

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第2期

Vol.38 No.2

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京大气颗粒物和重金属铅干沉降通量及季节变化 姚利, 刘进, 潘月鹏, 田世丽, 王振波, 韦霞, 张国忠, 周保华, 王跃思 (423)

海西城市群 PM_{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评估 陈衍婷, 杜文娇, 陈进生, 徐玲玲 (429)

岷泗地区大气 PM_{2.5} 中汞形态污染及其与碳组分的关系 程娜, 钱冠磊, 段炼, 赵梦飞, 修光利 (438)

泰山夏季 PM_{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的分子组成及来源 孟静静, 侯战方, 刘晓迪, 邢继钊 (445)

南京北郊大气 BTEX 变化特征和健康风险评估 张玉欣, 安俊琳, 王健宇, 王俊秀, 师远哲, 刘静达, 梁静舒 (453)

长株潭城市群人为源 VOCs 排放清单及其对环境的影响 尤翔宇, 罗达通, 刘湛, 苏艳蓉 (461)

南京城市交通甲烷排放特征 张雪, 胡凝, 刘寿东, 王淑敏, 高韵秋, 赵佳玉, 张圳, 胡勇博, 李旭辉, 张国君 (469)

2003~2014年东北三省气溶胶光学厚度变化分析 张宸赫, 赵天良, 王富, 徐祥德, 苏航, 程兴宏, 谭成好 (476)

基于增强回归树的城市 PM_{2.5} 日均值变化分析: 以常州为例 葛跃, 王明新, 孙向武, 齐今笛 (485)

重庆市燃煤电厂汞排放特征及排放量 张成, 张雅惠, 王永敏, 王定勇, 徐凤, 杨熹, 何秀清 (495)

几种可能来源对广东某地空气中二噁英的影响 付建平, 韩静磊, 于晓巍, 杨艳艳, 尹文华, 冯桂贤, 张素坤, 黄锦琼, 任明忠 (502)

养鸡场空气中抗性基因和条件致病菌污染特征 高敏, 仇天雷, 秦玉成, 王旭明 (510)

百年来滇池沉积物中不同形态氮分布及埋藏特征 吴亚林, 李帅东, 江俊武, 沈胤胤, 黄昌春, 黄涛, 杨浩, 余艳红, 罗玉 (517)

岩溶地下河补给的地表溪流溶解无机碳及其稳定同位素组成的时空变化 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶 (527)

三峡水库大宁河支流浮游植物演变过程及其驱动因素 张佳磊, 郑丙辉, 刘德富, 王丽婧, 谭纤茹 (535)

分层型水库夏季水质对极端厄尔尼诺事件的响应 邱晓鹏, 黄廷林, 曾明正, 史建超, 曹占辉 (547)

淹水-落干与季节性温度升高耦合过程对消落带沉积物氮矿化影响 林俊杰, 刘丹, 张帅, 于志国, 何立平, 余顺慧 (555)

湖泊水体中铁(III)-草酸络合物驱动有机磷光解释放磷酸根 蒋永参, 彭云霄, 刘广龙, 周易勇, 朱端卫 (563)

高效磷吸附剂 Mg/Al-LDO 的制备及除磷机制 王卫东, 郝瑞霞, 张晓娴, 万京京, 钟丽燕 (572)

改性沸石湿地脱氮除磷效能及机制 吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 梁奇奇, 沈耀良 (580)

几种水陆交错带植物对底质氮磷释放的抑制作用 姚程, 胡小贞, 卢少勇, 耿荣妹 (589)

模拟三峡库区消落带优势植物根系低分子量有机酸对土壤中铅的解吸动力学 何沅洁, 刘江, 江韬, 黄京晶, 成晴, 陈宏 (600)

TiO₂/膨润土复合材料对 Hg²⁺ 的吸附性能研究 唐兴萍, 周雄, 张金洋, 张成, 王定勇 (608)

氨氮及 H₂O₂ 对溴酸盐和消毒副产物控制的影响 王永京, 杜旭, 金萌, 冯思捷, 杨凯, 张明露, 于建伟 (616)

配水管网细菌活性影响因素 王晓丹, 赵新华 (622)

施氏矿物的化学合成及其对含 Cr(VI) 地下水吸附修复 朱立超, 刘元元, 李伟民, 牟海燕, 王婉玉, 石德智, 王涛 (629)

臭氧-混凝耦合工艺污水深度处理特性及其机制 侯瑞, 金鑫, 金鹏康, 王晓昌 (640)

单级和多级 A/O 工艺中氮的去除效果及 N₂O 的产生特性 郭昌梓, 张凤燕, 刘富宇, 朱超, 裴立影 (647)

有机碳源作用下厌氧氨氧化系统的脱氮效能 管勇杰, 于德爽, 李津, 齐泮晴, 魏思佳 (654)

完全混合式曝气系统运行特性及微生物群落结构解析 王硕, 徐巧, 张光生, 李激 (665)

颗粒+絮体污泥 CANON 工艺的启动与 SRT 影响研究 孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (672)

游离氨调控对污泥高含固厌氧消化反应器性能的影响 戴晓虎, 何进, 严寒, 李宁, 丁月玲, 董滨, 戴翎翎 (679)

利用卷枝毛霉成球特性高效收获微藻 顾琼, 金文标, 陈远清, 郭仕达, 万超凡 (688)

零价铁对污泥高温厌氧消化过程中四环素抗性基因及第一类整合子的消减影响 魏欣, 薛顺利, 杨帆, 李响, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (697)

沈抚新城不同土地利用类型多环芳烃含量、来源及人体健康风险评估 王静, 刘明丽, 张士超, 鲁垠涛, 姚宏 (703)

河南某市驾校地表灰尘多环芳烃组成、来源与健康风险 陈轶楠, 马建华, 段海静, 魏林恒 (711)

外源微生物对植物根系修复十溴联苯醚污染底泥的强化作用 杨雷峰, 尹华, 彭辉, 李跃鹏 (721)

微生物修复油污土壤过程中氮素的变化及菌群生态效应 叶茜琼, 吴蔓莉, 陈凯丽, 李炜, 袁婧 (728)

沼泽红假单胞菌 PSB06 对辣椒根际微生物群落结构的影响 罗路云, 金德才, 左晖, 张卓, 谭新球, 张德咏, 卢向阳, 刘勇 (735)

再生水补水对河道底泥细菌群落组成与功能的影响 邱琰茗, 王广煊, 黄兴如, 郭道宇 (743)

矿区不同植被复垦模式对土壤细菌群落结构的影响 贺龙, 李艳琴, 李彬春, 李君剑 (752)

稻田土壤固碳功能微生物群落结构和数量特征 刘琼, 魏晓梦, 吴小红, 袁红朝, 王久荣, 李裕元, 葛体达, 吴金水 (760)

不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤腐殖物质组成及性质的影响 赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 杨艳, 张霞, 王旭东, 张阿凤 (769)

复合菌剂秸秆堆肥对土壤碳氮含量和酶活性的影响 聂文翰, 戚志萍, 冯海玮, 孙玉静, 支月娥, 张进忠, 张丹 (783)

秸秆/生物炭施用对关中地区小麦-玉米轮作系统净增温潜势影响的对比分析 成功, 陈静, 刘晶晶, 张阿凤, 王旭东, 冯浩, 赵英 (792)

1株氯苯高效降解菌的分离鉴定及降解特性 叶杰旭, 林彤晖, 骆煜昊, 陈东之, 陈建孟 (802)

1株异养反硝化硫细菌的分离鉴定及代谢特性 谭文勃, 马晓丹, 黄聪, 陈川, 王爱杰 (809)

连续施用污泥堆肥土壤剖面中重金属积累迁移特征及对小麦吸收重金属的影响 孙娜, 商和平, 茹淑华, 苏德纯 (815)

施氮对小麦硒(VI)吸收、转运和分配的影响 陈玉鹏, 彭琴, 梁东丽, 宋卫卫, 雷凌明, 喻大松 (825)

长期暴露下纳米二氧化钛对典型淡水藻体砷累积与生物转化的影响 李金丽, 王振红, 严雅萌, 黄兵, 罗专溪 (832)

不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用 马锋锋, 赵保卫 (837)

《环境科学》征稿简则(526) 《环境科学》征订启事(720) 信息(678, 696, 844)

施氏矿物的化学合成及其对含Cr(VI)地下水吸附修复

朱立超¹, 刘元元^{1*}, 李伟民^{1*}, 牟海燕^{1,2}, 王婉玉¹, 石德智¹, 王涛¹

(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400044; 2. 四川大学建筑与环境学院, 成都 610065)

摘要: 采用简单快速的化学合成方法在实验室人工合成施氏矿物, 研究了合成的施氏矿物对地下水中Cr(VI)的吸附动力学、吸附能力以及环境条件对施氏矿物吸附Cr(VI)的影响。结果表明, 合成的施氏矿物对水溶液中Cr(VI)具有较强的吸附作用, 24 h 后反应达到平衡, 吸附动力学过程符合 Lagergren 二级速率方程; 而吸附等温方程符合 Langmuir 方程, pH 值在 4.5 ~ 6 之间时Cr(VI)的去除效果最佳, 最大吸附能力达到 40.4 mg·g⁻¹。溶液中Cr(VI)的去除率随施氏矿物投加量的增大而升高。Cl⁻对施氏矿物吸附地下水中Cr(VI)无明显影响, 而 HCO₃⁻、SO₄²⁻会对施氏矿物吸附Cr(VI)产生较为显著的抑制作用; 有机物和 Ca²⁺、Mg²⁺等无机阳离子对施氏矿物吸附Cr(VI)的影响受 pH 值的影响: pH = 6 时, 有机物和无机阳离子基本对施氏矿物吸附Cr(VI)无影响; pH = 8 时有机物以及无机阳离子均会对施氏矿物吸附Cr(VI)产生明显的抑制作用。

关键词: 化学合成; 施氏矿物; 地下水; Cr(VI)/六价铬; 吸附; 环境条件

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)02-0629-11 DOI: 10.13227/j.hjcx.201608044

Adsorptive Remediation of Cr(VI) Contaminated Groundwater with Chemically Synthesized Schwertmannite

ZHU Li-chao¹, LIU Yuan-yuan^{1*}, LI Wei-min^{1*}, MOU Hai-yan^{1,2}, WANG Wan-yu¹, SHI De-zhi¹, WANG Tao¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Schwertmannite is usually naturally found in acidic mining wastewater and frequently used in the adsorption of heavy metal anions from water and wastewater. Schwertmannite was synthesized through a facile chemical method and utilized to remove Cr(VI) from contaminated groundwater. The kinetics, thermodynamics and isotherms, as well as the effects of environmental factors on the Schwertmannite adsorption processes were investigated. The experimental results showed that the synthesized Schwertmannite had a strong adsorption capability of Cr(VI) from aqueous solution. At the pre-set initial concentrations of Cr(VI), the Schwertmannite adsorption of Cr(VI) achieved equilibrium within 24 h, and the Lagergren's second-order model fitted the adsorption process better compared to Lagergren's first-order model and intraparticle diffusion model. Langmuir equation fitted the adsorption isotherms better than Freundlich equation. The Cr(VI) adsorption on Schwertmannite mainly involved ion exchange reaction between Cr(VI) and anions such as OH⁻ and SO₄²⁻ and surface complexation reactions. The ΔH^{θ} and ΔG^{θ} were 6.368 kJ·mol⁻¹ and -1.215 kJ·mol⁻¹, respectively, therefore the adsorption of Cr(VI) was a spontaneous and endothermic process. The removal of Cr(VI) from aqueous solution increased with increasing Schwertmannite dosage at pH = 4.5. Acidic pH in the range of 4.5-6 favored Cr(VI) removal with Schwertmannite compared to that under basic conditions. Under the conditions of 5 mg·L⁻¹ of initial Cr(VI) concentration, 0.5 g·L⁻¹ of Schwertmannite dosage, pH = 6, maximum Cr(VI) removal of 93.1% was achieved and the adsorption capacity of Cr(VI) with Schwertmannite reached up to 40.4 mg·g⁻¹. Batch tests showed that the presence of HCO₃⁻ and SO₄²⁻ inhibited the adsorption of Cr(VI) while Cl⁻ had no significant impact. Cations and natural organic matter had a pH-dependent impact on Cr(VI) removal: at pH = 8 natural organic matter and cations would significantly inhibit the Cr(VI) sorption, while the impact could be neglected at weak acidic conditions (pH = 6).

Key words: chemical synthesis; Schwertmannite; groundwater; Cr(VI)/hexavalent chromium; adsorption; environmental factors

铬作为一种备受关注的重金属污染物,近 15 年来已经被列入超级有害物质 20 种优先名单^[1]。水环境中铬的主要存在形态是Cr(III)和Cr(VI),其中Cr(VI)的毒性是Cr(III)的 100 ~ 1 000 倍^[2],已被美国环境保护署定义为 A 类致癌物质。不锈钢合金生产、金属电镀工业、皮革工业和树木防腐剂的使用都会引起铬的环境污染^[3]; 受污染地下水中铬的浓度一般处于 2 ~ 22 mg·L⁻¹ 范围^[2],世界卫生组织 (WHO) 规定饮用水中Cr(VI)不能超过 50 μg·L⁻¹。

长期暴露在Cr(VI)污染环境中给人体带来巨大的健康危害,如导致胃肠道和皮肤疾病以及血液功能异常等^[4]。

收稿日期: 2016-08-01; 修订日期: 2016-09-21

基金项目: 重庆市基础与前沿研究计划项目 (cstc2014jcyjA20016); 中央高校基本科研业务费专项 (106112014-CDJZR210003)

作者简介: 朱立超 (1990 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤与地下水修复, E-mail: 952033972@qq.com

* 通信作者, E-mail: liuyuan yuan@cqu.edu.cn; 332678495@qq.com

Cr(VI)污染地下水的主要修复方法包括还原沉淀法、吸附法、离子交换法及反渗透法^[5],通常采用化学还原剂将Cr(VI)还原成Cr(III)^[6],然后改变pH条件或加入沉淀剂生成Cr(III)沉淀,从而降低水溶液中Cr(VI)的浓度.主要的化学还原剂有还原性铁粉、亚硫酸盐、多硫化钙等.还原沉淀法操作较为方便,去除效率高,在国内外应用较广^[6].但是,对于在由于还原Cr(VI)可能导致的还原条件下某些环境污染物毒性会增大的水体难以采用这种方法进行处理.一些矿区周边地下水同时受到Cr(VI)和As(V)的污染,如我国包头市某地区地下水中出现Cr(VI)、As(V)同时超标的现象^[7];针对这种情况,如果选用还原稳定法进行处理,会在将Cr(VI)还原成Cr(III)的同时,又将As(V)还原为毒性更大的As(III),从而造成As的环境毒性更大.

当前,相关研究已经证明采用吸附法修复As(V)污染地下水是一种比较有效的方法^[8],施氏矿物由于其经济性、操作方便性、无二次污染物等优点被广泛应用于As(V)的治理中^[9].施氏矿物是一种常出现于酸性矿山废水中的铁系矿物,其化学组成可表示为 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$ (x 为1~1.75);施氏矿物的性质与铁硫比有较大的关系,其比值除了受到环境中硫酸根浓度和pH的影响外,还与施氏矿物形成的方式有关.有研究表明酸性矿山废水中的施氏矿物在富集重金属砷的同时也会富集铬,其富集量可以达到 $812\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cr)^[10].陈福星等^[5]在对生物合成施氏矿物对Cr(VI)的去除研究中发现pH值为6~8时施氏矿物对Cr(VI)的去除能力最佳.此外,还有研究者将施氏矿物作为一种催化剂,催化Cr(VI)还原成Cr(III),从而使Cr(VI)从污染水体中去除^[11].施氏矿物人工合成一般有生物合成法和化学合成法;目前的研究中多采用生物合成法处理含铬废水,处理能力为 $35.3^{[12]}\sim 55^{[5]}\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.但是,施氏矿物生物合成过程较复杂,相比较简单快捷的化学合成方法而言,难以大规模地实际应用^[13].

当前国内外对生物法合成施氏矿物的研究主要考察其处理砷、铬等重金属污染废水的效果及影响因素^[5,10,12],本研究探究了人工化学合成的施氏矿物对Cr(VI)污染地下水的吸附修复可行性,考察合成施氏矿物对地下水溶液中Cr(VI)的吸附动力学和吸附等温线,分析其Cr(VI)去除性能;开展批实验研究pH值、有机物、地下水中常见无机离子等

环境条件对施氏矿物吸附地下水中Cr(VI)的影响.

1 材料与方法

1.1 材料

实验中Cr(VI)储存液采用优级纯重铬酸钾和去离子水(电阻率 $\rho > 18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配制;其他试剂除了特殊说明外,均使用分析纯.

1.2 施氏矿物的制备

主要应用 Regenspurg 等^[14]的快速化学制备方法实验室合成实验用施氏矿物.具体方法如下:将3 mL H_2O_2 (30%)缓慢加入溶有5.56 g $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中,定容至250 mL,定容后转移到系列容量为500 mL的三角瓶中;控制温度在 $(28 \pm 1)^\circ\text{C}$,在往复式摇床振荡反应24 h,转速为 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$;反应结束后用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜抽滤,使用蒸馏水清洗,再抽滤(重复5次); 50°C 烘箱烘干约24 h,恒重.制备的施氏矿物过200目筛(孔径 0.075 mm),干燥、密封、避光保存.

1.3 吸附实验

1.3.1 Cr(VI)的吸附动力学研究

在250 mL的具塞锥形瓶中进行,溶液总体积为100 mL,施氏矿物含量为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,水平振荡器转速为 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,温度条件为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,设定Cr(VI)初始浓度分别为5、50、450 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 这3个浓度水平.pH在4.5和8条件下,在设定的反应时间间隔内,取适量悬浮液通过孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,测定滤液中Cr(VI)浓度,绘制Cr(VI)浓度随反应时间的变化曲线.

1.3.2 吸附等温线

称取0.05 g施氏矿物在一系列250 mL的具塞锥形瓶中,配制pH=6的施氏矿物悬浮液,Cr(VI)初始浓度为 $0\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总反应体积为100 mL,振荡($180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)反应24 h.反应结束后,取适量悬浮液通过孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,并测定滤液中Cr(VI)浓度.

1.3.3 施氏矿物投加量影响

在不同施氏矿物投加量下(0、0.5、1、5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),模拟化学合成施氏矿物修复Cr(VI)污染地下水的影 响.Cr(VI)初始浓度分别为5、50、450 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH值为4.5.其他条件和操作程序同1.3.2节.

1.4 环境条件影响

在其他条件保持不变的情况下,变动pH值、有机物、无机离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和

Mg^{2+}) 等条件, 模拟研究这些因素可能对施氏矿物修复Cr(VI)污染地下水的的影响. 在 250 mL 的具塞锥形瓶中进行, 溶液总体积为 100 mL, 室温 $25^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$ 条件下, 设定Cr(VI)初始浓度分别为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 施氏矿物含量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 水平振荡器转速为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 模拟实验的反应时间为 24 h.

在 pH 值、有机物、无机离子的影响实验中, pH 值分别设定为 3、4.5、6、8 和 10, 考察了 pH = 6 和 8 时, 5 个有机物的浓度水平 (0、0.5、5、10、20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} 、 HCO_3^{-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等常见阴阳离子对施氏矿物去除Cr(VI)的影响.

1.5 表征和测定方法

采用 XRF (X Ray Fluorescence, Innov-X systems α -4000) 对施氏矿物化学元素组成进行分析; 采用 XRD (X-ray diffraction, XRD-7000 S/L, 日本) 对施氏矿物进行物相分析, 扫描速度为 $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, 采样间隔为 0.02° , 扫描范围 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$; 采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7800F, JEOL 公司) 对施氏矿物

进行表观形貌分析. BET 比表面积 (BET) 采用 Micromeritics 公司的 ASAP2020 比表面分析仪器利用 N_2 吸附法进行测试, 测试温度为 77 K.

使用梅特勒-托利多 pH 计测定 pH 值, 采用中华人民共和国国家标准 (GB/T 7467-1987) 中的二苯碳酰二肼分光光度法利用紫外-可见分光光度计 (T6, 北京普析) 测定液相中Cr(VI)浓度.

2 结果与讨论

2.1 施氏矿物的制备与表征

化学合成的施氏矿物如图 1, 呈棕黄色, 与自然界的施氏矿物颜色基本一致^[5]. 对其过 200 目筛 (孔径 0.075 mm), 保存备用. 图 1(b) 为合成的施氏矿物在电子扫描显微镜放大 5 000 倍的 SEM 图, 从中可以看出该矿物成细小球状, 颗粒轮廓圆滑, 根据电子扫描显微镜图谱的比例尺得出, 粒径大概在 300 ~ 1 000 nm 之间, 与王鹤茹等采用化学法合成的施氏矿物粒径 (600 ~ 800 nm) 接近^[15].



(a) 施氏矿物; (b) SEM 图

图 1 化学合成的施氏矿物、SEM 图

Fig. 1 Appearance and SEM of chemically synthesized Schwertmannite

XRD 图谱如图 2. 根据标准施氏矿物 (PDF47 177), 所有的峰对应的 d 值为 0.486、0.339、0.255、0.228、0.195、0.166、0.151、0.146; 根据 $2d\sin\theta = \lambda$, 算出对应的 2θ 值为 18.360° 、 26.258° 、 35.150° 、 39.476° 、 46.516° 、 55.272° 、 70.300° 、 78.952° . 典型衍射峰位于 $2\theta = 35.15^{\circ}$ 处, 出现位置与标准峰基本一致, 说明合成产物为施氏矿物. 此外, XRD 谱线有很多毛刺, 表明其结晶度较差或者是无定型矿物.

通过对合成的施氏矿物 XRF 元素分析, 得到其化学组成为 $Fe_8O_8(OH)_{5.28}(SO_4)_{1.36}$, Fe/S 为 5.88, 符合施氏矿物化学通式 $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x \cdot nH_2O$ ($y = 8 - 2x, 1.0 \leq y \leq 1.75$). 本研究合成的施

氏矿物的 Fe/S 与梁剑茹等^[16]通过生物法合成的施氏矿物 Fe/S 摩尔比 (4.06) 接近. BET 分析表明其比表面积为 $4.3073 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与 Regensburg 等^[14]报道的 $4 \sim 14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 比表面积一致, 吸附平均孔体积为 $0.0075 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 6.93 nm, 属介孔材料.

2.2 施氏矿物对Cr(VI)的吸附实验

2.2.1 施氏矿物吸附Cr(VI)的动力学研究

如图 3 和图 4 所示, Cr(VI) 初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 4.5 和 8 时, 分别有 86% 和 60% 的 Cr(VI) 得到去除, 12 h 后反应均达到平衡. 随着 Cr(VI) 浓度的增加, Cr(VI) 的去除率有所降低, Cr(VI) 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 4.5 和 8 时,

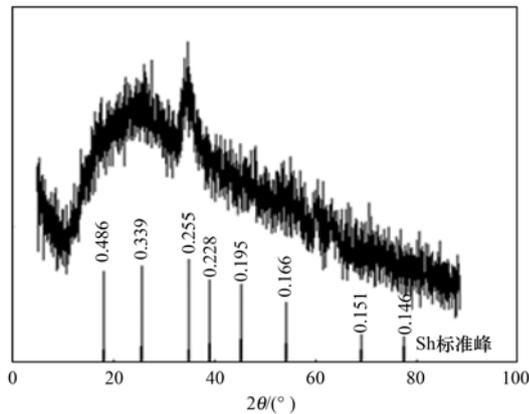
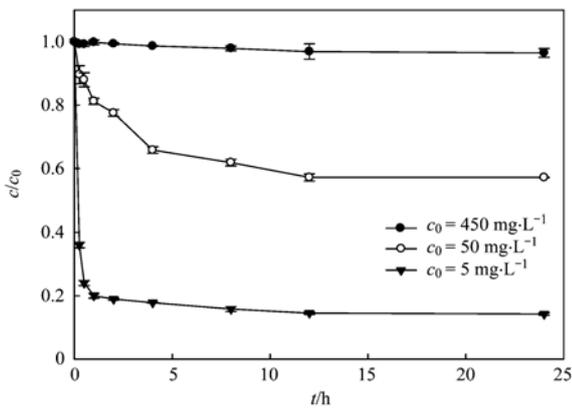


图2 施氏矿物 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of synthesized Schwertmannite

Cr(VI) 的去除率都仅为 40%, 12 h 后反应均达到平衡; Cr(VI) 初始浓度为 $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cr(VI) 的去除率都不足 10%。以上结果表明, 该化学合成的施氏矿物去除 Cr(VI) 在 24 h 内可以达到平衡, 比较适合处理低浓度 Cr(VI) 地下水, 同时酸性条件利于地下水中 Cr(VI) 的去除。



25°C , $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, c_0 为 5、50、
 $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 施氏矿物为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

图3 pH=4.5 时 Cr(VI) 浓度随时间的变化

Fig. 3 Cr(VI) concentration as a function of time at pH=4.5

为定量描述施氏矿物对 Cr(VI) 的吸附去除动力学, 分别采用 Lagergren 一级速率方程、Lagergren 二级速率方程以及粒子内部扩散模型来进行拟合^[17]。

Lagergren 一级速率方程:

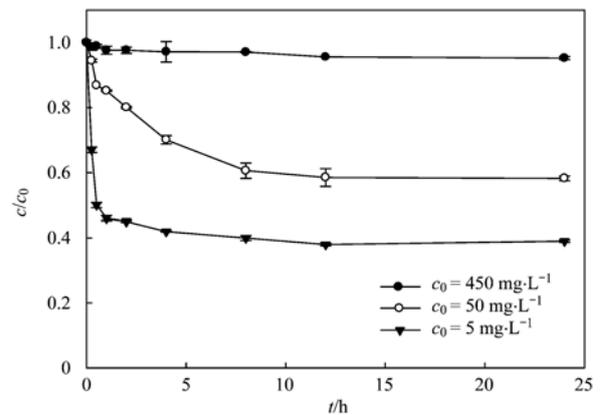
$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg(Q_e) - (K_1 t)/2.303$$

Lagergren 二级速率方程:

$$1/(Q_e - Q_t) = 1/Q_e + K_2 t$$

粒子内部扩散模型:

$$Q_t = k_i t^{0.5} + C$$



25°C , $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, c_0 为 5、50、 $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
施氏矿物为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

图4 pH=8 时 Cr(VI) 浓度随时间的变化

Fig. 4 Cr(VI) concentration as a function of time at pH=8

式中, Q_e 和 Q_t 分别表示 Cr(VI) 平衡时刻吸附量和 t 时刻吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_1 、 K_2 、 k_i 表示各自模型的反应速率常数; C 为常数。

准一级和准二级参数拟合结果见表 1, 内部扩散模式参数拟合结果见表 2, 通过比较 3 个方程拟合得到的相关系数发现, Lagergren 二级速率方程能较好地描述 Cr(VI) 吸附动力学过程。将得到的参数进行假设检验, 在置信度为 95% 时证明 Cr(VI) 的去除最符合 Lagergren 二级速率方程 (图 5)。Lagergren 二级速率方程说明施氏矿物吸附 Cr(VI) 的吸附速率受化学吸附机制的控制, 吸附过程涉及吸附剂和吸附质之间的电子共用或电子转移, 即化学法合成施氏矿物对 Cr(VI) 的吸附可能主要以化学吸附为主, 涉及离子交换反应 [Cr(VI) 与 $-\text{OH}$ 、 SO_4^{2-}]、络合反应等。对施氏矿物吸附 Cr(VI) 前后进行 STEM-EDS 分析检测^[10], 施氏矿物吸附 Cr(VI) 后, 内部和边缘均分布着一定量的 Cr 元素, 进一步证明施氏矿物吸附 Cr(VI) 涉及离子交换反应和络合反应等。

2.2.2 施氏矿物对 Cr(VI) 的吸附等温线

不同温度条件下施氏矿物对 Cr(VI) 的吸附等温线如图 6 所示, 可以看出, 25°C 时, $\text{pH} = 6$, 施氏矿物为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 施氏矿物对 Cr(VI) 最大吸附去除量可以达到 $40.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。陈福星^[19] 采用生物合成的施氏矿物去除水体中的 Cr(VI) 时发现, $\text{pH} = 5$ 时, 最大吸附量为 $16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对比发现通过化学合成的施氏矿物对 Cr(VI) 的去除能力是较强的, 同时, 温度降低, 吸附容量减小了 4%, 说明温度对施氏矿物对吸附 Cr(VI) 的影响较小。

表 1 Cr(VI) 吸附动力学准一级和准二级模型参数拟合结果

| 初始浓度 c_0 /mg·L ⁻¹ | pH | Lagergren 一级速率方程 | | Lagergren 二级速率方程 | |
|-----------------------------------|-----|------------------|-----------------------|------------------|--|
| | | R_1^2 | K_1/min^{-1} | R_2^2 | $K_2/\text{mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| 5 | 4.5 | 0.832 | 0.095 | 0.999 | 0.116 |
| | 8 | 0.897 | 0.150 | 1 | 0.165 |
| 50 | 4.5 | 0.961 | 0.11 | 0.985 | 0.022 |
| | 8 | 0.89 | 0.063 | 0.907 | 0.03 |
| 450 | 4.5 | 0.951 | 0.173 | 0.968 | 0.02 |
| | 8 | 0.659 | 0.188 | 0.743 | 0.03 |

表 2 内部扩散模式参数拟合结果

| 初始浓度 c_0 /mg·L ⁻¹ | pH | 第一阶段 | | | 第二阶段 | | |
|-----------------------------------|-----|------------------------------|---|---------|------------------------------|---|---------|
| | | C_1 /mg·g ⁻¹ | K_1 /mg·g ⁻¹ ·h ^{-0.5} | R_1^2 | C_2 /mg·g ⁻¹ | K_2 /mg·g ⁻¹ ·h ^{-0.5} | R_2^2 |
| 5 | 4.5 | 4.99 | 3.175 | 0.91 | 8.006 | 0.124 | 0.928 |
| | 8 | 1.615 | 4.011 | 0.817 | 5.367 | 0.19 | 0.852 |
| 50 | 4.5 | 1.041 | 17.26 | 0.943 | 20.44 | 5.342 | 0.738 |
| | 8 | 4.59 | 8.803 | 0.780 | 37.26 | 0.981 | 0.652 |
| 450 | 4.5 | 6.689 | 0.104 | 0.83 | 6.716 | 1.084 | 0.941 |
| | 8 | 18.69 | 0.909 | 0.625 | 12.35 | 5.562 | 0.582 |

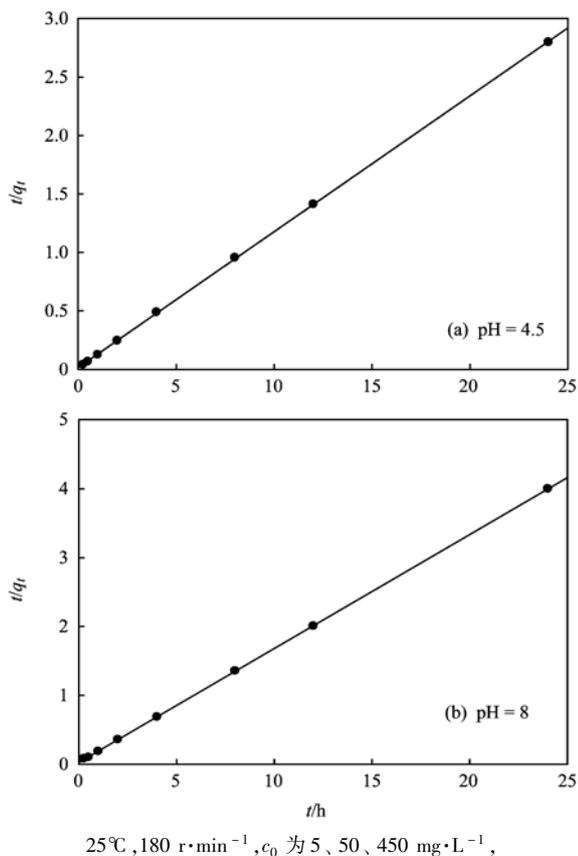


图 5 Lagergren 二级速率方程数据拟合

Fig. 5 Lagergren-second order kinetic plots for Schwertmannite

采用 Langmuir 和 Freundlich^[20] 方程对施氏矿物吸附去除Cr(VI)的吸附等温线进行拟合。

Langmuir 方程:

$$c_e/q_e = 1/q_{\max}b + c_e/q_{\max}$$

Freundlich 方程:

$$\ln q_e = \ln K + 1/n \ln c_e$$

式中, q_e 代表吸附剂的吸附量 (mg·g⁻¹); b 是 Langmuir 常数, 代表吸附剂施氏矿物与Cr(VI)的结合能力, c_e 为平衡时的溶液Cr(VI)浓度 (mg·L⁻¹), K 是 Freundlich 常数, $1/n$ 反映吸附的非线性度, 其值越大则表示吸附能力越弱。

拟合结果见表 3, Langmuir 方程和 Freundlich 方程都能较好地描述Cr(VI)的吸附等温过程, 但通过比较 R^2 值以及实际吸附量, Langmuir 方程拟合效果更好, 相应的其转化后的线性方程为:

$$c_e/q_e = 1.344c_e + 1.633 \quad (\text{pH} = 6, 15^\circ\text{C})$$

$$c_e/q_e = 1.287c_e + 1.489 \quad (\text{pH} = 6, 25^\circ\text{C})$$

通过考察 15°C、25°C 时温度对施氏矿物吸附Cr(VI)的吸附等温线(见图 6), 结果表明实验温度范围内, 吸附量随温度升高而升高, 表明施氏矿物吸附Cr(VI)是一个吸热过程. 依据吉布斯方程计算温度对吸附平衡常数的影响:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_{\text{ads}}$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$$

表 3 Cr(VI) 吸附等温线常数

Table 3 Kinetic parameters for Cr(VI) adsorption by Schwertmannite

| 温度/°C | Freundlich | | | Langmuir | | |
|-------|-----------------------------------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-------|
| | $Q_1/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | R^2 | $1/n$ | $Q_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | R^2 | K |
| 15 | 48.1 | 0.921 | 0.191 | 38.7 | 0.999 | 1.287 |
| 25 | 37.57 | 0.941 | 0.258 | 40.4 | 0.999 | 1.344 |

$$\ln K_{\text{ads}} = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R$$

式中, ΔG^0 为吸附的标准自由能改变量 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ΔH^0 为标准吸附热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ΔS^0 为吸附的标准熵变值 [$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$], R 为气体摩尔常数 [$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$], T 为绝对温度 (K), K_{ads} 为吸附平衡常数 ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$), 根据郭文娟等^[21]提供的方法, 以 $\ln q_e/c_e$ 对 Q_e 作图并进行线性拟合, $Q_e = 0$ 时对应的 $\ln q_e/c_e$ 得到 $\ln K_{\text{ads}}$. 不考虑温度对 ΔH^0 和 ΔS^0 的影响, 求得 $\Delta H^0 = 6.368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 室温下 $\Delta G^0 = -1.215 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 室温下, $\Delta G^0 < 0$, 从另一个侧面反映出施氏矿物吸附 Cr(VI) 的反应可以自发进行, 即施氏矿物可以自发的吸附 Cr(VI).

吸附是吸附质和吸附剂间各种作用力共同作用的结果, 不同作用力在吸附中所放出的热量有所区别, Von Oepen 等^[22]测定各种作用力引起的吸附热的范围 (见表 4), 施氏矿物吸附 Cr(VI) 的吸附

表 4 各种作用力引起的吸附热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Table 4 Sorption energy of different forces/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

| 范德华力 | 疏水键力 | 氢键力 | 配位基交换 | 偶极间力 | 化学键 |
|--------|------|--------|-------|--------|------|
| 4 ~ 10 | 约 5 | 2 ~ 40 | 约 40 | 2 ~ 29 | > 60 |

此外, 无量纲 Langmuir 分离因子 $R_L = 1/(1 + Kc_0)$ 通常用来检验该吸附过程是否是有利于施氏矿物吸附 Cr(VI)^[23], 式中 c_0 代表 Cr(VI) 离子的初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K 为 Langmuir 方程中的 K 值. 当 $0 < R_L < 1$ 时, 吸附过程有利于施氏矿物吸附 Cr(VI); $R_L > 1$ 、 $R_L = 1$ 、 $R_L = 0$ 分别代表不利于吸附、线性吸附、不可逆吸附. 计算 R_L , 并绘制 R_L - c_0 变化曲线图 (见图 7), 进一步考察了化学合成施氏矿物与 Cr(VI) 离子之间的亲和程度. 可以很明显的看到, 在两个温度下, Cr(VI) 的去除过程中 R_L 值自始至终均介于 0 和 1 之间, 表明该吸附过程有利于施氏矿物吸附 Cr(VI); R_L 值随着 Cr(VI) 初始浓度的不断增加而逐渐减小, 接近于 0, 表明随着 Cr(VI) 初始浓度的增加, 该吸附过程变得不可逆.

2.2.3 施氏矿物投加量对吸附 Cr(VI) 的影响

施氏矿物投加量的加大意味着体系中 Cr(VI) 周围的施氏矿物浓度局部增大, Cr(VI) 离子与施氏

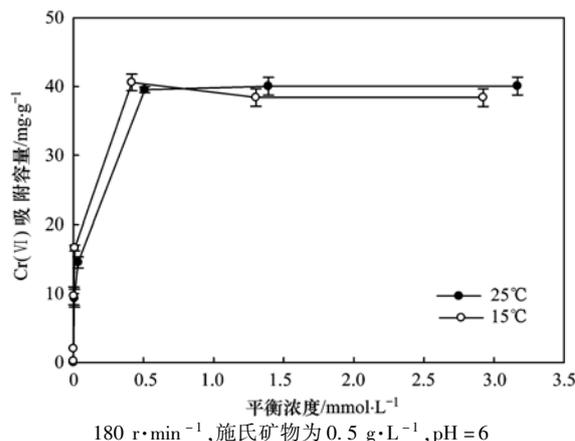
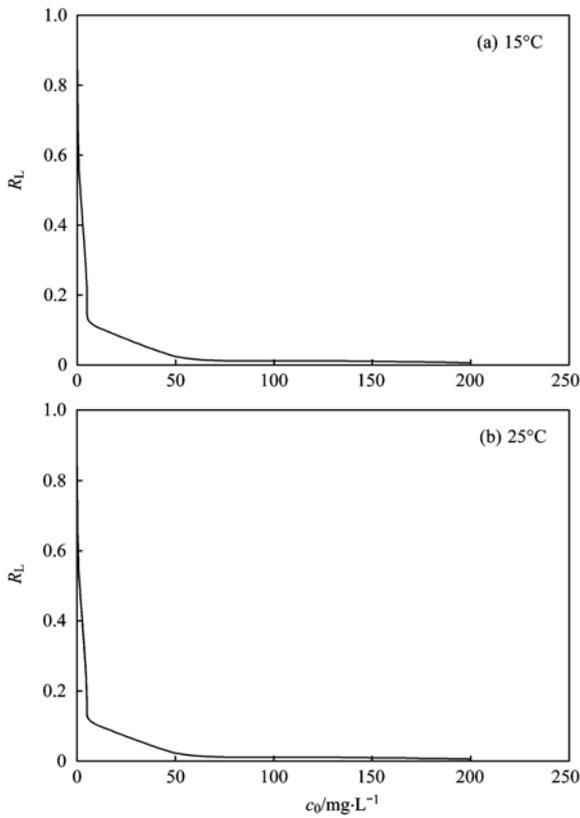


图 6 施氏矿物对 Cr(VI) 的吸附等温线

Fig. 6 Cr(VI) adsorption isotherms by Schwertmannite

热为 $6.368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故推断其主要吸附机制可能为氢键力、范德华力、疏水键力、偶极间力, 而不是配位基交换或者化学键.

矿物接触几率增大, 从而使吸附效果增强. 施氏矿物投加量对溶液中 Cr(VI) 去除效果的影响见图 8. 从中可以看出, $\text{pH} = 4.5$ 时, 溶液中 Cr(VI) 的去除率随施氏矿物投加量的增大而升高; 在不同的 Cr(VI) 初始浓度条件下, 当施氏矿物投加量由 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 施氏矿物对 Cr(VI) 的去除率都有所提高. Cr(VI) 浓度为 $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 去除率可由 10% 增大到 37.4%; Cr(VI) 浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 去除率可由 42.6% 增大到 74.8%; Cr(VI) 浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 增大施氏矿物的投加量, 可使处理后体系中 Cr(VI) 含量达到地下水质量标准 [GB 14848-93 IV 类 ($0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)]. 然而从图 8 中也可以看出, 施氏矿物对溶液中 Cr(VI) 的去除能力也随投加量的增大而降低, 即投加量高的体系对施氏矿物的利用率比投加量低的体系有明显的降低, 这主要是由于施氏矿物投加量的增加, 会导致施氏矿物形成一定的团聚, 单位量的施氏矿物与

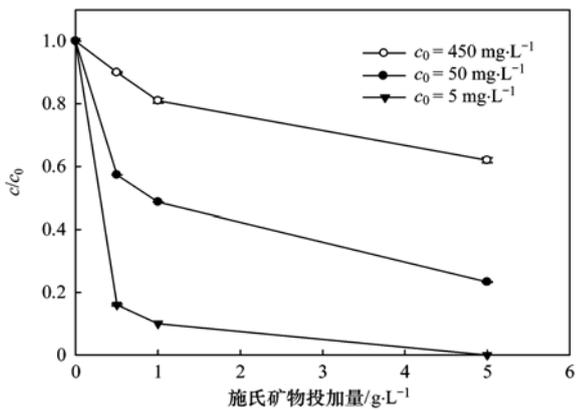


施氏矿物为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6$

图 7 R_L - c_0 变化曲线

Fig. 7 The R_L as a function of c_0

Cr(VI) 接触减少, 从而导致单位施氏矿物的吸附能力降低.



25°C , $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{pH}=4.5$

图 8 不同施氏矿物投加量对吸附Cr(VI)的影响

Fig. 8 Effect of schwertmannite content on the removal of Cr(VI)

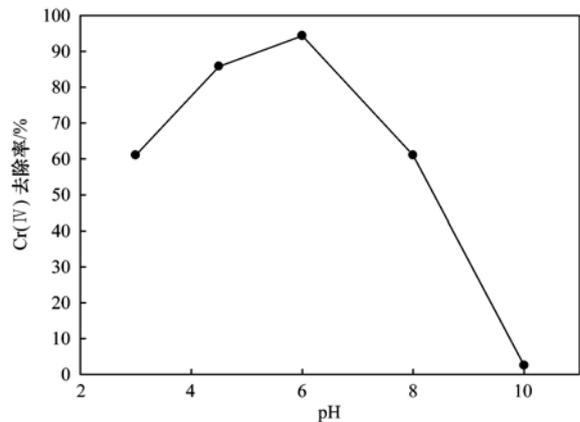
2.3 环境条件的影响

2.3.1 pH 值

施氏矿物吸附去除Cr(VI)过程中 pH 值的影响见图 9. 可以看出当 pH 值在 3~6 之间时, Cr(VI) 的去除率随 pH 值升高而增大; pH 值在 6~10 之间

时, Cr(VI) 的去除率随 pH 值的升高而下降, pH 值的变化对施氏矿物去除Cr(VI)的影响较大. 可以看出当 pH 值处于 4.5~6 之间时, Cr(VI) 的去除效果较好, pH 值为 6 时, Cr(VI) 去除效果最好, 去除率高达 93.11%, 而强酸和强碱性条件都不利于施氏矿物去除Cr(VI). 陈福星^[19]认为 pH 在 2~7 范围内, 生物合成施氏矿物对Cr(VI)的去除效率随着 pH 值升高而提高, 而当 $\text{pH} > 7$ 时, 去除效率随着 pH 的升高而降低; Antelo 等^[24]研究发现在 pH 为 4.5、7.0、8.0、9.0 条件下, pH 为 4.5 时, 透析法合成施氏矿物对Cr(VI)去除能力最强.

pH 值对施氏矿物对Cr(VI)的去除效果的影响主要存在两个机制: ①影响施氏矿物表面正电荷基团的数量, 从而影响其对含氧阴离子的吸附能力; ②影响含氧阴离子的离子半径和所带电荷, 从而影响其与施氏矿物中的 SO_4^{2-} 的离子交换能力. 其实, 这两方面是相互影响的. 施氏矿物的 pH_{pzc} 在 4.2~7.2^[25,26]之间. 当溶液的 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, 施氏矿物表面带正电荷, 容易吸附阴离子[式(1)].

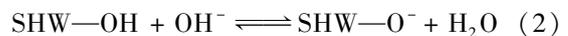
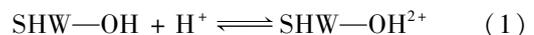


25°C , $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, c_0 为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 施氏矿物为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

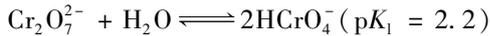
图 9 pH 值对施氏矿物吸附Cr(VI)的影响

Fig. 9 The pH dependent adsorption of Cr(VI) by Schwertmannite

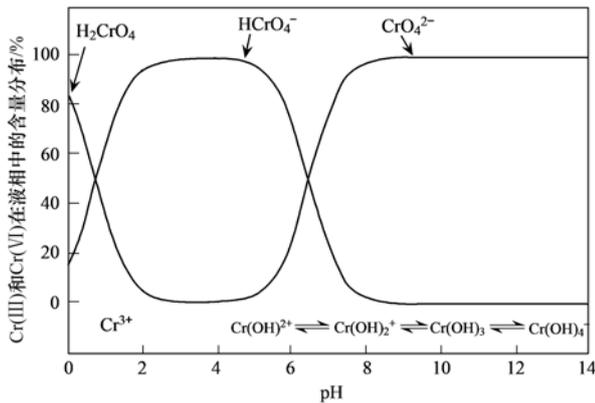
当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, 施氏矿物表面带负电荷, 容易吸附阳离子[式(2)]. 因此, 当溶液中的 pH 值 > 7.2 时, 施氏矿物表面正电荷极少, 会对 CrO_4^{2-} 产生排斥, 使其很难进入施氏矿物内与 SO_4^{2-} 进行交换, 且此时由于溶液内 OH^- 急剧增多^[26], 使结构内 SO_4^{2-} 溶出, 导致含氧阴离子无法进行离子交换.



Cr(VI) 在 $3.0 < \text{pH} < 6.0$ 的水溶液中的主要化学形态是 HCrO_4^- , 而在 $\text{pH} > 7.0$ 溶液中Cr(VI)则以 CrO_4^{2-} 的形态为主^[27], 具体转化过程为:



当环境 $\text{pH} = 4.5$ 时, Cr(VI) 在水溶液中的主要化学形态是 HCrO_4^- ; 而当 $\text{pH} = 6$ 时, Cr(VI) 在水溶液中的主要形态是 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} (图 10), 带有两个负电荷的含氧阴离子与 SO_4^{2-} 带有相同的电荷, 更易发生离子交换. 所以 $\text{pH} = 6$ 时, 施氏矿物对 Cr(VI) 的去除效果达到最佳.



Cr(VI) 浓度小于 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [27]

图 10 不同 pH 值条件下 Cr(VI) 的存在形式及分布

Fig. 10 Species distribution of Cr(VI) at different pH

2.3.2 有机物

地下水中溶解性有机物的浓度通常保持在 $0.5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [28], 溶解性有机物中富里酸能够溶解的 pH 范围较广, 既可溶于酸性环境, 又可溶于中性和碱性环境. 通过改变富里酸浓度水平, 可考察其对施氏矿物吸附去除地下水中 Cr(VI) 的影响.

由图 11 可知, 在弱酸性条件下, 当 $\text{pH} = 6$ 时, 体系中富里酸浓度分别为 0 、 0.5 、 5 、 10 、 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 施氏矿物对溶液中 Cr(VI) 的去除率分别为 93.12% 、 90.1% 、 84.4% 、 83.4% 和 80.1% , Cr(VI) 的去除率随富里酸浓度的增大而降低, 但是降低不明显. 在弱碱性条件下, 当 $\text{pH} = 8$ 时, Cr(VI) 去除率随富里酸的浓度的升高明显降低, 去除率由 62% 降至 19% . 对比图 11 可以发现, 当水溶液中有富里酸存在时, pH 值对施氏矿物去除 Cr(VI) 的过程有较大的影响, 弱酸性环境富里酸对施氏矿物去除 Cr(VI) 影响较小, 弱碱性环境富里酸对施氏矿物去除 Cr(VI) 有显著抑制.

此现象可能是以下两个原因造成: ① $\text{pH} = 8$ ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) 时, 施氏矿物表面带负电荷, 容易吸附阳离子, 从而对 CrO_4^{2-} 产生排斥, 使其很难被施氏矿物吸附; ② 与富里酸本身特性有关, 富里酸作为一

种弱酸, 其解离常数 $\text{p}K_a$ 值是 4.5 [29], 一般只有在碱性介质中才能解离. 当环境 $\text{pH} = 6$ 时, 富里酸几乎不解离, 其形态类似不带电的一般分子, 此时富里酸对施氏矿物吸附 Cr(VI) 影响不大; 而当 $\text{pH} = 8$ 时, 富里酸离子化程度增加, 表现为一种大分子量的阴离子 [29], 从而与 Cr(VI) 竞争吸附施氏矿物, 与此同时, 施氏矿物容易吸附阳离子, 所以该条件下, 富里酸对施氏矿物吸附 Cr(VI) 有一定的抑制作用.

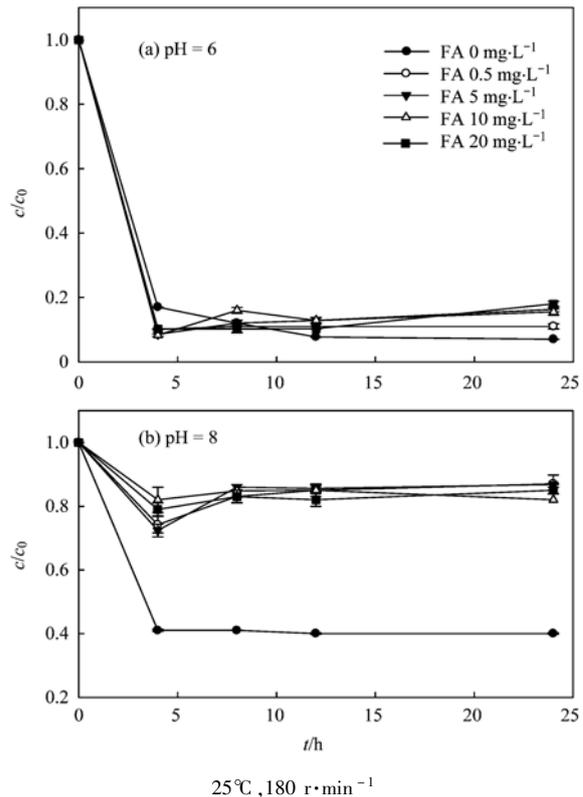


图 11 有机物对施氏矿物吸附 Cr(VI) 的影响

Fig. 11 Effects of FA concentrations on the Cr(VI) adsorption of Schwertmannite

2.3.3 无机离子

天然的地下水由于长期和岩石、土壤发生化学反应, 是一种复杂的溶液, 主要包括 3 种阴离子 (Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-}) 和 4 种阳离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) [30], 其中, Cl^- 含量一般为每升水几到几十毫克 [31]; HCO_3^- 在地下水中的浓度为 $50 \sim 400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [31]; SO_4^{2-} 在地下水中的浓度为 $40 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [32]; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 广泛分布于多种矿物质中, 是地下水硬度的主要组成部分, Ca^{2+} 浓度为 $20 \sim 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [32], Mg^{2+} 浓度为 $10 \sim 480 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [32]. 而这些阴、阳离子也可能对施氏矿物的 Cr(VI) 吸附能力有一定影响.

对于阴离子而言, 图 12 为地下水中 Cl^- 、

HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 对施氏矿物去除Cr(VI)效率的影响。可以看出 pH = 6 和 pH = 8 的情况下, Cl^- 对吸附过程无影响, 而 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 均对该过程有明显的抑制作用。Regensburg 等^[33] 在研究施氏矿物对Cr(VI)的去除时发现, 施氏矿物对含氧阴离子的结合能力与其所带电荷和离子半径大小有关, SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 与 CrO_4^{2-} 的离子半径比较接近(表 5), 在吸附的过程中会形成竞争关系, 所以 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 会与 CrO_4^{2-} 相竞争, 影响施氏矿物对 CrO_4^{2-} 的去除。陈福星^[19] 在研究生物合成施氏矿物对Cr(VI)的吸附时也发现 SO_4^{2-} 对施氏矿物吸附Cr(VI)的过程有抑制作用。

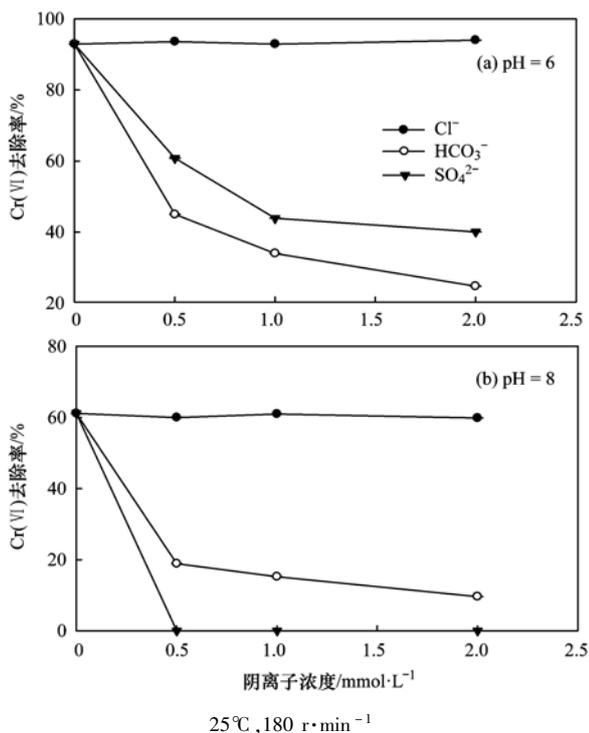


图 12 阴离子对施氏矿物吸附Cr(VI)的影响

Fig. 12 Effect of anions on Cr(VI) removal by Schwertmannite

表 5 典型阴离子的电荷和离子半径

Table 5 Charge and ionic radius of typical oxoanions

| 阴离子 | Cl^- | SO_4^{2-} | CrO_4^{2-} | HCO_3^- |
|---------|---------------|--------------------|---------------------|------------------|
| 价态 | -1 | -2 | -2 | -1 |
| 离子半径/nm | 0.18 | 0.23 | 0.24 | 0.22 |

图 13 为典型阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在 pH = 6 和 pH = 8 时对施氏矿物吸附Cr(VI)的影响。从中可以看出 pH = 6 的条件下, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对施氏矿物去除Cr(VI)基本无影响。在 pH = 8 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的存在对施氏矿物去除Cr(VI)起到明显的抑制作用, Cr(VI)的去除率从 59% 下降至 20% 左右。造成这

种现象的原因可能是, 弱碱性环境中, 施氏矿物表面容易吸附阳离子, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及生成的 CaOH^+ 、 MgOH^+ 被吸附到施氏矿物表面, 导致其对Cr(VI)的吸附减少, 即该条件下主要是静电吸附作用影响的。同时, 对比 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对施氏矿物吸附Cr(VI)的影响时可以看出, 当 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量小于 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 的抑制作用比 Mg^{2+} 明显, 这主要是与它们的吸附能力有关, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的吸附能力顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ^[30], 由于该条件下施氏矿物表面带负电荷, 所以 Ca^{2+} 要比 Mg^{2+} 与施氏矿物吸附能力强。

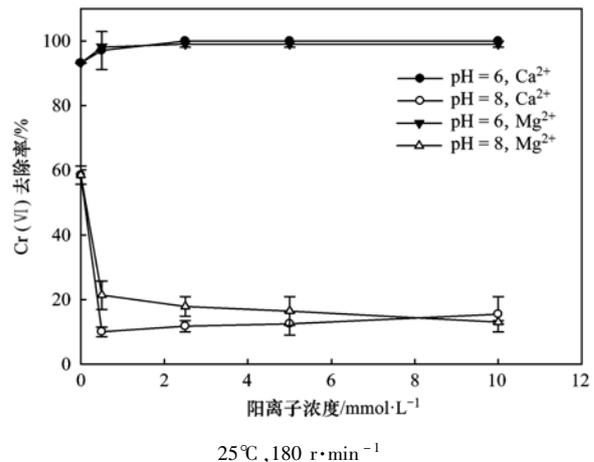


图 13 阳离子对施氏矿物吸附Cr(VI)的影响

Fig. 13 Effect of cations on Cr(VI) removal by Schwertmannite

3 结论

(1) 人工化学法合成施氏矿物处理不同浓度Cr(VI)污染地下水过程中, 24 h 后反应均可达到平衡; 吸附动力学过程符合 Lagergren 二级速率方程, 吸附主要以化学吸附为主, 涉及离子交换与络合反应。吸附等温方程符合 Langmuir 方程, 最大吸附量为 $40.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附热为 $6.368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附机制可能为氢键力、范德华力、疏水键力和偶极间力。

(2) pH 值对施氏矿物去除地下水中Cr(VI)的过程有重要影响, pH 在 3 ~ 8 之间时Cr(VI)的去除率随 pH 的增大先上升后下降, 施氏矿物去除Cr(VI)的最佳 pH 值在 4.5 ~ 6 之间, 并在 pH = 6 时达到最大 93.1%。

(3) 地下水中的有机物对施氏矿物吸附Cr(VI)有重要影响。弱酸性环境 (pH = 6), 有机物对施氏矿物吸附Cr(VI)无影响; 当地下水为弱碱性环境 (pH = 8) 时, 有机物会对施氏矿物吸附Cr(VI)产生明显的抑制作用。

(4)不同的无机离子对施氏矿物吸附地下水中Cr(VI)的影响不同。 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 会对施氏矿物吸附Cr(VI)有明显的抑制作用, Cl^- 则对吸附过程无影响;无机阳离子在弱酸性环境中对施氏矿物吸附Cr(VI)无影响,但是,在弱碱性环境中会明显的抑制施氏矿物吸附Cr(VI)。

参考文献:

- [1] Dhal B, Thatoi H N, Das N N, *et al.* Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **250-251**: 272-291.
- [2] Sahinkaya E, Kilic A. Heterotrophic and elemental-sulfur-based autotrophic denitrification processes for simultaneous nitrate and Cr(VI) reduction[J]. *Water Research*, 2014, **50**: 278-286.
- [3] Liu Y Y, Mou H Y, Chen L Q, *et al.* Cr(VI)-contaminated groundwater remediation with simulated permeable reactive barrier (PRB) filled with natural pyrite as reactive material; environmental factors and effectiveness[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **298**: 83-90.
- [4] Kelepertzis E. Investigating the sources and potential health risks of environmental contaminants in the soils and drinking waters from the rural clusters in Thiva area (Greece)[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **100**: 258-265.
- [5] 陈福星, 周立祥. 生物催化合成的施氏矿物对废水中Cr(VI)的吸附[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(1): 11-15.
Chen F X, Zhou L X. Adsorption of Cr(VI) in wastewater by catalytic biosynthesis Schwertmannite[J]. *China Environmental Science*, 2006, **26**(1): 11-15.
- [6] 胡月, 赵勇胜, 沈勇, 等. 不同因素对多硫化钙处理地下水中Cr(VI)效果影响[J]. *生态环境学报*, 2015, **24**(2): 294-299.
Hu Y, Zhao Y S, Shen Y, *et al.* Effects of different factors on the Cr(VI)-contaminated ground water treatment by calcium polysulfide[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, **24**(2): 294-299.
- [7] 云利萍, 李政红. 包头市地下水重金属污染分布特征及来源分析[J]. *南水北调与水利科技*, 2014, **12**(5): 81-85.
Yun L P, Li Z H. Pollution distribution and source analysis of heavy metals in the groundwater of the Baotou City[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2014, **12**(5): 81-85.
- [8] Jadhav S V, Bringas E, Yadav G D, *et al.* Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: a review of current technologies for contaminants removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **162**: 306-325.
- [9] HoungAloune S, Hiroyoshi N, Ito M. Stability of As(V)-sorbed schwertmannite under porphyry copper mine conditions [J]. *Minerals Engineering*, 2015, **74**: 51-59.
- [10] 牟海燕. 施氏矿物对水体中As(V)和Cr(VI)同步去除试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015. 4-6.
- [11] 江丹君. 施氏矿物对小分子有机酸光化学还原Cr(VI)的催化作用研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012. 42-52.
- [12] Yu C Y, Zhang J, Wu X L, *et al.* Cr(VI) removal by biogenic schwertmannite in continuous flow column [J]. *Geochemical Journal*, 2014, **48**(1): 1-7.
- [13] Dou X M, Mohan D, Pittman Jr C U. Arsenate adsorption on three types of granular schwertmannite [J]. *Water Research*, 2013, **47**(9): 2938-2948.
- [14] Regenspurg S, Brand A, Peiffer S. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, **68**(6): 1185-1197.
- [15] 王鹤茹, 宋永伟, 徐峙辉, 等. 化学合成施氏矿物与 H_2O_2 共存体系下光化学处理垃圾渗滤液的研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1407-1413.
Wang H R, Song Y W, Xu Z H, *et al.* Photochemical degradation of landfill leachate facilitated by combined schwertmannite and H_2O_2 [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(4): 1407-1413.
- [16] 梁剑茹, 李浙英, 刘奋武, 等. 预处理后生物成因施氏矿物的矿物学特征及对As(III)吸附的影响[J]. *环境科学*, 2012, **33**(10): 3606-3612.
Liang J R, Li Z Y, Liu F W, *et al.* Mineralogical characteristics of biogenic schwertmannite amended with different pretreatment methods and the effects on As(III) absorption [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(10): 3606-3612.
- [17] Gan M, Zheng Z H, Sun S J, *et al.* The influence of aluminum chloride on biosynthetic schwertmannite and Cu(II)/Cr(VI) adsorption[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(114): 94500-94512.
- [18] 张雯雯, 廖运文, 高和军, 等. 聚(丙烯酸胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2195-2202.
Zhang L L, Liao Y W, Gao H J, *et al.* Removal congo red from aqueous solution using Poly(AM-co-DVB) [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2195-2202.
- [19] 陈福星. 施氏矿物对污染水体中六价铬及三价砷的吸附去除研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2006. 42-44.
- [20] Nie Y L, Hu C, Kong C P. Enhanced fluoride adsorption using Al(III) modified calcium hydroxyapatite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **233-234**: 194-199.
- [21] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3716-3721.
Guo W J, Liang X F, Lin D S, *et al.* Adsorption of Cd^{2+} on biochar from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(9): 3716-3721.
- [22] Von Oepen B, Kördel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils; processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-guideline 106[J]. *Chemosphere*, 1991, **22**(3-4): 285-304.
- [23] Tangsir S, Hafshejani L D, Lähde A, *et al.* Water defluoridation using Al_2O_3 nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis (FSP) method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **288**: 198-206.
- [24] Antelo J, Fiol S, Gondar D, *et al.* Comparison of arsenate, chromate and molybdate binding on schwertmannite: surface adsorption vs anion-exchange [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **386**(1): 338-343.
- [25] Eskandarpour A, Onyango M S, Tanahashi M, *et al.* Magnetic fixed-bed column for Cr(VI) removal from aqueous solution using schwertmannite[J]. *ISIJ International*, 2008, **48**(2): 240-244.
- [26] Jönsson J, Persson P, Sjöberg S, *et al.* Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation,

- sulphate release and surface properties [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, **20**(1): 179-191.
- [27] Rakhunde R, Deshpande L, Juneja H D. Chemical speciation of chromium in water: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, **42**(7): 776-810.
- [28] Genz A, Baumgarten B, Goernitz M, *et al.* NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: equilibrium, kinetics, filter and regeneration studies [J]. *Water Research*, 2008, **42**(1-2): 238-248.
- [29] 鞠菲. 离子交换树脂的有机物污染及其复苏 [J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2015, **25**(1): 71-72, 83.
- Ju F. Organic pollution and recovery of ion exchange resin [J]. *Journal of EMCC*, 2015, **25**(1): 71-72, 83.
- [30] 林学钰, 廖资生, 赵勇胜, 等. 现代水文地质学 [M]. 北京: 地质出版社, 2005. 1-30
- [31] 白雪梅. 树脂改性纳米铁修复铅污染地下水的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015. 42-51.
- [32] 蔡绪贻, 陈静生, 桂平, 等. 华北地区城市地下水中主要离子含量升高机理分析——以洛阳市为例 [J]. *环境化学*, 1995, **14**(5): 393-401.
- Cai X Y, Chen J S, Gui P, *et al.* The mechanism controlling the variations of major ions concentration in groundwater in urban north China area—a case study of Luoyang city [J]. *Environmental Chemistry*, 1995, **14**(5): 393-401.
- [33] Regenspurg S, Peiffer S. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite [J]. *Applied Geochemistry*, 2005, **20**(6): 1226-1239.

CONTENTS

| | |
|---|---|
| Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Particulate Matter and Lead in Urban Beijing | YAO Li, LIU Jin, PAN Yue-peng, <i>et al.</i> (423) |
| Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} and Their Human Health Risks Among the Coastal City Group Along Western Taiwan Straits Region, China | CHEN Yan-ting, DU Wen-jiao, CHEN Jin-sheng, <i>et al.</i> (429) |
| Correlation of Speciated Mercury with Carbonaceous Components in Atmospheric PM _{2.5} in Shengsi Region | CHENG Na, QIAN Guan-lei, DUAN Lian, <i>et al.</i> (438) |
| Compositions and Sources of Summertime Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Mt. Taishan | MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, LIU Xiao-di, <i>et al.</i> (445) |
| Variation Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Atmosphere of Northern Suburb of Nanjing | ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jian-yu, <i>et al.</i> (453) |
| Inventory and Environmental Impact of VOCs Emission from Anthropogenic Source in Chang-Zhu-Tan Region | YOU Xiang-yu, LUO Da-tong, LIU Zhan, <i>et al.</i> (461) |
| Characteristics of Methane Emission from Urban Traffic in Nanjing | ZHANG Xue, HU Ning, LIU Shou-dong, <i>et al.</i> (469) |
| Variations in Aerosol Optical Depth over Three Northeastern Provinces of China, in 2003-2014 | ZHANG Chen-he, ZHAO Tian-liang, WANG Fu, <i>et al.</i> (476) |
| Variation Analysis of Daily PM _{2.5} Concentrations Based on Boosted Regression Tree: A Case Study in Changzhou | GE Yue, WANG Ming-xin, SUN Xiang-wu, <i>et al.</i> (485) |
| Characteristics of Mercury Emissions from Coal-fired Power Plants in Chongqing | ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (495) |
| Possible Sources of PCDD/Fs in Atmosphere of a Certain District in Guangdong | FU Jian-ping, HAN Jing-lei, YU Xiao-wei, <i>et al.</i> (502) |
| Sources and Pollution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Conditional Pathogenic Bacteria in Concentrated Poultry Feeding Operations | GAO Min, QIU Tian-lei, QIN Yu-cheng, <i>et al.</i> (510) |
| Distribution and Burial Characteristics of Nitrogen Forms in Sediment of Dianchi Lake During Last Century | WU Ya-lin, LI Shuai-dong, JIANG Jun-wu, <i>et al.</i> (517) |
| Temporal and Spatial Variations of Dissolved Inorganic Carbon and Its Stable Isotopic Composition in the Surface Stream of Karst Groundwater Recharge | LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (527) |
| Succession Pattern of Phytoplankton of Daning River in the Three Gorges Reservoir and Its Driving Factors | ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU De-fu, <i>et al.</i> (535) |
| Response of the Water Quality of a Stratified Reservoir to an Extreme El Niño Event During Summer | QIU Xiao-peng, HUANG Ting-lin, ZENG Ming-zheng, <i>et al.</i> (547) |
| Effect of Coupling Process of Wetting-Drying Cycles and Seasonal Temperature Increasing on Sediment Nitrogen Minerization in the Water Level Fluctuating Zone | LIN Jun-jie, LIU Dan, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (555) |
| Photo-induced Phosphate Release from Organic Phosphorus Decomposition Driven by Fe(III)-oxalate Complex in Lake Water | JIANG Yong-can, PENG Yun-xiao, LIU Guang-long, <i>et al.</i> (563) |
| Preparation and Phosphorus Removal Mechanism of Highly Efficient Phosphorus Adsorbent Mg/Al-LDO | WANG Wei-dong, HAO Rui-xia, ZHANG Xiao-xian, <i>et al.</i> (572) |
| Efficiency and Mechanism of Nitrogen and Phosphorus Removal in Modified Zeolite Wetland | WU Peng, LU Shuang-jun, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (580) |
| Repression of Nitrogen and Phosphorus Release from Lakeshore Sediment by Five Littoral-zone Plants | YAO Cheng, HU Xiao-zhen, LU Shao-yong, <i>et al.</i> (589) |
| Simulated Desorption Kinetics of Lead by the Dominant Plant Roots Released Low Molecular Weight Organic Acids from the Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir | HE Yuan-jie, LIU Jiang, JIANG Tao, <i>et al.</i> (600) |
| Experimental Research of Hg ²⁺ Removal by TiO ₂ /Bentonite Composite | TANG Xing-ping, ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, <i>et al.</i> (608) |
| Impact of Ammonia and H ₂ O ₂ on Bromate and Disinfection By-products Control | WANG Yong-jing, DU Xu, JIN Meng, <i>et al.</i> (616) |
| Influencing Factors of Bacterial Activity in Water Distribution Networks | WANG Xiao-dan, ZHAO Xin-hua, <i>et al.</i> (622) |
| Adsorptive Remediation of Cr(VI) Contaminated Groundwater with Chemically Synthesized Schwertmannite | ZHU Li-chao, LIU Yuan-yuan, LI Wei-min, <i>et al.</i> (629) |
| Characteristics and Mechanism of Hybrid Ozonation-Coagulation Process in Wastewater Reclamation | HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (640) |
| Nitrogen Removal Effect and Conversion Characteristics of Nitrous Oxide in Single-stage and Multi-stage A/O Processes | GUO Chang-zi, ZHANG Feng-yan, LIU Fu-yu, <i>et al.</i> (647) |
| Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX with Different Organic Carbon Sources | GUAN Yong-jie, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (654) |
| Operational Performance and Microbial Community Structure in a Completely Mixed Aeration System | WANG Shuo, XU Qiao, ZHANG Guang-sheng, <i>et al.</i> (665) |
| Start-up of Combined Floc-granule CANON Process and the Effects of SRT on Reactor Performance | SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (672) |
| Effects of Free Ammonia Regulation on the Performance of High Solid Anaerobic Digesters with Dewatered Sludge | DAI Xiao-hu, HE Jin, YAN Han, <i>et al.</i> (679) |
| Highly Efficient Bioflocculation of Microalgae Using <i>Mucor circinelloides</i> | GU Qiong, JIN Wen-biao, CHEN Yuan-qing, <i>et al.</i> (688) |
| Effect of Zero Valent Iron on the Decline of Tetracycline Resistance Genes and Class 1 Integrons During Thermophilic Anaerobic Digestion of Sludge | WEI Xin, XUE Shun-li, YANG Fan, <i>et al.</i> (697) |
| Concentration, Sources and Ecological Risks of PAHs of Different Land Use Types in Shenfu New City | WANG Jing, LIU Ming-li, ZHANG Shi-chao, <i>et al.</i> (703) |
| Compositions, Sources and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dusts from Driving-schools in a City of Henan Province, China | CHEN Yi-nan, MA Jian-hua, DUAN Hai-jing, <i>et al.</i> (711) |
| Remediation of Decabromodiphenyl Ether Contaminated Sediment Through Plant Roots Enhanced by Exogenous Microbes | YANG Lei-feng, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (721) |
| Impacts of Bioremediation on Microbial Communities and Different Forms of Nitrogen in Petroleum Contaminated Soil | YE Xi-qiong, WU Man-li, CHEN Kai-li, <i>et al.</i> (728) |
| Effects of <i>Rhodospseudomonas palustris</i> PSB06 on Pepper Rhizosphere Microbial Community Structure | LUO Lu-yun, JIN De-cai, ZUO Hui, <i>et al.</i> (735) |
| Effect of Reclaimed Water on Bacterial Community Composition and Function in Urban River Sediment | DI Yan-ming, WANG Guang-xuan, HUANG Xing-ru, <i>et al.</i> (743) |
| Effects of Different Vegetation Types and Reclamation Years on Soil Bacterial Community Structure in Reclaimed Mine Areas | HE Long, LI Yan-qin, LI Bin-chun, <i>et al.</i> (752) |
| Characteristic of Abundances and Diversity of Carbon Dioxide Fixation Microbes in Paddy Soils | LIU Qiong, WEI Xiao-meng, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (760) |
| Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components: Influence on the Composition and Properties of Humic Substances | ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> (769) |
| Straw Composts with Composite Inoculants and Their Effects on Soil Carbon and Nitrogen Contents and Enzyme Activity | NIE Wen-han, QI Zhi-ping, FENG Hai-wei, <i>et al.</i> (783) |
| Comparative Analysis on Effect of Wheat Straw and Its Biochar Amendment on Net Global Warming Potential Under Wheat-Maize Rotation Ecosystem in the Guanzhong Plain | CHENG Gong, CHEN Jing, LIU Jing-jing, <i>et al.</i> (792) |
| Isolation and Identification of a Chlorobenzene-degrading Bacterium and Its Degradation Characteristics | YE Jie-xu, LIN Tong-hui, LUO Yu-hao, <i>et al.</i> (802) |
| Isolation, Identification and Metabolic Characteristics of a Heterotrophic Denitrifying Sulfur Bacterial Strain | TAN Wen-bo, MA Xiao-dan, HUANG Cong, <i>et al.</i> (809) |
| Effects of Continuous Application of Sewage Sludge Compost on Heavy Metals Accumulation and Mobility Characteristics in Soil Profile and on Heavy Metals Uptake of Wheat | SUN Na, SHANG He-ping, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (815) |
| Effects of Nitrogen Application on Selenium Uptake, Translocation and Distribution in Winter Wheat | CHEN Yu-peng, PENG Qin, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (825) |
| Accumulation and Biotransformation in Typical Freshwater Algae Species Influenced by Titanium Dioxide Nanoparticles Under Long-term Exposure | LI Jin-li, WANG Zhen-hong, YAN Ya-meng, <i>et al.</i> (832) |
| Sorption of <i>p</i> -Nitrophenol by Biochars of Corn cob Prepared at Different Pyrolysis Temperatures | MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei (837) |

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2017年2月15日 第38卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 2 Feb. 15, 2017

| | | | | |
|---------|---|------------------|----|--|
| 主 管 | 中国科学院 | Superintended | by | Chinese Academy of Sciences |
| 主 办 | 中国科学院生态环境研究中心 | Sponsored | by | Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences |
| 协 办 | (以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院 | Co-Sponsored | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University |
| 主 编 | 赵进才 | Editor-in -Chief | | ZHAO Jin-cai |
| 编 辑 | 《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn | Edited | by | The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版 | 科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717 | Published | by | Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China |
| 印 刷 装 订 | 北京宝昌彩色印刷有限公司 | Printed | by | Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd. |
| 发 行 | 科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com | Distributed | by | Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com |
| 订 购 处 | 全国各地邮电局 | Domestic | | All Local Post Offices in China |
| 国外总发行 | 中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱) | Foreign | | China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China |

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行

ISSN 0250-3301



9 770250 330172