

铁锰铝氧化物对锑的吸附研究进展

朱红钢¹, 朱建明^{1*}, 谭德灿², 秦海波²

1. 中国地质大学(北京) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083;
2. 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

摘要: 锑(Sb)是一种对人体有毒的重金属元素。近年来由于矿业开采、冶炼与广泛的使用,其污染已经成为了全球性的环境问题。锑的毒性和迁移强烈依赖于它的化学形态和环境氧化还原条件。锑极易被沉积物、土壤中的铁、锰、铝(氢)氧化物和黏土矿物吸附。本文基于前人和作者的已有工作,对铁锰铝(氢)氧化物和黏土矿物吸附锑的热力学、动力学及吸附机制进行了详细综述,对温度、pH、离子强度、共存离子等因素对锑吸附的影响进行了讨论,指出铁(氢)氧化物吸附Sb(III)过程存在的氧化是由氧气导致,而锰(氢)氧化物吸附过程的Sb(III)氧化是由吸附剂中的Mn(IV)离子引起;铝氧化物、黏土矿物对Sb(III)和Sb(V)的吸附较弱;(氢)氧化物对Sb(III)和Sb(V)的吸附分为内层或外层吸附,但结合方式有差异。本文可为铁锰铝复合吸附剂以及吸附过程中Sb同位素的研究提供一定的理论基础。

关键词: 锑; 吸附; 铁氧化物; 锰氧化物; 铝氧化物; 黏土矿物

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2023)04-0931-10 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.041

Progress on the adsorption of antimony by iron, manganese, and aluminum oxides

ZHU Hong-gang¹, ZHU Jian-ming^{1*}, TAN De-can², QIN Hai-bo²

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China;
2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550081, China

Abstract: Antimony (Sb) is a heavy metalloid that is toxic to humans. Its pollution has recently become a global environmental problem due to mining, smelting, and widespread utilization. The toxicity and transport of Sb strongly depend on its chemical speciation and redox conditions. Sb is highly susceptible to being adsorbed by (hydro) oxides of iron (Fe), manganese (Mn), aluminum (Al), and clay minerals in soils and sediments. Based on our comprehensive review of previous studies, this paper presents detailed advances in the thermodynamics, kinetics, and corresponding mechanisms of Sb adsorption by (hydro) oxides of Fe, Mn, Al, and clay minerals, and discusses the effects of temperature, pH, ionic strength and coexisting ions on Sb adsorption. We believe that the oxidation during the adsorption of Sb (III) by (hydro) oxides of Fe is caused by free oxygen, while the oxidation during the adsorption of Sb (III) by (hydro) oxides of Mn is caused by Mn(IV) ions; the adsorption Sb(III) and Sb(V) by Al oxides and clay minerals is weak; and the adsorption mechanism of Sb (III) and Sb (V) by (hydro) oxides is mainly inner or outer layer complexation. This paper provides a certain theoretical basis for the development of Fe-Mn-Al composite adsorbents and the study of Sb isotope behaviors in the adsorption process.

Key words: antimony; adsorption; iron, manganese and aluminum (hydro) oxides; clay minerals

0 引言

锑(Sb)在元素周期表中的原子序数为51,相对原子质量为121.75。锑有-III、0、+III和+V四种价

态,自然界中主要以+III和+V两种价态存在,锑单质极少出现。Sb是一种对人体有毒的准金属元素,无机锑比有机锑的毒性更大,一般表现为Sb(0) > Sb(III) > Sb(V) (Lintschinger et al., 1998; He et

收稿编号: 2022-223, 2022-11-15 收到, 2023-1-13 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41973018)

第一作者简介: 朱红钢(1997—), 男, 博士研究生, 研究方向: 非传统稳定同位素地球化学. E-mail: zhuhonggang@cugb.edu.cn.

* 通信作者简介: 朱建明(1969—), 男, 教授, 研究方向: 环境与非传统稳定同位素地球化学. E-mail: jmzhu@cugb.edu.cn.

al., 2019)。锑可以通过皮肤、饮用水和灰尘吸入等方式进入人体,并与巯基结合,在生化反应过程中可以替代磷,对 DNA 复制和新陈代谢作用产生抑制作用(Shotyk et al., 2005)。暴露于高浓度的锑环境中长期工作会导致心脏、肝脏、肺、神经系统和皮肤粘膜受损,造成不可逆的损伤(覃红浪等, 1998)。

锑被广泛应用于人类的日常生活中,如医疗、电子、防火材料、塑料制品和汽车刹车片等(Ceriotti and Amarasiwardena, 2009)。然而,由于锑矿的过度开采和冶炼、垃圾焚烧、农药使用、石油天然气燃烧和化工制药等,也造成了自然土壤和水体严重的锑污染(Okkenhaug et al., 2011; Tserenpil and Liu, 2011; He et al., 2019)。不同形态的锑,其迁移、生物可利用性和毒性等存在较大的差异(He et al., 2019)。锑在土壤与水体等自然环境中的存在形态主要取决于环境 pH 和 Eh 条件。如图 1 所示,强酸性环境中锑的主要存在形态为 SbO^{2+} 或 Sb^{3+} 、 $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ 或 SbO^+ , 弱酸性条件下是 H_3SbO_4 或 H_3SbO_3 和 $\text{Sb}(\text{OH})_3$; 而碱性条件下则为 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 、 SbO_3^- 或 $\text{H}_2\text{SbO}_4^-/\text{H}_2\text{SbO}_3^-$ 。表生环境中, Sb 以 Sb(V) 为主,这是因为 Sb(III) 易被氧化,如溶解氧可以在 Fe(II) 的催化下把 Sb(III) 氧化为 Sb(V) (Leuz and Johnson, 2005)。但当水体中 Sb(III) 含量相对较高时,锑主要以 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 的形式存在。在还原环境中, Sb(V) 也可以被还原为 Sb(III), 例如来源于海水的 Sb(V) 可能进入热液流体,随后被还原成 Sb(III),并在火山烟囱附近以硫化物形式沉淀(Rouxel et al., 2003)。缺氧或硫化环境下, Sb(V) 也能以 SbS_4^{3-} 形态存在(Filella et al., 2002)。

水体中重金属等污染物的去除方法通常有吸附法、电化学法、膜分离法、化学沉淀法、离子交换法等(Fu and Wang, 2011),但目前对水体中锑离子

的去除技术研究还十分不足。自然界中广泛存在铁锰铝的氧化物和氢氧化物以及黏土矿物,它们都对锑有很好的吸附作用,常被用作吸附剂以除去水与土壤中的锑,被认为是环境中锑的天然螯合剂。因此,吸附法因其具有经济、高效的特点而成为一种极具市场前景的技术方法。土壤中锑主要分布在 0~2 cm 的表土层(项萌等, 2012),有研究表明表层 Sb 很难向深层土壤迁移,这与土壤淀积层中的铁、锰、铝氧化物容易吸附锑有关。Denys 等(2009)对一个矿区土壤中锑的含量和形态进行了研究,发现在 pH 为 7.8~8.1 的弱碱性环境中,与锑结合的主要矿物仍然是铁氧化物和硫化物。在 pH 为 7.0~7.8 的碱性石灰土中,五价锑的吸附也与铁氧化物有很大的关系(Martínez-Lladó et al., 2011)。因此,研究铁锰铝氧化物等矿物对锑的吸附不仅有助于理解和预测自然条件下锑的迁移和转化,也对新型复合吸附剂的研发具有一定的指导意义。近年来,不同实验室开展了很多上述矿物对锑吸附的研究工作,研究了其吸附量、吸附机制及影响因素等,但对这些工作尚未有详细的比较和总结。本文对前人的研究进行了总结,比较了各种矿物对锑的吸附特点、影响因素及吸附机理,并对未来的研究方向进行了展望。

1 锑吸附实验的常用研究方法

吸附实验是研究 Sb 吸附机制的重要手段。其流程通常是以三价或五价 Sb 的化合物作为吸附质,选择不同的吸附剂在不同 pH、温度、反应时间、离子强度、固液比和初始吸附质的浓度等影响因素下对 Sb 的吸附行为,通过测定实验产物(液相和固相)中 Sb(III) 与 Sb(V) 浓度,分析和推导吸附等温线、吸附反应动力学以及测定吸附剂表面 Sb 的价态以及

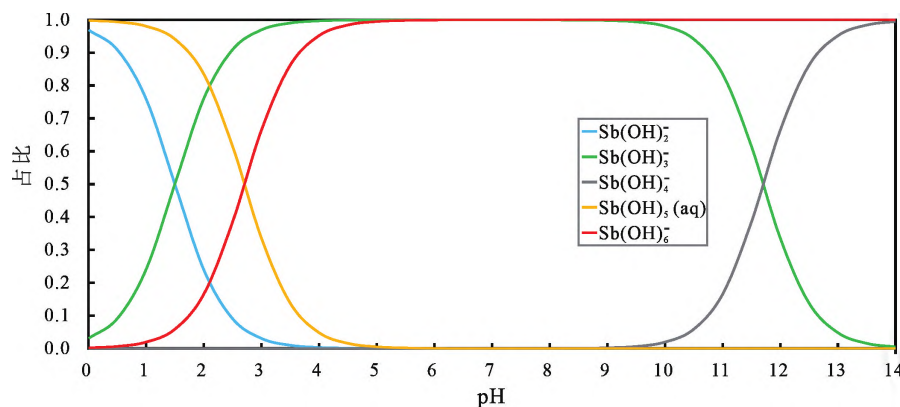


图 1 不同 pH 值下的 Sb(III) 和 Sb(V) 的形态(由软件 MINEQL 3.0 制作)

Fig. 1 The speciation of Sb(III) and Sb(V) at different pH values(Created by MINEQL 3.0)

结构变化等,探讨 Sb 的吸附机理和机制。

1.1 吸附热力学

吸附热力学研究是指通过吸附等温线的分析,定量描述吸附质/吸附剂体系的特性,以反映吸附剂的表面性质和吸附机理。吸附等温线分析,需要用到一系列吸附等温方程对数据进行拟合。吸附等温线的实验测量结果不仅可以定量描述吸附质/吸附剂体系的特性,而且可以反映吸附剂的表面性质和吸附机理。各类吸附剂对锑的吸附通常都符合 Langmuir 或 Freundlich 吸附等温线方程。Langmuir 吸附等温线方程很难判断吸附过程是物理吸附还是化学吸附,其描述的是均匀物体表面单分子层的吸附,被吸附的分子之间没有相互作用。而 Freundlich 吸附等温线方程是经验公式,常被用于描述非均匀表面的化学吸附,且不容易区分是单层还是多层。Langmuir 或 Freundlich 吸附等温线方程以及几个常见的等温吸附方程见表 1 (Ahmad et al., 2002; El-Ashtoukhy et al., 2008; Acharya et al., 2009; Goh et al., 2010; Shan et al., 2014)。

1.2 吸附动力学

吸附动力学很大程度上依赖于吸附材料的物理化学性质,其研究主要是为了描述吸附反应随时间达到平衡所经历的途径,同时也反映吸附剂对吸附质的吸附速率和吸附质在吸附剂的颗粒内部扩散。通过测定吸附速率,计算微孔扩散系数,可以推算吸附活化能,有助于了解吸附反应的途径和机理。各类吸附剂对锑的吸附通常都符合准一级或准二级吸附动力学方程,准一级动力学方程指吸附速率与一种反应物浓度呈线性关系,用于吸附的初

始阶段;准一级动力学方程指吸附速率与两种反应物浓度呈线性关系,一般描述化学吸附过程。准一级或准二级吸附动力学方程以及几个常见的吸附动力学方程见表 2 (Azizian, 2004; Wang et al., 2011; 张莹雪等, 2018; Xu et al., 2020)。

1.3 吸附机制

通过吸附等温线与吸附动力学方程可以从宏观上了解吸附的基本过程。此外,对于吸附剂等固相样品,还可以通过一系列更先进的表征技术明确吸附机制。X 射线吸收精细结构谱 (XAFS)、X 射线光电子谱 (XPS) 和傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 技术可以研究吸附质表面金属离子的化学形态,探究吸附后离子与吸附剂表面矿物的结合方式 (Mitsunobu et al., 2013; Xi et al., 2014),明确吸附过程中有无氧化还原过程 (Li et al., 2020)。特别是扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 技术,可以通过研究吸附后元素在吸附质表面或者晶格结构中的价态、近邻原子与配位数等局域结构信息,从分子水平上阐明元素的吸附机制 (Mitsunobu et al., 2013; Guo et al., 2014)。

2 铁、锰和铝氧(氢氧)化物及黏土矿物对锑的吸附

2.1 铁氧化物及氢氧化物

铁氧化物及其氢氧化物在自然界中的水系、土壤和沉积物中广泛存在。几乎所有铁的氧化物在一定条件下都可以相互转化,形成至少两种不同的铁氧化物或氢氧化物 (Balek and Subrt, 1995)。如在加热或机械应力作用下,针铁矿可转化为赤铁矿

表 1 吸附等温线方程

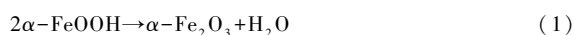
Table 1 Adsorption isotherm equations

吸附等温线方程	吸附等温线方程	参数意义	方程意义
Langmuir	$C_e/Q_e = 1/(Q_m \times k_L) + C_e/Q_m$	C_e : 吸附平衡时液相中的吸附质浓度	表示表面均匀的吸附剂上一些固定位置只被一个分子或原子占据的单层吸附
Freundlich	$\ln(Q_e) = \ln(k_f) + \ln(C_e)/n$	Q_e : 平衡吸附量 Q_m : 锑饱和吸附量 k_L, k_f, b : 相关的吸附平衡常数	表示吸附质浓度变化范围不是很大的非均匀表面的气固吸附体系,但缺乏热力学基础
Temkin	$Q_e = a + b \ln(C_e)$	n : 不均系数常数	类似 Freundlich 等温吸附模式,吸附热与温度呈线性关系
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - \beta \times \varepsilon_2$ 其中 $\varepsilon = R \times T \times \ln(1 + 1/C_e)$	β : D-R 常数; $E = (2\beta)^{-1/2}$, 为吸附平均自由能 ε : 波拉尼电位 R : 气体常数, 8.314 J/mol · K T : 温度 (K)	E 表示溶液中 1 摩尔浓度溶质自由转移到吸附剂表面的能量。若 $E < 8$ kJ/mol, 则说明吸附由诸如范德华力、氢键作用等物理作用引起; 若 E 在 8~16 kJ/mol 之间, 则说明吸附由于离子交换引起
Sips	$Q_e = Q_m (K_L C_e)^\beta / (1 + (K_L C_e)^\beta)$	β : 吸附中心非均质性的指数	表示活性位点表面比较均匀的单层吸附

表 2 吸附动力学方程
Table 2 Adsorption kinetic equations

动力学方程名称	动力学方程	参数意义	方程意义
准一级动力学方程	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \times t/2.303$	Q_e :平衡时的吸附量 Q_t : t 时刻吸附量	描述液相的吸附动力学的初始阶段,不能精确描述全过程
准二级动力学方程	$t/Q_t = 1/(k_2 \times Q_e^2) + t/Q_e$	T :反应时间 k_1 和 k_2 :准一级和准二级速率参数	表示吸附主要受化学作用控制,而不是受物质传输步骤所控制
Elovich 方程	$Q_t = a + b \ln t$	a, b 为常数	用于描述由反应速率和扩散因子综合控制的非均相扩散过程
颗粒内扩散方程	$Q_t = k_p \times t^{1/2} + C$	k_p 为颗粒扩散速率参数, C 表征了边界层效应的程度	若存在颗粒内扩散,则 Q_t 对 $t^{1/2}$ 为线性关系,且若直线过原点,则反应过程仅由内扩散控制。 k_p 越大,吸附质越易在吸附剂内扩散

(Walter et al., 2001),如式(1)所示:



从表 3 可以看出,大多数铁(氢)氧化物对锑的吸附热力学符合 Langmuir 方程,说明宏观上的吸附过程可能为均匀的单层吸附。这些吸附过程中最主要的影响因素是锑的价态以及溶液的 pH 值。大致规律为:酸性条件下 Sb(V) 容易被铁的(氢)氧化物吸附,pH 的升高吸附效果减弱;Sb(III) 的吸附效果则不受 pH 的影响,在较宽 pH 范围内(pH = 3 ~ 12)吸附效果均很好(Shan et al., 2014)。共存阴离

子也会影响吸附,其中氯酸根、硝酸根、硫酸根、碳酸根和硅酸根对锑的吸附基本没有影响(Xi et al., 2013; Shan et al., 2014);而磷酸根在一定程度上对锑的吸附有抑制作用(Xi et al., 2013)。此外,温度、Eh 值和固液比等因素也影响着吸附,但因铁氧化物的不同,具体的影响效果也不同,尚未发现明显的规律,详情可见表 3 参考文献。然而,离子强度对锑的吸附则没有明显的影响(Guo et al., 2014; Shan et al., 2014),一定程度上说明了三价与五价锑在铁的(氢)氧化物表面形成内层表面络合物。

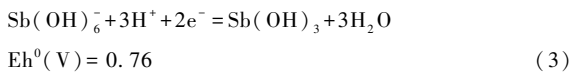
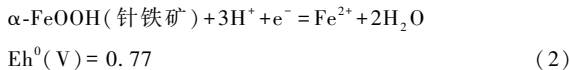
表 3 铁氧化物及氢氧化物对 Sb 的吸附
Table 3 Summary of adsorption of Sb by (hydro) oxides of iron

吸附剂	吸附质	吸附热力学	吸附动力学	氧化还原	参考文献
赤铁矿	Sb ³⁺	Sips	准一级反应	/	Shan 等(2014)
	Sb ⁵⁺		二级反应	/	Čanecká 等(2011)
磁铁矿	Sb ³⁺	Langmuir/Sips	准一级反应	掺杂的 Cu(II)可氧化 Sb(III)	Qi 等(2016, 2017)
	Sb ⁵⁺	Langmuir/Sips	Elovich 反应	/	Qi 等(2016, 2017)
针铁矿	Sb ³⁺	Langmuir/Freundlich	准一级反应,准二级反应	氧化为 Sb ⁵⁺	Leuz 等(2006); Watkins 等(2006); Vithanage 等(2013); Xi 等(2013); Guo 等(2014)
	Sb ⁵⁺	Langmuir	准二级反应	/	Martínez-Lladó 等(2008); Čanecká 等(2011); Vithanage 等(2013); Guo 等(2014)
水铁矿	Sb ³⁺	/	/	/	/
	Sb ⁵⁺	Freundlich	准一级反应	/	Tighe 等(2005); McComb 等(2007)
纤铁矿	Sb ³⁺	/	/	氧化为 Sb ⁵⁺	Guo 等(2014)
	Sb ⁵⁺	Langmuir	/	/	Kolbe 等(2011)
HFO	Sb ³⁺	/	/	氧化为 Sb ⁵⁺	Guo 等(2014)
	Sb ⁵⁺	Langmuir	/	/	
氢氧化铁	Sb ³⁺	Langmuir	准一级反应	氧化为 Sb ⁵⁺	张莹雪等(2018)
	Sb ⁵⁺	Langmuir	准二级反应	/	

注:“/”表示本文未提及的现象。

大量的实验表明,铁(氢)氧化物吸附 Sb(III) 的同时,往往伴随着 Sb(III) 被氧化为 Sb(V) 的现象出现。Leuz 等(2006)在研究针铁矿对 Sb(III) 的吸附过程中发现了氧化现象,并认为这是空气中的 O₂ 氧化了 Sb(III),而且 Sb(III) 与针铁矿表面配位增加了 Sb(III) 原子的电子密度,催化了 Sb(III) 的氧化。在中性或碱性条件下,铁(氢)氧化物对 Sb(V) 的吸附能力较低。Guo 等(2014)发现,HFO 与纤铁矿吸附 Sb(III) 时,在饱和和吸附前锑就会与 FeCl₃ 发生共沉淀作用,通过 XAFS 分析发现被 HFO 吸附或共沉淀的 Sb(III) 大部分被氧化成了 Sb(V),并认为是空气中的 O₂ 氧化了 Sb(III)。Qi 等(2017)认为,磁铁矿吸附 Sb(III) 过程中掺杂的 Cu²⁺ 氧化了 Sb(III),但有待进一步证实。张莹雪等(2018)发现,Fe(OH)₂ 吸附 Sb(III) 的过程中也伴随着氧化。Shan 等(2014)研究了赤铁矿对 Sb(III) 的吸附效果,实验中只测量液相中残留的 Sb(III),未提到是否存在氧化,笔者认为被吸附的 Sb(III) 很有可能被空气中的 O₂ 氧化成了 Sb(V),吸附在赤铁矿表面或者释放到溶液中。

反应方程(2)和(3)为铁和锑在自然条件下的氧化还原电势(Eh)(Wilson et al., 2010):



对比发现,针铁矿与 Sb(OH)₆⁻ 在自然条件下的 Eh 非常接近,且在 pH = 12 时,α-FeOOH 比 Sb(OH)₄⁻ 具有更低的氧化还原电位(Leuz et al., 2006),故笔者认为铁的(氢)氧化物无法直接作为氧化剂氧化 Sb(III)。在前人的吸附实验中发现 Sb³⁺ 的氧化实际上是空气中的 O₂ 氧化了 Sb(III),但 O₂ 对 Sb(III) 的氧化速率极慢,200 天内 O₂ 无法直接显著氧化 Sb³⁺(Leuz and Johnson, 2005),故初步认为铁的(氢)氧化物对 Sb(III) 的氧化机制为:Sb(III) 与铁的(氢)氧化物表面配位导致 Sb(III) 原子的电子密度增加,从而催化了空气中 O₂ 对 Sb(III) 的氧化。

前人实验表明,吸附在铁的(氢)氧化物表面的 Sb(III) 和 Sb(V) 都形成了内层络合物,但在不同矿物表面上的具体络合模式不同。内层络合时,改变离子强度不会对吸附产生显著影响(Leuz et al., 2006)。Scheinost 等(2006)通过 EXAFS 技术研究发现 Sb(V) 在针铁矿表面以 Sb-O-Sb 的形式,既形成内层络合也形成外层络合,Sb(III) 则是以双齿双

核(²C)的络合形式存在于针铁矿表面。Mitsunobu 等(2006)通过 EXAFS 谱学研究发现 Sb(V) 在水铁矿表面为双齿双核络合(²C)。Guo 等(2014)发现,Sb(V) 在 HFO 表面为双齿单核络合(²E),Sb-Fe 键壳的配位数为 1~1.9,这表示 SbO₆ 八面体只有 1~1.9 个顶点附属于 Fe 八面体,剩下的 5~4.1 个 O 顶点是独立的。磁铁矿表面 Sb(V) 的络合形式为双齿单核(²E),而 Sb(III) 为三齿六核(³C),即 Sb(III) 直接占据磁铁矿表面的四面体位点(Kirsch et al., 2008)。Leuz 等(2006)初步总结了铁氧化物对 Sb(III) 的吸附机制:首先是 Sb(III) 先在铁氧化物表面形成表面络合,然后发生电子转移,失去两个电子给相邻的 Fe 原子,最后形成氧化的 Sb(V) 同时伴随着 Fe(III) 被还原为 Fe(II)。

2.2 锰氧化物

锰(氢)氧化物同铁(氢)氧化物一样,是海洋、湖泊沉积物以及土壤中的主要成分。Bagherifam 等(2014)发现,天然存在的锰氧化物能通过氧化和吸附降低土壤中锑的迁移性和生物有效性。由于锰氧化物对锑的吸附能力比铁氧化物要弱(Xu et al., 2011),前人对锰氧化物的研究远没有铁氧化物系统。目前,水钠锰矿和 MnO₂ 对锑的吸附研究较为系统。水钠锰矿在自然界中有多种不同的类型,如 δ-MnO₂、酸性水钠锰矿和三斜水钠锰矿(TrBir)等,尽管它们的性质差异较大,但对锑的氧化与吸附机理都是相似的(Sun et al., 2019)。

如表 4 所示,对于 MnO₂,Jia 等(2020)认为 Sb(III) 和 Sb(V) 在 MnO₂ 表面的吸附等温线都符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型,吸附动力学均符合拟二级模型,表明 Sb(III) 和 Sb(V) 在 MnO₂ 上的吸附均为单层或多层非均相化学吸附过程。Xu 等(2011)发现 MnO₂ 对 Sb(III) 的吸附等温线符合 Freundlich 模型,吸附动力学符合 Elovich 模型,显示吸附过程发生了异相扩散。对于水钠锰矿(δ-MnO₂),Sun 等(2019)发现水钠锰矿对 Sb(III) 和 Sb(V) 的吸附等温线都符合 Langmuir 模型,吸附动力学均符合拟二级模型。Wang 等(2012)认为,水锰矿(γ-MnOOH)对 Sb(V) 的吸附等温线符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型,吸附动力学均符合拟二级模型。由此可见,锰氧化物对 Sb 的吸附为单层或多层的化学吸附。控制吸附的条件还与 pH 和共存阴离子和离子强度等有关。锰氧化物对 Sb(V) 的吸附效果随着 pH 的增大而减小,因为 δ-MnO₂ 的零点电位小于 3,在 pH 大于 3 时表面带负电,与锑的含氧酸根离子有静电斥力,且随着 pH 的增大

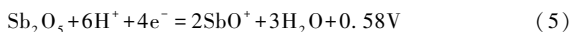
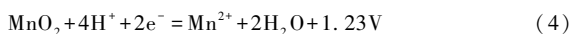
表 4 锰氧化物及氢氧化物对 Sb 的吸附
Table 4 Summary of adsorption of Sb by (hydro) oxides of manganese

吸附剂	吸附质	吸附热力学	吸附动力学	氧化还原	参考文献
MnO ₂	Sb ³⁺	Langmuir/Freundlich	二级反应/Elocivh 反应	氧化为 Sb ⁵⁺	Xu 等(2011); Jia 等(2020)
	Sb ⁵⁺	Langmuir/Freundlich	二级反应	/	Jia 等(2020)
水钠锰矿	Sb ³⁺	Langmuir	二级反应	氧化为 Sb ⁵⁺	Sun 等(2019)
δ-MnO ₂	Sb ⁵⁺	Langmuir/Sips	Elocivh 反应	/	Qi 等(2016, 2017)
水锰矿	Sb ³⁺	/	/	/	/
γ-MnO ₂	Sb ⁵⁺	Langmuir/Freundlich	准二级反应	/	Wang 等(2012)

注:“/”表示本文未提及的现象。

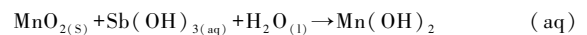
而增大(Wang et al., 2012; Sun et al., 2019)。共存阴离子中,其中硫酸根、碳酸根和硅酸根对锑的吸附基本没有影响,磷酸根在一定程度上对锑的吸附有抑制作用,因为磷酸根在 δ-MnO₂ 上也形成了内层络合,阻止了 Sb(V) 的吸附(Wang et al., 2012; Essington and Vergeer, 2015)。离子强度几乎不影响 γ-MnOOH 对 Sb(V) 的吸附效果,说明 Sb(V) 在 γ-MnOOH 表面形成了内层络合(Wang et al., 2012),但随着离子强度的增大,δ-MnO₂ 对 Sb(V) 的吸附也增强。通过测量零点电荷电位,发现这是因为低 pH 和高离子强度减少了 Sb(V) 与 δ-MnO₂ 的静电斥力(Sun et al., 2019)。

与铁的(氢)氧化物一样,锰氧化物对 Sb(III) 的吸附时也伴随着氧化过程,但氧化程度要比铁(氢)氧化物剧烈,氧化机制也有所不同。通过比较锑和锰氧化物半反应的标准电位(式 4 和式 5)(Xu et al., 2011):



可知 MnO₂ 作为强氧化剂可以直接氧化 Sb(III)。Xu 等(2011)利用新型的 Fe-Mn 二元氧化物材料 FMBO 吸附 Sb(III) 时,发现氧化锰的主要作用是将 Sb(III) 氧化成 Sb(V),而氧化铁的主要作用是吸附 Sb(V); Wang 等(2012)实验发现,水锰矿(γ-MnOOH)几分钟内就可以剧烈氧化 Sb(III),且吸附在水锰矿表面的锑几乎都是 Sb(V)。Fu 等(2018)通过 XAFS 发现当氢氧化铁与氧化锰(IV)共存时,后者对 Sb(III) 的氧化起重要作用。Sb(III) 的氧化和 Sb(V) 的吸附都发生在 δ-MnO₂ 的边缘位置(Sun et al., 2019),且 Sb(III) 的氧化会破坏 δ-MnO₂ 的表面结构从而暴露出更多的表面位点,还原产物 Mn(II) 能降低 δ-MnO₂ 上的负电荷,进而通过阳离子桥和与 Sb(V) 的共沉淀促进 Sb(V) 的吸附。然而,随着活性较低还原产物 Mn(III) 的生成,

Mn(II) 和 Sb(V) 会在 δ-MnO₂ 表面阻碍 Sb(III) 的氧化。Shi 等(2018)通过动能模型发现,δ-MnO₂ 吸附 Sb(III) 要比 Sb(V) 更快,且伴随着氧化。Sun 等(2019)认为 Sb(V) 被吸附在 δ-MnO₂ 的边缘位置,形成具有 Mn-O(H)-Sb(V) 构型的单齿单核配合物。Belzile 等(2001)认为合成二氧化锰对 Sb(III) 吸附的可能总反应如下:



其中包括 Sb(III) 的氧化,电子转移及络合物的形成。

氢氧化锰吸附 Sb(III) 时,Sb(III) 会出现快速氧化(Liu et al., 2015),其过程先是 Sb(III) 在氧化物表面形成外层络合,而后 Sb(III) 被氧化成 Sb(V),同时 Mn(IV) 被还原为 Mn(II)。Mn(II) 与 Mn(IV) 作用形成类似 ≡Mn(III)-OH_{2(s)} 的结构,相当于出现了 ≡Mn-O-O-Mn_(s) 表面络合层,形成的 Sb(V) 替代 -O-Mn 基团而不断被吸附形成外层络合,同时也可交换 -OH 基团形成内层络合物。Sun 等(2019)认为 Sb(V) 被吸附在 δ-MnO₂ 的边缘位置,形成具有 Mn-O(H)-Sb(V) 构型的单齿单核配合物因此。从文献报道的有关锰氧化物吸附 Sb 的机理来看,本质上都是对 Sb(V) 的吸附,并能够形成内层和外层络合物,原因是锰氧化物吸附 Sb(III) 时同时也将其氧化成了 Sb(V)。

2.3 铝氧化物及黏土矿物

黏土矿物一般是含水铝矿物,与铝氧化物一样,在地表环境的土壤、沉积物、岩石和水中较为常见(杨秀贞等,2018)。目前有关黏土矿物和铝氧化物吸附锑的机理研究还较为薄弱。目前已经开展了活性氧化铝、三水铝石、高岭土和膨润土等吸附剂对锑的吸附研究。

如表 5 所示,Xu 等(2001)认为,活性氧化铝(AA)对 Sb(V) 的吸附等温线很好地符合 Freundlich 模型,活性氧化铝对 Sb(V) 的吸附是自发吸热过

表5 铝氧化物及氢氧化物和黏土矿物对 Sb 的吸附

Table 5 Summary of adsorption of Sb by (hydro) oxides of aluminum and clay minerals

吸附剂	吸附质	吸附热力学	吸附动力学	氧化还原	参考文献
膨润土	Sb ³⁺	Freundlich	自发放热	/	Xi 等(2011)
	Sb ⁵⁺	Freundlich	自发吸热	/	Xi 等(2011)
活性氧化铝(AA)	Sb ³⁺	/	/	/	/
	Sb ⁵⁺	Freundlich	自发吸热	/	Xu 等(2001)
水合氧化铝(HAO)	Sb ³⁺	Freundlich	/	/	Ilgen 和 Trainor (2012)
	Sb ⁵⁺	Freundlich	/	/	Ilgen 和 Trainor (2012)
高岭石(KGa-1b)	Sb ³⁺	Langmuir/Freundlich	自发放热	/	Ilgen 和 Trainor (2012); Xi 等(2016)
	Sb ⁵⁺	Freundlich	/	/	Ilgen 和 Trainor (2012)
非硝石(NaU-1)	Sb ³⁺	Freundlich	/	/	Ilgen 和 Trainor (2012)
	Sb ⁵⁺	Freundlich	/	/	Ilgen 和 Trainor (2012)

注:“/”表示本文未提及的现象。

程,当 pH 值为 2.8~4.3 时吸附效果最好。Xi 等(2011)用膨润土对 Sb(III)和 Sb(V)进行吸附实验,发现二者的吸附等温线都很好的符合 Freundlich 模型,且膨润土对 Sb(III)的吸附能力高于对 Sb(V)的吸附,吸附动力学表明 Sb(III)的吸附是自发放热过程,而 Sb(V)的吸附是自发吸热过程,阴离子 PO₄³⁻、SO₄²⁻能与 Sb(OH)₆⁺竞争吸附位点。Ilgen 和 Trainor(2012)发现水合氧化铝(HAO)、高岭石(KGa-1b)和氧化还原非硝石(NaU-1)对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附等温线都很好的符合 Freundlich 模型。Xi 等(2016)实验发现高岭土对 Sb(III)的吸附等温线符合 Langmuir 模型,通过热力学计算表明吸附过程是自发放热的,吸附效果随 pH 的升高而降低。Xi 等(2014)还发现 PO₄³⁻的存在使高岭石对 Sb(III)的吸附量明显增大,且在 10~30 °C 范围内,温度越低,吸附量越高。Essington 等(2017)发现,高岭石对 Sb(V)的吸附量随 pH 和离子强度的增加而降低。张莹雪等(2018)比较了蛭石、高岭土和氢氧化铝对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附,结果发现吸附等温线除了蛭石对 Sb(III)的吸附较为符合 Freundlich 模型外,其他的都符合 Langmuir 模型,pH 上升,吸附量下降,解吸量增加。

已有研究表明铝氧化物和黏土矿物对 Sb 的吸附规律是相似的。对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附等温线大多都符合 Freundlich 模型,说明是非均匀表面的多层吸附。pH 升高,矿物对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附效果均下降。这是因为黏土矿物表面的永久电荷为负电荷,如高岭土是 1:1 型层状结构,为一层硅氧片与一层铝氧八面体为结构单元,其表面仅有一面为硅氧烷面,另一面的铝氧片中含有与氢结

合的氧,且其电荷不饱和,在 pH 变化下产生可变电荷,因而高岭土具有明显的可变电荷。如与铝连接的电荷不饱和的氧,在强碱条件下,由于氢离子的解离而带负电荷,Sb 离子在液相中的存在形式为含氧阴离子团,故会相斥,吸附效果减弱。对于 2:1 层型的黏土矿物如蒙脱石和蛭石,含有更多的表面负电荷,表面羟基和负电荷数量可能导致对 Sb(V)的吸附差异(张莹雪等,2018)。

关于 Sb 在铝氧化物和黏土矿物表面的络合机制也有很多研究。在较低的 Sb 初始浓度和 pH<6 时,认为 Sb(V)在石英和三水铝石表面都为双核络合;在较高的 Sb 初始浓度时,认为 Sb(V)在石英上为双核表面络合,在三水铝石上为单核表面络合(Vithanage et al., 2013),高岭石可近似视为石英和三水铝石(1:1)的混合物,所以高岭石对 Sb(V)的吸附可视为双核表面络合。Xi 等(2011)发现离子强度不影响 Sb(III)在膨润土表面的吸附,因此认为是特异性结合或内层络合。Ilgen 和 Trainor(2012)使用 EXAFS 研究了水合氧化铝(HAO)、高岭石(KGa-1b)和氧化还原非硝石(NaU-1)对 Sb(III)和 Sb(V)的吸附,用 EXAFS 研究发现 Sb(III)和 Sb(V)均以内层方式吸附于矿物中,观察到的吸附几何构型主要是双齿共角和一些单齿的络合物。

值得一提的是,高岭土和膨润土吸附 Sb(III)时均观察到了 Sb(III)被氧化成 Sb(V)(Xi et al., 2011, 2014)。由于高岭土和膨润土主要成分是氧化铝,其氧化还原电位远小于 Sb(III),故无法充当氧化剂直接氧化 Sb(III)。推测氧化机制有可能是黏土矿物具有较大的比表面积,增加了吸附的 Sb(III)与 O₂ 的接触面积,加速 Sb(III)氧化为

Sb(V),此时高岭土和膨润土可视为催化剂,与铁氧化物氧化 Sb(III)的机制类似,氧化剂为 O_2 (Xi et al., 2014)。

3 结论与展望

目前对铁锰铝(氢)氧化物吸附锑过程和机制已开展了大量研究,但由于实验条件的差异和分析测试误差等因素,即使使用同一种吸附剂吸附 Sb(III)或 Sb(V)时,实验结果也可能存在一定出入。铁锰铝(氢)氧化物在广泛分布于各类自然环境中,通过吸附及催化氧化等机制限制了 Sb 的迁移。由于实验条件的不同和实验仪器的误差等因素,国内外不同学者研究同一种吸附剂对 Sb(III)或 Sb(V)吸附,实验所得到的吸附等温线、吸附动力学模型等、XAFS 图谱、化学键长等均有一定的出入,使得吸附机制的解释也有所差异。铁锰铝(氢)氧化物以及黏土矿物对 Sb 的吸附主要受 pH 以及 Sb 形态的影响,离子强度以及共存阴离子对吸附效果的影响不大,其中铁锰氧化物吸附 Sb(III)的同时往往伴随着 Sb(V)的氧化,铁氧化物会与空气中的氧气催化氧化 Sb(III),而锰氧化物作为强氧化剂可以直接氧化 Sb(V)。因此,全面、系统研究铁锰铝氧化物以及黏土矿物对 Sb 的吸附机理,有助于为新型复合型吸附剂的研发提供理论基础。

目前,有关吸附过程中 Sb 同位素方面的研究还比较薄弱。仅有的一项研究表明, $\gamma-Al_2O_3$ 吸附 Sb(V)不会产生同位素分馏(Zhou et al., 2022),尚未有铁锰氧化物以及黏土矿物对 Sb 的吸附研究。当吸附为内层吸附或者有价键形成时会产生明显的同位素分馏值。但由于铁锰氧化物吸附 Sb(III)时往往会伴随着 Sb(III)被氧化成 Sb(V),而氧化过程也会导致 Sb 同位素分馏。因此,吸附达到平衡时测得液相的锑同位素比值实际上可能包含了铁锰矿物表面吸附的 Sb(III)、Sb(III)被氧化成 Sb(V)、Sb(V)被吸附在铁锰矿物表面、Sb(V)从吸附剂表面解吸、Sb(III)与 Sb(V)的可能平衡等五个过程的叠加。这些需要吸附实验与理论计算才能确定和评估各个过程产生的同位素分馏及其不同贡献。不同矿物不同吸附方式产生的同位素分馏也不同,需进一步确认吸附机制与 Sb 在各个矿物表面的络合方式。铁锰铝氧化物以及黏土矿物是地表环境中常见的矿物,同时铁锰氧化物也是铁锰结核的重要组成部分和 Sb 的富集体,系统研究这些吸附过程导致的 Sb 同位素分馏,有助于了解表生环境岩石风化和水体中不同形态 Sb 的同位素变化,和铁锰结

核对海水中 Sb 吸附以及海洋 Sb 同位素组成的时空变化等。

致谢: 本文中的理论知识综述得到课题组卢卓、吴广亮、常慧博士等和马一伟硕士的帮助,中国科学院地球化学研究所朱丹研究员在文章写作修改上给予了指导,在此一并致谢。

参考文献 (References):

- Acharya J, Sahu J N, Mohanty C R, Meikap B C. 2009. Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3): 249-262
- Ahmad S, Khalid N, Daud M. 2002. Adsorption studies of lead on lateritic minerals from aqueous media. *Separation Science and Technology*, 37(2): 343-362
- Azizian S. 2004. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1): 47-52
- Bagherifam S, Lakzian A, Fotovat A, Khorasani R, Komarneni S. 2014. In situ stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil: Bioaccessibility, bioavailability and speciation studies. *Journal of Hazardous Materials*, 273: 247-252
- Balek V, Subrt J. 1995. Thermal behaviour of iron (III) oxide hydroxides. *Pure & Applied Chemistry*, 67(11): 1839-1842
- Belzile N, Chen Y W, Wang Z J. 2001. Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology*, 174(4): 379-387
- Čanecká L, Bujdoš M, Matúš P, Hagarová I. 2011. Kinetic sorption study of arsenic, antimony and phosphorus onto synthetic iron oxides. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20(12a): 3401-3404
- Cerriotti G, Amarasinghwardena D. 2009. A study of antimony complexed to soil-derived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway. *Microchemical Journal*, 91(1): 85-93
- Denys S, Tack K, Caboche J, Delalain P. 2009. Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids. *Chemosphere*, 74(5): 711-716
- El-Ashtouky E S Z, Amin N K, Abdelwahab O. 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223(1-3): 162-173
- Essington M, Stewart M, Vergeer K. 2017. Adsorption of antimonate by kaolinite. *Soil Science Society of America Journal*, 81(3): 514-525
- Essington M E, Vergeer K A. 2015. Adsorption of antimonate, phosphate, and sulfate by manganese dioxide: Competitive effects and surface complexation modeling. *Soil Science Society of America Journal*, 79(3): 803-814
- Filella M, Belzile N, Chen Y W. 2002. Antimony in the environment: A review focused on natural waters; II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, 59(1-4): 265-285
- Fu F L, Wang Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters:

- A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3): 407–418
- Fu L, Shozugawa K, Matsuo M. 2018. Oxidation of antimony (III) in soil by manganese (IV) oxide using X-ray absorption fine structure. *Journal of Environmental Sciences*, 73: 31–37
- Goh K H, Lim T T, Banas A, Dong Z L. 2010. Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1–3): 818–827
- Guo X J, Wu Z J, He M C, Meng X G, Jin X, Qiu N, Zhang J. 2014. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: Adsorption behavior and surface structure. *Journal of Hazardous Materials*, 276: 339–345
- He M C, Wang N N, Long X J, Zhang C J, Ma C L, Zhong Q Y, Wang A H, Wang Y, Pervaiz A, Shan J. 2019. Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects. *Journal of Environmental Sciences*, 75: 14–39
- Ilgen A G, Trainor T P. 2012. Sb(III) and Sb(V) sorption onto Al-rich phases: Hydrated Al oxide and the clay minerals kaolinite KGa-1b and oxidized and reduced nontronite NAu⁻¹. *Environmental Science & Technology*, 46(2): 843–851
- Jia X C, Zhou J W, Liu J, Liu P, Yu L, Wen B, Feng Y. 2020. The antimony sorption and transport mechanisms in removal experiment by Mn-coated biochar. *Science of the Total Environment*, 724: 138158
- Kirsch R, Scheinost A C, Rossberg A, Banerjee D, Charlet L. 2008. Reduction of antimony by nano-particulate magnetite and mackinawite. *Mineralogical Magazine*, 72(1): 185–189
- Kolbe F, Weiss H, Morgenstern P, Wennrich R, Lorenz W, Schurk K, Stanjek H, Daus B. 2011. Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357(2): 460–465
- Leuz A K, Johnson C. 2005. Oxidation of Sb(III) to Sb(V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(5): 1165–1172
- Leuz A K, Mönch H, Johnson C A. 2006. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: Influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environmental Science & Technology*, 40(23): 7277–7282
- Li Q, Li R, Ma X Y, Sarkar B, Sun X Y, Bolan N. 2020. Comparative removal of As(V) and Sb(V) from aqueous solution by sulfide-modified α -FeOOH. *Environmental Pollution*, 267: 115658
- Lintschinger J, Michalke B, Schulte-Hostede S, Schramel P. 1998. Studies on speciation of antimony in soil contaminated by industrial activity. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 72(1): 11–25
- Liu R P, Xu W, He Z, Lan H C, Liu H J, Qu J H, Prasai T. 2015. Adsorption of antimony(V) onto Mn(II)-enriched surfaces of manganese-oxide and Fe-Mn binary oxide. *Chemosphere*, 138: 616–624
- Martínez-Lladó X, de Pablo J, Giménez J, Ayora C, Martí V, Rovira M. 2008. Sorption of antimony (V) onto synthetic goethite in carbonate medium. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26(3): 289–300
- Martínez-Lladó X, Valderrama C, Rovira M, Martí V, Giménez J, de Pablo J. 2011. Sorption and mobility of Sb(V) in calcareous soils of catalonia (NE Spain): Batch and column experiments. *Geoderma*, 160(3–4): 468–476
- McComb K A, Craw D, McQuillan A J. 2007. ATR-IR spectroscopic study of antimonate adsorption to iron oxide. *Langmuir*, 23(24): 12125–12130
- Mitsunobu S, Harada T, Takahashi Y. 2006. Comparison of antimony behavior with that of arsenic under various soil redox conditions. *Environmental Science & Technology*, 40(23): 7270–7276
- Mitsunobu S, Muramatsu C, Watanabe K, Sakata M. 2013. Behavior of antimony(V) during the transformation of ferrihydrite and its environmental implications. *Environmental Science & Technology*, 47(17): 9660–9667
- Okkenhaug G, Zhu Y G, Luo L, Lei M, Li X, Mulder J. 2011. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. *Environmental Pollution*, 159(10): 2427–2434
- Qi Z L, Lan H C, Joshi T P, Liu R P, Liu H J, Qu J H. 2016. Enhanced oxidative and adsorptive capability towards antimony by copper-doping into magnetite magnetic particles. *RSC Advances*, 6(71): 66990–67001
- Qi Z L, Joshi T P, Liu R P, Liu H J, Qu J H. 2017. Synthesis of Ce(III)-doped Fe₃O₄ magnetic particles for efficient removal of antimony from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 329: 193–204
- Rouxel O, Ludden J, Fouquet Y. 2003. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 200(1–2): 25–40
- Scheinost A C, Rossberg A, Vantelon D, Xifra I, Kretzschmar R, Leuz A K, Funke H, Johnson C A. 2006. Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(13): 3299–3312
- Shan C, Ma Z Y, Tong M P. 2014. Efficient removal of trace antimony (III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 268: 229–236
- Shi Z Q, Peng S M, Wang P, Sun Q, Wang Y J, Lu G N, Dang Z. 2018. Modeling coupled kinetics of antimony adsorption/desorption and oxidation on manganese oxides. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20(12): 1691–1696
- Shotyk W, Krachler M, Chen B. 2005. Anthropogenic impacts on the biogeochemistry and cycling of antimony. In: Sigel H, Sigel R (eds.). *Metal Ions in Biological Systems*, Volume 44. Boca Raton: CRC Press, 171–203
- Sun Q, Cui P X, Liu C, Peng S M, Alves M E, Zhou D M, Shi Z Q, Wang Y J. 2019. Antimony oxidation and sorption behavior on birnessites with different properties (δ -MnO₂ and triclinic birnessite). *Environmental Pollution*, 246: 990–998
- Tighe M, Lockwood P, Wilson S. 2005. Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(12): 1177–1185
- Tserenpil S, Liu C Q. 2011. Study of antimony (III) binding to soil humic acid from an antimony smelting site. *Microchemical Journal*, 98

- (1): 15-20
- Vithanage M, Rajapaksha A U, Dou X M, Bolan N S, Yang J E, Ok Y S. 2013. Surface complexation modeling and spectroscopic evidence of antimony adsorption on iron-oxide-rich red earth soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 406: 217-224
- Walter D, Buxbaum G, Laqua W. 2001. The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63(3): 733-748
- Wang X Q, He M C, Xi J H, Lu X F. 2011. Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China. *Microchemical Journal*, 97(1): 4-11
- Wang X Q, He M C, Lin C Y, Gao Y X, Zheng L. 2012. Antimony (III) oxidation and antimony (V) adsorption reactions on synthetic manganite. *Geochemistry*, 72 (Suppl 4): 41-47
- Watkins R, Weiss D, Dubbin W, Peel K, Coles B, Arnold T. 2006. Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(2): 639-646
- Wilson S C, Lockwood P V, Ashley P M, Tighe M. 2010. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution*, 158(5): 1169-1181
- Xi J H, He M C, Lin C Y. 2011. Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition. *Microchemical Journal*, 97(1): 85-91
- Xi J H, He M C, Wang K P, Zhang G Z. 2013. Adsorption of antimony (III) on goethite in the presence of competitive anions. *Journal of Geochemical Exploration*, 132: 201-208
- Xi J H, He M C, Zhang G Z. 2014. Antimony adsorption on kaolinite in the presence of competitive anions. *Environmental Earth Sciences*, 71(7): 2989-2997
- Xi J H, He M C, Kong L H. 2016. Adsorption of antimony on kaolinite as a function of time, pH, HA and competitive anions. *Environmental Earth Sciences*, 75(2): 7
- Xu W, Wang H J, Liu R P, Zhao X, Qu J H. 2011. The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binary oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1): 320-326
- Xu W P, Zhu J M, Johnson T M, Wang X L, Lin Z Q, Tan D C, Qin H B. 2020. Selenium isotope fractionation during adsorption by Fe, Mn and Al oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 272: 121-136
- Xu Y H, Ohki A, Maeda S. 2001. Adsorption and removal of antimony from aqueous solution by an activated alumina. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 80(3-4): 133-144
- Zhou W Q, Zhou A G, Wen B, Liu P, Zhu Z L, Finrock Z, Zhou J W. 2022. Antimony isotope fractionation during adsorption on aluminum oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 429: 128317
- 覃红浪, 陆继培, 胡万达. 1998. 接触低浓度锑危害的调查研究. *工业卫生与职业病*, 24(6): 356-358
- 项萌, 张国平, 李玲, 魏晓飞, 蔡永兵. 2012. 广西铅锑矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律. *环境科学*, 33(1): 266-272
- 杨秀贞, 周腾智, 任伯帆. 2018. 吸附法处理含锑废水技术进展. *广东化工*, 45(15): 147-148, 152
- 张莹雪, 胥思勤, 李佳霜. 2018. Sb(III)和Sb(V)在不同吸附剂上的吸附特征. *土壤*, 50(1): 139-147

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)