

2023 年度贵州省科学技术奖推荐公示

一、项目名称：土壤氧化铁结构重组耦合重金属形态转化机制

二、推荐单位：中国科学院地球化学研究所

三、推荐等级：自然科学奖一等奖

四、项目简介：

氧化铁是土壤中具有较高地球化学含量和活性的次生矿物，氧化铁矿物表面/界面性质活跃，是土壤元素地球化学过程重要的吸附剂、氧化/还原剂和催化剂等。除活跃的表面/界面性质外，由高氧还原活性过渡金属元素铁组成的氧化铁矿物结构和形态组成多样，结构转化过程活跃，其活跃的结构转变行为直接影响重金属形态及环境行为。但长期以来，由于元素转化过程的示踪性研究及结构微观过程研究手段缺失，导致氧化铁的结构行为及其环境效应未能明确。

在包括国家自然科学基金联合重点在内的多个国家级项目支持下，本项目组构建了氧化铁结构转化行为微观机制研究新方法，揭示了主要氧化铁矿物在游离态亚铁等作用下结构转化过程中的固态电子传导和电子转移机制，明确了不同土壤环境条件下亚铁氧化成矿耦合砷氧化转化和固定过程，并发展了基于氧化铁结构行为调控的土壤重金属防控理论和技术产品，形成了从科学理论到实际应用的创新性系统成果。

1. 揭示了游离态 Fe(II)驱动氧化铁矿物结构重组耦合重金属吸附/固定的固态电子传导机制。项目组建立了稳定同位素 ^{57}Fe 标记耦联低温穆斯堡尔谱表征的过程示踪研究新方法, 获得了游离态 Fe(II)与氧化铁中结构态 Fe(III)之间 Fe 原子交换和固态电子传导过程的 ^{57}Fe 标记证据, 明确了发生的驱动力-电势差; 该过程中氧化铁的 Fe-O 键及 Fe-Fe 键发生重排, 共存污染金属通过取代重排后的 Fe 结构位(同晶替代)或包裹于氧化铁晶体重组后的晶格单元之间(晶格包裹)两个机理途径实现固定脱毒, 影响该过程氧化铁晶体重组速率及重金属固定效率的主要因素包括重金属自身亲附性能(logK)、氧化铁中共存杂质元素以及 pH、有机质等土壤条件。

3. 明确了不同土壤气氛条件下亚铁氧化成矿耦合变价金属砷氧化/转化固定机制。发现表层有氧土壤中, As(III)主要以 Fe(II)-As(III)配体形式, 产生过渡态 Fe(IV)进一步协同氧化 As(III), 本项目首次利用低温穆斯堡尔谱观察到地表自然反应过程中高氧化性过渡态 Fe(IV)物种的形成; 过渡层及根系微氧土壤中, 发现微氧型铁氧化功能菌同时具有砷氧化功能基因, Fe(II)与 As(III)发生协同微生物氧化, 碳酸盐岩地区该过程更是可同时协同碳同化; 下层厌氧土壤中, As(III)和 Fe(II)在氧化铁表面形成三元双核双齿配合物, 介导并促进电子从 Fe(II)到氧化铁中结构态 Fe(III)的传递, 生成强氧化性的过渡态 Fe 物种, 使 As(III)氧化。以上三种气氛条件下 Fe(II)氧化成矿生成的非(低)结晶态氧化铁进一步结构化固定 As(V)。

3. 发展了基于氧化铁结构转化行为调控的土壤重金属防控理论和技术产品。在成果 1 和 2 的理论研究基础上, 项目组将氧化铁结构性质与土壤粘土矿物、腐殖质、生物质等丰量组分性质结合, 发展了基于氧化铁结

构行为调控的土壤重金属防控理论和技术产品：明确了亚铁改性粘土的高吸附容量结构基础，揭示了铁基氧化还原耦合粘土结构调控吸附固定重金属过程机制，研发了具有较高还原活性的铁基复合改性粘土材料；明确了具有电子穿梭功能的腐殖质介导氧化铁结构转变过程，阐释了氧化铁与腐殖质共转化过程耦合镉砷转化机制，研制了用于土壤镉砷复合污染治理的铁基腐殖质复合材料；发现生物质炭可作为电子穿梭体极大提升土壤铁还原菌丰度和活性，并进一步介导土壤氧化铁结构转变提升固定重金属效率，研发了基于电子转移活性的铁基改性生物质炭土壤重金属钝化材料。以上形成了系统性的铁基土壤重金属钝化理论与技术，产生较好的社会效益，有效促进土壤重金属污染治理行业发展。

本项目成果融合了主要完成人在土壤环境学、同位素地球化学、环境科学等多领域中的研究特色和优势，是土壤重金属环境地球化学方向重要的创新性成果。五篇代表性论文分别发表于 *Environmental Science & Technology*、*Geochimica et Cosmochimica Acta*、*Chemical Geology*、*Environmental Monitoring and Assessment*、*Soil Biology & Biochemistry*，均为环境科学、地球化学及土壤学领域的高质量期刊，五篇代表性论文SCI+CSCD 他引 548 次，其中 SCI 他引 478 次。

五、代表性论文专著目录（不超过 5 篇）

序号	论著名称/刊名/作者	年卷页码 (xx年xx卷xx页)	发表时间 (年月日)	通讯作者(含共同)	第一作者(含共同)	他引总次数	检索数据库	论文署名单位是否包含国外单位
1	Fe ²⁺ /HClO reaction products produces FeIVO ²⁺ : An enhanced advanced oxidation process / Environmental Science & Technology /Liang S, Zhu LY, Hua J, Duan WJ, Yang PT, Wang SL, Wei CH, Liu CS	2020年54卷6406-6414页	2015年5月19日	刘承帅 冯春华	梁胜	66	SCI	否
2	Biological Fe(II) and As(III) Oxidation Immobilizes Arsenic in Micro-oxic Environments/ Geochimica et Cosmochimica Acta / Tong H, Liu CS, Hao LK, Swanner ED, Chen MJ, Li FB, Xia YF, Liu YH, Liu YN	2019年265卷96-108页	2019年11月15日	刘承帅	童辉	20	SCI	是
3	Fe(II)-induced phase transformation of ferrihydrite: The inhibition effects and stabilization of divalent metal cations/ Chemical Geology / Liu CS, Zhu ZK, Li FB, Liu TX, Liao CZ, Lee JJ, Shih KM, Tao L, Wu YD	2016年444卷110-119页	2016年12月9日	李芳柏	刘承帅	53	SCI	否
4	Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China/ Environmental Monitoring and Assessment /Chang CY, Yu HY, Chen JJ, Li FB, Zhang HH, Liu CP H.Q.	2014年186卷1547-1560页	2014年3月1日	李芳柏	常春英	215	SCI	否
5	Biochar enhances the microbial and chemical transformation of pentachlorophenol in paddy soil/ Soil Biology & Biochemistry /Tong H, Hu M, Li FB, Liu CS, Chen MJ	2014年70卷142-150页	2014年3月1日	刘承帅 李芳柏	童辉	124	SCI	否
合计						478	SCI	

六、主要完成人

刘承帅, 李芳柏, 冯春华、童辉、常春英、陈曼佳、刘宇晖、夏亚飞、梁胜

七、主要完成单位

中国科学院地球化学研究所、广东省科学院生态环境与土壤研究所、华南理工大学