DOI:10.19789/j.1004-9398.2023.01.007
文献引用:景琦,石巍巍,陈文芳,等.土壤Cr(VI)稳定化修复材料的野外修复应用研究[J].首都师范大学学报(自然科学版),2023,44(1):43-49. JING Q,SHI W W,CHEN W F,et al. Field application of soil Cr(VI) stabilized remediation material[J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition),2023,44(1):43-49.

土壤Cr(VI)稳定化修复材料的野外应用研究*

景 琦[1,2],石巍巍[1,2**],陈文芳[1,2],陈磊磊[1,2],李慧芳[1,2],李 康[1,2]

(1.河南省地质矿产勘查开发局第一地质环境调查院,河南 郑州 450000;
2.河南省地质环境生态修复工程技术研究中心,河南 郑州 450000)

摘要:以河南某铬渣堆Cr(VI)污染严重的土壤为研究对象,选取腐殖酸(HA)、多硫化钙(CPS)、$FeSO_4$、Na_2S、$Na_2S_2O_3$、抗坏血酸(VC)6种稳定剂开展Cr(VI)污染土壤稳定化实验,通过考察土壤及其浸出液中的Cr(VI)含量和pH在3~28 d内的变化情况,筛选出适合实际场地修复的最佳稳定剂。结果表明:CPS对Cr(VI)污染土壤的稳定化修复具有良好的效果,极大地降低土壤Cr(VI)及其浸出液Cr(VI)含量,但造成了土壤碱性问题;将酸性稳定剂$FeSO_4$和碱性稳定剂CPS按照质量分数3%和2%制成的混合稳定剂(T3稳定剂)作用于Cr(VI)污染土壤,表现出显著稳定化效果同时几乎不影响土壤pH;将T3稳定剂应用于野外Cr(VI)污染场地的稳定化修复,修复后的土壤及其浸出液的Cr(VI)含量均低于相关标准限值。研究显示,该技术可为后期Cr(VI)污染场地大规模土壤修复应用提供工作方法和技术支撑。

关键词:多硫化钙;硫酸亚铁;Cr(VI)污染;稳定化;场地修复
中图分类号:X1 **文献标识码**:A

Field application of soil Cr(VI) stabilized remediation material*

JING Qi[1,2], SHI Weiwei[1,2**], CHEN Wenfang[1,2], CHEN Leilei[1,2], LI Huifang[1,2], LI Kang[1,2]

(1. The First Geological Environment Investigation Institite of Geological Mineral Prospecting Development of Henan Province, Zhengzhou Henan 450000; 2. Engineering Technology Research Center for Geo-Environmental Ecological Restoration of Henan Province, Zhengzhou Henan 450000)

Abstract: The soil polluted by Cr in a chromium slag pile in Henan Province was selected. The six stabilizers of humic acid (HA), calcium polysulfide (CPS), $FeSO_4$, Na_2S, $Na_2S_2O_3$, and ascorbic acid (VC) were used for the stabilization experiment of chromium-polluted soil. By investigating the changes of soil Cr(VI) and its leaching toxicity concentration and pH in 3-28 days, the best stabilizer suitable for field restoration was screened out. The results show that: CPS has a good effect on stabilizing chromium-contaminated soil, greatly reducing the leaching concentration of hexavalent chromium and content of hexavalent chromium in the soil, but causing the problem of soil alkalinity. A mixed stabilizer (T3 stabilizer) made of acid stabilizers $FeSO_4$ and CPS in the proportions of 3% and 2% acts on Cr(VI) contaminated soil, and shows a good stabilization effect, while hardly affecting the

收稿日期:2022-02-11
* 河南省自然资源厅科技攻关项目(豫自然资函〔2019〕373号-8);国家重点研究计划项目(2019YFC1804805);豫地矿青科创〔2020〕9号
** 通信作者:76582559@qq.com

pH of the soil. The T3 stabilizer was applied to the stabilized remediation of Cr(VI) contaminated sites in the field, and the Cr(VI) concentration of the remedied soil and its leaching solution was lower than the relevant standard limit. Research shows that this technology can provide working methods and technical support for large-scale soil remediation applications on chromium-contaminated sites in the later stage.

Keywords: calcium polysulfide; ferrous sulfate; Cr(VI) pollution; stabilization; site restoration
CLC: X1 **DC**: A

0 引 言

重金属铬(Cr)是我国重要的战略性资源,其化合物广泛应用于电镀、印染、制革及冶金等行业[1-3]。由于早年粗放式生产及相应原料、排放物或废弃物的管理不善,导致大量Cr进入环境中并对人体健康和生命安全造成严重威胁。Cr作为环境中的一种主要重金属污染物,主要以Cr(III)和Cr(VI)2种价态存在[4],其中Cr(III)对生物体有益,是人体不可缺少的微量元素,而Cr(VI)对人体具有较强的毒性,且具有强氧化性[5],会对皮肤、眼、鼻和胃肠道等产生损伤。Cr(VI)在大部分土壤环境中都以溶解态的CrO_4^{2-}、$Cr_2O_7^{2-}$和$HCrO_4^-$等阴离子形式存在,迁移性强,具有穿透生物膜的特性,会导致突变性和潜在致癌性[6-7],美国环境保护署将其列为A类人类致癌物[8-9],在我国被列入《国家危险废物名录》(编号HW21)[10]。据统计,我国有60多个历史遗留铬渣堆场和关停铬盐生产场地,污染高达200万m^2,其中有40多个未进行治理修复的铬渣污染地,造成地块及周围土壤Cr(VI)污染严重,环境风险极高。Cr(VI)污染已对食品安全、饮用水安全、区域生态环境、人居环境健康、经济社会可持续发展甚至社会稳定构成了严重威胁与挑战[11-12]。因此,寻找一种技术可行、成本低廉、操作简单的Cr(VI)污染修复工艺来解决铬污染问题已是当务之急。

根据Cr(VI)污染物的特性,Cr(VI)污染土壤的修复思路有3种:(1)将Cr(VI)从污染土壤中清除,消除其危害,如异土法、电动修复法、土壤淋洗和生物修复等;(2)将受污染的土壤中的Cr(VI)固定,使其难以释放,如固化法;(3)将其中毒性较高的Cr(VI)还原为Cr(III)并形成沉淀,降低其在环境中的迁移能力和生物有效性[13],如还原稳定化法等。于慧鑫等[14]以沈阳市典型污染场地的Cr(VI)污染土壤为例,探讨了铬的污染特征以及多种形态划分方式的适用程度,并采用不同质量分数$FeSO_4$、Na_2S和Na_2SO_3 3种稳定剂通过自然养护的方法,在短期内有效、快速地降低总浸出液Cr(VI)含量;李培中等[15]选取北方某电镀厂Cr(VI)污染严重的表层土壤,利用硫化物以及多硫化物进行稳定化实验,稳定效率均≥99.5%,Cr(VI)最低质量分数可达2.4 mg/kg。对Cr(VI)的化学还原稳定化处理技术,因其成本较低、修复效率高、修复速度快而成为目前Cr(VI)污染场地的主要修复技术[16-17],非常适合修复土方量多、污染浓度高的修复应用。本研究以河南某铬渣堆场Cr(VI)污染土壤为研究对象,选择腐殖酸(HA)、多硫化钙(CPS)、$FeSO_4$、Na_2S、$Na_2S_2O_3$、抗坏血酸(VC)及其混合物作为还原稳定剂,探讨其对Cr(VI)污染土壤稳定化效率,并进行Cr污染场地修复应用,为大规模应用提供数据基础及技术支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂包括:上海麦克林生化科技有限公司的HA,广州昊丰化工有限公司的CPS,天津市科密欧化学试剂有限公司的$FeSO_4$,天津市德恩化学试剂有限公司的Na2S,天津市大茂化学试剂厂的$Na_2S_2O_3$,湖南湘大化工有限公司的VC,洛阳昊华化学试剂有限公司的氢氧化钠,北京化工厂的盐酸、硝酸,国药集团化学试剂有限公司的硫酸、磷酸、丙酮、二苯碳酰二肼、碳酸钠,去离子水等,本实验所用试剂均为分析纯。

仪器包括:北京普析通用仪器有限责任公司的TU-1901双光束紫外可见分光光度计,北京京科瑞达科技有限公司的PF6-2原子荧光光度计,上海卢湘仪离心机仪器有限公司的TD5低速离心机,金坛华峰仪器有限公司的SHA-C数显恒温振荡器,上海树立仪器仪表有限公司的DZKW-C恒温水浴锅,常州金坛良友仪器有限公司的85-2数显恒温磁力搅拌器,上海仪电科学仪器股份有限公司的BPP-7800型pH计,巩义市予华仪器有限责任公司的SHZ-D(III)循环水式真空泵等检测和辅助仪器设备。

1.2　实验区概况

Cr(VI)污染实验区来自河南某铬渣堆原址,1995年原址企业倒闭后遗留铬渣堆存问题,铬渣堆在2011年无害化处理完成后,地块成为空地,周围土壤出露地面,土壤以杂填土和粉质黏土为主,土壤密度紧实。在原址内选取一块污染严重且有代表性的场地作为修复应用实验区,该区内污染区域土壤深度>0.5 m的Cr(VI)质量分数较高,部分区域表面出现泛黄现象。该区域土地平整、含水率低,污染物浓度高,根据研究区Cr(VI)污染时空分布的变化特征分析,确定修复区范围为2 m×5 m,治理面积10 m^2,深度0.5 m。

1.3　室内实验

土壤样品所用土壤取自河南某铬渣堆原址Cr(VI)污染土壤,经自然风干,剔除碎石及可见植物残体,碾磨后过0.6 mm塑料筛,混匀备用。土壤呈棕黄色,对该污染土壤进行Cr(VI)质量分数、浸出液Cr(VI)质量浓度和pH的测试,结果分别为508 mg/kg、20.52 mg/L和8.64。土壤Cr(VI)质量分数表示土壤中全部Cr(VI)含量,浸出液Cr(VI)质量浓度表示危险废物的鉴别指标,分别以《土壤环境质量建设用地土壤环境污染风险管控标准:GB 36600—2018》和《铬渣污染治理环境保护技术规范(暂行):HJ/T 301—2007》规定的限值分别为78 mg/kg和0.50 mg/L作为鉴别标准值。

1.4　实验操作

本研究选取了6种稳定剂(HA、CPS、$FeSO_4$、Na_2S、$Na_2S_2O_3$、VC)和$FeSO_4$及CPS混合稳定剂分别进行Cr(VI)污染土壤稳定化实验。各稳定剂均以固体的方式投加,分别取5个坩锅,每个坩埚放入500 g室内土壤样品,6种稳定剂均按空白、1%、3%、6%和9%的质量分数分别投加,混合稳定剂以质量分数3% $FeSO_4$与质量分数5‰、1%、2%和3% CPS混合,将各稳定剂和土壤搅拌混合均匀后,保持30%的含水率(按蒸发损失的质量加入去离子水),将样品转移至自封袋中进行养护。养护过程中对土壤进行密封处理,以减少水分的流失,并设置若干通风口,保证空气流通,在3、7、15、28 d时对养护土壤进行浸出液Cr(VI)质量浓度、土壤Cr(VI)质量分数以及pH的测定,每次取样用药匙快速取出后立即密封,测量3次后取平均值。实验效果用稳定效率表示,稳定效率根据稳定前后浸出液Cr(VI)质量浓度或土壤Cr(VI)质量分数算出,即(稳定前-稳定后)/稳定前。

1.5　分析检测

浸出液Cr(VI)质量浓度测试方法:采用硫酸硝酸法[18]对土壤样品进行浸提后检测。浸出液采用硫酸硝酸法制备,将质量比为2∶1的H_2SO_4和浓HNO_3混合液加入到试剂水中(1 L水约滴入2滴混合液),使pH3.20±0.05。称取15 g土壤置于250 mL锥形瓶中,加入150 mL浸出液,将容器密封后旋转振荡18 h进行浸提处理,浸出液中Cr(VI)采用二苯碳酰二肼分光光度法[19]对Cr(VI)质量浓度进行测试。以空白浸提液作为对照,所得测试数据为扣除空白后的结果。

土壤Cr(VI)质量分数测试方法:称取5 g土壤采用碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法[20]检测土壤Cr(VI)质量分数。

pH测试方法。称取10 g土壤样品置于50 mL烧杯,加入25 mL经煮沸冷却后的去离子水。将容器用封口膜密封后,用磁力搅拌器剧烈搅拌2 min后,静置30 min,使用pH计在1 h内完成测定。

1.6　原位稳定化应用

根据室内实验结论和场地的Cr(VI)含量及土方量,选最佳的稳定剂,在研究区开展原位稳定化应用。为防止原位修复后土壤受到周围土壤影响,施工前在场地0.5 m深度铺上塑料布并做好防渗处理。利用破碎铲斗对污染土壤进行破碎筛分,去除杂质,用装载机铲药均匀撒在堆土表面,挖机先干搅30 min,将稳定剂和土壤混合均匀,加入去离子水后再用挖机拌合土壤和稳定剂,搅拌时间为1 h,加水质量为土壤质量的30%,以保证充分反应。对处理后的土壤盖上塑料膜进行保湿养护。研究区选取长宽2 m×5 m矩形区域,以单对角线等分点为采样点在该研究区内取3个监测点,编号分别为Z01、Z02和Z03,每个监测点采集表层和深层2个土壤样品,取样深度分别为0.1和0.5 m。对采集的土样进行3、7、15和28 d监测,监测指标为:浸出液Cr(VI)质量浓度、土壤Cr(VI)质量分数、pH。还原稳定化主要实验过程如图1。

2　结果与分析

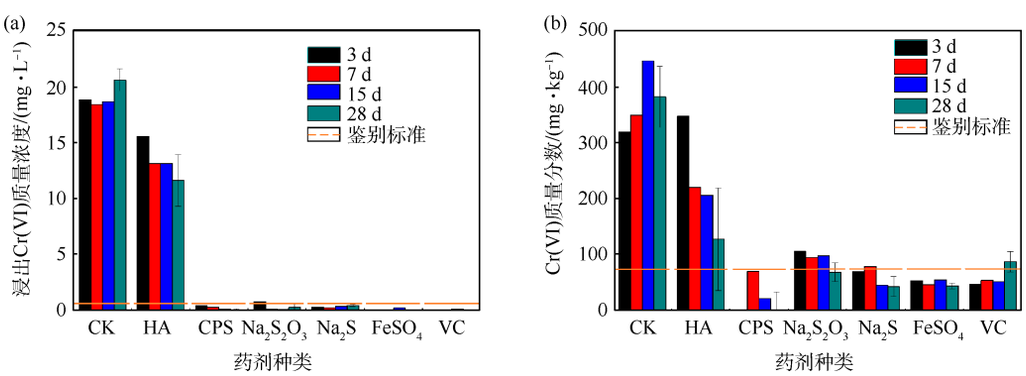
2.1　不同稳定剂对Cr(VI)污染土壤稳定效果

6种稳定剂最佳质量分数在3~28 d对Cr(VI)污染土壤及其浸出Cr(VI)的降低效果如图2所示。稳定剂CPS、$Na_2S_2O_3$、$FeSO_4$、Na_2S和VC最佳质量分数均为6%,稳定剂Na_2S最佳质量分数均为3%。经6%$FeSO_4$、CPS、VC处理后的Cr(VI)污染土壤,浸出液Cr(VI)浓度低于检出限,稳定效率为100%。6%$Na_2S_2O_3$和3%Na_2S对浸出液Cr(VI)的稳定效率分别为98.0%和97.2%;6%CPS对土壤Cr(VI)的稳



图1　原位实验过程

(a)异物筛选/土壤破碎;(b)投入稳定剂;(c)加水混合;(d)保湿养护



注:CK为空白,HA为腐殖酸,CPS为多硫化钙,VC为抗坏血酸。

图2　不同稳定剂和养护时间处理下土壤Cr(VI)含量变化

(a)质量浓度;(b)质量分数

定效率最高,28 d浸出液Cr(VI)质量浓度最低可降至0.9 mg/L,稳定效率达99.8%;6%$Na_2S_2O_3$、3%Na_2S、6%$FeSO_4$、6%VC对浸出Cr(VI)的稳定效率分别为81.7%、88.1%、88.2%和76.7%;而HA的稳定效果相对较差,9%HA对土壤Cr(VI)及浸出毒性的稳定效率仅为59.4%和44.6%,原因是HA在pH3.00的条件下对Cr(VI)还原性强,在碱性土壤中对Cr(VI)的还原效率较差,随着pH升高,HA的溶解性会增加,其芳香成分也会发生变化[21]。HA处理的土壤Cr(VI)质量分数及其浸出液Cr(VI)质量浓度数据标准差较大,说明HA稳定效果与时间相关性更强,随着反应时间增加对土壤Cr(VI)及其浸出液Cr(VI)的还原效率增大,在28 d达到最高。另5种稳定剂CPS,$Na_2S_2O_3$、$FeSO_4$、Na_2S和VC的标准差较小,说明其稳定效果与时间相关性较弱,反应3 d可达到较好效果。而CPS对土壤Cr(VI)及浸出液Cr(VI)的稳定效果更为明显,原因是CPS与Cr(VI)反应生成$Cr(OH)_3$和单质硫沉淀[22],可使土壤在较长时间范围内处于还原状态,比普通硫化物的还原能力更为持久。

2.2　不同稳定剂对Cr(VI)污染土壤pH的影响

不同稳定剂养护期间土壤pH的变化如图3,不同稳定剂处理污染土壤后的pH变化数据标准差较小,说明其与时间相关性较弱,在3~28 d内各稳定剂处理后的土壤pH无明显波动。Cr(VI)渣污染场地中的土壤呈碱性,pH8.64~8.67,投加稳定剂HA、$Na_2S_2O_3$对土壤的pH总体影响不大,修复后3~28 d土样酸碱度基本维持在pH8.60~9.01。稳定剂CPS、Na_2S、$FeSO_4$、VC对土壤的pH影响相对较大。经$FeSO_4$处理后的土壤呈弱酸性,随着养护时间的增长而升高,土壤酸碱度从pH6.20稳定至pH6.85;VC处理后的土壤同样呈酸性,随着养护时间的增长而升高,升幅相对较小,土壤酸碱度从pH5.12

稳定至pH5.33。稳定剂CPS则提高了土壤的碱性,养护3 d时最高(pH11.98),随养护时间增长稳定至pH11.20。施加稳定剂Na_2S也提高了土壤的碱性,随养护时间增长稳定至pH12.99。由此可见,在Cr(VI)还原稳定化的过程中,施用不同还原剂对土壤pH的影响不同,pH过高或过低均会影响土壤的组成结构(如土壤中水分、有机质、阴阳离子形态和团粒结构等),且在修复应用中会加大施工难度和修复成本,在实际修复施工中应密切关注土壤pH的变化[6]。

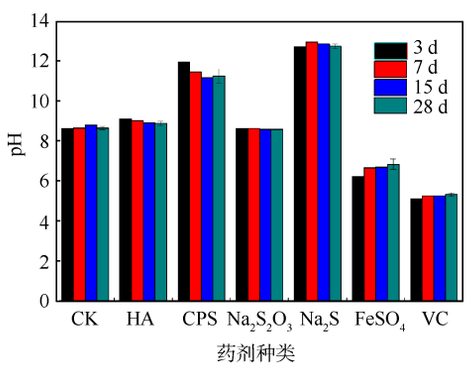


图3　不同稳定剂和养护时间处理下Cr(VI)土壤pH变化

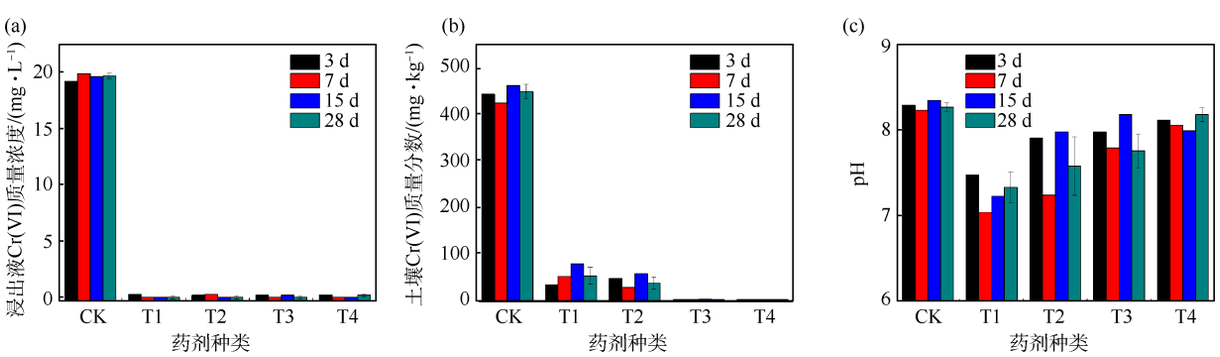
2.3　还原剂混用对Cr(VI)污染土壤稳定效果

CPS稳定土壤Cr(VI)的效果较好,但存在CPS修复后土壤呈强碱性的问题,从各稳定剂稳定后pH变化来看,CPS处理后的土壤pH>11,对Cr(VI)起到还原稳定化作用的同时,使整个土壤环境的pH升高,同时6%的质量分数使土壤结块严重,可能导致土壤结构破坏[22],若较大规模地应用于土壤处理,后期调节土壤pH成本高,且易造成二次污染。因此,在实际应用中需配合酸性稳定剂一起使用,修复土壤的同时维持土壤pH环境。$FeSO_4$是Cr(VI)污染土壤修复的常用稳定剂[22-24],经$FeSO_4$稳定后的土壤pH呈弱酸性,$FeSO_4$稳定Cr(VI)的效果仅次于CPS,该研究采用$FeSO_4$和CPS混用来解决稳定后土壤pH改变的问题。由不同稳定剂筛选实验分析可知,$FeSO_4$和CPS最佳质量分数均为6%,当CPS质量分数≥3%时土壤出现结块现象。为避免此现象,将$FeSO_4$定量,依次改变CPS的用量,在减少CPS用量的同时,将土壤Cr(VI)质量分数及浸出液Cr(VI)质量浓度和pH控制到最佳范围。

将3% $FeSO_4$分别与质量分数5‰、1%、2%和3%的CPS混合,并分别编号为T1、T2、T3、T4,实验步骤同1.4。对混合稳定剂处理后的土壤养护3~28 d后的土壤Cr(VI)质量分数及浸出液Cr(VI)质量浓度进行检测,结果如图4所示。结果表明,经T3稳定剂(3% $FeSO_4$和2% CPS混合)稳定后的土壤,土壤及其浸出液中均未检出Cr(VI),稳定率均可达到100%。T3稳定剂对Cr(VI)的稳定效率比$FeSO_4$、CPS单一稳定剂处理分别增加11.8%和0.2%。T3稳定剂的pH稳定至7.99~8.18,与土壤的pH8.23接近,说明混用还原剂更利于Cr(VI)污染场地的土壤修复。

2.4　原位稳定化应用效果分析

根据上述稳定剂混用实验结果,确定T3稳定剂作为稳定剂进行原位稳定化修复应用。通过每隔一定时间采集土样检测,得到修复场地内Z01、Z02和Z03共3个监测点土壤28 d稳定前后数据(表1),T3稳定剂稳定后土壤浸出液Cr(VI)质量浓度均低于《铬渣污染治理环境保护技术规范:HJ/T 301—2007》的标准限值(≤0.5mg/L)。土壤Cr(VI)质量分数均低于《土壤环境质量建设用地土壤环境污染风险管控标准:GB 36600—2018》的第二类用地管制值标准(≤78 mg/kg),稳定后的土壤pH范围是7.60~8.04,与供试场地pH相比,影响不大。可以看出由



注:T_1~T_4为$FeSO_4$和CPS不同质量分数的混合稳定剂。

图4　不同混合稳定剂和养护时间处理下土壤参数变化

(a)浸出液Cr(VI)质量浓度;(b)Cr(VI)质量分数;(c)pH

室内实验筛选出的T3稳定剂对野外Cr(VI)污染场地的稳定作用比较显著。但由于铬渣堆场地的一些限制,例如土壤不能均质化处理,均匀施药无法将高含量Cr(VI)土壤完全稳定,另外与室内实验不同,污染场地的土壤温度和湿度会随着深度的不同而发生变化[25],并且受到天气影响,土壤上下层含水率无法保持一致,导致在野外场地实验无法达到室内实验的稳定效果。尽管如此,该研究中通过室内实验和场地修复应用下所得到的稳定效果数据更加具有实际意义,更能为稳定化技术的实际应用提供基础数据支持。

2.5　剖面分布分析

根据T3稳定剂对野外场地铬污染土壤的修复效果,对土壤浸出液Cr(VI)和土壤Cr(VI)的含量修复前后分布特征进行测量。监测点Z01、Z02、Z03修复前后浸出液Cr(VI)质量浓度和土壤Cr(VI)质量分数变化情况,如图5所示。剖面图用红色到黄色渐变效果表示Cr(VI)浓度的由高到低变化,分析修复前后剖面分布得知,修复区的浸出液Cr(VI)和土壤Cr(VI)含量呈现中间高,两边低的趋势,污染深度也逐渐下移,但表层土壤Cr(VI)仍是土壤铬污染的主要来源。经T3稳定剂修复后的浸出液Cr(VI)和土壤Cr(VI)剖面分布显著降低,达到修复目标。

表1　监测点稳定修复前后土壤及浸出Cr(VI)浓度

深度/m	土壤监测点编号	稳定前			稳定后28 d		
		浸出液Cr(VI)质量浓度/(mg·L^{-1})	土壤Cr(VI)质量分数/(mg·kg^{-1})	pH	浸出液Cr(VI)质量浓度/(mg·L^{-1})	土壤Cr(VI)质量分数/(mg·kg^{-1})	pH
0.1	Z01	9.37	265	8.27	0.28	ND	7.60
	Z02	54.02	935	8.27	0.21	77	7.62
	Z03	4.86	206	8.34	0.21	11	7.73
0.5	Z01	17.53	366	8.22	0.28	44	8.02
	Z02	12.34	425	8.27	ND	48	7.77
	Z03	14.10	482	8.29	0.28	ND	8.04

注:ND表示未检出。

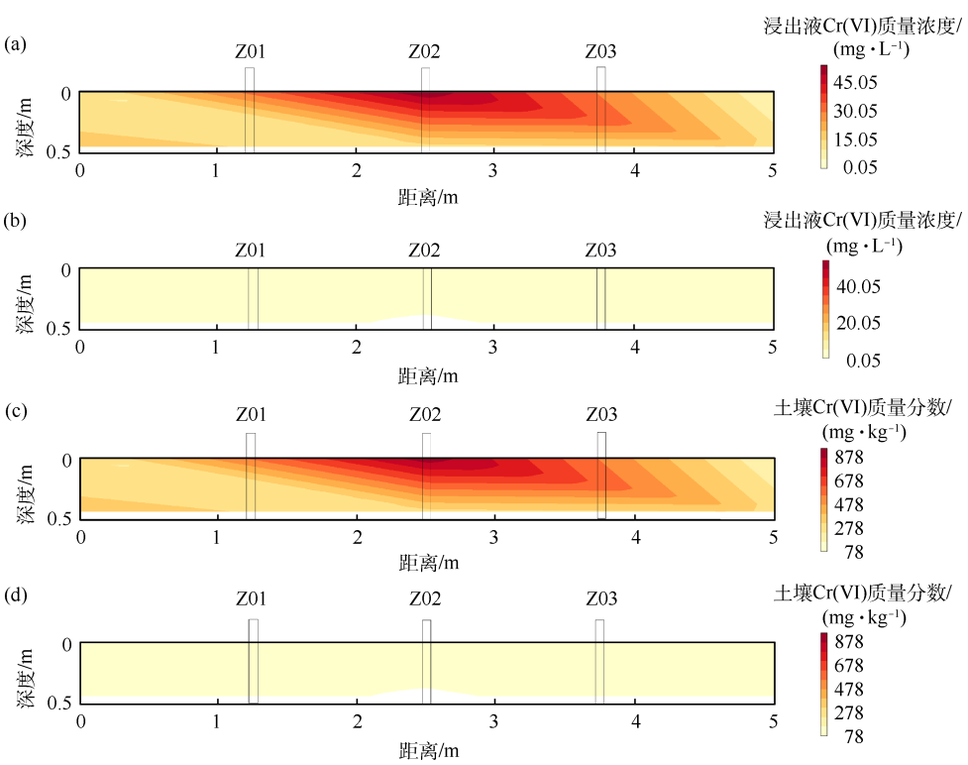


图5　Z01~Z03监测点修复前后Cr(VI)含量剖面分布

(a)修复前浸出液Cr(VI)质量浓度;(b)修复后浸出液Cr(VI)质量浓度;(c)修复前土壤Cr(VI)质量分数;(d)修复后土壤Cr(VI)质量分数

3 结　论

本文通过对不同稳定剂的筛选，提出了一种新型混合稳定剂用于野外场地Cr(VI)的修复技术。结果显示修复效果良好，并未对土壤pH造成影响。

(1)通过室内实验，对HA、CPS、$FeSO_4$、Na_2S、$Na_2S_2O_3$和VC共6种的稳定剂稳定效果研究表明，CPS稳定土壤Cr(VI)效果最好，最佳质量分数为6%，对土壤Cr(VI)质量分数稳定效率及其浸出Cr(VI)质量浓度稳定效率分别为99.8%和100.0%。但存在CPS施药后土壤pH碱性过高、土壤结块严重等问题。

(2)将稳定剂$FeSO_4$、CPS按照3%和2%质量分数混用(T3稳定剂)稳定Cr(VI)土壤，作用3 d后土壤及其浸出Cr(VI)质量浓度低于检出限，同时对土壤pH几乎不造成影响。T3稳定剂为室内实验筛选出的最佳稳定剂。

(3)将T3稳定剂应用于野外Cr(VI)污染场地的稳定化修复，得到显著的修复效果，同时弥补了土壤修复后pH改变的不足，为后期Cr(VI)污染土壤场地大规模修复应用提供了工作方法和技术支撑，对同类型Cr(VI)污染土壤治理工作提供了一定的借鉴和参考价值。

参 考 文 献

[1] SINGH S P, RATHINAM K, GUPTA T, et al. Pollution control technologies: current status and future prospects [M]//SINGH S P, RATHINAM K, GUPTA T. Pollution control technologies. Singapore: Springer, 2021: 1-5.

[2] 胡佳慧，郑洋，孙聪聪，等.危险废物焚烧飞灰玻璃化产物危险特性[J].环境科学研究，2018，31(8)：1450-1456.

[3] 马兵，严小飞，赵泽华，等.不锈钢含铬除尘灰制备玻璃化产物的危险特性与性能[J].环境科学研究，2021，34(4)：1006-1014.

[4] KANTAR C, CETIN Z, DEMIRAY H. In situ stabilization of chromium (VI) in polluted soils using organic ligands: the role of galacturonic, glucuronic and alginic acids[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 159(2): 287-293.

[5] 谢丽尔·佩勒林，苏珊·布克.关于六价铬的沉思：工业中危害健康的头号杀手[J].环境与健康展望，2001，109(1)：24-27.

[6] 王宇峰，杨强，刘磊，等.不同还原剂对某铬渣污染场地修复效果的实验研究[J].环境污染与防治，2017，39(4)：5.

[7] 张元元，郭少娟，王菲菲，等. TCDD和汞、镉、铅、砷联合毒性效应及机理研究进展[J].环境工程技术学报，2021，11(2)：332-342.

[8] SHAHID M, SHAMSHAD S, RAFIQ M, et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review [J]. Chemosphere, 2017, 178: 513-533.

[9] DHAL B, THATOI H N, DAS N N, et al. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250(30): 272-291.

[10] 陈吉宁，徐绍史，郭声琨.国家危险废物名录修复技术综述[J].中国科学院院刊，2014，29(3)：327-335.

[12] 黄启飞，王菲，黄泽春，等.危险废物环境风险防控关键问题与对策[J].环境科学研究，2018，31(5)：789-795.

[13] 王兴润，李磊，颜湘华，等.铬污染场地修复技术进展[J].环境工程，2020，38(6)：1-8.

[14] 于慧鑫，张广鑫，李杰，等.铬污染土壤的形态特征及药剂稳定化研究[J].环境保护科学，2019，45(1)：116-121.

[15] 李培中，吕晓健，王海见，等.某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测[J].环境科学，2017，38(1)：368-373.

[16] YUAN W Y, XU W T, ZHANG Z W, et al. Rapid Cr (VI) reduction and immobilization in contaminated soil by mechanochemical treatment with calcium polysulfide [J]. Chemosphere, 2019, 227: 657-661.

[17] YANG J W, ZHONG L Y, LIU L M. Coupling of tartaric acid-promoted soil dissolution and Cr(VI) reduction in an Oxisol [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 125: 138-143.

[18] 国家环境保护总局.固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法：HG/T299—2007[S].北京：中国环境科学出版社，2007.

[19] 国家环境保护总局.固体废物 六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法：JB/T 15555.4—1995[S].北京：中国环境科学出版社，1995.

[20] 生态环境部.土壤和沉积物 六价铬的测定碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法：HJ 1082—2019[S].北京：中国环境出版集团，2020.

[21] 栾富波，谢丽，李俊，等.腐殖酸的氧化还原行为及其研究进展[J].化学通报，2008，71(11)：833-837.

[22] 杨文晓，张丽，毕学，等.六价铬污染场地土壤稳定化修复材料研究进展[J].环境工程，2020，38(6)：16-23.

[23] XU S, ZHANG L P, ZHAO J W, et al. Remediation of chromium-contaminated soil using delaminated layered double hydroxides with different divalent metals [J]. Chemosphere, 2020, 254: 1268-1279.

[24] 李亚玲，高焕方，向真黎，等.硫系物对铬污染土壤的还原稳定化处理[J].环境污染与防治，2020，42(9)：1142-1144.

[25] 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.

(责任编辑：李拓宇)