

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第11期

Vol.38 No.11

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

天津市非道路移动源污染物排放清单开发 张意, Andre Michel, 李东, 张欣, 吴琳, 张衍杰, 马超, 邹超, 毛洪钧 (4447)
基于移动监测和土地利用回归模型的上海市近地面黑碳浓度空间模拟 彭霞, 余倩楠, 龙凌波, 刘敏, 徐茜, 魏宁, 周陶冶 (4454)
鄂东典型工业城市大气 PM₁₀ 中元素浓度特征和来源分析 占长林, 张家泉, 郑敬茹, 姚瑞珍, 刘红霞, 肖文胜, 刘先利, 曹军骥 (4463)
常州夏秋季 PM_{2.5} 中碳质气溶胶特征及来源 叶招莲, 刘佳澍, 李清, 马帅帅, 许澎 (4469)
徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析 范美益, 曹芳, 张园园, 鲍孟盈, 刘晓妍, 张雯淇, 高嵩, 章炎麟 (4478)
南宁市一次污染过程大气颗粒物理化特性及来源 刘慧琳, 陈志明, 李宏姣, 蒋靖坤, 张强, 黄炯丽, 毛敬英, 梁桂云, 杨俊超, 张达标, 莫招育 (4486)
西安市秋冬季不同空气质量下可培养微生物气溶胶浓度和粒径分布 李婉欣, 路瑞, 谢铮胜, 王金龙, 范春兰, 刘鹏霞, 李彦鹏 (4494)
黄渤海海域秋季营养盐及有色溶解有机物分布特征 唐永, 孙语嫣, 石晓勇, 韩秀荣, 苏荣国 (4501)
华东沿海滩涂区表层沉积物重金属含量特征及风险评价 李明, 鲍征宇, 陈国光, 雍太健, 朱意萍, 梁晓红 (4513)
基于地球化学特性的海州湾海洋牧场沉积物重金属研究 李大鹏, 张硕, 张中发, 罗娜, 魏青青, 张瑞, 黄宏 (4525)
尼洋河流域水化学特征及其控制因素 张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵森, 蔡月梅 (4537)
南亚热带地区水库夏季铁、锰垂直分布特征 杨思远, 赵剑, 余华章, 彭亮, 肖利娟 (4546)
辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 马淑芹, 郭昌胜, 张莉 (4553)
东太湖渔业养殖对沉积物营养盐的影响 何肖微, 储瑜, 曾巾, 赵大勇, 陆建明, 曹萍, 吴庆龙 (4562)
浑太河不同水生态区营养盐对底栖硅藻的影响及阈值 张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 臧小苗, 张晓娇 (4570)
水环境条件对三峡库区消落带狗牙根根磷养分淹水浸泡释放的影响 肖丽微, 朱波 (4580)
野鸭湖湿地芦苇根际微生物多样性与磷素形态关系 滕泽栋, 李敏, 朱静, 宋明阳 (4589)
人为扰动背景下城市边缘溪流底质硝化-反硝化潜力分析 李如忠, 郑侠, 高苏蒂, 叶舟 (4598)
不同扰动下外源磷在形态磷间的分布规律 蔡顺智, 李大鹏, 唐鑫煜, 李浩冉, 朱伟, 黄勇 (4607)
伊乐藻-高效脱氮微生物协同作用对污染水体氮素脱除机制的影响 王浩, 李正魁, 张一品, 丁帮璟 (4617)
零价铁活化过硫酸钠去除废水中的砷(V) 周孜迈, 邓文娜, 杨艺琳, 孙艳秋, 王悦, 柳听义, 王中良 (4623)
nZVI/AC 复合材料对水中砷的去除 蒋婷, 鲍玥, 李威, 方荣业, 史惠祥 (4632)
流态对生物添加强化硝化效果的影响 于莉芳, 杜倩倩, 张茹, 杨秀玲, 李初, 滑思思, 冯云堂 (4641)
温度对 SBR 生物脱氮效能及胞外聚合物的影响 孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (4648)
温度对间歇曝气 SBR 短程硝化及硝化活性的影响 刘宏, 彭永臻, 卢炯元, 李慧, 南彦斌, 王瑾, 陈永志 (4656)
不同诱导模式下 CAST 工艺的亚硝酸盐型反硝化除磷能力 马娟, 王谨, 俞小军, 张伟, 魏雪芬, 陈永志, 田文清 (4664)
污水处理厂 CANON 工艺小试 李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (4673)
SBR 加载不同粒径活性炭对其污泥颗粒化进程的影响机制 信欣, 管蕾, 郭俊元, 刘洁, 冯梅, 余婷婷 (4679)
常温下厌氧氨氧化污泥的储存及活性恢复 黄佳路, 王小龙, 高大文 (4687)
同步脱氮除磷好氧颗粒污泥培养过程微生物群落变化 高景峰, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲, 张丽芳, 张树军, 高永青, 张帅 (4696)
硫酸盐和 Fe(II) EDTA-NO₃⁻/Fe(III) EDTA 厌氧还原过程特性及微生物群落分析 张玉, 万方, 周集体 (4706)
SBR 系统外加磁场对微生物群落多样性和处理效果的影响 耿淑英, 付伟章, 王静, 郑书联 (4715)
安徽某铁矿排土场废矿石中产酸微生物群落 杜泽瑞, 郝春博, 裴理鑫, 卫朋飞, 张鑫, 鲁艳春 (4725)
典型集雨人饮地区窖水微生物群落多样性及差异解析 杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (4733)
表层沉积物中 6:2 氟调醇生物降解对细菌群落结构的影响 王丹, 侯珍, 张琪, 周莹, 卢晓霞 (4747)
外源环烷酸在土壤中的降解过程及对微生物群落结构的影响 刘艳秋, 赵嫣然, 刘梦娇, 樊灏, 黄艺 (4756)
1 株异养硝化-好氧反硝化细菌 DK1 的分离鉴定及其脱氮特性 牟东阳, 靳鹏飞, 彭永臻, 李夕耀, 张琼, 何建中 (4763)
重庆缙云山 4 种典型植被覆盖下汞的释放通量及影响因素 杨光, 孙涛, 安思危, 马明 (4774)
模拟氮沉降对闽江口淡水感潮沼泽湿地 CO₂、CH₄ 排放通量的短期影响 李冬冬, 仝川, 谭立山, 陈坤龙, 孙东耀, 黄佳芳 (4782)
地膜覆盖对稻-油轮作农田 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 石将来, 郝庆菊, 冯迪, 张凯莉, 石孝均, 江长胜 (4790)
西安市公园土壤多环芳烃污染特征、来源及风险评价 周燕, 卢新卫 (4800)
不同沙生灌木下土壤颗粒及重金属空间分布特征 代豫杰, 郭建英, 董智, 李锦荣, 李红丽 (4809)
不同水分梯度下 UV-B 辐射对 2 个稻田土壤碳氮转化的影响 蒋梦蝶, 王秋敏, 徐鹏, 周维, 邱磊, 胡荣桂 (4819)
喀斯特灌丛土壤丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响因素 梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧, 胡亚军 (4828)
生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果 段然, 胡红青, 付庆灵, 寇长林 (4836)
反复冻融与高温老化对砷污染土壤固化稳定化效果的影响 杨洁, 钱赵秋, 王旌 (4844)
皂角苷和柠檬酸联合对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除及其稳定性特征 叶涛, 黄丽, 张克强, 张斌, 常红, 刘智杰, 杜连柱 (4850)
针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性 王锐, 朱朝菊, 向文军, 方敦, 杨小洪, 吴少尉, 魏世勇 (4860)
塑胶跑道中有机磷酸酯的含量及健康风险 印红玲, 刘琴, 廖林群, 王震, 罗怡, 邓旭, 丁浚刚, 唐铭 (4868)
农业废物堆肥中理化参数对 GH6 家族基因影响 陈耀宁, 苟宇, 黎媛萍, 伍艳馨, 陈艳容, 李辉, 刘耀, 汪元南, 张道利, 朱福造, 曾光明 (4874)
F/M 及 HRT 对果蔬垃圾厌氧发酵产氢的影响 李标, 孔晓英, 李连华, 李颖, 袁振宏, 孙永明, 吕鹏梅 (4882)
环境模型中敏感性分析方法评述 陈卫平, 涂宏志, 彭驰, 侯鹰 (4889)
《环境科学》征稿简则(4662) 《环境科学》征订启事(4672) 信息(4647, 4705, 4789)

针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性

王锐¹, 朱朝菊², 向文军², 方敦¹, 杨小洪¹, 吴少尉¹, 魏世勇^{1*}

(1. 湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000; 2. 四川文理学院化学化工学院, 达州 635000)

摘要: 用碱溶-酸沉淀法制备了针铁矿-胡敏酸复合物. XRD 分析表明, 复合物的衍射峰都可归属于针铁矿, 但其峰强度略弱于针铁矿单体. TEM 图像显示, 复合物中针铁矿表面被包了形貌不规则的胡敏酸颗粒. 与针铁矿和胡敏酸两种单体的 IR 图谱比较, 复合物中羧酸根(COO⁻)反对称振动和铁羟基(≡Fe—OH) 伸缩振动的频率分别降低了 20 cm⁻¹和 9 cm⁻¹, 缔合羟基(H—O…H—O) 的振动频率升高了 10 cm⁻¹, 羧酸 C—O 键的伸缩振动和游离羟基的吸收峰都基本消失. 这表明针铁矿表面 Fe 原子与胡敏酸结构中羧基之间的单齿配位以及针铁矿表面 ≡Fe—OH 与胡敏酸中游离羟基之间的氢键都是二者之间的主要交互作用机制. TG/DTG 分析显示, 针铁矿单体和复合物中 ≡Fe—OH 的失重峰分别为 258℃ 和 276℃, 表明胡敏酸的包被作用增强了针铁矿的热稳定性; 与胡敏酸单体比较, 复合物中脂肪族和芳香族有机质的失重峰温度分别降低了 60℃ 和 26℃, 且复合物中脂肪族与芳香族有机质的失重量之比明显增大. 可见, 胡敏酸组分中热稳定性较差的脂肪族组分更容易与针铁矿胶结形成复合物. 样品的悬浮液超声分散处理后, 胡敏酸和针铁矿单体中大颗粒(>2 μm) 的含量都明显减少; 复合物中大颗粒的尺寸和含量的变化却较小. 这表明超声分散处理不易破坏复合物中针铁矿与胡敏酸间的胶结作用.

关键词: 针铁矿; 胡敏酸; 复合物; 胶结作用; 稳定性

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)11-4860-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201704110

Interactions between Goethite and Humic Acid and the Stability of Goethite-Humic Acid Complex

WANG Rui¹, ZHU Chao-ju², XIANG Wen-jun², FANG Dun¹, YANG Xiao-hong¹, WU Shao-wei¹, WEI Shi-yong^{1*}

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China)

Abstract: Goethite-humic acid complex was prepared in a suspension containing goethite and humic acid. X-ray diffraction (XRD) results showed that the crystal structure of this complex had no obvious changes compared to pure goethite, but the peak intensity of the complex was slightly reduced. Transmission electron microscopy (TEM) images indicated that the surface of the goethite was coated by particles of humic acid. Compared to the infra-red (IR) spectra of goethite and humic acid, the anti-vibrational frequencies of COO⁻ and the vibrational frequencies of ≡Fe—OH decreased by 20 cm⁻¹ and 9 cm⁻¹, respectively, while the vibrational frequencies of the associated hydroxyls increased by 10 cm⁻¹ and the absorption band of carboxylic C—O and free hydroxyls almost disappeared. This indicates that the interactional mechanisms between goethite and humic acid include the monodentate coordination of Fe(III)-carboxylate and hydrogen-bonds. Thermogravimetry/differential thermogravimetry (TG/DTG) analysis showed that the temperature of the weight loss peak for ≡Fe—OH in goethite and the complex were 258℃ and 276℃, respectively. This indicates that the coating of humic acid enhances the heat stability of ≡Fe—OH in goethite. Compared with humic acid, the temperature of the weight loss peak for aliphatic organics and aromatic organics in complex decreased by 60℃ and 26℃, respectively and the ratio of weight loss from aliphatic organics to aromatic organics in complex increased. This indicates that organics with a lower heat stability may be more easily adsorbed onto goethite and the affinity to goethite was higher for the aliphatic organics than for aromatic organics. After ultrasonic dispersion, the content of large particles (≥2 μm) decreased significantly for both goethite and humic acid, but the content and the size of large particles in the complex changed only slightly.

Key words: goethite; humic acid; goethite-humic acid complex; interaction; stability

氧化铁和有机质是土壤/沉积物的重要活性组分,它们在自然环境中常相互胶结形成复合物^[1-4]. 氧化铁-有机质复合物对土壤的结构和理化性质有显著影响,是土壤团聚体的核心物质,也是土壤肥力的物质基础^[5-9]. 土粒的颗粒尺寸和稳定性能影响土壤的抗蚀性,土壤有机质可以显著增强土粒间的黏结力,极大地提高土粒的抗冲蚀性能^[10-12]. 氧化

铁-有机质复合物具有结构稳定和表面活性强等特性,对土壤团聚体的形成、结构和性质有重要影响.

收稿日期: 2017-04-11; 修订日期: 2017-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(41561053, 41261060, 21565013); 四川省教育厅科研项目(15ZA0317)

作者简介: 王锐(1992~),男,硕士研究生,主要研究方向为材料化学与环境, E-mail: 1750620006@qq.com

* 通信作者, E-mail: weishiyong2007@126.com

深入了解氧化铁-有机质复合物的微观结构、结合机制及其稳定性,可为水土保持、土壤肥力培育、环境修复等方面提供基础数据和科学依据。

土壤氧化铁颗粒细小、比表面积较大,表面功能团主要是两性铁羟基($\equiv\text{Fe}-\text{OH}$)和边缘配位不饱和的 Fe 原子^[13-15]。针铁矿是土壤中最常见的晶质氧化铁。在我国南方山地土壤和黄棕壤中,针铁矿是主要的土壤黏粒氧化物,在红壤和砖红壤中也有一定含量的针铁矿存在。腐殖质是土壤有机质的主体成分,根据酸碱提取过程可将其划分为富啡酸、胡敏酸和胡敏素这 3 种组分。胡敏酸是土壤腐殖质的主体部分,其表面具有丰富的活性官能团,易与营养元素和污染物相互作用形成稳定性的络合物^[16-19]。当悬浮液中同时存在针铁矿和腐殖酸时,多种微观作用力可导致两种颗粒胶结复合。静电作用被认为是二者胶结复合的重要机制之一,当表面带正电荷的针铁矿靠近带负电荷的胡敏酸时,其表面双电层在一定程度上重叠形成二元复合物^[6]。针铁矿表面 Fe 原子与胡敏酸结构中的羧酸等官能团之间的配位络合作用被认为是二者之间的主要化学作用机制^[6,20,21]。

关于氧化铁与腐殖酸之间胶结形成复合物的研究较多,但这类研究多集中于复合物的表面性质及其与污染物的作用特性^[22-26]。有关氧化铁与胡敏酸的胶结机制及二元复合物的微观结构和稳定性方面的报道却较少。土壤类型多样,各种土壤的物质组成千差万别,不同土壤的团聚体对维持和提升土壤质量存在较大的地域差异。然而,土壤团聚体的胶结核心物质主要为活性金属氧化物、腐殖质、铝硅酸盐矿物等。因此,以针铁矿和胡敏酸为前驱物,探讨它们的胶结机制及其复合物的微观结构和稳定性,以期土壤团聚体形成、土壤质量提升、水土流失防治等方面提供基础资料。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

所用试剂均为分析纯试剂,超纯水由超纯水机(HK-UP-11-20,成都浩康科技有限公司)制备。腐殖酸购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,胡敏酸组分的主要提取步骤为:用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液将腐殖酸悬浮液调至 $\text{pH} = 10.0$,搅拌至悬浮液溶解,静置 2 h,倒出棕褐色溶液,弃去不溶物。将所得溶液继续静置 2 h,取上层棕褐色溶液,重复操作 3 次。用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液将所得棕褐色溶液调节至

$\text{pH} = 1.0$,静置 1 d,弃去上清液,沉淀物用超纯水洗涤并离心两次,所得胡敏酸 50°C 真空干燥、研磨待用。

1.2 样品的制备

1.2.1 针铁矿的制备

根据文献[27]中的方法合成针铁矿,主要步骤为:取 $50 \text{ mL } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液于 1 L 塑料烧杯中,搅拌条件下迅速加入 $90 \text{ mL } 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,加超纯水至总体积为 1000 mL ,用保鲜膜将烧杯密封,置于 70°C 油浴中老化 60 h。将所得样品悬浮液冷却至室温,充分搅拌悬浮液,并将其分成两份。一份用超纯水洗涤并离心 2 次,沉淀物 50°C 真空干燥、研磨,用于样品表征测试。另一份悬浮液用于合成针铁矿-胡敏酸复合物。

1.2.2 针铁矿-胡敏酸复合物的制备

取胡敏酸 0.9 g 于 50 mL 超纯水中,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节至 $\text{pH} = 12.0$,搅拌至胡敏酸全部溶解。将 1.2.1 节中针铁矿悬浮液超声分散处理 10 min ,磁力搅拌状态下将胡敏酸溶液缓慢滴加到针铁矿悬浮液中,继续搅拌 2 h,并用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液调节悬浮液至 $\text{pH} = 4.0$,室温静置 2 d,离心分离。沉淀物即为针铁矿-胡敏酸复合物, 50°C 真空干燥、研磨,用于样品的检测分析。

1.3 样品的表征

样品的 X-射线衍射(XRD)分析采用粉末压片法,X 射线衍射仪为岛津 XRD-7000 型,测试条件:Cu $K\alpha$ 辐射,工作电压 40 kV 、工作电流 30 mA ,步长为 0.01° ,扫描速度为 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品的透射电镜(TEM)分析在 JEM-1400 型透射电镜仪上进行。样品的红外光谱(IR)分析在傅里叶红外光谱分析仪 Nicolet iS5(Thermo Fisher Scientific)上进行,测试范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。样品热重(TG/DTG)分析在热重仪(S II TG/DTA6300)上进行,氩气氛围下测试,温度范围为 $40 \sim 800^\circ\text{C}$,升温速率为 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品的粒径分布在马尔文激光粒度仪(Malven 2000 mu)上进行,测试条件:样品浓度为 $0.02 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,背景溶液为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液, $\text{pH} = 4.0$,超声分散频率为 80 kHz ,分散处理时间分别为 10、20 和 40 min。

2 结果与分析

2.1 X-射线衍射分析

样品的 X-射线衍射(XRD)分析见图 1。针铁矿

单体的 XRD 图谱中, 在 2θ 为 21.32° 、 33.4° 、 34.84° 、 36.86° 、 40.06° 、 41.36° 、 53.46° 和 59.26° 处分别出现了强弱不同的衍射峰, 这些峰对应的角度和相对强度与针铁矿标准卡片 (PDF#810462) 的 XRD 衍射数据比较吻合, 表明针铁矿单体的纯度较高、结晶度良好. 胡敏酸的 XRD 图谱中出现了一系列强度很弱的衍射峰, 说明胡敏酸试样中混有少量的晶质盐. 针铁矿-胡敏酸复合物的主要衍射峰均可归属于针铁矿, 而没有出现其它的新衍射峰. 与针铁矿单体比较, 复合物 XRD 衍射峰的 2θ 角度没有明显变化, 但其强度略微减弱, 其原因可归属为复合物中部分胡敏酸颗粒包被在针铁矿表面.

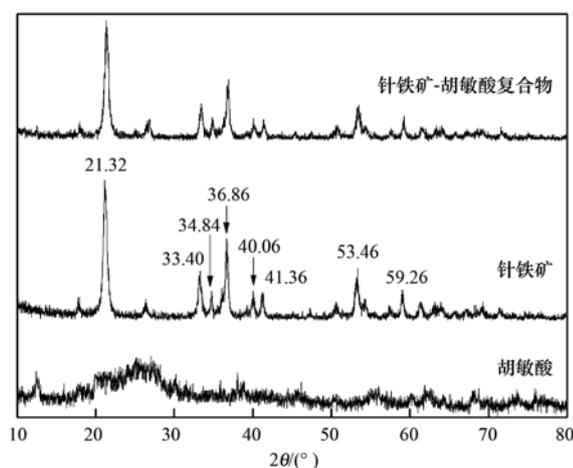
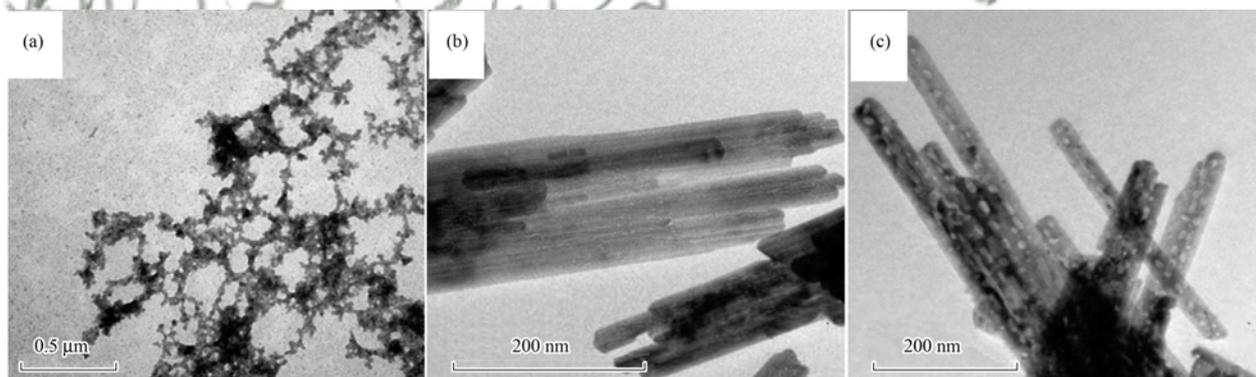


图1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of the samples



(a)、(b)和(c)分别为胡敏酸、针铁矿单体和针铁矿-胡敏酸复合物

图2 样品的 TEM 图像

Fig. 2 Transmission electron micrographs of the samples

移至 1163 cm^{-1} , 醇类 C—O 伸缩振动带没有明显变化, 羧酸 C—O 和羧酸羟基 (COOH)、酚羟基 (ArOH)、醇羟基 (ROH) 等游离羟基的吸收带基本消失. 复合物中出现了针铁矿单体的所有特征吸收带, 其中铁羟基 ($\equiv\text{Fe}-\text{OH}$) 和铁氧键 ($\equiv\text{Fe}-\text{O}$) 的伸缩振动带分别向低波数漂移至

2.2 电镜分析

样品的透射电镜 (TEM) 图像见图 2. 胡敏酸为形貌不规则的纳米颗粒物, 且颗粒间相互连接成网状或链条状, 见图 2(a); 针铁矿单体颗粒为典型的针棒状形貌, 且表面为较光滑的裸露状态, 见图 2(b); 复合物中一些形貌不规则的胡敏酸颗粒附着在针铁矿表面, 且没有发现脱离针铁矿表面而独立存在的胡敏酸颗粒, 见图 2(c). 可见, 复合物中针铁矿与胡敏酸并非简单的机械混合, 而是部分胡敏酸颗粒包被在针铁矿表面形成了二元复合物, 这与 XRD 的分析结果一致.

2.3 红外光谱分析

样品的红外光谱 (IR) 图谱见图 3. 胡敏酸的 IR 图谱中, 在 3694 、 3649 、 3620 、 3391 、 1709 、 1603 、 1420 、 1248 、 1165 、 1032 cm^{-1} 等处出现了一系列官能团振动吸收带. 针铁矿单体的 IR 图谱中, 在 3142 、 890 、 794 、 643 cm^{-1} 等处出现了不同强度的振动吸收带. 根据文献 [18, 20, 27~30], 将针铁矿单体和胡敏酸两种样品的 IR 吸收带的归属列于表 1. 针铁矿-胡敏酸复合物中, 胡敏酸分子中缔合羟基 ($\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$) 伸缩振动带由 3391 cm^{-1} 向高波数漂移至 3403 cm^{-1} , 而羧酸根 (COO^-) 反对称伸缩振动带由 1603 cm^{-1} 向低波数漂移至 1600 cm^{-1} , COO^- 的对称伸缩振动带由 1420 cm^{-1} 漂移至 1400 cm^{-1} , 酚类 C—O 伸缩振动带由 1165 cm^{-1} 漂

移至 1133 cm^{-1} 和 640 cm^{-1} 附近, 其它振动吸收带没有明显变化.

胡敏酸单体的 IR 图谱中, 各类 C—O 振动吸收带 [醇类 C—O 伸缩振动吸收带 (1032 cm^{-1})、酚类 C—O 振动吸收带 (1165 cm^{-1}) 和羧酸 C—O 振动吸收带 (1248 cm^{-1})]、各类游离羟基振动吸收带

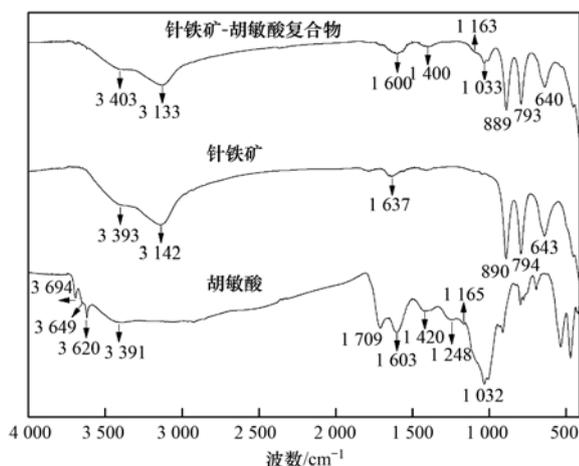


图3 样品的IR图谱

Fig. 3 IR spectra of the samples

[OCOH 伸缩振动吸收带 ($3\ 620\ \text{cm}^{-1}$)、ArOH 伸缩振动吸收带 ($3\ 649\ \text{cm}^{-1}$) 和 ROH 伸缩振动吸收带 ($3\ 694\ \text{cm}^{-1}$)]、羧酸羰基 C=O 振动吸收带 ($1\ 709\ \text{cm}^{-1}$)、 COO^- 反对称振动吸收带 ($1\ 603\ \text{cm}^{-1}$) 以及 COO^- 的对称振动吸收带 ($1\ 420\ \text{cm}^{-1}$) 明显. 复合物中出现了明显的醇类 C—O 振动吸收带 ($1\ 033\ \text{cm}^{-1}$)、酚类 C—O 振动吸收带 ($1\ 163\ \text{cm}^{-1}$) 和 COO^- 反对称及对称伸缩振动吸收带 ($1\ 603\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$), 而没有出现 C=O、羧酸 C—O 和各类游离羟基的振动吸收带. 这些差异的主要原因可解释为: ①复合物形成过程中羧基中 O 原子可与针铁矿表面 Fe 原子发生配位作用, 导致 C=O

的键力常数降低, 而羧酸 C=O 的键力常数升高, 因此复合物中 C=O 和羧酸 C—O 的振动吸收带消失, 同时 COO^- 和 $\equiv\text{Fe—O}$ 的伸缩振动带都明显向低频率漂移; ②酚类 C—O 中 O 原子与针铁矿表面 Fe 原子发生配位作用, 降低了酚类 C—O 的键力常数, 导致复合物中酚类 C—O 的振动频率降低; ③复合物中游离羟基与 $\equiv\text{Fe—OH}$ 间形成了氢键, 羟基由游离态变为了缔合态, 因此复合物中游离羟基的吸收带消失, 而缔合羟基的吸收带变强, 同时 $\equiv\text{Fe—OH}$ 的振动吸收带向低波数方向移动.

根据文献 [18, 28], 有机羧酸-金属离子复合体系中 COO^- 反对称伸缩振动吸收带与对称伸缩振动吸收带的波数差达到 $200\ \text{cm}^{-1}$ 时, 说明羧酸官能团与金属离子之间是以单齿配位而作用; 当 COO^- 反对称伸缩振动吸收带与对称伸缩振动吸收带的波数差为 $160\ \text{cm}^{-1}$ 附近时, 说明羧酸官能团与金属离子之间的作用以双齿配位为主. 本研究中, 复合物中 COO^- 反对称伸缩振动吸收带与对称伸缩振动吸收带的波数差 $\Delta\nu \approx 200$, 这表明针铁矿表面 Fe 原子与胡敏酸中羧酸官能团以单齿配位而复合, 这与文献 [30] 报道的结果相一致.

2.4 稳定性分析

2.4.1 热稳定性

样品的热重 (TG/DTG) 曲线见图 4. 可见, 胡敏酸单体的失重主要集中在两个温度范围内. 温度为

表1 胡敏酸、针铁矿的红外吸收带归属

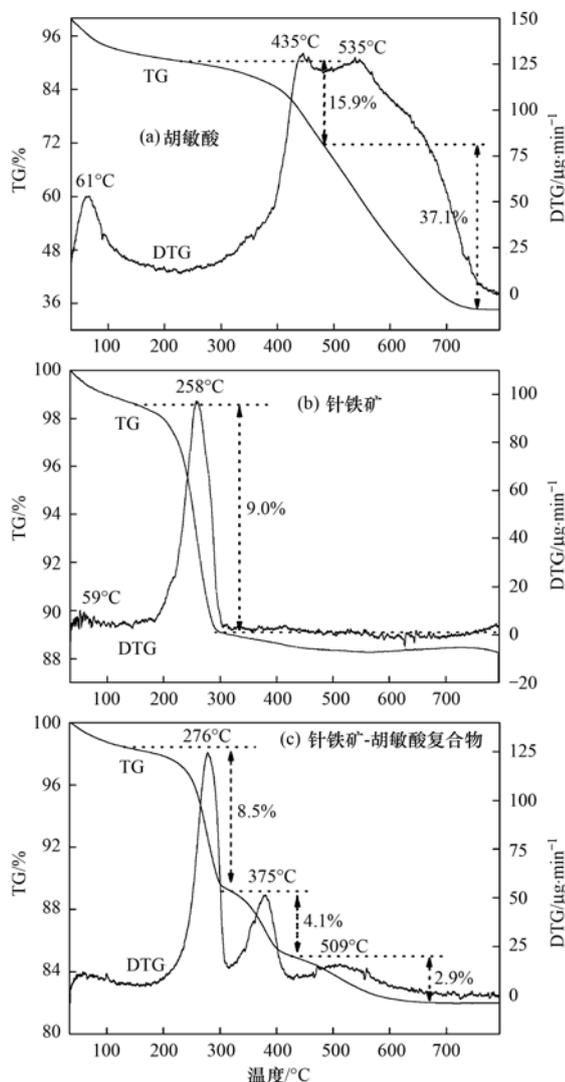
Table 1 IR absorption band assignments of the samples

归属	红外振动频率/ cm^{-1}		文献
	胡敏酸	针铁矿-胡敏酸复合物	
游离醇羟基 (ROH) 伸缩振动	3 694	— ¹⁾	[28, 29]
游离酚羟基 (ArOH) 伸缩振动	3 649	—	[28, 29]
游离羧酸羟基 (OCOH) 伸缩振动	3 620	—	[28, 29]
缔合羟基 (H—O…H—O) 伸缩振动	3 391	3 403	[13, 28, 29]
羧酸羰基 C=O 伸缩振动	1 709	—	[13, 20, 28 ~ 30]
羧酸根 (COO^-) 反对称伸缩振动	1 603	1 600	[18, 28 ~ 30]
羧酸根 (COO^-) 对称伸缩振动	1 420	1 400	[18, 28 ~ 30]
羧酸 C—O 伸缩振动	1 248	—	[28, 29]
酚类 C—O 伸缩振动	1 165	1 163	[20, 28, 29]
醇类 C—O 伸缩振动	1 032	1 033	[20, 28, 29]

归属	红外振动频率/ cm^{-1}		文献
	针铁矿	针铁矿-胡敏酸复合物	
针铁矿表面吸附水的缔合羟基 (H—O…H—O) 伸缩振动	3 393	3 403	[27 ~ 29]
铁羟基 ($\equiv\text{Fe—OH}$) 伸缩振动	3 142	3 133	[27, 28]
铁羟基 ($\equiv\text{Fe—OH}$) 变形振动	890	889	[13, 27]
铁羟基 ($\equiv\text{Fe—OH}$) 面外弯曲振动	794	793	[13, 27]
铁氧键 ($\equiv\text{Fe—O}$) 对称伸缩振动	643	640	[13, 27]

1) 表示没有明显吸收带

40 ~ 170℃时,在 61℃处出现了一个较小的失重峰,失重量为 8.5%,这可归属于样品表面物理吸附水的损失;温度在 230 ~ 800℃时,在 435℃和 535℃处出现了两个失重峰,失重量分别为 15.9% 和 37.1%,这可分别归属于胡敏酸单体中脂肪族组分和芳香族组分的损失^[31]. 在针铁矿单体的 TG/DTG 曲线中,物理吸附水的损失发生在 59℃左右,其失重量为 1.5%;温度在 180 ~ 305℃时,在 258℃处出现了一个明显的失重峰,失重量为 9.0%,这可归属于针铁矿结构羟基的损失^[32]. 随着温度进一步升高至 800℃时,针铁矿的总失重量达 11.8%.



图中虚线表示失重温度区间及相应失重量

图 4 样品的 TG/DTG 曲线

Fig. 4 TG/DTG curves of the samples

针铁矿-胡敏酸复合物的 TG/DTG 曲线主要表现为 4 个明显的失重台阶. 物理吸附水在温度 < 115℃时损失,失重量约为 1.5%. 复合物中针铁矿结构羟基的损失发生在 185 ~ 315℃间,失重峰在

276℃,失重量为 8.5%; 胡敏酸中脂肪族组分和芳香族组分的损失分别发生在 315 ~ 430℃和 465 ~ 620℃间,失重峰分别在 375℃和 509℃,失重量分别为 4.1% 和 2.9%.

Kang 等^[33]的研究表明,腐殖酸中脂肪族组分与金属氧化物的亲和力强于芳香族组分. 本研究中,胡敏酸单体中脂肪族组分和芳香族组分的失重量分别是 15.9% 和 37.1%,而针铁矿-胡敏酸复合物中两种组分的失重量分别是 4.1% 和 2.9%. 可见,复合物中脂肪族组分与芳香族组分的含量比明显高于胡敏酸单体中两种组分的含量比,说明胡敏酸中脂肪族组分更易结合针铁矿形成复合物,这与 Kang 等^[33]的研究结果一致. 与针铁矿单体比较,复合物中针铁矿的结构羟基失重峰的温度升高了 18℃,表明胡敏酸的包被作用明显提高了复合物中针铁矿的热稳定性. 与胡敏酸单体比较,复合物中胡敏酸脂肪族组分和芳香族组分失重峰的温度分别降低了 60℃和 26℃. 这可能是由于复合物形成过程中分子量小、热稳定性差的胡敏酸组分更易与针铁矿结合,而分子量大、热稳定性强的胡敏酸组分难以被针铁矿吸附. 可见,复合物中针铁矿和胡敏酸组分的热力学特性明显不同于两种单体.

2.4.2 机械稳定性

样品悬浮液超声分散处理后的粒径分布曲线和数据分别见图 5 和表 2. 胡敏酸单体悬浮液超声分散处理 10 min 时,在粒径范围 0.03 ~ 0.57、0.57 ~ 19.05 和 19.05 ~ 100 μm 间分别出现了两个强的粒径分布峰和一个弱的分布峰,其含量(质量分数)分别为 44.22%、53.09% 和 3.94%,峰位分别在 0.11、2.51 和 27.54 μm 附近. 分散处理 20 min 时,72.09% 的颗粒分布在粒径 0.02 ~ 0.48 μm 间,峰位在 0.09 μm 附近; 26.56% 的颗粒分布在 0.48 ~ 15.85 μm 间,其中在 2.51 μm 和 4.36 μm 处有两个较弱的分布峰;此外,有 2.52% 的颗粒分布在粒径 15.85 μm 以上. 当分散处理 40 min 时,83.34% 的颗粒分布在 0.01 ~ 0.48 μm 间,峰位在 0.06 μm 附近; 粒径大于 0.48 μm 的颗粒含量为 17.26%,其中在 1.74 μm 处有一个较弱的分布峰. 可见,随着超声分散时间的延长,胡敏酸单体的粒径不断减小,尤其是粒径大于 1.00 μm 的颗粒含量明显减小.

针铁矿单体悬浮液超声分散处理 10 min 时,粒径分布曲线由 3 部分组成. 粒径在 0.04 ~ 0.69 μm 间有一个较强的分布峰,其颗粒含量为 34.78%,峰位在 0.16 μm 附近; 在 1.00 ~ 22.91 μm 间有一个

表 2 样品的粒径分布数据

Table 2 Data for the particle size distributions of the samples

样品	超声分散 10 min		超声分散 20 min		超声分散 40 min	
	粒径/ μm	含量/%	粒径/ μm	含量/%	粒径/ μm	含量/%
胡敏酸	0.03 ~ 0.57	44.22	0.02 ~ 0.48	72.09	0.01 ~ 0.48	83.84
	0.57 ~ 19.05	53.09	0.48 ~ 15.85	26.56	≥ 0.48	17.26
	≥ 19.05	3.94	≥ 15.85	2.52	— ¹⁾	—
针铁矿	0.04 ~ 0.69	34.78	0.04 ~ 0.69	47.20	0.04 ~ 0.69	82.23
	1.00 ~ 22.91	61.39	0.69 ~ 15.85	50.49	0.69 ~ 4.36	16.54
	≥ 22.91	4.19	≥ 15.85	2.61	≥ 4.36	1.33
复合物	0.04 ~ 1.00	44.00	0.04 ~ 1.00	52.99	0.04 ~ 1.20	57.15
	1.00 ~ 15.85	36.76	1.00 ~ 15.85	33.26	1.20 ~ 22.91	40.52
	≥ 15.85	21.65	≥ 15.85	15.98	≥ 22.91	3.48

1) 表示没有数据

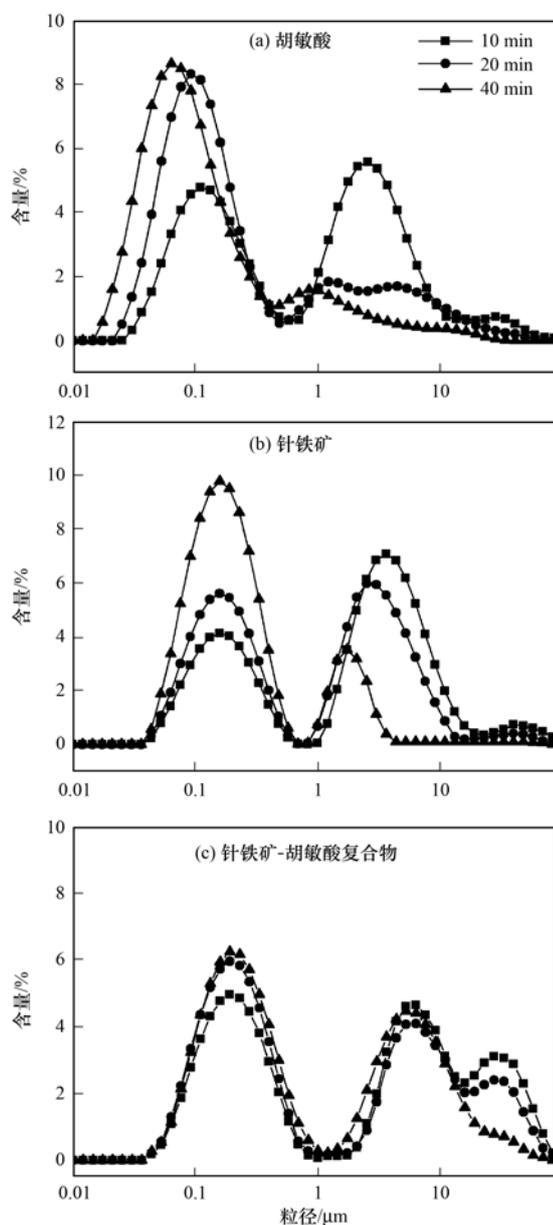


图 5 样品的粒径分布

Fig. 5 Particle size distributions of the samples

最强的分布峰,其含量为 61.39%,峰位在 3.63 μm 附近;在 22.9 ~ 100 μm 间有一个微弱的分布峰,其含量为 4.19%,峰位在 39.81 μm 附近.分散处理 20 min 时,粒径分布曲线中有两个强的分布峰,其粒径范围分别为 0.04 ~ 0.69 μm 和 0.69 ~ 15.85 μm ,含量分别为 47.20% 和 50.49%,峰位分别在 0.16 μm 和 2.51 μm 处;粒径大于 15.85 μm 的颗粒含量为 2.61%,且没有出现明显的分布峰.分散处理 40 min 时,粒径在 0.04 ~ 0.69 μm 间有一个很强的分布峰,其含量达 82.23%,峰位在 0.16 μm 附近;粒径在 0.69 ~ 4.36 μm 间有一个弱的分布峰,其含量为 16.54%,峰位在 1.74 μm 附近;粒径在 4.36 μm 以上的颗粒含量为 1.33%.根据文献[34,35],粒径 $\leq 0.69 \mu\text{m}$ 的颗粒为分散的针铁矿单粒,粒径在 1.00 ~ 22.91 μm 和 22.91 ~ 100 μm 间的颗粒可分别归属于针铁矿的微团聚体和大团聚体.可见,分散时间从 10 min 延长至 40 min 时,针铁矿的大团聚体逐渐减少直至消失,微团聚体的含量不断降低、粒径不断减小,单粒的含量随分散时间的延长而明显升高.

针铁矿-胡敏酸复合物悬浮液超声分散处理 10 min 时,44.00% 的颗粒分布在粒径 0.04 ~ 1.00 μm 间,峰位在 0.19 μm 附近;36.76% 的颗粒分布在 1.00 ~ 15.85 μm 间,峰位在 6.31 μm 附近;粒径大于 15.85 μm 的颗粒含量为 21.65%,峰位在 27.54 μm 附近.分散处理 20 min 时,在 0.04 ~ 1.00、1.00 ~ 15.85 和 15.85 ~ 100 μm 间出现了 3 个粒径分布峰,其颗粒含量分别为 52.99%、33.26% 和 15.98%,峰位分别在 0.19、6.31 和 27.54 μm 附近.分散处理 40 min 时,粒径分布曲线中只出现了两个强的粒径分布峰,其中 57.15% 颗粒分布在粒

径 0.04 ~ 1.20 μm 间, 40.52% 的颗粒在 1.20 ~ 22.91 μm 间, 峰位分别在 0.19 μm 和 5.25 μm 附近; 粒径大于 22.91 μm 的颗粒含量为 3.48%。可见, 分散时间从 10 min 延长至 40 min 时, 复合物中大团聚体含量显著减少, 粒径在 6 μm 附近的微团聚体含量没有显著变化, 粒径在 0.2 μm 附近的颗粒含量略有增加。

样品的粒径分布数据表明, 针铁矿和胡敏酸两种单体的团聚体机械稳定性差, 随着超声处理时间的延长均显著解离成粒径更小的颗粒。针铁矿-胡敏酸复合物的机械稳定性则不同于两种单体: ①复合物的团聚体含量较高, 但随着超声处理时间的延长团聚体显著分解; ②复合物微团聚体表现出了较高的稳定性, 随着超声处理时间的延长其含量变化不明显; ③复合物的各粒径分布峰位均大于针铁矿单体相应的粒径分布峰位, 且随超声时间的延长, 在粒径为 0.19 μm 和 6.31 μm 附近的颗粒含量变化较小。这表明复合物中针铁矿与胡敏酸确实发生了明显的界面胶结作用, 且超声分散处理不易破坏这类胶结作用。可见, 自然环境中氧化铁与腐殖酸之间的胶结作用, 有利于提高土壤黏粒之间的胶结力和土壤团聚体的稳定性。

3 结论

酸性条件下, 胡敏酸可包被于针铁矿表面形成二元复合物。与针铁矿单体比较, 复合物中颗粒间的团聚更明显。针铁矿与胡敏酸交互作用后, COO^- 反对称伸缩振动和 =Fe-OH 的红外振动带向低频率方向漂移, 表面缔合羟基的振动频率升高, 羧基 C-O 键和游离羟基的红外振动吸收带基本消失。与针铁矿和胡敏酸两种单体比较, 复合物中 =Fe-OH 的失重峰温度明显升高, 而脂肪族和芳香族有机质的失重峰温度都明显降低了, 且复合物中脂肪族与芳香族有机质的失重量之比明显增大。随着样品悬浮液超声分散处理时间的延长, 胡敏酸和针铁矿两种单体中大颗粒 ($> 2 \mu\text{m}$) 的含量都明显减少, 而复合物中大颗粒的峰位和含量却变化较小。复合物中针铁矿与胡敏酸之间确实发生了胶结作用, 且胡敏酸组分中热稳定性较差的脂肪族组分更容易与针铁矿胶结复合, 其中针铁矿表面 Fe 原子与胡敏酸结构中羧基官能团之间的单齿配位以及羟基之间的氢键都是二者胶结的重要机制。复合物中胡敏酸的包被作用增强了针铁矿的热稳定性; 复合物微团聚体的机械稳定性较强, 不易受到超声分散

处理的破坏, 有利于提高土壤的抗冲蚀性能。

参考文献:

- [1] Chen K Y, Chen T Y, Chan Y T, *et al.* Stabilization of natural organic matter by short-range-order iron hydroxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(23): 12612-12620.
- [2] Tang Z, Zhao X L, Zhao T H, *et al.* Magnetic nanoparticles interaction with humic acid; in the presence of surfactants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(16): 8640-8648.
- [3] Conroy N A, Zavarin M, Kersting A B, *et al.* Effect of natural organic matter on plutonium sorption to goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(1): 699-708.
- [4] Saad E M, Sun J Y, Chen S, *et al.* Siderophore and organic acid promoted dissolution and transformation of Cr(III)-Fe(III)-(oxy) hydroxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(6): 3223-3232.
- [5] Chen C M, Dynes J J, Wang J, *et al.* Properties of Fe-organic matter associations via coprecipitation versus adsorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(23): 13751-13759.
- [6] 魏世勇, 谭文峰, 刘凡. 土壤腐殖质-矿物质交互作用的机制及研究进展 [J]. *中国土壤与肥料*, 2009, (1): 1-6.
Wei S Y, Tan W F, Liu F. Advances on the study of mineral-humus interactions in soils [J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2009, (1): 1-6.
- [7] Kebede M A, Bish D L, Losovj Y, *et al.* The role of iron-bearing minerals in NO_2 to HONO conversion on soil surfaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(16): 8649-8660.
- [8] Jiang Y J, Goodwill J E, Tobiasson J E, *et al.* Effect of different solutes, natural organic matter, and particulate Fe(III) on ferrate(VI) decomposition in aqueous solutions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(5): 2841-2848.
- [9] 陈强, Kravchenko Y S, 陈渊, 等. 少免耕土壤结构与导水能力的季节变化及其水保效果 [J]. *土壤学报*, 2014, **51**(1): 11-21.
Chen Q, Kravchenko Y S, Chen Y, *et al.* Seasonal variations of soil structures and hydraulic conductivities and their effects on soil and water conservation under no-tillage and reduced tillage [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, **51**(1): 11-21.
- [10] 董雪, 王春燕, 黄丽, 等. 侵蚀红壤腐殖酸组分特点及其对水稳性团聚体的影响 [J]. *土壤学报*, 2014, **51**(1): 114-125.
Dong Q, Wang C Y, Huang L, *et al.* Characteristics of humus fraction in erosion ultisols and their effects on water-stable aggregates [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, **51**(1): 114-125.
- [11] 邹翔, 崔鹏, 陈杰, 等. 小江流域土壤抗冲性实验研究 [J]. *水土保持学报*, 2004, **18**(2): 71-73.
Zou X, Cui P, Chen J, *et al.* Experiment study on anti-scouring of soil in Xiaojiang river basin [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2004, **18**(2): 71-73.
- [12] 文倩, 关欣. 土壤团聚体形成的研究进展 [J]. *干旱区研究*, 2004, **21**(4): 434-438.

- Wen Q, Guan X. Progress in the study on soil aggregate formation [J]. *Arid Zone Research*, 2004, **21** (4): 434-438.
- [13] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions occurrences and uses (2nd ed.) [M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [14] 魏世勇, 刘凡, 冯雄汉, 等. 针铁矿-高岭石二元体的微观结构与形成机制[J]. *土壤学报*, 2011, **48**(2): 320-330.
Wei S Y, Liu F, Feng X H, *et al.* Microstructure of goethite-kaolinite dyad and mechanism of its formation [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, **48**(2): 320-330.
- [15] Wei S Y, Tan W F, Zhao W, *et al.* Microstructure, interaction mechanisms, and stability of binary systems containing goethite and kaolinite [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2012, **76**(2): 389-398.
- [16] Gaffney J S, Marley N A, Clark S B. Humic and fulvic acids: isolation, structure, and environmental role [A]. In: *Proceedings of a Symposium at the 210th American Chemical Society's National Meeting* [C]. Chicago, Illinois, USA: American Chemical Society, 1995.
- [17] Schellekens J, Buurman P, Kalbitz K, *et al.* Molecular features of humic acids and fulvic acids from contrasting environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (3): 1330-1339.
- [18] Hagvall K, Persson P, Karlsson T. Spectroscopic characterization of the coordination chemistry and hydrolysis of gallium (III) in the presence of aquatic organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **146**: 76-89.
- [19] Bollyn J, Nijssen M, Baken S, *et al.* Polyphosphates and fulvates enhance environmental stability of PO₄-bearing colloidal iron oxyhydroxides [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, **64**(45): 8465-8473.
- [20] Kovaács K, Czech V, Fodor F, *et al.* Characterization of Fe-leonardite complexes as novel natural iron fertilizers [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, **61** (50): 12200-12210.
- [21] Weber T, Allard T, Tipping E, *et al.* Modeling iron binding to organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(24): 7488-7493.
- [22] Yang Y, Saiers J E, Barnett M O. Impact of interactions between natural organic matter and metal oxides on the desorption kinetics of uranium from heterogeneous colloidal suspensions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47** (6): 2661-2669.
- [23] Neubauer E, Köhler S J, von der Kammer F, *et al.* Effect of pH and stream order on iron and arsenic speciation in boreal catchments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47** (13): 7120-7128.
- [24] Xiong J, Koopal L K, Weng L P, *et al.* Effect of soil fulvic and humic acid on binding of Pb to goethite-water interface: linear additivity and volume fractions of HS in the Stern layer [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **457**: 121-130.
- [25] Thomas-Arrigo L K, Mikutta C, Byrne J, *et al.* Iron and arsenic speciation and distribution in organic flocs from streambeds of an arsenic-enriched peatland [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(22): 13218-13228.
- [26] Shaker A M, Komy Z R, Heggy S E M, *et al.* Kinetic study for adsorption humic acid on soil minerals [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, **116**(45): 10889-10896.
- [27] Schwertmann U, Cornell R M. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization* [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2000.
- [28] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. (第二版). 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [29] 顾志忙, 王晓蓉, 顾雪元, 等. 傅里叶变换红外光谱和核磁共振法对土壤中腐殖酸的表征 [J]. *分析化学*, 2000, **28** (3): 314-317.
Gu Z M, Wang X R, Gu X Y, *et al.* Characterization of humic acid extracted from different soils by Fourier transform infrared spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2000, **28** (3): 314-317.
- [30] Karlsson T, Persson P. Complexes with aquatic organic matter suppress hydrolysis and precipitation of Fe(III) [J]. *Chemical Geology*, 2012, **322-323**: 19-27.
- [31] 刘茜. 胡敏酸-氧化铁-高岭石复合物的形成与表征 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
Liu Q. Interaction between humic acid, iron oxides and kaolinite, and their characteristics [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009.
- [32] 朱晓, 陈天虎, 颜玲, 等. 黄铁矿-针铁矿混合无氧焙烧产物相演变和特性 [J]. *硅酸盐学报*, 2014, **42** (11): 1435-1440.
Zhu X, Chen T H, Yan L, *et al.* Phase evolution and performance characteristics of pyrite-goethite anaerobic roasting product [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, **42** (11): 1435-1440.
- [33] Kang S, Xing B S. Humic acid fractionation upon sequential adsorption onto goethite [J]. *Langmuir*, 2008, **24** (6): 2525-2531.
- [34] 吴思源, 练有为, 郑红, 等. 制备条件对合成针铁矿的影响 [J]. *环境化学*, 2012, **31**(10): 1625-1630.
Wu S Y, Lian Y W, Zheng H, *et al.* Influence of preparation conditions on synthetic goethite [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, **31**(10): 1625-1630.
- [35] 方继敏. 铁(氢)氧化物的制备、负载及对HIOCs类污染物的吸附研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
Fang J M. Research on iron (Hydr) oxide preparation and loading and adsorption of HIOCs pollutants [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008.

CONTENTS

Development of a Non-Road Mobile Source Emissions Inventory for Tianjin	ZHANG Yi, Andre Michel, LI Dong, <i>et al.</i> (4447)
Spatial Simulation of Black Carbon Concentrations Based on a Land Use Regression Model and Mobile Monitoring over Shanghai, China	PENG Xia, SHE Qian-nan, LONG Ling-bo, <i>et al.</i> (4454)
Characteristics and Sources of Elements of a PM ₁₀ Measurements from a Typical Industrial City in Eastern Hubei Province	ZHAN Chang-lin, ZHANG Jia-quan, ZHENG Jing-ru, <i>et al.</i> (4463)
Characteristics and Source Identification of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} Measurements During Summer and Fall in Changzhou	YE Zhao-lian, LIU Jia-shu, LI Qing, <i>et al.</i> (4469)
Characteristics and Sources of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou	FAN Mei-yi, CAO Fang, ZHANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (4478)
Physicochemical Properties and Sources of Atmospheric Particulate Matter During Pollution Monitoring in Nanning, China	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, LI Hong-jiao, <i>et al.</i> (4486)
Concentration and Size Distribution Characteristics of Culturable Bioaerosols at Various Air Quality Levels During Fall and Winter in Xi'an, China	LI Wan-xin, LU Rui, XIE Zheng-sheng, <i>et al.</i> (4494)
Distribution Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter and Nutrients from the Yellow Sea and Bohai Sea in Autumn	TANG Yong, SUN Yu-yan, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (4501)
Characteristics and Risks of Heavy Metals Content in Surface Sediment of Tidal Flat Areas in Eastern China	ZHANG Ming, BAO Zhen-yu, CHEN Guo-guang, <i>et al.</i> (4513)
Heavy Metals in Sediments from the Haizhou Bay Marine Ranching Based on Geochemical Characteristics	LI Da-peng, ZHANG Shuo, ZHANG Zhong-fa, <i>et al.</i> (4525)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Water of the Niyang River Basin	ZHANG Tao, CAI Wu-tian, LI Ying-zhi, <i>et al.</i> (4537)
Vertical Distribution Characteristics of Fe and Mn in Subtropical Reservoirs During Summer	YANG Si-yuan, ZHAO Jian, YU Hua-zhang, <i>et al.</i> (4546)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water in the Liaohe River Basin, China	ZHANG Xiao-jiao, BAI Yang-wei, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4553)
Effects of Optimized Fish Farming on the Sediment Nutrients of Eastern Lake Taihu	HE Xiao-wei, CHU Yu, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4562)
Responses of the Benthic Diatom Community to Nutrients and the Identification of Nutrient Thresholds in Three Aquatic Ecoregions of the Huntai River, Northeast China	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4570)
Impacts of Environmental Conditions on the Soaking Release of Nitrogen and Phosphorus from <i>Cynodon dactylon</i> (Linn.) Pers. in the Water-level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	XIAO Li-wei, ZHU Bo (4580)
Effects of Soil Microbial Diversity on the Phosphate Fraction in the Rhizosphere of <i>Phragmites communis</i> in the Yeyahu Wetland in Beijing, China	TENG Ze-dong, LI Min, ZHU Jing, <i>et al.</i> (4589)
Nitrification and Denitrification Potential of Benthic Sediments in a Suburban Stream under Intense Human Disturbance Scenarios	LI Ru-zhong, ZHENG Xia, GAO Su-di, <i>et al.</i> (4598)
Distribution of External Phosphorus in the Sedimentary Phosphorus forms Under Different Disturbances	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, TANG Xin-yu, <i>et al.</i> (4607)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on the Mechanism of Nitrogen Removal in Polluted River Water	WANG Hao, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (4617)
Zero-Valent Iron (ZVI) Activation of Persulfate (PS) for Oxidation of Arsenic (V) Form Aqueous Solutions	ZHOU Zi-mai, DENG Wen-na, YANG Yi-lin, <i>et al.</i> (4623)
Removal of Antimony from Water by Nano Zero-Valent Iron/Activated Carbon Composites	JIANG Ting, BAO Yue, LI Wei, <i>et al.</i> (4632)
Effect of the Flow Patterns of Main-stream Reactors on the Efficiency of Nitrification Enhancement with Bioaugmentation	YU Li-fang, DU Qian-qian, ZHANG Ru, <i>et al.</i> (4641)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance and the Extracellular Polymeric Substance (EPS) in a Sequencing Batch Reactor (SBR)	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (4648)
Effects of Temperature on Shortcut Nitrification and Nitrification Activity of Nitrification in an Intermittent Aeration Sequencing Batch Reactor	LIU Hong, PENG Yong-zhen, LU Jiong-yuan, <i>et al.</i> (4656)
Nitrite Type Denitrifying Phosphorus Removal Capacity of Cycle Activated Sludge Technology Processes Under Different Inducing Patterns	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (4664)
Laboratory-scale CANON Processes Applied to Wastewater Treatment Plants	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (4673)
Effects of Magnetic Activated Carbon with Different Particle Sizes on Sludge Granulation in a SBR System	XIN Xin, GUAN Lei, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (4679)
Storage and Reactivation of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) Sludge at Room Temperature	HUANG Jia-lu, WANG Xiao-long, GAO Da-wen (4687)
Microbial Population Dynamics During Sludge Granulation in a Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal System	GAO Jing-feng, WANG Shi-jie, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (4696)
Anaerobic Reduction Process Characteristics and Microbial Community Analysis for Sulfate and Fe(II)/EDTA-NO ₃ ⁻ /Fe(III) EDTA	ZHANG Yu, WAN Fang, ZHOU Ji-ti (4706)
Treatment Efficiency and Microbial Community Diversity in a Magnetic Field Enhanced Sequencing Batch Reactor (SBR)	GENG Shu-ying, FU Wei-zhang, WANG Jing, <i>et al.</i> (4715)
Molecular Research of Acid-Generating Microbial Communities in Abandoned Ores in the Waste Dump of an Iron Mine in Anhui Province	DU Ze-rui, HAO Chun-bo, PEI Li-xin, <i>et al.</i> (4725)
Microbial Community Diversity and Differences in Cellar water of Typical Rainwater Harvesting Area	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (4733)
Impact of the Biodegradation of 6:2 Fluorotelomer Alcohol on the Bacterial Community Structure of Surface Sediment	WANG Dan, HOU Zhen, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4747)
Degradation Process of Exogenous Naphthenic Acids and Their Effects on Microbial Community Structure in Soil	LIU Yan-qiu, ZHAO Yan-ran, LIU Meng-jiao, <i>et al.</i> (4756)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of the Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterial Strain DK1	MU Dong-yang, JIN Peng-fei, PENG Yong-zhen, <i>et al.</i> (4763)
Mercury Release Flux and Its Influencing Factors Under Four Typical Vegetation Covers at Jinyun Mountain, Chongqing	YANG Guang, SUN Tao, AN Si-wei, <i>et al.</i> (4774)
Short-term Effects of Nitrogen Deposition on CO ₂ and CH ₄ Fluxes from Wetlands in the Minjiang River Estuary	LI Dong-dong, TONG Chuan, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (4782)
Effects of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from a Rice-Rapeseed Crop Rotation	SHI Jiang-lai, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (4790)
Assessment of Pollution, Sources, and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil from Urban Parks in Xi'an City, China	ZHOU Yan, LU Xin-wei (4800)
Spatial Distribution of Soil Particles and Heavy Metals Under Different Psammophilic Shrubs in the Ulan Buh Desert	DAI Yu-jie, GUO Jian-ying, DONG Zhi, <i>et al.</i> (4809)
Effects of UV-B Radiation on Soil Carbon and Nitrogen Transformation under Different Soil Moisture Contents from Two Paddy Fields	JIANG Meng-die, WANG Qiu-min, XU Peng, <i>et al.</i> (4819)
Various effects on the Abundance and Composition of Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Soils in Karst Shrub Ecosystems	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (4828)
Remediation of Cd/Ni Contaminated Soil by Biochar and Oxalic Acid Activated Phosphate Rock	DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (4836)
Effects of Repeated Freezing and Thawing and High Temperature Aging on the Solidification and Stabilization of Arsenic Contaminated Soil	YANG Jie, QIAN Zhao-qiu, WANG Jing (4844)
Evaluation of the Combined Removal of Heavy Metals by Saponin and Citric Acid from Municipal Sewage Sludges and Metal Stability Features	YE Tao, HUANG Li, ZHANG Ke-qiang, <i>et al.</i> (4850)
Interactions between Goethite and Humic Acid and the Stability of Goethite-Humic Acid Complex	WANG Rui, ZHU Chao-ju, XIANG Wen-jun, <i>et al.</i> (4860)
Contents and Health Risks of Organic Phosphorus Esters in Plastic Runway Products	YIN Hong-ling, LIU Qin, LIAO Lin-qun, <i>et al.</i> (4868)
Effects on Physico-chemical Parameters of Glycoside Hydrolase Family 6 Genes During Composting of Agricultural Waste	CHEN Yao-ning, GOU Yu, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4874)
Effect of the Food to Mass Ratio and Hydraulic Retention Time on Hydrogen Production from Fruit and Vegetable Waste	LI Biao, KONG Xiao-ying, LI Lian-hua, <i>et al.</i> (4882)
Comment on Sensitivity Analysis Methods for Environmental Models	CHEN Wei-ping, TU Hong-zhi, PENG Chi, <i>et al.</i> (4889)