

植酸对碳酸盐绿锈转化的影响

孙亚丽, 姜冠杰, 江睿, 兰帅, 李阳, 严玉鹏, 张崧

引用本文:

孙亚丽, 姜冠杰, 江睿, 兰帅, 李阳, 严玉鹏, 张崧. 植酸对碳酸盐绿锈转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 393-402.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0633>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[CO₂-N₂气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd²⁺的影响](#)

周红卫, 陈振焱, 胡超, 张亚平, 顾东清

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1605-1612 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406>

[大对奶厅废水主要污染物的去除效果研究](#)

刘鹤莹, 张嫚, 翟中葳, 杨鹏, 支苏丽, 沈仕洲, 张克强

农业环境科学学报. 2022, 41(11): 2525-2538 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0220>

[气候变化对谷子生育期土壤碳氮磷转化相关酶活性的影响](#)

王雪松, 郑粉莉, 王婧, 焦健宇, 赵苗苗

农业环境科学学报. 2021, 40(7): 1591-1600 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1442>

[山东大沽河溶解性碳的时空分布及影响因素](#)

丁冰岚, 姜德娟, 李新举, 夏云

农业环境科学学报. 2022, 41(3): 670-680 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0166>

[Mn-Co-Ce/ \$\gamma\$ -Al₂O₃臭氧催化氧化奶牛养殖废水及其机理](#)

陈舒棋, 宋卫锋, 丘通强, 黄恒新, 杨佐毅, 仇一帆, 白晓燕

农业环境科学学报. 2022, 41(4): 868-877 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1159>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

孙亚丽, 姜冠杰, 江睿, 等. 植酸对碳酸盐绿锈转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 393-402.

SUN Y L, JIANG G J, JIANG R, et al. Effects of myo-inositol hexakisphosphate on the transformation of carbonate green rust [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(2): 393-402.



开放科学 OSID

植酸对碳酸盐绿锈转化的影响

孙亚丽^{1,2}, 姜冠杰^{1,2}, 江睿^{1,2}, 兰帅^{1,2}, 李阳^{1,2}, 严玉鹏^{1,2*}, 张焱^{1,2*}

(1. 江西农业大学国土资源与环境学院, 南昌 330045; 2. 江西省鄱阳湖流域农业资源与生态重点实验室, 南昌 330045)

摘要:为研究植酸(IHP)对绿锈转化过程及机制的影响,通过空气氧化法合成碳酸盐绿锈[GR1(CO₃²⁻)],并利用X射线衍射、衰减全反射-傅里叶变换红外光谱、高分辨透射电子显微镜、扫描电子显微镜和能量色散X射线能谱对体系中的固体产物进行分析表征。研究表明:不存在IHP时GR1(CO₃²⁻)在5 h左右完全转化为针铁矿,而存在IHP时GR1(CO₃²⁻)的转化会受到抑制。在0~0.5 mmol·L⁻¹的IHP浓度范围内,GR1(CO₃²⁻)的转化产物为针铁矿,而当IHP浓度高于1.0 mmol·L⁻¹时,GR1(CO₃²⁻)的转化产物为针铁矿和高铁绿锈。IHP对GR1(CO₃²⁻)转化机制的影响与其浓度有直接关系,在低浓度IHP(0~0.5 mmol·L⁻¹)条件下,GR1(CO₃²⁻)转化过程只涉及溶解-氧化-沉淀(DOP)机制;而高浓度IHP(1.0~5.0 mmol·L⁻¹)体系中,固态氧化(SSO)机制占主导地位,在其转化过程中,一部分GR1(CO₃²⁻)通过溶解再沉淀机制转化为针铁矿,一部分GR1(CO₃²⁻)通过原位脱质子反应转化为高铁绿锈。此外,在GR1(CO₃²⁻)转化过程中,IHP在GR1(CO₃²⁻)及其转化产物表面会形成内圈络合物和植酸(亚)铁沉淀。总体而言,IHP会抑制GR1(CO₃²⁻)的溶解再沉淀转化机制,阻碍针铁矿的结晶和晶体生长,且抑制作用与IHP浓度呈正相关。

关键词:碳酸盐绿锈;植酸;转化;针铁矿;高铁绿锈

中图分类号:X142 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)02-0393-10 doi:10.11654/jaes.2022-0633

Effects of myo-inositol hexakisphosphate on the transformation of carbonate green rust

SUN Yali^{1,2}, JIANG Guanjie^{1,2}, JIANG Rui^{1,2}, LAN Shuai^{1,2}, LI Yang^{1,2}, YAN Yupeng^{1,2*}, ZHANG Qin^{1,2*}

(1. College of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. Key Laboratory of Poyang Lake Watershed Agricultural Resources and Ecology of Jiangxi Province, Nanchang 330045, China)

Abstract: Green rust exists widely in paddy soil, sediment, groundwater, and other environments, and its transformation is affected by various environmental geochemical factors. Carbonate green rust[GR1(CO₃²⁻)] was synthesized by air oxidation, and the effect of organic phosphorus(myo-inositol hexakisphosphate, IHP) on the transformation process and mechanism of green rust was investigated. The solid products in the system were characterized by X-ray diffraction, attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy. The results showed that GR1(CO₃²⁻) was completely converted to goethite in approximately 5 h in the absence of IHP, while the transformation of GR1(CO₃²⁻) was inhibited in the presence of IHP. In the presence of 0~0.5 mmol·L⁻¹ IHP, the transformation product of GR1(CO₃²⁻) was goethite, while GR1(CO₃²⁻) was transformed into goethite and ferric green rust when the concentration of IHP was above 1.0 mmol·L⁻¹. The effect of IHP on the conversion mechanism of GR1(CO₃²⁻) was directly related to its concentration. In a system with a low concentration of IHP(0~0.5 mmol·L⁻¹), the conversion process of GR1(CO₃²⁻) only involved the dissolution-oxidation-precipitation(DOP) mechanism. However, in a system with a high concentration of IHP(1.0~5.0 mmol·L⁻¹), the solid-state oxidation(SSO) mechanism dominated, and GR1(CO₃²⁻) was

收稿日期:2022-06-24 录用日期:2022-08-31

作者简介:孙亚丽(1995—),女,甘肃定西人,硕士研究生,主要从事土壤环境化学研究。E-mail:18093697481@163.com

*通信作者:严玉鹏 E-mail:yypyan@jxau.edu.cn; 张焱 E-mail:chincheung@live.com

基金项目:国家自然科学基金项目(42167031)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(42167031)

partially converted into goethite through a dissolution reprecipitation mechanism, and GR1 (CO_3^{2-}) was partially transformed into ferric green rust via an *in situ* deprotonation reaction. In addition, during the transformation of GR1 (CO_3^{2-}), IHP formed inner-sphere complexes or (ferro) ferric phytate precipitates on the surface of GR1 (CO_3^{2-}) and its transformation products. Overall, IHP inhibits the dissolution-reprecipitation transformation mechanism of GR1 (CO_3^{2-}) and hinders the crystallization and crystal growth of goethite, and the inhibition is positively correlated with the concentration of IHP.

Keywords: carbonate green rust; myo-inositol hexakisphosphate; transformation; goethite; ferric green rust

绿锈(Green rusts,简称GRs,也称为Fougèrite)是一种不稳定的双金属[Fe(Ⅱ)与Fe(Ⅲ)]氢氧化物(LDHs),广泛存在于水稻土、地下水、沉积物及人类生活饮用水的铁质管道中^[1-2],因呈现蓝绿色而得名。GRs的结构由带正电的铁氢氧化物层与带负电的阴离子和水分子混合层组成^[3],结构稳定。因层间阴离子不同,GRs的结构与化学式也有较大差异,可以将其分为两类,分别是菱形晶胞的GR1和六边形晶胞的GR2。GR1的层间阴离子以二维平面形式排布,如 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} ;而GR2的层间阴离子以三维四面体形式排布,如 SO_4^{2-} 和 SeO_4^{2-} ^[4]。GRs与环境中的营养物质、重金属、有机污染物等有强烈的相互作用,并在地球生命衍生过程中具有潜在作用^[5],因此其备受关注。例如,GRs作为一种新型的环境污染物吸附剂,可吸附固定Cr、As、Cu等金属离子,降低金属离子对环境的毒性^[6-8];GRs也可调控土壤中植物所需的某些营养元素的生物有效性,从而有利于植物的生长^[9-10];GRs还对环境中难降解的三硝基甲苯、三氯乙烯、对氯硝基苯等有机污染物有较强的降解去除能力^[11-13]。然而GRs由于其结构中含有Fe(Ⅱ)离子,在空气中极易被氧化并转化为其他的(氢)氧化铁矿物,从而导致其能够明显影响这些物质在环境中的化学行为与归趋。因此了解GRs的转化过程很有必要。GRs的转化主要是由Fe(Ⅱ)的氧化速率决定的,同时也受环境因素的影响。如pH和温度降低或空气流速增加时,碳酸盐绿锈[GR1(CO_3^{2-})]的转化产物由磁铁矿(Fe_3O_4)向针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)和纤铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$)变化^[14];不同金属离子[Mn(Ⅲ)、Ni(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)]存在条件下,硫酸盐绿锈[GR2(SO_4^{2-})]可转化为针铁矿和纤铁矿^[15];细菌会抑制GR2(SO_4^{2-})向磁铁矿转化^[16];紫外线将GR2(SO_4^{2-})表面产生的Fe(Ⅲ)还原为Fe(Ⅱ),抑制GR2(SO_4^{2-})的转化^[17]。由此可见,不同环境条件下GRs的转化产物有较大的差异,因此探讨不同环境条件下GRs的转化过程与机制具有重要意义。

磷是土壤中植物所需的大量营养元素之一,也是导致水体富营养化的主要原因,GRs等铁氧化物对于磷也有较强的吸附效果,在土壤及水体磷污染治理中起到至关重要的作用^[18]。目前研究发现,磷酸盐会吸附/络合在GRs表面。体系中存在磷酸盐时,GR1(CO_3^{2-})的自发转化受到抑制,低浓度的磷酸盐会使GR1(CO_3^{2-})转化生成纤铁矿,高浓度磷酸盐存在时会生成高铁绿锈(EX-GR)^[19];磷酸盐会吸附在GRs转化的中间产物[水铁矿($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)]表面从而抑制终产物(针铁矿)的形成^[1,20]。Feng等^[21]的研究也发现,Fe/P的比值是影响GRs转化速率和程度以及产物的结晶度和形貌的关键因素。然而,目前有关GRs和磷素相互作用的研究仅集中于无机磷酸盐,而对GRs与有机磷的相互作用研究较少。因此探讨不同有机磷对GRs转化过程的影响与机制具有重要意义。

肌-肌醇六磷酸,简称植酸(IHP),具有多个磷酸基团,是土壤中有机磷的主要形式,也是土壤中最重要有机磷之一^[22]。植酸主要存在于谷物和籽粒中^[23],通过一些动植物残留进入土壤。植酸盐与土壤矿物有强烈的相互作用,如Wang等^[24]研究发现,IHP会吸附在水铁矿表面形成内圈络合物,并在一定条件下会转化为植酸铁沉淀;Yan等^[25]的研究结果表明,IHP可在氢氧化铝表面形成内圈络合物及表面沉淀。IHP可与铁、铝氧化物发生强烈的相互作用,影响其他金属离子在环境中的归宿^[26-27]。此外,Hu等^[28]研究发现,IHP可在高岭石表面形成内圈络合物和植酸铝沉淀。因此,可以得出IHP会与土壤矿物结合,且环境中磷素的迁移、转化及生物有效性与土壤矿物息息相关^[29]。目前,关于有机磷对GRs转化的影响以及在转化过程中磷的形态变化尚不明确。因此,本研究的目的是:(1)探讨有机磷IHP对GR1(CO_3^{2-})转化的影响及其机制;(2)GR1(CO_3^{2-})转化过程中植酸的固定及形态变化。本研究结果有助于对不稳定铁氢氧化物转化过程以及氧化还原交替的土壤和沉积物中磷素的环境地球化学行为的理解。

1 材料与方 法

实验所用水均为去离子水,试剂为分析纯。碳酸氢钠、氢氧化钠、七水合硫酸亚铁购于西陇科学股份有限公司,植酸(IHP)购自Sigma-Aldrich。将煮沸的去离子水冷却后,通30 min氮气来制备除氧水。

1.1 GR1(CO₃²⁻)的制备

利用空气氧化法合成GR1(CO₃²⁻)。于反应器(双层)内层中加入120 mL NaOH(0.2 mol·L⁻¹)与NaHCO₃(0.1 mol·L⁻¹)混合液、120 mL FeSO₄溶液(0.18 mol·L⁻¹,除氧水配制),则反应体系中Fe(II)和CO₃²⁻浓度分别为0.09 mol·L⁻¹和0.05 mol·L⁻¹。然后,将反应器(含240 mL悬液)置于电位滴定仪搅拌器上,控制搅拌子的速度为1 000 r·min⁻¹。利用恒温水箱不间断地给反应器外层通水(恒温),保证内层温度恒定在(25±0.5)℃。在有氧环境下,通过自动电位滴定仪(Metrohm)实时监测反应过程中pH和Eh的变化。当pH达到最小值或Eh曲线出现第一个拐点时,GR1(CO₃²⁻)合成结束^[20]。

1.2 IHP对GR1(CO₃²⁻)转化的影响

在GR1(CO₃²⁻)完全形成后,立刻加入10 mL一系列不同浓度及相应pH的IHP溶液。相同条件下加入去离子水作为空白对照。反应体系中IHP的浓度为0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mmol·L⁻¹。分别在固定时间点(1、2、3、4、5、6、7、8 h)取样,并通过电位滴定仪实时记录转化过程中反应体系的pH。将得到的样品进行离心分离后用0.22 μm微孔滤膜过滤,滤液进行溶液化学分析以测定Fe(II)和IHP的浓度,所得固相样品以水封存于通入氮气的厌氧手套箱中,防止其在空气中氧化。

1.3 溶液中离子浓度测定及产物表征

溶液中的Fe(II)浓度用邻菲罗啉法测定;IHP先经浓硫酸-高氯酸消煮将其转化为无机磷,即正磷酸后,再用磷钼蓝法测定总磷浓度,通过差减法计算IHP的浓度。在对应时间点取0.5 mL悬液,加入4.5 mL 3.6 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液将所有固体溶解,测定其Fe(II)浓度,记为[Fe(II)]_{total};将离心后的上清液用0.22 μm的微孔滤膜过滤,测定上清液中Fe(II)浓度([Fe(II)]_{aq})、总Fe浓度([Fe(II)]+Fe(III))_{total}。通过差减法计算得到固体中Fe(II)浓度([Fe(II)]_{solid})。

通过X射线衍射光谱仪(XRD, Bruker D8 Advance, 德国)对反应产物(湿样)的矿物学组成进行表征,其测试条件为:CuKα(λ=0.154 18 nm)辐射,管

压40 kV,管流40 mA,测量角度10°~80°,扫描速度10°·min⁻¹,步长0.02°。通过透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30, 美国FEI)对转化后的鲜样表面形貌进行分析;通过傅里叶变换红外光谱仪(Bruker INVENIOS, 德国)测定不同反应时间的固体产物(鲜样)的原位衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR),测定范围为1 600~600 cm⁻¹。湿样经冷冻干燥机冻干后,通过扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano-SEM450, 美国FEI)对矿物形貌进行观察分析;通过能量色散X射线能谱(EDS, phoenix DX 60s)面扫,利用表面微区分析手段,对矿物表面的元素进行鉴定。

2 结果与分析

2.1 溶液中Fe离子与IHP浓度的变化

在溶解氧存在条件下,合成的GR1(CO₃²⁻)进一步转化,并伴随着pH降低,直到完全转化为更稳定的铁氧化物(如针铁矿)时,pH达到最低;反应8 h后悬液的pH约为9.0。图1比较了不同IHP浓度条件下,GR1(CO₃²⁻)转化过程中悬液中[Fe(II)]_{total}和上清液中[Fe(II)]_{aq}的动态变化。结果表明,[Fe(II)]_{total}随着反应的进行迅速降低,是GR1(CO₃²⁻)转化为其他铁氧化物,Fe(II)被氧化的结果。在反应初期,溶解氧的存在使得不同IHP浓度体系中的Fe(II)均被快速氧化。随着反应的进行,当GR1(CO₃²⁻)完全转化为稳定的铁氧化物时,[Fe(II)]_{total}趋近于0。而GR1(CO₃²⁻)转化过程中[Fe(II)]_{total}的变化与IHP浓度有关。IHP浓度为0~1.0 mmol·L⁻¹时,反应体系中[Fe(II)]_{total}在5 h后趋于稳定;IHP浓度为2.0、5.0 mmol·L⁻¹时,[Fe(II)]_{total}在5 h后较低浓度IHP体系(0~1.0 mmol·L⁻¹)高,且在7 h后趋于稳定。由此得出高浓度的IHP抑制了GR1(CO₃²⁻)的转化,阻止了GR1(CO₃²⁻)结构中Fe(II)的氧化,导致其浓度较高。这可能是IHP在GR1(CO₃²⁻)及其转化产物表面形成了植酸(亚)铁沉淀,从而使GR1(CO₃²⁻)转化受到抑制。

经检测发现,[Fe(II)]_{aq}除2.0 mmol·L⁻¹ IHP体系外均很低,[Fe(II)]+Fe(III)]_{total}也很低(<1.0 mmol·L⁻¹),说明几乎所有的Fe均以固体的形式存在,上清液中含量很少。另外,由于IHP被吸附固定,体系中溶解性植酸磷的浓度接近0。

2.2 XRD分析

根据ICSD标准图谱(针铁矿:81-0464;GR1(CO₃²⁻):46-0098)及现有研究分析,可以发现产物主要为针铁矿和EX-GR(图2)。GR1(CO₃²⁻)的XRD衍射峰分

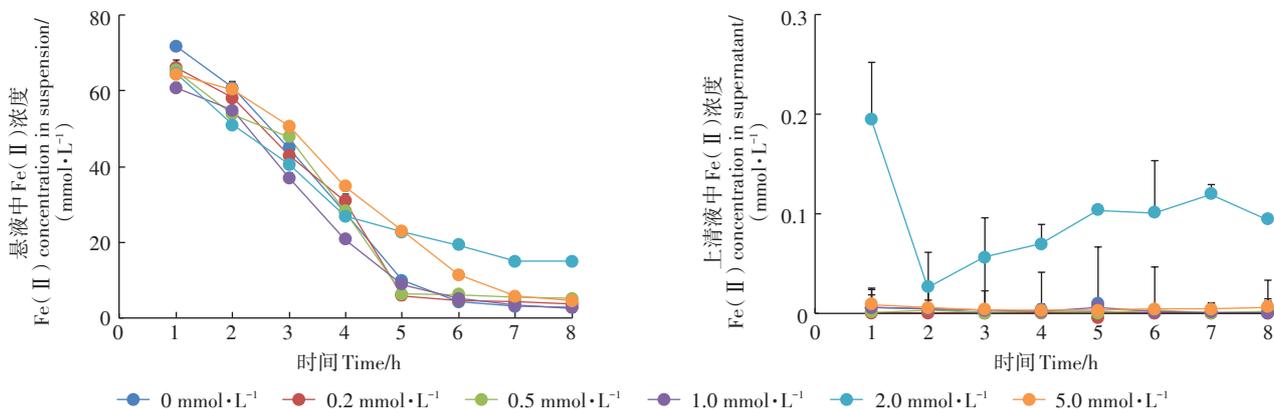


图1 不同IHP浓度下GR1(CO₃²⁻)体系中悬液和上清液Fe(II)浓度

Figure 1 Concentration of Fe(II) in suspension and supernatant in GR1(CO₃²⁻) system at different IHP concentrations

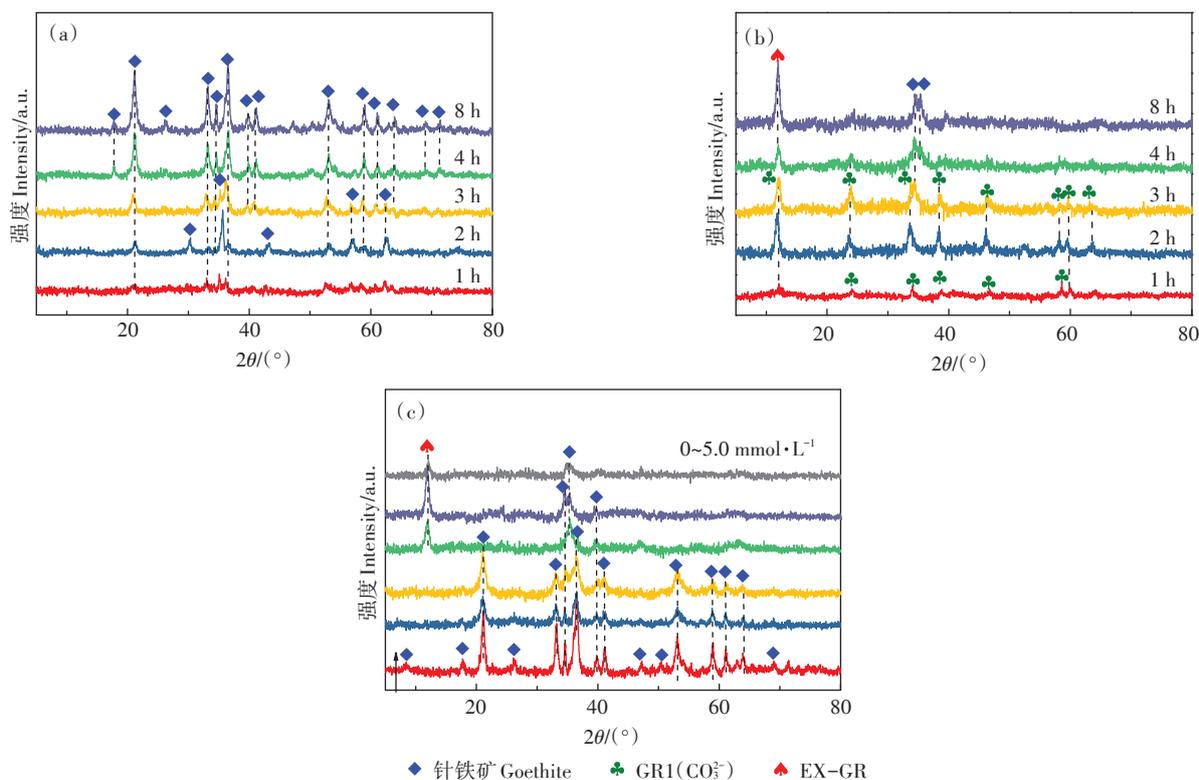


图2 GR1(CO₃²⁻)中不添加IHP(a)、添加2.0 mmol·L⁻¹ IHP(b)及添加不同浓度IHP的转化(终)产物(c)的XRD衍射图谱

Figure 2 XRD patterns of transformation(end) products in without IHP(a), with 2.0 mmol·L⁻¹ IHP(b) and with different concentrations of IHP(c) in GR1(CO₃²⁻)

别位于 $2\theta=11.9^\circ、23.7^\circ、33.6^\circ、38.4^\circ、46.4^\circ、58.1^\circ、59.6^\circ、63.7^\circ$, 针铁矿的 XRD 衍射峰分别位于 $2\theta=17.8^\circ、21.1^\circ、26.2^\circ、33.2^\circ、34.1^\circ、36.0^\circ、36.4^\circ、39.9^\circ、41.1^\circ、53.0^\circ、58.9^\circ、61.0^\circ、64.0^\circ、71.4^\circ$ 。从图谱中看出, 未添加 IHP 体系中(图 2a), GR1(CO₃²⁻) 全部转变为针铁矿, 且随着反应时间的延长, 针铁矿的峰强增强, 峰的数量增多。IHP 浓度为 0.2 mmol·L⁻¹ 时, GR1(CO₃²⁻) 转化产物为针铁矿, 0.5 mmol·L⁻¹ 时, 在 GR1(CO₃²⁻) 转

化前 2 h 内出现 GR1(CO₃²⁻) 的峰, 2 h 后全部转变为针铁矿。GR1(CO₃²⁻) 中添加低浓度(0.2、0.5 mmol·L⁻¹) 的 IHP, 生成针铁矿的峰在 3 h 后数量减少, 峰强减弱(数据未展示)。反应体系中 IHP 浓度为 2.0 mmol·L⁻¹ (图 2b) 时, 在前 1~3 h 内, 反应体系中只存在 GR1(CO₃²⁻) 的峰, 随着转化时间的延长, GR1(CO₃²⁻) 的峰强减弱, 峰的数量减少。位于 11.9°、23.7°、38.4°、46.4° 的这几个峰的 2θ 偏小, 可能是 IHP 吸附于 GR1(CO₃²⁻) 矿物表

面,使得其晶体晶面间距增大的结果。在随后的4~8 h内,出现针铁矿(36.0° 、 39.9°)和EX-GR(11.9°)的特征峰,且针铁矿的XRD衍射峰随着反应的进行,峰的数量减少,峰强减弱。IHP浓度为 2.0 、 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时(数据未展示),GR1(CO_3^{2-})转化的前4 h内只存在GR1(CO_3^{2-}),随着反应的进行,GR1(CO_3^{2-})的特征峰逐渐减弱,峰的数量减少且最终消失,并出现少量针铁矿和EX-GR的特征峰,表明GR1(CO_3^{2-})最终转变为针铁矿和EX-GR。

图2c为不同IHP浓度($0\sim 5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)条件下,GR1(CO_3^{2-})最终转化产物的XRD图谱。随着IHP浓度的增大,针铁矿峰的数量减少,峰强减弱,即生成的针铁矿数量减少,矿物的晶相减弱。同时由图1可知,IHP浓度为 $0\sim 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,GR1(CO_3^{2-})在5 h左右完全转化,在 2.0 、 $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应7 h时GR1(CO_3^{2-})完全转化。这表明IHP可抑制GR1(CO_3^{2-})向针铁矿转化。IHP浓度在 $1.0\sim 5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内时,终产物除针铁矿外,还包括EX-GR,说明高浓度IHP的加入导致GR1(CO_3^{2-})的转化产物发生改变。

2.3 ATR-FTIR 分析

GR1(CO_3^{2-})转化产物的原位ATR-FTIR光谱如图3所示。未添加IHP时,不同反应时间产物的谱图中出现针铁矿的特征峰(图3a):在 888 cm^{-1} ($\delta\text{-OH}$)和 793 cm^{-1} ($\gamma\text{-OH}$)处的吸收峰分别属于(001)平面内、外-OH弯曲振动^[21,30];位于 623 cm^{-1} 处的峰对应于针铁矿(010)平面的对称Fe-O拉伸振动; 640 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的Fe-O的特征峰^[31-32]。另外,在 1529 、 1354 、 838 、 780 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的特征峰,其中位于 1529 、 1354 、 838 cm^{-1} 处的吸收峰是 CO_3^{2-} 的特征峰^[33-34],随着GR1(CO_3^{2-})的转化, CO_3^{2-} 的吸收峰强度减弱,说明转化产物中的 CO_3^{2-} 减少。

图3b为加入 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP时不同反应时间段的GR1(CO_3^{2-})转化产物的ATR-FTIR图谱。IHP存在条件下,位于 888 cm^{-1} 和 793 cm^{-1} 处针铁矿的特征峰消失,在 655 cm^{-1} 处出现的微弱的吸收峰,属于Fe-O拉伸模式^[35],表明针铁矿的生成量减少。而在 825 cm^{-1} 处的吸收峰归属于GR1(CO_3^{2-})夹层中 CO_3^{2-} 的特征峰,表明转化后期有EX-GR生成^[36],即IHP的存在会抑制针铁矿的生成并使得转化产物中出现EX-GR。另外,随着GR1(CO_3^{2-})的转化, 1354 cm^{-1} 与 1535 cm^{-1} 处 CO_3^{2-} 的吸收峰略有偏移,可能是加入IHP的原因。图谱中还出现 1130 、 1083 、 973 、 667 cm^{-1} 和

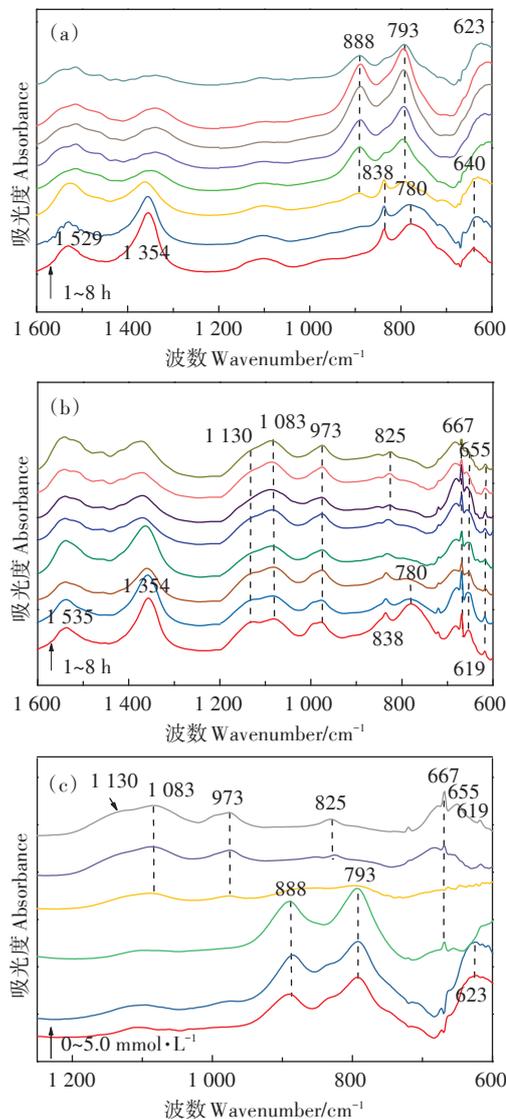


图3 GR1(CO_3^{2-})中不添加IHP(a),添加 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP(b)及添加不同浓度IHP的转化(终)产物(c)的ATR-FTIR图谱

Figure 3 ATR-FTIR spectra of transformation(end) products in without IHP(a), with $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP(b) and with different concentrations of IHP(c) in GR1(CO_3^{2-})

619 cm^{-1} 处的特征峰为IHP的磷酸基团所属吸收峰。 667 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $\nu(\text{PO}_4)$ 拉伸振动的特征峰^[37]; 619 cm^{-1} 处归属于 $\nu_4(\text{PO}_4)$ 的变形振动^[38]; 1083 cm^{-1} 和 973 cm^{-1} 分别属于磷酸基团在完全去质子化时,P-O的不对称和对称拉伸振动^[36,38-39]。添加不同浓度IHP时,ATR-FTIR谱图亦有变化。当IHP的浓度为 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,产物的特征峰与未添加IHP体系的峰位一致,可能是加入IHP的浓度较低而检测不到; 0.5 、 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP体系中,出现IHP的吸收峰(619 、 667 、 973 cm^{-1} 和 1083 cm^{-1}); $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP体系的吸收峰与 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系的相似(数据未展示)。

由不同 IHP 浓度-GR1(CO_3^{2-})体系最终转化产物的原位 ATR-FTIR 光谱(图 3c)可知,针铁矿特征峰(888 cm^{-1} 和 793 cm^{-1} 处)在低浓度 IHP(0~0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时峰强较强;1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP 时峰强减弱;2.0、5.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP 时特征峰消失,并在 655 cm^{-1} 处出现较弱的 Fe—O(OH)配位下的 Fe—O 拉伸模式,表明 IHP 浓度增大会抑制针铁矿的生成。当 IHP 浓度为 2.0~5.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,825 cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 吸收峰,且此吸收峰的峰强随 IHP 浓度的增加而增强,表明终产物中 EX-GR 的生成量增多;当 IHP 浓度为 2.0、5.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,825 cm^{-1} 处的吸收峰强度随着 IHP 浓度的增加而增强,表明生成的 EX-GR 增多。IHP 的吸收峰在低浓度 IHP(0.2、0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时不明显;当添加 1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP 时,1 083 cm^{-1} 与 973 cm^{-1} 处出现 IHP 的特征峰;当 IHP 浓度为 2.0、5.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 1 130、1 083、973 cm^{-1} 和 619 cm^{-1} 处吸收峰的强度随着 IHP 浓度的增加明显增强,说明反应产物中吸附/固定态 IHP 的量随着其初始浓度的增大而增加。这表明加入的 IHP 在 GR1(CO_3^{2-})及其转化产物表面可能形成了内圈络合物或表面沉淀^[40]。

2.4 电镜(SEM、TEM)分析

不同 IHP 浓度下,GR1(CO_3^{2-})最终转化产物的

TEM 图如图 4 所示。当 IHP 的浓度为 0~0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 4a~图 4c)时,GR1(CO_3^{2-})的最终转化产物是针铁矿,呈现双锥体形貌,并且随着 IHP 浓度的增大,针铁矿的尺寸减小,晶相减弱,说明 IHP 的加入影响了转化产物的形成。当 IHP 的浓度为 1.0、2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 4d和图 4e)时,GR1(CO_3^{2-})的最终转化产物为 EX-GR 和针铁矿,与 XRD 和 ATR-FTIR 结果一致。EX-GR 显现淡棕色,呈准六方片状形貌,其 XRD 图谱与 GR1(CO_3^{2-})的 XRD 图谱相似,即 EX-GR 与 GR1(CO_3^{2-})的基本结构相同。当 IHP 的浓度为 2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着反应的进行,转化产物发生变化。在 1~4 h 时的六边形物质是 GR1(CO_3^{2-}),4 h 之后的六边形物质是 EX-GR(数据未展示)。

对冷冻干燥后的粉末样品进行扫描电镜分析,可直观地观察到 GR1(CO_3^{2-})转化过程中矿物形貌的动态变化(图 5)。添加 1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP 时,反应初期 GR1(CO_3^{2-})即会溶解,其六边形形状消失,体积减小。随后发生沉淀,在溶解氧存在的条件下矿物被氧化,转化 4 h 时开始转变为双锥体形状的针铁矿,之后完全转化为针铁矿。

当添加的 IHP 浓度发生变化时,GR1(CO_3^{2-})的最终转化产物形貌也会发生变化(图 6)。未添加 IHP 时,GR1(CO_3^{2-})全部转化为针铁矿,且体积较大(图

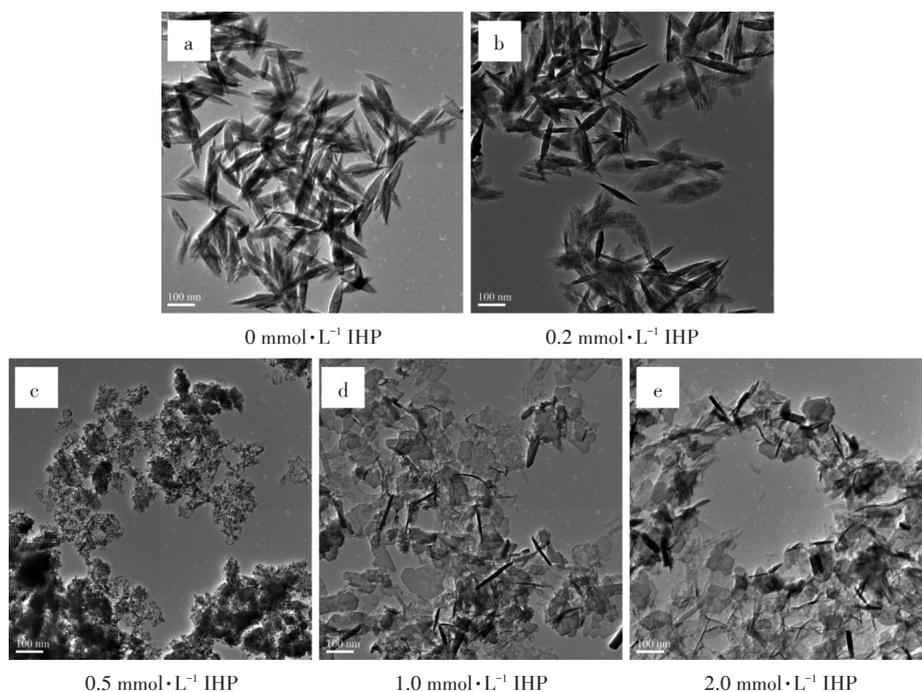


图 4 不同 IHP 浓度下 GR1(CO_3^{2-})转化终产物(8 h)的 TEM 图谱

Figure 4 TEM images of the final transformation products(8 h) of GR1(CO_3^{2-}) at different IHP concentrations

6a);当IHP浓度为 $0.2\sim 2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图6b~图6e)时,生成针铁矿的体积减小,晶相减弱;当IHP浓度为 2.0

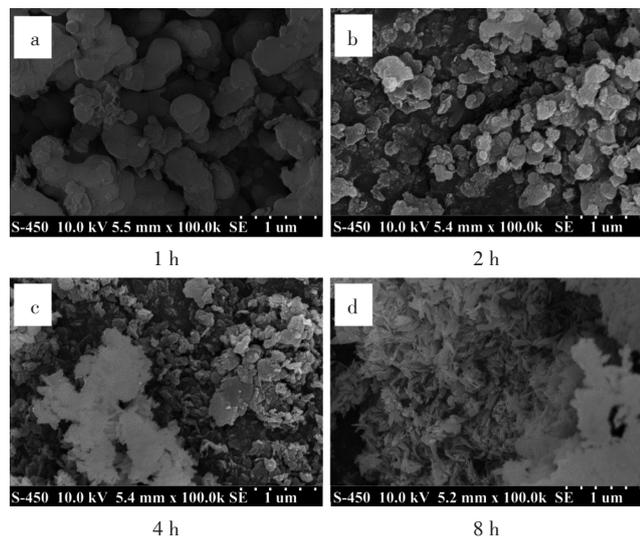


图5 添加 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP条件下不同时间转化产物的SEM图($\times 100\ 000$)

Figure 5 SEM images of transformation products of different time in the presence of $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP($\times 100\ 000$)

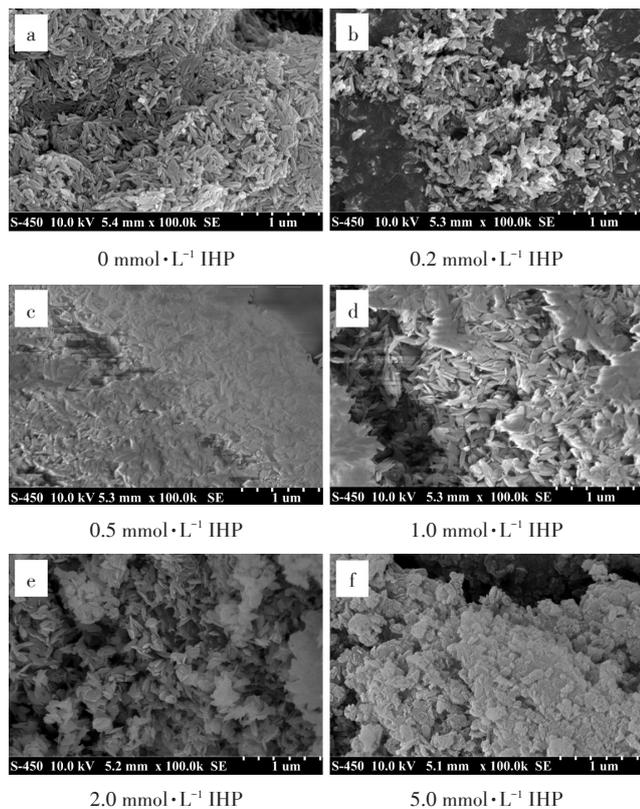


图6 不同IHP浓度下 $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ 转化终产物(8 h)的SEM图谱($\times 100\ 000$)

Figure 6 SEM images of final transformation products(8 h) of $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ at different IHP concentrations($\times 100\ 000$)

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,转化产物大部分为针铁矿,有少量片状形貌的EX-GR生成;当IHP浓度为 $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图6f、图7)时,转化产物呈现片状相貌(伪六边形形状的EX-GR),矿物表面可以清晰地观察到无定形聚集体,这可能是形成的植酸(亚)铁沉淀。IHP浓度为 1.0 、 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时转化产物中伪六边形形貌(EX-GR)不是很明显,与XRD、ATR-FTIR和TEM等结果不太一致,这可能是转化产物快速脱水后全部转化为针铁矿,也可能是冷冻干燥的过程中样品被氧化所致,具体原因还需进行深入探讨。根据 $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ 转化终产物(IHP浓度为 $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的EDS谱图(图7)得出,通过面扫样品发现矿物中含有大量的Fe、C元素,而O、P元素的含量较少。

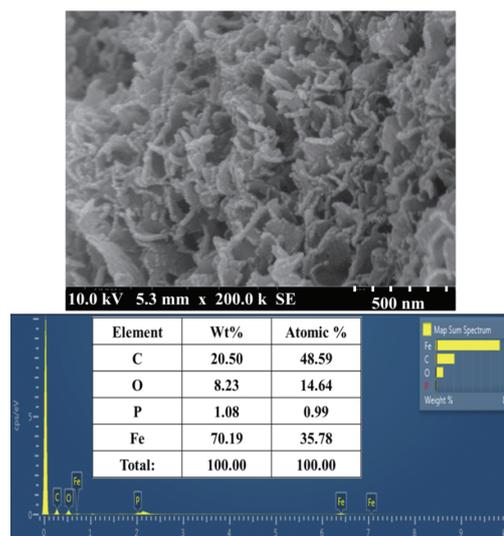


图7 $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP浓度下 $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ 最终转化终产物(8 h)的EDS图谱

Figure 7 EDS image of final transformation products of $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ in the presence of $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IHP

3 讨论

3.1 IHP在 $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ 转化中的作用

IHP对 $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ 有强烈的相互作用,并影响其转化。在低浓度IHP条件下,IHP会与 $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ 溶解形成的不稳定的铁 $[\text{Fe}(\text{II/III})]$ 氢氧化物结合,当铁 $[\text{Fe}(\text{II/III})]$ 氢氧化物沉淀转化为稳定的铁氧化物(针铁矿)后,IHP被吸附在针铁矿表面,导致有更多的针铁矿生成,这一现象加速了 $\text{Fe}(\text{II})$ 的氧化。随着IHP浓度的增大,大量的IHP附着于 $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ 表面,导致溶液中释放的 $\text{Fe}(\text{II})$ 减少,在溶解氧的存在下, $\text{GR1}(\text{CO}_3^{2-})$ 结构中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 直接被氧化。

IHP在GR1(CO₃²⁻)转化过程中发挥两个作用:①抑制针铁矿的形成;②延缓GR1(CO₃²⁻)的氧化。在不含IHP与含有少量IHP(0~0.5 mmol·L⁻¹)时,GR1(CO₃²⁻)最终转变为针铁矿,且针铁矿的结晶度随着IHP加入量的增多而减弱;当IHP的浓度增大(1.0~5.0 mmol·L⁻¹)时,Fe(II)的氧化速率增大,在产生针铁矿的同时,一部分GR1(CO₃²⁻)会直接转化为EX-GR。由XRD图谱(图2c)得出,IHP浓度的增加使得针铁矿的生成量降低,并且会抑制GR1(CO₃²⁻)的转化。这些结果表明,IHP的存在会抑制针铁矿的形成及GR1(CO₃²⁻)的氧化,从而使GR1(CO₃²⁻)的稳定性增强。同样,磷酸盐对GR1(CO₃²⁻)的转化也有一定影响:Feng等^[21]的研究表明,在GR1(CO₃²⁻)体系中加入少量磷酸盐会促进纤铁矿的形成,同时抑制针铁矿的形成;Benali等^[20]的研究表明,磷酸盐的存在不影响中间相(水铁矿)的生成,但会抑制终产物(针铁矿)的形成;磷酸盐溶解共沉淀生成GR1(CO₃²⁻)的同时会抑制Fe₃O₄与Fe(OH)₂混合相生成;另外,磷酸盐的存在会提高GRs的稳定性^[41]。IHP对GR1(CO₃²⁻)的作用与磷酸盐相似,都会抑制终产物的形成,延缓转化。可能是因为磷的存在抑制了GR1(CO₃²⁻)结构中CO₃²⁻的释放,从而使得GR1(CO₃²⁻)结构稳定,但这会加速GR1(CO₃²⁻)结构中Fe(II)的氧化^[42],而控制GR1(CO₃²⁻)转化的实质是控制Fe(II)的氧化速率。

3.2 GR1(CO₃²⁻)对IHP的吸附/固定

在ATR-FTIR谱图(图3c)中,IHP浓度从0.2 mmol·L⁻¹增大到5.0 mmol·L⁻¹时,GR1(CO₃²⁻)转化产物中IHP的特征峰的强度也逐渐增强,表明IHP的固定量随着其浓度的增大而增加。低浓度的IHP在矿物表面形成内圈络合物,或与Fe(III)/Fe(II)离子反应形成三元配合物;较高浓度的IHP在GR1(CO₃²⁻)及其转化产物表面除了形成内圈络合物和三元配合物外,还可与体系中的Fe(III)/Fe(II)离子反应,形成植酸(亚)铁沉淀^[43]。另外,GR1(CO₃²⁻)释放的Fe(II)会与磷酸根在矿物表面形成三元表面配合物^[21]。研究表明,GR1(CO₃²⁻)的(1010⁻)面包含单配位和双配位的一OH表面基团,这使得PO₄³⁻更容易吸附于侧面^[44]。

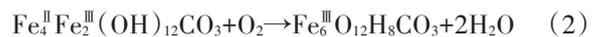
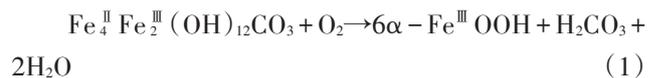
在GR1(CO₃²⁻)吸附IHP的过程中,植酸阴离子可能会与层间阴离子(CO₃²⁻)发生交换,这与层状氢氧化物的性质有关^[45-46]。图2b中GR1(CO₃²⁻)的XRD衍射峰发生偏移,其层间距增大可以证明这一结论。这种交换能力依赖于层状氢氧化物板层与交换阴离子间的静电作用^[18,47]。有研究表明,磷化合物可以吸附于

GRs表面,从而延缓GRs的氧化^[19]。所以,IHP与GRs是相互作用的关系,GR1(CO₃²⁻)对IHP有较强的吸附能力,而IHP也可以抑制GR1(CO₃²⁻)的转化。

3.3 GR1(CO₃²⁻)-IHP体系中的转化机制

GR1(CO₃²⁻)的转化方式分为两种。①溶解-氧化-沉淀(DOP)机制:GR1(CO₃²⁻)[Fe₄^{II}Fe₂^{III}(OH)₁₂CO₃]先开始溶解,形成铁[Fe(III)]氢氧化物,并释放CO₃²⁻与Fe(II)。释放的CO₃²⁻会与H⁺结合形成H₂CO₃,而释放的Fe(II)一部分会吸附于矿物表面,另一部分则被继续氧化并沉淀,逐渐形成晶质稳定的铁氧化物-针铁矿(α-Fe^{III}OOH,公式1)^[48]。②固态氧化(SSO)机制:当有其他离子(如植酸阴离子或磷酸根)介入时,GR1(CO₃²⁻)晶格内部的Fe(II)直接氧化为Fe(III),IHP会抑制结构中CO₃²⁻的释放,这一过程通过释放质子达到电荷平衡(公式2)^[21]。

GR1(CO₃²⁻)在有氧存在下的转化方式为:



如图8所示,当GR1(CO₃²⁻)体系中加入少量IHP(0~0.5 mmol·L⁻¹)时,GR1(CO₃²⁻)通过DOP机制转化为针铁矿;当GR1(CO₃²⁻)体系中加入高浓度IHP(1.0~5.0 mmol·L⁻¹)时,GR1(CO₃²⁻)转化产物为针铁矿与EX-GR。XRD、ATR-FTIR与电镜结果表明,随着IHP浓度的增大,生成针铁矿的含量减少,说明转化过程同时涉及DOP与SSO机制,而大量的阴离子会抑制或阻止结构中CO₃²⁻的释放,因此高浓度IHP下SSO机制占主导地位^[19,49]。ATR-FTIR谱图(图3c)证明大量

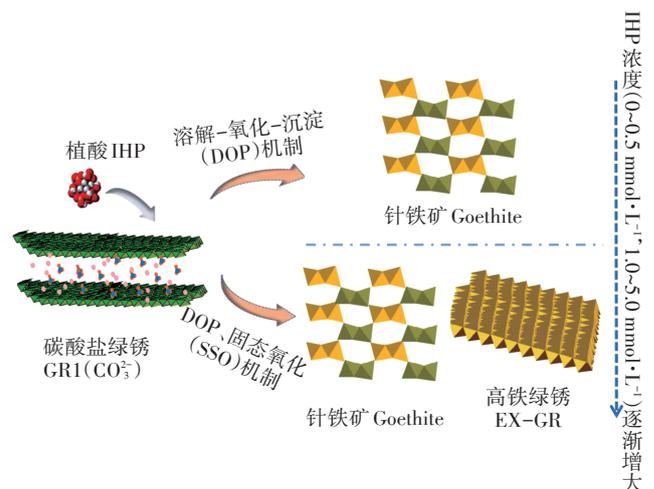


图8 IHP存在条件下GR1(CO₃²⁻)的转化机制示意图

Figure 8 Schematic diagram of transformation mechanisms of GR1(CO₃²⁻) in the presence of IHP

的IHP存在时,终产物EX-GR夹层中含有 CO_3^{2-} 。

4 结论

(1)植酸(IHP)对碳酸盐绿锈[GR1(CO_3^{2-})]转化产物类型及矿相有一定的影响。未添加IHP及添加低浓度IHP($0\sim 0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)时,GR1(CO_3^{2-})转化产物为针铁矿,随着IHP浓度的增加,针铁矿的结晶度降低,尺寸减小;当IHP浓度增大时($1.0\sim 5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),GR1(CO_3^{2-})的转化终产物为高铁绿锈和针铁矿,其中针铁矿的含量随IHP浓度的增加而降低。

(2)IHP的加入使GR1(CO_3^{2-})的转化途径更加复杂,除溶解-氧化-沉淀机制外,还存在固态氧化机制。高浓度IHP($1.0\sim 5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)存在条件下,体系中GR1(CO_3^{2-})的转化以固态氧化机制占主导地位;与纯GR1(CO_3^{2-})的转化相比,IHP一方面抑制GR1(CO_3^{2-})的转化,另一方面阻止新矿相的形成。

(3)在GR1(CO_3^{2-})转化过程中,IHP被矿物表面吸附,随着IHP浓度的增大,于GR1(CO_3^{2-})及其转化产物表面形成内圈络合物和三元配合物,并进一步转化为植酸(亚)铁沉淀而被固定。而GR1(CO_3^{2-})对溶液中的IHP有固定作用,因此,在淹水/还原土壤、沉积物环境中,GR1(CO_3^{2-})有助于固定IHP等有机磷,从而减少环境中有机磷的释放。

参考文献:

[1] CHRISTIANSEN B C, BALIC-ZUNIC T, DIDERIKSEN K, et al. Identification of green rust in groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10):3436-3441.

[2] ŚWIETLIK J, RACZYK-STANISŁAWIAK U, PIZORA P, et al. Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts[J]. *Water Research*, 2012, 46(1):1-10.

[3] TAYLOR H F W. Crystal structures of some double hydroxide minerals [J]. *Mineralogical Magazine*, 1973, 39(304):377-389.

[4] BERNAL J D, DASGUPTA D R, MACKAY A L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships[J]. *Clay Minerals Bulletin*, 1959, 4(21):15-30.

[5] DUVAL S, BRANSCOMB E, TROLARD F, et al. On the why's and how's of clay minerals' importance in life's emergence[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 195:105737.

[6] PEREZ J P H, SCHIEFLER A A, RUBIO S N, et al. Arsenic removal from natural groundwater using 'green rust': Solid phase stability and contaminant fate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401:123327.

[7] SU M, YIN W Z, LIU L, et al. Enhanced Cr(VI) stabilization in soil by carboxymethyl cellulose-stabilized nanosized Fe^0 (CMC-n Fe^0) and mixed anaerobic microorganisms[J]. *Journal of Environmental Manage-*

ment, 2020, 257:109951.

- [8] WANG L, LUO Z J, CHELME-AYALA P, et al. The removal of Cu(II)-EDTA chelates using green rust adsorption combined with ferri-rite formation process[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 279:111516.
- [9] HUANG L Z, ZHOU Y Y, ZHANG X J, et al. Effect of structural properties of green rusts on phosphate fixation and implication for eutrophication remediation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274:119023.
- [10] LIU T X, CHEN D D, LUO X B, et al. Microbially mediated nitrate-reducing Fe(II) oxidation: Quantification of chemodenitrification and biological reactions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 256:97-115.
- [11] WU S, QI Y, FAN C, et al. Fe-Ni catalytic micro-electrolysis coupled with biological aerated filter for 2, 4, 6-trinitrotoluene production wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 156:679-687.
- [12] AI J, MA H, TOBLER D J, et al. Bone char mediated dechlorination of trichloroethylene by green rust[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6):3643-3652.
- [13] HAN Y, HUANG J K, LIU H Y, et al. Abiotic reduction of p-chloronitrobenzene by sulfate green rust: Influence factors, products and mechanism[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(33):19247-19253.
- [14] 王小明, 艾思含, 董婷, 等. 人工合成绿锈GR1(CO_3^{2-})的氧化晶质过程、特点及主要影响因素[J]. *土壤学报*, 2013, 50(6):1143-1153. WANG X M, AI S H, DONG T, et al. Process and characteristics of oxidation-crystallization of synthetic GR1(CO_3^{2-}) and main influencing factors[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(6):1143-1153.
- [15] WANG X M, PENG J, LIANG X L, et al. Effects of Mn^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} on the formation and transformation of hydrosulfate green rust: Reaction processes and underlying mechanisms[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 3(4):519-530.
- [16] DUBOSCQ J, VINCENT J, JEANNIN M, et al. Influence of organic matter/bacteria on the formation and transformation of sulfate green rust[J]. *Corrosion and Materials Degradation*, 2021, 3(1):1-16.
- [17] CHEN Y Q, GAO S X, LIU Z Z, et al. Prolonged persulfate activation by UV irradiation of green rust for the degradation of organic pollutants[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(2):1017-1021.
- [18] FANG L P, ZENG W B, XU L, et al. Green rusts as a new solution to sequester and stabilize phosphate in sediments under anoxic conditions and their implication for eutrophication control[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388:124198.
- [19] REFAIT P, REFFASS M, LANDOULSI J, et al. 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*, 2007, 299(1/2/3):29-37.
- [20] BENALI O, ABDELMOULA M, REFAIT P, et al. Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: The transformation of green rust to ferrihydrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(11):1715-1726.
- [21] FENG X H, WANG X M, ZHU M, et al. Effects of phosphate and sili-

- cate on the transformation of hydroxycarbonate green rust to ferric oxyhydroxides[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 171:1-14.
- [22] GERKE J. Phytate(inositol hexakisphosphate) in soil and phosphate acquisition from inositol phosphates by higher plants. A review[J]. *Plants*, 2015, 4(2):253-266.
- [23] FANG L P, HUANG L Z, HOLM P E, et al. Facile upscaled synthesis of layered iron oxide nanosheets and their application in phosphate removal[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(14):7505-7512.
- [24] WANG X M, HU Y F, TANG Y D, et al. Phosphate and phytate adsorption and precipitation on ferrihydrite surfaces[J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(11):2193-2204.
- [25] YAN Y P, LI W, YANG J, et al. Mechanism of myo-inositol hexakisphosphate sorption on amorphous aluminum hydroxide: Spectroscopic evidence for rapid surface precipitation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(12):6735-6742.
- [26] WAN B, YAN Y P, ZHU M Q, et al. Quantitative and spectroscopic investigations of the co-sorption of myo-inositol hexakisphosphate and cadmium(II) on to haematite[J]. *European Journal of Soil Science*, 2017, 68(3):374-383.
- [27] YAN Y P, WAN B, JAISI D P, et al. Effects of myo-inositol hexakisphosphate on Zn(II) sorption on γ -alumina: A mechanistic study[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, 2(8):787-796.
- [28] HU Z, JAISI D P, YAN Y P, et al. Adsorption and precipitation of myo-inositol hexakisphosphate onto kaolinite[J]. *European Journal of Soil Science*, 2020, 71(2):226-235.
- [29] 严玉鹏, 王小明, 刘凡, 等. 有机磷与土壤矿物相互作用及其环境效应研究进展[J]. *土壤学报*, 2019, 56(6):1290-1299. YAN Y P, WANG X M, LIU F, et al. Progress in researches on interactions between organic phosphates and soil minerals and their environmental impacts[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(6):1290-1299.
- [30] CAMBIER P. Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size: I. Interpretation of OH and lattice vibration frequencies[J]. *Clay Minerals*, 1986, 21(2):191-200.
- [31] POLING G W. Infrared reflection studies of the oxidation of copper and iron[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1969, 116(7):958.
- [32] RANA P, SHARMA S, SHARMA R, et al. Apple pectin supported superparamagnetic (γ -Fe₂O₃) maghemite nanoparticles with antimicrobial potency[J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, 2(1):15-21.
- [33] ERDÖS E, ALTORFER H. Ein dem malachit ähnliches basisches eisenkarbonat als korrosionsprodukt von stahl[J]. *Materials and Corrosion*, 1976, 27(5):304-312.
- [34] CHEN R, CHEN J, HONG M, et al. Formation of chukanovite in simulated groundwater containing[J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(21):2786-2792.
- [35] MARKOV L, BLASKOV V, KLISSURSKI D, et al. The thermal decomposition mechanism of iron(III) hydroxide carbonate to α -Fe₂O₃[J]. *Journal of Materials Science*, 1990, 25(7):3096-3100.
- [36] LEGRAND L, MAZEROLLES L, CHAUSSÉ A. The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: Solid-state reaction or transformation via solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(17):3497-3507.
- [37] ZAJĄC A, DYMIŃSKA L, LORENC J, et al. Syntheses, spectroscopic properties and molecular structure of silver phytate complexes-IR, UV-VIS studies and DFT calculations[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1156:483-491.
- [38] LI H L, WAN B, YAN Y P, et al. Adsorption of glycerophosphate on goethite(α -FeOOH): A macroscopic and infrared spectroscopic study[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2018, 181(4):557-565.
- [39] PERSSON P, ANDERSSON T, NELSON H, et al. Surface complexes of monomethyl phosphate stabilized by hydrogen bonding on goethite (α -FeOOH) nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 386(1):350-358.
- [40] YAN Y P, WAN B, ZHANG Y, et al. *In situ* ATR-FTIR spectroscopic study of the co-adsorption of myo-inositol hexakisphosphate and Zn(II) on goethite[J]. *Soil Research*, 2018, 56(5):526-534.
- [41] ZHAO J X, XIONG S T, AI J, et al. Stabilized green rusts for aqueous Cr(VI) removal: Fast kinetics, high iron utilization rate and anti-acidification[J]. *Chemosphere*, 2021, 262:127853.
- [42] CUMPLIDO J, BARRÓN V, TORRENT J. Effect of phosphate on the formation of nanophase lepidocrocite from Fe(II) sulfate[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2000, 48(5):503-510.
- [43] CHEN A, LI Y, SHANG J Y, et al. Ferrihydrite transformation impacted by coprecipitation of phytic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14):8837-8847.
- [44] BOCHER F, GÉHIN A, RUBY C, et al. Coprecipitation of Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust stabilised by phosphate adsorption[J]. *Solid State Sciences*, 2004, 6(1):117-124.
- [45] LUNDEHØJ L, CELLIER J, FORANO C, et al. Atomic level understanding of orthophosphate adsorption by magnesium aluminum-layered double hydroxides: A multitechnique study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(39):24039-24050.
- [46] YANG K, YAN L G, YANG Y M, et al. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 124:36-42.
- [47] PEREZ J P H, MANGAYAYAM M C, RUBIO S N, et al. Intercalation of aromatic sulfonates in 'green rust' via ion exchange[J]. *Energy Procedia*, 2018, 146:179-187.
- [48] DRISSI S H, REFAIT P, ABDELMOULA M, et al. The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate(green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media[J]. *Corrosion Science*, 1995, 37(12):2025-2041.
- [49] ETIQUÉ M, JORAND F P A, ZEGEYE A, et al. Abiotic process for Fe(II) oxidation and green rust mineralization driven by a heterotrophic nitrate reducing bacteria (*Klebsiella mobilis*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(7):3742-3751.

(责任编辑:李丹)