

·环境矿物学·

人工合成图水羟砷铁矾的矿物学研究

刘璟¹, 黄晰¹, 谌书¹, 刘娟¹, 武长虹²

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;
2. 南非西开普敦大学 地球科学学院 应用地质系, 南非 西开普敦 7535)

摘要: 图水羟砷铁矾是目前发现的存在于酸矿废水中的唯一的亚砷硫酸盐含铁矿物, 其化学式为 $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。图水羟砷铁矾对研究酸矿废水中砷地球化学以及冶金含砷废水处理都具有重要意义。本文通过恒温水浴反应器合成该矿物, 首次采用红外光谱和拉曼光谱对其表征, 结果表明: 位于 770 cm^{-1} 处的红外特征峰来自矿物中 As—O 伸缩振动, 位于 609、663、512、455 和 365 cm^{-1} 处的拉曼特征峰分别来自矿物中 As—OH 不对称伸缩振动、As—OH 伸缩振动 (ν_3)、 AsO_3^{3-} 不对称弯曲振动 (ν_4) 和 512 和 455 cm^{-1} 和 O—As—O 弯曲振动; 光电子能谱结果表明矿物中 As 为 +3 价, 不存在更高氧化态。低 pH 值和高硫酸根有利于矿物获得较好晶形, 矿物在 $\text{pH} > 3$ 出现不谐溶解, 首次测定矿物溶度积常数 (K_{sp}) 为 $10^{7.7}$, 标准吉布斯反应自由能 (ΔG_r^0) 为 $-3\ 605\text{ kJ/mol}$ 。

关键词: 图水羟砷铁矾, 酸矿废水, 人工合成, 矿物学

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)06-0901-06

Mineralogical research on synthesized tooeleite

LIU Jing¹, HUANG Xi¹, CHEN Shu¹, LIU Juan and WU Chang-hong²

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Applied Geology at Department of Earth Science, Science Faculty, University of the Western Cape, South Africa)

Abstract: Tooeleite is a ferric arsenite sulfate mineral only found in acid mine drainage at present, and its chemical formula is $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Few literatures have reported this mineral, and hence some important spectroscopic and mineralogical data are lacking. The authors synthesized tooeleite using temperature-constant water batch reactor, and for the first time adopted infrared and Raman spectroscopy techniques to characterize it. The result show that: the characteristic peak at FTIR of 770 cm^{-1} is attributed to stretch vibration of As—O; the characteristic peaks at Raman of 663, 609, 512, 455 and 365 cm^{-1} are attributed to the stretch vibration of As—OH (ν_3), asymmetric stretch vibration (ν_5), asymmetric bending vibration (ν_4) of AsO_3^{3-} and bending vibration of O—As—O; the incongruent dissolution occurs when pH of solution is higher than 3. The batch experiment determined for the first time the solubility product (K_{sp}) and the standard Gibbs free energy of the reaction, which are $10^{7.7}$ and $-3\ 605\text{ kJ/mol}$, respectively.

Key words: tooeleite; acid mine drainage; synthesis; mineralogy

收稿日期: 2012-05-16; 修订日期: 2012-09-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41002128); 科技部第六批“中国-南非联合研究计划”资助项目(2012DFG71060)

作者简介: 刘璟(1982-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境地质和矿物学工作, E-mail: liujing-vip@163.com

煤系地层以及金属矿中含砷硫化矿物(如含砷黄铁矿和毒砂)是酸矿废水中砷的重要来源,矿区中砷的次生矿物是控制砷迁移的重要矿物相(Welch *et al.*, 2000; Craw *et al.*, 2003; Morin *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2009)。酸矿废水中砷有两种形态: $As^{5+}O_4^{3-}$ 和 $As^{3+}O_3^{3-}$ 。前者主要以臭葱石($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$)、砷铁矿($Fe_3(AsO_4)_3 \cdot 8H_2O$)以及施氏铁矿($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$)为载体而存在,后者在酸矿废水中仅以图水羟砷铁矾形式存在,图水羟砷铁矾的化学式为 $Fe_6(AsO_3)(SO_4)(OH)_4 \cdot 4H_2O$,最早发现于美国犹他州 Tooele 县 Gold 山矿区,其矿物结构中 As 的价态早先被认为是 +5 价,直到最近才被证实为 +3 价(Morin *et al.*, 2007; Nishimura and Robins, 2008)。

目前对于酸矿废水以及冶金行业酸性废水中 As^{3+} 处理是先氧化成 As^{5+} 然后通过共沉淀或吸附法去除(Hug and Leupin, 2003; Liao *et al.*, 2011; 李浙英等, 2011)。鉴于图水羟砷铁矾在极端酸性环境中($pH < 2$)能稳定存在,且分子式包含 SO_4 ,有学者提出它具有固化 As 的前景(Nishimura and Robins, 2008)。尽管人们已经认识到它在控制砷地球化学迁移以及冶金除砷技术的潜在意义,但鲜有文献报道这种矿物,一些重要谱学资料和矿物学数据缺乏。本文通过实验合成图水羟砷铁矾,采用傅里叶红外光谱、拉曼光谱以及光电子能谱对矿物结构进行研究,旨在为深入研究它对矿区砷迁移控制以及固化提供一些基础数据。

1 实验和方法

1.1 材料与仪器

实验中 As^{3+} 由 $NaAsO_2$ 提供(分析纯,国药化学试剂公司); Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 由 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 提供(分析纯,国药化学试剂公司);实验所用仪器包括 SevenMulti pH 计(瑞士梅特勒托利多)、100B 型蠕动泵(上海沪西)、IS-RDH1 恒温振荡器(美国精骐有限公司)。其他所用试剂均为分析纯,实验用水均为蒸馏水。

1.2 合成实验步骤

通过溶解 1.733 9 g 的 $NaAsO_2$ 试剂,并用于 1 mol/L 的 H_2SO_4 调节至 $pH = 1.3$,定容至 1 L,配置成 1 g/L 的 As^{3+} 溶液($[As^{3+}] = 0.1335 \text{ mol/L}$);另外溶解 26.692 0 g 的 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 试剂,定容至

1 L,配置成 0.1335 mol/L 的 Fe^{3+} 溶液。将上述两种溶液分别倒入自制恒温水浴反应器中(图 1),在 95°C 下搅拌 30 min (50 r/min),然后按 5 mL/min 流速加入 1 mol/L NaOH 溶液,直至混合溶液 $pH = 2$,持续搅拌 2 h,放液。采用 $0.22 \mu\text{m}$ 的膜进行固液分离,然后用蒸馏水多次清洗固体,置于 80°C 烘箱内干燥 24 h,研磨,存放备用。

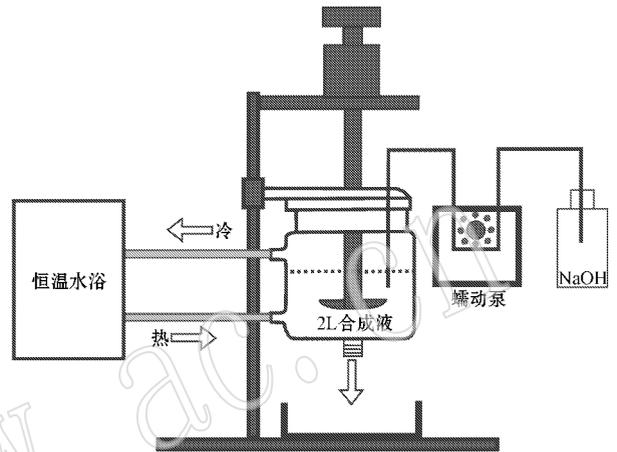


图 1 恒温水浴反应器

Fig. 1 Constant-temperature water bath reactor

对于 As 和 S 摩尔比等于 1:6.6 的合成实验,需要在最初已酸化的 As^{3+} 溶液中加入一定量的 Na_2SO_4 ,然后再定容;对于 As 和 S 摩尔比等于 1:0 的合成实验,需要采用 $FeCl_3$ 化学试剂(分析纯,国药化学试剂公司)代替 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 试剂。后面合成和分离方法同前。

1.3 溶解度实验

取 200 mL 蒸馏水于锥形瓶中,用 1 mol/L HNO_3 和 NaOH 调节系列 pH 值,加入 2 g 图水羟砷铁矾,在 25°C 下恒温振荡 30 d (100 r/min),周期性测定 pH 值和取样分析。采用 $0.22 \mu\text{m}$ 的膜进行固液分离,置于 80°C 烘箱内干燥 24 h,研磨后用于傅立叶红外光谱分析。

1.4 矿物测试

采用等离子发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司 iCAP6500)分析 Fe 和 As 元素;采用扫描探针显微镜(日本精工 SPI3800N 型)开展形貌分析;采用 X 射线衍射仪(荷兰飞利浦 X'Pert PRO 型, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描度数 $5^\circ \sim 80^\circ$)、傅里叶红外光谱(美国 PE 仪器公司 Spectrum One 型,扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1})、激

光拉曼光谱仪(英国雷尼绍公司 InVia 型, 514 nm 激光器, 扫描范围 $3\ 000 \sim 100\ \text{cm}^{-1}$)开展相应光谱分析。以上实验均在西南科技大学分析测试中心完成。X 光电子能谱测试工作在北京化工大学分析测试中心开展, 所用仪器型号为美国 ThermoFisher 公司 ESCALAB 250 型, 操作条件 AlK α 200 W, 光斑尺寸 $650\ \mu\text{m}$ 。

2 结果和讨论

2.1 矿物特征

图水羟砷铁矾为三斜晶系, 空间群属于 $C2/m$, 晶胞参数 $a = 8.9575\ \text{\AA}$, $b = 6.4238\ \text{\AA}$, $c = 9.7912\ \text{\AA}$, $\beta = 96.032^\circ$, $V = 560.27\ \text{\AA}^3$ 。图水羟砷铁矾的晶体结构是由 FO_6 八面体通过角和边两种桥接方式与 AsO_3 单元连接, 而晶体结构中层间四面体硫酸根是独立的, 具有一定方向性(图 2), 但两组硫酸根四面体方向是否一致尚未确定。有学者认为该两组硫酸根对 $[010]$ 面呈镜像对称(Morin *et al.*, 2007)。本次合成的图水羟砷铁矾为桔黄色, SEM 图揭示矿物呈片状结构, 大小在 $1\ \mu\text{m}$ 左右(图 2)。

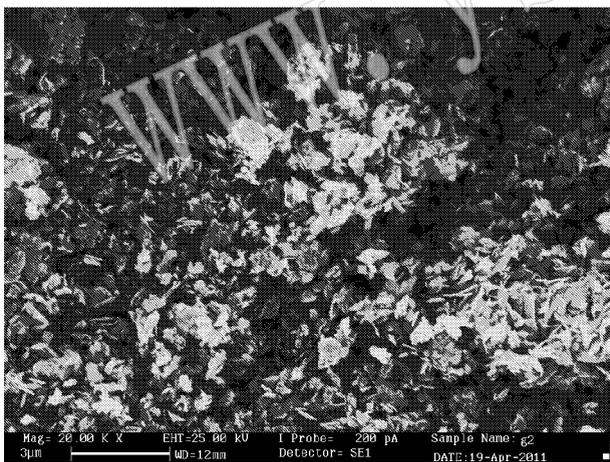


图 2 图水羟砷铁矾的 SEM 图

Fig. 2 SEM diagram of tooeelite crystal

2.2 pH 值的影响

图 3 是恒温水浴反应器合成图水羟砷铁矾过程中加入 NaOH 量与悬浮液 pH 值变化情况, 图水羟砷铁矾在 $\text{pH} = 1.8$ 左右开始形成晶种, 最佳合成 pH 值为 2, 这时开始出现大量悬浮相, 随着 NaOH 的继续加入, 溶液 pH 值缓慢升高, 在加入 300 mL NaOH 溶液后, 悬浮液 pH 值只增加 1 个单位, 暗示大量的

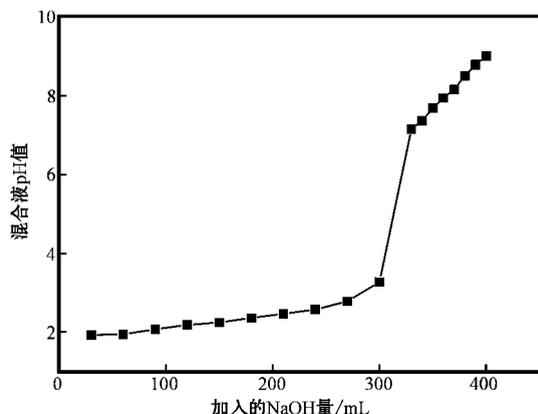


图 3 悬浮液 pH 值与加入 NaOH 变化关系

Fig. 3 Relationship between pH of suspension solution and NaOH volume added

OH^- 进入矿物相, 而不是溶液相, 这与图水羟砷铁矾化学式中含有相当量的 OH^- 一致, 而一旦悬浮液 pH 值超过 3, pH 值剧增至 6.4, 后续加入的 NaOH 显著提高溶液的 pH 值, 且引起矿物颜色从桔黄向红褐转变。

XRD 进一步揭示了不同 pH 值合成终点对晶体结晶度的影响(图 4a)。可以看出合成矿物的 XRD 与国家衍射数据中心公布的粉末衍射文件 PDF44-1468 完全相符, 证实 pH 值在 2~9 范围下, 合成矿物相均为纯净的图水羟砷铁矾, 而且以 $[020]$ 衍射峰为主的一系列衍射峰随合成终点 pH 值增加而显著变弱, 说明低 pH 值合成终点能够获得更好的晶形。

2.3 SO_4^{2-} 影响

SO_4^{2-} 是矿山和冶金废水中最常见的阴离子, 主要来自黄铁矿等硫化矿物(Dang *et al.*, 2002; 岳梅等, 2006; Yue and Zhao, 2008), 因此要想探索以图水羟砷铁矾方法来处理高砷废水, 需要考虑 SO_4^{2-} 的影响作用。图 4b 为不同 As:S 比下图水羟砷铁矾的 XRD 图谱, 可以看出初始 As 浓度为 $10\ \text{g/L}$ ($0.1335\ \text{mol/L}$) 时, SO_4^{2-} 浓度越高越有利于形成更好的晶体; 而无 SO_4^{2-} 情况下, 矿物只有 $[020]$ 和 $[200]$ 衍射峰明显, 且存在向高衍射角偏移的现象, 这主要是由于更大四面体 AsO_3^{3-} 单元取代了 SO_4^{2-} 单元, 造成图水羟砷铁矾晶格参数变大所致。

2.4 红外、拉曼和光电子能谱

图水羟砷铁矾以及溶解后矿物的红外光谱图见图 5。图中 $1\ 100$ 、 981 和 $620\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别来自结构中 SO_4^{2-} 的不对称伸缩振动(ν_3)、对称伸缩振动(ν_1)和对称弯曲振动(ν_4), 而 As—O 伸缩振动出现在 $770\ \text{cm}^{-1}$ 处, 通过对原样红外光谱 $3\ 800 \sim 2\ 800$

cm^{-1} 处的重合峰进行分峰处理,发现在 3450 和 3206 cm^{-1} 出现两个吸收峰,已有对水铁矿(Ferrihydrite)

的文献报道表明它们分别来自结构 H_2O 中 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 振动和吸附 H_2O 振动(Russell, 1979)。

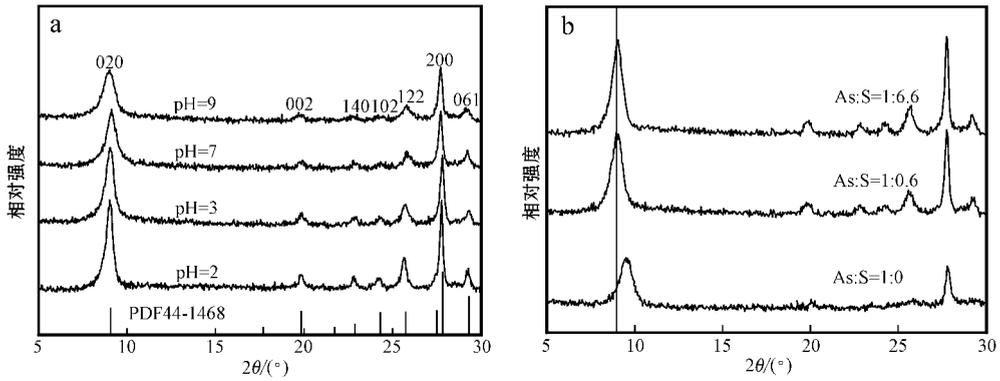


图 4 不同 pH 值(a)和初始 As:S(b)比合成下的图水羟砷铁矾 XRD 图谱

Fig. 4 XRD of tooeite synthesized under suspension solution with different pH values(a) or different As:S molar ratios(b)

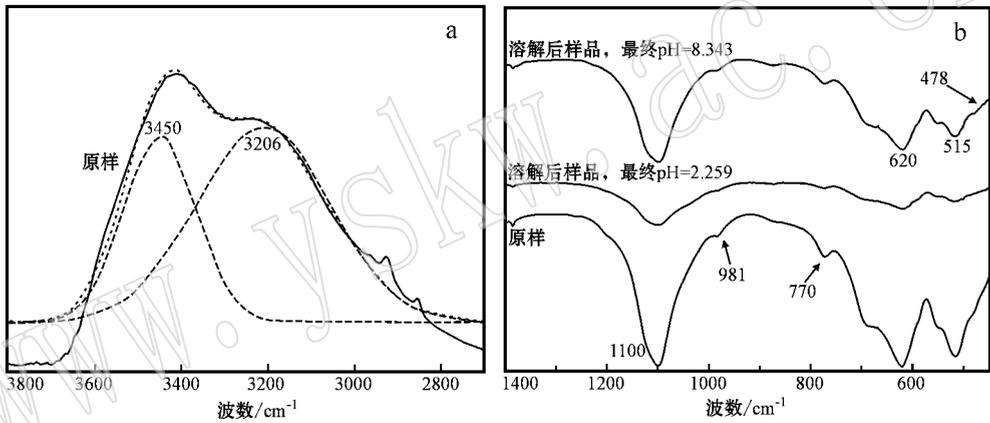


图 5 图水羟砷铁矾及其溶解产物的红外光谱图

Fig. 5 FTIR of tooeite and products after dissolution

a—原矿红外光谱及分峰曲线; b—原矿以及溶解产物红外光谱

a—raw mineral and peaks fitting; b—raw mineral and products after dissolution

从图 5 还可以发现,图水羟砷铁矾在 $\text{pH} = 2.259$ 时的溶解产物与原样变化最大,其 770 和 1100 cm^{-1} 处的吸收峰已相当微弱,这说明矿物表面溶解释放了大量 SO_4^{2-} 和 AsO_3^{3-} ,而 $\text{pH} = 8.343$ 的溶解产物其特征峰变化并不明显,可能的原因是不谐溶解产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀对释放的 SO_4^{2-} 和 AsO_3^{3-} 再次吸附,使其变化并不显著。

图水羟砷铁矾的拉曼光谱见图 6。其中位于 609 cm^{-1} 处的强峰属于 $\text{As}-\text{OH}$ 不对称伸缩振动,另外位于 663 、 512 、 455 和 365 cm^{-1} 的峰分别对于 $\text{As}-\text{OH}$ 伸缩振动(ν_3)、 AsO_3^{3-} 不对称弯曲振动(ν_4) (512 和 455 cm^{-1}) 和 $\text{O}-\text{As}-\text{O}$ 弯曲振动。本次研究与有关亚砷溶液的数据吻合,Goldberg 和 Johnston

(2001)发现 $\text{As}-\text{OH}$ 伸缩振动(ν_3)位于 669 cm^{-1} 处(Goldberg and Johnston, 2001)。但最近有文献采用拉曼光谱研究氯砷铁铅矿[$\text{Pb}_4\text{Fe}^{2+}(\text{AsO}_3)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,一种因倾倒含砷矿废而在海中形成的次生含砷矿物]表明, 708 和 732 cm^{-1} 处的峰分别是 AsO_3^{3-} 的对称振动(ν_1)和不对称振动(ν_3) (Frost and Bahfenne, 2011)。图水羟砷铁矾之所以未在这两处出现特征峰是由于矿物本身是在酸性环境下形成的($\text{pH} = 2$),而这时的 As 主要形态为 H_3AsO_3 ,其矿物光谱特征反应与亚砷水溶液的 $\text{As}-\text{OH}$ 振动相似,而氯砷铁铅矿却是在中性-碱性环境形成,其主要砷形态已变化。

图水羟砷铁矾的光电子能谱图见图 7。位于

44.05 eV 结合能处的峰表明矿物中 As 的价态为 +3 价,其结果与 Nishimura 和 Robin(2008)报道的数据一致。样品未在结合能 45.7 eV 出现特征峰表明矿物 As(III) 未出现氧化,能够稳定存在。事实也正是如此,图水羟砷铁矾最先发现在犹他州 Gold 山矿区尾矿中,能够在强风化环境下稳定存在表明它的高稳定属性,具有处理砷污染的潜在可能性。

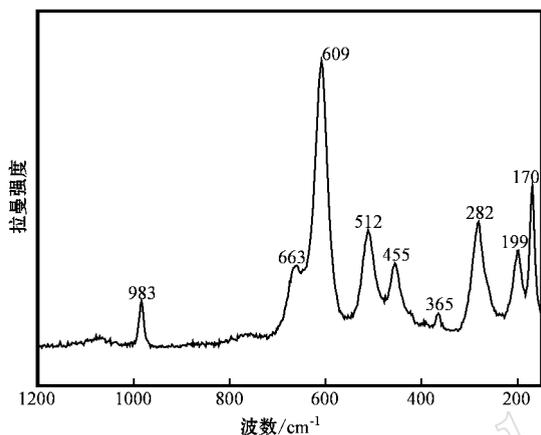


图 6 图水羟砷铁矾的拉曼光谱(514 nm)
Fig. 6 Raman spectra of tooeelite(514 nm)

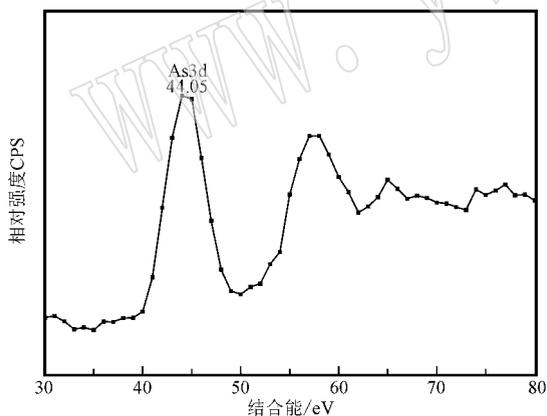
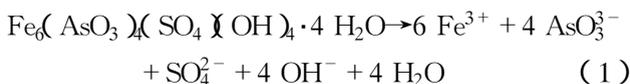


图 7 图水羟砷铁矾光电子能谱
Fig. 7 XPS spectra of tooeelite

2.5 溶解度

图水羟砷铁矾的和谐溶解可以表达为：



不同初始 pH 值的图水羟砷铁矾溶解度实验结果见图 8。从图中可以看出,初始溶液 pH=2 时,图水羟砷铁矾为和谐溶解,即溶解的 Fe³⁺ 与 As³⁺ 摩尔数几乎相当,该过程未出现 Fe(OH)₃ 的沉淀,所得

Fe/As 摩尔比=1.55,略微大于溶解方程式(1)中的 1.5,主要是由于矿物本身在低 pH 值下对 AsO₃³⁻ 有较强吸附作用致使溶液态的砷减少所致。支持这一结论的另一个论据是,溶液 Δ(pH_{最初} - pH_{最终}) = -0.331 < 0,说明 Fe³⁺ 未发生水解,否则溶液最终 pH 值会降低,而溶液 pH 值升高来自矿物表面水化后的 OH⁻ 与 AsO₃³⁻ 发生了配位体交换,即化学吸附过程。一旦 pH=3,图水羟砷铁矾就开始出现不谐溶解,溶液态的 Fe³⁺ 明显低于 As³⁺,其 Δ(pH_{最初} - pH_{最终}) 也均 > 0。它的不谐溶解可表达为：

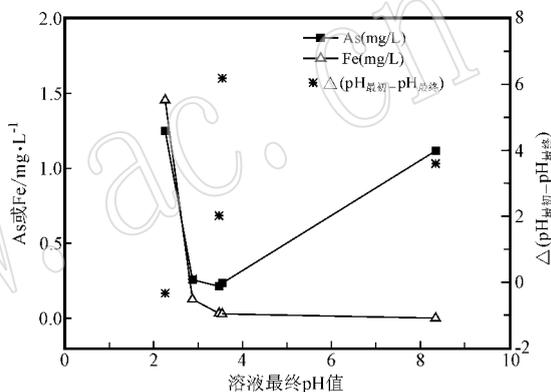
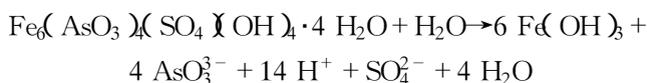


图 8 不同初始 pH 值下的溶解实验

Fig. 8 Dissolution experiment under solutions with different initial pH values

25℃ 标准状态下,图水羟砷铁矾的反应自由能 ΔG_r⁰ 可表示为: ΔG_r⁰ = -5.708 logK_{sp},而 K_{sp} 根据反应式(1)可得出图水羟砷铁矾的溶度积为: K_{sp} = (Fe³⁺)⁶ · (AsO₃³⁻)⁴ · (SO₄²⁻) · (OH⁻)⁴,采用 pH=2 和谐溶解时的数据,计算得 K_{sp} = 107.7。根据反应式(1)可以将图水羟砷铁矾的反应自由能表示如下: ΔG_r⁰ = 6 ΔG_f⁰[Fe³⁺] + 4 ΔG_f⁰[AsO₃³⁻] + ΔG_f⁰[SO₄²⁻] + 4 ΔG_f⁰[OH⁻] + 4 ΔG_f⁰[H₂O] - ΔG_f⁰[Fe₆(AsO₃)₄(SO₄)₄(OH)₄ · 4H₂O],因此 ΔG_r⁰[Fe₆(AsO₃)₄(SO₄)₄(OH)₄ · 4H₂O] = 6 ΔG_f⁰[Fe³⁺] + 4 ΔG_f⁰[AsO₃³⁻] + ΔG_f⁰[SO₄²⁻] + 4 ΔG_f⁰[OH⁻] + 4 ΔG_f⁰[H₂O] + 5.708 logK_{sp} = 6 × (-16.7) + 4 × (-448) + (-177.97) + 4 × (-157.2) + 4 × (-237.1) + 5.708 × (7.7) = -3605 kJ/mol {ΔG_f⁰[AsO₃³⁻]数据来自 Dove 等的资料(Krause and Ettel, 1988)}

4 结论

(1) 图水羟砷铁矾能在 pH 值 2~9 条件下形成, 但 pH 值越低, 晶形越好 [020] 衍射峰变化最显著, 共存溶液中 SO_4^{2-} 越高越有利于形成晶形好的矿物; 在缺乏 SO_4^{2-} 时, 更大四面体 AsO_3^{3-} 能够取代 SO_4^{2-} 。

(2) 图水羟砷铁矾红外光谱 As—O 伸缩振动出现在 770 cm^{-1} 处, 出现在 609、663、512、455 和 365 cm^{-1} 处的拉曼特征光谱分别对应矿物中 As—OH 不对称伸缩振动、As—OH 伸缩振动 (ν_3)、 AsO_3^{3-} 不对称弯曲振动 (ν_4) 和 O—As—O 弯曲振动; 光电子能谱中 As 3d 特征峰出现在 44.05 eV 处。

(3) 图水羟砷铁矾在 $\text{pH} > 3$ 时出现不谐溶解, 矿物溶度积常数 (K_{sp}) 为 $10^{7.7}$, 标准吉布斯反应自由能 (ΔG_f^0) 为 $-3\ 605\text{ kJ/mol}$ 。

References

Craw D, Falconer D and Youngson J. 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations [J]. *Chemical Geology*, 199(1): 71~82.

Dang Z, Liu C and Haigh M J. 2002. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils [J]. *Environmental Pollution*, 118(3): 419~426.

Frost R L and Bahfenne S. 2011. The Mineral Nealite $\text{Pb}_4\text{Fe}^2(\text{AsO}_3)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —A Raman Spectroscopic Study [J]. *Spectroscopy Letters*, 44(1): 22~26.

Goldberg S and Johnston C T. 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234(1): 204~216.

Hug S J and Leupin O. 2003. Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(12): 2734~2742.

Krause E and Ettl V. 1988. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: new data and further discussion [J]. *The American Mineralogist*, 73(7): 850~854.

Li Zheyang, Liang Jianru, Bai Shuangyou, et al. 2011. Characterization

and As(III) adsorption properties of schwertmannite synthesized by chemical or biological procedures [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 31(3): 460~467 (in Chinese).

Liao Y, Liang J and Zhou L. 2011. Adsorptive removal of As(III) by biogenic schwertmannite from simulated As-contaminated groundwater [J]. *Chemosphere*, 83: 295~301.

Morin G, Juillot F, Casiot C, et al. 2003. Bacterial formation of tooeite and mixed arsenic (III) or arsenic (V)-iron (III) gels in the Carnoules acid mine drainage, France. A XANES, XRD, and SEM study [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(9): 1705~1712.

Morin G, Rousse G and Elkaim E. 2007. Crystal structure of tooeite, $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new iron arsenite oxyhydroxysulfate mineral relevant to acid mine drainage [J]. *American Mineralogist*, 92(1): 193~197.

Nishimura T and Robins R G. 2008. Confirmation that tooeite is a ferric arsenite sulfate hydrate, and is relevant to arsenic stabilisation [J]. *Minerals Engineering*, 21(4): 246~251.

Russell J. 1979. Infrared spectroscopy of ferrihydrite; evidence for the presence of structural hydroxyl groups [J]. *Clay Minerals*, 14(2): 109~114.

Welch A H, Westjohn D, Helsel D R, et al. 2000. Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry [J]. *Ground Water*, 38(4): 589~604.

Wu P, Tang C, Liu C, et al. 2009. Geochemical distribution and removal of As, Fe, Mn and Al in a surface water system affected by acid mine drainage at a coalfield in Southwestern China [J]. *Environmental Geology*, 57(7): 1457~1467.

Yue M and Zhao F. 2008. Leaching experiments to study the release of trace elements from mineral separates from Chinese coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 73(1): 43~51.

Yue Mei, Zhao Fenghua and Ren Deyi. 2006. Simulating experiments to the soluble metals migration of Co, Ni, Zn, Cd, Al, Cr, As and Pb in acid coal-mine drainage [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 26(6): 949~953 (in Chinese).

附中文参考文献

李浙英, 梁剑茹, 柏双友, 等. 2011. 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*, 31(3): 460~467.

岳梅, 赵峰华, 任德贻. 2006. 模拟实验研究煤矿酸性水中 Co, Ni, Zn, Cd, Al, Cr, As, Pb 可溶性金属迁移行为 [J]. *环境科学学报*, 26(6): 949~953.