

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

湖泊沉积物好氧甲烷氧化偶联铁还原过程与机制

李彪^{1,2}, 邢鹏^{1,2}, 吴庆龙^{1,2*}

1. 中国科学院 南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 江苏南京 210008;

2. 中国科学院 抚仙湖高原深水湖泊研究站, 云南澄江 652500

甲烷是仅次于二氧化碳的全球第二大温室气体, 其增温效应是二氧化碳的 28~34 倍, 对全球变暖有重要贡献。湖泊等内陆水体是全球主要的甲烷自然源之一, 占排放总量的 50% 左右, 而甲烷氧化过程对削减湖泊甲烷释放扮演着关键角色。厌氧甲烷氧化偶联铁还原被认为是湖泊和湿地系统中的一个重要的甲烷汇, 以往针对甲烷氧化偶联铁还原 (Fe-AMO) 过程的研究主要集中在富集培养物, 自然生境中的报道相对较少, 其功能微生物、作用机制和生态贡献尚不清楚。

我国南方地区土壤富含铁元素, 我们以典型红壤富铁湖泊抚仙湖为研究对象, 通过调查甲烷天然碳同位素 ($\delta^{13}\text{C-CH}_4$) 分布, 明确了表层 8 cm 沉积物是甲烷氧化的主要场所。原位、高分辨电子受体剖面 and PROFILE 模型进一步证明甲烷氧化与铁还原存在潜在偶联关系。通过 $^{13}\text{CH}_4$ 同位素示踪法定量不同途径的甲烷氧化速率, 结果表明 0~1 cm 沉积物主要发生好氧甲烷氧化过程, 氧化速率为 $3.36 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$; 1~8 cm 沉积物主要发生 Fe-AMO, 氧化速率为 $3.77\sim 13.43 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, 约占沉积物甲烷汇的 40.8%。其次, DNA 和 RNA 水平的扩增子测序显示 *Methylobacterium*、*Methylocystis* 和 *Methylomonas* 等

传统好氧甲烷氧化菌在厌氧沉积物中大量存在并具有转录活性, 而 ANME-2d、NC-10 等厌氧甲烷氧化微生物几乎不具备转录活性。利用富集近两年的好氧甲烷氧化微生物群落设置氧梯度, 结果表明甲烷氧化群落由高氧条件下以氧气作为电子受体, 厌氧条件下不发生甲烷氧化, 在低氧条件下甲烷氧化与铁还原发生偶联, 产生的 Fe^{2+} 浓度为 $31.39\pm 4.38 \mu\text{M}$, 显著高于高氧组 ($7.03\pm 1.38 \mu\text{M}$) 和厌氧组 ($10.77\pm 4.48 \mu\text{M}$)。DNA-SIP 连接宏基因组结果证明 *Methylobacterium* 是甲烷氧化的主要驱动者, 并含有丙酮酸发酵途径的部分基因。多种异养细菌含有与胞外电子传递相关的多血红素细胞色素 C 或纳米导线, 预示着好氧甲烷菌在低氧条件下可将甲烷转化为小分子有机物供异养细菌代谢完成铁还原, 二者组成微生物功能群落不同氧气条件下转化代谢策略, 丰富了现有甲烷氧化途径的理论认知。

本研究从宏观到微观对 Fe-AMO 过程展开了较为系统的研究, 相关研究结果有助于深入认识自然生境中铁氧化物介导的甲烷氧化过程, 更为全面的了解湖泊生态系统、特别是红壤分布区域湖泊的甲烷氧化途径和微生物驱动机制, 对全面认识微生物介导的甲烷氧化过程、准确估算全球甲烷收支具有重要科学意义。

基金项目: 湖泊甲烷氧化过程微生物群落多物种共存机制 (编号: 91751111)

第一作者简介: 李彪 (1994-), 助理研究员, 研究方向: 微生物生物地球化学. E-mail: libiao@niglas.ac.cn

*通信作者简介: 吴庆龙 (1967-), 研究员, 研究方向: 湖泊和湿地生态学. E-mail: qlwu@niglas.ac.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

湿地有机碳来源、周转及其控制机制

宋照亮, 夏少攀

天津大学 地球系统科学学院, 天津 300072

作为地球上生产力最高的生态系统,湿地仅占地球陆地面积的 5%~8%和海洋总表面积的<0.3%,其碳储量约占到陆地碳库的 30%以及海洋沉积物埋藏有机碳储量的 47%。随着全球气候变暖和人类活动的加剧,湿地受到不同程度的自然和人为因素的干扰,从而影响了湿地碳截获能力和碳源/汇功能,因此,湿地有机碳来源和周转及其控制机制成为了当前研究的热点。我们利用木质素及稳定碳氮同位素技术研究了不同环境下湿地有机碳的来源、周转及其与硅铁循环关系。其主要结论如下:

(1) 自然湿地转化为农田、林地和建筑用地后,有机碳含量/储量和碳氮比均显著降低,在表层(0~40 cm)和底层(40~100 cm),影响 SOC 和 $\delta^{13}\text{C}$ 分布特征的单个变量和组别变量均存在一定差异,说明了湿地转化为其他土地类型的有机碳分解过程和保存机制有所不同。

(2) 互花米草分别入侵 3 个本地种(芦苇、秋茄和白骨壤)植被群落后,互花米草来源有机碳输入贡献分别为 5.55%, 23.1%和 12.2%,SOC 储量的收支分别为+3.50, -13.8 和-3.90 t C ha⁻¹。

(3) 沿着河流-河口-近海海洋连续体,有机碳储量逐渐降低,陆源有机碳输入(35%~60%来源于 C3 维管植物为主)逐渐降低,海源输入逐渐增大。这主要与自源输入(植物凋落物碳输入降低)和异源输入(海洋藻类及浮游植物输入增加)有关。

(4) 在富硅湿地生态系统中,硅可以代替部分木质素酚的功能,促进植物生物量碳和植硅体碳的积累。土壤中植硅体等生物硅固定的碳占土壤总有机碳的 5-10%。硅也可以通过抑制铁结晶等途径增加土壤有机碳稳定性。

参考文献:

- Xia, S. P., Song, Z. L., Li, Q., et al. Distribution, sources, and decomposition of soil organic matter along a salinity gradient in estuarine wetlands characterized by C:N ratio, $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ and lignin biomarker. *Global Change Biology*, 2021, 27, 417-434.
- Xia, S. P., Wang, W. Q., Song, Z. L., et al. *Spartina alterniflora* invasion controls organic carbon stocks in coastal marsh and mangrove soils across tropics and subtropics. *Global Change Biology*, 2021, 27, 1627-1644.
- Xia, S. P., Song, Z. L., Wang, Y. D., et al. Soil organic matter turnover depending on land use change: Coupling C/N ratios, $\delta^{13}\text{C}$ and lignin biomarkers. *Land Degradation & Development*, 2021, 32, 1591-1605.
- Xia, S. P., Song, Z. L., Zwieten, L. V., et al. Silicon accumulation controls carbon cycle in wetlands through modifying nutrients stoichiometry and lignin synthesis of *Phragmites australis*. *Environmental and Experimental Botany*, 2020, 175, 104058.
- Yu, C. X., Xie, S. R., Song, Z. L., et al. Biogeochemical cycling of iron (hydr-)oxides and its impact on organic carbon turnover in coastal wetlands: a global synthesis and perspective. *Earth-Science Reviews*, 2021, 218, 103658.

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

土壤-水稻系统中铁同位素分馏特征及迁移转化机制

陈国俊¹, 刘同旭¹, 李勇珠¹, 黄方², 李晓敏³, 钟松雄¹, 李芳柏¹

1. 广东省科学院, 生态环境与土壤研究所, 广东广州 510650;

2. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 安徽合肥 230026;

3. 华南师范大学 环境学院, 广东广州 510631

土壤-水稻系统中铁的迁移转化过程在地表系统铁的生物地球化学循环中起着重要作用。铁同位素是揭示土壤-水稻系统中铁迁移转化机制的有效方法, 可以解析铁的赋存形态, 示踪多层次微界面过程。本工作研究了土壤-水界面、土壤-根体系和根-籽粒转运过程的铁同位素分馏特征及迁移转化过程。在土壤-水界面, 测试土壤、土壤化学提取态、孔隙水、铁膜铁同位素组成, 铁膜与孔隙水之间的铁同位素分馏 ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{plaque-water}}$) 为 $(1.40 \pm 0.08)\%$, 指示了稻田环境中亚铁氧化过程和铁膜的形成机制; 在土壤-根体系, 水稻植株与土壤之间的铁同位素分馏 ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{soil-plant}}$) 为 0.3% , 根表皮和根中柱具有相

似的铁同位素组成, $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{soil-plant}}$ 和 $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{cortex-stele}}$ 的结果均表明, 水稻吸收铁的机制是机理 II, 即以 Fe (III) 的螯合作用为主, 并非还原过程的控制; 铁在根-籽粒转运过程中, 各植株组织在拔节期和成熟期具有相似的铁同位素组成。根和茎之间的铁同位素分馏 ($\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{root-stem}}$) 为 $1.39 \pm 0.13\%$, 与理论计算 Fe (III) -citrate 和 Fe (III) -DMA 之间的分馏相似, 表明韧皮部中的铁以 Fe (III) -DMA 和 Fe (II) -NA 螯合物并存, 进而明确水稻组织中铁的赋存状态。将铁同位素方法应用于土壤-水稻系统, 可加深土壤-植物系统铁迁移转化过程的认识, 促进多学科交叉融合。

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

淡水浮游植物碳氮化学计量内稳态的调节策略

李婉珠, 杨美玲, 王宝利*

天津大学 地球系统科学学院, 天津 300072

浮游植物的 C:N 比在理解水生生态系统的化学计量学中非常重要。Redfield 首次发现海洋浮游植物的 C:N 比约为 6.6。然而, 以后的许多研究表明, 浮游植物 C:N 比有一个较大的范围 (海洋:6.5-9.9; 淡水:7.8-10.5), 并具有物种差异性。这对浮游植物的化学计量内稳态提出了巨大的挑战, 传统的化学计量内稳态认为随着外部营养条件的变化, 生物有保持元素组成相对稳定的能力。因此, 浮游植物化学计量内稳态与营养有效性相互关系的潜在机制有待进一步研究。为此, 野外以天津地区 7 个水库为研究对象, 调查了其浮游植物 C:N 化学计量比的变化特征; 室内实验以莱茵衣藻为模式菌株, 在不同碳氮条件下进行培养, 首先通过转录组测序技术和生理参数测定了

解细胞的代谢调控机制, 其次通过纳米二次离子质谱技术 (Nano SIMS) 和碳稳定同位素分析, 分别获得细胞内碳氮含量分配和碳利用策略。结果表明, CO₂ 限制对细胞 C:N 比无显著影响; 但氮限制则导致水库中浮游植物 C:N 比提高了 35%, 室内衣藻 C:N 比提高了 138%。CO₂ 限制时, 藻类通过碳浓缩机制保证了细胞碳的需求, 相关基因无显著差异表达, 胞内碳氮耦合代谢正常。但在氮限制时, 差异表达基因调控强度大幅增加, 增加的倍数与细胞 C:N 比的增幅相当; 细胞代谢过程被重组以形成细胞高碳氮比下的“亚健康”碳氮稳态。本研究表明, 浮游植物的化学计量内稳态受生境中对其生长有限制作用的元素的影响。

基金项目: 国家自然科学基金委—贵州喀斯特科学研究中心联合项目 (编号: U1612441); 国家重点研发计划项目 (批准号: 2016YFA0601001)

第一作者简介: 李婉珠 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 流域生物地球化学循环. E-mail: liwanzhu@tju.edu.cn

*通信作者简介: 王宝利 (1976-), 教授, 博士, 研究方向: 流域地球化学循环及其生态效应. E-mail: baoli.wang@tju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

玄武岩强烈风化形成的砖红壤剖面的汞同位素分馏

高鑫¹, 张元明¹, 黄方², 陈玖斌¹, 郑旺^{1*}

1. 天津大学地球系统科学学院-表层地球系统科学研究所, 天津 300072;

2. 中国科学院 壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球与空间科学学院, 安徽合肥 230026

风化作用是物质从大陆向水圈转移的关键过程, 在微量元素的循环过程中起着至关重要的作用。汞 (Hg) 是一种有毒重金属, 是众所周知的全球污染物。土壤是地球表面最大的汞库, 土壤风化过程中汞的行为显著影响汞从陆地环境向水生环境和生物体内的迁移。然而, Hg 在土壤风化过程中的迁移和命运却鲜有研究。Hg 稳定同位素分馏技术已广泛应用于汞循环的示踪。本文通过对广东湛江地区玄武岩强烈风化形成的砖红壤剖面中汞的浓度和同位素比值的测定, 以了解在风化过程中汞同位素的分馏过程。所有土壤样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为 -2.97‰ ~ -2.54‰ , $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为 -0.68‰ ~ -0.43‰ , $\Delta^{200}\text{Hg}$ 为 -0.01‰ ~ -0.06‰ , 与基岩的同位素信号差异显著 ($\delta^{202}\text{Hg} = -7.30\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg} = -0.05\text{‰}$, $\Delta^{200}\text{Hg} = +0.01\text{‰}$), 表明整个剖面汞主要来自大气沉降, 而基岩风化的直接贡献较少。汞的富集和同位素组成在整个剖面上都表现出明显的规律。首先, 从未风化的基岩到风化程度较低的深层土壤, 地质源 Hg 呈现大量风化淋失, 同时 $\delta^{202}\text{Hg}$ 显著正漂 ($\sim 0.8\text{‰}$)。这可能是因为部分风化迁移的铁氧化物和粘土矿物倾向于吸附较轻的汞同位素, 从

而导致土壤剩余汞偏正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ Hg 信号。此外, 0-300 cm 土层根据 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值可划分为两个规律层位 ($\delta^{202}\text{Hg}$ 富集层, 0-120 cm 和 130-300 cm), $\delta^{202}\text{Hg}$ 在两个层位都正漂。作为砖红壤剖面土壤的主要汞源, 凋落物沉积的土壤 $\delta^{202}\text{Hg}$ Hg 信号在剖面下迁移和转化过程中与土壤 pH 有很强的负相关性。pH 值影响土壤对汞的吸附程度和形态, 随着砖红壤 pH 值增加到 5.1/5.2, 土壤中吸附了更多的携带较轻汞同位素的 HgOH^+ , 导致土壤 $\delta^{202}\text{Hg}$ Hg 负偏。土壤 $\Delta^{199}\text{Hg}$ Hg 信号比剖面 Hg 源的凋落物和大气 Hg (0) 的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ Hg 信号更负, 并且沿剖面下 $\Delta^{199}\text{Hg}$ Hg 信号逐渐正偏。我们认为吸收大气 Hg (0) 的叶片凋落物在土壤表面发生了二次光还原反应, 与有机质中的硫醇络合形态的汞在光还原过程中会产生负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ Hg, 并在径流中部分流失, 剩余汞 (具有负 $\Delta^{199}\text{Hg}$) 向下淋溶与少量地质来源的汞 ($\Delta^{199}\text{Hg} = 0$) 混合, 导致 $\Delta^{199}\text{Hg}$ Hg 正漂。综上, 砖红壤 Hg 同位素组成主要受大气沉降和光还原作用的控制, 同时风化作用也会导致 Hg 同位素的显著分馏。因此, 本研究对利用同位素示踪红壤中汞迁移过程和风化淋失过程具有重要意义。)

基金项目: 国家重点研发计划项目 (编号: 2019YFC1804400; 2020YFC1806700); 国家自然科学基金项目 (编号: 41973009; 41830647; 41961144028, 41625012)

第一作者简介: 高鑫 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: xgao@tju.edu.cn

*通信作者简介: 郑旺 (1981-), 教授, 获第 18 届侯德封奖, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: zhengw3@tju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

氧化还原波动和化学风化主导下的网纹红土形成机制

赵璐璐¹, 方谦^{1,2}, 洪汉烈¹, 鲁安怀²

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074;

2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871

我国南方广泛分布的第四纪红壤(QRS)是暖湿气候条件下强烈化学风化作用的产物。与中国北方的黄土-古土壤序列不同, 第四纪红土剖面没有明显的多重旋回特征, 通常由一个单独的沉积-成土旋回构成, 即上部的均质土壤层(Homogeneous horizon-HH, 又称为“下蜀黄土”)以及下部的网纹红土层(Redoximorphic horizon-RH)。RH是我国第四纪红壤特色鲜明的组成部分, 而对其形成的环境因素以及形成机理的研究尚不充分。

我们选取了位于安徽宣城与湖北松滋的两个第四纪红壤剖面, 两剖面都具有典型的HH/RH分层特征。剖面出现的网纹结构有聚铁网纹体(Plinthites), 白色网纹(Veins), 以及微裂隙中充填的黑色胶膜(Linings)。通过对比HH与RH的粘土矿物学、铁矿物学、铁铝物相的价态特征、光谱特征、化学风化特征以及氧化还原特征, 探究网纹结构形成的环境特征; 通过分别对plinthites, veins以及linings的矿物学及化学特征研究, 尝试分析不同网纹结构在土壤微环境(micro site)的形成机制。

结果显示, HH与RH在多种地球化学与矿物学特征方面都显著不同。相比于HH, RH的化学蚀变指数(CIA)更高, 含有更多的次生粘土矿物(如蛭石和高岭石)和赤铁矿, 说明RH在成土期经历了更强烈的化学蚀变。虽然HH与RH中铁和铝的总含量

并无明显差别, 但松滋剖面化学萃取铁铝实验的结果显示HH中含有更多亚晶态铁铝矿物, 如水铁矿, 微晶三水铝矿等; 而RH含有更多结晶完好的铁矿物, 如赤铁矿和三水铝矿等。另外, veins中的铁大量流失, Ce的负异常(0.89)指示了较为还原的环境。Plinthites中铁大量富集, 赤铁矿与针铁矿含量, Ce的正异常(2.35)指示了较强的氧化环境。根据可见-近红外光谱特征, linings富集高价态的锰矿物(如黑锰矿和水钠锰矿), 富集稀土与重金属离子(Co, Pb, Ba等), 并具有极高的Ce正异常, 指示了比plinthites内更加强烈的氧化环境。

根据以上综合的地化以及矿物学数据, 我们推断RH形成于相对温暖并周期性饱水的氧化还原波动条件下, 而上覆的HH形成于更为干冷的气候条件下。中国南方季节性干湿交替的气候使土壤中产生裂隙, 而RH中的veins通常沿着土壤中的裂隙分布。在雨量丰沛时期, 裂隙快速饱水并在此形成还原的微环境, 高价态的Fe和Mn转变为低价态的形式淋滤出去, 形成白色的veins; 而当环境变干旱时, 土壤中的微裂隙最先接触O₂并形成强氧化的微环境, 大量锰矿物在此沉淀形成linings; 而Fe则大量沉淀于裂隙中间的氧化微环境中。此研究对亚热带环境下土壤的发生过程, 以及矿物演化和铁锰循环都具有重要意义。

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

滨海湿地浮游细菌和古菌地理分布格局及其影响因素

刘娜, 杨美玲, 王宝利*

天津大学地球系统科学学院, 天津 300072

浮游细菌和古菌在维持滨海湿地生态功能中起关键作用, 它们的生物地理模式及其潜在控制机制目前还不十分清楚。为此, 调查了中国沿海 21 个湿地的浮游细菌、古菌和相关环境参数, 来了解滨海湿地浮游细菌和古菌的地理分布格局及其影响因素。结果表明, 浮游细菌与古菌具有不同的生物地理模式, 且两种模式与湿地类型无关。确定性过程主导了浮游细菌的群落组装,

而随机性过程控制了浮游古菌的群落组装, 这可能是因为浮游古菌比浮游细菌具有更大的生态位宽度。盐度是影响滨海湿地浮游细菌和古菌群落构建的主要决定因素, 而浮游细菌和古菌共生关系比盐度对群落结构的形成更重要。此外, 纳米古菌在浮游古菌中占优势, 表明它们在沿海湿地中普遍存在。本研究加深了对沿海湿地浮游微生物生物地理学的理解。

基金项目: 国家自然科学基金委—贵州喀斯特科学研究中心联合项目 (U1612441); 国家重点研发计划项目 (2016YFA0601001)

第一作者简介: 刘娜 (1994-), 硕士研究生, 研究方向: 流域生物地球化学循环, E-mail: liu_na1015@tju.edu.cn

*通信作者简介: 王宝利 (1976-), 教授, 博士, 研究方向: 流域地球化学循环及其生态效应. E-mail: baoli.wang@tju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

Effects of riboflavin and desferrioxamine B on Fe(II) oxidation by O₂

Peng Zhang¹, Philippe Van Cappellen², Kunfu Pi³, Songhu Yuan^{1, *}

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, 68 Jincheng Street, East Lake High-Tech Development Zone, Wuhan, Hubei, 430078, P. R. China;

2. Ecohydrology Research Group, Water Institute and Department of Earth and Environmental Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, N2L 3G1, Canada;

3. Hubei Key Laboratory of Yangze Catchment Environmental Aquatic Science, School of Environmental Studies, China University of Geosciences, 68 Jincheng Street, East Lake High-Tech Development Zone, Wuhan, Hubei, 430078, P. R. China

Iron (Fe) is the fourth most abundant element in the earth's crust. Redox cycle of ferrous iron (Fe(II))/ferric iron (Fe(III)) affects the biogeochemical cycle of redox-sensitive elements including carbon, nitrogen, oxygen and sulfur and the natural attenuation of pollutants. Under Fe deficient conditions, various plants, fungi and bacteria develop the strategies to secrete flavins and siderophores to uptake Fe. Flavins can act as electron shuttle to mediate electron transfer from microbes and plant roots to Fe(III) minerals resulting in their reductive dissolution under anoxic conditions. Siderophores have high affinity for Fe(III) and therefore solubilize Fe from Fe(III) minerals. Although the mechanisms of flavins and siderophores mediated Fe(III) reduction and dissolution under anoxic conditions have been widely studied, the influence of these compounds on Fe(II) oxidation under oxic conditions has received much less attention.

In this study, we investigated the kinetics of aqueous Fe(II) (17.8 μM) oxidation by O₂ at pH 5~7 in the presence of riboflavin (oxidized (RBF) and reduced

(RBFH₂)) and desferrioxamine B (DFOB) as, representative flavins and siderophores, respectively. Results showed that the addition of RBF/RBFH₂ or DFOB markedly accelerates the oxidation of aqueous Fe(II) by O₂. For instance, at pH 6, the rate of Fe(II) oxidation was enhanced 20~70 times when 10 μM RBFH₂ was added. The mechanisms responsible for the accelerated Fe(II) oxidation are related to the redox reactivity and complexation ability of RBFH₂, RBF and DFOB. While RBFH₂ does not readily complex Fe(II)/Fe(III), it can activate O₂ and generate reactive oxygen species, which then rapidly oxidize Fe(II). In contrast, both RBF and DFOB do not reduce O₂ but react with Fe(II) to form RBF/DFOB-complexed Fe(II), which in turn accelerates Fe(II) oxidation. Furthermore, the lower standard reduction potential of Fe(II)-DFOB complex, compared to Fe(II)-RBF complex, correlates with a higher oxidation rate constant for Fe(II)-DFOB complex. Our study reveals an overlooked catalytic role of flavins and siderophores that may contribute to Fe(II)/Fe(III) cycling at oxic-anoxic interfaces.

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

氮氧同位素示踪南昌市大气降水中硝酸盐来源及形成机制

艾文强^{1,2}, 肖红伟^{1,2*}

1. 东华理工大学江西省大气污染成因与控制重点实验室, 南昌 330013;

2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 南昌 330013

硝酸盐(NO_3^-)主要由 $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ 转化形成, 是酸雨和细颗粒物的主要组成之一, 也是造成当前大气污染现象的重要因素, 对人类健康和气候系统具有重要影响。2013 年《大气污染防治计划》实施以来, 我国大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)浓度下降了 30%~50%, 但大气中 NO_2 浓度下降并不明显, 仍在高位波动, 硝酸盐在细颗粒物和大气降水中的占比逐步升高。因此准确评估大气中硝酸盐来源, 实现对 NO_x 的精准控制, 对缓解我国大气硝酸盐污染有重要意义。

为确定南昌市降水中硝酸盐来源及贡献, 本研究于 2016 年 4 月 22 日至 2017 年 4 月 25 日对南昌地区雨水进行采集, 分析了其化学组成及 NO_3^- 同位素组成, 并利用贝叶斯混合模型对 NO_3^- 四种潜在来源贡献进行计算。结果显示 NO_3^- 浓度范围为 (1.8~147.7) $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值为 29.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化范围为 -6.6 ~ +14.5‰, 平均值为 -1.1 ‰; $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 变化范围为 +28.6 ~ +96.3 ‰, 平均值为 +73.4 ‰, 均呈现明显季节性变化。 NO_3^- 浓度季节性

变化可能是受到降雨量等因素的影响, 而 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化受不同季节来源不同影响, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 变化主要受到不同季节大气中 NO_x 不同氧化过程的影响。同位素及贝叶斯混合模型源解析结果表明, 南昌市降水中 NO_3^- 主要来源于生物质燃烧、机动车尾气排放和煤燃烧; 机动车尾气排放和生物质燃烧释放最主要来源, 这可能与近年来机动车快速增加和秋冬季野外生物质大量燃烧有关。煤燃烧虽然也是重要来源, 但相对生物质燃烧和机动车尾气排放较小, 这可能与近年我国减排措施有关。

NO_x 不同的大气化学过程是造成 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 呈季节性变化的主要原因, 在本次观测中, 冷季(Cool season, 10-次年 3 月)降水中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ (平均值: +81.4 ‰) 偏高, 而暖季(Warm season, 4-9 月)降水中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ (平均值: +65.08 ‰) 偏低, 因此, 在冬季 NO_2 可能主要经 O_3 氧化, 通过 N_2O_5 途径生成 HNO_3 , 而在秋季 NO_x 主要通过 OH 途径形成 HNO_3 。

基金项目: 国家自然科学基金 (No.42063001, No.41663003)

艾文强 (1994-), 硕士研究生, 研究方向: 大气环境化学。E-mail: Aiwq125@foxmail.com

*通信作者, 肖红伟, 副研究员, E-mail: xiaohw@ecut.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

中国南方乡村碳质气溶胶污染特征及来源解析 ——以江西于都为例

黄莉磊^{1,2}, 肖红伟^{1,2,*}

1. 东华理工大学, 江西省大气污染成因与控制重点实验室, 南昌 330013;

2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 南昌 330013

近几年中国经济发展迅速, 环境问题持续增加, 大气环境污染问题尤为突出。其中碳质气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分。通常分为有机碳(OC)和元素碳(EC/BC)。目前, 国内针对碳质气溶胶研究主要集中在城市地区, 背景及乡村地区研究较少, 本研究主要针对乡村地区碳质气溶胶污染特征及来源解析。

为了更好的了解南方乡村碳质气溶胶来源组成, 本研究于 2017 年 9 月-2018 年 8 月在中国南方江西于都某偏远乡村采集 PM_{2.5} 样品, 分析 PM_{2.5} 中水溶性离子组成、碳质成分(OC 和 EC)及总碳和元素碳稳定同位素($\delta^{13}C_{TC}$ 和 $\delta^{13}C_{EC}$), 结果表明, 采样期间 OC、EC 和 TC 的年平均浓度分别为 $(8.5 \pm 5.1) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $(0.5 \pm 0.5) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(7.2 \pm 4.5) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 全年中夏季浓度最低, 说明夏季受污染较小; $\delta^{13}C_{TC}$ 和

$\delta^{13}C_{EC}$ 的年平均浓度分别为 $(-27.1 \pm 1.7)\text{‰}$ 和 $(-26.2 \pm 1.4)\text{‰}$, 两者整体都呈现秋冬季较春夏季偏正, 可能存在不同来源影响。同时结合碳质组成(OC 和 EC)浓度与水溶性离子相关性分析和后向轨迹可知, 采样期内 OC 和 EC 与 nss-K^+ 存在较好相关性, 其中秋冬季气团主要来自赣北地区及周边省份陆地传输, 春季气团主要来自赣北地区及周边省份(主要是广东省)陆地传输, 夏季气团轨迹主要来自海洋长距离传输经过交通发达的广东福建两省, 可能主要受到机动车尾气和生物质燃烧等来源的影响。最后结合贝叶斯模型解析结果表明, TC 主要来源于机动车尾气, 生物质燃烧和煤炭燃烧, 其贡献分别为 46.5%、50.2% 和 3.3%。EC 主要来源于机动车尾气, 生物质燃烧和煤炭燃烧, 其贡献分别为 60.3%、28.3% 和 11.4%。

基金项目: 国家自然科学基金(No. 42063001, 41663003)

第一作者简介: 黄莉磊(1997-), 硕士研究生, 研究方向: 大气同位素地球化学。E-mail: 919260475@qq.com

*通信作者简介: 肖红伟, 副研究员, xiaohw@ecit.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

模拟地表水钠锰矿精细结构表征及半导体性质研究

庄子仪, 李艳*, 叶欢, 黎晏彰, 鲁安怀, 丁竑瑞, 王长秋

北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京 100871

地表环境中广泛分布具较好日光响应性能的“矿物膜”, 主要组分为微纳米锰铁氧化物矿物, 其中锰氧化物主要矿物相为水钠锰矿。纳米水钠锰矿具有丰富的表面活性位点、独特的几何结构、可调的电子结构和良好的光催化活性, 其在 c 轴方向的有限层堆垛使得其光生载流子迁移距离更短, 降低了光生载流子的复合并有利于光催化反应。目前对于“矿物膜”中纳米矿物水钠锰矿精细结构及其在不同地表环境中变化特征尚缺乏深入认识, 尤其对于 Mn 含量较低、厚度较薄的喀斯特“矿物膜”。

本研究模拟不同地表环境下锰矿物膜结构特征, 合成了薄片状纳米水钠锰矿。AFM 测试结果显示合

成样品最薄处厚度仅 2 nm。XRD 结果显示随着厚度增加, 样品 (001) 衍射峰衍射强度逐渐增强, $d(001)$ 的值变大。说明水钠锰矿颗粒随着层厚和结晶度降低, 层间距变大; X 射线吸收谱及结构拟合对地表不同纳米水钠锰矿精细结构 (平均 Mn 氧化度、Mn 局域配位结构等) 开展系统对比研究, 最薄处平均氧化度接近 4 nm, 随着厚度增加平均锰氧化度呈现降低趋势, 这说明锰空位或 Mn (III/II) 含量可能增加; DFT 理论计算结果显示随着层厚降低, 水钠锰矿将发生从间接到直接带隙的转变。此研究结果能帮助进一步揭示和理解地表纳米水钠锰矿的光催化反应活性的影响机理。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41872042); 国家自然科学基金重大研究计划培育项目 (91951114); 国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目 (91851208); 国家自然科学基金优秀青年基金项目 (41522201)

第一作者简介: 庄子仪 (1997-), 博士研究生, 研究方向: 模拟地表水钠锰矿精细结构表征研究. E-mail: ziyi-zhuang@pku.edu.cn

*通信作者简介: 李艳 (1982-), 副教授, 研究方向: 环境矿物学研究. E-mail: liyan-pku@pku.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

陆地植被生产力磷限制的全球格局

侯恩庆^{1*}, 温达志¹, Chengrong Chen², Yiqi Luo³

1. 中国科学院退化生态系统植被恢复与管理重点实验室, Guangzhou 510650;

2. Griffith University, Brisbane, Australia;

3. Northern Arizona University, Flagstaff, USA

氮和磷等养分对陆地植被生产力的限制作用是生态学研究的一个重要内容。早期生物地球化学研究和近年来兴起的生态计量化学研究认为,氮是温带地区植被生产力的主要限制性营养元素,磷是低地热带地区植被生产力的主要限制性营养元素。然而,很多养分添加实验并不支持这一说法。鉴于陆地植被生产力在陆地碳循环过程中的重要性,我们需要加强对陆地植被生产力营养限制特征的研究。

通过系统收集全球范围内的磷添加实验并开展荟萃分析发现,磷限制现象(即统计显著的磷添加效应)广泛分布于热带、温带和寒带地区的自然(半自然)陆地生态系统以及农业生态系统中。同时发现,森林和草地等自然植被生产力的磷限制程度(即磷添加效应大小)在纬度梯度上无显著差异,与以往生态化学计量学的研究结果(即植物组织氮

磷比随纬度增加而降低)不一致。导致这一差异的原因可能是不同磷添加实验所采用的实验方法(如磷添加量和实验周期等)不同,从而掩盖了海拔梯度上磷限制特征的变化。为验证这一假说,我们采用统计方法将磷添加效应按照实验方法进行标准化,发现标准化后的磷添加效应地区内差异很大,但是整体上随纬度升高而降低,与生态化学计量学的研究结果基本一致。与此同时,所有样地的磷添加效应在标准化后均为正值,虽然很多样地的磷添加效应在统计上可能并不显著。最后,研究发现纬度梯度上的磷限制特征是由植物共有的大分子结构和纬度梯度上的气候和土壤差异等内外因共同决定的。这些研究结果表明,磷对植被生产力的限制作用在全球广泛存在,整体上随纬度升高而降低,同时存在很大的地区内差异。

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

中元古代海洋的氧化还原变化：基于汞同位素的证据

石淼, 郑旺*

天津大学地球系统科学学院, 天津 300072

古海洋的氧化还原状态对元素的生物地球化学循环和生命的产生、演化有着巨大的影响, 是地球科学研究的重点内容。迄今为止, 早期生命起源演化、海洋氧化还原程度、大氧化事件、新元古代氧化事件等已经得到大量研究, 但是仍有很多问题没有解决 (赵长秋, 2018)。中元古代 (16~10 亿年前) 处于两次成氧事件期间, 长期以来一直被认为是一个生物和环境演化的停滞期。主流观点认为中元古代海洋表层含氧量小于现在大气氧含量的 0.001%, 不足以让后生动物生存。但近期多项研究认为当时海洋的氧气含量可能远远高于早期的估计, 足以满足多细胞真核生物对氧气的需求。例如 (Zhang et al. 2016) 在中元古代华北地区下马岭组 (14 亿年前) 黑色页岩中发现了透光带硫化 (Photoc zone euxinia, PZE) 的生物标志物证据, 认为该时期海洋出现了类似于现代海洋的氧最小化带以及深海氧化。(Gilleaudeau et al. 2019) 基于碳酸盐岩铀同位素证

据也指出中元古代深部海洋的硫化水体面积小于 7%, 其余为氧化或厌氧富铁水体。因此中元古代海洋的氧化还原状态仍具有较大争议。

汞同位素是自然界中唯一表现出多种显著非质量分馏 (MIF) 的独特金属同位素体系, 近年来在重建古环境和生命演化方面发展迅速。更重要的是, 已有的研究表明, 汞同位素 MIF 能够指示海洋透光带硫化 (PZE) (Zheng et al., 2018)。PZE 是指有毒的 H_2S 在海洋透光带富集的现象, 因此被广泛认为是导致生物灭绝和抑制中元古代生物演化的重要因素。本研究测定了华北盆地和澳大利亚中元古代多个黑色页岩剖面的汞元素含量及其同位素组成, 目的是进一步制约该时期全球海洋的氧化还原状态。目前已获得的汞浓度数据在部分页岩样品中表现出显著的汞富集 (>1000ppb), 可能是由于海洋硫化加剧导致海水汞沉积增强。目前正在对汞同位素进行分析, 进一步结论还有待发现。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目: 汞同位素对古海洋透光带硫化的指示作用及其机理研究 (41973009)

第一作者简介: 石淼 (1999-), 硕士研究生, 研究方向: 金属稳定同位素地球化学. E-mail: shimiao@tju.edu.cn

*通信作者简介: 郑旺 (1981-), 教授, 研究方向: 金属稳定同位素地球化学. E-mail: zhengw3@tju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

大坝对河岸带不同铁物种分布和转化的影响

卢钰茜, 张鹏*

中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430078

河岸带通常被定义为河道和陆地生态系统之间具有明显环境梯度的过渡区域。由于其强大的缓冲能力, 河岸带被视为“天然过滤器”, 可去除邻近河水和地下水中的污染物和营养物质, 从而改善河水水质。铁(Fe)是地壳中第四丰富的元素, 也是河岸带最重要的活性成分之一, 在微量金属等污染物的自然衰减和氧化还原敏感的生物地球化学循环中起着重要作用。碳、氮、氧等元素。在自然系统中, Fe 主要以两种氧化还原态存在: 亚铁 Fe(II)和三价铁 Fe(III)。由于其高还原反应性, Fe(II)既可以非生物地还原氧化还原敏感污染物(如铬酸盐), 又可以介导河岸带微生物硝酸盐的还原。Fe(III)(氢)氧化物对痕量金属和一些有机物有很强的亲和力, 从而影响它们的迁移。先前的研究表明(Chen et al., 2017), Fe 物种的价态和矿物分化轨迹主要受环境氧化还原条件控制。在河岸带, 河水与地下水的相互作用引起氧化还原振荡, 进而触发 Fe(II)/Fe(III)物种的氧化还原转化。一般来说, 河岸带的水动力过程受当地和区域水文、地质和气候条件的控制。

然而, 自然水动力可能会因人为活动(如筑坝)而改变, 特别是在受管制的河流中。很少有研究考察大坝对相邻河岸带不同 Fe(II)/Fe(III)物种分布和转化的影响。由于大坝可以显著改变河流的水动力条件, 进而影响水流的速度和方向以及生物地球化学过程的停留时间, 因此本研究结果表明, 大坝可以显著影响相邻河岸带不同铁物种的空间分布和转化。例如上游河岸带的固体总 Fe 含量高于下游, 而固体 Fe(II)的分布则相反。这种差异与不同的沉积物岩性和水动力过程有关。大坝的建设和运营导致上游河岸带细颗粒物沉积。此外, 河流水位升高导致携带 O₂ 和有机物的河水侵入上游河岸含水层, 从而促进不同 Fe 物种的生物地球化学循环。相比之下, 下游河岸带以地下水排放为主。然而, 大坝不能改变不同 Fe 物种的相对序列。我们的发现表明, 大坝可能在调节相邻河岸带不同 Fe 物种的分布和转化方面发挥双重作用。由于大坝对邻近河岸带沉积岩性和水动力过程的类似影响在先前的研究中已有报道, 我们的发现也可能适用于这些地区。

基金项目: 国家自然科学基金(No. 41830862)

第一作者简介: 卢钰茜(1996-), 博士研究生, 研究方向: 交互带水文地球化学研究 E-mail: Luyuxi@cug.edu.cn

*通信作者简介: 张鹏(1989-), 副教授, 研究方向: 环境地球化学-界面化学研究 E-mail: zhangpeng@cug.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

太湖河湖系统氮的生物地球化学循环及其生态效应

王子薇, 乐凡, 李荣富, 张亚平, 阮晓红*

南京大学地球科学与工程学院 教育部表生地球化学重点实验室 江苏南京 210023

长江三角洲是我国水体富营养化程度最为严重的地区之一, 社会经济的快速增长给三角洲带来了沉重的环境压力, 人为影响下的化学氮肥、化石燃料高消耗和污、废水排放造成了氮营养盐的持续高输入和高负荷。本研究以揭示该区域氮的循环及累积机制为研究目标, 选取太湖不同富营养水平湖区及其南河入湖河湖水系为重点研究区域, 共计完成 2013-2017 年连续 5 年每年四季 18 个批次的野外监测, 利用分子生物学、稳定同位素示踪及其修正的同位素配对技术, 系统阐述了不同富营养水平湖区上覆水及其沉积环境氮循环功能基因丰度、氮循环途径及其时空差异性, 定量解析了太湖西部河湖系统氮的迁移转化途径、界面交换及其通量过程。

利用 16S rDNA 测序及宏基因组测序技术, 揭示了不同营养水平湖区上覆水及沉积物环境微生物群落组成及微生物氮循环功能特征。结果表明, 研究区氮循环功能基因丰度为反硝化>硝酸盐异化还原>硝酸盐同化还原>硝化>氮固定>厌氧氨氧化 (anammox), 而沉积物相较于上覆水具有更强的反硝化、氮固定、anammox 潜能。其中, 对于沉积环境, 随着营养水平

的升高, 硝化、anammox、硝酸盐同化还原功能增强, 氮固定、反硝化、硝酸盐异化还原功能减弱; 对于上覆水环境, 随着营养水平的升高, 硝化、反硝化、硝酸盐异化还原、硝酸盐同化还原功能增强。

基于 ^{15}N 同位素配对技术及柱状样流动培养实验, 分析不同营养水平湖区及其河湖系统氮的转化速率及其迁移途径。结果表明, 西部湖区上覆水的硝化速率显著高于脱氮速率, 与功能基因丰度反映的潜能具有不一致性; 沉积物环境的脱氮过程主要为反硝化过程和 anammox 过程, 其中反硝化速率为 $4.43 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$, 厌氧氨氧化速率为 $2.39 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$, 而厌氧氨氧化功能基因相对丰度仅仅是反硝化功能基因丰度的五分之一。同时, 西部湖区上覆水 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 高于入湖河流, 表明南河水系携带污水溢流 NH_4^+-N 进入湖区后发生了显著硝化过程; 湖区沉积物 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 高于上覆水, 表明沉积环境发生了反硝化与 anammox 过程, 使得上覆水硝化产物及南河水系携带的农业面源 NO_3^- 向沉积环境迁移并通过反硝化等过程脱除。由于脱氮速率与硝化速率的不均衡、受脱氮过程限制, 导致湖区 NO_3^- 发生累积。

基金项目: 国家自然科学基金 (41230640)

第一作者简介: 王子薇 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 水文生物地球化学循环研究. E-mail: dz1729010@smail.nju.edu.cn.

*通信作者简介: 阮晓红, E-mail: ruanxh@nju.edu.cn.

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

倒数第二次冰消期洞穴石笋的 Li 同位素气候意义研究

张梦¹, 肖益林^{1,2*}, 姜修洋^{3,4}

1. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室中国科学技术大学地球和空间科学学院;

2. 中国科学院比较行星学卓越创新中心;

3. 福建师范大学地理科学学院;

4. 福建师范大学地理研究所

硅酸盐风化是碳和其他元素全球循环的重要环节, 温度、降雨、冰盖、海平面和物理侵蚀等都会影响风化, 硅酸盐风化可以形成长时间地质尺度的碳汇, 改变大气二氧化碳含量, 从而影响全球气候。而目前研究表明 Li 同位素具有揭示硅酸盐岩风化强度和通量的潜力, 因此 Li 同位素常被用来示踪岩石/矿物化学风化、全球/区域环境变化、生物演替等过程, 进而为理解气候演化的响应和反馈机制提供了全新的视角。

石笋是古气候研究的重要地质材料之一, 因其高精度定年和高分辨率特征, 在全球气候变化研究领域有着不可替代的重要作用。作为古气候和古环境的记录载体, 它最大的优点在于包含着众多的气候环境代替指标, 但各指标气候意义运用的复杂性和多解性, 因此, 寻求新得气候指标, 采用多指标综合分析石笋代用指标的气候意义具有重要价值。

冰消期的古气候记录对理解冰期终止期的控制因素有重要作用, 许多石笋研究已经对倒数第二次冰消期气候变化的年代及模式进行了探讨, 本研究结合贵州黑洞石笋 HD-13 (发育年代 (143~115) ka BP) 的 $\delta^{18}\text{O}$ 记录, 分析了 HD-13 石笋的 Li 同位素变化特征、影响因素及其指代的气候变化信息。分析结果表明, HD-13 石笋 $\delta^7\text{Li}$ 在 136.5 ka BP 左右开始升高, 与 65°N 夏季太阳辐射曲线在千年尺度上变化趋势一致, 与温度、 CO_2 、海洋等环境记录匹配。而 HD-13 石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 主要受 ASM 降雨影响, 晚于太阳辐射变化几千年。这意味着温度变化可能是导致 HD-13 石笋的 $\delta^7\text{Li}$ 变化的主要原因, 随着太阳辐射强度的增加, 温度升高, 硅酸盐风化更加一致。结合精确定年数据, 石笋的 $\delta^7\text{Li}$ 可能是了解历史时期局部地区风化变化的有力工具, 为研究古气候演变提供了一个有力的工具。

第一作者简介: 张梦 (1993-), 博士研究生, 研究方向: 岩石地球化学研究. E-mail: zhangmeng@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 肖益林, 教授, 博士生导师, 研究方向: 俯冲带流体、元素与同位素地球化学. E-mail: ylxiao@ustc.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

东南极难言岛企鹅活动对湖泊沉积物 P 循环的影响及其环境意义

郑章琴, 王雪莹, 牟锦华, 金晶, 刘晓东*

中国科学技术大学地球和空间科学学院, 极地环境与全球变化安徽省重点实验室, 合肥, 230026

磷 (P) 作为限制性营养元素之一, 对组成生物有机体, 促进湖泊初级生产力和改变生态群落结构方面有着重要作用。目前对于人类影响下的富营养化湖泊磷循环与机制研究已十分深入, 但对于目前仍然处于自然生态环境下的南极而言, 湖泊磷循环的研究仍较匮乏。阿德利企鹅作为南极最重要的高级捕食者与敏感的生物指示剂, 以海洋中的磷虾、银鱼等为主要食物, 同时在陆地育雏与栖息, 对脆弱的南极陆地生态系统磷循环产生了重要影响。本研究以东南极罗斯海地区受海鸟影响非常大的湖泊沉积物作为研究对象, 使用化学连续提取法分析了沉积物中无机磷 (IP)、可交换态磷 (Ex-P)、铁铝结合态 (Fe/Al-P)、钙结合态磷 (Ca-P)、有机磷 (OP), 并结合基本理化性质、元素和 XRD、SEM/EDS 等矿物学分析结果, 探讨了企鹅活动或企鹅粪输入对湖泊粪土沉积物中磷的矿物学、形态学等的影响, 并深入分析了其动力学过程和机制。研究结果表明, 企鹅生物传输作用会向南极湖泊沉积物中输入大量的磷, 其中 Fe/Al-P 占比最多 (大于 40 %), 其次为 Ca-P 和 Ex-P, OP 占

比最低。沉积物中磷形态的分布特征与鸟粪的输入以及难言岛沉积环境密切相关。XRD 与 SEM/EDS 等矿物学结果表明, 受企鹅活动影响大的沉积物与自然沉积物中矿物颗粒表面形态明显不同, 企鹅粪输入的磷在水生环境中形成了大量的鸟粪石和钙磷石等较稳定的矿物。统计分析结果发现, 企鹅粪土沉积物中 Fe/Al-P 含量与 Mg 元素含量呈现显著正相关, 但与 Fe 和 Al 元素含量关系不大, 说明沉积物中 Fe/Al-P 含量与鸟粪石的形成密切相关, 地质背景来源如风化土壤侵蚀输入影响则相对较小。上述研究结果表明, 经典的磷形态化学连续提取法对于这类含有大量生物成因鸟粪石的沉积物并不合适。根据磷形态分析结果, 含大量企鹅粪的湖泊沉积剖面中 Fe/Al-P 以及鸟粪石、钙磷石等生物成因矿物含量在深度剖面上的变化可以反映研究点附近企鹅种群数量的多少, 进而可间接指示难言岛在历史时期气候的冷暖变化。本研究结果为深入理解气候变化背景下受企鹅活动影响的南极湖泊生态系统中磷循环过程提供了重要的科学依据。

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

汞及其同位素指示华南盆地埃迪卡拉纪 多期次的透光带硫化

周岸文¹, Morrison Nolan², Swapan Sahoo³, Chadlin M. Ostrander⁴,
Ariel D. Anbar⁵, David S. Jones⁶, Shuhai Xiao², 陈玖斌¹, 郑旺¹

1. 天津大学地球系统科学学院, 天津, 300000;

2. Department of Geosciences, Virginia Tech, Blacksburg, VA, USA;

3. Equinor US;

4. Department of Marine Chemistry and Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543, USA;

5. School of Earth and Space Exploration, Arizona State University, Tempe, AZ 85287, USA;

6. Department of Geology, Amherst College, Amherst, MA 01002, USA

埃迪卡拉纪(约 635~541 百万年前)是地质历史上的关键时期,以复杂后生动物的出现以及多样化发展为标志。埃迪卡拉纪海洋生态系统的演化与当时的海洋氧化还原条件息息相关。目前的研究认为,埃迪卡拉纪海洋环境以厌氧为主,期间可能经历了多期次的氧化事件(zhang 等, 2019)。然而,埃迪卡拉纪海洋氧化还原环境的变化及其驱动因素仍然存在很大争议。

古代沉积岩的汞浓度及其同位素常被用于指示古代地质环境的变迁。其中,最典型的作用是指示火山活动和透光带硫化(zheng 等, 2018),而火山活动和透光带硫化可能是影响埃迪卡拉纪生物群演化的

的重要因素。为了验证这种假设,本研究测试了埃迪卡拉纪华南盆地陡山沱组黑色页岩的汞浓度及其同位素组成。结果显示,前人研究提出的三次海洋氧化事件中(Sahoo 等, 2016)都出现了显著的汞同位素漂移。并且,汞同位素非质量分馏(MIF)与 $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ 有显著的相关性,表明汞同位素 MIF 的漂移主要是由海洋氧化时期的硫酸盐输入增加导致的透光带硫化事件驱动。另外,部分样品显示出异常高的汞浓度(大于 4000ppb),可能来自于大规模的火山活动。因此,透光带硫化以及火山活动可能对埃迪卡拉纪的海洋生态系统演化具有重要影响。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目: 汞同位素对古海洋透光带硫化的指示作用及其机理研究(41973009)

第一作者简介: 周岸文(1997-), 硕士研究生, 研究方向: 汞同位素在古海洋中的应用。E-mail: anwen_97@tju.edu.cn

*通信作者简介: 郑旺(1981-), 教授, 研究方向: 金属同位素地球化学。获第 18 届侯德封奖。E-mail: zhengw3@tju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

汞同位素在古海洋环境中的分馏机理及其应用

郑旺*, 赵亚秋, 周岸文, 张元明, 陈玖斌

天津大学地球系统科学学院, 表层地球系统科学研究院, 天津 300072

汞同位素是古环境重建的新兴指标, 古代沉积岩中的汞同位素信号近年来被广泛应用于指示大规模火山活动以及海洋氧化还原状态, 从而重建环境对生命演化的影响。但目前对古环境中汞同位素分馏机理的认识还很欠缺, 因此对古代沉积岩中汞同位素信号的解释还有很大的不确定性。汞同位素具有独特的三维同位素分馏体系, 即质量分馏 (MDF)、奇数同位素非质量分馏 (odd-MIF) 和偶数同位素非质量分馏 (even-MIF), 因此被广泛应用于示踪现代环境中汞的生物地球化学循环。目前研究表明, 汞同位素 MIF 主要产生于光化学反应过程, 但是目前对光化学过程中汞同位素分馏机理的认识主要基于现代富氧水体环境, 而古代海洋环境常广泛发育厌氧、硫化、富铁等复杂多变的氧化还原条件。因此很有必要针对不同氧化还原状态下汞的光化学过程的同位素分馏进行研究。

我们开展了硫化水体中 Hg (II) 的光化学还原模拟实验并测定了该过程的汞同位素分馏。发现硫化

水体 (即富含 S₂-或巯基) 中 Hg (II) 的光还原会产生与氧化水体相反的 MIF。令人惊讶的是, 硫化水体 Hg (II) 光还原的 MIF 分馏程度巨大 (高达~15%), 远远高于已知的其它光化学过程的分馏。这表明汞同位素 MIF 对于重建海洋的氧化还原状态具有巨大的应用潜力。

基于上述实验研究, 我们将汞同位素应用于重建生物演化史上重大事件时期 (如新元古代埃迪卡拉生物群、晚泥盆纪生物大灭绝等) 的海洋氧化还原环境。发现埃迪卡拉生物群的演化和泥盆纪大灭绝都与海洋透光带出现大面积硫化有关。而海洋硫化则与当时全球性的环境变化 (如新元古全球大气和海洋含氧量的上升、泥盆纪陆地植物的扩张) 有紧密联系。该发现表明, 现代人类活动和气候变化所导致的海洋缺氧水体扩张可能会对未来海洋生态系统造成重大危害。

综上所述, 汞同位素对于指示古海洋氧化还原状态及其对生命演化的影响具有巨大的应用潜力。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目: 汞同位素对古海洋透光带硫化的指示作用及其机理研究 (41973009)

第一作者简介: 郑旺 (1981-), 教授, 研究方向: 金属同位素地球化学. E-mail: zhengw3@tju.edu.cn

*通信作者简介: 郑旺 (1981-), 教授, 研究方向: 金属同位素地球化学. E-mail: zhengw3@tju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

黄铁矿 (FeS₂)、毒砂 (FeAsS) 和斜方砷铁矿 (FeAs₂) 厌氧溶解过程及影响因素研究

常沛, 朱翔宇, 滕辉*

天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300072

砷是一种危害非常严重的污染元素, 在全球众多地方造成环境和健康影响。原生砷矿物的溶解是砷的主要释放途径。目前已知的砷矿物有超过 700 种 (IMA, 2021), 毒砂 (FeAsS) 是其中最为常见的原生砷矿物之一, 暴露在地表环境时, 可迅速发生氧化溶解形成酸性矿山排水, 同时将砷释放到环境中, 造成严重污染。目前, 有关毒砂的氧化溶解研究较为深入 (Corkhill 和 Vaughan, 2009), 而厌氧溶解研究几乎为空白。研究毒砂的厌氧溶解非常重要, 一方面自然界中大量毒砂存在于含水的厌氧环境中, 具有极大环境风险; 另一方面, 毒砂的厌氧溶解可作为氧化溶解的基线, 有助于进一步理解其氧化溶解过程。本研究选取与毒砂具有相似的晶体结构且元素价态相近的端元矿物斜方砷铁矿 (FeAs₂) 和黄铁矿 (FeS₂), 对比研究了三种矿物在酸性、中性及碱性下的厌氧溶解, 主要研究结果如下:

1、相比氧化溶解, 黄铁矿、毒砂和斜方砷铁矿的厌氧 (O₂ 浓度 < 0.01 ppm) 溶解缓慢, 但是, 溶解 14 天后, 毒砂和斜方砷铁矿实验组中的 As 浓度均超过了世界卫生组织建议的饮用水中 As 含量上限 10 μg/L, 表明毒砂和斜方砷铁矿的厌氧溶解具有砷污染潜力。

2、溶液化学分析表明, 三种矿物的溶解均为不一致性溶解, 且不同元素的溶解行为受 pH 值的影响

不同。Fe 容易在酸性条件下溶出, 而 As 和 S 容易在碱性条件下溶出。一种可能的解释为: H⁺ 易与带负电荷的 As⁻¹ 和 S⁻¹ 络合, 导致 Fe-As 和 Fe-S 键被削弱, 从而 Fe 在酸性条件下更容易溶出; 而 OH⁻ 易与带正电荷的 Fe²⁺ 络合, 则会导致 As 和 S 在碱性条件下更容易溶出。

3、X 射线光电子能谱分析 (XPS) 表明, 在溶解后的矿物表面, 不同元素氧化还原状态不同, 且受到 pH 影响。毒砂和斜方砷铁矿表面的氧化态 As (+1、+3 和 +5 价 As) 含量随着 pH 上升而增加, 毒砂表面的氧化态 Fe (III) -O 在中性和碱性溶液淋滤后出现, 毒砂和黄铁矿表面的氧化态 S (+4 和 +6 价 S) 含量并未随着 pH 产生明显变化。元素价态随 pH 变化的一种可能的解释为: As 和 Fe 在表面形成氧化态时需要与 O 结合, 如 As 与 O 结合形成含氧酸根。相比于 H⁺, OH⁻ 脱水后能为矿物表面提供更多的氧, 所以 pH 越高表面越容易形成含氧酸根, As 和 Fe 更易出现氧化态。元素之间氧化还原能力的差异可以从电负性的角度解释。Fe、As 和 S 三种元素中 S 电负性最大, As 其次, Fe 最小。若矿物表面发生电子转移, 电负性更大的 S 容易得到电子, As 和 Fe 容易失去电子, 所以 S 的氧化态更难形成且受 pH 影响最小。

基金项目: 国家自然科学基金委重点项目 (41830859), 国家自然科学基金委青年基金 (4180020091)

第一作者简介: 常沛, 博士研究生, 研究方向: 砷在地表条件下的迁移转化规律。E-mail: changpei@tju.edu.cn

*通信作者简介: 滕辉, 教授, 研究方向: 1) 矿物溶解和风化及晶体生长的热力学和动力学; 2) 生物矿化作用和矿物/有机分子表面络合机制; 3) 地质微生物和生物-矿物界面反应机理。E-mail: huihenry.teng@tju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

植物吸收利用重碳酸盐的特性

方蕾, 吴沿友*

中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

全球喀斯特地貌分布面积为 2200 万平方千米, 占陆地面积的 15%。中国喀斯特地区分布广、区域大。以贵州-云南为中心的西南喀斯特区域以碳酸盐岩为主, 主要成分为 CaCO_3 和 MgCO_3 。雨水降落后形成地表径流, 沿地下岩溶裂缝进入地下水, 还有坡度等问题造成水土流失, 土层浅薄, 土壤营养成分低, 形成水土分离的双层空间结构。土壤中重碳酸盐加剧, 石漠化严重, 对当地的生态环境造成严重危害。氢离子在土壤中被消耗, 大量钙离子和碳酸氢根离子等造成喀斯特地区土壤 pH 值大于 7, 形成碱性土壤 (盛茂银 等, 2015)。喀斯特地区生长的树木只能使用很少或没有地下水, 大多数依赖于储存在土壤或基岩剖面的上层 2~3 米内的水 (Querejeta, Jose Ignacio 2007)。这种独特的地质环境造成了喀斯特地区生态脆弱, 对喀斯特地区植物的研究是修复治理石漠化的必要途径之一。

喀斯特地区高重碳酸盐、高 pH 以及高钙等环境, 会对植物产生盐害和酸碱胁迫, 影响营养元素的获取, 气孔关闭光合器官空转对植物造成损害。为了适应喀斯特逆境, 植物有一套独特的适应机制和策略。植物从岩石中获取重碳酸盐, 补充碳源进行光合作用成为了植物生存的关键点之一。最近, 我们利用双向同位素示踪技术, 发现了喀斯特环境下植物对碳酸氢盐吸收利用的新证据, 为陆地生态系统的碳循环提供了新的视角。

选取喀斯特适生植物构树 (*Broussonetia papyrifera* L.) 和非适生植物桑树 (*Morus alba* L.) 进行实验。用两种 $\delta^{13}\text{C}$ 大于 10‰ 的 NaHCO_3 进行双向同位素标记处理。不放置植物的为空白组。设置三个实验处理分别为: ①在正常光周期 (12 小时光照/黑暗) 下处理 48 小时, ②在连续光照下处理 24 小时, ③在连续黑暗下处理 24 小时。每隔一段时间通过测定培养液中无机碳的稳定碳同位素组成和培养液体积, 获取不同时间下加入的重碳酸盐占溶液中总无机碳的份额和培养液的体积, 计算不同时间下两种系统

中 (空白和处理) 的标记的重碳酸盐消耗量, 进一步获取系统中来自空气溶解的重碳酸盐累积消耗量以及重碳酸盐总的累积消耗量; 通过构建总重碳酸盐的累积消耗量和时间的动力模型, 线性拟合得出植物培养系统消耗总重碳酸盐的速率 V_1 和空白培养系统消耗总重碳酸盐的速率 V_0 。通过测定植物的生物量, 计算出不同单位质量下的重碳酸盐的利用速率。

从表 1 中可以看出, 线性拟合分析得出 $V_0 = 0.19 \mu\text{mol/h}$, V_1 显著大于 V_0 , 说明植物不仅利用二氧化碳, 同时也能吸收利用重碳酸盐; 同时, 本研究还表明, 植物不仅在光照下吸收利用重碳酸盐, 在黑暗下也能吸收利用重碳酸盐, 首次明确了植物在黑暗下对碳酸氢盐的吸收量。光下能促进植物吸收利用重碳酸盐, 表明重碳酸盐的吸收通过木质部随蒸腾液流输送到地上部和叶片。

从表 1 中还可以看出, 不同植物种类吸收利用重碳酸盐的能力是不同的; 构树吸收利用重碳酸盐的能力小于桑树, 但在光照下, 构树利用重碳酸盐的能力强于桑树, 这与构树是喀斯特适生植物的实际相符的。因为重碳酸盐具有较大的碱性, 吸收过多又不被植物利用, 势必会对植物造成伤害, 因此构树不仅吸收的重碳酸盐小于桑树, 而且吸收后的重碳酸盐可以作为碳源供光合器官的利用, 进一步减少重碳酸盐对植物的伤害。构树以适量的吸收, 大量的利用, 大大减少了伤害, 同时也作为无机碳源被植物利用, 这就是构树的喀斯特适生性的重要体现。而桑树很难在喀斯特环境下生长, 这与它高吸收, 少利用的特性有关。构树对较高的重碳酸盐有适应性, 可能也与它适量吸收, 大量利用的特性有关。构树的吸收重碳酸盐少的另一个原因是, 构树在高 pH、高重碳酸盐的胁迫下, 会分泌 (产生) 出比桑树多得多的有机酸类分泌物, 降低了维管束环境中的 pH, 造成重碳酸盐吸收的减少。本研究所得的结论可为植物的碳代谢提供新的知识, 最终为“碳达峰”和“碳中和”提供方案。

基金项目: 国家自然科学基金-喀斯特筑坝河流水安全与调控对策-流域植被的生态水文效应 (U1612441-02)

第一作者简介: 方蕾 (1993-), 博士研究生, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: fanglei@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 吴沿友 (1966-), 研究员, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: wuyanyou@mail.gyig.ac.cn

表 1 植物培养系统消耗总重碳酸盐的速率 V_1 和不同处理下植物的单位质量下的重碳酸盐的利用速率

	V_1 ($\mu\text{mol/h}$)	植株鲜重 ($\mu\text{mol/h.g FW}$)	植株干重 ($\mu\text{mol/h.g DW}$)	根鲜重 ($\mu\text{mol/h.g FW}$)	地上部鲜重 ($\mu\text{mol/h.g FW}$)	根干重 ($\mu\text{mol/h.g DW}$)	地上部干重 ($\mu\text{mol/h.g DW}$)
构树 48h	0.34	4.34	16.13	12.61	6.64	52.27	23.48
桑树 48h	0.29	5.54	21.81	21.42	7.48	110.23	27.24
构树 光照 24h	0.34	2.19	7.3	4.31	4.47	17.03	12.79
构树 黑暗 24h	0.25	0.91	3.21	1.88	1.77	7.26	5.75
桑树 光照 24h	0.33	7.64	34.84	28.92	10.39	173.76	43.58
桑树 黑暗 24h	0.21	1.14	4.71	3.23	1.75	15.65	6.73

· 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 ·

以雅江大拐弯为例浅析地球关键带的 深部驱动与深时演化

刘静^{1*}, 刘丛强¹, 徐胜¹, 李思亮¹, 陈喜¹, 张金玉²

1. 天津大学地球系统科学学院, 天津 300110;

2. 中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室, 北京 100020

近年来地球关键带(critical zone)成为备受瞩目的研究热点。关键带是指具非均匀特征的近地表环境,是生物圈、大气圈、土壤圈,水圈和岩石圈各圈层相关作用的界面,根植其中的岩石、土壤、水、空气和生物体之间的复杂相互作用控制着自然栖息地,并决定着生命维持所需资源的可利用性。各个国家以建立野外观测基地(critical zone observatory, CZO)网络为锚点开展综合研究,使我们逐渐深入认识人类赖以生存的界面带所发生的各种丰富和动态过程。

雅江大拐弯地处喜马拉雅东构造结,是青藏高原变形的两个异常地区之一,该地区构造抬升强烈但集中在范围较小的区段,对应于南北走向的西太平洋 90 度海岭向下俯冲于青藏高原的部位。与强烈构造抬升相对应,地形高差大,降雨充沛,切深河谷与冰川覆盖的山峰高差达 5000 米,河流与冰川侵蚀物理侵蚀和化学分化等作用强烈,植物的垂直分带从热带雨林到高寒荒漠清晰完整。地貌演化速度快,深部岩

石的剥露速度快,达 10 mm/yr,是高原其他地区的约 10 倍,被认为是强烈的地球深部构造过程与浅表剥蚀过程的耦合作用区,形成独特的地球关键带类型。雅鲁藏布江在穿越东构造结时河道深切,绕海拔 7782 m 的南迦巴瓦峰形成落差大于 2000 米的大拐弯峡谷和巨大的河流裂点。大拐弯地区地形高差大,流域气候和植物的垂直分带性明显,从湿润的亚热带到寒冷干燥的大陆性气候和对应的植被类型在空间变化梯度大。而生物多样性和生态系统功能受到地质过程和当代环境共同驱动。

正确认识地球关键带的深时演化与深部驱动对于我们理解生态系统具有重要意义。具体而言,什么时候以及如何形成雅江大峡谷并使得裂点得以长期维持在原地,造就现今的关键带格局,需要从深时演化的角度来探究。本文将综述近年来在雅鲁藏布江大拐弯地区的构造地质,地表过程,河流物理侵蚀和化学风化,生态景观格局等方面的进展和存在的问题。

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

脂类生物标志物记录的高山湖泊伊塞克湖 近三百年的环境演化历史

章宏亮^{1,3}, 吴敬禄^{1,2}, 金苗¹

1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008;

2. 中国科学院中亚生态与环境研究中心, 乌鲁木齐 830011;

3. 中国科学院大学, 北京, 100049

伊塞克湖 (42°10'N~42°45'N, 76°08'E~78°20'E) 位于亚洲中部吉尔吉斯斯坦共和国东北部天山山脉北麓的山间盆地, 是世界第二大高山湖泊, 湖面平均海拔 1607 m, 流域面积为 22,080 km², 属于内陆封闭咸水湖。伊塞克湖作为典型的内陆高山湖泊, 对气候变化和人类活动影响极其敏感, 其湖泊沉积物可以提供高分辨率的环境演化记录。本研究中, 通过测定伊塞克湖沉积岩芯中脂类生物标志物 (正构烷烃和正构脂肪酸) 和总有机碳 (TOC) 以及总氮 (TN) 的含量变化, 重建了伊塞克湖及其流域近三百年的环境变化历史, 进一步探究了环境演化的驱动因素。

研究结果表明伊塞克湖在近三百年的时间内呈现三个不同的环境演化阶段。阶段一 (1670s~1790s): 此阶段属于湖泊水文稳定时期, 表现为正构烷烃和正构脂肪酸的浓度和相关指标的值保持稳定。指示浮游藻类和细菌输入的短链正构烷烃和短链正构脂肪酸以及 TN 处于较低水平, 表明湖泊在这一阶段处于低营养状态。在这一阶段, 自然因素是控制湖泊及流域环境变化的主要驱动力。阶段二 (1800s~1970s): 此阶段以人类活动开始对湖泊环境产生影响为主要特点。农业活动对土壤的扰动和区域降水的增加导致更多陆生高等植物来源的长链正构烷烃和长链正构脂

肪酸被输送到湖泊。单体正构烷烃比值 C₂₇/C₃₃ 和正构烷烃平均链长 ACL₂₇₋₃₃ 指标的波动揭示了人类伐木活动对湖泊周围植被的影响。水生大型植物指标如中链正构烷烃和水生植物比例指标 (Paq) 的下降, 揭示了这一阶段由于人类的过度耗水导致湖泊水位显著下降, 进而影响水生大型植物群落。阶段三 (1980s至今): 这一阶段湖泊环境演化以加速的富营养化过程为主要特点。2000 年以前, 由于降水量少和蒸发量大, 湖泊水位持续下降, 湖泊营养水平持续升高。另外, 人类活动对湖泊富营养化也产生较大影响。尤其是 2000 年以后, 沉积岩芯中急剧增加的短链正构烷烃和短链正构脂肪酸含量以及升高的 TN 水平表明伊塞克湖的营养水平急剧升高。这种变化可能是由伊塞克湖周围繁荣的旅游业造成的。

总的来说, 伊塞克湖及其流域近 300 年的环境变化主要是由区域降水量变化等自然因素驱动。在过去的两个世纪中, 人类活动在 (如伐木、农业耕作、耗水以及旅游业的开发) 湖泊环境演化中扮演越来越重要的角色, 影响了流域植被、湖泊水生植物群落和湖泊营养状况。来自伊塞克湖的沉积物记录的环境变化与历史记录相一致, 表明脂类生物标志物在伊塞克湖沉积物中的沉积记录是一个可以很好反映其环境演化历史的衡量指标。

基金项目: 国家自然科学基金 (U2003202; 41671200); 中国科学院战略重点研究计划, 绿色丝绸之路泛第三极环境研究 (XDA2006030101; 2017ZYKG01)

第一作者简介: 章宏亮 (1993-), 博士研究生, 研究方向: 湖泊沉积与环境演化研究。E-mail: 2638253535@qq.com

*通信作者简介: 吴敬禄 (1965-), 研究员, 研究方向: 湖泊记录与环境变化研究。E-mail: w.jinglu@niglas.ac.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

高寒湿地土壤有机质分解与转化：从生物驱动到风化作用驱动

张更新^{1*}, 牛斌¹, 陆现彩², 周集中³

1. 青藏高原地球系统与资源环境国家重点实验室, 中国科学院青藏高原研究所, 北京 100101;

2. 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210093;

3. 清华大学环境工程学院, 北京 100084.

土壤碳储存在气候变化中扮演着重要的角色, 定量评估气候变暖条件下土壤有机质保存具有重要生态意义。为了探究高寒湿地土壤有机质保存机制, 我们选取青藏高原念青唐古拉山海拔 4200 m~5000 m 9 个梯度的高寒湿地进行植被样方调查和土壤采样, 采用了微生物细胞膜磷脂脂肪酸 (PLFAs)、土壤酶、高通量测序和微生物功能基因芯片 (GeoChip) 等方法获得了的微生物生物量、群落组成和功能数据, 研究植物和微生物在土壤有机质保存中的作用。应用土壤密度分离法, 将土壤有机质分离出不同难易降解有机碳库, 然后通过热解气相色谱/质谱 (Py-GC-MS/MS), 定量研究难易降解有机质组成, 利用生物标志

化合物进一步评估植物和微生物来源化合物在不同难易降解有机质中的分解和转化。此外, 结合化学序列提取法, 定量 Fe, Al, Ca, Mg 等元素在土壤有机质保存中的作用。研究发现, 随着气候变暖, 木质素和多糖的降解加速, 而烷基化化合物的相对丰度增加, 植被和微生物协同控制了土壤易降解碳库 (LF-SOM) 中的周转, 其中微生物群落功能多样性调控 LF-SOM 中不同有机化合物类群组成。然而, 风化作用在难降解有机质 (MF-SOM) 和惰性有机质 (HF-SOM) 的保存中起着至关重要的作用, 其中钙元素扮演了非常重要的角色。因此, 微生物群落功能和风化作用共同控制了高寒湿地土壤不同有机碳库的稳定性。

基金项目: 当雄高寒草地土壤微生物群落生活史性状对气候变化的响应研究 (41871066)

第一作者简介: 张更新 (1972-), 研究员, 研究方向: 地质微生物研究. E-mail: zhangg@itpcas.ac.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

西南地区梯级水库沉积物有机质的产甲烷分解及其微生物学机制

袁权^{1,*}, 吴德彬^{1, 2}

1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

淡水水库是温室气体甲烷 (CH₄) 的重要来源。然而, 对梯级电站水库沉积物中有机质 (SOM) 产甲烷分解过程中微生物群落的活性和结构知之甚少。在本研究中, 我们以中国西南乌江流域三座梯级水库的沉积物为研究对象。结果表明, 沉积物有机碳 (SOC) 含量在 3%~11% 之间, 它与沉积物 C/N 比和 SOM 中难分解有机碳含量呈正相关。同时, 当产 CH₄ 速率标准化为沉积物体积时, SOC 含量和 CH₄ 生成速率呈正相关, 但和沉积物的 CO₂ 总生成速率无显

著相关性。结果表明, 随着有机碳含量的增加, 沉积物的厌氧分解速率几乎没有显著增加。这说明筑坝后累积的陆源有机质明显促进了水库沉积物中 CH₄ 的产生, 尽管其厌氧分解速率受限。同时, 对 16S rRNA 基因的高通量测序表明, 水库沉积物中不仅富含氢营养型和乙酸营养型产甲烷菌, 而且还有较高丰度的甲基营养型产甲烷菌 (Methanomassiliicoccus)。此外, 宏基因组测序还表明, 在梯级水库的沉积物中, 甲基营养型产甲烷作用具有潜在的重要性。

* E-mail: yuanquan@mail.gyig.ac.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

喀斯特山地生态系统植被演替过程中土壤微生物群落结构和生态功能的变化

李颖^{1,2,3}, 刘秀明^{1,3*}, 连宾^{2*}

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 南京师范大学生命科学院, 江苏南京 210023;

3. 中国科学院普定喀斯特生态系统研究站, 贵州普定 562100

中国西南喀斯特石漠化地区近年来大力推广自然植被恢复, 以保护脆弱的喀斯特生态环境。为探索土壤微生物群落在喀斯特植被演替过程中的特征和重要功能, 本研究以具典型喀斯特地貌特征的普定天龙山为研究区域, 通过 16S rRNA 基因和 ITS 基因高通量测序手段, 以空间替代时间的方法研究了植被正向演替 6 个阶段的土壤微生物群落组成和生态功能。

结果表明, 1) 随着植被演替, 土壤 TOC、TN、有效态 Mg、Zn、Mn、Al 等含量显著增加 ($p < 0.05$), 土壤肥力得到提高。2) α 多样性分析表明, 细菌多样性从高到低的顺序为岩表苔藓根系土 (MS) > 裸岩表面 (NR) > 乔木根系土 (AS) > 禾本植物根系土 (GS) > 灌木植物根系土 (SS) > 岩表地衣附着物 (LR), 真菌多样性从高到低依次为 MS > AS > GS > SS > NR > LR。显然, 微生物多样性并不是随植被演替呈线性变化规律。3) 在植被演替的不同阶段都形成了特定的优势微生物群落, 如 Proteobacteria、Actinobacteria、Acidobacteria 和 Chloroflexi 是植被演替各阶段均存在的优势细菌群; Cyanobacteria 是在

NR 和 LR 阶段的优势细菌, 尤其是在 LR 阶段相对丰度达到 43.23%; Ascomycota 在 NR 和 LR 阶段的相对丰度分别为 82.29% 和 94.19%; 维管束植物出现以后, Basidiomycota 相对丰度迅速增加, 在 AS 阶段成为丰度最高的优势物种群。4) 本研究中细菌群落和真菌群落对土壤理化性质响应不同, 但土壤 pH、C/N 比、可交换性 K 和有效态 Mn 对细菌和真菌群落均有显著影响。5) 功能分析表明, 随着喀斯特植被演替, 土壤细菌群落的生态功能和代谢方式越来越多样化, 丛枝菌根真菌 (AM) 和外生菌根真菌 (ECM) 等共生型真菌明显增强了高等植物的定植能力。6) 共线性网络分析表明, 不同植被演替阶段土壤细菌和真菌之间的共生网络关系存在较大差异, 大部分土壤微生物群落之间表现出合作关系。我们认为在喀斯特地区, 土壤优势微生物群落参与了石灰岩的生物风化成土过程, 并且在维管束植物出现后对土壤的成熟演化和地表植被演化起到了重要影响。本研究揭示了喀斯特植被自然演替过程中的土壤微生物群落结构和生态功能的变化规律, 为喀斯特地区石漠化修复和林地自然生态系统保护提供基础信息。

基金项目: 1. 环境地球化学国家重点实验室开放基金项目 (SKLEG2021XXX); 2. 中国科学院战略性先导研究项目 (XDA23060102); 3. 贵州省科技厅社会发展项目 (SY-[2014]3041); 4. 国家自然科学基金 (41772360)

第一作者简介: 李颖 (1992-), 博士研究生, 研究方向: 环境微生物学. E-mail: liying@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 刘秀明 (1974-), 研究员, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: liuxiuming@vip.skleg.cn

连宾 (1964-), 教授, 博士生导师, 研究方向: 地质微生物学. E-mail: bin2368@vip.163.com

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

第一性原理计算镁蒸发岩矿物与溶液间镁同位素平衡分馏系数

彭驿航, 肖子聪, 黄方*

中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026

海盆或湖盆水体在一定条件下不断蒸发, 其盐分逐渐浓缩以至发生沉淀, 这样形成的化学成因的岩石称为蒸发岩。镁离子是海水中第二丰富的阳离子, 沉积矿床中蒸发岩的镁同位素组成有助于确定地质历史上海水的镁同位素组成, 进而帮助重建古今海洋的镁循环和化学演化。而这需要大量蒸发岩矿物与溶液间镁同位素分馏系数的数据支持。

在本研究中, 我们使用第一性原理计算预测了多种镁蒸发岩矿物间以及矿物-水溶液间的镁同位素平衡分馏系数。我们得到矿物/溶液相中重 Mg 同位素的富集顺序为: 泻利盐 (epsomite, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) > 水氯镁石 (bischofite, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) > 软钾镁矾 (picromerite, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) > 含 Mg^{2+} 浓溶液 (Wang et al., 2019) > 四水泻利盐 (starkeyite, $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) > 硫镁矾 (kieserite, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) > 钾盐镁矾 (kainite, $\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) > 无水钾镁矾 (langbeinite, $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$) > 菱镁矿 (magnesite, MgCO_3)。

计算结果表明, 这些镁同位素平衡分馏受到不同矿物/溶液相中镁的平均力常数控制, 且与矿物晶格中的 Mg-O 键长存在相关性。我们发现镁盐化学式中水分子的数目与其 $10^3 \ln \beta$ 间存在负相关关系, 指示平衡状态下轻的 Mg 易富集在含水更少的晶格内。尽管这些矿物晶格内镁均处于氧的八面体配位中, 不同矿物相的 $10^3 \ln \beta$ 仍与近邻镁离子水分子数目呈现很好的线性关系, 表明镁同位素平衡分馏不仅与晶格中镁的近邻原子有关, 而且显著受到近邻原子成键环境的影响。

我们的计算结果与前人的实验测定值表现出很高的一致性。计算结果表明, 含镁蒸发岩矿物与其沉淀的卤水溶液间存在有正有负的显著镁同位素分馏, 指示极端蒸发的海水中不同镁盐的沉积会导致相反方向的同位素分馏的现象。这些同位素平衡分馏数据可应用于研究蒸发盆地中沉积环境的地球化学演化, 并为使用蒸发岩矿物序列重建古海洋镁同位素组成的研究提供指导。

第一作者简介: 彭驿航 (2000-), 本科生. E-mail: pyh2018@mail.ustc.edu.cn.

*通信作者简介: 黄方 (1978-), 教授, 研究方向: 从事金属稳定同位素、实验岩石学和铀系不平衡的研究. E-mail: fhuang@ustc.edu.cn.

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

铁的生物地球化学反应的尺度效应

刘媛媛^{1*}, 马腾飞¹, 陈旻¹, 杨晓帆², 刘崇炫³

1. 南京大学地球科学与工程学院表生地球化学教育部重点实验室, 南京 210023;

2. 北京师范大学地理科学学部, 北京 100875;

3. 南方科技大学环境科学与工程学院, 深圳 518055

地球化学反应速率具有显著的尺度效应。许多地球化学反应的野外观测速率比实验室观测速率低 2~5 个数量级, 给不同尺度的研究成果的对比和外推造成了极大困难, 制约了实验室研究成果在野外场地的应用。引起地球化学反应速率随时间和空间的尺度变化的原因很多, 概括起来, 有两个方面: (1) 能观测到的地球化学反应都是由若干基元反应和传质过程组成, 不同时间和空间尺度下观察到的地球化学反应速率的主控过程往往是不同的; (2) 观测或计算得到的地球化学反应速率和速率常数代表的是在一定时间和空间范围内的平均速率, 小于计算尺度的非均质性是引起地球化学反应速率具有尺度效应的重要原因。因此, 对不同尺度下测得的地球化学反应速率进行比较和外推时, 需要进行尺度转换。常见的尺度转换方法是采用多尺度的地球化学反应动力学实验和模拟技术, 在不同的时间和空间尺度下, 针对同一个反应进行动力学实验或动力学观测, 获得反应速率与观测尺度特征参数, 通过研究不同尺度反应速率与

观测尺度特征参数的关系, 构建反应速率和特征参数的函数关系来进行尺度转换。

铁是地球表层生态系统中丰度最高的氧化还原敏感性金属元素, 积极地参与地球表层生态系统中的元素循环, 当土壤和沉积物的氧化还原条件发生变化时, 二价铁和三价铁会相互转化, 改变土壤和沉积物的氧化还原能力, 从而影响生态系统中氧化还原敏感元素, 包括重金属的环境归趋。氧、氮、锰、碳等元素均能通过微生物驱动的地表元素循环影响二价铁和三价铁的相互转化, 直接或间接影响铁的氧化还原能力。此外, 天然土壤和沉积物中铁的组成形态复杂, 不同的形态通常具有不同的氧化还原活性, 导致铁的反应速率受亚尺度非均质性影响较大。因此, 铁的生物地球化学反应具有很强的尺度效应, 给数值模拟铁的反应迁移行为造成极大的挑战。本文以铁为例, 介绍批实验-微流控-土柱相结合的多尺度反应动力学实验方法, 以及使用多元素耦合的多速率模型对反应速率参数进行尺度转换的方法。

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

草型湖泊沉积物内源磷释放特征及其对上覆水磷的贡献

余伟^{1,3}, 杨海全^{1*}, 殷超^{1,2}, 唐续尹^{1,2}, 陈权^{1,2}, 陈敬安¹,
杨永琼³, 刘勇^{1,4}

1. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 贵州师范大学, 地理与环境科学学院, 贵阳 550025;

4. 贵阳学院, 贵阳 550002

草型富营养湖泊因沉积物中磷负荷高、释放风险大及治理难度大而广受关注, 本研究以中国西南地区典型的草型富营养湖泊-草海为例, 利用 Huffer 分级法、³¹P-NMR 和 DGT 技术联合研究不同营养水平湖区沉积物中磷形态分布和释放强度。结果表明, 草海沉积物磷以生物有效磷为主(约占沉积物中总磷的 60%), 不同磷形态含量变化与湖泊水质和内源污染程度相关。沉积物中不断沉积和降解的磷酸酯类有机磷组分维持了湖泊的高生产力, 其矿化过程在湖泊内源磷的释放中发挥主导作用。尽管沉积物磷的释放通量

较高 ($>0.22 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), 但湖泊内源磷对上覆水体的贡献率总体较低, 受水生植物消减影响明显。东部富营养湖区内源释放占水体 TP 比例约 38%, 湖心过渡区和西部草型湖区分别为 23% 和 20%。根据不同磷形态含量变化分析, 沉积物有机磷的矿化主要向铁铝/铁锰氧化物转移, 但重度富营养化环境下, 表层沉积物中大量富集的铁铝/铁锰氧化物会一定程度上抑制磷酸单脂的降解。总之, 这项研究为磷负荷的内源释放机制及其对大型湖泊富营养化的贡献提供了新的见解, 这可能有助于更好地控制这些湖泊的磷污染。

基金项目: 国家自然科学基金(41807394, U1612441, 41907279)和贵州省科技项目(黔科合[2020]4Y015)资助

第一作者简介: 余伟(1996-), 硕士研究生, 研究方向: 湖泊水环境. E-mail: yuwei@mail.gyig.ac.cn.

*通信作者简介: 杨海全(1987-), 工程师, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: yanghaiquan@vip.skleg.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

黏土矿物产羟基自由基改造腐殖酸提升其生物可利用性

胡大福, 曾强*, 董海良*

中国地质大学(北京)地质微生物与生物地球化学研究中心, 北京 100084

黏土矿物与腐殖酸在地表环境中广泛存在,二者均参与了众多的生物地球化学循环过程。之前的研究发现,暗环境中还原态黏土矿物与腐殖酸能够发生相互作用,黏土矿物结构 Fe(II) 氧化过程中产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)能够氧化腐殖酸,显著的改变其分子结构。相比于降解前的腐殖酸(HA_{in}),羟基自由基降解后的腐殖酸(HA_{dc})作为微生物铁还原过程中的电子供体和电子穿梭体的能力尚未可知。基于此,我们选取了一种模式腐殖酸,以及有机质含量较高的水岸土壤,从中提取微生物群落,研究了含铁黏土矿物 Fe(III) 还原过程中 HA_{in} 和 HA_{dc} 作为电子供体和电子穿梭体的微生物可利用性的变化情况。结果显示羟基自由基降解腐殖酸后, HA_{dc} 的还原电势(rE_{h})要高于 HA_{in} , 并且 HA_{dc} 的分子量要小于 HA_{in} 。在微生物 Fe(III) 还原过程中, HA_{dc} 的生物可利用性发生了显著变化,主要表现在:(1) HA_{dc} 还原电势升

高,自身还原黏土矿物结构 Fe(II) 的能力降低,但由于螯合能力的增强,其还原程度要远高于 HA_{in} 。(2) 相较于 HA_{in} , HA_{dc} 作为微生物 Fe(III) 还原过程的唯一电子供体时,Fe(III) 的还原以及腐殖酸的矿化速率和程度均发生了明显增加,并且只有 HA_{dc} 作为电子供体时,体系内发生了明显的产甲烷过程;(3) 当 HA 作为微生物 Fe(III) 还原过程的唯一电子供体时,HA 发生了显著的氧化,产生多种小分子有机酸, HA_{dc} 作为电子供体时,产生的有机酸的量远高于 HA_{in} ;(4) 当 HA 作为电子穿梭体时,相较于 HA_{in} , HA_{dc} 具有更强的螯合能力以及电子穿梭能力。在反应过程中, HA_{dc} 对矿物结构的溶解作用更强,对 Fe(III) 还原的加速效果更明显。综上,羟基自由基对腐殖酸的改造作用能够极大的提升腐殖酸的微生物可利用性。该结果对进一步揭示地表氧化还原波动环境中铁-碳耦合的循环过程提供了新线索。

基金项目: NSFC-42002038 (41572328)

第一作者简介: 胡大福 (1995-), 硕士研究生, 研究方向: 环境与生命矿物学. E-mail: dafu_hu@126.com

*通信作者简介: 曾强. E-mail: zengq@cugb.edu.cn

*通信作者简介: 董海良. E-mail: dongh@cugb.edu.cn

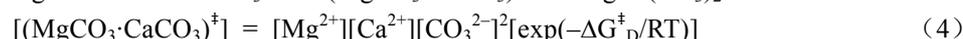
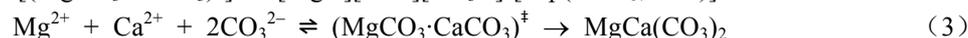
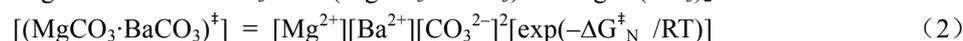
• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

镁的水合作用和分子结构约束对白云石结晶的影响

周实, 朱翔宇, 滕辉*

天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300072

目前, 无水镁碳酸盐的矿化成因仍是一个未解之谜, 白云石在自然环境条件下的结晶困难是其中最热点的问题之一, 传统观点认为, 镁离子强烈的水合作用减弱了其反应性, 导致白云石在自然环境中难以形成。但是, 钡白云石 ($\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$) 作为一种和白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 结构类似的矿物, 却能在常温常压条件下结晶, 这一现象与水作用的假说相矛盾。使得我们思考除了镁离子的水合以外, 是否晶体或者分子结构的约束在白云石结晶中起到一定的作用。



进一步, 引入过渡态理论进行分析 (1-4), 白云石难以形成的原因是其活化络合物 ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$)[‡] 的生成吉布斯自由能比钡白云石活化络合物 ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{BaCO}_3$)[‡] 的生成吉布斯自由能高了约 43 kJ/mol (表 1), 根据 (2) 式估算, 镁离子水合导致的其反应活性的降低 90%, 相当于活化络合物的生成吉布斯自由能增加了约 5 kJ/mol, 约占白云石和钡白云石活化络合物生成吉布斯自由能差的 12%; 因此, 镁离子的水合作用不是白云石形成的主要限制因素。由于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子半径的差异较小使得两种离子可以在白云石活化络合物结构中任意替换, 导致无序度的增加, 从熵增角度看, 白云石活化络合物的形成比钡白云石活化络合物的形成更为

本研究尝试将这两种作用对结晶的影响区分开, 并计算出两者的相对贡献。我们展开了一系列水溶液和非水溶剂中钡白云石的合成实验, 发现水溶液和甲酰胺中钡白云石沉淀所需的镁/钡最小阈值分别为 1.5 : 1 和 0.2 : 1。甲酰胺的介电常数、密度、偶极矩和表面张力等物理性质和水相近, 但是分子间氢键比水分子之间弱的多, 可以有效排除溶剂化对镁离子化学反应活性的影响。因此, 通过对比两种溶剂中合成钡白云石所需镁/钡的最小阈值, 推测水合作用使得镁离子的反应性减弱了约 90%。

容易; 白云石活化络合物的形成具有更高能垒 ΔG^\ddagger ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$) 的主要原因是其具有极高的生成焓, 表明自然环境条件下阻碍白云石结晶的主要因素是由于其分子结构的约束即白云石的活化络合物具有较弱的化学键, 进而难以形成。

表 1 不同碳酸盐矿物活化络合物的热力学参数 (Andersson and Stipp, 2014; Arvidson and Mackenzie, 1997; Lindner et al., 2018; Nancollas and Reddy, 1971; Wiechers et al., 1975)

矿物	T(K)	ΔH^\ddagger [kJmol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kJmol ⁻¹]
钡白云石	298	77.5	-18.1	82.9
白云石	298	132	29.7	125.4

基金项目: 国家自然科学基金委项目 (41830859, 41972041, 41802032)

第一作者简介: 周实, 博士研究生, 研究方向: (BaMg) CO_3 和 (CaMg) CO_3 体系中结晶动力学的比较研究。E-mail: tjzhoushi@gmail.com

*通讯作者简介: 滕辉, 教授, 研究方向: 1) 矿物溶解和风化及晶体生长的热力学和动力学; 2) 生物矿化作用和矿物/有机分子表面络合机制; 3) 地质微生物和生物-矿物界面反应机理。E-mail: huihenry.teng@tju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

针铁矿-胡敏酸复合体在冻融影响下的团聚行为的机制 及其对有机碳的保存

吴森森¹, 肖保华^{1,2*}

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

土壤团聚体是土壤的基本单元,不但影响着土壤的物理、化学和生物过程,而且由于其固有的物理隔离作用,土壤团聚体在有机碳的保存上发挥了至关重要的作用。因此,土壤团聚体的稳定性是控制土壤有机碳保存的关键因素。土壤团聚体的稳定性又受到土壤冻融循环的影响,据估算北半球约 55% 的土壤会发生季节性冻融。近年来,随着全球气温变暖,冬季结冰地区土壤上的积雪层厚度在变薄,积雪层的隔热能力在减弱,最终导致冻融循环频率的增加。

目前,关于冻融循环对土壤团聚体稳定性的研究普遍以地区性土壤样品为研究目标,有些研究者认为冻融会破坏土壤团聚体,是由于土壤团聚体内部水分在结冰时冰体积的膨胀作用导致。但也有一些研究者发现冻融会促进土壤团聚体的形成。这种结果的差异除了和实验条件不一致有关外,也和地区性土壤的组分不同有很大关系。众所周知,土壤是一个复杂体系,除了含有土壤团聚体外,还含有大量的悬浮态矿物-有机质复合体。那么,这些悬浮态复合体在冻融作用

下是否会发生团聚依然是未知的。

结合前人研究,我们选择土壤中常见的针铁矿和胡敏酸作为研究材料。通过吸附试验制备了针铁矿-胡敏酸复合体,并以此复合体的悬浮液开展冻融研究。结果发现,针铁矿-胡敏酸复合体经一次冻融后产生大量沉淀,通过扫描电镜我们确定针铁矿-胡敏酸复合体经过冻融后生成的沉淀为团聚体。结合透射电镜,傅里叶变换红外光谱,元素分析及 X 射线衍射等多种手段对团聚体进行表征,我们得出:针铁矿-胡敏酸复合体经过冰的排斥力作用下克服静电斥力而彼此靠近,通过形成额外的羧酸铁键和氢键而彼此连接在一起形成团聚体。

通过对比前人的研究和我们的研究,我们认为土壤在应对冻融循环时,土壤中既有因为冰的体积膨胀导致团聚体的破坏,也有因为冰的排斥力导致从悬浮态矿物-有机质复合体形成的团聚体。这两种不同的机制维护了土壤在应对冻融循环时土壤团聚体的相对稳定。

基金项目: 中国科学院战略先导专项 B (XDB40020400); 国家自然科学基金项目 (41773147, 41273149)

第一作者简介: 吴森森 (1991-), 博士研究生, 研究方向: 天然有机质. E-mail: wusensen@mail.gyig.ac.cn.

*通信作者简介: 肖保华 (1970-), 研究员, 博士生导师, 研究方向: 天然有机质. E-mail: xiaobaohua@mail.gyig.ac.cn.

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

稳定同位素示踪冲淡水和季风影响下南海北部颗粒有机质的动力学过程

叶丰^{1*}, 施震², 韦刚健¹

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 边缘海与大洋地质重点实验室/同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院南海海洋研究所 热带海洋环境国家重点实验室, 广东 广州 510275

本研究基于 2016 年 4~6 月南海北部陆架颗粒有机质碳、氮同位素组成的测定, 研究和探讨珠江冲淡水和季风转变条件下南海北部陆架区颗粒有机质的生物地球化学过程。研究结果显示, (1) 珠江冲淡水 (盐度<32) 在 4 月局限于近岸海区, 而在 5 月和 6 月扩展到陆架海区, 但由于受到季风风向转变的影响, 冲淡水在陆架区的扩展方向不同, 其离岸输运与表层埃克曼层风生平流相一致; (2) 颗粒有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值由近岸区向陆架冲淡水海区先逐渐增加, 接着随离岸距离的增加而逐渐降低, 而 $\delta^{15}\text{N}$ 的空间分布格局与 $\delta^{13}\text{C}$ 相反; (3) 浮游植物

的生态学研究 and 稳定碳同位素组成均反映南海北部陆架颗粒有机质由海洋浮游植物来源主导。稳定碳、氮同位素数据表明冲淡水和表层高生产力存在密切关系, 显示富营养盐的珠江冲淡水促进了浮游植物的增殖; (4) 表层水体颗粒有机质稳定碳同位素组成的空间分布格局可以通过由光合作用过程中扩散控制的碳吸收算法模型模拟得到。由于季节性季风转向的影响, 冲淡水调控的“热点”海区由珠江口外西南海区转自东北部海区。因此, 本研究表明南海北部颗粒有机质的同位素动力学过程是由冲淡水和季风共同调控的。

基金项目: 南方海洋科学与工程广东省实验室 (广州) 人才团队引进重大专项“南海气候、环境与生态演变研究” (GML2019ZD0308); 广州市科技计划项目“珠江-珠江口-南海北部溶解有机氮关键组成、来源及其生物地球化学过程研究” (201904010431)

第一作者简介: 叶丰 (1984-), 副研究员, 研究方向: 海洋生物地球化学与河口近海环境演变. E-mail: yefeng@gig.ac.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

黄山花岗岩关键带微生物群落对化学风化的影响

郭敏¹, 汪晓云¹, 黄燕军¹, 倪文倩¹, 王韬¹, 江用彬^{1,2*}

1. 安徽工业大学环境科学与工程系, 马鞍山 243002;

2. 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 马鞍山, 243002

黄山花岗岩地貌陡峭、水土流失大、土壤层稀薄、化学风化速率低及酸雨背景造就了对黄山名松等植被极为不利的生境。前期研究表明, 黄山景区生态系统矿质养分主要来源为矿物岩石风化, 大气沉降次之。不同海拔梯度下化学风化速率差异明显, 此过程中微生物对花岗岩化学风化的影响未见报道。通过对不同海拔梯度风化剖面中微生物多样性和冗余分析, 初步探究了微生物对花岗岩化学风化作用的影响。结果表明黄山景区不同海拔梯度下土壤中细菌和真菌丰富度在人类活动影响区域均随着海拔增高而递增, 人类活动密集的山脚区域二者丰富度较高, 但均低于山顶。在物种多样性方面, 细菌和真菌多样性也呈现与丰富度类似的变化趋势。分析结果表明, 不同海拔梯度风化剖面均表现出细

菌丰富度指数及多样性指数增加, 风化程度加强, 同剖面中真菌对化学风化直接关系较弱, 说明细菌群落与化学风化存在一定的正相关关系, 其原因之一可能是低海拔处矿物岩石化学风化强度较大, 营养物质丰富, 微生物参与风化的需求低, 高海拔处化学风化强度小, 营养物质缺乏, 生态系统需要微生物促进矿物岩石风化作用而释放出更多的矿质养分。细菌群落中 *Actinobacteria* 和 *Chloroflexi* 对化学风化正向促进作用较为显著。上述结果表明, 黄山花岗岩关键带细菌群落对化学风化的促进效应随海拔增加而增加, 在山顶不利生境矿质养分循环中扮演了较为重要的作用。此项研究可为黄山松等名松的保护提供一定的科学依据, 也有助于揭示微生物参与花岗岩化学风化的机理。

基金项目: 安徽省自然科学基金(1608085MD82)和国家自然科学基金(41203055)

第一作者简介: 郭敏(1997-), 硕士研究生, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: guomin0416@163.com

*通信作者简介: 江用彬(1978-), 副教授, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: yongbin_jiang@163.com

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

草型湖泊沉积物内源磷释放特征及其对富营养化的贡献

余伟^{1,3}, 杨海全^{1*}, 殷超^{1,2}, 唐续尹^{1,2}, 陈权^{1,2},
陈敬安¹, 杨永琼³, 刘勇^{1,4}

1. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 贵州师范大学, 地理与环境科学学院, 贵阳 550025;

4. 贵阳学院, 贵阳 550002

草型富营养湖泊因沉积物中磷负荷高、释放风险大及治理难度大而广受关注, 本研究以中国西南地区典型的草型富营养湖泊-草海为例, 利用 Huffer 分级法、³¹P-NMR 和 DGT 技术联合研究不同营养水平湖区沉积物中磷形态分布和释放强度。结果表明, 草海沉积物磷以生物有效磷为主 (约占沉积物中总磷的 60%), 不同磷形态含量变化与湖泊水质和内源污染程度相关。沉积物中不断沉积和降解的磷酸酯类有机磷组分维持了湖泊的高生产力, 其矿化过程在湖泊内源磷的释放中发挥主导作用。尽管沉积物磷的释放通量

较高 ($>0.22 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), 但湖泊内源磷对上覆水体的贡献率总体较低, 受水生植物消减影响明显。东部富营养湖区内源释放占水体 TP 比例约 38%, 湖心过渡区和西部草型湖区分别为 23% 和 20%。根据不同磷形态含量变化分析, 沉积物有机磷的矿化主要向铁铝/铁锰氧化物转移, 但重度富营养化环境下, 表层沉积物中大量富集的铁铝/铁锰氧化物会一定程度上抑制磷酸单脂的降解。总之, 这项研究为磷负荷的内源释放机制及其对大型湖泊富营养化的贡献提供了新的见解, 这可能有助于更好地控制这些湖泊的磷污染。

基金项目: 国家自然科学基金 (41807394, U1612441, 41907279) 和贵州省科技项目 (黔科合[2020]4Y015) 资助

第一作者简介: 余伟 (1996-), 硕士研究生, 研究方向: 湖泊水环境. E-mail: yuwei@mail.gyig.ac.cn.

*通信作者简介: 杨海全 (1987-), 工程师, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: yanghaiquan@vip.skleg.cn.

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

喀斯特中高硫煤矿区矿井排水酸化过程及其碳排放效应

李清光^{1,2}, 吴攀^{1,2,*}

1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025;

2. 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025

斯特中高硫煤矿区煤炭开发过程中矿井水酸化驱动溶解无机碳 ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{CO}_3^*\text{-HCO}_3^-$) 的动态转化, 并向大气中释放大量的 CO_2 。这一过程是长期被忽视、但又值得注意的大气 CO_2 来源。深入研究煤矿水的动态特征和 CO_2 释放规模, 将有助于科学合理地评估这一被忽视的大气 CO_2 排放源。本文从地球化学角度分析了矿井水酸化机理及其影响因素, 讨论了酸性矿井水迁移过程中溶解无机碳的演化特征。在煤炭开发过程中, 矿井水酸化和脱气过程可分为三个阶段: 煤矿开采期间矿井水从含水层涌出时的卸压脱气、矿井水酸化和碳酸盐岩溶解引起的脱气, 以及酸性矿井排水和地表水混合产生的脱气。受碳酸盐组分对水中酸碱变化的缓冲作用的控制, 在酸化的不同阶段, 水中 DIC

的脱气特性和机理不同。评估含煤岩系的产酸潜力对于准确测量碳酸盐岩的总溶解量和矿井水的碳排放强度至关重要。鉴于先前的研究仅限于受酸性矿井排水影响的下游河流和湖泊排水系统, 缺乏对矿井涌水→迁移和酸化→矿井排水→下游河流域的全面研究。因此, 迫切需要对煤炭开采影响下矿井水的迁移和演化机制进行系统研究。并且, 西南地区酸性矿山排水的主要分布区也是岩溶地貌极为发育的地区。在研究矿井水酸化机理时, 必须充分结合岩溶地质背景, 以及基岩中酸性矿物和碱性矿物的组成特征。在研究矿井排水和 CO_2 排放强度的动态特征时, 必须认识到不同阶段的矿井水的化学组成特征不同, DIC 的来源和脱气动力学的控制因素也不尽相同。

基金项目: 国家自然科学基金地区项目 (41867050, 42267033)

第一作者简介: 李清光 (1984-), 副教授, 研究方向: 矿山环境地球化学. E-mail: leeqg12@163.com

*通讯作者简介: 吴攀 (1973-), 教授, 研究方向: 矿山环境地球化学. E-mail: pwu@gzu.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

有机肥搭配沙石结合田菁培植对滨海淤泥质盐碱土的改良作用与机理分析

安笑迟, 夏德宁, 连宾*

南京师范大学 生命科学学院 海洋科学与工程学院, 南京 210023

在江苏淤泥质海岸带开发中, 通过围海造陆工程形成大量海岸带淤泥质吹填土, 难以利用。在淤泥质土壤改良实践中, 发现在同一区域内的含沙量高的淤泥质土壤, 透气性更强且含盐量更低, 说明添加沙子有助于改善淤泥质盐碱土的理化性质。然而随着各地对采砂业的严格控制, 河沙及海沙的来源是个突出问题。江苏省沿海的连云港市东海县蛇纹石矿储量极为丰富。目前, 大量低品质的蛇纹石开采废料未得到有效利用, 考虑到其中富含植物生长所需的矿质元素, 探讨利用适量蛇纹石代替沙子可能是改良滨海淤泥质盐碱土的有效解决方法。此外, 利用蛇纹石的风化耦联固碳作用也是增加捕获大气 CO₂ 的有效方式, 从而在改良盐碱地的同时还可增加土壤碳汇。据此, 本研究以沙子、蛇纹石以及有机肥作为添加物, 并在不同处理的盐碱土中种植田菁。通过高通量测序、土壤理化性质分析和植物生长状况检测, 研究了不同处理淤泥质盐碱土中生长田菁的根际细菌多样性及其环境影响因素, 探究有机肥搭配沙石作为滨海

淤泥质盐碱土改良剂的作用效果和机制。结果表明, 单施有机肥能显著增加滨海淤泥质盐碱土的 TN、TOC 和 Avail. P 等肥力水平; 而有机肥搭配沙子显著降低了土壤盐含量和碱度; 单施有机肥和有机肥搭配沙子的处理中, 田菁根际均不同程度富集了有机质降解利用的细菌群落; 有机肥搭配沙子和蛇纹石处理的土壤含水率进一步降低, 盐碱胁迫相关指标 (Total salt、EC、ESP、Avail. Na 和 Avail. K 等) 显著下降, 土壤健康状况得到更大改善, 而且土壤碳酸盐含量显著上升; 同时, 蛇纹石风化促进土壤中 Avail. Mg 显著升高, 促进了田菁生长及其根际细菌群落的正向发育, 其中, 多种植物促生菌 (例如 *Sphingomonas*、*Ensifer* 和 *Rhodobacter*) 和氮循环相关细菌 (如硝酸盐还原相关细菌、固氮菌 *Ensifer*、紫色非硫光合细菌 *Rhodobacter*) 被富集, 且细菌共现网络的互助性关联和稳健性得到显著增强 (见图 1)。该研究结果为滨海淤泥质盐碱土改良和碳增汇提供了理论依据和参考模式。

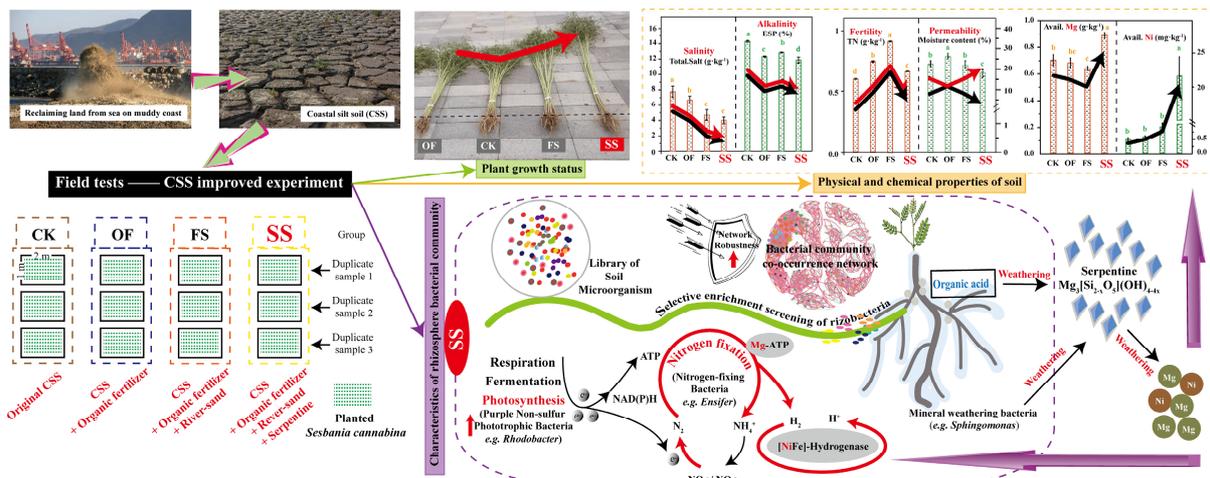


图 1 有机肥搭配沙石结合田菁培植对滨海淤泥质盐碱土的改良作用与机理分析

基金项目: 江苏省海洋科技创新专项项目 (HY2019-3)

第一作者简介: 安笑迟 (1994-), 博士生, 研究方向: 地质微生物. E-mail: ananxiaochi@163.com

*通信作者简介: 连宾 (1964-), 教授, 研究方向: 地质微生物. E-mail: bin2368@vip.163.com

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

喀斯特高原湖泊水体颗粒有机质组成分析

吴嘉曦^{1,2}, 杨海全^{1*}, 陈敬安¹, 余伟¹, 何芸¹, 蒋鲁佳¹, 李清光²

1. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550081

2. 贵州大学, 资源与环境工程学院, 贵阳, 550025

颗粒有机质 (POM) 作为生源要素的重要载体, 在湖泊生态系统物质循环中发挥着重要作用, 并记录了流域内自然与人类活动的痕迹。研究湖泊水体 POM 的组成可为流域碳循环研究提供重要科学数据。喀斯特高原湖泊生态系统由于物种单一、食物链简单等特点, 对环境变化和人为干扰非常脆弱和敏感, 其水体 POM 组成与循环过程独具特色。本研究以典型喀斯特高原湖泊草海作为研究对象, 利用三维荧光光谱结合平行因子分析 (EEM-PARAFAC) 和傅里叶变换离子回旋共振质谱 (FTICR-MS) 分析草海不同时期水体 POM 的光谱特征和分子组成, 结果表明: 草海水体 POM 内源特征显著, 荧光参数 $\text{FIX} > 1.4$ 、 $\text{BIX} > 0.8$, 脂质和蛋白质类物质占样品总

相对丰度的近 50%, 其次是木质素 (29%); 平行因子分析发现类腐殖质物质和类蛋白质物质占比季节变化大, 丰水期 POM 中 C1 组分类腐殖酸组分占比约 7%~64%。FTICR-MS 分析同样发现草海水体 POM 的分子多样性很大 (8541 ± 1045 个分子式), 指示水体 POM 组成和来源时空差异显著。丰水期光照强烈, 木质素类、碳水化合物和氨基糖类比例较枯水期有所增加; 东部湖区受陆源输入影响, 高度不饱和化合物、 $\text{O}_3\text{S} + \text{O}_5\text{S}$ 化合物和富含羧酸的脂环化合物 (CRAMs) 较多, 脂类、蛋白类、糖类的含量与离岸距离呈正比。本研究为识别喀斯特高原湖泊水体 POM 循环提供了关键数据, 有助于对该类型湖泊生源要素迁移转化过程的深入研究。

基金项目: 国家自然科学基金 (41807394, U1612441, 41907279) 和 贵州省科技项目 (黔科合[2020]4Y015) 资助

第一作者简介: 吴嘉曦 (1998-), 男, 2020 级研究生。研究方向: 湖泊水环境。E-mail: wujiaxi@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 杨海全 (1987-), 男, 博士研究生, 高级工程师。研究方向: 环境地球化学。E-mail: yanghaiquan@vip.skleg.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

无氧环境中亚稳态铁氧化物矿物的转化机制及其环境效应

刘娟*, 丁跃飞, 刘雨嫣, 盛安旭, 李晓旭

北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871

亚稳态铁氧化物矿物(如水铁矿、纤铁矿等)广泛分布于地表系统中,由亚铁离子无机氧化、Fe(III)水解、微生物铁氧化作用等多种过程形成。在常温常压条件下,亚稳态铁氧化物矿物会缓慢转化为热力学更稳定的铁氧化物矿物(如赤铁矿、磁铁矿等)。在亚铁离子、异化铁还原菌等介质的作用下,亚稳态铁氧化物矿物的转化过程会显著加快。由于亚稳态矿物通常具有粒径小、比表面积大等特点,是表层地球系统中营养元素、重金属、有机质等物质的重要载体。因此,亚稳态铁氧化物矿物的转化通常伴随着这些物质的迁移、富集或释放,具有重要的环境生态效应。虽然大量对亚稳态铁氧化物在不同地质条件下转化的产物进行了研究,但是

其转化途径和驱动力还研究较少。

本文介绍了快速提取和量化水铁矿相变中间体 labile Fe(III)的方法,结合 ^{57}Fe 同位素示踪、位点选择跟踪成像技术(Identical Location TEM)等方法对 labile Fe(III)的形成机制及其重结晶的反应位点进行了深入研究,建立了 labile Fe(III)累积速率与溶液性质、相变速率、次生矿物物相的定量关系;进一步研究了微生物典型代谢产物柠檬酸对 Fe^{2+} 催化水铁矿相变的影响机制。发现低浓度柠檬酸对界面电子传递没有影响,但是显著改变了 labile Fe(III)的缩合和次生矿物的物相。在此基础上,进一步构建了适用于非稳态铁氧化物矿物相变、 Fe^{2+} 氧化、 Fe^{3+} 水解结晶生长等多个过程的热力学模型。

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

矿物促进的有机碳埋藏与地球的氧化

赵明宇^{1*}, Benjamin J. W. Mills², William B. Homoky²,
Caroline L. Peacock²

1. 中国科学院地质与地球物理研究所 新生代院重点实验室, 北京 100029;

2. School of Earth and Environment, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK.

光合作用产生氧气, 但是只有沉积物中有机碳的最终埋藏才能使分子氧在地球的大气中积累。然而, 目前的研究对有机碳的保存和埋藏的许多直接控制因素尚未进行详细的探讨。众所周知, 对于现代表层地球系统来说, 活性铁相对有机碳的保存非常重要, 这表明颗粒铁相向海洋的输入量可能是地球历史上海洋和大气氧化的重要控制因素。在本研究中, 我们开发了一个理论模型, 以研究矿物促进的有机碳埋藏对地球氧化的影响。我们发现全球海洋铁输入速率的变化是一个大气-海洋氧含量的独

立控制因素。因此, 我们认为, 不断增加的大陆面积和剥蚀速率可能促进了地球历史上大气-海洋氧和其他氧化剂含量的上升。这一结论得到了海洋沉积物中活性铁相含量随时间演化的统计数据的支持。最后, 模型的结果表明, 通过削弱初级生产力和有机碳埋藏之间的联系, 矿物促进的有机碳埋藏的纳入使全球大气-海洋氧含量对营养物质输入变化的响应更有弹性。我们得出的结论是, 矿物促进的有机碳埋藏是一个未被考虑到当前地球长期碳循环模型中的重要过程。

第一作者简介: 赵明宇, 副研究员, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: mingyu.zhao@mail.iggcas.ac.cn

*通信作者简介: 赵明宇, 副研究员, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: mingyu.zhao@mail.iggcas.ac.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

全球微生物氮氧化物排放—来自大气氮同位素记录的评估

宋韦, 刘学炎*

天津大学 地球系统科学学院, 天津 300072

氮循环研究对于准确评估地表环境质量演变、粮食生产、生物圈演化和气候变化至关重要。工业革命以来, 人类活动导致大气氮氧化物 (NO_x) 排放和沉降快速持续增加, 现已成为空气污染、臭氧层破坏、生物多样性减少、酸化和富营养化等问题的一大诱因。长期以来, 以煤和石油燃烧为主的化石源被认为是大气 NO_x 排放的主要来源和大气硝态氮 (NO_y) 污染及其沉降通量增加的主导原因。近年来, 以生物质燃烧 (自然火灾、秸秆燃烧等) 和微生物氮循环为主的非化石源被发现也是大气 NO_x 排放的重要来源。然而, 由于陆地和海洋微生物氮循环 NO_x 排放数据的不完整或缺失, 导致全球 NO_x 排放通量存在较大不确定性, 这是影响大气 NO_x 减排策略制定、沉降量清算和模拟, 以及氮沉降生态效应评估的关键问题之一。

在陆地环境, 已有针对自然土壤和农业土壤微生物 NO_x 排放的观测和模拟, 但是目前还很难对其他基质 (如河流、湖泊、沼泽等地表水) 和排放源 (如废水、水处理系统、固体废弃物) 的微生物 NO_x 排放进行较准确和全面的观测。在海洋环境, 微生物

NO_x 排放仅有零星观测、通量缺失, 以至于海上燃油一直被认为是海洋 NO_x 排放的主导来源。

基于上述问题和背景, 我们通过分析全球大气颗粒物硝酸根 (NO_3^-) 的氮同位素观测数据及其海陆差异, 获得了来自海洋排放贡献的大气颗粒物 NO_3^- 的氮同位素信号。进而, 通过约束大气 NO_x 转化为颗粒物 NO_3^- 过程的同位素效应, 结合陆地主要 NO_x 排放源 (燃煤、燃油、生物质燃烧、微生物氮循环) 和海洋主要 NO_x 排放源 (燃油、微生物氮循环) 的氮同位素值, 构建了量化主要 NO_x 排放源相对贡献的氮同位素新方法, 并结合已知的化石源 NO_x 排放量, 分别获得了陆地和海洋微生物 NO_x 排放的通量。结果显示, 微生物 NO_x 排放约占陆地、海洋和全球总 NO_x 排放的 24%、58% 和 31%, 相当于对应化石源 NO_x 排放的 0.5、1.4 和 0.6 倍。该研究填补了海洋微生物 NO_x 排放的数据空白, 更新了陆地和全球的微生物 NO_x 排放通量, 表明微生物氮循环对全球 NO_x 排放具有重要贡献, 在当前和未来大气 NO_x 减排政策制定和环境气候效应评估中应该予以考虑。

基金项目: 国家自然科学基金杰青项目 (42125301)、国家自然科学基金重点项目 (41730855) 和国家自然科学基金面上项目 (42073005)

第一作者简介: 宋韦 (1985-), 副教授, 研究方向: 大气氮同位素地球化学. E-mail: songwei2015@tju.edu.cn

*通信作者简介: 刘学炎 (1982-), 教授, 研究方向: 大气系统活性氮来源和过程、陆地系统氮生物地球化学. E-mail: liuxueyan@tju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

巴丹吉林沙漠植物根系生态与根化岩形成

孙庆峰^{1,2,3,*}, 闫俊丽^{1,3}, DIPPOLDD Michaela⁴, MUSTOE George⁵,
ZAMANIAN Kazem⁶, TARIQ Akash⁷, WIESENBERG Guido⁸,
张雪辰⁹, 曾凡江⁷

1. 西北师范大学 生态功能高分子材料教育部重点实验室, 兰州 730070;
2. 中国科学院南京地质古生物研究所 现代古生物学和地层学国家重点实验室, 南京 210008;
3. 西北师范大学 甘肃省绿洲资源环境与可持续发展实验室, 兰州 730070;
4. 图宾根大学 地球科学系 地球生物圈互作实验室, 德国;
5. 华盛顿大学 地质系, 贝林厄姆 美国 WA 98225;
6. 莱布尼茨大学 土壤科学研究所, 汉诺威 德国;
7. 中国科学院新疆生态地理研究所 荒漠植物根系生态学与植物恢复实验室, 乌鲁木齐 830011;
8. 苏黎世大学 地理系, 苏黎世 瑞士;
9. 西北农林大学 自然资源与环境学院, 杨凌 西安 712100

根化岩(根状岩、根管)是经石化作用形成的植物根系化石, 出露于不同年代的地层中。在巴丹吉林沙漠, 由于风化剥蚀作用, 根化岩出露地表较多。根化岩以往作了不少的研究, 但关于根化岩的形成与现代植被、及其与根系生态之间关系的研究还很少, 根化岩的形成机制尚不清楚。野外采用挖掘法, 运用逻辑比较的思维对巴丹吉林沙漠根化岩的形成与植被类型、根系生态、地貌及土壤之间的关系进行了研究。巴丹吉林沙漠腹地的植物的主要优势种和建群种为沙蒿、沙鞭和芦苇, 据此为主要研究对象。这些现代植被的根系经过风蚀作用有些出露于地表明显。年轻的小灌木沙蒿主要发育侧根, 主根不明显, 而年老的主根明显; 草本的沙鞭和芦苇具有单轴线性根茎。这些根系主要分布于 20cm 深度以下的湿润土壤中。沙蒿的侧根和沙鞭、沙茅的线性根主要分布于干沙层与湿润土壤层的

界面处。沙漠表层土壤比较干燥, 一般厚度 10-20cm, 而以下的土壤较为湿润。沙漠干湿土壤层界面附近是一个开放系统, 水、气、热交换活跃。根化岩的化石特征与沙蒿属灌木根系的特征最为接近或相同, 且只有在死亡的沙蒿根系周围有土壤的矿物胶结现象。推测由于死亡的沙蒿根系释放的一些特殊生物化学物质的诱导, 和其分解过程中释放的 CO₂ 气体一道激发了土壤碳酸盐矿化作用, 而形成根化岩。此外, 根系结构和深度对根的矿化没有直接影响, 而区域地貌和土壤理化性质对根化岩的形成有重要的作用。沙漠植被根系生态学的研究揭示了有关根化岩形成机制的问题。但其详细的机制过程还需对根系分解的生物化学物质、根际微生物、土壤和地貌之间的关系进行更为详细的研究, 才能更好地了解根化岩的形成机制、以及与环境气候之间的关系。

基金项目: 国家自然科学基金-中德科学中心合作与交流项目(M-0069)、中国科学院南京地质古生物研究所现代古生物学和地层学国家重点实验室开放项目(#223125)

第一作者简介: 孙庆峰(1964-), 副教授, 研究方向: 矿物、岩石、沙漠植物生理生态。E-mail: sqf@nwnwu.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

锰钾矿改性生物质废弃物用于太阳能界面蒸发和镉吸附

张保钰^{1,2}, 范晨子^{1*}, 郭威¹, 朱云¹

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037

2. 中国地质大学(武汉), 武汉 430074

近年来, 太阳能界面蒸发技术因其在发电、海水淡化、废水处理等方面的潜在应用而受到越来越多的关注。生物质材料本身具有亲水性、低成本和环境友好等丰富性质, 并且本身就具有快速的水传输通道以及良好的自清洁能力, 所以生物质材料在用作光热转换材料方面表现出显著优势。本工作将稻壳和椰壳两种生物质废弃物炭化后, 通过热液法合成的锰钾矿对其进行改性, 并制备成太阳能光热转换材料, 用于设计的界面蒸发系统, 探究其蒸发性能和镉吸附性能。

结果表明, 在 1 kW m^{-2} 太阳光照射下, 锰钾矿改性生物质炭材料可获得 $1.085 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 的蒸发速率和 77.75% 的光热转换效率。在太阳能平均功率密度仅为 465.22 W m^{-2} 的自然环境条件下, 6 小时内蒸发量达到 4.7 kg m^{-2} , 蒸发速率达到 $0.78 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。两种经锰钾矿改性的生物质炭在蒸发过程中对镉的吸附性能增强, 可以很好地用于 Cd 的长期稳定化和循环利用。可以证明, 锰钾矿改性生物质炭材料是一种低成本、可扩展、高效的界面蒸发和处理含镉废水的材料。

基金项目: 云南安宁矿山集中区综合地质调查 (DD20190589)

第一作者简介: 张保钰 (1997-), 硕士研究生, 研究方向: 环境矿物材料. E-mail: 13260679363@163.com

*通信作者简介: 范晨子 (1982-), 研究员, 研究方向: 环境矿物材料及岩矿分析测试技术. E-mail: czfan2013@163.com

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

东南亚烧荒对青藏高原东南部气溶胶的影响

肖红伟*, 肖扬宁, 肖化云

上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

青藏高原是世界第三极, 直接影响了中国西南和华南地区的气候, 对北半球的气候有着重要的调节作用. 青藏高原冰川脆弱, 易受人为和自然过程影响. 此前的研究发现, 青藏高原主要受到南亚和东南亚地区的生物质燃烧影响. 事实上, 在东南亚国家, 烧荒也是一种重要的生物质燃烧形式, 并且东南亚烧荒每年春季都会引发严重的空气污染事件. 但在烧荒对周边环境的气溶胶影响程度上, 依旧还存在科学空白, 特别是青藏高原, 由于取样较为困难, 针对该地的研究依旧匮乏.

为了进一步了解东南亚烧荒对青藏高原东南部的影响程度, 我们于 2020 年 3 月至 6 月在青藏高原东南部玉龙雪山采集了 $PM_{2.5}$ 样品, 进一步分析了主要的水溶性离子、总碳、总氮和其同位素组成. 碳

氮双同位素结果表明, 烧荒期(3-4 月)和非烧荒期(5-6 月)的碳氮双同位素组成不存在显著差异, 并且它们的值均与生物质燃烧(C3 植物)接近. 这表明, 无论是烧荒期还是非烧荒期, 生物质燃烧均是青藏高原东南部的主要影响因素. 我们还发现, 烧荒期的总碳(TC)和总氮(TN)浓度($6.5 \pm 2.9 \mu\text{g m}^{-3}$ 和 $1.2 \pm 0.4 \mu\text{g m}^{-3}$)显著高于非烧荒期($4.1 \pm 1.7 \mu\text{g m}^{-3}$, $p=0.014$ 和 $0.7 \pm 0.3 \mu\text{g m}^{-3}$, $p=0.013$). 通过活跃火点数据、烟雾表面浓度, 后向轨迹进一步确定, 烧荒期的生物质燃烧排放远高于非烧荒期. 这也表明, 烧荒期大量的生物质燃烧排放显著地提高了青藏高原东南部的大气气溶胶浓度和化学组成, 这些排放还可能进一步影响青藏高原的生物多样性和生态.

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

粘土矿物表面对 Fe(II)氧化动力学及成矿物特性的影响

姚远¹, 滕辉^{2*}, 陈春梅²

1. 西安地质调查中心, 西安 710119;

2. 天津大学 地球系统科学学院 天津 300072

铁(Fe)是土壤和沉积物中高丰度高活性的金属元素, Fe(II)的氧化成矿以及厌氧环境 Fe(III)铁氧化物的还原溶解具有重要环境意义。矿物表面具有催化 Fe(II)氧化成矿的功能, 并导致 Fe(II)形成不同形态的新生铁氧化物。土壤环境中, 这样的催化反应经常发生在粘土矿物作用下。然而, 粘土矿物如何影响 Fe(II)氧化动力学及成矿物性质尚不明确。本文通过 X 射线衍射, 穆斯堡尔光谱, 扫描电镜, 傅立叶变换红外光谱仪等技术方法, 研究了粘土矿物对 Fe(II)的氧化动力学及成矿物特性的影响。本文明确了影响 Fe(II)氧化动力学的矿物属性, 揭示了新生铁氧化物的矿物学特征, 并评估了新生铁氧化物的反应活性, 为铁及相关元素的环境地球化学行为提供科学依据。主要研究结果总结如下: (1) 相较于溶液相 Fe(II)的均相氧化反应, 蒙脱石对 Fe(II)

的层间阳离子交换与表面吸附作用降低了 Fe(II)的氧化速率, 绿泥石由于吸附态 Fe(II)与矿物结构 Fe(III)之间的电子传递作用以及吸附态 Fe(II)的高反应性加快了 Fe(II)的氧化速率, 而高岭石对 Fe(II)吸附有限, 对 Fe(II)氧化动力学的影响不明显。(2)溶液相 Fe(II)均相氧化形成 100%针铁矿, 在蒙脱石、高岭石作用下, Fe(II)氧化后也形成 100%纤铁矿, 但结晶度发生不同程度的下降, 而绿泥石导致 Fe(II)氧化形成 80%纤铁矿和 20%针铁矿, 且产物结晶度最低。磷酸盐吸附以及厌氧还原实验表明, 新生铁氧化物的反应活性受控于结晶程度以及自身反应性。粘土矿物作用下, Fe(II)氧化形成的新生铁氧化物的反应活性都得到提高, 其中, 相较于高岭石, 在蒙脱石, 绿泥石作用下形成的新生铁氧化物具有更高的反应活性。

基金项目: 土壤矿物表面催化 Fe(II)氧化动力学过程与成矿物特性 (4190070469)

第一作者简介: 姚远 (1997-), 工程师, 研究方向: 表生元素地球化学循环. E-mail: YaoYuanSF@163.com

*通信作者简介: 滕辉 (1966-), 教授, 研究方向: 低温矿物表界面地球化学. E-mail: huihenry.teng@tju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

新疆地区土壤硒含量特征及影响因素

赵禹, 刘拓*, 陈振宇, 梁楠, 姚远

1. 中国地质调查局西安地质调查中心, 西安 710119

新疆是我国重要农产品生产保护区,同时也是新疆生产建设兵团向南发展的战略区。中国地质调查局自 2015 年在新疆部署开展了高精度土地质量地球化学调查,发现大面积富硒土地资源,在南疆形成了一条上千公里呈东-西向展布的“硒腰带”,该广域富硒资源的发现对支撑地方特色农业发展和乡村振兴意义重大。以获取的高精度土壤数据为基础,结合地质背景、流域区划、土壤类型以及土地利用类型,通过统计分析,研究了新疆土壤中硒元素含量特征、空间分布规律及其影响因素。结果表明:南疆表层土壤硒含量介于 0.04~1.80mg/kg,均值为 0.27 mg/kg,分别是西北地区(0.18 mg/kg)和全国(0.22mg/kg)土壤硒含量均值的 1.49 倍和 1.22 倍;南疆表层土壤以足硒面积占比最大,占到已调查区面积的 52.72%,其次为富硒土壤,占比 31.47%,硒反应不足和硒潜在不足土壤占比 15.81%,不存在硒过剩的情况;按流域对土壤硒含量均值进行统计,开都河流域土壤硒

含量最高为 0.33 mg/kg,是南疆各流域中唯一一个均值达到富硒土壤标准的支流,其次为渭干河流域、喀什噶尔河流域,硒含量均值为 0.29 mg/kg,克拉玛依干沙漠区土壤硒含量明显偏低;从每条河流流经的山地-绿洲-荒漠复合生态系统来看,硒含量一般具有山地与绿洲交互的戈壁土壤硒含量偏低,进入绿洲区土壤硒含量明显升高,绿洲区与沙漠交互区的沙漠化土壤硒含量最低的山地-绿洲-荒漠生态系统硒含量空间分布格局。从表层土壤硒含量等值线图 and 富集系数等值线图不难发现,二者图面具有一定的镜像关系,即表层土壤硒含量的高值区往往是表层土壤相对深层土壤富集弱的地区,而表层土壤硒含量的低值区则是表层土壤相对深层土壤富集强烈的地区,这也表明,虽然研究区土壤中的硒在垂向上存在明显的富集作用,但这种富集作用并不是控制表层土壤硒含量空间差异的主要因素,而是与其地质背景、成土母质、人为活动等有关。

基金项目:自然资源部中国地质调查项目“新疆耕地地区土地质量地球化学调查项目”(编号:DD20190521)

第一作者简介:赵禹(1988-),工程师,研究方向:生态地球化学. E-mail: zhaoyu01@mail.cgs.gov.cn

*通信作者简介:刘拓(1964-),正高级工程师,研究方向:地球化学. E-mail: ltuo@mail.cgs.gov.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

亚铁作用下铁氢氧化物矿物演化及重金属环境行为

卜红玲^{1, 2}, 雷琴凯^{1, 2}, 孟方圆^{2, 3}, 陈曼佳², 刘承帅^{3*}

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006;

2. 广东省科学院生态环境与土壤研究所, 广州 510650;

3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081

研究表明, 温室气体排放量增加, 会使得某些潮湿陆地环境中出现频繁极端降雨事件。这会增加表层地球系统中缺氧或低氧化还原环境的发生率, 从而导致该地区缺氧土壤代谢可能变得更加普遍。在这些地表环境中, 由于受到生物活动以及土壤中多价态离子及 pH 等条件的影响, 土壤矿物可以在很短的时间尺度内发生演化, 且不同矿物类型之间还存在相互演变关系。不同矿物转化形成的矿物在物理化学性质上存在很大差异, 对土壤发生、发育、土壤功能性、土壤健康等都会产生巨大影响。特别是在我国南方红壤中的热带生态系统, 铁氢氧化物矿物普遍存在, 了解铁氢氧化物矿物演化过程及其对多种重金属敏感性对于预测土壤代谢、评估土壤健康特别重要。为此, 本研究以不同类型的铁氢氧化物矿物(如无定形的水铁矿和晶相较弱的纤铁矿)为研究对象, 在模拟实际土壤环境的基础上(即通常与有机质和或粘土矿物以及多种金属离子相伴生), 设计了溶液态亚铁离子(Fe(II))存在下为期约 30 天的缺氧室内培养实验。通过检测亚铁含量变化、铁氢氧化物矿物物相和外添加重金属离子对该过程的响应, 以探讨缺氧土壤环境中矿物演化耦合重金属的环境行为机制。

研究发现, Fe(II)作用下, 水铁矿晶相转变受体系中粘土矿物存在影响。水铁矿通过吸附亚铁, 与结构 Fe(III)之间发生电子转移和原子交换, 引起矿物的还原溶解和晶相转化。蒙脱石和有机蒙脱石的存在分散了水铁矿颗粒, 对 Fe(II)的吸附位点、电子转移途径和原子交换水平产生一定影响, 进而使得水铁矿的晶相转化产物类型和转变速率发生变化。一定浓度下, 外源阴离子重金属铬(Cr(VI))的固定并未随铁氢氧化物晶相转化而发生较大变化。然而, 对于外源阳离子重金属镉(Cd(II)), 其稳定性随纤铁矿-腐殖酸(Lep-HA)共沉淀物转化而发生较大变化。HA 在纤铁矿表面共沉淀, 使得 Fe(II)与结构 Fe(III)之间发生电子转移和原子交换受到制约。HA 的存在抑制纤铁矿向磁铁矿转化, 并制约外源重金属离子 Cd(II)的分布、迁移与固存(游离态、可提取态和残留态 Cd(II)浓度等)。在低 C/Fe 情况下, 外源 Cd(II)离子可以伴随着纤铁矿的晶相转化过程进入到新生成的磁铁矿中。本工作可为评估表层地球系统中缺氧环境下铁氢氧化物稳定性提供理论依据, 同时扩展了亚铁催化过程对铁氢氧化物矿物-粘土矿物/有机质复合物地球化学行为影响的认知。

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目(编号: 2021A1515011540)

第一作者简介: 卜红玲(1988-), 副教授, 研究方向: 环境矿物表界面物理化学. E-mail: buhongling@gdut.edu.cn

*通信作者简介: 刘承帅(1978-), 研究员, 研究方向: 元素环境地球化学行为. E-mail: liuchengshuai@vip.gyig.ac.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

真菌驱动的硅酸盐矿物持续性风化

李子波^{1,2*}, 刘连文², 陆现彩^{2*}, 李高军², 金章东³, 殷宗军¹,
朱茂炎^{1,4}, 季峻峰², 陈骏²

1. 中国科学院南京地质古生物研究所 现代古生物学和地层学国家重点实验室, 南京 210008;

2. 南京大学地球科学与工程学院 表生地球化学教育部重点实验室和关键地球物质循环前沿科学中心, 南京 210023;

3. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061;

4. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

硅酸盐矿物风化调节物质再分配和碳循环, 从而稳定地球的气候和宜居性。然而, 在风化过程中, 硅酸盐矿物表面形成的改变层 (altered layers) 严重限制非生物条件下溶解的可持续性^[1]。虽然细菌可以水解改变层, 但它们对经过风化的硅酸盐矿物溶解的贡献有限^[2]。与细菌相比, 真菌拥有额外的生物物理作用, 该作用可以直接破坏矿物的结晶结构^[3]。自然风化的研究指出真菌能够不断促进硅酸盐矿物的溶解。然而, 真菌对经过风化的硅酸盐矿物溶解的影响和基本机制的认识还比较有限。

在本研究中, 我们运用多种先进测试分析技术 (高分辨透射电镜-电子能量损失光谱和能量色散 X 射线光谱、高分辨扫描电镜) 在纳米尺度上研究了腐生真菌 *Talaromyces flavus* 与经过风化的橄榄石 [岛状硅酸盐矿物, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$] 和利蛇纹石 [层状硅酸盐矿物, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] 的界面相互作用。我们发现 *T. flavus* 菌丝在拥有改变层厚度分别为 ~65 nm 和 ~3.0 μm 的橄榄石和利蛇纹石上产生了溶蚀通道, 消

除了橄榄石表面富集的 Fe 和 Si, 及氧化了二价 Fe, 破坏了橄榄石的结晶结构。此外, *T. flavus* 菌丝明显促进了元素从改变层及其下部新鲜橄榄石/利蛇纹石的溶解, 并且随着菌丝和矿物之间接触时间的增加, 这种促进作用变得更加显著。这些结果表明, 真菌可以通过生物物理和生物化学的动态相互作用, 使改变层退化, 随后促进电子的传输, 以及代谢物和溶解元素在改变层的扩散, 继而持续地促进硅酸盐矿物溶解。这些新的发现对菌根真菌和大气中 CO_2 浓度在地质时间尺度上的共同演变, 以及通过加强硅酸盐风化去除 CO_2 具有重要意义。

参考文献

- [1] Daval, Hellmann, Saldi, Wirth & Knauss (2013), *Geochimica et Cosmochimica Acta* 107, 121-134.
- [2] Wild, Imfeld, Guyot & Daval (2018), *Geology* 46, 555-558.
- [3] Bonneville, Smits, Brown, Harrington, Leake, Brydson & Benning (2009), *Geology* 37, 615-618.

基金项目: 国家自然科学基金委员会 (41991322, 42173059, 92062213)

第一作者简介: 李子波 (1986-), 副研究员, 研究方向: 地球生物学、真菌风化地球化学. E-mail: zbli@nigpas.ac.cn

*通信作者简介: 陆现彩 (1972-), 教授, 研究方向: 微生物-矿物相互作用. E-mail: xcljun@nju.edu.cn

• 专题 17: 表层地球系统中地球化学过程及其生态环境效应 •

矿物颗粒物与典型人为污染物的混合机理研究

纪永鹏¹, 陈星宇¹, 姬越蒙*¹

1. 广东工业大学, 环境健康与污染控制研究院、环境科学与工程学院, 广州 510006

近年来, 东亚地区频繁遭受沙尘暴袭击。在今年 3 月份, 我国北方遭遇了近十年来最严重的沙尘暴。受影响区域的细颗粒物水平显著提高, 严重影响了区域大气环境, 人类健康以及大气能见度。矿物颗粒物年排放量为 500-4400 Tg yr⁻¹, 是沙尘暴的主要成分之一。矿物颗粒物能够直接散射和吸收太阳和红外辐射, 或者间接充当云凝结核或冰核从而影响辐射强迫。并能随着沙尘暴长距离运输, 有效与人为污染物混合, 为人为污染物的大气化学过程提供反应界面。另一方面, 矿物颗粒物与人为污染物的混合会导致矿物颗粒物上新化学物种的形成, 从而改变矿物颗粒物的物理化学性质。因此, 矿物颗粒物与人为污染物的混合过程受到了广泛的关注。人类社会的快速工业化导致各种空气污染物的排放量迅速增加, 包括 SO₂, NO_x 和挥发性有机物。先前研究表明矿物颗粒物与人为污染物的混合增强了区域辐射强迫。且矿物颗粒物的存在也显著影响了人为污染物的大气反应机制和动力学。但是目前对于矿物颗粒物与人为污染物的混合机理尚不明晰。

因此本文通过理论计算手段, 探索了 SO_x, NO_x

等无机污染物以及丙烯醛这一典型有机污染物与 SiO₂ 的混合机制和后续丙烯醛在 SiO₂ 上的光氧化反应机理。结果表明, SiO₂ 与无机物的混合能力主要取决于无机污染物中心原子与 SiO₂ 表面相互作用的强度。而丙烯醛与 SiO₂ 的混合仅通过氢键进行。且丙烯醛的存在有利于无机污染物-有机污染物-矿物颗粒物三聚体混合物的形成。因此在污染地区, 矿物颗粒物与人为污染物的混合得到了有效促进。丙烯醛后续在 SiO₂ 上光氧化反应的主要路径为羰基 C 上的 OH 加成反应路径, 但在气相中, 丙烯醛光氧化的主要反应路径为羰基上的 H 提取反应路径。说明矿物颗粒物的存在改变了丙烯醛的光氧化反应机理。因此, 在 SiO₂ 的存在下, 丙烯醛的光氧化产物从 H 提取产物改变为 OH 加成产物。该产物后续可以与 O₂ 反应形成酸与 HO₂ 自由基, 从而对颗粒物表面酸性以及大气 O₃ 的形成产生影响。本文提出了矿物颗粒物与人为污染物的混合机理, 说明了矿物颗粒物与人为污染物的混合对全球辐射强迫和气候具有深远影响。为正确评估矿物颗粒物在人为污染物地球化学循环中的影响提供了理论基础数据。

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目(2019B151502064)、国家自然科学基金项目(42077189、4201001008、41907184)、广东省珠江人才计划地方创新团队项目(2017BT01Z032)、广东省教育厅创新团队项目(2017KCXTD012)、广东省科技重点项目(2019B110206002)。

第一作者简介: 纪永鹏 (1997-), 博士研究生, 研究方向: 矿物表界面物理化学. E-mail: 13533145637@163.com

*通信作者简介: 姬越蒙 (1979-), 教授, 研究方向: 挥发性有机物环境地球化学过程. E-mail: jiyym@gdut.edu.cn