

## 磷和砷在不同场地土壤中的吸附特征和迁移规律

秦华, 徐冬莹, 康润锋, 殷宪强, 孙慧敏

### 引用本文:

秦华, 徐冬莹, 康润锋, 等. 磷和砷在不同场地土壤中的吸附特征和迁移规律[J]. 农业环境科学学报, 2026, 415(1): 82-93.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2025-0040>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 常规阳离子存在时Mg-Al-CO<sub>3</sub> LDH对土壤中Cd吸附迁移的影响

王玉环, 林青, 徐绍辉

农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2129-2137 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0212>

#### 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>

#### 不同盐碱化土壤对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸附特性研究

徐祎璠, 孙方园, 郭亚馨, 马秀兰, 王玉军

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2345-2353 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0445>

#### 非溶解性有机质对沿岸带土壤铜吸附及老化的影响

陈凌源, 何海霞, 赵幼琳, 何鸿庆, 陈双莉, 李文斌, 邓红艳, 任兆刚

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1696-1706 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1341>

#### 玉米秸秆炭对红壤镉吸附及养分含量、赋存形态的影响

汪宜敏, 唐豆豆, 张晓辉, 袁旭音, 徐兰

农业环境科学学报. 2017, 36(12): 2445-2452 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0964>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

秦华, 徐冬莹, 康润锋, 等. 磷和砷在不同场地土壤中的吸附特征和迁移规律[J]. 农业环境科学学报, 2026, 45(1): 82-93.

QIN H, XU D Y, KANG R F, et al. Phosphorus and arsenic adsorption characteristics and migration features in soils from different sites[J].

Journal of Agro-Environment Science, 2026, 45(1): 82-93.



开放科学 OSID

# 磷和砷在不同场地土壤中的吸附特征和迁移规律

秦华<sup>1</sup>, 徐冬莹<sup>2</sup>, 康润锋<sup>2</sup>, 殷宪强<sup>2</sup>, 孙慧敏<sup>2\*</sup>

(1. 汉中市环境监测中心站, 陕西 汉中 723000; 2. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:**为探究不同场地土壤对磷(P)、砷(As)的吸附特性及P、As在不同场地土壤中的迁移行为,采用批次平衡吸附试验和室内土柱试验,结合扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)、X射线衍射(XRD)和粒度分析等对土壤进行表征。结果表明,试验用水稻土、褐土、红壤对P和As的吸附过程均符合准二级动力学模型和Freundlich模型,说明土壤的非均相表面发生了多层化学吸附。土壤对P和As(V)的吸附能力受到pH值、离子强度和离子类型的共同影响,随着溶液初始pH值的升高和离子强度的降低,土壤吸附能力变弱。通过SEM-EDS、XRD分析,揭示了3种土壤的表面形态和元素组成差异。褐土表面粗糙且富含铁铝氧化物,可通过配体交换和表面络合作用显著增强其对P和As(V)的吸附能力。红壤表面光滑且石英含量较高,导致其吸附能力较弱。通过迁移试验发现,P和As(V)在3种土壤中的迁移行为均随着pH值的升高而增强,其中P和As(V)在红壤中的迁移能力最强。这是由于红壤的粗颗粒和高孔隙连通性促进了P和As(V)的迁移,而褐土的细颗粒和高吸附能力则抑制了污染物的迁移。此外,在不同pH条件下,As(V)的迁移能力显著高于P的迁移能力。同时,离子强度的升高对P和As(V)在不同土壤中的迁移能力产生了抑制作用。研究表明,不同土壤对P和As(V)的吸附与迁移行为具有差异性。

**关键词:**磷;砷;土壤;吸附;迁移

**中图分类号:**X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2026)01-0082-12 **doi:**10.11654/jaes.2025-0040

## Phosphorus and arsenic adsorption characteristics and migration features in soils from different sites

QIN Hua<sup>1</sup>, XU Dongying<sup>2</sup>, KANG Runfeng<sup>2</sup>, YIN Xianqiang<sup>2</sup>, SUN Huimin<sup>2\*</sup>

(1. Hanzhong Environmental Monitoring Center Station, Hanzhong 723000, China; 2. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

**Abstract:** To investigate the adsorption characteristics of phosphorus (P) and arsenic (As) and their migration behaviors in different site soils, batch equilibrium adsorption tests were conducted, complemented by scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), and particle size analysis to characterize the soils thoroughly. The results indicated that the adsorption processes of P and As in the three soil types (paddy soil, cinnamon soil, and red soil) followed the quasi-second-order kinetic model and the Freundlich model, suggesting that multi-layer chemical adsorption took place on the heterogeneous surfaces of the soils. The adsorption capacity of soil for P and As (V) is influenced by pH value, ionic strength, and ion type. As the initial pH value increases and ionic strength decreases, the adsorption capacity of the soil diminishes. Based on SEM-EDS and XRD analysis, the differences in surface morphology and element composition of the three soils were revealed. The surface of cinnamon soil is rough and rich in iron and aluminum oxides. These minerals significantly enhance their adsorption capacity for P and As (V) through ligand exchange and surface complexation. The surface of red soil is smooth and has a high quartz content, resulting in its weaker adsorption capacity. Through transport experiment, it was found that the migration behavior of P and As (V) in the three soil types increased with rising pH value. Among them, P and As (V) have the strongest migration ability in red soil. This is because the coarse particles and high pore connectivity of red soil

收稿日期:2025-01-12 录用日期:2025-03-19

作者简介:秦华(1972—),男,陕西汉中,人,学士,高级工程师,主要从事环境监测技术研究。E-mail:13399261339@163.com

\*通信作者:孙慧敏 E-mail:sunhuimin@nwsuaf.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1800605)

Project supported: National Key Research and Development Program of China (2018YFC1800605)

promote the migration of P and As (V), while the fine particles and high adsorption capacity of cinnamon soil inhibit the migration of pollutants. Additionally, the migration ability of As (V) was significantly greater than that of P under varying pH conditions. Moreover, increased ionic strength exhibited an inhibitory effect on the migration capacities of both P and As (V) across different soil types. This study reveals the differences in the adsorption and migration behavior of P and As (V) in different soils, provides important scientific basis for a deeper understanding of the environmental behavior of phosphorus and arsenic in soils.

**Keywords:** phosphorus; arsenic; soil; adsorption; transport

砷(As)是一种广泛存在于自然环境中的类金属元素,具有强烈的毒性,并被国际癌症研究机构(IARC)列为A级致癌物质<sup>[1-2]</sup>。土壤As的来源可分为自然源和人为源。自然源主要来自地球生物地球化学活动导致的富含As矿物的分解,进而通过水流进入水体和土壤系统。人为因素是As污染的关键来源之一,包括使用含As的杀虫剂、除草剂和磷肥,以及半导体制造、采矿、冶炼和燃煤等活动,加剧了土壤As污染。长期As污染会导致土壤肥力下降,影响农业生产的可持续性。高浓度As会抑制植物生长,导致根系发育不良、叶片黄化甚至死亡。此外,As还容易通过植物、动物最终富集到人体内,从而带来一系列风险<sup>[3-4]</sup>。人体长期摄入高As成分会引起皮肤病、心血管疾病、神经受损等疾病,Wu等<sup>[5]</sup>通过自2002年起对受As毒害的郴州人民毛发的调查研究分析表明,As对人体的毒害作用很难在短期内消除,就连早期含As试剂中的沉积物至今对地下水仍有残留的污染。鉴于此,当前土壤As污染已引起社会各界的重视,如何控制土壤As污染已成为一个亟待解决的问题<sup>[6]</sup>。

随着磷肥的广泛使用,土壤中磷(P)含量的增加已成为全球农业生产中的一个重要问题<sup>[7]</sup>。P不仅是植物生长所必需的主要营养元素之一,而且在土壤生态系统中扮演着关键角色。然而,土壤中过量的P不仅会导致作物生长的不平衡,还可能通过地表径流和地下渗透进入水体,引发水体富营养化,对环境造成严重破坏<sup>[8-9]</sup>。有研究表明,P与As在不同环境条件下的存在形式具有一定的相似性,在pH较低的条件,As的存在形式一般为As(III),而pH较高的条件下,As的存在形式一般为As(V),并且pH较低时,As更容易与铁锰离子等形成砷酸化合物<sup>[10]</sup>;同样在pH较低的情况下,P一般以+3价存在,且容易与铁锰等金属离子形成氧化磷酸化合物,而pH较高(9.5)的条件下,P形成化合价为+5价的 $PO_4^{3-}$ <sup>[11]</sup>。并且在土壤环境中,P和As存在竞争作用,二者都能与类似的物质结合形成化合物。当其中一个与土壤中物质结合形成氧化物等后,便会减少另一种物质与其结合的能

力,从而影响它的迁移行为。Martin等<sup>[12]</sup>的研究表明,As在土壤中的移动能力远大于P,向土壤-植物体系中添加P会增加植物对As的解吸能力,因此推断二者有共用的吸附位点。

尽管已有大量研究关注土壤对P和As的吸附特性,但不同土壤类型和环境条件对土壤对P和As吸附行为的影响仍然不完全清楚,同时关于P和As在不同土壤中迁移能力的变化研究较少。本实验使用了3种不同场地的土壤,分别为上海长三角场地的水稻土、河北京津冀场地的褐土以及广东珠三角场地的红壤,探究了不同土壤对P、As的吸附特性,通过土柱迁移试验研究了不同理化因素条件下P、As在土壤中的运移规律,明晰不同环境因素对P、As在土壤中运移的影响,以期能为土壤中As污染修复以及P的管理提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤样品采集

试验使用的3种土样分别来自:上海市某废弃污染电镀厂,土壤类型为水稻土(以下简称为水稻土);河北省石家庄市某铬盐化厂,土壤类型为褐土(以下简称为褐土);广东省广州市某废弃冶炼厂,土壤类型为红壤(以下简称为红壤)。为减少表层土壤受人类活动和自然过程的干扰,3种土壤均采集1.0~1.5 m的土层。这一深度范围不仅能够反映土壤的自然背景特性,还能有效捕捉污染物的垂直分布特征。土样采集完成后进行风干与研磨过筛(2 mm)处理,并于室内干燥处密封保存。

### 1.2 研究方法

#### 1.2.1 土壤理化性质及表征

土壤pH值(水土比2.5:1)使用pH计测定。利用电位仪测定新鲜土样氧化还原电位(Eh),以反映土壤的真实氧化还原状态。土壤阳离子交换量(CEC)采用乙酸铵提取法测定,土壤全氮(TN)采用开氏消煮法测定。用扫描电子显微镜(SEM)观察土壤的表面形态及微观形貌,通过能谱仪(EDS)测定介质表面

的元素组成。采用BET法测定土壤样品的比表面积,称取干燥的土壤样品0.05 g,采用BJH模型计算其孔径分布。采用X-射线衍射(XRD)分析样品的矿物组成,分析角度( $2\theta$ )设置为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。提前将研磨过的土壤样品放入水浴锅中加热搅拌,并使用30%过氧化氢溶液去除土壤中的胶体颗粒干扰。测定时,用药匙取一定量的土壤悬浊液放于烧杯中,通过粒度分析仪进行分散处理,得到3种土壤样品的粒径分布图。将土壤样品均匀分散于去离子水中,经超声处理10 min以确保颗粒充分分散,随后采用Zeta电位分析仪,通过激光多普勒电泳法测定土壤颗粒的表面电荷。

### 1.2.2 吸附试验

(1) 吸附动力学试验:将0.5 g水稻土、褐土和红壤分别与浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的P溶液( $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )和As溶液( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )在离心管中混合,溶液的总体积为30 mL。将离心管放入振荡箱,温度设置为298 K,转速设置为 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,在5、30、60、120、240、720、1 440、2 880 min时取出混合溶液,将提取的溶液离心并通过孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤。所有试验均进行3次重复,用紫外分光光度计测定滤液中P的浓度,用火焰原子分光光度法测定滤液中As的浓度。

(2) 吸附等温试验:分别称取供试土壤样品0.5 g与不同初始浓度(0、5、10、20、30、40、50、60  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的P和As溶液在离心管中混合,溶液总体积为30 mL,将离心管放入振荡箱( $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )振荡24 h,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定。试验进行3次重复,测定方法与上述一致。

(3) 环境因素对吸附的影响:称取0.5 g水稻土、褐土和红壤分别与浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的P溶液和As溶液混合于离心管中(背景溶液使用 $0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液),并分别调节pH为4、6和8,溶液总体积保持为30 mL。将离心管放入振荡箱,温度设置为298 K, $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下振荡24 h,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定。用离子强度为 $0.001$ 、 $0.01$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl溶液作为电解质溶液,分别配制浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的P溶液和As溶液,探究离子强度对吸附的影响。用离子强度为 $0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl、 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{AlCl}_3$ 溶液作为背景电解质溶液配制P溶液和As溶液以探究离子类型对吸附的影响。所有试验均进行3次重复,测定方法与前述一致。

### 1.2.3 运移试验

试验采用内径3 cm、高15 cm的亚克力玻璃柱,

通过干装法进行填装。在运移试验开始前,为使柱体达到试验所需条件,首先以 $0.01\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒定流速(模拟自然降雨渗透速度)从顶端通入蒸馏水12 h,待柱内环境稳定后,继续通入相应的背景溶液12 h。随后,迅速切换为试验所需的污染液(P溶液和As溶液)开始运移试验,整个过程保持流速稳定。具体而言,通入13.33 PV(孔隙体积)的P污染溶液(P浓度为 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )或As污染溶液(As浓度为 $300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),直至试验结束。污染液通过全自动数显恒流泵推进,同时使用自动收集器收集流出溶液。在 $0.01\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速下,每10 mL流出液收集一次,每根柱子收集40次,总计400 mL流出液。通过流出液中P和As的浓度与初始浓度的比值,绘制穿透曲线。试验结束后,测定各试管中流出液的浓度。通过调节污染液的pH值(4、6、8)和离子强度( $\text{IS}=0.001$ 、 $0.01$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),系统探究环境条件对P、As在不同土壤中运移行为的影响。回收率公式如公式(1)所示。所有试验均进行3次重复,用紫外分光光度计测定流出液中P的浓度,用火焰原子分光光度法测定滤液中As的浓度。

$$\text{回收率} = \frac{\text{注入溶液中P或As的总质量}}{\text{流出液中P或As的总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

### 1.3 吸附模型及数据处理

采用拟一级动力学模型<sup>[13]</sup>、拟二级动力学模型<sup>[14]</sup>以及颗粒内扩散模型<sup>[15]</sup>分析3种土壤对P和As(V)的吸附,公式如下:

$$\text{拟一级动力学模型: } q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$\text{拟二级动力学模型: } q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } q_t = A + B \ln t \quad (4)$$

式中: $q_t$ 和 $q_e$ 分别为在时间 $t$ 和吸附平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_1$ 为准一级速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$ 为准二级速率常数, $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $A$ 是截距;  $B$ 为斜率。

采用Langmuir<sup>[16]</sup>和Freundlich<sup>[17]</sup>等温线模型对吸附数据进行拟合,公式如下:

$$\text{Langmuir: } C_e/q_e = 1/(K_L q_{\max}) + C_e/q_{\max} \quad (5)$$

$$\text{Freundlich: } \lg q_e = \lg K_F + (1/n) \lg C_e \quad (6)$$

式中: $C_e$ 为溶液的平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $q_e$ 为吸附平衡时吸附剂的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_{\max}$ 为最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_L$ 为Langmuir模型常数;  $K_F$ 和 $n$ 为Freundlich模型常数。

所有处理和所有试验的数据均独立,重复3次,取平均值确定结果。利用Excel对数据进行统计分析,并用Origin软件绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤的理化性质及表征

#### 2.1.1 土壤的理化性质

3种不同土壤的理化性质如表1所示。分析显示,褐土为碱性土壤,水稻土为中性土壤,而红壤为酸性土壤。褐土的Eh最高,其次是水稻土,红壤最低。3种土壤的有机质含量呈现以下趋势:褐土>水稻土>红壤。此外,CEC的趋势同样为褐土>水稻土>红壤。值得注意的是,褐土中含有较多的交换性钙镁,而红壤中游离性铁铝的含量则高于其他两种土壤。

表1 不同类型土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of different types of soil

测定指标 Measurement index	水稻土 Paddy soil	褐土 Cinnamon soil	红壤 Red soil
pH	7.37	8.90	6.03
氧化还原电位 Eh/mV	441	665	397
全氮 TN/(g·kg <sup>-1</sup> )	0.550	0.272	0.169
全磷 TP/(g·kg <sup>-1</sup> )	1.398	0.700	1.338
速效磷 AP/(g·kg <sup>-1</sup> )	0.740	0.448	0.832
全砷 TAs/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.327	0.201	0.373
有机质 OM/(g·kg <sup>-1</sup> )	10.429	14.078	8.028
阳离子交换量 CEC/(cmol·kg <sup>-1</sup> )	27.339	39.013	16.221
交换性钙镁/(mg·kg <sup>-1</sup> )	10.047	22.634	7.833
游离性铁铝/(mg·kg <sup>-1</sup> )	1.892	2.552	9.347

#### 2.1.2 土壤的表征

水稻土、褐土和红壤的SEM形态及EDS能谱图如图1所示。可以观察到,相较于其他两种土壤,水稻土结构较大且表面光滑,略有褶皱。褐土的表面则更加粗糙,通常呈不规则块状。相比之下,红壤的表面最为光滑。通过对比3种土壤的EDS能谱图可以得出:水稻土的主要成分为碳(65.07%)、氧(19.81%)和硅(5.04%),同时还含有少量的钙、磷、铁等元素。褐土的主要组成成分为碳(31.09%)、氧(28.59%)、硅(17.78%)、铁(5.63%)和铝(8.13%)。与水稻土相比,褐土中的碳含量略有降低,而硅、铁和铝的含量则较高。红壤的元素构成主要为碳(61.25%)、氧(22.20%)和硅(5.99%)。

由表2可知,水稻土的粒径要显著高于褐土与红壤,其粒径分布主要集中在100 μm以上,在10~100 μm范围内有少量分布。相比之下,褐土和红壤的粒径分布主要集中在10~100 μm之间。同时,褐土的比表面积最大,为25.83 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,其次是水稻土(25.01 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)和红壤(17.67 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>),这与电镜扫描土壤表面

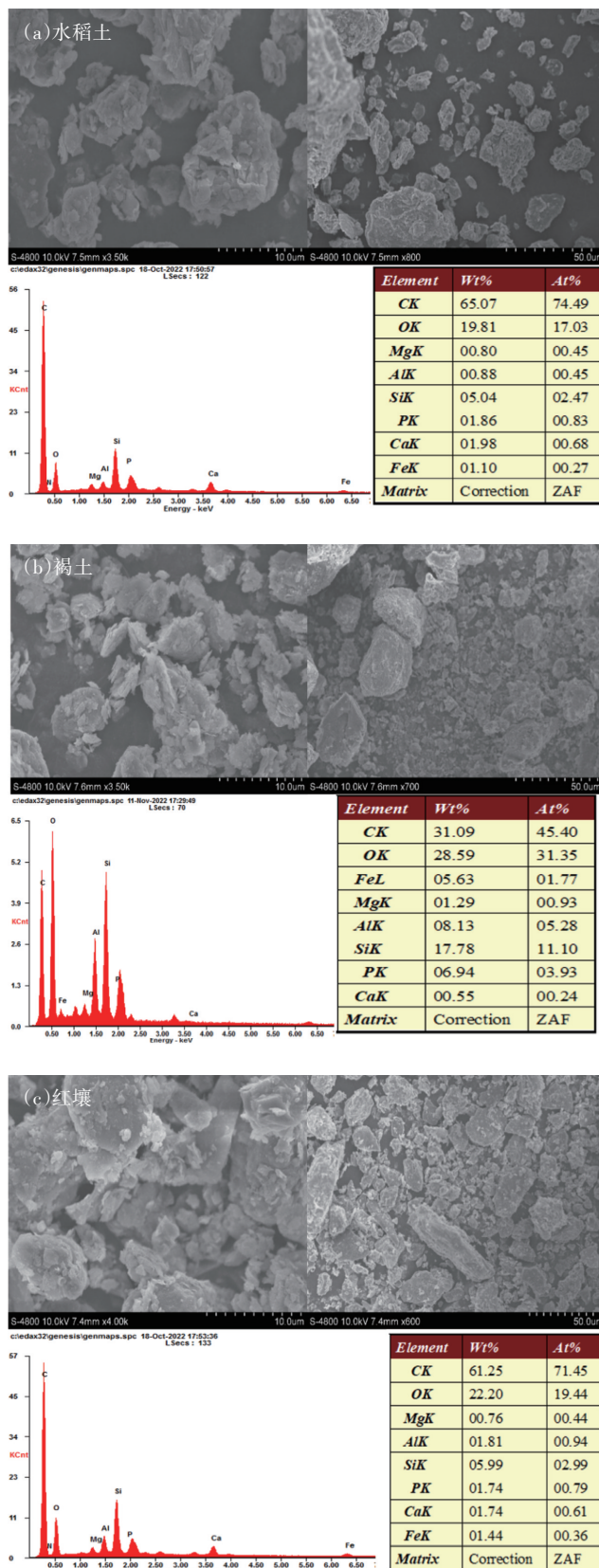


图1 水稻土、褐土和红壤的SEM图(×3 500倍)和EDS能谱图

Figure 1 SEM(×3 500 times) and EDS spectra of paddy soil, cinnamon soil and red soil

表2 3种土壤的粒径分布参数和比表面积  
Table 2 Particle size distribution parameters and BET of three types of soil

种类 Type	$d_{(0.1)}/\mu\text{m}$	$d_{(0.5)}/\mu\text{m}$	$d_{(0.9)}/\mu\text{m}$	$D_{[3,2]}/\mu\text{m}$	$D_{[4,3]}/\mu\text{m}$	BET/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
水稻土	2.745	55.951	532.870	7.558	174.805	25.01
褐土	2.455	18.750	83.942	6.134	33.681	25.83
红壤	3.531	16.373	68.615	6.995	28.625	17.67

注： $d_{(0.1)}$ 、 $d_{(0.5)}$ 、 $d_{(0.9)}$ 分别指数量在第10%、50%、90%处的颗粒粒径； $D_{[3,2]}$ 为表面积加权平均粒径； $D_{[4,3]}$ 为体积加权平均粒径。

Note:  $d_{(0.1)}$ ,  $d_{(0.5)}$ ,  $d_{(0.9)}$  refers to the particle size in the number of 10%, 50%, 90%, respectively;  $D_{[3,2]}$  is the surface-weighted average particle size;  $D_{[4,3]}$  is the volume-weighted average particle size.

粗糙程度的结果相对应。

3种土壤的主要XRD衍射峰分别在 $21^\circ$ 和 $26^\circ$ (图2),说明3种土壤的主要矿物结构为 $\text{SiO}_2$ 。水稻土的衍射峰较其他两种土壤强度高,但3种土壤之间的差异并不显著。在 $23^\circ$ 处,褐土展现出 $\text{CaCO}_3$ 的典型特征峰<sup>[18]</sup>,这在水稻土和红壤中并未观察到。在 $29^\circ$ 处,褐土和红壤共同呈现出一个衍射峰,而这在水稻土中是缺失的,这个峰被认为是由 $\text{FeCl}_3$ 和 $\text{AlCl}_3$ 形成的结晶体所特有的<sup>[19]</sup>。

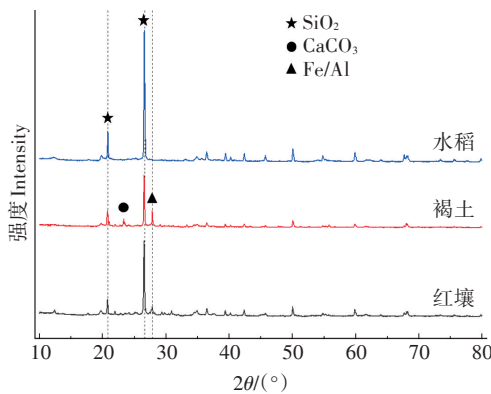


图2 3种土壤的XRD谱图

Figure 2 XRD spectra of three soils

## 2.2 不同土壤对P和As的吸附动力学特征

水稻土、褐土以及红壤对P和As的吸附动力学如图3所示。3种土壤对P的吸附在初始阶段表现出快速增长的趋势,而后逐渐变慢并最终达到平衡。这是因为初始阶段,土壤表面有充足吸附位点与P结合,随着时间的延长吸附位点被大量占用,导致吸附量增加相对缓慢。通过图3和表3可知,相较于拟一级动力学模型和Elovich模型,拟二级动力学模型( $R^2$ 分别为0.996、0.988和0.988)可以更好地拟合试验数据,这表明土壤对P的吸附过程以化学吸附为主。

水稻土、褐土和红壤对As(V)的吸附分别在240、720 min和120 min时趋于动态平衡。通过表3比较3种模型的 $R^2$ ,发现拟二级动力学模型对3种土壤的吸附过程拟合效果最好, $R^2$ 分别达到0.986(水稻

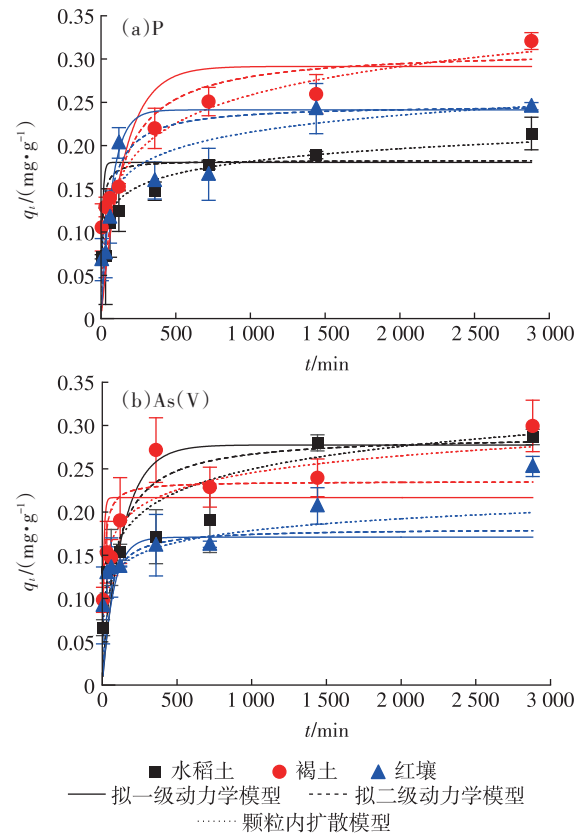


图3 水稻土、褐土和红壤对P和As(V)的吸附动力学拟合曲线  
Figure 3 Adsorption kinetics fitting curves of P and As(V) for paddy soil, cinnamon soil, and red soil

表3 3种土壤对P和As(V)的动力学模型常数及相关系数  
Table 3 The kinetic model constants and correlation coefficients for P and As(V) adsorption by three types of soils

类别 Type	拟一级动力学模型 Pseudo-first-order		拟二级动力学模型 Pseudo-second-order		颗粒内扩散模型 Elovich $R^2$
	$k_1/(g \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$	$k_2/(g \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$	
水稻土-P	0.000 3	0.571	4.655	0.996	0.947
褐土-P	0.000 3	0.668	3.140	0.988	0.916
红壤-P	0.000 3	0.461	3.994	0.988	0.820
水稻土-As	0.000 3	0.569	4.409	0.986	0.921
褐土-As	0.000 2	0.450	3.415	0.986	0.841
红壤-As	0.000 3	0.756	4.200	0.979	0.874

土)、0.986(褐土)和0.979(红壤),说明吸附过程主要为化学吸附。通过比较 $k_2$ ,可以得出褐土(3.415)最小,而红壤(4.200)与水稻土(4.409)差异不大,这与试验的测试结果一致。

### 2.3 不同土壤对P和As(V)的吸附等温线

#### 2.3.1 对P的吸附等温线

为了更深入地了解不同类型土壤对P的吸附特性,使用Langmuir和Freundlich等温吸附模型对数据进行拟合。由图4可知,3种土壤对P的吸附能力分别分褐土( $0.226 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )>红壤( $0.172 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )>水稻土( $0.155 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )。通过比较 $R^2$ ,发现Freundlich模型可以更好地拟合3种土壤对P的等温吸附过程, $R^2$ 分别为0.908(水稻土)、0.943(褐土)和0.960(红壤),这表明土壤对P的吸附主要是多分子层吸附。在Freundlich模型中, $K_F$ 表示吸附剂(土壤)对P的吸附程度,即 $K_F$ 越大,吸附剂的吸附能力越强<sup>[20]</sup>。由表4可知,褐土的 $K_F$ 值显著高于红壤和水稻土,这与试验结果一致。

#### 2.3.2 对As(V)的吸附等温线

3种土壤的吸附能力随着As(V)浓度的增加而增加,当浓度达到 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时趋于平衡。当吸附反应达到平衡时,使用Langmuir和Freundlich模型分别拟合As(V)在水稻土、褐土和红壤上的等温吸附试验数据,参数如表4所示。Langmuir和Freundlich均可以较好地拟合3种土壤对As(V)的吸附过程, $R^2$ 值均在0.9以上。相较而言,吸附过程更符合Freundlich模型,说明土壤的非均相表面发生了多层化学吸附。根据Langmuir模型中的 $q_{\max}$ 可以发现3种土壤对As(V)的吸附能力为褐土( $3.182 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )>水稻土( $0.708 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )>红壤( $0.255 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )。这与其较高的 $\text{Ca}^{2+}$ 和铁铝氧化物含量密切相关,相比于水稻土与红壤,褐土存在明显的 $\text{CaCO}_3$ 衍射峰,表明褐土中存在较多的 $\text{Ca}^{2+}$ ,这些 $\text{Ca}^{2+}$ 提供了大量的As(V)结合位点,这些成分通过配体交换、表面络合和沉淀作用促进了褐土与As(V)的吸附反应<sup>[21]</sup>。Freundlich模型中的 $n$ 值可以反映吸附强度, $1/n$ 越大,表明吸附过程越有可能发生<sup>[22]</sup>。其中,褐土的 $1/n$ (0.891)是3种土壤中最大的,表明褐土对As(V)的吸附能力最强,这与试验结果一致。刘晨通等<sup>[23]</sup>研究了灰漠土对P和As的吸附特性,其最大吸附量分别为 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.54 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究表明,灰漠土对P的吸附能力显著高于本研究所用的水稻土、褐土和红壤,而对As的吸附能力则普遍低于本研究中的3种土壤。

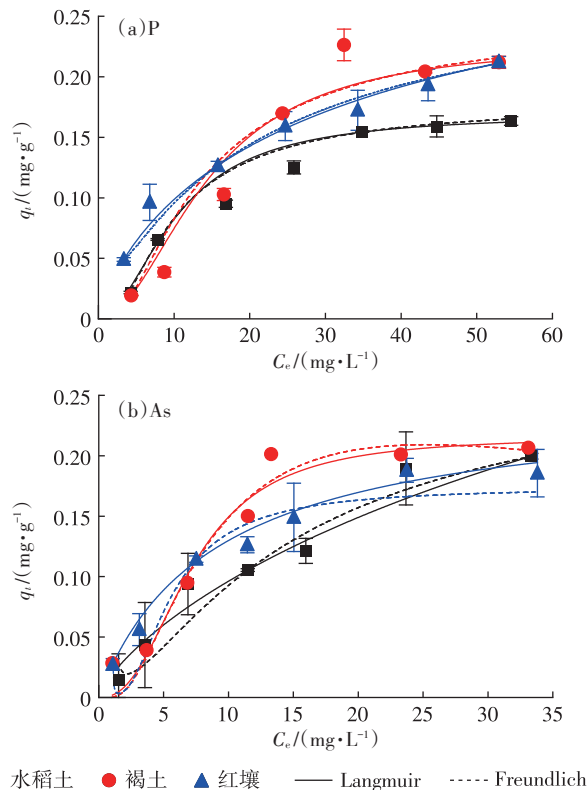


图4 水稻土、褐土和红壤对P和As(V)的吸附等温线  
Figure 4 Adsorption isotherms of P and As(V) for paddy soil, cinnamon soil, and red soil

表4 3种土壤对P和As(V)的等温吸附模型常数及相关系数  
Table 4 Constants and correlation coefficients of isotherm adsorption model for P and As(V) in three types of soils

类别 Type	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$	$K_F/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
水稻土-P	0.181	0.005	0.829	5.461	0.505	0.908
褐土-P	0.220	0.008	0.791	11.074	0.428	0.943
红壤-P	0.165	3.984	0.784	3.090	0.666	0.960
水稻土-As	0.708	0.003	0.881	14.748	0.709	0.949
褐土-As	3.182	0.162	0.837	40.235	0.891	0.903
红壤-As	0.255	3.984	0.884	3.090	0.666	0.960

#### 2.4 不同环境条件对土壤吸附P、As的影响

如图5a和图5b所示,离子强度对不同土壤吸附P、As(V)均有较大影响。当 $\text{Na}^+$ 浓度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水稻土、褐土和红壤对P的吸附量分别为 $1.194$ 、 $1.644 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着 $\text{Na}^+$ 浓度增加至 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,吸附量逐渐升高,水稻土、褐土和红壤对P的吸附量分别达到 $2.643$ 、 $2.841 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.311 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同样地,当 $\text{Na}^+$ 浓度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水稻土、褐土和红壤对As(V)的吸附量分别为 $0.15$ 、 $0.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;而当 $\text{Na}^+$ 浓度增加至 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附

量相应增加到 $0.31$ 、 $0.33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明,  $\text{Na}^+$ 浓度的增加有助于提升土壤对P和As(V)的吸附能力, 这主要归因于电解质的引入增加了土壤表面的正电荷, 从而增加了土壤表面的吸附位点与吸附质之间的静电吸引作用。即当P、As(V)和土壤之间存在静电排斥作用时, 增加离子强度对吸附过程不利; 当P、As(V)和土壤之间存在静电吸引作用时, 增加离子强度对吸附过程有利<sup>[24]</sup>。其次,  $\text{Na}^+$ 的引入会与P、As(V)和土壤离子产生反应, 从而促进吸附, 且吸附程度随着离子强度的增加而增加。从图5中同样可以得出, 在相同的因素影响下, 土壤对P的吸附量远大于As(V), 但土壤对两种元素的吸附变化趋

势相似, 即吸附量均随着离子强度的增加而增加。

当pH值分别为4、6和8时, 水稻土、褐土、红壤对P和As(V)的吸附情况如图5c和图5d所示。结果表明, pH值对3种土壤吸附P和As(V)的影响规律相似, 吸附量均随着pH值的增大而减小。出现这种趋势主要是因为pH影响了溶液体系中 $\text{H}^+$ 的浓度, 同时也改变了 $\text{PO}_4^{3-}$ 与 $\text{AsO}_4^{3-}$ 的存在形态。当pH较低时, 溶液体系中会存在大量的 $\text{H}^+$ , 这些 $\text{H}^+$ 会与体系中的 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{AsO}_4^{3-}$ 进行反应, 使土壤对P和As(V)的吸附量增大。在碱性条件下体系中存在的 $\text{OH}^-$ 较多,  $\text{OH}^-$ 会与P、As(V)发生竞争吸附, 导致吸附量降低。此外, 体系pH值增加, Zeta电位降低, 导致土壤胶体与P、As(V)之间产

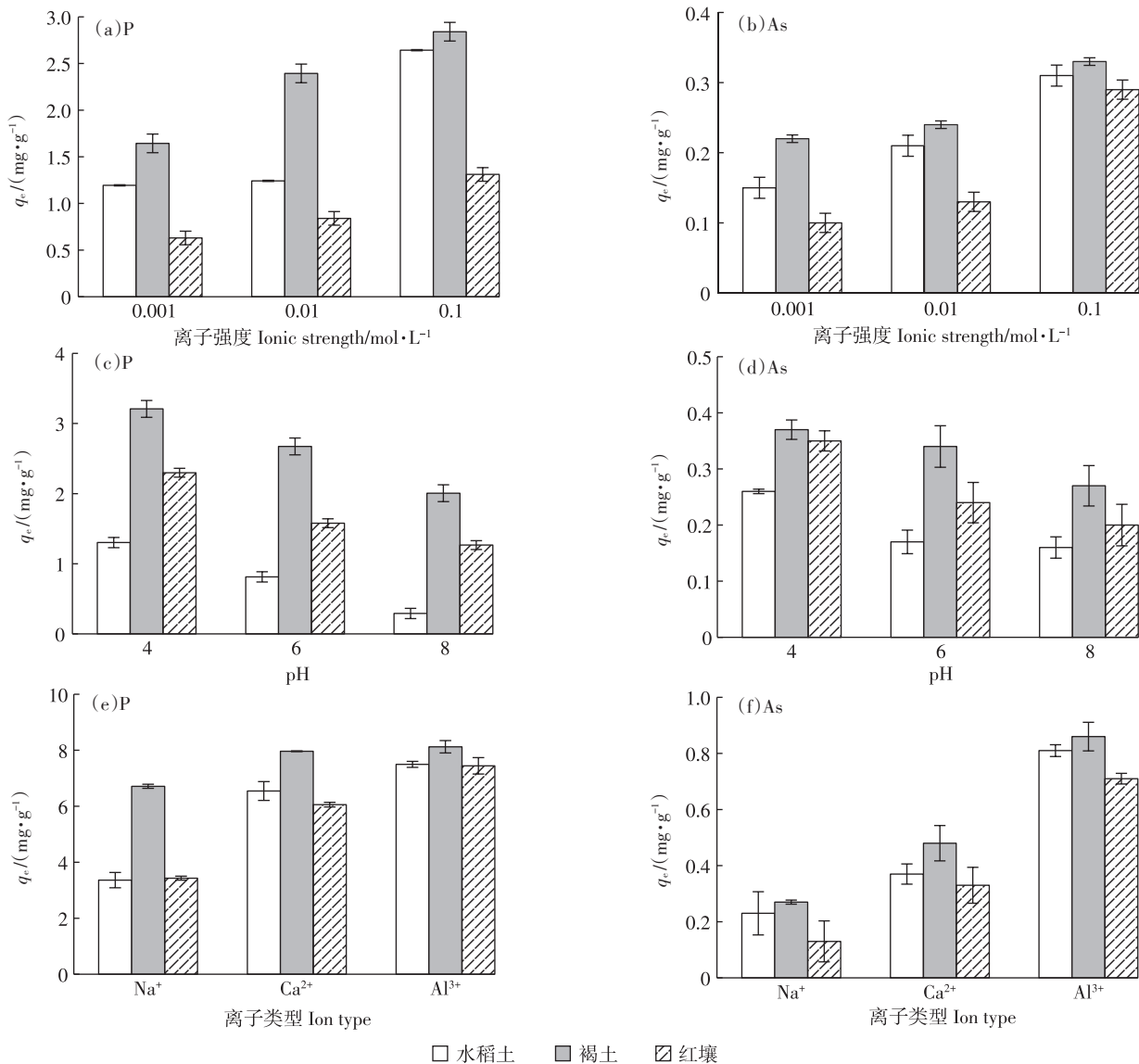


图5 不同离子强度、pH和离子类型对水稻土、褐土、红壤吸附P和As(V)的影响

Figure 5 Effects of different ionic strength, pH value and different ion type on adsorption of P and As(V) by paddy soil, cinnamon soil and red soil

生静电斥力,进而削弱了吸附过程<sup>[25]</sup>。

阳离子类型会显著影响重金属或有机物在土壤中的吸附行为,并且在自然界中,这种碱金属容易与吸附质的吸附位点结合,从而导致不同阳离子类型带来不同的环境风险<sup>[26]</sup>。由图5e和图5f可知,与一价阳离子 $\text{Na}^+$ 相比,二价阳离子 $\text{Ca}^{2+}$ 与三价阳离子 $\text{Al}^{3+}$ 会导致3种土壤对P和As(V)的吸附量明显增加。不同价态阳离子对吸附质的竞争吸附能力不同,其变化趋势为价态越高,竞争吸附能力越强<sup>[27]</sup>。同时,这也与黏土夹层的水合状态有关,夹层阳离子的价态越高,稳定性越强<sup>[28]</sup>。以阴离子形式存在于土壤中的 $\text{PO}_4^{3-}$ 与 $\text{AsO}_4^{3-}$ 的结合能力与阳离子价态呈正相关,阳离子价态越高,其结合能力越强。具体来说,不同价态阳离子通过改变土壤表面电位和静电斥力影响As和P的竞争吸附能力。高价态阳离子(如 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ )能够显著中和土壤表面的负电荷,降低表面电位并压缩双电层,从而增强对 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{AsO}_4^{3-}$ 的吸附能力。此外,高价态阳离子通过与 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{AsO}_4^{3-}$ 形成稳定的表面络合物或难溶性沉淀,进一步抑制其解吸,增强吸附固定效果。因此,3种阳离子对水稻土、褐土、红壤吸附P和As(V)的促进作用表现为 $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 。

## 2.5 不同pH值对P、As在土壤中运移的影响

### 2.5.1 对P的影响

图6a展示了不同pH下P在水稻土中的穿透曲线。结果表明,pH值为4时,P在水稻土中的迁移能力较差,在10.5 PV时迁移量达到峰值,P溶液的流出浓度与初始浓度的比值( $C/C_0$ )为0.45;在pH值升高至6时,在10.0 PV时迁移量达到峰值( $C/C_0$ 为0.57);而在pH值为8时,P的迁移能力显著提升,4.5 PV时即可检测到迁出,9.5 PV时迁移量达到峰值( $C/C_0$ 为0.60)。表5显示,在水稻土中,当pH值分别为4、6、8时,P的回收率为17.86%、27.30%、29.34%,这表明回收率与pH正相关,即pH越高,回收率越高。相较于P在水稻土中的迁移情况,P在褐土中明显更晚地从土壤中迁出(图6c),在pH值为4、6、8条件下,分别于9.3、9.0 PV和8.3 PV时能够从褐土中检测到P的迁出,并且于11.6、11.3、10.6 PV时达到峰值,对应的 $C/C_0$ 分别为0.30、0.33、0.35,回收率分别为7.64%、9.55%、12.91%,这些结果表明,褐土对P具有较强的固持能力,导致大量P滞留于土壤中。P在红壤中的穿透曲线如图6e所示,可以明显看出P在红壤中的迁移能力最强,在pH为4、6和8时, $C/C_0$ 分别为0.45、0.58和0.60,回收率分别为22.26%、35.27%和

38.73%,结合以上规律可以发现,pH对P在土壤中的迁移有显著影响,即pH越大,P的迁出能力越强。这是因为,环境pH越大土壤表面的Zeta电位越低, $\text{OH}^-$ 的数量增加,更难与环境中的P结合,导致更多的P从土壤中迁移出来,从表6可知,当pH从4增加到8时,水稻土的Zeta电位从-52.76 mV降低到-59.79 mV,褐土的Zeta电位从-62.07 mV降低到-70.05 mV,红壤的Zeta电位从-42.03 mV降低到-50.31 mV,3种土壤的Zeta电位均随着pH的增加而降低。另一个原因则是,当环境呈酸性条件时,反应体系中 $\text{H}^+$ 量增大,提供更多结合位点,导致土壤对P的吸附量增加,从而抑制了P的迁移<sup>[29]</sup>。并且当pH=8时,土壤中P的存在形态主要为 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,由于 $\text{HPO}_4^{2-}$ 带有较强的负电荷,存在更大的静电斥力,导致土壤对P的吸附能力更低,从而提高了P的迁移能力。

### 2.5.2 对As的影响

图6b是As(V)在水稻土中的穿透曲线,在pH为4时,As(V)的迁移能力最弱,根据表5可知,该条件下As(V)的回收率为37.49%,而pH为6和8时,回收率分别为47.75%和50.47%。这是因为酸性条件下大量As(V)被水稻土所固定吸附,从而降低了As(V)在水稻土中的迁移能力。同时pH 4条件下,As(V)在5.5 PV处被检测出,而pH为6、8时分别于4.5 PV和3.5 PV处被检测出,由此可得,pH增加会导致As(V)更快地从土壤中迁移出来。随着pH从4增加到8,水稻土的Zeta电位从-52.76 mV降低为-59.79 mV,随着Zeta电位的降低,As(V)与水稻土之间的静电斥力增加,从而降低了土壤对As(V)的吸附能力,同时土壤表面存在的大量负电荷也与As(V)之间存在竞争吸附作用,从而抑制水稻土对As(V)的吸附行为<sup>[30]</sup>。图6d是As(V)在褐土中的穿透曲线,可以得出,相比于水稻土,As(V)在褐土中的迁移能力较差,当pH为

表5 不同pH和离子强度下P、As(V)的回收率(%)

Table 5 Recovery rate of P and As(V) at different pH and ionic strength(%)

项目 Item	pH			离子强度 Ionic strength/(mol·L <sup>-1</sup> )		
	4	6	8	0.001	0.01	0.1
水稻土-P	17.86	27.30	29.34	30.57	26.81	18.89
褐土-P	7.64	9.55	12.91	27.79	21.67	17.00
红壤-P	22.26	35.27	38.73	50.53	47.51	42.33
水稻土-As	37.49	47.75	50.47	38.45	37.95	31.52
褐土-As	14.98	21.79	41.33	46.87	43.09	41.28
红壤-As	40.34	55.52	67.08	76.31	73.58	66.20

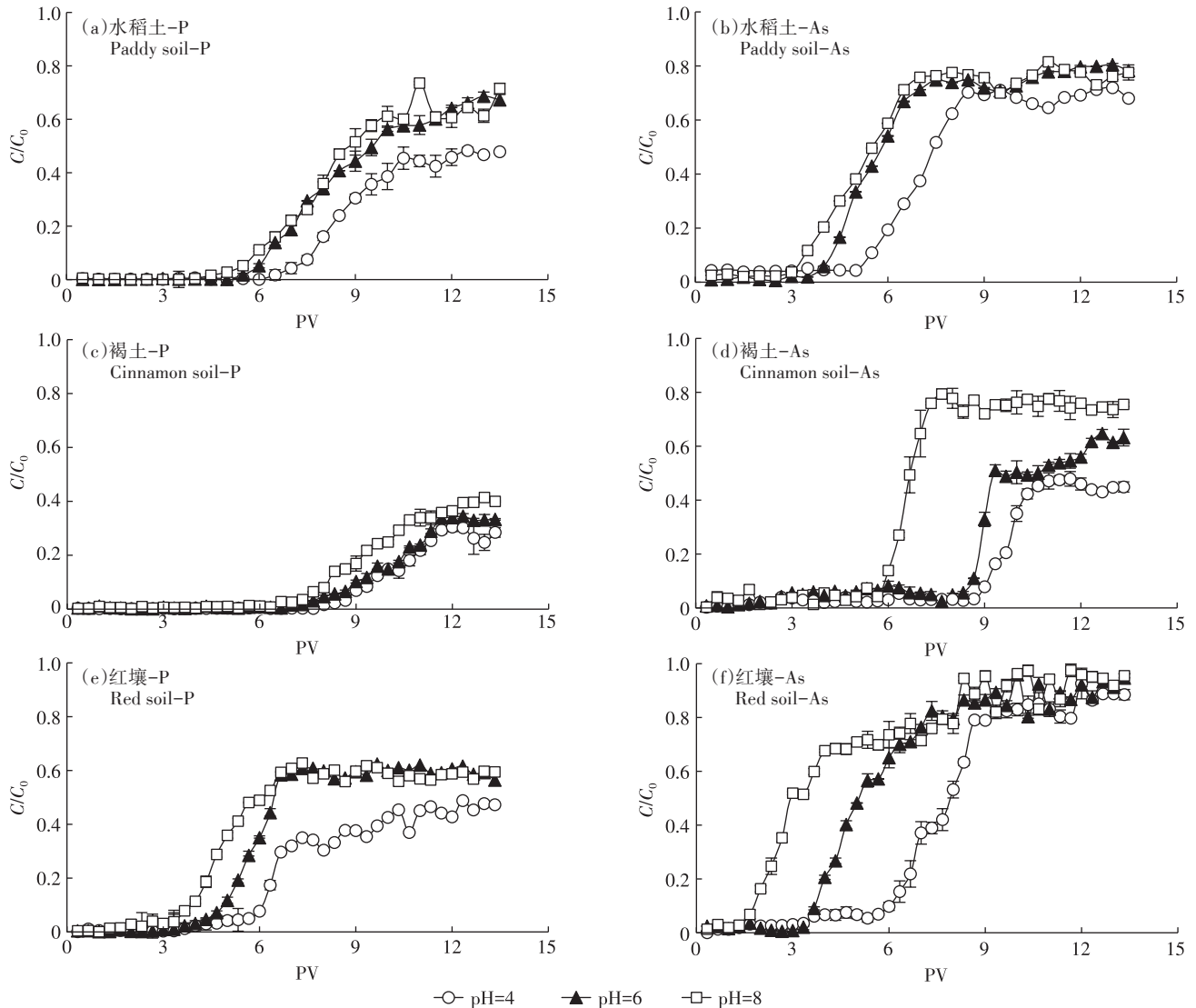


图6 不同pH下P、As(V)在土壤中的穿透曲线

Figure 6 Breakthrough curve of P and As(V) in soil at different pH

表6 不同土壤在不同pH和离子强度下的Zeta电位(mV)

Table 6 Zeta potential of different soils at different pH and ionic strength(mV)

土壤类型 Soil type	pH			离子强度 Ionic strength/mol·L <sup>-1</sup>		
	4	6	8	0.001	0.01	0.1
水稻土	-52.76	-55.38	-59.79	-55.48	-51.74	-46.28
褐土	-62.07	-66.98	-70.05	-64.37	-61.93	-54.39
红壤	-42.03	-47.88	-50.31	-49.61	-43.27	-40.46

4、6、8时,As(V)分别于9.3、8.6、6.0 PV处被检出。当pH为4时, $C/C_0$ 的值为0.45,而当pH为8时, $C/C_0$ 达到了0.75,所以pH显著促进了As(V)的迁移。图6f是As(V)在红壤中的穿透曲线,由图可知,相比于水稻土与褐土,As(V)在红壤中的迁移并未受到太多阻碍作用, $C/C_0$ 分别为0.85、0.90和0.95时依旧呈现

出随着pH的增加迁出率增强的趋势,说明当pH较低时,As(V)更容易沉积固定于土壤中。这是由于低pH条件下,土壤中的胶体介质可能被质子化,从而导致土壤对溶液中的As(V)吸附量增多<sup>[31]</sup>。随着pH从4增大到8,红壤的Zeta电位从-42.03 mV降低到-50.31 mV,土壤的负电荷量增多,导致与As(V)的静电斥力增大,从而促进了As(V)在红壤中的迁移。P和As(V)均在红壤中表现出最大的回收率,结合SEM分析可知,这可能是由于红壤表面较为光滑且孔隙较少,导致其吸附能力较弱,但较高的孔隙连通性可能促进了P和As(V)的迁移。

## 2.6 不同离子强度对P、As在土壤中运移的影响

### 2.6.1 对P的影响

图7a为不同离子强度条件下P在水稻土中的穿

透曲线,当离子强度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,P在水稻土中的迁出速度较慢,且峰值较低,这说明此时P在水稻土中迁移受到了较大的阻碍作用;而当离子强度降低为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,P在水稻土中的流出速率加快, $C/C_0$ 达到了0.70,回收率由18.89%增加到30.57%(表5)。这是由于随着离子强度的增加,水稻土对P的吸附能力增加,对P的阻滞作用也增加,从而导致P在水稻土中的移动能力减弱,回收率降低。这可能是由于离子强度的增加导致水稻土表面电荷发生变化,从而提供了更多结合位点,同时反应体系中引入的大量 $\text{Na}^+$ ,提供了较多可以与 $\text{HPO}_4^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 结合的位点,导致P更多地被固定于土壤中无

法迁移。同时引入的 $\text{Na}^+$ 也会增加反应体系的离子活度系数,不同离子之间的相互作用能力增强,致使较多的P阻塞于土壤中,变相降低了P的迁移能力<sup>[32-33]</sup>。图7c为P在褐土中的穿透曲线,当离子强度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $C/C_0$ 为0.60。而当离子强度升高至 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $C/C_0$ 下降至0.45。造成这种结果的原因,一方面是离子强度的增加导致更多的 $\text{Na}^+$ 与P结合形成其他化合物,从而滞留在土壤中,无法迁出;另一方面离子强度的变化同样导致反应体系中 $\text{Na}^+$ 发生变化,褐土的Zeta电位同样也会受到影响,如表6所示,随着离子强度的增加,褐土的Zeta电位的绝对值降低,土壤与P的吸附作用受到影响<sup>[34]</sup>。

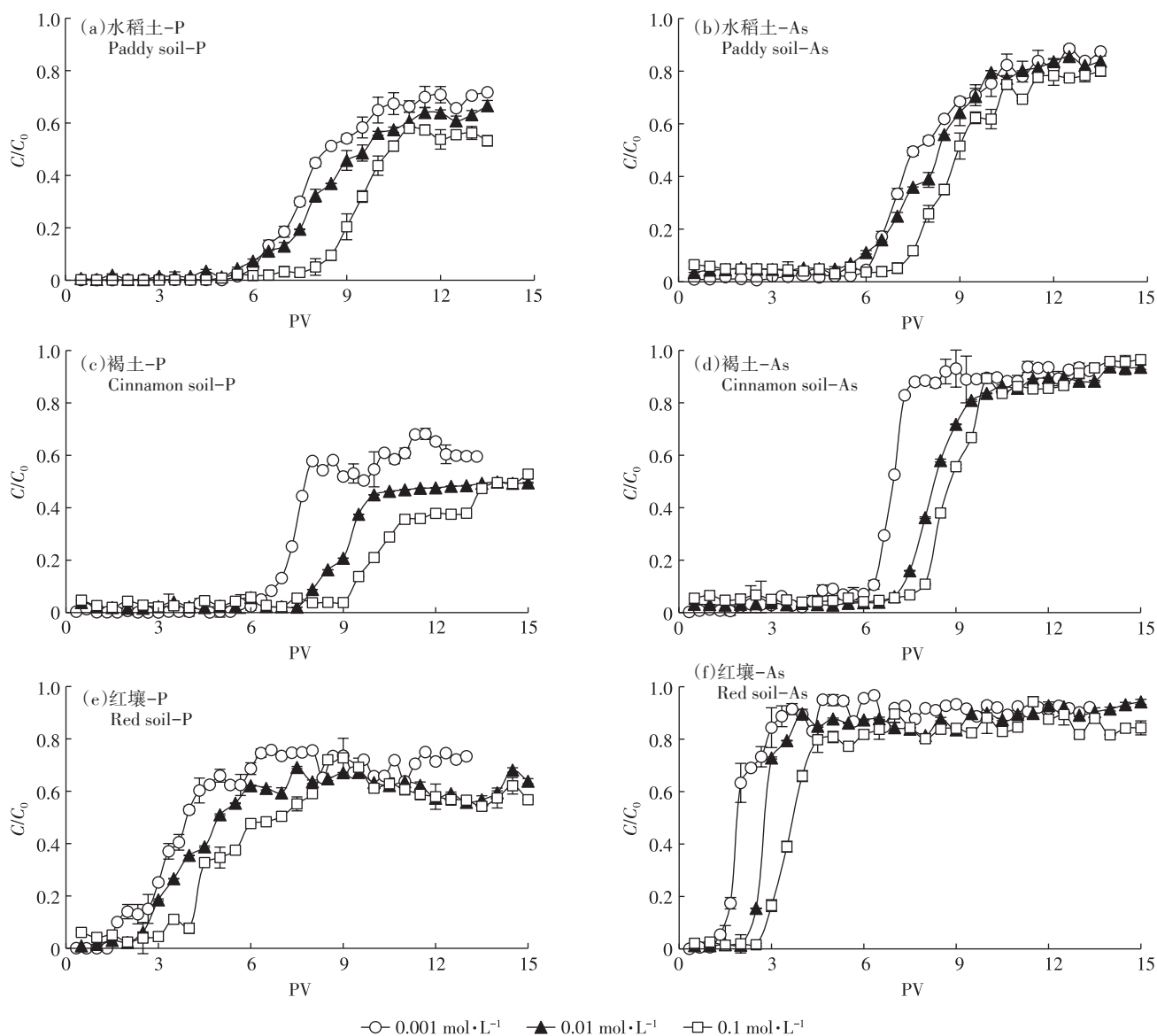


图7 不同离子强度下P、As(V)在土壤中的穿透曲线

Figure 7 Breakthrough curves of P and As(V) in soil under different ionic strength

由图7e可以看出, 较低的离子强度可以促使P更快地从红壤中迁出, 并且随着离子强度的降低, 穿透曲线斜率更大, 达到峰值所需的溶液孔隙体积变少, 流出液的 $C/C_0$ 也有较为明显的上升。这说明高离子强度条件下, P在红壤中的迁移受到明显的阻碍作用, 这个条件下P与红壤之间发生吸附行为; 而随着离子强度降低, P在红壤中的迁移得到促进, 此时 $PO_4^{3-}$ 离子与红壤之间的吸附反应减弱, 所以此时P的迁移能力是最大的。造成这种现象的原因可能是: 红壤中存在的较多的铁铝氧化物, 易与 $HPO_4^{2-}$ 、 $H_2PO_4^-$ 结合形成络合物, 使得P滞留在红壤中<sup>[35]</sup>。

### 2.6.2 对As的影响

相比于P, As(V)在3种土壤中的迁移速率更快且峰值更高。离子强度对As(V)在水稻土中迁移能力的影响较小, 当离子强度分别为 $0.001$ 、 $0.01$   $mol \cdot L^{-1}$ 和 $0.1$   $mol \cdot L^{-1}$ 时,  $C/C_0$ 分别为 $0.83$ 、 $0.82$ 和 $0.78$ , 同时通过计算回收率也可以证明迁移能力稍有减弱, 但差异并不显著。As(V)在褐土中的穿透曲线如图7d所示, 当离子强度为 $0.001$   $mol \cdot L^{-1}$ 时, 流出液中As(V)于 $6.33$  PV处被检测出, 达到平衡时的峰值 $C/C_0$ 为 $0.90$ 。随着离子强度增加到 $0.1$   $mol \cdot L^{-1}$ , 流出液中As(V)被检出的时间稍微向后推移, 同时穿透曲线的坡度变缓, 斜率变小, 达到平衡时的峰值 $C/C_0$ 为 $0.88$ , 说明As(V)在褐土中的迁移受到了一定的抑制作用。相较于在水稻土和褐土中, 不同离子强度下As(V)在红壤中的运移能力有较为明显的差异。离子强度越小, 流出速度越快, 而达到平衡时, 3种不同离子强度对峰值影响较小,  $C/C_0$ 均为 $0.89$ 左右。这可能是因为随着离子强度的增加, 红壤Zeta电位也增大, 静电斥力减小, 吸附能力增加, 但最终并未对As(V)在红壤中的迁移能力造成较大影响, 因此对 $C/C_0$ 影响较小<sup>[36]</sup>。由表5可知, P和As(V)在红壤中的迁移能力显著强于水稻土和褐土。因此, 在红壤广泛分布的华南地区, 需重点关注P和As(V)通过淋溶作用进入地下水的潜在风险, 以避免对饮用水安全构成威胁。基于数据结果与实际应用的结合, 本试验不仅阐明了不同土壤对P和As(V)吸附与迁移行为的差异性, 还为红壤区域的污染防控、褐土区域的修复潜力开发以及水稻土区域的农业管理优化提供了重要的科学依据和实践指导。

## 3 结论

(1) 拟二级动力学模型是拟合土壤吸附P和As(V)的最佳模型且吸附过程更满足于Freundlich模型, 说

明土壤的非均相表面发生了多层化学吸附。褐土对P和As(V)的吸附能力最强, 其次是水稻土和红壤。

(2) 土壤对P和As(V)的吸附能力受到pH值、离子强度和离子类型的共同调控。具体来说吸附量随pH升高而降低, 随离子强度增加而上升。高价阳离子对土壤吸附P和As(V)的促进能力更强, 表现为 $Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+$ 。

(3) P和As(V)的迁移能力随pH升高而增强, 且在红壤中迁移能力最强。在不同pH条件下, As(V)的迁移能力显著高于P。离子强度升高会抑制两者的迁移。

### 参考文献:

- [1] 廖玉梅, 余杰, 魏世强, 等. FeMnNi-LDHs对水中As(III)的吸附性能与机制[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 293-304. LIAO Y M, YU J, WEI S Q, et al. Adsorption effect and mechanism of aqueous arsenic on FeMnNi-LDHs[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(1): 293-304.
- [2] 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 等. 铁锰泥除砷颗粒吸附剂对As(V)的吸附去除[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 170-178. ZENG H P, LÜ S S, YANG H, et al. Arsenic(V) removal by granular adsorbents made from backwashing residuals from biofilters for iron and manganese removal[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(1): 170-178.
- [3] 景睿, 裴楠, 狄雪荣, 等. 赤铁矿与巯基坡缕石复配对砷镉复合污染土壤修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 285-293. JING R, PEI N, DI X R, et al. Effects of combination treatments of mercapto palygorskite and hematite on remediation of Cd-As contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(2): 285-293.
- [4] 冉茂霞, 吴迪, 史永富, 等. 砷在水生生物中的生物累积、转化及在其他生物体内的代谢毒理学研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(4): 1069-1084. RAN M X, WU D, SHI Y F, et al. Research progress on arsenic's bioaccumulation and biotransformation in aquatic organisms, and its metabolism and toxicology in other organisms[J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(4): 1069-1084.
- [5] WU B, CHEN T B. Changes in hair arsenic concentration in a population exposed to heavy pollution: follow-up investigation in Chenzhou City, Hunan Province, southern China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(2): 283-289.
- [6] NGUYEN K T, AHMED M B, MOJIRI A, et al. Advances in As contamination and adsorption in soil for effective management[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 296: 113274.
- [7] ALMANASSRA I W, MCKAY G, KOCHKODAN V, et al. A state of the art review on phosphate removal from water by biochars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128211.
- [8] SHADDEL S, GRINI T, UCAR S, et al. Struvite crystallization by using raw seawater: improving economics and environmental footprint while maintaining phosphorus recovery and product quality[J]. *Water Research*, 2020, 173: 115572.
- [9] LUO D, WANG L Y, NAN H Y, et al. Phosphorus adsorption by functionalized biochar: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*,

- 2023, 21(1):497-524.
- [10] 曹锐, 王悦, 陈爽, 等. 镉砷复合污染水稻土原位钝化修复技术研究进展[J]. 土壤学报, 2023, 60(3):657-672. CAO R, WANG Y, CHEN S, et al. Research progress on *in situ* passivation remediation technology of cadmium and arsenic compound contaminated paddy soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(3):657-672.
- [11] 徐彦胜, 黎霞, 冯玉寒, 等. 好氧堆肥对猪骨中磷元素赋存形式的影响[J]. 中国沼气, 2021, 39(3):21-26. XU Y S, LI X, FENG Y H, et al. Effect of aerobic composting on phosphorus fate in pig bone [J]. *China Biogas*, 2021, 39(3):21-26.
- [12] MARTIN M, STANCHI S, JAKEER HOSSAIN K M, et al. Potential phosphorus and arsenic mobilization from Bangladesh soils by particle dispersion[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 536: 973-980.
- [13] LAGERGREN S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe[J]. *Zeitschrift Für Chemie und Industrie der Kolloide*, 1907, 2(1):15.
- [14] BLANCHARD G, MAUNAYE M, MARTIN G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites[J]. *Water Research*, 1984, 18(12):1501-1507.
- [15] LOW M J D. Kinetics of chemisorption of gases on solids[J]. *Chemical Reviews*, 1960, 60(3):267-312.
- [16] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9):1361-1403.
- [17] FREUNDLICH H. Über die adsorption in lösungen[J]. *Physical Chemistry*, 1906, 57(1):385-470.
- [18] 付涛, 郭振琪, 张玉梅, 等. 几种阳离子置换磷酸钙生物陶瓷的 XRD 分析[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(3):272-274. FU T, GUO Z Q, ZHANG Y M, et al. XRD analysis of several cation-substituted calcium phosphate bioceramics[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2000, 28(3):272-274.
- [19] MORETTI L, NATALI S, TIBERI A, et al. Proposal for a methodology based on XRD and SEM-EDS to monitor effects of lime-treatment on clayey soils[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(7):2569.
- [20] LU H F, HUANG Y R, QIAO D M, et al. Examination of Cd accumulation within sunflowers enhanced by low molecular weight organic acids in alkaline soil utilizing an improved freundlich model [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2021, 21(4):2626-2641.
- [21] WANG M L, WU S J, GUO J N, et al. Immobilization and migration of arsenic during the conversion of microbially induced calcium carbonate to hydroxylapatite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412:125261.
- [22] ALI R M, HAMAD H A, HUSSEIN M M, et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 91:317-332.
- [23] 刘晨通, 罗艳丽, 刘畅, 等. 砷和磷在灰漠土中的竞争吸附研究[J]. 环境污染与防治, 2023, 45(8):1055-1062. LIU C T, LUO Y L, LIU C, et al. Competitive adsorption of arsenic and phosphorus in gray desert soil[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2023, 45(8):1055-1062.
- [24] AL-DEGS Y S, EL-BARGHOUTH M I, EL-SHEIKH A H, et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 77(1):16-23.
- [25] LIU H X, XIE X J, WANG Y X. Competitive adsorption of arsenate and phosphate on hematite facets: molecular insights for enhanced arsenic retention[J]. *Water Research*, 2025, 271:122955.
- [26] 于志红, 黄一帆, 廉菲, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料吸附砷(Ⅲ)的性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(1):155-161. YU Z H, HUANG Y F, LIAN F, et al. Adsorption of arsenic(Ⅲ) on biochar-manganese oxide composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(1):155-161.
- [27] REMY T, PETER S A, VAN TENDELOO L, et al. Adsorption and separation of CO<sub>2</sub> on KFI zeolites: effect of cation type and Si/Al ratio on equilibrium and kinetic properties[J]. *Langmuir*, 2013, 29(16):4998-5012.
- [28] LI X, LIU N, ZHANG J G. Adsorption of cesium at the external surface of TOT type clay mineral: effect of the interlayer cation and the hydrated state[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(32):19540-19548.
- [29] 路闯, 张晶, 游宏坤, 等. 污泥生物淋滤过程中磷形态的分布及相间迁移转化[J]. 中国给水排水, 2024, 40(13):86-92. LU C, ZHANG J, YOU H K, et al. Phosphorus form distribution and interphase migration and transformation during sludge bioleaching[J]. *China Water & Wastewater*, 2024, 40(13):86-92.
- [30] 潘燕芳, 张琳, 郭晨, 等. Fe-La 二元氢氧化物对水中 As(V) 和 As(Ⅲ) 的吸附行为与机制[J]. 环境科学学报, 2023, 43(4):276-288. PAN Y F, ZHANG L, GUO C, et al. Adsorption behaviours and mechanisms of As(V) and As(Ⅲ) from water by a Fe-La binary (hydr)oxide[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(4):276-288.
- [31] PINEDO-TORRES L A, BONILLA-PETRICIOLET A, GARCÍA-ARREOLA M E, et al. Adsorption of arsenic, lead, cadmium, and chromium ions from aqueous solution using a protonated chabazite: preparation, characterization, and removal mechanism[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2023, 2023:2018121.
- [32] WANG C X, YAO S M, LIAO R K, et al. Humic acid enhances the co-transport of colloids and phosphorus in saturated porous media[J]. *Chemosphere*, 2024, 364:143300.
- [33] MA C X, XU W, WICHERT W R A, et al. Ion accumulation and migration effects on redox cycling in nanopore electrode arrays at low ionic strength[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3):3658-3664.
- [34] YUKSELEN-AKSOY Y, KAYA A. A study of factors affecting on the Zeta potential of kaolinite and quartz powder[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 62(4):697-705.
- [35] 洪欠欠. 有机物料对红壤性稻田土壤磷吸附及其相关因素的影响[D]. 南昌:江西农业大学, 2018. HONG Q Q. Effects of organic materials on phosphorus adsorption and related factors in red soil paddy soil[D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2018.
- [36] 张哲. 镉、砷在异质介质中迁移的模拟研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2019. ZHANG Z. Simulated study on the transport of cadmium and arsenic in heterogeneous medium[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2019.

(责任编辑:潘淑君)