

# 化学合成硫化亚铁(FeS)对三价锑的吸附作用研究

李冬丽<sup>1,2</sup>, 张国平<sup>1,\*</sup>, 马超<sup>1,2</sup>, 陈京晶<sup>1,2</sup>

(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 550081; 2.中国科学院大学,北京 100049)

**摘要:** 厌氧环境中硫化亚铁(FeS)在重金属元素的地球化学循环中扮演极其重要的角色。然而,厌氧条件下FeS与锑(Sb)之间的相互作用尚未有较为清晰的认识。为了探究厌氧条件下FeS对三价锑(Sb(III))的吸附动力学、吸附等温线以及吸附的影响因素,本研究以沉淀法制备的FeS为研究对象,测试了其溶解性以及表面形貌。并通过条件实验,考察不同pH、初始FeS、反应时间等因素对FeS吸附Sb(III)的影响。结果表明:吸附过程符合准二级动力学模型描述;中性条件下Langmuir吸附模型对吸附过程具有较高的拟合度,饱和吸附量为380.3 mg/g;Sb(III)在酸性条件下的吸附可能与硫化矿物Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的析出密切相关,这可能是与FeS溶解产生H<sub>2</sub>S反应的结果;而在中性及碱性条件下,FeS与Sb(III)的反应主要与表面吸附反应有关。

**关键词:** 硫化亚铁; 锑; 吸附; 相互作用

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2019)05-0738-07 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2019.47.107

锑(Sb)是一种有毒有害物质,早在20世纪70年代,Sb及其化合物就被美国国家环保署列入优先控制污染物,同时也被欧盟巴塞尔公约列入危险废物<sup>[1]</sup>。沉积物和水环境中的Sb化学形态比较复杂,无机形态主要以三价和五价形式存在<sup>[2]</sup>。氧化水体中Sb主要以氧化态的五价Sb为主,厌氧水体中则以还原态的三价Sb为主<sup>[3-4]</sup>。研究认为无机Sb的毒性强于有机Sb,三价Sb毒性强于五价Sb<sup>[5-6]</sup>。

铁硫化物广泛存在于地表水沉积物及地下水等厌氧环境中。低温水体中,沉积物环境中的铁硫化物主要以FeS形式存在,由于其结构多孔,结晶不完全,所以可能固持多种污染物。大量研究表明,FeS可以与As(III)发生反应形成外球表面络合物或者沉淀从而将As固定,对As的地球化学循环起极其重要的作用<sup>[7-10]</sup>。As与Sb是同族相邻元素,他们具有相似的化学性质及迁移转化机制<sup>[11]</sup>。然而,现阶段的很多研究都集中在水体氧化层中铁氧化物与Sb的相互作用,以及厌氧的沉积物环境中FeS对As、Hg、Mn等重金属吸附固定的研究,鲜少有关于厌氧条件下FeS对Sb吸附行为方面的研究。

因此,本研究主要探讨厌氧环境中FeS对Sb(III)的吸附作用,这将为阐明Sb的生物地球化学循环提供支撑和铺垫,进一步为指导Sb污染水体修复提供一定的理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

Sb(III)标准溶液及储备液均采用酒石酸锑钾(99+%,ACROS Organics公司)配置,浓度分别为1 mg/L、1 000 mg/L;FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O、NaCl、NaOH、HCl均为分析纯;实验试剂或溶液均采用除氧水配制,将去离子水加热沸腾20 min后通入氩气直至冷却,冷却后于厌氧缓冲箱中放置12 h,并在厌氧箱中平衡24 h后使用。

### 1.2 实验方法

吸附实验在10%氩气+90%氮气厌氧手套箱中进行。实验采用的FeS通过直接将FeSO<sub>4</sub>溶液与Na<sub>2</sub>S溶液按照摩尔比1:1混合而得,稳定3 h后保存于厌氧箱内。实验背景离子采用NaCl,浓度为0.2 mol/L,采用0.1 mol/L HCl或NaOH调节混合液pH,实验过程中体系pH的波动控制在±0.2内,

收稿日期: 2019-02-28; 改回日期: 2019-04-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801000); 国家基金委-贵州省联合基金-“喀斯特科学中心”项目(U1612442)。

第一作者简介: 李冬丽(1994-),女,硕士研究生,主要从事地球化学研究。E-mail: lidongli@mail.gyig.ac.cn.

\* 通讯作者: 张国平(1966-),男,研究员,主要从事矿山环境中锑的地球化学过程及影响研究。E-mail: zhangguoping@vip.gyig.ac.cn.

由于用于调节 pH 的酸、碱用量极小,对溶液体积产生影响可以忽略。通过预实验确定吸附实验的反应时间为 24 h。

### 1.2.1 FeS 稳定性实验

在 300 mL 的厌氧瓶中加入 FeS 悬浮液,使其初始浓度为 40 mg/L,总体积为 250 mL。实验设置 pH 梯度为 4、5、6.5、7、7.5、8.3、9.5,采用 pH 计监测溶液酸碱度,并进行实时调节,确保整个实验过程中 pH 的稳定。在磁力搅拌条件下充分反应 3 h 后取样过滤测定溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度。

### 1.2.2 pH 对吸附的影响

反应容器为 300 mL 厌氧瓶,FeS 初始浓度为 40 mg/L, Sb(III) 初始浓度为 20 mg/L,反应总初始体积为 250 mL,同时设置对照组(只加入 Sb(III) 不加入 FeS)。调节混合液初始 pH,在磁力搅拌条件下充分反应 24 h 后测定此时溶液的最终 pH 并取样过滤,取样体积为 5 mL,测定溶液 Sb(III) 以及  $\text{Fe}^{2+}$  浓度。实验以最终测定的 pH 为准。

### 1.2.3 吸附动力学实验

反应容器为 300 mL 厌氧瓶,FeS 初始浓度为 40 mg/L,稳定 1 h 后加入 Sb(III) 储备液,使其在溶液中的初始浓度为 20 mg/L,反应初始总体积为 250 mL。对照组设置:A 组只加入 Sb(III),B 组只加入 FeS。实验过程中采用 pH 计监测溶液酸碱度,并进行实时调节,确保整个实验过程中 pH 的稳定。在磁力搅拌条件下充分反应,于 0、5、10、15、20、30、40、50、60、90、120、180、300、720、1 440 min 采用注射器取样,取样体积为 5 mL,过滤后测定溶液中 Sb(III) 以及  $\text{Fe}^{2+}$  浓度。

### 1.2.4 吸附等温线实验

在一系列 15 mL 离心管中加入浓度为 11 mg/L 新鲜合成的 FeS,调节混合液 pH 为 7.5,稳定 3 h 后加入不同体积 Sb(III) 储备液,使其形成不同 Sb(III) 初始浓度(2~30 mg/L)。调节混合液初始 pH,在磁力搅拌条件下充分反应 24 h 后测定此时溶液的最终 pH 并取样过滤,取样体积为 5 mL,测定溶液 Sb(III) 以及  $\text{Fe}^{2+}$  浓度。实验以最终测定的 pH 为准。

### 1.3 分析仪器及方法

pH 使用 pH 计(UB-7,美国 Denver 公司)测定;利用 AFS-2202E 双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司)测定溶液中 Sb 浓度;溶液中 Fe(II) 浓度采用 72 系列单光束紫外可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)测定;所有测定样品均用

0.22  $\mu\text{m}$  聚醚砜微孔滤头过滤。合成的 FeS 在在厌氧箱内过滤后冷冻干燥,收集冻干后的粉末,在扫描电镜上进行测定。数据拟合使用 Origin 软件。

## 1.4 拟合模型

### 1.4.1 等温线模型

吸附等温线模型用于鉴定吸附剂的表面性质和亲和力,并比较吸附剂对水溶液中吸附质的吸附能力。实验采用 Langmuir 及 Freundlich 模型对 FeS 吸附 Sb(III) 的吸附等温数据进行非线性拟合。Freundlich 等温吸附模型是假设一种多层吸附,这种吸附是由于材料不均匀的表面分布的不均匀吸附热形成的。Freundlich 等温吸附模型方程式可以由式(1)表达:

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

式中  $q_e$  为吸附平衡时的吸附量(mg/g),  $C_e$  为平衡时溶液中 Sb(III) 的浓度(mg/L),  $K_f$  表示吸附能力的常数,  $n$  是描述吸附强度的常数。

Langmuir 等温吸附模型假设在吸附材料表面有限的吸附位点上发生单分子层吸附,吸附点位之间的吸附能力是相同的,并且吸附分子层之间没有相互作用。Langmuir 等温吸附模型方程式可以由式(2)表达:

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (2)$$

式中  $K_L$  为吸附平衡常数(L/mg),  $q_m$  为饱和吸附量(mg/g)。

分离因数  $R_L$  是表示 Langmuir 等温线的基本特征的无量纲常数,表达式如式(3):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (3)$$

式中  $C_0$  为初始浓度(mg/L);  $R_L > 1$  为不利吸附,  $R_L = 1$  为线性吸附,  $0 < R_L < 1$  为易于吸附,  $R_L = 0$  为不可逆吸附。

### 1.4.2 动力学拟合

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型模拟吸附动力学数据,方程式分别为式(4)和式(5)。

$$\ln(q_{e1} - q_t) = \ln q_{e1} - k_1 \times t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_{e2}} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中  $k_1$ 、 $k_2$  为动力学参数,  $t$  为反应时间(min),  $q_e$  为平衡吸附量(mg/g)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成 FeS 的性质

图 1 为合成的 FeS 表面形貌,可以看出 FeS 表

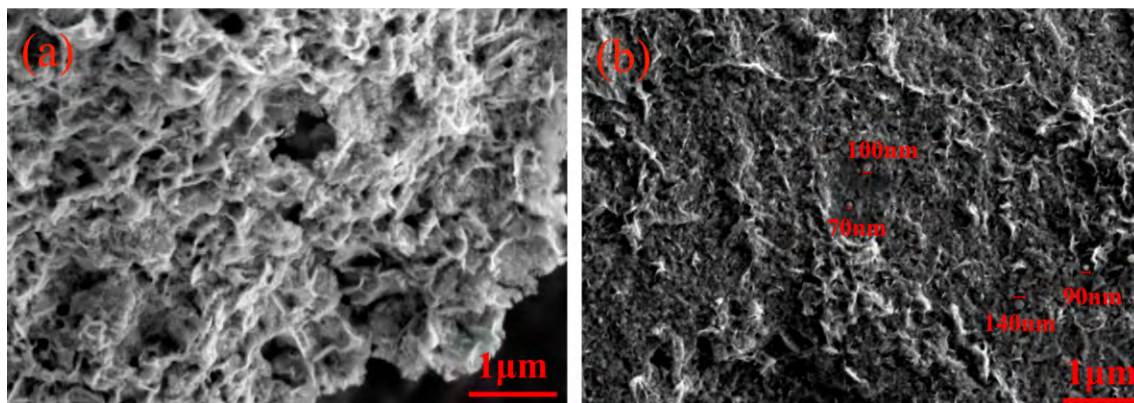
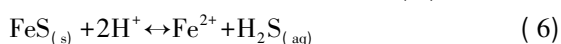


图1 合成 FeS 的扫描电子显微镜( SEM) 图

Fig.1 Scanning Electron Microscope ( SEM) images of synthesized FeS

面粗糙多孔,凹凸有褶皱。凹槽处聚集有大量小的蠕虫状颗粒,粒径最大不超过 150 nm。这与 Coles 等<sup>[12]</sup>、Csákberényi-Malasics 等<sup>[13]</sup>等人合成的 FeS 形貌基本相同。

如图 2 所示,pH 对合成的 FeS 溶解度影响很大。中性及碱性条件下,合成的 FeS 绝大部分以固体的形式存在,溶解量不超过总量的 20%。pH 为 7.5 时溶解度为 14%左右,pH 为 9 时,溶解度几乎为零,绝大部分以固体形式存在。而酸性条件下,FeS 大量溶解,当 pH 由 7 降至 6.5 时,溶液中溶解的 FeS 百分比由 15%迅速升高至 60%。pH 下降至 5.0 时,合成 FeS 的溶解度升高至 70%。根据 Rickard<sup>[14]</sup>的报道,其溶解可由以下式(6)表示:



$K_{sp}$  是在零离子强度下的表观溶解常数,由实验的 pH 和总溶解铁数据得出,二价金属硫化物的溶度积变化范围较大,CuS、CdS、ZnS 的  $pK_{sp}$  分别为 22.2、14.1、10.8<sup>[15]</sup>。而不同的文献报导的 FeS 的  $pK_{sp}$  有较大差异,在 3.5 ~ 4.87<sup>[11]</sup> 之间。Davison<sup>[16]</sup>指出,合成 FeS 的溶解度取决于合成方法,不同的合成方法合成的 FeS 溶解度存在较大差异。制备过程中  $\text{Fe}^{2+}$  来源、 $\text{S}^{2-}$  来源、背景离子类型及浓度、温度等都是影响 FeS 溶解度的因素<sup>[17]</sup>。与其他二价金属硫化矿物相比,FeS 溶度积相对较小,更容易溶解。由于 pH 对 FeS 溶解度的影响很大,下文中关于 FeS 对 Sb(III) 吸附的计算均已根据 FeS 的溶解度进行校准。

## 2.2 pH 对吸附的影响

从图 3 可以看出,溶液 pH 由酸性变化至碱性时,FeS 吸附能力发生显著变化。酸性条件下 FeS 对 Sb(III) 的吸附能力较强,pH ≤ 6.5 时,溶液中

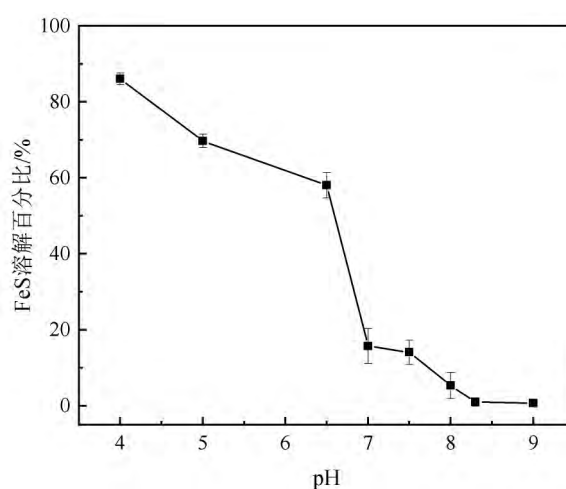
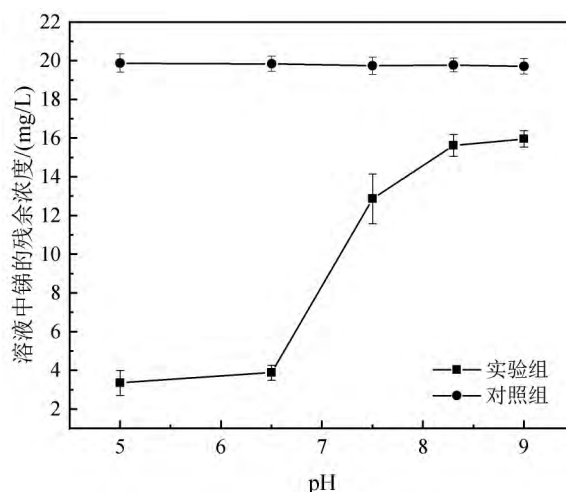


图2 FeS 溶解性随 pH 的变化趋势

Fig.2 The tendency of FeS solubility under different pH



实验组 FeS、Sb(III) 初始浓度分别为 40、20 mg/L, 对照组 FeS、Sb(III) 初始浓度分别为 0、20 mg/L

图3 吸附实验中 Sb 的残余浓度与 pH 的变化趋势

Fig.3 The effect of pH on concentrations of residual Sb in adsorption experiments

Sb(Ⅲ)的残余浓度小于4 mg/L。pH大于6.5时, FeS吸附能力随着pH增大而迅速减小。

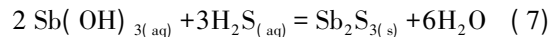
FeS的溶解性受到pH的影响极大,在偏酸性环境中下也能大量溶解,而根据Krupp<sup>[18]</sup>的研究,锑硫化物在酸性条件下的溶解度很小。推测在酸性条件下,除了FeS对Sb(Ⅲ)的吸附作用外,Sb(Ⅲ)可能与H<sub>2</sub>S发生反应形成Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>沉淀,从而造成溶液中Sb(Ⅲ)残余浓度低的现象。与Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)、As(Ⅴ)等在碱性条件下带电的离子不同,Sb(Ⅲ)在很宽的pH(2~10.4)范围内,主要以不带电的Sb(OH)<sub>3</sub>、HSbO<sub>2</sub>的形式存在<sup>[19]</sup>。理论上,酸碱度的改变对吸附不产生影响。而从图(2)中可以看出,随着pH的升高,吸附强度逐渐减弱,并且在Han等人<sup>[11]</sup>、Kang等人<sup>[20]</sup>对Sb(Ⅲ)的研究中,也观察到类似的结果。席建红和何孟常<sup>[21]</sup>、Chowdhury<sup>[22]</sup>等人认为这可能是由于碱性条件下溶液中过量的OH<sup>-</sup>与Sb(Ⅲ)竞争FeS表面的可吸附点位导致的结果。但是目前仍然没有学者给出确定的机制解释清楚这一现象。

### 2.3 吸附动力学

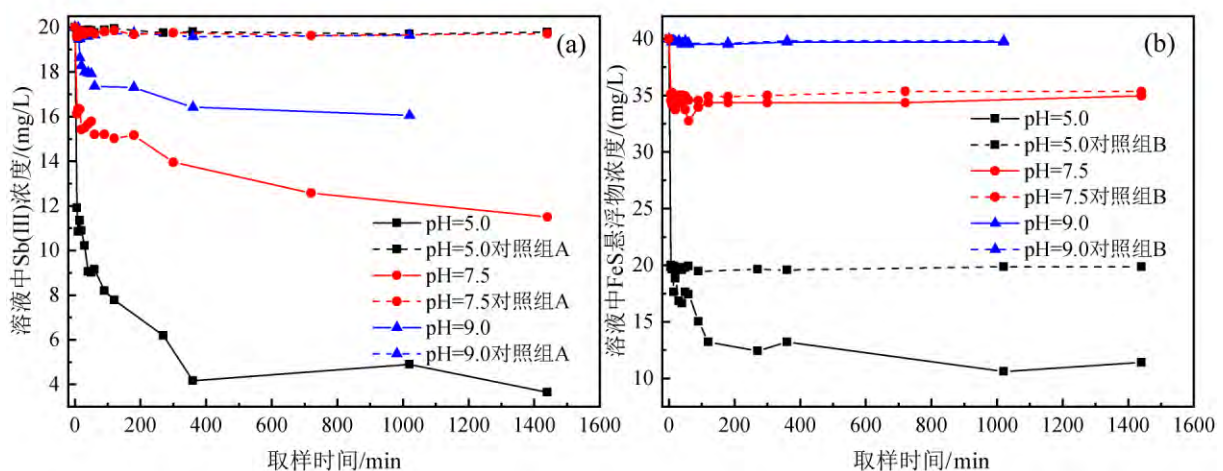
从图4a可以看出,随着反应时间的进行,吸附过程分为两个阶段:快速吸附阶段和后期缓慢吸附阶段。前100 min,溶液中Sb(Ⅲ)浓度迅速下降,吸附速率很快,随着实验的进行,吸附速率逐渐减小,在1000 min,即17 h时基本达到吸附平衡。反应最初,FeS颗粒的比表面积大,吸附活性位点多,吸附速率快,随着反应的进行,吸附逐渐变慢,此时内扩

散占吸附作用的主导地位。达到平衡时溶液中Sb(Ⅲ)残余浓度是酸性条件<中性<碱性,这与pH影响实验结果相符。

如图4b所示,在整个实验过程中,中性及碱性条件下,溶液中Sb(Ⅲ)浓度下降的同时,FeS浓度没有太大波动。在pH=5的实验中,未加入Sb(Ⅲ)的对照组溶液中Fe(Ⅱ)的浓度保持不变,而此时实验组溶液中Fe(Ⅱ)浓度不断增大,溶液中FeS浓度变化趋势与相应条件下溶液中Sb(Ⅲ)变化趋势相似。在同一酸性条件下,锑硫化物的溶解度较FeS小<sup>[11]</sup>,推测可能是由于FeS溶解产生的H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub>与Sb(Ⅲ)结合形成难溶的Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>沉淀(如式(7)),使溶液中H<sub>2</sub>S不断被消耗,导致反应方程式(6)的平衡不断的向右移动。而中性及偏碱性条件下,Sb(Ⅲ)与FeS之间的相互作用可能以表面吸附作用为主。



分别对数据进行线性拟合,得到相关系数 $R^2$ ,由截距以及斜率求出 $k_1$ 、 $k_2$ 及 $q_{e1}$ 、 $q_{e2}$ ,具体数值如表1所示。准一级以及准二级拟合的相关系数 $R^2$ 都较高,但是准一级的相关系数要小于准二级,准二级模型计算结果与实际相差不大,而准一级动力学模型的计算结果均小于实际吸附量。可见,准二级动力学模型能较好的评估整个吸附过程,说明FeS的吸附能力与吸附位点有关,在固定过程中,控制速率的主要因素是化学反应强度而非扩散作用。



实验组 FeS、Sb(Ⅲ) 初始浓度分别为 40、20 mg/L; 对照组 A 中 FeS、Sb(Ⅲ) 初始浓度分别为 0、20 mg/L;

对照组 B 中 FeS、Sb(Ⅲ) 初始浓度分别为 40、0 mg/L

图4 不同pH条件下溶液中Sb(Ⅲ)浓度及FeS浓度随时间的变化趋势

Fig.4 The tendency of Sb concentration versus time under different pH

表1 FeS 吸附 Sb(III) 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of Sb adsorption by FeS

pH	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_{e1}/(\text{mg/g})$	$k_1/[\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})]$	$R^2$	$q_{e2}/(\text{mg/g})$	$k_2/[\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})]$	$R^2$
5.0	905.88	$2.88\times 10^{-3}$	0.97	1490.76	$1.19\times 10^{-5}$	0.998
7.5	132.01	$2.07\times 10^{-3}$	0.954	250.01	$7.65\times 10^{-5}$	0.987
9.0	61.57	$2.23\times 10^{-3}$	0.875	102.04	$2.15\times 10^{-4}$	0.986

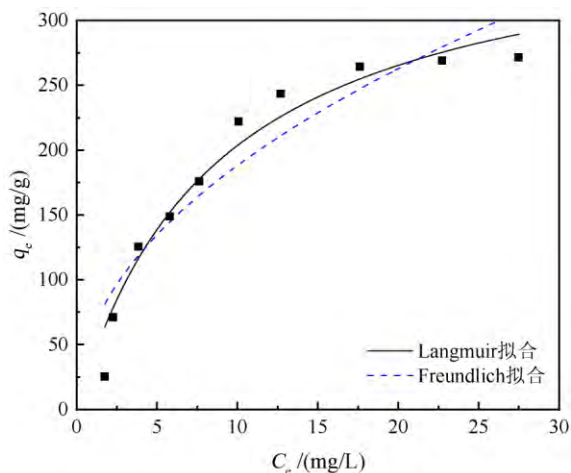
## 2.4 吸附等温线

分别使用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型对吸附结果进行拟合,结果发现 Langmuir 模型具有较高的拟合度 ( $R^2=0.956$ ),说明 Langmuir 模型能较好的描述 Sb(III) 在 FeS 上的吸附(表 2,图 5)。根据拟合所得的参数进行计算发现,分离系数  $R_L$  介于 0~1 之间,说明 FeS 对 Sb(III) 的吸附能力强。而 Freundlich 等温吸附模型的拟合度较低 ( $R^2=0.877$ ),说明 Freundlich 模型不能很好的描述被吸附的 Sb(III) 与水溶液中其平衡浓度之间的关系。

表 2 FeS 对 Sb(III) 的吸附等温线参数表

Table 2 Parameters of adsorption isotherms of Sb(III) on FeS

吸附等温线模型	常数及相关系数		
Langmuir	$q_m = 381.3 \text{ mg/g}$	$K_L = 0.115 \text{ L/mg}$	$R^2 = 0.956$
Freundlich	$1/n = 0.482$	$K_f = 62.114$	$R^2 = 0.877$



FeS 初始浓度为 11 mg/L, Sb(III) 初始浓度为 2~30 mg/L, pH=7.5

图 5 等温吸附模型的拟合图

Fig.5 Fitted isotherms of adsorption models

模型拟合结果可知,在 pH=7.5 条件下,FeS 对

Sb(III) 的饱和吸附量为 381.3 mg/g,将这一结果与其他吸附剂对 Sb(III) 的吸附容量进行比较,比较结果如表 3 所示。从比较结果可以知道,FeS 对 Sb(III) 吸附固定能力远强于其他吸附剂,这可能与合成的 FeS 表面性质有关。合成的 FeS 表面粗糙多孔,并具有大量纳米级颗粒,这极大地增加了 FeS 的比表面积,使更多的 Sb(III) 能吸附到其表面。

表 3 不同材料对 Sb(III) 的吸附容量比较

Table 3 The sorption capacities of Sb(III) on different materials

吸附剂	最大吸附容量/(mg/g)	文献来源
赤铁矿包裹磁性纳米颗粒	36.70	[23]
商用 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	19.90	[23]
膨胀珍珠岩	54.40	[24]
锰改性珍珠岩	76.50	[24]
FeOOH	12.18	[25]
MnOOH	17.05	[25]
Zr(III) 负载的皂化橙色废物	114.49	[19]
Fe(III) 负载的皂化橙色废物	136.42	[19]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 改性的碳纳米管	6.32	[26]
化学合成 FeS	381.3	本研究

## 3 结论

研究表明合成的 FeS 表面粗糙多孔,有大量的蠕虫状纳米颗粒,粒径最大不超过 150 nm,且 pH 对其溶解性有较大影响,偏酸性条件下较易溶解。pH 对 FeS 颗粒吸附 Sb(III) 有较大影响,吸附动力学符合准二级动力学模型。溶液 pH 为 7.5 时,吸附反应符合 Langmuir 模型描述,FeS 对 Sb(III) 有很强的吸附能力,其饱和吸附量为 380.3 mg/g。中性及偏碱性条件下,Sb(III) 与 FeS 之间的相互作用主要与表面吸附作用有关。而在低 pH 下,Sb(III) 与 FeS 之间的相互作用可能与生成难溶的 Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 沉淀密切相关,这可能是由于 Sb(III) 与 FeS 溶解产生的 H<sub>2</sub>S 发生反应的结果。

## 参 考 文 献

- [1] 张道勇. 零价铁去除水中锑(Sb)的研究[J]. 地球与环境, 2009, 37(3): 315-318.
- [2] 何孟常. 环境中锑的分布\_存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展, 2004, 16(1): 131-135.
- [3] 张亚平. 水、土环境中锑污染与控制研究进展[J]. 生态环境学报, 2011, 20(8-9): 1373-1378.
- [4] 黄艳超. 水环境中锑污染及其修复技术研究进展[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2015, 38(4): 122-128.
- [5] 吴琼, 张国平. 硫酸盐还原菌去除流动废水中锑的研究[J]. 地球与环境, 2016, 44(6): 691-699.
- [6] Zhang G, Ouyang X, Li H, et al. Bioremoval of antimony from contaminated waters by a mixed batch culture of sulfate-reducing bacteria[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 115: 148-155.
- [7] Niazi N K, Burton E D. Arsenic sorption to nanoparticulate mackinawite (FeS): An examination of phosphate competition[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 111-117.
- [8] Bostick B C, Fendorf S. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS<sub>2</sub>) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(5): 909-921.
- [9] Wolthers M, Charlet L, van Der Weijden C H, et al. Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) onto disordered mackinawite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(14): 3483-3492.
- [10] Couture R M, Rose J, Kumar N, et al. Sorption of arsenite, arsenate, and thioarsenates to iron oxides and iron sulfides: A kinetic and spectroscopic investigation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5652-5659.
- [11] Han Y S, Seong H J, Chon C M, et al. Interaction of Sb(III) with iron sulfide under anoxic conditions: Similarities and differences compared to As(III) interactions[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 762-770.
- [12] Coles C A, Rao S R, Yong R N. Lead and cadmium interactions with mackinawite: Retention mechanisms and the role of pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(6): 996-1000.
- [13] Cs kber ny-Malasics D, Rodríguez-Blanco J D, Kis V K, et al. Structural properties and transformations of precipitated FeS[J]. *Chemical Geology*, 2012, 294-295: 249-258.
- [14] Rickard D. The solubility of FeS[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(23): 5779-5789.
- [15] Morse J W, Arakaki T. Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(15): 3635-3640.
- [16] Davison W. The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature[J]. *Aquatic Sciences*, 1991, 53(4): 309-329.
- [17] Wolthers M, Charlet L, van Der Linde P R, et al. Surface chemistry of disordered mackinawite (FeS) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(14): 3469-3481.
- [18] Krupp R E. Solubility of stibnite in hydrogen-sulfide solutions, speciation, and equilibrium constants, from 25  C to 350  C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 3005-3015.
- [19] Biswas B K, Inoue J, Kawakita H, et al. Effective removal and recovery of antimony using metal-loaded saponified orange waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3): 721-728.
- [20] Kang M, Kawasaki M, Magara Y. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes[J]. *Desalination*, 2000, 131(1-3): 293-298.
- [21] 席建红, 何孟常. Sb(III)在蒙脱土、高岭土和针铁矿表面的吸附: pH值和离子强度的影响[J]. 环境化学, 2009, 28(1): 54-57.
- [22] Chowdhury S R, Yanful E K, Pratt A R. Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite-maghemite nanoparticles[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(2): 411-423.
- [23] Shan C, Ma Z, Tong M. Efficient removal of trace antimony(III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268: 229-236.
- [24] Sarı A, Şahinoğlu G, Tüzen M. Antimony(III) adsorption from aqueous solution using raw perlite and Mn-modified perlite: Equilibrium, thermodynamic, and kinetic studies[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(19): 6877-6886.
- [25] Thanabalasingam P, Pickering W F. Specific sorption of antimony(III) by the hydrous oxides of Mn, Fe, and Al[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1990, 49(1-2): 175-185.
- [26] Yu T, Zeng C, Ye M, et al. The adsorption of Sb(III) in aqueous solution by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified carbon nanotubes[J]. *Water Science and Technology*, 2013, 68(3): 658-664.

## Sorption of Sb( III) on Synthesized Iron Sulfide ( FeS)

LI Dongli<sup>1,2</sup>, ZHANG Gouping<sup>1</sup>, MA Chao<sup>1,2</sup>, CHEN Jingjing<sup>1,2</sup>

( 1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Iron sulfide ( FeS) plays an important role in the geochemical cycling of heavy metal elements in the anoxic setting. However, limited knowledge is available about the impact of FeS on the geochemical behavior of Sb. In this study, FeS was prepared by precipitation and characterized by scanning electron microscopy ( SEM). Batch experiments were carried out to investigate the sorption of Sb( III) on FeS under various conditions, such as pH, dosage and reaction time. The results indicated that the sorption is consistent with the pseudo-second-order kinetic model. The sorption of Sb( III) on the FeS at neutral pH could be well fitted by the Langmuir isotherm model, with a saturated adsorption capacity of 380.3 mg/g. It has been demonstrated that the reaction of Sb( III) at acidic pH may be related to the precipitation of  $Sb_2S_3$ , a result of the reaction between Sb( III) and sulfide produced through iron sulfide dissolution. Meanwhile, the interaction of FeS and Sb( III) was closely inferred with surface sorption under neutral and basic pH conditions.

**Key words:** iron sulfide; antimony; adsorption; interaction