

Fe(II)_{aq}与纤铁矿-胡敏酸复合物交互反应 及其结构转化过程研究

王玉洁¹, 雷琴凯^{1*}, 卜红玲², 童辉², 董乐恒², 陈曼佳^{2**}, 刘承帅^{2,3}

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006;

2. 广东省科学院生态环境与土壤研究所/华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心/广东省农业环境综合治理重点实验室,
广东 广州 510650;

3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081

摘要: Fe(II) 与铁氧化物的相互作用过程是铁循环的重要组成部分,影响着土壤中各种元素的地球化学过程。目前关于 Fe(II) 与铁氧化物相互作用的地球化学机制已基本厘清。然而,土壤环境中,铁氧化物和有机质常常结合并形成铁氧化物-有机质(Fe-OM)复合物,使其形成结构更为复杂、活性变化更大的结构单元。Fe(II)作用下,Fe-OM复合物结构转化的过程及其作用机制更是缺乏系统性研究。因此,该文以纤铁矿与胡敏酸复合物(Lep-HA)为研究对象,通过室内模拟实验,借助铁稳定同位素标记及XRD、SEM、XPS等矿物结构表征手段,研究在中性厌氧条件下,Fe(II)与Lep-HA复合物相互作用电子传递和复合物结构转化的过程及其机制。结果表明:Fe(II)与Lep-HA复合物可发生铁原子交换,铁原子交换率可达64.31%—91.82%;铁原子交换速率受Lep-HA复合物中C/Fe比例的影响,C/Fe比例越高铁原子交换速率越低。Lep-HA复合物中胡敏酸可通过降低Fe(II)在纤铁矿表面的吸附量等作用,抑制Fe(II)与Lep-HA之间的铁原子交换速率。XRD和SEM分析表明,胡敏酸的存在抑制了纤铁矿晶相转变及二次成矿过程;反应30d时,纯相纤铁矿均转化为针铁矿,不同比例Lep-HA复合物则发生重结晶,生成结晶度更强及晶胞粒径更大的纤铁矿。XPS分析结果表明,反应后Fe(II)可与胡敏酸形成Fe-C配体,且Lep-HA复合物结构中C-C基团含量由86.17%降至69.86%,而O-C=O基团含量由13.86%增至16.13%。以上研究结果较系统地阐明了Fe(II)和Fe-OM复合物相互作用的地球化学机制,可为深入理解土壤中Fe和C等元素耦合循环的环境地球化学行为提供一定的理论依据。

关键词: Fe(II); 有机质; 纤铁矿-胡敏酸复合物; 结构转化; 铁原子交换; 铁循环

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2022.04.016

中图分类号: S153; X142

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906(2022)04-0777-08

引用格式: 王玉洁, 雷琴凯, 卜红玲, 童辉, 董乐恒, 陈曼佳, 刘承帅, 2022. Fe(II)_{aq}与纤铁矿-胡敏酸复合物交互反应及其结构转化过程研究[J]. 生态环境学报, 31(4): 777-784.

WANG Yujie, LEI Qinkai, BU Hongling, TONG Hui, DONG Leheng, CHEN Manjia, LIU Chengshuai, 2022. The study of the interaction of aqueous Fe(II) and lepidocrocite-humic acid compounds and the phase transformation [J]. Ecology and Environmental Sciences, 31(4): 777-784.

铁氧化物是成土过程中的重要产物,也是土壤中广泛存在、具有较高活性的次生矿物类型之一(Cornell et al., 1996),其表面活性、氧化还原特性和结构变化等均能引起土壤中营养元素、有机质以及污染物等物质的生物地球化学过程(Borch et al., 2010, 尹雪斐等, 2021)。近些年来研究发现(Hansel et al., 2005; Katz et al., 2012),游离态Fe(II)(Fe(II)_{aq})和铁氧化物之间的相互作用是土

壤铁循环的重要组成部分,Fe(II)_{aq}吸附在铁氧化物表面,形成了电位梯度,将Fe(II)_{aq}的电子传递到铁氧化物的另一表面,并与铁氧化物中的结构态Fe(III)(Fe(III)_{oxide})发生电子转移,铁氧化物发生还原溶解,最后导致矿物晶体结构发生变化。在该过程中,环境中的重金属离子(如Cd、Cr、Sb等)可被结合固定到新生成的矿物结构中,从而降低其迁移性及可利用性(Wu et al., 2018; Burton et al.,

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2021A1515011883; 2019A1515011603); 广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项(2020GDASYL-20200105002; 2020GDASYL-20200102019)

作者简介: 王玉洁(1977年生),女,副教授,博士研究生,研究方向为土壤污染物迁移转化。E-mail: yjwang@gdut.edu.cn

*并列第一作者: 雷琴凯(1999年生),男,硕士研究生,研究方向为土壤铁循环耦合污染物转化。E-mail: 1970068435@qq.com

**通信作者: 陈曼佳(1985年生),女,副研究员,博士研究生。E-mail: mjchen@soil.gd.cn

收稿日期: 2022-01-05

2019; Liu et al., 2019)。研究土壤铁循环过程中 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和铁氧化物交互反应及其结构转变的规律, 具有重要的土壤环境意义。

土壤作为多组分体系, 铁氧化物晶相转变过程必然受到共存的其他物质如有机质、微生物等的影响, 而有机质的影响尤为重要 (Wu et al., 2018)。有机质作为土壤的另一重要组成部分, 是活跃的高分子物质, 含有与氧、氮等相交联的活性官能团, 使其具有氧化还原、吸附、络合等活性, 并与土壤环境中的活性矿物如铁氧化物有普遍的相互作用 (Huang, 2004)。Lalonde et al. (2012) 研究表明, 在沉积物当中大约有 $21.5\% \pm 8.6\%$ 的有机碳直接通过共沉淀、化学螯合等作用与活性铁结合, 同时形成稳定的有机-铁基矿物复合体, 从而影响有机质的稳定性。反之, 有机质的含量与性质的变化可影响各种铁氧化物的沉淀, 甚至阻碍晶态铁氧化物的形成和转化 (Kaiser et al., 1997)。Chen et al. (2015) 对不同 C/Fe 比例下, 胡敏酸对 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和水铁矿相互作用的影响进行研究, 发现有机质可通过占据水铁矿表面的活性位点, 或跟游离态 Fe(II) 产生络合作用, 阻碍 Fe(II) 和水铁矿的接触, 抑制游离态 Fe(II) 和水铁矿之间的电子传递和原子交换过程, 从而改变水铁矿的转化途径。Thomasarrigo et al. (2017) 利用同位素示踪法研究聚半乳糖醛酸对 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 作用下水铁矿相转变发现, 聚半乳糖醛酸在水铁矿表面形成了 Fe(II/III) -有机质配位体, 切断了 Fe(II) 与水铁矿的相互作用, 从而抑制水铁矿的物相转化过程。Zhou et al. (2018) 对不同 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 作用下水铁矿-萨旺尼河自然有机质复合物的转化进行研究, 发现 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 与复合物之间的可发生明显的铁原子交换过程, 但是体系中没有新物相产生。

铁氧化物和有机质作为土壤中的两大主要组成部分, 容易结合形成有机质-铁氧化物的复合体, 且有机质的存在显著影响着 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和铁氧化物相互作用, 从而影响土壤中铁、碳的循环过程。然而, 目前关于有机质、 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和铁氧化物 3 者交互反应的主要研究仍集中在有机质和 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 共同作用下, 水铁矿物相转变过程; 或是 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和有机质-水铁矿复合物的相互作用 (Chen et al., 2015; Thomasarrigo et al., 2017; Zhou et al., 2018)。针对晶体结构相对稳定的铁氧化物如纤铁矿、针铁矿等在有机质作用下的环境行为仍缺乏系统性研究。

本研究以典型亚稳态的纤铁矿 (Lep) 和胡敏酸为目标铁氧化物和有机质, 合成不同 C/Fe 比例的纤铁矿-胡敏酸复合物 (Lep-HA) 作为研究对象, 利用铁稳定同位素标记和 XRD、SEM 以及 XPS 等矿物表征手段, 研究 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 与 Lep-HA 交互作用中电

子传递过程和复合物结构转化的规律, 以期为土壤环境中 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 、有机质和铁氧化物的交互作用机制, 以及 Fe/C 循环的地球化学行为提供基础数据。

1 材料及方法

1.1 试剂与材料

实验当中所使用的氯化亚铁、六亚甲基四胺、亚硝酸钠、氢氧化钾等化学试剂均为分析纯, 购于广州化学试剂厂。胡敏酸 (HA, 纯度 >98%) 购于百灵威, ^{57}Fe 粉末 (购自 isoflex, 纯度 >95.0%), 哌嗪 1,4-二乙磺酸 (PIPEs, 纯度 >98%) 购于 sigma。

$^{57}\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 储备液的制备: 称取 342 mg 粉末状的 $^{57}\text{Fe(0)}$ 置于 100 mL 西林瓶中, 先加入 3.6 mL $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl, 再加入 4.4 mL 超纯水, 置于磁力搅拌器上搅拌至完全溶解, 过滤收集溶液, 最后定容至 60 mL, 即得浓度为 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶解态 $^{57}\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 储备液。

根据文献 (Yen et al., 2002; 王锐等, 2017) 的方法合成纤铁矿 (Lep) 及 0.3, 0.6 和 1.2 等 3 种不同 C/Fe 比例的 Lep-HA 复合物 (后面分别用 Lep-HA-0.3、Lep-HA-0.6 和 Lep-HA-1.2 表示), 具体的合成步骤如下所示: 分别称取 0、0.63、1.25 和 2.50 g 胡敏酸置于 50 mL 超纯水中, 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液调节 pH 至 12.0, 搅拌至胡敏酸 (HA) 完全溶解, 备用。将 16 g 四水氯化亚铁、22.4 g 六亚甲基四胺和 5.6 g 亚硝酸钠分别溶于 400、80 和 80 mL 去离子水中溶解, 将 3 种溶液与上述的胡敏酸溶液混合并搅拌 5 min 使溶液混合均匀, 接着置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中反应 3 h, 离心分离, 可得 Lep 及 Lep-HA 复合物; 最后将样品进行冷冻干燥, 玛瑙研钵研磨待用。

1.2 实验流程

本实验所有操作以及反应均在厌氧操作箱内 (Type A, Coy Laboratory, 美国) 进行。反应前所有溶液用 N_2 (纯度为 99.999%) 曝气 2 h 以上, 随后迅速移至厌氧箱中平衡 24 h。

反应在 15 mL 的离心管中进行, 并在螺纹旋口处缠绕聚四氟乙烯生料带保证其密封性。在 15 mL 的离心管中依次加入 PIPEs 缓冲溶液、纤铁矿或 Lep-HA 复合物和 $^{57}\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 溶液, 最后, 将反应离心管用锡箔纸避光, 置于混匀仪上反应。反应温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应体积为 10 mL, 各物种的终浓度分别为约 0.02 g 铁氧化物, $25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PIPEs 缓冲液以及 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $^{57}\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 。实验采样时间为 6 h、1 d、3 d、5 d、10 d、15 d、30 d, 每个时间点设置 3 个平行样。

反应进行到设定的时间点, 在厌氧箱中取样。

首先取出 1.5 mL 反应样品置于 2 mL 离心管中, 10 000 r·min⁻¹ 转速离心 15 min, 过滤收集上清液, 用于分析游离态物质含量; 接着, 向剩余固体中加入 1.5 mL 0.4 mol·L⁻¹ 的 HCl 后, 震荡 10 min, 离心过滤, 收集上清液, 用于分析吸附态物质含量; 最后向所剩余的固体当中加入 1.5 mL 浓 HCl 振荡至铁矿完全溶解, 用于分析结构态物质含量。同时, 收集反应管中剩余的 8.5 mL 样品中的固体, 并进行冷冻干燥, 用于矿物结构、形貌等分析。

1.3 不同形态铁含量及同位素组成分析

采用邻菲罗啉比色法分析不同形态(游离态、吸附态和结构态)的 Fe(II) 以及总铁的含量。4 种稳定同位素 (⁵⁴Fe、⁵⁶Fe、⁵⁷Fe 及 ⁵⁸Fe) 的比例分析采用电感耦合等离子体质谱仪 (PerkinElmer ICP-MS NX300) 的 KED 模式进行分析 (刘承帅等, 2016)。样品测试前需利用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 将溶液当中浓度稀释至 0.5 μmol·L⁻¹ 以下并微过滤后方可置于自动进样器待仪器进行检测, 待测溶液经自动进样器(采用玻璃罩与外界隔绝)吸取, 同心雾化器雾化, 电离后经过三级采样锥进入碰撞池内反应。碰撞池中气体 7% 的 H₂+93% 的 He (体积分数, 纯度为 99.999%), 气流量为 20Psi, 以避免同重元素 ¹⁶O⁴⁰Ar 和 ¹H¹⁶O⁴⁰Ar 对测试的干扰。同时, 根据同位素组成比例计算 Fe 原子交换率 (刘承帅等, 2016)。

1.4 结构表征方法

对反应前后固体样品分别进行 X 射线衍射分析 (XRD)、扫描电镜分析 (SEM) 和 X 射线电子能谱分析 (XPS) 表征, 探讨铁氧化物结构转变的机制。

采用德国 Bruker D8 AXS 型 X 射线粉末衍射仪对铁氧化物进行晶体结构进行表征, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA、扫描速度 0.2° min⁻¹、扫描范围为 6°—85°、步长为 0.02°。采用德国蔡司 ZEISS Gemini 300 扫描电镜显微镜进行形貌分析, 加速电压 0.0—30 kV, 10 V 步进连续可调, 探针束流 3 pA—20 nA。采用美国 Thermo fisher Scientific K-Alpha X 射线电子能谱仪分析, 激发源为 Al Kα 射线 (6 eV), 通能为 150 eV, 步长 1 eV。

2 结果与讨论

2.1 不同形态 Fe(II)动力学

已有研究表明, Fe(II) 浓度是影响 Fe(II) 和铁氧化物相互作用的重要因素 (Chen et al., 2015; Liu et al., 2019; Zhou et al., 2018), 本文对反应过程中不同形态 Fe(II) 含量变化进行分析, 其结果如图 1 所示。反应 6 h 后, 4 种处理中的 Fe(II)_{aq} 含量均快速下降, 分别从 0.989 5 mmol·L⁻¹ 下降到了

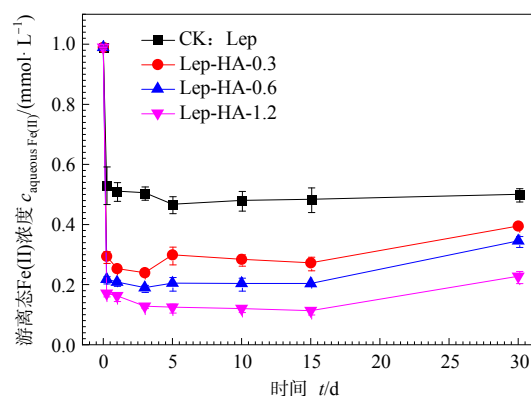


图 1 Fe(II)_{aq}和 Lep-HA 反应过程中游离态 Fe(II) 浓度变化

Figure 1 Aqueous Fe(II) concentration during the interaction of Fe(II)_{aq} and Lep-HA compounds

0.532 0、0.294 1、0.218 2 和 0.171 0 mmol·L⁻¹, 这可能是由于 Lep 和 Lep-HA 的表面吸附作用引起 (Chen et al., 2015, Thomasarrigo et al., 2017; Zhou et al., 2018)。Thomasarrigo et al. (2017) 研究发现, 48%—84% 的 Fe(II)_{aq} 可被吸附到水铁矿-有机质复合物的表面上。随着反应进行, 在纯相纤铁矿处理 (CK) 中, Fe(II)_{aq} 含量呈现相对稳定的趋势, 在反应 30 d 时, Fe(II)_{aq} 含量为 0.500 3 mmol·L⁻¹。而在 Lep-HA 处理中, Fe(II)_{aq} 含量出现缓慢上升的趋势, 其中 Lep-HA-0.3, Lep-HA-0.6 和 Lep-HA-1.2 处理中, 其 Fe(II)_{aq} 含量分别上升到 0.395 0、0.345 5 和 0.227 4 mmol·L⁻¹。这可能是由于 Lep-HA 复合物在 Fe(II)_{aq} 的诱导下发生溶解重结晶过程, 使得所吸附的 Fe(II)_{aq} 发生解吸, 从而释放出来 (Thomasarrigo et al., 2018; Zhou et al., 2018)。Gu et al. (1994) 研究表明铁氧化物和有机质二者可通过配体交换作用进行吸附, 且其吸附规律符合朗缪尔吸附等温过程; 在一定范围内, 有机质含量越大, 其对 Fe(II) 的吸附越高。因此, 在本研究中, Fe(II)_{aq} 的吸附量随 C/Fe 比增高而增加; Lep-HA 复合物中有机质含量越高, 吸附的 Fe(II) 越多 (图 1)。

2.2 不同组分中 Fe 同位素组成比例

为探讨 Fe(II)_{aq}与 Lep-HA 复合物之间的交互反应, 本研究以标记的 ⁵⁷Fe(II) 溶液与 Fe 稳定同位素自然丰度组成的 Lep-HA 复合物进行反应, 并对游离态和残渣态中 Fe 同位素组成比例进行分析, 其结果分别如图 2 和图 3 所示。由图 2 可知, 反应前体系溶液 Fe 的 4 种稳定同位素 (⁵⁴Fe、⁵⁶Fe、⁵⁷Fe 和 ⁵⁸Fe) 的比例 $f^{54}\text{Fe}$ 、 $f^{56}\text{Fe}$ 、 $f^{57}\text{Fe}$ 、 $f^{58}\text{Fe}$ 分别为 0.001 2、0.042 9、0.942 5 和 0.016 4, 而随着反应的进行, 体系中同位素的比例发生明显变化。在反应 6 h, Lep、Lep-HA-0.3、Lep-HA-0.6 和 Lep-HA-1.2

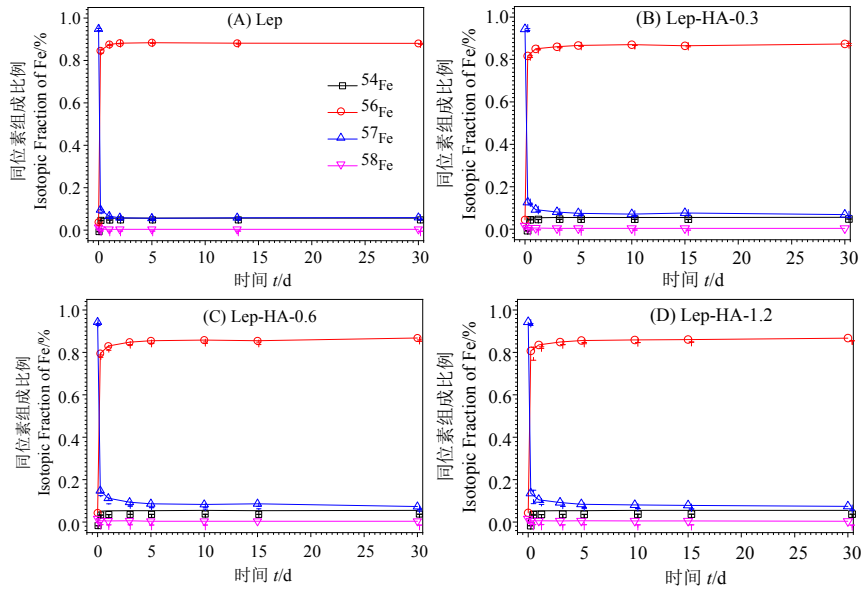


图 2 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和 Lep-HA 反应过程中游离态铁稳定同位素组成比例变化

Figure 2 The composition of different stable Fe isotopes in aqueous solution during the interaction of $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ and Lep-HA compounds

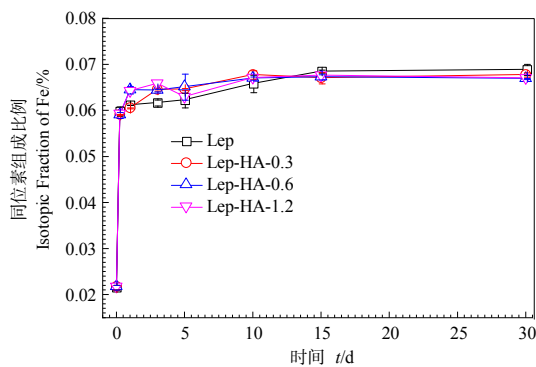


图 3 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和 Lep-HA 反应过程中固体中 $f^{57}\text{Fe}$ 变化规律

Figure 3 The value of $f^{57}\text{Fe}$ in solid samples during the interaction of $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ and Lep-HA compounds

处理组中溶液中 $f^{57}\text{Fe}$ 迅速下降至 0.095 8、0.125 6、0.147 8 和 0.135 7，而 $f^{56}\text{Fe}$ 显著升高至 0.845 0、0.816 5、0.795 1 和 0.806 7。随后的反应过程中 $f^{57}\text{Fe}$ 和 $f^{56}\text{Fe}$ 的变化相对趋向平稳；在反应 30 d 时，Lep、Lep-HA-0.3、Lep-HA-0.6 和 Lep-HA-1.2 处理组中 $f^{57}\text{Fe}$ 分别是 0.059 6、0.067、0.073 4、0.074 1，而 $f^{56}\text{Fe}$ 分别为 0.881 2、0.873 2、0.867 8、0.866 7。由同位素分馏性质可知，若反应过程中， $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和 Lep-HA 仅仅发生吸附络合作用，溶液中 Fe 同位素比例组成不发生改变。然而，上述结果说明 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和 Lep-HA 发生反应，游离态 Fe(II) 与 Lep-HA 复合物中的 $\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$ 发生铁原子交换过程，吸附在复合物上的 $^{57}\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 释放一个电子给复合物结构态当中的 $^{56}\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$ ， $^{56}\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$ 固体中还原释放出

来，从而引起溶液中 $f^{56}\text{Fe}$ 比例升高 (Hansel et al., 2005; Liu et al., 2019; Thomasarrigo et al., 2018)。

为进一步确定 $^{57}\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 发生原子交换进入到 $^{56}\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$ 中，本研究同时测定了固体中 Fe 同位素组成比例 (图 3)。反应前残渣态中 $f^{57}\text{Fe}$ 为 0.021 8，在反应 6 h 后，Lep、Lep-HA-0.3、Lep-HA-0.6 和 Lep-HA-1.2 处理组中 $f^{57}\text{Fe}$ 迅速上升，分别可达 0.059 89、0.059 14、0.059 06 和 0.059 33。随着反应时间的进行，残渣态中 Fe 同位素组成比例趋向平缓。结合游离态和残渣态中 $f^{56}\text{Fe}$ 和 $f^{57}\text{Fe}$ 的含量变化可知， $^{57}\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 吸附在铁氧化物表面，并将电子传递到铁氧化物固体，自身被氧化成 $^{57}\text{Fe(III)}$ ；同时结构态 $^{56}\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$ 接受电子，发生还原生成 $^{56}\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ ，即 $^{57}\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和 Lep-HA 复合物中的 $^{56}\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$ 发生铁原子交换过程 (刘承帅等, 2016)。

利用体系中 4 种 Fe 稳定同位素组成比例数据，计算可得反应体系中铁原子交换率 (图 4)。从图 4 中结果可以看出，在反应进行到 30 d 时 4 种处理组的铁原子交换率分别达到 91.82%、76.71%、69.69% 和 64.31%。相对于纯相 Lep 而言，胡敏酸的加入，显著抑制了 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和 Lep-HA 复合物的交互反应，且随着 C/Fe 比例越高，抑制效果越明显。Lehmann et al. (2008) 对有机质与铁氧化物之间吸附过程及其空间分布情况进行研究，发现有机质可吸附固定在矿物的微孔结构中，从而影响铁氧化物的二次成矿过程。其次，Chen et al. (2015) 对有机质影响水铁矿二次成矿过程研究也表明，溶解态有机质可通

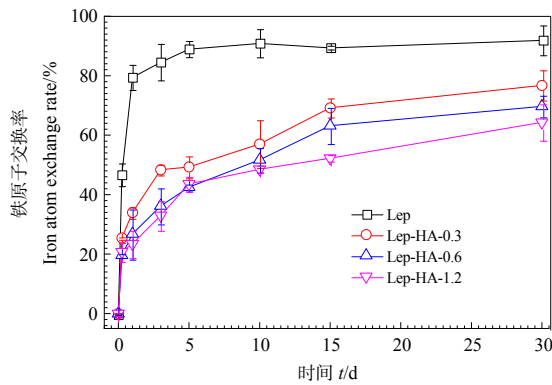


图 4 反应过程中不同处理组的铁原子交换率
Figure 4 Percent exchange of Fe in Lep or Lep-HA during reaction

过表面覆盖、堵塞颗粒间孔隙等作用,抑制 Fe(II)_{aq} 在水铁矿表面的吸附,从而降低 Fe(II)_{aq} 和水铁矿的交互作用的速率。由此可见,在本研究中,胡敏酸的加入可通过表面堵塞等方式,降低了 Fe(II)_{aq} 在纤铁矿表面的吸附(图 1),从而降低了 Fe(II)_{aq} 和 Lep-HA 之间的铁原子交换速率。

2.3 矿物结构和形貌分析

对反应前后的矿物结构进行分析,其 XRD 图谱如图 5 所示。由图可知,本研究所合成的(反应前)矿物均为纤铁矿,其在衍射仪扫描二倍角(2θ)值为 16.28°、31.46°、42.34°、44.46°、50.74°、54.95°、57.76°、62°和 71.52°处有相应衍射峰,与纤铁矿的标准卡相同。同时,随着 C/Fe 的升高衍射峰的强度会逐渐降低,表明胡敏酸的存在会影响纤铁矿的结

晶度及晶体结构。利用全谱分析软件 Total Pattern Solution (Topas) 软件进行分析拟合,定量分析反应前后晶胞参数(a, b 和 c)的变化(表 1),结果显示,胡敏酸的添加显著降低了纤铁矿的晶胞参数,且随着复合物中 C/Fe 比的升高,晶胞的粒径逐渐降低。

表 1 反应前后 Lep 和 Lep-HA 复合物结构 XRD 晶胞参数变化

Table 1 The cell parameters of Lep and Lep-HA calculated from their X-ray diffraction (XRD) patterns

处理 Treatment	晶胞参数 a Cell parameter a		晶胞参数 b Cell parameter b		晶胞参数 c Cell parameter c	
	0 d	30 d	0 d	30 d	0 d	30 d
	Lep	3.868 4	—	12.550 3	—	3.066 1
Lep-HA-0.3	3.851 5	3.866 3	12.536 5	12.534 7	3.056	3.065 7
Lep-HA-0.6	3.847 2	3.866 7	12.528 4	12.536 4	3.053 8	3.064
Lep-HA-1.2	3.821 1	3.858 8	12.496 4	12.528 3	3.038 9	3.057 1

图 5 显示,在 Lep 处理中,纤铁矿在 Fe(II)_{aq} 作用下,逐渐向针铁矿发生转变;反应 15 d 时,在二倍角值为 20.91°、24.92°、38.98°、40.68°、46.95°、48.47°、69.83°处逐渐出现了针铁矿的特征衍射峰,且在 30 d 时,全部呈现针铁矿的相应衍射峰。这说明纤铁矿在 Fe(II)_{aq} 作用下,可发生晶相重组,生成针铁矿。而在 Lep-HA 复合物中,矿物主要仍以纤铁矿为主,无针铁矿产生,且随着反应的进行,纤铁矿对应特征衍射峰强度逐渐增加、峰形呈现逐渐完整。同时,根据 XRD 图谱计算其晶胞参数(表 1)可知,反应 30 d 后,在 Lep-HA 复合物的晶胞参数均有不同程度的增加,表明其在 Fe(II)_{aq} 作用下

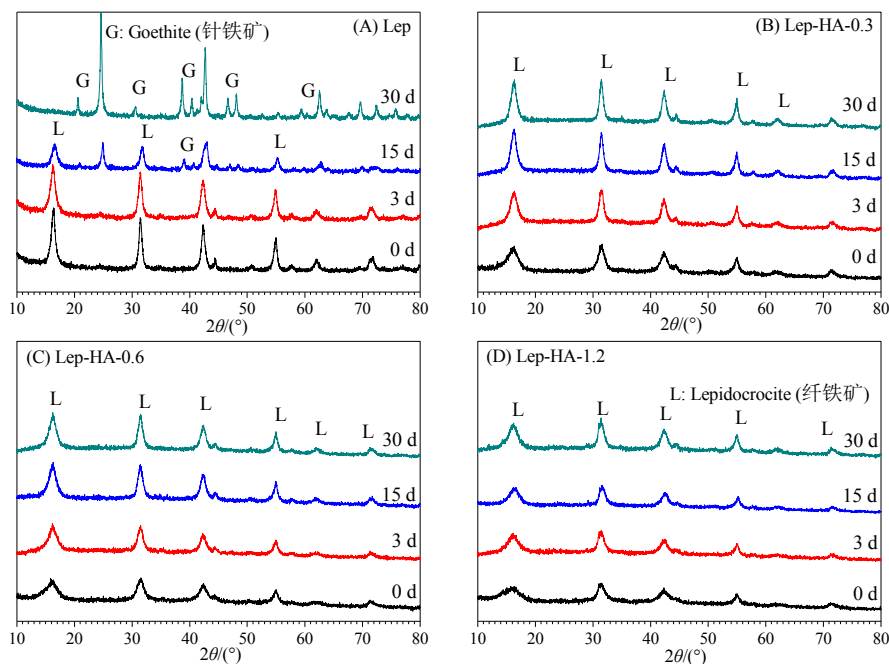


图 5 反应过程中矿物结构分析 XRD 图谱

Figure 5 XRD patterns of the transformed Lep or Lep-HA compounds during the reaction

转化成结晶度更好、晶粒尺寸更大的纤铁矿。Yan et al. (2016) 对不同 Fe(II) 浓度作用下纤铁矿老化过程中矿物的晶相转变进行研究, 在 Fe(II) 低于 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 纤铁矿可转化为纤铁矿和针铁矿; 而当 Fe(II) 高于 $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 纤铁矿可转化成磁铁矿。由此可见, 在 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 初始浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 作用下, Lep 和 Lep-HA 的复合物可发生晶相重组, 分别生成纤铁矿和针铁矿。

以 Lep 和 Lep-HA-0.6 复合物的处理为例, 对反应前后的矿物的形貌进行分析, 其 SEM 图谱如图 6 所示。由图可知, 原始合成的矿物中, 纯相纤铁矿是表面光滑、细小薄片 (图 6A), 而胡敏酸的加入, 分散了纤铁矿, 并吸附于铁氧化物表面, 从而引起 Lep-HA 复合物形貌较大的变化 (图 6B)。在反应 30 d 后, 纤铁矿 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 作用下转化成针铁矿, 由表面光滑、细小薄片状的小片纤铁矿几乎全部转变为针状、粒径大小不一的针铁矿 (图 6C); 而 Lep-HA 复合物转化产物仍以纤铁矿为主 (图 6D)。

2.4 胡敏酸官能团的变化

为了解反应过程中胡敏酸的稳定性及其对 Lep-HA 复合物结构转变的影响, 对反应前后 Lep-HA-0.6 复合物样品进行 XPS 分析 (图 7)。在原始 Lep-HA 复合物中, C 1s 在结合能为 284.8 eV 和 287.6 eV 出现两个典型的峰位, 分别归属于脂肪碳的 C-C 键基团 (Singh et al., 2014) 和 O-C=O 基团 (Platzman et al., 2008) (图 7A)。随着反应的进行, 胡敏酸结构发生了改变, XPS 结果显示 Lep-HA 复合物仍存在 C-C 和 O-C=O 基团, 但 C-C 基团含量从 86.17% 降低到 69.86%, 而 O-C=O 基团从 13.86% 增加到 16.13%。这可能是由于胡敏酸发生了氧化反

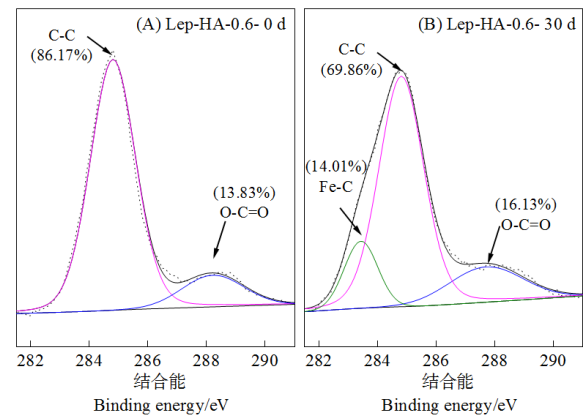


图 7 Lep-HA 复合物反应前后 C 1s 的 XPS 光谱
Figure 7 XPS spectra of C 1s for Lep-HA compounds before and after reaction 30 days

应 (Platzman et al., 2008)。Unnikrishna et al. (2002) 利用 XPS 分析 Mo-C 等金属配体时发现, 其结合能在 283.4 eV 位置出现了金属和碳结合物的高斯峰位。本研究在同样位置出现了高斯峰位, 且在本研究中仅存在 Fe 金属离子, 因此推断在本反应过程中可能出现了 Fe-C 基团 (图 7B)。由此可见, 胡敏酸可通过与 Fe(II) 形成配体, 参与或影响了 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和 Lep-HA 复合物相互作用过程。

2.5 反应机制讨论

铁氧化物和有机质是土壤中的两个主要成分, 常结合而成的无机有机复合体界面, 是能量转化和物质循环的重要活性单元介质, 研究 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 与和铁氧化物-有机质复合物的相互作用具有更重要的土壤学意义 (Hu et al., 2018)。研究表明, 有机质的存在, 显著影响了 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 与弱晶型铁氧化物水铁矿的交互作用 (Jones et al., 2009; Chen et al.,

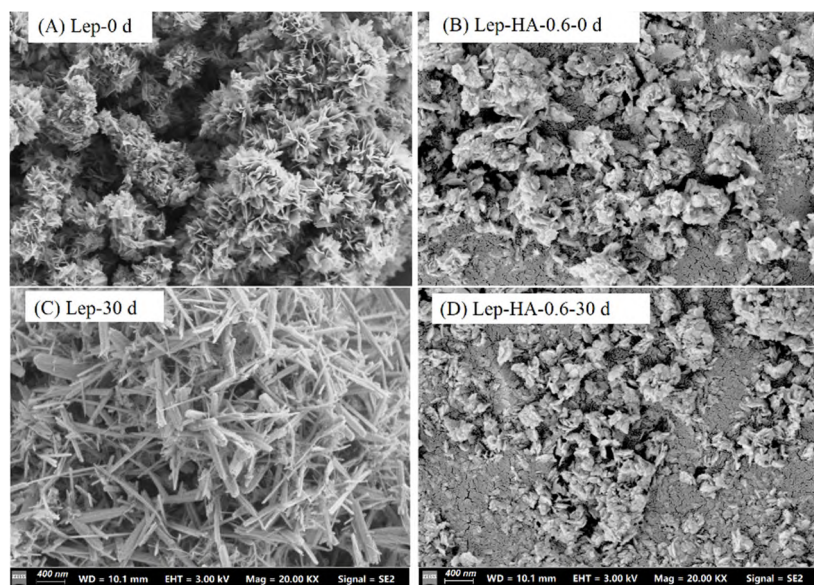


图 6 反应前后矿物形貌 SEM 分析

Figure 6 The SEM images of Lep and Lep-HA samples before and after reaction

2015; Zhou et al., 2018)。在有机质浓度较低时,水铁矿可在 Fe(II)_{aq} 作用下转化成纤铁矿、针铁矿等,而有机质的存在抑制了水铁矿向针铁矿转化;在高浓度有机质作用下,则显著抑制了水铁矿的转化,其原因主要在于有机质占据铁氧化物矿物表面活性位点,或跟 Fe(II)_{aq} 产生络合作用,阻碍了 Fe(II) 和铁氧化物的接触,抑制 Fe(II)_{aq} 和水铁矿之间的电子传递过程,从而改变铁氧化物的转化途径。体系中的 C/Fe 比例是其中的关键影响因素。

本研究通过对 Fe(II)_{aq} 和纤铁矿-胡敏酸复合物的相互作用过程研究发现,随着胡敏酸的加入,Fe(II)_{aq} 与纤铁矿相互作用过程中铁原子交换速率,铁氧化物二次成矿的产物类型、结构和形貌等均发生改变(图 4—6)。在无胡敏酸存在时,体系中的 Fe(II)_{aq} 在纤铁矿表面发生充分的吸附,并与纤铁矿中 Fe(III)_{oxide} 发生铁原子交换,Fe(II)_{aq} 被氧化成二次矿物中的 Fe(III)_{oxide},而且纤铁矿中的 Fe(III)_{oxide} 被还原成 Fe(II),释放到溶液中;在该过程中,纤铁矿也被转化成针铁矿(图 5—6)。而 Fe(II)_{aq} 在纤铁矿-胡敏酸复合物反应过程中,与弱晶型水铁矿相类似,胡敏酸的加入减少了游离态亚铁在纤铁矿表面的吸附(图 1);其次,Fe(II)_{aq} 可与含有羧基及羧基酚醛的胡敏酸先结合形成 Fe(II)-HA 配体(图 7),因而阻碍 Fe(II) 与纤铁矿的直接接触,从而抑制了 Fe(II)_{aq} 和纤铁矿之间电子传递和晶相转变过程。在反应过程中,胡敏酸的结构也容易发生变化,从而影响胡敏酸或 Lep-HA 复合物的稳定性。

此外,近年来相关研究也表明,Fe(II)_{aq} 在水铁矿表面吸附,发生电子传递后,容易在铁氧化物表面生成的不稳定 Fe(III),其含量及团聚成核过程是二次矿物生成的关键影响因素(Sheng et al., 2020a; Sheng et al., 2020b)。在无有机质存在的情况下,不稳定 Fe(III) 不断积累进一步成核,生成新的矿物;而在有机质存在的情况中,不稳定的 Fe(III) 容易与有机质中的羟基和羧基等官能团相结合,生成 Fe-C 配体,抑制了不稳定 Fe(III) 的正常团聚成核过程,以及二次矿物的生成。

3 结论

通过系统研究厌氧条件下 Fe(II)_{aq} 与 Lep-HA 复合物的相互作用,发现 Fe(II)_{aq} 与 Lep-HA 复合物中的 Fe(III)_{oxide} 可发生铁原子交换和晶相转变的过程;胡敏酸的存在,抑制了 Fe(II)_{aq} 与纤铁矿的 Fe(III)_{oxide} 之间的原子交换速率以及矿物晶相转变的途径,且抑制效果与 C/Fe 比例 (<1.2 时)成正比。同时,胡敏酸的存在也改变了矿物二次成矿的产物,在纯相纤铁矿中,纤铁矿可转化成纤铁矿和

针铁矿;而在胡敏酸影响下,纤铁矿仅能重组转化为纤铁矿。共存的胡敏酸可通过表面覆盖、堵塞颗粒间孔隙或者与 Fe(II) 形成有机配体,减少 Fe(II)_{aq} 在矿物表面的吸附,抑制 Fe(II)_{aq} 与 Lep-HA 复合物的交互反应,从而影响铁氧化物和有机质的结构组成。

参考文献:

- BORCH T, KRETZSCHMAR R, KAPPLER A, et al., 2010. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(1): 15-23.
- BURTON E D, HOCKMANN K, KARIMIAN N, et al., 2019. Antimony mobility in reducing environments: The effect of microbial iron (III)-reduction and associated secondary mineralization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245: 278-289.
- CHEN C M, KUKKADAPU R, SPARKS D L, 2015. Influence of coprecipitated organic matter on Fe²⁺(aq)-catalyzed transformation of ferrihydrite: Implications for carbon dynamics [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(18): 10927-10936.
- CORNELL R M, SCHWERTMANN U, 1996. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses [M]. New York: VCH: 2-6.
- GU B H, SCHMITT J, CHEN Z H, et al., 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models [J]. *Environmental Science & Technology*, 28(1): 38-46.
- HANSEL C M, BENNER S G, FENDORF S, 2005. Competing Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(18): 7147-7153.
- HU S W, LU Y, PENG L F, et al., 2018. Coupled kinetics of ferrihydrite transformation and As(V) sequestration under the effect of humic acids: A mechanistic and quantitative study [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(20): 11632-11641.
- HUANG P M, 2004. Soil mineral-organic matter-microorganism interactions: fundamentals and impacts [J]. *Advances in Agronomy*, 82: 393-472.
- JONES A M, COLLINS R N, ROSE J, et al., 2009. The effect of silica and natural organic matter on the Fe (II)-catalysed transformation and reactivity of Fe (III) minerals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(15): 4409-4422.
- KAISER K, GUGGENBERGER G, HAUMAIER L, et al., 1997. Dissolved organic matter sorption on sub soils and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy [J]. *European Journal of Soil Science*, 48(2): 301-310.
- KATZ J E, ZHANG X, ATTENKOFER K, et al., 2012. Electron small polarons and their mobility in iron (oxyhydr) oxide nanoparticles [J]. *Science*, 337: 1200-1203.
- LALONDE K, MUCCIA, OUELLETA, et al., 2012. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron [J]. *Nature*, 483(7388): 198-200.
- LEHMANN J, SOLOMON D, KINYANGI J, et al., 2008. Spatial complexity of soil organic matter forms at nanometre scales [J]. *Nature Geoscience*, 1(4): 238-242.
- LIU C S, CHEN M J, LI F B, et al., 2019. Stabilization of Cd²⁺/Cr³⁺ During Aqueous Fe(II)-Induced Recrystallization of Al-Substituted Goethite [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 83(2): 483-491.
- PLATZMAN I, BRENER R, HAICK H, et al., 2008. Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(4): 1101-1108.
- SHENG A X, LI X X, ARAI Y, et al., 2020a. Citrate controls Fe (II)-catalyzed transformation of ferrihydrite by complexation of the labile Fe (III) intermediate [J]. *Environmental Science & Technology*, 54(12): 7309-7319.
- SHENG A X, LIU J, LI X X, et al., 2020b. Labile Fe (III) from sorbed Fe (II) oxidation is the key intermediate in Fe (II)-catalyzed ferrihydrite transformation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 272: 105-120.
- SINGH B, FANG Y Y, COWIE B C C, et al., 2014. NEXAFS and XPS characterisation of carbon functional groups of fresh and aged biochars [J]. *Organic Geochemistry*, 77: 1-10.
- THOMASARRIGO L K, BYRNE J M, KAPPLER A, et al., 2018. Impact of

- organic matter on iron (II)-catalyzed mineral transformations in ferrihydrite-organic matter coprecipitates [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(21): 12316-12326.
- THOMASARRIGO L K, MIKUTTA C, BYRNE J, et al., 2017. Iron(II)-catalyzed iron atom exchange and mineralogical changes in iron-rich organic freshwater flocs: An iron isotope tracer study [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(12): 6897-6907.
- UNNIKRISHNAN R, JAIN M C, HARINARAYAN A K, et al., 2002. Additive-additive interaction: An XPS study of the effect of ZDDP on the AW/EP characteristics of molybdenum based additives [J]. *Wear*, 252(3-4): 240-249.
- WU B, AMELUNG W, XING Y, et al., 2018. Iron cycling and isotope fractionation in terrestrial ecosystems [J]. *Earth-Science Reviews*, 190: 323-352.
- YAN W J, ZHOU J M, LIU H, et al., 2016. Formation of goethite and magnetite rust via reaction with Fe (II) [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 163(6): C289.
- YEN F S, CHEN W C, YANG J M, et al., 2002. Crystallite size variations of nanosized Fe₂O₃ powders during γ - to α -phase transformation [J]. *Nano Letters*, 2(3): 245-252.
- ZHOU Z, LATTI D E, NOOR N, et al., 2018. Fe (II)-Catalyzed transformation of organic matter-ferrihydrite coprecipitates: a closer look using Fe isotopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(19): 11142-11150.
- 胡世文, 刘同旭, 李芳柏, 等, 2022. 土壤铁矿物的生物-非生物转化过程及其界面重金属反应机制的研究进展[J]. *土壤学报*, 59(1): 54-65.
- HU S W, LIU T X, LI F B, et al., 2022. The abiotic and biotic transformation processes of soil iron-bearing minerals and its interfacial reaction mechanisms of heavy metals: A review [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 59(1): 54-65.
- 刘承帅, 韦志琦, 李芳柏, 等, 2016. 游离态 Fe(II)_{aq} 驱动赤铁矿晶相重组的 Fe 原子交换机制: 稳定 Fe 同位素示踪研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 46(11): 1542-1553.
- LIU C S, WEI Z Q, LI F B, et al., 2016. The Fe atom exchange mechanism in Fe(II)-induced recrystallization of hematite: Stable Fe isotope tracing study [J]. *Scientia Sinica Terrae*, 46(11): 1542-1553.
- 王磊, 应蓉蓉, 石佳奇, 等, 2017. 土壤矿物对有机质的吸附与固定机制研究进展[J]. *土壤学报*, 54(4): 805-818.
- WANG L, YING R R, SHI J Q, et al., 2017. Advancement in study on adsorption of organic matter on soil minerals and its mechanism [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 54(4): 805-818.
- 王锐, 朱朝菊, 向文军, 等, 2017. 针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性[J]. *环境科学*, 38(11): 4860-4867.
- WANG R, ZHU C J, XIANG W J, et al., 2017. Interactions between Goethite and Humic Acid and the Stability of Goethite-Humic Acid Complex [J]. *Environmental Science*, 38(11): 4860-4867.
- 尹雪斐, 杨蕊嘉, 刘玉玲, 等, 2021. Cd(II)与 As(V)在土壤铁氧化物和细菌表面上的共吸附研究[J]. *生态环境学报*, 30(3): 614-620.
- YIN X F, YANG R J, LIU Y L, et al., 2021. Co-adsorption of Cd(II) and As(V) on soil iron oxide and bacterial surface [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 30(3): 614-620.

The Study of the Interaction of Aqueous Fe(II) and Lepidocrocite-humic Acid Compounds and the Phase Transformation

WANG Yujie¹, LEI Qinkai^{1*}, BU Hongling², TONG Hui², DONG Leheng², CHEN Manjia^{2**}, LIU Chengshuai^{2,3}

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China;

2. National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China/

Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management/

Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, P. R. China;

3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, P. R. China

Abstract: The interaction between aqueous Fe(II) (Fe(II)_{aq}) and iron oxide is an important part of the iron cycle, which plays an important role in the geochemical processes of various elements. The geochemical mechanism of Fe(II) and iron oxides interaction has been well studied. However, the mechanism of the interaction between Fe(II)_{aq} and iron oxide-humic matter compounds is rarely studied. In the soil environment, iron oxide and organic matter often coexist and cooperate as iron oxide-organic matter compounds with a complex composition and highly reactive activities. In this study, lepidocrocite-humic acid compounds (Lep-HA) were prepared, and the interaction between Fe(II)_{aq} and Lep-HA was investigated in the lab under the anaerobic condition by means of iron stable isotope labeling, such as the XRD, SEM and XPS analysis methods. The results showed that electron transfers can occur between Fe(II)_{aq} and Lep-HA with rates of 64.31%–91.82%. The electron transfer rate was affected by the C/Fe ratio in Lep-HA, and the higher the C/Fe ratio the lower the iron atom exchange rate. Analyses showed that the presence of humic acids in Lep-HA compounds could decrease the adsorption of Fe(II) on the surface of lepidocrocite, and further inhibited the electron transfer rate. XRD and SEM results showed that the presence of humic acids in Lep-HA compounds also inhibited the phase transformation of lepidocrocite. After 30 days of reaction, lepidocrocite could be transformed into goethite by the Fe(II)_{aq}. However, the Lep-HA compounds with different C/Fe ratios were recrystallized into lepidocrocite with stronger crystallinity and larger cell sizes. Fe-C bond was found by the XPS analysis. The content of C-C groups in Lep-HA compounds decreased from 86.17% to 69.86%, while the O-C=O group increased from 13.86% to 16.13% after 30 days of reaction. This study would provide a theoretical support for interpreting the geochemical mechanism of the interaction between Fe(II) and iron oxide-OM compounds, and provide a theoretical basis for understanding the geochemical behavior of Fe and C in soil.

Keywords: ferrous; organic matter; lepidocrocite-humic acid compounds; phase transformation; iron atom exchange; iron cycle