南京土壤所揭示锑在铁锰氧化物表面氧化吸附分子机理

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/4291.html

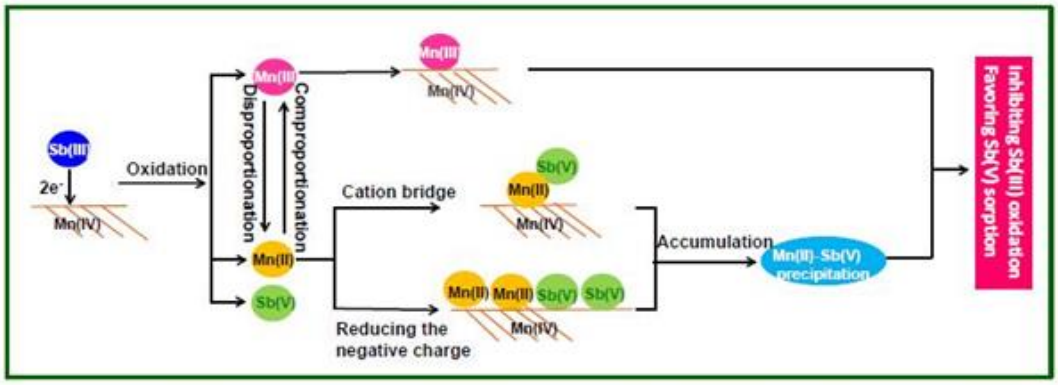
本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

南京土壤所揭示锑在铁锰氧化物表面氧化吸附分子机理。锑(Sb)和砷(As)属于同一主族，具有潜在的致癌风险，但与其它有毒金属如Hg和As等相比，人们对Sb的环境污染过程还缺乏系统认识。Sb在环境中常以Sb(III)和Sb(V)形式存在。水钠锰矿是自然界中一种常见矿物，具有较强的吸附和氧化能力;酚类有机酸是土壤有机质中具有较强的氧化还原活性的一类基团。他们在Sb的迁移和转化过程中扮演着重要角色。然而，人们对Sb与二者的反应分子机制仍不清楚。

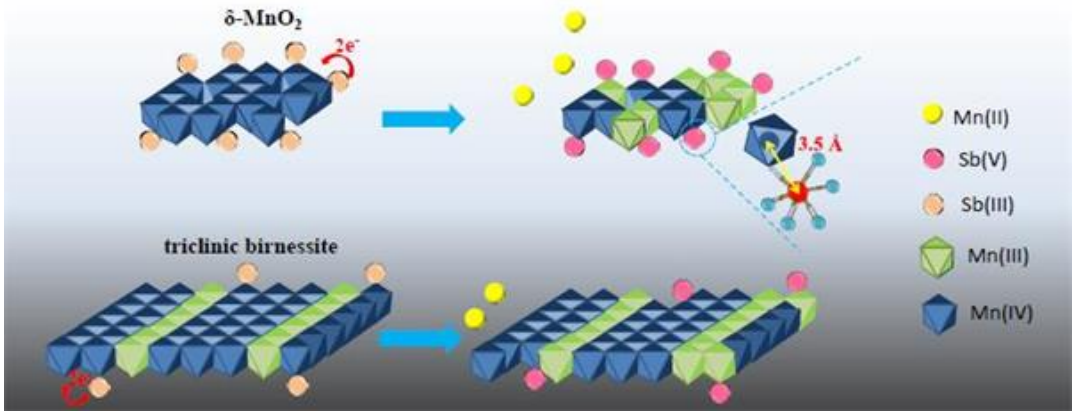
为此，中国科学院南京土壤研究所研究员王玉军团队对Sb在水钠锰矿表面的吸附和氧化机制开展了深入探究。研究发现：水钠锰矿的边缘位点对Sb的氧化和吸附起着至关重要的作用，具有较多边缘位点的水钠锰矿对Sb具有更强的氧化和吸附能力。Sb(III)在水钠锰矿的边缘位点被迅速氧化，但氧化过程会因产物的堵塞而被钝化。氧化反应后Sb(V)为水钠锰矿表面的主要Sb形态。Sb(V)主要吸附于水钠锰矿边缘位点，形成单齿单核络合结构。该研究揭示了Sb在水钠锰矿表面的氧化和吸附机制，可为环境中Sb污染风险评价及Sb污染场地修复方案的制定提供理论依据。相关研究结果发表于Chemical Engineering Journal (2018，342, 429-437)和Environmental pollution (2019, 246, 990-998)。

此外，该团队与华南理工大学教授石振清合作发展了一套机理性动力学模型用以预测Sb在水钠锰矿表面的氧化吸附动力学过程。模型结果显示，Sb(III)的氧化速率随时间增加而迅速降低;水钠锰矿可迅速吸附Sb(III)，而吸附Sb(V)的速率则相对较慢。该模型较好刻画了Sb在水钠锰矿表面的吸附/解吸-氧化还原耦合动力学行为，有助于进一步发展综合性动力学模型预测Sb的环境行为。相关研究结果发表于Environmental Science: Processes & Impacts (2018,20, 1691-1696)，论文入选该刊2018年度亮点文章。

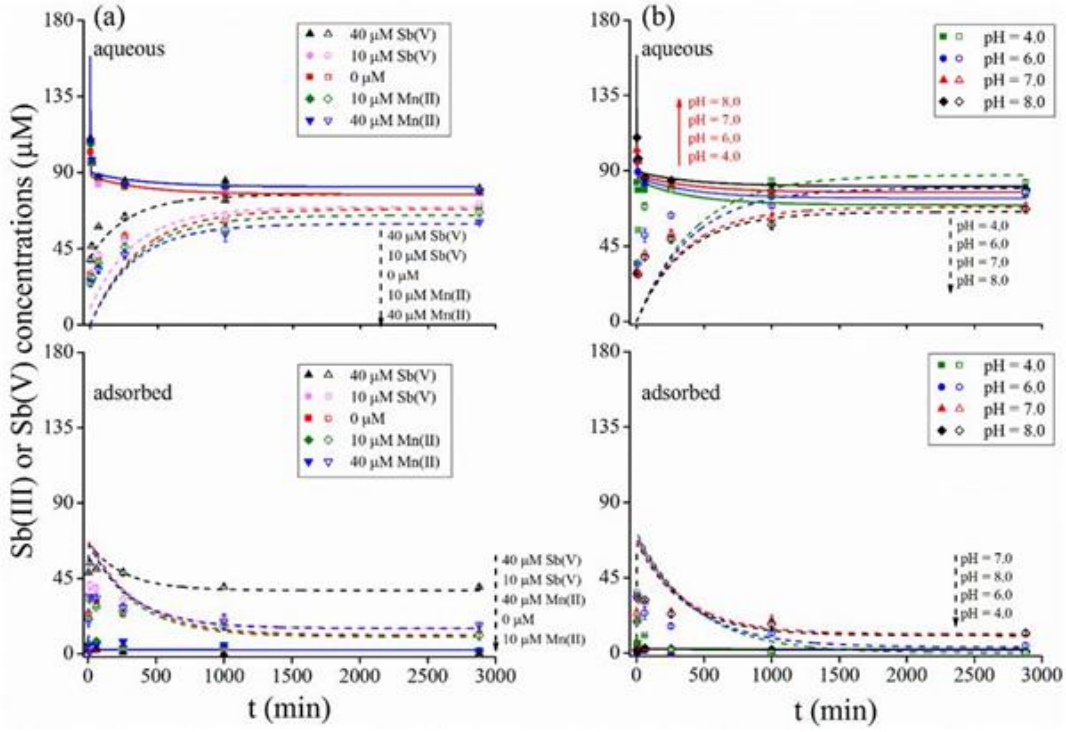
土壤中有机质组分复杂，其中广泛存在的酚类基团使其具有较高的氧化还原活性。研究发现碱性条件下小分子酚酸能够产生半醌类自由基(SQ · ⁻)，并在有氧条件下产生H2O2和 · OH等活性氧基团，将Sb(III)氧化为Sb(V) (Chemical Engineering Journal 2019，356, 190-198)，进而影响Sb在针铁矿表面的吸附过程。随着体系碱性增强，Sb(III)在针铁矿表面的吸附得到显著抑制，并在针铁矿表面形成双齿共边的内圈配位构型。该研究结果进一步揭示Sb在环境中氧化的分子机制，为预测其在高有机质含量土壤中转化迁移行为提供理论支撑 (Chemical Engineering Journal 2019, 369: 414-421)。



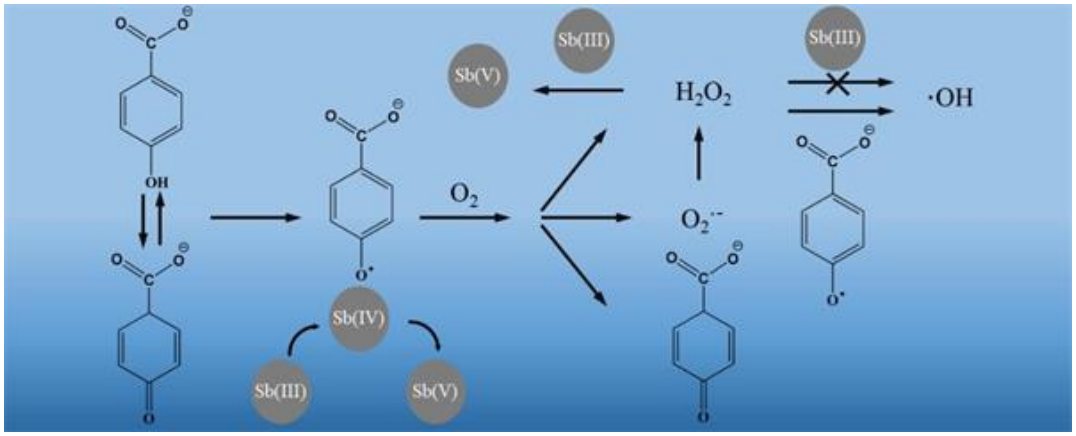
Sb在水钠锰矿表面的氧化吸附机制图



Sb在两种不同水钠锰矿表面的反应机制图



Sb在氧化锰表面的反应动力学及模型拟合结果



酚类有机酸介导氧化Sb的反应机制图

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发