

陈亚妮, 董姝楠, 孙媛媛, 等. 氧化石墨烯对铅在饱和多孔介质中运移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1392-1397.

CHEN Ya-ni, DONG Shu-nan, SUN Yuan-yuan, et al. Effects of graphene oxide on transport of lead in saturated porous media[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7): 1392-1397.

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*

(南京大学地球科学与工程学院水科学系 表生地球化学教育部重点试验室, 南京 210023)

摘要:以氧化石墨烯(GO)及铅[Pb(II)]为主要试验材料,通过进行批量吸附试验及砂柱试验,研究GO对Pb(II)在饱和多孔介质中运移的影响。批试验结果表明,与石英砂相比,GO具有极高的Pb(II)吸附能力。柱试验结果表明,GO在饱和多孔介质中的运移能力较高,环境中Pb(II)的存在则降低GO的运移;Pb(II)在饱和多孔介质中运移能力相对较低,溶液中存在GO时,Pb(II)在饱和多孔介质中的运移能力明显提高;将Pb(II)污染后的砂柱注入GO悬液,被石英砂吸附的Pb(II)能够随GO一起重新流出砂柱,且流出液中Pb(II)的浓度与GO浓度呈良好的正相关。

关键词:氧化石墨烯;铅;多孔介质;运移;释放

中图分类号: X75 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)07-1392-06 doi:10.11654/jaes.2016.07.023

Effects of graphene oxide on transport of lead in saturated porous media

CHEN Ya-ni, DONG Shu-nan, SUN Yuan-yuan*, SHI Xiao-qing, XU Hong-xia, WU Ji-chun*

(Department of Hydrosciences, Key Laboratory of Surficial Geochemistry, Ministry of Education, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Graphene oxide(GO) is a new nanomaterial rich in active functional sites, and may greatly influence heavy metal movements in the media. In this study, the effects of GO on lead[Pb(II)] transport in saturated porous media were investigated. Batch experiments showed that GO had high adsorption capacity of Pb(II), compared with quartz sand. In saturated porous media, GO showed high mobility. However, the presence of Pb(II) reduced the GO mobility. By contrast, Pb(II) mobility was very low, but was promoted by GO. Lead(II) preloaded in sand column was effectively mobilized by GO solution. The released Pb(II) was significantly correlated with GO inputs($R^2>0.95$). In summary, Pb reduced GO mobility, whereas GO promoted Pb transport in saturated porous media.

Keywords: graphene oxide; lead; porous media; transport; release

重金属冶炼、金属电镀、燃煤、含铅汽油的使用以及电子设备制造等现代工业,在生产及使用过程中会产生大量重金属污染物,由于不合理的处理及排放,不可避免的会进入土壤及地下水系统中,从而造成污染。近年来,我国各地土壤及地下水中均出现重金属

污染物超标的情况^[1-3]。重金属污染物因具有难去除、高毒性等特点,在土壤及地下水中能够被动植物吸收,对生态环境造成巨大威胁而引起广泛重视。

客观评价重金属污染的环境风险,首要任务是探究其在土壤及地下水中的运移及归趋规律,已有诸多学者对重金属在土壤及多孔介质中的运移行为进行了相关研究,发现环境中pH值、氧化还原条件以及溶解性有机质等因素都会影响重金属的迁移^[4-7]。近期多项研究也表明,胶体(天然有机质、无机纳米材料、细菌等)可以在一定条件下促进重金属的迁移,其对重金属的协助运移作用被认为是影响重金属迁移的

收稿日期: 2016-01-13

基金项目: 国家自然科学基金-新疆联合项目(U1503282); 国家自然科学基金项目(41372234, 41030746)

作者简介: 陈亚妮(1990—),女,安徽淮北人,硕士研究生,研究方向为水环境化学。E-mail: 525235403@qq.com

*通信作者: 孙媛媛 E-mail: sunyy@nju.edu.cn;
吴吉春 E-mail: jcwu@nju.deu.cn

重要机制之一^[8-10]。

氧化石墨烯(Graphene oxide,以下简称GO)是一种新型的工程碳纳米材料,其基面和边缘含有丰富的活性含氧官能团,能够为水环境中包括重金属阳离子在内的多种污染物提供吸附位点^[11],毒性学研究也表明其对生物体具有一定毒性^[12-13]。有研究表明,离子强度是影响GO运移的主要化学因素,中低离子强度下,GO的稳定性好且多孔介质中运移能力较强,不容易在多孔介质中残留^[14-16]。重金属在多孔介质中的迁移能力相对较弱,且易滞留在多孔介质里^[10]。由于GO对重金属具有较高的吸附能力^[17-20],可以推测多孔介质中GO的存在具有影响重金属离子运移的可能,然而目前还没有饱和多孔介质中GO对重金属离子运移影响的相关研究。

铅是环境污染中分布较广、蓄积性较强的代表性重金属之一,具有高生物毒性及难去除的特点,我国多地土壤及地下水都出现铅检出量超标的情况^[21-22]。因此,本文以GO和Pb(II)作为研究对象,采用室内批量吸附试验和砂柱试验的研究方法,系统探究GO的运移及其对Pb(II)在饱和多孔介质中运移的影响。研究内容包括:(1)水溶液中GO及石英砂对Pb(II)的吸附能力;(2)不同条件下GO在饱和多孔介质中的运移;(3)不同条件下Pb(II)在饱和多孔介质中的运移;(4)GO对吸附在饱和多孔介质中Pb(II)的释放作用。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验中使用的GO购自ACS Material(Medford, MA)。GO纳米颗粒呈片层结构,已有研究表明,使用原子力显微镜可测得GO平均表面积平方根为(582±111.2) nm,厚度为(0.92±0.13) nm^[23]。按照文献方法制备GO储备液^[23],将100 mg的GO加入到500 mL去离子水中,超声2 h,制备成200 mg·L⁻¹的GO储备悬液,4℃贮存待用。采用Pb(NO₃)₂制备浓度为1000 mg·L⁻¹的Pb(II)储备液,用稀HNO₃将Pb(II)储备液调至pH 5.0,4℃贮存待用。每次试验前,分别取一定量GO储备液及Pb(II)储备液,用去离子水稀释到试验所需浓度。试验中采用0.15~0.20 mm粒径的石英砂作为填装砂柱的多孔介质,试验前需用去离子水将石英砂洗净,并将其在40℃条件下烘干待用。

1.2 批量吸附试验

使用聚四氟乙烯离心管作为反应容器,在室温

(25℃)条件下进行GO及石英砂对Pb(II)的吸附试验。将每个离心管中都装入一定量的吸附剂(5.0 g石英砂或3 mL 200 mg·L⁻¹的GO悬液)和30 mL一定浓度的Pb(II)溶液(0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mg·L⁻¹),并用稀HNO₃溶液及NaOH溶液将反应液的pH值调至5.6。将样品在恒温振荡箱中振荡24 h来达到吸附平衡,然后使用0.22 μm的滤膜将样品过滤以达到固液分离。使用原子吸收分光光度计(AAS,Z-2000,日立,日本)来测定分离液中的Pb(II)浓度。根据初始溶液及吸附平衡后溶液中Pb(II)的质量差计算吸附质对Pb(II)的吸附量。

Langmuir模型可以用于描述GO及石英砂对Pb(II)的吸附等温线。模型公式如下:

$$Q_e = \frac{KMC_e}{1+KC_e}$$

式中: Q_e 表示Pb(II)在吸附质表面上的吸附量,mg·g⁻¹; K 表示与相互作用能有关的Langmuir常数,L·mg⁻¹; M 表示吸附质对Pb(II)最大吸附量,mg·g⁻¹; C_e 表示吸附平衡后溶液中Pb(II)浓度。

1.3 砂柱试验

使用丙烯酸柱(内径2.5 cm、长度20 cm)作为砂柱试验的柱装置,采用湿法装填石英砂于砂柱内。砂柱两端均放置有50 μm的不锈钢滤网,用于支撑砂柱内的石英砂并起到均匀水流的作用。装砂的过程中需要不断振捣砂柱,目的是使装填的石英砂更加均质并剔除其中的气泡,砂柱的平均孔隙度约为0.39。使用蠕动泵(BT300-2J,保定兰格,中国)控制试验过程中砂柱内溶液的流动方式为升流,且流量恒定为0.5 mL·min⁻¹。

参照相关文献设定GO及Pb(II)浓度^[10,14-15,24]。试验开始前,先用去离子水冲洗砂柱约2 h,以去除砂柱中的杂质,并调节待注入砂柱样品的pH值至5.6。砂柱试验分为两个部分进行。试验一是将10 mg·L⁻¹的GO悬液、10 mg·L⁻¹的Pb(II)溶液或含10 mg·L⁻¹ GO及10 mg·L⁻¹ Pb(II)的混合液注入砂柱中约10 h,随后用去离子水冲洗砂柱约2 h。试验二则分为两个阶段进行:第一阶段将50 mg·L⁻¹的Pb(II)溶液注入砂柱约6 h,随后用去离子水冲洗砂柱2 h;第二阶段则是将10 mg·L⁻¹的GO悬液注入含Pb(II)砂柱约10 h,或将50 mg·L⁻¹ GO悬液注入含Pb(II)砂柱约160 min,然后用去离子水冲洗2 h以去除砂柱中多余的溶液。

使用部分自动收集器(BS-100A,上海沪西,中国)来收集砂柱中流出的样品,样品收集的时间间隔

为4 min。使用UV-2000紫外分光光度计(尤尼柯仪器,中国)在230 nm波长条件下测定流入及流出液中GO的浓度。GO-Pb混合液经HNO₃消解后,使用原子吸收分光光度计测定其中Pb(II)浓度。采用标准化流出物浓度(C/C_0)作为孔隙体积的函数绘制穿透曲线,以此描述GO及Pb(II)在砂柱中的运移。

2 结果与讨论

2.1 GO及石英砂对Pb(II)的吸附

吸附试验结果显示,与石英砂相比,GO具有极高的Pb(II)吸附能力(图1)。Langmuir模型可以很好地描述吸附等温线($R^2 > 0.93$)。模型结果显示,达到吸附平衡后GO对Pb(II)的最大吸附量为289.62 mg·g⁻¹,远高于石英砂对Pb(II)的最大吸附量0.092 mg·g⁻¹(表1)。Madadrang等^[25]用GO及EDTA修饰后的GO对铅进行吸附,研究表明Pb(II)可以通过与GO表面的羟基、羧基等官能团发生强烈的络合反应,从而吸附在GO表面,吸附量可达228~525 mg·g⁻¹。Sun等^[10]进行了高岭土胶体及石英砂对铅的吸附研究,结果表明石英砂表面由于缺少官能团,对Pb(II)的吸附能力相对较弱,而高岭土胶粒对铅的吸附量远高于石英砂。本研究中,由于石英砂表面缺少与Pb(II)结合的官能团,使得其对Pb(II)的吸附量远小于GO。

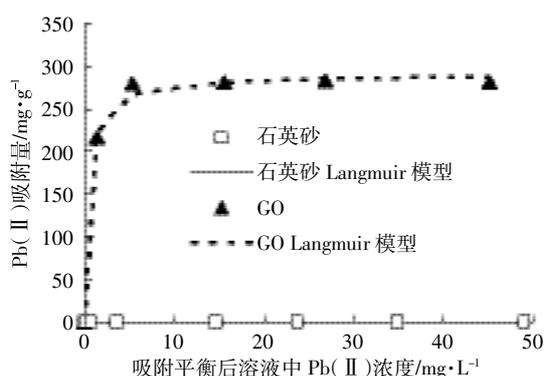


图1 GO和石英砂对Pb(II)的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of Pb(II) on sand and GO

表1 GO和石英砂吸附Pb(II)的Langmuir等温吸附方程拟合参数

Table 1 Langmuir model results for Pb(II) adsorption

吸附质 Adsorbent	$K/L \cdot mg^{-1}$	$M/mg \cdot g^{-1}$	R^2
GO	2.27	289.6	0.933
石英砂	1.57	0.092	0.976

2.2 Pb(II)对GO在饱和砂柱中运移的影响

GO在不同Pb(II)存在条件下饱和砂柱中运移结果如图2所示,结果表明Pb(II)能够降低GO在饱和砂柱中的运移。单一GO悬液流经饱和洁净石英砂柱时,表现出较高的运移能力。该试验条件下的穿透曲线显示(图2),GO在孔隙体积接近1时开始流出砂柱,随后浓度快速上升,峰值处 C/C_0 等于1。质量平衡计算结果显示,约有87.81%的GO在试验过程中从洁净砂柱中流出,表明仅有少量GO滞留在砂柱中。其原因可能是试验条件下GO颗粒和石英砂表面均带有负电荷^[24],两者之间存在强烈的互斥作用力,使得GO颗粒难以沉积在石英砂表面,而仅有少量GO因石英砂过滤作用滞留在砂柱中,从而使得GO整体表现出较强的迁移能力。

单一GO悬液流经Pb(II)污染砂柱时,GO的穿透曲线高度略有下降,质量平衡计算结果显示约79.49%的GO在试验过程中流出Pb(II)污染砂柱。分析其原因:一方面可能是由于GO在Pb(II)污染砂柱中运移时,其表面的含氧官能团能够与石英砂表面吸附的Pb(II)发生络合反应,使得部分GO能够通过以Pb(II)作为中间载体吸附在石英砂表面,因而降低了GO在砂柱中的运移能力^[26];另一方面则可能是由于石英砂表面Pb(II)的存在使GO颗粒表面扩散双电层厚度被压缩,使得其颗粒粒径增加从而更容易滞留在砂柱中^[27]。

GO-Pb混合溶液流经洁净砂柱的试验结果显示,在该试验条件下大量的GO滞留在砂柱中,质量平衡计算结果表明,仅有30.32%的GO能够流出砂柱。其原因可能是,混合液中带正电荷的Pb(II)与GO表面基团的结合,导致GO颗粒表面负电荷减少^[28],GO颗粒表面扩散双电层厚度被压缩,颗粒粒径增加^[27],从

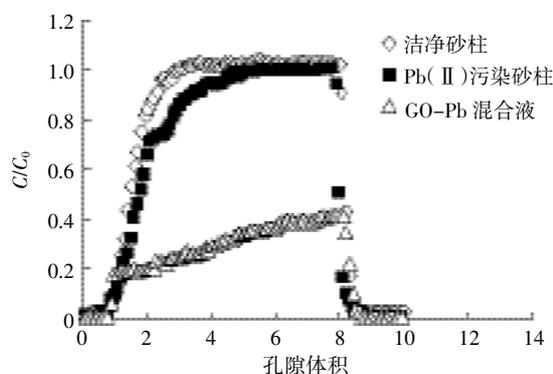


图2 GO在饱和多孔介质中运移的穿透曲线

Figure 2 Breakthrough curves of GO in saturated sand column

而导致 GO 在砂柱中滞留量增加。

2.3 GO 对 Pb(II) 在饱和砂柱中运移的影响

不同条件下 Pb(II) 在饱和砂柱中运移的试验结果如图 3 所示。单一 Pb(II) 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 穿透结果显示仅有 3.0% 的 Pb(II) 从砂柱中流出(图 3a), 其原因可能是试验条件下石英砂表面呈负电性, Pb(II) 与石英砂存在强烈的静电吸附作用, 使得大量 Pb(II) 在砂柱中滞留^[14]; 而 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(II) 溶液注入砂柱后表现出明显的高穿透率(图 3b), 在接近两孔隙体积时流出物中就可检测出 Pb(II), 超过 45% 的 Pb(II) 能够在砂柱流出端被回收, 其原因可能是高浓度的 Pb(II) 溶液注入砂柱后, 能够在较短时间内使砂柱中的石英砂达到 Pb(II) 吸附饱和, 从而使得随后砂柱中流出的 Pb(II) 浓度能够达到稳定峰值^[29]。

当溶液体系为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(II) 与 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 GO 共存时, 穿透曲线结果显示 Pb(II) 的迁移率明显提高, 质量平衡计算结果也表明 Pb(II) 的穿透率从 3.14% 提高到了 21.32%(图 3a)。Sun 等^[10]研究表明, 与石英砂相比, 高岭土胶体颗粒具有较高的铅吸附能力, 因此可以促进铅在饱和和多孔介质中的运移;

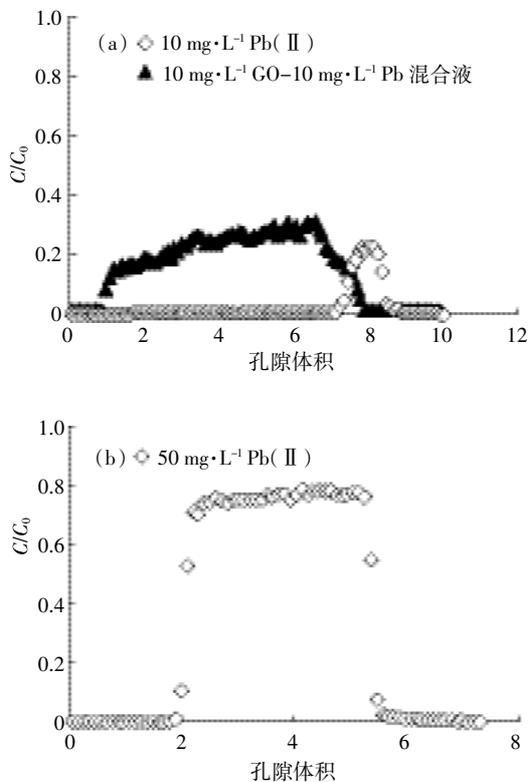


图 3 Pb(II) 在饱和多孔介质中运移的穿透曲线

Figure 3 Breakthrough curves of Pb(II) in saturated sand column

Qi 等^[30]研究表明, 溶液中 GO 可作为多环芳烃的载体, 促进土壤中多环芳烃的运移。本研究中, 批试验结果已经证明 GO 对 Pb(II) 有很强的吸附能力, 因此, Pb(II) 可通过与 GO 在溶液中混合从而吸附在 GO 颗粒上。当混合溶液注入砂柱后, GO 颗粒可以作为 Pb(II) 的载体, 从而提高其在砂柱中的迁移。

2.4 GO 对吸附在砂柱中 Pb(II) 的释放作用

对 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb(II) 运移试验完成后的污染砂柱, 分别注入不同浓度的 GO 悬液来研究 GO 对砂柱中吸附 Pb(II) 的运移影响, 试验结果如图 4 所示。 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 GO 悬液注入含 Pb(II) 砂柱后, 穿透曲线结果表明被石英砂吸附的 Pb(II) 能够重新流出砂柱(图 4a), 质量平衡计算结果显示约 14.77% 的滞留 Pb(II) 从砂柱中重新流出; $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 GO 悬液引入冲洗含同等 Pb(II) 量的砂柱后, 质量平衡计算结果显示约 43.92% 的滞留 Pb(II) 从砂柱中释放(图 4b)。上述两个试验结果都发现, 流出液中 Pb(II) 的浓度与 GO 浓度呈良好的正相关性(图 5), 可以得出结论, 引入 GO 悬液可以促进吸附在砂柱中的 Pb(II)

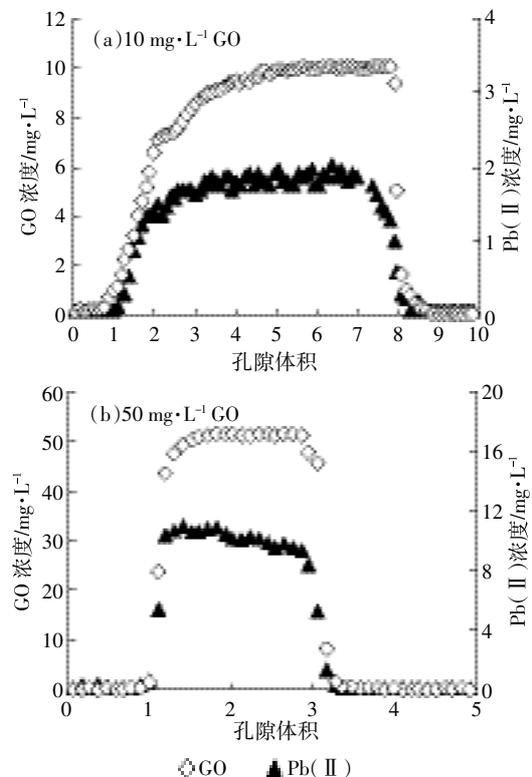


图 4 GO 悬液引入 Pb(II) 污染砂柱后 GO 及 Pb(II) 运移的穿透曲线

Figure 4 Breakthrough curves of GO and Pb(II) in Pb-polluted column after introduction of GO solutions

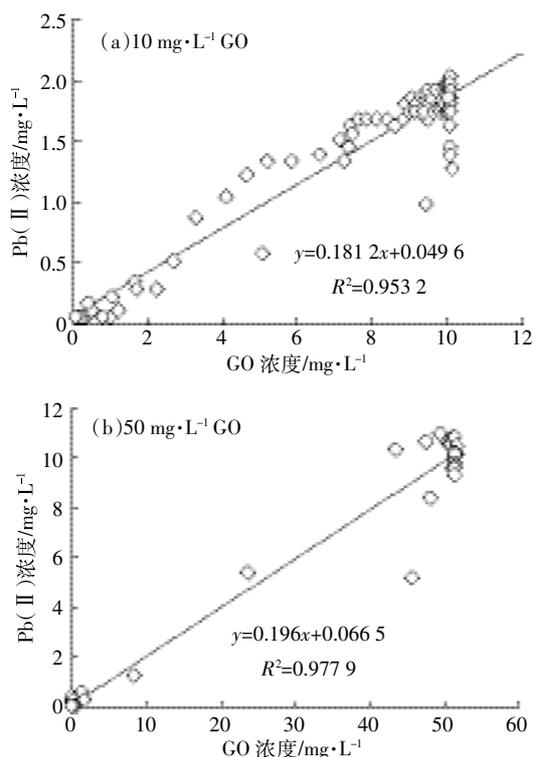


图5 流出液中GO与Pb(II)浓度线性相关性分析

Figure 5 Correlation between Pb and GO concentrations in effluent

释放,并使之随GO一起流出砂柱。与本试验结果类似,Sun等^[10]研究发现,将高岭土胶悬液注入铅污染后的饱和多孔介质,可以将原本吸附在多孔介质中的铅剥离,使之随胶体颗粒流出;Zhu等^[31]研究发现,由于高岭土胶体颗粒和汞之间存在强烈的相互作用,因而可以使吸附在石英砂上的汞释放,并随之运移。

本试验中,批试验结果表明,与石英砂相比GO对Pb(II)具有极高的吸附量,因此GO颗粒在与石英砂竞争吸附Pb(II)时具有优势。可以合理地推断,将GO悬液注入Pb(II)污染砂柱后,由于GO对Pb(II)的吸附量远大于石英砂,GO颗粒能够将原本吸附在石英砂表面的Pb(II)剥离,自身作为Pb(II)吸附载体,携带着Pb(II)共同流出砂柱。而高浓度的GO注入同样Pb(II)污染的砂柱后,为砂柱中吸附的Pb(II)提供了更多的吸附载体,使得更多的滞留Pb(II)得以从砂柱中释放;同时,由于砂柱中滞留Pb(II)不断随GO流出,因而残留的Pb(II)的含量逐渐降低,随着试验时间的推进,可被携带而随之流出的Pb(II)含量也逐渐降低,从而使Pb(II)的穿透曲线显示出缓慢下降的趋势。

3 结论

(1)与石英砂相比,GO对Pb(II)有极高的吸附能力。

(2)单一GO悬液在饱和多孔介质中有较高的迁移能力,而Pb(II)的存在能够降低GO的运移。

(3)Pb(II)在饱和多孔介质中运移能力低,其迁移率随浓度的升高而增大,且溶液中GO的存在能够提高Pb(II)的运移能力。

(4)GO悬液引入Pb(II)污染的饱和多孔介质后,原先滞留的Pb(II)能够随GO一起重新流出,且引入的GO悬液浓度越高,滞留Pb(II)的释放量越大。

参考文献:

- [1] 陈涛,常庆瑞,刘京,等.长期污灌农田土壤重金属污染及潜在环境风险评价[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2152-2159.
CHEN Tao, CHANG Qing-ru, LIU Jing, et al. Pollution and potential environment risk assessment of soil heavy metals in sewage irrigation area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2152-2159.
- [2] 郭伟,孙文惠,赵仁鑫,等.呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价[J].环境科学,2013,34(4):1561-1567.
GUO Wei, SUN Wen-hui, ZHAO Ren-xin, et al. Characteristic and evaluation of soil pollution by heavy metal in different functional zones of Hohhot[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4):1561-1567.
- [3] 杨培峰,李卫平,于玲红,等.克鲁伦河沿岸带土壤重金属污染风险评估[J].农业环境科学学报,2015,34(11):2126-2132.
YANG Pei-feng, LI Wei-ping, YU Ling-hong, et al. Ecological risk assessment of soil heavy metals in riparian zone of Kerulen River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(11):2126-2132.
- [4] Chuan M, Shu G, Liu J. Solubility of heavy metals in a contaminated soil; Effects of redox potential and pH[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1996, 90(3/4):543-556.
- [5] 高太忠,余国山,杨柳,等.垃圾渗滤液中溶解性有机物对土壤中重金属迁移的影响[J].环境工程学报,2011,5(5):1176-1180.
GAO Tai-zhong, YU Guo-shan, YANG Liu, et al. Impact of dissolved organic matter in leachate on migration of heavy metals in soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(5):1176-1180.
- [6] Schmitt D, Taylor H, Aiken G, et al. Influence of natural organic matter on the adsorption of metal ions onto clay minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13):2932-2938.
- [7] Metreveli G, Abbt-Braun G, Frimmel F H. Influence of NOM on the mobility of metal(loid)s in water-saturated porous media[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2010, 16(1):85-100.
- [8] Pang L, Close M, Noonan M, et al. A laboratory study of bacteria-facilitated cadmium transport in alluvial gravel aquifer media[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1):237-247.
- [9] Bin G, Cao X, Dong Y, et al. Colloid deposition and release in soils and their association with heavy metals[J]. *Critical Reviews in Environmen-*

- tal Science & Technology*, 2011, 41(4):336-372.
- [10] Sun H, Gao B, Tian Y, et al. Kaolinite and lead in saturated porous media: Facilitated and impeded transport[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2010, 136(11):1305-1308.
- [11] Ramesha G, Kumara A V, Muralidhara H, et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 361(1):270-277.
- [12] Hu X, Zhou Q. Health and ecosystem risks of graphene[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5):3815-3835.
- [13] 李小康, 胡献刚, 周启星. 碳纳米颗粒诱发植物毒性效应及其机理的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(11):2041-2047.
LI Xiao-kang, HU Xian-gang, ZHOU Qi-xing. Research progress in phytotoxicity of carbon nanoparticles and its mechanisms[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(11):2041-2047.
- [14] Feriencikova L, Xu S. Deposition and remobilization of graphene oxide within saturated sand packs[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235(15):194-200.
- [15] Liu L, Gao B, Wu L, et al. Deposition and transport of graphene oxide in saturated and unsaturated porous media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229(1):444-449.
- [16] Xia T, Fortner J D, Zhu D, et al. Transport of sulfide-reduced graphene oxide in saturated quartz sand: Cation-dependent retention mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19):11468-11475.
- [17] 李成杨, 庄泽超, 金晓英, 等. 氧化石墨烯对亚甲基蓝和铜离子的共吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(10):3163-3169.
LI Cheng-yang, ZHUANG Ze-chao, JIN Xiao-ying, et al. Co-adsorption behavior of methylene blue and Cu(II) from aqueous solution on graphene oxide[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(10):3163-3169.
- [18] Sitko R, Turek E, Zawisza B, et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(16):5682-5689.
- [19] Zhao G, Ren X, Gao X, et al. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(41):10945-10952.
- [20] 任文杰, 滕应. 石墨烯的环境行为及其对环境中污染物迁移趋势的影响[J]. 应用生态学报, 2014, 25(9):2723-2732.
REN Wen-jie, TENG Ying. Environmental behavior of graphene and its effect on the transport and fate of pollutants in environment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2014, 25(9):2723-2732.
- [21] 李祥平, 齐剑英, 王春霖, 等. 粤西黄铁矿区域铊-铅污染土壤的环境质量研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(3):496-501.
LI Xiang-ping, QI Jian-ying, WANG Chun-lin, et al. Environmental quality of soil polluted by thallium and lead in pyrite deposit area of western Guangdong Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(3):496-501.
- [22] Liu S L, Wang C, Yang J J, et al. Assessing the heavy metal contamination of soils in the water-level fluctuation zone upstream and downstream of the Manwan Dam, Lancang River[J]. *J Soil Sediment*, 2014, 14(6):1147-1157.
- [23] Wu L, Liu L, Gao B, et al. Aggregation kinetics of graphene oxides in aqueous solutions: Experiments, mechanisms, and modeling[J]. *Langmuir*, 2013, 29(49):15174-15181.
- [24] Sun Y, Gao B, Bradford S A, et al. Transport, retention, and size perturbation of graphene oxide in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size[J]. *Water Research*, 2015, 68(1):24-33.
- [25] Madarang C J, Kim H Y, Gao G, et al. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb(II) removal[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(3):1186-1193.
- [26] Dong Z, Zhang F, Wang D, et al. Polydopamine-mediated surface-functionalization of graphene oxide for heavy metal ions removal [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 224:88-93.
- [27] 孙慧敏. 粘土矿物胶体对铅的环境行为影响研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2011:95-96.
SUN Hui-min. Study on effect of clay mineral colloid on the environmental behavior of Pb[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2011:95-96.
- [28] Chowdhury I, Duch M C, Mansukhani N D, et al. Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12):6288-6296.
- [29] 纪书华. 多孔介质中重金属反应性运移的数值模拟研究[D]. 青岛:青岛大学, 2009.
JI Shu-hua. Study on reactive migration numerical simulation of heavy metals in porous media[D]. Qingdao: Qingdao University, 2009.
- [30] Qi Z, Hou L, Zhu D, et al. Enhanced transport of phenanthrene and 1-naphthol by colloidal graphene oxide nanoparticles in saturated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(17):10136-10144.
- [31] Zhu Y, Ma L Q, Gao B, et al. Transport and interactions of kaolinite and mercury in saturated sand media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213(30):93-99.