

中文核心期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

绿脱石结构Fe(Ⅲ)还原程度对氧化过程•0H形成及有机质矿化的影响

肖艳琦,符俊宏,刘细祥,廖文娟,张娜,崔浩杰

引用本文:

肖艳琦,符俊宏,刘细祥,廖文娟,张娜,崔浩杰.绿脱石结构Fe(Ⅲ)还原程度对氧化过程·OH形成及有机质矿化的影响[J]. 农业环境科学学报,2024,43(5):1056-1066.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0983

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Fe(Ⅲ)对不同来源溶解性有机质的光化学活性的影响

刘砚弘, 李威, 韩建刚 农业环境科学学报. 2019, 38(11): 2563-2572 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0411

添加金属(氢)氧化物对木质素腐殖化作用的影响机理

王楠, 王帅, 徐俊平, 王语, 窦森 农业环境科学学报. 2019, 38(11): 2528-2535 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0717

AQDS和腐植酸对微生物介导铁还原过程的影响

牛丹妮, 弓晓峰, 李远航, 孙玉恒, 舒瑶, 曾慧卿 农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2733-2741 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0502

活性铁铝矿物对农田土壤有机碳固定的研究

龙娟, 廖宇琴, 文首鑫, 木志坚, 杨志敏 农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1133-1140 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1247

磷酸氨基酸盐对Cd污染土壤的淋洗效果

季蒙蒙, 王星星, 马欢欢, 张长波, 阮文权, 任洪艳, 邓芸 农业环境科学学报. 2021, 40(2): 329-337 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0833



关注微信公众号,获得更多资讯信息

肖艳琦,符俊宏,刘细祥,等.绿脱石结构Fe(Ⅲ)还原程度对氧化过程·OH形成及有机质矿化的影响[J].农业环境科学学报, 2024, 43(5):1056-1066.

XIAO Y Q, FU J H, LIU X X, et al. Effects of reduction degree of structure Fe (III) in chlorite on hydroxyl radical formation and mineralization of organic matter during oxidation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2024, 43(5): 1056–1066.



绿脱石结构 Fe(Ⅲ)还原程度对氧化过程·OH 形成 及有机质矿化的影响

肖艳琦1,符俊宏1,刘细祥3*,廖文娟1,2,张娜2,4,崔浩杰1*

(1.湖南农业大学资源学院,长沙 410128; 2.中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室,武汉 430074; 3.广西 民族大学材料与环境学院,广西高校环境友好材料及碳中和新技术重点实验室,广西先进结构材料与碳中和重点实验室,南宁 530006; 4.衡水学院,河北省湿地生态与保护重点实验室,河北 衡水 053000)

摘 要:土壤和沉积物有氧-无氧界面黏土矿物结构 Fe(Ⅱ)氧化产生的羟自由基(•OH)在有机物质转化过程中具有重要作用。 土壤和沉积物黏土矿物结构 Fe(Ⅲ)的还原程度会随环境条件变化而不同,然而,关于含铁黏土矿物还原程度[Fe(Ⅱ)/Fe_&]对氧化 过程中•OH的形成及有机质矿化的影响尚不明确。本研究以富铁绿脱石为黏土矿代表,研究了不同还原程度绿脱石[Fe(Ⅱ)/ Fe_&:15%、22%、39%和56%]有氧氧化产生•OH的机制及该过程对溶解性有机质(DOM)转化的差异。结果表明,当不同还原程度 绿脱石的悬浊液体系中结构 Fe(Ⅱ)浓度为 2.2 mmol·L⁻¹时,随着还原程度从 15% 增加到 56%,其氧化 120 min 后•OH的累积浓度 从 13.6 µmol·L⁻¹增加到 27.1 µmol·L⁻¹,单位 0₂转化为•OH的效率从 3.3% 提高到 5.9%。傅里叶变换红外光谱(FTIR)、氮蓝四唑 (NBT)猝灭实验和 2,2′-联吡啶(BPY)钝化边缘反应位点的结果证明了还原程度为 15%的绿脱石主要存在二八面体 Fe(Ⅱ)[Al-Fe(Ⅱ)],并在边缘位点活化 0₂产生•OH;而还原程度为 56%的绿脱石除二八面体 Fe(Ⅱ)外,还存在高活性三八面体[Fe(Ⅱ)-Fe(Ⅱ)],底面位点和边缘位点均可活化 0₂产生•OH,并且 0₂在底面位点还原形成•OH效率更高。氧化过程中•OH 矿化溶 解性有机质(DOM)形成 CO₂的含量随绿脱石的还原程度的升高而升高。因此,与低还原程度绿脱石(15%)相比,高还原程度的绿 脱石(56%)存在高活性三八面体并能从底面位点形成•OH 从而提高了•OH 生成的效率并进一步促进了 DOM 的矿化。 **关键词**:绿脱石;结构二价铁;还原程度;羟自由基(•OH);天然 DOM 转化

中图分类号:X14 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)05-1056-11 doi:10.11654/jaes.2023-0983

Effects of reduction degree of structure Fe(III) in chlorite on hydroxyl radical formation and mineralization of organic matter during oxidation

XIAO Yanqi¹, FU Junhong¹, LIU Xixiang^{3*}, LIAO Wenjuan^{1, 2,}, ZHANG Na^{2, 4}, CUI Haojie^{1*}

(1. College of Resources, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of

*通信作者:刘细祥 E-mail:liuxx200208@163.com;崔浩杰 E-mail:hjcui@hunau.edu.cn

收稿日期:2023-11-20 录用日期:2024-01-22

作者简介:肖艳琦(1998—),女,山东临沂人,硕士研究生,主要研究方向为土壤矿物界面化学与环境。E-mail:1145151974@qq.com

基金项目:国家自然科学基金项目(42277291,41702040,41967030);湖南省教育厅优秀青年基金项目(275116);中国地质大学生物地质与环境地 质国家重点实验室项目(GBL22109);河北省湿地生态与保护重点实验室项目(hklk202302);河北省自然科学基金项目(D2022111001); 广西先进结构材料与碳中和重点实验室开放课题(GXAMCN23-3)

Project supported: National Natural Science Foundation of China (42277291, 41702040, 41967030); Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department(275116); State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences(GBL22109); Open Foundation of Hebei Key Laboratory of Wetland Ecology and Conservation(hklk202302); Natural Science Foundation of Hebei Province (D2022111001); Guangxi Advanced Structural Materials and Carbon Neutralization Key Laboratory Open Project(GXAMCN23-3)

Environmental-friendly Materials and New Technology for Carbon Neutralization, Guangxi Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Carbon Neutralization, School of Materials and Environment, Guangxi Minzu University, Nanning 530006, China; 4. Hebei Key Laboratory of Wetland Ecology and Conservation, Hengshui University, Hengshui 053000, China)

Abstract; Hydroxyl radicals (•OH) produced by the oxidation of structure Fe (II) in clay mineral at the aerobic-anaerobic interface of soil and sediment play an important role in the transformation of organic matter. The reduction degree of structure Fe(III) in the clay mineral of soil and sediment varies with environmental conditions. However, the effect of the reduction degree of iron-containing clay minerals [Fe (II)/ Fe total] on the formation of • OH and the mineralization of organic matter during the oxidation process is still unclear. Taking iron-rich nontronite (NAu-2) as the representative clay ore, the oxidation mechanism of NAu-2 with different reduction degrees (Fe (II)/ Fe total: 15%, 22%, 39%, and 56%) to produce • OH and the difference of this process to natural DOM transformation were studied. The results demonstrated that when the concentration of structural Fe (II) in NAu-2 suspension was 2.2 mmol·L⁻¹, the reduction degree increased from 15% to 56%, cumulative concentration of • OH increased from 13.6 to 27.1 µmol • L⁻¹ after 120 min of oxidation, and the conversion efficiency of unit O₂ to • OH increased from 3.3% to 5.9%. The results of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Nitrotetrazolium blue chloride (NBT) deactivation experiments, and 2, 2'-dipyridyl (BPY) edge reaction site passivation proved that the chlorite with 15% reduction degree mainly existed in dioctahedral Fe(II)[Al-Fe(II)], and it activated O_2 at the edge site to produce $\cdot OH$. In addition to octahedral Fe(II), highly active trioctahedral Fe(II) [Fe(II)-Fe(II)] were present in chlorite with a reduction degree of 56%. Both the basal and marginal sites could activate O₂ to produce •OH, and the reduction efficiency of O₂ to form •OH at the basal site was higher. The CO₂ content formed by • OH mineralized dissolved organic matter (DOM) increased with the increase of NAu-2 reduction degree. Therefore, compared with the low reduction degree of NAu-2(15%), the high reduction degree of NAu-2(56%) has a highly active trioctahedral and can form • OH from the bottom site, which improves the efficiency of • OH formation and further promotes the mineralization of DOM.

Keywords: nontronite; structural Fe(II); reduction extent; hydroxyl radicals(•OH); natural DOM transformation

土壤和沉积物中广泛存在含铁黏土矿物,其结构 Fe(Ⅱ)氧化是含铁黏土矿物在有氧-无氧界面产·OH 的主要来源□,而黏土矿物结构Fe(Ⅲ)可通过化学或微 生物机制还原成结构Fe(Ⅱ)。黏土矿物结构Fe(Ⅲ)的 还原程度会随环境中自然过程、人类活动和生物因素 等条件变化而不同^[2-6],并且对黏土矿物 Fe(Ⅱ)形态 和结构产生重要影响。一方面,还原程度会影响黏土 矿物中Fe(Ⅱ)种类的赋存,研究表明,黏土矿物中结 构 Fe(Ⅱ)比例随着还原程度的升高而升高,边缘态 Fe(Ⅱ)的含量也随着还原程度的升高而升高[7-8]。另 一方面,还原程度会影响黏土矿物结构Fe(II)的结构 形态,低还原程度的绿脱石仅含有二八面体Fe(Ⅱ),而 高还原程度绿脱石结构 Fe(Ⅱ)以多种形态存在,如 三八面体 Fe(Ⅱ)和二八面体 Fe(Ⅱ)¹⁹。含铁黏土矿 物的氧化是地下黑暗环境产生·OH的重要途径之 一^{□1},而黏土矿物中不同Fe(Ⅱ)种类和Fe(Ⅱ)结构形 态对·OH产生的响应不同。研究表明,黏土矿物中边 缘态 Fe(Ⅱ)会被优先氧化生成·OH,并且结构中三八 面体 Fe(Ⅱ)相较于二八面体 Fe(Ⅱ)活性更强⁹⁹。因 此,还原程度会影响含铁黏土矿物Fe(Ⅱ)种类以及结 构形态从而影响·OH的形成。此外,已有研究证明还 原程度会影响绿脱石中Fe(Ⅱ)的氧化速率及活化

研究表明土壤和沉积物在有氧-无氧界面产生的·OH 可以耦合矿化 DOM 并释放 CO₂^{117-18]}。而含铁黏土矿

H₂O₂产生·OH的涂径^[8,10].但关于不同还原程度的黏土

分,广泛存在于土壤和沉积物中,并且与CO₂等温室 气体的产生密切相关^[11-13]。一般研究认为,土壤和沉

积物中CO₂排放主要是生物作用主导,微生物以有机

质为碳源进行呼吸作用、铁还原和反硝化活动产生

CO2^[14-15]。Page 等^[16]首次发现了黑暗环境下北极冻土

表层水和土壤孔隙水氧化过程中形成的·OH可直接

矿化DOM释放CO₂,且·OH矿化DOM释放CO₂的效

率与细菌矿化 DOM 释放 CO₂的效率相似。近年来,

溶解性有机质(DOM)作为有机质中最活跃的部

矿物与O₂反应形成·OH的机制差异目前还不清楚。

物对沉积物氧化产·OH起着重要贡献^{II},目前关于不同还原程度对含铁黏土矿物产·OH的影响已被证 实^[8],然而不同还原程度黏土矿物产·OH对DOM矿化的影响目前还不清楚。

本研究以不同还原程度的富铁绿脱石(Fe含量23%)作为黏土矿物代表,揭示不同还原程度黏土矿物中的结构Fe(II)活化O2产生·OH的差异和机制,并探究不同还原程度绿脱石产·OH诱导DOM氧化的规律。通过化学还原制备不同还原程度的绿脱石

[Fe(Ⅱ)/Fe_&:15%,22%,39%和56%],通过批次实验研究不同还原程度的绿脱石活化O₂产生·OH的规律及单位O₂转化为·OH的效率。通过添加氮蓝四唑(NBT),研究O₂在不同还原程度绿脱石界面的还原机制。通过2,2'-联吡啶(BPY)络合钝化边缘反应位点,研究不同还原程度的绿脱石还原氧气的位点。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究不同还原程度的绿脱石 Fe(Ⅱ)结构差异及氧化后 Fe(Ⅱ)结构变化。最后通过从湘江湿地沉积物中提取 DOM,研究不同还原程度的绿脱石有氧氧化过程产·OH 对 DOM 氧化产生 CO₂的差异,进一步揭示有氧条件下绿脱石氧化 引起的氧化效应与其还原程度的关系。

1 材料与方法

1.1 实验材料

苯甲酸钠(BA,99.5%)、对羟基苯甲酸钠(p-HBA,99.0%)和2,2'-联吡啶(BPY,99.5%)购自上海 国药集团化学试剂有限公司。氮蓝四唑(NBT,AR) 购自美国 Amresco 公司。连二亚硫酸钠(Na₂S₂O₄, 96.0%)购自天津科密欧化学试剂有限公司。绿脱石 NAu-2购自美国黏土矿物协会,结构式为M_{0.72} (Si_{7.55}Al_{0.45})(Fe_{3.83}Mg_{0.05})O₂₀(OH)₄,其中M代表层间阳 离子,例如Na,Ca或者K。绿脱石经研磨过200目筛 (0.074 mm)后,通过加入不同剂量的连二亚硫酸钠还 原剂对绿脱石进行还原,以制备不同还原程度的绿脱 石[Fe(II)/Fe_&:15%、22%、39%和56%],制备过程可 参考本课题组前期的研究^[10]。

DOM 从湿地沉积物中提取,湿地沉积物样品采 集于湖南省长沙市湘江湿地风光带。具体如下:在 2022年7月涨水期于长沙市湘江湿地风光带随机选 取5个采样点,采集0.5~0.8 m深的土壤沉积物,经风 干、研磨、过0.15 mm筛子后混匀样品,密封保存。在 DOM 提取过程中,按照水土比2.5:1 配成悬浊液,经 恒速电动搅拌器搅拌提取8h,离心,上清液过0.45 µm滤膜,收集滤液,得到DOM 储备液。

1.2 实验方法

在厌氧手套箱中,配制含有 10 mmol・L⁻¹ BA、20 mmol・L⁻¹硼酸盐(pH=7.3)和Fe(Ⅱ)浓度为2.2 mmol・L⁻¹的还原态绿脱石悬浊液于 250 mL 蓝口瓶,反应体 积为 25 mL。将厌氧瓶移出手套箱,并置于避光的磁 力搅拌器上(450 r・min⁻¹, 25 ℃)搅拌,开盖计时即 氧化反应开始。在氧化过程中,由于反应液中有高浓 度 BA,并且 BA 和・OH 反应常数比较大(kbenzoute,-OH=

5.9×10[°] mol·L⁻¹·s^{-1[19-21]},因此·OH大部分被BA捕获。 在每个设定时间点(0、15、30、45、60、90 min和120 min)分别取0.2 mL和0.6 mL悬浊液用于测总Fe(II) 和对羟基苯甲酸钠(*p*-HBA)。所有实验平行测定 3次。

为了进一步探究绿脱石的还原程度对活化单位 浓度的O2产·OH效率,在厌氧手套箱中,配制含有10 mmol・L⁻¹ BA、20 mmol・L⁻¹硼酸盐(pH=7.3)和Fe(Ⅱ) 浓度为2.2 mmol·L⁻¹的还原态绿脱石悬浊液于250 mL蓝口瓶,反应体积为100 mL。准确移取8 mL悬浊 液于12mL的玻璃反应瓶中,塞上厌氧塞,移出手套 箱。向密封的反应瓶子注入不同浓度的 O₂(58.5、 117、234、351 µmol·L⁻¹和458 µmol·L⁻¹),然后置于摇 床中(220 r·min⁻¹, 25 ℃)于黑暗条件下振荡。用 O₂传 感仪(Fibox 4,德国)分别测液相和气相剩余的 O_2 浓 度,当O₂浓度消耗完后停止反应(约48h),并检测对 羟基苯甲酸钠(p-HBA)和总Fe(Ⅱ)浓度。为了探究 O2在不同还原程度绿脱石体系中的得电子机制,在 上述实验的基础上,加入1~3 mmol·L⁻¹ NBT 猝灭绿脱 石氧化时产生的超氧自由基(O2·)。另外,通过加入 0.5 mmol·L⁻¹ BPY 探究绿脱石中的 Fe(Ⅱ) 与 O₂反应 的位点, BPY 会络合边缘位点 Fe(Ⅱ), 钝化边缘位点 使其不发生电子传递反应,而结构内部Fe(Ⅱ)被四 面体层保护不与 BPY 反应^{10]}。以上所有实验均重复 至少3次。

不同还原程度的绿脱石有氧氧化对DOM矿化和 转化:在厌氧手套箱中,配制含有绿脱石[Fe(Ⅱ)浓度 为 2.2 mmol · L⁻¹]、20 mmol · L⁻¹ 硼酸盐(pH=7.3) 和 15 mg·L⁻¹ DOM 的 25 mL 悬浊液于 250 mL 蓝口瓶。然 后,将蓝口瓶移出手套箱通 N₂(>99.999%)去除蓝口 瓶中存在的 CO₂[使用手提式 CO₂浓度检测仪 (SKY2000-CO₂-M,深圳元特科技公司)测定CO₂浓度 值为01,迅速盖上厌氧塞,用注射器抽出50mL气体, 同时,用另一只注射器向瓶中注射50 mL O₂,避光振 荡 120 min(250 r·min⁻¹, 25 ℃)。反应结束后(120 min)用注射器抽取蓝口瓶顶空气体,用于分析CO₂ 浓度变化。另取3mL反应液离心,上清液过0.45 µm 滤头,用于分析氧化前后反应液 3DEEMs 和 XPS 的 变化。同时设置以下对照组试验:(a)纯厌氧条件 下CO2变化:明确微生物可能的无氧呼吸产CO2量。 (b)·OH的贡献:为了验证结构Fe(Ⅱ)氧化产生·OH 对有机碳矿化的贡献,向反应体系中添加20%的甲 醇猝灭溶液中的·OH。

2024年5月 1.3 分析方法

从反应瓶中取 0.6 mL 悬浊液直接和 0.6 mL 甲醇 混合以淬灭取样过程中产生的·OH,用 0.22 μm 有机 滤膜过滤。滤液中对羟基苯甲酸钠的浓度用液相色 谱(岛津,LC-15C)测定。检测器为紫外检测器,色谱 柱为 Inter Sustain C18柱(4.6 mm×250 mm)。流动相 为 0.1% 三氟乙酸:乙腈=65:35,流速为 1 mL·min⁻¹, 检测波长为 255 nm。该方法中对羟基苯甲酸钠检出 限为 0.1 μmol·L⁻¹。·OH浓度由 BA 的氧化产物对羟 基苯甲酸钠浓度的 5.87倍计算获得^[21-23]。

气体样品中 CO₂含量采用气相色谱仪(Agilent 7890A, Agilent Technologies,美国)进行测定。气相色 谱柱温度为55℃,检测器 FID 温度为250℃, ECD 检 测器温度为300℃。载气(干空气及高纯 H₂)流量分 别为350 mL·min⁻¹和 30 mL·min⁻¹,尾吹气(N₂)流量 为5 mL·min⁻¹。

绿脱石悬浊液中 Fe(Ⅱ)和总 Fe 分析采用由 Amonette 等^[24]改进得到的方法。在设定的氧化时间 点取样,用混酸(3.6 mol·L⁻¹ H₂SO₄+HF)消解后,采用 邻菲咯啉分光光度法在510 nm 处检测总 Fe(Ⅱ)浓 度。总 Fe 测定时将消解后的溶液中 Fe(Ⅲ)通过盐酸 羟胺还原成 Fe(Ⅱ)后再进行测定。

在相同实验条件下制备绿脱石样品进行表征实 验。在厌氧手套箱中分别将反应后的悬浊液样品通 过减压过滤,收集固体组分,并置于手套箱中干燥、封 装好后保存于手套箱中备用。采用 Nicolet i S50 红外 光谱仪(Thermo Fisher Scientific,美国)对绿脱石官能 团进行分析。所有样品红外光谱均采用ATR模式测 试。记录4000~400 cm⁻¹范围内的光谱,红外光谱结 果采用OMNIC软件进行分析。溶液中 DOM 的特征 变化利用荧光分光光度计(F-4700, Hitachi, 日本)进 行测试,获得三维荧光激发发射矩阵光谱 (3DEEMs)^[25]。3DEEMs激发光和发射光狭缝宽为5 nm。光电倍增管电压(PMT)为700 V。激发波长范 围和发射波长范围分别为 200~500 nm 和 200~600 nm,波长间隔5 nm。扫描速度为2 400 nm·min⁻¹。 XPS表征使用 ESCALAB 250Xi 光电子能谱光谱仪进 行测试(赛默飞,美国),X射线放射源为AlKα(hu= 1 486.6 eV),功率 150 W,真空高于 10⁻⁸ Torr。以 C1s 为基准进行校正。

1.4 数据分析

采用 Excel 2021 进行数据处理,采用 Origin 8.5 软件进行做图,采用 SPSS 20.0 软件进行单因素方差分

析,不同字母表示在0.05水平上具有差异显著(P<0.05)。

2 结果与讨论

2.1 不同还原程度的绿脱石活化 O2产生羟自由基

如图1所示,在pH7.3条件下,不同还原程度绿脱石Fe(II)氧化时,·OH累积浓度和Fe(II)的氧化速率均符合先快后慢的变化趋势。对于还原程度为15%的绿脱石,氧化120min后的累积·OH浓度为



图1 还原态绿脱石在氧化过程中(a)活化氧气产生・OH的累
积浓度,(b)Fe(Ⅱ)的氧化量,(c)・OH累积浓度
与Fe(Ⅱ)浓度的线性关系

Figure 1 (a)cumulative concentrations of •OH, (b) total Fe(II) content and (c) linear dependence of •OH accumulation on oxidized-Fe(II) upon oxygenation of reduced NAu-2 with different reduction extents

1060

13.6 µmol·L⁻¹,其中在前15 min的·OH浓度达到9.7 **μmol**·L⁻¹,之后的105 min内仅增加了3.9 μmol·L⁻¹。 对于还原程度为56%的绿脱石,氧化120min后的·OH 累积浓度达27.1 μmol·L⁻¹,其中反应前15 min迅速增 加到 15.9 µmol·L⁻¹, 之后的 105 min 内增加了 11.2 µmol·L⁻¹。因此,还原态绿脱石氧化过程中,·OH生 成速率与绿脱石的还原程度有关,还原程度越高, ·OH在相同时间内的累积浓度越高。对于Fe(Ⅱ)的 氧化,随着还原程度从15%升高到56%,氧化120 min 后的Fe(Ⅱ)氧化量从39.4%升高到55.1%(图1b)。 通过数据拟合发现生成·OH的累积浓度与Fe(Ⅱ)氧 化成线性相关,其斜率为1 mmol·L⁻¹ Fe(Ⅱ)氧化形成 为1 µmol·L⁻¹·OH的效率。随着还原程度从15%升 高到56%,绿脱石中的Fe(Ⅱ)氧化形成·OH的效率逐 渐升高(图1c)。以上结果表明,绿脱石中的Fe(Ⅱ) 氧化形成·OH的速率和效率均随绿脱石的还原程度 的升高而升高。

2.2 O2还原产生羟自由基的效率

为了进一步探究还原程度对绿脱石活化氧气的 影响,我们分析了单位 O₂转化为·OH 的效率。图 2a 结果表明,·OH 的生成浓度随 O₂消耗升高而升高,通 过数据拟合发现生成·OH 的累积浓度与 O₂消耗浓度 呈线性相关性,其斜率为 O₂转化为·OH 的效率。随 着还原程度从 15% 升高到 56%,绿脱石活化 O₂转化 为·OH 的效率从 3.3% 提高到 5.9%,说明还原态绿脱 石活化 O₂生成·OH 的效率与还原程度有关。

当加入超氧自由基(O₂·)猝灭剂NBT到绿脱石氧 化体系后,1 mmol·L⁻¹的NBT可彻底地抑制还原程度 为15%的绿脱石体系中的·OH的生成(图2b)。对于 还原程度为56%的绿脱石,加入1 mmol·L⁻¹NBT后, 仍有部分O₂被活化形成·OH,并且O₂转化为·OH的 效率为1.0%。但是当NBT的浓度增加至3 mmol·L⁻¹ 时,还原程度为56%的绿脱石活化O₂转化为·OH的 效率降为0%。该结果表明,O₂在不同还原程度的绿 脱石表面的还原均是以单电子机制生成·OH(O₂→ O₂·→H₂O₂→·OH),但高还原程度的绿脱石氧化过程 中生成的部分O₂·不易于被低浓度的NBT捕获。这 可能是由于进入层间的NBT的浓度有限,在底面形 成的O₂·难以被NBT有效地捕获。

为了验证上述猜测,我们加入BPY 钝化边缘反 应位点^[10,20]。当加入0.5 mmol·L⁻¹ BPY 后,还原程度 为15%的绿脱石体系中·OH的累积量几乎可忽略不 计(<3 μmol·L⁻¹)。该结果表明,还原程度为15%的



图 2 不同条件下不同还原程度的绿脱石氧化过程中•OH 累积 浓度与 O₂消耗量的线性关系(a)控制实验, (b)NBT 的影响和(c)BPY 的影响

Figure 2 Linear dependence of accumulation on O₂ consumption upon oxygenation of reduced NAu-2 with different reduction extents, (a) control experiments, in the presence of (b) NBT and(c)BPY

绿脱石体系主要是在边缘位点活化氧气产生·OH。 而在还原程度为56%的绿脱石体系中, O_2 初始浓度 为458 μ mol·L⁻¹时,加入0.5 mmol·L⁻¹ BPY后,·OH的 累积浓度仍有15 μ mol·L⁻¹,此时 O_2 消耗量为247 μ mol·L⁻¹(图2c)。此外,在56%的绿脱石体系,BPY 存在时·OH的累积浓度与 O_2 消耗浓度的线性分析表 明 O_2 转化为·OH的效率高达6.8%,高于未加BPY体 系(5.9%)(图2a,图2c)。该结果表明,还原程度为 56%的绿脱石体系,除了边缘位点外,底面可能也是 重要的反应位点,并且 O₂在底面活化还原形成·OH 的效率高于边缘面。

2.3 不同还原程度的绿脱石氧化后的结构变化

图 3 收集了不同还原程度的绿脱石的 FTIR 谱 图。绿脱石(Fe(II)/Fe:0%)的FTIR在714、813 cm⁻¹ 和865 cm⁻¹有吸收峰。其中714 cm⁻¹和813 cm⁻¹的吸收 峰分别是四面体层 Fe(Ⅲ)_{IV}—O和八面体层 Fe(Ⅲ)— Fe(Ⅲ)—OH的特征吸收峰[26-27]。865 cm⁻¹处吸收峰 为八面体层 Al—Fe(Ⅲ)—OH 的振动吸收峰^[26-28]。当 绿脱石被还原后,865 cm⁻¹处吸收峰在不断减弱,这是 因为生成的 Al-Fe(Ⅱ)-OH 在附近(867 cm⁻¹)有微 弱的吸收。当绿脱石的还原程度为56%时,FTIR 在 643、3 542 cm⁻¹和 3 622 cm⁻¹处也有新吸收峰。其 中3542 cm⁻¹为Fe(II)—Fe(II)—OH的吸收峰伸 缩振动峰。在643 cm⁻¹和3 622 cm⁻¹的吸收峰分别是 Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)—OH弯曲振动和伸缩振动 的特征吸收峰[27-30]。而还原程度为15%的样品在 643 cm⁻¹处没有吸收峰。这说明只有高还原程度的绿 脱石八面体层中出现了Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)— OH,这主要归因于还原的Fe(Ⅱ)从顺式-八面体迁





Figure 3 FTIR spectra of unaltered and reduced NAu-2 with different reduction extents

移到反式-八面体^[31]。与还原程度为15%的样品相 比,还原程度为56%的样品的Si-O的振动峰发生了 明显的变化,其中在923 cm⁻¹有新的吸收峰,这可能 是由于八面体层的三八面体Fe(II)体积较大,导致 四面体层被挤压^[30,32]。还原程度为22%和39%的绿 脱石红外图谱的变化介于还原程度为15%和56%的 绿脱石之间。因此,与低还原程度相比,高还原程度 的绿脱石八面体层中除了存在二八面体Fe(II)[Al-Fe(II)-OH和Fe(II)-Fe(II)-OH]外,还存在高 活性的Fe(II)-Fe(II)-Fe(II)-OH。

以还原程度为15%和56%的绿脱石体系为例, 探究 O₂浓度对绿脱石结构变化的影响(图4)。FTIR 谱图显示,还原程度为15%的绿脱石与O2反应后结构 变化不明显,而还原程度为56%的绿脱石在氧化过程 中Fe-OH的振动变化明显。对于还原程度为56% 的绿脱石,当O₂的消耗量增至234 μmol·L⁻¹,Fe(Ⅱ)— Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)-OH的吸收峰(643 cm⁻¹)逐渐向高波 数667 cm⁻¹偏移;此外,Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)— OH挤压Si-O导致的吸收峰(923 cm⁻¹),在O2消耗量 为234 µmol·L⁻¹时便消失。这些现象表明当氧气浓 度有限时,优先氧化Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)。另 外,在3 400~3 670 cm⁻¹处的吸收峰,也随 O₂的消耗逐 渐向高波数偏移,在波数为3560 cm⁻¹和3630 cm⁻¹处 出现了较弱的肩峰,这可能是Fe(Ⅲ)—OH的伸缩振 动[27,33]。因此,有限的0,浓度条件下,高还原活性的 绿脱石中的Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)会优先被氧 化。袁松虎研究组推测 Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)会 通过底面将电子注入给吸附在底面的O₂,并将其还 原成·OH^[9]。本试验在绿脱石活化H₂O₂体系也发现 了 Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)在底面还原 H₂O₂形 成·OH的效率高于边缘面^[10]。因此,对于还原程度为 15% 的绿脱石,其Fe(Ⅱ)主要是以二八面体Fe(Ⅱ) [Al—Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)]随机存在于八面体 层中,由于其活性有限,氧化主要是发生在边缘位点 (图 2b、图 2c)。综合上述结果,不同还原程度的绿脱 石中不同结构 Fe(Ⅱ) [三八面体 Fe(Ⅱ)和二八面体 Fe(Ⅱ)]与O₂反应位点的差异会影响O₂转化为·OH的 效率。

2.4 结构 Fe(Ⅱ)有氧氧化耦合天然有机质转化

为了进一步探究还原程度对绿脱石活化氧气产 生·OH对碳排放的环境效应,分析了不同还原程度绿 脱石对 DOM 矿化的影响。图5结果表明,在厌氧条 件下,CO₂的累积浓度在低还原程度(15%和22%)与









图 5 不同还原程度的绿脱石有氧氧化 2 h 后 DOM 分解释放 CO₂的累积量

Figure 5 Accumulated CO₂ of DOM in reduced NAu-2 with different reduction extents after oxygenation for 2 h

高还原程度(39%和56%)之间存在显著差异(P<0.05),但CO₂的累积浓度(以C计)都在23.5~25.5 μg 范围内波动。而在有氧条件下,在4种还原程度的绿

中文核心期刊

脱石中的 DOM 矿化产生 CO₂的累积浓度显著高于厌 氧条件下的,且当绿脱石的还原程度从 15% 增加到 56% 时,DOM 矿化生成 CO₂的累积浓度从 68.5 μg 增 加到 122.0 μg,且各还原程度之间的 CO₂的累积浓度 存在显著性差异(P<0.05)。这表明有氧过程会促进 DOM 的矿化,且绿脱石的还原程度也会影响 DOM 的 矿化。因此,除了微生物作用外,化学氧化过程产生 的·OH 也可能会促进 DOM 的矿化。为了验证此猜测, 采用了 10% 的甲醇猝灭绿脱石氧化过程中的·OH。 结果表明,10% 的甲醇会抑制 CO₂的产生,其中 CO₂的 累积浓度由 68.5~122.0 μg 减少至 45.5~54.0 μg,并且 抑制程度随着还原程度的升高而升高。因此,可以推 断·OH 贡献了 DOM 的矿化,且·OH 矿化 DOM 形成 CO₂ 的含量随绿脱石还原程度的升高而升高。

为了探究还原绿脱石氧化过程中产生的·OH对 土壤 DOM 转化的影响,检测了还原程度为15%和 56%的绿脱石氧化前后溶液中 DOM 的三维荧光激发 发射矩阵光谱(3DEEMs)。氧化前,还原程度为15% 的绿脱石酪氨酸芳香蛋白类有机质荧光强度高于还 原程度为56%的,但色氨酸芳香蛋白类、腐植酸类、 富里酸类、可溶性微生物产物类荧光强度低于还原程 2024年5月

Table 1 Excitation emission range of organic fluorescent species			
编号 Number	Ex/nm	Em/nm	有机荧光物种 Organic fluorescent specy
1	200~250	280~330	酪氨酸芳香蛋白类 Tyrosine aromatic proteins
2	200~250	330~380	色氨酸芳香蛋白类 Tryptophan aromatic proteins
3	200~250	280~550	腐植酸类、富里酸类 Humic acid,Fulvic acid
4	250~400	230~380	可溶性微生物产物类 Soluble microbial products
5	250~400	380~550	腐植酸类 Humic acids

表1 有机质荧光物种的激发发射范围[35]

度为56%的(图6a、图6c和表1)。氧化后,还原程度 为15%和56%的3DEEMs荧光强度均变弱,但还原程 度为15%的整体荧光强度下降更明显(图6b,d)。其 中,酪氨酸芳香蛋白类、可溶性微生物产物类、富里酸 类和腐植酸类DOM的荧光强度在15%的绿脱石体系



中下降最明显,而在56%的绿脱石中荧光强度仍较 强,这与氧化过程CO2生成趋势不一致。对体系中 DOM 变化进行测定,还原程度为15%和56%绿脱石 体系中的DOM含量由初始的15.0 mg·L⁻¹分别下降至 氧化后的6.58 mg·L⁻¹和8.81 mg·L⁻¹。溶液中DOM在 氧化过程中的变化包括了吸附和矿化等。氧化后还 原程度为15%的绿脱石体系CO2生成量更少而DOM 含量下降更多,这可能是因为反应体系是控制绿脱石 结构Fe(Ⅱ)含量相同,因此还原程度为15%体系内 的绿脱石颗粒浓度(3.7g·L⁻¹)约是还原程度为56% (1g·L⁻¹)的3.7倍,还原程度为15%的绿脱石体系颗 粒浓度更高,对DOM的吸附可能也更多。此外,氧化 后体系内形成了更多的含氧官能团(如COO),有利 于DOM吸附在绿脱石上^[34]。为了进一步探究还原程 度对 DOM 转化的影响,本试验通过 XPS分析了不同 还原程度氧化前后其含C官能团的变化。

XPS图谱显示(图7),还原程度为15%和56%的



图 6 还原程度为 15% 和 56% 的绿脱石氧化 0 h(a 和 c)和氧化 2 h(b 和 d)后的 DOM 的 3DEEMs 谱图 Figure 6 3DEEMs spectra of DOM after oxidation for 0 h(a and b) and 2 h(c and d) with the reduction degree of 15% and 56%

www.aes.org.cn



图7 E 标程度为15%和50%的统动和14%的自自拍与成相称为Cls XFS语图的支托 Figure 7 Changes of solid phase and liquid phase partial Cls XPS spectra of chlorite with reduction degree of 15% and 56% before and after oxidation

绿脱石氧化前溶液中 DOM 的官能团都以 C==C (284.6 eV)、C−−C/C−−H(285 eV)和 C−−O(286.2 eV) 为主。还原程度为 15% 的绿脱石 DOM 的 C==C、C−− C/C—H和C—O官能团占比分别是40.0%、27.7%和28.5%,还原程度为56%的绿脱石各官能团占比分别为44.9%、28.7%和21.2%。氧化过程中,还原程度为

15%和56%的绿脱石DOM中C==C官能团占比分别 由 40.0% 和 44.9% 下降至 30.1% 和 32.8%, 分别下降 了9.9个和12.1个百分点;而其C-C/C-H官能团占 比则由 27.7% 和 28.7% 上升至 30.6% 和 36.5%, 分别 上升了2.9个和7.8个百分点;同时,还原程度为15% 和56%的含氧官能团[C-O(286.2 eV)、C=O(287.8 eV)和COO(289 eV)]占比分别升高了3.9个和4.3个 百分点。XPS结果表明,与还原程度15%的绿脱石相 比,还原程度56%的绿脱石氧化后的DOM发生了更 多C==C键的断裂并生成了更多的含氧基团,其可能 是因为氧化过程中·OH可以通过开环和羟基化反应 加到芳香族结构或烯烃上,使DOM发生矿化或转 化[10,18]。另外,在固相 XPS 图谱中也发现了与液相 DOM 中相似的规律,还原程度56%的绿脱石较还原程 度15%的绿脱石发生更多C==C键的断裂并生成了更 多的含氧基团,说明·OH也促进了吸附在绿脱石矿物 上的DOM的矿化或转化。综上所述,高还原程度绿脱 石能使体系中DOM发生更多的转化或矿化。

3 结论

(1)还原态绿脱石活化 O₂产生·OH效率随结构 Fe(Ⅲ)还原程度的升高而升高。低还原程度的绿脱 石结构中的 Fe(Ⅱ)主要在边缘位点还原 O₂产生·OH。 高还原程度的绿脱石高活性的三八面体 Fe(Ⅱ)— Fe(Ⅱ)—Fe(Ⅱ)优先在底面还原 O₂产生·OH,并且 O₂在底面活化产生·OH的效率高于边缘位点。O₂无 论是边缘位点还是底面位点还原,其都是通过单电子 机制被还原形成·OH。

(2)还原态绿脱石活化 O₂产生·OH 对有机质的 矿化随结构 Fe(Ⅲ)还原程度的升高而升高。还原态 绿脱石产生的·OH 可将沉积物或土壤中的溶解性有 机质氧化形成 CO₂。

(3)含铁黏土矿物的还原程度的差异在地下环境中普遍存在,通过土壤或沉积物中含铁黏土矿物的还原程度预测含铁黏土矿物氧化过程中产生·OH容量和有机质的矿化情况,对揭示土壤碳循环具有重要意义。

参考文献:

- TONG M, YUAN S, MA S, et al. Production of abundant hydroxyl radicals from oxygenation of subsurface sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1):214–221.
- [2] KUMAR A R, RIYAZUDDIN P. Seasonal variation of redox species and redox potentials in shallow groundwater: a comparison of measured

and calculated redox potentials[J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 444: 187-198.

- [3] DIEM S, CIRPKA O A, SCHIRMER M. Modeling the dynamics of oxygen consumption upon riverbank filtration by a stochastic-convective approach[J]. Journal of Hydrology, 2013, 505:352-363.
- [4] BECK M, DELLWIG O, SCHNETGER B, et al. Cycling of trace metals (Mn, Fe, Mo, U, V, Cr) in deep pore waters of intertidal flat sediments
 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(12):2822–2840.
- [5] JAISI D P, KUKKADAPU R K, EBERL D D, et al. Control of Fe (III) site occupancy on the rate and extent of microbial reduction of Fe (III) in nontronite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (23) : 5429–5440.
- [6] CHEN C, KUKKADAPU R K, LAZAREVA O, et al. Solid-phase Fe speciation along the vertical redox gradients in floodplains using XAS and mossbauer spectroscopies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14):7903-7912.
- [7] SHI B, LIU K, WU L, et al. Iron isotope fractionations reveal a finite bioavailable Fe pool for structural Fe (Ⅲ) reduction in nontronite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16):8661-8669.
- [8] LIU X, YUAN S, TONG M, et al. Oxidation of trichloroethylene by the hydroxyl radicals produced from oxygenation of reduced nontronite[J]. *Water Research*, 2017, 113:72–79.
- [9] YUAN S, LIU X, LIAO W, et al. Mechanisms of electron transfer from structrual Fe(II) in reduced nontronite to oxygen for production of hydroxyl radicals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 223:422– 436.
- [10] CUI H J, NING Y, WU C, et al. Role of interfacial electron transfer reactions on sulfamethoxazole degradation by reduced nontronite activating H₂O₂[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 124: 688– 698.
- [11] 陈丽铭, 吴月颖, 李财生, 等. 土壤溶解性有机质分子特征对不同 来源有机肥分解的响应[J]. 土壤学报, 2023, 60(4):1101-1112. CHEN L M, WU Y Y, LI C S, et al. Molecular characteristics of soil dissolved organic matter in response to decomposition of organic fertilizers from different sources[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(4): 1101-1112.
- [12] 魏珈, 郭卫东, 王志恒, 等. 降雨事件对不同流域背景河流DOM组成及入海通量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4):737-744. WEI J, GUO W D, WANG Z H, et al. Impacts of storm event on DOM composition and flux in two Jiulong Tributaries with different watershed features[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(4):737-744.
- [13] 张丹奕, 刘艺轩, 周旭东, 等.水分状况及温度对长江漫滩沉积物 温室气体排放的影响:以南京绿水湾湿地为例[J]. 农业环境科学 学报, 2023, 42(10):2358-2370. ZHANG DY, LIUYX, ZHOUX D, et al. Effects of moisture content and temperature on greenhouse gas emission from sediments in the Yangtze River floodplain: a case study of the Nanjing Lvshuiwan Wetland[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(10):2358-2370.
- [14] 陈鹏程.水稻土亚铁氧化耦合硝酸盐还原的过程与机制[D]. 广 州:中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2016: 12-14.

农业环境科学学报 第43卷第5期

CHEN P C. The processes and mechanisms of circumneutral pH anaerobic Fe (II) oxidation coupling to nitrate reductionin paddy soil [D]. Guangzhou: Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry), 2016:12–14.

- [15] YABUSAKI S B, WILKINS M J, FANG Y, et al. Water table dynamics and biogeochemical cycling in a shallow, variably-saturated floodplain[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51 (6): 3307– 3317.
- [16] PAGE S E, KLING G W, SANDER M, et al. Dark formation of hydroxyl radical in arctic soil and surface waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22):12860–12867.
- [17] ZHANG P, YUAN S, CHEN R, et al. Oxygenation of acid sulfate soils stimulates CO₂ emission: roles of acidic dissolution and hydroxyl radical oxidation[J]. *Chemical Geology*, 2020, 533:119437.
- [18] ZHANG M, PEACOCK C L, CAI P, et al. Selective retention of extracellular polymeric substances induced by adsorption to and coprecipitation with ferrihydrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 299:15-34.
- [19] ZENG Q, DONG H, WANG X, et al. Degradation of 1, 4-dioxane by hydroxyl radicals produced from clay minerals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 331:88-98.
- [20] ZHANG P, YUAN S, LIAO P. Mechanisms of hydroxyl radical production from abiotic oxidation of pyrite under acidic conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 172:444-457.
- [21] JOO S H, FEITZ A J, SEDLAK D L, et al. Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5):1263–1268.
- [22] MOPPER K, ZHOU X. Hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes[J]. Science, 1990, 250 (4981):661-664.
- [23] ZHOU X, MOPPER K. Determination of photochemically produced hydroxyl radicals in seawater and freshwater[J]. *Marine Chemistry*, 1990, 30:71-88.
- [24] AMONETTE J E, CHARLES TEMPLETON J. Improvements to the quantitative assay of nonrefractory minerals for Fe (II) and total Fe using 1, 10-phenanthroline[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46: 51-62.

- [25] 陈佳, 李忠武, 金昌盛, 等. 不同淹水环境下湖泊沉积物 DOM 的特征与来源[J]. 环境科学, 2022, 43(9):4566-4575. CHEN J, LI Z W, JIN C S, et al. Characteristics and sources of DOM in lake sediments under different inundation environments[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(9):4566-4575.
- [26] DECARREAU A, PETIT S, MARTIN F, et al. Hydrothermal synthesis, between 75 and 150 °C, of high-charge, ferric nontronites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2008, 56(3):322-337.
- [27] NEUMANN A, PETIT S, HOFSTETTER T B. Evaluation of redox-active iron sites in smectites using middle and near infrared spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(9):2336-2355.
- [28] FIALIPS C I, HUO D, YAN L, et al. Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2002, 50:455-469.
- [29] MANCEAU A, LANSON B, DRITS V, et al. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: I. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85 (1):133-152.
- [30] MADEJOVÁ J. FTIR techniques in clay mineral studies[J]. Vibrational Spectroscopy, 2003, 31(1):1-10.
- [31] MANCEAU A, DRITS V, LANSON B, et al. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: II. Crystal chemistry of reduced garfield nontronite[J]. American Mineralogist, 2000, 85(1): 153-172.
- [32] YAN L, STUCKI J W. Structural perturbations in the solid-water interface of redox transformed nontronite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 225(2):429–439.
- [33] POST J L, NOBLE P N. The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1993, 41:639–644.
- [34] YAN W, HU S, JING C. Enrofloxacin sorption on smectite clays: effects of pH, cations, and humic acid[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 372(1):141-147.
- [35] PARK M, SNYDER S A. Sample handling and data processing for fluorescent excitation-emission matrix (EEM) of dissolved organic matter (DOM)[J]. Chemosphere, 2018, 193:530-537.

(责任编辑:叶飞)