https://doi.org/10.3799/dqkx.2026.067

典型柱状沉积物矿物分布及其对硝基苯非生物还原的指示意义

杨珊珊[1,2],张惠翔[2],高 畅[2],刘诗羽[2],李芸萱[2],刘 菲[1,2*]

1. 中国地质大学(北京)地下水循环与环境演化教育部重点实验室,北京 100083
2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083

摘 要: 为了探究沉积物中矿物分布、还原能力以及非生物还原有机污染物速率之间的关系,选取了两组典型柱状沉积物样品,系统开展了沉积物常量元素与粒径组成、矿物分布及铁赋存状态等地球化学特征分析,定量表征了不同粒径沉积物的供电子能力(electron-donating capacity,EDC),探究了沉积物非生物还原硝基苯的动力学过程.结果表明:不同粒径沉积物中主要矿物不同,伊利石等活性黏土矿物主要富集在黏粒中;黏粒的EDC高于粉粒,且黏粒对硝基苯的非生物还原速率高于粉粒;EDC不仅可以定量表征沉积物的还原能力,而且可作为评估沉积物非生物还原硝基苯能力的指示参数,为预测含水层中硝基苯发生非生物还原的潜力提供理论依据.

关键词: 自然衰减;硝基苯;矿物分布;供电子能力;粒径;环境地质.

中图分类号: P641 **文章编号:** 1000-2383(2026)06-2053-13 **收稿日期:** 2025-12-17

Distribution of Minerals in Typical Sediment Cores and Their Indicative Role in Nitrobenzene Abiotic Reduction

Yang Shanshan[1,2], Zhang Huixiang[2], Gao Chang[2], Liu Shiyu[2], Li Yunxuan[2], Liu Fei[1,2*]

1. *MOE Key Laboratory of Groundwater Circulation and Environmental Evolution*, *China University of Geosciences* (*Beijing*), *Beijing* 100083, *China*
2. *School of Water Resources and Environment*, *China University of Geosciences* (*Beijing*), *Beijing* 100083, *China*

Abstract: To explore the relationships among mineral distribution in sediments, their reducing capacity, and the abiotic reduction rate of organic pollutants in groundwater, this study utilized two sets of typical columnar sediment cores. A systematic investigation of sediments was conducted, including particle size composition, mineral distribution, iron speciation, electron-donating capacity (EDC), and abiotic reduction rate of nitrobenzene induced by sediment. Results show that the predominant minerals in sediments varied with sediment particle size, with clay minerals such as illite primarily concentrated in the clay fractions. Clay fractions exhibited a higher EDC than silt fractions, and presented a faster abiotic reduction rate for nitrobenzene. Moreover, EDC not only can serve as a quantitative measure of sediment reducing capacity, but also can act as a valuable indicator

基金项目: 国家重点研发计划项目(No.2023YFC3708800);国家自然科学基金面上项目(Nos.42277050,42577081).

作者简介: 杨珊珊(1991-),女,副教授,博士生导师,主要从事矿物与有机质的相互作用与地下水有机污染修复等方面的研究工作.ORCID: 0009-0000-1391-6251. E-mail: shanshany1202@cugb.edu.cn

* **通讯作者:** 刘菲,教授,博士生导师,主要从事有机物污染监测与地下水污染治理研究. E-mail: feiliu@cugb.edu.cn

引用格式: 杨珊珊,张惠翔,高畅,刘诗羽,李芸萱,刘菲,2026.典型柱状沉积物矿物分布及其对硝基苯非生物还原的指示意义.地球科学,51(6):2053-2065.

Citation: Yang Shanshan, Zhang Huixiang, Gao Chang, Liu Shiyu, Li Yunxuan, Liu Fei, 2026. Distribution of Minerals in Typical Sediment Cores and Their Indicative Role in Nitrobenzene Abiotic Reduction. *Earth Science*, 51(6): 2053-2065.

for assessing the potential for abiotic reduction of nitrobenzene by sediments. These findings provide a new perspective for predicting the abiotic natural reduction capacity of sediments and groundwater organic contaminant remediation.

Key words: natural attenuation; nitrobenzene; mineral distribution; electron-donating capacity; particle size; environmental geology.

0 引言

随着社会工业化的快速发展,大量石油及化工产品进入土壤和地下水环境,引起地下水系统严重的有机污染(刘菲,2012;Zhu *et al.*, 2021).由于有机污染物的难降解性和污染持久性,其在地下水中的修复一直是污染水文地质研究的难点和热点之一.监测自然衰减作为一种绿色、经济且可持续的修复方法,近年来在国内外受到广泛关注和应用(He *et al.*, 2015;刘瑶等,2025).既往研究主要聚焦于对流-弥散驱动的物理衰减及基于微生物功能基因的生物衰减.然而,物理衰减与生物衰减存在污染物降解不完全、微生物生长条件受限等局限.含水层沉积物驱动的有机污染物非生物衰减过程逐渐受到广泛关注(He *et al.*, 2015;廖高明等,2021).

铁(Fe)是地壳中含量丰富的典型过渡金属元素之一,在沉积物中主要以Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)形式存在于不同的矿物中,含铁矿物在沉积物驱动有机污染物发生非生物自然衰减的过程中发挥着至关重要的作用(Gorski and Scherer, 2009;Li *et al.*, 2024).然而,沉积物中含铁矿物种类十分丰富,包括:菱铁矿、含铁白云山等碳酸盐矿物(Kong *et al.*, 2024);水铁矿、针铁矿和磁铁矿等铁(氢)氧化物;伊利石、蒙脱石、绿泥石等含铁黏土矿物等(Steffens *et al.*, 2017;Huang *et al.*, 2021).不同Fe赋存形态的含铁矿物在矿物结构、表面性质及化学活性方面表现出显著差异(Wei *et al.*, 2025;刘振康等,2026).因此,分析沉积物中铁的赋存状态及含铁矿物的类型对于评估沉积物对有机污染物的非生物自然衰减能力具有重要意义.

此外,当含水层未受外界环境扰动影响时,其一般处于缺氧或厌氧状态.在沉积物较强还原能力的驱动下,有机污染物会发生化学还原作用,引起有机污染物的非生物还原(Kocur *et al.*, 2020;Zhang *et al.*, 2025).因此,准确测定沉积物的氧化还原活性,有利于评估其驱动有机污染物发生非生物自然衰减的潜力.随着电化学技术的快速发展,大量研究表明可通过电化学分析技术准确测定天然水体中有机质以及沉积物的电子交换容量(electron exchange capacity,EEC)、供电子能力(electron-donating capacity,EDC)及给电子能力(electron-accepting capacity,EAC)等氧化还原性质(Sander *et al.*,2015; Hoving *et al.*, 2017).新近的研究中,学者们逐渐关注到沉积物EEC对于含水层污染修复的指示意义(Aeppli *et al.*, 2022;Rincón-Rodríguez *et al.*, 2024).如沉积物中的EAC/EDC值可以预测沉积物系统中Cr(Ⅵ)的还原能力、有机碳矿化能力及过硫酸盐消耗能力(Lu *et al.*, 2025).然而,沉积物的EDC作为表征其电子供体数量的指标,其能否指示有机污染物非生物化学还原能力仍需探究.此外,沉积物的粒径也是影响地下水系统中污染物的传输、吸附及沉积等环境地球化学过程的重要因素(Lu *et al.*, 2024;陈海英等,2025).如Na等人的研究结果表明:沉积物的粒径显著影响多环芳烃的降解和生物可利用性(Na *et al.*, 2020).但是沉积物的粒径如何影响其还原能力,进而影响有机污染物的非生物还原过程仍有待进一步探究.

基于此,本文以冲洪积扇下游平原区沉积物垂向柱状样品作为研究对象,选取硝基苯作为典型有机污染物的代表,结合野外采样与室内实验,系统分析沉积物地球化学特征、粒径组成、活性矿物分布、铁赋存状态以及氧化还原性质,探究沉积物驱动硝基苯非生物还原的过程,(1)分析沉积物的元素与粒径组成特征,(2)对比不同粒径组分中铁赋存状态与活性矿物的分布,(3)揭示有机污染物非生物还原的速率与沉积物的粒径、铁赋存状态以及还原能力之间的潜在联系.研究结果可为揭示地下水系统中沉积物驱动有机污染物的非生物衰减过程提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 柱状沉积物采集

本研究选取北运河流域天津武清段作为研究区,在武清区南部(陈咀镇:117°1′ 7.73"E,39°17′ 55.34"N)、北部(上伍旗镇:117°3′ 55.77"E,39°36′

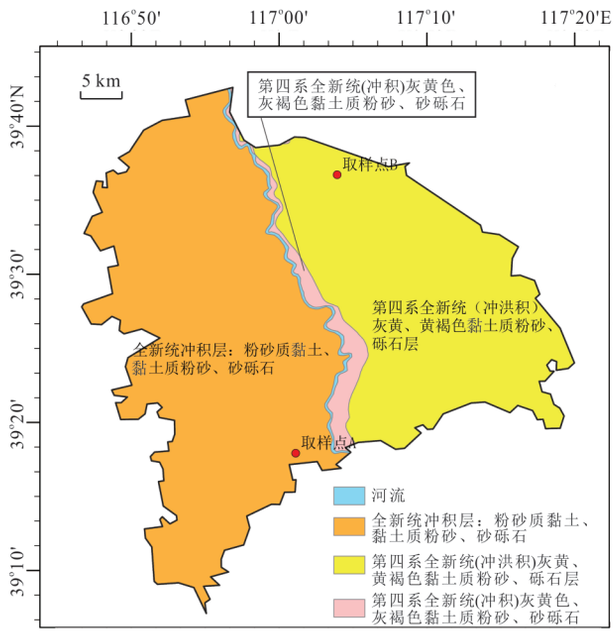

图 1　柱状沉积物取样点分布

Fig.1　Distribution of sampling points for columnar sediments

表 1　柱状沉积物取样层位

Table 1　Sampling layers of columnar sediments

剖面 A		剖面 B	
编号	深度(m)	编号	深度(m)
A1	1.0～2.0	B1	1.0～2.0
A2	2.0～3.0	B2	2.0～3.0
A3	3.0～4.0	B3	3.0～4.0
A4	4.0～5.0	B4	4.0～5.0
A5	5.0～6.0	B5	5.0～6.0
A6	6.0～7.0	B6	6.0～7.0
		B7	7.0～8.0

43.20"N)分别布设了两组柱状沉积物(剖面 A 和剖面 B)，采样区域如图 1 所示，采样层位见表 1. 利用洛阳铲分层采集样品，采样后立即将样品装入真空袋中密封处理，隔绝空气接触，以保持沉积物的原位地球化学特征. 随后，样品置于恒温样本保温箱中，于 4 ℃低温条件下运输至实验室，并迅速转移至 −80 ℃超低温冰箱中进行冷冻储存，以确保其物理化学性质的稳定性.

1.2　实验方法

两组柱状沉积物样品分别以每 1 m 间隔取样，共取得 13 组样品，分别对样品进行粒度分选、常量元素、矿物组成、Fe 赋存状态以及氧化还原活性测定.

粒度分选：沉积物中粒度分布通过激光粒度分布仪测定(丹东百特仪器 Bettersize2000)，平均粒度由不同粒度范围占比的加权平均值计算得出. 根据中国科学院南京土壤研究所等单位制定的土粒分级标准(中国科学院南京土壤研究所，1978；吴克宁和赵瑞，2019)，将沉积物样品分级为砂粒(50～250 μm)、粉粒(5～50 μm)和黏粒(0.1～5.0 μm).

常量元素：通过 X 射线荧光光谱仪(XRF，日本株式会社理学 ZSX Primus II)分析柱状沉积物的常量元素(Si、Al、Ca 等)的含量及其分布规律，分析沉积物的地球化学特征. 根据环境保护标准(HJ 780-2015)，沉积物中 Si、Al、Fe、K、Na、Ca、Mg 的含量以化合物形式表示.

有机质含量：通过 0.5 M 盐酸反复洗涤去除无机碳后，用总碳分析仪(德国耶拿 Multi NC 2100S)分析总有机碳(TOC)含量.

矿物组成：采用 X 射线衍射(XRD，马尔文帕纳科 X'Pert³)压片法分析沉积物中的主要矿物类型和含量. 考虑到沉积物中石英和方解石等主要矿物的较强衍射峰可能会掩盖了黏土矿物和铁氧化物等矿物的衍射峰，故本研究采用六偏磷酸钠对黏土矿物进行富集分离，并对比自然片(N 片)、乙二醇饱和片(E 片)和 550 ℃高温片(T 片)的定向 XRD 衍射图谱特征差异，分析沉积物中黏土矿物的种类与含量(Fang *et al.*, 2025). 测试所用 X 射线源为 Cu 靶向 $K_{\alpha1}$ 射线，电压 40 kV，电流 40 mA，扫描范围为 5°～80°，扫描步长 0.050 1°，扫描时间为 15 min.

铁赋存形态：为了分析含水层沉积物样品中铁(Fe)的赋存状态和含量，本研究通过化学分步提取的方法对沉积物进行四级连续提取，依次提取的形态为碳酸盐态 Fe(Fe_{carb})、易还原(无定形)铁氧化物态 Fe(Fe_{ox1})、可还原(晶型)铁氧化物态 Fe(Fe_{ox2})以及磁铁矿(Fe_{mag})(Zhang *et al.*, 2025). 提取后溶解的二价铁采用邻菲罗啉法进行测量，每个样品做 3 个平行试验，结果用平均值表示. 另取 0.1 g 样品进行总铁浓度检测，在反应器中加入 3 mL 氢氟酸、1 mL 盐酸和 1 mL 双氧水，180 ℃反应 8 h，将其完全消解后通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES，赛默飞 ThermoFisherICPOES7200)测量样品中全铁(TFe)的浓度. 将所提取的 Fe_{ox1} 与 Fe_{ox2} 相加可以得到氧化物态铁(Fe_{ox}). 将所提的全部形态铁相加即可得到总提取铁浓度($TFe_{分级}$)，TFe 浓度减去 $TFe_{分级}$ 浓度可以得到样品中硅酸盐态铁(Fe_{Si})的浓度，从而判断该样品中 Fe_{Si} 的含量.

供电子能力测试：通过电化学工作站（上海辰华CHI660E）采用安培电流－时间曲线法（Amperometric i-t Curve，i-t法）对沉积物贡献电子的能力（EDC）进行测定．玻璃碳坩埚（HTW，Germany）、铂丝电极及饱和Ag/AgCl电极（3 M KCl）分别作为工作电极、对电极和参比电极，并组成三电极体系．为了加速样品与工作电极之间的电子传递，选用2，2′-联氨-双（3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸）二胺盐（ABTS；standard reduction potential E_H^0＝＋0.70 V）作为介导物质．测量时所使用的背景液是由0.01 M MOPS（3-吗啉丙磺酸，3-（N-morpholino）propanesulfonic acid）缓冲到pH 7.3的0.1 M KCl溶液．具体步骤：首先将2 g沉积物样品加入10 mL 0.1 M KCl（0.01 M MOPS，pH＝7.3）制成均匀的沉积物悬浮液．而后，将5 mL背景液加入到工作电极中，随后加入0.1 mL介导物质储备液（10 mM）．在此基础上，向电化学电池施加恒定电位（＋0.61 V vs SHE），记录电流的变化．而后加入ABTS，当电流恢复到背景值时，加入0.5 mL沉积物悬浮液（包含约0.05 g沉积物），此时电流的变化即反映了沉积物中氧化还原活性物质贡献电子的能力．该操作全程在厌氧手套箱内进行，所有配置的溶液都需进行曝气后再放入厌氧手套箱平衡12 h（Sander *et al.*，2015；Zhang *et al.*，2025）．

沉积物化学还原硝基苯的批实验：实验前配置6.4 mM $NaHCO_3$溶液作为背景液，调节pH至7.2～7.3．降解体系由2.5 g沉积物与50 mL背景液混合构成，同时设置两个无沉积物的空白对照组．将构建好的体系置于周转式实验室摇床上摇晃过夜，保证混合均匀．然后在每个体系内加入一定量的硝基苯使最终浓度为50 μM．加入硝基苯后再于固定时间段进行取样，用滤膜过滤样液于小棕瓶内通过高效液相色谱法测定浓度．除取样时间外，其他时间降解体系均需置于周转式实验室摇床上摇晃．采用高效液相色谱法（HPLC，伊利特EClassical3200）分析样品中硝基苯和苯胺的浓度．色谱柱为C18柱，柱温30 ℃，流动相由70∶30（v/v）的甲醇和超纯水组成（Li *et al.*，2025）．

1.3 数据分析

沉积物中黏土矿物的定量计算：依据石油天然气行业标准（SY/T 5163-2018），由式（1）～（5）计算不同类型黏土矿物的含量：

$$K+C=\frac{I_{0.7nm}(N)/1.5}{I_{0.7nm}(N)/1.5+I_{1.0nm}(T)}\times 100\ , \quad (1)$$

$$K=\frac{h_{0.358nm}(EG)}{h_{0.358nm}(EG)+h_{0.353nm}(EG)}\times(K+C), \quad (2)$$

$$C=(K+C)-K \quad (3)$$

$$It=\frac{I_{1.0nm}(EG)\times\left[h_{0.7nm}(N)/h_{1.0nm}(EG)\right]}{I_{1.0nm}(T)}\times\left[100-(K+C)\right], \quad (4)$$

$$I/S=100-(It+K+C+S)\ , \quad (5)$$

式（1）～（5）中：$I_{0.7nm}(N)$、$I_{1.0nm}(H)$和$I_{1.0nm}(EG)$为自然片谱图中0.700 nm衍射峰、高温片谱图中1.000 nm衍射峰、及乙二醇饱和片谱图中1.000 nm衍射峰的强度；$h_{0.358nm}(EG)$、$h_{0.353nm}(EG)$、$h_{0.7nm}(N)$和$h_{0.7nm}(EG)$分别为乙二醇饱和片谱图中0.358 nm衍射峰、乙二醇饱和片谱图中0.353 nm衍射峰、自然片谱图中0.700 nm衍射峰及乙二醇饱和片谱图中0.700 nm衍射峰高度的高度；K指高岭石含量，C指绿泥石含量，It指伊利石含量，I/S指伊蒙混层含量，S指蒙脱石含量，用百分数表示．

沉积物供电子能力（EDC）通过公式（6）计算：

$$\mathrm{EDC}=\frac{1}{F}\cdot\frac{\int_{t_0}^{t_{end}} I_{ox}\mathrm{d}t}{m_A}\ , \quad (6)$$

式（6）中：EDC为供给电子容量（μmol e^-/g），F为法拉第常数（96 485 C/mol），I_{ox}为MEO测试时的电流（A），m_A为加入体系的样品质量（g），t_0、t_{end}分别为开始时间与结束时间（s）．

硝基苯去除率：通过最终时刻污染物浓度与初始时刻的污染物浓度的比值计算得到，如式（7）所示：

$$R=1-C_t/C_0\times 100\%\ , \quad (7)$$

式（7）中：R为硝基苯去除率（%），C_t和C_0分别为最终时刻和初始时刻的硝基苯浓度．

硝基苯化学还原速率：通过拟一级动力学模型描述硝基苯的还原过程，如式（8）所示：

$$\ln C=\ln C_0-kt, \quad (8)$$

式（8）中：C和C_0分别为t时刻和初始时刻的硝基苯浓度，k为拟一级反应速率常数（h^{-1}）．

所有相关分析均使用IBM SPSS Statistics 27软件进行，以确保统计分析的准确性．

2　结果与讨论

2.1　柱状沉积物的地球化学特征

根据13组柱状沉积物的元素全分析测试结果探究研究区沉积物的地球化学特征，如图2a、2c所示．沉积物中常量元素（以化合物形式表示）主要包括 Al_2O_3、SiO_2、Na_2O、MgO、K_2O、CaO、Fe_2O_3，其中以 SiO_2、Al_2O_3、CaO 和 Fe_2O_3 为主．与剖面A相比，剖面B中不同深度沉积物中 SiO_2 和CaO含量较大，丰度变化范围分别为51.68%～59.18%、4.35%～7.59%．如图2b、2d所示，常量地球化学元素按照大陆上地壳（UCC）的平均含量进行归一化处理．剖面A沉积物中 Fe_2O_3 含量高于UCC，Al_2O_3、SiO_2、Na_2O、MgO与 K_2O 含量与UCC相近，而CaO含量低于UCC．与剖面A相比，剖面B沉积物中常量地球化学元素的差异性较大：除了 Fe_2O_3，CaO与MgO含量也高于UCC，且 SiO_2 与 Na_2O 含量略低于UCC．因此，剖面A和B中CaO的富集与贫化表现出明显差异，剖面A中CaO表现为明显贫化，而剖面B中CaO则表现显著富集．

2.2　沉积物粒度的垂向分布特征

沉积物的粒径组成与含量通过影响场地的渗透性以及吸附解吸性质等对污染物的自然衰减能力产生影响（Takeuchi *et al.*, 2011；Beckingham, 2017）．如图3所示，将粒径以砂粒（50～250 μm）、粉粒（5～50 μm）和黏粒（0.1～5.0 μm）为分类范围进行划分，剖面A与B沉积物中均以粉粒居多．在垂向分布上，对于剖面A，黏粒与粉粒含量随着深度不断减少，而砂粒含量则随着深度的增加而增加．当水位埋深＜350 cm时，其平均粒径较小，约为15 μm；而当水位埋深≥350 cm时，其平均粒径随着水位埋深的增加而增加，变化范围为15～110 μm．对于剖面B，黏粒含量随深度增加而减少，而粉粒与砂粒含量变化不明显．同时，剖面B中不同深度沉积物的平均粒径变化也不明显，约为30 μm．此外，在垂向分布上，同一深度剖面A中沉积物的平均粒径明显大于剖面B，说明，剖面A中沉积物的粒径相对较大．

2.3　沉积物岩性与矿物学特征

剖面A和B沉积物中矿物的种类与含量如图4所示．对于主要矿物，剖面A砂粒、粉粒和黏粒中长石和云母的含量较高；相对于砂粒和粉粒，黏粒中长石和云母的含量下降．同时，在垂向分布上，剖面A中云母含量的差异性较小，而长石的差异性较大．与剖面A进行对比，剖面B砂粒和粉粒中主要矿物同为长石和云母，但两种矿物在垂向分布上差异均较大．另外，剖面B中的主要矿物还包括方解石，且在黏粒中含量较大，约占20%，这与剖面B中CaO含量显著富集相吻合．

此外，黏粒中还包括丰富的粒径小于2 μm的黏土矿物．黏土矿物种类丰富，是决定重金属和有机污染物环境化学行为的重要活性矿物之一（Dong *et al.*, 2023；Qian *et al.*, 2024）．故本研究进一步分析了黏粒中黏土矿物的种类并计算其含量，如图4c和4f所示．结果表明：两个剖面中黏土矿物的种类和含量差异较小，含量最高的黏土矿物为伊蒙混层矿物，其次为伊利石和绿泥石．此外，剖面A中伊蒙混层矿物和伊利石在垂向分布上差异较大．

与典型的黏土矿物（蒙脱石、伊利石和绿泥石等）相比，长石和云母属于原生矿物，其表现出的反应活性（如吸附、溶解、氧化、还原等）较差．伊利石和蒙脱石属于典型的2∶1型黏土矿物，伊蒙混层矿物是伊利石与蒙脱石相互转化过程中的过渡矿物，三者均具有丰富的表面羟基，会影响污染物的环境行为（Zhou *et al.*, 2019）．绿泥石属于典型富铁的层状硅酸盐矿物之一，有利于含水层中溶解性铁的形成（黄爽兵等，2012）．此外，含铁的黏土矿物还可以作为电子供体或电子受体，广泛参与自然环境中有机污染物的氧化或还原等环境地球化学过程（Yu *et al.*, 2024），是引起有机污染物发生非生物自然衰减的关键组分之一．如当溶解性二价铁与黏土矿物共存时，黏土矿物对有机污染物的还原能力显著增强（Entwistle *et al.*, 2019；Yu *et al.*, 2021）．在氧化还原波动频繁的条件下，黏土矿物中结构态Fe（Ⅱ）能够产生具有强氧化性的羟基自由基，促进有机污染物的氧化降解（Liao *et al.*, 2019）．由于黏粒中存在黏土矿物，故推断：相比于砂粒和粉粒，黏粒具有的氧化还原活性可能更强．

2.4　铁赋存状态垂向分布特征

图5a、5b和5c分别为剖面A柱状沉积物中砂粒、粉粒和黏粒中不同赋存状态的Fe在垂向上的分布特征．对于不同赋存状态的Fe，3种不同粒径沉积物组分中均以 Fe_{Si} 为主，而 Fe_{mag} 含量最低．考虑到不同深度沉积物中 Fe_{mag} 含量均小于0.5 mg/g，故在后文中不再讨论．对于 Fe_{carb}，砂粒、粉粒和黏粒中 Fe_{carb} 含量差异性不大，而对比不同粒径组分中 Fe_{ox}

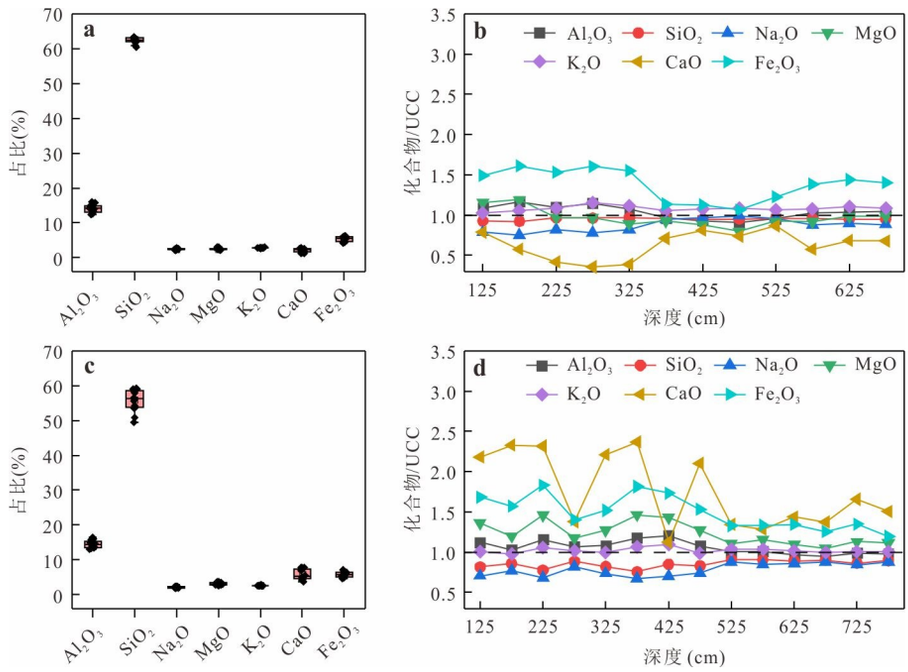

图 2　柱状沉积物常量地球化学元素含量(以化合物形式表示)统计图与 UCC 归一化折线

Fig.2　Statistical graphs and UCC normalized line graph of geochemical element contents in columnar sediments

a,b. 剖面 A;c,d. 剖面 B

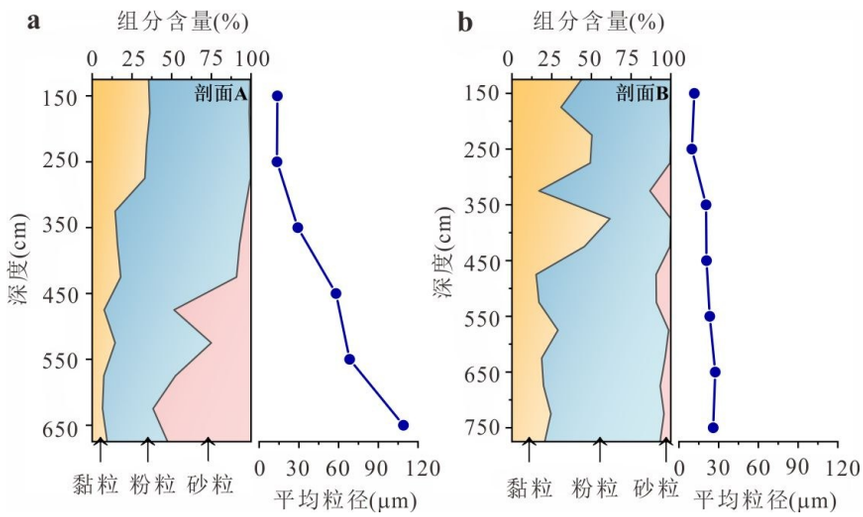

图 3　剖面 A(a)和剖面 B(b)柱状沉积物组分含量与平均粒径的垂向特征

Fig.3　Vertical characteristics of component content and average particle size of columnar sediments in profile A (a) and profile B (b)

和 Fe_{Si} 含量差异,发现均表现为黏粒>粉粒>砂粒,说明粒径对 Fe_{carb} 的赋存影响较小,而 Fe_{ox} 和 Fe_{Si} 则富集在粒径较小的粉粒和黏粒中.此外,对于总铁含量(TFe),不同粒径沉积物组分中 TFe 具有明显差异,表现为:$TFe_{黏粒}$> $TFe_{粉粒}$> $TFe_{砂粒}$,表明含铁矿物更易富集在粒径最小的黏粒中.

图 6a~6c 分别为剖面 B 柱状沉积物中砂粒、粉粒和黏粒中 Fe 的不同赋存状态在垂向上的分布特征.与剖面 A 类似,Fe_{Si} 是沉积物中 Fe 的主要赋存形态,Fe_{carb}、Fe_{ox} 和 Fe_{mag} 含量较低.同时,沉积物不同粒径组分中 Fe_{mag} 和 Fe_{carb} 含量均低于 1.0 mg/g,故在后文中不再讨论.进一步分析不同粒径组分中 Fe_{ox} 和 Fe_{Si} 含量差异,发现除了 B1 点以外,其他点位均表现为黏粒>粉粒>砂粒,故剖面 B 沉积物中 Fe_{ox} 和 Fe_{Si} 更易富集在粒径较小的粉粒和黏粒中.此外,剖面 B 中 TFe 同样表现为:$TFe_{黏粒}$> $TFe_{粉粒}$>

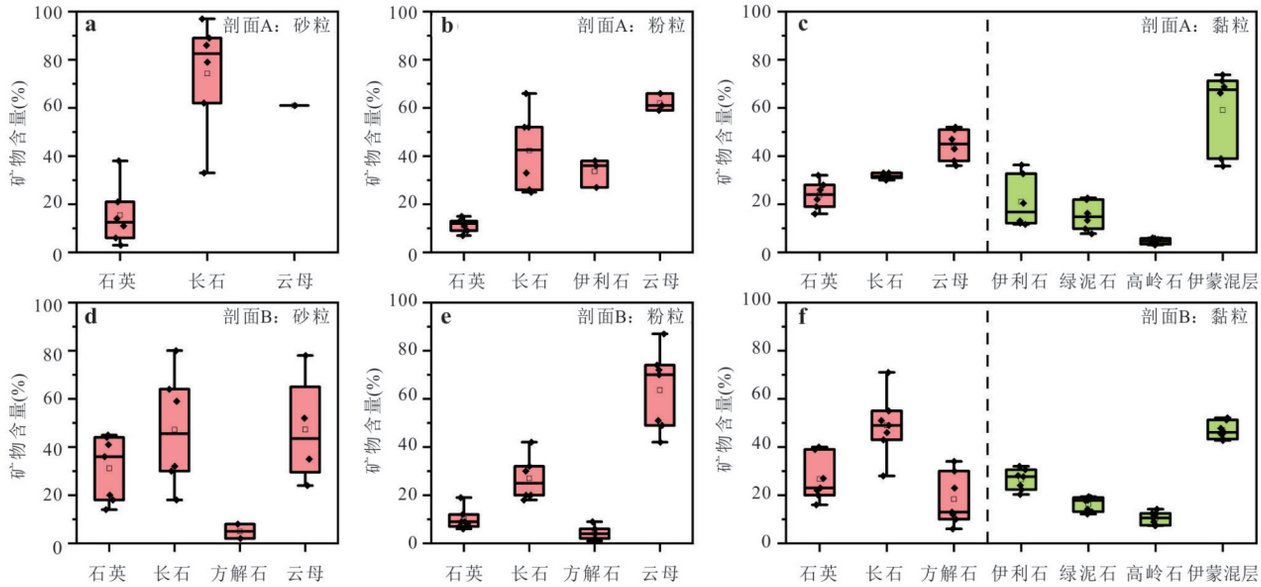

图 4　剖面 A 与剖面 B 中砂粒(a、d)和粉粒(b、e)中主要矿物箱体图以及剖面 A 与剖面 B 中黏粒(c、f)中主要矿物和黏土矿物箱体图

Fig.4　Box plots of the main minerals in the sand (a, d) and silt (b, e) in profile A and profile B, box plots of the main minerals and clay minerals in clay in profile A (c) and profile B (f)

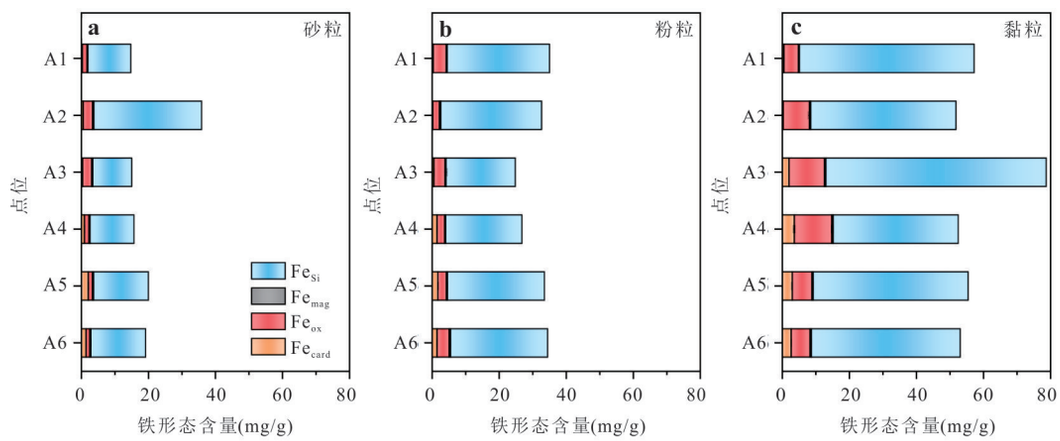

图 5　剖面 A 砂粒、粉粒和黏粒中铁赋存形态柱状图

Fig.5　Histograms of the forms of iron in profile A

$TFe_{砂粒}$，其变化趋势与剖面 A 相同.

综上所述，对于该研究区内采集的沉积物样品，Fe 的主要赋存状态为 Fe_{Si}. 并且不同粒径组分中赋存的 Fe 形态具有一定差异性：Fe_{ox} 和 Fe_{Si} 主要赋存在粒径较小的沉积物中(粉粒与黏粒)，而粒径对 Fe_{carb} 的赋存影响较小. 沉积物中的有机质也是影响其氧化还原活性的重要因素之一(Kurek *et al.*, 2023). 土壤或沉积物中丰富的矿物对有机质具有较强的吸附能力，故浅层沉积物中有机质含量较高，而深层沉积物中有机质的含量通常较低. 本研究采集的沉积物样品中有机质的含量如表 2 所示，结果表明：本研究采集的沉积物样品中有机质含量均很低，仅在 A1 点位检出了较高含量的有机质. A1 的水位埋深为 1～2 m，位于地下水位以上，有机质对沉积物还原性能贡献较少，因此本文中未考虑有机质对沉积物氧化还原活性的影响.

2.5　不同组分介质 EDC 含量

准确测定沉积物的氧化还原活性，对评估其驱动有机污染物发生非生物自然衰减的潜力至关重要(Cárdenas-Hernández *et al.*, 2025). 而第 2.4 节中的研究结果表明，不同粒径的沉积物中 Fe 的赋存状态存在差异，故本节进一步分析不同粒径柱状沉积

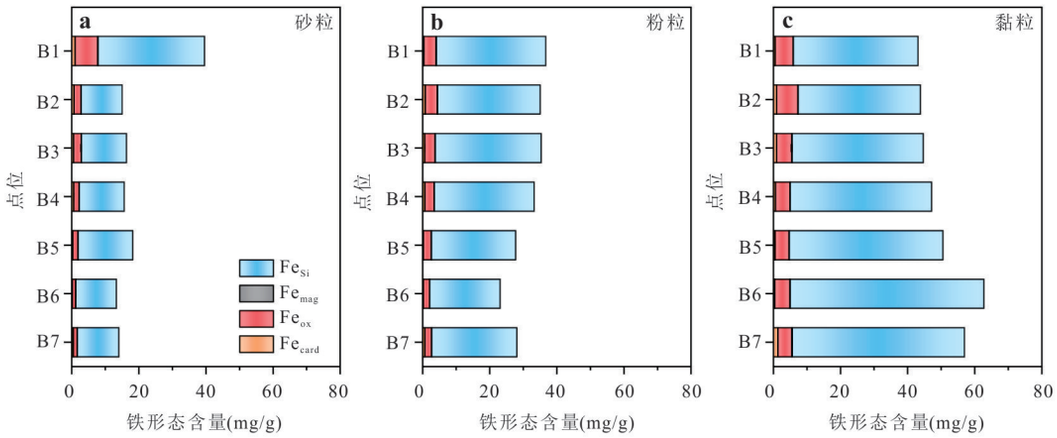

图6　剖面B砂粒、粉粒和黏粒中铁赋存形态柱状图

Fig.6　Histograms of the forms of iron in profile B

表 2　柱状沉积物中TOC含量

Table 2　TOC content in columnar sediments

编号	TOC含量占比(%)	编号	TOC含量占比(%)
A1	0.70	B1	0.008 3
A2	0.032	B2	0.006 5
A3	0.025	B3	0.005 2
A4	0.024	B4	0.003 1
A5	0.015	B5	0.002 2
A6	0.007 2	B6	0.002 7
		B7	0.003 1

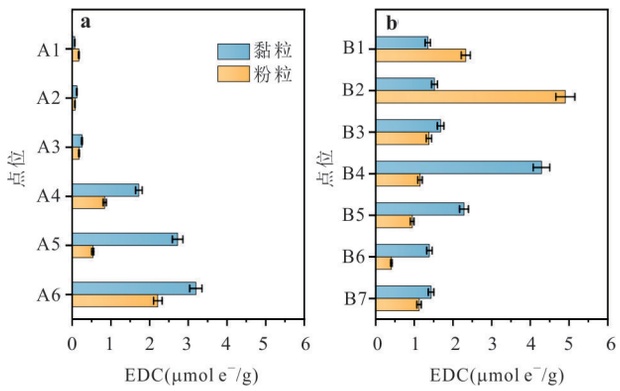

图7　黏粒、粉粒组分中EDC含量柱状图

Fig.7　Histograms of EDC contents in silt and clay

a.剖面A;b.剖面B

物的还原能力,即EDC(如图7所示).

结合砂粒、粉粒和黏粒在沉积物中的含量占比,发现剖面A中A1～A3以及整个剖面B中砂粒的含量占比很低,故在后续的讨论中不再分析剖面A和B中的砂粒组分.对于剖面A,随着水位埋深的增加,柱状沉积物的EDC逐渐增大,且当埋深>350 cm时,沉积物的EDC显著增大.对于A4～A6,黏粒的EDC明显高于粉粒.对于剖面B,在垂向分布上,粉粒和黏粒的EDC均表现出先增大后减少的趋势.对于B1～B2,粉粒EDC高于黏粒EDC;B3中两者差异性不大;对于B4～B7,黏粒EDC高于粉粒EDC.因此,沉积物中粒径较小的黏粒EDC较高,表现出较强的还原能力.同时,不同粒径组分中铁赋存状态的结果表明(图6):砂粒、粉粒和黏粒中Fe_{Si}的平均含量分别为16.45 mg/kg、27.51 mg/kg和46.05 mg/kg.故黏粒的EDC高于粉粒的原因可归结于黏粒中具有丰富的含铁黏土矿物,也进一步验证了前文2.3中的推断.

2.6　沉积物化学还原硝基苯的动力学过程

为探究沉积物中不同粒径组分对地下水中典型有机污染物的非生物还原能力,本文选取硝基苯作为典型目标污染物,开展不同粒径组分沉积物化学还原硝基苯的批实验研究.此外,化学还原批实验中沉积物的投加量为50 g/L,而部分样品中砂粒与黏粒组分含量偏低(图3),无法满足批实验的沉积物用量要求.因此本文选取了剖面A中的粉粒(A1～A6)和剖面B中的粉粒(B1～B7)、黏粒(B1～B7)作为沉积物的代表样品,探究了不同粒径沉积物化学还原硝基苯的动力学过程,结果如图8所示.

对于剖面A中的粉粒(A1～A6),A6表现出较强的还原硝基苯的能力,经过96 h后,硝基苯的去除率达到63.5%.然而,其他样品对硝基苯的还原能力较弱,经过96 h硝基苯的去除率均小于20%,且不同埋深的沉积物去除硝基苯能力的差异不大.进一步使用拟一级动力学方程拟合硝基苯化学还原的动力学速率,如图8b和表3所示,发现硝基苯的

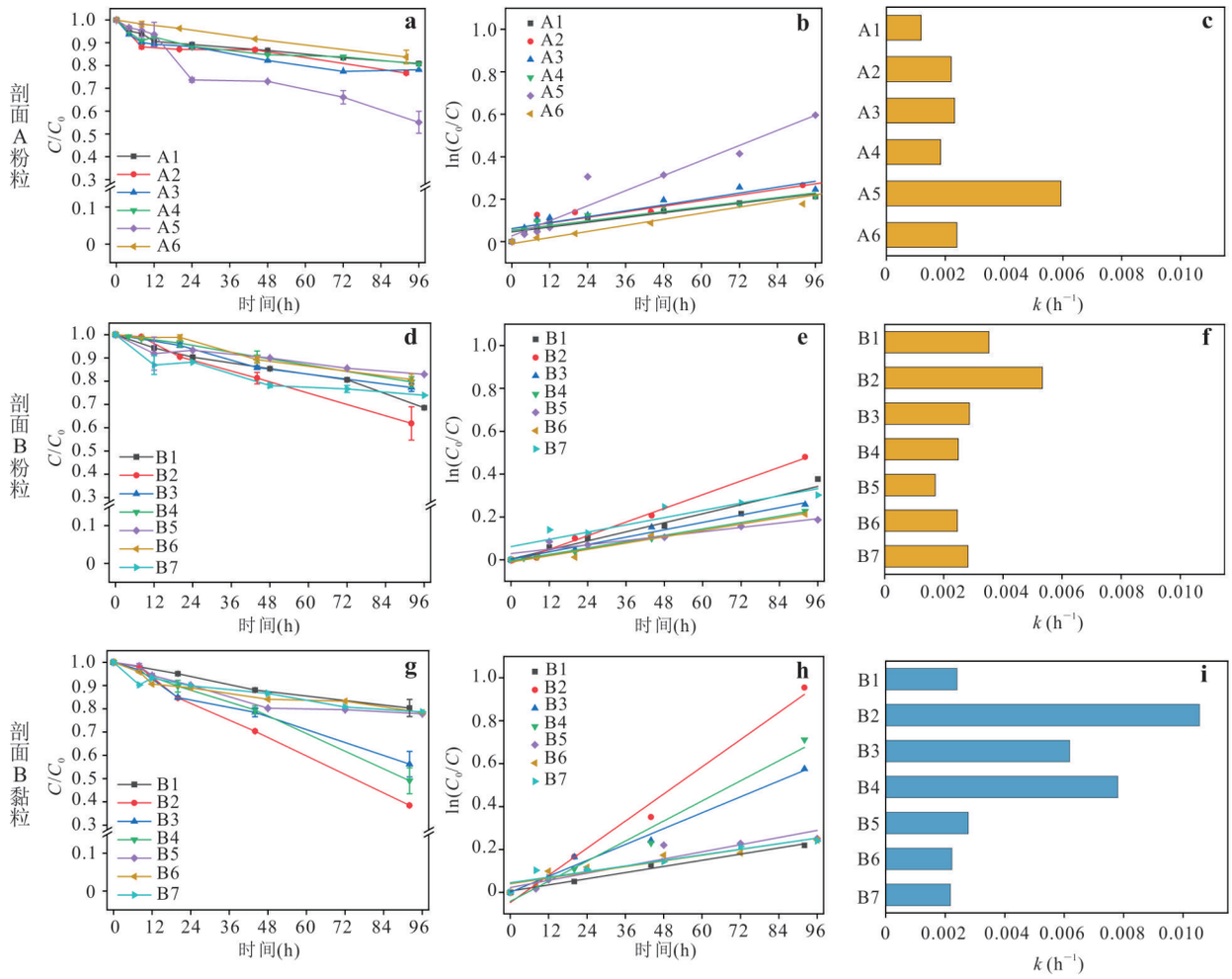

图 8　剖面 A(a～c)、剖面 B(d～f)中粉粒和剖面 B 中黏粒(g～i)的硝基苯还原动力学、拟一级动力学拟合结果及硝基苯还原速率

Fig.8　NB degradation kinetics, first-order kinetic fitting and nitrobenzene reduction rates of silt from Profile A (a－c), profile B (d－f) and clay from profile B (g－i)

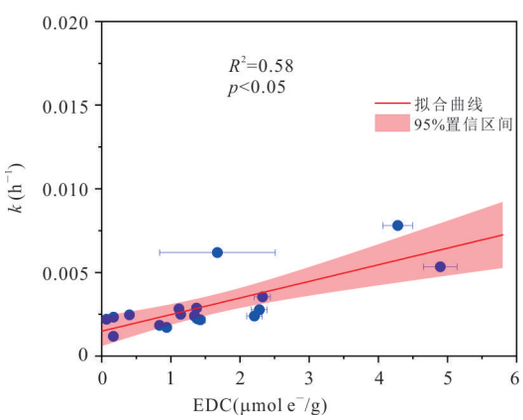

图 9　沉积物样品硝基苯还原率(k)与电子给体容量(EDC)的线性拟合关系

Fig.9　Linear fitting relationship between nitrobenzene reduction rates (k) and electron-donating capacity (EDC) of sediment samples

化学降解符合拟一级动力学方程.图 8d～8i 展示了剖面 B 中的粉粒和黏粒化学还原硝基苯的动力学过程与速率,结果表明剖面 B 中沉积物化学还原硝基苯的速率符合拟一级动力学方程(表 3).

此外,对比剖面 A 与 B 中不同粒径组分化学还原硝基苯的差异,发现与剖面 A 中的粉粒相比,整体上剖面 B 中的粉粒化学还原硝基苯的能力更强(图 8a 与 8d).进一步比较剖面 B 中粉粒与黏粒化学还原硝基苯的速率,发现黏粒对硝基苯的化学还原速率高于粉粒.结合不同粒径沉积物的 EDC,发现沉积物的 EDC 越高,其化学还原硝基苯的速率越高.同时,在垂向分布上,对比剖面 A 粉粒的 EDC 变化趋势,发现除了 A5 外,粉粒沉积物还原硝基苯的速率变化趋势与 EDC 比较接近.与剖面 A 类似,剖面 B 在垂向分布上,除了黏粒 B2 点,粉粒与黏粒沉

表 3　剖面 A、剖面 B 粉粒和剖面 B 中黏粒的硝基苯还原速率拟合统计

Table 3　Fitting statistics of the nitrobenzene reduction rates of silt from profile A, profile B and clay from profile B

分组	编号	速率常数 k(h^{-1})	R^2
剖面 A-粉粒	A1	0.001 2	0.89
	A2	0.002 2	0.91
	A3	0.002 3	0.86
	A4	0.001 8	0.85
	A5	0.005 9	0.93
	A6	0.002 4	0.98
剖面 B-粉粒	B1	0.003 5	0.96
	B2	0.005 3	0.99
	B3	0.002 9	0.98
	B4	0.002 5	0.99
	B5	0.001 7	0.90
	B6	0.002 5	0.97
	B7	0.002 8	0.86
剖面 B-黏粒	B1	0.002 4	0.99
	B2	0.010 6	0.99
	B3	0.006 2	0.99
	B4	0.007 8	0.97
	B5	0.002 8	0.89
	B6	0.002 2	0.90
	B7	0.002 2	0.88

积物还原硝基苯的速率变化趋势与其 EDC 垂向上变化趋势比较接近．故推断：沉积物的 EDC 可作为评估其化学还原硝基苯的指示参数．

为了验证这一结论，本文将硝基苯化学还原的速率(k)与沉积物的 EDC 进行了相关性分析．如图 9 所示(排除了 A 中粉粒 A5 和 B 中黏粒 B2)，沉积物的 EDC 可与 k 存在显著正相关性($p<0.05$)，且线性拟合效果良好($R^2=0.58$)．此外，本文也进一步探究不同粒径组分沉积物二价铁含量(Fe_{carb}、Fe_{Si})与硝基苯还原速率之间的相关性，如图 10 所示，四种参数之间均不存在良好的相关性．主要的原因为：EDC 所代表的是沉积物中电子供体的总量，针对铁元素而言即 Fe(Ⅱ)总量．Fe_{carb} 与 Fe_{Si} 共同贡献 EDC 或硝基苯还原速率，因此难以单独建立 Fe_{carb}/Fe_{Si} 与 EDC/硝基苯还原速率之间的相关关系．此外，Fe_{Si} 中还同时包括 Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)，还需要借助精细矿物表征(同步辐射、穆斯堡尔谱)分析 Fe_{Si} 中 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的比例．相对于精准二价铁含量的测试，EDC 的分析更方便，在表征沉积物还原能力方面更具优势．因此，EDC 不仅可以定量表征沉积物中电子供体的总量，即沉积物的还原能力，还可以作为评估沉积物化学还原硝基苯能力的参数，为预测沉积物中硝基苯发生非生物还原的潜力提供有效的参考意义．

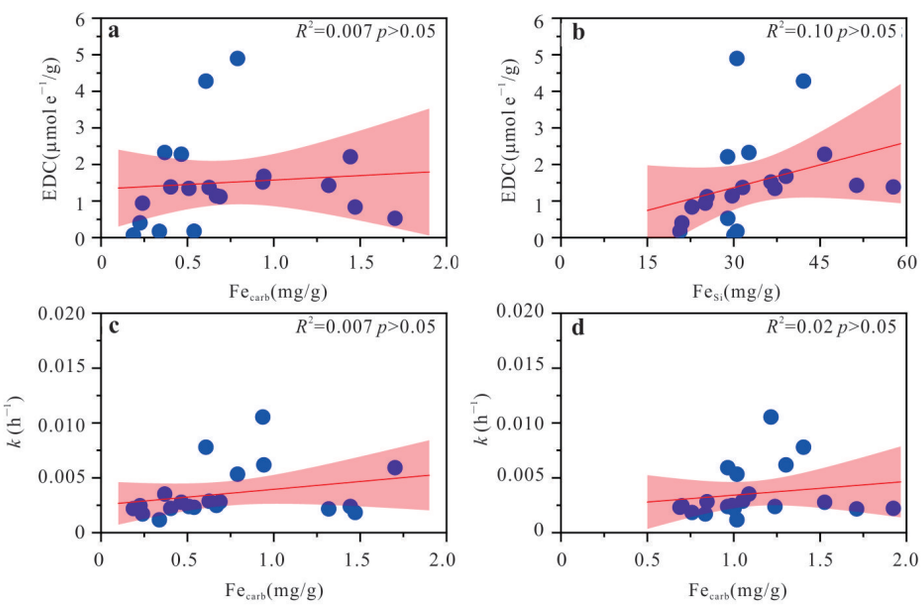

图 10　Fe_{carb}/Fe_{Si} 与 EDC 相关性分析(a、b)以及 Fe_{carb}/Fe_{Si} 与硝基苯还原速率(k)相关性分析(c、d)

Fig.10　Correlation analysis of Fe_{carb}/Fe_{Si} with EDC of sediment samples (a, b); correlation analysis of Fe_{carb}/Fe_{Si} with nitrobenzene reduction rates (k) of sediment samples (c, d)

3 结论

(1)不同粒径沉积物中主要矿物组成不同:长石和云母等原生矿物主要富集在砂粒和粉粒中,而具有较强反应活性的黏土矿物主要富集在黏粒中,以伊蒙混层矿物和伊利石为主.同时,Fe在沉积物中以硅酸盐结合态Fe_{Si}为主,且主要赋存于黏粒中.

(2)相比于粉粒,黏粒具有更高的EDC,表现出更强的还原能力,这归因于黏粒中Fe_{Si}含量占比最大,且富含伊利石、伊蒙混层矿物和绿泥石等含铁黏土矿物.

(3)沉积物具有非生物还原硝基苯的能力,且黏粒对硝基苯的非生物还原速率高于粉粒.EDC不仅能定量表征沉积物的还原能力,还可作为评估沉积物非生物还原硝基苯能力的参数,为预测沉积物中硝基苯发生非生物还原的潜力提供一定的理论依据.

References

Aeppli, M., Thompson, A., Dewey, C., et al., 2022. Redox Properties of Solid Phase Electron Acceptors Affect Anaerobic Microbial Respiration under Oxygen-Limited Conditions in Floodplain Soils. *Environmental Science & Technology*, 56(23): 17462−17470. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05797

Cárdenas-Hernández, P. A., Murillo-Gelvez, J., Rincón-Rodríguez, J. C., et al., 2025. Predicting Abiotic Reduction Rate Constants of Munition Compounds in Soils. *Environmental Science & Technology*, 59(6): 3229−3238. https://doi.org/10.1021/acs.est.4c12872

Chen, H. Y., Shen, R. J., Huang, H. B., et al., 2025. Adsorption Characteristics and Spatial Distribution Prediction of Antibiotics in Sediments of the Yangtze River Delta. *Rock and Mineral Analysis*, 44(5): 1051−1068 (in Chinese with English abstract).

Dong, H. L., Zeng, Q., Sheng, Y. Z., et al., 2023. Coupled Iron Cycling and Organic Matter Transformation across Redox Interfaces. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4(9): 659−673. https://doi. org/10.1038/s43017-023-00470-5

Entwistle, J., Latta, D. E., Scherer, M. M., et al., 2019. Abiotic Degradation of Chlorinated Solvents by Clay Minerals and Fe(II): Evidence for Reactive Mineral Intermediates. *Environmental Science & Technology*, 53(24): 14308−14318. https://doi. org/10.1021/acs. est. 9b04665

Fang, Q., Li, Y., Ding, H. R., et al., 2025. Formation and Transformation of Clay Minerals in Mars-Analog Rock Varnish. *American Mineralogist*, 110(9): 1343−1360. https://doi.org/10.2138/am-2024-9585

Gorski, C. A., Scherer, M. M., 2009. Influence of Magnetite Stoichiometry on Fe^{II} Uptake and Nitrobenzene Reduction. *Environmental Science & Technology*, 43(10): 3675−3680. https://doi.org/10.1021/es803613a

He, Y. T., Wilson, J. T., Su, C., et al., 2015. Review of Abiotic Degradation of Chlorinated Solvents by Reactive Iron Minerals in Aquifers. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 35(3): 57−75. https://doi. org/10.1111/gwmr.12111

Hoving, A. L., Sander, M., Bruggeman, C., et al., 2017. Redox Properties of Clay-Rich Sediments as Assessed by Mediated Electrochemical Analysis: Separating Pyrite, Siderite and Structural Fe in Clay Minerals. *Chemical Geology*, 457: 149−161. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.022

Huang, J. Z., Jones, A., Waite, T. D., et al., 2021. Fe(II) Redox Chemistry in the Environment. *Chemical Reviews*, 121(13): 8161−8233. https://doi. org/10.1021/acs.chemrev.0c01286

Huang, S. B., Even, E., Wang, Y. X., 2012. Mineralogical Characteristics of Sediments and Arsenic Mobilization in the Aquifer, Jianghan Plain. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 32(4): 7−11 (in Chinese with English abstract).

Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, 1978. Physical and Chemical Analysis of Soil. Shanghai Scientific and Technical Press, Shanghai (in Chinese).

Kocur, C. M. D., Fan, D. M., Tratnyek, P. G., et al., 2020. Predicting Abiotic Reduction Rates Using Cryogenically Collected Soil Cores and Mediated Reduction Potential Measurements. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(1): 20−26. https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00665

Kong, F. X., Liu, X. T., Li, A. C., et al., 2024. Depositional Control on the Fate of Reactive Iron in Shelf Sediments since the Last Deglaciation: A Case Study of the East China Sea. *Marine Geology*, 475: 107358. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2024.107358

Kurek, M. R., Garcia-Tigreros, F., Nichols, N. A., et al., 2023. High Voltage: The Molecular Properties of Redox-Active Dissolved Organic Matter in Northern High-Latitude Lakes. *Environmental Science & Technology*, 57(23): 8617−8627. https://doi. org/10.1021/acs.est.3c01782

Li, X. X., Yan, C., Zeng, Y. X., et al., 2024. Abiotic Transformation of Chlorinated Organics at the Active Surface of Iron-Bearing Minerals in Soils and Sediments. *Science China Technological Sciences*, 67(10): 2991—3008. https://doi.org/10.1007/s11431-024-2655-y

Li, X., Zhang, H. X., Yang, S. S., et al., 2025. Abiotic Attenuation of Nitrobenzene Controlled by Reduction Capacity Shifts during $Fe(II)_{aq}$-Catalyzed Ferrihydrite Transformation. *Environmental Science & Technology*, 59(25): 12958—12966. https://doi. org/10.1021/acs. est.5c01613

Liao, G. M., Ma, J., Gu, C. Y., et al., 2021. Research Progress on Abiotic Natural Attenuation of Halogenated Hydrocarbons at Contaminated Sites. *Research of Environmental Sciences*, 34(3): 742—754 (in Chinese with English abstract).

Liao, W. J., Yuan, S. H., Liu, X. X., et al., 2019. Anoxic Storage Regenerates Reactive Fe(II) in Reduced Nontronite with Short-Term Oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 257: 96—109. https://doi. org/10.1016/j.gca.2019.04.027

Liu, F., 2012. Brief Review on Achievements of Groundwater Contamination Monitoring and Remediation. *Rock and Mineral Analysis*, 31(4): 645—646 (in Chinese with English abstract).

Liu, Y., Yang, Y. M., You, D., et al., 2025. Research Progress on Effects of Iron-Containing Minerals on the Natural Attenuation of Organic Pollutants at Sites. *Research of Environmental Sciences*, 38(5): 1098—1108 (in Chinese with English abstract).

Liu, Z. K., Ni, F. J., Li, G. R., et al., 2026. Danxia Red Caused by Surface Iron Coating: Study on the Occurrence State of Iron in Typical Danxia Strata in Southern China. *Earth Science*, 51(2): 744—755 (in Chinese with English abstract).

Lu, Y. X., Chen, R., Zhao, W. J., et al., 2025. Accurate and Simple Determination of Sediment Redox Capacity by a Modified Chemical Probe Method: Implications to Contaminant Remediation. *Water Research*, 284: 124014. https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.124014

Lu, Y. X., Zhao, W. J., Zhang, P., et al., 2024. Influence of Dam on the Distribution of Solid Iron Species in Riparian Sediment Particles at Different Sizes. *Applied Geochemistry*, 165: 105949. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2024.105949

Na, S., Wei, Z. S., Pee, G. Y., et al., 2020. Effect of Sediment Particle Size on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bioaccessibility and Degradation by Ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 68: 105203. https://doi. org/10.1016/j.ultsonch.2020.105203

Qian, Y. T., Scheinost, A. C., Grangeon, S., et al., 2024. Influence of Structural Fe Content in Clay Minerals on Selenite Redox Reactions: Kinetics and Structural Transformations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 377: 19—33. https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.05.012

Rincón-Rodríguez, J. C., Cárdenas-Hernández, P. A., Murillo-Gelvez, J., et al., 2024. Comparative Evaluation of Mediated Electrochemical Reduction and Chemical Redox Titration for Quantifying the Electron Accepting Capacities of Soils and Redox-Active Soil Constituents. *Environmental Science & Technology*, 58(40): 17674—17684. https://doi. org/10.1021/acs. est. 4c06514

Sander, M., Hofstetter, T. B., Gorski, C. A., 2015. Electrochemical Analyses of Redox-Active Iron Minerals: A Review of Nonmediated and Mediated Approaches. *Environmental Science & Technology*, 49(10): 5862—5878. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00006

Steffens, M., Rogge, D. M., Mueller, C. W., et al., 2017. Identification of Distinct Functional Microstructural Domains Controlling C Storage in Soil. *Environmental Science & Technology*, 51(21): 12182—12189. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03715

Takeuchi, M., Kawabe, Y., Watanabe, E., et al., 2011. Comparative Study of Microbial Dechlorination of Chlorinated Ethenes in an Aquifer and a Clayey Aquitard. *Journal of Contaminant Hydrology*, 124(1—4): 14—24. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.01.003

Wei, H. Y., Wei, S. S., Chen, Q. Z., et al., 2025. Nano-Scale Insights into Clay Minerals Regulating the Fe(II)-Catalyzed Ferrihydrite Transformation under Anoxic Conditions. *Environmental Science & Technology*, 59(8): 3982—3991. https://doi. org/10.1021/acs. est.4c11232

Wu, K. N., Zhao, R., 2019. Soil Texture Classification and Its Application in China. *Acta Pedologica Sinica*, 56(1): 227—241 (in Chinese with English abstract).

Yu, C. L., Qian, A., Lu, Y. X., et al., 2024. Electron Transfer Processes Associated with Structural Fe in Clay Minerals. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 54(1): 13—38. https://doi. org/10.1080/10643389.2023.2221154

Yu, C. L., Zhang, Y. T., Lu, Y. X., et al., 2021. Mechanistic Insight into Humic Acid-Enhanced Hydroxyl Radical Production from Fe(II)-Bearing Clay Mineral Oxygenation. *Environmental Science & Technology*, 55(19):

13366－13375.https://doi.org/10.1021/acs.est.1c02461

Zhang, H. X., Li, X., Yang, S. S., et al., 2025. Disentangling the Fe Species-Dependent Electron Donating Capacity and Abiotic Reduction Capacity towards Nitrobenzene of the Sediment Cores. *Environment International*, 202: 109674. https://doi. org/10.1016/j. envint.2025.109674

Zhou, Y., LaChance, A. M., Smith, A. T., et al., 2019. Strategic Design of Clay-Based Multifunctional Materials: From Natural Minerals to Nanostructured Membranes. *Advanced Functional Materials*, 29(16): 1807611. https://doi.org/10.1002/adfm.201807611

Zhu, H., Ye, S. J., Wu, J. C., et al., 2021. Characteristics of Soil Lithology and Pollutants in Typical Contamination Sites in China. *Earth Science Frontiers*, 28(5): 26－34 (in Chinese with English abstract).

中文参考文献

陈海英，申汝佳，黄海波，等，2025. 长江三角洲沉积物中抗生素的吸附特征及空间分布预测. 岩矿测试，44(5): 1051－1068.

黄爽兵，Emilie Even，王焰新，2012. 高砷含水层沉积物矿物学特征及砷的活化. 矿物岩石，32(4): 7－11.

廖高明，马杰，谷春云，等，2021. 污染场地卤代烃非生物自然衰减研究进展. 环境科学研究，34(3): 742－754.

刘菲，2012. “地下水污染监测与修复”专栏成果简评. 岩矿测试，31(4): 645－646.

刘瑶，杨延梅，尤迪，等，2025. 含铁矿物对场地有机污染物自然衰减影响研究进展. 环境科学研究，38(5): 1098－1108.

刘振康，倪凤娟，黎广荣，等，2026. 表面铁膜主导的丹霞红：我国南方典型丹霞地层铁的赋存状态研究. 地球科学，51(2): 744－755.

吴克宁，赵瑞，2019. 土壤质地分类及其在我国应用探讨. 土壤学报，56(1): 227－241.

中国科学院南京土壤研究所，1978. 土壤理化分析. 上海：上海科学技术出版社.

朱辉，叶淑君，吴吉春，等，2021. 中国典型有机污染场地土层岩性和污染物特征分析. 地学前缘，28(5): 26－34.