

· 专题 1: 矿物结构与矿物表面过程 ·

Fe(II)作用下 Cr 取代针铁矿晶相重组耦合 Cr 释放/吸附/重固定机制研究

华建^{1,2,3}, 陈曼佳², 刘承帅^{1*}, 李芳柏², 龙键³

1. 中国科学院 地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验, 贵阳 550009;

2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650;

3. 贵州师范大学 地理与生物科学学院, 贵阳 550001

铁是土壤中最重要氧化还原活性元素, 且铁(氢)氧化物是土壤中重要的活性矿物(Liu C S *et al.*, 2016), 直接影响土壤元素的氧化还原过程, 厌氧条件下游离态亚铁($\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$)与铁(氢)氧化物中结构态 Fe(III) ($\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$) 会发生电子转移与原子交换(Reddy *et al.*, 2015), 这一过程已经被证实是土壤铁循环的重要组成部分之一(刘承帅等, 2016)。因此, 研究 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$ 之间的原子交换与物相重组过程对土壤物质循环, 尤其是重金属的环境行为有重要的环境意义(Friedrich *et al.*, 2012a)。本研究以不同 Cr 比例(0%~32%)取代针铁矿为研究对象, 利用稳定 ^{57}Fe 同位素示踪、X 射线衍射(XRD) 和扫描电子显微镜(SEM) 等技术手段研究 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 催化针铁矿电子转移和物相重组过程中, 重金属 Cr 释放、固定等环境行为。

SEM 结果表明, 无 Cr 取代针铁矿呈现相同宽度不同长度的针状外貌, 而有 Cr 取代的针铁矿, 其晶型为相对不完整的针状外貌, 并且随着 Cr 取代比例的增加, 其合成矿物的晶型破裂程度在逐渐升高。 ^{57}Fe 稳定同位素示踪研究结果表明, $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 和不同 Cr 比例取代针铁矿所有反应中, 溶液中 ^{57}Fe 丰度

($f^{57}\text{Fe}$) 随着反应进行逐渐下降, ^{56}Fe 丰度($f^{56}\text{Fe}$) 和 ^{54}Fe 丰度($f^{54}\text{Fe}$) 比例在不断上升, 表明 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 与针铁矿中的结构态 Fe(III) 能发生明显的 Fe 原子交换, 即 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 进入到针铁矿结构形成结构态 Fe(III), 而针铁矿中原来的部分结构态 Fe(III) 被还原释放, 进入到溶液体系形成 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 。针铁矿中 Cr 取代比例越高, $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$ 原子交换速率越低。在 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$ 原子交换过程中, 针铁矿中结构取代的 Cr 首先被快速释放, 并吸附在矿物表面, 同时一部分被快速释放到溶液中, 随后溶液中 Cr 又逐渐减少, 在反应进行一段时间后, 溶解态和吸附态中的 Cr 再次被固定到矿物中。

以上研究结果表明, 土壤中游离态 Fe(II) 作用下, Cr 结构取代的针铁矿可发生晶相重组, $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 与 $\text{Fe(III)}_{\text{oxide}}$ 发生原子交换, 随着针铁矿的结构重组, 其中的取代 Cr, 部分被释放为游离态 Cr(III); 随着 $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 与针铁矿的进一步反应, 释放的 Cr(III) 重新发生吸附, 部分吸附态 Cr(III) 进一步被固定到针铁矿晶相重组后的矿物相中。本研究结果可为进一步认识土壤氧化铁矿物作用下 Cr 的环境地球化学行为提供理论依据。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673135, 41671240, U1612442)

第一作者简介: 华健(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 土壤重金属污染控制. E-mail: huajianyh1211@163.com.

* 通讯作者简介: 刘承帅(1978-), 男, 研究员, 博士生导师. E-mail: liuchengshuai@vip.gyig.ac.cn.