

类质同象置换对磁铁矿表面反应性的制约机制

梁晓亮¹ 杨士建² 钟远红³ 谭伟¹ 何宏平^{1*}

1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122; 3. 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006

摘要: 铁(氢)氧化物矿物对环境物质的地球化学行为有着重要的制约作用。相比于其他铁氧化物,磁铁矿具有一些独特的结构特征与表面性质,而赋予其良好的氧化还原活性。天然磁铁矿结构中广泛存在类质同象置换,探讨类质同象置换对磁铁矿表面反应的制约机制,有助于深刻理解磁铁矿族矿物在环境自净化过程中的作用机制。本文介绍了典型置换离子在磁铁矿结构中的赋存状态,及其对磁铁矿物化性质影响,重点阐述类质同象置换对磁铁矿表面反应性(如吸附、氧化、还原等性能)的制约机制,最后针对已有的相关研究现状以及面临的挑战,为未来的研究方向提出了一些设想和建议。

关键词: 磁铁矿; 类质同象置换; 吸附; 氧化还原; 构效关系

中图分类号: P547 文章编号: 1007-2802(2019)01-0001-10 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2019.38.030

Constraint Mechanism of Isomorphous Substitution on the Surface Reactivity of Magnetite

LIANG Xiao-liang¹, YANG Shi-jian², ZHONG Yuan-hong³, TAN Wei¹, HE Hong-ping^{1*}

1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny and Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122, China; 3. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: Iron oxide and/or hydroxide minerals have played important constraints on the geochemical behaviors of environmental substances. Compared to other iron oxides, magnetite has some unique structural characteristics and surface properties, endowing magnetite with good oxidation and reduction activity. The isomorphous substitution occurred widely in the structure of natural magnetite. To discuss the constraint mechanism of isomorphous substitution on the surface reactivity of magnetite will be helpful to deeply understand the mechanism of magnetite-group minerals in the environmental self-purification process. This paper has firstly introduced the coordinated state of typical substituting cations and their influences on the physicochemical properties of magnetite, then especially elucidated the constraint mechanism of the isomorphous substitution on the surface reactivity of magnetite (e.g., adsorption, oxidation, and reduction), and finally proposed some tentative plans and suggestions for future research directions in view of the current research status and facing challenges in this field.

Key words: magnetite; isomorphous substitution; adsorption; oxidation and reduction; structure and activity relationship

收稿编号: 2018-188 2018-09-06 收到 2018-10-10 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(40773060 41172045 41302026 41572032 41602031); 中国科学院青年创新促进会专项经费(2014324); 广东省“特支计划”百千万人才工程青年拔尖人才项目(201629015); 广州市“珠江科技新星”项目(201806010069)

第一作者简介: 梁晓亮(1984-), 男, 副研究员, 研究方向: 矿物结构与表-界面反应性。获第17届侯德封奖。E-mail: liangxl@gig.ac.cn.

* 通信作者简介: 何宏平(1967-), 男, 研究员, 研究方向: 黏土矿物学、环境矿物学等。E-mail: hehp@gig.ac.cn.

铁是地表环境中分布最广、最活跃的元素之一 (Cornell and Schwertmann, 2003)。铁氧化物在土壤、沉积物和水相颗粒物中分布广泛, 表面氧化还原活性高 (任桂平等, 2017; Flynn and Catalano, 2018; Liu *et al.*, 2018; 刘娟等, 2018) 对地表系统的物质循环具有重要的控制作用。

磁铁矿是土壤和沉积物中常见的铁氧化物矿物, 可通过 Fe^0 氧化、 Fe^{2+} 氧化以及铁氧化物生物/非生物还原等地球化学过程产生 (Gorski *et al.*, 2010)。磁铁矿具有一些独特的结构特征, 赋予其良好的氧化还原活性, 如: ①磁铁矿是地球表层中最常见的含亚铁矿物, 其结构中的 Fe^{2+} 是重要的电子供体 (Gorski and Scherer, 2009); ②磁铁矿结构中的八面体同时被 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 占据, 电子在这两种氧化态之间迅速转移, 使八面体上的铁可逆地发生氧化还原反应 (Scott *et al.*, 2005)。研究发现, 磁铁矿能有效吸附固定 Cr(VI) (He and Traina, 2005)、 Hg(II) (Wiatrowski *et al.*, 2009) 和 As(V) (Zhang *et al.*, 2011) 等重金属, 并对染料 (Costa *et al.*, 2003)、苯酚 (Minella *et al.*, 2014)、硝基苯 (Gorski and Scherer, 2009) 等有机物具有较强的降解作用。因此, 磁铁矿对环境物质的迁移-转化行为具有重要的影响。

天然磁铁矿结构中广泛存在类质同象置换 (Dupuis and Beaudoin, 2011), 然而, 这一结构特征尚未得到足够重视。针铁矿和赤铁矿结构中的部分 Fe^{3+} 常被 Al^{3+} 置换, 由于 Al 与 Fe 化学性质不同, Al^{3+} 的置换使针铁矿和赤铁矿的结构、形貌、表面反应性等发生明显变化。如: Al^{3+} 置换使赤铁矿的形貌由菱块状变为薄片状, 导致暴露的晶面及其数量不同, 使吸附特性和催化反应活性等性质改变 (Huang *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016)。 Al^{3+} 置换不仅阻碍针铁矿生长, 降低结晶度, 还改变针铁矿的微观形貌, 并使针铁矿的比表面积增大, 表面活性增强 (刘海波, 2013)。

由此可见, 类质同象置换很可能影响磁铁矿的表面反应性。然而, 磁铁矿结构中的置换金属种类复杂, 部分过渡金属还具有多种价态, 它们将如何影响磁铁矿的表面物化性质和反应性, 与其微观局域结构特征有何构效关系? 针对上述问题, 本文在介绍典型置换离子在磁铁矿结构中的赋存状态, 及其对磁铁矿物化性质影响的基础上, 综述类质同象置换对磁铁矿表面反应性 (如吸附、氧化、还原等性能) 的制约机制, 旨在让读者系统了解类质同象置换对磁铁矿表面反应性的研究进展, 加深理解磁铁矿

族矿物在环境自净化过程中的作用机制。

1 置换离子在磁铁矿结构的微观局域环境

磁铁矿 (Fe_3O_4) 具有反尖晶石型结构, 全部 Fe^{2+} 和一半的 Fe^{3+} 占据八面体位 (B位), 另一半的 Fe^{3+} 占据四面体位 (A位)。磁铁矿结构中普遍存在阳离子类质同象置换现象。 M^{3+} 是最合适的置换离子, 但离子半径处于高自旋 Fe^{3+} 离子半径 ($100\% \pm 18\%$) 范围内的金属离子均有可能进入磁铁矿结构。此外, 置换作用还与所形成的离子键、晶体场及置换温度有关。一般 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Cr^{3+} 、 V^{3+} 等离子置换 Fe^{3+} ; Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 等置换 Fe^{2+} 。

由于磁铁矿结构中有四面体和八面体两种占位, 故置换离子的微观局域环境 (如, 价态和占位) 是研究类质同象置换磁铁矿的关键问题。通过对比置换前后晶胞参数的变化, 结合铁离子与置换离子在四/八面体位的离子半径差异, 可对置换离子的占位情况进行判定 (Magalhães *et al.*, 2007)。磁铁矿的红外光谱出现归属于四面体 ($\sim 570 \text{ cm}^{-1}$) 和八面体 ($\sim 375 \text{ cm}^{-1}$) Fe-O 伸缩振动峰。这两个特征峰在置换前后的变化, 能反映置换离子的占位情况 (Nohair *et al.*, 1995)。穆斯堡尔谱对置换离子的占位变化也较为敏感。磁铁矿的穆斯堡尔谱由三组六线亚谱组成, 分别归属于 Fe^{3+} (A位)、 Fe^{3+} (B位) 和 Fe^{2+} (B位)。当测试温度高于 Verway 温度 (119 K) 时, 磁铁矿发生电子离域 (即八面体 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 发生快速电子交换), 穆斯堡尔谱变为两组六线亚谱组成, 对应于 A位 Fe^{3+} 及 B位 $\text{Fe}^{2.5+}$ (Fe^{2+} 和 Fe^{3+}), 谱峰面积比为 1:2。由于置换离子对穆斯堡尔信号不灵敏, 导致发生置换的相应亚谱线面积减少, 对比置换前后四/八面体亚谱线的面积比, 可分析置换离子的占位变化 (Oliveira *et al.*, 2004)。需要指出的是, 当置换量较高时, 磁铁矿的粒径大幅下降, 将出现超顺磁弛豫效应, 导致亚谱线宽化 (Hamdeh *et al.*, 1999), 需要外加条件 (如低温、外加磁场) 进行测试。

随着同步辐射技术的快速发展, X射线吸收精细结构谱 (XAFS) 成为了微观结构分析最重要的工具之一。XAFS 能原位探测吸收原子的 2~3 个邻近配位壳层, 获得目标元素的电子结构和化学结构信息, 在分析置换离子微观局域结构方面具有显著优势。其中, X射线吸收近边结构 (XANES) 对氧化

态、配位体类型以及配位环境十分敏感(李伟等, 2011)。通过把置换离子的吸收边位置与参照样品(通常为不同氧化态的金属氧化物)的吸收边进行对比,可确定置换离子的氧化态。由于边前峰的高度与置换离子第一壳层(M-O)的对称性有关,即对称性越差,边前峰越高,故占据四面体置换离子的边前峰比占据八面体的高。根据边前峰的高度,可初步判定置换离子的主要占位(马礼敦和杨福家,2001),并通过扩展边X射线吸收精细结构(EXAFS)进行解析,获得置换离子2~3个邻近壳层(如:M-O、M-Fe)的配位数、原子间距等结构信息。Liang等(2015)利用XAFS研究了各典型置换离子在磁铁矿中的价态和占位(图1),其中V、Cr、Co、Ni主要为+4、+3、+3、+2、+2价,而Mn则为+2和+3混合价。这些置换离子主要占据八面体位,但它们在磁铁矿结构中的分布具有差异性,如 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 和 V^{3+} 随机分布在磁铁矿结构中,而 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 则倾向于聚集在磁铁矿表面。

2 类质同象置换对磁铁矿物化性质的影响

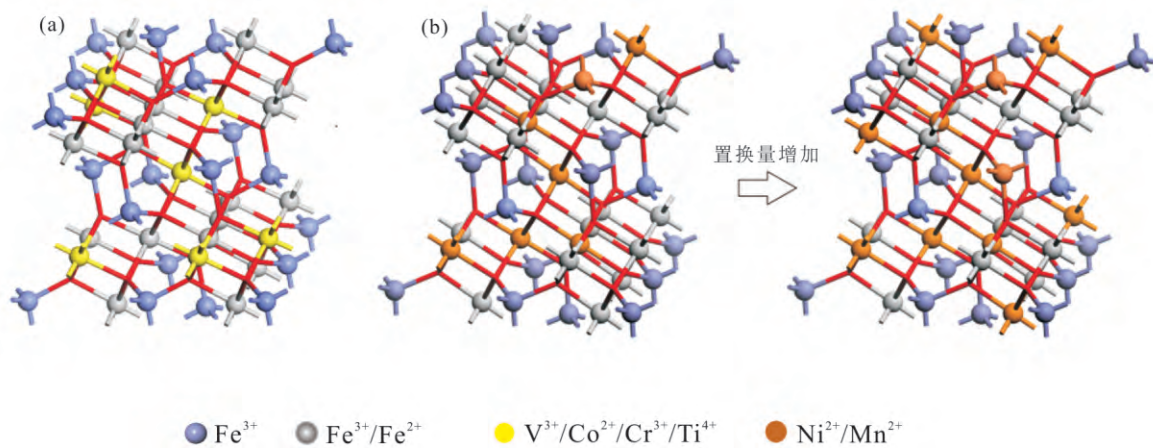
由于置换离子与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 具有不同的化学性质,包括半径、核外电子排布、离子势和键能等,类质同象置换作用改变磁铁矿的晶体结构特征和电子结构,使其热学性质、磁学性质以及表面性质发生显著变化。

类质同象置换显著改变磁铁矿的热稳定性。在150~300℃温度区间,磁铁矿结构中的 Fe^{2+} 氧化形成磁赤铁矿,保持尖晶石结构不变。+2价置换离子(M^{2+} ,如 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+})置换提高此相变

温度,增强磁铁矿的热稳定性。而+3价置换离子(M^{3+} ,如 V^{3+} 和 Cr^{3+})对磁铁矿的热稳定性没有显著影响。磁铁矿的氧化机制为: Fe^{2+} 从结构内部向表面扩散,被氧化成 Fe^{3+} 后,在磁铁矿表面形成具有尖晶石结构的氧化层。 Fe^{2+} 的扩散在结构内形成空位,有利于其进一步扩散(Sarda and Rousset, 1993)。由于 M^{2+} 主要替换 Fe^{2+} ,它们在 Fe^{2+} 氧化过程中不扩散,减少了所形成的空位数,阻碍 Fe^{2+} 的进一步扩散,故提高磁铁矿的热稳定性。 M^{3+} 主要替换 Fe^{3+} ,它们不影响 Fe^{2+} 扩散及其所形成的空位数,故对磁铁矿的热稳定性没有显著影响(Liang *et al.*, 2013)。

磁铁矿表面为可变电荷表面,其功能基团主要为表面羟基(-OH)。由于置换离子与Fe离子之间有电负性差异,类质同象置换改变磁铁矿的表面荷电性(吴大清,2012)。磁铁矿通过表面羟基质子化或去质子化,使其表面带正电或负电。类质同象置换使磁铁矿的零电荷点(pH_{PZC} ,磁铁矿表面可变电荷表面密度为零时对应的pH值)轻微下降($\Delta\text{pH}_{\text{PZC}} < 1$)。置换离子和Fe离子的半径差异造成磁铁矿结构畸变或产生空位,提高磁铁矿的表面酸性。Liang等(2017)通过酸碱滴定法,发现置换作用不同程度地增加了磁铁矿的表面位密度(单位面积的表面活性羟基量),顺序为: $\text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ 。置换作用还降低磁铁矿的结晶度,减小颗粒粒径,同时引起永久磁性的降低(Sorescu *et al.*, 2002),减弱颗粒间的团聚效应,二者同时增大磁铁矿的比表面积。

常温下磁铁矿是导体材料,其导电性的产生主要由 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 在八面体位上的排列基本上是无序



(a) 随机分布; (b) 表面聚集。据 Liang 等(2015) 修改

图1 典型置换离子在磁铁矿结构中的微观局域环境

Fig.1 Microscale coordination environments of substituting cations in magnetite structures

的电子在 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 两种氧化态之间迅速发生转移(电子离域)。由于部分置换离子有两种或两种以上氧化态(如 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$), 并主要占据八面体位, 它们参与并加快了八面体上的电子转移 (Costa *et al.*, 2006; Magalhães *et al.*, 2007; Liang *et al.*, 2010b), 提高磁铁矿的导电性; 相反, Ti^{4+} 和 Ni^{2+} 其余的氧化态不稳定, 它们不参与并阻断了八面体上的电子转移 (Costa *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2009), 降低磁铁矿的导电性。笔者测定了典型类质同象置换磁铁矿(M)的电阻率, 其大小依次为: $\text{Ti-M} > \text{Ni-M} > \text{M} > \text{Cr-M} > \text{Mn-M} > \text{Co-M}$, 表明置换作用不同程度地改变磁铁矿的导电性。

3 类质同象置换对磁铁矿表面反应性的制约

基于矿物与环境物质的界面作用机制, 类质同象置换作用改变磁铁矿的多种物理化学性质, 将制约磁铁矿的表面反应性, 及其环境物质在磁铁矿表面的转化和迁移行为。

3.1 吸附性

铁氧化物对重金属具有较强的吸附作用, 被认为是地表环境中阻止重金属迁移的重要衰减器 (Asta *et al.*, 2010)。铁氧化物的表面羟基 (Fe-OH) 作为 Lewis 碱, 与金属阳离子 [如 Cu(II) (Peacock and Sherman, 2004)、Pb(II) (Ren *et al.*, 2012)、Cd(II) (Wang *et al.*, 2011)、Zn(II) (Martinez and McBride, 1998) 等] 形成内层络合物, 也可作为 Lewis 酸, 与重

金属含氧阴离子 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$ 等) 形成络合吸附 (Vaughan and Reed 2005)。

类质同象置换明显提高磁铁矿的表面羟基密度, 增强其对重金属的吸附能力。典型置换离子对 Pb(II) 在磁铁矿表面吸附量的增强程度依次为: $\text{Cr}^{3+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+}$, 并与磁铁矿的表面羟基密度成正相关。通过 EXAFS 表征, 发现 Pb(II) 在磁铁矿表面形成内层络合物, 吸附构型为双核三齿共角, 该构型不受吸附容量制约 (图 2) (Liang *et al.*, 2017)。磁铁矿对磷酸根的吸附量也受置换作用制约, 通过原位衰减全反射红外光谱 (*in-situ* ATR) 表征, 磷酸根在磁铁矿表面的吸附形态为外层络合, 双齿双核内层络合等, 各构型的吸附量及其比例受溶液 pH、吸附质浓度等条件影响。由于磷酸根和砷酸根具有相似的化学性质 (如, 分子构型、质子化常数等) (Elzinga and Sparks, 2007; Mohan and Pittman, 2007), 二者表现出较强的竞争吸附。尽管磷酸根在磁铁矿表面存在 (去) 单质子化双齿双核、单齿单核等多种吸附构型 (林泉举等, 2017), 但砷酸根的内层络合物表现更强的竞争吸附性。两种含氧酸根的吸附构型及其吸附量受吸附条件、磁铁矿置换作用等因素所影响。

表面羟基还可作为 Brønsted 酸(碱), 通过给出(接受) 质子, 使磁铁矿表面带电, 并依靠静电引力吸附溶液中的金属和有机物, 形成外层络合物 (Sen *et al.*, 2002)。 V^{3+} 和 Ti^{4+} 的置换作用提高了磁铁矿对有机物的吸附能力, 这主要与表面羟基密度的增加有关, 并受有机物的化学性质制约。以酸性橙 II

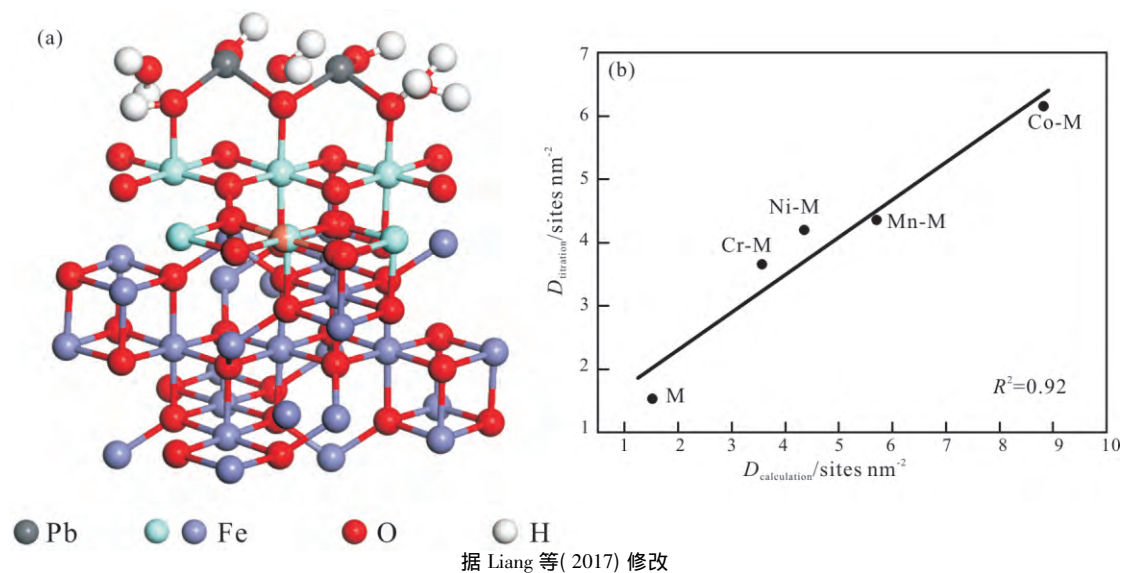


图 2 Pb(II) 在磁铁矿表面的吸附构型(a) 和典型置换离子对磁铁矿表面羟基密度的影响(b)
 Fig.2 Adsorption configuration of Pb(II) on magnetite surface (a), and influence of typical substituting cations on the surface hydroxyl density of magnetite (b)

(阴离子型)、亚甲基蓝(阳离子)等离子型有机物为例,它们在磁铁矿表面的吸附量与 pH 值密切相关。磁铁矿的零电荷点为 6.8~7.0,在中性条件下,磁铁矿表面带弱负电性,亚甲基蓝($pK_a > 12$)为阳离子,通过静电作用吸附在磁铁矿表面(Wu and Qu, 2004)。表面羟基密度的提高使磁铁矿表面的负电性增加,增强磁铁矿和亚甲基蓝之间的静电引力,提高吸附效率。酸性橙 II 为阴离子型有机物($pK_{a1} = 1.0, pK_{a2} = 11.4$),中性条件下,酸性橙 II 为阴离子,酸性橙 II 与磁铁矿表面之间的斥力作用不利于酸性橙 II 的吸附,其吸附量随溶液 pH 值下降而增加。由于亚甲基蓝和酸性橙 II 表现出不同的吸附特征,故它们在磁铁矿表面的氧化过程具有不同的反应机制以及动力学特征(图 3)(Liang *et al.*, 2012)。

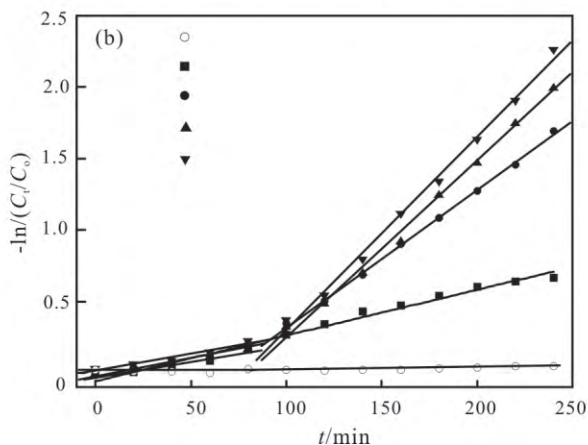
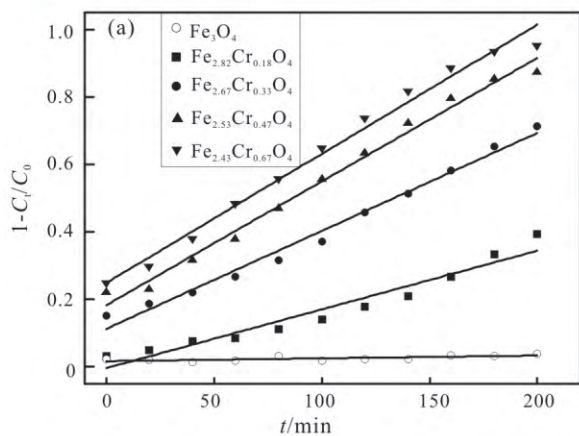
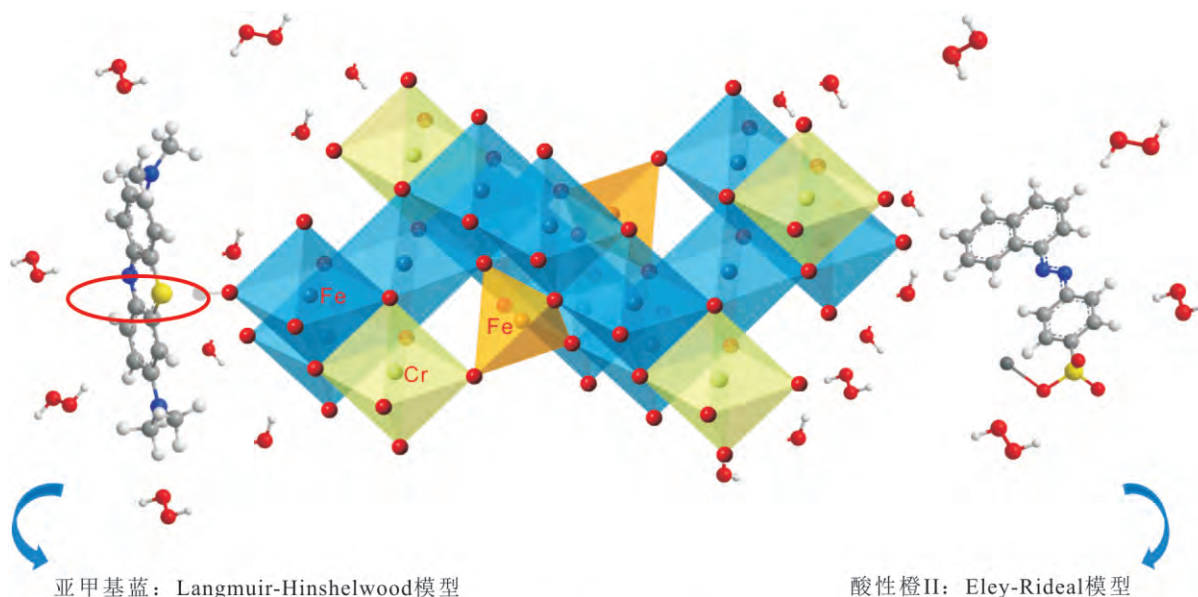
置换作用通过提高磁铁矿的表面羟基密度,增

强磁铁矿对重金属、有机物等环境物质的吸附能力,将加快它们在磁铁矿表面的氧化还原过程,制约其迁移—转化行为和归趋。

3.2 氧化性

磁铁矿对环境物质的氧化性,主要通过类 Fenton 反应,即磁铁矿表面的 Fe^{2+} 催化分解水中的溶解氧、过氧化氢、过硫酸盐等氧化剂,产生羟基自由基($\cdot OH$),超氧自由基($\cdot O_2^-$),过硫酸根自由基($\cdot SO_4^-$)等具有较高氧化还原电位的自由基,氧化部分重金属以及绝大多数的有机物。

Ona-Nguema 等揭示了磁铁矿氧化 As(III) 的机制,即磁铁矿表面的 Fe^{2+} 与溶解氧反应,产生 $\cdot O_2^-$ 等自由基,将表面吸附的 As(III) 氧化成 As(V),所产生的 Fe^{3+} 在磁铁矿表面形成氧化层,阻碍反应的进行(Ona-Nguema *et al.*, 2010)。与溶解氧相比,



(a) 亚甲基蓝; (b) 酸性橙 II。据 Liang 等(2012) 修改

图 3 不同类型有机物在磁铁矿表面的异相 Fenton 氧化机制及其反应动力学特征

Fig.3 The heterogeneous Fenton oxidation mechanism and its reaction kinetic characteristics of various types of organic matters on the surface of magnetite

化和迁移具有重要的控制作用。

游离态 Fe^{2+} 吸附量受矿物的表面物理化学性质(比表面积、表面位密度、电导率等)制约,故类质同象置换显然影响着磁铁矿与游离态 Fe^{2+} 共存体系的还原性能。一方面,如前所述,部分置换离子增强磁铁矿的表面性质,如,表面羟基密度和比表面积等(Liang *et al.*, 2012),提高 Fe(II) 在磁铁矿表面的吸附量;另一方面,共存体系对环境物质的还原过程依赖于吸附态 Fe^{2+} 通过磁铁矿向环境物质传递电子,受其电导率制约(Jeon *et al.*, 2003)。部分置换离子(如, Co^{2+} , Mn^{2+} 和 Cr^{3+} 等)显著增加磁铁矿的电导率,加快游离态 Fe^{2+} —磁铁矿—环境物质之间的电子传递速率,提高共存体系的还原能力。

以 Zn^{2+} 为例, Zn^{2+} 置换作用显著增加磁铁矿的表面位密度和比表面积,增强其对 Cr^{6+} 的吸附能力。 Cr^{6+} 先被快速地吸附到磁铁矿表面,被磁铁矿结构中的 Fe^{2+} 及表面吸附的 Fe^{2+} 还原为 Cr^{3+} , 并与反应生成的吸附态 Fe^{3+} 共沉淀。尽管沉淀层的形成有效固定 Cr^{3+} , 但抑制了 Fe^{2+} 通过磁铁矿向 Cr^{6+} 的电子转移,逐渐降低 Cr^{6+} 的还原效率(Zhang *et al.*, 2017a; Li *et al.*, 2018)。但 Zn^{2+} 置换作用提高磁铁矿与游离态 Fe^{2+} 对 Cr^{6+} 的还原固定作用(图 5)。相比于具有单一氧化态的 Zn^{2+} , 具有多种氧化态的 Co^{2+} 显著提高还原反应中电子的利用率,在 Cr^{6+} 和硝基苯还原反应中具有更高的活性。

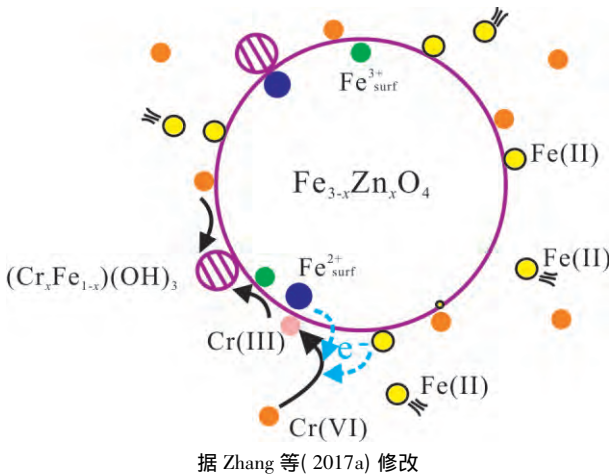


图 5 锌置换磁铁矿与游离态 Fe^{2+} 对 Cr^{6+} 的还原固定机制
Fig.5 Mechanism on the reduction and immobilization of Cr^{6+} by the $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ coupled with free Fe^{2+}

4 展望

磁铁矿具有独特的结构特征和表面性质,并参与环境物质的迁移和转化过程,被认为是环境自净化过程的重要贡献者。类质同象置换显著改变磁

铁矿的表面反应性,开展该方面的相关研究,不仅为认识磁铁矿族矿物的自净化作用机制奠定理论基础,还有助于掌握环境物质在自然界的赋存状态、迁移转化及其生态效应。根据上述研究现状和面临的问题和挑战,对今后的研究提出以下几点意见:

(1) 已有研究主要以合成磁铁矿为研究对象,较少关注天然磁铁矿的表面反应性。天然磁铁矿的化学组成比合成磁铁矿复杂,如,多种置换离子共存,部分置换离子形成多种出溶结构等(Tan *et al.*, 2015, 2016)。目前,对天然磁铁矿表面反应性的初步认识主要包括:天然含钛磁铁矿的氧化活性与钛磁铁矿相的含量呈正相关。两种不同物相的出溶体(钛铁矿与尖晶石)对天然磁铁矿的表面反应性表现出不同的协同作用机制(Liang *et al.*, 2010a; He *et al.*, 2015)。然而,关于形成环境(如:各种原生环境以及生物成因)对天然磁铁矿表面反应性的影响及其制约因素(如:化学组成、微观形貌等)已有的认识仍不多。

(2) 置换作用制约磁铁矿的表面反应性,涉及到表面物理化学性质(如,比表面积、表面羟基密度)以及表面氧化还原活性等多个影响因素。已有的认识主要通过宏观实验获得,即磁铁矿表面反应性的增强是上述多个因素改变的综合结果,亟需厘清各因素对表面反应性的制约程度。已有研究通过统计学分析,发现磁铁矿的异相 Fenton 活性依次受 $\cdot\text{OH}$ 生成速率、比表面积和表面羟基量的影响;在 UV/Fenton 体系中,催化活性则主要受后两个因素的制约(Zhong *et al.*, 2014)。通过调控颗粒尺寸、模拟计算等手段,可对上述科学问题进行深入探讨。

(3) 已有研究主要关注磁铁矿—水界面化学反应,忽视了地表环境中普遍存在物质——有机质的影响。基于有机质的化学性质(如:丰富的官能团、电子传导性等),吸附态有机质将改变磁铁矿的荷电性、分散性以及表面反应性。基于类质同象置换对磁铁矿表面性质的制约机制,置换作用也将影响有机质与磁铁矿之间的相互作用及其环境效应。

(4) 已有研究利用 Mn^{2+} 置换有效增强磁赤铁矿对挥发性有机物(VOCs)的热催化氧化活性,这主要基于 Mn^{2+} 显著提高磁铁矿的氧化性和热稳定性这一认识(Liang *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016)。显然,利用置换作用对磁铁矿表面反应性(如:吸附型、氧化性和还原性)制约机制的已有认识,有针对性地调控磁铁矿的反应活性,研发新型的环境矿物

材料,有助于拓宽磁铁矿族矿物在环境污染治理中的应用前景。

致谢: 感谢中国科学院矿物学与成矿学重点实验室的谢先德研究员、吴大清研究员、王辅亚研究员、王焰研究员、牛贺才研究员、朱建喜研究员、袁鹏研究员和朱润良研究员等对本项工作的大力支持! 感谢北京同步辐射装置、上海光源为本项目提供实验用光时间。

参考文献 (References):

- Asta M P , Ayora C , Román-Ross G , Cama J , Acero P , Gault A G , Charnock J M , Bardelli F. 2010. Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt , SW Spain): The role of iron precipitates. *Chemical Geology* , 271(1-2) : 1-12
- Barros W R P , Steter J R , Lanza M R V , Tavares A C. 2016. Catalytic activity of $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanoparticles for the degradation of Amaranth food dye by heterogeneous electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental* , 180: 434-441
- Cornell R M , Schwertmann U. 2003. The iron oxides: structure , properties , reactions , occurrence and uses. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- Costa R C C , De Fatima M , Lelis F , Oliveira L C A , Fabris J D , Ardisson J D , Rios R R V A , Silva C N , Lago R M. 2003. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $Fe_{3-x}M_xO_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2 . *Catalysis Communications* , 4(10) : 525-529
- Costa R C C , Lelis M F F , Oliveira L C A , Fabris J D , Ardisson J D , Rios R R V A , Silva C N , Lago R M. 2006. Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe , Co , Mn , Ni) : The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *Journal of Hazardous Materials* , 129(1-3) : 171-178
- Ding Y B , Zhu L H , Wang N , Tang H Q. 2013. Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic $CuFe_2O_4$ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental* , 129: 153-162
- Dupuis C , Beaudoin G. 2011. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Mineralium Deposita* , 46(4) : 319-335
- Elzinga E J , Sparks D L. 2007. Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. *Journal of Colloid and Interface Science* , 308(1) : 53-70
- Flynn E D , Catalano J G. 2018. Influence of oxalate on Ni fate during Fe (II)-catalyzed recrystallization of hematite and goethite. *Environmental Science & Technology* , 52(12) : 6920-6927
- Fredrickson J K , Zachara J M , Kennedy D W , Dong H L , Onstott T C , Hinman N W , Li S M. 1998. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a ground-water bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 62(19-20) : 3239-3257
- Gorski C A , Nurmi J T , Tratnyek P G , Hofstetter T B , Scherer M M. 2010. Redox behavior of magnetite: implications for contaminant reduction. *Environmental Science & Technology* , 44(1) : 55-60
- Gorski C A , Scherer M M. 2009. Influence of magnetite stoichiometry on Fe^{II} uptake and nitrobenzene reduction. *Environmental Science & Technology* , 43(10) : 3675-3680
- Hamdeh H H , Barghout K , Ho J C , Shand P M , Miller L L. 1999. A Mossbauer evaluation of cation distribution in titanomagnetites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , 191(1-2) : 72-78
- He H P , Zhong Y H , Liang X L , Tan W , Zhu J X , Wang C Y. 2015. Natural Magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. *Scientific Reports* , 5: 10139.
- He Y T , Traina S J. 2005. Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: The role of passivation. *Environmental Science & Technology* , 39(12) : 4499-4504
- Huang X P , Hou X J , Song F H , Zhao J C , Zhang L Z. 2016. Facet-dependent Cr(VI) adsorption of hematite nanocrystals. *Environmental Science & Technology* , 50(4) : 1964-1972
- Jeon B H , Dempsey B A , Burgos W D. 2003. Kinetics and mechanisms for reactions of Fe(II) with iron(III) oxides. *Environmental Science & Technology* , 37(15) : 3309-3315
- Kong S H , Watts R J , Choi J H. 1998. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere* , 37(8) : 1473-1482
- Kwan W P , Voelker B M. 2003. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral - catalyzed Fenton-like systems. *Environmental Science & Technology* , 37(6) : 1150-1158
- Laresse-Casanova P , Kappler A , Haderlein S B. 2012. Heterogeneous oxidation of Fe(II) on iron oxides in aqueous systems: Identification and controls of Fe(III) product formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 91: 171-186
- Li W , Liang X L , An P F , Feng X H , Tan W F , Qiu G H , Yin H , Liu F. 2016. Mechanisms on the morphology variation of hematite crystals by Al substitution: The modification of Fe and O reticular densities. *Scientific Reports* , 6: 35960
- Li Y , Wei G L , He H P , Liang X L , Chu W , Huang D Y , Zhu J X , Tan W , Huang Q X. 2018. Improvement of zinc substitution in the reactivity of magnetite coupled with aqueous Fe(II) towards nitrobenzene reduction. *Journal of Colloid and Interface Science* , 517: 104-112
- Liang X L , He Z S , Tan W , Liu P , Zhu J X , Zhang J , He H P. 2015. The oxidation state and microstructural environment of transition metals (V , Co , and Ni) in magnetite: an XAFS study. *Physics and Chemistry of Minerals* , 42(5) : 373-383
- Liang X L , Liu P , He H P , Wei G L , Chen T H , Tan W , Tan F D , Zhu J X , Zhu R L. 2016. The variation of cationic microstructure in Mn-doped spinel ferrite during calcination and its effect on formaldehyde catalytic oxidation. *Journal of Hazardous Materials* , 306: 305-312
- Liang X L , Wei G L , Xiong J , Tan F D , He H P , Qu C C , Yin H , Zhu J X , Zhu R L , Qin Z H , Zhang J. 2017. Adsorption isotherm , mechanism , and geometry of Pb(II) on magnetites substituted with transition metals. *Chemical Geology* , 470: 132-140
- Liang X L , Zhong Y H , He H P , Yuan P , Zhu J X , Zhu S Y , Jiang Z.

2012. The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 191: 177-184
- Liang X L, Zhong Y H, Tan W, Zhu J X, Yuan P, He H P, Jiang Z. 2013. The influence of substituting metals (Ti, V, Cr, Mn, Co and Ni) on the thermal stability of magnetite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(2): 1317-1324
- Liang X L, Zhong Y H, Zhu S Y, Zhu J X, Yuan P, He H P, Zhang J. 2010a. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3): 112-120
- Liang X L, Zhu S Y, Zhong Y H, Zhu J X, Yuan P, He H P, Zhang J. 2010b. The remarkable effect of vanadium doping on the adsorption and catalytic activity of magnetite in the decolorization of methylene blue. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97(1-2): 151-159
- Liu H, Lu X C, Li M, Zhang L J, Pan C, Zhang R, Li J, Xiang W L. 2018. Structural incorporation of manganese into goethite and its enhancement of Pb(II) adsorption. *Environmental Science & Technology*, 52(8): 4719-4727
- Liu P, He H P, Wei G L, Liang X L, Qi F H, Tan F D, Tan W, Zhu J X, Zhu R L. 2016. Effect of Mn substitution on the promoted formaldehyde oxidation over spinel ferrite: Catalyst characterization, performance and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182: 476-484
- Magalhães F, Pereira M C, Botrel S E C, Fabris J D, Macedo W A, Mendonça R, Lago R M, Oliveira L C A. 2007. Cr-containing magnetites $Fe_{3-x}Cr_xO_4$: The role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions. *Applied Catalysis A: General*, 332(1): 115-123
- Martinez C E, McBride M B. 1998. Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 32(6): 743-748
- Minella M, Marchetti G, De Laurentis E, Malandrino M, Maurino V, Minero C, Vione D, Hanna K. 2014. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source. *Applied Catalysis B: Environmental*, 154-155: 102-109
- Mohan D, Pittman C U Jr. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2): 1-53
- Moura F C C, Araujo M H, Costa R C C, Fabris J D, Ardisson J D, Macedo W A A, Lago R M. 2005. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe^0/Fe_3O_4 composites. *Chemosphere*, 60(8): 1118-1123
- Nohair M, Aymes D, Perriat P, Gillot B. 1995. Infrared spectra—structure correlation study of vanadium-iron spinels and of their oxidation products. *Vibrational Spectroscopy*, 9(2): 181-190
- Oliveira L C A, Fabris J D, Rios R R V A, Mussel W N, Lago R M. 2004. $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 259(2): 253-259
- Ona-Nguema G, Morin G, Wang Y H, Foster A L, Juillot F, Calas G, Brown G E. 2010. XANES evidence for rapid arsenic(III) oxidation at magnetite and ferrihydrite surfaces by dissolved O_2 via Fe^{2+} -Mediated Reactions. *Environmental Science & Technology*, 44(14): 5416-5422
- Peacock C L, Sherman D M. 2004. Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(12): 2623-2637
- Pecher K, Haderlein S B, Schwarzenbach R P. 2002. Reduction of polyhalogenated methanes by surface-bound Fe(II) in aqueous suspensions of iron oxides. *Environmental Science & Technology*, 36(8): 1734-1741
- Ramankutty C G, Sugunan S. 2001. Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods. *Applied Catalysis A: General*, 218(1-2): 39-51
- Ren Y M, Li N, Feng J, Luan T Z, Wen Q, Li Z S, Zhang M L. 2012. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosinels $MnFe_2O_4$. *Journal of Colloid and Interface Science*, 367(1): 415-421
- Sarda C, Rousset A. 1993. Thermal-stability of barium-doped iron-oxides with spinel structure. *Thermochimica Acta*, 222: 21-31
- Scott T B, Allen G C, Heard P J, Randell M G. 2005. Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24): 5639-5646
- Sen T K, Mahajan S P, Khilar K C. 2002. Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} on iron oxide and kaolin and its importance on Ni^{2+} transport in porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211(1): 91-102
- Sorescu M, Grabias A, Tarabasanu-Mihaila D, Diamandescu L. 2002. Influence of cobalt and nickel substitutions on populations, hyperfine fields, and hysteresis phenomenon in magnetite. *Journal of Applied Physics*, 91(10): 8135-8137
- Tan W, He H P, Wang C Y, Dong H, Liang X L, Zhu J X. 2016. Magnetite exsolution in ilmenite from the Fe-Ti oxide gabbro in the Xinjie intrusion (SW China) and sources of unusually strong remnant magnetization. *American Mineralogist*, 101(12): 2759-2767
- Tan W, Wang C Y, He H P, Xing C M, Liang X L, Dong H. 2015. Magnetite-rutile symplectite derived from ilmenite-hematite solid solution in the Xinjie Fe-Ti oxide-bearing, mafic-ultramafic layered intrusion (SW China). *American Mineralogist*, 100(10): 2348-2351
- Vaughan R L Jr, Reed B E. 2005. Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach. *Water Research*, 39(6): 1005-1014
- Wang X S, Liu F, Lu H J, Zhang P, Zhou H Y. 2011. Adsorption kinetics of Cd(II) from aqueous solution by magnetite. *Desalination and Water Treatment*, 36(1-3): 203-209
- Wei G L, Liang X L, He Z S, Liao Y S, Xie Z Y, Liu P, Ji S C, He H P, Li D Q, Zhang J. 2015. Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of acid orange II at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 398: 86-94
- Wiatrowski H A, Das S, Kukkadapu R, Ilton E, Barkay T, Yee N. 2009. Reduction of Hg(II) to Hg(0) by magnetite. *Environmental Science & Technology*, 43(14): 5307-5313

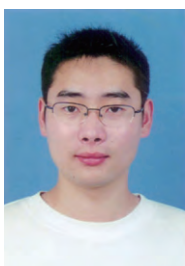
- Wu R C , Qu J H . 2004. Removal of azo dye from water by magnetite adsorption-fenton oxidation. *Water Environment Research* , 76(7) : 2637-2642
- Yang S J , He H P , Wu D Q , Chen D , Liang X L , Qin Z H , Fan M D , Zhu J X , Yuan P . 2009. Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0.78$) at neutral pH values. *Applied Catalysis B: Environmental* , 89(3-4) : 527-535
- Zhang J H , Zhang C H , Wei G L , Li Y , Liang X L , Chu W , He H P , Huang D Y , Zhu J X , Zhu R L . 2017a. Reduction removal of hexavalent chromium by zinc-substituted magnetite coupled with aqueous Fe(II) at neutral pH value. *Journal of Colloid and Interface Science* , 500: 20-29
- Zhang J H , Zhang C Y , Wei G L , Zhang C H , Zhu J X , He H P , Liang X L . 2017b. Catalytic activity of titanomagnetite in heterogeneous Fenton reaction: contribution from structural Fe^{2+} and Fe^{3+} . *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* , 17(9) : 7015-7020
- Zhang M Y , Pan G , Zhao D Y , He G Z . 2011. XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate. *Environmental Pollution* , 159(12) : 3509-3514
- Zhong Y H , Liang X L , He Z S , Tan W , Zhu J X , Yuan P , Zhu R L , He H P . 2014. The constraints of transition metal substitutions (Ti , Cr , Mn , Co and Ni) in magnetite on its catalytic activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: From the perspective of hydroxyl radical generation. *Applied Catalysis B: Environmental* , 150-151: 612-618
- Zhong Y H , Liang X L , Tan W , Zhong Y , He H P , Zhu J X , Yuan P , Jiang Z . 2013. A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti , Cr , Mn , Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 372: 29-34
- Zhong Y H , Liang X L , Zhong Y , Zhu J X , Zhu S Y , Yuan P , He H P , Zhang J . 2012. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization , performance and degradation products. *Water Research* , 46(15) : 4633-4644
- 李伟 , 罗磊 , 张淑贞 . 2011. 应用先进光谱技术研究无机离子的环境界面化学. *化学进展* , 23(12) : 2576-2587
- 林泉举 , 梁晓亮 , 初本莉 , 何宏平 , 朱建喜 , 朱润良 . 2017. 运用原位衰减全反射红外光谱法研究铬磁铁矿对磷酸根的吸附作用. *矿物学报* , 37(1-2) : 188-195
- 刘海波 . 2013. 热处理铝代针铁矿的结构演化及其表面反应性. 博士学位论文. 合肥: 合肥工业大学.
- 刘娟 , 李晓旭 , 刘枫 , 张逸潇 . 2018. 铁氧化物-微生物界面电子传递的分子机制研究进展. *矿物岩石地球化学通报* , 37(1) : 39-47
- 马礼敦 , 杨福家 . 2001. 同步辐射应用概论. 复旦大学出版社.
- 任桂平 , 孙曼仪 , 鲁安怀 , 丁毓瑞 , 李艳 . 2017. 天然赤铁矿促进红壤微生物胞外电子传递机制研究. *矿物岩石地球化学通报* , 36(1) : 92-97
- 吴大清 . 2012. 矿物表面活性与反应性. *矿物学报* , 32(S1) : 54-55

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)

特约主题信息

编者按语:侯德封奖从设立至今已三十余年,共表彰了153名优秀的青年科技工作者。2018年举办了第17届侯德封奖,此次共评选出21名获奖人。三十多年来,中国矿物岩石地球化学学报一直坚持“公平、公开、公正”和鼓励创新的原则,为发现人才、培养人才做出了积极的努力,并得到了社会各界的赞赏和肯定。为了宣传获奖人的成果,本刊自1997年起特辟“侯德封奖获奖者论文”栏目刊载获奖人的学术论文,产生了很好的社会效益。从本期起,本刊将陆续刊登第17届侯德封奖21位获奖人的学术论文,以飨读者。

专栏作者简介



李高军,男,35岁,南京大学教授。主要从事地表地球化学研究,研究内容包括硅酸盐风化动力学,新生代碳循环,铀同位素破碎年代学,亚洲风尘物源及其时空变化,黄土次生碳酸盐古气候指标。



梁晓亮,男,34岁,中国科学院广州地球化学研究所副研究员,硕士生导师。从事矿物结构及表-界面反应性研究。目前主要从事铁氧化物结构、表-界面物理化学与表生地球化学行为研究。近年来,创新性地将先进高能/原位谱学技术应用于矿物微结构与界面作用研究,揭示我国典型天然磁铁矿的微结构特征、自净化能力及其制约因素,探明典型过渡金属类质同像置换对磁铁矿表面反应性的制约机制,为理解地球系统的环境自净化作用机制提供实验依据;通过尖晶石结构调控及多孔矿物负载,研发高效VOCs热催化氧化材料。

谭静强,男,35岁,中南大学教授,博士生导师,主要从事非常规油气地质与地球化学研究。近年来针对我国南方早古生代高过成熟海相页岩的地质、地球化学和储层物性特征开展了系统深入研究。首次建立了南方海相页岩的生烃动力学模型,论证了页岩油气在地质历史过程中的相



态演变过程;深入研究了南方海相页岩对甲烷的吸附能力及特征,为进一步探索页岩非均质性和储层地质条件对页岩含气性的影响奠定了科学基础;率先研究并论证了南方海相页岩物质成分特征、岩石物理-力学性质和构造-沉积环境之间的耦合关系。



王伟,男,34岁,中国地质大学(武汉)教授,博士生导师。主要从事岩石学和前寒武纪地质研究。近年来以盆地沉积动力学为研究方向,对扬子陆块元古宙沉积盆地形成和演化进行了深刻的

思考和详细的研究,反演沉积岩形成过程以及沉积构造环境和盆地演化。同时结合岩浆变质事件,探讨盆山耦合及超大陆重建等地学前沿问题。在扬子陆块-劳伦大陆链接模式、扬子陆块-罗迪尼亚超大陆位置关联等方面取得重要的认识。



左仁广,男,37岁,中国地质大学(武汉)教授,博士生导师。主要从事数学地质与矿产勘查研究。目前主要从事基于大数据和机器学习的深层次矿化信息挖掘与集成研究。近年来的研究发现了岩浆热液矿床围绕控矿要素服从丛聚性分布的规律,揭示了勘查地球化学数据的闭合效应对地球化学异常识别的影响以及不同误判代价对矿产预测结果的影响,研发了弱缓地球化学异常识别和多源找矿信息集成融合的新方法,提高了复杂地质条件下矿产预测的精度和效率。

了岩浆热液矿床围绕控矿要素服从丛聚性分布的规律,揭示了勘查地球化学数据的闭合效应对地球化学异常识别的影响以及不同误判代价对矿产预测结果的影响,研发了弱缓地球化学异常识别和多源找矿信息集成融合的新方法,提高了复杂地质条件下矿产预测的精度和效率。