

谢丽梅,韩欣妍,刘亦嘉,等.纳米铁复合生物炭与砷在土壤中的共迁移行为 [J]. 中国环境科学, 2025,45(6):3199-3208.

Xie L M, Han X Y, Liu Y J, et al. Co-transport behavior of nanoscale iron supported on biochar and arsenic in contaminated soils [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3199-3208.

纳米铁复合生物炭与砷在土壤中的共迁移行为

谢丽梅,韩欣妍,刘亦嘉,陈子阳,王禹,陈明* (苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏 苏州 215009)

摘要: 通过柱淋溶实验结合数值模拟,研究不同热解温度(500 和 800°C)制备的纳米铁复合生物炭(nFe/BC)自身迁移以及与砷(As)在污染土壤中的共迁移行为.结果表明,相较于原始生物炭(BC500 和 BC800),生物炭复合 Fe 后在 As 土壤中的迁移能力显著降低,分别减弱了约 57.8%(nFe/BC500)和 45.5%(nFe/BC800).这一结果归因于生物炭复合 Fe 后,颗粒表面 Zeta 电位变小(负电荷减少),减弱了 nFe/BC 与土壤颗粒之间的排斥势垒,导致 nFe/BC 的迁移能力较弱.并且随着热解温度升高,nFe/BC 表面含氧官能团减少,颗粒表面负电荷减少,与土壤颗粒之间作用能减弱,颗粒迁移能力降低.两点动力学滞留模型较好地拟合了 nFe/BC 在污染土壤中的穿透曲线,且进一步说明了 nFe/BC 的迁移特征.此外,原始生物炭迁移过程中竞争土壤表面吸附位点,促进 As 迁移;而 nFe/BC 先抑制 As 在土壤中迁移,再促进其迁移.分析原因是由于 nFe/BC 表面的铁单质或 Fe₃O₄ 与 As 反应并将其固定,但完全反应后会失去其原本的抑制作用,反而作为载体促进 As 在土壤中迁移,对地下水环境产生潜在危害.

关键词: 纳米铁复合生物炭; 砷; 污染土壤; 共迁移; 数值模拟

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-3199-10

Co-transport behavior of nanoscale iron supported on biochar and arsenic in contaminated soils. XIE Li-mei, HAN Xin-yan, LIU Yi-jia, CHEN Zi-yang, WANG Yu, CHEN Ming* (School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3199-3208

Abstract: Packed column experiments and numerical simulations were conducted to investigate the co-transport behavior of nanoscale iron supported on biochar (nFe/BC) pyrolyzed at 500°C and 800°C, respectively, with arsenic (As) in contaminated soil. The results showed that the mobility of nFe/BC (nFe/BC500 and nFe/BC800) in As-contaminated soil was obviously lower than that of pristine biochars (BC500 and BC800), decreasing by about 57.8% and 45.5% in As-contaminated soil, respectively. This is likely because zeta potentials of nFe/BC became less negative due to the adherence of positively charged Fe onto the BC. Therefore, electrostatic repulsion between nFe/BC and soil grain was weakened, resulting in a lower mobility of nFe/BC. Also the mobility of nFe/BC was reduced with an increase in pyrolysis temperature. This is likely because that the surface charge of nFe/BC produced at high temperature was less negative, due to the lower density of O-containing functional groups. Therefore, the total repulsive interaction energies between nFe/BC and soil grain were reduced. A two-site kinetic retention model was successfully employed to simulate the transport of nFe/BC in soils, further illustrating the co-transport characteristics of nFe/BC. Additionally, pristine BCs facilitated the transport of As due to the competition between BCs and As for the available sorption sites on the soil surface. However, nFe/BC first inhibited the transport of As, and then promoted it. The main reason could be because the iron substance or Fe₃O₄ on the surface of nFe/BC reacted with As, and then fixed it in soil. Once the reaction between nFe/BC and As was completed, nFe/BC lost its original inhibitory effect, and instead acted as a carrier to promote As transport in soil. This could cause potential risks of As to the groundwater environment.

Key words: nanoscale iron supported on biochar; arsenic; contaminated soil; co-transport; numerical simulation

砷在土壤中主要以无机态 As(III)和 As(V)含氧酸盐的形式存在,其中,As(III)具有更强的迁移性和生物有效性,其毒性是 As(V)的 60 多倍,并且可以通过食物链对人类健康造成威胁,具有高毒性、致癌性和致突变性^[1-2].近年来,人们开发了各种土壤砷污染的修复技术,包括固化/稳定化、淋洗、微生物修复、植物修复等^[3-6],其中,研究与应用较多的是固化稳定化技术.在过去的几十年里,基于一系列不同固化/稳

定化剂的原位修复受到了极大的关注^[7].这些固化/稳定化剂中,铁基材料对降低砷的迁移性和毒性表现出显著效果^[8].特别是纳米铁的施用可高效减弱砷的毒性,因此受到了广泛研究^[9-10].然而,纳米铁的现场应用存在容易发生表面钝化,导致反应性迅速

收稿日期: 2024-11-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42007130,42407306)

* 责任作者, 讲师, chenming@usts.edu.cn

降低,在磁力、静电引力和范德华力的作用下纳米铁颗粒容易团聚形成大颗粒或链状结构的问题^[11],大大抑制其效率.使用废弃生物质热解产生的生物炭具有环境友好、稳定性强、比表面积大、多级多孔结构^[12]和电子供体容量的特点^[13],被视为提升纳米铁的稳定性、有效性及延长使用寿命的良好载体^[14].制备得到的纳米铁复合生物炭(nFe/BC)对污染土壤中的砷具有优异的固定能力^[15-16].nFe/BC 通过材料的吸附作用以及表面的铁氧化物、铁氢氧化物将 As(III)氧化为 As(V),之后 As(V)进一步进行表面络合和沉淀作用固定^[17].nFe/BC 是一种很有前途的修复砷污染土壤的改良剂.关于 nFe/BC 在土壤中的迁移行为如何影响砷在土壤中的迁移转化研究甚少.

nFe/BC 具有较大的比表面积和良好的吸附性能,可以吸附土壤中的污染物与其协同迁移,改变污染物的形态,促进污染物向地下水转移,对环境存在一定的潜在危害.nFe/BC 通过静电吸引、与羟基的络合以及与芳香族络合物的 $\pi-\pi$ 等相互作用增加对污染物的吸附,进一步作为载体促进污染物在多孔介质中迁移^[18-20].同时,在不同温度条件下制备的 nFe/BC 理化性质大不相同.随着热解温度升高,生物炭的 pH 值逐渐增高,这与其含有大量碱性官盐类、 CaCO_3 及金属有关^[21-22],高 pH 值可能会促进土壤中砷的生物有效性^[23-24].此外,热解温度能够影响热解过程中铁的转化,生物质在无氧和高温条件下能够将铁氧化物还原为零价铁^[25],当热解温度达到 700℃ 时有 Fe_3C 形成,随着温度进一步升高 Fe_3C 峰消失^[26].不同温度下制备的 nFe/BC 其理化性质的改变可能会进一步影响砷的迁移转化.

本论文通过在不同热解温度下制备的 nFe/BC 用于砷污染土壤为填充介质的柱实验,研究了 nFe/BC 对土壤中砷迁移转化的影响,利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等光学表征分析不同热解温度制备的 nFe/BC 表面特性,运用 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)理论结合两点动力学模型揭示 nFe/BC 和 As 的共迁移行为与滞留机理.

1 材料与方法

1.1 纳米铁复合生物炭的制备与表征

以秸秆为生物质源,破碎,过 2mm 筛,秸秆与

Fe_2O_3 (按质量比 20:1)在翻转式振荡器中预混合 2h,使之混合均匀,然后将其置于氮气氛围管式炉中,初始温度设置为 25℃,升温速率为 15℃/min,设置热解温度分别为 500 和 800℃,恒温保持 2h 后冷却至室温,制备得到纳米铁复合生物炭材料(nFe/BC500 和 nFe/BC800);在相同热解条件下制备得到原始生物炭材料(BC500 和 BC800),对其进行球磨、过筛.在固液比为 1:20(wt/wt)条件下测定 nFe/BC 和 BC 的 pH 值、通过元素分析仪(Vario ELIII Elementar, Germany)测试 nFe/BC 和 BC 的 C、H、O、N 和 S 元素的含量、采用 SEM(Quanta FEG 250, FEI, America)对 nFe/BC 和 BC 的表面形貌进行分析、使用 XRD(D8-Focus, Bruker AXS Co., Ltd., Germany)测定 nFe/BC 和 BC 的矿物组成、采用马尔文纳米粒度仪(ZetaSizer Nano-ZS analyzer, Malvern Instrument Inc., UK)测量 nFe/BC 和 BC 的水力学直径及 Zeta 电位.

1.2 砷污染土壤的采集与表征

土壤介质采自湖南省某矿区砷(As)污染农田表层土(0~20cm).将土样自然晾晒风干,去除其中树根、杂草等杂物,压碎后过筛,得到粒径在 600~710 μm (平均直径 650 μm)范围的土壤颗粒.土壤介质的性质表征包括:(1)将土壤介质按固液比为 1:2.5 与去离子水混合,在 160r/min 条件下震荡 24h,静置 1h 后,用酸度计测定 pH 值;(2)土壤质地根据 ASTM 方法分析;(3)取部分土壤用 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}_2$ 消解,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 7500A, Agilent Co., USA)测定土壤中金属元素的含量.

1.3 柱淋溶实验

采用玻璃层析柱进行柱淋溶实验,柱内径为 1.2cm,干法将土壤颗粒分层装入填充柱中,装填高度为 8cm,柱子两端放入孔径为 80 μm 的尼龙膜作为支撑材料,填充柱的平均孔隙率约为 4.84.用蠕动泵自下而上泵入背景溶液(1mmol/L KCl)预饱和 24h,期间缓慢增加蠕动泵的流速,直到调节蠕动泵的流速稳定至 0.25mL/min.预饱和结束后,继续泵入 1mmol/L 的示踪剂 NaBr 溶液,使用 CXTFIF 软件拟合示踪剂的穿透曲线获得填充柱的平均孔隙水流速度和水动力弥散系数^[27].继续向饱和土柱中泵入 30PVs 的 200mg/L 的纳米铁复合生物炭悬浮液(nFe/BC500 和 nFe/BC800,背景溶液为 1mmol/L

KCl),然后泵入 50PVs 的 1mmol/L KCl 溶液.相同条件下,原始生物炭悬浮液(BC500 和 BC800)的柱迁移实验作为对照.迁移实验至少重复 3 次.悬浮液泵入填充柱前预先超声 30min,并在迁移过程中不断搅拌,使入流液保持分散.出流液采用自动部分收集器收集于 10mL 的玻璃试管中,每 40min 收集一次.采用紫外分光光度计(UV, TU-1800,普析通用)测试出流液中 nFe/BC500、nFe/BC800、BC500 和 BC800 的浓度,同时将部分出流液用 H₂SO₄-H₂O₂ 消解测定总 As 浓度,分别绘制出流液中胶体颗粒物和总 As 的穿透曲线.

迁移实验结束后,土柱在 -50°C 条件下冷冻干燥 24h,然后将柱中土壤分 8 组取出,研磨,混合均匀.每段分别称取 0.05g 土样,加入 HNO₃/HF/H₂O₂ 消解,测试消解液中 As 浓度,得到每段土柱中滞留的 As 浓度.

1.4 理论计算与模型拟合

1.4.1 DLVO 理论 结合经典的 DLVO 理论半定量计算 nFe/BC-水-土壤颗粒之间的相互作用能^[28-29].颗粒间总的作用势能由范德华引力势能和双电层静电势能组成,计算公式如下^[30-32]:

$$\phi_{\text{Total}} = \phi_{\text{vdw}} + \phi_{\text{EDL}} \quad (1)$$

式中: ϕ_{Total} 是总势能; ϕ_{vdw} 是范德华引力势能; ϕ_{EDL} 是静电排斥势能.

$$\phi_{\text{vdw}} = -\frac{Aa_p}{6h} \left(1 + \frac{14h}{\lambda}\right)^{-1} \quad (2)$$

$$A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (3)$$

$$\phi_{\text{EDL}} = \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a_p \left[2\psi_1 \psi_2 \ln \left(\frac{1+e^{-\kappa h}}{1-e^{-\kappa h}} \right) + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln(1 - e^{-2\kappa h}) \right] \quad (4)$$

$$\kappa^2 = \frac{1000e^2 N_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \sum_i M_i Z_i^2 \quad (5)$$

式中: A 是 nFe/BC(nFe/BC500 和 nFe/BC800)-水-土壤体系的 Hamaker 常数(4.41×10^{-21} 和 3.94×10^{-21} J); a_p 是 nFe/BC 的水力学半径 m ; h 是 nFe/BC 与土壤颗粒间的距离 m ; λ 是特征波长,通常为 100nm ^[33]; A_{11} (nFe/BC500: 6.91×10^{-20} J 和 nFe/BC800: 6.52×10^{-20} J)、 A_{22} (6.5×10^{-20} J)、 A_{33} (3.7×10^{-20} J) 分别为 nFe/BC、土壤和水的 Hamaker 常数^[18,34-36]; ε_0 是真空介电常数, 8.854×10^{-12} F/M; ε_r 是水的相对介电常数, 78.5 ^[37]; ψ_1 和 ψ_2 是 nFe/BC 与土壤颗粒的 Zeta 电位, mV ; κ 为

德拜-休克尔参数, m^{-1} ; e 是电子的电荷量, 1.6×10^{-19} C; N_A 是阿佛加德罗常数, 6.02×10^{23} mol^{-1} ; k_B 是玻尔兹曼常数, 1.38×10^{-23} J/K^[38]; T 是热力学温度, 293K ; M_i 是电解质浓度, mol/L ; Z_i 是电解质离子价态.

1.4.2 两点动力学模型 选用基于一维对流弥散扩散公式的两点动力学吸附模型拟合 nFe/BC 在土柱中的穿透曲线,计算公式如下^[39-40]:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial (S_1)}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial (S_2)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial q C}{\partial x} \quad (6)$$

$$\rho_b \frac{\partial (S_1)}{\partial t} = \theta k_1 C - \rho_b k_{1d} S_1 \quad (7)$$

$$\rho_b \frac{\partial (S_2)}{\partial t} = \theta k_2 \left(1 - \frac{S_2}{S_{\text{max}2}} \right) C \quad (8)$$

式中: C 是水相中 nFe/BC 的浓度, mg/L ; θ 是体积含水量; x 是垂直方向的距离, cm ; S_1 和 S_2 分别为滞留在位点 1 和位点 2 上 nFe/BC 的浓度, mg/g ; D 是水动力弥散系数, cm^2/min ; q 是达西速率, cm/min ; k_1 和 k_2 分别为位点 1 和位点 2 上的一阶沉降速率常数, min^{-1} ; k_{1d} 为位点 1 上的一阶解吸速率常数, min^{-1} ; $S_{\text{max}2}$ 为位点 2 上 nFe/BC 的最大滞留量, mg/g .

基于沉积动力学假设,由 nFe/BC 的穿透曲线计算净床渗透系数:

$$\lambda_0 = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{C_i}{C_0} \right) \quad (9)$$

式中: λ_0 为净床渗透系数; L 为柱长, cm ; C_i/C_0 为 nFe/BC 出流比,无量纲.

nFe/BC 的沉积速率系数计算公式如下:

$$k = \lambda_0 v_p \quad (10)$$

式中: v_p 为土柱中孔隙水流速度, m/d ; k 为时间和距离相关的系数. nFe/BC 的最大迁移距离定义为当 99.9% 的 nFe/BCs 被截留时所迁移距离, cm :

$$L_{\text{max}} = -\frac{v_p}{k} \ln \left(\frac{C_i}{C_0} \right) \quad (11)$$

2 结果与讨论

2.1 纳米铁复合生物炭的表征

如图 1(a,b,e,f)所示,纳米铁复合生物炭呈管状片层结构,相比于原始生物炭,在纳米铁复合生物炭的孔道内部分布着小颗粒(图 1(b)和(f)),进一步对其进行扫描电子显微镜和能谱(SEM-EDS)分析,如图

1(c,d,g,h)所示,可以发现,对于 nFe/BC500,Fe 元素的占比为 59.34%,O 的元素占比为 23.12%,C 元素的占比为 17.54%,说明孔隙内部小颗粒为铁氧化物.根据原子百分比,铁氧之比约为 3:4,说明铁的主要存在形态可能为 Fe₃O₄.而对于 nFe/BC800,C 和 Fe 是 nFe/BC800 上主要的元素,说明 800℃下热解制备的纳米铁复合生物炭上的铁可能是 Fe(0).由 XRD(图 2)可以看出,原始生物炭的矿物组成主要为 SiO₂、KCl、CaCO₃.nFe/BC500 和 nFe/BC800 表面还分别

存在 Fe₃O₄ 和 Fe(0)的特征吸收峰.进一步表明,Fe₃O₄ 是 nFe/BC500 上 Fe 的主要形态;Fe(0)是 nFe/BC800 上 Fe 的主要存在形态.这是因为生物质在限氧高温热解条件下会产生还原气氛,可以将金属氧化物还原为金属单质,并且热解温度越高,对金属氧化物的还原程度越高^[25,41].因此,随着热解温度的升高,Fe 的形态从 Fe₂O₃ 转化为 Fe₃O₄ 后,再进一步还原成 Fe(0),当热解温度为 500 和 800℃时,生物炭上分别形成 Fe₃O₄ 和 Fe(0)^[16,34].

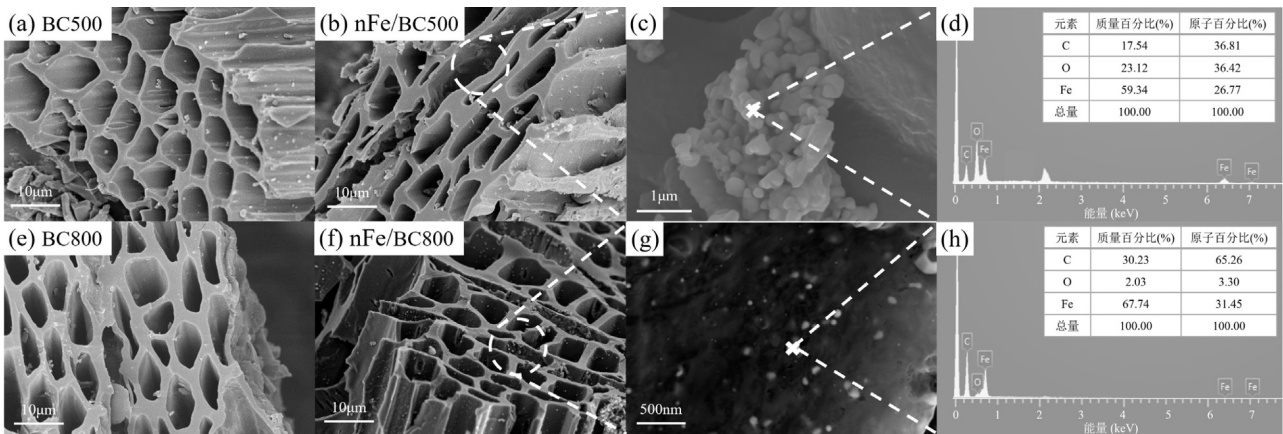


图 1 原始生物炭和纳米铁复合生物炭的 SEM 图及 EDS 能谱图
Fig. 1 SEM images of BC and nFe/BC, and corresponding EDS images

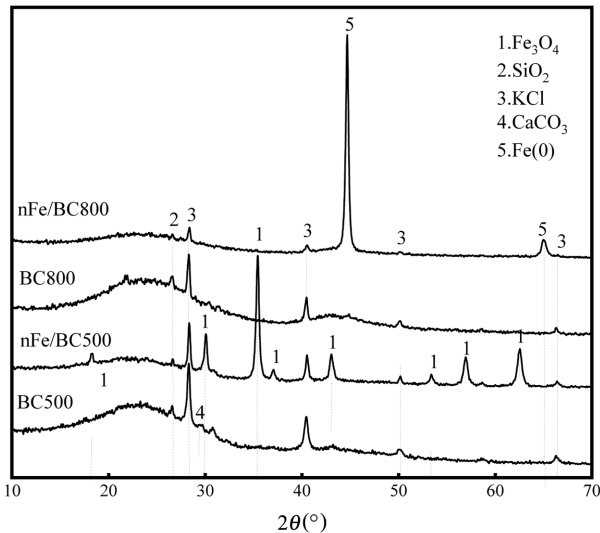


图 2 纳米铁复合生物炭和原始生物炭的 XRD 图
Fig.2 Powder XRD pattern of nFe/BC and BC

如表 1 所示,随着热解温度升高,nFe/BC 的 pH 值从 9.80 升高至 10.4,说明随热解温度增加,nFe/BC 的碱度相应增加.而相同热解温度的原始生物炭和纳米铁复合生物炭的 pH 值变化不大,说明负载铁后

对生物炭的 pH 值影响不大.此外,随着热解温度升高, nFe/BC 的 C 含量基本不变,O、H 和 N 含量减少,说明随着热解温度的升高,nFe/BC 表面含氧官能团减少^[42].但是,相较于原始生物炭,nFe/BC 的 C 含量减少,氧含量增多,例如,热解温度为 500℃时,C 元素含量从 65%(BC500)降低到 57%(nFe/BC500);O 元素含量从 11.6%(BC500)增加至 12.5%(nFe/BC500).

零电荷点(PZC)定义为净质子电荷等于零的 pH 值,是表征胶体稳定性的重要参数^[31].当胶体分散在 pH 值接近 PZC 时,胶体的表面电荷趋近于零,静电力减弱,胶体之间易形成团聚/聚集.由图 3 可以发现,随着溶液 pH 值降低,nFe/BC 表面的电位相应减小(绝对值减小),这是由于氢离子中和 nFe/BC 表面负电荷使其所带的净负电荷减少,从而 Zeta 电位降低^[43].此外,在 pH 值为 2~10 的范围内 nFe/BC 均带负电,且相同 pH 值时低温制备的 nFe/BC 表面电荷明显多负于高温制备的 nFe/BC 和 BC,说明随着热解温度升高,nFe/BC 的 Zeta 电位降低.主要是因为随热解温度升高,nFe/BC 表面的含氧官能团减少.先前文献同

样报道随热解温度增加,生物炭纳米颗粒表面的含氧官能团减小,颗粒表面的 Zeta 电位随之降低^[44].相较于 BC,在相同 pH 值条件下负载纳米铁之后 nFe/BC 的表面电荷减少,例如,当 pH 值为 7 时,复合纳米铁后,BC 的 Zeta 电位分别从 -47.6mV(BC500)降低至 -38.1mV(nFe/BC500),从 -43.1mV(BC800)降低至 -34.5mV(nFe/BC800),因此颗粒间相互作用会减弱,颗粒间更容易发生团聚.说明 BC 负载纳米铁后会降低其在环境中的稳定性.

表 1 纳米铁复合生物炭和原始生物炭的理化性质

Table 1 Selected characteristics of nFe/BC and BC

理化性质	nFe/BC500	BC500	nFe/BC800	BC800
pH 值	9.80	9.90	10.4	10.3
C (%)	57	65	58	66
H (%)	2.3	2.8	1.0	1.5
O (%)	12.5	11.6	7.10	5.60
N (%)	0.59	0.64	0.00	0.55
S (%)	0.32	0.23	0.33	0.43
水力学半径(nm)	170 ± 3.0	215 ± 2.3	141 ± 2.9	187 ± 1.8

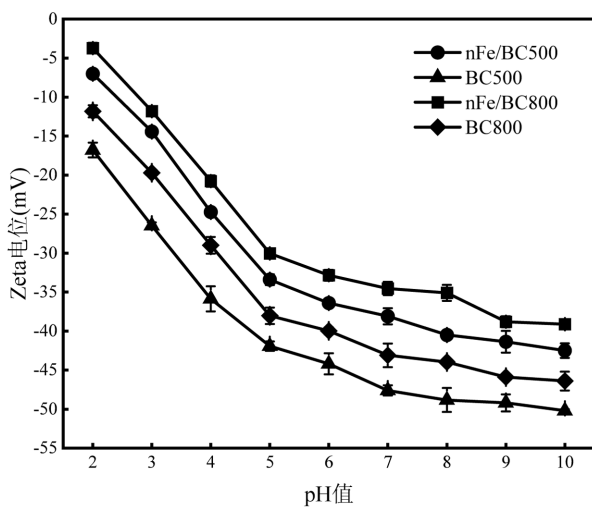


图 3 纳米铁复合生物炭和原始生物炭的 Zeta 电位

Fig.3 Zeta potentials of nFe/BC and BC as a function of pH

2.2 砷污染土壤的表征

如表 2 所示,砷污染土壤的 pH 值为 7.95,为碱性土壤,一般而言,As 的迁移能力随着土壤 pH 值的增加而增加,弱碱性的土壤性质有利于 As 的迁移^[45].砷污染土壤中粉粒和粘粒含量较高,占比达到 48.3%和 33.3%,砂粒含量较低仅占 18.4%,属于粉粘壤土.污染土壤中 As 的浓度高达 501.05mg/kg,为中国农用地土壤污染风险管控标准(BG15618-2018)

的 4 倍(120mg/kg);除 As 外,污染土壤中还存在着丰富的矿物元素,如 Al(37.22%)、Fe(27.61%)、Ca(2.52%)、Mn(1.11%)等;这些矿物元素的存在可能会影响 As 的形态,例如,氧化铁对 As 具有很强的吸附作用,As(III)或 As(V)在氧化铁表面能够形成单齿状或双齿状的螯合物^[31,46-47];铝矿与 As 能够发生络合反应生成内球络合物^[48],从而降低 As 在土壤中的迁移性和有效态.此外,污染土壤中有有机碳(SOC)和有机氮(SON)的含量分别为 1.20 和 0.589g/kg,研究表明在还原条件下,土壤有机物(包括有机碳和有机氮)矿化会促使含 As 铁氧化物还原溶解,导致 As 在土壤中重新迁移^[49-50].同时,生物炭的添加也会对土壤中氮的流失及砷的阻控存在影响^[51].

表 2 土壤的理化性质

Table 2 Selected characteristics of soils

理化性质	砷污染土	未污染土
pH 值	7.95	5.05
砂粒(%)	18.4	25.0
粉粒(%)	48.3	54.2
黏粒(%)	33.3	20.8
Zeta 电位(mV)	-28.8 ± 1.9	-30.7 ± 1.8
As (mg/kg)	501.05	0.103
Al (mg/kg)	37.22	16.7
Fe (mg/kg)	27.61	32.3
Ca (mg/kg)	2.52	5.19
Mn (mg/kg)	1.11	0.0861
SOC (g/kg)	1.20	5.24
SON (g/kg)	0.589	0.550

2.3 纳米铁复合生物炭在砷污染土壤中的迁移行为

如图 4(a)所示,出流液中 nFe/BC 的出流比随着泵入 nFe/BC 悬浮液增加而逐渐增加,最终 nFe/BC500 和 nFe/BC800 最大出流比分别为 0.326 和 0.261.这一结果说明随着热解温度升高,nFe/BC 的迁移能力有所降低.这与 Wang 等^[27]报道随着热解温度增加,生物炭的迁移能力显著下降的结果一致.比较图 4(a)和 4(b),nFe/BC 在砷污染土壤中的迁移能力明显低于其在未污染土壤中的迁移能力.例如,nFe/BC500 和 nFe/BC800 在未污染土柱出流液中的质量回收率分别为 50.1%和 43.5%,而在砷污染土柱出流液中的质量回收率仅为 25.0%和 19.9%(表 3),分别减少了 50.1%和 54.3%.主要由于砷污染土壤中砂粒含量较少,黏粒含量较多,nFe/BC 在迁移过程中会堵塞孔隙,滞留在土柱中.此外,砷污染土壤中含有较高的铁铝

氧化物(表 2),为 nFe/BC 在土柱中提供较多的有利滞留位点,导致 nFe/BC 在砷污染土中的迁移能力较弱. 两点动力学滞留模型很好地拟合了 nFe/BC 在土壤中的穿透曲线($R^2>0.985$)(表 3).拟合得到 nFe/BC500 和

nFe/BC800 在砷污染土壤中的最大滞留量分别为 23.9,26.8mg/g,分别是其在未污染土壤中最大滞留量 (9.68,12.5mg/g)的 2.5 和 2.1 倍.这一结果进一步说明 nFe/BC 更容易在砷污染土壤中发生滞留.

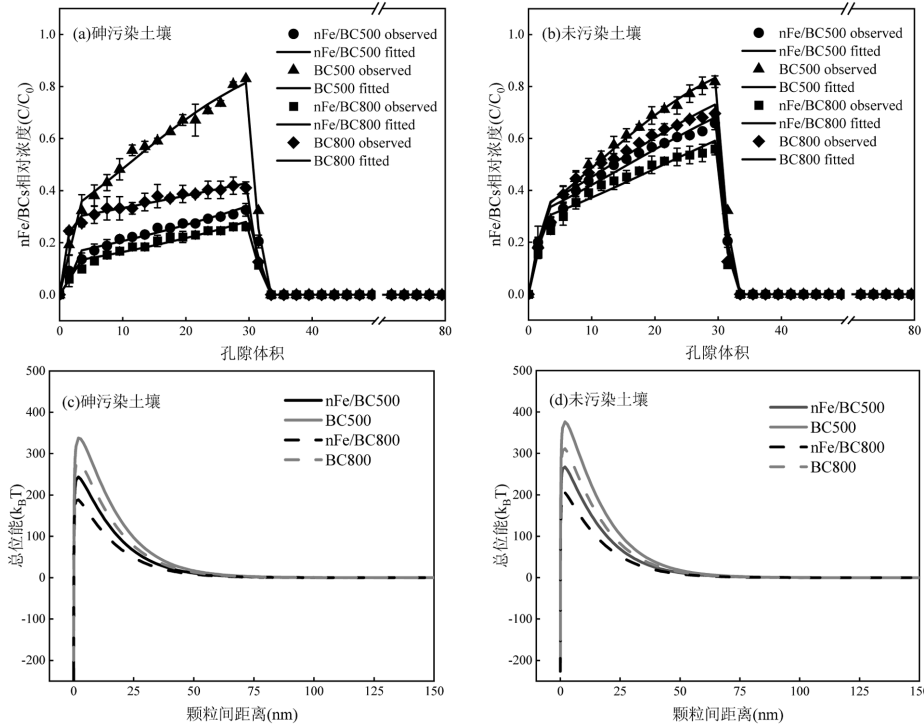


图 4 纳米铁复合生物炭和原始生物炭在土壤中的穿透曲线及 DLVO 相互作用势能

Fig.4 Observed (symbols) and fitted (lines) breakthrough curves of nFe/BC and BC in soil columns, and DLVO interaction energy between nFe/BC and soil

表 3 纳米铁复合生物炭和原始生物炭的质量回收率和两点动力学吸附模型拟合参数

Table 3 Mass recovery of nFe/BC and BC and fitting parameters of two-point kinetic model

土壤介质	颗粒物	质量回收率 (%)	L_{max} (cm)	Φ_{max} ($k_B T$)	k_1 (min^{-1})	k_{1d} (min^{-1})	k_{1d}/k_1	k_2 (min^{-1})	S_{max2} (mg/g)	R^2
砷污染土壤	nFe/BC500	25.0	39.9	244	0.421	0.205	0.488	0.108	23.9	0.987
	BC500	59.3	106	338	0.417	0.269	0.646	0.0646	6.57	0.996
	nFe/BC800	19.9	34.2	189	1.398	0.655	0.469	0.123	26.8	0.993
	BC800	36.5	54.8	283	3.306	1.751	0.530	0.0797	16.8	0.998
未污染土壤	nFe/BC500	50.1	80.0	267	0.719	0.419	0.583	0.0697	9.68	0.996
	BC500	60.1	109	377	0.379	0.249	0.658	0.0625	6.27	0.996
	nFe/BC800	43.5	66.4	205	9.95	5.57	0.559	0.0745	12.5	0.993
	BC800	53.3	87.8	312	8.81	5.29	0.600	0.0664	8.34	0.994

注: L_{max} 为nFe/BC的最大迁移距离; Φ_{max} 为nFe/BC与土壤颗粒之间的排斥势垒; k_1 为位点1的沉降速率常数; k_{1d} 为位点1的解吸速率常数; k_2 为位点2的沉降速率常数; S_{max2} 为位点2的最大滞留量; R^2 为Pearson相关系数.

比较纳米铁复合生物炭和原始生物炭,可以发现,在相同热解温度条件下,生物炭复合 Fe 后的迁移能力显著降低($P<0.05$),例如,出流液中 BC500 和 BC800 的质量回收率分别为 59.3%和 36.5%,而当生物炭复合 Fe 后,分别降低至 25.0%(nFe/BC500)和

19.9%(nFe/BC800)(表 3).最大迁移距离(L_{max})也能说明 nFe/BC 和 BC 在砷污染土柱中的迁移情况.当生物炭负载 Fe 后,其 L_{max} 分别从 106cm(BC500)减小到 39.9cm(nFe/BC500),从 54.8cm(BC800)减小到 34.2cm(nFe/BC800)(表 3).主要是因为生物炭复合 Fe

后,颗粒表面的 Zeta 电位变小(负电荷减少),导致 nFe/BC 与土壤介质之间总的相互作用能减弱,如图 4(c,d).例如,复合 Fe 后,BC500 和 BC800 与砷污染土颗粒之间的最大相互作用能分别从 $338k_B T$ 降低至 $244k_B T$,从 $283k_B T$ 降低至 $189k_B T$ (表 3).因此,nFe/BC 在砷污染土壤中迁移能力较弱.这与 Wang 等^[52]报道的关于 Fe_3O_4 复合碳纳米管的迁移行为一致.结合两点动力学滞留模型进一步解释 nFe/BC 和 BC 的迁移特征,如表 3 所示,原始生物炭 BC500 和 BC800 在污染土柱中位点 1 上 k_{1d}/k_1 值为 0.646 和 0.30,均大于相同热解温度下 nFe/BC 在位点 1 上的 k_{1d}/k_1 值(0.488 和 0.469),说明生物炭复合 Fe 后,其在位点 1 上的解吸速率降低,导致其在位点 1 上的滞留量增加,迁移性降低.同样,生物炭复合 Fe 后,位点 2 上 k_2 和 S_{max2} 均增加,例如,BC500 在污染土柱中最大滞留量 S_{max2} 为 $6.57mg/g$,而相同条件下 nFe/BC500 在污染土柱中 S_{max2} 达到 $23.9mg/g$,增加了 264%,表明 nFe/BC 更容易在土柱中滞留,导致其迁移能力减弱.

2.4 纳米铁复合生物炭对砷在污染土壤中迁移转化的影响

由图 5 可以发现,当体系中没有 nFe/BC 或 BC 存在时,出流液中 As 的浓度随着泵入背景溶液的增加先下降,而后保持不变,在 23PVs 左右又开始上升,在 50PVs 左右达到峰值($1.8mg/L$)后基本保持不变.主要因为刚泵入 KCl 背景溶液时,体系离子强度增加促进了土壤中水溶态 As 的释放;但由于水溶态 As 的含量较低,所以出流液 As 的浓度很快下降并趋于稳定.随着背景溶液的继续泵入(离子强度增加),一方面 Cl^- 竞争土壤表面砷酸根和亚砷酸根非专性吸附位点的作用^[53],另一方面体系离子强度增加使土壤中的铁铝氧化物对 As(III)的吸附能力下降,促进了 As 以溶解态的形式释放^[54].当体系中存在 nFe/BC 或 BC 时,相较于空白对照,随着 BC 悬浮液的泵入,土壤中水溶态 As 的穿透提前至 19PVs(BC500)和 21PVs(BC800),并且最终出流液中 As 的平衡浓度达到 $2.2mg/L$.主要是因为 BC 迁移过程中会竞争土壤表面砷酸根和亚砷酸根有限的吸附位点,促进了 As 的释放.此外,与 BC500 相比,BC800 的迁移能力较弱,能更多的滞留在土柱中,因此其对 As 吸附位点竞争作用更强.并且由于 BC 具有给电子能力,会降低体系的 Eh 值,因此可能将砷酸根还原成

H_3AsO_3 ^[55],不带电的 H_3AsO_3 在土壤中具有更强的迁移能力.同时,在还原性环境中,土壤中的胶体和黏土矿物变为电负性,吸附于这些物质上的砷会被解吸下来,进而促进 As 的迁移^[56].不同的是,nFe/BC 延迟了污染土柱中 As 的迁移,例如,nFe/BC500 和 nFe/BC800 存在时,出流液中 As 的穿透发生在 25PVs 左右.主要是因为 nFe/BC 在土柱中的迁移能力较弱,滞留在土柱中的 nFe/BC 表面的铁单质和 Fe_3O_4 能够与砷酸根和亚砷酸根反应形成沉淀,进而抑制土壤中 As 的迁移^[57-58].但当出流液中 As 穿透曲线达到平衡浓度($1.9mg/L$)时,其值稍大于空白对照,说明 nFe/BC 对出流液中 As 的平衡浓度也具有促进作用.这主要是因为 nFe/BC 表面的铁单质和 Fe_3O_4 的含量有限,完全与 As 反应之后,就失去了原本的抑制作用,反而作为载体促进了 As 的迁移.综上所述,原始生物炭可以促进 As 在土壤中的迁移转化,而滞留在土柱中的 nFe/BC 虽然可以短时间内抑制 As 的迁移,起到固定 As 的作用,但在失去活性之后仍然存在载体促使 As 进一步迁移的风险,对地下水环境产生潜在危害.

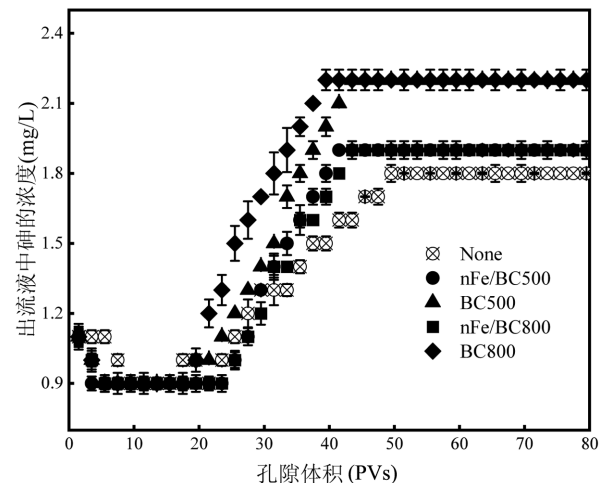


图 5 砷在土壤中的的穿透曲线

Fig.5 Breakthrough curves of As in soil columns

2.5 纳米铁复合生物炭对砷在污染土壤中滞留行为的影响

如图 6 所示,污染土中 As 的浓度分布随土柱深度的增加而不断增加.例如,当体系中存在 nFe/BC500 时,土柱入口处(0~1cm)As 的量为 $0.491mg/L$,而在出口处(7~8cm)As 的含量增加至 $0.545mg/L$.这一结果与前人报道关于胶体颗粒物对污染物在土柱中滞留结果不

一致^[59-60]。主要因为前人开展柱迁移实验使用的土壤介质为未污染土壤,当污染物和胶体悬浮液同时泵入土柱后,污染物首先会通过静电吸附、沉淀等作用被土壤介质吸附,当吸附饱和后,污染物会继续向深层土壤迁移,因此泵入特定量污染物后,随着土柱深度的增加,污染物浓度不断降低;而本文柱迁移实验使用的土壤介质为 As 污染土壤,当入流液泵入土柱后,入流液中背景电解质 Cl⁻起到竞争土壤表面砷酸根和亚砷酸根非专性吸附位点的作用,并且随着泵入土柱中离子强度的增加使土壤中铁、铝氧化物对 As(III)的吸附能力下降,此外,当入流液中含有 nFe/BC 时,泵入土柱的 nFe/BC 也起到竞争土壤表面砷酸根和亚砷酸根吸附位点的作用,因此促进了 As 向深层土壤中迁移,增加其对地下水环境的危害。

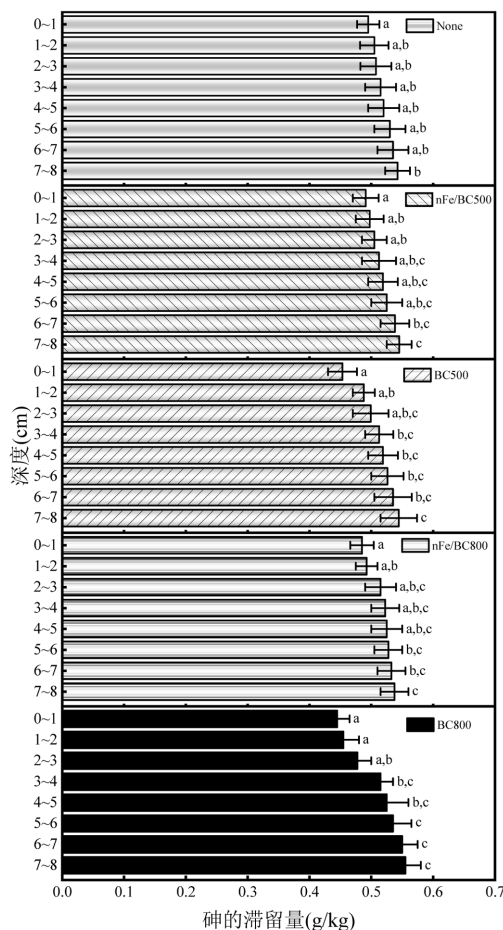


图6 土柱中 As 的浓度分布

Fig.6 Concentration distribution of As in soil columns

3 结论

3.1 热解温度为 500 和 800°C 条件下制备的纳米铁

复合生物炭 nFe/BC500 和 nFe/BC800 中 Fe 的主要存在形态分别为 Fe₃O₄ 和 Fe(0)。

3.2 相同热解温度下,生物炭复合 Fe 后的迁移能力显著减弱,并且热解温度越低,其迁移能力减弱更明显,BC800 复合 Fe 后迁移能力降低了 45.5%,而 BC500 复合 Fe 后的迁移能力降低了 57.8%。

3.3 纳米铁复合生物炭虽短时间内抑制 As 在土壤中迁移,起到沉淀固定的作用,但是在失去活性之后仍然存在促使 As 进一步迁移的风险,对地下水环境产生潜在危害。

参考文献:

- [1] Kumar P R, Chaudhari S, Khilar K C, et al. Removal of arsenic from water by electrocoagulation [J]. *Chemosphere*, 2004,55(9):1245-1252.
- [2] Liu B T, Kim K H, Kumar V, et al. A review of functional sorbents for adsorptive removal of arsenic ions in aqueous systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,388:121815.
- [3] 黄占斌,李昉泽.土壤重金属固化稳定化的环境材料研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2017,36(11):840-851.
Huang Z B, Li F Z. Research progress of environmental materials on solidification and stabilization of heavy metals in soil [J]. *Materials China*, 2017,36(11):840-851.
- [4] 陈 灿,陈寻峰,李小明,等.砷污染土壤磷酸盐淋洗修复技术研究 [J]. *环境科学学报*, 2015,35(8):2582-2588.
Chen C, Chen X F, Li X M, et al. Study on washing remediation technology of arsenic contaminated soil using phosphate [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015,35(8):2582-2588.
- [5] 姜朵朵,孙 璐,卜元卿,等.耐砷真菌分离鉴定及对土壤生物有效砷的影响 [J]. *生态与农村环境学报*, 2015,31(5):774-778.
Jiang D D, Sun L, Bu Y Q, et al. Isolation, identification and effect of three arsenic-resistant strains on bioavailable arsenic in soil [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015,31(5):774-778.
- [6] 宋玉婷,雷泞菲,李淑丽.植物修复重金属污染土地的研究进展 [J]. *国土资源科技管理*, 2018,35(5):58-68.
Song Y T, Lei N F, Li S L. Advances in phytoremediation of heavy-metal-contaminated land [J]. *Scientific and Technological Management of Land and Resources*, 2018,35(5):58-68.
- [7] Doherty S J, Tighe M K, Wilson S C. Evaluation of amendments to reduce arsenic and antimony leaching from co-contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2017,174:208-217.
- [8] 龚航远,陈旭光,杨志辉,等.掺铁羟基磷灰石对铅镉砷的去除性能研究 [J]. *中国无机分析化学*, 2021,11(6):131-139.
Gong H Y, Chen X G, Yang Z H, et al. Study on the removal of lead, cadmium and arsenic by iron-doped hydroxyapatite [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021,11(6):131-139.
- [9] Dong H R, Li L, Lu Y, et al. Integration of nanoscale zero-valent iron and functional anaerobic bacteria for groundwater remediation: a review [J]. *Environment International*, 2019,124:265-277.
- [10] Xie Y K, Dong H R, Zeng G M, et al. The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface

- environment: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,321: 390–407.
- [11] 王 峰, 谭祥鹏, 廖 斌, 等. 纳米零价铁修复土壤重金属污染研究进展 [J]. *应用化工*, 2023,52(4):1257–1263.
- Wang F, Tan X P, Liao B, et al. Review on remediation of soil heavy metal pollution by nanoscale zero-valent iron [J]. *Applied Chemical Industry*, 2023,52(4):1257–1263.
- [12] Huang J, Zimmerman A R, Chen H, et al. Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater [J]. *Environmental Pollution*, 2020,258: 113809.
- [13] Zhang Y, Xu X Y, Cao L Z, et al. Characterization and quantification of electron donating capacity and its structure dependence in biochar derived from three waste biomasses [J]. *Chemosphere*, 2018,211: 1073–1081.
- [14] Li J N, Zhang Y, Wang F H, et al. Arsenic immobilization and removal in contaminated soil using zero-valent iron or magnetic biochar amendment followed by dry magnetic separation [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,768:144521.
- [15] Wang S S, Gao B, Li Y C, et al. Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,322:172–181.
- [16] Fan J, Chen X, Xu Z B, et al. One-pot synthesis of nZVI-embedded biochar for remediation of two mining arsenic-contaminated soils: Arsenic immobilization associated with iron transformation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,398:122901.
- [17] Liu K, Li F B, Cui J H, et al. Simultaneous removal of Cd (II) and As(III) by graphene-like biochar-supported zero-valent iron from irrigation waters under aerobic conditions: Synergistic effects and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,395:122623.
- [18] Chen M, Tao X Y, Wang D J, et al. Facilitated transport of cadmium by biochar-Fe₃O₄ nanocomposites in water-saturated natural soils [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,684:265–275.
- [19] Jin R F, Liu Y, Liu G F, et al. Influence of chromate adsorption and reduction on transport and retention of biochar colloids in saturated porous media [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020,597:124791.
- [20] Sun Y F, Zhang Z, Heng J X, et al. Co-transport of U(VI) and colloidal biochar in quartz sand heterogeneous media [J]. *Science of The Total Environment*, 2022,816:151606.
- [21] Lehmann J, Rillig M C, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota—A review [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011,43(9):1812–1836.
- [22] Ding Y, Liu Y G, Liu S B, et al. Biochar to improve soil fertility: A review [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2016,36(2):36.
- [23] Beesley L, Inneh O S, Norton G J, et al. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil [J]. *Environmental Pollution*, 2014,186:195–202.
- [24] Li G, Khan S, Ibrahim M, et al. Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018,348:100–108.
- [25] Xiao X, Chen B L, Chen Z M, et al. Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: A critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(9):5027–5047.
- [26] Jiang S F, Ling L L, Chen W J, et al. High efficient removal of bisphenol A in a peroxymonosulfate/iron functionalized biochar system: Mechanistic elucidation and quantification of the contributors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,359:572–583.
- [27] Wang D, Jaisi D P, Yan J, et al. Transport and retention of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanoparticles in natural soils [J]. *Vadose Zone Journal*, 2015,14(7):1–13.
- [28] Derjaguin B, Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes [J]. *Acta Physicochim Ussr*, 1993,43(1–4): 30–59.
- [29] Verwey E J W, Overbeek J T G. Theory of the stability of lyophobic colloids [J]. *Journal of Physical & Colloid Chemistry*, 1955,10(2):224–225.
- [30] Hogg R, Healy T W, Fuerstenau D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1966,62:1638–1651.
- [31] Shaaban A, Se S M, Dimin M F, et al. Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber woodsawdust via slow pyrolysis [J]. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 2014, 107:31–39.
- [32] Wang D J, Zhang W, Zhou D M. Antagonistic effects of humic acid and iron oxyhydroxide grain-coating on biochar nanoparticle transport in saturated sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10):5154–5161.
- [33] Chen M, Wang D J, Yang F, et al. Transport and retention of biochar nanoparticles in a paddy soil under environmentally-relevant solution chemistry conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2017,230:540–549.
- [34] Deng J M, Yoon S, Pasturel M, et al. Interactions between nanoscale zerovalent iron (NZVI) and silver nanoparticles alter the NZVI reactivity in aqueous environments [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,450(4):138406.
- [35] Kocur C M, O'Carroll D M, Sleep B E. Impact of nZVI stability on mobility in porous media [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013,145:17–25.
- [36] Israelachvili J N. Intermolecular and surface forces [J]. *Quarterly Review of Biology*, 2011,2(3):59–65.
- [37] 杨 蓉, 赵 凡, 桂向阳, 等. 老化作用对微塑料与镉在运河沿岸土壤中共迁移影响 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(11):6260–6270.
- Yang R, Zhao F, Gui X Y, et al. Effect of aging on co-transport of microplastics and cadmium in canal soils [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(11):6260–6270.
- [38] Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. Interfacial Lifshitz-van der waals and polar interactions in macroscopic systems [J]. *Chemical Reviews*, 1988,88(6):927–941.
- [39] Gersztyn L, Karczewska A, Gałka B. Influence of pH on the solubility of arsenic in heavily contaminated soils/Wpływ pH na rozpuszczalność arsenu w glebach silnie zanieczyszczonych [J]. *Nephron Clinical Practice*, 2013,24(3):7–11.

- [40] Ohtsuka T, Yamaguchi N, Makino T, et al. Arsenic dissolution from Japanese paddy soil by a dissimilatory arsenate-reducing bacterium *Geobacter* sp. OR-1 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12):6263-6271.
- [41] Lawrinenko M, Laird D A, van Leeuwen J H. Sustainable pyrolytic production of zerovalent iron [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017,5(1):767-773.
- [42] Gregory J. Approximate expressions for retarded van der waals interaction [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1981,83(1): 138-145.
- [43] 褚灵阳,汪登俊,王玉军,等.不同环境因子对纳米羟基磷灰石在饱和填充柱中迁移规律的影响 [J]. *环境科学*, 2011,32(8):2284-2291. Chu L Y, Wang D J, Wang Y J, et al. Transport of hydroxyapatite nanoparticles in saturated packed column: Effects of humic acid, pH and ionic strengths [J]. *Environmental Science*, 2011,32(8):2284-2291.
- [44] Wang D J, Zhang W, Hao X Z, et al. Transport of biochar particles in saturated granular media: Effects of pyrolysis temperature and particle size [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47(2):821-828.
- [45] Bradford S A, Simunek J, Bettahar M, et al. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003,37(10):2242-2250.
- [46] Akm A, Bm A, Smsbc D, et al. Arsenic contamination in abandoned and active gold mine spoils in Ghana: Geochemical fractionation, speciation, and assessment of the potential human health risk [J]. *Environmental Pollution*, 2020,216:114116.
- [47] 牛汝苗,杨光,高一帆,等.土壤铁对厌氧砷氧化耦合硝酸盐还原过程的影响 [J]. *中国环境科学*, 2025,45(3):1456-1464. Niu R M, Yang G, Gao Y F, et al. Effect of soil iron on anaerobic arsenic oxidation coupled with nitrate reduction [J]. *China Environmental Science*, 2025,45(3):1456-1464.
- [48] 张进贤,单慧媚,廖丹雪,等.磷酸盐对土壤吸附一硫代砷的影响 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(8):3849-3857. Zhang J X, Shan H M, Liao D X, et al. Effect of phosphate on monothioarsenate adsorption to soil [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(8):3849-3857.
- [49] Rawson J, Siade A, Sun J, et al. Quantifying reactive transport processes governing arsenic mobility after injection of reactive organic carbon into a bengal delta aquifer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(15):8471-8480.
- [50] Gao Z P, Weng H C, Guo H M. Unraveling influences of nitrogen cycling on arsenic enrichment in groundwater from the Hetao Basin using geochemical and multi-isotopic approaches [J]. *Journal of Hydrology*, 2021,595:125981.
- [51] 丁一淇,黄邓铃尧,唐炳然,等.载氧生物炭对水稻土中氮转化及砷迁移的影响 [J]. *中国环境科学*, 2025,45(3):1410-1421. Ding Y Q, Huang D L Y, Tang B Y, et al. Effects of oxygen-loaded biochar on nitrogen transformation and arsenic migration in paddy soil [J]. *China Environmental Science*, 2025,45(3):1410-1421.
- [52] Wang D, Park C M, Masud A, et al. Carboxymethylcellulose mediates the transport of carbon nanotubes-magnetite nanohybrid aggregates in water-saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(21):12405-12415.
- [53] 吴萍萍.不同类型矿物和土壤对砷的吸附-解吸研究 [D]. 北京:中国农业科学院, 2011. Wu P P. Study on arsenate adsorption-desorption by different minerals and soils [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.
- [54] Goldberg S, Johnston T C. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001,234(1):204-216.
- [55] Brookins D G. Eh-pH diagrams for geochemistry [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988.
- [56] Grossl P R, Eick M, Sparks D L, et al. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(2):321-326.
- [57] 闫钰霖,燕文明,钱宝,等.纳米 Fe_3O_4 覆盖对沉积物-水界面砷释放的影响 [J]. *中国环境科学*, 2022,42(12):5836-5844. Yan Y L, Yan W M, Qian B, et al. Effect of nFe_3O_4 capping on arsenic release at sediment-water interface [J]. *China Environmental Science*, 2022,42(12):5836-5844.
- [58] 李国华.铁基材料对含砷污酸中砷的去除及其机理研究 [D]. 昆明:昆明理工大学, 2022. Li G H. Study on removal of arsenic from arsenic contaminated acid by iron based materials and mechanism [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [59] Zhao X, Sobecky A P, Zhao L, et al. Chromium(VI) transport and fate in unsaturated zone and aquifer: 3D sandbox results [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,306:203-209.
- [60] Chen M, Chen X, Xu X Y, et al. Biochar colloids facilitate transport and transformation of Cr(VI) in soil: Active site competition coupling with reduction reaction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,440: 129691.

作者简介: 谢丽梅(1999-),女,江西赣州人,苏州科技大学硕士研究生,主要从事土壤污染物的迁移转化与归趋等环境化学行为方面研究.发表论文 2 篇.2211021023@post.usts.edu.cn.