

Zn²⁺和 HCO₃⁻对纳米磁性铁去除水中砷的影响

赵娜¹, 王瑜², 杨卫春¹, 王云燕¹, 柴立元¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 兰州石化公司研究院, 兰州 730060)

摘 要: 研究 Zn²⁺和 HCO₃⁻对纳米磁性铁去除水中砷的影响。结果表明: Zn²⁺可以显著增强纳米磁性铁对砷的吸附, 使 As(V)去除率由原来的 66%提高到 99%以上; HCO₃⁻对纳米磁性铁吸附砷具有明显的抑制作用, 使 As(V)去除率降至 15%; 而 Zn²⁺可以削弱 HCO₃⁻对 As(V)吸附的抑制效应, 在较短时间内(2 h)去除 90%以上的 As(V), 达到世界卫生组织规定的饮用水砷标准 10 μg/L。

关键词: 砷; 锌; 碳酸氢根; 吸附; 纳米磁性铁

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

Effect of Zn²⁺ and HCO₃⁻ on arsenic removal from drinking water by magnetite nanoparticles

ZHAO Na¹, WANG Yu², YANG Wei-chun¹, WANG Yun-yan¹, CHAI Li-yuan¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Research Institute of Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The effects of Zn²⁺ and HCO₃⁻ on arsenic adsorption by magnetite nanoparticles were investigated. The results show that in the presence of Zn²⁺, the As(V) adsorption on magnetite nanoparticles is significantly enhanced and the arsenic removal rate is increased from 66% to over 99%; and the arsenic (V) adsorption can be suppressed by the presence of HCO₃⁻, resulting in the fact that the arsenic removal rate is reduced to 15%. However, the addition of Zn²⁺ can offset the negative effect of bicarbonate on arsenic (V) adsorption by magnetite nanoparticles, thus, the arsenic (V) can be effectively removed by over 90% in 2 h, to meet the drinking water standard for arsenic (10 μg/L) set by world health organization.

Key words: arsenic; zinc; bicarbonate; adsorption; magnetite nanoparticles

目前, 水体砷污染已经成为全球范围内普遍存在的问题。除了孟加拉国及印度孟加拉邦地区灾难性的水砷污染, 美国、墨西哥、智利等国家也发现了高浓度的砷^[1]。我国砷污染问题也十分严重, 已有 13 个省存在着饮用水中砷过量的问题^[2-3]。近年来, 我国、美国、欧盟先后将砷的饮水标准最大允许浓度(Maximum contaminant level, MCL)下调为世界卫生组织建议的 10 μg/L^[4]。标准的重新修订, 迫切需要改进或发展相应的除砷处理技术。但是已有的水处理技术(如絮凝沉淀、离子交换、膜处理等)存在或费用高,

或处理效率低, 或产生废弃物量大等缺点, 难以实现广泛的应用^[5]。

吸附法凭借其除砷处理效果好、易操作、成本低等优点, 逐渐受到研究者的青睐^[6-8]。诸多文献显示, 铁的氧化物对砷具有较优的吸附性能, 源于二者能形成特殊结构的配合体^[9-11]。但是, 这些吸附剂普遍存在比表面积小、传质速度慢、回收困难等问题^[12-13]。近来, 纳米技术的出现带来了新的发展前景。纳米颗粒吸附剂由于在水体中分散性好、传质速度快、还可克服传统工艺的不足(如填料塔的阻塞、膜污染等),

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50925417); 国家自然科学基金重点资助项目(50830301); 国家水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(2009ZX07212-001-01); 湖南省科技计划资助项目(2010WK3043)

收稿日期: 2010-08-02; **修订日期:** 2010-12-23

通信作者: 杨卫春, 讲师, 博士; 电话: 0731-88830875; E-mail: yang220222000@yahoo.com.cn

在废水处理方面越来越受到科研工作者的关注^[14-16]。纳米磁性铁吸附砷被认为是一项很有前景的除砷技术,这是由于纳米磁性铁具有比表面积大、吸附能力强、磁性特征而易于从水中分离等优点,因此,该技术成本较低、操作简单,可直接应用于小型污水处理厂甚至家庭用户^[17]。

目前,关于纳米磁性铁吸附砷的研究还不系统,特别是共存离子对纳米磁性铁吸附砷影响的研究。在自然水体中,砷常常会与一些离子共同存在。如,金属离子 Zn^{2+} 是环境水体中常见的离子,常以 mg/L 级^[18-20] 出现,碳酸氢根(HCO_3^-)几乎存在于所有的环境水体中,地下水中总碳酸盐浓度范围是 $0.5\sim 8\text{ mmol/L}$ 。这些共存的离子会对砷的吸附行为产生重要的影响。已有研究表明,在 Zn^{2+} 共存条件下, As(V) 在针铁矿上的吸附明显增强^[21]。而 HCO_3^- 会对砷在铁氧化物上的吸附产生竞争性的抑制作用^[22-23]。但是目前关于 Zn^{2+} 和 HCO_3^- 对砷吸附影响研究的报道很少。

在水体环境中砷通常以三价(As(III))和五价(As(V))形式存在, As(V) 是含氧水体中的热力学稳定形态,也是地表水中砷的主要存在形式。

因此,本文作者研究 Zn^{2+} 和 HCO_3^- 对纳米磁性铁去除水体中 As(V) 的影响,为纳米磁性铁应用于水体砷的处理提供依据。

1 实验

1.1 材料及分析方法

实验所用纳米磁性铁(Fe_3O_4)来源于美国 Reade Advanced Materials (www.reade.com) (Reno, NV, USA)。纯度(质量分数) $>98\%$,颗粒密度约为 5.18 g/cm^3 ,平均粒径为 19.3 nm ,比表面积为 $60\text{ m}^2/\text{g}$,零电荷点(pHpzc)为 6.8 。图1所示为厂家提供的纳米磁性铁的 TEM 像。如图1所示,纳米磁性铁颗粒分布较为均匀,形状较为规则,大致呈球形。

实验所用试剂均为分析纯。称取一定量五氧化二砷($\text{As}_2\text{O}_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶解于 1 L 浓度为 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液中,得到 1000 mg/L 的 As(V) 储备液。实验中所用背景溶液含有 0.01 mol/L NaNO_3 和 0.005 mol/L 三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐(Tris),用 NaOH 和 HNO_3 调节 pH 值至 8.0 (在此条件下, 93.29% 的 As(V) 以 HAsO_4^{2-} 的形式存在, 6.69% 的 As(V) 以 H_2AsO_4^- 的形式存在, 0.02% 的 As(V) 以 AsO_4^{3-} 的形式存在。以上数据由 Visual Minteq 软件计算得到);含砷溶液由背景电解液加一定量 As(V) 储备液配制而成。考察 Zn^{2+} 和

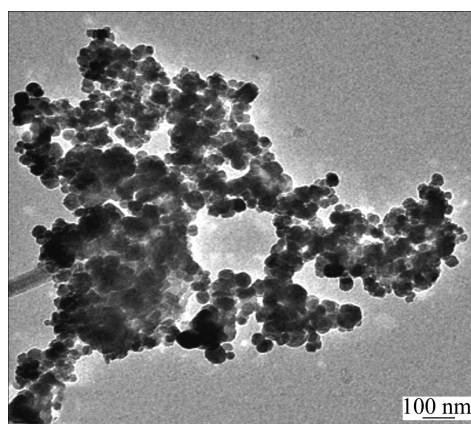


图1 纳米磁性铁的 TEM 像

Fig.1 TEM image of magnetite nanoparticles

HCO_3^- 的影响时,使溶液中分别含 Zn^{2+} 为 3 mg/L , HCO_3^- 为 0.003 mol/L 。

砷、锌的浓度分别采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(Perkin-Elmer Elan 9000)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)(Perkin-Elmer Optima 4300DV)进行测定。

1.2 吸附实验

在容量为 1 L 的玻璃容器中加入反应溶液以及纳米磁性铁进行吸附实验(实验方案见表1)。采用高架旋转混合器搅拌,定时取样,样品过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜后,加入适量浓硝酸,使样品中含有 1% (体积分数)的硝酸,用于测定砷和 Zn^{2+} 的浓度。在每个动力学实验结束后,测定体系中的 pH 值。控制实验(Exp.1)同时进行,即在反应体系中加入相同浓度的 Zn^{2+} 和砷溶液,而不加入纳米磁性铁吸附剂,其他操作与上述相同。在 Exp.6 中, Zn^{2+} 储备液是通过注射器泵以 2.8 mL/h 的流速持续地加入到反应体系中,并搅拌均匀。用注

表1 实验设计方案

Table 1 Experimental protocols

Test No.	Reaction system
Exp.1	$\text{As(V)} + \text{Zn}^{2+}$
Exp.2	$\text{As(V)} + \text{Fe}_3\text{O}_4$
Exp.3	$\text{As(V)} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Zn}^{2+}$
Exp.4	$\text{As(V)} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCO}_3^-$
Exp.5	$\text{As(V)} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{Zn}^{2+}$
Exp.6	$\text{As(V)} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{Zn}^{2+}$

The initial concentration of each compound in the reaction system: As(V) , $100\text{ }\mu\text{g/L}$; Fe_3O_4 , 0.1 g/L ; Zn^{2+} , 3 mg/L (except for Exp.6); HCO_3^- , 0.003 mol/L .

射器泵加入 Zn^{2+} 是为了避免溶液中存在高浓度的 Zn^{2+} , 而在纳米磁性铁表面形成氢氧化锌沉淀。2 h 后, 停止 Zn^{2+} 储备液的加入。

2 结果与讨论

2.1 Zn^{2+} 对纳米磁性铁吸附砷的影响

砷在纳米磁性铁上的吸附表现出两相的特征, 即反应初期, 吸附是一个相对较快的过程, 随后是一个持续的慢吸附过程。这种现象与文献中报道的砷在铁氧化物和土壤中的吸附现象一致^[24-28], 因此, 采用两相一级动力学模型(Biphasic first-order kinetics model, BFKM)对 As(V) 在纳米磁性铁吸附动力学数据进行拟合:

$$\frac{\rho_t - \rho_e}{\rho_0 - \rho_e} = f \cdot e^{-k_r t} + (1-f) \cdot e^{-k_s t}$$

或可以变成下面的展开式:

$$\frac{\rho_t}{\rho_0} = \frac{\rho_e}{\rho_0} + (1 - \frac{\rho_e}{\rho_0}) [f \cdot e^{-k_r t} + (1-f) \cdot e^{-k_s t}]$$

式中: ρ_t 表示某一时刻溶质的溶液相浓度, $\mu\text{g/L}$; ρ_e 是假定平衡时溶质的溶液相浓度, $\mu\text{g/L}$; ρ_0 为溶质的溶液相初始浓度, $\mu\text{g/L}$; ρ_e/ρ_0 可用于表示吸附程度的大小, ρ_e/ρ_0 值越小, 吸附程度越大; t 表示吸附反应时间, h^{-1} ; k_r 和 k_s 分别是快速吸附和慢吸附反应的表现一级速率常数, h^{-1} ; f 和 $(1-f)$ 则分别表示快速吸附和慢吸附部分所占的比例。 As(V) 吸附动力学曲线及模型拟合结果见表 2 和图 2~4。

表 2 两相一级动力学模型(BFKM)拟合参数

Table 2 Parameters of biphasic first-order kinetics model

Test No.	ρ_e/ρ_0	f	k_r/h^{-1}	k_s/h^{-1}	r^2
Exp.1 ^a	—	—	—	—	—
Exp.2	0.337	0.374	2.641	0.183	0.997
Exp.3	0.008	0.450	10.31	1.971	0.999
Exp.4 ^a	—	—	—	—	—
Exp.5	0.297	0.507	9.469	0.616	0.999
Exp.6	0.029	0.965	1.498	0.145	0.995

a: The data are too small to be fitted.

图 2 所示为 Zn^{2+} 对 As(V) 在纳米磁性铁上吸附的影响($\text{pH}=8.0$)。由图 2 可知, 在无 Zn^{2+} 存在时(Exp.2), As(V) 溶液浓度下降较慢, 其最终去除效率为

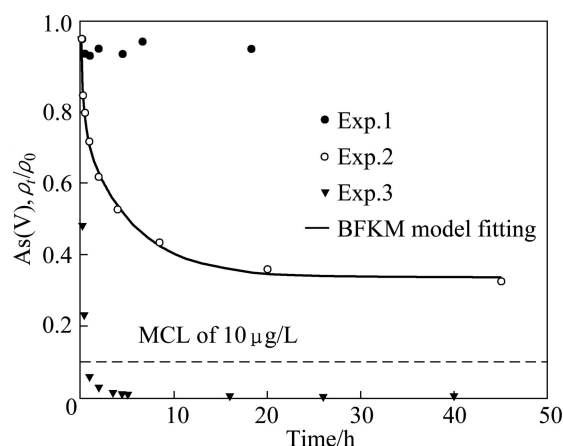


图 2 Zn^{2+} 对 As(V) 在纳米磁性铁上吸附的影响

Fig.2 Effect of Zn^{2+} on As(V) adsorption by magnetite nanoparticles

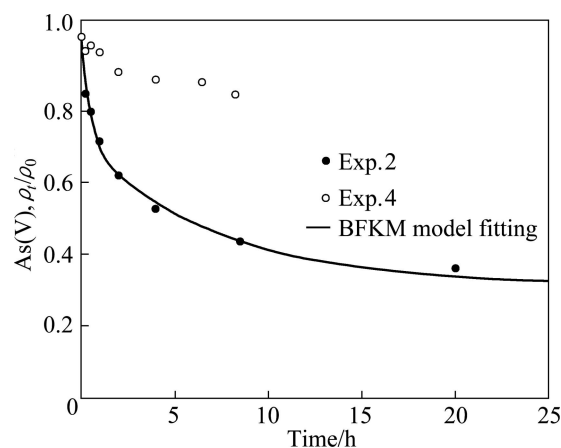


图 3 HCO_3^- 对 As(V) 在纳米磁性铁上吸附的影响

Fig.3 Effect of HCO_3^- on As(V) adsorption by magnetite nanoparticles

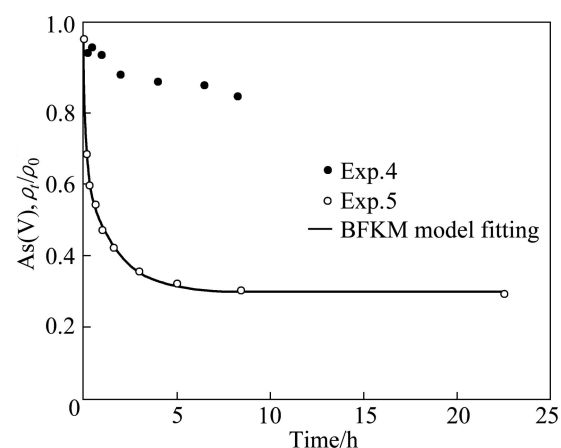


图 4 在 HCO_3^- 存在下(Exp.4)与在 Zn^{2+} 和 HCO_3^- 共存(Exp.5)下 As(V) 的吸附动力学曲线

Fig.4 As(V) adsorption kinetics in presence of HCO_3^- versus that in presence of Zn^{2+} and HCO_3^-

66%(ρ_e/ρ_0 值为 0.337), 没有达到砷的饮用水标准 MCL(10 $\mu\text{g/L}$)。当反应体系中加入 Zn^{2+} 时(Exp.3), As(V) 的吸附反应速率常数(k_t 和 k_s 明显增大), 在 1 h 内, As(V) 浓度就降至 10 $\mu\text{g/L}$ 以下, 其最终去除效率提高到了近 100%(ρ_e/ρ_0 值为 0.008)。此外, 溶液中 Zn^{2+} 浓度也会随反应时间而降低, 这是因为纳米磁性铁对 Zn^{2+} 也存在吸附作用, 吸附率为 50%左右(结果未显示)。而在控制试验(Exp.1)中, 反应 20 h 内, 砷和 Zn^{2+} 浓度(未显示)基本上没有变化, 表明沉淀作用不是 Zn^{2+} 加强砷吸附的原因, 而有可能是由于三元表面络合物(表面-金属-配体)的形成, 即 As(V) 与 Zn^{2+} 发生络合反应, 形成可能具有与 adamite-like($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$) 相似或相同结构组成和性质的金属-配体络合物(锌-砷酸络合物)。这种络合物可表现出与未络合的配体完全不同的吸附行为, 即在 $\text{pH}=8.0$ 时, 锌-砷酸络合物表现出“类金属”的正电性, 而此时纳米磁性铁表面负电荷量增加, 因此, 二者之间具有很强的亲和力, 导致 As(V) 在纳米磁性铁上的吸附程度在 Zn^{2+} 作用下显著增强^[29]。

2.2 HCO_3^- 对纳米磁性铁吸附砷的影响

图 3 所示为 As(V) 在单一存在(Exp.2)和与 HCO_3^- 共存时(Exp.4)在纳米磁性铁上吸附率随时间的变化。从图 3 可看出, 相对于 As(V) 的单一吸附, HCO_3^- 的存在大大降低了 As(V) 的吸附, 在反应 8 h 后, HCO_3^- 共存体系内的 As(V) 的吸附率只有 15%, 相比于单一吸附的 55%, 吸附率降低了 40%左右。据报道, 同 As(V) 一样, CO_3^{2-} 也可以在无定形铁氧化物上形成质子化表面络合物和非质子的内层单齿表面络合物^[30]。碳酸盐溶液对砷地球化学性质具有重要的作用, 有研究证明砂岩含水层含砷硫化物的矿物(如 As_2S_3 和 AsS)中砷的释放与浸出液中 HCO_3^- 的浓度呈显著的正相关关系^[31], 并且提出了几种地下水中稳定的砷-碳酸根络合物, 包括 $\text{As}(\text{CO}_3)_2^-$ 、 $\text{As}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2^-$ 和 AsCO_3^+ 。

因此, HCO_3^- 对 As(V) 吸附的抑制作用可能是由于两者具有相同的吸附位点产生的竞争效应, 或是两者形成对纳米磁性铁亲和力弱的砷-碳酸根络合物。

2.3 Zn^{2+} 和 HCO_3^- 共存对纳米磁性铁吸附砷的影响

图 4 所示为在 Zn^{2+} 和 HCO_3^- 存在条件下(Exp.5), As(V) 的吸附动力学曲线。由图 4 可见, 相比于 HCO_3^- 单一存在(Exp.4), Zn^{2+} 的加入显著增强了 As(V) 的吸附, 抑制了 HCO_3^- 的干扰作用, 反应 8 h 后, 吸附率由 15%提高到了 70%。这可能是由于 Zn^{2+} 与 As(V)

形成的络合物(锌-砷酸)在纳米磁性铁表面具有很强的吸附作用, 减少了砷-碳酸根络合物的形成; 或是锌-砷酸络合物的类金属特性, 具有与自由态砷酸和 HCO_3^- 不同的吸附位点, 从而在一定程度上抑制了 HCO_3^- 的干扰吸附作用。

从图 4 可知, Zn^{2+} 可以在一定程度上抑制 HCO_3^- 的干扰作用, 增强 As(V) 吸附, 但是 As(V) 浓度最终没有达到砷的饮用水标准, 这可能是由于纳米磁性铁对 Zn^{2+} 存在吸附, 降低了作用于 As(V) 吸附的溶液 Zn^{2+} 浓度。为提高反应溶液中 Zn^{2+} 浓度, 同时避免溶液中出现过高浓度 Zn^{2+} 而在纳米磁性铁表面形成氢氧化锌沉淀, 采用持续加入 Zn^{2+} 的方式(Exp.6), 考察 HCO_3^- 干扰作用下 As(V) 在纳米磁性铁上的吸附。图 5 所示为反应系统中, As(V) 和 Zn^{2+} 浓度随时间的变化。由图 5 可见, As(V) 浓度在 2 h 内降低至 10 $\mu\text{g/L}$ 以下, 达到了砷的饮用水标准, As(V) 的最终去除率为 97%(ρ_e/ρ_0 值为 0.029)。 Zn^{2+} 浓度在反应时间内一直较低(<5 mg/L), 如图 5 所示, 在反应初期的 2 h 内, 随着 Zn^{2+} 的持续加入, Zn^{2+} 浓度不断升高。当停止 Zn^{2+} 储备液的加入, Zn^{2+} 由于纳米磁性铁的吸附作用, 浓度开始逐渐下降, 在反应 20 h 后, 降至 2.5 mg/L (达到世界卫生组织饮用水砷的 MCL, 3 mg/L)。这一结果表明, 只要体系中存在一定浓度的 Zn^{2+} , 就能克服 HCO_3^- 对纳米磁性铁吸附砷的干扰作用, 使 As(V) 达到饮用水标准。

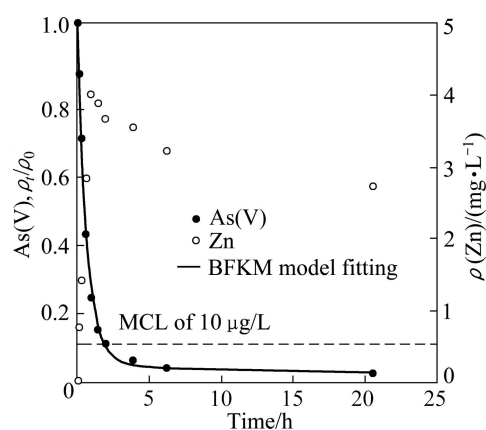


图 5 Zn^{2+} 持续加入实验(Exp.6)中 As(V) 和 Zn^{2+} 浓度随时间的变化

Fig.5 Changes in concentrations of As(V) and Zn^{2+} for experiment (Exp.6) with Zn^{2+} continuously supplied

3 结论

1) 在 $\text{pH}=8.0$ 时, Zn^{2+} 对 As(V) 在纳米磁性铁上

的吸附具有显著的加强作用,使As(V)的最终去除率由原来的66%提高到了近100%,达到砷的饮用水标准($10\text{ }\mu\text{g/L}$)。

2) HCO_3^- 能显著干扰As(V)在纳米磁性铁上的吸附,使As(V)的去除率降至15%。

3) Zn^{2+} 可以削弱 HCO_3^- 对As(V)吸附的干扰效应,当反应溶液中存在一定浓度的 Zn^{2+} 时,可在较短时间内(2 h)去除90%以上的As(V),达到砷的饮用水标准,表明 Zn^{2+} 对提高纳米磁性铁除砷效率具有很强的实用意义。

REFERENCES

- [1] BORAH K K, BHUYAN B, SARMA H P. Lead, arsenic, fluoride, and iron contamination of drinking water in the teagarden belt of Darrang district, Assam, India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 169(1): 347–352.
- [2] 陈云嫩, 柴立元, 舒余德. 骨炭去除水中砷(V)的试验研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(2): 279–283.
CHEN Yun-nen, CHAI Li-yuan, SHU Yu-de. Arsenic(V) removal from drinking water by bone char[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2008, 39(2): 279–283.
- [3] ZHANG L, ZHANG B, WANG Z. Effect of health education in endemic flourosis area of spring type[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2005, 24(6): 662–664.
- [4] VIRGINIA D L. Analytical methods support document for arsenic in drinking water[EB/OL]. [2005-11-10]. <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#mcls>.
- [5] HOSSAIN M A, SENGUPTA M K, AHAMED S, RAHMEN M M, MONDAL D, LODH D, DAS B, NAYAK B, ROY B K, MUKHERJEE A, CHAKRABORTI D. Ineffectiveness and poor reliability of arsenic removal plants in west Bengal, Indal[J]. *Environment Science and Technology*, 2005, 39(11): 4300–4306.
- [6] BOCCELLI D L, SMALL M J, DZOMBAK D A. Enhanced coagulation for satisfying the arsenic maximum contaminant level under variable and uncertain conditions[J]. *Environment Science and Technology*, 2005, 39(17): 6501–6507.
- [7] CHARKAVARTY S, DUREJA V, BHATTACHARYYA G, MAITY S, BHATTACHARJEE. Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore[J]. *Water Research*, 2002, 36(3): 625–632.
- [8] DESCHAMPS E, CIMINELLI V S T, HOLL W H. Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample[J]. *Water Research*, 2005, 39(20): 5212–5220.
- [9] RAVEN K P, JAIN A, LOEPPERT R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydroxide: Kinetics, equilibrium and adsorption envelopes[J]. *Environment Science and Technology*, 1998, 32(3): 344–349.
- [10] BISSEN M, FRIMMEL F H. Arsenic—A review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment[J]. *Acta Hydroch Hydrob*, 2003, 31(2): 97–107.
- [11] MAY J T, YAVUZ C, YEAN S, CONG L, SHIPLEY H, YU W, FANKNER J, KAN A, TOMSON M, COLVIN V L. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal[J]. *Science and Technology of Advanced Material*, 2007, 8(1): 71–75.
- [12] YEAN S, CONG L, YAVUZ C T, MAYO J T, YU W W, COLVIN V L, TOMSON M B. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate[J]. *Materials Research Society*, 2005, 12(20): 3255–3264.
- [13] BUCAK S, JONES D A, LAIBINIS P E, HATTON T A. Protein separations using colloidal magnetic nanoparticles[J]. *Biotechnology Progress*, 2003, 19(2): 477–484.
- [14] MOESER G D, ROACH K A, GREEN W H, LAIBINIS P E, HATTON T A. Water-based magnetic fluids as extractant for synthetic organic compounds[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(19): 4739–4749.
- [15] ZHAO X L, WANG J M, WU F C, WANG T, CAI Y Q, SHI Y L, JIANG G B. Removal of fluoride from aqueous media by $\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{Al}(\text{OH})_3$ magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1/3): 102–109.
- [16] RAMIREZ L P, LANDFESTER K. Magnetic polystyrene nanoparticles with a high magnetite content obtained by miniemulsion processes[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, 204(1): 22–31.
- [17] YAVUZ C T, MAYO J T, YU W W, PRAKASH A, FALKNER J C. Low-field magnetic separation of monodisperse Fe_3O_4 nanocrystals[J]. *Science*, 2006, 314(10): 964–967.
- [18] ALDRICH A P, KISTLER D, SIGG L. Speciation of Cu and Zn in drainage water from agricultural soils[J]. *Environment Science and Technology*, 2002, 36(22): 4824–4830.
- [19] CIDU R, BIDDAU R. Transport of trace elements under different seasonal conditions: Effects on the quality of river water in a Mediterranean area[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(12): 2777–2794.
- [20] KELLEY K D, TAYLOR C D. Environmental geochemistry of shale-hosted Ag-Pb-Zn massive sulfide deposits in northwest Alaska: Natural background concentrations of metals in water from mineralized areas[J]. *Applied Geochemistry*, 1997, 12(4): 397–409.
- [21] GRAFE M, NACHTEGAAL M, SPARKS D L. Formation of metal-arsenate precipitates at the goethite-water interface[J]. *Environment Science and Technology*, 2004, 38(24): 6561–6570.
- [22] SU C M, PULS R W. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride[J]. *Environment Science and Technology*, 2001, 35(22): 4562–4568.
- [23] APPELO C A J, van der WEIDEN M J J, TOURNASSAT C,

- CHARLET L. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic[J]. *Environment Science and Technology*, 2002, 36(14): 3096–3103.
- [24] GUO H, STÜBEN D, BERNER Z. Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as adsorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315(1): 47–53.
- [25] FULLER C C, DAVIS J A, WAYCHUNAS G A. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(10): 2271–2282.
- [26] ZHANG H, SELIM H M. Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils[J]. *Environment Science and Technology*, 2005, 39(16): 6101–6108.
- [27] ZHANG J, STANFORTH R. Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite (α -FeOOH): Diffusion or heterogeneous surface reaction control[J]. *Langmuir*, 2005, 21(7): 2895–2901.
- [28] ARAI Y, SPARKS D L. Residence time effect on arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interface[J]. *Soil Science*, 2002, 167(5): 303–352.
- [29] YANG W, KAN A T, CHEN W, TOMSON M B. pH-dependent effect of zinc on arsenic adsorption to magnetite nanoparticles[J]. *Water Research*, 2010, 44(19): 5693–5701.
- [30] SU C, SUAREZ D L. In site infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxides[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45(6): 814–825.
- [31] KIM M, NRIAGU J, HAACK S. Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(15): 3094–3100.

(编辑 何学锋)