬污染土壤中六价铬的修复效果研究[J]. 煤炭与化工, 2017, 40(10): 16-20, 75.
- ZHANG J N, TONG X J, QIAO M, et al. Study on remediation of hexavalent chromium in chromium-contaminated soil by different reducing agents [J]. *Coal and Chemical Industry*, 2017, 40(10): 16-20, 75. (in Chinese)
- [14] 何雨江, 陈德文, 张成, 等. 土壤重金属铬污染修复技术的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2020, 27(3): 126-132.
- HE Y J, CHEN D W, ZHANG C, et al. Research development of remediation technology of heavy metal chromium polluted soils [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2020, 27(3): 126-132. (in Chinese)
- [15] DHAL B, THATOI H N, DAS N N, et al. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250/251: 272-291.
- [16] DE FLORA S, BAGNASCO M, SERRA D, et al. Genotoxicity of chromium compounds. A review [J]. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 1990, 238(2): 99-172.
- [17] CHEN M Q, LU G N, GUO C L, et al. Sulfate migration in a river affected by acid mine drainage from the Dabaoshan mining area, South China [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 734-743.
- [18] SKIERSZKAN E K, MAYER K U, WEIS D, et al. Molybdenum and zinc stable isotope variation in mining waste rock drainage and waste rock at the Antamina mine, Peru [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 550: 103-113.
- [19] BURZLAFF A, BEEVERS C, PEARCE H, et al. New studies on the in vitro genotoxicity of sodium molybdate and their impact on the overall assessment of the genotoxicity of molybdenum substances [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2017, 86: 279-291.
- [20] TRUMBO P, YATES A A, SCHLICKER S, et al. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc [J]. *Journal of the American Dietetic Association*, 2001, 101(3): 294-301.
- [21] VITHANA C L, SULLIVAN L A, BURTON E D, et al. Liberation of acidity and arsenic from schwertmannite: Effect of fulvic acid [J]. *Chemical Geology*, 2014, 372: 1-11.
- [22] ZHANG S L, JIA S Y, YU B, et al. Sulfidization of As(V)-containing schwertmannite and its impact on arsenic mobilization [J]. *Chemical Geology*, 2016, 420: 270-279.
- [23] REGENSPURG S, PEIFFER S. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(6): 1226-1239.
- [24] XIE Y Y, YI X Y, SHAH K J, et al. Elucidation of desferrioxamine B on the liberation of chromium from schwertmannite [J]. *Chemical Geology*, 2019, 513: 133-142.
- [25] LIU L D, WANG W M, LIU L, et al. Catalytic activities of dissolved and Sch-immobilized Mo in H₂O₂ decomposition: Implications for phenol oxidation under acidic conditions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 185: 371-377.
- [26] LI J F, XIE Y Y, LU G N, et al. Effect of Cu(II) on the stability of oxyanion-substituted schwertmannite [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(16): 15492-15506.
- [27] ASTA M P, AYORA C, ROMÁN-ROSS G, et al. Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): the role of iron precipitates [J]. *Chemical Geology*, 2010, 271(1/2): 1-12.
- [28] XIE Y Y, LU G N, YANG C F, et al. Mineralogical characteristics of sediments and heavy metal mobilization along a river watershed affected by acid mine drainage [J]. *PLoS One*, 2018, 13(1): e0190010.
- [29] ZHANG Z, GUO G L, LI X T, et al. Effects of hydrogen-peroxide supply rate on schwertmannite microstructure and chromium(VI) adsorption performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 520-528.
- [30] HUANG F G, JIA S Y, LIU Y, et al. Reductive dissolution of ferrihydrite with the release of As(V) in the presence of dissolved S(-II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 291-297.
- [31] REGENSPURG S, BRAND A, PEIFFER S. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1185-1197.

- [32] BURTON E D, BUSH R T, SULLIVAN L A, et al. Schwertmannite transformation to goethite via the Fe(II) pathway: Reaction rates and implications for iron-sulfide formation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(18): 4551-4564.
- [33] FERNANDEZ-MARTINEZ A, TIMON V, ROMAN-ROSS G, et al. The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate [J]. *American Mineralogist*, 2010, 95(8/9): 1312-1322.
- [34] WANG X M, YING H, ZHAO W T, et al. Molecular-scale understanding of sulfate exchange from schwertmannite by chromate versus arsenate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 5857-5867.
- [35] HOUNGALOUNE S, HIROYOSHI N, ITO M. Stability of As(V)-sorbed schwertmannite under porphyry copper mine conditions [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 74: 51-59.
- [36] JÖNSSON J, PERSSON P, SJÖBERG S, et al. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(1): 179-191.
- [37] KIM H J, KIM Y. Schwertmannite transformation to goethite and the related mobility of trace metals in acid mine drainage [J]. *Chemosphere*, 2021, 269: 128720.
- [38] KUMAR N, LEZAMA PACHECO J, NOËL V, et al. Sulfidation mechanisms of Fe(III)-(oxyhydr)oxide nanoparticles: A spectroscopic study [J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(4): 1012-1026.
- [39] LI J P, LUO Y, GAN J H, et al. The release characteristics of Cr(VI) in contaminated soil by dynamic simulation of acid rain [J]. *DEStech Transactions on Engineering and Technology Research*, 2017(apetc): 517-524.
- [40] NEUPANE G, DONAHOE R J, BHATTACHARYYA S, et al. Leaching kinetics of As, Mo, and Se from acidic coal fly ash samples [J]. *Journal of Water Resource and Protection*, 2017, 9(8): 890-907.
- [41] 刘璞. 废铜-钴催化剂中铜的回收方法研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- LIU P. Research on the recovery of molybdenum from spent molybdenum and cobalt catalysts [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2021. (in Chinese)
- [42] FONSECA B, MAIO H, QUINTELAS C, et al. Retention of Cr(VI) and Pb(II) on a loamy sand soil: Kinetics, equilibria and breakthrough [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(1): 212-219.
- [43] ACERO P, AYORA C, TORRENTÓ C, et al. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(16): 4130-4139.
- [44] ANTELO J, FIOL S, GONDARD D, et al. Comparison of arsenate, chromate and molybdate binding on schwertmannite: Surface adsorption vs anion-exchange [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 386(1): 338-343.
- [45] 陈天虎. 苏皖凹凸棒石粘土纳米尺度矿物学及地球化学[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2003.
- CHEN T H. Nanometer scale mineralogy and geochemistry of palygorskite clays in the border of Jiangsu and Anhui Provinces [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2003. (in Chinese)
- [46] XIE Y Y, LU G N, TAO X Q, et al. A collaborative strategy for elevated reduction and immobilization of Cr(VI) using nano zero valent iron assisted by schwertmannite: Removal performance and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126952.
- [47] DIAO Z H, YAN L, DONG F X, et al. Ultrasound-assisted catalytic reduction of Cr(VI) by an acid mine drainage based nZVI coupling with FeS₂ system from aqueous solutions: Performance and mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 278: 111518.
- [48] DENG X H, YANG Y, MEI Y Q, et al. Construction of Fe₃O₄@FeS₂@C@MoS₂ Z-scheme heterojunction with sandwich-like structure: Enhanced catalytic performance in photo-Fenton reaction and mechanism insight [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 901: 163437.

(编辑 黄廷)