

溶液化学环境对 Cr(VI)和 As(V)在农田土壤中 吸附和垂向迁移的影响

赵兴敏, 董德明, 陈 瑜, 花修艺

(吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130012)

摘 要:选择工业固体废物附近的农田土壤,研究共存金属离子、无机盐、有机质、pH 值及温度对土壤吸附 Cr(VI)和 As(V)的影响。结果表明,在众多影响因素中,pH 值和 KH_2PO_4 是对 Cr(VI)和 As(V)吸附影响最明显的两个因素,pH 值的升高(2.0~8.0)和 KH_2PO_4 ($0.01\sim1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的存在不利于 Cr(VI)和 As(V)的吸附。利用土柱淋溶实验考察 pH 值和 KH_2PO_4 对 Cr(VI)和 As(V)在土壤中迁移、转化的影响发现,较高的 pH 值(7.0)和 KH_2PO_4 ($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的存在有利于 Cr(VI)和 As(V)的迁移。低 pH(4.0)下的淋溶增加了土壤中交换态 Cr 和 As 的相对和绝对含量,提高了重金属的生物可利用性。高 pH(7.0)及 KH_2PO_4 存在时的淋溶减小了交换态 Cr 和 As 的含量,降低了重金属的生物可利用性。淋溶实验后,土壤中分别平均有 95%的 Cr(VI)和 11%As(V)发生了还原反应生成了 Cr(III)和 As(III),从而在一定程度上降低了 Cr(VI)和 As(V)的迁移性。

关键词:化学组分; Cr(VI); As(V); 吸附; 垂向迁移; 化学形态

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06-2233-07

Effects of Chemical Environment in Solution on the Adsorption and Vertical Transport of Cr(VI) and As(V) in Farmland Soil

ZHAO Xing-min, DONG De-ming, CHEN Yu, HUA Xiu-yi

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The effects of coexistent metallic ion, inorganic salt, organic matter, pH value and temperature on the adsorption of Cr (VI) and As (V) by soil were investigated. Among these factors, pH value and KH_2PO_4 affected Cr(VI) and As(V) adsorption more obviously. Increase of pH value (2.0~8.0) and the existence of KH_2PO_4 ($0.01\sim1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) had reduced the adsorption of Cr (VI) and As (V) by soil. Soil column leaching tests were used to study the effects of pH value and KH_2PO_4 on the vertical transport of Cr(VI) and As(V) in soil. High pH value (7.0) and the existence of KH_2PO_4 ($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) were advantageous to the vertical transport of Cr (VI) and As (V) in soil. Under lower pH (4.0), the relative and absolute concentrations of exchangeable Cr and As in soil were increased after soil column leaching tests, therefore, the bioavailability of Cr and As in soil were increased. Under higher pH (7.0) or the existence of KH_2PO_4 ($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), the relative and absolute concentrations of exchangeable Cr and As in soil were reduced after soil column leaching tests. Averagely, 95% of Cr and 11% of As were deoxidized to Cr (III) and As (III), which reduced the transport of Cr(VI) and As(V) in soil.

Keywords: chemical component; Cr(VI); As(V); adsorption; vertical transport; chemical speciation

在自然条件下,Cr(VI)和 As(V)主要以一些阴离子基团的形式存在,碱性和微酸性条件下,各种形式 Cr(VI)和 As(V)的阴离子主要与土壤矿物中氧化物表面的正电荷相结合^[1]。而土壤颗粒表面总电性为负(负

电性胶体一般多于正电荷胶体),对阴离子的吸附作用较弱,因此各种形式 Cr(VI)和 As(V)的阴离子在地下环境中较带正电荷的重金属具有较高的活动性,容易污染地下水。水环境中 Cr 和 As 的浓度以及存在形态主要受 pH 值、氧化还原条件、溶液成分和矿物基质组成的影响^[2-3]。重金属在土壤表面的吸附过程是控制重金属离子在土壤中迁移的最主要的化学反应过程^[4]。重金属元素在土壤表面的吸附反应极为复

收稿日期:2007-12-13

基金项目:国家重点基础研究发展计划 973 项目(2004CB418505)

作者简介:赵兴敏(1980—),女,博士研究生,主要从事环境污染与控制化学研究。E-mail: zhaoxingmin@email.jlu.edu.cn

通讯作者:董德明 E-mail: dmdong@mail.jlu.edu.cn

杂,受多方面因素的影响,如土壤类型、土壤溶液的组成和 pH,外加阴阳离子、人工有机和无机络合剂等^[5]。当土壤或地下水的化学成分改变时,胶体和被土壤结合的污染物可能会发生迁移^[6]。

农田土壤中重金属对农作物的危害程度,除了与重金属的总量相关外,还与重金属元素的化学形态有很大的关系。重金属的可交换态是最容易被植物吸收利用的,危害较大^[7]。一般情况下,Cr(VI)和 As(V)主要以氧化态的 CrO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} 以及 $\text{H}_x\text{AsO}_4^{x-3}$ 形式存在,具有较高的活动性。然而在还原条件下,部分 Cr(VI)和 As(V)会发生还原反应转化为 Cr(III)和 As(III)^[8-9],从而降低了 Cr(VI)和 As(V)的活动性。

本文研究主要考察溶液化学环境对土壤吸附 Cr(VI)和 As(V)的影响情况。利用土柱淋溶实验研究主要因素对 Cr(VI)和 As(V)在包气带中迁移的影响。采用萃取法对土柱中 Cr 和 As 的结合态和价态进行了分析,对于深入了解 Cr 和 As 的环境行为,准确评价其对环境的影响,具有重要的指导作用,为土壤和地下水 Cr 和 As 的污染防治和修复措施提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集

研究所用土壤采自东北地区一工业污染区固体废物铬渣堆附近约 50 m 的农田(E 123°29'352", N 42°04'001"),由于铬渣堆渗出液的影响,附近农作物的生长已经受到了抑制,且发现铬渣堆附近一定范围内地下水中铬的浓度已经超过了生活饮用水标准,土壤中总铬的含量较高,为 $79.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总砷的含量($7.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)并不高。Cr(VI)和 As(V)的含量分别为 13.24 和 $5.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。按照土壤的天然层次采集 0~20 cm 的土壤样品,带回实验室后,除去石块,残根等杂物后铺成薄层充分风干、研磨,过 2 mm 孔径的尼龙筛供土柱实验用。取一部分已过 2 mm 筛的土样,用行星式玛瑙研磨机研磨后,过 100 目的尼龙筛备吸附实验用。

1.2 静态吸附实验

选择土壤环境中常见的化学组分以及 pH 值和温度,研究其对土壤吸附 Cr(VI)和 As(V)的影响。这些化学组分包括:共存金属离子 Pb、Cd、As(V)或 Cr(VI),无机盐类 NaNO_3 和 KH_2PO_4 ,有机类物质腐植酸(HA)、表面活性剂(SSA,十二烷基苯磺酸钠)、有机氯农药(OCPs,由 α 、 β 、 γ 、 δ -六六六、O'P-DDT、P'P-DDE 组成的混合物)。依据铬渣浸出液的浓度($1.56 \sim$

$9.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),选定 Cr(VI)和 As(V)分别为 2 、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 高低两个浓度。根据预实验的结果(未列出),选择 Cr(VI)和 As(V)吸附实验的土水比分别为 1:5 和 1:15。实验中称取一定质量的土壤样品于 1 L 的烧杯中,加入一定体积的 Cr(VI)或 As(V)标准储备液和二次去离子水,及上述各种化学组分的溶液,使得体系总体积为 400 mL。用磁力搅拌器连续搅拌吸附 6 h 后,离心分离(转速 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,离心 10 min),测定平衡溶液中 Cr(VI)和 As(V)的含量,利用差减法获得吸附量。

1.3 土柱淋溶实验

根据 1.2 的实验结果选择对土壤吸附 Cr(VI)和 As(V)影响较大的主要因素进行土柱淋溶实验。土柱的内径和高度分别为 3.5 cm 和 30 cm。实验中用二次去离子水分别配置含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ (使得模拟溶液的离子强度接近土壤溶液的离子强度)的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液,Cr(VI)和 As(V)的浓度均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。保持入水流速为 $10 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$,进行连续淋溶。实验过程中土体温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。每隔一定时间,在土柱底端取样口取淋出液,记录取样时间、淋入液体积、淋出液体积,测定淋出液中 Cr(VI)、As(V)的含量。实验结束后,采集土柱顶部和底部各 3 cm 高的土壤样品分析其中 Cr 和 As 的总量并进行结合态和价态分析。

1.4 分析测试方法

土壤中 Cr 和 As 的总量分析采用酸全量消解法^[7]。结合态分析采用 Tessier 连续萃取法^[4]。考虑到交换态 Cr(VI)和 As(V)的有效萃取,将 Tessier 连续萃取法的第一步进行了改进,即采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 萃取土壤中的 Cr 和 As。由于 Cr 和 As 的氧化态及还原态具有不同的迁移性和毒性,因此对于淋溶实验后土壤中的 Cr(VI)、Cr(III)和 As(V)、As(III)的含量进行了分析^[11-12]。

分别采用二苯碳酰二肼分光光度法(WFJ2-7200 型可见分光光度计,上海尤尼柯有限公司)和原子吸收石墨炉法(美国 PerkinElmer 公司,AA700 配石墨炉装置和 FIAS100 流动注射氢化发生装置)测定 Cr(VI)和总 Cr 的含量。通过改变还原剂的浓度,利用流动注射氢化发生-原子吸收分光光度法测定 As(III)和总 As 的含量^[13]。

2 结果与讨论

2.1 溶液化学环境对土壤吸附 Cr(VI)和 As(V)的影响

图 1(a, b)表示的是溶液化学环境对土壤吸附

Cr(VI)和 As(V)的影响情况。由图 1(a, b)可以看出,共存金属阳离子 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 对 Cr(VI)和 As(V)阴离子的吸附基本没有影响, 主要是因为 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 在土壤颗粒表面吸附时, 占据的吸附点位与 Cr(VI)和 As(V)阴

离子吸附时占据的吸附点位不同, 不构成竞争吸附。当 Cr(VI)浓度较低($2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时, 共存的 As(V) (浓度 $0.04\sim 40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)不会影响 Cr(VI)的吸附, 而当 Cr(VI)浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 随着共存 As(V)浓度的增加, Cr

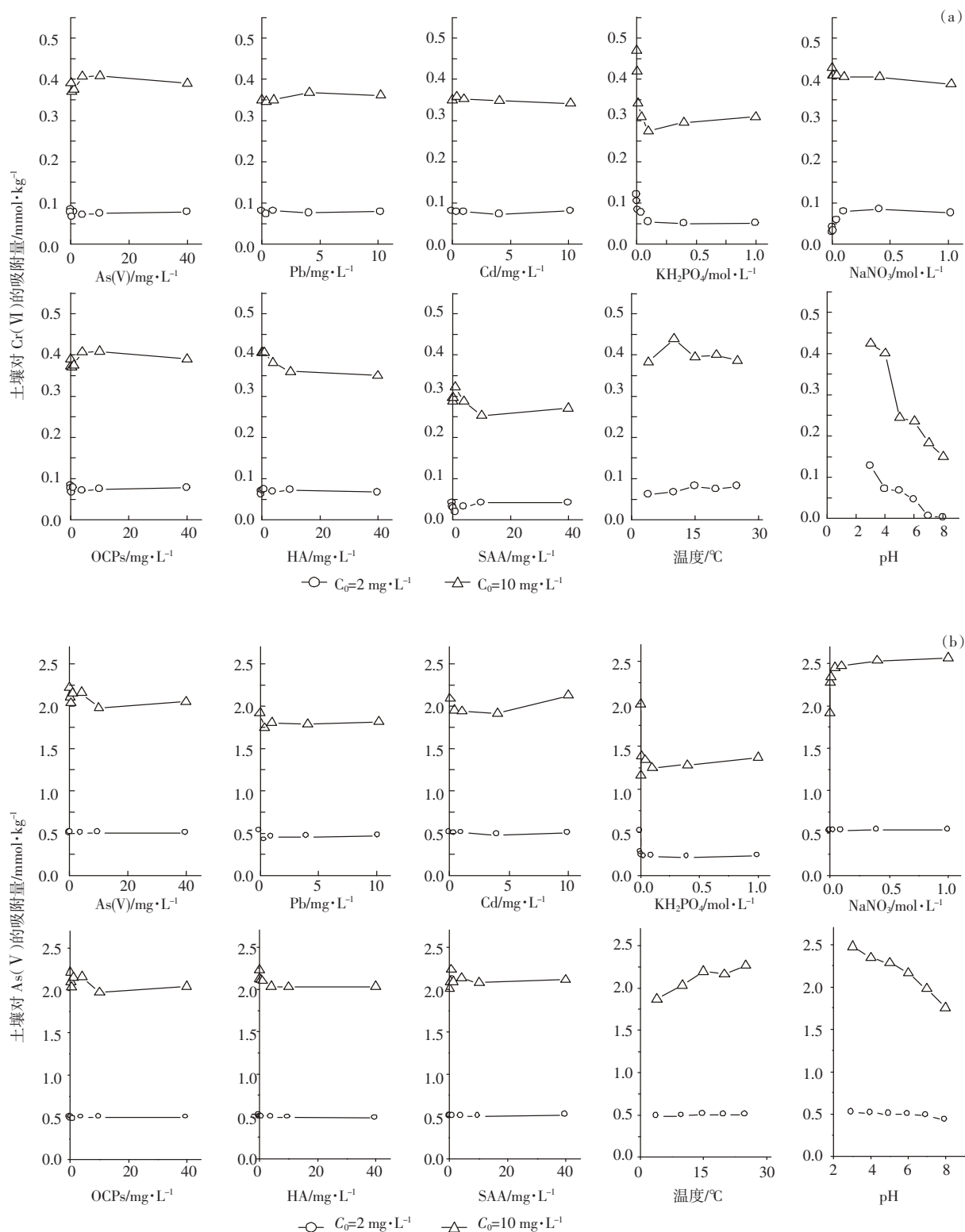


图 1 (a, b)溶液化学环境对土壤吸附 Cr(VI)和 As(V)的影响

Figure 1 (a, b) Effects of chemical environment in solution on Cr(VI) and As(V) adsorption by soil

(VI)的吸附量增加,但是增加的幅度并不明显。共存 Cr(VI)对 As(V)吸附的影响与 As(V)对 Cr(VI)吸附的影响规律相似。从理论上讲,Cr(VI)和 As(V)在土壤中均以阴离子形式存在,都属于专性吸附离子^[14],二者在土壤中共存时,可能表现为相互抑制的作用。而实验结果却与之相反,即表现为两者共存时,具有相互促进吸附的作用。已有研究对于 Cr(VI)和 As(V)共存时分别在黄土性土壤和低聚合羟基铁-蒙脱石复合体表面的静态竞争吸附实验也得到了相同的结论:共存 Cr(VI)和 As(V)促进了两者的吸附^[15-16],这可能是因为 Cr(VI)和 As(V)的阴离子之间通过形成离子对而发生了共沉淀。

Cr(VI)和 As(V)为高低两个浓度时,随着 KH_2PO_4 浓度的增加,Cr(VI)和 As(V)的吸附量逐渐减小,当 KH_2PO_4 浓度大于 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量基本保持不变。由于 As 与 P 同属第 V 族元素,它们的化学性质相似,并且 As 在土壤中形成的化合物与 P 的化合物相似,P 和 As 可以相互竞争土壤胶体上的吸附位点^[14]。而且磷酸盐可以作为土壤中溶解态和交换态 Cr 和 As 的浸提剂^[18],从而减少土壤胶体对 Cr 和 As 的吸附能力。 NaNO_3 对高浓度 As(V)的吸附略有促进作用,对于 Cr(VI)的吸附影响不大。有研究表明 NO_3^- 、 Cl^- 的存在对 Cr(VI)的吸附几乎没有影响,而 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的存在会抑制 Cr(VI)的吸附^[19]。

有机类物质(OCPs、HA 和 SSA)对高浓度 Cr(VI)和 As(V)的吸附略有抑制作用[除 OCPs 对 Cr(VI)吸附的影响],而对低浓度 Cr(VI)和 As(V)的吸附影响并不大。

高浓度 Cr(VI)和 As(V)的吸附量随着温度的升高,略有上升的趋势,而低浓度 Cr(VI)和 As(V)的吸附受温度的影响并不大。pH 值(2.0~8.0)的增加抑制了土壤对 Cr(VI)和 As(V)的吸附,低浓度 As(V)吸附时,受抑制的趋势不太显著。较低 pH 值条件下,土壤胶体带正电荷较多,使得阴离子的吸附量增大,且 OH^- 很少,几乎不与阴离子竞争吸附点位,Cr(VI)和 As(V)会大量吸附到土壤颗粒表面;随着体系 pH 的升高,溶液中的 OH^- 浓度逐渐增大, OH^- 会与 Cr(VI)和 As(V)的阴离子竞争吸附点位,而且随着 pH 的升高,土壤中的粘土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,不利于土壤对 Cr(VI)和 As(V)的吸附^[17]。

结合以上分析可知,溶液化学组分等因素不同程度上对 Cr(VI)和 As(V)在土壤表面的吸附产生了影响,比较而言 pH 值和 KH_2PO_4 的影响较大,因此选定

二者进行下一步土柱淋溶实验,考察它们对 Cr(VI)和 As(V)在土壤中迁移、转化的影响。

2.2 pH 值和 KH_2PO_4 对 Cr(VI)和 As(V)在包气带中迁移的影响

利用 Thomas 模型^[20]拟合的 Cr(VI)和 As(V)在 pH 值及 KH_2PO_4 ($0.01\sim1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)影响下的穿透曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,整体而言,Cr(VI)和 As(V)在 pH 值和 KH_2PO_4 影响下迁移速度的大小顺序是: $\text{pH} = 7.0 > \text{pH} = 6.0 + \text{KH}_2\text{PO}_4 > \text{pH} = 6.0 > \text{pH} = 4.0$ 。由静态吸附实验的结果可知,pH 值(4.0~7.0)的增加和 KH_2PO_4 ($0.01\sim1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的存在不利于 Cr(VI)和 As(V)的吸附,从而使二者在土壤中的垂向迁移速度增大。在淋溶前期,对于 $\text{pH} = 7.0$ 的土柱而言,虽然入水 $\text{pH} = 7.0$,但是由于土壤自身的缓冲作用,淋出液的 pH 值没有达到 7.0(6.0~7.0),因此 Cr(VI)和 As(V)

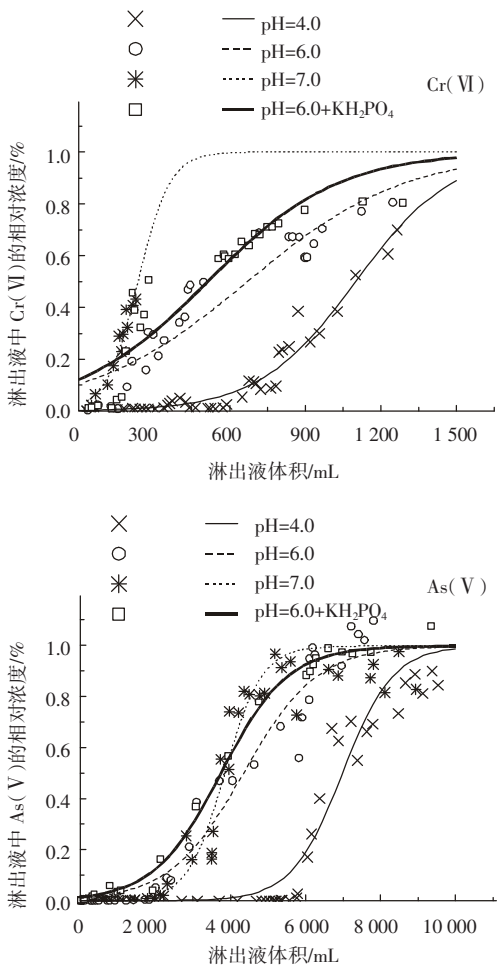


图 2 利用 Thomas 方程拟合的 Cr(VI)和 As(V)在不同条件下的淋溶曲线

Figure 2 Leaching curves of Cr(VI) and As(V) obtained according to the Thomas equation under different conditions

的迁移速度相对于理论上 pH=7.0 条件下的淋溶较慢些,淋溶曲线的拟合误差较大。

2.3 pH 值和 KH₂PO₄ 作用下 Cr 和 As 在土壤中的总量和形态分布情况

淋溶实验后,采集土柱顶部(0~3 cm)和底部(27~30 cm)的土壤样品,分析其中 Cr 和 As 的总量,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,pH 值(4.0~7.0)的升高和 KH₂PO₄(0.01~1.0 mol·L⁻¹)的存在不利于土壤对 Cr(VI)和 As(V)的吸附,因此随着 pH 的增加土壤中 Cr 和 As 的含量有所下降,淋溶液中 KH₂PO₄(0.1 mol·L⁻¹)的存在也使得土壤中 Cr 和 As 的含量降低。污染物进入土壤后,首先要在表层土壤中达到饱和和吸附后,才会向下迁移,进入更深层的土壤中,因此本研究中土柱顶部土壤中重金属的含量要略大于底部土壤中的,说明底部土壤可能仍未达到饱和吸附。相同淋溶条件下,土壤中 Cr 的含量要大于 As 的含量,这一结论与静态吸附实验的结果并不一致,说明在淋溶实验长期饱水条件下可能有较大部分的 Cr(VI)被还原生成 Cr(III),而土壤对 Cr(III)的吸附能力则较强^[8]。

淋溶前后土壤中重金属的形态分布情况如图 4 所示。整体而言,淋溶后残渣态 Cr 和 As 的相对含量

较淋溶前的均有所降低,其他 4 种形态 Cr 和 As 的相对含量有不同程度的提高。但是 Cr 和 As 各形态的绝对含量相对于原土样均有显著的增加,说明各形态 Cr 和 As 含量的增加是由淋溶过程中外源金属的进入引起的。土柱顶部和底部各形态 Cr 的相对含量差异并不大。相对于 pH = 6.0 情况下的淋溶结果而言, pH = 4.0 时,交换态 Cr 的相对含量增加的较多,残渣态和有机结合态的相对含量略有下降,这是因为在较低 pH 条件下,土壤胶体上有较多的负电荷^[21],因静电作用而被吸附的 Cr(VI)和 As(V)的含量增加。 pH = 7.0 时,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cr 的相对含量分别平均增加了 0.7%和 3.8%,其他 3 种形态 Cr 的相对含量略有降低,但是降幅不大。 KH₂PO₄ 的存在降低了可交换态和铁锰氧化物结合态 Cr 的相对含量(分别平均为 0.7%、9.5%),有机结合态 Cr 所占的比例升高了约 15%,碳酸盐结合态和残渣态 Cr 的比例基本不变。

对于不同淋溶条件下土壤中 As 的某种结合态而言,土柱顶部和底部的相对含量有一定的差异。相对于 pH = 6.0 条件下的淋溶而言, pH 值为 4.0 时,土柱底部交换态 As 的相对含量增加的较多(平均 10%),

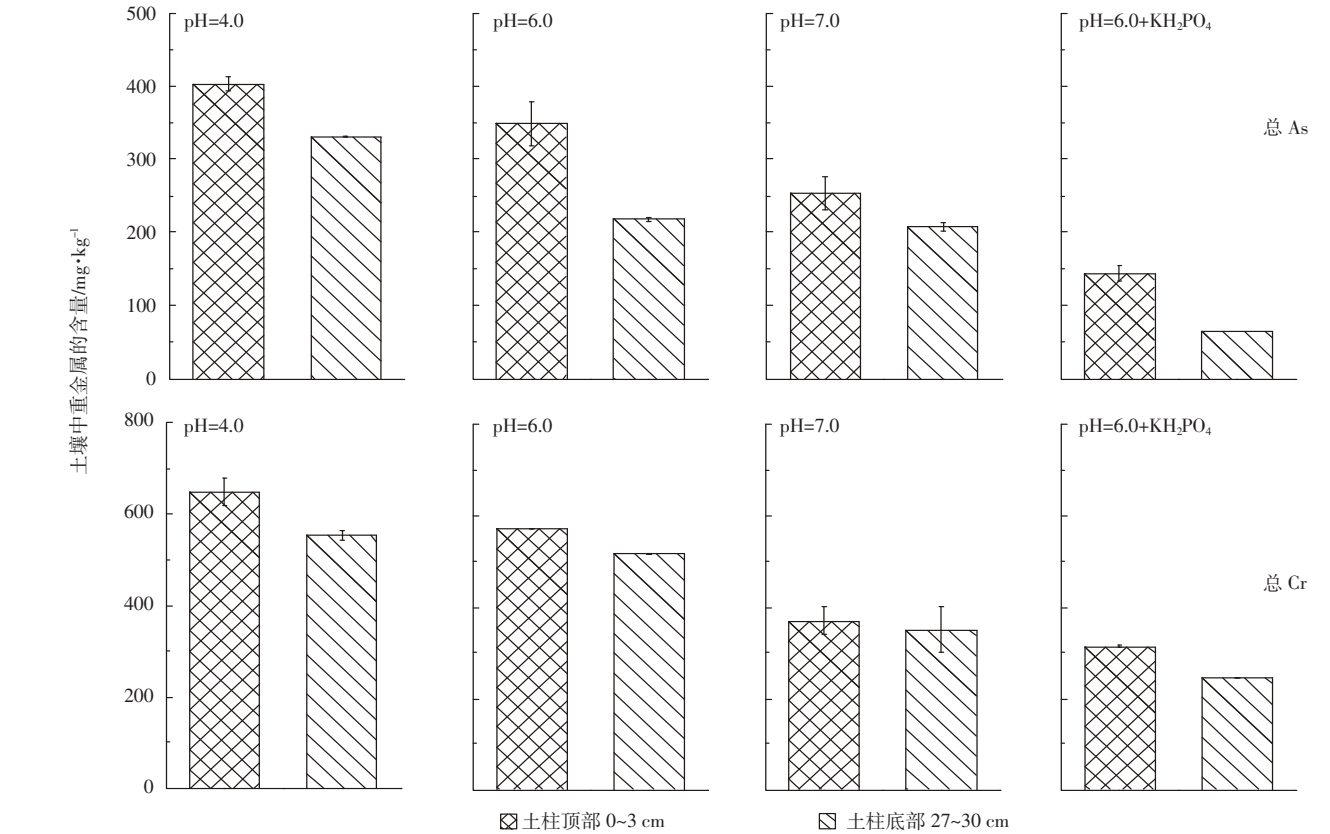


图 3 土柱淋溶实验后土壤中 Cr 和 As 的总量

Figure 3 Total content of Cr and As in soils after soil column leaching tests

土柱顶部和底部残渣态 As 的相对含量均比 pH = 6.0 条件下的低约 40%，土柱顶部 Fe-Mn 氧化物和残渣态 As 的相对含量有所增加。pH = 7.0 的淋溶条件下，Fe-Mn 氧化物结合态 As 的相对含量增加的较多 (26.8%~27.8%)，碳酸盐结合态 As 的相对含量略有增加 (平均 2.2%)，其他 3 种形态 As 的相对含量均有所下降。碳酸盐结合态 As 的相对含量增幅基本一致 (平均 5.2%)。在 pH = 6.0、KH₂PO₄ 存在时，土柱上部 Fe-Mn 氧化物结合态和残渣态 As 的相对含量有所增加，交换态和碳酸盐结合态 As 的相对含量略有降低，土柱底部各形态 As 的相对含量变化不大。不同淋溶条件下，有机结合态 As 的相对含量变化的并不大。

一般认为交换态的重金属在土壤环境中最活跃，易被吸附、淋失或者发生反应转化为其他形态^[4]。本文的研究结果可知，低 pH 下的淋溶使得交换态 Cr 和 As 的相对和绝对含量增加了，即提高了重金属的生

物可利用性。KH₂PO₄ 的存在降低了交换态 Cr 和 As 的相对含量。

2.4 pH 值和 KH₂PO₄ 作用下 Cr(VI)和 As(V)在土壤中的还原情况

本实验在长期饱水相对缺氧的情况下，部分 Cr(VI)和 As(V)发生了还原反应生成了 Cr(III)和 As(III)，Cr(III)和 As(III)的生成降低了 Cr(VI)和 As(V)的活动性，改变了 Cr 和 As 的毒性。二者发生还原反应的程度如图 5 所示。由图 5 可以看出，土柱顶部 Cr(III)和 As(III)所占的比例与土柱底部的差别并不大，说明土柱顶部和底部的氧化还原条件基本相同。土壤中 Cr(III)占有相当大部分的比例 (平均 95%)，比淋溶前的比例提高了 5.4%~17.0%。相对而言，As(V)发生还原反应的程度要小于 Cr(VI)的，土壤中 As(III)所占的比例为 5.3%~11.6%。因为在 pH = 6.0 条件下，Cr(VI)和 As(V)主要发生的还原反应如 (1)、(2) 表达式所

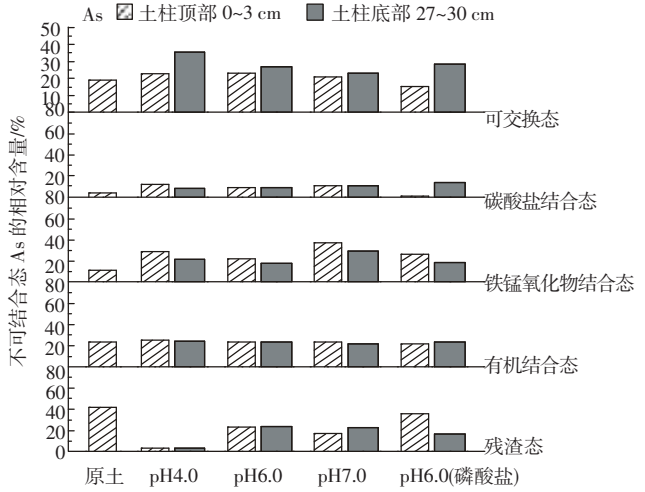
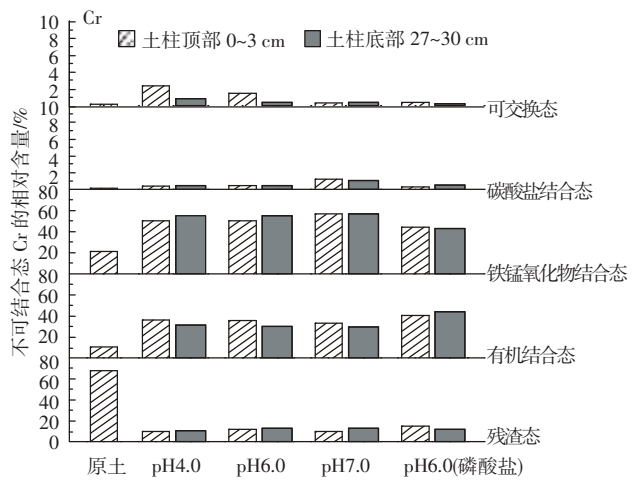


图 4 土柱淋溶实验前后土壤中各形态 Cr 和 As 的相对含量

Figure 4 Relative concentrations of Cr and As in different fractions before and after soil column leaching tests

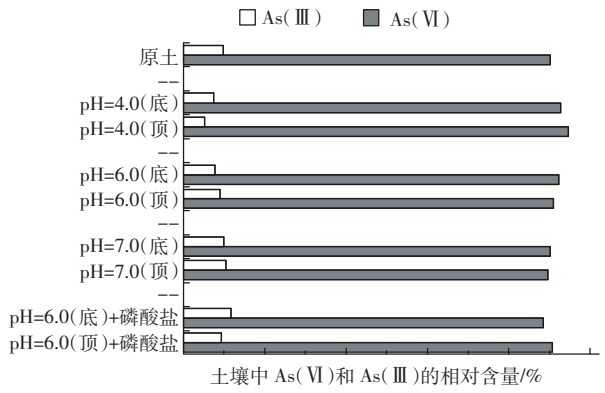
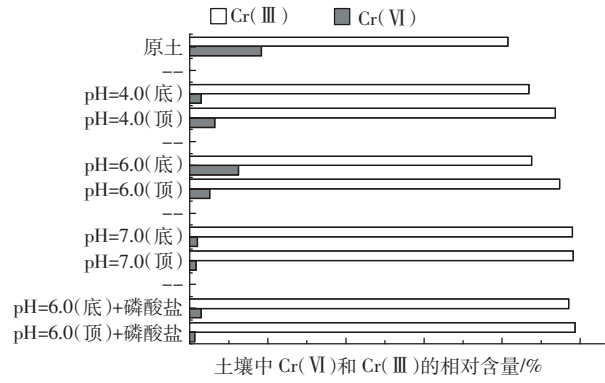
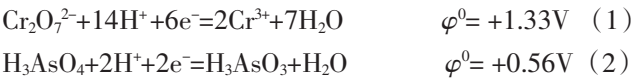


图 5 土柱淋溶实验前后土壤中 Cr(VI), Cr(III)和 As(V), As(III)的相对含量

Figure 5 Relative concentration of Cr(VI), Cr(III) and As(V), As(III) in soil before and after soil column leaching tests

示:



(1)式的标准电极电势要大于(2)式的,因此相同条件下 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 较 H_3AsO_4 更容易获得电子发生还原反应。pH 值的升高有利于 Cr(Ⅲ)和 As(Ⅲ)的生成。一般认为 Cr(Ⅵ)和 As(V)容易在碱性体条件下发生还原反应^[9]。磷酸盐存在时, Cr^{3+} 和 As^{3+} 可能与 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 形成沉淀,促进还原反应的进行。

3 结论

在所研究的众多因素中,pH 值的升高(2.0~8.0)和 KH_2PO_4 (0.01~1.0 mol·L⁻¹)的存在不利于研究区域内农田土壤对 Cr(Ⅵ)和 As(V)(金属浓度均分别为 2、10 mg·L⁻¹)的吸附,而其他因素对 Cr(Ⅵ)和 As(V)吸附的影响并不明显。pH 值(4.0~7.0)的增大和 KH_2PO_4 的存在(0.1 mol·L⁻¹)有利于 Cr(Ⅵ)和 As(V)在土壤中的垂向迁移,同时降低了二者在土壤中的富集量。低 pH 值(4.0)下的淋溶提高了土壤中交换态 Cr 和 As 的含量,即 Cr 和 As 的生物可利用性被提高了。高 pH (7.0)下及 KH_2PO_4 存在时的淋溶减小了交换态 Cr 和 As 的含量,降低了 Cr 和 As 的生物可利用性。实验在饱和水的条件下,土壤中有平均 95% Cr(Ⅵ)和 11%的 As(V)发生了还原反应生成了 Cr(Ⅲ)和 As(Ⅲ),从而在一定程度上降低了 Cr(Ⅵ)和 As(V)的迁移性,但是也改变了二者的毒性。

参考文献:

[1] Wittbrodt T, Palmer C D. Reduction of Cr(V) in the presence of excess soil fulvic acid[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 1-25.

[2] Grolimund D, Borkovec M, Barmettler K, et al. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 3118-3123.

[3] Kamaludeen S P B, Megharaj M, Juhasz A L, et al. Chromium-microorganisms interactions in soils: Implications to remediation[J]. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2003, 178: 93-164.

[4] Akhtar M S, Richards B K, Medrano P A, et al. Dissolved phosphorus losses from undisturbed soil core:Related to adsorption strength, flow rate, or soil structure[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2003, 67: 458-470.

[5] Barrow N J, Whelan B R. Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil and by goethite, and on uptake by plants[J]. *Eur J Soil Sci*, 1998, 149: 683-692.

[6] Bowell R J. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils [J]. *Appl Geochem*, 1994, 9: 279-286.

[7] Tessier A, Campbell P G C, Bassoon M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51:

844-851.

[8] Jardine P M, Fendorf S E, Mayes M A, et al. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 2939-2944.

[9] Roukolainen M, Pansar-Kallio M, Haapa A, et al. Leaching, runoff and speciation of arsenic in a laborator mesocosm[J]. *Sci Total Environ*, 2000, 258: 139-147.

[10] Chinese Standard Institution, GB15618. Environmental quality standard for soils[S]. 1995.

[11] US. Environmental Protection Agency. Minteqaqzprodefaz. A geochemical assessment model for environmental systems: Version3.0 EPA/600/3-911021[M]. U.S. EPA: Washington, DC. 1991.

[12] Balasoio C F, Zagury G J, Louise Deschénes. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: Influence of soil composition[J]. *Sci Total Environ*, 2001, 280: 239-255.

[13] Sigrist M E, Beldoménico H R. Determination of inorganic arsenic species by flow injection hydride generation atomic adsorption spectrometry with variable sodium tetrahydroborate concentrations [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2004, 59: 1041-1045.

[14] 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 土壤、矿物对 Cr(Ⅵ)吸附机制的研究[J]. 农业环境保护, 1993, 12: 150-152.

CHEN Ying-xu, ZHU Zu-xiang, HE Zeng-yao. The study of the mechanisms of Cr(Ⅵ) adsorption by soil and mineral[J]. *Agro-Environment protection*, 1993, 12: 150-152.

[15] 王雪莲, 廖立兵, 姜 浩, 等. 砷酸根及铬酸根在低聚合羟基铁-蒙脱石复合体表面的竞争吸附 [J]. 北京科技大学学报, 2003, 25(6): 495-500.

WANG Xue-lian, LIAO Li-bing, JIANG Hao, et al. Competitive adsorption of arsenate and chromate on hydroxy-Fe-montmorillonite complex[J]. *J U Sci Technol Beijing*, 2003, 25(6): 495-500.

[16] 易 秀, 李五福. 黄土性土壤中铬(VI)砷(V)交互作用及钙镁对其吸附的影响[J]. 西北农业学报, 2005, 14: 167-172.

YI Xiu, LI Wu-fu. Interactions between Cr(Ⅵ) and As(V) and Influences of Ca²⁺ and Mg²⁺ on adsorption of loessial soil[J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2005, 14: 167-172.

[17] 魏显有, 王秀敏, 刘云惠, 等. 土壤中砷的吸附行为及其形态分布研究[J]. 河北农业大学学报, 1999, 22(3): 28-31.

WEI Xian-you, WANG Xiu-min, LIU Yun-hui, et al. The study of the adsorptive behaviour of arsenic in soil and Its form distribution[J]. *J Agr U Hebei*, 1999, 22(3): 28-31.

[18] 黄卿端, 王 果, 汤榕雁, 等. 酸性土壤有效砷提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(3): 610-611.

HUANG Qing-rui, WANG Guo, TANG Rong-yan, et al. Extraction method for available arsenic in acid soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(3): 610-611.

[19] Stollenwerk K G, Grove D B. Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near telluride, colorado[J]. *J Environ Qual*, 1985, 14: 150-155.

[20] Thomas H C. Heterogeneous ion exchange in a flow system[J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 66: 1664-1666.

[21] Pansar-Kallio M, Manninen P K G. Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH[J]. *Sci Total Environ*, 1997, 204: 193-200.