

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*

王小明 艾思含 董 婷 刘 凡 谭文峰 邱国红 冯雄汉[†]

(华中农业大学资源与环境学院, 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070)

摘 要 通过空气氧化法, 采用电化学实时监测, 结合 X-射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和溶液化学分析, 探讨了 GR1(CO_3^{2-}) 的合成、氧化和晶质化特点。在合成阶段, 当悬液 pH 降至最低或矿物中 Fe^{2+} 含量升至最高时, GR1(CO_3^{2-}) 完全形成。在随后转化阶段, 控制 pH 在 6.5 ~ 10 时, 随 pH 增加, GR1(CO_3^{2-}) 的转化速率和氧化速率均减小, 氧化产物由纤铁矿向针铁矿向磁铁矿变化, 且针铁矿结晶尺寸随 pH 升高逐渐增加。控制温度在 15 ~ 45 °C 时, 随反应温度的增加, GR1(CO_3^{2-}) 的转化速率增加而氧化速率减小, 氧化产物同样由纤铁矿向针铁矿向磁铁矿变化, 且针铁矿粒径随温度升高而增大。控制空气流速在 0 ~ 0.1 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ 时, 随着空气流速的增加, 氧化速率增加, 氧化产物中针铁矿含量逐渐减少而纤铁矿含量逐渐增加, 且产物结晶度逐渐减弱。因此, 在 pH、温度和空气流速等影响 GR1(CO_3^{2-}) 转化过程中, 氧化速率是共同的决定因素, 随着氧化速率的增加, 产物由磁铁矿向针铁矿向纤铁矿变化, 且产物结晶尺寸变小和结晶度减弱。

关键词 GR1(CO_3^{2-}); 转化; pH; 温度; 空气流速; 晶质氧化铁

中图分类号 P57 **文献标识码** A

绿锈(Green rusts, 简称 GRs) 常见于厌氧土壤(水稻土)、地下水、沉积物和钢铁溶蚀产物等环境, 呈蓝绿色, 是鉴别潜育土的一个依据^[1-2]。GRs 的化学通式为 $[\text{Fe}_{(1-x)}^{\text{II}} \text{Fe}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+} [(\text{x/n}) \text{A}^{n-}, \text{mH}_2\text{O}]^{x-}$ (A 代表层间阴离子, x 为 $[\text{Fe}^{\text{III}}]/[\text{Fe}^{\text{总}}]$), 其结构由类水镁石层与层间阴离子和水分子交替排列组成^[3]。根据 GRs 的 XRD 图谱, 可将其分为两类: 菱形晶胞的 GR1 和六边形晶胞的 GR2^[4]。GR1 的层间阴离子主要有 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 OH^- 和 SO_3^{2-} , 它们位于层间的一个平面上; GR2 层间阴离子主要有 SO_4^{2-} 、 SeO_4^{2-} , 它们以四面体形式排布于层间^[5-6]。环境中最先发现的绿锈为 GR1(OH^-), 其层内部分 Fe^{II} 被 Mg^{II} 取代, 空间群为 $R-3m$, 晶胞参数 $a = 0.32 \text{ nm}$ 和 $c = 2.25 \text{ nm}$ ^[7]。Christiansen 等^[8] 在地下水中也鉴定到 GR1(CO_3^{2-})。

GRs 可由多种方法得到, 如: (1) 恒定 pH 条件下氧化 Fe^{2+} 溶液^[9]; (2) 空气氧化 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 悬液^[10]; (3) 无氧条件下 Fe^{II} 与 Fe^{III} 盐溶液共沉淀^[11];

(4) Fe^{II} 与 Fe^{III} (氢) 氧化物反应^[12]。Génin 和 Ruby^[13] 采用空气氧化法合成的 GR1(CO_3^{2-}) 类似于水滑石结构, 化学式为 $[\text{Fe}_{4\text{II}}\text{Fe}_{2\text{III}}(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, $x([\text{Fe}^{\text{III}}]/[\text{Fe}^{\text{总}}]) = 1/3$; 而采用共沉淀法得到 GR1(CO_3^{2-}) 的 x 在 1/4 ~ 1/3 变化, 与环境中的绿锈样品相似^[14]。

绿锈结构中由于存在一定量 Fe^{2+} , 易向更稳定的铁(氢)氧化物转化, 如针铁矿、纤铁矿、水铁矿、磁铁矿以及高铁绿锈等。无氧室温条件下, 共沉淀法形成的 GR2(SO_4^{2-})^[15] 或 GR1(CO_3^{2-})^[11, 16] 易分解为磁铁矿、氢氧化亚铁和菱铁矿等混合物。然而, 当共沉淀体系中加有 P 或 Si 时, 可抑制绿锈的转化^[11, 15]。此外, 在弱碱性条件下, 空气氧化法形成的 GR1(CO_3^{2-}) 继续暴露在空气中时, 首先可能形成水铁矿、然后通过溶解-沉淀机理形成针铁矿^[16-17]。Legrand 等^[18] 研究了 GR1(CO_3^{2-}) 在不同 pH 时的转化, 随着 pH 增加, 产物由纤铁矿向“高铁绿锈”(EX-GR(III)) 变化。Inoue 等^[19] 研究了温度对 GR2(SO_4^{2-}) 转化的影响, 随温度升高, 产物由

* 国家自然科学基金项目(41171197, 40971142)、中央高校基本科研业务费专项资金(2009PY011)资助

[†] 通讯作者, E-mail: fzh73@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 王小明(1985—), 男, 汉族, 博士研究生, 环境土壤化学与环境材料研究方向。E-mail: wangxm338@163.com

收稿日期: 2013-01-25; 收到修改稿日期: 2013-03-28

纤铁矿向针铁矿向磁铁矿变化。

综上所述,GRs 存在于厌氧或缺氧环境中,很容易被氧化,是环境中某些常见晶质氧化铁的前躯体。然而,环境中 GRs 的含量少,且不容易与其他矿物分离,所以很难原位分析其在环境中的形成与转化特点^[7]。目前,虽然 pH 对 GR1(CO_3^{2-})转化的影响已有报道,但是 Legrand 等^[18]是以 FeCl_2 为铁源,而缺少以 FeSO_4 为铁源的转化数据,且也未见温度和空气流速对 GR1(CO_3^{2-})转化影响的探讨。因此,本文以 FeSO_4 为铁源,以空气氧化法合成 GR1(CO_3^{2-}),并在不同 pH(6.5~10)、温度(15~45 °C)和空气流速(0~0.1 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)条件对合成的 GR1(CO_3^{2-})进行氧化处理,采用电化学实时监测,结合各转化阶段中间产物的化学组成、晶相、物相分析,探讨 GR1(CO_3^{2-})的合成、氧化和晶质化特点。

1 材料与方法

1.1 GR1(CO_3^{2-})的合成

于 100 ml NaOH (0.2 mol L^{-1})、 NaHCO_3 (0.1 mol L^{-1})混合液中,加入 100 ml 0.12 mol L^{-1} $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,则体系中 $R([\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-])$ 和 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 浓度分别为 0.6 和 0.05 mol L^{-1} ^[16]。然后,将形成的 200 ml 悬液置于如图 1 所示的反应装置下 25 °C 恒温搅拌氧化,通过自动电位滴定仪 (Metrohm 6.0280.300) 与 Eh 值 (Metrohm 6.0451.100, Ag/AgCl 电极为参比)的变化,并在设定的时间点 (10 min、Eh 曲线拐点及其他)取样做化学组成、晶相和物相分析以确定 GR1(CO_3^{2-})合成时间点。GR1(CO_3^{2-})完全形成后,在相同的反应装置中进行转化反应。根据文献^[16]和^[18],当 pH 达到最小值或者 Eh 曲线出现第一个拐点时,GR1(CO_3^{2-})形成结束;当 Eh 达到第二个拐点和 pH 几乎恒定时,GR1(CO_3^{2-})转化结束。

1.2 不同条件下 GR1(CO_3^{2-})的转化

在 GR1(CO_3^{2-})完全形成后,分别按下述条件进行转化实验:(1)保持合成条件下,通过滴定仪滴加 1 mol L^{-1} HCl 或 NaOH 即时调节 pH 分别在 6.5、7、9、10,继续对合成物进行氧化、转化;(2)保持合成条件下,调节恒定温度在 15、25、45 °C 进行恒温氧化、转化;(3)保持合成条件下,通过空气流量计控制流速分别在 0.02、0.04、0.1 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ 条件

下进行通气氧化、转化。对上述试验过程,均同样做实时 pH、Eh 监测和设定时间点(根据悬液颜色以及 Eh 曲线的变化规律取样)化学组成、晶相和物相分析。

1.3 化学组成、晶相、物相分析

在 GR1(CO_3^{2-})的合成和转化过程中,按设定时间取 0.1 ml 悬液和经 0.22 μm 滤膜过滤后的 1 ml 清液,分别于 4.9 ml 和 4 ml 0.36 mol L^{-1} H_2SO_4 中酸化并溶解,用邻二氮菲分光光度法分别测定清液、悬液、以及矿物中 Fe^{2+} 浓度(悬液中 Fe^{2+} 减去清液中 Fe^{2+})^[20],并对过程产物(滤膜过滤后矿物)进行实时 XRD 分析。在 GR1(CO_3^{2-})氧化完全后,将终产物洗涤、离心、冻干、磨碎,进行粉晶 XRD 与 TEM 测试。过程产物和粉晶在 D8 ADVANCE X 射线衍射仪上扫描,测试条件:Cu 靶、 $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),测试电压 40 kV,测试电流 40 mA,过程产物扫描速度为 10 $^\circ \text{min}^{-1}$ 和终产物扫描速度为 1 $^\circ \text{min}^{-1}$,步长 0.02 $^\circ$ 。此外,为了确定混合相中各组分的含量,利用纤铁矿 (ICSD 27846)、针铁矿 (ICSD 71810)和赤铁矿 (ICSD 84611)的晶体结构模型通过 TOPAS 软件对混合相 XRD 扫描结果进行 Rietveld 定量分析^[21-22]。另取少量样品于无水乙醇中,超声分散,用吸管吸取少量悬液滴到负载碳膜的 Cu 网上,室温晾干,通过透射电镜 (Philips-CM12)在加速电压为 120 kV,发射电流 10 μA 条件下测定固相形貌与结晶尺寸。

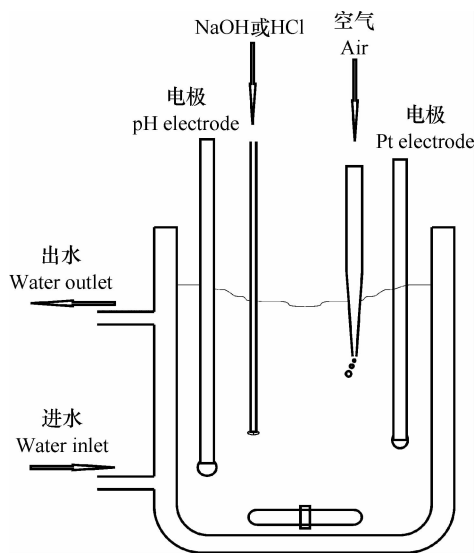


图 1 绿锈的形成与转化反应装置示意简图

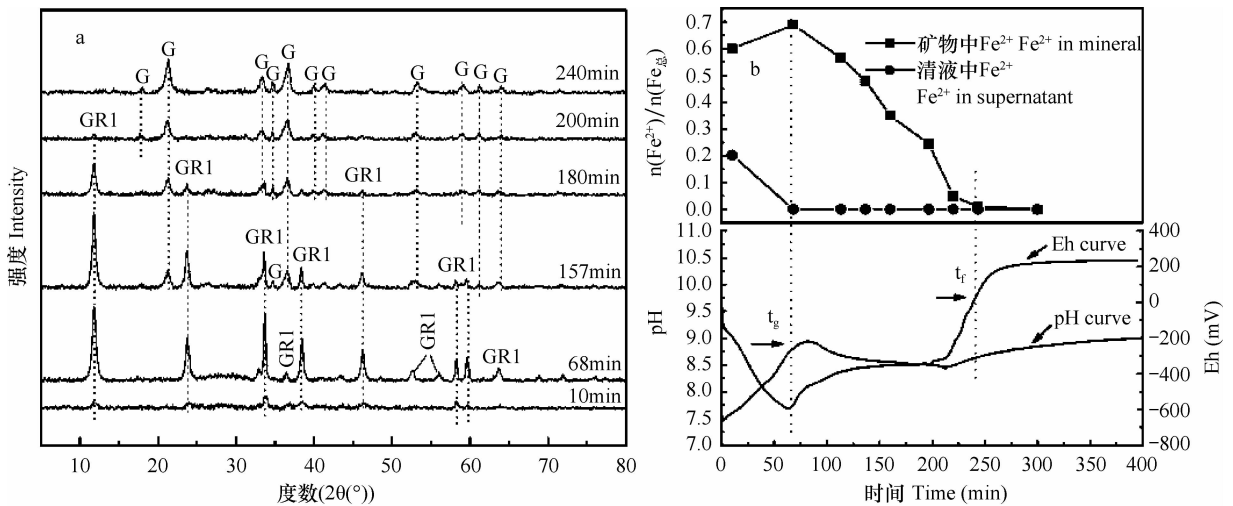
Fig. 1 A sketch of GR1(CO_3^{2-}) formation and transformation reactor

2 结果与讨论

2.1 GR1(CO₃²⁻)的形成与转化

图2a为Fe(OH)₂氧化形成GR1(CO₃²⁻)及其转化中间产物XRD图谱。在反应初始阶段,Fe(OH)₂氧化逐渐形成GR1(CO₃²⁻),并在约70 min时完全形成;随后,GR1(CO₃²⁻)继续氧化,在约240 min完全转化成针铁矿。因此,反应可分为2个阶段。第一阶段为GR1(CO₃²⁻)的形成过程(0~t_g):矿物中Fe²⁺含量和悬液Eh值逐渐升高,清液中Fe²⁺含量和悬液pH逐渐减小(图2b)。Eh的增加

与清液中Fe²⁺含量减少有关,而pH减小是由于溶液中HCO₃⁻以CO₃²⁻形式进入GR1(CO₃²⁻)层间并释放质子^[16]。因此,Eh曲线上t_g点可认为是GR1(CO₃²⁻)完全生成点^[17],此时,矿物中n(Fe^{II})/n(Fe_总)比例约为67%,与GR1(CO₃²⁻)结构中Fe²⁺的组成比例一致。第二阶段为GR1(CO₃²⁻)的转化过程(t_g~t_r):矿物中Fe²⁺含量减小,且上清液中未检测到Fe²⁺;pH缓慢增加至9,这与GR1(CO₃²⁻)溶解释放的CO₃²⁻结合质子有关;Eh在70~200 min先缓慢增加后减小,在(-340 mV)~(-220 mV)范围变化,Eh在200~250 min急剧增加至一个较高的值。



注: GR1: GR1(CO₃²⁻); GR2: GR2(SO₄²⁻); G: 针铁矿。下同Note: GR1: GR1(CO₃²⁻); GR2: GR2(SO₄²⁻); G: Goethite. The same below

图2 25 °C 搅拌条件下,GR1(CO₃²⁻)的形成及转化过程中间产物XRD图谱(a)以及

pH、Eh-t图和矿物中与上清液中Fe^{II}含量变化(b)

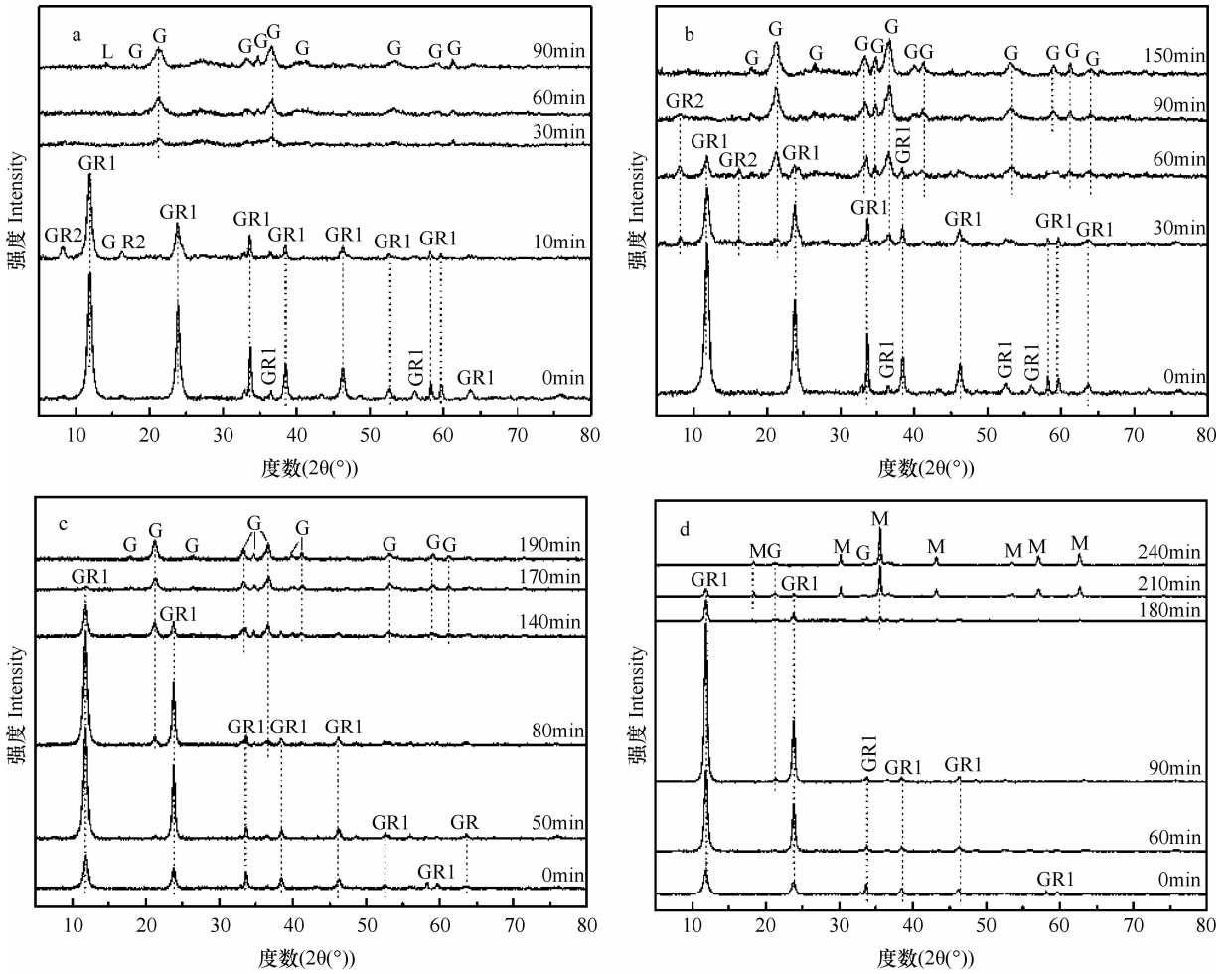
Fig. 2 XRD spectrum of the in-process products of the formation and transformation of GR1(CO₃²⁻) at 25 °C under stirring (a),

the curves of pH-t, Eh-t and Fe²⁺ in mineral and supernatant (b) during the process

2.2 物理化学条件对GR1(CO₃²⁻)转化的影响

2.2.1 pH的影响 GR1(CO₃²⁻)完全形成后控制pH恒定于6.5、7、9、10使其转化,不同pH转化中间产物XRD图谱如图3所示。pH=6时,GR1(CO₃²⁻)完全溶解,形成离子态Fe和无定形Fe^{II}-Fe^{III}氢氧化物混合物,所以本文仅探讨pH>6时的转化。pH=6.5时,GR1(CO₃²⁻)在反应10 min时溶液中SO₄²⁻替代部分GR1(CO₃²⁻)层间CO₃²⁻,形成少量GR2(SO₄²⁻);在约30 min时,GR1(CO₃²⁻)和GR2(SO₄²⁻)衍射峰均基本消失,并在约90 min完全转化为针铁矿与少量纤铁矿混合物(图3a)。pH=7时,GR1(CO₃²⁻)转化过程中仍有极少量GR2

(SO₄²⁻)形成,直至90 min后GR2(SO₄²⁻)才消失并在约150 min完全转化为针铁矿(图3b)。pH为9和10时,GR1(CO₃²⁻)的衍射峰均先增强后减弱,分别在约170 min(pH 9)和约210 min(pH 10)基本消失,且转化过程中没有GR2(SO₄²⁻)的形成。在pH=9时,GR1(CO₃²⁻)在约190 min反应完全,产物为针铁矿;在pH=10时,GR1(CO₃²⁻)在约240 min反应完全,产物为磁铁矿和针铁矿混合物(图3c,图3d)。可见,pH 7~9时产物均为针铁矿,故未进行恒定pH 8的转化实验。因此,随pH增加,GR1(CO₃²⁻)完全转化的反应时间逐渐增加。此外,GR1(CO₃²⁻)在相对低pH时(pH 6.5~7)稳定性较弱,



注: 记录的时间为转化时间, M: 磁铁矿; L: 纤铁矿。下同Note: The time recorded indicates the onset time of the transformation, M: Magnetite, L: Lepidocrocite. The same below

图 3 25 °C 搅拌条件下, GR1(CO₃²⁻) 在不同 pH 转化过程 XRD 图谱(a. pH 6.5; b. pH 7; c. pH 9; d. pH 10)

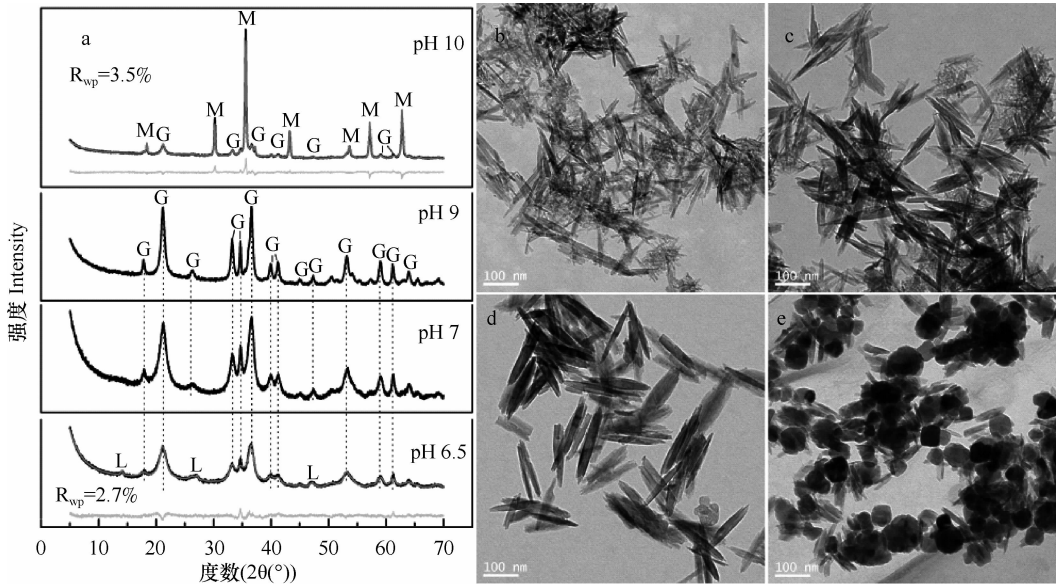
Fig. 3 XRD spectra of GR1(CO₃²⁻) under transformation at 25 °C under stirring as affected by pH(a. pH 6.5; b. pH 7; c. pH 9; d. pH 10)

SO₄²⁻ 易替代层间 CO₃²⁻ 转化为 GR2(SO₄²⁻), 而在弱碱性环境表现地更为稳定。

由产物粉晶 XRD 可知(图 4a): 随 pH 增加, GR1(CO₃²⁻) 转化产物依次为纤铁矿、针铁矿和磁铁矿。根据 Rietveld 定量分析, pH 6.5 时产物中仅含 4% 纤铁矿和 96% 的针铁矿; pH 10 时产物为 66% 的磁铁矿和 34% 的针铁矿; 其他 pH 为单相针铁矿。在 pH 6.5 ~ 9 范围, 随 pH 增加, 产物中针铁矿结晶度逐渐增强且半峰宽逐渐减小, 这暗示了针铁矿结晶尺寸逐渐增加。产物 TEM 如图 4b ~ 图 4e 所示: 随 pH 的增加, 针状针铁矿的结晶尺寸长度从约 100 nm 增加至约 200 nm, 宽度从约 10 nm 增加至约 30 nm, 与 XRD 反应的趋势一致(图 4b ~ 图 4d)。pH 10 时, 产物主要为直径约 50 nm 的粒状磁铁矿, 且含少量长约 50 nm 的针状针铁矿(图 4e)。因此,

pH 不仅影响 GR1(CO₃²⁻) 的转化过程和产物类型, 也改变了产物的结晶特性和形貌。

Benali^[16] 和 Refait^[17] 等报道了 GR1(CO₃²⁻) 在 pH 7.5 ~ 9 时转化产物主要为针铁矿。然而, Legrand 等^[18] 显示 GR1(CO₃²⁻) 在弱碱性条件下有利于纤铁矿形成, 这可能与溶液中的阴离子类型有关。GR1(CO₃²⁻) 在 SO₄²⁻ 中氧化有利于形成针铁矿, 而在 Cl⁻ 中有利于形成纤铁矿, 因为 GR1(CO₃²⁻) 在 SO₄²⁻ 介质中的氧化速率慢于 Cl⁻ 体系^[23]。不同 pH 清液中 Fe²⁺ 含量见图 5b: 当 GR1(CO₃²⁻) 转化 pH 低于其完全形成的最低点(约 pH 7.7) 时, 即 pH 6.5 与 pH 7, 部分 GR1(CO₃²⁻) 发生溶解释放 Fe²⁺, 清液中 Fe²⁺ 含量均先增加后减小。然而, 当转化 pH 较高时, 即 pH 9 与 pH 10, 清液中没有检测到 Fe²⁺。



注: 黑线为实验数据, 灰线为拟合数据, 淡灰线为差谱 Note: the black line is the observed data, the gray line the fitting data, and the light gray line difference in spectrum

图 4 不同 pH 条件下 GR1(CO₃²⁻) 转化终产物 XRD 图谱及 pH 6.5 和 pH 10 时产物的 Rietveld 定量分析 (a) 以及转化产物 TEM 图 (b. pH 6.5; c. pH 7; d. pH 9; e. pH 10)

Fig. 4 XRD spectra of the final products of the transformation of GR1(CO₃²⁻) at different pHs, and Rietveld quantitative analysis of the products at pH 6.5 and pH 10 (a); and TEM images of the transformation products of GR1(CO₃²⁻) (b. pH 6.5; c. pH 7; d. pH 9; e. pH 10)

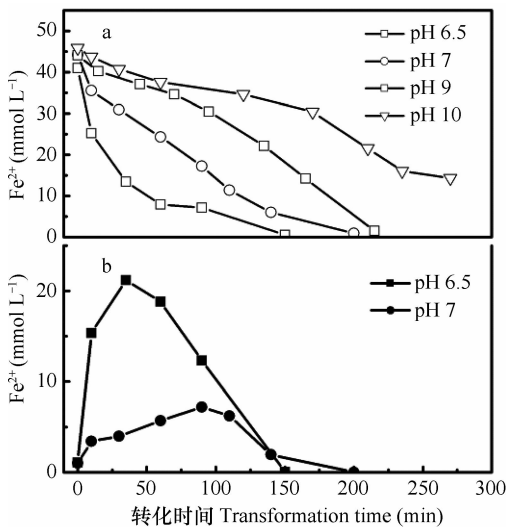


图 5 不同 pH 条件下, GR1(CO₃²⁻) 转化过程中 (a) 和上清液中 (b) Fe²⁺ 含量变化

Fig. 5 Content of Fe²⁺ in minerals (a) and supernatants (b) different in pH

图 5a 显示: 矿物中 Fe²⁺ 含量随反应的进行逐渐减小, 且 pH 越低, 矿物中 Fe²⁺ 含量减少的越多, 表明 GR1(CO₃²⁻) 向晶质氧化铁转化的速率越快。尽管从氧化还原电位来看, 低 pH 不利于 Fe²⁺ 氧化, 但一

方面, 低 pH 下游离 Fe²⁺ 含量高, 对 GR1(CO₃²⁻) 的催化转化作用越明显^[24-25]; 另一方面, 低 pH 有利于绿锈的溶解, 进而促进了产物的结晶与生长。因此, pH 越低, 氧化速率越快, 有利于纤铁矿形成; pH 越高, 氧化速率越慢, 有利于磁铁矿形成。

2.2.2 温度的影响 在 GR1(CO₃²⁻) 完全形成后, 控制温度恒定于 15、25、45 °C 使其转化, 不同温度转化中间产物 XRD 图谱如图 6 所示。温度为 15 °C 时, GR1(CO₃²⁻) 在反应 40 min 时溶液中 SO₄²⁻ 替代了部分 GR1(CO₃²⁻) 层间 CO₃²⁻, 形成 GR2(SO₄²⁻); 在反应 40 ~ 160 min 时, GR1(CO₃²⁻) 与 GR2(SO₄²⁻) 的衍射峰均先增强后减弱, 且在约 120 min 开始形成针铁矿和纤铁矿, 在约 250 min 反应完全, 产物为针铁矿与纤铁矿混合相, 二者衍射峰峰强相当(图 6a)。温度为 25 °C 时, GR1(CO₃²⁻) 转化过程中未见 GR2(SO₄²⁻), 且在约 90 min 开始形成针铁矿, 在约 210 min 反应完全, 产物为针铁矿(图 6b)。当温度升至 45 °C 时, GR1(CO₃²⁻) 衍射峰在反应约 60 min 就基本消失, 并在约 30 min 开始形成针铁矿和磁铁矿, 在约 150 min 反应完全, 产物为针铁矿和磁铁矿混合相, 磁铁矿峰强更强(图 6c)。因此, 随着温度的增加, GR1(CO₃²⁻) 溶解再结晶的速

率加快。此外,GR1(CO₃²⁻)在低温时的稳定性较弱,SO₄²⁻易替代部分层间CO₃²⁻转化为GR2(SO₄²⁻)。

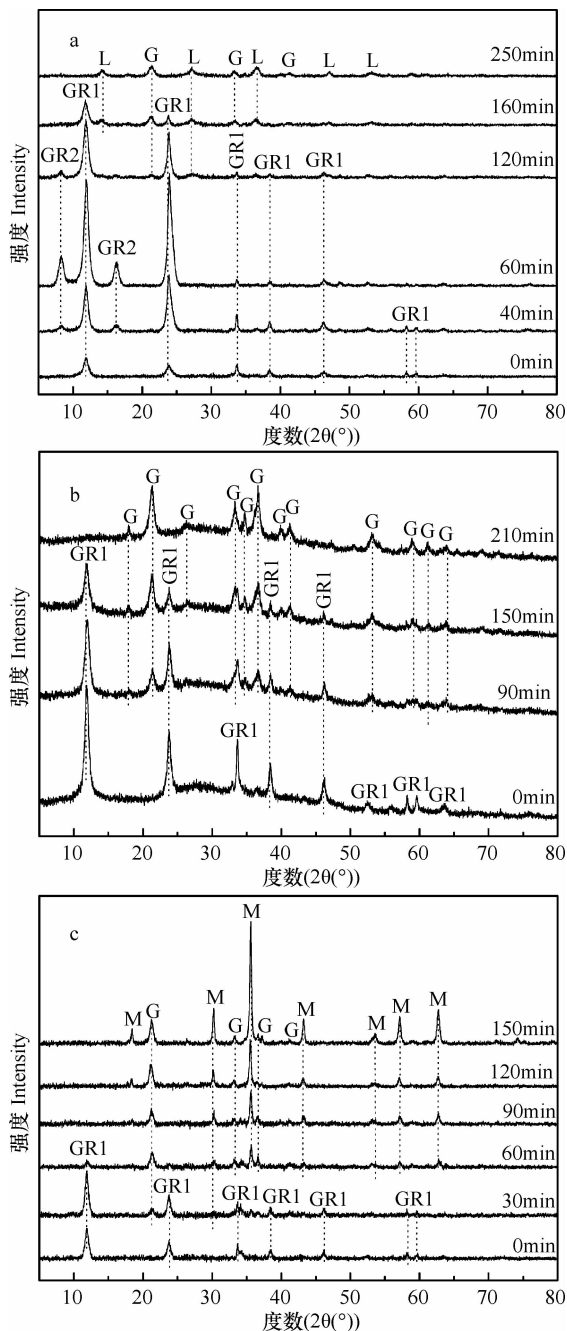


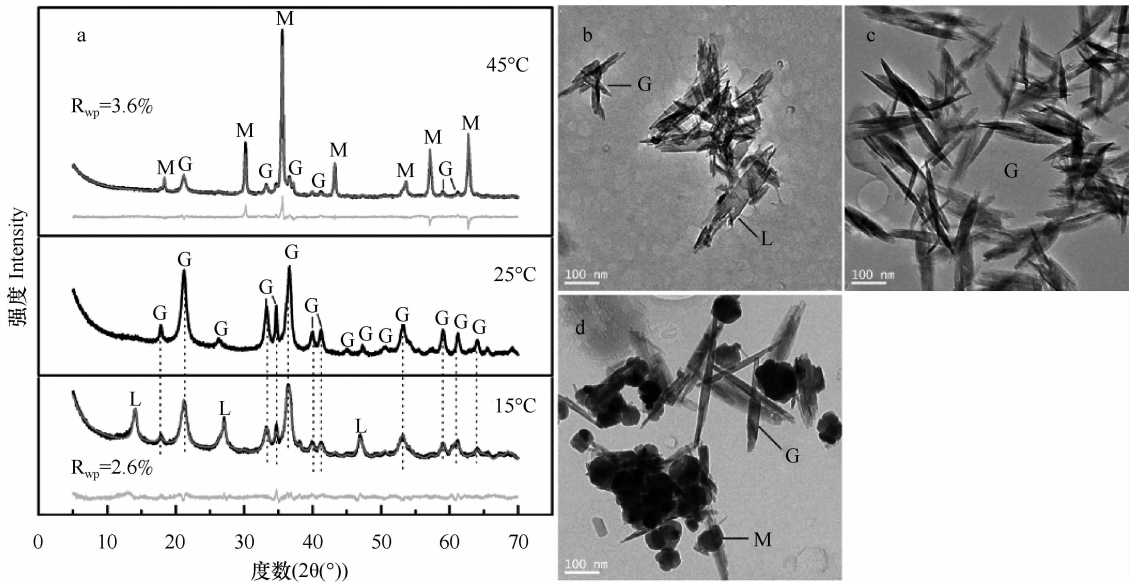
图6 搅拌条件和 pH 7.7~8.6 时,GR1(CO₃²⁻) 在不同温度转化过程 XRD 图谱 (a. 15 °C; b. 25 °C; c. 45 °C)

Fig.6 XRD spectras of the in-process products of the transformation of GR1(CO₃²⁻) at pH 7.7~8.6 under stirring at 15 °C (a), 25 °C (b), and 45 °C (c)

由产物粉晶 XRD 可知:随着温度增加,GR1(CO₃²⁻)转化产物变化趋势与 pH 影响类似,亦为由纤铁矿向针铁矿向磁铁矿变化。在 15~45 °C 产物中均含针铁矿,且随反应温度的增加,针铁矿含量和结晶度先增加后减少。根据 Rietveld 拟合分析,15 °C 产物中包含 30% 纤铁矿和 70% 针铁矿;45 °C 产物由 68% 磁铁矿和 32% 针铁矿组成(图 7a)。产物 TEM 如图 7b~图 7d 所示:15 °C 时产物为板状纤铁矿和少量针状的针铁矿;25 °C 时产物为针状的针铁矿;45 °C 时产物为粒状的磁铁矿和少量针状的针铁矿。随反应温度的增加,针状针铁矿的长度有增加的趋势,长度约在 50~150 nm 范围变化。

不同温度条件下,GR1(CO₃²⁻)转化过程 pH 差别较小,均基本在 7.7~8.6 之间变化(图 8b)。因此,温度是影响 GR1(CO₃²⁻)转化差异的主要因素,温度越高,转化(溶解-氧化-结晶)速率越快(图 8a)。然而,为什么在 pH 影响时更快的转化速率形成纤铁矿,而不同温度时更快的转化速率获得磁铁矿?这可能是由于不同温度时悬液中饱和溶解氧含量不一样,即 15 °C (10.08 mg L⁻¹) > 25 °C (8.32 mg L⁻¹) > 45 °C (6.78 mg L⁻¹) (Clausius-Clapeyron 方程计算)。温度越低,虽然溶解和结晶速率减慢,然而悬液中饱和溶解氧含量越高,使得氧化速率越快,有利于纤铁矿形成;反之,有利于磁铁矿形成,这与报道的温度对 GR2(SO₄²⁻)转化影响规律一致^[19]。

2.2.3 空气流速的影响 在 GR1(CO₃²⁻)完全形成后,为了探讨氧化速率对其转化的影响,控制空气流速分别为 0.02、0.04、0.1 m³ h⁻¹,不同流速转化过程产物 XRD 图谱如图 9 所示。不额外通入空气时,GR1(CO₃²⁻)氧化产物为针铁矿(图 2a)。空气流速为 0.02 m³ h⁻¹时,GR1(CO₃²⁻)的氧化过程加快,在约 10 min 开始形成针铁矿,在约 50 min 时反应完全,产物为弱结晶的纤铁矿与针铁矿混合相(图 9a)。空气流速为 0.04 m³ h⁻¹时,GR1(CO₃²⁻)在反应约 25 min 时就基本消失,在约 45 min 时反应完全,产物亦是弱结晶的纤铁矿与针铁矿混合物,纤铁矿峰强略强于针铁矿(图 9b)。继续加大空气流速,为 0.1 m³ h⁻¹时,GR1(CO₃²⁻)在反应约 20 min 时就基本消失,在约 30 min 时反应完全,产物为纯相纤铁矿(图 9c)。



注: 黑线为实验数据, 灰线为拟合数据, 淡灰线为差谱 Note: the black line is the observed data, the gray line the fitting data, and the light gray line difference in spectrum

图 7 不同温度 GR1(CO₃²⁻) 转化终产物 XRD 图谱及 15 °C 和 45 °C 产物 Rietveld 定量分析(a) 以及转化产物 TEM 图 (b. 15 °C ; c. 25 °C ; d. 45 °C)

Fig.7 XRD spectra of the final products of the transformation of GR1(CO₃²⁻) at different temperatures and Rietveld quantitative analysis of the products at 15 °C and 45 °C, separately (a); and TEM images for the transformation products of GR1(CO₃²⁻) (b. 15 °C ; c. 25 °C ; d. 45 °C)

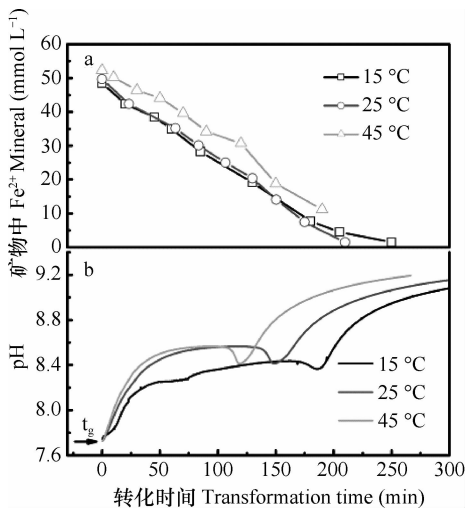


图 8 不同温度条件下, GR1(CO₃²⁻) 转化过程矿物中 Fe²⁺ 含量(a) 和悬液 pH(b) 变化曲线

Fig.8 Curves of Fe²⁺ content in minerals (a) and pH (b) in the transformation of GR1(CO₃²⁻) at different temperatures

由产物粉晶 XRD 可知: 随空气流速的增加, 终产物的结晶度逐渐减弱, 产物类型由针铁矿向纤铁矿变化。根据 Rietveld 拟合结果, 当空气流速为 0.02 和 0.04 m³ h⁻¹ 时, 纤铁矿的含量分别为 33%

和 42% (图 10a)。产物 TEM 如图 10b ~ 图 10d 所示: 当空气流速较小时 (0.02 和 0.04 m³ h⁻¹), 产物为板状纤铁矿和针状针铁矿; 当通气量增加到 0.1 m³ h⁻¹ 时, 产物为细小的短棒状纤铁矿。因此, 随着氧化速率的增加, 纤铁矿和针铁矿的形貌均变短、变小, 这与 XRD 反应的结晶尺寸变化趋势一致。

25°C 搅拌条件下, 不通空气时, 仅依靠悬液中溶解氧氧化时, GR1(CO₃²⁻) 转化产物为单相针铁矿 (图 2a)。当额外通入一定量空气时, 悬液中溶解氧得到补充, 氧化速率增加, 产物中出现纤铁矿; 随着空气流速的继续增加, 针铁矿含量减少, 纤铁矿含量增加, 且结晶度减弱。可见, 纤铁矿与针铁矿的形成是一种竞争关系, 纤铁矿形成于小分子量 Fe 聚合体的聚合, 而针铁矿形成于更大分子量 Fe 聚合体的聚合^[26-27]。因此, 实验条件下, 增大空气流速使氧化速率加快, 使得绿锈溶解形成的 Fe 聚合体分子量较小, 有利于纤铁矿的形成。

2.3 GR1(CO₃²⁻) 的形成及转化过程机制探讨及其环境意义

目前, 已有空气氧化 Fe(OH)₂ 形成 GR1(CO₃²⁻) 及其转化过程的相关报道^[16, 18], 但反应条

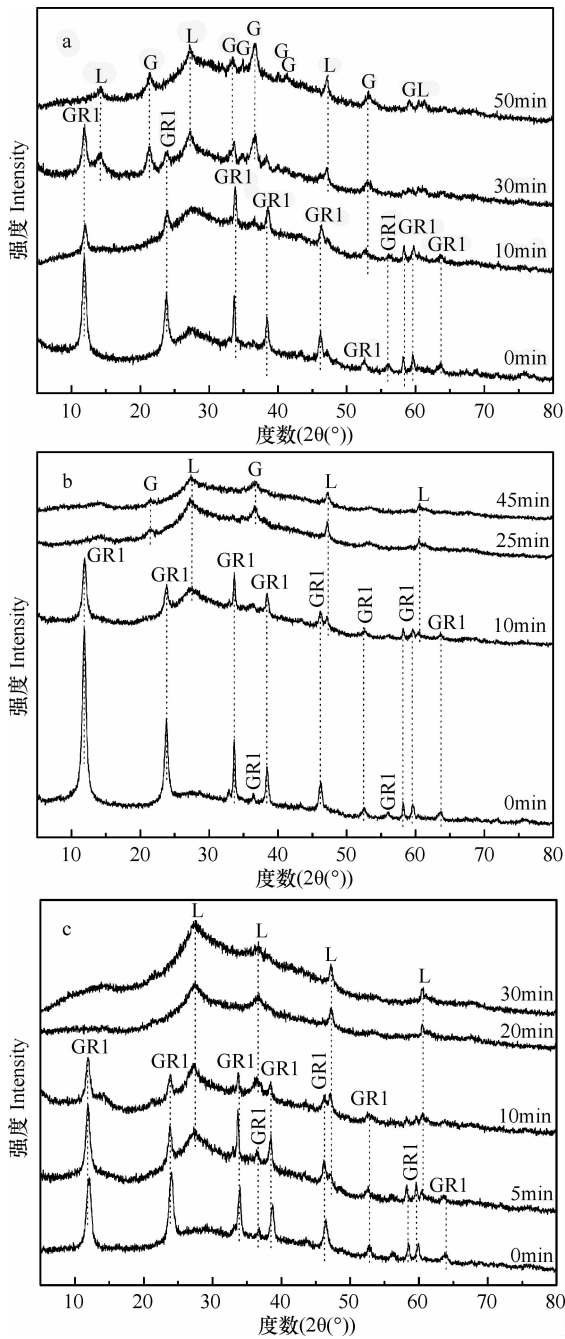
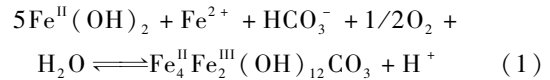


图9 25 °C 搅拌条件下,GR1(CO₃²⁻)在不同空气流速转化过程产物 XRD 图谱(a. 0.02 m³ h⁻¹; b. 0.04 m³ h⁻¹; c. 0.1 m³ h⁻¹)

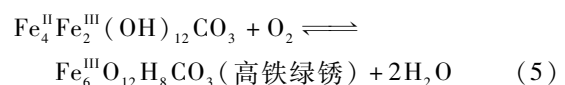
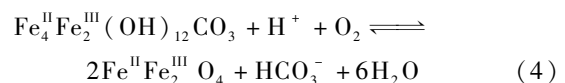
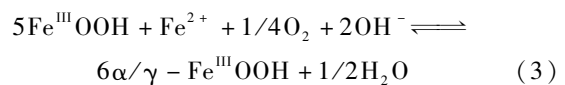
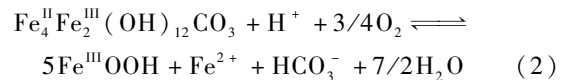
Fig.9 XRD spectra of the in-process product of GR1(CO₃²⁻) transformation at 25 °C under stirring condition as affected by airflow rate at 0.02 m³ h⁻¹ (a); 0.04 m³ h⁻¹ (b); and 0.1 m³ h⁻¹ (c)

件略有不同。在 GR1(CO₃²⁻) 形成及其转化过程中, 悬液 pH 在 7.7~9.5 变化(图 2b)。碳酸盐的电离平衡常数 $pK_1 = 6.37$ (H₂CO₃/HCO₃⁻) 和 $pK_2 = 10.34$ (HCO₃⁻/CO₃²⁻)^[28], 故悬液中 HCO₃⁻ 为主要形

态, 然而进入 GR1(CO₃²⁻) 层间为 CO₃₂₋₁₆。因此, 第一阶段反应可描述为方程式 1^[29], 无定形 Fe(OH)₂ 在空气中逐渐氧化, 先形成 Fe^{II}-Fe^{III} 多聚物, 最后缩合为 GR1(CO₃²⁻)^[18]。GR1(CO₃²⁻) 形成过程中持续释放质子和消耗清液中 Fe²⁺, 使得 pH 下降和 Eh 值上升(图 2b)。在 pH 降至最低点或 Eh 曲线第一个拐点处, GR1(CO₃²⁻) 完全形成, 与 XRD 结果相符合。

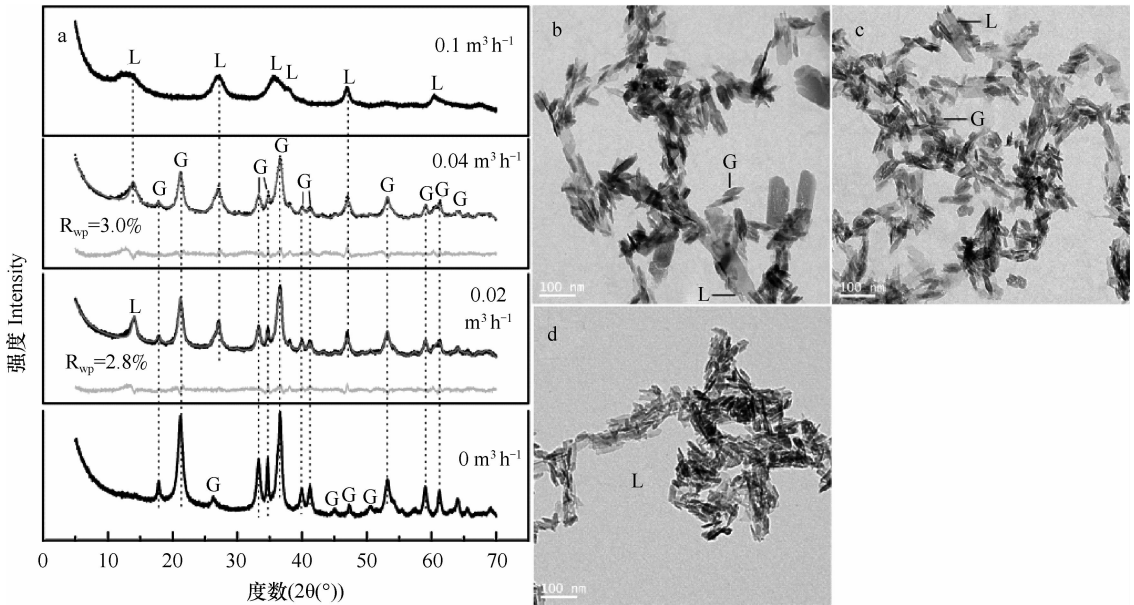


在没有外来离子时, GR1(CO₃²⁻) 转化主要表现为溶解-氧化-沉淀(DOP)机制^[18], 最初形成无序的 Fe^{III} 氢氧化物, CO₃²⁻ 被释放到溶液中并结合质子, 部分溶解释放的 Fe²⁺ 可能吸附于矿物表面(式 2)。随后, 中间产物再逐步结晶, 转化为更稳定的晶质氧化铁, 如针铁矿或纤铁矿(方程式 3)^[16]。此外, GR1(CO₃²⁻) 在较高温度或较高 pH 时可向磁铁矿转化(式 4)。然而, 在 GR1(CO₃²⁻) 完全形成后, 加入 Si 或 P 等抑制剂或者加入 H₂O₂ 等强氧化剂时, GR1(CO₃²⁻) 将以固态氧化(SSO)机制转化(方程式 5)^[17, 30], 抑制剂阻止层间 CO₃²⁻ 释放; GR1(CO₃²⁻) 结构中 Fe^{II} 快速氧化为 Fe^{III}, 形成高铁绿锈, 且通过质子移动来保持结构电中性。



反应条件的变化会影响 DOP 机制, 从而改变了 GR1(CO₃²⁻) 的转化过程。在低 pH 或低温时, 悬液中 SO₄²⁻ 替代部分 GR1(CO₃²⁻) 层间 CO₃²⁻, 转化为 GR2(SO₄²⁻), 表明各种类型 GR 均有适宜存在的条件并可以相互转化。不同 pH、温度和空气流速条件下 GR1(CO₃²⁻) 转化的内在规律相似, 均通过影响氧化速率来控制产物类型。随 pH 的减小, 清液中 Fe²⁺ 含量增加和 GR1(CO₃²⁻) 的溶解性增强, 故转化速率和氧化速率增加, 有利于纤铁矿形成。随温度的降低, 虽减缓了 GR1(CO₃²⁻) 的溶解-结晶过程, 但氧化速率增加, 也有利于纤铁矿形成。另一方面, 较低温度时有利于形成小的 Fe 聚集体, 从而也

促进纤铁矿的形成。因此,随着氧化速率的增加,



注: 黑线为实验数据, 灰线为拟合数据, 淡灰线为差谱 Note: the black line is the observed data, the gray line the fitting data, and the light gray line difference in spectrum

图 10 不同空气流速条件下 GR1(CO₃²⁻) 转化终产物 XRD 图谱及流速 0.02 m³ h⁻¹ 和 0.04 m³ h⁻¹ 产物的 Rietveld 定量分析 (a) 以及产物 TEM 图 (b. 0.02 m³ h⁻¹; c. 0.04 m³ h⁻¹; d. 0.1 m³ h⁻¹)

Fig. 10 XRD spectra of the final products of the transformation of GR1(CO₃²⁻) exposed to air flows different in rate and Rietveld quantitative analysis of the products formed at airflow rates of 0.02 m³ h⁻¹ and 0.04 m³ h⁻¹, separately (a); and TEM images of the products (b. 0.02 m³ h⁻¹; c. 0.04 m³ h⁻¹; d. 0.1 m³ h⁻¹)

产物符合由磁铁矿向针铁矿向纤铁矿变化的转化规律。

由上可知,在常温和中性 pH 条件下,GR1(CO₃²⁻) 最容易转化形成针铁矿。GR1(CO₃²⁻) 形成针铁矿的环境条件范围最宽,如温度从 15 ~ 45 °C, pH 从 6.5 ~ 10,不额外通入空气到空气流速为 0.04 m³ h⁻¹ 等;与之对应,纤铁矿的形成范围则较窄,只在较低的温度 (< 15 °C)、pH (< 6.5) 以及通气良好 (> 0.1 m³ h⁻¹) 的条件下形成;而仅在较高 pH (> 10) 或温度 (> 45 °C) 的特殊条件下,绿锈转化生成磁铁矿。因此,这解释了环境中相对于纤铁矿和磁铁矿来说,针铁矿更广泛存在。

3 结论

空气氧化法合成 GR1(CO₃²⁻) 及其转化过程中,当悬液 pH 降至最低和矿物中 Fe²⁺ 含量升至最高时,GR1(CO₃²⁻) 完全形成。pH、温度和空气流速等条件均会显著影响 GR1(CO₃²⁻) 的转化。随 pH 增加,GR1(CO₃²⁻) 的转化速率减小,产物由纤铁矿向

针铁矿向磁铁矿变化,且针铁矿的结晶尺寸逐渐增加。随温度增加,GR1(CO₃²⁻) 的溶解-结晶速率增加而氧化速率减小,氧化产物同样是由纤铁矿向针铁矿向磁铁矿变化。随着空气流速增加,转化产物中针铁矿含量减少,纤铁矿含量增加,且产物结晶性减小。因此,GR1(CO₃²⁻) 转化过程中,氧化速率是主要的决定因素,即决定矿物类型,随着氧化速率的增加,氧化产物由磁铁矿向针铁矿向纤铁矿转化,且产物结晶尺寸变小和结晶度减弱。

参考文献

- [1] Antony H, Legrand L, Chausse A. Carbonate and sulphate green rusts-Mechanisms of oxidation and reduction. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(24): 7146—7156
- [2] Trolard F. Fougerite: From field experiment to the homologation of the mineral. *Comptes Rendus Geoscience*, 2006, 338(16): 1158—1166
- [3] Refait Ph, Génin A, Abdelmoula M, et al. Coprecipitation thermodynamics of iron (II-III) hydroxysulfate green rust from Fe (II) and Fe (III) salts. *Corrosion Science*, 2003, 45(4): 659—676
- [4] Génin J M R, Bourrie G, Trolard F, et al. Thermodynamic equi-

- libria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) green rusts: Occurrences of the mineral in hydromorphic soils. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(8): 1058—1068
- [5] Bernal J D, Dasgupta D R, Mackay A L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. *Clay Mineral Bulletin*, 1959, 4: 15—30
- [6] Refait Ph, Simon L, Génin J M R. Reduction of SeO_4^{2-} anions and anoxic formation of iron(II)-iron(III) hydroxy-selenate green rust. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(5): 819—825
- [7] Trolard F, Bourrié G. Structure of fougérite and green rusts and a thermodynamic model for their stabilities. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88(1): 249—251
- [8] Christiansen B C, Balic-Zunic T, Dideriksen K, et al. Identification of green rust in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3436—3441
- [9] Hansen H C B, Koch C B, Nancke-Krogh O K, et al. Abiotic nitrate reduction to ammonium: Key role of green rust. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(6): 2053—2056
- [10] Refait Ph, Abdelmoula M, Génin J M R. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. *Corrosion Science*, 1998, 40(9): 1547—1560
- [11] Bocher F, Génin A, Ruby C, et al. Coprecipitation of Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust stabilised by phosphate adsorption. *Solid State Sciences*, 2004, 6(1): 117—124
- [12] Christian H, Hansen B, Poulsen I. Interaction of synthetic sulphate “green rust” with phosphate and the crystallization of vivianite. *Clays and Clay Minerals*, 1999, 47(3): 312—318
- [13] Génin J M R, Ruby C. Structure of some $\text{Fe}^{\text{II-III}}$ hydroxysalt green rusts (carbonate, oxalate, methanoate) from Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, 2008, 185(18): 191—196
- [14] Génin J M R, Renard A, Ruby C. Fougérite $\text{Fe}^{\text{II-III}}$ oxyhydroxycarbonate in environmental chemistry and nitrate reduction. *Hyperfine Interactions*, 2008, 186(1): 31—37
- [15] Ruby C, Géhin A, Aissa R, et al. Chemical stability of hydroxy-sulphate green rust synthesised in the presence of foreign anions: carbonate, phosphate and silicate. *Hyperfine Interactions*, 2006, 167(5): 803—807
- [16] Benali O, Abdelmoula M, Refait Ph, et al. Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate: The transformation of green rust to ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(11): 1715—1726
- [17] Refait Ph, Reffass M, Landoulsi J, et al. Role of phosphate species during the formation and transformation of the Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 299(1/3): 29—37
- [18] Legrand L, Mazerolles L, Chausse A. The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: Solid-state reaction or transformation via solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(17): 3497—3507
- [19] Inoue K, Kwon S K, Kimijima K, et al. Analysis of iron oxyhydroxides and oxides converted from green rust in aqueous solution. *ISIJ International*, 2007, 47(3): 453—457
- [20] Clesceri L S, Greenberg A E, Eaton A D. Standard methods for the examination of water and wastewater, standard methods 3500-Fe B. Washington D C, USA: American Public Health Association, 1998
- [21] Espallargas G M, Hippler M, Florence A J, et al. Reversible gas uptake by a nonporous crystalline solid involving multiple changes in covalent bonding. *Journal of American Chemical Society*, 2007, 129(50): 15606—15614
- [22] Yin H, Liu F, Chen X H, et al. Synthesis of hureaulite by a reflux process at ambient temperature and pressure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 153: 115—123
- [23] Liu H, Guo H, Li P, et al. The transformation of ferrihydrite in the presence of trace Fe(II): The effect of the anionic media. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(10): 2666—2671
- [24] Pedersen H, Postma D, Jakobsen R, et al. Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(16): 3967—3977
- [25] 魏世勇,刘茜,刘凡,等. Fe(II)存在条件下氧化铁-高岭石复合物的形成与转化. *土壤学报*, 2010, 47(6): 1135—1143.
- Wei S Y, Liu Q, Liu F, et al. Formation and transformation of iron oxide-kaolinite association in the presence of Fe(II) (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(6): 1135—1143
- [26] Liu H, Li P, Zhu M Y, et al. Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(7): 2121—2128
- [27] Murphy P J, Posner A M, Quirk J P. Chemistry of iron in soils: Ferric hydrolysis products. *Australian Journal of Soil Research*, 1975, 13(2): 189—201
- [28] Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. New York, USA: Pergamon Press, 1966
- [29] Drissi S H, Refait Ph, 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. *Corrosion Science*, 1995, 37(12): 2025—2041
- [30] Ruby C, Abdelmoula M, Naille S, et al. Oxidation modes and thermodynamics of $\text{Fe}^{\text{II-III}}$ oxyhydroxycarbonate green rust: Dissolution-precipitation versus in situ deprotonation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(3): 953—966

PROCESS AND CHARACTERISTICS OF OXIDATION-CRYSTALLIZATION OF SYNTHETIC GR1 (CO_3^{2-}) AND MAIN INFLUENCING FACTORS

Wang Xiaoming Ai Sihan Dong Ting Liu Fan Tan Wenfeng Qiu Guohong Feng Xionghan[†]

(Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract By means of air oxidation electrochemical real-time monitoring, and X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and solution analysis, synthesis, oxidation and crystallization of hydroxycarbonate green rust GR1 (CO_3^{2-}) were investigated. At the synthesis stage when pH of the suspension drops to the lowest or the ratio of $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Fe}_{\text{total}})$ in mineral rises to the highest, GR1 (CO_3^{2-}) is formed completely. At the transformation stage when pH is controlled within the range of 6.5 ~ 10 at 25 °C, with the rising pH, both the transformation rate and oxidation rate of GR1 (CO_3^{2-}) decreases, with its oxidate turning from lepidocrocite to goethite and magnetite, and the goethite crystallites increasing in size. When temperature of the suspension is controlled within the range of 15 ~ 45 °C, with the rising reaction temperature, the transformation rate of GR1 (CO_3^{2-}) increases while oxidation rate decreases, with its oxidate turning from lepidocrocite to goethite and magnetite, and the goethite crystallites increasing in size. When airflow is controlled in the range of 0 ~ 0.1 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ at 25 °C, with the increasing airflow rate, the oxidation rate increases, with its oxidate gradually turning from goethite to lepidocrocite and decreasing in crystallinity. Therefore, oxidation rate is a determining factor in the transformation of GR1 (CO_3^{2-}) under the influences of pH, temperature and airflow rate. With increasing oxidation rate, oxidate of the reaction turns from magnetite to goethite to lepidocrocite, and decreases in size of the crystallites and in crystallinity.

Key words GR1 (CO_3^{2-}); Transformation; pH; Temperature; Airflow rates; Crystalline iron (hydr) oxides

(责任编辑: 卢 萍)