

典型含铁矿物的溶解特征

唐钰婧^{1,2,3}, 贾小红^{1,2,3}, 黄承鹏⁴, 王甫⁴, 任燕⁴, 顾文君^{1,2,3},
李锐^{1,2,3*}, 张国华^{1,2,3}, 唐明金^{1,2,3}

1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640
2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640
3. 中国科学院大学, 北京 100049
4. 深圳市龙华疾病预防控制中心, 深圳 518109

摘要: 气溶胶沉降是开阔大洋可溶性铁的重要来源。矿质颗粒物在大气传输后铁可溶性显著增加, 然而尚缺乏大气化学对铁可溶性影响的系统研究。本文探究了 pH 值、不同酸以及草酸盐浓度对赤铁矿、针铁矿、伊利石和蒙脱石中铁可溶性的影响。在 pH=2 的硫酸溶液中, 铁可溶性为: 伊利石 (2.18%±0.14%) > 针铁矿 (1.68%±0.18%) > 赤铁矿 (0.43%±0.06%) > 蒙脱石 (0.20%±0.08%)。加入乙酸盐对铁可溶性无促进作用, 而加入草酸盐后, 铁可溶性明显增加, 且草酸盐浓度增加对铁(氢)氧化物铁可溶性有促进作用, 但对黏土矿物铁可溶性几乎无促进作用。在加入 2 mmol·L⁻¹ 草酸盐后, 铁可溶性为: 针铁矿 (5.38%±1.76%) > 伊利石 (4.19%±0.30%) > 赤铁矿 (3.87%±0.24%) > 蒙脱石 (1.83%±0.06%), 草酸盐对铁(氢)氧化物中铁可溶性的促进作用大于黏土矿物。
关键词: 铁; 溶解特征; 铁(氢)氧化物; 黏土矿物

Dissolution characteristics of typical iron-containing minerals

TANG Yujing^{1,2,3}, JIA Xiaohong^{1,2,3}, HUANG Chengpeng⁴, WANG Fu⁴, REN Yan⁴, GU Wenjun^{1,2,3}, LI Rui^{1,2,3*},
ZHANG Guohua^{1,2,3}, TANG Mingjin^{1,2,3}

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
4. Longhua Center for Disease Control and Prevention of Shenzhen, Shenzhen 518109, China

Abstract: Background, aim, and scope Aerosol deposition is regarded as an important source of soluble iron in the open ocean. Atmospheric processing could significantly increase the aerosol iron fractional solubility. However, there is a lack of systematic studies for the effect of atmospheric processing on iron fractional solubility. This study aims to investigate the effects of atmospheric processing on iron fractional solubility of minerals, which are the main sources of iron in aerosol. **Materials and methods** In this work, we selected four typical minerals,

收稿日期: 2022-01-28; 录用日期: 2022-04-12; 网络出版: 2022-04-30

Received Date: 2022-01-28; Accepted Date: 2022-04-12; Online first: 2022-04-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(42022050); 中国博士后科学基金(2021M703222)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (42022050); China Postdoctoral Science Foundation (2021M703222)

通信作者: 李锐, E-mail: lirui@gig.ac.cn

Corresponding Author: LI Rui, E-mail: lirui@gig.ac.cn

引用格式: 唐钰婧, 贾小红, 黄承鹏, 等. 2023. 典型含铁矿物的溶解特征 [J]. 地球环境学报, 14(2): 136–144.

Citation: Tang Y J, Jia X H, Huang C P, et al. 2023. Dissolution characteristics of typical iron-containing minerals [J]. *Journal of Earth Environment*, 14(2): 136–144.

including hematite, goethite, illite and montmorillonite. The minerals were dissolved in sulfuric acid, oxalate and acetate solution, and then the dissolved iron was determined by a 1, 10-phenanthroline method. Effects of pH, different acids and oxalate concentrations on iron fractional solubility of minerals were explored. **Results** In sulfuric acid solution (pH=2), the iron fractional solubility performed as follows: illite ($2.18\% \pm 0.14\%$) > goethite ($1.68\% \pm 0.18\%$) > hematite ($0.43\% \pm 0.06\%$) > montmorillonite ($0.20\% \pm 0.08\%$). The addition of acetate to the sulfuric acid solution didn't promote iron fractional solubility; however, when oxalate was added, iron fractional solubility was significantly elevated. In addition, fractional solubility of iron in iron (hydro)oxide increased with oxalate concentration; while the increase of oxalate concentration almost showed no effects on solubility of iron in clays. After adding $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalate to the solution, the iron fractional solubility performed as follows: goethite ($5.38\% \pm 1.76\%$) > illite ($4.19\% \pm 0.30\%$) > hematite ($3.87\% \pm 0.24\%$) > montmorillonite ($1.83\% \pm 0.06\%$). Oxalate showed more significant effects on iron solubility enhancement for iron (hydro)oxide compared to clay. **Discussion** Overall, iron (hydro)oxides had higher Fe solubility compared to clays in this work, indicating that not all iron (hydro)oxides have lower iron solubility compared to clays, some other factors might control the Fe solubility. In addition, with pH increased from 2 to 3, Fe solubility was significantly decreased in sulfuric acid while slightly decreased in oxalate solution. Acids and their pH significantly impact iron solubility in minerals, and the increase in pH value directly inhibits proton-promoted dissolution and indirectly inhibits ligand-promoted dissolution. **Conclusions** The main conclusions include the following: (1) pH significantly impacts iron solubility in minerals, the increase in pH directly inhibits proton-promoted dissolution and indirectly inhibits ligand-promoted dissolution. (2) The acetate showed no effects on iron solubility while the oxalate could promote the dissolution of iron in minerals. (3) Oxalate has a greater effect on promoting the iron solubility for iron (hydro)oxides compared to clays, and the iron solubility of hematite shows a positive correlation with oxalate concentrations. **Recommendations and perspectives** Overall, the dissolution characteristics of iron in ambient aerosols remain poorly understood. The dissolution characteristics of iron in desert dust and combustion aerosol should be further explored, and the correlations between iron solubility and iron speciation need to be investigated.

Key words: iron; dissolution characteristics; iron (hydro)oxide; clay mineral

铁是生命所必需的微量营养元素, 通过大气沉降进入海洋的可溶性铁能够限制高氮、低叶绿素海域浮游植物的初级生产力, 对全球碳循环和海洋生物地球化学循环产生重要影响 (Jickells et al., 2005; Mahowald et al., 2009; Moore et al., 2013; Mahowald et al., 2018; Meskhidze et al., 2019)。以往研究普遍认为沙尘的大气沉降是开阔大洋可溶性铁的主要来源 (Duce and Tindale, 1991; Mahowald et al., 2005; Shi et al., 2012; Tagliabue et al., 2016)。新鲜沙尘的铁可溶性 (定义为溶解铁与总铁之比) 往往较低 ($<0.5\%$) (Chuang et al., 2005; Desboeufs et al., 2005; Schroth et al., 2009), 然而观测结果显示传输末端颗粒物中铁可溶性往往可达 10% 甚至更高 (Baker and Jickells, 2006; Sholkovitz et al., 2012; Shi et al., 2015; Longo et al., 2016)。目前认为造成铁可溶性差异较大的原因主要有两

点: 一方面, 燃烧源排放颗粒物中的铁通常具有较高的初始可溶性 (Luo et al., 2008; Ito et al., 2019); 另一方面, 传输过程中的大气化学反应能够改变气溶胶中铁可溶性, 例如外场观测结果表明矿质颗粒物随着传输时间增长 pH 逐步降低, 铁的可溶性增加 (Shi et al., 2011; Mahowald et al., 2018)。实际大气条件下这两项影响因素对气溶胶可溶性铁的贡献可能相互叠加, 难以区分, 因此需要借助实验室厘清大气化学反应对气溶胶铁可溶性的影响。

大气颗粒物传输过程中主要有 3 种铁溶解机制发挥作用, 分别为质子促进溶解、配体促进溶解和光还原溶解 (Cornell and Schwertmann, 2004; 唐钰婧等, 2021)。罗云汉等 (2016) 分别使用 pH=4.7 的乙酸溶液和 pH=2 的硫酸溶液提取 4 种沙尘颗粒物中可溶性铁, 发现铁的可溶性分别为 2.30%—5.74% 和 4.72%—7.27%,

且 pH=2 溶液中可溶性二价铁占可溶性总铁的比例 (17.3%—50%) 明显高于 pH=4.7 的溶液 (1.7%—23.3%)，推测低 pH 条件下含二价铁矿物 (如碳酸盐) 发生溶解进而改变可溶性铁价态组成。Paris and Desboeufs (2013) 研究了 pH=4.7 条件下萨赫勒土壤与不同有机酸反应的溶解特征，发现铁可溶性表现为草酸 > 丙二酸 = 酒石酸 > 腐殖酸，络合促进溶解作用随碳链增长而减弱。Rubasinghege et al. (2010) 研究了光照对不同无机酸中针铁矿铁可溶性的影响，发现光照条件下溶出铁浓度是黑暗条件下的 2 倍以上，并且铁在 HNO₃ 中溶出的最多，HCl 中溶出最少。Chen and Grassian (2013) 研究了光照对草酸溶液 (pH=2) 中煤飞灰铁可溶性的影响，发现光照条件下反应 6 h 后铁可溶性达到峰值 (10.5%)，随后开始下降，是由于初始阶段光还原溶解促进铁溶出，随着反应时间的延长，草酸发生光解、溶液 pH 升高，Fe(III) 开始沉淀，草酸表面络合作用受到抑制，但最终光照条件下铁可溶性仍高于暗反应。由于已有研究多采用溶解度和浓度等形式表示铁的溶解状况 (Chen et al., 2012; Fu et al., 2012; Chen and Grassian, 2013; Wang et al., 2018)，实验结果与设定的溶质浓度直接相关，很难直观反映矿物中铁的可溶性。此外，不同学者设定实验条件 (如时间、溶质浓度和 pH 值等) 差异较大 (Journet et al., 2008; Xu and Gao, 2008; Chen and Grassian, 2013)，造成同行比较存在很大困难。目前尚缺乏系统地使用铁可溶性参数定量描述含铁矿物中铁溶解特征的研究。

自然界中绝大多数铁以正三价形式存在，可溶性较低 (Cornell and Schwertmann, 2004)。沙尘颗粒物中的铁主要以赤铁矿 (α -Fe₂O₃)、针铁矿 (FeOOH) 以及硅铝酸盐 (伊利石、高岭石、蒙脱石) 的形式存在 (Biscaye et al., 1997; Lafon et al., 2004)。硫酸是气溶胶中最重要的无机酸，对气溶胶酸度和铁可溶性有重要影响 (Li et al., 2017)；此外，草酸和乙酸是大气中两种重要的有机酸，也可影响气溶胶酸度和铁可溶性。外场观测结果显示草酸是细粒子气溶胶 (PM_{2.5}) 液相中含量最高的二元羧酸 (Kunwar and Kawamura, 2014; Zhao et al., 2018; Zhu et al., 2018)；在高山地区及城市降水中，甲酸和乙酸等有机酸对降水酸度起决定作用 (唐孝炎等, 2006)。因此

本研究以赤铁矿、针铁矿、伊利石和蒙脱石为代表，系统研究 pH 值、不同酸 (硫酸、乙酸、草酸) 及有机酸浓度等因素对铁可溶性的影响，定量分析铁可溶性随反应时间的变化规律。通过阐明沙尘颗粒物中主要矿物组分的溶解特征，有助于进一步认识大气化学过程对实际大气颗粒物中铁可溶性的促进作用。

1 材料与方法

1.1 样品及试剂

选取赤铁矿 (>99.8%, Strem Chemicals)、针铁矿 (>98%, Santa Cruz)、伊利石 (吉林) 和蒙脱石 (内蒙古) 这 4 种铁 (氢) 氧化物及黏土矿物作为研究对象。使用 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, D8 Advance, Bruker) 对两种黏土矿物进行矿物晶体结构分析，在两种样品中分别只检出伊利石和蒙脱石，表明这两种样品纯度较高，基本不含其他杂质矿物。采用 HNO₃-HF-H₂O₂ 微波消解法对伊利石、蒙脱石样品进行消解 (Zhang et al., 2022)，并通过电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS, iCAPQ, Thermo Fisher Scientific) 测定含铁量；赤铁矿和针铁矿的铁元素含量则通过样品纯度及铁元素质量占比计算得到；使用 BET 快速比表面积和孔径分布测试仪 (ASAP2640, Micromeritics) 测定比表面积；使用激光粒度仪 (JL-1177, 成都精新粉体测试设备有限公司) 测定粒径。样品信息如表 1 所示。

表 1 样品基本信息表
Tab. 1 Basic information of samples

样品 Sample	含铁量 Iron content /%	BET 比表面积 BET surface area /(m ² ·g ⁻¹)	粒径 Volume average diameter/μm
赤铁矿 Hematite	70.00	9.23±0.17	0.80±0.13
针铁矿 Goethite	62.92	13.41±0.01	1.00±0.21
伊利石 Illite	1.82	35.76±0.40	1.75±0.02
蒙脱石 Montmorillonite	3.00	63.68±0.63	16.74±2.91

1.2 溶解实验

溶解实验在塑料广口瓶中进行，所有实验器皿均用体积分数为 5% 的盐酸溶液浸泡 24 h，再

用超纯水冲洗3次烘干后使用。整个反应过程中环境温度恒为298 K, 首先向每个广口瓶中加入150 mL超纯水, 使用硫酸来调节溶液初始pH为 2.0 ± 0.1 或 3.0 ± 0.1 。然后称量0.3 g矿物粉末加入溶液, 溶质浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此时, 测试样品混合液的pH, 若pH发生变化, 则使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液将pH重新调节至2。当模拟有机酸对铁溶解影响时, 需要向硫酸溶液中加入一定量的乙酸钠和草酸钠, 使得最终溶液中乙酸钠的浓度为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 草酸钠的浓度分别为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。悬浊液配制好后加入聚四氟乙烯搅拌子, 拧紧瓶盖, 随后立即使用磁力搅拌器($60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)进行搅拌。在反应前及反应开始后第4 h、8 h、12 h、24 h、36 h、48 h时, 使用医用注射器(去掉针头)从反应广口瓶中取出10 mL样品溶液, 用 $0.22 \mu\text{m}$ 聚醚砜滤头过滤至离心管, 用于后续分析。本实验反应过程中每次取样均测定溶液的pH, 反应过程中pH无明显变化, 恒为 2.0 ± 0.1 。每组反应条件实验至少重复3次, 以检测实验结果的稳定性。研究表明: 云雾水的pH一般在4左右, 而云雾水中草酸与乙酸等有机酸的浓度在 $0.5\text{—}45 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Löflund et al., 2002; Zhao et al., 2019)。在云滴蒸发过程中, 气溶胶表层水溶液的pH不断下降, 可低至2左右, 此时溶液中有有机酸浓度也会有一定程度的增加 (Shi et al., 2009; Ito and Feng, 2010)。因此在已有研究中, 往往选择强酸性溶液(pH为1—3)以及高浓度有机酸条件开展含铁矿物的溶解特征研究 (Chen et al., 2012; Chen and Grassian, 2013; Wang et al., 2018)。本研究使用的溶解条件与前人研究基本保持一致。

利用邻菲罗啉比色法测定溶液中Fe(II)和总铁(包括Fe(II)、Fe(III))的浓度。该方法的原理为: 在pH为3—9的溶液中, Fe(II)与邻菲罗啉生成稳定的橙红色络合物, 该络合物在波长为510 nm时有最大吸收。取1 mL样品至比色管, 测Fe(II)时加入500 μL 浓度为 $0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟化铵消除Fe(III)颜色干扰, 测总铁时加入300 μL 浓度为 $1.44 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸羟胺还原溶液中的Fe(III)。随后依次加入1 mL浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸钠缓冲溶液、200 μL 浓度为 $55.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻菲罗啉溶液, 使用去离子水将溶液定容至10 mL并混合均匀, 静置显色0.5 h,

之后使用紫外分光光度计(DU-8200, 上海卓析科学仪器有限公司)测定吸光度。最后根据标准曲线计算溶液中铁离子浓度, 该方法的检出限为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 铁(氢)氧化物的溶解特征

2.1.1 赤铁矿

图1a展示了赤铁矿在pH=2和pH=3的硫酸溶液中铁的溶解特征。在pH=2的硫酸溶液中, 随着溶解时间延长铁的可溶性不断增大, 但增长速率逐渐降低, 反应第48 h铁的可溶性为 $0.43\% \pm 0.06\%$; 在pH=3的溶液中, 反应48 h后几乎无铁溶出($<0.01\%$)。上述结果表明pH值越低, 质子促进溶解能力越强, 铁的可溶性越高。总结已报道的各类含铁矿物的铁可溶性如表2所示。Journet et al. (2008)发现赤铁矿在pH=2的硝酸溶液中溶解1 h后铁的可溶性为0.01%, 低于本研究反应4 h后的结果($0.09\% \pm 0.03\%$)。此外, 测定可溶性铁中Fe(II)的含量, 发现不同反应时间条件下可溶性Fe(II)占可溶性总铁的比例无明显差异, 其范围为5.27%—6.85%, 对铁可溶性影响较小。

进一步分析乙酸盐和草酸盐对赤铁矿中铁可溶性的促进作用(图1b)发现: 在含有 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸盐的硫酸溶液中(pH=2)反应48 h后, 赤铁矿中铁溶解已趋于稳定, 铁的可溶性为 $0.33\% \pm 0.04\%$, 略低于在pH=2硫酸溶液中的溶解结果($0.43\% \pm 0.06\%$), 表明乙酸盐对铁的溶出没有促进作用。Chen and Grassian (2013)的研究也表明煤飞灰在pH=2的乙酸盐溶液中溶出铁浓度($0.412 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)略低于硫酸溶液($0.518 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。而在pH=2的草酸盐溶液中, 随着反应时间增长, 铁的可溶性持续增加, 反应48 h后铁的可溶性为 $3.87\% \pm 0.24\%$, 约为硫酸溶液的9倍, 表明草酸盐对铁溶出有显著促进作用。草酸能够与铁形成双齿络合物, 因而促进颗粒态铁溶出 (Paris and Desboeufs, 2013; Wang et al., 2015)。当pH=3时, 草酸溶液中铁可溶性降至 $1.73\% \pm 0.46\%$, 表明pH值升高直接抑制质子促进溶解、间接抑制络合促进溶解效率。Xu and Gao (2008)也发现在低pH值条件下, 络合反应和质子促进溶解协同作用, pH升高后矿物表面草酸盐吸附量减少, 络合反应受抑制。

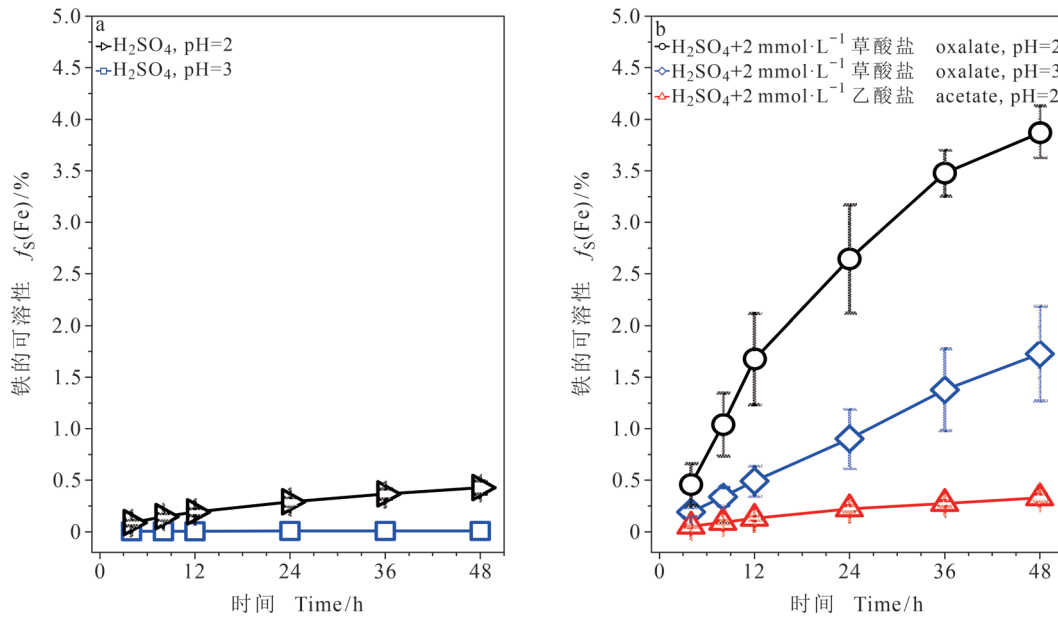


图 1 不同 pH 值条件下硫酸、乙酸盐、草酸盐溶液中赤铁矿的溶解特征
 Fig. 1 Dissolution characteristics of hematite in suspensions of H_2SO_4 , $H_2SO_4+2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ acetate, $H_2SO_4+2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ oxalate at different pH

表 2 矿质颗粒物的铁可溶性汇总
 Tab. 2 Summary of iron solubility in minerals reported in previous work

样品	Sample	pH	铁的可溶性	Iron solubility	[Fe(II)]/[Fe]/%	参考文献	Reference
赤铁矿	Hematite	2	0.01	—	—	Journet et al. (2008)	Journet et al. (2008)
针铁矿	Goethite	2	0.005	—	—	Journet et al. (2008)	Journet et al. (2008)
蒙脱石	Montmorillonite	1	3.9	—	17.9	Wang et al. (2018)	Wang et al. (2018)
		2	2.6	—	—	Journet et al. (2008)	Journet et al. (2008)
伊利石	Illite	1	3.3	—	45	Wang et al. (2018)	Wang et al. (2018)
		2	3.7	—	54	Wang et al. (2018)	Wang et al. (2018)
		3	0.9	—	38.7	Wang et al. (2018)	Wang et al. (2018)
		2	0.95—1.39	—	—	Journet et al. (2008)	Journet et al. (2008)

反应溶液为硝酸溶液, Journet 实验中使用悬浊液溶质浓度为 $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 1 h; Wang 实验中悬浊液浓度为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应 36 h. Acids used in these studies were HNO_3 . The particle concentration and reaction time were $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 1 h in the work of Journet et al. (2008) and $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 36 h in the work of Wang et al. (2018).

络合作用可以提升铁的可溶性, 为了探究随着草酸盐浓度的增加, 促进作用是否同样会增强, 本文探究了草酸盐浓度对铁可溶性的促进作用, 由图 2 可知: 赤铁矿在 pH=2 条件下分别与 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸盐反应 48 h 后溶解速度变缓, 溶解趋于平衡, 铁的可溶性分别为 $1.55\%\pm 0.06\%$ 、 $2.26\%\pm 0.15\%$ 、 $3.87\%\pm 0.24\%$, 而与 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸盐反应后铁的可溶性仍在保持增长趋势, 此时铁的可溶性为 $4.50\%\pm 0.90\%$ 。 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸盐溶液中溶出的铁约为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸盐溶液中的 3 倍, 表明铁可溶性与草酸盐浓度呈正相关, 但随着浓度的不断升高, 草酸盐的促进效率逐渐降低。 Paris

et al. (2011) 同样发现铁的可溶性与草酸盐浓度呈正相关, 反应初始 pH=4.7 时, 随着草酸盐浓度由 0 增至 $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 赤铁矿铁的可溶性由 0.0025% 增至 0.26% , 提高了 2 个数量级, 表明草酸盐浓度是影响铁可溶性的重要因素。

2.1.2 针铁矿

图 3 展示了 pH=2 时, 硫酸以及不同浓度草酸盐溶液中针铁矿的溶解特征。针铁矿在硫酸溶液中反应 48 h 后溶解趋于稳定, 铁的可溶性为 $1.68\%\pm 0.18\%$ 。 Wang et al. (2017) 报道了针铁矿在 pH=3 的盐酸溶液 ($0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 中的溶解情况, 溶解 50 h 后盐酸溶液中铁的可溶性为 0.5% , 显著低于本实验结果。在草酸盐溶液中, 随着草酸盐浓

度增高, 铁的初始可溶性明显提高。针铁矿与不同浓度草酸盐 ($0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 反应 48 h 后溶解趋于稳定, 铁的可溶性分别为 $2.57\% \pm 0.63\%$ 和 $5.38\% \pm 1.76\%$, 与草酸盐浓度呈正相关, 且均高于赤铁矿。可能是因为针铁矿表面具有更多的 O—H 活性基团, 有利于质子促进溶解和络合促进溶解的进行 (Rubasinghege et al., 2010)。Wang et al. (2017) 同样研究了黑暗条件下针铁矿在 $\text{pH}=3$ 的草酸盐溶液 ($2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的溶解情况, 反应趋于稳定时铁的可溶性为 5.62% , 此时络合促进溶解占主导。其中, 可溶性 $\text{Fe}(\text{II})$ 占可溶性铁的 12.6% , 远高于本研究结果 ($<1\%$)。该差异可能与样品性质有关, 本实验使用的样品比表面积 ($13.41 \pm 0.01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 低于 Wang et al. (2017) 使用的样品 ($110 \pm 7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。一般认为比表面积越大颗粒物表面形成的 $\text{Fe}(\text{III})$ -草酸盐络合物越多, 溶解效率越高, 因此, 虽然 Wang et al. (2017) 实验中设定的 pH 高于本实验, 但其测得的铁可溶性仍略高于本研究。

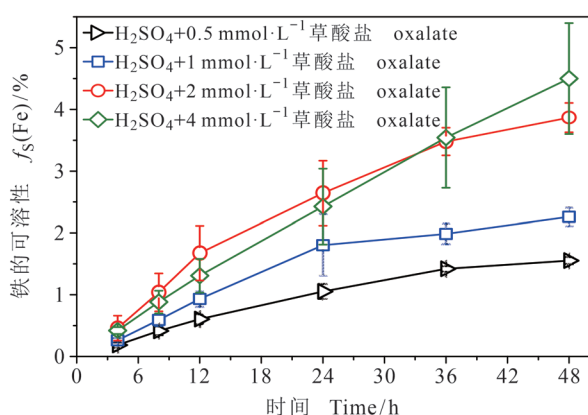


图2 pH=2 时不同浓度草酸盐溶液中赤铁矿的溶解特征
Fig. 2 Dissolution characteristics of hematite in different concentrations of oxalate solution at pH 2

2.2 黏土矿物的溶解特征

2.2.1 伊利石

图 4a 展示了 $\text{pH}=2$ 时, 硫酸以及不同浓度草酸盐溶液中伊利石的溶解特征。伊利石在硫酸溶液中反应 48 h 后铁溶解增速变缓, 铁的可溶性为 $2.18\% \pm 0.14\%$, 介于文献报道值 $0.9\% - 3.3\%$ (Journet et al., 2008; Wang et al., 2018)。不同来源伊利石铁可溶性差异较大, $\text{Fe}(\text{II})$ 含量不同, 如 Wang et al. (2018) 使用的 Imt-2 伊利石中 $\text{Fe}(\text{II})$ 占可溶性总铁的 70% , 而本实验使用的伊

利石中几乎未检出可溶性 $\text{Fe}(\text{II})$ 。自然界中矿物铁存在形态各异, 造成铁可溶性存在一定差异。加入 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸盐反应 48 h 后溶解反应趋于稳定, 铁的可溶性增加 1 倍以上, 分别为 $4.02\% \pm 0.16\%$ 和 $4.19\% \pm 0.30\%$; 草酸盐对伊利石中铁的可溶性有明显促进作用, 但草酸盐浓度增加对铁可溶性几乎无促进作用。

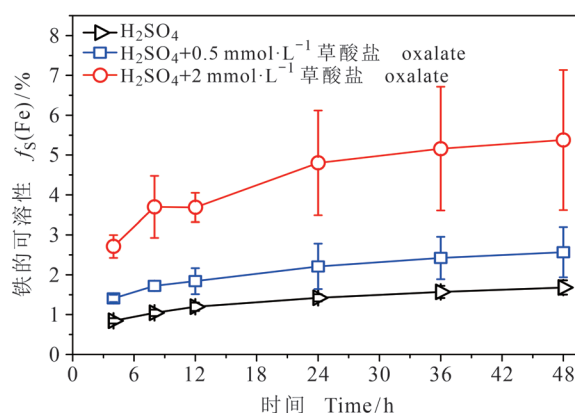


图3 pH=2 时硫酸与草酸盐溶液中针铁矿的溶解特征
Fig. 3 Dissolution characteristics of goethite in H_2SO_4 and oxalate solution at pH 2

2.2.2 蒙脱石

图 4b 展示了 $\text{pH}=2$ 时, 硫酸以及不同浓度草酸盐溶液中蒙脱石的溶解特征。蒙脱石在硫酸溶液中反应 24 h 后基本达到稳定, 反应 48 h 后铁的可溶性为 $0.20\% \pm 0.08\%$, 其中, 可溶性 $\text{Fe}(\text{II})$ 约占可溶性铁的 12% 。Wang et al. (2018) 发现蒙脱石在 $\text{pH}=1$ 的硫酸溶液中反应 36 h 后铁的可溶性为 $5.4\% \pm 0.5\%$; Journet et al. (2008) 使用 $\text{pH}=2$ 的硝酸溶液提取蒙脱石中的铁, 其可溶性为 2.6% 。以上研究结果均显著高于本研究, 主要是因为酸度和样品性质不同。加入 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸盐后, 铁的可溶性在络合促进溶解作用下显著增加, 为 $2.36\% \pm 0.10\%$, 表明草酸盐对蒙脱石中铁溶解同样起到促进作用。但当草酸盐浓度从 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 铁的可溶性 ($1.83\% \pm 0.06\%$) 并未随草酸盐浓度增加而增加, 甚至略有下降。与伊利石相比, 蒙脱石中铁的可溶性较低, 但蒙脱石比表面积高于伊利石, 因此进一步推测铁的可溶性受铁的存在形态影响。伊利石样品中可能存在一定量的弱晶格铁或无定形铁, 更易溶解 (Shi et al., 2011; Ito et al., 2019)。

综上, 对比铁氧化物与黏土矿物结果, 可

知在 pH=2 的硫酸溶液中反应 48 h 后, 铁可溶性大小为: 伊利石 ($2.18\% \pm 0.14\%$) > 针铁矿 ($1.68\% \pm 0.18\%$) > 赤铁矿 ($0.43\% \pm 0.06\%$) > 蒙脱石 ($0.20\% \pm 0.08\%$)。已有研究认为黏土矿物是沙尘颗粒物中可溶性铁的重要来源, 与铁氧化物相比, 黏土矿物具有更高的铁可溶性 (Journet et al., 2008; Paris et al., 2011; Wang et al., 2018), 本文结果也部分支持了这一观点, 但本

研究也发现并非所有的黏土矿物中铁的可溶性都高于铁(氢)氧化物(例如本研究使用的蒙脱石), 表明样品本身性质也是决定铁可溶性的重要因素。在 pH=2 的 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液中, 铁可溶性大小为: 针铁矿 ($5.38\% \pm 1.76\%$) > 伊利石 ($4.19\% \pm 0.30\%$) > 赤铁矿 ($3.87\% \pm 0.24\%$) > 蒙脱石 ($1.83\% \pm 0.06\%$), 表明草酸盐对铁(氢)氧化物中铁可溶性的促进作用大于黏土矿物。

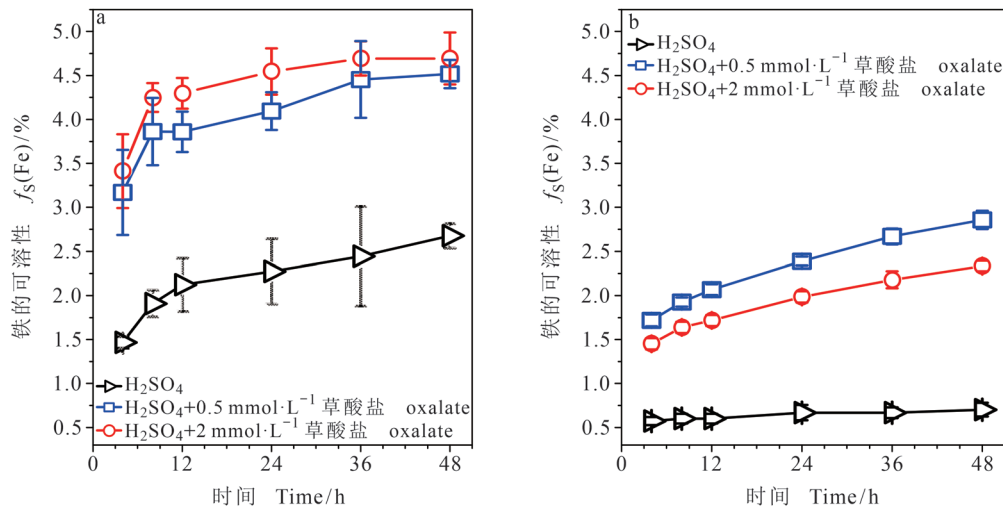


图 4 pH=2 时硫酸与草酸盐溶液中黏土矿物的溶解特征: 伊利石 (a)、蒙脱石 (b)

Fig. 4 Dissolution characteristics of clays in H_2SO_4 and oxalate solution at pH 2: illite (a), montmorillonite (b)

在实际大气的云蒸发过程中, 气溶胶颗粒物表面覆盖一层薄薄的液体, 其 pH 可低至 2 (Ito and Feng, 2010), 强酸性条件可有助于颗粒物中铁元素的溶出。实际大气颗粒物的含铁矿物组分主要包括赤铁矿、针铁矿以及黏土矿物, 了解上述矿物在强酸性条件下的溶解特征对评估实际大气颗粒物中铁的可溶性具有重要意义。在之前的数值模型研究中, 往往通过颗粒物的矿物组成及各种矿物的铁可溶性参数来估算实际颗粒物的铁可溶性 (Rathod et al., 2020), 本文系统研究了强酸性 (pH=2) 条件下上述含铁矿物的溶解特征, 相关结果可为估算实际大气颗粒物中铁的可溶性提供基础数据。

3 结论

以赤铁矿为例, 研究了 pH 值、不同酸 (硫酸、乙酸、草酸) 及草酸盐浓度对铁可溶性的影响。在此基础上, 进一步探究了针铁矿、伊利石和蒙脱石在酸性条件下与不同浓度草酸盐 ($0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的液相反应, 定量

分析反应过程中铁可溶性随反应时间的变化, 主要结论如下:

(1) pH 能够直接影响酸化过程, 间接影响络合反应, 是决定铁可溶性的重要因素。pH 值 ≤ 2 时, 质子促进溶解和络合促进溶解协同作用, 铁溶解效率较高; pH=3 时, 络合促进溶解一定程度上受到抑制。

(2) 草酸盐对赤铁矿中铁的溶出有明显促进作用, 乙酸盐没有促进作用。铁的可溶性在一定程度上随草酸盐浓度增加而增加, 但随着草酸盐浓度继续增加促进作用逐渐减弱。

(3) 在硫酸溶液 (pH=2) 中反应 48 h 后, 铁的可溶性大小为: 伊利石 ($2.18\% \pm 0.14\%$) > 针铁矿 ($1.68\% \pm 0.18\%$) > 赤铁矿 ($0.43\% \pm 0.06\%$) > 蒙脱石 ($0.20\% \pm 0.08\%$)。加入 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸盐后, 铁的可溶性大小为: 针铁矿 ($5.38\% \pm 1.76\%$) > 伊利石 ($4.19\% \pm 0.30\%$) > 赤铁矿 ($3.87\% \pm 0.24\%$) > 蒙脱石 ($1.83\% \pm 0.06\%$), 表明草酸盐对铁(氢)氧化物中铁可溶性的促进作用大于黏土矿物。

参考文献

- 罗云汉, 吴枫, 曹军骥, 等. 2016. 不同提取液中源区沙尘溶解性铁价态组成特征 [J]. *地球环境学报*, 7(2): 192–199. [Luo Y H, Wu F, Cao J J, et al. 2016. pH-dependent dissolved iron speciation of dust collected in dust source region [J]. *Journal of Earth Environment*, 7(2): 192–199.]
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. 大气环境化学 [M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社: 368–382. [Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. 2006. Atmospheric environmental chemistry [M]. 2nd edition. Beijing: Higher Education Press: 368–382.]
- 唐钰婧, 贾小红, 李锐, 等. 2021. 含铁颗粒物的溶解动力学研究进展 [J]. *中国环境科学*, 41(4): 1555–1563. [Tang Y J, Jia X H, Li R, et al. 2021. Dissolution kinetics of iron-containing particles: a review [J]. *China Environmental Science*, 41(4): 1555–1563.]
- Baker A R, Jickells T D. 2006. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility [J]. *Geophysical Research Letters*, 33(17): L17608. DOI: 10.1029/2006GL026557.
- Biscaye P E, Grousset F E, Revel M, et al. 1997. Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 102(C12): 26765–26781.
- Chen H H, Grassian V H. 2013. Iron dissolution of dust source materials during simulated acidic processing: the effect of sulfuric, acetic, and oxalic acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(18): 10312–10321.
- Chen H H, Laskin A, Baltrusaitis J, et al. 2012. Coal fly ash as a source of iron in atmospheric dust [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(4): 2112–2120.
- Chuang P Y, Duvall R M, Shafer M M, et al. 2005. The origin of water soluble particulate iron in the Asian atmospheric outflow [J]. *Geophysical Research Letters*, 32(7): L07813. DOI: 10.1029/2004GL021946.
- Cornell R M, Schwertmann U. 2004. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses [M]. 2nd edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 298–232.
- Desboeufs K V, Sofikitis A, Losno R, et al. 2005. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter [J]. *Chemosphere*, 58(2): 195–203.
- Duce R A, Tindale N W. 1991. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean [J]. *Limnology and Oceanography*, 36(8): 1715–1726.
- Fu H B, Lin J, Shang G F, et al. 2012. Solubility of iron from combustion source particles in acidic media linked to iron speciation [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(20): 11119–11127.
- Ito A, Feng Y. 2010. Role of dust alkalinity in acid mobilization of iron [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(19): 9237–9250.
- Ito A, Myriokefalitakis S, Kanakidou M, et al. 2019. Pyrogenic iron: the missing link to high iron solubility in aerosols [J]. *Science Advances*, 5(5): eaau7671. DOI: 10.1126/sciadv.aau7671.
- Jickells T D, An Z S, Andersen K K, et al. 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate [J]. *Science*, 308(5718): 67–71.
- Journet E, Desboeufs K V, Caquineau S, et al. 2008. Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility [J]. *Geophysical Research Letters*, 35(7): L07805. DOI: 10.1029/2007GL031589.
- Kunwar B, Kawamura K. 2014. Seasonal distributions and sources of low molecular weight dicarboxylic acids, ω -oxocarboxylic acids, pyruvic acid, α -dicarbonyls and fatty acids in ambient aerosols from subtropical Okinawa in the western Pacific Rim [J]. *Environmental Chemistry*, 11(6): 673–689.
- Lafon S, Rajot J L, Alfaro S C, et al. 2004. Quantification of iron oxides in desert aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 38(8): 1211–1218.
- Li W J, Xu L, Liu X H, et al. 2017. Air pollution-aerosol interactions produce more bioavailable iron for ocean ecosystems [J]. *Science Advances*, 3(3): e1601749. DOI: 10.1126/sciadv.1601749.
- Löflund M, Kasper-Giebl A, Schuster B, et al. 2002. Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water [J]. *Atmospheric Environment*, 36(9): 1553–1558.
- Longo A F, Feng Y, Lai B, et al. 2016. Influence of atmospheric processes on the solubility and composition of iron in Saharan dust [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(13): 6912–6920.
- Luo C, Mahowald N, Bond T, et al. 2008. Combustion iron distribution and deposition [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(1): GB1012. DOI: 10.1029/2007GB002964.
- Mahowald N M, Baker A R, Bergametti G, et al. 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4): GB4025. DOI: 10.1029/2004GB002402.
- Mahowald N M, Engelstaedter S, Luo C, et al. 2009. Atmospheric iron deposition: global distribution, variability, and human perturbations [J]. *Annual Review of Marine Science*, 1: 245–278.

- Mahowald N M, Hamilton D S, Mackey K R M, et al. 2018. Aerosol trace metal leaching and impacts on marine microorganisms [J]. *Nature Communications*, 9(1): 2614. DOI: 10.1038/s41467-018-04970-7.
- Meskhidze N, Völker C, Al-Abadleh H A, et al. 2019. Perspective on identifying and characterizing the processes controlling iron speciation and residence time at the atmosphere-ocean interface [J]. *Marine Chemistry*, 217: 103704. DOI: 10.1016/j.marchem.2019.103704.
- Moore C M, Mills M M, Arrigo K R, et al. 2013. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation [J]. *Nature Geoscience*, 6(9): 701–710.
- Paris R, Desboeufs K V, Journet E. 2011. Variability of dust iron solubility in atmospheric waters: investigation of the role of oxalate organic complexation [J]. *Atmospheric Environment*, 45(36): 6510–6517.
- Paris R, Desboeufs K V. 2013. Effect of atmospheric organic complexation on iron-bearing dust solubility [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9): 4895–4905.
- Rathod S D, Hamilton D S, Mahowald N M, et al. 2020. A mineralogy-based anthropogenic combustion-iron emission inventory [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125(17): e2019JD032114. DOI: 10.1029/2019JD032114.
- Rubasinghege G, Lentz R W, Scherer M M, et al. 2010. Simulated atmospheric processing of iron oxyhydroxide minerals at low pH: roles of particle size and acid anion in iron dissolution [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(15): 6628–6633.
- Schroth A W, Crusius J, Sholkovitz E R, et al. 2009. Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean [J]. *Nature Geoscience*, 2(5): 337–340.
- Shi Z B, Krom M D, Bonneville S, et al. 2009. Formation of iron nanoparticles and increase in iron reactivity in mineral dust during simulated cloud processing [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(17): 6592–6596.
- Shi Z B, Krom M D, Bonneville S, et al. 2011. Influence of chemical weathering and aging of iron oxides on the potential iron solubility of Saharan dust during simulated atmospheric processing [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 25(2): GB2010. DOI: 10.1029/2010GB003837.
- Shi Z B, Krom M D, Bonneville S, et al. 2015. Atmospheric processing outside clouds increases soluble iron in mineral dust [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(3): 1472–1477.
- Shi Z B, Krom M D, Jickells T D, et al. 2012. Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: a review [J]. *Aeolian Research*, 5: 21–42.
- Sholkovitz E R, Sedwick P N, Church T M, et al. 2012. Fractional solubility of aerosol iron: synthesis of a global-scale data set [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89: 173–189.
- Tagliabue A, Aumont O, DeAth R, et al. 2016. How well do global ocean biogeochemistry models simulate dissolved iron distributions? [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 30(2): 149–174.
- Wang Z M, Schenkeveld W D C, Kraemer S M, et al. 2015. Synergistic effect of reductive and ligand-promoted dissolution of goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(12): 7236–7244.
- Wang Z Z, Fu H B, Zhang L W, et al. 2017. Ligand-promoted photoreductive dissolution of goethite by atmospheric low-molecular dicarboxylates [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(8): 1647–1656.
- Wang Z Z, Li R, Cui L L, et al. 2018. Characterization and acid-mobilization study for typical iron-bearing clay mineral [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 71(9): 222–232.
- Xu N, Gao Y. 2008. Characterization of hematite dissolution affected by oxalate coating, kinetics and pH [J]. *Applied Geochemistry*, 23(4): 783–793.
- Zhang H H, Li R, Dong S W, et al. 2022. Abundance and fractional solubility of aerosol iron during winter at a coastal city in northern China: similarities and contrasts between fine and coarse particles [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 127(1): e2021JD036070. DOI: 10.1029/2021JD036070.
- Zhao W Y, Fu P Q, Yue S Y, et al. 2019. Excitation-emission matrix fluorescence, molecular characterization and compound-specific stable carbon isotopic composition of dissolved organic matter in cloud water over Mt. Tai [J]. *Atmospheric Environment*, 213: 608–619.
- Zhao W Y, Kawamura K, Yue S Y, et al. 2018. Molecular distribution and compound-specific stable carbon isotopic composition of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls in PM_{2.5} from Beijing, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(4): 2749–2767.
- Zhu Y H, Yang L X, Chen J M, et al. 2018. Molecular distributions of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls in PM_{2.5} collected at the top of Mt. Tai, North China, during the wheat burning season of 2014 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(14): 10741–10758.