

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立 40 周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战	王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙 (4801)
河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险	王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅 (4810)
海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展	袁东星, 黄勇明, 王婷 (4822)
环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测	李鹏, 林坤德, 袁东星 (4835)
环境水体中无机砷现场分析方法研究进展	薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑 (4845)
海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展	黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华 (4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展	骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠 (4869)
水稻土中氮素对微生物固氮的扰动及效应机制	王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮 (4876)
中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物	史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林 (4888)
中国油气系统甲烷逸散排放估算	陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍 (4905)
2015 ~ 2020 年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征	李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖 (4914)
九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征	程宏, 陈荣 (4924)
厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征	姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红 (4931)
九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制	戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪 (4939)
福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制	杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪 (4950)
厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制	潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红 (4961)
改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附	赵洁, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟 (4971)
基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测	徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤 (4982)
紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯	徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 譙杨 (4992)

研究报告

2019 年秋季海南省 4 次臭氧污染过程特征及潜在源区分析	符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅 (5000)
伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制	陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文 (5009)
城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性	齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超 (5018)
南京北郊 BTEX 特征及健康风险评估	冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀 (5030)
我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估	孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱奔, 马长文, 叶建峰 (5040)
东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析	陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕 (5053)
长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析	刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇 (5064)
青藏高原湖泊水环境特征及水质评价	刘智琦, 潘保柱, 韩谔, 李刚, 王韬轶 (5073)
基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水文地球化学特征及控制因素	查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿 (5084)
丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系	贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男 (5096)
铜沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能	王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科 (5106)
基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群	章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍 (5115)
寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析	杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广 (5123)
中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析	田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾江新 (5131)
硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析	刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠 (5140)
不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响	邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 张广林 (5149)
不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响	唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (5159)
基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征	刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标 (5169)
基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析	高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫 (5180)
基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析	张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋 (5192)
老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响	王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏 (5205)
磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响	芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球 (5214)
牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响	赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高 (5224)
磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和锌镉累积的影响	帅祖华, 刘汉燧, 崔浩, 魏世强 (5234)
重庆开州区农地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估	方林发, 叶萃萃, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然 (5244)
基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应	侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文 (5253)
黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征	许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉 (5263)
土壤多功能性对微生物多样性降低的响应	陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟 (5274)
氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响	苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方 (5286)
碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比	李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣 (5294)
中国能源消费碳排放的空间化与时空动态	郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 颜斌斌, 杜海波 (5305)
京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估	杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束轲 (5315)
我国塑料污染防治政策分析与建议	李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会 (5326)

镧沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能

王哲¹, 朱俊^{1,2}, 李雯¹, 闫德馨¹, 董雯¹, 刘玉玲¹, 李家科^{1*}

(1. 西安理工大学省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室, 西安 710048; 2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 矿业开采加工排放的重金属污染物会进入底泥中, 与其中的磷形成复合污染。然而, 目前关于底泥钝化的研究多数仅针对单一污染物。考察了新型钝化剂——镧沸石对 P、Zn 和 Pb 的吸附性能, 及其对疏浚底泥中相应污染物的钝化效果, 并通过脱附实验、X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)研究了其吸附机制。结果表明, 镧沸石对 P、Zn 和 Pb 的最大吸附量分别为 53.76、27.70 和 123.45 mg·g⁻¹; 预吸附 Zn 和 Pb 对镧沸石的除磷性能影响不大, 但 Zn 和 Pb 的吸附会受到预吸附抑制。投加质量分数 0.83% 和 1.66% 的镧沸石后底泥中的 P、Zn 和 Pb 均向稳定态/生物难利用形态转化。P、Zn 和 Pb 都可以通过形成内圈络合物被镧沸石吸附, 此外静电作用和表面沉淀也分别会对 Zn 和 Pb 的吸附形成贡献。投加镧沸石可实现疏浚底泥中磷和重金属的钝化。

关键词: 镧沸石; 磷; 重金属; 疏浚底泥; 钝化

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-5106-09 DOI: 10.13227/j.hjks.202202022

Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation

WANG Zhe¹, ZHU Jun^{1,2}, LI Wen¹, YAN De-xin¹, DONG Wen¹, LIU Yu-ling¹, LI Jia-ke^{1*}

(1. State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. School of Environmental & Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Due to the large scale of mining and smelting activities, considerable amounts of heavy metals are discharged into the environment and accumulate in the sediment of rivers and lakes. The combined pollution of heavy metals and the intrinsic phosphorus in sediment calls for novel remediation technologies. In this study, lanthanum-modified zeolite (LMZ) was employed as an inactivation agent for the immobilization of phosphorus, zinc, and lead in sediments. The adsorption capacities as well as the inactivation performance of LMZ for P, Zn, and Pb were investigated, and the adsorption mechanisms were explored via desorption experiments, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction (XRD). The results indicated that the adsorption maximums of LMZ for P, Zn, and Pb were 53.76, 27.70, and 123.45 mg·g⁻¹, respectively. Pre-adsorption of Zn and Pb had a negligible effect on the P adsorption by LMZ, whereas the adsorption of Zn and Pb were inhibited significantly by the pre-adsorption. P, Zn, and Pb in the sediment were transformed to more stable or less bioavailable forms by dosing 0.83% and 1.66% weight percentages of LMZ. It was found that P, Zn, and Pb were adsorbed through the formation of inner-sphere complexes. Further, desorption experiments and XRD patterns suggested that electrostatic attraction and surface precipitation also contributed to the adsorption of Zn and Pb, respectively.

Key words: lanthanum-modified zeolite; phosphorus; heavy metals; sediment; inactivation

出于河湖内源污染治理的需求, 近年来环保疏浚工程广泛开展, 疏浚底泥产量也与日俱增^[1,2]。环保疏浚底泥中包含氮磷和重金属等多种污染物^[3-5], 在填埋或者资源化利用之前需经过无害化处理, 以防其中污染物随雨水的冲刷和淋溶作用进入地表径流或地下水, 引发二次污染^[6]。

钝化技术以其操作简便和成本低廉在底泥无害化领域得到了广泛应用。钝化技术是向底泥中投加具有吸附功能的药剂或者材料, 改变底泥中污染物的赋存形态, 从而降低其迁移性和生物有效性^[7]。目前, 膨润土、炉渣、铝矾土、沸石和生物炭等材料在底泥污染物钝化中已得到广泛地研究和应用^[8-12]。

由于流域人类生产生活方式的复杂性和多样性, 底泥污染呈现出多种类污染物共存的特点。例如矿业开采产生的重金属污染物在强降雨条件下会进

入附近河流底泥当中, 与底泥中的磷形成复合污染^[13,14]。铅锌矿的开采加工在我国具有普遍性, 有研究发现铅锌矿区河流底泥中多会出现 Pb 和 Zn 富集现象, 进而形成 Pb-Zn-P 复合污染^[15,16]。然而, 目前针对复合污染底泥钝化的研究还较少, 钝化过程中多种污染物的交互影响也少有分析。

近年来, 含镧材料在底泥污染物钝化中得到广泛应用^[17]。由于 LaPO₄ 溶度积常数极小, 含镧材料可将水中磷浓度降低到检测限以下^[18]。前期研究中, 笔者开发了一种新型钝化剂——镧沸石^[19], 其

收稿日期: 2022-02-07; 修订日期: 2022-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51909210); 中国博士后科学基金项目(2018M633648XB); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2019JQ-752, 2021JM-329); 陕西省博士后科研基金项目(2018BSHYDZZ19)

作者简介: 王哲(1989~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为底泥污染防治, E-mail: wangzhewater@xaut.edu.cn

* 通信作者, E-mail: sys@xaut.edu.cn

可有效钝化底泥中的磷,性能优于市售锁磷剂 Phoslock®^[20]。此外,镧沸石也有吸附重金属的潜力^[21]。因此,本研究以环保疏浚底泥中 P 以及 Pb 和 Zn 这两种浓度数量级接近且共存几率较高的重金属污染物为目标,考察了镧沸石对这两类污染物的吸附和钝化效果,同时对吸附机制也进行了研究。

1 材料与方法

1.1 镧沸石的制备和表征

镧沸石制备工艺参见文献[19]。将 150 g 粉煤灰与 900 mL 浓度为 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液以固液比 1:6 混合,95℃ 下水热反应 24 h。反应结束后冷却,用蠕动泵将 900 mL 的 LaCl₃ 溶液(浓度为 0.67 mol·L⁻¹)以 10 mL·min⁻¹ 的速度缓慢加入,过程中保持搅拌。之后将混合液离心分离,固体部分用去离子水洗 3 遍,无水乙醇洗 2 遍,45℃ 烘干,研磨过 80 目筛后备用。

使用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定镧沸石的化学组成;使用比表面与孔隙度分析仪测定 BET 比表面积。按照醋酸铵法测定镧沸石的阳离子交换容量^[22]。

1.2 吸附等温线

1.2.1 单一污染物的吸附等温线

取 0.1 g 镧沸石,与 40 mL 不同初始浓度的 P(0 ~ 250 mg·L⁻¹)、Zn(0 ~ 100 mg·L⁻¹)和 Pb(100 ~ 350 mg·L⁻¹)溶液混合,25℃ 下以 150 r·min⁻¹ 振荡反应 24 h。反应结束后在 3 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min,取上清液。分别使用钼酸铵法和原子吸收分光光度法测定上清液中的 P、Zn 和 Pb 浓度,使用式(1)计算吸附量:

$$Q_e = (c_0 - c_e) \times V/m \quad (1)$$

式中, Q_e 为 P、Zn 和 Pb 的平衡吸附量,mg·g⁻¹; c_0 和 c_e 为溶液在反应前后 P、Zn 和 Pb 的浓度,mg·L⁻¹; V 为加入溶液体积,L; m 为镧沸石质量,g。

1.2.2 预吸附污染物的镧沸石吸附等温线

取 0.1 g 镧沸石,分别加入 40 mL 的 P(250 mg·L⁻¹)、Zn(100 mg·L⁻¹)和 Pb(350 mg·L⁻¹)溶液,在 25℃ 下以 150 r·min⁻¹ 振荡 24 h,进行预吸附反应。P、Zn 和 Pb 浓度的选择基于上一步的吸附等温线,选择足够高的浓度使镧沸石对该种污染物的吸附能力饱和。预吸附反应结束后,离心 10 min 弃去上清液,将固体残渣用去离子水洗 1 遍,烘干后得到预吸附 P、Zn 和 Pb 的镧沸石。

之后,以预吸附某一种污染物的镧沸石为材料,测定它对其他两种污染物的吸附等温线,详细步骤

和数据处理与单一污染物的吸附等温线相同。

1.3 底泥钝化实验

钝化实验使用的疏浚底泥来自于河北省石家庄市栾城区古运粮河故道(114.67°E, 37.90°N)。该底泥中蓄积了大量的污染物,基本性质见表 1。底泥取回后自然风干,过 30 目筛去除砾石和植物残体。在内径为 15 cm,高度为 60 cm 的圆柱形容器中,盛放干重 600 g 的底泥。

向底泥中投加镧沸石,使其质量分数分别达到 0.83% 和 1.66%。投加量由底泥中污染物的量以及镧沸石对该种污染物的最大吸附量确定。具体方法为:用底泥中某种污染物的非稳定态(或生物可利用形态)量的总和除以镧沸石对该污染物的 Langmuir 最大吸附量,得到针对该污染物的投加量。之后,选取 3 种污染物计算结果中的最大值为钝化实验的第一个投加量。之后,将该投加量翻倍作为第二个投加量。实验开始前加入超纯水使底泥保持约 60% 的持水量。实验持续 60 d,设置对照组和 4 平行。

表 1 底泥的基本情况

项目	pH	ω (有机质) /%	ω (TP) /mg·kg ⁻¹	ω (Zn) /mg·kg ⁻¹	ω (Pb) /mg·kg ⁻¹
参数	7.58	5.21	1 471.42	703.70	297.35

实验后分别采用逐级提取法和 BCR 法测定底泥中 P、Zn 和 Pb 的赋存形态。逐级提取法将底泥中的 P 分为 6 种形态,其中 NH₄Cl-P 和 BD-P 形态具有较强的释放潜力,NaOH-P 和 Org-P 形态具有中等释放潜力,HCl-P 和 Res-P 形态较为稳定一般不会释放^[20]。

BCR 法将底泥中的 Zn 和 Pb 分为 4 种形态,记作 F1、F2、F3 和 F4。F1 中的可交换态在间隙水离子强度变化时会释放,是生物有效性最强的形态;F1 中的碳酸盐结合态在 pH 为酸性时释放。F2 在厌氧环境中会因 Fe³⁺ 和 Mn⁴⁺ 还原释放。由于底泥微界面环境中离子强度、pH 和还原条件经常变化,F1 和 F2 具有强生物可利用性。F3 是与底泥中有机物和硫化物结合的形态,在强氧化环境中会释放,有较强生物可利用性。F4 结合于矿物晶格中,一般很难释放,被认为无生物可利用性^[10]。

1.4 脱附实验

取 0.1 g 镧沸石,加入 40 mL P(250 mg·L⁻¹)、Zn(100 mg·L⁻¹)和 Pb(350 mg·L⁻¹)溶液,25℃ 下以 150 r·min⁻¹ 反应 24 h 后,离心 10 min,弃去上清液,将固体残渣用去离子水洗 1 遍,烘干后加入 40 mL 不同初始浓度的 NaCl 溶液,在 25℃ 下以 150 r·min⁻¹ 振荡 24 h 后,在 3 000 r·min⁻¹ 下离心 10 min,

取上清液分别测定 P、Zn 和 Pb 浓度. 根据预实验, $c(\text{NaCl})$ 从 0 增加到 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 脱附率逐渐趋于稳定, 因此选择 $c(\text{NaCl})$ 范围为 $0\sim1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.5 XPS 和 XRD 表征

取 0.1 g 镧沸石, 按照 1.4 节中相同条件开展吸附实验, 实验后将固体残渣用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 表征. XPS 图谱使用 C 1s 精细谱校正 (标准峰位 284.8 eV), 使用 Casa XPS 软件进行数据处理和寻峰. XRD 图谱使用 Jade 6.5 软件进行寻峰.

2 结果与讨论

2.1 镧沸石的理化性质

镧沸石的主要理化性质如表 2. 镧沸石的化学组成以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 La_2O_3 为主, 三者占将近 90% 的质量分数. 根据笔者前期的研究, SiO_2 和 Al_2O_3 构成了镧沸石中的 NaPl 型沸石、石英和莫来石, 而 La_2O_3 主要以无定形态存在^[19]. 镧沸石比表面积为 $49.21\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 相比一些天然吸附剂较大, 为吸附多种污染物提供了潜力^[23]. 镧沸石的阳离子交换容量达 $104.2\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明其具有吸附重金属潜力. 固液比 1:5 下镧沸石的 pH 值为 6.31, 使其不会对治理对象的 pH 造成过多扰动.

2.2 镧沸石对磷和重金属的吸附行为

2.2.1 单一污染物的吸附等温线

镧沸石对 P、Zn 和 Pb 的吸附等温线如图 1, 使

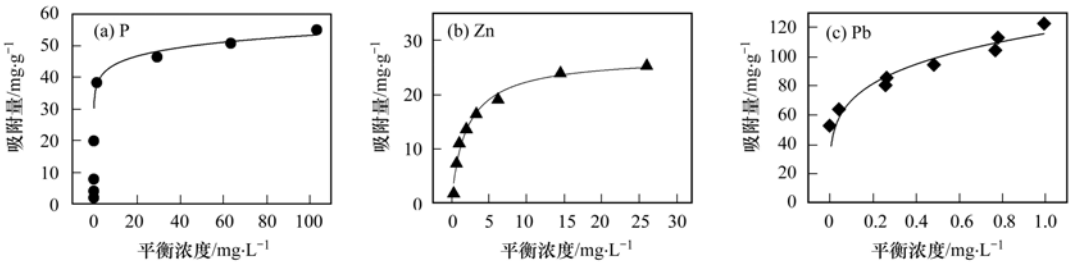


图 1 镧沸石对 P、Zn 和 Pb 吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of P, Zn, and Pb by LMZ

表 3 镧改性沸石等温吸附线的拟合结果

Table 3 Fitting results of adsorption isotherms

吸附顺序		Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-\frac{1}{n}}$	$1/n$	R^2
P	单 P	53.76	1.107	0.996	36.77	0.079	0.963
	预吸附 Zn	48.54	0.536	0.992	22.98	0.159	0.956
	预吸附 Pb	50.50	0.752	0.995	24.72	0.160	0.978
Zn	单 Zn	27.70	0.406	0.992	7.09	0.501	0.788
	预吸附 P	20.61	0.809	0.996	7.66	0.348	0.616
	预吸附 Pb	13.75	0.336	0.998	2.89	0.364	0.963
Pb	单 Pb	123.45	10.125	0.942	109.77	0.198	0.758
	预吸附 P	105.26	1.079	0.995	75.61	0.081	0.947
	预吸附 Zn	101.01	16.5	0.994	103.53	0.242	0.993

表 2 镧沸石的基本理化特征

Table 2 Basic physical and chemical characters of LMZ

理化性质		数值
主要化学成分/%	SiO ₂	29.11
	Al ₂ O ₃	20.08
	La ₂ O ₃	36.59
	Fe ₂ O ₃	1.89
	CaO	1.60
物理结构	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	49.21
	CEC/cmol·kg ⁻¹	104.20
	pH(固液比 1:5)	6.31

用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合吸附等温线, 结果如表 3. Langmuir 和 Freundlich 模型表达式如公式 (2) 和 (3) 所示^[24]:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L \times Q_{\max}} \tag{2}$$

$$\lg Q_e = (1/n) \times \lg c_e + \lg K_F \tag{3}$$

式中, c_e 为反应后浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 常数; $Q_{\max}$ 为根据 Langmuir 模型计算出的最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 常数.

从图 1 可以看出, 镧沸石对 3 种污染物的吸附等温线均为国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类中的 I 型曲线^[25], 但 P 和重金属吸附等温线的形状有一定差别. 从表 3 可以看出, P 的吸附等温线可以被 Langmuir 和 Freundlich 模型较好地拟合, 相关系数均在 0.9 以上; 而 Zn 和 Pb 的吸附等温线使用

Freundlich 模型拟合效果较差. 这表明镧沸石对 P、Zn 和 Pb 的吸附均可用单层吸附理论解释, 但具体吸附机制有一定区别. 从吸附容量角度来说, 镧沸石对 P、Zn 和 Pb 的最大吸附量分别为 53.76、27.70 和 123.45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

镧沸石对 P、Zn 和 Pb 的吸附能力与已报道钝化剂的对比如表 4. 由于 La^{3+} 对于 PO_4^{3-} 极强的亲和性, 镧沸石的 P 吸附容量大于一般铁基、铝基和钙基钝化剂^[20]. 镧沸石对 Zn 和 Pb 的吸附性能相比 FAU 型沸石、壳-核结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 等一些纯化学试剂合成的钝化剂来说并不突出, 但镧沸石所具有的多污染物综合处理性能使其在进一步推广中有一定的优势.

表 4 镧沸石吸附能力与已报道钝化剂的对比
Table 4 Comparison of adsorption capacities between LMZ and other reported inactivation agents

材料	最大吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$			文献
	P	Zn	Pb	
镧沸石	53.76	27.70	123.45	本研究
镧改性膨润土	9.06	— ¹⁾	—	[26]
La/Al 改性富钙坡缕石	10.60	—	—	[27]
富铁基质	19.12	—	—	[28]
改性过氧化钙	29.28	—	—	[29]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	2.29	—	[30]
4A-沸石	—	19.55	—	[31]
纳米针铁矿	—	23.00	—	[32]
富钙海泡石	—	—	27.12	[33]
BS-12 两性修饰膨润土	—	—	43.79	[34]
脲胺化纤维材料	—	—	92.39	[35]
FAU 型沸石	—	42.02	109.89	[36]
壳-核结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$	—	—	142.00	[37]

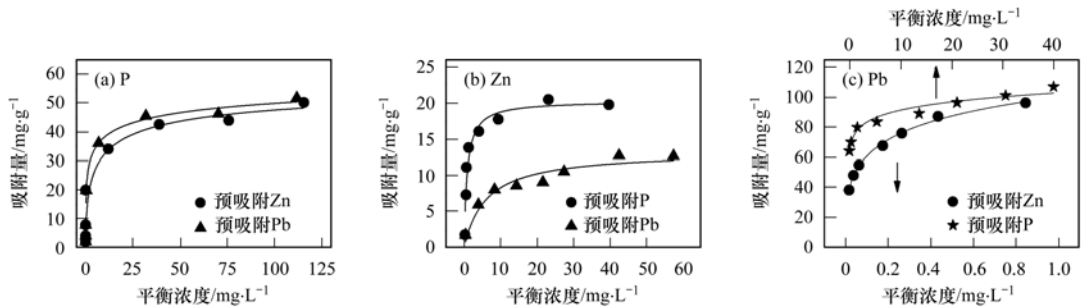
1) “—”表示文中没有相关数据

2.2.2 预吸附污染物的镧沸石吸附等温线

由于底泥中磷和重金属赋存机制的差别, 其释放条件也有所区别. 例如, 沉积物-水界面 pH 升高会引起铝结合态磷 (NaOH-P) 释放; 与此同时重金属活性反而降低. 因此, 底泥磷和重金属的释放往往不会同时发生, 而是出现“交替释放”现象^[38]. 故而镧沸石与底泥中磷和重金属的作用也应为分步过程.

为阐明镧沸石对磷和重金属的分步作用, 分别用高浓度 P、Zn 和 Pb 溶液进行预吸附反应, 使其达到该污染物的饱和吸附量. 之后, 测定预吸附了某一种污染物的镧沸石对其他两种污染物的吸附等温线, 结果如图 2. 此外, 使用 Langmuir 和 Freundlich 模型对其进行拟合, 结果如表 3 所示. 可以看出, 这些吸附等温线仍能被 Langmuir 模型较好地拟合. 预先吸附饱和 Zn 和 Pb 后, 镧沸石对 P 的最大吸附量出现了轻微下降, 分别为 48.54 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 50.50 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

然而, 预吸附 P 和 Pb 后, Zn 的最大吸附量从 27.70 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 20.61 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 13.75 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 下降幅度分别达 25.60% 和 50.36%; 预吸附 P 和 Zn 后, Pb 的最大吸附量从 123.45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 105.26 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 101.10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 下降幅度分别达 14.73% 和 18.10%. 相比来说, Zn 的吸附量受预吸附影响最大. 已有研究中可看到类似的结果. Li 等^[39] 发现预吸附 PO_4^{3-} 会抑制赤铁矿对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附; 赵民等^[40] 的研究发现, Pb^{2+} 的存在会抑制其他重金属的吸附. 这种抑制应源于不同污染物对吸附剂表面点位的竞争, 详细论述见 2.4 节. 需要说明的是, 预吸附虽会对镧沸石的吸附性能造成一定影响, 但不会完全抑制其吸附性能.



图(c)中上侧和下侧的横轴分别表示预吸附 P 和预吸附 Zn 的镧沸石在吸附 Pb 时的平衡浓度

图 2 预吸附污染物的镧沸石对 P、Zn 和 Pb 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of P, Zn, and Pb by LMZ preloaded with other pollutants

2.3 镧沸石对底泥中磷和重金属的钝化效果

镧沸石投加对底泥中的 P 赋存形态的影响如图 3(a). 对照组中, 非稳定态的 P (包括 LB-P、BD-P、NaOH-P 和 Org-P) 占底泥中总磷的 31.96%. 投加镧沸石后, 上述形态的 P 均明显减少, 其总和在底泥 TP 中的占比分别下降到 16.61% 和 14.75%

[图 3(d)]. 同时, 稳定态的 P (包括 HCl-P 和 Res-P) 明显增多. 上述结果印证了利用镧沸石在上海^[20]、苏州^[20]和西安^[21]等地开展的研究.

镧沸石投加对底泥中 Zn 赋存形态的影响见图 3(b). 由对照组可看出, 底泥中的 Zn 主要以 F1 态赋存, 占底泥中 Zn 总量的 62.16%. 投加镧沸石后,

底泥中 F1 态的 Zn 由 $245.93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减少到 $219.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $213.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; F2 形态的 Zn 也由 $191.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减少到 $149.68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $120.22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 这与 Hurel 等^[9]的研究结果类似. F1、F2 和 F3 这 3 种形态的 Zn 在总量中的占比从对照组中的 73.76% 下降到了 64.50% 和 59.48% [图 3(d)], 同时 F4 态的 Zn 从 $84.68 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $249.83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $285.11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 这说明镧沸石将可交换态-碳酸盐结合态和铁锰结合态的 Zn

转化为残渣态.

镧沸石投加对底泥中 Pb 赋存形态的影响见图 3(c). 底泥中 Pb 的主要赋存形态为 F3 态, 占比达 57.53%, 与文献[9]的报道相一致. 投加镧沸石后, F3 态的 Pb 由 $171.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减少到 $134.97 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $114.99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而残渣态的 Pb 从 $84.25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $118.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $141.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明镧沸石可将有机物结合态的 Pb 转化为残渣态.

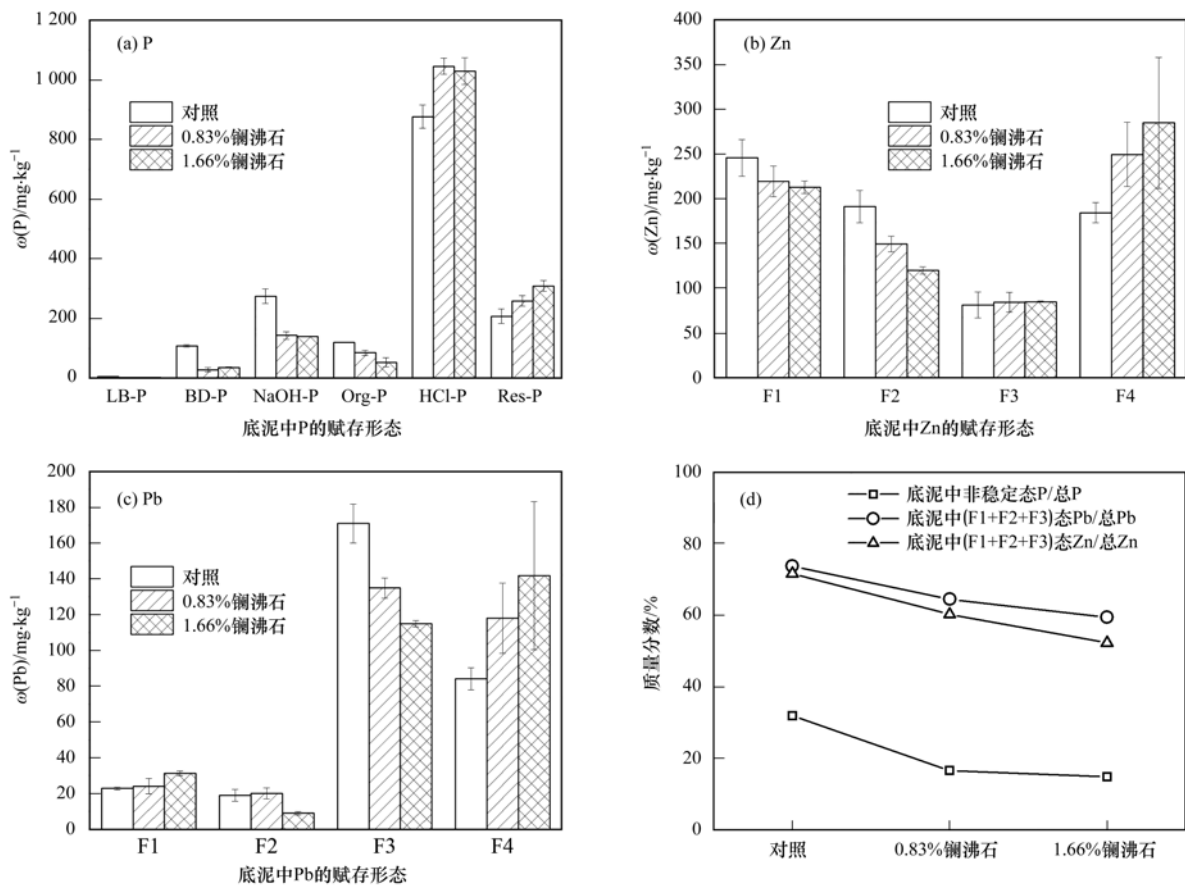


图 3 不同镧沸石投加量下底泥中 P、Zn 和 Pb 的赋存形态及非稳定态 P 与生物可利用重金属的占比情况

Fig. 3 Fraction of P, Zn, and Pb and the corresponding weight percentage of unstable and bioavailable fractions in the sediment under different dosages of LMZ

由于不同研究中底泥的理化性质各异, 因此很难将本研究的结果与前人的研究进行对比. 但本研究在投加量 (0.83% 和 1.66%) 远小于前人研究 (10%~30%) 的情况下^[8~11], 仍实现了磷和重金属的钝化, 说明镧沸石在底泥钝化中具有一定的优势.

2.4 机制分析

2.4.1 脱附实验

吸附饱和和镧沸石的脱附结果如图 4. 在浓度为 $0 \sim 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中, 吸附 P 饱和和镧沸石的脱附率始终低于 1%; 吸附 Pb 饱和和镧沸石也有类似现象. 然而, 吸附 Zn 饱和和镧沸石在 NaCl 溶液中, Zn 脱附率一直在 20% 左右波动.

高离子强度溶液中的脱附现象与吸附机制有关. 吸附剂表面与污染物荷相反电荷时, 污染物受静电作用靠近吸附剂表面, 形成外圈络合物. 镧沸石中沸石组分永久荷负电, 可吸附带正电的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} ^[41]; 水合氧化镧组分在中低 pH 范围荷正电, 可吸附 PO_4^{3-} ^[42]. 然而, 一旦污染物和吸附剂之间以静电作用结合, 高离子强度下就会发生脱附现象^[43]. 因此可以推断, 镧沸石吸附 Zn 的机制应该包含静电作用, 其贡献在 20% 左右, 而 P 和 Pb 的吸附则不包括这一机制.

2.4.2 XPS 表征

吸附前后镧沸石的 XPS La 3d 轨道精细谱如图

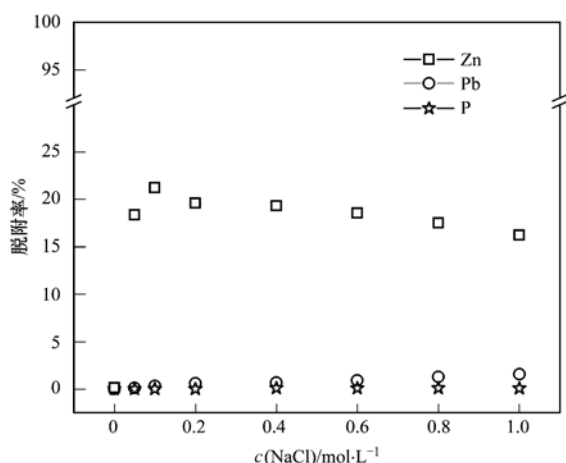
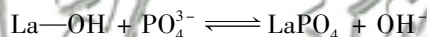


图4 不同背景离子强度下镧沸石吸附的P、Zn和Pb脱附率
Fig. 4 Desorption of P, Zn, and Pb under different ionic strengths

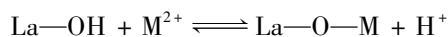
5. 吸附前 La $3d_{5/2}$ 和 La $3d_{3/2}$ 轨道的结合能分别为 835.2 eV 和 838.7 eV, 与 La(OH)₃ 的 La $3d$ 轨道结合能数据接近^[44]. 吸附 P、Zn 和 Pb 后, La $3d$ 轨道的结合能出现了不同程度的变化, 说明反应后 La 原子的化学环境发生了改变.

PO₄³⁻ 可与水合氧化镧表面—OH 基团发生配体交换, 形成内圈络合物, 改变 La 原子的结合能^[42]. 具体过程如下^[19]:



金属氧化物吸附重金属时, 重金属离子可与其表面—OH 基团中质子发生交换, 生成内圈络合物.

具体过程如下^[21,37]:



式中, M 为重金属原子, 这里为 Pb 和 Zn.

因此, 本研究中 La $3d$ 精细谱的变化指示着 P、Zn 和 Pb 与 La 原子之间生成了内圈络合物, 进而发生了化学吸附.

2.4.3 XRD 表征

吸附前后的镧沸石的 XRD 图谱如图 6. 反应前, 镧沸石中存在 NaP1 型沸石、石英和莫来石等. 吸附 P 后, 镧沸石表面产生了新峰, 经鉴定为磷镧锆矿 (LaPO₄·0.5H₂O). 这也印证了 XPS 表征对 P 吸附机制的推断, 也与前人的研究结果吻合^[18,19,42].

吸附 Zn 后 XRD 图谱未变化, 说明镧沸石吸附 Zn 后未形成晶态物质. 吸附 Pb 后, 图谱中出现了数个新峰, 经鉴定为一系列含 Pb 沉淀, 具体包括水合氧化铅 (PbO·xH₂O)、碱式碳酸铅 [3PbCO₃·2Pb(OH)₂·H₂O] 和碳酸铅 (PbCO₃). 有研究指出, 沸石类矿物 Si-O-Al 体系中存在带负电的氧原子, 因而具有碱性. 重金属离子在碱性的沸石表面可水解为羟基络离子 M(OH)⁺ 和氢氧化物沉淀^[45,46]. 因此, 镧沸石可通过生成表面沉淀的方式吸附 Pb.

综上, 镧沸石对 P、Zn 和 Pb 具有不同的吸附机制. P 的吸附机制主要是通过配体交换形成内圈络合物; Zn 的吸附机制包括静电作用和生成内圈络

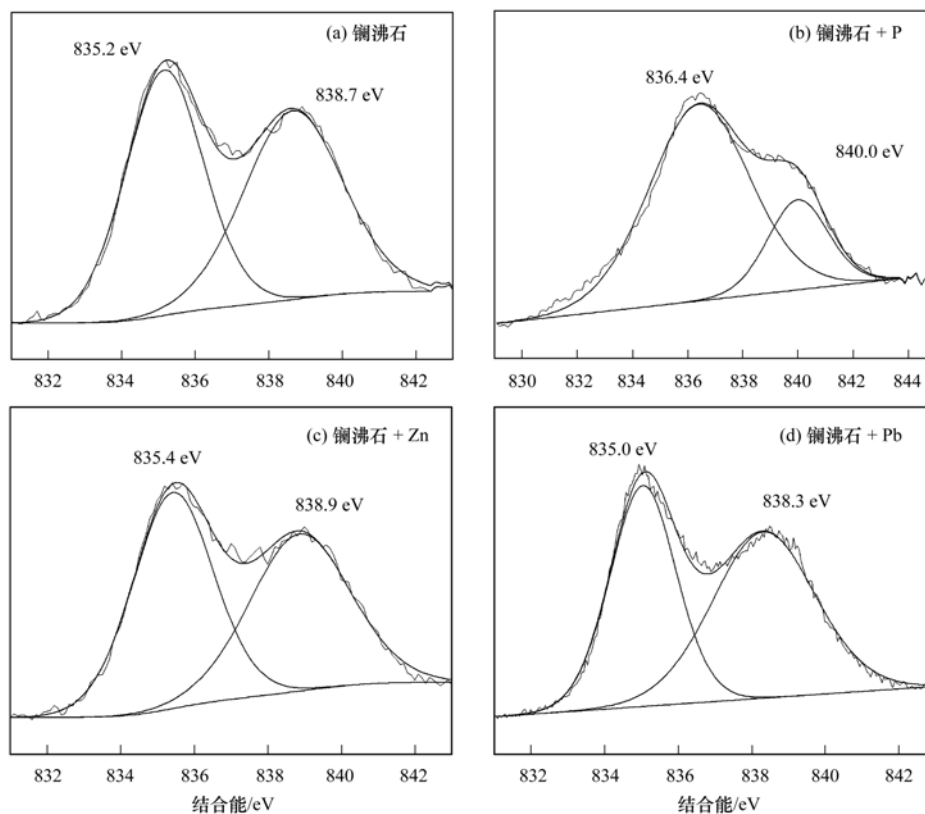
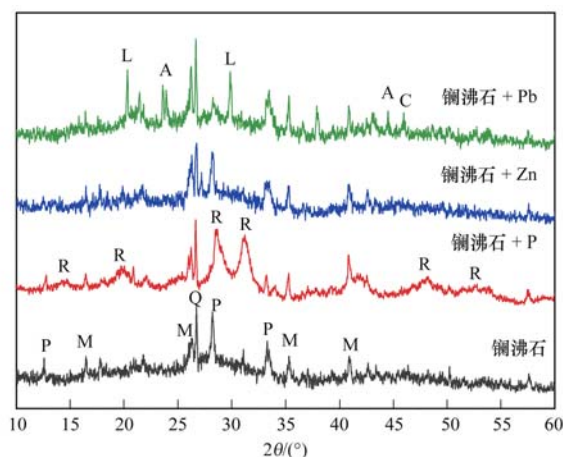


图5 镧沸石吸附前及吸附 P、Zn 和 Pb 后的 La $3d$ 轨道精细谱

Fig. 5 High resolution La $3d$ spectrum of raw and P, Zn, and Pb loaded LMZ



M 表示莫来石, Q 表示石英, P 表示 NaPl 型沸石, R 表示磷铜矿, L 表示水合氧化铝, A 表示碱式碳酸铅, C 表示碳酸铅

图 6 铜沸石吸附前和吸附 P、Zn 和 Pb 后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of raw, P, Zn, and Pb loaded LMZ

合物,其贡献率分别占 20% 和 80%; Pb 的吸附机制包括生成内圈络合物和表面沉淀。

由于铜沸石对 P、Zn 和 Pb 的吸附机制中均包含生成内圈络合物,三者会对铜沸石中氧化铜组分表面的一OH 基团产生竞争。预吸附 Pb 和 Zn 不会对 P 的吸附造成显著影响,而预吸附 P 则会抑制 Pb 和 Zn 吸附,这可能是由于 P 相比重金属更易与一OH 基团发生配位反应。Li 等^[39]的研究指出,在竞争赤铁矿表面的一OH 基团时,PO₄³⁻ 比重金属离子更有优势,这也与此处的结果吻合。预吸附 Pb 会显著抑制 Zn 的吸附,这与二者在氧化铜表面发生表面配位反应的能力有关。刘嘉等^[47]计算了 Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 在 α-Fe₂O₃ 和 γ-Al₂O₃ 纳米粒子混合体系中表面配位反应平衡常数,发现 Pb²⁺ 的反应平衡常数为 Zn²⁺ 的 10 倍。本研究中预吸附 Pb 对 Zn 吸附的抑制,推测也是由于类似原因。当然,不同污染物在铜沸石表面的相互作用机制,还需在以后开展系统的研究。

3 结论

铜沸石对 P、Zn 和 Pb 的吸附性能较好,最大吸附量分别为 53.76、27.70 和 123.45 mg·g⁻¹。预吸附 Zn 和 Pb 不会影响铜沸石的除 P 性能,但 Zn 和 Pb 的吸附会受到预吸附的抑制。投加铜沸石能将底泥中 P、Zn 和 Pb 由非稳定形态/生物可利用形态转化为稳定态/生物难利用形态。铜沸石吸附 P、Zn 和 Pb 的机制均包含生成内圈络合物,静电作用和表面沉淀也分别会对 Zn 和 Pb 的吸附形成贡献。

参考文献:

[1] 范成新, 钟继承, 张路, 等. 湖泊底泥环保疏浚决策研究进展与展望[J]. 湖泊科学, 2020, 32(5): 1254-1277.

Fan C X, Zhong J C, Zhang L, *et al.* Research progress and prospect of environmental dredging decision-making of lake sediment[J]. Journal of Lake Sciences, 2020, 32(5): 1254-1277.

[2] 姜霞, 王书航, 张晴波, 等. 污染底泥环保疏浚工程的理念·应用条件·关键问题[J]. 环境科学研究, 2017, 30(10): 1497-1504.

Jiang X, Wang S H, Zhang Q B, *et al.* Analysis of concepts, conditions and critical problems in environmental dredging[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(10): 1497-1504.

[3] Liu C, Shao S G, Shen Q S, *et al.* Use of multi-objective dredging for remediation of contaminated sediments: a case study of a typical heavily polluted confluence area in China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(22): 17839-17849.

[4] 任俊, 殷鹏, 王威振, 等. 不同类型脱水药剂对底泥固化效果和理化性质的影响[J]. 环境科学, 2022, 43(7): 3672-3681.

Ren J, Yin P, Wang W Z, *et al.* Influence of different types of dewatering agents on the solidification effect and physical and chemical properties of sediment[J]. Environmental Science, 2022, 43(7): 3672-3681.

[5] 唐庆丽, 程金平, 高昊旻, 等. 上海市典型疏浚泥重金属生态风险评价[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1340-1344.

Tang Q L, Cheng J P, Gao H M, *et al.* Ecological risk evaluation of heavy metals of the typical dredged mud in shanghai[J]. Environmental Science, 2013, 34(4): 1340-1344.

[6] 林莉, 李青云, 吴敏. 河湖疏浚底泥无害化处理和资源化利用研究进展[J]. 长江科学院院报, 2014, 31(10): 80-88.

Lin L, Li Q Y, Wu M. Advance in research on harmless treatment and resource utilization of dredged sediment of rivers and lakes[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2014, 31(10): 80-88.

[7] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 重金属污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. 土壤通报, 2013, 44(6): 1531-1536.

Zhao S H, Chen Z L, Zhang T P, *et al.* Advances in solidification/stabilization technology treatment of heavy metals in contaminated soils[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2013, 44(6): 1531-1536.

[8] Taneez M, Hurel C, Mady F, *et al.* Capping of marine sediments with valuable industrial by-products: evaluation of inorganic pollutants immobilization[J]. Environmental Pollution, 2018, 239: 714-721.

[9] Hurel C, Taneez M, Volpi Ghirardini A, *et al.* Effects of mineral amendments on trace elements leaching from pre-treated marine sediment after simulated rainfall events[J]. Environmental Pollution, 2017, 220: 364-374.

[10] Wen J, Yi Y J, Zeng G M. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 178: 63-69.

[11] Li H, Shi W Y, Shao H B, *et al.* The remediation of the lead-polluted garden soil by natural zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3): 1106-1111.

[12] 李雨平, 姜莹莹, 刘宝明, 等. 过氧化钙(CaO₂)联合生物炭对河道底泥的修复[J]. 环境科学, 2020, 41(8): 3629-3636.

Li Y P, Jiang Y Y, Liu B M, *et al.* Restoration of river sediment by calcium peroxide (CaO₂) combined with biochar[J].

- Environmental Science, 2020, **41**(8): 3629-3636.
- [13] Cánovas C R, Riera J, Carrero S, *et al.* Dissolved and particulate metal fluxes in an AMD-affected stream under different hydrological conditions: the Odiel River (SW Spain) [J]. CATENA, 2018, **165**: 414-424.
- [14] Ciszewski D. The past and prognosis of mining cessation impact on river sediment pollution[J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, **19**(1): 393-402.
- [15] 徐佩, 吴超, 邱冠豪. 我国铅锌矿山土壤重金属污染规律研究[J]. 土壤通报, 2015, **46**(3): 739-744.
Xu P, Wu C, Qiu G H. Study on the law of soil heavy metals pollution around lead-zinc mining areas in China[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2015, **46**(3): 739-744.
- [16] 宋静宜. 兰坪铅锌矿影响下的沱江流域铅锌重金属分布及迁移研究[D]. 昆明: 云南大学, 2019.
- [17] 马鑫雨, 杨盼, 张曼, 等. 湖泊沉积物磷钝化材料的研究进展[J]. 湖泊科学, 2022, **34**(1): 1-17.
Ma X Y, Yang P, Zhang M, *et al.* Advances in researches on phosphorous inactivation materials in lake sediment[J]. Journal of Lake Sciences, 2022, **34**(1): 1-17.
- [18] 宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 等. 载镧磁性水热生物炭的制备及其除磷性能[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 773-783.
Song X B, He S Y, Feng Y F, *et al.* Fabrication of La-MHTC composites for phosphate removal: adsorption behavior and mechanism[J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 773-783.
- [19] Xie J, Wang Z, Fang D, *et al.* Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, **423**: 13-19.
- [20] Wang Z, Lu S Y, Wu D Y, *et al.* Control of internal phosphorus loading in eutrophic lakes using lanthanum-modified zeolite[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **327**: 505-513.
- [21] Wang Z, Li W, Zhu J, *et al.* Simultaneous adsorption of phosphate and zinc by lanthanum modified zeolite [J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, **24**, doi: 10.1016/j.eti.2021.101906.
- [22] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [23] 吴露, 刘锋, 龙睿, 等. 3种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 677-684.
Wu L, Liu F, Long R, *et al.* Removal performance and mechanism for treating phosphorus in agricultural wastewater by three adsorbents [J]. Environmental Science, 2019, **40**(2): 677-684.
- [24] 邢明超, 谢强, 陈守慧, 等. 单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 310-317.
Xing M C, Xie Q, Chen S H, *et al.* Preparation of the silane monolayer on magnetite nanoparticles and its performance with respect to phosphate removal from water [J]. Environmental Science, 2019, **40**(1): 310-317.
- [25] 金彦任, 黄振兴. 吸附与孔径分布[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015.
- [26] Haghseresht F, Wang S B, Do D D. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters [J]. Applied Clay Science, 2009, **46**(4): 369-375.
- [27] Yin H B, Yang P, Kong M, *et al.* Use of lanthanum/aluminum co-modified granulated attapulgite clay as a novel phosphorus (P) sorbent to immobilize P and stabilize surface sediment in shallow eutrophic lakes [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **385**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123395.
- [28] Hu Z F, Deng S H, Li D S, *et al.* Application of iron [Fe(O)]-rich substrate as a novel capping material for efficient simultaneous remediation of contaminated sediments and the overlying water body [J]. Science of the Total Environment, 2020, **748**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141596.
- [29] Zhou J, Li D P, Chen S T, *et al.* Sedimentary phosphorus immobilization with the addition of amended calcium peroxide material[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **357**: 288-297.
- [30] Ren X M, Tan X L, Hayat T, *et al.* Co-sequestration of Zn(II) and phosphate by γ -Al₂O₃: from macroscopic to microscopic investigation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **297**: 134-145.
- [31] Hui K S, Chao C Y H, Kot S C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **127**(1-3): 89-101.
- [32] Krok B, Mohammadian S, Noll H M, *et al.* Remediation of zinc-contaminated groundwater by iron oxide *in-situ* adsorption barriers-From lab to the field [J]. Science of the Total Environment, 2022, **807**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151066.
- [33] Yin H B, Zhu J C. In situ remediation of metal contaminated lake sediment using naturally occurring, calcium-rich clay mineral-based low-cost amendment [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **285**: 112-120.
- [34] 卜帅宾, 孟昭福, Yek S, 等. Cu²⁺和Pb²⁺在BS-12两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用[J]. 环境科学, 2019, **40**(10): 4611-4619.
Bu S B, Meng Z F, Yek S, *et al.* Adsorption and interaction of Cu²⁺ and Pb²⁺ on BS-12 amphoteric modified bentonites [J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4611-4619.
- [35] 赵超越, 李伟平, 丁传波, 等. 纳米钝化材料的制备及对土壤中铅的影响[J/OL]. 吉林农业大学学报, 1-10. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/22.1100.S.20220111.1112.002.html>, 2022-03-04.
Zhao C Y, Li W P, Ding C B, *et al.* Preparation of nano passivation material and its effect on lead in soil [J/OL]. Journal of Jilin Agricultural University, 1-10. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/22.1100.S.20220111.1112.002.html>, 2022-03-04.
- [36] Joseph I V, Tosheva L, Doyle A M. Simultaneous removal of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) ions from aqueous solutions via adsorption on FAU-type zeolites prepared from coal fly ash [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, **8**(4), doi: 10.1016/j.jece.2020.103895.
- [37] 张晓蕾, 陈静, 韩京龙, 等. 壳-核结构Fe₃O₄/MnO₂磁性吸附剂的制备、表征及铅吸附去除研究[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(10): 2730-2736.
Zhang X L, Chen J, Han J L, *et al.* Preparation and evaluation of shell-core structured Fe₃O₄/MnO₂ magnetic adsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(10): 2730-2736.
- [38] Kalf J. 湖沼学: 内陆水生生态系统[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [39] Li W, Zhang S Z, Jiang W, *et al.* Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite[J]. Chemosphere, 2006, **63**(8): 1235-1241.
- [40] 赵民, 王森, 李悦, 等. 新型钛酸钠填料对Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺和Cd²⁺的竞争吸附研究[J]. 环境科学学报, 2019, **39**

- (2): 390-398.
- Zhao M, Wang S, Li Y, *et al.* Competitive adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} by new-sodium titanate filler[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **39**(2): 390-398.
- [41] Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **280**(2): 309-314.
- [42] He Y H, Lin H, Dong Y B, *et al.* Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: characteristics and mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2017, **426**: 995-1004.
- [43] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. *环境化学*, 2010, **29**(6): 997-1003.
- Wu Z J, Liu H N, Zhang H F. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, **29**(6): 997-1003.
- [44] Hao H T, Wang Y L, Shi B Y. $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2$ hybridized with Fe_3O_4 for efficient phosphate removal: synthesis and adsorption mechanistic study[J]. *Water Research*, 2019, **155**: 1-11.
- [45] 范先媛, 谢升昌, 刘红, 等. 4A 分子筛去除水中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 性能和机理[J]. *环境科学与技术*, 2019, **42**(5): 46-52.
- Fan X Y, Xie S C, Liu H, *et al.* Performances and mechanism for Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} removal from aqueous solution by 4A-molecular sieve [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **42**(5): 46-52.
- [46] Zhang Y H, Alessi D S, Chen N, *et al.* Lead (Pb) sorption to hydrophobic and hydrophilic zeolites in the presence and absence of MTBE[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **420**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126528.
- [47] 刘嘉, 张卫民, 吴震生, 等. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子及其混合体系酸碱性质及对重金属离子的吸附行为[J]. *无机化学学报*, 2010, **26**(11): 1967-1974.
- Liu J, Zhang W M, Wu Z S, *et al.* Surface acid-base properties and adsorption behavior of heavy metal ions in aqueous suspensions of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and their mixed system[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **26**(11): 1967-1974.



CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University	 HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review	 LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary	CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach	YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay	QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province	 YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen	PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters	ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS	XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes	XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019	FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley	 CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas	QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing	FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China	SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed	CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season	 LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau	LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope	 ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir	HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation	WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems	 ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions	 DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis	 TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis	 LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China	 SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions	TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis	LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model	 GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS	ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area	WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils	 LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil	ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L.	SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing	FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios	 HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity	CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes	SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction	 LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China	HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings	 YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China	LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)