及业环境计学学报 JOURNAL OF AGRO-ENVIRONMENT SCIENCE

中文核心期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址: http://www.aes.org.cn

厌氧环境下黏土矿物结构Fe(Ⅲ)还原对Cd(Ⅱ)固持特性的影响

范小妹, 董易坤, 吴聪, 王帅, 廖文娟, 周卫军, 崔浩杰

引用本文:

范小妹, 董易坤, 吴聪, 王帅, 廖文娟, 周卫军, 崔浩杰. 厌氧环境下黏土矿物结构Fe(Ⅲ)还原对Cd(Ⅱ)固持特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1045–1055.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0627

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

活性铁铝矿物对农田土壤有机碳固定的研究

龙娟,廖宇琴,文首鑫,木志坚,杨志敏

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1133-1140 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1247

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究

蒋子旸,徐敏,伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876-883 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123

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

氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877-1887 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310



关注微信公众号,获得更多资讯信息

范小妹, 董易坤, 吴聪, 等. 厌氧环境下黏土矿物结构 Fe(Ⅲ)还原对 Cd(Ⅱ)固持特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43 (5): 1045-1055.

FAN X M, DONG Y K, WU C, et al. Influence of reduction of structural Fe (III) in clay on Cd (II) capture under anoxic conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(5): 1045–1055.



开放科学OSID

厌氧环境下黏土矿物结构 Fe(Ⅲ)还原对 Cd(Ⅱ)固持特性的影响

范小妹, 董易坤, 吴聪, 王帅, 廖文娟, 周卫军, 崔浩杰*

(湖南农业大学资源学院,长沙 410128)

摘 要:黏土矿物结构 $Fe(\blacksquare)$ 是土壤铁元素主要赋存形态之一,稻田淹水环境下矿物结构 $Fe(\blacksquare)$ 易发生还原反应,改变矿物晶体微结构和表面化学性质,为研究这种变化对矿物固持 $Cd(\blacksquare)$ 特性的影响,以合成含铁黏土矿物绿脱石为研究对象,通过化学还原,探讨了厌氧条件下绿脱石结构态 $Fe(\blacksquare)$ 还原对 $Cd(\blacksquare)$ 吸附性能的影响及作用机制。结果表明:合成绿脱石中总铁含量为31.3%,结构态 $Fe(\blacksquare)$ 和 $Fe(\blacksquare)$ 的含量占总铁的98.6%。还原处理后,矿物结构中 $Fe(\blacksquare)$ 含量由还原前的3.9% 显著提高至67.4%。 XRD、SEM、BET 和 XPS 分析表明,还原后绿脱石矿物层间距增大,分散程度更高,比表面积由151.6 $m^2 \cdot g^{-1}$ 增加至184.0 $m^2 \cdot g^{-1}$,亦物表面的羟基基团数量增加。结构 $Fe(\blacksquare)$ 还原降低了矿物对 $Cd(\blacksquare)$ 的吸附和固持性能,Langmuir模型拟合还原后矿物对 $Cd(\blacksquare)$ 的最大吸附量为23.5 $mg \cdot g^{-1}$,明显低于还原前矿物对 $Cd(\blacksquare)$ 的吸附量(33.4 $mg \cdot g^{-1}$)。还原前后矿物对 $Cd(\blacksquare)$ 的吸附性能均随着离子强度增大而降低,但还原矿物吸附 $Cd(\blacksquare)$ 的降幅明显低于未还原矿物。黏土矿物结构 $Fe(\blacksquare)$ 还原后吸附 $Cd(\blacksquare)$ 的性能降低主要是由于还原过程中结构 $Fe(\blacksquare)$ 迁移进入层间,抑制了吸附过程中 $Cd(\blacksquare)$ 进入矿物层间。研究表明,厌氧环境中黏土矿物结构 $Fe(\blacksquare)$ 显著降低了矿物对 $Cd(\blacksquare)$ 的固持特性。

关键词:黏土矿物;结构态铁;还原;镉;吸附

中图分类号:X144 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)05-1045-11 doi:10.11654/jaes.2023-0627

Influence of reduction of structural Fe (III) in clay on Cd (II) capture under anoxic conditions

FAN Xiaomei, DONG Yikun, WU Cong, WANG Shuai, LIAO Wenjuan, ZHOU Weijun, CUI Haojie*

(College of Resources, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The structural Fe(\mathbb{II}) in clay minerals is one of the primary forms of iron in soils. During flooding conditions, the Fe(\mathbb{II}) in clay minerals' structure can be reduced to Fe(\mathbb{II}), resulting in changes in the microstructure and surface chemical properties of the minerals. However, the effects of structural Fe(\mathbb{II}) reduction on Cd(\mathbb{II}) capture by these minerals are still unclear. In this study, iron-containing nontronites prepared through a chemical method were used to investigate the effects of structural Fe(\mathbb{II}) reduction on Cd(\mathbb{II}) adsorption performance under anoxic conditions. The results showed that the total iron content in the synthetic nontronite was 31.3%, with structural iron accounting for 98.6% of the total iron in the minerals. After chemical reduction, the Fe(\mathbb{II})/Fe ratio in the reduced nontronite significantly increased from 3.9% to 67.4%. XRD, SEM, BET, and XPS analyses revealed an increase in the interlayer spacing and the amounts of surface hydroxyl groups with structural Fe(\mathbb{II}) reduction. Moreover, the specific surface area of the minerals increased from 151.6 m² · g⁻¹ to 184.0 m² · g⁻¹. The adsorption capacities of the reduced minerals for Cd(\mathbb{II}) were lower than those of the unreduced

收稿日期:2023-08-02 录用日期:2023-10-20

作者简介:范小妹(1998—),女,贵州黔东南苗族侗族自治州人,硕士研究生,主要从事土壤界面化学研究。E-mail:2270900843@qq.com

^{*}通信作者:崔浩杰 E-mail:hjcui@hunau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(42277291,41771272)

minerals, whereas the desorption rates of the reduced minerals were slightly higher than those of the unreduced minerals. The Langmuir model best fit the adsorption isotherm data of Cd ($\rm II$) on minerals before and after reduction. The maximum adsorption capacities of Cd ($\rm II$) on reduced and unreduced minerals were 23.5 mg \cdot g⁻¹ and 33.4 mg \cdot g⁻¹, respectively. The adsorption capacities of minerals for Cd ($\rm II$) decreased before and after reduction with an increase in ionic strength, and the reduction in Cd ($\rm II$) adsorption on reduced minerals was significantly lower than that on unreduced minerals. The reduction of Cd ($\rm II$) adsorption performance on reduced clay minerals is mainly attributed to the migration of structural Fe($\rm II$) into the interlayer during the reduction process, inhibiting Cd($\rm II$) from entering the interlayer of minerals during the adsorption process.

Keywords: clay minerals; structural Fe; reduction; Cd; adsorption

镉(Cd)作为国际公认的优先控制环境污染物之 一,对人类健康危害严重[1]。Cd进入人体后,主要富 集在肾脏中,并且可以导致慢性Cd中毒,损害肾脏功 能。此外,慢性Cd中毒还可能导致骨骼系统的损害 和增加心血管疾病的风险,如高血压和心脏病[2]。Cd 污染主要是通过废水排放、大气沉降等途径进入水体 和土壤,严重危害环境健康。研究表明,Cd污染可显 著降低典型沉水植物苦草植株鲜质量、株高、叶绿素 含量和抗逆能力[3]。Cd胁迫引起玉米幼苗叶片萎蔫, 单株干质量、叶绿素含量、净光合速率、蒸腾速率和气 孔导度急剧降低[4]。罗路云等[5]发现,Cd污染降低了 稻田土壤真菌群落 α 多样性并改变了土壤真菌群落 结构。湖南是我国水稻主产区,水稻播种面积和产量 均为全国第一,在国家粮食安全战略中具有重要地 位。然而,区域内土壤Cd污染导致稻米Cd(Ⅱ)含量 超标问题突出,使得该区域稻田成为目前国内最受关 注的环境污染管控地区,严重威胁国家粮食安全,也 影响着社会发展。因此,Cd(Ⅱ)在稻田土壤-水稻系 统的迁移转化过程与调控备受关注[6-7]。

土壤组分固持是土壤-水稻系统 Cd(Ⅱ) 迁移转化的重要环节,决定着稻田土壤中 Cd(Ⅱ) 的形态分布及其生物有效性[8-10]。黏土矿物作为土壤主要固相组分在调控 Cd(Ⅱ) 有效性方面具有重要作用,两者的相互作用与矿物类型和结构特性密切相关。自然形成的黏土矿物晶体结构中一般含有不同数量的铁,这种结构态铁约占土壤和沉积物总铁的 50%[11]。稻田淹水形成的厌氧环境中广泛存在的 Fe(Ⅱ) [12],还原性有机质[13-14],含巯基小分子化合物[15]以及铁、硫还原菌等[16-17],均可还原黏土矿物晶体结构中的 Fe(Ⅲ)。结构 Fe(Ⅲ)还原过程中会发生原子迁移与结构重排、矿物转化、矿物溶解与再吸附或再沉淀等一系列反应,改变矿物晶体化学特性。如富铁蒙皂石还原过程中,结构中二八面体 Fe(Ⅲ)还原形成三八面体Fe(Ⅱ)和空位,同时 Fe 原子从顺式八面体位置迁移

至反式八面体位置[18-19],而微生物还原蒙皂石结构 Fe(Ⅲ)时,层间会发生塌陷,诱导"伊利石化"反应, 促进蒙皂石向伊利石转变[20]。此外,黏土矿物结构 Fe(Ⅲ)还原时,部分矿物溶解释放Fe(Ⅱ)和Al(Ⅲ), 其中部分释放的 Fe(Ⅱ)会在矿物边面位点被重新 吸附,进入八面体层反式构型的空位中四,而释放的 AI(Ⅲ)经过再沉淀反应,可在矿物基面形成新的富含 活性 AI(Ⅲ)层[22]。上述反应过程中形成的不同形态 结构和表面Fe(Ⅱ)以及活性AI(Ⅲ)层,显著提高了 矿物的界面化学反应活性[23]。如还原性富铁绿脱石 边面位点形成的 Fe(III)-O-Fe(II)可在厌氧条件下 氧化As(Ⅲ),且对As(Ⅲ)的氧化能力随矿物结构中 Fe(Ⅲ)还原程度的增加而提高[24-25]。而在微生物还 原过程中矿物基面上形成的活性 Al(Ⅲ)层,显著提 高了矿物对有机质的固持性能[22]。然而,有关厌氧环 境下黏土矿物结构 Fe(Ⅲ)还原如何影响它们与 Cd (Ⅱ)的作用特性目前尚不清楚。

本试验以合成含铁绿脱石为研究对象,通过化学还原,探讨了厌氧条件下绿脱石结构态 Fe(Ⅲ)还原对 Cd(Ⅱ)吸附和固持性能的影响,揭示了黏土矿物结构 Fe(Ⅲ)还原抑制 Cd(Ⅱ)吸附的作用机制,结果可为深入理解厌氧环境条件下含铁黏土矿物与重金属元素界面化学过程提供依据。

1 材料与方法

1.1 绿脱石的制备

绿脱石参照 Π gen 等 Π 的方法制备。称取 5.767 g Π 4SiO₄和 12.0 g Π NaOH 加入去离子水混合,用纯水稀释定容至 1 Π L,在磁力搅拌器上搅拌过夜直到澄清,获得试剂 Π A。在合成反应前制备试剂 Π B: 将 2.0 g Π Na₂S₂O₄ 溶于 25 mL 无氧去离子水中,加入 1.877 g Π FeSO₄· Π Th₂O 混合,用去氧水定容至 50 mL,然后将 120 mL试剂 A 与 40 mL 试剂 B 倒入 200 mL 反应釜中,密闭摇匀。将反应釜置于 150 Π C烘箱中反应 50 h。待反应

釜冷却至室温后,用去离子水将反应产物从反应釜中 洗出,离心分离,倒掉上清液,然后用去离子水洗涤3 次。将产物转移到1 mol·L⁻¹ NaCl溶液中,置于磁力 搅拌器上搅拌分散 12 h。将产物离心分离,用去离子 水洗涤5次去除残留盐。清洗后的样品用草酸铵-草 酸溶液洗涤,去除潜在的氧化铁杂质。草酸盐试剂由 700 mL 0.2 mol·L⁻¹草酸铵溶液和 535 mL 0.2 mol·L⁻¹ 草酸溶液组合而成。草酸铵-草酸溶液试剂的pH值 为(3.0±0.1)。每0.25 g固体样品加入10 mL草酸试 剂,放在(25±1)℃的摇床中,避光250 r·min⁻¹振荡4 h。然后离心分离固体样品,加入去离子水冲洗5次, 最后将样品置于冻干机中冻干,研磨过100目筛后, 置于厌氧手套箱内保存备用。

1.2 还原前后矿物悬浊液制备

未还原矿物悬浊液制备:称取4.0g过筛绿脱石 加入去离子水定容至200 mL,获得20 g·L⁻¹未还原合 成绿脱石矿物样品悬浊液,通入N2 30 min 后转移至 厌氧手套箱内,在手套箱内向悬浊液中投入一枚磁 子,密封备用,每次取用时需提前置于磁力搅拌器上 搅拌分散均匀。

还原矿物悬浊液制备:参考Liao等[27]的方法,采 用Na₂S₂O₄对绿脱石进行化学还原。取8个100 mL厌 氧瓶,每个装入0.56g过筛绿脱石样品,再分别加入 0.5 g Na₂S₂O₄,将厌氧瓶移入厌氧手套箱继续加入40 mL无氧去离子水和15 mL无氧碳酸氢钠-柠檬酸钠 混合缓冲溶液(1 mol·L-1碳酸氢钠和0.9 mol·L-1柠檬 酸钠溶液按24:1的体积比混合制得)后厌氧密封。 将8个厌氧瓶移出厌氧手套箱置于70℃水浴锅中加 热4h,冷却,离心分离得到固体样品后,先用pH 4.0 的2 mol·L⁻¹ NaCl溶液清洗活化,再分别用pH 7.0的 1.0、0.1、0.05 mol·L⁻¹ NaCl各清洗一次,最后用无氧去 离子水清洗3次,收集全部固体定容至200 mL,获得 20 g·L⁻¹还原态合成绿脱石矿物样品悬浊液,通人N₂ 30 min 后转移至厌氧手套箱内,放入一枚磁子保存备 用,取用时提前置于磁力搅拌器上搅拌分散均匀。

1.3 还原前后黏土矿物结构中铁化学形态分析

在手套箱中取1 mL 20 g·L⁻¹矿物悬浊液,加入8 mL 5 mol·L⁻¹ H₂SO₄和几滴 HF将矿物消解,定容至10 mL。用邻啡罗啉比色法测定矿物中Fe(Ⅱ)含量,添 加浓度为10%的盐酸羟胺溶液将Fe(Ⅲ)还原,用邻 啡罗啉比色法测定矿物中总Fe含量,用总Fe含量减 去 Fe(Ⅱ)含量即可得到 Fe(Ⅲ)含量。

在手套箱中取1 mL 20 g·L-1矿物悬浊液,离心分

离后转入手套箱,倒掉上清液,加入10 mL1 mol·L-1 NaH₂PO₄溶液(pH 5, 去氧), 密封后从手套箱取出, 置 于(25±1)℃摇床中,以250 r·min⁻¹转速,避光振荡18 h,离心分离,取上清液用0.22 μm滤头过滤,用邻啡罗 啉比色测定矿物吸附态Fe(Ⅱ)含量,添加浓度为10% 的盐酸羟胺溶液将Fe(Ⅲ)还原后用邻啡罗啉比色法 测定矿物吸附态总Fe含量,用矿物吸附态总Fe含量 减去吸附态Fe(Ⅱ)含量即可得到吸附态Fe(Ⅲ)含量。

将测得的矿物中Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)含量减去吸附 态 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)含量,得到矿物结构态 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)含量。

1.4 还原前后黏土矿物样品表征

X-射线衍射(XRD)分析:在厌氧手套箱中将还 原前后矿物悬浊液均匀涂在干燥洁净的玻璃片上,于 厌氧手套箱中晾干后,进行XRD(型号:XRD6100,岛 津)分析。测试条件为: Cu Kα辐射(λ=0.154 1 nm), 电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度为 8°·min⁻¹, 扫描 范围为10°~80°。

扫描电子显微镜(SEM)分析:在厌氧手套箱内用 抽滤机将还原前后样品固体收集于滤膜上,于厌氧手 套箱中晾干、研磨、过筛。样品测试前在真空干燥箱 80 ℃下处理48 h,取少量样品粘于导电胶带上并真空 镀金110 s,样品在扫描电镜(型号:S4800,日立)下进 行形貌观察及能谱分析,加速电压为0.5~30.0 kV。

比表面积(BET)分析:通过气体吸附法在比表面 积及孔径分析仪(SSA-4000,北京彼奥德电子)上分 析。称取一定质量的样品,对样品进行预处理,在 105 ℃下真空加热 2 h,在液氮饱和温度下测定样品的 等温吸附和脱附,分析样品比表面积(SSA)和孔径 (PV)分布规律。

X-射线光电子能谱(XPS)分析:在XPS (Quantum 2000,美国pHI)上采集样品全谱和Fe、O、 Cd等元素窄区谱。以A1 Kα为激发光源,X射线强度 为35 W,分析压力为5×10-8 Pa。

1.5 还原前后黏土矿物吸附 Cd(Ⅱ)

矿物吸附平衡试验:反应中矿物浓度为1g·L-1, Cd(Ⅱ)浓度为30 mg·L⁻¹, NaCl浓度为10 mmol·L⁻¹, 初始pH为6.0,反应时间24h。在此基础上分别调整 Cd(Ⅱ)浓度为 2~100 mg·L⁻¹,初始 pH 值为 5.0、6.0、 7.0和8.0, NaCl浓度为0、10、50、100 mmol·L⁻¹。

吸附动力学实验:实验温度为25℃,反应初始 pH为6,反应体积为60 mL,反应中矿物浓度为1g· L⁻¹, Cd(Ⅱ)浓度为30 mg·L⁻¹, NaCl浓度为10 mmol·

 L^{-1} ,接时间点(5 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、16 h和24 h)依次取2.5 mL的反应液体,用0.22 μ m滤头搭配注射器过滤,得到清液用于测定不同时间 Cd(II)的剩余浓度,并计算吸附量。探讨还原前后矿物对Cd(II)的等温吸附和吸附动力学以及 pH和离子强度对 Cd(II)吸附的影响。各吸附试验均设置3组平行,结果取平均值。

1.6 数据处理

使用 Excel 和 Origin 对数据进行处理并做图分析,利用 Langmuir 和 Freundlich 模型分别对还原前后矿物吸附 Cd(II)的等温实验数据进行拟合。Langmuir模型方程为:

$$Q_e = Q_{\text{max}} \cdot k \cdot C_e / (1 + k \cdot C_e)$$

式中: Q_e 是矿物对 Cd(II)的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; C_e 是 Cd(II)的平衡浓度, $mg \cdot L^{-1}$; k是与结合位点亲和力相关的平衡吸附常数, $L \cdot mg^{-1}$; Q_{max} 是单位吸附剂吸附 Cd(II)的最大量, $mg \cdot g^{-1}$ 。

Freundlich模型方程为:

$$Q_{\mathrm{e}} = K_{\mathrm{f}} \cdot C_{\mathrm{e}}^{1/n}$$

式中: Q_e 表示 Cd(\mathbb{I})的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; C_e 表示溶液中的 Cd(\mathbb{I})平衡浓度, $mg \cdot L^{-1}$; K_f 和n分别是与吸附能力和吸附强度有关的Freundlich常数。

使用准一级和准二级动力学模型对还原前后矿物吸附 Cd(II)的动力学数据进行拟合。准一级动力学拟合方程为:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-kt})$$

式中: Q_c 表示平衡吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; Q_t 表示在时间t(h)时的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$;k是吸附速率常数。

准二级动力学方程为:

$$t/Q_t = 1/(k \cdot Q_e^2) + t/Q_e$$

式中: Q_c 表示平衡吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; Q_t 表示在时间t(h)时的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$;k是吸附速率常数。

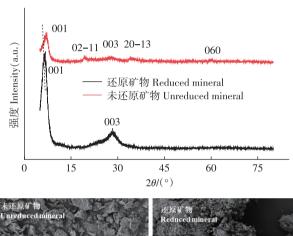
2 结果与讨论

2.1 还原前后矿物表征

2.1.1 矿物 XRD和 SEM 分析

还原前后绿脱石矿物样品 XRD和 SEM 分析结果如图 1 所示。 XRD 谱中未还原样品在 20 为 7.07°、19.2°、28.1°、34.2°和 60.3°处出现了特征衍射峰,分别为绿脱石 001、02-11、003、20-13 和 060 晶面特征衍射峰(PDF#29-1497)^[28],这与 Ilgen等^[26]报道的结果一致。合成绿脱石衍射峰强度较弱,说明合成矿物结晶程度较低。与未还原样品相比,还原后绿脱石矿物样

品部分特征衍射峰消失,且在 001 和 003 处的衍射峰增强,这可能与还原过程中矿物发生结构重排以及颗粒较小矿物的溶解有关[29-30]。此外,还原后绿脱石 001 衍射峰向左偏移, d 值变大,说明矿物结构层间距变大,这可能是由于矿物还原后部分 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)溶出嵌入到矿物结构层中使得层间距变大[28,31]。在不同放大倍数下,未还原样品呈现致密块状结构或聚集的片状和块状的形貌,而还原样品则呈现比较松散的颗粒结构,表明还原样品分散程度高于未还原样品。



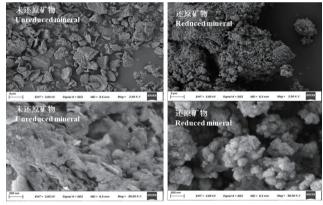


图1 还原前后矿物 XRD 谱和 SEM 图

Figure 1 XRD patterns and SEM images of minerals before and after reduction

2.1.2 矿物比表面积和孔径分析

还原前后矿物的氮气等温吸附-脱附曲线和孔径分布见图2。还原和未还原矿物等温吸附-脱附曲线均为IV型[32](根据IUPAC分类),等温线吸附分支与脱附分支不一致,能观察到迟滞回线,迟滞环为H4型。未还原矿物多点BET比表面积为151.6 m²·g⁻¹,还原处理后矿物的比表面积增加为184.0 m²·g⁻¹,比未还原矿物样品比表面积增加21.4%,这与还原前后矿物SEM分析结果一致。还原前后矿物孔径分布图表明,还原前后矿物孔径分布主要范围为1.0~8.0

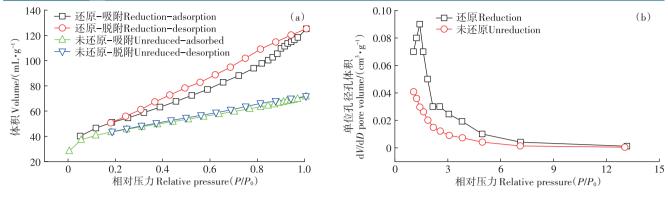


图 2 还原前后矿物的氮气等温吸附-脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

Figure 2 Nitrogen isothermal adsorption-desorption curve(a) and pore size distribution(b) of minerals before and after reduction

nm,其中微孔(<2.0 nm)所占比例较大,与未还原矿物相比,矿物还原以后微孔比例增大。未还原样品单点平均孔半径为1.47 nm,还原后样品的单点平均孔半径增加为2.12 nm。上述结果表明还原处理改变了绿脱石矿物样品的孔隙结构。

2.1.3 还原前后矿物中铁形态变化特性

表 1 矿物还原前后不同价态铁的含量和比例变化

Table 1 The contents and proportion of different valence iron in minerals before and after reduction

处理 Treatment	Fe(]])/ (mg•g ⁻¹)	Fe(])/ (mg•g ⁻¹)	$Fe_{total}/ \\ (mg \cdot g^{-1})$	Fe(II)/ Fe _{total}
还原Reduction	210.8	102.0	312.8	67.4%
未还原 Unreduction	12.2	300.3	312.5	3.9%

由表2可知,还原前后矿物样品中结构态Fe占比最大,未还原矿物中结构态Fe占比为98.6%,其中结构态Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)分别为总Fe的3.9%和94.7%。

表2 矿物还原前后吸附态铁和结构态铁比例变化(%)

Table 2 Proportion of adsorbed iron and structural iron to total iron before and after mineral reduction(%)

处理 Treatment		吸附态占比 Adsorptive state	结构态占比 Structural state	
还原 Reduction	Fe(I)	9.5	57.9	
	Fe(I)	6.0	26.6	
未还原 Unreduction	Fe(I)	0.01	3.9	
	Fe(I)	1.4	94.7	

未还原矿物中吸附态 Fe 占总 Fe 的 1.4%,其中吸附态 Fe (\blacksquare) 占总 Fe 的 1.4%,而吸附态 Fe (\blacksquare) 几乎可以忽略 (0.01%)。还原矿物中结构态 Fe 占比为 84.8%,其中结构态 Fe (\blacksquare) 和 Fe (\blacksquare) 分别为总 Fe 的 57.9%和 26.6%。还原矿物中吸附态 Fe 占总 Fe 的 15.5%,其中吸附态 Fe (\blacksquare) 占总铁的 9.5%,吸附态 Fe (\blacksquare) 占总 Fe 的 6.0%。结果表明矿物经过还原后,吸附态 Fe (\blacksquare) 和结构态 Fe (\blacksquare) 的比例会同时增加。

2.1.4 XPS分析

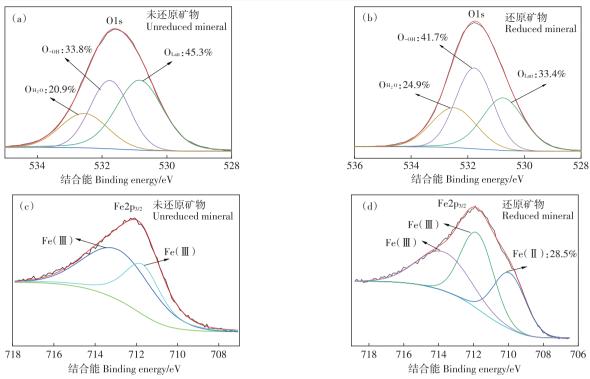
还原前后矿物的O1s XPS 窄区谱拟合结果见图 3a 和图 3b。3 个峰结合能值分别为 530.9、531.9、 532.9 eV,分别代表晶格氧、羟基氧和吸附水氧[33]。未 还原矿物的晶格氧、羟基氧和吸附水氧的占比分别为 45.3%、33.8%和20.9%,而还原矿物的晶格氧、羟基氧 和吸附水氧的占比分别为33.4%、41.7%和24.9%。 可见,矿物还原后晶格氧降低了11.9个百分点,羟基 氧占比增加了7.9个百分点,说明还原处理增加了矿 物表面的羟基基团数量。未还原和还原矿物的 Fe2p3/2 XPS图谱拟合结果如图 3c和图 3d,未还原样品 中未测出Fe(Ⅱ),而还原样品中Fe(Ⅱ)/Fe_{total}为 28.5%,还原前后矿物 Fe(Ⅱ)含量均低于酸溶法结果 (67.4%和3.9%)。这可能是因为酸溶法测得的是矿 物中全部 Fe(II), XPS测得的是矿物近表面 Fe(II), 而近表面Fe(Ⅱ)会优先被氧化,所以Fe(Ⅱ)/Fe_{total}百 分比含量偏低。

2.2 还原前后矿物吸附固持 Cd(Ⅱ)特性

2.2.1 还原前后绿脱石对 Cd(Ⅱ)的等温吸附

还原与未还原矿物对 Cd(II)的等温吸附结果如图4所示,在同等条件下,未还原绿脱石矿物对 Cd(II)的吸附量大于还原矿物,还原前后绿脱石对 Cd(II)的吸附量都与 Cd(II)平衡浓度呈现正相关。当 Cd(II)

1050 农业环境科学学报 第43卷第5期



O_{Latt}、O_{-OH}和O_{H2O}分别为矿物晶格氧、羟基氧和吸附水氧。 O_{Latt}, O_{-OH}, and O_{H2O} are lattice oxygen, hydroxyl oxygen and absorbing water oxygen, respectively.

图 3 矿物还原前后 $O1s(a \pi b)$ 和 $Fe2p_{3/2}(c \pi d)$ 的 XPS 拟合图谱

Figure 3 The O1s(a and b) and Fe2p_{3/2}(c and d) XPS fitting of minerals before and after reduction

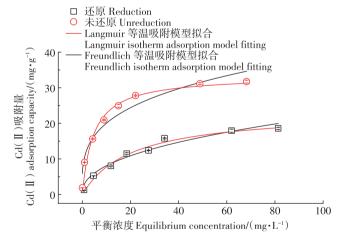


图4 还原前后矿物对 Cd(Ⅱ) 吸附的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合

Figure 4 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models fitting for the adsorption of Cd($\rm II$) on minerals before and after reduction

平衡浓度<20 mg·L¹时,还原前后绿脱石对Cd(Ⅱ)吸附量增加的速率较快;当平衡浓度>20 mg·L¹时,吸附量增加趋于平缓并最终达到吸附平衡。

由表3可见,Langmuir等温吸附模型拟合结果的

R²值更高,说明 Langmuir模型方程相较于 Freundlich 模型方程更适合拟合绿脱石矿物对 Cd(Ⅱ)的吸附实 验数据, Langmuir模型和 Freundlich模型分别描述了 均匀表面和非均质表面上的吸附情况,结果表明不同 还原比的绿脱石矿物对 Cd(Ⅱ)的吸附是单分子 型[34-35]。实际测得在 Cd(II)初始浓度为 100 mg·L-1时 还原和未还原矿物对 Cd(Ⅱ)的最大吸附量分别为 18.5 mg·g⁻¹和31.7 mg·g⁻¹,未还原矿物吸附量约为还原 矿物的1.71倍。利用Langmuir等温吸附模型拟合计 算出还原和未还原矿物对Cd(Ⅱ)的最大吸附量分别 为23.5 mg·g⁻¹和33.4 mg·g⁻¹,其中还原矿物拟合最大吸 附量高于实际最大吸附量,这与本研究中初始 Cd(Ⅱ) 浓度范围内(0~100 mg·L⁻¹)矿物对Cd(Ⅱ)的吸附没有 完全达到饱和有关。实验 Cd(Ⅱ)浓度范围内的未还原 矿物对Cd(Ⅱ)的最大吸附量约为还原矿物的1.42倍。 2.2.2 还原前后绿脱石吸附 Cd(Ⅱ)的动力学

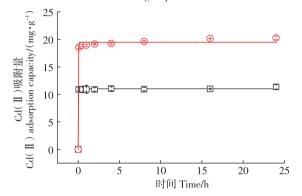
在pH为6.0、室温25 ℃、反应体积10.0 mL、矿物样品0.01 g、Cd(Ⅱ)浓度为30.0 mg·L⁻¹、NaCl浓度为10.0 mmol·L⁻¹的条件下,对还原和未还原矿物进行吸附Cd(Ⅱ)不同时间的动力学过程,并分别进行了准一级动力学和准二级动力学模型拟合(图5)。可以

表3 还原前后矿物吸附 Cd(II)等温线的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果

Table 3 Langmuir and Freundlich models fitting of Cd(II) adsorption isotherms on minerals before and after reduction

	Langmuir 拟合 Langmuir fitting			Freundlich 拟合 Freundlich fitting			
Treatment	$Q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k	R^2	实际吸附量 Actual adsorption capacity(mg·g ⁻¹)	K_{f}	1/n	R^2
还原 Reduction	23.5	0.049	0.984	18.5	2.94	0.435	0.955
未还原 Unreduction	33.4	0.215	0.982	31.7	10.3	0.287	0.939

- □ 还原 Reduced minerals
- 未还原 Unreduced minerals — 还原-准一级动力学模型拟合
- Reduced minerals—fitting of quasi first order kinetic models — 未还原-准—级动力学模型拟合
- Unreduced minerals—fitting of quasi first order kinetic models



- □ 还原 Reduced minerals
- 未还原 Unreduced minerals还原-准二级动力学模型拟合
- Reduced minerals—quasi second order kinetic model fitting—未还原—准二级动力学模型拟合
 - Unreduced minerals-quasi second order kinetic model fitting

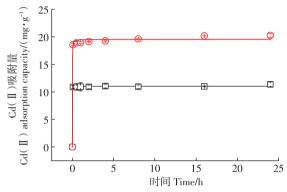


图 5 还原前后矿物吸附 Cd(II)的准一级动力学拟合和准二级动力学拟合

Figure 5 Quasi-first-order kinetic fitting and quasi-second-order kinetic fitting of Cd(II) adsorption by minerals before and after reduction

Unreduction

看出还原和未还原矿物吸附 Cd(II) 的速率很快,还原前后矿物在反应 5 min时的吸附量就已接近最大吸附量,随后吸附量增加速率缓慢,最终达到吸附平衡。还原矿物在 24 h 时的吸附量为 11.4 mg·g⁻¹,在 5 min时的吸附量为 10.9 mg·g⁻¹,超过 95% 的 Cd(II) 在 5 min内被吸附。未还原矿物在 24 h 时的吸附量为 20.3 mg·g⁻¹,在 5 min时的吸附量为 18.6 mg·g⁻¹,超过 91% 的 Cd(II) 在 5 min内被吸附。

由表4可见,准一级动力学和准二级动力学模型的 R^2 值均较高,且两种模型拟合计算的平衡吸附量 Q_c 十分接近,但准二级动力学模型的 R^2 值略高于准一级动力学。准一级动力学模型表示吸附剂对吸附质的结合位点较少,吸附主要受扩散作用控制;准二级动力学模型通常与化学反应控制整体吸附动力学有关,吸附剂表面有多个用于吸附的交换位点[36]。上述分析表明还原前后矿物对Cd(II)的吸附过程以化学吸附为主,这与Cd(II)离子可通过矿物表面羟基络合以及层间离子交换等进行吸附作用有关。

2.2.3 pH对还原前后绿脱石吸附 Cd(Ⅱ)的影响

在室温 25 ℃、反应体积 10.0 mL、矿物样品 0.01

表4 还原前后矿物吸附 Cd(II)的准一级动力学和 准二级动力学拟合结果

Table 4 Quasi-first-order and quasi-second-order kinetic fitting results of Cd(II) adsorption by minerals

before and after reduction

准一级动力学拟合 准二级动力学拟合 Quasi first-order dynamic Quasi second order dynamic 处理 model fitting model fitting Treatment $Q_{\rm e}/({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$ R^2 $Q_e/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$ R^2 还原 11.0 0.998 79.8 0.998 553 11.0 Reduction 未还原 0.993 19.5 36.9 19.6 10.1 0.995

g、Cd(Π)浓度 30.0 mg·L⁻¹、NaCl浓度 10 mmol·L⁻¹的条件下,探究不同溶液 pH(5.0~8.0)对还原前后矿物吸附 Cd(Π)的影响,结果如图 6 所示,还原前后矿物对 Cd(Π)的吸附量随着 pH 的增大而增大。在 pH 5.0时,还原矿物对 Cd(Π)的吸附量为 11.1 mg·g⁻¹,未还原矿物对 Cd(Π)的吸附量为 17.1 mg·g⁻¹。在 pH 8.0时,还原矿物对 Cd(Π)的吸附量为 20.1 mg·g⁻¹,吸附率约 67.0%,未还原矿物对 Cd(Π)的吸附量为 20.1 mg·g⁻¹,吸

1052

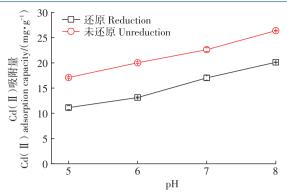


图 6 溶液 pH 对还原前后矿物吸附 Cd(Ⅱ)的影响

Figure 6 Effects of solution pH on Cd(II) adsorption by minerals before and after reduction

mg·g⁻¹,吸附率约87.9%。这说明反应初始pH会影响还原前后的矿物对Cd(Ⅱ)的吸附量,且随着pH的升高,矿物对Cd(Ⅱ)的吸附率也会增加。已有研究表明,酸性条件下,溶液的pH越低,H⁺浓度越高,其会占据黏土矿物的吸附点位,不利于黏土矿物对Cd(Ⅱ)的吸附。而随着pH的升高,H⁺浓度降低,黏土矿物表面负电荷密度相应增加,增强了对Cd(Ⅱ)的静电引力,且OH⁻浓度的增加使得Cd(Ⅱ)与溶液中的OH⁻发生沉淀作用而吸附在黏土矿物表面,在中性或是弱碱性条件下,黏土矿物对Cd(Ⅱ)的吸附明显增强^[37-38]。2.2.4 离子强度对还原前后绿脱石吸附Cd(Ⅱ)的影响

在 pH 为 6.0、室温 25 ℃、反应体积 10.0 mL、矿物样品 0.01 g、Cd(\blacksquare)浓度 30.0 mg·L⁻¹的条件下,探究溶液中 NaCl 离子强度对还原前后矿物吸附 Cd(\blacksquare)的影响(图 7)。由图可见,当无 NaCl 加入时,还原前后矿物对 Cd(\blacksquare)的吸附量达到最大,分别为 28.2 mg·g⁻¹和 18.9 mg·g⁻¹,溶液中 Cd(\blacksquare)的去除率分别为 94.1%

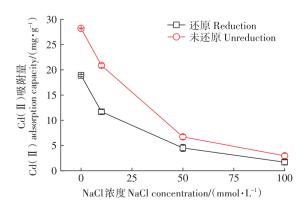


图 7 离子强度对还原前后矿物吸附 Cd(Ⅱ)的影响

Figure 7 Effects of ionic strength on Cd(II) adsorption by minerals before and after reduction

和63.0%。当溶液中NaCl浓度逐渐增加后,还原前后矿物对Cd(\mathbb{I})的吸附量均相应降低。当溶液中NaCl浓度增加至100 mmol·L⁻¹时,还原矿物对Cd(\mathbb{I})的吸附量降至1.69 mg·g⁻¹,溶液中Cd(\mathbb{I})的吸附量为2.96 mg·g⁻¹,溶液中Cd(\mathbb{I})的吸附量为2.96 mg·g⁻¹,溶液中Cd(\mathbb{I})的去除率为5.63%,而未还原矿物对Cd(\mathbb{I})的吸附量为2.96 mg·g⁻¹,溶液中Cd(\mathbb{I})的去除率为9.87%。与未添加Na-Cl相比,还原前后矿物对溶液中Cd(\mathbb{I})的去除率分别下降了84.23%和57.34%,这说明离子强度增大,会对还原前后的矿物吸附Cd(\mathbb{I})产生较大的抑制作用,且对未还原矿物吸附Cd(\mathbb{I})的抑制作用更大。这是由于溶液中的阳离子会在黏土矿物表面与重金属离子竞争吸附位点,从而降低黏土矿物对重金属离子的吸收,且离子浓度和价态越高的阳离子对吸附位点的竞争作用越大,不利于黏土矿物对于Cd(\mathbb{I})的吸附^[39]。

2.2.5 还原前后绿脱石吸附 Cd(Ⅱ)的解吸

还原前后矿物相同条件下吸附 Cd(II)后,用 pH 6.0 的 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 去氧 $CaCl_2$ 进行解吸,结果见图 8。其中,还原矿物吸附的 Cd(II)经 $CaCl_2$ 解吸后释放量为 $10.4 \, mg \cdot g^{-1}$,解吸率为 87.9%;而未还原矿物吸附的 Cd(II)解吸量为 $17.6 \, mg \cdot g^{-1}$,解吸率为 82.5%。上述分析显示,还原矿物对 Cd(II)的吸附量虽然低于未还原矿物,但解吸率略高于未还原矿物,表明绿脱石结构态铁还原降低了矿物对 Cd(II)的吸附和固持性能。

2.3 还原前后绿脱石吸附 Cd(Ⅱ)的机制分析

图 9 为还原与未还原矿物吸附 Cd(II)前后的 XRD图。未还原矿物吸附 Cd(II)后,矿物 001 晶面特征衍射峰向左偏移,表明吸附过程中 Cd(II)进入到矿物层间,使得层间距变大。而还原矿物吸附 Cd(II)前后的 XRD 特征衍射峰位置几乎没有变化,表明还原

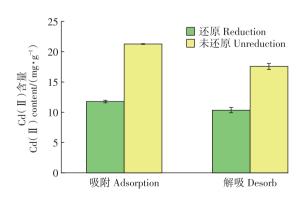


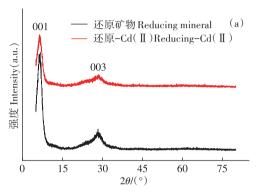
图 8 还原前后矿物对 Cd(Ⅱ)的吸附与解吸

Figure 8 Adsorption and desorption of Cd(II) from minerals before and after reduction

矿物吸附过程中Cd(Ⅱ)没有进入层间。已有研究表 明,黏土矿物结构 Fe(Ⅲ)还原过程中,部分还原形成 的 Fe(II)会进入层间^[21,30]。由于 Cd(II)的离子半径 (97 pm)大于 Fe(Ⅱ)离子(61 pm),其在矿物层间位点 交换竞争能力弱于Fe(Ⅱ)[40-41],使得吸附过程中Cd (Ⅱ)难以通过离子交换进入结构层间,这可能是绿脱 石矿物还原后吸附 Cd(Ⅱ)减少的原因之一。

还原前后矿物吸附 Cd(Ⅱ)后 Cd3d 的 XPS 图谱结 果如图 10a 和图 10b。吸附后还原和未还原矿物的 Cd3d结合能值分别为405.45 eV和405.44 eV,为Cd(Ⅱ)

的结合峰[35],说明Cd没有价态的变化,表明Cd(Ⅱ)通过 与绿脱石表面羟基配位络合吸附在了矿物表面[42]。 还原前后矿物吸附 Cd(Ⅱ) 后的 O1s XPS 图谱拟合结 果如图 10c 和图 10d。还原矿物吸附 Cd(Ⅱ)后的晶 格氧、羟基氧和吸附水氧的占比分别为46.4%、33.8% 和19.8%;未还原矿物吸附Cd(Ⅱ)后的晶格氧、羟基 氧和吸附水氧的占比分别为50.2%、30.8%和19.0%。 两种矿物吸附 Cd(Ⅱ)后的羟基氧占比(33.8%、 30.8%) 比反应前的羟基氧占比(41.7%、33.8%) 更少, 说明绿脱石还原前后样品吸附Cd(Ⅱ)过程中羟基基



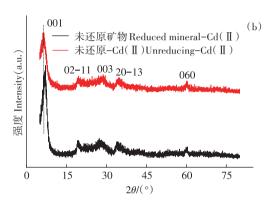


图9 还原矿物与未还原矿物吸附Cd(Ⅱ)前后的XRD图谱

Figure 9 XRD patterns before and after the adsorption of Cd(II) of reduced minerals and unreduced minerals

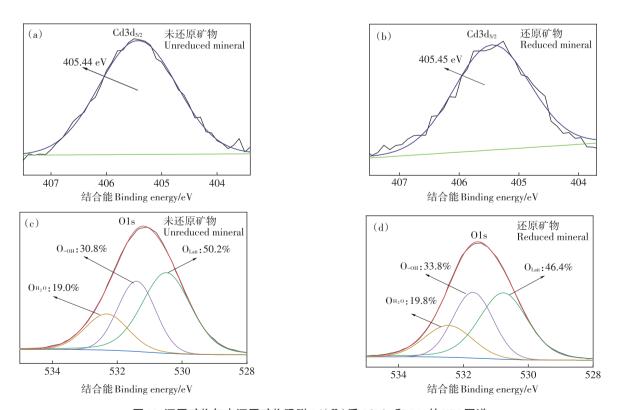


图 10 还原矿物与未还原矿物吸附 Cd(Ⅱ)后 Cd3dsz和 O1s 的 XPS 图谱

Figure 10 XPS spectra of Cd3d_{5/2} and O1s after Cd(II) adsorption by reduced minerals and unreduced minerals

团均参与了Cd(Ⅱ)的固持。

上述 XRD 和 XPS 分析结果表明,还原和未还原 矿物吸附 Cd(Ⅱ)存在层间嵌入和表面络合两种方 式。未还原矿物在吸附 Cd(Ⅱ) 后层间距变大(图 9b),矿物表面羟基比例也由33.8%下降至30.8%,说 明层间嵌入和表面络合两种方式在未还原矿物吸附 Cd(Ⅱ)过程中均存在。矿物结构 Fe(Ⅲ)还原过程 中,矿物比表面积增加,矿物表面羟基基团比例由 33.8%增加至41.7%;而吸附Cd(Ⅱ)后,还原矿物表面 羟基比例又下降至33.8%。但还原矿物吸附 Cd(Ⅱ) 后,矿物层间距几乎没有变化(图9a)。在含铁黏土 矿物化学还原过程中,部分结构 Fe(Ⅲ)发生还原溶 解、释放与再吸附,形成的Fe(Ⅱ)部分进入矿物层 间,使矿物层间距变大(图1),另一部分Fe(Ⅱ)会吸 附在矿物表面(表2)。另外,由于Cd(Ⅱ)的离子半径 (97 pm)大于 Fe(Ⅱ)离子(61 pm),其在矿物表面和 层间位点的交换竞争能力弱于Fe(Ⅱ)[40-41],使得吸 附过程中Cd(Ⅱ)难以通过离子交换竞争表面吸附 Fe(II)的活性位点以及取代层间Fe(II)。因此,还 原矿物对Cd(Ⅱ)的吸附主要为表面络合方式,相应 也更易于解吸活化(图8)。综上,含铁黏土矿物结构 Fe(Ⅲ)还原过程中形成Fe(Ⅱ)进入层间和表面吸附 这两方面作用是还原后矿物吸附 Cd(Ⅱ)减少的主要 原因,且前者作用可能更大。

3 结论

- (1)厌氧条件下黏土矿物结构 Fe(Ⅲ)还原显著 降低了矿物对 Cd(Ⅱ)的吸附和固持性能。
- (2)还原前后两种矿物对 Cd(Ⅱ)的吸附量随着 离子强度增加而降低,还原矿物吸附 Cd(Ⅱ)的降幅 明显低于未还原矿物。
- (3)黏土矿物结构 Fe(Ⅲ)还原过程中形成的 Fe(Ⅱ)进入层间和表面吸附是还原后矿物吸附 Cd(Ⅱ)减少的主要原因。

参考文献:

- [1] WANG P, CHEN H, KOPITTKE P M, et al. Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety[J]. *Environ*mental Pollution, 2019, 249:1038-1048.
- [2] SITEK A, KOZŁOWSKA L. The role of well-known antioxidant vitamins in the prevention of cadmium-induced toxicity[J]. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 2022, 35 (4):367-392.
- [3] 余俊琪, 徐一峰, 郭瑶, 等. 沉积物镉污染下苦草与根际微生物群落

- 响应特征[J]. 水生生物学报, 2023, 47(11):1787-1797. YU J Q, XU Y F, GUO Y, et al. Response characteristics of the rhizosphere microbial communities in the cadmium polluted sediments[J]. *Chinese Journal of Hydrobiology*, 2023, 47(11):1787-1797.
- [4] 王金香, 张阿良, 秦敏, 等. 镉胁迫对玉米幼苗光合特性及活性氧代谢的影响[J]. 天津农业科学, 2023, 29(1):1-6. WANG J X, ZHANG A L, QIN M, et al. Effects of cadmium stress on photosynthetic characteristics and active oxygen metabolism of Maize seedlings[J]. *Tianjin Agricultural Sciences*, 2023, 29(1):1-6.
- [5] 罗路云, 蒋宏华, 王殿东, 等. 镉污染对稻田土壤真菌群落结构及多样性的影响[J]. 南方农业学报, 2022, 53(7):1908-1916. LUO LY, JIANG HH, WANG DD, et al. Effects of cadmium pollution on community structure and diversity of soil fungi in paddy field[J]. Journal of Southern Agriculture, 2022, 53(7):1908-1916.
- [6] LI H, LUO N, LI Y W, et al. Cadmium in rice: transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures[J]. *Environmental Pollu*tion, 2017, 224:622-630.
- [7] HU Y, CHENG H, TAO S. The challenges and solutions for cadmium—contaminated rice in China; a critical review[J]. *Environment International*, 2016, 92/93;515–532.
- [8] FURUYA M, HASHIMOTO Y, YAMAGUCHI N. Time-course changes in speciation and solubility of cadmium in reduced and oxidized paddy soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2016, 80(4):870-877.
- [9] ROSENFELD C E, CHANEY R L, MARTÍNEZ C E. Soil geochemical factors regulate Cd accumulation by metal hyperaccumulating *Noccaea* caerulescens (J. Presl & C. Presl) F. K. Mey in field-contaminated soils [J]. Science of the Total Environment, 2018, 616/617;279-287.
- [10] WANG J, WANG P M, GU Y, et al. Iron-manganese (Oxyhydro) oxides, rather than oxidation of sulfides, determine mobilization of Cd during soil drainage in paddy soil systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5):2500-2508.
- [11] DONG H. Clay-microbe interactions and implications for environmental mitigation[J]. *Elements*, 2012, 8(2):113-118.
- [12] NEUMANN A, OLSON T L, SCHERER M M. Spectroscopic evidence for Fe(II)−Fe(III) electron transfer at clay mineral edge and basal sites[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (13): 6969– 6977
- [13] SHENG Y, DONG H, KUKKADAPU R K, et al. Lignin-enhanced reduction of structural Fe(■) in nontronite: dual roles of lignin as electron shuttle and donor[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 307:1-21.
- [14] ZUO H, HUANG L, CHU R K, et al. Reduction of structural Fe (III) in nontronite by humic substances in the absence and presence of Shewanella putrefaciens and accompanying secondary mineralization [J]. American Mineralogist, 2021, 106(12):1957-1970.
- [15] SUN Z, HUANG M, LIU C, et al. The formation of •OH with Fe-bearing smectite clays and low-molecular-weight thiols: implication of As(III) removal[J]. Water Research, 2020, 174:115631.
- [16] LI G L, ZHOU C H, FIORE S, et al. Interactions between microorganisms and clay minerals: new insights and broader applications[J]. Ap-

- plied Clay Science, 2019, 177:91-113.
- [17] ZHANG L, GADD G M, LI Z. Chapter Four Microbial biomodification of clay minerals[M]//GADD G M, SARIASLANI S. Advances in Applied Microbiology. Academic Press, 2021:111-139.
- [18] NEUMANN A, PETIT S, HOFSTETTER T B. Evaluation of redox-active iron sites in smectites using middle and near infrared spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(9):2336–2355.
- [19] CHEN N, HUANG M, LIU C, et al. Transformation of tetracyclines induced by Fe(III)−bearing smectite clays under anoxic dark conditions [J]. Water Research, 2019, 165:114997.
- [20] KOO T H, JANG Y N, KOGURE T, et al. Structural and chemical modification of nontronite associated with microbial Fe (■) reduction: Indicators of "illitization" [J]. Chemical Geology, 2014, 377:87– 95.
- [21] SHI B, SMEATON C M, RODEN E E, et al. Consecutive Fe redox cycles decrease bioreducible Fe () and Fe isotope fractionations by eliminating small clay particles[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2021, 308:118–135.
- [22] HUANG L, YU Q, LIU W, et al. Molecular determination of organic adsorption sites on smectite during Fe redox processes using ToF– SIMS analysis[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55 (10):7123-7134.
- [23] HUANG J, JONES A, WAITE T D, et al. Fe (II) redox chemistry in the environment[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(13):8161-8233.
- [24] ILGEN A G, KUKKADAPU R K, LEUNG K, et al. "Switching on" iron in clay minerals[J]. Environmental Science: Nano, 2019, 6(6): 1704-1715.
- [25] ZHAO Z, MENG Y, WANG Y, et al. Anaerobic oxidation of arsenite by bioreduced nontronite[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 110:21-27.
- [26] ILGEN A G, KUKKADAPU R K, DUNPHY D R, et al. Synthesis and characterization of redox-active ferric nontronite[J]. Chemical Geology, 2017, 470;1-12.
- [27] LIAO W, YUAN S, LIU X, et al. Anoxic storage regenerates reactive Fe(II) in reduced nontronite with short-term oxidation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 257:96–109.
- [28] GUO J, ZHANG X, HU Q, et al. Roles of aqueous Fe (III) in oxidation of partially reduced nontronite under sub-acidic conditions[J]. Applied Clay Science, 2020, 195:105689.
- [29] NEUMANN A, PETIT S, HOFSTETTER T B. Evaluation of redox-active iron sites in smectites using middle and near infrared spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(9):2336-2355.
- [30] SHI B, LIU K, WU L, et al. Iron isotope fractionations reveal a finite

- bioavailable Fe pool for structural Fe () reduction in nontronite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(16):8661–8669.
- [31] MANJANNA J, KOZAKI T, SATO S. Fe ()-montmorillonite: Basic properties and diffusion of tracers relevant to alteration of bentonite in deep geological disposal[J]. Applied Clay Science, 2009, 43(2): 208– 217.
- [32] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57 (4):603-619.
- [33] KARUNANAYAKE A G, NAVARATHNA C M, GUNATILAKE S R, et al. Fe₃O₄ nanoparticles dispersed on douglas fir biochar for phosphate sorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2 (6): 3467– 3479.
- [34] DAS S, SAMANTA A, GANGOPADHYAY G, et al. Clay-based nanocomposites as recyclable adsorbent toward Hg (II) capture: experimental and theoretical understanding[J]. ACS Omega, 2018, 3 (6): 6283-6292.
- [35] WU C, WEI X, LIU P, et al. Influence of structural Al species on Cd (II) capture by iron muscovite nanoparticles[J]. Chemosphere, 2019, 226:907-914.
- [36] CHEN G, SHAH K J, SHI L, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by synthetic mineral adsorbent: performance and mechanisms[J]. Applied Surface Science, 2017, 409: 296–305
- [37] ĐUKIĆ A B, KUMRIĆ K R, VUKELIĆ N S, et al. Simultaneous removal of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ from highly acidic solutions using mechanochemically synthesized montmorillonite–kaolinite/TiO₂ composite[J]. Applied Clay Science, 2015, 103:20–27.
- [38] SARI A, TUZEN M. Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 88/89:63-72.
- [39] WU X L, ZHAO D, YANG S T. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu(II) on Lin' an montmorillonite [J]. Desalination, 2011, 269(1):84-91.
- [40] ALAM K M N, ELZINGA E J. Dynamics and mechanisms of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), and Cd(II) sorption onto green rust sulfate [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(22):8396-8405.
- [41] SUN Q, CUI P X, FAN T T, et al. Effects of Fe(II) on Cd(II) immobilization by Mn(III) − rich δ−MnO₂[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353:167–175.
- [42] LIANG X, HAN J, XU Y, et al. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. Geoderma, 2014, 235/236:9-18.