

文章编号: 1000-4734(2018)05-0571-08

亚铁驱动针铁矿晶相重组耦合砷氧化机制

刘亚楠^{1,2,3#}, 陈曼佳^{2#}, 童辉^{1,2}, 李芳柏², 刘承帅^{1,2*}, 华健²,
龙胜桥^{1,3}, 高庭^{1,3}, 刘宇晖^{1,3}, 夏亚飞^{1,3}

(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室, 贵州 贵阳 550081;

2. 广东省生态环境技术研究所 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广东 广州 510650;

3. 中国科学院大学 北京 100049)

摘 要: 砷是土壤中重要的(类)重金属污染物,其毒性主要取决于在环境中的形态及氧化还原状态。游离态 Fe(II) (Fe(II)_{aq}) 驱动铁(氢)氧化物晶相重组过程是土壤铁循环的重要组成,对土壤中重金属的吸附、固定、钝化等环境行为有重要影响。本研究采用⁵⁷Fe 稳定同位素示踪方法研究厌氧条件下 Fe(II)_{aq} 驱动针铁矿晶相重组过程中砷的氧化还原及形态变化过程。结果显示,在只有针铁矿存在的对照处理中,针铁矿本身对 As(III) 没有氧化作用,但 83% 的 As(III) 被吸附到针铁矿表面。在 Fe(II)_{aq} 和针铁矿共存体系中,Fe(II)_{aq} 可与针铁矿中结构态 Fe(III) 发生铁原子交换,As(III) 的存在降低了铁原子交换速率。同时,在 Fe(II)_{aq} 驱动针铁矿晶相转化过程中,77% 的 As(III) 被氧化成 As(V),As 活性降低。另外,部分吸附在针铁矿表面的 As(III) 和氧化转化后的 As(V) 通过针铁矿的晶格单元包裹或取代 Fe 结构位的形式被针铁矿结构化固定,从而进一步降低了 As 的活性。

关键词: 铁(氢)氧化物; 重金属; 铁原子交换; 稳定同位素示踪; 晶相重组

中图分类号: X53; X131.3 文献标识码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.38.227

作者简介: 刘亚楠,女,1993 年生,硕士研究生,环境地球化学研究。E-mail: 976899861@qq.com; 陈曼佳,女,1985 年生,副研究员,土壤环境学研究。E-mail: mjchen@soil.gd.cn

Oxidation mechanism of Fe(II)_{aq}-induced crystalline phase reconstruction of goethite coupling with As(III)

LIU Ya-nan^{1,2,3#}, CHEN Man-jia^{2#}, TONG Hui^{1,2}, LI Fang-bai², LIU Cheng-shuai^{1,2*},
HUA Jian², LONG Sheng-qiao^{1,3}, GAO Ting^{1,3}, LIU Yu-hui^{1,3}, XIA Ya-fei^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, Guangdong Institute of Eco-Environmental Science & Technology, Guangzhou 510650, China; 3. The University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Arsenic is an important heavy metal pollutant in the soil. Its toxicity is mainly controlled by its morphology and redox state in the environment. Aqueous Fe(II)_{aq}-induced crystalline phase reconstruction of iron (hydroxides) oxides is an important part of the iron cycling in the soil. This significantly affected environmental behaviors, such as the adsorption, stabilization, and passivation, of heavy metals in the soil. In this study, the redox and morphology variation of arsenic in the process of Fe(II)_{aq}-induced crystalline phase reconstruction of goethite, which was coupled with As(III), under the anaerobic condition has been investigated by using ⁵⁷Fe iron stable isotope tracing

收稿日期: 2018-04-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 41673135; 41671240); 广东省科技计划项目(编号: 2016B020242006; 2016A030313780; 2016TX03Z086); 广东省科学院科技项目(编号: 2017GDASCX-0406; 2017GDASCX-0106); 广州市科技计划项目(编号: 201704020200; 201710010128)

*通讯作者, E-mail: liuchengshuai@vip.gyg.ac.cn

method. Results show that As(III) was not oxidized by the goethite though more than 83% of As(III) was adsorbed on the surface of goethite which was only existed for the comparison treatment of the system. In the Fe(II)_{aq} and goethite coexisted system, the Fe(II)_{aq} could exchange atoms of the Fe(III) which is the structural state of goethite. The existence of As(III) in the system reduced the iron atom exchanging velocity. Meanwhile, in the process of Fe(II)_{aq}-induced crystalline phase reconstruction of goethite, 77% As(III) was oxidized to As(V) and the As activity was decreased. Furthermore, small part of As(III), which was adsorbed on the surface of goethite, and the As(V) transformed from the oxidation of As(III) were fixed into the structure of goethite in forms of inclusions in lattice unit or substituting the structural position of Fe. This will further reduce the activity of As.

Keywords: iron (hydroxide) oxide; heavy metal; iron atom exchange; stable isotope tracing method; crystalline phase reconstruction

砷(As)是自然界中广泛分布的一种类金属,在自然环境中以0价、-3价(如AsH₃)、+3价(As(III),如As₂O₃)和+5价(As(V),如Na₃AsO₄)存在,但在土壤环境中往往以As(III)和As(V)2种价态为主,且As(III)的毒性远远大于As(V)的毒性^[1]。自然环境中As的来源主要有2个途径:1个是含砷母岩自然风化、火山爆发等自然途径;1个是人类的工农业活动,对砷矿的大量开发、以及含砷各种化学产品、农药和化肥的广泛使用^[2]。其中,人为活动是土壤砷污染主要来源,已严重危害农产品安全,且其生物毒性通过食物链传递进一步影响人体健康^[1]。砷一旦进入土壤中大部分就会被土壤胶体吸附(约占总砷的90%以上),很难迁移至其他介质中^[3]。因此研究土壤中砷的氧化还原状态、吸附固定等行为,对于缓解砷污染,改善土壤环境具有重要的研究意义。

铁(氢)氧化物是土壤中常见矿物,其含量高、种类众多,主要包括水铁矿、纤铁矿、针铁矿、磁铁矿、赤铁矿等^[4]。铁(氢)氧化物具有巨大的比表面积、大量的表面电荷,使其具有很强的反应活性,是土壤中重要的吸附剂、氧化/还原剂和催化剂,直接影响土壤中重金属的行为与归趋^[4-7]。林志灵等^[8]研究表明,水铁矿和针铁矿等铁(氢)氧化物对砷有一定的吸附容量,可将其较稳定地络合到铁(氢)氧化物晶格层间,从而降低了砷超标土壤中有效砷的含量。Sun等学者^[9]发现厌氧条件下游离态Fe(II)(Fe(II)_{aq})氧化生成的铁(氢)氧化物能够强烈吸附亚砷酸根As(III),亚砷酸根As(III)被氧化成砷酸根As(V),并进一步被固定到新生成的铁(氢)氧化物晶格中。

近年来研究发现,在厌氧环境中,Fe(II)_{aq}与铁(氢)氧化物共存时,Fe(II)_{aq}吸附在铁(氢)氧

化物表面,形成了电位梯度,铁(氢)氧化物作为半导体介导了电子传递,将Fe(II)_{aq}的电子传递到铁(氢)氧化物的另一表面,并与铁(氢)氧化物中结构态Fe(III)(Fe(III)_{oxide})发生电子转移,铁(氢)氧化物发生还原溶解,最后导致晶相重组^[10-12]。在这过程中,Fe(II)_{aq}被氧化成Fe(III)进入晶格中作为新晶相的组成,得到电子的Fe(III)_{oxide}被还原成Fe(II),从铁(氢)氧化物释放,形成Fe(II)_{aq}^[10-12]。已有研究表明,Fe(II)_{aq}与Fe(III)_{oxide}之间作用过程作为铁循环重要组成部分,其电子传递及晶相重组过程对共存重金属的环境行为产生重要影响^[13-14]。例如,铁(氢)氧化物晶体结构中取代的重金属可随着铁(氢)氧化物晶相重组过程被释放,形成游离态重金属^[13]。同时,游离态重金属离子(如Cu、Co、Mn等)在Fe(II)_{aq}驱动铁(氢)氧化物晶相重组过程中,可通过化学键形式吸附固定或者是重金属取代新生成铁(氢)氧化物结构中的部分Fe(III)位,被稳定/固定在新生成的矿物结构中,从而降低其移动性和可利用性^[14-16]。

如上所述,Fe(II)_{aq}或者固相铁(氢)氧化物自身都能通过吸附络合等方式影响As的环境行为。同时,当Fe(II)_{aq}和铁(氢)氧化物共存时,Fe(II)_{aq}驱动铁(氢)氧化物晶相重组,这一过程也可影响重金属的归趋。然而,关于Fe(II)_{aq}驱动铁(氢)氧化物晶相重组过程对As的氧化还原、形态变化等环境行为的研究相对较少。因此,本研究以土壤中最常见的氧化铁矿物针铁矿为研究对象,以Fe(II)_{aq}驱动针铁矿晶相重组为主要过程,利用Fe同位素示踪和X射线衍射(XRD)等研究方法及手段,系统研究该过程中土壤污染重金属As(III)的环境行为,为开展重金属As污染土壤修复技术提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验中所用针铁矿(30%~63%Fe)、As(III) ($\rho(\text{As(III)})$) 为 1000 mg/L)、As(V) ($\rho(\text{As(V)})$) 为 1000 mg/L) 和生物缓冲剂 4-(2-羟乙基)哌嗪-1-乙磺酸(HEPEs, $\geq 99.5\%$) 均产自 Sigma 公司。 ^{57}Fe 标记的 Fe(II) 溶液(简称 ^{57}Fe (II) 溶液) 是通过以下步骤制得, 首先将所需溶液 4 mol/L 的 HCl 和超纯水经高纯度 N_2 (99.99%) 曝气 2 h, 再跟 $^{57}\text{Fe}(0)$ 粉末(购自 isoflex, $>95.0\%$) 一起转移至厌氧箱内平衡 24 h, 之后在厌氧箱中称取一定重量的 $^{57}\text{Fe}(0)$ 粉末, 并通过加热搅拌方式 $^{57}\text{Fe}(0)$ 粉末溶解于 4 mol/L 的 HCl 中, 最后用超纯水稀释至浓度为 100 mmol/L。其他所有化学药品和试剂均为分析纯, 产自广州化学试剂厂。

1.2 Fe(II) aq 驱动针铁矿晶相重组耦合砷转化实验

除特别说明外, 本实验所有操作步骤均在厌氧手套箱内进行(Type C, Coy, 美国), 厌氧箱中氧气浓度保持在 1×10^{-6} 以下。本实验所用到的所有溶液均经高纯度 N_2 (99.99%) 曝气 2 h, 再转移至厌氧箱内平衡 24 h 后使用。

反应在 15 mL 离心管中进行, 共设 8 个取样时间点(0 d、0.3 d、1 d、2 d、5 d、10 d、20 d 和 30 d), 每个时间点设置 3 个平行的离心管反应器。实验共设置以下 3 个处理: ① As(III) + 针铁矿; ② Fe(II)_{aq} + 针铁矿; ③ As(III) + Fe(II)_{aq} + 针铁矿。首先在每个反应器加入 9.9 mL 的针铁矿悬浮液, 然后再加入相应的 As(III) 和 Fe(II) 的储备液, 使针铁矿、As(III) 和 Fe(II)_{aq} 最终反应浓度分别为 3.6 g/L、1.2 mg/L 和 1.0 mmol/L, 最后用超纯水补足反应体积为 10 mL。反应溶液由 25 mmol/L 的 HEPEs 缓冲液控制反应 pH 值为 7.0 ± 0.03 。等所有反应试剂加入离心管后, 用特氟龙生料带在离心管口缠绕几圈, 盖紧盖子确保密封, 然后用锡箔纸包裹避光, 置于厌氧箱内的旋转振荡器上, 于室温下进行反应。

当反应进行到设定的时间点时, 于厌氧箱内取样, 每次取 3 个样品做平行处理分析。取样

步骤如下: 首先, 吸取充分混匀后的 5 mL 悬浊液于离心管中, 密封好后迅速移出厌氧箱, 在离心机中以 8000 r/min 的转速离心 15 min, 然后快速转移回厌氧箱。接着, 在厌氧箱中进行固液分离, 液体用枕头过滤器(0.22 μm) 过滤收集, 用于分析溶液态物质。固体部分首先采用 5 mL 初始浓度为 0.4 mol/L HCl 提取 10 min, 然后进行固液分离, 过滤后液体用以分析吸附态物质^[17-18]; 剩余的固体加入 5 mL 浓 HCl 充分反应直到所有的固体被溶解, 保存用以分析结构态物质含量。以上 3 种液体样品均进一步用于后续的 As(III)、As(V)、Fe(II)、总 Fe 浓度以及 Fe 稳定同位素组成分析。剩余的 5 mL 悬浊液进行过滤收集固体, 在厌氧箱内自然晾干后进行矿物结构表征。

1.3 实验分析方法

实验中的分析方法主要参考本研究组已发表的文章^[17-18]。溶液态、0.4 mol/L HCl 提取态、浓盐酸溶解态中的 Fe(II) 和总 Fe 浓度采用传统的邻菲罗啉比色法进行分析, 分析仪器为紫外可见分光光度计(TU-1800, 北京普析)。As(III) 和 As(V) 的浓度采用原子荧光光谱法测定(AFS-820, 北京吉天)。以上 3 种溶液中的铁稳定同位素组成(^{54}Fe 、 ^{56}Fe 、 ^{57}Fe 和 ^{58}Fe) 的测试根据已有相关文献报道方法改进^[19], 并采用电感耦合等离子质谱仪(PerkinElmer ICP-MS NX300) 的 KED 模式进行分析, 待测溶液经自动进样器(采用玻璃罩与外界隔离) 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。为避免同质元素 ^{16}O 、 ^{40}Ar 对 ^{56}Fe 的干扰, 碰撞池中气体采用了 7%的 H_2 + 93%的 He(纯度为 99.999%), 气流量为 20 PSI。为了让 Fe 同位素在脉冲计数模式下的质量检测器中保持有铁的信号, 避免在脉冲计数和模拟电压检测模式之间转换信号响应发生线性问题, 在样品分析前, 总铁浓度均采用纯化过的 0.1 mol/L HCl 稀释至浓度小于 0.5 $\mu\text{mol/L}$ 。同时, 为防止仪器检测参数发生改变, 使用 10×10^{-9} 的 ^{59}Co 标液对仪器进行监测, 若 $w(^{59}\text{Co})$ 测试误差低于 2%, 则测铁计数无需更正; 若误差大于 2%, 则调整相关系数, 直至误差低于 2%。固态物质的晶相组成采用 X 射线衍射仪(X'Pert Powder, 荷兰) 进行表征。

2 结果与讨论

2.1 Fe(II) 驱动针铁矿晶相重组及 As 的影响

为研究 Fe(II)_{aq} 与针铁矿中 Fe(III)_{oxide} 之间 Fe 原子交换及交换速率,以⁵⁷Fe 标记的 Fe(II)_{aq} 溶液与 Fe 稳定同位素自然丰度组成的针铁矿进行反应。反应体系中游离态⁵⁴Fe、⁵⁶Fe、⁵⁷Fe 和⁵⁸Fe 的变化过程如图 1 所示。由图 1a 可知,在没 As(III) 的处理中,反应进行前,体系 Fe(II)_{aq} 为⁵⁷Fe 标记的 Fe(II) 溶液,分析获得的 $f(^{57}\text{Fe})$ 为 0.9277,而 $f(^{54}\text{Fe})$ 、 $f(^{56}\text{Fe})$ 和 $f(^{58}\text{Fe})$ 分别只有 0.0017、0.0523 和 0.0182。随着反应进行,⁵⁷Fe 组成比例逐渐下降,而⁵⁶Fe 则逐渐上升,在反应进行到 30 d 时 $f(^{57}\text{Fe})$ 下降到 0.3148,而 $f(^{56}\text{Fe})$ 上升到 0.6378。而在同时添加 As(III) 的处理中(图 1b),在反应进行到 30 d 时 $f(^{57}\text{Fe})$ 下降到 0.4709,而 $f(^{56}\text{Fe})$ 上升到 0.4886。这一结果说明,在 Fe(II)_{aq} 与针铁矿共存体系中,无论是否有 As(III) 的存在,Fe(II)_{aq} 与针铁矿中的 Fe(III)_{oxide} 均能发生 Fe 原子交换,Fe(II)_{aq} 进入针铁矿表面/结构,被氧化最终形成 Fe(III)_{oxide},而针铁矿中部分 Fe 同位素自然丰度比例的 Fe(III)_{oxide} 在反应过程中从吸附的 Fe(II) 获得电子后被还原成 Fe(II),并进一步释放,形成了 Fe 同位素自然丰度比例的 Fe(II)_{aq}。但是,As(III) 的存在影响了体系中 Fe(II)_{aq} 同位素组成比例。

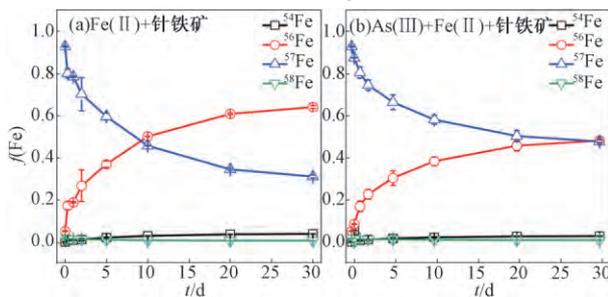


图 1 ⁵⁷Fe 驱动针铁矿晶相重组过程中 Fe(II)_{aq} 的铁稳定同位素组成比例变化:

- (a) Fe(II) + 针铁矿; (b) As(III) + Fe(II) + 针铁矿
- Fig. 1. Compositional variation of stable Fe isotopes in the process of the ⁵⁷Fe(II)-induced crystalline phase reconstruction of goethite: (a) Fe(II) + goethite; (b) As(III) + Fe(II) + goethite.

此外,我们通过体系中 4 种 Fe 稳定同位素组成比例数据,采用下列公式计算 Fe 原子交换

率^[10,18]:

Fe 原子交换率 /% =

$$\frac{N_{aq} \times (f(^{i}\text{Fe}(\text{II})_{aq}) - f(^{i}\text{Fe}(\text{II})))}{N_{(\text{Goe-Fe})} \times (f(^{i}\text{Fe}(\text{II})) - f(^{i}\text{Goe}))} \times 100,$$

式中, N_{aq} 代表反应体系中总的 Fe(II)_{aq} 数量, $N_{(\text{Goe-Fe})}$ 表示针铁矿中总 Fe 数量, $f(^{i}\text{Fe}(\text{II})_{aq})$ 代表反应开始前体系中 Fe(II)_{aq} 同位素组成, $f(^{i}\text{Goe})$ 代表反应开始前体系中针铁矿中 Fe 同位素组成, $f(^{i}\text{Fe}(\text{II}))$ 代表在反应时间 t 时游离态 Fe(II) 的稳定同位素组成,结果如图 2 所示。由图可知,在 Fe(II)_{aq} 与针铁矿共存体系中,无论添加 As(III) 与否,随着反应时间延长,Fe 原子交换率不断增加。在反应 30 d 之后,在仅有 Fe(II)_{aq} 与针铁矿共存体系中,Fe 原子交换率可达 21.63%,而 As(III) 的添加,Fe 原子交换率下降到了 14.81%。这一结果说明,As(III) 抑制了 Fe(II)_{aq} 驱动针铁矿晶相重组过程中 Fe 原子的交换。这可能是由于 As(III) 的存在与 Fe(II) 产生了针铁矿表面吸附位点的竞争,部分 As(III) 吸附到针铁矿表面,使得吸附到针铁矿上面 Fe(II) 的浓度降低,从而降低了 Fe(II)_{aq} 驱动针铁矿晶相重组速率^[14]。

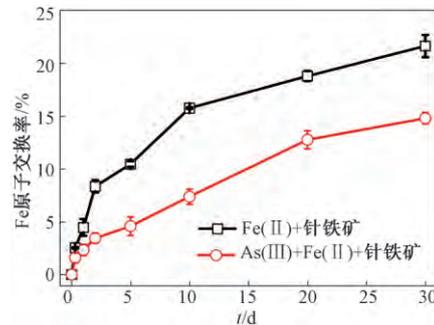


图 2 游离态 Fe(II) 与针铁矿中结构态 Fe(III) 之间 Fe 原子交换率

Fig. 2. Exchange rates of Fe atoms between aqueous Fe(II) and structural state of Fe(III) in goethite.

2.2 Fe(II)_{aq} 驱动针铁矿晶相重组过程中 As(III) 的吸附固定行为

为研究 Fe(II) 驱动针铁矿晶相重组过程中 As(III) 的环境行为,首先分析了针铁矿本身对 As(III) 的影响,测定了体系中溶解态、吸附态和结构态中 As(III) 和 As(V) 的浓度变化,其结果如图 3 所示。由图可知,在无 Fe(II) 作用下,As(III) 在针铁矿表面发生快速的吸附,在反应 1 d 以后,溶液态 As(III) 的质量浓度 $\rho(\text{As(III)})$ 由 1200 $\mu\text{g/l}$

L 快速下降到几乎为 0。同时,吸附态 As(III) 的质量浓度大幅提升且很快趋于稳定,大约为 1069 $\mu\text{g/L}$ 。在这个过程中无论是溶解态、吸附态还是结构态中均没有 As(V) 的出现,说明在针铁矿吸附 As(III) 过程中,As(III) 没有被氧化。

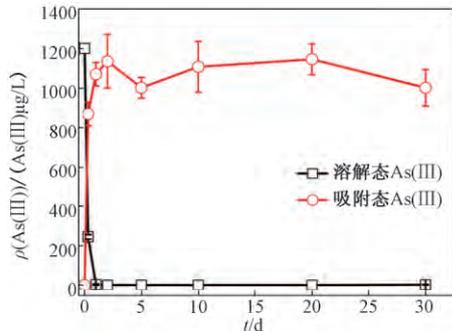
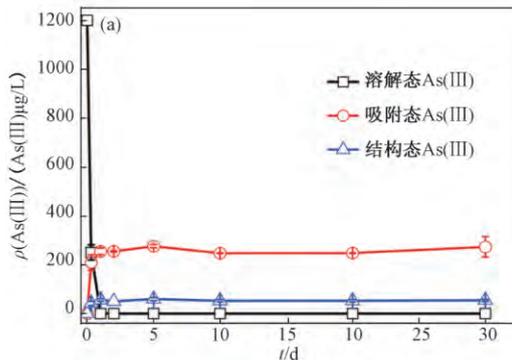


图 3 无 Fe(II) 作用时,针铁矿对 As(III) 的吸附
Fig. 3. Adsorption of As(III) on the surface of goethite without reaction with the Fe(II).



在 Fe(II)_{aq} 和针铁矿共存体系中,Fe(II)_{aq} 存在对 As(III) 的赋存状态产生了明显影响。图 4 为 Fe(II) 驱动针铁矿晶相重组过程中溶解态、吸附态和结构态中 As(III) 和 As(V) 的浓度变化动力学图。在 Fe(II)_{aq} 驱动针铁矿晶相重组过程中,与仅有针铁矿存在的处理相类似,溶解态 As(III) 迅速下降,在反应 1 d 之后,溶液中检测不到 As(III) 的存在;同时仅约 250 $\mu\text{g/L}$ 的 As(III) 吸附在针铁矿的表面(图 4a)。在 As(III) 浓度降低的同时,反应 0.3 d 后,溶液中检测到约 441 $\mu\text{g/L}$ 的 As(V),之后迅速下降为 0;而体系中吸附态的 As(V) 快速增长,且维持到一定的浓度(图 4b)。更有趣的是,结构态中 As(III) 和 As(V) 的浓度在缓慢增长,然后维持一定浓度,尽管含量不高,但这说明了 As(III) 和 As(V) 被固定到晶相结构中。

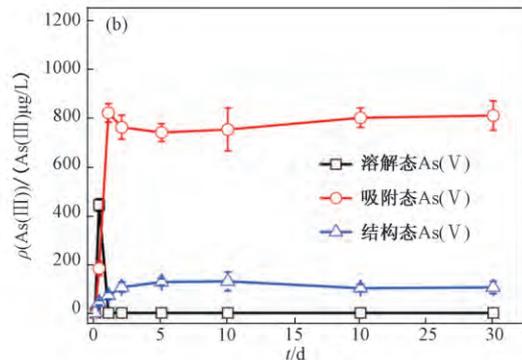


图 4 As(III) 共存体系 Fe(II) 驱动针铁矿晶相重组过程中 As 不同赋存形态的质量浓度变化:
(a) As(III) 质量浓度变化;(b) As(V) 质量浓度变化

Fig. 4. Concentration variation of As in different species including As(III) (a) and As(V) (b) in the Fe(II)_{aq}-induced crystalline phase reconstruction of goethite with the coexistence of As(III).

从图 3 和图 4 结果可知,针铁矿对 As(III) 具有强烈的吸附性能,这跟前人研究相一致^[20-21]。在 Fe(II) 驱动针铁矿晶相重组过程中,新生成的矿物相对 As(III) 和 As(V) 也具有吸附性能,这一过程中,部分 As(III) 被快速氧化成 As(V),溶液中的 As(III) 和 As(V) 都迅速吸附到矿物表面上,部分 As(III) 和 As(V) 被固定到矿物晶体结构中^[13]。

2.3 Fe(II) 驱动针铁矿晶相重组过程中矿物结构变化

为考察 As(III) 的存在对 Fe(II) 驱动针铁矿晶相重组过程中矿物结构的影响,分析了反应前以及反应 30 天之后矿物的结构组成(图 5)。从

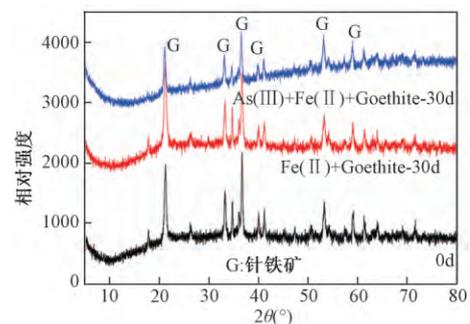


图 5 针铁矿晶相重组过程中的 XRD 图谱
Fig. 5. XRD patterns for crystalline phase reconstructed goethite.

图可知,无论是否存在 As(III),Fe(II)_{aq} 驱动针铁矿晶相重组过程中,在反应 30 d 之后,体系中

还是以针铁矿为主要矿物。也就是说 $Fe(II)_{aq}$ 驱动针铁矿晶相重组过程最终新生成的矿物还是针铁矿^[10]。

2.4 $Fe(II)_{aq}$ 驱动针铁矿晶相重组耦合 $As(III)$ 氧化固定机制探讨

由以上结果和 $Fe(II)_{aq}$ 驱动铁(氢)氧化物晶相重组的反应机制^[10-12]可知,在本研究中,无论体系是否存在 $As(III)$,均有部分游离态⁵⁷Fe(II)吸附到针铁矿表面后,给出电子,自身被氧化成⁵⁷Fe(III)进入到形成的二次铁(氢)氧化物结构中。给出的电子通过铁(氢)氧化物自身半导体性质将电子传递到其他位置中的自然丰度组成的 $Fe(III)_{oxide}$,使其发生还原溶解释放到溶液中,形成自然丰度的游离态 $Fe(II)$,而在这个 Fe 原子交换的过程中,针铁矿晶相也发生重组。在无 $As(III)$ 影响下,共存的 $Fe(II)_{aq}$ 能快速的吸附到针铁矿表面,与针铁矿中的 $Fe(III)_{oxide}$ 发生 Fe 原子交换,且这个过程基本是在反应前几天发生,并趋于稳定。当有 $As(III)$ 存在时, $As(III)$ 与 $Fe(II)$ 在针铁矿表面发生吸附位点竞争,降低了吸附到针铁矿表面的 $Fe(II)_{aq}$ 的含量,使得 $Fe(II)_{aq}$ 驱动针铁矿晶相重组过程速率降低^[14]。

同时,由图 4 可知,在有 $As(III)$ 共存时,约 70%左右的 $As(III)$ 在反应的第 1 天被氧化生成 $As(V)$,后续维持一定的 $As(III)$ 和 $As(V)$ 的比例,趋于平稳。已有研究表明,当 $As(III)$ 、 $As(V)$ 、 $Fe(II)$ 和针铁矿共存时,在一定的 pH 条

件下,体系会维持一个稳定的氧化还原状态,针铁矿表面的电荷也会达到一定的饱和程度^[22],因此当体系中 $As(III)$ 和 $As(V)$ 浓度处于一定的比例时, $As(III)$ 不会被继续氧化成 $As(V)$ 。

此外,在反应第 1 d 就有一定比例的 $As(III)$ 和 $As(V)$ 被稳定/固定到矿物结构中,也就是说在 $Fe(II)_{aq}$ 驱动针铁矿晶相重组过程中反应最快的那段时间, $As(III)$ 被氧化成 $As(V)$,并被固定。根据已有的文献报道^[21,23]可知,当 $As(III)$ 、 $Fe(II)$ 和针铁矿共存时体系会形成针铁矿- $Fe(II)$ - $As(III)$ 的三元双核双齿复合物,能够促进电子传递过程。这个复合物能够将两个 $Fe(II)$ 原子的电子传递给针铁矿,形成了针铁矿- $Fe(III)_2$ - $As(III)$ (过渡态* $Fe(III)$ 物种),这个过渡态* $Fe(III)$ 物种具有强烈的氧化特性,能够将 $As(III)$ 氧化成 $As(V)$,形成针铁矿- $Fe(II)_2$ - $As(V)$ 复合物。因此,以本研究结果为基础,结合已有的 $Fe(II)_{aq}$ 驱动铁(氢)氧化物晶相转化耦合重金属环境行为的相关报道^[21-23],我们推测在我们研究体系中, $As(III)$ 与 $Fe(II)$ 和针铁矿会形成一个新的双核双齿复合物介导电子传递,形成具有强氧化性的过渡态* $Fe(III)$ 物种,可将 $As(III)$ 氧化成 $As(V)$,而这个强氧化性的过渡态* $Fe(III)$ 物种最终又转化成含有 $As(III)$ 和 $As(V)$ 的针铁矿(图 6)。同时,在此过程中,消耗了体系中的电子,从而降低了电子传递速率,这也是当 $As(III)$ 存在时, $Fe(II)_{aq}$ 驱动针铁矿晶相重组速率降低的原因之一。

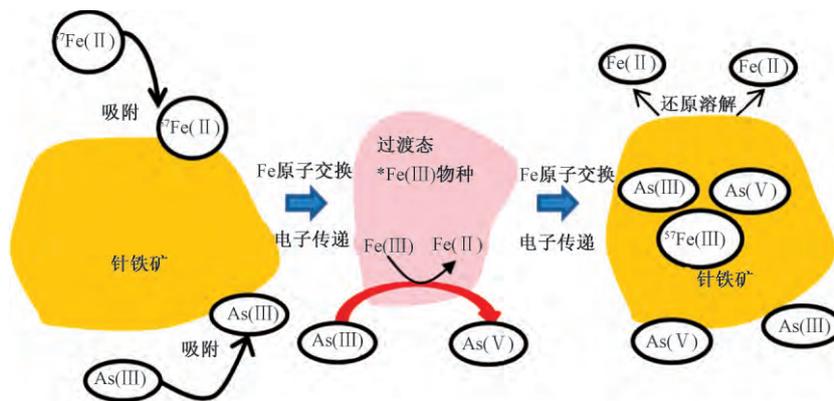


图 6 $Fe(II)_{aq}$ 驱动针铁矿晶相重组耦合 $As(III)$ 氧化固定机理示意图

Fig. 6. Oxidation and fixation mechanism diagram for the $Fe(II)_{aq}$ -induced crystalline phase reconstruction of goethite coupling with $As(III)$.

2.5 环境意义分析

Fe(II)_{aq}驱动铁(氢)氧化物晶相重组是土壤铁循环的重要组成部分,可对土壤中重金属的赋存形态及其环境地球化学过程产生重要影响: Fe(II)_{aq}作用下,铁(氢)氧化物发生晶相重组,其结构键发生重排,铁(氢)氧化物自身结构固定的重金属释放为游离态的较高活性重金属;同时,部分共存的游离态重金属,可被晶相重组的铁(氢)氧化物吸附固定,活性降低^[13-16]。但是,这一过程是否具有氧化还原性能是需深入研究的重要科学问题。本研究发现的该过程中具有强氧化性能的过渡态 Fe(III)物种的产生及其对 As(III)的氧化转化,是对 Fe(II)_{aq}驱动铁(氢)氧化物晶相重组过程的重要科学补充,也为土壤中 As(III)的价态转化及其控制提供了新的视角。As的毒性与其价态有关,As(III)的毒性远远高于 As(V)^[3]。Fe(II)_{aq}驱动铁(氢)氧化物晶相重组过程中,产生的过渡态 Fe(III)物种氧化性能较强,可使共存的 As(III)发生氧化转化,形成 As(V),从而在一定程度上降低 As的活性。该发现也为土壤 As污染原位控制提供了一个新的思路: 在铁含量较高的 As污染土壤中,控制土壤氧化还原条件,促进 Fe(II)_{aq}驱动铁(氢)氧化物晶相重组的发生,可在一定程度上促进 As(III)转化为活性较低的 As(V),从而降低 As污染土壤的危害。

3 结 论

本文以游离态 Fe(II)、针铁矿和游离态 As(III)共存体系为对象,研究 Fe(II)_{aq}驱动针铁矿晶相转化过程中 As(III)的环境行为,结果发现,在只有针铁矿存在情况下,83%左右的 As(III)会被吸附在矿物表面,针铁矿本身不能氧化 As(III); 在 Fe(II)_{aq}与针铁矿共存体系中,Fe(II)_{aq}吸附到针铁矿表面,与针铁矿中 Fe(III)_{oxide}发生铁原子交换。当 As(III)与之共存时,Fe(II)_{aq}与针铁矿中 Fe(III)_{oxide}之间的铁原子交换速率下降,同时,在 Fe(II)_{aq}与 Fe(III)_{oxide}发生原子交换过程中,体系会生成具有强氧化性能的过渡态 Fe(III)物种,它可以将 As(III)进行氧化,生成活性较低的 As(V),同时,部分 As(III)和 As(V)被固定到晶相重组后的针铁矿结构,进一步降低其活性。本研究发现的 Fe(II)_{aq}驱动针铁矿晶相重组耦合 As(III)氧化固定的环

境行为机制,可为土壤 As污染原位控制提供重要的理论依据。

参 考 文 献:

- [1] Caussy D. Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003, 56(1): 164-173.
- [2] Singh R, Singh S, Parihar P, et al. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review [J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2015, 112, 247-270.
- [3] Bhattacharya P, Mukherjee A B, Jacks G. et al. Metal contamination at a wood preservation site: Characterisation and experimental studies on remediation [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 290, 165-180.
- [4] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses [M]. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [5] Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, et al. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics [J]. *Environmental science & technology*, 2009, 44, 15-23.
- [6] Frierdich A J, Catalano J G. Fe(II)-mediated reduction and repartitioning of structurally incorporated Cu, Co, and Mn in iron oxides [J]. *Environmental science & technology*, 2012, 46, 11070-11077.
- [7] Kappler A, Straub K L. Geomicrobiological cycling of iron [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2005, 59(1): 85-108.
- [8] 林志灵, 曾希柏, 张杨珠, 等. 人工合成铁、铝矿物和镁铝双金属氧化物对土壤砷的钝化效应 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33(7): 1953-1959.
- [9] Sun W, Sierra-Alvarez R, Milner L, et al. Arsenite and ferrous iron oxidation linked to chemolithotrophic denitrification for the immobilization of arsenic in anoxic environments [J]. *Environmental science & technology*, 2009, 43(17): 6585-6591.
- [10] Handler R M, Beard B L, Johnson C M, et al. Atom exchange between aqueous Fe(II) and goethite: an Fe isotope tracer study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(4): 1102-1107.
- [11] Frierdich A J, Helgeson M, Liu C, et al. Iron atom exchange between hematite and aqueous Fe(II) [J]. *Environmental science & technology*, 2015, 49, 8479-8486.
- [12] Notini L, Latta D E, Neumann A, et al. The role of defects in Fe(II)-goethite electron transfer [J]. *Environmental science & technology*, 2018, 52, 2751-2759.
- [13] Frierdich A J, Scherer M M, Bachman J E, et al. Inhibition of trace element release during Fe(II)-activated recrystallization of Al-, Cr-, and Sn-substituted goethite and hematite [J]. *Environmental science & technology*, 2012, 46: 10031-10039.
- [14] Latta D E, Gorski C A, Scherer M M. Influence of Fe²⁺-catalysed iron oxide recrystallization on metal cycling: A brief

- review [J]. *Biochemical Society Transactions*, 2012, 40, 1191–1197.
- [15] Boland D D, Collins R N, Payne T E, et al. Effect of amorphous Fe(III) oxide transformation on the Fe(II)-mediated reduction of U(VI) [J]. *Environmental science & technology*, 2011, 45, 1327–1333.
- [16] Karimian N, Johnston S G, Burton E D. Antimony and arsenic behavior during Fe(II)-induced transformation of jarosite [J]. *Environmental science & technology*, 2017, 51, 4259–4268.
- [17] 刘承帅, 李芳柏, 陈曼佳, 等. Fe(II) 催化水铁矿晶相重组过程中 Pb 的吸附与固定 [J]. *化学进展*, 2017, 75, 621–628.
- [18] 刘承帅, 韦志琦, 李芳柏, 等. 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*, 2016, 46(11), 1542–1553.
- [19] Latta D E, Bachman J E, Scherer M M. Fe electron transfer and atom exchange in goethite: influence of Al-substitution and anion sorption [J]. *Environmental science & technology*, 2012, 46: 10614–10623.
- [20] Dixit S, Hering J G. Sorption of Fe(II) and As(III) on goethite in single- and dual-sorbate systems [J]. *Chemical Geology*, 2006, 228(1–3): 6–15.
- [21] Hiemstra T, Riemsdijk V W H. Adsorption and surface oxidation of Fe(II) on metal (hydr) oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(24): 5913–5933.
- [22] Amstaetter K, Borch T, Larese-Casanova P, et al. Redox Transformation of Arsenic by Fe(II)-Activated Goethite (α -FeOOH) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1): 102–108.
- [23] Hiemstra T, van Riemsdijk W H. Adsorption and surface oxidation of Fe(II) on metal (hydr) oxides [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71, 5913–5933.