

doi:10.3799/dqkx.2017.082

地下水化学组成对 Fe^{2+} 氧化产生羟自由基的影响

周帆, 朱健, 张鹏, 袁松虎*

中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要:羟自由基($\cdot\text{OH}$)是自然环境中氧化活性最强的物种,对物质转化具有重要影响.前期研究发现地下水接触 O_2 可产生 $\cdot\text{OH}$,其中 Fe^{2+} 氧化起主导作用,但地下水化学组成对 Fe^{2+} 氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响尚不清楚.通过室内模拟实验,探究了地下水中常见组分(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、腐殖酸(HA)和磷酸根)对 Fe^{2+} 氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响.结果表明,pH 6.5 时 0.357 mM Fe^{2+} 在 5 h 内氧化完全,产生约 1.8 μM 的 $\cdot\text{OH}$; Ca^{2+} (1~6 mM)、 Mg^{2+} (1~4 mM)对 Fe^{2+} 氧化和 $\cdot\text{OH}$ 产生无明显影响;HA(10~30 mg/L)促进 Fe^{2+} 氧化和 $\cdot\text{OH}$ 产生,促进效果随 pH 降低而增强;磷酸根(0.01~0.03 mM)抑制 Fe^{2+} 氧化,对 $\cdot\text{OH}$ 产生的影响为先抑制后促进.

关键词: Fe^{2+} ; $\cdot\text{OH}$; 地下水; 氧化; 水文地球化学.

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2017)06-1039-06

收稿日期: 2017-03-06

Effect of Groundwater Components on Hydroxyl Radical Production by Fe (II) Oxygenation

Zhou Fan, Zhu Jian, Zhang Peng, Yuan Songhu*

State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) is the most reactive oxidant in nature, which significantly impacts the transformation of substance and contaminants. Previous studies have substantiated that exposure of groundwater to O_2 can produce $\cdot\text{OH}$ through Fe^{2+} oxygenation. However, the effect of groundwater compositions on Fe^{2+} oxygenation and $\cdot\text{OH}$ production remains unclear. Therefore, this study evaluates the influence of groundwater components (Ca^{2+} , Mg^{2+} , humic acid (HA) and phosphate) on Fe^{2+} oxygenation and resultant $\cdot\text{OH}$ production. Results show that at pH 6.5, 0.357 mM Fe^{2+} was completely oxidized within 5 h with production of 1.8 μM $\cdot\text{OH}$. Ca^{2+} (1–6 mM) and Mg^{2+} (1–4 mM) had no obvious influence on Fe^{2+} oxidation and $\cdot\text{OH}$ production. HA (10–30 mg/L) promoted Fe^{2+} oxidation and $\cdot\text{OH}$ production, and the promotion increased with the decrease in pH. Phosphate (0.01–0.03 mM) inhibited Fe^{2+} oxidation and $\cdot\text{OH}$ production in initial stage while promoted Fe^{2+} oxidation and $\cdot\text{OH}$ production later on.

Key words: ferrous iron; hydroxyl radical; groundwater; oxygenation; hydrogeochemistry.

0 引言

羟自由基($\cdot\text{OH}$)是自然环境中氧化活性最强的物种,几乎可以氧化所有的有机物和低价态无机物,如氧化有机质为 CO_2 (Tryk *et al.*, 2000; 张乃东等, 2001). $\cdot\text{OH}$ 会在大气、地表水和海洋环境中产生和分布,对碳循环和污染物迁移转化具有重要影

响.光解作用被认为是自然地表环境中 $\cdot\text{OH}$ 产生的主要途径(Mopper and Zhou, 1990),而地下黑暗环境中 $\cdot\text{OH}$ 的产生却很少受到关注.近年研究者发现,黑暗条件下还原态腐殖酸被空气氧化可产生 $\cdot\text{OH}$ (Page *et al.*, 2012),北极土壤孔隙水和地表水接触 O_2 氧化也会产生 $\cdot\text{OH}$ (Page *et al.*, 2013).我们近期依托江汉平原,在室内和野外都证实了地下还原环境接触空气时可产生 $\cdot\text{OH}$,沉积物中的

基金项目:国家自然科学基金优秀青年基金(No.41522208).

作者简介:周帆(1992-),女,在读硕士,主要从事地下水中亚铁氧化产羟自由基研究. ORCID:0000-0003-1586-3223. E-mail: xiaozfan@163.com

* **通讯作者:**袁松虎, E-mail: yuansonghu622@cug.edu.cn

引用格式:周帆,朱健,张鹏,等,2017.地下水化学组成对 Fe^{2+} 氧化产生羟自由基的影响.地球科学,42(6):1039-1044.

二价铁矿物为主要贡献组分(Tong *et al.*, 2016).

根据 Haber and Weiss 理论(Koppenol, 2001), 游离态 Fe^{2+} 与氧气反应是一系列单电子转移过程, O_2 先还原成 $\cdot\text{O}_2$ 再到 H_2O_2 最终生成 $\cdot\text{OH}$. 酸性条件下 H_2O_2 和 Fe^{2+} 发生 Fenton 反应生成氧化性极强的 $\cdot\text{OH}$, 但是在酸性条件下 ($\text{pH} < 6$), Fe^{2+} 与 O_2 的反应极慢. 中性条件下 Fe^{2+} 氧化速度很快, 但是目前对生成的活性物种尚存在争议(Hug and Leupin, 2003; Pang *et al.*, 2011). 地下水中富含二价铁离子(Fe^{2+}), 那么地下水在自然或人为影响下(如地下水与地表水交互、地下水排泄、地下水开采用和人工回灌地下水等)接触到 O_2 时 Fe^{2+} 的氧化过程能否产生 $\cdot\text{OH}$ 呢? 我们近期依托江汉平原进行的野外试验表明, 承压含水层含 Fe^{2+} 的地下水抽出后接触空气时确实可产生 $\cdot\text{OH}$ (Tong *et al.*, 2016). 由于地下水的化学组成复杂, 不同类型的地下水水化学性质也不同(张人权等, 2010; 陈彦美等, 2016), 不同的水化学成分都有可能影响 Fe^{2+} 氧化和 $\cdot\text{OH}$ 的产生. 江汉平原地下水具有高砷高铁特点, 地下水与地表水季节性交互明显(邓娅敏等, 2015). 为此本文参考江汉平原含铁地下水, 研究地下水中常见组分 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、HA 和磷酸根对 Fe^{2+} 氧化和 $\cdot\text{OH}$ 产生的影响, 以期对认识地下水接触空气氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 的规律提供依据.

1 材料和方法

1.1 试剂

使用苯甲酸钠(99.5%, 国药试剂公司)溶于水提供苯甲酸, 用于捕获 $\cdot\text{OH}$. Fe^{2+} 储备液(35.7 mM, $\text{pH} = 3$)由 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, 国药试剂公司)溶解于稀硫酸制成. 腐殖酸钠(C 含量为 34.2%, N 含量为 0.75%, S 含量为 0.30%; Sigma-Aldrich)提供 HA, CaCl_2 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (99%, 国药试剂公司)提供 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、磷酸根, 2-(N-Morpholino) ethanesulfonic acid(MES)(99%, Biosharp)作为实验 pH 缓冲液. 实验试剂均为分析纯级别或更高. 实验前, 所有玻璃容器均以 1 M 盐酸浸泡, 然后用自来水和超纯水(heal force NW ultra-pure water system, 18.2 M Ω ·cm)洗净使用.

1.2 实验方法

实验于室温和中性 pH 下在 250 mL 玻璃瓶中进行, 用磁力搅拌器搅拌. 反应溶液的总容积为

200 mL, 加入 10 mM 的苯甲酸钠作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂, 使用 5 mM 的 MES 调控 pH(6.5 和 6.2). 探索实验表明 5 mM 的 MES 可以有效的缓冲溶液 pH, 并且对 $\cdot\text{OH}$ 检测的影响很小. 参考江汉平原地下水中水化学参数(段艳华等, 2014), 实验中各因素浓度范围分别设定为: Fe^{2+} (0.357 mM)、 Ca^{2+} (1~6 mM)、 Mg^{2+} (1~4 mM)、HA(10~30 mg/L)、磷酸根(0.01~0.03 mM). 为避免 Fe^{2+} 瞬间氧化, 反应 pH 控制为 6.5 或 6.2. 加入相应浓度的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、HA 或磷酸根后, 迅速加入 Fe^{2+} 储备液使体系中浓度达到 0.357 mM.

1.3 分析方法

在不同的时间点取悬浮液过 0.22 μm 滤膜, 取一定体积的滤液以邻菲咯啉显色法测定 Fe^{2+} 含量(Komadel and Stucki, 1988), 另取 1 mL 滤液, 加入 1 mL 甲醇以淬灭之后生成的 $\cdot\text{OH}$, 使用高效液相色谱(LC-15C, Shimadzu)检测对羟基苯甲酸浓度, 乘以 5.87 换算出 $\cdot\text{OH}$ 浓度(Tong *et al.*, 2016).

2 结果与讨论

2.1 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 Fe^{2+} 氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响

由图 1 可知, 在 pH 6.5, 不添加 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 时, Fe^{2+} 氧化经历了最初 0.5 h 的启动后迅速加快, 3 h 时氧化接近 90%, 5 h 时氧化完全. $\cdot\text{OH}$ 产量与 Fe^{2+} 氧化规律相一致. 在最初反应时, 体系中主要是游离态 Fe^{2+} , 当部分 Fe^{2+} 与氧气反应生成一定浓度的 Fe(III) 氢氧化物后, 将会通过吸附作用催化 Fe^{2+} 的氧化(李圭白等, 1989). Fe^{2+} 与固相表面的羟基作用生成络合物, 使氧化速率比在水相中更快(Stumm and Sulzburger, 1992), 形态改变也有利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生(Zhu *et al.*, 2017), 从而促进 Fe^{2+} 氧化和 $\cdot\text{OH}$ 产生. 随着反应的进行, 一方面 Fe(III) 不断累积提供更多的吸附位点, 另一方面溶液中的游离态 Fe^{2+} 浓度不断降低, 因而 Fe^{2+} 氧化和 $\cdot\text{OH}$ 的产生在经过启动阶段后迅速增加, 然后缓慢下降至反应结束. 当溶液中 Ca^{2+} 浓度从 1 mM 增加到 6 mM, Mg^{2+} 浓度从 1 mM 增加到 4 mM, Fe^{2+} 氧化和 $\cdot\text{OH}$ 产生与未添加时无明显差别. 由于试验浓度下的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 几乎不吸附在 Fe(III) 水解产物上(Baltpurvins *et al.*, 1997), 因此对 Fe^{2+} 氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 影响很小.

2.2 HA 对 Fe^{2+} 氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响

由图 2 可知, 添加 HA 后 Fe^{2+} 氧化明显变快.

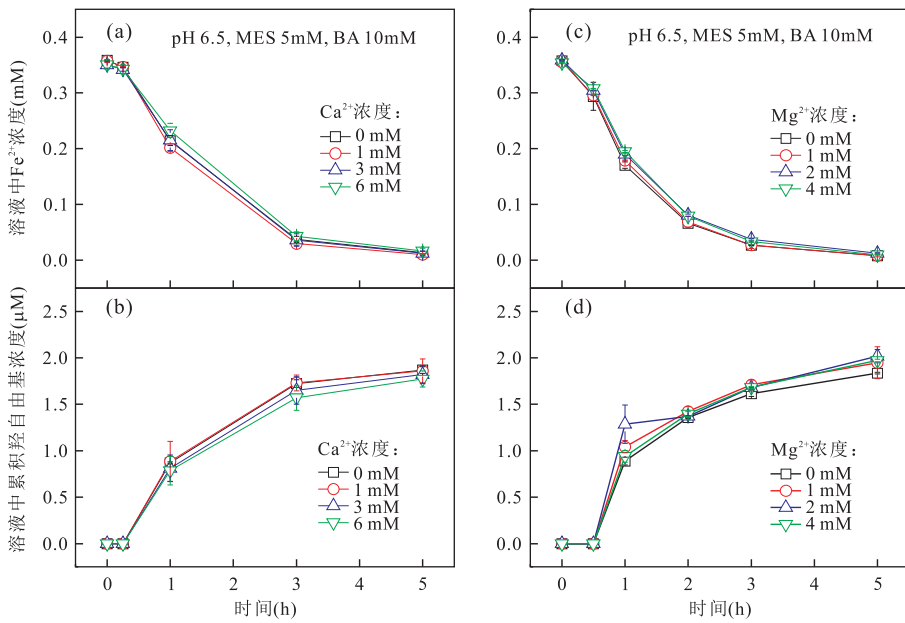


图 1 Ca^{2+} 对 Fe^{2+} 氧化(a)和羟自由基产量(b)的影响, Mg^{2+} 对 Fe^{2+} 氧化(c)和羟自由基产量(d)的影响

Fig.1 Effects of Ca^{2+} on Fe^{2+} oxidation (a) and $\cdot\text{OH}$ production (b), and of Mg^{2+} on Fe^{2+} oxidation (c) and $\cdot\text{OH}$ production (d)

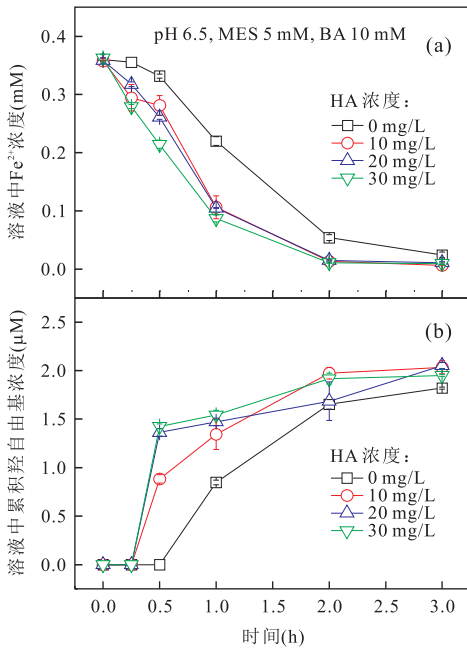


图 2 HA 在 pH6.5 时对 Fe^{2+} 氧化(a)和对羟自由基产量(b)的影响

Fig.2 Effect of HA on Fe^{2+} oxidation (a) and $\cdot\text{OH}$ production (b) at pH 6.5

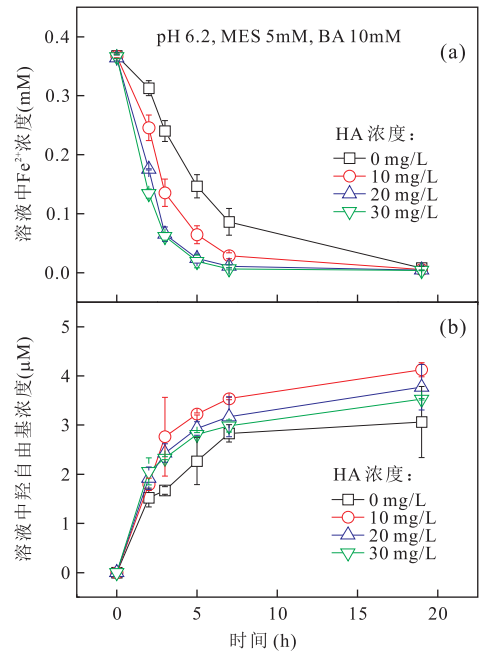


图 3 HA 在 pH6.2 时对 Fe^{2+} 氧化(a)和对羟自由基产量(b)的影响

Fig.3 Effect of HA on Fe^{2+} oxidation (a) and $\cdot\text{OH}$ production (b) at pH 6.2

当 HA 浓度从 0 升高到 10~30 mg/L 时, Fe^{2+} 的 1 h 氧化率从 37.5% 增加到约 75%, 3 h 氧化率从 93.4% 增加到约 97.5%。1 h 的累积 $\cdot\text{OH}$ 浓度从 0.85 μM 增加到 1.34~1.54 μM , 3 h 累积浓度从 1.82 μM 增

加到 1.94~2.05 μM , HA 的加入导致累积 $\cdot\text{OH}$ 浓度增加 6.6%~12.6%。HA 会络合 Fe^{2+} 促进 $\text{Fe}(\text{II})$ 与氧气的反应, 提高 $\cdot\text{OH}$ 的产量 (Keenan and Sedlak, 2008; Lee *et al.*, 2008)。另一方面, HA 会络

合 Fe(III) 从而抑制其水合结晶过程和 Fe(III) 沉淀的形成, 同时还可能与 Fe^{2+} 竞争 Fe(III) 表面吸附位点 (Sharma *et al.*, 2010), 抑制 Fe(III) 矿物对 Fe^{2+} 氧化的促进作用. 从实验结果来看, 当 HA 浓度为 10~30 mg/L 时, HA 对 Fe^{2+} 氧化的影响是通过络合 Fe^{2+} 促进其氧化从而促进 $\cdot\text{OH}$ 产生.

我们将 pH 降低至 6.2 以减慢 Fe^{2+} 氧化, 并延长反应时间至 19 h, 进一步考察 HA 浓度的影响. 如图 3, 在 pH 6.2 时 Fe^{2+} 氧化速率明显减缓, 且 $\cdot\text{OH}$ 产量增加, 这与前人研究相符合, 说明 pH 降低促进 $\cdot\text{OH}$ 生成 (Hug and Leupin, 2003), HA 浓度的影响也更为明显. 随着 HA 浓度由 0 增加到 10、20 和 30 mg/L, 反应 3 h 时 Fe^{2+} 氧化率相应地增加到 34.7%、63.1% 和 82.1%; $\cdot\text{OH}$ 累积浓度相应地增加到 2.27、2.76 和 2.32 μM ; 最终 19 h 的累积 $\cdot\text{OH}$ 浓度依次为 3.06、4.12、3.77 和 3.52 μM . 可以看出, 随着 HA 浓度的增加 Fe^{2+} 氧化都在增加, 这佐证了之前的观点, HA 主要通过络合 Fe^{2+} 促进 Fe^{2+} 氧化. 添加 HA 后累积 $\cdot\text{OH}$ 浓度始终比不添加时高, 但随着 HA 浓度从 10 mg/L 增加到 30 mg/L, 累积 $\cdot\text{OH}$ 浓度反而逐渐降低, 这说明 $\cdot\text{OH}$ 产生对 HA 与 Fe^{2+} 的比例有一定要求. 过高的 HA/Fe 比例会降低 Fe(III) 沉淀的形成 (Liao *et al.*, 2017), 还可能改变 Fe(II) 的络合形态 (Liang *et al.*, 1993), 由此影响 Fe^{2+} 氧化产 $\cdot\text{OH}$.

2.3 磷酸根对 Fe^{2+} 氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响

由图 4 可见, 当磷酸根浓度从 0 增加至 0.01 mM 和 0.03 mM 时, 2 h 时 Fe^{2+} 氧化率从 89.4% 降低到 49.0% 和 27.4%, $\cdot\text{OH}$ 累积浓度从 1.55 μM 降低至 1.41 μM 和 1.38 μM . 但是反应 7 h 时, $\cdot\text{OH}$ 累积浓度却从 1.85 μM 增加至 2.14 μM 和 2.39 μM . 磷酸根的存在会抑制 Fe^{2+} 氧化产生针铁矿, 高浓度磷酸根可产生带磷酸的水铁矿 (Gotic and Musić, 2008), 而且磷酸根强烈抑制 Fe(III) 水解和限制 Fe(III) 聚合 (Rose *et al.*, 1996, 1997). 从反应现象来看, 添加磷酸根后反应结束时呈现出水铁矿的红棕色, 而不添加磷酸根时呈现出黄褐色, 这与前人结果相符. 磷酸根可吸附在水铁矿和针铁矿表面 (Gotic and Musić, 2008), 这可能是前期抑制 Fe^{2+} 氧化的原因. $\cdot\text{OH}$ 产量在反应前期随着磷酸根浓度的增加而减小, 但在整个反应时间内随磷酸根浓度的增加而增加. 这说明前期由于磷酸根抑制 Fe^{2+} 氧化减缓了 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 但是加入磷酸根后氧化等量的 Fe^{2+} 产生的 $\cdot\text{OH}$ 更多. 由于磷酸根有

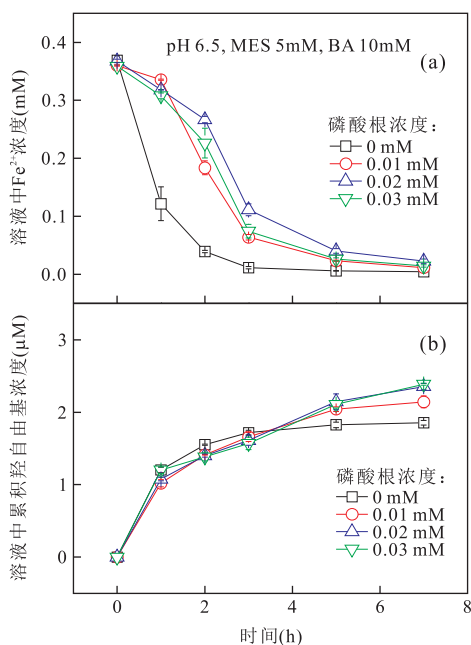


图 4 磷酸根对 Fe^{2+} 氧化(a)和对羟自由基产量(b)的影响
Fig.4 Effects of phosphate on Fe^{2+} oxidation (a) and $\cdot\text{OH}$ production (b)

利于水铁矿的生成 (Gotic and Musić, 2008), 可以推断水铁矿吸附 Fe^{2+} 对 $\cdot\text{OH}$ 产生更为有利.

3 结论

本文考察了地下水中常见组分对 Fe^{2+} 氧化产生 $\cdot\text{OH}$ 的影响, 发现 pH 6.5 时 0.357 mM 的 Fe^{2+} 在 5 h 内完全氧化可产生约 1.8 μM 的 $\cdot\text{OH}$, Ca^{2+} (1~6 mM) 和 Mg^{2+} (1~4 mM) 对 Fe^{2+} 氧化和 $\cdot\text{OH}$ 产生无明显影响, HA (10~30 mg/L) 促进 Fe^{2+} 氧化和 $\cdot\text{OH}$ 产生, 促进效果随 pH 降低而增强, 磷酸根 (0.01~0.03 mM) 抑制 Fe^{2+} 氧化, 但对 $\cdot\text{OH}$ 产生的影响为先抑制后促进. 由该结果可知, 在地下水接触氧气 Fe^{2+} 氧化时可产生低浓度的 $\cdot\text{OH}$ 导致氧化效应, 地下水中共存组分对 Fe^{2+} 氧化和羟自由基产生均会产生不同程度的影响, 尤其是 HA 和磷酸根的影响非常显著.

References

- Baltpurvins, K. A., Burns, R. C., Lawrance, G. A., et al., 1997. Effect of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Anion Type on the Aging of Iron(III) Hydroxide Precipitates. *Environmental Science & Technology*, 31(4): 1024–1032. doi: 10.1021/es960498y
- Chen, Y. M., Chen, Z. H., Yu, K. B., 2016. Heterogeneity and

- Water Prevention of Karst Water System in Metal Mine Areas in Southern China: A Case Study of Makeng Iron Mine, Fujian Province. *Earth Science*, 41(4): 692—700 (in Chinese with English abstract).
- Deng, Y.M., Wang, Y.X., Li, H.J., et al., 2015. Seasonal Variation of Arsenic Speciation in Shallow Groundwater from Endemic Arsenicosis Area in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 40(11): 1876—1886 (in Chinese with English abstract).
- Duan, Y.H., Gan, Y.Q., Guo, X.X., et al., 2014. Water Chemical Characteristics and Arsenic Enrichment Factor Analysis at High Arsenic Groundwater Monitoring Field of Jiangnan Plain. *Geological Science and Technology Information*, 33(2): 140—147 (in Chinese with English abstract).
- Gotić, M., Musić, S., Popović, S., et al., 2008. Investigation of Factors Influencing the Precipitation of Iron Oxides from Fe(II) Containing Solutions. *Croatica Chemica Acta*, 81(4): 569—578.
- Hug, S.J., Leupin, O., 2003. Iron-Catalyzed Oxidation of Arsenic(III) by Oxygen and by Hydrogen Peroxide: pH-Dependent Formation of Oxidants in the Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, 37(12): 2734—2742. doi: 10.1021/es026208x
- Keenan, C.R., Sedlak, D.L., 2008. Ligand-Enhanced Reactive Oxidant Generation by Nanoparticle Zero-Valent Iron and Oxygen. *Environmental Science & Technology*, 42(18): 6936—6941. doi: 10.1021/es801438
- Komadel, P., Stucki, J.W., 1988. Quantitative Assay of Minerals for Fe^{2+} and Fe^{3+} Using 1,10-Phenanthroline. III. A Rapid Photochemical Method. *Clays and Clay Minerals*, 36(4): 379—381. doi: 10.1346/CCMN.1988.0360415
- Koppenol, W.H., 2001. The Haber-Weiss Cycle-70 Years Later. *Redox Report*, 6(4): 229—234. doi: 10.1179/135100001101536373
- Lee, C.H., Keenan, C.R., Sedlak, D.L., 2008. Polyoxometalate-Enhanced Oxidation of Organic Compounds by Nanoparticle Zero-Valent Iron and Ferrous Ion in the Presence of Oxygen. *Environmental Science & Technology*, 42(13): 4921—4926. doi: 10.1021/es800317j
- Li, G.B., Liu, C., 1989. Eliminating Iron and Manganese from Groundwater (2nd Edition). China Architecture & Building Press, Beijing (in Chinese).
- Liang, L.Y., McNabb, J.A., Paulk, J.M., et al., 1993. Kinetics of Iron(II) Oxygenation at Low Partial Pressure of Oxygen in the Presence of Natural Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 27(9): 1864—1870. doi: 10.1021/es00046a014
- Liao, P., Li, W.L., Wang, D.J., et al., 2017. Effect of Reduced Humic Acid on the Transport of Ferrihydrite Nanoparticles under Anoxic Conditions. *Water Research*, 109: 347—357. doi: 10.1016/j.watres.2016.11.069
- Mopper, K., Zhou, X., 1990. Hydroxyl Radical Photoproduction in the Sea and Its Potential Impact on Marine Processes. *Science*, 250(4981): 661—664. doi: 10.1126/science.250.4981.661
- Page, S.E., Kling, G.W., Sander, M., et al., 2013. Dark Formation of Hydroxyl Radicals in Arctic Soil and Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 47(22): 12860—12867. doi: 10.1021/es4033265
- Page, S.E., Sander, M., Arnold, W.A., et al., 2012. Hydroxyl Radical Formation upon Oxidation of Reduced Humic Acids by Oxygen in the Dark. *Environmental Science & Technology*, 46(3): 1590—1597. doi: 10.1021/es203836f
- Pang, S.Y., Jiang, J., Ma, J., 2011. Oxidation of Sulfoxides and Arsenic(III) in Corrosion of Nanoscale Zero Valent Iron by Oxygen: Evidence against Ferryl Ions (Fe(IV)) as Active Intermediates in Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, 45(1): 307—312. doi: 10.1021/es102401d
- Rose, J., Flank, A.M., Masion, A., et al., 1997. Nucleation and Growth Mechanisms of Fe Oxyhydroxide in the Presence of PO_4 Ions. 2. P K-Edge EXAFS Study. *Langmuir*, 13(6): 1827—1834. doi: 10.1021/la961039d
- Rose, J., Manceau, A., Bottero, J.Y., et al., 1996. Nucleation and Growth Mechanisms of Fe Oxyhydroxide in the Presence of PO_4 Ions. 1. Fe K-Edge EXAFS Study. *Langmuir*, 12(26): 6701—6707. doi: 10.1021/la9606299
- Sharma, P., Ofner, J., Kappler, A., 2010. Formation of Binary and Ternary Colloids and Dissolved Complexes of Organic Matter, Fe and As. *Environmental Science & Technology*, 44(12): 4479—4485. doi: 10.1021/es100066s
- Stumm, W., Sulzburger, B., 1992. The Cycling of Iron in Natural Environments: Considerations Based on Laboratory Studies of Heterogeneous Redox Processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8): 3233—3257. doi: 10.1016/0016-7037(92)90301-X
- Tong, M., Yuan, S.H., Ma, S.C., et al., 2016. Production of Abundant Hydroxyl Radicals from Oxygenation of Subsurface Sediments. *Environmental Science & Technology*, 50(1): 214—221. doi: 10.1021/acs.est.5b04323
- Tryk, D.A., Fujishima, A., Honda, K., 2000. Recent Topics in Photoelectrochemistry: Achievements and Future Prospects. *Electrochimica Acta*, 45(15—16): 2363—2376. doi: 10.1016/S0013-4686(00)00337-6

- Zhang, N. D., Zheng W., 2001. The Application of Hydroxyl Radical in Wasterwater Treatment. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition)*, 17(3): 22–24, 28 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, R. Q., Liang, X., Jin, M. G., et al., 2001. General Hydrogeology. 6th Edition. Geological Publishing House, Beijing, 64 (in Chinese).
- Zhu, J., Zhang, P., Yuan, S. H., et al., 2017. Production of Hydroxyl Radicals from Oxygenation of Simulated AMD Due to CaCO₃-Induced pH Increase. *Water Research*, 111: 118–126. doi:10.1016/j.watres.2016.12.048

附中文参考文献

- 陈彦美, 陈植华, 於开炳, 2016. 南方岩溶金属矿区地下水非

均质性及防治水意义: 以福建马坑铁矿为例. *地球科学*, 41(4): 692–700.

- 邓娅敏, 王焰新, 李慧娟, 等, 2015. 江汉平原砷中毒病区地下水砷形态季节性变化特征. *地球科学*, 40(11): 1876–1886.
- 段艳华, 甘义群, 郭欣欣, 等, 2014. 江汉平原高砷地下水监测场水化学特征及砷富集影响因素分析. *地质科技情报*, 33(2): 140–147.
- 李圭白, 刘超, 1989. 地下水除铁除锰(第 2 版). 北京: 中国建筑工业出版社.
- 张乃东, 郑威, 2001. 羟自由基·OH 在水处理中的应用. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 17(3): 22–24, 28.
- 张人权, 梁杏, 靳孟贵, 等, 2010. 水文地质学基础(第六版). 北京: 地质出版社, 64.

* * * * *

(上接 940 页)

- 孙丰月, 陈国华, 迟效国, 等, 2003. 新疆—青海东昆仑成矿带成矿规律和找矿方向综合研究. 长春: 中国地质调查局地质调查项目科研报告.
- 孙雨, 2010. 东昆仑南缘布青山得力斯坦蛇绿岩地质特征、形成时代及构造环境研究(硕士学位论文). 西安: 长安大学, 60.
- 王秉璋, 2011. 祁漫塔格地质走廊域古生代—中生代火成岩岩石构造组合研究(博士学位论文). 北京: 中国地质大学.
- 王国灿, 魏启荣, 贾春兴, 等, 2007. 关于东昆仑地区前寒武纪地质的几点认识. *地质通报*, 26(8): 929–937.
- 王晓霞, 胡能高, 王涛, 等, 2012. 柴达木盆地南缘晚奥陶世万宝沟花岗岩: 锆石 SHRIMP U-Pb 年龄、Hf 同位素和元素地球化学. *岩石学报*, 28(9): 2950–2962.
- 吴福元, 李献华, 郑永飞, 等, 2007. Lu-Hf 同位素体系及其岩

石学应用. *岩石学报*, 23(2): 185–220.

- 许庆林, 2014. 青海东昆仑造山带斑岩型矿床成矿作用(博士学位论文). 长春: 吉林大学, 195.
- 许志琴, 杨经绥, 陈方远, 1996. 阿尼玛卿缝合带及“俯冲—碰撞”动力学. 见: 张旗主编, 蛇绿岩与地球动力研究. 北京: 地质出版社, 185–189.
- 殷鸿福, 张克信, 1997. 东昆仑造山带的一些特点. *地球科学*, 22(4): 339–342.
- 袁洪林, 吴福元, 高山, 等, 2003. 东北地区新生代侵入体的锆石激光探针 U-Pb 年龄测定与稀土元素成分分析. *科学通报*, 48(14): 1511–1520.
- 张亚峰, 裴先治, 丁仁平, 等, 2010. 东昆仑都兰县可可沙地区加里东期石英闪长岩锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄及其意义. *地质通报*, 29(1): 79–85.