

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第8期

Vol.37 No.8

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析	陈卓,刘峻峰,陶玮,陶澍 (2815)
中国民用煤燃烧排放细颗粒物中重金属的清单	刘海彪,孔少飞,王伟,严沁 (2823)
基于长时间序列的北京 PM _{2.5} 浓度日变化及气象条件影响分析	苗蕾,廖晓农,王迎春 (2836)
2004~2015年北京市清洁点臭氧浓度变化特征	
程念亮,李云婷,张大伟,陈添,魏强,孙彤卉,王步英,富佳明,何乐为,程兵芬,皮帅,马立光,崔继宪,孟凡 (2847)	
抗战胜利70周年大阅兵期间石家庄大气细颗粒物在线来源解析	
周静博,李治国,路娜,徐曼,杨鹏,高康宁,王建国,靳伟 (2855)	
成都平原大气颗粒物中无机水溶性离子污染特征	蒋燕,贺光艳,罗彬,陈建文,王斌,杜云松,杜明 (2863)
嘉兴市春季一次持续雾霾过程中气象条件与污染物变化特征分析	
沈利娟,王红磊,李莉,吕升,袁婧,张孝寒,章国骏,王翥 (2871)	
泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析	张棕巍,胡恭任,于瑞莲,刘贤荣,胡起超,王晓明 (2881)
城市室内灰尘重金属水平、影响因素及健康风险:以贵阳市为例	李晓燕,汪浪,张舒婷 (2889)
桂林市酸雨变化特征及来源分析	郭雅思,于爽,黎泳珊,孙平安,何若雪 (2897)
农田土壤施用系列新型氮肥后气态氮(NH ₃ 和N ₂ O)减排效果比较:以夏玉米季为例	范会,姜姗姗,魏茨,蒋静艳 (2906)
青海南部高原积雪期与生长季高寒草甸土壤CO ₂ 、CH ₄ 和N ₂ O通量的观测	吴建国,周巧富 (2914)
三峡库区香溪河秋末至中冬CO ₂ 和CH ₄ 分压特征分析	张军伟,雷丹,肖尚斌,张成,穆晓辉,刘佳,李迎晨 (2924)
气候变化对于桥水库总磷与溶解氧的潜在影响分析	张晨,刘汉安,高学平,张文娜 (2932)
三峡库区小流域土地利用结构变化及其氮素输出控制效应:以兰陵溪小流域为例	
吴东,黄志霖,肖文发,曾立雄,韩黎阳 (2940)	
入湖河流水质对土地利用时空格局的响应研究:以洱海北部流域为例	项颂,庞燕,储昭升,胡小贞,孙莉,薛力强 (2947)
库湾营养盐循环对三峡库区营养盐运输的影响:以草堂河为例	王晓彤,罗光富,操满,王雨春,汪福顺,邓兵 (2957)
农田溪流人工深潭地貌格局暂态存储特征分析	李如忠,黄青飞,钱靖,殷晓曦,韦林 (2964)
农田排水沟渠水体-底泥中溶质氮分布特征试验研究	李强坤,胡亚伟,宋常吉,彭聪 (2973)
三峡库区典型消落带土壤微生物生物量碳、氮的变化特征及其影响因素探讨	
柴雪思,雷利国,江长胜,黄哲,范志伟,郝庆菊 (2979)	
重金属在河口区潮汐界面与盐度界面响应规律研究	刘静,郑丙辉,刘录三,马迎群,林岗璇,汪星,夏阳 (2989)
深圳地区全氟辛酸磺酸的环境多介质迁移和归趋行为研究	崔晓宇,张鸿,罗骥,张若冰 (3001)
柘林湾表层沉积物中有机氯农药的分布特征及生态风险评价	卫亚宁,潘佳钊,宋玉梅,郭鹏然,王毅 (3007)
北运河水体中荧光溶解性有机物空间分布特征及来源分析	陈永娟,胡玮璇,庞树江,王晓燕 (3017)
昌邑滨海湿地沉积物的放射性核素水平与环境指示意义	王启栋,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁,曹磊 (3026)
甯醇对南山老龙洞地下水粪便污染的指示	廖昱,孙玉川,王尊波,梁作兵,张远瞩 (3034)
漳沱河冲洪积扇地下水中酚酸酯的污染现状与分布特征	昌盛,赵兴茹,刘琰,耿梦娇,肖晋翠 (3041)
雨季不同土地利用下表层岩溶泉中脂肪酸来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,赵瑞一,梁作兵 (3049)
Zn系LDHs覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制	张翔凌,黄华玲,郭露,陈巧珍,阮聪颖,冷玉洁 (3058)
Ce ³⁺ 与Cu ²⁺ 协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究	张剑桥,迟惠中,宋阳,罗从伟,江进,马军 (3067)
Pt/生物炭电极反应器处理水中腐殖酸的研究	丁文川,向星光,曾晓岚,厉晓宇,梁国强, M. M. Mian (3073)
石墨烯-TiO ₂ 光催化剂复合板制备及其对五氯酚的催化降解	徐琪,周泽宇,王洪涛 (3079)
单偶氮染料AY17的光催化降解动力学及机制	阳海,魏宏庆,胡乐天,胡倩,阳立平,刘华杰,易翔,易兵 (3086)
硫自养反硝化处理高含氟光伏废水可行性	马航,朱强,朱亮,李祥,黄勇,魏凡凯,杨朋兵 (3094)
膜曝气-生物膜反应器生物强化处理阿特拉津废水运行性能	刘春,于长富,张静,陈晓轩,张磊,杨景亮 (3101)
ABR工艺ANAMMOX耦合短程硝化协同脱氮处理城市污水	吴鹏,张诗颖,宋吟玲,徐乐中,沈耀良,张婷 (3108)
活性污泥厌氧Fe(III)还原氨氧化现象初探	李祥,林兴,杨朋兵,黄勇,刘恒蔚 (3114)
低浓度氨氮废水单级自养脱氮EGSB反应器的快速启动	顾书军,方芳,李凯,刘勇,郭劲松,陈猷鹏,蒋甫阳 (3120)
超低溶解氧条件下的EBPR系统除磷性能	马娟,宋璐,俞小军,李璐,孙雷军,孙洪伟,李光银 (3128)
活性污泥表面性质对絮凝沉降性能与出水悬浮物的影响	何志江,赵媛,张源凯,王洪臣,齐鲁,尹训飞,张晓军 (3135)
山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估	
王菲,吴泉源,吕建树,董玉龙,曹文涛,康日斐,曹见飞 (3144)	
电子垃圾拆解区土壤重金属空间异质性及分布特征	赵科理,傅伟军,叶正钱,戴巍 (3151)
我国18种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究	冯璞阳,李哲,者渝芸,黄杰,梁东丽 (3160)
流动搅动法研究针铁矿对亚砷酸盐的吸附特征	李鑫,杨军,饶伟,王代长,杜光辉,化党领,刘世亮,刘红恩 (3169)
聚羧基铝柱撑硅藻土的制备及其对水溶液中Cu ²⁺ 、Zn ²⁺ 的吸附特性	朱健,雷明婧,王平,张伟丽,陈仰 (3177)
新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价	王文东,刘荟,张银婷,杨生炯 (3186)
纳米复合水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附	朱倩,李正魁,张一品,韩华杨,王浩 (3192)
鼠李糖脂与β-环糊精复合提取预测污染土壤中PAHs的生物有效性	
张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,王芳,王代长,蒋新 (3201)	
不同磷水平下丛枝菌根真菌对纳米氧化锌生物效应的影响	景新新,苏志忠,邢红恩,王发园,石兆勇,刘雪琴 (3208)
中美水生生物基准受试物种敏感性差异研究	王晓南,闫振广,余若祯,王婉华,陈丽红,刘征涛 (3216)
贫营养和痕量抗生素对质粒抗生素抗性适应度代价的影响	林文芳,陈胜,万堃,王春明,林惠荣,于鑫 (3224)
不同氮水平下间作对玉米土壤硝化势和氨氧化微生物数量的影响	吕玉,周龙,龙光强,汤利 (3229)
《环境科学》征订启事(3025) 《环境科学》征稿简则(3057) 信息(3072, 3085, 3143)	

流动搅动法研究针铁矿对亚砷酸盐的吸附特征

李鑫^{1,2}, 杨军¹, 饶伟¹, 王代长^{1*}, 杜光辉¹, 化党领¹, 刘世亮¹, 刘红恩¹

(1. 河南农业大学资源与环境学院, 郑州 450002; 2. 河南农业大学理学院, 郑州 450002)

摘要: 采用流动搅动法, 在溶液 pH、浓度和温度影响条件下, 研究针铁矿对亚砷酸盐吸附的特征。结果表明, 在不同条件下, 亚砷酸盐的吸附过程分为快反应和慢反应这 2 个阶段。随溶液 pH 的升高, 砷的吸附量逐渐降低, 表观吸附速率常数(k')逐渐增大, 半反应时间($t_{1/2}$)也就越小, 砷的吸附反应达到平衡时间就越短, 且砷的扩散速率常数 b 值也逐渐降低。溶液 pH 3.0 和 pH 7.0 时, 砷最大吸附量分别为 $246.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $99.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。随着砷浓度的升高, 针铁矿对砷的吸附量增加, 表观吸附速率常数(k')逐渐增大; 砷浓度为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 砷的最大吸附量分别为 $96.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $249.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Freundlich 方程中吸附常数 K_f 随着时间的延长逐渐降低, 其吸附能力是逐渐减弱的。Langmuir 方程分配因子 R_L 在 0~1 之间, 表现为针铁矿上砷的吸附为优惠吸附。随着温度的升高, 针铁矿对砷的吸附量增加, 表观吸附速率常数 k' 值也逐渐升高。温度为 298 K 和 313 K 时, 砷最大吸附量分别为 $241.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $315.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。用抛物线扩散方程 b 值来计算扩散过程的伪热力学常数, 砷吸附反应的活化能(E_a^*)为 $14.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。砷扩散活化焓变(ΔH^θ)随着温度的升高有所降低, ΔH^θ 均为正值, 扩散过程为吸热反应, 升高温度有利于砷的吸附; 活化自由能变(ΔG^θ)随着温度的上升而升高, 升高温度有利于加快扩散过程; ΔS^θ 值均为负, 说明吸附反应使体系有序度增加。

关键词: 流动搅动法; 针铁矿; 亚砷酸盐; 吸附; 反应动力学

中图分类号: X131; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)08-3169-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.08.044

Adsorption Characteristics of Arsenite on Goethite by Flow Stirring Method

LI Xin^{1,2}, YANG Jun¹, RAO Wei¹, WANG Dai-chang^{1*}, DU Guang-hui¹, HUA Dang-ling¹, LIU Shi-liang¹, LIU Hong-en¹

(1. College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2. College of Sciences, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Adsorption characteristics of arsenite on goethite under the effects of the solution pH, concentration and temperature were investigated using a flow-stirring dynamic device. The results showed that the adsorption process of arsenic could be divided into rapid and slow reactions under different conditions. The maximum of arsenite adsorption fitted by the first order equation remarkably decreased with increase in the solution pH, for example, $246.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ at pH 3.0 and $99.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ at pH 7.0, respectively. The rate constant(k') of the apparent adsorption increased gradually along with the increase of solution pH, and so the half reaction time($t_{1/2}$) was smaller, and the equilibrium time of arsenic adsorption was shorter. At the same time, the b values of diffusion rate constant were reduced gradually. With the increase of arsenic concentration, the amounts of arsenic adsorption and the k' values increased gradually. The maximum amount of adsorption of arsenic was $96.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $249.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ when the arsenic concentration was $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. Adsorption constant(K_f) by the Freundlich equation decreased gradually with the extension of the reaction time and its ability of adsorption was gradually weakened. Distribution factor(R_L) by Langmuir equation was between 0-1, and the adsorption of arsenic on goethite was accounted for the preferential adsorption. With the increase of temperature, the maximum amount of adsorption of arsenic was increased, for example, $241.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ at 298 K and $315.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ at 313 K, respectively. And the k' values of the apparent adsorption rate constant gradually rose in the meantime. The false thermodynamic constants were calculated using the b values of the diffusion rate by the parabolic diffusion equation. The reaction activation energy(E_a^*) of Arsenic adsorption was $14.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The change of arsenic diffusion activation enthalpy(ΔH^θ) decreased with the increase of temperature, and ΔH^θ was positive in values and on behalf of the endothermic process. So the rising temperature was beneficial to the diffusion of arsenic. ΔG^θ of activation free energy was increased as the temperatures rose, and helpful to accelerate the diffusion process. Entropy of activation(ΔS^θ) was negative in all cases, suggesting that the system could improve its degree of order.

Key words: flow stirring method; goethite; arsenite; adsorption; reaction kinetics

随着社会的发展, 环境污染问题日益严重, 重金属污染作为最严重污染之一, 人们对重金属污染的治理迫在眉睫。随城市工业化发展、煤炭的生产及采矿活动、除草剂和农药的大量使用, 类重金属砷引起的环境危害日益加剧。当砷离子进入环境后, 随着水

迁移到植物体内, 进而进入人体, 从而对人体造成危

收稿日期: 2016-01-28; 修订日期: 2016-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271471, 41371311, 41201286)

作者简介: 李鑫(1976~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境化学, E-mail: bluerex@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dzwang@henau.edu.cn

害^[1,2].

近年来,人们对于砷的治理方面有长足的发展. 目前,很多人通过研究重金属在吸附介质上的吸附机制,为重金属的防治提供理论基础. 有研究表明,在土壤中铁锰矿物对重金属有较强的吸附作用^[3,4],其吸附能力与环境 pH 和矿物自身表面性质有关^[5]. 针铁矿作为土壤中较稳定矿物之一,可以从铁矿石废渣中提取^[6],其具有的稳定化学性质和高比表面积,可以作为一种有效的吸附剂. 含铁矿物对砷的吸附已有较为广泛的研究,铁氧化物对砷酸盐和亚砷酸盐的吸附与解吸过程,控制着土壤和水体中砷的迁移和形态的转换^[7,8].

为充分理解溶液中金属离子在矿物表面的吸附动态,不仅要了解吸附过程和速率的变化,还要清楚其间的作用力和微观机制. 用化学动力学方程描述矿物表面的反应过程,找出反应中关键的控制因素与步骤,如通过碰撞与矿物表面发生配位反应、络合反应或离子交换,被交换的离子或分子离开矿物表面,并向液相或气相扩散,而被吸附的离子或分子在矿物表面扩散和成键,有时还可进一步向矿物晶格内部或层间域扩散^[9,10]. 本实验采用流动搅动法,探讨针铁矿吸附亚砷酸盐的动力学特征,以期对砷污染土壤修复和调控措施提供实践和理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

制备针铁矿:按照 Atkinson 法^[11]制得. 在含有 50.00 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 825 mL 水溶液中,于充分搅拌下,缓慢滴加 200 mL $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液,至溶液 pH 为 12,然后在 60°C 下老化 24 h,用砂芯漏斗抽滤,并用 pH 9 的 KOH 溶液洗涤沉淀,再用 95% 去离子水和酒精洗涤 3 次, 60°C 下干燥 24 h,过 100 筛,贮存,备用. 采用全自动 X-射线衍射仪(D/max-2600/PC,北京理化赛思科技有限公司)对合成针铁矿进行 XRD 测试,符合结晶良好针铁矿的衍射吸收峰.

砷标液:购自中国标准物质网,产品编号 GSB04-1714-2004,规格 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 溶剂($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸).

1.2 砷的吸附动力学实验

1.2.1 动力学实验装置

在参考文献[12]基础上进行修改(如图1),试剂瓶密闭,并通入氮气. 由交换液、连接硅胶管、集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,河南省予华仪

器有限公司)、有机玻璃的反应池(螺旋接口,容积大约 10 mL)、收集器组成. 其工作原理,向试剂瓶中通入氮气,控制通入氮气的气压,将交换液压入反应池中,经过磁力搅拌器作用,交换液与针铁矿充分反应,同时从反应池顶部流出清液,待第一滴溶液流入收集器中开始计时,按照设计时间开始收集流出液.

1.2.2 反应池结构

以往在研究动力学特征时大多采用间歇法和交换柱法,但从理论上讲,这两种方法无法消除膜扩散的影响,而溶质在多孔介质上的吸附可能会存在膜扩散. 在溶液被搅动情况下,降低液膜厚度,使亚砷酸盐更易通过液膜吸附到固体表面.

反应池的螺旋接口处盖有一致密的滤片,滤片上覆盖 $0.45 \mu\text{m}$ ($\phi 50 \text{ mm}$) 微孔滤膜,上盖内有一凹陷空间,可保证溶液渗出后由硅胶管导入自动收集器. 本研究用流动搅动法可使溶液与针铁矿完全反应,且溶液很容易从顶部流出,避免溶质的再吸附.

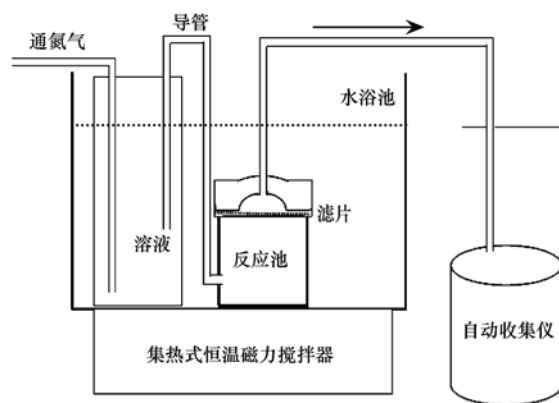


图1 连续流动法动力学装置示意

Fig. 1 Diagram of continuous-flow-kinetics system

1.2.3 不同 pH、浓度、温度对砷吸附动力学的影响

准确称取 0.500 g 针铁矿放入反应池中,向试剂瓶中加入 500 mL 砷溶液(含 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3),分别进行 pH、浓度和温度的实验,重复 2 次.

pH 的影响:使加入试剂瓶溶液 As^{3+} 浓度为 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,调节 pH 分别为 3.0、3.5、4.5、5.5、6.0 和 7.0,温度为 303 K.

浓度的影响:使加入试剂瓶溶液 As^{3+} 浓度分别为 0.10、0.25、0.50、0.75 和 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,调节 pH 3.0,温度 303 K.

温度的影响:使加入试剂瓶溶液 As^{3+} 浓度为 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,调节 pH 3.0,调节温度分别为 298、

303 和 313 K.

上述对应各步骤,调节气阀,通入氮气,使流出液流速保持 $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 按照设定时间 5、10、20、40、60、90、120、180、360、720、1 440、1 800 和 2 160 min 收集流出液.

同时作空白对照实验,反应池中不加针铁矿,使加入试剂瓶溶液 As^{3+} 浓度分别为 $0.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,调节 pH 分别为 3.0 和 7.0,温度为 298 K. pH 为 3.0 和 7.0 时流出液砷浓度接近加入溶液砷的浓度 $[(0.25 \pm 0.012)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(1.00 \pm 0.005)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}]$,说明反应装置对砷 (As^{3+}) 的吸附能力较弱,对砷吸附量在本实验中可以忽略不计.

1.3 测定方法与数据处理

As^{3+} 用原子荧光光度计 (KJ-AFS820) 测定. 数据处理分析与绘图使用 GraphPad Prism 5.0.

2 结果与讨论

2.1 不同溶液 pH 对砷吸附动力学的影响

2.1.1 不同溶液 pH 对砷吸附动力学曲线的变化

不同溶液 pH 影响下,针铁矿对砷 (As^{3+}) 的吸附量如图 2. 根据 As 吸附曲线的斜率,其吸附过程可分为快反应和慢反应阶段. 随反应时间变化,砷吸

附达到平衡时间明显不同,当 pH 为 7.0 时,在 720 min 时就达到了平衡,而 pH 为 3.0 时,在 1 800 min 以后才达到平衡,砷的吸附达到平衡后,其吸附量缓慢增加,这属于慢反应阶段. 溶液 pH 对砷的吸附有较大的影响,随着溶液 pH 的升高,砷的吸附量逐渐减少.

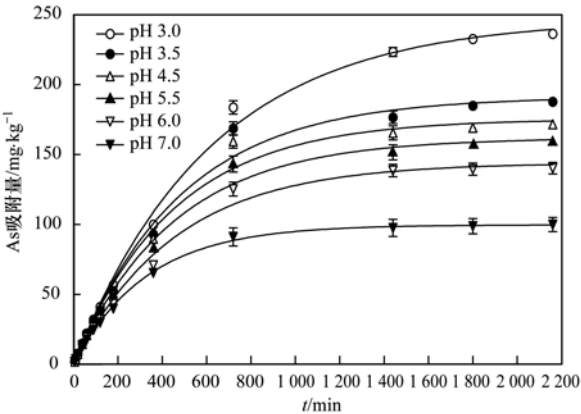


图2 不同 pH 下吸附动力学

Fig. 2 Adsorption kinetics of arsenic at different pH

2.1.2 不同溶液 pH 对砷吸附动力学模型的拟合

国内外研究吸附动力学常采用动力学模型对实验结果进行拟合^[13],本实验用 4 种常见模型对实验数据进行拟合,相关动力学反应参数如表 1.

表 1 不同溶液 pH 下针铁矿吸附 As^{3+} 动力学参数¹⁾

Table 1 Parameters of arsenic adsorption kinetics on goethite at different pHs										
pH 处理	一级动力学方程 $\ln(1 - q_t/q_{\max}) = -k't$				抛物线方程 $q_t = a + bt^{1/2}$		Elovich 方程 $q_t = a + b\ln t$		双常数方程 $q_t = at^b$	
	$q_{\max}$	$k' \times 10^3$	$t_{1/2}$	r^2	b	r^2	b	r^2	b	r^2
3.0	246.9	1.61	430.0	0.997	5.98	0.974	0.12	0.896	0.57	0.968
3.5	191.2	2.08	333.6	0.991	4.75	0.949	0.09	0.845	0.57	0.906
4.5	175.4	2.22	312.1	0.990	4.36	0.940	0.08	0.828	0.55	0.897
5.5	161.7	2.21	313.5	0.993	4.01	0.948	0.08	0.839	0.49	0.827
6.0	144.0	2.19	316.5	0.993	3.55	0.950	0.07	0.842	0.44	0.740
7.0	99.8	3.04	228.3	0.992	2.44	0.923	0.05	0.787	0.38	0.690

1) q_t 为在 t 时的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), $q_{\max}$ 为最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), t 为时间 (min), k' 为表观吸附速率常数, a 、 b 为常数, r^2 为决定系数

一级动力学模型假设吸附质占据吸附位点数与未被占据的位点数的比值成正比^[14]. 由表 1 看出,一级动力学方程拟合得出的砷最大吸附量 ($q_{\max}$) 随酸度的增加显著增加. 溶液 pH 3.0 时,砷最大吸附量为 $246.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,溶液 pH 7.0 时砷最大吸附量为 $99.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 决定系数 (r^2) 在 0.990 ~ 0.997 之间,达到极显著水平. 表观速率常数 (k') 是指趋向平衡时的速率变化, k' 值愈大,越易达到平衡. 随溶液 pH 升高,其速率常数逐渐增大,砷的吸附反应达到平衡时间越短,反应达到平衡就越快. 从 k' 计算半反应时间 ($t_{1/2}$), pH 3.0 处理的需 430 min,而 pH

7.0 处理的仅需 228 min.

抛物线动力学模型也称颗粒间扩散模型. 由拟合方程 r^2 值看出,其拟合效果也较好,说明吸附过程是由两个或多个步骤控制. 常数 b 值用来解释离子的表观扩散速率. 从 b 值的大小看,随着 pH 的升高, As^{3+} 在颗粒内的扩散速率降低.

Elovich 方程能描述慢反应扩散机制^[15],如果实验数据与 Elovich 方程的拟合性较好,说明实验过程为非均相扩散过程. 从决定系数上看,该方程对实验数据拟合值为 0.787 ~ 0.896,拟合结果较差.

双常数方程实际上是修正的 Freundlich 方程,也用来描述吸附剂表面的能量分布的非均质性. 速率常数 b 值随溶液 pH 升高而降低,说明 As^{3+} 在针铁矿表面吸附的能量分布不均匀. 随着溶液 pH 上升,溶液中 OH^- 离子浓度升高,与亚砷酸根竞争针铁矿表面的吸附位点.

已有研究表明,在不同 pH 介质下水铁矿对砷的吸附,在吸附体系达到平衡时,降低或提高体系的 pH 值,可导致砷吸附量明显增加或减少^[16]. 一般情况下,人工合成针铁矿电荷零点 (PZC) 在 8.0 左右,当反应体系 $\text{pH} < \text{PZC}$ 时,铁氧化物表面通过质子化作用带正电荷,可大量吸附亚砷酸根负离子;当体系 pH 上升时,质子化作用减弱,矿物表面对亚砷酸根吸附作用也随之减弱,吸附量减少^[17]. 还有研究表明,磷酸盐在针铁矿表面的平衡吸附,体系从 pH 4.5 上升至 pH 9.0 时,在针铁矿表面,磷酸盐的单基配位转变为双基配位,且有单基配位磷酸盐的解吸,会使磷吸附量

下降;体系从 pH 9.0 降到 pH 4.5 时,针铁矿表面有磷酸盐的追加吸附,且有双基配位磷缓慢地变为单基配位磷,这种体系 pH 的变化明显地影响着针铁矿表面磷的配位形式^[18]. 亚砷酸盐体系溶液 pH 3.0 上升至 pH 7.0 时,亚砷酸盐在针铁矿表面的扩散速率下降,其吸附量逐渐下降,类似磷酸盐体系.

2.2 不同浓度对砷吸附动力学的影响

2.2.1 不同浓度对砷吸附动力学曲线变化

不同砷浓度下,针铁矿对砷的吸附结果如图 3 所示. As^{3+} 的吸附过程分为 2 个阶段,开始快速反应后趋于平缓. 随着 As 浓度的增大,吸附量增加. 当反应时间 $t = 2\ 160\ \text{min}$ 时,体系 As 初始浓度为 $0.10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其吸附量为 $67\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而 As 初始浓度达到 $1.00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其吸附量为 $236\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

2.2.2 不同砷浓度对其吸附动力学模型的拟合

用 4 种动力学模型对不同砷浓度动力学数据进行拟合,相关动力学反应参数如表 2.

表 2 不同 As^{3+} 浓度下针铁矿吸附 As^{3+} 动力学参数¹⁾

浓度处理 $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Table 2 Parameters of arsenic adsorption kinetics by goethite under different concentrations				一级动力学方程		抛物线方程		Elovich 方程		双常数方程	
					$\ln(1 - q_t/q_{\max}) = -k't$		$q_t = a + bt^{1/2}$		$q_t = a + blnt$		$q_t = at^b$	
	$q_{\max}$	$k' \times 10^3$	$t_{1/2}$	r^2	b	r^2	b	r^2	b	r^2	b	r^2
0.10	96.5	0.53	1 303.2	0.995	1.51	0.974	0.03	0.987	0.77	0.994		
0.25	153.1	0.80	870.2	0.998	3.00	0.987	0.06	0.971	0.71	0.992		
0.50	175.1	1.24	560.8	0.999	4.00	0.991	0.08	0.941	0.62	0.986		
0.75	215.2	1.59	434.8	0.995	5.23	0.973	0.10	0.897	0.57	0.965		
1.00	246.9	1.61	430.0	0.997	5.98	0.974	0.12	0.896	0.57	0.966		

1) 符号说明同表 1

由表 2 看出,一级动力学方程拟合砷的最大吸附量,随溶液初始浓度的增加显著增加,这可能是浓度梯度产生的吸附亲和力增加所致. 砷的浓度为 $0.10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其最大吸附量为 $96.5\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;砷的浓度为 $1.00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其最大吸附量为 $246.9\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;一级动力学方程的决定系数 (r^2) 在 0.995 ~ 0.999 之间,达到极显著水平. 随砷浓度的增加,其速率常数 k' 逐渐增大,其吸附反应达到平衡时间越短,反应达到平衡就越快. 从 k' 值计算的半反应时间 ($t_{1/2}$),砷浓度为 $1.00\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 处理的需 430 min,而砷浓度为 $0.10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 处理的需近 1 300 min.

抛物线方程拟合效果也较好,从 b 值的大小看,随着浓度的升高,砷在颗粒内的扩散速率增加. Elovich 方程拟合效果最差. 双常数方程速率常数 b 值,随溶液浓度升高而降低,反映针铁矿表面的吸附

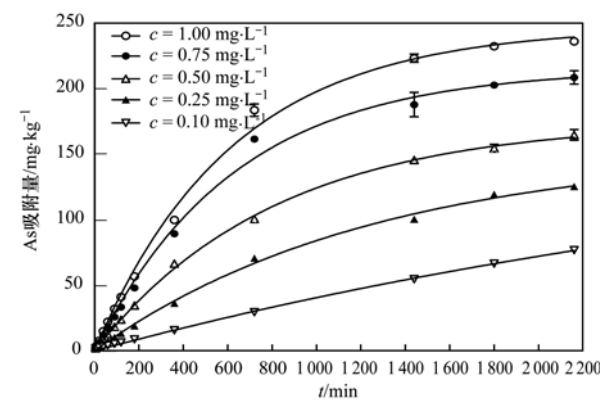


图 3 不同浓度下砷的吸附动力学曲线
Fig. 3 Adsorption kinetics of arsenic under different concentrations

点位对砷的亲和力存在差异.

有研究表明,亚砷酸盐在水铁矿表面的吸附,在亚砷酸盐高浓度时,主要形成双齿复合物,其中又以双齿双核复合物为主,吸附率较高;当亚砷酸盐浓度

较低时,在铁氧化物表面形成单齿复合物,吸附率较低^[16,19].已有研究表明,利用批处理平衡法(Batch experiments)研究吸附动力学问题,在吸附剂量一定情况下,随着浓度的增加,金属离子浓度梯度压增强,导致每单位吸附剂吸附重金属的量增加;当浓度较高时,吸附剂上吸附位点达到饱和,从而使吸附剂表面吸附重金属的百分比减少^[20~22].

2.2.3 砷的等温吸附曲线及模型应用

为了进一步研究吸附的反应机制,依据砷的浓度系列动力学数据计算砷的等温吸附曲线.就上述5个浓度的表观吸附量及瞬时平衡溶液浓度,根据等温吸附模型,如Langmuir方程(1)和Freundlich方程(2)来描述吸附过程:

$$Q_e = Q_m b c_e / (1 + b c_e) \tag{1}$$

$$Q_e = K_f c_e^{1/n} \tag{2}$$

式中, Q_e 为平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Q_m 为最大吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), c_e 为平衡时砷的浓度, b 为与表面吸附有关的常数; K_f 为非线性吸附常数($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), K_f

越大吸附能力越强. $1/n$ 为等温吸附程度,当 $0.1 < 1/n < 0.5$ 时,易于吸附, $1/n > 1$ 时,难于吸附.

可直接对方程(1)、(2)作图(图4)并求出参数,如表3.

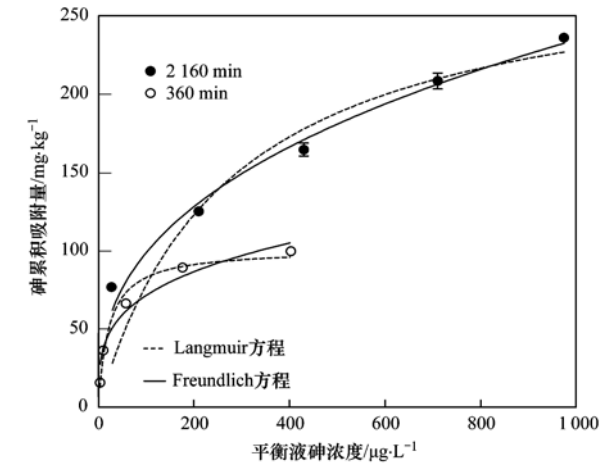


图4 砷的等温吸附曲线
Fig. 4 Isothermal adsorption curves of As

表3 Langmuir 和 Freundlich 方程吸附等温模型参数

Table 3 Parameters of adsorption isotherm by Langmuir and Freundlich equation

不同时间 /min	Langmuir 方程 $Q_e = Q_m b c_e / (1 + b c_e)$			Freundlich 方程 $Q_e = K_f c_e^{1/n}$		
	Q_m	b	r^2	K_f	$1/n$	r^2
360	101.2	0.045 4	0.977	20.06	0.28	0.957
2 160	290.2	0.003 6	0.871	17.47	0.37	0.979

在Freundlich方程中,360~2 160 min的 K_f 值从20.06 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降低到17.47 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明随着时间的延长,针铁矿对砷的吸附能力减弱. $1/n$ 均小于0.5,说明砷在针铁矿表面易被吸附.Freundlich方程相关系数 r^2 在0.95以上,较Langmuir方程好,它更适合拟合砷的吸附数据.一般认为,土壤和矿物中的很多吸附数据都能比较好地用Freundlich方程来描述,适用浓度范围较宽.

根据Langmuir方程,在2 160 min时,砷的最大饱和吸附量为290.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;与图3比较,当砷初始浓度为1.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的最大吸附量,砷吸附量相差43 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明慢反应过程还将持续很长时间.Langmuir等温式的重要特性可以用分配因子 R_L 来表示:

$$R_L = 1 / (1 + b c_0) \tag{3}$$

分配因子是初始浓度的函数,随浓度的变化而变化.当 $0 < R_L < 1$ 时有利于砷的吸附, $R_L > 1$ 时不利于砷的吸附, $R_L = 1$ 为线性吸附, $R_L = 0$ 则为不可逆吸附^[23].

由计算式(3)可知,分配因子 R_L 都在1以下,表明本实验设计的砷浓度在针铁矿上的吸附均为有利的,这与Jiang等^[24]在研究针铁矿对重金属吸附特征时有相同的结果.

2.3 不同温度对砷吸附动力学的影响

2.3.1 不同温度对砷吸附动力学曲线变化

不同温度情况下,针铁矿对砷的吸附量结果如图5.砷的吸附动力学过程表现为先快速上升,后趋

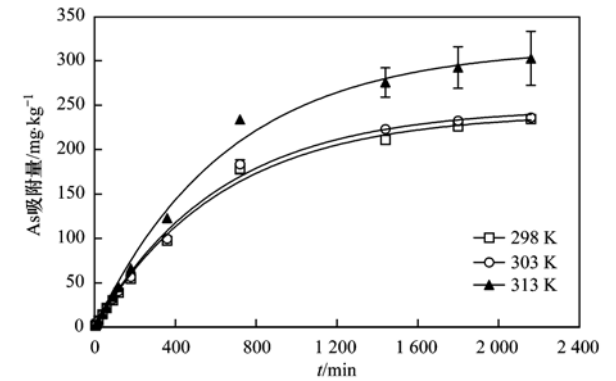


图5 不同温度下的砷吸附动力学
Fig. 5 Adsorption kinetics of arsenic at the different temperature

于平缓.当反应时间 $t = 1\,440\text{ min}$ 时,砷吸附反应过程趋向平衡,温度从 298 K 上升到 313 K ,其吸附量从 $211.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $275.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

表 4 不同温度下针铁矿吸附 As^{3+} 动力学参数¹⁾

温度处理	Table 4 Parameters of arsenic adsorption kinetics on goethite at different temperatures									
	一级动力学方程				抛物线方程		Elovich 方程		双常数方程	
	$\ln(1 - q_t/q_{\max}) = -k't$				$q_t = a + bt^{1/2}$		$q_t = a + blnt$		$q_t = at^b$	
	$q_{\max}$	$k' \times 10^3$	$t_{1/2}$	r^2	b	r^2	b	r^2	b	r^2
298	241.1	1.584	437.6	0.996	5.83	0.977	0.115	0.902	0.571	0.969
303	246.9	1.612	430.0	0.997	5.98	0.974	0.118	0.896	0.566	0.966
313	315.6	1.513	458.1	0.985	7.63	0.964	0.151	0.892	0.588	0.955

1) 符号说明同表 1

由表 4 知,一级动力学方程拟合砷最大吸附量,随温度的升高显著增加.当温度为 298 K 和 313 K 时,其最大吸附量分别为 $241.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $315.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.其表观吸附速率常数 k' ,随温度的升高逐渐升高,说明针铁矿对砷的吸附是一个吸热过程,温度越高,吸附越容易达到平衡.其方程决定系数(r^2) 在 $0.985 \sim 0.996$ 之间,达到极显著水平.从 k' 计算的半反应时间($t_{1/2}$),温度的影响变化不大.抛物线方程和双常数方程拟合结果也较好.从 b 值大小看,随温度升高,砷在颗粒内的扩散速率增加. Elovich 方程拟合效果最差.

有研究表明,高岭石和蒙脱石对水中 Cd 的吸附特征,升高温度,吸附量增加;温度越高,吸附越容易达到平衡^[25].其原因可能是吸附存在多种形式,既有物理吸附又有化学吸附.本实验中,针铁矿颗粒与亚砷酸盐的扩散速率(b) 随温度的增加而增加,从而增加砷的吸附.

一般认为,溶质在多孔介质上的吸附过程分为 4 步进行^[26],分别是容积扩散、膜扩散、颗粒间扩散和溶质在吸附介质表面的吸附,其中的“速率控制步”限制整个吸附过程的速率及吸附容量.在通常情况下,容积扩散与吸附过程速率特别快,从而限制反应速率的步骤只可能为膜扩散或颗粒间扩散.当吸附质浓度较低、混合不均匀,吸附剂颗粒细小或吸附质对吸附剂有很高的亲和力时,限速步骤为膜扩散.反之,颗粒间扩散成为限速步骤.

砷在针铁矿表面吸附有 3 个步骤:① 膜扩散, As^{3+} 通过针铁矿固体颗粒的液膜进行扩散. ② 颗粒间扩散, As^{3+} 通过针铁矿颗粒间分子层扩散到吸附位点上. ③ 容积扩散, As^{3+} 在针铁矿表面通过离子交换或吸附到矿物表面空的吸附位点上.从抛物线扩散方程的拟合结果来看,可以推断,速率控制步为颗粒间扩散.因为离子交换和容积扩散过程速率

2.3.2 不同温度对砷吸附动力学方程模拟

用 4 种动力学模型对不同温度砷的动力学数据进行拟合,相关动力学反应参数如表 4.

很快,一般不作为限制步.另一方面,在液体搅动情况下,水膜厚度有所降低, As^{3+} 较容易通过颗粒表面的液膜^[17],膜扩散很难成为限制吸附反应速率的限制步,这是流动搅动方法可以从机制上判定砷吸附过程的优势.

2.3.3 砷吸附动力学能量特征

离子在颗粒间扩散需要克服能垒,只有能量超过活化能,砷离子才能扩散到颗粒表面的吸附位点上^[27],利用 Laidler 提出的过渡态理论,反应速度常数与温度的关系可用 Arrhenius 公式表达^[28]:

$$K_a = A \exp(-E_a^*/RT) \tag{4}$$

式中, K_a 表示反应速率常数,活化能 E_a^* 表示颗粒间扩散过程活化能, T 为绝对温度(K), R 为气体常数 [$8.31\text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$].

根据 Griffin 等^[29]的公式,求出相应的伪热力学常数(表 5),如活化焓(ΔH^θ)、活化熵(ΔS^θ)和活化自由能(ΔG^θ).

$$E_a^* = RT^2 (\text{d} \ln b / \text{d} T) \tag{5}$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln(h b / k_B T) \tag{6}$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \tag{7}$$

$$\Delta H^\theta = E_a^* - RT \tag{8}$$

式中, b 是扩散速率常数; k_B 是 Boltzman 常数 ($1.38 \times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), h 是 Plank 常数 ($6.62 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$).

As^{3+} 在针铁矿上的扩散活化能 E_a^* ,表示在扩散过程中需要克服的能垒的大小. E_a^* 越大,需要克服的能垒就越大,扩散速率越小.砷的吸附活化能为 $14.60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,据报道,其他离子的吸附活化能,如 Ca^{2+} 为 $7 \sim 12\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Cu^{2+} 为 $12 \sim 24\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Pb^{2+} 为 $8 \sim 14\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Zn^{2+} 为 $9 \sim 12\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[30],说明 As^{3+} 的扩散过程需要克服的能障可能大于 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} ,小于 Cu^{2+} 离子.

表 5 砷吸附动力学的能量变化特征
Table 5 Characteristics of energy change in As adsorption kinetics

绝对温度/K	抛物线扩散方程 $q_t = a + bt^{1/2}$			
	$E_a^*/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^0/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
298	14.60	12.13	85.69	-246.85
303	14.60	12.08	87.10	-247.59
313	14.60	12.00	89.43	-247.37

As^{3+} 扩散活化焓变 (ΔH^0), 表示在等温压下 As^{3+} 在针铁矿颗粒间扩散所需热能. $\Delta H^0 > 0$, 说明 As^{3+} 的扩散是个吸热过程, ΔH^0 越大, 需要热能越多, 扩散越不容易进行. 如表 5 所示, ΔH^0 在 12.00 ~ 12.13 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 且随着温度上升, ΔH^0 略有降低, 说明升高温度可以促进针铁矿对砷的吸附, 这与前面动力学结果一致. Ca^{2+} 扩散活化焓变为 5 ~ 9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Cu^{2+} 为 9 ~ 22 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Pb^{2+} 为 5 ~ 11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Zn^{2+} 为 6 ~ 10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [30], 说明 As^{3+} 的扩散过程需要的热能可能比 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 多, 比 Cu^{2+} 离子少.

As^{3+} 扩散活化自由能变 (ΔG^0), 表示自由态 As^{3+} 离子转变为活化 As^{3+} 离子的自由能变, 它的大小决定着扩散的快慢. 由于受温度变化的影响, 活化自由能变 (ΔG^0) 随着温度升高呈现上升趋势.

As^{3+} 扩散活化自由熵变 (ΔS^0) 表示 As^{3+} 在针铁矿颗粒间扩散前后体系空间有序度的变化. 不同温度处理的活化自由熵变 (ΔS^0) 均为负值, 说明扩散后体系空间的有序度有所增加, 即亚砷酸盐被针铁矿吸附后比其在溶液中更有序. 随着温度的升高, ΔS^0 负值有所升高, 反映亚砷酸盐动能增加导致吸附点位对其的作用力相对减弱.

3 结论

(1) 不同 pH 条件下, 砷的吸附过程分为快反应和慢反应 2 个阶段. 随砷溶液 pH 的升高, 砷最大吸附量显著降低, 表观速率常数 (k') 逐渐增大, 砷的吸附反应达到平衡时间越短; 且砷的表观扩散速率常数 b 值逐渐降低.

(2) 随着砷溶液浓度的升高, 针铁矿对砷的吸附量增加, 表观速率常数 (k') 逐渐增大, 其吸附反应达到平衡时间越短; Freundlich 方程中吸附常数 K_f , 随着时间的延长逐渐降低, 则其吸附能力也减弱. Langmuir 方程拟合分配因子 R_L 在 0 ~ 1 之间, 说明砷在针铁矿上的吸附为优惠吸附.

(3) 随着反应温度的升高, 针铁矿对砷的吸附量增加, 表明针铁矿对砷的吸附是吸热过程, 表观速

率常数 (k') 也逐渐升高. 用抛物线扩散方程 b 值计算砷吸附过程的热力学常数, 其活化焓变 (ΔH^0) 有所降低, ΔH^0 均为正值, 扩散过程为吸热过程, 升高温度有利于砷的吸附; 活化自由能变 (ΔG^0) 随着温度的上升而升高, 升高温度有利于加快扩散过程; 随着温度的升高, ΔS^0 负值有所升高, 升高温度有利于提高扩散体系的构型稳定度.

参考文献:

[1] 雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 等. 含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 3149-3154.

[2] Yamaguchi N, Ohkura T, Takahashi Y, *et al.* Arsenic distribution and speciation near rice roots influenced by iron plaques and redox conditions of the soil matrix [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(3): 1549-1556.

[3] Sheikhhosseini A, Shirvani M, Shariatmadari H. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals[J]. Geoderma, 2013, **192**: 249-253.

[4] Selim H M, Zhang H. Modeling approaches of competitive sorption and transport of trace metals and metalloids in soils: a review[J]. Journal of Environmental Quality, 2013, **42**(3): 640-653.

[5] 姚敦瑶, 陈天虎, 王进, 等. 天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH_4 的影响[J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 635-641.

[6] Kwon J H, Wilson L D, Sammynaiken R. Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites[J]. Synthetic Metals, 2014, **197**: 8-17.

[7] Basu H, Singhal R K, Pimple M V, *et al.* Arsenic removal from groundwater by goethite impregnated calcium alginate beads[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, **226**(2): 22.

[8] Jiang W, Lv J T, Luo L, *et al.* Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **262**: 55-63.

[9] Bourg I C, Sposito G. Molecular dynamics simulations of the electrical double layer on smectite surfaces contacting concentrated mixed electrolyte (NaCl - CaCl_2) solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **360**(2): 701-715.

[10] Yang Y L, Du J J, Jing C Y. Dynamic adsorption process of phthalate at goethite/aqueous interface: an ATR-FTIR study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering

- Aspects, 2014, **441**: 504-509.
- [11] Atkinson R J, Posner A M, James P. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1967, **71** (3): 550-558.
- [12] 王代长, 蒋新, 卞永荣, 等. 模拟酸雨条件下 Cd^{2+} 在土壤及其矿物表面的解吸动力学特征 [J]. 环境科学, 2004, **25** (4): 117-122.
- [13] Copetti M I M, Fernández J R, Muñoz M C, *et al.* Numerical analysis of an adsorption dynamic model at the air-water interface [J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2015, **281**: 82-93.
- [14] 钟琼, 李欢. Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO_3^- 吸附性能的研究 [J]. 环境科学, 2014, **35** (4): 1566-1575.
- [15] 赵凯, 郭华明, 李媛, 等. 天然菱铁矿改性及强化除砷研究 [J]. 环境科学, 2012, **33** (2): 459-468.
- [16] Ma J, Guo H M, Lei M, *et al.* Arsenic adsorption and its fractions on aquifer sediment: effect of pH, arsenic species, and iron/manganese minerals [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, **226** (8): 260.
- [17] Zhu M X, Jiang X, Ji G L. Investigation of time-dependent reactions of H^+ ions with variable and constant charge soils: a comparative study [J]. Applied Geochemistry, 2005, **20** (1): 169-178.
- [18] 刘凡, 介晓磊, 贺纪正, 等. 不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点 [J]. 土壤学报, 1997, **34** (4): 367-374.
- [19] Raven K P, Jain A, Loeppert R H, *et al.* Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32** (3): 344-349.
- [20] Vaca-Escobar K, Villalobos M, Pi-Puig T, *et al.* Approaching the geochemical complexity of As (V)-contaminated systems through thermodynamic modeling [J]. Chemical Geology, 2015, **410**: 162-173.
- [21] Ozdes D, Duran C, Senturk H B. Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay [J]. Journal of Environmental Management, 2011, **92** (12): 3082-3090.
- [22] Aredes S, Klein B, Pawlik M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals [J]. Journal of Cleaner Production, 2012, **29-30**: 208-213.
- [23] Saltat K, Sart A, Aydtm M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yuldtzeli) zeolite for environmental quality [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **141** (1): 258-263.
- [24] Jiang M Q, Jin X Y, Lu X Q, *et al.* Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay [J]. Desalination, 2010, **252** (1-3): 33-39.
- [25] Vinati A, Mahanty B, Behera S K. Clay and clay minerals for fluoride removal from water: a state-of-the-art review [J]. Applied Clay Science, 2015, **114**: 340-348.
- [26] Arora S, Chahal D S. Comparison of kinetic models for boron adsorption in alluvium-derived soils of Punjab, India [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2007, **38** (3-4): 523-532.
- [27] 徐明岗, 张一平, 孙本华. 土壤磷扩散规律及其能量特征的研究Ⅲ. 土壤磷扩散的动力学及能量特征 [J]. 土壤学报, 1998, **35** (2): 202-209.
- [28] 李学垣. 土壤化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 280-315.
- [29] Griffin R A, Jurinak J J. Test of a new model for the kinetics of adsorption-desorption processes [J]. Soil Science Society of America Journal, 1973, **37** (6): 869-872.
- [30] 王代长. 酸化土壤表面离子的反应动力学 [M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2009. 65-160.

CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Source Attribution of SOA in China	CHEN Zhuo, LIU Jun-feng, TAO Wei, <i>et al.</i> (2815)
Emission Inventory of Heavy Metals in Fine Particles Emitted from Residential Coal Burning in China	LIU Hai-biao, KONG Shao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (2823)
Diurnal Variation of PM _{2.5} Mass Concentration in Beijing and Influence of Meteorological Factors Based on Long Term Date	MIAO Lei, LIAO Xiao-nong, WANG Ying-chun (2836)
Characteristics of Ozone Background Concentration in Beijing from 2004 to 2015	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2847)
Online Sources about Atmospheric Fine Particles During the 70th Anniversary of Victory Parade in Shijiazhuang	ZHOU Jing-bo, LI Zhi-guo, LU Na, <i>et al.</i> (2855)
Pollution Characteristics of Inorganic Water-soluble Ions in Atmospheric Particulate Matter in Chengdu Plain	JIANG Yan, HE Guang-yan, LUO Bin, <i>et al.</i> (2863)
Observation Analysis on the Characteristics of Meteorological Elements and Pollutants During a Continuous Fog and Haze Episode in Spring in Jiaxing City	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LI Li, <i>et al.</i> (2871)
Characteristics and Source Apportionment of Metals in the Dustfall of Quanzhou City	ZHANG Zong-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2881)
Level and the Courses of Heavy Metals and Its Risk Assessment in Indoor Dust of City: Take Guiyang as a Case	LI Xiao-yan, WANG Lang, ZHANG Shu-ting (2889)
Chemical Characteristics and Source of Acid Precipitation in Guilin	GUO Ya-si, YU Shi, LI Yong-shan, <i>et al.</i> (2897)
Assessment of Gaseous Nitrogen (NH ₃ and N ₂ O) Mitigation After the Application of a Range of New Nitrogen Fertilizers in Summer Maize Cultivation	FAN Hui, JIANG Shan-shan, WEI Ying, <i>et al.</i> (2906)
Soil CO ₂ , CH ₄ and N ₂ O Fluxes from Alpine Meadows on the Plateau of Southern Qinghai Province During Snow Cover Period and Growing Seasons	WU Jian-guo, ZHOU Qiao-fu (2914)
Partial Pressure of Carbon Dioxide and Methane from Autumn to Winter in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	ZHANG Jun-wei, LEI Dan, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2924)
Potential Impacts of Climate Change on Phosphorus and DO in Yuqiao Reservoir	ZHANG Chen, LIU Han-an, GAO Xue-ping, <i>et al.</i> (2932)
Land Use Structure Change and Its Control Effect of Nitrogen Output in a Small Watershed of Three Gorges Reservoir Area: A Case Study of Lanlingxi Watershed	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (2940)
Response of Inflow Water Quality to Land Use Pattern in Northern Watershed of Lake Erhai	XIANG Song, PANG Yan, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (2947)
Effect of Nutrient Cycles in Tributaries on the Transport of Nutrient in the Three Gorge Reservoirs: A Case Study of Caotang River	WANG Xiao-tong, LUO Guang-fu, CAO Man, <i>et al.</i> (2957)
Transient Storage Characteristics of Artificial Pool Geomorphic Structure in an Agricultural Headwater Stream	LI Ru-zhong, HUANG Qing-fei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (2964)
Distribution Characteristics of Solute Nitrogen in the Water-Sediment of Farmland Drainage Ditch	LI Qiang-kun, HU Ya-wei, SONG Chang-ji, <i>et al.</i> (2973)
Characteristics and Influencing Factors of Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	CHAI Xue-si, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2979)
Response Behaviors of Heavy Metals at Tidal Currents Interface and Salinity Interface in the Estuary Area	LIU Jing, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (2989)
Simulation of Multimedia Transfer and Fate of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Shenzhen Region	CUI Xiao-yu, ZHANG Hong, LUO Ji, <i>et al.</i> (3001)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Sediments of Zhelin Bay in Guangdong Province, China	WEI Ya-ning, PAN Jia-chuan, SONG Yu-mei, <i>et al.</i> (3007)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Dissolved Organic Matter in Beiyun River	CHEN Yong-juan, HU Wei-xuan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (3017)
Distribution and Environmental Significances of Radionuclides in the Sediment of the Changyi Coastal Wetland	WANG Qi-dong, SONG Jin-ning, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (3026)
Fecal Contamination in Laolongdong Underground River as Measured by the Sterol Biomarkers	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3034)
Distribution Characteristics and Pollution Status of Phthalate Esters in the Groundwater of Hutuo River Pluvial Fan	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, LIU Yan, <i>et al.</i> (3041)
Impacts of Land Use on the Source of Dissolved Fatty Acids in Epikarst Spring During Rainy Season	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3049)
Mechanisms of Phosphorus Removal by Modified Zeolites Substrates Coated with Zn-LDHs in Laboratory-scale Vertical-flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, HUANG Hua-ling, GUO Lu, <i>et al.</i> (3058)
Synergistic Enhancement on Oxidation of Phenol by Fenton Processes by Adding Ce ³⁺ and Cu ²⁺ Ions	ZHANG Jian-qiao, CHI Hui-zhong, SONG Yang, <i>et al.</i> (3067)
Removal of Humic Acid from Water Using Pt/biochar Electrode Reactor	DING Wen-chuan, XIANG Xing-guang, ZENG Xiao-lan, <i>et al.</i> (3073)
Generation of Graphene-titanium Dioxide Nanotubes Catalytic Board and Its Photocatalysis Capability to Degrade Pentachlorophenol	XU Qi, ZHOU Ze-yu, WANG Hong-tao (3079)
Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Monoazo Dye Acid Yellow 17 by UV/TiO ₂ in Aqueous Solution	YANG Hai, WEI Hong-qin, HU Le-tian, <i>et al.</i> (3086)
Feasibility of Sulfur-based Autotrophic Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (3094)
Operation Performance of a Bioaugmented Membrane-aerated Biofilm Reactor Treating Atrazine Wastewater	LIU Chun, YU Chang-fu, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3101)
Nitrogen Removal of Municipal Wastewater by ANAMMOX Coupled Shortcut Nitrification in Anaerobic Baffled Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (3108)
Simultaneous Ferric Reduction with Ammonia Oxidation Phenomena in Activated Sludge in Anaerobic Environment	LI Xiang, LIN Xing, YANG Peng-bing, <i>et al.</i> (3114)
Rapid Start-up of One-stage Autotrophic Nitrogen Removal Process in EGSB Reactor for Wastewater with Low Concentration of Ammonia	GU Shu-jun, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (3120)
Phosphorus Removal Performance in EBPR System under Extra-low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3128)
Influence of Activated Sludge Surface Properties on Flocculating Settling and Effluent Suspend Solid	HE Zhi-jiang, ZHAO Yuan, ZHANG Yuan-kai, <i>et al.</i> (3135)
Spatial Characteristics and Environmental Risk of Heavy Metals in Typical Gold Mining Area of Shandong Province	WANG Fei, WU Quan-yuan, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (3144)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in an E-waste Dismantling Area and Their Distribution Characteristics	ZHAO Ke-li, FU Wei-jun, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (3151)
Selenate Adsorption and Desorption in 18 Kinds of Chinese Soil with Their Physicochemical Properties	FENG Pu-yang, LI Zhe, ZHE Yu-yun, <i>et al.</i> (3160)
Adsorption Characteristics of Arsenite on Goethite by Flow Stirring Method	LI Xin, YANG Jun, RAO Wei, <i>et al.</i> (3169)
Preparation of Poly-hydroxy-aluminum Pillared Diatomite and Characteristics of Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Adsorption on the Pillar in Aqueous Solutions	ZHU Jian, LEI Ming-jing, WANG Ping, <i>et al.</i> (3177)
Preparation and NH ₄ ⁺ -N Removal Performance of a Novel Filter Substrate Made from Sludges	WANG Wen-dong, LIU Hui, ZHANG Yin-ting, <i>et al.</i> (3186)
Preparation of Nanocomposite Hydrogel and Its Adsorption of Heavy Metal Ions	ZHU Qian, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (3192)
Prediction of PAHs Bioavailability in Spiked Soil by Composite Extraction with Hydroxypropyl-β-cyclodextrin and Rhamnolipid	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (3201)
Biological Effects of ZnO Nanoparticles as Influenced by Arbuscular Mycorrhizal Inoculation and Phosphorus Fertilization	JING Xin-xin, SU Zhi-zhong, XING Hong-en, <i>et al.</i> (3208)
Difference of Species Sensitivities for Aquatic Life Criteria in China and the USA	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, YU Ruo-zhen, <i>et al.</i> (3216)
Effects of Low-level Nutrition and Trace Antibiotics on the Fitness Cost of Plasmids Bearing Antibiotic Resistance	LIN Wen-fang, CHEN Sheng, WAN Kun, <i>et al.</i> (3224)
Effect of Different Nitrogen Rates on the Nitrification Potential and Abundance of Ammonia-oxidizer in Intercropping Maize Soils	LÜ Yu, ZHOU Long, LONG Guang-qiang, <i>et al.</i> (3229)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年8月15日 第37卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 8 Aug. 15, 2016

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行