

DOI : 10.16285/j.rsm.2017.S2.011

粒径和 pH 值对铬污染土稳定性能的影响规律及机制分析

张亭亭^{1,2}, 何星星^{1,2}, 王 平^{1,2}, 薛 强^{1,3}, 李江山^{1,3}

(1. 中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071 ;
2. 中国科学院大学, 北京 100049 ; 3. 污染泥土科学与工程湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430071)

摘 要 : 采用硫酸亚铁 (FeSO_4) 对铬污染土进行稳定化处理。基于浸出试验、碱性消解和改进 BCR 形态提取试验, 研究了 pH 和粒径对铬污染土稳定性能的影响规律。试验结果表明, 粒径和 pH 对铬污染土稳定性能有较大影响, 随着粒径的降低, Cr(VI) 、总 Cr 的浸出浓度和 Cr(VI) 含量均降低, 粒径的降低可促使铬从弱酸态 (F1 态, 活性态) 向可还原态 (F2 态, 较稳定态) 转化。 Cr(VI) 浸出浓度和 Cr(VI) 含量均随着 pH 降低而降低, 而总 Cr 的浸出浓度呈相反的变化规律。pH 对铬形态分布存在临界值, 当 pH 高于临界值时, 随着 pH 的降低, 稳定土中 F1、F3 态铬含量显著降低, F2 态铬含量明显增加; 当 pH 低于临界值时, pH 的降低稳定土中 F1 态铬含量明显增加, F2、F3 态铬含量显著降低。铬赋存形态的变化是铬污染稳定性能变化的本质原因。

关 键 词 : 铬污染土; 稳定化; 浸出特性; 形态演化

中图分类号 : TU 443

文献标识码 : A

文章编号 : 1000 - 7598 (2017) 增 2 - 0082 - 07

Influence of particle size and pH on stability of chromium contaminated soil and its mechanism analysis

ZHANG Ting-ting^{1,2}, HE Xing-xing^{1,2}, WANG Ping^{1,2}, XUE Qiang^{1,3}, LI Jiang-shan^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China ; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China ;
3. Hubei Key Laboratory of Contaminated Clay Science & Engineering, Wuhan, Hubei 430071, China)

Abstract: Ferrous sulfate (FeSO_4) is used to stabilize chromium-contaminated soils. Leaching test, alkaline digestion test and sequential extractions test are conducted to investigate the variation of stabilize properties of FeSO_4 treated chromium-contaminated soils along with particle size and pH. The results show that the leaching concentration (hexavalent chromium and total chromium), hexavalent chromium content of the soil are decreased significantly with particle size decreased. Sequential extractions test show that: with the decreased of particle size, the weak acid soluble fraction (F1) of chromium content decreased, while the reducible (F2) and oxidisable (F3) changed oppositely. The hexavalent chromium leaching concentration and hexavalent chromium content were decreased significantly with pH decreased; while the total chromium leaching concentration changed oppositely. There is a threshold value for pH in terms of its influence on chromium speciation. The weak acid soluble and oxidisable fraction of chromium content decreased with the pH decreased before its reached the threshold value; while the reducible changed oppositely. The weak acid soluble of chromium content increased with the pH decreased after its reached the threshold value; while the reducible and oxidisable fraction changed oppositely. The changing in stabilized properties and risk assessment of stabilized soil can be attributed to the change of chromium speciation.

Keywords: chromium contaminated soil; stabilization; leaching properties; speciation evolution

1 引 言

近年来“镉大米”、“癌症村”、“砷中毒”、“铬污

染”等土地重金属污染带来的问题层出不穷^[1], 2014 年环保部公布的全国土壤污染状况调查公告显示, 我国土壤环境状况总体不容乐观, 部分地区土壤污

收稿日期: 2017-05-18

基金项目, 国家自然科学基金 (No. 41602315, No. 51479194); 湖北省自然科学基金 (No. 2016CFA082); 湖北省科技支撑计划项目 (No. 2015BCA252). This work was supported by the National Science Foundation of China (41602315, 51479194), Hubei National Natural Science Foundation (2016CFA082), and Hubei Science and Technology Support Program (2015BCA252).

第一作者简介: 张亭亭, 男, 1990 年生, 博士研究生, 主要从事污染土多相体作用效应与修复技术方面的研究工作。E-mail: ztt_cersm@163.com

染较重,其中镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍等重金属污染特别严重,且还呈现不断加剧的趋势,土壤重金属防治形势十分严峻^[2]。铬及其化合物是我国重金属污染场地中最常见污染物之一^[3],铬主要以 Cr(III)和 Cr(VI)存在于土壤中,Cr(III)是动植物必须的微量元素之一,在土中迁移性较差,Cr(VI)是世界卫生组织认定的 3 种致癌金属物之一,美国环保署将 Cr(VI)划分为 A 类致癌物质^[4],我国在重金属污染综合防治“十二五”规划^[5]中明确将 Cr(VI)列为亟需治理的 5 种重金属之一。

国内外对 Cr(VI)污染土的修复手段主要包括物理吸附、微生物修复、植物修复、电动修复和化学稳定等^[6],化学稳定由于处理效果好、速度快、成本低和二次污染小等特点被广泛采用。常用的修复 Cr(VI)常用的稳定药剂有铁基(纳米铁、亚铁盐类)、硫基(石硫合剂、硫代硫酸钠)、有机类(生物炭、有机酸)等取得了较好的修复效果^[6-8],但 Di 等^[6]、Chrysochoou 等^[9]、Wang 等^[10]和 Wazne 等^[11]的研究表明,虽然化学稳定法(CaS₅、FeSO₄和纳米铁)能显著地、快速地降低铬污染土(铬渣)中的 Cr(VI),但不能完全去除铬污染土(铬渣)土中的 Cr(VI)。Benjamin^[12]和 Tinjum^[13]研究发现,Cr(VI)不仅分布于污染土颗粒(铬渣)表面,部分 Cr(VI)通过离子交换、化学沉淀等方式赋存于污染土颗粒(铬渣)内部。常用的修复药剂(CaS₅、FeSO₄和纳米铁)能快速地还原铬污染土(铬渣)颗粒表面的 Cr(VI),对污染土颗粒(铬渣)内部赋存的 Cr(VI)还原效果较差,铬污染土(铬渣)颗粒内部赋存的 Cr(VI)处理问题是铬污染土(铬渣)能否安全处置的关键,治理铬污染土(铬渣)颗粒内部赋存的 Cr(VI)对铬污染土治理具有重要意义。

国内外学者多采用增加稳定剂添加量、延长养护时间和提高液固比促进铬污染土(铬渣)的稳定效果^[14-16],有关 pH 和粒径对铬污染土的稳定效果影响研究较少。Moon 等^[17]研究表明,粒径对铬渣的浸出特性有较大影响,Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度随铬渣粒径的降低而明显增大。Jagupilla 等^[18]采用 FeSO₄ 对铬渣进行稳定化处理,试验结果表明粒径对铬渣稳定效果有较大影响,铬渣中 Cr(VI)残留量和浸出浓度随粒径的降低而明显降低,当铬渣的粒径从 0.15 mm 减少到 0.01 mm,总 Cr 的毒性浸出(TCLP)浸出浓度从 10.89 mg/L 降低到 7.49 mg/L,碱性消解试验结果表明,Cr(VI)的还原率从 23.97% 增加到 96.45%。Wang^[10]采用纳米铁修复 Cr(VI)污

染土,当污染土的 pH 从 8.5 降低到 4.7 时稳定土的 Cr(VI)残留量从 143 mg/kg 降低到 54 mg/kg,可见粒径和 pH 对 Cr(VI)的稳定化效果有较大影响。此外,国内外学者多采用稳定性能(Cr(VI)含量、浸出特性)评价铬污染土处置效果,但有关稳定过程中铬形态的演化规律研究较少。Okoro 等^[19]研究发现,土壤中的重金属可通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等反应,形成不同的化学形态,表现出不同的活性,重金属的毒性不仅与其总量有关,更大程度上由其赋存形态分布所决定。不同的形态产生不同的环境效应,直接影响到重金属的浸出特性、生物毒性等。

研究粒径和 pH 对铬污染土稳定性能的影响对铬污染土的修复治理,具有良好的工程意义,但目前有关粒径和 pH 对铬污染土稳定性能影响规律的系统研究也较少,尤其是关于粒径和 pH 对铬污染土稳定过程中铬形态的演化规律方面的研究则更加匮乏。为了探明粒径和 pH 对铬污染土稳定性能的影响规律,本文以 FeSO₄ 稳定后的重金属铬污染土为研究对象,通过浸出试验、碱性消解和改进 BCR 形态提取试验,揭示了粒径和 pH 对铬污染土稳定性能的影响规律,研究成果可为重金属铬污染土稳定化修复及资源化利用提供关键的理论和参数支持。

2 材料与方法

2.1 材料

试验用土取自山东省青岛市某化工企业搬迁后的铬渣污染场地。试验前将污染土在 40 ℃ 下烘干至恒重,剔除碎石、塑料等杂质。然后取一定质量的铬污染土破碎,使破碎后的污染土全部过 2 mm 筛,筛下污染土粒径即小于 2 mm^[17-18],用同样的方法分别制备粒径小于 0.5、0.15 mm 的污染土,试验用土的化学性质见表 1。

表 1 试验用土的化学性质

Table 1 Chemical properties of soil in tests

含水率 /%	pH	有机质含量 /%	总 Cr / (mg/kg)	Cr(VI) / (mg/kg)
31.26	9.80	1.7	10597	4250

2.2 试样制备

取 100 g 铬污染土置于行星式胶砂搅拌机中,试样配比见表 2。向土中加入 FeSO₄·7H₂O,使 Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比为 3 (FeSO₄·7H₂O (添加量为

6.81g),再向污染土中添加去离子水,使液固比(质量比,水:(FeSO₄+污染土))为1:1,形成混合物,采用行星式搅拌机混合均匀,采用1 mol/L的HCl溶液调节泥浆的pH。将制好的泥浆转移至塑料烧杯中养护,将烧杯口用塑料膜密封后,在标准养护条件下((20±2)°C、湿度为95%)养护7d。各配比均做3个平行样,试验结果取平均值。养护结束后将稳定土在40°C烘干,粉碎过筛备用。

表2 试验方案
Table 2 Test scheme

序号	pH	粒径/mm	Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比
1	9.80	<2	3
2	9.80	<0.5	3
3	9.80	<0.15	3
4	6.13	<2	3
5	2.96	<2	3
6	1.08	<2	3

表3 改进BCR提取步骤
Table 3 Modified BCR extraction steps

步骤	提取步骤	化学形态
	取1.000g土样,在离心管中加入40mL浓度为0.11mol/L的CH ₃ COOH溶液,在250rpm摇床上连续振荡16h后于4000r/min的离心机离心15min,分离上清液,测试上清液中被提取的Cr的浓度。在残余土样中加入20mL去离子水振荡15min,4000r/min离心15min,弃去洗涤液,残余土样供下步提取使用	弱酸态(F1)
	在残留的土样中加入0.5mol/L的NH ₂ OH.HCL和0.05mol/LHNO ₃ 的混合液40mL,在250rpm摇床上连续振荡16h后,于4000r/min的离心机离心15min,分离上清液,测试上清液中被提取的Cr的浓度。在残余土样中加入20mL去离子水振荡15min,4000r/min离心15min,弃去洗涤液,残余土样下步提取使用	可还原态(F2)
	在残余土样中加入10mL8.8mol/L的H ₂ O ₂ 溶液(用HNO ₃ 调节pH=2.50),盖子松盖,在室温下放置1h(玻棒搅拌)后,于85°C恒温水浴中加热1h,打开离心管盖子继续加热至体积不多于3mL,继续添加10mLH ₂ O ₂ ,于85°C恒温水浴保持1h,打开盖子加热至体积不多于1mL,冷却后加入50mL1.0mol/L(用HNO ₃ 调节pH=2.0)的CH ₃ COONH ₄ 溶液,在250rpm摇床上连续振荡16h后,于4000r/min的离心机离心15min,分离上清液,测试上清液中被提取的Cr的浓度。在残余土样中加入20mL去离子水振荡15min,4000r/min离心15min,弃去洗涤液,残余土样下步提取使用	可氧化态(F3)
	称取0.100g样品,加3mL混酸(HNO ₃ :HClO ₄ :HF=1:1:1)微波消解,用去离子水将消解液定容至50mL,测试溶液中Cr的浓度	残渣态(F4)

2.3 试验方法

土中的Cr(VI)含量依据美国EPA3060碱性消解法测试^[20],土壤中总Cr含量依据美国EPA3050微波消解法测试^[21],浸出试验采用参照美国EPA试验标准毒性浸出试验(TCLP)方法^[22],铬赋存形态采用欧洲参考交流局提出的改进BCR方法^[23],提取试验包括4步不同形态提取试验,将重金属分为弱酸态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)。浸出液和消解液中的总铬浓度采用美国PerkinElmer公司的Optima4300DV型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测得。浸出液和消解液中的Cr(VI)浓度,参照美国EPA7196A^[24]比色法,采用美国PerkinElmer公司生产的Lambda35型紫外可见分光光度计在540nm的吸收波长下测试,每个试验重复3次。

3 试验结果与分析

3.1 土壤中Cr(VI)含量

粒径对稳定土Cr(VI)含量的影响规律如图1所示。稳定土的养护龄期为7d,Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比为3。从图中可以看出,稳定土Cr(VI)含量随着粒径的降低而降低,当粒径从2mm减少到0.15mm时,稳定土中Cr(VI)含量从314.5mg/kg减少到

103.6mg/kg。这是由于随着污染土粒径的降低,增大了污染土与浸提剂的接触面积,提高了Cr(VI)的浸出浓度,促进Fe(II)与Cr(VI)之间的反应,提高了稳定效果,所以稳定土Cr(VI)含量随着粒径的降低而降低。从图中还可以看出,降低污染土颗粒的粒径虽然在一定程度上可以促进稳定效果,降低稳定土中Cr(VI)的含量,当Fe(II)/Cr(VI)摩尔比为3时,即使粒径从2mm减少到0.15mm稳定土中Cr(VI)的含量仍高于我国土壤环境质量标准^[25]中工业和商业用地限值(30mg/kg),在实际的工程修复中应合理选择污染土颗粒的粒径,提高修复效果。

pH对稳定土中Cr(VI)含量的影响规律如图2所示。稳定土的养护龄期为7d,Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比为3,粒径 $d < 2$ mm。从图中可以看出,Cr(VI)含量随pH的降低而明显降低,当pH从9.20降低到1.08时,稳定土中Cr(VI)的含量从314mg/kg减少到27.6mg/kg,Cr(VI)的含量低于我国土壤环境质量标准^[25]因随着pH的降低,污染土中含Cr(VI)矿物(如CaCrO₄·2H₂O等)溶解度增大,降低了污染土颗粒内部赋存的Cr(VI)含量^[9,11],促进了Cr(VI)与Fe(II)还原反应,因此,Cr(VI)的含量随着pH的降低而降低。本试验中关于pH对Cr(VI)污染土的稳定效果的影响规律与Wang等^[10]的研究结果不同,Wang等采

用纳米铁修复铬污染土,试验结果发现当土壤的pH = 4.73 ~ 7.66时Cr(VI)还原率均在90%以上; pH = 8.73时Cr(VI)还原率仍高达77%。因为Wang等的试验采用的室内人工配制的Cr(VI)污染土,污染周期较短, Cr(VI)主要以弱酸态赋存于土壤中,本试验中采用的污染周期较长的工业污染土Cr(VI)主要以可还原态和可氧化态赋存于土壤中。

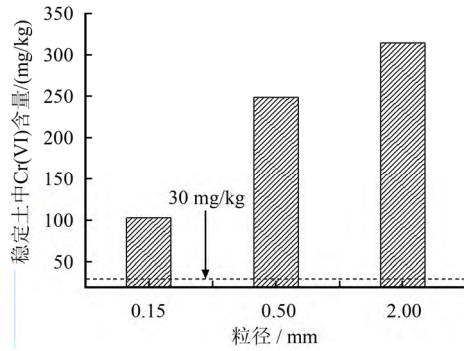


图1 粒径对稳定土中Cr(VI)含量的影响

Fig.1 Effect of particle size on content of Cr(VI) in stabilized soil

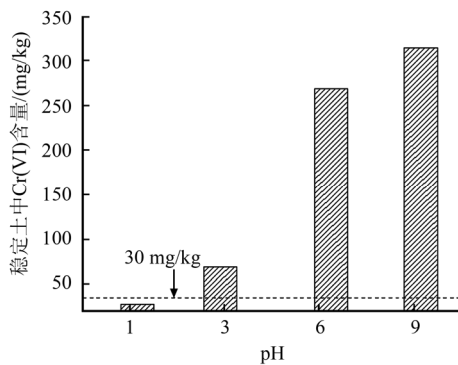


图2 pH对稳定土中Cr(VI)含量的影响

Fig.2 Effect of pH on content of Cr(VI) in stabilized soil

3.2 浸出特性

粒径对浸出特性的影响规律如图3所示。稳定土的养护龄期为28 d, Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比为3。从图中可以看出,粒径对污染土和稳定土的浸出特性有着不同的影响规律,对污染土而言, Cr(VI)、总Cr浸出浓度随着粒径的降低而明显增大。稳定土的Cr(VI)、总Cr浸出浓度呈相反的规律。当粒径从2 mm减少到0.15 mm时,污染土的Cr(VI)、总Cr浸出浓度分别从38.8、40.4 mg/L增加到42.8、48.5 mg/L,污染土的Cr(VI)、总Cr浸出浓度均远超过我国危险废弃物浸出安全标准^[26],而稳定土的Cr(VI)和总Cr浸出浓度分别从4.68、8.90 mg/L增加到2.84、3.20 mg/L,因随着粒径的降低,污染土颗粒的表面积增加,增大了污染土颗粒与浸出液接触面积,促进污染土中Cr(VI)和总Cr的浸出^[17-18],

污染土的Cr(VI)和总Cr的浸出浓度均随着粒径的降低而明显增大。对于稳定土而言,粒径的降低提高了Cr(VI)的浸出浓度,溶出的Cr(VI)被Fe(II)还原成Cr(III),粒径的降低促进了Fe(II)与Cr(VI)之间的反应,提高了稳定效果。此外,反应生成的Cr(III)与Fe(III)形成了 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ^[27-28]和 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ ^[29-30]等沉淀,稳定土中Cr(VI)、总Cr的浸出浓度随着粒径的降低而降低。pH对稳定土浸出特性的影响规律如图4所示。

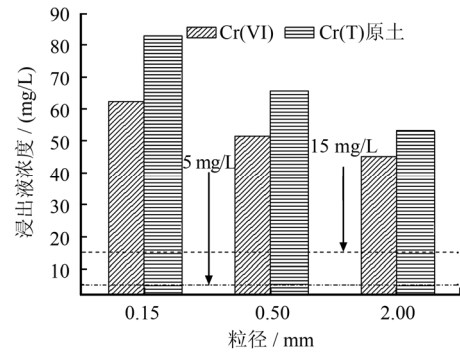


图3 粒径对浸出特性的影响

Fig.3 Effect of particle size on leaching characteristic

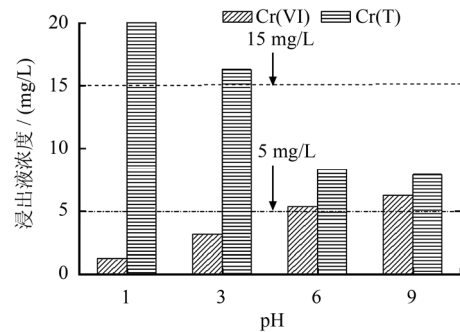


图4 pH对浸出特性的影响

Fig.4 Effect of pH on leaching characteristic

稳定土的养护龄期为7 d, 粒径 $d < 2$ mm, Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比为3。从图中可以看出,随着pH的降低, Cr(VI)浸出浓度降低,总Cr浸出浓度增大。当pH从9.20降低到1.08时, Cr(VI)浸出浓度从6.25 mg/L减少到1.23 mg/L,总Cr浸出浓度从7.9 mg/L增加到23.6 mg/L。因随着pH的降低,污染土中含Cr(VI)矿物(如 $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等)溶解性增大,降低了污染土颗粒内部赋存的Cr(VI)含量^[9,11],促进了Cr(VI)与Fe(II)还原反应,降低了稳定土中Cr(VI)的含量,因此Cr(VI)的浸出浓度降低。另外, Cr(III)与土壤中的氢氧化物、氧化物及黏土矿物发生离子交换生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 等沉淀^[27-28],随着pH降低, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 等沉淀稳定性降低, Cr(III)浸出的浓度增大,总Cr

的浓度增加。从图中还可以看出,虽然 pH 降低可提高 Cr(VI)稳定效果,但也会增加总 Cr 的浸出浓度,当 pH = 1 左右时总 Cr 浸出浓度高于我国危险废物浸出安全标准^[26],pH 过低时不仅会导致稳定土酸化,造成稳定土资源化利用困难,而且也会增加修复成本(如对修复设备具有特别的要求)。在实际的铬污染场地修复时应根据修复场地的实际工况,科学、合理调节污染土的 pH,提高修复效果。

3.3 铬形态分布

粒径对稳定土的铬形态分布的影响规律如图5所示。稳定土的养护龄期为7 d, Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比为3。未稳定的污染土中F3态铬含量最大,高达8.02 mg/g, F1、F2、F4态的铬含量次之,分别为1.26、0.47、0.32 mg/g。FeSO₄对铬的形态有着较大影响,随着粒径的降低, F1、F3态铬含量降低, F2态铬含量增加,而F4态铬含量变化不明显。当粒径从2 mm减少到0.15 mm时,稳定土中F1、F3态铬含量分别从1.04、7.42 mg/g减少到0.48、6.57 mg/g,而F2态铬含量从1.19 mg/g增加到2.55 mg/g,表明粒径的降低可促使铬从F1、F3态向F2态转化,从而提高了铬稳定性,降低其环境风险。Dermatas^[27]等研究发现,随着粒径的降低,增加了污染土颗粒的表面积,降低了污染土颗粒中的传输阻力,增大了含Cr(VI)矿物与Fe(II)的接触面积,促进了Fe(II)与Cr(VI)之间的反应, Cr(III)与土壤中的氢氧化物、氧化物及Fe(III)生成 Cr(OH)₃^[28-29]和Cr_xFe_{1-x}(OH)₃^[30]等沉淀,因此,随着粒径的减小,铬逐渐从F1态(活性态)向F2态(较稳定态)转化,降低了铬的浸出风险,与图1中浸出试验结果是一致的。

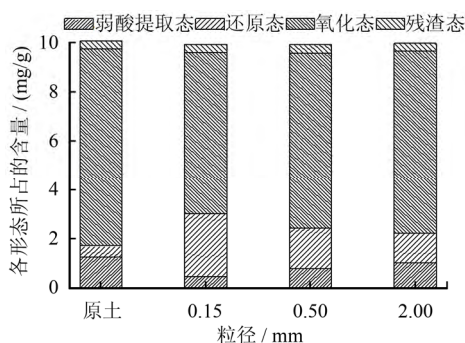


图5 粒径对铬形态分布的影响

Fig.5 Effect of particle size on distribution of chromium speciation

pH对铬形态分布的影响规律如图6所示。稳定土的养护龄期为7 d, 粒径 $d < 2$ mm, Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比为3。从图中可以看出, pH对铬形态分布的影响存在临界值(本试验中临界值为6.13), 当

pH > 6.13时,随着pH的降低,稳定土中F1、F3态铬含量显著降低, F2态铬含量明显增加, F4态含量变化不大。当pH从9.20降低到6.13时, F1、F3态铬含量分别从1.04、7.42 mg/g减少到0.86、6.82 mg/g,而F2态铬含量从1.19 mg/g增加到1.88 mg/g;当pH < 6.13时,随着pH的降低,稳定土中F1、F2态铬含量明显增加, F3态铬含量显著降低, F4态含量变化不大;当pH从6.13降低到1.08时, F1、F2铬含量分别从0.86 mg/g和1.88 mg/g增加到3.28 mg/g和3.46 mg/g, F3态铬含量分别从6.82 mg/g减少到2.76 mg/g。随着pH的降低,污染土中含Cr(VI)矿物(如CaCrO₄·2H₂O等)溶解性增大,促进了Cr(VI)与Fe(II)还原反应,生成了Cr(OH)₃、Cr_xFe_{1-x}(OH)₃等沉淀,随着pH的继续降低,虽然进一步促进了Cr(VI)与Fe(II)还原反应,大幅度降低了含Cr(VI)矿物的含量,由于pH较低,稳定土酸化,使反应生成的Cr(OH)₃和Cr_xFe_{1-x}(OH)₃等沉淀稳定性降低,部分Cr(OH)₃和Cr_xFe_{1-x}(OH)₃沉淀甚至溶解,释放出游离的Cr(III),促使铬从较稳定态(F2、F3态)向活性态(F1态)转化。导致稳定土的浸出特性和环境风险增加。采用FeSO₄修复铬污染场地时,可通过调节pH来提高稳定效果,但需充分考虑pH对铬形态分布的影响,根据本试验结果,建议可控制pH = 3 ~ 6。

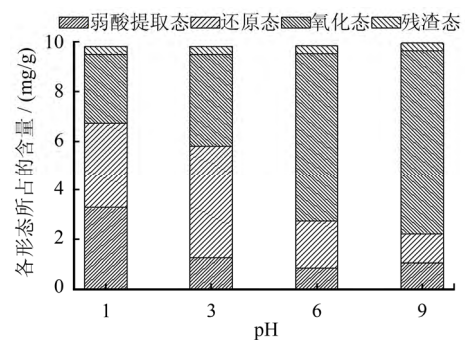


图6 pH对铬形态分布的影响

Fig.6 Effect of pH on distribution of chromium speciation

4 结论

(1) 粒径和pH值对铬污染土的稳定效果有着较大的影响,它们的降低均可以提高铬污染的稳定效果,降低稳定土的Cr(VI)的含量及浸出浓度,但粒径的作用效果有限,粒径的降低可促使铬从F1态(活性态)向F2态(较稳定态)转化。

(2) Cr(VI)浸出浓度和Cr(VI)含量均随着pH降低而降低,总Cr的浸出浓度呈相反的变化规律。pH对铬形态分布存在临界值(本试验为6.18),当pH高于临界值时,随着pH的降低,稳定土中F1、

F3 态铬含量显著降低，F2 态铬含量明显增加。当 pH 低于临界值时，随着 pH 的降低，稳定土中 F1、F2 态铬含量明显增加，F3 态铬含量显著降低。铬赋存形态的变化是铬污染稳定性能变化的本质原因。

参 考 文 献

- [1] 张亭亭, 李江山, 王平. 磷酸镁水泥固化铅污染土的应力-应变特性研究[J]. 岩土力学, 2016, 37(增刊 1): 215 - 224.
ZHANG Ting-ting, LI Jiang-shan, WANG Ping. Experimental study of stress-strain properties of lead-contaminated soils treated by magnesium phosphate cement[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2016, 37(Supp.1): 215 - 224.
- [2] 张亭亭, 李江山, 王平. 磷酸镁水泥固化铅污染土的力学特性试验研究及微观机制[J]. 岩土力学, 2016, 37(增刊 2): 279 - 286.
ZHANG Ting-ting, LI Jiang-shan, WANG Ping. Experimental study of mechanical and microstructure properties of magnesium phosphate cement treated lead contaminated soils[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2016, 37(Supp.2): 279 - 286.
- [3] LI J S, XUE Q, WANG P, et al. Enhanced washing for Cr(VI) removal from contaminated soil using EDTA and microwave radiation[J]. **Environmental Earth Sciences**, 2015, 74(3): 2167 - 2172.
- [4] US. Environmental Protection Agenc. Treatment technologies for site cleanup: Annual status report[R]. Washington D C: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2004.
- [5] 唐晓武, 刘晶晶, 王艳. 黄土对 Cr(III)的吸附特性及机理研究[J]. 岩土力学, 2013, 34(8): 2136 - 2142.
TANG Xiao-wu, LIU Jing-jing, WANG Yan. Adsorption behavior and mechanism of loess soil towards chromium[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2013, 34(8): 2136 - 2142.
- [6] PALMA L D, GUEYE M T, PETRUCCI E. Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2015, 281: 70 - 76.
- [7] CHRYSOCHOOU M, JOHNSTON C P, DAHAL G. A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron[J]. **Journal of hazardous Materials**, 2012, 201: 33 - 42.
- [8] CHIU C C, CHENG C J, LIN T H, et al. The effectiveness of four organic matter amendments for decreasing resin-extractable Cr (VI) in Cr (VI)-contaminated soils[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, 161(2): 1239 - 1244.
- [9] CHRYSOCHOOU M, FERREIRA D R, JOHNSTON C P. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2010, 179(1): 650 - 657.
- [10] WANG Y, FANG Z, LIANG B, et al. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by stabilized nanoscale zero-valent iron prepared from steel pickling waste liquor[J]. **Chemical Engineering Journal**, 2014, 247: 283 - 290.
- [11] WAZNE M, JAGUPILLA S C, MOON D H, et al. Assessment of calcium polysulfide for the remediation of hexavalent chromium in chromite ore processing residue(COPR)[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2007, 143(3): 620 - 628.
- [12] BENJAMIN M M. Water chemistry(1st ed)[M]. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [13] TINJUM J M. Mineralogical properties of chromium ore processing residue and chemical remediation strategies[Ph. D. Thesis D]. Madison: University of Wisconsin-Madison, 2006.
- [14] WAZNE M, MOON D H, JAGUPILLA S C, et al. Remediation of chromite ore processing residue using ferrous sulfate and calcium polysulfide[J]. **Geosciences Journal**, 2007, 11(2): 105 - 110.
- [15] DU J, LU J, WU Q, et al. Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2012, 215: 152 - 158.

- [16] 王旌, 罗启仕, 张长波. 铬污染土壤的稳定化处理及其长期稳定性研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 4036 - 4041.
- WANG Jing, LUO Qi-shi, ZHANG Chang-bo. Stabilization and long-term effect of chromium contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(10): 4036 - 4041.
- [17] MOON D H, WAZNE M, JAGUPILLA S C, et al. Particle size and pH effects on remediation of chromite ore processing residue using calcium polysulfide (CaS₅)[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 399(1): 2 - 10.
- [18] JAGUPILLA S C, MOON D H, WAZNE M, et al. Effects of particle size and acid addition on the remediation of chromite ore processing residue using ferrous sulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 121 - 128.
- [19] OKORO H K, FATOKI O S, ADEKOLA F A, et al. Fractionation, mobility and multivariate statistical evaluation of metals in marine sediments of Cape Town Harbour, South Africa[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2014, 26(3): 126 - 138.
- [20] U.S. Environmental Protection Agency. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils[M]. Washington, DC: U.S. EPA, 2007.
- [21] U.S. Environmental Protection Agency. Alkaline digestion for hexavalent chromium[M]. Washington, DC: U.S. EPA, 1996.
- [22] Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency. Test methods for evaluation of solid wastes, physical chemical methods: Toxicity characteristic Leaching procedure(method 1311) [R]. Washington D C: U.S. EPA, 1992.
- [23] RAURET G, Lopez-Sanchez J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57 - 61.
- [24] U.S. Environmental Protection Agency. Chromium, hexavalent(colorimetric)(Method 7196A)[M]. Washington, DC: U. S. EPA, 1992.
- [25] 环境保护部南京环境科学研究所. GB 15618 - 2008 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国环境出版社, 2008.
- Nanjing Environmental Science Research Institute, MEP. GB 15618-2008, Environmental quality standards soils[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008.
- [26] 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所, 环境标准研究所. GB/T 5085.3 - 2007 危险废弃物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S]. 北京: 中国环境出版社, 2007.
- China Environmental Science Research Institute, Institute of Solid Waste Pollution Control Technology, Environmental Standards Institute. GB/T 5085.3-2007 Identification standards for hazardous wastes-identification for extraction toxicity[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007.
- [27] DERMATAS D, HRYSOCHOOU M, MOON D H, et al. Ettringite induced heave in chromite ore processing residue(COPR) upon ferrous sulfate treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(18): 5786 - 5792.
- [28] LAN Y, DENG B, KIM C, et al. Influence of soil minerals on chromium(VI) reduction by sulfide under anoxic conditions[J]. *Geochem Transactions*, 2007, 8(1): 4 - 4.
- [29] BUERGE I J, HUG S J. Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II)[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31: 1426 - 1432.
- [30] DAVIS A, OLSEN R L. The geochemistry of chromium migration and remediation in the subsurface[J]. *Ground Water*, 1995, 33(5): 759 - 759.