

FeSO₄ 稳定铬污染土的铬赋存形态及浸出特性研究

张亭亭^{1, 2, 3}, 李江山^{1, 4}, 薛 强^{1, 4}, 王 平^{1, 4}, 熊 欢⁵, 梁仕华⁶

(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. 中冶南方都市环保工程技术股份有限公司, 湖北 武汉 430205; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中国科学院武汉岩土力学研究所 污染泥土科学与工程湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430071;
5. 沈阳工业大学 建筑与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110870; 6. 广东工业大学 土木与交通工程学院, 广东 广州 510006)

摘要:采用硫酸亚铁(FeSO₄)对Cr(VI)污染土进行稳定化处理。研究了Fe(II)/Cr(VI)摩尔比和养护龄期对污染土稳定过程中的铬赋存形态及浸出特性的影响规律。结果表明:随着Fe(II)/Cr(VI)摩尔比和养护龄期的增加,Cr(VI)和总Cr的浸出浓度降低,稳定土中Cr(VI)的含量降低,当摩尔比为3时,Cr(VI)和总Cr的浸出浓度均低于我国《危险废弃物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB/T50853—2007)的限值;当摩尔比为10时,稳定土中Cr(VI)的含量低于我国《土壤环境质量标准》(GB15618—2008)中工业和商业用地的限值(30 mg/kg);当摩尔比为20时,低于居住用地限值(5 mg/kg)。形态提取试验结果表明:FeSO₄改变稳定土中铬的赋存形态,可促使铬从弱酸态向可还原态和可氧化态转化,而对残渣态的铬影响不大。Cr(VI)的浸出浓度与稳定土中的Cr(VI)含量均存在指数函数关系,且浸出试验不能全面、客观地评价铬污染土稳定效果。

关键词:铬污染土; 稳定化; 浸出特性; 硫酸亚铁; 形态演化

中图分类号: TU 411.1

文献识别码: A

文章编号: 1000 - 7598 (2019) 12 - 4652 - 07

Chromium speciation and leaching behaviors of hexavalent chromium contaminated soil stabilized by FeSO₄

ZHANG Ting-Ting^{1, 2, 3}, LI Jiang-Shan^{1, 4}, XUE Qiang^{1, 4}, WANG Ping^{1, 4}, XIONG Huan⁵, LIANG Shi-hua⁶

(1. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China; 2. WISDRI City Environment Protection Engineering Limited Company, Wuhan, Hubei 430205, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Hubei Key Laboratory of Contaminated Clay Science & Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China; 5. School of Architecture and Civil Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110870, China; 6. School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China)

Abstract: Ferrous sulfate(FeSO₄)was used to stabilize chromium-contaminated soils. Leaching test, alkaline digestion test and sequential extractions test were conducted to investigate the variation of chromium speciation and leaching properties of FeSO₄ treated chromium-contaminated soils along with Fe(II)/Cr(VI) molar ratio and curing time. Results showed that the leaching concentration(hexavalent chromium and total chromium) and hexavalent chromium content of the soil were decreased significantly with Fe(II)/Cr(VI) molar ratio and curing time. When Fe(II)/Cr(VI) molar ratio was 3, the Cr(VI) and total Cr leaching concentrations were lower than the *identification standards for hazardous wastes: identification for extraction toxicity*(GB/T5085.3—2007) of China. Furthermore, When Fe(II)/Cr(VI) molar ratio was 10, the amount of Cr(VI) in soil was below the threshold allowed by *Environmental quality standards for soils*(GB15618—2008) for industrial and commercial reuse of China (Cr(VI)<30 mg/kg). And the civil reuse of soil (Cr(VI)<5 mg/kg) was only achieved with Fe(II) /Cr(VI) molar ratio of 20. Sequential extraction procedures revealed that majority of acid soluble fraction of chromium was converted to reducible fraction with FeSO₄ stabilized. The leaching concentration of Cr(VI) increased as exponential function with the amount of Cr(VI) increases in soil. The leaching test (TCLP, SPLP) could not reliably evaluate the stability effect of chromium.

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

收稿日期: 2018-04-26

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重点项目(No.2016CFA082); 湖北省技术创新专项重大项目(No.2017ACA092)。

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China(41602315, 51479194), the Key Program of Hubei National Natural Science Foundation(2016CFA082) and the Technology Innovation Major Project of Hubei Province(2017ACA092).

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

1 引言

重金属 Cr(VI)是一种危害极大的污染物。据统计,我国有数百块含 Cr 的工业污染场地分布在 20 余个省市地区,这些工业污染场地中含有高浓度的 Cr(III)和 Cr(VI)等污染物,给场地的二次利用带来极大困难^[1-2]。化学稳定是 Cr(VI)场地常用的修复技术,该技术通过还原剂将污染土中剧毒的 Cr(VI)还原成低毒的 Cr(III),从而达到降低 Cr(VI)污染土的环境风险的目的^[3-4]。与其他修复技术相比,化学稳定技术具有钝化效果好、修复成本低和应用范围广等优点。当前,以 FeSO₄ 为代表的亚铁盐类是 Cr(VI)污染土和含 Cr(VI)废渣应用最广泛的还原剂^[5-7]。Wazne^[8]、Palma^[9]、王旌^[10]和帅文林^[11]等国内外学者对 FeSO₄ 修复 Cr(VI)污染土和含 Cr(VI)废渣进行了部分研究,但这些学者均采用浸出试验和碱性消解试验来评价 Cr(VI)污染土的稳定效果,而有关 Cr(VI)污染土稳定过程中 Cr 赋存形态的演化规律研究较少。大量研究表明,Cr 可与土颗粒发生不同的理化反应,从而表现出不同的形态,且 Cr 的生物毒性和浸出行为由其总量、价态和形态三者共同决定^[12-15]。由于化学稳定会显著改变污染土内 Cr 的价态和形态,而未改变 Cr 的总量。因此,为了提高 Cr(VI)污染土的稳定效果,增加其长期稳定性,防止二次污染,必须研究 Cr(VI)在稳定过程中赋存形态的演化规律。

本文以 FeSO₄ 稳定后的 Cr(VI)污染土为研究对象,采用形态提取试验揭示了 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比和养护龄期对稳定土中 Cr 赋存形态的影响规律,并通过合成沉降浸出试验(SPLP)、碱性消解试验分析了 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比和养护龄期对铬污染土稳定效果的影响规律,试验数据可为 Cr(VI)污染土的安全修复和二次利用提供工程指导。

2 材料与方法

2.1 材料

试验用土为湖北省武汉市武昌区地铁 2 号线螃蟹岬地铁站的基坑土,该土的工程性质详见文献[16]。

为了保证 Cr(VI)污染土的土性稳定,提高试验的准确性,本文依据我国 Cr(VI)污染场地的实际工况^[17-23],选取 K₂Cr₂O₇ 为污染物质,选择 1 000 mg/kg 为 Cr(VI)的污染浓度,Cr(VI)污染土具体的配制方法同文献[16]。

2.2 试样制备

本试验设置 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比分别为 3、5、10 和 20,设置养护龄期分别为 3、7、28、56 d。试验方案和制备流程分别见表 1 和文献[16]。

2.3 试验方法

总 Cr 含量采用 EPA 3050B 测试^[23],Cr(VI)含量依据 EPA 3060 测试^[24];浸出试验分别采用参照美国试验标准合成沉降浸出试验方法(SPLP)^[25-26];Cr 赋存形态依据四步提取法测试,具体的试验步骤见文献[27]。Cr(VI)浓度依据美国 EPA 7196A 比色法测试^[28],Cr 浓度采用 ICP-OES 测试。

表 1 试验方案

Table 1 Test design details

序号	养护龄期/d	Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比
1	7	3
2	7	5
3	7	10
4	7	20
5	3	3
6	7	3
7	28	3
8	56	3

3 试验结果与分析

3.1 浸出特性

Fe(II)/Cr(VI)摩尔比对稳定土浸出特性的影响规律如图 1 所示。从图中可以发现,FeSO₄ 能够显著降低污染土的浸出浓度,SPLP 浸出浓度随着 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比的增大而降低。原土 Cr(VI)、总 Cr 的 SPLP 浸出浓度均超过我国《危险废弃物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB/T5085.3 2007)^[29]的限值。当摩尔比从 3 增加到 20 时,Cr(VI)和总 Cr 的 SPLP 浸出浓度分别从 2.75、7.9 mg/L 降低到 0.02、

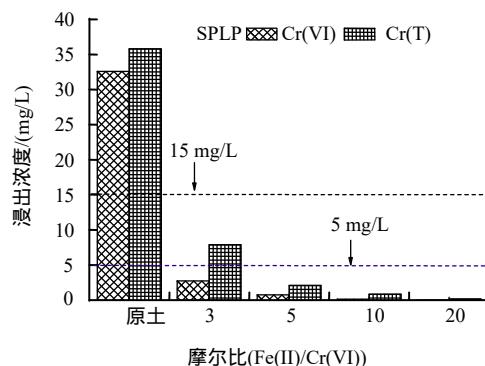


图 1 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比对浸出特性的影响
Fig.1 Effect of FeSO₄ on leaching characteristics

0.18 mg/L。以上试验结果表明 :Fe(II)/Cr(VI)摩尔比是控制稳定土 Cr(VI)和 Cr 浸出特性的直接因素 ,提高 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比可有效地降低 Cr(VI)和 Cr 的浸出风险 ,增强稳定土的环境安全特性。

养护龄期对稳定土浸出特性的影响规律如图 2 所示。从图中可以发现 ,养护龄期亦可有效降低稳定土的 SPLP 浸出浓度 ,且在不同的养护阶段 ,稳定土的 SPLP 浸出浓度变化趋势有较大的差异。在养护前期 (< 7 d) ,稳定土 SPLP 浸出浓度呈现快速降低趋势 ,而在养护中后期 (> 7 d) ,稳定土 SPLP 浸出浓度呈现缓慢降低趋势 ,且在 56 d 时达到最小值。同时 ,当养护龄期大于 7 d 时 ,稳定土 SPLP 浸出浓度均低于文献[29]的限值。因此 ,在 FeSO₄ 稳定 Cr(VI)污染土工程应用时 ,应充分考虑养护龄期对稳定效果的影响 ,根据实际工况合理选择养护龄期 ,提高稳定效果。

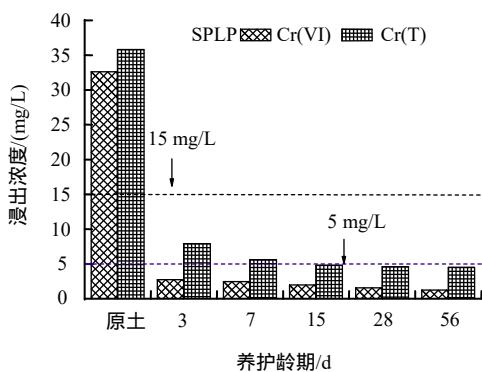


图 2 养护龄期对浸出特性的影响

Fig.2 Effect of curing time on leaching characteristics

3.2 Cr(VI)含量

Fe(II)/Cr(VI)摩尔比对稳定土中 Cr(VI)含量的影响规律如图 3 所示。从图中可以发现 ,污染土中的 Cr(VI)含量高达 971 mg/kg。FeSO₄ 能够显著降低污染土中 Cr(VI)的含量 ,且 Cr(VI)含量随 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比的增加而明显降低。当摩尔比为 10 时 ,Cr(VI)的含量低于我国《土壤环境质量标准》(GB15618-2008) [30] 中工业和商业用地限值 (30 mg/kg) ;当摩尔比为 20 时 ,Cr(VI)的含量低于居住用地限值 (5 mg/kg)。对比图 1 结果发现 ,当 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比为 3 时 ,虽然稳定土的 SPLP 浸出液中的 Cr(VI)和总 Cr 浓度均低于文献[29]的标准 ,但仍有一部分 Cr(VI)残留在土中。此外 ,Fe(II)/Cr(VI)摩尔比远超过其理想摩尔比 ,这是因为 :试验所用的土含有较多的锰氧化物 (Mn 含量为 653 mg/kg) 将

FeSO₄ 氧化 ,这与 Bartlett 等^[31]学者的研究结果是一致的 ,此外 ,Cr(VI)不仅赋存于土颗粒的表面 ,一部分的 Cr(VI)与黏土矿物晶格中的部分阳离子 (Ca²⁺、Mg²⁺等)发生离子交换 ,从而存在于颗粒的内部^[32] ,土颗粒内部的 Cr(VI)与难以与 FeSO₄ 有效接触发生还原反应 ,而超量 FeSO₄ 易被 MnO₂ 氧化。因此 ,采用 FeSO₄ 修复含有锰氧化物的 Cr(VI)污染场地时 ,应充分考虑锰氧化物对 FeSO₄ 氧化作用 ,根据实际修复工况采取合理处理措施 (如增加 FeSO₄ 添加量或预先去除锰氧化物)。此外 ,结合图 1 和图 3 发现 ,SPLP 浸出试验不能全面、客观地评价 Cr(VI)污染土的稳定效果 ,需结合碱性消解试验确定稳定土中实际 Cr(VI)含量 ,才能真实评价其稳定化效果。

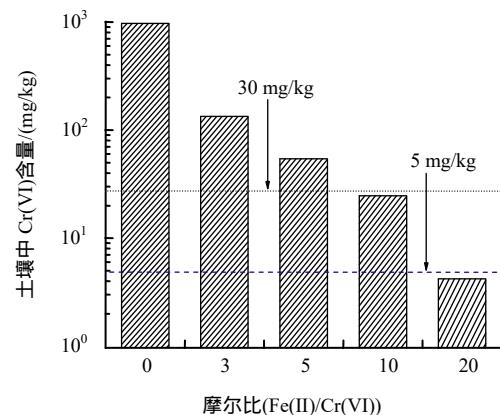


图 3 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比对 Cr(VI)含量的影响

Fig.3 Effect of Fe(II)/Cr(VI) molar ratio on Cr(VI) content of soil

养护龄期对 Cr(VI)含量的影响规律如图 4 所示。从图中可以发现 ,Cr(VI)含量随着养护龄期的增大而降低 ,且在养护前期 (< 7 d) ,Cr(VI)含量显著降低 ;在养护中后期 (> 7 d) ,Cr(VI)含量变化不明显。这是因为 FeSO₄ 与 Cr(VI)的还原反应需要一个过程。在养护前期 (< 7 d) ,Fe(II)与 Cr(VI)反应不充分 ,土颗粒中仍有部分 Cr(VI) ,但随着养护龄期的增加 ,FeSO₄ 与 Cr(VI)反应不断进行 ,Cr(VI)逐渐被还原成 Cr(III)。在养护中后期 (> 7 d) ,由于 FeSO₄ 反应逐渐减缓直至停止 ,故 Cr(VI)含量变化不明显。

3.3 铬形态分布

Fe(II)/Cr(VI)摩尔比对铬形态分布的影响规律如图 5 所示。从图中可以发现 ,未稳定的污染土中 F1 态铬含量最高 ,高达 0.82 mg/g ,F2 态、F3 态的铬含量次之 ,分别为 0.075、0.074 mg/g ,F4 态铬含

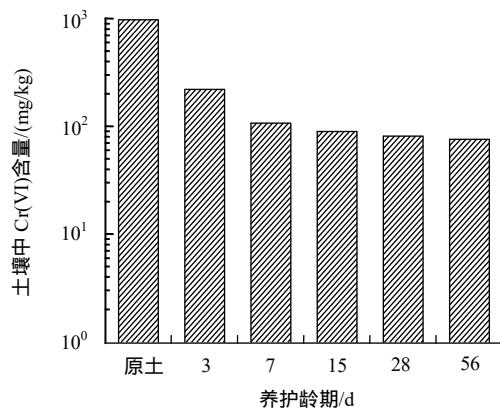


图 4 养护龄期对 Cr(VI) 含量的影响

Fig.4 Effect of curing time on the Cr(VI) content of soil

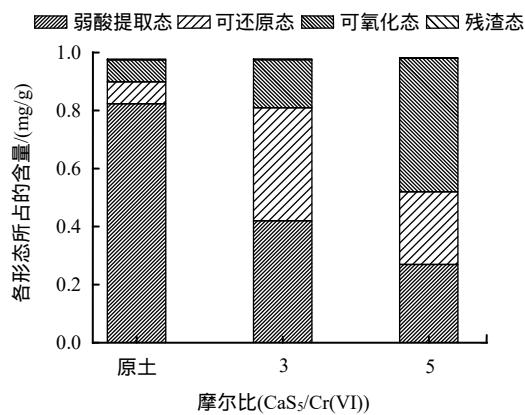


图 5 Fe(II)/Cr(VI) 摩尔比铬形态分布的影响

Fig.5 Effect of FeSO₄ on chromium speciation in soil

量极少, 为 0.002 6 mg/g。随着 Fe(II)/Cr(VI) 摩尔比的增加, 稳定土中 F1 态和 F3 态铬含量明显降低, F2 态铬含量显著增大, 而 F4 态的铬含量变化不明显, 当摩尔比从 0 增加 20 时, 稳定土中 F1 态和 F3 态的铬含量分别从 0.82、0.074 mg/g 降低到 0.14、0.026 mg/g, 而 F2 态的铬含量从 0.075 mg/g 增加到 0.79 mg/g。分析原因如下: Fe(II) 将 Cr(VI) 还原成 Cr(III), 一方面 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 Cr(OH)₃ 等沉淀^[33]; 另一方面 Cr(OH)₃ 与 Fe(III) 发生离子交换生成较难溶的沉淀物 Cr_xFe_{1-x}(OH)₃, 且在摩尔比较小时, 土壤中的 Cr(III) 主要以 Cr(OH)₃ 存在, 随着摩尔比的增大, Cr(OH)₃ 会逐步转化成 Cr_xFe_{1-x}(OH)₃^[34]; 此外, 随着摩尔比的增大, 降低了土壤的 pH, 使部分络合在有机质表面上的铬活化, 生成 Cr_xFe_{1-x}(OH)₃^[5]。因此, 随着摩尔比的增大, 铬逐渐从活性态向稳定态转化, 降低了铬的浸出能力, 这与图 1 中 SPLP 浸出试验结果是一致的。

养护龄期对稳定土铬形态分布的影响规律如

图 6 所示。从图中可以发现, 稳定土中 F1 态、F3 态铬含量随着养护龄期的增加而降低, F2 态铬含量增加, 而 F4 态含量变化不明显。随着养护龄期从 7 d 增加到 56 d 时, 稳定土中 F1 态和 F3 态的铬含量分别从 0.42、0.055 mg/g 降低到 0.32、0.048 mg/g, F2 态的铬含量从 0.49 mg/g 增加到 0.61 mg/g, 而 F4 态铬含量变化不明显。分析原因如下: 在较短的养护前期 (< 7 d) 时, Fe(II) 将部分 Cr(VI) 还原, 生成了 Cr(OH)₃ 和 Cr_xFe_{1-x}(OH)₃ 等沉淀; 此外, 随着养护龄期的增加, 部分反应生成的 Fe(OH)₃ 逐渐被 O₂ 氧化成 Fe₂O₃, 部分 Cr(III) 和 Cr(VI) 吸附在 Fe₂O₃ 表面^[34-35]。从图 6 中还可发现, 稳定土中 F3 态的铬含量降低幅度明显低于图 5。这是因为图 6 中稳定土中的 FeSO₄ 添加量较少, 稳定土的 pH 降低幅度较低, 对部分络合在有机质表面上的铬活化作用有限。因此, 稳定土中 F1 态、F3 态铬含量随着养护龄期的增加而降低, F2 态铬含量增加。这与图 2 中 SPLP 浸出试验结果是一致的^[5]。

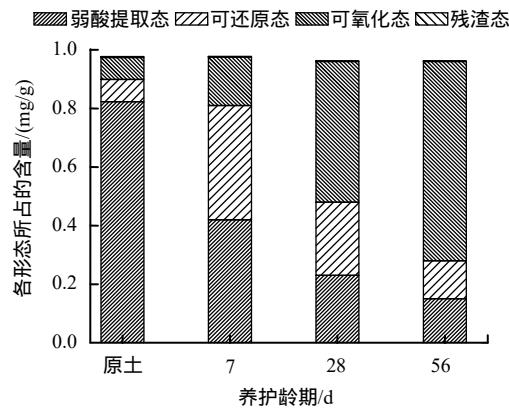


图 6 养护龄期对土壤中铬形态分布的影响

Fig.6 Effect of curing time on chromium speciation in soil

3.4 浸出液 Cr(VI) 浓度与稳定土中 Cr(VI) 含量的关系

浸出液 Cr(VI) 浓度与稳定土中 Cr(VI) 含量的关系如图 7 所示。从图中可以看到, 虽然 SPLP 浸出浓度低于浸出安全标准 5 mg/L, 但大部分稳定土中的 Cr(VI) 含量仍高于文献[30]中工业和商业用地限值 (30 mg/kg); 由于 Cr(VI) 的高毒性, 此时稳定土仍具有极大的环境风险。因此, 在实际的工程修复中, 浸出试验不能全面、客观地评价 Cr(VI) 污染土的稳定效果, 必须结合碱性消解试验, 正确评估 Cr(VI) 稳定土的环境风险。从图 7 中可以看到, Cr(VI) 的浸出浓度与稳定土中 Cr(VI) 的含量存在指

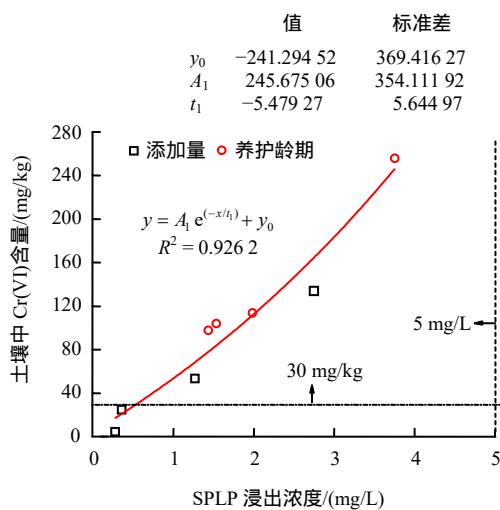


图 7 浸出液 Cr(VI)浓度与稳定土中 Cr(VI)含量的关系
Fig.7 Relationships between Cr(VI) in leaching concentration and Cr(VI) content of stabilized soil

数函数关系, Cr(VI)的 SPLP 浸出浓度与稳定土中 Cr(VI)的含量关系可采用公式 $y = 245.7 e^{x/-5.48} - 241.3$ 来拟合, 相关系数 R^2 为 0.926。在实际的 FeSO₄ 修复 Cr(VI)污染工程中, 可根据 Cr(VI)的 SPLP 浸出浓度来估算稳定土中 Cr(VI)的实际含量, 为 FeSO₄ 修复 Cr(VI)污染工程提供必须的参数指导, 可根据实际修复工况, 及时科学的调整修复工艺参数, 具有很好的工程应用价值。

4 结 论

本文以 FeSO₄ 稳定后的重金属 Cr(VI)污染土为研究对象, 采用合成沉降浸出试验 (SPLP)、碱性消解试验和形态提取试验, 揭示了 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比和养护龄期对稳定土中铬赋存形态及浸出特性的演化规律, 得到以下结论:

(1) 随着 Fe(II)/Cr(VI)摩尔比和养护龄期的增加, Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度降低, 稳定土中 Cr(VI)的含量降低, 当摩尔比为 3 时, Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度均低于我国危险废弃物鉴别标准 (GB/T5085.3 2007)^[29]的限值。当摩尔比为 10 时, 稳定土中 Cr(VI)的含量低于我国土壤环境质量标准 (GB15618 2008)^[30] 中工业和商业用地的限值 (30 mg/kg); 当摩尔比为 20 时, 低于居住用地限值 (5 mg/kg)。

(2) 形态提取试验结果表明, FeSO₄ 改变稳定土中铬的赋存形态, FeSO₄ 可促使弱酸提取态的铬向可还原态、可氧化态转化, 而对残渣态的铬影响不大, 铬形态的变化是稳定土中浸出特性变化的根本原因。

(3) Cr(VI)的 SPLP 浸出浓度与稳定土中的 Cr(VI)含量均存在指数函数关系, 且铬污染土的浸出特性、环境风险与铬形态分布密切相关, SPLP 浸出试验不能全面地评价铬污染土稳定效果, 需结合形态提取试验和碱性消解试验才能全面、客观的评估稳定效果。

参 考 文 献

- ZHANG T T, XUE Q, WEI M L. Leachability and stability of hexavalent-chromium-contaminated soil stabilized by ferrous sulfate and calcium polysulfide[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(9): 1431.
- ZHANG T T, XUE Q, LI J S. Effect of ferrous sulfate dosage and soil particle size on leachability and species distribution of chromium in hexavalent chromium-contaminated soil stabilized by ferrous sulfate[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2019, 38(2): 500 - 507.
- 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(Suppl.2): 279 - 286.
- 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(Suppl.1): 215 - 224.
- WANG T, LIU Y, WANG J. In-situ remediation of hexavalent chromium contaminated groundwater and saturated soil using stabilized iron sulfide nanoparticles[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 679 - 686.
- 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 - 202: 33 - 42.
- 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.
- [8] 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.
- [9] DI PALMA L, 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.
- [10] 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.
- [11] 帅文林, 张利萍. 水泥基对铬污染土壤的固化/稳定化研究[J]. 三峡环境与生态, 2011, 34(6): 17 - 19.
SHUAI Wen-lin, ZHANG Li-ping. Solidification/stabilization of cement base on chromium contaminated soil[J]. **Environment and Ecology in the Three Gorges**, 2011, 34(6): 17 - 19.
- [12] PRICA M, DALMACIJA B, DALMACIJA M, et al. Changes in metal availability during sediment oxidation and the correlation with the immobilization potential[J]. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2010, 73(6): 1370 - 1377.
- [13] LASHEEN M R, AMMAR N S. Speciation and stabilization of some heavy metals in the sediments from drains, Egypt[J]. **Desalination and Water Treatment**, 2014, 52(16 - 18): 3271 - 3279.
- [14] CUONG D T, OBBARD J P. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure[J]. **Applied Geochemistry**, 2006, 21(8): 1335 - 1346.
- [15] CHEN C F, DONG C D, CHEN C W. Metal speciation and contamination in dredged harbor sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan[J]. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, 2013, 22(5): 546 - 561.
- [16] 张亭亭, 李江山, 王平, 等. FeSO_4 对铬污染土的稳定特性及风险评价试验研究[J]. 岩土力学, 2019, 40(10): 3928 - 3936.
- ZHANG Ting-ting, LI Jiang-shan, WANG ping, et al. Stabilization characteristics and risk assessment of hexavalent chromium contaminated soils by ferrous sulfate treatment[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2019, 40(10): 3928 - 3936.
- [17] ZHANG H, KONG D, WU S. Remediation of chromite ore processing residue by pyrolysis process with sewage sludge[J]. **Bioresource Technology**, 2009, 100(11): 2874 - 2877.
- [18] GUAN C Y, TSENG Y H, TSANG D C W, et al. Wetland plant microbial fuel cells for remediation of hexavalent chromium contaminated soils and electricity production[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2019, 365: 137 - 145.
- [19] LI X, XU W, ZHOU Q. Leaching kinetics of acid-soluble Cr(VI) from chromite ore processing residue with hydrofluoric acid[J]. **Journal of Central South University of Technology**, 2011, 18: 399 - 405.
- [20] DU J, LU J, WU Q. Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2012, 215 - 216: 152 - 158.
- [21] XU W, LI X, ZHOU Q. Remediation of chromite ore processing residue by hydrothermal process with starch[J]. **Process Safety and Environmental Protection**, 2011, 89(3): 179 - 185.
- [22] LI J S, XUE Q, WANG P. Enhanced washing for Cr (VI) removal from contaminated soil using EDTA and microwave radiation[J]. **Environmental Earth Sciences**, 2015, 74(3): 2167 - 2172.
- [23] U.S. Environmental Protection Agency. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, method 3050B[S]. Washington, DC: [s. n.], 2007.
- [24] U.S. Environmental Protection Agency. Alkaline digestion for hexavalentchromium, method 3060A[S]. Washington, DC: [s. n.], 1996.
- [25] 张亭亭, 何星星, 王平. 粒径和 pH 值对铬污染土稳定性的影响规律及机制分析[J]. 岩土力学, 2017, 38(增刊 2): 82 - 88.
ZHANG Ting-ting, HE Xing-xing, WANG Ping. Influence of particle size and pH on stability of chromium contaminated soil and its mechanism analysis[J]. **Rock**

- and Soil Mechanics**, 2017, 38(Suppl.2): 82 - 88.
- [26] MONTOUR M R, HAGEMAN P L, MEIER A L, et al. EPA method 1312 (synthetic precipitation leaching procedure); leachate chemistry data for solid mine waste composite samples from Silverton and Leadville, Colorado[R]. [S. l.]: US Geological Survey, 1998.
- [27] 张亭亭, 魏明俐, 熊欢. 多硫化钙对铬污染土的稳定特性及铬赋存形态试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2017, 36(增刊 2): 4282 - 4289.
ZHANG Ting-ting, WEI Ming-li, XIONG Huan. Chromium speciation and leaching behaviors of chromium contaminated soil stabilized by calcium polysulfide[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2017, 36(Suppl.2): 4282 - 4289.
- [28] U.S. Environmental Protection Agency. Chromium, hexavalent(colorimetric), method 7196A[S]. Washington, DC: [s. n.], 1992.
- [29] 中国环境科学研究院. GB/T5085.3 - 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.
Chinese Research Academy of Environmental Sciences. GB/T5085.3—2007 Identification standards for hazardous wastes-Identification for extraction toxicity[S]. Beijing: China Environment Press, 2007.
- [30] 生态环境部南京环境科学研究所. GB15618 - 2008 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国环境出版社, 2007.
- Nanjing Institute of Environmental Sciences, MEE. GB15618—2008 Environmental quality standards soils[S]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2007.
- [31] BARTLETT R, JAMES B. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation 1[J]. **Journal of Environmental Quality**, 1979, 8(1): 31 - 35.
- [32] 查甫生, 刘晶晶, 夏磊. 重金属污染土的工程性质试验研究[J]. 地下空间与工程学报, 2014, 10(2): 1982 - 1985.
ZHA Fu-sheng, LIU Jing-jing, XIA Lei. Engineering properties of heavy metal contaminated soil[J]. **Chinese Journal of Underground Space and Engineering**, 2014, 10(2): 1982 - 1985.
- [33] BOLAN N, KUNHIKRISHNAN A, THANGARAJAN R, et al. Remediation of heavy metal (loid)s contaminated soils-to mobilize or to immobilize?[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2014, 266: 141 - 166.
- [34] DAVIS A, OLSEN R L. The geochemistry of chromium migration and remediation in the subsurface[J]. **Ground Water**, 1995, 33(5): 759.
- [35] LAN Y, DENG B, KIM C, et al. Influence of soil minerals on chromium(VI) reduction by sulfide under anoxic conditions[J]. **Geochemical Transactions**, 2007, 8(1): 4.

上接第 4651 页

- [16] 崔屹. 图像处理与分析—数学形态学方法及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
CUI Yi. Image processing and analysis—mathematical morphological methods and applications[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [17] MARIE-NOËLLE P, HERVÉ V, JOHN D. Particle shape characterization using morphological descriptors[J]. **Particle & Particle Systems Characterization**, 2010, 14(6): 272 - 277.
- [18] ZHANG D, HUANG X, ZHAO Y. Investigation of the shape, size, angularity and surface texture properties of coarse aggregates[J]. **Construction & Building Materials**, 2012, 34(34): 330 - 336.
- [19] 叶加兵. 碎石颗粒形状评定及其对碎石料渗透性影响的初步研究[D]. 武汉: 长江科学院, 2015.
YE Jia-bing. Evaluation of breakstone grain shape and preliminary studied of its influence on the permeability[D]. Wuhan: Changjiang River Scientific Research Institute, 2015.
- [20] BARRETT P J. The shape of rock particles, a critical review[J]. **Sedimentology**, 2010, 27(3): 291 - 303.
- [21] BLOTT S J, PYE K. Particle shape: a review and new methods of characterization and classification[J]. **Sedimentology**, 2010, 55(1): 31 - 63.
- [22] 周品, 赵新芬. MATLAB 数理统计分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009.
ZHOU Pin, ZHAO Xin-fen. MATLAB mathematical statistics analysis[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009.
- [23] 郭仁炳. 规则球粒堆积体的孔隙度[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 1994, 19(4): 503 - 508.
GUO Ren-bing. Porosity of regular spherulitic accumulation[J]. **Earth Science—Journal of China University of Geosciences**, 1994, 19(4): 503 - 508.