

李葳, 王文涛, 殷辉. 铝同晶替代对水铁矿向赤铁矿转化的影响[J]. 华中农业大学学报, 2021, 40(6): 75-83.

DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2021.06.010

铝同晶替代对水铁矿向赤铁矿转化的影响

李葳^{1,2,3}, 王文涛³, 殷辉³

1. 湖北省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 武汉 430064;

2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(武汉), 武汉 430064;

3. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070

摘要 为明确铝(Al)等异质离子对水铁矿转化过程的影响,以现代光谱学技术(粉末X射线衍射和X射线吸收光谱)为主要手段,研究铝同晶替代对水铁矿向赤铁矿转化过程的影响。研究表明,铝替代水铁矿向赤铁矿转化的过程中存在着颗粒组装以及Ostwald熟化过程。一方面,Al³⁺同晶替代会降低水铁矿向赤铁矿的转化速率;另一方面,Al³⁺会促进水铁矿结构中的共边[FeO₆]八面体向共面[FeO₆]八面体转化,导致水铁矿向赤铁矿转化。

关键词 铁氧化物; 铝同晶替代; 晶体生长; 水铁矿; 赤铁矿; X射线衍射; X射线吸收光谱

中图分类号 X 53 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2021)06-0075-09

水铁矿(ferrihydrite, Fh)广泛存在于自然环境中^[1-2]。关于水铁矿的结构一直存在争议,目前有2种主要观点:混合多相模型和单一相模型^[2-4]。混合多相模型中水铁矿是由3种组分组成:无结构缺陷组分、有结构缺陷组分和超分散赤铁矿相^[3]。单一相模型由Michel等通过原子配对分布函数分析提出,基本构成单元为 α -Keggin团簇体^[4]。

由于具有极大的比表面积、高表面活性等性质,水铁矿可通过吸附、沉淀等过程固定环境中的重金属、有机污染物,从而降低污染物毒性^[5-7]。然而由于水铁矿结构的不稳定性,常会转化为其他更稳定的铁氧化物^[8]。作为热稳定最高的铁氧化物之一,赤铁矿是水铁矿拓扑转化的重要产物,因此赤铁矿和水铁矿在结构上具有一定的相关性^[8-9]。透射电镜(TEM)分析表明水铁矿向赤铁矿转化的过程中,水铁矿颗粒聚集形成团聚体;之后在水铁矿团聚体中形成赤铁矿晶核,最终形成单个赤铁矿晶体。团聚过程可以促进赤铁矿的形成,甚至是赤铁矿形成的先决条件^[7]。同步辐射扩展X射线吸收精细结构光谱(EXAFS)分析表明,在水铁矿转化产物的X射线衍射图谱(XRD)中出现赤铁矿衍射峰之前,矿物中共面[FeO₆]八面体已经形成,随后是脱水过程

以及矿物内部阳离子、空位在氧阴离子紧密堆积骨架中重排^[9]。脱水过程中涉及矿物表面羟基去质子化和oxo键的形成^[1]。

由于环境中广泛存在其他金属离子如Al³⁺等,水铁矿形成和转化过程中金属离子以吸附/同晶替代的方式参与反应,进而影响水铁矿的物理化学性质、反应活性、转化路径和产物等^[10-11]。由于Al³⁺同晶替代会抑制水铁矿的溶解重结晶过程,随着Al³⁺同晶替代量的增加,水铁矿的转化速率显著减小;且在pH 7、25℃时,随着Al³⁺同晶替代量的增加,水铁矿的转化产物由赤铁矿、针铁矿混合物逐渐变为赤铁矿单一矿相^[12]。然而在水铁矿向赤铁矿转化的过程中,Al³⁺同晶替代对氧化铁矿物中铁原子局域配位环境以及晶体生长过程的影响尚缺乏研究。本研究运用XRD、X射线吸收精细结构光谱(XAFS)和TEM,系统研究了Al³⁺对水铁矿向赤铁矿转化过程的影响,有助于加深对环境水中水铁矿转化过程与途径的认知,为解析环境中污染物的归趋提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 铝同晶替代水铁矿的形成与转化

将0.5 mol Fe(NO₃)₃·9H₂O或0.43 mol

收稿日期: 2021-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571448, 41401250; 41771267); 国家农产品质量安全风险评估计划(GJFP2019036)

李葳, E-mail: weil_i_haas@163.com

通信作者: 殷辉, E-mail: yinhui666@mail.hzau.edu.cn

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.07 \text{ mol Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合物溶于 90°C 50 mL 去离子水中,加入 6 mL 、 90°C 的 KOH 溶液 (5 mol/L) 与 5 mL NaHCO_3 溶液 (1 mol/L),放置在 90°C 的烘箱中反应,在预定反应时间使用 10 mL 注射器取样,经 $0.22 \mu\text{m}$ 过滤膜过滤,水洗 3 次,室温真空干燥。Rietveld 结构精修样品用 2 mol/L HNO_3 处理后,水洗 3 次,室温真空干燥。

1.2 样品表征

将所得样品粉末压片,在布鲁克公司 D8 ADVANCE 多晶 X 射线衍射仪上进行分析。测试条件为: $\text{CuK}\alpha 1$ 辐射,扫描范围 (2θ) $15^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$,步长 0.02° ,电压 40 kV ,电流 40 mA 。利用赤铁矿 (JCPDS 81-0464) 的晶体结构模型通过 TOPAS 软件对部分样品的 XRD 图谱进行 Rietveld 结构精修。样品形貌在 JEM-2010FEF(UHR) 透射电子显微镜上进行,加速电压为 200 kV 。样品 X 射线吸收精细结构光谱于室温条件下在北京同步辐射装置 (BSRF) 1W1B 光束线上采集^[13]。样品 Fe K 边采用透射模式采集,采集范围为 $6953 \sim 7884 \text{ eV}$ 。用金属 Fe 箔进行能量校正 (7112 eV)。谱图使用 IFEFFIT/SixPack 进行能量校正、谱平均、背

景去除、归一化处理和分析。Fe K 边背景去除参数: $E_0 = 7127 \text{ eV}$, $\text{Rbkg} = 0.95$, $k\text{-weight} = 2$ 。单散射路径的相移和振幅函数使用 FEFF7 计算。通过拟合 Fe K 边 EXAFS 在 k 范围为 $3 \sim 13 \text{ \AA}^{-1}$, R 范围为 $1 \sim 4 \text{ \AA}$,使用单散射路径进行拟合。振幅还原因子取自之前的研究^[13]。傅里叶变化和 EXAFS 拟合均采用 Hanning 窗函数。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射

图 1 为含 Al^{3+} 体系和不含 Al^{3+} 体系转化过程 XRD 图谱。初始沉淀物 (0 h) 均为水铁矿 (JCPDS 29-0712)。随着反应进行,不含 Al^{3+} 体系在 3 h 即出现赤铁矿峰,为水铁矿和针铁矿混合物;反应 6 h 后,水铁矿的宽峰消失不见,衍射峰均为赤铁矿衍射峰 (JCPDS 81-0464)。此后,随着反应时间延长,赤铁矿衍射峰逐渐增强。而在含 Al^{3+} 体系中,反应 18 h 后才出现微弱的赤铁矿 (110) 峰;此后,随着反应时间延长,赤铁矿的峰强逐渐加强,而水铁矿的峰强逐渐减弱;反应 48 h 后,赤铁矿的所有衍射峰均出现。反应 96 h 后,所得产物仍然是水铁矿和赤铁矿混合物。

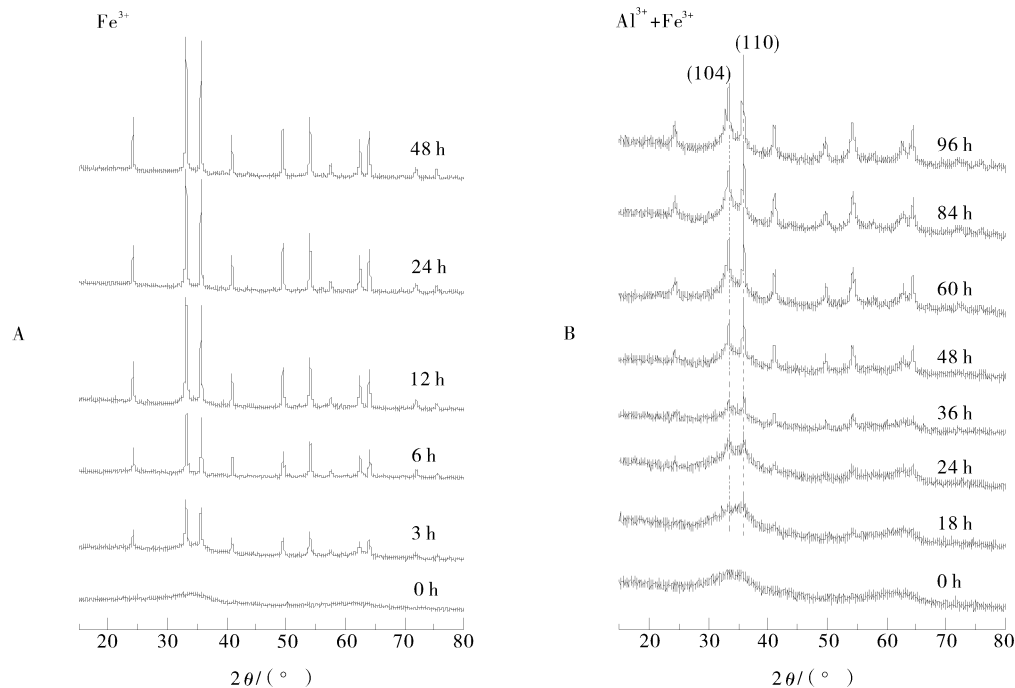


图 1 不含 Al^{3+} 体系(A)和含 Al^{3+} 体系(B)反应不同时间产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the products after reaction for different times for the systems without Al^{3+} (A) and with Al^{3+} (B)

进一步比较含 Al^{3+} 体系和不含 Al^{3+} 体系所得产物中赤铁矿衍射峰位置发现,相较于不含 Al^{3+} 体

系,含 Al^{3+} 体系中形成的赤铁矿衍射峰,尤其是(104)和(110)衍射峰,都向高角度偏移(图 2)。对 2 mol/L HNO_3 处理后的 48 h 样品进行 Rietveld 结构精修发现(图 3),相比于不含 Al^{3+} 体系,含 Al^{3+} 体系中赤铁矿的晶胞参数 a 、 b 从 5.034 Å 减小到 5.018 Å, c 从 13.756 Å 减小到 13.730 Å,这表明 Al^{3+} 以同晶替代进入到赤铁矿晶格中。含 Al^{3+} 体系与不含 Al^{3+} 体系所得赤铁矿衍射谱中,(110)峰和(104)峰衍射峰强度比明显不同,即赤铁矿形貌发生了显著变化。

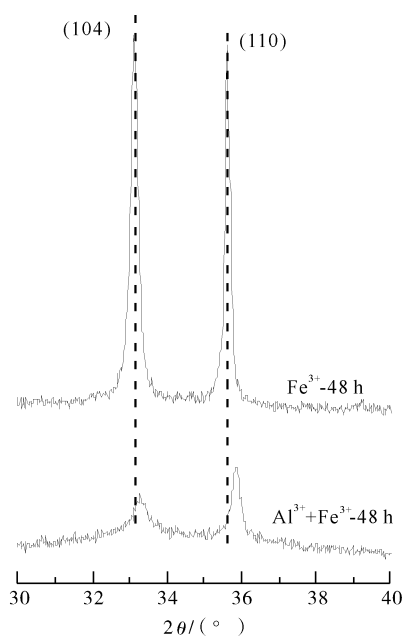
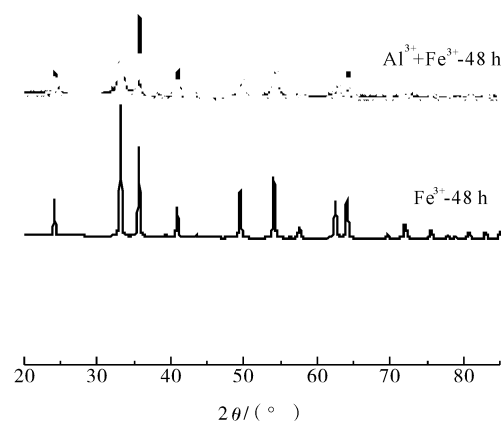


图 2 含 Al^{3+} 体系和不含 Al^{3+} 体系反应 48 h 后产物 XRD 窄区谱

Fig.2 XRD patterns of the products obtained after reaction for 48 h in the Al^{3+} -free and Al^{3+} containing systems

2.2 形貌分析

图 4 为含 Al^{3+} 体系和不含 Al^{3+} 体系转化过程产物 TEM 图。不含 Al^{3+} 体系中,初始阶段(0 h)为分散的水铁矿原生颗粒。随着反应进行(3 h),部分原生颗粒聚集形成团聚体。在团聚体表面可以看见明显的原生颗粒分界线,说明在水铁矿的转化过程中存在着颗粒组装过程。此外,在团聚体表面出现了晶格条纹,部分位置还出现了跨越原生颗粒分界线晶面间距为 0.27 nm,对应赤铁矿的(104)晶面。反应 12 h 后,赤铁矿颗粒变大,颗粒边缘轮廓清晰,表明其结晶度增加。含 Al^{3+} 体系中,反应的初始阶段的连续晶格条纹。反应 6 h 后,产物为菱块状晶



黑色为实验谱,灰色为 Rietveld 结构精修拟合谱,浅灰色为差谱。
Black lines: experimental data; gray lines: calculated patterns; light gray lines: difference patterns.

图 3 HNO_3 处理后含 Al^{3+} 体系和不含 Al^{3+} 体系 48 h 样品 XRD 图谱及 Rietveld 结构精修拟合谱

Fig.3 Rietveld structural refinement of HNO_3 -disposed 48 h samples from Al^{3+} -free and Al^{3+} containing system

体。但颗粒边缘粗糙不平。菱块状晶体表面晶格条纹,体系内为分散的细小原生颗粒。随着反应的进行(24 h),少量的原生颗粒团聚形成团聚体,大部分原生颗粒以分散的形式存在。反应 36 h 后,原生颗粒减少,团聚体增多变大。团聚体边缘位置可以看到原生颗粒的分界线,部分位置也出现了跨越原生颗粒分界线的连续晶格条纹。团聚体上的晶格条纹对应赤铁矿的(110)晶面。

2.3 反应产物中铁矿物定量分析

随着反应进行,水铁矿的转化过程中只有水铁矿和赤铁矿形成(图 1)。以赤铁矿和水铁矿为标准进行 LCF 拟合(图 5),得到赤铁矿含量随时间变化趋势(表 1,表 2)。在不含 Al^{3+} 体系中,随着反应进行,水铁矿迅速转化为赤铁矿,并在 9 h 时达到了最大。而在含 Al^{3+} 体系中,在反应初期(0~18 h),几乎没有水铁矿转化为赤铁矿。随着反应时间的延长,水铁矿开始向赤铁矿转化,但水铁矿向赤铁矿转化的速率逐渐降低。

2.4 Fe 局域配位环境的变化

随着反应进行,含 Al^{3+} 体系和不含 Al^{3+} 体系 EXAFS 傅立叶转化谱发生了改变(图 6)。Fe—O 峰位置和强度几乎没有变化;Fe—Fe 峰(2.0~3.5 Å)的峰强显著增加。这有多方面原因。一方面是水铁矿具有较多的结构缺陷,随着水铁矿向赤铁

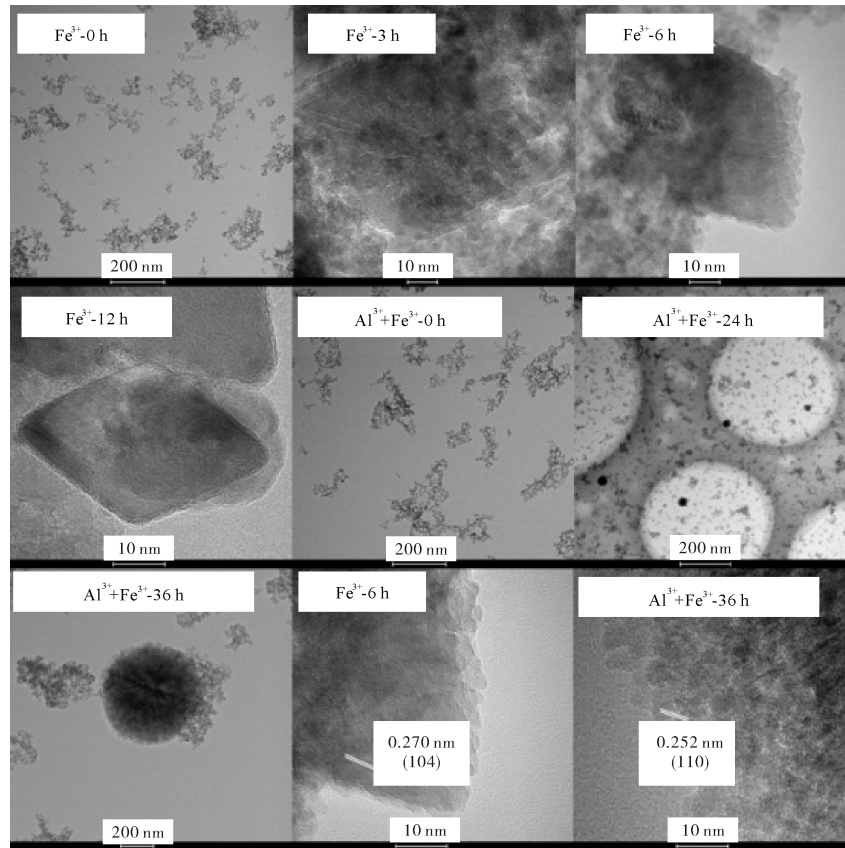


图 4 含 Al^{3+} 体系和不含 Al^{3+} 体系反应不同时间产物高分辨透射电镜图

Fig.4 HRTEM images of the products after reaction for different times in the Al^{3+} -free and Al^{3+} containing systems

表 1 不含 Al^{3+} 体系水铁矿、赤铁矿含量随时间的变化

Table 1 Percentage of hematite and ferrihydrite with time in Al^{3+} -free system

时间/h Time	赤铁矿含量/% Percentage of hematite	水铁矿含量/% Percentage of ferrihydrite
0	0.2(1.0)	99.8(1.0)
3	37.6(0.8)	62.4(0.8)
6	72.1(0.7)	27.9(0.7)
9	87.3(0.7)	12.7(0.7)
12	86.5(0.7)	13.5(0.7)
24	87.3(0.7)	12.7(0.7)
36	91.6(0.8)	8.4(0.8)
48	85.2(0.7)	14.8(0.7)

注:括号内数字表示误差值。下同。Note: Numbers within the bracket represent the error values. The same as below.

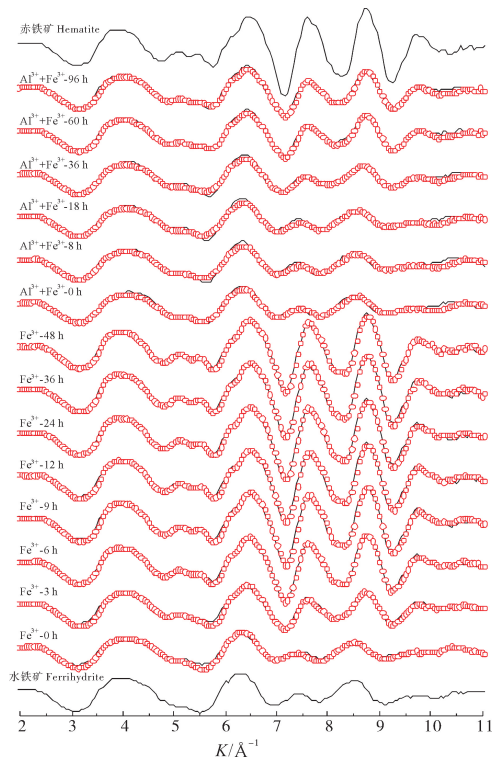
矿转化,结构缺陷减少,整体 Fe—Fe 配位环境畸变减小。另一方面,随着水铁矿向赤铁矿转化,晶体颗粒生长,导致 Fe—Fe 配位数增多。不含 Al^{3+} 体系中,随着反应进行,位于 2.6 Å 附近的 Fe—Fe 峰向低值偏移,3 h 之后几乎不变;含 Al^{3+} 体系中,随着反应进行,位于 2.6 Å 附近的 Fe—Fe 峰峰位向低值偏移,60 h 之后几乎不变。

表 2 含 Al^{3+} 体系水铁矿、赤铁矿含量随时间的变化

Table 2 Percentage of hematite and ferrihydrite with time in Al^{3+} containing system

时间/h Time	赤铁矿含量/% Percentage of hematite	水铁矿含量/% Percentage of ferrihydrite
0	0.0(0)	100(0)
8	0.0(0)	100(0)
18	0.2(1.1)	99.8(1.1)
36	14.7(1.1)	85.3(1.1)
60	37.2(0.9)	62.8(0.9)
96	42.0(0.8)	58.0(0.8)

为进一步研究水铁矿转化过程中氧化铁矿物 Fe 原子局域配位结构的变化,对 Fe K 边 EXAFS 谱进行了拟合分析(表 3,图 7,表 4)。随着水铁矿的转化,不含 Al^{3+} 体系中 Fe— Fe_1 键长先显著减小后几乎不变,而含 Al^{3+} 体系中的 Fe— Me_1 键长缓慢减小后几乎不变(图 8、图 9)。



红圈为实验谱,黑色为拟合谱。Red circles is experimental data, black line is fitting data.

图 5 含 Al³⁺ 体系和不含 Al³⁺ 体系 Fe K 边 EXAFS 谱线性拟合分析结果

Fig.5 Linear combination fitting of Fe K-edge EXAFS spectra of Al³⁺-free and Al³⁺ containing systems

表 3 不含 Al³⁺ 体系 Fe K 边 EXAFS 拟合结果

Table 3 Fe K-edge EXAFS fitting results of Al³⁺-free system

样品 Sample	路径 Path	配位数 CN	原子间距/ \AA R	德拜沃勒因子 σ^2 factor	能量零点偏移/eV E_0	χ^2	R 因子 R factor
Fe ³⁺ -0 h	Fe—O	4.8(0.5)	1.959(0.008)	0.0116			
	Fe—Fe ₁	5.7(1.0)	3.048(0.044)	0.025 5	-5.8(1.4)	118	0.005 6
	Fe—Fe ₂	2.9(0.7)	3.421(0.015)	0.013 2			
Fe ³⁺ -3 h	Fe—O	5.2(1.0)	1.959(0.016)	0.012 4			
	Fe—Fe ₁	2.1(0.5)	2.945(0.064)	0.008 3	-5.8(2.7)	1 065	0.003 7
	Fe—Fe ₂	3.0(0.9)	3.399(0.042)	0.009 6			
Fe ³⁺ -6 h	Fe—Fe ₃	1.3(0.7)	3.656(0.013)	0.004 4			
	Fe—O	5.6(1.2)	1.958(0.019)	0.012 4			
	Fe—Fe ₁	2.2(0.1)	2.925(0.048)	0.005 6	-8.0(3.3)	956	0.004 4
Fe ³⁺ -9 h	Fe—Fe ₂	7.9(0.9)	3.380(0.029)	0.013 0			
	Fe—Fe ₃	4.3(0.4)	3.650(0.010)	0.006 5			
	Fe—O	5.7(0.4)	1.961(0.021)	0.012 4			
Fe ³⁺ -12 h	Fe—Fe ₁	2.2(0.9)	2.921(0.014)	0.004 9	-7.3(3.5)	785	0.004 3
	Fe—Fe ₂	9.2(1.7)	3.376(0.032)	0.012 3			
	Fe—Fe ₃	5.9(0.6)	3.647(0.061)	0.007 4			
Fe ³⁺ -18 h	Fe—O	5.8(1.3)	1.968(0.020)	0.012 9			
	Fe—Fe ₁	2.7(0.4)	2.929(0.044)	0.006 1	-6.4(3.3)	1 082	0.003 7
	Fe—Fe ₂	8.3(1.7)	3.379(0.022)	0.012 9			
Fe ³⁺ -36 h	Fe—Fe ₃	5.0(0.5)	3.655(0.050)	0.006 5			

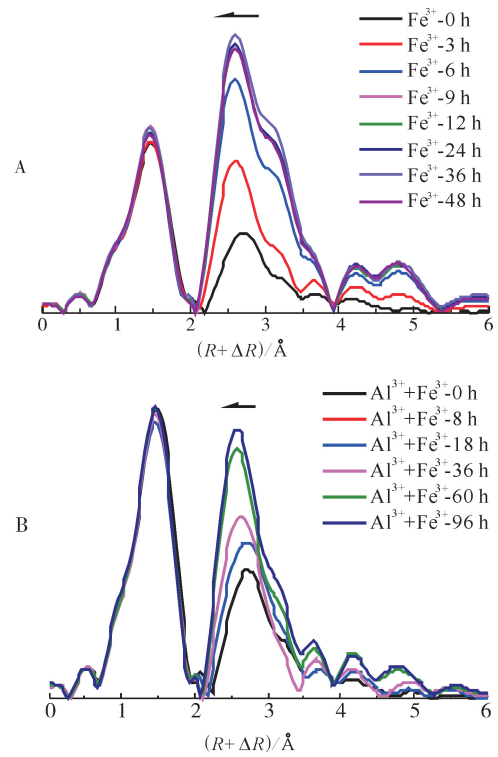
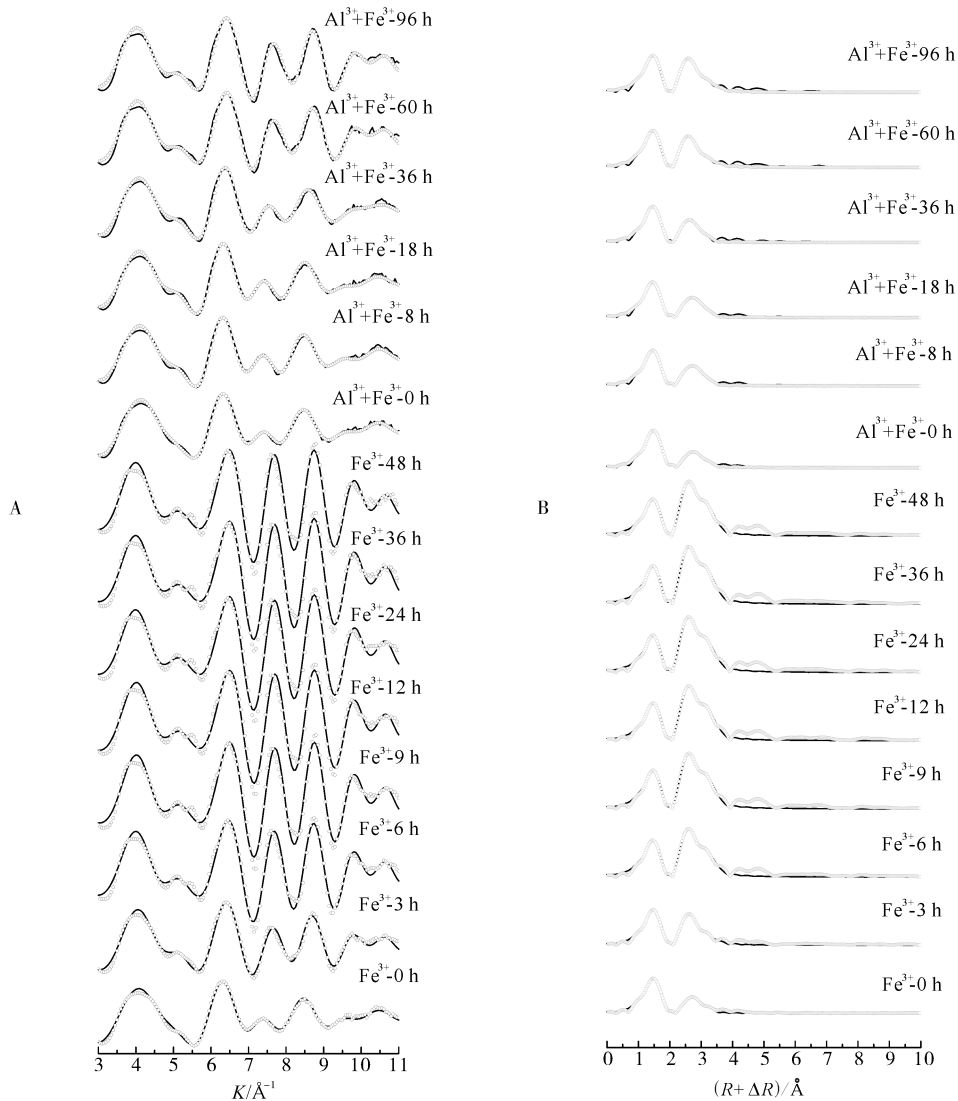


图 6 不含 Al³⁺ 体系(A)和含 Al³⁺ 体系(B)不同时间产物 Fe K 边 EXAFS 傅立叶变换谱

Fig.6 Fe K-edge Fourier transformed EXAFS spectra of the products after reaction at different times in Al³⁺-free(A) and Al³⁺ containing systems(B)

续表 3 Continued Table 3

样品 Sample	路径 Path	配位数 CN	原子间距/ \AA R	德拜沃勒因子 σ^2 factor	能量零点偏移/eV E_0	χ^2	R 因子 R factor
Fe^{3+} -24 h	Fe—O	5.6(1.3)	1.960(0.021)	0.012 4	-8.3(3.4)	574	0.003 8
	Fe—Fe ₁	2.0(0.4)	2.916(0.040)	0.003 9			
	Fe—Fe ₂	9.3(1.5)	3.374(0.030)	0.012 4			
	Fe—Fe ₃	5.8(0.6)	3.644(0.057)	0.007 1			
Fe^{3+} -36 h	Fe—O	5.6(1.3)	1.961(0.021)	0.012 1	-7.9(3.4)	411	0.003 8
	Fe—Fe ₁	2.1(0.5)	2.918(0.040)	0.004 1			
	Fe—Fe ₂	8.9(1.4)	3.372(0.032)	0.011 3			
	Fe—Fe ₃	6.3(0.6)	3.644(0.056)	0.007 5			
Fe^{3+} -48 h	Fe—O	6.0(1.3)	1.964(0.020)	0.013 2	-7.5(3.3)	256	0.003 3
	Fe—Fe ₁	2.9(0.7)	2.919(0.044)	0.006 5			
	Fe—Fe ₂	9.4(1.9)	3.376(0.018)	0.014 3			
	Fe—Fe ₃	5.0(0.4)	3.654(0.045)	0.006 6			



灰圈为实验谱,黑线为拟合谱。Gray circles is experimental data, black line is fitting data.

图 7 含 Al^{3+} 体系和不含 Al^{3+} 体系反应不同时间的产物 Fe K 边 EXAFS 谱(A)和傅里叶变换谱(B)

Fig.7 Fe K-edge EXAFS (A) and Fourier transformed spectra (B) of the products after reaction for different time in the Al^{3+} -free and Al^{3+} containing systems

表 4 含 Al³⁺ 体系 Fe K 边 EXAFS 拟合结果

Table 4 Fe K-edge EXAFS fitting results of Al³⁺ containing system

样品 Sample	路径 Path	配位数 CN	原子间距/Å R	德拜沃勒因子 σ ² factor	能量零点偏移 E ₀ /eV	χ ²	R 因子 R factor
Al ³⁺ + Fe ³⁺ -0 h	Fe—O	4.6(0.5)	1.960(0.008)	0.010 7			
	Fe—Me ₁	3.8(0.5)	3.048(0.050)	0.021 3	-4.5(1.3)	261	0.006 1
	Fe—Me ₂	2.9(0.3)	3.428(0.022)	0.013 5			
Al ³⁺ + Fe ³⁺ -8 h	Fe—O	4.6(0.5)	1.951(0.008)	0.010 7			
	Fe—Me ₁	4.3(0.6)	3.038(0.053)	0.022 1	-6.0(1.4)	636	0.006 2
	Fe—Me ₂	4.5(0.4)	3.426(0.021)	0.014 8			
Al ³⁺ + Fe ³⁺ -18 h	Fe—O	4.7(0.5)	1.946(0.008)	0.011 1			
	Fe—Me ₁	2.2(0.7)	2.991(0.030)	0.014 8	-6.9(1.4)	301	0.005 6
	Fe—Me ₂	3.4(0.2)	3.429(0.016)	0.012 9			
Al ³⁺ + Fe ³⁺ -36 h	Fe—O	4.8(0.7)	1.950(0.012)	0.011 2			
	Fe—Me ₁	3.5(0.3)	2.973(0.041)	0.016 0	-6.2(2.0)	832	0.010 2
	Fe—Me ₂	2.7(0.3)	3.392(0.031)	0.012 4			
Al ³⁺ + Fe ³⁺ -60 h	Fe—O	5.1(0.9)	1.954(0.015)	0.011 5			
	Fe—Me ₁	1.7(0.2)	2.927(0.051)	0.006 4	-7.2(2.5)	243	0.005 1
	Fe—Me ₂	3.4(0.7)	3.389(0.064)	0.009 7			
	Fe—Me ₃	1.4(0.4)	3.642(0.016)	0.004 9			
Al ³⁺ + Fe ³⁺ -96 h	Fe—O	5.1(0.9)	1.954(0.015)	0.011 2			
	Fe—Me ₁	1.8(0.3)	2.930(0.056)	0.006 6	-7.9(2.6)	472	0.004 9
	Fe—Me ₂	4.5(0.5)	3.389(0.032)	0.012 2			
	Fe—Me ₃	1.6(0.4)	3.651(0.011)	0.004 3			

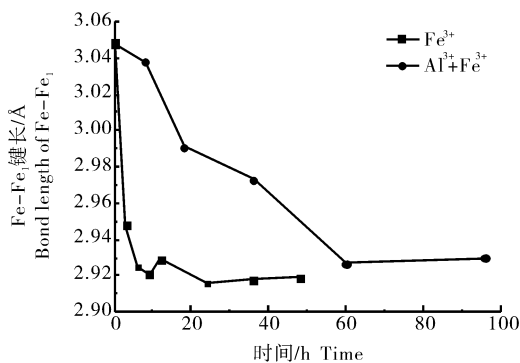


图 8 含 Al³⁺ 体系和不含 Al³⁺ 体系反应不同时间产物 Fe—Fe₁ (Me₁) 键长

Fig.8 Changes of the Fe—Fe₁ (Me₁) bond length in the products after reaction for different times in the Al³⁺-free and Al³⁺ containing systems

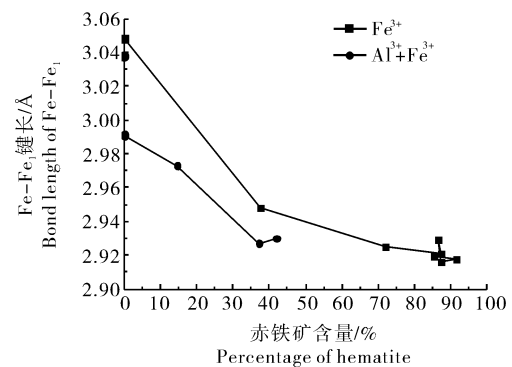


图 9 不含 Al³⁺ 体系和含 Al³⁺ 体系反应不同时间产物中 Fe—Fe₁ (Me₁) 键与赤铁矿转化率关系

Fig.9 The relationship of Fe—Fe₁ (Me₁) bond length and percentage of hematite of Al³⁺-free and Al³⁺ containing systems

3 讨 论

现有研究表明,共存离子一方面会通过吸附或同晶替代进入水铁矿的结构中,从而抑制或者提高内部原子重新排布能力或溶解能力;另一方面共存离子会与 Fe(III) 竞争晶核上的生长位点,从而抑制

氧化铁的成核和成长过程。在本研究中,不含 Al³⁺ 水铁矿的转化产物为纯相赤铁矿,并没有针铁矿产生,这是由于当 pH 接近 7 时,水铁矿的溶解度最小,抑制了水铁矿的溶解重结晶生成针铁矿的过程,从而导致产物中只有赤铁矿产生^[12]。

水铁矿转化形成赤铁矿颗粒是多种机制共同作

用的结果^[14-15]。水铁矿一方面会转化为较小的赤铁矿颗粒,再通过颗粒组装形成大赤铁矿颗粒;另一方面,伴随着水铁矿的溶解形成的 Fe^{3+} ,会与赤铁矿晶核表面的生长位点结合,促进赤铁矿颗粒的生长。此外,水铁矿颗粒也可能在颗粒组装的过程中伴随着矿相的转变。HRTEM 结果表明,赤铁矿原生颗粒存在晶体分界线表明赤铁矿形成过程中存在着颗粒组装的过程。不仅如此,在含 Al^{3+} 体系和不含 Al^{3+} 体系中,均发现了跨越了原生颗粒分界线的连续晶格条纹;在不含 Al^{3+} 体系中,还存在原生颗粒边界线消失的现象。这都说明水铁矿向赤铁矿转化的过程中不仅存在颗粒组装过程,还存在 Ostwald 熟化过程。

相比于不含 Al^{3+} 体系, Al^{3+} 同晶替代显著抑制了水铁矿向赤铁矿的转化,这与 Schwertmann 等^[12]的研究结论一致。在不含 Al^{3+} 体系中,9 h 后水铁矿转化赤铁矿的过程已经基本完成,转化率约为 90%。在含 Al^{3+} 体系中,反应的前 18 h 中,水铁矿并未向赤铁矿转化,随后水铁矿开始向赤铁矿转化,在反应 60 h 后,水铁矿转化趋于平衡,转化率仅约 40%。这是由于 Al^{3+} 同晶替代进入水铁矿后,一方面会改变水铁矿表面电荷,抑制水铁矿颗粒的聚集,从而阻碍了赤铁矿的生成;另一方面会抑制水铁矿的溶解,抑制赤铁矿的 Ostwald 熟化过程。这是环境中水铁矿广泛存在的重要原因之一。

在 Fe 体系中,随着水铁矿持续向赤铁矿转化, $\text{Fe}-\text{Fe}_1$ 键长随着赤铁矿转化率的升高而减小,这是由于水铁矿转化赤铁矿的过程中发生了结构拓扑转化,形成了共面 $\text{Fe}-\text{Fe}$ 键。由于共面 $\text{Fe}-\text{Fe}$ 键键长小于共边 $\text{Fe}-\text{Fe}$ 键键长,导致水铁矿转化赤铁矿的过程中 $\text{Fe}-\text{Fe}_1$ 键长变短。在含 Al^{3+} 体系中,反应的前期(18 h),赤铁矿还未开始形成, $\text{Fe}-\text{Me}_1$ 键长已显著减小,说明 Al^{3+} 的存在虽然会抑制水铁矿向赤铁矿的转化速率,但有利于共面 $[\text{FeO}_6]$ 八面体的形成,从而使得水铁矿向赤铁矿转化。

本研究发现, Al^{3+} 同晶替代有利于共面 $[\text{FeO}_6]$ 八面体的形成,从而使得水铁矿倾向于向赤铁矿转化,说明 Al^{3+} 同晶替代通过改变水铁矿转变过程中 Fe 的局部配位环境,导致水铁矿向晶型铁氧化物转化过程中的晶体生长过程发生改变。本研究结果有助于加深对环境水铁矿转化形成赤铁矿的途径与过程的认知,并加深对氧化铁矿物中铝同晶替代现象的认识。

参考文献 References

- [1] CORNELL R M, SCHWERTMANN U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses [M]. 2nd ed. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [2] 王小明, 杨凯光, 孙世发, 等. 水铁矿的结构、组成及环境地球化学行为 [J]. 地学前缘, 2011, 18(2): 339-347. WANG X M, YANG K G, SUN S F, et al. The structure and composition of ferrihydrite and its environmental geochemical behaviors [J]. Earth science frontiers, 2011, 18(2): 339-347 (in Chinese with English abstract).
- [3] DRITS V A, SAKHAROV B A, SALYN A L, et al. Structural model for ferrihydrite [J]. Clay minerals, 1993, 28(2): 185-207.
- [4] MICHEL F M, EHM L, ANTAO S M, et al. The structure of ferrihydrite, a nano-crystalline material [J]. Science, 2007, 316(5832): 1726-1729.
- [5] LU Y, HU S W, WANG Z M, et al. Ferrihydrite transformation under the impact of humic acid and Pb: kinetics, nanoscale mechanisms, and implications for C and Pb dynamics [J]. Environmental science: nano, 2019, 6(3): 747-762.
- [6] ENGEL M, LEZAMA PACHECO J S, NOËL V, et al. Organic compounds alter the preference and rates of heavy metal adsorption on ferrihydrite [J/OL]. Science of the total environment, 2021, 750: 141485 [2021-09-03]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141485>.
- [7] DU H H, HUANG Q Y, LEI M, et al. Sorption of Pb(II) by nanosized ferrihydrite organo-mineral composites formed by adsorption versus coprecipitation [J]. ACS earth & space chemistry, 2018, 2(6): 556-564.
- [8] WANG M X, TAO Z X, XIONG J, et al. Formation and morphology evolution from ferrihydrite to hematite in the presence of tartaric acid [J]. ACS earth and space chemistry, 2019, 3(4): 562-570.
- [9] COMBES J M, MANCEAU A, CALAS G, et al. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy. I. Hydrolysis and formation of ferric gels [J]. Geochimica et cosmochimica acta, 1989, 53(3): 583-594.
- [10] FORD R G, BERTSCH P M, FARLEY K J. Changes in transition and heavy metal partitioning during Hydrous iron oxide aging [J]. Environmental science & technology, 1997, 31(7): 2028-2033.
- [11] MARTÍNEZ C E, MCBRIDE M B. Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment [J]. Clays and clay minerals, 1998, 46(5): 537-545.
- [12] SCHWERTMANN U, FRIEDL J, STANJEK H, et al. The effect of Al on Fe oxides. XIX. Formation of Al-substituted hematite from ferrihydrite at 25 °C and pH 4 to 7 [J]. Clays and

- clay minerals, 2000, 48(2):159-172.
- [13] YIN H, LIU F, FENG X H, et al. Effects of Fe doping on the structures and properties of hexagonal birnessites-comparison with Co and Ni doping[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2013, 117:1-15.
- [14] ZONG M R, ZHANG X, WANG Y N, et al. Synthesis of 2D hexagonal hematite nanosheets and the crystal growth mechanism[J]. *Inorganic chemistry*, 2019, 58(24):16727-16735.
- [15] SOLTIS J A, FEINBERG J M, GILBERT B, et al. Phase transformation and particle-mediated growth in the formation of hematite from 2-line ferrihydrite[J]. *Crystal growth & design*, 2016, 16(2):922-932.

Effects of aluminum substitution on transformation of ferrihydrite into hematite

LI Wei^{1,2,3}, WANG Wentao³, YIN Hui³

1. *Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agriculture, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China;*

2. *Ministry of Agriculture and Rural Affairs Key Laboratory of Quality and Safety of Agro Products (Wuhan), Wuhan 430064, China;*

3. *College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*

Abstract Ferrihydrite is one of the most common iron (oxyhydr)oxides in the environment. Owing to its large specific surface area and unique features of structure, ferrihydrite plays an important role in controlling the transport and fate of various pollutants. As a metastable mineral, ferrihydrite can be transformed into other iron (oxyhydr)oxides under certain conditions. Aluminum (Al) commonly exists in the environment during the formation and transformation of various iron (oxyhydr)oxides, and thus may probably play an important role in the formation and transformation of ferrihydrite, which is rarely explored. In the present study, modern spectroscopy techniques including powder X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy were used to study the effect of Al³⁺ substitution on the transformation process of ferrihydrite into hematite. The results showed that self-assembly process of primary nanoparticles and Ostwald ripening process was involved in transforming ferrihydrite into hematite. On one hand, Al³⁺ substitution reduced the conversion rate of ferrihydrite to hematite. On the other hand, Al³⁺ substitution promotes the conversion of edge-sharing [FeO₆] to face-sharing [FeO₆], resulting in the transformation of ferrihydrite into hematite.

Keywords iron (oxyhydr)oxides; aluminum substitution; crystal growth; ferrihydrite; hematite; X-ray diffraction; X-ray absorption spectroscopy

(责任编辑:赵琳琳)