

基于恒电容表面络合模型预测土壤中As(V)吸附行为研究

薛沁, 李焱, 郁何敏, 王玉军

引用本文:

薛沁, 李焱, 郁何敏, 王玉军. 基于恒电容表面络合模型预测土壤中As(V)吸附行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 278-284.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0220>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

我国20种典型土壤中锌对白符跳虫的毒性阈值及其预测模型

王巍然, 林祥龙, 赵龙, 张家乐, 樊文华, 侯红

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 766-773 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1220>

天然有机质和金属离子在矿物表面的共吸附

易层, 严玉鹏, 王小明, 胡震, 熊娟, 刘凡, 冯雄汉, 谭文峰

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1574-1583 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0307>

非溶解性有机质对沿岸带土壤铜吸附及老化的影响

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

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

有机酸对芘在土壤中的吸附影响研究

彭章, 龚香宜, 熊武芳, 胡宏元, 任大军

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1540-1547 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0217>

施用玉米秸秆生物炭对镉生物有效性及其胁迫下生菜生长的影响

李明, 王磊, 范婷婷, 石佳奇, 高尚, 季韬, 万金忠, 龙涛, 袁旭音

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1236-1243 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1285>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

薛沁, 李焱, 郁何敏, 等. 基于恒电容表面络合模型预测土壤中As(V)吸附行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(2): 278–284.

XUE Q, LI Y, YU H M, et al. Predicting the adsorption of arsenate on soils based on the constant capacitance model[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(2): 278–284.



开放科学 OSID

基于恒电容表面络合模型预测土壤中As(V)吸附行为研究

薛沁^{1,2}, 李焱^{1,2}, 郁何敏^{1,2}, 王玉军^{1,2*}

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤所), 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 吸附是控制As在土壤中迁移的重要过程之一, 为了预测As(V)在土壤中的吸附过程, 使用恒电容表面络合模型(CCM)模拟As(V)在土壤中的吸附行为, 获取As(V)在土壤上吸附的表面络合常数, 建立土壤基本理化性质(pH、有机质、碳酸钙、无定形铁/铝/锰/总铁)与As(V)表面络合参数的线性回归模型, 以阐明As在土壤中吸附的主控因子。结果显示, As(V)在不同类型的土壤中表现出不同的吸附特征, 恒电容模型能够很好地模拟As(V)在不同pH下的吸附特性(R^2 为0.71~0.96), 通过CCM模型拟合得到As(V)在土壤表面的3个表面络合常数, 绝大部分土壤 $\lg K_1$ 比 $\lg K_2$ 和 $\lg K_3$ 的值要大, 说明As(V)在土壤中的吸附相较于单齿络合物更偏向于形成双齿双核的络合物。As(V)表面络合常数与土壤性质间的回归分析结果表明, As(V)表面络合常数主要受土壤pH和无定形铁、无定形锰含量的影响。为了进一步验证上述线性模型的普适性, 利用文献数据中土壤性质数据预测不同土壤上As(V)的表面络合常数, 并结合CCM模型预测了As(V)在文献土壤中的吸附量, 预测值和实测值具有很好的相关性, 说明该模型具有一定的普适性。

关键词: 表面络合模型; As(V); 吸附; 恒电容模型; 广义复合模式

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2024)02-0278-07 doi:10.11654/jaes.2023-0220

Predicting the adsorption of arsenate on soils based on the constant capacitance model

XUE Qin^{1,2}, LI Yan^{1,2}, YU Hemin^{1,2}, WANG Yujun^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Adsorption is one of the important processes to control the migration of As in soil. In this study, the constant capacitance surface complexation model(CCM) was used to simulate the adsorption behavior of As(V) in soil, and the surface complexation constant of As(V) was obtained based on the CCM model. A linear regression model was established for the basic physical and chemical properties of soil (pH, organic matter, calcium carbonate, amorphous iron/aluminum/manganese, and total iron) and the surface complexation constant of As(V) to elucidate the main controlling factors of adsorption of As in soil. The results revealed that As(V) exhibited different adsorption characteristics in different types of soil at varying pH levels, and the constant capacitance model could simulate the adsorption edge of As(V) at different pH values(R^2 ranged from 0.71 to 0.96). Three surface complexation constants of As(V) on the soil surface were obtained by fitting the CCM model. The values of $\lg K_1$ in most soils were larger than those of $\lg K_2$ and $\lg K_3$, indicating that the adsorption of As(V) in soil was more inclined to form bidentate rather than monodentate complexes. The regression analysis of As(V) surface complexation constants and soil properties demonstrated that the As(V) surface complexation constants were mainly affected by soil pH and the contents of amorphous Fe and amorphous Mn. To further verify the universality of the above linear model, the surface complexation constants of As(V) on different soils was predicted from the soil property data in the literature, and the adsorption capacity of As(V) in the literature

收稿日期: 2023-03-22 录用日期: 2023-05-09

作者简介: 薛沁(1997—), 女, 广东佛山人, 硕士研究生, 从事土壤-重金属固液界面研究。E-mail: xueqin@issas.ac.cn

*通信作者: 王玉军 E-mail: yjwang@issas.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC1809102); 国家自然科学基金项目(42225701)

Project supported: National Key Research and Development Program of China (2021YFC1809102); National Natural Science Foundation of China (42225701)

soil was also predicted using the CCM model. The predicted and measured values in the literature exhibited a good correlation ($R^2 = 0.71$), indicating that the model had a certain universality. In this study, based on the adsorption behavior of As(V) in soils with different properties, the generalized complex method was used to establish a CCM model to describe the adsorption and distribution process of As(V) in non-calcareous soils, providing theoretical support for regional soil heavy metal environmental risk prediction.

Keywords: surface complexation model; As(V); adsorption; constant capacitance model; generalized composite

砷(As)是一种具有毒性的类金属,在水体、土壤等自然环境中广泛存在。由于工业采矿、冶炼等人为活动,大量的As进入到土壤环境中^[1]。据统计,每年由人类活动向土壤中排放的As可达9 400 t,土壤中As污染的问题已经引起了全球范围内的关注^[2]。我国的As污染状况也较为突出,据环境风险模型预测,我国约有1 900万人正处于由As污染造成的潜在健康风险中^[3]。在好氧土壤环境中,As主要以As(V)的形式存在^[4]。As(V)的吸附-解吸过程是决定As(V)在土壤中的迁移性和毒性的关键过程^[5]。土壤胶体中的金属氧化物及氢氧化物、层状硅酸盐的比表面积大、表面电荷活性高,为As(V)在土壤中吸附提供了丰富的位点^[6]。土壤胶体表面的配位羟基和水合羟基可以通过质子化和去质子化过程表现出不同的电荷特性,这种带有两性基团的表面对As(V)具有很强的吸附能力^[7]。

表面络合模型(SCM)能描述溶液中离子与固体界面活性官能团之间的相互作用,是反映化学平衡状态下目标离子在固体颗粒物-水界面上吸附分配的一种理论模型^[8]。目前As(V)在单一矿物体系上的吸附模型已有较多的进展,开发出了如恒电容模型(Constant Capacitance Model, CCM)、三层模型(Triple Layer Model, TLM)以及电荷分布-多位点络合模型(Charge Distribution and Multisite Surface Complexation, CD-MUSIC)等模型准确模拟了As(V)在矿物上的吸附行为。但土壤是多组分、多介质的复杂整体,仅从单一矿物界面的角度不能完整地描述土壤上的吸附。目前针对土壤体系的表面络合模型研究,主要集中在两种假设不同的复合模型方法上,分别为组分加和法(Component Addition, CA)和广义复合模型(Generalized Composite, GC)^[9-10]。其中,组分加和法是将土壤中不同组分的模型吸附分配结果进行线性加和。多表面络合模型(Multi-Surface Models, MSMs)是目前常用的一种组分加和模型,能够很好地预测金属阳离子(铜、镉、锌等)在土壤上的吸附,但其对于阴离子的预测效果不太理想,部分土壤中As(V)离子的浸出浓度被严重低估^[11]。

广义复合模型是将土壤直接视为一个吸附整体,假设其表面可与目标离子发生配位反应的活性位点是均一且均匀分布的^[9]。广义复合模型更直观地描述土壤吸附界面,对模型机理的阐述更为简便,避免了一些土壤组分不可相加性的矛盾^[12]。Goldberg等^[13-14]基于广义复合模型建立了CCM模型预测重金属在土壤中的吸附,并获得了重金属在土壤表面的表面络合常数,证实了广义复合模型是预测土壤中重金属吸附的一种有效方式。但目前对于As(V)的土壤广义复合模型的研究相对匮乏,已有研究中土壤表面性质参数如质子化和去质子化等用铁氧矿物性质参数进行替代^[14],模型精度有待提高。本文拟开展As(V)在不同土壤上的吸附研究,利用实际测量的质子化和去质子化等表面酸碱性质参数构建单位点的恒电容模型,以模拟As(V)在土壤上的吸附行为,分析As(V)在不同性质土壤上的表面络合常数,并基于土壤理化性质建立预测As(V)的表面络合常数的回归方程,预测As(V)在土壤中的固液分配过程,研究结果将深化对As(V)在土壤表面的吸附过程认识,为As(V)的风险评估提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

土壤样品采自我国9个省份的表层土壤(采样深度0~20 cm),土样经实验室风干研磨后灭菌,过60目筛备用。土壤基本理化性质如表1所示^[15]。

主要化学试剂:七水合砷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, >98%)、盐酸(HCl)、氢氧化钾(KOH)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,氯化钠(NaCl)购自国药集团化学试剂有限公司。试剂纯度均为分析纯,实验用水为超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)。

1.2 As(V)批量吸附实验

准确称取0.200 g土壤样品置于50 mL离心管中,加入一定量As(V)储备液和适量 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl背景电解质溶液,使得液体总体积为20.0 mL,溶液中的As(V)初始浓度为 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,土壤固液比保持在10 g:1 L。加入适量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH和

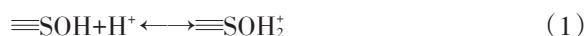
表1 土壤理化性质^[15]Table 1 Physical and chemical properties of soils^[15]

土壤编号 No.	采样地点 Location	pH	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)	土壤类型 Type	碳酸钙 Lime/(g·kg ⁻¹)	无定形铁 Amorphous Fe/ (g·kg ⁻¹)	无定形铝 Amorphous Al/ (Al ₂ O ₃ , g·kg ⁻¹)	无定形锰 Amorphous Mn/ (g·kg ⁻¹)	游离铁 Crystallin Fe/ (g·kg ⁻¹)
S1	黑龙江海伦	5.78	54.71	黑土	0.44	4.35	1.92	0.59	7.42
S2	江西鹰潭	4.91	10.11	红壤	0.79	3.45	2.12	0.14	23.04
S3	重庆	6.40	17.00	紫色土	0.76	2.95	0.57	0.27	9.09
S4	湖南祁阳	6.60	27.61	水稻土	0.51	5.46	1.29	0.54	23.34
S5	云南大理	6.93	26.52	黄红壤	5.77	5.99	0.78	0.19	15.18
S6	广东江门	4.91	46.10	红壤	0.80	7.87	1.03	0.12	20.52
S7	浙江嘉兴	6.82	33.43	水稻土	5.01	6.11	0.89	0.21	8.07
S8	湖北咸宁	5.61	29.48	水稻土	4.69	3.95	0.87	0.02	11.28
S9	海南澄迈	6.07	14.37	红壤	0.76	1.78	1.33	0.55	79.08

HCl溶液调节溶液pH范围为3~9后,将悬液置于水平振荡箱以200 r·min⁻¹转速反应24 h。反应完成后静置沉淀测得上清液的pH值。将反应完成后的样品置于离心机以4 000 r·min⁻¹进行离心,离心后取上清液通过0.22 μm尼龙过滤器过滤后加入1~2滴浓硝酸酸化,最后,通过原子荧光光谱仪(HG-AFS, BAF-2000,北京宝德仪器有限公司)测得As含量。

1.3 模型概况

本研究采用的表面络合模型为CCM,CCM模型假设As(V)在土壤吸附表面上仅形成了内圈络合物。目前通过EXAFS手段,证实了As(V)在铁氧矿物中的吸附构型以双齿双核和单齿单核为主^[16],而对土壤样品的测定显示,吸附态As(V)在土壤中主要以双齿双核的络合物形式存在^[17-18]。已有研究表明CCM模型能较好地拟合As在矿物及土壤上的吸附^[19-20],而本研究为了提升模型精准性,采用了1-site/2-pK_a模型,假设土壤为一个两性化的羟基表面,其质子化和去质子化过程为:



其对应的反应平衡常数为:

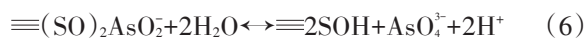
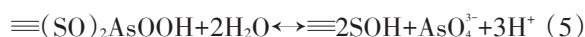
$$K^+(\text{int}) = \frac{[\text{SOH}_2^+]}{[\text{SOH}][\text{H}^+]} \exp(-F\psi/RT) \quad (3)$$

$$K^-(\text{int}) = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\text{SOH}]} \exp(-F\psi/RT) \quad (4)$$

式中: F 为法拉利常数, $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$; ψ 为表面电势, V ; R 为理想气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 是绝对温度, K 。

通过滴定的方式可计算土壤表面质子化和去质子化平衡常数,其参数值已由郁何敏等^[15]通过酸碱电位滴定法得到,具体见表2。

对于As(V)在土壤界面上的表面络合反应,本研究考虑了单齿单核和双齿双核两种络合方式在内的3种内圈络合物,其络合反应方程式如下:



其对应的反应平衡常数分别为 $\lg K_1$ 、 $\lg K_2$ 和 $\lg K_3$ 。

CCM模型的输入参数中,比表面积用乙二醇乙醚法(EGME法)测定得到^[21],固液比为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,电容值为文献参考值 $1.06\text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[22]。采用计算机软件ECOSAT进行模型计算^[23],模拟的土壤溶液过程包括:①As(V)的水解及各形态活度的计算;②土壤吸附表面的质子化与去质子化反应;③土壤吸附表面与As(V)的络合反应,模型中不包含外层离子对在界面上的吸附反应。采用软件的Fit组件对模型参数进行优化,优化后的参数如表2所示。多元回归分析使用SPSS 22.0软件完成。

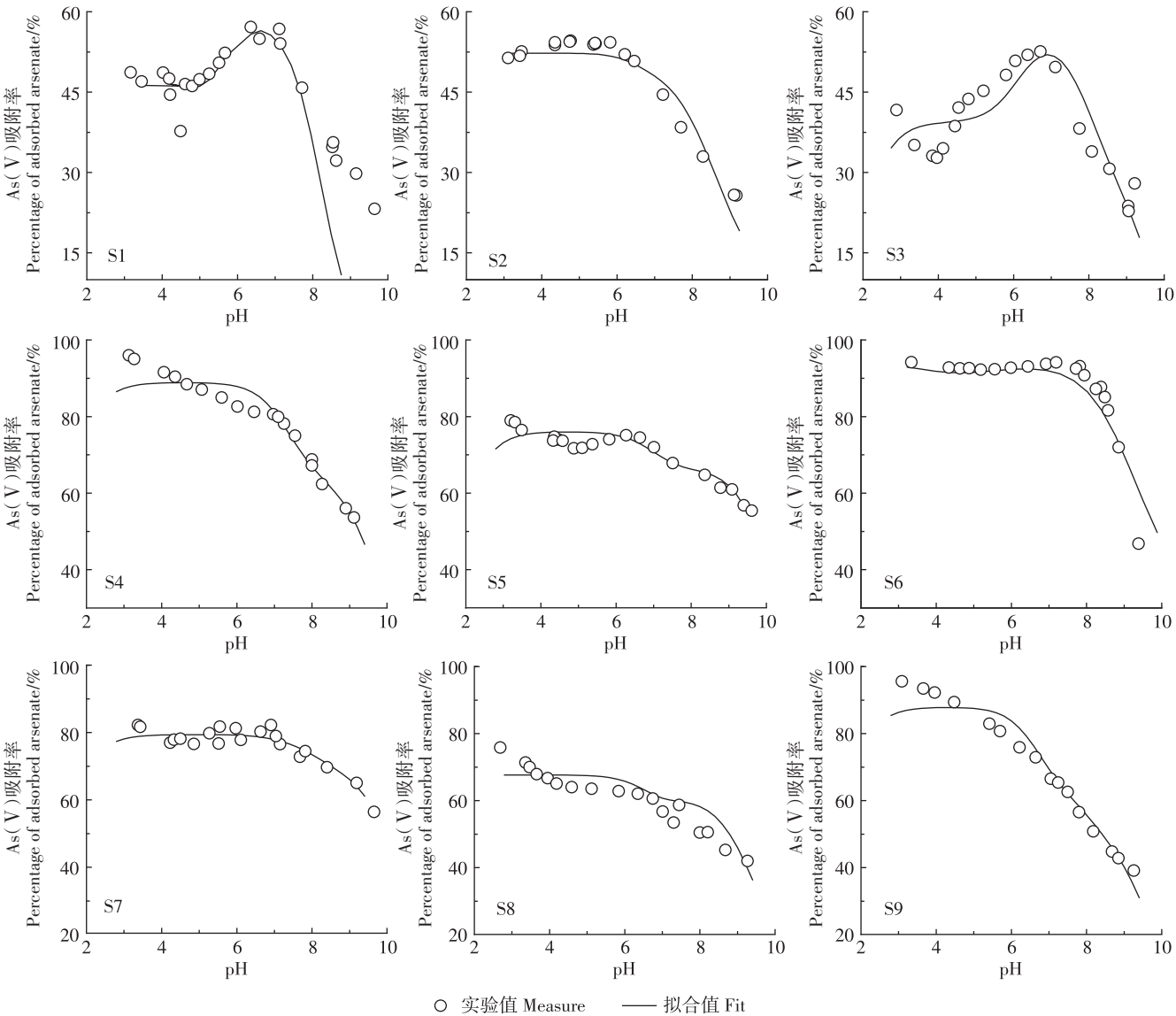
2 结果与讨论

2.1 不同pH下As(V)的吸附特征

由图1可得,溶液pH显著影响As(V)在土壤上的吸附行为,且在不同类型的土壤上呈现出不同的规律。对于S2、S4~S9土壤,在整个pH范围内,As(V)的吸附率均随着pH的升高呈现下降趋势,尤其是在溶液pH>7的碱性环境中,S4、S6土壤对As(V)的吸附率迅速下降。这是由于随着pH的增加,土壤表面负电荷的增加会使得土壤与As(V)的排斥作用加大,降低As(V)的吸附^[24];此外,随着溶液中OH⁻浓度的升高,暴露的可与As(V)结合的带有正电荷的位点数量降低,也会导致As(V)吸附量的降低^[25]。而在

表2 恒电容模型参数
Table 2 Parameters of CCM model

土壤编号	比表面积	质子化常数	去质子化常数	位点密度	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₃	R ²
No.	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	pK _{a1}	pK _{a2}	Surface site density/(site·nm ⁻²)				
S1	20.17	6.61	8.96	0.27	28.80	22.40	16.41	0.71
S2	53.36	7.76	9.25	0.40	30.24	20.35	16.14	0.95
S3	17.19	8.47	10.12	0.14	31.39	24.81	16.28	0.77
S4	29.78	7.58	9.20	0.12	32.02	24.55	16.88	0.93
S5	29.51	8.30	9.69	0.06	32.32	25.17	16.96	0.87
S6	30.26	4.94	7.48	0.15	22.81	27.01	29.26	0.96
S7	28.22	7.97	9.40	0.03	32.91	26.08	17.97	0.89
S8	17.15	4.68	7.78	0.09	30.89	18.73	18.43	0.83
S9	37.49	4.28	5.36	0.12	30.97	20.06	19.53	0.93



实验在离子强度为0.01 mol·L⁻¹ NaCl, 温度 25 ℃条件下进行。
The experiment is carried out under the condition that the ionic strength is 0.01 mol·L⁻¹ NaCl, and the temperature is 25 ℃.

图1 不同pH下土壤溶液中As(V)的吸附行为

Figure 1 Adsorption edge of As(V) in the soil solution at different pH

S1、S3和S6土壤的酸性范围内,As(V)的吸附随着pH的增加呈现持平或增加的趋势,这表明在低pH范围($\text{pH} < 6$)内,S6土壤对As(V)的吸附非常强烈,吸附位点达到了饱和,而对于S1、S3土壤,吸附最高值对应的pH则与土壤 pH_{pzc} 相近,这与文献报道的情况类似^[25]。

2.2 表面络合模型模拟

基于CCM模型模拟了As在土壤中的吸附过程,拟合结果如图1所示,图中实线部分为模型拟合曲线,模型参数及模拟结果如表2所示,结果表明模型的拟合优度(R^2)达到了0.71~0.96,且在整个pH范围内CCM模型拟合的As(V)吸附量与实验值基本吻合。通过CCM模型拟合得到As(V)在土壤表面的3个表面络合常数,绝大部分土壤 $\lg K_1$ 和 $\lg K_2$ 比 $\lg K_3$ 的值要大,说明As(V)在土壤中的吸附相较于单齿络合物更偏向于形成双齿双核的络合物,这与目前的机理研究结果一致^[18],此外, $\lg K_1$ 的值普遍比 $\lg K_2$ 的要大,说明质子化的络合态比未质子化双齿双核的络合态更占优势(图2)。S5和S7土壤的位点密度拟合值在所有土壤类型中明显偏低,可能是由于这两种土壤有机质含量和碳酸钙含量较高的原因。有研究表明土壤有机质在一定程度上会掩盖土壤金属氧化物上的As(V)吸附位点,导致As(V)可利用的活性位点数量降低^[26-27],同时,碳酸盐的存在也被证实了会使土壤或者沉积物中水铁矿对As的吸附能力降低^[28]。

从不同络合态的As(V)占比可以发现,在酸性

范围内双齿双核络合物占主要优势,而在碱性条件下,单齿络合物的质量分数不断上升,这与已有文献报道的情况一致^[29]。实验结果表明,CCM模型能够很好地描述As(V)在土壤中的吸附行为。经过对As(V)表面络合常数和位点密度等模型参数的修正,模型的精准度有了进一步的提高^[30]。

2.3 As(V)吸附的主控因子

为了将模型推广至其他土壤,通过多元逐步线性回归模型探究了As(V)表面络合常数与土壤性质(无定形铁、无定形铝、无定形锰、游离铁、总铁、pH、有机质)之间的关系(表3)。回归分析表明,As(V)的双齿络合常数 $\lg K_1$ 与土壤无定形铁含量呈显著正相关关系。这与多项研究发现一致,土壤中的铁矿含量是控制土壤中As(V)迁移的重要因子^[24],As(V)在土壤中的吸附主要集中在铁氧矿物上^[31],尤其为无定形铁氧矿物(如水铁矿等^[32]),Jiang等^[33]基于土壤性质对土壤As(V)吸附量的回归分析也显示了类似的结果。此外,通过回归模型分析发现,土壤中Fe含量与模型参数中土壤位点密度的相关系数(R^2)可以达到0.84,其中土壤的位点浓度表示了模型中土壤吸附界面与As(V)的结合点位数量,这进一步说明了准确测定铁元素含量对于预测As(V)吸附是不可或缺的一步。对于 $\lg K_2$,土壤pH起主要作用,研究表明,土壤pH对于As(V)的归趋有重要影响^[34-35],酸性土壤溶液中氢离子浓度较高,更有利于As(V)的吸附,其次土壤的电负性低,静电排斥力会相对减弱,这

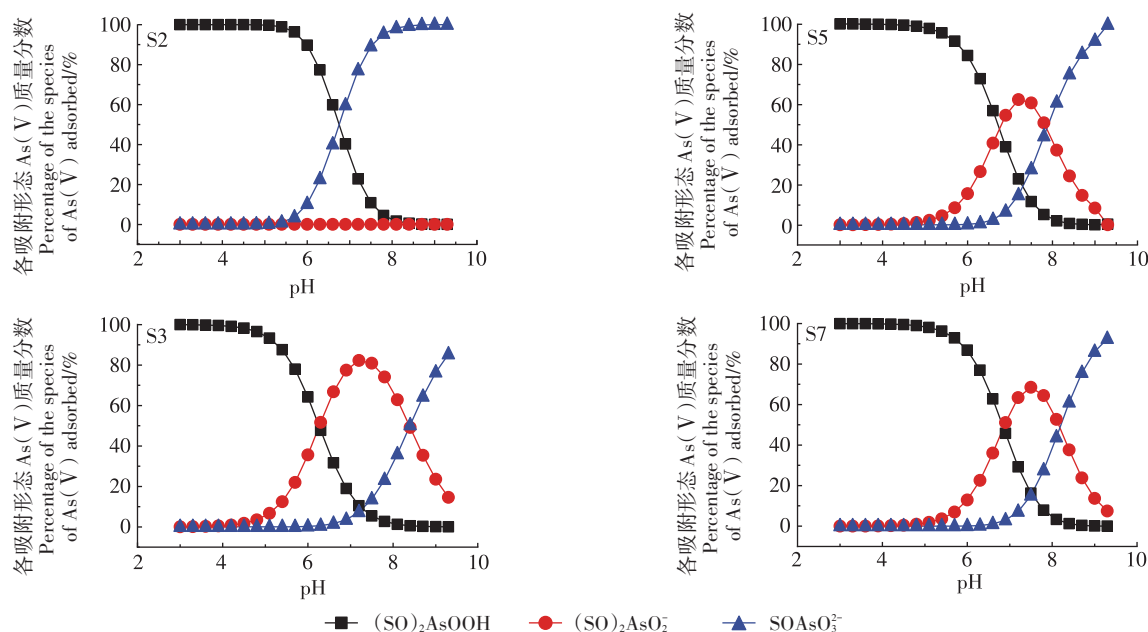


图2 土壤中不同络合形态的As(V)占比

Figure 2 Distribution of the As(V) adsorbed species in soils

表3 预测As(V)表面络合常数及模型参数的回归方程

Table 3 Regression equation for predicting As(V) surface complexation constant and model parameters

回归方程 Regression equation	R^2	P
$\lg K_1=29.33+0.519\text{Fe}_{\text{cal}}$	0.86	<0.05
$\lg K_2=1.756+3.422\text{pH}$	0.72	<0.01
$\lg K_3=16.128-1.396\lg \text{Mn}_{\text{cal}}$	0.67	<0.05
$\text{p}K_{\text{a1}}=1.984\text{pH}-5.177$	0.82	<0.01
$\text{p}K_{\text{a2}}=1.655\text{pH}-1.353$	0.73	<0.01
位点密度=0.512lg Fe-0.663	0.84	<0.01

注: Fe_{cal} 和 Mn_{cal} 分别代表草酸-草酸铵浸提的无定形铁和无定形锰的含量。

Note: Fe_{cal} is Fe extracted with ammonium oxalate-oxalic acid, Mn_{cal} is Mn extracted with ammonium oxalate-oxalic acid.

也有助于吸附反应的进行。此外,无定形锰含量也是As(V)吸附的主要影响因素之一^[36]。 $\lg K_3$ 主要受土壤无定形锰含量所控制,其贡献度达到了73%。而模型中的土壤质子结合常数体现了土壤的表面酸度,与土壤pH有密切联系^[7]。

2.4 模型验证

为验证CCM模型的普适性,本研究收集了文献中6种不同性质土壤吸附As(V)的数据^[37-38]。土壤pH 4.8~6.2;非晶质铁 $3.3\sim 7.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{Fe})$;晶质铁 $3.3\sim 12.26\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$;有机质 $5.0\sim 36.8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。通过表3中回归模型得到As(V)在验证土壤上的表面络合常数,并基于CCM模型预测As(V)在6种文献土壤上As(V)的吸附量。模型结果显示,实测值和预测值有很好的线性关系,且相关系数达到0.71,预测值均落在95%的置信区间内(图3),表明预测值和实际测量值之间能较好地吻合。结果表明,基于土壤理化性质预测As(V)表面络合常数能准确预测As(V)吸附量,具有一定的普适性。

3 结论

(1)本研究利用土壤表面酸碱性质参数,建立了As(V)在不同性质土壤表面吸附的恒电容表面络合模型(CCM),该模型能较好预测模拟As(V)在土壤中的吸附($R^2=0.71\sim 0.96$)。

(2)本研究建立了基于土壤理化性质预测土壤中As(V)表面络合常数的简单回归模型,非晶质铁、非晶质锰含量和土壤pH是预测As(V)在土壤中表面络合常数的关键因素。利用文献吸附数据验证了该模型的普适性,为预测As(V)在土壤中固液分配过程及生物有效性提供了新的思路。

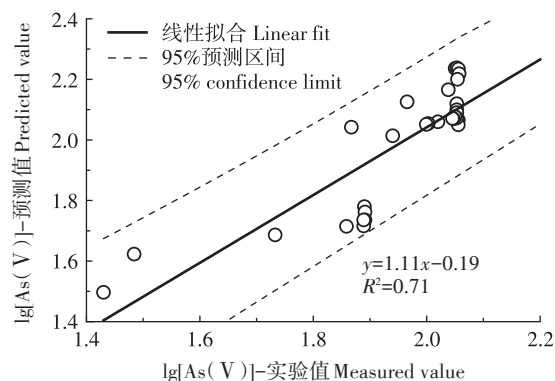


图3 As(V)吸附量的实验值与模型预测值的相关性
Figure 3 Logarithmic-scaled linear relationship between measured values and predicted values of As(V) adsorption in different soils

参考文献:

- [1] NAIDU R, SMITH E, OWENS G, et al. Managing arsenic in the environment[M]. Collingwood: CSIRO, 2006: 17-19.
- [2] 陈静, 王学军, 朱立军. pH值和矿物成分对砷在红土中迁移的影响[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 121-125. CHEN J, WANG X J, ZHU L J. The effects of pH value and minerals on adsorption of arsenic in red soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(2): 121-125.
- [3] 柳林. As(V)在红壤中的吸附-解吸行为研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2011. LIU L. Adsorption-desorption behaviors of As(V) in the red soil[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2011.
- [4] WILSON S C, LOCKWOOD P V, ASHLEY P M, et al. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1169-1181.
- [5] ALLOWAY B J. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability[M]. 3rd Edition. UK: Springer, 2013: 241-283.
- [6] 石荣, 贾永锋, 王承智. 土壤矿物质吸附砷的研究进展[J]. 土壤通报, 2007, 38(3): 584-589. SHI R, JIA Y F, WANG C Z. A review of arsenic adsorption onto mineral constitutions in the soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(3): 584-589.
- [7] XU R K. Interaction between heavy metals and variable charge surfaces [C]//XU J, SPARKS D L. Molecular Environmental Soil Science: Proceedings of the 1st International Symposium of Molecular Environmental Soil Science at the Interfaces in the Earths Critical Zone, Springer, 2013: 193-228.
- [8] GOLDBERG S. Application of surface complexation models to anion adsorption by natural materials[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(10): 2172-2180.
- [9] 程鹏飞, 王莹, 李芳柏, 等. 可变电荷土壤表面酸碱性质与模型研究进展[J]. 土壤学报, 2019, 56(3): 516-527. CHENG P F, WANG Y, LI F B, et al. Progresses in research on surface acid-base properties of variable charge soils and their models[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(3): 516-527.
- [10] MARCHI G, VILAR C C, O'CONNOR G, et al. Surface complexation modeling in variable charge soils: prediction of cadmium adsorption

- [J]. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, 2015, 39(5):1395–1405.
- [11] DIJKSTRA J J, MEEUSSEN J C L, COMANS R N J. Evaluation of a generic multisurface sorption model for inorganic soil contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(16):6196–6201.
- [12] WENG L P, VAN RIEMSDIJK W H, HIEMSTRA T. Effects of fulvic and humic acids on arsenate adsorption to goethite: experiments and modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19):7198–7204.
- [13] GOLDBERG S, LESCH S M, SUAREZ D L. Predicting molybdenum adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66(6):1836–1842.
- [14] GOLDBERG S, LESCH S M, SUAREZ D L, et al. Predicting arsenate adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, 69(5):1389–1398.
- [15] 郁何敏, 李焱, 石振清, 等. 1-site/2- pK_a 表面络合模型预测土壤中 Cd^{2+} 的吸附及生物有效性[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 24(6):1211–1220. YU H M, LI Y, SHI Z Q, et al. Predicting the adsorption and bioavailability of Cd^{2+} in soils using the 1-site/2- pK_a surface complexation model[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 24(6):1211–1220.
- [16] SHERMAN D M, RANDALL S R. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III)(hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(22):4223–4230.
- [17] BEAULIEU B T, SAVAGE K S. Arsenate adsorption structures on aluminum oxide and phyllosilicate mineral surfaces in smelter-impacted soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(10):3571–3579.
- [18] LUO L, ZHANG S Z, SHAN X Q, et al. Arsenate sorption on two Chinese red soils evaluated with macroscopic measurements and extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(12):3118–3124.
- [19] GOLDBERG S, SUAREZ D L. Arsenate adsorption by unsaturated alluvial sediments[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77(3):782–791.
- [20] GAO Y, MUCCI A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(14):2361–2378.
- [21] YANG Y, WANG Y, PENG Y M, et al. Acid-base buffering characteristics of non-calcareous soils: correlation with physicochemical properties and surface complexation constants[J]. *Geoderma*, 2020, 360:114005.
- [22] GOLDBERG S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66(2):413–421.
- [23] KEIZER M G, VAN RIEMSDIJK W H. ECOSAT user manual[M]. Wageningen: Wageningen Agricultural University, 1998:25–31.
- [24] JIANG J, DAI Z X, SUN R, et al. Evaluation of ferrolysis in arsenate adsorption on the paddy soil derived from an isolox[J]. *Chemosphere*, 2017, 179:232–241.
- [25] KLITZKE S, LANG F. Mobilization of soluble and dispersible lead, arsenic, and antimony in a polluted, organic-rich soil: effects of pH increase and counterion valency[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(3):933–939.
- [26] KAISER K, GUGGENBERGER G. Mineral surfaces and soil organic matter[J]. *European Journal of Soil Science*, 2003, 54(2):219–236.
- [27] GRAFE M, EICK M J, GROSS P R. Adsorption of arsenate(V) and arsenite(III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65(6):1680–1687.
- [28] YU H Y, LI F B, LIU C S, et al. Iron redox cycling coupled to transformation and immobilization of heavy metals: implications for paddy rice safety in the red soil of south China[M]//SPARKS D L. *Advances in Agronomy*, 2016:279–317.
- [29] 周世伟, 马义兵, 徐明岗, 等. X射线吸收精细结构光谱在土壤中的应用[J]. *土壤学报*, 2008, 45(1):155–164. ZHOU S W, MA Y B, XU M G, et al. Application of X-ray absorption fine structure spectroscopy to soil science[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(1):155–164.
- [30] 杨航, 李敏. 表面络合模式在天然体系中的应用研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(增刊2):189–193. YANG H, LI M. Advances in research of surface complexation models for natural system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(Suppl 2):189–193.
- [31] 李士杏, 骆永明, 章海波, 等. 红壤不同粒级组分中砷的形态: 基于连续分级提取和 XANES 研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(12):2733–2739. LI S X, LUO Y M, ZHANG H B, et al. Arsenic forms in various particle-size fractions of red soil—chemical fractionation and speciation using XANES analysis[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(12):2733–2739.
- [32] MASUE-SLOWEY Y, LOEPPERT R H, FENDORF S. Alteration of ferrihydrite reductive dissolution and transformation by adsorbed as and structural Al: implications for As retention[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(3):870–886.
- [33] JIANG W, ZHANG S Z, SHAN X Q, et al. Adsorption of arsenate on soils. Part 2: modeling the relationship between adsorption capacity and soil physicochemical properties using 16 Chinese soils[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138(2):285–289.
- [34] HONMA T, OHBA H, KANEKO A, et al. Effects of soil amendments on arsenic and cadmium uptake by rice plants (*Oryza sativa* L. cv. Koshihikari) under different water management practices[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2016, 62(4):349–356.
- [35] 邓迎璇, 翁莉萍, 朱桂芬, 等. pH、钙和磷对砷在水稻土中溶解度的影响及表面络合机制解析[J]. *环境科学*, 2023, 44(2):1012–1020. DENG Y X, WENG L P, ZHU G F, et al. Effects of pH, calcium and phosphate on the solubility of arsenic in paddy soil based on the surface complexation modeling[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(2):1012–1020.
- [36] REDMAN A D, MACALADY D L, AHMANN D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13):2889–2896.
- [37] GUSTAFSSON J P. Arsenate adsorption to soils: modelling the competition from humic substances[J]. *Geoderma*, 2006, 136(1/2):320–330.
- [38] PEREZ C, ANTELO J, FIOL S, et al. Modeling oxyanion adsorption on ferrallic soil, Part 2: chromate, selenate, molybdate, and arsenate adsorption[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(10):2217–2224.

(责任编辑:李丹)