

黏土矿物界面吸附 Fe(II) 耦合对邻硝基苯酚 还原转化的增强机理研究

梁剑滔, 卢鹏澄, 寇卓瑶, 赵 丹, 吴宏海

(华南师范大学 环境学院, 广东 广州 510006)

摘要: 系统考查了 Fe(II) 分别与高岭石、蒙脱石结合的界面结合系统对邻硝基苯酚(简称 2-NP)的还原转化作用。研究表明,矿物表面结合态 Fe(II)能够有效提高 2-NP 的还原转化速率,2-NP 的还原反应符合伪一级反应动力学方程,而且速率常数(k)随溶液 pH 值、亚铁离子初始浓度以及反应温度的升高而显著增大。当温度 25℃,pH 值 6.7,Fe(II) 和 2-NP 初始浓度分别为 3.0 mmol/L、0.022 mmol/L,以及黏土的投加量为 4.0 g/L 时,Fe(II)/高岭石系统对 2-NP 的还原转化率在 4.0 h 内可达到 100%。同样,pH 值从 6.0 升高至 7.3 时,Fe(II)/蒙脱石系统对 2-NP 的还原转化也显著增强;但在较低 pH 值和较低初始 Fe(II)浓度时,蒙脱石对 Fe(II)的还原催化性能不如高岭石,可归因于蒙脱石具有较高的离子交换性能。因此,Fe(II)在上述两种矿物上吸附形态的差异是导致该系统对 2-NP 还原转化出现不同效应的根本原因。

关键词: 黏土;高岭石;蒙脱石;表面结合态 Fe(II);邻硝基苯酚;还原转化

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)06-0775-07

The enhanced reductive transformation for 2-nitrophenol removal coupled to the Fe(II) adsorbed at the interfaces of clay minerals

LIANG Jian-tao, LU Peng-cheng, KOU Zhuo-yao, ZHAO Dan and WU Hong-hai

(School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In this study, the reductive transformations of 2-nitrophenol (2-NP) by interfacial complex systems of Fe(II) associated with kaolinite and montmorillonite respectively were systematically investigated. The results showed that surface-bonded Fe(II) species on the minerals can effectively improve the rate of reductive transformations. The reduction reactions of 2-NP over the complex systems can be described by the pseudo first-order kinetics. The rate constant (k) was increased with the pH, initial Fe(II) concentration and reaction temperature. Moreover, 2-NP removal efficiency can reach 100% within 4.0 h by the presence of Fe(II)/kaolinite system under the conditions of pH 6.7 and temperature 25℃, initial concentrations of 3.0 mmol/L Fe(II) and 0.022 mmol/L 2-NP as well as the dose of kaolinite at 4.0 g/L. Similarly, when the solution pH increased from 6.0 to 7.3, the transformation for 2-NP removal was also clearly enhanced by the presence of Fe(II)/montmorillonite system, but the conditions with a lower pH and a lower initial Fe(II) concentration were quite not favorable for montmorillonite to effectively catalyze 2-NP to be reduced by Fe(II), and the performance was even lower than that of kaolinite.

收稿日期: 2019-05-16; 接受日期: 2019-10-09; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 广东省自然科学基金重点项目(2018B030311021); 国家自然科学基金资助项目(41372050)

作者简介: 梁剑滔(1997-), 男, 本科生, 环境科学, E-mail: 893025886@qq.com; 通讯作者: 吴宏海(1965-), 男, 教授, 博士研究生导师, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: whh302@163.com。

This may be ascribed to montmorillonite having a higher cation-exchange capacity. Therefore, the difference in speciation of adsorbed Fe(II) is the intrinsic reason for controlling the 2-NP reductive transformation in the mentioned mineral interfacial reduction systems.

Key words: clay; kaolinite; montmorillonite; surface-bonded Fe(II); 2-nitrophenol; reductive transformation

Fund support: Guangdong Provincial Natural Science Foundation(2018B030311021); National Natural Science Foundation of China(41372050)

铁是地壳中丰度最高的过渡金属元素,在厌氧环境下容易由 Fe(III) 还原成 Fe(II),游离态 Fe^{2+} 离子能与矿物表面活性基团结合并形成吸附态的 Fe(II) 物种 (Hofstetter *et al.*, 2003), 而吸附态 Fe(II) 物种的还原电位得到有效降低,因而使该 Fe(II) 物种的还原活性得到提高 (Li *et al.*, 2009)。吸附态 Fe(II) 物种,能够有效还原转化一些环境污染物 (Heijman *et al.*, 1995; Rugge *et al.*, 1998), 从而实现环境净化 (谢丽等, 2008; 李俊等, 2009)。研究表明,氧化性硝基芳香族化合物在自然界中的主要转化途径是在厌氧环境介质 (如沉积物和含水层) 中的还原反应,而其中起主要作用的是那些不同吸附形态的 Fe(II) 物种 (Roden and Urrutia, 1999; Lovley *et al.*, 2004)。蒙脱石和高岭石是典型的层状硅酸盐矿物,在自然界中大量存在,并且对重金属离子具有很高的吸附容量,显然它们对 Fe^{2+} 也具有很强的吸附性能。然而,这两种黏土矿物对 Fe(II) 的界面吸附形态有所差异。那么,它们界面吸附态 Fe(II) 物种的还原性能是否存在不同呢? 因此,本文开展了高岭石、蒙脱石对 Fe(II) 的吸附对比研究,并着重探讨溶液 pH 值、Fe(II) 浓度以及反应温度等因素对邻硝基苯酚(2-NP)还原转化的影响。在此基础上,探讨不同吸附形式对上述还原转化的调控规律。

1 材料和方法

1.1 试剂

钠基蒙脱石(内蒙古)、高岭石(广东茂名)、4-磺酸丙基吗啉(MOPS, 大于 99.0%)、4-吗啉乙磺酸(MES, 大于 99.0%)、邻硝基苯酚(2-NP)(99.5%) 购自上海阿拉丁试剂厂; 而 NaOH、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、HCl、NaCl 和甲醇等其他试剂(色谱级) 购于天津市大茂化学试剂厂。所有试剂均为分析纯试剂; 实验

用水均为二次去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液 pH 值对 Fe(II) 吸附的影响

在规格 20 mL 的西林瓶中,通高纯氮气除氧并依次加入 68.0 mg 的黏土和 17 mL 混合溶液(0.1 或 0.5 mmol/L 的 $FeSO_4$ 还原剂,0.2 mol/L NaCl 和 28 mmol/L MOPS 或 MES)。盖上橡胶塞,加铝盖密封,避光置于 25℃ 的恒温摇床持续摇动(200 r/min),振荡 24 h,后离心(4 000 r/min)5 min; 然后,用邻菲罗啉比色法测定(510 nm)溶液中的 Fe^{2+} 浓度; 同时,以不含矿物样品的实验组做空白对照。本文实验主要考查了溶液 pH 值(4~8)对蒙脱石和高岭石两种矿物表面吸附 Fe^{2+} 的影响。

1.2.2 邻硝基苯酚(2-NP)的转化

氮气保护的缺氧环境下,将调好 pH 值含缓冲溶液(MOPS 或 MES)28 mmol/L、NaCl 0.2 mol/L 的 250 mL 溶液中加入到 250 mL 的玻璃反应器中,同时加入一定量的高岭石(或蒙脱石)和不同浓度的 Fe^{2+} 离子,置于 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(广州比朗仪器有限公司)中,温度恒定在 25℃、转速 400 r/min,搅拌 2 h 使黏土对 Fe^{2+} 的吸附达到平衡。之后,加入一定量的邻硝基苯酚(2-NP)使其初始浓度为 0.022 mmol/L,反应开始并间隔取样,过 0.45 μm 滤膜后测试分析。

1.2.3 分析方法

采用高效液相色谱仪(HPLC)测定溶液中的 2-NP 浓度,仪器为日本岛津 Shimadzu LC-10AT,色谱柱为 Synchronis-C18 反相柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm)。流动相组成为 70% 的甲醇(色谱纯级)和 30% 的水,其中 30% 的水加盐酸酸化至 pH = 2.8。流量为 1 mL/min,柱温为 25℃,进样量为 20 μL ,检测波长 265 nm。

溶液中 Fe^{2+} 的测定采用邻菲罗啉比色法测定(510 nm),分析仪器为 7502P CS 型紫外可见分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 Fe²⁺ 离子在黏土矿物上的吸附特征

当 Fe²⁺ 初始浓度一定时, 蒙脱石和高岭石对 Fe²⁺ 的吸附量随 pH 值的升高而增大, 该吸附过程在 pH 值 5.0 ~ 7.0 范围内增幅明显; 蒙脱石主要通过离子交换以及端面羟基与 Fe²⁺ 络合吸附 Fe(II), 而高岭石则主要是通过端面羟基与 Fe²⁺ 的络合吸附 Fe(II); 随着 pH 值的升高, 矿物表面去质子化增强, 使得 Fe²⁺ 与矿物表面形成的配合物增多 (Li *et al.*, 2009)。在相同条件下 [如 pH = 6.0、Fe(II) 浓度为 0.1 mmol/L 时], 蒙脱石对 Fe²⁺ 的吸附量较之高岭石要大得多。这是因为, 蒙脱石本身存在着较大的阳离子交换容量。因此, 当 pH 值固定时, 随着 Fe²⁺ 的浓度的增大, 尽管吸附去除率减小, 但总的表面吸附量却是增加的 (图 1)。

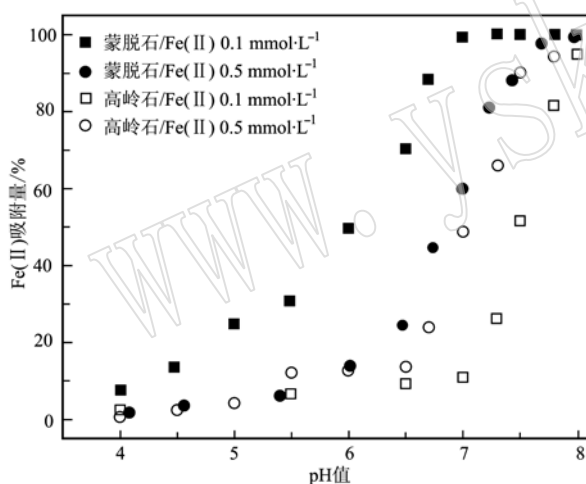


图 1 溶液 pH 值对高岭石和蒙脱石界面 Fe(II) 吸附量的影响

Fig. 1 Effect of pH on the adsorptions of Fe(II) onto kaolinite and montmorillonite

2.2 5 种不同反应体系中 2-NP 的转化或去除情况

图 2 的反应条件为 Fe(II) 和 2-NP 的初始浓度分别为 3.0 mmol/L、0.022 mmol/L, 黏土的投加量为 4.0 g/L, 温度 25 °C 和 pH = 6.7。从图 2 [C₀、C_t (mmol/L) 分别表示初始和反应时间 t (min) 的 2-NP 浓度] 可以看出, 单独黏土存在时对 2-NP 去除主要仅为吸附, 故去除率不高; 单独高岭石几乎不发生吸附 2-NP, 蒙脱石对 2-NP 吸附弱, 在 4.0 h 内的吸附率仅达 20%。在单独 Fe(II) 的均相反应体系中, 2-

NP 的还原转化也较为缓慢, 转化率为 52.6%; 添加高岭石时, 2-NP 能在 4.0 h 内完全转化, 其还原转化速率显著增大; 而添加蒙脱石时, 4.0 h 内 2-NP 的去除率为 85.8%, 稍小于 Fe(II)/高岭石体系的去除率, 但却明显高于单独 Fe(II) 或蒙脱石存在下对 2-NP 的转化率或去除率。说明在一定的 pH 值下, 加入黏土能够提高 2-NP 还原转化的速率。由于在 Fe(II)/蒙脱石体系中有部分 Fe(II) 以离子交换的形式进入蒙脱石, 从而减少蒙脱石端面结合态 Fe(II) 的吸附量, 从而导致其对 2-NP 还原转化率稍小于 Fe(II)/高岭石体系的转化率, 即使单独蒙脱石对 2-NP 有弱吸附。这些与前人的研究报道相吻合 (孙克文等, 2008)。

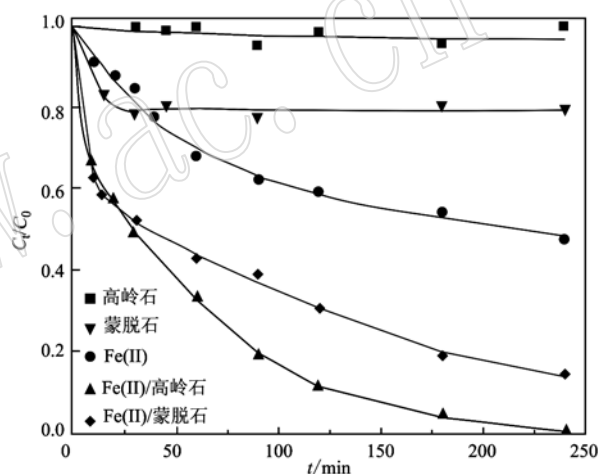


图 2 5 种体系对 2-NP 的转化或去除情况

Fig. 2 The comparison of the transformations or removals of 2-NP by the five reaction systems

2.3 不同形态 Fe(II) 还原转化 2-NP 的动力学分析

由于黏土矿物对 2-NP 的吸附是物理吸附, 而且 2-NP 的吸附不强但快速, 还原转化为限速因素, 那么参照文献 (Wu *et al.*, 2018) 采用伪一级动力学方程拟合 2-NP 的还原转化过程, 用式 (1) 表示:

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (1)$$

式中, C₀、C_t (mmol/L) 分别表示初始和反应时间 t (min) 的 2-NP 浓度, k (min⁻¹) 为准一级反应速率常数。图 3 为单独 Fe(II) 及其与两种黏土的复合体系对 2-NP 的还原转化动力学曲线, 其反应条件同图 2。可以看出, 两种矿物体系对 2-NP 的还原转化均很好的遵循伪一级反应动力学方程 (R² > 0.99), 其中游离的 Fe(II) 对 2-NP 的转化效率最低, 其反应速率常数为 0.002 8; Fe(II)/高岭石体系比

Fe(II)/蒙脱石体系对 2-NP 的转化效果还要好些, 它们的还原速率常数分别为 0.016 6 和 0.006 5, 两者相差近 3 倍。

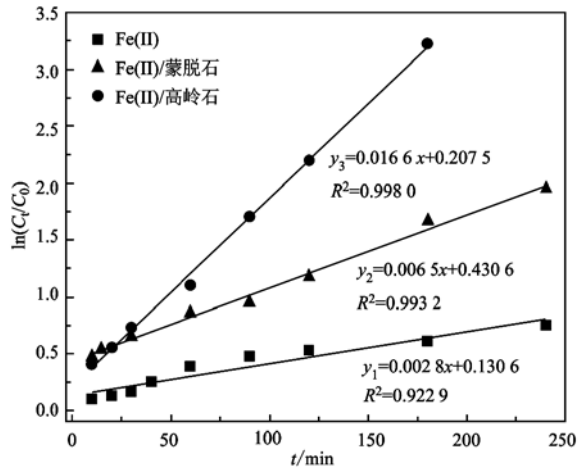


图3 3种不同体系中 2-NP 还原转化的假一级动力学方程的拟合参数

Fig. 3 Kinetics equation fitting parameters of the 2-NP reductive transformation in the three varying systems

2.4 溶液 pH 值对 2-NP 还原转化的影响

图 4 表示在 2-NP 初始浓度 0.022 mmol/L、黏土投加量 4.0 g/L、FeSO₄ 浓度 3.0 mmol/L 和温度 25℃ 的条件下, 溶液 pH 值的改变(6.0、6.7、7.0 和 7.3)对 2-NP 还原转化的影响。结果表明, pH 值对 2-NP 的还原转化影响显著。当 pH 值为 6.0 时, 反应进行得很慢, Fe(II)/高岭石体系对 2-NP 的去除率只有 19.5%, 而 Fe(II)/蒙脱石体系对 2-NP 的去除率为 35.6%, 可能其中有一大部分是蒙脱石对 2-NP 的吸附去除。当 pH 值升高到 6.7 时, 两种黏土体系对 2-NP 的转化率显著增大, 如在 Fe(II)/高岭石体系中, 2-NP 能在 4 h 内反应完全, 去除率可达 100%。究其原因, 随着 pH 值的升高, 矿物表面去质子化增强, 从而使得 Fe²⁺ 离子与矿物形成的表面配合物会相应地逐渐增加。当 pH 值由 6.0 升至 7.3 时, 蒙脱石对 Fe(II) 的催化还原能力明显增强。此外, 2-NP 还原转化一级速率常数的 lnk 值与 pH 值之间有显著的线性相关性 (R^2 分别为 0.99 和 0.98), 并随着 pH 值的升高, 2-NP 还原转化 k 值也不断增大(图 4c)。因为 pH 值升高, 以离子交换形式被蒙脱石吸附的 Fe(II) 减弱, Fe(II) 水解或在端面配位上吸附增强, 甚至可能会在蒙脱石上发生表面沉淀

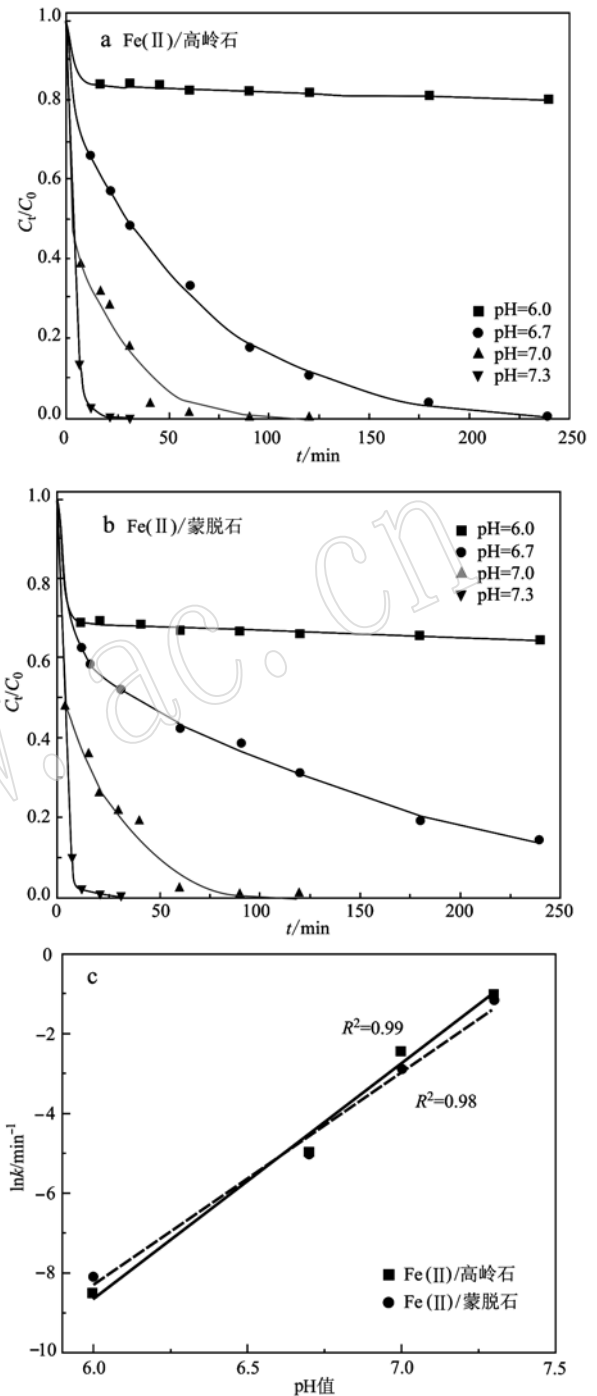


图4 初始 pH 值对 2-NP 还原转化的影响(a, b)及其与 lnk 的关系(c)

Fig. 4 Effect of initial pH on the 2-NP transformation (a, b) and the relationship between the lnk and the pH (c)

铁氢氧化物(Erbs *et al.*, 1999; Lee and Batchlor, 2002)。这些现象说明, Fe(II)/高岭石或蒙脱石的两种体系中, 2-NP 的还原转化对 pH 值非常敏感。由于通常蒙脱石存在的环境介质偏碱性, 那么蒙脱石表面对 Fe(II) 还原性能的促进不可忽视, 其界面

所发生反应具有重要的环境意义。

2.5 亚铁离子浓度对 2-NP 还原转化的影响

图 5 表示 2-NP 的初始浓度为 0.022 mmol/L、黏土投加量 4.0 g/L、pH = 6.7 在温度 25℃ 时, FeSO₄ 初始浓度变化(2.0、3.0、5.0 和 10.0 mmol/L)对 2-NP 还原转化的影响。从图 5 可以看出, 2-NP 还原转化速率随初始 Fe(II) 浓度的升高而增大。在初始 Fe(II) 浓度为 2 mmol/L 时, 反应进行较慢; 当初始 Fe²⁺ 浓度升高至 10.0 mmol/L 时, 2-NP 在 2 h 内反应完全。这是因为: Fe(II) 的初始浓度增大, Fe(II) 吸附量增大, 可促进表面结合态 Fe(II) 的形成, 从而提高 Fe(II) 的还原能力, 并显著加快对 2-NP 的还原转化。可见, 较高的 Fe(II) 初始浓度增强蒙脱石的催化性能, 此现象与蒙脱石表面结合态 Fe(II) 的吸附量增加幅度随之增大有关。

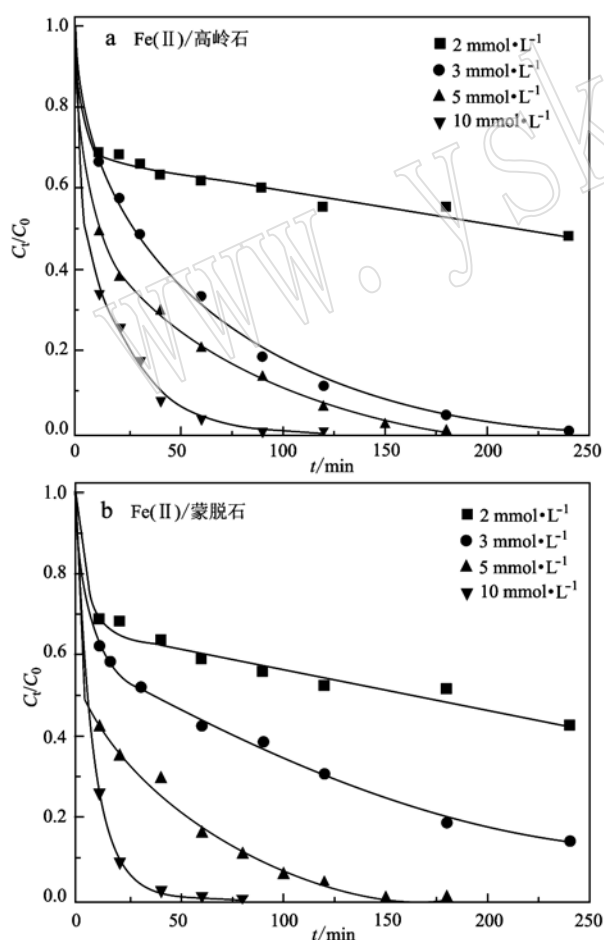


图 5 Fe(II) 初始浓度对 2-NP 还原转化效果的影响

Fig. 5 Effect of initial Fe(II) concentration on the reductive transformation of 2-NP

2.6 温度对 2-NP 还原转化的影响

图 6 为 2-NP 初始浓度为 0.022 mmol/L、FeSO₄ 初始浓度为 3.0 mmol/L、黏土投加量 4.0 g/L、pH = 6.7 在 25℃ 时, 温度对 2-NP 还原转化的影响情况。由图 6 可以看出, 温度对 2-NP 的还原转化率影响很大, 其还原转化速率随温度升高而明显增大。例如在 Fe(II)/高岭石体系中, 从 25℃ 升高至 40℃ 时, 2-NP 可被完全转化的时间从 240 min 缩短至 60 min。此外通过阿累尼乌斯(Arrhenius)方程(式 2)可以计算出此条件下高岭石和蒙脱石矿物界面 2-NP 还原转化的反应活化能, 分别为 68.90 和 78.46 kJ/mol。

$$\ln k_{\text{obs}} = -E_a/RT + \ln A \quad (2)$$

式中, k_{obs} 表示反应热力学常数, E_a 表示反应活化能(kJ/mol); R 、 T 分别为理想气体方程常数(8.314 J/mol·K)和绝对温度(K); A 为常数项。

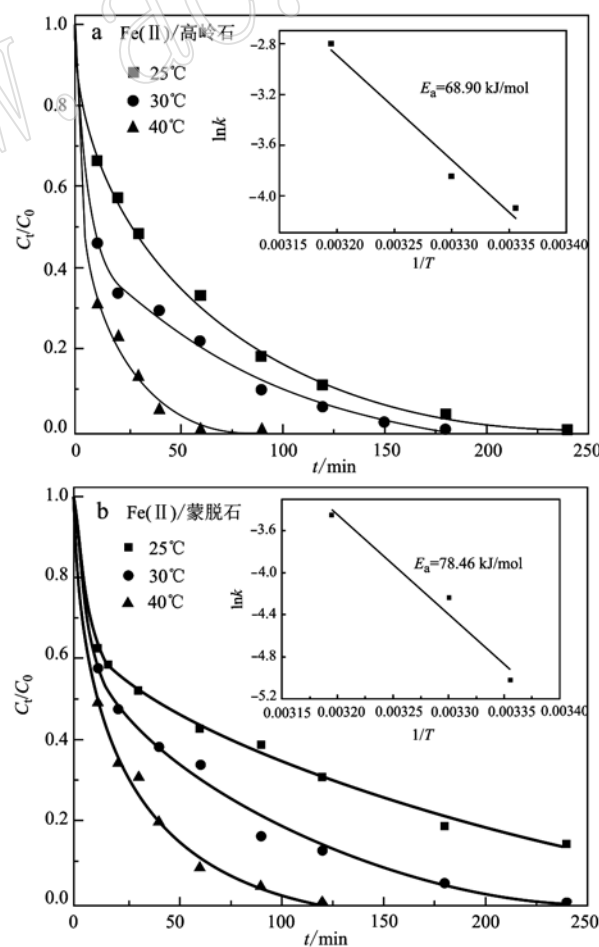


图 6 温度对 2-NP 还原转化效果的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the reductive transformation of 2-NP

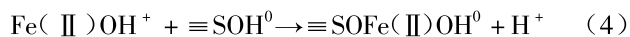
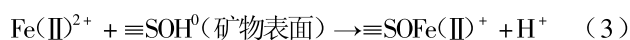
3 黏土矿物吸附 Fe(II) 对 2-NP 还原转化增强机理探讨

黏土矿物界面吸附,通常表现为离子交换形式,只是在端面上可能出现表面配位吸附(吴宏海等,2003)。不同于铁氧化物矿物表面单一的 Fe(II) 配位吸附形式[如 α -FeOOH 对 Fe(II) 的吸附(Tao *et al.*, 2010)],黏土矿物表面出现多种吸附模式。然而,只有发生配位吸附的 Fe(II) 或者结构 Fe(II) 物种,其还原活性才较之游离态 Fe(II) 强(Wu *et al.*, 2018)。Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 的溶度积常数 (K_{sp}) 分别是 1.0×10^{-15} 、 3.2×10^{-38} 。当溶液的 pH < 7.5, Fe(II) 浓度为 3.0 mmol/L 时没有 Fe(OH)₂ 沉淀产生,而 Fe(II) 浓度为 10.0 mmol/L 时就刚好有 Fe(OH)₂ 产生。Fe(II) 氧化后大都会以 Fe(OH)₃ 沉淀出现。显然,当 pH 值范围在 6.0 至 7.3、Fe(II) 浓度为 3.0 mmol/L 时,Fe(II) 则以吸附存在为主导。Fe(II) 吸附形态又控制 Fe(II) 的还原性能强弱。

本文通过改变溶液 pH 值或 Fe(II) 浓度来调控 Fe(II) 在两种黏土矿物上的吸附形态。高岭石表面零电荷点 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5.2$ (高嵩等, 2005)), 而蒙脱石的 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2.0$, 当 pH 值范围在 6.0 至 7.3 时高岭石则会带点一定量的负电荷, 而蒙脱石荷明显的负电荷(Wu *et al.*, 2016)。所以, 在 pH = 6.7, 当 Fe²⁺ 离子低浓度, 如小于 2.0 mmol/L 时, Fe²⁺ 大都为离子交换吸附, 两种矿物吸附的 Fe²⁺ 与单独 Fe²⁺ 离子表现的 2-NP 还原转化率差不多。究其原因, 是离子交换态 Fe²⁺ 的还原性能并没有得到增强所致。当 Fe²⁺ 的初始浓度升高至 3.0 mmol/L 时, 高岭石表面配位吸附的 Fe²⁺ 容量提高, 从而导致高岭石系统的 2-NP 转化率高于蒙脱石系统, 但此时蒙脱石吸附 Fe²⁺ 仍以离子交换吸附为主导。当 Fe²⁺ 离子浓度升高至 5.0 mmol/L 时, 两系统的 2-NP 转化率就开始出现反转, 即蒙脱石高于高岭石。此现象表明, 蒙脱石表面配位吸附的 Fe²⁺ 增加并开始超过高岭石。一般地下水中 Fe(II) 的浓度在 3.0 mmol/L 以下, 那么环境介质的 pH 值需要 7.0 以上, 黏土矿物吸附诱导作用才能发生显著效应。在我国北方土壤酸碱条件可以满足上述强化还原的要求。而在我国南方土壤, 则需要适当升高介质的 Fe(II) 浓度, 例如可以通过微生物还原提高 Fe(II) 离子在水溶液中的含

量。实际上, 联合微生物可以实现持续净化 2-NP 等氧化性污染物的目标。邻硝基苯酚的最终还原产物为邻氨基苯酚(简称为 2-AP), 其具体的还原转化方程, 见式(3)至(6)。由于通常带—NH₂ 的化合物最易被吸附, 那么转化产物 2-AP 容易被黏土矿物所吸附固定。

本文所采用蒙脱石的阳交换容量为 654 cmol/kg(Wei *et al.*, 2017), 那么可以估算出添加的 1.0 g 蒙脱石大致能交换 3.27 mmol 的 Fe(II)。当 Fe²⁺ 浓度为 3.0 mmol/L 时, 添加 250 mL 溶液中只相当于含有 0.75 mmol 的 Fe(II)。可见, 大部分 Fe(II) 以离子交换被蒙脱石所吸附。此估算值与图 2 结果相吻合, 尽管蒙脱石端面会竞争吸附, 但对 Fe(II) 的吸附量低, 结果是 Fe²⁺/蒙脱石体系的 2-NP 还原速率常数 k 仅比游离态 Fe(II) 的稍高一点; 若是 Fe²⁺ 浓度为 2.0 mmol/L 时, 2-NP 还原转化效率还会继续降低(图 5)。离子交换态 Fe(II) 因保留着水合水分子而其还原性能未能得到增强; Fe(II) 通过配位吸附或发生水解, 其还原性能才会增强。



4 结论与展望

在氮气保护的缺氧环境中, 耦合 Fe(II) 吸附的黏土微界面结合系统可以有效还原转化 2-NP。该转化效率随着系统 pH 值、Fe(II) 初始浓度以及温度的升高而增大。蒙脱石和高岭石两种黏土与 Fe(II) 所构筑的矿物界面结合系统对 2-NP 还原转化反应遵循伪一级反应动力学方程。尽管蒙脱石对 Fe²⁺ 的吸附量明显高于高岭石, 但因较大的阳离子吸附容量而不能更有效地提高蒙脱石对 Fe(II) 的还原催化性能。这些归因于大部分 Fe(II) 以离子交换的形式进入层间域而减少了蒙脱石端面上所形成的表面结合态 Fe(II) 的吸附容量。总之, Fe(II) 在矿物表面的吸附形态与吸附量, 是制约上述 2-NP 还原转化的关键影响因素。可见, 通过对 pH 值、Fe(II) 初始浓度的调节, 就可以实现黏土矿物界面催化性能的提高。

References

- Erbs M, Hansen H C B and Olsen C E. 1999. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron(II) iron(III) hydroxide sulfate (green rust)[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 33(2): 307 ~ 311.
- Gao Song, He Guangping, Wu Honghai, *et al.* 2005. A study of surface acid-base properties of kaolinite on the basis of the multi-sites model [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(3): 239 ~ 244 (in Chinese with English abstract).
- Heijman C G, Grieder E, Hollinger C, *et al.* 1995. Reduction of nitroaromatic compounds coupled to microbial iron reduction in laboratory aquifer columns[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 29(3): 775 ~ 783.
- Hofstetter T B, Schwarzenbach R P and Haderlein S B. 2003. Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 37(3): 519 ~ 528.
- Lee W and Batchelor B. 2002. Abiotic Reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 2. green rust[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 36(24): 5348 ~ 5354.
- Li F B, Liang T, Feng C H, *et al.* 2009. Electrochemical evidence for promoted interfacial reaction: The role of Fe(II) adsorbed onto γ - Al_2O_3 and TiO_2 in reductive transformation of 2-nitrophenol[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 3656 ~ 3661.
- Li Jun, Xie Li, Sheng Jie, *et al.* 2009. Reductive transformation of organic pollutants by surface-bound Fe(II) systems: A review[J]. *Advances in Earth Science*, 24(1): 25 ~ 32 (in Chinese with English abstract).
- Lovley D R, Holmes D E and Nevin K P. 2004. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction [J]. *Advance in Microbial Physiology*, 49: 219 ~ 286.
- Roden E E and Urrutia M M. 1999. Ferrous iron removal promotes microbial reduction of crystalline Fe(III) oxides[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 1847 ~ 1853.
- Rugge K, Hofstetter T B, Haderlein S B, *et al.* 1998. Characterization of predominant reductants in an anaerobic leachate-contaminated aquifer by nitroaromatic probe compounds [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 32(1): 23 ~ 31.
- Sun Kewen, Tao Liang, Zhong Jihong, *et al.* 2008. Interactively interfacial reaction between reductive transformation of 2-Nitrophenol and Fe(II) adsorbed on kaolinite[J]. *Ecological Environment*, 17(6): 2177 ~ 2182 (in Chinese with English abstract).
- Tao L, Li F B, Wang Y K, *et al.* 2010. Reductive activity of adsorbed Fe(II) on iron (oxyhydr) oxides for 2-nitrophenol transformation [J]. *Clays and Clay Minerals*, 58: 682 ~ 690.
- Wei X P, Wu H H, He G P, *et al.* 2017. Efficient degradation of phenol using iron-montmorillonite as a Fenton catalyst: Importance of visible light irradiation and intermediates[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 321: 408 ~ 416.
- Wu H H, Song Z H, Lü M X, *et al.* 2018. Iron-pillared montmorillonite as an inexpensive catalyst for 2-nitrophenol reduction[J]. *Clays and Clay Minerals*, 66(5): 415 ~ 425.
- Wu H H, Xie H R, He G P, *et al.* 2016. Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 119: 161 ~ 169.
- Wu Honghai, Zhang Qiuyun, Fang Jianzhang, *et al.* 2003. An experimental study of the humic acid sorption on kaolinite and Si/Al-oxide minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(2): 173 ~ 176 (in Chinese with English abstract).
- Xie Li, Sheng Jie, Zhou Qi, *et al.* 2008. Reductive transformation of nitrobenzene in steel slag and Fe(II) system[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 36(12): 1666 ~ 1669 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 高嵩, 何广平, 吴宏海, 等. 2005. 高岭石表面酸碱反应的电位滴定实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 24(3): 239 ~ 244.
- 李俊, 谢丽, 盛杰, 等. 2009. Fe(II)/铁氧化物表面结合铁系统还原有机污染物的研究进展[J]. *地球科学进展*, 24(1): 25 ~ 32.
- 孙克文, 陶亮, 钟继洪, 等. 2008. 高岭土界面 Fe(II) 吸附与邻硝基苯酚还原转化的交互反应研究[J]. *生态环境*, 17(6): 2177 ~ 2182.
- 吴宏海, 张秋云, 方建章, 等. 2003. 高岭石和硅/铝-氧化物对腐殖酸的吸附实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(2): 173 ~ 176.
- 谢丽, 盛杰, 周琪, 等. 2008. 硝基苯在钢渣-Fe(II)系统中的还原转化[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 36(12): 1666 ~ 1669.