

中文核公期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

水铁矿结构稳定性及对砷固定研究与展望

杨忠兰, 曾希柏, 孙本华, 白玲玉, 苏世鸣, 王亚男, 吴翠霞

引用本文:

杨忠兰,曾希柏,孙本华,等.水铁矿结构稳定性及对砷固定研究与展望[J].农业环境科学学报,2020,39(3):445-453.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1167

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

土壤-水稻系统砷的生物地球化学过程研究进展

吴川,安文慧,薛生国,江星星,崔梦倩,钱子妍 农业环境科学学报.2019,38(7):1429-1439 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1302

两种典型炭材料对微生物还原含砷水铁矿的影响及其机制研究

吴松, 袁贝嘉, 闫慧珺, 方国东, 张俊, 王玉军, 周东美 农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1370-1376 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0433

土壤镉和砷污染钝化修复材料及科学计量研究

李英,朱司航,商建英,黄益宗 农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2011-2022 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0601

纳米铁氧化物催化类Fenton反应降解抗生素磺胺

裴欢, 毛飞, 司友斌 农业环境科学学报. 2015(7): 1356-1362 https://doi.org/10.11654/jaes.2015.07.018

土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展

刘冠男,陈明,李悟庆,巩文雯 农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2629-2638 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0544



关注微信公众号,获得更多资讯信息

杨忠兰,曾希柏,孙本华,等.水铁矿结构稳定性及对砷固定研究与展望[J].农业环境科学学报,2020,39(3):445-453. YANG Zhong-lan, ZENG Xi-bai, SUN Ben-hua, et al. Research progress on the stability of ferrihydrite structure and its application in arsenic fixation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(3): 445-453.

水铁矿结构稳定性及对砷固定研究与展望

杨忠兰1,2,曾希柏1*,孙本华2*,白玲玉1,苏世鸣1,王亚男1,吴翠霞1

(1.中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业农村部农业环境重点实验室,北京100081;2.西北农林科技大学资源环境 学院,陕西 杨凌 712100)

摘 要:水铁矿是砷污染土壤和水体修复中最常用、最有效的钝化剂。水铁矿等铁氧化物对砷的赋存形态和生物有效性具有显 著影响,并对环境中的砷具有很强的固定作用;但水铁矿在环境中容易转化,极大地影响了其对砷固定的效果。基于此,本文从 水铁矿的结构及影响其稳定性因素的分析入手,综述了水铁矿与砷的交互作用,探讨其在修复砷污染土壤方面的可行性,旨在为 利用水铁矿修复砷污染土壤提供理论依据。同时,从降低农田中砷有效性等角度,对砷污染农田修复和安全利用技术与方法等 进行了讨论。

关键词:铁氧化物;转化;稳定性;影响因素

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)03-0445-09 doi:10.11654/jaes.2019-1167

Research progress on the stability of ferrihydrite structure and its application in arsenic fixation

YANG Zhong-lan^{1,2}, ZENG Xi-bai^{1*}, SUN Ben-hua^{2*}, BAI Ling-yu¹, SU Shi-ming¹, WANG Ya-nan¹, WU Cui-xia¹

(1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agriculture Sciences, Key Laboratory of Agro- Environment of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China; 2. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Ferrihydrite is the most commonly and effectively used passivator in ameliorating arsenic-contaminated soils and waters. Iron oxides, including ferrihydrite, have a significant effect on the occurrence form and bioavailability of arsenic, and a strong fixation effect on arsenic in the environment. However, ferrihydrite can be easily transformed in the environment, and this significantly affects the treatment effect of arsenic. Here, we highlighted the ferrihydrite structure and factors affecting its stability. Furthermore, we summarized the interaction between ferrihydrite and arsenic in order to discuss the feasibility of ameliorating arsenic-contaminated soil using ferrihydrite, and thus provided a theoretical basis in this regard. We also discussed the amelioration of arsenic-contaminated farmland and safe utilization techniques from the perspective of reducing arsenic bioavailability in farmlands.

Keywords: iron oxide; transformation; stability; influencing factor

水铁矿为具有亚稳态结构、粒径小(2~6 nm)、比表面大(约610 m²·g⁻¹)及低纯质子零点电荷(8.0~8.7)的纳米铁氧化物^[1],其在环境中具有许多化学反应进

程,如对砷的吸附/解析、沉淀/共沉淀及矿物转化 等^[2],是固定砷元素最常用的钝化剂^[3]。铁循环过程 控制着土壤中铬、砷、锑等变价金属元素的环境行为,

*通信作者:曾希柏 E-mail:zengxibai@caas.cn;孙本华 E-mail:sunbenhua@126.com

基金项目:中国农业科学院科技创新工程专项(CAAS-ASTIP-2016-IEDA)

收稿日期:2019-10-23 录用日期:2020-01-13

作者简介:杨忠兰(1989—),女,山东烟台人,博士研究生,主要从事农业环境污染修复研究。E-mail:zhonglanyang@163.com

Project supported : Agricultural Science and Technology Innovation Project of the Chinese Academy of Agriculture Sciences (CAAS-ASTIP-2016-IEDA)

并间接影响土壤中稳定价态金属元素的移动^[4]。但 由于水铁矿结构不稳定,易受环境因素的影响而转 化为赤铁矿、针铁矿、纤铁矿等衍生矿物^[5],从而影响 其对砷的固持等环境行为。为此,本文从水铁矿结 构、影响水铁矿结构稳定和对砷固定因素等进行了 概述,并以此为基础提出了进一步研究的重点,为有 效利用水铁矿降低土壤/水体中砷的活性提供参考。

1 水铁矿的结构

水铁矿是 Fe³⁺水解过程中最先出现的一种沉淀物,也可通过存在结晶抑制剂(有机物质、硅酸根、磷酸根等)时 Fe²⁺快速氧化形成^[6]。水铁矿的结构不仅与陆地和水生系统中的离子络合相关^[7],而且与自然界中矿物的转化、有机体中的铁储存及温室气体的释放等生物地球化学过程高度相关^[8]。近年来,利用各种新技术对水铁矿的结构进行了深入研究,其主体结构也越来越清晰。

1.1 水铁矿的结构模型

水铁矿的结构最早是由 Drits 等¹⁹提出的三相模型,即六方单元晶胞参数为α=296Å、c=9.4Å的无缺陷f相;c=9.4Å的有缺陷d相;25%相干散射尺寸为10~20Å的高度分散赤铁矿结晶相。Michel等^[10-11]利用X射线总散射配对分布函数表明水铁矿为单相物质,结构中包含20%四面体配位Fe和δ-Keggin区域(图1a)。Hiemstra^[5]根据Michel的模型提出表面损耗模型,即能评估水铁矿表面反应位点的类型和数量。这两个模型是目前的主流观点。水铁矿结构的主体(75%的铁)为八面体配位,表面是四面体配位^[12-13]。八面体是基于阴离子形成的面状结构(平均距离为

农业环境科学学报 第39卷第3期

0.23~0.25 nm)在晶体特殊方向上堆积而成。铁原子 存在于面状结构的空隙中,被6个0+0H以八面体(y 型)或六面体(α 型)的形式紧密结合在一起,使结构 中的电子达到平衡,并根据排列顺序形成不同的铁氧 化物^[14]。不饱和的四面体是水铁矿的转化和吸附位 点,导致水铁矿具有高的吸附性能和表面活性^[8]。水 铁矿可以在保持矿物结构稳定的情况下脱水,达到 OH/Fe 仅为0.2的理想结构[Fe₁₀O₁₄(OH)₂]^[15]。水铁矿 颗粒中0和H约145、252个,由于表面基团的形成, 仅有40%的氧存在完全配位:氢的含量相当于质量 为16.2%的H₂O(g/100g水铁矿纳米颗粒),其中与结 构OH有关的氡含量仅相当于1.9%的H2O。尽管水 铁矿颗粒中富含H2O,但矿物核心贫氢且多面体数量 较少,使其具有表面缺陷的特征;水铁矿平均粒径(d) 为2.58 nm, 而核心结构的粒径为2/3 d^[5]。这个结果 与 Drits 等¹⁹提出的水铁矿核心具有大量缺陷和水铁 矿结构中有丰富的 OH 的结论相悖。

1.2 水铁矿结构中的铁

基于 Hiemstra^[5]和 Michel 等^[11]的结构模型,水铁 矿结构中铁总数约为215个^[5,8],由3种铁(Fe1、Fe2、 Fe3)组成:前两种 Fe(含量分别为60%和20%)为六 配位,Fe3(20%)为四面体配位^[5],且 Fe2和Fe3的含 量随着水铁矿粒径的增大而增加。在水铁矿表面,两 个 Fe1通过共边连接,以行的形式形成单配位表面基 团(图1c),而3个Fe2和一个Fe3将Fe1固定在中间 组成水铁矿的结构^[12]。Fe2具有3条短(1.952Å)和3 条长(2.21Å)的Fe-O键(图1b)^[11],造成水铁矿表面 发生强烈扭曲^[16]和结构的不稳定性。同位素⁵⁷Fe标 记水铁矿老化10~80 d后显示约26%的Fe是不稳定





的,且这些不稳定的Fe与Fe1相关。利用穆斯堡尔谱 对水铁矿精细拟合,结果表明该不稳定位点具有较大 的四极距分裂,这是由于水铁矿相邻的八面体Fe数 目较少,使部分不稳定的Fe更加无序^[5,15]。

1.3 水铁矿结构中的OH和H₂O

水铁矿的弱结晶结构与大量的铁和氧位点被 OH/H₂O取代有关。水铁矿结构包括2种分布在1~11 和1~10面的单配位氧(占水铁矿表面积的约75%), 和5种分布在001面和00-1面的三配位氧^[11]。水铁矿 的不稳定性主要体现在H₂O和OH的行为:在一 定条件下,通过微弱的物理、化学作用吸附在水 铁矿[FeO(OH,H₂O)_a]表面的H₂O先脱水聚合形成 FeO(OH,O)_a,接着失去OH产生空位来维持矿物电荷 的平衡,最后转化为赤铁矿(Fe₂O_a)^[2]。

通过热重分析可知水铁矿质量的损失可以分为 3种:(1)低温加热时,损失以物理作用吸附在水铁矿 表面的 H₂O^[12,14];(2)温度高于 125 ℃时,损失以化学 作用吸附的、"≡OH"和"≡OH₂"表面基团形式存在的 H₂O,且水铁矿核心的结构 OH 也会有部分损失^[12]; (3)当温度高于 300 ℃时,水铁矿会损失 OH/Fe 摩尔 比约为0.18的 H₂O^[15]。对于 2线($d\approx 2.5$ nm)和6线($d\approx$ 6 nm)水铁矿,在没有物理吸附 H₂O 的情况下,"≡OH" 和"≡OH₂"的含量分别相当于 14% 和5%的 H₂O,摩尔 质量分别为 95、86 g·mol⁻¹ Fe,相应水铁矿的化学 式为 Fe₁₀O₁₄(OH)₂-nH₂O,n分别为 0.74(2线)和 0.27 (6线)^[5]。

2 水铁矿结构的稳定性及其对砷的固定作用

水铁矿是一类对砷具有较强吸附能力的矿物,被 广泛用作土壤中砷的改良剂。水铁矿表面的不饱和 配位点能通过吸附空气中的水分子来增加平均配位 数。因此As⁵⁺不仅能占据不饱和配位点,还可替代 H₂O解离形成的OH位点,并通过扩散键合微孔内部 位点,故水铁矿表现出很高的吸附容量和OH释放 量^[17]。水铁矿的单配位=FeOH(H)位点密度为(10± 1) µmol·m⁻²、6 mmol·g⁻¹水铁矿或0.6 mol·mol⁻¹ Fe^[5]。 在结构上,被吸附的砷离子与=FeOH(H)形成共角 (²C)或共边(²E)络合物^[8]。由于水铁矿表面缺陷结 构,²E随着水铁矿粒径增加而迅速降低^[12]。且共边位 点为高能位点,在低吸附量时优先被占据。水铁矿主 要通过以下方式降低砷的生物有效性:(1)矿物表面 OH 官能团(FeOH^{1/2-}和FeOH₂^{1/2+})与As⁵⁺配位交换,释 放表面 OH₂或 OH 进入溶液,发生质子化或络合作 用^[18],形成 FeO₆和 AsO₄多面体双齿共边内球表面复 合物^[4],而在 pH>8时存在单齿键合机制^[1,8]。Manning 等^[19]发现铁氧化物与 As⁵⁺、As³⁺形成双配位体结构,并 在铁氧化物内表面形成 As-Fe结合键;(2)部分解离 的水铁矿与 As⁵⁺发生共沉淀,形成更稳定的砷酸铁 (FeAsO₄·2H₂O)^[20]。

水铁矿的结构具有 Fe₂配位不对称和 H₂O/OH 易 丢失的特性^[4,8],这导致其稳定性较差,容易转变成结 晶度更高的次生矿物。在水铁矿转化过程中,氧化态 As⁵⁺(HAsO4,H₂AsO4)通过内圈交换或表面沉淀吸附 在水铁矿表面,延缓水铁矿的转化速率^[8],从而维持 水铁矿-砷高效的稳定性^[18]。As⁵⁺的浓度越高对水铁 矿的抑制效果越显著:在70℃、pH 12的条件下,50% 的水铁矿在8h内转化为针铁矿或赤铁矿;当体系中 增加1% mol 砷酸盐时,水铁矿的转化速率延迟20 倍^[4];当 As/Fe 摩尔比从1%增加到1.8%时,水铁矿的 转化率下降2个数量级^[21]。从而延缓其溶解和转化 过程。

水铁矿吸附 As⁵⁺的稳定性仍存在争议:有研究认 为水铁矿在老化过程中伴随着比表面积和吸附位点 的降低、物理吸附 H₂O 和微孔体积减小、结构 OH摩 尔比和介孔尺寸与体积增加而导致的 Fe-As 结合物 中 As⁵⁺的释放,但 Cd、Cu 和 Pb 的稳定性增加¹¹²¹;也有 研究报道水铁矿在晶型转变过程中,As⁵⁺被固定在矿 物结构内部的八面体空隙中,形成稳定的化学结合键 (Fe-O-As)^[4]。Hu 等¹²²¹结果显示 As⁵⁺可迅速吸附在水 铁矿表面,随着水铁矿转化会有少部分 As⁵⁺的释放, 但大部分仍结合在铁氧化物晶格中,且吸附在铁氧化 物中的 As⁵⁺与矿物的结晶度呈正相关。结合物在培 养过程中所释放的 As⁵⁺与游离态 Fe³⁺具有极好的相关 性(*R*²=0.97),这进一步明确了土壤中铁氧化物对砷 的固定作用¹²³¹。除了水铁矿的吸附,转化矿物与砷的 结合也是非常重要的稳定机制。

通常在土壤经过稳定化改良后,会使用绿色植物 和相关微生物固定污染土壤根区的重金属,进而增强 重金属的化学稳定性。植物覆盖显著减少土壤侵蚀 和环境中污染物的渗透,并使修复场地更加美观。有 研究进行了几项短期和长期的实地研究,以评估水铁 矿和转化产物对污染土壤中砷和植被的影响(表1)。

3 影响水铁矿转化和对砷固定的因素

在合适的条件下,水铁矿会向热力学稳定的晶质 铁氧化物转化:有氧条件下,通过溶解-再结晶或脱

Table 1 Examples of studies dealing with arsenate stabilization in contaminated soils using ferrihydrite and goethite						
砷浓度	处理方法	效果	参考文献			
As concentrations/mg \cdot kg ⁻¹	Treatment/wt.%	Effect	References			
30~68	水铁矿(2%) 针铁矿(2%)	水铁矿降低大麦对As、Cd和Pb的吸收 将Cd、Cu、Pb、Zn固定	[24]			
60~78	针铁矿(1%)	可交换态As浓度降低,促进黑麦草、番茄和菠菜的生长,并降低其对As的吸收	[25]			
75~560	水铁矿(0.1%、1%)	非稳态As浓度下降59%~76%,弱结晶态铁氧化物结合态As含量增加	[26]			
147.4~189.4	水铁矿(0.05%、0.1%、0.5%)	有效态As含量降低40%~52.9%,小油菜地上部As含量降低31%~61%	[27]			
1033	水铁矿(2.5%、5%)	降低As的浸出率(98%),降低孔隙水中As的浓度	[28]			

表1 利用水铁矿和针铁矿稳定化处理砷污染土壤的研究实例

水-结构重排向针铁矿或赤铁矿转化^[29];厌氧条件下, 水铁矿转化为纤铁矿、针铁矿及赤铁矿;干湿交替条 件下主要转化为赤铁矿^[1,26]。总之,高温、低湿和pH 接近 PZC(8.7)的环境有利于水铁矿向赤铁矿转化, 反之有利于向针铁矿转化^[6]。水铁矿转化为晶质铁 氧化物的过程分为两类:(1)组成变化的反应,包括脱 水、脱羟基和氧化、还原反应;(2)结构变化的反应,包 括 Top转变和结构重排^[30]。铁氧化物间的相互转化通 常伴随着比表面积减少、反应活性降低及吸附质的生 物有效性和稳定性的变化,因此矿物的转化对砷的结 合与固定有重要影响。水铁矿的转化是影响铁--砷稳 定的关键,需要有更多的研究来关注影响矿物结构稳 定的因素,以评估其对固定污染土壤中砷的长期效率。

3.1 温度和 pH

温度显著影响水铁矿的转化速率。在1℃的条件下,水铁矿转化10%需要2年,转化50%需要10年,全部转化需要130年^[4]。在4~25℃条件下,培养10年仍有水铁矿未转化^[31]。在92℃的条件下,水铁矿转化25h时Fe-O距离与赤铁矿一致^[13]。在50~100℃条件下,由于水铁矿脱OH或H₂O,内部结构电荷失衡而原子重排,形成更加紧密稳定的赤铁矿^[6]。这些转化过程导致水铁矿的比表面积减小,随后释放被吸附的As⁵⁺。

当不存在抑制剂时,水铁矿的结晶度随时间的延 长而增加,且最终转化形态取决于pH^[4]。高温和中性 pH有利于形成赤铁矿,低pH(2~5)和高pH(10~14)有 利于针铁矿的形成。这是由于在强酸和强碱条件下 Fe(OH)²和Fe(OH)²的含量高,质子化作用较为显著, 水铁矿通过溶解-沉淀向针铁矿转化^[31];在近中性条件 下,由于Fe³⁺活性低,水铁矿形成大量Fe(OH)²⁺,继而 脱水、原子重排而向赤铁矿转化,且该转化速率随着 pH的升高或降低而降低^[32]。水铁矿在25 ℃、pH 2条 件下培养90 d,转化率约为10%,但在pH 10条件下达 到该转化率仅需要 21 d^[4]。此外,水铁矿在 50 \mathbb{C}_{pH} 2 条件下培养 7 d出现明显的针铁矿和赤铁矿的特征峰, 但在 50 \mathbb{C}_{pH} 10条件下培养 21 h就出现上述峰强度, 培养 168 h转化完全。在 pH 10条件下,温度从 25 \mathbb{C} 升高到 100 \mathbb{C} ,水铁矿的转化速率增加 5 个数量级^[4,31], 即在 100 \mathbb{C}_{pH} 10条件下培养 3 h水铁矿转化完全^[4]。

近年来关于pH影响水铁矿对不同价态砷固定能 力的研究较为深入^[8]:铁氧化物对As³⁺的吸附随着pH 的增加而增加(最大pH为8~10),对As⁵⁺的吸附随pH 的降低而增加(最小pH为3~5),且As⁵⁺不会在短时间 内被金属或溶解铁还原。As⁵⁺为H键的受体或供体 取决于体系的pH和其相邻的表面基团:在低pH条件 下,As⁵⁺在水铁矿表面发生质子化或络合作用并充当 H键供体,形成双齿双核表面配合物(公式1);而在 中、高pH条件下,As⁵⁺在水铁矿表面发生去质子化并成 为H键受体(图2),形成少量单齿配位(公式2),阻碍



图2 模拟水铁矿(010)面和 As⁵⁺形成的单和双配位 表面复合物的分子结构^[33]

Figure 2 Molecular structure of mono- and bi-coordinate surface complexes formed by simulating ferrihydrite(010) and As^{5+[33]}

水铁矿的溶解和转化^[8]。H键的形成有利于水铁矿在 任何 pH条件下保持对砷高效的吸附能力,且增加了 Fe-As络合物和水铁矿结构的稳定性^[33]。

 $2\text{MOH} + \text{AsO}_2(\text{OH})_2^{-} + \text{H}^{+} \rightarrow (\text{MO})_2 \text{AsO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

 $MOH+AsO_2(OH)_2^{-}+H^{+} \rightarrow MOAsO(OH)+H_2O \quad (2)$

3.2 溶液中离子的类型

离子环境是通过改变水活度而影响水铁矿的合成(表2)和转化,且高水活度有利于针铁矿的形成^[34]。以硝酸盐为介质时,水铁矿通过两步结晶的方式进行转化,转化的中间产物为针铁矿,终产物以赤铁矿为主,而该过程与体系的pH和温度无关^[32]。硫酸盐是专性吸附离子,更容易吸附在水铁矿的表面,取代表面吸附的As⁵⁺,并介入水铁矿的成核过程,阻碍其溶解和转化。硫酸盐介质的酸性环境有利于水铁矿向针铁矿转化,6线水铁矿为中间产物;碱性环境有利于水铁矿有针铁矿转化,6线水铁矿为中间产物;碱性环境有利于水铁矿的吸附位点,且地下水和土壤溶液中常见的离子能与砷竞争吸附位点,从而影响矿物对砷的吸附。例如磷酸根与砷酸根结构相似(四面体阴离子),会竞争水铁矿表面的结合位点,并形成内圈复合物^[36]。

 $3.3 \ Fe^{2+}$

Fe²⁺能显著提高水铁矿的转化速率,改变水铁矿的比表面积和溶解度^[5],并影响负载污染物的迁移。 吸附在水铁矿表面的Fe²⁺将电子传递到水铁矿结构 态的Fe³⁺,导致Fe³⁺被还原溶解,催化水铁矿发生晶相 转变^[46]。水铁矿粉末加入到pH 7.2 的2 mmol·L⁻¹的 FeCl₂溶液培养132 h,发现水铁矿的转化率为94%, 转化产物为针铁矿和纤铁矿^[47]。Fe²⁺的浓度影响转化 产物的类型^[48]:在Fe²⁺/Fe³⁺摩尔比<0.02、pH<6.7 时,水 铁矿通过溶解-再沉淀机制转化为多晶型纤铁矿;pH> 6.7时,水铁矿主要转化为针铁矿,且针铁矿的含量随 着 Fe²⁺浓度的增大而增加^[49](公式3~公式6)。当0.04< Fe²⁺/Fe³⁺摩尔比<0.1时,水铁矿转化的终产物为针铁 矿,其中纤铁矿为中间产物(公式7)。当0.1<Fe²⁺/Fe³⁺ 摩尔比<0.5时,水铁矿转化为磁铁矿^[50]。

Fe²⁺能催化氧化铁晶相转变产生氧化能力较强 的三价铁,随后化学氧化As³⁺为As^{5+[50]},从而有效固定 污染土壤、沉积物中的砷,但会导致土壤酸化^[51](公式 8)、活化金属阳离子。土壤中与Fe²⁺氧化或Fe³⁺矿物 沉淀相关的微生物会影响水铁矿的结晶和结构转 变^[6],同时影响对砷的固定:在中性环境下,亚铁氧化 菌氧化Fe²⁺生成水铁矿,减弱砷的移动性;而铁还原 菌驱动水铁矿还原溶解导致砷的释放^[52]。

FhyOH(水铁矿)+Fe ²⁺ →FhyOFe ⁺ +H ⁺	(3)
FhyOFe ⁺ +H ⁺ →LpdOH(纤铁矿)+Fe ²⁺	(4)
FhyOFe ⁺ + H ⁺ → GthOH(针铁矿)+Fe ²⁺	(5)
FhyOFe ⁺ +H ⁺ → FhyOH(水铁矿)+Fe ²⁺	(6)
LpdOH(纤铁矿)+Fe ²⁺ →LpdOFe ⁺ +H ⁺ →	
GthOH(针铁矿)+Fe ²⁺	(7)
$4FeSO_4+O_2+6H_2O \rightarrow 4FeOOH+4SO_4^{2-}+8H^{-}$	(8)

3.4 有机物

在周期性干湿交替的环境中,土壤有机物通过吸附和共沉淀两种方式与水铁矿形成有机-铁复合物,从而延缓水铁矿的合成^[53]并降低水铁矿-砷的稳定性。潜育土、泥炭土和水稻土由于厌氧呼吸和固相铁还原性溶解而富含 Fe²⁺,随后氧化的 Fe³⁺与有机物形成共沉淀^[6],并非形成水铁矿,因此 Fe²⁺的氧化和与有机物的共沉淀对吸附过程占主导^[54]。

有机物能阻碍水铁矿的溶解聚合过程,影响水铁

表2:	不同离·	子环境下	制备的]水铁矿	的比表面	积和粒径

研究Study	老化Aging	离子环境 Anion conditions	纯质子零点电荷 PZSE	比表面积A/m ² ·g ⁻¹	粒径 d/nm
Michel 等 ^[11]	远小于1h pH7	—	—	720	2.3
Pivovarov ^[37]	2 d pH 5	NaNO ₃ /NaCl	8.1	710	2.3
Hsi 等 ^[38]	4 h pH 7	NaNO ₃	8.0	680	2.4
Jain 等 ^[39]	<10 d 2 °C	NaCl	8.5	660	2.4
Fukushi 等 ^[40]	4 h	NaCl	8.2	650	2.5
Davis 等 ^[41]	4 h	NaNO ₃	7.9	610	2.6
Hiemstra 等 ^[12]	4 h	NaNO ₃	8.1	610	2.6
Nagata 等 ^[42]	4 h	NaNO ₃	7.9	610	2.6
Kinniburgh 等 ^[43]	5 °C	NaNO ₃	8.1	585	2.7
Dyer等 ^[44]	24 h	NaNO ₃	7.9	550	2.8
Girvin 等 ^[45]	24 h pH 7	NaNO ₃	8.0	530	2.9

Table 2 Specific surface and particle size of ferrihydrite prepared under different anion conditions

矿的粒径、比表面积、晶格结构及矿物组成^[50]。体系 中存在单糖时,水铁矿转化的主要产物为赤铁矿,其 影响顺序为麦芽糖>葡萄糖>蔗糖^[11]。羟基羧酸抑制 水铁矿转化的能力为柠檬酸>内消旋酒石酸>L-酒石 酸^[55]。体系中存在高浓度醋酸盐时,水铁矿主要转化 为针铁矿,低浓度时主要转化为赤铁矿。半胱氨酸能 加快水铁矿的转化速率,且改变转化产物的类型[56]: 在pH 6、70℃条件下,铁/半胱氨酸摩尔比为10时形 成针铁矿和赤铁矿的混合物,比例为5时主要形成纤 铁矿,比例为2.5时只形成针铁矿。研究发现当Fe²⁺ 浓度为0.2 mmol·L⁻¹时,有机物促进水铁矿转化为纤 铁矿并抑制针铁矿和磁铁矿的生成:当Fe²⁺浓度为2 mmol·L⁻¹,有机物促进水铁矿转化为针铁矿^[54]。随着 有机物含量的增加,抑制水铁矿转化为晶质铁氧化物 的能力增强。当体系中C/Fe摩尔比高于1.6时将完 全抑制水铁矿的转化。这是由于有机物吸附在水铁 矿表面位点并聚集,阻碍了水铁矿电子穿梭和矿物溶 解^[57]。同时有机酸主要通过有机配位体交换(公式9) 和配位体诱导使水铁矿溶解(公式10)^[58]并产生Fe³⁺ 胶体^[59],从而降低矿物对砷的固定能力。

$$FhyOH-As+L\leftrightarrow FhyOH-L+As_{aq}$$
(9)
$$FhvOH-As+L\leftrightarrow FhvOH-L<^{P}\leftrightarrow FhvOH+$$

Fe³⁺-L+ As_{aq}

式中:FhyOH为水铁矿;L为有机酸;As_{aq}为游离态砷。 3.5 土壤矿物

土壤矿物能显著影响水铁矿的转化速率和产物 类型^[60]。自然界中,Si促进Fe²⁺优先氧化为水铁矿,且 水铁矿的部分不饱和位点被Si取代形成Fe-O-Si键

农业环境科学学报 第39卷第3期

(通常Si/Fe摩尔比为0.1~0.4)^[4],阻碍水铁矿的聚集和转化。随着Si含量的增加,Si对水铁矿转化为针铁矿的抑制能力大于赤铁矿^[10]。这是由于针铁矿和赤铁矿的结晶表观活化能随着Si含量的增加而增加,但针铁矿增加得更急剧。水铁矿与Si单聚体键合形成不带电的单齿复合物,其外部OH通过H键(图3a中蓝键)与相邻的=FeOH相互作用,导致电荷转移,阻碍=FeOH的质子化及Si-OH配体的去质子化,形成稳定的Fe-Si结合物[=FeOHFeOSi(OH)₃]^[12]。而两个四面体Si与两个八面体Fe键合,形成稳定的双齿单核复合物(图3b和图3c),延缓水铁矿的转化。结合物的结构与Si单体相似:附着在Fe八面体上的Si-O-Si角(128°)接近于斜方辉石的值(305 pm和131°)^[5,8]。

土壤组分影响水铁矿的转化,其抑制顺序为黏 土>高岭石>三水铝石>石英,而白云母加快其转化^[39]。 除黏土外,其他土壤组分均有利于水铁矿向赤铁矿转 化,这可能是由于模板效应和黏土矿物溶解释放少量 铝的作用^[40]。当水铁矿在pH 5、25 ℃且存在土壤矿 物下老化8.4年,三水铝石、高岭石、伊利石和蒙脱石 延缓水铁矿的转化,而水铝英石和含蒙脱石的黏土几 乎完全抑制水铁矿的转化^[31]。尽管土壤组分与水铁 矿的表面络合作用阻止矿物的重结晶,并保持对砷高 效的吸附能力,但硅酸根为四面体阴离子,能与As⁵⁺ 竞争水铁矿表面的吸附位点,并形成内圈复合物^[36], 从而降低水铁矿-砷的稳定性。且添加过多的含铁 物质会引起土壤结构的变化^[61]。因此铁氧化物的使 用不能只考虑钝化效果,添加量、高费用及次级污染



(10)

Figure 3 The geometries structures of the three representative Fe-Si complexes^[12]

物对土壤结构的影响^[62]也是需要重视的问题。

4 问题和展望

根据现有研究结果及进展,围绕提高水铁矿对砷 的固定能力、保证水铁矿-砷结合物的稳定性等,仍 需强化以下研究:

(1)基于盆栽或农田水分管理、种植制度调整等 技术,确定水铁矿的最优添加量,最大程度降低水铁 矿对环境的影响,深入探讨水铁矿对农田中砷的固定 过程:除了效率评估,修复剂的成本和当地的经济可 行性也需要关注。含铁物质在土壤介质中的行为、归 趋和生态系统风险也需科学评价。

(2)基于光谱表征技术,明确土壤中水铁矿-砷 结合物的稳定性机制,建立可靠模型,最终实现通过 机理模型对水铁矿在不同环境条件下转化和固定砷 的有效预测。

(3)基于多组分、多污染离子条件下,需要密切评 估砷在天然铁氧化物表面吸附过程中,对高等植物、 根区分泌物、土壤生物群和人类的影响,阐明复杂环 境中As-Fe离子的交互作用。

(4)基于室内研究土壤中含铁物质的地球化学变 化导致重金属再活化和增加植物吸收的结果,需要进 行更长期的田间试验来评估其稳定性、重金属迁移率 和植物吸收、植被恢复强度及植物稳定效率。

参考文献:

- [1] Bompoti N, Chrysochoou M, Machesky M. Surface structure of ferrihydrite: Insights from modeling surface charge[J]. Chemical Geology, 2017, 464: 34-45.
- [2] Hiemstra T, Antelo J, Rahnemaie R, et al. Nanoparticles in natural systems I : The effective reactive surface area of the natural oxide fraction in field samples[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2010, 74(1): 41-58.
- [3] Vodyanitskii Y N. The role of iron in the fixation of heavy metals and metalloids in soils: A review of publications[J]. Eurasian Soil Science, 2010, 43(5):519-532.
- [4] Das S, Hendry M J, Essilfie-Dughan J. Effects of adsorbed arsenate on the rate of transformation of 2-line ferrihydrite at pH 10[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(13):5557-5563.
- [5] Hiemstra T. Surface and mineral structure of ferrihydrite[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2013, 105:316-325.
- [6] Jambor J L, Dutrizac J E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide[J]. Chemical Reviews, 1998, 98(7):2549-2586.
- [7] Kappen P, Webb J. An EXAFS study of arsenic bonding on amorphous aluminium hydroxide[J]. Applied Geochemistry, 2013, 31:79-83.

- [8] Hiemstra T. Formation, stability, and solubility of metal oxide nanoparticles: Surface entropy, enthalpy, and free energy of ferrihydrite[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2015, 158:179-198.
- [9] Drits V A, Sakharov B A, Salyn A L, et al. Structural model for ferrihydrite[J]. Clay Minerals, 1993, 28(2):185-207.
- [10] Michel F M, Ehm L, Antao S M, et al. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material[J]. Science, 2007, 316(5832):1726-1729.
- [11] Michel F M, Barrón V, Torrent J, et al. Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107 (7):2787-2792.
- [12] Hiemstra T. Ferrihydrite interaction with silicate and competing oxyanions: Geometry and hydrogen bonding of surface species[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2018, 238:453-476.
- [13] Combes J M, Manceau A, Calas G, et al. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: I. Hydrolysis and formation of ferric gels[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1989, 53(3):583-594.
- [14] Filimonova S, Kaufhold S, Wagner F E, et al. The role of allophane nano-structure and Fe oxide speciation for hosting soil organic matter in an allophanic andosol[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2016, 180:284-302.
- [15] Xu W Q, Hausner D B, Harrington R, et al. Structural water in ferrihydrite and constraints this provides on possible structure models[J]. American Mineralogist, 2011, 96(4):513-520.
- [16] Pinney N, Kubicki J D, Middlemiss D S, et al. Density functional theory study of ferrihydrite and related Fe-oxyhydroxides[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(24): 5727-5742.
- [17] Zhao J M. Ferrihydrite: Surface structure and its effects on phase transformation[J]. Clays & Clay Minerals, 1994, 42(6):737-746.
- [18] Zinder B, Furrer G, Stumm W. The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1986, 50(9):1861-1869.
- [19] Manning B A, Fendorf S E, Bostick B, et al. Arsenic (III) oxidation and arsenic (V) adsorption reactions on synthetic birnessite[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(5):976-981.
- [20] Carlson L, Bigham J M, Schwertmann U, et al. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(8):1712-1719.
- [21] Jia Y, Xu L, Fang Z, et al. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 $(10) \cdot 3248 - 3253$
- [22] Hu S, Lu Y, Peng L, et al. Coupled kinetics of ferrihydrite transformation and As (V) sequestration under the effect of humic acids: A mechanistic and quantitative study[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(20):11632-11641.
- [23] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, et al. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. Chemosphere, 2011, 83(7):925-932.
- [24] Friesl W, Horak O, Wenzel W W. Immobilization of heavy metals in

soils by the application of bauxite residues: Pot experiments under field conditions[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2004, 167(1):54–59.

- [25] Hartley W, Edwards R, Lepp N W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short-and long-term leaching tests[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3): 495-504.
- [26] Zhang T, Zeng X, Zhang H, et al. Investigation of synthetic ferrihydrite transformation in soils using two-step sequential extraction and the diffusive gradients in thin films (DGT) technique[J]. *Geoderma*, 2018, 321:90–99.
- [27] Huo L, Zeng X, Su S, et al. Enhanced removal of As (V) from aqueous solution using modified hydrous ferric oxide nanoparticles[J]. Scientific Reports, 2017, 7:40765–40776.
- [28] Nielsen S S, Petersen L R, Kjeldsen P, et al. Amendment of arsenic and chromium polluted soil from wood preservation by iron residues from water treatment[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(4):383–389.
- [29] Winkler P, Kaiser K, Thompson A, et al. Contrasting evolution of iron phase composition in soils exposed to redox fluctuations[J]. *Geochimi*ca Et Cosmochimica Acta, 2018, 235:89–102.
- [30] 王小明,杨凯光,冯雄汉,等.水铁矿的结构、组成及环境地球化学行为[J].地学前缘,2011,18(2):339-347.
 WANG Xiao-ming, YANG Kai-guang, FENG Xiong-han, et al. The structure and composition of ferrihydrite and its environmental geochemical behaviors[J]. *Earth Science Frontiers*, 2011, 18 (2): 339-347.
- [31] Schwertmann U, Stanjek H, Becher H H. Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 and 25 °C
 [J]. Clay Minerals, 2004, 39(4):433-438.
- [32] Cudennec Y, Lecerf A. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179 (3):716–722.
- [33] Villalobos M, Antelo J. A unified surface structural model for ferrihydrite: Proton charge, electrolyte binding, and arsenate adsorption[J]. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2011, 27 (2): 139-151.
- [34] Eusterhues K, Neidhardt J, Hädrich A, et al. Biodegradation of ferrihydrite-associated organic matter[J]. *Biogeochemistry*, 2014, 119(1/2/ 3):45-50.
- [35] Freund C, Wishard A, Brenner R, et al. The effect of a thiol-containing organic molecule on molybdenum adsorption onto pyrite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2016, 174:222–235.
- [36] Cheng H, Hu Y, Luo J, et al. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage(AMD) and natural systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1/2/3):13-26.
- [37] Pivovarov S. Diffuse sorption modeling[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 332(1):54–59.
- [38] Hsi C D, Langmuir D. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1985, 49(9):1931-1941.
- [39] Jain A, Raven K P, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption

on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH-release stoichiometry[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(8): 1179-1184.

- [40] Fukushi K, Aoyama K, Yang C, et al. Surface complexation modeling for sulfate adsorption on ferrihydrite consistent with *in situ* infrared spectroscopic observations[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 36: 92– 103.
- [41] Davis J A, Leckie J O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II . Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1978, 67(1):90–107.
- [42] Nagata T, Fukushi K, Takahashi Y. Prediction of iodide adsorption on oxides by surface complexation modeling with spectroscopic confirmation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 332(2): 309– 316.
- [43] Kinniburgh D G, Syers J K, Jackson M L. Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminum[J]. Soil Science Society of America Journal, 1975, 39(3):464– 470.
- [44] Dyer J A, Trivedi P, Scrivner N C, et al. Lead sorption onto ferrihydrite. 2. Surface complexation modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5):915–922.
- [45] Girvin D C, Ames L L, Schwab A P, et al. Neptunium adsorption on synthetic amorphous iron oxyhydroxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1991, 141(1):67–78.
- [46] 刘承帅, 李芳柏, 陈曼佳, 等. Fe(Ⅱ)催化水铁矿晶相转变过程中 Pb的吸附与固定[J]. 化学学报, 2017, 75(6):621-628. LIU Cheng-shuai, LI Fang-bai, CHEN Man-jia, et al. Adsorption and stabilization of lead during Fe(Ⅱ)-catalyzed phase transformation of ferrihydrite[J]. Acta Chimica Sinica, 2017, 75(6):621-628.
- [47] Hansel C M, Benner S G, Fendorf S. Competing Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(18):7147-7153.
- [48] Giovanoli R, Cornell R M. Crystallization of metal substituted ferrihydrites[J]. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 1992, 155(5):455-460.
- [49] Katz J E, Zhang X, Attenkofer K, et al. Electron small polarons and their mobility in iron(oxyhydr) oxide nanoparticles[J]. Science, 2012, 337(6099):1200-1203.
- [50] Eusterhues K, Hädrich A, Neidhardt J, et al. Reduction of ferrihydrite with adsorbed and coprecipitated organic matter: Microbial reduction by *Geobacter bremensis* vs. abiotic reduction by Na-dithionite[J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(18):4953-4966.
- [51] Warren G P, Alloway B J, Lepp N W, et al. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides[J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311(1/2/3):19–33.
- [52] Li F B, Liu T X, Wang G W. Synthesis of fullerooxazoles: Novel reactions of fullerene with nitriles promoted by ferric perchlorate[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2008, 73(16):6417–6420.
- [53] Henneberry Y K, Kraus T E C, Nico P S, et al. Structural stability of

2020年3月

coprecipitated natural organic matter and ferric iron under reducing conditions[J]. Organic Geochemistry, 2012, 48:81-89.

- [54] Sodano M, Lerda C, Nisticò R, et al. Dissolved organic carbon retention by coprecipitation during the oxidation of ferrous iron[J]. *Geoder*ma, 2017, 307:19–29.
- [55] Cornell R M, Schwertmann U. Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1979, 27 (6): 402-410.
- [56] Henneberry Y, Kraus T E C, Krabbenhoft D P, et al. Investigating the temporal effects of metal-based coagulants to remove mercury from solution in the presence of dissolved organic matter[J]. *Environmental Management*, 2016, 57(1):220–228.
- [57] Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483 (7388) : 198– 200.
- [58] Johnson S E, Loeppert R H. Role of organic acids in phosphate mobilization from iron oxide[J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70(1):222-234.
- [59] Braunschweig J, Klier C, Meckenstock R U, et al. Citrate influences

microbial Fe hydroxide reduction via a dissolution-disaggregation mechanism[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2014, 139: 434-446.

[60] 徐建明, 蒋 新, 刘 凡, 等. 中国土壤化学的研究与展望[J]. 土壤 学报, 2008, 45(5): 817-829.

XU Jian-ming, JIANG Xin, LIU Fan, et al. Soil chemistry science in China and it sperapective[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(5): 817-829.

- [61] 高园园,周启星.纳米零价铁在污染土壤修复中的应用与展望[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3):418-425.
 GAO Yuan-yuan, ZHOU Qi-xing. Application of nanoscale zero-valent iron to contaminated soil remediation: A review[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(3):418-425.
- [62] 陈保冬, 赵方杰, 朱永官, 等. 土壤生物与土壤污染研究前沿与展望[J]. 生态学报, 2015, 35(20):6604-6613.

CHEN Bao-dong, ZHAO Fang-jie, ZHU Yong-guan, et al. Soil pollution and soil organisms: An overview of research progress and perspectives[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, 35(20):6604-6613.