

# 溶解有机质与铁氧化物相互作用过程 对重金属再迁移的影响\*

张磊<sup>1,2</sup> 宋柳霆<sup>1,2\*\*</sup> 郑晓笛<sup>1,2</sup> 滕彦国<sup>1,2</sup> 王金生<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>北京师范大学水科学研究院, 北京 100875; <sup>2</sup>地下水污染控制与修复教育部工程研究中心, 北京 100875)

**摘要** 水体中的溶解有机质(DOM)可与铁氧化物发生广泛的相互作用,进而对重金属再迁移产生重要影响,因而开展DOM与铁氧化物相互作用过程及其对重金属再迁移影响的实验研究,将有助于深化认识有毒重金属的迁移转化规律及其二次污染风险。本文对还原条件下不同浓度的DOM与铁氧化物的相互作用过程及其对重金属(Pb和As)再迁移的影响进行了研究。Pb、As浓度变化和铁氧化物絮体IR光谱分析结果表明:(1)DOM与铁氧化物的相互作用能明显增强还原环境下铁氧化物中Pb的再释放,并对As的再迁移产生一定的影响;(2)铁氧化物絮体主要通过Fe(III)与DOM中的羟基和羧基形成配位键而发生相互作用,Fe(III)易形成粒径更小的无定形铁氧化物,有利于铁氧化物的还原溶解,进而增强铁氧化物絮体中Pb、As的再释放;DOM使还原溶解后的Fe(II)难以形成二次沉淀矿物,不仅减弱了Pb、As再次进入固相的机会,而且溶解态Fe(II)浓度的增高能够进一步催化 $\gamma$ -FeOOH到 $\alpha$ -FeOOH的相转化过程,进而促进铁氧化物絮体中Pb、As元素的再释放;此外,DOM还可以通过竞争吸附作用过程减弱铁氧化物对Pb、As的吸附,这可能也是溶液中Pb、As浓度增高的原因。本研究为进一步深化认识还原环境下重金属的二次污染风险,进而制定科学合理的水环境管理和保护措施提供了科学依据。

**关键词** 溶解性有机质; 铁氧化物; 相互作用; 重金属再迁移

**中图分类号** P593 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2014)8-2193-06

**The remobilization of heavy metals influenced by interaction of DOM and iron oxides.**

ZHANG Lei<sup>1,2</sup>, SONG Liu-ting<sup>1,2\*\*</sup>, ZHENG Xiao-di<sup>1,2</sup>, TENG Yan-guo<sup>1,2</sup>, WANG Jin-sheng<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup> College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; <sup>2</sup> Engineering Research Center of Groundwater Pollution Control and Remediation, Ministry of Education, Beijing 100875, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2014, 33(8): 2193–2198.

**Abstract:** The interactions between dissolved organic matter (DOM) and Fe oxides are common in surface and subsurface water environments. The study of these interaction processes will help better understand the remobilization of toxic heavy metals and the risk of their secondary pollution. In this study, an experiment was carried out with different DOM concentrations on the remobilization of heavy metals influenced by the interaction of DOM and iron oxides. The Pb and As concentrations and the infrared spectra of iron oxides flocs showed that the interactions of iron oxides and flocs promoted a significant increase of remobilization of Pb, and a slight increase of As as well. Iron oxides interact with dissolved organic matter via complexation to hydroxyl and carboxyl groups. With the presence of DOM, iron oxides precipitated as flocs with smaller particle sizes and lower structural order, which made the formed iron oxides easy to be reductively dissolved to promote the remobilization of Pb and As as well. Furthermore, the iron secondary mineral precipitation was delayed by DOM, which would prevent the sequestration of Pb and As. Besides, the increase of Fe(II) concentration catalyzed the transformation of iron oxides from  $\gamma$ -FeOOH to  $\alpha$ -FeOOH, further promoting the release of Pb and As into solutions. The competitive

\* 国家自然科学基金项目(40903008)和环保公益性行业科研基金重大项目(201009009)资助。

\*\* 通讯作者 E-mail: ltsong@bnu.edu.cn

收稿日期: 2013-12-09 接受日期: 2014-04-28

adsorption of NOM precluded the adsorption of Pb and As onto the iron oxides, which may also cause the increase of Pb and As concentrations in solutions. This study provides useful information for a better understanding of the secondary pollution risks of heavy metals, and provides further scientific evidence for the management and protection of water environments in a rational way.

**Key words:** dissolved organic matter (DOM); iron oxides; interaction; remobilization of heavy metals.

铁氧化物具有比表面积大、表面电荷高等特点,因而具有较强的吸附能力(常方方等,2006)。同时,铁氧化物制备简单,经济成本低,因此被广泛应用于污水处理特别是水体中重金属污染物的去除(阮复昌等,1996;Hartley *et al.*,2004;倪善芹等,2009)。但是,铁作为氧化还原敏感元素,可在各种宏观氧化-还原界面和微观水-颗粒物界面的相关作用过程中发生强烈的界面迁移转化作用(Hongve,1997;Zaw & Chiswell,1999;汪福顺等,2003,2006),当水体 pH 值降低或当水体含氧量降低时,铁氧化物会发生还原溶解,同时将污染物再次释放进水体(Benoit & Hemond,1990;Balistreri *et al.*,1992),对环境构成威胁。

自然水体中的 DOM 主要包含腐殖酸、富里酸以及各种亲水性有机酸、羧酸、氨基酸、碳水化合物等(Sibabda & Young,1986;傅平青等,2002;Fu *et al.*,2006),普遍与铁氧化物共存(傅平青等,2002),并通过阴离子交换、氢键、阳离子键桥等与铁氧化物发生相互作用(Sposito,1984;傅平青等,2004)。在氧化环境中,DOM 可以与铁形成络合物,进而抑制铁氧化物絮团的水解和沉淀;同时,DOM 还可以附着在铁氧化物表面,改变其反应活性或影响铁氧化物絮团的结构,进而对铁氧化物的存在形式以及铁氧化物对重金属污染物的吸附、共沉淀和再释放过程产生影响(Tratnyek *et al.*,2001;Shaked *et al.*,2004;Björkvald *et al.*,2008;O' Loughlin *et al.*,2010;王慧等,2012)。以往的研究多注重铁氧化物或 DOM 对污染物特别是重金属的吸附和共沉淀作用(倪善芹等,2009;蒋明磊等,2012),而针对氧化还原环境改变时,DOM 与铁氧化物的相互作用对有毒重金属二次释放影响的研究却较少,这在一定程度上制约了对水环境中重金属二次污染的认识。基于此,本研究选取以富里酸为代表,重金属选取毒性大、在工业和生活污水中存在广泛、前人研究较多的 Pb 和 As 2 种元素,研究了还原环境下,不同浓度的 DOM 与铁氧化物的相互作用过程对絮体中重金属

再迁移的影响,通过对实验过程中重金属的释放特征和反应前后絮体傅里叶红外光谱特征的对比研究,探索了 DOM 与铁氧化物相互作用对絮体中重金属再迁移可能的影响机理,为深化认识水体二次污染风险、制定合理的水环境管理和保护措施提供一定的参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器和试剂

电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7500ce),红外光谱仪(Nicolet 公司,Nexus 670),厌氧操作箱(布劳恩公司),电子天平(梅特勒-托利多,XP205),pH 计(JENCO),滤膜(MENBRANA,0.45  $\mu\text{m}$ ),过滤器(MENBRANA),聚丙烯离心管(CORNING,50 mL)。

Pb、As 重金属混合溶液( $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,1%  $\text{HNO}_3$ ), $\text{FeCl}_3$ 溶液(Aladdin, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),富里酸(Aladdin,优级纯, $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), $\text{FeSO}_4$ 溶液(优级纯, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),PIPES(哌嗪-1,4-二乙磺酸, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ )缓冲溶液(优级纯, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),NaOH 溶液(优级纯, $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),超纯浓硝酸(二次蒸馏),Milli-Q 超纯水( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )。

### 1.2 实验方法

实验分为 A、B、C 3 组,每组 2 个平行实验。每组实验中均加入 8 mL 的  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{FeCl}_3$  溶液和 5 mL 的 Pb 和 As 重金属混合溶液( $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。其中,A 组实验不添加富里酸,而 B、C 2 组实验分别加入 0.5 和 2.5 mL 富里酸。置于振荡器中  $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  速度下震荡 3 min, $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  速度下震荡 15 min,使溶液充分混合;然后边搅拌边加入  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液共约 4 mL,静置 2 h 使铁氧化物絮体生成。充分摇匀后取出 4 mL 溶液,用 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤,絮体和滤液留待测试。

将溶液移入  $\text{N}_2$  厌氧箱中,加入  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$  还原剂、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PIPES 缓冲剂各 0.5 mL,再用 Milli-Q 超纯水定容至 50 mL,保持溶液 pH 值

表1 A、B、C 3组实验中溶解态重金属As和Pb浓度  
Table 1 Concentrations of dissolved As and Pb for groups A, B and C

样品编号	反应时间 (d)	As( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )						Pb( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )					
		A1	A2	B1	B2	C1	C2	A1	A2	B1	B2	C1	C2
1	0	4.83	4.63	5.62	5.77	6.46	7.41	12.53	12.36	3.24	5.62	4.93	5.16
2	1	4.86	4.78	5.87	6.03	6.26	5.96	12.63	12.08	4.38	3.13	2.42	2.54
3	3	5.6	5.62	6.21	4.52	6.05	6.83	12.80	13.02	3.76	3.81	2.73	2.57
4	5	5.25	5.14	6.26	6.66	6.88	6.96	12.63	11.91	5.02	4.88	2.24	2.11
5	7	6.07	5.66	6.3	6.64	7.14	7.06	12.62	12.95	2.47	15.46	4.51	4.32
6	9	5.88	5.82	6.65	6.14	5.93	5.82	12.74	12.54	5.13	33.87	3.74	3.59
7	11	4.57	4.42	6.68	5.57	6.73	6.59	12.46	8.16	3.08	38.22	4.55	5.65
8	13	5.53	5.16	6.16	6.53	7.19	7.48	10.61	10.82	16.39	39.08	30.08	29.63
9	15	6.04	5.92	6.36	6.90	7.05	6.94	10.75	10.58	63.46	48.84	43.09	37.75
10	17	6.07	6.56	6.81	5.36	8.45	7.83	12.21	11.99	72.35	60.67	63.40	72.15
11	19	5.88	7.32	8.4	7.38	8.87	7.93	16.86	17.44	97.78	90.92	86.63	85.18

相对标准误差(RSD):0.35%~5.83%。

在6.0左右。还原反应开始后2 h和1 d分别取样1次,之后每2 d取样1次,每次取样4 mL,共取样11组,样品编号依次记为A1—A11、B1—B11和C1—C11。取出的样品立刻用0.45 μm的滤膜过滤,滤液用浓HNO<sub>3</sub>酸化,所得絮体冷冻保存。

对初始反应絮体生成时的滤液进行了检测,结果表明,A、B和C 3组实验中As和Pb的去除率在95.3%~99.9%,指示铁氧化物絮体在沉淀过程中可以通过共沉淀、吸附和卷扫等作用较好地去除水体中溶解态的As和Pb等重金属。当进入还原环境后,含有重金属的铁氧化物絮体可以被还原,导致重金属再次释放进入水体环境;同时水环境中的重金属也可能被铁氧化物再次吸附或解吸。然而,溶解有机质与铁氧化物的相互作用可能会影响重金属的再迁移,因此设计了含有不同浓度DOM的A、B和C 3组实验进行了短期和长期取样(表1)。取部分各反应阶段的絮体在厌氧箱内N<sub>2</sub>环境下风干,用Nexus 670傅里叶红外光谱仪对其进行傅里叶红外光谱特征分析。同时,利用ICP-MS(Agilent 7500ce)测定滤液中Pb和As等重金属含量,测试结果列于表1。

2 结果与分析

2.1 铁氧化物絮体中重金属的再释放特征

从图1可以看出,A、B和C 3组实验过程中,重金属As的浓度变化不明显,尤其是不含DOM的A组,直至第19天,As在还原环境下几乎没有表现出明显的再迁移;在DOM含量较低的B组实验中,在反应进行的第19天,As的浓度出现了小幅度上升,从6.81 ng·mL<sup>-1</sup>上升到8.40 ng·mL<sup>-1</sup>;而在DOM

含量较高的C组实验中,As浓度在反应进行的第17天即上升到8.45 ng·mL<sup>-1</sup>,并在第19天时仍保持在8.87 ng·mL<sup>-1</sup>。与As不同,含DOM的B和C组实验中,自反应进行到第13天起,Pb即表现出明显的再释放特征,并且溶解态Pb呈现出随反应时间延长而逐渐增高的趋势,在反应的第19天分别达到97.78 ng·mL<sup>-1</sup>(B组)和86.63 ng·mL<sup>-1</sup>(C组)。从图1可以看出,重金属Pb的释放动力学过程可以分为2个阶段:第1个阶段为缓慢释放阶段,释放速率相对较慢,持续大约11 d;第2个阶段为快速释放阶段,与上一个阶段相比,释放速率较快,大量Pb在

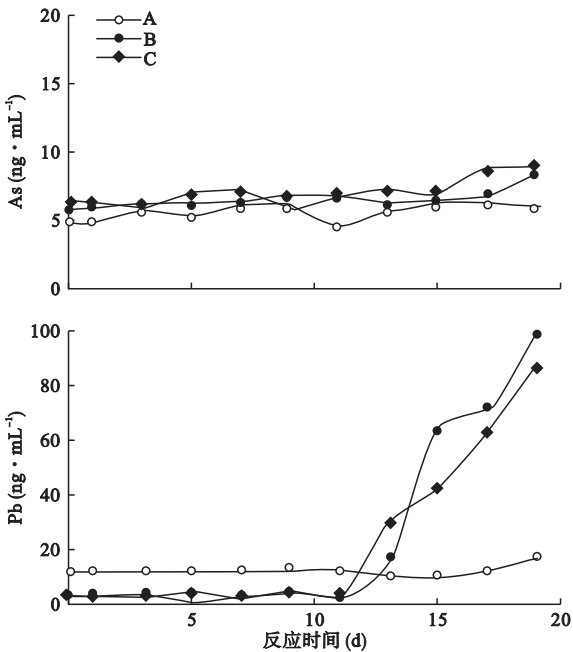


图1 A、B和C组实验中溶解态As和Pb的浓度变化  
Fig.1 Variations of dissolved As and Pb concentrations in groups A, B and C

这一阶段释放出来。与 B 组和 C 组不同,在不含 DOM 的 A 组实验中,Pb 在还原环境下几乎没有表现出明显的再释放现象。因此,DOM 与铁氧化物的相互作用能明显加强还原环境下铁氧化物絮体中 Pb 的再释放。

2.2 DOM 与铁氧化物相互作用过程对重金属再迁移影响机理

图 2 是 C 组 Fe 絮体的 IR 光谱图。根据已有研究(周风山等,2003;周江敏等,2004;王毅力等,2006;杜白雨,2007;陈锴等,2010),C 组 IR 光谱图中 1398、1400  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰是 C-OH 变形振动、 $\text{CH}_2$  中的 C-H 振动以及羧基上的不对称伸缩振动形成,而 632  $\text{cm}^{-1}$  附近处为 C=C 谱峰。随着 Fe(III) 与羟基(-OH)缔合程度的提高,其谱峰伸缩振动频率不断降低,因此与 Fe(III) 相连的游离态羟基多出现在高波数段,即 3400  $\text{cm}^{-1}$  左右,而 3200  $\text{cm}^{-1}$  左右的是水合基(冯婧微,2012)。各组样品中 3200 ~ 3400  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰由与 Fe(III) 相连的羟基(-OH) 以及 H-O-H 与强氢键作用的羟基(即水合基)伸缩振动形成,而 890  $\text{cm}^{-1}$  是 Fe-OH-Fe 弯曲振动所产生的吸收峰(田宝珍和汤鸿霄,1990;Ruan *et al.*,2002;廖水蛟等,2006)。因此,Fe 氧化物与 DOM 相互作用过程中,主要是通过与 DOM 上的羟基和羧基相连,形成 Fe-OH、Fe-O、Fe-OH-Fe 等配位键,与已有研究结果一致(Karlsson & Persson,2012)。

Fe 氧化物絮体吸收的  $\text{H}_2\text{O}$  发生角度变形,弯曲振动可以产生 1630  $\text{cm}^{-1}$  处的红外谱峰,其强度与 Fe 氧化物絮体的比表面积有关(王毅力等,2006)。在富含 DOM 的水环境中,Fe(III) 多为粒径较小且

晶型更差的无定形铁氧化物沉淀,比表面积亦更大(Henneberry *et al.*,2012)。因此,在 1630  $\text{cm}^{-1}$  处,B 和 C 组实验中初始铁氧化物絮体的红外峰值比 A 组初始反应絮体的峰值要强(图 3)。较大的比表面积可以为溶液中的 Fe(II) 提供更多的接触点位,使 Fe 氧化物絮体更易发生还原溶解,进而使得因吸附、共沉淀以及卷扫絮凝作用进入 Fe 氧化物絮体的重金属再次释放进入溶液中(常青等,1993)。而且,在富含 DOM 的环境中,Fe(III) 被还原溶解后形成的 Fe(II) 难以形成二次沉淀矿物(O’Loughlin *et al.*,2010),溶液中的 As 和 Pb 等重金属也不易再次被共沉淀;同时,DOM 还会与 As 和 Pb 等重金属离子发生竞争吸附,减少 Fe 氧化物絮体对 As 和 Pb 等重金属离子的吸附作用,进一步增强重金属离子的溶解度。因此,在富含 DOM 的 B 和 C 组实验中,溶液中重金属离子的浓度,尤其是溶解态 Pb 的浓度在反应的第 13 天即出现大幅增高的趋势(图 1)。相反,在 A 组实验样品中,尽管也有 1630  $\text{cm}^{-1}$  左右的红外吸收峰,但铁氧化物被还原溶解后,Fe(II) 在不含 DOM 的环境中容易形成二次矿物,这种形态转化可能使 As 和 Pb 等重金属再次进入固相。因此,A 组实验样品中溶解态 As 和 Pb 的浓度一直较低。

此外,在 B 和 C 组实验中,DOM 的存在会使得还原溶解产生的 Fe(II) 难以形成二次矿物沉淀(O’Loughlin *et al.*,2010),进一步增大了溶解中 Fe(II) 的浓度。有研究表明(刘辉等,2005;郭慧,2006),溶液中 Fe(II) 离子的存在对铁氧化物由  $\gamma\text{-FeOOH}$  向  $\alpha\text{-FeOOH}$  相转化过程具有催化作用。以 C 组实验为例,自反应的第 7 天开始(即 C5 样品),出现  $\gamma\text{-FeOOH}$  的特征吸收峰(1020  $\text{cm}^{-1}$ )(刘辉等,2005),

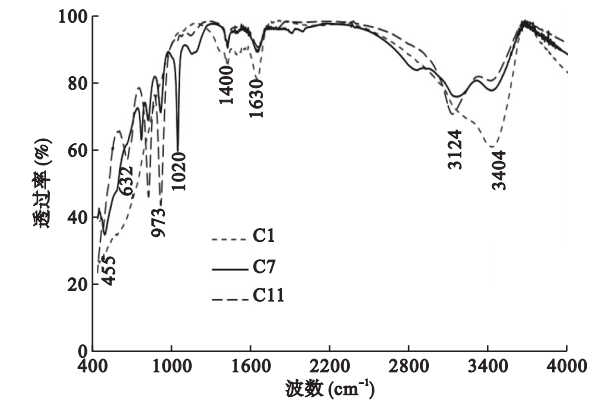


图 2 C 组实验 C1、C7 和 C11 样品 Fe 氧化物絮体的红外光谱图  
Fig.2 Infrared spectra of iron oxides flocs in samples C1, C7 and C11

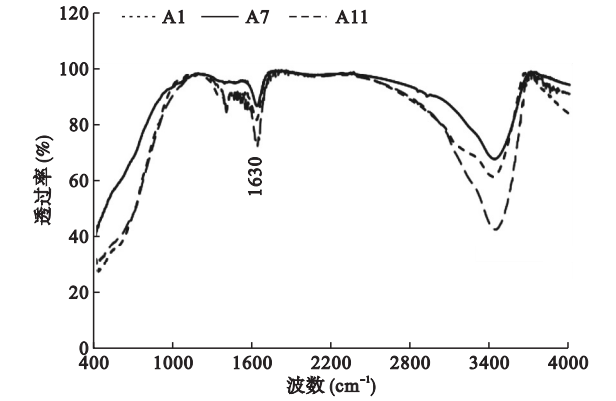


图 3 A1、B1 和 C1 样品中铁氧化物絮体的红外光谱图  
Fig.3 Infrared spectra of iron oxides flocs in samples A1, B1 and C1



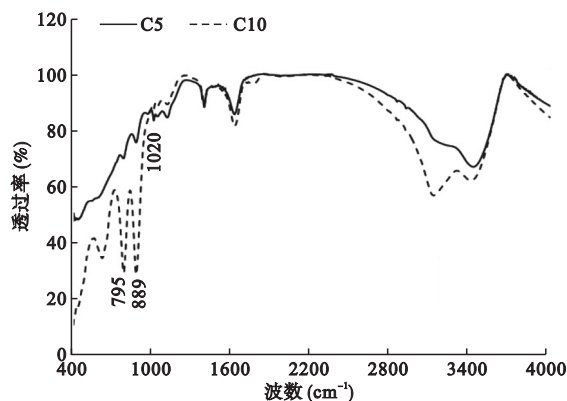


图4 C组实验C5和C10样品Fe氧化物絮体的IR图谱  
Fig. 4 Infrared spectra of iron oxides flocs in samples C5 and C10

之后逐渐减弱,直至反应的第17天(即C10样品), $\gamma$ -FeOOH的特征吸收峰消失;与此同时, $\alpha$ -FeOOH的特征吸收峰(889、795  $\text{cm}^{-1}$ )则自C10样品开始逐渐加强(图4),这与B组实验中的变化趋势相似。而在A组IR光谱图中,A5—A10也具有较强的 $\gamma$ -FeOOH(1020  $\text{cm}^{-1}$ )吸收峰,但吸收峰的强度无明显变化,而且A5—A10中也一直存在889和795  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰,具有一定的增强趋势。因此,在B和C组实验过程中,明显存在从 $\gamma$ -FeOOH到 $\alpha$ -FeOOH的相转化过程。然而,与 $\gamma$ -FeOOH相比, $\alpha$ -FeOOH的晶化程度更高,晶型更好,比表面积也相对较低。因此,Fe氧化物絮体从 $\gamma$ -FeOOH到 $\alpha$ -FeOOH的相转化过程中,会导致Pb和As被再次释放进入溶液中,这可能也是富含DOM的B和C组实验中Pb、As再释放强度更高的原因。

### 3 结 论

DOM与铁氧化物的相互作用能明显增强还原环境下铁氧化物中Pb的再释放,对As的再迁移的影响较小。

在富含DOM的环境中,铁氧化物絮体主要通过Fe(III)与DOM中的羟基和羧基形成配位键而发生相互作用,Fe(III)易形成粒径更小且晶形更差的无定形铁氧化物,有利于铁氧化物的还原溶解,进而增强铁氧化物絮体中Pb、As等重金属的再释放;DOM使得还原溶解后Fe(II)难以形成二次沉淀矿物,不仅减弱了Pb、As等重金属再次进入固相的机会,而且溶解态Fe(II)浓度的增高,能够进一步催化 $\gamma$ -FeOOH到 $\alpha$ -FeOOH的相转化过程,进而促进铁氧化物絮体中Pb、As等重金属再释放过程;DOM

还可以通过竞争吸附减弱铁氧化物对Pb、As等吸附作用,可能也是溶解中Pb、As等浓度增高的原因。

### 参考文献

- 常 青,傅金镒,郦兆龙. 1993. 絮凝原理. 兰州: 兰州大学出版社.
- 常方方,曲久辉,刘锐平,等. 2006. 铁锰复合氧化物的制备及其吸附除砷性能. 环境科学学报, **26**(11): 1769–1774.
- 陈 锴,李义连,杨国栋,等. 2010. 腐殖酸对As(V)在覆铁砂介质中吸附行为的影响. 环境化学, **29**(2): 231–236.
- 杜白雨. 2007. 聚合氯化铁-腐植酸絮体的分形特征研究(硕士学位论文). 北京: 北京林业大学.
- 冯婧微. 2012. 纳米零价铁及铁(氢)氧化物去除水中Cr(VI)和 $\text{Cu}^{2+}$ 的机制研究(硕士学位论文). 沈阳: 沈阳农业大学.
- 傅长青,刘丛强,万鹰昕,等. 2002. 水环境中腐殖质对重金属吸附行为的影响. 矿物岩石地球化学通报, **21**(4): 277–281.
- 傅长青,刘丛强,吴丰昌. 2004. 水环境中腐殖质-金属离子键合作用研究进展. 生态学杂志, **23**(6): 143–148.
- 郭 慧. 2006. 氢氧化铁和羟基氧化铁的催化相转化机理研究(硕士学位论文). 石家庄: 河北师范大学.
- 蒋明磊,郭 莉,杜亚光,等. 2012. 三氯化铁和硫酸亚铁除砷的比较研究. 硫酸工业, (5): 45–48.
- 廖水蛟,王 娟,朱端卫,等. 2006. 负载硼的针铁矿结构表征研究. 土壤学报, **43**(5): 742–748.
- 刘 辉,李 平,魏 雨,等. 2005. 红外光谱技术在铁氧化物形成研究中的应用. 河北师范大学学报: 自然科学版, **29**(3): 272–276.
- 倪善芹,琚宜文,侯泉林,等. 2009. 铁氧化物在重金属元素迁移风化过程中的作用对比及碳酸盐岩中重金属元素的富集. 自然科学进展, **19**(1): 61–68.
- 阮武昌,公国庆,莫炳禄,等. 1996. 改性聚合硫酸铁的絮凝特征及其应用. 环境工程, **14**(5): 61–62.
- 田宝珍,汤鸿霄. 1990. 聚合铁的红外光谱和电导特征. 环境化学, **9**(6): 70–76.
- 汪福顺,刘丛强,梁小兵,等. 2003. 贵州阿哈湖沉积物-水界面微生物活动及其对微量元素再迁移富集的影响. 科学通报, **48**(19): 2073–2078.
- 汪福顺,刘丛强,梁小兵,等. 2006. 湖泊沉积物中微量金属二次迁移过程中微生物作用的实验研究. 湖泊科学, **18**(1): 49–56.
- 王 慧,易 珊,付庆灵,等. 2012. 铁氧化物-胡敏酸复合物对磷的吸附. 植物营养与肥料学报, **18**(5): 1144–1152.
- 王毅力,石宝友,杜白雨. 2006. 聚合氯化铁-腐殖酸(PFC-HA)冷冻干燥絮体的表面与孔分形研究. 环境科学学报, **26**(9): 1474–1483.
- 周风山,王世虎,苏金柱,等. 2003. 多核无机高分子絮凝

- 剂 PMC 红外结构及其性能. 精细化工, **20**(1): 615–618.
- 周江敏, 代静玉, 潘根兴. 2004. 土壤中水溶性有机质的结构特征及其与富里酸、胡敏酸的比较. 土壤, **36**(1): 46–50.
- Balistreri LS, Murray JW, Paul B. 1992. The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of lake Sammamish, Washington: Response to seasonally anoxic conditions. *Limnology and Oceanography*, **37**: 529–548.
- Benoit G, Hemond HF. 1990.  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  remobilization from lake sediments in relation to iron and manganese cycling. *Environmental Sciences & Technology*, **24**: 1224–1234.
- Björkvald L, Buffam I, Laudon H, *et al.* 2008. Hydrogeochemistry of Fe and Mn in small boreal streams: The role of seasonality, landscape type and scale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**: 2789–2804.
- Dag Hongve. 1997. Cycling of iron, manganese, and phosphate in a meromictic lake. *Limnology and Oceanography*, **42**: 635–647.
- Fu PQ, Wu FC, Liu CQ, *et al.* 2006. Spectroscopic characterization and molecular weight distribution of dissolved organic matter in sediment pore waters from Lake Erhai, Southwest China. *Biogeochemistry*, **81**: 179–189.
- Hartley W, Edwards R, Lepp NW. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, **131**: 495–504.
- Henneberry YK, Kraus TEC, Nico PS, *et al.* 2012. Structural stability of coprecipitated natural organic matter and ferric iron under reducing conditions. *Organic Geochemistry*, **48**: 81–89.
- Hongve D. 1997. Cycling of iron, manganese, and phosphate in a meromictic lake. *Limnology and Oceanography*, **42**: 635–647.
- Karlsson T, Persson P. 2012. Complexes with aquatic organic matter suppress hydrolysis and precipitation of Fe(III). *Chemical Geology*, **322–323**: 19–27.
- O’Loughlin EJ, Gorski CA, Scherer MM. 2010. Effects of oxyanions, natural organic matter, and bacterial cell numbers on the bioreduction of lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) and the formation of secondary mineralization products. *Environmental Science & Technology*, **44**: 4570–4576.
- Ruan HD, Frost RL, Klopogge JT, *et al.* 2002. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation. III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **58**: 967–981.
- Shaked Y, Erel Y, Sukenik A. 2004. The biogeochemical cycle of iron and associated elements in Lake Kinneret. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**: 1439–1451.
- Sibabda HM, Young SD. 1986. Competitive adsorption of humic acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *Journal of Soil Science*, **37**: 197–204.
- Sposito G. 1984. *The Surface Chemistry of Soil*. New York: Oxford University Press.
- Tratnyek PG, Scherer MM, Deng BL, *et al.* 2001. Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron. *Water Research*, **35**: 4435–4443.
- Zaw M, Chiswell B. 1999. Iron and manganese dynamics in lake water. *Water Research*, **33**: 1900–1910.

---

作者简介 张磊,男,1988年生,硕士研究生,主要从事环境地球化学研究。E-mail: zhang.lei.198806@163.com  
责任编辑 魏中青

---