

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.289>



# 泥炭沼泽源酚酸对铁有机复合体的溶解作用及其环境意义

杨渭林, 向武\*, 汪亦柳, 刘煜

中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 泥炭沼泽是具有全球意义的湿地类型, 研究泥炭沼泽源酚酸对铁有机复合体的溶解作用有助于深入了解铁碳耦合地球化学循环过程. 以中国东北金川泥炭沼泽为研究对象, 提取了泥炭腐殖质, 并实验合成了铁有机复合体及一系列的铁氧化物. 选择原儿茶酸、咖啡酸和没食子酸等代表性泥炭沼泽源酚酸对铁有机复合体以及铁氧化物等系统开展了不同条件下的溶解试验. 结果表明酚酸对无定型的水铁矿和新合成的铁有机复合溶解能力相对较弱, 而对结晶态的赤铁矿、针铁矿和老化后的铁有机复合体的溶解能力较强. pH值、酚酸浓度和铁氧化物自身的结构和组成都对铁矿物的溶解作用产生影响. 反映了铁有机复合体在酚酸溶液体系中比无机铁氧化物更稳定, 这与泥炭沼泽中有机结合态铁比例较高、而普通矿质土壤中结晶态铁氧化物占比更大的事实相吻合. 证明了铁有机复合体是泥炭沼泽中影响铁碳循环耦合的关键载体. 泥炭沼泽中铁碳作用十分复杂, 既能以铁有机络合物形式向海洋等水生生态系统输出大量的溶解性铁, 也能通过铁有机复合体的形成促进泥炭沼泽有机碳的保存, 进而影响全球铁碳循环耦合, 具有重要的生态环境意义.

**关键词:** 铁有机复合体; 泥炭沼泽; 酚酸; 铁溶解; 有机质.

**中图分类号:** P618.31

**文章编号:** 1000-2383(2018)11-4056-10

**收稿日期:** 2018-08-12

## Dissolution of Fe-Organic Associations by Peatland-Derived Phenolic Acids and Its Environmental Significance

Yang Weilin, Xiang Wu\*, Wang Yiliu, Liu Yu

School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Peatland is a type of wetland with global significance, and the study of the dissolution of phenolic-iron complexes by peat derived phenolic acids helps us to understand better the iron-carbon coupled geochemical cycle. In this study, humic substances were extracted from Jingchuan peatland soils and hematite, goethite, ferrihydrite and Fe-organic associations were synthesized. After that, a series of dissolution experiments were performed with three representative peatland-derived phenolic acids, including gallic acid, caffeic acid and protocatechuic acid. Results show that the amorphous ferrihydrite and the newly synthesized humic-Fe have weaker dissolution capacities, but the well-crystallized goethite, hematite and the humic-Fe after aging have better dissolution capacities, meanwhile the humic-Fe could be more stable in the phenolic acids solution than the pure iron oxides. It is confirmed that the organic iron makes up higher proportion in peatland soil, while the crystallized iron oxides make up higher proportion in mineral soils. The interaction between iron and carbon in peatland is complicated, where iron could be exported to aquatic ecosystem such as the ocean by complexing with iron, and organic carbon could also be preserved by forming Fe-organic complexes, thus affecting the global iron-carbon coupled geochemical cycle.

**Key words:** Fe-organic association; peatland; phenolic acid; iron dissolution; organic matter.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(No.41472316).

**作者简介:** 杨渭林(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学研究. ORCID: 0000-0002-9667-7213. E-mail: vayneel23@outlook.com

\* **通讯作者:** 向武, ORCID: 0000-0002-6462-0933. E-mail: xiangw@cug.edu.cn

**引用格式:** 杨渭林, 向武, 汪亦柳, 等, 2018. 泥炭沼泽源酚酸对铁有机复合体的溶解作用及其环境意义. 地球科学, 43(11): 4056-4065.

铁是地壳中含量最丰富的金属元素之一,其表生环境中的迁移转化过程对生态环境影响显著(Reddy and DeLaune, 2008).铁直接参与一些微生物和植物的生命维持过程,是生物生长至关重要的微量元素(Colombo *et al.*, 2014).海洋生物细胞固氮、光合作用、合成叶绿素过程都需要大量的铁,因此铁是影响海洋中初级生产力的限制性元素(Martin *et al.*, 1990).

土壤及沉积物中相当一部分铁是以各类无机、有机铁氧化物形式存在(Prietz *et al.*, 2007),其具有很强的表面吸附能力和反应能力,可以吸附As、Mn、Cr、Pb等重金属(Lovley, 2004; Davranche *et al.*, 2013)和一些非金属及磷酸盐等含氧阴离子(Stumm and Sulzberger, 1992).但环境条件的改变可以影响铁氧化物本身的稳定性和表面吸附行为.Tufano and Fendorf(2008)发现从氧化条件转化为还原条件时,铁氧化物的还原溶解会造成水体中As含量的增加,从而对环境产生污染.已经发现,铁氧化物在厌氧环境下的还原溶解与微生物异化还原作用密切相关,即微生物以胞外不溶性铁氧化物为末端电子受体,通过氧化电子供体耦联Fe(III)还原,并从这一过程贮存生命活动所需的能量(Lovley and Phillips, 1988).现阶段,微生物对铁的异化还原作用受到了各方面的重视,并取得了大量成果(Nevin and lovely, 2002; Jie *et al.*, 2017).实际上,除微生物介导的溶解作用以外,溶解有机质也可以溶解一部分铁氧化物,如抗坏血酸、硫醇、酚酸等(LaKind and Stone, 1989; Larsen and Postma, 2001; Eitel and Tallefert, 2017).

泥炭沼泽是具有全球意义的湿地类型,也是陆地向海洋输出溶解性铁的关键场所.研究表明,沼泽性河流输入海洋中的可溶性铁浓度比世界河流输入到海洋中铁浓度的平均值高出两个数量级(Krachler *et al.*, 2010).同时,泥炭沼泽具有极高的湿度、低pH和缺氧等特征,其中的植物残体很难被微生物完全分解(Mercader *et al.*, 2014),有机质的产量大于分解量,因此泥炭沼泽又是全球最重要的陆地有机碳储库.

研究表明,铁在沉积物有机碳积累过程中的作用不可忽视.在厌氧-富氧界面环境中,铁与有机质可以发生复杂的地球化学作用,通过共沉淀作用和吸附作用形成铁有机复合物.其中,主要涉及到配位键交换(Gu *et al.*, 1994)、离子交换(Mikutta *et al.*, 2007)和阳离子桥等作用(Elfarissi and Pef-

ferkon, 2000).通过这些作用形成的铁有机复合物基本单元,还会通过各种堆叠方式形成更加复杂的二级结构.Chin *et al.*(1998)在泥炭沼泽中发现了高含量的二价铁和三价铁与有机质的复合物.Fahmi *et al.*(2010)认为在泥炭沼泽中绝大部分铁是以铁有机复合物的形式存在.水溶态和可交换态铁大约只占4%~5%.

铁和有机质通过多种途径形成铁有机复合物在一定程度上对有机物起到了保护作用,但其稳定性受多种因素影响,如铁与有机质的种类和结合方式、氧化还原条件、微生物的参与等等.Eusterhues *et al.*(2014)对比研究了共沉淀态的铁有机复合物和吸附态的铁有机复合物的抗生物分解性,结果发现两者对有机质均有很强保护能力.土壤中低结晶相的铁氧化物(如水铁矿)能与有机质结合形成较稳定的复合物,显著降低有机质的分解速率,即使在氧化环境中也能确保有机质长期稳定(Rue and Bruland, 1995).然而,在铁还原菌作用下却可以一定程度地释放复合物中的铁并影响铁矿物相的转化(Shimizu *et al.*, 2013; Lu Z *et al.*, 2017).

许多研究证实,酚类物质主要由微生物分解木质素产生,植物的根系也能直接分泌酚类物质(Graham, 1991).由于酚类物质的芳香环具有较高的键能,不易降解,因而,泥炭沼泽中普遍存在高浓度的酚类物质(Harwood and Parales, 1996).酚酸是泥炭沼泽中能与铁络合的一类重要酚类物质(万翔等, 2013),一些水体中的常见酚酸,如咖啡酸、没食子酸等,均可与三价铁和二价铁形成稳定络合物,且络合作用随着pH值的升高而增强(Moran *et al.*, 1997; Andjelković *et al.*, 2006).同时,许多酚类物质还有较强的还原能力,可以还原溶解一些铁氧化物(LaKind and Stone, 1989).

泥炭沼泽环境下,酚酸对铁有机复合物的稳定性影响如何,目前还知之有限.本次研究利用泥炭中提取的胡敏酸合成铁有机复合物,采用不同的泥炭沼泽源酚酸对铁有机复合物和无机铁氧化物进行不同条件下的溶解试验,以期了解酚酸类物质对其稳定性的影响,并探讨其作用机理,进一步探究泥炭沼泽中铁-碳循环耦合的地球化学过程和生态环境效应.

## 1 材料与方法

### 1.1 泥炭沼泽源胡敏酸的分离、提纯及表征

胡敏酸是从中国东北金川泥炭沼泽采集的泥炭

土中分离和提纯出来的,具体提取步骤参照国际腐殖质协会提供的分离提纯方法.参考文献启孝(1984)的方法,利用电位滴定法测定了胡敏酸中酚羟基和羧基的含量,同时采用 FTIR(傅里叶红外光谱分析仪)对提取的胡敏酸进行了表征.

## 1.2 铁氧化物与铁有机复合体的合成及表征

为对比研究泥炭沼泽中铁有机复合体的溶解性,笔者首先参照 Schwertmann and Cornell(2000)报道的方法合成了无定型的水铁矿以及结晶态赤铁矿和针铁矿.然后按以下步骤合成了铁有机复合体:取 0.38 g 胡敏酸溶解完全后定容至 500 mL,再将 40 g 九水合硝酸铁溶解于 500 mL 超纯水中,将两者混合,用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节混合液的 pH 至 7.5,混匀保持 45 min,离心并反复用去离子水冲洗直至上清液的电导率  $< 20 \mu\text{s}/\text{cm}$ ,将沉淀冷冻干燥并过 40 目筛备用.按照相同的方法制备另一组样品,在调节完 pH 后于 90 °C 下密封老化 48 h,老化后的沉淀物同样用去离子水除去多余离子后,冷冻干燥过 40 目筛备用.

铁有机复合体及铁矿物的表征:所有的合成产物均利用 XRD 法分析其结构和组成,同时,利用扫描电镜观察其微观形貌特征.此外,将合成的铁有机复合体用浓盐酸溶解后,分别利用原子吸收光谱仪(普析 TAS-990,检出限为 0.012 mg/g)和 TOC 分析仪(Vario Toc,检出限为 0.9 mg/L)测量其中的铁含量和碳含量,然后计算出铁有机复合体的铁碳比.

## 1.3 铁有机复合体及铁(氢)氧化物的溶解试验

### 1.3.1 不同酚酸溶解铁有机复合体及铁(氢)氧化物的浓度效应试验

分别配制 0.1 mmol/L、0.5 mmol/L 和 1.0 mmol/L 的原儿茶酸、没食子酸和咖啡酸溶液,每份溶液分成两部分,分别调节其 pH 为 5.5 和 8.0.分别取 10 mg 铁有机复合体或铁氧化物于若干 10 mL 离心管中,加入 8 mL 不同酚酸溶液,每个样品设置 3 组重复,在 20 °C 条件下以 200 r/min 的速度振荡 24 h,离心后取上清液并过滤,利用原子吸收法测量其中的铁含量.

### 1.3.2 不同酚酸溶解铁有机复合体及铁(氢)氧化物的动力学试验

配制浓度为 0.5 mmol/L 的原儿茶酸、咖啡酸和没食子酸溶液,每份溶液分成两部分,分别调节其 pH 至 5.5 和 8.0.分别取 10 mg 铁有机复合体或铁氧化物于若干 10 mL 离心管中,各加入 8 mL 不同酚酸溶液,每个样品按 7 个反应时长(1 h、2 h、4 h、8 h、12 h、16 h 和 24 h)分别设置 3 组

重复,在 20 °C 条件下以 200 r/min 振荡反应,在设置的不同反应时间间隔,取样离心过滤,上清液用原子吸收法测量其中的铁含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁(氢)氧化物、铁有机复合体和胡敏酸的表征

5 种合成产物的电镜图像(SEM)表明(图 1),新制备的胡敏酸铁(HA-Fe)和水铁矿一样呈无定形态,而老化后的胡敏酸铁(LHA-Fe)则具有较明显的晶体形态特征,说明经过老化后胡敏酸铁由部分无定形态铁向结晶态铁转化.针铁矿和赤铁矿的矿物晶体形态清晰.利用 XRD 分析后(图 2),进一步验证了所合成的铁矿物和铁有机复合体与 SEM 观察结果一致,满足试验要求.

测试结果表明,HA-Fe 中碳的平均含量为 1.54%,铁的平均含量为 62.31%,铁/碳约为 40.3, LHA-Fe 中碳的平均含量为 1.38%,铁的平均含量为 60.95%,铁/碳约为 44.2,说明铁有机复合体在老化后铁碳比略有增加,但不显著.

采用乙酰化法测得胡敏酸中的总酸性基含量为 7.48 mmol/g,采用醋酸钙法测得其羧基含量为 2.34 mmol/g,计算得到胡敏酸的酚羟基含量为 5.14 mmol/g.图 3 中 HA 的红外光谱特征则显示胡

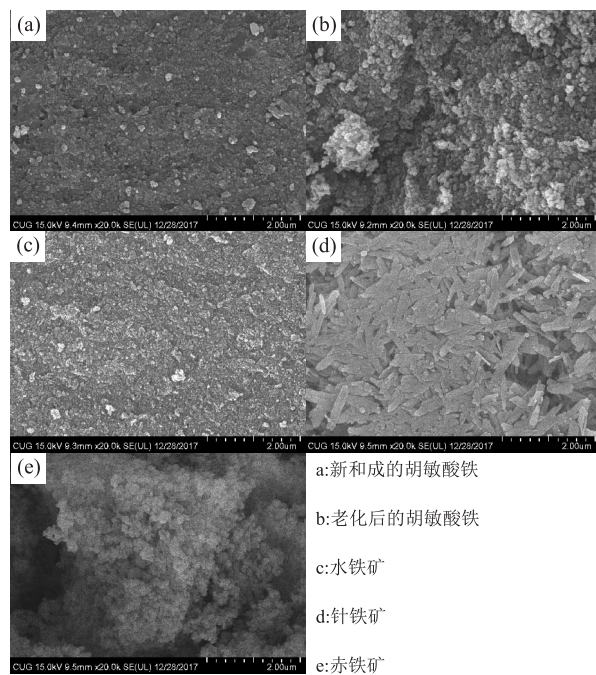


图 1 合成铁矿物的电子显微镜下照片

Fig.1 SEM graphics of five synthetic iron minerals



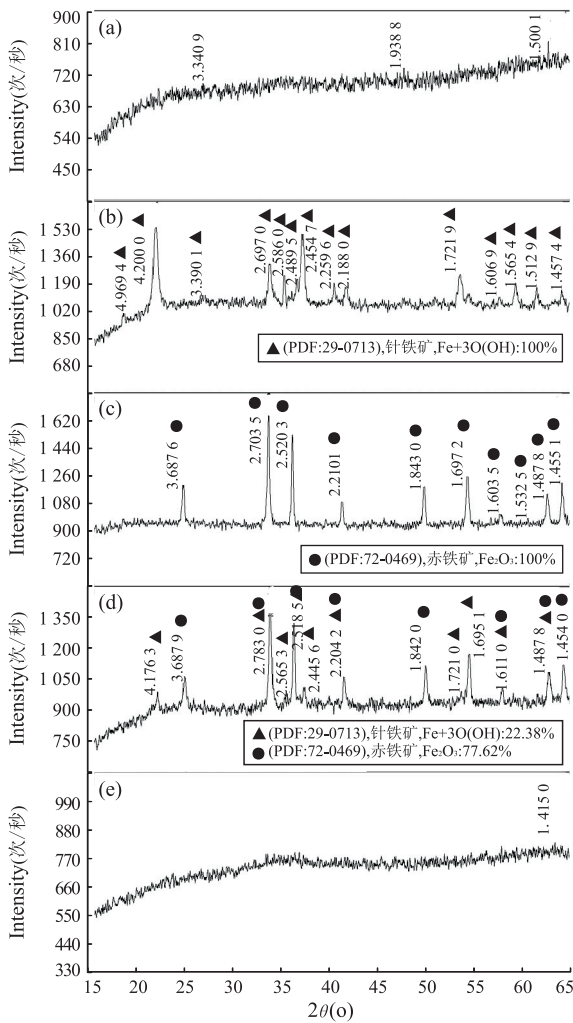


图 2 合成铁矿物的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of synthetic iron minerals

a.水铁矿; b.针铁矿; c.赤铁矿; d.老化后的胡敏酸铁; e.新鲜的胡敏酸铁

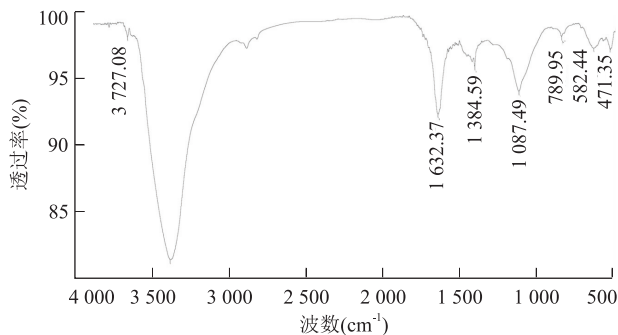


图 3 胡敏酸的傅里叶红外光谱特征

Fig.3 FTIR pattern of humic acid

敏酸中主要包含-OH ( $3450\text{ cm}^{-1}$ )、-COO- ( $1632\text{ cm}^{-1}$ )和 C-O( $1087.49\text{ cm}^{-1}$ )等官能团。

## 2.2 不同酚酸体系下铁矿物溶解的浓度效应

试验结果数据(表 1)显示水铁矿在不同酚酸溶液中的溶解度很小,且相对于其他铁矿物的溶解变

化量也不大,同时另外 4 种铁矿物在 pH 分别为 5.5 和 8.0 的纯水对照组中的溶解度也接近原子吸收的检出限( $0.012\text{ mg/L}$ ),故在后文作图时不考虑。

从图 4 可以看出,随着酚酸浓度的升高,各铁矿物均表现出溶解度增大的趋势.表 2 中数据表示了当酚酸浓度从  $0.1\text{ mmol/L}$  增大到  $1.0\text{ mmol/L}$  时,溶解铁含量的变化程度.可以看出,在各体系中针铁矿和 LHA-Fe 的变化量是最明显的,其中老化胡敏酸铁的铁溶解量约增加了  $9.6\sim 57.0$  倍,针铁矿的最大增加量约 30 倍.相对来说,不同酚酸浓度效应对水铁矿和 HA-Fe 的溶解作用影响小得多。

Parida and Das(1996)用硫化钠、草酸、抗坏血酸、对苯二酚和亚氯化锡等 10 种具有还原性的物质,在不同浓度下对赤铁矿进行还原溶解,结果也显示溶解出的铁的含量随着还原物质浓度增大而升高,这些结论与本次试验的结果相一致.而根据本课题组的前期工作,在泥炭沼泽中可溶性总铁的浓度与水溶性总酚、DOC 的浓度都具有显著相关性(邬钰等,2016),也证明了溶解铁的含量会随着酚酸浓度的增大而升高。

通过比较不同 pH 条件下的溶解变化量可以看出,针铁矿和赤铁矿在原儿茶酸和没食子酸体系中,酸性条件下的酚酸浓度效应比在碱性条件下更明显.其余各反应体系中,则为碱性条件下的酚酸溶解的浓度效应比酸性条件更明显。

## 2.3 铁矿物在不同酚酸体系中的溶解动力学特征

从图 5 可以看出,不同酚酸溶解铁有机复合体及铁氧化物的动力学特征差异显著.其中,部分样品的溶解动力学曲线跳跃较大,说明不是简单的溶解反应,难以利用常规动力学方程来表征.为便于对比,笔者通过简单拟合大致计算出相应溶解速率.计算得到的不同反应体系中铁矿物溶解速率见表 3。

从表 3 可以看出,原儿茶酸体系中,各铁矿物在碱性条件下的反应速率要大于酸性条件.其中, LHA-Fe 最为显著,在碱性条件下的反应速率比在酸性条件下高出了两个数量级,其余 3 种铁矿物的反应速率增大了约  $2\sim 3$  倍.在咖啡酸体系中,除了赤铁矿在碱性条件下的反应速率比酸性条件下低,其余 3 种铁矿物在碱性条件下的反应速率均比酸性条件下大,但是差异程度较小.可以看出在原儿茶酸和咖啡酸体系中,碱性条件更利于无机、有机铁氧化物的溶解。

而在没食子酸体系中,除了赤铁矿在碱性条件下的反应速率比酸性条件下低之外,其余 3 种铁矿

表 1 铁氧化物和铁有机复合体在不同溶解体系下的溶解量

Table 1 The dissolved concentrations of iron oxides and iron-organic associations in different dissolution systems

铁矿物	酚酸浓度 (mmol/L)	原儿茶酸		咖啡酸		没食子酸	
		pH=8.0	pH=5.5	pH=8.0	pH=5.5	pH=8.0	pH=5.5
水铁矿	0.1	0.205±0.013	0.184±0.022	0.246±0.007	0.246±0.013	0.137±0.013	0.141±0.023
	0.5	0.164±0.017	0.164±0.006	0.128±0.023	0.142±0.013	0.142±0.023	0.164±0.006
	1.0	0.142±0.013	0.142±0.006	0.178±0.017	0.205±0.046	0.205±0.028	0.331±0.028
赤铁矿	0.1	1.222±0.132	0.271±0.080	1.299±0.273	0.229±0.013	1.112±0.147	1.493±0.418
	0.5	0.906±0.196	0.161±0.024	0.875±0.109	0.288±0.210	0.740±0.220	1.133±0.060
	1.0	0.682±0.136	0.090±0.042	0.609±0.211	0.180±0.217	0.756±0.344	0.718±0.191
针铁矿	0.1	5.709±0.740	1.724±0.502	0.738±0.393	2.489±0.052	2.277±0.251	2.142±0.497
	0.5	4.171±1.044	0.948±0.233	0.437±0.195	1.887±0.048	1.469±0.098	1.147±0.020
	1.0	2.714±0.231	0.055±0.013	0.072±0.055	0.409±0.025	0.996±0.073	0.120±0.010
HA-Fe	0.1	0.377±0.046	0.354±0.025	0.359±0.023	0.577±0.028	0.504±0.017	0.737±0.013
	0.5	0.329±0.061	0.205±0.007	0.282±0.011	0.458±0.064	0.404±0.022	0.591±0.017
	1.0	0.133±0.011	0.124±0.007	0.232±0.034	0.472±0.050	0.345±0.028	0.582±0.073
LHA-Fe	0.1	4.210±0.031	0.646±0.289	5.092±0.185	1.876±0.075	3.885±1.844	4.865±0.169
	0.5	1.016±0.298	0.074±0.007	3.865±0.122	0.549±0.422	1.695±0.589	1.120±0.067
	1.0	0.088±0.013	0.061±0.017	0.088±0.013	0.187±0.006	0.088±0.006	0.164±0.029

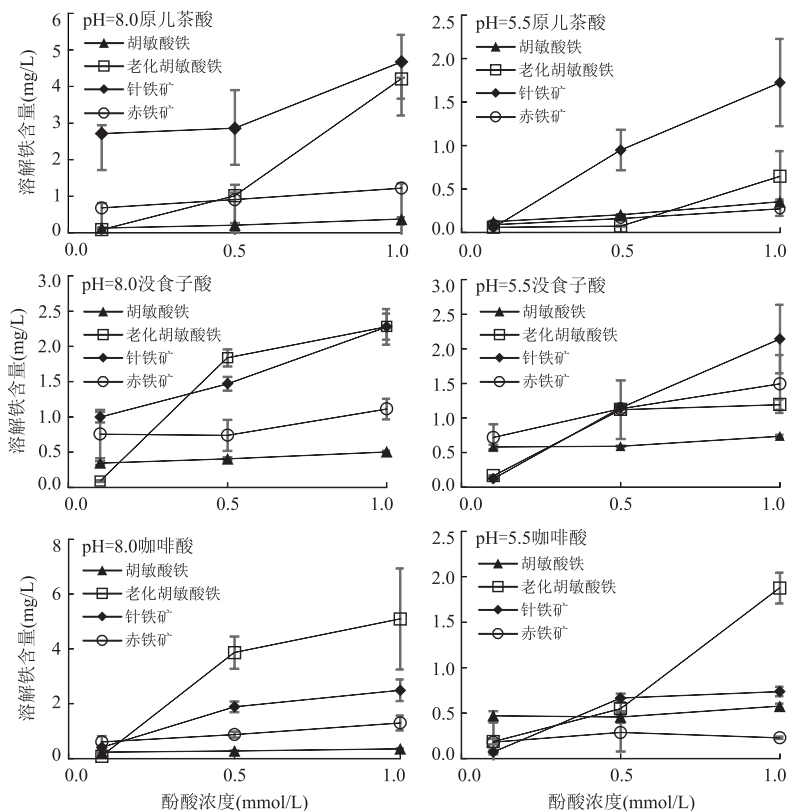
注:溶解量单位为  $10^{-6}$ .

图 4 不同酚酸溶解铁矿物的浓度效应

Fig.4 The concentration effects of iron dissolution by phenolic acids

物均是在酸性条件下的反应速率较高,但是差异较小.导致这一现象的原因可能是没食子酸在弱碱性条件下会发生自氧化作用(Wang *et al.*, 2018),即没食子酸自氧化导致自身消耗而降低其反应速率.综合来看,弱碱性条件可以促进酚酸对铁氧化物以

及铁有机复合体的溶解.

## 2.4 影响酚酸溶解铁矿物的主要因素

### 2.4.1 pH 值的影响

为了便于对比同一铁矿物在不同 pH 条件下的溶解作用,笔者按公式(1)计算溶出量对比值  $K$ :

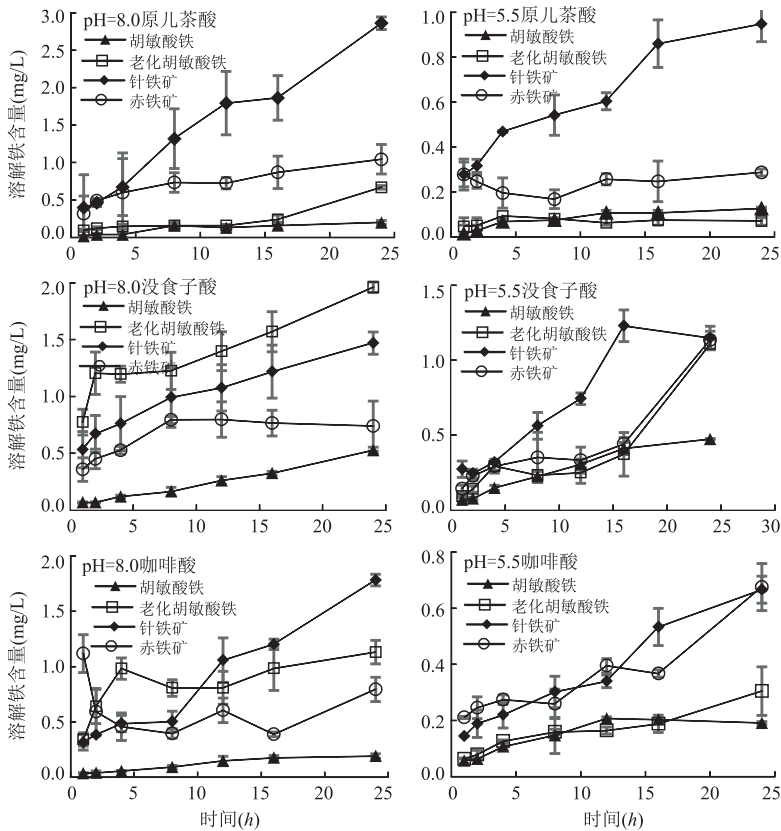


图 5 不同溶解条件下的铁矿物溶解曲线

Fig.5 The dissolution curves of iron minerals under different conditions

表 2 不同反应体系中溶解铁含量随酚酸浓度变化程度

Table 2 The degrees of dissolved iron change in different reaction systems

铁矿物	原儿茶酸		咖啡酸		没食子酸	
	pH=8.0	pH=5.5	pH=8.0	pH=5.5	pH=8.0	pH=5.5
赤铁矿	79.1%	200.1%	113.3%	27.2%	47.2%	107.8%
针铁矿	110.3%	3 034.5%	925.0%	508.9%	128.5%	1 681.2%
HA-Fe	183.7%	186.2%	54.6%	22.2%	45.9%	26.7%
LHA-Fe	4 684.1%	965.3%	5 708.4%	904.8%	4 314.7%	2 860.4%

表 3 不同反应体系中铁矿物溶解速率

Table 3 Dissolution rates of iron minerals in different systems

铁矿物	原儿茶酸		咖啡酸		没食子酸	
	pH=8.0	pH=5.5	pH=8.0	pH=5.5	pH=8.0	pH=5.5
针铁矿	0.729	0.207	0.412	0.149	0.288	0.318
赤铁矿	0.202	0.080	-0.107	0.108	0.275	0.210
HA-Fe	0.059	0.026	0.052	0.053	0.146	0.209
LHA-Fe	0.117	0.007	0.195	0.063	0.127	0.131

注:溶解速率单位为 mg/h.

$$K = (A - B) / B, \quad (1)$$

式中:A 代表在弱碱性 (pH=8.0) 条件下溶解出的铁含量,B 代表弱酸性 (pH=5.5) 条件下溶解出的铁含量.A、B 值均为选取在浓度为 0.5 mmol/L 的

表 4 铁有机复合体和铁氧化物在不同酚酸溶液中的 K 值

Table 4 The K of Fe-organic associations and iron oxides in different phenolic acid solutions

有机复合体	HA-Fe	LHA-Fe	赤铁矿	针铁矿
原儿茶酸	58.2%	346.6%	545.9%	201.6%
没食子酸	11.4%	177.4%	35.7%	138.4%
咖啡酸	11.4%	254.7%	-34.7%	28.0%

溶液中反应 24 h 后测得的溶解铁含量.

通过表 4 可以看出,除了赤铁矿在酸性咖啡酸溶液中更易被溶解,其余各组实验结果均表明铁矿物在弱碱性条件下更易溶解,其中最明显的是原儿茶酸体系中的赤铁矿,碱性条件下比酸性条件下的溶解量大 545.9%,LHA-Fe 在 3 种酚酸体系中的 K 值在 177.4%~346.0%之间,也表现出了很大的差异,而相对应地在 HA-Fe 的反应组中,弱碱性条件下的溶解量比弱酸性条件下的溶解量只高出大约 11.4%~58.2%.

一般而言,碱性条件不利于亚铁离子的溶解稳定性.LaKind and Stone(1989)用 1 mmol/L 的对苯二酚进行针铁矿和磁铁矿的溶解试验,发现二价铁溶解量随着体系 pH 值的升高而降低.Krumina *et*

al.(2017)研究了不同 pH 条件下 2,6 二甲氧基对苯二酚对针铁矿和水铁矿的溶解作用,同样发现溶出的二价铁含量随着 pH 值的升高而降低,这些实验结果证实了弱碱性条件不利于二价铁的稳定.而本文的试验结果显示溶解性铁的含量是随着 pH 值增大而升高的,这说明本次试验中检测的铁并不是单纯的二价铁,还有三价铁的存在.在没有有机质影响下,二价铁的氧化速率主要受溶解氧控制,pH>4.5 时氧化速率随着 pH 值的增大而增大,在 pH>7 时亚铁在 10 min 内就会被完全氧化(徐绍龄等,1986),LaKind and Stone(1989)用对苯二酚对针铁矿和赤铁矿进行还原溶解时也发现,pH<3.9 时,测得的总铁与二价铁的含量一致,但是在 pH>3.9 时,所测得的溶解性总铁含量大于二价铁.本次试验所设置的 pH 条件为 5.5 和 8.0,在此条件下溶解出的二价铁很大程度上被氧化成为三价铁.有机质的还原和络合作用都会影响体系中溶解铁的组成和稳定性.Moran *et al.*(1997)发现三价铁在与黄酮类等许多有机配体形成络合物时,碱性条件更利于络合物的稳定存在,而本次试验所选取三种酚酸与铁也能发生很好的络合作用,万翔等(2013)研究发现,原儿茶酸、咖啡酸和没食子酸与三价铁的络合作用随着 pH 值的升高而增强,这与本文的实验结果相一致.因此,酚酸体系溶解不同铁矿物的 pH 效应与酚铁络合作用密切相关,而 pH 升高对还原溶解作用抑制有限.

**2.4.2 酚酸分子结构对铁矿物溶解的影响** 从表 3 可以看出,弱酸性条件下没食子酸的反应速率最大.LaKind and Stone(1989)对比了间苯二酚、原儿茶酸、对苯二酚、邻苯二酚在弱酸性条件下还原溶解针铁矿的反应速率.结果表明反应速率从大到小分别为没食子酸>邻苯二酚>对苯二酚>原儿茶酸>间苯二酚,这与本文的实验结果相一致.没食子酸在苯环上比原儿茶酸多出一个羟基(图 6),羟基可以作为电子供体加快与铁氧化物表面的电子转移,使得反应速率加快(Stone, 1987).但在弱碱性条件下,没食子酸的反应速率却比原儿茶酸小,这是由于没食子酸在弱碱性条件下会发生自氧化(Wang *et al.*, 2018),导致了自身消耗而造成了反应速率的降低.原儿茶酸的反应速率比邻苯二酚要低,可能因为原儿茶酸在苯环上多出了一个羧基,羧基作为吸电子基团会降低与铁矿物表面的电子转移速率,从而造成原儿茶酸的反应速率降低(Stone, 1987).

酸性条件下咖啡酸的反应速率介于没食子酸和

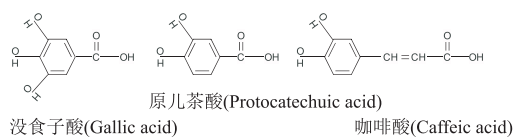


图 6 没食子酸、原儿茶酸和咖啡酸分子结构

Fig.6 The molecule diagrams of gallic acid, protocatechuic acid and caffeic acid

原儿茶酸之间,而在 LaKind and Stone(1989)的实验中,邻苯二酚的反应速率也介于没食子酸和原儿茶酸之间,说明咖啡酸支链上的双键和羧基对于邻苯二酚的还原溶解速率影响并不大.碱性条件下咖啡酸溶解速率比原儿茶酸略小,这也与之前的结论一致.此外,Andjelković *et al.*(2006)发现,具有没食子酰基的酚酸(如没食子酸)比具有儿茶酚的酚酸(咖啡酸和原儿茶酸)能够更好地保护铁,这也与本文实验结果中没食子酸体系下溶解铁含量更高的现象一致.因此,不同结构的酚酸在不同反应条件下对铁氧化物的还原溶解和络合作用会产生不同的影响.

**2.4.3 铁矿物结晶状态和结合有机质影响** 根据图 5 可以看出,无定形水铁矿在各实验组中的溶解量极低,而结晶程度较高的针铁矿和赤铁矿溶解出的铁量却相对较高.LHA-Fe 在具有一定晶型后,其溶解能力在各酚酸体系中均大于无定型的 HA-Fe.这反映,酚酸体系对铁矿物的溶解作用比较复杂,不是简单的溶解反应.通常,对非还原溶解反应而言,氧化铁矿物的比表面积越大越容易释放出铁(Suter *et al.*, 1991),因此,具有较高比表面积的非晶态水铁矿理论上应该有较高的溶解速率和溶解量,但本次的试验结果却刚好相反,这说明,酚酸体系中,铁矿物比表面积并不是影响铁矿物溶解的唯一关键因素.Larsen *et al.*(2006)在用 10 mmol/L 的抗坏血酸研究针铁矿、水铁矿和纤铁矿(比表面积大小关系为水铁矿>针铁矿>纤铁矿)的溶解规律时,发现比表面积最小的纤铁矿比针铁矿的溶解反应速率高出一个数量级.由于本次试验所用的酚酸也具有一定还原性,因此存在还原溶解的反应机制. Shi *et al.*(2013)在用黄素类物质对针铁矿和赤铁矿进行还原溶解研究时发现,表面积较大的针铁矿在黄苏丹核昔酸(FMNH<sub>2</sub>)中的溶解程度要比赤铁矿大,但在核黄素(RBFH<sub>2</sub>)和葱醌-2,6,2 二磺酸钠(AH<sub>2</sub>DS)体系中,同批次针铁矿的溶解量却比赤铁矿小得多.这说明,溶剂组成和溶剂性质对不同结晶状态的铁矿物溶解机制的影响复杂多样.由于本次使用的 3 种酚酸不仅具有还原能力,还有很强的络合溶解能



力,因此对铁氧化物的溶解作用可能存在协同溶解效应.此外,电子转移催化溶解作用也可能存在于本次试验的酚酸体系,Suter *et al.*(1991)在草酸还原溶解氧化铁体系中加入少量的二价铁,发现溶解速率明显加快,并且溶解的三价铁总量远大于加入的亚铁含量,说明二价铁可以加快反应速率,本次实验所涉及的还原溶解会释放出二价铁,而这部分二价铁有可能起到了催化溶解的作用.

有机质的影响十分复杂,在有机质存在的情况下,水铁矿生成时的八面体会发生变形,从而造成表面聚合和闭塞,使水铁矿更加稳定.特别是在碱性环境中,使得水铁矿难以向赤铁矿或者针铁矿转化(Vempati and Loeppert, 1986),这可能是导致碱性条件下具有良好结晶形态的铁氧化物没有无定型铁氧化物稳定.此外,Chen *et al.*(2014)发现,胡敏酸在复合体中会占据部分表面位点或堵塞孔径,从而使铁有机复合体更加难以被溶解.

尽管溶解机理和影响因素复杂多样,酚酸体系溶解有机、无机铁氧化物的反应机理还有待进一步研究,但本次试验结果却与笔者前期野外调查结果相吻合.泥炭沼泽中的铁大多以无定形态、络合态和可交换态的形式存在,结晶态的铁含量较少,而矿质土壤中,铁大多以残渣态存在(傅先芳,2017;高杰等,2017;鲁宗杰等,2017).这可能说明高酚泥炭沼泽环境中,不利于结晶态高的铁矿物存在,而有利于非晶态铁有机复合体的稳定.

综上所述,pH 值、铁氧化物晶体形态、有机质参与铁氧化物的合成以及酚酸的结构特征都会对酚酸体系中无机、有机铁矿物的溶解反应产生一定的影响.

## 2.5 泥炭沼泽源酚酸对铁有机复合体溶解作用的环境意义

泥炭沼泽只占了全球陆地表面面积的 3%~5% (Gorham, 1991),但是却储存了 20%~30% 的全球土壤有机碳(Yu *et al.*, 2010),说明泥炭沼泽拥有非常强的固碳能力,除了与低温厌氧环境中生物降解作用相对较弱有关外,还与泥炭沼泽中大量存在的铁有机复合体有一定关系.Boudot *et al.*(1989)通过铁氧化物和有机物的培养试验发现,铁氧化物可以通过诱捕和包裹等方式,为有机质提供物理保护,使其很难被溶解,同时还能阻隔微生物的分解作用(Taillefert *et al.*, 2007).与无定型的铁氧化物和金属氧化物聚合体的结合,被认为是保持土壤有机碳稳定性的最重要的保护机制.由于泥炭沼泽大多为

酸性环境,而酸性条件不利于酚酸体系对铁有机复合体的溶解作用,进而有利于铁有机复合体的相对稳定性.同时,结合有机质的存在也不利于非晶质铁氧化物向酚酸体系中易溶的结晶态赤铁矿或针铁矿转化,因此铁有机复合体的形成是泥炭沼泽中有机碳固存的重要途径,对有机碳的蓄积有深远影响,是泥炭沼泽成为全球性碳库的重要原因之一.

## 3 结论

结果表明,泥炭沼泽环境中,酚酸对无机、有机铁氧化物有一定的溶解能力,但无定型的水铁矿和 HA-Fe 在酚酸体系中溶解能力相对较小,而具有良好结晶形态的针铁矿、赤铁矿和 LHA-Fe 在酚酸体系中具有相对较高的溶解能力.因此,泥炭沼泽中形成的无定型铁氧化物或铁有机复合体,在逐渐老化并向结晶态铁氧化物转化的同时会被泥炭沼泽源酚酸不断地溶解,从而将沉积物中的铁重新释放并形成较稳定的溶解性铁-酚酸络合物,这是泥炭沼泽中存在大量溶解性铁的重要原因.同时,也阐明了泥炭沼泽中铁以有机络合态等活动态形式为主而结晶态铁矿物含量较少的地球化学机制.这一铁-有机质相互作用机制,既影响了泥炭沼泽源溶解性铁向水生生态系统的输入过程,也影响了泥炭沼泽自身的有机碳的蓄积作用,对全球铁、碳循环耦合产生的生态环境效应影响巨大.

## References

- Andjelković, M., Camp, J. V., Meulenaer, B. D., et al., 2006. Iron-Chelation Properties of Phenolic Acids Bearing Catechol and Galloyl Groups. *Food Chemistry*, 98(1): 23–31.
- Boudot, J. P., Bel Hadj Brahim, A., Steiman, R., et al., 1989. Biodegradation of Synthetic Organo-Metallic Complexes of Iron and Aluminium with Selected Metal to Carbon Ratios. *Soil Biology and Biochemistry*, 21(7): 961–966.
- Chen, C. M., Dynes, J. J., Wang, J., et al., 2014. Properties of Fe-Organic Matter Associations via Coprecipitation versus Adsorption. *Environmental Science & Technology*, 48(23): 13751–13759.
- Chin, Y., Traina, S. J., Swank, C. R., et al., 1998. Abundance and Properties of Dissolved Organic Matter in Pore Waters of a Freshwater Wetland. *Limnology and Oceanography*, 43(6): 1287–1296.
- Colombo, C., Palumbo, G., He, J. Z., et al., 2014. Review on Iron Availability in Soil: Interaction of Fe Minerals,



- Plants, and Microbes. *Journal of Soils & Sediments*, 14(3):538–548.
- Davranche, M., Dia, A., Fakhir, M., et al., 2013. Organic Matter Control on the Reactivity of Fe(III)-Oxyhydroxides and Associated as in Wetland Soils: A Kinetic Modeling Study. *Chemical Geology*, 335(1):24–35.
- Eitel, E. M., Taillefert, M., 2017. Mechanistic Investigation of Fe(III) Oxide Reduction by Low Molecular Weight Organic Sulfur Species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 215:173–188.
- Elfarissi, F., Pefferkorn, E., 2000. Kaolinite/Humic Acid Interaction in the Presence of Aluminium Ion. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 168(1):1–12.
- Eusterhues, K., Hädrich, A., Neidhardt, J., et al., 2014. Reduction of Ferrihydrite with Adsorbed and Coprecipitated Organic Matter: Microbial Reduction by *Geobacter* *Bremensis* vs. Abiotic Reduction by Na-Dithionite. *Biogeosciences Discussions*, 11(4):6039–6067.
- Fahmi, A., Radjagukguk, B., Purwanto, B. H., et al., 2010. The Role of Peat Layers on Iron Dynamics in Peatlands. *Jurnal Tanah Tropika*, 15(3):195–201.
- Fu, X. F., 2017. Influence of Wetland Utilization on Interactions between Iron and Carbon in Sanjiang Plain and the Environmental Significances (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Gao, J., Zheng, T. L., Deng, Y. M., et al., 2017. Indigenous Iron-Reducing Bacteria and Their Impacts on Arsenic Release in Arsenic-Affected Aquifer in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5):716–726 (in Chinese with English abstract).
- Gorham, E., 1991. Northern Peatlands: Role in the Carbon Cycle and Probable Responses to Climatic Warming. *Ecological Applications*, 1(2):182–195.
- Graham, T. L., 1991. Flavonoid and Isoflavonoid Distribution in Developing Soybean Seedling Tissues and in Seed and Root Exudates. *Plant Physiology*, 95(2):594–603.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., et al., 1994. Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models. *Environmental Science & Technology*, 28(1):38.
- Harwood, C. S., Parales, R. E., 1996. The Beta-Ketoadipate Pathway and the Biology of Self-Identity. *Annual Review of Microbiology*, 50(1):553–590.
- Krachler, R., Krachler, R. F., Vond, K. F., et al., 2010. Relevance of Peat-Draining Rivers for the Riverine Input of Dissolved Iron into the Ocean. *Science of the Total Environment*, 408(11):2402–2408.
- Krumina, L., Lyngsie, G., Tunlid, A., et al., 2017. Oxidation of a Dimethoxyhydroquinone by Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles: Iron Reduction versus Surface Catalysis. *Environmental Science & Technology*, 51(16):9053–9061.
- LaKind, J. S., Stone, A. T., 1989. Reductive Dissolution of Goethite by Phenolic Reductants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(5):961–971.
- Larsen, O., Postma, D., 2001. Kinetics of Reductive Bulk Dissolution of Lepidocrocite, Ferrihydrite, and Goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(9):1367–1379.
- Larsen, O., Postma, D., Jakobsen, R., 2006. The Reactivity of Iron Oxides towards Reductive Dissolution with Ascorbic Acid in a Shallow Sandy Aquifer (Rømø, Denmark). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(19):4827–4835.
- Lovley, D., Philips, E. J. P., 1988. Manganese Inhibition of Microbial Iron Reduction in Anaerobic Sediments. *Geomicrobiology Journal*, 6(3–4):145–155.
- Lovley, D. R., 2004. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction. *Advances in Microbial Physiology*, 49(2):219.
- Lu, Z. J., Deng, Y. M., Du, Y., et al., 2017. EEMs Characteristics of Dissolved Organic Matter and Their Implication in High Arsenic Groundwater of Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5):771–782 (in Chinese with English abstract).
- Martin, J. H., Gordon, R. M., Fitzwater, S. E., 1990. Iron in Antarctic Waters. *Nature*, 345(6271):156–158.
- Mercader, R. C., Silva, A. C., Montes, M. L., et al., 2014. Chemical Fate of Iron in a Peatland Developing in the Southern Espinhaço Chain, Brazil. *Hyperfine Interactions*, 226(1–3):509–516.
- Mikutta, R., Mikutta, C., Kalbitz, K., et al., 2007. Biodegradation of Forest Floor Organic Matter Bound to Minerals via Different Binding Mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(10):2569–2590.
- Moran, J. F., Klucas, R. V., Grayer, R. J., et al., 1997. Complexes of Iron with Phenolic Compounds from Soybean Nodules and Other Legume Tissues: Prooxidant and Antioxidant Properties. *Free Radical Biology and Medicine*, 22(5):861–870.
- Nevin, K. P., Lovley, D. R., 2002. Mechanisms for Accessing Insoluble Fe(III) Oxide during Dissimilatory Fe(III) Reduction by Geothrix Fermentans. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(5):2294–2299.
- Parida, K. M., Das, N. N., 1996. Reductive Dissolution of Hematite in Hydrochloric Acid Medium by Some Inorganic and Organic Reductants: A Comparative Study. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 3(6):243–247.

- Prietzl, J., Thieme, A. J., Eusterhues, B. K., et al., 2007. Iron Speciation in Soils and Soil Aggregates by Synchrotron-Based X-Ray Microspectroscopy (XANES,  $\mu$ -XANES). *European Journal of Soil Science*, 58(5):1027–1041.
- Reddy, K. R., Delaune, R. D., et al., 2008. Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications. *Soil Science Society of America Journal*, 73(2):1779.
- Rue, E. L., Bruland, K. W., 1995. Complexation of Iron (III) by Natural Organic Ligands in the Central North Pacific as Determined by a New Competitive Ligand Equilibration/ Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Method. *Marine Chemistry*, 50(1–4):117–138.
- Schwertmann, H. C. U., Cornell, R. M., 2000. Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. *Clay Minerals*, 27(3):393.
- Shi, Z., Zachara, J. M., Wang, Z., et al., 2013. Reductive Dissolution of Goethite and Hematite by Reduced Flavins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121(6):139–154.
- Shimizu, M., Zhou, J., Schröder, C., et al., 2013. Dissimilatory Reduction and Transformation of Ferrihydrite-Humic Acid Coprecipitates. *Environmental Science & Technology*, 47(23):13375–13384.
- Stone, A. T., 1987. Adsorption of Organic Reductants and Subsequent Electron Transfer on Metal Oxide Surfaces. *Symposium A: Quarterly Journal in Modern Foreign Literatures*, 11:446–461.
- Stumm, W., Sulzberger, 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.
- Suter, D., Banwart, S., Stumm, W., 1991. Dissolution of Hydrous Iron (III) Oxides by Reductive Mechanisms. *Langmuir*, 7(4):809–813.
- Taillefert, M., Beckler, J. S., Carey, E., et al., 2007. *Shewanella Putrefaciens* Produces an Fe(III)-Solubilizing Organic Ligand during Anaerobic Respiration on Insoluble Fe(III) Oxides. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101(11):1760–1767.
- Tufano, K. J., Fendorf, S., 2008. Confounding Impacts of Iron Reduction on Arsenic Retention. *Environmental Science & Technology*, 42(13):4777–4783.
- Vempati, R. K., Loeppert, R. H., 1986. Synthetic Ferrihydrite as a Potential Iron Amendment in Calcareous Soils. *Journal of Plant Nutrition*, 9(3–7):1039–1052.
- Wan, X., Xiang, W., Yu, S., et al., 2013. Determination of Phenols from Peatland Water by Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 32(10):15–19 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., Xiang, W., Yang, W., et al., 2018. Photo-Stability of Iron-Phenolic Complexes Derived from Peatland Upon Irradiation in Waters under Simulated Sunlight. *Chemical Geology*, 485:14–23.
- Wen, Q. X., 1984. Method of Soil Organic Matter Research. China Agriculture Press, Beijing (in Chinese).
- Wu, Y., Xiang, W., Fu, X. F., et al., 2016. Effect of Phenolic Acids Derived from Peatland on Surface Behavior of Iron and Its Significance: A Case Study in Hani Peatland. *Earth Science*, 41(4):683–691 (in Chinese with English abstract).
- Xu, S. L., Duan, W. H., Liu, S. J., et al., 1986. A Study on the Ferrous Ion Oxidized by the Air in Aqueous Solution. *Journal of Yunnan University*, 8(2):191–197 (in Chinese with English abstract).
- Yu, Z., Loisel, J., Brosseau, D. P., et al., 2010. Global Peatland Dynamics since the Last Glacial Maximum. *Geophysical Research Letters*, 37(13):69–73.

## 附中文参考文献

- 傅先芳, 2017. 湿地开发对三江平原沼泽分布区铁碳相互作用的影响及其环境意义(硕士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 高杰, 郑天亮, 邓娅敏, 等, 2017. 江汉平原高砷地下水原位微生物的铁还原及其对砷释放的影响. *地球科学*, 42(5):716–726.
- 鲁宗杰, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2017. 江汉平原高砷地下水中 DOM 三维荧光特征及其指示意义. *地球科学*, 42(5):771–782.
- 万翔, 向武, 于桑, 等, 2013. 固相萃取—高效液相色谱法同时测定泥炭沼泽源水体中 9 种酚类物质. *分析试验室*, 32(10):15–19.
- 文启孝, 1984. 土壤有机质研究法. 北京: 农业出版社.
- 邬钰, 向武, 傅先芳, 等, 2016. 东北哈尼泥炭沼泽中酚酸的组成、酚铁相互作用及其环境意义. *地球科学*, 41(4):683–691.
- 徐绍龄, 段维恒, 刘时杰, 等, 1986. 空气氧化水溶液中亚铁离子的研究——1. 溶液 pH 值对氧化速率的影响及铁的水解产物破坏水合亚铁离子“遮蔽效应”的催化机理. *云南大学学报*, 8(2):191–197.