

N₂ 气氛下煅烧的黄铁矿对 As(Ⅲ) 的吸附作用

史亚丹¹, 陈天虎¹, 李平¹, 杨燕^{1,2}, 彭书传¹

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 纳米矿物与环境材料实验室, 安徽 合肥 230009;

2. Civil Engineering, College of Engineering and Informatics, National University of Ireland, Galway, Ireland)

摘要: 微量 As(Ⅲ) 是水中较难去除的毒性物质, 天然黄铁矿对水中 As(Ⅲ) 的去除能力低于磁黄铁矿。将黄铁矿在氮气下高温煅烧使其转变为由磁黄铁矿构成的多孔结构化材料, 具有较高的比表面积和表面化学反应活性, 在地下水 As(Ⅲ) 去除方面具有潜在的应用前景。考察了煅烧温度、煅烧时间、pH 值以及溶解氧对去除水中 As(Ⅲ) 的影响。结果表明黄铁矿煅烧生成的单斜磁黄铁矿对 As(Ⅲ) 具有最佳去除效果, 最佳煅烧条件为 600℃ 煅烧 1 h; 在水溶液有溶解氧条件下煅烧黄铁矿去除 As(Ⅲ) 的适宜 pH 值范围较宽(4~10), 而在水溶液缺少溶解氧条件下适宜 pH 值则变为 7~10; 煅烧黄铁矿在有氧水溶液中对 As(Ⅲ) 的吸附比缺氧水溶液中的吸附效果好。

关键词: 煅烧黄铁矿; As(Ⅲ); 除砷

中图分类号: P578.2⁺92; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)02-0363-08

Arsenic(Ⅲ) removal from solution by heat-treated pyrite under N₂ atmosphere

SHI Ya-dan¹, CHEN Tian-hu¹, LI Ping¹, YANG Yan^{1,2} and PENG Shu-chuan¹

(1. Nano Mineral and Environmental Material Laboratory, School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Civil Engineering, College of Engineering and Informatics, National University of Ireland, Galway, Ireland)

Abstract: Arsenic(Ⅲ) is toxic and rather difficult to be purified from water. Natural pyrite has a lower capability to remove arsenic(Ⅲ) from solution than pyrrhotite. However, when heated in nitrogen gas, most pyrite generates pyrrhotite, which is a kind of porous material which has high surface area and stronger chemical activity and is very useful for arsenic(Ⅲ) removal from groundwater. In this paper, the authors investigated the influence of heating temperature, heating time, pH and dissolved oxygen on the removal of arsenic(Ⅲ) by heat-treated pyrite. The results show that monoclinic pyrrhotite has the best removal efficiency for arsenic(Ⅲ), and hence temperature of 600℃ and time of 1 hour seem to be the best calcinations condition for arsenic(Ⅲ) by heat-treated pyrite. Moreover, an optimum pH in the range between pH 4 and pH 10 was observed for arsenic(Ⅲ) removal from aerobic aqueous solution, while a range between pH 7 and pH 10 was observed from anaerobic aqueous solution. Contrast to anoxic environment, the sorption efficiency and sorption rate of arsenic(Ⅲ) on heat-treated pyrite is much better from aerobic aqueous solution.

Key words: heat-treated pyrite; arsenic(Ⅲ); arsenic removal

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41402029)

收稿日期: 2015-10-01; 接受日期: 2015-12-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41402029)

作者简介: 史亚丹(1987-), 女, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: ydshihfut@sina.com; 通讯作者: 陈天虎, 教授, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com。

砷在自然水体中大多为三价的亚砷酸盐 $As(III)$ 或五价的砷酸盐 $As(V)$ 的含氧阴离子形态。长期饮用高砷地下水,可造成肠胃、肝、肾脏和心脏疾病以及神经病变、皮肤病、生殖病和癌症(Gehle, 2009; Nguyen *et al.*, 2009)。很多国家,例如美国、中国、智利、孟加拉国、墨西哥、罗马尼亚、英国、阿根廷、波兰、加拿大、匈牙利、新西兰、越南、日本和印度都报道过引用高砷地下水带来的人体健康问题(Smedley and Kinniburgh, 2002)。

为净化水中砷已发明了多种去除方法,包括用活性炭或改良活性炭吸附(Gu and Deng, 2007; Jang *et al.*, 2008; Chang *et al.*, 2010; Vaughan *et al.*, 2005)、离子交换(Mulligan *et al.*, 2005)、铁或铝氢氧化物的吸附(共沉淀)(Hering and Dixit, 2005; Lakshminathiraj *et al.*, 2006; Ko *et al.*, 2007)、膜分离法(Sabbatini *et al.*, 2010)。金属(氢)氧化物共沉淀法对高浓度砷有较好的去除效果(Leist *et al.*, 2000),但是会产生富砷的铁(氢)氧化物沉淀处置的难题。

吸附法去除水中的砷受到高度关注(Kanel *et al.*, 2006; Vaishya and Gupta, 2006),很多材料对砷的吸附作用都有大量的文献报道,主要包括铁(氢)氧化物(Aredes *et al.*, 2012; Jin *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2012)、零价铁(Mamindy-Pajany *et al.*, 2009)、赤泥(Li *et al.*, 2010; Lopes *et al.*, 2013)。其中天然和合成硫化物对砷的吸附也受到高度重视(Zouboulis *et al.*, 1993; Savage *et al.*, 2000; Jingtai and Fyfe, 2000; Farquhar *et al.*, 2002; Bostick and Fendorf, 2003; Blanchard *et al.*, 2007; Kim and Batchelor, 2009; Han *et al.*, 2013; Gulay *et al.*, 2014),显示出铁硫化物对水中砷,尤其是对毒性高、较难去除的 $As(III)$ 具有很强的亲和性。硫化物既适用于水中 $As(V)$ 的去除,也适用于 $As(III)$ 的去除(Zouboulis *et al.*, 1993; Kim and Batchelor, 2009)。在缺氧条件下硫化物去除水中的 $As(III)$ 转化为含砷黄铁矿、砷黄铁矿、雄黄等砷硫化物(Darnley *et al.*, 1995; Foster *et al.*, 1998; Savage *et al.*, 2000; Blanchard *et al.*, 2007),物相在厌氧环境中可以长期稳定,因而吸附除砷的废物可以在垃圾填埋场得到稳定处置。

然而天然铁硫化物,主要是黄铁矿、磁黄铁矿在去除水中的砷方面还存在比表面积小、表面活性低的问题。合成纳米 FeS 虽然具有很高的吸附除砷的

活性,但是合成纳米 FeS 存在稳定性差、制备成本高、使用过程中分离困难的问题。

前人研究表明,黄铁矿在惰性气体中煅烧后转变为磁黄铁矿(Jovanovic, 1989; Fegley *et al.*, 1995; Lambert *et al.*, 1998; Boyabat *et al.*, 2003; Ferrow and Sjoberg, 2005; 李海燕等, 2005; Kirilov *et al.*, 2007),表现出较高的反应活性。最新研究表明黄铁矿在适合条件下煅烧可以转变为由磁黄铁矿构成的纳米结构化材料,对水中重金属离子去除具有非常优异的效能(Chen *et al.*, 2013, 2014, 2015; Yang *et al.*, 2015)。本文目的是研究不同条件下煅烧的黄铁矿对 $As(III)$ 的吸附作用,以优化除砷黄铁矿的煅烧条件。

1 实验

1.1 实验材料

实验用黄铁矿矿石来自安徽铜陵新桥硫铁矿,手选矿石破碎,过 0.75 mm 筛,再用稀盐酸浸泡去除矿石中存在的少量的碳酸盐矿物,蒸馏水洗涤5次,再用酒精洗涤1次,自然干燥后密封保存备用。

氮气气氛下煅烧黄铁矿的制备:称取 5 g 黄铁矿粉装入管式电阻炉的石英管中,管内径为 2 cm ,以石英棉为承托层,开始升温之前通高纯氮气 15 min 以保证石英管中不含氧气,然后以 $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温,以 $80\text{ mL}/\text{min}$ 的气速通高纯氮气,待反应炉温度到达所预设温度点后保温 1 h ,保持通氮气抽出石英管冷却至室温,并在氮气保护下把样品倒入样品袋密封保存。

不同煅烧时间:在温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,分别设置保温 $1、4、12、28、48$ 和 68 h ; $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,分别设置保温 $1、4、6、10、16、24$ 和 33 h ,保持通氮气抽出石英管冷却至室温,并在氮气保护下把样品倒入样品袋密封保存。

1.2 实验试剂

实验所用盐酸、硝酸、氢氧化钠、氢氧化钾均为优级纯。实验所用 $As(III)$ 溶液用 $1\text{ g}/\text{L}$ $As(III)$ 储备液稀释。 $As(III)$ 储备液用分析纯 As_2O_3 制备,准确称取 0.1320 g 经 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 的 As_2O_3 ,溶于 10 mL $1\text{ mol}/\text{L}$ 的 $NaOH$ 溶液中,稀释后用 $2\text{ mol}/\text{L}$ 的盐酸中和至微酸性,移至 100 mL 的容量瓶中去离子水定容。

1.3 实验方法

有氧实验: 分别称取 0.1 g 不同条件下的煅烧黄铁矿样品于锥形瓶中, 加入 1 mg/L 的 As(III) 溶液 50 mL, 放入水浴振荡器中反应一定时间后样品离心振荡, 取上清液过 0.22 μm 滤膜后用北京吉天 AFS-820 型双通道原子荧光光谱仪测定砷含量。

缺氧实验: 分别称取 0.1 g 不同条件下的煅烧黄铁矿样品于医用注射瓶中, 加入 1 mg/L 的 As(III) 溶液 50 mL, 用专用瓶盖密封后通 30 min 氮气将瓶中残留空气排空, 以保持瓶中缺氧条件。放入水浴振荡器中反应一定时间后样品离心振荡, 取上清液过 0.22 μm 滤膜后用上述方法测定砷含量。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对 As(III) 去除的影响

图 1 为不同温度的煅烧黄铁矿样品对 As(III) 的去除比较。有氧水溶液中随着煅烧温度的升高, 煅烧样品对 As(III) 的去除率增加, 在 600℃ 下煅烧的黄铁矿样品对 As(III) 的去除效果最好, 达到 98%。而煅烧温度高于 600℃ 时, 随着煅烧温度升高, 700℃ 煅烧样品对 As(III) 的去除率与 600℃ 煅烧产物的去除率差别不大, 而 800℃ 煅烧产物对 As(III) 的去除率相比其他温度煅烧的样品显著降低。

对 N₂ 气氛下不同温度煅烧的黄铁矿样品进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以发现黄

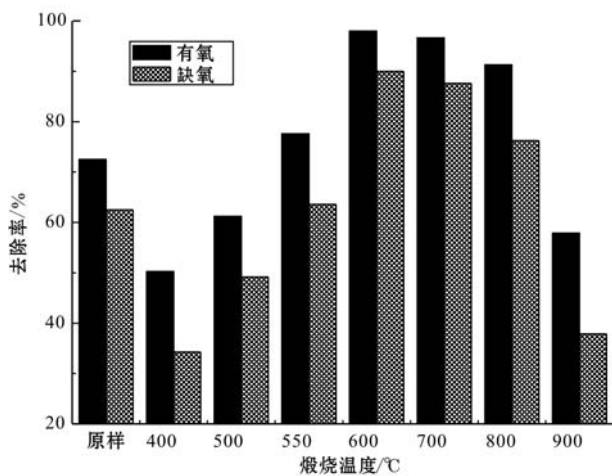


图 1 不同温度煅烧黄铁矿样品和未煅烧黄铁矿对 As(III) 的去除

Fig. 1 Removal of arsenic (III) by pyrite and heat-treated pyrite at different temperatures from aerobic and anoxic solution

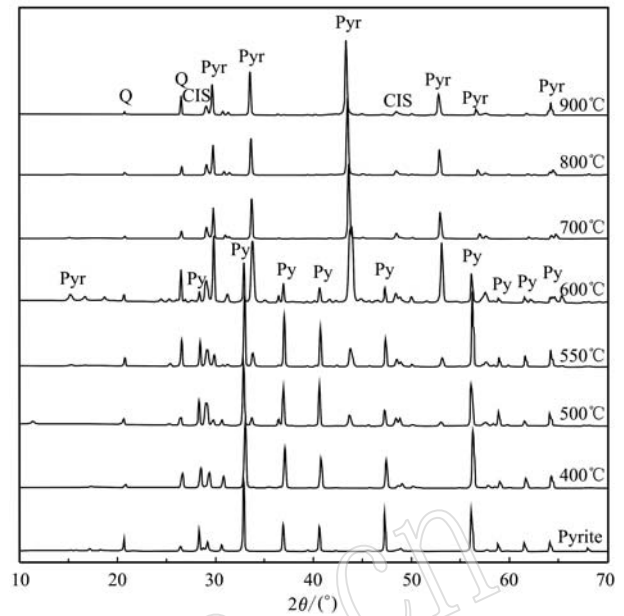


图 2 N₂ 下不同温度煅烧黄铁矿产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of pyrite and heat-treated pyrite in nitrogen atmosphere at different temperatures

Py—黄铁矿; Pyr—磁黄铁矿; Q—石英; CIS—铜铁硫化物

Py—pyrite; Pyr—pyrrhotite; Q—quartz; CIS—copper iron sulfide

铁矿在不同温度下煅烧从 500℃ 开始有磁黄铁矿生成; 600℃ 时, 黄铁矿特征峰明显减弱而出现很强的磁黄铁矿峰, 且磁黄铁矿峰在 44° 出现明显的双峰, 说明单斜磁黄铁矿和六方磁黄铁矿共存; 至 700℃, 黄铁矿峰消失 (Chen *et al.*, 2013)。根据 XRD 数据计算了煅烧产物中黄铁矿、单斜磁黄铁矿和六方磁黄铁矿的相对含量, 结果见表 1。从单斜磁黄铁矿和六方磁黄铁矿随温度升高其相对含量的变化可以发现, 在较低温度下 (400~600℃) 黄铁矿首先

表 1 N₂ 气氛下不同温度煅烧黄铁矿产物中不同物相的相对含量 ω_B/%

Table 1 Relative content of products of heat-treated pyrite at different temperatures under N₂ atmosphere

煅烧温度/°C	黄铁矿	单斜磁黄铁矿	六方磁黄铁矿
原样	100.0	0.0	0.0
400	100.0	0.0	0.0
500	86.5	13.4	0.1
550	68.7	23.7	7.6
600	29.5	50.0	20.5
700	2.0	3.1	94.9
800	0.0	0.0	100.0
900	0.0	0.0	100.0

注: 计算相对含量时去除了石英等杂质。

转换成单斜磁黄铁矿,在 600℃ 时单斜磁黄铁矿相对含量达到最大,继续升高温度单斜磁黄铁矿转化为六方磁黄铁矿。对比煅烧样品对 As(Ⅲ)的吸附去除结果,发现单斜磁黄铁矿相对含量最高时对 As(Ⅲ)的去除效果最好。磁黄铁矿通式 $Fe_{1-x}S$ 中 x 表示 Fe 原子亏损数(结构空位),在黄铁矿煅烧过程中随着温度的升高, x (0~0.223) 逐渐减小,直至成为 FeS,不再存在缺席构造。所以陨硫铁 FeS 的反应活性弱于磁黄铁矿 $Fe_{1-x}S$ 的反应活性,单斜磁黄铁矿的活性高于六方磁黄铁矿。900℃ 煅烧黄铁矿其几乎完全转化为陨硫铁 FeS,所以 900℃ 煅烧产物对 As(Ⅲ)的去除明显低于 600℃ 和 700℃ 煅烧产物。

在缺氧水溶液中煅烧黄铁矿对 As(Ⅲ)的去除与有氧水溶液的去除相似,均是 600℃ 煅烧产物的去除效果最好,700℃ 次之。所以,在缺氧水溶液中,同样是单斜磁黄铁矿对 As(Ⅲ)的去除优于六方磁黄铁矿,并且缺氧水溶液中煅烧黄铁矿对 As(Ⅲ)的去除要略低于有氧水溶液。

2.2 煅烧时间对 As(Ⅲ)去除的影响

图 3 为 500℃ 下不同时间煅烧黄铁矿产物在有氧和缺氧水溶液中对 As(Ⅲ)的去除效果。结果显示,在有氧水溶液中 500℃ 煅烧 28 h 后的样品对 As(Ⅲ)的吸附效果有明显的提升,其中 48 h 煅烧样品的吸附 As(Ⅲ)效果最好,达到 99%, 剩余 As(Ⅲ)浓度低于 10 μg/L。对煅烧样品的 XRD 结果(图 4)分析发现,在 500℃ 下增加煅烧时间,黄铁矿特征峰逐渐减弱至消失,磁黄铁矿特征峰逐渐增强,28 h 时 44°

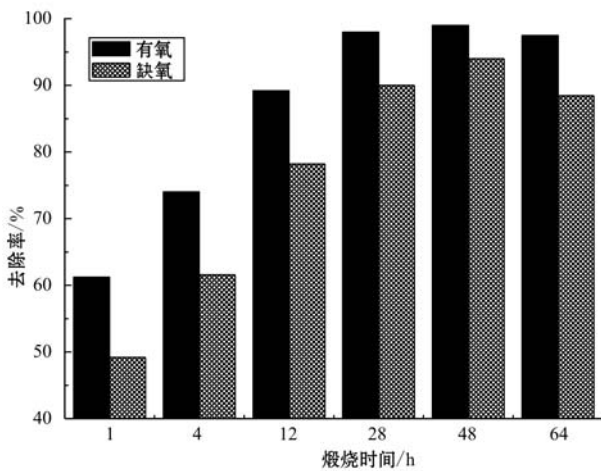


图 3 500℃ 下不同煅烧时间的黄铁矿煅烧产物对 As(Ⅲ)的去除

Fig. 3 Removal of arsenic (Ⅲ) by heat-treated pyrite at 500°C with different time spans from aerobic and anoxic solution

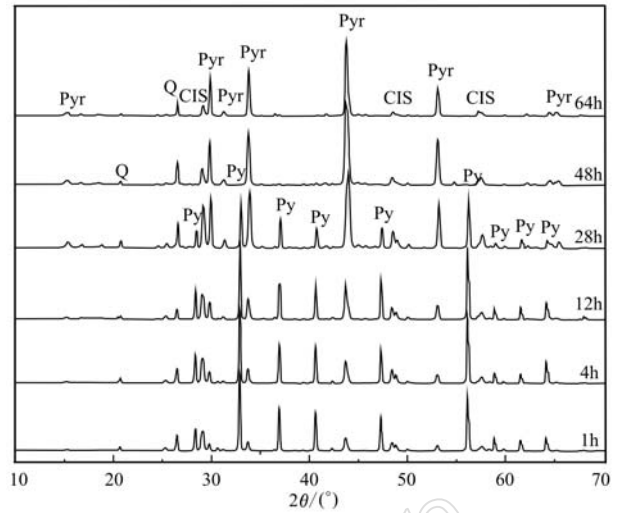


图 4 500℃ 下不同时间煅烧黄铁矿产物的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of heat-treated pyrite with different time spans at 500°C

Py—黄铁矿; Pyr—磁黄铁矿; Q—石英; CIS—铜铁硫化物
Py—pyrite; Pyr—pyrrhotite; Q—quartz; CIS—copper iron sulfide

的磁黄铁矿峰出现明显的双峰,说明单斜磁黄铁矿和六方磁黄铁矿共存。表 2 为 500℃ 下煅烧黄铁矿产物中黄铁矿、单斜磁黄铁矿和六方磁黄铁矿相对含量。根据计算结果发现单斜磁黄铁矿相对含量在 48 h 煅烧后达到最大,而图 3 中显示的煅烧黄铁矿对 As(Ⅲ)的去除率变化趋势与单斜磁黄铁矿相对含量变化相一致。缺氧水溶液中煅烧产物对 As(Ⅲ)的去除变化趋势与有氧水溶液中对 As(Ⅲ)的去除率变化基本相同。因此,煅烧黄铁矿生成的单斜磁黄铁矿具有较好的除 As(Ⅲ)效果。

550℃ 下煅烧黄铁矿样品对 As(Ⅲ)的去除显示在有氧水溶液中,随着煅烧时间的增加,其煅烧样品对 As(Ⅲ)的吸附量增加(图 5)。当煅烧 16 h 后,煅

表 2 500℃ 下不同煅烧时间的产物中物相的相对含量 $w_B/\%$

Table 2 Relative content of products of heat-treated pyrite with different heating time spans at 500°C

煅烧时间/h	黄铁矿	单斜磁黄铁矿	六方磁黄铁矿
1	86.5	13.4	0.1
4	76.7	15.4	7.9
12	57.5	28.6	13.8
28	30.2	53	16.8
48	2	79.5	18.5
64	0	47.9	52.1

注: 计算相对含量时去除其它的杂质。

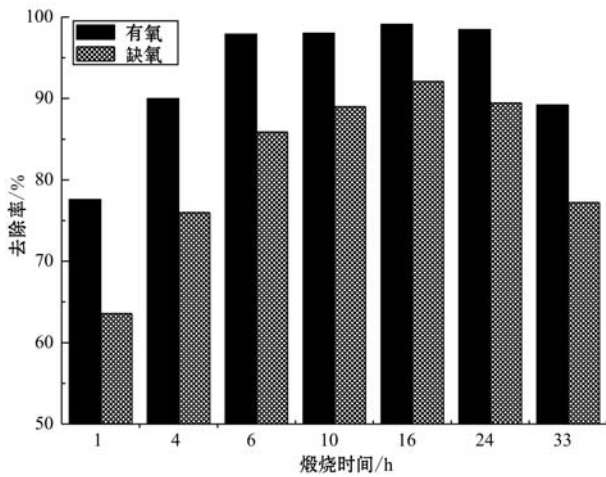


图 5 550°C 下不同煅烧时间的黄铁矿煅烧产物对 As(III) 的去除

Fig. 5 Removal of arsenic (III) by heat-treated pyrite at 550°C with different time spans from aerobic and anoxic solution

烧产物对 As(III) 的去除达到最大, 残余 As(III) 浓度仅有 9.1 μg/L; 而煅烧 33 h 的样品对 As(III) 的去除有明显的降低。缺氧水溶液中不同时间煅烧产物对 As(III) 的去除变化与有氧水溶液中的去除相同, 16 h 煅烧样品的去除效果最佳。图 6 为 550°C 下煅烧黄铁矿样品的 XRD 分析图谱, 相对含量计算结果(表 3)显示, 单斜磁黄铁矿相对含量在 16 h 达到最大, 其变化趋势与图 5 中 As(III) 的去除趋势相同。

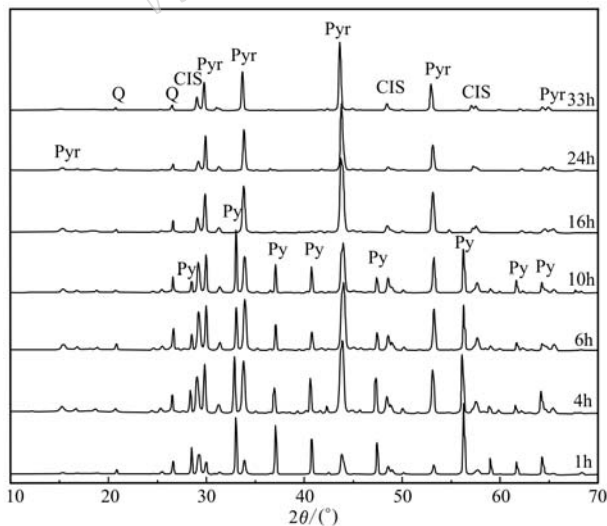


图 6 550°C 下不同时间煅烧黄铁矿产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of heat-treated pyrite with different time spans at 550°C

Py—黄铁矿; Pyr—磁黄铁矿; Q—石英; CIS—铜铁硫化物
Py—pyrite; Pyr—pyrrhotite; Q—quartz; CIS—copper iron sulfide

表 3 550°C 下不同煅烧时间的产物中物相的相对含量

Table 3 Relative content of products of heat-treated pyrite with different heating time spans at 550°C

煅烧时间/h	黄铁矿	单斜磁黄铁矿	六方磁黄铁矿
1	68.7	19.7	11.6
4	43	42.5	14.5
6	33.2	50	16.8
10	13.4	65	21.6
16	1	81.5	17.5
24	0	47.9	52.1
33	0	1.4	98.6

注: 计算相对含量时去除石英等杂质。

在 500°C 和 550°C 下不同煅烧时间的煅烧产物在有氧和无氧水溶液中对 As(III) 的去除结果都表明, 单斜磁黄铁矿对 As(III) 的去除吸附效果高于六方磁黄铁矿, 这表明单斜磁黄铁矿反应活性较强。而缺氧条件下煅烧产物对 As(III) 的去除要弱于有氧环境, 这是因为在有氧水溶液中煅烧黄铁矿可能与溶液中的溶解氧反应, 影响并促进其对 As(III) 的吸附。

2.3 pH 值对 As(III) 吸附的影响

根据上述实验结果可以认为, 600°C 煅烧 1 h 为黄铁矿最佳煅烧条件, 因此用该煅烧黄铁矿研究 pH 值的影响。图 7 为不同 pH 值下黄铁矿 600°C 煅烧产物在有氧和缺氧水溶液中对 As(III) 的吸附对比。由图 7 可以看出, 在有氧水溶液中, 煅烧黄铁矿对 As(III) 的吸附在 pH=4~10 的范围内都较高, 去除率在 95% 以上。

Smedley 和 Kinniburgh(2002) 曾经研究了砷在

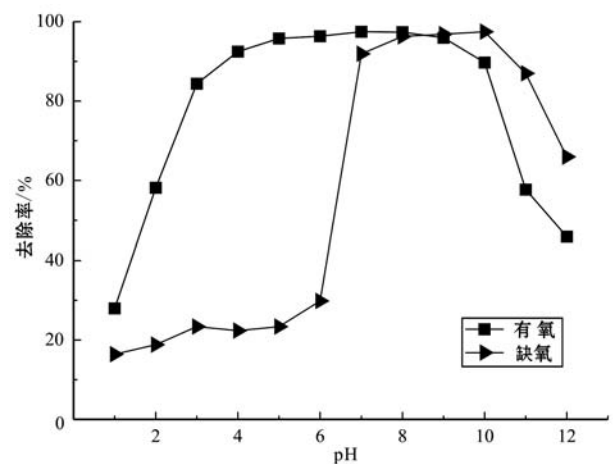


图 7 pH 值对 600°C 煅烧黄铁矿吸附 As(III) 的影响

Fig. 7 Effect of pH value on As(III) adsorption by heat-treated pyrite at 600°C from aerobic and anoxic solution

水中的来源、行为及其分布规律,总结出不同 pH 值下的 As-O₂-H₂O 相图,发现不同 pH 值条件下煅烧黄铁矿与 As(Ⅲ)的反应不同。在 pH < 10 时,As(Ⅲ)主要以 H₃AsO₃ 形态存在。H₃AsO₃ 为中性,在 pH < 4 的强酸性环境中,很难与煅烧黄铁矿产物中的磁黄铁矿和黄铁矿发生氧化还原反应,煅烧黄铁矿对 As(Ⅲ)的表面吸附作用是去除机制之一。在有氧水溶液中,在较宽的 pH 值范围内,煅烧黄铁矿表面 Fe(Ⅱ)均可以氧化为 Fe(Ⅲ),而 Fe(Ⅲ)在水中很快形成 Fe(OH)₃,新生 Fe(OH)₃ 与 As(Ⅲ)有较强的络合作用。而在 pH > 10 时,OH⁻ 竞争增强,Fe(OH)₃ 与 As(Ⅲ)的络合作用稳定性降低。在缺氧水溶液中,煅烧黄铁矿对 As(Ⅲ)的吸附在 pH 7~10 的范围内较高,去除率在 95% 以上。因为在缺氧条件下,在酸性环境中煅烧黄铁矿表面氧化缓慢,Fe(Ⅱ)难以氧化形成 Fe(OH)₃; 而碱性溶液中,Fe(Ⅱ)较易氧化为 Fe(Ⅲ)形成氢氧化物 Fe(OH)₃,对 As(Ⅲ)吸附增强。pH > 10 时,OH⁻ 竞争的增强也同样影响煅烧黄铁矿对 As(Ⅲ)的吸附。

2.4 反应时间的影响

有氧溶液取 pH 值为弱酸近中性,缺氧溶液 pH 值调节为 8,分别反应不同时间后取样测定。由图 8 可见,在有氧和缺氧溶液中煅烧黄铁矿对 As(Ⅲ)的吸附量均随着时间的增加而增加。在 1 h 以内吸附很快,随着时间的增加吸附速率逐渐降低,曲线趋于平缓,有氧溶液中反应 6 h 达到平衡,缺氧溶液中反应 16 h 达到平衡。由图中也可以看出有氧反应速率略高于缺氧反应。这是由于在有氧环境下煅烧黄铁

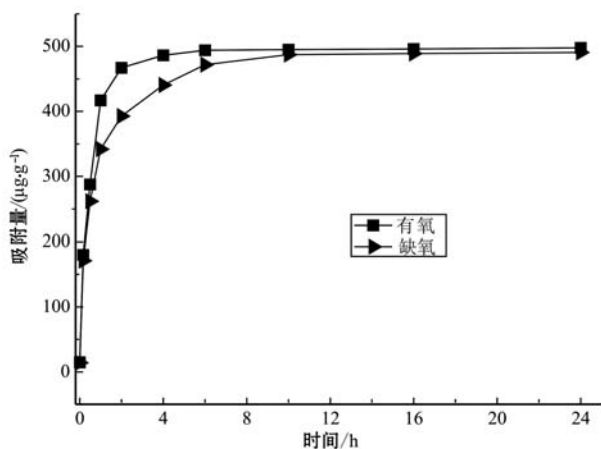


图 8 600°C 煅烧黄铁矿对 As(Ⅲ)的吸附动力学
Fig. 8 Adsorption kinetics of As(Ⅲ) by heat-treated pyrite at 600°C from aerobic and anoxic solution

矿物中的 Fe(Ⅱ)容易被氧化成 Fe(Ⅲ),Fe(Ⅲ)在水中生成 Fe(OH)₃,可以促进 As(Ⅲ)的吸附。

3 结论

(1) 黄铁矿煅烧生成的单斜磁黄铁矿对 As(Ⅲ)的去除效果优于六方磁黄铁矿,也优于天然黄铁矿;用于净化水中低浓度 As(Ⅲ)的黄铁矿最佳煅烧条件为 600°C 煅烧 1 h。

(2) 煅烧黄铁矿在有氧水溶液中表面发生氧化,Fe(Ⅱ)氧化为 Fe(Ⅲ)形成新生铁氢氧化物,可以促进 As(Ⅲ)的吸附,煅烧黄铁矿对 As(Ⅲ)的吸附 pH 值范围较宽(4~10);而缺氧水溶液中吸附 As(Ⅲ)的 pH 值吸附范围较小,仅为 7~10。

(3) 煅烧黄铁矿在有氧水溶液中对 As(Ⅲ)的吸附较快,在反应 6 h 内即可达到吸附平衡,而在缺氧水溶液中反应 16 h 后才能达到吸附平衡,且煅烧黄铁矿有氧水溶液中对 As(Ⅲ)的吸附作用强于缺氧水溶液中的吸附。

References

- Aredes S, Klein B and Pawlik M. 2012. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals[J]. *Journal of Cleaner Production*, 29~30: 208~213.
- Blanchard M, Alfredsson M, Brodholt J, *et al.* 2007. Arsenic incorporation into FeS₂ pyrite and its influence on dissolution: A DFT study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 624~630.
- Bostik B C and Fendorf S. 2003. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5): 909~921.
- Boyabat N, Ozer A K, Bayrakceken S, *et al.* 2003. Thermal decomposition of pyrite in the nitrogen atmosphere[J]. *Fuel Processing Technology*, 85: 179~188.
- Chang Q G, Lin W and Ying W C. 2010. Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1~3): 515~522.
- Chen T H, Wang J Z, Wang J, *et al.* 2015. Phosphorus removal from aqueous solutions containing low concentration of phosphate using pyrite calcinate sorbent[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(3): 885~892.
- Chen T H, Yang Y, Chen D, *et al.* 2013. The structural evolution of

- heat-treated colloidal pyrite under inert atmosphere and its application for the purification of $Cu(II)$ ion from wastewater[J]. *Environmental Engineering & Management Journal*, 12(7): 1411~1416.
- Chen T H, Yang Y, Li P, *et al.* 2014. Performance and characterization of calcined colloidal pyrite used for copper removal from aqueous solutions in a fixed bed column[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 130: 82~87.
- Darnley A G, Bjorklund A and Bolviken B. 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management [M]. Paris: UNESCO.
- Farquhar M L, Charnock J M, Livens F R, *et al.* 2002. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite and pyrite: an X-ray absorption spectroscopy study[J]. *Environmental Science & Technology*, 36: 1757~1762.
- Fegley Jr, Lodders K, Teriman A H, *et al.* 1995. The rate of pyrite decomposition on the surface of venus[J]. *ICARUS*, 115: 159~180.
- Ferrow E A and Sjöberg B A. 2005. Oxidation of pyrite grains: a mössbauer spectroscopy and mineral magnetism study[J]. *Hyperfine Interaction*, 163: 95~108.
- Foster A L, Brown Jr G E, Tingle T N, *et al.* 1998. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 83: 553~568.
- Gehle K. 2009. Arsenic toxicity[N]. *ATSDR Case Studies: Environmental Health and Medicine Education*.
- Gu Z M and Deng B L. 2007. Arsenic sorption and redox transformation on iron-impregnated ordered mesoporous carbon [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 21(9): 750~757.
- Gulay B, Unzile Y, Emreca E, *et al.* 2014. Arsenic removal from aqueous solution using pyrite[J]. *Journal of Cleaner Production*, 84: 526~532.
- Han D S, Song J K, Batchelor B, *et al.* 2013. Removal of arsenite($As(III)$) and arsenate($As(V)$) by synthetic pyrite (FeS_2): synthesis, effect of contact time, and sorption/desorption envelopes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392: 311~318.
- Hering J G and Dixit S. 2005. Contrasting sorption behavior of arsenic (III) and arsenic(V) in suspensions of iron and aluminum oxyhydroxides[J]. *ACS Publication*, 915: 8~24.
- Jang M, Chen W F and Cannon F S. 2008. Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 42(9): 3369~3374.
- Jin Y, Liu F, Tong M, *et al.* 2012. Removal of arsenate by cetyltrimethylammonium bromide modified magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 227~228: 461~468.
- Jingtai H and Fyfe W S. 2000. Arsenic removal from water by iron-sulphide minerals[J]. *Chinese Science Bulletin*, 45: 1430~1434.
- Jovanovic D J. 1989. Kinetics of thermal decomposition of pyrite in an inert atmosphere[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 35: 1483~1492.
- Kanel S, Choi H, Kim J, *et al.* 2006. Removal of arsenic (III) from groundwater using low-cost by-products-blast furnace slag[J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 41: 130~139.
- Kim E J and Batchelor B. 2009. Macroscopic and X-ray photoelectron spectroscopic investigation of interactions of arsenic with synthesized pyrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(8): 2899~2904.
- Kim K R, Lee B T and Kim K W. 2012. Arsenic stabilization in mine tailings using nano-sized magnetite and zero valent iron with the enhancement of mobility by surface coating[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 11: 124~129.
- Kirilov P P, Pelovski Y G, Dombalov I P, *et al.* 2007. Kinetic study of the thermal decomposition of pyrite in an inert atmosphere[J]. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 8(2): 394~400.
- Ko I, Davis A P, Kim J Y, *et al.* 2007. Arsenic removal by a colloidal iron oxide coated sand[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 133: 891~898.
- Lakshminathiraj P, Narasimhan B R V, Prabhakar S, *et al.* 2006. Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 136: 281~287.
- Lambert J M, Simkovich G and Walke P L. 1998. The kinetics and mechanism of the pyrite-to-pyrrhotite transformation[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29B: 385~396.
- Leist M, Casey R J and Caridi D. 2000. The management of arsenic wastes: problems and prospects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 76(1): 125~138.
- Li Haiyan and Zhang Shihong. 2005. Detection of mineralogical changes in pyrite using measurements of temperature-dependence susceptibilities[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 48(6): 1384~1391 (in Chinese).
- Li Y, Wang J, Luan Z, *et al.* 2010. Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 177: 131~137.
- Lopes G, Guilherme L R G, Costa E T S, *et al.* 2013. Increasing ar-

- senic sorption on red mud by phosphogypsum addition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 262: 1 196~1 203.
- Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, *et al.* 2009. Arsenic adsorption onto hematite and goethite[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 12 (8): 876~881.
- Mulligan C N, Saiduzzaman A K M and Hadjinicolaou J. 2005. Optimization of the removal of arsenic from groundwater using ion exchange[J]. *Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, Remediation and Management*, 237~245.
- Nguyen V A, Bang S, Viet P H, *et al.* 2009. Contamination of groundwater and risk assessment for arsenic exposure in Ha Nam province, Vietnam[J]. *Environment International*, 35: 466~472.
- Sabbatini P, Yrazu F, Rossi F, *et al.* 2010. Fabrication and characterization of iron oxide ceramic membranes for arsenic removal[J]. *Water Research*, 44: 5 702~5 712.
- Savage K S, Tingle T N, O'Day P A, *et al.* 2000. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California[J]. *Applied Geochemistry*, 15: 1 219~1 244.
- Smedley P L and Kinniburgh D G. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 17: 517~568.
- Vaishya R and Gupta S. 2006. Arsenic (V) removal by sulfate modified iron oxide coated sand (SMIOCS) in fixed bed column [J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 41: 157~163.
- Vaughan Jr, Ronald L and Reed B E. 2005. Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach[J]. *Water Research*, 39: 1 005~1 014.
- Yang Y, Chen T H, Li P, *et al.* 2015. Removal and recovery of Cu and Pb from single-metal and Cu-Pb-Cd-Zn multi-metal solutions by modified pyrite: fixed bed columns[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(47): 18 180~18 188.
- Zouboulis A I, Kydros K A and Matis K A. 1993. Arsenic(III and V) removal from solutions by pyrite fines[J]. *Separation Science and Technology*, 28: 2 449~2 463.

附中文参考文献

- 李海燕, 张世红. 2005. 黄铁矿加热过程中的矿物相变化研究——基于磁化率随温度变化特征分析[J]. *地球物理学报*, 48(6): 1 384~1 391.