

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



2020

Vol.41 No.9
第41卷 第9期

目次

2020年天津市两次重污染天气污染特征分析·····	肖致美,徐虹,蔡子颖,李鹏,刘彬,元洁,郑乃源,唐遨,陈魁,邓小文(3879)
基于高分辨率MARGA分析成都市PM _{2.5} 中水溶性离子污染特征·····	尹寒梅,陈军辉,冯小琼,姜涛,钱骏,刘政(3889)
宿迁市PM _{2.5} 中水溶性无机离子的季节特征和来源分析·····	马红璐,赵欣,陆建刚,王辉,许纯领,欧阳琰,朱新胜,殷堂兵,漆丹,陆亚秋,汪玖阳,陆声兴(3899)
鼎湖山大气颗粒物中OC与EC的浓度特征及粒径分布·····	李安娜,温天雪,华维,杨员,孟泽,胡波,辛金元(3908)
鞍山市道路扬尘碳组分特征及来源解析·····	林孜,姬亚芹,林宇,国纪良,马妍,赵静琦(3918)
西安市冬季PM _{2.5} 中WSOC的光谱特性和来源解析·····	杨毅,张亚楠,刘焕武,田萍萍,李亚飞,雷颖,王一博(3924)
长三角地区气溶胶光学性质与新粒子生成观测·····	杜盈盈,陈军,张家洛,甘桂城,刘瑜存,苏明旭,楼晟荣,周敏,陶士康,乔利平(3932)
连云港市挥发性有机化合物的组分特征及来源解析·····	崔金梦,王体健,李秋潼,董立文,黄丛丞,曹云擎(3941)
成都市城区大气VOCs季节污染特征及来源解析·····	王成辉,陈军辉,韩丽,徐晨曦,王波,李英杰,刘政,钱骏(3951)
德州市夏季臭氧敏感性特征及减排方案·····	严茹莎(3961)
超低改造下中国火电排放清单及分布特征·····	屈加豹,王鹏,伯鑫,薛晓达,董广霞,崔磊,康明雄,王彤,汤铃,朱法华,李时蓓(3969)
浙江省人为源氨排放清单建立及分布特征·····	赵睿东,于兴娜,侯新红,沈丽(3976)
垃圾焚烧烟气中二噁英控制技术的评估与筛选·····	赵思岚,奚鹏飞,郭凤艳,邓双,贾建丽(3985)
兰州市两场典型降水事件稳定同位素特征及其水汽来源·····	韩婷婷,张明军,王圣杰,杜勤勤,马转转,郭蓉,曹晏风(3993)
然乌湖流域地表水水化学特征及控制因素·····	张涛,王明国,张智印,刘廷,何锦(4003)
河套灌区地下水化学演变特征及形成机制·····	崔佳琪,李仙岳,史海滨,孙亚楠,安海军,邢进平(4011)
石期河流域地下水化学特征及物质来源分析·····	李笑,于爽,李亮,郭永丽(4021)
长江中下游湖泊水体氮磷时空变化特征及其影响因素·····	季鹏飞,许海,詹旭,朱广伟,邹伟,朱梦圆,康丽娟(4030)
2016~2017年长荡湖流域湖库系统营养盐时空分布机制分析·····	李新艳,李恒鹏,姜三元,马培,赖锡军,邓建才,陈东强,耿建伟(4042)
菹草对湖泊水质及浮游植物群落结构的影响·····	康丽娟,许海,邹伟,朱广伟,朱梦圆,季鹏飞,陈洁(4053)
金泽水库库区细菌群落构建过程与关键驱动因子分析·····	刘明坤,童俊,朱慧峰,白晓慧(4062)
典型氟工业园周边河流沉积物中全(多)氟化合物的分布特征·····	孙琳婷,赵祯,唐建辉(4069)
微塑料对河水抗生素抗性基因的影响·····	周昕原,王言仔,苏建强,黄福义(4076)
莲花水库水体中抗生素污染特征及生态风险评价·····	廖杰,魏晓琴,肖燕琴,李青松,范洪勇,刘学军,庄马展,刘超翔(4081)
拟柱孢藻生长及碱性磷酸酶活性对不同磷浓度和磷形态响应的株系间差异·····	叶金梅,赵莉,罗旭,彭亮,雷腊梅(4088)
奶水河湿地植物作用及调水水质响应模拟·····	李亚娟,杜彦良,毕二平,王亮,陈翠柏(4095)
浅基质层干植草沟运行效果的现场实验·····	张佳炜,李田,张庭秀(4105)
海绵城市地块汇水区颗粒污染物的传输·····	李佳,谢文霞,姜智绘,单溪环,廖云杰,赵洪涛,李叙勇(4113)
天然黄铁矿吸附去除水中Sb(V):性能与机制·····	石松,吴乾元,李新正,黄满红(4124)
过硫酸盐氧化处理含苯磺酸废水·····	章晋门,卢钧,刘晓琛,陈泉源(4133)
温度对城市污水厌氧生物滤池运行效果与菌群结构的影响·····	刘智斌,刘秀红,周桐,章世勇,李健敏,杨庆(4141)
ABR-MBR耦合工艺启动及优化反硝化除磷性能·····	缪新年,汪倩,郭凯成,刘文如,沈耀良(4150)
低温下全自养脱氮颗粒污泥适应低基质效能·····	刘雨馨,王建芳,钱飞跃,陈倩苗,乔伟,沈聪(4161)
雄安新区土壤重金属地球化学监测关键问题探讨·····	郭志娟,周亚龙,杨峥,赵传冬,成杭新,孔牧,彭敏(4169)
基于土壤重金属及PAHs来源的人体健康风险定量评价:以北京某工业污染场地为例·····	吴志远,张丽娜,夏天翔,贾晓洋,李慧颖,王世杰(4180)
基于乡镇尺度的西南重金属高背景区土壤重金属生态风险评价·····	张富贵,彭敏,王惠艳,马宏宏,徐仁廷,成晓梦,侯召雷,陈子万,李括,成杭新(4197)
云南兰坪铅锌矿区优势植物重金属富集特性及应用潜力·····	张龙,张云霞,宋波,吴勇,周子阳(4210)
水培试验下水稻Pb吸收累积关键生育期·····	胡雨丹,周航,辜娇峰,霍洋,邓鹏辉,魏宾纭,刘俊,廖柏寒(4218)
田间条件下养分调控八宝景天Cd修复效率·····	郭俊梅,杨俊兴,杨军,郑国砥,周小勇,陈同斌,卞建林,孟晓飞,李玉峰(4226)
桉树枝条生物炭输入对桂北桉树人工林酸化土壤的作用效果·····	段春燕,沈育伊,徐广平,滕秋梅,张德楠,何成新,张中峰,周龙武,孙英杰(4234)
秸秆直接还田和炭化还田对红壤酸度、养分和交换性能的动态影响·····	杨彩迪,卢升高(4246)
土壤微生物群落结构对生活源和工业源再生水灌溉的差异化响应·····	王燕,程东会,檀文炳,余红,席北斗,姜永海,党秋玲(4253)
粪肥和有机肥施用对稻田土壤微生物群落多样性影响·····	理鹏,吴建强,沙晨燕,叶春梅,黄沈发(4262)
松花江下游沿江湿地土地利用变化对土壤细菌群落多样性的影响·····	张拓,徐飞,怀宝东,杨雪,隋文志(4273)
黄土高原草地土壤细菌群落结构对于降水变化的响应·····	李娜,王宝荣,安韶山,焦峰,黄倩(4284)
土地利用方式对会仙岩溶湿地土壤真菌群落和功能类群的影响·····	程跃扬,靳振江,王晓彤,贾远航,袁武,周军波(4294)
黑土真菌群落互作及其与梯度有机质碳分子结构的关系·····	尚秋彤,黄瑞林,倪浩为,隋跃宇,孙波,梁玉婷(4305)
贵州茂兰喀斯特森林不同演替下土壤真核微生物多样性·····	王显,龙健,李娟,刘灵飞,廖洪凯,李宜蓉,杨睿(4314)
玉米秸秆生物炭固化细菌对镉砷吸附·····	刘玉玲,朱虎成,彭鸥,李丹阳,杨蕊嘉,彭晶,铁柏清(4322)
无机态氮素转化机制及水土体氮源识别方法·····	梁杏,孙立群,张鑫,张洁,付鹏宇(4333)
《环境科学》征订启事(4061)	
《环境科学》征稿简则(4132)	
信息(4233, 4293, 4304)	

天然黄铁矿吸附去除水中Sb(V):性能与机制

石松¹, 吴乾元², 李新正², 黄满红^{1*}

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 国家环境保护纺织污染防治工程技术中心, 上海 201620; 2. 清华大学深圳国际研究生院资源与环境学院, 广东省城市水循环与环境安全工程研究中心, 深圳市微生物应用与风险控制重点实验室, 深圳 518055)

摘要: 比较了3种铁矿石(黄铁矿、赤铁矿和磁铁矿)对于五价锑[Sb(V)]的吸附效果, 选用效果最好的黄铁矿作为Sb(V)的吸附剂, 考察了黄铁矿粒径、投加量和pH对吸附效果的影响。结果表明, 当Sb(V)初始浓度在90~100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 黄铁矿粒径200M(过200目筛, <0.074 mm)、投加量1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和pH=7时吸附效果最好, 对Sb(V)的去除率在80%以上; 离子竞争实验结果表明, PO_4^{3-} 对吸附Sb(V)有抑制作用, 而 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 对吸附Sb(V)无明显不利影响, 这可能是因为 PO_4^{3-} 会与Sb(V)竞争黄铁矿表面的活性配位吸附点; 准二级动力学模型和Langmuir模型能更好地模拟吸附过程, 表明吸附过程是单层吸附行为, 主要作用是化学吸附; 红外分析表明黄铁矿对Sb(V)的去除过程是配位离子交换反应; EDS与XPS数据证实锑被吸附到黄铁矿表面, 并且没有被还原成毒性更高的三价锑[Sb(III)]。

关键词: 黄铁矿; Sb(V); 含氧阴离子; 动力学; 配位交换

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)09-4124-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202001115

Adsorption of Sb(V) in Water by Natural Pyrite: Performance and Mechanism

SHI Song¹, WU Qian-yuan², LI Xin-zheng², HUANG Man-hong^{1*}

(1. State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Key Laboratory of Microorganism Application and Risk Control of Shenzhen, Guangdong Provincial Engineering Research Center for Urban Water Recycling and Environmental Safety, Graduate International School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The adsorption performance of three iron ores (pyrite, hematite, and magnetite) on Sb(V) was compared and pyrite was shown to exhibit the highest adsorption performance. The effects of particle size, concentration, and pH on the adsorption performance were investigated with pyrite as the adsorbent. The rejection of Sb(V) was the highest (>80%) when pyrite (particle size <0.074 mm) was used as the adsorbent with a concentration of 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and pH=7. The ion competition experiment indicated that PO_4^{3-} can inhibit the adsorption of Sb(V), while SO_4^{2-} and CO_3^{2-} have no significant effects on the adsorption of Sb(V) because PO_4^{3-} can compete with Sb(V) for active adsorption sites on the surface of pyrite. The results also showed that the quasi-second-order kinetic model and Langmuir model can better simulate the adsorption process, which shows a single-layer adsorption behavior and chemisorption plays a main role in the rejection of Sb(V). FTIR analysis suggested that the removal of Sb(V) by pyrite was a coordinated ion exchange reaction. EDS and XPS results further confirmed that Sb(V) was adsorbed on the surface of pyrite and was not reduced to Sb(III), which is more toxic.

Key words: pyrite; Sb(V); oxygen anion; kinetics; coordination exchange

锑(antimony, Sb)被广泛应用于各种工业产品的生产, 如阻燃剂、弹药合金、油漆颜料和涤纶合成催化剂等^[1]。近年, 由于其潜在毒性在世界范围内越来越受到重视。锑对人体的血液、肠胃和呼吸系统都有不良影响, 并且还具有致癌致畸性, 美国环保署和欧盟都将其视为优先污染物^[2], 我国卫生部和国家标准化委员会联合发布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中规定锑的限值在5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这对锑的深度处理技术带来了新的挑战。

在环境中锑的主要形式有Sb(III)和Sb(V), Sb(III)的毒性比Sb(V)高10倍^[3], 但在氧化条件下, Sb(III)很容易氧化成Sb(V), 有很多研究表明, Sb(V)是在各种氧化还原条件下锑的主要形态(如地表水和纺织印染废水等), 且比Sb(III)更难处

理和固定^[4]。因此, 去除Sb(V)是除锑的主要研究方向。

目前去除水中重金属锑的方法主要有混凝法^[5]、离子交换法^[6]、膜过滤^[7]和吸附法^[8]等, 由于操作简单、效率高等特性, 吸附法一直是研究的热点, 但由于合成吸附材料方法复杂、成本高以及稳定性差, 很难达到实际应用的要求, 所以研究者们尝试寻找各种天然高效的吸附剂。作为地表最丰富的含

收稿日期: 2020-01-12; 修订日期: 2020-03-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC0408304); 水污染控制与处理重大科学技术项目(2017ZX07205001); 深圳市科学技术创新委员会项目(JCYJ20160125095838752)

作者简介: 石松(1997~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向水中锑的去除以及印染废水的深度处理, E-mail: hjsishong@163.com

* 通信作者, E-mail: huangmanhong@dh. edu. cn

铁矿石之一的黄铁矿,已经被发现对铬^[9]、砷^[10]和镉^[11]等重金属的去除有很好的效果.然而,目前还没有被用作Sb(V)吸附剂的研究.

本研究首先比较了3种常见天然铁矿石(黄铁矿、赤铁矿和磁铁矿)对Sb(V)的吸附效果,其次考察了黄铁矿粒径、投加量、pH和不同竞争离子对吸附效果的影响,通过一系列表征(BET、XRD、FTIR、SEM和XPS),结合吸附动力学和吸附等温线,初步分析了其吸附特性和机制,以期黄铁矿对Sb(V)的吸附提供理论依据和应用可行性.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄铁矿石、赤铁矿石和磁铁矿石分别购于万宝矿物企业、恒旺环保企业和河南环保材料公司.经研磨机研磨分别过10、60、100和200目筛,记为10 M、60 M、100 M和200 M.用10%的稀盐酸浸泡3 h,再用去离子水反复冲洗至中性,在30℃下真空干燥备用;含Sb(V)模拟废水由焦锑酸钾($K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$)和去离子水配制而成.

试剂:焦锑酸钾($K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4H_2O$)、硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、pH缓冲剂(pH为4、7和10)、硫酸钠(Na_2SO_4)、碳酸钠(Na_2CO_3)和磷酸二氢钾(KH_2PO_4)均购自国药化工试剂有限公司,以上试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 吸附材料的初步优选

选取黄铁矿、赤铁矿和磁铁矿均为200 M进行烧杯实验(250 mL),投加量均为 $1 g \cdot L^{-1}$,配制含Sb(V)废水浓度在 $90 \sim 100 \mu g \cdot L^{-1}$ 范围内,转速为 $300 r \cdot min^{-1}$,吸附24 h后沉淀30 min,用一次性注射器吸取上清液并用 $0.45 \mu m$ 微孔滤膜过滤.用ICP-MS测定其中锑的浓度(所有实验均一式三份).选出效果最优的铁矿石.

1.2.2 粒径、投加量和pH对吸附效果的影响

单因素实验,分别研究黄铁矿不同粒径(10、60、100和200 M)、不同投加量($0.02 \sim 4 g \cdot L^{-1}$)和不同pH(pH为3、5、7、9和11)下对吸附效果的影响,每次实验改变一个因素,其它实验条件保持一致.选出最优粒径、投加量和pH.

1.2.3 不同含氧阴离子的竞争

选取200 M黄铁矿进行实验,投加量 $1 g \cdot L^{-1}$,分别向体系中添加不同浓度($0.1 mg \cdot L^{-1}$ 和 $1 mg \cdot L^{-1}$)的磷酸根、硫酸根、碳酸根这3种竞争离子.比较不同含氧阴离子对黄铁矿吸附Sb(V)的影响.

1.2.4 吸附动力学

选取200 M黄铁矿,投加量 $1 g \cdot L^{-1}$,Sb(V)初始浓度在 $90 \sim 100 \mu g \cdot L^{-1}$ 内,转速 $300 r \cdot min^{-1}$,调节溶液pH为6.5,且每隔一段时间调节pH,使体系pH维持在原始设定值的 ± 0.2 范围内.在 $5 \sim 1440 min$ 内不同时间间隔用一次性注射器吸取上清液2 mL,并用 $0.45 \mu m$ 微孔滤膜过滤,检测残留锑的浓度,考察不同时间内对Sb(V)的吸附效果,并用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行拟合.

1.2.5 吸附等温线

选取200 M黄铁矿,投加量 $1 g \cdot L^{-1}$,分别配制不同初始Sb(V)浓度 $10 \sim 40000 \mu g \cdot L^{-1}$,转速 $300 r \cdot min^{-1}$,调节溶液pH为6.5,且每隔一段时间调节pH,使体系pH维持在原始设定值的 ± 0.2 范围内.吸附24 h后沉淀30 min,用一次性注射器吸取上清液2 mL,并用 $0.45 \mu m$ 微孔滤膜过滤,检测上清液残留的锑浓度.并用Langmuir和Freundlich吸附等温线模型进行拟合.

1.2.6 表征方法

X射线衍射(XRD, D/max2550VB+/PC)、比表面积测定仪(BET, Autosorb-iQ)都被用来描述3种铁矿石的常规特征. Zeta电位仪(Nano Brook 90Plus PALS)用来检测不同pH下黄铁矿粉末的电动电位数值,可以分析体系不同离子浓度或者不同酸度下矿石表面的相互作用情况,结果取3次测量值的平均值.扫描电镜(SEM, HITACHI S-4800)结合X光能量色散(EDX, Bruker quantax400)被用来观测黄铁矿石吸附前后的微观表面和元素组成,傅里叶红外变换光谱(FTIR, Nicolet6700)被用来描述黄铁矿吸附前后官能团的变化特征,X射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi)被用来验证Sb(V)在黄铁矿表面的存在和价态转变情况.

2 结果与讨论

2.1 3种天然矿石的表征:BET和XRD

用BET测定仪(脱气参数: $150^\circ C/8 h$)测定了3种矿石(赤铁矿、磁铁矿和黄铁矿,粒径均为200 M)的比表面积,如图1(a)为其氮气吸脱附曲线.由于其3种矿石均为天然矿石,都表现出较小的比表面积.黄铁矿的比表面积仅为 $1.44 m^2 \cdot g^{-1}$.

为了分析矿物晶格结构和纯度,扫描了3种矿石的XRD图谱,如图1(b).其中 2θ 为 28.51° 、 33.08° 、 37.10° 、 40.78° 、 47.41° 、 56.27° 、 59.01° 、 61.69° 、 64.28° 、 76.59° 和 78.96° 分别对应于黄铁矿的(111)、(200)、(210)、(211)、(220)、(311)、(222)、(023)、(321)、(331)和(420)面^[12],与标

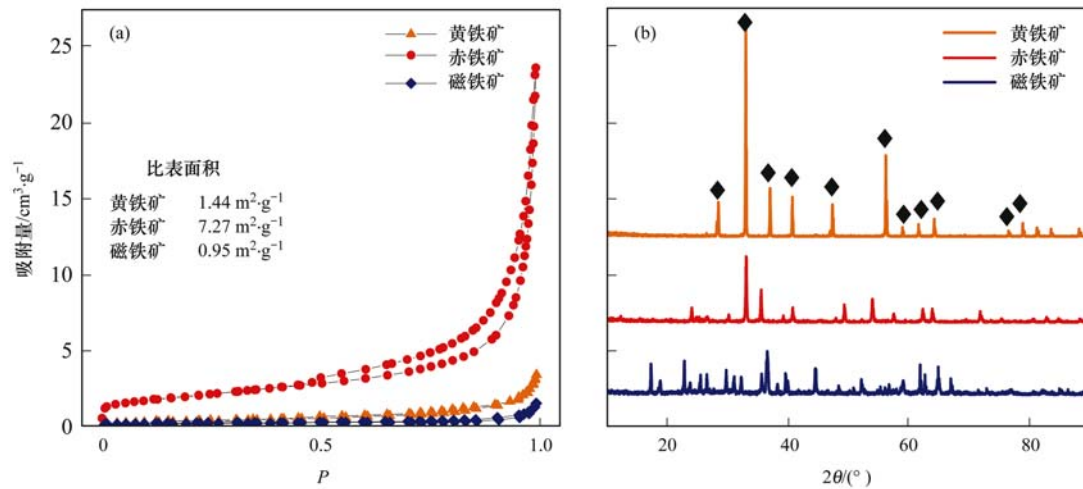


图1 3种矿石氮气吸附曲线和XRD图谱

Fig. 1 Nitrogen adsorption and desorption curves and XRD patterns of three ores

准卡片 JCPDS:42-1340 吻合度高, 赤铁矿与磁铁矿的 XRD 图谱也分别与标准卡片 JCPDS:72-0469 和 JCPDS:26-1136 相吻合. 这表明选取的 3 种铁矿石均达到实验纯度要求.

2.2 吸附材料的初步优选

3 种铁矿石对 Sb(V) 的吸附效果如图 2 所示, 赤铁矿与磁铁矿对 Sb(V) 的去除率仅有 2.3% 和 3.1%, 然而黄铁矿对 Sb(V) 的吸附效果明显, 去除率高达 82.9%. 结合上述较低的比表面积结果, 表明铁矿石在吸附锑的过程中, 比表面积并不是其主导因素, 猜测黄铁矿对 Sb(V) 可能存在某种特异性吸附能力. 综上, 采用黄铁矿进行后续实验.

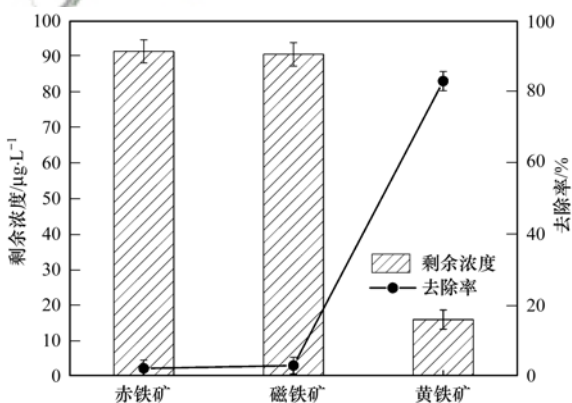


图2 赤铁矿、磁铁矿和黄铁矿对Sb(V)的吸附效果

Fig. 2 Adsorption efficiencies of hematite, magnetite, and pyrite on Sb(V)

2.3 黄铁矿的粒径、投加量、pH 对吸附效果的影响

选取 10、60、100 和 200 M 这 4 种不同粒径的黄铁矿进行吸附实验, 结果如图 3(a) 所示, 当选择 10M 黄铁矿时, 去除率不到 20%, 然而 200 M 的黄铁矿对 Sb(V) 的去除率可达到 85%. 黄铁矿粒径越小, 吸附效果越好, 这是因为黄铁矿表面的活性位点增多, 增大了与 Sb(V) 的接触几率, 从而表现出更

好的吸附性能. 所以, 黄铁矿最佳粒径为 200 M ($<0.074 \mu\text{m}$).

选用 200 M 黄铁矿, 比较投加量 $0.02 \sim 4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对 Sb(V) 的吸附效果. 由图 3(b) 可以发现, 当投加量为 $0.02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 黄铁矿对 Sb(V) 的吸附效果差, 去除率仅为 3% 和 8%. 但当投加量仅提高到 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 去除率就可达到 46.4%, 吸附效果明显. 投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对 Sb(V) 的去除率可达到 84.4%. 继续提高黄铁矿投加量, 去除率趋于平衡, 提高不明显. 因此, 在保证吸附效果的前提下, 为了更高效地利用黄铁矿, 确定黄铁矿的最佳投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

选用 200 M 黄铁矿, 投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 比较了不同 pH (pH 为 3、5、7、9 和 11) 条件下对 Sb(V) 的去除效果. 如图 3(c) 所示, 在 pH 为 7 的中性条件下黄铁矿对 Sb(V) 的吸附效果最佳, 这可能是因为酸性或者碱性条件下黄铁矿的部分活性位点被破坏, 改变了黄铁矿表面的特性, 从而导致了更低的去除率^[13]. 为了更深入地了解 pH 对吸附性能的影响, 检测了黄铁矿的 Zeta 电位, 结果如图 3(d). 可以看出黄铁矿的 Zeta 电位在 pH 为 3~11 范围内均为负值, 即等电点小于 3.0, 与之前报道的结果一致^[14].

此前的一些有关对 Sb(V) 的吸附材料的结果显示, 吸附剂在酸性条件下通常能取得更好的吸附效果^[15]. 这是因为在 pH 为 3~11 的范围内, Sb(V) 主要以 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 的形式存在, 当体系 pH 较低时, 吸附剂表面的质子化作用增强, 有利于与电负性的 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 结合, 通过静电引力的方式去除^[16]. 这与不同 pH 条件下黄铁矿作为 Sb(V) 的吸附剂的结果不同, 表明黄铁矿对 Sb(V) 的主导作用可能不是与静电引力有关的物理吸附, 而是更倾向

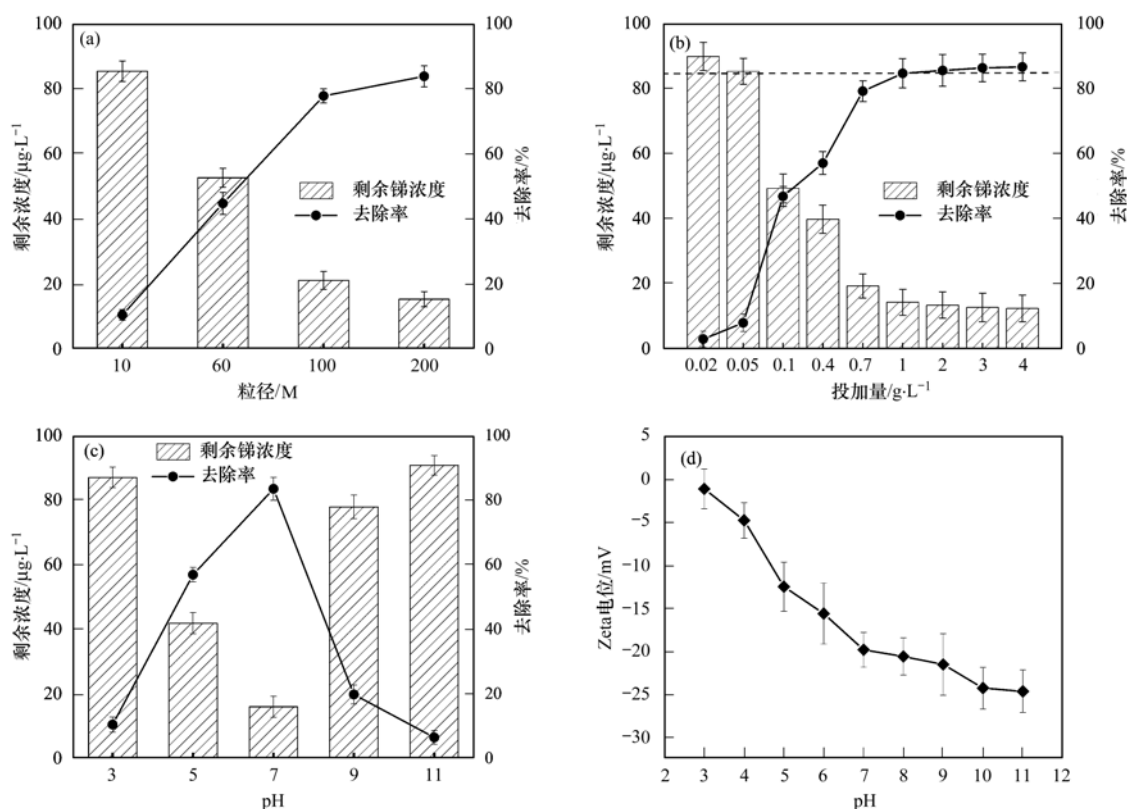


图3 黄铁矿粒径、投加量和溶液 pH 对吸附Sb(V)的影响以及黄铁矿的 Zeta 电位

Fig. 3 Effect of particle size, dosage, and pH on removal efficiencies of Sb(V), and the Zeta potential of pyrite

于化学吸附。

2.4 离子竞争

选取了3种含氧阴离子 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} , 考察了其对黄铁矿吸附Sb(V)的影响, 结果如图4所示。当 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} 或 CO_3^{2-} 加入时, Sb(V) 的去除率与空白组比较并没有明显降低。然而, 当有 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PO_4^{3-} 存在时, 对Sb(V) 的去除率从对照组的 82.6% 降低到 77.3%。继续增加 PO_4^{3-} 浓度至 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对Sb(V) 的去除率仅仅只有 30.5%。

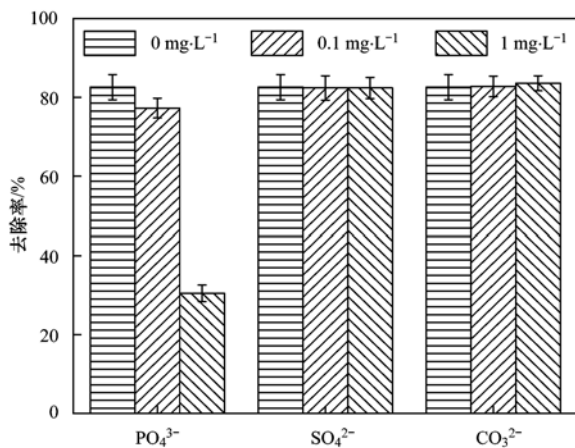


图4 不同含氧阴离子对黄铁矿吸附Sb(V)的影响

Fig. 4 Effect of different oxygen-containing anions on the adsorption of Sb(V) by pyrite

类似的有关 PO_4^{3-} 对锑的去除起抑制作用也曾被报道过^[17]. 这可能是由于磷(P)与锑(Sb)属于同一主族, 分子结构类似, 会与Sb竞争相同的吸附位点^[18], 即黄铁矿表面有限的活性配位吸附位点。另一种不能忽略的原因是 PO_4^{3-} 的积累可能导致黄铁矿表面负电荷的增加, 与 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 之间产生静电排斥, 从而减少了对Sb(V) 的吸附。

2.5 吸附动力学

吸附量与溶液 pH 随时间变化曲线如图5, 黄铁矿对Sb(V) 的吸附过程可以分为快速吸附和慢速吸附两个过程。仅在前 240 min 时, 就可以达到平衡

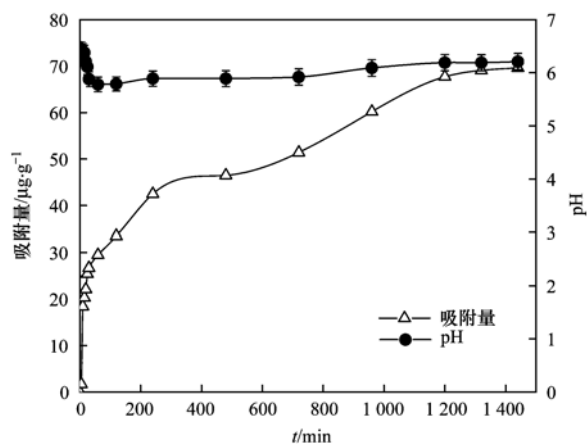
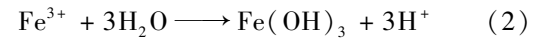
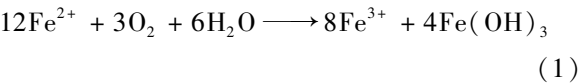


图5 吸附量和 pH 随时间变化曲线

Fig. 5 Variations in adsorption capacity and pH with time

吸附量的 60%,为快速吸附阶段. 随着时间进一步增加,在 240 ~ 1 200 min 时间内,吸附曲线逐渐平缓,吸附速率较慢,为慢速吸附阶段. 在 720 min 时就可达到平衡吸附量的 80%,因此在 1 200 ~ 1 440 min 时就可以确保达到吸附平衡;溶液的 pH 在 60 min 内由初始的 6.43 下降到 5.78,随后逐渐恢复至 6.21 左右,这是由于黄铁矿表面在空气中易被氧化生成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 的水解造成了 pH 的下降,反应过程如式 (1) ~ (3).



采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对数据进行拟合得到图 6. 由表 1 可知,准二级动力学模型可以更好地描述 Sb(V) 吸附到黄铁矿表面的过程. 说明吸附过程不是由单一外部因素控制,可能存在化学吸附、物理吸附、表面吸附和颗粒内部扩散等^[19],而黄铁矿极小的比表面积说明表面孔隙率低. 因此,化学吸附可能在黄铁矿吸附 Sb(V) 的过程中起主要作用,反应式 (3) 说明也存在着部分混凝共沉淀的作用.

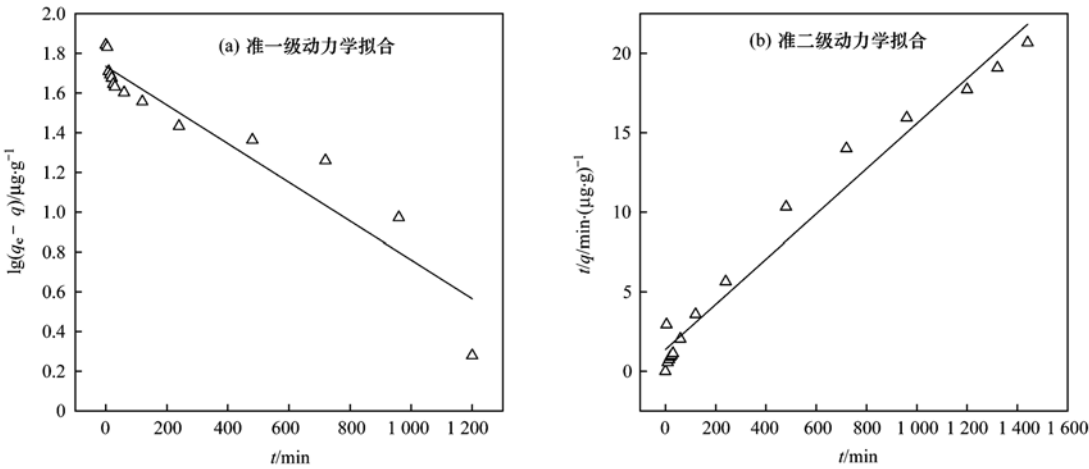


图 6 动力学拟合

Fig. 6 Fitting of adsorption kinetics

表 1 动力学拟合参数

Table 1 Parameters of adsorption kinetics

准一级动力学				准二级动力学		
$q_{e, \text{exp}}$ $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$q_{e, \text{cal}}$ $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1 $/\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2	$q_{e, \text{cal}}$ $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2 $/\text{g}\cdot(\text{min}\cdot\mu\text{g})^{-1}$	R^2
69.6	54.28	0.000 974	0.900 6	70.32	0.010 4	0.974 51

2.6 吸附等温线

黄铁矿对 Sb(V) 的吸附等温线实验结果如图 7

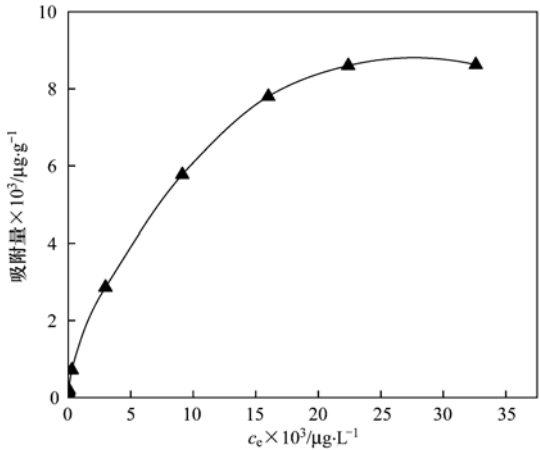


图 7 吸附量随 Sb(V) 平衡浓度变化曲线

Fig. 7 Variations in adsorption capacity with Sb(V) equilibrium concentration

所示. 可以看出,增加 Sb(V) 的初始浓度后,随着 Sb(V) 平衡浓度的增加,黄铁矿的吸附量保持稳定增长. 最大平衡浓度确定在 $c_e = 25\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,继续增大 Sb(V) 浓度,吸附量趋于稳定. 达到饱和时,黄铁矿对 Sb(V) 的最大吸附量 $8.8\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

用经典的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合所得数据得到图 8,可以看出两种模型都很好拟合了黄铁矿对 Sb(V) 的吸附. 但由表 2 中的拟合参数 R^2 看, $0.993\ 4 > 0.982\ 5$,采用 Langmuir 吸附等温线模型的效果更好. Langmuir 模型基于的假设是吸附剂表面有有限数量的吸附结合点位,物理作用和化学作用都可以导致与吸附点的结合,它要足够稳定以防止吸附质沿着表面移位,也就是不考虑吸附质分子间的横向相互作用,是一种理想的单层吸附模型^[20]. 因此,黄铁矿吸附 Sb(V) 的过程是一种单层的吸附行为^[21]. 拟合参数 n 代表着吸附强度,

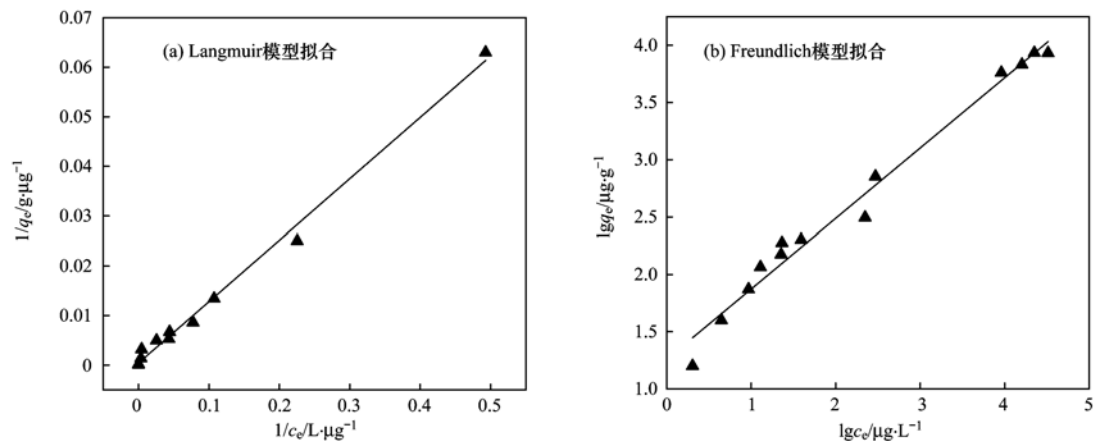


图 8 吸附等温线拟合

Fig. 8 Fitting of adsorption isotherms

表 2 等温线拟合参数

Table 2 Parameters of adsorption isotherm

Langmuir 模型			Freundlich 模型		
$q_{e,cal}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$	R^2	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	R^2
23.2	0.003 5	0.993 4	18.12	1.63	0.982 5

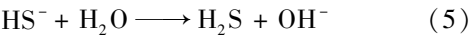
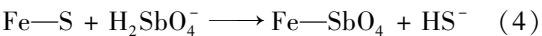
$n > 1$ 表示吸附容易进行, $n < 0.5$ 表示吸附很难进行, 这表明黄铁矿对 Sb(V) 的吸附很容易进行.

2.7 红外光谱分析

为了进一步探究黄铁矿对 Sb(V) 的作用机制, 对吸附前和吸附后的黄铁矿进行了 FTIR 分析. 如图 9 所示, 以 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 为中心的强宽带和 $1\,628\text{ cm}^{-1}$ 处的峰可归因于水分^[22]. 在 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 处的宽频带归因于吸附水引起—OH 的拉伸振动^[23,24], 在 $1\,628\text{ cm}^{-1}$ 的尖锐峰是由于物理吸附水引起—OH 弯曲振动^[25]. 416 、 796 、 $1\,401$ 和 $1\,087\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是黄铁矿的特征峰, 416 cm^{-1} 和 796 cm^{-1} 处的峰是由于 Fe—S 的拉伸振动引起的^[26], 626 cm^{-1} 和 $1\,087\text{ cm}^{-1}$ 的峰是由二硫键的拉伸振动引起的^[27].

如图 9 中箭头所示, 可以发现有关 Fe—S 的

416 cm^{-1} 和二硫键的 626 cm^{-1} 处的峰强均在吸附后减弱. 铁的氧化物和氢氧化物吸附锑是一种配位交换反应, —OH 键的断裂, 形成 Fe—O—Sb^[28]. 在 Nakamaru 等^[29] 的研究中也验证了这一点, 重金属锑、砷和磷酸盐会被土壤矿物特性吸附, 产生配位交换反应, 从而形成内层络合物. 因此, 有理由推测黄铁矿在吸附锑的过程存在 Fe—S 键断裂, Fe—O—Sb 键的形成, 反应方程见式 (4), 并且生成的 HS[−] 的水解反应见式 (5), 也解释了图 5 中 pH 回升的原因, 当吸附平衡时溶液 pH 也趋于平衡.



2.8 黄铁矿吸附前后的 SEM 和 XPS 分析

黄铁矿吸附 Sb(V) 前后的 SEM 图如图 10. 可以看出, 吸附前的黄铁矿表面层致密, 平整, 这与 BET 的测试结果吻合, 表面上凸起的颗粒可能是由于黄铁矿被空气中的氧气氧化造成的, 这提供了少部分的比表面积. 有趣的是, 吸附 Sb(V) 后的黄铁矿表面产生了类似于褶皱状的纹路, 这可能是包括锑化合物在内的被吸附物. 表 3 是吸附前后黄铁矿

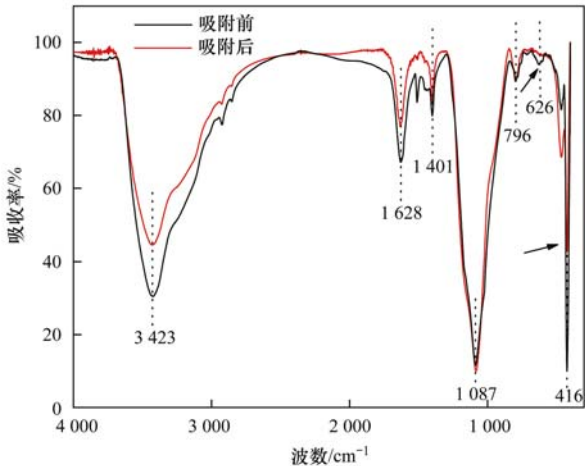


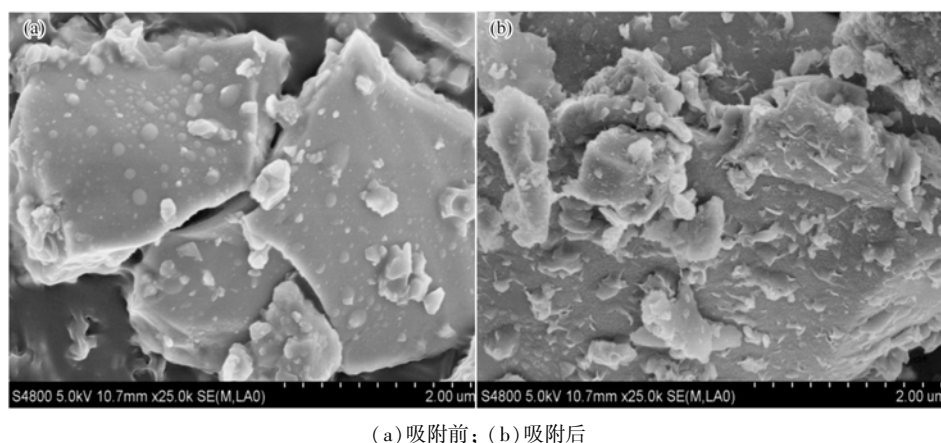
图 9 吸附前后的红外光谱图

Fig. 9 FTIR spectra of pyrite before and after adsorption

表 3 吸附前后黄铁矿的 EDS 结果

Table 3 EDS results for pyrite before and after adsorption

元素	吸附前 (质量分数)/%	吸附后 (质量分数)/%
Fe	45.98	36.07
S	43.04	42.21
O	4.46	11.14
Sb	0	0.02
其它	6.52	10.56



(a) 吸附前; (b) 吸附后

图 10 黄铁矿吸附前后的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of pyrite before and after adsorption

的 EDS 元素分析结果,可以直观地看出黄铁矿的主要组成元素是 Fe 和 S,吸附后铁相对含量减少,说明被转移进入溶液中,这也证实了反应式(2)和式(3)的存在;吸附后,表面有少量锑的存在,证实 Sb(V) 被吸附到黄铁矿表面。

虽然黄铁矿对 Sb(V) 有着不错的吸附效果,但由于黄铁矿的主要成分是 FeS_2 ,存在还原性的 Fe^{2+} 或者 S^{2-} 可能使 Sb(V) 还原成毒性更高的 Sb(III),这对于锑的吸附去除并不是一个理想的结果。为了研究 Sb(V) 被黄铁矿吸附到表面后的存在价态是否发生变化,对吸附前后的黄铁矿进行了 XPS 测试。如图 11 所示,给出了吸附前后有关锑的高分辨率 XPS 谱图。可以看出吸附 Sb(V) 前只存在 O 1s 的主峰,结合能在 533.3、531.9 和 530.0 eV 处的峰可以分配给 O_{OH^-} (即羟基氧)、 $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (化学吸附氧)

和 O_{latt} (晶格氧)^[30],吸附后出现了 O 1s + Sb 3d 的主峰,其中新出的结合能在 531.2 eV 处的峰可以归于 Sb 3d5/2 [即 Sb(V)],没有在 539.8 eV 附近出现有关 Sb 3d3/2 [即 Sb(III)] 的峰^[31]。

这表明黄铁矿的表面没有 Sb(III) 的存在,即黄铁矿吸附 Sb(V) 后,锑的价态没有发生改变。然而也有一种不可忽略的情况存在,即可能存在部分的 Sb(V) 先被还原成 Sb(III),但最终在黄铁矿表面转变成 Sb(V),这需要进一步的实验验证。因为此前有研究报道,黄铁矿在特定条件下可以诱导产生羟基自由基和过氧化氢,将 Sb(III) 氧化成 Sb(V)^[32]。但总的来说,吸附在黄铁矿表面的 Sb(V) 并没有转变成相比较毒性高 10 倍的 Sb(III),而是以 Sb(V) 的形式被固定。这对于水中锑污染物的迁移和后续黄铁矿吸附剂的再生处理都是有利的。

3 结论

(1) 与天然赤铁矿和天然磁铁矿相比较,天然黄铁矿对 Sb(V) 吸附效果更好。

(2) 初始 Sb(V) 浓度在 $90 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,以黄铁矿作为吸附剂,最优吸附条件为:粒径 200 μm、投加量 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{pH} = 7$,此时对 Sb(V) 的去除率可达 80% 以上;体系中 PO_4^{3-} 的存在会与 Sb(V) 竞争黄铁矿的吸附点位,对吸附 Sb(V) 有抑制作用,而 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 对吸附 Sb(V) 无明显不利影响。

(3) 准二级动力学模型和 Langmuir 模型能更好地模拟黄铁矿对 Sb(V) 的吸附过程,说明黄铁矿对 Sb(V) 的吸附是一种单层的吸附行为,主要作用是化学吸附,同时具有混凝共沉淀作用的参与;根据吸附前后的红外光谱结果推测,黄铁矿对 Sb(V) 的吸附是一种配位交换反应,Fe—S 键的断裂,Fe—O—Sb 键的形成。

(4) SEM 与 EDS 的数据证实 Sb(V) 被吸附到

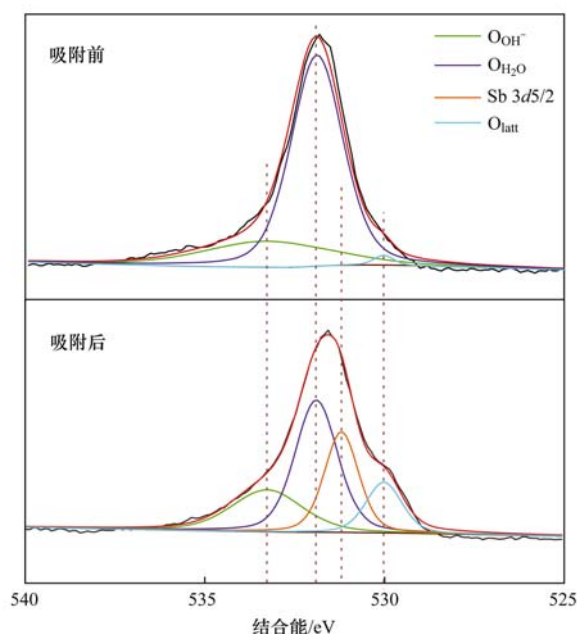


图 11 吸附前后黄铁矿表面的 XPS 图

Fig. 11 XPS spectra of pyrite before and after adsorption

黄铁矿表面,XPS 分析结果说明Sb(V)没有被还原成毒性更高的Sb(III),这对于Sb(V)的去除和黄铁矿的再生都是有利的。

参考文献:

- [1] Guo X J, Wu Z J, He M C, *et al.* Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: adsorption behavior and surface structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **276**: 339-345.
- [2] 陈京晶, 张国平, 李海霞, 等. 电化学氢化物发生法处理含锑废水及对锑的回收[J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1338-1344.
Chen J J, Zhang G P, Li H X, *et al.* Removal of antimony in wastewater by electrochemical hydride generation and the recovery of antimony[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1338-1344.
- [3] 蒋婷, 鲍玥, 李威, 等. nZVI/AC 复合材料对水中锑的去除[J]. *环境科学*, 2017, **38**(11): 4632-4640.
Jiang T, Bao Y, Li W, *et al.* Removal of antimony from water by nano zero-valent iron/activated carbon composites [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(11): 4632-4640.
- [4] Yang K L, Zhou J S, Lou Z M, *et al.* Removal of Sb(V) from aqueous solutions using Fe-Mn binary oxides: the influence of iron oxides forms and the role of manganese oxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **354**: 577-588.
- [5] Wu Z J, He M C, Guo X J, *et al.* Removal of antimony (III) and antimony (V) from drinking water by ferric chloride coagulation: competing ion effect and the mechanism analysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, **76**(2): 184-190.
- [6] Miao Y Y, Han F C, Pan B C, *et al.* Antimony(V) removal from water by hydrated ferric oxides supported by calcite sand and polymeric anion exchanger [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(2): 307-314.
- [7] Du X, Qu F S, Liang H, *et al.* Removal of antimony (III) from polluted surface water using a hybrid coagulation-flocculation-ultrafiltration (CF-UF) process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **254**: 293-301.
- [8] Simeonidis K, Kalaitzidou K, Kaprara E, *et al.* Uptake of Sb(V) by nano Fe₃O₄-decorated iron oxy-hydroxides [J]. *Water*, 2019, **11**(1): 181.
- [9] Ye Y X, Shan C, Zhang X L, *et al.* Water decontamination from Cr(III)-organic complexes based on pyrite/H₂O₂: performance, mechanism, and validation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, **52**(18): 10657-10664.
- [10] 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.
- [11] 端木合顺, 文生燕. 天然黄铁矿吸附废水中Cd(II)的实验研究[J]. *西安科技大学学报*, 2007, **27**(4): 576-580.
Duanmu H S, Wen S Y. Adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto pyrite[J]. *Journal of Xi'an University of Science and Technology*, 2007, **27**(4): 576-580.
- [12] Venkateshalu S, Kumar P G, Kollu P, *et al.* Solvothermal synthesis and electrochemical properties of phase pure pyrite FeS₂ for supercapacitor applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, **290**: 378-389.
- [13] Sun Y, Lv D, Zhou J S, *et al.* Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions using FeS and pyrite: a comparative study[J]. *Chemosphere*, 2017, **185**: 452-461.
- [14] Zhang Q, Xu Z, Bozkurt V, *et al.* Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, **52**(2-3): 187-201.
- [15] Zhao T H, Tang Z, Zhao X L, *et al.* Efficient removal of both antimonite (Sb(III)) and antimonate (Sb(V)) from environmental water using titanate nanotubes and nanoparticles [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, **6**(3): 834-850.
- [16] 王华伟, 李晓月, 李卫华, 等. pH 和络合剂对五价锑在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响[J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 180-187.
Wang H W, Li X Y, Li W H, *et al.* Effects of pH and complexing agents on Sb(V) adsorption onto birnessite and ferrihydrite surface[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 180-187.
- [17] Yan L, Song J Y, Chan T S, *et al.* Insights into antimony adsorption on {001} TiO₂: XAFS and DFT study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(11): 6335-6341.
- [18] Xi J H, He M C, Lin C Y. Adsorption of antimony (III) and antimony(V) on bentonite: kinetics, thermodynamics and anion competition[J]. *Microchemical Journal*, 2011, **97**(1): 85-91.
- [19] 刘淑琳, 唐玉霖. 针铁矿吸附去除水中锑特性研究[J]. *四川环境*, 2018, **37**(2): 13-18.
Liu S L, Tang Y L. Research on characteristics of antimony adsorption on goethite[J]. *Sichuan Environment*, 2018, **37**(2): 13-18.
- [20] Xi J H, He M C, Wang K P, *et al.* Adsorption of antimony(III) on goethite in the presence of competitive anions[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, **132**: 201-208.
- [21] Calugaru I L, Neculita C M, Genty T, *et al.* Removal efficiency of As(V) and Sb(III) in contaminated neutral drainage by Fe-loaded biochar [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(9): 9322-9332.
- [22] Oliveira C M, Machado C M, Duarte G W, *et al.* Beneficiation of pyrite from coal mining[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **139**: 821-827.
- [23] Wan S L, Ma M H, Lv L, *et al.* Selective capture of thallium (I) ion from aqueous solutions by amorphous hydrous manganese dioxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **239**: 200-206.
- [24] Salavati N M, Fereshteh Z, Davar F. Synthesis of cobalt nanoparticles from [bis(2-hydroxyacetophenato)cobalt(II)] by thermal decomposition[J]. *Polyhedron*, 2009, **28**(6): 1065-1068.
- [25] 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.
- [26] Fathinia S, Fathinia M, Rahmani A A, *et al.* Preparation of natural pyrite nanoparticles by high energy planetary ball milling as a nanocatalyst for heterogeneous Fenton process[J]. *Applied Surface Science*, 2015, **327**: 190-200.
- [27] Chai W C, Huan Y F, Peng W J, *et al.* Enhanced separation of pyrite from high-sulfur bauxite using 2-mercaptobenzimidazole as chelate collector: flotation optimization and interaction mechanisms[J]. *Minerals Engineering*, 2018, **129**: 93-101.
- [28] 杨昆仑, 周家盛, 吕丹, 等. 铁基复合材料的制备及其对水中锑的去除[J]. *化学进展*, 2017, **29**(11): 1407-1421.
Yang K L, Zhou J S, Lv D, *et al.* Preparation and application of iron-based composite materials for the removal of antimony from

- aqueous solution[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, **29** (11): 1407-1421.
- [29] Nakamaru Y, Tagami K, Uchida S. Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior[J]. *Environmental Pollution*, 2006, **141** (2): 321-326.
- [30] Wang W, Zhu Q, Qin F, *et al.* Fe doped CeO₂ nanosheets as Fenton-like heterogeneous catalysts for degradation of salicylic acid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **333**: 226-239.
- [31] Liu Y B, Wu P, Liu F Q, *et al.* Electroactive modified carbon nanotube filter for simultaneous detoxification and sequestration of Sb(Ⅲ)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (3): 1527-1535.
- [32] Kong L H, Hu X Y, He M C. Mechanisms of Sb(Ⅲ) oxidation by pyrite-induced hydroxyl radicals and hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (6): 3499-3505.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjks.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论.重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克)、m(米)、h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102, 010-62849343;传真:010-62849343;E-mail:hjks@rcees.ac.cn;网址:www.hjks.ac.cn

CONTENTS

Characterization of Two Heavy Pollution Episodes in Tianjin in 2020	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3879)
Analysis of Characteristics of Water-soluble Ions in PM _{2.5} in Chengdu Based on the MARGA	YIN Han-mei, CHEN Jun-hui, FENG Xiao-qiong, <i>et al.</i> (3889)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Suqian City	MA Hong-lu, ZHAO Xin, LU Jian-gang, <i>et al.</i> (3899)
Characterization and Size Distribution of Carbonaceous Aerosols at Mountain Dinghu	LI An-na, WEN Tian-xue, HUA Wei, <i>et al.</i> (3908)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust in Anshan	LIN Zi, JI Ya-qin, LIN Yu, <i>et al.</i> (3918)
Spectral Characteristics and Source Analysis of WSOC of PM _{2.5} in Winter of Xi'an	YANG Yi, ZHANG Ya-nan, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (3924)
Observation of Aerosol Optical Properties and New Particle Formation in the Yangtze River Delta	DU Ying-ying, CHEN Jun, ZHANG Jia-luo, <i>et al.</i> (3932)
Component Characteristics and Source Appointment of Volatile Organic Compounds in Lianyungang City	CUI Jin-meng, WANG Ti-jian, LI Qiu-tong, <i>et al.</i> (3941)
Seasonal Pollution Characteristics and Analysis of the Sources of Atmospheric VOCs in Chengdu Urban Area	WANG Cheng-hui, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3951)
Ozone Sensitivity Analysis and Emission Controls in Dezhou in Summer	YAN Ru-sha (3961)
Inventory and Distribution Characteristics of China's Thermal Power Emissions Under Ultra-Low Reconstruction	QU Jia-bao, WANG Peng, BO Xin, <i>et al.</i> (3969)
Establishment and Spatial Distribution of Anthropogenic Ammonia Emission Inventory in Zhejiang Province	ZHAO Rui-dong, YU Xing-na, HOU Xin-hong, <i>et al.</i> (3976)
Evaluation and Screening of Dioxin Control Technology in Waste Incineration Flue Gas	ZHAO Si-lan, XI Peng-fei, GUO Feng-yan, <i>et al.</i> (3985)
Characteristics of Stable Isotopes and Moisture Sources of Two Typical Precipitation Events in Lanzhou City	HAN Ting-ting, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i> (3993)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of the Surface Water in Ranwu Lake Basin	ZHANG Tao, WANG Ming-guo, ZHANG Zhi-yin, <i>et al.</i> (4003)
Chemical Evolution and Formation Mechanism of Groundwater in Hetao Irrigation Area	CUI Jia-qi, LI Xian-yue, SHI Hai-bin, <i>et al.</i> (4011)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Shiqi River Basin	LI Xiao, YU Shi, LI Liang, <i>et al.</i> (4021)
Spatial-temporal Variations and Driving of Nitrogen and Phosphorus Ratios in Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	JI Peng-fei, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (4030)
Spatiotemporal Variations in Nutrient Loads in River-lake System of Changdang Lake Catchment in 2016-2017	LI Xin-yan, LI Heng-peng, JIANG San-yuan, <i>et al.</i> (4042)
Influence of <i>Potamogeton crispus</i> on Lake Water Environment and Phytoplankton Community Structure	KANG Li-juan, XU Hai, ZOU Wei, <i>et al.</i> (4053)
Phylogenetic Processes and Key Driving Factors of Bacterial Communities in Jinze Reservoir	LIU Ming-kun, TONG Jun, ZHU Hui-feng, <i>et al.</i> (4062)
Distribution Characteristics of Per-/polyfluoralkyl Substances in River Sediments Around Typical Fluorine Industrial Parks	SUN Lin-ting, ZHAO Zhen, TANG Jian-hui (4069)
Microplastics-Induced Shifts of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in River Water	ZHOU Xin-yuan, WANG Yan-zi, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4076)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Lianhua Reservoir	LIAO Jie, WEI Xiao-qin, XIAO Yan-qin, <i>et al.</i> (4081)
Intraspecific Variation in Growth and Alkaline Phosphatase Activity of <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> Strains in Response to Different Phosphorus Concentrations and Sources	YE Jin-mei, ZHAO Li, LUO Xu, <i>et al.</i> (4088)
Simulation of Water Quality Response of Guishui River Wetland Plants and Water Diversion	LI Ya-juan, DU Yan-liang, BI Er-ping, <i>et al.</i> (4095)
Performance Assessment of Field-scale Dry Grass Swale with Shallow Substrate Layer	ZHANG Jia-wei, LI Tian, ZHANG Ting-xiu (4105)
Transition of Particulate Pollutant in the Parcel-based Catchment of Sponge City	LI Jia, XIE Wen-xia, JIANG Zhi-hui, <i>et al.</i> (4113)
Adsorption of Sb(V) in Water by Natural Pyrite: Performance and Mechanism	SHI Song, WU Qian-yuan, LI Xin-zheng, <i>et al.</i> (4124)
Treatment of Wastewater Containing Naphthalene Sulfonic Acid by Persulfate Oxidation	ZHANG Jin-men, LU Jun, LIU Xiao-chen, <i>et al.</i> (4133)
Effect of Temperature on Performance and Microbial Community Structure of Anaerobic Biofilter-Treated Domestic Wastewater	LIU Zhi-bin, LIU Xiu-hong, ZHOU Tong, <i>et al.</i> (4141)
Start-up and Optimization of Denitrifying Phosphorus Removal in ABR-MBR Coupling Process	MIAO Xin-nian, WANG Qian, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (4150)
Adaptability of Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Granular Sludge to Low-Strength at Low Temperature	LIU Yu-xin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4161)
Discussion on Key Issues of Geochemical Monitoring of Soil Heavy Metal in Xiongan New District	GUO Zhi-juan, ZHOU Ya-long, YANG Zheng, <i>et al.</i> (4169)
Quantitative Assessment of Human Health Risks Based on Soil Heavy Metals and PAHs Sources: Take a Polluted Industrial Site of Beijing As an Example	WU Zhi-yuan, ZHANG Li-na, XIA Tian-xiang, <i>et al.</i> (4180)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals at Township Scale in the High Background of Heavy Metals, Southwestern, China	ZHANG Fu-gui, PENG Min, WANG Hui-yan, <i>et al.</i> (4197)
Potential of Accumulation and Application of Dominant Plants in Lanping Lead-zinc Mine, Yunnan Province	ZHANG Long, ZHANG Yun-xia, SONG Bo, <i>et al.</i> (4210)
Key Growth Stage of Pb Accumulation in Rice Through a Hydroponic Experiment with Pb Stress	HU Yu-dan, ZHOU Hang, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (4218)
Effect of Nutrient Regulation and Control on Cd Accumulation Efficiency of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Field Conditions	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (4226)
Effects of <i>Eucalyptus</i> Branches Biochar Application on Soil Physicochemical Properties of Acidified Soil in a <i>Eucalyptus</i> plantation in Northern Guangxi	DAUN Chun-yan, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (4234)
Dynamic Effects of Direct Returning of Straw and Corresponding Biochar on Acidity, Nutrients, and Exchangeable Properties of Red Soil	YANG Cai-di, LU Sheng-gao (4246)
Different Responses of Soil Microbial Community Structure to Irrigation with Treated Wastewater from Domestic and Industrial Sources	WANG Yan, CHENG Dong-hui, TAN Wen-bing, <i>et al.</i> (4253)
Effects of Manure and Organic Fertilizer Application on Soil Microbial Community Diversity in Paddy Fields	LI Peng, WU Jian-qiang, SHA Chen-yan, <i>et al.</i> (4262)
Effects of Land Use Changes on Soil Bacterial Community Diversity in the Riparian Wetland Along the Downstream of Songhua River	ZHANG Tuo, XU Fei, HUAI Bao-dong, <i>et al.</i> (4273)
Response of Soil Bacterial Community Structure to Precipitation Change in Grassland of Loess Plateau	LI Na, WANG Bao-rong, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (4284)
Effect of Land-use on Soil Fungal Community Structure and Associated Functional Group in Huixian Karst Wetland	CHENG Yue-yang, JIN Zhen-jiang, WANG Xiao-tong, <i>et al.</i> (4294)
Interactions of Fungi Community and Relationship with the Carbon Structure in Arable Mollisols with Gradient Organic Matter Content	SHANG Qiu-tong, HUANG Rui-lin, NI Hao-wei, <i>et al.</i> (4305)
Diversity of Soil Eukaryotic Microbes in Different Succession Stages in Maolan Karst Forest of Guizhou	WANG Xian, LONG Jian, LI Juan, <i>et al.</i> (4314)
Adsorption of Cadmium and Arsenic by Corn Stalk Biochar Solidified Microorganism	LIU Yu-ling, ZHU Hu-cheng, PENG Ou, <i>et al.</i> (4322)
Mechanism of Inorganic Nitrogen Transformation and Identification of Nitrogen Sources in Water and Soil	LIANG Xing, SUN Li-qun, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4333)