

锁磷剂与增氧剂联用去除沉积物中砷的效果与机制

燕文明¹,李皋翔¹,陈红²,颜秉龙³,陈翔⁴,何翔宇¹,李琪¹,傅聪玮¹,邵一纯¹

(1.河海大学水灾害防御全国重点实验室,江苏南京210098;2.河海大学水科学研究院,江苏南京210098;
3.连云港市水利规划设计院有限公司,江苏连云港222006;4.生态环境部南京环境科学研究所,江苏南京210008)

摘要:为研究锁磷剂(LMB)与增氧剂CaO₂联合应用对富营养化湖泊沉积物中砷(As)污染的去除效果,理清联用技术对沉积物-水界面As的去除机制,以太湖梅梁湾底泥为研究对象开展模拟试验。结果表明:LMB与CaO₂联用对沉积物中的As的去除效果优于LMB、CaO₂单独使用;在试验第45天,LMB与CaO₂联用对沉积物溶解态As去除率最大,为39.31%,在试验第90天,LMB与CaO₂联用对As的去除效果较差;为实现沉积物中As的高效去除,可在加入LMB和CaO₂45d后对LMB和CaO₂进行回收;LMB与CaO₂联用去除As的主要机制为LMB和CaO₂中的La³⁺、Ca²⁺与砷酸根离子络合形成LaAsO₄和Ca₃(AsO₄)₂沉淀以及Fe(Ⅲ)、Mn(Ⅳ)氧化物的协同吸附作用;Fe和Mn氧化还原在控制沉积物As的释放中起着关键作用。

关键词:锁磷剂;增氧剂;砷;协同吸附作用;去除机制

中图分类号:X524**文献标志码:**A**文章编号:**1004-6933(2024)03-0149-08

Effect and mechanism of removing As from sediment by combination of LMB and oxygenating agent//YAN Wenming¹, LI Gaoxiang¹, CHEN Hong², YAN Binglong³, CHEN Xiang⁴, HE Xiangyu¹, LI Qi¹, FU Congwei¹, SHAO Yichun¹(1. *The National Key Laboratory of Water Disaster Prevention, Hohai University, Nanjing 210098, China*; 2. *Institute of Water Science and Technology, Hohai University, Nanjing 210098, China*; 3. *Lianyungang Water Resources Planning and Design Institute Co., Ltd., Lianyungang 222006, China*; 4. *Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210008, China*)

Abstract: In order to study the removal effect of lanthanum modified bentonite (LMB) and oxygenating agent CaO₂ on arsenic (As) pollution in the sediment of eutrophic lakes, and clarify the removal mechanism of combined technology on the sediment-water interface, a simulation test was carried out on the sediment of Meiliang Bay in Taihu Lake. The results show that the combined use of LMB and CaO₂ has a better removal effect on As in sediment than the use of LMB and CaO₂ alone. On the 45th day of the experiment, the maximum removal rate of dissolved As in sediment by the combination of LMB and CaO₂ was 39.31%. On the 90th day of the experiment, the combined use of LMB and CaO₂ showed poor removal efficiency for As. To achieve efficient removal of As in sediment, LMB and CaO₂ can be recovered after 45 days of adding covering agents. The main mechanism of As removal by the combination of LMB and CaO₂ is the complexation of La³⁺ and Ca²⁺ in LMB and CaO₂ with arsenate ions to form LaAsO₄ and Ca₃(AsO₄)₂ precipitates, as well as the synergistic adsorption of Fe (Ⅲ) and Mn (Ⅳ) oxides. The redox cycling of Fe and Mn plays a crucial role in controlling the release of As from sediment.

Key words: lanthanum modified bentonite; oxygenating agent; arsenic; synergistic adsorption; removal mechanism

砷(As)是一种毒性很强的元素,世界卫生组织国际癌症研究机构已将其列为主要致癌物质^[1]。在天然水体中,三价砷As(Ⅲ)和五价砷As(V)是As的主要存在形式,在富氧条件下以As(V)(砷酸盐,H₂AsO₄⁻)为主,缺氧条件时以As(Ⅲ)(H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻)为主^[2]。沉积物作为水环境重要的组成部分,既可以将As受纳储存,同时也能够向上覆水释放造成二次污染^[3],对水生生物构成威胁并通过食物链累积危害人体健康^[4-7]。由于自然和人为过程,As广泛分布于世界范围内的水生态系统中^[8-9]。在

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC3202601);国家自然科学基金项目(41971047);江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目(202110294178Y);水灾害防御全国重点实验室“一带一路”水与可持续发展科技基金项目(2023491611)
作者简介:燕文明(1982—),女,高级实验师,博士,主要从事水环境保护与生态修复研究。E-mail:ywm0815@163.com
通信作者:陈红(1981—),男,正高级实验师,博士,主要从事河流开发与水利信息化研究。E-mail:chh_hhu@hhu.edu.cn

巴西的海滩沙中发现 As 的质量比高达 70 mg/kg,阿根廷南部克拉罗梅科河的沉积物中 As 的质量比为 31 mg/kg,加拿大龙湖部分地区沉积物中 As 的质量比甚至达到 3 420 mg/kg^[10-12]。我国河口、沿海和部分河流、湖泊沉积物中积累了一定量的 As,但从全国范围来看,对 As 污染的总体情况了解甚少。Liu 等^[13]分析总结了我国沿海 11 个省级行政区 As 的时空分布特征、来源和风险,结果表明沿岸沉积物中 As 的质量比达到了 9.75 mg/kg。Tang 等^[14]对太湖沉积物间隙水中的调查表明-90 ~ -10 mm 范围内的 As 质量浓度大于 0.09 μg/L。Sheng 等^[15]的研究指出夏季滇池沉积物中有高达 27.2 t 的 As 释放到水中,约占表层沉积物总 As 的 11%。珠江广州段沉积物中总 As 的平均质量比高达 24.6 mg/kg^[16]。由于农药使用和工业废水排放,太湖水体中 As 的质量浓度达到 7.96 ~ 32.36 μg/L,沉积物中 As 的质量比为 4.66 ~ 10.85 mg/kg^[17-18]。因此,研究可广泛推广的富营养化沉积物中 As 污染削减技术对修复生态环境和保护人类健康具有重要意义。

沉积物中 As 污染的处理技术主要为疏浚和原位覆盖技术,其中原位覆盖技术(投加生物炭、矿物材料、膨润土等)因其清洁环保、可抑制二次污染等优势而备受关注^[19-20]。蒲生彦等^[21]通过投加过氧化钙(CaO₂)作为增氧剂有效修复了环境中的 As 污染。Yan 等^[22]将苦草(*Vallisneria spiralis*)和锁磷剂(lanthanum modified bentonite, LMB)联合使用,有效抑制了沉积物中 As 的释放。付镇^[23]的研究发现单独投加硝酸钙会使上覆水中 As 含量增加,但与覆盖材料联用能够有效控制 As 的释放。燕文明等^[24]通过单独投加 LMB 与增氧剂控制沉积物中 As 含量的研究显示出良好的效果。可见,应用上述方法可以有效去除水体中的 As,但吸附剂与增氧剂联用对 As 去除效果的研究鲜有报道,其对 As 的固定效果是否稳定及其对沉积物中 As 污染的影响机制未知。本文以太湖梅梁湾表层沉积物为研究对象,借助高分辨间隙水采集、光谱/质谱分析等技术,开展模拟

试验,选取 CaO₂ 作为增氧剂,探明 LMB、CaO₂ 单独和联合使用对沉积物 As 的去除效果和去除机制,以期对沉积物 As 污染治理提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 研究区概况与覆盖材料来源

梅梁湾位于太湖北部(31°30′31.1″N, 120°10′31.0″E),面积约为 123 km²,水深为 1.8 ~ 2.3 m。受人类活动和气候变化影响,梅梁湾长期以来富营养化严重,蓝藻频繁暴发,导致赋存于底泥中的 As 向上覆水释放的现象时有发生^[25]。

LMB(镧元素质量分数为 5%)购自北京枫斯洛克生态工程技术有限公司;CaO₂购自江门市农鑫动物保健科技有限公司;HR-Peeper 购自南京智感环境科技有限公司。试验所用的化学试剂均为分析纯。

1.2 试验设计

于 2022 年 10 月,在梅梁湾采集底泥和上覆水样品。采用原位柱状采泥器(长 30 cm、内径 9 cm)共采集 12 根沉积物柱状样,每根沉积柱的柱芯深度(20 ± 3)cm,同步采集上覆水装于 25L 塑料桶中。样品采集完毕后放入保温箱暂存,并迅速送回实验室进行试验。

图 1 为沉积物处理过程与培养过程示意图。将所采集的沉积物柱样以 2 cm 厚度进行分层,并对同一深度的底泥进行搅拌混匀,过 0.6 mm 筛网去除大颗粒物。混匀过筛后的底泥样品按原层位由下到上分别装入 12 根有机玻璃管(长 30 cm、内径 9 cm)中,回填深度 16 cm。随后将过滤后的湖水虹吸至沉积柱中(高度为 10 cm),所有沉积柱均置于水箱(长 70 cm、宽 50 cm、高 65 cm)中预培养。稳定 14 d 后将沉积柱取出,参照已有研究添加覆盖剂^[26-27]。在其中 3 根沉积柱中分别添加 5.5 g LMB(1 kg/m²),作为 LMB 组;3 根沉积柱中分别添加 5.5 g CaO₂,作为 CaO₂ 组;3 根沉积柱中分别添加 5.5 g LMB+5.5 g CaO₂,作为 LMB+CaO₂ 组;剩余 3 根

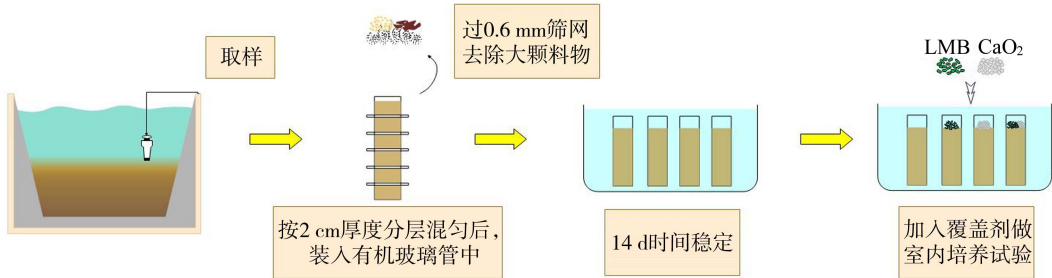


图 1 沉积物处理与培养过程

Fig. 1 Sediment treatment and culture processes

不做处理,作为对照组。

1.3 采样与分析方法

分别在加入 LMB 和 CaO₂ 的第 15、45、90 天进行取样。采样时分别从 LMB 组、CaO₂ 组、LMB + CaO₂ 组和对照组中各取 1 根沉积柱。沉积柱的溶解氧(DO)和 pH 值利用微电极(OXO-50, Unisense, 丹麦)测量,随后将不同处理组沉积柱投入 HR-Peeper 装置,平衡 48 h 后回收。将装置表面的沉积物清理干净后,于每个 HR-Peeper 小室中收集大约 400 μL 的间隙水样品,使用邻菲咯啉比色法测定所采集样品中的溶解态 Fe(II) 浓度^[28],取一定量样品添加 3% HNO₃ 酸化后,使用 LC-ICP-MS (NEXION350 X, PerkinElmer, 美国)测定不同处理组沉积物间隙水中溶解态 As、Mn 的浓度。收集沉积物孔隙水中可溶性 As(III) 用 EDTA 保存,并使用 ICP-MS 联合液相色谱法测定 As(III) 和 As(V) 的浓度^[29]。应用扫描电子显微镜(SEM) (SU3500, 日立, 日本)观测 LMB 和 CaO₂ 的微观形貌;同时使用傅里叶红外光谱仪(FTIR) (ALPHA II, 布鲁克, 德国)解析 LMB 和 CaO₂ 的官能团特征。

1.4 数据处理

利用 SPSS 26.0 软件中的皮尔逊相关性分析各试验组之间溶解态 Fe(II)、Mn、As 等指标的相关性^[30]。所有数据及图片均使用 Excel 和 Origin 2021 软件分析绘制。

使用 Fick 第一定律估算溶解态 As 在沉积物-水界面(sediment-water interface, SWI) 处的扩散通量^[31],计算公式为

$$F = - (\varphi D_0 / \theta^2) - \partial \rho / \partial z \tag{1}$$

其中 $\theta^2 = 1 - \ln \varphi^2$
式中: F 为 As 的扩散通量; φ 为沉积物孔隙度,取 0.9; θ 为沉积物曲折度,取 1.1409; D_0 为 H₂AsO₄⁻ 的溶质扩散系数,取 0.0905 mm²/S; ρ 为溶解态 As 的质量浓度; z 为深度。

2 结果与分析

2.1 材料表征

图 2 为 LMB 和 CaO₂ 的 SEM 图,可见 LMB 和 CaO₂ 均具有层状和不规则的结构,比表面积较大。LMB 的 FTIR 吸收峰 3364.85、1629.88、997.30、776.82 cm⁻¹ 分别归因于 O—H、C=O、Si—O—金属、C—H 键。CaO₂ 的 FTIR 分析结果表明,在 873.67 cm⁻¹ 处的吸收峰归因于 CaO₂ 的 O—O 键,在 712.94 cm⁻¹ 处的吸收峰是由于碳酸根离子的振动^[32],在 1407.34 cm⁻¹ 可能是由 CaO₂ 的 O—Ca—O 引起^[24]。

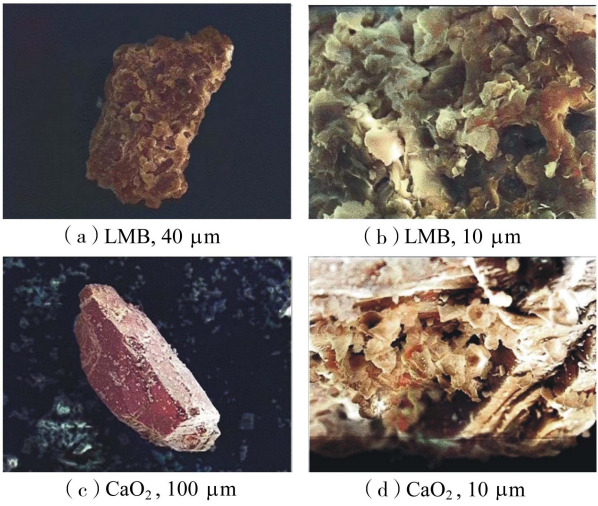


图 2 LMB 和 CaO₂ 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of LMB and CaO₂

2.2 不同试验组沉积物中 pH 和 DO 的特征

图 3 为不同处理组沉积物间隙水中 DO 和 pH 值变化情况。由图 3(a) ~ (c) 可见,与对照组相比, LMB 组对沉积物中 DO 的影响深度由第 15 天的 16 mm 下降到第 90 天的 0 mm, DO 浓度分别增大了 15.40% 和减少了 17.45%。与对照组相比, CaO₂ 组对沉积物中 DO 的影响深度由第 15 天的 6 mm 增加到第 90 天的 11 mm, DO 浓度分别增大了 8.73% 和 22.83%。与对照组相比,在第 15、45、90 天, LMB + CaO₂ 组沉积物中的 DO 浓度分别增大了 14.28%、2.98%、38.12%。由图 3(d) ~ (f) 可见,与对照组相比,在第 15 天和第 45 天, LMB 组在深度分别为 -19 ~ 0 mm 和 -12 ~ 0 mm 的沉积物中, pH 值分别降低了 1.12% 和 1.77%,而在第 90 天,深度为 -24 ~ 0 mm 的沉积物中 pH 值增加了 2.34%。与对照组相比,在第 15 天, CaO₂ 组和 LMB + CaO₂ 组在深度分别 -11 ~ 0 mm 和 -15 ~ 0 mm 沉积物中 pH 值增加了 1.74% 和 2.65%。在第 45 天,深度分别为 -13 ~ 0 mm 和 -17 ~ 0 mm 沉积物中 pH 值降低了 2.47% 和 1.42%。在第 90 天,在深度为 -15 ~ 0 mm 的沉积物中,对照组与 CaO₂ 组和 LMB + CaO₂ 组的 pH 值无明显差异;而在 -15 mm 以下沉积物中的 pH 值,对照组小于 CaO₂ 组和 LMB + CaO₂ 组。出现这些现象的原因是 LMB 覆盖后,沉积物间隙水中溶解态 Fe(II) 会被吸附于 LMB 表面,沉积物中其他金属离子可与 Fe-OH 基团络合释放 H⁺, 导致 pH 值出现降低^[33];随着试验进行, DO 被逐渐消耗,沉积物形成厌氧环境,导致 Fe(III) 被还原,沉积物中 OH⁻ 浓度增大^[34]。CaO₂ 覆盖后, CaO₂ 与水反应生成 Ca(OH)₂, 水中的 OH⁻ 浓度增大,导致 pH 值增大。CaO₂ 组和 LMB + CaO₂ 组 DO 浓度增大的主要因为

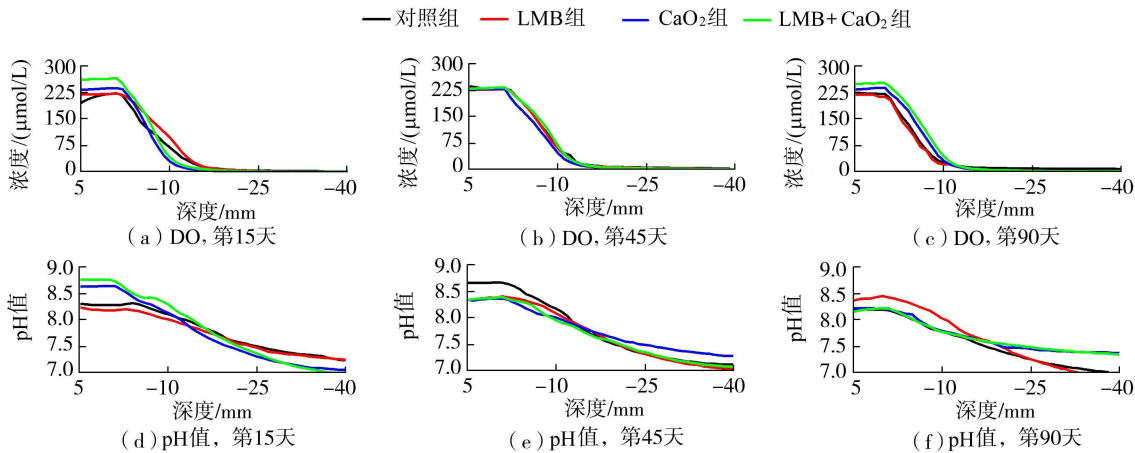


图3 不同处理组沉积物间隙水中 DO 和 pH 值变化

Fig.3 Changes in DO and pH in interstitial water of sediment in different treatment groups

CaO₂与水反应生成氧气^[35-36]。

2.3 不同处理组 SWI 处不同形态 As 的去除效果

图4不同处理组SWI处溶解态As质量浓度变化情况,图5为不同深度沉积物间隙水中溶解态As的平均质量浓度。由图4和图5可见,整个试验过程中,LMB对深度为-60~0 mm的沉积物间隙水中溶解态As均呈现出较好的去除效果;与对照组相比,在第15、45、90天,LMB组SWI处溶解态As的质量浓度分别降低了33.31%、23.37%、36.72%。在第15天,CaO₂组SWI处溶解态As略微增加;第45天和第90天,深度为-60~0 mm和-10~0 mm的沉积物中溶解态As的去除率分别为26.02%和30.20%。相比于对照组,LMB+CaO₂组在第15天和

第90天对深度为-60~0 mm沉积物间隙水中溶解态As的去除效果较弱,去除率分别为3.99%和7.52%;在第45天对沉积物间隙水中溶解态As去除效果最佳,去除率为39.31%。在第45天,LMB+CaO₂组对沉积物间隙水中溶解态As的去除效果优于LMB组和CaO₂组。

图6为不同处理组SWI处溶解态As的释放通量。由图6可见,在试验3个阶段对照组沉积物中溶解态As均向上覆水中释放,其中最大释放发生在第45天(释放通量为45.63 μg/(m²·d))。在第45天,LMB+CaO₂组的As释放通量为0.39 μg/(m²·d),比对照组降低99.15%,较同期LMB组和CaO₂组的抑制效果更为明显,可见LMB

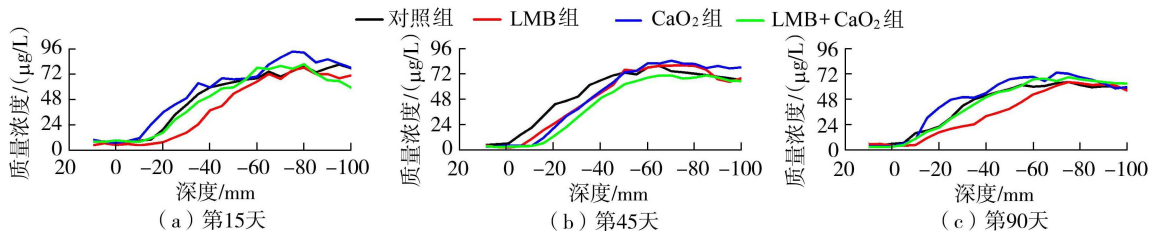


图4 不同处理组 SWI 处溶解态 As 的质量浓度变化情况

Fig.4 Mass concentration variation of dissolved As at SWI in different treatment groups

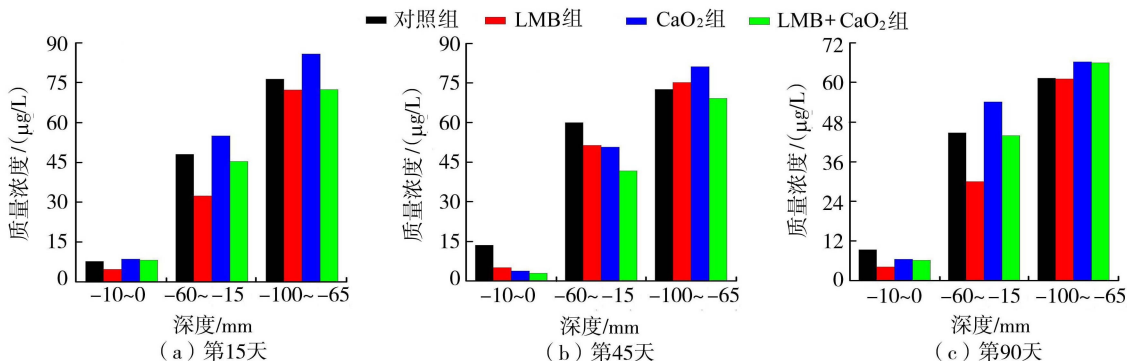


图5 不同深度沉积物间隙水中溶解态 As 的平均质量浓度

Fig.5 Average mass concentration of dissolved As in interstitial water of sediment at different depths

与 CaO_2 联合使用对溶解态 As 释放通量抑制效果显著优于 LMB 和 CaO_2 单独使用。

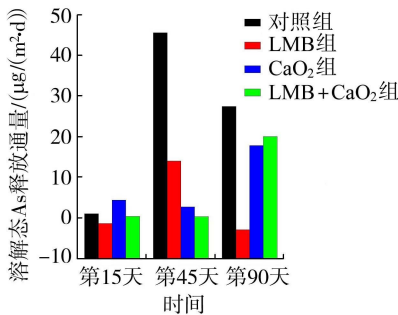


图 6 不同处理组 SWI 处溶解态 As 的释放通量
Fig. 6 Release flux of dissolved As at SWI in different treatment groups

图 7 为不同处理组 SWI 处溶解态 As(Ⅲ) 和 As(V) 的质量浓度变化。在第 45 天, 对照组、LMB 组、 CaO_2 组和 LMB+ CaO_2 组溶解态 As(V) 的平均质量浓度分别为 10.88、9.56、9.81 和 7.43 $\mu\text{g/L}$, 溶解态 As(Ⅲ) 的平均质量浓度分别为 40.65、33.96、33.10、28.08 $\mu\text{g/L}$ 。LMB + CaO_2 组对 As(V) 和

As(Ⅲ) 的去除率最高, 分别为 31.71% 和 15.14%。

2.4 沉积物间隙水中溶解态 Fe(Ⅱ) 和溶解态 Mn 的分布特征

图 8 为不同处理组沉积物间隙水中溶解态 Fe(Ⅱ) 和溶解态 Mn 的质量浓度变化。由图 8 可见, 与对照组相比, LMB 组对沉积物间隙水中的溶解态 Mn 影响深度呈先减后增的趋势, 对溶解态 Fe(Ⅱ) 影响深度呈逐渐减小的趋势, 在第 15 天, LMB 组对沉积物间隙水中溶解态 Mn 和 Fe(Ⅱ) 影响深度最大, 分别为 -40 ~ 0 mm 和 -50 ~ 0 mm。与对照组相比, CaO_2 组和 LMB+ CaO_2 组对沉积物间隙水中溶解态 Mn 和 Fe(Ⅱ) 的影响深度逐渐增大, 在第 90 天达到最大。在第 90 天, CaO_2 组沉积物间隙水中溶解态 Mn 和 Fe(Ⅱ) 的影响深度均达到 SWI 处以下 100 mm, 溶解态 Mn 和 Fe(Ⅱ) 平均质量度分别降低了 25.81% 和 49.33%; LMB+ CaO_2 组, 深度为 -75 ~ 0 mm 和 -100 ~ 0 mm 的沉积物间隙水中溶解态 Mn 和 Fe(Ⅱ) 的平均质量浓度分别降低了 0.61 mg/L 和 1.19 mg/L。在试验初期, LMB 组沉积

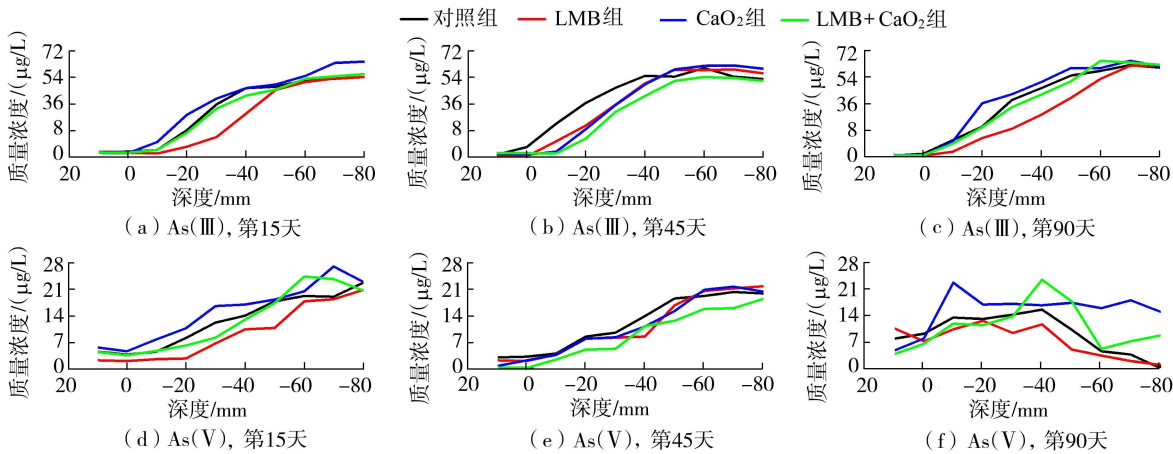


图 7 不同处理组 SWI 处溶解态 As(Ⅲ) 和 As(V) 的质量浓度变化
Fig. 7 Mass concentration changes of dissolved As (Ⅲ) and As (V) at SWI in different treatment groups

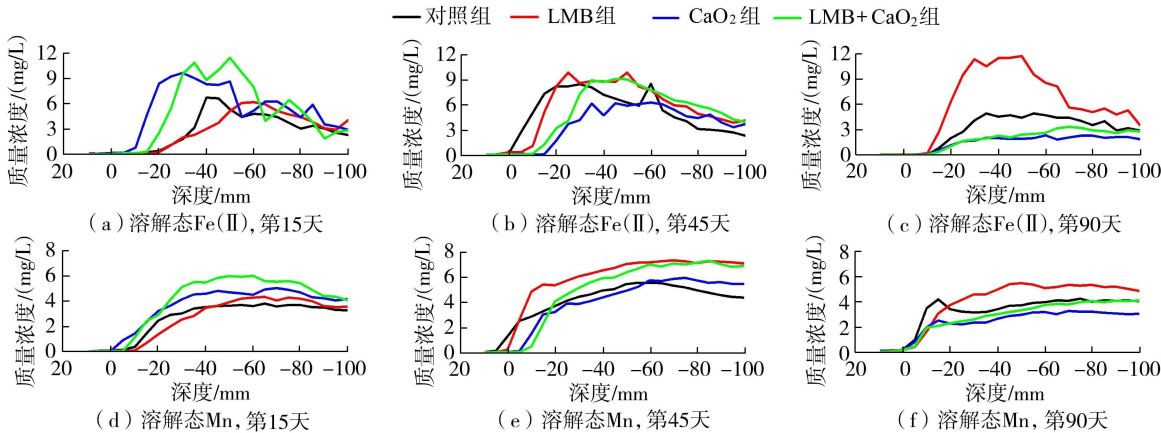


图 8 不同处理组沉积物间隙水中溶解态 Fe(Ⅱ) 和溶解态 Mn 的质量浓度变化
Fig. 8 Changes in mass concentrations of dissolved Fe (Ⅱ) and dissolved Mn in interstitial water of sediment from different treatment groups

物间隙水中溶解态 Fe(II) 浓度较 CaO_2 组和 $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 组显著降低,这是因为膨润土基质可以吸附间隙水中 Fe(II) 离子^[37]。在第 45 天和第 90 天, LMB 组的溶解态 Fe(II) 浓度明显高于 CaO_2 组和 $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 组,这是因为随着试验的进行, LMB 覆盖导致沉积物逐渐厌氧,导致 LMB 组中的 Fe(III) 羟基氧化物被还原为 Fe(II) 。 CaO_2 组和 $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 组中溶解态 Fe(II) 和溶解态 Mn 质量浓度的降低则是由于 CaO_2 再溶解产生氧气,促进 Fe(II) 和 Mn(II) 氧化生成 Fe(III) 和 Mn(IV) 羟基氧化物导致的^[32]。

2.5 联用技术去除 As 的机制分析

利用 SEM 对 LMB 和 CaO_2 的外貌特征进行观察分析,结果表明 LMB 和 CaO_2 表面存在较多的微小孔隙(图 2),增大了 LMB 和 CaO_2 的比表面积,提供了更多的吸附电位,可以更好地将目标离子吸附^[38]。在试验第 45 天,可以观察到 LMB 组、 CaO_2 组和 $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 组中溶解态 As 、 As(III) 和 As(V) 质量浓度均比对照组有所减少,膨润土表面的吸附可能是 LMB 覆盖沉积物中可溶性 As 减少的主要原因。前人的研究表明, La^{3+} 和 Ca^{2+} 与砷酸根离子具有较强的亲和力,可结合形成 LaAsO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀^[39-40],进而完成游离态 As 的去除。此外,在 LMB 组和 $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 组, As(V) 有着明显的减少趋势,试验过程中,沉积物 pH 值为 7~9(图 3),因此 H_3AsO_3 和 HAsO_4^{2-} 是沉积物中 As(III) 和 As(V) 的主要形式,与 As(III) 相比,更高的电荷使溶解态 As(V) 更容易与 La^{3+} 和 Ca^{2+} 形成沉淀而被去除。

溶解态 As 与溶解态 Fe(II) 、 Mn 的质量浓度均呈显著正相关关系($p < 0.001$),表明 Fe 、 Mn 的氧化还原对 LMB 、 CaO_2 和 $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 联用去除溶解态 As 发挥着重要作用。在第 45 天, $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 组与 LMB 组相比,尽管 LMB 覆盖导致沉积物内 O_2 浓度有所降低,由于 CaO_2 的加入, $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 组沉积物中 DO 质量浓度出现升高趋势(图 3),同时溶解态 Fe(II) 、 Mn 质量浓度出现下降,溶解态 As 质量浓度也更低,以上结果表明, CaO_2 水解释放氧气扩散后,将溶解态 Fe(II) 、 Mn 氧化为 Fe(III) 、 Mn(IV) 氧化物,将溶解态 As 转变为结合态。前人研究表明, Fe(III) 、 Mn(IV) 氧化物中高价态的 Mn(IV) 氧化性极强,可将 As(III) 快速氧化为 As(V) ,进而被 Fe(III) 氧化物吸附固定,因此 Fe 、 Mn 氧化物的协同作用,不仅增强了 As(III) 的去除^[41],也提高了对 As(V) 的去除效果,这也弥补了 LMB 覆盖后对 As(III) 去除能力的不足^[35,42]。此外,还观察到在 LMB 组、 CaO_2 组和 $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 组中释放通量较对照

组明显降低,说明 LMB 和 CaO_2 在吸附 As 的过程中还充当着 As 扩散的阻挡物,可显著降低 As 向上覆水的扩散作用。综上, $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 联合覆盖不仅能够有效削减沉积物中溶解 As 的含量,同时覆盖阻挡作用也会有效降低沉积物中溶解态 As 向上覆水中释放,其吸附机制如图 9 所示。

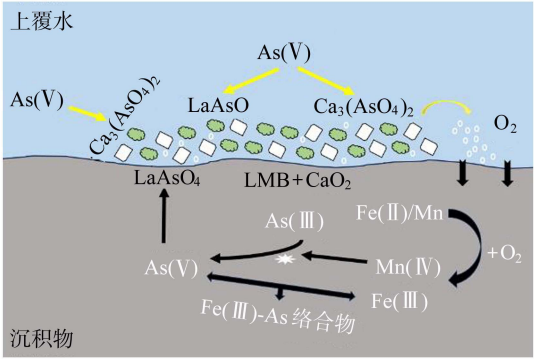


图 9 LMB+CaO₂联用对 As 的吸附机制
Fig. 9 Adsorption mechanism of As by combination of LMB and CaO₂

3 结 论

- a. LMB 覆盖后,间隙水中的溶解态 Fe(II) 被 LMB 吸附,其他金属离子与 Fe-OH 基团络合释放 H^+ ,导致 pH 值降低。 CaO_2 覆盖后,其与水反应生成 Ca(OH)_2 ,增加了水中的 OH^- 浓度,导致 pH 值增加; CaO_2 与水反应生成氧气,增加间隙水中的 DO 浓度。
- b. 在试验第 45 天, $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 联合覆盖对沉积物中溶解态 As 最大去除率为 39.31%,较 LMB 、 CaO_2 单独使用更为显著。 CaO_2 促进 Fe(II) 、 Mn(II) 氧化形成 Fe(III) 、 Mn(IV) 氧化物, Mn(IV) 氧化物可将 As(III) 氧化为 As(V) ,从而被 LMB 及 Fe(III) 氧化物吸附,提高 As(III) 的去除率。
- c. $\text{LMB} + \text{CaO}_2$ 联合覆盖去除 As 的主要机制为: LMB 和 CaO_2 中的 La^{3+} 、 Ca^{2+} 分别与砷酸根离子络合形成 LaAsO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀; Fe(III) 、 Mn(IV) 氧化物存在协同吸附,溶解态 As 与溶解态 Fe(II) 、 Mn 质量浓度均呈显著正相关关系。

参考文献:

[1] 杨鸿艺,秦荷杰,关小红. 氧气对零价铁去除三价砷过程的影响及其机制[J]. 水资源保护,2017,33(5):164-169. (YANG Hongyi, QIN Hejie, GUAN Xiaohong. Influence of oxygen on arsenite removal with zerovalent iron and involved mechanisms [J]. Water Resources Protection,2017,33(5):164-169. (in Chinese))

[2] 姚羽,王沛芳,王超. 湖泊沉积物砷生物有效性评估采样分析技术综述[J]. 水资源保护,2019,35(6):109-

114. (YAO Yu, WANG Peifang, WANG Chao. Review of sampling and analysis techniques to assess arsenic bioavailability of lake sediments [J]. Water Resources Protection, 2019, 35(6): 109-114. (in Chinese))
- [3] 潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 等. 厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制 [J]. 环境科学, 2022, 43(11): 4961-4970. (PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhanrong, et al. Distribution, migration, and transformation mechanism of labile phosphorus in sediments of Xixi River estuary, Xiamen [J]. Environmental Science, 2022, 43(11): 4961-4970. (in Chinese))
- [4] HU Chengye, YANG Xiaolong, DONG Jianyu, et al. Heavy metal concentrations and chemical fractions in sediment from Swan Lagoon, China; their relation to the physiochemical properties of sediment [J]. Chemosphere, 2018, 209: 848-856.
- [5] MERHABY D, OUDDANE B, NET S, et al. Assessment of trace metals contamination in surficial sediments along Lebanese coastal zone [J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 133: 881-890.
- [6] YANG Fen, ZHANG Nan, WEI Chaoyang, et al. Arsenic speciation in organisms from two large shallow freshwater lakes in China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, 98: 226-233.
- [7] GONG Ran, WANG Huiya, HU Zhixin, et al. Simulation of internal nitrogen release from bottom sediments in an urban lake using a nitrog [J]. Water Science and Engineering, 2023, 16(3): 252-260.
- [8] KUMARI B, KUMAR V, SINHA A K, et al. Toxicology of arsenic in fish and aquatic systems [J]. Environmental Chemistry Letters, 2017, 15: 43-64.
- [9] BORRELL A, TORNERO V, BHATTACHARJEE D, et al. Trace element accumulation and trophic relationships in aquatic organisms of the Sundarbans mangrove ecosystem (Bangladesh) [J]. Science of the Total Environment, 2016, 545-546: 414-423.
- [10] BAEYENS W, MIRLEAN N, BUNDSCHUH J, et al. Arsenic enrichment in sediments and beaches of Brazilian coastal waters: a review [J]. Science of the Total Environment, 2019, 681: 143-154.
- [11] SOSA N N, KULKARNI H V, DATTA S, et al. Occurrence and distribution of high arsenic in sediments and groundwater of the Claromecó fluvial basin, southern Pampean plain (Argentina) [J]. Science of the Total Environment, 2019, 695: 133673.
- [12] SCHUH C E, JAMIESON H E, PALMER M J, et al. Controls governing the spatial distribution of sediment arsenic concentrations and solid-phase speciation in a lake impacted by legacy mining pollution [J]. Science of the Total Environment, 2019, 654: 563-575.
- [13] LIU Xun, ZENG Biao, LIN Guo. Arsenic (As) contamination in sediments from coastal areas of China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 175: 113350.
- [14] TANG Ying, ZHANG Meiyi, SUN Guoxin, et al. Impact of eutrophication on arsenic cycling in freshwaters [J]. Water Research, 2019, 150: 191-199.
- [15] SHENG Hu, LIU Hui, WANG Cuiyu, et al. Analysis of cyanobacteria bloom in the Waihai part of Dianchi Lake, China [J]. Ecological Informatics, 2012, 10: 37-48.
- [16] WANG Shiling, CAO Xuezhi, LIN Chunye, et al. Arsenic content and fractionation in the surface sediments of the Guangzhou section of the Pearl River in southern China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183: 264-270.
- [17] ZHANG Nan, WEI Chaoyang, YANG Linsheng. Occurrence of arsenic in two large shallow freshwater lakes in China and a comparison to other lakes around the world [J]. Microchemical Journal, 2013, 110: 169-177.
- [18] DENG Jiancai, ZHANG Jie, YIN Hongbin, et al. Ecological risk assessment and source apportionment of metals in the surface sediments of river systems in Lake Taihu Basin, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 25943-25955.
- [19] KHAMKURE S, BUSTOS-TERRONES V, BENITEZ-AVILA N J. Effect of Fe_3O_4 nanoparticles on magnetic xerogel composites for enhanced removal of fluoride and arsenic from aqueous solution [J]. Water Science and Engineering, 2022, 15(4): 305-317.
- [20] CHEN Xiang, LIU Ling, YAN Wenming, et al. Effects of Fe_3O_4 capping on phosphorus release from sediments in a eutrophic lake [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 47056-47065.
- [21] 蒲生彦, 侯国庆, 吕雪, 等. 过氧化钙缓释技术在地下水污染修复中的应用研究 [J]. 工业水处理, 2020, 40(8): 1-6. (PU Shengyan, HOU Guoqing, LYU Xue, et al. Review on application of calcium peroxide controlled-release technology in groundwater pollution remediation [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(8): 1-6. (in Chinese))
- [22] YAN Wenming, HE Xiangyu, WU Tingfeng, et al. A combined study on vallisneria spiralis and lanthanum modified bentonite to immobilize arsenic in sediments [J]. Environmental Research, 2023, 216(3): 114689.
- [23] 付镇. 湖泊沉积物原位钝化对内源磷的控制效果及机制 [D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
- [24] 燕文明, 蒋超, 陈翔, 等. 基于微尺度技术精准评估 2 种覆盖剂对砷的钝化效果 [J]. 环境工程, 2022, 40(11): 127-133. (YAN Wenming, JIANG Chao, CHEN Xiang, et al. Effect of two covering agents addition on passivation of simulated arsenic contaminated sediments by the microscale techniques [J]. Environmental Engineering, 2022, 40(11): 127-133. (in Chinese))
- [25] 陈鸣, 陆卫鲜, 郁建桥, 等. 太湖梅梁湾水污染及蓝藻分

- 析计算[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2010, 38(6): 634-638. (CHEN Ming, LU Weixian, YU Jianqiao, et al. Analysis and calculation of water pollution and blue algae in Meiliang Bay of Taihu Lake[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2010, 38(6): 634-638. (in Chinese))
- [26] SONG Xiaojun, LI Dapeng, ZHAO Zhehao, et al. The effect of microenvironment in the sediment on phosphorus immobilization under capping with ACPM and Phoslock[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(13): 15440-15453.
- [27] COPETTI D, FINSTERLE K, MARZIALI L, et al. Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: a review [J]. Water Research, 2016, 97: 162-174.
- [28] YAN Wenming, CHEN Musong, LIU Ling, et al. Mechanism of phosphorus mobility in sediments with larval (*Propislocerus akamusi*) bioturbation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(1): 7538-7548.
- [29] XING Xiaolei, CHEN Musong, WU Yuexia, et al. The decomposition of macrozoobenthos induces large releases of phosphorus from sediments[J]. Environmental Pollution, 2021, 19: 117104.
- [30] BOUDREAU B P. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(16): 3139-3142.
- [31] LI Yuanhui, GREGORY S. Diffusion of ions in seawater and in deep-sea sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, 38: 703-714.
- [32] 陈翔. 原位钝化技术对湖泊沉积物内源污染物的释放影响与控制机制[D]. 南京: 河海大学, 2022.
- [33] LIN Juan, ZHONG Yufang, FAN Hua, et al. Chemical treatment of contaminated sediment for phosphorus control and subsequent effects on ammonia-oxidizing and ammonia-denitrifying microorganisms and on submerged macrophyte revegetation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(1): 1007-1018.
- [34] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. Eh、pH 和铁对水稻土砷释放的影响机制[J]. 环境科学, 2017, 38(6): 2530-2537. (ZHONG Songxiong, YIN Guangcai, CHEN Zhiliang, et al. Influencing mechanism of Eh, pH and iron on the release of arsenic in paddy soil [J]. Environmental Science, 2017, 38(6): 2530-2537. (in Chinese))
- [35] GAO Mingrui, SUN Qin, WANG Jinhui, et al. Investigation of the combined use of capping and oxidizing agents in the immobilization of arsenic in sediments[J]. Science of the Total Environment, 2021, 782: 146930.
- [36] 张淑媛, 童宏祥, 徐诗琦, 等. 次氯酸钙/氧化钙对高砷污泥的氧化稳定化处理[J]. 环境工程学报, 2018, 12(2): 625-629. (ZHANG Shuyuan, TONG Hongxiang, XU Shiqi, et al. Oxidization/stabilization of high concentration arsenic containing sludge using calcium hypochlorite and calcium oxide [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(2): 625-629. (in Chinese))
- [37] SUN Qin, LIN Juan, CAO Jingxin, et al. A new method to overall immobilization of phosphorus in sediments through combined application of capping and oxidizing agents[J]. Science of the Total Environment, 2019, 694: 133770.
- [38] 辜娇峰, 周航, 贾润语, 等. 三元土壤调理剂对田间水稻镉砷累积转运的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(4): 1910-1917. (GU Jiaofeng, ZHOU Hang, JIA Runyu, et al. Effects of a tribasic amendment on cadmium and arsenic accumulation and translocation in rice in a field experiment [J]. Environmental Science, 2018, 39(4): 1910-1917. (in Chinese))
- [39] 张涵怡, 彭云霄, 杨韬, 等. 铜改性生物炭基材料对砷污染土壤的修复效果[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(3): 111-117. (ZHANG Hanyi, PENG Yunxiang, YANG Tao, et al. Remediation performance of lanthanum modified biochar on arsenic contaminated soil [J]. Environmental Science and Technology, 2022, 45(3): 111-117. (in Chinese))
- [40] 马晟, 杨晓莉, 刘朝柱, 等. 三种含钙物质对土壤砷植物有效性的影响[J]. 中国环境科学, 2022, 42(12): 5785-5795. (MA Sheng, YANG Xiaoli, LIU Chaozhu, et al. Effects of three calcium substances on plant bioavailability of arsenic in soil[J]. China Environmental Science, 2022, 42(12): 5785-5795. (in Chinese))
- [41] 燕文明, 蒋超, 陈红, 等. 苦草对沉积物-水界面不同形态砷的削减[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2023, 51(3): 65-71, 98. (YAN Wenming, JIANG Chao, CHEN Hong, et al. Reduction effect of *vallisneria natans* on different forms of arsenic in sediment-water interface[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2023, 51(3): 65-71, 98. (in Chinese))
- [42] 李敏娟, 燕文明, 陈翔, 等. 锁磷剂和增氧剂对沉积物内源污染物钴的吸附[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2022, 50(4): 90-97. (LI Minjuan, YAN Wenming, CHEN Xiang, et al. Adsorption of endogenous pollutant Co in sediments, by phosphorus-locking agent and oxygen-enhancing agent[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2022, 50(4): 90-97. (in Chinese))

(收稿日期: 2023-08-18 编辑: 王芳)