

## 基于文献计量的环境功能材料施氏矿物的研究趋势分析

童立志<sup>1</sup>, 彭香琴<sup>1</sup>, 李思成<sup>2</sup>, 石丕星<sup>3</sup>, 王 炜<sup>1</sup>, 刘晓文<sup>1</sup>

(1. 生态环境部华南环境科学研究所, 广州 510530;

2. 华南理工大学环境与资源学院, 广州 510006;

3. 南方科技大学环境学院, 深圳 518055)

**摘要:** 基于文献计量学分析方法, 利用 Web of Science 核心合集数据库和中国知网 (CKNI) 数据库对 1990—2021 年期间有关施氏矿物的文献进行梳理和总结。通过分析发文量、国家、作者、研究机构、关键词等数据, 绘制了关键词频次密度图和关键词突现图等, 以回顾施氏矿物的研究历史, 发掘其研究热点和研究趋势。结果表明: 自 20 世纪 90 年代初施氏矿物首次报道以来, 其相关发文量稳步上升, 现超过 60 篇/年。关于施氏矿物的初期研究热点为其结构性质解析等, 现阶段研究热点为其在重金属污染水体和土壤修复, 以及光催化降解有机污染物等领域的应用探索。建议深入研究复杂环境体系中施氏矿物的稳定性及相变过程, 以促进该环境友好功能材料在生态修复领域的进一步发展。

**关键词:** 施氏矿物; 环境修复; 研究趋势; 文献计量

中图分类号: X506

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022080002

## Research trend of the environmental functional material Schwertmannite based on bibliometrics analysis

TONG Lizhi<sup>1</sup>, PENG Xiangqin<sup>1</sup>, LI Sicheng<sup>2</sup>, SHI Pixing<sup>3</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, LIU Xiaowen<sup>1</sup>

(1. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510655, China; 2. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Based on the bibliometrics analysis method, the literatures on Schwertmannite from 1990 to 2021 were reviewed and summarized using the Web of Science core collection database and the China National Knowledge Network (CKNI) database. By analyzing databases such as publication volume, countries, authors, research institutions, and keywords, the keywords frequency density map and the emergent map were drawn to review the research history of Schwertmannite and identify research hotspots and trends. The results showed that publication volume related to Schwertmannite had steadily increased since their initial report in the early 1990s with more than 60 publications per year currently. In the early stage, the focus of the research on Schwertmannite was on the analysis of its structure and properties, while the current research hotspots included their application in the fields of heavy metal adsorption, soil remediation, and photocatalysis. It is suggested to study the environmental stability and the phase transformation process of Schwertmannite in complex environmental systems to promote the further development of these environmentally friendly functional materials in the field of the ecological restoration.

**Keywords:** Schwertmannite; environmental remediation; research trends; bibliometrics analysis

CLC number: X506

施氏矿物(Schwertmannite)是一种次生铁(Fe)-羟基硫酸盐矿物, 其结晶度弱、比表面积大, 目前在环境污染治理中得到广泛关注<sup>[1]</sup>。其产生源包括酸

性矿山排水<sup>[2]</sup>、酸性硫酸盐土壤<sup>[3]</sup>、煤矿<sup>[4]</sup>, 以及铜堆渗滤液溶液等特定废液/固体废物<sup>[5]</sup>。

作为一种新型环境友好的铁基材料, 施氏矿物

收稿日期: 2022-08-01

录用日期: 2022-09-09

基金项目: 国家重点研发计划项目课题(2018YFC1801303); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(PM-zx097-202104-072); 生态环境修复技术研究中心青年创新基金(hx\_202109\_002)

作者简介: 童立志(1988—), 男, 博士。研究方向: 矿山生态修复和污染场地绿色可持续修复。E-mail: tonglizhi@scies.org

通信作者: 刘晓文(1967—), 男, 博士。研究方向: 土壤环境污染防治技术与政策。E-mail: liuxiaowen@scies.org

引用格式: 童立志, 彭香琴, 李思成, 等. 基于文献计量的环境功能材料施氏矿物的研究趋势分析[J]. 环境保护科学, 2023, 49(5): 31-40.

独特的孔道结构和离子交换性能使其对水相中的无机污染物具有良好的吸附能力,例如砷<sup>[6]</sup>、六价铬<sup>[7]</sup>、镉和铅<sup>[8]</sup>等。同时,施氏矿物可以通过光催化、活化过硫酸盐降解溶液中磺胺甲恶唑<sup>[9]</sup>、土霉素<sup>[10]</sup>、甲基橙<sup>[11]</sup>等有机污染物。目前有关施氏矿物的研究论文逐渐增多,亟需对其研究现状和存在的问题进行系统的分析,以期推动施氏矿物在污染治理领域的研究和利用。

文献计量法经常被用于研究和衡量研究人员、政府、研究机构、大学、科学出版商和期刊在特定科学学科中的研究进展和趋势<sup>[12]</sup>。通过概述特定科学领域的最新发展,可以确定其主要趋势和存在问题,从而使研究方向更能聚焦于解决特定领域科学技术进步的障碍。近年来,文献计量研究在多个科学领域得到广泛应用,包括全球可持续和可持续发展<sup>[13]</sup>、土壤生态系统服务<sup>[14]</sup>、二氧化碳封存<sup>[15]</sup>、过硫酸盐氧化技术<sup>[16]</sup>、绿色纳米材料合成<sup>[17]</sup>等,这进一步证实了该方法对现有文献深度整理的重要性。

为了更好地跟踪施氏矿物在全球范围内的研究趋势,本研究提取了 1990—2021 年期间 Web of Science (WoS) 核心合集数据库和中国知网(CNKI)数据库收录的施氏矿物相关研究论文,分析了文献数量、发表刊物、研究团队(国家、机构和作者)以及文献被引频次等信息,结合关键词共现网络图和关键词突现图等梳理和回顾了施氏矿物的研究热点与发展趋势。通过系统归纳 30 年来施氏矿物的结构-性质关系及其在环境污染治理领域的研究成果,探讨了关于该功能材料研究面临的挑战,以期为今后的相关研究提供有益参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 数据来源与筛选

为提高数据代表性和可获取性,本研究数据来源于 WoS 核心合集数据库和 CNKI 数据库,检索及下载时间为 2021 年 11 月 1 日。其中,英文和中文文献分别以“Schwertmannite”和“施氏矿物”为检索主题,数据采集时间段为 1990—2021 年。通过查阅已检索文献标题和摘要,进一步筛选出符合要求的英文和中文文献分别为 872 和 88 篇。

### 1.2 分析方法

本研究主要采用了两款常见可视化软件进行文献统计分析<sup>[18-19]</sup>,即 VOSviewer(1.6.17 版本)和

CiteSpace(5.8.R3 版本)。其中,VOSviewer 用于绘制作者合作、机构合作和关键词共现图,CiteSpace 软件用于绘制关键词突现图。

### 1.3 数据处理

从 WoS 核心合集数据库获得的数据,以 txt 格式导出全纪录供 CiteSpace 进行分析,以制表符分隔文件格式导出全纪录供 VOSviewer 进行分析;从 CNKI 数据库获得的数据,以 Refworks 格式导出,供 CiteSpace 和 VOSviewer 进行分析。同时借助了 Office 统计软件 Excel 2016 和文献管理软件 EndNote 2020 对数据做了一些处理和分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 论文发表数量分析

施氏矿物相关研究发文量时间序列变化,见图 1。

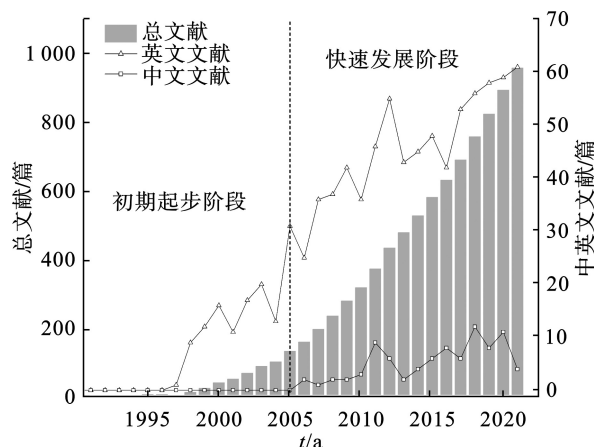


图 1 施氏矿物相关研究发文量时间序列变化  
Fig. 1 Time series changes of the number of publications related to Schwertmannite

图 1 可知,1990—2021 年 WoS 核心合集数据库和 CNKI 数据库共收录与施氏矿物相关的研究论文共 960 篇。其中,英文文献占比 90.83%,中文文献占比 9.17%。从中英文总发文量态势来看,施氏矿物研究可大致分为 2 个阶段:初期起步阶段和快速发展阶段。初期起步阶段(1993—2005 年)发文量逐年慢速增长,文献基本为英文且年均发文量不足 10 篇。自 2006 年起,施氏矿物的研究进入快速发展阶段,中英文总年均发文量达 60 篇以上。随着全球对矿山酸性排水环境污染治理以及天然绿色铁基材料开发的重视<sup>[20]</sup>,预计未来施氏矿物的研究文献量会持续增加。

### 2.2 主要作者及合作关系

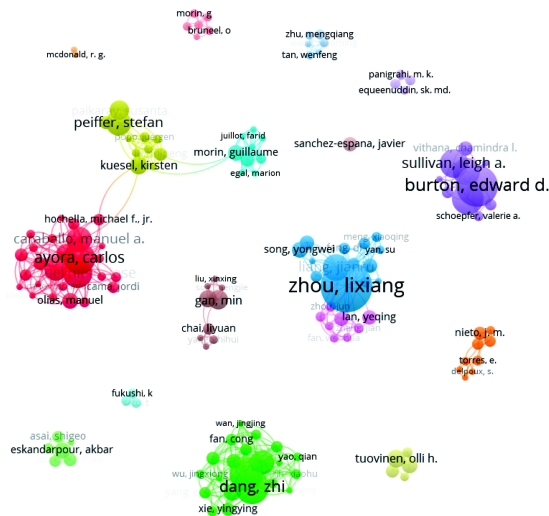
基于 WoS 数据库发文量排名前 10 的作者统计,见表 1。

表 1 施氏矿物研究发文量最多的学者 (前 10)

Table 1 The research scholar with the largest number of published papers on Schwertmannite (top 10)

序号	学者	国家	机构	文献数/ 量篇	总被引/ 数次	篇均被引 数次	h 指数
1	ZHOU L X (周立祥)	中国	南京农业大学	55	1060	20.78	20
2	NIETO J	西班牙	韦尔瓦大学	37	1564	42.27	21
3	BUTTON E	澳大利亚	南十字星大学	37	1579	42.68	20
4	AYORA C	西班牙	哈乌梅-阿尔梅拉地球科学研究所	28	1274	45.50	19
5	DANG Z (党志)	中国	华南理工大学	26	386	14.85	10
6	LU G N (卢桂宁)	中国	华南理工大学	25	384	17.45	10
7	SULLIVAN L	澳大利亚	堪培拉大学	25	1311	52.44	15
8	BUSH R	澳大利亚	南十字星大学	24	1371	57.13	16
9	JOHNSTON S	澳大利亚	南十字星大学	23	980	42.61	15
10	PEIFFER S	德国	拜罗伊特大学	23	928	40.35	10

中国、西班牙和澳大利亚的研究人员发表文章数量较多,研究活跃,施氏矿物的研究有较为成型的研究群体。然而,仅部分教授团队进行了一定合作,其余各研究群体间合作较少。发文作者关系,见图 2。



注:节点越大表明作者发文量越多,不同颜色节点代表不同的研究群体,节点间连线的粗细和数量代表合作的强度

图 2 施氏矿物研究团队合作网络

Fig. 2 Cooperative network of the research team engaged in the study of Schwertmannite

### 2.3 主要发文国家及研究机构

全球共 50 多个国家参与了施氏矿物的研究。研究最多的 10 个国家,见图 3。其中,中国发文量最多(191 篇),其次是美国(183 篇)、西班牙(118 篇)、德国(100 篇)、澳大利亚(96 篇)等。中美两国学者在施氏矿物研究领域发文量相近,都远高于其他国家,各占总发文量的 21.9% 和 21.0%,说明中美两国学者对该材料的研究较为活跃。

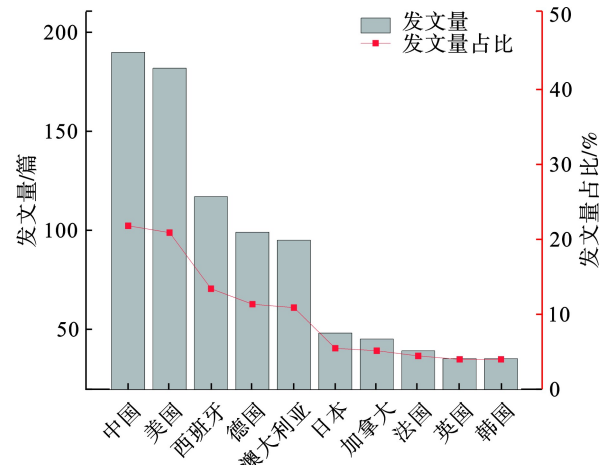


图 3 施氏矿物研究国家(地区)发文量排名

Fig. 3 Countries (regions) with the largest number of publications on Schwertmannite

全球范围内共有 780 多个研究机构参与了施氏矿物相关研究。在前 10 的研究机构中,西班牙 4 所,美国 2 所,中国、澳大利亚、法国和德国各 1 所,见表 2。西班牙对施氏矿物的研究机构较多可能与其境内存在的矿山污染问题有关。位于西班牙西南部的伊比利亚黄铁矿带至今已有 5 000 年的开采历史,上游酸性排水对廷托河和奥迪尔河水水质造成了严重影响(pH 接近 1),是全球典型的酸性矿山排水研究区域<sup>[21]</sup>。

### 2.4 文献来源出版物及文献被引频次分析

施氏矿物研究文献共发表在 240 个国际期刊上,前 10 名高发文期刊施氏矿物主题累计发文量 370 篇,占总文献的 42.4%。影响因子较低的 APPLIED GEOCHEMISTRY 发文量最多,达 76 篇,见表 3。从来源出版物来看,施氏矿物的研究成果

主要发表在与“地球化学”“环境科学”以及“矿物”等主题相关的期刊中。

被引频次最高的 10 篇文献,见表 4。1996 年发表的文章“Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters”被引用次数最高,达 831 次。文章分析采自 28 个矿山排水点的赭色沉积物和水溶液,发现在 pH 在 2.8~4.5 内的水体环境

下的沉积物主要为施氏矿物,同时含有少量针铁矿。结合矿物学、水环境化学分析和模型模拟,发现实验室合成的施氏矿物在 543 d 后完全转化为针铁矿。对施氏矿物在自然环境下的生成条件和稳定性进行了较为全面的分析,为后续不同地区施氏矿物的发现和性质研究奠定基础,在施氏矿物的研究中做出开创性的工作。

表 2 施氏矿物研究机构 (前 10)

Table 2 The research institution with the largest number of publications on Schwertmannite (top 10)

排名	所属机构	国家	发文量/篇	总被引/次	篇均被引/次
1	UNIVERSIDAD DE HUELVA (韦尔瓦大学)	西班牙	53	1 933	36.47
2	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS CSIC (西班牙高等科研理事会)	西班牙	52	2 043	38.55
3	NANJING AGRICULTURAL UNIVERSITY (南京农业大学)	中国	51	1 087	20.90
4	CSIC CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO PASCUAL VILA CID CSIC (西班牙高等科研理事会研究与开发中心)	西班牙	46	1 935	42.07
5	CSIC INSTITUTO DE DIAGNOSTICO AMBIENTAL Y ESTUDIOS DEL AGUA IDAEA (环境诊断研究所和思想研究中心)	西班牙	36	1 243	34.53
6	SOUTHERN CROSS UNIVERSITY (南十字星大学)	澳大利亚	35	1 526	43.60
7	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS (法国国家科学研究中心)	法国	33	1 458	44.18
8	UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR (美国内政部)	美国	28	1 613	57.61
9	UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (美国地质调查所)	美国	28	1 613	57.61
10	UNIVERSITY OF BAYREUTH (拜罗伊特大学)	德国	27	939	34.78

表 3 收录施氏矿物研究论文最多的期刊 (前 10)

Table 3 The journal with the largest collection of Schwertmannite research papers (top 10)

排名	期刊名称	发文量/篇	引用数/次	大类JCR分区	影响因子 (2020 a)
1	<i>APPLIED GEOCHEMISTRY</i>	76	4 589	Q2	3.524
2	<i>GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA</i>	53	4 206	Q1	5.010
3	<i>ENVIRONMENTAL SCIENCE &amp; TECHNOLOGY</i>	49	3 059	Q1	9.028
4	<i>CHEMICAL GEOLOGY</i>	44	1 651	Q1	4.015
5	<i>JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS</i>	31	1 119	Q1	10.588
6	<i>SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT</i>	28	801	Q1	7.963
7	<i>CHEMOSPHERE</i>	28	560	Q1	7.086
8	<i>JOURNAL OF GEOCHEMICAL EXPLORATION</i>	22	1 260	Q1	3.746
9	<i>ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH</i>	20	274	Q2	4.223
10	<i>MINERALS</i>	19	256	Q1	2.644

表 4 被引频次最高的施氏矿物研究文献 (前 10)

Table 4 The most frequently cited research papers on Schwertmannite (top 10)

排名	论文标题	发表年份	通讯作者	作者机构	国家	所属期刊	被引数/次
1	Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters	1996	BIGHAM J	俄亥俄州立大学	美国	<i>GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA</i>	831



续表 4

排名	论文标题	发表年份	通讯作者	作者机构	国家	所属期刊	被引数/次
2	Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms	2005	WAYCHUNAS G	劳伦斯伯克利国家实验室	美国	<i>JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH</i>	466
3	An <i>in situ</i> ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite	1999	PEAK D	特拉华大学	美国	<i>JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE</i>	394
4	Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues	2005	ESPANA J	西班牙地质和采矿研究所	西班牙	<i>APPLIED GEOCHEMISTRY</i>	387
5	Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities	1994	BIGHAM J	俄亥俄州立大学	美国	<i>ENVIRONMENTAL SCIENCE &amp; TECHNOLOGY</i>	328
6	Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes	2004	BIGHAM J	俄亥俄州立大学	美国	<i>MINERALOGICAL MAGAZINE</i>	317
7	Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils	1998	REGENSPURG S	科罗拉多矿业学院	美国	<i>GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA</i>	312
8	Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee	2002	SCHEINOST A	特拉华大学	美国	<i>CLAYS AND CLAY MINERALS</i>	304
9	Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate	1998	BIGHAM J	俄亥俄州立大学	美国	<i>APPLIED GEOCHEMISTRY</i>	300
10			WEBSTER J	环境科学与研究机构	新西兰	<i>ENVIRONMENTAL SCIENCE &amp; TECHNOLOGY</i>	288

## 2.5 关键词分析

关键词分析被认为是在特定领域表征科学领域的重要工具<sup>[22]</sup>。它可以反映文章的主题,作者聚焦的核心内容,是研究主题的高度概括。经分析, WoS 核心数据库中关于施氏矿物的关键词总数为 3 003 个。关键词出现频率 > 10 次的共有 152 个。常见的关键词包括铁、酸性矿山废水、针铁矿、赤铁矿、硫酸盐、吸附、稳定性、转化、氧化等,可为分析施氏矿物的研究方向提供参考,见图 4。

152 个关键词大致可分为 2 个聚类。聚类 A 的主要关注点在于铁、硫、溶解、转化、沉淀、次生矿物、微生物等。这部分相关研究致力于探究施氏矿物在环境中的形成过程、地球环境行为以及结构性关系等。聚类 B 的主要关注点在于水铁矿、针铁矿、吸附、去除、稳定性、砷、六价铬、催化等。这部分侧重于施氏矿物的应用,如作为重金属吸附

材料和光催化材料等,见图 5。与聚类 A 关键词相比,聚类 B 关键词节点较小且分散,说明对于施氏矿物的应用研究有待进一步发掘。

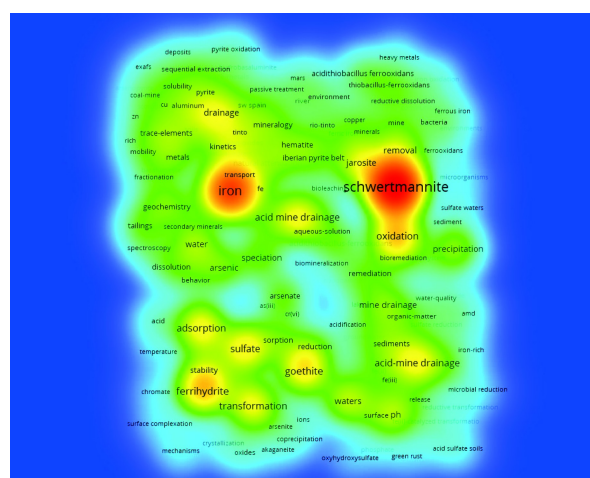


图 4 施氏矿物研究关键词频次密度

Fig. 4 Frequency density diagram of keywords on Schwertmannite research

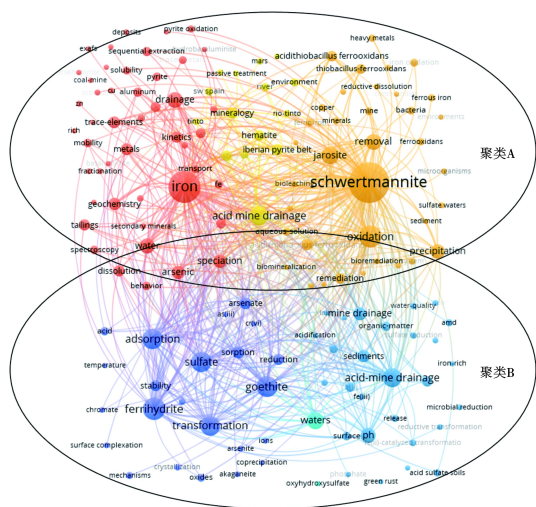


图 5 施氏矿物研究关键词聚类网络  
Fig. 5 Keywords clustering network diagram on Schwertmannite research

CiteSpace 软件的 Burstness 突现图可以形象地展示研究对象随时间变化的演进过程,以便直观了解研究实时热点及研究前沿的变化,并对此进行分析预测<sup>[23]</sup>。早期研究论文中,水、化学、沉积关键词突现强度最高,2010 年左右,污染控制、自然衰减等关键词开始出现。而 2015 年以后,修复、催化、转化、稳定性等关键词开始出现。这说明关于施氏

矿物的研究从早期的性质-结构分析,逐渐进入应用探索,特别关注环境修复、光催化,以及应用过程中矿物结构的稳定性等,见图 6。

## 2.6 研究现状与发展趋势

(1)关于施氏矿物结构-性质的文献分析。自 20 世纪 90 年代初 BIGHAM et al<sup>[24]</sup> 首次报道从俄亥俄州东部煤田的酸性矿井排水系统的沉积物样品中发现了该矿物以来,学者对施氏矿物的结构、物相、形貌、化学式等开展了一系列研究。普遍认为,施氏矿物的理论通式可以表示为  $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x$  ( $1 \leq x \leq 1.75$ )。其中,Fe/S 摩尔比在 4.6~8.0 之间,  $SO_4^{2-}$  的质量百分比在 5.3% 到 32% 之间(不考虑结晶水)<sup>[2, 25]</sup>。施氏矿物颗粒大小从纳米级到微米级不等,比表面积范围为  $2\sim 330\text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[1]</sup>。X 射线衍射(XRD)表征表明,施氏矿物由 8-线衍射组成,剖面在 0.486 和 0.146 nm 之间(主要在约  $26.3^\circ$ 、 $35.2^\circ$ 、 $55.3^\circ$  和  $61.3^\circ$ )<sup>[26]</sup>,其结晶特性比黄钾铁矾和针铁矿差,但与水铁矿非常相似<sup>[27]</sup>。施氏矿物具有有序通道的多重三维结构,见图 6。通道孔中的  $SO_4^{2-}$  离子可以容易被具有类似半径的其他离子取代,例如  $PO_4^{3-}$ 、 $(SeO_4)^{2-}$ 、 $CrO_4^{2-}$  或  $AsO_4^{3-}$ <sup>[28]</sup>。

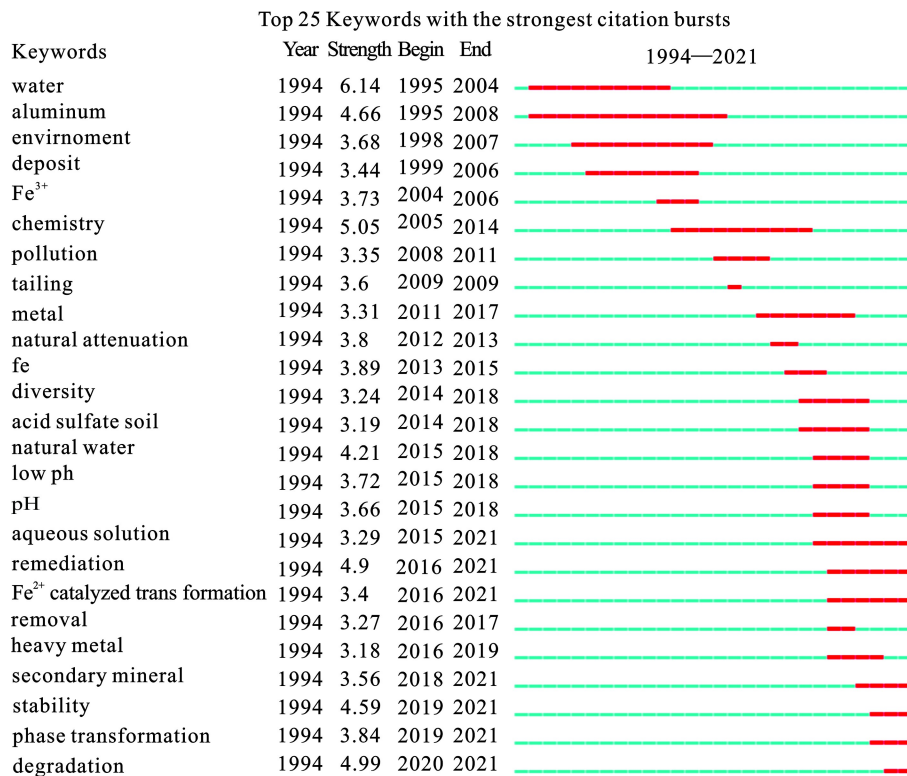


图 6 施氏矿物研究关键词突现图 (前 25)

Fig. 6 Keywords with the strongest citation bursts on Schwertmannite research (top 25)

天然施氏矿物的形成过程包括 2 个主要步骤，即 Fe<sup>2+</sup>的氧化和 Fe<sup>3+</sup>的水解沉淀。基于此，目前研发了多种人工合成方法，如 Fe<sup>2+</sup>的化学氧化、生物氧化，以及 Fe<sup>3+</sup>的快速水解等，见表 5。化学氧化法是最早的施氏矿物生产方法，但成本较高。快速水解和生物方法是施氏矿物较大规模生产的首选。不同的合成策略及其可调参数对施氏矿物的结构/形貌有较大影响。FRENCH et al<sup>[29]</sup>发现温度影响施氏矿物表面针状体的密度，在高温下(75 ℃)

针状体呈树状，而在室温下针状体排列更紧密。ZHANG et al<sup>[30]</sup>发现，与生物氧化产物相比，Fe<sup>3+</sup>快速水解及透析纯化后的施氏矿物颜色较浅且比表面积较大。在研究施氏矿物结构、反应性和污染物去除能力时，应从不同的角度探讨合成策略或方法与材料性能的关系，通过热稳定性改性、酸性改性、有机改性、均匀造粒等优化调节施氏矿物的性质，以期对实际应用中的可控优化问题有更清晰的认识。

表 5 不同施氏矿物合成方法比较

Table 5 Comparison of different synthesis methods of Schwertmannite

反应条件	T/℃	pH	氧化剂	反应时间	铁源
化学氧化 <sup>[29-31]</sup>	24~75	2.4~3.0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24 h	二价铁盐(硫酸亚铁)
生物氧化 <sup>[30, 32-33]</sup>	25~40	2.5~3.2	氧气(嗜酸性氧化硫杆菌)	5~7 d	二价铁盐(硫酸亚铁)
快速水解 <sup>[34-36]</sup>	60~85	1.66~4.0	不需氧化剂，但需加入尿素等中和剂	1 h~25 d	三价铁盐(硫酸铁、氯化铁+硫酸钠，等)

(2)关于施氏矿物稳定性文献分析。根据文献计量分析，共有约 150 篇论文研究了施氏矿物的环境稳定性。结果发现，作为一种低结晶度矿物，施氏矿物在合成、储存及使用过程中，其结构和性质处于亚稳定状态，可以通过脱水和重结晶过程转化为其他矿物，影响因素包括 pH、Fe<sup>3+</sup>浓度、热处理、有机物以及共存离子等<sup>[37-39]</sup>，见图 7。

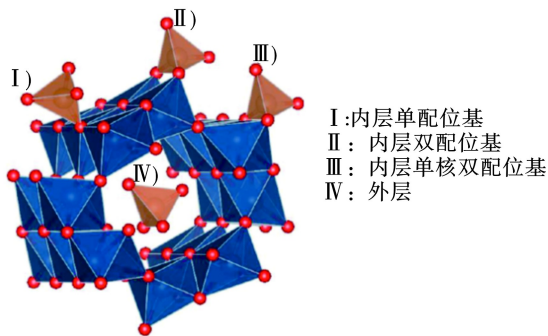


图 7 施氏矿物的结构模型

Fig. 7 Structural model of Schwertmannite

当 pH 为 2.5~4.5 时，施氏矿物将转变黄钾铁矾，或在强酸环境下(pH ≤ 2.5)转变为针铁矿。当 pH > 7.5，针铁矿是常见的稳定产物<sup>[1]</sup>。BURTON et al<sup>[40]</sup>发现在缺氧还原的沉积环境中，施氏矿物可以迅速转化为针铁矿。在 pH 为 2~7，随着 pH 升高，合成的施氏矿物转化成针铁矿的速率进一步加快<sup>[2]</sup>，见图 8。此外，KUBICKI et al<sup>[41]</sup>指出有机物中的—COOH 和—NH<sub>2</sub> 等基团可以与 Fe<sup>3+</sup>等形成配位体，进而促进施氏矿物的溶解。VITHANA et al<sup>[38]</sup>

也证实了在 pH 为 4.5 和 6.5 的条件下富里酸可以促进含砷施氏矿物中砷的再次释放。可以看出，施氏矿物对污染物去除的长期有效性，及其在不同环境条件下的转化过程和污染物固定、再次释放过程是实现施氏矿物应用前需解决的问题。

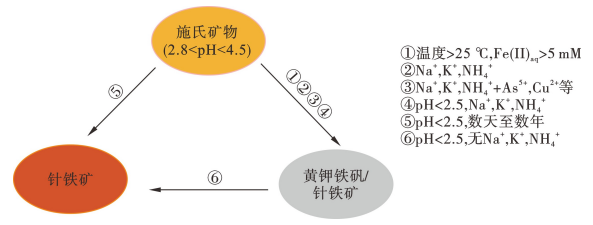


图 8 不同因素作用下酸性环境中施氏矿物稳定性

Fig. 8 Stability of Schwertmannite in acidic environment under different factors

(3)关于施氏矿物实际应用的文献分析。近年来，施氏矿物的实际应用主要集中在环境污染治理领域，如水体重金属物吸附、有机物光催化降解和土壤重金属钝化等。在水环境治理方面，施氏矿物可以去除 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SbO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>，以及 F<sup>-</sup>等污染物，文献超过百篇。BURTON et al<sup>[31]</sup>发现 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>在低 pH 条件下的吸附量最大，而提高 pH 则有利促进于 AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>的吸附。进一步分析发现，AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>吸附动力学遵循伪二级速率方程，存在两阶段的粒子内扩散过程。扩散速率参数的大小顺序为不规则颗粒 > 圆柱形颗粒 > 球形颗粒，主要与不规则颗粒具有最大的孔体积和孔隙率有关<sup>[42]</sup>。施氏矿物对 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的吸附机理与 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>类似，均为污染物



与铁羟基基团形成内层配合物<sup>[43]</sup>。而 $\text{SbO}_4^{3-}$ 则是通过与施氏矿物表面形成外层配合体去除<sup>[35]</sup>。除氧阴离子外,施氏矿物对 $\text{F}^-$ 也展现了良好的吸附能力,吸附量达 $97.7 \text{ mg/g}$ ( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[34]</sup>。这与 $\text{F}^-$ 很容易进入通道孔形成稳定的络合物,以及施氏矿物表面存在的 $-\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 基团与 $\text{F}^-$ 进行离子交换有关。此外,施氏矿物对 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 和稀土元素等阳离子污染物也有较好的吸附效果<sup>[44-45]</sup>。施氏矿物多孔道结构以表面存在的阴离子基团有利于实现对水体中各种污染物去除。虽然施氏矿物在水体重金属污染修复领域已开展大量研究,但多数仍处于实验室阶段,需要进一步开展放大实验研究。

关于研究施氏矿物去除有机污染物方面的论文始于 2016 年,至今共约 15 篇论文,涉及的有机物包括苯酚、磺胺、亚甲基蓝、硝基苯等<sup>[46-50]</sup>。WANG et al<sup>[36]</sup>发现施氏矿物作为催化剂,在苯酚氧化过程中表现出较高的耐盐性和良好的重复使用性。YANG et al<sup>[51]</sup>开发了一种原位修复技术,将施氏矿物/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 体系与电力技术联用去除河流沉积物中的邻苯二甲酸盐和对乙酰氨基酚,发现其修复性能优于间歇降解法试验。LI et al<sup>[52]</sup>通过超声强化施氏矿物/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 体系,显著提高了双酚 A 的降解效率。较传统的铁基材料,施氏矿物由于兼具吸附和光催化能力,可以在较宽 pH 范围内实现污染物降解<sup>[53]</sup>。考虑到施氏矿物可以替代传统催化工艺中的其他类型铁基催化剂<sup>[54]</sup>,预计未来该物质在有机物光催化降解方面会发挥更重要的作用。

施氏矿物在土壤修复方面应用的研究论文首次出现在 2016 年,目前发文章数仅数篇。CHAI et al<sup>[55]</sup>采用生物合成的施氏矿物处理 As 污染土壤,发现经酸碱活化后,施氏矿物可以在较低用量条件下显著降低土壤中的水溶性 As 含量。YANG et al<sup>[56]</sup>发现 As(III)氧化菌和施氏矿物联合比单一采用 As(III)氧化菌处理高砷污染土壤显示了更好的 As 固定化效果,为高砷污染土壤绿色可持续修复开发了新的解决方案。然而,施氏矿物在土壤中的应用仍处于起步阶段且污染物种类单一,对于施氏矿物处理后土壤中施氏矿物的长期稳定性和重金属的再释放风险是未来重点研究方向。

随着研究的不断深入,施氏矿物在水体和土壤中重金属修复、光催化降解有机物等领域的潜能逐渐被发掘。基于施氏矿物在环境污染治理领域的

应用探索正在进行并向绿色、经济、可持续的方向不断发展。但是到目前为止,大量研究主要集中在重金属污染水体修复方面。相对而言,对于该功能材料在光催化降解有机物以及土壤等复杂环境体系中的重金属修复等方向的应用挑战不容小觑,未来应给予更多关注。

### 3 结论

(1)根据 30 年来施氏矿物研究发文章量整体呈增长态势得出,研究初期发文章量较少且趋势较为波动。2006 年起,施氏矿物研究的发文章量逐年递增,现可达 60 篇以上。随着全球对酸性矿山污染治理的不断重视,中国学者也对施氏矿物展开大量研究。

(2)发文章量前三的国家为中国、美国、西班牙。从研究团体和研究机构来看,施氏矿物的研究有较为成型的作者合作群体,研究团队和研究机构之间合作交流较少。

(3)根据关键词分析,目前研究热点是吸附、修复、催化、转化和稳定性等。目前,对天然、合成及 As/Cr 掺杂施氏矿物在不同 pH、温度、共存离子和有机物条件下的稳定性进行了研究。然而,在土壤和水体修复过程中,弱结晶的施氏矿物易转化为其他矿物(如针铁矿等)。对于相变发生过程,污染物再次释放过程和持续时间等问题,仍然缺乏系统的模拟和跟踪研究。

(4)根据施氏矿物在环境污染领域发文章量及研究内容分析发现,施氏矿物对污染水体中阴阳离子的去除研究较多。作为一种新型环境功能材料,施氏矿物可替代传统铁基材料通过类芬顿反应等实现多种有机污染物(如苯酚和双酚 A 等)的降解。然而,其在反应过程中的循环利用能力和化学稳定性仍需进一步深入研究。

### 参考文献

- [1] SCHOEPFER V A, BURTON E D. Schwertmannite: A review of its occurrence, formation, structure, stability and interactions with oxyanions[J]. *Earth-Science Reviews*, 2021: 221:103811.
- [2] 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.
- [3] MOSLEY L M, DANG T, MCLAUGHLIN M J, et al. Extreme biogeochemical effects following simulation of recurrent drought in acid sulfate soils[J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 136:105146.



- [4] RIBEIRO J, TAFFAREL S R, SAMPAIO C H, et al. Mineral speciation and fate of some hazardous contaminants in coal waste pile from anthracite mining in Portugal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 109-110: 15 – 23.
- [5] HOUNGALOUNE S, KAWAAI T, HIROYOSHI N, et al. Study on Schwertmannite production from copper heap leach solutions and its efficiency in arsenic removal from acidic sulfate solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147-148: 30 – 40.
- [6] YING H, HUANG K, FENG X, et al. As(III) adsorption-oxidation behavior and mechanisms on Cr(VI)-incorporated Schwertmannite[J]. *Environmental Science:Nano*, 2021, 8(6): 1593 – 1602.
- [7] LI X, GUO C, JIN X, et al. Mechanisms of Cr(VI) adsorption on Schwertmannite under environmental disturbance: Changes in surface complex structures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125781.
- [8] 何楚城, 李晓飞, 祝紫莹, 等. 柠檬酸-施氏矿物复合体对 Cd 和 Pb 的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(12): 4793 – 4802.
- [9] YAN S, ZHAN L, MENG X, et al. Role of Schwertmannite or jarosite in photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in ultraviolet/peroxydisulfate system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274:118991.
- [10] 王妍燕, 师欣茹, 毕文龙, 等. 施氏矿物协同 Cu(II) 活化过硫酸盐去除水中土霉素的效果[J]. *环境科学学报*, 2021, 42(2): 108 – 116.
- [11] 周佳兴, 董燕, 刘奋武, 等. NaBH<sub>4</sub> 对施氏矿物-黄铁矾生物化学合成的影响及矿物在催化降解甲基橙中的应用[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(4): 1242 – 1251.
- [12] XIYANG H. A visual analysis of the research on the use of mobile phones by college students based on VOSviewer[J]. *International Journal of Education and Management Engineering*, 2020, 10(6): 10 – 16.
- [13] OLAWUMI T O, CHAN D W M. A scientometric review of global research on sustainability and sustainable development[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 183: 231 – 250.
- [14] 陈甜倩, 高阳, 冯喆, 等. 基于 CiteSpace 的土壤生态系统服务研究热点与趋势[J]. *中国农业大学学报*, 2021, 26(7): 204 – 219.
- [15] DAVARAZARM, JAHANIANFARDD, SHEIKHNEJADY, et al. Underground carbon dioxide sequestration for climate change mitigation – A scientometric study[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 33: 179 – 188.
- [16] 蒲生彦, 吕雪, 张颖. 基于文献计量的全球活化过硫酸盐氧化技术研究趋势分析[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(10): 2895 – 2908.
- [17] KHALAJ M, KAMALI M, COSTA M E V, et al. Green synthesis of nanomaterials - A scientometric assessment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 267:122036.
- [18] WANG X, ZHANG Y, ZHANG J, et al. Progress in urban metabolism research and hotspot analysis based on CiteSpace analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 281:125224.
- [19] KASAVAN S, YUSOFF S, RAHMAT FAKRI M F, et al. Plastic pollution in water ecosystems: A bibliometric analysis from 2000 to 2020[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 313:127946.
- [20] ACHARYA B S, KHAREL G. Acid mine drainage from coal mining in the United States – An overview[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 588:125061.
- [21] CANOVAS C R, OLIAS M, NIETO J M, et al. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents[J]. *Science of The Total Environment*, 2007, 373(1): 363 – 382.
- [22] SHRIVASTAVA R, MAHAJAN P. Artificial Intelligence Research in India: A Scientometric Analysis[J]. *Science & Technology Libraries*, 2016, 35(2): 136 – 151.
- [23] ZHANG J, JIANG L, LIU Z, et al. A bibliometric and visual analysis of indoor occupation environmental health risks: Development, hotspots and trend directions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 300:126824.
- [24] 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.
- [25] SANCHEZ-ESPAÑA J, YUSTA I, DIEZ-ERCILLA M. Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(9-10): 1752 – 1774.
- [26] 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.
- [27] REGENSPURG S, PEIFFER S. Arsenate and chromate incorporation in Schwertmannite[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(6): 1226 – 1239.
- [28] WANG X, YING H, ZHAO W, et al. Molecular-scale understanding of sulfate exchange from Schwertmannite by chromate versus arsenate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 5857 – 5867.
- [29] FRENCH R A, MONSEGUE N, MURAYAMA M, et al. The structure and transformation of the nanomineral Schwertmannite: a synthetic analog representative of field samples[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2013, 41(4): 237 – 246.
- [30] ZHANG C, ZHANG Z, CHEN M, et al. The influence of fractal nature on Schwertmannite adsorption properties[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(45): 27895 – 27899.
- [31] BURTON E D, BUSH R T, JOHNSTON S G, et al. Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) to Schwertmannite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9202 – 9207.
- [32] 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.
- [33] MORI J F, LU S, HANDEL M, et al. Schwertmannite formation at cell junctions by a new filament-forming Fe(II)-oxidizing

- isolate affiliated with the novel genus *Acidithrix*[J]. *Microbiology (Reading)*, 2016, 162(1): 62 – 71.
- [34] ESKANDARPOUR A, ONYANGO M S, OCHIENG A, et al. Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using Schwertmannite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 571 – 579.
- [35] LI Y, MOHAN D, PITTMAN C U, et al. Removal of antimonate and antimonite from water by Schwertmannite granules[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(53): 25639 – 25652.
- [36] WANG W M, SONG J, HAN X. Schwertmannite as a new Fenton-like catalyst in the oxidation of phenol by  $H_2O_2$ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 412 – 419.
- [37] PAIKARAY S. Environmental Stability of Schwertmannite: A Review[J]. *Mine Water and the Environment*, 2020, 40(3): 570 – 586.
- [38] 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.
- [39] CARABALLO M A, RIMSTIDT J D, MACÍAS F, et al. Metastability, nanocrystallinity and pseudo-solid solution effects on the understanding of Schwertmannite solubility[J]. *Chemical Geology*, 2013, 360-361: 22 – 31.
- [40] BURTON E D, JOHNSTON S G, KRAAL P, et al. Sulfate availability drives divergent evolution of arsenic speciation during microbially mediated reductive transformation of Schwertmannite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(5): 2221 – 2229.
- [41] KUBICKI J D, TUNEGA D, KRAEMER S. A density functional theory investigation of oxalate and Fe(II) adsorption onto the (010) goethite surface with implications for ligand- and reduction-promoted dissolution[J]. *Chemical Geology*, 2017, 464: 14 – 22.
- [42] DOU X, MOHAN D, PITTMAN C U, JR. Arsenate adsorption on three types of granular Schwertmannite[J]. *Water Research*, 2013, 47(9): 2938 – 2948.
- [43] ANTELO J, FIOL S, GONDAR 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.
- [44] GAN M, SUN S, ZHENG Z, et al. Adsorption of Cr(VI) and Cu(II) by  $AlPO_4$  modified biosynthetic Schwertmannite[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 986 – 997.
- [45] HERMASSI M, GRANADOS M, VALDERRAMA C, et al. Recovery of rare earth elements from acidic mine waters: An unknown secondary resource[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 810: 152258.
- [46] MA S, JING J, LIU P, et al. High selectivity and effectiveness for removal of tetracycline and its related drug resistance in food wastewater through Schwertmannite/graphene oxide catalyzed photo-Fenton-like oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122437.
- [47] LI T, WANG Z, ZHANG Z, et al. Organic carbon modified  $Fe_3O_4$ /Schwertmannite for heterogeneous Fenton reaction featuring synergistic in-situ  $H_2O_2$  generation and activation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276.
- [48] LIU L D, WANG W M, LIU L, et al. Catalytic activities of dissolved and Sch-immobilized Mo in  $H_2O_2$  decomposition: Implications for phenol oxidation under acidic conditions[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2016, 185: 371 – 377.
- [49] ZHU Y, ZENG C, ZHU R, et al.  $TiO_2$ /Schwertmannite nanocomposites as superior co-catalysts in heterogeneous photo-Fenton process[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2019, 80: 208 – 217.
- [50] DUAN H, LIU Y, YIN X, et al. Degradation of nitrobenzene by Fenton-like reaction in a  $H_2O_2$ /schwertmannite system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 873 – 879.
- [51] YANG G C C, HUANG S C, WANG C L, et al. Degradation of phthalate esters and acetaminophen in river sediments using the electrokinetic process integrated with a novel Fenton-like process catalyzed by nanoscale Schwertmannite[J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 282 – 292.
- [52] LI X, ZHANG Y, XIE Y, et al. Ultrasonic-enhanced Fenton-like degradation of bisphenol A using a bio-synthesized Schwertmannite catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 689 – 697.
- [53] 王鹤茹, 宋永伟, 徐峙辉, 等. 化学合成施氏矿物与  $H_2O_2$  共存体系下光化学处理垃圾渗滤液的研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(4): 1407 – 1413.
- [54] LI T, ZHU P, WANG D, et al. Efficient utilization of the electron energy of antibiotics to accelerate Fe(III)/Fe(II) cycle in heterogeneous Fenton reaction induced by bamboo biochar/Schwertmannite[J]. *Environmental research*, 2022, 209: 112830.
- [55] CHAI L, TANG J, LIAO Y, et al. Biosynthesis of Schwertmannite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its application in arsenic immobilization in the contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(10): 2430 – 2438.
- [56] YANG Z, WU Z, LIAO Y, et al. Combination of microbial oxidation and biogenic Schwertmannite immobilization: A potential remediation for highly arsenic-contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 1 – 8.