

不同亚铁矿物对As(III)和As(V)的表面吸附特征及机制比较研究

苏广权, 鞠琳, 郑翔宇, 姚爱军, 杨晶柳, 赵曼, 王诗忠, 汤叶涛, 仇荣亮

引用本文:

苏广权, 鞠琳, 郑翔宇, 姚爱军, 杨晶柳, 赵曼, 王诗忠, 汤叶涛, 仇荣亮. 不同亚铁矿物对As(III)和As(V)的表面吸附特征及机制比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7): 1495–1504.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁还原条件下铁负载生物质炭固定三价砷的能力及其稳定性

朱晓东, 杨敏, 吴松, 施维林, 周东美

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2735–2742 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0548>

不同主导晶面赤铁矿对Cr(VI)吸附与迁移行为的影响

周艺艺, 刘存, 王玉军

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1667–1674 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0386>

Shewanella oneidensis MR-1异化铁还原诱导次生矿物固定镉

童昆, 徐成, 吴峥, 司友斌

农业环境科学学报. 2021, 40(10): 2114–2123 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0496>

氧化铁/水界面Cd吸附研究:CD-MUSIC模型模拟

熊娟, 杨成峰, 陈鑫蕊, 汪明霞, 谭文峰

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1362–1369 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0596>

两种典型炭材料对微生物还原含砷水铁矿的影响及其机制研究

吴松, 袁贝嘉, 闫慧珺, 方国东, 张俊, 王玉军, 周东美

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1370–1376 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0433>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

苏广权, 鞠琳, 郑翔宇, 等. 不同亚铁矿物对 As(III) 和 As(V) 的表面吸附特征及机制比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7): 1495-1504.
SU G Q, JU L, ZHENG X Y, et al. Comparative study on the surface adsorption characteristics of different ferrous minerals for As(III) and As(V) and their mechanisms[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(7): 1495-1504.

不同亚铁矿物对 As(III) 和 As(V) 的表面吸附特征及机制比较研究

苏广权¹, 鞠琳¹, 郑翔宇¹, 姚爱军^{1*}, 杨晶柳¹, 赵曼², 王诗忠², 汤叶涛², 仇荣亮^{2,3,4}

(1. 中山大学地理科学与规划学院, 广州 510006; 2. 中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510006; 3. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广州 510642; 4. 华南农业大学资源环境学院, 广东省农业农村污染治理与环境安全重点实验室, 广州 510642)

摘要:为探明稻田土壤还原条件下不同亚铁矿物对砷的修复潜力,本研究对比研究了磁铁矿、菱铁矿、黄铁矿三种亚铁矿物在不同 pH 条件下 (pH 3.00、5.00、7.00) 对 As(III)、As(V) 的吸附特征,并以电位滴定法探究了导致三种亚铁矿物吸持 As(III)、As(V) 能力差异的表面电荷性质。等温吸附平衡实验结果表明,Langmuir 模型能较好描述三种亚铁矿物对 As(III)、As(V) 的吸附过程。弱酸条件 (pH=5.00) 下,亚铁矿物对 As(III)、As(V) 的吸附容量依次为:磁铁矿[As(III):23.38 mg·g⁻¹, As(V):71.33 mg·g⁻¹] > 菱铁矿[As(III):11.63 mg·g⁻¹, As(V):21.69 mg·g⁻¹] > 黄铁矿[As(III):10.72 mg·g⁻¹, As(V):7.75 mg·g⁻¹],在弱酸性 (pH=5.00) 条件下三种矿物中磁铁矿对 As(III) 和 As(V) 吸附容量最高。在中性 (pH=7.00) 条件下黄铁矿对 As(III)、菱铁矿对 As(V) 吸附容量相对较高。供试 pH 条件下磁铁矿、菱铁矿对 As(III) 的吸附强度较高,黄铁矿则对 As(V) 的吸附强度较高。电位滴定实验测得亚铁矿物的电荷零点和总可变电荷量依次为:磁铁矿 (pH 9.76; 1.025 mol·g⁻¹) > 菱铁矿 (pH 7.52; 0.240 mol·g⁻¹) > 黄铁矿 (pH 4.03; 0.084 mol·g⁻¹), 表面活性位点密度依次为:黄铁矿 (90.59 site·nm⁻²) > 菱铁矿 (42.77 site·nm⁻²) > 磁铁矿 (7.94 site·nm⁻²), 亚铁矿物对 As(III)、As(V) 的吸附容量受溶液 pH、总可变电荷量及其电荷零点影响。非专性吸附和专性吸附是磁铁矿和菱铁矿吸附 As 的主要方式,而黄铁矿则以专性吸附为主。研究表明,不同 pH 条件下不同亚铁矿物对稻田土壤砷的修复潜力不同,酸性条件下磁铁矿对 As(III) 和 As(V) 有较好修复潜力,中性条件下黄铁矿对 As(III)、菱铁矿对 As(V) 有较好修复潜力。

关键词: 磁铁矿; 菱铁矿; 黄铁矿; 吸附特征; 吸附机制; 砷

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)07-1495-10 doi:10.11654/jaes.2023-0002

Comparative study on the surface adsorption characteristics of different ferrous minerals for As(III) and As(V) and their mechanisms

SU Guangquan¹, JU Lin¹, ZHENG Xiangyu¹, YAO Aijun^{1*}, YANG Jingliu¹, ZHAO Man², WANG Shizhong², TANG Yetao², QIU Rongliang^{2,3,4}

(1. School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong Provincial Key Lab for Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China; 3. Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Agricultural & Rural Pollution Abatement and Environmental Safety, College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

收稿日期: 2023-01-01 录用日期: 2023-03-29

作者简介: 苏广权 (1998—), 男, 广东揭阳人, 硕士研究生, 研究方向为农田重金属污染修复。E-mail: 350055315@qq.com

*通信作者: 姚爱军 E-mail: yaoaijun@mail.sysu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41877121)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41877121)

Abstract: The remediation potential of ferrous minerals for arsenic (As) in reducing paddy soils is not entirely understood. To explore the adsorption characteristics of three different ferrous minerals, magnetite, siderite, and pyrite, for As(III) and As(V), isothermal adsorption experiments and kinetic adsorption experiments were carried out under different pH conditions (pH=3.00, 5.00, and 7.00). Additionally, potentiometric titration experiments were conducted to explore the surface charge properties of the three ferrous minerals. The three ferrous minerals exhibited isothermal adsorption for As(III) and As(V), with the adsorption curves fitted well by the Langmuir model. Under weakly acidic conditions (pH=5.00), the adsorption capacity of the ferrous minerals for As(III) and As(V) followed the order: magnetite (As(III): 23.38 mg·g⁻¹; As(V): 71.33 mg·g⁻¹) > siderite (As(III): 11.63 mg·g⁻¹; As(V): 21.69 mg·g⁻¹) > pyrite (As(III): 10.72 mg·g⁻¹; As(V): 7.75 mg·g⁻¹), with magnetite exhibiting the highest adsorption capacity for both As(III) and As(V). Under neutral conditions (pH=7.00), pyrite and siderite demonstrated the highest adsorption capacity for As(III) and As(V), respectively. Magnetite and siderite had higher adsorption strengths for As(III) than pyrite, while pyrite had the highest adsorption strength for As(V). The point of zero charge and total variable charge of the three ferrous minerals were in the order: magnetite (pH=9.76; 1.025 mol·g⁻¹) > siderite (pH=7.52; 0.240 mol·g⁻¹) > pyrite (pH=4.03; 0.084 mol·g⁻¹), while the surface active site density was in the order: pyrite (90.59 site·nm⁻²) > siderite (42.77 site·nm⁻²) > magnetite (7.94 site·nm⁻²). The adsorption capacity of ferrous minerals for As(III) and As(V) was influenced by the soil pH, total variable charge, and point of zero charge. Both non-specific and specific adsorption were important means for the adsorption of magnetite and siderite for As(III) and As(V), while specific adsorption was a more important means for the adsorption of As(III) and As(V) by pyrite. Results showed that the three ferrous minerals had different remediation potentials under various pH values. Magnetite showed remediation potential for As(III) and As(V) under acidic conditions, while pyrite showed remediation potential for As(III) and siderite showed remediation potential for As(V) under neutral conditions.

Keywords: adsorption characteristic; adsorption mechanism; arsenic; magnetite; pyrite; siderite

砷是我国土壤主要无机污染物之一,点位超标率达2.7%。农药施用、垃圾填埋场浸出、采矿等活动都是大范围砷污染的重要原因^[1-2]。土壤环境中砷主要以无机砷[As(III)、As(V)]形式存在^[3],其潜在的毒性及致癌作用对公众健康造成巨大的威胁^[4-5]。氧化环境以及高pH条件下,As(V)占据主导地位,而还原条件下以As(III)为主^[6]。As(III)相对于As(V)具有更高的毒性和可迁移性。铁、砷在生物地球化学循环中的紧密耦合在许多研究中得到验证^[7-8]。利用水铁矿、针铁矿、赤铁矿等铁氧化物吸附去除砷,是目前砷污染修复的重要手段^[9-10]。然而,水稻种植地区普遍存在的还原条件^[11],对铁氧化物的稳定修复提出挑战。铁氧化物还原溶解、微生物还原As(V)都会导致As的重新活化,提高As的可迁移性,造成As的二次污染^[12]。而亚铁矿物在还原条件下能够保持热力学上的稳定,还原条件下其对砷的修复潜力尚未得到很好认识。

磁铁矿是铁还原地质环境中形成的二三价铁共存的矿物^[13]。在低氧或缺氧条件下,磁铁矿在热力学上也能保持稳定^[14]。高比表面积磁铁矿纳米颗粒能显著降低水中的As(V)和As(III)^[17,15]。As(III)主要通过磁铁矿表面形成三齿六核角共享复合物被固定,As(V)则形成双齿双核角共享复合物^[15]。此外,磁铁矿中Fe²⁺能够诱导As(III)在矿物表面被氧化成As(V)^[16]。菱铁矿(Siderite, FeCO₃)不易溶于水,但水

解形成的Fe(OH)₂、Fe(OH)₃对As有极强的吸附作用^[17]。菱铁矿吸附As的平衡时间短、吸附容量大,受初始pH值和共存阴离子影响小^[18]。As(III)可能以H₃AsO₃/H₂AsO₃的形式吸附在菱铁矿上形成外表面络合物,As(V)通过与表面Fe(II)原子形成内球体复合物而吸附到菱铁矿中^[19]。菱铁矿溶解产生Fe²⁺可以促进Fenton反应,促使As(III)被羟基自由基氧化为As(V)^[20-21]。黄铁矿(Pyrite, FeS₂)作为吸附剂去除水体中砷的应用极为广泛^[22]。改性黄铁矿易与As(III)、As(V)形成难溶的硫化物沉淀^[23],在缺氧条件下也能形成砷硫化物如As₂S₃、AsS、FeAsS等^[24]。

但目前三种亚铁矿物对砷的修复潜力差异及各自表面电荷作用机制仍未得到很好地认识。本文拟以等温吸附平衡实验和动力学实验,探讨不同pH条件下三种亚铁矿物磁铁矿、菱铁矿和黄铁矿对As(III)、As(V)的吸附特征及差异,以电位滴定实验对三种亚铁矿物表面电荷性质进行定量,探明不同亚铁矿物对As吸附能力和表面吸附机制上的差异,为砷污染稻田土壤修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验选用亚砷酸钠(AR, NaAsO₂, 供应商:SIGMA-ALDRICH)、砷酸二钠(AR, Na₂HAsO₄·7H₂O, 供应商:SIGMA)作为含As(III)、As(V)试剂。供试亚

铁矿物均为市售产品。磁铁矿(AR, Fe₃O₄, 供应商:阿拉丁)为黑色粉末,有磁性;黄铁矿(AR, FeS₂, 供应商:STREM)为黄色泛金属光泽的立方晶体;菱铁矿(AR, FeCO₃, 湖南晶世纪)为黄色粉末。所有亚铁矿物在低氧工作站研磨过60目尼龙筛,储存在低氧工作站(氧气含量≤1%)备用。

1.2 等温吸附平衡实验与吸附动力学实验

矿物溶解实验:在低氧工作站称取1.00 g磁铁矿、菱铁矿、黄铁矿样品于一系列50 mL聚乙烯离心管中,以0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂为溶液介质,以HCl和NaOH调pH至3.00、5.00、7.00(pH范围模拟南方稻田环境),所有溶液均先通N₂去除其中的氧气,取20.0 mL介质溶液至离心管中,拧紧。在25℃以160 r·min⁻¹转速振荡,吸附24 h后用高速冷冻离心机以8 000 r·min⁻¹离心10 min,取上清液经0.22 μm滤膜过滤后测定上清液Fe浓度。

等温吸附平衡实验:As(Ⅲ)、As(V)浓度梯度设置为:0、20、40、80、160、320、600、1 000、1 200 mg·L⁻¹,背景溶液为0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂,在低氧工作站称取1.00 g磁铁矿、菱铁矿、黄铁矿样品于一系列50 mL聚乙烯离心管中,加入系列As(Ⅲ)、As(V)浓度溶液(各处理设置两组平行,下同),以HCl和NaOH调pH至3.00、5.00、7.00,盖紧。在25℃以160 r·min⁻¹转速振荡,吸附24 h后用高速冷冻离心机以8 000 r·min⁻¹离心10 min,取上清液经0.22 μm滤膜过滤后测定上清液As浓度。

应用Langmuir模型估算吸附剂的吸附容量和吸附能力常数,以Freundlich模型描述吸附过程。

$$\text{Langmuir 方程: } \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b \times q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 方程: } \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (2)$$

式中: q_e 为平衡吸附量,μg·g⁻¹; c_e 为吸附达到平衡时溶液中吸附质的浓度,mg·L⁻¹; q_m 为吸附容量,μg·g⁻¹; b 为与吸附能相关的常数,表示吸附剂对吸附质的吸附强度^[25]; K_F 为Freundlich常数,指示吸附剂的吸附强度; $1/n$ 为吸附能力参数。

吸附动力学实验:在低氧工作站称取三种亚铁矿物1.00 g,分别置于系列含20.00 mL 20 mg·L⁻¹的As(Ⅲ)、As(V)(pH=5.00)溶液(为模拟土壤溶液环境,背景溶液为0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂)的离心管中,室温下以160 r·min⁻¹振荡,分别在吸附0、0.5、1、2、4、12、24、36、48、72 h后以8 000 r·min⁻¹离心10 min,取上清液过滤取样。

应用Lagergren一级吸附速率模型和准二级吸附速率模型描述动力学吸附过程,获得吸附速率常数,公式如下^[26-27]:

一级吸附速率表达式:

$$\lg(q_e - q) = \lg q_e - \frac{t \times K_1}{2.303} \quad (3)$$

准二级吸附速率表达式:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 \times q_2^2} + \frac{t}{q_2} \quad (4)$$

式中: t 表示反应时间,min; q 表示 t 时刻矿物吸附量,μg·g⁻¹; q_e 为反应平衡时的吸附量,μg·g⁻¹; q_2 为二级吸附速率模型的平衡吸附量,μg·g⁻¹; K_1 为一级吸附速率常数,min⁻¹; K_2 为二级吸附速率常数,g·μg⁻¹·min⁻¹。

1.3 电位滴定实验

电位滴定实验在室温下进行。在低氧工作站量取70 mL 0.1、0.3、0.7 mol·L⁻¹ NaCl溶液于一系列玻璃烧杯中,分别加入0.56 g(为保证搅拌均匀,并缩短滴定过程pH达到平衡的时间,本实验亚铁矿物的用量减半至0.56 g)磁铁矿、菱铁矿、黄铁矿粉末样品,搅拌制成悬浊液,静置平衡24 h。连接电位滴定仪(Metrohm 905 Titrando, 组合GK2404C复合玻璃电极),设置滴定速度0.3 μL·s⁻¹。先用0.1 mol·L⁻¹ HCl调节矿物悬浊液至pH=3.00,混合均匀后,以0.1 mol·L⁻¹ NaOH滴定至pH=12.00停止。得到亚铁矿物电位滴定曲线,并计算矿物表面电荷参数。

以电位滴定实验测定电荷零点。根据Gao等^[28]的吸附质子数公式,颗粒表面吸附质子数 $[H_{ads}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$ 可以由公式(5)计算得出:

$$H_{ads} = C_a - C_b - [H^+] + [OH^-] \quad (5)$$

式中: C_a 和 C_b 分别表示加入到悬浊液中酸和碱的总浓度, mol·L⁻¹; $[OH^-]$ 、 $[H^+]$ 表示溶液体系中OH⁻和H⁺的浓度, mol·L⁻¹,由对应pH值计算得出。亚铁矿物零电荷点和可变电荷量由式(6)和式(7)计算得出:

$$\sigma = \frac{F \times H_{ads}}{a \times S_{BET}} \quad (6)$$

$$Q = \frac{H_{ads}}{a} \quad (7)$$

式中: σ 是表面电荷密度, coul·m⁻²,当 $\sigma=0$ 时,此时电荷零点对应的pH值被称为零电荷点; F 是法拉第常数, $F=96\,490 \text{ coul} \cdot \text{mol}^{-1}$; a 是固相悬浊液的浓度, g·L⁻¹; S_{BET} 为矿物比表面积, m²·g⁻¹; Q 表示可变电荷量, mol·kg⁻¹,代表单位质量样品上所带电荷总量。

表面质子反应活性位点浓度(H_s)决定矿物表面H⁺和OH⁻的吸附容量,是矿物酸碱缓冲能力的重要指

标。计算方法见公式(8):

$$H_s = \frac{C_b}{2m} [(V_{e2} - V_{e1}) - (V_{e2\text{空白}} - V_{e1\text{空白}})] \quad (8)$$

式中: C_b 为向体系滴加 NaOH 溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; m 为可变电荷吸附质组分的质量, g ; $V_{e2} - V_{e1}$ 是样品去质子化反应消耗 NaOH 的体积, mL ; $V_{e2\text{空白}} - V_{e1\text{空白}}$ 为电解质空白溶液发生去质子化反应消耗的 NaOH 体积, mL 。 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子强度下, 以滴加碱的体积 (V , mL) 为横坐标, 溶液中 H^+ 或 OH^- 物质的量 [$n(\text{H}^+)$, $n(\text{OH}^-)$], (mmol), 由 H^+ 或 OH^- (浓度) \times 总体积得到] 为纵坐标作 Gran 函数图^[29]。

表面质子反应活性位点密度用 D_s 表示, 单位为 $\text{site} \cdot \text{nm}^{-2}$, 表征单位面积的矿物表面活性位点数量^[30]。密度越高, 矿物表面能够吸附或解吸一个质子的原子数量越多^[31-32]。计算公式如下:

$$D_s = \frac{H_s \times N_A}{10^{18} \times S_{\text{BET}}} \quad (9)$$

式中: H_s 为表面活性位点浓度, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; S_{BET} 为比表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; N_A 为阿伏伽德罗常数, 为 $6.02 \times 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

溶液中 Fe、As(III)、As(V) 通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Optima 5300DV) 测定。矿物比表面积采用气体吸附 BET 法测定, 吸附气体为 N_2 。采用热场发射扫描电子显微镜-X 射线能谱联用仪 (SEM-EDS) 观察矿物表面形貌和元素组成, 在 INCA 软件上扫描并确认元素成分。

1.4 分析质量控制和数据处理

实验以设置平行样、土壤标准物质 GBW07443 (GSF-3) 以及试剂空白进行质量控制, 误差在 20% 以

内。实验所需玻璃器皿、离心管等均在 10% 硝酸中浸泡 24 h 以上, 用去离子水冲洗干净, 烘干待用。

各平行实验结果以平均值 \pm 标准差表示。实验数据以 Origin 9 作图和数据拟合, 以 SPSS 26 进行 t 检验以及皮尔森相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 亚铁矿物的表面特征分析

SEM-EDS 显示 (图 1), 磁铁矿表面呈絮状, 受磁性影响发生团聚, 其主要元素为 Fe、O, 杂质少; 菱铁矿表面粗糙, 薄层片状, 主要元素为 Fe、C、O; 而黄铁矿呈块状, 边缘明显, 主要元素为 Fe、S。

各矿物铁含量: 黄铁矿 (76.72%) > 磁铁矿 (61.95%) > 菱铁矿 (52.60%)。比表面积能一定程度上反映吸附剂的孔隙结构, 比表面积越大, 能够提供更多有效吸附位点, 吸附容量越大^[32]。三种亚铁矿物的比表面积分别为 $S_{\text{磁铁矿}} (7.363 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) > S_{\text{菱铁矿}} (2.049 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) > S_{\text{黄铁矿}} (0.834 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$, 磁铁矿比表面积远高于菱铁矿和黄铁矿。

2.2 亚铁矿物对砷的等温吸附特征

磁铁矿和菱铁矿在实验条件下未检出有铁的溶出, 而黄铁矿在不同 pH 条件下有不同程度的溶解, 黄铁矿在 pH3、5、7 条件下溶解率依次为 (7.69 \pm 0.08)、(7.31 \pm 0.07) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 (1.05 \pm 0.08) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, pH 越低, 黄铁矿越不稳定, 越易溶解。

图 2 为不同 pH 条件下亚铁矿物对 As(III)、As(V) 的吸附等温曲线。采用 Langmuir 模型、Freundlich 模

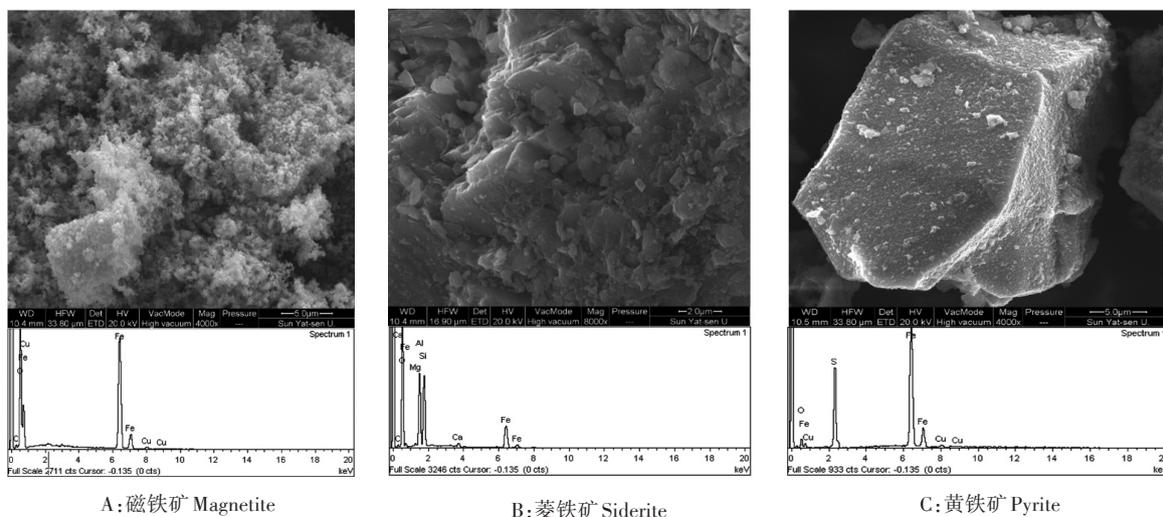


图 1 亚铁矿物形貌及成分表征

Figure 1 Scanning electron micrograph images and energy dispersive spectra of ferrous minerals

型对 25 °C 下三种亚铁矿物对 As(III)、As(V) 的等温吸附曲线进行拟合。结果表明, Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合系数 R^2 分别介于 0.88~0.99 和 0.80~0.99, Langmuir 模型较优(表 1), 本文仅以 Langmuir 模型讨论各矿物对 As(III) 和 As(V) 的吸附特征。

pH 对亚铁矿物吸附 As 的影响不尽相同。磁铁矿吸附 As(III)、As(V) 最佳 pH 条件为 pH=5.00, 此条件下对 As(III)、As(V) 吸附容量 q_m 均较高(表 1); 菱铁矿对 As(III)、As(V) 的吸附容量分别在 pH=7.00、pH=5.00 时较高; 黄铁矿则在 pH=7.00 时对 As(III) 和 As(V) 的吸附容量较高。

从 Langmuir 模型吸附强度常数 b 值可以看到磁铁矿、菱铁矿和黄铁矿分别在 pH=7.00、3.00、5.00 时, 对 As(III)、As(V) 吸附强度较其他 pH 高。各 pH 条件下磁铁矿、菱铁矿对 As(III) 的吸附强度较高, 黄铁矿则对 As(V) 的吸附强度较高。

受土壤长期高强度化学风化作用、酸雨以及人类活动影响, 广东土壤总体 pH 为 5.44, 偏酸性^[33]。等温吸附平衡实验中, pH=5.00 时, 亚铁矿物对 As(III)、As(V) 吸附容量 q_m 分别为: 磁铁矿 [As(III): 23.38 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; As(V): 71.33 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] > 菱铁矿 [As(III): 11.63 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; As(V): 21.69 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] > 黄铁矿 [As(III): 10.723 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; As(V): 7.75 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]。可见, 华南地区酸性土

壤条件下, 磁铁矿能表现出更优异的 As 吸附容量。

2.3 亚铁矿物对砷的吸附动力学特征

从图 3 可以看到, 吸附过程可基本分为三个阶段: 快速吸附阶段(0~2 h), 吸附 As(III)、As(V) 的量迅速增长; 缓慢吸附阶段(2~12 h), 吸附量缓慢增长。前期吸附速率较快, 砷酸根或者亚砷酸根离子依靠静电作用被迅速吸附; 随着吸附的离子增加, 部分离子进入亲和力较高的吸附位点, 此时矿物表面形成化学吸附, 吸附速率减缓^[34]。12 h 后各矿物对 As(III)、As(V) 表现出明显的解吸, 其原因有待进一步研究探明。推测这可能与菱铁矿发生部分水解, 黄铁矿在无氧条件下通过水分子发生部分自氧化^[35-36]等有关。应用 Lagergren 一级和准二级动力学模型对吸附过程模拟, Lagergren 一级吸附速率模型假设吸附过程主要受扩散步骤控制; 准二级动力学模型假设吸附速率与吸附位点数和吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移有关^[26]。

Lagergren 准二级速率方程拟合系数 R^2 值优于准一级吸附速率模型 ($R^2 > 0.99$), 更适合描述亚铁矿物吸附 As 的过程。表明亚铁矿物对 As(III)、As(V) 的吸附并非主要受扩散控制, 而是包括外部扩散、表面吸附和内部扩散等过程^[37], 由电性吸附、专性吸附、沉淀等化学过程控制^[38]。静电吸附(非专性吸附)是表面由静电引力对离子的吸附, 而专性吸附是指离子在表面发生化学反应形成共价键或配位键而发生的吸附现象, 专性吸附与表面电荷无关, 无论土壤胶体表面带正电荷、负电荷或不带电荷, 均可发生^[39]。

从准二级动力学模型拟合参数来看, 亚铁矿物吸附 As(III)、As(V) 的准二级方程拟合速率常数 K_2 依次为: 磁铁矿(0.226、0.117) > 黄铁矿(0.117、0.011) > 菱铁矿(0.017、0.008), 其中, 磁铁矿吸附 As(III) 的速率常数最高, 其次为磁铁矿吸附 As(V) 和黄铁矿吸附 As(III) 的速率常数。

2.4 亚铁矿物表面可变电荷特征

电荷零点 (pH_{PZC}) 是表征吸附剂表面电荷性质的重要参数之一。已有研究表明铁氧化物对 As 的吸附依赖体系 pH 变化, 当溶液 pH 小于 pH_{PZC} 时, 吸附剂表面带正电荷易吸附如 As(III)、As(V) 等阴离子; 反之, 吸附剂表面容易带上负电荷, 对 As 的吸附减少^[40], 且溶液 pH 与 pH_{PZC} 的差值越大, 吸附反应越容易进行。

根据电位滴定实验绘制三种亚铁矿物电位滴定曲线图。电位滴定曲线显示(图 4), 随着 pH 增加, 磁

表 1 等温吸附曲线 Langmuir 模型模拟参数

Table 1 Isothermal equation parameters of Langmuir model

污染物 Contaminant	pH	q_m	b	R^2	
磁铁矿	As(III)	3.00	21.29	2.92	0.994
	As(III)	5.00	23.38	2.15	0.995
	As(III)	7.00	15.99	3.13	0.994
	As(V)	3.00	8.29	3.24	0.960
	As(V)	5.00	71.33	1.17	0.928
	As(V)	7.00	14.64	3.51	0.914
菱铁矿	As(III)	3.00	12.98	7.11	0.965
	As(III)	5.00	11.63	4.79	0.994
	As(III)	7.00	13.66	3.88	0.991
	As(V)	3.00	12.71	7.8	0.964
	As(V)	5.00	21.69	1.45	0.937
	As(V)	7.00	20.20	1.18	0.892
黄铁矿	As(III)	3.00	15.62	1.21	0.877
	As(III)	5.00	10.72	2.09	0.968
	As(III)	7.00	25.50	0.73	0.966
	As(V)	3.00	9.35	9.44	0.998
	As(V)	5.00	7.75	29.14	0.988
	As(V)	7.00	16.18	3.81	0.932

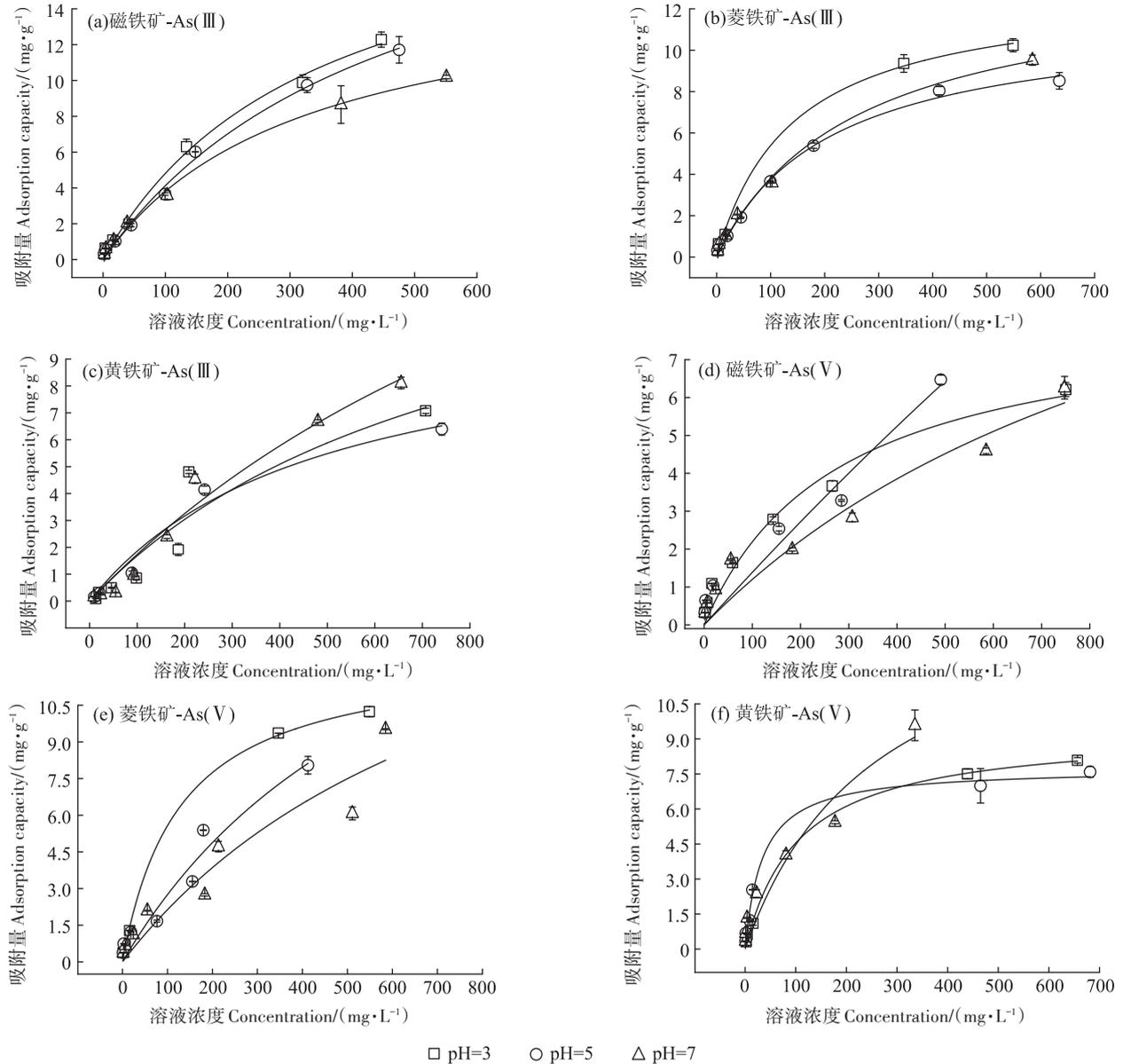


图2 不同pH条件下亚铁矿物吸附As(Ⅲ)、As(V)的等温吸附平衡曲线(Langmuir模型)

Figure 2 Adsorption isotherms of ferrous minerals for As(Ⅲ) and As(V) at different pH fitted by Langmuir model

铁矿、黄铁矿表面电荷密度逐渐降低,菱铁矿表面电荷密度则逐渐增大。不同离子强度下(0.1、0.3、0.7 mol·L⁻¹ NaCl)对菱铁矿、黄铁矿表面电荷密度无显著影响,仅在pH介于11~12时,随着离子强度的增大,电解质离子对表面双电子层的压缩增强,磁铁矿的静电吸附作用被抑制,表面电荷密度下降速率加快^[41]。

亚铁矿物在0.1、0.3 mol·L⁻¹和0.7 mol·L⁻¹ NaCl溶液中的表面电荷变化曲线应在σ=0交于一点,但σ=0时磁铁矿、黄铁矿的三条滴定曲线未很好地交于一点,这一现象在其他文献中也有报道^[31,42-43]。因此取其距σ=0最近的三条表面电荷曲线交点平均pH值

为pH_{pzc},得到亚铁矿物的电荷零点(表2):磁铁矿(9.76)>菱铁矿(7.52)>黄铁矿(4.03)。磁铁矿在弱酸性条件下容易质子化,带上正电荷,从而吸附As(Ⅲ)、As(V)等阴离子。黄铁矿则易去质子化,带负电荷,吸附阳离子。电荷零点大小顺序与pH=5.00时等温吸附平衡实验吸附量高低一致。弱酸性条件下磁铁矿、菱铁矿表面带有较多正电荷,推测非专性吸附是磁铁矿、菱铁矿吸附As(Ⅲ)、As(V)主要过程之一,而黄铁矿对As(Ⅲ)、As(V)吸附量低可能是由于表面带负电荷引起的。然而,黄铁矿在环境中易被氧化,且随氧化程度增加其pH_{pzc}逐渐升高,因而具备一

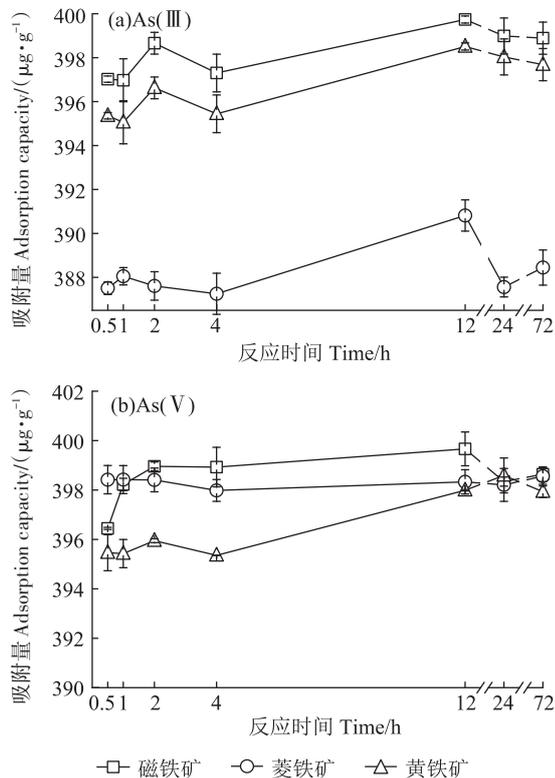


图3 亚铁矿物随时间吸附As(III)、As(V)的情况

Figure 3 Adsorption kinetics of ferrous minerals for As(III) and As(V)

定的修复潜力^[44]。

亚铁矿物可变电荷量 Q 与表面电荷密度 σ 变化一致(图5),溶液pH值与电荷零点的差值越大,亚铁矿物表面可变电荷量越多。pH=5.00时,表面可变电荷量(表2):磁铁矿($1.025\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$)>菱铁矿($0.240\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$)>黄铁矿($0.084\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$),与等温吸附平衡实验结果的吸附容量顺序一致,表明矿物表面可变电荷量是影响矿物吸附As(III)、As(V)的重要因素。

图5 Gran函数图中空白处理的 V_{e1} 和 V_{e2} 值几乎重合,即背景溶液中不含可以进行去质子化反应的固相羟基化基团。亚铁矿物表面质子反应活性位点浓度 H_s (表2)依次为:菱铁矿($0.146\pm 0.024\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$)>黄铁矿($0.126\pm 0.014\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$)>磁铁矿($0.097\pm 0.009\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$)。菱铁矿表面大量的羟基活性基团可能来源于水解形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,而黄铁矿也有报道在无氧条件下通过水分子也能实现表面的羟基化和自氧化^[35-36]。表面质子反应活性位点浓度(H_s)越大,矿物表面羟基化基团越多,可发生专性吸附位点越多。

各矿物表面质子反应活性位点密度 D_s ($\text{site}\cdot\text{nm}^{-2}$)见表2,其大小依次为黄铁矿[(90.59 ± 9.99) $\text{site}\cdot\text{nm}^{-2}$]

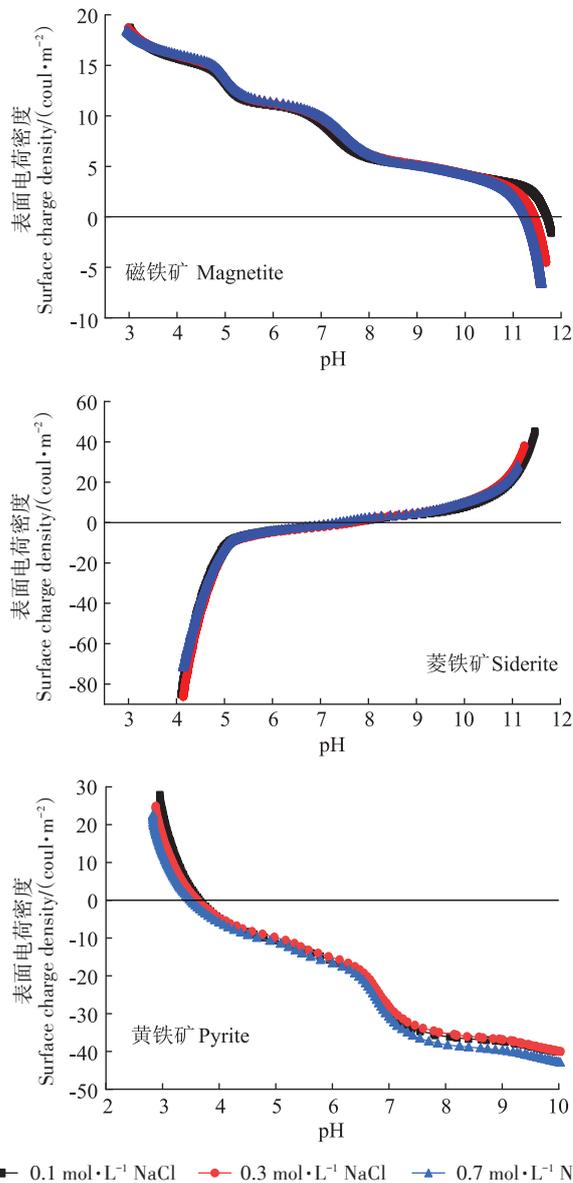


图4 亚铁矿物电位滴定曲线

Figure 4 Potentiometric titration curves of the ferrous minerals

nm^{-2})]>菱铁矿[(42.77 ± 7.12) $\text{site}\cdot\text{nm}^{-2}$)]>磁铁矿[(7.94 ± 0.72) $\text{site}\cdot\text{nm}^{-2}$)], D_s 与平衡吸附实验容量结果相反。 H_s 和 D_s 结果均表明黄铁矿和菱铁矿能够发生专性吸附的位点相对较多,磁铁矿发生专性吸附作用位点则较少。

由表3亚铁矿物对As的吸附容量与表面电荷性质相关性分析可知,亚铁矿物对As(III)、As(V)的吸附容量与电荷零点($P>0.05$)和可变电荷量($P<0.05$)正相关,而与表面质子反应活性位点浓度 H_s 及表面质子反应活性位点密度 D_s 呈不显著负相关($P>0.05$),表明亚铁矿物对As(III)、As(V)的吸附容量受

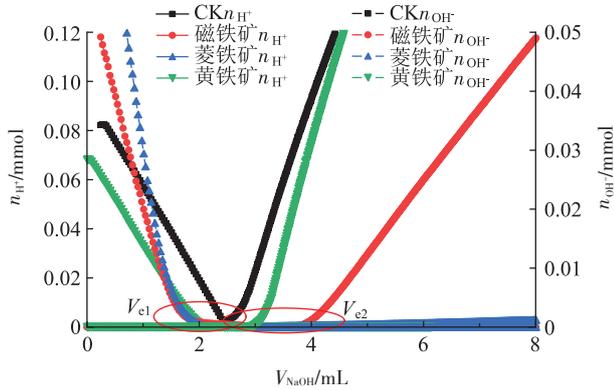


图5 亚铁矿物 Gran 函数图

Figure 5 Gran plot of the ferrous minerals

表2 亚铁矿物表面电荷性质

Table 2 Surface charge properties of ferrous minerals

亚铁矿物 Ferrous mineral	电荷零点 pH_{pzc}	可变电荷量 $Q/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}, \text{pH}=5)$	质子反应表面 活性位点浓度 $H_s/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	质子反应表面活 性位点密度 $D_s/(\text{site} \cdot \text{nm}^{-2})$
磁铁矿	9.76	1.03	0.097 ± 0.010	7.94 ± 0.72
菱铁矿	7.52	0.24	0.146 ± 0.024	42.77 ± 7.12
黄铁矿	4.03	0.08	0.126 ± 0.014	90.59 ± 9.99

表3 亚铁矿物吸附容量与表面电荷性质相关性分析

Table 3 Correlation analysis between adsorption capacity and surface charge properties of ferrous minerals

	$q_m[\text{As}(\text{III})]$	$q_m[\text{As}(\text{V})]$	pH_{pzc}	Q	H_s	D_s
$q_m[\text{As}(\text{III})]$	1	0.989	0.834	0.996*	-0.886	-0.852
$q_m[\text{As}(\text{V})]$		1	0.905	0.998*	-0.809	-0.919

注:*表示 $P < 0.05$ 。

Note:* indicates $P < 0.05$.

总可变电荷量及电荷零点影响。

吸附动力学表明,准二级动力学模型更符合亚铁矿物吸附 As(III)、As(V)过程,亚铁矿物吸附过程包括表面吸附和内部扩散过程,由电性吸附、专性吸附、沉淀等化学过程控制。磁铁矿吸附 As(III)、As(V)速率明显高于菱铁矿和黄铁矿。等温吸附结果中,酸性条件下,磁铁矿对 As(III)、As(V)吸附容量最高,受磁铁矿的电荷零点及可变电荷量较高而表面质子反应活性位点浓度较低影响,在一般酸性土壤 pH 条件下易于带正电,因此,磁铁矿在吸附初期以静电吸附作用为主,溶液中的砷酸根离子或者亚砷酸根离子被迅速吸附到矿物表面,但吸附强度较弱。磁铁矿通过静电作用在矿物表面迅速聚集砷酸根离子或者亚砷酸根离子后,进入缓慢吸附阶段,部分离子进入矿

物内部形成内层复合物(专性吸附)。而黄铁矿由于电荷零点 pH_{pzc} 为 4.03,在一般酸性土壤条件矿物表面主要带负电荷,因此对带负电的 As(III)、As(V)静电吸附(非专性吸附)较弱。然而黄铁矿 D_s 和 H_s 均较高,矿物表面羟基位点能够与砷酸盐通过配体交换形成内层复合物,且亚铁矿物对 As 的吸附强度与 D_s 规律一致,表明黄铁矿更有可能是通过形成内层复合物的方式(专性吸附)固定 As。在一般酸性土壤 pH 条件下,菱铁矿 pH_{pzc} 为 7.52,表面带正电荷,可通过静电吸附(非专性吸附)作用形成外层复合物的方式固定 As(III)、As(V),另有部分 As(III)、As(V)离子与菱铁矿表面大量的羟基活性基团(菱铁矿 H_s 较高)通过专性吸附形成内层复合物。

对亚铁矿物吸附 As 的表面元素形态的 XPS 分析发现(相关结果将另文发表),亚铁矿物对 As(III)的吸附除受矿物表面电荷性质影响,还有共沉淀反应参与。在 As(V)的吸附中, AsO_4^{3-} 也可与矿物表面的阴离子发生置换,形成砷酸亚铁或砷酸铁沉淀。此外还发现亚铁矿物如磁铁矿导致部分 As(V)发生了还原,这些过程都将影响亚铁矿物吸附潜力,表明亚铁矿物对砷的吸附同时存在非专性吸附、专性吸附、共沉淀以及氧化还原过程,且相互交织。

以上结果表明,不同亚铁矿物对砷的修复潜力不同,酸性条件下磁铁矿对 As(III)和 As(V)有较好修复潜力,中性条件下黄铁矿对 As(III),菱铁矿对 As(V)有较好修复潜力。

3 结论

(1)Langmuir 模型能较好描述三种供试亚铁矿物磁铁矿、菱铁矿和黄铁矿吸附 As(III)、As(V)过程,在弱酸性($\text{pH}=5.00$)条件下三种矿物中磁铁矿对 As(III)和 As(V)吸附容量较高。在中性($\text{pH}=7.00$)条件下黄铁矿对 As(III)、菱铁矿对 As(V)吸附容量相对较高。

(2)亚铁矿物对 As(III)、As(V)的吸附容量受土壤 pH、总可变电荷量及其电荷零点影响。受电荷零点、可变电荷量及表面质子反应活性位点浓度影响,非专性吸附和专性吸附是磁铁矿和菱铁矿吸附 As 的主要方式,而黄铁矿则以专性吸附为主。

(3)不同 pH 条件下不同亚铁矿物对稻田土壤砷的修复潜力不同。酸性条件下磁铁矿对 As(III)和 As(V)有较好修复潜力,中性条件下黄铁矿对 As(III)、菱铁矿对 As(V)有较好修复潜力。

参考文献:

- [1] WARE G. Reviews of environmental contamination and toxicology[M]. Berlin:Springer, 1991:17-61.
- [2] TANG Z, ZHAO F J. The roles of membrane transporters in arsenic uptake, translocation and detoxification in plants[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021, 51(21):2449-2484.
- [3] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 17(5):462.
- [4] ZHAO C, LUO K. Household consumption of coal and related sulfur, arsenic, fluorine and mercury emissions in China[J]. *Energy Policy*, 2018, 112:221-232.
- [5] AFTABTALAB A, RINKLEBE J, SHAHEEN S M, et al. Review on the interactions of arsenic, iron (oxy)(hydr)oxides, and dissolved organic matter in soils, sediments, and groundwater in a ternary system[J]. *Chemosphere*, 2022, 286:131790.
- [6] UPADHYAY M K, SHUKLA A, YADAV P, et al. A review of arsenic in crops, vegetables, animals and food products[J]. *Food Chemistry*, 2019, 276:608-618.
- [7] DIXIT S, HERING J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(Ⅲ) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(18):4182-4189.
- [8] ZHANG Z, YIN N, DU H, et al. The fate of arsenic adsorbed on iron oxides in the presence of arsenite-oxidizing bacteria[J]. *Chemosphere*, 2016, 151:108-115.
- [9] LAFFERTY B, LOEPPERT R. Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39:2120-2127.
- [10] WANG Z, LIU X, LIANG X, et al. Flooding-drainage regulate the availability and mobility process of Fe, Mn, Cd, and As at paddy soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 817:152898.
- [11] WILLIAMS P N, VILLADA A, DEACON C, et al. Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(19):6854-6859.
- [12] ISLAM A B M R, MAITY J P, BUNDSCHUH J, et al. Arsenic mineral dissolution and possible mobilization in mineral-microbe-groundwater environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262:989-996.
- [13] WU C, CHEN H, HONG W, et al. Magnetite chemistry and implications for the magmatic-hydrothermal ore-forming process: an example from the Devonian Yuleken porphyry Cu system, NW China[J]. *Chemical Geology*, 2019, 522:1-15.
- [14] HUANG H, WANG J, YAO R, et al. Effects of divalent heavy metal cations on the synthesis and characteristics of magnetite[J]. *Chemical Geology*, 2020, 547:119669.
- [15] LIU C H, CHUANG Y H, CHEN T Y, et al. Mechanism of arsenic adsorption on magnetite nanoparticles from water: thermodynamic and spectroscopic studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13):7726-7734.
- [16] GUBLER R, THOMASARRIGO L K. Ferrous iron enhances arsenic sorption and oxidation by non-stoichiometric magnetite and maghemite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402:123425.
- [17] GUO H, LI Y, ZHAO K. Arsenate removal from aqueous solution using synthetic siderite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/2/3):174-180.
- [18] GUO H, LI Y, ZHAO K, et al. Removal of arsenite from water by synthetic siderite: behaviors and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2):1847-1854.
- [19] JÖNSSON J, SHERMAN D M. Sorption of As(Ⅲ) and As(V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite: implications for arsenic release in anoxic groundwaters[J]. *Chemical Geology*, 2008, 255(1/2):173-181.
- [20] ZHAO K, GUO H, ZHOU X. Adsorption and heterogeneous oxidation of arsenite on modified granular natural siderite: characterization and behaviors[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 48:184-192.
- [21] GUO H, STÜBEN D, BERNER Z, et al. Adsorption of arsenic species from water using activated siderite-hematite column filters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3):628-635.
- [22] TAUSON V L, BABKIN D N, PARKHOMENKO I Y, et al. Distribution of heavy-metal(Hg, Cd, and Pb) chemical species between pyrite and hydrothermal solution[J]. *Geochemistry International*, 2010, 48(6):611-616.
- [23] FARQUHAR M L, CHARNOCK J M, LIVENS F R, et al. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: an X-ray absorption spectroscopy study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(8):1757-1762.
- [24] SADIQ M. Arsenic chemistry in marine environments: a comparison between theoretical and field observations[J]. *Marine Chemistry*, 1990, 31(4):285-297.
- [25] NAMASIVAYAM C, SENTHILKUMAR S. Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(12):4816-4822.
- [26] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5):451-465.
- [27] LAGERGREN S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar Band*, 1989, 24(4):1-39.
- [28] GAO Y, MUCCI A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65:2361-2378.
- [29] GRAN G. Determination of the equivalent point in potentiometric titrations[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1950, 4:559-577.
- [30] SAHAI N, SVERJENSKY D A. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(14):2801-2826.
- [31] 程鹏飞, 王莹, 程宽, 等. 红壤可变电荷矿物的酸碱缓冲能力及表

- 面络合模型[J]. 化学学报, 2017, 75(6): 637-644. CHENG P F, WANG Y, CHENG K, et al. The acid-base buffer capacity of red soil variable charge minerals and its surface complexation model[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2017, 75(6): 637-644.
- [32] SAITO Y, MORI M, SHIDA S, et al. Formaldehyde adsorption and desorption properties of wood-based charcoal[J]. *Journal of the Japan Wood Research Society*, 2000, 46: 596-601.
- [33] 郭治兴, 王静, 柴敏, 等. 近30年来广东省土壤pH值的时空变化[J]. 应用生态学报, 2011, 22(2): 425-430. GUO Z X, WANG J, CHAI M, et al. Spatiotemporal variation of soil pH in Guangdong Province of China in past 30 years[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22(2): 425-430.
- [34] 金赞芳, 陈英旭, 柯强. 运河和西湖底泥砷的吸附及形态分析[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2001, 27(6): 652-656. JIN Z F, CHEN Y X, KE Q. Study on sorption condition and species of arsenic in the sediments of the Grand Canal and the West Lake[J]. *Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences)*, 2001, 27(6): 652-656.
- [35] 何昭露, 杜润香, 鲜海洋, 等. 无氧条件下黄铁矿表面的羟基化与自氧化[J]. 地球化学, 2022, 51(3): 283-293. HE Z L, DU R X, XIAN H Y, et al. Hydroxylation and self-oxidation of pyrite surfaces under anaerobic conditions[J]. *Geochimica*, 2022, 51(3): 283-293.
- [36] 赵凯. 改性天然菱铁矿除砷性能与应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2014: 16-18. ZHAO K. Arsenic removal from groundwater by modified granular natural siderite: performance and application[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014: 16-18.
- [37] YAZDANI M R, TUUTIJÄRVI T, BHATNAGAR A, et al. Adsorptive removal of arsenic (V) from aqueous phase by feldspars: kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 214: 149-156.
- [38] HO Y S, MCKAY G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 1999, 25(3): 171-193.
- [39] 徐仁扣, 李九玉, 姜军. 可变电荷土壤中特殊化学现象及其微观机制的研究进展[J]. 土壤学报, 2014, 51(2): 207-215. XU R K, LI J Y, JIANG J. Progresses in research on special chemical phenomena and their mechanisms in variable charge soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(2): 207-215.
- [40] 王未平, 戴友芝, 贾明畅, 等. 磁性海泡石表面零电荷点和吸附Cd²⁺的特性[J]. 环境化学, 2012, 31(11): 6. WANG W P, DAI Y Z, JIA M C, et al. Surface point of zero charge of magnetic sepiolite and adsorption characteristics of cadmium[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(11): 6.
- [41] ZENG G, LIU Y, TANG L, et al. Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 153-160.
- [42] CARROLL-WEBB S A, WALTHER J. A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 2609-2623.
- [43] FRINI-SRASRA N, KRIAA A, SRASRA E. Acid-base properties of Tunisian palygorskite in aqueous medium[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2007, 43(7): 795-802.
- [44] 陈雯, 刘玲, 周建伟. 三种氧化铁吸附水环境中砷的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(1): 63-67. CHEN W, LIU L, ZHOU J W. Experimental study on adsorption of arsenic in aqueous system with three iron oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(1): 63-67.

(责任编辑:叶飞)