

稳定化的零价Fe, FeS, Fe₃O₄ 纳米颗粒在土壤中的固砷作用机理

张美一^①, Wang Yu^②, Zhao Dongye^{②*}, 潘纲^①^① 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085;

Environmental Engineering Program, Department of Civil Engineering, 238 Harbert Engineering Center, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA

* 联系人, E-mail: zhaodon@auburn.edu

2009-05-14 收稿, 2009-08-26 接受

美国环境保护局 STAR (Science To Achieve Results) 经费(编号: GR832373)、美国 ACES-AAES 农业倡议经费 (Alabama Cooperative Extension System-Alabama Agricultural Experiment Stations)、国家自然科学基金国际合作项目(批准号: 200810224313)和环境水质学国家重点实验室专项经费(编号: 08K01ESPCR)资助

摘要 砷是一种广泛存在于土壤和地下水中的污染物。虽然多种铁基材料已被用于受污染土壤中的砷的固定, 但是关于稳定化的铁系纳米颗粒在该方面的研究鲜见报道。本文研究了 3 种经淀粉固定的铁系纳米颗粒(零价 Fe, FeS, Fe₃O₄)对两种典型砷污染土壤(果园土壤、靶场土壤)的固砷作用。为了检测纳米颗粒对砷的去除效果, 实验中采取了不同的 Fe/As 摩尔比(5:1~100:1)和接触时间(3 或 7 d)。土壤中砷的生物活性和浸出率分别用生理原理提取法(physiologically based extraction test, PBET)和毒性浸出程序(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)方法表征。在实验时间为 3 d、Fe/As 摩尔比为 100:1 的实验中, 果园砂质土壤中砷的生物活性从最初的 71.3% ± 3.1% 分别降至 30.9% ± 3.2%(零价 Fe)、37.6% ± 1.2%(FeS)和 29.8% ± 3.1%(Fe₃O₄); 靶场土壤中砷的浸出率从初始 0.51% ± 0.11% 分别降至 0.24% ± 0.03% (零价 Fe)、0.27% ± 0.04%(FeS)和 0.17% ± 0.04%(Fe₃O₄)。3 种纳米颗粒中 Fe₃O₄ 的固砷效率最高。比较两种土壤, 可以看出该处理方法更适用于铁含量较低、砷初始浸出率较高的果园土壤。结果表明, 对于砷污染的贫铁土壤、沉积物和固废等, 环境友好的铁系纳米颗粒是十分有效的固砷材料。

关键词
砷
固定
铁
纳米颗粒
土壤污染
土壤修复

自然环境中的地球化学过程和人类活动, 如冶金、工业废水排放、农药等, 共同导致了土壤和地下水中的砷浓度日益增高。砷已被列为美国超级基金修复的污染场地中第二位最常见的无机污染物^[1]。受污染土壤、沉积物和污泥中的砷是食品和水体中砷的主要来源。为了减轻砷对人类健康的毒害作用, 美国环保署(EPA)于 2006 年 1 月起对饮用水砷限量从 50 μg/L 降低至 10 μg/L。

砷是一种氧化还原活性较高的元素。土壤中砷的形态以三价砷和五价砷为主^[2]。一般来说, 三价砷

的毒性要高于五价砷^[3]。因为土壤中土壤颗粒对砷存在吸附作用, 所以与水环境中的砷相比, 土壤环境中砷的生物可利用性和生物可给性较低^[4]。

砷能够与土壤颗粒, 尤其是和铁氧化物发生强烈的相互作用。砷在铁氧化物上的吸附已广见报道^[5-13]。这些研究集中于砷在无定形或结晶铁氧化物(如水合氧化铁、针铁矿)表面发生的吸附和表面络合作用。砷在铁氧化物表面的吸附产物以内层络合物为主, 主要形态为单角吸附、双角吸附或单边吸附^[11,14]。

颗粒状或粉末状零价铁^[15-17]和铁氧化物材料^[18]

引用格式: 张美一, Wang Y, Zhao D Y, 等. 稳定化的零价 Fe, FeS, Fe₃O₄ 纳米颗粒在土壤中的固砷作用机理. 科学通报, 2009, 54: 3637-3644

Zhang M Y, Wang Y, Zhao D Y, et al. Immobilization of arsenic in soils by stabilized nanoscale zero-valent iron, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe₃O₄) particles. Chinese Sci Bull, doi: 10.1007/s11434-009-0703-4

都被报道用于实验室和现场实验中修复砷污染地下水的研究。结果表明零价铁能够有效地去除水体中的砷。

近年来,不少研究利用聚合的(非稳定的)零价铁颗粒物进行环境修复^[19-21]。由于其颗粒尺寸小、比表面积大和反应活性较高,这些纳米材料已经在修复受污染土壤和地下水方面显现出巨大优势^[22-24]。Cumbal和Sengupta^[25]研究了以高聚物为载体的水合铁氧化物纳米颗粒去除水中砷,实验证明稳定后的铁氧化物对三价砷和五价砷的吸附能力都明显升高。表面吸附是铁基纳米颗粒去除地下水中砷的主要机理^[26]。和常见商业的铁粉或者颗粒物相比,零价铁纳米颗粒吸附速度更快,在土壤中的流动性更强。因此,铁纳米颗粒在砷污染土壤和地下水的原位修复中具有巨大的潜力^[20]。

然而,因为纳米颗粒具有非常高的反应活性和相互作用力,零价铁纳米颗粒会快速团聚为微粒尺度甚至更大的颗粒,导致反应活性和流动性降低。为了防止这种情况发生,人们研究了多种稳定方法^[27-31]。He和Zhao等^[27,30,31]报道了一种合成稳定的纳米铁颗粒的新方法,该方法采用成本低廉、环境友好的淀粉和纤维素作为稳定剂。和没有进行稳定剂处理的铁颗粒相比,稳定后的纳米铁颗粒的物理活性、流动性和反应活性明显升高。

生理原理提取法(PBET)和毒性浸出程序法(TCLP)法已经广泛用于定量描述土壤中砷的活动性和可滤出性。生物可给性可以用PBET方法进行定量,该方法通过模拟人类胃部环境来反映在活的有机体内砷的可给性^[32]。TCLP方法是EPA规定的标准方法,用来表征废水中各种化学污染物的可提取性。在此之前,就有研究者^[33-35]用TCLP方法检测砷污染土壤中砷的可提取性。

Akhter等^[33]认为土壤中铁含量越高,砷的可提取性越低。同样,Yang等^[36]得出结论,土壤中的铁会降低砷的生物可利用性。

本文的总体目标就是检测稳定后的纳米颗粒降低土壤中砷生物可利用性和滤出性的有效性。首先制备了3种经水溶性淀粉稳定后的纳米颗粒物(零价Fe, FeS, Fe₃O₄),然后在实验室中将其用于处理两种代表性的砷污染土壤,并考察了Fe/As摩尔比和反应时间对处理效果的影响。

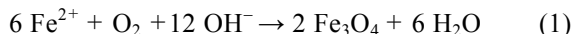
1 材料和方法

() 实验材料。本研究中的化学试剂来自

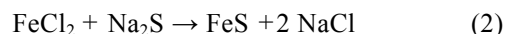
Fisher Scientific (Pittsburgh, PA), 都为分析纯或优级纯。实验用水均为去离子水(18 MΩ·cm)。砷污染砂质土壤(简称为WAOS)采集自Washington某果园。其中砷主要来自果园喷洒的农药,砷浓度为315 mg/kg。另外,采集了Alabama州中东部地区一个警察局小型靶场附近的相对较清洁的红色黏质土壤。两种土壤均过筛,筛后土壤颗粒粒度小于250 μm。WAOS中铁含量约为52.4 g/kg, pH为6.75。靶场土壤铁含量相对较高,为122 g/kg, pH为4.83。为了后续砷固定实验,靶场土壤事先按照Yang等^[36]的方法加标,加标后砷的浓度为89 mg/kg。

() 纳米颗粒制备。采用He和Zhao的方法^[27]制备零价Fe纳米颗粒。制备过程中加入水溶性淀粉(Alfa Aesar, 美国)作为稳定剂。实验在250 mL烧瓶中进行。去离子水和淀粉溶液在使用前氦吹2 h以去除溶液中的溶解氧。一定量的FeCl₃储备液经滴定管滴入淀粉溶液(2.4%)中,反应终了时Fe浓度为2.35 g/L,淀粉浓度为1.2%,溶液pH为8.1。然后用一定量的硼氢化钠将Fe³⁺还原为零价Fe。为了充分利用BH₄⁻的还原性,反应在无氧条件下进行。实验过程中将反应物摇晃均匀。

磁铁矿(Fe₃O₄)纳米颗粒采用Si等^[37]提出的改良后的方法制备。首先,将50 mL FeCl₂·4H₂O溶液(5.0 g/L Fe)逐滴加入50 mL浓度为2.55%的淀粉溶液。将混合液振荡30 min以保证Fe²⁺-淀粉溶液充分混匀。然后,用0.5 mol/L NaOH将混合液pH值缓慢调至11。经1 h振荡后,混合液的Fe浓度为2.35 g/L,淀粉浓度为1.2%。Fe₃O₄纳米颗粒的表征见文献^[38]。



将Xu和Akins^[39]提出的用于制备CdS纳米颗粒的方法改进后用于制备FeS纳米颗粒。首先通入氮气除去去离子水和淀粉溶液(3.6%)中的溶解氧。然后将FeCl₂溶液加入淀粉溶液中以生成Fe-淀粉络合物(Fe: 3.525 g/L, 淀粉: 质量分数 1.8%)。而后将Na₂S溶液(4.03 g/L S)逐滴加入Fe-淀粉溶液,生成FeS纳米颗粒。最终Fe浓度为2.35 g/L,淀粉浓度为1.2%,溶液pH为6.8。反应可以用公式(2)表示。FeS纳米颗粒的表征见文献^[40]。



() 实验设计。一系列的土壤治理实验在15 mL 聚乙烯离心管(Fisher Scientific, USA)中进行。用2 g的砷污染土壤分别与不同质量的3种纳米颗粒物混合。为了探索铁剂量对砷固定实验效果的影响,实

验采取了一系列的 Fe:As 摩尔比(5:1, 10:1, 25:1, 50:1, 75:1, 100:1). 所有实验中, 土壤和溶液的比例为 1 g: 2 mL(Fe:As 摩尔比为 5:1, 10:1, 25:1)或者 1 g: 5 mL(Fe:As 摩尔比为 50:1, 75:1, 100:1). 另外, 分别平行进行了对照实验. 对照实验中土壤质量为 2 g, 溶液分别为 4 mL 或者 10 mL, 淀粉浓度为 1.2%. 振荡 5 min 后, 将离心管放在旋转器上反应 3 d 或者 7 d(前期的动力学实验表明, 吸附反应能在 3 d 内达到平衡). 反应后所有样品在 6 kg 力下离心(Accuspri 400, Fisher Scientific). 离心后分析上层清液中砷和铁的含量. 固体物质在 70 °C 下干燥一天. 干燥后 0.1 g 固体用于 PBET 检测, 0.5 g 固体用于 TCLP 检测, 1.0 g 固体用于测定土壤的 pH 值. 所有实验均重复一次以保证数据质量.

() PBET和TCLP提取实验. 土壤中砷的生物可给性用改进后的PBET方法测定 [36,41]. 用盐酸将 0.4 mol/L的氨基乙酸溶液pH值调至 1.5 后作为PBET 提取液. 0.1 g干土和 10 mL提取液混合后(固液比 1:100)进行PBET检测. 在 1 h的提取过程中, 用水浴将反应温度维持在人类体温水平(37±2 °C). 1 h后, 样品经 1 kg力离心. 上层清液用 0.45 μm滤膜(Fisher Scientific)过滤后, 用石墨炉AAS分析砷的含量. 为了保证实验质量, 按照相同的实验步骤对泥土标准样品做相同的实验.

参照美国国家环保局 SW-846 方法, 采用 TCLP 方法检测纳米颗粒物处理前后土壤中砷的可滤出性. 将 0.5 g 干土和 TCLP 提取液在固液比 1:20 下混合. 将混合液放置在旋转振荡器上 30 r/min 转速下振荡 18 h, 而后离心(1 kg 力). 上层清液过 0.45 μm 滤膜后, 用石墨炉 AAS 分析方法测定滤出液中砷的含量.

() 分析方法. 溶液中砷的浓度用石墨炉原子吸收仪(GFAA)进行测定, 铁的含量用火焰原子吸收仪 (FLAA)测定, pH 值用 pH 计测定(奥立龙, pH 计 410).

2 结果与讨论

2.1 对可溶性砷的去除效果和土壤 pH 值的影响

如方法部分所述, 首先对纳米颗粒物处理后的土壤样品溶液进行离心. 为了保证纳米颗粒物和砷的质量平衡, 分析了上层清液中铁和砷的含量. 对于靶场土壤样本, 上层清液中铁的浓度小于添加的铁纳米颗粒物的 1%, 而砷的浓度则小于土壤中原有砷的 0.5%. 这几乎和添加铁纳米颗粒物前土壤中、铁、

砷的浓度相同, 证明铁纳米颗粒物的添加不会使土壤中吸附的砷发生解吸. 结果表明, 纳米颗粒物能够去除溶液中绝大部分的砷, 并且高速离心可以使水中几乎所有的纳米颗粒物发生沉降.

经过 Fe₃O₄ 纳米颗粒处理后的 WAOS 土壤上层清液中, 残留了 0.1%~1.1%的铁和 1.1%~2.4%的砷. 经过零价 Fe 纳米颗粒处理后的土壤上层清液中, 残留了 1.5%~2.6%的铁和 0.9%~2.7%的砷. 经过 FeS 纳米颗粒处理后的 WAOS 土壤的上层清液中, 残留了 1.3%~3.9%的铁和 0.3%~2.7%的砷. 上层清液中砷的浓度仍然和纳米颗粒物添加前大致相等. 这些结果再次证明了绝大部分的砷和铁都能从溶液中分离去除.

表 1 给出了经纳米颗粒处理后土壤的 pH 值变化情况. 所有处理后的土壤的 pH 值都只有轻微的上升. 对于用零价 Fe 和 FeS 纳米颗粒处理后的土壤, pH 值几乎保持不变. 尽管 Fe₃O₄ 纳米颗粒初始的 pH 值为 11, 但是两种土壤经其处理后 pH 值仅仅增加了不到 0.5.

表 1 不同 Fe/As 摩尔比下, 纳米颗粒处理后的土壤中 pH 值的变化

Fe/As 摩尔比	初始 pH	对照 ^{a)}	5	10	25	50	75	100
WAOS-零价 Fe			6.74	6.71	6.73	6.82	6.79	6.89
WAOS-FeS	6.75	6.73~6.89	6.64	6.71	6.67	6.78	6.86	6.95
WAOS-Fe ₃ O ₄			7.03	7.15	7.17	7.19	7.26	7.37
靶场土壤-零价 Fe			4.78	4.86	4.82	4.91	4.89	5.02
靶场土壤-FeS	4.83	4.83~4.93	4.81	4.91	4.89	4.87	4.94	5.03
靶场土壤-Fe ₃ O ₄			4.96	5.03	5.04	5.12	5.17	5.35

a) 对照实验: 在不同的固液比下只添加淀粉溶液, 不添加纳米颗粒

2.2 PBET 值的降低及生物可利用性

反应 3 d 后, 对经 3 种纳米颗粒物处理后的 WAOS 土壤进行生物可利用性检测, 测得的 PBET 值如图 1 所示. 随着 Fe/As 摩尔比的增加, 砷的生物可利用性明显降低. 当 Fe/As 摩尔比为 100:1 时, WAOS 土壤中砷的生物可利用性从初始 71.3%±3.1% 分别降至 30.9%±3.2% (零价 Fe)、37.6%±1.2% (FeS) 和 29.8%±3.1% (Fe₃O₄). Subacz^[42] 曾研究过同样的土壤当 Fe/As 摩尔比为 100:1 时, 经 FeCl₃ 修复后砷的生物可利用性降低了 33%.

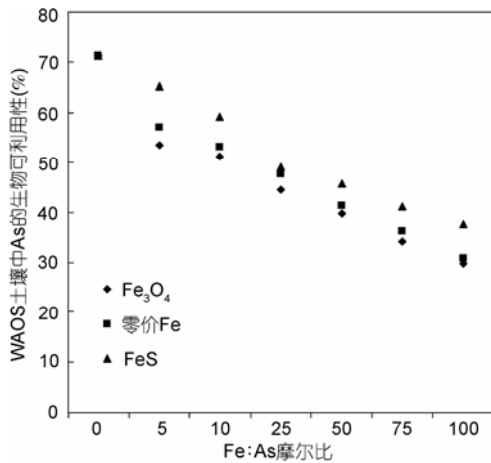


图1 WAOS土壤经3种纳米颗粒物处理后砷的生物可利用性随Fe/As摩尔比的变化趋势

图中所示为两次实验的平均数, 相对误差均小于3%

加标后的靶场土壤呈现出了同样的趋势(图2)。经过3d的处理后, 砷的生物可利用性从初始的23.2%±2.8%分别降低至11.7%±1.4%(零价Fe)、16.1%±0.8%(FeS)和10.4%±1.5%(Fe₃O₄)。Fe/As摩尔比仍为100:1。

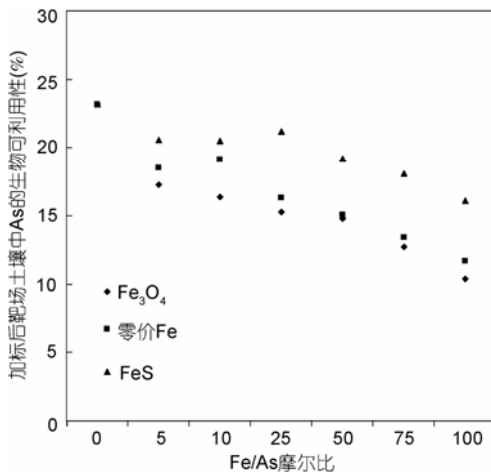


图2 加标后的靶场土壤经3种纳米颗粒物处理后砷的生物可利用性随Fe/As摩尔比的变化趋势

图中所示为两次实验的平均数, 相对误差均小于5%

对两种土壤来说, 3种颗粒物中均是Fe₃O₄纳米颗粒对砷的固定效果最好。除了吸附能力较高外, Fe₃O₄纳米颗粒还有助于提高土壤的pH值。Yang等[36]曾报道过土壤的pH值能有效抑制砷的生物可利用程度。并且这种处理方法对WAOS土壤更为有效。和靶场土壤相比, WAOS土壤的铁含量仅为靶场土壤的1/2, 而砷的含量却要高出3倍。另有实验证明了超过

80%的纳米颗粒能和土壤颗粒有效结合。添加铁纳米颗粒能明显提高土壤中铁的含量, 从而增加土壤对砷的吸附能力。Yang等[36]还报道了土壤中砷的生物可利用性随着土壤中铁含量的升高而明显降低。

2.3 TCLP值(滤出性)的降低

两种土壤中初始的TCLP值都相当低, 如图3和4所示。TCLP值定义为滤出液中砷与总砷比值的百分数。未处理前WAOS土壤和靶场土壤的TCLP值分别为3.28%和0.51%。该结果和Akhter等[33]的报道相符, Akhter等研究了几种来自工业区的土壤。所有实验中TCLP值都小于5 mg/L, 低于环保署对有害废物的限值。当实验中Fe/As摩尔比为100:1时, WAOS土壤中砷的TCLP值从初始的3.28%±0.78%分别降

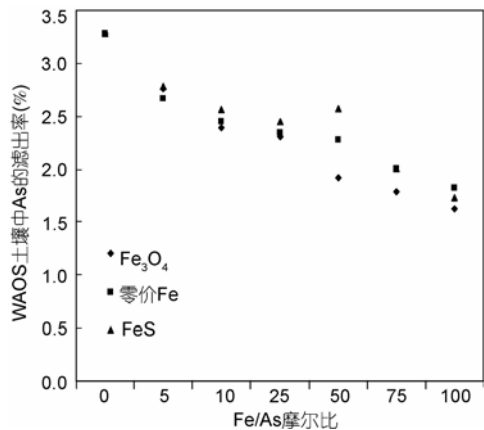


图3 WAOS土壤经3种纳米颗粒物处理后的砷的滤出率随Fe/As摩尔比的变化趋势

图中所示为两次实验的平均数, 相对误差均小于5%

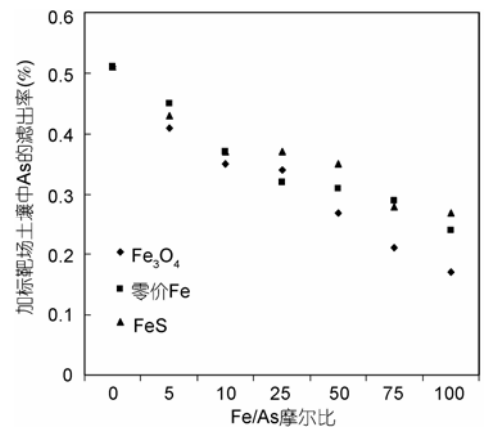


图4 加标靶场土壤经3种纳米颗粒物处理后的砷的滤出率随Fe/As摩尔比的变化趋势

图中所示为两次实验的平均数, 相对误差均小于3%

低至1.83%±0.06%(零价Fe)、1.73%±0.17%(FeS)和

1.63%±0.16%(Fe₃O₄); 而靶场土壤中砷的 TCLP 值从初始的 0.51±0.11% 分别降低至 0.24%±0.03%(零价 Fe)、0.27%±0.04%(FeS)和 0.17%±0.04%(Fe₃O₄). 3 种颗粒物中也是 Fe₃O₄ 纳米颗粒在两种土壤中都最有效地抑制了砷的可滤出性.

Miller等 [35]也观察到了添加FeSO₄ 溶液后, 砷污染土壤中砷的滤出性TCLP从 1.42 mg/L降低到了 0.26 mg/L. TCLP值的降低归因于铁的添加和随之土壤吸附砷的能力升高. Akhter等 [33]报道了在受污染土壤中砷的滤出性与铁含量存在相关性.

2.4 反应时间的影响

图 5 和 6 比较了反应时间分别为 3 和 7 d, 纳米颗粒物添加后的土壤TCLP和PBET值的变化情况. 当 Fe/As摩尔比为 100:1 时, 反应 3 和 7 d后的土壤砷的生物可利用性和滤出性几乎没有差别. Subacz[42]观察到添加FeCl₃ 后受污染土壤中砷的可给性在 3 d和 7 d的变化很明显. 这些结果证明稳定后的纳米颗粒物反应和渗透速度很快, 并在 3 d时间里达到平衡.

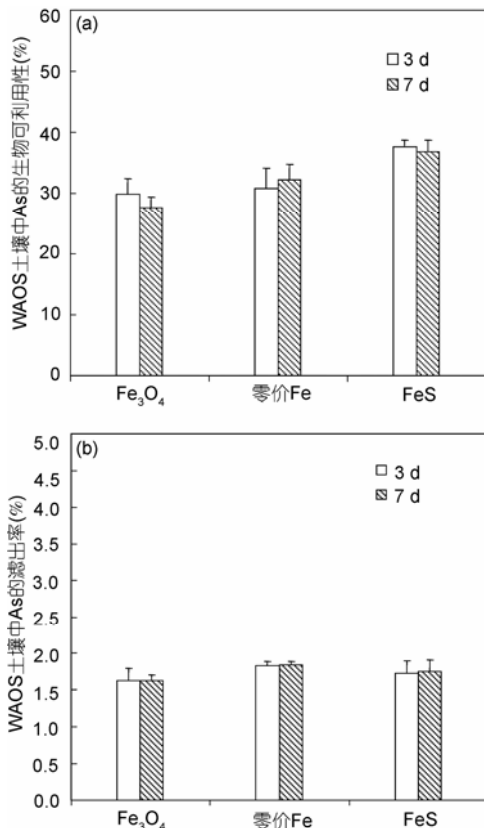


图 5 WAOS 土壤经 3 种纳米颗粒物处理 3 d 和 7 d 后砷的生物可利用性(a)和滤出率(b)比较

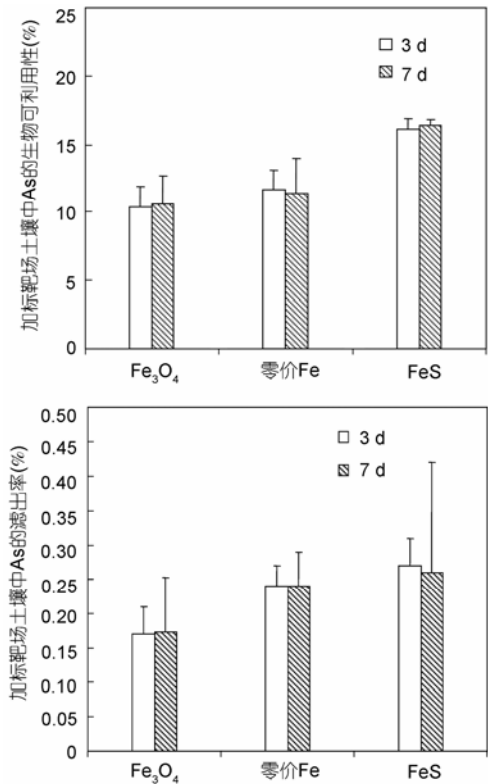
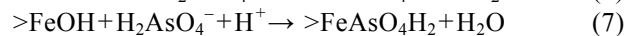
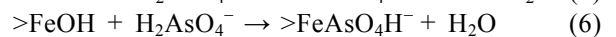
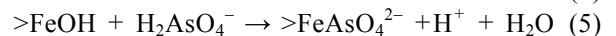
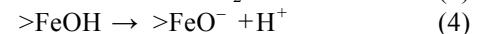


图 6 加标靶场土壤经 3 种纳米颗粒物处理 3 d 和 7 d 后砷的生物可利用性(a)和滤出率(b)比较

Kanel等 [26]研究认为, 当投加不经稳定的纳米零价Fe 颗粒时, 地下水中超过 99%的砷能在 1 h内被去除, 并且纳米零价Fe对砷的吸附速度大大超过微米零价铁.

2.5 铁系纳米颗粒物固定砷的机理

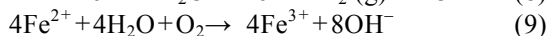
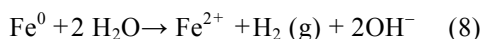
很多研究者都研究了砷在铁氧化物上的吸附机理 [10,12,13,18,43]. Waychunas等 [43]研究土壤和沉积物中的污染物吸附机理后认为, 表面络合作用是纳米氧化铁除砷的关键步骤. 和微米甚至颗粒更大的材料相比, 纳米材料巨大的比表面积能大大提高吸附能力. Gao和Mucci[44]同样认为表面络合作用是纳米氧化铁除砷的关键, 并且提出了以下的表面离子交换反应:



可以很明显地看出, 溶液的 pH 值能影响材料表面的电荷和溶液中砷的形态, 从而影响材料对砷的吸附和持有能力.

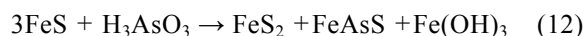
Ponder等 [28]和Cornell, Schwertmann [45]都报道了

纳米零价Fe颗粒能同时和溶解氧、水反应(式(8)~(11)), 从而在纳米零价Fe颗粒表面形成一层氧化铁的钝化层. Jegadeesan等^[20]也认为砷在腐蚀铁表面主要的反应是零价铁对砷的吸附. Kanel等^[26]报道了未经稳定化的纳米零价Fe颗粒中 81%是氧化铁, 氧化铁与砷形成了内层表面络合物. 因此, 实际上砷的吸附和固定都是发生在氧化铁层中. 考虑到纳米零价Fe颗粒性质极不稳定并且造价较高, 因此与普通氧化铁颗粒(如磁铁矿)相比, 纳米零价Fe颗粒没有任何优势. 很多研究者认为三价砷和五价砷都能与氧化铁发生吸附反应^[15~17]. Bang等^[46]认为零价Fe能把溶解态砷还原成单质砷, 而单质砷不溶于水, 从而达到将砷从水中去除的目的. 然而, 本实验中并没有观察到这个现象, 质量守恒计算和实验测定结果都证明了经零价铁处理后砷的种类是五价砷.



Bostick等^[47,48]报道了在厌氧条件下, 土壤和沉积物中的FeS矿物能够吸附砷酸盐和亚砷酸盐. 因为

表面络合是砷去除的关键, 研究者们提出式(12)来表示FeS去除亚砷酸盐的机理.



3 结论

本文证明了3种稳定后的铁系纳米颗粒, 尤其是Fe₃O₄, 能十分有效地降低土壤中砷的生物可利用性和滤出性, 进而减轻了砷潜在的毒害作用. 砷的生物可利用性和滤出性随着Fe/As摩尔比的增加快速降低. 当用Fe₃O₄在Fe/As摩尔比为100:1条件下处理受污染土壤, 反应进行到3d后果园土壤中砷的浓度就降低了58%, 靶场土壤中砷浓度降低了67%. 零价Fe和FeS纳米颗粒同样显示出了不同程度的砷吸附能力, 但是在成本和环境友好上不如Fe₃O₄. 3d和7d的实验效果没有明显的差别, 证明纳米材料的反应速度很快. 因为果园土壤中的铁含量较低而砷可滤出性较高, 所以本研究中的处理方法更适用于果园土壤. 除了能高效吸附砷以外, 稳定后的纳米颗粒还易于在土壤中传输和保存^[49]. 结果证明, 稳定后的纳米颗粒是土壤原位固砷的有效材料, 尤其适用于砷含量高而铁含量低的土壤.

致谢 感谢 Mark Barnett 博士对本研究的贡献.

参考文献

- Davis A, Sherwin D, Ditmars R, et al. An analysis of soil arsenic records of decision. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2401^[DOI]
- Fendorf S, La Force M J, Li G C. Temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium, and lead. *J Environ Qual*, 2004, 33: 2049
- Smith E, Naidu R, Alston A M. Arsenic in the soil environment: A review. *Adv Agron*, 1998, 64: 149^[DOI]
- Davis A, Ruby M V, Bloom M, et al. Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 392^[DOI]
- Dixit S, Hering J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4182^[DOI]
- Ford R G. Rates of hydrous ferric oxide crystallization and the influence on coprecipitated arsenate. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 2459^[DOI]
- Fuller C C, Davis J A, Waychunas G A. Surface-chemistry of ferrihydrite .2. kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 2271^[DOI]
- Grossl P R, Eick M, Sparks D L, et al. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 321^[DOI]
- Jain A, Raven K P, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH-release stoichiometry. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 1179^[DOI]
- Manceau A. The mechanism of anion adsorption on iron-oxides-evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O,OH) edges. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3647^[DOI]

- 11 Sherman D M, Randall S R. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from *ab initio* molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 4223[DOI]
- 12 Waychunas G A, Davis J A, Fuller C C. Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH-reevaluation of EXAFS results and topological factors in predicting sorbate geometry, and evidence for monodentate complexes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3655[DOI]
- 13 Waychunas G A, Rea B A, Fuller C C, et al. Surface-chemistry of ferrihydrite.1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 2251[DOI]
- 14 Beak D G, Basta N T, Scheckel K G, et al. Bioaccessibility of arsenic(V) bound to ferrihydrite using a simulated gastrointestinal system. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 1364[DOI]
- 15 Nikolaidis N P, Dobbs G M, Lackovic J A. Arsenic removal by zero-valent iron: Field, laboratory and modeling studies. *Water Res*, 2003, 37: 1417[DOI]
- 16 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. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 4562[DOI]
- 17 Su C M, Puls R W. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Kinetics, redox transformation, and implications for *in situ* groundwater remediation. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 1487[DOI]
- 18 Fendorf S, Eick M J, Grossl P, et al. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 315[DOI]
- 19 Huber D L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, 2005, 1: 482[DOI]
- 20 Jegadeesan G, Mondal K, Lalvani S B. Arsenate remediation using nanosized modified zerovalent iron particles. *Environ Prog*, 2005, 24: 289[DOI]
- 21 Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J Nanopart Res*, 2003, 5: 323[DOI]
- 22 Chen S S, Hsu H D, Li C W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *J Nanopart Res*, 2004, 6: 639[DOI]
- 23 Joo S H, Feitz A J, Waite T D. Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 2242[DOI]
- 24 Yang G C C, Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways. *Water Res*, 2005, 39: 884[DOI]
- 25 Cumbal L, Sengupta A K. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: Role of Donnan membrane effect. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6508[DOI]
- 26 Kanel S R, Greneche J M, Choi H. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 2045[DOI]
- 27 He F, Zhao D Y. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3314[DOI]
- 28 Ponder S M, Darab J G, Bucher J, et al. Surface Chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants. *Chem Mater*, 2001, 13: 479[DOI]
- 29 Raveendran P, Fu J, Wallen S L. Completely green synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13940[DOI]
- 30 He F, Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 6216[DOI]
- 31 He F, Zhao D, Liu J, et al. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 29[DOI]
- 32 Ruby M V, Schoof R, Brattin W, et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 3697[DOI]
- 33 Akhter H, Cartledge F K, Miller J, et al. Treatment of arsenic-contaminated soils. I. Soil characterization. *J Environ Eng-ASCE*, 2000, 126: 999[DOI]
- 34 Jing C Y, Liu S Q, Patel M, et al. Arsenic leachability in water treatment adsorbents. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 5481[DOI]
- 35 Miller J, Akhter H, Cartledge F K, et al. Treatment of arsenic-contaminated soils. II. Treatability study and remediation. *J Environ Eng-ASCE*, 2000, 126: 1004[DOI]
- 36 Yang J K, Barnett M O, Jardine P M, et al. Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 4562[DOI]

- 37 Si S, Kotal A, Mandal T K, et al. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *Chem Mater*, 2004, 16: 3489 [\[DOI\]](#)
- 38 Liang Q, Feng Y, Zhao D. *In-situ* immobilization of arsenic in sediment by stabilized magnetite nanoparticles. *Water Res*, in review
- 39 Xu W, Akins D L. Reverse micellar synthesis of CdS nanoparticles and self-assembly into a superlattice. *Mater Lett*, 2004, 58: 2623 [\[DOI\]](#)
- 40 Xiong Z, He F, Zhao D, et al. Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles. *Water Res*, 2009, doi: 10.1016/j.watres.2009.08.018 [\[DOI\]](#)
- 41 Yang J K, Barnett M O, Zhuang J, et al. Adsorption, oxidation, and bioaccessibility of As(III) in soils. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 7100
- 42 Subacz J L. Decreasing arsenic bioaccessibility with iron amendments. Doctor Dissertation. Auburn: Auburn University, 2004
- 43 Waychunas G A, Kim C S, Banfield J F. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: Unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *J Nanopart Res*, 2005, 7: 409 [\[DOI\]](#)
- 44 Gao Y, Mucci A. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. *Chem Geol*, 2003, 199: 91 [\[DOI\]](#)
- 45 Cornell R M, Schwertmann U. *Iron Oxides*. New York: Wiley-VCH, 1996
- 46 Bang S, Johnson M D, Korfiatis G P, et al. Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Res*, 2005, 39: 763 [\[DOI\]](#)
- 47 Bostick B C, Chen C, Fendorf S. Arsenite retention mechanisms within estuarine sediments of Pescadero, CA. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 3299 [\[DOI\]](#)
- 48 Bostick B C, Fendorf S. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67: 909 [\[DOI\]](#)
- 49 He F, Zhang M, Qian T, et al. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 334: 96 [\[DOI\]](#)