https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.316



流速及介质粒径对As(Ⅲ)迁移影响的实验研究

杜海玲^{1,2},单慧媚^{1,2*},黄健^{1,2},曾春芽^{1,2},张进贤^{1,2},刘允全^{1,2}

1. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室,广西桂林 541004

2. 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心,广西桂林 541004

摘 要:为了解潜流带中地下水流速和介质颗粒对As(Ⅲ)迁移的影响,选用天然河砂为介质,配制地下水含As(Ⅲ)模拟液, 开展室内批实验和动态柱实验并进行表征分析,探讨流速和介质粒径对As(Ⅲ)迁移的影响及机制.结果发现:(1)粒径越小的 河砂与As(Ⅲ)相互作用平衡时间越长,As(Ⅲ)的单位吸附量(Q_e)随着河砂粒径的增大而减小(0.15~0.18 mm 的粒径河砂除 外),单层最大吸附量(Q_m)随着粒径的增大呈减小趋势;(2)As(Ⅲ)在河砂上的迁移行为表现出明显的粒径和流速效应;一方 面,河砂粒径越小,比表面积越大,增加了水一砂相互作用时间和限制了地下水冲洗速度,不利于As(Ⅲ)在河砂中的迁移;另 一方面,流速越大导致空隙通道内的水力剪切力增强,紊流强度的提高减小了滞留边界层厚度,利于As(Ⅲ)在河砂中的迁移. 关键词:流速;粒径;As(Ⅲ);迁移;水文地质学.

中图分类号: P641 **文章编号:** 1000-2383(2024)04-1459-11 **收稿日期:** 2022-03-01

Experiment on Influence of Flow Velocity and Medium Particle Size on $As(\mathbb{I})$ Migration

Du Hailing^{1,2}, Shan Huimei^{1,2*}, Huang Jian^{1,2}, Zeng Chunya^{1,2}, Zhang Jinxian^{1,2}, Liu Yunquan^{1,2}

- 1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China
- 2. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Security in Karst Areas, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

Abstract: To understand the influence of groundwater velocity and medium particles on As(\blacksquare) migration in the riparian zone, natural river sand is selected as the medium, and groundwater solutions containing As(\blacksquare) as commonly seen in some riparian zones are prepared to carry out batch experiments and dynamic column experiments. Combing with the characterization analysis, the influence and mechanism of velocity and medium particle size on As(\blacksquare) migration are discussed. The results show follows: (1) The adsorption equilibrium time of As(\blacksquare) is longer for the smaller particle size of river sand. The equilibrium adsorption capacity (Q_e) of As (\blacksquare) on the river sand decreases with the increase of its particle sizes (except for river sand with a particle size of 0.15-0.18 mm), and the maximum amount (Q_m) of monolayer adsorption shows a decreasing trend with the increase of particle size. (2) As(\blacksquare) migration in the column filled with river sand is significantly affected by the particle size and velocity. On one hand, the river sand of the smaller particle size has a larger specific surface area, which usually leads to longer interaction time between

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos.41877194, 2167026);广西自然科学基金项目(No.2022GXNSFBA035600);广西高等学校千名中青年 骨干教师培育计划第二期.

作者简介:杜海玲(1997-),女,硕士研究生,主要研究方向为地下水污染与防治.ORCID:0000-0002-7534-5025. E-mail:1102231518@qq.com * 通讯作者:单慧媚,女,教授,主要从事水污染与防治和水文地球化学研究.E-mail:shanhuimei@glut.edu.cn

引用格式:杜海玲,单慧娟,黄健,曾春芽,张进贤,刘允全,2024.流速及介质粒径对As(Ⅲ)迁移影响的实验研究.地球科学,49(4):1459-1469.

Citation: Du Hailing, Shan Huimei, Huang Jian, Zeng Chunya, Zhang Jinxian, Liu Yunquan, 2024. Experiment on Influence of Flow Velocity and Medium Particle Size on As(III) Migration. *Earth Science*, 49(4):1459−1469.

aqueous solutions and solid medium, thus limiting the groundwater flushing rate. This is not conducive to the migration of As(II) in river sand. On the other hand, the higher flowing velocity leads to a stronger hydraulic shear force in the void channel. Meanwhile, the increase of turbulence intensity reduces the thickness of the retained boundary layer, which is conducive to the migration of As(III) in river sand.

Key words: flow rate; particle size; As(Ⅲ); migration; hydrogeology.

0 引言

地下水环境中污染物的传输、吸附、沉积或再循环,主要与沉积物粒径和地下水流速有关(陈震等,2018).粒径是改变沉积物中微量金属浓度的最重要的自然因素(Freikowski *et al.*,2013),且较小的颗粒尺寸通常会导致较低的水力传导率(Lin *et al.*,2017),使得地下水富集作用变强.Stolze *et al.*(2022)探究了不同粒度(0.64 mm,1.3 mm,2.3 mm)和渗流速度(1 m/d,30 m/d,90 m/d)对砂质多孔介质中表面络合反应的影响,发现渗流速度的增加显著阻碍了表面络合反应,颗粒尺寸较大、孔喉较大的多孔介质在较快的流速下会导致溶质与介质不完全混合程度增加,从而导致表面反应性的显著降低.

砷(As)是一种有毒的致癌元素,长期摄入含 As饮用水会导致 As 中毒以及膀胱癌、皮肤癌、肺癌 和肾癌(Mandal and Suzuki, 2002). 近年来东南亚 地区As污染尤为普遍(Rahman et al., 2009),其中 以印度、孟加拉国和中国尤为突.我国高As地下水 广泛分布于干旱内陆盆地、湿润河流三角洲(郭华 明等, 2014).当前,众多学者针对高As地下水环境 中不同粒径沉积物中As的含量分布及不同水动力 条件下As浓度变化特征开展了研究并取得丰富的 认识.例如,张鹂等(2021)研究含As矿区河流沉积 物粒径组成及As赋存特征发现,沉积物颗粒大小不 仅影响As在沉积物组分中的分配与赋存形态,还会 影响水环境中As的传输;Bouzekri et al.(2019)研究 发现河流表层沉积物以细颗粒为主,细颗粒含量越 高As含量越高;Benner et al.(2008)提出浅层沉积 物(上部2~10m的细粒物质)是地下含水层As的 重要来源; Michael et al. (2016)以广泛和高度非均 质的孟加拉含水层系统为例来研究非均匀的水力 传导率(K)、抽水速率和吸附特性(Kd)在流域尺度 的地下水数值流动和溶质输运模型中评估其对非 均质含水层的脆弱性影响,研究表明抽水速率的增 加在更大程度上增加了井水受As污染的程度;余倩

等(2023)研究发现地表水一地下水相互作用(SW-GW)模式与强度的季节转变导致地下水流速和流向产生季节响应,地下水As浓度随之变化;雨季As浓度变化与灌溉活动相似,加速了不同岩性地层之间的垂向水量交换,推动了地表和包气带沉积物中的As逐渐向下迁移.因此,地下水中As随地下水埋深的增加逐渐富集,旱季则相反;Guo et al.(2017)研究表明在多流域平均尺度上,地下水冲刷显著降低了地下水As浓度;Gude et al.(2018)进行室内柱实验发现将流速从1m/h提高到4m/h并不能提高As的去除.

As在地下水中主要以As(V)形态的砷酸盐和 As(III)形态的亚砷酸盐存在,而As(III)的毒性比 As(V)的毒性高约100倍,在亚洲三角洲地区的地 下水中,溶解态As通常以As(III)的形式存在(Berg et al., 2007),其迁移能力比As(V)更强.然而,以 往研究往往以总As为研究对象,对于不同粒径沉积 物和地下水流速下不同As形态的吸附行为机制认 识仍有待加强.根据已报道的高As地下水含水介 质发现,大多数高As地下水地区都有砂质含水层的 分布,所以本研究以分布广、易获取的河岸带常见 含水介质河砂为研究对象,以亚砷酸盐配制As(III) 地下水模拟液,设计开展批试验和动态柱实验,探 究不同粒径和水流速作用下河砂对As(III)的吸附 作用特征及机理,进一步完善对地下水中As行为的 认识,以期为高As地下水治理修复提供参考.

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与模拟液的配制

实验所用材料购买于桂林市小龙沙场,粒径 2 mm的河砂,其主要成分见表1.将采集回来的河 砂剔除砾石颗粒、塑料及植物残体等杂质后,进行 筛分,得到粒径分别为0.08~0.15 mm、0.15~ 0.18 mm、0.18~0.25 mm、0.25~1.00 mm和1.00~ 2.00 mm的样品.后将筛分好的样品反复浸泡清洗 至溶液的电导率基本不变(约35 μS/cm),50 ℃下烘 干48 h,保存备用.

Table 1 Main components of river sand and simulated liquid									
ेन क	含量	齿地冻	迷 庄(m m /I)	档刊流	浓度及				
何砂	$(\frac{0}{0})$	医拟阀	化皮(mg/L)	医拟攸	特性				
SiO_2	90.69	DO	<2	$CO_3^{2-}(mg/L)$	_				
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	5.91	K^+	0.312	рН	8.27				
K_2O	1.62	Ca ²⁺	59.53	Eh(mV)	253.7				
$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	1.51	Na ⁺	4.18	$EC(\mu S/cm)$	254				
CaO	0.32	Mg ²⁺	7.61						
TiO_2	0.17	Cl-	9.52						
MgO	0.15	NO ₃ ⁻	3.54						
Na_2O	0.14	SO_4^{2-}	15.66						
MnO	0.06	HCO ₃ -	179.7						

表1 河砂及模拟液主要成分

实验过程中所用试剂亚砷酸钠(NaAsO₂)、硫脲 (H₂NCSNH₂)和抗坏血酸(C₆H₈O₆)等均为分析纯, HCl、KOH和NaOH均为优级纯.所有试剂均购自 西陇科学股份有限公司.

实验所用模拟液如表1所示.称取0.1733g NaAsO₂,用超纯水溶解后转移至100mL容量瓶定 容,制备1.0g/L的As(Ⅲ)储备液,实验前将储备液 置于4℃下储存.参考已有研究报道(孙丹阳和朱东 波,2019;徐雨潇等,2021),高砷地下水的As浓度 范围在0~2320µg/L,pH在7.1~9.0之间,Eh在 -289.0~322.5mV之间,参考郭华明等(2014)研究 报道的氧化性-弱碱性高As地下水(Ⅱ型),配制质 量浓度为1.0mg/L的As(Ⅲ)地下水模拟液,如表1 所示.实验过程中采用充氮气除氧的方法使得地下 水模拟液溶解氧(DO)含量始终在2mg/L以下.

1.2 实验设计

1.2.1 吸附动力学实验称取不同粒径的河砂 1.00g放置50mL塑料离心管中,分别加入50mL 质量浓度为1mg/L的As(Ⅲ)地下水模拟液,振荡 反应0.5h、1h、2h、4h、6h、12h、24h、36h、72h、 120h、168h、216h、264h、312h、360h后取样,用 0.45µm滤膜过滤后用于As含量测定.模拟液初始 pH调节为7.5,反应在室内温度(25±1)℃、180r/ min的水浴振荡中进行,所有实验设计两组平行.

1.2.2 等温吸附实验 称取 1.00 g不同粒径的河砂 放置 50 mL 一系列塑料离心管中,分别加入 50 mL 质量浓度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、 10.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L、50.0 mg/L的含 As(Ⅲ)地下水模拟液,振荡反应时间根据不同粒径



图 1 实验装置示意图 Fig. 1 Schematic diagram of device experiments

河砂的平衡时间确定,振荡反应平衡后取样,用 0.45 μm滤膜过滤后用于As含量测定.所有实验条 件与1.2.1节一致.

1.2.3 柱实验 参考了 Liu et al. (2014) 子网格异质 性对 U(II) 解吸室内柱实验的平均流速并结合预 实验结果,模拟野外快速流设计流速为0.377 cm/ min 与 0.754 cm/min 的实验 2 组. 根据前人研究结 果,发现细颗粒对As的迁移行为产生重要影响(曹 永生等, 2017),结合前期批实验结果,选取相对代 表性的3种粒径河砂(0.25~1.00 mm、0.18~ 0.25 mm 和 0.08~0.15 mm)进行室内柱实验.每组 实验设置两组平行.实验装置为高20.0 cm、内径为 2.6 cm的密封有机玻璃柱,如图1所示.将不同粒径 的河砂采用湿法填充于柱内,并在砂柱的两端放置 300目滤网,用于固定砂柱同时起到均匀布水的作 用.本实验为上升流实验.实验开始前首先通入 24 h 经氮气除氧的地下水(溶解氧≤2.0 mg/L)预平 衡砂柱,并使用蠕动泵(保定雷弗流体科技有限公 司,DT100-1F型)控制水流为恒定流速.砂柱平衡 后通入含As(Ⅲ)地下水模拟液,在砂柱顶端定期采 集出水溶液,取样时间控制在5~10 min,过0.45 μm 滤膜于10mL离心管顶空保存于4℃冰箱中,24h 内完成As(Ⅲ)含量测定.经测试可知,在本实验过 程中,同一时间进、出水溶液中As(Ⅲ)含量基本一 致,占所配制浓度的94%以上,在柱实验过程中基 本上不存在形态的转化,因此本实验只讨论粒径和 流速对As(Ⅲ)迁移的影响.各砂柱实验参数详 见表2.

表 2 各砂柱实验参数							
Table 2Sand column experimental parameters							
流速(cm/min)	粒径(mm)	孔隙体积(cm ³)	河砂质量(g)	平均比表面积(m²/g)			
	0.25~1.00	29.0	133.071 9	0.641			
0.377/0.754	0.18~0.25	27.5	128.468 1	1.174			
	0.08~0.15	22.0	123.781 7	1.396			

表3 动力学吸附模型

Table 3 Kinetic sorption models 模型名称 方程 模型参数 参考文献 一级吸附速率常数(K1) 准一级动力学 $Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t})$ Lagergren(1898) 平衡吸附量(Q_e) $Q_{\rm e}^2 K_2 t$ $Q_{t} = \frac{1}{1 + Q_{e}K_{2}t}$ 准二级动力学 二级吸附速率常数(K₂) Ho and McKay(1999) 内扩散速率常数(K₁) 颗粒内扩散模型 Jr Weber and Morris(1963) $Q_{t} = K_{1}t^{\frac{1}{2}} + C$ 常量(C) 常量(β) $Q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t)$ Low(1960) Elovich 常量(α) 吸附能力相关常数(K_F) Freundlich Namasivayam and Senthilkumar(1998) $Q_{e} = K_{F}C_{e}^{\overline{n}}$ 吸附能相关常数(n) $Q_{\rm m}K_{\rm L}C_{\rm e}$ 吸附能相关常数(K_L) Langmuir $Q_{e} =$ Langmuir(1918) $1 + K_{\rm L}C_{\rm e}$ 吸附平衡时吸附质的质量浓度(C_e)

1.3 仪器与测试

溶液中As浓度用原子荧光形态分析仪(AFS-933/SA-20,北京吉天仪器,检测限≪0.01 µg/L)测 定,pH和溶解氧(DO)采用便携式多参数数字化分 析仪(Hach-HQ30d)进行检测,常规阳离子采用电 感耦合等离子体质谱仪(ICP-AES,美国 PE7000 DS 型),常规阴离子采用离子色谱仪(Dionex ICS-1000IC 型)进行检测.

使用比表面积分析仪(JW-BK200C-02,北京精 微高博科学技术有限公司)测量河砂孔隙率和表面 特征;实验前后,利用场发射扫描电镜(SEM-EDS, ZEISS公司ΣIGMA系列)测定介质微观形貌,并 通过X射线能谱分析对介质进行点分析和面分析, 从而确定选定区域的化学元素组成及质量分数;并 利用X射线衍射仪(XRD,X'Pert3 Powder,荷兰)分 析介质的物相组成.

1.4 吸附模型

参考相关文献(Lagergren *et al.*, 1898; Langmuir, 1918; Low, 1960; Weber and Morris, 1963; Namasivayam and Senthilkumar, 1998; Ho and McKay, 1999),利用准一级动力学、准二级动力学、 颗粒内扩散和 Elovich 模型拟合 As(III)在河砂上的 吸附动力学数据,模型表达式及参数意义见表3所 列.其中准一级动力学和准二级动力学是基于假定 吸附速率受吸附剂与吸附质之间的电子共用或电 子转移化学吸附机理的控制;颗粒内扩散模型假设 吸附一解吸过程是由粒子内孔隙扩散或边界层扩 散控制;而Elovich动力学模型更适用于复杂非均相 的扩散过程.利用Freundlich和Langmuir拟合分析 As(III)在河砂上的等温吸附过程,其中Freundlich 吸附等温式是基于吸附剂表面具有不同吸附点位 及吸附能而总结出的经验式,Langmuir吸附等温方 程是基于吸附剂表面同质的单分子层吸附(He *et al.*, 2019).

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学特征

河砂对As(Ⅲ)的吸附动力学曲线如图2所示. 其中,图2a为溶液中As(Ⅲ)浓度随时间变化曲线, 图2b为河砂对As(Ⅲ)吸附量随时间变化曲线.总 体上,溶液中As(Ⅲ)浓度逐渐减小,反映了As(Ⅲ) 被逐渐吸附到河砂上,其被河砂吸附过程主要分为 3个阶段(廖丹雪等,2020).初始阶段(0~120 h)吸



Fig. 2 The curves of the adsorption of As(III) with time



附速率较大,此时河砂表面待吸附As(Ⅲ)的质量浓 度和溶液中As(Ⅲ)的质量浓度相差较大,且河砂表 面有较多的吸附位点来吸附As(Ⅲ),该阶段以外层 吸附为主;中间阶段(20~200 h)吸附速率相对较 慢,此时外层吸附基本达到饱和,As(Ⅲ)逐渐从河 砂的外表面扩散到河砂内部;后期吸附过程基本趋 于平衡.这与Wang et al. (2016)研究壳聚糖一铜复 合物吸附As(Ⅲ)的过程一致.然而,不同粒径河砂 吸附As(Ⅲ)的平衡时间和达到吸附平衡时的最大 吸附量相差较大.其中,粒径为1.00~2.00 mm和 0.25~1.00 mm的河砂在216 h达到吸附平衡, 而粒 径为 0.18~0.25 mm 和 0.15~0.18 mm 的 河 砂 在 312 h达到吸附平衡, 粒径最小(0.08~0.15 mm)的 河砂在360h达到吸附平衡.动力学吸附达到平衡 时,单位吸附量(Q。)总体上随着河砂粒径的增大而 减小,除粒径为0.15~0.18 mm的河砂外,可能原因

是介质非均质性造成的,最大单位吸附量为粒径 0.08~0.15 mm的河砂,为18.552 μg/g.

利用4种动力学模型对河砂吸附As(II)进行 拟合,拟合曲线及拟合参数如图3和表4所示.根据 4个模型拟合决定系数来看,Elovich模型拟合效果 最好,决定系数 $R^2 \ge 0.906$,表明河砂吸附As(II)的 过程为非均相扩散过程.就准一级、准二级动力学 拟合效果来看,除了0.18~0.25 mm 粒径河砂的拟 合效果不佳外,其余粒径河砂拟合效果较好,决定 系数 R^2 在0.871~0.964之间;相同粒径河砂对 As(III)的吸附动力学过程而言,准二级动力学拟合 决定系数均大于准一级动力学,说明河砂对As(III) 的吸附过程更符合准二级动力学模拟.其中,0.08~ 0.15 mm 粒径的河砂利用准二级动力学模型拟合效 果最佳,决定系数 R^2 是0.964,拟合得到的最大平衡 吸附量(Q_e)为23.054 µg/g.颗粒内扩散模型参数C 反映了边界层效应,C越大,表面吸附在速率控制步 骤中的贡献越大;从拟合结果来看,随着河砂粒径 的减小,C也越小且都不为0,拟合曲线不通过原点, 表明河砂吸附As(Ⅲ)的过程中颗粒内扩散不是唯 一的速率控制步骤(Akpomie et al., 2015),会受到 吸附质浓度、吸附剂亲和力、吸附质在水溶液中的 扩散系数、吸附剂孔结构大小和分布以及混合程度 等因素共同影响(路翠萍等, 2014).

2.2 等温吸附特征

As(Ⅲ)在不同粒径河砂上的等温吸附曲线如 图 4 所示.随着水溶液中 As(Ⅲ)浓度的增加,等温 线斜率逐渐减小,表明虽然河砂对 As(Ⅲ)的吸附量 很小(<195.698 µg/g),但吸附位点的饱和开始对 等温线产生影响(Shang *et al.*, 2011).As(Ⅲ)在不 同粒径河砂上的 Q。随平衡浓度的增大而增大最后 趋于稳定,各粒径河砂对 As(Ⅲ)的吸附量随着河砂

表 4	河砂对 As('Ⅲ)┢	切吸附	団カ	学拟合	参数
-----	---------	------	-----	----	-----	----

Table 4 Kinetic parameters for As(III) adsorption on river sand

		粒径(mm)						
模型	参数	1.00~	$0.25\sim$	$0.18 \sim$	$0.15\sim$	0.08~		
		2.00	1.00	0.25	0.18	0.15		
	$Q_{\rm e}(\mu{ m g}/{ m g})$	13.647	12.260	15.921	16.201	18.677		
准一级动力学	K_1	0.024	0.092	0.041	0.017	0.010		
	R^2	0.871	0.924	0.584	0.925	0.954		
	$Q_{\rm e}(\mu{ m g}/{ m g})$	14.902	14.127	12.666	17.447	23.054		
准二级动力学	K_2	0.002	0.006	0.034	0.002	0.000		
	R^2	0.898	0.943	0.687	0.942	0.964		
晒松白牡 坳	С	3.286	2.295	2.372	2.256	1.623		
秋型内10 取 構刊	K_{I}	0.582	0.880	0.837	0.778	0.908		
侠堂	R^2	0.930	0.991	0.992	0.982	0.987		
	β	2.158	5.315	5.508	4.293	7.305		
Elovich	α	0.684	0.012	0.012	0.030	0.004		
	R^2	0.906	0.990	0.992	0.989	0.988		

粒径的增大逐渐降低.主要是因为固体对液体中物质的吸附主要由扩散作用控制,扩散动力与液体中物质的质量浓度成正比,所以在一定质量浓度范围内,随着初始As(Ⅲ)质量浓度的增加,As(Ⅲ)的平衡吸附量会增加;当大于一定质量浓度时,由于吸附剂表面吸附点位有限,最终吸附会趋于饱和状态,所以Q。随平衡浓度的增大而增大最后趋于稳定(Yamani et al., 2016).

Langmuir和Freundlich等温吸附拟合参数见表 5.可见拟合的单层最大吸附量 Q_m 随着河砂粒径的 增大呈减小趋势,单层最大吸附量 Q_m 为195.698 µg/g. 从整体来看,河砂对As(II)的吸附过程更符合 Langmuir模型($R^2 > 0.824$),说明河砂对As(II)的 吸附过程属于单层吸附;吸附As(III)拟合效果最好 的是粒径为0.08~0.15 mm的河砂,决定系数达到 0.968.

2.3 粒径对As(Ⅲ)迁移的影响

沉积物对污染物的吸附特性取决于众多相互 作用的物理、化学、生物和环境因素,其中沉积物粒 径对沉积物的沉积环境、水力条件以及污染物的富 集具有重要影响(Park et al., 2009).As(Ⅲ)在河砂 不同粒径(0.08~0.15 mm, 0.18~0.25 mm, 0.25~ 1.00 mm)下的穿透曲线如图5所示.结果表明,不同 粒径河砂的穿透曲线表现出明显的粒径依赖性,河 砂粒径越大,As(Ⅲ)在砂柱中的穿透时间越短.分 析原因认为,细粒河砂(0.08~0.15 mm)比表面积相 对较大(表2),可提供的吸附点位越多,有利于 As(Ⅲ)吸附在颗粒表面.此外,颗粒越细,增加了 水一砂相互作用时间和限制了地下水冲洗的速度 (Zhi et al., 2019), As(Ⅲ) 在砂柱中的停留时间更 长,有利于As(III)吸附于河砂表面活性位点,进而 扩散进入河砂内部空隙.河砂粒径越大,含As(Ⅲ) 模拟液在砂柱内的水力停留时间越短,在河砂尚未 达到吸附平衡时,含As(Ⅲ)模拟液已流出,导致较

表5 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

Table 5	Fitting parameters	by	Langmuir isotherm	and	Freundlich	isotherm	models
---------	--------------------	----	-------------------	-----	------------	----------	--------

粒径(mm)	Langmuir			Freundlich			
	$K_{\rm L}(10^{-4}{\rm L/g})$	$Q_{\rm m}(\mu{ m g}/{ m g})$	R^2	$K_{\rm F}/({\rm mg}^{1-1/n} \cdot {\rm L}^{1/n} \cdot {\rm g}^{-1})$	n	R^2	
1.00~2.00	0.082	140.350	0.967	24.048	2.427	0.940	
$0.25 \sim 1.00$	0.070	149.875	0.824	32.154	2.972	0.757	
0.18~0.25	0.062	158.655	0.981	25.123	2.531	0.942	
$0.15 \sim 0.18$	0.127	167.976	0.870	59.312	4.326	0.923	
0.08~0.15	0.064	195.698	0.968	27.605	2.325	0.981	







图 5 0.377 cm/min(a)和 0.754 cm/min(b)流速下,不同粒径 砂柱中As(Ⅲ)的穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curve of As(Ⅲ) on river sand with different particle size at flow rates of 0.377 cm/min (a) and 0.754 cm/min (b)

大粒径砂柱中As(Ⅲ)穿透更快.结合动力学及等温 吸附实验结果发现,河砂对As(Ⅲ)的吸附量随着粒 径的减小呈现增加的趋势,河砂粒径越小表现出的 粒径效应越明显.这与Gerdelidani *et al.*(2021)发现 在沉积物As主要富集在细颗粒中相一致.

2.4 流速对As(Ⅲ)迁移的影响

流速是影响吸附剂去除性能的重要因素之一 (何剑汶等,2019).图6为As(Ⅲ)在不同流速下,3 种河砂粒径(0.25~1.00 mm、0.18~0.25 mm 和 0.08~0.15 mm)砂柱中的穿透曲线.从图中可以发 现,流速越大,As(Ⅲ)的穿透所用时间越短,粒径越 大越明显.分析认为,流速越大,减少了As(Ⅲ)在砂 柱中的水力停留时间,不利于As(Ⅲ)的吸附;另一 方面流速越大,使得空隙通道内的水力剪切力增强



Fig. 6 Breakthrough curve of As(III) at different flow rates

(Gude et al., 2018),对河砂的结构也产生一定的影响,紊流强度的提高导致滞留边界层厚度减小(黄廷林, 1995),使As不易吸附于河砂表面.以往的研究表明,高As地下水一般发生在地下水水力梯度较低的平原地区,缓慢的地下水流动促进水岩相互作用,限制了含水层的冲刷,有利于As释放后在地下水中富集(Zhi et al., 2019).在河套盆地、松嫩盆地和银川盆地,较高的水力传导率地带与沉积物中低As浓度区相一致,说明地下水冲刷速度对As的可迁移形态的降低起到了关键作用(Guo et al., 2017).

2.5 反应前后河砂的变化特征

图 7 为粒径 0.08~0.15 mm 的河砂反应前后电 镜图.吸附前河砂表面由大小不一的颗粒或片状体 堆积而成;反应后细小颗粒状明显减少,鳞片状更 加明显,颗粒表面形成直的或弯曲的机械沟槽或 V 形坑连接而成的假擦痕,尚有清晰的机械成因磨蚀 的突起脊;EDS结果显示,当含 As(III)模拟液以不



Fig. 7 SEM image and EDS mapping of river sand (0.08-0.15 mm) before and after adsorption 图中,a1,b1和c1对应于a,b和c的EDS图



图 8 河砂(0.08~0.15 mm)吸附前后 XRD 谱图和 FTIR 图 Fig. 8 XRD pattern (a) and FTIR spectra (b) of river sand (0.08-0.15 mm) before and after adsorption

同流速穿透砂柱时,0.377 cm/min流速条件下砂样 中检测到As的质量分数为0.80%,而0.754 cm/min 条件下砂样中检测到As的质量分数仅为0.16%,意 味着慢流速条件下砂柱中吸附了更多的As.各粒径 河砂对As(Ⅲ)的吸附量粒径效应明显,粒径越小的 河砂As(Ⅲ)所占的质量分数就越大.河砂反应前后 的XRD 谱图如图8a所示,河砂组分以SiO₂为主,含 少量其他铝硅酸盐.河砂吸附前与不同流速下吸附 As(Ⅲ)后未发现明显的新峰,说明没有结晶产生, 可能是因为河砂吸附As(Ⅲ)的量太少,低于仪器检 测限.图8b为河砂吸附前后的红外光谱图.数据表 明,1083 cm⁻¹、1167 cm⁻¹强而宽的吸收带为Si-O-Si反对称伸缩振动峰,795 cm⁻¹、779 cm⁻¹、693 cm⁻¹ 和469 cm⁻¹处的峰为Si-O键对称伸缩振动峰(陈和 生等,2011).据 Goldberg *et al.*(2001)研究报道,峰 值在796~874 cm⁻¹出现在光谱上是由于As-O振动 峰引起的,表明形成了单齿配合物.在图8中,对比 吸附As(Ⅲ)后的图谱发现,在795 cm⁻¹处的Si-O 特征峰发生偏移,可能是由于As-O振动峰引起的, 说明吸附反应后As(Ⅲ)与河砂可能形成了单齿配 合物.

3 结论

(1)批实验结果表明,不同粒径河砂吸附As(Ⅲ)的平衡时间不同,粒径越小所需要的吸附时间越长,且单层最大吸附量Q_m随着粒径的增大呈减小趋势.

(2)不同粒径河砂的穿透曲线表现出明显的粒 径效应,河砂粒径越小As(Ⅲ)所需的穿透时间越 长.颗粒越细比表面积越大,同时增加了水一砂相 互作用时间和限制了地下水冲洗的速度,As(Ⅲ)在 砂柱中的停留时间更长,有利于As(Ⅲ)吸附于河砂 表面活性位点,进而扩散进入河砂内部空隙,所需 要的吸附平衡时间更长.

(3)不同粒径河砂的穿透曲线表现出明显的流 速效应,流速越大,As(Ⅲ)的穿透所用时间越短,粒 径越小越明显.流速越大,减少了As(Ⅲ)在砂柱中 的水力停留时间,不利于砷的吸附;另一方面流速 越大,使得空隙通道内的水力剪切力增强,对河砂 的结构也产生一定的影响,紊流强度的提高导致滞 留边界层厚度减小,使As(Ⅲ)不易吸附于河砂表 面,越有利于As(Ⅲ)穿透.

(4)通过对河砂进行表征分析发现,河砂粒径 越小比表面积越大,河砂与As(Ⅲ)的相互作用平衡 时间随粒径的较小而增大,随着流速的增大, As(Ⅲ)的迁移能力越强.

致谢:感谢审稿专家和编辑对论文修改完善提 出的重要建议!此外,本文摘要得到美国德克萨斯 农工大学詹红兵教授的指导和帮助,在此表示衷心 的感谢!

References

Akpomie, K. G., Dawodu, F. A., Adebowale, K. O., 2015. Mechanism on the Sorption of Heavy Metals from Binary-Solution by a Low Cost Montmorillonite and Its Desorption Potential. *Alexandria Engineering Journal*, 54(3): 757-767. https://doi.org/10.1016/j. aej.2015.03.025

- Benner, S. G., Polizzotto, M. L., Kocar, B. D., et al., 2008. Groundwater Flow in an Arsenic-Contaminated Aquifer, Mekong Delta, Cambodia. *Applied Geochemis*try, 23(11): 3072-3087. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.06.013
- Berg, M., Stengel, C., Trang, P. T. K., et al., 2007. Magnitude of Arsenic Pollution in the Mekong and Red River Deltas-Cambodia and Vietnam. *Science of the Total Environment*, 372(2/3): 413–425. https://doi. org/ 10.1016/j.scitotenv.2006.09.010
- Bouzekri, S., El Hachimi, M. L., Touach, N., et al., 2019. The Study of Metal (As, Cd, Pb, Zn and Cu) Contamination in Superficial Stream Sediments around of Zaida Mine (High Moulouya-Morocco). *Journal of African Earth Sciences*, 154: 49–58. https://doi.org/10.1016/j. jafrearsci.2019.03.014
- Cao, Y.S., Guo, H.M., Ni, P., et al., 2017. Influences of Sediments Geochemical Characteristics and Land Utilization on Groundwater Arsenic Activities. *Earth Science Frontiers*, 24(2): 274–285(in Chinese with English abstract).
- Chen, H.S., Sun, Z.Y., Shao, J.C., 2011. Investigation on FT-IR Spectroscopy for Eight Different Sources of SiO₂. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 30(4): 934-937(in Chinese with English abstract).
- Chen, Z., 2018. Study on the Contaminant Migration in the Layered Heterogeneous Aquifers during the Pollution and Hydrodynamics Remediation Process (Dissertation). Jilin University, Changchun (in Chinese with English abstract).
- Freikowski, D., Neidhardt, H., Winter, J., et al., 2013. Effect of Carbon Sources and of Sulfate on Microbial Arsenic Mobilization in Sediments of West Bengal, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 91: 139–146. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.01.021
- Gerdelidani, A. F., Towfighi, H., Shahbazi, K., et al., 2021. Arsenic Geochemistry and Mineralogy as a Function of Particle-Size in Naturally Arsenic-Enriched Soils. *Journal of Hazardous Materials*, 403: 123931. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123931
- Goldberg, S., Johnston, C. T., 2001. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid* and Interface Science, 234(1): 204-216. https://doi. org/10.1006/jcis.2000.7295

Gude, J. C. J., Rietveld, L. C., van Halem, D., 2018.

As(Ⅲ) Removal in Rapid Filters: Effect of pH, Fe(II)/ Fe(Ⅲ), Filtration Velocity and Media Size. *Water Research*, 147: 342-349. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.005

- Guo, H. M., Ni, P., Jia, Y. F., et al., 2014. Types, Chemical Characteristics and Genesis of Geogenic High-Arsenic Groundwater in the World. *Earth Science Frontiers*, 21(4): 1-12 (in Chinese with English abstract).
- Guo, H. M., Zhang, D., Ni, P., et al., 2017. On the Scalability of Hydrogeochemical Factors Controlling Arsenic Mobility in Three Major Inland Basins of P. R. China. *Applied Geochemistry*, 77: 15-23. https://doi.org/ 10.1016/j.apgeochem.2016.05.006
- He, J.W., Li, W.X., Chen, S., et al., 2019. Comparison of Removal and Migration Behavior of As(V) and As(Ⅲ) in Solution on Taojiang Manganese Ore, Hunan Province. *Environmental Chemistry*, 38(8): 1801-1810(in Chinese with English abstract).
- He, M. J., Yang, Z. H., Wei, S. Q., 2019. Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System. *Huanjing Kexue*, 40(10): 4604-4610. https://doi. org/10.13227/j.hjkx.201903215
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34(5): 451-465. https://doi. org/10.1016/S0032-9592(98) 00112-5
- Huang, T. L., 1995. Kinetics and Experimental Study on Heavy Metal Release from Water Sediments. Acta Scientiae Circumstantiae, 15(4): 440-446 (in Chinese with English abstract).
- Lagergren, S., 1898. Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, 24: 1-39. http://doi.org/10.1007/BF01501332
- Langmuir, I., 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361–1403. https://doi.org/ 10.1021/JA02242A004
- Liao, D.X., Shan, H.M., Peng, S.X., et al., 2020.Characteristics and Mechanism of Monothioarsenate Adsorption on Sand, Sediment, and Goethite. *Environmental Science*, 41(1): 284-292 (in Chinese with English abstract).
- Lin, T. Y., Hafeznezami, S., Rice, L., et al., 2017. Arsenic Oxyanion Binding to NOM from Dung and Aquaculture Pond Sediments in Bangladesh: Importance of Site-Specific Binding Constants. *Applied Geochemistry*, 78: 234-240. https://doi.org/10.1016/j.apgeo-

chem.2016.12.026

- Liu, C. X., Shang, J. Y., Shan, H. M., et al., 2014. Effect of Subgrid Heterogeneity on Scaling Geochemical and Biogeochemical Reactions: A Case of U(VI) Desorption. *Environmental Science & Technology*, 48(3): 1745– 1752. https://doi.org/10.1021/es404224j
- Low, M., 1960. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chemical Reviews*, 60(3): 267-312. http://doi. org/10.1021/cr60205a003
- Lu, C.P., 2014. Study on the Synthesis of Magnetic Polystyrene Based Macroporous Resins and Their Adsorption Performance to Metal Ions in Aqueous Solution (Dissertation). Lanzhou University of Technology, Lanzhou (in Chinese with English abstract).
- Mandal, B. K., Suzuki, K. T., 2002. Arsenic Round the World: A Review. *Talanta*, 58(1): 201-235. https:// doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0
- Michael, H. A., Khan, M. R., 2016. Impacts of Physical and Chemical Aquifer Heterogeneity on Basin–Scale Solute Transport: Vulnerability of Deep Groundwater to Arsenic Contamination in Bangladesh. Advances in Water Resources, 98: 147–158. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2016.10.010
- Namasivayam, C., Senthilkumar, S., 1998. Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solution Using Industrial Solid Waste: Adsorption Rates and Equilibrium Studies. Industrial & Engineering Chemistry Research, 37(12): 4816-4822. https://doi.org/10.1021/ie970774x
- Park, S. G., Yahata, H., Saeki, K., et al., 2009. Physical Properties of Water Treatment Residue and Their Effects on Plant Growth as a Substitute Soil. *Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University*, 54(2): 481– 487. http://doi.org/10.1017/S002185960999013X
- Rahman, M. M., Naidu, R., Bhattacharya, P., 2009. Arsenic Contamination in Groundwater in the Southeast Asia Region. *Environmental Geochemistry and Health*, 31 (1): 9–21. https://doi.org/10.1007/s10653-008-9233-2
- Shang, J. Y., Liu, C. X., Wang, Z. M., et al., 2011. Effect of Grain Size on Uranium(VI) Surface Complexation Kinetics and Adsorption Additivity. *Environmental Science* & Technology, 45(14): 6025-6031. https://doi.org/ 10.1021/es200920k
- Stolze, L., Rolle, M., 2022. Surface Complexation Reactions in Sandy Porous Media: Effects of Incomplete Mixing and Mass-Transfer Limitations in Flow-through Systems. Journal of Contaminant Hydrology, 246: 103965. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.103965

1469

- Sun, D. Y., Zhu, D. B., 2019. Environment Contrast and Genesis Analysis of High Arsenic Groundwater in the Northwestern China. *Resources Environment & Engineering*, 33(3): 387-390 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., Shen, F., Qi, X. H., 2016. A Corn Stalk– Derived Porous Carbonaceous Adsorbent for Adsorption of Ionic Liquids from Aqueous Solution. RSC Advances, 6(39): 32505-32513. https://doi.org/ 10.1039/C6RA06908H
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2): 31-59. https://doi. org/ 10.1061/JSEDAI.0000430
- Xu, Y.X., Zheng, T.L., Gao, J., et al., 2021.Effect of Indigenous Sulfate Reducing Bacteria on Arsenic Migration in Shallow Aquifer of Jianghan Plain. *Earth Science*, 46(2): 652-660 (in Chinese with English abstract).
- Yamani, J. S., Lounsbury, A. W., Zimmerman, J. B., 2016. Towards a Selective Adsorbent for Arsenate and Selenite in the Presence of Phosphate: Assessment of Adsorption Efficiency, Mechanism, and Binary Separation Factors of the Chitosan-Copper Complex. *Water Research*, 88: 889–896. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.017
- Yu, Q., Zhang, Y., Dong, T., et al., 2023. Effect of Surface Water-Groundwater Interaction on Arsenic Transport in Shallow Groundwater of Jianghan Plain. *Earth Science*, 48(9): 3420-3431(in Chinese with English abstract).
- Zhang, L., Guo, C. H., Ran, H. Z., et al., 2021. Particle Size and Occurrence Characteristics of Arsenic in River Sediments of Arsenic–Bearing Mine Areas. *Environmental Engineering*, 39(12): 38–43, 119(in Chinese with English abstract).
- Zhi, C. S., Chen, H. H., Li, P., et al., 2019. Spatial Distri-

bution of Arsenic along Groundwater Flow Path in Chaobai River Alluvial-Proluvial Fan, North China Plain. *Environmental Earth Sciences*, 78(8): 259. https://doi. org/10.1007/s12665-019-8260-x

中文参考文献

- 曹永生,郭华明,倪萍,等,2017. 沉积物地球化学特征和土 地利用方式对地下水砷行为的影响.地学前缘,24(2): 274-285.
- 陈和生,孙振亚,邵景昌,2011.八种不同来源二氧化硅的 红外光谱特征研究.硅酸盐通报,30(4):934-937.
- 陈震,2018. 层状非均质含水层污染与水动力修复过程中污染物的迁移规律研究(硕士学位论文). 长春:吉林大学.
- 郭华明, 倪萍, 贾永锋, 等. 2014. 原生高砷地下水的类型, 化学特征及成因.地学前缘, 21:1-12.
- 何剑汶,李文旭,谌书,等,2019.湖南桃江锰矿对溶液中 As(V)和As(Ⅲ)的去除及迁移行为对比.环境化学,38 (8):1801-1810.
- 黄廷林, 1995. 水体沉积物中重金属释放动力学及试验研 究. 环境科学学报, 15(4): 440-446.
- 廖丹雪, 单慧媚, 彭三曦, 等, 2020. 一硫代砷酸盐在介质上的吸附特征及机制. 环境科学, 41(1): 284-292.
- 路翠萍,2014.磁性聚苯乙烯基大孔树脂的制备及对水溶液 中金属离子的吸附性能研究(硕士学位论文).兰州:兰 州理工大学.
- 孙丹阳,朱东波,2019.中国西北地区高砷地下水赋存环境 对比及其成因分析.资源环境与工程,33(3):387-390.
- 徐雨潇,郑天亮,高杰,等,2021.江汉平原浅层含水层中土 著硫酸盐还原菌对砷迁移释放的影响.地球科学,46 (2):652-660.
- 余倩,张宇,董听,等,2023. 地表水一地下水相互作用对砷 在浅层地下水系统中运移的影响.地球科学,48(9): 3420-3431.
- 张鹂,郭朝晖,冉洪珍,等.2021.含砷矿区河流沉积物粒径 组成及砷赋存特征.环境工程,39(12):38-43,119.