

# 石英砂表面铁胶膜的形成 ——温度和老化时间的影响

王 瑞, 黄 丽, 刘 凡, 胡红青

(华中农业大学 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:** 以石英砂为载体, 在 pH 值为 7 和铁摩尔比  $R$  为 0.1 的条件下合成了石英砂表面针铁矿胶膜, 并探讨了不同温度和老化时间对针铁矿胶膜形成的影响, 以揭示铁胶膜的形成机理。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对合成胶膜样品分别进行矿物成分和形态的分析。研究表明: 当石英砂添加量为 10 g, 老化时间为 25 d 时, 随着温度由 30、50、70 增加到 90℃, 胶膜中针铁矿的 XRD 峰强度明显增强, SEM 图像中针铁矿的结晶程度逐渐增强, 晶形逐渐变大; 当石英砂添加量为 10 g, 老化温度为 60℃ 时, 随着老化时间的延长, 胶膜中针铁矿的 XRD 峰强度先逐渐增强, 矿物晶形也先逐渐增大 (前 18 d), 18 d 左右时矿物的晶形较大且较均一, 18 d 之后 XRD 峰强度逐渐减弱并趋于稳定, 晶形又逐渐变小。

**关键词:** 石英砂; 铁胶膜; 针铁矿; 合成; 温度; 老化时间

中图分类号: P571 ; S153.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)06-0907-09

## The formation of iron cutan on the surface of quartz sand: the influence of temperature and aging time

WANG Rui, HUANG Li, LIU Fan and HU Hong-qing

(Key Laboratory of Arable Land Conservation for Middle and Lower Reaches of Yangtze River, Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Iron cutans coated on the surface of quartz sand were synthesized at initial pH 7 and iron mole ratio  $R$  [Fe(II)/Fe(III)] 0.1 to investigate the influence of the temperature and the aging time of the synthetic systems on the formation of iron oxides in the cutans and further providing the formation mechanism of iron cutans. The compositions and morphologies of the minerals in the synthesized cutans were determined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The results showed that when the quartz sand amount was 10 g and the aging time was 25 d, the peak intensity of goethite in XRD patterns increased successively and the crystalline shape of iron oxide in the cutans analyzed by SEM became increasingly bigger with the increase of temperature from 30℃ to 90℃. When the quartz sand amount was 10 g and the aging temperature was 60℃, the peak intensity of goethite in XRD patterns increased successively during the first 18 days, and then decreased and tended to become stable. The crystalline shape of goethite in the cutans analyzed by SEM increased during the first 18 days and reached the maximum on the 18th day, and then decreased gradually along with the increase of aging time.

**Key words:** quartz sand; iron cutan; goethite; synthesis; temperature; aging time

收稿日期: 2012-06-27; 修订日期: 2012-08-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40971143)

作者简介: 王 瑞 (1986-), 男, 汉族, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学方面研究, E-mail: wangrui1986kf@163.com; 通讯作者: 黄 丽 (1968-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤化学方面研究, E-mail: daisyh@mail.hzau.edu.cn

土壤界面化学的研究近年来逐渐成为国内外土壤工作者研究的热点及土壤环境科学的前沿问题之一(Liu *et al.*, 2002; Manceau *et al.*, 2007; Seyama *et al.*, 2008)。土壤胶膜是土壤界面的主要组成部分,是由土壤中的细粒物质通过浓聚、淀积形成并普遍存在于土壤结构体表面的一种膜状物(Brewer, 1976)。铁锰胶膜是土壤胶膜的一种,广泛分布于我国南方地区,是由土壤中大量的铁锰氧化物等物质在土壤颗粒、结构体和孔隙等表面长期淀积形成的(安芷生等, 1979; 龚子同等, 2007; Huang *et al.*, 2007, 2008)。铁锰胶膜中含有大量铁锰氧化物等,具有活跃的表面化学性质,对许多元素的地球化学特性、有效性、毒性与最终归宿等都具有重要影响(Skinner *et al.*, 1994; 鲁安怀, 1999, 2001; 常方方等, 2006; 吴宏海等, 2007; Huang *et al.*, 2011)。

土壤铁锰胶膜是在亚热带地区特有气候条件下形成的,是铁、锰经氧化还原作用长期淀积的产物,其中铁在土壤中的含量较锰高,其运移和淀积频繁,对胶膜的形成影响较大(Huang *et al.*, 2011)。研究表明,亚热带土壤铁锰胶膜中的铁氧化物主要是针铁矿,铁的价态和环境因素均影响胶膜中铁氧化物的形成(Huang *et al.*, 2008)。有对土壤针铁矿-高岭石复合物的合成研究报道,铁氧化物的形成与转化受 $F_e(II)$ 、pH值、共存矿物和温度等因素的影响,其中 $F_e(II)$ 可以促进晶质氧化铁的形成(魏世勇等, 2010, 2011)。另有研究表明 $F_e(II)$ 可以促进水铁矿转化和针铁矿、赤铁矿和磁铁矿等晶质氧化铁的形成(Wehrli *et al.*, 1989; Liu *et al.*, 2005),其转化机制主要有水铁矿溶解再结晶和固相转化(水铁矿脱水结构重排)两种,温度较高及pH值在9左右时有利于水铁矿通过固相转化机制形成赤铁矿,温度较低及pH值为2~5时有利于水铁矿通过溶解再结晶形成针铁矿(Liu *et al.*, 2005, 2007, 2009)。在石英砂表面合成铁氧化物涂层砂的实验中,当温度低于60℃时形成的铁氧化物多为无定形的氢氧化铁,当温度在60~100℃时可形成晶形的针铁矿与赤铁矿的混合物,当温度高于100℃时所形成的铁氧化物几乎全部为赤铁矿,且温度越高,铁氧化物与石英砂的结合强度越大(Lo *et al.*, 1994)。在从水铁矿合成针铁矿的过程中,随着温度由4℃增加到90℃,针铁矿的晶形越来越大(Schwertmann *et al.*, 1985)。针铁矿是通过定向聚集形成的,且温度越高

聚集得越快,随着老化时间的延长,针铁矿晶形逐渐变大(Burleson and Penn, 2006)。水铁矿在碱性条件下可以转化为针铁矿和赤铁矿等晶质铁氧化物,矿物类型的变化很大程度上受老化时间的影响(Zeng, 2003)。因此,研究温度和老化时间对胶膜中针铁矿形成的影响,对揭示亚热带土壤铁锰胶膜的形成机理有重要意义。

土壤是一个复杂的多相体系,胶膜中铁氧化物的形成也必然会受到多方面的影响。已有研究在石英砂表面合成铁氧化物包被砂(Kaal *et al.*, 2005; Boujelben *et al.*, 2008; Chang *et al.*, 2008)用于重金属离子等的吸附实验,但相关的研究过多关注了吸附效果,而对铁氧化物包膜的形成功能及影响因素很少涉及,且合成时多要经过高温或强碱等苛刻条件,与自然界胶膜形成环境相差甚远。由于土壤胶膜的形成具有长期性与复杂性,为研究铁胶膜形成过程及避免其它物质的干扰,本文模拟自然界胶膜形成的环境,在石英砂载体上合成针铁矿胶膜,分析合成体系温度和老化时间对铁胶膜合成的影响,探讨土壤铁胶膜的形成机理和影响因素,为土壤界面化学的研究提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

供试材料 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、NaOH、石英砂(国药集团化学试剂有限公司)和 $H_2SO_4$ (开封东大化工有限公司试剂厂)均为分析纯试剂。石英砂呈白色粉末或粒状,颗粒度(25~50目) $\geq 95.0\%$ 。将所购石英砂磨碎后过100目筛,经pH=1的硫酸溶液浸泡24h后,用超纯水洗至上清液中无 $SO_4^{2-}$ , 110℃烘干。石英砂经XRD分析后出现了石英的特征衍射峰[ $d_{(100)} = 0.426$  nm,  $d_{(101)} = 0.334$  nm,  $d_{(112)} = 0.182$  nm],衍射峰较强且峰形较好,没有杂质峰出现(图1)。

### 1.2 石英砂表面铁胶膜的合成

#### 1.2.1 不同温度下铁胶膜的合成

在聚丙烯塑料瓶中加入10g预处理后的石英砂和100mL超纯水,磁力搅拌并持续通入高纯度氮气(60~80L/h),一段时间(3min左右)后加入一定量1mol/L $F_e(III)$ 溶液,接着在 $F_e(III)$ 溶液中滴加6mol/L NaOH溶液至pH值为7,初始pH值稳定10min后向悬浮液中滴加1mol/L $F_e(II)$ 溶液,使体系

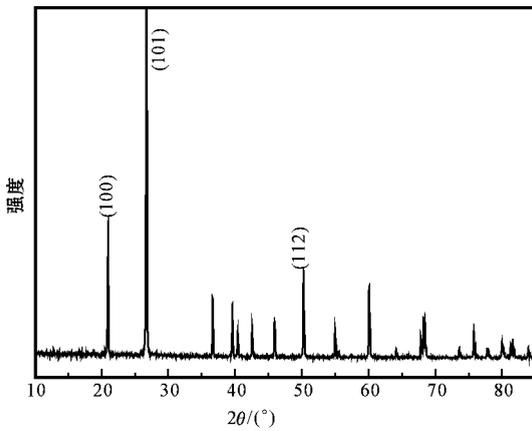


图 1 供试石英砂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of tested quartz sand

中铁摩尔比  $R[\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})]$  为 0.1, 并使  $\text{Fe}(\text{III})$  和  $\text{Fe}(\text{II})$  溶液的总体积为 100 mL, 然后用超纯水定容至总体积为 1 L, 用 1 mol/L NaOH 溶液将反应体系调回到初始 pH 值(Liu *et al.*, 2005) 然后停止通氮气并立即密封反应容器, 分别在 30、50、70 和 90°C 下老化 4 d, 然后取出在室温下老化 21 d。前 4 d 每天搅拌 1 次, 之后每周搅拌 1 次。

反应结束后测定体系 pH 值, 分离出未包被到石英砂上的多余矿物悬液, 并用超纯水清洗离心悬浮液至上清液电导率小于  $20 \mu\text{S}/\text{cm}$  40°C 下烘干, 碾碎过 100 目筛, 测定铁矿物类型。包被铁矿物的石英砂用超纯水清洗至上清液澄清且 pH 值不再发生变化为止, 烘干后测定铁含量并利用电镜观察铁胶膜包被情况。

### 1.2.2 不同老化时间铁胶膜的合成

反应器添加 10 g 石英砂, 密封后在 60°C 下老化一定时间(0~4 d), 然后取出在室温下老化(5~36 d) 并使总的老化时间分别为 2、4、11、18、25、32 和 40 d。其余操作同 1.2.1。

### 1.3 X 射线衍射(XRD)分析

样品中的铁氧化物用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance 型) 鉴定, 采用粉末压片法。测试条件: Cu-K $\alpha$  辐射, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 步进扫描, 速度为  $10^\circ/\text{min}$ , 步长  $0.02^\circ$ 。

### 1.4 扫描电镜(SEM)分析

石英砂表面的铁胶膜经真空镀铂后用扫描电镜(JEOL-场发射 JSM 6700F) 分析, 测试加速电压为 10 kV, 观察铁胶膜形貌及包被情况。

### 1.5 铁胶膜中铁含量的测定

准确称量 3 份包被铁胶膜的石英砂 0.5 g 左右

于 50 mL 离心管中, 加入 10 mol/L 的盐酸溶液 5 mL, 振荡 24 h 溶解石英砂表面全部矿物, 然后过滤转移到 100 mL 容量瓶中, 稀释后用原子吸收分光光度计(Varian AAS240FS 型) 测定溶液中铁含量(Rusch *et al.*, 2010)。数据统计用 SAS 8.1 软件进行单因素方差分析, 用 Duncan 法进行比较, 分析结果的柱状图(图 6、图 7)中所标字母表示  $P$ (概率) $< 0.05$  的显著水平。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同条件下合成铁胶膜的矿物类型

#### (1) 温度的影响

将实验材料在初始 pH 值为 7, 铁摩尔比  $R$  为 0.1, 不同温度(30、50、70 和 90°C) 下老化 4 d, 然后置于室温下老化 21 d 后, 经 XRD 鉴定所合成的石英砂铁胶膜中的铁矿物类型均为针铁矿(图 2), 其衍射峰  $d_{(110)} = 0.418 \text{ nm}$ ,  $d_{(111)} = 0.244 \text{ nm}$ ,  $d_{(130)} = 0.269 \text{ nm}$ ,  $d_{(020)} = 0.497 \text{ nm}$ ,  $d_{(120)} = 0.336 \text{ nm}$ ,  $d_{(021)} = 0.258 \text{ nm}$  强度较强, 峰形较好, 且随着温度的升高, XRD 图谱中针铁矿各个晶面的峰强度均有明显增强的趋势, 即胶膜中针铁矿的结晶度逐渐增强, 说明在一定范围内温度升高有利于针铁矿的生成, 所以在针铁矿胶膜合成的过程中, 适当升温更有利于胶膜中针铁矿的形成。

#### (2) 老化时间的影响

在相同初始 pH 值和铁摩尔比的条件下, 60°C 老

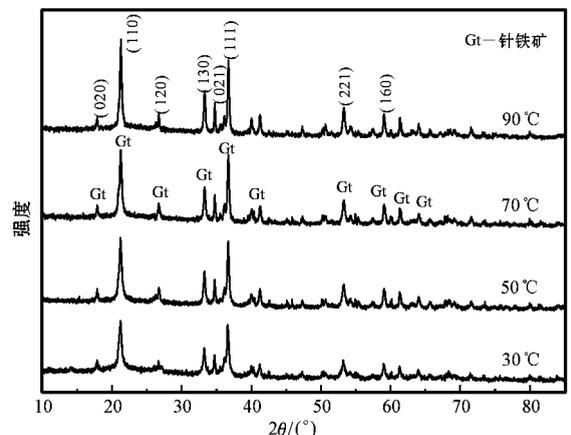


图 2 不同温度下铁胶膜中矿物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of iron cutans coated on quartz sands at initial pH 7 and  $R$  0.1 at different temperatures

化 2 d 后即形成峰强较强、峰形较好的针铁矿(图 3)随着老化时间从 2 d 延长到 40 d,石英砂表面铁胶膜中形成的铁矿物类型也均为针铁矿。从 2 d 到 18 d 的老化过程中,胶膜中针铁矿的 XRD 图谱峰强度逐渐增强,说明胶膜中针铁矿的结晶逐渐变好。18 d 以后峰强度有一定程度的降低并最终趋于稳定,说明 18 d 之后随着老化时间的延长,针铁矿可能发生了溶解重结晶的过程。由上可知,胶膜中针铁矿的结晶度随着老化时间的增加先逐渐增强,然后减弱并最终趋于稳定,在 18 d 左右时针铁矿峰强度最强,即铁胶膜合成过程中可能存在一个最佳的时期,此时结晶最好。

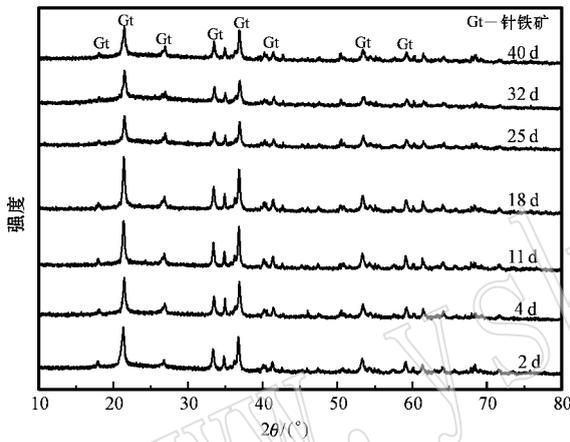


图 3 不同老化时间下铁胶膜中矿物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of iron cutans coated on quartz sands at initial pH 7,  $R$  0.1 and 60°C in different aging time spans

## 2.2 石英砂表面铁胶膜的形貌特点

### (1) 温度的影响

在初始 pH 值为 7、铁摩尔比为 0.1 时,不同温度老化 25 d 后石英砂表面针铁矿的形貌和大小差异明显。30°C 时,石英砂表面针铁矿呈细针状和薄板状(图 4a),长 50~200 nm,宽 5~20 nm。当温度上升到 50°C 时,针铁矿的晶体有所增大(图 4b),针状和板状逐渐变大变厚,板状针铁矿逐渐增多。温度上升到 70°C 时,针铁矿晶体进一步增大(图 4c),细针状的结构减少,板条状的结构逐渐占主导。当温度为 90°C 时,针状结构变成棍状、长柱状,板状也逐渐变厚。这说明随着温度由 30°C 增加到 90°C,胶膜中针铁矿的晶体逐渐增大,从最初的细针状、薄片状变成最后均一的、有一定厚度的板条状。由此可见,在一定温度范围内(30~90°C)升高温度有利于胶膜

中针铁矿的结晶。

### (2) 老化时间的影响

在石英砂添加量为 10 g、初始 pH 值为 7、铁摩尔比为 0.1、温度为 60°C 的条件下,老化 2 d 时,可以观察到石英砂表面针铁矿主要为针状和条状(图 5a),既有刚形成的较小较细的针状物,也有长 300 nm 左右的较大的针状物,针铁矿覆盖量少且疏松;第 4 d 时针铁矿逐渐变成较宽的板条状结构(图 5b),整体大小逐渐增大,新形成的针状物逐渐减少;在第 11 d 时,针铁矿主要为板状结构(图 5c),宽度进一步增加,最宽可达 100~150 nm,最长达 400~500 nm;到 18 d 时,针状和板条状共存(图 5d),宽的板状结构逐渐变窄,针状结构逐渐变大;25 d 时,针铁矿主要呈现较均一的针状结构(图 5e),长 200~300 nm,宽 20~50 nm;之后到 32 d 时,针状结构呈略微变细趋势(图 5f),直到第 40 d,针铁矿又变成以细针状为主(图 5g)。由上述现象可知,石英砂表面的针铁矿胶膜主要呈针状和板条状;随着老化时间的延长,细针状先逐渐变大,在第 25 d 时,针状结构较大且均一,之后针状结构又逐渐变小变细;板条状结构随着老化时间延长,先逐渐变大变宽,在第 11 d 时达到最大,此时板状晶体长 400~500 nm,宽 100~150 nm,之后又逐渐变窄变小,25 d 之后板状形貌基本消失。

## 2.3 铁胶膜表面铁含量的分析

图 6 显示不同温度下合成的石英砂铁胶膜中的铁含量介于 2.0~8.5 mg Fe/g 之间,温度为 30°C 时铁含量最低,随着温度的升高,铁胶膜的铁含量逐渐增加,各处理间差异显著( $P < 0.05$ )。在 70°C 时达到最大,此时铁含量约为 8.5 mg Fe/g,之后铁含量又有一定程度的降低,90°C 时铁含量约为 6.5 mg Fe/g。铁胶膜的铁含量从 30°C 增加到 90°C 呈先增加后减少的变化趋势,在 70°C 左右时达到最大,这可能是因为铁胶膜中针铁矿在较低温度形成速度较慢,与石英砂结合较弱,随着温度逐渐升高,针铁矿形成速度逐渐加快且与石英砂结合较好,使得铁含量逐渐增加。但当温度为 90°C 时,由于此时针铁矿的晶体较大(图 4d),与石英砂接触的有效面积减少,结合力逐渐减弱,使得铁胶膜中铁含量又呈现出下降的趋势。

由图 7 可见,不同老化时间下合成的石英砂铁胶膜中的铁含量介于 6.30~9.30 mg Fe/g 之间,随着老化时间的延长,铁含量呈先上升后下降的趋

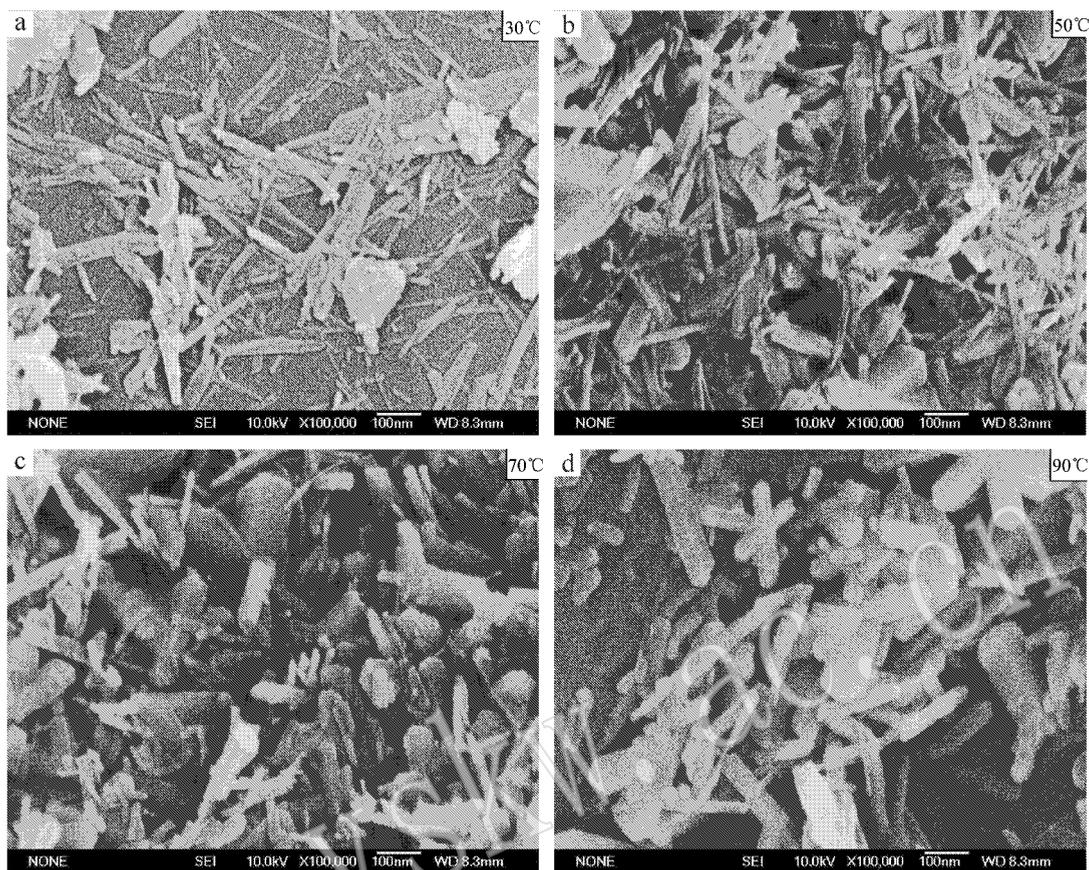


图 4 不同温度下石英砂表面铁胶膜的 SEM 图片(初始 pH 值 7,  $R = 0.1$ )

Fig. 4 SEM images of iron cutans coated on sands in the synthetic systems at initial pH 7 and  $R = 0.1$  at different temperatures

势。在老化初始阶段,铁含量呈增加趋势,在 18 d 时铁含量达到最大值  $9.20 \text{ mg Fe/g}$ ,在 18 d 到 25 d 之间时铁含量处于一种相对稳定的状态,25 d 后又呈现出逐渐下降的趋势( $P < 0.05$ )。结合不同老化时间的电镜图像(图 5)可知,在铁胶膜形成的初始阶段,体系中针铁矿逐渐增多并变大,与石英砂结合程度逐渐增强,从而使得石英砂表面的铁含量逐渐变大,老化 18 d 左右时,体系中的针铁矿为均一的针状形貌,此时针铁矿含量较高且形貌较大,故石英砂表面铁胶膜中铁含量较高,25 d 之后,针铁矿可能呈现出溶解再结晶趋势,从而使石英砂表面针铁矿逐渐变小变细,胶膜铁含量也随之逐渐下降。

#### 2.4 铁胶膜合成过程中 pH 值的变化

由图 8 可见,在不同温度下,体系老化 25 d 后的 pH 值( $\text{pH}_{25\text{d}}$ )相对初始 pH 值都有很大程度的降低。温度为  $30^\circ\text{C}$  时, $\text{pH}_{25\text{d}}$  为 3.4 左右;随着温度升高, $\text{pH}_{25\text{d}}$  呈逐渐下降趋势;当温度为  $90^\circ\text{C}$  时, $\text{pH}_{25\text{d}}$  下降到 2.5 左右。由此可见,铁胶膜合成过程中温度具

有很重要的影响作用,在一定范围内,温度升高时更有利于针铁矿的老化脱氢,使体系  $\text{pH}_{25\text{d}}$  更低,从而使针铁矿的老化更彻底,结晶度更好。从其电镜图像上也可以很明显地看到针铁矿形貌的变化情况(图 4)。有文献报道当合成体系温度高于  $90^\circ\text{C}$  时形成的铁氧化物主要为赤铁矿(Liu *et al.*, 2007),可见温度对矿物类型的变化也有一定的影响。由上可知,在供试温度范围内适当升高温度有利于石英砂表面针铁矿胶膜的形成。

在初始 pH 值为 7、铁摩尔比  $R$  为 0.1 时,反应的前 4 d 体系 pH 值由 7.0 迅速下降到 3.2 左右(图 9),第 4 d 到第 18 d 体系 pH 值缓慢降至 3.0,18 d 以后体系 pH 值趋于稳定,随着老化时间的增加,体系的 pH 值呈现出先急剧下降然后缓慢降低、最后趋于稳定的变化趋势。这说明铁胶膜合成过程中 pH 值的下降过程主要集中在合成的初始阶段(前 4 d),之后就基本趋于稳定,可能由于前 4 d 时老化体系处于  $60^\circ\text{C}$  的条件下,针铁矿老化脱氢程度较剧烈,而在

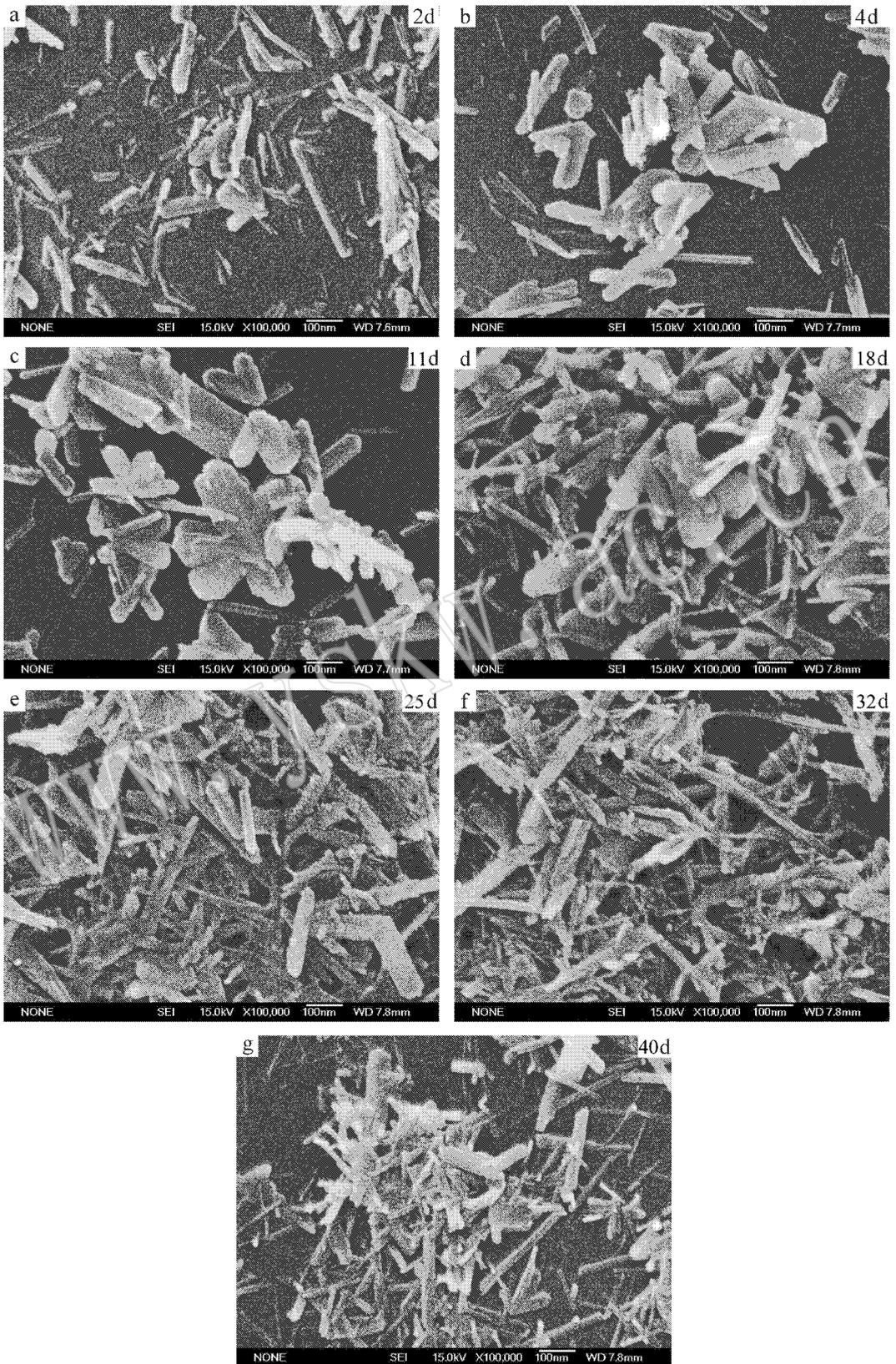


图 5 不同老化时间下石英砂表面铁胶膜的 SEM 图像(初始 pH 值 7,  $R=0.1$   $60^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 5 SEM images of iron cutans coated on sands in the synthetic systems at initial pH 7,  $R=0.1$  and  $60^{\circ}\text{C}$  in different aging time spans

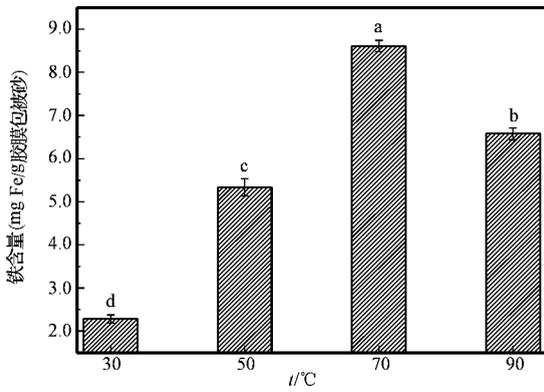


图 6 不同温度下铁胶膜中铁的含量  
(初始 pH 值 7,  $R$  0.1, 老化 25 d)

Fig. 6 Content of iron in cutans coated on sands at initial pH 7,  $R$  0.1 with 25 d aging time at different temperatures

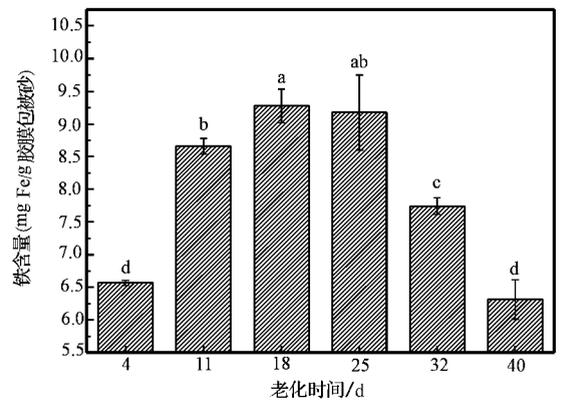


图 7 不同老化时间下铁胶膜中铁的含量  
(初始 pH 值 7,  $R$  0.1, 60 °C)

Fig. 7 Content of iron in cutans coated on sands at initial pH 7,  $R$  0.1 and 60 °C in different aging time spans

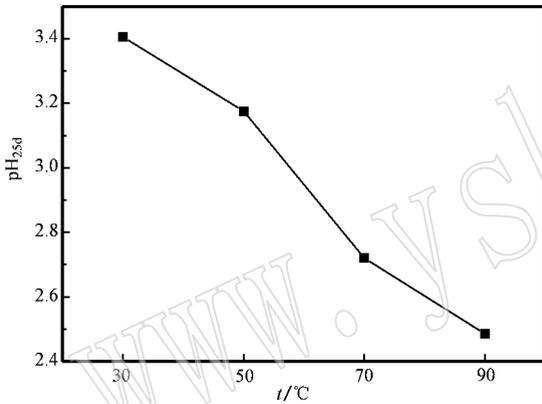


图 8 不同温度下合成体系的  $pH_{25d}$   
(初始 pH 值 7,  $R$  0.1, 老化 25 d)

Fig. 8  $pH_{25d}$  change with temperature in the synthetic system at initial pH 7,  $R$  0.1 and 25 d aging time

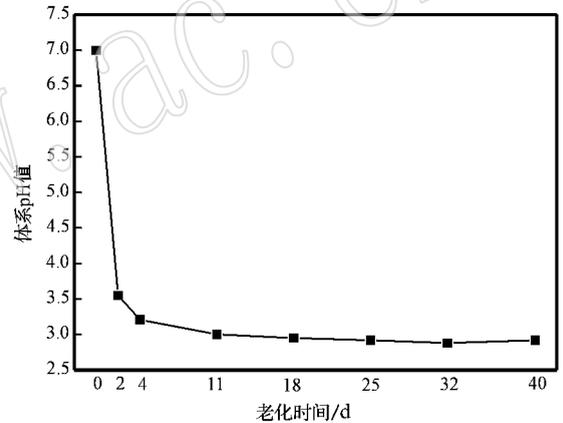


图 9 合成体系 pH 值随老化时间的变化  
(初始 pH 值 7,  $R$  0.1, 60 °C)

Fig. 9 pH change with aging time in the synthetic system at initial pH 7,  $R$  0.1 and 60 °C

室温下老化时脱氢过程较平缓,直至针铁矿结晶基本完成后,体系 pH 值趋于稳定。

### 3 讨论

本研究结果表明,在不同老化温度下合成的铁胶膜中,针铁矿的 XRD 峰强度差异明显(图 4)。前人有研究显示,在从水铁矿合成针铁矿的实验过程中,随着温度由 4 °C 逐渐增加到 90 °C,针铁矿的晶形越来越大(Schwertmann *et al.*, 1985),这与本实验中现象一致。这是因为针铁矿在温度较高时聚集较快,在相同的老化时间下,其晶形会较低温时变大(Lo *et al.*, 1994; Burlison and Penn, 2006; Liu *et*

*al.*, 2007)。除温度对晶形的影响之外,温度对体系 pH 值的影响也是不容忽视的。本文实验中随着老化温度的升高,25 d 时体系的 pH 值降得更低(图 8),因为水铁矿形成针铁矿是一个老化脱氢的过程,在高温时此过程进行的较快,使体系 pH 值迅速下降。

在老化时间的影响实验中,25 d 之后针铁矿又逐渐变为细小的针状晶形(图 5g),且 XRD 图谱中针铁矿的衍射峰强度也有一定程度的降低(图 3),结合其对应的 pH 值变化情况(图 9)可知,体系 pH 值在合成的初始阶段迅速下降到 3.2 左右,之后缓慢下降并最终稳定在 3.0 以下,这可能是因为在胶膜中针铁矿在长时间的低 pH 值下发生了溶解再结晶作用,

从而使得老化 25 d 之后其晶形呈逐渐变小的趋势。

在不同温度的处理中,70℃ 时铁含量达到最高的 8.50 mg Fe/g;在不同老化时间的处理中,18 d 左右时的铁含量达到最高的 9.20 mg Fe/g。分析其原因,可能是在合成的初始阶段,体系中形成的针铁矿量不多,与石英砂结合形成胶膜的铁的含量较少。随着老化时间的增加,针铁矿的含量增多且晶形变大,石英砂表面铁含量也逐渐增多;当针铁矿的晶形过大时,其与石英砂结合的有效面积减少,使铁胶膜与石英砂结合不牢固从而使铁含量降低。此外当老化时间太长时针铁矿会部分溶解重结晶,回到与合成初始阶段相似的阶段,体系中针铁矿含量的减少会使胶膜铁含量降低。因此,在供试的老化温度为 70℃、老化时间为 18 d 左右时,形成的铁胶膜应该最厚,并与石英砂结合的最好。根据这一结果推测在铁胶膜合成过程中,针铁矿的晶形大小存在一个最佳尺寸范围(长 100~300 nm,宽 20~100 nm)。

## 4 结论

研究表明,在供试老化温度不同的条件下,温度升高使胶膜中针铁矿的结晶度呈增强的趋势,在 70℃ 时形成铁胶膜的铁含量最高;随着老化时间的延长,胶膜中针铁矿的结晶度先增强后减弱,在 18 d 胶膜中针铁矿的结晶度和铁含量最高。可见在供试条件下,老化温度和老化时间共同影响石英砂表面针铁矿胶膜的形成和包被状况。

## References

An Zhisheng and Wei Lanying. 1979. The character and formative cause of deposited iron clay[J]. Chinese Sci. Bull., 24(8): 356~359 (in Chinese).

Boujelben N, Bouzid J, Elouear Z, et al. 2008. Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 151(1): 103~110.

Brewer R. 1976. Fabric and Mineral Analysis of Soil[M]. New York: Krieger Publishing Company, 205~233.

Burleson D J and Penn R L. 2006. Two-step growth of goethite from ferrihydrite[J]. Journal of Surfaces and Colloids, 22(1): 402~409.

Chang Fangfang, Qu Jiuhui, Liu Ruiping, et al. 2006. Preparation of Fe-Mn bimetal oxide adsorbent and its adsorption characteristics of arsenic[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(11): 1769~1774

(in Chinese).

Chang Y Y, Song K H and Yang J K. 2008. Removal of As(III) in a column reactor packed with iron-coated sand and manganese-coated sand[J]. Journal of hazardous materials, 150(3): 565~572.

Gong Zitong, Zhang Ganlin and Chen Zhicheng. 2007. Pedogenesis and Soil Taxonomy[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).

Huang L, Hong J, Tan W, et al. 2008. Characteristics of micromorphology and element distribution of iron-manganese cutans in typical soils of subtropical China[J]. Geoderma, 146(1~2): 40~47.

Huang L, Liu F, Wang M K, et al. 2011. Factors influencing the elemental distribution in iron-manganese cutans of three subtropical soil[J]. Soil Science, 176(1): 48~56.

Huang L, Tan W, Liu F, et al. 2007. Composition and transformation of 1.4 nm minerals in cutan and matrix of Alfisols in Central China[J]. J. Soil Sediment, 7(4): 240~246.

Kaal J, Nierop K and Verstraten J M. 2005. Retention of tannic acid and condensed tannin by Fe-oxide-coated quartz sand[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 287(1): 72~79.

Liu F, Gilkes R J, Hart R D, et al. 2002. Differences in potassium forms between cutans and adjacent soil matrix in a Grey Clay Soil[J]. Geoderma, 106(3~4): 289~303.

Liu H, Guo H, Li P, et al. 2009. Transformation from  $\delta$ -FeOOH to hematite in the presence of trace Fe(II)[J]. J. Phys. Chem. Solids, 70(1): 186~191.

Liu H, Li P, Zhu M, et al. 2007a. Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite[J]. J. Solid State Chem., 180(7): 2121~2128.

Liu H, Wei Y and Sun Y H. 2005. The formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalyst[J]. J. Mol. Catal. A Chem., 226(1): 135~140.

Lo S L, Shiu S H, Lin C F, et al. 1994. Adsorption of metals on oxides formed from Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> and Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solutions[J]. Environmental Geochemistry and Health (United Kingdom), (17): 89~99.

Lu Anhuai. 1999. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, water and air[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 18(4): 292~300 (in Chinese with English abstract).

Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self-purification of inorganic minerals[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 371~381 (in Chinese with English abstract).

Manceau A, Lanson M and Geoffroy N. 2007. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(1): 95~128.

Rusch B, Hanna K and Humbert B. 2010. Coating of quartz silica with

- iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases[J]. *Colloid Surface A*, 35(2~3): 172~180.
- Schwertmann D, Cambier P and Murad E. 1985. Properties of goethites of varying crystallinity[J]. *Clays and Clay Minerals*, 33(5): 369~378.
- Seyama H, Tani Y, Miyata N, *et al.* 2008. Characterization of pebble surfaces coated with biogenic manganese oxides by SIMS, XPS and SEM[J]. *Applied Surface Science*, 255(4): 1509~1511.
- Skinner H C, Fitzpatrick R W and Tate R L. 1994. Biomineralization processes of iron and manganese-modern and ancient environments [J]. *Soil Sci.*, 157(4): 263.
- Wehrli B, Sulzberger B and Stumm W. 1989. Redox processes catalyzed by hydrous oxide surfaces[J]. *Chem. Geol.*, 78(3~4): 167~179.
- Wei Shiyong, Liu Fan, Tan Wenfeng, *et al.* 2011. Microstructure of goethite-kaolinite dyad and mechanism of its formation[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 48(2): 320~329 (in Chinese with English abstract).
- Wei Shiyong, Liu Qian, Liu Fan, *et al.* 2010. Formation and transformation of iron oxide-kaolinite association in the presence of Fe(II) ions[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 47(6): 1134~1143 (in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai, Lu Yanli, Du Juan, *et al.* 2007. The effects of mineral surfaces in red soils upon the sorption of naphthalene by humic[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(6): 539~543 (in Chinese with English abstract).
- Zeng L. 2003. A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal[J]. *Water Res.*, 37(18): 4351~4358.

## 附中文参考文献

- 安芷生, 魏兰英. 1979. 淀积铁质粘粒胶膜及其成因意义[J]. *科学通报*, 24(8): 356~359.
- 常方方, 曲久辉, 刘锐平, 等. 2006. 铁锰复合氧化物的制备及其吸附除砷性能[J]. *环境科学学报*, 26(11): 1769~1774.
- 龚子同, 张甘霖, 陈志诚. 2007. 土壤发生与系统分类[M]. 北京: 科学出版社.
- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用[J]. *岩石矿物学杂志*, 18(4): 292~300.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~381.
- 魏世勇, 刘 茜, 刘 凡, 等. 2010. Fe(II)存在条件下氧化铁-高岭石复合物的形成与转化[J]. *土壤学报*, 47(6): 1134~1143.
- 魏世勇, 刘 凡, 谭文峰, 等. 2011. 针铁矿-高岭石二元体的微观结构与形成机制[J]. *土壤学报*, 48(2): 320~329.
- 吴宏海, 卢燕莉, 杜 鹃, 等. 2007. 红壤中矿物表面对腐殖质吸附萘的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(6): 539~543.