

水环境中锑污染及其修复技术研究进展

黄艳超,武雪芳,周羽化,卢延娜,王宗爽

(中国环境科学研究院,北京 100012)

[摘要] 锑是一种具有毒性和潜在致癌性的金属元素.作为锑的主要产出国,我国锑开采和冶炼区周围水环境中的锑污染问题日益严重.环境中的锑能通过直接或间接的途径进入到人体,从而危害人体健康.本文概述了锑在水环境中的存在形态和化学行为,总结了目前各国水环境中锑污染现状和主要修复方法的研究进展,并对未来锑研究的方向进行了展望.

[关键词] 锑污染,修复技术,水环境

[中图分类号]X52 **[文献标志码]**A **[文章编号]**1001-4616(2015)04-0122-07

Research Progress of Antimony Contamination in Water Environment and Remediation Techniques

Huang Yanchao, Wu Xuefang, Zhou Yuhua, Lu Yanna, Wang Zongshuang

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Antimony (Sb) is a kind of trace metal element with potential carcinogenicity. Due to Sb mining and smelting processes, large quantities of Sb have been released resulting in serious Sb contamination of the local water environments. Antimony enters into the human body while breathing air, drinking water or eating foods, or merely contacting with the substances which contain antimony. This paper reviews some researches on the distribution, speciation, contamination status and remediation techniques of antimony in water environment and points out the direction for future research.

Key words: antimony contamination, remediation technique, water environment

锑(Sb)是一种天然存在的亲铜元素^[1].在化合物中锑主要以5、3和-3三种氧化态存在,其中Sb(V)和Sb(III)在环境、生物和地球化学样品中较为常见^[2].作为一种生物非必需元素,美国和欧盟均将锑列为优先污染物.美国规定饮用水中锑的含量不得高于6 μg/L,欧盟则要求饮用水中锑最大允许含量为5 μg/L,《巴塞尔公约》中也对锑的越境转移和处置作了规定^[3-5].我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)将锑列为非常规指标,其限值为5 μg/L.虽然在无污染的天然水体中Sb含量较低,一般不高于1 μg/L,但由于人类活动的影响,水环境中Sb污染问题变得日益严重^[1].本文通过汇总国内外相关研究内容,对水环境中锑的行为、污染现状以及修复方法进行综述,以便为锑合理开采以及保护生态环境和人体健康提供科学依据.

1 水环境中的锑

1.1 水环境中锑背景值

未被污染的水环境中的锑含量并不高. Koljonen 经估算认为全世界范围内地表水中锑含量平均值约为0.1 μg/L^[6]. Salminen 等调查了欧盟范围内807个地表水样品,经0.45 mm滤膜过滤后测定发现,样品中锑含量范围为0.002~2.910 μg/L,中值为0.07 μg/L^[7]. Birke 等检测了944个样品发现,德国地表水中锑的含量为0.007~2.090 μg/L^[8]. 曹秀红调查了我国长江流域主流各站位表层和底层水体中的无机锑总浓度,其

收稿日期:2014-11-21.

基金项目:环保部公益性项目(201209052).

通讯联系人:黄艳超,博士,助理研究员,研究方向:土壤-植物体系重金属污染和污染场地修复等. E-mail: hyc_gucas@163.com

浓度范围分别为 1.23~11.25 nmol/L, 1.88~11.38 nmol/L, 而长江南、北支流中无机锑总浓度范围分别为 0.65~32.32 nmol/L、1.32~11.46 nmol/L^[9]。Reimann 等统计了 11 个不同国家和地区的地表水样品中的锑含量,发现中值含量范围为 0.03~0.07 $\mu\text{g/L}$ ^[10]。

世界范围内海水中锑的平均含量约为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ^[11]。Donat 和 Bruland 调查发现北太平洋和北大西洋中锑含量分别为 0.09~0.14 $\mu\text{g/L}$ 、0.21 $\mu\text{g/L}$ ^[12]。Cutter 等研究发现,大西洋西部海域表层海水中锑含量为 0.13 $\mu\text{g/L}$ ^[13]。万玉霞测定了黄海表层和底层海水春冬两季的锑浓度,发现锑浓度约为 1.95 nmol/L,且并未随海水深度和季节的变化而发生改变^[14]。由于海洋面积广大,采样条件受限,导致测定样品数量较少,因此目前尚无全球范围内海水中锑含量的准确数据。

地下水中也含有锑。Frangstad 等调查了挪威 476 个地下水样品中锑含量,发现锑含量范围为 0.002~8.000 $\mu\text{g/L}$,中值为 0.03 $\mu\text{g/L}$ ^[15]。Laherma 等研究发现芬兰 739 个水井中地下水的锑含量为 0.02~0.82 $\mu\text{g/L}$,中值为 0.03 $\mu\text{g/L}$ ^[16]。埃塞俄比亚 138 个未过滤的地下水样品中锑含量为 0.002~1.780 $\mu\text{g/L}$,中值为 0.028 $\mu\text{g/L}$ ^[17]。

1.2 水环境中锑形态

元素的地球化学行为与其在环境中的赋存形态紧密相连。在水环境中锑常见氧化态为 Sb(Ⅲ)和 Sb(V),两者受水环境氧化还原状态的影响^[1]。目前关于水中 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的研究主要集中在不同形态锑的分离测定方面,基本的研究思路是通过测定无机 Sb 总量和 Sb(Ⅲ)的含量,利用差减法来确定 Sb(V)的含量^[10]。

锑在有氧水环境中主要以 Sb(V)的形态存在,不过众多研究表明海水、地表淡水等一些有氧水环境中同时存在着一定量的 Sb(Ⅲ)。Sun 和 Yang 调查发现台湾新竹附近表层海水中 Sb(V)含量为 126.3 ng/L, Sb(Ⅲ)为 25.3 ng/L^[18]。万玉霞研究发现黄海冬季表层和底层海水中 Sb(Ⅲ)浓度为 0.3 nmol/L^[14]。Deng 等对加拿大安大略省萨德伯里市伯特利湖的表层湖水采样分析发现,湖水中 Sb(V)含量为 72.5 ng/L, Sb(Ⅲ)为 21.4 ng/L^[19]。这些调查结果与热力学平衡的预测结果相反,按照热力学平衡的预测,有氧水环境条件下, Sb(V)含量应远高于 Sb(Ⅲ)^[1]。出现这一问题的可能原因是某些微生物的存在,但目前还没有直接的证据能证明这一点。

按照热力学计算结果,在缺氧的水环境中锑应以 Sb(Ⅲ)的形态存在。但实际的调查结果发现缺氧水环境条件下 Sb(V)依然存在。如 Sun 等调查发现,在缺氧环境的地下水中 Sb(V)含量为 12 ng/L, Sb(Ⅲ)为 8 ng/L^[20]。曹秀红调查发现长江流域的地下水和长江主流底层江水中 Sb(V)的浓度要高于 Sb(Ⅲ)^[9]。出现这种情况的可能原因之一是有氧水域中的 Sb(V)迁移到了缺氧水域,另一种可能是 Sb(V)形成了含硫配合物^[1]。

2 水环境中的锑污染现状

水环境中的锑主要来源于岩石风化,土壤径流以及人为活动。一般情况下在未被污染的水域锑含量都不高于 1 $\mu\text{g/L}$,但在人为源附近的水体中锑含量可达自然水平的 100 倍以上。

中国是产锑大国,统计数据表明,2006~2010 年间世界上 90% 的锑出自我国^[21]。湖南锡矿山是我国最大的锑矿,有“世界锑都”之称。在锡矿山,由于矿物开采冶炼,导致了周围环境的严重污染^[22]。朱静等对湖南锡矿山矿区内冶炼废水、尾沙坝的渗滤水、某采矿点的矿坑水以及邻近河流的水质化学基本特征以及离子含量和污染特征进行了研究,结果发现各水样中 Sb 含量为 4 581~29 423 $\mu\text{g/L}$,平均值为 10 068 $\mu\text{g/L}$ ^[23]。Fu 等测定锡矿山附近饮用水中 Sb 含量为 $(53.6 \pm 46.7) \mu\text{g/L}$,高于我国饮用水 5 $\mu\text{g/L}$ 和 WHO 饮用水 20 $\mu\text{g/L}$ 的标准^[24-25]。Fu 等还发现生活在被污染水域中的水生生物体内 Sb 含量也很高,平均浓度高达 5 200 $\mu\text{g/kg}$ (干重)^[26]。卢莎莎等研究了都柳江水体-沉积物间锑的迁移转化规律,该水系流经了贵州多个锑金属矿,检测结果发现不同采样点 Sb 含量在 11.04~566.60 $\mu\text{g/L}$ 之间^[27]。李雪华调查了广西大厂锑矿下游河流中水样内的 Sb 含量,14 个河水样品中 Sb 浓度范围为 59.1~213.8 $\mu\text{g/L}$,平均值为 139.9 $\mu\text{g/L}$ ^[28]。

国外一些矿区周围水体中也同样存在 Sb 污染问题。意大利撒丁岛一条流经废弃矿区的河流其上游地区未被污染水样中 Sb 浓度为 1.7 $\mu\text{g/L}$,矿区下游 200 m 的河段内水中 Sb 浓度为 28 $\mu\text{g/L}$ ^[29]。Hiller 等调查

了斯洛伐克5座废弃锑矿上下游河水和附近居住地地下水中Sb含量,不同河流矿区上下游水体样品中Sb含量差异很大,下游含量为上游的8~180倍,部分居民庭院内井水中Sb含量高达126 $\mu\text{g/L}$,是欧盟Sb浓度限值5 $\mu\text{g/L}$ 的25倍^[30].新西兰马尔堡一座锑矿场附近水体中也发现了Sb污染问题^[31].美国阿拉斯加州一座锑矿山附近河流中Sb含量高达720 $\mu\text{g/L}$,在该矿区下游8 km处依然能够检测出很高浓度的锑^[32].

除了锑矿区附近河流外,由于子弹中含有大量Pb-Sb合金,长时间的射击训练后子弹内Sb在射击场土壤中不断累积,导致射击场的水体中也出现了Sb污染的问题. Mariussen等在2008~2011年间采集了挪威一个小型靶场不同年份和季节的排水沟中的水样(水样数量:20~102),测定结果发现水样中Sb平均浓度为4.4~10.0 $\mu\text{g/L}$ ^[33].

除了人为因素会使水环境中锑含量高之外,地质因素等也会导致水体中锑含量超过背景值.针对这方面的现场调查数据还比较少,新西兰、美国等国家的一些调查结果显示,部分区域温泉和地热水中Sb含量高达500 mg/L ~10 wt. %^[1].有研究推测在开发这些温泉和地热水资源时有可能导致水体锑污染问题的加剧,但没有实际的监测数据支持这一观点^[34].不过由于这种非人为因素导致的Sb污染范围较小,也基本未涉及到饮用水安全问题,因此不是重点研究对象.

3 水环境中锑污染修复技术

目前去除水环境中锑污染物的方法有很多,研究和使用的最多的主要包括吸附法、沉淀法和电化学法.

3.1 吸附法

3.1.1 生物吸附法

生物吸附法是一种利用活性生物体或非活性生物体等生物材料作为吸附剂来吸附废水中重金属离子的污水处理方法.这种方法是一种新型的废水处理技术,具有避免二次污染、要求条件宽泛、原材料价格低廉等优点,一般用来处理中低浓度的重金属废水.邱罡等以水浮莲干体为生物吸附剂,研究了不同因素(吸附时间、pH值、吸附剂数量、摇床转速、反应温度)对废水中Sb(Ⅲ)的吸附影响,结果发现水浮莲干体对Sb(Ⅲ)的吸附是一个快速过程,适宜的吸附pH值为6.8,在一定范围内,干体量的增加、摇床转速的增大以及温度的升高都会导致吸附率升高^[35].Iqbal等研究了以绿豆壳为吸附材料去除废水中的Sb(Ⅲ),结果发现绿豆壳对Sb(Ⅲ)的吸附规律符合Freundlich等温吸附式,准二级动力学模型比准一级动力学模型能更好地描述水浮莲干体对Sb(Ⅲ)的吸附过程,FTIR和XPS分析数据表明绿豆壳中的羧基、羟基和氨基参与了Sb(Ⅲ)的吸附,绿豆壳的平衡吸附量为20.14 mg/g ^[36].Wu等研究发现太湖蓝藻也能作为去除水中Sb(Ⅲ)的吸附材料,在pH值等于4时其最大吸附量为4.88 mg/g ^[37].

3.1.2 碳材料吸附法

碳材料包括活性炭、石墨、纳米碳材料(碳纳米管、碳纳米纤维、纳米碳球)等多种材料.这些材料具有很高的比表面积,因此在有机物和重金属去除领域应用广泛.Salam和Mohamed研究了多壁碳纳米管对水中Sb(Ⅲ)的吸附作用,实验结果发现吸附过程受温度、pH值、碳纳米管数量等多种因素影响,降低溶液温度后吸附速度大大提高,这表明吸附过程是放热反应,使用200 mg 碳纳米管当pH值等于7时Sb(Ⅲ)吸附量达到最大.他们还对吸附动力学进行了研究,结果与准二级动力学模型有良好的相关性^[38].Leng等发现石墨烯也能有效地去除水溶液中的Sb(Ⅲ).他们研究了初始浓度、接触时间、溶液pH值和温度等因素对石墨烯吸附Sb(Ⅲ)的影响,结果发现石墨烯的最大吸附能力为7.46 mg/g ,石墨烯吸附的Sb(Ⅲ)还能被0.1 mol/L 的EDTA洗脱,具有可重复利用的特性,因此石墨烯是一种潜在的Sb(Ⅲ)污染废水吸附剂^[39].

3.1.3 金属氧化物吸附法

金属氧化物吸附法是利用一种或多种金属氧化物作为吸附材料来去除水体中污染物的方法.常见的金属氧化物有很多,如铁氧化物、锰氧化物、铝氧化物、稀土氧化物和铁基复合氧化物等.Li等用共沉淀法制备锆铁复合氧化物颗粒作为吸附剂去除水溶液中Sb(V),实验结果发现在去除Sb(V)方面,锆铁复合氧化物的性能优于锆氧化物或铁氧化物,最大吸附量为51 mg/g .研究还发现Sb(V)的去除与溶液中共存的阴离子有关, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 不会对吸附过程产生影响,高浓度的 PO_4^{3-} 则会产生一定抑制作用,而高浓度的 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 能显著抑制Sb(V)的去除^[40].刘峰等研究发现铁锰复合氧化物对Sb(V)的吸附会受到

溶液中 Cd^{2+} 的影响,当溶液中单独存在 Sb(V) 时,吸附常数 K_F 为 0.48 L/mg ,而在二者共存时吸附常数 K_F 为 1.88 L/mg ,他们推测出现这一现象的原因是 Cd^{2+} 可能与铁锰复合氧化物体相中 Mn^{2+} 进行晶格置换并促进 Mn^{2+} 的溶出,进而促进了 Sb(V) 的吸附^[41]. Xu等发现铁锰复合氧化物对 Sb(III) 的吸附能力高于羟基氧化铁和二氧化锰,在pH值为3.0时,铁锰复合氧化物对 Sb(III) 最大吸附量达 214.3 mg/g .他们还发现铁锰复合氧化物吸附 Sb(III) 要远高于 Sb(V) ,出现这种情况的原因可能与铁锰复合氧化物吸附 Sb(III) 的机理有关.他们推测 Sb(III) 在铁锰复合氧化物表面存在氧化还原与吸附两个过程.首先, Sb(III) 被吸附到铁锰复合氧化物表面;随后, Sb(III) 与材料表面四价锰发生氧化还原反应,生成的 Sb(V) 再次吸附到材料表面.四价锰被还原后生成的锰离子也被吸附到材料表面,增加了材料表面的正电性,促进了材料对 Sb(V) 的吸附.因此,铁锰复合氧化物吸附 Sb(III) 要远高于自身吸附 Sb(V) 及其他材料吸附 Sb(III) ^[42].

3.1.4 无机矿物吸附法

无机矿物是一种廉价吸附剂,它们在自然界中广泛存在,包括沸石、针铁矿、水铝矿、二氧化硅等.叶明等利用 KMnO_4 溶液与浓盐酸的氧化还原反应制备了锰改性石英砂,锰改性石英砂对原水中的 Sb(III) 有良好的吸附性能, Sb(III) 去除率达95%以上^[43].李双双等用氯化铁对海泡石进行改性制得铁改性海泡石,并考察了铁改性海泡石吸附锑的影响因素及其再生特性,结果表明铁改性海泡石吸附锑的规律符合Freundlich等温吸附式,吸附后可用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液再生^[44].Guo等研究了针铁矿的表面结构及其对锑的吸附特性,结果表明水合铁氧化物对锑的吸附受到锑形态、pH值和铁氧化物种类等多方面的影响, Sb(V) 在酸性条件下更易被吸附, Sb(III) 的吸附受pH值影响较小, Sb(III) 被吸附到铁氧化物表面后会被缓慢氧化成 Sb(V) ^[45].Miao等利用水合氧化铁分别与阴离子交换树脂D201和方解石组成混合吸附剂,对两种混合吸附剂的研究发现,在pH值3~9范围内随着pH值升高两种混合吸附剂吸附 Sb(V) 能力逐渐下降,温度的升高仅提升了方解石混合吸附剂吸附 Sb(V) 的能力,但离子交换树脂混合吸附剂对溶液中其他离子的离子强度更为敏感,当溶液中添加的 NaNO_3 从 0.01 mol/L 提高到 0.1 mol/L 时,离子交换树脂混合吸附剂吸附能力显著下降^[46].

3.2 沉淀法

沉淀法是一种常见的重金属废水处理技术,其基本原理是在废水中投加药剂,使之与污染物发生物理化学作用形成沉淀或絮凝体,将污染物从水中分离出来,从而达到去除污染物的目的.重金属沉淀剂种类很多,包括铁盐、铝盐、钙盐、硫化物、石灰水等^[47].Du等设计了一个混凝絮凝-超滤工艺用于去除地表水中的 Sb(III) ,该工艺以 FeCl_3 为混凝剂,对混凝剂剂量、pH值和初始污染物负荷等工艺参数进行了优化分析,结果表明最佳剂量和pH值范围为 0.4 mmol/L 和 $7.1\sim 9.0$.在此工艺条件下,当初始污染物负荷为 $30\sim 150 \mu\text{g/L}$ 时, Sb(III) 出水浓度低于 $2 \mu\text{g/L}$,符合国家相关标准^[48].Guo等以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为混凝剂,研究混凝-絮凝-沉淀技术在去除饮用水中 Sb(V) 和 Sb(III) 的可行性以及不同工艺参数(初始污染物负荷水平、混凝剂种类和剂量、pH值、干扰离子)对去除效果的影响.结果表明,以 FeCl_3 为混凝剂时有效去除 Sb(V) 的pH值范围为 $4.5\sim 5.5$,去除 Sb(III) 的pH值范围为 $4.0\sim 10.0$.以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为混凝剂时 Sb(V) 和 Sb(III) 的去除率都很低,这表明 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 不适合用于 Sb 的去除.对工艺参数的研究发现混凝剂种类、 Sb 形态和pH值是影响 Sb 去除效率的主要因素^[49].沉淀法工艺简单,可操作性和适应性强,但由于使用大量沉淀剂,容易产生含锑废渣二次污染问题.

3.3 电化学法

电化学方法是一种有效的废水处理技术,其基本原理是通过在溶液中发生电化学反应,经过氧化还原、絮凝、沉淀等过程达到去除污染物的目的.Zhu等提出了用铝电极-电絮凝法处理锑矿浮选废水的方法,该方法重点考察了电流密度、pH值和停留时间对锑去除效率的影响,研究发现该方法能够将废水中锑含量降至 1 mg/L 以下,满足国家相关废水排放标准的要求^[50].吴丰昌和朱静也提出了利用电絮凝法处理含锑工业废水的方法,他们的方法是以铁作为电极材料,以直流电电解预先调好pH值的含锑废水,通过电极产生的絮体凝聚水中的锑离子,静置沉淀后检测发现锑去除率达98%以上,处理后的水中锑含量在 1 mg/L 以下^[51].张家兴等研究了电混凝法去除废水中 Sb(III) 和 Sb(V) 的技术,该方法以铁为阳极材料,利用阳极产生的亚铁和三价铁离子来去除废水中不同形态的 Sb .研究发现锑的存在形态决定了锑的去除

效率,在初始浓度相同时, Sb(III) 的去除效率显著高于 Sb(V) 。溶液中电解质离子的存在会影响 Sb(V) 的去除效率, Mg^{2+} 和 HCO_3^- 有助于 Sb(V) 的去除,而 Ca^{2+} 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 抑制了 Sb(V) 的去除^[52]。电化学方法成本较低,所使用的设备简单,操作容易,易于实现自动化,是一种有效的环境友好型净水技术。

4 结论及展望

我国是锑的主要产出国,众多锑开采冶炼区内生产废水及厂区附近河流中均存在锑污染问题,对周围居民的生产生活安全产生了很大的威胁。虽然目前我国关于锑的研究已经逐步展开,但与其他有害重金属(如砷、镉等)相比,目前对锑的研究还是相对较少,对锑的生物地球化学循环和环境毒理学的认识还有很大不足,因此需要利用物理化学的手段对锑在环境中的迁移转化过程进行深入分析,特别是对不同形态锑之间的相互转化,以及锑在不同环境介质之间的迁移转化进行分析。同时还要借助动植物生理学、细胞生物学、分子生物学等手段,深入研究锑在植物、动物和人体中的吸收、转运、代谢和毒害作用的发生机理,为控制锑的生态和人体健康风险提供科学依据。

[参考文献]

- [1] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence[J]. Earth-science review, 2002, 57(1/2): 125-176.
- [2] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Y W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry[J]. Earth-science review, 2002, 59(1/2/3/4): 265-285.
- [3] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National primary drinking water standards [S/OL]. [2014-09-20]. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>.
- [4] COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption[J]. Official journal of the European communities, 1998, 330: 32-54.
- [5] UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAM. Basel convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal[M/OL]. [2014-09-16]. <http://legal.un.org/avl/ha/bcctmhwd/bcctmhwd.html>.
- [6] KOLJONEN T. Geochemical atlas of Finland. Part 2: till[M]. Espoo: Geological Survey of Finland, 1992: 214-224.
- [7] SALMINEN R, BATISTA M J, BIDOVEC M, et al. Geochemical atlas of Europe. Part 1: background information, methodology and maps[M]. Espoo: Geological Survey of Finland, 2005: 157-162.
- [8] BIRKE M, RAUCH U, RASCHKA H, et al. Geochemischer atlas der bundesrepublik deutschland[M]. Hannover: Bundesanstalt Für Geowissenschaften Und Rohstoffe, 2006: 214-217.
- [9] 曹秀红. 长江流域、黄河口以及邻近海域溶解态砷、硒、锑的分布、季节变化及影响因素[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [10] REIMANN C, MATSCHULLAT J, BIRKE M, et al. Antimony in the environment: lessons from geochemical mapping[J]. Applied geochemistry, 2010, 25(2): 175-198.
- [11] LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics[M]. Boca Raton: CRC Press, 1996: 141-143.
- [12] DONAT J R, BRULAND K W. Trace elements in the ocean[M]. Boca Raton: CRC Press, 1995: 247-281.
- [13] CUTTER G A, CUTTER L S, FEATHERSTONE A M, et al. Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean[J]. Deep-sea research II, 2001(48): 2 895-2 915.
- [14] 万玉霞. 天然水体中锑的分析方法及其在黄河口和黄海分布[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [15] FRENGSTAD B, MIDTGÅRD A K, BANKS D, et al. The chemistry of Norwegian groundwaters III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques[J]. Science of the total environment, 2000, 246(1): 21-40.
- [16] LAHERMO P, TARVAINEN T, HATAKKA T, et al. One thousand wells-the physical-chemical quality of finnish well waters in 1999[M]. Espoo: Geological Survey of Finland, 2002: 257-261.
- [17] REIMANN C, BJORVATN K, FRENGSTAD B, et al. Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I: data and health aspects[J]. Science of the total environment, 2003, 311(1/2/3): 65-80.
- [18] SUN Y C, YANG J Y. Simultaneous determination of arsenic(III, V), selenium(IV, VI), and antimony(III, V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis[J]. Analytica chimica acta, 1999, 395(3): 293-300.

- [19] DENG T L, CHEN Y W, BELZILE N. Antimony speciation at ultra trace levels using hydride generation atomic fluorescence spectrometry and 8-hydroxyquinoline as an efficient masking agent[J]. *Analytica chimica acta*, 2001, 432(2): 293–302.
- [20] SUN Y C, YANG J Y, LIN Y F, et al. Determination of antimony(Ⅲ, V) in natural waters by coprecipitation and neutron activation analysis[J]. *Analytica chimica acta*, 1993, 276(1): 33–37.
- [21] INDEX MUNDI. Antimony: world mine production, by country [J/OL]. [2014–08–20]. http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/antimony/antimony_t9.html.
- [22] HE M, WANG X, WU F, et al. Antimony pollution in China[J]. *Science of the total environment*, 2012, 421/422(3): 41–50.
- [23] 朱静, 吴丰昌, 邓秋静, 等. 湖南锡矿山周边水体的环境特征[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(2): 655–661.
- [24] FU Z, WU F, AMARASIRIWARDENA D, et al. Antimony, arsenic and mercury in the aquatic environment and fish in a large antimony mining area in Hunan, China[J]. *Science of the total environment*, 2010, 408(16): 3 403–3 410.
- [25] WHO. Guidelines for drinking-water quality [S/OL]. [2014–08–20]. http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/dwq_guidelines/en/.
- [26] FU Z, WU F, MO C, et al. Bioaccumulation of antimony, arsenic, and mercury in the vicinities of a large antimony mine, China[J]. *Microchemical journal*, 2011, 97(1): 12–19.
- [27] 卢莎莎, 顾尚义, 韩露, 等. 都柳江水体–沉积物间锑的迁移转化规律[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2013, 30(3): 131–136.
- [28] 李雪华. 锑矿区沉积物生态风险评价及修复技术研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
- [29] CIDU R, BIDDAU R, DORE E, et al. Antimony in the soil-water-plant system at the Su Suergiu abandoned mine(Sardinia, Italy): strategies to mitigate contamination[J]. *Science of the total environment*, 2014, 497/498(8): 319–331.
- [30] HILLER E, LALINSKÁ B, CHO VAN M, et al. Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia[J]. *Applied geochemistry*, 2012, 27(3): 598–614.
- [31] WILSON N J, CRAW S, HUNTER K. Contributions of discharges from a historic antimony mine to metalloid content of river waters, Marlborough, New Zealand[J]. *Journal of geochemical exploration*, 2004, 84(3): 127–139.
- [32] RITCHIE V J, ILGEN A G, MULLER S H, et al. Mobility and chemical fate of antimony and arsenic in historic mining environments of the Kantishna Hills District, Denali National Park and Preserve, Alaska[J]. *Chemical geology*, 2013, 335: 172–188.
- [33] MARIUSSEN E, LJØNES M, STRØMSENG A E. Use of sorbents for purification of lead, copper and antimony in runoff water from small arms shooting ranges[J]. *Journal of hazardous materials*, 2012, 243: 95–104.
- [34] KLEIN D H, ANDREN A W, BOLTON N E. Trace element discharges from coal combustion for power production[J]. *Water, air and soil pollution*, 1975, 5(1): 71–77.
- [35] 邱罡, 吴双桃, 陈少瑾. 水浮莲干体吸附去除水中的锑(Ⅲ)[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2 683–2 688.
- [36] IQBAL M, SAEED A, EDYVEAN R G J. Bioremoval of antimony(Ⅲ) from contaminated water using several plant wastes: optimization of batch and dynamic flow conditions for sorption by green bean husk (*vigna radiata*) [J]. *Chemical engineering journal*, 2013, 225: 192–201.
- [37] WU F, SUN F, WU S, et al. Removal of antimony(Ⅲ) from aqueous solution by freshwater cyanobacteria microcystis biomass[J]. *Chemical engineering journal*, 2012, 183: 172–179.
- [38] SALAM M A, MOHAMED R M. Removal of antimony(Ⅲ) by multi-walled carbon nanotubes from model solution and environmental samples[J]. *Chemical engineering research and design*, 2013, 91(7): 1 352–1 360.
- [39] LENG Y, GUO W, SU S, et al. Removal of antimony(Ⅲ) from aqueous solution by graphene as an adsorbent[J]. *Chemical engineering journal*, 2012, 211/212: 406–411.
- [40] LI X, DOU X, LI J. Antimony(V) removal from water by iron-zirconium bimetal oxide: performance and mechanism[J]. *Journal of environmental science*, 2012, 24(7): 1 197–1 203.
- [41] 刘峰, 刘锐平, 刘会娟, 等. 铁锰复合氧化物同时吸附锑镉性能研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(12): 3 189–3 196.
- [42] XU W, WANG H, LIU R, et al. The mechanism of antimony(Ⅲ) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binary oxide[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2011, 363(1): 320–326.
- [43] 叶鸣, 曾嵘, 张先斌, 等. 锰改性石英砂的表征及其对水中三价锑的吸附性能初探[J]. *广东化学*, 2013, 41(16): 44–46.
- [44] 李双双, 戴友芝, 李娜, 等. 铁改性海泡石的研制及吸附锑特性[J]. *水处理技术*, 2009, 35(5): 49–52.
- [45] Guo X, Wu Z, He M, et al. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: adsorption behavior and surface structure[J]. *Journal of hazardous materials*, 2014, 276: 339–345.

- [46] MIAO Y, HAN F, PAN B, et al. Antimony(V) removal from water by hydrated ferric oxides supported by calcite sand and polymeric anion exchanger[J]. Journal of environmental sciences, 2014, 26(2): 307-314.
- [47] 李双双, 戴友芝, 罗春香, 等. 锑在水中的形态变化及除锑技术现状[J]. 化工环保, 2009, 29(2): 131-134.
- [48] DU X, QU F, LIANG H, et al. Removal of antimony(Ⅲ) from polluted surface water using a hybrid coagulation-flocculation-ultrafiltration(CF-UF) process[J]. Chemical engineering journal, 2014, 254: 293-301.
- [49] GUO X, WU Z, HE M. Removal of antimony(V) and antimony(Ⅲ) from drinking water by coagulation-flocculation-sedimentation(CFS)[J]. Water research, 2009, 43(7): 4 327-4 335.
- [50] ZHU J, WU F, PAN X, et al. Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes[J]. Journal of environmental sciences, 2011, 23(7): 1 066-1 071.
- [51] 吴丰昌, 朱静. 用铁电极-电絮凝法处理含锑工业废水的方法: CN101781042A[P]. 2010-07-21.
- [52] 张家兴, 王超, 杨波, 等. 电混凝去除水中锑污染物[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4 244-4 248.

[责任编辑: 丁 蓉]

(上接第 121 页)

- [7] AZAR Y, WONG G N, WANG K, et al. 28 GHz propagation measurements for outdoor cellular communications using steerable beam antennas in New York City[C]//IEEE international conference on communications, Budapest, 2013: 5 143-5 147.
- [8] 韩鹏. 中近距离多波段无线电波传播建模与仿真[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
- [9] 李清. 基于射线追踪模型的室外为小区电波传播预测研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2011.
- [10] TABAKCIOGLU M B, CANSIZ A. Application of S-UTD-CH model into multiple diffraction scenarios with close building heights[C]//Mediterranean microwave symposium, Saida, 2013: 1-4.
- [11] KOUYOUMJIAN R G, PATHAK P H. A uniform geometrical theory of diffraction for an edge in a perfectly conducting surface[J]. Proceedings of the IEEE, 1974, 62(11): 1 448-1 461.
- [12] LI P, HUANG X, FANG Y. Capacity scaling of multihop cellular networks[C]//Proceedings of IEEE INFOCOM, Shanghai, 2011: 2 831-2 839.
- [13] MOHTASHAMI V, SHISHEGAR A A. Accuracy and computational efficiency improvement of ray tracing using line search theory[J]. IEEE transactions on microwaves, antennas & propagation, 2010, 4(9): 1 290-1 299.
- [14] NORMAN R J, MARSHALL J L, CARTER B A, et al. A new pseudo three-dimensional segment method analytical ray tracing (3-D SMART) Technique[J]. IEEE transactions on antennas and propagation, 2012, 60(12): 5 818-5 824.
- [15] FUSCHINI F, SALLABI H E, ESPOSTI V D, et al. Analysis of multipath propagation in urban environment through multidimensional measurements and advanced ray tracing simulation[J]. IEEE transactions on antennas and propagation, 2008, 56(3): 848-857.
- [16] 沈黎歌. GSM信号的植被衰落研究[D]. 西安: 西安邮电大学, 2008.

[责任编辑: 顾晓天]