

氧化铁矿物对重金属离子的吸附及其表面特征

丁振华 冯俊明

(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, 贵阳 550002)

摘要 杂质和复杂的微形貌导致铁(氢)氧化矿物表面的能量和结构高度不均一。能量高、配位数低的位置吸附力强。电荷和离子半径决定了重金属离子的吸附能力。由于表生地球化学过程中的吸附过程几乎都与流体有关,流体的pH值主要通过对铁氧化物的影响来影响吸附过程,pH值的变化改变了铁氧化物表面羟基的分布,即改变表面吸附位置的结构,进而影响铁氧化物的吸附能力。铁(氢)氧化物的表面结构极其复杂,现有的吸附理论从不同的角度出发,在一定程度上解释了铁(氢)氧化物的吸附行为,但也存在许多问题。

关键词 铁氧化矿物;矿物表面;重金属离子;吸附

中图分类号: P574;P578.4⁺97

文献标识码: A

文章编号: 1000-4734(2000)04-0349-04

作者简介: 丁振华,男,1966年生,副研究员,博士,主要从事矿物学和环境地球化学研究。

虽然20世纪初卢瑟福提出的原子结构模型标志着人类对原子科学认识的形,直到20世纪60年代,随着场离子显微镜的发明,人类直接观察原子的梦想才得以实现,但主要局限于Mo、W等有限的金属元素的观察。而扫描隧道显微镜(STM)及其衍生产品的出现,才使人类可以对大多数物质的原子进行观察。人类物质文明的不断进步和生产实践的客观需要都促使人们对物质的表面特征进行更加详细的研究。同时基于物理、化学和数学等相关学科的发展和新的技术手段的完善,使之对矿物表面特征的研究成为可能。

矿物的表面化学性质与其表面原子结构、表面电荷和表面的化学成分密切相关。矿物中的杂质和复杂的微形貌导致了矿物表面的不均一性。表面的原子结构不同于块体矿物的体结构,相对于体结构而言,矿物的表面结构发生表面重构。表面重构涉及到键的断裂和形成以及较高的重构活化能,并且导致形成与体结构大小不同的单位晶胞。表面成分不能代表块体成分。在原子尺度上,矿物表面存在许多扭折位(kink site)、台阶、空位和吸附位,这种粗糙联系着反应活性,在特定的环境中表面活性最终取决于表面的电子结构和反应物。除某些特殊情况下表面具有正负电荷平衡外,所有新鲜表面均带有电荷。表面电荷的存在,提供了矿物较大的溶解度

和化学活性^[1]。

工业化进程对环境造成的重金属污染越来越严重,矿物吸附是一种常见的除去重金属离子的机理。铁的氧化物,特别是赤铁矿(α - Fe_2O_3)、针铁矿(α - FeOOH)是土壤、沉积物和水体的常见组分,具有较大的表面积和较强的吸附能力,人们对其进行了较为详尽的研究。这些研究有助于人类深入认识相关的地球化学过程,矿物在地表环境中的行为以及它们的综合利用价值。

1 氧化铁矿物的吸附行为及解释

铁是地球上丰度很高的元素之一,铁(氢)氧化矿物在地表广泛存在,并对环境产生巨大影响作用。国内外许多学者都对铁(氢)氧化矿物的吸附反应和解吸行为进行研究。Balistrieri等^[2]研究了天然海水和人工海水条件下针铁矿对Cu、Pb、Zn、Cd的吸附特征,研究发现Cu、Pb、Zn、Cd的吸附量随介质的pH值升高而增加,并用三层模式进行解释。陆雅海等^[3,4]研究了 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 在人工合成针铁矿悬浊液中的竞争吸附能力,得出 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ 。周代华等^[5]则对 Cu^{2+} 在不同pH阶段的吸附情况进行了分析。栾兆坤等^[6]、田宝珍等^[7]分别研究了硫酸铁氧化物体系和磷酸盐-氯化铁体系中的非晶氧化铁在不同条件下对Cu、Pb、Cd等重金属离子的吸附。冉勇等^[8]研究了土壤中氧化物对稀土元素的吸附与解吸。邵孝侯等^[9]、徐莉英等^[10]研究了土壤中氧化物对Cu、

Zn、Co、Ni、Cr、Cd 的吸附。相对而言,国外有关方面的研究则开展得更早,进行得也较全面。近年来,除 Balistrieri 等外, Kooner^[11]、Coston 等^[12]也从不同的方面研究了针铁矿在不同含水体系中对 Cu、Pb、Zn、Cd 等重金属离子的吸附行为,认为吸附量为 pH 值、总金属离子的浓度、针铁矿表面积、离子强度的函数。此外,针铁矿的粒度,以及腐殖酸的存在对吸附行为都有影响,其中 pH 值的影响极为显著。随着 pH 值的变化,吸附量可以从 0% 变化到 100%。也有人研究了铁的氧化物和(氢)氧化物对 U(VI)、Hg 和 As 的吸附^[13-15]。

为解释吸附机理并对吸附过程作出定量描述,国内外研究者提出许多吸附模型,如表面络合模式(它又分为恒定容量模式^[16]、扩散层模式^[17]、三层络合模式^[18])、修正的三层络合模式^[19]、非静电吸附模式^[20]、电荷分布(CD)模式和多位复合模式(MUSIC)等^[21]、金属(氢)氧化物表面反应基团亲和性的价带理论^[22]、亚稳平衡吸附理论^[23-24],也有通过热力学计算结合质子化理论来进行预测吸附行为的^[25-26]。这些模式从不同的角度出发,在一定程度上解释了铁氧化矿物的吸附行为,但也存在许多问题。Sahai 等通过系统分析氧化物的滴定数据,对十种氧化矿物的三层络合模式的内部连续性参数(internally consistent parameters)进行了评估,发现在较高离子强度下,三层络合模式与实验值出现较大偏差,并基于 Bore 溶解理论和静电理论提出了新的预测模式^[27-28]。也有部分学者如 Barron 等^[29]、Junta-Rosso 等^[30]分别从理论上计算了赤铁矿和针铁矿常见晶面的羟基组态特征和分布,FeOOH 的各种同质多相变体和赤铁矿的表面势能和内能,研究了赤铁矿的{001}表面的化学行为。研究发现在地表环境中纤铁矿最稳定、针铁矿最不稳定,并且在所有情况下赤铁矿的{001}都容易被外来物质或表面形成的次生相污染。

2 铁(氢)氧化物矿物表面特征

过去国内外的研究集中在氧化铁的吸附行为上,近年则更注意对控制矿物表面性质内在因素的研究。尽管对于具体的结合方式还有争论,但人们已经开始利用各种手段测定铁(氢)氧化物表面上吸附金属离子的结构^[31-34]。虽然 Barron 等^[29]、Rustad 等^[25]都从理论上阐述了铁(氢)氧化矿物的表面特征,但实际晶体中质点排列总是或多或少地偏离理想晶体的空间格子,存在晶体缺陷(类质同象和非化学计量缺陷),例如针铁矿中 Al 对 Fe 高达 33% (摩尔分数)的取代,赤铁矿中 Mg、Al、Cr、Mn 也大

量存在^[35]。缺陷的存在显然会影响其吸附行为,矿物的表面性质与其体相性质相比有很大改变,相对于块体结构,表面结构一般要发生表面重构和表面弛豫,同时表面化学组成也会发生变化,甚至存在表面相转变^[36]。此外,在以往的吸附研究中由于缺少表面结构和较小尺度的形貌信息,很少考虑表面的非均一性,而这与实际情况是不相符的。Parfitt 等^[37-38]根据红外光谱结果将针铁矿的表面羟基分为 A、B、C 三类,分别与 1、3、2 个 Fe³⁺ 配位,A 位吸附力最强,B 位最弱。Eggleson^[39]利用扫描隧道显微镜(STM)和傅立叶转换红外光谱(FTIR)发现双层模式过于简单,不能确切描述氧化物表面吸附离子的情况。

Hochella 等^[40]认为矿物表面结构和纳米尺度的形貌在表面与溶液间的溶解和吸附反应中起着关键作用。矿物表面的化学活性由矿物表面的成分、矿物表面的原子结构和微形貌决定。在原子或纳米尺度,矿物的表面并不平坦,存在着大量的平台、阶梯、扭折、空位和吸附原子等,它们使矿物的表面表现出高度的不均一性。矿物的表面反应、催化反应常以高度不均一的方式发生,这种不均一性对于流体-矿物界面间的吸附是至关重要的。如前述 Parfitt 的研究结果表明对于同种吸附反应存在不同的吸附位置。

扫描隧道显微镜(STM)以及在其基础发展而成的原子力显微镜(AFM)使人类能够直接在原子水平上研究表面吸附、扩散等动态过程和一些用湿化学方法不能解决的表面反应特征,如吸附位、吸附质和表面扩散过程等。STM 和 AFM 的广泛应用,也使人们对矿物表面活性有了更深刻的认识。

STM 研究表明赤铁矿{001}表面氧原子有明显的弛豫现象,并且存在较高密度的台阶,在靠近台阶边缘处原子结构发生明显的重构现象。Cr(III)单体和多聚体在赤铁矿{001}面上的吸附行为明显不同:被吸附的 Cr(III)单体可以从一个位置跳到另一个相邻的位置上,吸附和解吸同时发生,但 Cr(III)多聚体在吸附表面则不能移动,并讨论了吸附离子在表面进行自扩散的能量变化和机理^[41-43]。Becker 等^[44-45]首次利用分子轨道理论(MO)结合 STM 图像、扫描隧道谱(STS)和 X 射线电子谱(XPS)峰,不仅解释了赤铁矿的 STM 有关数据,而且可以深入了解与表面反应有关的单个原子电子结构的变化。在赤铁矿中,台阶和近台阶 Fe 位置的价带顶部的电子密度增加,按矿物的表面电子结构的观点来说,赤铁矿特殊位置的反应性提高。两项研究还表明,如果忽视表面结构,用传统的块体结构资料来分析

XPS 实验数据, 会导致错误的解释。

目前国内已有人利用 STM 来研究硫化物的表面特征^[46~48], 但对铁(氢)氧化矿物的表面特征及物理化学性质尚未有人进行研究。一般地, 晶体表面存在着几种不同配位数的表面位置, 了解这些不

同表面结构特征, 对于认识矿物表面的化学活性、不均一性, 及其对重金属离子吸附的本质, 以及在地球化学作用过程中的化学机制有重要作用, 也将使矿物学、表面化学、地球化学有机地结合起来, 对今后各学科的发展和相互融合有深远的意义。

参 考 文 献

- [1] 丁振华. 微粒矿物的地球化学活性与生物活性 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17 (6) : 263~268.
- [2] Balistreri L S, and Murray J W. The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46 : 1253~1265.
- [3] 陆雅海, 朱祖祥, 袁可能, 黄昌勇, 等. 针铁矿对重金属离子的竞争吸附研究 [J]. 土壤学报, 1996, 33 : 78~84.
- [4] 陆雅海, 黄昌勇, 袁可能, 等. 砖红壤及其矿物表面对重金属离子的专性吸附研究 [J]. 土壤学报, 1995, 32 (4) : 370~376.
- [5] 周代华, 李学垣, 徐凤琳. 重金属在氧化物表面的吸附形态 [J]. 土壤学报, 1997, 34 (6) : 348~351.
- [6] 栾兆坤, 汤鸿霄. 硫酸铁氧化物的表征及其对重金属离子吸附作用的研究 [J]. 环境科学学报, 1994, 14 (2) : 129~136.
- [7] 田宝珍, 汤洪霄. 含磷酸盐的三氯化铁水溶液的化学特征 [J]. 环境化学, 1995, 14 (4) : 329~336.
- [8] 冉勇, 刘铮. 稀土元素在土壤和氧化物表面的吸附和解吸研究 [J]. 环境科学学报, 1993, 13 : 288~293.
- [9] 邵孝侯, 侯文华, 邢光熹. 土壤固相不同组分对镉、锌吸附的研究 [J]. 环境化学 [J], 1994, 13 (4) : 340~345.
- [10] 徐莉英, 邢光熹. 铁氧化物和层状硅酸盐矿物在土壤吸附重金属离子中的作用 [J]. 土壤学报, 1995, 32 (增刊) : 201~208.
- [11] Kooner Z S. Comparative study of adsorption behavior of copper, lead, and zinc onto goethite in aqueous system [J]. *Environment. Geol.*, 1993, 21 : 242~250.
- [12] Coston J A, Fuller C C and Davis J A. Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59 : 3535~3547.
- [13] Bruno J, De Pablo J and Duro L, et al. Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)₃ surface precipitation / coprecipitation equilibria [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59 : 4113~4123.
- [14] Bonnissel-Gissinger P, Alnot M and Lickes J-P, et al. Modeling the adsorption of mercury (II) on (hydr)oxides II: FeOOH (goethite) and amorphous silica [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 215 : 313~322.
- [15] Bowtell R J. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils [J]. *Appl. Geochem.*, 1994, 9 : 279~286.
- [16] Hohl H and Stumm W. Interaction of Pb²⁺ with hydrous γ -Al₂O₃ [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1976, 55 : 281~288.
- [17] Dzombak D A, Morel F M M. Surface complexation modeling hydrous ferric oxides [M]. New York: John Wiley, 1990.
- [18] Davis J A, James R O, Leckie J O. Surface ionization and complexation at the oxide-water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, 63 : 480~499.
- [19] Robertson A P and Leckie J O. Acid-base, copper binding, and Cu²⁺ H⁺ exchange properties of goethite, an experimental and modeling study [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32 : 2519~2530.
- [20] Pivovarov S. Acid-base properties and heavy and alkaline earth metal adsorption on the oxide-solution interface: non-electrostatic model [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 206 : 122~130.
- [21] Hiemstra T and Van Riemsduik W H. A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 179 : 488~508.
- [22] Hiemstra T, Venema P and Van Riemsduik W H. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: the bond valance principle [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 184 : 680~692.
- [23] Pan G and Liss P S. Metastable-equilibrium adsorption theory: 1. Theoretical [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 201 : 71~76.
- [24] Pan G and Liss P S. Metastable-equilibrium adsorption theory: 2. Experimental [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 201 : 77~85.
- [25] Rustad J R, Felmy A R and Hay B P. Molecular statics calculation for iron oxide and oxyhydroxide minerals: Toward a flexible model of the reactive mineral-water interface [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60 (9) : 1553~1562.
- [26] Felmy A R and Rustad J R. Molecular statics calculations of proton binding to goethite surfaces: thermodynamic modeling of the surface charging and protonation of goethite in aqueous solution [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62 : 25~31.
- [27] Sahai N and Sverjensky D A. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61 (14) : 2801~2826.
- [28] Sverjensky D A and Sahai N. Theoretical prediction of single-site enthalpies of surface proton for oxides and silicates in water [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62 (14) : 3703~3716.
- [29] Barron N and Torrent J. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 177 : 407~410.

- [30] Junta-Ross J L and Hochella M F Jr. The chemistry of hematite {001} surfaces [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60: 305~314.
- [31] Manning B A, Fendorf S E and Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic (III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 2383~2388.
- [32] Manceau A. The mechanism of anion adsorption on iron oxides: evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(OH)₆ edges [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59 (17): 1647~1653.
- [33] Waychunas G A, Davis J A and Fuller C C. Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH: re-evaluation of EXAFS results and topological factors in predicting sorbate geometry, and evidence for monodentate complexes [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59 (17): 3655~3661.
- [34] Axe L, Bunker G B and Anderson P R, et al. An XAFS analysis of strontium at the hydrous ferric oxide surface [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 199, 44~52.
- [35] Guthrie G D Jr and Mossman B T. Health effects of mineral dusts [J]. *Mineral. Rev.*, 1994, 28: 584.
- [36] Hochella M F Jr and With A F. Mineral-water interface geochemistry [J]. *Mineral. Rev.*, 1990, 23: 87~132.
- [37] Parfitt R L and Runnells J D. Adsorption on hydrous oxides IV: Mechanism of adsorption of various ions on Goethite [J]. *J. Soil.*, 1977, 28: 297~305.
- [38] Parfitt R L and Smart R. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides [J]. *Soil Sci.*, 1978, 42: 48~50.
- [39] Eggleston C M, Hug S and Stumm W, et al. Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR and STM observation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62, 585~593.
- [40] Hochella M F Jr Eggleston C M and Elings V B, et al. Mineralogy in two dimensions: scanning tunneling microscopy of semiconducting minerals with implications for geochemical reactivity [J]. *Am. Mineral.*, 1989, 74: 1233~1246.
- [41] Johansson P A, Eggleston C M and Hochella M F Jr. Imaging molecular-scale structure and microtopography of hematite with the atomic force microscope [J]. *Am. Mineral.*, 1991, 76: 1442~1445.
- [42] Eggleston C M and Hochella M F Jr. The structure of hematite {001} surface by scanning tunneling microscopy: image interpretation, surface relaxation and step structure [J]. *Am. Mineral.*, 1992, 77: 911~922.
- [43] Eggleston C M and Stumm W. STM of Cr(III) chemisorbed on α -Fe₂O₃ {001} Surfaces from aqueous solution: Direct observation of surface mobility and clustering [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 4843~4850.
- [44] Becker U, Hochella M F Jr and Apra E. The electronic structure of hematite {001} surface: applications to the interpretation of STM images and heterogeneous surface reactions [J]. *Am. Mineral.*, 1996, 81 (11-12): 1301~1314.
- [45] Becker U and Hochella M F Jr. The calculation of STM images STS spectra and XPS peak shifts for galena: New tools for understanding mineral surface chemistry [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60: 2413~2426.
- [46] 廖立兵, 马晓霞, 马哲生, 等. 自然金晶体表面微形貌的 STM 观察 [J]. *矿物岩石*, 1998, 15 (2): 1~5.
- [47] 张世柏, 谢先德, 吴大清, 等. 黄铁矿表面及其与 Au(HS)₂⁻ 溶液作用的 STM 研究 [J]. *矿物学报*, 1996, 16: 28~32.
- [48] 张世柏, 吴大清, 谢先德, 等. 吸附金的重结晶实验 [J]. *矿物学报*, 1996, 16: 377~381.

SURFACE CHARACTERS OF IRON- (HYDRO) OXIDES AND THEIR ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS

Ding Zhenhua Feng Junming

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: This paper reviews the current theories about the adsorption of heavy metal ions on the surfaces of iron- (hydro) oxides and discusses the chemical reactivities of different sites based on surface characters of iron- (hydro) oxide minerals. Impurities and complicated micro-morphisms of minerals lead to heterogeneities of energy and surface structures. Usually the adsorbing abilities of heavy metal ions depend on their charges and radius. The sites with high energy and low coordinations have strong adsorbing abilities. In most geochemical processes, fluids would affect the adsorbing abilities via pH. Variation in pH value will change the surface structures of iron- (hydro) oxides.

Key words: iron oxide; mineral surface; heavy metal ion; adsorption