

熊娟, 杨成峰, 陈鑫蕊, 等. 氧化铁/水界面Cd吸附研究: CD-MUSIC模型模拟[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1362–1369.

XIONG Juan, YANG Cheng-feng, CHEN Xin-rui, et al. The adsorption of Cd to iron oxide/water interface: The CD-MUSIC modeling[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1362–1369.

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

(华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要:以针铁矿和赤铁矿为研究对象, 研究pH、Cd浓度等对不同类型氧化铁Cd吸附行为的影响, 构建氧化铁Cd吸附的CD-MUSIC模型, 并分析氧化铁表面Cd的形态分布特征。结果表明: 氧化铁表面Cd吸附量和吸附密度均随pH升高、Cd浓度增大而增大。针铁矿对Cd的吸附量和吸附密度显著高于赤铁矿。CD-MUSIC模型能准确模拟Cd在氧化铁/水界面的吸附特征, 拟合结果表明Cd主要以 $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 、 $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ 两种形态吸附在氧化铁表面, 其在针铁矿和赤铁矿表面亲和常数($\lg K_{\text{cd}}$)分别是7.3、12.8和6.1、11.0。Cd的形态分布受pH的影响显著, 但几乎不受Cd浓度的影响。pH 5.0和7.0时, 针铁矿的Cd形态分布与赤铁矿相似, $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 是主要吸附形态。pH 9.0时, 针铁矿上超过80%的Cd以 $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ 形态存在。赤铁矿上, Cd浓度较低时, $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 是主要吸附形态; 随Cd浓度增大, $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 和 $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ 所占比例均逐渐接近50%。

关键词:氧化铁; 针铁矿; 赤铁矿; Cd吸附; CD-MUSIC模型; 形态分布

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)07-1362-08 doi:10.11654/jaes.2018-0596

The adsorption of Cd to iron oxide/water interface: The CD-MUSIC modeling

XIONG Juan, YANG Cheng-feng, CHEN Xin-rui, WANG Ming-xia*, TAN Wen-feng

(College of Environment and Resource, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: In this study, the effect of pH and Cd concentration on the adsorption of Cd to the goethite and hematite was investigated by the pH-edge adsorption experiments and the CD-MUSIC modeling with the calculation of speciation distribution. The results showed that the amount and density of the Cd adsorption to the goethite was higher than that to the hematite, and with the increasing of the pH and Cd concentrations it increased for both goethite and hematite. The CD-MUSIC model taking into account the species $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ and $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ could describe the adsorption of Cd to the iron oxide satisfactorily. The affinity constant of the $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ and $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ were 7.3, 12.8 and 6.1, 11.0 for goethite and hematite, respectively. The calculation of the CD-MUSIC model indicated that the speciation distribution of Cd depended on the pH significantly. At pH 5.0 and 7.0, the speciation distribution of Cd for goethite was similar with that of the hematite. It was independent of the Cd concentrations and the $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ was the primary species. At pH 9.0, higher than 80% of the Cd was bound by the goethite with the species $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$. For the adsorption of Cd to the hematite, at low Cd concentration, the primary contribution of the species was the $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$. With the increasing of the Cd concentration, the fraction of these two species closed to 50% gradually and the contribution of the $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ become more important and dominate to the hematite.

Keywords: iron oxide; goethite; hematite; Cd adsorption; CD-MUSIC model; speciation distribution

收稿日期: 2018-05-07 录用日期: 2018-05-23

作者简介: 熊娟(1985—), 女, 湖南长沙人, 博士, 主要从事重金属的土壤微界面行为与模型模拟研究。E-mail: jeryxiong@mail.hzau.edu.cn

*通信作者: 汪明霞 E-mail: wangmx@mail.hzau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41425006, 41571229, 41601231)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41425006, 41571229, 41601231)

镉(Cd)是对人体危害最大的五种重金属元素之一,常通过污水灌溉、农药化肥施用和大气沉降等人为活动进入土壤^[1],进而通过吸附络合、溶解沉淀等多种反应,以不同化学形态存在于土壤中。Cd在土壤中的移动性强,极易在农作物中富集而进入食物链,威胁人类健康^[2-3]。据报道,我国Cd污染土壤涉及11个省市的25个地区,仅耕地污染就高达530万 hm^2 ^[4]。水稻是中国的主要粮食作物之一,由于我国南方酸性红壤地区受到不同程度Cd污染,导致近年“镉米”事件频发^[5]。

铁氧化物是南方酸性土壤中广泛存在、含量丰富的金属氧化物,包括水铁矿、针铁矿、赤铁矿、磁铁矿和纤铁矿等。其中针铁矿分布最广泛,赤铁矿最稳定^[6]。氧化铁表面具有大量活性位点和可变电荷,吸附容量大,常与Cd形成内圈络合物,而固定土壤中的Cd^[7]。扩展X射线精细结构光谱(EXAFS)表明,Cd主要与氧化铁表面位点形成双齿内圈络合物^[8-10]。明确Cd在不同氧化物表面的吸附行为和形态分布特征,是理解南方酸性土壤中Cd的环境行为的关键。

Cd在氧化铁上的吸附行为和形态分布除与氧化铁理化性质密切相关外,更依赖于外界环境条件的变化,且形态分布分析在多数实验室难以实现^[11]。表面络合模型,如电荷分布-多位点络合(CD-MUSIC)模型不但能描述氧化铁表面的吸附行为和离子形态分布,还能预测环境条件改变下离子形态的响应特征^[7,12-14]。CD-MUSIC模型已被广泛应用于针铁矿表面 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} ^[7,15]等阳离子、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} ^[14,16-17]等阴离子和小分子有机酸^[18]的吸附行为、机制等的研究,并逐渐用于水铁矿、赤铁矿等与无机离子的相互作用等研究领域^[19-20]。赤铁矿与针铁矿相比形貌不同,晶面组成差异也较大,因而赤铁矿离子吸附的CD-MUSIC模型相关晶体形貌学的物理参数与针铁矿也存在差异。构建赤铁矿吸附Cd的CD-MUSIC模型,可为深入研究赤铁矿对Cd的吸附特征和机制提供理论支持,拓展该模型在土壤体系中的应用。

本研究以土壤中常见的针铁矿和赤铁矿为对象,通过pH边吸附实验明确pH、Cd浓度等环境介质条件对Cd吸附行为的影响,构建Cd在氧化铁/水界面吸附的CD-MUSIC模型,揭示不同类型氧化铁Cd吸附差异的原因,探讨氧化铁表面Cd吸附机制和形态分布特征。运用构建的CD-MUSIC模型模拟不同针/赤比土壤中氧化铁的Cd固定特征以及对环境介质条件变化的响应,为抑制南方酸性水稻土中Cd的迁移性与

生物毒性,制定有效的修复措施提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 氧化铁制备

1.1.1 针铁矿

将180 mL $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH溶液与100 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液在塑料瓶中混合,并用蒸馏水将其稀释至2 L,此时悬浮液pH约为12.4。密闭塑料瓶,70℃下老化3 d,冷却至室温后离心,超纯水清洗样品至电导率小于 $10 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,冷冻干燥,过100目筛,干燥器中储存备用。

1.1.2 赤铁矿

分别将500 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、300 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH溶液加热到90℃后,倒入1 L大白瓶中混合均匀,并置于磁力搅拌器上搅拌。继续添加50 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 ,均匀混合后,90℃下老化4 d,冷却至室温后离心,超纯水清洗样品至电导率小于 $10 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,冷冻干燥,过100目筛,干燥器中储存备用。

1.2 性质表征

X射线衍射仪(Bruker D8 Advance)鉴定合成氧化铁类型,制样方法为粉末压片法。扫描电子显微镜(JSM-6390)观察氧化铁形貌。全自动比表面积分析仪(Autosorb-1, Quantachrom)测定氧化铁比表面积(SSA),测定方法是BET- N_2 法。

1.3 吸附实验

pH边吸附实验研究离子强度 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,pH、Cd浓度对氧化铁Cd吸附的影响,具体步骤为:(1)将 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氧化铁悬浮液置于磁力搅拌器上,通入高纯 N_2 ($>99.999\%$)1 h以去除 CO_2 的影响。分别向两组离心管中加入4 mL和10 mL针铁矿与赤铁矿悬浮液、2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液、适量已知浓度的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和超纯水,使悬浮液总体积为20 mL。此时,反应体系氧化铁浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (针铁矿)和 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (赤铁矿),离子强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,Cd浓度为 0.1 、 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (针铁矿)和 0.003 、 0.01 、 0.03 、 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (赤铁矿)。(2)用 0.01 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 和KOH调节悬浮液pH为 $3.0 \sim 9.0$,准确记录消耗的酸碱体积,并往悬浮液中再次通入高纯 N_2 10 min。密封离心管,置于摇床上反应72 h,反应期间多次用KOH或 HNO_3 溶液调节悬浮液pH至初始设定值。(3)反应结束后,测定悬浮液pH,并以测定值作为反应最终pH。悬浮液以 $12\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心15 min,上清液过

0.22 μm 滤膜,等离子体吸收光谱(ICP)(Vista-mpx, Varian)测定上清液中Cd的浓度。

1.4 CD-MUSIC 模型

本研究采用CD-MUSIC模型^[12-13]模拟Cd在氧化铁/水界面的吸附行为及形态分布特征,拟合所用软件是ECOSAT^[21]。CD-MUSIC模型以针铁矿、赤铁矿的晶体形貌学特征和固/液界面的静电特征为基础,既考虑了表面位点的多样性和异质性,也考虑了被吸附离子的空间分布,拟合不同条件下氧化铁的Cd吸附行为,分析Cd形态分布特征,揭示吸附机制。

1.4.1 氧化铁表面性质

根据与O原子配位Fe原子个数的差异,将氧化铁表面位点分为三类,分别是 $\text{FeOH}^{-0.5}$ 、 Fe_2OH^0 和 $\text{Fe}_3\text{O}^{-0.5}$,其中 Fe_2OH^0 电荷量为0,视为惰性位点。不同类型氧化铁组成晶面不同,表面位点密度也就不同(表1)。本研究供试针铁矿(101)面和(010)面为主要等效晶面,其对SSA的贡献分别为50%和50%; $\text{FeOH}^{-0.5}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}^{-0.5}$ 的位点密度分别为 $6.07 \text{ sites} \cdot \text{nm}^{-2}$ 和 $1.52 \text{ sites} \cdot \text{nm}^{-2}$ ^[22]。赤铁矿的主要等效晶面是(001)面和(110)面,对SSA的贡献分别是60%和40%^[23]。其中,(001)面只有 Fe_2OH^0 ,是惰性晶面。因此,赤铁矿活性位点来源于(110)面, $\text{FeOH}^{-0.5}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}^{-0.5}$ 的位点密度均为 $2.0 \text{ sites} \cdot \text{nm}^{-2}$ ^[24]。由此可见,针铁矿与赤铁矿的主要晶面与位点密度显著不同,不同pH时表面电荷密度相差明显。当 $\text{pH} \ll \text{PZC}$ 时,针铁矿表面电荷密度远高于赤铁矿;当pH接近PZC时,二者表面电荷密度相近,均接近于0。

1.4.2 静电双电层

随pH变化,氧化铁表面位点发生质子化或去质子化反应而表面带可变电荷,其被溶液中的反电荷离子中和,从而在氧化铁/水界面形成扩散双电层(DDL),在CD-MUSIC模型中常用扩展的Stern(ES)

表1 氧化铁表面结构特征的CD-MUSIC模型参数

Table 1 The CD-MUSIC model parameters of the physical properties for iron oxides

项目		针铁矿		赤铁矿	
主要晶面		(101)	(010)	(001)	(110)
晶面比例/%		50	50	60	40
位点密度/ $\text{sites} \cdot \text{nm}^{-2}$	$\text{FeOH}^{-0.5}$	6.07		2.0	
	$\text{Fe}_3\text{O}^{-0.5}$	1.52		2.0	
净电荷密度/ $\text{mC} \cdot \text{m}^{-2}$	pH 5.0	190		65	
	pH 7.0	72		26	
	pH 9.0	0		-5	

模型描述。ES模型中共包含三个静电面:氧化铁带电表面称为0-plane;电解质离子与表面位点形成的外圈络合物位于2/d-plane;Cd在氧化铁/水界面专性吸附形成内圈络合物时,液相端与Cd配位的O原子则位于1-plane。两两静电面构成静电层,具有不同的静电电容,分别为 C_1 (0-与1-plane间), C_2 (1-与2/d-plane间)和 C_T (0-与2/d-plane间),三者关系如式(1)所示:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1)$$

运用CD-MUSIC模型拟合氧化铁的Cd吸附数据时, C_1 和 C_2 是待拟合参数^[12]。

1.4.3 电荷分布

CD-MUSIC模型认为内圈络合物不是点电荷,而是具有一定体积的。当络合物在DDL中位置确定时,所带电荷的空间分布亦能确定。Cd在氧化铁/水界面吸附时,Cd能与表面位点的O原子和溶液中水来源的O原子配位,所带电荷分配给配位O原子。Cd分配给界面O原子电荷位于0-plane上,其占比例为电荷分配因子,用 f 表示,剩余电荷 $(1-f)$ 位于1-plane上。在氧化铁吸附Cd的CD-MUSIC模型拟合时, f 是待优化参数^[12]。

2 结果与分析

2.1 性质表征

图1是供试针铁矿和赤铁矿的X射线衍射图谱。由图1可知,合成样品结晶良好,其系列衍射峰与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征衍射峰一致,且未出现其他物相衍射峰,说明合成产物是纯相的针铁矿和赤铁矿。

图2为供试针铁矿和赤铁矿的SEM图。由图2可知,供试氧化铁均形貌均一、表面光滑。针铁矿呈细长针状,长约 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 。赤铁矿呈棱块状,平均粒径约20 nm。供试针铁矿和赤铁矿的SSA分别是 $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $20.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,与文献报道值相符^[25-26]。

2.2 氧化铁的Cd吸附特征

离子强度 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,pH、Cd浓度对针铁矿、赤铁矿的Cd吸附的影响分别如图3所示。pH较低(针铁矿:pH<6.5;赤铁矿:pH<7.0)时,氧化铁表面位点以质子化为主,带正电荷的表面位点与Cd相互排斥,氧化铁表面几乎不吸附Cd。随pH升高,氧化铁表面位点逐渐去质子化,带负电荷的位点数增多,二者之间静电斥力减小,氧化铁的Cd吸附量和吸附密度均增大。随Cd浓度增大,氧化铁的Cd吸附量和吸

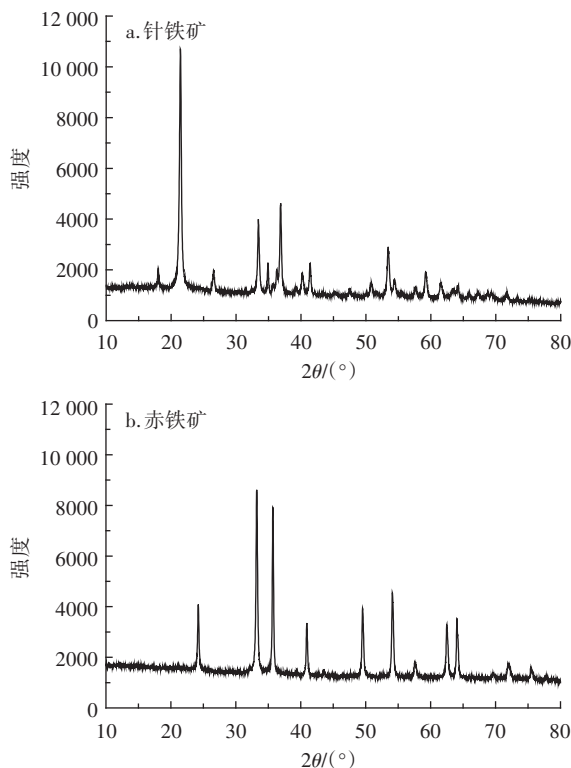


图1 针铁矿和赤铁矿的XRD图谱

Figure 1 The XRD pattern of goethite and hematite

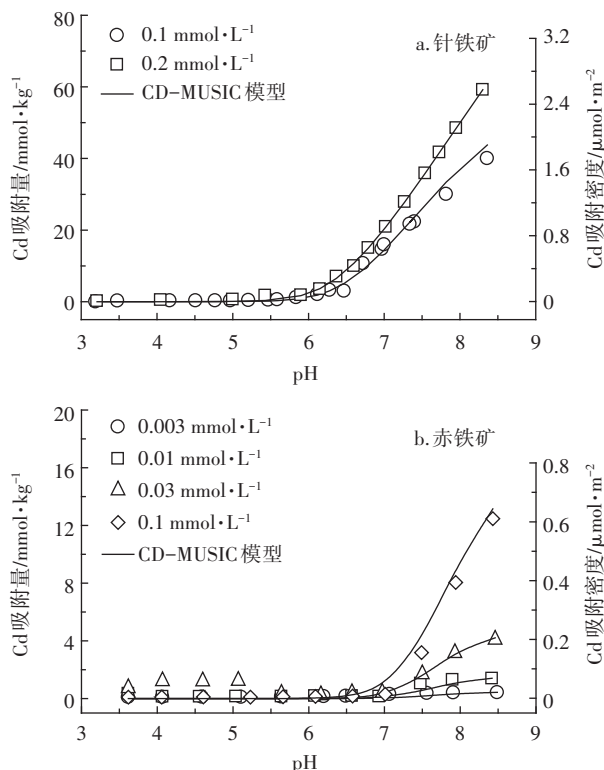
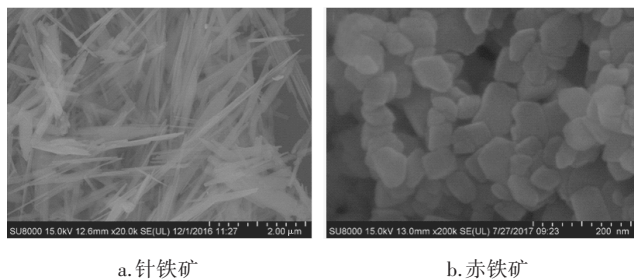


图3 氧化铁的Cd吸附

Figure 3 The adsorption of Cd on goethite and hematite



a. 针铁矿

b. 赤铁矿

图2 针铁矿和赤铁矿的SEM图谱

Figure 2 The SEM pictures of goethite and hematite

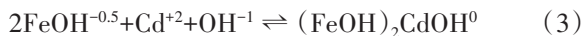
附密度增大。

比较图3a和图3b可知,Cd在针铁矿/水界面的吸附量和吸附密度远高于赤铁矿。pH(8.5±0.1)时,针铁矿Cd的饱和吸附量约60 mmol·kg⁻¹,是赤铁矿的4.6倍(13 mmol·kg⁻¹);吸附密度约2.6 μmol·m⁻²,是赤铁矿的4.3倍(0.6 μmol·m⁻²)。Cd吸附密度与氧化铁表面位点密度密切相关。由表1可知,针铁矿表面位点密度是7.59 sites·nm⁻²,是赤铁矿的1.9倍(4 sites·nm⁻²),且针铁矿上Cd的主要吸附位点FeOH^{-0.5}的密度(6.07 sites·nm⁻²)远高于赤铁矿(2.0 sites·nm⁻²),与二者吸附密度差异相符。pH<7.0时,针铁矿表面净正电荷密度远高于赤铁矿,pH 9.0时与赤铁矿相近。

但是,针铁矿Cd吸附量急剧增加发生在pH 6.0,反而小于赤铁矿(pH 7.0)。这是由于FeOH^{-0.5}的平均质子解离常数在7.0~8.0之间,pH 6.0~7.0时部分FeOH^{-0.5}去质子化。针铁矿表面FeOH^{-0.5}的位点密度(6.07 sites·nm⁻²)远高于赤铁矿(2.0 sites·nm⁻²),pH 6.0~7.0时其具有更多带负电荷的表面位点,能吸附更多的Cd。

2.3 CD-MUSIC模型模拟

Cd在氧化铁/水界面吸附时,主要通过配位交换与表面位点形成内圈络合物。根据EXAFS等相关研究结果^[8-10],CD-MUSIC模型认为Cd主要以(FeOH)₂Cd⁺、(FeOH)₂CdOH⁰两种形态吸附在氧化铁表面,反应方程式如式(2)和式(3)所示:



氧化铁Cd吸附的CD-MUSIC模型模拟如图3(实线)所示,拟合参数如表2所示。表面位点质子化时,质子所带电荷全部位于1-plane上,亲和常数与氧化铁电荷零点相同。Cd在氧化铁/水界面吸附时,电荷分配因子是0.55;以式(3)反应吸附时,羟基电荷位于1-plane上。拟合结果表明,CD-MUSIC模型能准确

表2 氧化铁 Cd 吸附的 CD-MUSIC 模型拟合参数

Table 2 The CD-MUSIC modeling parameters for the adsorption of Cd on iron oxide

项目	针铁矿		赤铁矿	
	z_0/z_1	$\lg K$	z_0/z_1	$\lg K$
$\text{FeOH}_2^{+0.5}$	1.0/0	9.0	1.0/0	8.7
$\text{Fe}_3\text{OH}^{+0.5}$	1.0/0	9.0	1.0/0	8.7
$(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$	1.05/0.95	7.3	1.1/0.9	6.1
$(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$	1.05/-0.05	12.8	1.1/-0.1	11.0
$C_1/\text{F}\cdot\text{m}^{-2}$	3.6		2.2	
$C_2/\text{F}\cdot\text{m}^{-2}$	3.6		1.2	

描述氧化铁表面 Cd 的吸附行为。针铁矿表面位点的 Cd 亲和常数($\lg K_{\text{Cd}}$)分别是 7.3 和 12.8, 赤铁矿分别是 6.1 和 11.0, 与文献报道值相近^[27]。

2.4 Cd 形态分布

将拟合的 CD-MUSIC 模型参数重新输入 ECOSAT 中, 可计算 Cd 的形态分布特征(图 4)。结果表明 Cd 主要以 $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 和 $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ 两种形态吸附在氧化铁表面。pH 5.0 时, 几乎 100% 的 Cd 以 $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 形态吸附在氧化铁表面; 随 pH 升高, $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 所占比例逐渐减少, $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ 所占比例增大。Cd 浓度对氧化铁表面 Cd 形态分布的影响不显著。pH 5.0 和 7.0 时, 针铁矿的 Cd 形态分布与赤铁矿相似, $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 是主要吸附形态。pH 9.0 时, 超过 80% 的 Cd 以 $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ 形态吸附在针铁矿表面, 且 Cd 浓度不影响 Cd 的形态分布。赤铁矿表面, Cd 浓度较低时, $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 是主要的吸附形态。随 Cd 浓度增大, $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 所占比例减小, $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ 所占比例增大, 二者比例逐渐趋于相等 (50%)。当 Cd 浓度约为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,

$(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ 所占比例稍高于 $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 。

3 讨论

已有研究表明, 水稻土中氧化物结合态是 Cd 的主要存在方式^[28]。氧化铁在南方酸性水稻土中广泛分布且含量丰富, 但其类型和含量与温度、降水等密切相关。已有研究表明, 由南向北, 随温度降低、降雨量减少, 土壤风化程度减弱, 土壤 pH 逐渐升高, 赤铁矿含量减少, 针铁矿含量增加^[29]。土壤组成和环境介质条件的变化会直接影响 Cd 的吸附行为、机制和形态分布^[28]。运用 CD-MUSIC 模型模拟不同类型土壤和介质环境条件(表 3), 预测分析氧化铁对酸性水稻土中 Cd 活性的影响, 如图 5 所示。

从表 3 可知, 本研究选择的砖红壤和棕红壤中针/赤比相似, 而黄棕壤中的针/赤比是 1, 即赤铁矿含量为 0。由南向北, pH 逐渐升高, 即砖红壤 < 棕红壤 < 黄棕壤。当土壤受相同程度 Cd 污染时, CD-MUSIC 模型预测表明砖红壤和棕红壤中氧化铁 Cd 的吸附量远低于黄棕壤(图 5a、图 5c 和图 5e, 红色点)。形态分析结果表明, 砖红壤和棕红壤中赤铁矿对 Cd 的固定无贡献, 极少量的 Cd (<1%) 固定在针铁矿表面, 氧化铁几乎不固定 Cd。棕黄壤中, 氧化铁对 Cd 的固定具有重要作用。随着 Cd 浓度升高, 氧化铁对 Cd 的固定趋于饱和, 对 Cd 固定的贡献逐渐减小。

比较不同土壤类型 pH 6.0 时 Cd 的吸附行为可知, 氧化铁对 Cd 的固定相似, 且主要吸附在针铁矿表面, 说明土壤 pH < 6.0 时赤铁矿含量和针/赤几乎不影响氧化铁对 Cd 的固定(图 5a、图 5c 和图 5e, 蓝色点)。当土壤 pH 升高, 土壤氧化铁对 Cd 的固定随之增多, pH > 6.0 时尤为显著。CD-MUSIC 模型形态分析结果

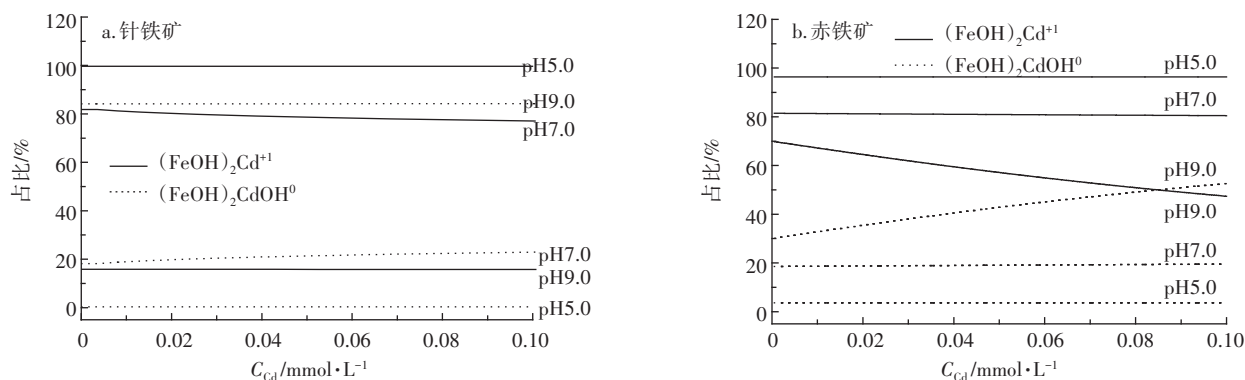
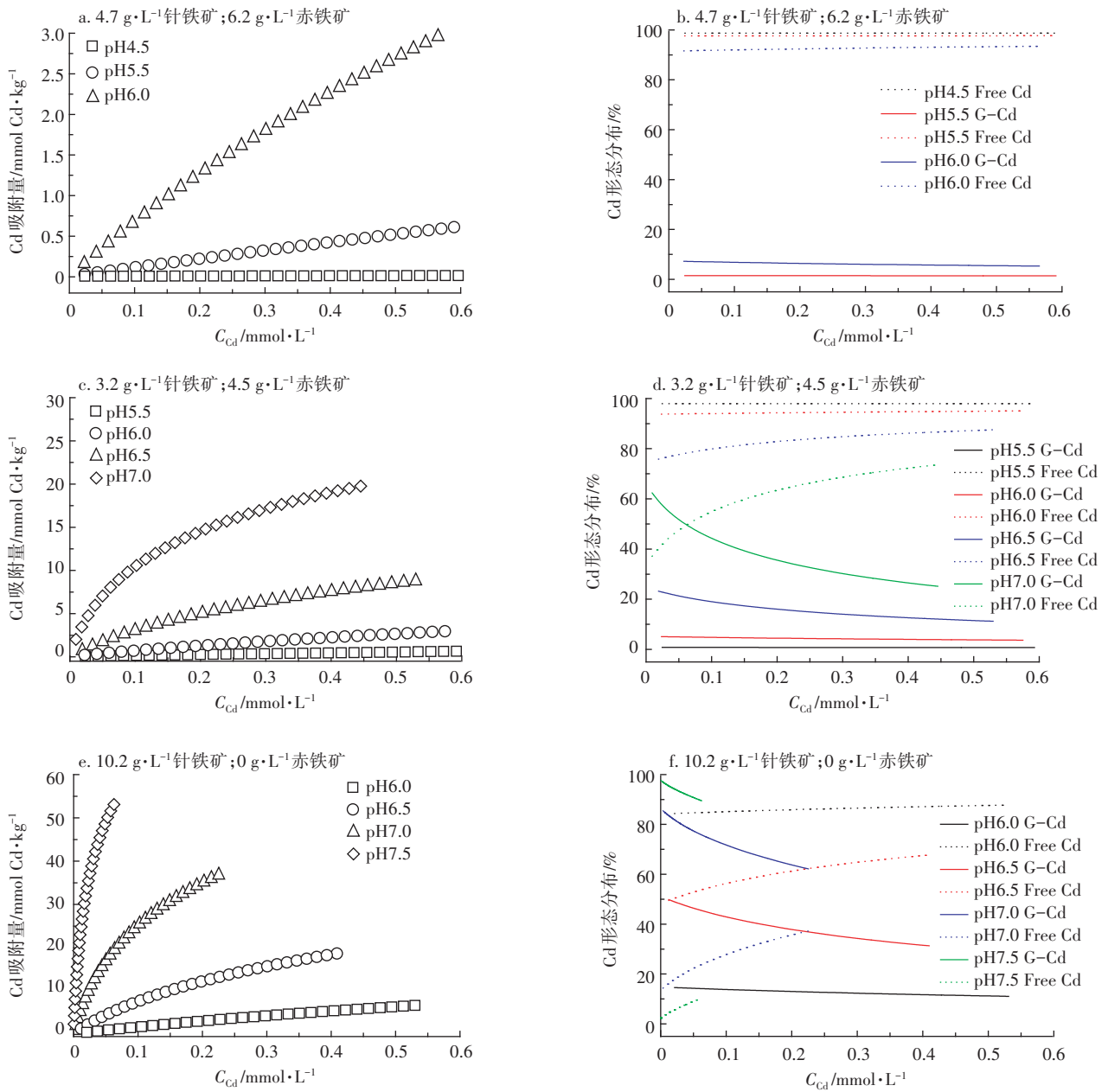


图4 氧化铁表面 Cd 的形态分布

Figure 4 The speciation distribution of Cd for goethite and hematite

表3 不同类型土壤氧化铁组成特征^[29]
Table 3 The content of iron oxide in different soils^[29]

土壤类型	采样点	母质	针铁矿/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	赤铁矿/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	针/赤
砖红壤	海南	花岗岩	46.7	61.9	0.43
棕红壤	湖南	花岗岩	32.3	44.7	0.42
黄棕壤	湖北	花岗岩	101.7	0	1



G-Cd: 针铁矿吸附的Cd; Free Cd: 未被吸附处于溶液中的Cd
G-Cd: Goethite-Cd; Free Cd: Cd in solution

图5 不同水稻土中氧化铁Cd吸附行为(a:砖红壤;c:棕红壤;e:黄棕壤)和形态分布
(b:砖红壤;d:棕红壤;f:黄棕壤)的CD-MUSIC模型预测

Figure 5 The prediction of the CD-MUSIC model for the Cd adsorption(a:latosol;c:brown red soil;e:yellow-brown soil) to the iron oxides and the speciation distribution(b:latosol;d:brown red soil;f:yellow-brown soil) in different soil

表明,随pH升高,Cd在氧化铁上的吸附增多,氧化铁固定的Cd主要吸附在针铁矿表面,赤铁矿对Cd的固定无贡献。由此可知,土壤中随针铁矿含量增多,相同环境介质条件下氧化铁对Cd的固定增多。如图5f所示,pH 6.0时黄棕壤中氧化铁能固定>15%的Cd,而砖红壤和棕红壤中氧化铁固定的Cd<1%。综上所述可知,强酸性的砖红壤和棕红壤中氧化铁对Cd固定的贡献量极小,黄棕壤中氧化铁能固定较多的Cd。氧化铁固定Cd时,Cd优先吸附在针铁矿表面,赤铁矿不吸附Cd,赤铁矿含量和针/赤不影响Cd的固定。pH显著促进氧化铁对Cd的固定,调节土壤pH是降低土壤Cd活性的有效手段之一。但是,砖红壤和棕红壤pH较低,调节pH难以达到预期目的。棕黄壤pH较高,且针铁矿占比显著高于前二者,调节pH能急剧降低Cd的活性。

4 结论

(1)氧化铁对Cd的吸附量与吸附密度均随pH升高而升高,随Pb浓度增大而显著增大。针铁矿表面位点密度是赤铁矿的1.9倍,Cd在针铁矿/水界面的吸附量和吸附密度远高于赤铁矿。

(2)CD-MUSIC模型能够准确模拟Cd在氧化铁/水界面的吸附行为,Cd主要以 $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 和 $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ 两种形态吸附在氧化铁表面。

(3)pH对Cd形态分布的影响显著,pH<7.0时,针铁矿与赤铁矿的Cd形态分布相似, $(\text{FeOH})_2\text{Cd}^{+1}$ 是主要吸附形态;随pH升高, $(\text{FeOH})_2\text{CdOH}^0$ 占比显著增大,且其在针铁矿中的比例远高于赤铁矿。Cd浓度几乎不影响Cd在氧化铁表面的形态分布。

(4)强酸性土壤中氧化铁不固定Cd;弱酸性土壤氧化铁固定较多的Cd,Cd优先吸附在针铁矿表面,赤铁矿不影响Cd的固定,调节pH显著促进Cd的固定。

参考文献:

- [1] 葛芳芳,王学锋,付卫静,等.我国农耕土壤Cd污染与植物修复现状[J].环境保护科学,2017,43(5):105-110.
GE Fang-fang, WANG Xue-feng, FU Wei-jing, et al. A review of cadmium polluted agricultural soils and phytoremediation in China[J]. *Journal of Environmental Protection Science*, 2017, 43(5): 105-110.
- [2] Zhu P, Liang X X, Wang P, et al. Assessment of dietary cadmium exposure: A cross-sectional study in rural areas of south China[J]. *Food Control*, 2016, 62: 284-290.
- [3] Ke S, Cheng X Y, Zhang N, et al. Cadmium contamination of rice from various polluted areas of China and its potential risks to human health [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2015, 187(7): 408.
- [4] 刘 杨,张 薇,吉普辉,等.沈阳张士灌区六种蔬菜的Cd污染[J].生态学杂志,2011,30(6):1229-1233.
LIU Yang, ZHANG Wei, JI Pu-hui, et al. Cd pollution of six vegetables in Zhangshi irrigation district of Shenyang[J]. *Journal of Ecology*, 2011, 30(6): 1229-1233.
- [5] 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.
- [6] 李学垣.土壤化学[M].北京:高等教育出版社,2001:55-99.
LI Xue-yuan. Soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 55-99.
- [7] Venema P, Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. Multisite adsorption of cadmium on goethite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 183(2): 515-527.
- [8] Spadini L, Manceau A, Schindler P W, et al. Structure and stability of Cd^{2+} surface complexes on ferric oxides: 1. Results from EXAFS spectroscopy[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 168(1): 73-86.
- [9] Collins C R, Ragnarsdottir K V, Sherman D M. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(19): 2989-3002.
- [10] Randall S R, Sherman D M, Ragnarsdottir K V, et al. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals[J]. *Geo-chimica Et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(19/20): 2971-2987.
- [11] Mota A M, Correia dos Santos M M. Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters: Electrochemical methods[M]//Tessier A, Turner D R. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems, Chichester: John Wiley & Sons, 1995: 205-258.
- [12] Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 179(2): 488-508.
- [13] Hiemstra T, Venema P, Van Riemsdijk W H. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (Hydr) oxides: The bond valence principle[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 184(2): 680-692.
- [14] Antelo J, Avena M, Fiol S, et al. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 285(2): 476-486.
- [15] 谈 波. 针铁矿、赤铁矿对铅的吸附及其CD-MUSIC模型拟合[D]. 武汉:华中农业大学,2012.
TAN Bo. The adsorption of Pb binding to the goethite and hematite with the CD-MUSIC modeling[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2012.
- [16] Hiemstra T, Barnett M O, Van Riemsdijk W H. Interaction of silicic acid with goethite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(1): 8-17.
- [17] Hiemstra T, Rahnemaie R, Van Riemsdijk W H. Surface complexation of carbonate on goethite: IR spectroscopy, structure and charge distribution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 278(2): 282-290.

- [18] Filius J D, Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. Adsorption of small weak organic acids on goethite: Modeling of mechanisms[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 195(2):368-380.
- [19] Gustafsson J P, Tiberg C, Edkymish A, et al. Modelling lead(II) sorption to ferrihydrite and soil organic matter[J]. *Environment Chemistry*, 2011, 8(5):485-492.
- [20] Tiberg C, Sjostedt C, Persson I, et al. Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2013, 120(120):140-157.
- [21] Keizer M, Van Riemsdijk W H. ECOSAT[Z]. Department of environmental science, subdepartment soil science and plant nutrition. Wageningen, The Netherlands: Wageningen Agricultural University, 1998.
- [22] Lützenkirchen J, Boily J F, Gunneriusson L, et al. Protonation of different goethite surfaces: Unified models for NaNO_3 and NaCl media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 317(1):155-165.
- [23] Barrón V, Torrent J. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 177(2):407-410.
- [24] Venema P, Hiemstra T, Weidler P G, et al. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (Hydr) oxides: Application to iron (Hydr) oxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 198(2):282-295.
- [25] Schwertmann U, Friedl J, Stanjek H. From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 209(1):215-223.
- [26] Boily J F, Lützenkirchen J, Balmès O, et al. Modeling proton binding at the goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)-water interface[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2001, 179(1):11-27.
- [27] Ponthieu M, Juillot F, Hiemstra T, et al. Metal ion binding to iron oxides[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(11):2679-2698.
- [28] 齐雁冰, 黄 标, Darilek J L, 等. 氧化与还原条件下水稻土重金属形态特征的对比[J]. 生态环境, 2008, 17(6):2228-2233.
- QI Yan-bing, HUANG Biao, Darilek J L, et al. The comparison of the metal speciation distribution of the paddy soil under the oxidizing and reducing conditions[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(6):2228-2233.
- [29] Liu F, Xu F L, Li X Y, et al. The types of crystalline iron oxides and phosphate adsorption in soils with variable charge[J]. *Pedosphere*, 1994, 4(1):36-45.