

·环境矿物学·

# 不同晶型羟基氧化铁(FeOOH)的形成及其在吸附去除 Cr(VI)上的作用

熊慧欣, 周立祥

(南京农业大学 资源与环境科学学院 环境工程系, 江苏 南京 210095)

**摘要:** 羟基氧化铁(FeOOH)广泛存在于土壤、水体沉积物和矿山废水等环境介质中, 通常以针铁矿、四方纤铁矿和纤铁矿等多种同质多像体形式存在。羟基氧化铁因具有稳定的化学性质、较高的比表面积和细微的颗粒结构, 在重金属治理中被日益重视。由于矿物的环境功能与所形成矿物的性质如矿相、颗粒形貌及大小和结构界面特性密切相关, 而矿物的这些性质又与其合成方法、条件密不可分, 故本文介绍了羟基氧化铁的种类、结构组成、矿相稳定性及转化, 重点对羟基氧化铁形成、制备方法或途径(水解沉淀、化学氧化、生物氧化与生物矿化和凝胶网络法等)及反应物和反应条件(铁盐种类、沉淀剂、pH 值、温度、阴阳离子调节剂和表面活性剂等)对矿物产物性质的影响进行了综述, 同时, 对不同晶型羟基氧化铁在吸附去除重金属 Cr(VI)上的作用的相关研究进行了概述。

**关键词:** 羟基氧化铁; 针铁矿; 四方纤铁矿; 纤铁矿; 形成; Cr(VI)

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)06-0559-08

## Synthesis of iron oxyhydroxides of different crystal forms and their roles in adsorption and removal of Cr(VI) from aqueous solutions

XIONG Hui-xin and ZHOU Li-xiang

(Department of Environmental Engineering, College of Resources and Environmental Sciences,  
Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** Iron oxyhydroxides (FeOOH), as a mineral material and a group of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -FeOOH polymorphs, are commonly existent in some soils, sediments, and acid mine drainage environments. They can remove heavy metals from contaminated environments by such means as coprecipitation, ions exchange and adsorption. Thus, iron oxyhydroxides are usually applied in adsorption and removal of heavy metals from contaminated water because they have stable chemical properties, relatively large specific surface areas and fine particle structures. In this paper, the type, structure, composition, and mineral phase transformation of iron oxyhydroxides are discussed in detail. This paper gives a review on the synthetic methods for iron oxyhydroxides, which include ferric hydrolysis and neutralization, ferrous oxidation by air, ferrous biooxidation and biomineralization and gel-network precipitation means. Some factors affecting the formation of oxyhydroxides are also dealt with. The roles of various crystalline iron oxyhydroxides in the chromium removal from contaminated environments are summarized in the end of this paper.

**Key words:** iron oxyhydroxides; goethite; akaganeite; lepidocrocite; formation; Cr(VI)

收稿日期: 2008-05-23; 修订日期: 2008-08-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20677028); 国家 863 计划资助项目(2006AA06Z314)

作者简介: 熊慧欣(1976-), 女, 博士研究生, 主要从事环境材料与环境化学研究, E-mail: huixinx@163.com; 通讯作者: 周立祥, 教授, 博士生导师, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn.

自然环境中,铁氧化物无处不在,它包括铁的氢氧化物(即羟基氧化铁)和铁的氧化物。其中,羟基氧化铁在工业应用中,是合成磁性材料磁铁矿、磁赤铁和赤铁矿的前驱体(Morales *et al.*, 1992),也是金属表面腐蚀产物铁锈的主要成分(Huang and Zhang, 2005)。金属表面形成的腐蚀层因金属材料的组成、用途、所处环境和暴露时间不同,铁矿物矿相组成也不同,通常包括针铁矿、纤铁矿和四方纤铁矿等。此外,在海洋环境中,羟基氧化铁也广泛存在于海贝(Chiton)的牙齿中(Lee *et al.*, 2000),由贝牙的背面至正面,依次形成水铁矿、磁铁矿和纤铁矿薄层,牙齿的中心区主要为褐铁矿(limonite)或磷灰石(apatite)。羟基氧化铁同时也是土壤、沉积物和水体的主要成分,它们具有稳定的理化性质和较高的比表面积,对自然环境介质中的污染物起着重要的净化作用(Fortin and Langley, 2005; 周顺桂等, 2007),因此,羟基氧化铁在环境治理与修复研究领域的应用日益受到重视。在充分了解自然界中钢材腐蚀层和海洋生物钙质层中铁氧化物各矿物矿相形成、转化及稳定性的基础上,可将其矿物形成机理合理应用于铁矿物环境材料的制备,以获得具有良好应用

前景的有效吸附剂,应用于治理土壤和水中的重金属和其他污染物。

## 1 羟基氧化铁的特性

### 1.1 羟基氧化铁的相型及其转化

铁氧化物,亦可称为铁的(氢)氧化物,它包括铁的氢氧化物和铁的氧化物两大类铁矿物(表 1)。铁氧化物在自然界分布广泛,在环境介质和生物体内发挥着至关重要的作用,其种类繁多,相型结构及稳定性各异,彼此间存在相转化。

铁氧化物在一定条件下可发生相转化(Cornell and Schwertmann, 1991),如图 1。影响铁氧化物相转化的因素有温度、pH 值、氧化还原条件和阴阳离子调节剂等。羟基氧化铁以  $\alpha$ -FeOOH 和  $\beta$ -FeOOH 晶型较稳定, $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ -FeOOH 和  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  易转化成  $\alpha$ -FeOOH。Cl<sup>-</sup> 较丰富的环境中,Fe(III) 铁盐溶液易形成  $\beta$ -FeOOH。富含  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  时,Fe(OH)<sub>3</sub> 凝胶在低于 40℃ 分别转化成  $\alpha$ -FeOOH 相、 $\alpha$ -FeOOH 和  $\gamma$ -FeOOH 的混合相;在 40~80℃ 间均转化为另含  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合相;高于 80℃ 均转化成纯相  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

表 1 铁的(氢)氧化物

Table 1 Iron oxides and oxyhydroxides

铁的氢氧化物		铁的氧化物	
针铁矿 goethite	$\alpha$ -FeOOH	赤铁矿 hematite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
纤铁矿 lepidocrocite	$\gamma$ -FeOOH	磁铁矿 magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
四方纤铁矿 akaganéite	$\beta$ -FeOOH	磁赤铁矿 maghemite	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
施氏矿物 Schwertmannite	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	铁酸盐 wüstite	FeO
六方纤铁矿 feroxyhyte	$\delta$ -FeOOH 或 $\delta'$ -FeOOH		
水铁矿 ferrihydrite	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
纳伯尔矿 bernalite	Fe(OH) <sub>3</sub>		
绿铁矿 green rusts	$\text{Fe}_x^{\text{III}}\text{Fe}_y^{\text{II}}(\text{OH})_{2x+2y-z}(\text{A}^-)_z$ , A <sup>-</sup> 为 Cl <sup>-</sup> 或 1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		

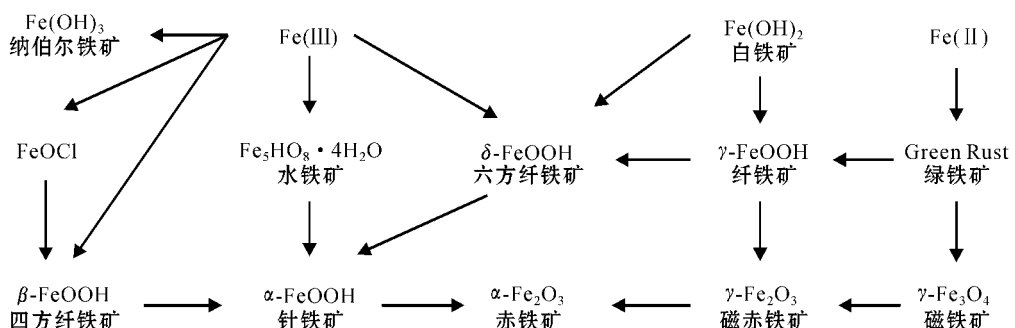


图 1 铁的(氢)氧化物的相转变过程(据 Cornell 和 Schwertmann, 1991)

Fig. 1 Phase transformation of iron oxides and oxyhydroxides (after Cornell and Schwertmann, 1991)

在近中性环境中,微量  $Fe(II)$  对  $Fe(OH)_3$  凝胶和  $FeOOH$  的相转化有促进作用,主要表现在可通过催化原矿物相溶解,并促进相转化过程发生(郭辉等, 2006)。在缺氧和还原条件下,  $Fe(II)$  可催化三价铁矿的溶解和再结晶,形成新的矿物相(Pedersen *et al.*, 2005)。  $FeSO_4$  酸性 ( $pH \leq 3$ ) 溶液形成沉淀过程中,  $Fe(II)$  和  $SO_4^{2-}$  共存时,才有  $\gamma$ - $FeOOH$  的溶解与再结晶过程发生,加入阳离子  $Ti(IV)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Ca(II)$  和  $Ni(II)$  的硫酸盐,会对  $\gamma$ - $FeOOH$  向  $\alpha$ - $FeOOH$  相转化的历程和难易产生影响,如  $Ti(IV)$  和  $Cr(III)$  有较大的溶解度,阻碍了  $\gamma$ - $FeOOH$  的溶解过程(Ishikawa *et al.*, 2005b)。

### 1.2 羟基氧化铁的组成及结构

羟基氧化铁中  $\alpha$ 、 $\gamma$ 、 $\beta$ - $FeOOH$  的形貌结构多具针状、棒状、纺锤状、片状、块状和球状等形态。 $\alpha$ - $FeOOH$  和  $\gamma$ - $FeOOH$  分别与水铝石(diaspore,  $\alpha$ - $AlOOH$ ) 和水软铝石(boehmite,  $\gamma$ - $AlOOH$ ) 有类似的晶体结构,有 4 个伸展方向,为正交晶系、斜方晶系结构。 $\alpha$ 、 $\gamma$ - $FeOOH$  单位晶胞中均包含 4 个  $FeOOH$ (Cornell and Schwertmann, 1991)。其中, $\alpha$ - $FeOOH$  的结构中阴离子按六方密堆积排列,每 1 个  $Fe^{3+}$  与其周边的阴离子构成了  $FeO_3(OH)_3$  八面体。而  $\gamma$ - $FeOOH$  为层状排列,且层与层之间以氢键连接(Post and Buchwald, 1991),见图 2。且  $\gamma$ - $FeOOH$  中的阴离子以面心立方密堆积排列,  $Fe^{3+}$  位于与  $c$  轴平行的双链  $Fe(O, OH)_6$  八面体空隙中。铁氧化物  $\alpha$ 、 $\gamma$ - $FeOOH$  的单晶骨架结构与  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  的单晶结构( $FeO_6$ ) 八面体极相似,如图 3 所示,且硅的掺入会影响  $FeOOH$  的结构,使固有  $FeO_6$  单元被扭曲,并有  $Fe-O-Si$  键形成(Kwon *et al.*, 2007)。

$\beta$ - $FeOOH$  与 hollandite( $BaMn_8O_{16}$ ) 具有相同的结构,为四方晶系结构。它包含着单斜晶胞,单位晶

胞中含有 8 个  $FeOOH$ ,与针铁矿族的同质多像体  $\alpha$ 、 $\gamma$ - $FeOOH$  不同,  $\beta$ - $FeOOH$  结构中的阴离子按体心立方密堆积排列,因此,它的密度比  $\alpha$ 、 $\gamma$ - $FeOOH$  小。 $\beta$ - $FeOOH$  中的  $Fe^{3+}$  位于八面体空隙中,结构中包含着共用边的双链八面体,与四次对称轴平行。双链和相邻链之间共用角,从而形成了一个向  $c$  轴方向延伸的三维双排八面体隧道型空穴结构,每单位晶胞中有 1 个隧道结构,隧道中只含有 1 排阴离子,阴离子可以为  $Cl^-$ 、 $F^-$ 、 $OH^-$ ,但较大的  $Br^-$  则不行(Cornell and Schwertmann, 1991)。当  $\beta$ - $FeOOH$  隧道结构中的  $Cl^-$  被完全去除时,它就转化为  $\alpha$ - $FeOOH$  或  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ 。 $\beta$ - $FeOOH$  中的氢键较弱,最短的氢键的长度也比  $H_2O$  中的氢键长得多(图 2)。

### 1.3 羟基氧化铁的表面物理化学性质

作为一种环境矿物材料,羟基氧化铁的去污效果与矿物表面的物理化学性质密切相关,而它的理化性质又与矿物吸附材料的主要形成条件如  $pH$  值和温度等及产物矿相、颗粒形貌和大小密不可分(Blesa *et al.*, 1994)。当所形成产物的颗粒尺寸越细小,其表面吸附位点就越多,利于对污染物的吸附去除。通常,铁氧化物在低  $pH$  值范围内,溶液中的质子  $H^+$  与其结构中  $O^{2-}$  有极强的亲和力,铁矿物中的  $Fe^{3+}$  释放至溶液中,使其溶解度增高,去污能力增强(Hansel *et al.*, 2003)。且当铁氧化物的等电点  $pH_{PZC}$  一定时,  $pH$  值还易使矿物表面电荷发生改变,影响铁矿物的表面电化学性质和还原过程,从而对铁矿物的去污效果产生相应的影响(Hansel *et al.*, 2003)。再者,在铁矿物形成过程中,可能会有少量  $Fe(II)$  被吸附在矿物表面(Cornell and Schwertmann, 1991),  $Fe(II)$  易与反应溶液中的污染重金属  $Cr(VI)$  和  $As(V)$  等发生氧化-还原反应,利于重金属的去除。此外,羟基氧化铁的界面反应类型及其与

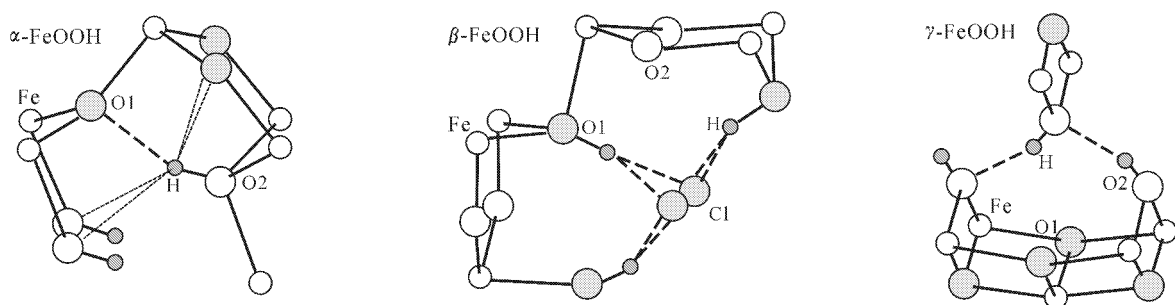


图 2 含  $H^+$  的羟基氧化铁( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ - $FeOOH$ )晶体结构(据 Post 和 Buchwald, 1991)

Fig. 2 Crystal structures of iron oxyhydroxides ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ - $FeOOH$ ) with  $H^+$  bonds(after Post and Buchwald, 1991)

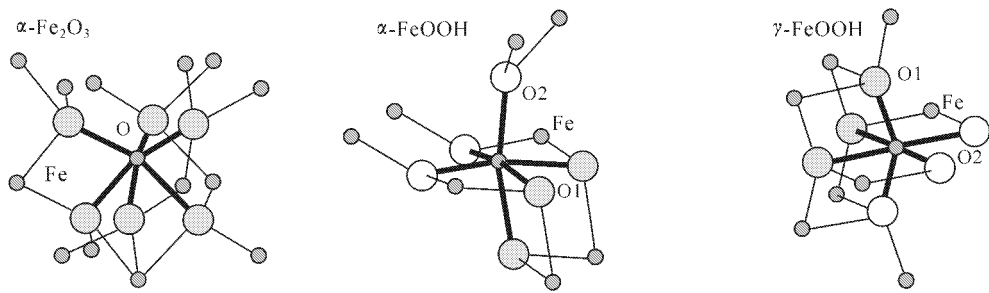


图 3 铁的(氢)氧化物  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\alpha, \gamma\text{-FeOOH}$  的单晶结构图(据 Kwon 等, 2007)

Fig. 3 Crystal structures of iron oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and oxyhydroxides ( $\alpha, \gamma\text{-FeOOH}$ ) (after Kwon *et al.*, 2007)

水溶液中污染物的相互作用力也是决定羟基氧化铁去污能力的一个重要原因,其去污能力可由污染物在不同 pH 值下的溶解性与金属氧化物羟基氧化铁的表面电荷特性决定(魏俊峰等, 2000)。

## 2 羟基氧化铁的制备及形成条件

### 2.1 羟基氧化铁的化学制备及影响因素

铁矿物的化学制备方法通常有沉淀法(酸性或碱性条件下)、水解法、亚铁氧化法和水热法等。在制备羟基氧化铁的化学反应过程中,反应物铁盐的种类和浓度、沉淀剂种类、反应条件(如 pH 值、时间、温度、搅拌速度和酸碱度等)、离子调节剂和表面活性剂的添加均会影响矿物产物的矿相、晶型、结构组成、颗粒形貌和大小。此外,铁矿物形成过程中的反应机理不同,所得产物也不同。

#### 2.1.1 反应物种类、浓度及反应条件

反应铁盐和沉淀剂的种类和浓度对形成产物羟基氧化铁的矿相和形貌影响较大(Bakoyannakis *et al.*, 2003; Music *et al.*, 2003; 张霞等, 2004)。室温下,以 NaOH、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和  $(\text{NH}_2)\text{COONH}_4$  溶液为沉淀剂的中性或弱碱性铁溶液中,  $\text{FeCl}_3$  溶液中可形成  $\beta\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中可形成  $\alpha\text{-FeOOH}$ 。上述铁盐溶液与氨水反应只能得到  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体。亚铁盐溶液  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeSO}_4$  在氧化条件下可制得  $\text{FeOOH}$  ( $\text{Fe}(\text{II})$  铁盐在滴加 NaOH 溶液并通气氧化过程中,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$  初始浓度不同,氧化所得沉淀可为  $\beta\text{-FeOOH}$ (含  $\text{Cl}^-$  丰富环境中)、 $\gamma\text{-FeOOH}$  和  $\alpha\text{-FeOOH}$ 。

反应条件如温度、pH 值、时间、搅拌速度和酸碱度等亦会对产物的晶型及形貌产生一定影响。在某

种晶型形成所在温度范围内,反应温度对产物晶型和形貌没有明显影响,主要影响产物粒子形成速度和粒子粒径大小;而在常温条件下, pH 值通常是决定矿物晶型的主要因素之一;当无矿相转化时,反应时间不会影响产物晶型及形貌,但反应时间相对延长,粒子粒径增大,搅拌速度对产物晶型和粒子大小几乎不产生影响,但对粒子形貌与均匀度有所影响,搅拌速度越高,生成粒子均匀度越差(张霞等, 2004)。其中,温度和 pH 值是决定  $\text{FeOOH}$  晶型的主要因素。如  $60^\circ\text{C}$  下,反应溶液中  $\text{Fe}^{2+}/\text{OH}^- = 3$  时,产物为纯相  $\alpha\text{-FeOOH}$ ;室温下, pH 值 6~8 范围内,  $\text{Fe}^{2+}$  溶液可形成  $\alpha\text{-FeOOH}$  和  $\gamma\text{-FeOOH}$  混合相产物, pH 值 8~14 条件下形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Morales *et al.*, 1992)。铁盐水解反应制备  $\beta\text{-FeOOH}$  时,反应条件发生微小改变都会影响粒子的形貌、结构、颗粒尺寸及分散性,通过控制  $\text{FeCl}_3$  溶液水解反应中铁盐起始浓度和陈化温度,分别可得到棒状、针形、纺锤形和球形状  $\beta\text{-FeOOH}$ (Music *et al.*, 1995, 2003; Refait and Genin, 1997; Remazeilles and Refait, 2007)。  $\text{FeCl}_3$  溶液加 HCl 水解反应中, HCl 浓度和反应时间对形成产物矿相种类及组成影响较大(Music *et al.*, 2004), 1~3 d, 0.1 M  $\text{FeCl}_3 + 0.01$  M HCl 反应得到纯  $\beta\text{-FeOOH}$ , HCl 浓度位于 0.005~0.01 M 间反应,除  $\beta\text{-FeOOH}$  外,还有少量  $\alpha\text{-FeOOH}$  生成; 35 d 后,各反应主要生成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

#### 2.1.2 阴、阳离子调节剂和表面活性剂

阴离子和阳离子调节剂可改变亚铁氧化成高铁的历程,并可调节最终高铁盐矿物产物粒子的形态、结晶程度与结构,或合成有选择性表面的吸附材料(张霞等, 2004)。  $\text{FeCl}_2$  氧化和  $\text{FeCl}_3$  溶液水解制备  $\beta\text{-FeOOH}$  过程中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  其中,阴离子  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  在上述水解

过程中均参与了沉淀的形成,使产物结晶度降低;少量 $\text{SiO}_3^{2-}$ 在 $\text{FeCl}_3$ 溶液水解中会促进产物结晶生长; $\text{NO}_3^-$ 的影响甚微(Ishikawa *et al.*, 2005a)。在 $\text{FeCl}_3$ 溶液水解制备 $\beta\text{-FeOOH}$ 和 $\text{FeSO}_4$ 空气氧化形成 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 过程中,加入 $\text{Ti(IV)}$ 、 $\text{Cr(III)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 和 $\text{Ni(II)}$ 的硫酸盐(Ishikawa *et al.*, 2002),其中, $\text{Ti(IV)}$ 参与并促进了 $\beta\text{-FeOOH}$ 矿物的形成与生长,其余阳离子无明显影响; $\text{Ti(IV)}$ 对 $\gamma\text{-FeOOH}$ 结晶度和颗粒尺寸均未产生影响, $\text{Cr(III)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 和 $\text{Ni(II)}$ 会降低 $\gamma\text{-FeOOH}$ 结晶度,减小颗粒粒径;所有阳离子皆促进了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒结晶与生长。

小分子有机盐(如柠檬酸盐和草酸盐等)通过配位或螯合机制与铁氧化物会发生共沉淀作用,而大分子有机聚合物与铁氧化物间共沉淀作用更明显(Hug and Bahnemann, 2006; Refait *et al.*, 2007)。表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)可使沉淀产物颗粒明显变小,粒径分布变窄,均匀度增加(孙振亚等, 2006)。加入环氧氯丙烷,可使 $\beta\text{-FeOOH}$ 的颗粒尺寸变小(谢玉群, 1999)。加入带正电荷的十六烷基氯化钠(Sodium Cetylpyridinium Chloride, 简称CPCl)非离子性表面活性剂Brij 56 [C16EO10] (PEO)和带负电荷的十二烷基硫酸钠(Sodium Dodecylsulfonate, 简称SDS),可制得中孔纳米材料 $\beta\text{-FeOOH}$ ,加SDS反应中还有黄铁矾生成(Yuan and Su, 2003; Yuan *et al.*, 2004)。

## 2.2 生物矿化作用与羟基氧化铁环境生物矿物材料的形成

生物成矿作用可分为生物诱导作用(induced biomineralization)和生物控制作用(controlled biomineralization)。前者是指生物的生命活动与周围环境相互作用而引起的矿化作用,后者是指由生物的生命活动引起,并在生物控制下有机物质的成矿作用(戴永定等, 1994)。在生物矿化作用(一定条件下,存在于生物体不同部位的各种成矿作用方式)及有机物质影响下,经历了成核、生长和相变等过程,并受到生物的化学、空间和结构控制,形成取向附生的生物矿物集合体(戴永定等, 1994),为生物矿物材料,如表生环境中的羟基氧化铁等铁矿物的形成就是有丰富的铁细菌参与了生物矿化过程(Pedersen *et al.*, 2005; Fortin and Langley, 2005)。生物矿物材料因表面的吸附、孔道的过滤性和矿物层间的离子交换等作用,在环境净化中可作矿物吸附剂、过滤剂(或分子筛)、交换剂和添加剂等(鲁安

怀, 1999, 2001),故是倍受关注的环境矿物材料之一。生物矿物材料不仅受热力学因素(如温度、压力、浓度、pH值和Eh值)以及动力学因素(如成核、结晶和相变等)的控制,而且也受生物学因素在空间、构造和化学上的控制(黄江波等, 2006)。如嘉利翁氏菌(*Gallionella.*)和纤发菌(*Leptothrix.*)细胞表面突出的细丝状聚合物海藻胶质(alginate)酸性多糖可作为空间定位的模板,诱导和调控 $\beta\text{-FeOOH}$ 形成,即 $\text{Fe}^{2+}$ 在细胞表面或细胞附近被氧化为 $\text{Fe(OH)}^+$ 、 $\text{Fe(OH)}^+$ 与海藻胶质作用脱去1个 $\text{H}^+$ 生成 $\text{FeOOH}$ 沉积物(Banfield *et al.*, 2000)。化能自养菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)可以通过氧化 $\text{Fe(II)}$ 为 $\text{Fe(III)}$ 盐获得自身生长所需的能源物质,在其代谢过程中形成的二次高铁矿如黄钾铁矾、施氏矿物、针铁矿等(Fortin and Langley, 2005; 周顺桂等, 2007)。经生物矿化作用还可形成四方纤铁矿和纤铁矿等铁矿物(Karathanasis and Thompson, 1995; Banfield *et al.*, 2000),它们均是较好的环境生物矿物材料。

## 2.3 凝胶网格沉淀法与羟基氧化铁纳米微粒的制备

通常在羟基氧化铁的化学制备过程中,也可借鉴生物矿化作用机理,加入大分子有机物质来改变矿物的晶型、颗粒形貌与大小,以获得纳米级环境矿物材料。许多环境矿物材料正因具有纳米结构和较大的比表面积,在环境治理与修复中日益受到重视。因此,可通过在铁的(氢)氧化物形成过程中引入反应介质如生物有机体、生物大分子和高分子有机物来阻止生成沉淀物的聚集或团聚,以获得纳米结晶颗粒(Yuan and Su, 2003; Nesterova *et al.*, 2003)。基于生物在矿物形成过程中的界面作用,利用各种有机大分子物质进行仿生纳米材料制备已成为国内外研究的热点。其中,用于制备仿生纳米材料的凝胶网格沉淀法,它是利用凝胶所形成的空间三维结构,将金属离子固定,然后利用胶体的吸水特性,将含有阴离子沉淀剂的溶液吸收至胶体中以完成共沉淀过程,该方法通常多用于磁性、荧光和光催化金属氧化物材料等的制备(周建国等, 2005; 刘国光等, 2006)。凝胶网格沉淀法制备的沉淀产物具有化学组分均一、微粒粒径小、不易聚集或团聚等优点(沈钟等, 1997),故也可借助该法以制备化学组分均一的纳米级环境矿物材料羟基氧化铁,应用于环境污染物的治理。

### 3 不同晶型羟基氧化铁在吸附去除 Cr( VI )上的作用

重金属铬污染主要来源于采矿、电镀、能源、电子、皮革等工业废水,上述废水通常含 Cr( III )和 Cr( VI ),如未经处理排入环境中,易引起地表水和地下水的铬污染,其中, Cr( VI )毒性极强,易对环境和人体健康产生危害( Nordstrom, 2002 )。目前,利用生物和非金属矿物(铝硅酸盐矿物、碳酸盐矿物和铁的氢氧化物等)去除重金属是研究者们关注的热点。它们可通过沉淀、离子交换和吸附等作用,有效去除环境介质中的污染金属。与传统方法如化学沉淀、渗透膜、离子交换、活性炭吸附、共沉淀及吸附等相比,生物法和非金属矿物处理低浓度的重金属废水及地下水时有明显优势,处理能耗小、成本低、不易产生二次污染。

矿物表面与水界面间发生的化学反应有溶解-沉淀、水解、聚合、电子转移、离子交换和吸附等,其中,吸附在矿物表面作用过程中起着极为重要的作用(魏俊峰等, 2000)。广泛存在于矿山废水、土壤和底泥沉积物中的不同晶型羟基氧化铁可富集有毒元素( Nesterova *et al.*, 2003 )。环境介质溶液中的 Cr( VI )可通过吸附作用等吸持在羟基氧化铁表面,随着 pH 值的升高, Cr( VI )在羟基氧化铁表面的吸附能力下降,主要是由羟基氧化铁表面的羟基质子化和 Cr( VI )的含氧基团水解所造成的( Selim *et al.*, 1989 )。通常,重金属 Cr( VI )与羟基氧化铁的表面复合存在外层复合和内层复合两种模式。Cr( VI )与羟基氧化铁的内层复合时的生物有效性,比外层复合时小得多,但分光镜技术研究表明,铬酸根与针铁矿即使以内层复合形式结合时,铬酸根在环境中的迁移能力也相当强( Hsia *et al.*, 1993 )。铬酸根活性的提高主要是因为自然环境中存在各种水溶性无机和有机基团配位体如硫酸根、碳酸根、硅酸根和富里酸等,它们与 Cr( VI )竞争矿物表面的吸附位点( Stollenwerk and Grove, 1985; Mesuere and Fish, 1992; Garman *et al.*, 2004 )。如针铁矿和四方纤铁矿对  $\text{HPO}_4^{2-}$  的吸附能力较强,在含阳离子和阴离子丰富的海水( pH 8 )中,低结晶度针铁矿与四方纤铁矿对阴离子的选择吸附顺序分别为  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^- < \text{CO}_3^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-}$ , 明显,这两种吸附剂对  $\text{HPO}_4^{2-}$  都有较强的

选择性( Chitrakar *et al.*, 2006 )。正因为羟基氧化铁对  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  有较强的吸附能力,因此,在低 pH 值 2~7 范围内,加入少量磷酸根( Cr/P = 10 ),针铁矿对 Cr( VI )的吸附就会受到抑制,因为磷酸根会竞争表面吸附位,使 Cr( VI )解吸出来;同时,在低 pH 值 2~6 范围内及光照条件下, Cr( VI )可在针铁矿催化作用下被有机化合物 HEDTA 还原,形成 Fe( III )-HEDTA 络合物,减少了 Cr( VI )与针铁矿的结合位点( Tzou *et al.*, 2003 )。

### 4 不同晶型羟基氧化铁在 Cr( VI )污染水治理中的应用前景

在充分了解羟基氧化铁吸附 Cr( VI )的机理和影响其吸附能力的各因素的基础上,许多研究者们通过加入金属离子、含氧酸根离子和表面活性剂等以改变羟基氧化铁的表面结构性质,提高其对污染物的去除效果。如针铁矿和 Mn 取代针铁矿对 Cr( VI )吸附反应中,取代的 Mn 适量时, Mn 取代针铁矿对 Cr( VI )的吸附量高于针铁矿,这主要是因为 Mn 的取代使针铁矿比表面积增加,但取代 Mn 量过高时,不利于针铁矿对 Cr( VI )的吸附,其原因是针铁矿表面的零净质子电荷点(  $\text{pH}_{\text{PZNPC}}$  )值将降低,使净负电荷增加,另外, Cr( VI )与针铁矿之间发生氧化还原反应,随着 Mn 含量的增加,溶液中 Cr( VI )含量明显下降( Wu *et al.*, 2007 )。针铁矿与藻酸盐组成的复合材料吸附 Cr( VI )和 Cr( III )时,在 pH 值 2~4 范围内,对 Cr( VI )的吸附略下降,而对 Cr( III )吸附急剧增加,随着复合材料混合程度增高、颗粒尺寸减少和吸附剂浓度的提高, Cr( VI )和 Cr( III )吸附量均增大,且已吸附 Cr 的该材料可 100% 再生和多次循环利用( Lazaridis and Charalambous, 2005 )。成品和原位合成针铁矿与生物表面活性剂(为浮选剂)共同作用,可更经济高效去除水体( pH 值 4~7 )中 Cr( VI )和  $\text{Zn}^{2+}$  等重金属( Zouboulis *et al.*, 2003 )。此外,由聚丙烯酰胺胶体珠粒和针铁矿填充的流动柱体中,当铬酸根快速流过系统时,铬酸根可置换出已被吸附的硫酸根( Wendy *et al.*, 2006 )。Deliyanni 等( 2007 )研究结果表明,四方纤铁矿经表面活性剂改性后可增强对  $\text{PO}_4^{3-}$  的吸附,改性后四方纤铁矿对  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附容量由 60 mg/g 增加到 451 mg/g,此外,四方纤铁矿对 Cr( VI )的吸附容量为 80 mg/g ( Lazaridis *et al.*, 2005 )。

正由于矿物的环境功能与颗粒物的形貌结构、界面性质、合成条件和方法密切相关,故表征和比较不同方法合成的各种晶型羟基氧化铁的结构界面特性,研究其环境功能与结构特性的关系,有较强的理论与现实意义。但值得指出的是,各种结晶型羟基氧化铁,在不同合成途径下所形成的同相产物或同一方法下所得异相产物,其结构特性的差异、环境功能与结构特性的相互关系及环境条件对矿物形成、结构和功能的影响的系统报道,尚较缺乏。若能对上述问题进行详细研究,不仅可为筛选良好的环境矿物材料打好基础,还可为矿物与污染物间发生的相互作用机制提供理论依据,此外,对天然矿物的认识及其环境功能的实际应用,具有较大的指导意义。

## References

- Bakoyannakis D N, Deliyanni E A, Zouboulis A I, *et al.* 2003. Akaganéite and goethite-type nanocrystals: synthesis and characterization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 59(1): 35~42.
- Banfield J F, Welch S A, Zhang H Z, *et al.* 2000. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products [J]. *Science*, 289: 751~753.
- Blesa M A, Morando P J and Regazzoni A E. 1994. *Chemical Dissolution of Metal Oxides* [M]. CRC Press Inc, 269~308.
- Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* 2006. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganéite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298: 602~608.
- Cornell R M and Schwetmann U. 1991. *Iron Oxides in the Laboratory* [M]. New York: VCH Publishers.
- Dai Yongding and Wang Jiazhen. 1994. *Biological Mineralogy* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press (in Chinese).
- Deliyanni E A, Peleka E N and Lazaridis N K. 2007. Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite [J]. *Separation and Purification Technology*, 52: 478~486.
- Fortin D and Langley S. 2005. Formation and occurrence of biogenic iron-rich mineral [J]. *Earth-Science Reviews*, 72(1~2): 1~19.
- Garman S M, Luxton T P and Eick M J. 2004. Kinetics of chromate adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid [J]. *Journal of Environmental Quality*, 33: 1703~1708.
- Guo Hui. 2006. Study on the Catalytic Phase Transformation Mechanism of Ferric Hydroxide/Oxyhydroxides [D]. Hebei Normal University (in Chinese with English abstract).
- Hansel C M, Wielinga B W, *et al.* 2003. Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(3): 401~412.
- Hsia T, Lo S, Lin C, *et al.* 1993. Chemical and spectroscopic evidence for specific adsorption of chromate on hydrous iron-oxide [J]. *Chemosphere*, 26: 1897~1904.
- Huang Jiangbo. 2006. Study on the effect of polysaccharide and protein modulating the biomineralization of iron mineral [D]. Wuhan University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Huang Y H and Zhang T C. 2005. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous  $\text{Fe}^{2+}$  [J]. *Water Research*, 39(9): 1751~1760.
- Hug S J and Bahnmann D. 2006. Infrared spectra of oxalate, malonate and succinate adsorbed on the aqueous surface of rutile, anatase and lepidocrocite measured with in situ ATR-FTIR [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena Science and Spectroscopy of Environmentally Important Interfaces*, 150(2~3): 208~219.
- Ishikawa T, Kumagai M, Yasukawa A, *et al.* 2002. Influences of metal ions on the formation of  $\gamma$ -FeOOH and magnetite rusts [J]. *Corrosion Science*, 44(5): 1073~1086.
- Ishikawa T, Miyamoto S, Kandori K, *et al.* 2005a. Influence of anions on the formation of  $\beta$ -FeOOH rusts [J]. *Corrosion Science*, 47(10): 2510~2520.
- Ishikawa T, Takeuchi K, Kandori K, *et al.* 2005b. Transformation of  $\gamma$ -FeOOH to  $\alpha$ -FeOOH in acidic solutions containing metal ions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266(1~3): 155~159.
- Karathanasis A D and Thompson Y L. 1995. Mineralogy of iron precipitates in a constructed acid-mine drainage wetland [J]. *Soil Science Society of American Journal*, 59: 1773~1781.
- Kwon S K, Shinoda K, Suzuki S, *et al.* 2007. Influence of silicon on local structure and morphology of  $\gamma$ -FeOOH and  $\alpha$ -FeOOH particles [J]. *Corrosion Science*, 49(3): 1513~1526.
- Lazaridis N K, Bakoyannakis D N and Deliyanni E A. 2005. Chromium (VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite [J]. *Chemosphere*, 58: 65~73.
- Lazaridis N K and Charalambous Ch. 2005. Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate-goethite bead [J]. *Water Research*, 39: 4385~4396.
- Lee A P, Brooker L R, *et al.* 2000. Apatite mineralization in teeth of the chiton *acanthopleura echinata* [J]. *Calcif Tissue Int*, 67: 408~415.
- Liu Guoguang, Xie Youhai, Wang Yingling, *et al.* 2006. The preparation of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  by gel-network precipitation method and its photocatalytic activity [J]. *China Environmental Science*, 26(6): 713~717 (in Chinese with English abstract).
- 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): 292~301 (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).
- Mesuer K and Fish W. 1992. Chromate and oxalate adsorption on goethite: 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption [J]. *Environmental Science and Technology*, 26: 2365~2370.
- Morales M P, Gonzalez Z, Carreno T, *et al.* 1992. Characterization of hematite sols: correlation of size, shape and percentage yield [J].

- Journal of Material Research, 7: 2 538~2 546.
- Music S, Gotic M and Ljubescic N. 1995. Influence of sodium polyanethol sulphonate on the morphology of  $\beta$ -FeOOH particles obtained from the hydrolysis of a FeCl<sub>3</sub> solution[J]. Materials Letters, 25(1~2): 69~74.
- Music S, Krehula S, Popovic S, *et al.* 2003. Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions[J]. Materials Letters, 57(5~6): 1 096~1 102.
- Music S, Krehula S and Popovic S. 2004. Effect of HCl additions on forced hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions[J]. Materials Letters, 58(21): 2 640~2 645.
- Nesterova M, Moreau J and Banfield J F. 2003. Model biomimetic studies of templated growth and assembly of nanocrystalline FeOOH[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(6): 1 177~1 187.
- Nordstrom D K. 2002. Worldwide occurrences of arsenic in ground water[J]. Science, 296: 2 143~2 145.
- Pedersen H D, Postma D, Jakobsen R, *et al.* 2005. Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe(II)[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(16): 3 967~3 977.
- Post J E and Buchwald V F. 1991. Crystal structure refinement of akaganéite. American Mineral, 76: 272~277.
- Refaat P and Genin J. 1997. The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride  $\beta$ -Fe(OH)<sub>2</sub>Cl in aqueous solution: The formation of akaganéite vs goethite[J]. Corrosion Science, 39(3): 539~553.
- Refaat P, Reffass M, Landoulsi J, *et al.* 2007. Role of phosphate species during the formation and transformation of the Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 623, 299(1): 29~37.
- Remazeilles C and Refait P. 2007. On the formation of  $\beta$ -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments[J]. Corrosion Science, 49(2): 844~857.
- Selim H M, Amacher M C and Iskandar I K. 1989. Modeling the transport of chromium(VI) in soil columns[J]. Soil Science Society of American Journal, 53: 996~1 004.
- Shen Zhong and Wang Guoting. 1997. Colloid and Surface Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press (in Chinese).
- Stollenwerk K G and Grove D B. 1985. Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado[J]. Journal of Environmental Quality, 14: 150~155.
- Sun Zhenya and Huang Jiangbo. 2006. Effect of dextran on the crystallization of ferric hydroxide[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 22(2): 172~177 (in Chinese with English abstract).
- Tzou Y M, Wang M K and Loeppert R H. 2003. Effects of phosphate, HEDTA, and light sources on Cr(VI) retention by goethite[J]. Soil and Sediment Contamination, 1X(1): 69~84.
- Wei Junfeng and Wu Daqing. 2000. Surface ionization and surface complexation models at mineral/water interface[J]. Advances in Earth Science, 15(1): 90~96 (in Chinese with English abstract).
- Wendy V B, Johannes C L and Meeussen W H. 2006. Competitive sorption and diffusion of chromate and sulphate in a flow system with goethite in gel bead[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 86: 262~278.
- Wu W C, Wang S L, Tzou Y M, *et al.* 2007. The adsorption and catalytic transformations of chromium on Mn substituted goethite[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 75: 272~280.
- Xie Yuqun. 1999. Preparation of ultrafine  $\beta$ -FeOOH particles by epichlorohydrin method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 15: 49~53 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Z Y, Ren T Z and Su B L. 2004. Surfactant mediated nanoparticle assembly of catalytic mesoporous crystalline iron oxide material[J]. Catalysis Today, (93~95): 743~750.
- Yuan Z Y and Su B L. 2003. Surfactant-assisted nanoparticle assembly of mesoporous  $\beta$ -FeOOH (akaganéite) [J]. Chemical Physics Letters, 381: 710~714.
- Zhang Xia, Zhao Yan and Zhang Caipei. 2004. Study on the formation process of spindle  $\beta$ -FeOOH particles[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 17(5): 613~617 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jianguo, Wang Yingling, Zhao Fengying, *et al.* 2005. Preparation of MgO nanocrystalline by gel-network precipitation method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 21(2): 221~225 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Shungui and Zhou Lixiang. 2007. Characterization and heavy metal adsorption properties of schwertmannite synthesized by bacterial oxidation of ferrous sulfate solutions[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 27(12): 367~370 (in Chinese with English abstract).
- Zouboulis A I, Matis K A, Lazaridis N K, *et al.* 2003. The use of biosurfactants in flotation: application for the removal of metal ions[J]. Minerals Engineering, 16: 1 231~1 236.

## 附中文参考文献

- 戴永定,王家珍. 1994. 生物矿物学[M]. 北京:石油工业出版社.
- 郭慧. 2006. 氢氧化铁和羟基氧化铁的催化相转化机理研究[D]. 河北师范大学.
- 黄江波. 2006. 多糖/蛋白质调控纳米铁矿物生物矿化作用机理研究[D]. 武汉理工大学.
- 刘国光,谢友海,汪应灵,等. 2006. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的凝胶网络沉淀法制备及其光催化性能[J]. 中国环境科学, 26(6): 713~717.
- 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.
- 沈钟,王果庭. 1997. 胶体与表面化学[M]. 北京:化工出版社.
- 孙振亚,黄江波. 2006. 葡聚糖分子对氢氧化铁矿化结晶的调制作用[J]. 物理化学学报, 22(2): 172~177.
- 魏俊峰,吴大清. 2000. 矿物-水界面的表面离子化和络合反应模式[J]. 地球科学进展, 15(1): 90~96.
- 谢玉群. 1999. 环氧氯丙烷法制备超细  $\beta$ -FeOOH 粒子[J]. 无机化学学报, 15: 49~53.
- 张霞,赵岩,张彩磊. 2004. 纺锤形  $\beta$ -FeOOH 的形成过程研究[J]. 化学物理学报, 17(5): 613~617.
- 周建国,汪应灵,赵凤英,等. 2005. 凝胶网络沉淀法制备 MgO 纳米晶[J]. 无机化学学报, 21(2): 221~225.
- 周顺桂,周立祥. 2007. 施氏矿物 Schwertmannite 的微生物合成、鉴定及其对重金属的吸附性能[J]. 光谱学与光谱分析, 27(12): 367~370.