

土壤游离态 Fe(II)催化氧化铁矿物晶相转变的 Fe 原子交换机制

刘承帅^{1, 2}, 李芳柏², 韦志琦²

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

氧化铁作为高活性矿物的重要内因是以变价元素铁构成的氧化铁循环过程活跃。土壤铁循环是一个特殊微生物驱动的生物地球化学过程, 长期以来普遍认为, 以氧化铁矿物为末端电子受体、铁还原菌通过氧化电子供体藕联的氧化铁异化还原过程^[1], 与以游离态 Fe(II)为电子受体、铁氧化菌作用产生的 Fe(II)微生物氧化成矿过程^[2], 组成了完整的铁循环链^[3](图 1 过程 I 和 II)。1980 年底有研究发现, 厌氧条件下游离态 Fe(II)(Fe(II)_{aq})与氧化铁共存时, Fe(II)_{aq}能与氧化铁中结构态 Fe(III)(Fe(III)_{oxide})直接发生作用^[4-5], 可能也是铁循环的重要组成(图 1 过程 III)。直到近 10 年来, 瑞典和美国的研究学者才通过稳定铁同位素示踪和光谱学等研究方法对这一过程予以证实^[6-7], 并发现其对土壤物质循环尤其是重金属环境行为具有重要的影响^[8]。但是 Fe(II)_{aq}-Fe(III)_{oxide} 相互作用过程的机理以及作用过程中氧化铁晶相转变过程的机制, 到目前为止仍未有统一认识。

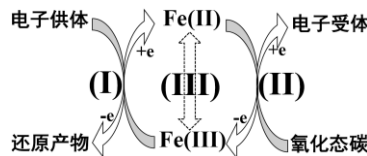


图 1 土壤铁的环境地球化学循环组成示意图

本研究采用稳定铁同位素示踪及矿物光谱学表征法为核心手段, 在厌氧体系中系统研究了不同环境条件下 Fe(II)_{aq}-Fe(III)_{oxide} 相互作用过程中 Fe 原子交换作用过程。首先以稳定铁同位素标定试剂 ⁵⁶Fe 合成纯相赤铁矿, 与 ⁵⁷Fe(II)组成反应体系, 采用穆斯堡尔谱仪研究了反应前后氧化铁中 ⁵⁷Fe 的变化。结果显示: 在反应前, 由于氧化铁中未含有穆斯堡尔谱仪响应的 ⁵⁷Fe, 因此无显著的赤铁矿特征谱; 而在反应后氧化铁的穆斯堡尔谱图则能观察到明显的特征谱, 说明体系中游离态 ⁵⁷Fe(II)在氧化铁中被氧化成 ⁵⁷Fe(III), 成为氧化铁的结构态成分, Fe(II)_{aq}-Fe(III)_{oxide} 发生 Fe 原子交换。X 射线衍射结果表明, 在这一过程中, 氧化铁的晶体结构发生转变, 在反应后的氧化铁中观察到针铁矿的产生。

以 ⁵⁷Fe 为 Fe(II)_{aq}, 与自然丰度稳定铁同位素氧化铁组成反应体系, 研究结果显示: Fe(II)_{aq}-Fe(III)_{oxide} 体系中, 在 Fe(II)_{aq} 作用下, 部分 Fe(III)_{oxide} 被还原释放到溶液中, 氧化铁结构发生转变, 形成次生氧化铁相; 游离态 ⁵⁷Fe(II)吸附到氧化铁表面后则被氧化成 ⁵⁷Fe(III), 进入到氧化铁结构, 成为次生氧化铁矿物的结构态 Fe(III)。Fe(II)_{aq}-Fe(III)_{oxide} 作用过程中 Fe 原子的交换速率受环境条件影响较大, pH 中性条件下, Fe 原子交换速率最大, 随着 pH 值的降低, 其速率显著下降; 结晶度不同的氧化铁中 Fe 原子交换速率相差较大, 在 pH 为 7.0 的中性条件下, 水铁矿在 30 min 内 Fe 原子交换率达到 100%。相同条件下 Fe 原子交换速率随氧化铁结晶度的升高而降低, 速率大小依次为水铁矿—纤铁矿—针铁矿—赤铁矿—磁铁矿。

土壤典型阴离子及有机质共存影响下的研究表明, 包括磷酸根、碳酸氢根、硅酸根等阴离子以及大多数有机质共存状况下, Fe(II)_{aq}-Fe(III)_{oxide} 作用过程的 Fe 原子交换速率虽然有一定程度下降, 但是仍能发生。在研究的所有影响因素中, 只发现磷脂类物质 1, 2-二油锡甘油-3-磷酸能完全抑制 Fe(II)_{aq}-Fe(III)_{oxide} 过程中 Fe 原子交换的发生。这是由于 1, 2-二油锡甘油-3-磷酸中的疏水长链基团内层相结合, 疏水层向外, 在氧化铁表面形成致密的疏水层, 阻碍 Fe(II)_{aq} 与氧化铁的接触, 从而抑制 Fe 原子交换。

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

参考文献:

- [1] Chen M J, Liu C S, Li F B, et al. Correlations Between Soil Geochemical Properties and Fe(III) Reduction Suggest Microbial Reducibility of Iron in Different Soils from Southern China[J]. *Catena*, 2014, 123: 176-187.
- [2] Kappler A, Schink B, Newman D K. Fe(III) Mineral Formation and Cell Encrustation by the Nitrate-Dependent Fe(II)-Oxidizer Strain BoFeN1[J]. *Geobiology*, 2005, 3: 235-245.
- [3] Maurice P A. Chapter 3: Some Minerals of Special Interest to Environmental Surface Chemistry[C]//*Environmental Surfaces and Interfaces from the Nanoscale to the Global Scale*. [S.l.] A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2009.
- [4] Suter D, Banwart S, Stumm W. Dissolution of Hydrous Iron(III) Oxides by Reductive Mechanisms[J]. *Langmuir*, 1991, 7: 809-813.
- [5] Suter D, Siffert C, Sulzberger B, et al. Catalytic Dissolution of Iron(III)(hydr)Oxides by Oxalic-Acid in the Presence of Fe(II) [J]. *Naturwissenschaften*, 1988, 75: 571-573.
- [6] Williams A B, Scherer M M. Spectroscopic Evidence for Fe(II)-Fe(III) Electron Transfer at the Iron Oxide-Water Interface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38: 4782-4790.
- [7] Pederson H D, Postma D, Jakobsen R, et al. Fast Transformation of Iron Oxyhydroxides by the Catalytic Action of Aqueous Fe(II) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69: 3967-3977.
- [8] Friedrich 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, 6: 10031-10039.