

DOI: 10.11766/trxb202101140027

黄敏雪, 管玉峰, 苏子贤, 陶亮. 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.

HUANG Minxue, GUAN Yufeng, SU Zixian, TAO Liang. Interfacial Reactions between As(V) and Cd(II) Co-adsorption onto Various Mineral Surfaces[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59 (6): 1583–1593.

砷镉在不同矿物界面的相互作用过程*

黄敏雪^{1, 2}, 管玉峰¹, 苏子贤^{1, 2}, 陶亮^{2, 3†}

(1. 华南师范大学环境学院, 广州 510006; 2. 广东省科学院生态环境与土壤研究所, 华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650; 3. 广东省农业科学院农业经济与信息研究所, 农业农村部华南都市农业重点实验室, 广州 510640)

摘要: 重金属元素镉砷由于毒性高、活性大及危害强等特点, 其土壤界面化学过程是土壤科学研究中的热点问题。虽然已有大量报道涉及镉砷的界面化学过程研究, 但很少排除 pH 这一重要因子对研究结果的干扰。因此, 本研究通过序批式反应, 在排除 pH 干扰的条件下, 定量研究了砷及镉在不同矿物界面 (包括氧化铝、二氧化钛和高岭石) 单独存在以及共同存在条件下的相互作用过程。研究表明: 不同矿物界面上砷和镉的吸附动力学符合准二级动力学模型, 化学吸附为其控速步骤; 镉及砷的吸附效率 (吸附量/比表面积) 在不同矿物界面上均呈现出二氧化钛界面远高于氧化铝界面, 而氧化铝界面高于高岭石界面; 随着镉/砷浓度比的递增, 镉的关键界面作用过程调控机制由静电吸附控制为主逐步转变为静电吸附与形成界面-砷-镉三元络合物共同作用, 继而转变为形成表面沉淀控制; 而随着砷/镉浓度比的递增, 砷的关键界面调控机制发生从吸附控制为主向沉淀控制为主的转变。该结果可为重金属元素在土壤矿物界面的微观化学作用过程及其调控措施研究提供借鉴。

关键词: 重金属; 吸附; 共吸附; 相互作用; 三元络合物

中图分类号: X53 文献标志码: A

Interfacial Reactions between As(V) and Cd(II) Co-adsorption onto Various Mineral Surfaces

HUANG Minxue^{1, 2}, GUAN Yufeng¹, SU Zixian^{1, 2}, TAO Liang^{2, 3†}

(1. School of Environmental Science, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. Key Laboratory of Urban Agriculture in South China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Agricultural Economics and Information, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: [Objective] pH is the most important environmental factor influencing the reactivity of heavy metals on mineral

* 国家自然科学基金项目 (41877038, 42077016) 和广东省“珠江人才计划”本土创新科研团队项目 (2017BT01Z176) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41877038 and 42077016) and the Local Innovative and Research Teams Project of the Guangdong Pearl River Talents Program of China (No. 2017BT01Z176)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: taoliang@soil.gd.cn

作者简介: 黄敏雪 (1996—), 女, 安徽黄山人, 硕士研究生, 主要从事土壤界面化学过程研究。E-mail: zoe469@163.com

收稿日期: 2021-01-14; 收到修改稿日期: 2021-04-29; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2021-08-18

surfaces. The purpose of this study was to investigate the interfacial reactions between As(V) and Cd(II) adsorption/co-adsorption onto different mineral surface excluding the interference of pH. 【 Method 】 Three different minerals: Al_2O_3 , TiO_2 , and kaolin, were chosen and passed through 100-mesh sieve. The experiments for As(V) and Cd(II) adsorption onto the different minerals were conducted in serum bottles (Effective volume = 2 mL) at pH 6.0. The bottles containing $0.02\text{-}1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ As(V), $0.02\text{-}1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II), $28\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 4-Morpholineethanesulfonic acid sodium salt (MES), $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl and 2.0 mg of mineral powders were placed on a rotator at $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ and 25 °C. Batch studies were conducted to assess the adsorption kinetics, adsorption isotherm and the influence of molar ratio of As(V) and Cd(II) on the extent of As(V) and Cd(II) adsorption. 【 Result 】 The adsorption kinetics showed that As(V) and Cd(II) adsorbed onto different mineral interfaces followed the pseudo-second-order kinetics model, and chemical adsorption was the rate-controlling steps. Furthermore, the normalized adsorption capacities of Cd(II) and As(V) were ranked as $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{kaolin}$. The adsorption abilities of As(V) and Cd(II) were enhanced by the co-existing Cd (II) and As (V). Specifically, the addition of As(V) promoted the adsorption of Cd(II) onto Al_2O_3 , while the addition of Cd(II) enhanced As(V) adsorption onto TiO_2 . The synergistic effect of As(V) and Cd(II) co-adsorption was mainly controlled by the electrostatic adsorption and the ternary complex formation. Moreover, with the increase of Cd(II)/As(V) concentration ratio, the regulation mechanism of Cd(II) adsorption gradually changed from the electrostatic adsorption to the synergy of the formation of interfacial - As(V) - Cd(II) ternary complex and electrostatic adsorption, and then changed to the formation of surface precipitate. Importantly, with the increase of As(V)/Cd(II) concentration ratio, the key regulation mechanism changed from adsorption controlling to surface precipitation controlling. 【 Conclusion 】 Electrostatic adsorption, formation of interfacial - As(V)- Cd(II) ternary complex, and surface precipitation were the critical mechanisms controlling the interfacial reactions between As(V) and Cd(II) adsorption onto various mineral surfaces at various ratios.

Key words: Heavy metal; Adsorption; Co-adsorption; Interfacial reactions; Ternary complex

重金属元素镉及砷由于具有高毒性、难降解性、持久性等特点, 对人体和动植物产生较大的危害, 从而引起广泛的关注^[1-3]。重金属镉通常以 Cd (II) 离子形式存在, 通过各项工业活动如电镀及电池制造等进入环境, 影响农作物生长, 并通过食物链在人体富集, 对人体的危害包括对肾脏、肝脏和肺部的损伤^[4-5]。重金属砷通常以 As (III) 和 As (V) 阴离子形式存在, 主要通过农药、采矿等进入土壤^[5]。无论是经口部摄入还是累积吸入, As (V) 对人体均有很大风险, 长期存在于人体中对人体有致癌性^[6-7]。因此, 开展重金属元素砷镉在土壤环境中的迁移转化研究已成为土壤环境科学中的热点问题。

土壤对重金属的吸附固定是重金属累积的主要途径, 其吸附固定重金属的能力与土壤活性矿物类型、土壤有机质组成及含量、重金属形态、重金属浓度、土壤 pH、氧化还原电位 (Eh) 等特征指标密切相关^[8-16]。近些年来, 针对不同土壤矿物界面上砷或镉的吸附机制和特性已开展了大量研究: Grossl 等^[17]研究了砷酸盐在针铁矿上的吸附/解吸动力学, 发现针铁矿吸附 As (V) 分为两步, 最终形成内圈双齿表面络合物; Raven 等^[18]比较了砷酸盐和亚砷

酸盐在水铁矿上的吸附行为, 包括吸附动力学、吸附等温线和酸碱度的影响, 发现 As (III)、As (V) 高浓度共存时, 水铁矿对 As (III) 的吸附要快于 As (V), 而 As (III)、As (V) 低浓度共存时, 则是 As (V) 的吸附更快; 在高酸碱度时 As (III) 的吸附量大于 As (V), 低酸碱度则相反; Chen 等^[19]研究了 Cd (II) 在膨润土上的吸附过程, 表明 Cd (II) 的吸附符合准二级动力学模型, 同时发现 Cd (II) 的吸附量与接触时间、酸碱度、离子强度、膨润土含量和镉浓度均有相关性; Randall 等^[20]研究发现镉在不同矿物界面上的吸附大多形成内圈络合物, 但其络合机制各不相同, 主要受矿物表面不同类型吸附位点的特征所调控。

近年来, 由于土壤中砷镉共同污染的广泛性, 针对砷镉的界面化学过程及其相互作用关系也开展了大量的研究工作, 例如: Jiang 等^[21]报道了在针铁矿上 As (V) 的存在增强了 Cd (II) 的吸附, 主要归因于针铁矿表面静电势降低和针铁矿-As (V)-Cd (II) 三元络合物的形成; Zhang 等^[22]通过铁改性稻草生物质炭对 As (V) 和 Cd (II) 的共吸附也发现存在三元络合物; Wu 等^[23]的研究进一步证实一种新

型钙基磁性生物炭上, Cd(II) 抑制 As(III) 的吸附, As(III) 促进了 Cd(II) 的吸附, 二者之间存在竞争和协同作用, 其中协同作用主要受 B 型三元表面络合物的控制; 此外, Yan 等^[24]使用二氧化钛成功实现了 As(V) 和 Cd(II) 的同时吸附去除, 并且表面沉淀物的形成被推断为金属去除的可能机制之一; 最近的研究^[25]报道了酸性和中性条件下二氧化钛界面上砷和镉的不同吸附机制, 证实反应体系的酸碱度对二氧化钛界面砷镉共吸附机制有影响。虽然关于 As(V)-Cd(II) 共吸附的研究已有较多的报道, 但大多未考虑扣除或者屏蔽 pH 这一重要影响因子的干扰, 因此, 屏蔽 pH 对反应的干扰, 开展砷镉在不同矿物界面的相互作用关系研究对厘清其微观作用机制及解析砷镉的土壤化学界面过程尤为重要。

基于此, 在控制 pH 情况下, 本研究选取氧化铝、二氧化钛、高岭石三种不同的模式矿物, 通过开展 As(V)/Cd(II) 在不同矿物界面吸附动力学和吸附热力学实验, 借助表面物理化学分析测试表征, 探究不同矿物界面上 As(V)-Cd(II) 的相互作用关系, 预期结果可为重金属元素在土壤矿物界面的微观化学作用过程及其调控措施研究提供借鉴。

1 材料与方 法

1.1 实验试剂

实验中用到的试剂包括: 硝酸钠(分析纯, 广州化学试剂厂), 4-吗啉乙磺酸钠(MES)(分析纯, 上海麦克林试剂), 硝酸(分析纯, 广州化学试剂厂), 氢氧化钠(分析纯, 上海麦克林试剂), 砷酸钠(分析纯, 广州化学试剂厂), 硝酸镉(分析纯, 广州化学试剂厂), 氧化铝(>95%, Sigma-Aldrich), 高岭石(>98%, Sigma-Aldrich), 二氧化钛(分析纯, 上海麦克林试剂)。实验用水均为超纯水。

1.2 实验仪器

万分之一电子天平(BSA224S, 赛多利斯公司, 德国)、恒温振荡箱(HYG-C, 培英仪器有限公司)、数显 pH 计(PB-10, 赛多利斯公司, 德国)、冷冻干燥机(ALPHR 1-4 LD plus, CHRIST, 德国)、比表面积和孔径分析仪(Autosorb iQ, 康塔仪器公司, 美国)、激光粒度电位分析仪(Nano-ZS90, 马尔文仪器有限公司, 英国)、X-射线衍射仪(D2 phaser,

布鲁克有限公司, 德国)、电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 8000, 珀金埃尔默仪器有限公司)、原子荧光吸收光谱仪(AFS-933, 吉天仪器有限公司, 北京)。

1.3 实验方法

1.3.1 实验准备 用砷酸钠和硝酸镉配制 As(V) 和 Cd(II) 的母液, 母液浓度为 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 密封储存于聚乙烯瓶中 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。另配置 NaNO_3 -MES(硝酸钠-4-吗啉乙磺酸钠)混合溶液作为背景电解质溶液, 使用浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸和氢氧化钠溶液调节背景溶液 pH 至 6。

1.3.2 吸附动力学 向 2 mL 离心管中添加 2 mg 矿物和 0.95 mL / 0.90 mL NaNO_3 -MES 混合溶液, 随后单独/同时添加 0.05 mL As(V) 或 Cd(II) 母液, 使得体系中 As(V) 的初始浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd(II) 的初始浓度为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 硝酸钠浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MES 浓度为 $28 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应体积为 1 mL。摇匀后放入摇床中振荡, 摇床设定参数为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。按照实验设计, 在 5~1440 min 间根据不同时间点随机选取 3 个反应管进行破坏性取样, 样品经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 上机测试。

1.3.3 吸附等温线 吸附等温线实验设置体系中 As(V) 的初始浓度为 $0.02\sim 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd(II) 的初始浓度为 $0.02\sim 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其他实验操作流程同吸附动力学。反应 24 h 后破坏性取样, 样品经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 上机测试。

1.4 分析表征方法

1.4.1 重金属浓度分析 吸附后溶液中镉离子浓度利用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定, 仪器检出限为 $3.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 砷离子浓度利用原子荧光吸收光谱仪进行测定, 仪器检出限为 $0.0617 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。最终吸附量通过差减法计算。

1.4.2 固相表征分析 Zeta 电位用激光粒度电位分析仪进行测定。测定前, 样品经吸附实验在摇床中平衡 24 h, 取出后在混匀的情况下上机测试, 每个样品测试 3 次。样品的比表面积和粒径在比表面积和孔径分析仪上通过气体吸附法(BET 法)进行测定, 脱气时间 3.6 h, 脱气温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。样品 X 射线衍射(XRD)图谱使用 X-射线衍射仪进行测试获取。测定前, 样品经吸附实验在摇床中平衡 24 h, 取出后经冷冻干燥获得粉末样品, 制样后上机测试, 测试条件: Co Ka, 步进扫描, 步长 $1^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 测试

角度范围 $3^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

2.1 Cd (II) 在不同矿物界面上的吸附特征

Cd (II) 在氧化铝和二氧化钛界面的吸附动力学结果如图 1 所示, 实验结果表明: Cd (II) 在两种矿物界面的吸附过程具有相似的特征, 即快速吸附过程发生在吸附刚开始的时候, 15 min 内几乎已经达到平衡吸附量, 随后进入缓慢吸附的阶段, 在 3 h 左右达到吸附平衡。与此同时, 实验设计研究了不同矿物界面上 Cd (II) 单独存在以及 Cd (II) 与 As (V) 共存时的吸附特征, 结果显示: 氧化铝

界面 Cd (II) 单独存在时, 其平衡吸附量在 $0.020\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右 (图 1a, 圆圈), 而二氧化钛界面 Cd (II) 单独存在时, 其相应平衡吸附量达到 $0.025\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上 (图 1b, 圆圈), 证实二氧化钛矿物界面对 Cd (II) 的吸附效果优于氧化铝矿物界面。而当氧化铝界面 Cd (II) 与 As (V) 共存时, $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ As (V) 的存在促进氧化铝界面对 Cd (II) 的吸附能力, 促使其平衡吸附量增加至 $0.032\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上 (图 1a, 五角星), 相同情况下二氧化钛界面上 Cd (II) 与 As (V) 共存时对 Cd (II) 的吸附量几乎无显著影响 (图 1b, 五角星), 表明 As (V) 的添加可显著促进氧化铝界面对 Cd (II) 的吸附能力。

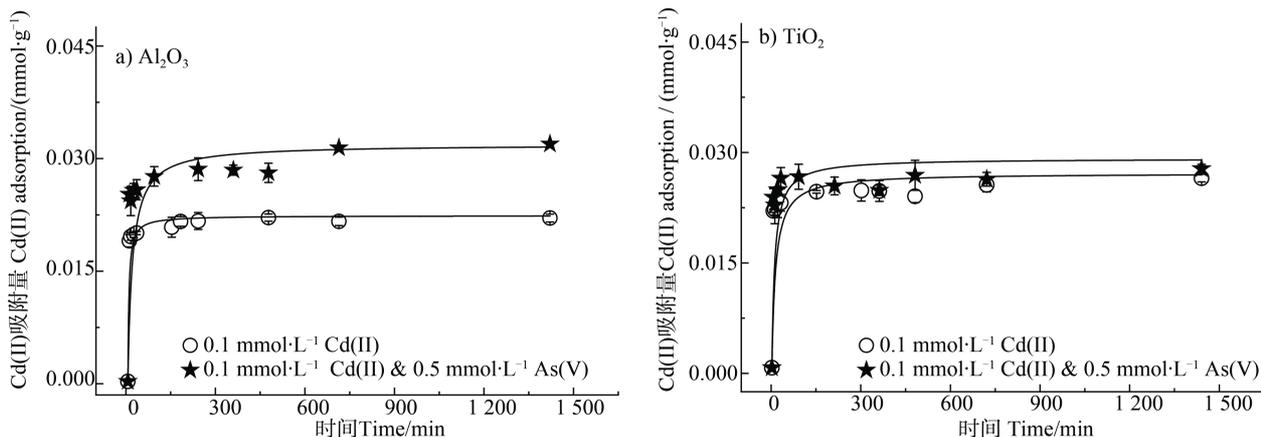


图 1 Cd (II) 在氧化铝界面 (a) 及二氧化钛界面 (b) 上的吸附动力学

Fig. 1 The adsorption kinetics of Cd (II) onto Al_2O_3 (a) and TiO_2 (b)

通过准一级动力学 (式 (1)) 和准二级动力学 (式 (2)) 模型进一步对不同矿物界面上 Cd (II) 的吸附动力学特征进行数据拟合^[26], 拟合结果如图 2 和表 1 所示:

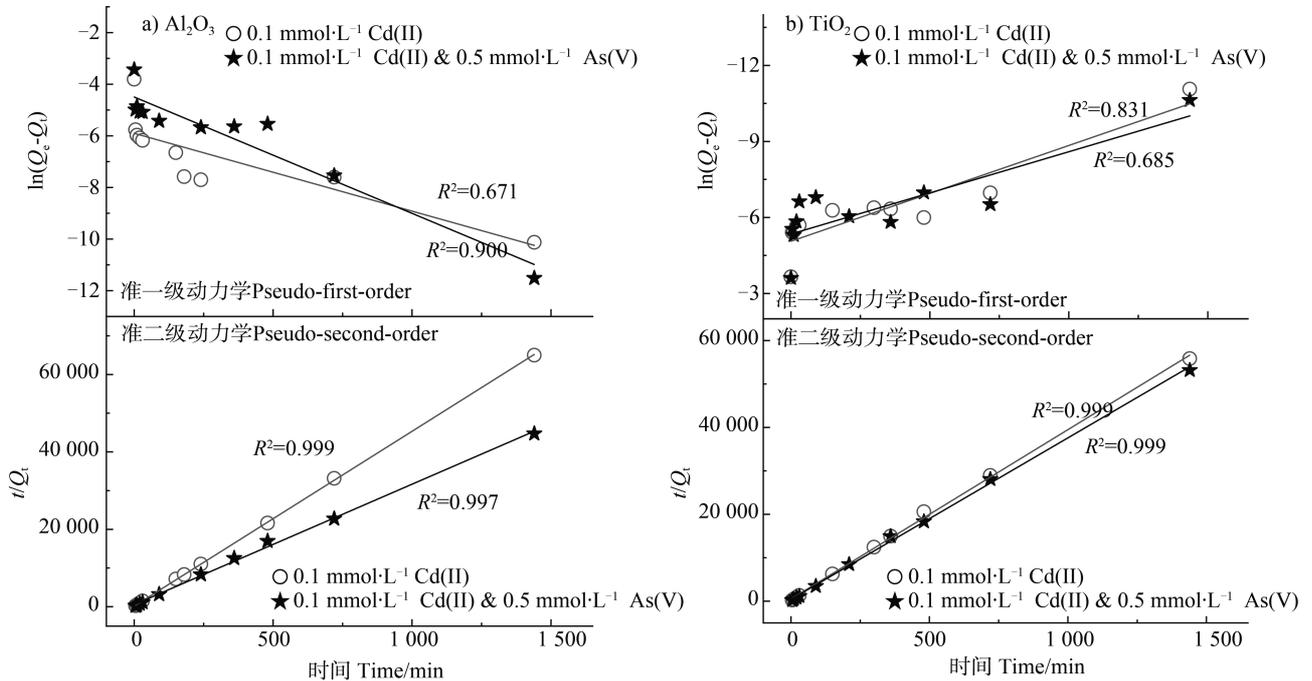
$$\ln(Q_c - Q_t) = \ln(Q_c) - k_1 t \quad (1)$$

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_c^2 + t/Q_c \quad (2)$$

式中, t 为吸附时间, min; Q_c 为平衡吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_t 为吸附时间 t 时的吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 、 k_2 分别为准一级和准二级动力学吸附常数, $\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

在氧化铝和二氧化钛界面体系中, 无论是 Cd (II) 的单吸附过程还是 Cd (II) 与 As (V) 共吸附过程, 所有数据的拟合结果均证实准二级动力

学模型拟合结果具有更高的 R^2 值 (图 2 和表 1), 表明它们均遵循准二级动力学模型, 化学吸附是其吸附控速步骤。此外, 动力学模型拟合结果对比表明: 随着 As (V) 的加入, 氧化铝界面上 Cd (II) 的吸附速率 (k_2) 明显减小 (表 1, 从 $12.22\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 减小至 $1.767\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$); 而在二氧化钛界面上 Cd (II) 与 As (V) 共存对 Cd (II) 的吸附速率的影响几乎可以忽略不计 (表 1)。对比 Cd (II) 在氧化铝和二氧化钛界面的吸附速率发现, 单吸附情况下, 氧化铝界面对 Cd (II) 的吸附速率 ($12.22\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) 远大于其在二氧化钛界面的吸附速率 ($2.971\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$); 在添加 As (V) 之后, 二氧化钛界面 Cd (II) 的吸附速率 ($3.432\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) 超过了其在氧化铝界面的吸附速率 ($1.767\text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)。Cd (II) 在氧化铝



注： Q_e 表示平衡吸附量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)； t 表示时间(min)； Q_t 表示时间为 t 时的吸附量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)。下同。Note: Q_e represents the equilibrium adsorption capacity ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$); t represents time (min); Q_t represents the adsorption capacity ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) when the time is t . The same below.

图2 Cd(II)在氧化铝界面(a)及二氧化钛界面(b)上的吸附动力学拟合结果

Fig. 2 Kinetic fitting results of Cd(II) adsorption onto Al_2O_3 (a) and TiO_2 (b)

表1 Cd(II)吸附的准一级和准二级动力学拟合结果

Table 1 The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics fitting results of Cd(II) adsorption

	准一级动力学 Pseudo-first-order			准二级动力学 Pseudo-second-order		
	Q_e / $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1 / $(\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	Q_e / $(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	k_2 / $(\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2
Cd(II) ¹⁾	0.002	0.003	0.671	0.022	12.22	0.999
Cd(II) ²⁾	0.011	0.005	0.900	0.032	1.767	0.997
Cd(II) ³⁾	0.006	0.004	0.831	0.026	2.971	0.999
Cd(II) ⁴⁾	0.005	0.003	0.685	0.027	3.432	0.999

注：1) Al_2O_3 对Cd(II)的单吸附；2) Al_2O_3 对Cd(II)的共吸附；3) TiO_2 对Cd(II)的单吸附；4) TiO_2 对Cd(II)的共吸附。 Q_e 表示平衡吸附量； k_1 、 k_2 分别表示准一级和准二级动力学吸附常数。下同。Note: 1) Single adsorption of Cd(II) by Al_2O_3 ; 2) Co-adsorption of Cd(II) by Al_2O_3 ; 3) Single adsorption of Cd(II) by TiO_2 ; 4) Co-adsorption of Cd(II) by TiO_2 . Q_e represents the equilibrium adsorption capacity; k_1 and k_2 represent the pseudo-first and pseudo-second order kinetic adsorption constants, respectively. The same below.

和二氧化钛界面的吸附动力学呈现出不同的变化规律，可能归因于As(V)的添加造成Cd(II)在氧化铝和二氧化钛界面上的吸附过程发生显著的差异转变，这一点值得研究者深入研究。

2.2 As(V)在不同矿物界面上的吸附特征

As(V)在氧化铝和二氧化钛界面的吸附动力

学结果如图3所示，实验结果表明：As(V)的吸附也分为快速吸附阶段和缓慢吸附阶段；在氧化铝界面上As(V)的单吸附过程达到吸附平衡需要8h左右(图3a, 圆圈)，而在二氧化钛界面上该过程仅需2~3h(图3b, 圆圈)；As(V)与Cd(II)共存的情况下，Cd(II)的存在会延缓As(V)在

矿物界面达到吸附平衡的时间 (图 3, 五角星); Cd (II) 的添加未对氧化铝界面上 As (V) 的吸附

量产生显著影响 (图 3a), 但 Cd (II) 的添加显著提高了 As (V) 在二氧化钛界面上的吸附量 (图 3b)。

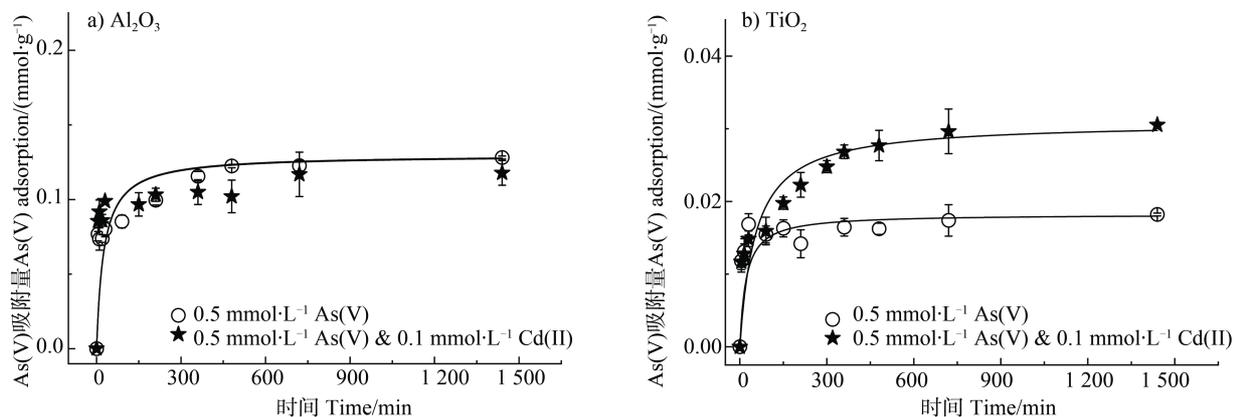


图 3 As (V) 在氧化铝界面 (a) 及二氧化钛界面 (b) 上的吸附动力学
Fig. 3 The adsorption kinetics of As (V) onto Al₂O₃ (a) and TiO₂ (b)

对 As (V) 的吸附数据进行准一级和准二级动力学模型拟合, 拟合结果显示准二级动力学模型拟合结果具有更高的 R² 值 (图 4 和表 2), 表明 As (V) 在氧化铝和二氧化钛界面的吸附均遵循准二级动力学模型, 吸附过程为化学吸附。此外, 研究发现, 不同矿物界面上 As (V) 与 Cd (II) 共存的情况下对 As (V) 吸附速率的影响显著不同: 氧化铝界面

上 As (V) 与 Cd (II) 共存对 As (V) 的吸附速率无显著影响 (图 4a), 但在二氧化钛界面上 As (V) 与 Cd (II) 共存使得 As (V) 的吸附速率减小 (图 4b, 从 2.555 g·mmol⁻¹·min⁻¹ 减小至 0.575 g·mmol⁻¹·min⁻¹)。

与此同时, 对比 As (V) 在氧化铝和二氧化钛界面的吸附速率: As (V) 单吸附时, 二氧化钛界面对 As (V) 的吸附速率 (2.555 g·mmol⁻¹·min⁻¹) 远大于氧

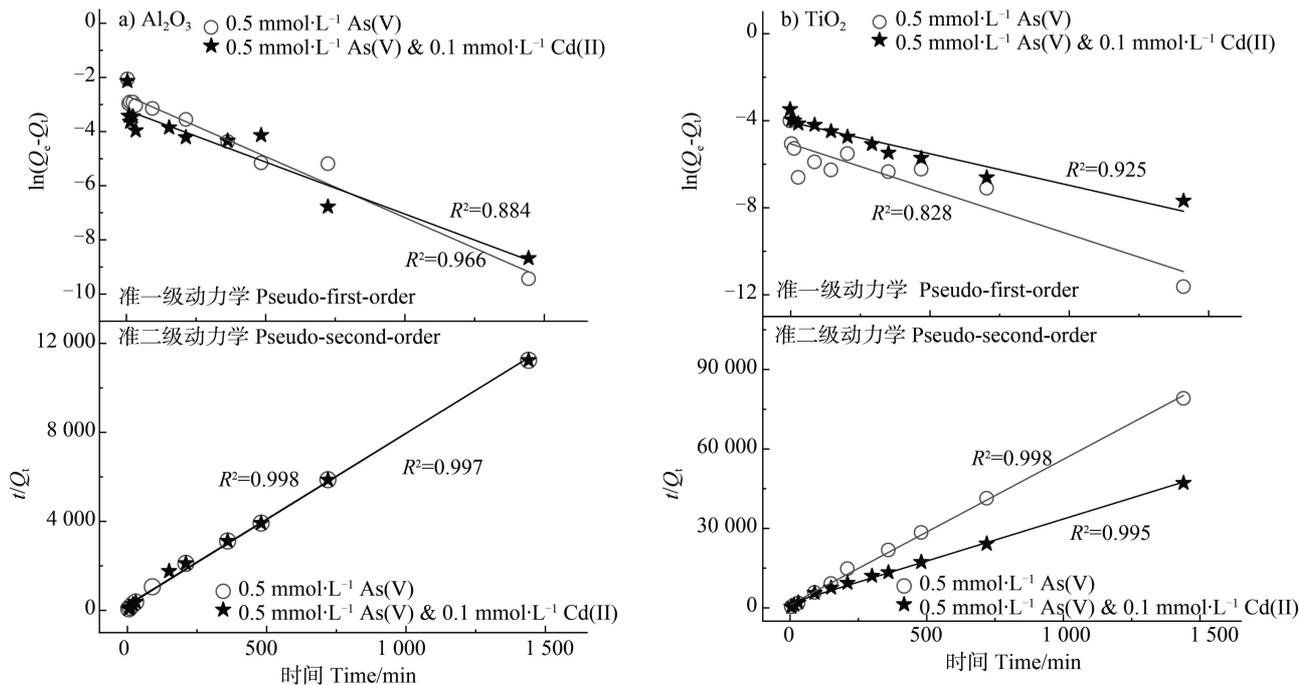


图 4 As (V) 在氧化铝界面 (a) 及二氧化钛界面 (b) 上的吸附动力学拟合结果
Fig. 4 Kinetic fitting results of As (V) adsorption onto Al₂O₃ (a) and TiO₂ (b)

表 2 As (V) 吸附的准一级和准二级动力学拟合结果

Table 2 The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics fitting results of As (V) adsorption

	准一级动力学 Pseudo-first-order			准二级动力学 Pseudo-second-order		
	Q_e / (mmol·g ⁻¹)	k_1 / (g·mmol ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2	Q_e / (mmol·g ⁻¹)	k_2 / (g·mmol ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
As (V) ¹⁾	0.068	0.005	0.966	0.129	0.283	0.998
As (V) ²⁾	0.040	0.004	0.884	0.130	0.245	0.997
As (V) ³⁾	0.006	0.004	0.828	0.018	2.555	0.998
As (V) ⁴⁾	0.017	0.003	0.925	0.031	0.575	0.995

注：1) Al₂O₃ 对 As (V) 的单吸附；2) Al₂O₃ 对 As (V) 的共吸附；3) TiO₂ 对 As (V) 的单吸附；4) TiO₂ 对 As (V) 的共吸附。Note: 1) Single adsorption of As (V) by Al₂O₃; 2) Co-adsorption of As (V) by Al₂O₃; 3) Single adsorption of As (V) by TiO₂; 4) Co-adsorption of As (V) by TiO₂.

化铝界面对 As (V) 的吸附 (0.283 g·mmol⁻¹·min⁻¹); As (V) 与 Cd (II) 共吸附时, 虽然二氧化钛界面对 As (V) 的吸附速率 (0.575 g·mmol⁻¹·min⁻¹) 仍大于氧化铝界面对 As (V) 的吸附效率 (0.245 g·mmol⁻¹·min⁻¹), 但相较于单吸附有非常明显的下降, 表明 Cd (II) 的加入会增加二氧化钛界面对 As (V) 的吸附量, 但却会相应减小它的吸附速率, 这种现象同样出现在前文提到的氧化铝对 Cd (II) 的吸附上。在两种矿物上 As (V) 的吸附特征变化也不同, 可以预见, Cd (II) 的添加也同样导致 As (V) 在氧化铝和二氧化钛上的吸附过程发生完全不同的转变。为了进一步验证上述相互作用特征, 继续选取高岭石作为矿物界面开展上述实验, 结果发现, 高岭石对 Cd (II) 和 As (V) 的单吸附以及共吸附均不显著 (结果未

显示)。

2.3 矿物理化特性对砷镉共吸附过程的影响

不同矿物比表面积测试结果显示氧化铝的比表面积 (64.21 m²·g⁻¹) 远大于二氧化钛 (7.78 m²·g⁻¹) 以及高岭石 (3.92 m²·g⁻¹) 的比表面积, 进一步归一化计算不同矿物界面单吸附以及共吸附条件下的 Cd (II) 及 As (V) 吸附效率 (表 3), 结果显示: 单吸附以及共吸附情况下, Cd (II) 的吸附效率在三个矿物界面上均无显著差异, 而 As (V) 的吸附效率在二氧化钛矿物界面上体现出 Cd (II) 及 As (V) 共吸附促进 As (V) 的吸附效率, 其他两个矿物界面无显著差异; 单吸附以及共吸附情况下, Cd (II) 及 As (V) 的吸附效率均呈现出二氧化钛界面远大于氧化铝界面和高岭石界面。

表 3 不同矿物界面的比表面积和归一化吸附效率

Table 3 Specific surface area and the normalized adsorption efficiency of various mineral interfaces

矿物 Mineral	比表面积 Specific surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	Cd (II) 归一化吸附效率		As (V) 归一化吸附效率	
		Normalized adsorption efficiency / (μmol·m ⁻²)		Normalized adsorption efficiency / (μmol·m ⁻²)	
		单吸附 Single adsorption	共吸附 Co-adsorption	单吸附 Single adsorption	共吸附 Co-adsorption
氧化铝 ^①	64.21	0.43	0.43	2.15	1.94
二氧化钛 ^②	7.78	3.33	3.47	2.17	3.62
高岭石 ^③	3.92	0	0	0	0

①Al₂O₃; ②TiO₂; ③Kaolinite.

2.4 矿物界面 zeta 电位变化对砷镉共吸附过程的影响

不同反应条件下氧化铝、二氧化钛和高岭石矿

物界面的 zeta 电位表征测试结果如图 5 所示: 在反应 pH 范围内, 氧化铝界面 zeta 电位均呈电正性 (图 5a, 方框); 而 As (V) 的加入使得氧化铝界面 zeta

电位下降(图 5a, 圆圈), Cd(II) 的加入对氧化铝界面 zeta 电位的影响不明显, 在低 pH 范围内略有提高(图 5a, 五角星); 当 As(V) 与 Cd(II) 共存时, 也使得氧化铝界面 zeta 电位下降(图 5a, 三角)。二氧化钛界面 zeta 电位(在反应 pH 范围内均呈电负性(图 5b, 方框); Cd(II) 的加入使得二氧化钛界面 zeta 电位提高, As(V) 的加入使得二氧化钛界面 zeta 电位下降。在不同 pH 条件下, 二氧化钛界面 zeta 电位大小依 As(V)(图 5b, 圆圈)、As(V) 与 Cd(II) 共存(图 5b, 三角)、Cd(II)(图 5b, 五角星) 次序逐步增大, 但实验结果显示本研究设置的不同反应条件下均呈电负性。高岭石界面 zeta 电位随反应 pH 的升高由电正性逐步降低至电负性(图 5c, 方框); As(V) 的加入使得高岭石界面 zeta 电位降低(图 5c, 圆圈), Cd(II) 的加入使得高岭石界面 zeta 电位(图 5c, 五角星) 提高; 有趣的是, As(V) 与 Cd(II) 共存使得高岭石界面 zeta 电位(图 5c, 三角) 降低, 且与单独 As(V) 的加入无显著性差异。

图 5a 和 5b 结果可以发现, 氧化铝界面和二氧化钛界面 As(V) 与 Cd(II) 共存时(模式反应 pH=6), zeta 测试电位结果大于 As(V) 单独存在时的 zeta 电位而小于 Cd(II) 单独存在时的 zeta 电位, 表明 As(V) 与 Cd(II) 共吸附过程中发生了电位中和。Hu 等^[27]研究了二氧化钛上 As(III) 和 Cd(II) 的共吸附, 也发现了电位中和的现象, 他们认为这标志着三元络合物的产生。因此, 氧化铝界面和二氧化钛界面上 As(V) 与 Cd(II) 共

存时的电位中和现象可能是由于形成了矿物界面-As(V)-Cd(II) 三元络合物。Jiang 等^[21]通过同步辐射吸收光谱分析了针铁矿上 As(V) 和 Cd(II) 共存时 As(V) 的局部配位结构特征, 证实该体系由于产生了针铁矿-As(V)-Cd(II) 三元络合物, 从而促进了 Cd(II) 的吸附。此外, Wu 等^[23]的研究证实, 在一种新型钙基磁性生物质炭上 As(III) 和 Cd(II) 的共吸附过程中会产生三元络合物, 并且 As(III) 和 Cd(II) 吸附的协同作用主要受三元表面络合物的控制。由此可以推断, 本研究所选取的氧化铝和二氧化钛界面上, 这种三元络合物的形成也使得 As(V) 或 Cd(II) 的吸附量增加(图 2a 及图 3b)。三元络合物的形成在其他离子的类似研究^[28-31]中也被证实存在。相同条件下, 在高岭石界面上上述电位中和现象却并不明显(图 5c), 表明在高岭石界面的 As(V) 与 Cd(II) 共吸附过程可能并未产生三元络合物。此外, 氧化铝界面 zeta 电位呈现电正性而二氧化钛界面 zeta 电位呈现电负性, 电荷互斥阻碍了阴离子 As(V) 与二氧化钛表面的结合, 从而导致 As(V) 在二氧化钛界面的吸附量远小于其在氧化铝界面的吸附量(图 3 及表 2)。同理, 图 5c 结果显示, 高岭石的表面 zeta 电位 pH=6 时为负, 电荷互斥阻碍了阴离子 As(V) 与高岭石表面的结合, 但是, 理论上分析高岭石表面电负性理应促进阳离子 Cd(II) 在其界面的吸附固定, 然而动力学实验结果显示, 高岭石界面 Cd(II) 吸附不明显, 因此可以推断, 正负电荷吸引不是高岭石界面 Cd(II) 吸附固定的主要调控因素。

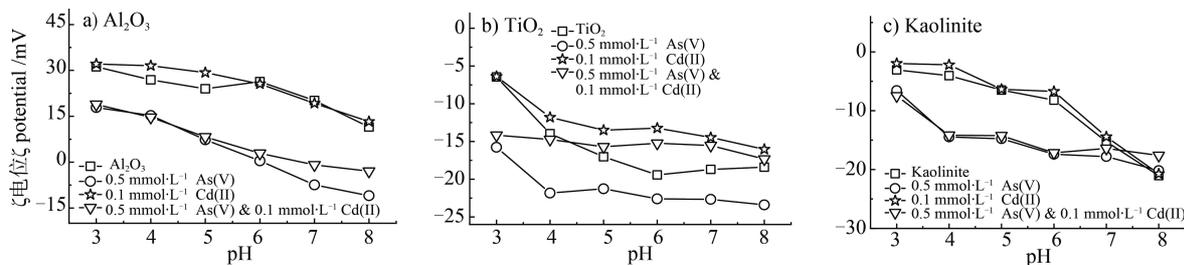


图 5 不同矿物表面吸附前后的 zeta 电位 (a. 氧化铝; b. 二氧化钛; c. 高岭石)

Fig. 5 Zeta potential of various minerals before and after adsorption of As(V) and Cd(II) (a. Al₂O₃; b. TiO₂; c. Kaolinite)

Cd(II) 和 As(V) 在各矿物界面吸附前后的 XRD 图谱如图 6 所示, 结果显示, Cd(II) 和 As(V) 在各个矿物界面吸附前后的 XRD 结果均只显示氧化铝(图 6a)、二氧化钛(图 6b)、高岭石(图 6c) 及背景电解质 NaNO₃ 的特征衍射峰,

无磷酸镉的特征衍射峰, 证明吸附过程中未产生磷酸镉沉淀, 从而排除由于反应产生磷酸镉沉淀导致吸附量的增加, 同时也侧面印证了低浓度吸附过程中吸附量的增加归因于静电吸附作用和形成三元络合物。

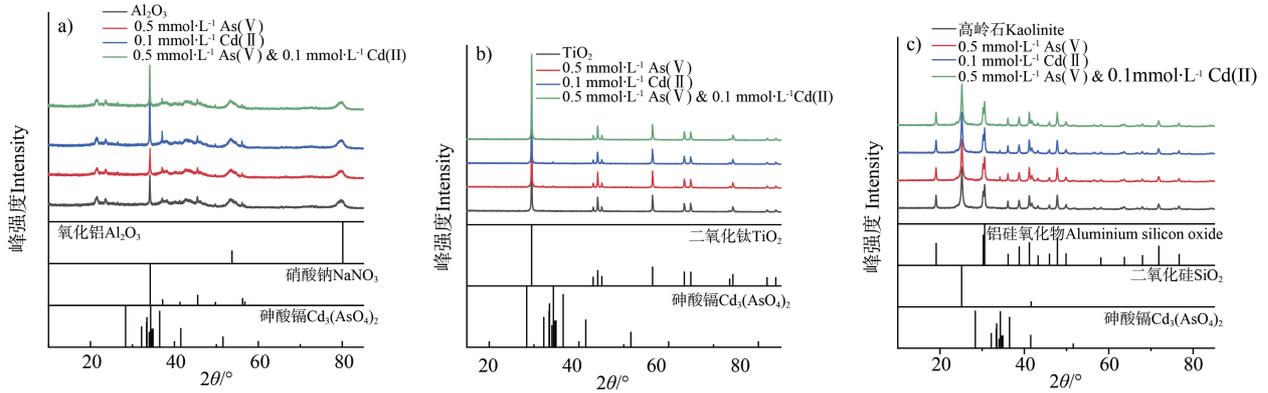
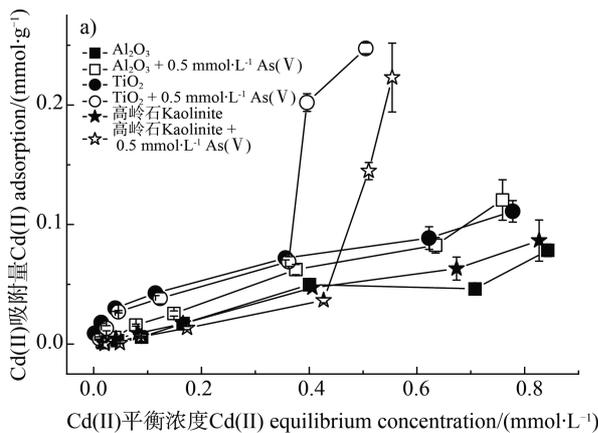


图 6 吸附 Cd (II) 和 As (V) 后各矿物的 X 射线衍射 (XRD) 图谱 (a. 氧化铝; b. 二氧化钛; c. 高岭石)

Fig. 6 XRD patterns of various minerals adsorbed with Cd (II) and As (V) (a. Al_2O_3 ; b. TiO_2 ; c. Kaolinite)

2.5 砷镉共存浓度比对吸附过程的影响

Cd (II) 在三种矿物界面的吸附等温线如图 7a 所示, 图中结果显示: 氧化铝体系中 As (V) 的添加促进 Cd (II) 的吸附 (图 7a, 方框); 二氧化钛体系 Cd (II) 单吸附条件下其吸附等温线平缓抬升逐步达到吸附平衡 (图 7a, 实心圆圈), 而 Cd (II) 与 As (V) 共存条件下, Cd (II) 的吸附等温线前期低浓度时与单吸附情况无显著性差异, 而高浓度情况下 ($\text{Cd (II)} > 0.35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), Cd (II) 的吸附等温线急速抬升 (图 7a, 空心圆圈); 高岭石体系中也发现了与二氧化钛体系类似的实验现象 (图 7a, 五角星)。研究证实, 以吸附控制为主的过程其吸附等温线显示为平缓抬升,



而以产生沉淀为主的过程其吸附等温线显示为急速抬升^[32]。由此可以推断, 在二氧化钛体系以及高岭石体系中, Cd (II) 在低浓度阶段是以吸附控制为主, 而后期高浓度阶段吸附等温线线性上升部分则转变为沉淀控制为主。同时由图可以发现, 二氧化钛界面上 As (V) 仅在高浓度时大大提高 Cd (II) 的吸附量, 由此推测, As (V) 几乎不通过静电吸附影响二氧化钛对 Cd (II) 的吸附, 主要通过表面沉淀的方式影响其吸附, 这可能与二氧化钛表面本身已经携带足够多的负电荷相关。以针铁矿、生物质炭等作为反应界面时, 也证实了与本研究相似的实验结果: 低浓度区域以吸附为主, 高浓度区域沉淀为主^[21, 33]。

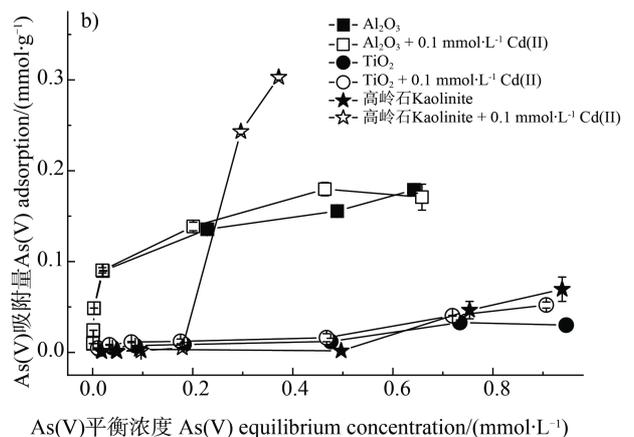


图 7 不同矿物界面上 Cd (II) (a) 及 As (V) (b) 的吸附等温线 (25°C)

Fig. 7 Adsorption isotherms of Cd (II) (a) and As (V) (b) onto various mineral interfaces (25°C)

同样, As (V) 在三种矿物界面的吸附等温线如图 7b 所示, 图中结果显示: 氧化铝体系中 As (V) 的单吸附过程 (图 7b, 实心方框) 及 As (V) 与

Cd (II) 的共吸附过程 (图 7b, 空心方框) 其吸附等温线均表现为平稳抬升, 证实吸附是其主要控制机制; 在二氧化钛体系中也发现了与氧化铝体系中

类似的实验结果(图 7b, 圆圈); 在高岭石体系中 As(V) 的吸附受砷镉共存浓度的改变影响最为明显, As(V) 单独吸附时, 吸附等温线缓慢平缓提升(图 7b, 实心五角星), 当添加 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II) 之后, 曲线在 As(V) 高浓度区域线性上升(图 7b, 空心五角星), 说明 As(V) 的界面调控机制发生从吸附控制向为沉淀控制为主的转变。重金属离子的共存浓度对于其环境行为及其控制机制有很大的影响^[16], 通过本实验可以发现, 在 As(V)-Cd(II) 共存体系中, 不同矿物界面上的主要调控机制也会随着重金属离子的共存浓度比的改变而发生不同的变化, 进一步导致其环境行为发生显著差异。

3 结论

在矿物界面 As(V)-Cd(II) 共吸附相互作用过程中, 主要的控制机制包括: (1) 静电吸附; (2) 形成三元络合物; (3) 产生表面沉淀^[34-35]。氧化铝界面呈电正性, 通过静电吸附作用促进其对阴离子 As(V) 的吸附固定, As(V) 与 Cd(II) 的共吸附作用主要调控机制为静电吸附和形成三元络合物; 二氧化钛界面呈电负性, 通过静电吸附作用促进其对阳离子 Cd(II) 的吸附固定, 同样, As(V) 与 Cd(II) 的共吸附作用也受到静电吸附和形成三元络合物的共同调控, 此外, 表面沉淀也对 Cd(II) 的调控有一定作用; 比较特殊的情况发生在高岭石界面体系中, 低浓度区域 As(V) 和 Cd(II) 的吸附不明显, 但 As(V) 与 Cd(II) 的共吸附作用在高浓度区域通过形成表面沉淀来调控其相互作用过程。在今后的研究中, 不同矿物表面共沉淀的价态、结构形态及其形成过程等微观化学信息有待进一步解析, 以便更加深入地阐明 As(V)-Cd(II) 相互作用的关键作用机制, 为进一步构建重金属界面化学行为调控措施提供有益的研究经验。

参考文献 (References)

- [1] Zhao F J, Xie W Y, Wang P. Soil and human health[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(1): 1—11. [赵方杰, 谢婉滢, 汪鹏. 土壤与人体健康[J]. *土壤学报*, 2020, 57(1): 1—11.]
- [2] Wu K, Huang S B, Su S P, et al. Preparation of chelating resin/SBA-15 composite materials for adsorption of heavy metals[J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2016, 39(4): 34—40. [吴珂, 黄水波, 苏胜培, 等. 螯合树脂/SBA-15 复合材料的制备及其对重金属的吸附研究[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2016, 39(4): 34—40.]
- [3] Yu H Y, Ding X, Li F, et al. The availabilities of arsenic and cadmium in rice paddy fields from a mining area: The role of soil extractable and plant silicon[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 215: 258—265.
- [4] Zhang X, Yan Y, Wadood S A, et al. Source apportionment of cadmium pollution in agricultural soil based on cadmium isotope ratio analysis[J]. *Applied Geochemistry*, 2020, 123: 104776.
- [5] Li Y, Shang J Y, Huang Y Z, et al. Research progress on passivation materials for cadmium-arsenic co-contamination in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(4): 837—850. [李英, 商建英, 黄益宗, 等. 镉砷复合污染土壤钝化材料研究进展[J]. *土壤学报*, 2021, 58(4): 837—850.]
- [6] Zhang S T, Ren T, Zhou X Q, et al. Effects of rapeseed/wheat-rice rotation and fertilization on soil nutrients and distribution of aggregate carbon and nitrogen[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59(1): 194—205. [张顺涛, 任涛, 周橡棋, 等. 油/麦-稻轮作和施肥对土壤养分及团聚体碳氮分布的影响[J]. *土壤学报*, 2022, 59(1): 194—205.]
- [7] Lubin J H, Moore L E, Fraumeni J F, et al. Respiratory cancer and inhaled inorganic arsenic in copper smelters workers: A linear relationship with cumulative exposure that increases with concentration[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116(12): 1661—1665.
- [8] Ma L, Xu R, Jiang J. Adsorption and desorption of Cu(II) and Pb(II) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(5): 689—695.
- [9] Khaokaew S, Chaney R L, Landrot G, et al. Speciation and release kinetics of cadmium in an alkaline paddy soil under various flooding periods and draining conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(10): 4249—4255.
- [10] Fulda B, Voegelin A, Kretzschmar R. Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 12775—12783.
- [11] Zhao X L, Jiang T, Du B. Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption-desorption on/from purple paddy soils[J]. *Chemosphere*, 2014, 99: 41—48.
- [12] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, et al. Optimal soil pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,

- 50 (8): 4178—4185.
- [13] Feng X H, Wang P, Shi Z Q, et al. A quantitative model for the coupled kinetics of arsenic adsorption/desorption and oxidation on manganese oxides[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5 (3): 175—180.
- [14] Dou W Q, An Y, Qin L, et al. Advances in effects of soil pH on cadmium form[J]. *Soils*, 2020, 52 (3): 439—444. [窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤 pH 对镉形态影响的研究进展[J]. *土壤*, 2020, 52 (3): 439—444.]
- [15] An L H, Liu M C, Zhang J Q, et al. Sources of arsenic in soil and affecting factors of migration and release: A review[J]. *Soils*, 2020, 52 (2): 234—246. [安礼航, 刘敏超, 张建强, 等. 土壤中砷的来源及迁移释放影响因素研究进展[J]. *土壤*, 2020, 52 (2): 234—246.]
- [16] Mo X X, Siebecker M G, Gou W X, et al. A review of cadmium sorption mechanisms on soil mineral surfaces revealed from synchrotron-based X-ray absorption fine structure spectroscopy : Implications for soil remediation[J]. *Pedosphere*, 2021, 31 (1): 11—27.
- [17] Grossl P R, Eick M, Sparks D L, et al. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31 (2): 321—326.
- [18] Raven K P, Jain A, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32 (3): 344—349.
- [19] Chen Y G, Ye W M, Yang X M, et al. Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd (II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64 (2): 329—336.
- [20] Randall S R, Sherman D M, Ragnarsdottir K V, et al. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 2971—2987.
- [21] Jiang W, Lv J, Luo L, et al. Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 55—63.
- [22] Zhang Y C, Fan J J, Fu M L, et al. Adsorption antagonism and synergy of arsenate (V) and cadmium (II) onto Fe-modified rice straw biochars[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41 (4): 1755—1766.
- [23] Wu J Z, Huang D, Liu X M, et al. Remediation of As (III) and Cd (II) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 10—19.
- [24] Yan L, Huang Y, Cui J, et al. Simultaneous As (III) and Cd removal from copper smelting wastewater using granular TiO₂ columns[J]. *Water Research*, 2015, 68: 572—579.
- [25] Hu S, Lian F, Wang J. Effect of pH to the surface precipitation mechanisms of arsenate and cadmium on TiO₂[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 666: 956—963.
- [26] Granados-Correa F, Corral-Capulin N G, Olguín M T, et al. Comparison of the Cd (II) adsorption processes between boehmite (γ -AlOOH) and goethite (α -FeOOH) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171 (3): 1027—1034.
- [27] Hu S, Yan L, Chan T S, et al. Molecular insights into ternary surface complexation of arsenite and cadmium on TiO₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (10): 5973—5979.
- [28] Elzinga E J, Kretzschmar R. In situ ATR-FTIR spectroscopic analysis of the co-adsorption of orthophosphate and Cd (II) onto hematite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 117 (5): 53—64.
- [29] Wang C, Cui Y, Zhang J H, et al. Occurrence state of co-existing arsenate and nickel ions at the ferrihydrite-water interface : Mechanisms of surface complexation and surface precipitation via ATR-IR spectroscopy[J]. *Chemosphere*, 2018, 206: 33—42.
- [30] Yan L, Hu S, Jing C Y. Recent progress of arsenic adsorption on TiO₂ in the presence of coexisting ions: A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 49: 74—85.
- [31] Antelo J, Arce F, Fiol S. Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions[J]. *Chemical Geology*, 2015, 410: 53—62.
- [32] Shayan A, Davey B G. A universal dimensionless phosphate adsorption isotherm for soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1978, 42 (6): 878—882.
- [33] Suzuki K, Kato T, Fuchida S, et al. Removal mechanisms of cadmium by δ -MnO₂ in adsorption and coprecipitation processes at pH 6[J]. *Chemical Geology*, 2020: 119744.
- [34] Liang J, Xu R, Jiang X, et al. Effect of arsenate on adsorption of Cd (II) by two variable charge soils[J]. *Chemosphere*, 2007, 67 (10): 1949—1955.
- [35] Wei J S, Meng X G, Song Y H, et al. Surface mole-ratio method to distinguish surface precipitation and adsorption on solid-liquid interface[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122781.

(责任编辑：陈荣府)