



第三届矿山环境污染与修复学术研讨会

The 3rd Conference on the Pollution and Restoration of Mining Area

会议摘要集

会议时间：2022年8月5-7日

会议地点：绵阳国际会议中心·科发铂骊酒店

第三届矿山环境污染与修复学术研讨会

—— 会议摘要集 ——



四川·绵阳

2022 年 8 月

目录

酸性矿山废水中光介导铁物种演变：洞察活性氧与 Fe(II)的互馈机制	1
Cd 胁迫下 AMF 差异性调控两个品种玉米根系性状与 Cd 累积	2
非靶向代谢组学和 16s rDNA 用于研究铀胁迫对黑麦草根际和非根际土壤的影响	3
不同 pH 条件下的含重金属废水处理工艺选择：硫酸盐还原法 or 单质硫还原法？	4
草酸介导下含 Cr(III)施氏矿物的光还原溶解机理及元素分布	5
低积累玉米与花生间作修复砷污染土壤的安全利用效应与机制	6
高级氧化多元协同降解染料废水技术研究	7
电化学介导酸性矿山废水中铁硫元素的回收与资源化利用	8
矿物/纤维复合材料对水体重金属协同吸附行为机制研究	9
光诱导亚硫酸钠作用于水铁矿的转化和重金属 Cd 的迁移	10
富含半导体矿物的矿渣添加对稻田温室气体排放的影响	11
溶解性黑炭的光降解及微生物降解机制	12
基于自动机器学习方法预测无机离子在矿物上的吸附：以针铁矿吸附 6 种阳离子和 5 种阴离子为例	13
植酸及钙镁离子耦合希瓦氏菌对铀的矿化和固滞作用机制	14
磷石膏基环境净化材料的研究	15
Fe(II)介导下臭葱石矿物相转变过程耦合砷再分配行为	16
向日葵对铀的积累和转运机制研究：原位分布及价态	17
硫化零价铁去除水中 As (III) 的性能其机理研究	18
有机碳在不同转化阶段的铁氧化物上的固存及微观空间分布特征：铝取代的影响	19
铁硫还原混合菌对施氏矿物的还原溶解作用	20
生物质/ZIFs 三维材料的制备及其对废水的深度处理	21
溶解态 Mn(III)介导的地球化学过程:亚稳态物种的耦合循环	22
生物质废弃物作为清洁还原剂磁化焙烧铁尾矿回收铁资源	23
磷石膏对铀矿坑水中铀的吸附/矿化研究	24
多基团修饰纤维对酸性矿山废水中典型重金属多元竞争吸附行为研究	25
调控合成温度对二氧化锰微观结构和性能的影响:通过 (100) 与 (001) 晶面探究其对重金属的选择性吸附及机理研究	26
立体氰化物基功能材料对铯的高选择性吸附和晶格化过程	27
太阳光驱动水铁矿界面电子传递：矿物转化及活性物种生成	28
13 个品种杜鹃花在高原铅锌矿区复合污染农田的生长适应性	29
多基团秸秆纤维结构设计及其对重金属复合污染物吸附机制研究	30
改性苯丙乳液/磷酸二丁酯铈复合钝化剂对黄铁矿的钝化性能及其自修复机制	31
微塑料对不同浓度砷胁迫下的生菜生长及土壤质量的影响	32

酸性矿山废水中光介导铁物种演变：洞察活性氧与 Fe(II)的互馈机制

马欢心^{1,2}, 黄子元^{1,2}, 郑文笑^{1,2}, 严樟^{1,2}, 侯小康^{1,2}, 易筱筠^{1,2}, 冯春华^{1,2,*}, 党志^{1,2}

¹华南理工大学环境与能源学院, 广州, 510006

²工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州, 510006

*Email: chfeng@scut.edu.cn

酸性矿山废水 (Acid Mine Drainage, AMD) 中含有高浓度亚铁离子和硫酸盐, 在自然矿化作用下会产生大量施氏矿物, 其中生物矿化被认为占主导地位。然而, 自然界中的光照和溶解氧等非生物因素亦会导致强氧化性物质 (如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2) 产生, 进而促进 AMD 中铁元素的矿化过程。为探索非生物因素对铁元素矿化的作用, 研究通过构建光化学氧化矿化协同反应体系, 考察光照条件下 AMD 中 Fe(II)转化过程, 实验发现光照条件下形成的矿物与实际矿区废水沉积物具有类似的“海胆状”形貌结构以及相近的比表面积。为了深入阐释非生物矿化机理, 结合电子顺磁共振谱 (Electron spin resonance, EPR)、探针和掩蔽实验证明了 Fe(II)光化学氧化过程中主要存在的活性氧物种为 $\cdot\text{OH}$, 光照条件下 Fe(II)氧化率可达~40%, 随着 Fe^{2+} 浓度从 0mM 升高至 5mM, $\cdot\text{OH}$ 的产生量从~20 μM 提高至~800 μM , 证明一方面 $\cdot\text{OH}$ 能够诱导 Fe(II)氧化, 另一方面 Fe(II)的存在也会促进 $\cdot\text{OH}$ 生成, 揭示了 AMD 中 $\cdot\text{OH}$ 产生和 Fe(II)氧化的互馈机制。自然条件下低结晶度施氏矿物会逐渐转化为更稳定的铁矿物, 扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM)、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 和穆斯堡尔谱 (Mössbauer spectrum) 等表征手段证明光化学矿化得到的施氏矿物与矿区沉积物在酸性 (pH=3) 条件下老化 60 天后均部分转化为针铁矿, 而传统 H_2O_2 法合成的施氏矿物在同等时间内未发生转化。研究结果揭示了自然条件下影响施氏矿物形成不可忽视的非生物因素, 阐明了光介导生成的活性氧与 Fe(II)的作用机理, 为理解 AMD 中铁物种演变过程提供理论基础。

关键词: 光化学; 活性氧物种; 施氏矿物; 互馈机制

资助项目: 国家自然科学基金区域创新联合重点项目: 活性物种介导酸性矿山废水中污染物定向转移与资源化 (No. U21A2034)

Cd 胁迫下 AMF 差异性调控两个品种玉米根系性状与 Cd 累积

陈嘉欣¹, 王磊¹, 梁新然¹, 李博¹, 何永美¹, 湛方栋^{1,*}

¹ 云南农业大学资源与环境学院, 云南昆明, 650201

*Email: zfd97@ynau.edu.cn

丛枝菌根真菌 (Arbuscular mycorrhizal fungi, AMF) 是一类定殖于植物根部的共生菌, 但其对不同品种作物根系性状与植株镉 (Cd) 累积有何影响, 尚不清楚。采用云南会泽铅锌矿区 Cd 污染的农田土壤, 以 Cd 高累积 (盘玉 3 号) 和低累积 (路单 8 号) 的两个品种玉米为宿主植物, 研究接种 AMF 对盆栽玉米生长、根系性状、内源激素含量与植株 Cd 累积的影响, 分析玉米对 AMF 的综合响应指数。结果表明: 接种 AMF 均促进两个品种玉米生长, 改善根系形态, 增加根系内源激素、木质素含量与 Cd 累积量, 其中, 盘玉 3 号玉米根系分枝数、脱落酸、木质素含量和 Cd 累积量分别增加 29%、140%、100% 和 85%, 路单 8 号玉米根系平均直径、生长素、木质素含量和 Cd 累积量分别增加 32%、31%、42% 和 137%。盘玉 3 号和路单 8 号对 AMF 的综合响应指数分别为 603% 和 221%, 且玉米根系 Cd 累积量与根平均直径、脱落酸含量呈极显著正相关。可见, Cd 胁迫下 AMF 差异性调控两个品种玉米根系性状与 Cd 累积, 导致 Cd 高累积玉米根系分支数增加、而低累积玉米根系平均直径增加, 并与根系内源激素含量密切相关。

关键词: 丛枝菌根真菌 (AMF); 玉米品种; 根系性状; 根系内源激素; 镉 (Cd)

资助项目: 国家自然科学基金 (No.42177381); 云南省中青年学术和技术带头人后备人才培养项目 (No.202005AC160038)。

非靶向代谢组学和 16s rDNA 用于研究铀胁迫 对黑麦草根际和非根际土壤的影响

王艺霖¹, 竹文坤^{1,*}

¹ 西南科技大学, 绵阳, 621010

*Email: zhuwenkun@swust.edu.cn

铀矿开采使周围土壤不可避免的遭受放射性核素铀的污染, 从而对生态环境和人体健康构成潜在威胁。因此, 伴随着中国大部分地区的放射性核素污染土壤日益严重的问题, 土壤污染修复成为我国甚至全球当下的研究热点之一。目前, 针对土壤环境污染有多种修复方式, 按修复方式分类可以分为物理修复、化学修复、生物修复和联合修复。在各种土壤修复的方法中, 生物修复成本低、易实施、环境友好, 适合修复污染面积大、污染程度低的表面土壤。所以, 生物修复技术被高度重视, 认为它是一种很有前途的放射性污染土壤修复技术。

通过分析土壤酶活性、非靶向代谢组学和微生物群落结构和功能的变化, 在是否种植黑麦草的条件下, 评估铀胁迫对根际土壤和非根际土壤的不同影响。结果表明, 铀污染降低了土壤脲酶和蔗糖酶的活性, 对非根际土壤的抑制程度更大。非靶向代谢组学分析表明, 铀胁迫促进了赤霉素 A1 的产生。铀胁迫下, 与非根际土壤相比, 根际土壤中更多的代谢产物得到上调, 促进作用更明显。16s rDNA 分析表明, 铀胁迫减少了土壤中微生物的数量, 在非根际土壤中具有更显著的影响。铀胁迫下, 与非根际土壤的代谢和微生物网络图相比, 根际土壤的网络图更简单。结果表明, 根际土壤受铀污染的影响较小。此外, 在根际中, *Chujaibacter* 是一种主要与代谢物相关的微生物, 显示出正相关变化。因此, 残余铀影响了土壤中微生物群落结构的代谢过程, 根际土壤比非根际土壤更稳定。研究结果可为铀污染土壤的修复机制提供参考。

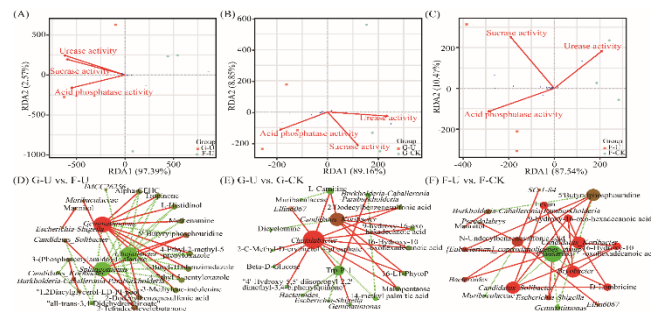


图.1 RDA 揭示了土壤酶活性与土壤代谢 (A-C) 之间的关系。土壤中不同微生物群和不同代谢物的共生网络 (D-F)。

关键词: 铀; 黑麦草; 代谢组学; 微生物群落

资助项目: 国家自然科学基金 (No. 21976147 和 No. 21902130)

不同 pH 条件下的含重金属废水处理工艺选择：硫酸盐还原法 or 单质硫还原法？

郭家华¹，江峰^{1,*}

¹ 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室 / 中山大学环境科学与工程学院，广东 广州 510275

*Email: jiangf58@mail.sysu.edu.cn

生物硫还原工艺（包括硫酸盐还原法和单质硫还原法）是具有吸引力的含金属废水处理工艺。然而，含金属废水的酸胁迫会影响工艺的产硫性能和微生物群落，进而削弱工艺的稳定性、处理效率和成本效益。在本研究中，使用硫酸盐还原生物反应器和单质硫还原生物反应器进行了长周期试验，以评估酸度对硫还原工艺产硫性能和微生物群落的影响。在长达300天的试验中，随着进水pH值从接近中性（pH=6.5）降低到酸性（pH=3.5），硫酸盐还原法的产硫性能逐步提高，且微生物群落保持稳定。相比之下单质硫还原法在中性条件下实现了低成本高效率生硫，但在酸性条件下产硫性能被抑制且不稳定。实验结果表明，随着进水pH值逐渐下降，硫酸盐还原法的产硫率从30 mg S/L-h增加到83 mg S/L-h；而单质硫还原法的产硫率从56 mg S/L-h下降到37 mg S/L-h。实验结果与热力学计算结果一致，即硫还原还原法在pH<5时可能获得更多能量，而单质硫法在pH 5-7表现出更好的性能。硫酸盐还原法稳定的产硫性能和微生物群落组成可归因于硫酸盐还原过程产生碱度，可实现酸度中和。相比之下，单质硫还原法的微生物群落在酸胁迫下发生了显著改变，中性pH条件下主要产硫细菌为*Desulfovibrio*，当pH≤5.4时主要产硫细菌转变为*Desulfurella*。微生物群落的稳定性显著影响硫还原工艺的产硫效率和成本。但需要指出的是，即使在酸性条件下单质硫还原法生产等量硫化物所需的有机碳消耗量仍低于硫酸盐还原法，说明其具有良好的碳源投加成本优势。总的来说，本研究结果表明单质硫还原法适用于中性或弱酸性条件，而硫酸盐还原法更适用于酸性pH条件。本研究探究了不同pH条件下硫酸盐还原法和单质硫还原法的长期性能，为含金属废水的处理工艺选择提供了指导。

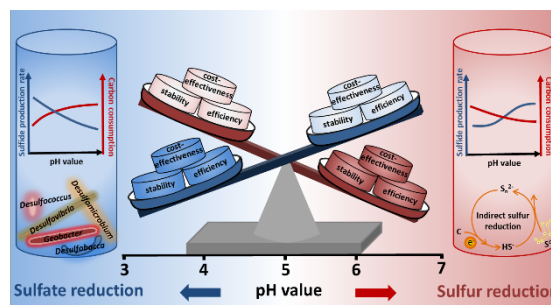


图. 1 不同pH条件下的含重金属废水处理工艺选择策略

关键词：酸性矿山废水；生物产硫工艺；硫酸盐还原菌；硫酸盐还原菌；重金属脱除

资助项目：国家自然科学基金（51978289和51638005）

草酸介导下含 Cr(III)施氏矿物的光还原溶解机理及元素分布

姚谦¹, 郭楚玲^{1,*}, 党志^{1,*}

¹ 华南理工大学, 广东省广州市番禺区大学城外环东路 382 号, 510006

*Email: chzdang@scut.edu.cn; clguo@scut.edu.cn

施氏矿物作为酸性矿山废水(AMD)污染区域的典型次生矿物, 其较大比表面积、吸附位点多, 易产生同晶替代和共沉淀现象, 对污染水体中的重金属等毒害元素有较强的束缚能力。但该矿物结晶度低, 稳定性差, 易受水体环境和外界条件(如pH、有机质、光照等)影响, 导致矿相溶解转变^[1], 从而对毒害元素的地球化学行为产生重要影响。草酸是天然有机质中存在最为广泛的一类, 可与铁形成强络合物, 具有较强的感光性, 在光照下, 会产生多种活性物质影响矿物稳定性。

本研究以含Cr施氏矿物作为研究对象, 探究了草酸在UVA光照下对施氏矿物溶解转化过程及其相变产物。实验研究了不同铁碳比反应中, 施氏矿物的相转变路径、产物及其对元素分布的影响。本实验结果表明, 无氧条件组与高pH组中, 施氏矿物更易于发生相转变。通过原位红外的手段, 探究了固液界面反应, 草酸在矿物表面形成双齿单核络合物, 在开启光照后, 其通过配体到金属的电荷转移(LMCT)迅速发生光还原反应, 将Fe(III)还原为Fe(II), 生成的Fe(II)吸附在矿物表面促进矿物溶解, 同时, 通过电子顺磁共振(EPR)检测, 可以发现反应过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CO}_2^{\cdot-}$, 其会消耗溶液中的 H^+ , 使体系中pH升高; 在溶液相中, 我们通过超高效液相色谱联合电感等离子质谱(UPLC-EIS)分析出其中含有 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 络合物, 在光照条件下, 同样会发生光还原反应, 因此光还原反应不仅会发生在矿物表面促进溶解, 还会在溶液中。通过XRD、SEM、Cs-STEM等表征, 发现针铁矿/草酸铁矿生成, 这主要是由于二价铁吸附在施氏矿物表面, 通过电子转移与原子交换而形成的。随着铁碳比的降低, 光还原反应主要发生在溶液中, 且通过对固体产物表征发现过量草酸与Fe(II)反应生成沉淀—草酸铁矿。

对于重金属Cr和C元素的形态与分布, 我们通过球差电镜和Cr-K边同步辐射的表征进行分析(图1)。在以针铁矿为主要反应产物的反应中, Cr更多以残渣态存在, C以可提取态存在于矿物表面; 而当以草酸铁矿为主要反应产物时, Cr更多以可交换态存在, C主要以残渣态存在于矿物内部。最终产物Cr主要以Cr(IV)和Cr(VI)价态存在, 同时形成了 CrO_2 固体沉淀。

本研究说明了在AMD环境中, 存在着草酸与光协同作用下施氏矿物的还原溶解, 揭示了不同浓度草酸决定施氏矿物的转化产物及其元素归驱, 有助于认识有机质介导下的铁硫酸盐次生矿物光还原溶解与晶相转变。

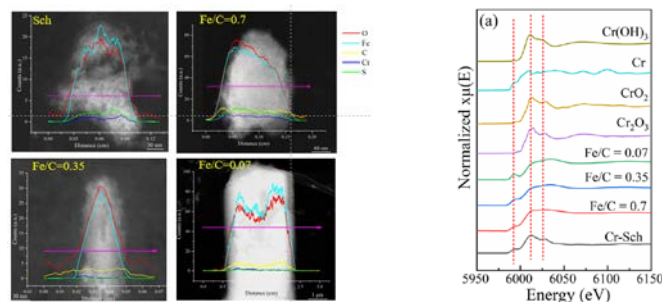


图1. 左. 球差电镜线扫图 右. Cr K边XANES谱图

关键词: 光还原, 原位红外, 球差电镜, 二次矿物, 元素分布

资助项目: 国家自然科学基金国际合作与交流项目 (No. 417204004)

参考文献

- [1] Carlson L, et al. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(8): 1712-1719.

低积累玉米与花生间作修复砷污染土壤的安全利用效应与机制

李银诗¹, 黎华寿^{1,*}

¹ 华南农业大学资源环境学院, 广州, 510642

*Email: lihuashou@scau.edu.cn

为了科学评估土壤砷污染土壤种植的玉米、花生砷超标风险, 优化中轻度砷污染农田的种植体系, 实现边生产边修复, 本研究设置低积累玉米单作(M)、花生单作(P)和玉米与花生不同距离间作处理(分别间距为0.2m、0.35m和0.5m, 记为MP0.2、MP0.35和MP0.5), 探讨了玉米与花生间作的产量、砷含量和土壤性质等变化。结果表明: 与单作相比, MP0.35处理的花生产量提高了39.95%, 间作处理的土地当量比(LER)和重金属去除当量比(MERE)均大于1, 其中MP0.35处理的LER、MERE和富集量最大, 说明该间作处理具有砷去除修复优势。间作处理中的玉米籽粒和花生脂质中的砷含量显著下降, 低于我国食品安全标准。MP0.2的富集系数和转移系数分别提高了117.95%和16.89%, 说明玉米与花生的根系互作会影响作物对土壤中砷的吸收与累积。间作使得土壤pH略微降低, Eh升高, 玉米根际土壤的有效态砷含量上升, 花生根际土壤的有效态砷含量略微下降, 可能是间作影响了农作物对砷的竞争吸收。另外, 间作玉米的根系表面积、总根长和根际土壤有机质含量显著增加, 蔗糖酶和磷酸酶活性显著提高。综合考虑以上指标, 说明玉米与花生间作有利于降低可食用部分的砷含量, LER和MERE均大于1, 适宜的种植距离可提高作物对砷的富集量, 初步论证了该间作体系实现边生产边修复砷污染农田的可行性。

关键词: 砷; 农田; 玉米; 花生; 间作

资助项目: 国家重点研发计划项目 (No.2020YFC1807805)

参考文献

- [1] Vergara Cid, Carolina, et al. Effects of co-cropping on soybean growth and stress response in lead-polluted soils. *Chemosphere*, 2020, 246: 125833.

高级氧化多元协同降解染料废水技术研究

周世平¹, 董发勤^{1,*}

¹ 西南科技大学, 四川省绵阳市涪城区青龙大道中段 59 号, 621010

*Email: fqdong@swust.edu.cn

印染废水具有水量大、有机物含量高、成份复杂、生物难降解等特点, 印染废水处理技术一直是世界各国研究的重点课题。低温等离子体技术作为一种新型高级氧化技术, 集臭氧氧化、微波辐射、紫外辐射及热解等效应于一体, 具有处理效果好、无选择性、无需添加化学药剂且可以在常温常压下实现操作等优势, 受到研究者的广泛关注及青睐, 因而在近几十年得到了长足的发展。同时, 电芬顿法是近年来较受欢迎的一种高级氧化工艺, 其成本低, 处理效率高。

(1) 本文利用高压纳秒脉冲电源激发双介质阻挡放电 (DBD) 等离子体处理染料溶液, 当双 DBD 装置无风冷且雾化量=0.8, 电压=34kV, 电导率=9999 μ S, pH 值=6.78 时, H_2O_2 产量达到最大 12.7162mg/h; 而当双 DBD 装置风冷且雾化量为 0.2, 电压为 34kV, 电导率为 2501 μ S, pH 值为 10 时, 臭氧产量高达 2.8510g/h。

(2) 双 DBD 等离子体水样分别降解了 30mg/L 亚甲基蓝与 60mg/L 酸性品红溶液, 讨论了双 DBD 水处理装置在不同雾化量、电压、电导率、pH 值条件下酸性品红溶液的脱色率, 得出了最佳脱色条件。结果表明: 当雾化量=0.4, 电压=34 kV, 电导率=0 μ S, pH 值=6.78, 双 DBD 装置风冷时, 酸性品红溶液的脱色率达到最大, 16min 处理后高达 97.06%。

(3) 本文多维电芬顿水处理设备首次采用石墨电极二侧装填蜂窝活性炭构成的扩展阴极且活性炭表面做 PTFE 憎水涂层的电极作为阴极, 并首次采用双直流电源共负极联接方式向三层极板供电, 产生的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 发生芬顿反应, 实验发现当没有 Fe^{2+} 进入的实验条件下, 电解槽产生 H_2O_2 的浓度约为 350mg/L, 当有 Fe^{2+} 进入的实验条件下, 由于芬顿反应发生, H_2O_2 产量约为 40.8mg/L。

(4) 利用电芬顿水处理设备对退浆废水进行预处理, 结合 MBR 生化处理单元及研发的双介质阻挡放电 (DBD) 等离子体/ O_3 水处理单元, 发现该协同处理方法对退浆废水中污染物的去除效果较好。经过电芬顿高级氧化预处理阶段后, COD 的去除率超过 85%, B/C 值达到 0.45, 苯系物的去除率超过 90.99%, 多环芳烃的去除率约为 89.19%, 而退浆废水中主要污染物 PVA 的去除率超过 99%。退浆废水经 MBR 生化处理后完全达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB4287-1992) 要求的限值。尤其, 经等离子体/ O_3 深度处理单元处理的废水可作为工业回用水资源化再利用。

关键词: 高浓度难降解; 印染废水; 高级氧化; 多维电芬顿; 低温等离子体

资助项目: 高浓度难降解印染废水处理关键技术与设备及工程示范 (No. 2014BAC13B05)

参考文献

- [1] 傅平青, 程鸿德. 印染废水治理研究现状[J]. 地质地球化学. 2001. 29(4): 86-91.
- [2] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative [J]. *Bioresource technology*. 2001. 77(3): 247-255.
- [3] Jin X.-C., Liu G.-Q., Xu Z.-H., Tao W.-Y. Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus* [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2007. 74: 239-243.
- [4] Solis M., Solis A., Perez H.I., Manjarrez N., Flores M. Microbial decolouration of azo dyes: a review [J]. *Process Biochemistry*. 2012. 47(12): 1723-1748.

电化学介导酸性矿山废水中铁硫元素的回收与资源化利用

黄子元¹², 马欢心¹², 孟方圆³, 刘承帅³, 林雨蓉⁴, 李志甫⁴, 易筱筠¹², 冯春华^{12*}, 党志¹²

¹ 华南理工大学环境与能源学院, 广州, 510006

² 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州, 510006

³ 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550081

⁴ 台湾同步辐射研究中心, 台湾新竹, 30076

*Email: chfeng@scut.edu.cn

酸性矿山废水 (Acid mine drainage, AMD) 具有酸性强、金属含量高和生物毒性强等特点, 其处理不当将会对生态环境造成严重污染。现有AMD处理方法主要通过加碱沉淀水体中金属离子, 忽视了铁、硫酸盐等潜在资源的有效回收。针对上述问题, 本研究通过构建阴阳极耦合的电化学系统, 原位利用阳极产生的活性氧与阴极的高局部碱度, 快速氧化AMD中的 Fe^{2+} 并形成施氏矿物。在3h反应时间内, 随着电流从50 mA升高至200 mA, Fe^{2+} 氧化率从~36.3%提高至~74.2%, 回收矿物量从~3 mg增高至~55 mg, 并且回收同样质量的矿物所消耗的能量逐渐减小。通过电子顺磁共振谱 (Electron spin resonance, ESR)、探针和掩蔽实验研究 Fe^{2+} 氧化机制发现, 在低电流条件下, Fe^{2+} 主要通过阳极直接氧化过程氧化, 但由于传质受限效率较低; 随电流增大, Fe^{2+} 氧化过程逐渐转为由活性氧主导的间接氧化, 极大提高系统内铁矿物的生成。此外, 通过X射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、穆斯堡尔谱 (Mössbauer spectrum) 和同步辐射精细吸收谱 (Synchrotron X-ray absorption spectroscopy, XAS) 等表征手段证实, 与传统 H_2O_2 法与电化学直接氧化合成的施氏矿物相比, 电化学间接氧化制备的施氏矿物具备更高氧含量、羟基基团含量和比表面积, 并对As(III)的去除中展现更优异的吸附性能。在对实际废水的处理实验表明阴阳极耦合的电化学系统对于AMD中潜在资源回收具有实际应用价值。

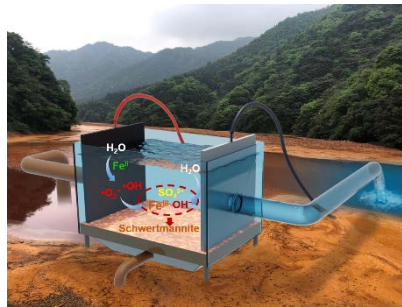


图. 1 阴阳极耦合同步形成活性氧物种与局部碱度回收AMD中铁、硫元素

关键词: 阴阳极耦合; 施氏矿物; 活性氧物种; 资源回收

资助项目: 国家自然科学基金区域创新联合重点项目: 活性物种介导酸性矿山废水中污染物定向转移与资源化 (No. U21A2034)。

矿物/纤维复合材料对水体重金属协同吸附行为机制研究

周倩雅¹, 郑刘春^{1*}, 曾昊¹, 伦乐豪¹, 杨琴¹, 任静静¹

¹ 华南师范大学环境学院, 广州, 510006

*Email: lczhengscnu1@163.com

重金属镉由于其不可降解性和生物积蓄性, 对人体健康造成严重威胁, 早期八大公害事件之一的痛痛病就是由镉中毒引起的。针对重金属污染的普遍性、复杂性及持久性, 本研究以自然界中丰富的天然高分子聚合物纤维素和物理化学性质稳定的无机矿物为原材料, 分别在有机和无机分散剂体系中制备了六种多羧基矿物/纤维素复合材料并探究多因素下对重金属镉的吸附行为。一方面, 在常规吸附实验中同时考察无机物及有机物等干扰离子对吸附Cd(II)的影响, 此外, 结合五种误差函数, 通过拟合多个吸附反应和经验模型及三类传质模型, 对吸附动力学研究进行了全过程和分过程的系统分析。研究发现, 在最佳条件下, 有机体系中的多羧基二氧化钛/纤维素复合材料对Cd(II)的吸附容量在5分钟内可达105 mg/g, 在潜在干扰离子存在的情况下仍能保持较高的吸附容量和吸附速率, 确定了PNO模型为该材料的最佳拟合吸附反应和经验模型, 活性位点吸附是主要的限速步骤, 这主要归因于材料表面的羧基基团与Cd(II)之间的电子共享或交换。另一方面, 利用密度泛函理论(DFT)计算从电子水平定量研究复合材料吸附Cd(II)的界面相互作用及微观机理, 系统地模拟Cd(II)在不同羧基位点上的吸附。结果表明, 复合材料主要的吸附机理为静电相互作用, 羧基中O原子为吸附Cd(II)提供电子, 进一步印证了实验结果。

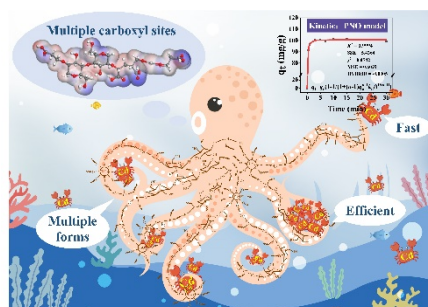


图.1 重金属在多羧基矿物/纤维素复合材料表面上的吸附

关键词: 纤维素; 复合材料; 吸附; 动力学; 计算

资助项目: 广东省重点领域研发计划(2019B110207001) 广州市科技项目(201803030001) 广东省自然科学基金(2018A030313363) 广东省化学污染与环境安全重点实验室(2019B030301008)

参考文献

- [1] Qianya Zhou, et al. Effective response of multiple kinetic models and DFT calculations to the ultrafast adsorption behaviors of cellulose-titanium dioxide composites. *Industrial Crops and Products*, 2022, 178: 114673.

光诱导亚硫酸钠作用于水铁矿的转化和重金属 Cd 的迁移

邱金文^{1,2}, 林雨蓉³, 李志甫³, 易筱筠^{1,2}, 冯春华^{1,2,*}, 党志^{1,2}

¹ 华南理工大学环境与能源学院, 广州, 510006

² 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州, 510006

³ 台湾同步辐射研究中心, 台湾新竹, 30076

*Email: chfeng@scut.edu.cn

铁(羟基)氧化物广泛存在于自然环境中, 由于其高比表面积和高反应活性, 对重金属具有很强的吸附能力。铁(羟基)氧化物对重金属的吸附及其相转变是控制重金属环境行为、迁移和生物有效性的重要地球化学过程之一。光照可以驱动水体中存在的无机阴离子 SO_3^{2-} 产生 e_{aq}^- 、 $\text{H}^\bullet$ 和 $\text{SO}_3^{\bullet-}$ 。许多文献报道了 Fe(II)催化水铁矿转化的过程机制; 然而, 亚硫酸钠光激发产生的 e_{aq}^- 、 $\text{H}^\bullet$ 和 $\text{SO}_3^{\bullet-}$ 对水铁矿的转化和重金属阳离子如 Cd(II)的迁移过程较少被关注。研究发现, 水铁矿可在紫外光和亚硫酸钠的共同作用下转化成新的矿物, 且二次矿物的组成受亚硫酸钠浓度的影响。通过 X 射线衍射光谱 (X-Ray Diffraction spectroscopy, XRD)、穆斯堡尔谱 (Mössbauer spectral) 和同步辐射精细吸收谱 (Synchrotron X-ray absorption spectroscopy, XAS) 等表征手段证实, 在紫外光照射 2 mM 亚硫酸钠的条件下, 约有 40% 的水铁矿转化成纤铁矿; 当亚硫酸钠浓度提高至 5 mM 时有 29.79% 的水铁矿转化成纤铁矿, 41.26% 的水铁矿转化成针铁矿; 亚硫酸钠浓度提高至为 10 mM 时水铁矿完全转化为针铁矿。此外, 通过 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 和同步辐射精细吸收谱等表征研究 Cd(II) 在矿物转化过程中的再分配机制, 发现随着二次矿物的生成, 结构态 Cd(II) 的比例上升, 说明有部分的 Cd(II) 在水铁矿晶相转变过程中进入了转变后的二次矿物结构中而降低了迁移性。研究结果可为自然环境影响下产生的 e_{aq}^- 、 $\text{H}^\bullet$ 和 $\text{SO}_3^{\bullet-}$ 等自由基对铁地球化学循环过程和重金属再分配的作用提供新视角, 对重金属污染的修复和预测其在自然和人工环境中的长期行为提供了新思考。

关键词: 铁(羟基)氧化物; 亚硫酸钠; Cd(II); 矿物转化; 再分配

资助项目: 国家自然科学基金区域创新联合重点项目: 活性物种介导酸性矿山废水中污染物定向转移与资源化 (No. U21A2034)

富含半导体矿物的矿渣添加对稻田温室气体排放的影响

白银萍^{1,2}, 王青¹, 杨刚^{2,*}

¹ 西南科技大学环境与资源学院, 绵阳, 621010

² 西南科技大学生命科学与工程学院, 绵阳, 621010

*Email: yanggang903@swust.edu.cn

半导体矿物是一种具有日光催化性能的特殊矿物, 在日光催化下可产生具有氧化还原作用的电子-空穴对。半导体矿物普遍存在于土壤中, 在矿渣中也较为常见。我们前期研究发现, 稻田土壤中赋存的富含 Fe_2O_3 , TiO_2 和 MnO 的磁铁矿, 金红石与方锰矿具有较好的光催化效果, 且我国五大稻作区稻田土壤中 Fe_2O_3 , TiO_2 和 MnO 的含量与土壤呼吸呈现正相关关系。因此, 我们初步推断土壤中存在的半导体矿物可通过日光催化直接影响稻田土壤碳循环过程。基于此, 我们将通过试验进一步验证。选取三种主要矿渣(钢渣, 钛渣, 锰渣)为研究对象, 研究不同矿渣添加对稻田温室气体排放的影响。研究发现, 与对照相比, 三种矿渣添加均有减少甲烷排放的效果, 可分别减少甲烷排放量的34%, 37%, 55%。与对照相比, 钢渣与钛渣促进二氧化碳的排放, 而锰渣降低了二氧化碳排放量的30%。可见, 综合两种温室气体排放来看, 施加锰渣具有较为显著的含碳温室气体减排效果。这一初步结果将进一步用于固体废物资源化利用及温室气体固碳减排肥料的研究。

关键词: 半导体矿物; 稻田; 土壤碳; 温室气体

资助项目: 国家自然科学基金项目 (No. 42077038)

参考文献

[1] Bai Y, et al. Soil respiration of paddy soils were stimulated by semiconductor minerals. *Frontiers in plant science*, 2022,941144.

溶解性黑炭的光降解及微生物降解机制

陈雅兰¹, 孙可^{1,*}, 杨妍¹, 韩兰芳², 高博³

¹ 北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室, 北京, 100875

² 广东工业大学环境生态工程研究院, 广州, 510006

³ 中国水利水电科学研究院流域水循环模拟与调控国家重点实验室, 北京, 100038

*Email: sunke@bnu.edu.cn

本研究使用300、450和600 °C制备的生物炭样品中提取的溶解性黑炭(DBC)进行光降解实验和56天的实验室培育实验, 联合应用EPR, FT-ICR-MS、温室气体分析、N形态分析和高通量测序等技术, 探索DBC的光降解和微生物降解机制。研究结果显示, 随着热解温度的升高, DBC的芳香性和分子多样性增加, 光活性增加, 而微生物碳矿化率降低。光降解使DBC的碳矿化率从40%–70%提高到60%–80%, 但降低了DBC的分子多样性、分子量和芳香性, 主要去除了类木质素化合物。微生物培养降低了原始样品和光降解样品的分子多样性, 但增加了其分子量和芳香性。类单宁化合物、碳水化合物和脂肪族/蛋白质类化合物优先被生物降解, 而脂质、类木质素结构、不饱和烃和缩合芳烃更倾向于被保存或重新生成。耐光且耐微生物降解的成分主要由类木质素和类单宁结构组成。相较于原始DBC, 光降解DBC能够释放更多的CO₂但较少的N₂O, 这是由于后者具有高碳反应性, 从而可能具有较高的反硝化率。经过室内培育后, DBC中的细菌丰富度和多样性低于原始接种物。此外, 经历不同的孵育时间后, 原始和光降解DBC样品的细菌群落结构与原始接种物之间存在明显差异。具体来说, 与原始接种物相比, Proteobacteria门丰度增加, 而在孵育7或56天后, 一些样品中的Actinobacteriota、Bdellovibrionota、Firmicutes或Nitrospirota门呈现增加趋势。特别地, 光降解后的600 °C DBC对细菌微生物群落表现出最强的过滤效果。这些结果有助于阐明DBC在光照和黑暗的水生环境(如河流和地下水网络、湖泊和海洋)中的生物地球化学循环和周转。

关键词: 溶解性黑炭; 光降解; 微生物降解; 分子组成; 碳氮动态; 活性氧自由基

资助项目: 国家杰出青年科学基金(No. 42125703), 国家自然科学基金(No. 41977299), 北京市自然科学基金(No. JQ19033)

参考文献

- [1] Chen Y, et al. Photodegradation of pyrogenic dissolved organic matter increases bioavailability: Novel insight into bioalteration, microbial community succession, and C and N dynamics. *Chemical Geology*, 2022, 605: 120964.
- [2] Yan W, et al. Pyrogenic dissolved organic matter produced at higher temperature is more photoactive: Insight into molecular changes and reactive oxygen species generation. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127817.

基于自动机器学习方法预测无机离子在矿物上的吸附： 以针铁矿吸附 6 种阳离子和 5 种阴离子为例

陈锴^{1,2}, 郭楚玲^{1,2,*}, 卢桂宁^{1,2}, 党志^{1,2,*}

¹华南理工大学环境与能源学院, 广州, 510006

²工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州, 510006

*Email: chfeng@scut.edu.cn

吸附等界面反应控制着自然环境中微量元素的分布和循环。以往一般通过建立表面络合模型(Surface Complexation Model, SCM)来预测离子在矿物上的吸附量, 但模型所需全局最优参数一般较难通过常规优化方法与低样本量的数据获得。本研究从数据驱动的角度出发, 根据被吸附离子物化性质的差异, 以环境中广泛存在的铁矿物——针铁矿作为典型矿物, 建立了矿区常见的6种重金属阳离子(Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+})和5种阴离子(SeO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-})的端到端吸附模型。首先根据离子吸附亲和度和2种全局特征重要性计算方法进行特征工程, 以筛选出目标离子吸附到针铁矿表面过程中起到关键作用的性质参数。再以此参数重新构建数据集, 基于6种集成学习算法和贝叶斯优化, 训练并比较了不同输入-输出组合的288个模型在同一测试集上的得分表现。最后, 通过全局特征重要计算、质量守恒分析以及SHAP依赖图的分析, 我们得到了3个最优模型, 可以分别用于预测广泛吸附条件下针铁矿对6种金属阳离子和/或5种氧阴离子的去除率, 且模型在测试集上的RMSE均小于5%。本研究将机器学习方法与地球化学理论相结合, 为预测矿物固液界面上元素的迁移和归驱提供了一个全新的视角。

关键词: 针铁矿; 离子吸附; 特征工程; 机器学习

资助项目: 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目: 金属矿区铁硫酸盐次生矿物的转化过程及对重金属迁移的制约机制(No. 41720104004)

植酸及钙镁离子耦合希瓦氏菌对铀的矿化和固滞作用机制

逯小静¹, 张洋洋², 程文财¹, 刘应章¹, 吴选春¹, 李晓安⁴,

董发勤^{1,3}, 李隽^{2,5}, 聂小琴^{1,3,*}

¹ 西南科技大学核废料与环境安全基础实验室, 四川绵阳 621000

² 清华大学化学系, 有机光电子学与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084

³ 西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川绵阳 621010

⁴ 国家卫生健康委核技术医学转化重点实验室, 绵阳 621000

⁵ 南方科技大学化学系, 广东深圳 518055

E-mail: 1539949915@qq.com

铀酰(UO_2^{2+})是一种以 U(VI)形式普遍存在于天然矿物、地下水、污染土壤和海洋环境中的氧化态铀。U(VI)因本身具有复杂的构型和反应网络, 导致其与生物有机分子之间的相互作用也相当复杂。本研究选取主要存在于海洋环境中的希瓦氏菌 (*S. putrefaciens*)以及广泛存在于生物体内的植酸(IP_6) 有机分子作为模型来探讨其对 U(VI)生物矿化的影响。结果表明, 植酸对 *S. putrefaciens* 去除 U(VI)有明显的抑制作用, 其吸附量从 382.77 mg/g 下降到 102.45 mg/g。进一步的透析实验表明植酸螯合 U(VI)可以形成胶体聚合物。量子理论建模证实植酸与 UO_2^{2+} 具有很强结合作用, 钙、镁离子也可以通过离子键与植酸结合, 从而通过破坏氢键网络来解除植酸在溶液中的抑制作用。XRD 和 SEM-EDS 结果表明, 植酸能阻碍矿化体(钠铀云母 $[\text{Na}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$)的形成, 从而生成无定形沉淀。FTIR 和 XPS 进一步表明, 细菌主要通过含磷官能团与 U(VI)相互作用。本研究结合分子水平的微观理解, 提供了在土壤和水环境中存在有机生物分子时, 植酸与 U(VI)之间形成胶体的详细信息, 以及 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的加入对植酸影响以 *S. putrefaciens* 为基质矿化 U(VI)的机理解释。

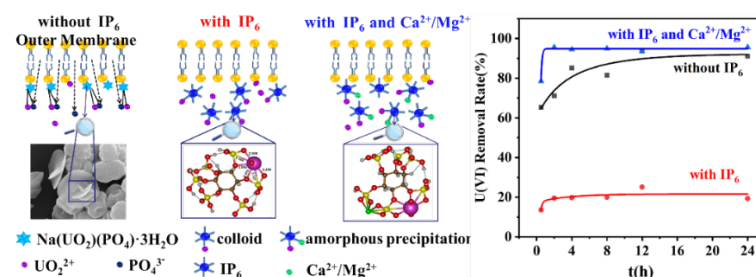


图.1 植酸和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 降低了废水和土壤中 U(VI)的生物矿化, 形成了具有 U(VI)形态的胶体和非晶态沉积物。

关键词: 希瓦氏菌, U(VI), 植酸, 量子-理论模型, 生物矿化

资助项目: 国家自然科学基金 (41877323 和 22033005)

磷石膏基环境净化材料的研究

涂俊宏¹, 邓秋林^{1,*}, 罗琴², 吴良贤², 邓洪权², 廖辉伟², 谭宏斌², 董发

勤^{1,*}

¹ 西南科技大学 材料与化学学院, 中国绵阳青龙大道 59 号, 621010

² 西南科技大学 材料与化学学院, 中国绵阳青龙大道 59 号, 621010

*Email: qiulindeng@swust.edu.cn

为实现废水中染料废水污染治理以及重金属离子的回收处理, 协同实现磷石膏资源化利用及环境治理的目标, 基于“引废治废”策略制备了石灰预处理磷石膏基吸附材料 (PPG) 及磷石膏/银基复合抑菌材料 (PPG/Ag)。(1) 对 PPG 吸附刚果红 (CR) 的工艺参数进行了优化; 并在 H_2SO_4 、去离子水和 NaOH 溶液中进行解吸实验; 首次将填充微通道应用于去除水溶液中的 CR。PPG 对 CR 的吸附量达到 79.5 mg/g , 吸附过程为单层、化学吸附和吸热反应, 吸附机制是静电相互作用和氢键。(2) 研究了 PPG/Ag 对革兰氏阴性菌 (大肠杆菌) 和革兰氏阳性菌 (枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌) 的抑菌性能; 探讨了温度、时间等因素对 PPG/Ag 的性能影响。PPG/Ag 对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌抑菌率分别为 100%、100%、61%, PPG 的最大载银量为 45.52 mg/g , 且此过程为化学载负。磷石膏基环境净化材料的成功制备为磷石膏的高附加值利用提供新方向和新方法。

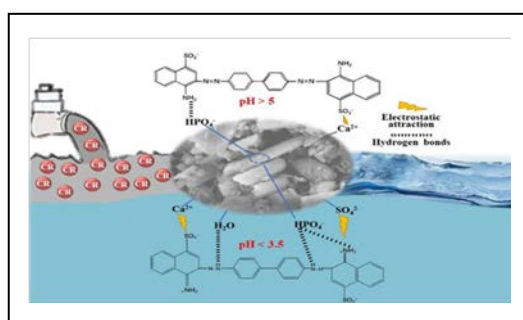


图. 1 PPG 吸附 CR 的机理图

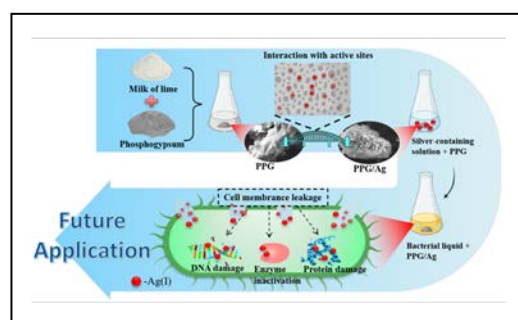


图. 2 PPG/Ag 抑菌及负载机理图

关键词: 磷石膏; 刚果红; 吸附; Ag(I) ; 抑菌

资助项目: 西南科技大学自然科学基金 (No. 15zx7125); 瓮福(集团)有限公司博士后科研工作站基金 (No. YF (2020) 022); 矿盐深度利用国家地方联合工程研究中心基金 (No. SF201906)

Fe(II)介导下臭葱石矿物相转变过程耦合砷再分配行为

周继梅^{1,2}, 刘意章¹, 卜红玲³, 刘承帅^{1,3,*}

¹ 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳市观山湖区林城西路 99 号, 550081

² 中国科学院大学, 北京市石景山区玉泉路 19 号, 100049

³ 广东省科学院生态环境与土壤研究所, 广州市天河区天源路 808 号, 510650

*Email: liuchengshuai@vip.gyig.ac.cn

臭葱石是酸性砷(As)污染环境中重要的次生砷酸铁矿物, 普遍被认为是该环境中砷的重要汇之一。然而, 受干湿交替、pH、亚铁离子(Fe(II))及好氧/厌氧等环境因素的影响, 其矿物结构发生晶相转变是否会使得原本的“汇”变成“源”, 从而引起砷的二次污染尚不清楚。在厌氧环境中, 游离态Fe(II)与结构态Fe(III)的相互作用是促进铁氧化物晶相转变的重要驱动力之一, 且该过程直接影响重金属元素的环境地球化学行为。因此, Fe(II)的存在可能导致臭葱石结构发生晶相转变。然而, 厌氧条件下, 对于Fe(II)诱导臭葱石矿物相转变以及该过程对As的迁移、转化等地球化学行为的影响仍缺乏理解。

为此, 本研究在实验室合成臭葱石的基础上, 通过化学提取、X射线衍射分析(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)、同步辐射X射线吸收光谱(XAS)、穆斯堡尔谱等技术手段, 探究了厌氧条件下不同Fe(II)浓度对臭葱石矿物相转变的影响及As的再分配行为机制。结果表明, Fe(II)能够诱导臭葱石转变为副砷铁矿和水铁矿, 其转变速率显著依赖于Fe(II)的初始浓度, 这主要归因于游离态Fe(II)与矿物结构中Fe(III)的电子传递作用。其次, 在臭葱石矿物相转变过程中, 砷的迁移、转化发生显著变化, 且与Fe(II)浓度密切相关。低浓度Fe(II)促进As向溶液中迁移, 而高浓度Fe(II)促进As重新分配到可提取态相; 少量As(V)被还原为As(III)并释放到溶液中, 且还原作用随着Fe(II)浓度的增加而增加。最后, 在矿物转变过程中, 我们研究结果还发现, 溶解释放的As(V)通过吸附或进入次生矿物结构的形式被再次固定下来, 进而降低了其流动性。上述结果表明, 亚铁的存在会加速臭葱石矿物晶相转变, 同时改变了矿物结构中砷的赋存状态。本工作为评估厌氧环境中臭葱石稳定性及风险性提供了理论依据, 扩展了亚铁催化过程对砷酸铁类矿物中砷地球化学行为的影响的认识。

关键词: 臭葱石; 砷; 矿物相转变; 再分配

资助项目: 国家自然科学基金(No. 41921004, 42025705, U1701241), 中国科学院前沿科学重点项目(No. QYZDB-SSW-DQC046)

向日葵对铀的积累和转运机制研究：原位分布及价态

王淋淋¹, 李翠¹, 王宇恒^{1,*}

¹西北工业大学生态环境学院, 陕西省西安市长安区东祥路1号, 710072

*Email: yuheng.wang@nwpu.edu.cn

随着核工业的迅猛发展和核燃料需求的提高, 人们对于铀矿的开采和冶炼活动加剧, 产生的大量尾矿和废料中的铀在雨水淋滤的作用下进入土壤, 造成严峻的土壤环境污染问题。植物修复重金属污染土壤因其经济环保具有广阔的应用价值。外源施加硅缓解植物重金属毒害(如Zn, Cu, Mn等)的作用效果已被广泛报道, 但是关于硅对植物铀毒害是否也具有类似效果目前仍不清楚。因此, 本研究以铀污染植物修复中常用的向日葵为研究目标, 利用同步辐射X射线荧光(XFM)和吸收光谱(XAS)对向日葵根部和叶部中铀的分布和化学形态进行原位检测, 首先探究铀胁迫下向日葵中铀积累及转运的特性, 其次评估外源添加硅对向日葵对铀的胁迫的缓解作用。研究结果发现: 根系吸收的铀首先被隔离在表皮细胞。随着暴露浓度增加, 铀开始向根中维管束组织积累。随后, 根部吸收的铀由中央大叶脉转运到叶中。随着铀胁迫的时间和浓度增加, 铀在叶片中由低阶叶脉向高阶叶脉逐级积累。与大部分铀积累在叶脉中相比, 叶肉细胞中铀分布较少。此外, 外源施加硅可以有效缓解铀对向日葵侧根伸长和植株长势的抑制。虽然加硅后铀在植物中仍以U(VI)形式存在, 但加硅降低了向日葵根系对于铀的吸收, 并且叶片中的铀被固定在表皮毛中。本研究明确了铀在向日葵组织中的分布和价态, 同时首次发现硅对于植物铀毒害的解毒效果, 研究结果可为今后利用植物修复治理铀污染土壤提供理论依据。

关键词: 铀污染土壤; 植物修复; 向日葵; 硅; 原位分布

资助项目: “国家海外高层次人才引进计划”青年项目与中央高校基本科研业务费(No. 3102019JC007)

硫化零价铁去除水中 As (III) 的性能其机理研究

蔡海明¹, 卢桂宁^{1,*}

¹ 华南理工大学环境与能源学院, 广州, 510006

*Email: gnlu@foxmail.com

本研究选用商用铁粉和单质硫粉进行球磨, 固固反应一步实现mZVI的硫化, 获得对去除As(III)兼具高活性的球磨硫化零价铁 (S-mZVI), 以解决ZVI的自团聚问题并提高其还原或氧化反应活性, 探明去除As(III)作用机理。通过XANES, SEM-EDS, XRD, XPS等表征, 结果显示S²⁻是S-ZVI样品中的主要物质, 且均匀分布在材料表面。电化学结果表明, 与未改性的ZVI相比, S-ZVI^{bm}具有更小的电荷转移电阻, 这表明硫化可以降低电荷转移电阻以促进电子转移。所有S/Fe比的去除能力均较 ZVI 颗粒显着增强, 尤其是S/Fe比为0.05时获得了最快的As(III)去除率, 仅需45min即可达到99.7%。As(III)在酸性和中性条件下具有较好的去除性能, 但在碱性条件下具有抑制作用。去除机理可能包括: (1) 硫化增强了零价铁的腐蚀速率, 加速零价铁的腐蚀, 这些具有大比表面积金属氢氧化物可以通过提供更多的吸附位点来加速As的去除; (2) XPS结果和NaOH解吸结果表明As(III)氧化在过程中发生了氧化, 猜测As(III)可能被一些活性物质氧化, 如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、Fe(IV)和过氧化氢, 淬灭实验证明了过氧化氢可能是氧化的活性物种, 其机理需要更进一步的研究。S-ZVI^{bm}在300分钟内对As(III)的累积去除量分别达到174.6 mg g⁻¹。研究结果可为零价铁及其改性材料应用于含砷废水污染治理提供理论依据。

关键词: 硫化零价铁; As(III); 吸附氧化; 去除机理

资助项目: 国家自然科学基金 (No. 42077114 and 41771346); 广东特支计划本土创新创业团队项目 (No. 2019BT02L218)

有机碳在不同转化阶段的铁氧化物上的固存及微观空间分布特征：铝取代的影响

刘福¹, 丁泽聪¹, 卢阳², 石振清^{1,*}

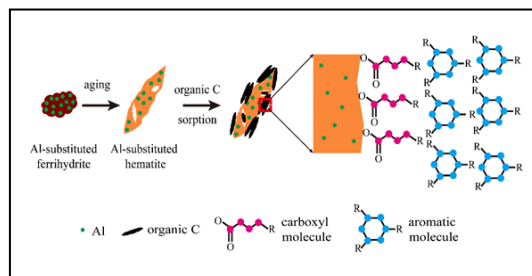
¹ 华南理工大学, 广州市番禺区广州大学城, 510006

² 生态环境部华南环境科学研究所, 广州市天河区员村西街七号大院, 510655

*Email: zqshi@scut.edu.cn

土壤有机质 (SOM) 是地表重要的陆地有机碳库, 其稳定性对全球气候变化具有显著影响。铁氧化物作为土壤中常见的矿物对SOM的固存发挥着重要作用。其中, 弱晶型的铁氧化物, 如水铁矿, 由于其比表面积大、表面活性位点多, 能富集大量的有机碳^[1]。在自然环境中, 水铁矿容易向晶型铁矿物转化, 从而对有机质的环境行为造成影响^[2]。铁氧化物转化过程往往伴随着其它元素 (如铝^[3]) 的参与, 但是, 目前仍不清楚铝的存在如何影响铁氧化物转化过程中有机碳的固存和微观空间分布特征。本研究定量分析了不同转化阶段的铝取代的铁氧化物对有机碳的吸附过程, 并综合运用多种表征手段在纳米和亚纳米尺度展示了有机碳在铁氧化物上的微观空间分布特征。化学实验结果显示, 铝取代增加了水铁矿对有机碳的吸附能力。球差校正扫描透射电子显微镜 (Cs-STEM) 和X射线衍射 (XRD) 结果表明, 铝取代明显减缓了水铁矿的转化速度, 并且使得转化产物从菱形赤铁矿转变为梭形和圆盘状赤铁矿。我们进一步利用电子能量损失光谱 (EELS) 揭示了羧基碳优先吸附在铁氧化物的表面, 从而形成有机质-矿物界面内层, 而芳香族碳则主要结合在有机质-矿物界面外层。这一结果支持了前人提出的有机碳在矿物上逐层叠加的“洋葱”模型^[4]。本研究结果有助于阐明在铝存在的情况下, 铁氧化物转化过程中有机碳的固存机制, 从而有助于准确地模拟和预测有机碳的环境行为。

图. 1 Al取代水铁矿转化过程有机碳组分空间分布示意图



关键词: 铁氧化物; 有机碳; 铝; 转化; 空间分布

资助项目: 国家自然科学基金 (No. 42025701, 41977018, 41931288)

参考文献

- [1] Kleber M, et al. Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. *European Journal of Soil Science*, 2005, 56(6): 717-725.
- [2] 宋旭昕, 刘同旭. 土壤铁矿物形态转化影响有机碳固定研究进展. *生态学报*, 2021.
- [3] Kim J, et al. ²H and ²⁷Al solid-state NMR study of the local environments in Al-doped 2-line ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(11): 3966-3978.
- [4] Chasse A W, et al. Chemical force spectroscopy evidence supporting the layer-by-layer model of organic matter binding to iron (oxy)hydroxide mineral surfaces. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(16): 9733-9741.

铁硫还原混合菌对施氏矿物的还原溶解作用

柯常栋¹, 郭楚玲^{1,*}, 党志^{1,*}

¹ 华南理工大学, 广东省广州市番禺区大学城外环东路 382 号, 510006

*Email: chzdang@scut.edu.cn; clguo@scut.edu.cn

施氏矿物是一种在酸性矿山废水 (AMD) 污染环境中的常见铁硫酸盐次生矿物。目前, 纯培养铁还原菌 (FeRB) 或硫酸盐还原菌 (SRB) 介导施氏矿物转化机理已有较多研究^[1-3]。然而, FeRB 和 SRB 在环境中广泛存在, 它们共存时对施氏矿物转化的机制尚不清楚。本研究调查了共培养 *Shewanella oneidensis* (FeRB) 和 *Desulfosporosinus meridiei* (SRB) 对施氏矿物的还原作用以及施氏矿物的矿物学转化。结果表明, FeRB 和 SRB 介导施氏矿物还原可分为两个不同的阶段: 初始阶段 (7 d 内), 以 FeRB 为主导优势, 还原施氏矿物中的 Fe^{3+} , 并伴随 SO_4^{2-} 的释放, 转化的矿物主要是蓝铁矿; 第二阶段 (7 d 后), SRB 开始成为优势菌, 将 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} , 生成的矿物除蓝铁矿外, 还包括马基诺矿 (FeS) 和菱铁矿。通过定量 PCR 测定微生物的丰度和铁或硫酸盐还原相关基因, 以及透射电子显微镜-能量色散光谱 (TEM-EDS) 观察细胞内外矿物聚集和细胞损伤情况。与纯培养相比, 共培养中 FeRB 和 SRB 的丰度较低, 细胞损伤较为严重, 细胞内外矿物质 (如 FeS) 聚集较多, 表明共培养 FeRB 和 SRB 产生的矿物可能会限制细胞的生长; 与此同时, 共培养中与铁还原相关的 *cymA*、*omcA* 和 *mtrCBA* 的转录水平普遍下调, 而硫酸盐还原基因 (*sat*、*aprAB*、*dsr(C)*) 的转录水平呈现上调趋势, 表明 SRB 的存在不利于异化铁还原, 而 FeRB 的存在则利于异化硫酸盐还原。SRB 产生的 S^{2-} 与 FeRB 竞争还原 Fe^{3+} 也可能是影响 FeRB 生长和基因表达情况的原因之一; SRB 在其丰度有限时通过上调硫酸盐还原相关基因表达来介导硫酸盐还原, 这可能是应对外部胁迫的一种策略。这些发现有助于更好地理解环境中微生物介导施氏矿物还原的过程和机制。

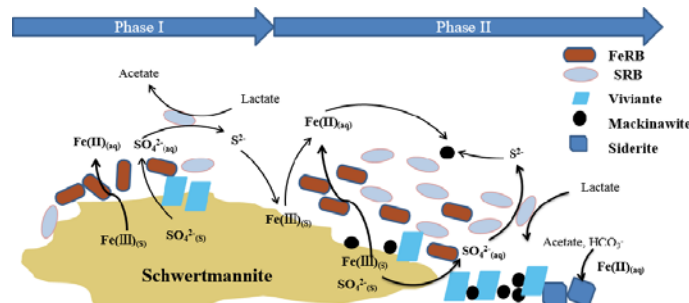


图1. 共培养FeRB和SRB对施氏矿物的转变机制

关键词: 施氏矿物, 共培养, 铁还原菌, 硫酸盐还原菌

资助项目: 国家自然科学基金国际合作与交流项目 (No. 417204004)

参考文献

- [1] Cutting RS, Coker VS, Telling ND, Kimber RL, van der Laan G, Patrick RAD, Vaughan DJ, Arenholz E, Lloyd JR . Microbial reduction of arsenic-doped schwertmannite by *Geobacter sulfurreducens*. Environ Sci Technol, 2012, 46(22):12591-12599.
- [2] Wan J, Guo C, Tu Z, Zeng Y, Fan C, Lu G, Dang Z . Microbial reduction of Cr (VI) -loaded schwertmannite by *Shewanella oneidensis* MR-1. Geomicrobiol J, 2018, 35(9):727-734.
- [3] Zhang Y, Gao K, Dang Z, Huang W, Reinfelder JR, Ren Y . Microbial reduction of As(V)-loaded schwertmannite by *Desulfosporosinus meridiei*. Sci Total Environ, 2021, 764:144279.

生物质/ZIFs 三维材料的制备及其对废水的深度处理

罗陈莉¹, 邓秋林^{1,*}, 黄晓枫², 罗琴², 廖辉伟², 谭宏斌², 董发勤^{1,*}

¹ 西南科技大学 材料与化学学院, 中国绵阳青龙大道 59 号, 621010

² 西南科技大学 材料与化学学院, 中国绵阳青龙大道 59 号, 621010

*Email: qiulingdeng@swust.edu.cn

随着核工业、电镀行业和印染行业的发展, 不可避免低导致放射性核素废水、染料废水和重金属废水流入了自然环境中, 对生态平衡带来了严重的破坏。因此, 探索一条以废治废的策略来同时实现废物的利用和废水的治理是十分有意义的。本课题以可再生的废弃生物质材料和多功能的类沸石咪唑骨架化合物 (ZIFs) 为中心, 进行了如下的研究:

(1) 为了实现废弃生物质的回收利用, 采用自组装法和偶联剂法分别制备了一种由一维凹凸棒 (Pal) 和三维柚子皮 (PP) 构成的新型复合材料PP/Pal和PP/KPal, 用于从水溶液中去除铀 (U(VI))。研究了PP和Pal质量比、温度、时间、剂量、pH和离子强度等条件在吸附U(VI)过程中的影响。同时, 通过动力学分析了吸附行为, 并利用等温线模型评估了最大吸附能力。在25 °C、pH为6.0条件下, PP/Pal和PP/KPal在150 min内对U(VI)的最大吸附容量分别为370.5 mg · g⁻¹和357.3 mg · g⁻¹。此外, 热力学计算结果表明PP、PP/Pal和PP/KPal对U(VI)吸附是自发的并伴随着吸热。吸附过程中静电吸引、表面络合和离子交换起着至关重要的作用。与此同时, 借助于柚子皮不溶于水的性质, 复合材料可以通过简单的过滤很容易地从水中分离, 所制备的PP/Pal复合材料在处理含有U(VI)的废水方面有非常大的潜力。

(2) 为了探索在电镀废水向催化剂转变过程中金属离子比例对催化剂形貌的影响, 本工作通过以不同比例二元金属离子溶液制备了多种形貌的Zn/Co双金属类沸石咪唑骨架化合物 (ZIF-ZnCo)。光谱测试结果表明, 所制备的三维交叉状Zn/Co双金属ZIFs材料 (ZIF-ZnCo-8:1) 与ZIF-8的相比, 其电子-空穴对的复合速率更低, 有利于光催化的提升。光催化还原Cr(VI)实验证明, ZIF-ZnCo-8:1的能力相比于ZIF-8提升22%。对染料 (刚果红(CR)) 和金属 (Cr(VI)) 混合溶液的光催化降解实验表明, 暗处理过程中CR被完全吸附, 而Cr(VI)在经历120 min暗处理过程和240 min光催化后被去除70%。因此, 高吸附和光催化容量表明了三维交叉状ZIF-ZnCo-8:1的潜在应用, 同时为多金属废液制备ZIFs提供了理论支持。

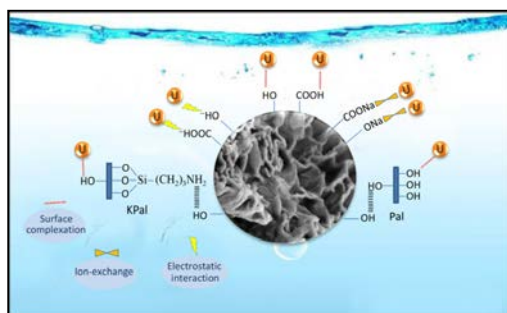


图 1 U(VI)吸附的主要机理示意图

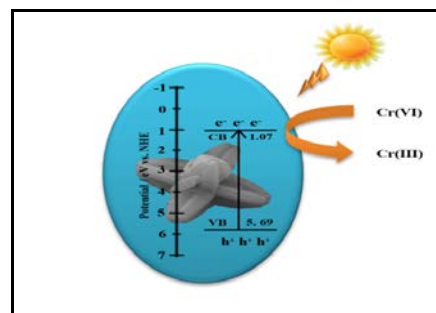


图 2 ZIF-ZnCo-8:1 光催化还原 Cr(VI)机理图

关键词: 柚子皮; ZIFs; 废水处理; 吸附; 光催化

资助项目: 西南科技大学自然科学基金 (No. 15zx7125)、瓮福 (集团) 有限公司博士后科研工作站基金 (No. YF (2020) 022)、国家地方矿盐深度利用联合工程研究中心基金 (No. SF201906) 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室自主研究项目 (No. 19fksy0112)。

溶解态 Mn(III)介导的地球化学过程:亚稳态物种的耦合循环

王星星¹, 汪家家¹, 陆啸瀚¹, 潘泽真¹, 王梓萌^{1*}

¹ 复旦大学环境科学与工程系, 上海市淞沪路 2005 号复旦大学江湾校区环境科学楼, 200438

*Email: zimengw@fudan.edu.cn

由于溶解态Mn(III)物种容易歧化, 其在锰地球化学循环中的作用曾长期被忽视, 但近年来的研究发现它普遍存在于多种天然水生系统中, 并扮演着重要的氧化还原中间体的角色。溶解态Mn(III)既可作为电子受体也可以作为电子供体, 影响了多种元素的地球化学循环过程^[1, 2]。对地下水环境中Mn, As和S之间复杂氧化还原耦合反应的透彻理解仍然受阻于它们多样的亚稳态中间物种形式。硫化砷矿物在受到自然或人为活动的干扰时, 会遇到氧气和活性三价锰等氧化剂, 这些非生物相互作用如何影响矿物溶解及砷和硫的转化, 目前尚不清楚。因此, 我们探究了在厌氧和有氧条件下溶解态 Mn(III)和固态水锰矿(γ -Mn^{III}OOH)对雌黄(As₂S₃)和雄黄(AsS)溶解行为的影响。在此模型系统中, Mn-As-S之间的多重相互作用的得以解构。(i) Mn-S相互作用。溶解态和固态Mn(III)物种都能氧化雌黄和雄黄溶解产生的硫化物为元素硫, 其并不能被Mn(III)物种进一步氧化。在近中性条件下, 硫化物和Mn(III)之间的相互作用显著加快了水锰矿的还原溶解过程。(ii) As-S相互作用。在雌黄和雄黄溶解产生的含砷硫化环境中, 硫代砷酸盐的形成使得砷和硫元素的转化过程变得更加复杂, 也为溶解态Mn(III)促进硫化砷矿物溶解过程中砷酸盐和硫酸根的同时大量累积提供了合理的解释。(iii) Mn-As相互作用。厌氧条件下, 雌黄和雄黄溶解产生的亚砷酸盐并不能被溶解态Mn(III)和固态Mn(III)水锰矿氧化。(iv) Mn-As-S相互作用。在厌氧条件下, 溶解态Mn(III)能将雌黄和雄黄溶解过程产生的硫代亚砷酸盐氧化为亚砷酸盐和元素硫。而在有氧条件下, 溶解态Mn(III)和氧气的同时作用, 可以将硫代亚砷酸盐氧化为硫酸根和砷酸盐。此研究结果为地下水环境中多元亚稳态元素之间的复杂耦合循环过程提供了有益的见解, 也为包括实际场地研究在内的环境相关系统中的氧化还原过程提供了新的视角。

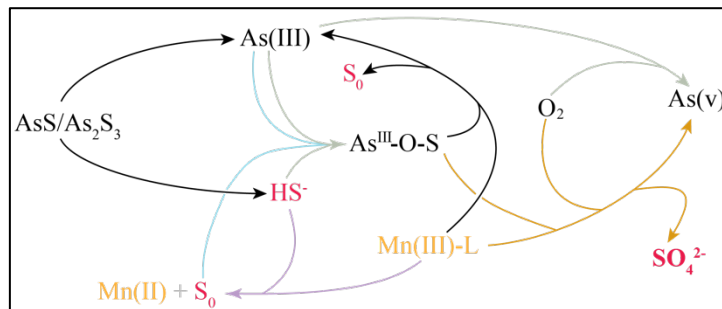


图. 1 溶解态Mn(III)存在条件下雌黄和雄黄的溶解过程及中间产物的转化机理

关键词: 溶解态Mn(III); 砷; 硫; 雄黄; 雌黄

资助项目: 国家自然科学基金 (No. 41977266)

参考文献

- [1] Madison A S, Tebo B M, Mucci A, et al. Abundant Porewater Mn(III) Is a Major Component of the Sedimentary Redox System [J]. Science, 2013, 341(6148): 875-8.
- [2] Wang Z, Xiong W, Tebo B M, et al. Oxidative UO₂ dissolution induced by soluble Mn(III) [J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(1): 289-98.

生物质废弃物作为清洁还原剂磁化焙烧铁尾矿回收铁资源

邓金环¹, 宁寻安^{1,*}, 陈嘉宜¹, 邱国强¹, 张鼎元¹, 王逸¹

¹ 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006

*Email: ningxunan666@126.com

钢铁工业生产以煤为主要还原剂的磁化焙烧增加成本并造成环境污染^[1]。因此, 研究生物质废弃物作为还原剂从低利用率的铁尾矿中回收铁资源^[2], 对实现碳减排和绿色利用具有重要意义^[3]。在这项研究中, 系统地研究了来自农林废弃物的生物质 (主要是热解气体) 作为还原剂对磁化焙烧过程中铁尾矿转化为磁铁矿的影响。此外, 通过TG、XRD、BET等方法分析了生物质的热分解、铁尾矿的相变和微观结构演变, 阐明了生物质热解气促进铁尾矿中赤铁矿磁化的转化机理。结果表明, 木质生物质是更适合磁化焙烧的还原剂; 650 °C是生物质废弃物还原焙烧将赤铁矿完全转化为磁铁矿的最佳温度。通过磁选得到铁品位62.04%和铁回收率95.29%的精矿, 饱和磁化强度由铁尾矿的0.60 emu/g提高到58.03 emu/g。在磁化焙烧过程中, 如图1所示, 生物质产生的CO和H₂将尾矿颗粒中的赤铁矿从内到外还原, 形成富有微裂隙的松散结构, 有利于后续的破碎和磁选分离操作。这项研究为生物质在赤铁矿类矿物资源化利用提供了新的参考, 展示了生物质在铁尾矿资源利用中节能减排的潜力。

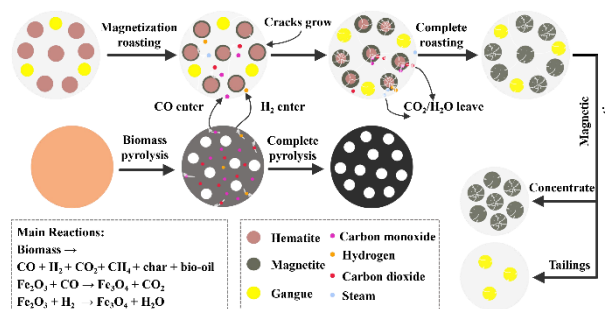


图. 1 生物质磁化焙烧回收铁尾矿中铁的机理示意图

关键词：铁尾矿；生物质气；磁选；相变；气体产物

资助项目：大宝山尾矿无害化处理及综合利用前期研究项目（No.18HK0108, 2018.1-2021.12, 2017年土壤中央专项资金）

参考文献

- [1] Roy, S.K., et al. A review on the enrichment of iron values of low-grade Iron ore resources using reduction roasting-magnetic separation. *Powder Technology*, 2020, 367: 796-808.
- [2] 全国矿产资源节约与综合利用报告(2018).中国国土资源经济,2019,32(01):2.
- [3] Wei, R., et al. Coupled biomass (lignin) gasification and iron ore reduction: A novel approach for biomass conversion and application. *Energy*, 2017, 140:406-414.

磷石膏对铀矿坑水中铀的吸附/矿化研究

夏雪^{1,2,3}, 董发勤^{2,3,*}, 聂小琴^{3,4,5,*}, 潘宁^{3,4,5}, 刘畅^{1,3}, 王君玲^{3,5}, 马春彦^{3,5},

廖志慧^{1,2,3}, 景俊升⁵

¹西南科技大学环境与资源学院, 四川绵阳 621010

²西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川绵阳 621010

³西南科技大学核废物与环境安全协同创新中心, 四川绵阳 621010

⁴西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川绵阳 621010

⁵西南科技大学国防科技学院, 四川绵阳 621010

*Email: fqdong@swust.edu.cn (F. Dong), niexiaoqin@swust.edu.cn (X. Nie)

铀矿开采过程会产生一类铀含量较低、离子种类较多的铀矿坑水。吸附法由于成本低、适应性广和环境友好等优点常被用于净化含铀废水。磷石膏 (PG) 是湿法磷酸生产过程中产生的固体废物^[1], 具有良好的吸附性能, 磷石膏中的可溶性磷易与钙离子和铀酰离子形成不溶性钙盐^[2], 可作为放射性元素的吸附剂, 应用于某些工业废水处理和环境污染处理, 实现变废为宝^[3]。

本文研究了磷石膏对铀[U(VI)]的吸附性能和吸附机理。其对 U(VI)的吸附过程主要为单层化学吸附, 吸附容量为 76.0 mg g^{-1} (pH=6.0)。同时, 磷石膏对 U(VI)的吸附不受废水中共存阴离子 (NO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-}) 和二价金属阳离子 (Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ni^{2+}) 的干扰。但 SO_4^{2-} 会与 U(VI)以络合离子的形态存在, 影响磷石膏对其的吸附效率。固硫灰渣含有大量的钙质固硫剂, 添加少量固硫灰渣有利于磷石膏对铀的吸附。利用磷石膏处理真实铀矿坑水, 发现其对 U(VI)的吸附率可达 99.7%, 分布系数 (K_d) 可达 $9.68 \times 10^5 \text{ mL g}^{-1}$ 。与其他共存的离子相比, 磷石膏对 U(VI)的吸附具有明显的优势。通过谱学表征探讨磷石膏对 U(VI)的吸附机理发现, 磷石膏表面磷酸基团与 U(VI)之间的矿化反应形成了稳定的 $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 矿化体^[4]。利用工业废物磷石膏作为吸附剂吸附低放废水中的铀是一种“以废治废”的新方法。

关键词: 放射性核素; 含铀废水; 磷石膏; 吸附; 矿化

资助项目: 国家自然科学基金 (No. 41877323); 四川省科技厅重点研发项目 (No. 2019YFG0321);

参考文献

- [1] Lopes G, et al. Increasing arsenic sorption on red mud by phosphogypsum addition, *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 1196-1203.
- [2] Hritcu D, et al. Magnetic chitosan composite particles: Evaluation of thorium and uranyl ion adsorption from aqueous solutions, *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87: 1185-1191.
- [3] Syczewski MD, et al. Phosphogypsum and clay mineral/phosphogypsum ceramic composites as useful adsorbents for uranium uptake, *Applied Geochemistry*, 2020, 123: 104793.
- [4] Chen BD, et al. Adsorption of uranium from uranium mine contaminated water using phosphate rock apatite (PRA): Isotherm, kinetic and characterization studies - ScienceDirect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 520:612-621.

多基团修饰纤维对酸性矿山废水中典型重金属多元竞争吸附行为研究

曾昊¹, 郑刘春^{1,*}, 周倩雅¹, 任静静¹, 伦乐豪¹, 杨琴¹

¹ 华南师范大学环境学院, 广州, 510006

*Email: lczhengscnul@163.com

针对酸性矿山废水(AMD)中Cd、Pb和Cu的污染,在实验中通过氧化和接枝反应制备了一种含巯基(-SH)、羧基(-COOH)和亚胺基(-C=N)基的多基团纤维素(TCIS)。吸附实验表明, pH=5时, TCIS 的最大吸附容量($q_{\max}$)分别为 Cd(II) (53.60)、Pb(II) (120.6) 和 Cu(II) (36.01mg/g), 而Cd(II)在Cd/Pb、Cd/Cu体系中的 $q_{\max}$ 为40.52、32.62 mg/g, Pb(II)在Pb/Cd、Pb/Cu体系中的 $q_{\max}$ 为82.44、49.46 mg/g, Cu(II)在Cu/Cd、Cu/Pb体系中的 $q_{\max}$ 为32.31、34.15 mg/g。二元体系中, 金属离子之间的相互作用主要是因竞争吸附引起的抑制作用, 其中Cu(II)的抑制作用最强。而在三元体系中, 考虑到三种金属的化学计量数, 它们在TCIS的吸附顺序可能是Cu(II) > Cd(II) > Pb(II), 这与密度泛函理论(DFT)计算的吸附结合能顺序一致。此外, XPS分析和DFT计算表明, TCIS的吸附过程与-SH、-COOH以及-C=N有关, 它们的存在导致了Cd(II)、Pb(II)和Cu(II)的竞争吸附。

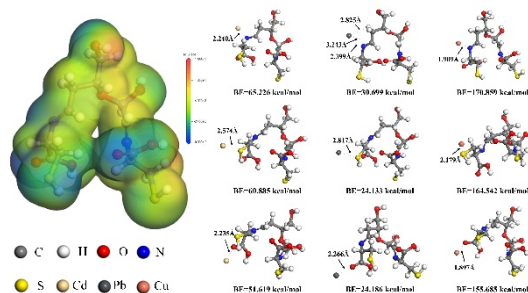


图. 1 Cd、Pb、Cu在TCIS中-C=N、-SH、-COOH附近的络合结构

关键词: 多基团; 纤维素; 竞争吸附; 密度泛函理论

资助项目: 广东省重点领域研发计划(2019B110207001) 广东省自然科学基金(2018A030313363)

广东省化学污染与环境安全重点实验室 (2019B030301008)

调控合成温度对二氧化锰微观结构和性能的影响:通过 (100) 与 (001) 晶面探究其对重金属的选择性吸附及机理研究

阳月贝¹, 王耀忠¹, 李晓飞¹, 薛潮¹, 党志¹, 章莉娟², 易筱筠^{1,*}

¹ 华南理工大学环境与能源学院, 广州, 511436

² 华南理工大学化学与化学工程学院, 广州, 510640

*Email: xyi@scut.edu.cn

矿山废水中的重金属污染对人类影响巨大, 因此对于水体中的重金属的去除受到广泛关注。本文通过一种简单的一步氧化还原反应制备 ϵ - MnO_2 作为重金属吸附剂, 并探究不同合成温度 (25 °C, 50 °C 和 70 °C) 对材料的形貌结构和理化性质的影响。通过 BET, XPS 等表征手段表明, 在三种合成温度下, 25 °C 合成的材料 (MnO_2 -25) 具有最大的比表面积、氧空位和表面羟基浓度, 因此其吸附性能最佳。接下来进行批量吸附实验, 可以看出, 在单一吸附过程中, MnO_2 -25 对 Pb^{2+} 吸附效果最佳, 达到了 339.15 mg/g, 其次是 Cd^{2+} (107.50 mg/g) 和 Cu^{2+} (86.30 mg/g)。在三种金属同时存在时的竞争吸附实验中, MnO_2 -25 对 Pb^{2+} 的吸附效果最佳。值得注意的是, 在竞争吸附实验中, Cu^{2+} 的吸附量高于 Cd^{2+} , 这与单一吸附实验结果不同。针对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在单一吸附和竞争吸附顺序不一致的结果, 我们利用密度泛函理论 (DFT) 计算来阐明 MnO_2 -25 对这些重金属独特的吸附性质。通过计算不同晶面 (100) 和 (001) 的吸附亲和力, 可以看出, MnO_2 -25 对重金属的吸附具有高度的晶面依赖性。在两个晶面中, (100) 晶面吸附亲和力优于 (001) 晶面。同时, 在 (100) 晶面上的表面配合物的吸附稳定性更高, 这对于单一吸附过程中重金属的吸附顺序可能起到决定性作用。在竞争吸附过程中, Pb^{2+} 优先占据 (100) 晶面的活性吸附位点, 迫使 Cu^{2+} 吸附在 (001) 晶面上, 而 Cd^{2+} 在 (001) 晶面上亲和力最差, 导致其吸附性能最差。本文通过在分子尺度上深入分析了 MnO_2 -25 的表面化学性质对吸附行为的影响, 探究了在该吸附剂上重金属吸附机理的差异性, 为提高吸附剂去除效率和生产提供了理论指导。

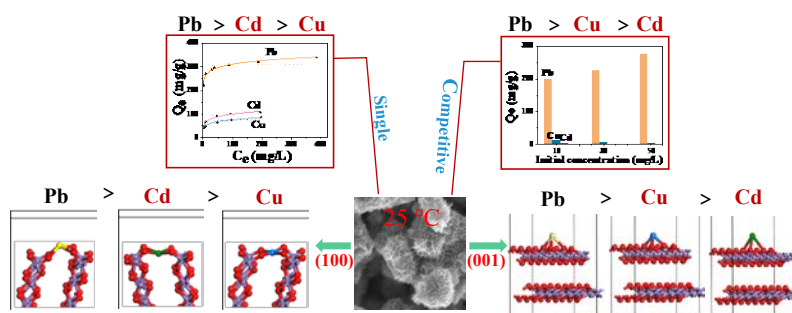


图. 1 与晶面相关的重金属吸附机理

关键词: ϵ - MnO_2 ; 重金属去除; 选择性吸附; 密度泛函理论; 吸附亲和力

资助项目: 广东省重点领域研究开发计划 (2019B110207001) ; 国家自然科学基金 (No. 41931288); 广东省专项支持计划地方创新创业团队项目 (No. 2019BT02L218)

参考文献

[1] Chen, Q., Tang, Z., Li, H., Wu, M., Zhao, Q., Pan, B., 2020. An electron-scale comparative study on the adsorption of six divalent heavy metal cations on MnFe_2O_4 @CAC hybrid: Experimental and DFT investigations. Chem. Eng. J. 381,122656.

立体氰化物基功能材料对铯的高选择性吸附和晶格化过程

韩卫星¹, 黄颖¹, 苏敏华^{1,*}

¹ 广州大学环境科学与工程学院, 广州, 510000

*Email: mhsu@gzhu.edu.cn

铯 (Cs) 是核弹、核武器试验和核反应堆中的核裂变的副产品之一, 可以通过食物或呼吸进入人体并造成持久的损害^[1]。从含有许多放射性核素和溶解的重金属物种的低水平放射性污水 (LLREs) 中高效和选择性地去除¹³⁷Cs, 是最大限度地减少LLREs的体积和促进其最终处置的一个必要步骤。普鲁士蓝类似物 (PBAs) 由于其对Cs⁺的亲合力, 作为去除放射性铯的材料而受到广泛关注^[2]。在这项研究中, 通过一个简单的低温共沉淀过程, 合理地设计了一种廉价的、容易获得的氰化物基功能材料 (PBA_{Cu}), 它对铯的捕获表现出高效和出色的选择性。纳米PBA_{Cu}在立方空间群 (Fm-3m (225)) 中结晶, 其平均孔径为6.53nm; 因此, PBA_{Cu}可以为捕获和吸收Cs提供丰富的原子占据位点。这里, 伪二阶动力学模型和Langmuir模型与Cs⁺在PBA_{Cu}上的吸附很吻合, 5分钟内最大捕获量为95.75mg/g, 证实了PBA_{Cu}可以快速捕获Cs离子。即使在含有大量Na⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺离子浓度的水溶液模拟物中, PBA_{Cu}也能与Cs发生强烈而有选择性的作用。氰化物基功能晶体对Cs⁺的吸附过程被证实是Cs⁺进入氰化物基功能晶体, 取代K⁺, 最后实现Cs的晶格结合。与传统的危险废水处理相比, 处理废水的成本节约约为每吨23.30美元。目前的结果拓宽了放射性核素Cs去除的晶格理论, 并为放射性废水中Cs的固定化提供了一个有前途的选择。

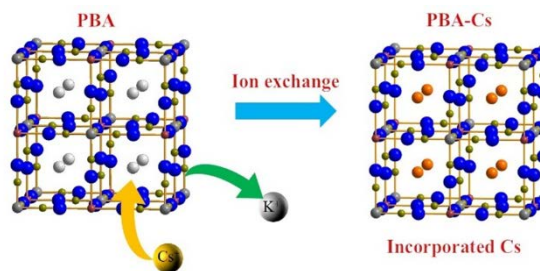


图1. PBA_{Cu}捕获Cs⁺的可能机制。

关键词: 铯; 晶格化; 放射性废水

资助项目: 国家自然科学基金 (No.22076034)

参考文献

- [1] Castrillejo M, et al. Reassessment of ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, and ¹³⁴Cs in the Coast off Japan Derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Accident. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50: 173-180.
- [2] Chen S, et al. Prussian blue analogs-based layered double hydroxides for highly efficient Cs⁺ removal from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 2020, 410: 124608.

太阳光驱动水铁矿界面电子传递：矿物转化及活性物种生成

舒志鹏¹, 潘泽真¹, 王星星¹, 贺豪华¹, 王梓萌^{1*}

¹ 复旦大学环境科学与工程系, 上海市淞沪路 2005 号复旦大学江湾校区环境科学楼, 200438

*Email: zimengw@fudan.edu.cn

缺氧条件下, 二价铁催化水铁矿转化的机制已得到深入研究^[1], 但其不足以解释水铁矿在氧化环境中的转化过程。本工作中, 我们研究了在无外源二价铁的氧化环境中, 太阳光驱动水铁矿转化的一条扩展途径。结果发现, 与黑暗条件下相比, 太阳光显著促进了水铁矿向针铁矿和施氏矿物转化。太阳光能诱导水铁矿界面电子传递产生一系列氧化还原活性物质, 如空穴-电子对、活性自由基物种和二价铁。在众多活性自由基物种中, 超氧化物自由基是二价铁在酸性条件下主要的氧化剂, 控制着酸性条件下水铁矿的光化学转化。通过系统性的水化学控制实验, 我们明确了羟基自由基的产生三条途径以及对应的相对贡献。此外, 无机配体 (氯盐, 硫酸盐, 和硝酸盐) 的存在不仅会影响三价铁的溶解重结晶过程, 进而影响水铁矿转化产物 (针铁矿, 施氏矿物, 和水铁矿), 而且通过参与光致电荷转移反应决定自由基物种的种类 (羟基自由基, 硫酸根自由基, 和卤素自由基等)^[2]。光辐射水铁矿界面氧化还原敏感活性物种的生成可能会显著影响酸性废水中变价重金属元素和有机污染物的迁移, 转化及归趋。

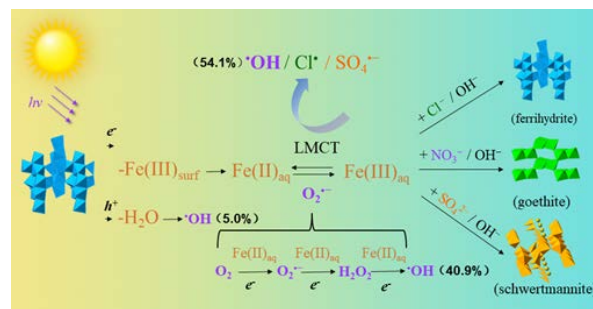


图. 1 太阳光驱动水铁矿界面电子传递机理示意图

关键词: 铁氧化还原循环; 光诱导电荷转移; 水铁矿、活性自由基

资助项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.42107228,41977266); 上海市浦江人才计划 (No.21PJ1401000)

参考文献

[1] Huang J, et al. Fe(II) Redox Chemistry in the Environment. Chem. Rev. 2021, 121: 8161-8233.

[2] Parker K M, et al. Halogen radicals contribute to photooxidation in coastal and estuarine waters. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2016, 113: 5868-5873.

13 个品种杜鹃花在高原铅锌矿区复合污染农田的生长适应性

常琳溪¹, 刘丰硕¹, 湛方栋¹, 李博¹, 陈建军¹, 祖艳群¹, 李元¹, 何永美^{1,*}

¹ 云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201

E-mail: 2363817748@qq.com

矿区土壤重金属污染问题十分严重, 为筛选出适宜云南高原铅锌矿区重金属污染农田种植杜鹃花品种, 开展引种 13 个品种杜鹃花的大田试验, 从株高、生长率、叶绿素含量、养分含量及重金属累积特征等方面综合评价杜鹃花的生长适应性。结果表明: (1)与非根际土相比, 杜鹃花根际土壤 pH 值、速效钾与碱解氮含量显著降低, 速效磷含量显著升高。(2)杜鹃花的生长与矿质养分含量存在品种间差异, 株高和生物量增长率分别以‘红阳’和‘红运来’最大, 叶绿素含量以‘映山红’最高; N、P、K 养分含量分别以‘火烈鸟’、‘羊蹄躅’、‘红阳’最高, ‘端阳’最低。(3)不同品种杜鹃花对重金属富集和转运能力存在显著差异, ‘红阳’重金属的吸收能力最强, ‘羊蹄躅’最弱。总之, 13 个品种杜鹃花在铅锌矿区重金属污染农田能生长, 以‘映山红’生长适应性综合评价得分最高, ‘火烈鸟’次之, 这两种杜鹃花可作为高原铅锌矿区重金属污染农田替代种植的首选品种。

关键词: 杜鹃花; 生长适应性; 重金属污染; 替代种植; 品种差异

资助项目: 云南省重点研发项目 (2019BC001-04) 和云南省中青年学术和技术带头人后备人才培养项目 (2018HB043、202005AC160038)。

多基团秸秆纤维结构设计及其对重金属复合污染物吸附机制研究

伦乐豪¹, 郑刘春^{1*}, 周倩雅¹, 曾昊¹, 杨琴¹, 任静静¹

¹ 华南师范大学环境学院, 广州, 510006

*Email: lczhengscnu1@163.com

重金属复合污染已经成为日益关注的热点问题, 许多研究发现其联合毒性一般比单一毒性更严重。重金属复合污染物具有复杂的环境行为(如络合、协同、加和等), 这对传统治理方法带来了挑战。本研究通过选用天然玉米秸秆纤维生物质材料, 通过一系列的化学改性对纤维素结构进行修饰, 引入了多种有利于吸附重金属复合污染物的基团。在实验中选用Cu(II)和磺胺甲恶唑(SMZ)作为重金属复合污染物, 对pH、一元、先后和二元体系进行吸附实验并结合密度泛函理论(DFT)计算, 系统研究了改性秸秆纤维(DCS)的吸附性能。研究发现, DCS具有一定的pH缓冲能力, 并在一元和二元体系中对SMZ和Cu(II)的最佳吸附pH分别为5和6, 最大吸附量分别为32.45mg/g和4.57mg/g。在先后体系中发现先吸附SMZ会促进Cu(II)的吸附, 反之为抑制; 在二元体系下, 低浓度的Cu(II)会促进协同吸附, 而高浓度的Cu(II)会抑制吸附, 以上情况主要归因于络合、静电屏蔽和桥接作用。DFT结果进一步表明, DCS具有更多与SMZ结合的位点, 并且印证了一元、先后和二元体系下的吸附机理。

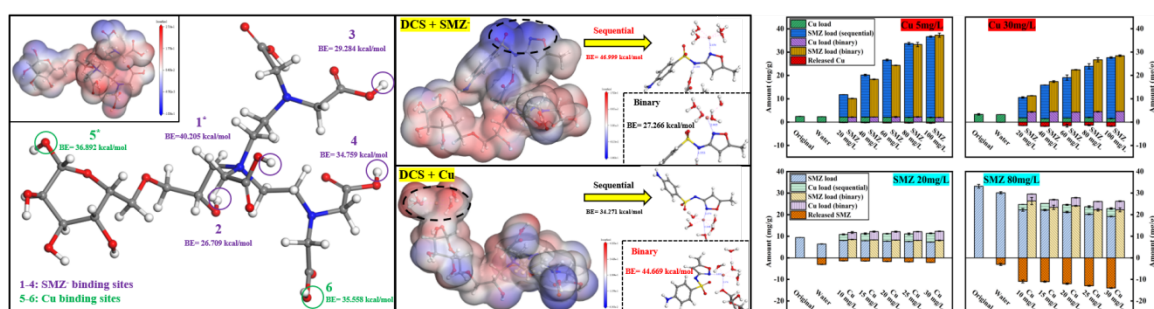


图.1 一元、先后和二元体系下DCS对SMZ和Cu的吸附机理

关键词: 秸秆纤维素; 重金属复合污染物; 吸附; 密度泛函理论计算

资助项目: 广东省重点领域研发计划(2019B110207001) 广东省自然科学基金(2018A030313363)

广东省化学污染与环境安全重点实验室 (2019B030301008)

改性苯丙乳液/磷酸二丁酯铈复合钝化剂对黄铁矿的钝化性能及其自修复机制

周程亮¹, 章莉娟^{1,*}

¹ 华南理工大学化学与化工学院, 广东省广州市, 510640

*Email: celjzh@scut.edu.cn

酸性矿山废水 (AMD) 造成严重的环境污染, 通过黄铁矿表面钝化可以从源头上减少 AMD 的产生。现有的表面钝化技术包括各种钝化涂层 (无机、有机和有机硅烷) 的形成和载体微胶囊化^[1]。尽管硅烷膜对黄铁矿的钝化效率较好, 然而在形成硅烷膜的过程中, 不可避免需要使用大量的有机溶剂, 且固化成膜温度较高, 并不适合实际黄铁矿尾矿的钝化处理^[2]。因此, 开发一种以水作为主要溶剂, 且能在室温下固化成膜, 并具有自修复功能的尾矿钝化剂, 对于尾矿污染的防控和治理具有重要的意义。

本研究中, 采用反应型乳化剂 SR-10 和功能单体羟乙基甲基丙烯酸磷酸酯改性苯丙乳液, 磷酸二丁酯铈作为填充修复剂, 制备得到的粒径均一、稳定性较好的改性苯丙乳液/磷酸二丁酯铈复合钝化剂。通过抗化学氧化测试优化钝化剂配方和工艺参数, 以长期抗化学氧化实验和电化学测试评价复合钝化膜对黄铁矿的钝化效果。

该复合钝化剂在黄铁矿表面形成一层致密且具有协同抗氧化性能的钝化膜。抗化学氧化性能测试结果显示 24 h 总铁和 SO_4^{2-} 的钝化效率分别达到 85.3% 和 73.1%; 电化学测试结果表明黄铁矿经该钝化剂处理后腐蚀电流密度降低了 96%, 显著地减缓了黄铁矿的氧化速率。推测其钝化机理如图 1 所示: 乳液聚合物与黄铁矿表面的铁离子形成 P-O-Fe 键, 增加乳液与黄铁矿的附着力; 当钝化膜局部被氧化侵蚀, pH 变化, 引起磷酸二丁酯铈分解转化, Ce^{3+} 可参与协同抗氧化, 磷酸二丁酯阴离子可与铁离子络合生成磷酸二丁酯铁沉淀物填充受损部位, 从而提高钝化膜的自修复性能及长效钝化性能。

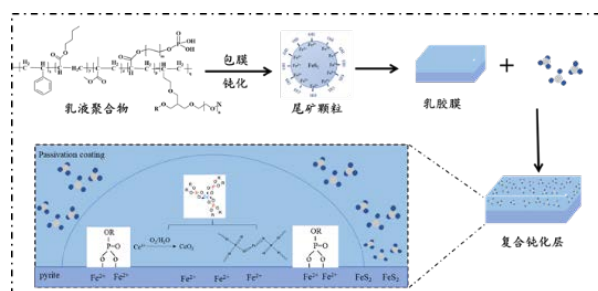


图. 1 复合钝化剂对黄铁矿的钝化机理

关键词: 改性苯丙乳液; 磷酸二丁酯铈; 黄铁矿; 钝化; 自修复

资助项目: 广东省重点研发计划项目 (No. 2019B110207002, No. 2019B110207001)

参考文献

- [1] Tu Z, et al. Reduction of acid mine drainage by passivation of pyrite surfaces: A review. *Science of the Total Environment*, 2022, 832: 155116.
- [2] Yu M, et al. Inhibition of organosilane/ATP@HQ self-healing passivator for pyrite oxidation. *Chemosphere*, 2022, 287: 132342.

微塑料对不同浓度砷胁迫下的生菜生长及土壤质量的影响

刘晏维¹, 李冰倩¹, 王玉珏¹, 文倩¹, 陈桂葵^{1,*}

¹ 华南农业大学资源环境学院, 广州, 510642

*Email: guikuichen@scau.edu.cn

农膜等农业塑料在生产上的广泛应用与其降解产生的微塑料在土壤中大量积聚而造成的环境问题引起广泛关注;然而,在砷污染土壤中尤其是不同浓度的砷污染条件下自然老化微塑料对作物生长特性、砷积累等方面的影响与作用机制现阶段尚不明晰。因此,本研究选取广东韶关大宝山矿区低、中、高三种浓度的砷污染土壤(67 mg/kg, 118 mg/kg, 150 mg/kg),探究自然老化1年的聚乙烯农膜微塑料($\leq 2\text{mm}$)对生菜(*Lactuca sativa* L.)生长、营养品质、砷积累以及土壤质量的影响,阐明自然老化微塑料和砷对生菜的复合作用。实验结果表明,随着砷浓度的增加,生菜地上部地下部生物量(鲜质量)显著下降,砷含量则随之显著增加,单一砷胁迫对生菜的生长总体表现为抑制作用。与单独砷污染相比,在低、中砷浓度的微塑料处理中(0.1%, m:m),生菜总生物量(鲜质量)分别提高了68.9%和55.4%,地上地下部砷含量显著降低,降幅为40.6%~59.4%,微塑料与低、中浓度砷复合胁迫下总体表现为拮抗作用。而微塑料与高浓度砷复合胁迫下总体表现为协同抑制作用:生菜总生物量降低了54.5%,地下部砷含量增至25.09 mg/kg,地上部叶绿素、可溶性蛋白和可溶性糖含量均显著降低。另外,微塑料使三种砷污染浓度的土壤pH和Eh略微升高,脲酶、过氧化氢酶、酸性磷酸酶和蔗糖酶的活性均有升高,也使得土壤微生物总量(细菌和放线菌数量)有所提高。以上结果表明,老化微塑料降低了土壤中低、中浓度的砷对生菜的毒性,而在高浓度砷胁迫下,老化微塑料与砷的协同效应可能归因于其可以提高砷在生菜体内的生物富集量。同时,在复合污染的土壤中,砷对土壤酶以及土壤微生物的毒性效应得到缓解。

关键词: 微塑料; 自然老化; 砷; 生菜; 土壤质量

资助项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1807805)

参考文献

- [1] 顾馨悦 等. 老化聚氯乙烯微塑料与镉对小麦的联合毒性. 环境化学, 2021, 40(9): 2633-2639.
- [2] 宁瑞艳 等. 微塑料和镉及其复合对超富集植物生长和富集镉的影响. 环境科学学报, 2022, 42(6): 415-425.
- [3] Wang, F., et al. Effects of co-contamination of microplastics and Cd on plant growth and Cd accumulation. *Toxics*. 2020,8,36.
- [4] Li, L., et al. Effective uptake of submicrometre plastics by crop plants via a crack-entry mode. *Nat. Sustain.* 2020, 3, 929–937.
- [5] Dong, Y., et al. Microplastic particles increase arsenic toxicity to rice seedlings. *Environ. Pollut.* 2020, 259, 113892.
- [6] Li, M., et al. Impacts of polyethylene microplastics on bioavailability and toxicity of metals in soil. *Sci. Total Environ.* 2021, 760, 144037.
- [7] Zeb, A., et al. Effects of polyester microfibers (PMFs) and cadmium on lettuce (*Lactuca sativa*) and the rhizospheric microbial communities: a study involving physio-biochemical properties and metabolomic profiles. *J. Hazard. Mater.* 2022, 424, 127405.



主办单位：华南理工大学、西南科技大学、中国地质大学（北京）

承办单位：西南科技大学环境与资源学院

工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室

矿冶固废污染防控与治理教育部高等学校学科创新引智基地

核废物与环境安全国防重点学科实验室/省部共建协同创新中心

固体废物处理与资源化教育部重点实验室

绵阳市自然资源和规划局

西南科技大学成都创新研究院

国家环境保护水土污染协同控制与联合修复实验室

支持单位：中科检测技术服务（广州）股份有限公司

江苏大地益源环境修复有限公司

广东桃林生态环境有限公司

广州谱临晟科技有限公司