

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第1期

Vol.35 No.1

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM_{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估 谢元博, 陈娟, 李巍 (1)

长白山 PM_{2.5} 中水溶性离子季节变化特征研究 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 戴冠华 (9)

青岛大气颗粒物数浓度变化及对能见度的影响 柯馨姝, 盛立芳, 孔君, 郝泽彤, 屈文军 (15)

重庆市大气二噁英污染水平及季节变化 张晓岭, 卢益, 朱明吉, 蹇川, 郭志顺, 邓力, 孙静, 张芹, 罗财红 (22)

西南地区再生铝冶炼行业二噁英大气排放 卢益, 张晓岭, 郭志顺, 蹇川, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (30)

西南地区新型干法水泥生产中的二噁英大气排放 张晓岭, 卢益, 蹇川, 郭志顺, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (35)

杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征 蒋欣慰, 孙鑫, 裴小强, 金漫彤, 李云龙, 沈学优 (41)

模拟不同排放源排放颗粒及多环芳烃的粒径分布研究 符海欢, 田娜, 商惠斌, 张彬, 叶素芬, 陈晓秋, 吴水平 (46)

川东北地区元素大气沉降通量及其季节变化 童晓宁, 周厚云, 游镇烽, 汤静, 刘厚均, 黄颖, 贺海波 (53)

重庆市铁山坪 2001 ~ 2010 年酸沉降变化 余德祥, 马萧萧, 谭炳全, 赵大为, 张冬保, 段雷 (60)

汉江上游金水河流域氮湿沉降 王金杰, 张克荣, 吴川, 张全发 (66)

麦秸及其烟尘中正构脂肪酸的组成 刘刚, 李久海, 吴丹, 徐慧 (73)

兰州市室内大气降尘环境磁学特征及其随高度变化研究 吴铎, 魏海涛, 赵瑞瑞, 张蕊, 刘建宝 (79)

中亚热带针阔混交林土壤-大气界面释汞通量研究 马明, 王定勇, 申源源, 孙荣国, 黄礼昕 (85)

水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO₂ 释放的影响 柯跃进, 胡学玉, 易卿, 余忠 (93)

黄海和东海海域溶解铋地球化学分布特征 吴晓丹, 宋金明, 吴斌, 李学刚 (100)

浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价 马迎群, 时瑶, 秦延文, 郑丙辉, 赵艳民, 张雷 (108)

POCIS 采样技术应用于九龙江流域水环境中雌激素的检测 张利鹏, 王新红, 李永玉, 吴玉玲, 张祖麟 (117)

降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义 陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 莫雪, 师阳 (123)

锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素 唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 张明泉, Frauke Barthold, Lutz Breuer, Hans-Georg Frede (131)

子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征 赵钰, 单保庆, 张文强, 王超 (143)

水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响 宋立芳, 王毅, 吴金水, 李勇, 李裕元, 孟岑, 李航, 张满意 (150)

黄东海表层沉积物中磷的分布特征 宋国栋, 刘素美, 张国玲 (157)

河流沉积物中有机磷提取剂 (NaOH-EDTA) 提取比例与机制研究 张文强, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (163)

沉积物短期扰动下 BAPP 再生和转化机制 武晓飞, 李大鹏, 汪明 (171)

三峡库区典型农村型消落带沉积物风险评价与重金属来源解析 敖亮, 雷波, 王业春, 周谐, 张晟 (179)

太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价 毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 曾庆飞, 谷先坤, 李旭光 (186)

滇池沉积物中主要污染物含量时间分异特征研究 王心宇, 周丰, 伊旋, 郭怀成 (194)

浓度层析荧光光谱局部匹配溢油鉴别技术 王春艳, 史晓凤, 李文东, 张金亮 (202)

光电 Fenton 技术处理污泥深度脱水液研究 王现丽, 王世峰, 吴俊峰, 濮文虹, 杨昌柱, 张敬东, 杨家宽 (208)

同步脱氮除磷颗粒污泥硝化反硝化特性试验研究 刘小英, 林慧, 马兆瑞, 王磊, 刘静伟, 郭超, 姜应和 (214)

垃圾填埋场渗滤液短程生物脱氮的长期稳定性实验研究 孙洪伟, 郭英, 彭永臻 (221)

油田区土壤石油烃组分残留特性研究 胡迪, 李川, 董倩倩, 李立明, 李广贺 (227)

水稻光合同化碳在土壤中的矿化和转化动态 谭立敏, 彭佩钦, 李科林, 李宝珍, 聂三安, 葛体达, 童成立, 吴金水 (233)

土地利用及退耕对喀斯特山区土壤活性有机碳的影响 廖洪凯, 李娟, 龙健, 张文娟, 刘云飞 (240)

水稻土团聚体 Cu²⁺ 吸附过程中铝的溶出及土壤溶液 pH 变化 许海波, 赵道远, 秦超, 李玉姣, 董长勋 (248)

Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响 刘娟娟, 梁东丽, 吴小龙, 屈广周, 钱勋 (254)

淹水时长对 3 种丛枝菌根 (AM) 真菌侵染 2 种湿地植物的影响 马雷猛, 王鹏腾, 王曙光 (263)

太湖水质与水生生物健康的关联性初探 周笑白, 张宁红, 张咏, 牛志春, 刘雷, 于红霞 (271)

3 种典型污染物对水生生物的急性毒性效应及其水质基准比较 姜东生, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (279)

某制药废水对发光细菌急性毒性的评价研究 杜丽娜, 杨帆, 穆玉峰, 余若祯, 左剑恶, 高俊发, 余忻, 滕丽君, 汤薪瑶 (286)

异丙甲草胺与锌共存对斜生栅藻毒性手性差异影响 胡晓娜, 张淑娟, 陈彩东, 刘惠君 (292)

Biotic Ligand Model 的简化模型及预测性能评价 王万宾, 陈莎, 吴敏, 苏德丽, 赵婧 (299)

基于 USEtox 的焦化行业优先污染物筛选排序研究 郝天, 杜鹏飞, 杜斌, 曾思育 (304)

微囊藻毒素降解菌 *Paucibacter* sp. CH 菌的分离鉴定及其降解特性 游狄杰, 陈晓国, 向荟圯, 欧阳溱, 杨冰 (313)

硝酸盐抑制油田采出水中硫酸盐还原菌活性研究 杨德玉, 张颖, 史荣久, 韩斯琴, 李光哲, 李国桥, 赵劲毅 (319)

降解纤维素产甲烷的四菌复合系 吴俊妹, 马安周, 崔萌萌, 于清, 齐鸿雁, 庄绪亮, 庄国强 (327)

中国陆地生态系统土壤异养呼吸变异的影响因素 谢薇, 陈书涛, 胡正华 (334)

内蒙古羊草草原根呼吸和土壤微生物呼吸区分的研究 史晶晶, 耿元波 (341)

南京河流夏季水-气界面 N₂O 排放通量 韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 尹继福, 孙霞 (348)

杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响 肖启涛, 胡正华, James Deng, 肖薇, 刘寿东, 李旭辉 (356)

生物表面活性剂强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性研究 彭海利, 张植平, 李小明, 杨麒, 罗琨, 易欣 (365)

不同硅铝比 Fe-ZSM-5 催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究 卢仁杰, 张新艳, 郝郑平 (371)

硫酸铵和尿素对废物焚烧过程中多种途径生成氯苯类的抑制作用 严密, 祁志福, 李晓东, 胡艳军, 陈彤 (380)

县域尺度的京津冀都市圈 CO₂ 排放时空演变特征 汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (385)

保水剂性能及其农用安全性评价研究进展 李希, 刘玉荣, 郑袁明, 贺纪正 (394)

《环境科学》征订启事 (65) 《环境科学》征稿简则 (220) 信息 (226, 270, 298, 364)

Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响

刘娟娟, 梁东丽*, 吴小龙, 屈广周, 钱勋

(西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100)

摘要: 采用批量吸附实验研究了高岭石和蒙脱石两种黏土矿物对 Cu(II) 的吸附, 利用各种吸附模型分析了两种黏土矿物对单一 Cu(II) 溶液及 Cu(II)-Cr(VI) 复合溶液中 Cu(II) 的吸附机制, 同时探讨了 pH 对两种黏土矿物 Cu(II) 吸附的影响, 旨在搞清土壤中重金属的环境化学行为并为土壤中重金属复合污染的修复提供依据. 结果表明, 高岭石和蒙脱石对单一及复合溶液中 Cu(II) 的吸附是一个先快后慢的过程, 120 min 基本达到吸附平衡; 二级动力学方程为描述两种黏土矿物 Cu(II) 吸附的最佳动力学模型 ($R^2 > 0.983$), 其次是内表面扩散模型和一级动力学模型. 内表面扩散模型和 Boyd 模型拟合结果均说明发生在矿物边缘和表面的膜扩散作用是影响吸附的限速步骤. 高岭石对 Cu(II) 的吸附符合 Freundlich 方程 ($R^2 > 0.971$), 说明高岭石表面有多种能量不一致的吸附位点, 即为不均匀表面; 而蒙脱石对 Cu(II) 的吸附符合 Langmuir 方程 ($R^2 > 0.983$), 说明其为单层分子吸附, 即化学吸附. 两种黏土矿物对 Cu(II) 的吸附均随 pH 的升高呈先升高后下降的趋势, 在 pH = 5.0 时达到最大吸附量; 且以 $Q_{\text{蒙脱石}} > Q_{\text{高岭石}}$, $Q_{\text{单一-Cu}} > Q_{\text{Cu-Cr 复合}}$. Cr(VI) 存在会降低 Cu(II) 的吸附, 以 pH = 6.0 时 Cr(VI) 对 Cu(II) 的吸附影响最小.

关键词: 高岭石; 蒙脱石; 吸附; 复合污染; Cu(II); pH

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)01-0254-09

Effect of Cr(VI) Anions on the Cu(II) Adsorption Behavior of Two Kinds of Clay Minerals in Single and Binary Solution

LIU Juan-juan, LIANG Dong-li, WU Xiao-long, QU Guang-zhou, QIAN Xun

(College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The adsorption of Cu(II) on kaolinite and montmorillonite was investigated through batch adsorption experiment. Several adsorption models were employed to describe the adsorption of Cu(II) on the two clay minerals in single Cu(II) and Cu(II)-Cr(VI) binary solutions, and the impact of solution with various pH values on the adsorption of Cu(II) on the two target mineral clays was investigated in order to explain the environmental chemical behavior of heavy metals in soil and to provide theoretical basis in remediation of multi-element contaminated soil. The results indicated that the adsorption process of Cu(II) on kaolinite and montmorillonite in both single and binary solutions was fast at the beginning and then slowed down. Adsorption equilibrium was observed within 120 min. In both single and binary solutions, pseudo-second-order model ($R^2 > 0.983$) showed the highest agreement with the adsorption of Cu(II) on the two mineral clays, followed by the intra-particle diffusion model and pseudo-first-order model. Both Intra-particle diffusion model and Boyd model illustrated that the film diffusion process was the rate-limiting step, which mainly occurred at the edge and surface of mineral clays. Copper adsorption on kaolinite was well fitted with the Freundlich equation ($R^2 > 0.971$), which could be attributed to the heterogeneity of kaolinite surface with adsorption sites that have different energies of adsorption. Langmuir equation was best fitted with the isotherm for montmorillonite ($R^2 > 0.983$), which indicated that the adsorption was on a single molecular layer or chemisorptions. In both single and binary solutions, the adsorption of Cu(II) on the two clay minerals first increased and then decreased with the rising of pH values. The maximum adsorption amount was found at pH = 5.0, and was in the order of $Q_{\text{mon.}} > Q_{\text{kan.}}$ and $Q_{\text{Single-Cu}} > Q_{\text{Cu-Cr binary}}$. Cr(VI) in the solution reduced the adsorption of Cu(II), and the minimal influence of Cr(VI) on Cu(II) adsorption was observed at pH = 6.0.

Key words: kaolinite; montmorillonite; adsorption; combined pollution; Cu(II); pH

随着人口的增长和工业化进程的加大, 污水灌溉、污泥的土地利用、农药化肥的施用、冶炼等人类活动使得大量的重金属通过各种途径进入土壤, 造成土壤污染. 铜 (Cu) 既是作物生长必需的微量元素, 又是一种常见的土壤污染物, 过量的铜会阻碍植物生长、降低农产品品质^[1]. 铬 (Cr) 是环境污染中的五毒元素之一, 其中 Cr(VI) 较 Cr(III) 毒性大,

有强的迁移能力和反应活性, 对动植物均有很强的毒害性和潜在致癌性^[2, 3].

收稿日期: 2013-04-19; 修订日期: 2013-06-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41171379); 西北农林科技大学创新团队项目

作者简介: 刘娟娟 (1987 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: JuanjuanL8710@126.com

* 通讯联系人, E-mail: dongliliang2005@yahoo.com

黏土矿物广泛存在于地表岩石和土壤中,矿物对重金属离子的吸附,不仅影响其生物有效性,而且对其在环境中的迁移转化与归宿起着重要调控作用^[4].黏土矿物对环境中重金属的调控作用,不仅与其表面性质有关,而且还受到 pH、温度、共存离子、重金属浓度等因素的影响.我国不同地带的土壤中主要黏土矿物的种类不同,分布特点为从北到南蒙脱石逐渐减少,高岭石逐渐增加^[5,6].在环境中污染物多以 2 种或多种污染物复合污染的形式出现^[7],当多种重金属阳离子共存时它们竞争土壤表面的吸附位,并因此影响到彼此的吸附量;而当重金属阴离子与阳离子共存时,它们相互间可能发生反应并对土壤吸附产生影响^[8,9].因此,研究不同类型的黏土矿物对重金属阴阳离子间的竞争吸附行为及其机制,对于搞清土壤中重金属环境化学行为有十分重大的意义.

目前,含铜杀菌剂、饲料添加剂和有机肥的大量使用^[10,11],以及采矿、电镀、制革等行业废水的排放^[3],使得土壤中 Cu-Cr 复合污染日益严重.铜以金属阳离子的形式存在,而铬以金属阴离子酸根(Cr⁶⁺)或者氢氧化物(Cr³⁺)的形式出现,当两者共存于土壤中时,必然会对其各自在土壤中的迁移、转化产生影响.有研究发现,铬酸根或砷酸根可以促进含可变电荷土壤对 Cu(II)的吸附^[12,13],且对不同类型的土壤 Cu(II)吸附促进的程度不同.但有关铬酸根是否可以促进不同类型的黏土矿物对 Cu(II)的吸附尚鲜见报道.本研究以高岭石和蒙脱石分别作为 1:1 型和 2:1 型黏土矿物的代表,探讨了 Cr(VI)存在时,两种黏土矿物对 Cu(II)吸附的特点,旨在为不同土壤中重金属复合污染的治理与修复提供依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所用的两种黏土矿物为高岭石(kaolinite)和蒙脱石(montmorillonite),均由天津市科密欧化学试剂开发中心生产.分别选择分析纯试剂 CuSO₄·5H₂O 和 K₂Cr₂O₇ 用于制备 Cu(II)、Cr(VI)金属溶液.

1.2 吸附实验

1.2.1 吸附动力学

称取 10.0 g 高岭石或蒙脱石于 500 mL 聚乙烯塑料瓶中,加入初始 pH 为 4.5,浓度为 200 mg·L⁻¹的 Cu(II)单一溶液或 200 mg·L⁻¹ Cu(II) + 200

mg·L⁻¹ Cr(VI)的复合溶液 400 mL,在 25℃ ± 1℃ 以 180 r·min⁻¹速度搅拌的恒温磁力搅拌机上反应 120 min.分别在 0、5、10、15、20、30、40、60、80、100 和 120 min 取样,用 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤后待测.

1.2.2 吸附等温线

等温吸附实验在恒温振荡机中进行,称取 0.5 g 的黏土矿物于 100 mL 聚乙烯塑料离心管中,分别加入初始 pH 为 4.5,浓度分别为 20、40、60、80、100、150 和 200 mg·L⁻¹的 Cu(II)单一及复合溶液 [Cr(VI)以相同浓度的 Cu(II)计] 20 mL,并盖紧塞子.在 25℃ ± 1℃ 以 180 r·min⁻¹的速度振荡至吸附平衡后,以 4 000 r·min⁻¹的速度离心 10 min,取上清液待测.

1.2.3 pH 对吸附的影响

称取 0.5 g 的黏土矿物于 100 mL 聚乙烯塑料离心管中,加入初始 pH 分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0, Cu(II)浓度为 200 mg·L⁻¹的单一及复合溶液 [Cr(VI)以 200 mg·L⁻¹计] 20 mL 进行吸附实验.按照与 1.2.2 节中相同的方法测定铜浓度,并测定上清液的 pH,根据下列公式计算铜的吸附量.

$$Q = \frac{c_0 - c}{c_0} \times \frac{V}{1000 m} \quad (1)$$

式中, Q 为黏土矿物对铜的吸附量, mg·g⁻¹; c_0 为铜的初始浓度, mg·L⁻¹; c 为铜的平衡浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液的体积, mL; m 为样品的质量, g.为了明确吸附机制,采用表 1 所示的吸附动力学和等温线模型对吸附数据进行拟合.

1.2.4 测定指标和方法

用乙酸钠-火焰光度法测定阳离子交换容量(CEC); BET 法测定吸附剂的比表面积和孔径(北京金埃谱公司 V-Sorb 2800P); 扫描电镜(SEM,日本电子公司生产的 JSM-6360LV)观察吸附剂表面形貌.火焰原子吸收分光光度计(AAS,日本日立 Z-2000 型)测定铜的浓度; pH 计(梅特勒-多利托 Seven Easy S20 型)测定 pH.

1.3 数据处理分析

数据处理用 DPS 7.5 统计分析软件进行分析,采用最小二乘法(LSD 法)进行多重比较.用 Origin 8.5 绘图软件对等温线数据进行拟合.

用 Q^0 和 Q^{mix} 分别表示同一种金属在单一及复合体系下的吸附量,将 Q^{mix} 与 Q^0 的比值与 1 进行比较,进而评价复合体系中另一种金属对该金属的吸

表 1 采用的吸附动力学和等温线模型公式

Table 1 Adsorption kinetics and isotherm models equations used in this study

应用范围	理论模型	方程式	文献
动力学模型	Elovich 模型	$q_t = A + B \ln(t)$	[14]
	双常数模型	$\ln(q_t) = A + B \ln(t)$	[15]
	一级动力学模型	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	[16, 17]
	二级动力学模型	$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e) t$	[14]
	内表面扩散模型	$q_t = k_p t^{1/2} + c$	[18]
	Boyd 模型	$B_t = -0.4977 - \ln(q_t/q_e)$	[19]
吸附等温线	Langmuir 等温式	$c_e/q_e = 1/(b q_m) + (1/q_m) c_e$	[20, 21]
	Freundlich 等温式	$q_e = K_f c_e^n$	[21, 22]
	Temkin 等温式	$q_e = q_m + K_t \ln c_e$	[23]

附的影响^[20, 24, 25]. 其具体表示为: $\frac{Q^{\text{mix}}}{Q^0} > 1$, 表明另一种金属的存在增加了金属的吸附; $\frac{Q^{\text{mix}}}{Q^0} = 1$, 表明两种金属没有明显的相互作用; $\frac{Q^{\text{mix}}}{Q^0} < 1$, 表明另一种金属的存在减弱了金属的吸附.

2 结果与分析

2.1 吸附剂的表征

表 2 两种黏土矿物的比表面积和孔径

Table 2 Specific surface area and pore size of two clay minerals

矿物	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	大孔(>50 nm)		中孔(2~50 nm)	
		孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	孔面积/m ² ·g ⁻¹	孔体积/cm ³ ·g ⁻¹	孔面积/m ² ·g ⁻¹
高岭石	4.93	0.03	1.16	0.01	3.07
蒙脱石	44.02	0.04	2.10	0.07	33.14

小分布相对均匀、形状多为短柱形或球形、且颗粒表面呈多面状[图 1(b)]. 因此, 蒙脱石较高岭石的吸附位点多, 更有利于吸附的进行.

2.2 吸附动力学

由表 2 给出的两种黏土矿物的比表面积和孔径可知, 蒙脱石的比表面积约是高岭石的 10 倍; 高岭石和蒙脱石均以中孔为主, 且蒙脱石中孔的孔体积和面积均远大于高岭石. 高岭石和蒙脱石的 CEC 分别为 2.05 mmol·(100 g)⁻¹ 和 54.27 mmol·(100 g)⁻¹, 可见蒙脱石对重金属的吸附容量是高岭石的 20 多倍.

图 1 是高岭石和蒙脱石的扫描电镜图. 可以看出高岭石的颗粒较小, 且大小分布不均、形状各异、多呈不规则状[图 1(a)]; 而蒙脱石的颗粒较大, 大

图 2 描述了两种黏土矿物对单一 Cu(II) 溶液及 Cu(II)-Cr(VI) 复合溶液的吸附平衡曲线.

由图 2(a) 中可看出, 随着吸附反应时间的增加, 高岭石对单一及复合溶液 Cu(II) 的吸附大致可

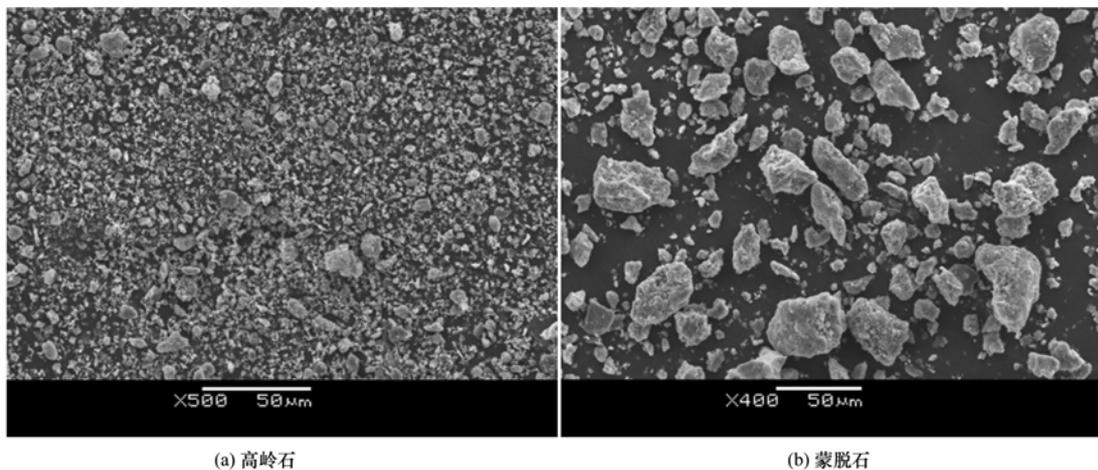


图 1 高岭石和蒙脱石的扫描电镜图

Fig. 1 SEM micrographs of kaolinite and montmorillonite

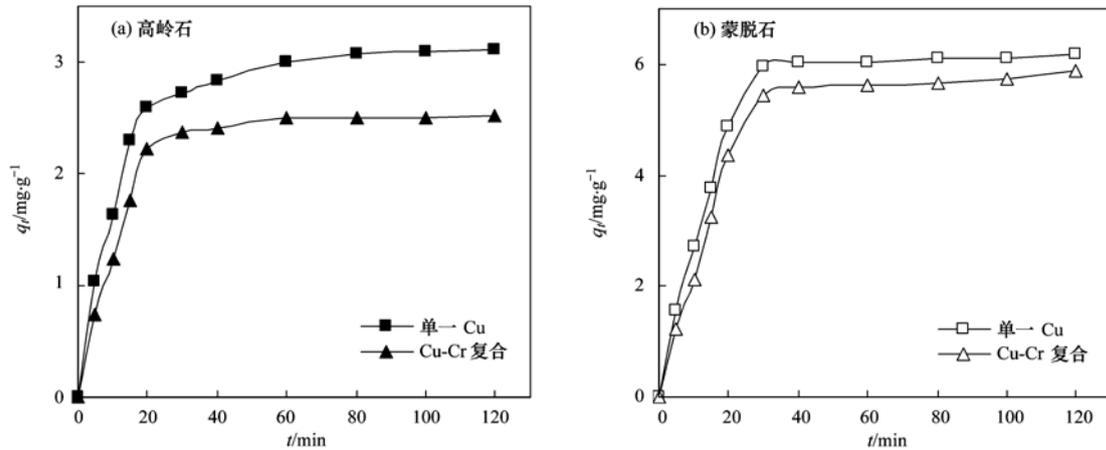


图2 高岭石和蒙脱石对Cu(II)的吸附平衡曲线

Fig. 2 Cu(II) adsorption equilibrium curve of kaolinite and montmorillonite

以分为两个阶段,第一阶段为快速吸附阶段(前 20 min),超过 80%的吸附在该阶段完成;第二阶段为慢速吸附阶段(20 min 后),该阶段吸附速率大大下降,直至 120 min 达到吸附平衡. 蒙脱石的吸附也分为两个阶段[图 2(b)],其快速吸附阶段是前 30 min,超过 90%的吸附在该阶段完成;30~120 min 为慢速吸附阶段. 整个吸附过程中,高岭石和蒙脱石对单一及复合溶液中Cu(II)吸附随时间的变化趋势相同.

比较图 2 的吸附速率发现,蒙脱石对单一和复合溶液铜的吸附量均显著大于高岭石($P < 0.05$),且两种黏土矿物均对单一Cu(II)溶液的吸附量显著大于Cu(II)-Cr(VI)复合溶液($P < 0.05$),这可能是由于复合溶液中Cu(II)吸附的过程中与Cr(VI)间存在竞争吸附,导致其吸附量较单一Cu

溶液下降.

用表 1 中的 6 种模型对吸附平衡的数据进行拟合,结果发现其中的一级动力学方程、二级动力学方程和内表面扩散模型的拟合效果较好(表 3). 从相关系数 R^2 看,高岭石和蒙脱石动力学方程的拟合效果为二级动力学方程 > 内表面扩散模型 > 一级动力学方程,这说明二级动力学方程能够较好地描述两种黏土矿物对单一及复合溶液Cu(II)吸附的动力学特征($R^2 > 0.983$). 比较表 3 中 k_2 (为二级表观吸附速率常数,表示吸附速率大小)发现,高岭石吸附Cu(II)的速率大于蒙脱石,这可能是高岭石比蒙脱石较早进入慢速吸附阶段的原因(图 2). 同一矿物,单一及复合溶液Cu的 k_2 相差不大,说明吸附剂是影响吸附速率的重要因素.

表3 高岭石和蒙脱石吸附动力学各模型参数¹⁾

Table 3 Parameters of various models for Adsorption dynamics of kaolinite and montmorillonite

吸附溶液	一级动力学方程	二级动力学方程	内表面扩散模型			
高岭石	单一 Cu	$R^2 = 0.984$	$R^2 = 0.998$	$R^2 = 0.991$	$R^2 = 0.985$	$R^2 = 0.998$
		$k_1 = 0.048$	$k_2 = 0.037$	$k_{p1} = 0.722$	$k_{p2} = 0.106$	$k_{p3} = 0.019$
	$q_e = 3.106$	$q_e = 3.352$				
	Cu-Cr 复合	$R^2 = 0.953$	$R^2 = 0.994$	$R^2 = 0.993$	$R^2 = 0.936$	$R^2 = 0.954$
	$k_1 = 0.060$	$k_2 = 0.044$	$k_{p1} = 0.659$	$k_{p2} = 0.081$	$k_{p3} = 0.007$	
	$q_e = 2.515$	$q_e = 2.742$				
蒙脱石	单一 Cu	$R^2 = 0.807$	$R^2 = 0.990$	$R^2 = 0.993$	$R^2 = 0.940$	—
		$k_1 = 0.044$	$k_2 = 0.013$	$k_{p1} = 1.394$	$k_{p2} = 0.036$	
	$q_e = 6.194$	$q_e = 6.906$				
	Cu-Cr 复合	$R^2 = 0.781$	$R^2 = 0.983$	$R^2 = 0.988$	$R^2 = 0.782$	—
	$k_1 = 0.035$	$k_2 = 0.010$	$k_{p1} = 1.352$	$k_{p2} = 0.057$		
	$q_e = 5.897$	$q_e = 6.757$				

1) 各参数的单位: $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1/min^{-1} ; $k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; $k_{p1}/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$

然而,图2并不能反映出整个吸附体系随时间变化接近平衡状态的快慢程度,因此用 q_t/q_e 与 t 的曲线(图3)加以说明.由图3可知,在吸附过程的前20 min高岭石接近吸附平衡的程度大于蒙脱石,且单一Cu要大于Cu-Cr复合溶液;但在吸附20~40 min间蒙脱石的吸附大于高岭石,且高岭石对单一Cu的吸附小于Cu-Cr复合溶液,而后(40~120 min)两种矿物对Cu的吸附间几乎无差异.

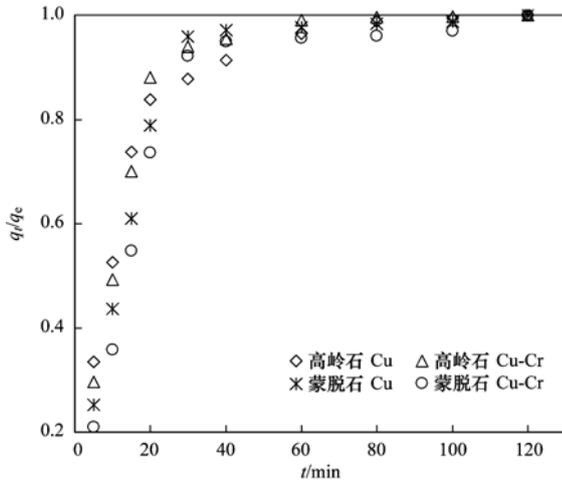


图3 高岭石和蒙脱石每段时间吸附Cu(II)接近平衡的程度
Fig. 3 Cu(II) adsorption fractional approach to equilibrium with time of kaolinite and montmorillonite

2.3 吸附等温线

图4是不同铜初始浓度下(20~200 mg·L⁻¹),两种黏土矿物在单一及复合溶液中对Cu(II)的吸附等温线.仅在低浓度Cu(II)时,高岭石对复合溶液铜的吸附略大于单一溶液,原因可能是由于在此条件下Cr(VI)对Cu(II)的吸附有微弱的促进作用,这与铬酸根能促进可变电荷土壤对Cu(II)的吸附

有关^[13].不同铜浓度下,Cr(VI)对蒙脱石Cu(II)吸附的影响小于高岭石,另外,图4中Langmuir和Freundlich的拟合结果表明, Freundlich方程能较好地表征高岭石的吸附($R^2 > 0.971$),由于 Freundlich方程是可表征吸附剂表面多种能量不一致的吸附位点^[26],这与图1(a)高岭石有不均匀表面的结果相一致. Langmuir方程能更好地表征蒙脱石的吸附($R^2 > 0.983$),说明其对铜的吸附为单层分子吸附,即化学吸附; Bhattacharyya等^[27]的研究结果也表明 Langmuir方程能很好地描述酸活化的蒙脱石对Cu(II)的吸附.

Langmuir、Freundlich和Temkin这3种方程拟合单一及复合溶液中Cu(II)吸附等温线的相关参数及拟合方程见表4.可以看出, Freundlich方程的参数 $1/n$ 的范围在0.29~0.67,而 $0 < 1/n < 1$ 之间为有利性吸附^[28],表明两种黏土矿物均易吸附Cu(II);另外 $1/n$ 可粗略地表示吸附强度,由此可知两种矿物对单一溶液Cu(II)的吸附强度大于复合溶液,这也是其对单一溶液Cu(II)吸附量高于复合溶液的原因之一.

2.4 pH对Cu(II)吸附的影响

图5给出了pH对高岭石(a)和蒙脱石(b)Cu(II)吸附的影响情况,从中可知,实验的pH范围内,两种黏土矿物对Cu(II)单一及复合溶液的吸附量均随着pH的逐渐升高呈现出先升高后下降的趋势,且pH对蒙脱石的影响小于高岭石.

由图5(a)看出, pH=5.0时高岭石对单一及复合体系中Cu(II)的吸附量达到最大,分别为3.08 mg·g⁻¹和2.57 mg·g⁻¹,而在pH=2.0时吸附量为最小,说明强酸性条件下不利于Cu(II)的吸附.统

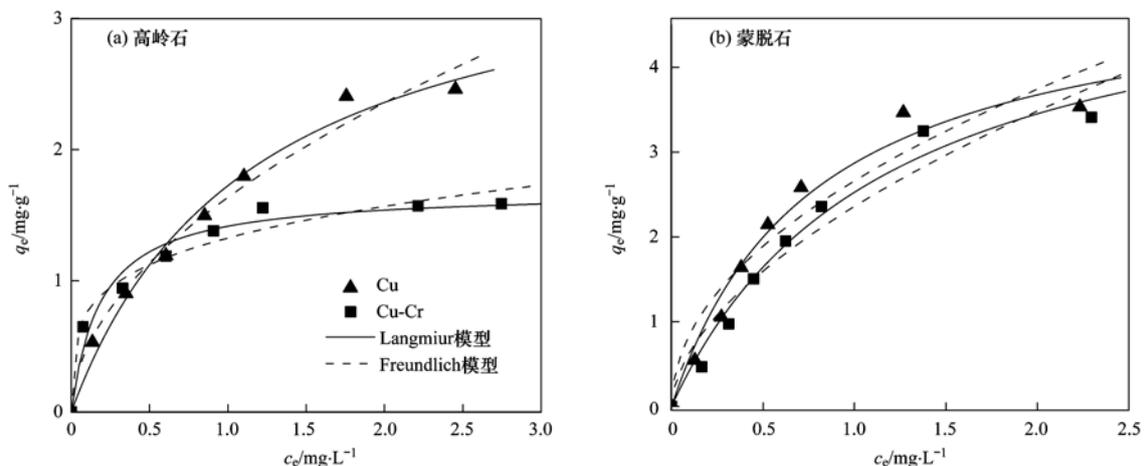


图4 高岭石和蒙脱石对Cu(II)的吸附等温线

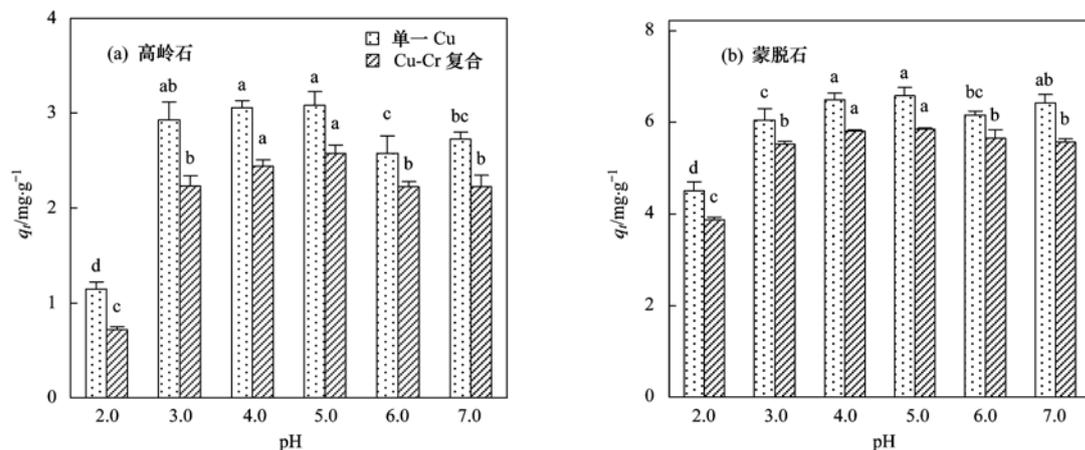
Fig. 4 Adsorption isotherm of kaolinite and montmorillonite on Cu(II)

表4 两种黏土矿物吸附Cu(II)等温方程拟合参数¹⁾

Table 4 Parameters of isotherms for the removal of Cu(II) by two clay minerals

吸附等温模型	参数	高岭石			蒙脱石		
		单一 Cu	Cu-Cr 复合	拟合方程	单一 Cu	Cu-Cr 复合	拟合方程
Langmuir 模型	K_L	1.888	9.501	$y_1 = 0.209x + 0.394$	0.494	0.539	$y_1 = 0.218x + 0.106$
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	2.538	1.508	$y_2 = 0.070x + 0.663$	9.311	8.418	$y_2 = 0.336x + 0.024$
	R^2	0.975	0.923		0.991	0.983	
Freundlich 模型	K_f	1.605	1.358	$y_1 = 0.541x + 0.205$	2.725	2.618	$y_1 = 0.679x + 0.438$
	$1/n$	0.541	0.286	$y_2 = 0.286x + 0.133$	0.673	0.667	$y_2 = 0.768x + 0.377$
	R^2	0.983	0.972		0.918	0.929	
Temkin 模型	K_t	0.701	0.279	$y_1 = 0.701x + 1.745$	1.174	0.768	$y_1 = 1.174x + 2.855$
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	1.745	1.353	$y_2 = 0.279x + 1.353$	2.855	0.868	$y_2 = 0.768x + 0.868$
	R^2	0.945	0.946		0.963	0.929	

1) 拟合方程中的 y_1 和 y_2 分别代表单一 Cu 和 Cu-Cr 复合实验的拟合方程



图中字母表示的是不同 pH 下, 相同 Cu 处理间在 5% 显著水平下的差异

图5 pH对高岭石和蒙脱石Cu(II)吸附的影响

Fig. 5 Influence of pH on the adsorption capacities of Cu(II) on kaolinite and montmorillonite

计分析结果表明,高岭石在 pH 4~5 对Cu(II)的吸附影响显著($P < 0.05$)。图 5(b) 中蒙脱石对Cu(II)的吸附量在 pH = 5.0 时达到最大,单一及复合溶液的吸附量分别为 $6.59 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与高岭石的吸附结果相一致,也在 pH 4~5 时对Cu(II)吸附影响显著($P < 0.05$)。两种黏土矿物吸附Cu(II)随 pH 的变化规律与孙伟亚等^[29]和刘廷志等^[30]的研究结果类似。

两种黏土矿物在 pH 2~7 范围内 Q^{mix}/Q^0 均小于 1(表 5),说明当Cr(VI)存在时减弱了两种黏土矿物对Cu(II)的吸附,但是Cr(VI)对其吸附的影响程度不尽相同。蒙脱石的 Q^{mix}/Q^0 大于高岭石,且更接近于 1,说明 Cr(VI)存在对高岭石Cu(II)吸附的减弱作用大于蒙脱石,且以 pH = 6.0 时Cr(VI)对其的减弱作用最小。

3 讨论

3.1 吸附机制

表5 不同 pH 下两种黏土矿物的 Q^{mix}/Q^0 值Table 5 The Q^{mix}/Q^0 values of kaolinite and montmorillonite at different pH

矿物	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
高岭石	0.626	0.760	0.797	0.835	0.863	0.815
蒙脱石	0.861	0.915	0.895	0.888	0.919	0.867

两种黏土矿物对Cu(II)吸附的差异源于矿物性质的不同。矿物本身性质是影响重金属吸附的最主要的因素;且导致蒙脱石吸附重金属离子大于高岭石的原因很多。首先,高岭石是由 SiO_4 和 $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 结构片组成的 1:1 型层状铝硅酸盐,而蒙脱石是 2:1 型层状黏土矿物。其次,滕飞等^[6]研究发现,蒙脱石的层间存在阳离子,溶液中的重金属离子与蒙脱石层间的阳离子间可发生交换反应,因此可进行离子交换吸附和化学吸附^[31];而高岭石的层间是靠氢键结合,重金属离子很难进入层间,故其交换吸附量有限,但Cu(II)容易与其表面进行配

位反应,以化学吸附的方式被吸附^[32]. 这些都使得蒙脱石较高岭石有更多的吸附位点,大大增加吸附重金属离子的容量.

高岭石和蒙脱石吸附Cu(II)的内表面扩散模型的相关系数 R^2 是通过 q_e 对 $t^{0.5}$ 作图[图6(a)],不同阶段进行线性拟合得到的,并用每段斜率 k_p 表示该段的吸附速率. 重金属离子从液相被吸附到固相是分步进行的,包含以下3种典型的吸附机制:①膜扩散,主要包括重金属离子从水溶液中扩散到吸附剂表面的膜边界,主要发生在吸附剂的边缘和表面;②孔隙扩散,即金属离子被吸附到吸附剂内部的孔隙中;③内表面扩散,即金属离子固定在吸附剂内表面的活跃位点上,由于该过程非常快,故不作为影响吸附速率的步骤. 因此,吸附速率主要是受膜扩散或孔隙扩散控制,也可能是两者共同作用的

结果^[19, 33, 34].

由内表面扩散模型图[图6(a)]可得到每步吸附过程的吸附速率 k_p 及其相关系数 R^2 (表3). 由图6(a)可知,高岭石对Cu(II)的吸附包括上述3种吸附机制,而蒙脱石对Cu(II)的吸附仅包含前2种吸附机制. 比较 k_p 值可知,两种黏土矿物吸附Cu(II)的限速步骤均是膜扩散,且以蒙脱石大于高岭石. 同种矿物的单一Cu的吸附速率大于Cu-Cr复合溶液. 另外,两种黏土矿物均在快速吸附阶段吸附速率最快,这与图2的结果一致,原因是该阶段主要发生膜扩散,Cu(II)主要覆盖在黏土矿物表面的吸附位点上,且吸附速率的升高促使Cu(II)从溶液中向矿物表面的吸附位点移动^[35]. 由此可以推断本实验条件下,单一及复合溶液中的Cu(II)主要被吸附在两种黏土矿物的边缘和表面.

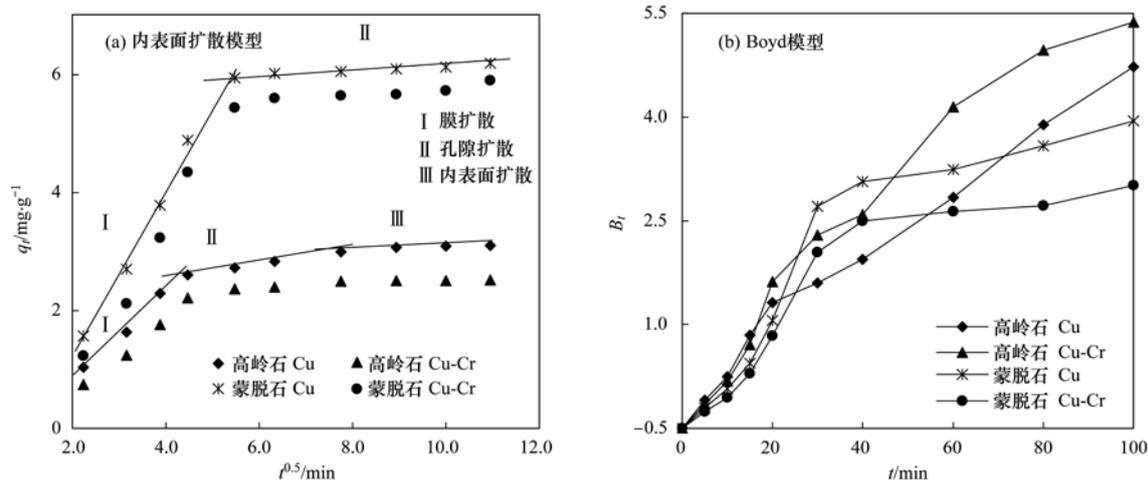


图6 高岭石和蒙脱石吸附Cu(II)的内表面扩散模型图和Boyd模型图

Fig. 6 Intraparticle diffusion plots and Boyd plots for Cu(II) adsorption onto kaolinite and montmorillonite

此外,Boyd模型也可用来进一步判断吸附的限速步骤,用 B_t 对 t 作图[图6(b)],如果这个图是线性且通过原点,说明吸附的限速步骤是孔隙扩散,否则其限速步骤是膜扩散^[36]. 由图6(b)可知,高岭石和蒙脱石的Boyd模型图均未通过原点,虽然在吸附初始的20 min是线性的但是整个的吸附过程却是非线性,再次证明供试的两种黏土矿物Cu(II)吸附的限速步骤是膜扩散作用. 这与Albadarina等^[19]对白云石中Cr(VI)吸附的研究结果相一致,也与图6(a)得到的结论相吻合.

3.2 pH的影响

pH的研究结果表明,其对Cu(II)的吸附量的影响与两种黏土矿物表面的等电点(pH_{PNZPC})和官能团密切相关. 高岭石和蒙脱石表面的 pH_{PNZPC} 分别

为5.2和2.5^[29, 37],当溶液 $pH < pH_{PNZPC}$ 时,矿物表面吸附 H^+ 而带正电荷, Cu^{2+} 与 H^+ 在矿物表面存在竞争吸附位点,故吸附量较小;而当溶液 $pH > pH_{PNZPC}$ 时,矿物表面带有大量的负电荷,因此更利于对 Cu^{2+} 的吸附,同时,蒙脱石是通过离子交换作用及表面的端缘羟基和八面体羟基与Cu(II)的配位作用来增加吸附量^[31, 37],这可以解释为何蒙脱石对Cu(II)的吸附量随pH增大而升高. 而高岭石对Cu(II)吸附主要受表面官能团影响,随着溶液pH值的增大,低pH下高岭石表面呈收缩状态的酚羟基、羧基、醇羟基等基团逐渐伸展,这些带负电基团极大地增加了铜的吸附位点^[38];同时, $pH < 4$ 时高岭石表面的铝会大量溶出,使得 Al^{3+} 与 Cu^{2+} 产生竞争吸附,导致低pH下Cu(II)吸附减弱,此时高岭

石对铜吸附以离子交换为主,配位作用为辅^[29, 39]. 随着 pH 的升高,矿物表面的 Al—OH、Si—OH 活性官能团会接受 OH⁻ 释放出 H⁺ 导致矿物表面质子化程度减弱,当 pH ≥ 6 时去质子化作用增强,出现 Al—O⁻、Si—O⁻ 使得 Cu²⁺ 主要以表面配位作用被吸附^[29, 40],此时,矿物表面释放出的 H⁺ 会与 Cu²⁺ 产生竞争吸附,导致对 Cu(II) 吸附减少.

pH 对两种黏土矿物单一及复合溶液中 Cu(II) 的吸附研究发现, $Q_{\text{单-Cu}} > Q_{\text{Cu-Cr 复合}}$, 且 Q^{mix}/Q^0 的值均小于 1 (表 5 所示), 说明 Cr(VI) 的存在减弱了矿物对 Cu(II) 的吸附, 这与 Srivastava 等^[21] 对未处理的高岭石在 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附研究中结论相同. 究其原因, 可能是由于高岭石和蒙脱石表面带有大量的负电荷, 在吸附过程中 Cr(VI) 被还原为 Cr(III) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$), 生成的 Cr³⁺ 与 Cu²⁺ 产生竞争吸附所致, 这可以从吸附前后溶液 pH 的变化进行解释. 比较吸附前后溶液 pH 发现在 pH 2~5 时, 吸附后溶液 pH 升高, 而在 pH 6~7 却降低. 这说明在 pH ≤ 5 时吸附反应消耗 H⁺, 即发生上述氧化还原反应生成 Cr³⁺. Li 等^[41] 在对高岭石吸附 Cr(VI) 的研究中也有相同发现. 随着 pH 的升高 H⁺ 逐渐减少, 且当 pH ≥ 6 时溶液中的 Cr(VI) 主要以 CrO₄²⁻ 和 HCrO₄⁻ 的形式存在^[42], 生成 Cr³⁺ 较少, 故 Q^{mix}/Q^0 值逐渐升高, Cr(VI) 对 Cu(II) 吸附的减弱程度降低. 此时, 两种黏土矿物表面的去质子化作用增强, 释放的 H⁺ 增多导致吸附后溶液 pH 下降.

4 结论

(1) 高岭石和蒙脱石两种黏土矿物对单一及复合溶液中 Cu(II) 的吸附是一个先快后慢的过程, 且其吸附 Cu(II) 的最佳模型均为二级动力学方程 ($R^2 > 0.983$). 内表面扩散模型和 Boyd 模型的研究结果都表明膜扩散是影响吸附速率的限速步骤, 且多发生在矿物的边缘和表面.

(2) 吸附等温线的拟合结果表明, 高岭石吸附 Cu(II) 的等温线模型符合 Freundlich 方程 ($R^2 > 0.971$), 说明高岭石表面有多种能量不一致的吸附位点, 为不均匀表面吸附; 而蒙脱石吸附 Cu(II) 符合 Langmuir 方程 ($R^2 > 0.983$), 说明其为单层分子吸附, 即化学吸附.

(3) 高岭石和蒙脱石对 Cu(II) 的吸附均随 pH 的升高先升高后降低, 在 pH = 5.0 时达到最大吸附量; Cr(VI) 存在会降低 Cu(II) 的吸附, 但在 pH =

6.0 时 Cr(VI) 对 Cu(II) 吸附减弱程度最小, 且以 $Q_{\text{蒙脱石}} > Q_{\text{高岭石}}, Q_{\text{单-Cu}} > Q_{\text{Cu-Cr 复合}}$. 这与两种黏土矿物的基本性质、表面的等电点 (pH_{PNZPC}) 和官能团密切相关.

参考文献:

- [1] 林义章, 徐磊. 铜污染对高等植物的生理毒害作用研究[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(1): 201-204.
- [2] Varga M, Takács M, Zúray G, et al. Comparative study of sorption kinetics and equilibrium of chromium (VI) on charcoals prepared from different low-cost materials [J]. Microchemical Journal, 2013, 107: 25-30.
- [3] 廖立兵, Fraser D G. 铬酸根离子在羟基铁离子-蒙脱石体系中的吸附行为研究[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2002, 27(5): 584-590.
- [4] 吴宏海, 何广平, 曾丽璇, 等. 胡敏酸对高岭石吸附铜离子的强化作用[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(2): 155-159.
- [5] 吴宏海, 胡勇有, 黎淑平. 有机酸与矿物间界面作用研究评述[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 309-404.
- [6] 滕飞, 李福春, 吴志强, 等. 高岭石和蒙脱石吸附胡敏酸的对比研究[J]. 中国地质, 2009, 36(4): 892-898.
- [7] Huang Y Z, Hu Y, Liu Y X. Combined toxicity of copper and cadmium to six rice genotypes (*Oryza sativa* L.) [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(5): 647-653.
- [8] 肖双成, 徐仁扣. Cu(II) 对红壤性水稻土吸附 Cr(VI) 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 262-264.
- [9] 胡书燕. 腐殖酸对重金属的吸附作用及金属竞争吸附特征 [D]. 南京: 南京林业大学, 2008. 35-42.
- [10] Nicholson F A, Chamber B J, Williams J R, et al. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales [J]. Bioresource Technology, 1999, 70(1): 23-31.
- [11] He M M, Tian G M, Liang X Q. Phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead during the aerobic composting of sewage sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2-3): 671-677.
- [12] 徐仁扣, 肖双成, 赵安珍. 磷酸根对砖红壤中铜吸附和解吸影响的初步研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6): 1145-1147.
- [13] Xu R K, Xiao S C, Zhao A Z, et al. Effect of Cr(VI) anions on adsorption and desorption behavior of Cu(II) in the colloidal systems of two authentic variable charge soils [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 284(1): 22-29.
- [14] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat [J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70(2): 115-124.
- [15] 闫峰, 刘合满, 梁东丽, 等. 不同土壤对 Cr 吸附的动力学特征[J]. 农业工程学报, 2008, 24(6): 21-25.
- [16] Li J P, Lin Q Y, Zhang X H, et al. Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr(VI) and Cr(III) onto *Leersia hexandra* Swartz biomass [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 333(1): 71-77.
- [17] Ho Y S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions [J]. Scientometrics, 2004, 59(1): 171-

- 177.
- [18] Zhang C L, Qiao G L, Zhao F, *et al.* Thermodynamic and kinetic parameters of ciprofloxacin adsorption onto modified coal fly ash from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2011, **163**(1): 53-56.
- [19] Albadarina A B, Mangwandi C, Al-Muhtaseb A H, *et al.* Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **179**(1): 193-202.
- [20] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, **40**(9): 1361-1403.
- [21] Srivastava P, Singh B, Angove M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **290**(1): 28-38.
- [22] Freundlich H M F. Over the adsorption in solution[J]. *Journal of Physicochemical*, 1906, **57**(1): 385-470.
- [23] Guibal E, Saucedo I, Roussy J, *et al.* Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers: discussion of adsorption isotherms and pH effect[J]. *Reactive Polymers*, 1994, **23**(2-3): 147-156.
- [24] Unuabonah E I, Owolabi B I, Adebowale K O, *et al.* Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by triply phosphate-impregnated kaolinite clay [J]. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **292**(2-3):202-211.
- [25] Owolabi B I, Popoola D B, Unuabonah E I. Removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by bentonite clay modified with binary mixture of goethite and humic acid [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2010, **211**(1-4):459-474.
- [26] Liu T, Wu K, Zeng L H. Removal of phosphorus by a composite metal oxide adsorbent derived from manganese ore tailings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **217**(5): 29-35.
- [27] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorptive accumulation of Cd (II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **310**(2):411-424.
- [28] Arfaoui S, Frini-Srasra N, Srasra E. Modeling of the adsorption of the chromium ion by modified clays [J]. *Desalination*, 2008, **222**(1):474-481.
- [29] 孙伟亚, 何广平, 吴宏海, 等. 电位溶出法初步研究 Cu^{2+} 在高岭石上的吸附及受胡敏酸的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2006, **25**(6):1671-1674.
- [30] 刘廷志, 田胜艳, 商平, 等. 蒙脱石吸附 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的研究: pH 值和有机酸的影响[J]. *生态环境*, 2005, **14**(3):353-356.
- [31] Kennedy O J U, Murthy Z V P. Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu(II) on a clay containing montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2010, **50**(3):409-413.
- [32] 董伟, 黄江波. 水溶液体系中高岭石吸附 Cu^{2+} 的研究[J]. *水资源保护*, 2006, **22**(2):68-83.
- [33] 路延笃, 黄巧云, 陈雯莉, 等. 细菌表面展示技术及其在环境重金属污染修复中的意义[J]. *生态与农村环境学报*, 2006, **22**(4):74-79.
- [34] Christianah O I, Baek M H, Kim D S. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(1):538-546.
- [35] Yu B, Zhang Y, Shukla A, *et al.* The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, **80**(1-3):33-42.
- [36] Al-Muhtaseb A H, Ibrahim K A, Albadarina A B, *et al.* Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly (methyl methacrylate) (PMMA) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **168**(2): 691-699.
- [37] Gupta S S, Bhattacharyya K G. Removal of Cd (II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly (oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **128**(2-3):247-257.
- [38] Huertas F J, Chou L, Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: part I. Surface speciation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, **62**(3): 417-431.
- [39] 李爱民. 腐殖酸在高岭石上的吸附及其对 Cu(II) 在高岭石上吸附的影响[D]. 南京:南京农业大学, 2006. 47-54.
- [40] Liu X, Chen Y T, Chi Y L, *et al.* Effect of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature on sorption of radionuclide ^{60}Co (II) on illite [J]. *Journal of Radioanalytical Nuclear and Chemistry*, 2012, **292**(3):1357-1366
- [41] Li Y, Yue Q Y, Gao B Y. Effect of humic acid on the Cr(VI) adsorption onto Kaolinite [J]. *Applied Clay Science*, 2010, **48**(3):481-48.
- [42] 王雪莲, 廖立兵, 何海燕, 等. 低聚合羟基铁蒙脱石复合体吸附铬酸根的实验研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, **23**(2): 118-123.

CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} Related Health Risks and Impaired Values of Beijing Residents in a Consecutive High-Level Exposure During Heavy Haze Days	XIE Yuan-bo, CHEN Juan, LI Wei (1)
Seasonal Variation of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} at Changbai Mountain	ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (9)
Variation of Atmospheric Particle Number Concentrations in Qingdao and Its Impact on Visibility	KE Xin-shu, SHENG Li-fang, KONG Jun, <i>et al.</i> (15)
Concentrations of PCDD/Fs in the Atmosphere of Chongqing City and Its Seasonal Variation	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, ZHU Ming-ji, <i>et al.</i> (22)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Secondary Aluminum Metallurgy Industry in the Southwest Area, China	LU Yi, ZHANG Xiao-ling, GUO Zhi-shun, <i>et al.</i> (30)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Modern Dry Processing Cement Kilns with Preheating in the Southwest Area, China	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, JIAN Chuan, <i>et al.</i> (35)
Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou	JIANG Xin-wei, SUN Xin, PEI Xiao-qiang, <i>et al.</i> (41)
Size Distribution of Particle and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particle Emissions from Simulated Emission Sources	FU Hai-huan, TIAN Na, SHANG Hui-bin, <i>et al.</i> (46)
Atmospheric Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Elements in Northeast of Sichuan, Central China	TONG Xiao-ning, ZHOU Hou-yun, YOU Chen-feng, <i>et al.</i> (53)
Trend in Acid Deposition at Tieshanping, Chongqing During 2001-2010	YU De-xiang, MA Xiao-xiao, TAN Bing-quan, <i>et al.</i> (60)
Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen of the Jinshui Watershed in the Upper Hanjiang River	WANG Jin-jie, ZHANG Ke-rong, WU Chuan, <i>et al.</i> (66)
Chemical Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Wheat Straw and Its Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, <i>et al.</i> (73)
Magnetic Properties of Indoor Dustfall at Different Heights in Lanzhou	WU Duo, WEI Hai-tao, ZHAO Rui-rui, <i>et al.</i> (79)
Mercury Fluxes from Conifer-Broadleaf Forested Field in Central Subtropical Forest Zone	MA Ming, WANG Ding-yong, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (85)
Impacts of Rice Straw Biochar on Organic Carbon and CO ₂ Release in Arable Soil	KE Yue-jin, HU Xue-yu, YI Qing, <i>et al.</i> (93)
Geochemical Distribution of Dissolved Bismuth in the Yellow Sea and East China Sea	WU Xiao-dan, SONG Jin-ming, WU Bin, <i>et al.</i> (100)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Upper Reaches of Hunhe River (Qingyuan Section), Northeast China	MA Ying-qun, SHI Yao, QIN Yan-wen, <i>et al.</i> (108)
Determination of Estrogenic Compounds in Water of Jiulong River Using Polar Organic Chemical Integrative Sampler	ZHANG Li-peng, WANG Xin-hong, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (117)
Variation Characteristics and Environmental Significant of Trace Elements Under Rainfall Condition in Karst Groundwater	CHEN Xue-bin, YANG Ping-heng, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (123)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Xilin River Basin and the Possible Controls	TANG Xi-wen, WU Jin-kui, XUE Li-yang, <i>et al.</i> (131)
Forms and Spatial Distribution Characteristics of Nitrogen in Ziya River Basin	ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (143)
Impact of Rice Agriculture on Nitrogen and Phosphorus Exports in Streams in Hilly Red Soil Earth Region of Central Subtropics	SONG Li-fang, WANG Yi, WU Jun-shui, <i>et al.</i> (150)
Study on Distribution of Phosphorus in Surface Sediments of the Yellow Sea and the East China Sea	SONG Guo-dong, LIU Su-mei, ZHANG Guo-ling (157)
Characterization and Optimization of the NaOH-EDTA Extracts for Solution ³¹ P-NMR Analysis of Organic Phosphorus in River Sediments	ZHANG Wen-qiang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (163)
Regeneration and Transformation of BAPP in Suspended Solids Under Short-term Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng, WANG Ming (171)
Sediment Risk Assessment and Heavy Metal Source Analysis in Typical Country Water Level Fluctuated Zone (WLFZ) of the Three Gorges	AO Liang, LEI Bo, WANG Ye-chun, <i>et al.</i> (179)
Pollution Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Different Eastern Dredging Regions of Lake Taihu	MAO Zhi-gang, GU Xiao-hong, LU Xiao-ming, <i>et al.</i> (186)
Study on the Stages of Major Sediments in Dianchi Lake	WANG Xin-yu, ZHOU Feng, YI Xuan, <i>et al.</i> (194)
Oil Spill Identification Using Partial Surface Fitting Method Based on Concentration-Synchronous-Matrix-Fluorescence Spectra	WANG Chun-yan, SHI Xiao-feng, LI Wen-dong, <i>et al.</i> (202)
Treatment of Sludge Liquor Produced in Deep Dehydration by Photoelectro-Fenton Process	WANG Xian-li, WANG Shi-feng, WU Jun-feng, <i>et al.</i> (208)
Characteristics of Nitrification and Denitrification for Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal by Granular Sludge	LIU Xiao-ying, LIN Hui, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (214)
Study on Long-Term Stability of Biological Nitrogen Removal via Nitrite from Real Landfill Leachate	SUN Hong-wei, GUO Ying, PENG Yong-zhen (221)
Compositions and Residual Properties of Petroleum Hydrocarbon in Contaminated Soil of the Oilfields	HU Di, LI Chuan, DONG Qian-qian, <i>et al.</i> (227)
Dynamics of the Mineralization and Transformation of Rice Photosynthesized Carbon in Paddy Soils - a Batch Incubation Experiment	TAN Li-min, PENG Pei-qin, LI Ke-lin, <i>et al.</i> (233)
Effects of Land Use and Abandonment on Soil Labile Organic Carbon in the Karst Region of Southwest China	LIAO Hong-kai, LI Juan, LONG Jian, <i>et al.</i> (240)
Aluminum Dissolution and Changes of pH in Soil Solution During Sorption of Copper by Aggregates of Paddy Soil	XU Hai-bo, ZHAO Dao-yuan, QIN Chao, <i>et al.</i> (248)
Effect of Cr(VI) Anions on the Cu(II) Adsorption Behavior of Two Kinds of Clay Minerals in Single and Binary Solution	LIU Juan-juan, LIANG Dong-li, WU Xiao-long, <i>et al.</i> (254)
Effect of Flooding Time Length on Mycorrhizal Colonization of Three AM Fungi in Two Wetland Plants	MA Lei-meng, WANG Peng-teng, WANG Shu-guang (263)
Preliminary Study on the Relationship Between the Water Quality and the Aquatic Biological Health Status of Taihu Lake	ZHOU Xiao-bai, ZHANG Ning-hong, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (271)
Acute Toxicity of Three Typical Pollutants to Aquatic Organisms and Their Water Quality Criteria	JIANG Dong-sheng, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (279)
Evaluation of the Acute Toxicity of Pharmaceutical Wastewater to Luminescent Bacteria	DU Li-na, YANG Fan, MU Yu-feng, <i>et al.</i> (286)
Influence of the Coexistence of Zn ²⁺ on the Enantioselective Toxicity of Metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	HU Xiao-na, ZHANG Shu-xian, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (292)
Simplification of Biotic Ligand Model and Evaluation of Predicted Results	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (299)
Priority Pollutants Ranking and Screening of Coke Industry based on USEtox Model	HAO Tian, DU Peng-fei, DU Bin, <i>et al.</i> (304)
Isolation, Identification and Characterization of a Microcystin-degrading Bacterium <i>Paucibacter</i> sp. Strain CH	YOU Di-jie, CHEN Xiao-guo, XIANG Hui-yi, <i>et al.</i> (313)
Inhibition of the Activity of Sulfate-reducing Bacteria in Produced Water from Oil Reservoir by Nitrate	YANG De-yu, ZHANG Ying, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (319)
Bioconversion of Cellulose to Methane by a Consortium Consisting of Four Microbial Strains	WU Jun-mei, MA An-zhou, CUI Meng-meng, <i>et al.</i> (327)
Factors Influencing the Variability in Soil Heterotrophic Respiration from Terrestrial Ecosystem in China	XIE Wei, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua (334)
Study on the Distinguishing of Root Respiration from Soil Microbial Respiration in a <i>Leymus chinensis</i> Steppe in Inner Mongolia, China	SHI Jing-jing, GENG Yuan-bo (341)
Nitrous Oxide Flux at the Water-Air Interface of the Rivers in Nanjing During Summer	HAN Yang, ZHENG You-fei, WU Rong-jun, <i>et al.</i> (348)
Effects of Antiseptic on the Analysis of Greenhouse Gases Concentrations in Lake Water	XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, James Deng, <i>et al.</i> (356)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cell Enhanced by Biosurfactant	PENG Hai-li, ZHANG Zhi-ping, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (365)
Fe-ZSM-5 Catalysts with Different Silica-Alumina Ratios for N ₂ O Catalytic Decomposition	LU Ren-jie, ZHANG Xin-yan, HAO Zheng-ping (371)
Inhibition of Chlorobenzene Formation via Various Routes During Waste Incineration by Ammonium Sulfate and Urea	YAN Mi, QI Zhi-fu, LI Xiao-dong, <i>et al.</i> (380)
County Scale Characteristics of CO ₂ Emission's Spatial-Temporal Evolution in the Beijing-Tianjin-Hebei Metropolitan Region	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i> (385)
Characterization and Soil Environmental Safety Assessment of Super Absorbent Polymers in Agricultural Application	LI Xi, LIU Yu-rong, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (394)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

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 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 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)

2014年1月15日 35卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 1 Jan. 15, 2014

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	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
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	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
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	中国国际图书贸易总公司 (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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行