

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第11期

Vol.38 No.11

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

天津市非道路移动源污染物排放清单开发	张意, Andre Michel, 李东, 张欣, 吴琳, 张衍杰, 马超, 邹超, 毛洪钧 (4447)
基于移动监测和土地利用回归模型的上海市近地面黑碳浓度空间模拟	彭霞, 余倩楠, 龙凌波, 刘敏, 徐茜, 魏宁, 周陶冶 (4454)
鄂东典型工业城市大气 PM ₁₀ 中元素浓度特征和来源分析	占长林, 张家泉, 郑敬茹, 姚瑞珍, 刘红霞, 肖文胜, 刘先利, 曹军骥 (4463)
常州夏秋季 PM _{2.5} 中碳质气溶胶特征及来源	叶招莲, 刘佳澍, 李清, 马帅帅, 许澎 (4469)
徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析	范美益, 曹芳, 张园园, 鲍孟盈, 刘晓妍, 张雯淇, 高嵩, 章炎麟 (4478)
南宁市一次污染过程大气颗粒物理化特性及来源	刘慧琳, 陈志明, 李宏姣, 蒋靖坤, 张强, 黄炯丽, 毛敬英, 梁桂云, 杨俊超, 张达标, 莫招育 (4486)
西安市秋冬季不同空气质量下可培养微生物气溶胶浓度和粒径分布	李婉欣, 路瑞, 谢铮胜, 王金龙, 范春兰, 刘鹏霞, 李彦鹏 (4494)
黄渤海海域秋季营养盐及有色溶解有机物分布特征	唐永, 孙语嫣, 石晓勇, 韩秀荣, 苏荣国 (4501)
华东沿海滩涂区表层沉积物重金属含量特征及风险评价	张明, 鲍征宇, 陈国光, 雍太健, 朱意萍, 梁晓红 (4513)
基于地球化学特性的海州湾海洋牧场沉积物重金属研究	李大鹏, 张硕, 张中发, 罗娜, 魏青青, 张瑞, 黄宏 (4525)
尼洋河流域水化学特征及其控制因素	张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵森, 蔡月梅 (4537)
南亚热带地区水库夏季铁、锰垂直分布特征	杨思远, 赵剑, 余华章, 彭亮, 肖利娟 (4546)
辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估	张晓娇, 柏杨巍, 张远, 马淑芹, 郭昌胜, 张莉 (4553)
东太湖渔业养殖对沉积物营养盐的影响	何肖微, 储瑜, 曾巾, 赵大勇, 陆建明, 曹萍, 吴庆龙 (4562)
浑太河不同水生态区营养盐对底栖硅藻的影响及阈值	张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 臧小苗, 张晓娇 (4570)
水环境条件对三峡库区消落带狗牙根根磷养分淹水浸泡释放的影响	肖丽微, 朱波 (4580)
野鸭湖湿地芦苇根际微生物多样性与磷素形态关系	滕泽栋, 李敏, 朱静, 宋明阳 (4589)
人为扰动背景下城市边缘溪流底质硝化-反硝化潜力分析	李如忠, 郑侠, 高苏蒂, 叶舟 (4598)
不同扰动下外源磷在形态磷间的分布规律	蔡顺智, 李大鹏, 唐鑫煜, 李浩冉, 朱伟, 黄勇 (4607)
伊乐藻-高效脱氮微生物协同作用对污染水体氮素脱除机制的影响	王浩, 李正魁, 张一品, 丁帮璟 (4617)
零价铁活化过硫酸钠去除废水中的砷(V)	周孜迈, 邓文娜, 杨艺琳, 孙艳秋, 王悦, 柳听义, 王中良 (4623)
nZVI/AC 复合材料对水中锑的去除	蒋婷, 鲍玥, 李威, 方荣业, 史惠祥 (4632)
流态对生物添加强化硝化效果的影响	于莉芳, 杜倩倩, 张茹, 杨秀玲, 李初, 渭思思, 冯云堂 (4641)
温度对 SBR 生物脱氮效能及胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (4648)
温度对间歇曝气 SBR 短程硝化及硝化活性的影响	刘宏, 彭永臻, 卢炯元, 李慧, 南彦斌, 王瑾, 陈永志 (4656)
不同诱导模式下 CAST 工艺的亚硝酸盐型反硝化除磷能力	马娟, 王谨, 俞小军, 张伟, 魏雪芬, 陈永志, 田文清 (4664)
污水处理厂 CANON 工艺小试	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (4673)
SBR 加载不同粒径磁性活性炭对其污泥颗粒化进程的影响机制	信欣, 管蕾, 郭俊元, 刘洁, 冯梅, 余婷婷 (4679)
常温下厌氧氨氧化污泥的储存及活性恢复	黄佳路, 王小龙, 高大文 (4687)
同步脱氮除磷好氧颗粒污泥培养过程微生物群落变化	高景峰, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲, 张丽芳, 张树军, 高永青, 张帅 (4696)
硫酸盐和 Fe(II) EDTA-NO ₃ /Fe(III) EDTA 厌氧还原过程特性及微生物群落分析	张玉, 万方, 周集体 (4706)
SBR 系统外加磁场对微生物群落多样性和处理效果的影响	耿淑英, 付伟章, 王静, 郑书联 (4715)
安徽某铁矿排土场废矿石中产酸微生物群落	杜泽瑞, 郝春博, 裴理鑫, 卫朋飞, 张鑫, 鲁艳春 (4725)
典型集雨人饮地区窖水微生物群落多样性及差异解析	杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (4733)
表层沉积物中 6:2 氟调醇生物降解对细菌群落结构的影响	王丹, 侯珍, 张琪, 周莹, 卢晓霞 (4747)
外源环烷酸在土壤中的降解过程及对微生物群落结构的影响	刘艳秋, 赵嫣然, 刘梦娇, 樊灏, 黄艺 (4756)
1 株异养硝化-好氧反硝化细菌 DK1 的分离鉴定及其脱氮特性	牟东阳, 靳鹏飞, 彭永臻, 李夕耀, 张琼, 何建中 (4763)
重庆缙云山 4 种典型植被覆盖下汞的释放通量及影响因素	杨光, 孙涛, 安思危, 马明 (4774)
模拟氮沉降对闽江口淡水感潮沼泽湿地 CO ₂ 、CH ₄ 排放通量的短期影响	李冬冬, 仝川, 谭立山, 陈坤龙, 孙东耀, 黄佳芳 (4782)
地膜覆盖对稻-油轮作农田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	石将来, 郝庆菊, 冯迪, 张凯莉, 石孝均, 江长胜 (4790)
西安市公园土壤多环芳烃污染特征、来源及风险评价	周燕, 卢新卫 (4800)
不同沙生灌木下土壤颗粒及重金属空间分布特征	代豫杰, 郭建英, 董智, 李锦荣, 李红丽 (4809)
不同水分梯度下 UV-B 辐射对 2 个稻田土壤碳氮转化的影响	蒋梦蝶, 王秋敏, 徐鹏, 周维, 郭磊, 胡荣桂 (4819)
喀斯特灌丛土壤丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响因子	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧, 胡亚军 (4828)
生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果	段然, 胡红青, 付庆灵, 寇长林 (4836)
反复冻融与高温老化对神污染土壤固化稳定化效果的影响	杨洁, 钱赵秋, 王旌 (4844)
皂角苷和柠檬酸联合对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除及其稳定性特征	叶涛, 黄丽, 张克强, 张斌, 常红, 刘智杰, 杜连柱 (4850)
针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性	王锐, 朱朝菊, 向文军, 方敦, 杨小洪, 吴少尉, 魏世勇 (4860)
塑胶跑道中有机磷酸酯的含量及健康风险	印红玲, 刘琴, 廖林群, 王震, 罗怡, 邓旭, 丁凌刚, 唐铭 (4868)
农业废物堆肥中理化参数对 GH6 家族基因影响	陈耀宁, 苟宇, 黎媛萍, 伍艳馨, 陈艳容, 李辉, 刘耀, 汪元南, 张道利, 朱福造, 曾光明 (4874)
F/M 及 HRT 对果蔬垃圾厌氧发酵产氢的影响	李标, 孔晓英, 李连华, 袁振宏, 孙永明, 吕鹏梅 (4882)
环境模型中敏感性分析方法评述	陈卫平, 涂宏志, 彭驰, 侯鹰 (4889)
《环境科学》征稿简则 (4462) 《环境科学》征订启事 (4672) 信息 (4647, 4705, 4789)	

反复冻融与高温老化对砷污染土壤固化稳定化效果的影响

杨洁¹, 钱赵秋², 王旌^{1*}

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 通过无侧限抗压强度、渗透系数、浸出浓度以及形态分布测试, 分别考察了不同条件下反复冻融和高温老化作用对砷污染土壤固化或稳定化效果的影响, 同时利用扫描电镜分析了稳定化土壤的微观形貌变化。结果表明, 反复冻融和高温老化处理均会不同程度地削弱固化土壤的抗压强度, 并提高其渗透系数。两种处理会增加稳定化土壤中砷的不稳定形态, 从而增大其浸出浓度, 如反复冻融处理300次后, 稳定化土壤中砷的不稳定形态增加了19.81%, 浸出浓度由 $115.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $151.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 80℃高温老化10 h后, 砷的不稳定形态增加了25.1%, 浸出浓度增加至 $164.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反复冻融次数的增加、老化温度的升高以及老化时间的延长, 均会分别增大对固化/稳定化效果的影响。稳定化土壤经反复冻融和高温老化处理后, 会发生不同程度的碎裂, 呈现结构松散状。

关键词: 高温老化; 反复冻融; 砷; 污染土壤; 固化/稳定化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)11-4844-06 DOI: 10.13227/j.hjks.201704086

Effects of Repeated Freezing and Thawing and High Temperature Aging on the Solidification and Stabilization of Arsenic Contaminated Soil

YANG Jie¹, QIAN Zhao-qiu², WANG Jing^{1*}

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The impact of solidification and stabilization effects on arsenic (As) contaminated soil before and after repeated freezing and thawing or high temperature aging was investigated by tests of unconfined compressive strength (UCS), permeability, leaching concentration and fractionation. The microstructure appearance of the soil was observed using SEM. The results show that the UCS of solidified soil decreases and its permeability increases after repeated freezing and thawing or high temperature aging. In stabilized soil, the unstable species of As increase and the leaching concentration of As rises accordingly after both treatments. The concentration of unstable species of As increased accordingly by 19.81% and 25.1%, and the leaching concentration rose from $115.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $151.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $164.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectively after 300 freeze-thaw treatments or under 10 h of high temperature aging under 80℃. In general, the influence of the effects increases with more freeze-thaw events and higher temperature aging of longer duration. More damage and fragmentation was observed after both treatments.

Key words: high temperature aging; repeated freezing and thawing; arsenic; contaminated soil; solidification and stabilization

含砷矿石的开采以及砷剂在工业生产中的广泛应用导致了我国土壤砷污染形势十分严峻, 包括广西、湖南、广东、新疆在内的诸多省份的土壤都受到了大量的砷污染^[1,2]。目前, 针对包括砷在内的重金属污染土壤, 我国应用最为广泛的修复技术是固化/稳定化。该技术是通过物理塑封或改变化学形态降低污染物的迁移能力和生物有效性^[3,4], 并未从总量上将污染物从土壤中去除, 因此对于该技术处理后土壤的稳定性评估方法的选择尤为关键。目前, 针对固化/稳定化土壤, 我国应用最为广泛的效果评估方法为硫酸硝酸法^[5]和醋酸缓冲液法^[6]。然而, 该两种方法均为静态式的土壤重金属浸出方法, 无法反映土壤暴露在不同实际场景中的动态变化过程, 因此无法有效评估固化稳定化土壤的长期

稳定效果^[7,8]。事实上, 固化/稳定化修复后的土壤在现实应用场景中往往会受到冻融、高温、碳化等自然条件变化的胁迫影响, 从而影响其理化性能和长期稳定性能, 导致重金属重新释放到自然环境中^[9~11]。因此, 在固化/稳定化效果评估工作中, 根据我国地理和气候特征, 开展环境胁迫模拟实验, 以加速土壤理化性能的变化以及重金属污染物在土壤中的释放, 可以为固化/稳定化土壤的长期稳定效果评估提供一定的参考。

收稿日期: 2017-04-10; 修订日期: 2017-05-22

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201509035)

作者简介: 杨洁(1979~), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为污染场地风险评估、土壤和地下水修复技术, E-mail: yjtony98@vip.163.com

* 通信作者, E-mail: wangjingsean@sina.com

本实验针对重金属砷,通过反复冻融和高温老化处理对固化/稳定化处理前后的污染土壤开展环境胁迫模拟实验,考察不同冻融和高温条件对固化土壤物理性能和稳定化土壤浸出浓度的影响,采用形态分析和扫描电镜等手段对影响机制进行探讨,以期为重​​金属污染土壤固化/稳定化长期效果评估方法的建立提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 供试样品和材料

实验用土壤取自广西某场地,采集 0 ~ 20 cm 污染土壤,土壤样品经风干、研磨、过 2 mm 筛后备用。供试土壤 pH 值为 7.2,重金属含量及浸出浓度如表 1 所示。实验用固化剂为普通硅酸盐水泥(A. O 42.5),稳定剂为某商业化稳定药剂,该稳定剂主要成分为天然矿物,已在我国部分重金属污染土壤固化/稳定化修复工程中得到应用。

表 1 供试土壤重金属含量及浸出浓度

Table 1 Total volume and leaching concentration of metals in the soil

重金属	污染含量/mg·kg ⁻¹	浸出浓度/mg·L ⁻¹
砷	3141.67	1.63
镉	0.24	ND
铬	43.32	ND
铅	8.97	ND
锌	40.57	ND
铜	15.93	ND
镍	14.83	ND
汞	0.22	ND

1.2 实验方法

1.2.1 固化/稳定化处理

取若干供试土壤于搅拌锅中,以 35% 的添加比例(质量分数)添加水泥,以水土比 0.5 加入去离子水,于水泥胶砂搅拌机中机械搅拌均匀。搅拌后的固化土壤分别置于边长为 70 mm 的立方体试模或内径 60 mm,高 150 mm 的圆柱体试模中制备固化块,静置 1 d 后拆模、养护。

取若干供试土壤于玻璃杯中,按实验所用商业稳定剂的一般使用方法以 1% (质量分数)添加稳定剂,以水土比 1:1 添加去离子水,搅拌均匀。

上述固化块与稳定化土壤置于恒温恒湿养护箱中在相对湿度 95%、温度 20℃ 条件下养护 7 d。

1.2.2 反复冻融实验方法

取养护完毕的固化或稳定化样品,置于反复冻融箱中(TDR-28,天津港源试验仪器厂)开展反复冻融实验,冻融温度为 -20℃ ~ 20℃,单次冻融循环

周期约为 3 h,分别冻融 100、150、200、250 和 300 次。

1.2.3 高温老化实验方法

取养护完毕的固化或稳定化样品,分别在 60℃ 和 80℃ 下开展高温老化实验,老化时间分别为 4、6、8 和 10 h。

上述实验结束后,固化样品开展无侧限抗压强度和渗透系数测试,稳定化样品开展浸出浓度测试,每组实验设置 3 个平行样品。

1.3 测试分析方法

1.3.1 物理性能测试

采用全自动抗折抗压一体机(DYE-300S,天津港源试验仪器厂)开展无侧限抗压强度测试,采用三轴渗透试验仪(TK-STTP-1,上海深尔科科技有限公司)进行渗透系数测试,即根据一定时间内渗流管中的水在一定固结压力和水压下下降的高度,利用达西定律计算渗透系数。

1.3.2 浸出浓度测试

采用硫酸硝酸法^[5]开展浸出浓度测试。用 pH = 3.20 ± 0.05 的硫酸硝酸溶液对土壤样品进行浸提,固液比(质量体积比)为 1:10,在 30 r·min⁻¹ 下翻转振荡 18 ~ 20 h。

1.3.3 形态分布测试与土壤形貌观察

采用 Tessier 五步分析方法^[12]测定砷的形态分布,如表 2 所示。采用扫描电子显微镜(S-4800,日立)对土壤样品微观结构进行观察。

1.3.4 砷测试方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ps7800,日立)对浸出液中的砷进行浓度测定。

表 2 形态分布测试提取方法

Table 2 Fractionation methods

重金属形态	提取条件
离子交换态	1 mol·L ⁻¹ Mg(NO ₃) ₂ (pH 7.0)
碳酸盐结合态	1 mol·L ⁻¹ NH ₄ Ac (pH 5.0)
铁锰氧化结合态	0.04 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl (pH 2.0)
硫化物及有机结合态	30% H ₂ O ₂ ; 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃
残渣态	浓硝酸和高氯酸

2 结果与讨论

2.1 反复冻融对固化/稳定化土壤稳定性能的影响

图 1 显示了不同条件反复冻融处理对固化土壤物理性能的影响。污染土壤经水泥固化后,其抗压强度为 3.22 MPa,渗透系数为 1.2 × 10⁻⁴ cm·s⁻¹。固化污染土壤经 150 次反复冻融后,其抗压强度略有上升,达到 3.88 MPa。事实上,水泥在污染土壤固

化中,可以通过水化反应形成水合硅酸钙(CSH)以及氢氧化钙等物质,使处理后的土壤具有一定的强度^[13]. 而 Glasser^[14]的研究认为,水泥在固化过程中,有三分之二的水化反应是在28 d完成. 因此,在冻融150次期间,固化土壤内部可能仍在发生水泥水化反应,从而导致抗压强度上升. 而固化土壤反复冻融200、250和300次后,其抗压强度又降至3.59、3.16和3.19 MPa,说明冻融处理对于固化土壤的强度具有一定的削弱影响. 同时,有研究者^[15]通过压汞实验对冻融前后的固化土壤进行孔隙测定,结果表明冻融处理会增大固化土壤的孔隙体积,从而提高土壤的渗透性能. 本实验中,固化土壤经反复冻融100、150、200、250和300次后,其渗透系数明显增大,分别为 3.16×10^{-4} 、 4.07×10^{-4} 、 4.15×10^{-4} 、 3.65×10^{-4} 和 $3.25 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

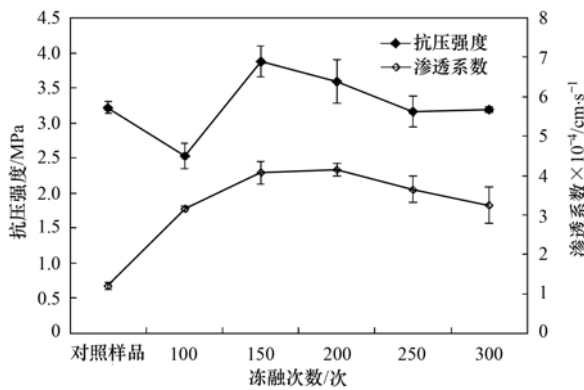


图1 反复冻融对固化土壤抗压强度及渗透系数的影响

Fig. 1 Unconfined compressive strength and permeability of solidified soil before and after freeze-thaw treatment

由图2可知,经稳定化处理后,污染土壤中砷的浸出浓度由 $1630 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 $115.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,稳定化效果十分显著. 而经过不同次数的反复冻融处理后,稳定化土壤中砷的浸出浓度有所增大,分别为131.5、132.5、139、134.3和 $151.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 当冻融次数达到300次时,砷的浸出浓度增大了31.2%. 这一结果表明,反复冻融处理可能会通过降低土壤对重金属的固持能力,增加土壤中重金属的生态风险^[16].

事实上,固化/稳定化处理后的土壤在部分实际处置方式下,如路基材料等,会因地域不同而受到不同程度的反复冻融影响. 在短时间内开展多次反复冻融处理,加速影响固化/稳定化土壤的物理特性和浸出浓度,在一定程度上可以反映其长期稳定性.

2.2 高温老化对固化/稳定化土壤稳定性能的影响

图3显示了不同条件高温老化处理对固化土壤

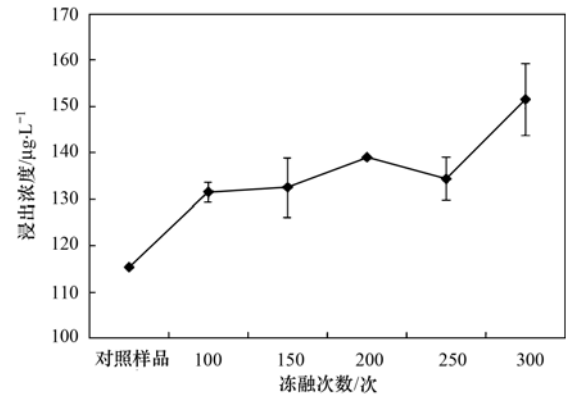


图2 反复冻融对稳定化土壤浸出浓度的影响

Fig. 2 Leaching concentration of stabilized soil before and after freeze-thaw treatment

物理性能的影响. 从中可知,高温老化处理会削弱固化土壤的抗压强度,在老化温度为 60°C 时,固化土壤的抗压强度在不同老化时间下由3.22 MPa分别下降至1.89、1.56、1.47和1.44 MPa. 老化温度提升至 80°C 时,其对固化土壤抗压强度的影响更大. 同时, 80°C 高温老化条件下,固化土壤的渗透系数有所升高,但老化温度为 60°C 时,其对固化土壤的渗透系数影响并不显著.

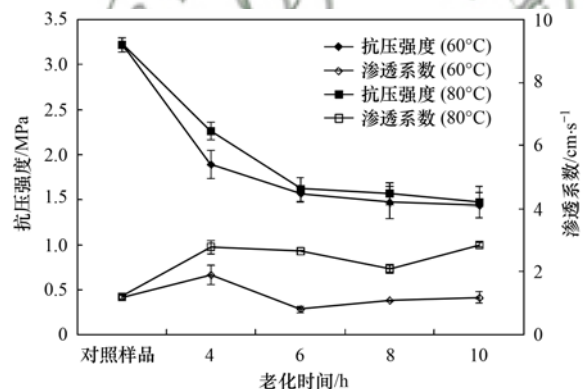


图3 高温老化对固化土壤抗压强度及渗透系数的影响

Fig. 3 Unconfined compressive strength and permeability of solidified soil before and after high temperature aging

由图4所示, 60°C 老化条件下,高温对稳定化土壤中砷浸出浓度的提升影响并不明显,但当老化温度为 80°C 时,砷的浸出浓度在不同老化时间下由 $115.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 分别增加至122.5、150、151和 $164.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 事实上,温度是影响重金属淋溶的重要因素之一^[17]. 尚小娟等^[18]在对垃圾堆肥土壤的研究中表明,温度对重金属的浸出行为表现显著的促进作用. 固化/稳定化土壤在其实际处置场景中,可能会受到局部区域持续高温的影响,采用高温老化胁迫实验加速破坏其稳定性能,在一定程度上可以反映其在实际场景中的长期效果.

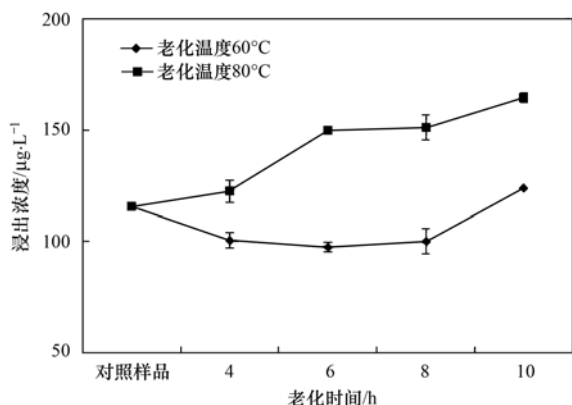


图4 高温老化对稳定化土壤浸出浓度的影响

Fig. 4 Leaching concentration of stabilized soil before and after high temperature aging

2.3 稳定化土壤中砷的形态分布变化

土壤中砷通常与铁锰氧化物、氢氧化物、碳酸盐和碳酸盐矿物结合^[19]. 图5反映了稳定化土壤经不同条件反复冻融处理后砷的形态分布变化. 稳定化土壤经过反复冻融处理100次后, 砷的形态分布变化不大, 当反复冻融处理300次后, 砷的离子交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化结合态分别增加了12.69%、3.06%和4.06%, 硫化物及有机结合态减少了2.46%, 残渣态减少了17.34%. 由此可见, 随着反复冻融次数的增加, 稳定化土壤样品中砷的不稳定形态^[20,21]增加, 导致其浸出浓度增大. 有研究者提出^[22], 冻融作用可改变土壤水分的分布, 增强土壤释水性能, 促进重金属赋存形态的转化.

由图6所示, 高温老化处理中的温度越高, 对土壤中砷的形态分布影响越大. 如60°C老化4 h和10 h后, 砷的不稳定形态由48.2%分别增加至51.32%和53.15%, 而经80°C老化4 h和10 h后, 砷的不稳定形态发生了明显的提升, 分别为71.47%和73.33%. 而在相同老化温度下, 随着老

化时间的延长, 不稳定形态有所增加. 这一形态分布的变化趋势与上述浸出浓度变化趋势保持一致.

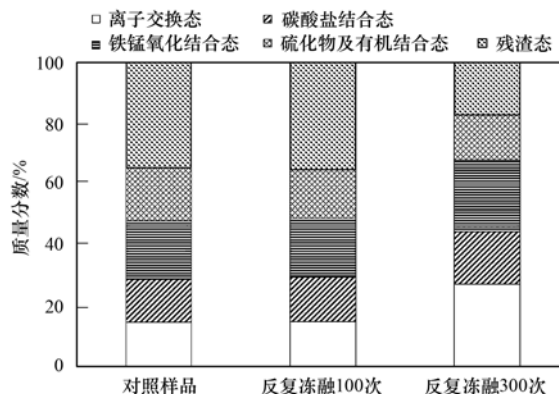


图5 反复冻融对稳定化土壤中砷的形态分布影响

Fig. 5 Fractionation of As in stabilized soil before and after freeze-thaw treatment

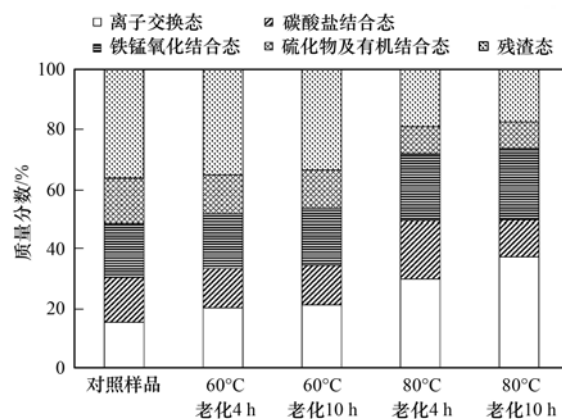
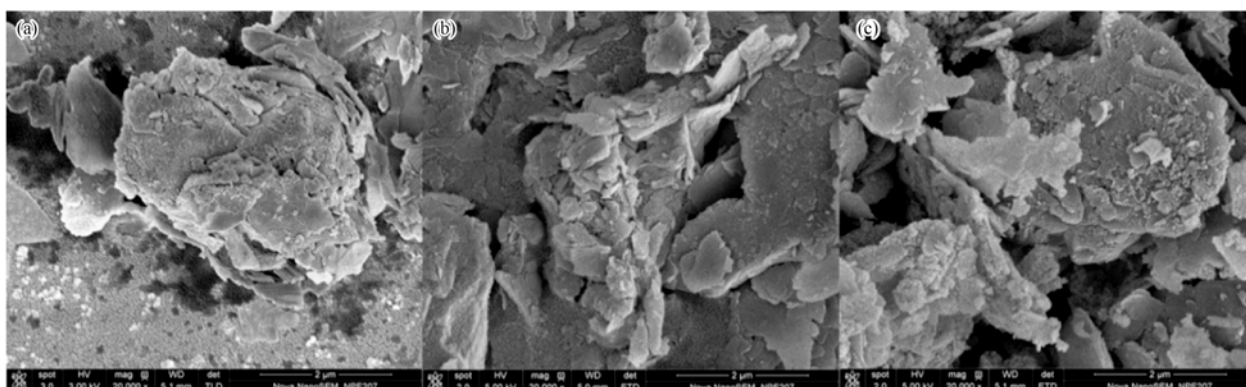


图6 高温老化对稳定化土壤中砷的形态分布影响

Fig. 6 Fractionation of As in stabilized soil before and after high temperature aging

2.4 土壤形貌及结构变化

图7反映了稳定化土壤经不同条件反复冻融处理后的微观形貌变化. 从中可知, 对照稳定化样品相对致密. 而经过反复冻融处理后, 稳定化土壤发



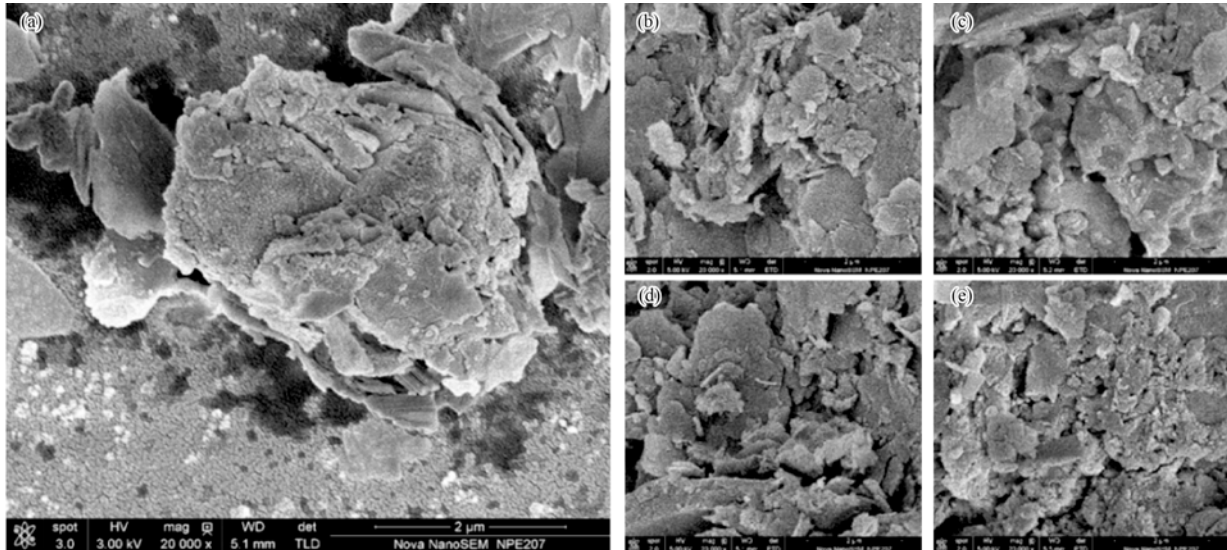
(a) 对照样品; (b) 反复冻融100次; (c) 反复冻融300次

图7 不同反复冻融循环次数的土壤样品扫描电镜结果(×20 000)

Fig. 7 SEM images of soils before and after freeze-thaw treatment (×20 000)

生不同程度的碎裂,结构松散,呈现较多碎散晶体,这一现象与丛鑫等^[23]的研究结果类似.同时,土壤冻结时,孔隙中冰晶的膨胀作用会打破颗粒与颗粒之间的联结,融化时会将土壤大团聚体破碎成小团聚体^[24,25].由图8所示,高温老化处理同样会影响

稳定化土壤的微观结构,随着老化温度升高、老化时间延长,土壤的破碎程度越大.相对于反复冻融处理,高温老化对土壤微观结构的破碎影响更大,这可能是由于高温处理过程中土壤含水率急剧下降所致.



(a)对照样品; (b)60℃老化4 h; (c)60℃老化10 h; (d)80℃老化4 h; (e)80℃老化10 h

图8 不同老化阶段土壤样品的扫描电镜结果($\times 20\,000$)

Fig. 8 SEM images of stabilized soils before and after high temperature aging ($\times 20\,000$)

3 结论

(1)反复冻融或高温老化处理会在一定程度上削弱固化土壤的抗压强度并提高其渗透系数.同时,两种处理会增加稳定化土壤中砷的浸出浓度.冻融次数的增加或老化温度和老化时间的升高,会加大对固化/稳定化土壤稳定性能的破坏.

(2)稳定化土壤经过反复冻融或高温老化处理以后,其砷的不稳定形态均有所增加,土壤呈现结构松散状,并产生较多碎散晶体和结构缝隙.

(3)在固化/稳定化土壤的效果评估中,增加反复冻融或高温老化等环境胁迫模拟实验,以加速土壤理化性能的变化以及重金属污染物在土壤中的释放,可以在一定程度上反映固化/稳定化土壤的长期稳定效果.

参考文献:

- [1] 纪冬丽, 孟凡生, 薛浩, 等. 国内外土壤砷污染及其修复技术现状与展望[J]. 环境工程技术学报, 2016, 6(1): 90-99.
Ji D L, Meng F S, Xue H, et al. Situation and prospect of soil arsenic pollution and its remediation techniques at home and abroad[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2016, 6(1): 90-99.
- [2] Chao S, Jing L Q, Zhang W J. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: situation, impact and

remediation techniques[J]. Environmental Skeptics and Critics, 2014, 3(2): 24-38.

- [3] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and ground water: an evaluation [J]. Engineering Geology, 2001, 60(1-4): 193-207.
- [4] Tica D, Udovic M, Lestan D. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments[J]. Chemosphere, 2011, 85(4): 577-583.
- [5] HJ/T 299-2007, 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法[S].
HJ/T 299-2007, Solid waste-extraction procedure for leaching toxicity-sulphuric acid & nitric acid method[S].
- [6] HJ/T 300-2007, 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法[S].
HJ/T 300-2007, Solid waste-extraction procedure for leaching toxicity-acetic acid buffer solution method[S].
- [7] 张琢, 李发生, 王梅, 等. 基于用途和风险的重金属污染土壤稳定化修复后评估体系探讨[J]. 环境工程技术学报, 2015, 5(6): 509-518.
Zhang Z, Li F S, Wang M, et al. Thinking on assessment framework of stabilization effect for heavy metals contaminated soil based on disposal scenarios and risks [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(6): 509-518.
- [8] 章骅, 何晶晶, 刘星, 等. 静态浸出测试评价飞灰及其处理产物的局限性[J]. 上海交通大学学报, 2008, 42(9): 1474-1478.
Zhang H, He P J, Liu X, et al. Limitation of static leaching test for evaluating leaching toxicity of the raw and treated air pollution control residues[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University,

- 2008, **42**(9): 1474-1478.
- [9] Mohanty S K, Saiers J E, Ryan J N. Colloid-facilitated mobilization of metals by freeze-thaw cycles[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(2): 977-984.
- [10] Chen Q Y, Ke Y J, Zhang L N, *et al.* Application of accelerated carbonation with a combination of Na_2CO_3 and CO_2 in cement-based solidification/stabilization of heavy metal-bearing sediment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(1): 421-427.
- [11] 张长波, 罗启仕, 付融冰, 等. 污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. 土壤, 2009, **41**(1): 8-15.
Zhang C B, Luo Q S, Fu R B, *et al.* Advances in solidification/stabilization of contaminated soils[J]. Soils, 2009, **41**(1): 8-15.
- [12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.
- [13] Leonard S A, Roy A D, Stegemann J A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: thermal and microstructural studies of binder hydration products[J]. Environmental Engineering Science, 2010, **27**(10): 889-903.
- [14] Glasser F P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, **52**(2-3): 151-170.
- [15] 魏明俐, 伍浩良, 杜延军, 等. 冻融循环下含磷材料固化锌铅污染土的强度及溶出特性研究[J]. 岩土力学, 2015, **36**(S1): 215-219.
Wei M L, Wu H L, Du Y J, *et al.* Experimental study of Zn and Pb contaminated soils stabilized with new phosphate-based binder under freeze-thaw cycles[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, **36**(S1): 215-219.
- [16] Hafsteinsdóttir E G, White D A, Gore D B, *et al.* Products and stability of phosphate reactions with lead under freeze-thaw cycling in simple systems[J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(12): 3496-3503.
- [17] Baba A, Gurdal G, Sengunalp F, *et al.* Effects of leachant temperature and pH on leachability of metals from fly ash. A case study: can thermal power plant, province of Canakkale, Turkey[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, **139**(1-3): 287-298.
- [18] 尚小娟, 赵树兰, 多立安. 施用垃圾堆肥土壤重金属在不同温度和酸雨条件下的淋溶特征[J]. 环境工程学报, 2012, **6**(3): 995-999.
Shang X J, Zhao S L, Duo L A. Leaching characteristics of MSW compost heavy metals in soil under different temperatures and simulated acid rain[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, **6**(3): 995-999.
- [19] 胡留杰, 白玲玉, 李莲芳, 等. 土壤中砷的形态和生物有效性研究现状与趋势[J]. 核农学报, 2008, **22**(3): 383-388.
Hu L J, Bai L Y, Li L F, *et al.* The current research and trend on the speciation and bioavailability of arsenic in soils[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2008, **22**(3): 383-388.
- [20] 袁华山, 刘云国, 李欣, 等. 氧化亚铁硫杆菌对电力处理城市污泥中重金属影响研究[J]. 环境工程学报, 2007, **1**(2): 112-115.
Yuan H S, Liu Y G, Li X, *et al.* Effect of *thiobacillus ferrooxidans* on treatment of heavy metals in sewage sludge by electrokinetics[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, **1**(2): 112-115.
- [21] 王旌, 付融冰, 罗启仕, 等. 亚铁盐对城市污泥中重金属的稳定化作用研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(4): 1036-1040.
Wang J, Fu R B, Luo Q S, *et al.* Stabilization of heavy metals in sewage sludge by using a ferrous iron[J]. Environmental Science, 2010, **31**(4): 1036-1040.
- [22] 王洋, 刘景双, 王国平, 等. 冻融频次与含水量对黑土中镉赋存形态的影响[J]. 中国环境科学, 2007, **27**(5): 693-697.
Wang Y, Liu J S, Wang G P, *et al.* The influence of freeze/thaw cycles and water content on the form transformations of cadmium in black soils[J]. China Environmental Science, 2007, **27**(5): 693-697.
- [23] 丛鑫, 王森, 张琢, 等. 冻融对污染场地土壤重金属稳定化性能的影响[J]. 环境科学研究, 2015, **28**(8): 1240-1245.
Cong X, Wang S, Zhang Z, *et al.* Effects of freeze-thaw cycle on stabilization performance of heavy metals in soil of contaminated site[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, **28**(8): 1240-1245.
- [24] 党秀丽, 张玉玲, 虞娜, 等. 冻融作用对土壤中重金属镉赋存形态的影响[J]. 土壤通报, 2008, **39**(4): 826-830.
Dang X L, Zhang Y L, Yu N, *et al.* Effect of freeze-thawing cycles on the form transformation of cadmium in soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2008, **39**(4): 826-830.
- [25] Wang F, Han X Z, Li L H, *et al.* How freezing and thawing processes affect black-soil aggregate stability in northeastern China[J]. Sciences in Cold and Arid Regions, 2010, **2**(1): 67-72.

CONTENTS

Development of a Non-Road Mobile Source Emissions Inventory for Tianjin	ZHANG Yi, Andre Michel, LI Dong, <i>et al.</i> (4447)
Spatial Simulation of Black Carbon Concentrations Based on a Land Use Regression Model and Mobile Monitoring over Shanghai, China	PENG Xia, SHE Qian-nan, LONG Ling-bo, <i>et al.</i> (4454)
Characteristics and Sources of Elements of a PM ₁₀ Measurements from a Typical Industrial City in Eastern Hubei Province	ZHAN Chang-lin, ZHANG Jia-quan, ZHENG Jing-ru, <i>et al.</i> (4463)
Characteristics and Source Identification of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} Measurements During Summer and Fall in Changzhou	YE Zhao-lian, LIU Jia-shu, LI Qing, <i>et al.</i> (4469)
Characteristics and Sources of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou	FAN Mei-yi, CAO Fang, ZHANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (4478)
Physiochemical Properties and Sources of Atmospheric Particulate Matter During Pollution Monitoring in Nanning, China	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, LI Hong-jiao, <i>et al.</i> (4486)
Concentration and Size Distribution Characteristics of Culturable Bioaerosols at Various Air Quality Levels During Fall and Winter in Xi'an, China	LI Wan-xin, LU Rui, XIE Zheng-sheng, <i>et al.</i> (4494)
Distribution Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter and Nutrients from the Yellow Sea and Bohai Sea in Autumn	TANG Yong, SUN Yu-yan, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (4501)
Characteristics and Risks of Heavy Metals Content in Surface Sediment of Tidal Flat Areas in Eastern China	ZHANG Ming, BAO Zhen-yu, CHEN Guo-guang, <i>et al.</i> (4513)
Heavy Metals in Sediments from the Haizhou Bay Marine Ranching Based on Geochemical Characteristics	LI Da-peng, ZHANG Shuo, ZHANG Zhong-fa, <i>et al.</i> (4525)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Water of the Niyang River Basin	ZHANG Tao, CAI Wu-tian, LI Ying-zhi, <i>et al.</i> (4537)
Vertical Distribution Characteristics of Fe and Mn in Subtropical Reservoirs During Summer	YANG Si-yuan, ZHAO Jian, YU Hua-zhang, <i>et al.</i> (4546)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water in the Liaohe River Basin, China	ZHANG Xiao-jiao, BAI Yang-wei, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4553)
Effects of Optimized Fish Farming on the Sediment Nutrients of Eastern Lake Taihu	HE Xiao-wei, CHU Yu, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4562)
Responses of the Benthic Diatom Community to Nutrients and the Identification of Nutrient Thresholds in Three Aquatic Ecoregions of the Huntai River, Northeast China	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4570)
Impacts of Environmental Conditions on the Soaking Release of Nitrogen and Phosphorus from <i>Cynodon dactylon</i> (Linn.) Pers. in the Water-level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	XIAO Li-wei, ZHU Bo (4580)
Effects of Soil Microbial Diversity on the Phosphate Fraction in the Rhizosphere of <i>Phragmites communis</i> in the Yeyahu Wetland in Beijing, China	TENG Ze-dong, LI Min, ZHU Jing, <i>et al.</i> (4589)
Nitrification and Denitrification Potential of Benthic Sediments in a Suburban Stream under Intense Human Disturbance Scenarios	LI Ru-zhong, ZHENG Xia, GAO Su-di, <i>et al.</i> (4598)
Distribution of External Phosphorus in the Sedimentary Phosphorus forms Under Different Disturbances	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, TANG Xin-yu, <i>et al.</i> (4607)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on the Mechanism of Nitrogen Removal in Polluted River Water	WANG Hao, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (4617)
Zero-Valent Iron (ZVI) Activation of Persulfate (PS) for Oxidation of Arsenic (V) Form Aqueous Solutions	ZHOU Zi-mai, DENG Wen-na, YANG Yi-lin, <i>et al.</i> (4623)
Removal of Antimony from Water by Nano Zero-Valent Iron/Activated Carbon Composites	JIANG Ting, BAO Yue, LI Wei, <i>et al.</i> (4632)
Effect of the Flow Patterns of Main-stream Reactors on the Efficiency of Nitrification Enhancement with Bioaugmentation	YU Li-fang, DU Qian-qian, ZHANG Ru, <i>et al.</i> (4641)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance and the Extracellular Polymeric Substance (EPS) in a Sequencing Batch Reactor (SBR)	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (4648)
Effects of Temperature on Shortcut Nitrification and Nitrification Activity of Nitrification in an Intermittent Aeration Sequencing Batch Reactor	LIU Hong, PENG Yong-zhen, LU Jiong-yuan, <i>et al.</i> (4656)
Nitrite Type Denitrifying Phosphorus Removal Capacity of Cycle Activated Sludge Technology Processes Under Different Inducing Patterns	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (4664)
Laboratory-scale CANON Processes Applied to Wastewater Treatment Plants	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (4673)
Effects of Magnetic Activated Carbon with Different Particle Sizes on Sludge Granulation in a SBR System	XIN Xin, GUAN Lei, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (4679)
Storage and Reactivation of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) Sludge at Room Temperature	HUANG Jia-lu, WANG Xiao-long, GAO Da-wen (4687)
Microbial Population Dynamics During Sludge Granulation in a Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal System	GAO Jing-feng, WANG Shi-jie, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (4696)
Anaerobic Reduction Process Characteristics and Microbial Community Analysis for Sulfate and Fe(II) EDTA-NO ₃ /Fe(III) EDTA	ZHANG Yu, WAN Fang, ZHOU Ji-ti (4706)
Treatment Efficiency and Microbial Community Diversity in a Magnetic Field Enhanced Sequencing Batch Reactor (SBR)	GENG Shu-ying, FU Wei-zhang, WANG Jing, <i>et al.</i> (4715)
Molecular Research of Acid-Generating Microbial Communities in Abandoned Ores in the Waste Dump of an Iron Mine in Anhui Province	DU Ze-rui, HAO Chun-bo, PEI Li-xin, <i>et al.</i> (4725)
Microbial Community Diversity and Differences in Cellar water of Typical Rainwater Harvesting Area	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (4733)
Impact of the Biodegradation of 6:2 Fluorotelomer Alcohol on the Bacterial Community Structure of Surface Sediment	WANG Dan, HOU Zhen, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4747)
Degradation Process of Exogenous Naphthenic Acids and Their Effects on Microbial Community Structure in Soil	LIU Yan-qiu, ZHAO Yan-ran, LIU Meng-jiao, <i>et al.</i> (4756)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of the Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterial Strain DK1	MU Dong-yang, JIN Peng-fei, PENG Yong-zhen, <i>et al.</i> (4763)
Mercury Release Flux and Its Influencing Factors Under Four Typical Vegetation Covers at Jinyun Mountain, Chongqing	YANG Guang, SUN Tao, AN Si-wei, <i>et al.</i> (4774)
Short-term Effects of Nitrogen Deposition on CO ₂ and CH ₄ Fluxes from Wetlands in the Minjiang River Estuary	LI Dong-dong, TONG Chuan, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (4782)
Effects of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from a Rice-Rapeseed Crop Rotation	SHI Jiang-lai, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (4790)
Assessment of Pollution, Sources, and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil from Urban Parks in Xi'an City, China	ZHOU Yan, LU Xin-wei (4800)
Spatial Distribution of Soil Particles and Heavy Metals Under Different Psammophilic Shrubs in the Ulan Buh Desert	DAI Yu-jie, GUO Jian-ying, DONG Zhi, <i>et al.</i> (4809)
Effects of UV-B Radiation on Soil Carbon and Nitrogen Transformation under Different Soil Moisture Contents from Two Paddy Fields	JIANG Meng-die, WANG Qiu-min, XU Peng, <i>et al.</i> (4819)
Various effects on the Abundance and Composition of Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Soils in Karst Shrub Ecosystems	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (4828)
Remediation of Cd/Ni Contaminated Soil by Biochar and Oxalic Acid Activated Phosphate Rock	DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (4836)
Effects of Repeated Freezing and Thawing and High Temperature Aging on the Solidification and Stabilization of Arsenic Contaminated Soil	YANG Jie, QIAN Zhao-qiu, WANG Jing (4844)
Evaluation of the Combined Removal of Heavy Metals by Saponin and Citric Acid from Municipal Sewage Sludges and Metal Stability Features	YE Tao, HUANG Li, ZHANG Ke-qiang, <i>et al.</i> (4850)
Interactions between Goethite and Humic Acid and the Stability of Goethite-Humic Acid Complex	WANG Rui, ZHU Chao-ju, XIANG Wen-jun, <i>et al.</i> (4860)
Contents and Health Risks of Organic Phosphorus Esters in Plastic Runway Products	YIN Hong-ling, LIU Qin, LIAO Lin-qun, <i>et al.</i> (4868)
Effects on Physico-chemical Parameters of Glycoside Hydrolase Family 6 Genes During Composting of Agricultural Waste	CHEN Yao-ning, GOU Yu, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4874)
Effect of the Food to Mass Ratio and Hydraulic Retention Time on Hydrogen Production from Fruit and Vegetable Waste	LI Biao, KONG Xiao-ying, LI Lian-hua, <i>et al.</i> (4882)
Comment on Sensitivity Analysis Methods for Environmental Models	CHEN Wei-ping, TU Hong-zhi, PENG Chi, <i>et al.</i> (4889)