

## 表面光谱-能谱技术解析氧化铁与硒代蛋氨酸的相互作用特征\*

王锐<sup>1,2</sup>, 刘鑫<sup>3</sup>, 侯瑞晨<sup>1</sup>, 杨慧<sup>1</sup>, 杨顺评<sup>1</sup>, 谌雪乐<sup>1</sup>, 龙婷<sup>1</sup>,  
向文军<sup>1</sup>, 魏世勇<sup>3,4†</sup>, 谭文峰<sup>2</sup>

(1. 四川文理学院化学化工学院乡村低成本环境治理技术四川省高校重点实验室, 四川达州 635000; 2. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070; 3. 硒资源研究与生物应用湖北省重点实验室(湖北民族大学), 湖北恩施 445000; 4. 湖北民族大学化学与环境工程学院, 湖北恩施 445000)

**摘要:** 有机硒是土壤硒(Se)的重要存在形态, 阐明有机硒与土壤氧化铁矿物之间的界面作用机制有助于深入理解硒元素在土壤环境中的迁移转化行为。通过测试水铁矿、针铁矿和赤铁矿吸附硒代蛋氨酸前后的X-射线光电子能谱(XPS)、X-射线吸收精细结构谱(XAFS)与衰减漫反射傅里叶红外光谱(DRIFTS-IR), 分析了硒代蛋氨酸作用后的氧化铁表面物种、铁(Fe)元素配位结构以及吸附态硒代蛋氨酸的构型。结果表明: 硒代蛋氨酸中的羧基以双齿配位垂直构型吸附于水铁矿表面; 硒代蛋氨酸对针铁矿显示出明显的溶解效应, 吸附态硒代蛋氨酸以卧式构型通过羧基与表面Fe原子发生单齿配位, 并且存在Se原子与表面Fe的配位作用; 硒代蛋氨酸对赤铁矿具有微弱的溶解性和最强的还原效应, 氨基氮和Se原子均可通过表面配位作用吸附在赤铁矿表面。此外, 三种氧化铁与硒代蛋氨酸相互作用时, 硒代蛋氨酸存在完全矿化为亚硒酸根和不完全氧化的两种转化路径。

**关键词:** 氧化铁; 硒代蛋氨酸; 表面物种; 配位结构; 吸附构型

中图分类号: S153 文献标志码: A

### Revealing the Interaction Characteristics Between Selenomethionine and Iron Oxides over Surface Spectroscopy - Energy Spectrum Technique

WANG Rui<sup>1,2</sup>, LIU Xin<sup>3</sup>, HOU Ruicheng<sup>1</sup>, YANG Hui<sup>1</sup>, YANG Shunping<sup>1</sup>, SHEN Xuele<sup>1</sup>, LONG Ting<sup>1</sup>, XIANG Wenjun<sup>1</sup>, WEI Shiyong<sup>3,4†</sup>, TAN Wenfeng<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Low-cost Rural Environmental Treatment Technology at Sichuan University of Arts and Science, Education Department of Sichuan Province, Dazhou, Sichuan 635000, China; 2. College of Resources & Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 3. Hubei Key Laboratory of Selenium Research and Biological Application (Hubei Minzu University), Enshi, Hubei 445000, China; 4. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi,

\*国家自然科学基金项目(42467002)、四川文理学院高层次人才科研启动项目(2022GCC07Z)和乡村低成本环境治理技术四川省高校重点实验室开放基金项目(XCH2024ZB-04)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42467002), the Funding of Sichuan University of Arts and Science, China (No. 2022GCC07Z) and the Open Fund of Key Laboratory of Low-cost Rural Environmental Treatment Technology at Sichuan University of Arts and Science, Education Department of Sichuan Province (No. XCH2024ZB-04)

†通讯作者 Corresponding author, E-mail: weishiyong2007@163.com

作者简介: 王锐(1992—), 男, 湖北黄冈人, 博士, 主要从事土壤化学研究。E-mail: wangrui20190819@163.com

收稿日期: 2025-03-24; 收到修改日期: 2025-07-03; 网络首发日期 (www.cnki.net):

**Abstract:** 【Objective】 Organic Se is an important component of total Se in soil, and selenomethionine exists as one of the most common species among the organic Se. Given that the interfacial interaction between iron oxides in soil and organic Se species remains elusive, this study provides an avenue for understanding the migration and transformation of Se coupling with Fe-cycling in soil. 【Method】 In this study, the interfacial interaction between selenomethionine and iron oxides, ferrihydrite, goethite, and hematite was investigated through the analysis of surface species, coordination structure of iron atom (Fe) and adsorption configuration over the X-ray photoelectron spectrum (XPS), X-ray absorption fine structure spectrum (XAFS), and attenuated diffuse reflection infrared spectrum (DRIFTS-IR). 【Result】 The results revealed that the binding energy (B.E.) of N1s was decreased to 399.7 eV and it was maintained for the main Se species adsorbed on ferrihydrite. The coordination structure of first- and second-sphere for Fe atom of ferrihydrite before and after interacting with selenomethionine did not change, while there was an adsorbed carboxyl-species with bidentate coordination mode. This result suggested that selenomethionine could be adsorbed on ferrihydrite through the bidentate coordination mode with a vertical adsorption configuration over carboxyl on the surface of ferrihydrite. After interacting with selenomethionine, the B.E. of Fe for bulk FeO<sub>6</sub> at the goethite sub-surface was reduced by 0.4 eV. Also, the distance of first-sphere and coordination number of outer spheres for Fe atom in goethite showed an obvious change, compared to that of the fresh goethite. It indicated that goethite had undergone an obvious dissolution accompanied by obvious reduction effect after interacting with selenomethionine. Moreover, the Se atom mainly existed as the oxidized species on goethite. There was a monodentate coordination mode for the adsorbed selenomethionine on goethite with a horizontal adsorption configuration. For hematite, the B.E. of Fe both at sub-surface and surface were reduced to 0.4 eV, while the coordination structure of Fe atom for the Fe-sphere did not change but shortened in the first-sphere. This phenomenon revealed a characteristic weak dissolution interaction and a strong reducibility for hematite interacted with selenomethionine. Owing to the reduction by selenomethionine, there was a strong surface-enhanced infrared absorption effect for the adsorbed selenomethionine. Besides, the amino N and Se atoms might directly participate in the chemical adsorption of selenomethionine on hematite. Among the three iron oxides, there was a similar oxidization pattern for Se during the interaction process and this observation can be summarized as: 1) the complete oxidization of selenomethionine into selenite and 2) the incomplete oxidization species of selenomethionine. 【Conclusion】 The interaction characteristic and mechanism of selenomethionine with ferrihydrite, goethite, and hematite was carefully revealed through surface analysis. The results revealed a differential response for the surface structure of mineral and change of selenomethionine when it interacted with iron oxides with different surface structure and properties. These findings provide an important reference for understanding the migration and transformation of organic Se in soil under different Fe-cycling processes. It also provides guidance for the utilization of Se resource and remediation of Se pollution in Se-rich area.

**Key words:** Iron oxides; Selenomethionine; Surface species; Coordination structure; Adsorption configuration

以水铁矿、针铁矿和赤铁矿为典型代表的铁(Fe)氧化物是土壤中重要的无机胶体矿物。铁氧化物能够通过吸附、氧化还原作用与土壤中的各种营养元素和环境污染物发生强烈的相互作用而影响其迁移转化行为<sup>[1-3]</sup>。硒(Se)具有维持生命健康、增强免疫力、抗肿瘤等重要功能,土壤是植物吸收硒并进入食物链的重要来源;其中,有机硒是土壤中硒的重要形态,其含量通常为土壤总硒的10%~85%<sup>[4-6]</sup>。土壤有机硒主要包含硒代氨基酸、甲基硒化物和硒代尿素<sup>[5]</sup>,以硒代蛋氨酸为代表的硒代氨基酸等有机结合态硒具有较好的水溶性而易于溶解在土壤溶液中,并可与土壤矿物发生相互作用而改变有机硒在土壤环境中的迁移转化过程<sup>[7]</sup>。前期研究显示,相比于无机亚硒酸根(Se(IV)),水铁矿、针铁矿和赤铁矿等氧化铁对硒代

蛋氨酸具有更高的吸附容量（以 Se 元素计），并且能够抑制硒代蛋氨酸在水溶液环境中的氧化过程<sup>[8]</sup>。这表明氧化铁与硒代蛋氨酸之间存在强的表观界面化学相互作用，但是二者之间的分子层面相互作用机制仍不明确，导致无法认知氧化铁影响有机硒在土壤中的迁移转化机制。鉴于此，深入分子层面研究氧化铁与硒代蛋氨酸之间的相互作用特征有助于理解硒代蛋氨酸小分子在土壤环境中的迁移转化过程，为理解土壤中硒元素的赋存状态以及土壤中硒的生物有效性与生态环境效应的调控提供科学指导。

传统的等温吸附、动力学吸附、热力学吸附以及环境因子影响的静态吸附常被用于氧化铁宏观吸附特征与吸附机制研究<sup>[9-10]</sup>，但是通过静态吸附实验数据拟合得到的吸附机制仅仅是吸附作用的统计学规律，难以从分子层面认识发生在氧化铁表面的相互作用过程的微观粒子行为特征。并且，基于吸附实验得到的宏观吸附机制具有高度同质性，无法反映氧化铁与硒代蛋氨酸之间的分子水平特异性相互作用特征。

近年来，受材料科学发展的促进，先进材料表征分析技术在揭示分子层面的表界面相互作用机制中被广泛应用<sup>[11-12]</sup>。理解铁氧化物与硒代蛋氨酸界面相互作用机制的关键在于分析氧化铁矿物表面物种、吸附位点的配位结构以及吸附态物种的构型。傅里叶变换红外光谱（FT-IR）在揭示吸附机制研究中已有广泛的应用，但是溴化钾压片透射式 FT-IR 的体相结构导致表面吸附物种信息被掩盖。为消除体相信号掩盖表面吸附态物种信号的问题，针对固体材料表面吸附态物种检测的衰减漫反射傅里叶变换红外光谱（DRIFTS-IR）技术在固体催化领域被广泛关注<sup>[13-15]</sup>。X-射线光电子能谱（XPS）能够有效分析表层元素化学态，在分析表面物种的研究中具有重要意义，尤其是在氧化铁矿物表面吸附机制的研究中被广泛应用<sup>[15-16]</sup>。X-射线吸收精细结构谱（XAFS）是解析配位结构的重要技术<sup>[13,17-18]</sup>，基于 XAFS 测试，能够分析氧化铁矿物与硒代蛋氨酸相互作用后的矿物中 Fe 原子配位结构的变化，从而在原子层面分析氧化铁矿物与硒代蛋氨酸之间的界面相互作用。

本研究通过先进表界面分析技术，基于水铁矿、针铁矿和赤铁矿三种氧化铁矿物与硒代蛋氨酸相互作用前后的 XPS、XAFS 和 DRIFTS-IR 测试，分析不同类型氧化铁矿物与硒代蛋氨酸相互作用以后的矿物表面物种、Fe 配位结构变化以及表面吸附态硒代蛋氨酸的构型，揭示土壤中不同类型氧化铁矿物与硒代蛋氨酸的微观作用机制，为土壤中有机硒的迁移转化、高效利用和污染控制提供基础资料和科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料制备

参考文献[8]的方法制备三种氧化铁矿物，具体方法如下：

**1.1.1 水铁矿的制备** 采用  $\text{Fe}^{3+}$  水解方法制备水铁矿，取 3.35 g 六水合三氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )在搅拌状态下溶于温度为 75 °C、体积为 500 mL 的超纯水 (18.25 MΩ·cm) 中，然后将所配制的  $\text{Fe}^{3+}$  水溶液置于 75 °C 下老化 12 h 得到红棕色沉淀并用超纯水在室温下透析 3 d，最后真空冷冻干燥得到水铁矿样品。

**1.1.2 针铁矿的制备** 采用  $\text{NaOH}$  沉淀  $\text{Fe}^{3+}$ -水解法制备针铁矿，取 200 mL 浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  水溶液与 700 mL 浓度为  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  水溶液快速混合并搅拌 60 min，离心得到沉淀，用超纯水洗涤沉淀。将洗涤后的沉淀再分散于 1 000 mL 超纯水中，利用  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液将悬浮液的 pH 调节至 12.0~13.0 之间，然后在 55 °C 下老化 15 d 得到黄色沉淀。最后通过超纯水洗涤，在 55 °C 下干燥得到针铁矿样品。

**1.1.3 赤铁矿的制备** 采用直接水解法制备赤铁矿，取 300 mL 浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液与 50 mL 浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHCO}_3$  溶液混合，然后加入 500 mL 浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fe<sup>3+</sup>水溶液并搅拌均匀, 随后在 98 °C下老化 7 d 得到红色沉淀。最后用超纯水在室温下透析洗涤并在 55 °C下干燥得到赤铁矿样品。

### 1.2 材料表征方法

采用 X-射线衍射 (XRD, XRD-700, 岛津, 日本) 鉴定所制备氧化铁材料的晶体结构, XRD 测试条件为: Cu 射线源 ( $K_{\alpha 1} = 0.154\,056\,nm$ ), 电压与电流分别为 40 kV 和 20 mA。样品的形貌通过透射电子显微镜 (TEM, TF20, FEI, 美国) 观察, 样品的表面积利用 N<sub>2</sub> 在 77 K 下的吸附-脱附等温线分析, N<sub>2</sub> 吸附脱附测试前在 80 °C下脱气 3 h。利用激光纳米粒度电位仪 (Nano-ZS 90, 马尔文, 英国) 测试所制备氧化铁样品的 Zeta 电位, Zeta 电位测试条件为: 氧化铁样品悬浮液浓度为 1.0 g·L<sup>-1</sup>, 背景电解质为 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液。

### 1.3 氧化铁与硒代蛋氨酸相互作用特征研究方法

**1.3.1 吸附实验** 根据前期研究氧化铁对硒代蛋氨酸的静态吸附实验制备硒代蛋氨酸饱和的氧化铁样品<sup>[5]</sup>, 静态吸附实验如下: 吸附体系在非密闭体系中展开, 氧化铁悬浮液浓度为 1.0 g·L<sup>-1</sup>, 硒代蛋氨酸的浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup> (以 Se 元素计), 背景电解质为 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液, 体系的 pH 为 5.7, 吸附时间为 48 h, 吸附温度为 25 °C。静态吸附实验结束后, 离心得到吸附饱和的氧化铁沉淀并在 50 °C下烘干。

**1.3.2 相互作用前后矿物表面分析测试** 为分析氧化铁与硒代蛋氨酸作用后的表面结构与组成, 分别采用 XPS、XAFS、DRIFTS-IR/ATR-FTIR 技术测试对吸附硒代蛋氨酸前后的氧化铁展开测试。XPS 图谱在 ESCALAB 250XiES CALAB 250Xi (Thermo Fisher Scientific, 美国) 仪器上采集, X-射线源为 Al K $\alpha 1$  辐射, 以 C1s 为参考能量矫正, 高分辨谱的分辨率为 0.05 eV。XAFS 图谱在桌面级 X-射线吸收光谱仪 (XAFS2300, 丹东浩元, 辽宁) 采集, X-射线源为金属陶瓷射线管钼靶 (丹东浩元), 配置 Ge620 晶体的高性能硅漂移探测器 (SDD 探测器) (KETEK GmbH, 德国), 测试条件与参数为: 在透射模式下采集信号为 Fe K 边 X 射线散射信号, X-射线电压为 27 kV、能量范围 7 012~7 712 eV、窗口尺寸为 4 mm×7 mm, 采用氮化硼 (BN) 稀释待测样品并混合均匀压片、样品圆片直径 13 mm。采用 IFEFFIT 1.2.12 软件包中 ATHENA 软件对采集到的 XAFS 图谱进行能量矫正与归一化以及扣除空白前处理, 获取 k<sup>2</sup> 权重的 k 空间图谱并通过 Hanning 窗口下的傅里叶变换得到相应的 R 空间图谱, k 空间波数范围 3.000~10.365 Å<sup>-1</sup>, R 空间范围 1~3 Å。为评估 XAFS 测试条件与数据采集的可靠性, 采用铁箔为标准参考样品并通过 IFEFFIT 1.2.12 软件包中 ARTEMIS 软件的 FEFF6 程序进行结构拟合, 拟合过程中固定 Fe 原子的第一/第二壳层配位数, 其他参数均为可变参数, 通过各参数的合理性以及拟合报告中的 R 因子和 Happiness 指数为指标综合判断拟合结果。三种氧化铁与硒代蛋氨酸相互作用前后的 DRIFTS-IR 图谱由 FOLI20 (荧飒光学, 上海) 仪器采集, 检测器为液氮冷却的汞镉锑检测器 (MCT 检测器), 测试波数范围 600~4 000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 1.0 cm<sup>-1</sup>。

**1.3.3 理论模拟** 利用 GaussView 5.0 构建硒代蛋氨酸分子模型, 通过 Gaussuan 09 软件优化硒代蛋氨酸分子并模拟其红外光谱 (IR), 硒代蛋氨酸分子优化与 IR 图谱模拟的算法采用二阶 Møller-Plesset 微扰理论 (MP2)、基组为 6-31 g(+)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化铁的结构与性质

图 1a 为所制备样品的 XRD 衍射图, 三种样品的 XRD 衍射图分别与文献[19]报道的 2 线水铁矿以及针铁矿 (PDF#29-0713) 和赤铁矿 (PDF#33-0664) 的标准卡片相符且未出现明显的杂质衍射峰, 这表明本研究所制备的氧化铁分别为纯的 2 线水铁矿、针铁矿和赤铁矿。

图 1d~图 1f 为本研究所制备的水铁矿、针铁矿和赤铁矿的 TEM 图像, 其中水铁矿为弱晶质颗粒聚集体, 针铁矿和赤铁矿则分别以高结晶度的针棒状和颗粒形式存在。图 1b 为三种氧化铁样品的  $N_2$  吸附-脱附等温线。图 1b 显示, 水铁矿对  $N_2$  的吸附量在低  $N_2$  分压区域迅速增大, 且在中等  $N_2$  分压区出现较小的回滞环, 这说明水铁矿颗粒聚集体具有丰富的微孔结构与少量介孔结构。相比于水铁矿, 针铁矿和赤铁矿仅在高  $N_2$  分压区存在明显的  $N_2$  吸附, 这表明针铁矿和赤铁矿均为非本征孔材料, 但针铁矿和赤铁矿因颗粒堆积而产生一定量的堆积孔。水铁矿、针铁矿和赤铁矿的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积分别为 254.6、46.7 和  $30.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 1c 显了三种氧化铁在不同 pH 条件下的 Zeta 电位。水铁矿的 Zeta 电位零点 pH ( $pH_{ZPC}$ ) 略高于 8.0, 而针铁矿和赤铁矿的  $pH_{ZPC}$  均接近 7.5。在吸附体系 pH 为 5.7 的条件下, 三种氧化铁表面均带正电荷, 且在相同 pH 条件下, 水铁矿的表面 Zeta 电位高于针铁矿和赤铁矿的表面 Zeta 电位。

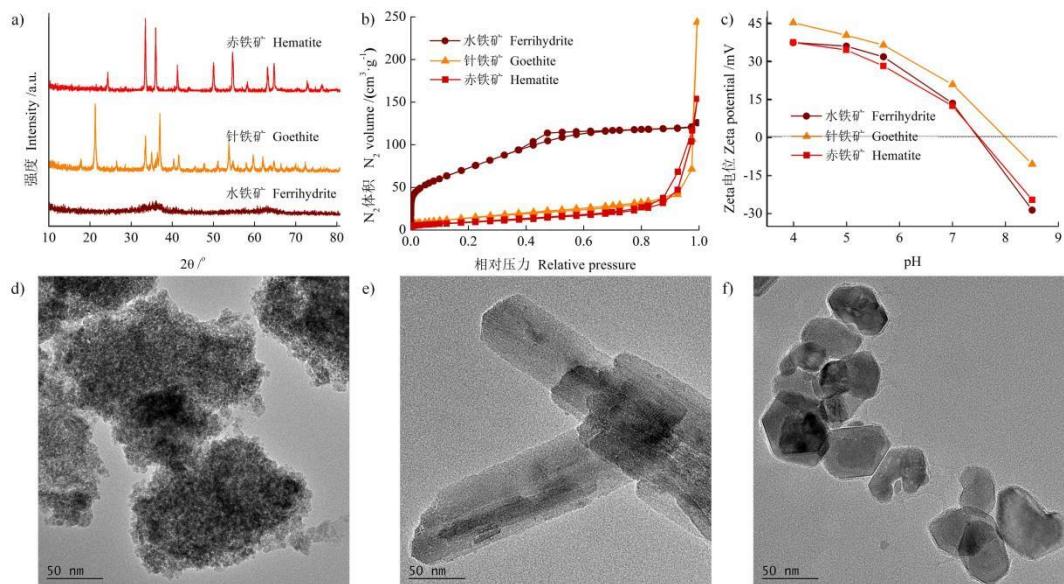
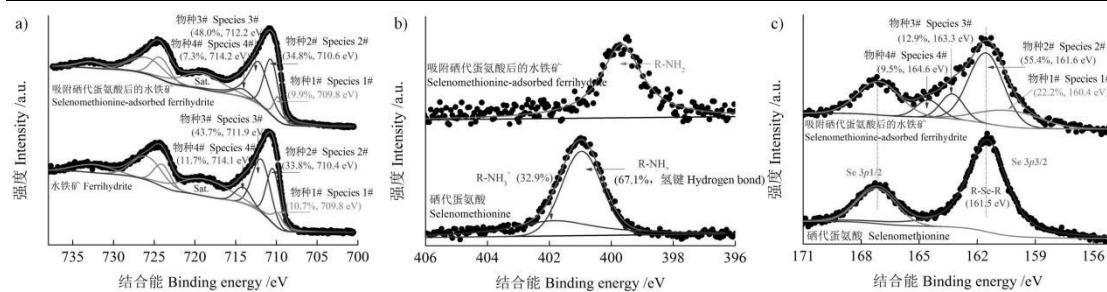


图 1 三种氧化铁的 X-射线衍射 (XRD) 图 (a)、 $N_2$  等温吸附-脱附曲线 (b)、不同 pH 条件下的 Zeta 电位 (c) 和透射电子显微镜 (TEM) 图像 (d~f 分别表示水铁矿、针铁矿和赤铁矿)

Fig. 1 X-ray Diffraction (XRD) patterns (a),  $N_2$  adsorption-desorption curves (b) and Zeta potential at different pH (c) of iron oxides, and transmission electron microscope (TEM) images of iron oxides (d-f refers for ferrihydrite, goethite and hematite, respectively.)

## 2.2 氧化铁与硒代蛋氨酸作用前后的矿物表面物种

图 2a 为水铁矿与硒代蛋氨酸作用前后  $Fe2p$  的 XPS 高分辨图谱。水铁矿表面的 Fe 元素主要以  $Fe^{3+}$  物种为主 (结合能分别为 710.4 eV 和 711.9 eV, 分别记为 2# 和 3#), 同时存在少量的低结合能  $Fe^{3+}$  (结合能为 709.8 eV, 1#) 和离子态  $Fe^{3+}$  (结合能为 714.1 eV, 4#) [16, 20]。其中, 1#  $Fe^{3+}$  物种可能与 XPS 测试条件相关 (即文献[21]中标记的“Pre-peak”), 2#  $Fe^{3+}$  物种可归属为亚表层 (表层以下区域) 饱和配位的  $FeO_6$  物种, 3#  $Fe^{3+}$  为弱晶质水铁矿表面大量存在悬挂键而导致配位缺陷的 Fe 物种<sup>[22]</sup>, 4# 离子态  $Fe^{3+}$  可归属为样品表面残留的吸附态  $Fe^{3+}$ <sup>[21]</sup>。吸附硒代蛋氨酸以后, 水铁矿表面的 1# 和 4# Fe 物种的 2p 电子结合能未发生明显的变化, 2# 和 3# Fe 物种的 2p 电子结合能分别增大了 0.2 eV 和 0.3 eV, 水铁矿表面配位缺陷 Fe 物种的含量升高 4.3%。这表明硒代蛋氨酸在水铁矿表面存在配位吸附模式且导致表面  $Fe^{3+}$  物种的氧化态增大。



注: 图中括号内百分数表示相应物种含量。下同。Note: The percentages in parentheses represent the content of the corresponding species. The same below.

图 2 水铁矿与硒代蛋氨酸作用前后 Fe2p 的高分辨 X-射线光电子能谱 (XPS) 高分辨图(a)、硒代蛋氨酸和硒代蛋氨酸作用后的水铁矿表面 N1s (b) 和 Se3p (c) 的 XPS 高分辨图谱

Fig. 2 High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of Fe2p for ferrihydrite before and after interacting with selenomethionine (a), N1s (b), and Se3p (c) for selenomethionine interacted with ferrihydrite

图 2b 和图 2c 为硒代蛋氨酸和水铁矿吸附硒代蛋氨酸后, 样品表面的 N1s 和 Se3p 的 XPS 高分辨图谱。图 2b 显示, 硒代蛋氨酸粉末中氨基形成氢键后的 N1s 结合能为 400.9 eV, 同时存在弱的离子态 R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>物种峰 (结合能为 401.8 eV) [23-24]。与硒代蛋氨酸相互作用后, 水铁矿表面仅存在结合能为 399.7 eV 的 N 物种, 相应的 N 物种可归属为游离的氨基 (R-NH<sub>2</sub>) [23]。R-NH<sub>2</sub> 的出现表明硒代蛋氨酸中的氨基可能不是吸附在水铁矿表面的活性中心原子, 并且硒代蛋氨酸在水铁矿表面主要以单层吸附态存在。图 2c 显示, 硒代蛋氨酸粉末中的 Se3p3/2 的电子结合能为 161.5 eV; 硒代蛋氨酸被水铁矿吸附后, 样品表面出现了 4 种不同的 Se 物种, 相应的 Se3p3/2 的电子结合能依次为 160.4、161.6、163.3 和 164.6 eV。其中, 4# Se 物种可归属为亚硒酸根 (Se(IV)) [20], 与前期液相组分研究结果<sup>[8]</sup>相符, 2# Se 物种为水铁矿表面的吸附态硒代蛋氨酸分子, 且为水铁矿表面 Se 物种的主要存在形态 (含量为 55.4%)。除亚硒酸根与吸附态硒代蛋氨酸物种外, 与硒代蛋氨酸作用后的水铁矿表面还存在 1# 和 3# Se 物种 (图 2c)。相比于硒代蛋氨酸的 Se3p3/2 电子结合能, 1# Se 物种中 Se3p3/2 的电子结合能进一步降低, 而 3# Se 物种中 Se3p3/2 的电子结合能增大且小于 Se(IV) 中 Se3p3/2 电子结合能。这表明 1# 和 3# Se 物种分别是硒代蛋氨酸吸附在水铁矿表面后的氧化还原产物 (1# 和 3# Se 物种的含量分别为 22.2% 和 12.9%), 且 3# Se 物种的氧化态介于 IV 与-II 之间, 而 1# Se 物种中 Se3p 电子结合能符合金属硒化物的特征<sup>[20]</sup>。硒代蛋氨酸分子中, 硒醚两侧的甲基 (-CH<sub>3</sub>) 与亚甲基 (-CH<sub>2</sub>-) 均具有供电子效应, 同时 Se(-II) 具有还原性 (酸性条件下 Se(0)→Se(-II) 的标准氧化电位为 -0.11 V), 硒代蛋氨酸与水铁矿相互作用过程中可能发生 C-Se 化学键异裂, 异裂后的 R<sub>1</sub>-Se 以及中间态物种: C-R<sub>2</sub> 与水分子 (H<sub>2</sub>O) 进一步反应形成 H<sub>3</sub>CR<sub>2</sub><sup>+</sup> 与 HOSeR<sub>1</sub>, 导致 Se 的氧化态升高。综上, 3# Se 物种的形成过程推测如下:  $\equiv\text{Fer} + \text{L-SeMet} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Fer}-\text{HOSeR}_1 + \text{H}_3\text{CR}_2^+$ , 式中,  $\equiv\text{Fer}$  表示水铁矿,  $\equiv\text{Fer}-\text{HOSeR}_1$  表示水铁矿表面被氧化的 Se 物种。

图 3a 是针铁矿与硒代蛋氨酸作用前后 Fe2p 的高分辨 XPS 图谱。硒代蛋氨酸作用后的针铁矿亚表层的 FeO<sub>6</sub> 结构中 Fe2p3/2 电子结合能降低了 0.4 eV。这表明硒代蛋氨酸与针铁矿之间的相互作用对针铁矿亚表层的 FeO<sub>6</sub> 具有强烈的影响, 且 Fe 原子与硒代蛋氨酸之间存在强烈的电子转移。即, 硒代蛋氨酸与针铁矿之间的相互作用可能造成针铁矿表面发生溶解, 并且伴随 Fe<sup>3+</sup>被还原的效应 (表面缺陷 Fe<sup>3+</sup>物种含量增加了 10.4%, 亚表层 FeO<sub>6</sub> 含量降低了 5.4%), 这与已报道<sup>[25-27]</sup>的含硫氨基酸还原性溶解氧化铁具有相似的表现现象。

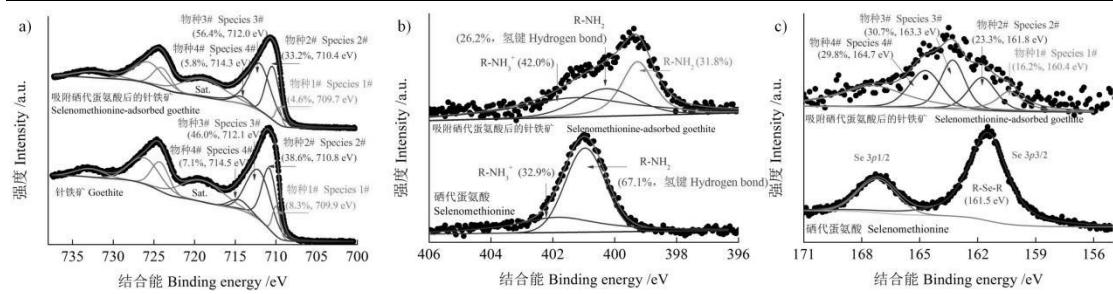


图3 针铁矿与硒代蛋氨酸作用前后 Fe2p 的高分辨 XPS 图(a)、硒代蛋氨酸和硒代蛋氨酸作用后的针铁矿表面 N1s (b) 和 Se3p (c) 的 XPS 高分辨图谱

Fig. 3 High-resolution XPS of Fe2p for goethite before and after interacting with selenomethionine (a), N1s (b), and Se3p (c) for selenomethionine and selenomethionine interacted with goethite

如图 3b 所示, 硒代蛋氨酸作用后的针铁矿表面存在离子态  $\text{R-NH}_3^+$  物种、氢键结合态氨基物种以及游离态氨基 ( $\text{R-NH}_2$ ) 物种。尽管针铁矿表面的主要物种仍为游离态氨基物种, 但氢键结合态氨基物种的含量明显增大。这表明化学吸附与物理吸附均为针铁矿与硒代蛋氨酸之间的重要作用机制。图 3c 显示, 针铁矿与硒代蛋氨酸作用后的矿物表面同样存在 4 种 Se 形态, 分别归属为硒化物 (160.4 eV)、吸附态硒代蛋氨酸 (161.8 eV)、硒代蛋氨酸的中间价态氧化物 (163.3 eV) 和亚硒酸根 (164.7 eV), 相应 Se 物种的含量依次为 16.2%、23.3%、30.7% 和 29.8%。其中, 吸附态硒代蛋氨酸中  $\text{Se3p}3/2$  的电子结合能较硒代蛋氨酸增大了 0.3 eV, 这表明硒代蛋氨酸中的 Se 原子与针铁矿表面存在较强的电子转移。

与水铁矿和针铁矿不同, 硒代蛋氨酸与赤铁矿相互作用后, 赤铁矿表面  $\text{FeO}_6$  结构和配位缺陷 Fe 物种中的  $\text{Fe}^{3+}$  电子结合能均降低了 0.4 eV, 相应含量分别降低 6.4% 和增大 7.1%, 且“Pre-peak”Fe 物种<sup>[20]</sup>出现了  $\text{Fe}^{2+}$  的结合能特征 (图 4a)。这表明硒代蛋氨酸与赤铁矿的强化学作用可造成赤铁矿表面结晶态  $\text{FeO}_6$  结构被破坏而导致配体缺失态 Fe 含量增大, 同时存在还原性反应而导致赤铁矿表面 Fe 原子氧化态显著降低。三种氧化铁中, 硒代蛋氨酸作用后的赤铁矿显示出最明显的  $\text{Fe}^{3+}$  还原性, 这与此前报道的三种氧化铁中赤铁矿与半胱氨酸相互作用过程中具有最强烈氧化还原性的研究<sup>[27]</sup>相似。硒代蛋氨酸与赤铁矿发生强烈的界面相互作用后, 赤铁矿表面的氮 (N) 元素主要以游离态氨基物种  $\text{R-NH}_2$  存在, 其含量为 47.3% (图 4b)。并且, 与硒代蛋氨酸作用后的赤铁矿表面出现了明显的与 Fe 原子配位的 N 物种 ( $\text{M-NH}_2$ ), 其含量为 33.9%。尽管硒代蛋氨酸与赤铁矿相互作用后, 赤铁矿表面出现了 Se(IV) 和中间氧化态物种 ( $\text{HOSeR}$ ), 但是相应的含量仅为 15.0% 和 11.8%, 远低于针铁矿与硒代蛋氨酸相互作用相应的氧化产物含量 (图 4c)。此外, 赤铁矿与硒代蛋氨酸作用后, 矿物样品表面出现了含量为 42.0% 的 2# Se 物种以及 31.2% 的 1#Se 物种。

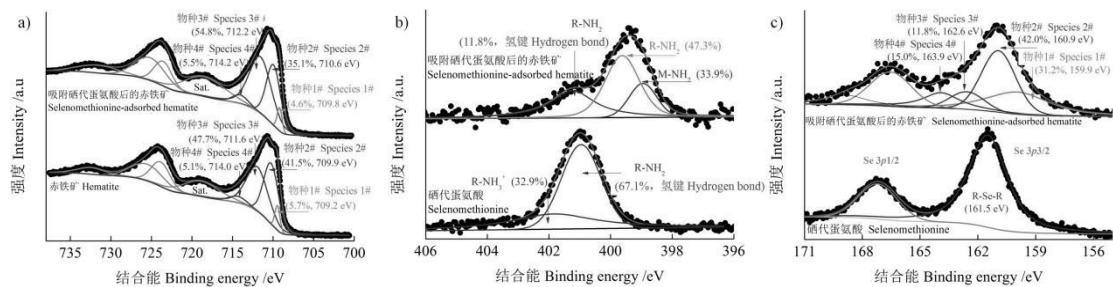
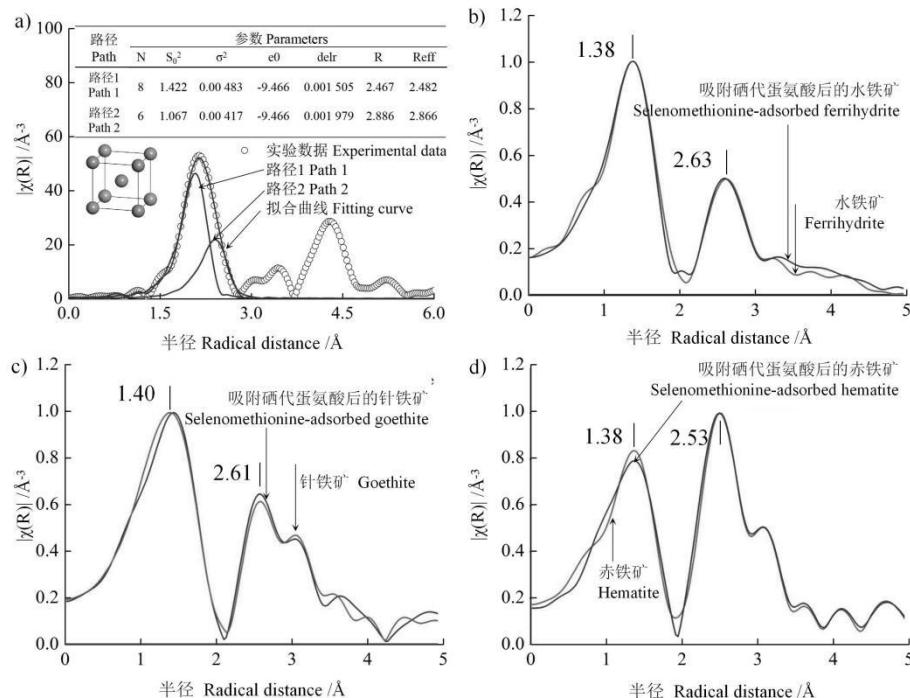


图4 赤铁矿与硒代蛋氨酸作用前后 Fe2p 的高分辨 XPS 图(a)、硒代蛋氨酸和硒代蛋氨酸作用后的赤铁矿表面 N1s (b) 和 Se3p (c) 的 XPS 高分辨图谱

Fig. 4 High-resolution XPS of Fe2p for hematite before and after interacting with selenomethionine (a), N1s (b), and Se3p (c) for selenomethionine and selenomethionine interacted with hematite

### 2.3 氧化铁中的 Fe 原子配位结构

在明确三种氧化铁与硒代蛋氨酸作用后矿物表面主要元素氧化态及其物种的基础上, 进一步通过 XAFS 研究了不同氧化铁与硒代蛋氨酸发生界面相互作用后, 导致氧化铁 Fe 元素化学配位结构的变化。首先, 测试了铁箔的 XAFS 图谱并通过金属 Fe 模型 (PDF#06-0696) 进行拟合分析。图 5a 显示, 实测铁箔的 XAFS 图谱与理论模型的第一壳层与第二壳层散射路径拟合图谱基本吻合, 相应参数均在合理范围内, 且理论键长与拟合键长的差值 ( $|Reff-R|$ ) 不超过 0.02 Å, R 因子为 0.014 46, Happiness 指数为 97/100, 这说明本研究中的 XAFS 测试条件与数据采集具有可靠性。



注: 图中纵坐标符号  $|\chi(R)|$  表示经傅里叶变换后 XAFS 震荡信号的模量, 图 a 表格中的参数 N、 $S_0^2$ 、 $\sigma^2$ 、 $e_0$ 、delr、R 和 Reff 分别表示相应路径的配位数、振幅还原因子、无序度因子、拟合能量位移、键长偏差参数、实际配位距离和理论配位距离。Note:  $|\chi(R)|$  for y-axis represents the Fourier transform magnitude of the XAFS signal; the symbols of N,  $S_0^2$ ,  $\sigma^2$ ,  $e_0$ , delr, R and Reff stand for the coordination number, amplitude reduction factor, Debye-Waller factor, energy shift, bond length displacement, path length and effective path distance, respectively.

图 5 铁箔 R 空间的 X-射线吸收精细结构 (XAFS) 测试图谱与模型拟合图谱及其拟合参数(a)、硒代蛋氨酸作用氧化铁前后的 R 空间的 XAFS 测试图谱 (b、c 和 d 分别表示水铁矿、针铁矿和赤铁矿)

Fig. 5 R-space of X-ray absorption fine structure (XAFS) spectrum, the fitted XAFS spectrum and fitting parameters for Fe foil (a), R-space of XAFS spectra of ferrihydrite (b), goethite (c), and hematite (d) before and after interacting with selenomethionine

图 5b~图 5d 为水铁矿、针铁矿和赤铁矿及其与硒代蛋氨酸作用后矿物样品的 XAFS 图谱经傅里叶变换后的 R 空间图谱。水铁矿的第一壳层与第二壳层散射路径分别距离中心 Fe 原子 1.38 Å 和 2.63 Å; 其中, 第一壳层由与 Fe 原子直接成键的 O (O) 原子构成, 第二壳层由毗邻中心 Fe 原子的临近 Fe 原子组成, 二者通过共用配体 O 原子连接。水铁矿、针铁矿和赤铁矿的体相结构单元均为  $FeO_6$ , 因此三种氧化铁中 Fe 原子的第一壳层散射路径相对稳定, 分别为 1.38、1.40 和 1.38 Å。水铁矿为弱晶质氧化铁,  $FeO_6$  结构单元之间的空间连接性较差而具有最远距离的第二壳层散射路径; 针铁矿和赤铁矿为高结晶度氧化铁, 且针铁矿的  $FeO_6$  通过共角 (两个  $FeO_6$  结构单元中的 Fe 原子同时与 1 个 O 原子成键) 与共边 (两个  $FeO_6$  结构单元中的 Fe 原子分别与相邻 2 个 O 原子成键) 两种连接形式共用  $FeO_6$  结构单

元中的配体 O 原子而形成链状簇<sup>[19]</sup>，导致针铁矿中 Fe 原子第二壳层散射路径缩短至 2.61 Å。相比于水铁矿和针铁矿，赤铁矿晶体结构中的  $\text{FeO}_6$  通过共面（两个  $\text{FeO}_6$  结构单元中的 Fe 原子分别与同一平面内的 4 个 O 原子成键）方式连接结构单元<sup>[19]</sup>，这导致赤铁矿中的  $\text{FeO}_6$  结构单元具有最紧密的连接方式而显示出最小的第二壳层散射路径（2.53 Å）。

与硒代蛋氨酸作用以后，水铁矿中 Fe 中心临近的 O 配位层与 Fe 原子壳层的散射路径空间距离以及二者的散射强度均无明显变化（图 5b），这表明硒代蛋氨酸与水铁矿表面的相互作用对水铁矿中 Fe 原子的配位数不产生明显的影响。XPS 分析显示，硒代蛋氨酸与水铁矿表面的相互作用导致水铁矿表面配位缺陷 Fe 物种含量降低，且表面  $\text{FeO}_6$  和缺陷态 Fe 物种的 Fe 原子氧化态均出现较小程度的升高，水铁矿表面的硒代蛋氨酸分子主要以单层吸附形式存在，且 N 原子不是吸附活性中心。因此，硒代蛋氨酸结构中的羧基 O 原子参与的离子/配体交换可能是水铁矿对硒代蛋氨酸的重要作用机制。

针铁矿与硒代蛋氨酸作用后，针铁矿中 Fe 第一壳层散射路径空间距离出现明显的增大，而临近 Fe 原子壳层的散射强度相对增大，且距离中心 Fe 原子更远配位空间的散射路径变化明显（图 5c）。这表明硒代蛋氨酸与针铁矿之间的相互作用导致高结晶度的针铁矿中 Fe 原子配位结构发生明显变化，即硒代蛋氨酸对针铁矿具有强烈的溶解效应。此外，Fe 原子的第一壳层散射路径空间距离增大，表明硒代蛋氨酸与针铁矿的界面相互作用导致 Fe 原子的第一壳层配位键键长增大。硒代蛋氨酸分子中的配位原子包括 N、O、Se 原子，Se 原子参与 Fe 配位导致 Fe 原子的配位层空间距离增大<sup>[28]</sup>，并且 Se(-II) 具有强还原性，二者之间的配位能够降低  $\text{FeO}_6$  结构单元中 Fe 原子的氧化态，这与硒代蛋氨酸和针铁矿相互作用后的矿物表面 XPS 表征结果（图 3a）以及 Fe 原子散射路径的变化特征（图 5c）相符。

赤铁矿与硒代蛋氨酸作用后，赤铁矿的 Fe 原子 O 配位层、临近 Fe 壳层以及更远配位的空间散射路径并未发生明显变化，但 O 配位层的散射强度相对降低的同时在 O 壳层散射路径更短距离处出现了明显的散射（图 5d）。这表明硒代蛋氨酸与赤铁矿之间的相互作用导致  $\text{Fe}^{3+}$  的 O 配位数降低且可能存在 Fe-N 配位吸附模式的作用机制<sup>[29]</sup>，这与硒代蛋氨酸作用后的赤铁矿表面 Fe 氧化态降低和出现 M-NH<sub>2</sub> 物种的现象相符，但二者的界面相互作用造成的赤铁矿溶解效应相对较弱。

## 2.4 氧化铁表面吸附构型

图 6 为水铁矿、针铁矿和赤铁矿吸附硒代蛋氨酸作用前后的 DRIFTS-IR 图谱。水铁矿在约 3 456  $\text{cm}^{-1}$  和 1 636  $\text{cm}^{-1}$  处具有强的表面吸附水形成氢键的羟基伸缩振动吸收峰（ $\nu_{\text{OH}}$ ）和吸附水分子的变形振动特征吸收峰（ $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ）<sup>[30-31]</sup>；针铁矿在 3 135  $\text{cm}^{-1}$  处出现了尖锐的铁羟基（ $\equiv\text{FeO}-\text{H}$ ）伸缩振动吸收峰（ $\nu_{\text{FeO}-\text{H}}$ ），在 898  $\text{cm}^{-1}$  和 793  $\text{cm}^{-1}$  处出现了强的结构羟基变形振动特征峰（ $\delta_{\text{OH}}$ ）以及 644  $\text{cm}^{-1}$  处的 Fe-O 振动特征峰；赤铁矿的主要 Fe-O 特征振动峰出现在 716  $\text{cm}^{-1}$  和 674  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[19,32]</sup>。

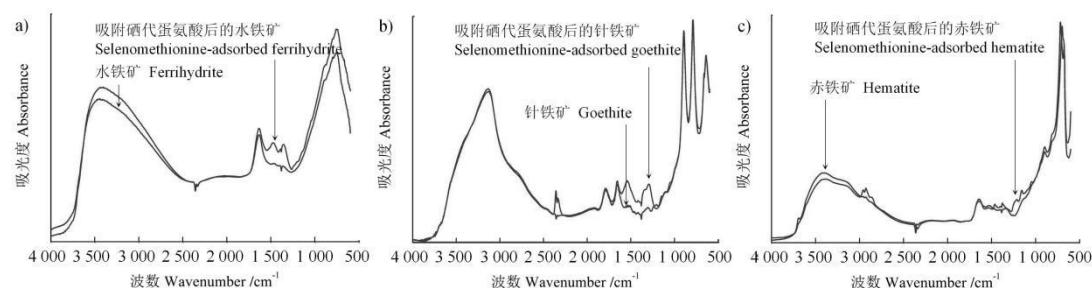


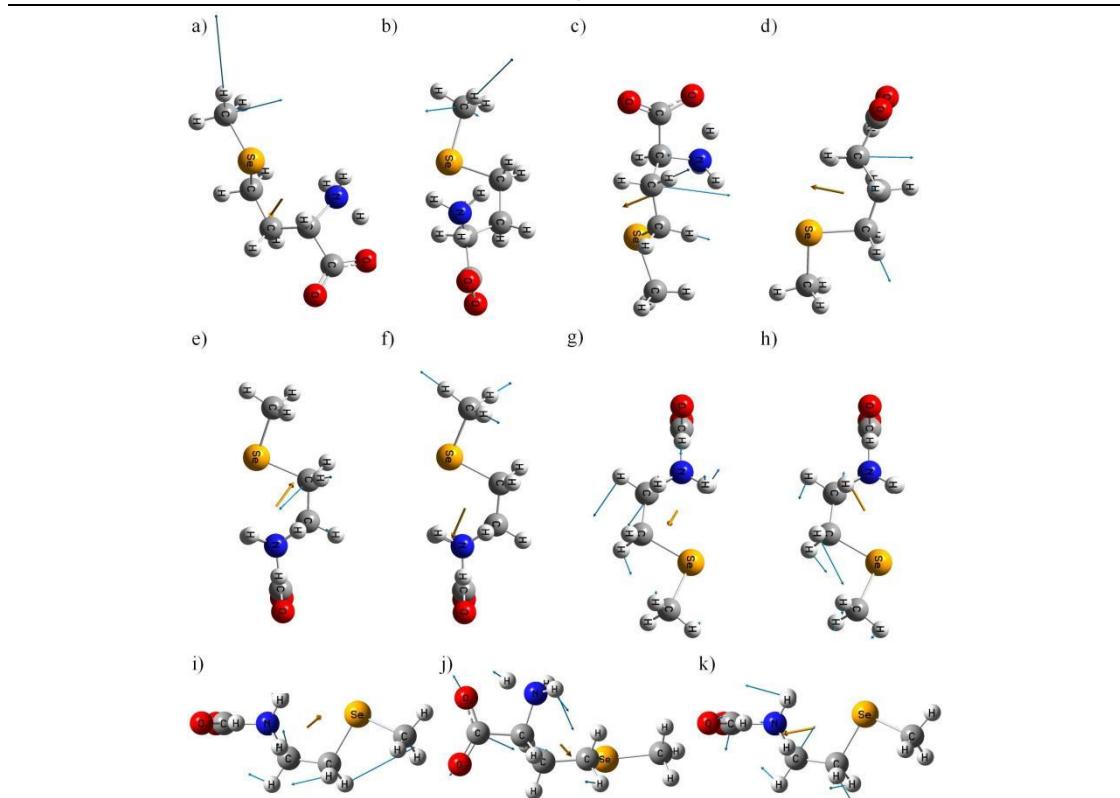
图 6 水铁矿<sup>a</sup>（a）、针铁矿<sup>b</sup>（b）和赤铁矿<sup>c</sup>（c）与硒代蛋氨酸作用前后的衰减漫反射红外光谱（DRIFTS-IR）图

Fig. 6 Diffuse reflection Fourier transform spectroscopy (DRIFTS-IR) of ferrihydrite (a), goethite (b), and hematite (c)

与水铁矿相比, 硒代蛋氨酸与水铁矿作用后, 样品仅在  $1479\text{ cm}^{-1}$  和  $1375\text{ cm}^{-1}$  处出现了明显的吸收峰(图 6a), 这与羧酸配合物的反对称伸缩振动( $\nu_{as}$ )与对称伸缩振动( $\nu_s$ )特征相符, 且  $\Delta\nu < 200\text{ cm}^{-1}$ , 这说明硒代蛋氨酸与水铁矿表面 Fe 原子之间存在羧基双齿配位吸附构型<sup>[33]</sup>。XPS 测试显示, 硒代蛋氨酸中的  $\text{NH}_2$  官能团处于游离态。因此水铁矿表面的吸附态硒代蛋氨酸可能以垂直构型吸附在水铁矿表面, 垂直吸附构型的硒代蛋氨酸分子弱极性碳链尾端朝外, 不利于未吸附的硒代蛋氨酸通过非化学吸附方式附着在水铁矿表面, 导致与硒代蛋氨酸作用后的水铁矿表面仅存在图 2b 显示的单一游离态  $\text{NH}_2$  物种。

与硒代蛋氨酸作用后的针铁矿表面出现了波数为  $1545$ 、 $1349$  和  $1298\text{ cm}^{-1}$  羧基配合物的  $\nu_{as}$  与  $\nu_s$  特征吸收峰(图 6b), 且  $\Delta\nu$  分别为  $196\text{ cm}^{-1}$  和  $247\text{ cm}^{-1}$ 。这表明针铁矿表面的吸附态硒代蛋氨酸通过羧基与表面 Fe 原子通过单齿配位而吸附在针铁矿表面<sup>[33]</sup>。XPS 测试结果显示, 针铁矿表面存在氢键结合态氨基官能团, 这说明羧基单齿吸附态硒代蛋氨酸中可能存在两种结合形式: 1) 氨基与针铁矿表面  $\equiv\text{Fe-OH}$  通过氢键发生吸附作用, 2) 氨基通过分子间氢键与游离态硒代蛋氨酸分子结合。上述两种可能的结合形式均有利于吸附态硒代蛋氨酸以卧式构型吸附在针铁矿表面, 且卧式吸附构型有利于硒代蛋氨酸碳链尾端 Se 醚结构靠近针铁矿表面, 参与硒代蛋氨酸对针铁矿表面  $\text{Fe}^{3+}$  的还原性相互作用。

与水铁矿和针铁矿吸附硒代蛋氨酸后的 DRIFTS-IR 图谱相比, 吸附硒代蛋氨酸后的赤铁矿在  $2959$ 、 $2926$ 、 $1461$ 、 $1374$ 、 $1237$ 、 $1210$  和  $695\text{ cm}^{-1}$  等处出现相对较弱的红外吸收峰, 呈现尖锐的峰型(图 6c), 且与硒代蛋氨酸的红外吸收峰峰型相似, 相应的红外吸收峰可归属为吸附态硒代蛋氨酸的骨架 C-H 伸缩振动、亚甲基( $\text{CH}_2$ )摇摆振动、 $\text{CH}_2$  扭曲振动、羧基 C-O 伸缩振动/N-H 弯曲振动和  $\text{CH}_2$  剪切振动及其联合振动(如图 7 所示, Gaussian 09 模拟结果)。XPS 测试结果表明, 与硒代蛋氨酸作用后的赤铁矿表面  $\text{Fe}^{3+}$  存在被还原为  $\text{Fe}^{2+}$  的现象, 可能导致赤铁矿表面出现自旋磁效应而增强赤铁矿纳米颗粒表面磁场, 进一步导致赤铁矿表面的吸附态硒代蛋氨酸出现红外吸收光谱增强效应(SEIRA)而出现图 6c 显示的硒代蛋氨酸多种骨架振动红外吸收信号<sup>[34]</sup>。



注：图中灰色、白色、黄色、红色和蓝色圆球分别表示碳(C)、氢(H)、硒(Se)、氧(O)和氮(N)原子。Note:

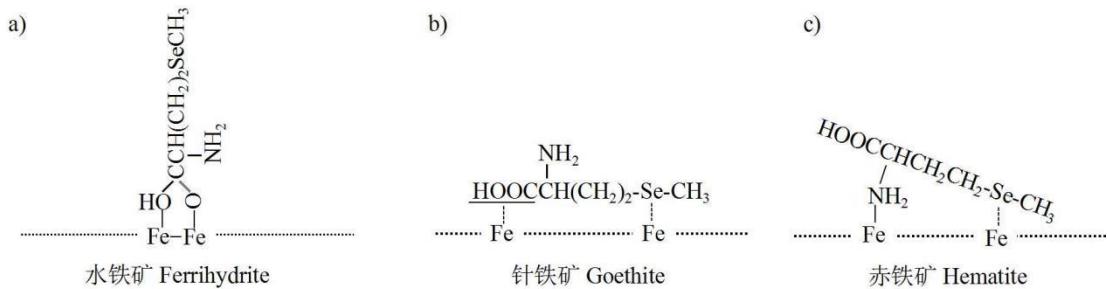
The gray, white, yellow, red and blue balls stand for carbon, hydrogen, selenium, oxygen and nitrogen atoms, respectively.

图 7 硒代蛋氨酸分子骨架 C-H 伸缩振动 (a~f) 、亚甲基 (CH<sub>2</sub>) 摆摆振动 (g~h) 、CH<sub>2</sub> 扭曲振动

(i) 、羧基 C-O 伸缩振动/N-H 弯曲振动 (j) 和 CH<sub>2</sub> 剪切振动 (k) 模式示意图

Fig. 7 Schematic of skeletal C-H stretching vibration modes (a-f), CH<sub>2</sub> rocking vibration modes (g-h), CH<sub>2</sub> twisting vibration mode (i), C-O stretching associated with N-H bending vibration modes (j) and CH<sub>2</sub> shearing vibration mode (k) for selenomethionine

根据水铁矿、针铁矿和赤铁矿三种氧化铁与硒代蛋氨酸作用前后的 DRIFTS-IR 图谱以及矿物表面物种、氧化态变化和 Fe 的配位结构分析, 提出如图 8 所示的硒代蛋氨酸在三种氧化铁表面的吸附构型。如图 8a 所示, 硒代蛋氨酸中的羧基通过配体交换的方式与水铁矿表面发生双齿配位, 以垂直构型单分子层吸附在水铁矿表面, 对水铁矿表面 Fe 元素的氧化态与配位结构不产生明显的影响。针铁矿与硒代蛋氨酸之间的界面相互作用导致针铁矿表面发生强烈的还原性溶解, Fe 的氧化态和配位结构发生明显变化, 吸附态硒代蛋氨酸主要以单齿配位的卧式构型吸附于针铁矿表面 (图 8b), 有利于暴露氨基与硒代蛋氨酸通过氢键发生多层吸附, 且存在硒醚与针铁矿表面 Fe 直接键合形成 Se-Fe 键机制。硒代蛋氨酸对赤铁矿表面造成的溶解现象并不强烈, 但具有相对最强的还原效应; 氨基 N 和 Se 原子以配位吸附模式结合在赤铁矿表面 (图 8c), 暴露的羧基可通过氢键发生多层吸附。此外, 三种氧化铁存在的体系中, 均存在硒代蛋氨酸被完全矿化为亚硒酸根和不完全氧化为中间态 HOSeR 物种, 其中尤以针铁矿与硒代蛋氨酸的氧化产物含量最高。



注: 图 b) 和图 c) 中的“Se...Fe”虚线表示存在 Se 与氧化铁表面 Fe 之间的化学键合作用机制, 但是无法确定参与化学键合作用的 Se 和羧基/氨基是否同属一个硒代蛋氨酸分子。Note: The dot-line stood for an interaction mode of Se-Fe on iron oxides, but it was uncertain whether the Se atom and carboxyl or amino group that coordinated with the Fe atom on iron oxides originated from one L-SeMet molecule.

图 8 水铁矿<sup>+</sup> (a)、针铁矿<sup>+</sup> (b) 和赤铁矿<sup>+</sup> (c) 表面吸附态硒代蛋氨酸的吸附构型示意图

Fig. 8 Feasible adsorption configuration of selenomethionine on ferrihydrite (a), goethite (b) and hematite (c)

### 3 结 论

通过氧化铁与硒代蛋氨酸作用前后的矿物表面物种、主要元素氧化态、Fe 配位结构以及表面吸附态物种的构型, 分析了不同氧化铁与硒代蛋氨酸分子层面界面相互作用机制。水铁矿可与硒代蛋氨酸发生配体交换, 羧基以双齿配位垂直构型吸附于水铁矿表面, 吸附态硒代蛋氨酸对水铁矿中 Fe 的氧化态和配位结构影响较小。悬浮液中针铁矿与硒代蛋氨酸的相互作用导致针铁矿表面发生较强的溶解效应, 吸附态硒代蛋氨酸以卧式构型通过羧基与表面 Fe 原子发生单齿配位且存在 Se 原子与表面 Fe 的配位作用。硒代蛋氨酸对赤铁矿表面结构具有微弱的溶解性和最强的还原反应性, 硒代蛋氨酸中的氨基 N 和 Se 原子与赤铁矿之间存在配位作用。氧化铁和硒代蛋氨酸的悬浮液中, 被吸附在矿物表面的硒代蛋氨酸存在不同程度的氧化现象, 且完全矿化产物为亚硒酸根; 其中针铁矿与硒代蛋氨酸相互作用后矿物表面的 Se 氧化程度最大。本研究将有助于理解土壤中以硒代蛋氨酸为代表的有机硒与土壤氧化铁矿物之间相互作用机制, 为认识有机硒的土壤化学行为及硒资源的利用提供依据。

**致 谢** 本研究中的 EXAFS 测试由丹东浩元仪器有限公司完成, DRIFTS-IR 光谱由上海荧光光学仪器有限公司实验室测试采集。

### 参考文献 (References)

- [1] Shi M Q, Min X B, Ke Y, et al. Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr)oxides[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141930.
- [2] Thomas G E, Strobel B W. Mobility of iron-oxide associated elements in pseudogley soils: Influence of parent material age and land use[J]. *Geoderma*, 2022, 416: 115801.
- [3] Huang J L, Jiang D H, Wang M S, et al. Effects of iron oxide on the adsorption and desorption of Se(IV) in selenium-rich soils of Guangxi[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(2): 479-490.[黄金兰, 蒋代华, 王明释, 等. 广西富硒土壤中氧化铁对 Se(IV) 吸附解吸的影响机制[J]. 土壤学报, 2023, 60(2): 479-490.]
- [4] Favorito J E, Luxton T P, Eick M J, et al. Selenium speciation in phosphate mine soils and evaluation of a sequential extraction

- procedure using XAFS[J]. Environmental Pollution, 2017, 229: 911-921.
- [5] Qin H B, Zhu J M, Lin Z Q, et al. Selenium speciation in seleniferous agricultural soils under different cropping systems using sequential extraction and X-ray absorption spectroscopy[J]. Environmental Pollution, 2017, 225: 361-369.
- [6] Liu L F, Luan X T, Yang X. Content, form and availability influencing factors of selenium in typical black soil in Suihua city[J]. Soils, 2025, 57(2): 406-413.[刘立芬, 莲欣婷, 杨兴. 绥化市典型黑土硒含量、赋存形态及有效性影响因素[J]. 土壤, 2025, 57(2): 406-413.]
- [7] Pan L P, Jiang Z P, Liao Q, et al. Characteristics and influencing factors of selenium(Se) in red soils derived from typical parent materials in southern China[J]. Soils, 2024, 56(3): 495-502.[潘丽萍, 江泽普, 廖青, 等. 南方红壤区典型母质发育土壤硒素特征及影响因素[J]. 土壤, 2024, 56(3): 495-502]
- [8] Wang R, Liu X, Li K, et al. Migration of l-selenomethionine in the water–soil interface dominated by iron oxides[J]. Langmuir, 2024, 40(18): 9520-9528.
- [9] Koopal L, Tan W F, Avena M. Equilibrium mono- and multicomponent adsorption models: From homogeneous ideal to heterogeneous non-ideal binding[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 280: 102138.
- [10] Tran H N, You S J, Hosseini-Bandegharaei A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review[J]. Water Research, 2017, 120: 88-116.
- [11] Zhao W T, Xu Y, Gu L T, et al. Elucidating phosphate and cadmium cosorption mechanisms on mineral surfaces with direct spectroscopic and modeling evidence[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(45): 20211-20223.
- [12] Zhong Y Q, Wang R, Chen J H, et al. Surface-terminated hydroxyl groups for deciphering the facet-dependent photocatalysis of anatase TiO<sub>2</sub>[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(15): 17601-17609.
- [13] Ma M Z, Huang Z A, Doronkin D E, et al. Ultrahigh surface density of Co-N<sub>2</sub>C single-atom-sites for boosting photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to methanol[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy 2022, 300: 120695.
- [14] Ma M Z, Huang Z A, Wang R, et al. Targeted H<sub>2</sub>O activation to manipulate the selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over carbon nitrde-supported cobalt sulfide[J]. Green Chemistry, 2022, 24(22): 8791-8799.
- [15] Cha B J, Choi J Y, Ji Y J, et al. Fe-oxide/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the enhanced activity of H<sub>2</sub>S decomposition under realistic conditions: Mechanistic studies by *in situ* DRIFTS and XPS[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 443: 136459.
- [16] Wang R, Xu H J, Wei S Y, et al. Selenite adsorption mechanisms of goethite and goethite-humic acid complex[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55(2): 399-410. [王锐, 许海娟, 魏世勇, 等. 针铁矿和针铁矿-胡敏酸复合体对Se(IV)吸附机制[J]. 土壤学报, 2018, 55(2): 399-410.]
- [17] Duan Y R, He H T, Liu W C, et al. Coupling stable isotope analyses and X-ray absorption spectroscopy to investigate the molecular mechanism of zinc sorption by calcite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2025, 390: 232-250.
- [18] Xu L X, Zhou W L, Yang C Y, et al. Synchrotron radiation XAFS applications *in situ* measurement for energy catalysis[J]. Scientia Sinica Chimica, 2023, 53(11): 2117-2144. [徐刘鑫, 周婉琳, 杨晨宇, 等. 同步辐射 XAFS 技术在能源催化原位测量研究中的应用[J]. 中国科学:化学, 2023, 53(11): 2117-2144.]
- [19] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmnH & Co. KGaA, 2003.
- [20] The U. S. Department of Commerce on behalf of the United States of America. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database (SRD 20), Version 5.0[DB]. <https://srdata.nist.gov/xps/>, 2024.8.20.
- [21] Grosvenor A P, Kobe B A, Biesinger M C, et al. Investigation of multiplet splitting of Fe2 p XPS spectra and bonding in iron compounds[J]. Surface and Interface Analysis, 2004, 36(12): 1564-1574.
- [22] Wang R, Feng Y, Zhong Y Q, et al. Enhancing demulsification performance for oil–water separation through encapsulating ionic liquids in the pore of MIL-100(Fe)[J]. Langmuir, 2021, 37(27): 8232-8239.
- [23] Dodero G, De Michieli L, Cavallieri O, et al. L-Cysteine chemisorption on gold: An XPS and STM study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 175(1/2): 121-128.
- [24] Ramirez-Soria E H, León-Silva U, Lara-Ceniceros T E, et al. Graphene oxide bifunctionalized with NH<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub><sup>+</sup> and their

- outstanding-performance against corrosion[J]. Applied Surface Science, 2021, 561: 150048.
- [25] Flores E, Martinez E, Rodriguez L E, et al. Effects of amino acids on phosphate adsorption onto iron (oxy)hydroxide minerals under early earth conditions[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2021, 5(5): 1048-1057.
- [26] Li J, Shi C L, Zeng W B, et al. Distinct roles of pH and organic ligands in the dissolution of goethite by cysteine[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 113: 260-268.
- [27] Vieira A P, Berndt G, de Souza I G Jr, et al. Adsorption of cysteine on hematite, magnetite and ferrihydrite: FT-IR, Mössbauer, EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies[J]. Amino Acids, 2011, 40(1): 205-214.
- [28] Tomassucci G, Tortora L, Pugliese G M, et al. Temperature dependent local inhomogeneity and magnetic moments of  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$  superconductors[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(9): 6684-6692.
- [29] Wu C Z, Chen M D, Wang B, et al. Orbital electron delocalization of axial-coordinated modified  $\text{FeN}_4$  and structurally ordered PtFe intermetallic synergistically for efficient oxygen reduction reaction catalysis[J]. Chemical Science, 2024, 15(32): 12989-13000.
- [30] Shi L X, LaCour R A, Qian N X, et al. Water structure and electric fields at the interfaces of oil droplets[J]. Nature, 2025, 640(8057): 87-93.
- [31] Mizuse K, Mikami N, Fujii A. Infrared spectra and hydrogen-bonded network structures of large protonated water clusters  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=20-200$ )[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(52): 10119-10122.
- [32] Wang R, Fang D, Niu P J, et al. Influence of Mn-doping on structure and FT-IR properties of crystalline iron oxides[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(4): 898-907. [王锐, 方敦, 牛鹏举, 等.  $\text{Mn}^{2+}$ 掺杂对晶质氧化铁的结构与红外光谱特征的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(4): 898-907.]
- [33] Liu W S. Coordination chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013. [刘伟生. 配位化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.]
- [34] Neubrech F, Huck C, Weber K, et al. Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(7): 5110-5145.

(责任编辑: 陈荣府)