

DOI: 10.11766/trxb202506230300

CSTR: 32215.14.trxb202506230300

梁斌, 刘福, 朱润良, 邢介奇, 张烨坤, 肖智方, 叶倩婷, 王雯霞, 石振清. 腐殖酸调控 Fe(II)诱导水铁矿转化及其对镉固存的影响机制[J]. 土壤学报, 2026, 63(1): 110–119.

LIANG Bin, LIU Fu, ZHU Runliang, XING Jieqi, ZHANG Yekun, XIAO Zhifang, YE Qianting, WANG Wenxia, SHI Zhenqing. Mechanism of Humic Acid Regulated Fe(II)-Induced Ferrihydrite Transformation and Its Impact on Cadmium Sequestration[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026, 63(1): 110–119.

腐殖酸调控 Fe(II)诱导水铁矿转化及其对镉固存的影响机制^{*}

梁斌¹, 刘福¹, 朱润良², 邢介奇², 张烨坤¹, 肖智方¹, 叶倩婷¹,
王雯霞¹, 石振清^{1†}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 中国科学院广州地球化学研究所电子显微镜中心实验室, 广州 510640)

摘要: 铁氧化物在自然环境中的转化过程对重金属迁移具有重要影响, 腐殖酸(HA)作为土壤和水体中的重要有机组分, 可调控该过程。通过透射电镜(TEM)-能量色散谱(EDS)-电子能量损失谱(EELS)技术, 系统探讨了Fe(II)诱导下水铁矿(Fh)向晶态铁氧化物(纤铁矿Lp、针铁矿Gt和磁铁矿Mt)的转化动力学, 及其对镉(Cd)固存的影响。结果表明, 在Fh-Cd体系中, 6 h时Lp(48.08%)和Gt(43.49%)迅速形成, 120 h后Lp持续转化为Gt, 至168 h时少量Mt(4.82%)生成。在Fh-HA-Cd体系中, HA显著抑制转化速率, Lp和Gt形成较慢, 168 h时矿物组成为Fh(2.63%)、Lp(42.79%)和Gt(54.6%), 未检测到Mt。在转化过程中, 固相HA浓度从4.94 mmol·L⁻¹降至4.49 mmol·L⁻¹, 固相Cd浓度在6 h后迅速下降, 随后趋于稳定, Fh-Cd体系固相Cd浓度较Fh-HA-Cd体系高约5%~10%。TEM高角环形暗场和EDS分析显示, 初始状态下碳(C)和Cd与Fh高度相关, 转化后Lp和Gt对Cd吸附能力仍较强, 但对C的吸附显著减弱。EELS线扫进一步揭示, C主要固存于Fh表面及Lp的缺陷和孔隙中, 含碳官能团(C-H、C=O、C-OH)在转化中逐渐脱附, 而Cd通过吸附、结构取代及物理包裹等多种机制保留于新形成的铁氧化物中。上述结果表明, HA通过抑制铁氧化物转化和增强Cd吸附能力, 显著影响Cd的地球化学行为, 为理解铁氧化物-有机质-重金属相互作用机制提供了重要科学依据。

关键词: 铁氧化物; 腐殖酸; 镉; 亚铁催化转化; 吸附与固存

中图分类号: S35 **文献标志码:** A

Mechanism of Humic Acid Regulated Fe(II)-Induced Ferrihydrite Transformation and Its Impact on Cadmium Sequestration

LIANG Bin¹, LIU Fu¹, ZHU Runliang², XING Jieqi², ZHANG Yekun¹, XIAO Zhifang¹, YE Qianting¹, WANG Wenxia¹, SHI Zhenqing^{1†}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Electron Microscopy Center,

* 国家自然科学基金项目(42025701, 42307297)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 42025701 and 42307297)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: zqshi@scut.edu.cn

作者简介: 梁斌(1993—), 男, 博士后, 助理研究员, 研究方向为土壤重金属迁移转化机制。E-mail: liangbin93@scut.edu.cn

收稿日期: 2025-06-23; 收到修改稿日期: 2025-09-08; 网络首发日期(www.cnki.net): 2025-09-29

Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: 【Objective】Iron oxides play a pivotal role in the migration of heavy metals in natural environments, with humic acid (HA), a major organic component in soils and water bodies, potentially exerting significant regulatory effects on these processes. This study aims to systematically investigate the transformation kinetics of ferrihydrite (Fh) into crystalline iron oxides (lepidocrocite Lp, goethite Gt, and magnetite Mt) and its impact on cadmium (Cd) sequestration. 【Method】Using transmission electron microscopy (TEM) coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS) and electron energy loss spectroscopy (EELS), this study conducted a controlled experiment involving Fh-Cd (control) and Fh-HA-Cd systems. Fe(II) was introduced as a catalyst to initiate the transformation, which was monitored over 168 h. The study examined the effects of HA (initial concentration $4.94 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) and Cd (initial concentration $88.29\text{--}94.27 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) on mineral phase evolution, Cd adsorption, and retention mechanisms. 【Result】The results revealed that in the Fh-Cd system, Lp (48.08%) and Gt (43.49%) formed rapidly within 6 h, with Lp continuing to transform into Gt by 120 h, and a small amount of Mt (4.82%) emerging by 168 h. In contrast, in the Fh-HA-Cd system, HA significantly inhibited the transformation rate, resulting in slower formation of Lp and Gt, with a final mineral composition at 168 h of Fh (2.63%), Lp (42.79%), and Gt (54.6%), and no detectable Mt. During the transformation, the solid-phase HA concentration decreased from $4.94 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $4.49 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and Cd concentration in the solid phase dropped sharply after 6 h before stabilizing, with the Fh-HA-Cd system exhibiting 5%–10% higher solid-phase Cd than the Fh-Cd system. TEM-high angle annular dark field and EDS analyses showed that C and Cd were initially closely associated with Fh; post-transformation, Lp and Gt retained strong Cd adsorption but exhibited significantly reduced C adsorption. EELS line scans further indicated that C was primarily retained on Fh surfaces and within defects/porosities of Lp, with carbon functional groups (C-H, C=O, C-OH) desorbing during transformation, while Cd was retained through multiple mechanisms including adsorption, structural substitution, and physical encapsulation in the newly formed iron oxides. 【Conclusion】This study demonstrates that HA significantly influences Cd's geochemical behavior by suppressing iron oxide transformation and enhancing Cd adsorption. These findings provide valuable scientific insights into the interaction mechanisms among iron oxides, organic matter, and heavy metals, offering a theoretical basis for understanding and managing Cd contamination in natural systems.

Key words: Iron oxides; Humic acid; Cadmium; Fe(II)-catalyzed; Adsorption and sequestration

铁氧化物作为地球表层系统中的重要矿物组分，在土壤、水体及沉积物中广泛分布，其相转化过程对重金属的迁移、转化和归宿具有重要影响^[1–3]。水铁矿（Fh）作为一种非晶态铁氧化物，具有较高的比表面积和表面活性，常作为重金属的天然吸附剂^[4–6]。然而，在Fe(II)的催化作用下，Fh可通过溶解-再结晶或固态转化路径转化为晶态铁氧化物，如纤铁矿（Lp）、针铁矿（Gt）或磁铁矿（Mt），该过程通常伴随着比表面积和表面化学性质的显著变化^[7–8]，从而影响重金属的吸附与释放行为。镉（Cd）作为一种毒性较强的重金属元素，在环境中具有高迁移性和生物毒性^[9–10]，其在铁氧化物转化过程中的分布和固存特征直接关系环境污染的控制与修复^[11–12]。

自然环境中，腐殖酸（HA）作为一种复杂的天然有机物，广泛存在于土壤和水体中，其分子结构

中富含羧基、羟基等活性官能团，能够通过表面络合、静电作用或共沉淀等方式与铁氧化物和重金属相互作用^[13–14]。已有研究表明，HA可能通过竞争吸附或改变铁氧化物表面性质抑制其相转化，同时增强重金属的固存能力^[15–16]。例如，HA可通过与Fe(III)络合降低Fe(II)的氧化速率，从而延缓Fh向晶态铁氧化物的转化^[17]；此外，HA的活性官能团可能通过桥联作用促进Cd的吸附^[15]。然而，HA对铁氧化物转化动力学及Cd吸附行为的调控机制尚不完全清楚，尤其是在微观尺度上，碳（C）和Cd在转化过程中的分布特征及固存机制仍需进一步研究。

近年来，透射电镜（TEM）结合能量色散谱（EDS）和电子能量损失谱（EELS）等高分辨率表征技术为研究铁氧化物-有机质-重金属相互作用提供了有力工具^[18–20]。TEM高角环形暗场（HAADF）

和 EDS 图谱则可直观揭示矿物形貌、元素分布及晶体缺陷信息, EELS 技术能够精确解析不同含碳官能团的分布和演化。对此, 本研究以 Fe(II) 诱导的 Fh 转化为实验体系, 系统分析了 HA 和 Cd 对转化过程的影响, 结合 TEM-HAADF、EDS 图谱及 EELS 技术, 探讨了 C 和 Cd 在转化过程中的微观分布特征及固存机制。研究旨在回答以下科学问题: (1) HA 如何影响铁氧化物的转化动力学? (2) 在三元体系中, HA 如何通过其活性官能团调控 Cd 的吸附行为及在不同铁氧化物相中的分布特征有哪些? (3) C 在铁氧化物转化过程中的固存机制是什么? 通过比较 Fh-Cd 体系和 Fh-HA-Cd 体系的转化动力学、Cd 吸附量及 C 分布特征, 本研究拟揭示 HA 在铁氧化物转化及 Cd 固存中的关键作用。本研究可为揭示铁氧化物-有机质-重金属相互作用的微观机制提供理论支持, 并为 Cd 污染的地球化学行为调控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂及预处理

本研究所用的化学试剂有 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS: 10025-77-1, 分子量: 270.3, 分析纯, 纯度大于 99%, 麦克林生化科技有限公司, 上海)、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CAS: 13478-10-9, 分子量: 198.81, 分析纯, 纯度大于 99.95%, 麦克林生化科技有限公司, 上海)、 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CAS: 654054-66-7, 分子量: 228.35, 分析纯, 纯度大于 99%, 科密欧化学试剂有限公司, 天津) 以及 HA (CAS: 1415-93-6, Sigma-Aldrich, 默克公司, 德国达姆施塔特)。

$\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 储备液的制备: 首先将超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 25°C) 进行 1 h 的曝气处理, 随后转移至厌氧箱 (CN-VA3, 威格科技有限公司, 苏州, 氧气浓度低于 10^{-4} Vol\%), 并敞口直至厌氧箱氧气含量稳定至 10^{-4} Vol\% 以下, 随后将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固体分别溶于曝气的超纯水, 得到 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的储备液。HA 储备液的制备: 在制备 HA 储备液前, 需要对 HA 进行纯化, 即采用 5 mL 浓氢氟酸 (HF) 和 5 mL 浓盐酸 (HCl) (1:1 体积比) 加入 1 L 超纯水中, 混合物搅拌 24 h 后, 以 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心

15 min, 并用超纯水洗涤以去除 HF 和 HCl, 最后通过冷冻干燥得到纯化 HA。纯化 HA 溶于超纯水中, pH 调整至大于 12 以完全溶解 HA 固体。随后, 将 HA 储备溶液搅拌 12 h 并过滤, 以去除不溶物, 滤液用于测定总有机碳 (TOC) 浓度。

1.2 共沉淀物合成与批量转化实验

在厌氧箱中, 将 50 mL $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{III})$ 、50 mL $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{II})$ 和 54.19 mL $46.13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 的储备溶液溶于装有 340.81 mL 曝气超纯水的棕色玻璃瓶 (避免光照对转化的影响), 混合悬浊液搅拌 1 h 去除残余氧气。 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 HA 的初始浓度分别为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。水铁矿 (Fh)-HA-Cd 共沉淀物的初始 $\text{Cd} : \text{C} : \text{Fe}$ 摩尔比为 1:20:100, 与典型 Cd 污染土壤的比例^[19]一致。为研究 HA 对铁氧化物转化及 Cd 固存的影响, 设置 $\text{Fe}(\text{III})$ 初始浓度为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fh-Cd 共沉淀物作为对照组进行转化实验, 即将 50 mL $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{III})$ 、50 mL $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cd}(\text{II})$ 的储备溶液溶于装有 395 mL 曝气超纯水中。Fh-HA-Cd 实验组和 Fh-Cd 对照组分别进行三组转化实验, 为保证足够的测试用量, 再分别将实验组和对照组进行的三次实验所采集的固体样本经过充分混合后用于后续测试分析^[19]。合成 Fh-Cd 和 Fh-HA-Cd 共沉淀之后, 棕色玻璃瓶中混合液的初始 pH 分别为 2.21 和 2.63。厌氧箱的氧气监测值保持不变, 即表示氧气去除完毕后, 随后使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 或 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 将 pH 调整至 7, 来合成 Fh-Cd 和 Fh-HA-Cd 共沉淀, 悬浊液始终以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 持续搅拌。此外, pH 在 Fh 合成及后续转化期间始终保持在 7.00 ± 0.06 。

合成后的 Fh-Cd 和 Fh-HA-Cd 共沉淀物被视为 0 h 样品, 随即加入 5 mL $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{II})$ 储备液, 激活两组共沉淀物的转化, 此时反应体系的 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。据前人^[19]研究表示, 该 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度催化速率适中, 有利于更好地观察转化后的矿物变化及 HA 和 Cd 分布。根据相关研究, $\text{Fe}(\text{II})$ 催化 24 h 内反应速率较快, 随后反应速率减弱^[18-19], 因此, 本研究在反应初期进行更多次的采样, 以便于更准确地观察反应变化, 即在 0、6、12、24、48、72、120 和 168 h 对转化样品进行收集,

体积为 50 mL。收集的样品以 $10\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 离心后的铁氧化物-HA-Cd 上清液通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 聚醚砜 (PES) 滤膜过滤后进行 TOC 测定, 而铁氧化物-Cd 和铁氧化物-HA-Cd 的上清液通过 PES 滤膜过滤后测定 Cd 浓度。两组的固体样品在厌氧箱中干燥、粉碎并储存, 以备 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 测试。

1.3 分析测试

1.3.1 总有机碳 (TOC) 浓度测定 在 TOC 测定前, 铁氧化物-HA-Cd 滤液用 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 酸化 (酸/滤液体积比为 1 : 100)。滤液中的 HA 浓度通过 Vario TOC 分析仪 (Elementar, 德国) 测定。在酸性条件下 HA 可能沉淀或絮凝, 因此滤液的测定应在酸化后 30 min 内完成。基于标准样品和两组重复样品的分析精度优于正负 10% (2SD)。

1.3.2 Cd 浓度测定 滤液用 2% (v: v) HNO_3 酸化和稀释。所有滤液的 Cd 浓度通过电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent 7900, 美国) 测定。在测试过程中引入内标溶液 (^{115}In , $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 以校正偏差。Cd ICP 标准和重复样品的精度优于正负 5% (2SD)。

1.3.3 X 射线衍射 (XRD) 扫描 铁氧化物的物相鉴定采用 D8 Advance 衍射仪 (Bruker 公司, 德国) 进行, 配备 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$)。数据采集范围为 10° 至 70° (2θ), 电压为 40 kV, 电流为 40 mA。仪器扫描速度为每步 2.4 s, 扫描速率 0.02° , 固定步长 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。数据通过 LynxEye XE 能量色散硅条探测器以连续扫描模式收集。

1.3.4 透射电子显微镜 (TEM) 表征 将 Fh-HA-Cd 转化过程中 0 h 和 168 h 样品进行微观表征, 以揭示铁氧化物、HA 和 Cd 的分布情况。共沉淀的微观表征采用 Thermo Scientific FEI Talos F200S 透射电子显微镜 (TEM) 进行, 电压为 200 kV, 配备 SuperX 能量色散光谱仪 (EDS) 和 Gatan Continuum 1077 电子能量损失光谱仪 (EELS)。TEM 表征前, 将固体样品置于乙醇中, 并超声处理 30 min, 使固体颗粒充分分散。将 $10\ \mu\text{L}$ 悬浊液移液至 Si_3N_4 载网上, 随后在红外灯下干燥 5 min。铁氧化物的形貌在高角度环形暗场进行观察, Fe、C 和 Cd 的空间分布通过 EDS 面扫进行分析, 铁氧化物和 C 的空间分布通过 EELS 分析。C K 边、O K 边和 Fe L 边的背景

扣除范围分别为 $248.5\sim278.5\ \text{eV}$ 、 $493.6\sim523.6\ \text{eV}$ 和 $673.0\sim703.0\ \text{eV}$, 积分信号范围分别为 $278.5\sim308.5\ \text{eV}$ 、 $523.6\sim553.6\ \text{eV}$ 和 $703.0\sim733.0\ \text{eV}$ 。

1.4 数据处理与统计分析

TOC 及 Cd 浓度数据的处理采用 Excel 2024 进行。XRD 的物相鉴定和里特维尔德 (Rietveld) 精修采用 Profex 5.2.4 软件进行。TEM-EDS-EELS 数据分析及图像解析采用 DigitalMicrograph 3.5 进行。图片内的注释采用 CorelDRAW 软件进行。

2 结 果

2.1 转化过程中铁矿物、腐殖酸和镉含量的变化

铁氧化物的相对含量分析显示, 在转化激活之前, 实验组和对照组的水铁矿 (Fh) 均已成功合成 (图 1a 和图 1b)。在 Fh-Cd 体系中, 加入 Fe (II) 激活转化后, 6 h 时纤铁矿 (Lp) 占 48.08%, 针铁矿 (Gt) 占 43.49%, 随后 Lp 在 120 h 前持续转化为 Gt, 至 168 h 时少量磁铁矿 (Mt, 占 4.82%, 图 1a)。在 Fh-HA-Cd 体系中, 大部分腐殖酸 (TOC = 87.22%~95.90%, 图 2a) 被铁氧化物吸附, 固相 HA 浓度从初始 $4.94\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降至 $4.49\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 2a)。HA 的存在使转化速率减慢, 6 h 时 Lp 占 11.40%, 12 h 时增至 87.20%, 24 h 前 Gt 占 37.46%, 168 h 时矿物组成为 Fh (2.63%)、Lp (42.79%) 和 Gt (54.6%), 未检测到 Mt (图 1b)。

在矿物转化前 (0 h), Fh-Cd 和 Fh-HA-Cd 共沉淀物的 Cd 浓度分别为 $70.99\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $83.66\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 2b), 表明大部分 Cd 被 Fh 初始吸附。转化激活后, 固相 Cd 浓度在 6 h 时迅速下降, 随后实验组和对照组均呈现缓慢上升趋势, Fh-HA-Cd 实验组固相 Cd 浓度在 24 h 后趋于稳定, 较 Fh-Cd 对照组更快达到平衡 (图 2b)。总体而言, Fh-HA-Cd 实验组固相 Cd 浓度较 Fh-Cd 对照组高约 5%~10%。

2.2 矿物形貌及元素分布特征

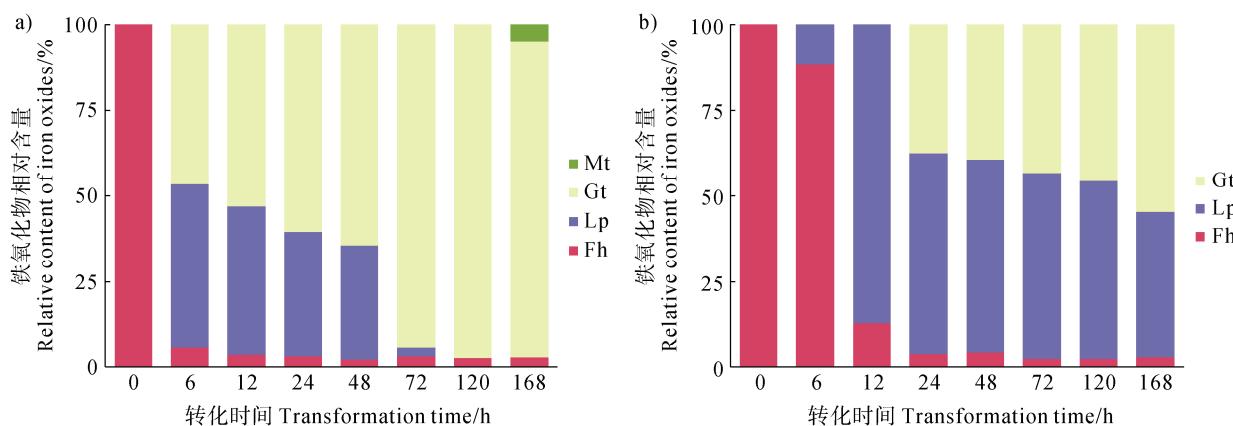
TEM-HAADF 图像显示, 0 h 时 Fh-HA-Cd 共沉淀物呈现无定形的云雾状结构 (图 3a 和图 3b)。168 h 后, 观察到板条状 Lp 和棒状 Gt, Lp 和 Gt 纳米颗粒常被云雾状 Fh 包围或包裹 (图 3c, 图 3e), Lp 晶体中存在大量纳米孔隙和缺陷 (图 3c 和图 3e)。EDS 图像表明, 0 h 时 C 和 Cd 分布与 Fe 和 O 高度

相关(图4a), 168 h后Fh覆盖的铁氧化物团聚体中C和Cd分布相似(图4b), 而无Fh覆盖的团聚体中C信号无明显规律,Cd信号仍与Fe和O相关(图4c)。

2.3 C元素分布及含碳官能团演化

EELS线扫分析显示, 0 h时Fh中C信号强度高于Fe和O, 特别是在60~80 nm处峰值明显, 100~250 nm内分布异质性较强(图5a)。168 h时,

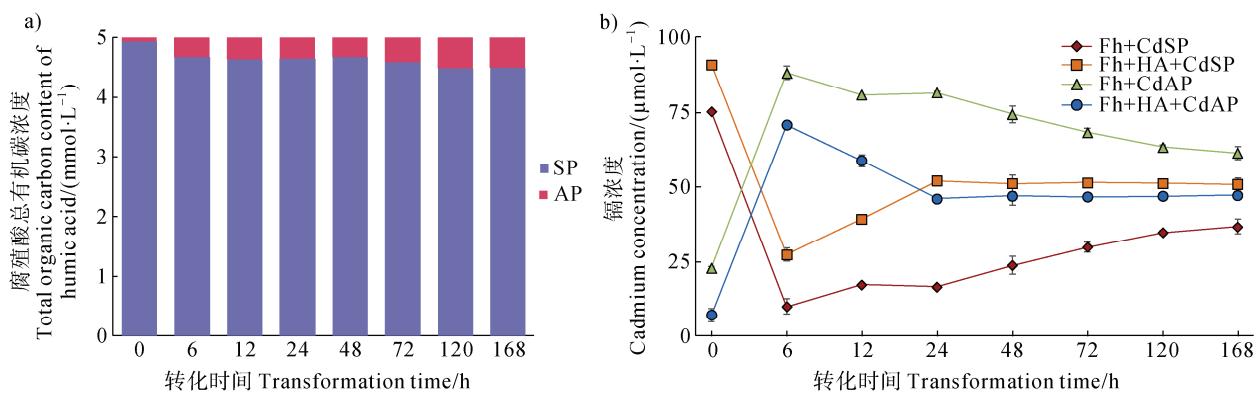
C信号强度降低, 集中在Lp缺陷(约90 nm)和微孔隙(约125 nm)处(图5b)。不同含碳官能团的EELS谱图表明, 285.1~286 eV(C-H/C-C)在0 h(图5c)信号强度高且波动大, 168 h(图5d)降低; 288.1~289 eV(C=O)在0 h(图5c)峰值丰富, 168 h(图5d)显著减弱; 289.9~292 eV(C-OH)在0 h(图5c)强度高, 168 h(图5d)局部峰值出现但整体下降。



注: Fh: 水铁矿, Lp: 纤铁矿, Gt: 针铁矿, Mt: 磁铁矿。下同。Note: Fh: ferrihydrite; Lp: lepidocrocite; Gt: goethite; Mt: magnetite. The same below.

图1 水铁矿转化过程中铁氧化物的相对含量分布(a. 水铁矿+镉转化对照组; b. 水铁矿+腐殖酸+镉转化实验组)

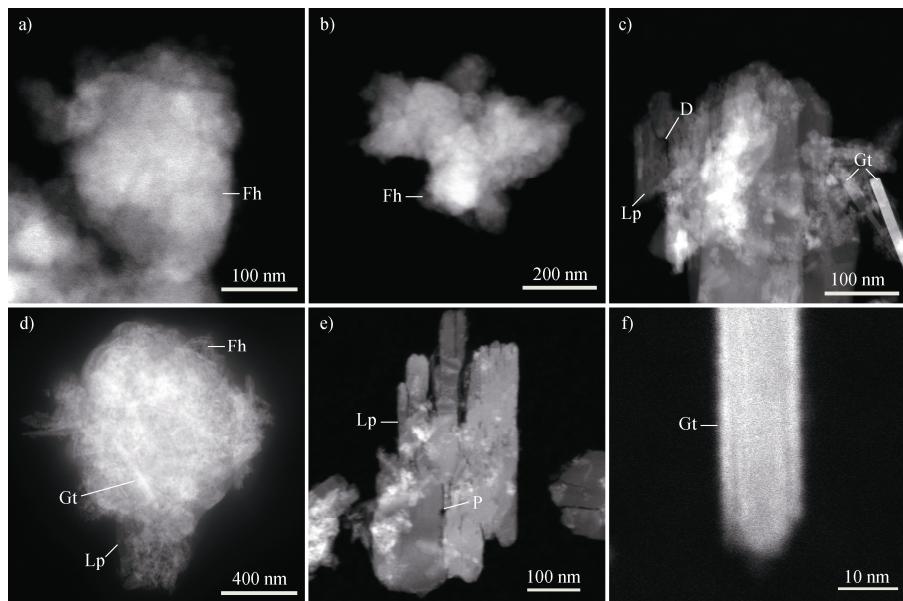
Fig. 1 Relative content distribution of Fe oxides during the transformation process of ferrihydrite (a. Control group of ferrihydrite+cadmium transformation; b. Experimental group of ferrihydrite+humic acid+cadmium transformation)



注: SP: 固相, AP: 液相, HA: 腐殖酸, Cd: 镉。下同。Note: SP: soild phase, AP: aqueous phase, HA: humic acid, Cd: cadmium. The same below.

图2 水铁矿-腐殖酸-Cd共沉淀转化过程中腐殖酸总有机碳浓度变化(a)和镉浓度变化(b)

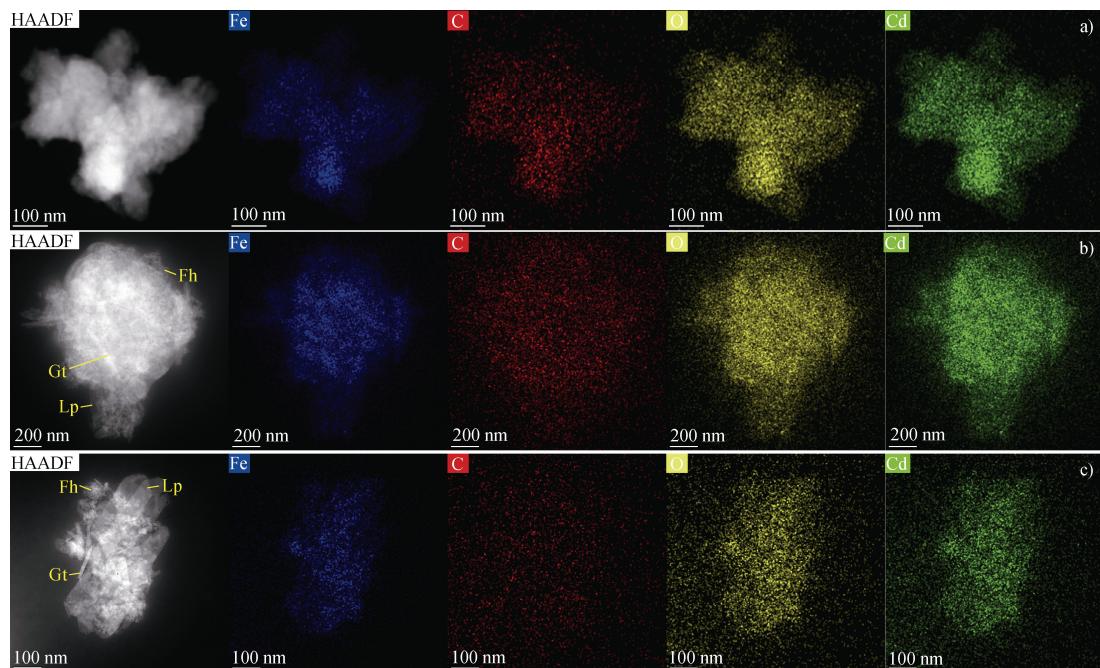
Fig. 2 The variation of total organic carbon concentration (a) and cadmium concentration (b) during the transformation of ferrihydrite-humic acid-Cd coprecipitation



注: D: 缺陷, P: 孔隙。Note: D: defect, P: pore.

图 3 水铁矿-腐殖酸-镉共沉淀转化过程中铁氧化物的透射电镜高角环形暗场 (TEM-HAADF) 图像 (a. 和 b. 0 h 的水铁矿形貌; c. 和 d. 168 h 的铁氧化物共沉淀; e. 168 h 的纤铁矿; f. 168 h 的针铁矿)

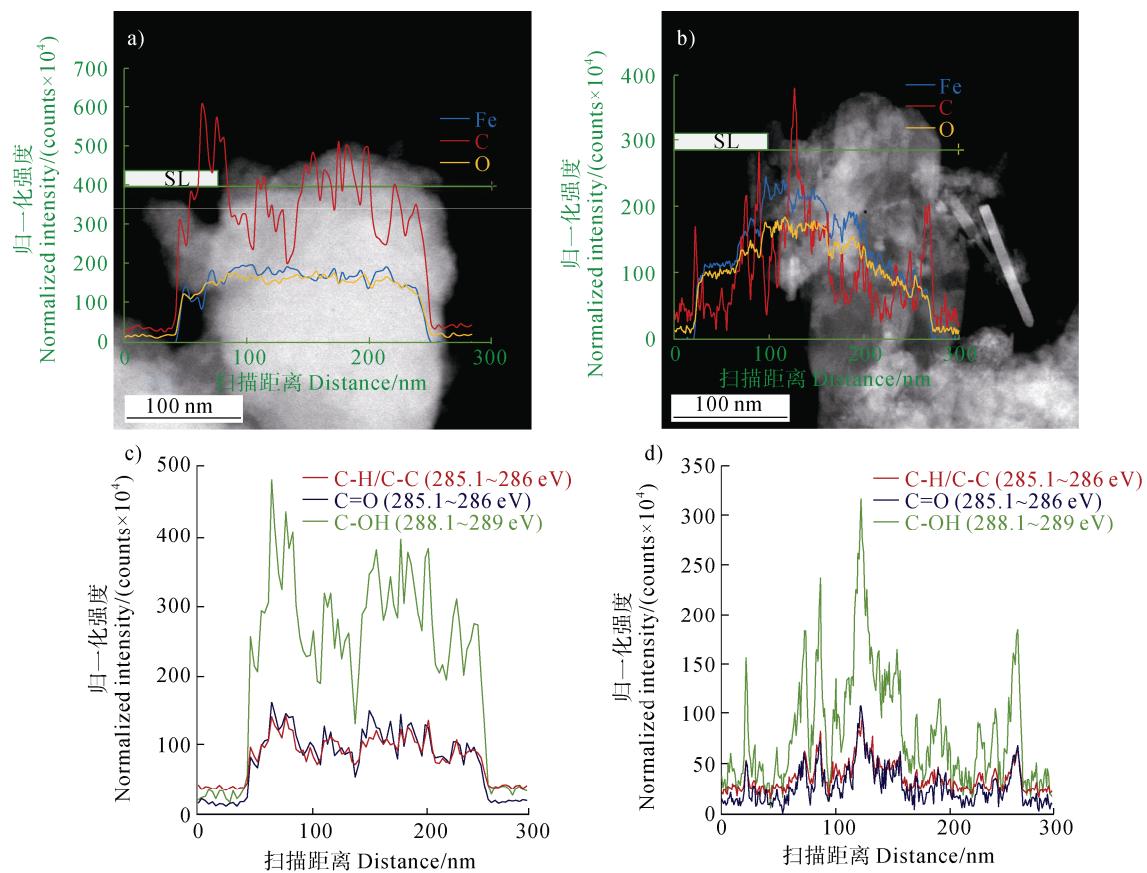
Fig. 3 Transmission electron microscope-high angle annular dark field (TEM-HAADF) images of Fe oxides during the ferrihydrite-humic acid-cadmium transformation (a. and b. morphologies of ferrihydrite at 0 h; c. and d. Co-precipitation of Fe oxides for 168 h; e. lepidocrocite at 168 h; f. goethite at 168 h)



注: HAADF, 高角环形暗场。Note: HAADF, high angle annular dark field.

图 4 水铁矿-腐殖酸-镉转化过程中能量色散谱面扫图像 (a. Fh (0 h); b. Fh 覆盖的矿物团聚体 (168 h); c. 无 Fh 覆盖的矿物团聚体 (168 h))

Fig. 4 Mapping images by energy dispersive spectrometer during the ferrihydrite-humic acid-cadmium transformation (a. Fh (0 h); b. Fe mineral aggregates covered by Fh 168 h; c. Fe mineral aggregates without Fh coverage (168 h))



注: SL: 扫描线。Note: SL: scan line.

图 5 水铁矿+腐殖酸+镉转化过程中 Fe、O 和 C 的电子能量损失谱图 (a. 0 h; b. 168 h)

Fig. 5 Electron energy loss spectra of Fe, O, and C during the Fh+HA+Cd transformation (a. 0 h; b. 168 h)

3 讨 论

3.1 腐殖酸对矿物转化动力学的影响

Fh-Cd 和 Fh-HA-Cd 体系的转化速率差异表明, HA 作为环境因子显著调控 Fe(II) 诱导的铁氧化物相转化^[15, 17, 21]。在 Fh-Cd 体系中, Fe(II) 诱导的转化快速, XRD 结果显示, 6 h 时 Lp 和 Gt 已分别占 48.08% 和 43.49% (图 1a), 表明 Fe(II) 通过加速 Fh 的溶解-再结晶过程促进了晶态铁氧化物的形成^[7-8]。120 h 后 Lp 向 Gt 的转化进一步表明, Gt 可能是热力学上更稳定的相^[19], 而 168 h 时, XRD 检测到少量 Mt (4.82%) 生成 (图 1a), 这可能与 Fe(II) 催化作用下铁氧化物晶态转化的复杂过程有关^[7-8]。TEM-HAADF 图像 (图 3c, 图 3e) 显示, Lp 和 Gt 呈现板条状和棒状结构, 表明晶态结构的形成可能影响表面性质和吸附行为^[19]。相比之下, Fh-HA-Cd 体系中, HA 显著抑制转化速率, 6 h 时 Lp 仅占

11.40%, 12 h 时增至 87.20%, 且 168 h 内未检测到 Mt (图 1b), 表明 HA 通过与 Fe(II)/Fe(III) 的络合或表面吸附, 降低 Fe(II) 的催化效率^[15, 21-23]。固相 HA 浓度的下降 (从 4.94 mmol·L⁻¹ 降至 4.49 mmol·L⁻¹, 图 2a) 可能与铁氧化物物相转化过程中表面性质的变化有关^[24-27]。Fh 通常具有较高的表面活性, 有利于吸附大量 HA 和 Cd^[25-26]。研究结果显示, Fh 向 Lp 和 Gt 转化后, 固相 HA 浓度降低 (图 2a), 可能与晶态铁氧化物表面吸附位点减少或表面化学性质变化有关^[28]。此外, HA 可能在转化过程中发生部分降解或脱附, 进一步导致固相 HA 浓度的降低。HA 的调控作用表明, 其在自然环境中可显著影响铁氧化物相转化速率, 从而间接影响 Cd 的固存行为。

3.2 Cd 在水铁矿转化过程中的吸附与固存机制

Cd 吸附量的变化反映了铁氧化物相转化对其吸附能力的动态影响。转化初期 (0~6 h), 固相

Cd 浓度迅速下降(图 2b), 可能由于 Fh 向 Lp 和 Gt 转化导致比表面积(SSA)显著减少^[24-27], 从而减少了表面吸附位点。Fh 的高 SSA 使其初始吸附了大量 Cd($70.99 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $83.66 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 但随着晶态 Lp 和 Gt 的形成, 吸附能力下降; 然而, 6 h 后固相 Cd 浓度的缓慢上升(图 2b)表明, 新形成的 Lp 和 Gt 通过其他机制继续固存 Cd。实验组中固相 Cd 浓度较对照组高约 5%~10%, 且在 24 h 后更快达到稳定(图 2b), 提示 HA 的存在显著增强了 Cd 的固相保留能力。可能的机制包括:(1) HA 中的活性官能团(如羧基和羟基)通过表面络合作用增强了 Cd 的吸附能力^[13, 29], HA 可能通过桥联作用将 Cd 固定在铁氧化物表面;(2) HA 抑制了铁物种的快速转化^[15, 27, 30], 延长了 Fh 的存在时间, 从而延长了 Cd 在高 SSA 矿物上的保留时间;(3) HA 可能通过影响 Lp 的结晶度导致晶体缺陷的增加, 这些缺陷为 Cd 提供了额外的固存空间^[15, 19, 27]。

TEM-HAADF 和 EDS 分析进一步支持了上述机制。0 h 时, C 和 Cd 与 Fe 和 O 高度相关(图 4a), 表明 Fh 对 Cd 和 HA 的初始吸附能力强。168 h 后, Lp 和 Gt 对 Cd 的吸附仍显著, 但对 C 的吸附减弱(图 5b), 这与晶态铁氧化物的低 SSA 和表面化学性质变化^[24]一致。Fe-O 与 Cd 的相关性(图 4)表明, 铁氧化物是控制 Cd 分布的主要因素。Cd 可能通过多种机制保留于新形成的铁氧化物中, 包括表面吸附、结构取代和物理包裹。Lp 晶体中的纳米孔隙和缺陷(图 3c 和图 3e)可能为 Cd 的物理包裹提供了位点, 而 Cd 的结构取代可能发生在 Lp 或 Gt 的晶格中, 尤其是在 Fe 位点的替代, 这种机制在先前的研究中已有报道^[19]。此外, HA 的存在可能通过改变铁氧化物表面的电荷性质, 进一步促进 Cd 的吸附, 尤其是在转化初期。

3.3 C 在铁氧化物转化过程中的固存与演化机制

EELS 线扫和含碳官能团分析揭示了 C 在转化过程中的动态固存机制。0 h 时, Fh 中 C 信号强度高于 Fe 和 O, 特别是在 60~80 nm 处峰值明显(图 5a), 反映了 Fh 表面 HA 的富集。100~250 nm 内 C 分布的异质性可能与 HA 在 Fh 颗粒间的非均匀吸附有关。168 h 时, C 信号强度降低, 集中在 Lp 缺陷(约 90 nm)和微孔隙(约 125 nm)处(图 5b), 表明 C 从 Fh 表面向晶态铁氧化物缺陷的迁移。含碳

官能团的演化(图 5c 和图 5d)进一步支持了该结论: 285.1~286 eV(C-H/C-C)信号在 168 h 时显著降低, 表明 C-H 或 C-C 键在转化过程中可能发生断裂或氧化; 288.1~289 eV(C=O)信号的减弱提示 C=O 键的脱附或降解; 289.9~292 eV(C-OH)信号在 168 h 时局部峰值出现但整体下降, 反映了 C-OH 键的部分保留。上述变化表明, HA 在转化过程中经历了显著的降解或脱附, 可能是由于 Fe(II)诱导的氧化还原反应导致了 HA 分子结构的分解。

C 的固存机制可能与铁氧化物的结构特征密切相关。Fh 的高 SSA 使其能够吸附大量 HA, 但随着 Lp 和 Gt 的形成, SSA 减少导致 HA 的脱附^[24]。然而, Lp 和 Gt 中的缺陷和孔隙为 C 提供了新的固存位点, 这在自然环境中可能对有机碳的长期固存具有重要意义。例如, 在土壤中, 铁氧化物缺陷可能通过物理包裹作用保护有机碳免于微生物降解。此外, HA 的降解可能释放出低分子量有机物, 这些物质可能进一步与铁氧化物表面相互作用, 影响其表面化学性质。

3.4 环境意义与局限性

本研究的结果对理解铁氧化物在自然环境中的地球化学行为具有重要意义。HA 对 Fh 转化的抑制作用表明, 在富含有机质的环境(如湿地土壤或河流沉积物)中, 铁氧化物的相转化可能较慢, 非晶态 Fh 可能长期存在, 从而保持较高的重金属吸附能力。HA 增强 Cd 固存的能力提示, 在 Cd 污染土壤的修复中, 添加富含 HA 的有机质可能是一种有效的策略。然而, HA 的降解和 C 的脱附可能导致有机碳的释放, 这在长期尺度上可能影响土壤碳循环。

本研究的局限性在于实验条件可能无法完全模拟自然环境。例如, 实验中控制的 pH、温度和 Fe(II)浓度可能与自然环境存在差异。此外, 研究未考虑微生物活动对转化和吸附过程的潜在影响。未来研究可结合原位表征技术和分子动力学模拟, 进一步探索不同环境条件(pH、离子强度、微生物活动)对转化动力学和元素固存的影响。

4 结 论

本研究通过系统实验和多尺度表征技术, 揭示了 Fe(II)诱导下水铁矿(Fh)向晶态铁氧化物转

化的动力学,以及 HA 和 Cd 在转化过程中的吸附和固存行为。结果表明, Fe (II) 显著促进了 Fh 向 Lp 和 Gt 的快速转化, 而 HA 中的活性官能团(羧基、羟基等)通过占据铁氧化物表面的位点, 明显减缓转化速率。Fh-HA-Cd 转化实验组中较高的固相 Cd 浓度表明, HA 增强了 Cd 的固相保留能力。在转化开始前, C 和 Cd 与 Fh 高度相关, 转化开始后 Lp 和 Gt 对 Cd 的吸附能力仍较强, 但对 C 的吸附显著减弱, 反映了晶态铁氧化物比表面积的减少及表面化学性质的变化。在转化过程中, C 主要固存于 Fh 表面及 Lp 的缺陷和孔隙中, C=O 和 C-OH 键减少, 表明 HA 在转化中的降解或脱附行为。Cd 则通过吸附、结构取代及物理包裹等多种机制保留于新形成的铁氧化物中。本研究表明, HA 通过减缓铁氧化物转化并促进 Cd 固存, 显著调控 Cd 的地球化学过程, 为阐明铁氧化物-有机质-重金属相互作用机制提供了关键科学支撑。未来研究可结合原位表征技术(如原位 X 射线吸收光谱)和分子动力学模拟, 进一步阐明 HA-Cd-铁氧化物相互作用的动态过程及微观机制, 同时探索不同环境条件(如 pH、离子强度)对转化和吸附行为的影响, 为 Cd 污染的治理和环境修复提供更加精确的理论支持。

参考文献 (References)

- [1] Giannetta B, Balint R, Said-Pullicino D, et al. Fe (II) -catalyzed transformation of Fe (oxyhydr) oxides across organic matter fractions in organically amended soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 748: 141125.
- [2] Liu C X, Shi Z Q, Zachara J M. Kinetics of uranium (VI) desorption from contaminated sediments: Effect of geochemical conditions and model evaluation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (17): 6560—6566.
- [3] Qiu J W, Hou X K, Ren Y, et al. Photoinduced transformation of ferrihydrite in the presence of aqueous sulfite and its influence on the repartitioning of Cd[J]. *Water Research*, 2023, 231: 119607.
- [4] Meng F Y, Bu H L, Fei Y H, et al. Effects of clay minerals on Fe^{2+} -induced phase transformation of ferrihydrite[J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 144: 105401.
- [5] ThomasArrigo L K, Kaegi R, Kretzschmar R. Ferrihydrite growth and transformation in the presence of ferrous iron and model organic ligands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (23): 13636—13647.
- [6] Schulz K, ThomasArrigo L K, Kaegi R, et al. Stabilization of ferrihydrite and lepidocrocite by silicate during Fe (II) -catalyzed mineral transformation: Impact on particle morphology and silicate distribution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56 (9): 5929—5938.
- [7] Notini L, ThomasArrigo L K, Kaegi R, et al. Coexisting goethite promotes Fe (II) -catalyzed transformation of ferrihydrite to goethite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56 (17): 12723—12733.
- [8] Handler R M, Friedrich A J, Johnson C M, et al. Fe (II) -catalyzed recrystallization of goethite revisited[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (19): 11302—11311.
- [9] Li S Y, Ru D Z, Fang Y T, et al. Adsorption and passivation mechanisms of cadmium and arsenic contamination in water and soil environments by silico-ferric modified biochar[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2024, 61 (6): 1591—1604. [李诗怡, 茹东周, 房友田, 等. 硅-铁改性生物质炭对水土环境中镉砷的吸附及钝化机制研究[J]. 土壤学报, 2024, 61 (6): 1591—1604.]
- [10] Huang M X, Guan Y F, Su Z X, et al. Interfacial reactions between As (V) and Cd (II) co-adsorption onto various mineral surfaces[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59 (6): 1583—1593. [黄敏雪, 管玉峰, 苏子贤, 等. 砷镉在不同矿物界面的相互作用过程[J]. 土壤学报, 2022, 59 (6): 1583—1593.]
- [11] Blommaert H, Aucour A M, Wiggenhauser M, et al. From soil to cacao bean: Unravelling the pathways of cadmium translocation in a high Cd accumulating cultivar of *Theobroma cacao* L.[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2022, 13: 1055912.
- [12] Barati E, Moore R E T, Ullah I, et al. An investigation of zinc isotope fractionation in cacao (*Theobroma cacao* L.) and comparison of zinc and cadmium isotope compositions in hydroponic plant systems under high cadmium stress[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 4682.
- [13] Christl I, Milne C J, Kinniburgh D G, et al. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 2. metal binding[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 (12): 2512—2517.
- [14] Liao P, Liang Y Z, Shi Z Q. Impact of divalent cations on dark production of hydroxyl radicals from oxygenation of reduced humic acids at anoxic–oxic interfaces[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 3 (4): 484—494.
- [15] Bu H L, Lei Q K, Tong H, et al. Humic acid controls cadmium stabilization during Fe (II) -induced lepidocrocite transformation[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 861: 160624.
- [16] Luo M, Bai H C, Chen T Y, et al. Effects of humic acids on the adsorption, chemical speciation, and bioaccessibility of soil lead and cadmium[J]. *China*

- Environmental Science, 2020, 40(3): 1191—1202. [罗梅, 柏宏成, 陈亭悦, 等. 腐殖酸对土壤铅镉吸附、赋存形态及生物可给性的影响[J]. 中国环境科学, 2020, 40(3): 1191—1202.]
- [17] Qu C C, Chen J Z, Mortimer M, et al. Humic acids restrict the transformation and the stabilization of Cd by iron (hydr) oxides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128365.
- [18] Liu F, Lu Y, Shi Z Q. Nanoscale mechanisms of carboxyl carbon preservation during Fe(II)-induced ferrihydrite transformation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2024, 373: 1—16.
- [19] Hu S W, Zhen L R, Liu S H, et al. Synchronous sequestration of cadmium and fulvic acid by secondary minerals from Fe(II)-catalyzed ferrihydrite transformation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022, 334: 83—98.
- [20] Wang P, Lu Y, Hu S W, et al. Kinetics of Ni reaction with organic matter-ferrihydrite composites: Experiments and modeling[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122306.
- [21] Qu C C, Fein J B, Chen W L, et al. Mechanistic investigation and modeling of Cd immobilization by iron (hydr) oxide-humic acid coprecipitates[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126603.
- [22] Ding Y, Liu M Q, Peng S M, et al. Binding characteristics of heavy metals to humic acid before and after fractionation by ferrihydrite[J]. Chemosphere, 2019, 226: 140—148.
- [23] Lu Y, Liang Y Z, Liu F, et al. Nano scale visualization of enhanced adsorption and distribution of humic acid on hematite: Effect of Pb(II) ions[J]. Chemical Geology, 2020, 541: 119573.
- [24] Das S, Jim Hendry M, Essilfie-Dughan J. Adsorption of selenate onto ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite under neutral pH conditions[J]. Applied Geochemistry, 2013, 28: 185—193.
- [25] Zheng Y Y, Yu Z H, Zhang J B, et al. Effect of humic acid-ferrihydrite complex on soil organic carbon in newly reclaimed soils[J]. Soils, 2024, 56(6): 1184—1191. [郑延云, 余正洪, 张佳宝, 等. 腐殖酸-水铁矿复合物提升新整治耕地土壤有机碳的效应[J]. 土壤, 2024, 56(6): 1184—1191.]
- [26] Hu S W, Liu T X, Li F B, et al. The abiotic and biotic transformation processes of soil iron-bearing minerals and its interfacial reaction mechanisms of heavy metals: A review[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(1): 54—65. [胡世文, 刘同旭, 李芳柏, 等. 土壤铁矿物的生物-非生物转化过程及其界面重金属反应机制的研究进展[J]. 土壤学报, 2022, 59(1): 54—65.]
- [27] Lu Y, Hu S W, Wang Z M, et al. Ferrihydrite transformation under the impact of humic acid and Pb: Kinetics, nanoscale mechanisms, and implications for C and Pb dynamics[J]. Environmental Science: Nano, 2019, 6(3): 747—762.
- [28] Sheng A X, Li X X, Arai Y, et al. Citrate controls Fe(II)-catalyzed transformation of ferrihydrite by complexation of the labile Fe(III) intermediate[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(12): 7309—7319.
- [29] Du H H, Peacock C L, Chen W L, et al. Binding of Cd by ferrihydrite organo-mineral composites: Implications for Cd mobility and fate in natural and contaminated environments[J]. Chemosphere, 2018, 207: 404—412.
- [30] Shen X Y, Zhu H Y, Wang P, et al. Mechanistic and modeling insights into the immobilization of Cd and organic carbon during abiotic transformation of ferrihydrite induced by Fe(II)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 436: 129216.

(责任编辑: 陈荣府)