

灰岩溶解对锑静态吸附与界面固定的影响

黄仕龙¹, 陈 盟^{1,2,3*}

¹桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林

²桂林理工大学流域保护与绿色发展广西高校工程研究中心, 广西 桂林

³桂林理工大学广西高校碳排放与污染物协同控制重点实验室, 广西 桂林

收稿日期: 2026年4月3日; 录用日期: 2026年5月19日; 发布日期: 2026年5月28日

摘 要

研究选取广西阳朔典型铅锌矿流域土壤和灰岩, 采用静态批实验, 结合XRD和FTIR表征, 探究了Sb(III)和Sb(V)在土壤-灰岩混合介质中的吸附行为与固定机制。结果表明: 灰岩掺入对Sb(III)和Sb(V)的固定能力存在明显的比例效应, 90%土壤 + 10%灰岩混合介质对两种价态锑的吸附容量最高, 其固定优势并非随灰岩比例增加而持续增强。适量灰岩(10%)的掺入能通过增强碳酸盐缓冲、提供Ca²⁺并扩展反应界面以促进固定; 而过量掺入(30%)则会稀释土壤中铁锰氧化物等高活性组分, 且高浓度HCO₃⁻与Sb(OH)₆⁻发生竞争吸附, 导致固定能力下降。环境因子(pH、Ca²⁺和富里酸)显著调控Sb的界面分配, 且Sb(V)与Sb(III)的响应行为因形态差异而不同。XRD和FTIR表征表明, 吸附后主体矿物相稳定, 未生成新生含Sb晶相, 固定机制以表面作用为主导, 主要涉及方解石及低结晶Fe/Mn活性组分表面络合、配体交换及界面低结晶沉积。本研究为认识岩溶区土壤中不同价态Sb的吸附差异及其固定机制提供了实验依据。

关键词

岩溶土壤, 灰岩溶解, 锑, 静态吸附, 界面固定机制

Effects of Limestone Dissolution on Static Adsorption and Interfacial Fixation of Antimony

Shilong Huang¹, Meng Chen^{1,2,3*}

¹Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

²University Engineering Research Center of Watershed Protection and Green Development, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

*通讯作者。

文章引用: 黄仕龙, 陈盟. 灰岩溶解对锑静态吸附与界面固定的影响[J]. 地球科学前沿, 2026, 16(5): 759-771.

DOI: 10.12677/ag.2026.165069

³Key Laboratory of Carbon Emission and Pollutant Collaborative Control, Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

Received: April 3, 2026; accepted: May 19, 2026; published: May 28, 2026

Abstract

This study selected soils and limestone from a typical lead-zinc mining watershed in Yangshuo, Guangxi, and employed static batch experiments combined with X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) to investigate the adsorption behavior and fixation mechanisms of Sb (III) and Sb (V) in a soil-limestone mixed medium. The results showed a clear proportion-dependent effect of limestone amendment on Sb (III) and Sb (V) immobilization, with the 90% soil + 10% limestone mixture exhibiting the highest adsorption capacity for both valence states; this advantage did not increase continuously with limestone proportion. An appropriate addition (10%) promoted immobilization by enhancing carbonate buffering, supplying Ca^{2+} , and expanding the reactive interfacial area. In contrast, excessive addition (30%) diluted highly reactive soil components such as Fe/Mn oxides and induced competitive adsorption between elevated HCO_3^- and $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, thereby reducing immobilization capacity. Environmental factors (pH, Ca^{2+} , fulvic acid) significantly regulated Sb interfacial partitioning, with Sb (V) and Sb (III) responding differently due to speciation differences. XRD and FTIR analyses indicated that major mineral phases remained stable post-adsorption without newly formed Sb-bearing crystalline phases, suggesting that Sb immobilization was dominated by surface processes—primarily surface complexation, ligand exchange, and interfacial poorly crystalline precipitation on calcite and low-crystallinity Fe/Mn reactive components. This study provides an experimental basis for understanding differential adsorption and fixation mechanisms of antimony valence states in karst soils.

Keywords

Karst Soil, Limestone Dissolution, Antimony, Static Adsorption, Interfacial Fixation Mechanism

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锑(Sb)是一种兼具资源属性与环境风险的类金属元素,广泛应用于阻燃剂、电池、玻璃、陶瓷及合金材料等领域[1]-[3]。受矿山开采、选冶加工及尾矿堆存等人为活动影响,Sb易在土壤环境中异常富集,并带来生态风险[4]-[7]。Sb在环境介质中的行为不仅受总量控制,还与价态密切相关。通常情况下,Sb(III)与Sb(V)在水解形态、界面反应方式及环境稳定性方面存在明显差异[8],因此,阐明不同价态Sb在土壤介质中的吸附与固定机制,是认识其环境行为的重要基础[9]。

岩溶区碳酸盐岩广泛发育,介质非均质性强,土壤中常混有灰岩颗粒或碳酸盐组分,使其界面反应环境明显不同于一般土壤[10]-[12]。灰岩溶解向体系中持续补充 Ca^{2+} 和 HCO_3^- ,增强酸碱缓冲能力,同时还可提供额外反应界面,从而改变污染物在固-液界面上的分配行为[13]-[15]。因此,在岩溶土壤中,Sb的吸附与固定除受铁锰氧化物、黏土矿物和有机质等常见活性组分控制外,还可能受到碳酸盐矿物参与及岩溶特征水化学背景的共同调节[16]-[18]。

已有研究表明, pH、Ca²⁺和富里酸等环境因子均会显著影响 Sb 的界面分配[19]-[22], 但关于岩溶土壤-灰岩复合介质中 Sb 界面行为的认识仍不充分, 尤其是灰岩溶解是否均有利于 Sb 固定, 以及这种作用是否同时适用于 Sb (III)和 Sb (V), 仍有待明确。基于此, 本研究选取广西阳朔典型铅锌矿流域土壤与灰岩为对象, 构建纯土壤及不同配比土壤-灰岩复合介质, 系统考察 Sb (III)和 Sb (V)的等温吸附特征、动力学过程及其在不同 pH、Ca²⁺和富里酸条件下的响应差异, 并结合 XRD 和 FTIR 表征结果分析 Sb 在岩溶介质中的界面固定机制, 以期深入理解岩溶区 Sb 的环境行为及污染调控提供理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 实验样品及前处理

研究用土壤采自广西壮族自治区阳朔县思的村(E 110°34'2", N 24°58'40"), 灰岩采自广西桂林雁山区(E 110°19'54", N 25°3'8")。样品采回后均先自然风干, 过 10 目(2 mm)筛以去除石块、植物根系及其他杂物; 随后样品进一步研磨并过 100 目筛, 以减小颗粒尺度差异对界面反应结果的影响。样品前处理完成后, 采用 X 射线衍射仪(XRD)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对其矿物组成及本底特征进行分析; 样品的 pH 和 EC 采用常规土水比法测定, Sb、Ca、Fe 和 Mn 含量采用相应测试方法测定, 其结果列于表 1。

Table 1. Physicochemical properties of the materials used in this study

表 1. 本研究所用材料理化性质

介质	粒径	pH	EC	Sb	Ca	Fe	Mn
	(mm)	-	(mS/cm)		(mg/Kg)		
土壤	0~1	6.4	30.16	7.98	1579.4	51194.9	359.7
灰岩	0~1	9.18	145.8	0.93	437390.2	18428.2	195

实验所用 Sb (III)和 Sb (V)的标准储备液质(1000 mg/L) Sb (III)储备液通过半水合酒石酸锑钾($C_4H_4KO_7Sb \cdot 0.5H_2O$)溶于超纯水配制; Sb (V)储备液通过焦锑酸钾($KSb(OH)_6$)在 80°C 水浴条件下溶解配制, 并置于 4°C 条件下保存。实验所需的 pH 调节液采用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 配制。

2.2. 静态吸附实验设计

静态批实验旨在揭示 Sb 在岩溶土壤及土壤-灰岩复合介质中的吸附特征, 并考察 pH、Ca²⁺和富里酸(FA)等环境因子对其界面分配行为的影响。实验设置 3 组吸附剂: A 为 100%土壤, B 为 90%土壤 + 10%灰岩, C 为 70%土壤 + 30%灰岩。所有实验均在 50 mL 聚丙烯离心管中进行, 固液比为 1:40, 即每份样品加入 1 g 吸附剂和 40 mL 反应液, 背景电解质为 0.01 mol/L NaNO₃, 在 25°C ± 1°C、200 r/min 条件下避光振荡。反应结束后立即测定溶液 pH 和 DO, 取 5 mL 样品酸化后采用 ICP-OES 测定 Sb 及 Ca²⁺浓度, 另取 2.5 mL 样品采用微量滴定法测定 HCO₃⁻浓度。各处理均设置 3 个平行样, 因原始数据记录限制, 吸附动力学实验以均值展示。

2.2.1. 吸附等温学实验

等温吸附实验的 Sb (III)/Sb (V)初始浓度设为 1、5、10、50、100 和 150 mg/L, 初始 pH 调至 5 ± 0.05, 振荡 24 h 后离心、过滤, 采用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合等温吸附数据, 以评估介质的吸附容量和吸附特性[23]。

2.2.2. 吸附动力学实验

吸附动力学实验的 Sb (III)/Sb (V)初始浓度设为 10 mg/L, 初始 pH 调至 5 ± 0.05, 在 5、15、30、60、

90、120、240、480、720 和 1440 min 取样, 离心、过滤后测定。采用准一级、准二级及颗粒内扩散模型拟合, 以解析吸附速率控制步骤及吸附机制[24]。

2.2.3. 环境因子影响实验

为识别典型环境因子对 Sb 吸附行为的调控作用, 以 10 mg/L Sb (III)/Sb (V)为基础条件, 分别开展 pH、Ca²⁺和 FA 影响实验。pH 设为 3~11; Ca²⁺浓度设为 0、10、50、100、300 和 500 mg/L; FA 浓度设为 0、20、50、100、200 和 500 mg/L。各实验其余条件与静态吸附实验一致, 反应 24 h 后离心、过滤并测定相关指标。

3. 结果与分析

3.1. 吸附等温特征

在实验设定的浓度范围内, 三种介质对 Sb (III)和 Sb (V)的吸附量均随液相平衡浓度升高而增加(图 1), 表明所有介质对两种价态 Sb 均表现出持续的吸附能力。初始阶段, 吸附量随浓度上升较快, 随后增幅趋缓。不同价态及介质组成下吸附等温线形态与吸附容量存在明显差异。

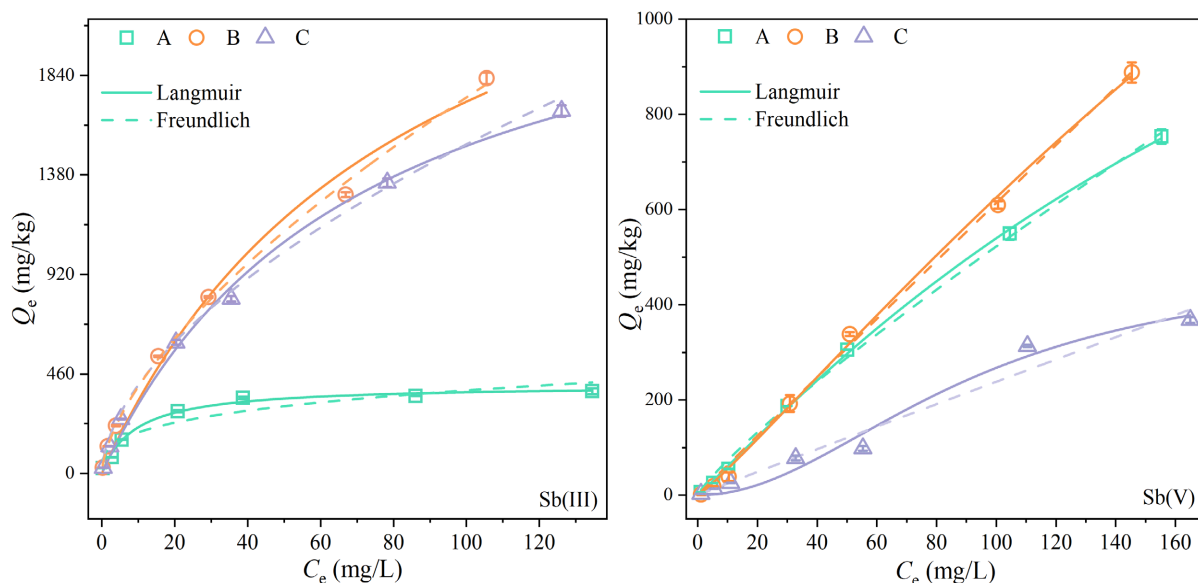


Figure 1. Isotherm fitting curves of Sb (III) and Sb (V) adsorption

图 1. Sb (III)和(V)的等温吸附拟合曲线

从介质组成看, 对 Sb (III)的吸附容量顺序为 B (90%土壤 + 10%灰岩) > C (70%土壤 + 30%灰岩) > A (100%土壤); 对 Sb (V)的吸附容量顺序则为 B > A > C。Langmuir 模型拟合得到的理论最大吸附量(Q_m)也显示, B 组介质对两种价态 Sb 的 Q_m 值均为最高。

采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对等温吸附数据进行拟合, 相关参数见表 2 和表 3。除 Sb (III)-B 体系外, 其余各组 Langmuir 模型的拟合优度(R^2)均不低于 Freundlich 模型。Sb 在三种介质上的吸附总体更接近有限活性位点控制下的单分子层吸附特征。Freundlich 模型拟合结果进一步表明, 各处理的 n 值均大于 1, 说明 Sb 在三种介质中的吸附总体上均属于有利吸附过程。综合等温曲线和模型参数可以认为, 90%土壤 + 10%灰岩复合介质在两种价态体系中均表现出更优的综合吸附性能, 是本研究条件下较适宜的灰岩掺配比例。

Table 2. Fitting parameters of the Langmuir isotherm model for Sb (III) and Sb (V) adsorption on different media
表 2. 不同介质对 Sb (III)和 Sb (V)的 Langmuir 等温吸附模型拟合参数

吸附剂		Q_m (mg/Kg)	K_a (L/mg)	R^2
Sb (III)	A (100% 土壤)	409.81	0.109	0.991
	B (90% 土壤 + 10% 灰岩)	3161.80	0.012	0.986
	C (70% 土壤 + 30% 灰岩)	2590.41	0.014	0.994
Sb (V)	A	2137.92	0.003	0.999
	B	4164.58	0.001	0.998
	C	493.05	1.038×10^{-4}	0.978

Table 3. Fitting parameters of the Freundlich isotherm model for Sb (III) and Sb (V) adsorption on different media
表 3. 不同介质对 Sb (III)和 Sb (V)的 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

价态	吸附剂	K_f (mg/Kg)	n	R^2
Sb (III)	A	93.79	3.268	0.903
	B	92.61	1.571	0.998
	C	100.64	1.751	0.988
Sb (V)	A	10.17	1.169	0.997
	B	6.43	1.011	0.997
	C	2.54	1.013	0.963

吸附平衡后, 不同介质体系的溶液 pH、DO、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 存在差异(图 2)。纯土壤 A 组在 Sb (III)和 Sb (V)体系中均呈弱酸性, 而含灰岩的 B 组和 C 组溶液 pH 维持在中性至弱碱性范围, 且随初始 Sb 浓度变化的影响较小, 表明灰岩加入后增强了体系的酸碱缓冲能力。DO 的变化在 Sb (III)体系中较为明显, 其中 A 组和 C 组的 DO 随初始浓度升高而下降, B 组则保持较高水平; 在 Sb (V)体系中, 各组的 DO 变化均不显著。

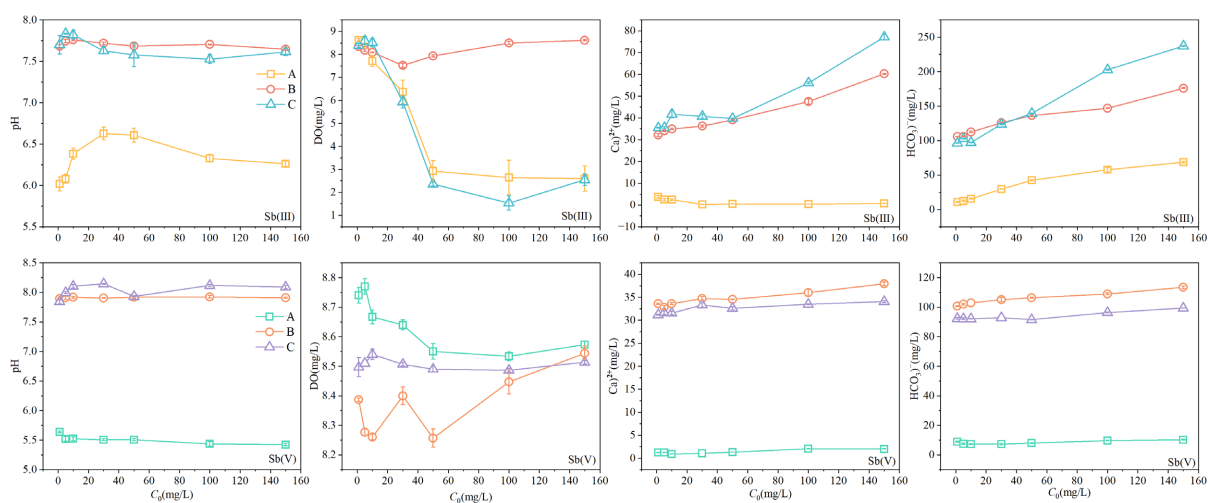


Figure 2. Variations in pH, DO, Ca^{2+} and HCO_3^- in the Sb (III) and Sb (V) systems

图 2. Sb (III)和(V)的 pH、DO、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 变化曲线

纯土壤 A 组的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度始终较低。含灰岩的 B 组和 C 组中, Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度均显著升高, 表明平衡溶液中的岩溶特征离子主要来自灰岩溶解。在 Sb (III) 体系下, B 组、C 组的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度随初始 Sb 浓度增加呈上升趋势; 在 Sb (V) 体系下, 其浓度虽波动较小, 但仍显著高于 A 组。

综合来看, 灰岩加入后通过改变平衡体系的酸碱条件和岩溶特征离子水平, 显著重塑了 Sb 吸附过程中的界面环境。对于 Sb (III), B 组和 C 组在保持较高 pH 的同时, 也具有更高的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 水平, 说明灰岩溶解参与了 Sb (III) 吸附过程中的反应环境调节; C 组虽然碳酸盐反应更强, 但其综合吸附能力仍低于 B 组, 表明灰岩作用并非越强越有利, 土壤中高活性位点的保留同样关键。对于 Sb (V), B 组和 C 组虽也维持了较高的 pH 以及较高的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 水平, 但其吸附能力并未随灰岩比例增加而持续提升, 说明 Sb (V) 的固定除受碳酸盐环境影响外, 还更依赖于土壤原有活性矿物位点。

3.2. 吸附动力学特征

采用准一级和准二级动力学模型对吸附动力学数据进行拟合(图 3 和表 4)。对于大多数体系, 准二级动力学模型的拟合优度(R^2)更高。在 Sb (III) 体系中, A、B 和 C 三组介质的准二级模型 R^2 均明显高于准一级模型。在 Sb (V) 体系中, B 组和 C 组的准二级模型 R^2 更高, 而 A 组的两种模型 R^2 相近。根据准二级动力学模型计算得到的平衡吸附量(Q_e), Sb (III) 在三种介质中的大小为: $B > C > A$; Sb (V) 的 Q_e 在三组间差异较小, 但 B 组仍为最高。

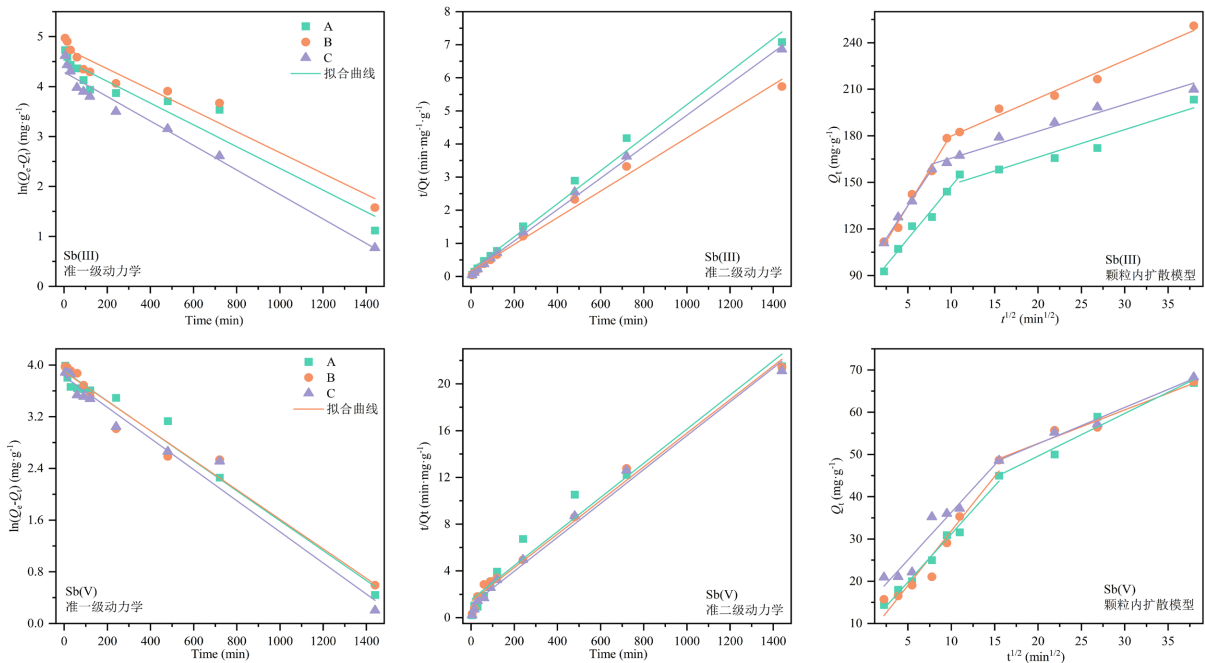


Figure 3. Kinetic fitting curves of Sb (III) and Sb (V) adsorption

图 3. Sb (III) 和 Sb (V) 的吸附动力学拟合曲线

Table 4. Fitting parameters of the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for Sb adsorption on different media

表 4. 不同介质对 Sb 的准一级、准二级动力学模型拟合参数

价态	吸附剂	准一级动力学		准二级动力学	
		Q_e ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	R^2	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	R^2
Sb (III)	A	93.74	0.9296	200.40	0.9913

续表

	B	118.78	0.9498	248.76	0.9929
	C	73.00	0.9742	210.08	0.9985
Sb (V)	A	49.74	0.9790	68.49	0.9705
	B	49.17	0.9717	69.49	0.9894
	C	45.89	0.9733	69.01	0.9901

颗粒内扩散模型拟合参数见表 5。所有拟合直线的截距 C 值均大于 0。B 组介质(90%土壤 + 10%灰岩)的颗粒内扩散速率(k_w)总体高于 A 组和 C 组, 说明 10%灰岩掺配更有利于提升 Sb 由液相向固相界面的传质效率。综合来看, 适量灰岩掺入更有利于提升岩溶介质对多价态 Sb 的固定能力。

Table 5. Fitting parameters of the intra-particle diffusion model for Sb adsorption on different media

表 5. 不同介质对 Sb 的颗粒内扩散模型拟合参数

价态	吸附剂	粒内扩散模型(总)		
		C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_w ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$)	R^2
Sb (III)	A	106.42	2.71	0.881
	B	125.22	3.60	0.889
	C	128.07	2.53	0.847
Sb (V)	A	17.41	1.36	0.954
	B	13.84	1.59	0.917
	C	20.34	1.40	0.930

3.3. 环境因子的影响

3.3.1. pH 的影响

初始 pH 对 Sb 吸附的影响如图 4 所示。在初始 pH 为 3.0~11.0 范围内, 不同介质对 Sb (III)和 Sb (V)的吸附表现出不同趋势。对于纯土壤 A 组, Sb (V)的吸附量随 pH 升高而下降, 而 Sb (III)的吸附量受 pH 变化影响较小。含有灰岩的 B 组和 C 组, 在较宽的 pH 范围内对两种价态 Sb 的吸附量均保持相对稳定, 其中 B 组在多数 pH 条件下的吸附量最高。

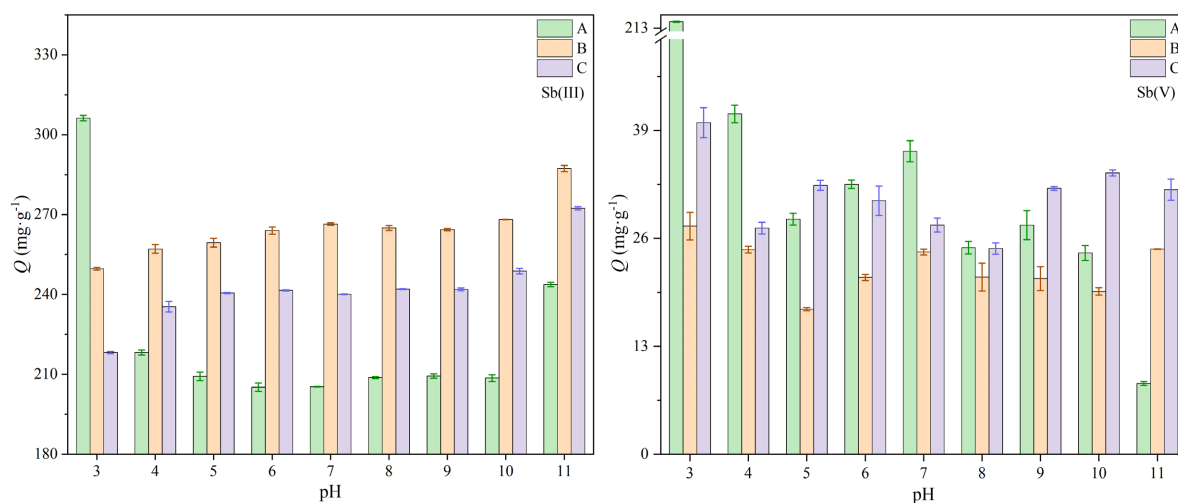


Figure 4. Effects of initial pH on the adsorption of Sb (III) and Sb (V)

图 4. 不同初始 pH 对 Sb (III)和(V)的吸附影响

3.3.2. Ca^{2+} 的影响

外源 Ca^{2+} 浓度对 Sb 吸附的影响如图 5 所示。三种介质对 Sb (III)和 Sb (V)的吸附量均随 Ca^{2+} 浓度升高呈先升后降的趋势。对于 Sb (III), 吸附量在 Ca^{2+} 浓度约为 50~100 mg/L 是达到较高水平, 三种介质的吸附量大小表现为 $B > C > A$ 。对于 Sb (V), 吸附量峰值出现在 Ca^{2+} 浓度约 100 mg/L 附近, 但纯土壤 A 组的吸附量整体高于含灰岩的 B 组和 C 组。该差异与 Sb 在溶液中的主要形态有关: Sb (III)主要以中性 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 存在, 而 Sb (V)主要以阴离子型 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 存在, Ca^{2+} 不会以相同方式作用于两种价态 Sb。低至中等浓度 Ca^{2+} 可通过压缩双电层、改善传质条件并促进界面缔合提高吸附量; 但当 Ca^{2+} 浓度继续升高时, 较高离子强度及界面上 Ca^{2+} 过度聚集反而会削弱部分活性位点对 Sb 的特异性吸附。总体来看, Ca^{2+} 背景下灰岩的促进作用主要体现在 Sb (III)体系, 而 Sb (V)固定则更依赖纯土壤中的高活性矿物组分。

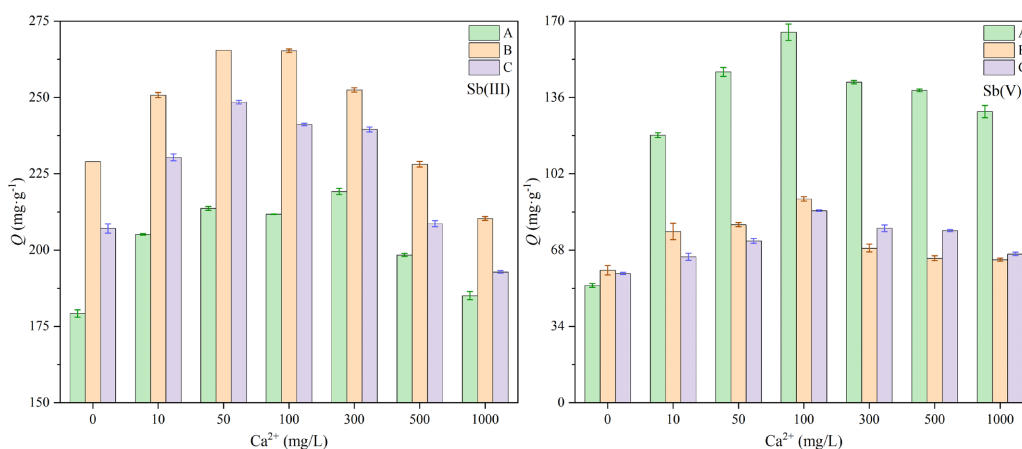


Figure 5. Effects of different Ca^{2+} concentrations on the adsorption of Sb (III) and Sb (V)
图 5. 不同 Ca^{2+} 浓度对 Sb (III)和(V)的吸附影响

3.3.3. 富里酸(FA)的影响

富里酸(FA)是土壤天然有机质中分子量较小、活性官能团较丰富的重要组分, 对 Sb 吸附的影响如图 6 所示。FA 的加入普遍降低了三种介质对 Sb (III)和 Sb (V)的吸附量, 且抑制程度随 FA 浓度升高而增强。对于 Sb (III), 三组介质的吸附量大小顺序为 $B > C > A$ 。对于 Sb (V), FA 的抑制作用更为明显, 且纯土壤 A 组的吸附量整体高于含灰岩的 B 组和 C 组。

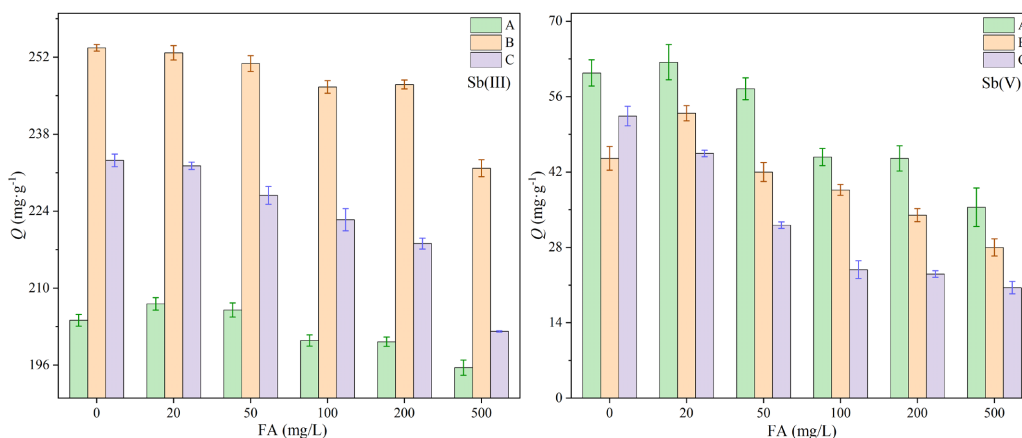


Figure 6. Effects of different FA concentrations on the adsorption of Sb (III) and Sb (V)
图 6. 不同 FA 浓度对 Sb (III)和(V)的吸附影响

FA 含有丰富的羧基、酚羟基等含氧官能团,一方面能够优先吸附于铁氧化物、黏土矿物及碳酸盐矿物表面,改变表面电性并占据部分活性位点;另一方面又可能与 Sb 形成可溶性有机络合物,从而降低自由态 Sb 参与表面吸附的几率。对于 Sb(III),虽然 FA 加入后吸附量总体下降,但 B 组仍保持相对较高水平,说明适量灰岩加入后形成的碳酸盐缓冲和界面条件,仍能在一定程度上抵消有机质的不利影响。而对于 Sb(V),其固定过程更依赖矿物表面专性位点,因此更容易受到 FA 覆盖和竞争作用的影响。总体而言,FA 对 Sb 吸附的影响并不是单一的络合作用,而是表面竞争、络合增溶和表面修饰共同作用的结果,其中对 Sb(V)固定的不利影响更为突出。

3.4. 吸附实验的微观表征与验证

3.4.1. XRD 分析

吸附前样品的 XRD 图谱如图 7(a)所示。纯土壤样品在 2θ 约 20.8° 、 26.6° 、 36.5° 、 50.1° 和 60.0° 处出现较强衍射峰,对应石英特征峰,表明石英为主要晶态矿物;同时识别出钙长石信号,表明土壤中存在一定量含钙铝硅酸盐矿物。灰岩样品则以方解石峰最为突出,在 2θ 约 23.0° 、 29.4° 、 39.4° 、 47.5° 和 48.5° 处均有明显响应,显示方解石是其主导矿物。土壤中未检测到明显的铁、锰氧化物晶态特征峰。

吸附 Sb 后的 XRD 图谱如图 7(b)和图 7(c)所示。与吸附前相比,所有处理样品中石英、方解石和长石等矿物的特征衍射峰均未发生明显变化,主体矿物未发生显著物相转变。在所有吸附后样品中,均未检测到新的、可归属于锑晶态矿物的衍射峰。该结果说明,灰岩掺入对 Sb 固定的促进作用主要体现在调节反应环境和提供反应界面,而不是形成明显晶态沉淀。

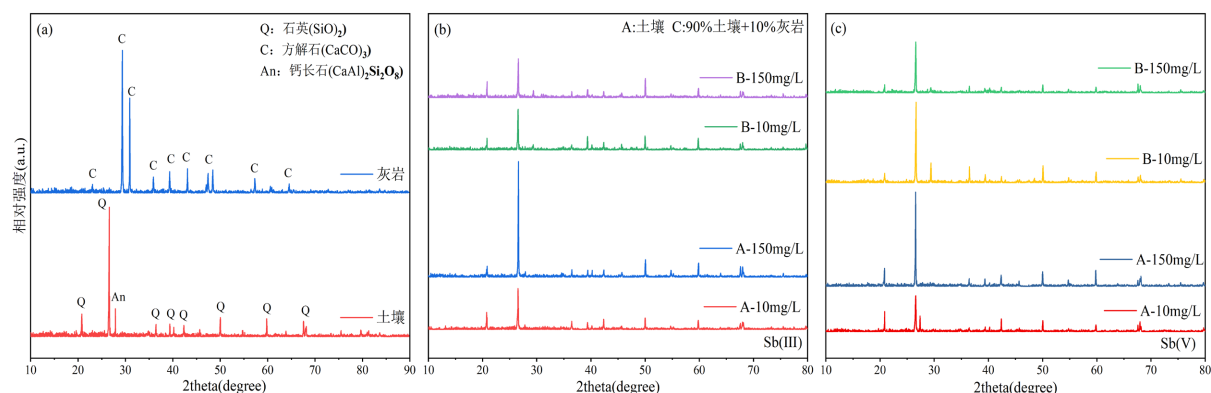


Figure 7. XRD patterns before adsorption

图 7. 吸附实验前的 XRD 图

3.4.2. FTIR 分析

吸附前样品的 FTIR 谱图如图 8(a)所示。在 3623 和 3414 cm^{-1} 附近的宽吸收带归属于表面羟基和吸附水的 O-H 伸缩振动, 1436 cm^{-1} 处的吸收峰属于碳酸根振动, 1031 和 774 cm^{-1} 处的吸收峰与硅氧(Si-O)骨架振动有关, 529 cm^{-1} 附近的吸收与 Fe/Al/Mn-O 等金属-氧键振动有关。吸附 Sb(III)和 Sb(V)后(图 8(a)和图 8(b)),在 $3400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 、 1604 cm^{-1} 、 1436 cm^{-1} 及 529 cm^{-1} 附近的吸收峰发生了不同程度的变化,而 1031 cm^{-1} 和 774 cm^{-1} 附近的硅氧骨架峰变化不明显,表明 Sb 固定主要发生在矿物表面活性位点,而非石英等骨架矿物内部。结合已有研究可知, Sb 在本研究条件下更可能通过表面络合、表面羟基配体交换及界面尺度低结晶沉积的方式被固定,其中方解石表面与无定形或低结晶 Fe/Mn/Al 活性组分共同参与了这一过程[25]。

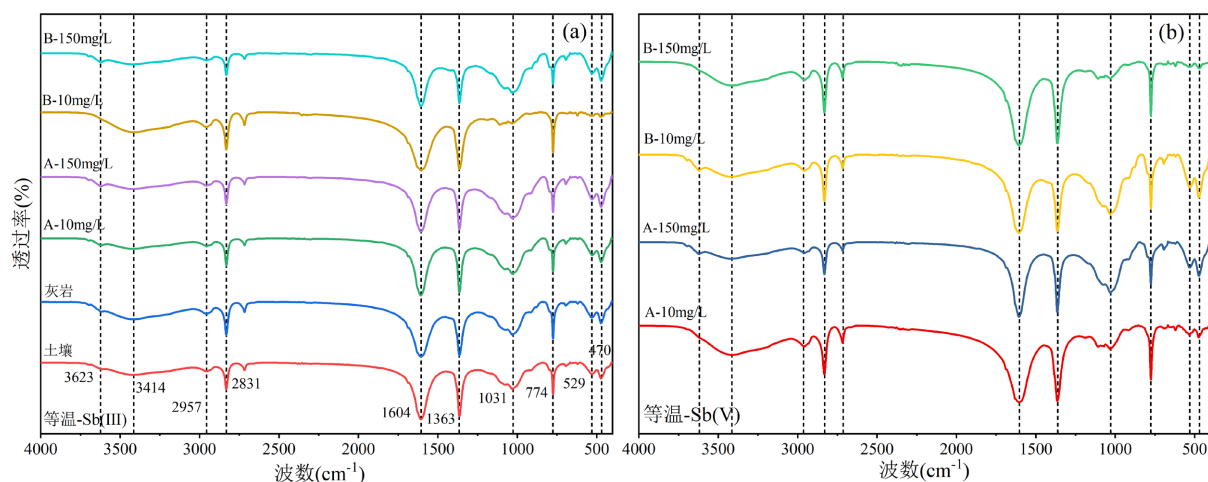


Figure 8. FTIR spectra before and after the isothermal adsorption experiment

图 8. 等温吸附实验前后的 FTIR 图

4. 讨论

4.1. 灰岩掺量的比例效应、界面环境重塑及其机制

等温与动力学结果表明, 灰岩掺入对 Sb 的固定能力存在一个最佳比例(10%)。90%土壤 + 10%灰岩复合介质(B组)对 Sb(III)和 Sb(V)的理论最大吸附量(Q_m)与动力学吸附量(Q_e)均最高, 且颗粒内扩散速率常数(k_w)最大, 表明其具有最优的综合固定能力与传质效率。当灰岩比例增至 30%(C组)时, 这一优势被显著削弱。

该先增后减的比例效应源于灰岩作用的双重性及其对界面环境的深刻影响。灰岩的溶解重塑了吸附体系的界面环境(图 2), 增强了体系的酸碱缓冲能力, 使含灰岩介质在较宽 pH 范围内维持中性至弱碱性环境; 同时持续向溶液中补充 Ca^{2+} 和 HCO_3^- , 改变了固-液界面的理化性质。适量灰岩(10%)的掺入, 通过上述作用扩展了反应界面, 改善了锑从液相向固相迁移的传质条件, 从而促进了固定[26][27]。当灰岩比例过高(30%)时, 这种促进作用出现逆转。一方面, 土壤中固有的铁锰氧化物、黏土矿物等对锑(尤其是以阴离子形态存在的 Sb(V))具有高亲和力的专性吸附位点被稀释; 另一方面, 更高的灰岩掺量导致体系内因方解石溶解而积累的 HCO_3^- 浓度进一步升高(图 2)。作为一种无机阴离子, HCO_3^- 能够与 $Sb(OH)_6^-$ 在矿物表面(尤其是铁氧化物表面)发生竞争吸附, 占据羟基化位点, 并且高浓度碳酸盐体系还会引起铁氧化物表面电荷零点的偏移, 进一步削弱表面对阴离子态 Sb(V)的静电引力。C组(30%灰岩)虽具有更强的碳酸盐反应背景, 但其对 Sb(V)的抑制实际上是活性位点稀释与 HCO_3^- 竞争吸附双重效应叠加的结果, 而对 Sb(III)的负面影响则相对缓和。因此, 最优灰岩掺量的本质, 是在碳酸盐环境调节与界面扩展的正面效应, 与土壤高活性组分被稀释及阴离子竞争加剧的负面效应之间取得平衡。

需要指出的是, 受限于样品量与测试条件, 本研究未能对三种混合介质的比表面积(BET)及活性铁/锰氧化物含量进行定量表征。未来研究可进一步结合化学选择性提取与表面分析技术, 从界面定量角度深化对灰岩比例效应的理解。

4.2. 不同价态锑的吸附行为差异及环境因子调控

Sb(III)与 Sb(V)的吸附行为对介质组成和环境因子的响应显著不同, 源于二者在环境中的优势形态差异。

在纯土壤(A组)中, Sb(V)吸附量随 pH 升高而显著下降[28]。这主要是因为 Sb(V)在环境中主要呈阴

离子形态 $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$], 随着 pH 升高, 土壤表面负电性增强, 与锑酸根离子的静电排斥力增大, 从而抑制吸附。相比之下, Sb (III)在实验 pH 范围内主要以中性分子 $[\text{Sb}(\text{OH})_3]$ 形态存在, 其吸附受表面静电作用的影响较小, 对 pH 变化的响应较弱[8]。含灰岩的 B、C 组因具有强缓冲能力, 在宽 pH 范围内吸附量保持相对稳定, 凸显了灰岩在抵御酸碱扰动、维持固定效率方面的作用。

外源 Ca^{2+} 对两种价态锑的吸附均呈现低浓度促进、高浓度抑制的单峰型影响(图 5)。在低至中等浓度时, Ca^{2+} 通过压缩扩散双电层、在带负电的矿物表面与 Sb (V)阴离子之间发挥阳离子桥联作用, 或通过与中性 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 共吸附的方式, 促进锑在界面的富集。然而, 当 Ca^{2+} 浓度过高时, 高离子强度产生的盐效应可能削弱特异性吸附, 或 Ca^{2+} 自身在活性位点上的竞争吸附占主导, 从而导致促进作用减弱甚至转为抑制。Sb (III)体系在含灰岩介质中受 Ca^{2+} 的促进作用更明显, 可能与灰岩提供的界面及 Ca^{2+} 背景更为协调有关。

FA 的加入普遍抑制了锑的吸附[29](图 6), FA 可竞争性地吸附在铁氧化物、黏土矿物及方解石表面的活性位点上, 其携带的丰富官能团能改变介质表面电性; 此外, FA 还能与锑离子形成可溶性有机络合物, 降低溶液中自由态锑的浓度。由于 Sb (V)的固定更依赖于矿物表面的专性吸附位点, 因此其对 FA 的位点竞争和表面修饰作用更为敏感, 表现为比 Sb (III)受到更显著的抑制[30]。

4.3. 基于行为与表征的锑固定机制

综合吸附动力学与微观表征, 可以推断锑在土壤 - 灰岩混合介质中的固定是以表面作用为主导, 而非体相沉淀。

动力学模型拟合表明, 准二级模型能更好地描述吸附过程, 且颗粒内扩散模型拟合直线不通过原点, 共同说明吸附速率受表面化学反应与外部/内部传质步骤共同控制, 是一个多阶段过程。XRD 分析显示, 吸附前后石英、方解石等主体矿物的晶相保持稳定, 未检测到新生晶态含锑矿物相。FTIR 谱图显示, 吸附后与表面羟基、碳酸根及金属 - 氧键相关的特征峰发生了变化, 而硅氧骨架峰基本不变。

以上结果共同表明, 新锑矿物(如锑钙石)的结晶沉淀并非主要的固定机制。锑更可能通过以下方式被固定: 与方解石表面、无定形或低结晶度铁/锰(氢)氧化物表面的羟基发生配体交换, 形成内层表面络合物[31]; 在矿物 - 溶液界面, 通过表面诱导或与共存的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子作用, 形成非晶态或低结晶度的含锑表面沉积层[25]。方解石本身不仅提供反应界面, 其溶解产物创造的碱性富钙环境也可能促进了这类界面沉积过程的发生[26][27]。

此外, 实验过程中 Sb (III)体系溶解氧的波动(图 2)暗示部分 Sb (III)在吸附过程中可能发生了非生物氧化, 进而转化为 Sb (V)参与后续界面反应。这一价态转化过程对表观吸附容量及固定效率的潜在影响有待进一步验证。

5. 结论

本研究通过静态批式实验与微观表征相结合的方法, 揭示了灰岩溶解介入对岩溶区土壤固定锑行为的影响与机制, 主要结论如下:

1) 灰岩掺入对锑的固定能力存在显著的比例效应, 而非简单的线性增强。90%土壤与 10%灰岩处理的混合介质对 Sb (III)和 Sb (V)均表现出最优的吸附容量和动力学性能, 表明适量灰岩的掺入在增强碳酸盐缓冲、补充 Ca^{2+} 并扩展反应界面, 以及土壤活性位点保留之间取得平衡, 实现高效固定。

2) 不同价态锑的吸附行为及对环境因子的响应存在本质差异。Sb (V)的吸附受 pH 调控显著, 主因其阴离子形态受表面静电作用影响大; 而 Sb (III)以中性分子形态为主, 对 pH 变化不敏感。外源 Ca^{2+} 在低浓度下促进、高浓度下抑制锑的吸附; 富里酸(FA)则通过竞争位点、形成络合物等途径普遍抑制固定,

且对 Sb (V)的抑制作用更强。含灰岩介质表现出更强的抗 pH 扰动能力。

3) 锑在土壤 - 灰岩混合介质中的固定机制以表面作用为主导,而非体相沉淀。XRD 分析表明,吸附后所有样品中均未检出新生含锑晶相,石英、方解石等主体矿物的衍射峰保持稳定; FTIR 谱图则显示,与表面羟基、碳酸根及金属 - 氧键相关的特征峰在吸附后发生了一定程度的位移或强度变化。结合吸附动力学特征共同指示,Sb (III)和 Sb (V)的固定主要依赖于方解石表面及土壤中无定形或低结晶度铁/锰(氢)氧化物活性位点的表面络合与配体交换过程,无定形界面沉积也可能有所贡献。

4) 本研究明确了灰岩在固定锑时的作用过程,从界面环境重塑和活性位点竞争的角度阐释了其作用机制。该认识为科学评估岩溶区土壤对锑污染的天然缓冲能力,以及利用本地灰岩材料进行污染土壤精准调控提供了理论依据。

致 谢

我们诚挚感谢匿名审稿人与编辑对本文稿提出的宝贵批评意见与建议。同时感谢桂林农业水土资源与环境广西野外科学观测研究站、广西岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心以及桂林漓江生态环境广西野外科学观测研究站在实验指标分析方面提供的大力支持。

基金项目

广西自然科学基金项目(2025GXNSFAA069712); 广西科技计划项目(桂科 AD25069074)。

参考文献

- [1] Bolan, N., Kumar, M., Singh, E., Kumar, A., Singh, L., Kumar, S., *et al.* (2022) Antimony Contamination and Its Risk Management in Complex Environmental Settings: A Review. *Environment International*, **158**, Article ID: 106908. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106908>
- [2] Fu, X., Xie, X., Charlet, L. and He, J. (2023) A Review on Distribution, Biogeochemistry of Antimony in Water and Its Environmental Risk. *Journal of Hydrology*, **625**, Article ID: 130043. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.130043>
- [3] Zhang, Y., Ding, C., Gong, D., Deng, Y., Huang, Y., Zheng, J., *et al.* (2021) A Review of the Environmental Chemical Behavior, Detection and Treatment of Antimony. *Environmental Technology & Innovation*, **24**, Article ID: 102026. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102026>
- [4] Yu, Z., Li, X., Wu, P., Han, Z., Zhu, J., Chen, M., *et al.* (2025) Effect of Lead Zinc Mineralization Area on Heavy Metals Accumulation and Geochemical Fractions of Agricultural Soils in Southwest China. *Scientific Reports*, **15**, Article No. 19196. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-04993-3>
- [5] Zhou, J., Liu, Z., Li, Z., Xie, R., Jiang, X., Cheng, J., *et al.* (2025) Heavy Metals Release in Lead-Zinc Tailings: Effects of Weathering and Acid Rain. *Journal of Hazardous Materials*, **483**, Article ID: 136645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136645>
- [6] Ferrari, C., White, K.B., Ptacek, C.J. and Blowes, D.W. (2026) Tracing Arsenic and Antimony in Mining-Impacted Environments: New Insights from Antimony Isotopes. *Chemical Geology*, **707**, Article ID: 123271. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2026.123271>
- [7] 潘泳兴, 陈盟, 王楠楠. 典型铅锌矿流域土壤重金属累积与分布的影响因素分析[J]. 环境科学, 2023, 44(11): 6071-6084.
- [8] He, M., Wang, N., Long, X., Zhang, C., Ma, C., Zhong, Q., *et al.* (2019) Antimony Speciation in the Environment: Recent Advances in Understanding the Biogeochemical Processes and Ecological Effects. *Journal of Environmental Sciences*, **75**, 14-39. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.05.023>
- [9] 马祥爱, 秦俊梅, 张亚尼. 锑在不同土壤中的解吸行为比较[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8): 1528-1534.
- [10] Wang, K., Zhang, C., Chen, H., Yue, Y., Zhang, W., Zhang, M., *et al.* (2019) Karst Landscapes of China: Patterns, Ecosystem Processes and Services. *Landscape Ecology*, **34**, 2743-2763. <https://doi.org/10.1007/s10980-019-00912-w>
- [11] Campanale, C., Losacco, D., Triozzi, M., Massarelli, C. and Uricchio, V.F. (2022) An Overall Perspective for the Study of Emerging Contaminants in Karst Aquifers. *Resources*, **11**, Article 105. <https://doi.org/10.3390/resources11110105>
- [12] Kalthor, K., Ghasemizadeh, R., Rajic, L. and Alshawabkeh, A. (2019) Assessment of Groundwater Quality and Remediation in Karst Aquifers: A Review. *Groundwater for Sustainable Development*, **8**, 104-121.

- <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.10.004>
- [13] Bonto, M., Eftekhari, A.A. and Nick, H.M. (2022) Electrokinetic Behavior of Artificial and Natural Calcites: A Review of Experimental Measurements and Surface Complexation Models. *Advances in Colloid and Interface Science*, **301**, Article ID: 102600. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102600>
- [14] Luquot, L., Roetting, T.S. and Carrera, J. (2014) Characterization of Flow Parameters and Evidence of Pore Clogging during Limestone Dissolution Experiments. *Water Resources Research*, **50**, 6305-6321. <https://doi.org/10.1002/2013wr015193>
- [15] Oberhelman, A., Martin, J.B. and Flint, M.K. (2024) Sources of Limestone Dissolution from Surface Water-Groundwater Interaction in the Carbonate Critical Zone. *Chemical Geology*, **662**, Article ID: 122229. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122229>
- [16] Yan, L., Chan, T. and Jing, C. (2022) Mechanistic Study for Antimony Adsorption and Precipitation on Hematite Facets. *Environmental Science & Technology*, **56**, 3138-3146. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07801>
- [17] Mu, Z., Xu, D. and Fu, R. (2022) Insight into the Adsorption Behaviors of Antimony onto Soils Using Multidisciplinary Characterization. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **19**, Article 4254. <https://doi.org/10.3390/ijerph19074254>
- [18] Vithanage, M., Rajapaksha, A.U., Dou, X., Bolan, N.S., Yang, J.E. and Ok, Y.S. (2013) Surface Complexation Modeling and Spectroscopic Evidence of Antimony Adsorption on Iron-Oxide-Rich Red Earth Soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, **406**, 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.05.053>
- [19] Chen, H., Hou, M., He, Z., Liang, Y., Xu, J. and Tan, W. (2023) Adsorption Behavior of Soil Fulvic Acid on Crystal Faces of Kaolinite and Goethite: Described by CD-MUSIC Model. *Science of the Total Environment*, **903**, Article ID: 165806. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165806>
- [20] Fan, Y., Zheng, C., Liu, H., He, C., Shen, Z. and Zhang, T.C. (2020) Effect of Ph on the Adsorption of Arsenic(v) and Antimony(v) by the Black Soil in Three Systems: Performance and Mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **191**, Article ID: 110145. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110145>
- [21] Fan, Y., Zheng, C., Huo, A., Wang, Q., Shen, Z., Xue, Z., et al. (2019) 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. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **181**, 34-42. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.05.076>
- [22] Garau, G., Lauro, G.P., Diquattro, S., Garau, M. and Castaldi, P. (2019) Sb(v) Adsorption and Desorption onto Ferrihydrite: Influence of Ph and Competing Organic and Inorganic Anions. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 27268-27280. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05919-z>
- [23] Al-Ghouthi, M.A. and Da'ana, D.A. (2020) Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, **393**, Article ID: 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- [24] Raji, Z., Karim, A., Karam, A. and Khalloufi, S. (2023) Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review. *Waste*, **1**, 775-805. <https://doi.org/10.3390/waste1030046>
- [25] Wegner, L., Burton, E.D., McCammon, C., Scheinost, A.C., Planer-Friedrich, B., Peiffer, S., et al. (2025) Ferrous Iron Oxidation in the Presence of Antimonate at Neutral Ph: Mutual Effects on Iron Mineral Products and Antimony Sequestration. *Journal of Hazardous Materials*, **488**, Article ID: 137380. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.137380>
- [26] Zhang, C., Liu, L., Chen, X., Dai, Y. and Jia, H. (2022) Mechanistic Understanding of Antimony(v) Complexation on Montmorillonite Surfaces: Insights from First-Principles Molecular Dynamics. *Chemical Engineering Journal*, **428**, Article ID: 131157. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131157>
- [27] Renard, F., Putnis, C.V., Montes-Hernandez, G., King, H.E., Breedveld, G.D. and Okkenhaug, G. (2018) Sequestration of Antimony on Calcite Observed by Time-Resolved Nanoscale Imaging. *Environmental Science & Technology*, **52**, 107-113. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04727>
- [28] 孙倩, 王玉军, 范婷婷, 等. Sb(V)在不同类型土壤上的吸附及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(8): 1507-1514.
- [29] 宋文杰, 都达古拉, 谢志磊, 等. 两种合成施氏矿物对 Sb(III)的吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2025, 44(5): 1365.
- [30] Bagherifam, S., Brown, T.C., Bagherifam, S. and Baglieri, A. (2023) Sequential Extraction of Labile and Recalcitrant Fractions of Soil Organic Matter: A Case Study Focusing on Antimony (sb) in Humic Acids, Fulvic Acids and Humic Fractions of Long-Term Aged Contaminated Soils. *Environmental Pollution*, **327**, Article ID: 121610. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121610>
- [31] 崔晓丹, 王玉军, 周东美. 水管理对污染土壤中砷锑形态及有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1665.