

元素硒的无机氧化动力学研究 II： 硝酸与二氧化锰的氧化

路凯^{1,3}, 朱建明^{2*}, 任堃², 谭德灿^{1,3}, 徐文坡^{1,3}

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. 中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 地球表生环境中还原态硒的氧化释放是生物可利用态硒的重要来源, 为了解元素 Se 氧化至硒氧离子过程的反应动力学机制和规律, 使用 ^{74}Se - ^{77}Se 同位素双稀释剂硒浓度测定技术, 开展了 HNO_3 、 MnO_2 氧化元素 Se 的实验研究。结果表明, 两者均可将元素 Se 氧化为 Se^{4+} , 且产物较为单一。 HNO_3 和 MnO_2 氧化元素 Se 的过程可分别用拟一级和零级动力学方程描述, 其反应速率常数分别为 0.0045 h^{-1} 和 $0.033 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。从实验数据和动力学模拟推测, NO_3^- 离子向固体元素 Se 内部扩散是 NO_3^- 氧化元素 Se 反应的控制步骤, 固体 MnO_2 与元素 Se 的反应则主要与 Se 表层原子活化的量密切相关。

关键词: 元素 Se; HNO_3 ; MnO_2 ; 无机氧化; ^{74}Se - ^{77}Se 同位素双稀释剂

中图分类号: P599 文章编号: 1007-2802(2017)02-0319-08 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2017.02.015

The Kinetic Study on the Abiotic Oxidation of Elemental Selenium II : Nitric Acid and Manganese Dioxide

LU Kai^{1,3}, ZHU Jian-ming^{2*}, REN Kun², TAN De-can^{1,3}, XU Wen-po^{1,3}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550081, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The release of reduced Se by oxidation is an important source of bioavailable selenium in the Earth surface environment. However, kinetic on the redox reactions of elemental Se is limited and specific rate constants are generally unknown. By using the technology of ^{74}Se - ^{77}Se double spike, we carried out the experimental study on the kinetic mechanism of elemental Se oxidization by HNO_3 and MnO_2 . The results showed that elemental Se could only be oxidized to $\text{Se}(\text{IV})$ by HNO_3 and MnO_2 , and the reaction process of elemental Se oxidation by nitric acid and manganese dioxide can be fitted by the pseudo first-order and zero order rate law, in which the rate constants are 0.0045 h^{-1} and $0.033 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectively. Furthermore, the obtained data and kinetic simulation suggest that diffusion of NO_3^- anion to elemental Se surface is the rate-controlling step during HNO_3 oxidation process, and the reaction of solid MnO_2 with elemental Se is closely related to the amount of the activated Se atoms.

Key words: elemental Se; HNO_3 ; MnO_2 ; abiotic oxidation; ^{74}Se - ^{77}Se double spike

硒(Se)是人体和动物必需的微量营养元素,也是人体正常摄入范围较窄的准金属元素之一(World Health Organization, 1996)。世界范围内人体缺硒性反应症($<40 \text{ mg/d}$)和局域地区人体硒中

毒($>400 \text{ mg/d}$)的出现(Tan *et al.*, 2002; Fordyce, 2007; Zhu *et al.*, 2008),使众多领域的科学家一直试图全面解析环境中硒的分布、来源、迁移转化、污染途径等的生物地球化学过程,并以此探讨硒的生

收稿日期: 2016-03-26 收到, 2016-04-08 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展计划课题(2014CB238903); 国家自然科学基金项目(41273029, 41473028, 41303099)

第一作者简介: 路凯(1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 非传统稳定同位素与环境地球化学. E-mail: lukai@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 朱建明(1969-), 男, 教授, 研究方向: 环境与生物地球化学, 非传统同位素地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn.

物可利用性与环境健康效应(Finkelman *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2004; Johnson and Bullen, 2004; Winkel *et al.*, 2012)。环境中影响硒转化、迁移、生物可利用性等的因素主要分为非生物和生物因素(Rees and Thode, 1966; Garbisu *et al.*, 1996; Stolz *et al.*, 2002, 2006; Di Gregorio *et al.*, 2005; Clark and Johnson, 2008; 朱建明等, 2011; Mitchell *et al.*, 2013), 氧化-还原、吸附-解吸附等过程是陆地系统中硒活化与迁移的主要控制因素(Wright, 1999)。在这些因素中, 非生物或生物的氧化作用控制着环境中元素硒或硒化物的活化、迁移和再分布(Frankenberger Jr and Engberg, 1998; Skinner, 1999)。最近研究发现, 硒化物(如 FeSe_2)可与 Se(IV) (Ma *et al.*, 2014)、 Fe^{3+} 等强烈反应(Kang *et al.*, 2013)生成元素 Se^0 。尽管有报道称微生物可将元素 Se^0 氧化为 Se(IV) 离子(Sarathchandra and Watkinson, 1981), 但这种氧化作用仅会使少于 1.5% 的元素 Se^0 发生氧化(Dowdle and Oremland, 1998), 微生物的这种氧化作用不太可能成为元素 Se^0 氧化释放的主导因素。自然界中, O_2 、 NO_3^- 离子(Wright, 1999)、铁氧化物、锰氧化物(如 MnO_2)(陈英旭等, 1993; 刘凡等, 2002)等均是常见的重要无机氧化剂, 还原态硒(如元素 Se^0)的活化、释放均与这些天然的无机氧化剂密切相关。已有研究表明, 在高硒地质背景区, 农田灌溉水、地表水和地下水中高含量的生物可利用态硒(主要是 SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-})与大量含氮化肥使用形成的硝酸盐对岩石、土壤中还原态硒的氧化释放密切相关(Wright, 1999)。锰氧化物(如 MnO_2)在地球表生环境中广泛存在(陈英旭等, 1993; 刘凡等, 2002), 不仅是很多污染元素的重要吸附剂, 而且也能够氧化 Cr(III) (刘凡等, 2002)、 As(III) (Driehaus *et al.*, 1995)等污染元素, 使其活化发生再迁移。从氧化还原电势判断, NO_3^- 离子、 MnO_2 均可氧化元素 Se^0 , 但有关他们在自然环境中对元素硒的氧化程度、反应机理仍知之甚少。

元素硒是自然界中硒生物地球化学循环的一个重要环节。有关元素 Se^0 的氧化释放及其在环境中的地球化学行为仍未得到深入探讨, 这严重制约了硒元素地球化学循环模型的系统构建。因此, 阐明元素硒或硒化物在环境中的氧化还原行为并从源头阻止硒的氧化释放, 不仅可以丰富硒的地球化学理论, 也对硒污染控制措施的制定具有现实的实践指导作用。为此, 本文主要利用氢化物发生-原子荧光光谱法(朱建明等, 2011)(以下简称 HG-AFS)、

多接收电感耦合等离子体质谱仪(以下简称 MC-ICP-MS)和 ^{74}Se - ^{77}Se 同位素双稀释浓度测试技术(Johnson and Bullen, 2004; Zhu *et al.*, 2014; 谭德灿等, 2016)(double spike, 简称 DS), 在实验室内重点研究了一定条件下, 元素 Se^0 与无机氧化剂(HNO_3 、 MnO_2)反应的动力学规律及其机制, 其中 MnO_2 氧化元素硒的动力学规律为本文首次报道。实验获得的结果丰富了元素硒地球化学行为的认识, 有助于了解 HNO_3 和 MnO_2 存在环境中元素硒氧化还原过程的可能控制途径, 并可提供表生环境中高硒污染的成因解释以及地球早期硒地球化学循环模型构建的相关重要参数。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

本实验所使用的 MnO_2 是 Alfa Aesar 公司生产的高纯粉末(325 目, 约 45 μm , 纯度优于 99.9%)。取 70 mg 硒粉末放入 50 mL ZDO 水中, 鼓入高纯氮气 30 min, 离心 20 min(3000 rpm), 取出上清液, 将残留的固体冷冻干燥后备用。硒粉、 Se(IV) 标准工作液、 HNO_3 、 HCl 等试剂以及 ZDO 水、AG1-X8 阴离子树脂、相关器皿等处理流程的信息已在另文中详述(路凯等, 2017)。

1.2 HNO_3 、 MnO_2 氧化元素 Se^0 的动力学实验

室温($23 \pm 2^\circ\text{C}$)下分别配置 30 mL 浓度为 2 mol/L HNO_3 和 30 mL 浓度为 0.8 mol/L NaOH 的溶液, 装入血清瓶, 通入高纯氮气 1 h。然后分别加入 30 mg 已处理的元素硒粉末, 并在 0.8 mol/L 的 NaOH 溶液中加入 0.3 g MnO_2 固体粉末, 迅速混合均匀, 最后将血清瓶密封并放入往复式振荡器, 缓慢振荡。

在预设的取样时间点 1 h、3 h、6 h、12 h、24 h、36 h、48 h、60 h、72 h、96 h、120 h、144 h、180 h、216 h、288 h、372 h、456 h、576 h, 每次取 0.5 mL 混合均匀的氧化原液, 后用 0.22 μm 的无菌滤头过滤。取过滤液 0.4 mL, 用 ZDO 水稀释至 10 mL, 放冰箱 4°C 保存。

1.3 硒形态分析和浓度测定

对氧化过程中可能形成的不同价态的硒氧离子, 均采用 AG1-X8 阴离子树脂来分离。其基本流程见路凯等(2017)。 Se(IV) 、 Se(IV) 分离物以及未分离原液总 Se 浓度的测定详细流程, 见路凯等(2017), 在此不再赘述。

对于 HNO_3 和 MnO_2 氧化元素硒生成的样品,

为了能更精确的确定不同形态硒的浓度,实验中还使用了 ^{74}Se - ^{77}Se 同位素双稀释剂 (Johnson and Bullen,2004; Zhu *et al.*,2014; 谭德灿等,2016) 与多接收电感耦合等离子体质谱仪 (简称 MC-ICP-MS), 假定 ^{77}Se (稀释剂)/总硒(稀释剂)、 ^{78}Se (样品)/总硒(样品)的比值趋于定值,运用公式(1)计算硒的浓度。具体实验中,根据 AFS 测定的硒浓度,取一定量的经树脂分离的含硒样品(一般含 60 ng Se)放入 PFA 杯中,加入一定质量且已知同位素组成的 $^{74}\text{Se}+^{77}\text{Se}$ 双稀释剂储备液,使 ^{77}Se (稀释剂)/ ^{78}Se (样品)的比值稳定在 2,再加 0.5 mL 浓硝酸后,静置 2 h 以上,90℃ 蒸至 20~30 μL 后,用 4 mL 浓度为 5 mol/L 的 HCl 将其转移至比色管中,电热板加热 90℃ 还原 55 min,冷却后稀释至 2 mol/L HCl 介质,供 MC-ICP-MS 测试用。

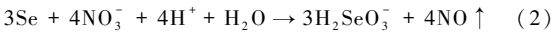
$$c_{\text{样品}} = k/[(^{77}\text{Se}_{\text{稀释剂}}/^{78}\text{Se}_{\text{样品}}) \times V_{\text{样品}}] \quad (1)$$

式中: k 由已知浓度的 NIST SRM 3149 Se 同位素标液和双稀释剂的混合测量值共同算出。

2 结果与讨论

2.1 HNO_3 氧化元素硒(Se^0)的动力学

室温下(23±2℃), HNO_3 氧化元素硒(Se^0)的结果见表 1 和图 1,随反应时间的增加,产物四价硒氧离子的浓度不断增加,最后慢慢达到近似平衡。实验中未检测到 $\text{Se}(\text{VI})$ 离子的形成,说明 HNO_3 氧化元素硒(Se^0)的产物为单一的四价硒氧离子且反应主要以单步反应为主(反应 2):



这使得在测定氧化产物 Se 同位素组成的同时(Se 同位素组成另文论述),可以利用 ^{74}Se - ^{77}Se 同位素

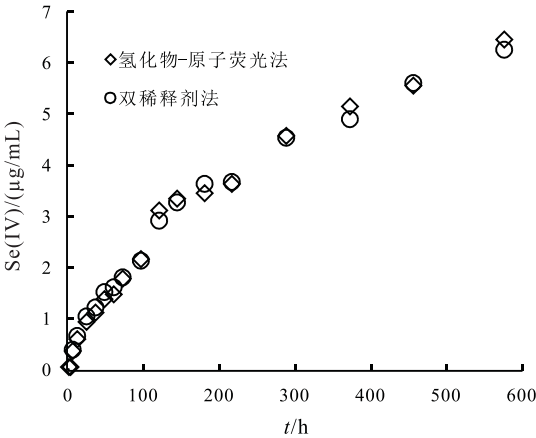


图 1 HNO_3 氧化元素硒(Se^0)的浓度变化曲线

Fig.1 Concentration changing of products in solution with elemental Se oxidized by HNO_3

表 1 HNO_3 和 MnO_2 氧化元素硒产物的浓度数据

Table 1 Concentrations of different products during elemental Se oxidation by nitric acid and manganese dioxide ($\mu\text{g/mL}$)

取样时间/h	HNO_3 氧化: 元素硒			MnO_2 氧化: 元素硒		
	Se(IV)-柱后	Se(IV)-柱后	Se(VI)	Se(IV)-柱后	Se(IV)-柱后	Se(VI)
	HG-AFS	DS		HG-AFS	DS	
0			—			—
1	0.05		—	0.27	0.21	—
3	0.05		—	0.56	0.53	—
6	0.36	0.39	—	0.86	0.45	—
12	0.60	0.66	—	1.55	1.39	—
24	0.93	1.04	—	1.88	1.71	—
36	1.12	1.21	—	2.77	2.02	—
48	1.38	1.51	—	2.47	2.19	—
60	1.47	1.60	—	2.76	2.89	—
72	1.78	1.80	—	2.78	3.01	—
96	2.16	2.13	—	3.79	4.07	—
120	3.11	2.91	—	4.37	4.39	—
144	3.34	3.27	—	5.20	5.33	—
180	3.45	3.63	—	6.28	5.97	—
216	3.63	3.67	—	8.00	7.67	—
288	4.57	4.53	—	10.52	9.67	—
372	5.14	4.89	—	13.70	13.64	—
456	5.55	5.60	—	17.79	15.82	—
576	6.45	6.25	—	23.36	19.29	—

注: HG-AFS 为氢化物-原子荧光法测定的浓度; DS 为双稀释剂法测定的浓度; “—”表示未检测出。

双稀释剂技术反算出更加精确的 Se 浓度。与 AFS 测定的 Se 浓度数据(简称 AFS 数据)相比(如图 1), ^{74}Se - ^{77}Se 同位素双稀释剂反算出的 Se 浓度数据(简称 DS 数据)整体上稍微小一点,但在误差范围内可认为两者的浓度测定值基本一致,这也说明了实验采用的 AFS 法测定硒的浓度是准确的。由于利用稀释剂技术测定的元素浓度更为准确, HNO_3 氧化元素硒(Se^0)的结果采用 DS 数据进行动力学模拟。

由动力学方程模拟可知(图 2、表 2), HNO_3 氧化元素硒(Se^0)的过程可用拟一级动力学方程(Lv *et al.*,2006)和 Weber 和 Morris (Wu *et al.*,2001)溶解扩散方程来表述。所涉及的动力学方程如下,其中拟一级微积分方程参见路凯等(2016)。

Weber 和 Morris 溶解扩散方程:

$$C_t = k_p t^{1/2} + C_e \quad (3)$$

式中: C_t 为生成物在 t 时刻的浓度($\mu\text{g/mL}$); C_e 为

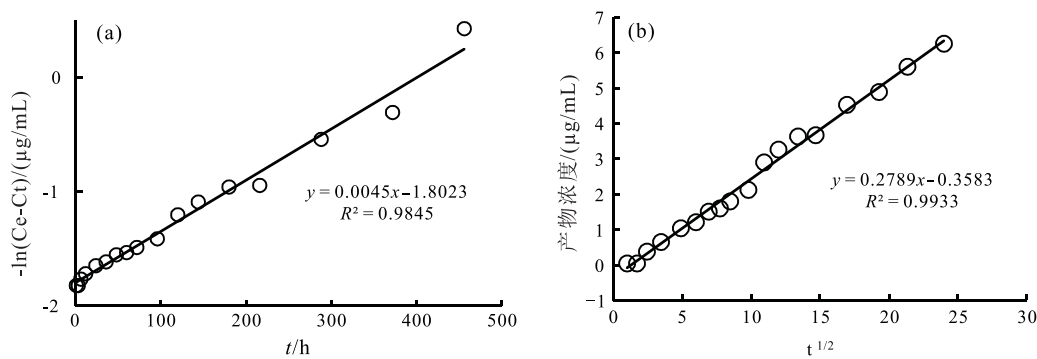


图 2 HNO₃ 氧化元素硒(Se⁰)的动力学拟合线

Fig.2 Fitted lines of oxidation kinetic equation of element Se oxidation by HNO₃

表 2 HNO₃ 氧化元素硒(Se⁰)的动力学参数表(23±2℃)

Table 2 Kinetic parameters of element Se oxidation by HNO₃(23±2℃)

C_e -实验值 /(μg/mL)	拟一级动力学参数			倍增期 /h	扩散方程		
	C_e -计算 /(μg/mL)	k_1' /(h ⁻¹)	R^2		k_p /(mg·mL ^{-1/2} ·h ^{-1/2})	C	R^2
6.25	6.06	0.0045	0.9845	154.03	0.2789	-0.3583	0.9933

氧化平衡时生成物浓度(μg/mL); k_1' 为拟一级氧化速率常数(h⁻¹); k_p 为扩散速率参数(mg·mL^{-1/2}·h^{-1/2}); C 为表征边界层效应的程度。实验拟合结果见图2、表2。

HNO₃ 氧化元素硒(Se⁰)的过程,拟一级动力学拟合线为 $-\ln(C_e-C_t)=0.0045-1.8023$,拟合线相关系数为0.9845,拟一级氧化速率常数 k_1' 为0.0045 h⁻¹,平衡氧化量为6.06 μg/mL,与实验估计的平衡氧化量6.25 μg/mL(576 h时)仅相差0.19 μg/mL;溶解扩散方程拟合线表达式为 $C_t=0.2789t^{1/2}-0.3583$,相关系数高达0.9933。因此,拟一级动力学方程和溶解扩散模型均能很好的描述HNO₃ 氧化元素硒(Se⁰)的过程。其中拟一级动力学规律的认识与前人的研究结论是一致的(Wright, 1999)。

当以HNO₃为氧化剂时,反应产物的总Se浓度最终趋于平衡的实验现象与H₂O₂ 氧化元素硒(Se⁰)的实验现象是一致的(路凯等,2017),说明该反应过程的后期,氧化剂(NO₃⁻离子)与元素硒(Se⁰)原子之间的接触、碰撞也受到阻碍。但H₂O₂和HNO₃ 氧化元素硒的动力学方程不同,前者符合拟二级动力学氧化方程(路凯等,2017),而后者则遵循拟一级动力学氧化方程和溶解扩散模型(图2),这可能主要由元素硒(Se⁰)微粒的形态(路凯等,2017)、反应的步骤不同、产物的形态差异等控

制。HNO₃ 溶液氧化元素硒(Se⁰)的反应,类比于H₂O₂ 氧化元素硒(Se⁰)的过程(路凯等,2017),推测氧化剂NO₃⁻离子在固体元素硒表面也可能经过了先吸附后还原或吸附-还原同时进行的过程。通常情况下,拟一级动力学假定吸附受扩散步骤的控制。上述HNO₃ 氧化元素硒(Se⁰)的动力学结果符合拟一级动力学方程和溶解扩散模型的实验模拟,说明NO₃⁻离子氧化元素硒(Se⁰)的机理与NO₃⁻离子通过吸附扩散进入固体硒(Se⁰)内部的过程密切相关。Findon等(1993)认为吸附速率受4种因素的影响:①溶液中的溶质向颗粒周围的液膜扩散;②由液膜向颗粒表面扩散(颗粒外部扩散);③颗粒外部向内部点位扩散(表面扩散或孔隙扩散);④一些涉及到物理化学吸附、离子交换沉淀或络合的反应。由于溶解扩散模型的拟合线几乎通过原点(截距 $C=-0.3583$,近似为0),进一步证实了NO₃⁻离子从固体元素硒(Se⁰)表层向内部的扩散是NO₃⁻离子逐层溶解固体Se原子的控速步骤。另一方面,过量的HNO₃ 氧化元素硒(Se⁰)的后期,反应式(2)会趋于近似平衡的现象与部分硒氧离子吸附或粘附在元素硒团聚体颗粒表面密切相关。由于元素硒(Se⁰)团聚体可容纳外界离子的能力是有限的,这使得呈吸附形式存在的硒氧离子(此时主要为H₂SeO₃)要么与通过吸附扩散进入固体硒(Se⁰)的NO₃⁻离子相互竞争吸附位点,要么随被固定的硒氧

离子量的增大形成包裹层。然而,无论是相互竞争吸附位点,还是形成硒氧离子包裹层,从反应最终达到氧化平衡的实验事实表明, NO_3^- 离子主要以扩散方式进入元素硒(Se^0)表层,极可能是反应速率的控制步骤;也说明了随着反应的进行,在元素 Se^0 原子的表面形成了一层硒氧离子隔层(此时主要为 HSeO_3^- 离子层),这种离子隔层的形成可能主要以包裹元素硒(Se^0)的形式为主,其通过阻碍 NO_3^- 离子向元素硒(Se^0)内部的扩散来影响 NO_3^- 离子对元素硒(Se^0)的氧化反应。

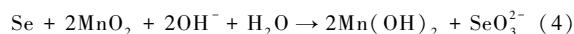
此外,在一般衰变反应中常用到半衰期的概念,而在氧化反应中可对应求出产物增加一倍所需要的时间,即倍增期(Double life)(Wright, 1999)。表 2 显示,23℃ 下,2 mol/L HNO_3 (主要是 NO_3^- 离子)氧化元素硒(Se^0)的倍增期(Double life)为 154 h。对某些环境中含有高含量固体硒污染物(如还原环境)、 NO_3^- 离子含量高的区域,长时间尺度的作用过程(如地下水残留时间长)有可能是形成环境中高含量溶解态硒的主要原因,这些区域应该成为重点关注的对象。

目前,水体(如地下水)中硝酸盐的污染已是一个全球性的问题(Fytianos and Christophoridis, 2004)。 NO_3^- 离子广泛分布在各种水体、土壤、湿地等环境中,且其含量普遍较高,如在一些长期使用氮肥的农田灌溉区,其浓度可高达 210 mg/L (Wright, 1999)。溶解态硝酸盐的存在不仅可以还原态的元素硒或硒化物重新活化,而且还会通过竞争接受电子的方式对高价硒氧离子(如 SeO_3^- 、 SeO_4^-)的还原起到抑制作用(Oremland *et al.*, 1989)。这些过程的发生对湿地生态系统和地下水系统中硒的氧化还原过程具有重要影响。有学者一直担心,硝酸盐大量进入湿地生态系统或地下水含水层(Wright, 1999),原先进入这些系统而被还原固定的溶解硒氧离子会再次氧化释放,同时会抑制溶解硒氧离子的还原沉淀,最终造成局域或区域的硒污染,这对湿地、水体中的生物以及环境安全将构成潜在威胁。因此,在高硒背景区,加强湿地、地下水等脆弱生态系统中硝酸盐与不同形态硒作用过程的监控,对研究硒的活化、迁移、生物可利用性和区域环境效应评估具有极其重要的理论和现实意义。

2.2 MnO_2 氧化元素硒(Se^0)的动力学机制

23℃ 左右,与 HNO_3 氧化元素硒(Se^0)相比, MnO_2 (0.8 mol/L NaOH 介质)氧化元素硒(Se^0)的

结果显示如图 3 所示,实验中,首次观察到 MnO_2 可较快地氧化元素硒(Se^0),随反应时间的增加,硒四价离子的浓度与反应时间呈正相关。与 HNO_3 氧化元素硒(Se^0)的单一产物一致, MnO_2 氧化元素硒(Se^0)的产物也为单一的四价硒氧离子,可用反应 4 来表达:



同样地,对 MnO_2 氧化元素硒(Se^0)所形成产物的 Se 浓度测定,也使用更为准确的双稀释剂法测定的浓度数据进行动力学数据模拟。

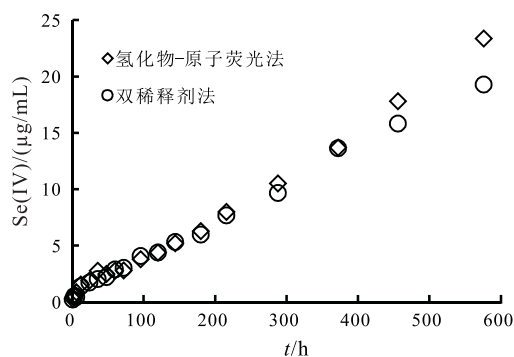


图 3 MnO_2 氧化元素硒(Se^0)浓度变化曲线

Fig.3 Concentration changing of products in solution with elemental Se oxidized by MnO_2

与 HNO_3 氧化元素硒(Se^0)的过程截然不同, MnO_2 氧化元素硒(Se^0)的过程只能用零级氧化动力学方程来刻画(图 4)。零级动力学反应方程式如下:

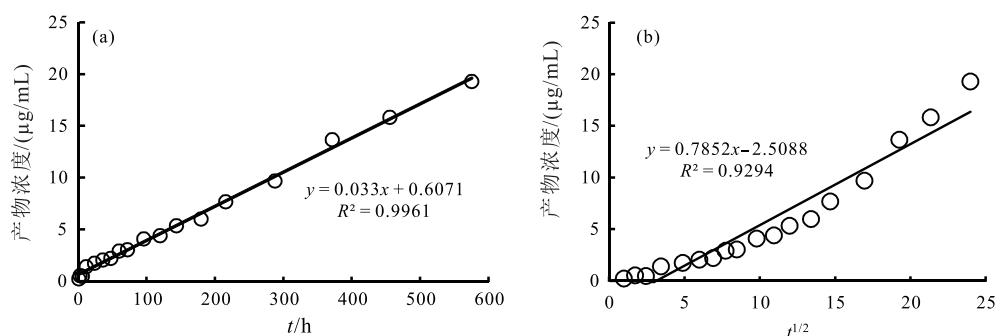
$$dC_t/dt = k_0 \quad (5)$$

对其积分有,

$$C_t = k_0 t \quad (6)$$

式中: C_t 为反应物或产物在 t 时刻的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$); k_0 为零级氧化速率常数($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。

动力学零级反应拟合得到的曲线为 $C_t = 0.033t + 0.6071$,相关系数为 0.9961,氧化物的生成速率 k_0 为 $0.033 \mu\text{g}/\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。动力学方程并未给出反应的机制,为此,运用方程(1)对数据进行模拟,发现溶解扩散方程拟合线表达式为 $C_t = 0.7852t^{1/2} - 2.5088$,相关系数仅为 0.9294 且纵截距不为零,这说明 MnO_2 氧化元素硒(Se^0)的过程几乎不受扩散的控制。实验中,所用的 MnO_2 粉末的颗粒粒径在 $45 \mu\text{m}$ 左右(远大于硒颗粒)且为固体, MnO_2 的这种存在形式与游离态的硝酸根完全不同,这也决定了 MnO_2 分子不太可能通过扩散的方式与元素硒原子发生反应。根据质量作用定律,反应(4)的速率可用公式(7)表示:

图4 MnO_2 氧化元素硒(Se^0)的动力学拟合线Fig.4 Fitted lines of oxidation kinetic equation of elemental Se oxidation by MnO_2

$$r = -dC/dt = -k[\text{MnO}_2]^a[\text{OH}^-]^b[\text{Se}_{\text{溶解活化}}]^c \quad (7)$$

式中: r 为反应速率, 中括号“ $[\]$ ”表示对应物质的浓度($\mu\text{g/mL}$); t 为时间(h); k 为反应速率常数; a 、 b 、 c 为反应级数。

在本文的实验条件下, MnO_2 (固液比为 10 g/L)、 OH^- (0.8 mol/L) 均是过量的, 均可认为是常数, 这样公式 7 中反应速率只与活化的 Se^0 原子数目的多少有关。从 MnO_2 氧化元素硒(Se^0) 生成物浓度变化与时间呈正比的实验规律, 可知公式 (7) 式中反应速率 r 始终不变, 可以看出在反应过程中活化的 Se^0 原子的数目并未发生明显变化。实际上, 以 MnO_2 为氧化剂时, 反应中存在复杂的固-固、固-液多相体系, MnO_2 分子只能与元素硒(Se^0) 表层活化溶解的 Se^0 原子发生氧化还原, 生成 SeO_3^{2-} (反应 4)。由于强碱性条件下, 一方面 MnO_2 并不能有效吸附生成的 SeO_3^{2-} (朱建明课题组, 待发表数据), 另一方面大量固体 MnO_2 粉末 (固液比为 10 g/L) 的撞击使得元素硒(Se^0) (固液比为 1 g/L) 很难吸附产生的 SeO_3^{2-} 离子。随反应的进行, 固体元素硒(Se^0) 表层活化的 Se^0 原子被氧化释放, 同时内层新的活化 Se^0 原子可等量补充, 在表观上, 整个反应的速率将保持不变, 最终产物浓度呈现出零级反应动力学的规律。

自然条件下, 锰氧化物广泛分布在土壤、沉积物、铁锰结核和结壳中 (陈英旭等, 1993; 刘凡等, 2002)。一般认为, 不溶于水的 MnO_2 能够强烈吸附地下水和沉积物中的 Se(IV) 离子进而控制 Se 的化学形态和影响 Se 在地下水、土壤、沉积物中的迁移 (Stolz *et al.*, 2006), 但实验结果表明环境中 MnO_2 的存在可使还原态 Se 持续氧化释放。由此推测, 若诸如 MnO_2 等这样的不溶性矿物发生还原反应而溶解, 这将引起吸附在其上的污染金属或非金属离子 (如 SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-}) 重新释放到环境中引发二次污

染, 而且这种在固体 MnO_2 界面发生的吸附和氧化反应可能制约着水体中硒的形态变化。因此, 像 MnO_2 这样分布普遍, 在吸附可溶解态硒氧离子降低污染的同时又具有氧化元素硒或硒化物, 最终自身被还原破坏的物质, 我们不得不重新审视其在元素生物地球化学循环中的重要作用。

2.3 不同氧化剂反应差异的原因探讨

实验分析表明, 不同的无机氧化剂 (H_2O_2 、 HNO_3 、 MnO_2) 与元素硒的反应动力学机理有一定的差别, 这与反应物的相态、反应步骤、产物形态及介质环境等密切相关。在 H_2O_2 氧化元素硒的实验中 (路凯等, 2017), 反应并非是简单的基元反应, 而是分两步进行, 这与拟二级动力学的反应规律也是吻合的。对于这种两步反应, SeO_3^{2-} 向 SeO_4^{2-} 的转化是整个宏观反应速率的决定步骤, 微观上 H_2O_2 、 Se^0 原子、 SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} 的相互作用控制着整个反应的发生。相较而言, HNO_3 、 MnO_2 氧化元素硒的结果显示, 氧化产物为单一的 Se(IV) 离子, 反应步骤也较为简单, 但固体 MnO_2 与离子态硝酸根形态的差别使得反应的规律也存在差别。另外, 在 HNO_3 和 NaOH (H_2O_2 、 MnO_2) 溶液中, 元素硒(Se^0) 的表面原子均会发生活化溶解, 但这 2 种活化溶解有着本质的区别。 HNO_3 介质中元素硒(Se^0) 的活化溶解为固体 Se^0 表层原子的活化、氧化溶解, 而强碱性 (即 NaOH) 条件下元素硒(Se^0) 的活化溶解则是在固体 Se 的表层形成一层犹如电子云状的活化 Se^0 原子层。前者为化学溶解, 后者则为物理溶解。这种元素硒(Se^0) 活化溶解方式的差异, 可能对 H_2O_2 、 MnO_2 、 NO_3^- 离子与元素硒(Se^0) 原子的反应难已产生重要影响, 即在强碱性条件下, 固体 Se 微粒表面活化 Se^0 原子层的形成, 使得 H_2O_2 分子以及呈固体形式的 MnO_2 分子容易与表层活化 Se^0 原子发生快速的电子转移; 而在 HNO_3 介质下, 游离态的 NO_3^-

离子则主要通过吸附扩散的方式进入元素硒(Se^0)的表层。由此可见,有关元素硒氧化动力学的微观反应机理是一个相对复杂的过程,物质的物理化学性质是根本决定因素,而外界条件则通过影响物质的微观性质来影响反应的进程。

3 结论

在室温下,本文通过室内实验研究了无机氧化剂 HNO_3 、 MnO_2 与元素 Se^0 反应的动力学规律和机制。实验中,对反应溶液的形态进行分析,证实了元素硒可被 HNO_3 、 MnO_2 氧化,且该过程均只能形成四价硒(未检测到六价硒的存在)。氧化动力学实验的结果显示, HNO_3 氧化元素硒(Se^0)的过程满足拟一级动力学规律,速率常数为 0.0045 h^{-1} ; 固体 MnO_2 氧化元素硒(Se^0)生成四价硒氧离子的浓度与反应时间显著正相关,可用零级反应动力学方程刻画,速率常数为 $0.033 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。此外, HNO_3 、 MnO_2 氧化元素硒(Se^0)的反应动力学机理与元素硒的形态、表面原子活化溶解、吸附、溶解扩散等密切相关。 HNO_3 氧化元素硒(Se^0)的过程受 NO_3^- 离子向固体元素硒(Se^0)内部扩散的影响,且扩散是该过程的控制步骤; 固体 MnO_2 与元素硒(Se^0)的反应则主要与元素硒(Se^0)表层原子活化的量密切相关。实验获得的认识丰富了元素硒地球化学行为的认识、提供了表生环境中典型高硒污染区硒来源的无机氧化释放成因的可能解释。但在自然环境中,相关实验的结果仍需要谨慎应用。为阐明硝酸和二氧化锰存在环境中元素硒氧化还原过程的可能控制途径、以及完善表生环境中元素硒的地球化学循环模型构建和污染控制措施的制定,未来应对自然环境下涉及的上述反应过程进行仔细的甄别和评估。

致谢: 本实验浓度数据的测定以及文章修定,得到了中国科学院地球化学研究所秦海波副研究员、梁良博士、戴余优硕士、赵博硕士的帮助,凌宏文工程师、唐扬工程师在仪器的维护和使用上给予了极大支持,也感谢审稿专家对本文提出的建设性意见,谨致谢忱。

参考文献 (References):

Clark S K, Johnson T M. 2008. Effective isotopic fractionation factors for solute removal by reactive sediments: A laboratory microcosm and slurry study. *Environmental Science & Technology*, 42(21): 7850–7855

Di Gregorio S, Lampis S, Vallini G. 2005. Selenite precipitation by a rhizospheric strain of *Stenotrophomonas* sp. isolated from the root system of *Astragalus bisulcatus*: A biotechnological perspective. *Environment International*, 31(2): 233–241

Dowdle P R, Oremland R S. 1998. Microbial oxidation of elemental selenium in soil slurries and bacterial cultures. *Environmental Science & Technology*, 32(23): 3749–3755

Driehaus W, Seith R, Jekel M. 1995. Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment. *Water Research*, 29(1): 297–305

Finkelman R B, Belkin H E, Zheng B S. 1999. Health impacts of domestic coal use in China. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7): 3427–3431

Findon A, McKay G, Blair H S. 1993. Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, 28(1): 173–185

Fordyce F. 2007. Selenium geochemistry and health. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 36(1): 94–97

Frankenberger Jr W T, Engberg R A. 1998. *Environmental chemistry of selenium*. New York: CRC Press

Fytianos K, Christophoridis C. 2004. Nitrate, arsenic and chloride pollution of drinking water in Northern Greece. Elaboration by applying GIS. *Environmental Monitoring and Assessment*, 93(1-3): 55–67

Garbisu C, Ishii T, Leighton T, Buchanan B B. 1996. Bacterial reduction of selenite to elemental selenium. *Chemical Geology*, 132(1-4): 199–204

Johnson T M, Bullen T D. 2004. Mass-dependent fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 289–317

Kang M L, Ma B, Bardelli F, Chen F R, Liu C L, Zheng Z, Wu S J, Charlet L. 2013. Interaction of aqueous Se(IV) / Se(VI) with FeSe/FeSe_2 : Implication to Se redox process. *Journal of Hazardous Materials*, 248-149: 20–28

Lv L, He J, Wei M, Evans D G, Duan X. 2006. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(4): 735–743

Ma B, Nie Z, Liu C L, Kang M L, Bardelli F, Chen F R, Charlet L. 2014. Kinetics of FeSe_2 oxidation by ferric iron and its reactivity compared with FeS_2 . *Science China Chemistry*, 57(9): 1300–1309

Mitchell K, Couture R M, Johnson T M, Mason P R D, Van Cappellen P. 2013. Selenium sorption and isotope fractionation: Iron (III) oxides versus iron (II) sulfides. *Chemical Geology*, 342: 21–28

Oremland R S, Hollibaugh J T, Maest A S, Presser T S, Miller L G, Culbertson C W. 1989. Selenate reduction to elemental selenium by anaerobic bacteria in sediments and culture: Biogeochemical significance of a novel, sulfate-independent respiration. *Applied and Environmental Microbiology*, 55(9): 2333–2343

Rees C E, Thode H G. 1966. Selenium isotope effects in the reduction of sodium selenite and of sodium selenate. *Canadian Journal of Chemistry*, 1966, 44(4): 419–427

Sarathchandra S U, Watkinson J H. 1981. Oxidation of elemental selenium to selenite by *Bacillus megaterium*. *Science*, 211(4482): 600–601

- Skinner C P. 1999. Environmental chemistry of selenium. *Soil Science Society of America Journal*, 164(1): 70-72
- Stolz J, Basu P, Oremland R. 2002. Microbial transformation of elements: The case of arsenic and selenium. *International Microbiology*, 5(4): 201-207
- Stolz J F, Basu P, Santini J M, Oremland R S. 2006. Arsenic and selenium in microbial metabolism. *Annual Review of Microbiology*, 60(1): 107-130
- Tan J A, Zhu W Y, Wang W Y, Li R, Hou S F, Wang D C, Yang L S. 2002. Selenium in soil and endemic diseases in China. *Science of the Total Environment*, 284(1-4): 227-235
- Winkel L H E, Johnson C A, Lenz M, Grundl T, Leupin O X, Amini M, Charlet L. 2012. Environmental selenium research: From microscopic processes to global understanding. *Environmental Science & Technology*, 46(2): 571-579
- World Health Organization. 1996. Trace elements in human nutrition and health. Geneva: World Health Organization
- Wright W G. 1999. Oxidation and mobilization of selenium by nitrate in irrigation drainage. *Journal of Environmental Quality*, 28(4): 1182-1187
- Wu F C, Tseng R L, Juang R S. 2001. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*, 35(3): 613-618
- Zhu J M, Zuo W, Liang X B, Li S H, Zheng B S. 2004. Occurrence of native selenium in Yutangba and its environmental implications. *Applied Geochemistry*, 19(3): 461-467
- Zhu J M, Wang N, Li S H, Li L, Su H C, Liu C X. 2008. Distribution and transport of selenium in Yutangba, China: Impact of human activities. *Science of the Total Environment*, 392(2-3): 252-261
- Zhu J M, Johnson T M, Clark S K, Zhu X K, Wang X L. 2014. Selenium redox cycling during weathering of Se-rich shales: A selenium isotope study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 228-249
- 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 1993. 环境中氧化锰对 Cr(Ⅲ) 氧化机理的研究. *环境科学学报*, 13(1): 45-50
- 刘凡, 谭文峰, 王贻俊. 2002. 土壤中氧化锰矿物的类型及其与土壤环境条件的关系. *土壤通报*, 33(3): 175-180
- 路凯, 朱建明, 徐文坡, 谭德灿. 2017. 元素硒的无机氧化动力学研究 I: 双氧水的氧化. *矿物岩石地球化学通报*, 36(1): 75-81
- 谭德灿, 朱建明, 王静, 陶发祥, 曾理. 2016. 同位素双稀释剂法的原理与应用 I: 原理部分. *矿物岩石地球化学通报*, 35(1): 138-145
- 朱建明, 雷磊, 肖湘, 袁永强, 秦海波, 苏惠. 2011. 地衣芽孢杆菌对亚硒酸盐的还原. *矿物岩石地球化学通报*, 30(3): 245-250

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:高剑峰)

【编者的话】为丰富本刊信息量,体现学会为广大会员和科技工作者服务的宗旨,本刊特设“招聘信息”栏目。该栏目将辑近期国内主要地学科研单位、高校人才需求的有关信息,方便广大会员和有流动需求的科技工作者查询。同时欢迎我会会员和广大科技人员为本刊提供信息。

招聘信息

博士招聘信息:

1. 河海大学水文水资源学院博士后招聘启事,详情请参阅: <http://rsc.hhu.edu.cn/s/58/t/328/41/3b/info147771.htm>
2. 中国科学院生态环境研究中心景观保护与生态恢复研究组 2017 年 1 月招聘博士后启事。详见: http://www.rcees.ac.cn/yjsjy/bshgl/bshzs/201701/t20170117_4737760.html
3. 中国科学院地理科学与资源研究所资源与环境信息系统国家重点实验室招聘博士后启事。详见: http://www.igsnr.cas.cn/xwzx/tzgg_1/201701/t20170124_4740534.html

教学/科研岗位招聘信息:

1. 中国地质科学院地质研究所 2017 年面向博士后招聘科研岗位人员启事,详情请参阅: http://www.cgs.gov.cn/tzgg/zpxx/201701/t20170124_421516.html
2. 江西景德镇陶瓷大学教师/科研人员招聘,详情请参阅: <http://www.jci.edu.cn/News.asp?id=14887>
3. 广东海洋大学教学科研人员招聘启事,详情请参阅: <http://www.gdou.edu.cn/rsc>
4. 安徽大学 2017 年高层次人才和教学科研岗招聘启事,详情请参阅: <http://www.ahu.edu.cn/d9/15/c181a55573/page.htm>

教学/科研辅助岗位招聘信息:

1. 2017 年北京科技大学非教学科研岗位招聘启事。详见: <http://rsc.ustb.edu.cn/page.asp?id=340>

(杨志军 供稿)