

湖南农业大学

全日制普通本科生毕业论文

不同层次水稻土对钨的吸附行为和机理初探

A PRELIMINARY STUDY ON THE ADSORPTION BEHAVIOR AND
MACHANISM OF TUNGSTEN IN PADDY SOIL AT DIFFERENT
DEPTHS

学生姓名：谭小雨

学 号：201940463127

年级专业及班级：2019 级环境科学专业一班

指导老师及职称：杜辉辉 副教授

学 院：环境与生态学院

湖南·长沙

提交日期：2023 年 5 月

湖南农业大学全日制普通本科生毕业论文

诚信声明

本人郑重声明：所提交的本科毕业论文是本人在指导老师的指导下，进行研究工作所取得的成果，成果不存在知识产权争议。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体在文中均作了明确的说明并表示了谢意。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

毕业论文作者签名：谭小雨

2023年5月22日

目 录

| | |
|------------------------|---|
| 摘要 | 1 |
| 关键词 | 1 |
| 1 前言 | 3 |
| 1.1 环境中的钨 | 3 |
| 1.1.1 土壤中钨的来源及含量 | 3 |
| 1.1.2 土壤中钨的潜在危害 | 4 |
| 1.2 土壤组分对钨的固定 | 4 |
| 1.2.1 硅铝酸盐粘土矿物 | 5 |
| 1.2.2 铁氧化物 | 5 |
| 1.2.3 有机质 | 6 |
| 1.3 研究目的、内容及意义 | 6 |
| 1.4 技术路线 | 6 |
| 2 材料与方法 | 7 |
| 2.1 供试土壤 | 7 |
| 2.1.1 土壤样品的采集 | 7 |
| 2.1.2 土壤样品的预处理 | 8 |
| 2.2 实验步骤与方法 | 8 |
| 2.2.1 土壤理化性质的测定 | 8 |
| 2.2.3 等温吸附实验 | 9 |
| 2.3.3 pH 吸附实验 | 9 |
| 2.2.4 FTIR 光谱 | 9 |
| 2.2.5 XPS 光谱 | 9 |
| 3 结果与讨论 | 9 |

| | |
|----------------------------------|----|
| 3.1 土壤的形貌及微形态特征 | 9 |
| 3.2 土壤的理化性质及元素含量 | 10 |
| 3.3 土壤样品结构与物相特征 | 11 |
| 3.3.1 FTIR 分析 | 11 |
| 3.3.2 XRD 分析 | 12 |
| 3.4 吸附等温线拟合 | 12 |
| 3.5 pH 吸附 | 14 |
| 3.6 吸附机理分析 | 15 |
| 3.6.1 SEM-EDS 线扫描及元素间相关性分析 | 15 |
| 3.6.2 吸附前后 FTIR 分析 | 16 |
| 3.6.3 吸附前后 XPS 分析 | 18 |
| 4 讨论 | 20 |
| 5 结论 | 20 |
| 参考文献 | 22 |
| 致谢 | 22 |

不同层次水稻土对钨的吸附行为和机理初探

学 生：谭小雨

指导老师：杜辉辉

(湖南农业大学环境与生态学院，长沙 410128)

摘要：钨（W）作为一种天然存在的重金属元素，常以可迁移的钨酸盐（ WO_4^{2-} ）形式存在。钨在土壤中的积累方式多种多样，可能对生态系统中的生物体造成危害，目前已被美国环境保护署（EPA）列为一种新兴污染物。钨在土壤中的吸附行为决定其在土壤中的生物有效性和归宿，但目前人们对这一基础过程的认识还十分缺乏。本文选取不同层次水稻土为供试材料，以 W(VI) 作为研究对象，通过一系列宏观吸附实验，借助扫描电子显微镜（SEM）、X 射线光电子能谱（XPS）、原位红外光谱（ATR-FTIR）等技术研究了 W(VI) 在土壤上的微观结合机制。主要研究结果如下：

（1）宏观吸附实验结果显示，当 pH 为 4—10 时，不同层次水稻土对 W(VI) 的吸附随 pH 值的增加而降低。Freundlich 模型能较好地模拟吸附等温线，且各土层的吸附量有所差异，具体表现为：氧化还原层（ $4112 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）>淋溶层（ $3024 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）>耕层（ $2685 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）。

（2）通过 SEM-EDS 对不同层次土壤各元素之间的相关性结果显示，W 主要与 Si 和 Al 相关，这可能归因于硅酸盐或铝硅酸盐。再结合 FTIR 结果进一步证实，土壤硅酸盐粘土矿物中的 Si/Al-O-H 是固定钨的主要官能团，其通过表面络合作用吸附 W(VI)，可产生钨酸盐形式的内圈络合物（Si/Al-O-W）。

（3）通过 XPS 数据可以说明，土壤有机质中羧基的 C=O 等官能团在土壤吸附 W(VI) 中也有一定的贡献。此外，W 4f 的 XPS 谱图证实土壤还具有一定的还原能力，可以将 W(VI) 还原为更稳定的 W(V)。

关键词：钨；水稻土；有机质；吸附；络合机制

A preliminary study on the adsorption behavior and mechanism of tungsten in paddy soil at different depths

Student: Tan Xiaoyu

Tutor: Du Huihui

(College of Environment and Ecology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Tungsten (W) is a naturally occurring heavy element, usually in the form of highly mobile tungstate (WO_4^{2-}), which can accumulate in soil through various pathways and further pose a hazard to organisms in the biosphere, and is currently classified as an emerging contaminant by the U.S. EPA. The sorption behavior of tungsten in soil determines its biological effectiveness and fate in soil, but there is a lack of understanding of this fundamental process. In this paper, three kinds of soils at different depths of paddy soil profile of Hunan Academy of Agricultural Sciences were selected as test materials, and the microscopic binding mechanism of W(VI) on soil was investigated through a series of macroscopic sorption experiments with the help of scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and in situ infrared spectroscopy (ATR-FTIR). The main results are as follows:

(1) The results of macroscopic adsorption experiments showed that when the pH was 4-10, the adsorption of W(VI) in paddy soil at different depths decreased with the increase of pH. The Freundlich model can better simulate the adsorption isotherm, and the adsorption capacity of each soil layer is different, which is manifested as follows: redox layer ($4112 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > leaching layer ($3024 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > plough layer ($2685 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

(2) The correlation results between soil elements at different depths by SEM-EDS showed that W was mainly related to Si and Al, which may be attributed to silicate or aluminosilicate. Combined with FTIR results, it was further confirmed that Si/Al-O-H in soil silicate clay minerals is the main functional group of tungsten fixation, which adsorbs W(VI) through surface complexation to produce an inner ring complex (Si/Al-O-W) in the form of tungstate.

(3) Through XPS data, it can be shown that functional groups such as C=O of carboxyl groups in soil organic matter also contribute to soil adsorption W(VI). In addition, the XPS spectra of W4f confirm that the soil also has a certain reducing ability, which can reduce W(VI) to a more stable W(V).

Key words: Tungsten; Paddy soil; Organic matter; Adsorption; Complex mechanism

1 前言

1.1 环境中的钨

钨(W)天然存在于土壤中,是一种分布较广泛的元素,也是我国具有战略意义的重要金属资源。由于其高熔点、高沸点、高硬度、化学性质稳定等优点,在金属冶炼、化工合成、机械制造等领域有着广泛的应用^[1,2]。研究显示^[3],自然条件下土壤中的钨可以被氧化成可溶性的钨酸盐(WO_4^{2-})。这些可溶性阴离子具有较高的移动性,不但使得钨在土壤中的环境行为更加复杂,也在不同程度上增加了其对人体的潜在健康风险。我国作为钨资源的生产大国,与砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、铅(Pb)、汞(Hg)、镍(Ni)等元素相比^[4-6],对钨进入环境后可能发生的生物地球化学循环,或其进入人体后可能导致的健康问题等各方面的研究都少有关注。因此,深入认识钨在环境中的形态特点及其在土壤中的结合特点和机制,是阐明钨在土壤中迁移转化机制的关键^[7]。

1.1.1 土壤中钨的来源及含量

土壤的重金属污染有各种来源和途径,主要是借助大气沉降、废水排放、固体废物、农用材料等渗入土壤中^[8]。例如,工厂排放的含钨废弃物在没有经过适当处理的情况下,会继续通过动植物富集、地下水运输等自然过程释放出钨及其伴生金属^[2,8]。同时,钨是一种重要的战略资源,也是现代新技术新材料的重要组成部分,近几年在航空航天、国防军事等领域中的应用越来越多,这可能导致钨对土壤的污染进一步加剧。

作为产钨大国,据统计^[10],在中国已发现的钨矿产地有 200 多处,分布广泛。根据对我国 863 个土壤样品进行分析。结果显示^[11],土壤表层钨含量的平均值为 $2.22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。同时,有研究发现,在部分典型区域土壤钨含量水平远超环境背景值,例如调查江西大余钨矿周围农田耕地土壤后发现^[12]:钨的最高含量达到了 $43.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;杜辉辉^[3]等人对湖南省黑钨矿床表层土壤中的钨元素含量进行了空间分布研究。结果表明,在非冶炼厂小流域,钨含量在 $57\text{—}376 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间;而冶炼厂小流域下游地区的钨含量约为 $54\text{—}1333 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;在冶炼厂遗留地,钨的最大浓度约为 $3191 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。世界上不同国家和地区都存在着不同程度的钨含量超标,在昆士兰北部矿山和附近冶炼厂区域的表层土壤中^[13],钨的平均含量高达 $56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;在某些战场或军事化区域,含钨量更是高达 $2000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[12]。这些情况表明,人类活动已导致某些地区土壤中的钨含量达到了其环境背景值的数百甚至上千倍,需要引起重视。

1.1.2 土壤中钨的潜在危害

虽然钨（W）长期以来一直被认为是工业、军事和医疗应用中铅（Pb）的无毒替代品，但有研究发现：钨对动物、植物以及人体均有一定的潜在危害。在一定的环境条件下，钨化合物可以溶解进入生物地球化学循环，并通过生物圈中食物链、食物网的富集效应增加其生物毒性^[14]。

在美国内华达州法隆镇的 2500 名儿童中发现了 16 例急性白血病患者，研究表明^[15]，这一现象的出现很可能是由于长期接触到附近矿区土壤中高浓度的钨；James 等人^[2]的研究表明，植物可以借助根系富集环境中的钨，因此矿区周围的居民可能会因食用钨含量较高的蔬菜而产生潜在的健康隐患；在对贝加尔湖钨钼矿区周围土壤中的重金属进行调查后，Timiofeev 等人^[16]发现，土壤中的钨主要通过口腔和皮肤接触的方式进行暴露；Kelly 和 Laulicht 等人^[14]在土壤中研究发现，受人类活动影响，钨可以发生氧化分解，从而生产一系列的钨酸盐阴离子（ WO_4^{2-} ），这些负离子容易经由食物链进入人体，具有一定的致癌风险。此外，在从事钨矿开采、钨合金加工等领域的从业人员中，发现其血液和尿液中的钨含量普遍呈现较高水平^[17]。有研究证实，钨酸盐及钨合金粉尘对人体细胞均能产生不同程度的毒理效应^[18,19]，且其在各种环境介质中的迁移转化也增加了人体接触钨的风险^[12,20,21]。目前，我国关于土壤钨的风险控制标准还暂未发布，但其潜在的健康风险不可忽视，我国迫切需要对土壤钨的健康风险、风险控制阈值计算等方面工作展开系统的数据积累、研究分析。

1.2 土壤组分对钨的固定

土壤活性组分主要是指在土壤中对重金属具有显著吸附作用的一类物质，具体包括：矿物、有机质和微生物三种。其中，矿物为土壤固相的主体成分，占总量的 95%。各土壤活性组分之间相互结合，能使表面的理化特性发生变化，通过吸附络合、氧化还原或离子交换等作用影响着重金属离子在土壤多相界面上的赋存形态、迁移及生物有效性^[22-24]。

不过，目前有关钨在土壤组分中固定机理的研究较少，且多以矿物体系为主^[25-28]。且相关反应的具体过程和机理还尚待探讨。因此，开展关于土壤活性组分与重金属相互作用机理的研究工作，可为阐明土壤中重金属的迁移转化规律奠定基础，为评估重金属的环境风险、改善受重金属污染土壤的修复技术等提供理论依据，是土壤学、环境科学等学科关注的热点。

1.2.1 硅铝酸盐粘土矿物

土壤中最常见、占比最大的粘土矿物是由硅片和铝片组成，属于层状硅铝酸盐类。由于它们微粒尺寸小、比表面积大且结构多孔等特点，可以与重金属离子发生静电互斥、吸附、离子交换等一系列的物理、化学反应^[29,30]，这在很大程度上决定着土壤对污染物的吸附承载能力。近年来，许多研究显示，粘土矿物对各种重金属都有较强的吸附能力，其吸附过程既受到矿物特性的影响，也受到各种环境因子的影响。例如，何宏平等^[31]对蒙脱石、高岭石、伊利石三种矿物进行了重金属吸附实验，并对三者的吸附能力进行了对比，结果表明，蒙脱石对重金属离子的吸附效果明显比高岭石和伊利石较好，而高岭石吸附能力最弱。Wang 等^[32]还发现，镉、铅、砷、铬四种元素在天然粉质粘土的表面有竞争性吸附，且对镉、铅的吸附机理主要有四种：（1）静电吸附；（2） Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子在粘土表面进行交换；（3）与官能团进行表面络合（如 Si-O 和 Al-O ）；（4）在较高的 pH 值下，生产诸如 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 这类的金属氢氧化物沉淀。而吸附砷和铬则主要通过低 pH 下较强的静电吸附以及与羟基的络合作用。

目前，少数学者从宏观吸附实验的角度探究了硅酸盐粘土矿物对 W(VI)的吸附行为。Li^[33]等对影响高岭石吸附钨酸盐的各种因素进行分析，发现在高岭石的表面存在吸附钨酸盐的特异性吸附位点，且吸附作用主要通过内圈络合进行。Sen T G^[34]等通过比较发现，蒙脱石对 W(VI)的吸附量与高岭石相比较低，因此，认为 1:1 型的粘土矿物比 1:2 型的粘土矿物具有更多吸附阴离子的边缘位点。综上，尽管大多数研究都从宏观角度探讨了硅酸盐粘土矿物对钨的吸附行为，但对于吸附钨的微观机制，我们仍未有充分的阐明。

1.2.2 铁氧化物

尽管铁氧化物在土壤中的含量没有硅铝酸盐矿物多，但它同样也是土壤矿物的一种重要组分，其中较常见的有针铁矿、赤铁矿和水铁矿。现被广泛应用于土壤重金属的固定研究，如：Iwai^[35]等选取了蒙脱石、水铁矿、针铁矿、水钠锰矿和三水铝矿，这 5 种矿物对钨进行吸附，结果显示，随着 pH 的上升，吸附量都会下降，并且铁氧化物对钨的亲合力要大于硅酸盐粘土矿物。Cui M 等^[36]发现，随着 pH 值的升高， WO_4^{2-} 和 WS_4^{2-} 在黄铁矿上的吸附量呈现下降趋势，在 pH 值分别为 4.95 和 5.2 时达到峰值。此外，黄铁矿对 WO_2^{4+} 的吸附量显著高于 WS_4^{2-} ，这是由于它们在黄铁矿表面形成了不同的内圈络合物所致。因此，可以推断黄铁矿对钨离子具有较好的选择性吸附能力。利用 ATR-FTIR 技术，Sallman 等^[37]分析了 PO_4^{3-} 对赤铁矿吸附钨酸盐的影响。

实验结果表明, 存在 PO_4^{3-} 的情况下, 赤铁矿表面的 W(VI) 络合方式呈现出明显的差异, 因此 WO_4^{2-} 竞争铁氧化物上的有效吸附位点可能会影响钨在土壤及沉积物中的迁移转化和归宿。以上结果表明, 铁氧化物的存在对于稳定土壤中的钨元素具有至关重要的影响。

1.2.3 有机质

土壤有机质来源于动植物和微生物残体的分解产物, 是土壤固相组分的重要组成部分^[38]。土壤有机质表面的羟基、羧基、羰基、酚基等基团, 能通过表面络合、离子交换和表面沉淀三种方式与土壤中的重金属相结合。从而对重金属在土壤中的迁移转化、赋存形态和生物有效性等方面产生影响^[39,40]。

近年来, 学者对有机质与(类)重金属的络合过程及其机理进行了初步探讨。如: 李士凤^[41]及其团队发现, 不同分子量的 HA 与 As(III)的配位络合能力存在显著差异。在 $\text{pH}=7$ 时, 低于 10kDa 的 HA 对 As(III)表现出极强的亲和力和络合能力, 其中羧基和酚羟基是主要参与络合的官能团。Liu 等^[42]研究表明, 在 HA 与 As 的络合过程中 Fe^{3+} 作为阳离子桥, 可以形成更稳定的三元络合物; Al^{3+} 、 Ca^{2+} 等阳离子也能起到类似的作用。Zhang F 等^[43]的研究表明, DOM 与 As 的络合主要由类腐殖酸构成, 这是五种天然水体中溶解性有机物 (DOM) 与 As 的络合行为的主要组成部分。

目前, 关于单一有机质对钨固定的相关研究鲜有报道, 考虑到 W(VI) 是以含氧阴离子的形式存在于环境中, 因此它们与有机物质的络合行为或许呈现出一定的相似性。本文通过运用相关的光谱技术和吸附模型, 对钨的吸附行为和规律进行深入研究, 有助于揭示土壤有机质对钨的固定机制。

1.3 研究目的、内容及意义

本文选取未受污染的不同层次水稻土为供试材料, 以 W(VI) 作为研究对象, 通过改变不同初始 W(VI) 浓度、 pH 值等获得土壤吸附钨的宏观吸附规律, 再借助 X-射线光电子能谱技术 (XPS)、傅立叶红外光谱技术 (ATR-FTIR) 等研究 W(VI) 在土壤上的微观结合机制, 阐明 W(VI) 的形态转化和迁移特点, 为准确预测 W(VI) 在土壤中的流动性和归宿提供依据, 对正确进行土壤钨污染的防控具有实际意义。

1.4 技术路线

选取具有代表性水稻土壤剖面进行挖掘, 采集不同层次的土壤样品, 综合运用各种技术手段研究钨在水稻土不同层次土壤上的吸附行为和机理:

(1) 运用 SEM、XRD、FTIR 等技术手段对不同层次土壤样品的表面形貌、微观结构、矿物组成进行分析与表征。

(2) 运用化学分析方法对不同层次土壤的 pH、有机质、CEC 等指标进行分析，研究其理化性质的差别，并借助 XRF 技术分析土壤的化学元素组成。

(3) 进行宏观等温吸附实验及 pH 吸附实验，对吸附等温线进行拟合，得到钨在不同层次土壤上的宏观吸附行为。

(4) 通过 XPS、ATR-FTIR 等现代分析技术对探讨土壤对钨吸附的微观机理。

技术路线图如下：

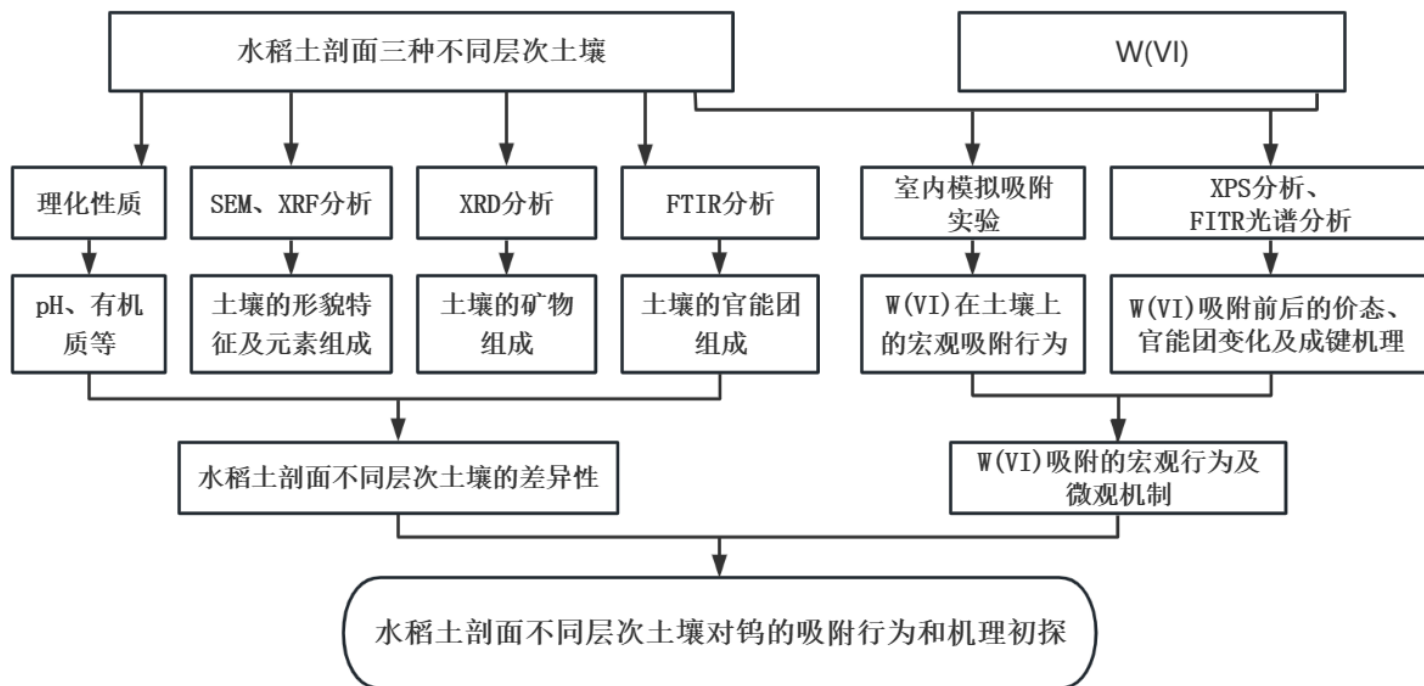


图 1 技术路线图

Fig1 The flow chart of implementation

2 材料与方法

2.1 供试土壤

2.1.1 土壤样品的采集

水稻土是最重要且受人类活动影响最大的耕地土壤，其主要特征在于明显的分层结构和丰富的有机质含量。实验所用土壤采自未受污染的水稻土剖面；属第四纪红土母质发育而来的水稻土。

在本实验中，挖掘深度为 100 cm 的剖面，将其分为 3 层，分别是耕层（0—20 cm）、淋溶层（20—50 cm）、水耕氧化还原层（60—100 cm），依次标记为 S1、S2、S3（见图 2）。a 土取自 S3 水耕氧化还原层，该层由淋溶淀积而成，铁、锰的还原溶解和氧化沉积作用较强，因此出现较多的铁、锰胶膜和斑纹，导致整个土层呈红棕色。b 土取自 S1 耕层，该层土色暗而不均一，根系多、小孔隙多且大土团少。c 土取自 S2 淋溶层，较紧实，略带片状结构，空隙壁上可以看到明显的铁、锰斑斑。

根据外观颜色的显著差异，选取耕层（S1）、淋溶层（S2）和水耕氧化还原层（S3）作为实验的土壤样品，在采集土样时，对每个样点均采用 5 点取样法，将所取土样进行混合，通过四分法最后每层取 1 kg 左右的土装袋、贴好标签带回实验室，记为 a、b、c。

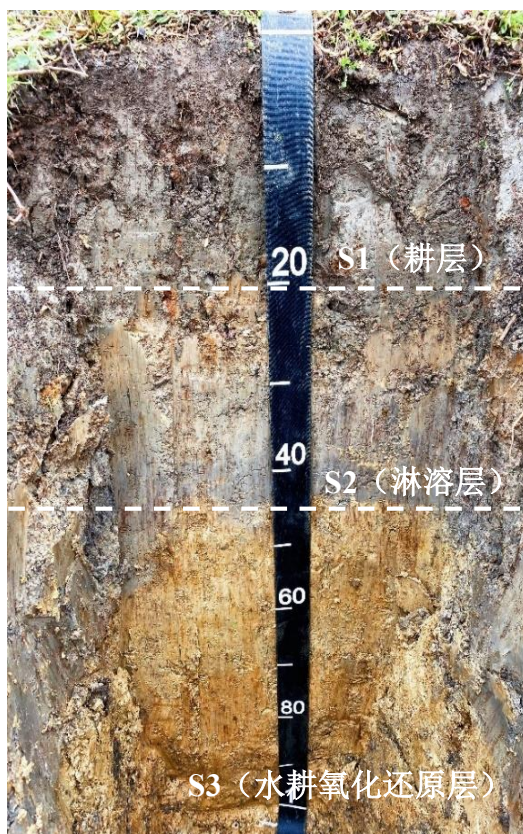


图2 水稻土样品采集示意图

Fig2 The collected rice soil samples

2.1.2 土壤样品的预处理

利用布袋收集并妥善保存土壤剖面样品，在其表面贴上标签，标注编号、位置、日期等详细信息。对所有样品进行自然风干，去除其中砂石、动植物残体或根系等，经玛瑙钵体研磨至通过 100 目筛，在室温避光条件下保存备用，为下一步的化学分析做好准备。

2.2 实验步骤与方法

2.2.1 土壤理化性质的测定

根据《土壤农化分析》所述方法^[44]，测定相关指标。

2.2.2 土壤样品的表征

(1) 扫描电子显微镜（SEM）：观察不同层次土壤样品的形貌特征。

(2) X 射线衍射（XRD）：将样品制成定向薄膜，在 X 射线衍射仪上用 CuK α 靶辐射进行分析。

(3) 红外光谱 (FTIR): 在样品内加 200 mg 的 KBr 晶体, 在研钵中研细, 用压片法使样品与 KBr 的混合物形成一个薄片, 进行红外光谱测定。

2.2.3 等温吸附实验

在室温 (25 °C) 下, 称取 (0.0500±0.0005) g 经自然风干并通过 100 目尼龙筛的土壤样品 (a、b、c) 至 50 mL 离心管中, 加入一定体积 W(VI)母液, 用 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液作为背景电解质定容至 20 mL, 吸附体系中 W(VI)浓度在 1~50 ppm 内变化, 各浓度 W(VI)溶液均调节 pH 至 6.8。将离心管置于水平摇床中恒温振荡 24 h 后取出, 离心 10 min (离心速度为 4000 r·min⁻¹), 取离心后的上层清液过 0.45 μm 滤膜至 10 mL 离心管中, 用 ICP-OES 测定溶液中 W(VI)的浓度。

2.3.3 pH 吸附实验

将 30mg 的土壤样品 (a、b、c) 置于 50 mL 离心管底部, 加入 0.6 mL W(VI)母液, 并用 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ 溶液定容到 20 mL, 随后将混合液调至 pH 4—10。吸附体系中 W(VI)初始浓度为 30 mg·L⁻¹。离心管置于摇床中反应 24 h 后取出, 离心 10 min, 上清液过 0.45 μm 尼龙滤膜, 利用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 测定 W(VI)浓度, 离心后的沉淀物用于 XPS 测定。

2.2.4 FTIR 光谱

同上述 2.2.2 (3)。

2.2.5 XPS 光谱

测定过程中步长设为 0.05 eV, 平均每个样品扫描 10 次。采集 C 1s、O 1s 和 W 4f 的高分辨率图谱, 并使用 C 1s 峰 (~284.8eV) 对所有结合能 (BE) 进行校准, 随后运用 XPSPEAK41 软件对 XPS 光谱拟合分峰。

3 结果与讨论

3.1 土壤的形貌及微形态特征

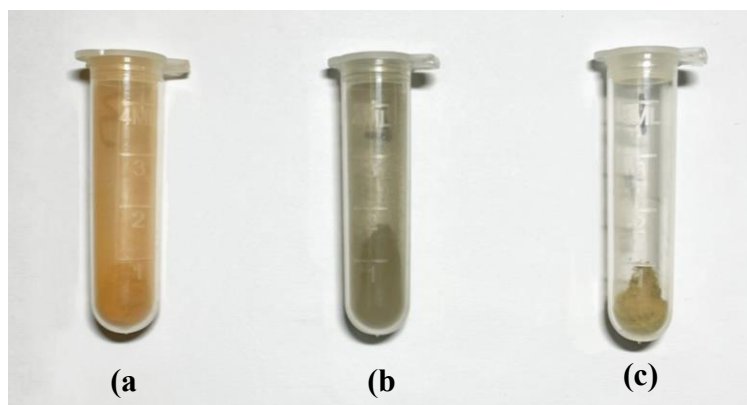


图 3 三种层次土壤的形貌

Fig3 Three types of soil morphology

研究表明，土壤有机质含量与其颜色密切相关，随着土壤颜色的加深，有机质含量也随之增加^[45]。不同层次土壤的形貌如图 3 所示，可以明显看出，a 土呈红棕色；b 呈灰黑色；c 呈黄褐色。由此可以初步判断有机质含量的大小顺序为 b>c>a。同时，a 的红褐色还可以说明其铁含量较为丰富。

图 4 为不同层次土壤的扫描电镜结果。从图中可以明显看出，土壤表面都具有非均质多孔结构，其中 a 种土样结构疏松，颗粒间通过胶结物质互相黏聚而形成了絮凝堆叠结构；c 土壤呈片状结构，其表面粗糙不平、有明显的颗粒感及缝隙结构；而 b 土壤的表面相对光滑，无明显孔隙构成，颗粒间黏聚强度较好。

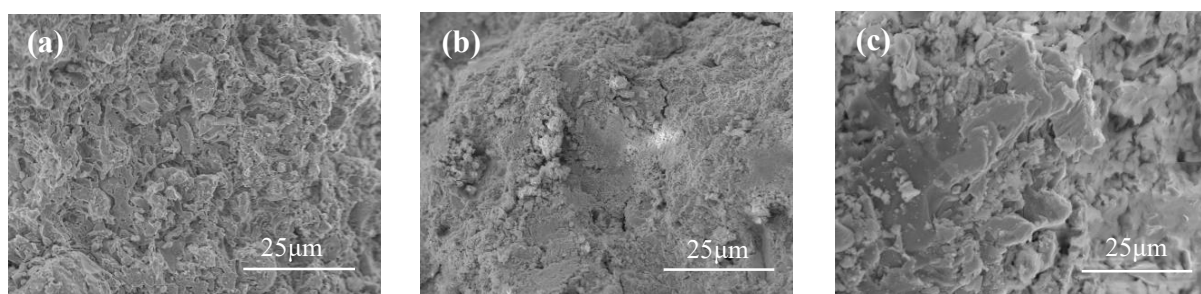


图 4 三种层次土壤样品的扫描电镜图

Fig4 The SEM of three types of soil

3.2 土壤的理化性质及元素含量

不同层次土壤的基本理化性质见下表。

表 1 不同层次土壤样品的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of a, b, c soils

| | a (氧化还原层) | b (耕层) | c (淋溶层) |
|------------------------------|-----------|--------|---------|
| pH | 5.72 | 6.28 | 6.11 |
| 有机质 (g·kg ⁻¹) | 13.27 | 38.61 | 25.87 |
| CEC (cmol·kg ⁻¹) | 11.13 | 11.34 | 10.63 |
| 黏粒 (g·kg ⁻¹) | 272 | 239 | 204 |
| 粉粒 (g·kg ⁻¹) | 265 | 254 | 238 |
| 砂粒 (g·kg ⁻¹) | 463 | 507 | 558 |

表 2 不同层次土壤样品中的元素含量

Table 2 The contents of the elements and minerals of soil samples

| Soil | Elements(%) | | | |
|------|-------------|-------|------|------|
| | O | Si | Al | Fe |
| a | 40.14 | 28.55 | 6.58 | 5.72 |
| b | 39.90 | 27.04 | 6.23 | 5.19 |
| c | 39.65 | 26.88 | 5.91 | 5.48 |

研究表明，随着土壤深度的增加，水稻土中有机质的含量会越来越低^[46]。在表 1 中，有机质含量 b>c>a，符合这一规律。X 射线荧光 (XRF) 光谱检测技术，以其成

本低、速度快、元素范围广等优点，已成为土壤元素含量分析的重要工具。利用 XRF 技术对土壤样品的元素组成进行检测，结果如表 2 所示。

3.3 土壤样品结构与物相特征

3.3.1 FTIR 分析

不同层次土壤样品的红外光谱分析结果如图 6 所示。

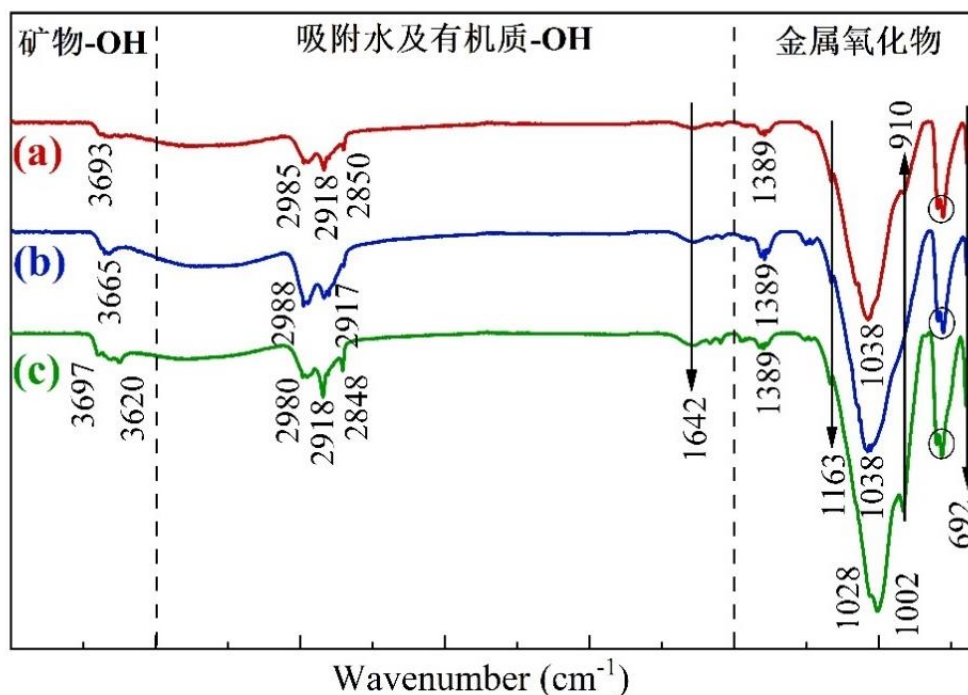


图 6 不同层次土壤的 FTIR 图

Fig6 FTIR of a, b, c soils

整体可分为三个吸收带：①3500—4000 cm^{-1} 处为土壤中矿物-OH 吸收带，其中 3620 cm^{-1} 处^[47]为矿物四面体和八面体的层间-OH 群特征振动吸收峰，3663、3693 和 3697 cm^{-1} ^[48,49]为表面-OH 群振动峰，2988、2917、2850 cm^{-1} ^[50]代表的是甲基（ CH_3 ）和亚甲基（ CH_2 ）中 C-H 键的不对称伸缩振动；②在 1500—3500 cm^{-1} 之间，为土壤中吸附水及有机质-OH 吸收带，其中 3400 cm^{-1} 左右的长宽峰为土壤水分子-OH 伸缩振动峰以及有机质醇羟基、酚羟基振动峰，1642 cm^{-1} 附近出现的是 C=O 的吸收振动峰或芳环上的 C=C 伸缩振动峰^[47,51]，1389 cm^{-1} 为羧基的变形和伸缩振动；③600—1500 cm^{-1} 处为土壤中金属氧化物吸收带，其中 1163、1027、1002 cm^{-1} 属于矿物的 Si-O 伸缩振动峰，910 cm^{-1} 处归属为矿物层间 Al-OH 振动吸收峰^[47,52]，799、780 cm^{-1} 处为 SiO_2 特征典型双峰^[53]，692 cm^{-1} 处为 Si-O 振动吸收峰。

综上，FTIR 结果表明，a、b、c 土壤样品的红外光谱图在总体上基本相似，只有部分矿物的吸收峰位置及强度有轻微的变化。分析可知，该水稻土主要含有石英、碳水化合物、羧基化合物等物质，是由多种 Si、Al、Fe 氧化物构成的复合体。

3.3.2 XRD 分析

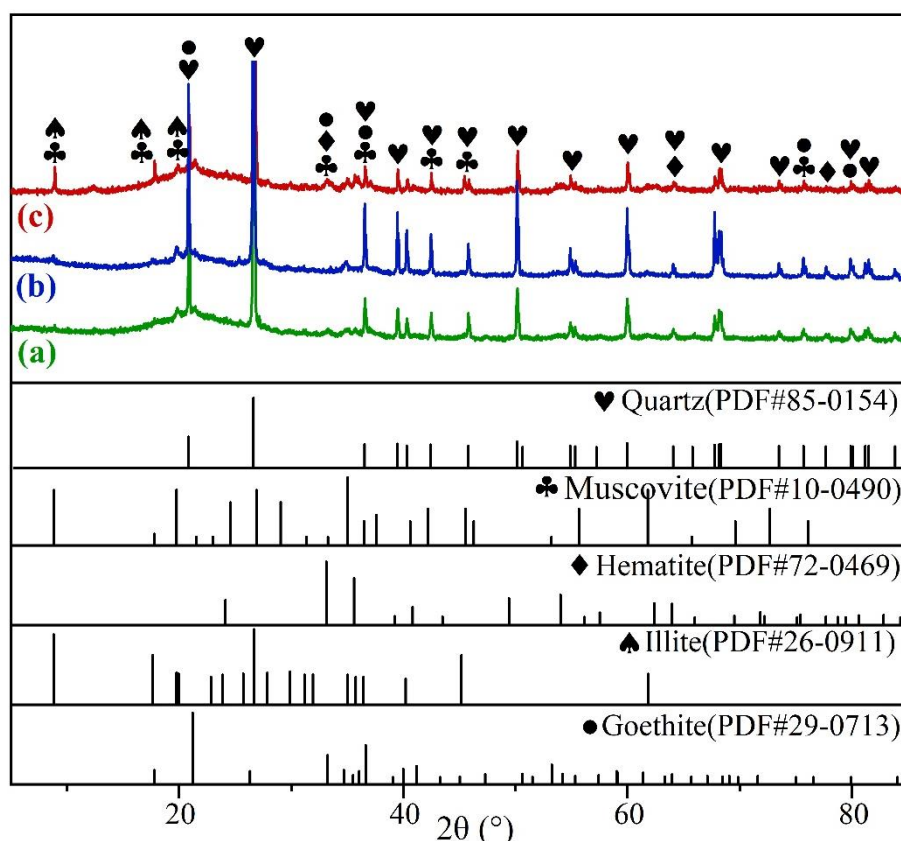


图 7 不同层次土壤的 XRD 图

Fig7 XRD plots of a, b, c soils

对 a, b, c 土壤样品进行 X 射线衍射光谱图谱如图 7 所示。利用 Jade 软件对实验所用土壤的 XRD 图谱进行分析, 发现土壤在 2θ 为 20.85° 、 26.63° 、 36.63° 、 39.49° 、 42.45° 、 45.82° 、 50.18° 、 54.85° 、 59.96° 、 64.15° 、 68.09° 、 73.56° 、 79.97° 和 81.30° 位置出现的峰表明土壤均含有石英成分; 在 2θ 为 8.94° 、 17.84° 、 19.92° 、 33.36° 、 36.62° 、 42.53° 、 46.27° 、 76.10° 代表云母; 在 2θ 为 8.94° 、 17.84° 、 19.92° 位置均出现了伊利石的特征峰, 在 2θ 为 24.22° 、 33.29° 、 64.15° 、 77.68° 处的峰代表土壤含有赤铁矿; 33.29° 、 36.55° 、 55.40° 、 64.15° 和 79.91° 处的峰代表针铁矿。因此, 可以得出不同层次土壤样品的矿物组成基本相似, 都是以石英和云母为主, 含少量伊利石、赤铁矿、针铁矿成分。

3.4 吸附等温线拟合

本实验中, 不同层次水稻土对 W(VI)的吸附等温线数据采用 Freundlich 吸附方程、Langmuir 吸附方程进行拟合, 方程如下:

(1) Freundlich 方程

$$Q_e = K_F C_e^n$$

(2) Langmuir 方程

$$Q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{1 + K_L C_e}$$

式中： Q_e ——单位质量样品对 W(VI)的吸附量 (mg/kg)；

C_e ——吸附平衡时溶液中 W(VI)的质量浓度 (mg/L)；

K_F 、 n 、 K_L 、 K_T 、 a ——与吸附能相关的参数。

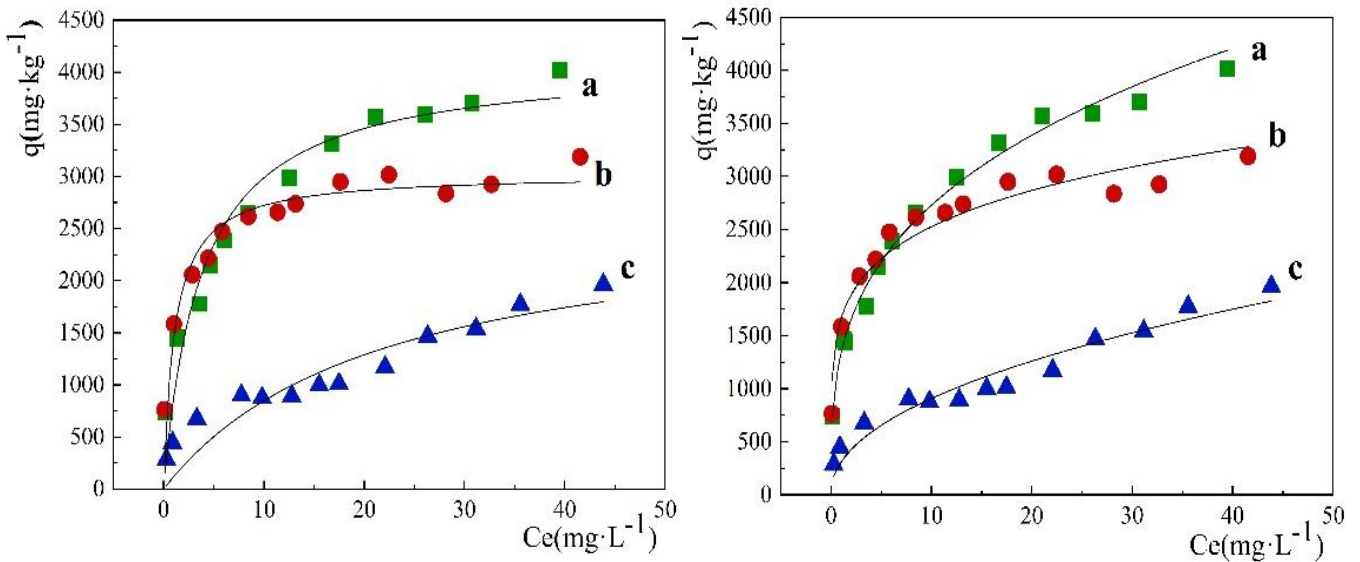


图 8 吸附等温线拟合 (左 Langmuir, 右 Freundlich)

Fig8 Adsorption isotherm fitting (left Langmuir, right Freundlich)

从图 8 可以看出, a、b、c 的等温吸附曲线变化趋势相似。a、b 土壤对 W(VI)的吸附先急剧增加, 再缓慢增加, 最后在较高钨浓度 (40—50 mg/L) 下趋于饱和; 而土壤 c 对 W(VI)的吸附始终呈缓慢增加趋势。总体而言, 供试水稻土对 W(VI)的吸附量以 a 最大, b 次之, c 较小。

表 3 不同层次土壤对 W(VI)的等温吸附拟合方程参数

Table3 Fitting equation parameters for isothermal adsorption of soils to W(VI)

| 金属离子 metal | 样品类型 soil | Langmuir 方程参数 | | | Freundlich 方程参数 | | |
|---------------|--------------|--------------------------------------|---------------|---------------|-----------------|-------------|---------------|
| | | 最大吸附量 $Q_{max}(mg \cdot kg^{-1})$ | 吸附常数 K_L | 拟合系数 R^2 | 吸附常数 K_F | 吸附常数 n | 拟合系数 R^2 |
| WO_4^{2-} | a | 4112 | 0.266 | 0.936 | 1329 | 0.313 | 0.991 |
| | b | 3024 | 0.903 | 0.915 | 1656 | 0.183 | 0.943 |
| | c | 2685 | 0.046 | 0.847 | 308 | 0.474 | 0.939 |

用于拟合每个模型的参数和相应的相关系数在表中给出, 两种模型均能较好地对应温吸附过程进行拟合。观察表 3 数据可得, 相较 Langmuir 模型 (0.847—0.936), Freundlich 模型 (0.939—0.991) 给出了土壤对 W(VI)吸附平衡更佳的总体拟合, 说明水稻土各层土壤对 W(VI)的吸附更符合多层吸附, 且土壤表面吸附位为非均质。

Freundlich 方程中的吸附常数 n 代表吸附强度^[54], a、b、c 三种样品的 n 值均小于 0.5, 说明水稻土不同层次土壤 W(VI)的吸附过程较容易进行。此外, 三种不同层次水稻土的 Q_{\max} 存在较大差异, 具体表现为 $a (4112 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}) > b (3024 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}) > c (2685 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ 。据表 1, a、b、c 土壤的黏粒含量同样表现为 $a > b > c$, 说明土壤黏粒含量越高, 其颗粒比表面积越大, 在液相的胶体聚合物就越多, 可以提供更多的吸附电位。同时, 该趋势与 Si、Al 含量的变化趋势也相符 (表 2), 由此推测 W(VI)的吸附还可能与 Si、Al 相关。

3.5 pH 吸附

图 9 为不同 pH 条件下, W(VI)分别在 a、b、c 土壤样品表面的吸附结果。在 pH 4—10 范围内, W(VI)在土壤表面的吸附量均随 pH 的升高而降低, c 呈现出缓慢降低的趋势。由此可见, W(VI)在土壤表面的吸附行为受到 pH 值的调控。

这一变化规律主要可以归结于离子特性, W(VI)在溶液中多以钨酸根阴离子形式存在, 因此在低 pH 时, W(VI)可以与带正电荷的黏土边缘和 (羟基) 氧化物产生强烈的静电吸附作用; 而当 pH 升高, 吸附体系的负电性和静电斥力会增大, 使 W(VI)的吸附量随 pH 的升高而降低。除此之外, 比较不同层次土壤样品对 W(VI)的吸附量, 结果为 $a > b > c$, 这与前文等温吸附的结果一致。由此可见, W(VI)在土壤表面的吸附受 pH 值的影响。

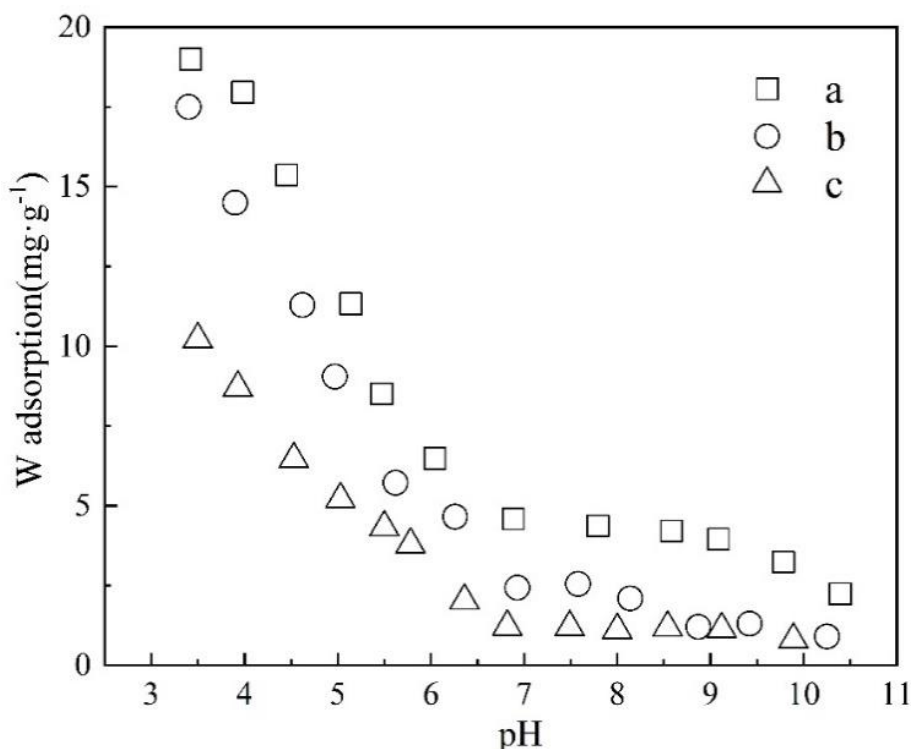


图 9 在 pH 4-10 范围内 W(VI)在 a、b、c 上的吸附
Fig9 In the pH range of pH 4-10 W(VI) adsorption on a, b, c

3.6 吸附机理分析

3.6.1 SEM-EDS 线扫描及元素间相关性分析

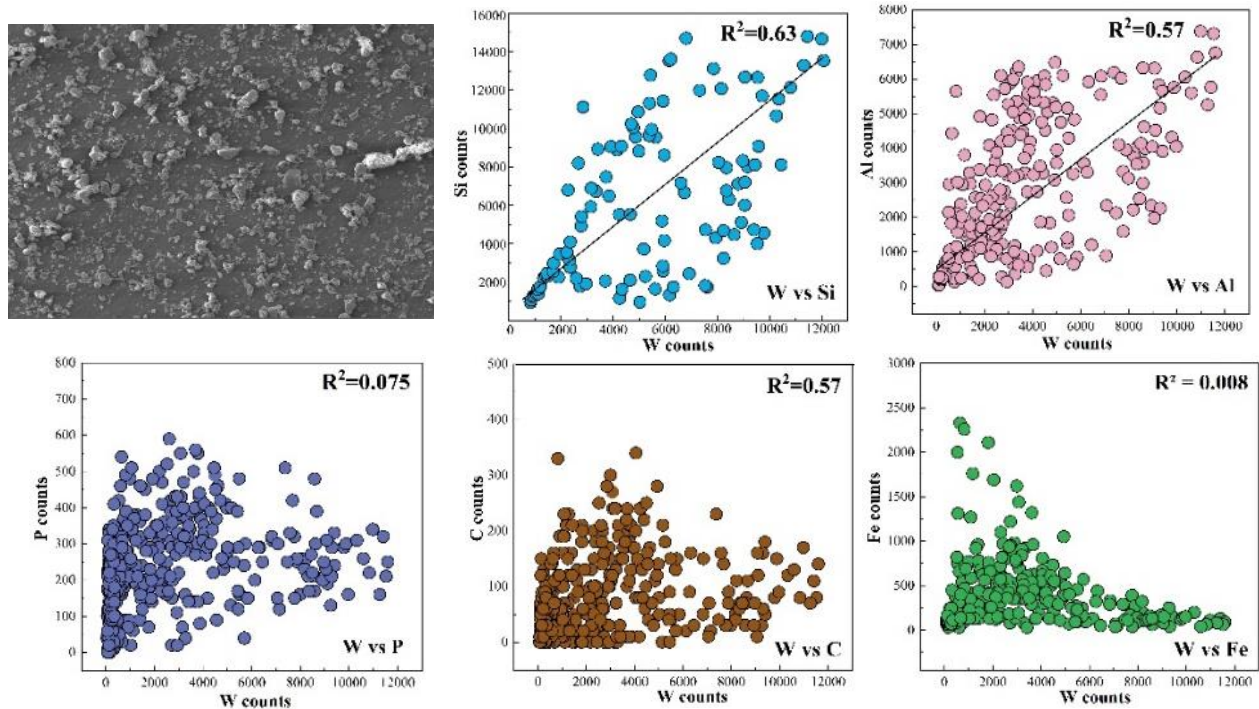


图 10 吸附 W(VI)后 a 中各元素与钨的相关性图

Fig10 Correlation diagram of each element in soil a to tungsten after adsorption of W (VI)

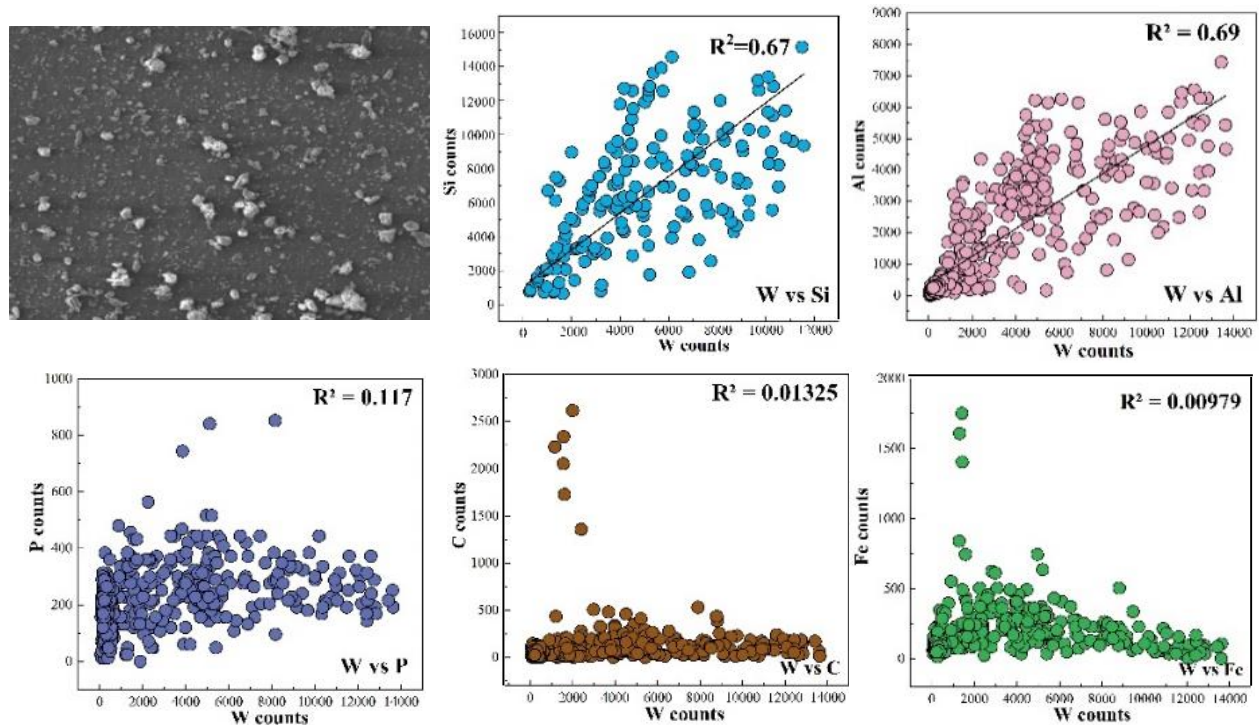


图 11 吸附 W(VI)后土壤 b 中各元素与钨的相关性图

Fig11 Correlation between each element in soil b and tungsten after adsorption of W(VI)

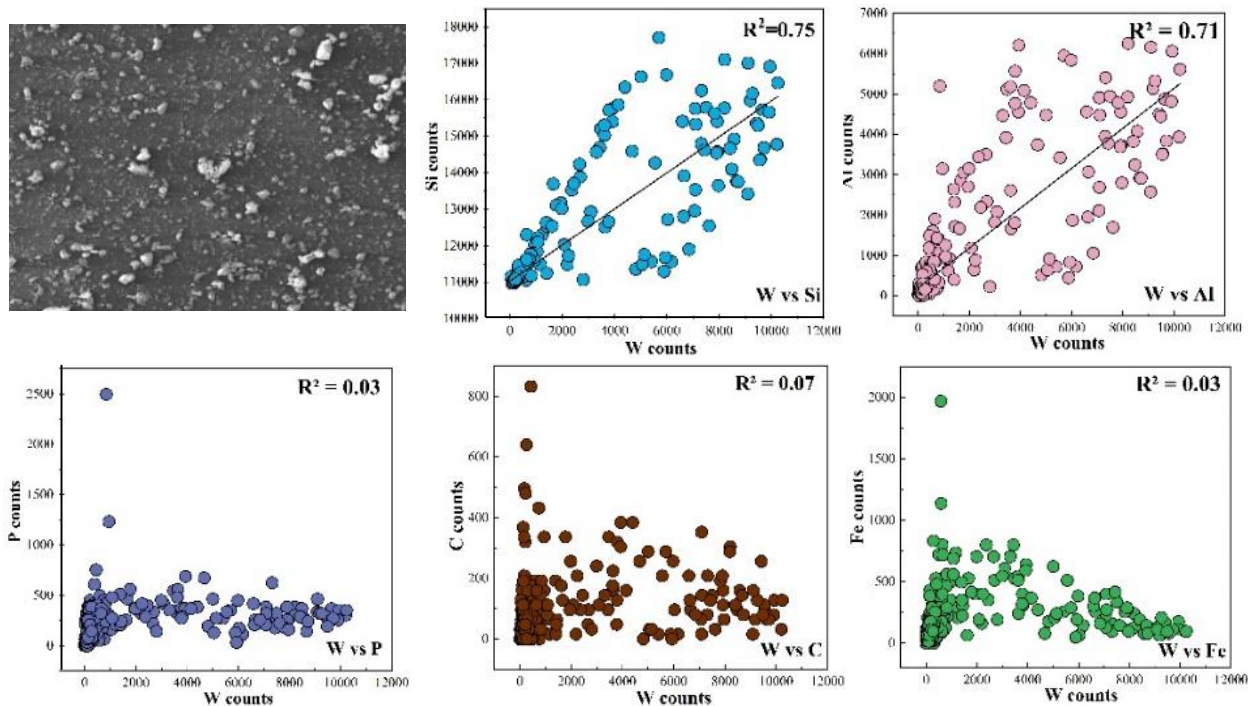


图 12 吸附 W(VI)后土壤 c 中各元素与钨的相关性图

Fig12 Correlation diagram of each element in soil c with tungsten after adsorption of W(VI)

吸附 W(VI)后 a、b、c 土壤中各元素与钨的相关性如图 10-12 所示，可以发现，a 土壤 W 与 Si、Al 之间的相关系数分别为 0.63、0.57；b 土壤 W 与 Si、Al 之间的相关系数分别为 0.75、0.71；c 土壤 W 与 Si、Al 之间的相关系数为 0.67、0.69。由此可见 W 与 Si、Al 两种元素之间的相关性较好，意味着 Si、Al 元素在 W(VI)的吸附过程中挥了重要作用；而其他元素如 Fe、Mn、P 等与 W 的相关性均不显著。因此，W 主要与 Si 和 Al 相关，可以归因于土壤中的硅酸盐或硅铝酸盐。

3.6.2 吸附前后 FTIR 分析

利用 FTIR 技术检测 25 °C 下不同层次土壤样品吸附 50 mg·L⁻¹ W(VI)溶液后土样的土壤官能团，结果见图 13。

对 a、b、c 土壤样品，通过比较吸附钨前后的 FTIR 谱图，可以分析钨与土壤表面吸附位点之间的关系。根据图 13 发现：从大体上看，吸附 W(VI)前后的土壤样品的光谱图均具有相似的吸收峰，但各峰强度发生了变化。不同层次土壤对 W(VI)吸附发生官能团的位置大致相似，其反应大部分位于金属氧化物吸收带（1500—650cm⁻¹）上，以 Si-O（986 cm⁻¹、999 cm⁻¹、692 cm⁻¹）、Al-OH（909 cm⁻¹、913 cm⁻¹）、C=O（1632 cm⁻¹、1640 cm⁻¹）以及 794 cm⁻¹、776 cm⁻¹ 代表的石英双峰为主。说明土壤粘土矿物中的 Si-O、Al-OH 为 W(VI)提供了发生络合作用的载体，同时土壤中的有机质也对 W(VI)的吸附起到了一定的促进作用。

此外，对于土壤 b 而言，在 1600 cm^{-1} 附近峰强度的变化明显大于 a、c，这代表的是有机质中 C=O 的吸收振动峰或芳环上的 C=C 伸缩振动峰。由此可得，土壤 b 中有有机质对 W(VI) 的吸附作用较强，与前文土壤 b 中有机质的含量较多的结果相一致。

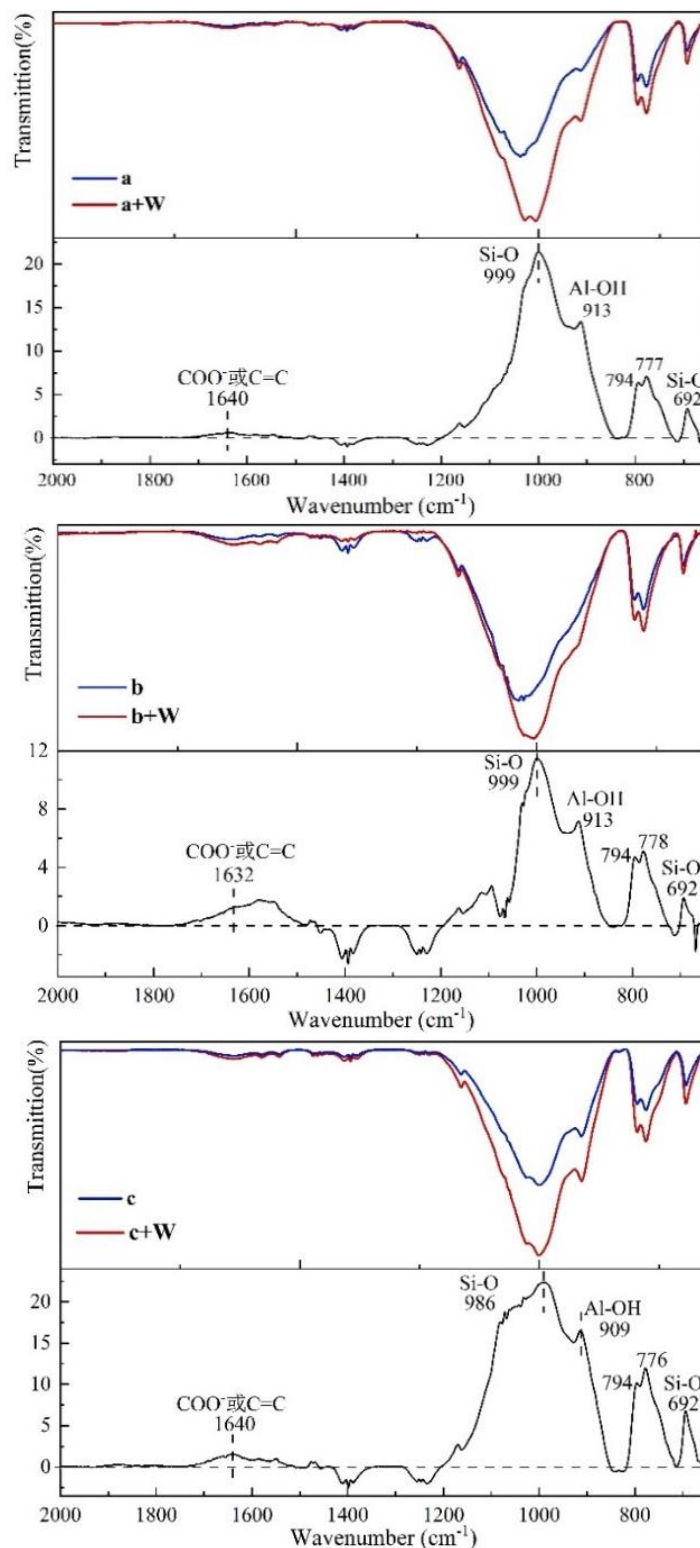


图 13 不同层次土壤吸附 W(VI) 前后的 FTIR 图

Fig13 FTIR diagram before and after soil adsorption W(VI)

3.6.3 吸附前后 XPS 分析

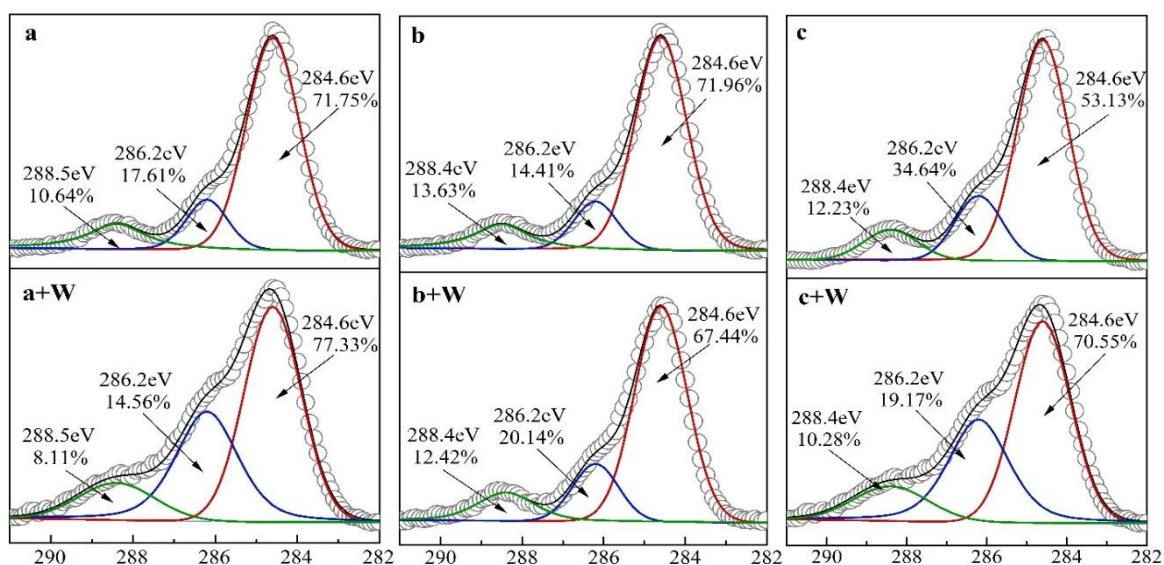


图 14 不同层次土壤吸附 W(VI)前后的 C 1s XPS 光谱图

Fig14 C1s XPS spectra before and after soil adsorption W(VI)

X 射线光电电子能谱是一种常用的表征方法，能够从微观层面上揭示 W(VI)在土壤上的吸附行为。图 14 为土壤 a、b、c 吸附 W(VI)前后 C 1s 峰的 XPS 光谱。通过分峰拟合，C 1s 峰可分成三个组分，分别为：C-(C, H)，位于约 284.6 eV 处，代表脂质或氨基酸侧链；C-O，位于约 286.2 eV 处，主要为醇、氨和酰胺；C=O/O=C-O，位于约 288.5eV 处，包括脂基、羧基等^[6,55]。

观察结果表明，a、b、c 土壤在 288.5eV 处的 C=O 峰占比分别为 10.64%、13.63%、12.23%，吸附 W(VI)后其占比分别降低至 8.11%、12.42%、10.28%。因此，主要为羧基参与了 W(VI)的络合，可能形成较稳定的 C=O-O-W 络合物。

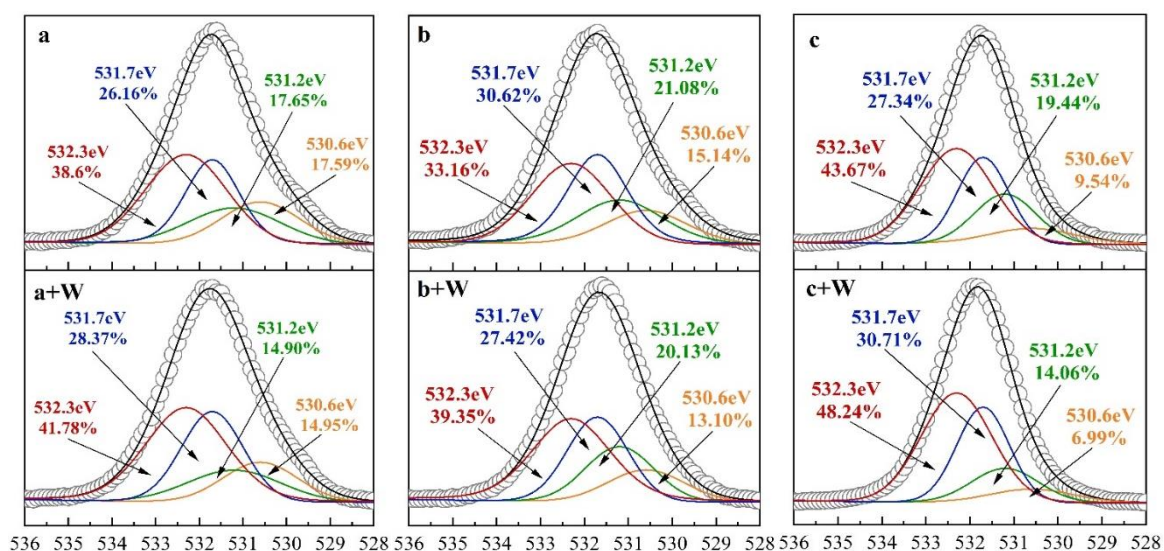


图 15 不同层次土壤吸附 W(VI)前后的 O 1s XPS 光谱图

Fig15 O1s XPS spectra before and after soil adsorption W(VI)

图 15 为不同层次土壤吸附 W(VI)前后的 O 1s XPS 谱图。O 1s 峰可分成四个组分，分别为：Metal-O，位于约 530.6 eV 处，主要代表金属氧化物；Metal-OH，位于约 531.2 eV 处，代表金属氢氧化物；C-O，位于约 531.7 eV 处；O-H，位于 532.3 eV，代表水分子中的氧。对于 a、b、c 而言，吸附 W(VI)后 Metal-O、Metal-OH 二者的峰面积均有不同程度的减少。该现象可以说明 Metal-OH 及 Metal-O 在吸附过程中发挥了重要作用，且土壤中矿物表面的铝醇（Al-O-H）和硅烷醇（Si-O-H）与钨络合，可能形成内圈络合物 Si/Al-O-W，该结果与前文 EDS、FTIR 的研究结果一致。

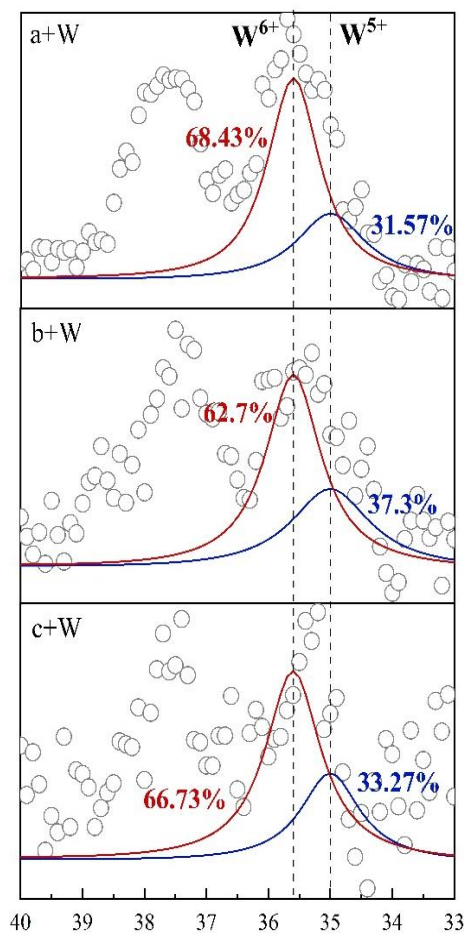


图 16 不同层次土壤吸附 W(VI)后的 W(4f, 5p)XPS 光谱图

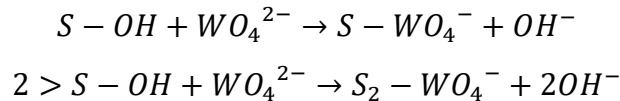
Fig16 W(4f, 5p)XPS spectra after adsorption of W(VI)

除此之外，图 16 是对 a、b、c 土壤吸附 W(VI)后的 W 4f 峰 XPS 光谱分析，为了解 W(VI)在土壤表面的氧化还原情况，将 W4f7/2 中 34—37 eV 处的峰分解成两个峰：W(VI)的电子结合能位于 35.6 eV，W(V)位于 35 eV。土壤 a 吸附 W(VI)后，31.57%的 W(VI)可还原为 W(V)，土壤 c 与 a 相近，为 33.27%；而在土壤 b 中，W(VI)还原成 W(V)的比例较高（37.30%），表明土壤 b 对 W(VI)还原存在较小的阻碍作用。因此，结果表明土壤 b 的还原能力最好，可以使 W(VI)还原成更稳定的 W(V)，这可能与 b 的有机质含量相对较多有关。

4 讨论

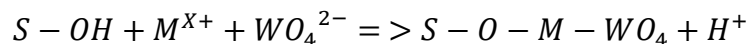
本文分析了土壤对 W(VI)的吸附行为及机理, 研究表明 W(VI)的吸附受 pH 值、有机质等多方面影响。通过宏观吸附实验发现, Langmuir、Freundlich 等温吸附模型均可较好地拟合 W(VI)在土壤上的吸附过程, 且不同层次土壤均可在 pH4—10 范围内吸附 W(VI), 其吸附能力随 pH 值的升高而降低, 吸附量大小表现为氧化还原层 (a) > 淋溶层 (b) > 耕层 (c), 这些吸附特性与前人的研究结果相似。在微观机理上, FTIR 结果显示, 土壤中矿物表面的铝醇 (Al-O-H)、硅铝醇 (Si-O-H) 可以与 W(VI)络合, 形成内圈络合物 Si/Al-O-W, 相似的结果也在高岭石、伊利石吸附 W(VI)的体系中发现, Hur 和 Reeder^[56]表明, 对于伊利石和高岭石, WO_4^{2-} 可以与铝酸盐层和三水铝石表面的-OH 交换形内圈配合物 (Al-OW), W-Al 的距离为 3.14 Å。由此, 我们推测: 天然土壤对 W(VI)的吸附位点主要在土壤硅酸盐粘土矿物表面, 且铝醇和硅烷醇是广谱性的钨结合官能团。对于该结论, 猜测可能是由于以下几点原因:

(1) 粘土矿物晶格层间的羟基阴离子 (OH^-) 释放到溶液中, 从而可以使 WO_4^{2-} 吸附到粘土的边缘位置上。反应方程式如下:



其中, WO_4^{2-} 是钨酸盐阴离子, $>S-OH$ 是活性金属羟基。

(2) 土壤中存在大量的硅烷醇、无机氢氧基等, 这些功能团带负电, 可以与土壤表面存在的大量容易被粘土吸附的阳离子 (如 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等) 吸附, 从而形成三元复合物。



其中, S-OH 是粘土中的活性金属羟基; M^{X+} 代表着金属阳离子。

其次, 土壤中有机质在吸附 W(VI)的过程中也发生了重要的作用, 其中羧基是与 W(VI)络合形成三元络合物的主要官能团, XPS 和 FTIR 的分析进一步验证了该结果。相似的结果在以腐殖酸为代表的天然有机物吸附重金属^[57]的研究中出现。此外, 天然土壤中有机物的存在不仅能促进 W(VI)的吸附, 还可以使 W(VI)还原为 W(V), 这可能是由于某些还原型官能团对高价金属有还原能力, 而这种还原能力可以显著地改变自然环境中钨的稳定性和迁移性。

5 结论

本文选取未受污染的不同层次水稻土为供试材料, 以 W(VI)作为研究对象, 通过改变不同初始 W(VI)浓度、pH 值等获得吸附钨的宏观吸附规律, 再借助 X 射线光电

子能谱技术 (XPS)、傅立叶红外光谱技术 (ATR-FTIR) 等研究 W(VI)在土壤上的微观结合机制, 得出 W(VI)在土壤上吸附的规律。具体结论如下:

(1) 宏观吸附实验结果显示, 当 pH 为 4—10 时, 不同层次水稻土对 W(VI) 的吸附随 pH 值的增加而降低。Freundlich 模型能较好地模拟吸附等温线, 且各土层的吸附量有所差异, 具体表现为: 氧化还原层 ($4112 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 淋溶层 ($3024 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 耕层 ($2685 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

(2) 通过 SEM-EDS 对不同层次土壤各元素之间的相关性结果显示, W 主要与 Si 和 Al 相关, 这可能归因于硅酸盐或铝硅酸盐。再结合 FTIR 结果进一步证实, 土壤硅酸盐粘土矿物中的 Si/Al-O-H 是固定钨的主要官能团, 其通过表面络合作用吸附 W(VI), 可产生钨酸盐形式的内圈络合物 (Si/Al-O-W)。

(3) 通过 XPS 数据可以说明, 土壤有机质中羧基的 C=O 等官能团在土壤吸附 W(VI)中也有一定的贡献。此外, W 4f 的 XPS 谱图证实土壤还具有一定的还原能力, 可以将 W(VI)还原为更稳定的 W(V)。

参考文献

- [1] Koutsospyros A, Braida W, Christodoulatos C, et al. A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(1): 1–19.
- [2] Qiu N, Zhang Y, Zhang C, et al. Tensile properties of tungsten-rhenium wires with nanofibrous structure[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2018, 25(9): 1055–1059.
- [3] 杜辉辉, 刘新, 李杨, 等. 土壤中钨的环境行为与潜在风险: 研究进展与展望[J]. *土壤学报*, 2022, 59(3): 655–666.
- [4] 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.
- [5] Moon E M, Peacock C L. Adsorption of Cu(II) to ferrihydrite and ferrihydrite–bacteria composites: Importance of the carboxyl group for Cu mobility in natural environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 92: 203–219.
- [6] 杜辉辉. Cd(II)、Pb(II)在土壤矿物—有机互作界面的分子结合机制[D]. 华中农业大学, 2017.
- [7] Tuna G S, Braida W, Ogundipe A, et al. Assessing tungsten transport in the vadose zone: From dissolution studies to soil columns[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(10): 1001–1007.
- [8] 杨蕾. 我国土壤重金属污染的来源、现状、特点及治理技术[J]. *中国资源综合利用*, 2018, 36(2): 151–153.
- [9] Datta S, Vero S E, Hettiarachchi G M, et al. Tungsten Contamination of Soils and Sediments: Current State of Science[J]. *Current Pollution Reports*, 2017, 3(1): 55–64.
- [10] 夏庆霖, 汪新庆, 刘壮壮, 等. 中国钨矿成矿地质特征与资源潜力分析[J]. *地学前缘*, 2018, 25(3): 50–58.
- [11] 王素芳, 贺铭. 我国土壤中钼、钨的环境背景值及分布规律[J]. *土壤通报*, 1991(6): 252–253.
- [12] Lin C, Li R, Cheng H, et al. Tungsten distribution in soil and rice in the vicinity of the world's largest and longest-operating tungsten mine in China[J]. *PloS One*, 2014, 9(3): e91981.

- [13] Pyatt P F B, Pyatt A. The bioaccumulation of tungsten and copper by organisms inhabiting metalliferous areas in North Queensland, Australia: An evaluation of potential health implications[A]. 2010.
- [14] Kelly A D R, Lemaire M, Young Y K, et al. In vivo tungsten exposure alters B-cell development and increases DNA damage in murine bone marrow[J]. *Toxicological Sciences: An Official Journal of the Society of Toxicology*, 2013, 131(2): 434–446.
- [15] Sheppard P R, Ridenour G, Speakman R J, et al. Elevated tungsten and cobalt in airborne particulates in Fallon, Nevada: Possible implications for the childhood leukemia cluster[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(1): 152–165.
- [16] Timofeev I, Shartova N, Kosheleva N, et al. Potentially toxic elements in urban topsoils and health risk assessment for the mining W–Mo center in the Baikal region[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42(1): 221–240.
- [17] De Palma G, Manini P, Sarnico M, et al. Biological monitoring of tungsten (and cobalt) in workers of a hard metal alloy industry[J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2010, 83(2): 173–181.
- [18] Osterburg A R, Robinson C T, Schwemberger S, et al. Sodium tungstate (Na_2WO_4) exposure increases apoptosis in human peripheral blood lymphocytes[J]. *Journal of Immunotoxicology*, 2010, 7(3): 174–182.
- [19] Harris R M, Williams T D, Waring R H, et al. Molecular basis of carcinogenicity of tungsten alloy particles[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2015, 283(3): 223–233.
- [20] James B, Zhang W, Sun P, et al. Tungsten (W) bioavailability in paddy rice soils and its accumulation in rice (*Oryza sativa*)[J]. *International Journal of Environmental Health Research*, 2017, 27(6): 487–497.
- [21] Lindsay J H, Kennedy A J, Seiter-Moser J M, et al. Uptake Kinetics and Trophic Transfer of Tungsten from Cabbage to a Herbivorous Animal Model[J]. *Environmental Science & Technology*, American Chemical Society, 2017, 51(23): 13755–13762.
- [22] 许海娟, 王锐, 魏世勇, 等. 蒙脱石-氧化铁复合体的表征及其对不同形态磷的吸附特性[J]. *土壤学报*, 2019, 56(6): 1381–1389.
- [23] Woodward G L, Peacock C L, Otero-Fariña A, et al. A universal uptake mechanism for cobalt(II) on soil constituents: Ferrihydrite, kaolinite, humic acid, and organo-mineral composites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 238: 270–291.
- [24] Qu C, Chen W, Hu X, et al. Heavy metal behaviour at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors[J]. *Environment International*, 2019, 131: 104995.
- [25] Cao Y, Guo Q, Shu Z, et al. Tungstate removal from aqueous solution by nanocrystalline iowaite: An iron-bearing layered double hydroxide[J]. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 2019, 247: 118–127.
- [26] Sun J, Bostick B C. Effects of tungstate polymerization on tungsten(VI) adsorption on ferrihydrite[J]. *Chemical Geology*, 2015, 417: 21–31.
- [27] Gustafsson J P. Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite[J]. *Chemical Geology*, 2003, 200(1): 105–115.
- [28] Wasylenki L E, Schaefer A T, Chanda P, et al. Differential behavior of tungsten stable isotopes during sorption to Fe versus Mn oxyhydroxides at low ionic strength[J]. *Chemical Geology*, 2020, 558: 119836.
- [29] Na W. Advances in research on repairing heavy metal pollution in soil by clay minerals[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 2019, 310(4): 042017.

- [30] Uddin M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 438–462.
- [31] 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001(4): 573–578.
- [32] Wang J, Zhang W. Evaluating the adsorption of Shanghai silty clay to Cd(II), Pb(II), As(V), and Cr(VI): kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2021, 193(3): 131.
- [33] Li R, Lin C, Liu X. Adsorption of tungstate on kaolinite: Adsorption models and kinetics[J]. *RSC Adv.*, 2016, 6.
- [34] Tuna G, Braida W. Evaluation of the Adsorption of Mono- and Polytungstates onto Different Types of Clay Minerals and Pahokee Peat[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2014, 23.
- [35] Iwai T, Hashimoto Y. Adsorption of tungstate (WO₄) on birnessite, ferrihydrite, gibbsite, goethite and montmorillonite as affected by pH and competitive phosphate (PO₄) and molybdate (MoO₄) oxyanions[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 143: 372–377.
- [36] Cui M, Johannesson K H. Comparison of tungstate and tetrathiotungstate adsorption onto pyrite[J]. *Chemical Geology*, 2017, 464: 57–68.
- [37] Sallman B, Rakshit S, Lefèvre G. Influence of phosphate on tungstate sorption on hematite: A macroscopic and spectroscopic evaluation of the mechanism[J]. *Chemosphere*, 2018, 213: 596–601.
- [38] 李慧, 温汉辉, 蔡立梅, 等. 广东省揭阳市揭东区微量元素分布特征及其影响因素分析[J]. *现代地质*, 2023, 37(1): 208–216.
- [39] Inam M A, Khan R, Park D R, et al. Complexation of Antimony with Natural Organic Matter: Performance Evaluation during Coagulation-Flocculation Process[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(7): 1092.
- [40] Xu P, Zhu J, Fu Q, et al. Structure and biodegradability of dissolved organic matter from Ultisol treated with long-term fertilizations[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(5): 1865–1872.
- [41] 李士凤, 周杨, 姚淑华, 等. 腐植酸中不同分子量组分与 As(III) 的络合性能[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(10): 4395–4401.
- [42] Liu G, Fernandez A, Cai Y. Complexation of arsenite with humic acid in the presence of ferric iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3210–3216.
- [43] Zhang F, Li X, Duan L, et al. Effect of different DOM components on arsenate complexation in natural water[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 270: 116221.
- [44] 鲍士旦. 土壤农化分析.3 版[M]. 土壤农化分析.3 版, 2000.
- [45] 章明奎, 姚玉才, 邱志腾, 等. 贵州省第四纪红黏土发育土壤的性状及其系统分类研究[J]. *江西农业学报*, 2018, 30(8): 42–48.
- [46] 王姗姗. 长期施肥下我国典型红壤性水稻土肥力演变特征与持续利用[D]. 中国农业科学院, 2012.
- [47] Wang Y, Cheng P, Li F, et al. Variable charges of a red soil from different depths: Acid-base buffer capacity and surface complexation model[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 159: 107–115.
- [48] Djongoue P, Njopwouo D. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization[J]. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2013, 03(04): 275–282.
- [49] Saikia B J, Parthasarathy G, Borah R R, et al. Raman and FTIR Spectroscopic Evaluation of Clay Minerals and Estimation of Metal Contaminations in Natural Deposition of Surface Sediments from Brahmaputra River[J]. *International Journal of Geosciences*, 2016, 07(07): 873–883.
- [50] 林志丹, 汪玉冰, 王儒敬, 等. 波长优选对土壤有机质含量可见光/近红外光谱模型的优化 (英文)

- [J]. 发光学报, 2016, 37(11): 1428–1435.
- [51] Zhang Z, Lü C, He J, et al. Nature differences of fulvic acid fractions induced by extracted sequence as explanatory factors for binding characteristics of Cu^{2+} [J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 458–466.
- [52] 程鹏飞, 王莹, 程宽, 等. 红壤可变电荷矿物的酸碱缓冲能力及表面络合模型[J]. *化学学报*, 2017, 75(6): 637–644.
- [53] 赵帅群, 刘刚, 欧全宏, 等. 不同类型土壤的 FTIR 和 ICP-MS 分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(12): 3401–3405.
- [54] Toor M, Bo J. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012.
- [55] 杜辉辉, 刘新, 陶洁, 等. 3 种耐镉土壤细菌的筛选及对镉的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(6): 2205–2211.
- [56] Hur H, Reeder R J. Tungstate sorption mechanisms on boehmite: Systematic uptake studies and X-ray absorption spectroscopy analysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 461: 249–260.
- [57] Shi W, Lü C, He J, et al. Nature differences of humic acids fractions induced by extracted sequence as explanatory factors for binding characteristics of heavy metals[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 154: 59–68.

致 谢

始于 2019 年初秋，终于 2023 年盛夏，为期四年的大学本科生涯即将落下帷幕，回首过往，一幕幕从脑海里闪过，感叹时光飞逝的同时，也十分感激发生的一切，所有经历都有意义，好的、坏的、开心的、难过的、遗憾的.... 每一幕都成就了更好的我。

寸草之心，春晖相报。感谢父母二十余载的培养和教育，是你们永远真诚永远毫无保留的爱，才能让我拥有直面未来的勇气和信心，能在风雨中不断前进、不断突破自己。养育之恩，无以回报，唯有不断努力，才能成为你们的骄傲！

盛行千里，不忘师恩。感谢四年来各位任课老师、辅导员老师们的教诲，让我拥有去追求未来的能力和底气。特别感谢我的论文指导老师杜辉辉老师及课题组中的师兄师姐们，在论文完成过程中为我提供的悉心指导和帮助我都将铭记于心。在杜辉辉老师身上我看到了他对待学术的严谨认真，对待工作的精益求精，对待学生的耐心亲切，这些都让我受益匪浅。最后，祝所有老师工作顺利，身体健康，家庭幸福美满！

三生有幸，不负遇见。感谢我身边的每一位朋友，感谢与我朝夕相处的同学们，我们一起见证了蜕变和成长。最美是遇见，最难是离别，祝福我们能永怀炽热的心去放飞梦想，奔赴每一场山海，顶峰相见！

以梦为马，不负韶华。最后，我想感谢一直努力的自己，感谢这一路上有音乐相伴，他们给予了我太多力量，让我不停向前。希望未来保持自律、情绪稳定、做好自己，按照自己的步伐慢慢探索出一条独一无二的道路，活得尽兴、活得快乐！

凡是过往，皆为序章。感谢母校的培养，祝愿母校蒸蒸日上，更进一步！再见了，湖南农业大学！彼方尚有荣光在，愿我们前路漫漫亦灿灿。