

目次

|                                                                         |                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 加速能源转型与产业结构调整的环境健康协同效益评估:以京津冀鲁地区为例 .....                                | 杨玺, 孙奕生, 常世彦, 李胜悦, 郑昊天, 王书肖, 张希良 (3627)                            |
| 基于不同电力需求的中国减排降碳协同增效路径 .....                                             | 向梦宇, 王深, 吕连宏, 张楠, 白梓函 (3637)                                       |
| 城市碳达峰碳中和行动评估方法与应用 .....                                                 | 张保留, 白梓函, 张楠, 吕连宏, 阳平坚 (3649)                                      |
| 基于可解释性机器学习的城市 O <sub>3</sub> 驱动因素挖掘 .....                               | 董佳奇, 胡冬梅, 闫雨龙, 彭林, 张辉辉, 牛月圆, 段小琳 (3660)                            |
| 基于响应曲面法的臭氧生成敏感性分析 .....                                                 | 朱禹寰, 陈冰, 张雅茹, 刘晓, 李光耀, 舍静, 陈强 (3669)                               |
| 基于 WRF-CMAQ/ISAM 模型的榆林市夏季 O <sub>3</sub> 来源解析 .....                     | 王伊凡, 仝纪龙, 陈羽翔, 林鑫, 刘永乐, 敖丛杰, 刘浩天 (3676)                            |
| 基于轻量级梯度提升机的南京大气臭氧浓度预测 .....                                             | 朱珈莹, 安俊琳, 冯悦政, 贺婕, 张玉欣, 王俊秀 (3685)                                 |
| 2022 年广东省冬季一次臭氧污染过程的气象成因及潜在源区分析 .....                                   | 李婷苑, 陈靖扬, 龚宇, 沈劲 (3695)                                            |
| 夏季对流层臭氧辐射强迫对华北地区天气和空气质量的影响 .....                                        | 杜楠, 陈磊, 廖宏, 朱佳, 李柯 (3705)                                          |
| 气象、本地光化学生成和外围传输对长沙市 2018~2020 年臭氧污染趋势变化影响的识别 .....                      | 杨俊, 杨雷峰, 丁华, 谢丹平, 刘妍妍, 余涛, 吕明, 袁自冰 (3715)                          |
| 2000~2021 年成渝城市群 PM <sub>2.5</sub> 时空变化及驱动机制多维探测 .....                  | 徐勇, 郭振东, 郑志威, 戴强玉, 赵纯, 黄雯婷 (3724)                                  |
| 基于 GTWR-XGBoost 模型的四川省 PM <sub>2.5</sub> 小时浓度估算 .....                   | 吴迪, 杜宁, 王莉, 吴宇宏, 张少磊, 周彬, 张显云 (3738)                               |
| 2013~2021 年邢台 PM <sub>2.5</sub> 重污染过程输送和增长特性 .....                      | 江琪, 盛黎, 靳雨晨, 王继康, 尤媛, 王飞 (3749)                                    |
| 基于高分辨率在线观测数据分析上海市城区秋冬季大气有机气溶胶化学特征及污染来源 .....                            | 朱书慧 (3760)                                                         |
| 机动车尾气碳质气溶胶排放因子及其稳定碳同位素特征 .....                                          | 于鸣媛, 王谦, 付明亮, 戈畅, 谢峰, 曹芳, 章炎麟 (3771)                               |
| 沈阳工业区夏季 VOCs 组成特征及其对二次污染形成的贡献 .....                                     | 关璐, 苏枫枫, 库盈盈, 胡建林, 于兴娜 (3779)                                      |
| 疫情管控期间深圳市城区 VOCs 的变化特征及减排效果评估 .....                                     | 云龙, 林楚雄, 李成柳, 邱志诚, 古添发, 李光程, 张明棣, 郭健锋 (3788)                       |
| 西安市冬季道路扬尘中有机质组成特征及其氧化潜势 .....                                           | 王擎雯, 陈庆彩, 王超, 王瑞鹤, 刘国瑞, 李豪, 李艳广 (3797)                             |
| 淮北孙疃矿区地表尘中多环芳烃类化合物的污染特征及致癌风险评价 .....                                    | 徐振鹏, 钱雅慧, 洪秀萍, 罗钟庚, 高秀龙, 梁汉东 (3809)                                |
| 雄安建设初期白洋淀水质时空差异及其对降雨和土地利用的响应 .....                                      | 王子铭, 杨丽虎, 宋献方 (3820)                                               |
| 流域尺度污染溯源模拟-优化防控方法:以铜陵市顺安河流域为例 .....                                     | 刘国王辰, 陈磊, 李佳奇, 张钰晨, 赵奕欣, 刘妍琪, 沈珍瑶 (3835)                           |
| 南昌市浅层地下水水质评价及监测指标优化 .....                                               | 郑紫吟, 储小东, 徐金英, 马志飞 (3846)                                          |
| 闪电河流域“三水”氢氧同位素特征及水体转换分析 .....                                           | 杨丽娜, 贾德彬, 高瑞忠, 苏文旭, 卢方园, 郝玉胜 (3855)                                |
| 金沙江丰富类和稀有类浮游真核微生物的分布特征与影响因素 .....                                       | 燕炳成, 崔戈, 孙胜浩, 王沛芳, 王超, 吴程, 陈娟 (3864)                               |
| 嘉陵江不同干扰断面河道沉积物细菌群落多样性 .....                                             | 竹兰萍, 张拓, 李佳宁, 王佳颖, 郭伟亮, 徐飞, 张富斌 (3872)                             |
| 水库水深变化对不同浮游微生物群落及网络互作关键种的影响 .....                                       | 王洵, 廖琴, 王沛芳, 袁秋生, 胡斌, 邢小蕾, 徐浩森 (3881)                              |
| 典型工业区地下水细菌群落多样性特征与环境因子响应初探 .....                                        | 吴建强, 张书源, 王敏, 陈敏, 叶文娟, 熊丽君, 黄沈发 (3892)                             |
| 太湖流域肥料施用策略调整对典型作物系统氮磷流失的影响 .....                                        | 俞映倬, 王逸之, 杨根, 杨林章, 段婧婧, 韩雪梅, 薛利红 (3902)                            |
| 基于机器学习的长江流域农田氮径流流失负荷估算 .....                                            | 张有福, 潘哲祺, 陈丁江 (3913)                                               |
| 千岛湖地区上梧溪流域地表径流非点源氮污染分类识别 .....                                          | 俞珂, 严璇, 唐张轩, 张方方, 何圣嘉, 姜培坤 (3923)                                  |
| 沱江和涪江水系干支流氮磷营养盐的空间分布特征 .....                                            | 李子阳, 周明华, 徐鹏, 陈露, 刘祥龙, 林洪羽, 江南, 任兵, 张博文 (3933)                     |
| 外秦淮河底泥污染及疏浚效果 .....                                                     | 张沐, 任增谊, 张曼, 赵琼, 尹洪斌 (3945)                                        |
| 新污染物多环芳烃衍生物的来源、分布与光化学行为 .....                                           | 葛林科, 王子宇, 曹胜凯, 车晓佳, 朱超, 张蓬, 马宏瑞 (3957)                             |
| 镉砷在针铁矿界面共吸附的相互作用机制 .....                                                | 苏子贤, 刘赛红, 管玉峰, 陶亮 (3970)                                           |
| 环糊精键合 Fe-TAML 催化剂的制备及其活化 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化水中有机微污染物 ..... | 刘清泉, 蔡本哲, 蔡喜运 (3978)                                               |
| Co(II) 活化过一硫酸盐降解氨基三甲膦酸的性能及反应机制 .....                                    | 朱敬林, 汪舒 (3990)                                                     |
| 微塑料诱导下污泥造粒潜能变化及微生物富集特征 .....                                            | 谢晴帆, 俞楠, 张妮, 谢周云, 单珂欣, 吴亦馨, 唐力, 夏静芬, 杨国靖 (3997)                    |
| 中国农田土壤 Cd 累积分布特征及概率风险评价 .....                                           | 王静, 魏恒, 潘波 (4006)                                                  |
| 渝东南典型地质高背景区土壤重金属来源解析及污染评价 .....                                         | 蒋玉莲, 余京, 王锐, 王佳彬, 李瑜, 余飞, 张云逸 (4017)                               |
| 基于 PMF 模型的农田土壤重金属源暴露风险综合评价:以浙江省某电子垃圾拆解区为例 .....                         | 方嘉, 何影, 黄乃涛, 支裕优, 傅伟军 (4027)                                       |
| 乌鲁木齐市郊农田土壤及农作物中多环芳烃的污染特征及风险评价 .....                                     | 范悦, 曹双瑜, 艾力江·努尔拉, 于芸云江·吗米提敏, 阿不都艾尼·阿不里, 谢宣宣, 古丽斯坦·阿不都拉, 刘河疆 (4039) |
| 荒漠绿洲土壤抗生素抗性基因分布特征及驱动机制 .....                                            | 黄福义, 周曙仡, 苏建强, 朱永官 (4052)                                          |
| 近 15 年我国土壤抗生素污染特征与生物修复研究进展 .....                                        | 赵晓东, 乔青青, 秦宵睿, 李晓晶, 李永涛 (4059)                                     |
| 改性生物炭修复砷镉复合污染土壤研究进展 .....                                               | 吕鹏, 李莲芳, 黄晓雅 (4077)                                                |
| 沼液还田对土壤-作物系统重金属累积的影响:Meta 分析 .....                                      | 赵奇志, 杨志敏, 孔凡靖, 熊海灵, 朱康文, 陈玉成 (4091)                                |
| 两种铁改性生物炭对微碱性砷镉污染土壤的修复效果 .....                                           | 梁欣冉, 何丹, 郑墨华, 付庆灵, 胡红青, 朱俊 (4100)                                  |
| 秸秆离田对土壤 Cd 生物有效性及水稻 Cd 积累的影响 .....                                      | 王子钰, 周航, 周坤华, 谭文韬, 蒋毅, 唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4109)                |
| 秸秆与脱硫石膏配施改良黄河三角洲盐碱地的理化性质 .....                                          | 赵惠丽, 于金艺, 刘涛, 王丽, 赵英 (4119)                                        |
| 基于环境 DNA 的复合污染土壤生物评价和胁迫诊断 .....                                         | 黄湘云, 钟文军, 刘训杰, 毕婉娟, 钱林皓, 张效伟 (4130)                                |
| 地质高背景区土壤-玉米重金属综合质量评价 .....                                              | 张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (4142)                                            |
| 浙江省蔬菜生产系统重金属污染生态健康风险 .....                                              | 张述敏, 刘翠玲, 杨桂玲, 邓美华 (4151)                                          |
| 生物炭配施磷肥对土壤养分、酶活性及紫花苜蓿养分吸收的影响 .....                                      | 刘鑫裕, 王冬梅, 张泽洲, 张鹏, 樊桐桐 (4162)                                      |
| 低密度聚乙烯微塑料对空心菜生长和生理特征的影响 .....                                           | 周颖, 蒋文婷, 刘训悦, 朱高荻, 唐荣贵, 章海波, 蔡延江 (4170)                            |
| 沼液施用对麦茬口期土壤微生物群落结构特征及功能的影响 .....                                        | 乔宇颖, 奚辉, 李娜, 陈喜靖, 沈阿林, 喻曼 (4179)                                   |
| 大同铅锌尾矿不同污染程度土壤细菌群落分析及生态功能特征 .....                                       | 刘泽勋, 庄家尧, 刘超, 郑康, 陈玲 (4191)                                        |
| 马尾松采伐迹地火烧黑炭对土壤有机碳组分和碳转化酶活性的影响 .....                                     | 姚智, 焦鹏宇, 吴晓生, 严强, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (4201)                              |
| 《环境科学》征订启事(3648) 《环境科学》征稿简则(3659) 信息(3714, 4150, 4178)                  |                                                                    |

# 镉砷在针铁矿界面共吸附的相互作用机制

苏子贤<sup>1,2</sup>, 刘赛红<sup>3</sup>, 管玉峰<sup>1</sup>, 陶亮<sup>2\*</sup>

(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. 广州市生态环境局黄埔技术中心, 广州 510530)

**摘要:** 通过吸附动力学和吸附热力学结合表面物理化学表征等手段, 研究了As(V)和Cd(II)在针铁矿界面上的相互作用过程, 解析了As(V)和Cd(II)在针铁矿界面共吸附过程中形成三元络合物的形态。结果表明: ① As(V)和Cd(II)在针铁矿界面的吸附过程均符合准二级动力学模型, 吸附以化学吸附为主; ② As(V)在针铁矿界面吸附均以内圈吸附为主, 具有单层吸附的典型特征, Cd(II)在针铁矿界面单吸附过程与As(V)类似, 而添加了As(V)的共吸附过程则出现了外圈吸附, 呈现多层吸附的典型特征; ③ As(V)和Cd(II)共存时可通过静电作用以及形成三元络合物的方式相互促进对方在针铁矿界面上的吸附; ④ 通过对比各种表征结果, 推导As(V)和Cd(II)在针铁矿上共吸附过程中生成了“Fe-As-Cd”形式的三元络合物。研究结果进一步丰富了对土壤-氧化铁界面重金属元素微化学相互作用过程的理解。

**关键词:** 镉(Cd); 砷(As); 共吸附; 针铁矿; 三元络合物

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)07-3970-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202207194

## Cadmium and Arsenic Interactions During Co-adsorption onto Goethite

SU Zi-xian<sup>1,2</sup>, LIU Sai-hong<sup>3</sup>, GUAN Yu-feng<sup>1</sup>, TAO Liang<sup>2\*</sup>

(1. School of Environmental Science, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. Huangpu Technology Center of Guangzhou Municipal Ecological Environment Bureau, Guangzhou 510530, China)

**Abstract:** Cadmium (Cd) and arsenic (As) are commonly co-adsorbed onto iron oxides in the soil environment, especially in south China. This study aimed to elucidate the regulatory mechanisms in determining the As(V)-Cd(II) interactions on a goethite interface after excluding pH interference. At pH 6.0, the results obtained illustrated that As(V) and Cd(II) adsorbed onto goethite obeyed the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption processes were mainly chemical adsorption. Furthermore, As(V) adsorbed onto goethite were mainly inner ring adsorption and monolayer adsorption both in the single adsorption process and in co-adsorption processes with Cd(II). For comparison, Cd(II) adsorbed onto goethite also demonstrated inner ring adsorption and monolayer adsorption during single adsorption, and As(V)-Cd(II) co-adsorption were transformed to outer ring adsorption and multilayer adsorption processes. Through analysis by Zeta potential, X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy, electrostatic adsorption and formation of ternary complexes (Fe-As-Cd) were proven to be the critical mechanisms in determining the interactions between As(V) and Cd(II) during their co-adsorption processes. The results obtained in this study should help us to further understand the micro-chemical interaction processes of heavy metals on the soil environment.

**Key words:** cadmium (Cd); arsenic (As); co-adsorption; goethite; ternary complex

重金属镉多以Cd(II)的形式存在于土壤环境中, 影响粮食作物的生长, 并通过食物链的富集作用累积在人体内, 对人体的重要器官造成损害<sup>[1,2]</sup>。重金属砷通常以As(III)和As(V)的形式存在于土壤环境中, 相比于As(III), As(V)的存在更为稳定, 也可通过食物链的富集作用在人体内富集增加患癌几率<sup>[3-5]</sup>。镉和砷可通过冶金生产活动、农药杀虫剂的使用等途径进入土壤和沉积物中形成镉-砷复合污染<sup>[5-8]</sup>。镉和砷在土壤环境中的迁移转化与其在土壤中的存在形态、与共存物质的相互作用、土壤pH值、氧化还原电位等理化性质有关, 受土壤中主要矿物的吸附作用过程所调控<sup>[9-17]</sup>。赤铁矿( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和针铁矿( $\alpha$ -FeOOH)是土壤中最常见的两种铁(氢)氧化物, 富含表面活性羟基, 对镉和砷等重金属污染物都有很强的亲和力<sup>[18,19]</sup>。我国南方红壤

富含氧化铁, 针铁矿的含量超过10%<sup>[20]</sup>, 具有较大的比表面积和较高的表面活性, 成为重金属在土壤环境中迁移转化的重要调控界面。

近年来, 已有许多研究者开展了关于砷/镉在土壤矿物界面的吸附机制和特征的研究。Mamindy-Pajany等<sup>[21]</sup>通过开展砷酸盐在不同矿物界面上的研究证实, 砷酸盐在针铁矿、赤铁矿、磁铁矿和零价铁上的吸附均是单层吸附, 不同矿物对砷酸盐的吸附率均与pH值有关。Cd(II)在针铁矿上的吸附

收稿日期: 2022-07-19; 修订日期: 2022-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877038, 42077016); 广东省“珠江人才计划”本土创新科研团队项目(2017BT01Z176); 广东省科研事业单位重点领域研发计划项目(2020B1111530001)

作者简介: 苏子贤(1997~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤界面化学过程, E-mail: 1047512983@qq.com

\* 通信作者, E-mail: taoliang@soil.gd.cn

行为符合 Freundlich 等温模型,其吸附率与反应 pH 相关<sup>[22]</sup>. Jiang 等<sup>[23]</sup>发现 As(V) 主要通过降低针铁矿的表面静电势以及 Cd(II) 在针铁矿表面相互作用形成三元络合物的方式增强针铁矿对 Cd(II) 的吸附. 虽然关于 As(V) 和 Cd(II) 在不同矿物界面上的吸附机制已有许多研究,例如静电吸附、共沉淀和形成三元络合物,但聚焦 Cd(II) 和 As(V) 在针铁矿界面所形成的三元络合物类型的研究仍比较少.

本研究通过 Zeta 电位表征和 XPS 表征,结合吸附-解析等实验手段,探讨了 As(V) 和 Cd(II) 在针铁矿界面上的相互作用,验证了 Cd(II) 和 As(V) 在针铁矿界面共同吸附形成三元络合物的类型,可进一步丰富对土壤-氧化铁界面重金属元素微化学相互作用过程的理解.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂与仪器

主要试剂: 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)、硝酸钠(分析纯,广州化学试剂厂)、硝酸(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)和氢氧化钠(分析纯,上海麦克林试剂). 实验用水均为超纯水.

主要仪器: BSA224S 电子分析天平(赛多利斯公司,德国)、PB-10 数显 pH 计(赛多利斯公司,德国)、HYG-C 恒温振荡箱(培英仪器有限公司,中国)、ALPHR 1-4 LD plus 冷冻干燥机(CHRIST, 德国)、Nano-ZS90 激光粒度电位分析仪(马尔文仪器有限公司,英国)、D2 phaser X-射线衍射仪(布鲁克有限公司,德国)、Optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(珀金埃尔默仪器有限公司,美国)、AFS-933 原子荧光吸收光谱仪(吉天仪器有限公司,中国)和 K-Alpha X 射线光电子能谱仪(赛默飞世尔科技公司,美国).

### 1.2 针铁矿的制备

采用共沉淀法,将 1.25 mol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶解在含有 250 mL 超纯水的聚乙烯烧杯中,用 500 mL 超纯水稀释溶解,然后用恒流泵以  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率逐滴添加 300 mL  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钾溶液,在磁力搅拌器上连续搅拌,然后用超纯水稀释至 2 L,搅拌 2 h,然后在室温下老化 12 d. 为了确保矿物充分老化,每天在磁力搅拌器上搅拌 2 h. 老化后静置,倒出上清液,加入 200 mL pH 为 3 的草酸-草酸铵溶液,置于暗室摇床上,以  $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度摇动 2 h,除去无定形杂质,离心后除去上清液. 然后加入

适量的  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶液,搅拌均匀,摇匀 30 min,去除吸附的离子. 用超纯水清洗沉淀物,离心多次,直到上清液的电导率低于  $20 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 得到的沉淀置于  $40^\circ\text{C}$  的烘箱中,完全干燥后取出,研磨后 100 目筛分,放入塑料容器备用<sup>[24]</sup>.

### 1.3 实验设计

#### 1.3.1 溶液配置

$0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 As(V) 和 Cd(II) 的母液分别用砷酸钠和硝酸镉配制,密封储存于聚乙烯瓶中于  $4^\circ\text{C}$  冷藏保存. 背景电解质溶液为  $\text{NaNO}_3$ -MES 混合溶液,用浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  溶液调节背景溶液 pH 至 3~8.

#### 1.3.2 吸附动力学

往 2 mL 离心管中添加 2 mg 针铁矿和 0.95 mL 或 0.9 mL 的 pH 值为 6 的  $\text{NaNO}_3$ -MES 混合溶液,随后单独或同时添加 0.05 mL 的 As(V) 或 Cd(II) 母液稀释液,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  $25^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ . 在 5~1440 min 间根据不同时间点随机选取 3 个反应管进行取样,样品经  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤后,用电感耦合等离子体发射光谱仪(检出限  $3.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )和原子荧光吸收光谱仪(检出限  $0.0617 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )分别对溶液中 Cd(II) 和 As(V) 的浓度进行测定<sup>[25]</sup>.

#### 1.3.3 吸附等温线

吸附等温线实验设置体系中 Cd(II) 或 As(V) 的初始浓度为  $0.1 \sim 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,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<sup>[25]</sup>.

#### 1.3.4 吸附解吸

吸附解吸实验设置反应体积为 10 mL,其他实验操作流程同吸附等温线. 反应 24 h 后静置 10 min,取 5 mL 样品经  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤后暂存待测,然后将离心管放入离心机,设置转速  $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,时间 5 min,离心后倒去上清液,重新加入 10 mL 的 pH 值为 6 的  $\text{NaNO}_3$ -MES 混合溶液,再次置于摇床上平衡 24 h 后取 5 mL 样品经  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤后,两批样品一同上机测试<sup>[26]</sup>.

#### 1.3.5 离子强度对吸附的影响

离子强度影响实验设置体系中  $\text{NaNO}_3$ -MES 背景电解质浓度梯度分别为 0.1、0.01 和  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,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<sup>[26]</sup>.

1.3.6 分析表征

样品经吸附实验在摇床中振荡 24 h 后冷冻干燥获得固体样品,研磨制样后用 X-射线衍射仪测试获得 X 射线衍射图谱数据,测试条件:Co K $\alpha$  源,步进扫描,步长 1 (  $^{\circ}$  )  $\cdot$  min $^{-1}$ ,测试角度范围 15 $^{\circ}$  ~ 85 $^{\circ}$ . 样品经吸附实验在摇床中振荡 24 h 后在混匀的情况下用激光粒度电位分析仪测定 Zeta 电位,每个样品测试 3 次. 样品经吸附实验在摇床中振荡 24 h 后冷冻干燥获得固体样品,研磨制样后用 K-Alpha X 射线光电子能谱仪(400  $\mu$ m X 射线点处的激发能 = 1 468. 6 eV)进行 XPS 分析,分析条件:Al K $\alpha$  源, XPS 分析室的压力  $\leq 5 \times 10^{-6}$  Pa,宽扫描通道能量为 100 eV,窄扫描通道能量为 30 eV. 所有结合能均被校正为 284. 8 eV 的 C 1s 信号<sup>[25,26]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 针铁矿界面 Cd( II )和 As( V )的吸附动力学

Cd( II )和 As( V )在针铁矿界面的吸附动力学结果如图 1 所示. 实验结果表明,针铁矿界面 Cd( II )和 As( V )的吸附刚开始时均为快速吸附过程,然后进入缓慢吸附的阶段,最终达到吸附平衡. 单吸附时针铁矿对 Cd( II )和 As( V )的平衡吸附量分别约为 0. 014 mmol  $\cdot$  g $^{-1}$  [ 图 1 ( a ) ] 和 0. 159

mmol  $\cdot$  g $^{-1}$  [ 图 1 ( b ) ],共吸附时的平衡吸附量分别为 0. 041 mmol  $\cdot$  g $^{-1}$  [ 图 1 ( a ) ] 和 0. 179 mmol  $\cdot$  g $^{-1}$  [ 图 1 ( b ) ],共吸附提高针铁矿对 Cd( II )和 As( V )的平衡吸附量. 这种阴阳离子共吸附时发生相互促进的现象主要受静电作用、形成三元表面络合物以及形成表面沉淀这 3 种机制调控<sup>[27]</sup>.

通过准一级和准二级动力学模型进一步对针铁矿界面上 Cd( II )和 As( V )的吸附动力学过程进行拟合,拟合结果如表 1 所示. 由拟合结果可知,无论是单吸附还是共吸附,针铁矿界面 Cd( II )和 As( V )的吸附过程均更加符合准二级动力学模型 (  $R^2$  值更高 ),为化学吸附过程. 此外,对准二级动力学模型拟合结果的吸附速率常数 (  $k_2$  ) 进行对比可以发现,体系中 As( V )的存在明显降低了针铁矿界面上 Cd( II )的吸附速率 [ 从 46. 936 g  $\cdot$  ( mmol  $\cdot$  min ) $^{-1}$  减小至 3. 520 g  $\cdot$  ( mmol  $\cdot$  min ) $^{-1}$  ],体系中 Cd( II )的存在也降低了针铁矿界面上 As( V )的吸附速率 [ 从 0. 537 g  $\cdot$  ( mmol  $\cdot$  min ) $^{-1}$  减小至 0. 192 g  $\cdot$  ( mmol  $\cdot$  min ) $^{-1}$  ]. Tao 等<sup>[26]</sup>利用 HRTEM 透射电镜结合 EDS 能谱分析发现 Cd( II )和 As( V )在氧化铝界面上的吸附位点存在重叠. 因此推测 Cd( II )和 As( V )在针铁矿界面共吸附时存在多种调控机制,导致共吸附时的吸附速率比单吸附时的吸附速率低.

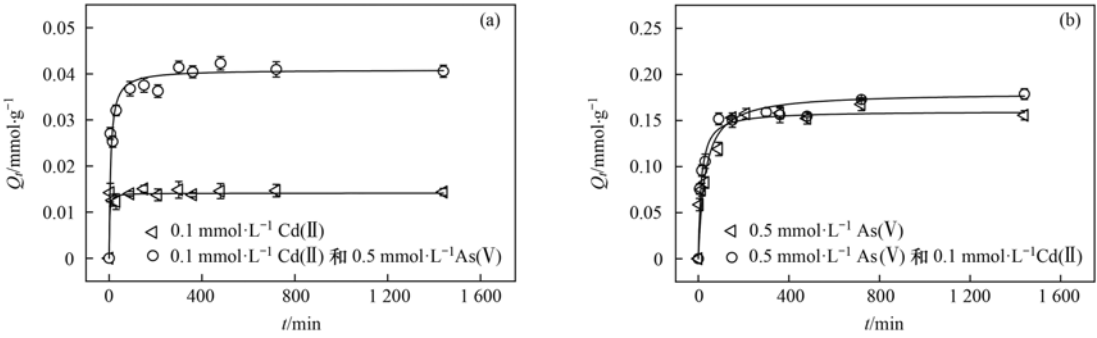


图 1 Cd( II )和 As( V )在针铁矿界面上的吸附动力学

Fig. 1 Adsorption kinetics of Cd( II ) and As( V ) onto goethite

表 1 Cd( II )和 As( V )的准一级和准二级动力学拟合结果<sup>1)</sup>

Table 1 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics fitting results of Cd( II ) and As( V )

| 处理                     | 准一级动力学                         |                     |        | 准二级动力学                         |                                                |        |
|------------------------|--------------------------------|---------------------|--------|--------------------------------|------------------------------------------------|--------|
|                        | $Q_e$ / mmol $\cdot$ g $^{-1}$ | $k_1$ / min $^{-1}$ | $R^2$  | $Q_e$ / mmol $\cdot$ g $^{-1}$ | $k_2$ / g $\cdot$ ( mmol $\cdot$ min ) $^{-1}$ | $R^2$  |
| Cd( II ) <sup>2)</sup> | 0. 002                         | 0. 001              | 0. 136 | 0. 014                         | 46. 94                                         | 0. 999 |
| Cd( II ) <sup>3)</sup> | 0. 009                         | 0. 002              | 0. 346 | 0. 041                         | 3. 520                                         | 0. 999 |
| As( V ) <sup>4)</sup>  | 0. 107                         | 0. 005              | 0. 923 | 0. 159                         | 0. 537                                         | 0. 998 |
| As( V ) <sup>5)</sup>  | 0. 044                         | 0. 003              | 0. 193 | 0. 179                         | 0. 192                                         | 0. 997 |

1)  $Q_e$  为平衡吸附量,  $k_1$  和  $k_2$  分别为准一级和准二级动力学的吸附速率常数; 2) 针铁矿对 Cd( II ) 的单吸附; 3) 针铁矿对 Cd( II ) 的共吸附; 4) 针铁矿对 As( V ) 的单吸附; 5) 针铁矿对 As( V ) 的共吸附

2.2 pH 效应对针铁矿界面 Cd( II )和 As( V )共吸附的影响

pH 值对 Cd( II )和 As( V )在针铁矿界面吸附

的影响实验结果如图 2 所示. 实验结果表明,针铁矿对 Cd( II )的吸附率随 pH 值的增加而增加 [ 图 2 ( a ) ],对 As( V )的吸附率随 pH 值的增加而逐渐减

小[图 2(b)]. 当Cd(II)单吸附时[图 2(a)], 针铁矿对Cd(II)的吸附率快速增长区域为 pH 6~8 (从 22.60% 增长至 90.90%), 当As(V)单吸附时[图 2(b)], 针铁矿对As(V)的吸附率快速下降区域为 pH 4~8 (从 70.95% 下降至 43.08%). Cd(II)与As(V)共吸附时, 针铁矿对Cd(II)的吸附率快速

增长区域左移至 pH 为 4~7 (从 14.65% 增长至 94.91%)[图 2(a)], 对As(V)的吸附率快速下降区域缩小至 pH 为 5~8 (从 74.52% 下降至 50.57%)[图 2(b)]. 在 pH 值为 3~8 之间, Cd(II)与As(V)共吸附能够互相促进对方在针铁矿界面的吸附.

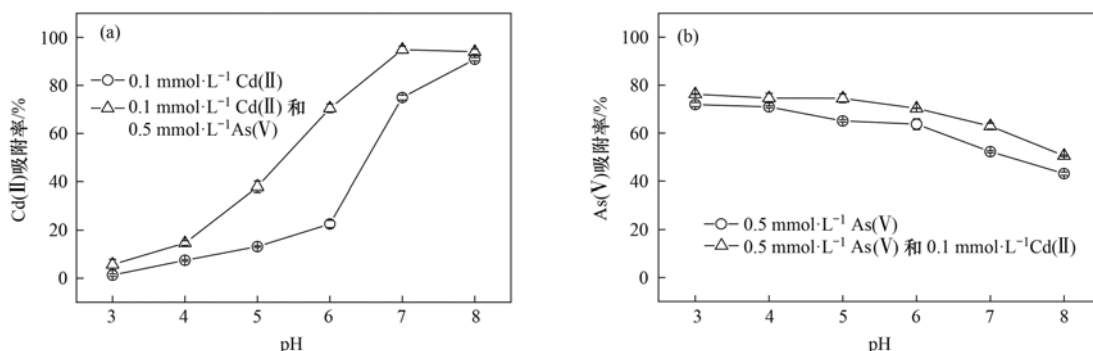


图 2 pH 对 Cd(II) 和 As(V) 在针铁矿界面吸附的影响

Fig. 2 Effect of pH on the adsorption of Cd(II) and As(V) at goethite interface

不同 pH 条件下针铁矿界面 Zeta 电位的变化结果如图 3 所示, 实验结果表明, 针铁矿的  $pH_{pzc}$  约为 5.9, 因此 pH > 6 时, 针铁矿对 Cd(II) 的吸附快速提升至较高水平[图 2(a)], 对 As(V) 的吸附快速降低至较低水平[图 2(b)]. As(V) 的添加降低了体系的  $pH_{pzc}$ , 使得 Cd(II) 的吸附在较低 pH 时就开始快速抬升[图 2(a)]; Cd(II) 的添加提高了体系的  $pH_{pzc}$ , 使得 As(V) 的吸附在较高的 pH 时仍保持较高的吸附率[图 2(b)]. 由此可以推断, 针铁矿界面 Cd(II) 与 As(V) 的吸附受静电作用所调控. 此外, 针铁矿界面 As(V) 与 Cd(II) 共吸附时(模式反应 pH = 6)的  $\zeta$  值略大于针铁矿界面 As(V) 单吸附时的  $\zeta$  值而小于 Cd(II) 单吸附时的  $\zeta$  值, 表明针铁矿界面上 As(V) 与 Cd(II) 的共吸附过程中发生了电位中和, As(V) 与 Cd(II) 共吸附时的电位中和现象可能归因于三元络合物的形成<sup>[28]</sup>. 综上所述, 共吸附时针铁矿对 Cd(II) 和 As(V) 的吸附增强受静电作用及三元络合物的共同调控.

### 2.3 针铁矿界面 Cd(II) 和 As(V) 吸附的 XRD 表征

不同反应条件下的 XRD 表征图谱如图 4 所示, 结果表明, 针铁矿吸附 Cd(II) 和 As(V) 前后的 XRD 图谱均只显示针铁矿[国际衍射数据中心(ICDD)卡号 00-029-0713]的特征衍射峰, 没有其他新的特征衍射峰出现, 即 Cd(II) 和 As(V) 在针铁矿界面共吸附后体系中没有新的固相生成, 因此可排除因 Cd(II) 和 As(V) 共沉淀导致其吸附量增加, 这与非铁矿物界面 Cd(II) 和 As(V) 的吸附所得结果类似<sup>[25]</sup>.

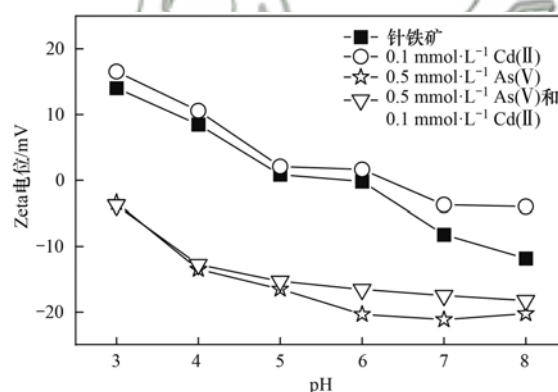


图 3 Cd(II) 和 As(V) 在针铁矿界面上吸附前后的 Zeta 电位 ( $\zeta$ )

Fig. 3 Zeta potential ( $\zeta$ ) of Cd(II) and As(V) before and after adsorption onto goethite interface

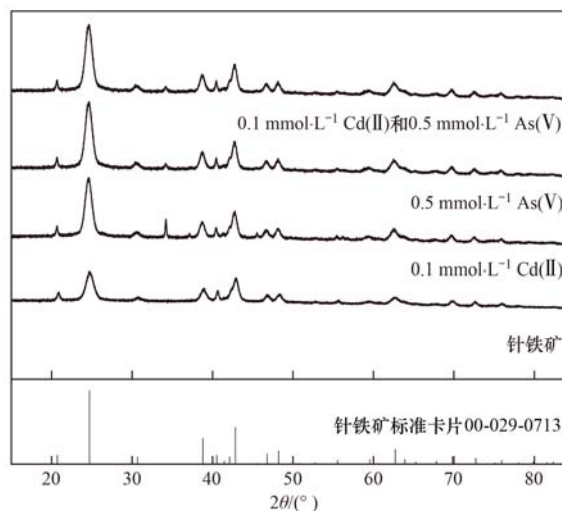


图 4 Cd(II) 和 As(V) 在针铁矿界面上吸附前后的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of Cd(II) and As(V) before and after adsorption onto goethite interface

2.4 针铁矿界面Cd(Ⅱ)和As(V)的吸附等温线

Cd(Ⅱ)和As(V)在针铁矿界面上的吸附等温线如图5所示,结果表明,当Cd(Ⅱ)单吸附时[图5(a)],随着添加的Cd(Ⅱ)浓度增加,针铁矿对Cd(Ⅱ)的吸附量缓慢增加.当As(V)单吸附时[图5(b)],随着添加的As(V)浓度增加,针铁矿对As(V)的吸附量迅速增加,然后达到平衡.As(V)与Cd(Ⅱ)共吸附时,0.5 mmol·L<sup>-1</sup> As(V)的添加明显促进了针铁矿对Cd(Ⅱ)的吸附[图5(a)],而0.1 mmol·L<sup>-1</sup> Cd(Ⅱ)的添加对As(V)的吸附未见明显的促进效应[图5(b)].

As(V)与Cd(Ⅱ)在针铁矿界面上的吸附等温

线数据分别由Langmuir和Freundlich方程进一步拟合,拟合结果如表2所示,比较其中R<sup>2</sup>的值可以发现,Cd(Ⅱ)单吸附时主要以单层吸附为主(L型);添加0.5 mmol·L<sup>-1</sup> As(V)后,针铁矿对Cd(Ⅱ)的吸附转变为多层吸附(F型)为主.As(V)单吸附以及共吸附均为单层吸附(L型).研究证实磷酸盐可通过占据内球吸附位点从而影响镉在氧化铁矿物界面上的吸附<sup>[29]</sup>,而Cd(Ⅱ)和As(V)在氧化铝界面上存在吸附位点重叠的现象<sup>[26]</sup>,因此,可以推测,Cd(Ⅱ)和As(V)在针铁矿界面共吸附时,由于As(V)吸附在针铁矿表面形成了新的吸附位点,可能导致Cd(Ⅱ)呈现出多层吸附的特征.

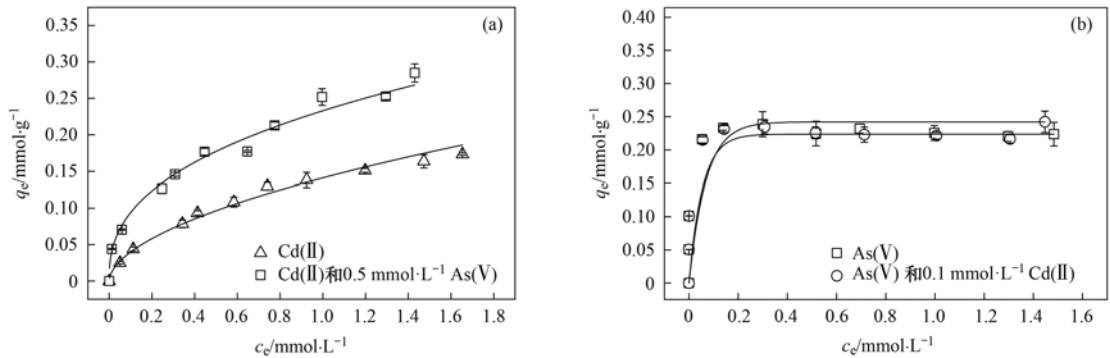


图5 Cd(Ⅱ)和As(V)在针铁矿界面上的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherm of Cd(Ⅱ) and As(V) onto goethite

表2 Cd(Ⅱ)和As(V)的Langmuir和Freundlich等温线拟合结果<sup>1)</sup>

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm fitting results of Cd(Ⅱ) and As(V)

| 处理                  | Langmuir 方程                    |                                       |       | Freundlich 方程                                         |       |       |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------|-------|-------|
|                     | $K_L/L \cdot \text{mmol}^{-1}$ | $q_e/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ | $R^2$ | $K_F/\text{mmol}^{n+1} \cdot L^n \cdot \text{g}^{-1}$ | $N$   | $R^2$ |
| Cd(Ⅱ) <sup>2)</sup> | 1.946                          | 0.159                                 | 0.982 | 0.028                                                 | 0.550 | 0.939 |
| Cd(Ⅱ) <sup>3)</sup> | 3.526                          | 0.311                                 | 0.934 | 0.025                                                 | 0.395 | 0.987 |
| As(V) <sup>4)</sup> | 153.812                        | 0.222                                 | 0.999 | $1.39 \times 10^{-5}$                                 | 0.125 | 0.875 |
| As(V) <sup>5)</sup> | 237.426                        | 0.228                                 | 0.994 | $2.06 \times 10^{-5}$                                 | 0.130 | 0.863 |

1)  $Q$  为 Langmuir 单层覆盖的最大值,  $K_L$  为与离子结合强度有关的常数,  $K_F$  和  $N$  分别为被称为吸附容量和吸附强度的 Freundlich 常数; 2) 针铁矿对Cd(Ⅱ)的单吸附; 3) 针铁矿对Cd(Ⅱ)的共吸附; 4) 针铁矿对As(V)的单吸附; 5) 针铁矿对As(V)的共吸附

2.5 针铁矿界面Cd(Ⅱ)和As(V)的吸附-脱附特征

离子强度对吸附过程的影响以及Cd(Ⅱ)的吸附-脱附实验结果如图6所示,结果表明,不同离子强度(0.001、0.01和0.1 mmol·L<sup>-1</sup>)下针铁矿界面As(V)的吸附过程无显著差异[图6(a)],As(V)的单吸附以及As(V)-Cd(Ⅱ)共吸附均呈现出典型的内圈吸附特征;不同离子强度对针铁矿界面Cd(Ⅱ)的单吸附过程无显著性影响[图6(c)],也呈现典型内圈吸附特征,而Cd(Ⅱ)-As(V)共吸附时,随着离子强度的降低,针铁矿对Cd(Ⅱ)的吸附率增大[图6(d)],表明As(V)的存在促使Cd(Ⅱ)产生了外圈吸附过程.

Cd(Ⅱ)的吸附-脱附实验结果进一步表明,针铁矿界面Cd(Ⅱ)单吸附时[图6(e)],Cd(Ⅱ)的解

吸滞后角( $\angle A$ )为16.5°左右,吸附过程不可逆,此时Cd(Ⅱ)在针铁矿界面上的吸附以内圈吸附过程为主<sup>[29]</sup>;针铁矿界面Cd(Ⅱ)-As(V)共吸附时[图6(f)],Cd(Ⅱ)的解吸滞后角( $\angle B$ )为7.5°左右,远小于 $\angle A$ ,吸附过程的不可逆程度减弱,结合不同离子强度下的实验结果,再次证实As(V)的存在使得Cd(Ⅱ)在针铁矿上的吸附由内圈吸附逐步转变为外圈吸附.

2.6 针铁矿界面Cd(Ⅱ)和As(V)三元络合物的类型

图7为针铁矿界面吸附Cd(Ⅱ)和As(V)前后的O 1s的XPS谱图(图内百分数表示各官能团的峰面积比),其中位于529.49、530.85和531.74 eV的3个峰分别与Fe—O、OH<sup>-</sup>和As—O中的O有关

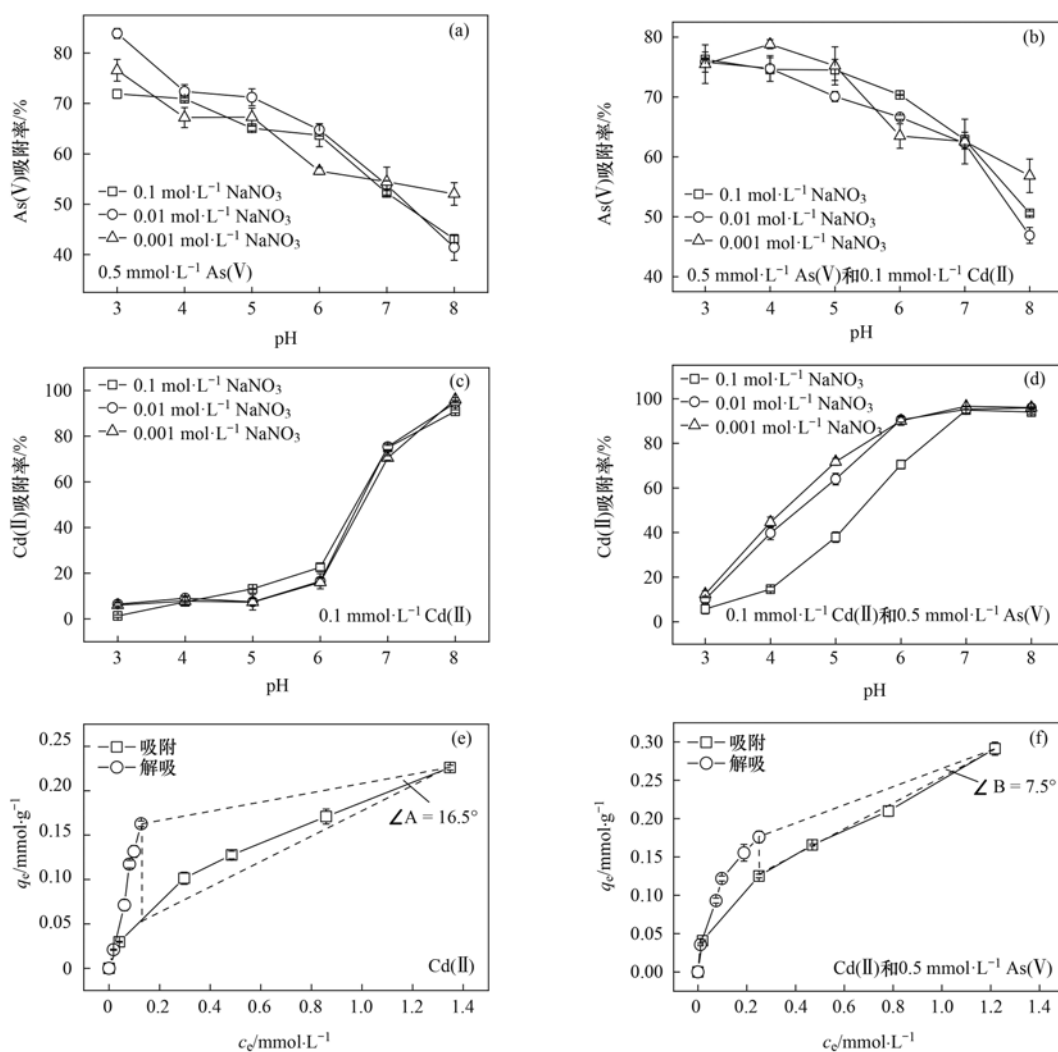


图6 离子强度对Cd(II)和As(V)吸附的影响及Cd(II)的吸附脱附等温线

Fig. 6 Effect of ionic strengths on Cd(II) and As(V) adsorption and Cd(II) adsorption-desorption isotherms

[图7(a)~7(c)]<sup>[30]</sup>,位于530.40 eV的峰与Cd—O中的O有关[图7(d)]<sup>[31]</sup>. 吸附0.5 mmol·L<sup>-1</sup> As(V)后[图7(a)和7(c)对比], Fe—O(529.52 eV)峰的面积比从24.97%增加到50.09%, OH<sup>-</sup>(530.85 eV)峰的面积比从75.12%减小到36.38%,且新出现As—O(531.74 eV)的峰,说明针铁矿在吸附As(V)的过程中As(V)能与OH<sup>-</sup>发生相互作用,OH<sup>-</sup>被取代,形成了As—O键. Sun等<sup>[32]</sup>研究发现As(V)和As(III)离子能取代针铁矿上两个单配位的表面OH<sup>-</sup>基团,分别形成双核配合物Fe—O—AsO(OH)—O—Fe和Fe—O—As(OH)—O—Fe. 吸附0.1 mmol·L<sup>-1</sup> Cd(II)前后针铁矿的O 1s图谱仅显示529.49 eV和530.85 eV处的两个峰[图7(a)和7(b)对比],且它们的峰位置以及面积比在吸附前后均没有显著变化,说明单吸附时Cd(II)与针铁矿之间没有新的化学键产生. 添加As(V)后[图7(d)],针铁矿的O 1s图谱中出现了Cd—O(530.4 eV)的峰,说明体系中的Cd(II)与As(V)发生作

用产生了新的Cd—O键.

磷酸盐和砷酸盐等含氧阴离子与铁(氢)氧化物表面具有很强的亲和力,并与溶液中的金属离子具有很强的配位效应,因此,可以形成氧阴离子桥联的三元络合物<sup>[33]</sup>. Liu等<sup>[34]</sup>通过原位ATR-FTIR/2D-COS分析,证明了在P & Cd共吸附系统中形成了Fe-P-Cd三元络合物. Wu等<sup>[35]</sup>通过预吸附实验证明了Cd(II)-As(V)在磁性生物炭上共吸附时形成的三元络合物为Fe-As-Cd型. Hu等<sup>[28]</sup>研究发现在As(III)-Cd(II)共存体系中,TiO<sub>2</sub>-As-Cd型三元表面络合物倾向于在TiO<sub>2</sub>表面形成. Ren等<sup>[27]</sup>通过DFT计算发现Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P-Cu型三元表面络合物比Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu-P型更容易形成. 综上所述,结合Zeta电位实验(图3)、吸附等温线实验(图5)、离子强度及吸附-脱附实验(图6)和XPS表征(图7)结果,可以推断,As(V)的添加使得针铁矿对Cd(II)的吸附由L型(单层吸附)向F型(多层吸附)转变主要归因于形成了“Fe-As-Cd”型的三元络合物.

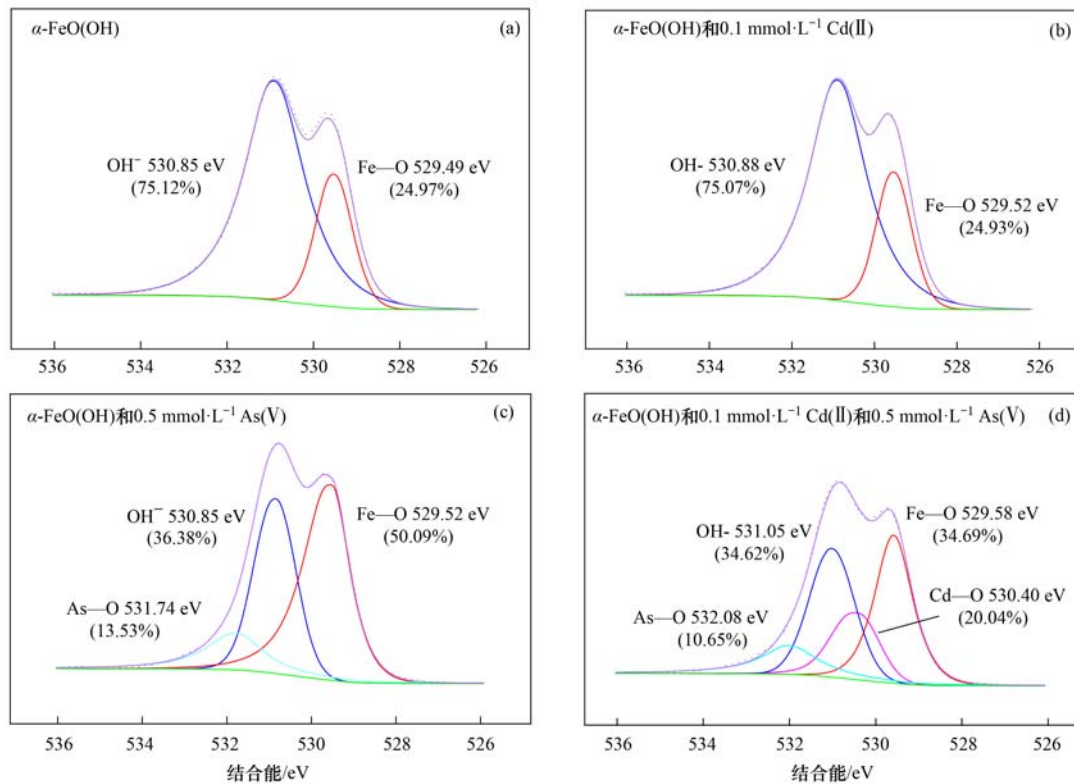


图7 针铁矿吸附 Cd(II) 和 As(V) 后的 O 1s 的 XPS 分析

Fig. 7 XPS analysis of O 1s before and after adsorption of Cd(II) and As(V) by goethite

### 3 结论

(1) 针铁矿对 Cd(II) 和 As(V) 的吸附过程以化学吸附为主。

(2) As(V) 在针铁矿界面上以内圈单层吸附为主且不受 Cd(II) 共存的影响, 而 As(V) 的添加使得 Cd(II) 在针铁矿界面上的吸附从内圈单层吸附为主转变为外圈多层吸附为主。

(3) As(V) 和 Cd(II) 共存时能通过静电作用以及形成三元络合物 (Fe-As-Cd 型) 的方式互相促进对方在针铁矿界面上的吸附。

#### 参考文献:

- [1] Zhang X W, 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**, doi: 10.1016/j.apgeochem.2020.104776.
- [2] 任超, 任彧仲, 王浩, 等. 镉胁迫下不同小麦品种对镉的积累特性[J]. *环境科学*, 2022, **43**(3): 1606-1619.  
Ren C, Ren Y Z, Wang H, *et al.* Cadmium accumulation characteristics of different wheat varieties under cadmium stress [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(3): 1606-1619.
- [3] 马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 等. 水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态[J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 179-186.  
Ma Y L, Ma J, Chen Y L, *et al.* Arsenic adsorption and its species on ferrihydrite and ferrihydrite colloid [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 179-186.
- [4] O'Connor D, Peng T Y, Zhang J L, *et al.* Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: a review of in situ field trials[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **619**-**620**: 815-826.
- [5] Kim S, Kim H B, Kwon E E, *et al.* Mitigating translocation of arsenic from rice field to soil pore solution by manipulating the redox conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **762**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143124.
- [6] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, *et al.* Soil contamination in China: current status and mitigation strategies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(2): 750-759.
- [7] Roy M, McDonald L M. Metal uptake in plants and health risk assessments in metal-contaminated smelter soils [J]. *Land Degradation & Development*, 2015, **26**(8): 785-792.
- [8] Bian Z F, Miao X X, Lei S G, *et al.* The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes[J]. *Science*, 2012, **337** (6095): 702-703.
- [9] 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**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128365.
- [10] Liu J, Zhu R L, Ma L Y, *et al.* Adsorption of phosphate and cadmium on iron (oxyhydr) oxides: a comparative study on ferrihydrite, goethite, and hematite[J]. *Geoderma*, 2021, **383**, doi: 10.1016/j.geoderma.2020.114799.
- [11] Li S S, Chen S, Wang M, *et al.* Redistribution of iron oxides in aggregates induced by pe + pH variation alters Cd availability in paddy soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **752**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142164.
- [12] Di Iorio E, Cho H G, Liu Y, *et al.* Arsenate retention mechanisms on hematite with different morphologies evaluated using AFM, TEM measurements and vibrational spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, **237**: 155-170.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- 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.
- [16] 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.
- 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.
- [17] 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.
- [18] Manning B A, Fendorf S E, Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic (III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(16): 2383-2388.
- [19] 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.
- [20] Guo H B, Barnard A S. Naturally occurring iron oxide nanoparticles: morphology, surface chemistry and environmental stability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(1): 27-42.
- [21] Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, *et al.* Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility [J]. *Desalination*, 2011, **281**: 93-99.
- [22] Granados-Correa F, Corral-Capulin N G, Olguín M T, *et al.* Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) and goethite ( $\alpha$ -FeOOH) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(3): 1027-1034.
- [23] Jiang W, Lv J T, Luo L, *et al.* Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**: 55-63.
- [24] Tao L, Li F B, Wang Y K, *et al.* Reductive activity of adsorbed Fe(II) on iron (oxyhydr) oxides for 2-nitrophenol transformation [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2010, **58**(5): 682-690.
- [25] 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.
- Huang M X, Guan Y F, Su Z X. Interfacial reactions between As(V) and Cd(II) Co-adsorption onto various mineral surfaces [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, **59**(6): 1583-1593.
- [26] Tao L, Huang M X, Li H, *et al.* Cadmium and arsenic interactions under different molar ratios during coadsorption processes by excluding pH interference [J]. *Chemosphere*, 2022, **291**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132839.
- [27] Ren X M, Yang S T, Tan X L, *et al.* Mutual effects of copper and phosphate on their interaction with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: combined batch macroscopic experiments with DFT calculations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **237-238**: 199-208.
- [28] Hu S, Yan L, Chan T S, *et al.* Molecular insights into ternary surface complexation of arsenite and cadmium on TiO<sub>2</sub> [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(10): 5973-5979.
- [29] Li W, Zhang S Z, Jiang W, *et al.* Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(8): 1235-1241.
- [30] Ajith N, Satpati A K, Debnath A K, *et al.* Evidences on As(III) and As(V) interaction with iron(III) oxides: hematite and goethite [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2021, **56**(9): 1007-1018.
- [31] Yin G C, Song X W, Tao L, *et al.* Novel Fe-Mn binary oxide-biochar as an adsorbent for removing Cd(II) from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **389**, doi: 10.1016/j.cej.2020.124465.
- [32] Sun X H, Doner H E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR [J]. *Soil Science*, 1996, **161**(12): 865-872.
- [33] Shi M Q, Min X B, Ke Y, *et al.* Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr)oxides [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **752**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141930.
- [34] Liu J, Zhu R L, Liang X L, *et al.* Synergistic adsorption of Cd(II) with sulfate/phosphate on ferrihydrite: an in situ ATR-FTIR/2D-COS study [J]. *Chemical Geology*, 2018, **477**: 12-21.
- [35] 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.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                 |                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Assessing the Environmental and Health Co-benefits of Accelerated Energy Transition and Industrial Restructuring: A Case Study of the BTHS Region .....                                         | YANG Xi, SUN Yi-sheng, CHANG Shi-yan, <i>et al.</i> (3627)         |
| Synergistic Paths of Reduced Pollution and Carbon Emissions Based on Different Power Demands in China .....                                                                                     | XIANG Meng-yu, WANG Shen, LÜ Lian-hong, <i>et al.</i> (3637)       |
| Evaluation Method and Application for Urban Carbon Peaking & Neutrality Performance .....                                                                                                       | ZHANG Bao-liu, BAI Zi-han, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3649)         |
| Revealing Driving Factors of Urban O <sub>3</sub> Based on Explainable Machine Learning .....                                                                                                   | DONG Jia-qi, HU Dong-mei, YAN Yu-long, <i>et al.</i> (3660)        |
| Sensitivity Analysis of Ozone Formation Using Response Surface Methodology .....                                                                                                                | ZHU Yu-huan, CHEN Bing, ZHANG Ya-ru, <i>et al.</i> (3669)          |
| Analysis of O <sub>3</sub> Sources in Yulin City in Summer Based on WRF-CMAQ/ISAM Model .....                                                                                                   | WANG Yi-fan, TONG Ji-long, CHEN Yu-xiang, <i>et al.</i> (3676)     |
| Atmospheric Ozone Concentration Prediction in Nanjing Based on LightGBM .....                                                                                                                   | ZHU Jia-ying, AN Jun-lin, FENG Yue-zheng, <i>et al.</i> (3685)     |
| Meteorological Formation Mechanisms and Potential Sources of an Ozone Pollution Process in Winter of 2022 in Guangdong Province .....                                                           | LI Ting-yuan, CHEN Jing-yang, GONG Yu, <i>et al.</i> (3695)        |
| Impact of Summer Tropospheric Ozone Radiative Forcing on Meteorology and Air Quality in North China .....                                                                                       | DU Nan, CHEN Lei, LIAO Hong, <i>et al.</i> (3705)                  |
| Identification of Impacts from Meteorology and Local and Transported Photochemical Generation on Ozone Trends in Changsha from 2018 to 2020 .....                                               | YANG Jun, YANG Lei-feng, DING Hua, <i>et al.</i> (3715)            |
| Spatio-temporal Variation and Multi-dimensional Detection of Driving Mechanism of PM <sub>2.5</sub> Concentration in the Chengdu-Chongqing Urban Agglomeration from 2000 to 2021 .....          | XU Yong, GUO Zhen-dong, ZHENG Zhi-wei, <i>et al.</i> (3724)        |
| Estimation of PM <sub>2.5</sub> Hourly Concentration in Sichuan Province Based on GTWR-XGBoost Model .....                                                                                      | WU Di, DU Ning, WANG Li, <i>et al.</i> (3738)                      |
| Transmission and Growth Characteristics of Severe PM <sub>2.5</sub> Pollution Events from 2013 to 2021 in Xingtai, Hebei .....                                                                  | JIANG Qi, SHENG Li, JIN Yu-chen, <i>et al.</i> (3749)              |
| Chemical Characteristics and Source Apportionment of Organic Aerosols in Urban Shanghai During Cold Season Based on High Time-resolution Measurements of Organic Molecular Markers .....        | ZHU Shu-hui (3760)                                                 |
| Emission Factors of Carbonaceous Aerosol and Stable Carbon Isotope for In-use Vehicles .....                                                                                                    | YU Ming-yuan, WANG Qian, FU Ming-liang, <i>et al.</i> (3771)       |
| Composition Characteristics of Volatile Organic Compounds and Associated Contributions to Secondary Pollution in Shenyang Industrial Area in Summer .....                                       | GUAN Lu, SU Cong-cong, KU Ying-ying, <i>et al.</i> (3779)          |
| Characteristics of VOCs and Assessment of Emission Reduction Effect During the Epidemic Lockdown Period in Shenzhen Urban Area .....                                                            | YUN Long, LIN Chu-xiong, LI Cheng-liu, <i>et al.</i> (3788)        |
| Characteristics of Organic Matter Composition and Oxidation Potential in Road Dust in Winter in Xi'an .....                                                                                     | WANG Qing-wen, CHEN Qing-cai, WANG Chao, <i>et al.</i> (3797)      |
| Contamination Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Compounds in Surface Dust of Suntuan Mining Area in Huaibei .....                                                      | XU Zhen-peng, QIAN Ya-hui, HONG Xiu-ping, <i>et al.</i> (3809)     |
| Spatial-temporal Variation in Water Quality and Its Response to Precipitation and Land Use in Baiyangdian Lake in the Early Stage of the Construction of Xiong'an New Area .....                | WANG Zi-ming, YANG Li-hu, SONG Xian-fang (3820)                    |
| Simulation of Pollution Apportionment and Optimization of Control Methods in Watershed Scale: A Case Study of the Shun'an Watershed in Tongling City .....                                      | LIU Guo-wangchen, CHEN Lei, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (3835)        |
| Evaluation of Shallow Groundwater Quality and Optimization of Monitoring Indicators in Nanchang .....                                                                                           | ZHENG Zi-yin, CHU Xiao-dong, XU Jin-ying, <i>et al.</i> (3846)     |
| Hydrogen and Oxygen Isotopic Characteristics and Influencing Factors of "Three Waters" in Shandian River Basin .....                                                                            | YANG Li-na, JIA De-bin, GAO Rui-zhong, <i>et al.</i> (3855)        |
| Distribution Characteristics and Influencing Factors of Abundant and Rare Planktonic Microeukaryotes in Jinsha River .....                                                                      | YAN Bing-cheng, CUI Ge, SUN Sheng-hao, <i>et al.</i> (3864)        |
| Bacterial Community Diversity in Channel Sediments of Different Disturbance Sections of the Jialing River .....                                                                                 | ZHU Lan-ping, ZHANG Tuo, LI Jia-ning, <i>et al.</i> (3872)         |
| Effects of Reservoir Water Depth on Different Plankton Communities and Keystone Species of Network Interaction .....                                                                            | WANG Xun, LIAO Qin, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (3881)            |
| Correlation Between the Diversity Characteristics of Groundwater Bacterial Community and Environmental Factors in Typical Industrial Areas .....                                                | WU Jian-qiang, ZHANG Shu-yuan, WANG Min, <i>et al.</i> (3892)      |
| Effects of Fertilizer Application Strategy Adjustments on Nitrogen and Phosphorus Loss from Typical Crop Systems in Taihu Lake Region .....                                                     | YU Ying-liang, WANG Yi-zhi, YANG Bei, <i>et al.</i> (3902)         |
| Estimation of Cropland Nitrogen Runoff Loss Loads in the Yangtze River Basin Based on the Machine Learning Approaches .....                                                                     | ZHANG Yu-fu, PAN Zhe-qi, CHEN Ding-jiang (3913)                    |
| Classification and Identification of Non-point Source Nitrogen Pollution in Surface Flow of the Shangwu River Watershed in the Qiandao Lake Region .....                                        | YU Ke, YAN Yan, TANG Zhang-xuan, <i>et al.</i> (3923)              |
| Spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in the Main Stream and Typical Tributaries of Tuojiang River and Fujiang River .....                                                  | LI Zi-yang, ZHOU Ming-hua, XU Peng, <i>et al.</i> (3933)           |
| Sediment Pollution and Dredging Effect of Waqinhui River .....                                                                                                                                  | ZHANG Mu, REN Zeng-yi, ZHANG Man, <i>et al.</i> (3945)             |
| Critical Review on Environmental Occurrence and Photochemical Behavior of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons .....                                                                    | GE Lin-ke, WANG Zi-yu, CAO Sheng-kai, <i>et al.</i> (3957)         |
| Cadmium and Arsenic Interactions During Co-adsorption onto Goethite .....                                                                                                                       | SU Zi-xian, LIU Sai-hong, GUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (3970)       |
| Preparation of Catalyst Cyclodextrin-Fe-TAML to Activate H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and Oxidize Organic Micropollutants in Water .....                                                       | LIU Qing-quan, CAI Ben-zhe, CAI Xi-yun (3978)                      |
| Performance and Reaction Mechanism of Co(II) Mediated Activation of Peroxymonosulfate for Degrading Nitrilotris (Methylene Phosphonic Acid) .....                                               | ZHU Jing-lin, WANG Shu (3990)                                      |
| Change in Granulation Potential and Microbial Enrichment Characteristics of Sludge Induced by Microplastics .....                                                                               | XIE Qing-fan, YU Nan, ZHANG Ni, <i>et al.</i> (3997)               |
| Accumulation Characteristics and Probabilistic Risk Assessment of Cd in Agricultural Soils Across China .....                                                                                   | WANG Jing, WEI Heng, PAN Bo (4006)                                 |
| Source Analysis and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Geological High Background Area in Southeastern Chongqing .....                                                        | JIANG Yu-lian, YU Jing, WANG Rui, <i>et al.</i> (4017)             |
| Integrated Analysis on Source-exposure Risk of Heavy Metals in Farmland Soil Based on PMF Model: A Case Study in the E-waste Dismantling Area in Zhejiang Province .....                        | FANG Jia, HE Ying, HUANG Nai-tao, <i>et al.</i> (4027)             |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Farmland Soil and Crops in the Suburbs of Urumqi .....                                                     | FAN Yue, CAO Shuang-yu, Nuerla Ailijiang, <i>et al.</i> (4039)     |
| Distribution and Driving Mechanisms of Antibiotic Resistance Genes in Desert-Oasis Continuum .....                                                                                              | HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yidan, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4052)   |
| Characteristics of Antibiotic Contamination of Soil in China in Past Fifteen Years and the Bioremediation Technology: A Review .....                                                            | ZHAO Xiao-dong, QIAO Qing-qing, QIN Xiao-rui, <i>et al.</i> (4059) |
| Modified Biochar for Remediation of Soil Contaminated with Arsenic and Cadmium: A Review .....                                                                                                  | LÜ Peng, LI Lian-fang, HUANG Xiao-ya (4077)                        |
| Effect of Biogas Slurry Return to Field on Heavy Metal Accumulation in Soil-crop System: A Meta-analysis .....                                                                                  | ZHAO Qi-zhi, YANG Zhi-min, KONG Fan-jing, <i>et al.</i> (4091)     |
| Remediation Effect of Two Iron-modified Biochars on Slightly Alkaline Arsenic and Cadmium Contaminated Soil .....                                                                               | LIANG Xin-ran, HE Dan, ZHENG Zhao-hua, <i>et al.</i> (4100)        |
| Effects of Straw Removal Measure on Soil Cd Bioavailability and Rice Cd Accumulation .....                                                                                                      | WANG Zi-yu, ZHOU Hang, ZHOU Kun-hua, <i>et al.</i> (4109)          |
| Application of Desulphurized Gypsum with Straw to Improve Physicochemical Properties of Saline-alkali Land in Yellow River Delta .....                                                          | ZHAO Hui-li, YU Jin-yi, LIU Tao, <i>et al.</i> (4119)              |
| Biological Evaluation and Key Stress Factor Diagnosis of Compound Contaminated Soil Based on Environmental DNA .....                                                                            | HUANG Xiang-yun, ZHONG Wen-jun, LIU Xun-jie, <i>et al.</i> (4130)  |
| Comprehensive Quality Assessment of Soil-Maize Heavy Metals in High Geological Background Area .....                                                                                            | ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (4142)      |
| Ecological Risk and Health Risk of Heavy Metal Pollution in Vegetable Production System of Zhejiang Province .....                                                                              | ZHANG Shu-min, LIU Cui-ling, YANG Gui-ling, <i>et al.</i> (4151)   |
| Effect of Biochar with Phosphorus Fertilizer on Soil Nutrients, Enzyme Activity, and Nutrient Uptake of <i>Alfalfa</i> .....                                                                    | LIU Xin-yu, WANG Dong-mei, ZHANG Ze-zhou, <i>et al.</i> (4162)     |
| Effects of Low-density Polyethylene Microplastics on the Growth and Physiology Characteristics of <i>Ipomoea aquatica</i> Forsk .....                                                           | ZHOU Ying, JIANG Wen-ting, LIU Xun-jie, <i>et al.</i> (4170)       |
| Effects of Biogas Slurry Application on Soil Microbial Communities Structure and Function During Wheat-rice Stubble Period .....                                                                | QIAO Yu-ying, XI Hui, LI Na, <i>et al.</i> (4179)                  |
| Analysis of Soil Bacterial Community Structure and Ecological Function Characteristics in Different Pollution Levels of Lead-zinc Tailings in Datong .....                                      | LIU Ze-xun, ZHUANG Jia-yao, LIU Chao, <i>et al.</i> (4191)         |
| Effect of Fire-deposited Charcoal on Soil Organic Carbon Pools and Associated Enzyme Activities in a Recently Harvested <i>Pinus massoniana</i> Plantation Subjected to Broadcast Burning ..... | YAO Zhi, JIAO Peng-yu, WU Xiao-sheng, <i>et al.</i> (4201)         |