

李婉霞,陈梅青,刘奕安,等.水钠锰矿界面铁矿物形成对 Sb 迁移转化的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1341-1350.

Li W X, Chen M Q, Liu Y A, et al. The influence of the formation of iron minerals at the interface of birnessite on the migration and transformation of Sb [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1341-1350.

水钠锰矿界面铁矿物形成对 Sb 迁移转化的影响

李婉霞¹,陈梅青^{1*},刘奕安¹,吴平霄² (1.广东工业大学环境科学与工程学院,广东 广州 510006; 2.华南理工大学环境与能源学院,广东 广州 510006)

摘要: 本文系统地研究了水钠锰矿(MnO₂)界面铁矿物的形成对锑(Sb)环境行为的影响.在得到的 Fe-Mn 二元氧化物(Fe-MnO₂)上发现了许多颗粒物和丰富的孔结构. HRTEM 和 XRD 分析表明,锚定在 MnO₂ 上的颗粒物为水铁矿.在 MnO₂ 中形成的铁矿物增强了对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附性能. Fe-MnO₂ 对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附量分别为 397.4,247.7mg/g,远高于 MnO₂ 对 Sb(III)和 Sb(V)的固定化吸附量(342.0,71.8mg/g).化学键络合是 Sb(III)和 Sb(V)固定化的主要机制.静电吸附在 Sb(V)的固定化中起着重要作用.水铁矿显著降低了 Sb 的迁移率. MnO₂ 在 Sb(III)向 Sb(V)的转化中发挥了关键的氧化作用.本研究不仅揭示了 Fe-Mn 二元氧化物的形成机制,而且有助于进一步认识 Sb 在环境中的迁移和转化行为.

关键词: 水钠锰矿; 铁矿物形成; 锑; 迁移; 转化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)03-1341-10

The influence of the formation of iron minerals at the interface of birnessite on the migration and transformation of Sb. LI Wan-xia¹, CHEN Mei-qing^{1*}, LIU Yi-an¹, WU Ping-xiao² (1.School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2.School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1341~1350

Abstract: The effects of the formation of iron minerals at the interface of birnessite (MnO₂) on the environmental behavior of antimony (Sb) were systematically studied in this paper. Many nanoparticles and abundant pore structure was found on the obtained Fe-Mn binary oxide (Fe-MnO₂). HRTEM and XRD analysis indicated that the nanoparticles anchored on MnO₂ was ferrihydrite. The iron minerals formed on MnO₂ enhanced adsorption performance for Sb(III) and Sb(V). The adsorption capacities of Sb(III) and Sb(V) by Fe-MnO₂ were 397.4 and 247.7mg/g, respectively, which was much higher than that of MnO₂ for Sb(III) and Sb(V) immobilization (342.0 and 71.8mg/g). The chemical bond complexation was the dominant mechanism for Sb(III) and Sb(V) immobilization. The electrostatic adsorption played an important role in Sb(V) immobilization. The ferrihydrite made a significant contribution for reducing the mobility of Sb. MnO₂ played the critical role in the transformation of Sb(III) to Sb(V). This study not only reveals the formation mechanism of Fe-Mn binary oxide, but also helps to further understand the migration and transformation behavior of Sb in the environment.

Key words: birnessite; iron minerals formation; antimony; migration; transformation

锰矿物广泛存在于自然环境中,而且具有较强的氧化和吸附能力,在 Sb 的迁移和转化过程中发挥着重要作用^[1-2].有研究发现 γ -MnOOH 和 β -MnO₂ 分别通过内球络合和外球络合作用与 Sb(V)结合^[3].水钠锰矿作为环境中最常见的锰矿物之一,具有电荷零点低和表面活性高的特点,能将 Sb(III)进一步氧化为 Sb(V)^[4-6].由于电子从 Sb(III)到水钠锰矿的快速转移,大多数吸附的 Sb(III)被氧化成 Sb(V)并通过取代-OH 基团而固定在水钠锰矿的边缘位点^[7].王玉军等研究发现水钠锰矿的边缘位点对锑的氧化和吸附发挥关键作用,具有较多边缘位点的水钠锰矿对锑具有更强的氧化和吸附能力^[8].石振清等

通过模型揭示了 Sb 在水钠锰矿表面的吸附/解吸-氧化还原耦合动力学行为^[9].水钠锰矿的结构特征对其与 Sb 的相互作用密切相关^[10-11].

在自然土壤环境中,Mn 与 Fe 元素往往共存,使得铁锰矿物的共生现象普遍存在,如南方红壤中的铁锰矿物膜和海洋中的铁锰结核^[12-14].锰矿物界面铁矿物的形成不仅影响铁的循环,同时也是 Fe-Mn 二元氧化物的主要形成途径之一^[15-16].铁矿物的形成过程会改变锰矿物的结构性质,如比表面积、表面

收稿日期: 2024-08-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42207254)

* 责任作者,副教授,cmq@gdut.edu.cn

选择性、反应活性位点和氧化还原性等。矿物结构的变化必将进一步影响锰矿物的环境性质及其与 Sb 的界面相互作用^[17-18]。

此外,基于铁矿物和锰氧化物的高反应活性,由其构成的铁锰复合物对 Sb 及其同族元素 As 具有优异的吸附固定能力,不仅显著影响地表环境中 Sb/As 的迁移,而且合成的铁锰复合材料被广泛应用于 Sb/As 污染修复^[19-20]。形成的 Fe-Mn 氧化物可能通过吸附和氧化还原反应的协同效应增强对 Sb 的亲合力^[21-22]。Fe-Mn 二元氧化物表面-OH 通过与 Sb 形成内球络合物(Sb-O-Fe 或 Sb-O-Mn)来吸附 Sb(V)^[23]。Fe-Mn 二元氧化物对 As(V)的吸附能力比纯的锰氧化物强,表明氧化铁增强了 Fe-Mn 二元氧化物的吸附能力^[24]。锰氧化物在 As(III)的氧化过程起主导作用,而铁氧化物通过吸附作用提高 As(III)的去除效果^[25]。另有文献报道,FeMn-LDHs 也能高效固定 Sb(V)^[26]。Lu 等发现铁掺杂酸性水钠锰矿通过矿物中金属间的电子转移和矿物固相表面的催化氧化作用能在 48h 内将 96%的 Sb(III)氧化为 Sb(V)^[27]。由此推测,铁矿物的形成过程可能会对水钠锰矿与 Sb 的界面相互作用有重要影响。

因此,本文系统地研究了水钠锰矿(MnO₂)界面铁矿物的形成对 MnO₂ 矿物性质和 Sb 迁移转化的影响。阐明水钠锰矿(MnO₂)界面铁矿物的形成后锰矿物结构性质的变化,揭示水钠锰矿(MnO₂)界面铁矿物的形成对 Sb 迁移转化的影响机制。研究结果不仅有助于揭示土壤中铁锰氧化物的环境属性,也有利于进一步认识土壤中 Sb 的环境化学行为及迁移风险。

1 材料与方法

1.1 化学试剂

所有试剂如 MnCl₂、KMnO₄、FeCl₃、NH₃·H₂O、HNO₃、NaOH、C₈H₄K₂O₁₂Sb₂ 和 KSb(OH)₆ 均购自广州化学试剂厂(中国广州)且均为分析纯。分别用 C₈H₄K₂O₁₂Sb₂ 和 KSb(OH)₆ 配制 1.0g/L 的 Sb(III)和 Sb(V)贮备液。

1.2 材料制备

先将 150mL 0.3mol/L 的 KMnO₄ 溶液以 1mL/min 的速度滴加到 150mL 0.2mol/L 的 MnCl₂ 溶液中,搅拌 2h,所得悬浮物为 MnO₂。然后,向所得悬浮液中加入 500mL 0.6mol/L FeCl₃ 溶液并搅拌 2h。

接着,使用 NH₃·H₂O 调节悬浮液 pH 值至 7.0~8.0,然后在室温下老化 12h 后离心进行固液分离。最后,用去离子水洗涤所得固体材料至中性,在 60℃下干燥 24h,研磨过 200 目筛后标记为 Fe-MnO₂,并保存在干燥器内备用。以上是 Fe/Mn 为 4.0 的材料制备方法,作为对比,按照类似的方法制备 Fe/Mn 为 0、2.0、6.0 和 8.0 的 Fe-MnO₂。

1.3 吸附固定实验

通过静态吸附实验,研究样品与 Sb(III)和 Sb(V)的界面反应特性和固定机理。具体实验步骤如下:将 5.0mg 的样品加入含有 25mL Sb(III)或 Sb(V)溶液的 50mL 离心管中,在((30±1)℃)水浴摇床中振荡直到反应平衡。在温度 30℃、pH=5.0、Sb(III)或 Sb(V)初始浓度为 20mg/L 的条件下,分别于 1,2,5,8,10,20,30,60,120,240,480min 采集悬浮液并过滤获得过滤液水样,明确吸附平衡时间和反应动力学过程。在 pH=5.0 和 30℃下进行吸附等温线研究,Sb(III)和 Sb(V)的初始浓度分别为 25~450mg/L 和 50~500mg/L。研究 pH 值在 2.0~10.0 对样品与 Sb(III)和 Sb(V)之间界面反应的影响。通过 ICP-MS (PerkinElmer NeXion 300X,PerkinElmer、USA)和 ICP-OES(Optima 8000,PerkinElmer、USA)分析所取水样中 Sb、Fe 和 Mn 的浓度。所有实验平行重复 3 次,实验结果以平均数据±标准误差表示。

1.4 表征方法

采用场发射扫描电子显微镜(SEM,Carl Zeiss,德国)结合能量色散 X 射线光谱(EDS)和透射电子显微镜(TEM,JEM-3010,JEOL Ltd.,日本)对样品的形貌特征、元素分布和含量、晶面间距进行表征。样品的 X 射线衍射谱图(XRD)在 Bruker D8Advance 衍射仪上分析获取($2\theta=10\sim 80^\circ$, $\lambda=1.5406\text{\AA}$)。样品的拉曼光谱在 Renishaw 显微拉曼光谱仪(Renishaw in Via Reflex)上于 532nm 的激发波长下获得。样品的 BET 分析采用化学吸附表面积分析仪(ASAP 2010, Micromeritics,美国)。在不同 pH 值(2.0、4.0、6.0、8.0 和 10.0)下,利用电位分析仪(Zetasizer 2000,Malvern,英国)分析材料表面电位情况。在 ATR-FTIR 光谱仪(6700Nicolet,美国)上测定样品的衰减全反射闪烁变换红外光谱(ATR-FTIR)。在 X 射线光电子能谱仪(XPS,AES 430S,ANELVA,日本)上获取样品的 XPS 能谱。

2 结果与讨论

2.1 水钠锰矿界面形成铁矿物影响矿物结构特性

2.1.1 SEM 和 TEM 表征 如图 1(a)所示,水钠锰矿(MnO_2)为由小薄片组成的花状球形结构。 MnO_2 与 Fe(III)反应后, MnO_2 薄片表面被富 Fe 物质包裹,所得的 Fe- MnO_2 上也形成了丰富的孔结构(图 1(b)). SEM-EDS 元素扫描结果表明 Fe、Mn 和 O 均匀地分布在 Fe- MnO_2 上(图 1(c)).如图 1(d-f)所示,Fe(紫色区域)、Mn(红色区域)和 O(蓝色区域)元素分布具有很好的相关性,Fe/Mn 的摩尔比约为 4:1(图 1(g)).如图 1(h)所示,Fe- MnO_2 的 TEM 图像显示大量颗粒分布在薄片上,且具有明显的孔结构,这与 SEM 的发现相一致。Fe- MnO_2 的 HRTEM 图像出现有 0.255nm 的晶面间距,这对应于水钠锰矿的(301)晶面(图 1(i)).另外,发现有两处区域的晶面间距分别为 0.198nm 和 0.252nm,对应于水铁矿的(113)和(110)晶面,表明 Fe(III)与 MnO_2 的界面反应导致在 MnO_2 表面上形成了水铁矿。

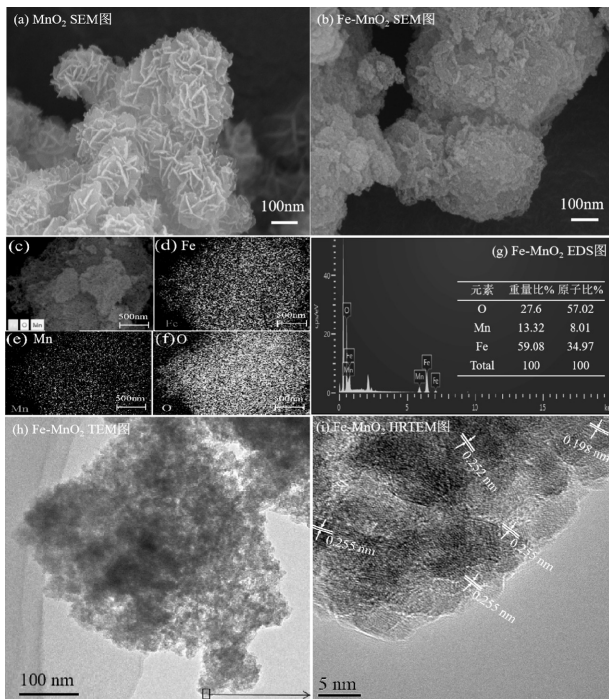


图 1 样品的 SEM 图像和 Fe- MnO_2 的 SEM 图像、面扫描元素分布图、EDS 谱图、TEM 与 HRTEM 图像

Fig.1 SEM images of samples and SEM images, the corresponding EDS mapping, the corresponding EDS spectrum, TEM and HRTEM image of Fe- MnO_2

2.1.2 XRD 和拉曼光谱表征

如图 2(a)所示,所制备 MnO_2 的 XRD 图谱在 $2\theta=36.8^\circ$ 、 41.9° 、 56.4° XRD 标准卡片所记录的特征衍射峰(PDF#23-1046)相一致。与 Fe(III)反应后, MnO_2 在 $2\theta=36.8^\circ$ 和 56.2° 处的特征峰向小角度移动,表明 MnO_2 的晶胞参数增加,晶面间距增大,这可能是由于 Fe(III)的掺杂或 MnO_2 的晶格畸变所导致的^[28-30]。另外,在 $2\theta=45.8^\circ$ 和 62.3° 处出现了水铁矿的特征峰,其中在 $2\theta=62.3^\circ$ 的衍射峰与水铁矿的 XRD 标准卡片(PDF#46-1315)所记录的(113)面特征峰相一致,这与 HRTEM 的发现相符合,进一步验证表明 Fe(III)与 MnO_2 界面反应过程形成的铁氧化物是水铁矿。利用拉曼光谱进一步分析了铁氧化物晶体生长对 MnO_2 结构特性的影响。如图 2(b)所示,光谱中 488 和 643cm^{-1} 处的强吸收带归属于 O-Mn-O 的伸缩振动^[31-32]。在铁氧化物晶体生长之后, MnO_2 的两个特征峰峰强减弱,表明所得样品的结晶度变差,这与 XRD 中的特征峰前移及扁平化结果相吻合^[33]。此外,根据文献报道,在 223 和 283cm^{-1} 处的低波谱段观察到两个新峰为水铁矿特征吸收带^[34-36]。上述结果进一步证实了 MnO_2 与 Fe(III)反应过程形成的表面颗粒物为水铁矿。

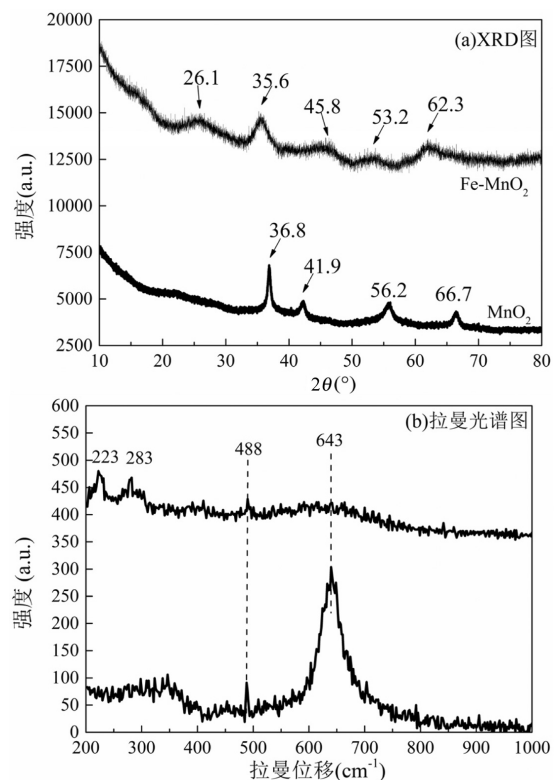


图 2 MnO_2 和 Fe- MnO_2 的 XRD 图谱和拉曼光谱
Fig.2 XRD patterns and Raman spectra of MnO_2 and Fe- MnO_2

3.1.3 N₂吸附-解吸等温线表征 如图3所示,根据IUPAC的分类,MnO₂和Fe-MnO₂的N₂吸附-解吸等温线都属于IV型,具有H3型滞后环^[37].对于MnO₂,滞后回线在相对压力(P/P₀)为0.46时开始,表明结构中存在微孔^[38].MnO₂的相应孔径分布小于1.0nm,平均孔径为10.7nm(图3(a)插图和表1).Fe-MnO₂的N₂吸附-解吸等温线都属于IV型曲线,随着P/P₀(0.05~0.98)的增加,正斜率逐渐增加,表明在样品中微孔和中孔之间存在良好的传输特性^[39-40].孔径主要集中在0.7nm和4.5nm,平均孔径为3.5nm(图3(b)插图和表1).根据Brunauer-Emmett-Teller法计算,MnO₂和Fe-MnO₂的BET表面积分别为159.8和669.6m²/g(表1).结果表明,Fe(III)在MnO₂上的结晶形成铁氧化物的过程使得Fe-MnO₂具有更发达的孔道结构,这与SEM和TEM的分析结果一致.

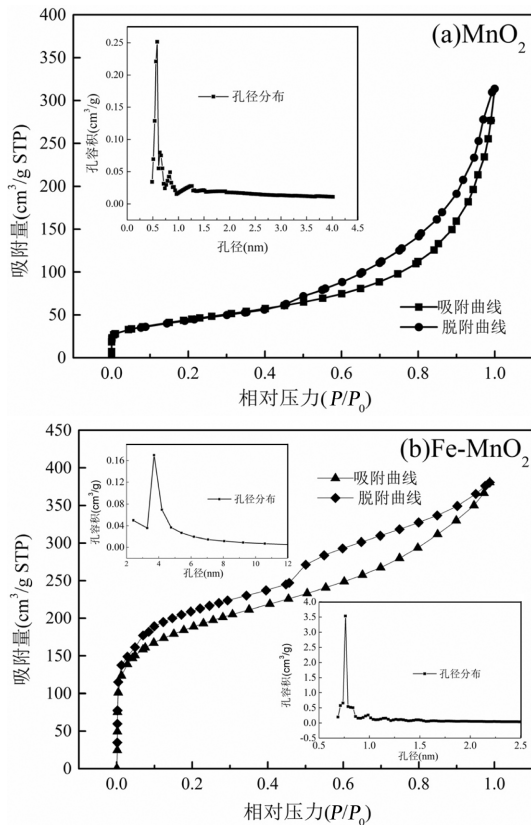


图3 MnO₂和Fe-MnO₂N₂吸附-脱附等温线和的孔径分布(插图)

Fig.3 N₂ adsorption-desorption isotherms and (inset) pore size distribution and of MnO₂ (a) and Fe-MnO₂ (b)

2.2 MnO₂界面铁矿物的形成对Sb行为的影响

2.2.1 不同Fe/Mn摩尔比的影响 Fe/Mn摩尔比是

影响铁矿物在MnO₂上晶体生长的关键因素,进而影响Sb(III)和Sb(V)环境行为.如图4所示,随着Fe/Mn物质的量比从0增加到4.0,Fe-MnO₂对Sb(III)和Sb(V)的固定能力逐渐增强.一般来说,Fe/Mn摩尔比越大,水钠锰矿上形成的氧化铁(主要是水铁矿)更多,进而为Sb(III)和Sb(V)提供更多的吸附位点^[41-43].但是,当Fe/Mn物质的量比从4.0进一步增加到8.0,样品对Sb(III)的吸附性能略有下降,而对Sb(V)的吸附效率进一步增加.为了探究MnO₂界面铁矿物的形成对Sb(III)和Sb(V)迁移转化的影响机理,使用Fe/Mn物质的量比为4.0的Fe-MnO₂进行系统研究.

表1 MnO₂和Fe-MnO₂的孔隙结构特征

Table 1 Pore structural features of MnO₂ and Fe-MnO₂

样品	比表面积 (m ² /g)	平均孔径 (Å)	孔体积 (cm ³ /g)
MnO ₂	159.8	10.7	0.43
Fe-MnO ₂	669.6	3.5	0.59

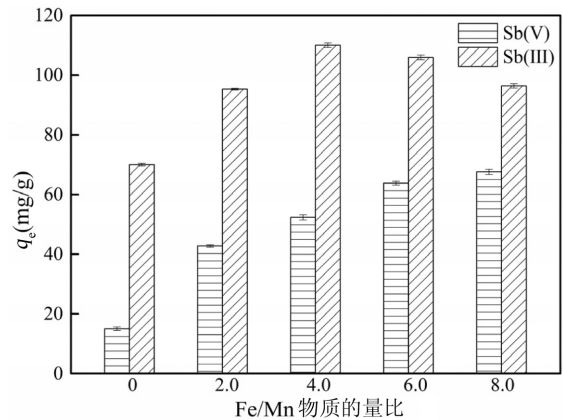


图4 不同Fe/Mn摩尔比的Fe-MnO₂对Sb(III)和Sb(V)的固定性能

Fig.4 Immobilization efficiency of Sb(III) and Sb(V) for Fe-MnO₂ with different Fe/Mn molar ratios

2.2.2 Sb(III)和Sb(V)的吸附动力学 通过吸附动力学实验研究了MnO₂和Fe-MnO₂对Sb(III)和Sb(V)的动力学反应过程.如图5(a)所示,MnO₂对Sb(III)的固定在前30min表属于快速反应阶段,表明MnO₂具有许多固定Sb(III)的活性位点.然而,吸附量在30~120min内出现下降直到反应平衡,平衡吸附容量为70.8mg/g,这表明MnO₂对Sb(III)的亲合力较弱.Fe-MnO₂对Sb(III)的吸附量随着反应的进行逐渐增加,在120min内达到平衡.通过拟合发现

Fe-MnO₂ 对 Sb(III)的吸附过程更符合准二级动力学模型(表 2),表明在 Fe-MnO₂ 固定 Sb(III)的过程中存在物理和化学反应^[44].如图 5(b)所示,MnO₂ 和 Fe-MnO₂ 对 Sb(V)的吸附过程相似,平衡时间均为 120min.但 Fe-MnO₂ 对 Sb(V)的吸附量(52.1mg/g)是 MnO₂(14.0mg/g)的 3.8 倍(表 2),且 Fe-MnO₂ 对 Sb(V)的吸附过程符合准二级动力学模型,表明固定机理主要是化学吸附^[11].由此可见,MnO₂ 界面铁矿物的形成增强了其对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附能力,这一过程必然会影 响 Sb 在环境中的迁移转化行为.

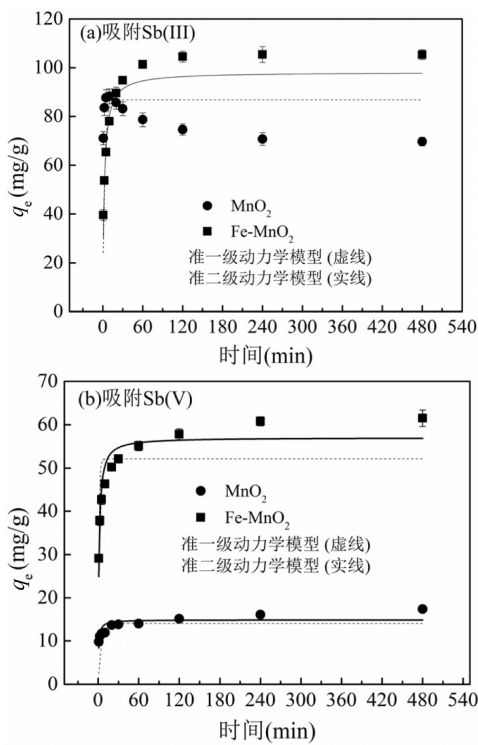


图 5 反应时间对 MnO₂ 和 Fe-MnO₂ 吸附 Sb(III)和 Sb(V)的影响

Fig.5 Effect of reaction time for Sb(III) and Sb(V)adsorption on MnO₂ and Fe-MnO₂

表 2 Sb(III)和 Sb(V)在 MnO₂ 和 Fe-MnO₂ 上吸附的动力学模型参数

Table 2 The kinetic model parameters for Sb(III) and Sb(V) adsorption on MnO₂ and Fe-MnO₂

样品	污染物	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 [g/ (mg·min)]	R^2
MnO ₂	Sb(III)	-	-	-	-	-	-
	Sb(V)	14.0	0.19	0.886	14.9	0.086	0.628
Fe-MnO ₂	Sb(III)	86.8	0.33	0.746	80.1	0.004	0.948
	Sb(V)	52.1	0.81	0.888	57.0	0.0135	0.985

2.2.3 Sb(III)和 Sb(V)的吸附等温线 研究了 MnO₂ 和 Fe-MnO₂ 对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附等温线,评价 MnO₂ 界面铁矿物形成对 Sb(III)和 Sb(V)迁移率的影响.如图 6 所示,在低浓度区,MnO₂ 和量增加得更快.这说明 Fe-MnO₂ 与 Sb(III)/Sb(V)之间存在一种很强的作用力,即 MnO₂ 处形成的铁矿物对 Fe-MnO₂ 对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附容量随着初始浓度(平衡浓度)的增加而增加,而 Fe-MnO₂ 的吸附容量 Sb(III)和 Sb(V)在环境中的迁移有很大的抑制作用.利用 Langmuir 和 Freundlich 等温线分析等温平衡数据,相应的等温参数示于表 3 中.Sb(III)/Sb(V)在两个样品上的固定符合 Freundlich 模型,这表明非均相化学吸附是 Sb(III)/Sb(V)与样品之间的主要相互作用机制^[45-46].Fe-MnO₂ 对 Sb(III)和 Sb(V)的最大吸附容量分别为 397.4 和 247.7mg/g.远高于纯 MnO₂ 对 Sb(III)和 Sb(V)吸附量(342.0 和 71.8mg/g).结果表明,在 MnO₂ 上形成的铁矿物通过化学吸附作用强化了 MnO₂ 对 Sb(III)和 Sb(V)迁移的抑制作用.强化的主要原因是铁氧化物颗粒的形成和比表面积的增加,为 Fe-MnO₂ 提供了更多的反应位点.

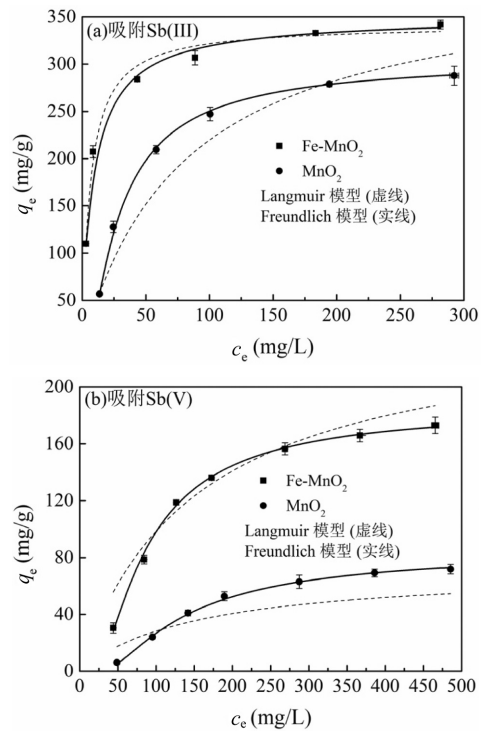


图 6 初始浓度对 MnO₂ 和 Fe-MnO₂ 吸附固定 Sb(III)和 Sb(V)的影响

Fig.6 Effect of initial concentration for Sb(III) and Sb(V)adsorption by MnO₂ and Fe-MnO₂

表 3 Sb(III)和 Sb(V)在 MnO_2 和 Fe-MnO_2 上的吸附等温线模型参数

Table 3 The adsorption isotherms model parameters for Sb(III) and Sb(V) adsorption on MnO_2 and Fe-MnO_2

样品	污染物	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		q_e (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
MnO_2	Sb(III)	342.0	0.158	0.990	305.6	22.32	0.994
	Sb(V)	71.8	0.006	0.910	85.4	20.78	0.994
Fe-MnO_2	Sb(III)	397.4	0.012	0.997	351.1	10.49	0.999
	Sb(V)	247.7	0.007	0.775	185.7	17.89	0.997

2.3 MnO_2 界面铁矿物的形成影响 Sb 赋存形态的机理

2.3.1 pH 值的影响及矿物的稳定性和重复利用性
pH 值对矿物表面电荷和重金属的存在形态有显著影响。探讨 pH 值对吸附容量的影响有助于阐明矿物样品与 Sb 之间的相互作用。如图 7(a)所示,当 pH 值小于 8.0 时, MnO_2 对 Sb(III)的吸附性能随着 pH 值的

增加而增加,而 Fe-MnO_2 对 Sb(III)的吸附能力随 pH 值的增加呈下降趋势,这可能与 MnO_2 和 Fe-MnO_2 对 Sb(III)的固定机理不同有关。如图 7(b)所示,随着 pH 值在 2.0~8.0 的逐渐增加, MnO_2 和 Fe-MnO_2 对 Sb(V)的吸附性能显著下降。Sb(V)在 $\text{pH}=2.0\sim 8.0$ 时以含氧阴离子(Sb(OH)_6^-)的形式存在,而随着 pH 的增加,样品表面会携带更多的负电荷(图 8(a))^[47-48],矿物表面与 Sb(V)之间的静电斥力增加,进而导致吸附性能下降。Sb(III)主要以 Sb(OH)_3 的形式存在,具有较大的离子半径和较弱的极性。 Sb(III) 的 Sb(OH)_3 分子结构使其在吸附过程中与吸附剂表面的作用较弱,因此吸附效率较低。Sb(V)主要以 Sb(OH)_6^- 等阴离子形态存在,具有较强的极性和较小的离子半径,与高等电点吸附剂表面(Fe-MnO_2)有更强的静电作用,从而导致较强的吸附。而且 pH 值越低, Fe-MnO_2 对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附固定能力越好,说明在酸性条件下 Fe-MnO_2 对 Sb 的迁移性有较大的影响。

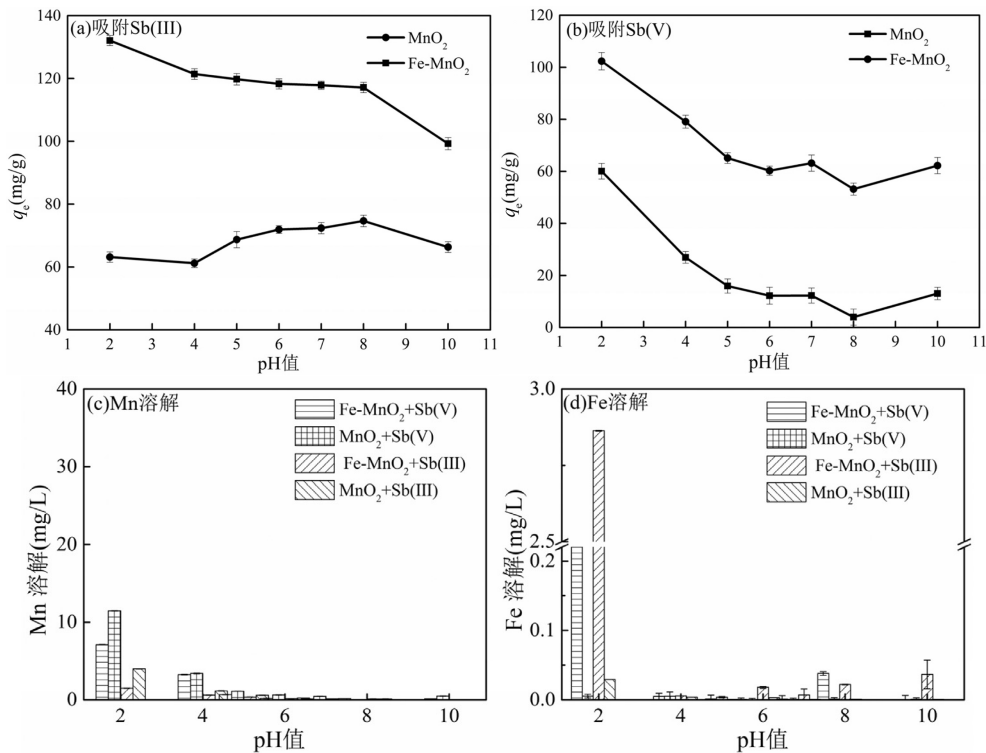


图 7 pH 对 MnO_2 和 Fe-MnO_2 吸附 Sb(III)(a)和 Sb(V)(b)的影响,以及相应的 Mn 溶解(c)和 Fe 溶解(d)

Fig.7 Effect of pH for Sb(III) (a) and Sb(V)(b) adsorption by MnO_2 and Fe-MnO_2 , and the corresponding Mn dissolution (c) and Fe dissolution (d)

为了研究 Fe-MnO_2 产物的稳定性,分析了 Fe、Mn 在不同 pH 下的溶解情况。如图 7(c)所示, $\text{Fe-MnO}_2+\text{Sb(III)/Sb(V)}$ 体系中 Mn 的溶出量低于

$\text{MnO}_2+\text{Sb(III)/Sb(V)}$ 体系。这表明铁氧化物形成过程并未破坏 MnO_2 的稳定性。如图 7(d)所示,虽然 $\text{Fe-MnO}_2+\text{Sb(III)}$ 体系在 $\text{pH}=2.0$ 时 Fe 的溶出量高达

2.75mg/L,但 $\text{FeMnO}_2+\text{Sb(III)}/\text{Sb(V)}$ 体系在 pH 值大于 2.0 时 Fe 的溶出量小于 0.05mg/L.这表明当 pH 值大于 2.0 时,Fe(III)在 MnO_2 上的结晶产物是稳定的,这是生成的 Fe-MnO_2 对 Sb(III)和 Sb(V)吸附具有优异的可重复使用性的原因.图 8(b)显示,经过 5 次的重复使用, Fe-MnO_2 对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附性能基本无变化,均维持在 110 及 60mg/g 左右.这进一步说明了 MnO_2 界面铁矿物的形成对 Sb 迁移具有重要影响.

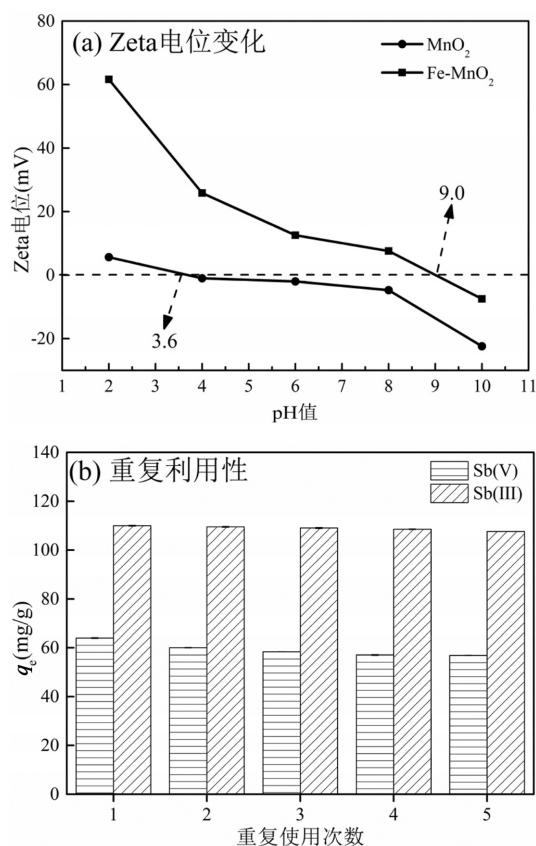


图 8 样品 Zeta 电位随 pH 值的变化和 Fe-MnO_2 的可重复利用性

Fig.8 Zeta potentials of samples as a function of pH and Reusability of the Fe-MnO_2 for Sb(III) and Sb(V) immobilization

2.3.2 矿物材料与 Sb(III)和 Sb(V)反应前后的 ATR-FTIR 表征 通过原位 ATR-FTIR 测量进一步研究矿物材料 Sb(III)和 Sb(V)固定机理. MnO_2 和 Fe-MnO_2 在吸附固定 Sb(III)和 Sb(V)前后的 ATR-FTIR 图谱如图 9 所示.在 1423 和 1623 cm^{-1} 处的谱带归属于 Mn-O 和 Mn-OH 的振动^[49].在吸附 Sb(V)前后的 MnO_2 和 Fe-MnO_2 上均观察到

3000~3750 cm^{-1} 区域的谱带,属于-OH 伸缩振动.然而,这一宽泛的特征吸收峰却在固定 Sb(III)后基本消失,趋于平缓,这是由于-OH 和 Sb(III)之间的相互作用所导致.在吸附 Sb(V)之后,在 MnO_2 和 Fe-MnO_2 均在 1098 cm^{-1} 附近出现一些特征吸收峰,这被鉴定为 Sb(V)在金属氧化物上的强吸附表面物种的指示^[50-51].本表征结果进一步证实了化学吸附是 Sb(III)和 Sb(V)通过化学键络合固定的主要机理,这与上述吸附固定实验的结论相一致.

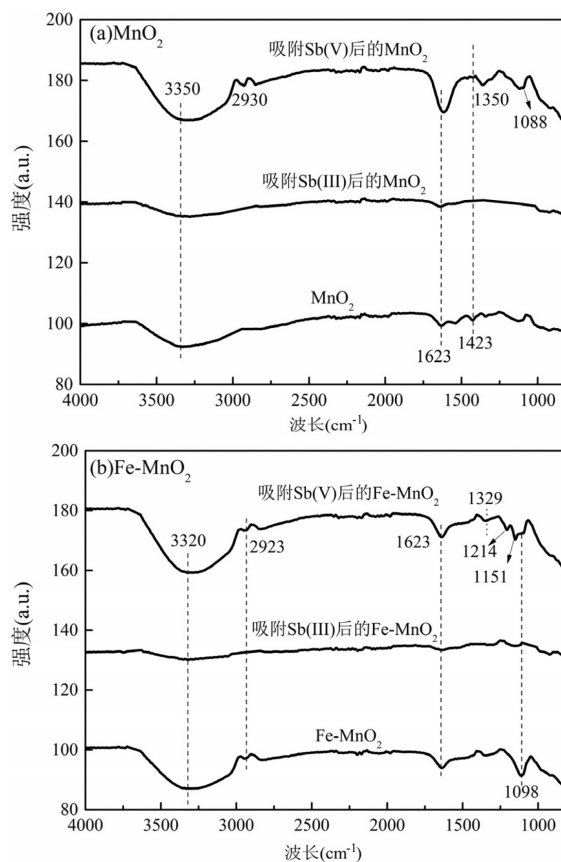


图 9 MnO_2 和 Fe-MnO_2 与 Sb(III)和 Sb(V)反应前后的 ATR-FTIR

Fig.9 ATR-FTIR of the MnO_2 and Fe-MnO_2 before and after reaction with Sb(III) and Sb(V)

2.3.3 矿物材料与 Sb(III)和 Sb(V)反应前后的 XPS 表征 为了进一步探讨 Sb 迁移率的影响机理,采用 XPS 对样品中元素的价态进行了表征.与 MnO_2 相比, Fe-MnO_2 上在 710~725eV 处出现了新的吸收峰,归属于 Fe 2p,表明在铁矿物形成过程中氧化铁锚定在 MnO_2 上(图 10)^[7].吸附固定 Sb(III)或 Sb(V)之后,在 MnO_2 和 Fe-MnO_2 上出现了 Sb 3d 的特征峰(540.2eV)^[12,52].Mn 2p、Fe 2p 和 Sb 3d 的高分辨率 XPS

光谱如图2-10所示.对于 MnO_2 ,位于641.5和643.5eV处的两个Mn 2p_{3/2}峰分别归属于Mn(II)(72%)和Mn(IV)(28%)(图10(a))^[40].在653.3eV处的峰归因于Mn 2p_{1/2}.与Sb(III)反应后,Mn(IV)的含量下降到22%,相应的Mn(II)和Mn(III)的含量分别变为45%和33%,证实了 MnO_2 吸附固定Sb(III)的反应中发生了Mn(II)/Mn(III)/Mn(IV)的循环.而Mn(IV)和Mn(II)的量变化很小.反应后Fe- MnO_2 也发生了类似的变化(图10(b)).结果表明, MnO_2 及Fe- MnO_2 与Sb(III)的相互作用过程中均发生了氧化还原反应.

如图10(c)所示,位于714eV、712eV和710eV处的Fe 2p_{3/2}的峰归因于Fe(III)和Fe(II)^[53]. Fe-

MnO_2 上Fe(III)和Fe(II)的量分别为69%和31%,在与Sb(III)和Sb(V)反应后,Fe(III)的量分别下降到56%和61%.结果表明,在Fe- MnO_2 +Sb(III)体系中,Fe(III)/Fe(II)的循环更容易发生.如图10(d)所示,在约539eV处的特征峰归因于Sb 3d_{3/2}^[54].通过拟合 MnO_2 和Fe- MnO_2 吸附Sb(III)之后的Sb 3d_{3/2} XPS峰,可以分离出Sb(III)和Sb(V)的信号^[55]. MnO_2 和Fe- MnO_2 上Sb(V)的含量分布为91%和65%,表明 MnO_2 氧化Sb(III)的能力更强,而铁矿物的形成会削弱 MnO_2 的氧化能力.但从Sb(III)整体的去除率情况来看,Fe- MnO_2 的能力更优,这是由于水铁矿对Sb(III)具有良好的吸附亲和力.

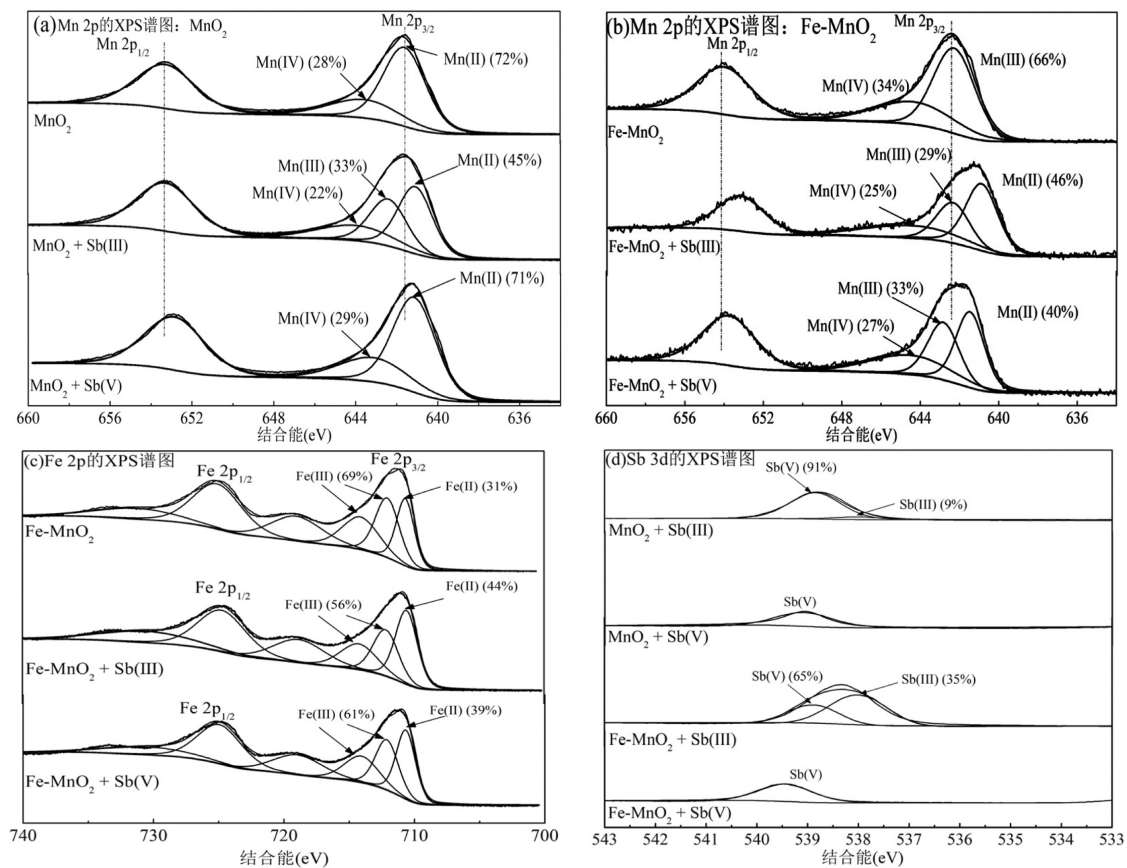


图10 MnO_2 和Fe- MnO_2 与Sb(III)和Sb(V)反应前后的XPS谱图

Fig.10 XPS spectrums of the MnO_2 and Fe- MnO_2 before and after reaction with Sb(III) and Sb(V)

3 结论

3.1 系统研究了水钠锰矿(MnO_2)界面铁矿物的形成对矿物性质和Sb迁移转化行为的影响. Fe(III)离子在锰矿物界面吸附-氧化-结晶生长过程使得 MnO_2 薄片表面被富Fe物质包裹,通过表征证明富

Fe物质为水铁矿,同时 MnO_2 的孔隙结构变得更加丰富.

3.2 MnO_2 对Sb(III)和Sb(V)的最大吸附容量分别为342.0和71.8mg/g. MnO_2 界面铁矿物的形成增强了对Sb(III)和Sb(V)的固定能力,最大吸附容量分别提升至397.44mg/g和247.73mg/g.

3.3 Fe-MnO₂ 中锰矿物和铁矿物在降低 Sb(III)迁移性中存在协同作用, MnO₂ 主要起到将 Sb(III)氧化为 Sb(V)的作用, 而铁矿物则主要是吸附阴离子型的 Sb(V), 不仅降低了 Sb 的毒性, 而且降低了 Sb 的迁移性. 由此可见, 土壤中铁锰复合物对 Sb 的环境行为和生态效应有重要影响.

参考文献:

- [1] 刘玉蛟, 朱霞萍, 崔婷, 等. 水钠锰矿介导下晴隆锑矿区黄壤中锑形态的转化 [J]. 岩石矿物学杂志, 2024, 43(4): 1005-1011.
Liu Y, Zhu X, Cui T, et al. Transformation of antimony speciation in the yellow soil of Qinglong antimony mine induced by δ -MnO₂ [J]. Journal of Rock Mineralogy, 2024, 43(4): 1005-1011.
- [2] Shao Y, Sun Q, Wang L, et al. Migration and transformation of Sb are affected by Mn(III/IV) associated with lepidocrocite originating from Fe(II) oxidation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 115(4): 308-318.
- [3] Wang X, Yang Y, Tao L, et al. Antimonite oxidation and adsorption onto two tunnel-structured manganese oxides: Implications for antimony mobility [J]. Chemical Geology, 2021, 579: 120336.
- [4] Li J, Zhang M, Ye Z, et al. Effect of manganese oxide-modified biochar addition on methane production and heavy metal speciation during the anaerobic digestion of sewage sludge [J]. Journal of environmental sciences (China), 2019, 76: 267-277.
- [5] Chen M, Wu P, Li S, et al. The effects of interaction between vermiculite and manganese dioxide on the environmental geochemical process of thallium [J]. Science of the Total Environment, 2019, 669: 903-910.
- [6] Zhang H, Gu L, Zhang L, et al. Removal of aqueous Pb(II) by adsorption on Al₂O₃-pillared layered MnO₂ [J]. Applied Surface Science, 2017, 406: 330-338.
- [7] Sun Q, Cui P, Liu C, et al. Antimony oxidation and sorption behavior on birnessites with different properties (δ -MnO₂ and triclinic birnessite) [J]. Environmental Pollution, 2019, 246: 990-998.
- [8] Sun Q, Cui P, Liu C, et al. Antimony oxidation and sorption behavior on birnessites with different properties (δ -MnO₂ and triclinic birnessite) [J]. Environmental Pollution, 2019, 246: 990-998.
- [9] Shi Z, Peng S, Wang P, et al. Modeling coupled kinetics of antimony adsorption/desorption and oxidation on manganese oxides electronic supplementary information (ESI) available: Additional figure and table. Environmental Science: Processes & Impacts, 2018, 20: 1691-1696.
- [10] Ruiz-Garcia M, Villalobos M, Voegelin A, et al. Transformation of hexagonal birnessite upon reaction with thallium (I): Effects of birnessite crystallinity, pH, and thallium concentration [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(8): 4862-4870.
- [11] Jiang L, Wu P, Xu Y, et al. Impacts of ammonium ion on triclinic birnessites towards the transformation of As(III) [J]. Environmental Pollution, 2022, 298: 118815.
- [12] Hochella M F, Kasama T, Putnis A, et al. Environmentally important, poorly crystalline Fe/Mn hydrous oxides: Ferrihydrite and a possibly new vernadite-like mineral from the Clark Fork River Superfund Complex [J]. American Mineralogist, 2005, 90(4): 718-724.
- [13] Li H, Jun H, Tan W, et al. Characteristics of micromorphology and element distribution of iron-manganese crusts in typical soils of subtropical China [J]. Geoderma, 2008, 146: 40-47.
- [14] Imb A, Psa B, Ji B. On the discovery of ferromanganese nodules in the World Ocean [J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2021, 175: 103589.
- [15] Mecomb K A, Craw D, Mcquillan A J. ATR-IR spectroscopic study of antimonate adsorption to iron oxide [J]. Langmuir, 2007, 23(24): 12125-12130.
- [16] Sutherland K M, Wankel S D, Hein J R, et al. Spectroscopic insights into ferromanganese crust formation and diagenesis [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2020, 21(11): 9074.
- [17] 袁鹏. 纳米结构矿物的特殊结构和表-界面反应性 [J]. 地球科学, 2018, 43(5): 24.
Yuan P. Unique structure and surface-interface reactivity of nanostructured minerals [J]. Earth Science, 2018, 43(5): 24.
- [18] Hui J, Duan Y, Zhuo L, et al. Influence of Fe-doping on the microstructure and electromagnetic performance of manganese oxides [J]. Physica B Condensed Matter, 2012, 407(6): 971-977.
- [19] 侯冬梅, 张兰, 李春成, 等. 壳聚糖-生物铁锰氧化物去除水体中锑的性能及机理研究 [J]. 生态环境学报, 2023, 32(10): 1842-1853.
Hou D, Zhang L, Li C, et al. Enhanced removal of Sb(III) and Sb(V) using biological iron and manganese oxides modified chitosan: Performance and mechanism study [J]. Ecology and Environmental Sciences, 32(10): 1842-1853.
- [20] 袁雅姝, 曹鹏宇, 张丽伟. 铁锰泥制备多孔复合吸附剂及其对废水中锑的动态吸附研究 [J]. 现代化工, 2024, 44(5): 175-181.
Yuan Y, Cao P, Zhang L. Preparation of porous composite adsorbent from iron manganese mud and study on its dynamic adsorption to antimony in wastewater [J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(5): 175-181.
- [21] Mecomb K A, Craw D, Mcquillan A J. ATR-IR Spectroscopic study of antimonate adsorption to iron oxide [J]. Langmuir, 2007, 23(24): 12125-12130.
- [22] Sutherland K M, Wankel S D, Hein J R, et al. Spectroscopic insights into ferromanganese crust formation and diagenesis [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2020, 21(11): 9074.
- [23] Hui J, Duan Y, Zhuo L, et al. Influence of Fe-doping on the microstructure and electromagnetic performance of manganese oxides [J]. Physica B Condensed Matter, 2012, 407(6): 971-977.
- [24] Li M, Kuang S, Kang Y, et al. Recent advances in application of iron-manganese oxide nanomaterials for removal of heavy metals in the aquatic environment [J]. Science of the Total Environment, 2022, 819: 153157.
- [25] Deng J, Cheng Y, Liu M, et al. Fe-Mn co-embed carbon spheres for aqueous divalent Cd removal [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 612: 126013.
- [26] Di C, Zeng H, Bo Y, et al. Mn assisted electrochemical generation of two-dimensional Fe-Mn layered double hydroxides for efficient Sb(V) removal [J]. Journal of hazardous materials, 2017, 336: 33-4.
- [27] Lu H, Zhang W, Tao L. Enhanced removal of antimony by acid birnessite with doped iron ions: Accompanied by the structural

- transformation [J]. *Chemosphere*, 2019,226:834-840.
- [28] Song J, Qiu S, Hu F, et al. Thiophosphate nanosheets with heteroatom doping for enhanced oxygen electrocatalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021,31(19):2100618.
- [29] Khan I, Khan S, Nongjai R, et al. Structural and optical properties of gel-combustion synthesized Zr doped ZnO nanoparticles [J]. *Optical Materials*, 2013,35(6):1189-1193.
- [30] Zaiby, Yogi A S, Ariadne L J, et al. Polypropylene/clay nanocomposites prepared in an internal mixer: optimization of processing conditions to improve flexural modulus [J]. *IOP conference series. Materials Science and Engineering*, 2018,432(1):12014.
- [31] Chen M, Huang Z, Liang S, et al. Immobilized Co^{2+} and Cu^{2+} induced structural change of layered double hydroxide for efficient heterogeneous degradation of antibiotic [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,403:123554.
- [32] Zolfaghari M. Propose for Raman mode position for Mn-doped ZnO nanoparticles [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2019,555:1-8.
- [33] Chen M, Wu P, Yu L, et al. FeOOH-loaded MnO_2 nano-composite: An efficient emergency material for thallium pollution incident [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017,192:31-38.
- [34] Jia Y, Li X, Fang Z, et al. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006,40:3248-3253.
- [35] Das S, Hendry M J. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes [J]. *Chemical Geology*, 2011,290:101-108.
- [36] Wang L, Lu X, Wang J, et al. Facile synthesis of $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ nanochains exhibiting high heating efficiency in magnetic hyperthermia [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016,681:50-56.
- [37] Sotomayor F J, Cychosz K A, Thommes M. Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: Concepts and case studies [J]. *Accounts of materials research*, 2018,3(2):34-50.
- [38] Tang H, Xu X, Wang B, et al. Removal of Ammonium from Swine wastewater using synthesized zeolite from fly ash [J]. *Sustainability*, 2020,12(8):3423.
- [39] Purbasari A, Ariyanti D, Sumardiono S, et al. Physical properties and structural characteristics of alkali modified fly ash [J]. *Journal of physics. Conference series*, 2021,1912(1):12012.
- [40] Chen M, Wu P, Yu L, et al. FeOOH-loaded MnO_2 nano-composite: An efficient emergency material for thallium pollution incident [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017,192:31-38.
- [41] Qi P, Pichler T. Sequential and simultaneous adsorption of Sb(III) and Sb(V) on ferrihydrite: Implications for oxidation and competition [J]. *Chemosphere*, 2016,145:55-60.
- [42] Qi P, Pichler T. Competitive adsorption of As(III), As(V), Sb(III) and Sb(V) onto ferrihydrite in multi-component systems: Implications for mobility and distribution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 330:142-148.
- [43] Yang R, Tao J, Huang Q, et al. Co-adsorption of Cd(II) and Sb(III) by ferrihydrite: a combined XPS and ITC study [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019,19(3):1319-1327.
- [44] Liu S, Wu P, Chen M, et al. Amphoteric modified vermiculites as adsorbents for enhancing removal of organic pollutants: Bisphenol A and Tetrabromobisphenol A [J]. *Environmental Pollution*, 2017,228: 277-286.
- [45] Njoku V, Islam M, Asif M. Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014,251: 183-191.
- [46] Cheng D, Ngo H, Guo W, et al. Removal process of antibiotics during anaerobic treatment of swine wastewater. [J]. *Bioresource technology*, 2020,300:122707.
- [47] Feng X, Yan R, Zhang Q, et al. Nano ferric oxide adsorbents with self-acidification effect for efficient adsorption of Sb(V) [J]. *Chemosphere*, 2021,272:129933.
- [48] Kingston F J, Posner A M, Quirk J P. Anion adsorption by goethite and gibbsite.I. The role of the proton in determining adsorption envelopes [J]. *European Journal of Soil Science*, 2010,23(2):177-192.
- [49] Cao R, Zhang P, Liu Y, et al. Ammonium-treated birnessite-type MnO_2 to increase oxygen vacancies and surface acidity for stably decomposing ozone in humid condition [J]. *Applied Surface Science*, 2019,495:143607.
- [50] Mccomb K A, Craw D, Mcquillan A J. ATR-IR Spectroscopic Study of Antimonate Adsorption to Iron Oxide [J]. *Langmuir*, 2007, 23(24):12125-12130.
- [51] Mierzwa J, Mumbi R, Ray A, et al. Antimony(V) Adsorption at the hematite-water interface: A macroscopic and in situ ATR-FITR study [J]. *Soil Systems*, 2021,5(1):20.
- [52] Jia X, Zhou J, Liu J, et al. The antimony sorption and transport mechanisms in removal experiment by Mn-coated biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,724:138158.
- [53] Chen M, Liu J, Bi Y, et al. Multifunctional magnetic MgMn-oxide composite for efficient purification of Cd^{2+} and paracetamol pollution: Synergetic effect and stability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,388:122078.
- [54] Jeon I, Choi M, Choi H, et al. Antimony-doped graphene nanoplatelets [J]. *Nature Communications*, 2015,6(1):7123.
- [55] Luo J, Hu C, Meng X, et al. Antimony removal from aqueous solution using novel $\alpha\text{-MnO}_2$ nanofibers: Equilibrium, kinetic, and density functional theory studies [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017,5(3):2255-2264.

作者简介: 李婉霞(2001-),女,广东阳江人,广东工业大学硕士研究生,主要从事矿物界面反应与环境修复功能材料研究.发表论文 1 篇. liwanxia123@outlook.com.