

湖南农业大学

全日制普通本科生毕业论文

W(VI)在土壤典型矿物-有机胶体界面的结合机制初探

A PRELIMINARY STUDY ON THE BINDING MECHANISMS OF

W(VI) AT THE INTERFACE BETWEEN TYPICAL SOIL MINERALS

AND ORGANIC COLLOIDS

学生姓名：徐则林

学 号：201740463111

年级专业及班级：2017级环境科学（1）班

指导老师及职称：杜辉辉 副教授

学 院：资源环境学院

湖南·长沙

提交日期：2021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：所呈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：

年 月 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 钨在环境中的来源和形态特点	3
1.1.2 钨对生物体的危害	3
1.2 土壤活性组分对 W(VI)的研究进展	5
1.2.1 层状硅铝酸盐矿物对 W(VI)的固定	5
1.2.2 铁氧化物对 W(VI)的固定	6
1.2.3 有机物对 W(VI)的固定	6
1.3 研究目的、意义及内容	7
1.3.1 研究目的	7
1.3.2 研究意义	7
1.3.3 研究内容	8
1.3.4 技术路线	8
2 蒙脱石、蒙脱石-铁氧化物复合体对 W(VI)的吸附研究	9
2.1 前言	9
2.2 材料与方法	9
2.2.1 供试材料	9
2.2.2 蒙脱石悬液、铁氧化物和蒙脱石复合体制备	9
2.2.3 pH 吸附实验	10
2.2.4 SEM 和 XPS	10
2.2.5 原位 ATR-FTIR 实验	10

2.3	结果与分析.....	10
2.3.1	蒙脱石和蒙脱石-铁氧化物二元复合体形貌特征.....	10
2.3.2	pH 对二元复合体吸附 W(VI)的影响.....	11
2.3.3	原位 ATR-FTIR 实验.....	12
2.3.4	XPS 分析.....	14
2.4	讨论.....	15
2.5	小结.....	16
3	腐殖酸对 W(VI)的吸附络合及影响因素.....	17
3.1	前言.....	17
3.2	材料与方法.....	17
3.2.1	供试材料.....	17
3.2.2	胡敏酸和富里酸悬液制备.....	17
3.2.3	批量吸附实验.....	17
3.2.4	等温滴定量热测定.....	18
3.2.5	三维荧光淬灭滴定实验.....	18
3.2.6	紫外可见光全谱扫描和三维荧光光谱测定.....	18
3.3	结果与分析.....	19
3.3.1	阳离子影响有机物对 W(VI)的吸附分析.....	19
3.3.2	ITC 热力学分析.....	20
3.3.3	Uv-Vis 和 3D-EEM 分析.....	21
3.4	讨论.....	24
3.5	小结.....	24
4	水铁矿-腐殖酸复合体对 W(VI)的吸附研究.....	25
4.1	前言.....	25
4.2	材料与方法.....	25
4.2.1	供试材料.....	25
4.2.2	纯水铁矿和水铁矿-腐殖酸复合体制备.....	25
4.2.3	宏观吸附实验.....	26
4.2.4	SEM 和 XPS 实验.....	26
4.2.5	原位 ATR-FTIR 实验.....	27
4.2.6	等温滴定量热测定.....	27

4.3 结果与分析.....	27
4.3.1 水铁矿和水铁矿-腐殖酸二元复合体形貌特征.....	27
4.3.2 pH 对吸附的影响.....	28
4.3.3 等温吸附.....	29
4.3.4 XPS 分析.....	29
4.3.5 原位 ATR-FTIR 实验.....	31
4.3.6 ITC 热力学分析.....	32
4.4 讨论.....	34
4.5 小结.....	35
5 结论.....	35
参考文献.....	37
本科期间的研究成果与奖励.....	45
致谢.....	46

W(VI)在土壤典型矿物-有机胶体界面的结合机制初探

学 生：徐则林

指导老师：杜辉辉

(湖南农业大学资源环境学院，长沙 410128)

摘 要: 钨 (W) 是一种天然存在的重金属元素，能以可溶性钨氧阴离子的形式存在于自然环境中，可通过食物链、食物网对生物圈中的生物体造成危害，目前已被美国环保署 (EPA) 列为一种新兴污染物。本文选取了土壤中的单一活性组分 (胡敏酸、富里酸、水铁矿、蒙脱石)、复合活性组分 (水铁矿-腐殖酸、蒙脱石-水铁矿、蒙脱石-针铁矿)，以 W(VI) 作为研究对象，利用 SEM、XPS、ATR-FTIR、ITC、Uv-Vis、3D-EEM 技术研究了 W(VI) 在土壤活性颗粒上的微观结合机制。结果表明：

(1) 对于矿物体系，三种吸附剂对 W(VI) 的吸附量大小顺序为：蒙脱石-水铁矿复合体>蒙脱石-针铁矿复合体>蒙脱石，且吸附量均随 pH 值增大而减小。单一蒙脱石不会与 W(VI) 发生复杂的络合反应，当蒙脱石负载铁氧化物且在 pH 值较低 ($\text{pH}<4$) 时可以在其表面形成钨酸盐聚合物，随着时间的变化生成的聚合物越来越多。两种矿物复合体对 W(VI) 的吸附过程主要是氧化铁羟基 (FeOOH) 在发挥作用。

(2) 对于腐殖酸体系，富里酸对 W(VI) 的吸附量大于胡敏酸， Fe^{3+} 能促进两种有机物对 W(VI) 的吸附 ($p<0.05$)，而 Ca^{2+} 却几乎不能影响这一过程 ($p>0.05$)。胡敏酸和富里酸与 W(VI) 的结合过程分别属于放热反应和吸热反应。在胡敏酸中可以鉴定出两种胡敏酸组分，而在富里酸中可以鉴定出一类富里酸组分，这些组分在 W(VI) 与 Fe^{3+} 共同存在下能发生淬灭效应，而添加了 W(VI) 并引入 Ca^{2+} 之后几乎不会引起这些组分的变化。

(3) 对于矿物-腐殖酸复合体系，水铁矿-腐殖酸复合体降低对 W(VI) 的吸附量，且吸附量随 pH 值增大而减小，腐殖酸占比越多抑制作用越强。W(VI) 能与水铁矿和水铁矿-腐殖酸复合体表面的铁羟基 (Fe-OH) 作用形成内圈络合物，但在腐殖酸的存在下有 40% 的 W(VI) 还原至 W(V)。pH 值较低以及在有腐殖酸的条件更容易发现钨酸盐聚合物。两种吸附剂对 W(VI) 的吸附是一个放热且熵增的过程。

关键词: 钨；土壤典型矿物；有机物；结合机制

A preliminary study on the binding mechanisms of W(VI) at the interface between typical soil minerals and organic colloids

Student: Xu Zelin

Tutor: Du Huihui

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

Abstract: Tungsten(W) is a naturally occurring heavy metal element, which can exist in the natural environment in the form of soluble tungsten oxygen anion, and it can be harmful to the organisms in the biosphere through the food chain and food web. It has been listed as the emerging pollutant by the U.S. Environmental Protection Agency(EPA). In this research, we selected the single active component in the soil(humic acid, fulvic acid, ferrihydrite, montmorillonite), and the complex active component (ferrihydrite-humic acid, montmorillonite- ferrihydrite, montmorillonite-goethite). Besides, we took W(VI) as the research object and studied the microscopic binding mechanism of W(VI) on soil active particles by the techniques such as SEM, XPS, ATR-FTIR, ITC, UV-Vis and 3D-EEM, in order to get the universal rule. The result shows:

(1) For the mineral composite active particle system, the order of adsorption capacity of the three adsorbents for W(VI) is as follows: montmorillonite-ferrihydrite complex > montmorillonite-goethite complex > montmorillonite, and the adsorption capacity decreases with the increase of pH value. Single montmorillonite does not have the complex complexation with W(VI). When montmorillonite is loaded with iron oxide and the pH value is low(pH<4), polytungstate can be formed on the surface of montmorillonite. As the time goes on, more and more polytungstate are generated. The adsorption process of W(VI) by two mineral complexes is mainly played by the hydroxyl iron oxide (FeOOH).

(2) For the single organic active particle system, the adsorption capacity of fulvic acid on W(VI) was higher than that on humic acid. Fe^{3+} can promote the adsorption of W(VI) by the two organic compounds ($p < 0.05$), but Ca^{2+} can hardly affect the adsorption process ($p > 0.05$). The binding process of humic acid with W(VI) belongs to exothermic reaction, while the fulvic acid is endothermic reaction. Two kinds of humic acid-like component can be identified in the humic acid, and one kind of fulvic acid-like component can be identified in the fulvic acid. These components can be quenched in the co-existence of W(VI) and Fe^{3+} , but the addition of W(VI) and Ca^{2+} will hardly cause the change of these components.

(3) For the mineral-organic composite active particle system, ferrihydrite-humic acid complex can

reduce the adsorption capacity of W(VI), and the adsorption capacity decreases with the increase of pH value. The higher the proportion of humic acid is, the stronger the inhibition effect is. W(VI) can interact with the groups of ferric hydroxyl (Fe-OH) on the surface of the ferrihydrite and ferrihydrite-humic acid complex to form the inner-sphere type complex, but 40% of W(VI) is reduced to W(V) in the presence of humic acid. Polytungstate are easier to be found at the lower pH value and in the presence of humic acid. The adsorption process of W(VI) by two adsorbents is an exothermic process of increased entropy.

Key words: Tungsten; Typical mineral of soil; Organic matter; Binding mechanism

1 前言

1.1 环境中的钨

1.1.1 钨在环境中的来源和形态特点

钨 (W) 在元素周期表中位于 VIB 族, 是一种与铬、钼位于同一副族的过渡元素^[1]。钨是一种重要战略金属, 由于其熔点高、沸点高、延展性强、密度高、导电导热性能良好等特性, 被广泛应用于光源、军事、电子、冶金和化工领域, 目前钨已经被美国环保署 (EPA) 列为一种新兴污染物^[1,2]。金属钨及其合金通过多种途径释放到环境中, 在适当的 pH 值和氧化还原电位下可以氧化溶解形成钨氧阴离子 (WO_4^{2-})^[3-5]。重金属钨在碱性或中性环境中以钨氧阴离子单体形式存在, 有学者曾报道钨的溶解过程可以用金属钨在阳极氧化, 溶解氧在阴极被还原的理论来解释, 电化学效应和氢氧根 (OH^-) 是导致金属钨溶解的重要因素^[6,7]; 而钨在微酸性条件以及初始钨浓度较高时更容易与其他氧阴离子 (如钼酸盐、磷酸盐和硅酸盐) 发生聚合反应, 生成结构复杂的多聚物^[7,8], 与金属钨 (W^0) 相比, 这些氧化态阴离子的迁移性较高, 可以在土壤微界面发生吸附络合反应, 进一步影响钨在土壤中的迁移、转化和归趋, 使得钨在土壤中的行为变得十分复杂^[8,9]。因此, 全面了解钨的形态特点和生物地球化学循环规律对于阐述钨与土壤基质之间相互作用有至关重要的意义^[6]。

1.1.2 钨对生物体的危害

钨对动物、植物以及人体均有一定的潜在危害, 可是这种危害还没完全量化, 而且钨可以通过生物圈中食物链、食物网的富集效应增加其生物毒性^[10]。研究发现钨可以引起白血病、甲状腺功能紊乱和糖尿病等人体疾病^[2], 钨对人体健康的危害机理尚未明, Lemus 和 Venezia^[11]研究发现, 当钨与铈和镉等其他金属和类金属接触时, 可能会对人类健康造成影响, 因此, 很难确定观察到的对人体的健康影响是直接归因于

钨还是其他因素条件^[12, 13]。Strigul N 等^[14]研究了钨氧阴离子对鱼类的毒性影响，研究结果表明钨酸盐聚合物的毒性比钨酸盐单体的毒性更大，然而这些钨酸盐的毒性作用机理尚未明确，有学者推测可能与鱼类上皮组织的损伤有关^[2]。植物体特别是农作物可以通过根系对吸收土壤中的 WO_4^{2-} ，一定浓度的 WO_4^{2-} 可以使植物体生长发育受阻，有生物学测量表明在添加了 $436 \text{ mg kg}^{-1} \text{WO}_4^{2-}$ 在土壤中时，卷心菜的生长受到抑制^[2]，而且钨可以植物体为媒介进入到食物链和食物网中，危害人体和其他生物^[15]。所以关于如何降低植物体对 WO_4^{2-} 的吸收、富集作用从而最大限度减小其对人体和其他生物危害的研究就显得尤为重要。

水稻等农作物可以通过根系通气组织分泌氧气从而与土壤中的亚铁离子 (Fe^{2+})、锰离子 (Mn^{2+}) 发生氧化反应形成铁膜和锰膜，铁锰膜能与环境中的重金属发生物理化学作用将重金属阻隔在植物体外，达到降低对重金属的富集效应的作用^[16, 17]。为此，笔者选取了南方典型农作物——水稻作为实验材料，设计了 7 组水稻盆栽实验，通过添加不同浓度钨酸钠 (Na_2WO_4) 和铁锰复合物来探究水稻对钨酸钠的吸收作用。

从表 1 可以明显看到，添加 $50 \text{ mg kg}^{-1} \text{Na}_2\text{WO}_4$ (钨的土壤背景值为 0.5 mg kg^{-1}) 的三组水稻样品各器官中的钨含量明显高于添加 $5 \text{ mg kg}^{-1} \text{Na}_2\text{WO}_4$ 的三组水稻样品，且各器官中钨的含量大小顺序为根>叶>茎>籽粒，低浓度 ($5 \text{ mg kg}^{-1} \text{Na}_2\text{WO}_4$) 单一钨酸钠处理的水稻根系富集系数接近 8，而高浓度 ($50 \text{ mg kg}^{-1} \text{Na}_2\text{WO}_4$) 单一钨酸钠处理的水稻根系富集系数为 2。在低浓度钨处理的样品中，经过 Na_2WO_4 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 处理的水稻样品的根部钨含量比单一 Na_2WO_4 处理的水稻样品的根部钨含量降低了 90.47%，而在高浓度钨处理的样品中却降低了 36.03%。以上结果说明水稻的根系对钨酸钠的富集作用极强， Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的添加有效地促进水稻根部铁锰氧化膜的形成，显著阻隔了水稻对钨酸钠的吸收，且均呈现一种负相关趋势。

已有研究报道，铁锰氧化膜能以多孔性氧化物的形式覆盖在植物根系上，其主要成分是无定型态和结晶态铁 (>90%) 和其他金属如锰^[18, 19]，科学家通过一些微观分析技术已经发现铁膜由纤铁矿或针铁矿和磷酸铁混合而成，而且根表形成的铁锰氧化物的作用特征与自然界中的铁氧化物相似，能对某些特定的重金属有明显的吸附、氧化还原和共沉淀等作用^[20]。这项研究为指导受钨污染土壤区域的农业生产活动提供了理论依据，如人为向田间添加 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 可以促使农作物根系形成根表铁锰膜，可以使钨被大量阻隔在农作物外，有效地减小了籽粒中的钨含量，从而提高了籽粒质量。

表 1 各水稻盆栽添加不同浓度钨酸钠、铁锰复合物后器官中钨的含量

Table 1 Tungsten content in organs of potted rice plants supplemented with different concentrations of tungstate and Fe-Mn complex

不同处理	水稻各器官钨含量 (mg kg ⁻¹)			
	根	茎	叶	籽粒
0 mg kg ⁻¹	0.40	0.07	0.15	0.03
5mg kg ⁻¹ Na ₂ WO ₄	38.21	4.88	12.38	3.19
5mg kg ⁻¹ Na ₂ WO ₄ 、0.2mM L ⁻¹ Fe ²⁺	18.04	3.18	9.46	2.59
5mg kg ⁻¹ Na ₂ WO ₄ 、0.2mM L ⁻¹ Fe ²⁺ 、 0.1mM L ⁻¹ Mn ²⁺	3.64	1.81	3.61	1.36
50mg kg ⁻¹ Na ₂ WO ₄	106.03	15.45	25.08	4.29
50mg kg ⁻¹ Na ₂ WO ₄ 、0.2mM L ⁻¹ Fe ²⁺	76.07	8.76	24.25	3.15
50mg kg ⁻¹ Na ₂ WO ₄ 、0.2mM L ⁻¹ Fe ²⁺ 、 0.1mM L ⁻¹ Mn ²⁺	67.83	5.41	23.47	2.53

1.2 土壤活性组分对 W(VI)的研究进展

土壤活性组分包括矿物、有机物和微生物等，其中矿物占固相组分的比例最大 (>95%)。其中层状硅铝酸盐矿物、铁氧化物和有机物和它们之间形成的矿物-有机复合物是我国南方土壤的重要组成部分，它们常常紧密联系，通过各种物理粘附和化学作用胶结在一起，改变了矿物表面的物理化学性质，通过吸附络合、表面沉淀等方式影响重金属离子在土壤多相界面上的固定，控制着土壤重金属的形态、迁移和生物有效性^[21-24]。因此，研究重金属与土壤活性组分之间的微观结合机制，有助于揭示重金属在土壤中的转化和归宿，为评价重金属在环境中的风险以及提高土壤重金属修复污染效率提供理论依据，是环境科学、土壤学等领域的研究热点^[25, 26]。然而，钨进入环境后的生物地球化学循环和对人类环境潜在的健康风险还很少有研究，所以探讨 WO_4^{2-} 在土壤活性组分上的吸附络合行为有十分重要的意义。

1.2.1 层状硅铝酸盐矿物对 W(VI)的固定

层状硅铝酸盐是土壤中最常见、占比最大且活性较高的黏土矿物，在很大程度上决定着土壤对污染物的吸附承载能力^[27]。近年来，少数学者利用批吸附实验探究了层状硅酸盐对 W(VI)的吸附行为，Ruiping L 等^[28]认为离子强度是影响 W(VI)在高岭石上吸附的重要因素，当溶液中 NaCl 浓度增加时吸附量则显著增加，当溶液中磷酸根

(PO_4^{3-}) 浓度增加时吸附量则有轻微降低。Sen T G 等^[29]对比发现了蒙脱石对 W(VI) 的吸附量要小于高岭石, 并推测可能 1:1 型粘土矿物比 1:2 型粘土矿物有更多的吸附阴离子的边缘位点。以上研究从宏观吸附量角度评估了钨的吸附行为, 但钨的微观吸附机理, 如表面络合物种类、钨酸根的聚合程度等还未明晰。

1.2.2 铁氧化物对 W(VI)的固定

铁氧化物虽然在土壤中的丰度不及硅铝酸盐矿物, 但它们往往具有较大的比表面积和丰富的表面位点, 且在一般条件下携带正电荷, 对负电性污染物有较高的亲和力^[30]。近年来, 水铁矿、赤铁矿、针铁矿、水氯铁镁石和黄铁矿等铁氧化物已被报道是 WO_4^{2-} 的重要吸附载体^[31-36]。例如, 水氯铁镁石 [$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 能够从水溶液中吸附 $71.9\text{mg g}^{-1} \text{WO}_4^{2-}$ ^[35]。一般来说, WO_4^{2-} 的吸附量随着 pH 值增大而降低^[31, 32, 36], 光谱测量技术如傅立叶红外光谱 (ATR-FTIR) 和 X 射线吸收光谱 (XAS) 均表明 WO_4^{2-} 能在铁氧化物表面形成内圈络合物, 并且这种络合作用随着 pH 值降低而增大^[34, 36, 37]。Cui M 等^[32]研究结果表明 WO_4^{2-} 和 WS_4^{2-} 对黄铁矿的吸附量随着 pH 值的增加而降低, 在 pH 值等于 4.95 和 5.2 时吸附量达到最大, 且黄铁矿对 WO_4^{2-} 的吸附大于 WS_4^{2-} , 这种差异可能是由于它们在黄铁矿表面形成的内圈络合物不同所导致。Rakshit S 等^[34]首次利用原位 ATR-FTIR 技术探究发现在环境溶液条件下 WO_4^{2-} 会与赤铁矿表面的铁氧氢键发生内圈络合反应, 在 pH 值为酸性时, 会形成钨酸盐的多聚物。在自然界中, 也存在一些相互竞争的含氧阴离子如 PO_4^{3-} 可抑制 WO_4^{2-} 在铁氧化物上的吸附, Xu N 等^[38]发现针铁矿表面可能含有与 Mo、P 和 W 阴离子共同吸附的位点, 针铁矿吸附了比 WO_4^{2-} 带有更多的负电的 PO_4^{3-} 之后, 其表面负电荷增多, 增大了针铁矿与 Mo(VI) 的静电斥力使得吸附量减少。Sallman B 等^[36]通过 ATR-FTIR 技术报道了 PO_4^{3-} 可以减少钨的在赤铁矿表面的吸附, 并证实了当 PO_4^{3-} 存在时 W(VI) 在赤铁矿表面的络合方式存在差异。这表明与 WO_4^{2-} 竞争铁氧化物上的有效吸附位点能够显著改变土壤和沉积物中钨的迁移转化和归宿。由此可见, 铁氧化物对钨在土壤中的固存发挥重要作用。

1.2.3 有机物对 W(VI)的固定

有机物 (OM) 是动植物腐殖残体分解产物, 是一种复杂的大分子混合物^[39]。OM 在自然界中含量较高, 而且其表面所含有的官能团如羟基、羧基、羰基、酚基等能与土壤中的重金属发生结合, 进而影响重金属在土壤中的迁移转化、赋存形态和生物有效性^[40-42]。近几年来, 有许多学者研究了天然有机物 (NOM) 与重金属的络合作用, Zhang F 等^[43]研究了重金属砷 (As) 与五种天然水样中的溶解性有机物 (DOM) 的络合行为, 发现这种络合作用不仅受到 DOM 组分的影响而且也受到阴阳离子的影响。

而且 Ding X 等^[44]的研究也报道了 PO_4^{3-} 这种阴离子的存在极大地促进了湖水中 DOM 与 Cu(II) 的络合反应, 且反应过程中酪氨酸的组分变化很大。Fan Y 等^[45]通过三维荧光技术 (3D-EEM)、同步荧光和二维相关光谱技术 (2D-COS) 从物质组成的角度进一步揭示了 Sb 与 DOM 的结合机制, 结果表明腐殖质类组分与 Sb 之间有较高的亲和力, 且 DOM 上的羰基优先与 Sb 络合。然而, 关于单一有机物组分对 W(VI) 的固定还未有研究报道, 且 W(VI) 在有机物的影响下是否发生氧化还原反应仍不清楚, 这一信息对于了解钨在自然界中迁移转化、生物有效性和毒性有着实质性地作用。

1.3 研究目的、意义及内容

1.3.1 研究目的

本文选取了土壤中的单一活性组分 (胡敏酸、富里酸、水铁矿、蒙脱石)、复合活性组分 (水铁矿-腐殖酸、蒙脱石-水铁矿、蒙脱石-针铁矿), 以 W(VI) 作为研究对象, 通过改变不同初始 W(VI) 浓度、pH 值、吸附时间和不同阳离子添加等获得吸附钨的宏观吸附规律, 结合扫描电子显微镜技术 (SEM) 了解水铁矿、蒙脱石和复合体的外貌特征以及 X-射线光电子能谱技术 (XPS)、傅立叶红外光谱技术 (ATR-FTIR)、紫外可见光全谱扫描技术 (Uv-Vis)、等温滴定量热技术 (ITC)、三维荧光技术 (3D-EEM) 研究 W(VI) 在土壤活性颗粒上的微观结合机制, 阐明了 W(VI) 的形态转化和迁移特点, 初步探究了 W(VI) 在土壤典型矿物-有机胶体界面的结合机制, 为准确预测 W(VI) 在土壤、沉积物和自然水体中的流动性和归宿提供依据, 为指导农业活动和受钨污染土壤修复提供理论支撑。

1.3.2 研究意义

近十年来, 国内外关于土壤不同活性组分及其复合体对各种重金属的吸附络合特征的研究较多^[21-23, 46-57]。但这些吸附实验大都是关于重金属阳离子 (Cu^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 等) 的吸附, 很少是关于 W(VI) 的吸附。此外, W(VI) 在单一铁氧化物上的吸附络合特征也有少许研究^[31-37], 但关于 W(VI) 在土壤典型矿物-有机复合体的研究不多, 而土壤环境中矿物、有机物一般是以复合体存在的, 因此, 单组分体系对钨的吸附并不能很好地反映钨在土壤环境中的迁移转化。所以本研究结果对于预测钨在土壤多组分上迁移转化规律有重要意义, 为调控钨的赋存形态, 改善受钨污染的土壤修复技术提供理论基础。

1.3.3 研究内容

(1) 蒙脱石、蒙脱石-水铁矿复合体和蒙脱石-针铁矿复合体对 W(VI)的吸附研究
分别合成水铁矿和针铁矿，蒙脱石和铁氧化物复合体按照 5%、20%和 50%的比例制备而成，单独制备蒙脱石吸附剂悬液，通过 pH 吸附实验，研究单一蒙脱石、蒙脱石-水铁矿复合体和蒙脱石-针铁矿复合体对 W(VI)的吸附行为，同时借助 SEM、ATR-FTIR 和 XPS 现代分析手段探讨钨的微观吸附机理。

(2) 腐殖酸对 W(VI)的吸附络合及影响因素

将 HA 和 FA 分别溶解后制备成悬液，通过添加不同浓度铁离子 (Fe^{3+})、钙离子 (Ca^{2+}) 两种阳离子获得宏观吸附规律，进一步利用 Uv-Vis、ITC 和 3D-EEM 现代分析技术探讨与 W(VI)的吸附络合特征。

(3) 水铁矿-腐殖酸复合体对 W(VI)的吸附研究

按照水铁矿-腐殖酸 5%和 15%的比例共沉淀制备成复合体后，通过 pH 吸附实验、等温吸附实验，研究单一水铁矿、和腐殖酸-水铁矿复合体对 W(VI)的吸附行为，同时借助 SEM、XPS、ATR-FTIR 和 ITC 现代分析手段探讨与 W(VI)的微观吸附机理。

1.3.4 技术路线

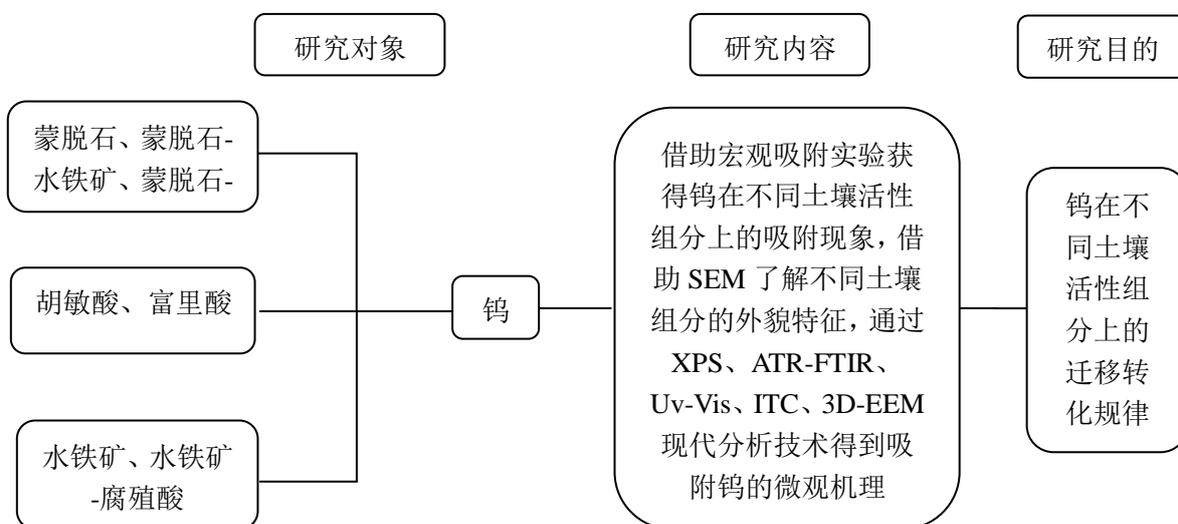


图 1 技术路线图

Fig 1 Technical Roadma

2 蒙脱石、蒙脱石-铁氧化物复合体对 W(VI)的吸附研究

2.1 前言

关于重金属在两种矿物复合体上的吸附研究较少，钨是一种新兴重金属污染物，所以关于对 W(VI)的在层状硅酸盐和铁氧化物复合体上的研究更少。为了更好地研究 W(VI)在两种矿物复合体上的吸附行为，选取了土壤中广泛存在的蒙脱石代表层状硅酸盐矿物，并选取水铁矿、针铁矿代表土壤典型铁氧化物，分别模拟合成二元复合体，通过 pH 吸附实验观察 W(VI)的吸附络合行为在蒙脱石、蒙脱石-水铁矿、蒙脱石-针铁矿上的变化情况，利用 SEM 观察三种土壤活性组分的外观形貌特征，通过 XPS、ATR-FTIR 获得吸附 W(VI)的微观机制以揭示 W(VI)在土壤活性组分的普遍性规律。

2.2 材料与方法

2.2.1 供试材料

蒙脱石购置于美国 Sigma-Aldrich 公司，所用化学品和试剂均为分析纯级。所有溶液均用超纯水（ $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）配制，以二水钨酸钠（ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aladdin）为原料制备 W(VI)母液，背景电解质为 $0.1 \text{ g L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液。所有聚乙烯容烧杯和反应容器使用前用稀 HNO_3 （1%）洗涤浸泡，并在使用前用超纯水冲洗。

2.2.2 蒙脱石悬液、铁氧化物和蒙脱石复合体制备

蒙脱石悬液制备的制备方法是称取 1g 蒙脱石加入烧杯中，加入 $0.1 \text{ g L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液充分搅拌，均匀分散，后定容至 200mL。

复合体制备方法是在有蒙脱石存在时添加 Fe(III)，再经过碱沉淀和一定条件处理，具体步骤如下：

蒙脱石-水铁矿复合体（Mont-Fh）：（1）取三份（各 2 g）蒙脱石悬浮在 $0.1 \text{ g L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液中，充分搅拌使蒙脱石均匀分散，并水化 18 h 以上；（2）在搅拌条件下向蒙脱石悬液中加入不同量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液，控制复合体中 Fe 质量分数分别为 5%、20% 和 50%，将混合液充分反应 2 h；（3）向悬液中缓慢滴加 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ ，直至 pH 为 7.5 并稳定 2 h；（4）将悬液离心，沉淀反复冲洗 3 次后冷冻干燥，研磨过 100 目筛后保存。

蒙脱石-针铁矿复合体（Mont-Goe）：制备方法与蒙脱石-水铁矿复合体类似，只是在进行第（4）步之前，将混合悬液放置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中老化 3 d，其它步骤同上 [24]。

2.2.3 pH 吸附实验

W(VI)标准母液: 称取 1.7927g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体样品于 1000mL 容量瓶中, 加入超纯水充分溶解、摇匀、定容, 得到 W(VI)标准母液浓度为 1000ppm。

W(VI)标准系列溶液: 向 5 个 10mL 容量瓶中加入 0.01、0.05、0.1、0.2、0.5mLW(VI)标准母液, 用超纯水定容至 10mL 后摇匀, 得到标准系列溶液浓度为 1、5、10、20、50ppm。

将一定量吸附剂悬液 (Mont、Mont-Fh、Mont-Goe) 置于 50 mL 离心管底部, 加入 0.9 mL W(VI)母液, 并用 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液定容到 30 mL, 随后将混合液调至 pH 3~9。吸附体系中 W(VI)初始浓度为 30 mg L^{-1} , 吸附剂浓度为 0.05 g L^{-1} 。将离心管置于水平摇床中反应 24 h 后取出, 离心 15 min, 上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜, 利用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 测定 W 浓度, 离心后的沉淀物用于 XPS 测定。

2.2.4 SEM 和 XPS

利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察蒙脱石、蒙脱石-水铁矿和蒙脱石-针铁矿二元复合体的形貌。

利用 KRATOS Axis Ultra X (Thermo Fisher Scientific, USA) 能谱仪测定样品吸附钨前后的 XPS 图谱。在测量前, 将样品保持在 N_2 气氛下的密封塑料袋中, 测定过程中步长设为 0.05 eV, 平均每个样品扫描 10 次。采集 W4f (5p)、O1s、Fe2p、Al2p、Si2p 光谱, 结合能 (BE) 利用 C1s 峰 (284.8 eV) 校正, XPS 图谱拟合在 XPS PEAK41 软件中进行, 特定光谱的半峰全宽 (FWHM) 保持不变。

2.2.5 原位 ATR-FTIR 实验

原位 ATR-FTIR 实验在配置有 ATR 系统 (ZnSe 晶体, 45° 角) 的 PerkinElmer 红外光谱仪上进行, 流动池由矩形支架组成。将 1 mL 吸附剂悬液 (Mont、Mont-Fh 和 Mont-Goe) 均匀地散布在 ZnSe 晶体表面, 待一夜干燥后将晶体放在流动池的支架上。背景电解液 ($0.1 \text{ g L}^{-1} \text{ KNO}_3$) 以 1 mL min^{-1} 速度泵入反应容器, 直到红外信号稳定后引入新制备的 W(VI)母液, 每隔 40 min 记录一次光谱, W 的特征红外吸收光谱主要集中在 $1400\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围^[34]。ATR-FTIR 实验考虑 pH 4 和 7 两个条件。

2.3 结果与分析

2.3.1 蒙脱石和蒙脱石-铁氧化物二元复合体形貌特征

图 2 是蒙脱石、蒙脱石-水铁矿和蒙脱石-针铁矿二元复合体的形貌。图中可以看到蒙脱石颗粒较大, 且表面粗糙, 呈层状或片状结构, 结构相对松散^[58]。在蒙脱石-水铁

矿二元复合体中可以看到水铁矿颗粒结晶较差，无定型结构，此外在蒙脱石-针铁矿二元复合体中也能发现针铁矿颗粒呈短棒状或针状^[59, 60]。蒙脱石表面带有一定的负电荷^[61]，而铁氧化物带有正电荷^[62]，所以在复合过程中蒙脱石与铁氧化物之间能产生强大的静电引力，使得它们紧密胶结复合在一起，可在蒙脱石颗粒表面附着一些细小的固体颗粒，这与前人所研究的膨润土-氧化铁复合体^[63]一致，蒙脱石表面的铁氧化物颗粒分布不均匀，呈团聚状，这极大地增大了复合材料的比表面积和孔隙率，能增大对 W(VI) 的吸附。

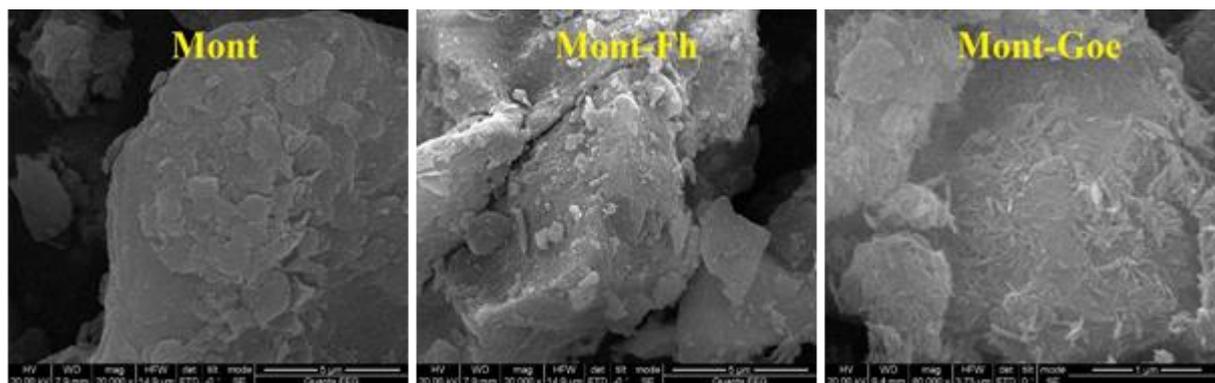


图 2 蒙脱石、蒙脱石-水铁矿和蒙脱石-针铁矿复合体扫描电镜图

Fig 2 The SEM images of montmorillonite, montmorillonite-ferrihydrite and montmorillonite-goethite complexes

2.3.2 pH 对二元复合体吸附 W(VI) 的影响

蒙脱石、蒙脱石-水铁矿复合体和蒙脱石-针铁矿复合体对 W(VI) 的 pH 吸附结果见图 3，在较宽的 pH 范围（3~9）中，单一蒙脱石对 W(VI) 的吸附量随 pH 值变化不大，由于蒙脱石表面带有大量负电荷，与 W(VI) 之间存在较大的静电斥力使得蒙脱石对 W(VI) 的吸附量不高。而蒙脱石-水铁矿二元复合体以及蒙脱石-针铁矿二元复合体对 W(VI) 的吸附量比单一蒙脱石组分大，且随着 pH 值增大吸附量减少，这是因为铁氧化物表面带有大量正电荷，但随着反应体系 pH 值增大，溶液中氢氧根离子增多，增大了与钨酸盐阴离子之间的竞争，其次矿物表面负电荷增多，W(VI) 与矿物之间的静电斥力增大^[62, 64]。

图 3 对比发现两种复合体对 W(VI) 的吸附量大小顺序为蒙脱石-水铁矿二元复合体 > 蒙脱石-针铁矿二元复合体，原因之一在于水铁矿的结晶度明显低于针铁矿，且水铁矿是一种比表积极大的无定形铁氧化物，其核心结构以八面体为主，表面存在着四面体结构单元，这种未饱和状态加之比表面积大、结晶较差等特点，使水铁矿具有较强的吸附能力^[65, 66]。

前人用零点电荷的 pH (pH_{PZC}) 来描述 W(VI)对矿物的亲和力的大小, 且矿物的 pH_{PZC} 不受溶液中 pH 值影响^[33]。已有研究报道矿物的 pH_{PZC} 大小顺序为: 蒙脱石 (2.5) < 针铁矿 (7.8) < 水铁矿 (8.1) ^[67, 68]。 pH_{PZC} 越高对 W(VI)的亲和力越大, pH_{PZC} 越低则矿物表面所带负电荷越多, 增大了矿物与带电荷的钨酸盐阴离子间的静电斥力。本研究中受三种矿物本身 pH_{PZC} 影响, 所以吸附量呈现随 pH 值增大而减少的趋势, 这与前人的研究结果一致^[33]。

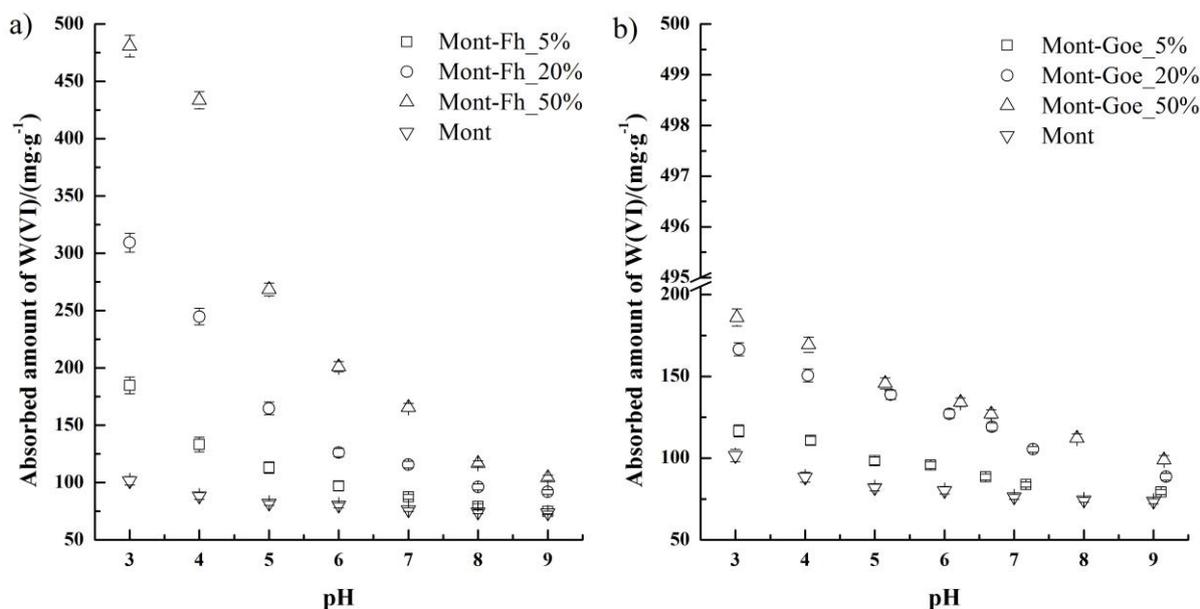


图 3 蒙脱石、蒙脱石-水铁矿和蒙脱石-针铁矿复合体在 pH=3~9 下对 W(VI)的吸附

Fig 3 W(VI) adsorption at pH=3-9 on montmorillonite、montmorillonite-ferrihydrite composites (Mont-Fh_5%,20%and 50t%) and montmorillonite-goethite composites (Mont-Goe_5%,20%and 50%)

2.3.3 原位 ATR-FTIR 实验

利用原位 ATR-FTIR 技术进一步研究 W(VI)与单一蒙脱石和二元复合体在不同 pH 值 (4 和 7) 下随时间变化的吸附络合特征。图 4-a 和 b 是蒙脱石在两种 pH 条件下吸附 W(VI)的红外光谱图, 钨的特征吸附光谱在 $800-1400\text{ cm}^{-1}$ ^[69], 950 cm^{-1} 和 895 cm^{-1} 左右处均有一个峰, 对应着 WO_4^{2-} 中 W-O 的伸缩振动峰^[34]。此外, 还能发现两种 pH 值条件下的 Na_2WO_4 的两组峰值和上述两组峰值的位置基本一致, 这表明 W(VI)能在蒙脱石表面仍以钨酸盐单体的形式形成外圈络合物, 并没有发生复杂的络合反应形成内圈络合物。在 0~200 min 内, 随着吸附时间的变化, 红外吸收峰值越来越明显, 可知 W(VI)在蒙脱石表面生成外圈络合物越来越多。图 4-a、b 两种 pH 值条件下 (4 和 7) 的红外吸附峰值相近表明蒙脱石对 W(VI)的吸附受 pH 值影响较小, 这与 pH 吸附结果一致。

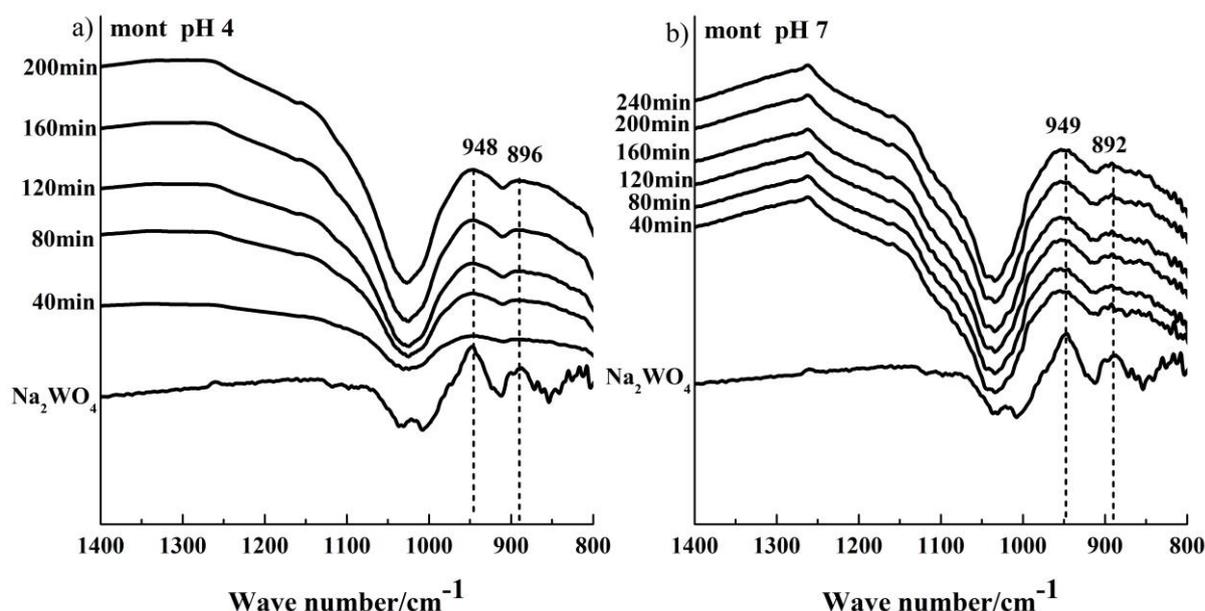


图 4 pH=4 和 7 条件下蒙脱石在一定时间内吸附 W(VI)的红外光谱图

Fig 4 ATR-FTIR spectra of absorbed W(VI) on montmorillonite (Mont) in a certain time at varying pH values of 4 and 7

图 5-a、b、c 和 d 是 Mont-Fh 和 Mont-Goe 二元复合体在两种 pH 值条件下吸附 W(VI)的红外光谱图, 930 cm^{-1} 左右处有一个强峰, 在 $810\sim 830\text{ cm}^{-1}$ 左右处有一个宽峰, 分别着 W-O 的伸缩振动峰和弯曲振动峰^[69]。这表明 W(VI)在二元复合体上的吸附是通过在其表面形成络合物而实现的。在 $0\sim 200\text{ min}$ 这一吸附时间内, 且随着时间变化, 红外峰值越来越明显, 这表明形成的络合物越来越多。图 5-b、d 中在 $840\sim 860\text{ cm}^{-1}$ 处发现了钨酸盐聚合物的特征光谱^[70], 而在图 4-a、b 和图 5-a、b 中没有类似光谱。以上结果表明在 $\text{pH}<4$ 时, 蒙脱石-水铁矿和蒙脱石-针铁矿二元复合体表面存在钨酸盐聚合物, 而在单一蒙脱石组分和高 pH 值条件下并没有发现钨酸盐聚合物, 这说明钨酸盐聚合物的存在有强大的 pH 依赖性。前人有报道当 $\text{pH}=4$ 时, 钨酸盐聚合物主要以伪钨酸盐 $[\text{HW}_6\text{O}_{20}]^{3-}$ 和偏钨酸盐 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 存在, 当 $\text{pH}<4$ 时则以四聚体的 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 占主导^[71], 且随时间变化聚合物越来越多。在本研究中这种聚合作用可以发生在二元复合体且 pH 值较低的条件。

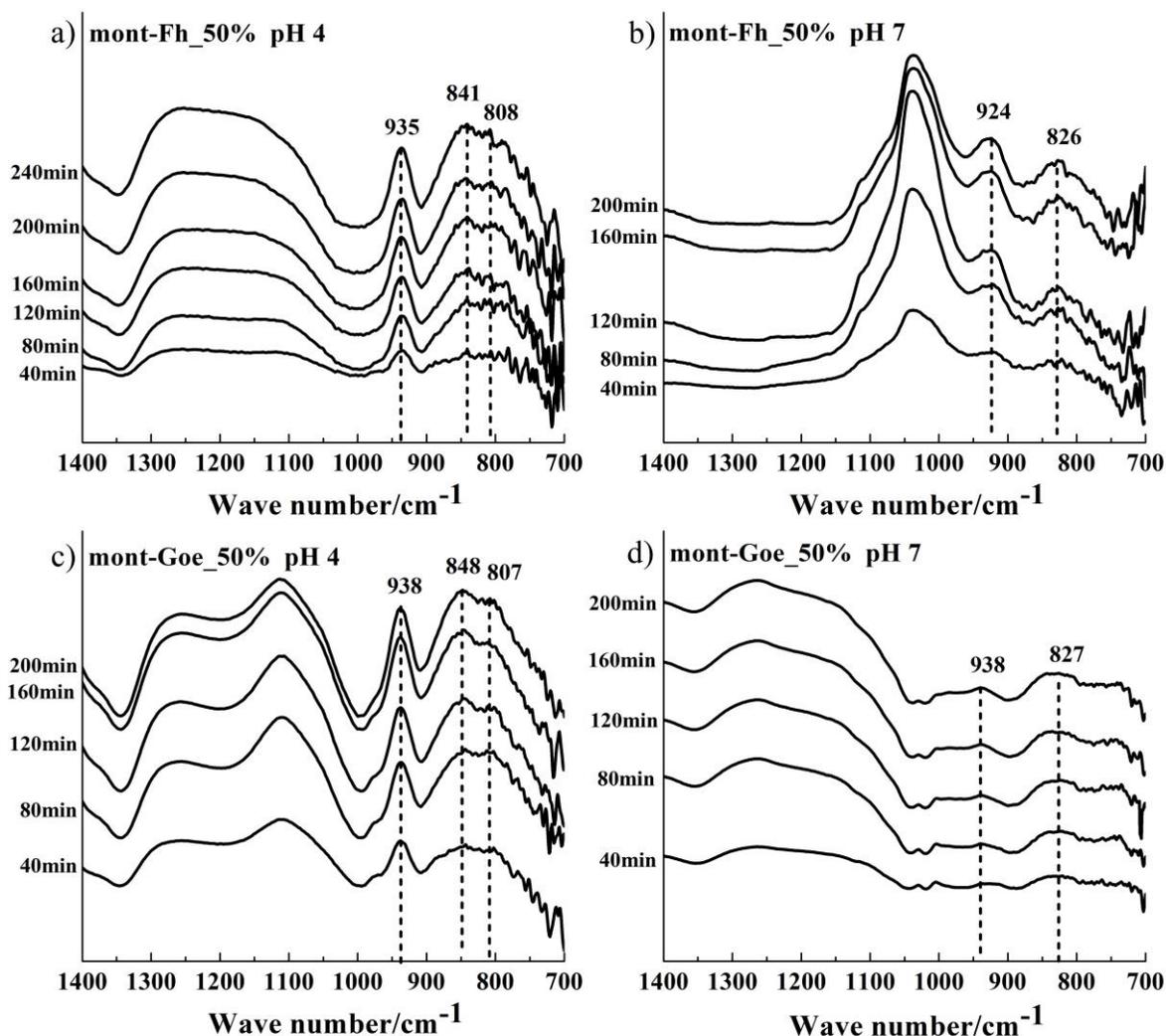


图5 pH=4 和 7 条件下蒙脱石-水铁矿复合体和蒙脱石-针铁矿复合体在一定时间内吸附 W(VI) 的红外光谱

Fig 5 ATR-FTIR spectra of absorbed W(VI) on montmorillonite-ferrihydrite composites (Mont-Fh) and montmorillonite-goethite composites (Mont-Goe) in a certain time at varying pH values of 4 and 7

2.3.4 XPS 分析

利用 X 射线光电子能谱研究 W(VI) 在二元复合体的微观结合机制。图 6 表示二元复合体吸附 W(VI) 的前后 Fe2p 图谱。由图 6-a 和 b 可知 Fe 主要包括 711 eV 的晶格铁 (Fe-O-Fe) 和 713 eV 的表面氧化铁羟基 (FeOOH) [72, 73], Mont-Fh 二元复合体吸附 W(VI) 后, FeOOH 的峰面积由 44.34% 增加至 49.07%, 增量而这一变化在 Mont-Goe 二元复合体中则表现为由 44.44% 增加至 49.71%。以上结果表明两种复合体表面的 FeOOH 参与了 W(VI) 的络合反应且能形成内圈络合物。

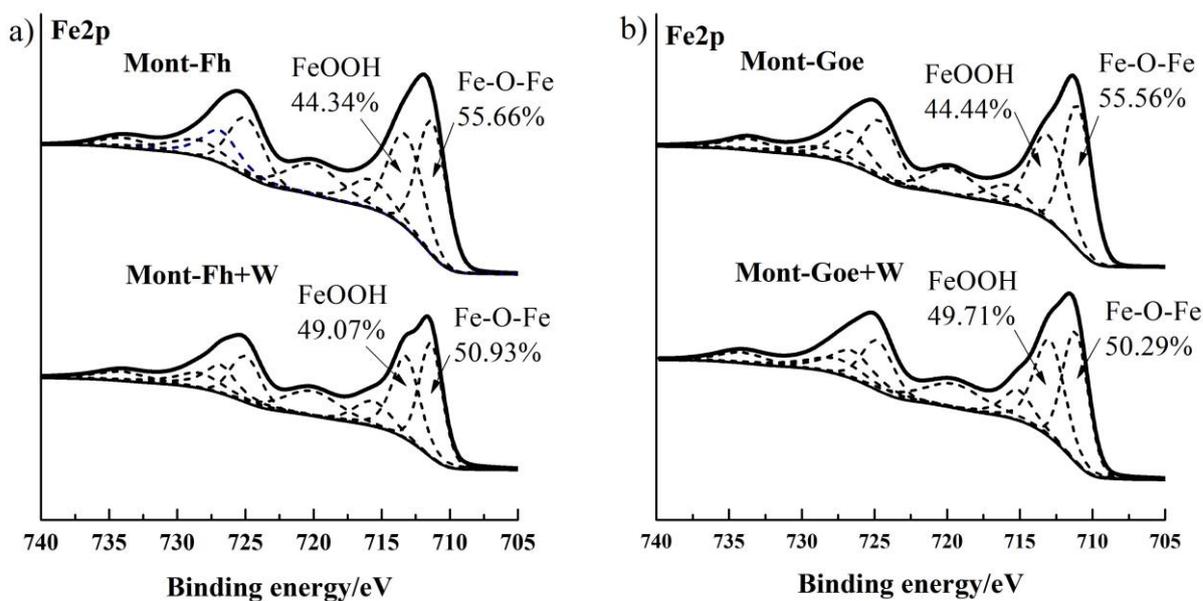


图 6 蒙脱石-水铁矿复合体和蒙脱石-针铁矿复合体吸附 W(VI)前后 Fe 2p 的 XPS 光谱

Fig 6 Fe 2p XPS spectra of montmorillonite-ferrihydrite composites(Mont-Fh) and montmorillonite-goethite composites(Mont-Goe) before and after the binding of W(VI)

2.4 讨论

蒙脱石是一种广泛存在于土壤的粘土矿物，蒙脱石晶体结构中的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 均能和低价金属离子置换，这种同等置换现象会导致蒙脱石晶体负电荷过剩，所以需要吸附一些可交换的阳离子来平衡电荷，这就使得蒙脱石具有较强的阳离子交换性^[74]，而 W(VI) 在溶液中以钨酸盐阴离子形式存在，二者能产生较大的静电斥力，所以单一蒙脱石组分的吸附效果并不明显。水铁矿是不稳定态铁氧化物，是针铁矿形成的中间过渡态，水铁矿核心是八面体结构但其表面存在四面体结构，这种未饱和状态使其具有较好的吸附性能，而针铁矿则是由八面体联成的链状晶体结构，吸附性能较水铁矿差。当蒙脱石与水铁矿、针铁矿形成二元复合体时，铁氧化物表面的氧化铁羟基 (FeOOH) 可通过质子解离而带电^[65]，吸引带负电的钨氧阴离子进而发生吸附络合反应形成内圈络合物，从本项实验结果可以看出蒙脱石-水铁矿二元复合体和蒙脱石-针铁矿二元复合体的形成确实增大了对 W(VI) 的吸附量。

土壤对污染物有缓冲和去除作用，而土壤 pH 值对重金属污染物的迁移转化和生物有效性起至关重要的作用。重金属钨在土壤中不会单独存在，它通常会与土壤中其他形态的钨发生氧化反应生成钨氧阴离子，土壤 pH 值能影响钨的赋存形态，一般情况下，钨酸盐单体 (WO_4^{2-}) 在碱性土壤中较为常见，而钨酸盐聚合物在酸性土壤中占主导^[2, 8]。这说明钨酸盐阴离子具有强大的 pH 依赖性，酸性土壤更容易吸附 WO_4^{2-} ，可以减少

W(VI)在土壤中流动性^[2], 但 W(VI)在碱性土壤中溶解度较大, 而且钨酸盐单体和低聚态钨更容易被植物体吸收^[5, 75]。因此, 本项研究对于指导农业生产活动提供了一定理论基础, 如人为添加碱性物质(石灰、碱性肥料等)至土壤中, 可能使 W(VI)的溶解性和活性增强, 增大 W(VI)在土壤中的流动性, 从而加大受钨污染土壤修复的难度。此外, 土壤中各种矿物以及它们所形成的复合体也能与 W(VI)发生复杂的吸附络合反应, 而且 W(VI)在土壤中有诸多较低的价态, 它们如何与土壤中的其他组分如微生物、有机质等发生氧化还原反应这一现象还很少有学者关注, 所以未来需要加大土壤其他组分及其复合体对 W(VI)的研究。

土壤中的水铁矿处于亚稳定态, 在一定 pH 值、温度以及其他化学条件下能发生结晶转化^[76], 生成其他晶型结构的矿物, 如针铁矿、赤铁矿、磁铁矿、纤铁矿等^[77], 而本项实验受限于实验条件分别研究了水铁矿和针铁矿两种铁氧化物, 未能就水铁矿结晶转化为针铁矿过程中对重金属 W(VI)的固定、释放现象和规律进行研究, 所以未来仍需进一步研究矿物晶型特征及其在转化过程中与重金属 W(VI)之间的相互作用关系, 而且也应该关注土壤中其他物质(如腐殖酸、阴阳离子等)的引入对矿物结晶转化的影响以及在此过程中稳定重金属 W(VI)的情况。

2.5 小结

本章研究了在铁氧化物的存在下 W(VI)在蒙脱石表面上的吸附规律。SEM 表明蒙脱石和铁氧化物表面如水铁矿、针铁矿由于携带相反的电荷, 在土壤中可相互胶结形成矿物复合体。pH 吸附结果表明铁氧化物在蒙脱石表面团聚化可增大其表面的吸附位点, W(VI)在矿物上的吸附量随 pH 值的增大而减小, 由于水铁矿结晶度较差且表面存在不饱和结构使蒙脱石-水铁矿二元复合体对 W(VI)的吸附量明显高于蒙脱石-针铁矿二元复合体。ATR-FTIR 结果表明 W(VI)在蒙脱石表面以钨酸盐单体形式存在, 形成外圈络合物, 但当负载铁氧化物形成复合体且在 pH 较低 (pH<4) 时可以在其表面形成钨酸盐聚合物, 且随着时间增长生成的聚合物越来越多。XPS 结果进一步发现复合体表面的氧化铁羟基 (FeOOH) 参与了 W(VI)的络合反应形成内圈络合物。因此, 研究钨在土壤中的迁移转化、生物有效性和归宿时必须考虑矿物复合体系。

3 腐殖酸对 W(VI)的吸附络合及影响因素

3.1 前言

土壤中的有机活性组分如胡敏酸、富里酸等对重金属的固定发挥着重要的作用，土壤是一个庞大的体系，里面充斥着众多阴阳离子，有机物表面含有众多官能团，可以与这些阴阳离子发生复杂的化学反应，间接地影响了有机物与重金属之间的吸附络合反应，所以有机物成为了调控土壤污染、调节土壤微量元素化学循环等的关键因素^[78]。为了更好地研究 W(VI)在单一有机物活性组分上的吸附行为，选取了胡敏酸、富里酸代表自然界中广泛存在的天然有机物，以添加不同浓度 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 来模拟复杂的土壤系统，获得其宏观吸附规律，借助 ITC 得到两种有机物吸附 W(VI)的热力学特征，同时利用 Uv-Vis 和 3D-EEM 联合分析得到有机物吸附前后的组分变化，获得有机物与 W(VI)的吸附络合特征以揭示 W(VI)在土壤有机活性组分的普遍性规律。

3.2 材料与方法

3.2.1 供试材料

胡敏酸购置于 Sigma-Aldrich（上海）公司，富里酸购置于成都欧恩瑞思化学试剂有限公司，所用化学品和试剂均为分析纯级。所有溶液均用超纯水（ $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）配制，以二水钨酸钠（ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aladdin）为原料制备 W(VI)母液，背景电解质为 0.05 mol L^{-1} NaCl 溶液， Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 溶液分别选用六水合三氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）和二水合氯化钙（ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）制备。所有聚乙烯容烧杯和反应容器使用前用稀 HNO_3 （1%）洗涤浸泡，并在使用前用超纯水冲洗。

3.2.2 胡敏酸和富里酸悬液制备

胡敏酸（HA）：将 0.5 g 胡敏酸固体样品溶于 100 mL（ 0.1 mol L^{-1} ）NaOH 溶液中，加热搅拌 24 小时，将胡敏酸充分溶解出来，随后过滤把杂质去除，转移到 200mL 烧杯中至 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱保存备用。HA 母液浓度为 5 g L^{-1} 。

富里酸（FA）：除了称取样品后溶于 100 mL 超纯水中，其余操作同上。FA 母液浓度为 5 g L^{-1} 。

3.2.3 批量吸附实验

W(VI)的标准母液和标准系列溶液的制备详见上一章节 2.1.3。

HA 批量吸附实验：将 0.3mL HA 吸附剂悬液置于 5 个 50 mL 离心管中，向每个离心管中加入 0.9 mL W(VI)母液，其中 1 个吸附样品不做添加阳离子处理，剩下 4 个样品分别添加一定量 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 溶液使得吸附体系中 $n(\text{Fe}):n(\text{W})$ 或 $n(\text{Ca}):n(\text{W})$ 均为 1:1 和

5:1(Fe:W=1:1 和 5:1 或 Ca:W=1:1 和 5:1), 随后用 0.05 mol L^{-1} NaCl 溶液定容到 30 mL, 将所有样品混合液调至 pH=7.8。吸附体系中 W(VI)初始浓度为 30 mg L^{-1} , 吸附剂浓度为 0.05 g L^{-1} 。将离心管置于水平摇床中反应 24 h 后取出, 用超滤离心管离心 15 min (4000 r min^{-1}), 上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 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^[43]。

FA 批量吸附实验: 除了 pH 调为 6.3 和 3.2 外, 其余步骤均同上。

3.2.4 等温滴定量热测定

使用 TAM III 热流监测系统 (TA Instruments, US) 进行吸附量热力学测量, 该系统配备有 1 mL 反应池和 $500 \mu\text{L}$ 微型注射器, 在测量之前, 将 $0.7 \text{ mL } 5 \text{ g L}^{-1}$ 纯 HA、FA 溶液和添加了一定量 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 的 HA、FA 溶液放置在反应池中进行稳定, 转速设为 120 r min^{-1} , 以实现高度稳定的热流, 将约 $54.34 \text{ mmol L}^{-1}$ W(VI)溶液以 $0.5 \mu\text{L s}^{-1}$ 速率滴定到吸附剂溶液中, 连续记录吸附热流 (μW)。共滴定 26 次, 第 1 次滴定 $2 \mu\text{L}$ 排除稀释热, 后面每次滴定 $10 \mu\text{L}$, 间隔 900 s。对照实验中将 W(VI)溶液滴定到本底电解质中, 排除非 W(VI)吸附引起的稀释热。HA 测量在 pH 7.8 下进行, FA 测量在 pH 6.3 下进行, 所有实验均在 298 K 下进行^[25]。

3.2.5 三维荧光淬灭滴定实验

为了使排除样品本身的滤波效应, 在三维荧光测试前预先将有机物中的碳浓度调至 10 mg L^{-1} 以下^[79]。

HA 三维荧光淬灭滴定实验: 将 $0.09 \text{ mL } 5 \text{ g L}^{-1}$ HA 溶液加入到 4 个 50 mL 离心管中, 其中 1 个作为对照不添加其他重金属或阳离子溶液, 向剩下 3 个离心管中加入 0.45 mL W(VI)母液, 再向其中两个离心管分别添加一定量 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 溶液保证 $n(\text{Fe}):n(\text{W})$ 或 $n(\text{Ca}):n(\text{W})$ 均为 5:1, 另一个离心管不加阳离子溶液。随后用 0.05 mol L^{-1} NaCl 溶液定容到 30 mL, 将所有样品混合液调至 pH=7.8。吸附体系中 W(VI)初始浓度为 15 mg L^{-1} , 吸附剂浓度为 0.015 g L^{-1} 。将离心管置于水平摇床中反应 24 h 后取出置于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱待测, 所有样品均在避光条件下保存, 取 5 mL 样品先进行紫外可见光全谱扫描 (Uv-Vis) 测定, 随后再取 5 mL 进行三维荧光光谱 (3D-EEM) 测定。

FA 三维荧光淬灭滴定实验: 除了 pH 调为 6.3 外, 其余步骤均同上。

3.2.6 紫外可见光全谱扫描和三维荧光光谱测定

使用配备有紫外探针软件的由计算机系统控制的双束光谱测定仪进行测定紫外可见光全谱扫描。测定时的紫外光波长范围设为 $350 \sim 800 \text{ nm}$, 同时用 1 cm 的石英器比色皿在 $24 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测定, 实验开始前将超纯水作为空白样品进行校正后再进行测试^[79]。

三维荧光光谱使用荧光光谱仪 (F-7100, HITACHI) 测定, 使用 150 W 的疝气灯作为仪器的激发光源, PMT 电压为 500V, 激发波长 (Ex) 范围为 200~550 nm, 发射波长 (Em) 范围为 250~600 nm, 波长间隔均为 5nm, 扫描速度设为 2400nm min⁻¹[80, 81]。

3.3 结果与分析

3.3.1 阳离子影响有机物对 W(VI)的吸附分析

Fe³⁺、Ca²⁺影响 HA、FA 对 W(VI)的吸附结果和显著性分析结果分别见图 7 和表 1。由图 7 可以明显看出 HA 对 W(VI)的吸附量低于 FA, 且 HA 和 FA 对 W(VI)的吸附与 pH 值有很大关系, 即 pH 越低吸附量越大。W(VI)在溶液中以钨氧阴离子形式存在^[7], 随着溶液 pH 值降低, 溶液中氢离子 (H⁺) 含量增多且大量聚集在吸附剂表面, 从而增加吸附剂表面的正电荷, 进而促进对带负电的钨氧阴离子的吸附量。

此外, 表 2 可以发现, 在 pH=7.8 时 HA 对 W(VI)的吸附量为 40.33 mg g⁻¹, 与低浓度 Fe³⁺ (Fe:W=1:1) 和高浓度 Fe³⁺ (Fe:W=5:1) 处理组中 HA 对 W(VI)的吸附量数据有显著性差异 (p<0.05), 而与低浓度 Ca²⁺ (Ca:W=1:1) 和高浓度 Ca²⁺ (Ca:W=5:1) 处理组中 HA 对 W(VI)的吸附量数据没有显著性差异 (p>0.05)。在比较阳离子浓度对 HA 吸附 W(VI)影响时发现, 两组浓度 Fe³⁺ (Fe:W=1:1 和 5:1) 处理结果之间也有显著性差异 (p<0.05), 而两组浓度 Ca²⁺ (Ca:W=1:1 和 5:1) 处理结果之间却没有显著性差异 (p>0.05)。同理, FA 在 pH=6.3 时吸附规律与上述结论一致。但在 pH=3.2 时 FA 对 W(VI)的吸附量是 156.07 mg g⁻¹, 这与经过两种浓度 Fe³⁺和 Ca²⁺处理后 FA 对 W(VI)的吸附量数据有显著性差异 (p<0.05), 而这两种阳离子各自的两组浓度之间的处理结果却都没有显著性差异 (p>0.05)。以上结果可以表明在一定 pH 值范围中, 不同浓度 Fe³⁺会显著促进 HA 和 FA 对 W(VI)吸附, 可能是由于 HA 和 FA 表面携带的酚醛和羧基官能团能和 Fe(III)大量结合, 吸附钨氧阴离子形成 W-Fe-OM 类似复合体系, Fe(III)在其中形成的阳离子桥促进了与 W(VI)的结合^[43, 82]。而不同浓度的 Ca²⁺几乎不会影响 HA 和 FA 对 W(VI)吸附, 而这与 Zhang F 等^[43]人的研究结果不同, 可能是由于本实验的 Ca²⁺浓度不足或是供试有机物样品过纯导致。

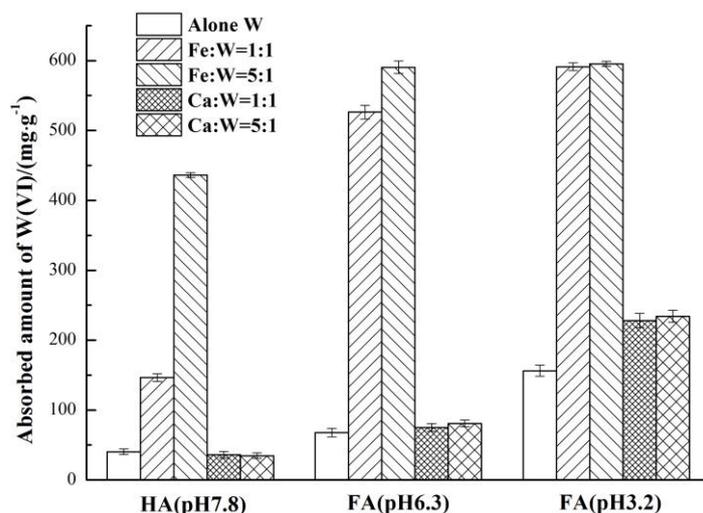


图 7 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 影响 HA、FA 对 W(VI)的吸附 (HA: pH7.8, FA: pH6.3 和 3.2)

Fig 7 Fe^{3+} and Ca^{2+} affect the adsorption of W(VI) on HA and FA (HA: pH7.8, FA: pH6.3 and 3.2)

表 2 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 对 HA、FA 吸附 W(VI)的影响

Table 2 Effect of Fe^{3+} and Ca^{2+} on the adsorption of W(VI) by HA and FA

不同处理	钨吸附量/ mg g^{-1}		
	HA(pH7.8)	FA(pH6.3)	FA(pH3.2)
Alone W	40.33±4.04c	67.67±6.03c	156.07±7.79c
Fe:W=1:1	146.33±5.56b	526.34±9.70b	591.13±5.60a
Fe:W=5:1	436.33±3.51a	590.36±8.99a	595.36±3.61a
Ca:W=1:1	36.00±4.58c	74.98±5.86c	227.97±10.21b
Ca:W=5:1	34.53±4.05c	80.79±4.80c	234.03±8.60b

注：表中数据为平均值±标准差，同列不同字母表示有显著差异 ($p < 0.05$)。

Note: Datas in the table are mean ± standard deviation, and the different letters in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$).

3.3.2 ITC 热力学分析

ITC 热力学技术反映了 HA 和 FA 吸附 W(VI)的热力学特征。图 8 为 HA 和 FA 的等温滴定量热的图谱，实验是在 TAM III 的纳瓦通道中进行滴定的，峰形向上表示反应是放热的，峰形向下表示反应是吸热的。从图中可以明显看到 HA 吸附 W(VI)是一个放热反应，而 FA 吸附 W(VI)是一个明显的吸热反应。在图 8-a、b 和 c 中可以发现单一 HA 与 W(VI)的吸附反应的热力学曲线在 0 附近波动，放出的热量较少且不稳定，当添加了 Ca^{2+} 之后仍然无明显变化，但当添加 Fe^{3+} 之后 HA 与钨之间发生剧烈的吸附反应放出大量的热，且释放的热量在整个滴定过程中几乎呈线性下降。而在图 8-d、e

和 f 中可以看到无论是单一 FA 还是添加了 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 的 FA 与 W(VI) 的吸附反应均是在前 4 次吸收相当数量的热量之后便急剧下降，吸附规律大体一致，但添加了 Fe^{3+} 之后 FA 吸收的热量明显大于单一 FA 和添加 Ca^{2+} 之后 FA 吸收的热量。以上实验结果均表明 Ca^{2+} 的引入对 HA 和 FA 吸附 W(VI) 的促进作用不明显，而 Fe^{3+} 的引入可以极大地促进 HA 和 FA 与 W(VI) 之间的吸附络合反应。这与上面的宏观吸附实验结果一致。

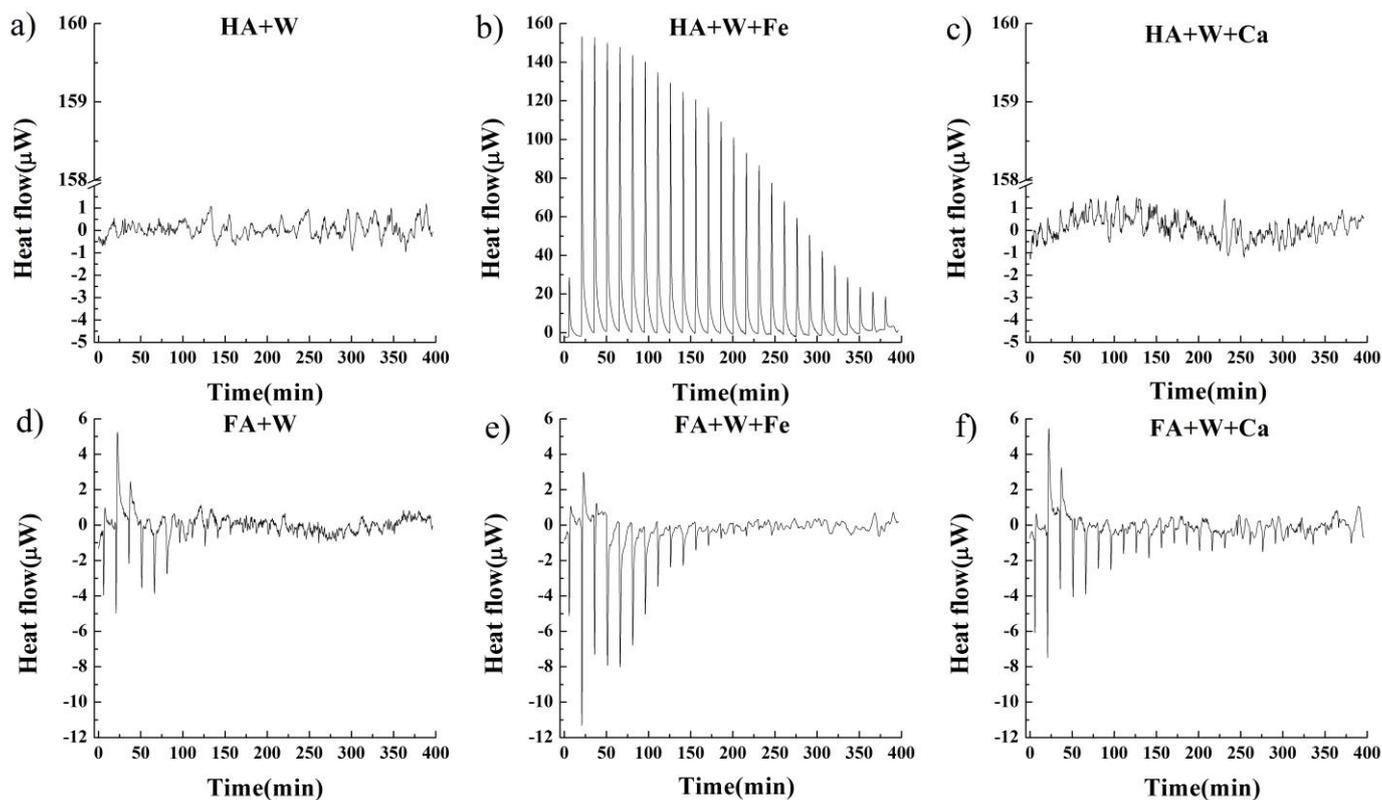


图 8 W(VI) 在 HA、FA 以及受 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 影响的等温滴定量热图谱 (HA: pH7.8, FA: pH6.3)

Fig 8 Isothermal titration calorimetry data for the titration of W(VI) solution into HA、FA with the influence of Fe^{3+} 、 Ca^{2+} (HA: pH7.8, FA: pH6.3)

3.3.3 Uv-Vis 和 3D-EEM 分析

对三维荧光淬灭滴定的实验样品取样进行紫外可见光全谱扫描测定，其归一化差谱见图 9。从图中可以发现 HA 和 FA 吸附 W(VI) 的光谱和引入 Ca^{2+} 后的差谱强度几乎在 0 附近，且几乎呈一条直线，说明 Ca^{2+} 的引入可能没有影响 HA 和 FA 对 W(VI) 的吸附。然而当引入 Fe^{3+} 时，二者差谱均呈现先增大后下降的趋势，特别地，图 9-a 中在 432nm 和 491nm 处均有一处峰，图 9-b 中在 400nm 处也有一处峰，推测 Fe^{3+} 的引入可能促进了 HA 和 FA 在上述峰值处的有机组分与 W(VI) 的结合，所以通过紫外可见光全谱扫描可以定性判断 HA 和 FA 中的有机组分能与 Fe^{3+} 、W(VI) 之间发生复杂的络合反应。该实验结论与上面做的宏观吸附实验以及等温滴定量热测定结果一致。

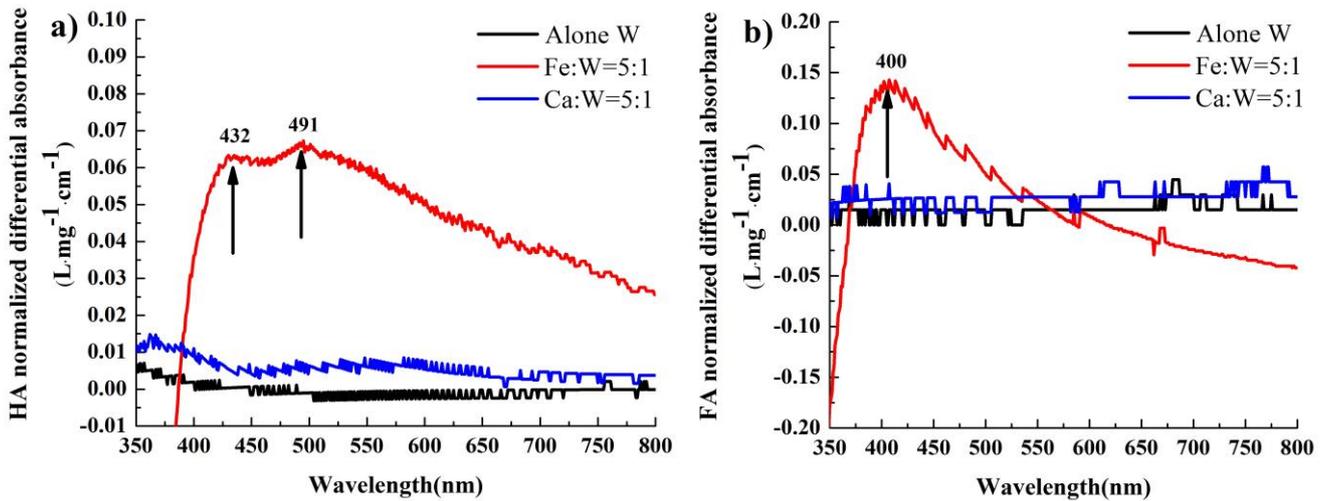


图9 HA和FA样品与W(VI)、Fe³⁺、Ca²⁺作用后的归一化差谱图

Fig 9 Normalized differential spectra of HA and FA samples interaction with W(VI), Fe³⁺, and Ca²⁺

上面的 Uv-Vis 测定已经初步了解了阳离子的添加可能会影响 HA 和 FA 中的物质组分与 W(VI)的结合,为了进一步确定 W(VI)以及 Fe³⁺、Ca²⁺与 HA 和 FA 的络合关系,判断 HA 和 FA 各组分的络合能力,采用三维荧光光谱法对添加 W(VI)、Fe³⁺、Ca²⁺前后的 HA 和 FA 的分子特性进行分析^[81]。图 10 反映了 HA 和 FA 与 W(VI)、Fe³⁺、Ca²⁺作用前后的三维荧光光谱特征。从图中可以观察到 FA 的荧光强度较 HA 强,说明 FA 对 W(VI)的吸附能力强于 HA,这与上面的宏观吸附实验结果一样。图 10-a、b、d、e、f 和 h 中,在添加单一 W(VI)和 W(VI)、Ca²⁺后 HA 和 FA 的荧光强度与处理前 HA 和 FA 的荧光强度大体一致,未发生明显变化,而图 10-a、c、e 和 g 中,添加了 W(VI)、Fe³⁺后的 HA 和 FA 的荧光峰值的位置和强度均受到影响。由图 10-a 从原始 HA 样品的三维荧光图谱中可以鉴定出 2 个主要的有机荧光组分:一个主峰为 Ex/Em=265/440nm,次峰为 Ex/Em=360/440nm,被鉴定为陆地植物源类胡敏酸组分,其含较多芳香类化合物;另一个为 Ex/Em=370/485nm,被鉴定为典型类胡敏酸组分,较少来自大型的植物源^[83]。由图 10-e 可以从原始 FA 样品的三维荧光图谱中鉴定出 1 个类富里酸组分,它的两个荧光峰值:一个位于 Ex/Em=225/400nm,另一个位于 Ex/Em=270/400nm^[84, 85]。就图 10 反映的以上组分的荧光强度而言,HA 和 FA 在与单一 W(VI)以及与 W(VI)、Ca²⁺结合后没有明显改变,而在 Fe³⁺的加入使得以上组分的荧光强度有较大幅度的降低,荧光峰值的位置也有偏移,而这种荧光强度的变化恰恰与上面的 Uv-Vis 测定结果一致。以上结果表明无论是 HA 样品中的类胡敏酸组分还是 FA 样品中的类富里酸组分,在 Fe³⁺的引入之后均会发生较明显的淬灭作用^[86, 87],而 Ca²⁺却不能。

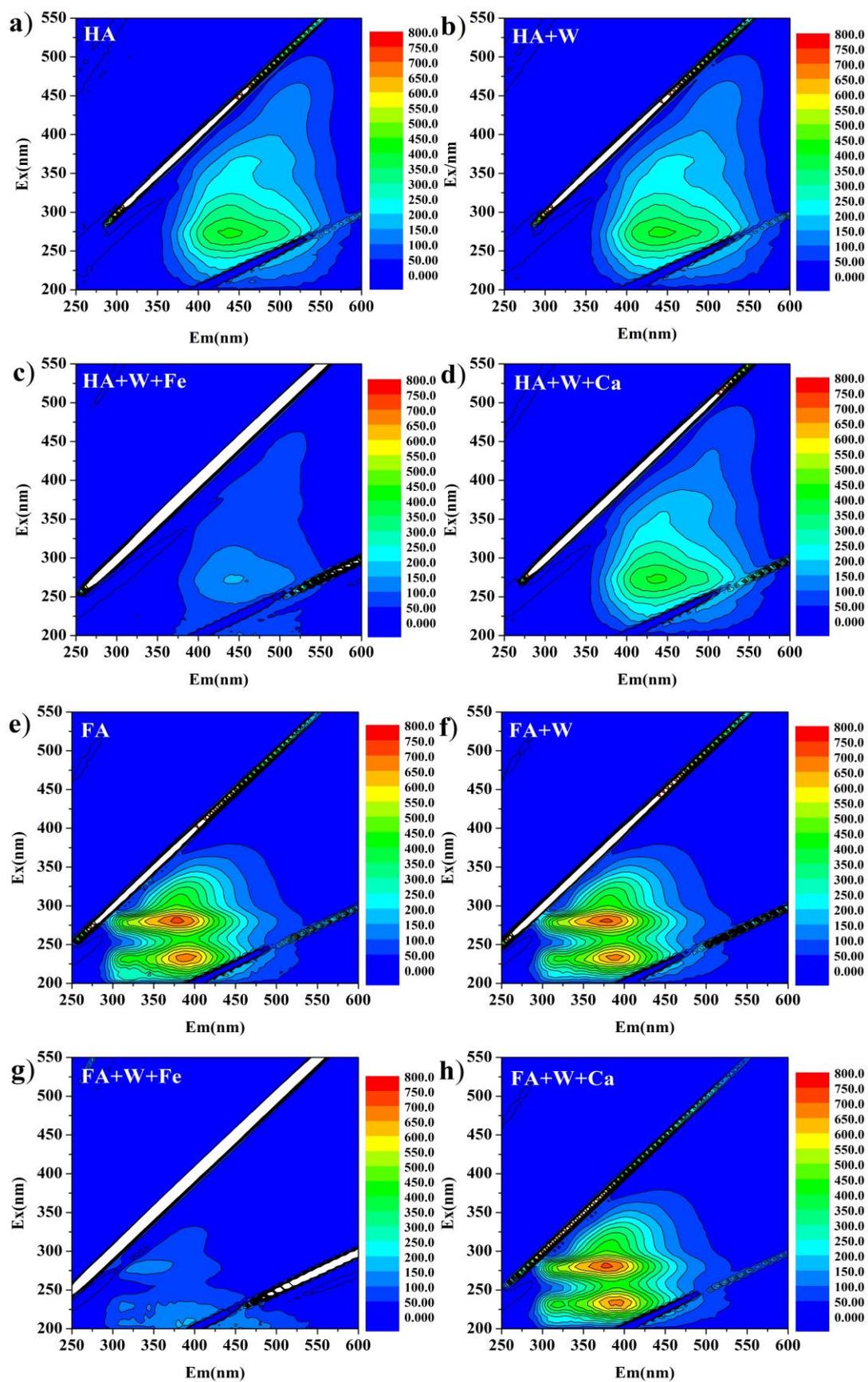


图 10 HA 和 FA 样品与 W(VI)、Fe³⁺、Ca²⁺作用前后的三维荧光 (3D-EEM) 光谱图

Fig 10 3D fluorescence (3D-EEM) spectra of HA and FA samples before and after interaction with

W(VI), Fe³⁺, and Ca²⁺

3.4 讨论

自然界中阳离子能与 OM 相互作用，包括离子交换、形成络合物以及吸附反应等等，它们之间形成的有机配体对重金属的络合作用也控制着重金属在自然界中流动性和毒性^[88]。有学者曾报道了阳离子桥在有机物吸附重金属中的作用，即有机物可以与阳离子之间通形成有机物-阳离子-重金属三元络合物控制着重金属的迁移转化^[43]。

本章研究在 HA 和 FA 与 W(VI)的吸附体系中均引入了 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 两种阳离子，结果表明 Fe^{3+} 极大地促进了 HA 和 FA 对 W(VI)的吸附，且 Fe^{3+} 的存在能使两种有机物的有机组分发生较大的淬灭效应。 Fe^{3+} 在 pH 值较高的条件下被水解氧化成铁氧化物，与 OM 结合可形成高稳定态的 Fe(III)-OM 复合物，这种高稳定态的复合物对于 W-Fe(III)-OM 三元络合物的形成有强大的调控作用，大量 Fe(III)-OM 配体可以捕获带负电的钨氧阴离子形成表面配合物，其中 Fe(III)以低聚团簇形式存在于这些配合物中^[82]。而本章受限于实验条件未对这种配合物的形成的化学条件进行详细研究， Fe^{3+} 在不同 pH 条件以及不同浓度下有多种存在形式，而且其与重金属离子的配比情况都有可能影响三元络合物的形成，因此这也未来值得探讨的话题。

此外，本章实验也表明 Ca^{2+} 的引入却几乎对有机物吸附 W(VI)不构成影响，这与前人^[43]的研究结论不一致，原因可能有两点：（1）本实验的供试样品均较纯，有机组分较为单一，而前人所用的有机样品均取自于自然环境，组分较为复杂；（2）可能由于 Ca^{2+} 所带的正电荷较少，有机物表面带负电的官能团能与 Ca^{2+} 大量结合之后达到电中和的状态，而没有再与负电的钨氧阴离子结合。所以在本实验中有有机物的组分类别、 Ca^{2+} 的浓度可能是形成这种三元络合物的先决条件^[43]。

3.5 小结

本章研究了在阳离子影响下有机物与 W(VI)的吸附络合特征。宏观吸附实验结果表明 FA 对 W(VI)的吸附能力强于 HA，且 Fe^{3+} 能促进两种有机物对 W(VI)的吸附（ $p < 0.05$ ），而 Ca^{2+} 却不能（ $p > 0.05$ ）。ITC 热力学测定结果表明 HA 与 W(VI)的结合过程是放热反应，而 FA 与 W(VI)的结合过程是吸热反应。Uv-Vis 测定结果表明引入 Fe^{3+} 后使得 HA 在 432nm 和 491nm 处以及 FA 在 400nm 处的峰值组分发生较大变化，而引入 Ca^{2+} 后却未见明显变化。3D-EEM 测定则进一步发现 HA 中的类胡敏酸组分和 FA 中的类富里酸组分能在 Fe^{3+} 的存在下发生较大的淬灭效应。因此，阳离子与有机物形成的有机配体能显著改变有机物与重金属的吸附络合特征，在阐述钨与有机物之间的氧化还原、吸附络合情况时必须考虑阳离子的影响。

4 水铁矿-腐殖酸复合体对 W(VI)的吸附研究

4.1 前言

国内外关于铁氧化物对 W(VI)的研究较多，而土壤中有许多物质也能与 W(VI)竞争吸附位点，如有学者报道了 PO_4^{3-} 的存在显著抑制了赤铁矿对 W(VI)的吸附^[36]，且在竞争体系中，钨氧阴离子在赤铁矿表面的络合行为与没有 PO_4^{3-} 时不同，这表明与钨氧阴离子竞争铁氧化物有效吸附位点的组分能够显著改变钨在土壤和沉积物中的迁移转化和归宿。NOM 是其中一个广泛分布在土壤、沉积物和水体中的竞争组分，可以通过表面吸附、共沉淀作用形成矿物-有机复合材料^[89, 90]。其表面性质与纯铁氧化物有很大差异，从而潜在地影响微量元素的迁移和最终归宿。然而，NOM 对钨氧阴离子与矿物表面结合的影响程度仍是未知的，而且钨具有多种氧化态化合价（+4、+6），在 NOM 存在时是否发生氧化还原反应尚不清楚。这些重要信息对于理解中钨在自然界中的流动性、生物利用度和毒性有至关重要的作用。

本研究选取了自然界中广泛存在的腐殖酸代表天然有机物，并选取水铁矿代表土壤典型铁氧化物，模拟合成二元复合体，通过改变不同初始 W(VI)浓度、pH 值来模拟复杂的自然系统，并在此基础上通过 SEM 表征复合体的形态，通过 XPS、ATR-FTIR 和 ITC 研究了 W(VI)吸附前后的结构变化和热力学结合特征以获得钨吸附的微观结合机制。第 2 章和第 3 章分别探究了 W(VI)在矿物复合体和单一有机物组分的吸附络合特征，故本章是在前两章结论的基础上进一步研究了矿物-有机复合胶体吸附 W(VI)的影响，以揭示 W(VI)在土壤活性组分的普遍性规律。

4.2 材料与方法

4.2.1 供试材料

腐殖酸购置于 Sigma-Aldrich（上海）公司，所用化学品和试剂均为分析纯级。所有溶液均用超纯水（ $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）配制，以二水钨酸钠（ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，Aladdin）为原料制备 W(VI)母液，背景电解质为 0.01 mol L^{-1} NaCl 溶液。所有聚乙烯容烧杯和反应容器使用前用稀 HNO_3 （1%）洗涤浸泡，并在使用前用超纯水冲洗。

4.2.2 纯水铁矿和水铁矿-腐殖酸复合体制备

纯水铁矿（Fh）：称取 $20.2 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在烧杯中加入 400 mL 去离子水溶解，用 1 mol/L NaOH 调节 pH 至 7.5 后分装至 50 mL 离心管，离心后倒去上层清液，再加入去离子水离心，反复冲洗三次后将沉淀物转移至塑料杯中加入去离子水至 400 mL 即合成纯水铁矿。

水铁矿-腐殖酸复合体 (Fh-HA)：分别称取两份 20.2g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于塑料杯中，加入一定去离子水溶解，用两种已知量的 HA 用 NaOH 溶解后分别与上述硝酸铁溶液充分络合反应 2h 生成 C 和 Fe 的摩尔浓度比分别为 0.47 和 2.33，用 NaOH 调节 pH 至 7.5。上述材料反复冲洗至上清没有检测出溶解的 DOC，即制备成 Fh-HA 复合材料^[54]。

4.2.3 宏观吸附实验

W(VI)的标准母液和标准系列溶液的制备详见第二章节 2.1.3。

pH 吸附：W(VI)的 pH 吸附实验在 pH 3~11（此 pH 范围待定）条件下进行。首先将一定量吸附剂悬液置于离心管底部，加入 0.9 mL W(VI)母液，用电解质溶液定容到 30mL，控制吸附体系中 W(VI)浓度为 30 ppm，随后将混合液调至指定 pH。将离心管置于水平摇床中反应 24 h 后取出，离心 10min，离心管中的上清液过 0.22 μm 尼龙滤膜，随后进行测定(ICP-OES)。

等温吸附：W(VI)的 pH 吸附实验在 pH=6.5（此 pH 待定）条件下进行。首先将一定量吸附剂悬液置于离心管底部，加入一定体积 W(VI)母液，用电解质溶液定容到 30mL，吸附体系中 W(VI)浓度在 5~80 ppm 内变化，随后将混合液调至目标 pH。将离心管置于水平摇床中反应 24 h 后取出，离心 10min，离心管中的上清液过 0.22 μm 尼龙滤膜，随后进行测定(ICP-OES)^[54]。

4.2.4 SEM 和 XPS 实验

利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察蒙脱石、蒙脱石-水铁矿和蒙脱石-针铁矿二元复合体的形貌。

将复合体吸附 W(VI)前后的样品冷冻干燥并研磨成粉末样品，然后密封在聚乙烯袋中进行 XPS 分析，获取吸附前后 C、O、Fe、Al、Si、W 等元素电子结合能并进行分峰拟合。分析 C-O、COO、Fe-O-Fe、Si-O、O-Si-O、Fe/Al-OH 等峰强弱和位移变化，获得参与吸附反应的元素种类，推测官能团和化学成键等分子结构信息。此外还观察 W 吸附后有无价态变化。将样品在具有 $\text{AlK}\alpha$ 辐射的 KRATOS Axis Ultra X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher Scientific, USA) 上测量 W4f (5p)、O1s、C1s、Fe2p、Al2p、Si2p 光谱。在 XPS 测量之前，将吸附样品保持在 N_2 气氛下的密封塑料袋中。测量过程中步长设为 0.05 eV，平均每个样本 10 次扫描，所有结合能 (BE) 参考在约 284.8eV 的 C1s 峰。XPS 结果使用曲线测试程序 XPSPEAK41，特定光谱的半峰全宽 (FWHM) 保持不变^[57]。

4.2.5 原位 ATR-FTIR 实验

原位 ATR-FTIR 实验在配备了先进的 ATR 系统 (ZnSe 晶体, 45°角) 的 PerkinElmer 红外光谱仪上进行, 流动池由矩形支架组成, 将 1mL 吸附剂悬液均匀地散布在 ZnSe 晶体表面, 经过一夜干燥后形成一层薄膜, 将晶体放在流动池的支架上, 背景电解液 (0.01 mol L⁻¹ NaCl) 首先以 1 mL min⁻¹ 速度泵入反应容器, 直到红外信号不再增加。然后引入新制备的 W(VI)原液, 每 40min 记录一次光谱, 直到红外信号不再增加。W 的特征红外吸收光谱主要集中在 1400~700cm⁻¹ 范围内^[34]。Fh 和 Fh-HA 复合样品的原位 ATR-FTIR 实验在 pH=4.5、6.5 和 8.5 条件下进行。

4.2.6 等温滴定量热测定

使用 TAM III 热流监测系统 (TA Instruments, US) 进行吸附量热力学测量, 该系统配备有 1 mL 反应池和 500 μL 微型注射器, 在测量之前, 将 0.7 mL Fh 和 Fh-HA 溶液 (5 g L⁻¹) 放置在反应池中进行稳定, 转速设为 120 r min⁻¹, 以实现高度稳定的热流, 将约 5.44 mmol L⁻¹ W(VI)溶液以 1μL s⁻¹ 速率滴定到吸附剂溶液中, 连续记录吸附热流 (μW)。每滴定 10 μL, 间隔 600 s。对照实验中将 W(VI)溶液滴定到本底电解质中, 排除非 W(VI)吸附引起的稀释热。所有测量均在 pH 6.5 和 298 K 下进行。利用 TAM 和 NanoAnalyze 软件完成数据处理和 ΔG、ΔH、ΔS 和亲和力参数 (K) 的确定^[91, 92], 实验数据用以下模型拟合:

$$Q = V [M] \frac{n\Delta H K [L]}{1 + K [L]}$$

其中 V 为反应器体积, ΔH 为焓变 (kJ mol⁻¹), K (M⁻¹) 为热力学亲和力参数, [L]为 W 总浓度, [M]为吸附剂浓度, n 为结合位点数量。吉布斯自由能 (ΔG) 计算公式为 ΔG=-RTlnKa, 其中 R=8.314 J K mol⁻¹, T=298K, 熵变 (ΔS) 计算公式为 ΔS=(ΔH-ΔG)/T^[93]。

4.3 结果与分析

4.3.1 水铁矿和水铁矿-腐殖酸二元复合体形貌特征

根据 SEM 图像 (图 11), 纯水铁矿和水铁矿-腐殖酸复合体均为纳米级无定形颗粒, 易于形成聚集体。在纯水铁矿和水铁矿-腐殖酸复合体之间没有观察到明显的差异, 这表明与有机质复合后在该空间分辨率下不会改变水铁矿的形态。然而, 先前的 XRD 结果表明高 OC 负载可能降低水铁矿的结晶度^[46, 53]。

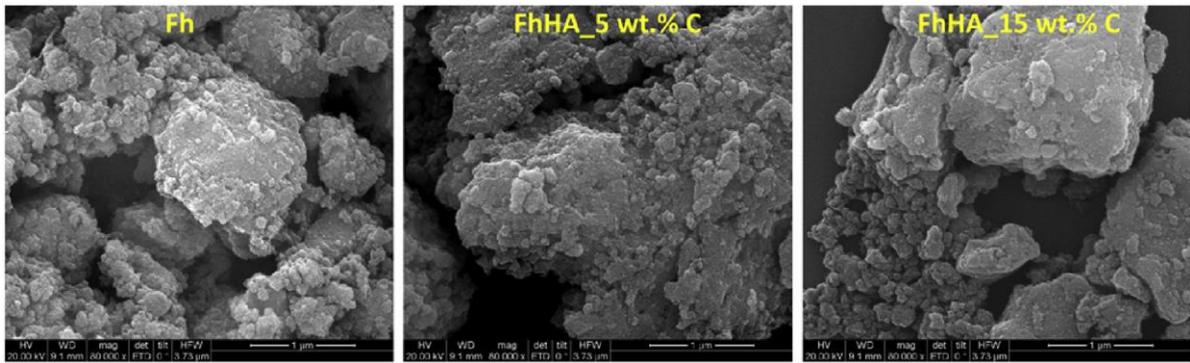


图 11 水铁矿及 5 和 15 wt%水铁矿-腐殖酸复合体扫描电镜图

Fig 11 The SEM images of pure ferrihydrite and ferrihydrite-HA coprecipitate at 5 and 15 wt% OC loading

4.3.2 pH 对吸附的影响

W(VI)的 pH 吸附结果如图 12 所示, 在较宽的 pH 值范围 (4~11) 内, W(VI)的吸附量随 pH 值的增加而降低, 这与赤铁矿^[36]、水钠锰矿、三水铝矿、针铁矿、蒙脱石^[33]、勃姆石^[94]、水氯铁镁石^[35]、黄铁矿^[32]等矿物吸附剂对 W(VI)吸附的趋势一致。随着 pH 值的增加, 矿物表面吸附位点的负电荷逐渐增加, 从而增加了吸附离子与矿物表面之间的排斥力。结果表明, HA 抑制了 Fh 对 W(VI)的吸附, 且 HA 的抑制作用随着 HA 浓度的增加而增强。已有报道揭示了金属阳离子在铁氧化物-有机复合组分上的吸附现象^[46, 49, 52-54, 56], 但是对金属阴离子的研究较少^[57]。

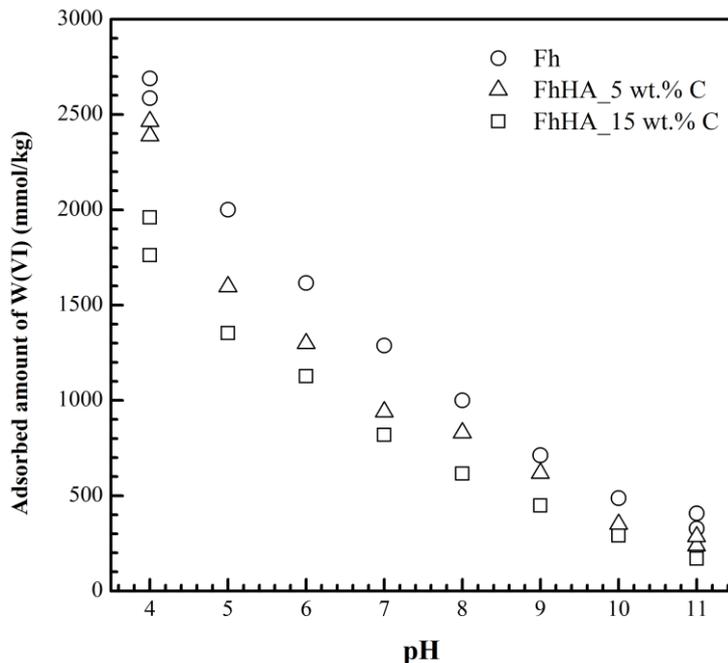


图 12 水铁矿和水铁矿-腐殖酸复合体在 pH=4-11 下对 W(VI)的吸附

Fig 12 W(VI) adsorption at pH=4-11 on ferrihydrite(Fh) and ferrihydrite-HA composites (FhHA, 5 wt% C and 15 wt% C)

4.3.3 等温吸附

W(VI)的等温吸附结果如图 13 所示，Langmuir 模型^[74]可以很好地描述 W(VI)的吸附等温线 ($R^2>0.92$)。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

其中， q_{\max} 表示最大吸附量 (mmol kg^{-1})， K_L (L mol^{-1}) 表示结合能常数， K_L 值越大表示 W(VI)与吸附剂的亲和力越高^[95]。结果表明，Fh-HA 二元复合体对 W(VI)的 q_{\max} 吸附量 ($857\sim 1272 \text{ mmol kg}^{-1}$) 低于纯 Fh ($1847 \text{ mmol kg}^{-1}$)。W(VI)对 Fh-HA 二元复合体的吸附亲和力 (K_L) 低于纯 Fh，这两者共同表明 HA 能显著抑制 W(VI)在水铁矿表面上的吸附。

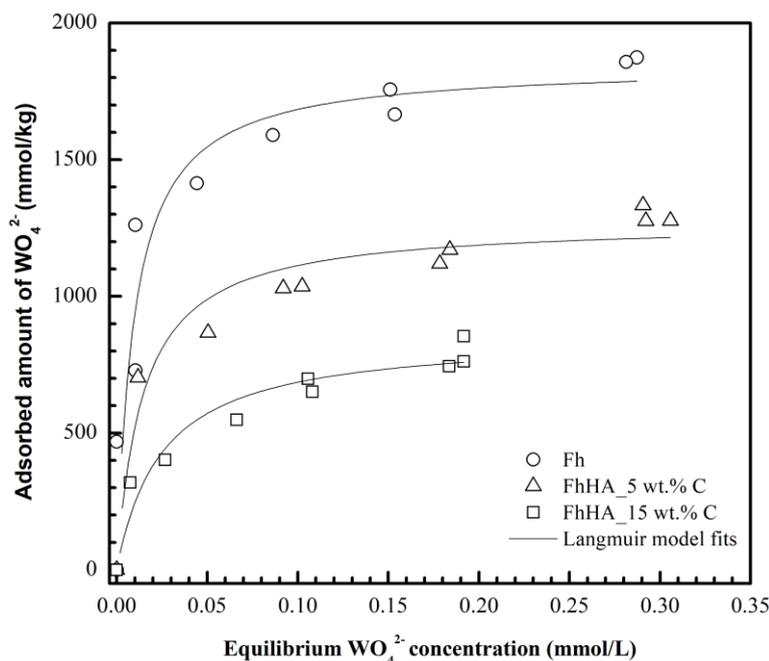


图 13 水铁矿和水铁矿-腐殖酸复合体在 pH=6.5 下对 W(VI)的吸附等温线

Fig 13 W(VI) adsorption isotherms on ferrihydrite (Fh) and ferrihydrite-HA composites (FhHA, 5 wt% C and 15 wt% C) at pH 6.5

4.3.4 XPS 分析

X 射线光电子能谱是一种表面分析技术，提供了关于吸附剂吸附重金属前后的表面化学成分和元素组成，从而为 W(VI)在 Fh 和 Fh-HA 表面吸附提供了微观结合信息。图 14 为吸附 W(VI)前后 Fh 和 Fh-HA 复合体的 O 1s XPS 谱图。总的来说，Fh 和 Fh-HA 复合体在 W(VI)结合后，在 531 eV 处的 O1s 峰都变宽了。O 的来源可以分解成三部分：水铁矿晶格中的氧 (Fe-O-Fe)：530eV；水铁矿表面的氧：531eV；吸附的水分子中的氧：532.6eV^[57]。对于纯 Fh，吸附 W(VI)之后，531eV 处的组分由 29%增加到了 40%；

对于 Fh-HA 复合体而言，这一增量为 9%。这些光谱变化表明，钨酸盐氧阴离子中的一个或多个 O 原子与铁羟基的 O 原子发生交换，可能形成内圈络合物。Hur 等^[96]利用 EXAFS 在薄水铝石 (γ -AlOOH) 上也发现了类似的内圈络合物。Fh-HA 复合体吸附前后的 531 eV 处组分增加较小，可能是由于复合体对 W(VI)吸附量较纯 Fh 小，这与以上等温吸附结果相同。

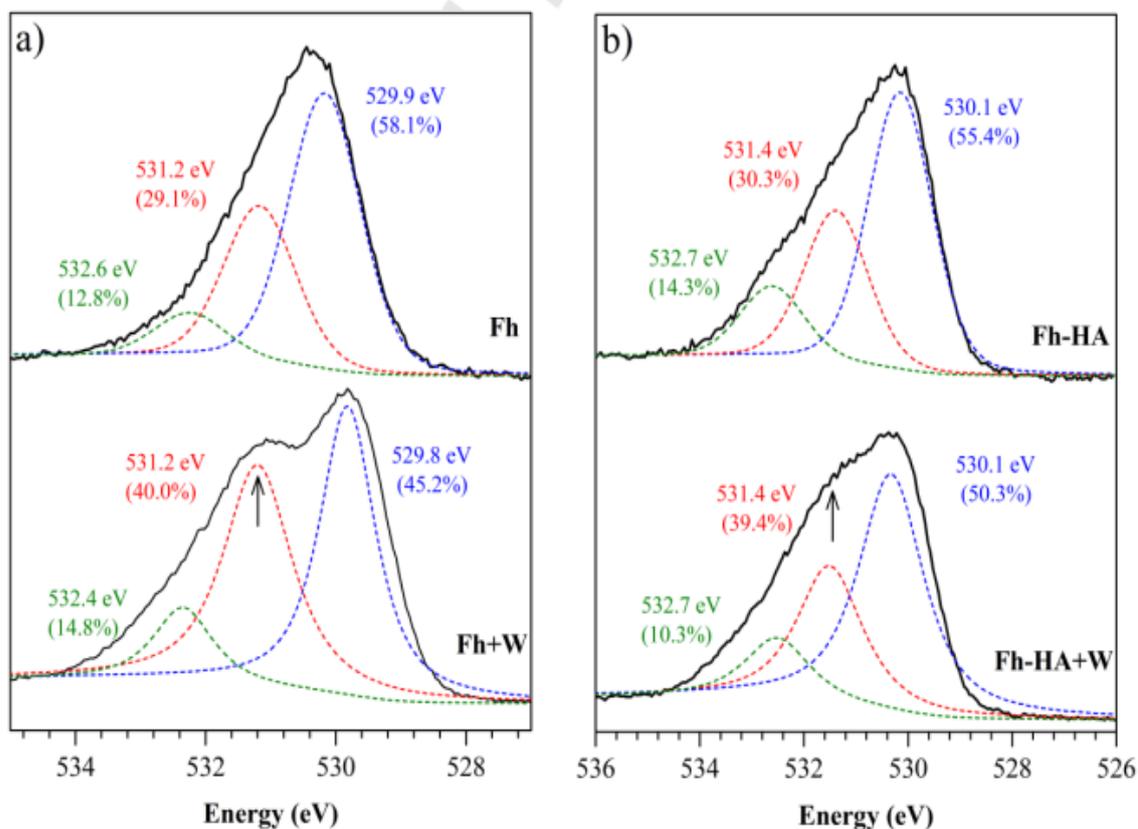


图 14 水铁矿和水铁矿-腐殖酸复合体吸附 W(VI)前后 O1s 的 XPS 光谱

Fig 14 O (1s) XPS spectra of ferrihydrite and ferrihydrite-HA composite (FhHA_15% C) before and after the binding of W(VI)

图 15 是 W (4f, 5p) XPS 光谱图，该图也清楚地显示了 W 被 Fh 和 Fh-HA 复合体吸附后的价态变化，纯 Fh 吸附之后 W 的峰值更明显，与纯 Fh 相比，W(VI)在 Fh-HA 复合体上的吸附量更小。此外，W4f_{5/2} 和 W4f_{7/2} 的结合能从 Fh 上的 37.9eV 和 35.6eV 降低到了 Fh-HA 上的 37.6eV 和 35.0eV。这些结果表明部分被吸附的 W(VI)在与 Fh-HA 复合体结合过程中氧化态降低。为了解 W(VI)在 Fh-HA 复合体表面的氧化还原情况，Fh-HA 复合体上 W4f_{7/2} 34~37eV 处的峰可分解成两个峰：一个位于 35eV，是占 40%的 W(V)；另一个位于 35.6eV，是占 60%的 W(VI)^[97, 98]。以上结果表明，在吸附过程中，NOM 的存在显著降低了铁氧化物表面 W(VI)与 W(V)之间的比值。

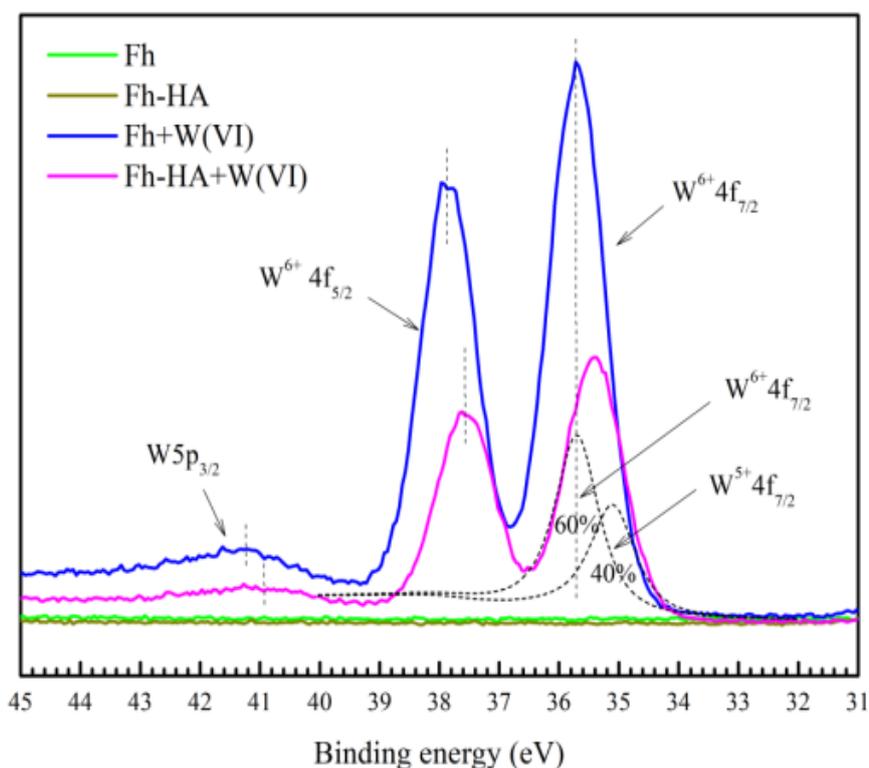


图 15 水铁矿和水铁矿-腐殖酸复合体吸附 W(VI)前后 W(4f,5p)的 XPS 光谱

Fig 15 Tungsten (4f, 5p) XPS spectra of ferrihydrite and ferrihydrite-HA composite (FhHA_15% C) before and after the binding of W(VI).

为了更进一步研究 Fh-HA 组分之间 HA 与 W 之间是否发生络合作用，将 C1s XPS 峰分解为 CxHy (284.6 eV)、C-O (286.0 eV) 和 COO (288.5 eV) 三种组分^[99]。结果表明吸附之后 C-O 组分由 9.4% 增加到了 24.6%。这个峰值的增加表明 W 与 HA 之间存在络合作用，因为有络合物的产生才使得 C-O 含量的增加。总体而言，我们的 W 和 C XPS 结果表明，W(VI)与 Fh-HA 复合体中的 Fh 和 HA 吸附位点均能形成络合物，这一过程也伴随有 40% 的 W(VI)还原至 W(V)。

4.3.5 原位 ATR-FTIR 实验

利用 ATR-FTIR 进一步研究了 W(VI)与 Fh 和 Fh-HA 复合体 (15 wt% C) 在不同 pH 值 (4.5、6.5 和 8.5) 下的分子相互作用。钨的吸附特征峰在 700~1000 cm⁻¹ 之间^[36]。图 16 是在三种 pH 值条件下 Fh 和 Fh-HA 复合体吸附 W(VI)的红外光谱图，在 930 cm⁻¹ 处有一个强峰，在 810 cm⁻¹ 处有一个宽峰，分别对应着 W-O 的伸缩振动峰和弯曲振动峰^[36]。这表明 W 在 Fh 和 Fh-HA 表面上的吸附是通过 W(VI)与表面 O 原子形成内圈型络合物而实现的。随着 pH 值降低，光谱强度增大，然而，在 810 cm⁻¹ 处，红外光谱呈现出一定的变化。对于 pH=4.5 和 6.5 的钨的吸附样品，其红外峰值向更高的频率扩展。特别地，在 860cm⁻¹~880cm⁻¹ 处出现了钨酸盐聚合物的特征光谱^[34, 70, 100]。结果表明在

pH<6.5 时钨酸盐聚合物更容易存在于 Fh 和 Fh-HA 复合体表面, 而且, 这种聚合作用在 pH 值较低以及在有 HA 的条件下更为显著。

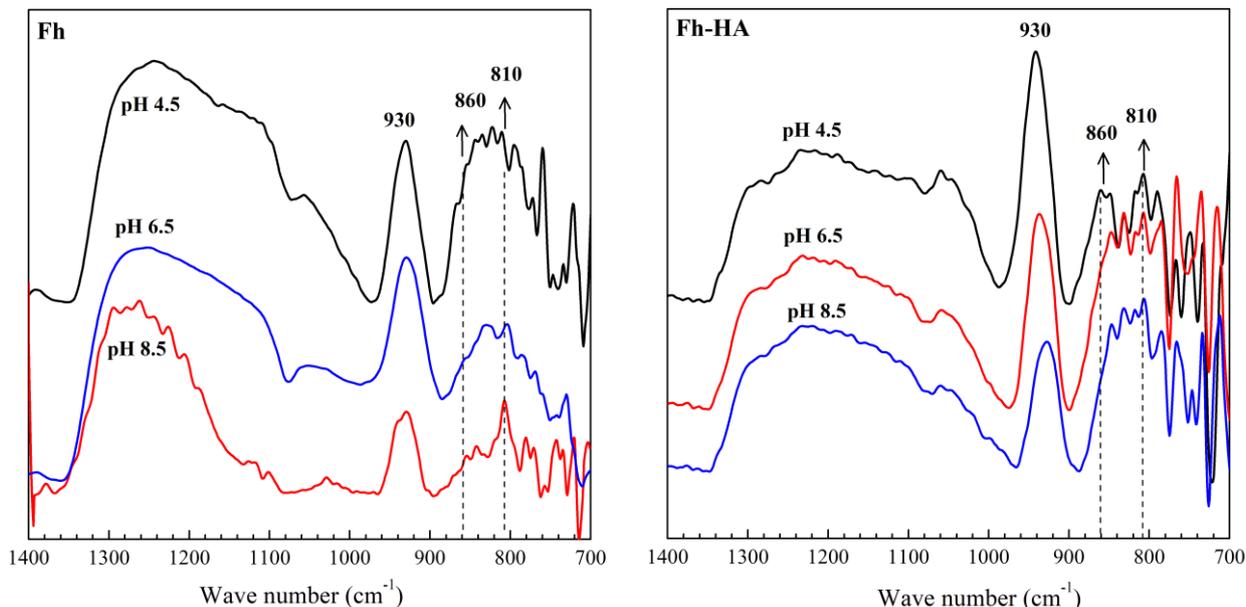


图 16 在 pH=4.5、6.5 和 8.5 条件下 Fh 和 Fh-HA 复合体吸附 W(VI)的红外光谱

Fig 16 ATR-FTIR spectra of sorbed W(VI) on ferrihydrite and ferrihydrite-HA composite (FhHA_15% C) at varying pH values of 4.5, 6.5 and 8.5

4.3.6 ITC 热力学分析

为了更深入了解 W(VI)在 Fh 和 Fh-HA 复合体上的吸附机理, 通过 ITC 热力学技术获得了 W(VI)在 Fh 和 Fh-HA 复合体上吸附的热力学参数。图 17 是用等温滴定量热法测定的 W(VI)与 Fh 和 Fh-HA 复合体的结合过程, 图中可以很明显地看出 W(VI)在 Fh 和 Fh-HA 复合体上的吸附是一个放热过程。随着 W(VI)的加入, 峰值和面积逐渐减小, 这很可能是由于 W(VI)的加入使得可用吸附位点减少。W(VI)在纯 Fh 上的吸附规律与在 Fh-HA 上的吸附规律明显不同。对于纯 Fh, 在前 10 次注射中检测到热量的持续释放之后便逐渐下降, 对于 FhHA_5%C, 前 5 次注射能产生相当数量的热量, 但随后热流急剧下降, 而对于 FhHA_15%C, 释放的热量在整个滴定过程中几乎呈线性下降。然而, 它们产生的总热量大小顺序为 Fh>FhHA_5%C>FhHA_15%C。这些结果进一步证实了宏观吸附实验、光谱分析和热力学测定的结果, 即 W(VI)在纯 Fh 上的吸附量比在 Fh-HA 复合体上的多。

表 3 是 Fh 和 Fh-HA 复合体对 W(VI)吸附过程中的热力学参数, 吉布斯自由能(ΔG) <0 表明 W(VI)与 Fh 和 Fh-HA 复合体的结合是一个自发的反应过程, 尤其对于纯 Fh 而言, 此外, K_a 值表明纯 Fh 对 W(VI)的亲合力高于 Fh-HA 二元复合体。结果表明, W-Fh

相互作用的焓变 (16.1 kJ mol^{-1}) 大于 W-Fh-HA 相互作用的焓变 ($10.2 \sim 15.43 \text{ kJ mol}^{-1}$)。这些发现也证实了 HA 存在时 W(VI) 的吸附被抑制。熵变 (ΔS) 可进一步提供被吸附钨氧阴离子的吸附络合特征, 即内圈络合物通常产生正熵, 而外圈络合物通常产生负熵。这是由于内圈络合物是通过将溶解的水分子从吸附位点上替换而形成, 而外圈络合物的形成则不会^[101-103]。熵变数据 ($12.96 \sim 15.03 \text{ J K mol}^{-1}$) 为 Fh 和 Fh-HA 表面 W 的内圈络合物的形成提供了依据。

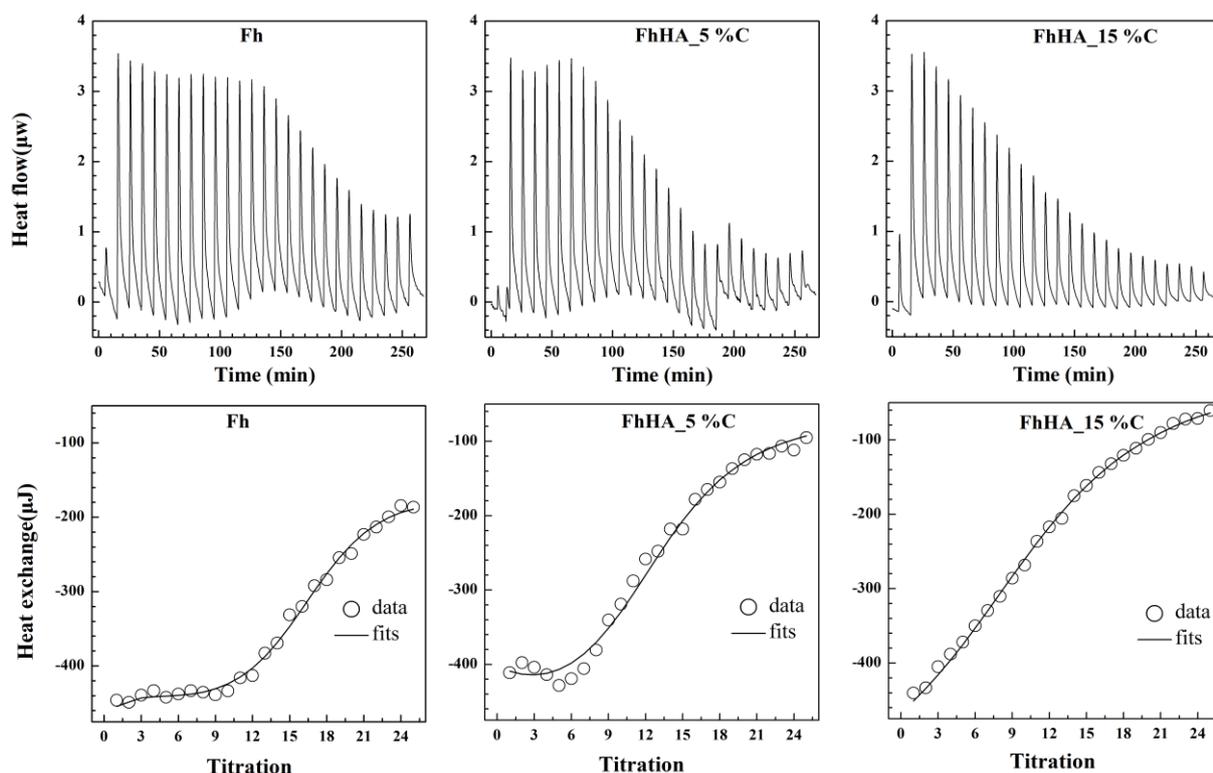


图 17 等温滴定量热法测定 W(VI) 与 Fh 和 Fh-HA 复合物 (FhHA, 5% wt% C 和 15% wt% C) 的结合
 Fig 17 Isothermal titration calorimetry for W(VI) binding to ferrihydrite and ferrihydrite-HA composites (FhHA, 5 wt% C and 15 wt% C)

表 3 在 pH 为 6.5 时 W(VI) 在 Fh 和 Fh-HA 复合物上的吸附热测定参数

Table 3 Adsorption calorimetry parameters for W(VI) adsorption on ferrihydrite (Fh) and ferrihydrite-HA composites at pH 6.5

	$\Delta G(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J K mol}^{-1})$	$K_a(\text{M}^{-1})$
Fh	-20.64	-16.1	15.08	380
FhHA_5% wt% C	-14.31	-10.12	13.93	312
FhHA_15% wt% C	-19.33	-15.43	12.96	226

4.4 讨论

矿物表面的吸附是影响钨迁移转化的重要因素，这决定了自然界中的钨在土壤、沉积物和自然水体中的归宿。然而，天然有机物（NOM）的普遍存在对许多重金属的吸附过程有显著的影响，因为 NOM 与矿物相有很强的相互作用，其与矿物复合后能引起矿物表面电荷和表面吸附位点的数量和类型的变化，从而影响矿物表面与自然界中重金属的相互作用。该研究表明，钨氧阴离子常常出现在铁氧化物与 NOM 结合的自然环境中。结果表明，在较宽的 pH（4~11）范围内，无论是在高浓度或低浓度 NOM 环境中，NOM 的存在均抑制了矿物对 W(VI)的吸附。天然有机物通过这种方式可以增大 W(VI)在环境中的流动性。值得注意的是，这种现象有几种解释：

（1）众所周知，NOM 可以降低水铁矿的比表面积和孔隙率^[104]，可能会减少表面吸附位点的数量和密度，降低对钨的吸附；

（2）NOM 的酚羟基能与水铁矿表面的铁羟基（Fe-OH）发生交换竞争性地吸附在水铁矿上^[54, 90, 104, 105]，从而减少了用于吸附钨的表面吸附位点；

（3）在水铁矿表面会发生电荷变化^[46, 53, 54]，特别是，当 NOM 存在式，pH_{PZC} 显著减少，从而使表面吸积累了更多地负电荷^[57]，可增大钨氧阴离子与表面吸附位点的静电斥力；

（4）ATR-FTIR 结果表明，NOM 促进了对吸附剂表面有较低亲和力的钨酸盐聚合物的形成^[37]，值得注意的是，NOM 对 W(VI)吸附的抑制作用在整个 pH 范围内并不相等，反而随着 pH 值的增加而降低。这可以解释为 NOM 与水铁矿的结合是具有强烈的 pH 依赖性，在酸性或微酸性条件下具有良好的吸附效果^[106-108]。随着 pH 值的增加，NOM 与水铁矿的结合亲和力降低，而上述四种原因导致抑制作用也随之降低。此外，ATR-FTIR 结果显示，Fh 表面明显存在钨酸盐聚合物，特别是在 pH=4.5 时，与钨酸盐单体相比，钨酸盐聚合物对矿物表面的吸附亲和力较低^[37]。因此，NOM 对 W 吸附的抑制作用在 pH 较低时更明显。

以腐殖酸为代表的天然有机物不仅能抑制水铁矿对 W(VI)的吸附，而且也使得 40% 的 W(VI)还原为 W(V)，这种还原性现象可能是由于 HA 通常含有多种还原性官能团，包括取代酚类、 α -羟基羧酸、草酸和 α -羰基羧酸，这些官能团能够还原高价金属。以往有研究表明，NOM 可还原 Cr(VI)^[109, 110]、Pu(V)^[111]、矾(V)^[112]和 Np(V)^[113]。W(VI)在铁氧化物-有机复合体表面上还原为 W(V)这一特征可显著改变钨在自然环境中的稳定性和迁移性能。尽管本研究所用到的腐殖酸样品并不能代表所有天然有机物，但由

于腐殖酸和天然有机物都含有类似含氧官能团，因此，天然有机物对钨的吸附、形态转化和迁移转化的影响的一般规律仍然适用。所以我们的结果表明 NOM 可以促进 W(VI)的迁移，特别是在酸性或微酸性条件下促进效果更好，而且能够促进吸附的钨还原成价态较低的物质，高低价态的钨可能对有机矿物表面有不同的亲和力，因此可有助于钨在土壤、沉积物和自然水体中的迁移。总的来说，在模拟钨在自然环境中的迁移和归宿时，除了考虑纯矿物相外，还必须考虑有机矿物复合材料。

4.5 小结

本章研究了在不同初始 W(VI)浓度和 pH 值下，以及在负载 HA 的条件下，W(VI)在 Fh 上的吸附情况。SEM 结果表明 Fh 与 HA 复合后不会改变 Fh 的形态。宏观吸附实验结果表明 HA 能抑制 Fh 对 W(VI)的吸附，且抑制作用随着 HA 与 Fh 表面的结合程度的增加而增加，特别是在酸性和微酸性的 pH 值下其抑制作用较强。XPS 结果表明 Fh 和 Fh-HA 表面均形成了 W(VI)的内圈络合物，而 HA 的存在使 40%的 W(VI)还原至 W(V)。ATR-FTIR 分析证实了钨酸盐聚合物的存在，特别是在 pH 值较低和 HA 存在的情况下可以在 Fh 和 Fh-HA 表面观察到较多的钨酸盐聚合物。ITC 热力学分析表明 Fh 和 Fh-HA 复合体对 W(VI)的吸附是一个放热且熵增的过程。因此，天然有机物是影响 W(VI)在天然铁氧化物表面固定和存在形态的关键因素，在模拟钨在自然环境中的迁移转化时，除了考虑纯矿物相外，还必须考虑有机矿物复合材料。

5 结论

本文选取了土壤中的单一活性组分（胡敏酸、富里酸、水铁矿、蒙脱石）、复合活性组分（水铁矿-腐殖酸、蒙脱石-水铁矿、蒙脱石-针铁矿），以 W(VI)作为研究对象，通过宏观吸附实验，结合现代仪器分析技术（SEM、XPS、ATR-FTIR、Uv-Vis、ITC、3D-EEM）研究 W(VI)在不同土壤活性颗粒上的微观结合机制，得出普遍性规律。结论如下：

（1）蒙脱石、蒙脱石-水铁矿复合体和蒙脱石-针铁矿复合体对 W(VI)的吸附研究。蒙脱石和水铁矿、针铁矿在土壤中相互胶结形成的 Mont-Fh 和 Mont-Goe 能增大对 W(VI)的吸附，且吸附量随 pH 值增大而减小，由于 Fh 表面存在不饱和结构使得两种复合体对 W(VI)的吸附量大小顺序为：Mont-Fh>Mont-Goe。单一蒙脱石不会与 W(VI)发生复杂的络合反应，当蒙脱石负载铁氧化物且在 pH 值较低（pH<4）时可以在其表面形成钨酸盐聚合物，随着时间的变化生成的聚合物越来越多。XPS 结果表明，Mont-Fh 和 Mont-Goe 与 W(VI)的吸附过程主要是氧化铁羟基（FeOOH）在发挥作用。

(2) 腐殖酸对 W(VI)的吸附络合及影响因素。FA 对 W(VI)的吸附量大于 HA, Fe^{3+} 能促进两种有机物对 W(VI)的吸附 ($p < 0.05$), 而 Ca^{2+} 却不能促进这一过程 ($p > 0.05$)。HA 和 FA 与 W(VI)的结合过程分别为放热反应和吸热反应。HA 中的类胡敏酸组分和 FA 中的类富里酸组分在 Fe^{3+} 的存在下能发生淬灭效应, 而添加了 W(VI)和引入 Ca^{2+} 之后几乎不会引起两种有机物各组分的变化。

(3) 水铁矿-腐殖酸复合体对 W(VI)的吸附研究。Fh 与 HA 复合后不会改变 Fh 的形态但能抑制 Fh 对 W(VI)的吸附, pH 值越低且 HA 占比越多抑制作用越强。W(VI)能在 Fh 和 Fh-HA 表面形成内圈络合物, 但在 HA 的存在下有 40%的 W(VI)还原至 W(V)。根据 ATR-FTIR 可以发现钨酸盐聚合物在 pH 值较低以及在 HA 的条件下更容易存在。ITC 热力学分析表明 Fh 和 Fh-HA 复合体对 W(VI)的吸附是一个放热且熵增的过程, 熵增的过程则表明形成了内圈络合物, 进一步证实了以上结论。

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] 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.
- [3] 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.
- [4] Clausen J L, Korte N. Environmental fate of tungsten from military use[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8): 2887-2893.
- [5] Oburger E, Cid C V, Schwertberger D, et al. Response of tungsten(W) solubility and chemical fractionation to changes in soil pH and soil aging[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 731: 139224.
- [6] Tuna G S, Braida W, Ogundipe A, et al. Assessing tungsten transport in the vadose zone: From dissolution studies to soil columns[J]. *Chemosphere*, 2011, 86(10): 1001-1007.
- [7] Tuchowska M, Muir B, Kowalik M, et al. Sorption of molybdates and tungstates on functionalized montmorillonites: Structural and textural features[J]. *Materials*, 2019, 12(14): 2253.
- [8] Bednar A J, Jones W T, Boyd R E, et al. Geochemical parameters influencing tungsten mobility in soils[J]. *Journal of environmental quality*, 2008, 37(1): 229-233.
- [9] 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/OL]. *土壤学报*: 1-13[2021-05-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20210207.1059.002.html>.
- [10] Johnson D R, Inouye L S, Bednar A J, et al. Tungsten bioavailability and toxicity in sunflowers (*Helianthus annuus* L)[J]. *Land Contamination & Reclamation*, 2009, 17(1): 141-151.
- [11] Lemus R, Venezia C F. An update to the toxicological profile for water-soluble and sparingly soluble tungsten substances[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2015, 45(5): 388-411.
- [12] McLaughlin J K, Chen J Q, Dosemeci M, et al. A nested case-control study of lung cancer among silica exposed workers in China[J]. *British journal of industrial medicine*, 1992, 49(3): 167-171.
- [13] Bastian S, Busch W, Kühnel D, et al. Toxicity of Tungsten Carbide and Cobalt-Doped Tungsten Carbide Nanoparticles in Mammalian Cells in Vitro[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(4): 530-536.

- [14] Strigul N, Koutsospyros A, Christodoulatos C. Tungsten speciation and toxicity: acute toxicity of mono-and poly-tungstates to fish[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2010, 73(2): 164-171.
- [15] 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.
- [16] 董明芳, 郭军康, 冯人伟, 等. Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 对水稻根表铁膜及镉吸收转运的影响[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(3): 249-253.
- [17] 赵锋, 王丹英, 徐春梅, 等. 水稻氧营养的生理、生态机制及环境效应研究进展[J]. *中国水稻科学*, 2009, 23(4): 335-341.
- [18] Pérez-Sirvent C, Hernández-Pérez C, Martínez-Sánchez M J, et al. Metal uptake by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17(5): 1384-1393.
- [19] 胡莹, 黄益宗, 黄艳超, 等. 根表铁锰膜对不同生育期水稻吸收和转运 As 的影响[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(2): 163-171.
- [20] 邢承华, 蔡妙珍, 刘鹏, 等. 植物根表铁锰氧化物胶膜的环境生态作[J]. *生态环境*, 2006(6): 1380-1384.
- [21] 胡汉青. 铁氧化物与粘土矿物的交互作用特点及其机理[D]. 武汉: 华中农业大学, 2008.
- [22] 渠晨晨. 土壤矿物/有机物复合体固定重金属的表面络合模型研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2019.
- [23] 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.
- [24] 魏世勇. 氧化铁-层状硅酸盐矿物二元体的形成、微观结构和表面性质[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- [25] 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]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
- [26] 康凯丽. 蒙脱石、针铁矿-细菌-腐殖酸复合体对 Cd(II)的吸附机理初探[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013.
- [27] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2004, 277(1): 1-18.
- [28] Ruiping L, Chunye L, Xitao L. Adsorption of tungstate on kaolinite: adsorption models and kinetics[J]. *RSC advances*, 2016, 6(24): 19872-19877.

- [29] Sen 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(8): 838-849.
- [30] Garcia-Sánchez A, Alastuey A, Querol X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils[J]. *Science of the total environment*, 1999, 242(1-3): 179-188.
- [31] Gustafsson J P. Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite[J]. *Chemical Geology*, 2003, 200(1): 105-15.
- [32] Cui M, Johannesson K H. Comparison of tungstate and tetrathiotungstate adsorption onto pyrite[J]. *Chemical Geology*, 2017, 464: 57-68.
- [33] Iwai T, Hashimoto Y. Adsorption of tungstate(WO_4) on birnessite, ferrihydrite, gibbsite, goethite and montmorillonite as affected by pH and competitive phosphate(PO_4) and molybdate(MoO_4) oxyanions[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 143: 372-377.
- [34] Rakshit S, Sallman B, Davantés A, et al. Tungstate(VI) sorption on hematite: An in situ ATR-FTIR probe on the mechanism[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 685-691.
- [35] 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*, 2019, 247: 118-127.
- [36] 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.
- [37] Sun J, Bostick B C. Effects of tungstate polymerization on tungsten(VI) adsorption on ferrihydrite[J]. *Chemical Geology*, 2015, 417: 21-31.
- [38] Xu N, Christodoulatos C, Braida W. Modeling the competitive effect of phosphate, sulfate, silicate, and tungstate anions on the adsorption of molybdate onto goethite[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1325-1333.
- [39] Caricasole P, Provenzano M R, Hatcher P G, et al. Chemical characteristics of dissolved organic matter during composting of different organic wastes assessed by ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy[J]. *Bioresource technology*, 2010, 101(21): 8232-8236.
- [40] 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.
- [41] 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.

- [42] 林绍霞, 肖致强, 张转铃, 等. 贵州草海水体溶解性有机物的荧光光谱特征及来源解析[J]. 中国环境科学, 2021, 41(3): 1325-1335.
- [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] Ding X, Xu W, Li Z, et al. Phosphate hinders the complexation of dissolved organic matter with copper in lake waters[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 276: 116739.
- [45] Fan Y, Zheng C, Huo A, et al. Investigating the binding properties between antimony(V) and dissolved organic matter(DOM) under different pH conditions during the soil sorption process using fluorescence and FTIR spectroscopy[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2019, 181: 34-42.
- [46] 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.
- [47] Liang P, Li Y C, Zhang C, et al. Effects of salinity and humic acid on the sorption of Hg on Fe and Mn hydroxides[J]. *Journal of hazardous materials*, 2013, 244: 322-328.
- [48] Seda N N, Koenigsmark F, Vadas T M. Sorption and coprecipitation of copper to ferrihydrite and humic acid organomineral complexes and controls on copper availability[J]. *Chemosphere*, 2016, 147: 272-278.
- [49] Du H H, Chen W L, Cai P, et al. Cadmium adsorption on bacteria–mineral mixtures: effect of naturally occurring ligands[J]. *European Journal of Soil Science*, 2016, 67(5): 641-649.
- [50] Wang Y, Michel F M, Choi Y, et al. Pb, Cu, and Zn distributions at humic acid-coated metal-oxide surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 188: 407-423.
- [51] Flynn E D, Catalano J G. Competitive and cooperative effects during nickel adsorption to iron oxides in the presence of oxalate[J]. *Environmental science & technology*, 2017, 51(17): 9792-9799.
- [52] Otero-Fariña A, Fiol S, Arce F, et al. Effects of natural organic matter on the binding of arsenate and copper onto goethite[J]. *Chemical Geology*, 2017, 459: 119-128.
- [53] Du H, Huang Q, Lei M, et al. Sorption of Pb (II) by nanosized ferrihydrite organo-mineral composites formed by adsorption versus coprecipitation[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, 2(6): 556-564.
- [54] Du H, Peacock C L, Chen W, et al. Binding of Cd by ferrihydrite organo-mineral composites: implications for Cd mobility and fate in natural and contaminated environments[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 404-412.

- [55] Fariña A O, Peacock C L, Fiol S, et al. A universal adsorption behaviour for Cu uptake by iron (hydr) oxide organo-mineral composites[J]. *Chemical Geology*, 2018, 479: 22-35.
- [56] Woodward G L, Peacock C L, Otero-Farina 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.
- [57] Xue Q, Ran Y, Tan Y, et al. Arsenite and arsenate binding to ferrihydrite organo-mineral coprecipitate: Implications for arsenic mobility and fate in natural environments[J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 103-110.
- [58] 汪玉瑛, 尤凌聪, 刘玉学, 等. 蒙脱石对恩诺沙星吸附性能研究[J]. *安全与环境学报*, 2019, 19(4): 1349-1358.
- [59] 赵立芳. 腐植酸、水铁矿及其共沉物对土壤镉的钝化效果研究[D]. 甘肃: 兰州大学, 2019.
- [60] 杜玲. 铁氰离子在针铁矿表面吸附行为及吸附机制探究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [61] 李俊翰, 孙宁, 马兰, 等. 改性蒙脱石对废水中 Cr^{6+} 的吸附性能研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018(12): 63-68.
- [62] 孙林, 王寅, 司友斌. 三种铁氧化物对 As(III) 和 As(V) 的吸附研究[J]. *土壤通报*, 2016, 47(1): 198-206.
- [63] Orolínová Z, Mockovčiaková A. Structural study of bentonite/iron oxide composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2-3): 956-961.
- [64] 郭晶晶. 蒙脱石/零价铁纳米复合材料修复水体重金属污染效率及机理研究[D]. 内蒙古: 内蒙古大学, 2014.
- [65] 彭昌军. 铁氧化物及铁锰复合氧化物对砷的吸附及其应用研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
- [66] 孙林. 含铁矿物对 As(III) 和 As(V) 的吸附及氧化还原转化研究[D]. 安徽: 安徽农业大学, 2015.
- [67] Kingston F J, Posner A M, QUIRK J P. Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelopes[J]. *Journal of Soil Science*, 1972, 23(2): 177-192.
- [68] Sparks D L. *Environmental soil chemistry*[M]. Elsevier, 2003.
- [69] 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.
- [70] Davantes A, Costa D, Sallman B, et al. Surface polymerization of Mo(VI) and W(VI) anions on hematite revealed by in situ infrared spectroscopy and DFT+U theoretical study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(1): 324-332.

- [71] Ogata F, Nakamura T, Ueta E, et al. Adsorption of tungsten ion with a novel Fe-Mg type hydrotalcite prepared at different Mg^{2+}/Fe^{3+} ratios[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2017, 5(4): 3083-3090.
- [72] Mallet M, Barthélemy K, Ruby C, et al. Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2013, 407: 95-101.
- [73] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials [J]. *Applied surface science*, 2008, 254(8): 2441-2449.
- [74] 王阿龙. 改性蒙脱石对废水中铅的吸附性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- [75] Oburger E, Vergara Cid C, Preiner J, et al. pH-dependent bioavailability, speciation, and phytotoxicity of tungsten (W) in soil affect growth and molybdoenzyme activity of nodulated soybeans[J]. *Environmental science & technology*, 2018, 52(11): 6146-6156.
- [76] Hu S, Lu Y, Peng L, et al. Coupled kinetics of ferrihydrite transformation and As (V) sequestration under the effect of humic acids: a mechanistic and quantitative study[J]. *Environmental science & technology*, 2018, 52(20): 11632-11641.
- [77] 刘晶. 金属离子在典型铁氧化物表面的吸附、氧化/还原及结晶生长研究[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2019.
- [78] 徐晋玲. 土壤有机活性组分对 Cu^{2+} 、磷酸盐形态转化的影响机制[D]. 咸阳: 中国科学院大学(中国科学院教育部水土保持与生态环境研究中心), 2019.
- [79] 袁冬海, 崔骏, 洪志强, 等. 白洋淀沉水植物腐解溶解性有机物与重金属的相互作用[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(5): 2184-2192.
- [80] da Silva L S, Constantino I C, Bento L R, et al. Humic extracts from hydrochar and Amazonian Anthrosol: Molecular features and metal binding properties using EEM-PARAFAC and 2D FTIR correlation analyses[J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127110.
- [81] Li X, Wu B, Zhang Q, et al. Complexation of humic acid with Fe ions upon persulfate/ferrous oxidation: Further insight from spectral analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123071.
- [82] Sundman A, Karlsson T, Sjöberg S, et al. Complexation and precipitation reactions in the ternary As(V)-Fe(III)-OM(organic matter) system[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 145: 297-314.
- [83] 缪闯和, 吕贻忠, 于越, 等. 基于光谱学方法研究土壤对堆肥中可溶性有机物的吸附行为[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(12): 3832-3838.

- [84] Fan Q, Sun J, Quan G, et al. Insights into the effects of long-term biochar loading on water-soluble organic matter in soil: Implications for the vertical co-migration of heavy metals[J]. *Environment international*, 2020, 136: 105439.
- [85] Han Z, Xiao M, Yue F, et al. Seasonal Variations of Dissolved Organic Matter by Fluorescent Analysis in a Typical River Catchment in Northern China[J]. *Water*, 2021, 13(4): 494.
- [86] 梁芊, 郑海君. 基于光谱学的溶解性有机物与重金属作用机理研究[J]. *济南大学学报(自然科学版)*, 2020, 34(4): 390-394.
- [87] Wu J, Hua Z, He P J, et al. Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis[J]. *Water Research*, 2011, 45(4): 1711-1719.
- [88] Mouvenchery Y K, Kučerík J, Diehl D, et al. Cation-mediated cross-linking in natural organic matter: a review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/technology*, 2012, 11(1): 41-54.
- [89] Kleber M, Eusterhues K, Keiluweit M, et al. Mineral–organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments[J]. *Advances in agronomy*, 2015, 130: 1-140.
- [90] Chen C, Dynes J J, Wang J, et al. Properties of Fe-organic matter associations via coprecipitation versus adsorption[J]. *Environmental science & technology*, 2014, 48(23): 13751-13759.
- [91] Du H, Huang Q, Zhou M, et al. Sorption of Cu(II) by Al hydroxide organo–mineral coprecipitates: Microcalorimetry and NanoSIMS observations[J]. *Chemical Geology*, 2018, 499: 165-171.
- [92] Du H, Qu C, Ma M, et al. Insights into Pb(II) binding by Fe/Al hydroxide–microbe composite: XAFS spectroscopy and isothermal titration calorimetry study[J]. *Chemical Geology*, 2019, 510: 84-90.
- [93] Freire E, Mayorga O L, Straume M. Isothermal titration calorimetry[J]. *Analytical chemistry*, 1990, 62(18): 950A-959A.
- [94] 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.
- [95] Essington, Michael, E. *Environmental Soil Chemistry*[J]. *Soil Science*, 1997, 162(3): 229-231.
- [96] Hur H, Reeder R J. Formation of CoAl layered double hydroxide on the boehmite surface and its role in tungstate sorption[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 65: 103-115.
- [97] Xie F Y, Gong L, Liu X, et al. XPS studies on surface reduction of tungsten oxide nanowire film by Ar⁺ bombardment[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2012, 185(3-4): 112-118.

- [98] Yang Y, Jia J, Liu Y, et al. The effect of tungsten doping on the catalytic activity of α -MnO₂ nanomaterial for ozone decomposition under humid condition[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 562: 132-141.
- [99] Schild D, Marquardt C M. Analysis of Th (IV)-humate by XPS[J]. *Radiochimica Acta*, 2000, 88(9-11): 587-592.
- [100] Tribalis A, Panagiotou G D, Tsilomelekis G, et al. Temperature-dependent evolution of the molecular configuration of oxo-tungsten (VI) species deposited on the surface of titania[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(21): 11319-11332.
- [101] Nancollas G H. The thermodynamics of metal-complex and ion-pair formation[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1970, 5(4): 379-415.
- [102] Gorman-Lewis D, Fein J B, Jensen M P. Enthalpies and entropies of proton and cadmium adsorption onto *Bacillus subtilis* bacterial cells from calorimetric measurements[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(19): 4862-4873.
- [103] Du H, Lin Y, Chen W, et al. Copper adsorption on composites of goethite, cells of *Pseudomonas putida* and humic acid[J]. *European Journal of Soil Science*, 2017, 68(4): 514-523.
- [104] Mikutta R, Lorenz D, Guggenberger G, et al. Properties and reactivity of Fe-organic matter associations formed by coprecipitation versus adsorption: Clues from arsenate batch adsorption[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 144: 258-276.
- [105] Oren A, Chefetz B. Sorptive and Desorptive Fractionation of Dissolved Organic Matter by Mineral Soil Matrices[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(2): 526-533.
- [106] Davis J A. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(11): 2381-2393.
- [107] Murphy E M, Zachara J M, Smith S C, et al. The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding[J]. *Science of the Total Environment*, 1992, 117: 413-423.
- [108] Gu B, Schmitt J, Chen Z, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(1): 38-46.
- [109] Elovitz M S, Fish W. Redox Interactions of Cr(VI) and Substituted Phenols: Products and Mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(8): 1933-1943.
- [110] Jiang W, Quan C, Xu W, et al. Cr(VI) Adsorption and Reduction by Humic Acid Coated on Magnetite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 8078-8085.

[111] Andre C, Choppin G R. Reduction of Pu(V) by humic acid[J]. Radiochimica Acta, 2000, 88(9-11): 613-618.

[112] Wilson S A, Weber J H. An EPR study of the reduction of vanadium(V) to vanadium(IV) by fulvic acid[J]. Chemical Geology, 1979, 26(3-4): 345-354.

[113] Zeh P, Kim J I, Marquardt C M, et al. The Reduction of Np(V) in Groundwater Rich in Humic Substances[J]. Radiochimica Acta, 1999, 87(1-2): 23-28.

本科期间的研究成果与奖励：

论文：Du H*, **Xu Z**, Hu M, Zhang H, Peacock C, Liu X, Nie N, Xue Q, Lei M, Tie B. Natural organic matter decreases uptake of W(VI), and reduces W(VI) to W(V), during adsorption to ferrihydrite, Chemical Geology, 2020, 540, 119567. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119567.99> (SCI、地学 TOP, 导师一作、本人二作)

奖励：第五届全国大学生生命科学创新创业大赛“特等奖”，2020，国家级，参与学生：**徐则林**、胡猛、张焕静

项目：大学生创新创业训练计划项目“砷在典型铁氧化物-真菌相互作用界面的固定机制”，2019，国家级，项目编号：201910537012，参与学生：冉颖、**徐则林**、谭云之、薛沁

致 谢

时光荏苒，转瞬之间我已经在美丽的湖南农业大学学习和生活了四年，在四年的本科学习生涯中，我秉承朴诚、奋勉、求实、创新的校训精神和严谨认真、求真务实的学术态度，在不断完善自己的过程中也取得了一些实质性的成果。如今我的本科生活即将结束，在这里我要向在我成长道路上给予我帮助的老师、家人、师兄师姐、学长学姐、同学们献上诚挚的谢意与祝福！

本论文是在杜辉辉副教授的悉心指导和热情关怀下完成的，杜辉辉老师是我们班的班主任也是我们环境生态学这门课的授课老师，我从大一开始在杜老师的课题组学习并参与一些课题的研究工作，从论文选题、实验设计到样品检测、数据处理，最后到论文反复打磨与修改，都离不开他的指导与帮助，杜老师也一直提醒我要学会创新，敢于提出想法，不断突破。杜老师严谨细致的治学精神和认真负责的工作态度对我产生了深远影响。在毕业论文完成之际，我特此向杜辉辉老师表达崇高的敬意和衷心的感谢，祝杜老师身体健康、工作顺利、家庭幸福。

特别感谢刘新、聂宁、刘玉玲、彭鸥、杨蕊嘉、陶洁等研究生师兄师姐们在我做实验的过程中给予的帮助和指导，从刚刚进入实验室学会基本仪器的使用，到以后的每次样品的制备、送样以及上机检测几乎都是师兄师姐们带着我，他们不辞辛苦，只为我能顺利完成实验，在实验室的这四年里我收获颇丰，而且过得十分充实。感谢同实验室同专业的薛沁、冉颖、徐丰学姐在我做科研实验以及专业课学习中给予的关心和帮助！感谢彭锦程学弟每次都能勤恳地帮我做实验，希望他能在实验室里学到更多。感谢曾经一起做过实验并申报过生命科学创新创业大赛的胡猛、张焕静同学，彼此之间相互鼓励相互包容是我前行的最大动力！感谢资源环境学院学生工作办公室余展、周俊海、黄霞、江雪老师以及全体团学同仁在大学四年中对我的培养、指引与帮助，大一刚刚进来我也是个懵懂的新生，正因为来到了团委学生会收获了很多不一样的经历，才让我对于未来有了规划，人生有了方向，正是这种热爱让我一直选择留任去服务更多的人。感谢我的好朋友以及室友们让我的大学生活变得丰富多彩，每当我遇到困难，都是他们在身边鼓励支持我，正是因为有他们才使得我有着很多难以忘怀的经历。

此外，本篇论文的第三章的部分实验是在华中农业大学资源与环境学院完成的，特此感谢梁顶师姐和张铭师兄抽出时间带我上机测定样品，感谢黄巧云教授、博士后渠晨晨所在的土壤生物化学实验课题组的全体成员对我的照顾。

我也要感谢在我身后默默付出的家人们，他们帮我解决了很多烦恼，让我专注于学习和科研，他们是最强大的精神后盾。

最后，感谢参与我本科毕业论文评审和答辩的老师，他们的宝贵意见将是我未来人生的一笔无形的财富。