

黏土矿物胶体对氧化石墨烯和As(V)在多孔介质中迁移的影响

孟庆涛, 周时, 姜延吉, 殷宪强

引用本文:

孟庆涛, 周时, 姜延吉, 等. 黏土矿物胶体对氧化石墨烯和As(V)在多孔介质中迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(8): 1683–1691.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0336>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

腐植酸和Cd²⁺对黏土胶粒在饱和多孔介质中迁移的影响

唐章, 杨新瑶, 闫馨予, 张海燕, 杨悦锁

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 111–116 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0056>

氧化石墨烯对铅在饱和多孔介质中运移的影响

陈亚妮, 董姝楠, 孙媛媛, 施小清, 徐红霞, 吴吉春

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1392–1397 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.023>

钙、钠饱和处理的次生硅酸盐矿物对多环芳烃(菲)吸附与光解行为

申连玉, 钱黎慧, 代静玉, 李嘉雨, 周强

农业环境科学学报. 2016(2): 294–304 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.02.013>

粒径和流速对大肠杆菌在饱和多孔介质中迁移的影响

姚舜译, 袁雪梅, 杨新瑶, 邓仕槐

农业环境科学学报. 2016(2): 353–357 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.02.020>

不同胶体类型灌溉水对土中重金属解吸及运移的影响

谢冰怡, 姜延吉, 孙慧敏, 全敏, 胡震, 尚浩博

农业环境科学学报. 2016, 35(11): 2094–2100 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0776>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

孟庆涛, 周时, 姜延吉, 等. 黏土矿物胶体对氧化石墨烯和As(V)在多孔介质中迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(8): 1683–1691.

MENG Qing-tao, ZHOU Shi, JIANG Yan-ji, et al. Effects of clay mineral colloids on the transport of graphene oxide and As(V) in porous media[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(8): 1683–1691.



开放科学 OSID

黏土矿物胶体对氧化石墨烯和As(V)在多孔介质中迁移的影响

孟庆涛^{1,2,3}, 周时³, 姜延吉³, 殷宪强³

(1. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:为探究不移动的黏土矿物胶体对氧化石墨烯与砷在多孔介质中迁移的作用,通过一系列柱试验研究了氧化石墨烯(GO)、As(V)和GO-As(V)混合液在不同黏土矿物胶体(高岭石胶体和蒙脱石胶体)、pH、离子强度(IS)和流速下的迁移行为。结果表明,流速的增大会增加GO和As(V)在饱和多孔介质中的迁移率;离子强度的增加降低了GO和As(V)在饱和多孔介质中的迁移率;增加pH也会增加GO和As(V)在饱和多孔介质中的迁移率。此外,相比单独迁移,GO-As(V)协同迁移中GO和As(V)的迁移率均有增加。不移动的蒙脱石胶体相比于高岭石胶体对GO和As(V)的阻滞能力更强,可能是蒙脱石层间存在的阳离子提供了较高岭石更多的正电荷。

关键词:氧化石墨烯;高岭石;蒙脱石;As(V);迁移

中图分类号:X131.3 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)08-1683-09 doi:10.11654/jaes.2020-0336

Effects of clay mineral colloids on the transport of graphene oxide and As(V) in porous media

MENG Qing-tao^{1,2,3}, ZHOU Shi³, JIANG Yan-ji³, YIN Xian-qiang³

(1. Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, 712100, China)

Abstract: To investigate the role of immobile clay mineral colloids on the migration of graphene oxide (GO) and arsenic in porous media, a series of column experiments were conducted to study the migration behavior of GO, As(V), and GO-As(V) through different clay mineral colloids (kaolinite and montmorillonite), as well as their pH, ionic strength (IS), and flow rate. The results show that increasing the flow rate will increase the mobility of GO and As(V) in saturated porous media; increasing the IS will decrease the mobility of GO and As(V) in saturated porous media; and increasing pH will also increase the mobility of GO and As(V) in the same. In addition, the mobility of both GO and As(V) increased when their movements were coordinated, compared to individual movements. Immobile montmorillonite colloids have a greater ability to block GO and As(V) than compared with kaolinite colloids. The reason may be that the presence of cations in the montmorillonite layers provide a greater positive charge. This study clarifies the effect of clay minerals on the fate of GO and As(V) in soil.

Keywords: graphene oxide; kaolinite; montmorillonite; As(V); transport

收稿日期: 2020-03-25 录用日期: 2020-04-13

作者简介: 孟庆涛(1979—), 硕士, 主要从事水土环境污染控制与生态修复研究。E-mail: mqt@nwfau.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1800600); 国家自然科学基金面上项目(41877018, 41771260); 陕西省重点研发项目(2018ZDXM-SF-030, 2017SF-377)

Project supported: The National Key R&D Program of China (2018YFC1800600); The National Natural Science Foundation of China (41877018, 41771260); The Shaanxi Provincial Key R&D Project (2018ZDXM-SF-030, 2017SF-377)

氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)作为一种有着巨大应用前景的二维碳纳米材料^[1],其在生产、运输、使用和处理过程中被释放到环境中不可避免^[2]。然而,GO由于其高亲水性和对重金属的强吸附能力^[3],可能会作为重金属的载体,影响重金属在地下环境中的行为,甚至对地下水形成二次污染。一些研究探讨了GO与各种污染物的共输运。GO可以作为铅、镉和铜等污染物的载体,促进了其迁移^[3-4]。因此,GO在被释放到含水层后,势必影响污染物在地下环境中的迁移。

As是一种剧毒元素,广泛存在于土壤、植物和水中。As能够影响呼吸系统、循环系统、皮肤、神经系统和生殖系统等。由于农业和工业等产业发展,土壤和含水层中As浓度的升高引起了人们对As浸出而迁移到地下水的担忧^[5]。例如,Zhang等^[6]发现土壤剖面中存在大量的As,其浓度随着深度的增加而降低。土壤中As的迁移通常被认为与非线性或浓度相关的吸附解吸行为以及动力学吸附解吸行为有关,AsO₄³⁻在土壤中的迁移表现出明显的延迟、拖尾和回收不高现象^[7-9]。传统上认为,AsO₄³⁻或被固相吸附而固定,或在水相中流动。然而,有很多的证据表明,胶体可以携带AsO₄³⁻迁移相当长的距离^[10]。

土壤黏土矿物普遍存在于天然的地下环境中,它们可以与GO相互作用也可以与污染物As反应,从而影响GO和As在土壤环境中的迁移。溶液中的黏土矿物胶体能够抑制GO的迁移,其抑制作用依次为高岭石>蒙脱石>伊利石^[11]。同时,高比表面积的黏土矿物对As的吸附能力较强,主要发生在层状硅酸盐中暴露在晶体边缘晶格带正电的AlOH₂⁺官能团上^[12]。迄今为止,大多数关于GO迁移的研究都使用纯净石英砂作为多孔介质^[13-14]。但这种过于简单的方法不能完全解释GO在天然地下环境中的迁移特性,因为地下环境中含有的黏土矿物、金属氧化物和有机质等与纳米颗粒的相互作用不同于石英砂^[15]。地下多孔介质通常含有不同类型的黏土矿物,这些矿物在物理化学性质上差异很大^[16]。然而,目前据我们所知,大多数研究集中在溶液中的黏土矿物胶体对GO和As的影响,还未有报道研究滞留在多孔介质中不移动的黏土矿物胶体对GO和As协同迁移的影响。

因此,了解GO和As(V)在含有不移动的黏土矿物胶体的多孔介质中的共迁移行为对保护地下水环境非常重要。在本文中,分别研究了GO、As(V)和GO-As(V)在含有不移动的高岭石、蒙脱石胶体的石英砂中的迁移规律,探讨研究黏土矿物成分和不同

pH、离子强度(IS)、流速对多孔介质中GO、As(V)和GO-As(V)迁移的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂

GO购买于南京先锋纳米有限公司,GO是通过改进的Hummers方法合成,横向直径为1~4 μm,厚度为0.7~1.4 nm。砷酸二氢钠NaH₂AsO₄、氯化钠NaCl、氯化氢HCl、氢氧化钠NaOH均为分析纯,购于广东光华科技股份有限公司。高岭石Al₂Si₂O₅(OH)₄、蒙脱石(Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)₂[Si₄O₁₀](OH)₂·nH₂O购于天津福晨化学试剂公司。

1.2 实验样品的准备

1.2.1 石英砂的处理

将20~40目(0.4~0.8 mm)的石英砂(周至县石英砂厂,陕西)用0.1 mol·L⁻¹ NaOH和0.1 mol·L⁻¹ HCl交替浸泡24 h,并洗涤石英砂以去除石英砂表面的金属离子和胶体物质,然后用蒸馏水漂洗直到上清液澄清,在105℃下烘干24 h。

1.2.2 黏土矿物胶体制备

在20 g黏土矿物中加入1 L去离子水,搅拌4 h后加入50 mL H₂O₂去除有机物质,静置24 h,通过重力将<2 μm的黏土矿物部分分离沉降,虹吸上清液得到原始胶体溶液备用。原始胶体溶液在稀释前用质量法测定浓度,根据浓度按比例稀释,得到200 mg·L⁻¹的高岭土胶体溶液和蒙脱石胶体溶液。

1.2.3 溶液的配制

背景电解质溶液包括:IS=0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹的NaCl溶液,用0.001 mol·L⁻¹ NaOH和0.001 mol·L⁻¹ HCl将初始pH调节至6.5±0.2;以及pH=4、6、9(IS=0.001 mol·L⁻¹, NaCl)的NaCl溶液。

GO储备液:将20 mg GO加入1 L相应背景电解质溶液中,然后在超声波清洗仪中超声分散2 h得到20 mg·L⁻¹ GO储备液。使用Zeta-Plus电位仪测定各种环境条件下GO的Zeta电位和粒径。

As(V)储备液:将0.083 2 g NaH₂AsO₄溶解在1 L相应背景电解质溶液中,得到20 mg·L⁻¹ As(V)储备液。

GO-As(V)备液:将0.083 2 g NaH₂AsO₄溶解在1 L相应GO储备液中,得到20 mg·L⁻¹ GO-As(V)储备液(在进行迁移实验前需要超声)。

1.3 迁移实验

填充的石英砂柱均为直径3 cm、高15 cm的有机

玻璃柱。为得到饱和和多孔介质,需每加入 10 mL 的蒸馏水,再加 10 g 左右的石英砂,用玻璃棒搅拌石英砂,赶出空气,直至添加到石英砂与液面齐平,继续添加 10 mL 蒸馏水,重复上述步骤到装满有机玻璃柱。每个柱子石英砂用量大约为 156 g,孔隙率为 0.45,孔隙体积(PV)为 48 mL。

装填砂柱中搅拌石英砂导致石英砂相互挤压磨损,产生微小的石英砂颗粒,因此在实验开始前,先用蒸馏水冲洗砂柱,直至出流液中澄清无杂质,同时在冲洗过程中调整恒流泵流速至实验所需流速,当流速稳定后,再换为迁移溶液开始实验。

迁移实验操作步骤:

(1)用配制好的黏土矿物胶体溶液冲洗砂柱(1.2PV),之后再用蒸馏水冲洗直至没有胶体冲出。

(2)用背景电解质溶液冲洗石英砂柱(2PV)以平衡砂柱内的实验条件。

(3)迅速切换将迁移物质[GO、As(V)、GO-As(V),1.2PV]注入石英砂柱中,与此同时使用自动收集器将石英砂柱中的流出物收集在试管中,再用 3PV 背景电解质溶液冲洗石英砂柱,每根石英砂柱共收集 20 根试管液体,每只试管收集液体 10 mL。在整个实验过程中,流速保持恒定。所有迁移实验均重复 2 次。各处理具体见表 1。

1.4 样品测定

Zeta 电位是颗粒表面的电动电势,用于衡量颗粒间静电作用的强度。Zeta 电位的绝对值越大,颗粒在溶液中越稳定,反之,Zeta 电位绝对值越小,颗粒间因静电引力而相互聚集在一起。石英砂表面的 Zeta 电位采用 Johnson 等^[17]的方法测定:称取不同实验条件下的石英砂 10 g,放入含有 50 mL 背景溶液的烧杯中,将烧杯置于超声波清洗仪内分散 30 min,待溶液分散好后,用 1 mL 移液管吸取上清液,最后用 Zeta 电位及粒度分析仪(NanoBrook 90 plus PALS,美国布鲁克海文仪器有限公司)测定 Zeta 电位。

黏土矿物胶体浓度采用紫外分光光度计测定,高岭石胶体在波长 350 nm 处比色测定,蒙脱石胶体在波长 243 nm 处比色测定^[18]。

GO 的浓度通过紫外可见分光光度计测定。在 20 mg·L⁻¹ As(V)存在下,校准曲线仍然与 GO 呈线性关系,发现 GO 的吸光度不受 As(V)存在的影响。GO 的水合粒径通过动态光散射法(Zeta 电位及粒度分析仪,NanoBrook 90 plus PALS,美国布鲁克海文仪器有限公司)测定。GO 在 0.001、0.01 mol·L⁻¹和 0.1

表 1 实验处理
Table 1 Experimental treatments

黏土矿物胶体 Clay mineral colloid	迁移物质 Transport solute	流速 Flow rate/ (mL·min ⁻¹)	离子强度 IS _{NaCl} /(mol·L ⁻¹)	pH
高岭石 Kaolinite	GO	0.5、1.0、2.0	0.001	6.5
		1	0.001、0.01、0.1	6.5
		1	0.001	4、6、9
高岭石 Kaolinite	As(V)	0.5、1.0、2.0	0.001	6.5
		1	0.001、0.01、0.1	6.5
		1	0.001	4、6、9
高岭石 Kaolinite	GO-As(V)	0.5、1.0、2.0	0.001	6.5
		1	0.001、0.01、0.1	6.5
		1	0.001	4、6、9
蒙脱石 Montmorillonite	GO	0.5、1.0、2.0	0.001	6.5
		1	0.001、0.01、0.1	6.5
		1	0.001	4、6、9
蒙脱石 Montmorillonite	As(V)	0.5、1.0、2.0	0.001	6.5
		1	0.001、0.01、0.1	6.5
		1	0.001	4、6、9
蒙脱石 Montmorillonite	GO-As(V)	0.5、1.0、2.0	0.001	6.5
		1	0.001、0.01、0.1	6.5
		1	0.001	4、6、9

mol·L⁻¹ 的水合粒径分别为 165.49、289.35 nm 和 381.47 nm; GO 在 pH=4、6、9 的水合粒径分别为 257.8、165.49 nm 和 109.72 nm; GO-As(V) 在 0.001、0.01 mol·L⁻¹和 0.1 mol·L⁻¹的水合粒径分别为 199.12、231.37 nm 和 426.85 nm; GO-As(V) 在 pH=4、6、9 的水合粒径分别为 289.42、221.94 nm 和 149.27 nm。

进样和出样中 As(V)的浓度使用火焰石墨炉原子吸收光谱仪(PinAAcicie 900F,美国珀金埃尔默有限公司)测定,火焰为空气-乙炔贫燃焰,空气流量 8 L·min⁻¹,乙炔流量 1.9 L·min⁻¹,火焰高度 10 cm。

1.5 数据分析

通过质量平衡法计算 As 和 GO 的回收率;使用 Microsoft Excel 软件(2016 版)确定穿透曲线和标准偏差(用误差线表示)。

2 结果与讨论

2.1 流速对 GO、As(V)和 GO-As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中迁移的影响

GO、As(V)和 GO-As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中的迁移受 3 种不同流速影响的穿透曲线见图 1,结果表明,流速对 GO 在高岭石和蒙脱石改性介质中的迁移有显著的影响,流速越大,GO 的迁移率越

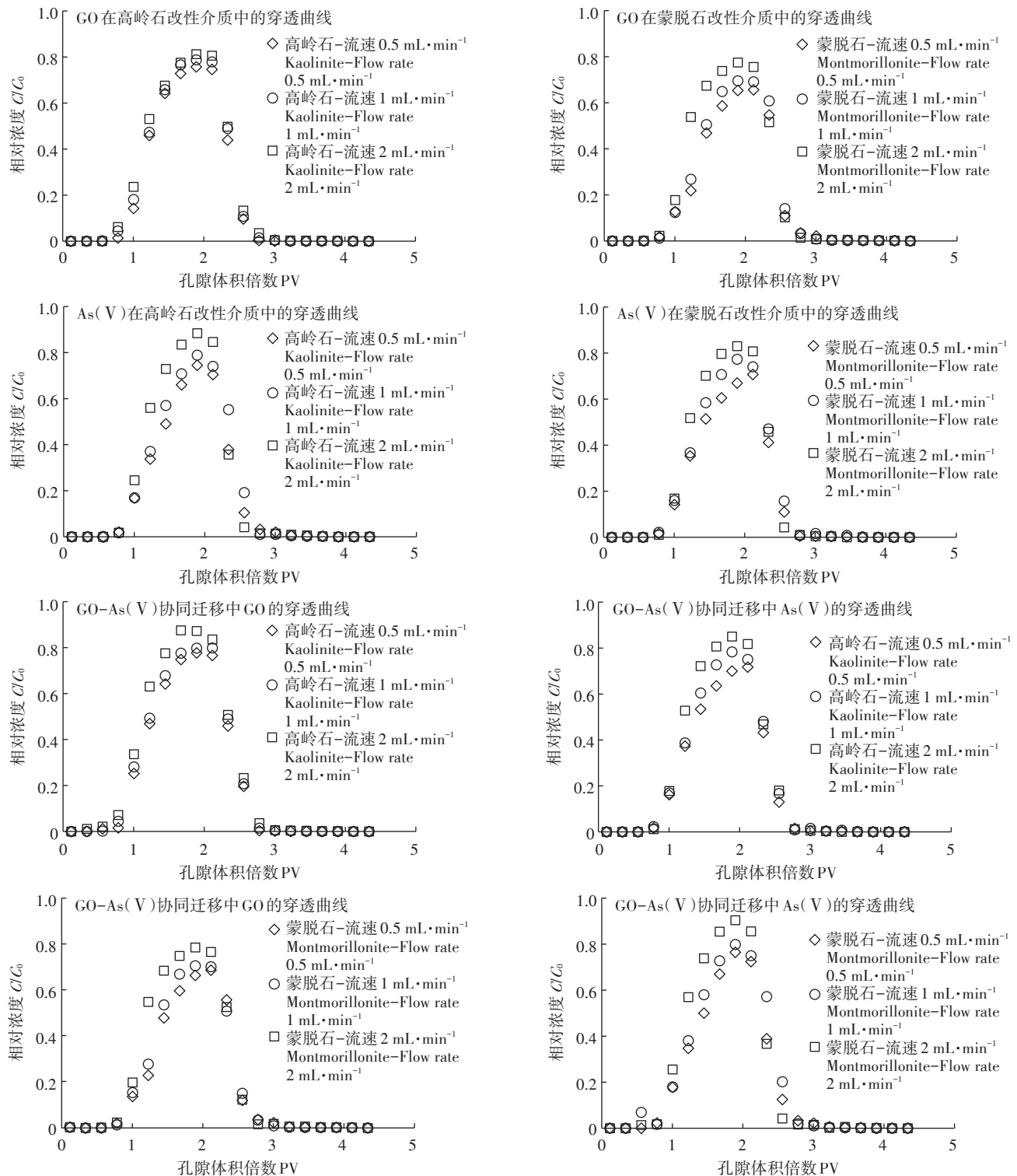


图1 不同流速下GO、As(V)和GO-As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中的穿透曲线

Figure 1 Breakthrough curve of GO, As(V) and GO-As(V) in kaolinite and montmorillonite modified media at different flow rates

高,GO越容易率先穿透流出。根据质量平衡计算,GO在高岭石改性介质中0.5、1.0、2.0 mL·min⁻¹流速下迁移的回收率分别为67.11%、71.78%、76.27%;在蒙脱石改性介质中0.5、1.0、2.0 mL·min⁻¹流速下迁移的

回收率分别为57.57%、62.37%、72.32%;回收率后者较前者略低,说明在高流速下黏土矿物胶体更不容易附着在石英砂表面,更少的GO滞留或吸附在黏土矿物胶体中,从而导致在高流速下,GO的回收率最高,

且蒙脱石对GO的吸附能力较高岭石更强。

流速对As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中的迁移规律同GO类似,即流速越大,As(V)的迁移率越高,越容易率先流出。根据质量平衡计算,As(V)在高岭石改性介质中0.5、1.0、2.0 mL·min⁻¹流速下迁移的回收率分别为61.18%、68.93%、76.01%;在蒙脱石改性介质中0.5、1.0、2.0 mL·min⁻¹流速下迁移的回收率分别为59.06%、67.01%、72.54%;相同流速下,蒙脱石对As(V)的吸附能力强于高岭石。

GO和As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中协同迁移时,GO和As(V)的迁移率均随流速的增大而增大,GO和As(V)越容易率先穿透流出。其中,根据质量平衡计算,GO-As(V)中GO在高岭石改性介质中0.5、1.0、2.0 mL·min⁻¹流速下迁移的回收率分别为72.36%、76.50%、87.06%;GO-As(V)中As(V)在高岭石改性介质中0.5、1.0、2.0 mL·min⁻¹流速下迁移的回收率分别为62.12%、68.83%、76.37%;GO-As(V)中GO在蒙脱石改性介质中0.5、1.0、2.0 mL·min⁻¹流速下迁移的回收率分别为59.34%、72.79%、74.25%;GO-As(V)中As(V)在蒙脱石改性介质中0.5、1.0、2.0流速下迁移的回收率分别为63.12%、71.90%、77.70%。GO-As(V)协同迁移中的GO和As(V)在两种黏土矿物改性介质中的迁移率相比GO和As(V)单独迁移,除GO-As(V)中As(V)在蒙脱石改性介质中1.0 mL·min⁻¹流速下外,其余处理的回收率均有不同程度的增加,最多可增加10.79%。故GO-As(V)在石英砂柱中协同迁移促进了彼此的迁移效果。这是因为GO和As(V)均带负电荷,因此相互排斥,同时会互相竞争黏土矿物及石英砂上的静电吸附位点,这样就同时减弱了对GO和As(V)的吸附量,故造成了GO-As(V)协同迁移相比GO和As(V)单独迁移回收率更高的现象。

对于GO和As(V),蒙脱石相比高岭石具有更高的吸附能力,其原因可能为黏土矿物对GO和As(V)迁移的阻滞作用归因于黏土矿物带正电的边缘。黏土矿物含有许多两性位点,如Al-OH位点,矿物或晶体破裂的边缘所暴露的羟基。在GO和As(V)迁移过程中,带正电荷的边缘为负电荷GO和As(V)的沉积提供了场所。蒙脱石对GO的吸附率较高岭石更高,这是由于蒙脱石的层间存在阳离子,提供了较高岭石更多的正电荷,溶液中的GO颗粒和As(V)可与层间阳离子发生静电吸附;而高岭石的层间不存在交换性的阳离子,其层与层之间是靠氢键结合,故GO

颗粒和As(V)很难进入层间被吸附^[19]。

一般来说,随着流速的降低,平流扩散作用使得GO与介质间的接触碰撞效率增加,从而抑制GO的流动性^[20]。在相对较低的流速下,移动中的GO与介质间的吸附作用就可能变得重要,而且这种吸附作用是控制纳米颗粒在多孔介质中保留和迁移的主要机制之一。

由上述结果可见,在0.5 mL·min⁻¹流速条件下,砂柱对As(V)的吸附量最大,流速越低,As(V)溶液砂柱中黏土矿物表面接触时间越长,被吸附得越充分。赵德明等^[21]得出了与本研究相同的结论,即流速增大会使初始穿透点提前,恒流流速越小对污染物的吸附效果越好。

2.2 离子强度对GO、As(V)和GO-As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中迁移的影响

GO、As(V)和GO-As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中的迁移受离子强度影响的穿透曲线见图2。结果表明,离子强度对GO在高岭石和蒙脱石改性介质中的迁移有显著影响,随着离子强度的增加,GO的迁移率迅速降低。根据质量平衡计算,GO在高岭石改性介质中0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹离子强度下迁移的回收率分别为71.02%、11.43%、0.43%,0.1 mol·L⁻¹离子强度下时,GO几乎不流出;在蒙脱石改性介质中0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹离子强度下迁移的回收率分别为61.90%、58.19%、2.31%;回收率后者较前者略低,说明蒙脱石对GO的吸附能力较高岭石更强。随着离子强度的升高,GO的回收率明显下降,特别是在离子强度为0.1 mol·L⁻¹时,几乎全部的GO被滞留在石英砂柱中。

离子强度对As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中迁移的影响不如对GO显著,As(V)的迁移率随着离子强度的增加而降低。根据质量平衡计算,As(V)在高岭石改性介质中0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹离子强度下迁移的回收率分别为68.79%、63.73%、59.12%,在蒙脱石改性介质中0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹离子强度下迁移的回收率分别为69.04%、64.32%、60.45%,回收率后者较前者略高。

GO和As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中协同迁移时,GO和As(V)的迁移率均随离子强度的增大而减小,且对GO迁移的影响更显著。根据质量平衡计算,GO-As(V)中GO在高岭石改性介质中0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹离子强度下迁移的回收率分别为73.92%、11.80%、0.47%;GO-As(V)中As(V)在

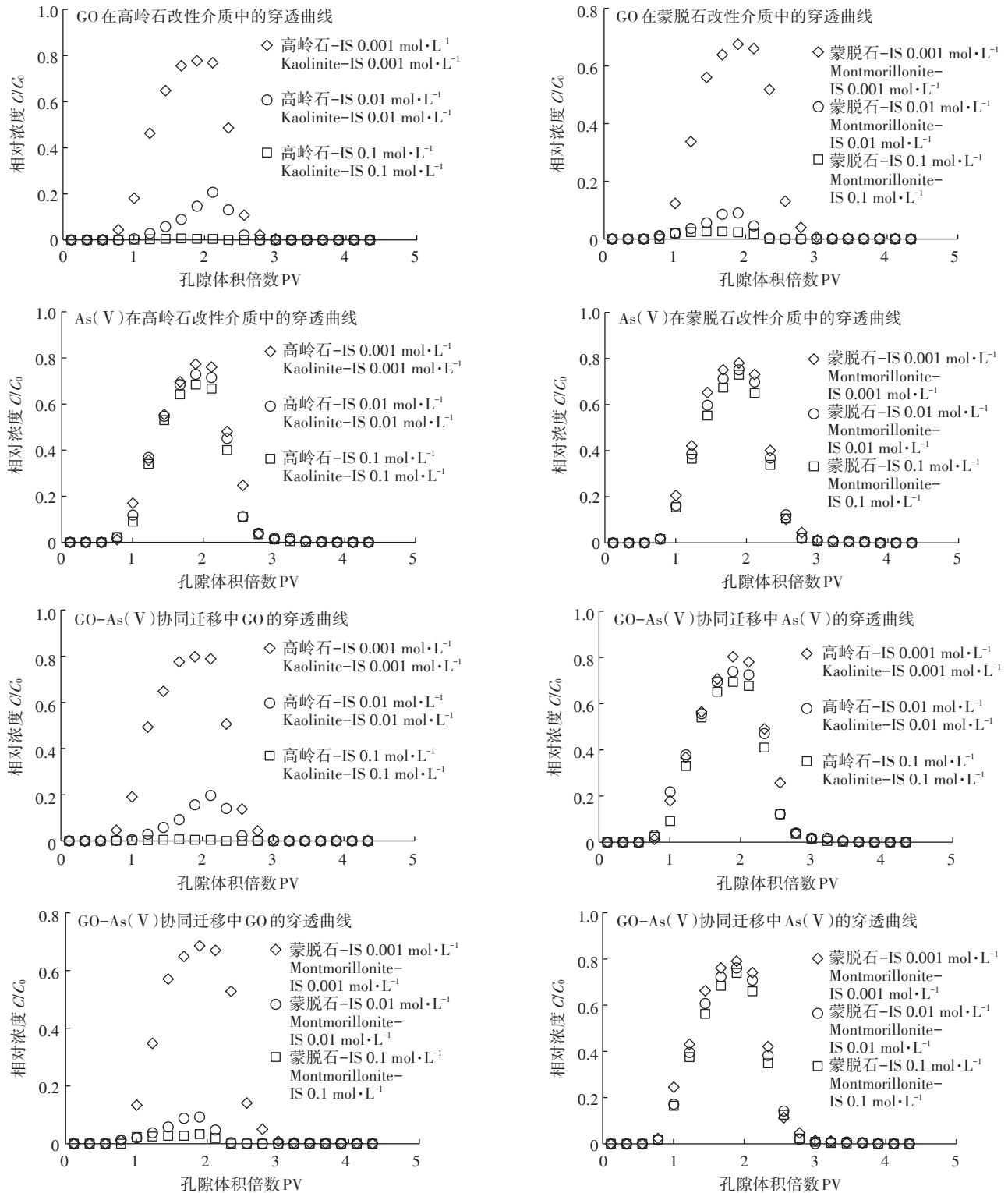


图2 不同离子强度下GO、As(V)和GO-As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中的穿透曲线

Figure 2 Breakthrough curves of GO, As(V) and GO-As(V) in kaolinite and montmorillonite modified media under different ionic strengths

高岭石改性介质中0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹离子强度下迁移的回收率分别为70.69%、66.97%、60.03%；GO-As(V)中GO在蒙脱石改性介质中0.001、0.01、

0.1 mol·L⁻¹离子强度下迁移的回收率分别为63.44%、60.33%、2.61%；GO-As(V)中As(V)在蒙脱石改性介质中0.001、0.01、0.1 mol·L⁻¹离子强度下迁移的回

收率分别为71.20%、65.80%、62.00%。GO-As(V)协同迁移中的GO和As(V)在两种黏土矿物改性介质中的迁移率相比GO和As(V)单独迁移,除GO-As(V)中GO在高岭石改性介质中 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子强度下外,其余处理回收率均有不同程度的增加,最多可增加3.24%。故GO-As(V)在石英砂柱中协同迁移促进了彼此的迁移效果。

GO的流出量随离子强度的升高而显著降低,这主要归因于溶液离子强度的升高,压缩了GO胶体的双电层,电势降低,导致GO的稳定性变差,在迁移过程中极易发生凝聚从而沉积在石英砂表面;同时GO的电势降低,使其与石英砂表面的排斥力减弱,这也可能导致GO被吸附在石英砂表面。这些共同导致了随离子强度升高,GO迁移率的降低。GO在不同离子强度下的Zeta电位如图3所示,可知随着离子强度的增加,GO的Zeta电位升高。根据前人的研究,Zeta电位显著影响GO在多孔介质中的迁移,Zeta绝对值越大,电势越高,GO出流率越高,同时,GO粒径随离子强度降低而减小也有利于GO的迁移。

2.3 pH对GO、As(V)和GO-As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中迁移的影响

GO、As(V)和GO-As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中的迁移受pH影响的穿透曲线见图4,结果表明,pH对GO在高岭石和蒙脱石改性介质中的迁移有显著的影响,GO随着pH的增加而迁移率增加。根据质量平衡计算,GO在高岭石改性介质中pH=4、6、9下迁移的回收率分别为62.69%、69.89%、76.78%,在蒙脱石改性介质中pH=4、6、9下迁移的回收率分别为59.12%、62.33%、66.64%,回收率后者较前者略低,说明蒙脱石对GO的吸附能力较高岭石更强。随着pH的升高,GO的回收率明显升高。

pH对As在高岭石和蒙脱石改性介质中迁移的影响表现为随着pH的增加而As的迁移率增加。根据质量平衡计算,As(V)在高岭石改性介质中pH=4、6、9下迁移的回收率分别为60.45%、70.68%、76.62%,在蒙脱石改性介质中pH=4、6、9下迁移的回收率分别为67.38%、69.92%、75.61%,回收率后者较前者略高。

GO和As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中协同迁移时,GO和As(V)的迁移率均随pH的增大而增大。根据质量平衡计算,GO-As(V)中GO在高岭石改性介质中pH=4、6、9下迁移的回收率分别为63.90%、71.28%、78.31%;GO-As(V)中As(V)在高岭石改性介质中pH=4、6、9下迁移的回收率分别为62.17%、65.31%、77.97%;GO-As(V)中GO在蒙脱石改性介质中pH=4、6、9下迁移的回收率分别为60.91%、65.00%、70.33%;GO-As(V)中As(V)在蒙脱石改性介质中pH=4、6、9下迁移的回收率分别为70.00%、71.36%、77.56%。GO-As(V)协同迁移中的GO和As(V)在两种黏土矿物改性介质中的迁移率相比GO和As(V)单独迁移,除GO-As(V)中As(V)在高岭石改性介质中pH=6处理下外,其余处理回收率均有不同程度的增加,最多可增加3.69%。故GO-As(V)在石英砂柱中协同迁移促进了彼此的迁移效果。

有研究表明,土壤胶体的种类决定了产生电荷的机制,根据该机制,一般可分为晶格内电荷和外(可变)电荷。根据构造类型,高岭石胶体属于1:1型非膨胀晶体结构,由羟基的解离产生电荷,所以高岭石胶体主要是以可变电荷为主;而蒙脱石胶体为2:1型膨胀晶体结构,胶体所带电荷主要为由同晶替代作用产生的永久电荷。因此,pH会一定程度上影响高岭石表面电荷的数量,而对蒙脱石胶体电荷数量无明显影响。从图3可以看出,pH越高Zeta电位的绝对值越

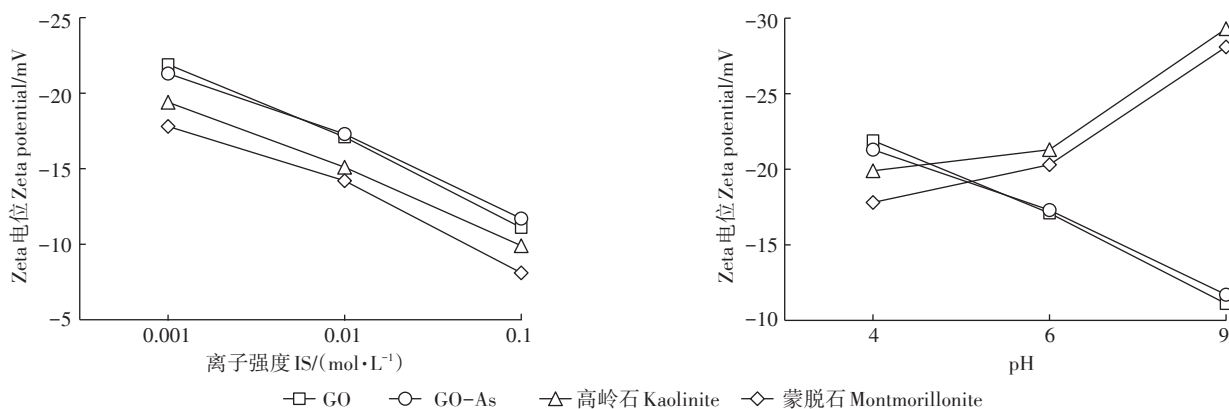


图3 不同离子强度和pH下GO和介质的Zeta电位

Figure 3 The Zeta potential of GO and media under different ionic strength and pH

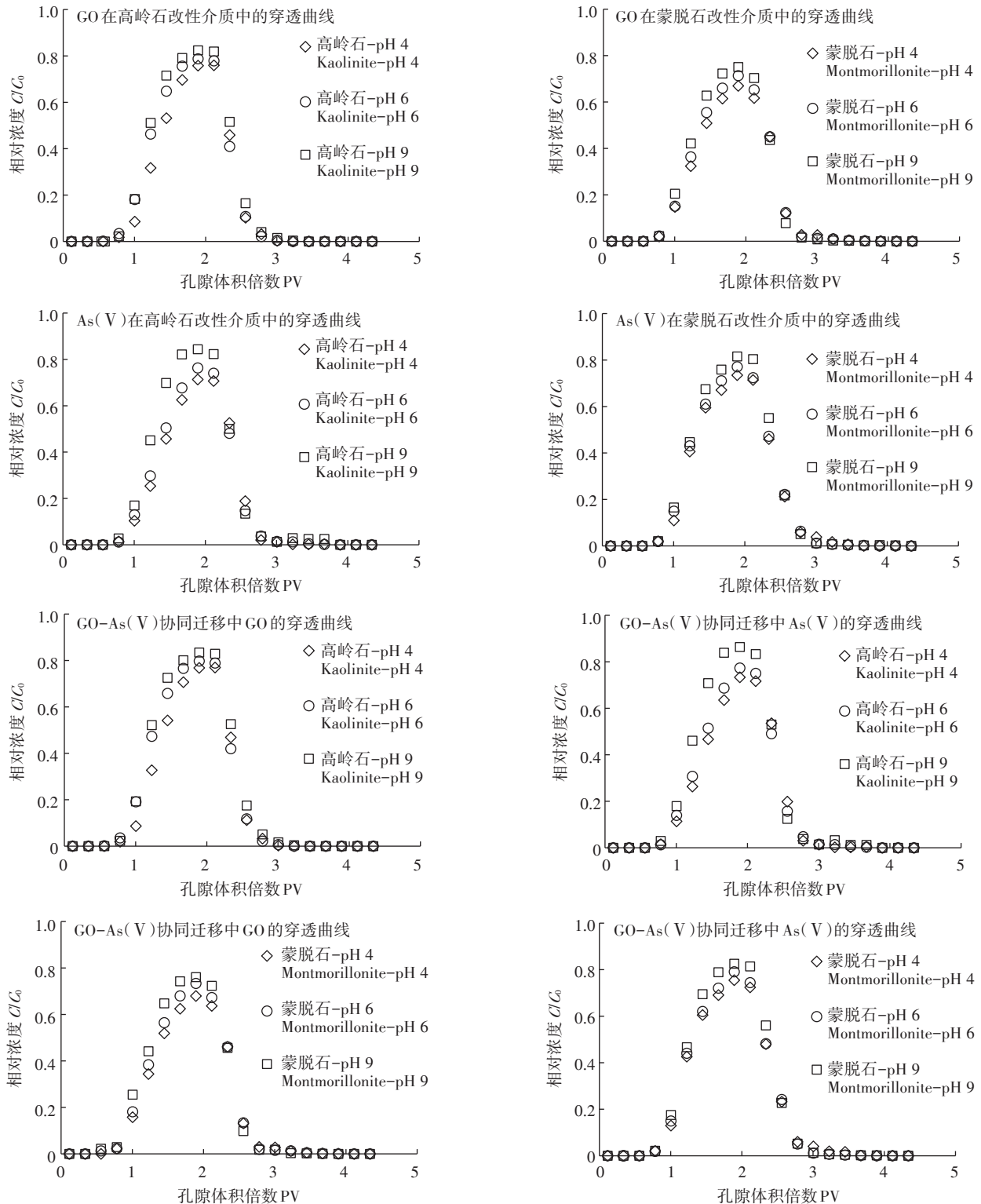


图4 不同pH下GO、As(V)和GO-As(V)在高岭石和蒙脱石改性介质中的穿透曲线

Figure 4 Breakthrough curve of GO, As(V) and GO-As(V) in kaolinite and montmorillonite modified media at different pH

高,GO和As(V)对黏土矿物的静电排斥力越大,故流出量越大。此外,低pH有利于降低黏土矿物和石英砂Zeta电位绝对值,从而减弱相互排斥力,有利于高岭石

胶体沉积于石英砂表面,加强了对GO和As(V)的吸附能力^[22],同时GO粒径随pH的升高而减小,这也有利于加强GO在饱和和多孔介质中的迁移能力。

3 结论

(1)流速、pH升高和离子强度降低会增加GO和As(V)在多孔介质中的迁移率。主要是因为流速升高减缓了因平流扩散导致的GO、As(V)与介质间的碰撞几率,加强了其流动性;离子强度降低,使GO极易发生凝聚,使其与石英砂表面的排斥力增加;pH升高会改变黏土矿物以及GO、As(V)的电荷从而影响吸附能力。

(2)GO和As(V)在滞留蒙脱石胶体的石英砂柱中的迁移能力弱于高岭石胶体。其原因可能为蒙脱石层间存在的阳离子提供了较高岭石更多的正电荷,而在高岭石的层间不存在交换性的阳离子,层与层之间是靠氢键结合,GO颗粒和As(V)很难进入层间被吸附。

(3)相比于单独迁移,GO-As协同迁移中GO和As(V)迁移率均有增加,这是因为GO和As(V)均带负电荷而相互排斥,同时也会互相竞争黏土矿物及石英砂上的静电吸附位点。

参考文献:

- [1] Chen X, Chen B. Macroscopic and spectroscopic investigations of the adsorption of nitroaromatic compounds on graphene oxide, reduced graphene oxide, and graphene nanosheets[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(10): 6181-6189.
- [2] Zhao J, Wang Z, White J C, et al. Graphene in the aquatic environment: Adsorption, dispersion, toxicity and transformation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(17): 9995-10009.
- [3] Jiang Y, Zhang X, Yin X, et al. Graphene oxide-facilitated transport of Pb^{2+} and Cd^{2+} in saturated porous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631/632: 369-376.
- [4] Zhou D D, Jiang X H, Lu Y, et al. Cotransport of graphene oxide and $Cu(II)$ through saturated porous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 550: 717-726.
- [5] Zhao F J, McGrath S P, Meharg A A. Arsenic as a food chain contaminant: Mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2010, 61(1): 535-559.
- [6] Zhang H, Selim H M. Modeling the transport and retention of arsenic(V) in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1992, 70(5): 1677-1687.
- [7] Melamed R, Jurinak J J, Dudley L M. Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an oxisol[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1995, 59(5): 1289-1294.
- [8] Shaw D. Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions[J]. *Engineering Geology*, 2006, 85(1/2): 158-164.
- [9] Williams L E, Barnett M O, Kramer T A, et al. Adsorption and transport of arsenic(V) in experimental subsurface systems[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(3): 841-850.
- [10] Ishak C F, Seaman J C, Miller W P, et al. Contaminant mobility in soils amended with fly ash and flue-gas gypsum: Intact soil cores and repacked columns[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2002, 134(1/2/3/4): 285-303.
- [11] Qi Z, Zhang L, Chen W. Transport of graphene oxide nanoparticles in saturated sandy soil[J]. *Environmental Sciences Processes & Impacts*, 2014, 16(10): 2268-2277.
- [12] Hartland A, Larsen J R, Andersen M S, et al. Arsenic and phosphorus association with iron nanoparticles between streams and aquifers: Implications for arsenic mobility[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14101-14109.
- [13] Fan W, Jiang X, Lu Y, et al. Effects of surfactants on graphene oxide nanoparticles transport in saturated porous media[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 35(9): 12-19.
- [14] He J Z, Li C C, Wang D J, et al. Biofilms and extracellular polymeric substances mediate the transport of graphene oxide nanoparticles in saturated porous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 467-474.
- [15] Fuge R, Glover S P, Pearce N J, et al. Some observations on heavy metal concentrations in soils of the Mendip region of north Somerset [J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 1991, 13(4): 193-196.
- [16] Kim H J, Phenrat T, Tilton R D, et al. Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nanoparticles in heterogeneous porous media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 370(1): 1-10.
- [17] Johnson PR, Sun N, Elimelech M. Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media modeling and measurements[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(11): 3284-3293.
- [18] Jiang Y, Yu L, Sun H, et al. Transport of natural soil nanoparticles in saturated porous media: Effects of pH and ionic strength[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2017, 29(1): 186-196.
- [19] 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4): 573-578.
- [19] HE Hong-ping, GUO Jiu-gao, ZHU Jian-xi, et al. An experimental study of adsorption capacity of montmorillonite, kaolinite and illite for heavy metals[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2001, 20(4): 573-578.
- [20] Taghavy A, Mittelman A, Wang Y, et al. Mathematical modeling of the transport and dissolution of citrate-stabilized silver nanoparticles in porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8499-8507.
- [21] 赵德明, 蒋军荣, 金宁人, 等. 活性炭纤维处理对氟硝基苯废水的研究[J]. *浙江工业大学学报*, 2004, 32(4): 411-414.
- [21] ZHAO De-ming, JIANG Jun-rong, JIN Ning-ren, et al. Study on the treatment of p-nitrofluorobenzene wastewater by activated carbon fiber[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2004, 32(4): 411-414.
- [22] 孙慧敏, 殷宪强, 王益权. pH对黏土矿物胶体在饱和多孔介质中运移的影响[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(2): 419-424.
- [22] SUN Hui-min, YIN Xian-qiang, WANG Yi-quan. The effect of pH on the transport of clay mineral colloid in saturated porous media[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(2): 419-424.