

DOI: 10.16285/j.rsm.2017.0749

# FeSO<sub>4</sub>对铬污染土的稳定特性及风险评价试验研究

张亭亭<sup>1,2,3</sup>, 李江山<sup>1,4</sup>, 王平<sup>1</sup>, 薛强<sup>1,4</sup>

(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)

**摘要:** 采用硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>)对铬污染土进行稳定化处理。选用浸出试验、Cr(VI)残留值试验和形态提取试验,研究了粒径和有机质对铬污染土稳定特性的影响规律。试验结果表明,粒径和有机质对铬污染土稳定特性有较大影响。粒径的减小可显著降低稳定土中Cr(VI)和总Cr的浸出浓度及稳定土中Cr(VI)的含量;当污染土粒径小于2 mm时,Fe(II)/Cr(VI)摩尔比为3,稳定土中Cr(VI)和总Cr的浸出浓度分别为4.68、8.9 mg/L,均低于我国《危险废弃物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB/T5085.3-2007)的限值。有机质添加量的增加可明显降低稳定土中Cr(VI)和总Cr的浸出浓度及Cr(VI)的含量。当Fe(II)/Cr(VI)摩尔比为3时,有机质的添加量为5%,稳定土中Cr(VI)的含量为28.3 mg/kg,低于我国《土壤环境质量标准》(GB15618-2008)中工业和商业用地限值(30 mg/kg);当有机质的添加量为10%时,稳定土中Cr(VI)的含量为4.8 mg/kg,低于居住用地限值(5 mg/kg)。形态提取试验结果表明:粒径的减小可降低弱酸提取态的铬含量,增加可还原态的铬含量,而对可氧化态和残渣态的铬含量影响不大;有机质可促使弱酸提取态、可还原态的铬转化为可氧化态的铬,而残渣态的铬变化不大。稳定土中铬从活性态向较稳定态转化,是铬稳定土稳定特性和环境风险变化的根本原因。

**关键词:** 铬污染土; 稳定化; 浸出特性; 形态演化; 风险评估

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598(2019)10-3928-09

## Stabilization characteristics and risk assessment of hexavalent chromium-contaminated soils by ferrous sulfate treatment

ZHANG Ting-ting<sup>1,2,3</sup>, LI Jiang-shan<sup>1,4</sup>, WANG Ping<sup>1</sup>, XUE Qiang<sup>1,4</sup>

(1. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China; 2. WISDR 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)

**Abstract:** Ferrous sulfate (FeSO<sub>4</sub>) was used to stabilize chromium-contaminated soils. Leaching test, alkaline digestion test and sequential extraction test were conducted to investigate the effects of particle size and organic dosage on the stability properties and risk assessment of FeSO<sub>4</sub>-treated chromium-contaminated soils, respectively. Results showed that the leaching concentration (hexavalent chromium and total chromium) and hexavalent chromium content decreased significantly with the decrease of particle size, but decreased with the increase of organic dosage. When Fe(II)/Cr(VI) molar ratio was three, the Cr(VI) and total Cr leaching concentrations were about 4.68 mg/L and 8.9 mg/L, respectively, which 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 three and organic dosage was 5%, the amount of Cr(VI) in the soil was 28.3 mg/kg, lower than the threshold allowed by *Environmental quality standards for soils* (GB15618-2008) for industrial and commercial reuse of China (Cr(VI)<30 mg/kg). However, the residential land reuse (Cr(VI)<5 mg/kg) was only achieved by adding the organic dosage of 10%. Sequential extraction test showed that with the decrease of particle size, the weak acid-soluble fraction of Cr content decreased, the Cr content in the reducible state increased, while the Cr content in the oxidisable state was slightly affected. In addition, organic matter transformed Cr from weak acid-soluble fraction and reducible fraction to oxidisable fraction. The changing in the stability 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; risk assessment

收稿日期: 2017-08-29

基金项目: 国家自然科学基金(No. 41602315, No. 41702349); 湖北省自然科学基金重点项目(No. 2016CFA082)。

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China(41602315, 41702349) and the Key Program of Natural Science Foundation of Hubei Province(2016CFA082).

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

重金属铬及其化合物是我国工业场地中最常见的重金属污染物之一, 铬在污染场地内有 Cr(III)和 Cr(VI)两种价态。Cr(III)和 Cr(VI)具有完全不同的化学性质和生物毒性, Cr(III)毒性极低, 而 Cr(VI)具有剧毒性、强致癌和易迁移等特点<sup>[1]</sup>, Cr(VI)被列为我国当前急需治理的重金属污染物之一<sup>[2]</sup>。化学稳定是 Cr(VI)污染土最常用的修复技术之一, 具有效果好、速度快、成本低和二次污染小等特点<sup>[3]</sup>, 硫酸亚铁 (FeSO<sub>4</sub>) 是含 Cr(VI)污染物最常用的稳定药剂, 已在 Cr(VI)污染修复方面得到大量应用<sup>[4-6]</sup>。Wazne 等<sup>[7]</sup>采用 FeSO<sub>4</sub> 对铬渣进行稳定化处理, 试验结果表明: FeSO<sub>4</sub> 可显著降低铬渣中的 Cr(VI)含量, 且当 Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比为 3 时, TCLP 浸出浓度低于 5 mg/L, 碱性消解试验表明, 铬渣中 Cr(VI)残留量低于 240 mg/kg; Palma 等<sup>[8]</sup>采用 FeSO<sub>4</sub> 稳定 Cr(VI)含量为 94 mg/kg 工业污染土, 碱性消解试验表明, 当 Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比为 10 时, Cr(VI)的残留量低于 20 mg/kg。Cr(VI)含量、浸出浓度是判断 Cr(VI)污染土修复效果最直观的指标, 且国内外学者多关注于亚铁盐添加量、养护时间、水添加量和 pH 值等对 Cr(VI)含量、浸出浓度的影响<sup>[9-11]</sup>, 而有关有机质和粒径对铬污染土的稳定特性影响研究较少。Moon<sup>[12]</sup>、Jagupilla<sup>[13]</sup>等研究发现, 铬渣粒径与其稳定化效果有直接关系, 降低粒径可提高 FeSO<sub>4</sub> 稳定效果, 随着铬渣粒径的降低, Cr(VI)残留量和 Cr(VI)的溶出浓度均降低; Balabane<sup>[14]</sup>、Covelo<sup>[15]</sup>和 Okoro<sup>[16]</sup>等研究发现, 有机质可改变重金属的赋存形态, 使重金属从活性态向稳定态转化, 从而实现重金属的钝化, 降低重金属的环境风险。

因此, 研究粒径和有机质对 Cr(VI)的安全修复和二次利用有较好的指导价值, 而当前关于有机质和粒径对铬污染土稳定特性影响规律的研究较少。本文通过浸出试验、Cr(VI)残留值试验和形态提取试验研究了粒径和有机质两种因素作用下 FeSO<sub>4</sub> 对 Cr(VI)污染土稳定特性的影响规律, 并通过风险评估模型评价了稳定土的环境风险。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料

#### 2.1.1 土

试验用土取自武汉市某地铁开挖处, 属于粉质黏土。试验前将土在 60 °C 下烘干 24 h 至恒重, 粉

碎过 2 mm 筛并取筛下土备用, 该土主要物理力学特性指标见表 1, 土的物理力学试验方法依据《土工试验方法标准》(GB/T50123-1999)<sup>[17]</sup>, 击实试验采用轻型击实法。土壤中 Cr(III)初始含量为 58 mg/kg, Cr(VI)的含量在检测限以下, 为未受污染土壤。

#### 2.1.2 铬污染土配制

将土烘干, 粉碎过 2 mm 筛, 取筛下的土备用。向土中添加 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 至土中 Cr(VI)的含量为 1 000 mg/kg (干重比), 其中, 1 000 mg/kg 为我国工业场地 Cr(VI)污染的典型含量值<sup>[18-23]</sup>, 随后向污染土中添加腐殖酸 (土壤中的常见有机质), 有机质添加量依次为干土质量的 0%、1%、3%、5%、10%<sup>[24]</sup>, 随后采用去离子水将污染土的含水率调配至 23.5%, 拌合均匀后密封, 在标准养护条件下 (20 °C±2 °C、湿度 95%) 焖土 180 d, 使 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与土壤反应充分。将配制好的铬污染土在 40 °C 烘干, 取一定质量的铬污染土破碎后分别全部过 2、0.5、0.15 mm 筛, 筛下土壤粒径即分别小于 2、0.5、0.15 mm<sup>[12-13]</sup>。

#### 2.1.3 试样制备

分别取 100 g 的铬污染土置于行星式胶砂搅拌机中, 试验方案见表 2, 根据实际污染土中 Cr(VI)的含量 (971 mg/kg), 向土中加入 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 扣除结晶水添加量为 1.56 g), Fe(II)/Cr(VI)的摩尔比为 3, 再添加去离子水, 使液固比 (质量比, 水:污染土混合物) 为 1:2, 形成混合物, 将制好的泥浆转移至塑料烧杯中分别养护 7 d, 测试。

## 2.2 试验方法

Cr(VI)残留值和浸出试验 (TCLP) 分别依据美国试验标准测试<sup>[25-26]</sup>。形态提取试验依据改进分步提取方法<sup>[27]</sup>, 该方法将重金属划分为 4 种不同形态, 即弱酸提取态 (F1)、可还原态 (F2)、可氧化态 (F3)、残渣态 (F4)。环境风险评估采用 Perin 等<sup>[28]</sup>提出的土壤重金属稳定性风险评估模型 (RAC), 该模型以形态提取试验中弱酸可溶态的重金属所占形态总提取量的百分比为评价指标。其评价公式和评价准则分别见式 (1) 和表 3。浸出液内 Cr 含量采用 ICP-OES 测得, 浸出液内 Cr(VI)残留值采用美国试验标准测试<sup>[29]</sup>。Cr(VI)和 Cr 的浸出安全标准参考《危险废弃物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB/T5085.3-2007)<sup>[30]</sup>。

表1 试验用土壤基本物理-力学性质

Table 1 Physical and mechanical parameters of soil in the tests

含水率 /%	天然密度 /(g/cm <sup>3</sup> )	土粒相 对密度	有机质 /%	pH 值	孔隙率	液限 /%	塑限 /%	最优含水率 /%	粒径分布/%			最大干密度 /(g/cm <sup>3</sup> )
									砂粒	粉粒	黏粒	
20.78	1.85	2.72	3.1	8.57	0.74	41.6	21.8	23.5	3.45	62.27	34.28	1.72

表2 试验方案

Table 2 Test scheme

序号	粒径/mm	有机质添加量 /%	Fe(II)/Cr(VI)的 摩尔比
1	<2.00	0	3
2	<0.50	0	3
3	<0.15	0	3
4	<2.00	0	3
5	<2.00	1	3
6	<2.00	3	3
7	<2.00	5	3
8	<2.00	10	3

$$RAC(\%) = \left( \sum_{n=1}^1 F_n / \sum_{n=1}^4 F_n \right) \times 100 \quad (1)$$

式中：RAC 为环境风险值； $F_n$  为第  $n$  级提取试验中重金属浸提量 (mg/g)。

表3 重金属稳定性风险评估准则

Table 3 Criteria of the risk assessment code for heavy metal

等级	弱酸提取态重金属含量占形态 提取总量的百分数/%	风险等级
I	<1	无风险
II	1~10	低风险
III	11~30	中等风险
IV	30~50	高风险
V	>50	极高

### 3 试验结果与分析

#### 3.1 浸出特性

不同粒径作用下稳定土浸出特性的变化规律见图 1。粒径的降低可增加污染土内 Cr(VI)和 Cr(T)的浸出浓度,而会显著降低稳定土内 Cr(VI)和 Cr(T)的浸出浓度。当粒径为 2 mm 时,污染土内 Cr(VI)和 Cr(T)的浸出浓度为 38.8、40.4 mg/L,稳定土内 Cr(VI)和 Cr(T)的浸出浓度为 4.68、8.9 mg/L;当粒径为 0.15 mm 时,污染土内 Cr(VI)和 Cr(T)的浸出浓度为 42.8、48.5 mg/L,稳定土内 Cr(VI)和 Cr(T)的浸出浓度为 2.84、3.2 mg/L。以上试验结果的原因为:污染土粒径的降低提高了土颗粒的表面积,增大了浸出液与污染土的接触面积,促进了 Cr(VI)和总 Cr 的溶出,这与 Moon<sup>[12]</sup>、Jagupilla<sup>[13]</sup>等的研究结果是一致的。而稳定土含有大量 FeSO<sub>4</sub>, 粒径

的降低虽然促进了 Cr(VI)的浸出,但 FeSO<sub>4</sub> 可将 Cr(VI)还原成 Cr(III),且 Cr(III)可进一步与 Fe(III)形成了 Cr(OH)<sub>3</sub> 和 Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub> 等沉淀<sup>[31-32]</sup>。因此,粒径的降低可促进 Cr(VI)的还原,提高稳定效率。

不同有机质含量作用下稳定土浸出特性的变化规律见图 2。Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度均随有机质添加量的增大而降低,当有机质添加量从 0%增加到 10%时,Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度分别从 4.7、8.9 mg/L 降低到 0.12、0.78 mg/L。这是因为 Cr(VI)与腐殖酸中的碳原子以及羟基、羰基等基团所带的质子和电子发生还原反应<sup>[33]</sup>;此外,Cr(VI)易与腐殖酸中的羧基、酚基、羟基等官能团发生络合、吸附和螯合等作用,形成了 Cr(VI)-腐殖酸胶团结构<sup>[34]</sup>。Cr(III)的浓度均随着有机质添加量的增大而降低的原因在于:Cr(III)易通过络合、螯合等作用吸附在腐殖酸表面,此外,腐殖酸的加入提高了稳定土的 pH 值<sup>[35]</sup>,使部分 Cr(III)生成 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀。因此,随着有机质添加量的增大,Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度降低。

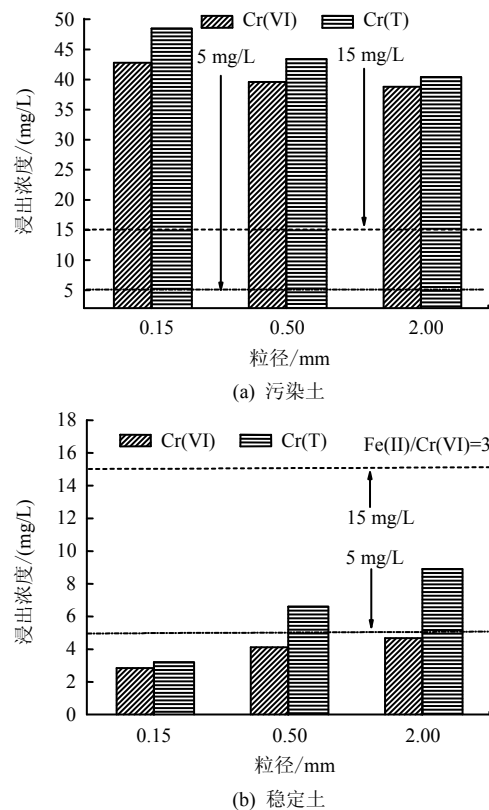


图1 粒径对浸出特性的影响

Fig.1 Effect of particle size on leaching characteristic

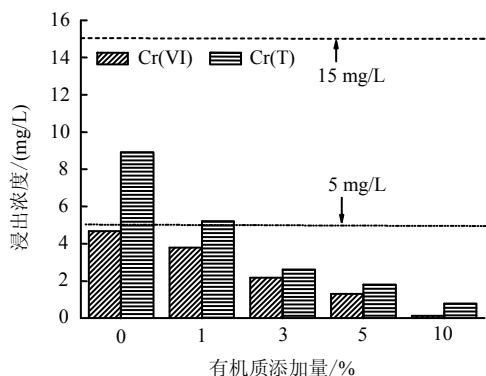


图 2 有机质对浸出特性的影响

Fig.2 Effect of organic matter dosage on leaching characteristic

### 3.2 Cr(VI)残留值

不同粒径作用下 Cr(VI)残留值的变化规律见图 3。粒径的降低可降低稳定土内 Cr(VI)残留值。当粒径分别为 2、0.15 mm 时, 稳定土内 Cr(VI)残留值分别为 134.2、63.9 mg/kg。以上试验结果的原因为: 污染土粒径的降低提高了土颗粒的表面积, 提高了 Cr(VI)与 FeSO<sub>4</sub> 反应面积, 提高了 Fe(II)与 Cr(VI)之间的反应速率。从图 3 内试验结果可以得到, 粒径的降低可减少稳定土中 Cr(VI)残留值, 但其降低幅度有限, 稳定土中 Cr(VI)的含量仍高于我国工业和商业用地限值 (30 mg/kg) [36]。

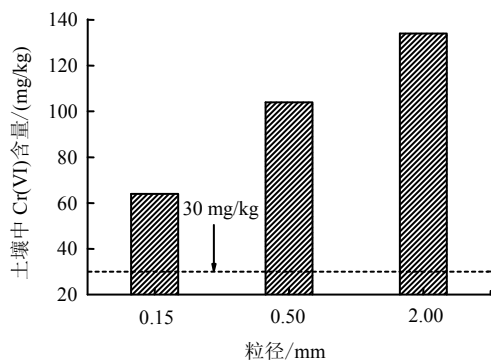


图 3 粒径对 Cr(VI)残留值的影响

Fig.3 Effect of particle size on Cr(VI) content of soil

不同有机质含量作用下 Cr(VI)残留值的变化规律见图 4。有机质可明显降低 Cr(VI)残留值: 有机质添加量为 0%时, Cr(VI)残留值高达 134.2 mg/kg; 有机质添加量为 10%时, Cr(VI)残留值仅为 4.6 mg/kg。且当有机质添加量为 5%时, Cr(VI)的含量低于我国工业和商业用地限值 (30 mg/kg); 当有机质添加量为 10%时, Cr(VI)的含量低于居住用地限值 (5 mg/kg) [36]。这是因为 Cr(VI)被腐殖酸中的还原性物质 (如碳原子以及羟基、羰基等基团) 还原 [33],

降低了稳定土中 Cr(VI)的含量。此外, 从图 3、4 可以发现, 粒径为 0.5 mm 和 0.15 mm 的稳定土中 Cr(VI)残留值分别为 104 mg/kg 和 64 mg/kg, Cr(VI)的浸出浓度分别为 4.12 mg/L 和 2.84 mg/L; 有机质添加量为 1%和 3%的稳定土中 Cr(VI)残留值分别为 114 mg/kg 和 78 mg/kg, Cr(VI)的浸出浓度分别为 3.8 mg/L 和 2.18 mg/L。有机质添加量为 1%和 3%的稳定土中 Cr(VI)残留值虽然高于粒径为 0.5 mm 和 0.15 mm 的稳定土, 但其浸出浓度却呈现相反的结果。分析其原因为: Cr(VI)易与腐殖酸中的羧基、酚基、羟基等官能团发生络合、吸附和螯合等作用, 形成了 Cr(VI)-腐殖酸胶团结构 [33-34], 降低了 Cr(VI)浸出浓度。因此, 虽然添加有机质的稳定土 Cr(VI)的含量较高, 但其浸出浓度较低。因此, 修复有机质含量较高的 Cr(VI)污染场地时, 应考虑有机质对 Cr(VI)还原和吸附作用, 可根据实际工况适当调整修复工艺参数 (如降低稳定剂的添加量、缩短养护龄期等), 降低修复成本。

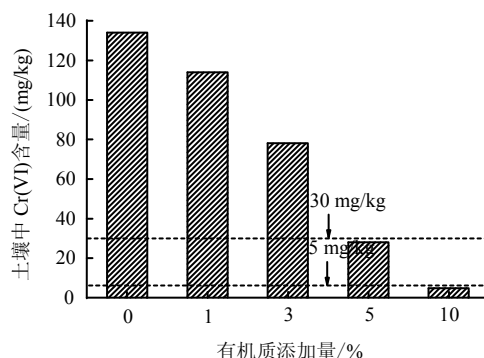


图 4 有机质对 Cr(VI)残留值的影响

Fig.4 Effect of organic matter on Cr(VI) content of soil

### 3.3 铬赋存形态

不同粒径作用下对铬赋存形态的变化规律见图 5。随着污染土粒径的降低, F1 态的铬含量降低, F2 态的铬含量增加, 而 F3 态、F4 态的铬含量变化不大。随着粒径从 2 mm 减少到 0.15 mm, 稳定土中 F1 态的铬含量从 0.42 mg/g 减少到 0.24 mg/g, 而 F2 态的铬含量从 0.49 mg/g 增加到 0.66 mg/g。从以上试验结果可以得到, 降低粒径可提高 F2 态的含量, 而降低 F1 态的含量。分析原因如下: 粒径的降低提高了 Fe(II)与 Cr(VI)间的反应速率, 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)<sub>3</sub> 等沉淀 [30]; 此外, Cr(OH)<sub>3</sub> 与 Fe(III)发生离子交换生成较难溶的沉淀物 Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub> [31, 35]。

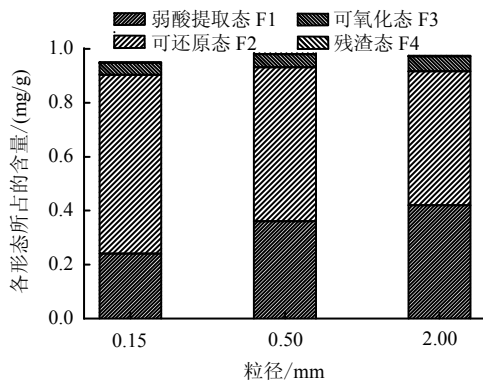


图5 粒径对铬赋存形态的影响  
Fig.5 Effect of particle size on chromium speciation in the soil

不同有机质含量作用下铬赋存形态的变化规律见图6。未稳定的污染土中F1态的铬含量最大，高达0.82 mg/g，F2态、F3态的铬含量次之，分别为0.075 mg/g和0.074 mg/g，F4态的铬含量极少，为0.0026 mg/g。随着有机质添加量的增加，稳定土中F1态和F2态的铬含量显著降低，F3态的铬含量明显增加，F4态含量几乎不变。当有机质的添加量从0%增加到10%，稳定土中F1态和F2态的铬含量分别从0.42、0.49 mg/g减少到0.098、0.19 mg/g，而F3态的铬含量从0.055 mg/g增加到0.67 mg/g。这是因为腐殖酸中的还原性物质和官能团(碳原子、羟基、羰基等)与Cr(VI)、Cr(III)发生还原、吸附、络合及螯合等反应<sup>[33-34]</sup>，使铬从F1和F2态向F3态转化。这与图2中TCLP浸出试验结果是一致的。

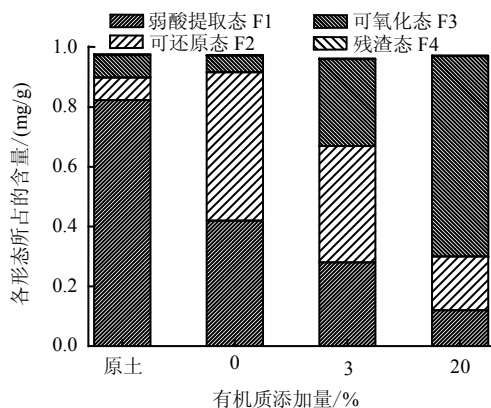


图6 有机质添加量对铬赋存的影响  
Fig.6 Effect of organic matter dosage on chromium speciation in the soil

### 3.4 Cr 稳定性风险评价

粒径对稳定土中Cr的稳定性风险的影响规律如图7所示。从图中可以发现，稳定土中Cr的稳定性风险随粒径的降低而降低。当粒径从2 mm减少到0.15 mm时，稳定土中Cr的稳定性风险等级从高风险降为中等风险。结合图1、3可以发现，当

Fe(II)/Cr(VI)摩尔比为3时，虽然不同粒径的稳定土Cr(VI)、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/T5085.3-2007)<sup>[30]</sup>，但稳定土中含有较高的Cr(VI)，且仍具有较高的环境风险。因此，在铬污染土工程修复中，仅TCLP浸出试验不能真实评价铬污染土的稳定效果，需结合碱性消解试验和形态分析试验全面、客观、真实评价铬污染土的处置效果，防止其二次污染。

有机质对稳定土中Cr的稳定性风险的影响规律如图8所示。从图中可以发现，未稳定的铬污染土具有极高的环境风险，而稳定土中Cr的稳定性风险较低，且随有机质添加量的增加稳定土的环境风险明显降低。当有机质的添加量从0%增加到10%时，稳定土中Cr的稳定性风险等级从高风险降为低风险。结合图3、4和图5、6，可以发现，有机质可提高铬污染土的稳定效果，使污染土中的铬从活性态(F1态和F2态)转化为较为稳定态(F3态)，降低了稳定土的环境风险。因此，可考虑采用有机质和FeSO<sub>4</sub>联合修复铬污染土，提高稳定效果，增加稳定土中Cr的稳定性风险等级。

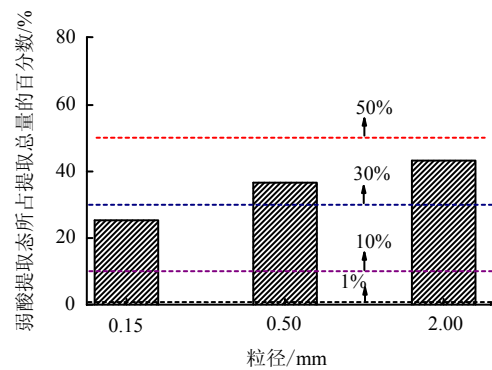


图7 粒径对稳定土中Cr的稳定性风险的影响  
Fig.7 Effect of particle size on risk assessment of Cr in the soil

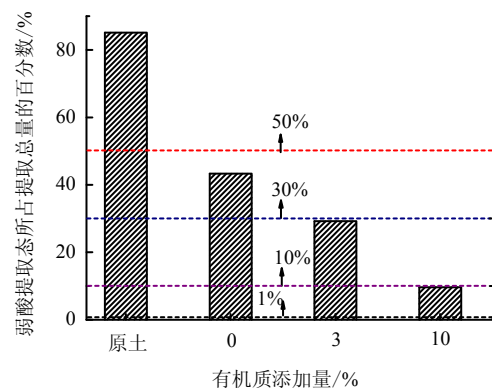


图8 有机质对稳定土中Cr的稳定性风险的影响  
Fig.8 Effect of organic matter dosage on risk assessment of Cr in the soil

### 3.5 讨论

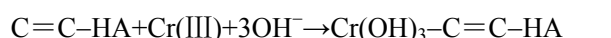
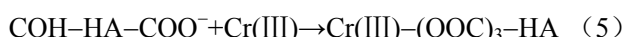
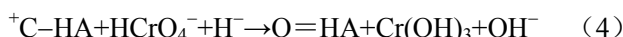
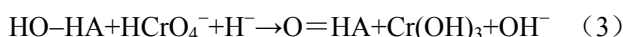
#### 3.5.1 试验用土矿物成分分析

图 9 为试验用土的 X 射线衍射图。图 9(a)为粉质黏土的 X 射线衍射图, 粉质黏土的矿物成分主要为石英 Q、钠长石 A、伊利石 I 和蒙脱石 M。从图 9(b)可以看到, 与粉质黏土相比, 铬污染土中新增了解析石 C, 这说明 Cr(VI)促使粉质黏土中的某些矿物转化为方解石 C<sup>[37]</sup>。Eberl 等<sup>[38]</sup>研究结果表明, 蒙脱石和 K<sup>+</sup>在一定条件下可以反应转换为伊利石及方解石<sup>[39]</sup>。本文试验用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 存在大量的 K<sup>+</sup>离子, 因此, 蒙脱石会转化为伊利石和方解石。此外, 从图 9(c)可以看到, 与铬污染土相比, 稳定土

中的矿物成分新增了氢氧化铁。从图 9 中可以发现, Cr(VI)对粉质黏土的矿物成分影响不大。这主要是因为: 与其他重金属 (Pb、Cd、Zn) 相比, Cr(VI)主要以阴离子的形式赋存在土壤中, 很难与土壤颗粒发生离子交换、吸附等作用而生成新的矿物成分。此外, 图 9(b)、9(c)中未发现含铬矿物成分, 原因可能为: 试验土中 Cr(VI)残留值仅为 0.1%, Cr(VI)残留值极少, 含铬矿物成分衍射峰不明显。而对于稳定土而言, Fe(II)会被 Cr(VI)氧化成 Fe(III), 随后以氢氧化物沉淀的形式赋存在土壤中。

#### 3.5.2 有机质与 Cr(VI)相互作用机制

目前, 国内外学者进行了有机质与 Cr(VI)相互作用机制方面的大量研究。Dong 等<sup>[40]</sup>研究发现, 腐殖酸 (HA) 可与 Cr(VI)发生还原、络合等反应, 红外光谱 (FTIR) 试验表明: Cr(VI)主要与腐殖酸表面的还原性的 C 原子、-CO 和 C=C 等官能团发生还原反应并形成配合物。Shang 等<sup>[41]</sup>通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 试验发现, 有机质表面的-NH<sub>2</sub>、-COOH、-FeOH 和-OH 等官能团可与 Cr(VI)发生吸附作用。Tong 等<sup>[42]</sup>通过红外傅里叶变换光声光谱 (FTIR-PAS) 试验发现, 有机质表面存在着-COOH 和酚式羟基等活性官能团, 溶液中 Cr<sup>3+</sup>通过化学反应和这些基团形成表面配合物而得到去除。Hossain 等<sup>[43]</sup>发现, 腐殖酸表面存在着大量的-OH、-NH、C-H、C-N-C 等官能团。因此, 总结国内外学者的研究结果, 有机质与 Cr(VI)反应大体分为以下几类:



虽然, 目前国内学者对有机质与 Cr(VI)相互作用机制进行了大量研究, 通过 XPS、FTIR 等微观试验明确了几类有机质与 Cr(VI)反应过程及反应产物, 但由于有机质的化学结构复杂、官能团种类、数量较多, 导致在试验过程中无法精确的定量测试重金属 (Pb、Zn、Cd、Cr) 与有机质官能团间的络合、螯合、吸附等作用的强弱。因此, 急需开发新的试验设备和测试技术来探明有机质与 Cr(VI)间各反应过程。

## 4 结论

本文通过浸出试验、Cr(VI)残留值试验和形态提取试验研究了粒径和有机质两种因素作用下

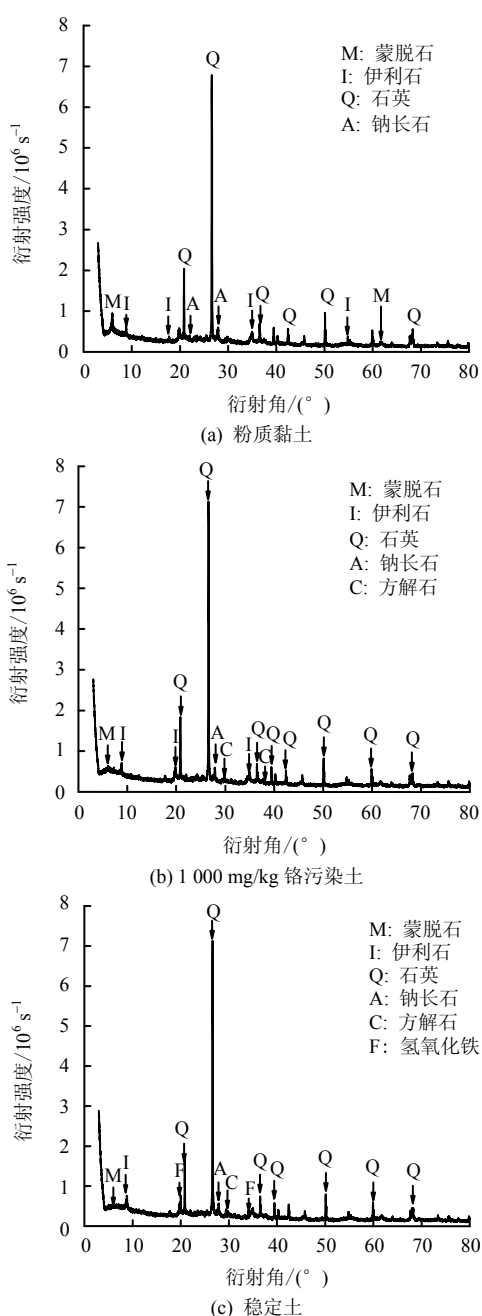


图 9 试验用土的 X 射线衍射图  
Fig.9 XRD patterns of soil in tests

FeSO<sub>4</sub>对Cr(VI)污染土稳定特性的影响规律,并通过风险评估模型评价了稳定土的环境风险。得到以下结论:

(1) 粒径的降低可提高铬污染的稳定效果,随着粒径的降低,Cr(VI)、总Cr的浸出浓度以及Cr(VI)的含量均降低。当污染土粒径小于2 mm时,Fe(II)/Cr(VI)摩尔比为3,稳定土中Cr(VI)和总Cr的浸出浓度分别为4.68、8.9 mg/L,均低于我国《危险废弃物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB/T5085.3-2007)的限值。形态提取试验表明:粒径的降低促进了稳定土中的铬由F1态向F2态转化。

(2) 有机质可明显降低稳定土的Cr(VI)、总Cr的浸出浓度以及Cr(VI)的含量,当Fe(II)/Cr(VI)摩尔比为3时,且有机质的添加量分别为5%和10%,稳定土中Cr(VI)的含量分别为28.3 mg/kg和4.8 mg/kg,低于我国工业、商业及居民用地限值。形态提取试验结果表明:有机质可促使铬从弱酸提取态、可还原态向可氧化态转化。

(3) FeSO<sub>4</sub>和有机质联用对铬污染土有极好的稳定效果,可显著降低Cr(VI)残留值,促使铬从活性态向较稳定态转化,在实际工程修复中,可考虑采用FeSO<sub>4</sub>和有机质联合修复铬污染土,提高修复效果,降低环境风险。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 张亭亭,何星星,王平.粒径和pH值对铬污染土稳定特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.
- [5] 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.
- [6] CHIU C C, CHENG C J, LIN T H. 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(2-3): 1239-1244.
- [7] WAZNE M, MOON D H, JAGUPILLA S C. Remediation of chromite ore processing residue using ferrous sulfate and calcium polysulfide[J]. *Geosciences Journal*, 2007, 11(2): 105-110.
- [8] 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.
- [9] LI Y, LIANG J, YANG Z. Reduction and immobilization of hexavalent chromium in chromite ore processing residue using amorphous FeS<sub>2</sub>[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 658: 315-323.
- [10] 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: 152-158.
- [11] 王旌,罗启仕,张长波,等.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, et al. Stabilization and long-term effect of chromium contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(10): 4036-4041.
- [12] MOON D H, WAZNE M, JAGUPILLA S C. Particle size and pH effects on remediation of chromite ore processing residue using calcium polysulfide (CaS<sub>5</sub>)[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 399(1): 2-10.
- [13] JAGUPILLA S C, MOON D H, WAZNE M. 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.
- [14] BALABANE M, VAN OORT F. Metal enrichment of particulate organic matter in arable soils with low metal contamination[J]. **Soil Biology and Biochemistry**, 2002, 34(10): 1513—1516.
- [15] COVELO E F, VEGA F A, ANDRADE M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2007, 140(1—2): 308—315.
- [16] OKORO H K, FATOKI O S, ADEKOLA F A. 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.
- [17] 中华人民共和国水利部. GB/T50123—1999 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 1999.  
Ministry of Water Resources of People's Republic of China. GB/T50123 — 1999 Standard for soil test method[S]. Beijing: China Planning Press, 1999.
- [18] 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.
- [19] SUN Y, SONG J, FENG J. Study on process conditions of chromite ore processing residue contaminated soil washing with water[C]//The 2nd Conference on Environmental Science and Information Application Technology. [S. l.]: IEEE, 2010: 538—542.
- [20] LI X B, XU W B, ZHOU Q S, et al. 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(2): 399—405.
- [21] DU J J, LU J S, WU Q. Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron[J]. **Journal Hazardous Materials**, 2012, 215—216: 152—158.
- [22] XU W B, LI X B, ZHOU Q S, et al. Remediation of chromite ore processing residue by hydrothermal process with starch[J]. **Process Safety and Environmental Protection**, 2011, 89(3): 179—185.
- [23] 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.
- [24] 陈雅敏, 冯述青, 杨天翔. 我国不同类型土壤有机质含量的统计学特征[J]. 复旦学报(自然科学版), 2013, 52(2): 220—224.  
CHEN Ya-min, FENG Shu-qing, YANG Tian-xiang. Statistical characteristics of organic matter content from different soil classes in China[J]. **Journal of Fudan University (Natural Science)**, 2013, 52(2): 220—224.
- [25] 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.
- [26] US. Environmental Protection Agency. Method 3060A Alkaline digestion for hexavalent chromium[S]. Washington, DC: [s. n.], 1996.
- [27] RAURET G, LOPEZ-SANCHEZ J F, SAHUQUILLO A. 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.
- [28] PERIN G, CRABOLEDDA L, LUCCHESI L, et al. Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination[C]//International Conference on Heavy Metals in the Environment. Edinburgh: [s. n.], 1985: 454—456.
- [29] U.S. Environmental Protection Agency. Method 7196A Chromium, hexavalent (colorimetric)[S]. Washington, DC: [s. n.], 1992.
- [30] 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.
- [31] LAN Y, DENG B, KIM C. Influence of soil minerals on chromium (VI) reduction by sulfide under anoxic conditions[J]. **Geochemical Transactions**, 2007, 8(1): 4.
- [32] BUERGE I J, HUG S J. Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II)[J]. **Environmental Science & Technology**, 1997, 31(5): 1426—1432.
- [33] HSU N H, WANG S L, LIN Y C. Reduction of Cr (VI) by crop-residue-derived black carbon[J]. **Environmental**



- Science & Technology**, 2009, 43(23): 8801—8806.
- [34] LEITA L, MARGON A, PASTRELLO A. Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil[J]. **Environmental Pollution**, 2009, 157(6): 1862—1866.
- [35] 丁文川, 田秀美. 腐殖酸对生物炭去除水中Cr(VI)的影响机制研究[J]. 环境科学, 2012, 33(11): 3847—3853.  
DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei. Mechanism of Cr(VI) removal from aqueous solution using biochar promoted by humic acid[J]. **Environmental Science**, 2012, 33(11): 3847—3853.
- [36] 中华人民共和国生态环保部. GB15618—2008 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 2008.  
Ministry of Ecological Environment of People's Republic of China. GB15618—2008 Environmental quality standards for soils[S]. Beijing: China Planning Press, 2008.
- [37] BOLAN N, KUNHIKRISHNAN A, THANGARAJAN. Remediation of heavy metal (loid)s contaminated soils-to mobilize or to immobilize[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2014, 266: 141—166.
- [38] EBERL D D, VELDE B, MCCORMICK T. Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH[J]. **Clay Minerals**, 1993, 28(1): 49—60.
- [39] MEUNIER A. Clays[M]. [S. l.]: Springer, 2005.
- [40] DONG X, MA L Q, GRESS J. Enhanced Cr (VI) reduction and As (III) oxidation in ice phase: important role of dissolved organic matter from biochar[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2014, 267: 62—70.
- [41] SHANG J, PI J, ZONG M. Chromium removal using magnetic biochar derived from herb-residue[J]. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2016, 68: 289—294.
- [42] TONG X J, LI J Y, YUAN J H. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws[J]. **Chemical Engineering Journal**, 2011, 172(2—3): 828—834.
- [43] HOSSAIN M K, STREZOV V, CHAN K Y. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of waste water sludge biochar[J]. **Journal of Environmental Management**, 2011, 92(1): 223—228.

#### 上接第 3927 页

- [25] 李果, 张茹, 徐晓炼, 等. 三轴压缩煤岩三维裂隙 CT 图像重构及体分形维研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(6): 1633—1642.  
LI Guo, ZHANG Ru, XU Xiao-lian, et al. CT image reconstruction of coal rock three-dimensional fractures and body fractal dimension under triaxial compression test[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2015, 36(6): 1633—1642.
- [26] 姚艳斌, 刘大猛, 蔡益栋, 等. 基于 NMR 和 X-CT 的煤的孔裂隙精细定量表征[J]. 中国科学(地球科学), 2010, 40(11): 1598—1607.  
YAO Yan-bin, LIU Da-meng, CAI Yi-dong, et al. Fine quantitative characterization of pore cracks in coal based on NMR and X-CT[J]. **Science China: Earth Sciences**, 2010, 40(11): 1598—1607.
- [27] ZHANG R, AI T, LI H, et al. 3D reconstruction method and connectivity rules of fracture networks generated under different mining layouts[J]. **International Journal of Mining Science and Technology**, 2013, 23(6): 863—871.
- [28] 杨振琦, 王述红, 孟嫣然, 等. 基于 CT 扫描的花岗岩三维数值试件重构模型及应用[J]. 固体力学学报, 2017, 38(6): 591—600.  
YANG Zhen-qi, WANG Shu-hong, MENG Yan-ran, et al. 3D numerical reconstruction model of granite based on CT scanning and its application[J]. **Chinese Journal of Solid Mechanics**, 2017, 38(6): 591—600.
- [29] 王长盛, 翟培城, 王林森, 等. 基于 Micro-CT 技术的煤岩裂隙精细表征[J]. 煤炭科学技术, 2017, 45(4): 137—142.  
WANG Chang-sheng, ZHAI Pei-cheng, WANG Lin-sen, et al. Careful features of lithotype cracks based on Micro-CT technology[J]. **Coal Science and Technology**, 2017, 45(4): 137—142.
- [30] 陈绍杰. 煤岩强度与变形特征实验研究及其在条带煤柱设计中的应用[D]. 青岛: 山东科技大学, 2002.  
CHEN Shao-jie. Test study of coal's strength & deformation characteristic and application in strip pillar design[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2002.