

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.03.018

铁基材料修复重金属污染农田土壤的研究进展

黄剑¹, 陈涛^{1,2}, 程胜¹, 蒋少军¹, 晏波^{1,2}

(1. 华南师范大学 环境研究院, 广东省化学污染与环境安全重点实验室, 广州 510006;
2. 华南师范大学 环境学院, 广州 510006)

摘要:铁基材料可通过降低重金属的有效态比例,降低土壤重金属的生物可利用性,控制重金属毒性危害,具有来源广、生产成本低、稳固效果优良等优势。参阅国内外相关文献,对铁基材料在农田土壤修复过程中存在的作用机理如吸附沉淀、还原、氧化等,以及影响因素如土壤水分、pH、有机质含量和离子竞争等进行了阐述。对铁基材料在土壤重金属污染的修复潜力以及未来研究方向进行了相关展望。

关键词:铁基材料;土壤重金属修复;作用机理;影响因素

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2021)03-0116-06

Research Progress of Iron-based Materials Remediation of Heavy Metal Contaminated Farmland Soil

HUANG Jian¹, CHEN Tao^{1,2}, CHENG Sheng¹, JIANG Shao-jun¹, YAN Bo^{1,2}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety, Environmental Research Institute, South China Normal University, Guangzhou 510006, China;
2. School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Iron-based materials can reduce effective state heavy metals proportion and heavy metals bioavailability in soil, and control heavy metals toxicity. There are advantages of wide source, low production cost and good stable effect. Operation mechanism of iron-based materials during soil heavy metals remediation such as adsorption, precipitation, reduction, oxidation, as well as influencing factors such as soil moisture, pH value, organic content and ion competition were summarized and discussed though referring to domestic and overseas literatures. Potentiality and future research direction of iron-based materials remediation in heavy metal contaminated soil were expected.

Key words: iron-based materials; soil heavy metals remediation; action mechanisms; influence factors

工业化和城市化,特别是采矿及冶炼生产导致大量重金属迁移至土壤中,造成了严重的土壤重金属污染。土壤中的重金属又具有隐蔽性、持久性、不可逆性、高富积和不可降解等特点。据2014年土壤公报,我国有19.4%的耕地点位属于超标点位,农

田重金属通过植物吸收进入生物链中,造成人体健康危害。针对农田土壤重金属污染的固化/稳定化技术是目前研究最为广泛的污染治理方法之一^[1]。固化/稳定化利用重金属稳定剂的吸附、沉淀、配位、有机络合和氧化还原等作用改变土壤重金属赋存形

收稿日期:2020-08-10

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1802803);广东省科技创新战略专项(2018SG00118);广东省科技计划项目(2015B020237003)

作者简介:黄剑(1994-),男,土家族,湖北恩施人,硕士研究生;通信作者:陈涛(1985-),男,湖北荆州人,博士,讲师

态,降低土壤中重金属有效态比例、重金属的迁移能力和生物有效性,从而达到修复目的。用于土壤重金属固化稳定化的常用材料按类型可以分为铁基材料、硅基材料、磷材料、黏土矿物材料、金属氧化物材料、有机材料和复合材料等^[2]。相对于其他类型的修复剂,铁基材料不仅可以起到钝化、稳定化的作用,而且可引入植物生长所必须的铁元素,提高光合作用、生物固氮和呼吸作用,促进作物的生长^[3]。由于铁基材料本身性质差异,如存在结构、价态等,直接影响与重金属之间的离子交换和吸附性能以及在重金属污染土壤治理中的应用^[4];此外,我国土壤普遍含铁高,但多以植物难吸收的铁锰氧化态形式存在,额外施加铁钝化剂,将导致土壤铁含量升高,改变土壤理化性质。因此,研究我国农田土壤中有效铁含量,适当使用铁基材料,促进植物生长,生产富含有效铁产品,改善土壤环境成为当前研究热点。

1 铁基材料对重金属钝化的研究现状

铁基材料在土壤自然净化过程中具有机械稳定性高、分散悬浮好、空隙率大、离子交换性和吸附性强等优良特点,被广泛应用于农田土壤修复。铁基材料钝化重金属的研究主要集中于对铁基材料种类比选以及铁基材料的改性两方面。如表1所示,20余种铁基材料,对农田重金属钝化效果差异较大,研究所得的钝化固定率在20.84%~99%。因此,为得到良好的钝化效果,需研究材料与重金属的结合作用机理。为提高钝化效率,对铁基材料的改性研究也是目前的热点之一,费杨等^[5]将 Fe_2O_3 制备成纳米 Fe_2O_3 后,As的钝化固定率可达到81.4%,远大于 Fe_2O_3 (29.4%)的钝化效率。铁基材料较易造成土壤酸化,且过量的铁易导致生物细胞毒性^[5]。

表1 不同铁基材料在重金属污染农田土中的应用现状

Table 1 Application status of different iron-based materials in heavy metal contaminated farmland soil

金属	材料	土壤类型	对土壤或产量的影响	固定率/%	参考文献
Cr	硫化铁(0)	水田土	—	33.6	[6]
Cd	硫酸高铁	农田土	—	99	[7]
Cd	乙二胺邻二羟基乙酸铁、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	稻田土	水稻增产	20.84	[8]
Cu	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	水稻土	降低pH	74	[9]
Cd	铁粉	水稻土	pH增加、提高糙米产量	28.2%	[10]
Cd	FeCl_3 、 FeSO_4 、还原铁粉	农田土	阳离子交换量和pH增加	40.90	[11]
Pb	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	水稻土	降低pH	63	[9]
Pb	硫酸高铁	农田土	pH增加	41	[7]
Pb	纳米零价铁(nZVI)	农田土	—	98	[12]
Zn				72	
Cd				42.5	
Zn	蚕沙、硫酸亚铁、硫酸铁、铁粉	农田土	pH从5.89提高至7.42	48.6	[13]
As				75.0	
Zn	铁矿粉	农田土	—	82.2	[14]
As	FeCl_3 、 FeCl_2 、 Fe^0 、 Fe_2O_3	水稻土	pH降低	30.4~96.3	[15]
As	FeCl_2	水稻土	降低pH	46	[9]
As	FeSO_4	农田土	—	32	[16]
As	铁(II)、铁氧化物	水稻土	—	42.4	[17]
As	硫酸高铁	农田土	—	74.6	[7]
As	Fe_2O_3 、铁锰双金属氧化物	水稻土	pH升高	90	[5]

VINITA等^[18]及TANG等^[19]的田间试验表明,采用单一零价铁、硫酸亚铁等铁基材料处理Cd、As等重金属时,不能达到良好的重金属钝化效果。为提高重金属钝化固定率,提高试验长效性,需通过多种药剂联合使用及翻耕等操作的联合使用。为达到良好的重金属钝化效果,避免铁基材料对土壤的酸化,需对铁基材料钝化作用机理进行深入探讨,并

结合土壤其他理化性质,开展系统性研究。

2 铁基材料修复农田土壤的机理

重金属与铁基材料相互作用,包括吸附、氧化还原、聚集、离子交换、羟基化和沉淀等钝化作用,最终形成稳定的化学形态。按作用机制,可将钝化作用分为吸附-沉淀、还原-氧化、范德华力等过程。

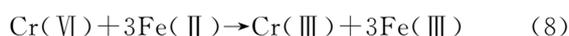
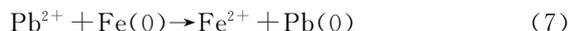
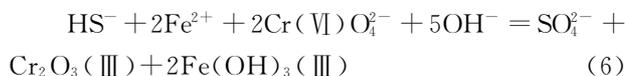
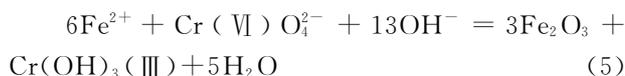
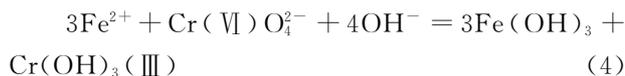
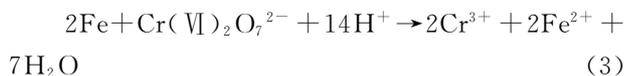
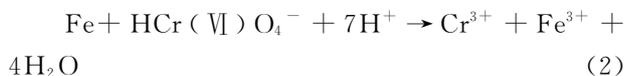
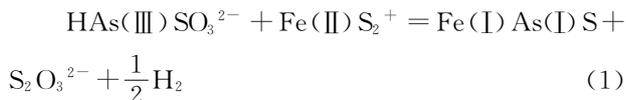
2.1 吸附-沉淀作用

铁基材料的吸附功能主要源于其内部层间和表面边缘晶格结构空位、铁基材料的含氧官能团或羟基、铁氧化物表面的正负电荷等。铁基材料对重金属的吸附可以分为特异性及非特异性吸附,吸附于铁基材料表面的重金属与铁基材料进一步发生表面化学反应形成更加稳定的非晶态的沉淀和难溶次生矿物^[20]。稳定态沉淀种类取决于铁基材料的种类。研究表明,硫化亚铁对砷的吸附作用是在硫化亚铁表面形成一种具有高活性的沉淀物质(FeAsS),最终形成As₂S₃沉淀^[21]。纳米零价铁(nZVI)在酸、碱和阴离子(Cl⁻、F⁻等)存在下,首先将砷(Ⅲ)氧化为砷(Ⅴ),氧化后的砷(Ⅴ)吸附在铁(Ⅲ)氧化物表面,导致铁氧化物被砷(Ⅴ)(Ⅲ)层层覆盖、沉淀并与溶液形成隔绝^[22]。nZVI吸附作用首先通过吸附物从本体传输到吸附剂外表面,其次吸附物分子移动到吸附剂颗粒的内部,最后进入吸附剂内部^[23]。

2.2 还原-氧化作用

铁基材料中的铁元素可作为重金属离子的电子供体,将高价重金属向低价重金属转化,从而形成难溶性重金属化合物。0价及二价Fe常用作功能性还原剂,被还原的重金属包括六价铬、二价铅、Sb(Ⅲ)、五价砷等^[24]可溶性高价态重金属元素。部分还原过程机理见式(1)~(8)。形成的低价难溶性重金属可通过本身的溶度积系数或与其与Fe的共沉淀^[25]析出反应体系。ZHOU等^[26]采用负载沸石的nZVI基材料还原Sb(Ⅲ),通过透射电子显微镜等技术手段研究发现,0价Fe的电子通过nZVI核-壳结构转移到氧化铁壳功能区,氧化铁壳功能区的重金属得到电子被还原。

铁(0)在土壤水体系中,可生成还原介质,具有极大的氧化性容量,为重金属离子的分离提供有利条件^[27]。MAYA研究发现,具有反尖晶石结构和混合价态特性的磁铁矿通过定向氧化导致固态和溶液之间亚铁的动态交换,其氧化的末端为磁赤铁矿,同时也伴随着铁离子扩散迁移而产生的阳离子空位,形成重金属难溶物^[28]。



铁基材料也可以作为氧化剂,将重金属离子从低价态变为高价态,形成稳定的重金属沉淀物质。铁基材料中具有强氧化性的包括铁(Ⅲ)、羟基氧化铁中的·OH等^[29],铁(Ⅱ)具有氧化性和还原性,可作为转移电子的中间媒介,是土壤修复剂的首选材料^[29]。

2.3 范德华力作用

铁基材料可提供范德华力、静电作用,使铁基和重金属反应过程变得更复杂。GRÄFE指出,在针铁矿表面上形成类似亚胺的Zn₂(AsO₄)OH沉淀物,针铁矿表面沉淀物达到饱和时,Zn与AsO₄的络合会越复杂^[30]。而FENDORF研究中提到Fe的含水氧化物含量很高,具有净正电荷和对Cr(Ⅵ)的潜在化学亲和力,Cr(Ⅵ)可在针铁矿上形成为二齿和单齿内球面络合物^[31]。COUTURE指出,由于一硫代砷酸盐能形成络合物与氧化铁结合,但由于硫代化物的不稳定性被还原为亚砷酸盐,硫化铁矿的吸附硫化砷中的砷取代表面硫原子形成砷-铁键^[32]。另外,Zn(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)在nZVI表面可通过静电相互作用和比表面键合,不含电子转移^[33]。

上述过程表明了铁基材料可通过吸附-沉淀、氧化还原、范德华力等作用,实现重金属的稳定钝化。但由于土壤环境较为复杂,铁基材料的应用效果受到土壤环境的影响,因此,需进一步证明其影响机制。

3 农田修复过程中的影响因素

铁基材料在土壤中的应用受到各种因素影响(pH、离子竞争、种类和浓度、有机质等)。土壤中的pH直接影响铁基材料和重金属吸附和解吸、沉淀和溶解的过程。MARTNEZ等研究中提到土壤pH较高时,金属阳离子溶解率降低^[34]。ZHAO等研究也证明土壤中镉的释放量随pH的增加而减少^[35]。CHEN等研究表明,当pH从2.7升高到5.1的条件下溶解磷灰石,可加速Pb₁₀(PO₄)₆(F,OH)₂的形成等^[36]。此外,在酸性条件下FeS溶解优先,在碱

性条件下形成水相 FeS 团簇^[37]。KINNIBURGH 等^[38]研究中也提到铁凝胶材料吸附阳离子主要是 pH 决定。因此 pH 是重金属与修复材料结合的关键因素。

由于有机质含有大量的羟基、羧基、氨基等,作为一种电子介体,可促进电子从铁基材料转移至重金属并加快土壤中重金属离子的氧化还原反应。溶解性有机质可直接影响铜的迁移率,可能形成有机质-金属络合物^[39]。与此同时,在施用材料的过程中,土壤中的有机质配体能促进磷酸铅盐溶解,提高了铅的生物利用性和迁移性的可能^[40]。鼠李糖脂可增加 nZVI 的凝聚且不形成氧化铁,施用这种材料可促进微生物活性以及土壤中有机质的分解^[41]。总体而言,有机质对重金属的影响主要分为形成溶解性金属-有机化合物和形成不溶性金属-有机络合物,以改变金属溶解性及对铁基材料表面反应位点的竞争。

土壤中存在大量的磷酸根、碳酸根、硫酸根等离子,这些离子之间存在相互作用力,如加合、协同、拮抗等作用,均会与重金属离子竞争吸附位点,影响铁基材料对重金属固定,如磷酸根中的磷元素与砷元素结构和化学性质相近,磷酸根中的磷能与土壤中砷进行专性吸附和非专性吸附形成砷酸盐而被释放出来^[42]。

铁基材料中的结合物质、粒径大小等对土壤修复起到关键性作用,如硫化亚铁、零价铁、氧化铁在纳米级下可在土壤中自由传输,使铁基材料与重金属的接触机率增加,从而增强铁基材料对土壤重金属的钝化效果。微米级以上的材料不能在土壤中自由传输,接触的重金属总量远不如纳米铁基材料,粒径大,相对表面积就变小,其效果就不是很显著。此外,施用在土壤中的铁基材料和剂量不同,修复效果不同。BARAGANO 等^[43]施用两种铁基纳米材料(针铁矿纳米球和铁(0)纳米颗粒)固砷,nZVI 施用剂量(0.5%、2%、5%和 10%)在 2%下降低砷的效果显著,然而在高剂量下砷(Ⅲ)反而有所增加,针铁矿在 0.2%获得最佳的效果,剂量过高增加植物毒性。DI 等比较了硫酸亚铁(FeSO_4)和胶体 nZVI (nZVI)做还原剂,胶体态 nZVI 还原 Cr(VI)快于硫酸亚铁(FeSO_4),施用针铁矿和三种含铁添加剂,铁砂、硫酸亚铁(Ⅱ)和硫酸亚铁(Ⅲ)结果显示,针铁矿在减少植物芽中 As 含量方面最有希望,同时指出,三种添加剂均可作为土壤原位改良剂^[44]。

4 总结与展望

我国目前土壤污染问题十分严重,大部分耕地

都不同程度地存在土壤污染问题,而且土壤修复难度较大。因此研究合适的土壤污染修复方法具有切实的意义。

目前研究表明,铁基材料对重金属污染的土壤具有一定固定作用,其作用机制主要为吸附-沉淀作用,氧化-还原作用,以及范德华力、静电引力和表面络合作用等。目前国内外对铁基材料的吸附作用进行了较多的研究,但是还存在以下不足:1)铁基材料在氧化和还原作用研究还很少;2)现有铁基材料主要集中单一重金属固化修复的研究;3)铁基材料对植物毒性机制研究较少;4)铁基材料对土壤作用机理的研究还不微观化。

本来将更多地进行下列方向的研究:1)评估生产铁基材料阶段的每个环节毒性以及使用后对生物体生长阶段的影响研究;2)更深入地研究铁基材料与重金属的作用机理,如原子级、电子级机理;3)铁基材料中试示范的环境影响仍存在进一步的研究需求。

参考文献

- [1] HANAUER T, FELIX-HENNINGSSEN P, STEFFENS D, et al. In situ stabilization of metals (Cu, Cd, and Zn) in contaminated soils in the region of Bolnisi, Georgia [J]. *Plant and Soil*, 2011, 341(1-2): 193-208.
- [2] CHATURVEDI P K, SETH C S, MISRA V. Selectivity sequences and sorption capacities of phosphatic clay and humus rich soil towards the heavy metals present in zinc mine tailing [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(3): 698-705.
- [3] PUSHNIK J C, MILLER G W, MANWARING J H. The role of iron in higher plant chlorophyll biosynthesis, maintenance and chloroplast biogenesis [J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1984, 7(1/2/3/4/5): 733-758.
- [4] ZHAO X, LIU W, CAI Z, et al. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation [J]. *Water Research*, 2016, 100: 245-266.
- [5] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 不同水分条件下铁基氧化物对土壤砷的稳定化效应研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(10): 3252-60.
FEI Y, YAN X L, LIAO X Y, et al. Effects of iron-based oxides on arsenic stabilization in soils of different water contents [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(10): 3252-60.
- [6] GUAN X, YANG H, SUN Y, et al. Enhanced immobilization of chromium (VI) in soil using sulfidated zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2019, 228: 370-375.

- [7] 吴宝麟,杨志辉,柴立元,等.磷基及铁基钝化剂对 Pb、Cd、As 复合污染土壤的修复效果及其工艺条件优化[J].安全与环境学报,2015,15(5):314-322.
WU B L, YANG Z H, CHAI L Y, et al. Remediation effects of phosphorus and ferric amendments on the soil complexly contaminated by Pb, Cd and As and the process optimization [J], Journal of Safety and Environment, 2015, 15(5): 314-322.
- [8] 上官宇先,陈琨,喻华,等.不同铁肥及其施用方法对水稻籽粒镉吸收的影响[J].农业环境科学学报,2019,38(7):1440-1448.
SHANGGUAN Y X, CHEN K, YU H, et al. Effects of different iron fertilizers and application times on cadmium absorption in rice [J], Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(7): 1440-1448.
- [9] 李婧菲,方晰,曾敏,等.2种含铁材料对水稻土中砷和重金属生物有效性的影响[J].水土保持学报,2013,27(1):136-140.
LI J F, FANG X, ZENG M, et al. Effects on biological availability of arsenic and heavy metals in paddy soil by two kinds of iron-containing materials[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2013, 27(1): 136-140.
- [10] 刘晓月,张燕,李娟,等.铁基复合土壤调理剂对3种不同污染程度土壤中水稻糙米 Cd 吸收积累的影响[J].中国农学通报,2018,34(30):96-100.
LIU X Y, ZHANG Y, LI J, et al. Effects of iron-based compound soil conditioner on Cd absorption and accumulation in rice from three kinds of Cd polluted soils [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2018, 34(30): 96-100.
- [11] BIAN P Y, ZHANG J J, ZHANG C L, et al. Effects of silk-worm excrement biochar combined with different iron-based materials on the speciation of cadmium and lead in soil[J]. Applied Sciences, 2018, 8(10): 1999. DOI: 10.3390/app8101999.
- [12] GIL-DIAZ M, ORTIZ L, COSTA G, et al. Immobilization and leaching of Pb and Zn in an acidic soil treated with zerovalent iron nanoparticles (nZVI): physicochemical and toxicological analysis of leachates[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2014, 225(6): 1990.
- [13] 涂春艳,蒋林伶,张超兰,等.蚕沙有机肥-铁基复配材料对镉砷锌复合污染土壤的修复效应[J].南方农业学报,2019,50(11):2436-2442.
TU C Y, JIANG L L, ZHANG C L, et al. Passivation effects of silkworm organic fertilizer and iron base compound material on heavy metals in contaminated soil by cadmium, arsenic and zinc [J]. Journal of Southern Agriculture, 2019, 50(11): 2436-2442.
- [14] 杨延彬,李兴杰,叶俊文,等.不同物料对 Cu、Zn、Hg、Cd 污染土壤修复效应[J].上海交通大学学报(农业科学版),2017,35(6):86-91.
YANG Y B, LI X J, YE J W, et al. Effects of different materials on remediation of Cu, Zn, Hg and Cd contaminated soils [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University(Agricultural Science), 2017, 35(6): 86-91.
- [15] 胡立琼,曾敏,雷鸣,等.含铁材料对污染水稻土中砷的稳定化效果[J].环境工程学报,2014,8(4):1599-1604.
HU L Q, ZENG M, LEI M, et al. Stabilization effects of iron-containing materials on arsenic in contaminated paddy soils [J], Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4): 1599-1604.
- [16] WARREN G, ALLOWAY B, LEPP N, et al. Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides[J]. Science of the Total Environment, 2003, 311(1/2/3):19-33.
- [17] WANG X, LIU T, LI F, et al. Effects of simultaneous application of ferrous iron and nitrate on arsenic accumulation in rice grown in contaminated paddy soil[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2018, 2(2): 103-113.
- [18] VINITA K I, JIRAPON S I, PAPOP I A, et al. Combining biochar and zerovalent iron (BZVI) as a paddy field soil amendment for heavy cadmium (Cd) contamination decreases Cd but increases zinc and iron concentrations in rice grains; a field-scale evaluation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 141: 222-233.
- [19] TANG Q, SHI P, YUAN Z, et al. Potential of zero-valent iron in remediation of Cd(II) contaminated soil: From laboratory experiment, mechanism study to field application[J]. Soils and Foundations, 2019, 59(6): 2099-2109.
- [20] HONGSHAO Z, STANFORTH R. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(24): 4753-4759.
- [21] BOSTICK B C, CHEN C, FENDORF S. Arsenite retention mechanisms within estuarine sediments of Pescadero, CA[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(12): 3299-3304.
- [22] KANEL S R, MANNING B, CHARLET L, et al. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(5): 1291-1298.
- [23] BOPARAI H K, JOSEPH M, O' CARROLL D M.

- Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 458-465.
- [24] KOMAREK M, VANEK A, ETTLER V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides—a review [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 172: 9-22.
- [25] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215-25.
- [26] ZHOU Z, DAI C, ZHOU X, et al. The removal of antimony by novel NZVI-zeolite: The role of iron transformation[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2015, 226(3): 76.
- [27] LEUPIN O X, HUG S J. Oxidation and removal of arsenic (Ⅲ) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron[J]. *Water Research*, 2005, 39(9): 1729-40.
- [28] AL-SID-CHEIKH M, PÉDROT M, DIA A, et al. Trace element and organic matter mobility impacted by Fe₃O₄-nanoparticle surface coating within wetland soil[J]. *Environmental Science; Nano*, 2019, 6(10): 3049-3059.
- [29] ZOU Y, WANG X, KHAN A, et al. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7290-7304.
- [30] GRÄFE M, NACHTEGAAL M, SPARKS D L. Formation of metal-arsenate precipitates at the goethite-water interface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(24): 6561-6570.
- [31] FENDORF S E. Surface reactions of chromium in soils and waters[J]. *Geoderma*, 1995, 67(1/2): 55-71.
- [32] COUTURE R M, ROSE J, KUMAR N, et al. Sorption of arsenite, arsenate, and thioarsenates to iron oxides and iron sulfides: A kinetic and spectroscopic investigation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5652-5660.
- [33] LI X Q, ZHANG W X. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles: A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy(HR-XPS)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(19): 6939-6946.
- [34] MARTNEZ C, MOTTO H. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(1): 153-160.
- [35] ZHAO X L, SAIGUSA M. Fractionation and solubility of cadmium in paddy soils amended with porous hydrated calcium silicate[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(3): 343-349.
- [36] CHEN X, WRIGHT J V, CONCA J L, et al. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 624-631.
- [37] JEONG H Y, HAN Y S, PARK S W, et al. Aerobic oxidation of mackinawite (FeS) and its environmental implication for arsenic mobilization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(11): 3182-3198.
- [38] KINNIBURGH D, JACKSON M, SYERS J. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1976, 40(5): 796-804.
- [39] ZHOU L X, WONG J W C. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(3): 878-883.
- [40] MARTNEZ C E, JACOBSON A R, MCBRIDE M B. Lead phosphate minerals: Solubility and dissolution by model and natural ligands[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(21): 5584-5590.
- [41] XUE W, HUANG D, ZENG G, et al. Nanoscale zero-valent iron coated with rhamnolipid as an effective stabilizer for immobilization of Cd and Pb in river sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341: 381-389.
- [42] 武成辉, 李亮, 雷畅, 等. 硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修复中的研究与应用[J]. *土壤*, 2017, 49(3): 446-452.
- WU C H, LI L, LEI C, et al. Research and application of silicate passivation agent in remediation of heavy metal-contaminated soil: A review [J], *Soils*, 2017, 49(3): 446-452.
- [43] BARAGANO D, ALONSO J, GALLEGO J R, et al. Zero valent iron and goethite nanoparticles as new promising remediation techniques for As-polluted soils[J]. *Chemosphere*, 2019, 238: 124624. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124624>.
- [44] HARTLEY W, LEPP N W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 390(1): 35-44.