

## 广州地化所、深地科学卓越创新中心揭示砷酸根/磷酸根在磁铁矿表面的竞争吸附机制

发布时间：2021-03-18

砷和磷是元素周期表中的第V主族元素，砷酸根 ( $\text{AsO}_4$ ) 和磷酸根 ( $\text{PO}_4$ ) 分别是关键带中砷、磷的重要存在形态，具有相似的分子结构和化学性质。砷具有生物毒性和强致癌性。磷是动植物生长所必需的营养元素，但过量的磷会造成严重的富营养化问题。磷酸根与砷酸根常在表生环境中共存，相似的形态与化学性质导致两者在矿物表面将产生强烈的竞争吸附，影响其地球化学行为。

矿物-水界面反应对水体乃至地球表层的物质循环和元素地球化学过程起着十分重要的作用，控制了砷酸根和磷酸根的迁移-转化过程，影响其生物可利用性。铁（氢）氧化物具有比表面积大、分布广、活性高等特点，对砷酸根和磷酸根具有较强的吸附能力。前人探讨了砷酸根与磷酸根在针铁矿、水铁矿以及赤铁矿等铁（氢）氧化物表面的吸附机制。但相比于上述铁（氢）氧化物，磁铁矿是自然界中最主要的同时含有 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 的铁氧化物，具有很强的氧化还原能力，对砷的氧化还原以及转化-固定具有重要的控制作用。此外，纳米磁铁矿还是一种主要的磁性矿物材料，广泛用于去除土壤、地下水环境中的砷酸根、磷酸根以及其他重金属离子。但迄今为止，砷酸根与磷酸根在磁铁矿表面的竞争吸附机制仍不明确。

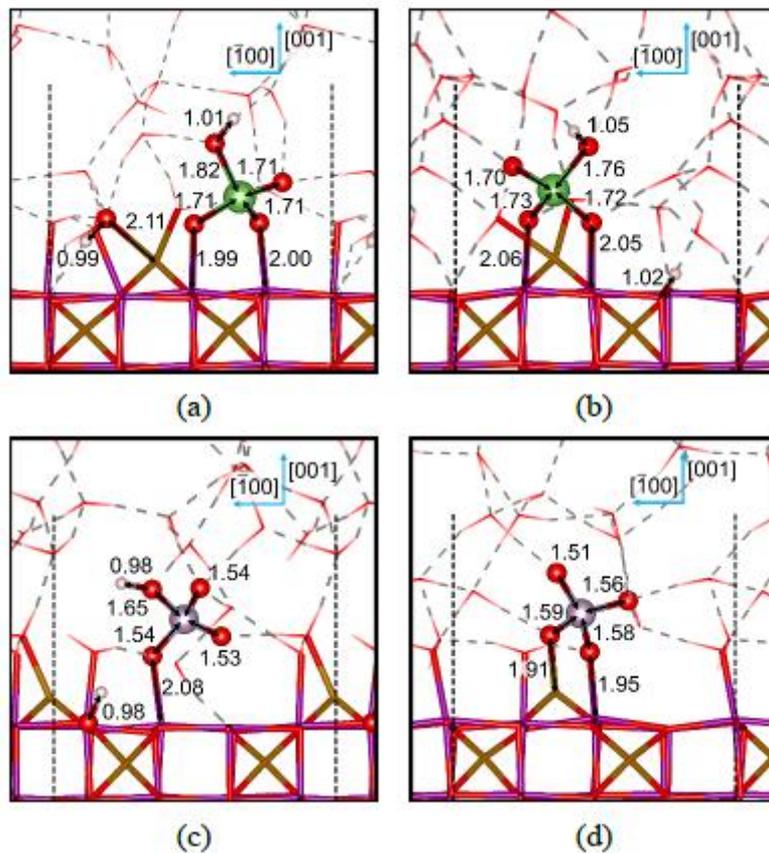
近期，中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室的矿物表-界面物理化学学科组和英国利兹大学的计算矿物学团队合作，通过原位红外全反射光谱以及DFT热力学计算，从原子、分子水平揭示砷酸根和磷酸根在磁铁矿表面的吸附构型及竞争吸附机制，取得了以下重要认识：

(1) 酸性条件下，磷酸根以单质子单齿单核 ( $\text{FeO}(\text{PO}_2)\text{OH}^-$ , MMM) 构型吸附在磁铁矿表面；碱性条件下，磷酸根则以去质子化双齿双核吸附构型 ( $(\text{FeO})_2\text{PO}_2^-$ , NBB) 为主。

(2) 单质子化双齿双核 ( $(\equiv\text{FeO})_2(\text{AsO})\text{OH}$ , MBB) 构型是砷酸根在磁铁矿表面的主要吸附形态。酸性条件下，存在少量的外层吸附砷酸根 (OS)。

(3) 磷酸根与砷酸根各物种在磁铁矿表面的竞争吸附能力为：MMM (P) < NBB (P) < MBB (As)。

本研究从分子水平上揭示了磷酸根和砷酸根在磁铁矿表面的吸附构型以及竞争吸附能力，有助于理解和掌握两种含氧酸根在表生环境中的迁移-转化和归趋。



砷酸根MBB构型 (a, b) , 以及磷酸根MMM构型 (c) 和NBB构型 (d) 的DFT模拟计算结果

该研究成果近期发表于著名国际矿物学期刊American Mineralogist上。本研究得到国家重点研发计划 (2017YFC0602306)、国家自然科学基金 (41773113 41825003)、广东省杰出青年科学基金 (2020B1515020015)、广州市科技计划 (201804020037)、中科院青年创新促进会优秀会员资助项目 (Y201863) 等资助。

论文信息:

Xiaoliang Liang, Xiaoju Lin, Gaoling Wei, Lingya Ma, Hongping He\*, David Santos-Carballal\*, Jianxi Zhu, Runliang Zhu, Nora H. De Leeuw; Competitive adsorption geometries for the arsenate As(V) and phosphate P(V) oxyanions on magnetite surfaces: Experiments and theory. American Mineralogist 2021; 106 (3): 374–388.

链接：<https://doi.org/10.2138/am-2020-7350> (<https://doi.org/10.2138/am-2020-7350>)

(中国科学院矿物学与成矿学重点实验室、科技与规划处供稿)



中国科学院

CHINESE ACADEMY OF SCIENCES



([https://bszs.conac.cn/sitename?](https://bszs.conac.cn/sitename?method=show&id=095E4B02F8297743E053022819AC2942)

[method=show&id=095E4B02F8297743E053022819AC2942](https://bszs.conac.cn/sitename?method=show&id=095E4B02F8297743E053022819AC2942)).

版权所有 © 2020 中国科学院广州地球化学研究所 粤ICP备05004659号

联系电话: 85290702 传真: 85290130 邮编: 510640

地址: 广州天河区科华街511号 通讯地址: 广州1131信箱