

百方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.9
第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征 杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)

郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析 郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)

济南市背景区域大气 PM_{2.5} 污染特征及其对能见度的影响 别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)

聊城市冬季 PM_{2.5} 中多环芳烃来源解析及健康风险评估 刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)

2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势 刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)

长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征 赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)

燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征 杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)

高速公路沿线 PM_{2.5} 中重金属污染特征 李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)

北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险 胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)

风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用 秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春荣 (3935)

京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)

成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱 周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)

工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)

典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析 王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)

不同方法制备 Co₃O₄ 催化剂 CO-SCR 性能及机制 仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)

全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)

江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笄文怡, 季鹏飞 (4000)

城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素: 以宁波市小浞江为例 高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)

水华对沉积物中氮的转化和去除的影响 肖琳, 杨佳怡 (4018)

沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性 刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)

汾河下游雨季硝酸盐污染源解析 汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)

新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)

基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性 张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)

FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较: 以贵州三座水库为例 陈倩, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)

天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)

镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb²⁺ 的去除 何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)

2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb²⁺ 晋圣珧, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)

钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)

大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (4105)

A²/O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化 荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)

上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能 杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)

微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析 张若晨, 陈川, 王威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)

基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验 张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)

聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比 易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)

厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学 唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)

Ca²⁺ 对污泥硝化活性和絮体沉降性能的影响 张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)

从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷 畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)

信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响 徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏漪旋 (4177)

海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响 胡越航, 宣丽霞, 袁琼芬 (4185)

耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)

稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响 保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)

地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响 陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)

氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N₂O 排放的影响 吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)

三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N₂O) 分布和释放 程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)

沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响 朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)

新建铅蓄电集聚区对周边土壤环境的影响: 基于重金属空间特征 丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)

不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响 杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)

基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法 张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)

缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征 罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)

西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响 田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)

调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析 彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)

海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源 陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)

《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)

天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制

邵金秋^{1,2,3}, 温其谦⁴, 阎秀兰^{1,2*}, 申俊峰⁴, 杨林生^{1,2}, 杨硕⁵

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院陆地表层格局与模拟重点实验室, 北京 100101; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 5. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘要: 自然界中丰富的含铁矿物作为天然的铁氧化物, 可作为一类修复材料用于砷污染水体和土壤稳定化修复. 本文通过吸附-解吸附实验对比研究了天然赤铁矿、天然褐铁矿、天然菱铁矿、天然钛铁矿、天然磁铁矿、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 及铁锰双金属材料(FMBO)对砷的吸附-解吸特性, 结合光谱学手段研究其作用机制. 吸附实验结果表明, 9种含铁材料对As(III)和As(V)的吸附过程更符合准二级动力学方程和Langmuir方程, 表明反应机制主要为单层化学吸附作用. 其中, FMBO对As的吸附效率和吸附容量远高于其余材料, 天然含铁矿物中褐铁矿对As吸附效果表现最好, 对As(III)和As(V)的吸附容量分别为 $3.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 光谱学手段表明天然褐铁矿中含有较为丰富的针铁矿等弱结晶态矿物成分, 具有相对丰富的砷吸附位点, 是一种具有潜在修复能力的天然材料.

关键词: 天然铁矿; 砷(As); 吸附; 解吸; 光谱学技术

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-4072-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201903023

Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals

SHAO Jin-qiu^{1,2,3}, WEN Qi-qian⁴, YAN Xiu-lan^{1,2*}, SHEN Jun-feng⁴, YANG Lin-sheng^{1,2}, YANG Shuo⁵

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Key Laboratory of Land Surface Pattern and Simulation, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 5. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Natural iron-containing minerals present in the geosphere in the form of crystalline minerals can be used as adsorption material for removal of arsenic from wastewater and remediation of arsenic-contaminated soils. In this paper, the adsorption and desorption of arsenic onto different iron-containing materials including hematite, limonite, siderite, ilmenite, magnetite, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , and Fe-Mn binary oxide (FMBO) were studied in laboratory experiments. The mechanism of arsenic adsorption was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that arsenic adsorption is fitted by pseudo-second-order kinetics and the Langmuir isotherm model for almost all adsorbents, suggesting monolayer adsorption of arsenic onto the minerals. The sorption efficiency and capacity of arsenic by FMBO are much higher than those of other materials. Furthermore, limonite has high sorption efficiencies for both As(III) and As(V) among the natural iron-containing minerals, and their adsorption capacities are $3.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $2.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The XRD results showed that natural limonite contains a large number of weak crystalline mineral components such as goethite, which can provide relatively abundant arsenic adsorption sites. Thus, limonite appears to be the most suitable natural mineral for arsenic adsorption.

Key words: natural iron-minerals; arsenic (As); adsorption; desorption; spectroscopy

砷(As)是一种有毒且具有强致癌性的非金属元素, 常被应用于农药、除草剂、杀虫剂和合金等行业生产中^[1], 在土壤和地下水中广泛存在, 是目前最常见、对公众健康危害最严重的污染物之一^[2]. 土壤As浓度的增加会影响生态系统的正常功能, 并对植物、动物及人类健康造成极大的威胁. 目前, 常见的土壤重金属污染修复技术包括工程客土、植物修复、化学淋洗、电动修复和固化稳定化等^[3]. 其中, 化学稳定化作为固化稳定化技术的一种, 具有成本低、见效快和对土壤破坏小等优势, 因而受到国内外土壤重金属污染修复领域的广泛关注^[4], 该技术应用的关键是选择经济、高效的稳定化材料.

合成铁氧化物在水环境领域去除砷、砷污染土壤的稳定化已有深入研究和应用探究, 如无定形含水氧化铁(FeOOH)、水铁矿和针铁矿等^[5-8]. 合成材料通常具有超高的比表面积, 对As具有强烈的吸附能力, 但同时材料的高成本也限制了实际应用^[9,10]. 与合成材料相比, 天然含铁矿物, 如赤铁矿、针铁矿、磁铁矿和菱铁矿等, 在自然界中分布广泛, 具有明显的成本优势, 是一类潜在的吸附材料^[7,11]. 近年来, 研究者将天然铁矿物应用于水污

收稿日期: 2019-03-03; 修订日期: 2019-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571309)

作者简介: 邵金秋(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污染场地评估与修复, E-mail: shaojq.16s@igsnr.ac.cn

* 通信作者, E-mail: yanxl@igsnr.ac.cn

染处理等领域取得了良好的效果. Giménez 等^[12]选择天然铁氧化物为材料,研究了赤铁矿、针铁矿和磁铁矿对水溶液中 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的吸附作用,结果表明天然铁矿对砷的吸附能力与合成的吸附剂相似,其中天然赤铁矿的吸附能力最高,尤其是在酸性条件下,同时天然铁矿物存在丰富,成本较低.刘卓等^[13]利用天然磁黄铁矿去除水中的 As(Ⅴ),结果表明磁黄铁矿去除 As 是一个自发吸热的配位离子交换反应,并表明天然磁黄铁矿是一种具有潜力的除 As 吸附剂.天然铁的硫化物处理含 Cr⁶⁺废水过程中, S²⁻与 Cr³⁺可形成 Cr₂S₃ 矿物沉淀析出,实现了一步法处理新工艺^[14].林娜等^[15]将天然体磁铁矿和商业 Fe₃O₄ 应用于 Hg(Ⅱ)污染地下水的模拟研究中,发现天然磁铁矿修复 Hg(Ⅱ)污染地下水的可行性和适用性,同时天然磁铁矿具有稳定性更好、渗透性强且成本低.

我国含铁矿物资源丰富,天然铁矿物具有除 As 的可能性,在水污染处理和土壤环境修复中具有一定的发展潜力和良好的应用前景,但相关研究仍旧较少.因此,本研究选择 9 种供试含铁材料,对比探究不同含铁材料对 As 的吸附去除效果,结合数学模型和光谱学手段分析材料对 As 的去除机制,以期天然含铁矿物应用于环境修复领域提供一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

本研究采用 3 类含铁材料:天然含铁矿物、商用化学试剂和人工合成材料,基本理化性质见表 1.天然含铁矿物选择天然赤铁矿、天然褐铁矿、天然菱铁矿、天然钛铁矿、天然磁铁矿-1 和天然磁铁矿-2,实验前利用破碎机将天然矿物磨碎,过 200 目筛,清洗、室温下晾干;商用化学试剂 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司;人工合成材料为铁锰双金属(FMBO),参照费杨等^[16]的合成方法.通过马尔文激光粒度仪(Malvern Mastersizer 2000)测定材料粒径,比表面积采用全自动比表面积分析仪测定(美国康塔 autosorb station 6),通过 X 射线荧光光谱(XRF)测定供试材料的化学元素组成,通过 X 射线衍射仪(XRD)的粉末衍射法进行矿物成分鉴定.通过傅里叶红外光谱仪(Hyperion Tensor 37)测定材料表面官能团类型.

1.2 吸附-解吸附实验

1.2.1 吸附动力学实验

准确称量 0.500 0 g 不同含铁矿物,分别加入到 1 L 浓度为 10 mg·L⁻¹的 As(Ⅴ)和 As(Ⅲ)溶液中,

溶液 pH 事先调节至 7.0,离子强度为 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃,将烧杯置于 25℃ 水浴恒温磁力搅拌器中搅拌,分别于 0、1/12、1/3、2/3、2、4、6、8、12、24、30、36 和 48 h 时刻取样,并取空白样,使用 0.22 μm 水系针头滤膜过滤,保存在 10mL 离心管中待测.

表 1 供试材料的基本理化性质

材料名称	粒径/μm	比表面积/m ² ·g ⁻¹	Fe 含量/%
天然赤铁矿	4.42	3.442	56.83
天然褐铁矿	16.85	10.257	63.82
天然菱铁矿	18.62	11.805	52.92
天然钛铁矿	27.76	1.077	29.78
天然磁铁矿-1	39.39	1.025	39.81
天然磁铁矿-2	41.34	0.754	61.93
Fe ₂ O ₃	24.25	12.084	69.30
Fe ₃ O ₄	2.51	5.445	71.28
FMBO	11.41	155.728	23.28

1.2.2 吸附等温线实验

准确称量 0.500 0 g 供试材料,分别加入到 50 mL 浓度为 0.5、1、2、4、6、8、10、20、40、60、80 和 100 mg·L⁻¹的 As(Ⅴ)和 As(Ⅲ)溶液中,溶液 pH 值事先调节至 7.0,离子强度为 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃,将离心管置于水浴恒温振荡机上振荡 40 h (200 r·min⁻¹, 25℃)后,使用 0.22 μm 水系针头滤膜过滤,同时设置不加材料的空白对照.

1.2.3 解吸附实验

取上述 9 种供试材料各 10.000 0 g 于 100 mL 聚乙烯塑料管中,分别加入 50 mL 浓度为 1000 mg·L⁻¹的 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)溶液,将离心管置于水浴恒温振荡机上振荡 72 h (200 r·min⁻¹, 25℃)后,离心后保留固体和上清液.准确称取负载 As 后的供试材料 0.500 0 g 于 100 mL 聚乙烯塑料管中,分别加入 100 mL pH 为 3、5、7 和 9 的水溶液(使用 HCl 和 NaOH 溶液调节)和 0.01 mol·L⁻¹ NaH₂PO₄,置于水浴恒温振荡机上振荡(200 r·min⁻¹, 25℃),12 h 后定时取样,使用 0.22 μm 水系针头滤膜过滤,设置不加材料的空白对照.

1.3 吸附模型

1.3.1 吸附动力学模型

应用 Lagergren 准一级动力学方程、准二级动力学方程来拟合 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的吸附动力学数据.

准一级动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 \times t$$

准二级动力学方程:

$$t/Q_t = 1/(K_2 \times Q_e^2) + t/Q_e$$

式中, Q_t 和 Q_e 分别为时间 t 和平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_1 和 K_2 分别为准一级和准二级动力学反应速率常数; $K_2 \times Q_e^2$ 可以用来表征初始吸附速率, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$.

1.3.2 吸附等温线模型

应用常见的 Freundlich 方程和 Langmuir 方程来拟合 As(III) 和 As(V) 的等温吸附数据, 根据拟合程度来选出最佳吸附方程, 并计算得出材料对 As(V) 和 As(III) 的饱和吸附容量和吸附常数等参数.

Freundlich 方程:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$$

Langmuir 方程:

$$c_e/Q_e = c_e/Q_m + 1/(K_L \times Q_m)$$

式中, c_e 为平衡溶液中的 As 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_e 为平衡时吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_m 为吸附剂的饱和吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 、 K_F 和 n 为拟合常数.

1.4 化学分析

使用氢化物发生-原子荧光光谱仪 (AFS-9130 型, 北京天吉仪器) 测定溶液中 As 含量. 本研究所用试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水 (PALL Cascada AN MK2).

1.5 数据处理

数据采用 Microsoft Excel 2016 和 IBM SPSS statistics 22 软件进行统计分析, 采用 Origin 9.1 软件进行绘图.

2 结果与分析

2.1 不同含铁材料对砷的吸附-解吸特性研究

2.1.1 吸附动力学

图 1 给出了 9 种供试材料对 As(III) 和 As(V) 的吸附动力学过程. 从中可知, 9 种供试材料对 As(III) 和 As(V) 吸附量随着时间的延长而增加, 其中 FMBO 吸附平衡时间约为 12 h, 天然含铁矿物达到吸附平衡所需的时间相对更长, 约为 24 h. 根据动力学模型拟合结果, Lagergren 准二级动力学方程所得的相关系数 (R^2) 较高, 能较好地反映材料对 As(III) 和 As(V) 的吸附过程. 根据方程拟合结果 (表 2), 材料对 As(III) 的初始吸附速率大小呈 FMBO [$166.49 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > Fe_2O_3 [$2.82 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 褐铁矿 [$1.60 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 菱铁矿 [$0.62 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 磁铁矿-1 [$1.10 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 磁铁矿-2 [$0.82 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 赤铁矿 [$0.37 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 钛铁矿 [$0.36 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > Fe_3O_4 [$0.12 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$], 对

As(V) 的吸附速率呈 FMBO [$80.06 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 菱铁矿 [$3.90 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 磁铁矿-2 [$2.93 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > Fe_2O_3 [$2.37 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 钛铁矿 [$1.38 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 磁铁矿-1 [$1.29 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > Fe_3O_4 [$0.73 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 褐铁矿 [$0.72 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$] > 赤铁矿 [$0.27 \text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$].

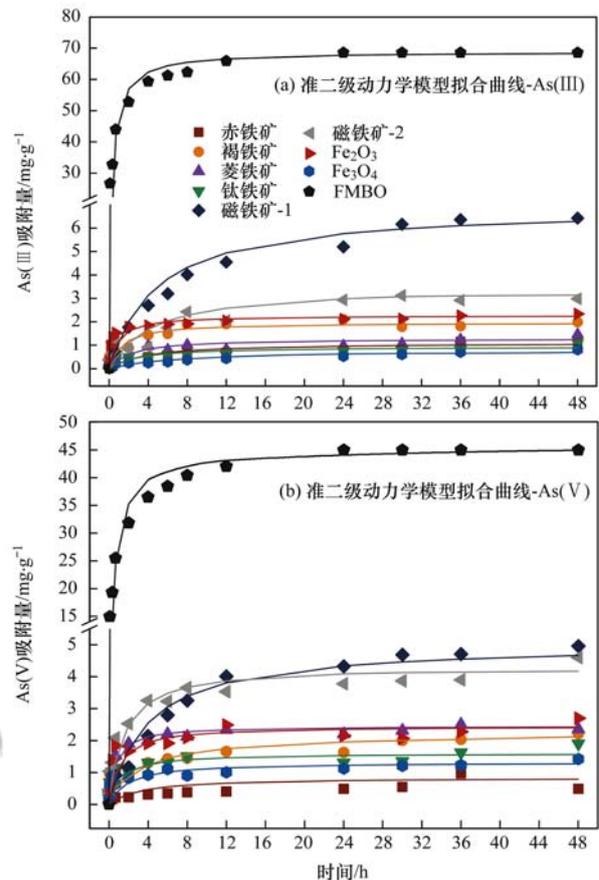


图 1 9 种供试材料对 As(III) 和 As(V) 的吸附动力学曲线

Fig. 1 Kinetic curves of As(III) and As(V) on nine different materials

2.1.2 吸附等温线

图 2 给出了 9 种供试材料对 As(III) 和 As(V) 的吸附等温线, 从中可知, 9 种供试材料对 As 的吸附量随着 As 浓度的增加而增加, 最终达到饱和点. 这是因为随着 As 溶液浓度的增加, 反应界面的砷酸根离子的利用率随之增加, 吸附量增大, 当材料表面活性位点被完全覆盖时, 吸附达到极限, 从而导致饱和吸附. 由 Freundlich 和 Langmuir 模型进行拟合 (表 3), 结果表明 Langmuir 模型拟合方程 R^2 值相对更高, 其中 FMBO 的吸附容量远高于其余 8 种供试材料. 材料对 As(III) 的饱和吸附容量依次为 FMBO ($129.87 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > Fe_2O_3 ($5.59 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > 褐铁矿 ($3.86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > 菱铁矿 ($3.47 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > Fe_3O_4 ($2.42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > 赤铁矿 ($1.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > 磁铁矿-2 ($1.13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > 钛铁矿 ($1.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) >

磁铁矿⁻¹ (0.20 mg·g⁻¹)；对 As(V) 的饱和吸附容量依次为 FMBO (80.65 mg·g⁻¹) > 褐铁矿 (2.99 mg·g⁻¹) > Fe₂O₃ (1.58 mg·g⁻¹) > 磁铁矿⁻² (1.21 mg·g⁻¹) > 菱铁矿 (1.10 mg·g⁻¹) > Fe₃O₄ (0.60 mg·g⁻¹) > 钛铁矿 (0.40 mg·g⁻¹) > 磁铁矿⁻¹ (0.30 mg·g⁻¹) > 赤铁矿 (0.21 mg·g⁻¹)。

表 2 Lagergren 准一级和准二级动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of kinetic models

项目	供试材料	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		K_1/h^{-1}	$Q_{e,cal}/mg \cdot g^{-1}$	R^2	$K_2/g \cdot (mg \cdot h)^{-1}$	$Q_{e,cal}/mg \cdot g^{-1}$	R^2
As(III)	赤铁矿	0.030 9	0.77	0.912 0	0.255 5	1.21	0.938 6
	褐铁矿	0.061 7	1.22	0.873 4	0.408 1	1.98	0.991 8
	菱铁矿	0.011 1	1.97	0.271 2	0.366 9	1.30	0.951 7
	钛铁矿	0.028 6	0.69	0.831 0	0.395 2	0.95	0.949 6
	磁铁矿 ⁻¹	0.092 5	4.40	0.857 7	0.030 2	6.03	0.926 9
	磁铁矿 ⁻²	0.047 2	2.72	0.900 8	0.065 2	3.54	0.951 8
	Fe ₂ O ₃	0.064 6	0.90	0.815 1	0.538 3	2.29	0.996 8
	Fe ₃ O ₄	0.049 9	0.77	0.897 3	0.183 9	0.81	0.929 1
	FMBO	0.236 0	36.04	0.899 6	0.035 0	68.97	0.998 5
	As(V)	赤铁矿	0.021 4	0.98	0.909 6	0.749 0	0.60
褐铁矿		0.052 7	1.35	0.911 0	0.146 5	2.22	0.986 8
菱铁矿		0.091 4	1.63	0.336 3	0.644 8	2.46	0.987 1
钛铁矿		0.008 3	1.61	0.292 7	0.540 9	1.60	0.799 3
磁铁矿 ⁻¹		0.031 1	4.58	0.922 3	0.042 9	5.49	0.976 4
磁铁矿 ⁻²		0.051 7	4.21	0.623 4	0.155 1	4.35	0.957 8
Fe ₂ O ₃		0.031 1	0.87	0.748 3	0.395 0	2.45	0.979 8
Fe ₃ O ₄		0.038 0	0.76	0.807 7	0.416 5	1.32	0.970 4
FMBO		0.207 1	26.35	0.908 7	0.039 1	45.25	0.997 1

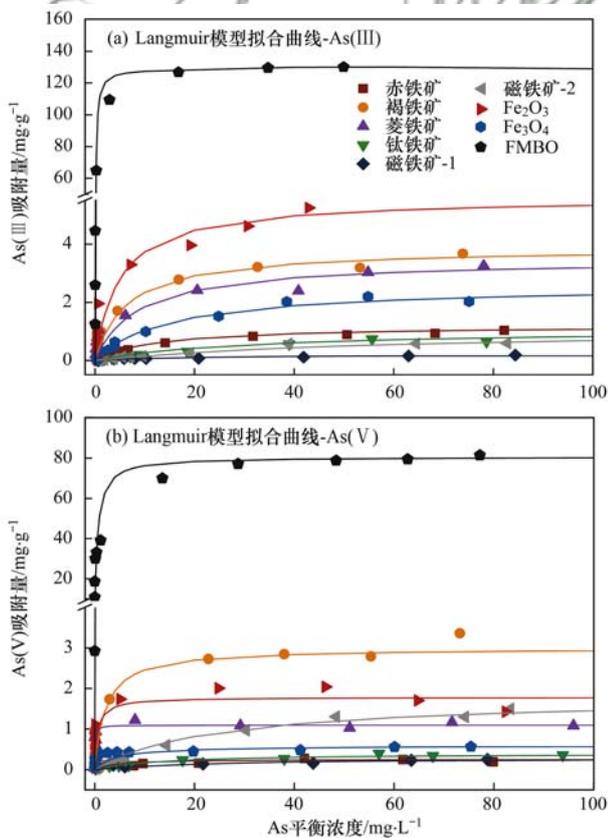


图 2 9 种供试材料对 As(III) 和 As(V) 的吸附等温线

Fig. 2 Isotherm curves of As(III) and As(V) on nine different materials

2.1.3 不同含铁材料对砷的解吸附效果

含铁材料在除 As 方面具有优异的性能，但环境具有复杂性，吸附后的 As 在一定条件下可能解

吸并释放到环境中。图 3 表示不同 pH 溶液对 As(III) 和 As(V) 解吸及 P 离子竞争脱附 As(III) 和 As(V) 的百分率。结果表明，NaH₂PO₄ 溶液对 9 种含铁材料的解吸率最高，不同 pH 的水溶液解吸效率差别较小，这是因为 PO₄³⁻ 与 As 具有相似的外层电子结构，是与 As 竞争吸附位点的强配体^[17]。不同供试材料 As(III) 和 As(V) 的解吸率差异明显，FMBO 所吸附的 As(III) 和 As(V) 几乎不解吸，其中 NaH₂PO₄ 解吸率最高约为 7%；Fe₃O₄ 所吸附的 As(III) 和 As(V) 的解吸率最高，分别为 32.9% ~ 66.9% 和 51.2% ~ 93.8%。6 种天然含铁矿物解吸存在差异，褐铁矿和菱铁矿的解吸率相对最低，其中褐铁矿的 As(III) 和 As(V) 解吸率分别为 4.0% ~ 25.9% 和 0.33% ~ 32.4%，磁铁矿-2 吸附的 As(III) 的解吸率低于赤铁矿，As(V) 的解吸率略高于赤铁矿；钛铁矿和磁铁矿-1 对 As(V) 的解吸率较高。

2.2 材料表面形态与化学成分分析

通过扫描电镜图可知矿物的表面形貌、表面粗糙程度及颗粒大小。由图 4 可知，9 种供试材料的表面形貌存在较大差异。赤铁矿、褐铁矿和菱铁矿表面相对粗糙，形状不规则，钛铁矿、磁铁矿表面相对光滑，呈致密块状，形状不规则；Fe₂O₃ 表面粗糙，呈球块状，表面具有明显的纹路，Fe₃O₄ 呈颗粒状，FMBO 由很多小颗粒聚集在一起形成团聚结构，表面非常粗糙。

表 3 Langmuir 和 Freundlich 等温线参数

Table 3 Fitting parameters of isotherm models

项目	供试材料	Freundlich 方程			Langmuir 方程			$Q_{e,exp}$ /mg·g ⁻¹
		$K_F/L \cdot mg^{-1}$	n	R^2	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	$Q_m/mg \cdot g^{-1}$	R^2	
As(Ⅲ)	赤铁矿	0.110 6	1.747 9	0.940 5	0.082 2	1.207 3	0.921 6	1.17
	褐铁矿	0.483 3	1.784 1	0.785 7	0.156 3	3.859 5	0.952 5	1.99
	菱铁矿	0.524 2	2.245 7	0.598 0	0.114 4	3.467 4	0.836 4	1.46
	钛铁矿	0.048 5	1.537 5	0.982 9	0.032 6	1.082 4	0.882 3	1.10
	磁铁矿-1	0.019 8	1.911 7	0.740 7	0.063 1	0.196 4	0.861 5	5.43
	磁铁矿-2	0.023 3	1.551 6	0.917 2	0.015 6	1.130 5	0.944 8	3.63
	Fe ₂ O ₃	0.046 8	1.883 9	0.472 8	0.201 2	5.589 7	0.979 8	2.33
	Fe ₃ O ₄	0.187 5	1.556 7	0.860 9	0.093 9	2.424 2	0.972 4	0.81
	FMBO	26.112 1	5.117 7	0.170 7	7.000 0	129.870 1	0.999 9	68.53
As(V)	赤铁矿	0.084 8	3.621 9	0.627 8	0.403 8	0.209 2	0.956 8	0.96
	褐铁矿	1.628 1	8.944 5	0.831 4	0.458 6	2.992 2	0.945 8	2.21
	菱铁矿	0.991 3	31.746 0	0.665 5	13.697 3	1.099 5	0.997 5	2.35
	钛铁矿	0.101 8	2.485 1	0.867 9	0.076 9	0.404 8	0.648 2	1.90
	磁铁矿-1	0.073 9	6.161 4	0.304 7	0.044 0	0.296 5	0.437 8	4.96
	磁铁矿-2	0.087 8	1.479 9	0.969 2	0.075 3	1.212 4	0.904 5	4.21
	Fe ₂ O ₃	0.748 9	4.403 3	0.450 9	1.393 1	1.583 5	0.975 9	2.69
	Fe ₃ O ₄	0.246 1	4.870 9	0.553 2	0.228 6	0.596 2	0.863 4	1.42
	FMBO	39.559 3	5.984 4	0.993 4	1.746 5	80.645 2	0.999 2	45.00

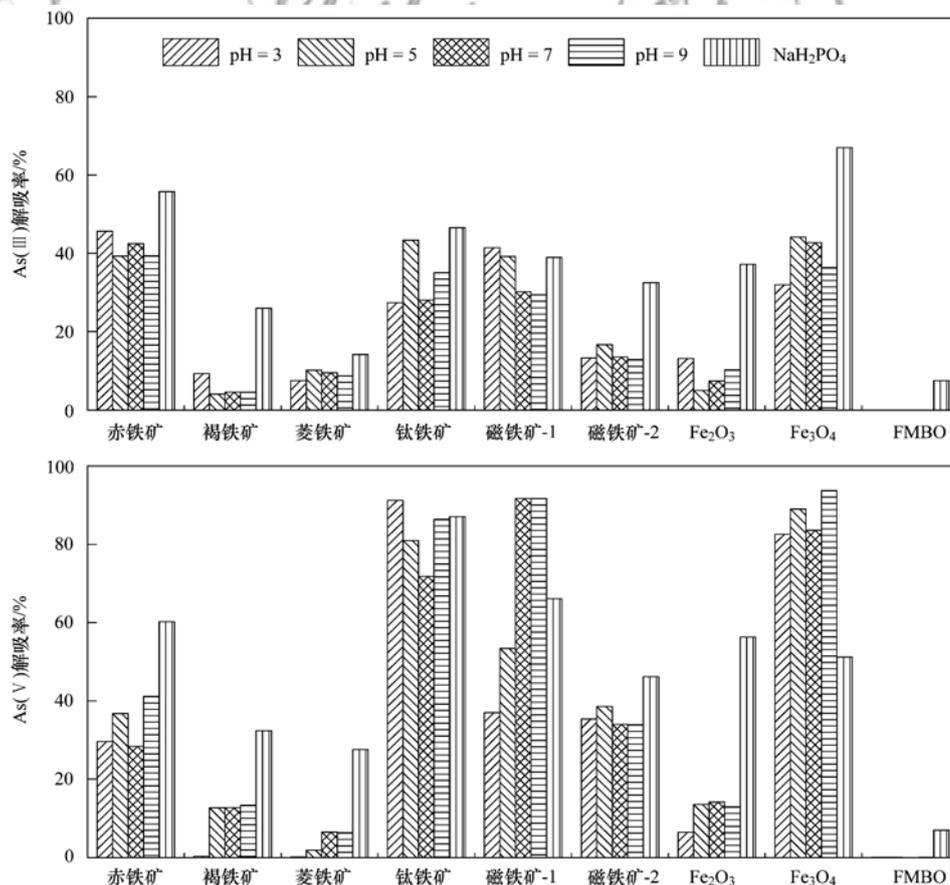
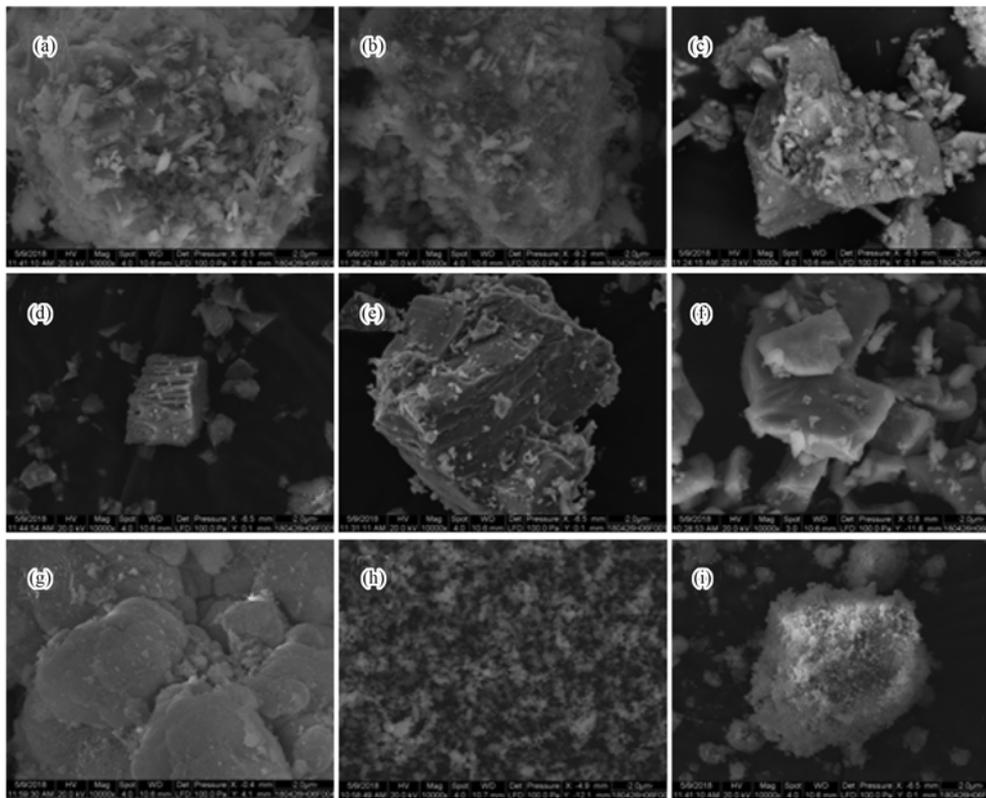


图 3 9 种供试材料对 As(Ⅲ) 和 As(V) 的解吸率

Fig. 3 Desorption rate of As(Ⅲ) and As(V) on nine different materials



(a) 赤铁矿, (b) 褐铁矿, (c) 菱铁矿, (d) 钛铁矿, (e) 磁铁矿-1, (f) 磁铁矿-2, (g) Fe_2O_3 , (h) Fe_3O_4 , (i) FMBO

图4 9种供试材料的SEM图像

Fig. 4 SEM graphs of nine different materials

9种供试材料通过X射线衍射仪(XRD)进行矿物成分分析,以确定其物质含量及纯度(图5)。FMBO晶型结构较差,没有明显的特征衍射峰,呈无定形或弱结晶态。商业化学试剂 Fe_2O_3 (PDF#89-0596)和 Fe_3O_4 (PDF#79-049)的特征衍射峰明显,峰型较好。通过与标准PDF卡比对发现,天然赤铁矿在 2θ 为 24.08° 、 35.60° 、 40.84° 、 49.44° 和 54.04° 等处出现赤铁矿(Fe_2O_3)(PDF#33-0664)的特征衍射峰,同时在 2θ 为 12.88° 和 25.16° 等处出现绿泥石(PDF#02-0023)的特征衍射峰;天然褐铁矿分别在 2θ 为 21.22° 、 33.16° 、 34.70° 、 36.64° 、 53.32° 和 58.92° 及 2θ 为 24.17° 、 39.96° 和 64.02° 等处出现结晶良好的针铁矿[$\text{FeO}(\text{OH})$](PDF#81-0464)及赤铁矿(Fe_2O_3)(PDF#89-0598)的特征衍射峰;天然菱铁矿在 2θ 为 20.98° 、 31.24° 、 33.24° 、 47.21° 、 52.72° 、 61.41° 和 64.72° 处出现了菱铁矿(FeCO_3)(PDF#83-1764)的特征衍射峰;天然磁铁矿-1在 2θ 为 18.31° 、 26.66° 、 30.10° 、 35.45° 、 43.08° 、 53.43° 、 56.96° 和 62.54° 等出现磁铁矿(Fe_3O_4)(PDF#75-1610)的特征衍射峰;天然磁铁矿-2在 2θ 为 18.28° 、 30.06° 、 35.48° 、 37.09° 、 43.04° 、 53.44° 、 56.96° 和 62.52° 等处出现磁铁矿(Fe_3O_4)(PDF#89-0691)的特征衍射峰;钛铁矿在

2θ 为 10.46° 和 28.53° 出现角闪石(PDF#85-2160)的特征衍射峰,化学式为 $\text{NaCa}_2[\text{Mg}, \text{Fe}]_4\text{Al}[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{O}_{22}[\text{OH}]_2$,在 2θ 为 35.40° 、 56.91° 和 62.50° 出现镁铁矿(MgFe_2O_4)(PDF#88-1937)的特征衍射峰,成分相对复杂。

2.3 材料吸附As(III)和As(V)前后FTIR分析

在 3400 cm^{-1} 和 1620 cm^{-1} 附近出现的较宽吸收峰为水分子H—O—H及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 中羟基振动吸收带和伸缩弯曲振动吸收带^[18,19],这两个区域的峰表明材料具有丰富的表面羟基。由图6可知,材料与As反应后该处峰弯曲幅度呈不同程度地增强,表明O—H键可能增多。赤铁矿 985 cm^{-1} 、褐铁矿 898 cm^{-1} 及 804 cm^{-1} 和FMBO 977 cm^{-1} 处减弱,说明可能有吸附反应发生。此外,FMBO 802 cm^{-1} 处、 Fe_2O_3 821 cm^{-1} 和磁铁矿 846 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,是As—O的伸缩振动峰^[20~22],证明了As的存在。褐铁矿在 1430 cm^{-1} 、 Fe_2O_3 在 1432 cm^{-1} 和 Fe_3O_4 在 1450 cm^{-1} 处等出现了新的吸收峰,表明有新的化学键生成,该过程有吸附反应发生,推测该处可能与As的吸附在材料表面上解吸附 CO_2 有关^[23,24]。在图6中未发现Fe—O—As的明显特征吸收峰,说明Fe并未与As发生直接键合作用,从而形成稳定的铁砷矿物(如 FeAsO_4)。通过FTIR对

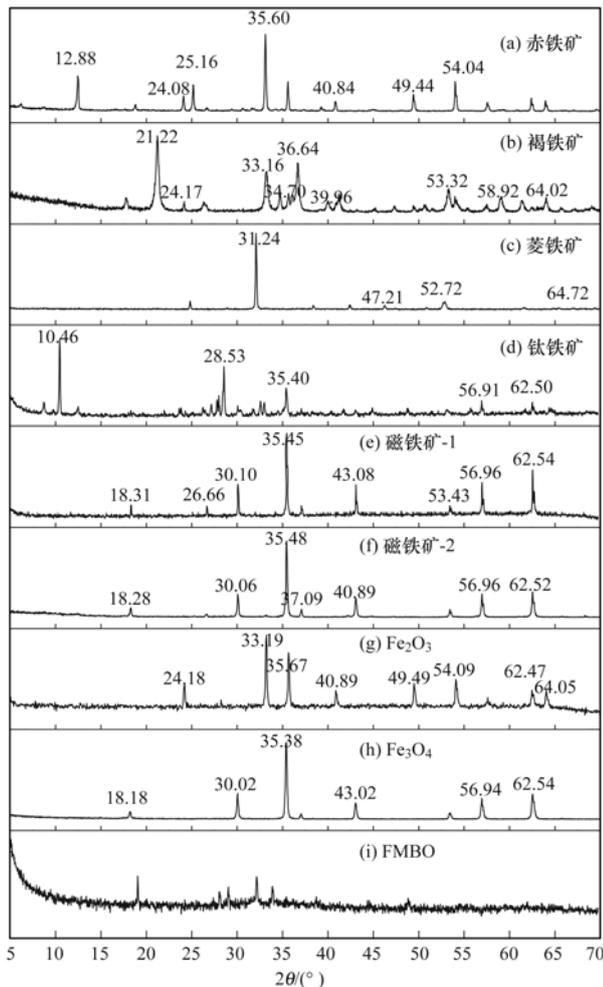


图 5 9 种供试材料的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD graphs of nine different materials

含铁矿物表面基团进行比较分析, 结果不同矿物材料的官能团类型基本相同, 这是由于成矿元素和物质种类相差不大而引起的, 同时物质种类及含量不同可能造成不同材料对 As 吸附效果的差异. 通过 FTIR 分析表明供试材料的官能团类型基本相同, 这是由于成矿元素和物质种类相差不大而引起的, 而这些物质种类及含量的不同导致特征衍射峰会有一定的位移, 可能也造成不同材料对 As 的吸附效果的差异^[25].

3 讨论

本研究表明天然含铁矿物和商业化学试剂对 As 的吸附效果远低于合成材料, FMBO 对 As 的饱和吸附容量是其余材料的 23 ~ 385 倍; 天然含铁矿物中褐铁矿对 As 吸附效果最好, 且对 As(III) 的吸附容量高于 As(V), 其对 As(III) 的吸附容量是其余 5 种天然矿物的 1.1 ~ 19.3 倍, 对 As(V) 的吸附容量是其余 5 种天然矿物的 2.5 ~ 14.2 倍.

由于不同含铁矿物材料结构不同、与砷反应时的吸附条件不同, 其除砷效果和机制也会有所不

同. 一般来说, 铁氧化物与砷的作用机制包括静电吸引、吸附、氧化、离子交换和配位等^[3,26,27]. 在中性 pH 溶液体系中, 9 种含铁材料吸附 As 的过程更符合 Lagergren 准二级动力学方程, 该模型建立在有电子共用或电子转移的化学吸附基础上, 包含了外部液膜扩散、表面吸附、离子内扩散过程, 通过拟合结果表明供试材料对 As(III) 和 As(V) 的吸附主要以化学吸附为主, 结合相对紧密^[28]. 9 种含铁材料对 As(III) 和 As(V) 的吸附较好地符合 Langmuir 模型, 说明其对 As 更倾向于单分子层吸附, 即吸附点位有限, 存在最大吸附容量. 已有大量研究表明, As(III) 和 As(V) 与铁氧化物表面羟基 O—H 键合形成表面螯合物是吸附的主要机制^[29,30]. 本研究结果显示 FMBO 对 As(III) 和 As(V) 的吸附容量远高于天然矿物, 从矿物学角度分析, FMBO 中含有丰富的氢氧化铁和羟基氧化铁, 呈无定形态和疏松多孔(图 4 和图 5), 比表面积大, 为除砷提供了大量有效的羟基吸附位点, 且与 As 结合更为紧密, 不易解吸, 而天然含铁矿物、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 均具有较高的结晶度(图 5), Fe 与 O 原子能够形成稳定的多面体结构, 提供给 As 结合的表面羟基基团相对较少, 从而材料与 As 结合作用相对较弱, 表现出较低的 As 吸附容量和易解吸附效果.

通过对比天然含铁矿物对 As 的吸附效果可知, 褐铁矿对 As(III) 和 As(V) 的吸附具有明显的优势. 一般来说, 天然褐铁矿多呈钟乳状、疏松多孔, 而天然赤铁矿、磁铁矿等呈致密鳞片状或块状, 由 XRD 结果可知, 本研究中的天然褐铁矿的主成分为针铁矿 [FeO(OH)], 同时伴有赤铁矿 (Fe₂O₃). 目前研究表明针铁矿对 As 具有较好的吸附去除效果, 是自然界中继赤铁矿后第二种最常见的有效吸附砷的天然铁氧化矿物^[12,31]. Sun 等^[32] 的研究表明砷主要与针铁矿表面羟基 O—H 进行配位, 形成 Fe—O—AsO(OH)—O—Fe 和 Fe—O—As(OH)—O—Fe 配位体. 天然褐铁矿由于本身具有无定形的针铁矿等物相, 作为一种天然砷吸附材料具有一定的研究价值和应用价值.

4 结论

(1) 9 种含铁材料对 As(III) 和 As(V) 具有一定的吸附效果, 其中合成 FMBO 对 As(III) 和 As(V) 的吸附容量远高于天然含铁矿物和商业化学试剂, 天然褐铁矿和菱铁矿除砷效果均优于 Fe₃O₄.

(2) 天然含铁矿物对 As(III) 和 As(V) 的吸附过程符合准二级动力学方程和 Langmuir 方程, 表明

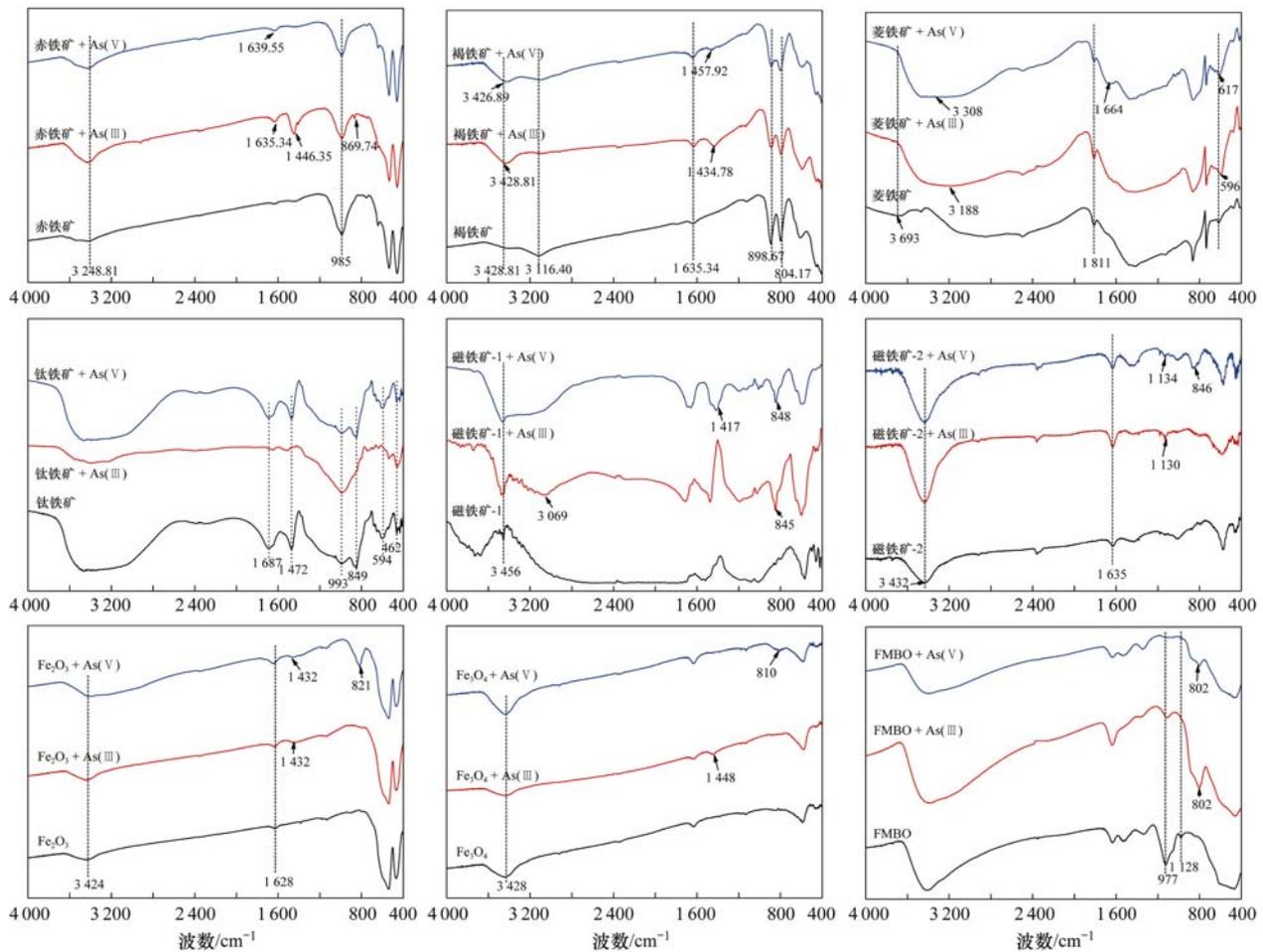


图6 As(III)和As(V)吸附前后9种供试材料的FTIR图谱

Fig. 6 FTIR characterization of As(III) and As(V) before and after adsorption by nine different materials

矿物与As反应为化学吸附,倾向于单分子层吸附,存在最大吸附容量。

(3)天然褐铁矿含有针铁矿、赤铁矿等矿物相,其对As(III)和As(V)吸附表现出明显优势,最大吸附容量分别为 $3.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是一种潜在天然除砷材料。

参考文献:

- [1] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world; a review [J]. *Talanta*, 2002, **58**(1): 201-235.
- [2] Smith E, Naidu R, Alston A M. Arsenic in the soil environment; a review [J]. *Advances in Agronomy*, 1998, **64**: 149-195.
- [3] Miretzky P, Cirelli A F. Remediation of arsenic-contaminated soils by iron amendments; a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, **40**(2): 93-115.
- [4] Hartley W, Lepp N W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **390**(1): 35-44.
- [5] Wilkie J A, Hering J G. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide; effects of adsorbate/adsorbent ratios and Co-occurring solutes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, **107**: 97-110.
- [6] Chakravarty S, Dureja V, Bhattacharyya G, *et al.* Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese

ore [J]. *Water Research*, 2002, **36**(3): 625-632.

- [7] Ona-Nguema G, Morin G, Juillot F, *et al.* EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite, and lepidocrocite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(23): 9147-9155.
- [8] 王玉玲, 马杰, 陈雅丽, 等. 水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 179-186.
Ma Y L, Ma J, Chen Y L, *et al.* Arsenic adsorption and its species on ferrihydrite and ferrihydrite colloid [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 179-186.
- [9] Guo H M, Stüben D, Berner Z. Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(5): 1039-1051.
- [10] Yang X T, Xia L, Li J L, *et al.* Adsorption of As(III) on porous hematite synthesized from goethite concentrate [J]. *Chemosphere*, 2017, **169**: 188-193.
- [11] Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals; implications for arsenic mobility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(18): 4182-4189.
- [12] Giménez J, Martínez M, de Pablo J, *et al.* Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **141**(3): 575-580.
- [13] 刘卓, 张小梅, 肖才林, 等. 利用天然磁黄铁矿去除水中As(V)的研究 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(10): 3701-3708.
Liu Z, Zhang X M, Xiao C L, *et al.* As(V) removal from water

- with natural pyrrhotite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(10): 3701-3708.
- [14] Lu A H, Chen J, Shi J X, *et al.* One-step disposal of Cr(VI)-bearing wastewater by natural pyrrhotite [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, **45**(17): 1614-1616.
- [15] 林娜, 宋昕, 郭亮, 等. 天然磁铁矿和商用 Fe_3O_4 修复 Hg(II) 污染地下水的模拟研究[J]. *土壤*, 2017, **49**(1): 118-128.
- Lin N, Song X, Guo L, *et al.* Simulating remediation of Hg(II)-contaminated groundwater using natural magnetite and commercial Fe_3O_4 [J]. *Soils*, 2017, **49**(1): 118-128.
- [16] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 不同水分条件下铁基氧化物对土壤砷的稳定化效应研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(10): 3252-3260.
- Fei Y, Yan X L, Liao X Y, *et al.* Effects of iron-based oxides on arsenic stabilization in soils of different water contents[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(10): 3252-3260.
- [17] Caporale A G, Pigna M, Azam S M G G, *et al.* Effect of competing ligands on the sorption/desorption of arsenite on/from Mg-Fe layered double hydroxides (Mg-Fe-LDH) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225**: 704-709.
- [18] Zhang G S, Qu J H, Liu H J, *et al.* Removal mechanism of As(III) by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent: oxidation and sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(13): 4613-4619.
- [19] 刘辉利, 梁美娜, 朱义年, 等. 氢氧化铁对砷的吸附与沉淀机理[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(5): 1011-1020.
- Liu H L, Liang M N, Zhu Y N, *et al.* The adsorption of arsenic by ferric hydroxide and its precipitation mechanism [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(5): 1011-1020.
- [20] Zhang G S, Liu H J, Liu R P, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(2-3): 820-825.
- [21] Jia Y F, Xu L Y, Wang X, *et al.* Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(7): 1643-1654.
- [22] Goldberg S, Johnston C T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **234**(1): 204-216.
- [23] 杨智, 谢先军, 皮坤福. 砷酸盐在针铁矿上的界面作用过程及磷酸盐竞争吸附影响的试验和模拟研究[J]. *安全与环境工程*, 2017, **24**(6): 62-69.
- Yang Z, Xie X J, Pi K F. Interfacial interactions between arsenate and goethite under the influence of competitive adsorption of phosphate [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2017, **24**(6): 62-69.
- [24] Voegelin A, Hug S J. Catalyzed oxidation of arsenic(III) by hydrogen peroxide on the surface of ferrihydrite: an in situ ATR-FTIR study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(5): 972-978.
- [25] 杜晓丽. 典型含铁锰矿物学和表面化学及对砷的吸附研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017. 59-60.
- Du X L. Mineralogical, surface chemical and arsenic removing characterization of typical ferrous manganese ores [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017. 59-60.
- [26] Sherman D M, Randall S R. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr) oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**(22): 4223-4230.
- [27] Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (Hydr) oxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **210**(1): 182-193.
- [28] Boparai H K, Joseph M, O'Carroll D M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto Nano zerovalent iron particles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1): 458-465.
- [29] Waychunas G A, Rea B A, Fuller C C, *et al.* Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, **57**(10): 2251-2269.
- [30] Wang S, Mulligan C N. Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: a review [J]. *Environment International*, 2008, **34**(6): 867-879.
- [31] Zhang W, Singh P, Paling E, *et al.* Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores [J]. *Minerals Engineering*, 2004, **17**(4): 517-524.
- [32] Sun X H, Doner H E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR [J]. *Soil Science*, 1996, **161**(12): 865-872.

CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM _{2.5} Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, CAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} During Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM _{2.5} Near Highway	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co ₃ O ₄ Catalysts	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb ²⁺ by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe ₃ O ₄	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A ² /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca ²⁺ on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N ₂ O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment; A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns in Jinyun Mountain	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)