

## pH 和磷的交互作用对稳定化土壤砷释放的影响<sup>①</sup>

徐文义<sup>1,2</sup>, 谢爱军<sup>3</sup>, 李 敏<sup>1,2</sup>, 黄民生<sup>1,2\*</sup>

(1 华东师范大学上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室, 上海 200241; 2 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海 200241; 3 上海立昌环境工程股份有限公司, 上海 200241)

**摘 要:** 以 3 种含 Fe 材料稳定化土壤 (FeSO<sub>4</sub>、FeS 和 Fe<sup>0</sup> 稳定化土壤) 为研究对象, 研究了不同 pH 和 P 的交互作用对 As 释放量的影响及其作用机理。结果表明, 在 pH = 3 条件下, 随着时间的延长能够促进释放的 As 重新趋于稳定化, 而 pH = 11 时 3 种稳定化土壤中 As 的释放量显著增加, 144 h 后分别约为 pH = 3 时的 10.5、16 和 10 倍。添加 P 时, 在 3 种 pH 条件下都促进了稳定化土壤中 As 的释放, 尤其在酸性条件下, 相对于无 P 体系 As 的释放量增加最为明显。FeSO<sub>4</sub> 稳定化土壤中 As 的释放特征能用 Elovich 方程较好地描述, 而双常数方程拟合 FeS 和 Fe<sup>0</sup> 稳定化土壤效果更优。在 pH = 3 条件下, 3 种稳定化土壤中 As 的释放量与 Ca、Mg、Mn 的溶出量呈 (极) 显著相关, 而 pH = 11 时 FeSO<sub>4</sub> 和 FeS 稳定化土壤中 As 的释放量与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的溶出量呈 (极) 显著相关, 表明在酸性条件下, 稳定化土壤 As 的释放主要受 Ca、Mg、Mn 氧化物结合态 As 溶解的影响, 而碱性条件下, FeSO<sub>4</sub> 和 FeS 稳定化土壤中 As 的释放可能与硫化物的溶解有关。

**关键词:** 稳定化土壤; 砷; pH; 磷; 释放

**中图分类号:** X53 **文献标识码:** A

采矿、冶炼、农药的施用和含砷(As)污水的排放是造成我国土壤 As 污染的主要人为来源<sup>[1]</sup>。固定/稳定化技术具有操作简单、高效、经济、适用范围广等特点, 成为目前治理土壤 As 污染应用最为广泛的技术之一。稳定化技术通过改变 As 的赋存形态, 从而降低在环境中的移动性和生物有效性<sup>[2]</sup>。但土壤中 As 的总量并未改变, 易受到环境因素的影响而再次释放。因此, 稳定化土壤的暴露情景对 As 的环境行为及长期稳定性产生了重要的影响。

磷(P)和砷(As)属同族元素, 化学性质类似, 两者均以阴离子的形式存在土壤中。P 和 As 之间存在的竞争吸附关系影响了土壤中 As 的活化和迁移<sup>[3-4]</sup>。王小玲等<sup>[5]</sup>通过研究 As 和 P 在不同污染类型土壤的竞争吸附发现, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 能够将 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 从双电层的扩散层中和水合氧化物型表面部分置换出来, 一部分 As 的吸附位点被 P 占据, 从而造成 As 的吸附量减少。另外, pH 是影响 As 的赋存形态、土壤胶体表面电荷以及土壤对 As 吸附量的重要因素。当 pH 3~6 时, 土壤中 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> 占总 As 的 80% 以上; 当 pH 7~10

时, As 主要以 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的形式存在<sup>[6]</sup>。有研究表明, 当土壤 pH 降低时, 正电荷增加, 含砷阴离子有利于被带正电荷的铁氧化物等吸附而稳定在土壤中<sup>[7]</sup>。

含 Fe 材料作为常见的稳定药剂, 通过吸附和共沉淀作用, 能够降低 As 在土壤环境中的可移动性和生物有效性, 而被广泛地运用。如卢冲等<sup>[8]</sup>以亚铁盐和生石灰分别作为稳定剂和辅助剂, 发现土壤有效 As 的稳定化处理主要是将 As 转化为弱结晶和结晶铁铝或铁锰水化氧化物结合态。国内外学者关于含 Fe 材料对 As 污染土壤稳定化处理开展了大量的研究, 但大多集中于稳定药剂的组合及 pH、竞争性阴离子、稳定化时间等单因素对稳定化效果的影响。通常稳定化土壤可用于治理区域内景观绿化或河岸护坡用土, pH 变化及磷肥的施用是其主要的环境影响因子, 然而基于特定用途的环境因子对稳定化土壤的复合影响鲜有报道。为此, 本文通过研究 pH 和 P 的交互作用对不同含 Fe 材料稳定化土壤 As 释放的影响, 采用动力学方程对 As 的释放规律进行描述, 初步探讨了 As 释放可能的作用机理,

基金项目: 国家自然科学基金项目(51278192)和国家科技重大专项(2014ZX07101012)资助。

\* 通讯作者(mshuang@des.ecnu.edu.cn)

作者简介: 徐文义 (1992—), 男, 江苏南通人, 硕士研究生, 主要从事污染场地治理与修复研究。E-mail: wenyihello@qq.com

以期稳定化土壤的环境风险评估及其处置和再利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试样品采自青海泽库县某提金矿堆污染场地

表层(0 ~ 40 cm)土壤，除去石砾和植物残体，经自然风干，研磨过 2 mm 筛，并充分混匀，备用。土壤类型为黄色砂质土壤，As 的浸出浓度为 30.2 mg/L，其他重金属浸出浓度未检出，其基本理化性质见表 1。供试含 Fe 材料为分析纯化学试剂硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>)、硫化亚铁(FeS)、铁粉(Fe<sup>0</sup>)。

表 1 土壤的基本理化性质  
Table 1 Basic physiochemical properties of tested soil

pH	含水率(%)	有机质 (g/kg)	CEC(cmol/kg)	As(mg/kg)	Pb(mg/kg)	Cd(mg/kg)	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Cr(mg/kg)
9.85	4.46	3.15	6.80	8805	728	34	162	223	7.8

1.2 试验方法

准确称取过 2 mm 筛多份 500.00 g 土样置于一系列 1 000 ml 聚乙烯瓶中，按照质量比 1% 分别加入 FeSO<sub>4</sub>、FeS 和 Fe<sup>0</sup> 粉，每处理重复 3 次。加蒸馏水使得土壤含水率为 30%，用玻璃棒搅拌均匀，自然条件下养护 60 d，进行稳定化过程。每天通过称

重法添加蒸馏水，以保持土壤含水率不变。土壤 As 的稳定效率按照下列公式计算： $\eta = (C_0 - C_s) / C_0 \times 100\%$ ；式中， $\eta$  为稳定效率(%)； $C_0$  为稳定前土壤 As 的浸出浓度(mg/L)； $C_s$  为稳定后土壤 As 的浸出浓度(mg/L)。经 3 种含 Fe 材料处理后土壤 As 的稳定化效果见表 2。

表 2 不同含 Fe 材料对土壤 As 的稳定化效果  
Table 2 Stabilization efficiencies of arsenic in soils by different iron-containing materials

编号	土壤类型	pH	As 的浸出浓度(mg/L)	稳定化效率(%)
A	FeSO <sub>4</sub> 稳定化土壤	7.36	1.83	93.9
B	FeS 稳定化土壤	8.53	7.49	75.2
C	Fe <sup>0</sup> 稳定化土壤	8.20	1.07	96.5

分别称取 4.000 g FeSO<sub>4</sub>、FeS 和 Fe<sup>0</sup> 稳定化土壤于若干个 100 ml 离心管，加入 40 ml 浓度为 0 和 2 mmol/L 磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)溶液，以 0.01 mol/L 氯化钠为支持电解质，为模拟酸性、中性和碱性条件下稳定化土壤 As 的释放规律，设置 3 种 pH 梯度，分别为 3、7 和 11。各处理重复 3 次。每天测定溶液的 pH 及通过 NaOH 和 HCl 调节 pH 到设定值。在室温、3 000 r/min 条件下，分别水平振荡 2、8、24、48、96 和 144 h，离心过滤后测定上清液中 As 和其他金属元素的浓度。

1.3 测定方法

土壤基本理化性质按照土壤农化常规分析方法测定<sup>[9]</sup>；采用 GB/T 22105.2-2008、GB/T 17141-1997、GB/T 17138-1997、HJ 491-2009 测定土壤 As、Pb、Cd、Cu、Zn、Cr 的浓度。采用《铬酸钡分光光度法》(HJ/T 342-2007)测定 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的含量。

土壤浸出浓度试验参照《固体废物浸出浓度浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)操作：称取 150 g 过 2 mm 筛的稳定化土壤样品置于提取瓶中，按照液固比为 10 : 1 (L/kg) 的比例加入 pH 为 3.20 ± 0.05 硫酸硝酸浸提剂，在(23 ± 2) °C 下翻转振荡 18 h 后取出，

静置 0.5 h，过 0.45 μm 的滤膜，收集浸出液于 4 °C 下保存。

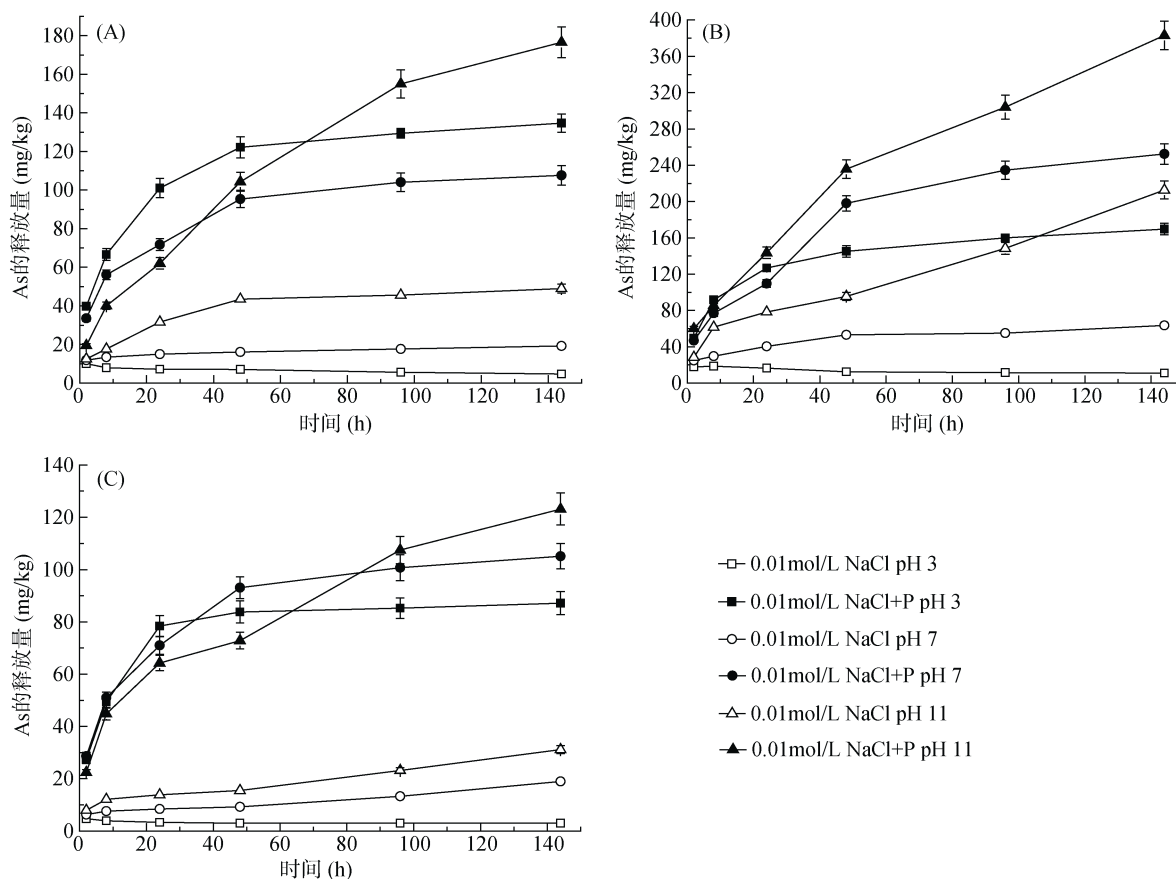
2 结果与讨论

2.1 pH 和磷的交互作用对砷释放的影响

图 1 表示添加 P 和未添加 P 时，在不同 pH 条件下，3 种含 Fe 材料稳定化土壤 As 的释放量随时间的变化。从图 1 可以看出，不同 pH 对稳定化土壤 As 的释放量也产生了显著的影响。未添加 P 时，在 pH = 3 条件下，3 种稳定化土壤 As 的释放量随时间增加呈缓慢降低的趋势，表明延长酸性条件下的停留时间，能够促进释放的 As 重新趋于稳定化，这与吕洪涛等<sup>[10]</sup>的研究结果相一致。未添加 P 时，在 pH = 3 和 pH = 7 条件下，144 h 后 FeSO<sub>4</sub> 稳定化土壤 As 的释放量分别为 4.67 和 19.23 mg/kg，FeS 稳定化土壤为 13.17 和 63.58 mg/kg，Fe<sup>0</sup> 稳定化土壤为 2.98 和 18.92 mg/kg；而在 pH = 11 条件下，3 种稳定化土壤 As 的释放量显著增加，相同时间内 As 的释放量分别为 49、212.72 和 31.10 mg/kg，分别约为 pH = 3 条件下的 10.5、16 和 10 倍，表明在碱性条件下稳定化土壤中 As 的稳定性较差。这是因为随着 pH 增大，土壤携带的负电荷

增多,从而增加了与  $\text{AsO}_4^{3-}$  之间的排斥力,促进 As 的解吸<sup>[11]</sup>。同时  $\text{OH}^-$  的增多,对  $\text{AsO}_4^{3-}$  吸附点位的竞争作用更加强烈,也导致了 As 的释放量增加<sup>[12]</sup>。与未添加 P 的体系相比,添加 P 时在 3 种 pH 条件下 As 的释放量更高,  $\text{FeSO}_4$  稳定化土壤 As 最终的释放量在 pH = 3、7、11 条件下分别约为无 P 体系的 33 倍、5.5 倍、3.5 倍,  $\text{FeS}$  稳定化土壤在 3 种 pH 条件下分别约为 15 倍、4 倍、1.8 倍,而  $\text{Fe}^0$  稳定化土壤约为 29 倍、5.6 倍、4 倍,其中 P 的存在使得 3 种稳定化土壤

As 的释放量都在酸性条件下增加倍数最高。Impellitteri 等<sup>[13]</sup>研究表明,土壤中的某些吸附位点对 P 的亲合力更高,特别是在低 pH 条件下  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附能力增强,更易于将  $\text{AsO}_4^{3-}$  从双电层的扩散层中和水合氧化物型表面部分置换出来,由此可见在酸性条件下 P 促进 As 的释放量增加更为显著。而添加 P 时,在 pH = 11 条件下,受  $\text{PO}_4^{3-}$  竞争吸附及负电荷排斥的共同作用,3 种稳定化土壤在整个周期内 As 的释放量都保持较快速度增加。



(A.  $\text{FeSO}_4$  稳定化土壤; B.  $\text{FeS}$  稳定化土壤; C.  $\text{Fe}^0$  稳定化土壤)

图 1 稳定化土壤中 As 的释放随时间的变化

Fig. 1 Arsenic releases from stabilized soils with time

由图 1 所示,在相同的试验条件下,3 种稳定化土壤 As 的释放量相差较大,144 h 后  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{FeS}$  和  $\text{Fe}^0$  稳定化土壤 As 的最高释放量分别为 176.57、383.06 和 123.15 mg/kg,其中  $\text{Fe}^0$  稳定化土壤 As 的稳定性最高,As 的释放量分别约低于  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{FeS}$  稳定化土壤的 30.3% 和 67.9%。同时在各体系中  $\text{Fe}^0$  稳定化土壤都表现出最高的稳定性,而  $\text{FeS}$  稳定化土壤最差。

## 2.2 稳定化土壤砷的释放动力学

3 种含 Fe 材料稳定化土壤各个体系 As 的释放量

具有明显的时间差异(图 1)。添加 P 时在 pH = 3 和 pH = 7 条件下,3 种稳定化土壤 As 在开始的 48 h 内迅速释放,48 h 后 As 的释放量增加较为缓慢,趋于平衡。另外未添加 P 时,在 pH = 11 条件下  $\text{FeSO}_4$  稳定化土壤,以及 pH = 7 下的  $\text{FeS}$  稳定化土壤 As 的释放量都呈现类似的趋势,表明该过程在某种程度受动力学控制<sup>[14-15]</sup>。而未添加 P 时在 pH = 7 和 pH = 11 条件下,  $\text{Fe}^0$  稳定化土壤呈现相反的变化趋势,即 As 的释放量先缓慢增加,48 h 后增加较快。

目前,描述土壤中化学反应动力学模型应用较广

泛的主要有双常数方程和 Elovich 方程、抛物线扩散方程、准一级动力学方程和准二级动力学方程等,其中双常数方程和 Elovich 方程常用于 P、As 等含氧酸根和重金属离子的吸附-解吸动力学<sup>[16]</sup>,实际应用表明,能够描述反应机制复杂的动力学过程。如 Elovich 方程不仅适用于溶质在主体或界面处的扩散,还包括表面的活化与去活化作用等。应用双常数方程和 Elovich 方程拟合 3 种稳定化土壤在各个体系中 As

的释放量随时间的关系由表 3 所示。这两个方程都能较好地描述稳定化土壤中 As 的释放过程( $R^2 \geq 0.80$ ),决定系数( $R^2$ )达到显著水平。由于稳定化土壤类型的不同,两种动力学模型拟合的适宜性也表现不同。就整体而言,对于  $\text{FeSO}_4$  稳定化土壤, Elovich 方程拟合性更好,而双常数方程拟合  $\text{FeS}$  和  $\text{Fe}^0$  稳定化土壤更优。由此可见,该 3 种稳定化土壤 As 的释放过程受动力学控制。

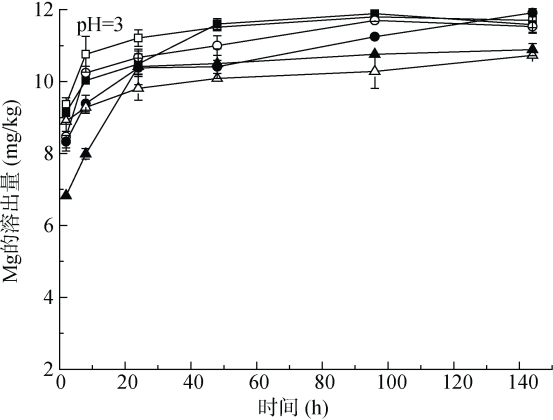
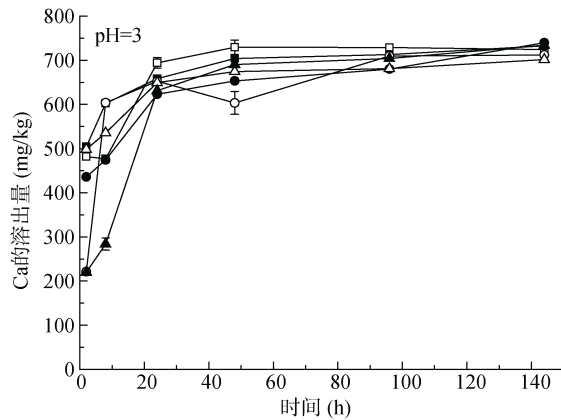
表 3 稳定化土壤砷的释放动力学方程拟合  
Table 3 Kinetic equations fitting for arsenic releases from stabilized soils

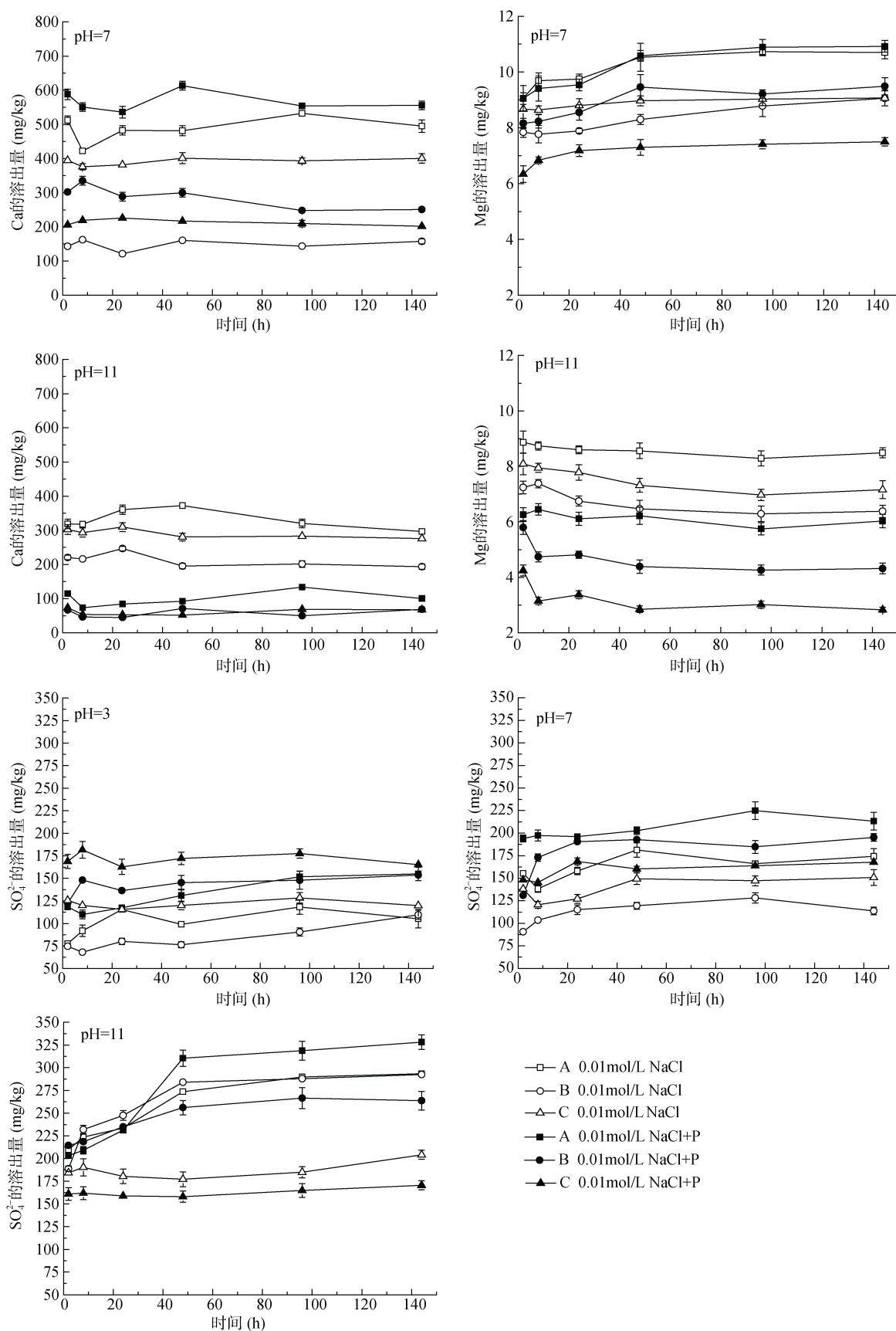
土壤类型	体系	Elovich 方程		双常数方程	
		$Q_t = a + b \ln t$	$R^2$	$Q_t = at^b$	$R^2$
$\text{FeSO}_4$ 稳定化土壤	pH 3	$Q_t = 10.737 - 1.138 \ln t$	0.951	$Q_t = 11.199t^{-0.150}$	0.938
	pH 7	$Q_t = 10.185 + 1.658 \ln t$	0.960	$Q_t = 10.604t^{0.114}$	0.982
	pH 11	$Q_t = 3.204 + 9.330 \ln t$	0.956	$Q_t = 11.375t^{0.306}$	0.943
	pH 3 + P	$Q_t = 23.218 + 23.477 \ln t$	0.982	$Q_t = 42.057t^{0.247}$	0.942
	pH 7 + P	$Q_t = 19.480 + 18.162 \ln t$	0.983	$Q_t = 32.876t^{0.250}$	0.966
	pH 11 + P	$Q_t = -27.571 + 37.337 \ln t$	0.899	$Q_t = 12.847t^{0.534}$	0.991
$\text{FeS}$ 稳定化土壤	pH 3	$Q_t = 20.720 - 1.869 \ln t$	0.881	$Q_t = 21.010t^{-0.115}$	0.806
	pH 7	$Q_t = 14.654 + 9.239 \ln t$	0.945	$Q_t = 19.852t^{0.233}$	0.970
	pH 11	$Q_t = -16.352 + 37.359 \ln t$	0.822	$Q_t = 15.114t^{0.518}$	0.958
	pH 3 + P	$Q_t = 32.557 + 28.270 \ln t$	0.995	$Q_t = 54.397t^{0.238}$	0.955
	pH 7 + P	$Q_t = -13.395 + 51.606 \ln t$	0.922	$Q_t = 35.708t^{0.404}$	0.962
	pH 11 + P	$Q_t = -39.133 + 74.734 \ln t$	0.890	$Q_t = 32.731t^{0.493}$	0.992
$\text{Fe}^0$ 稳定化土壤	pH 3	$Q_t = 4.827 - 0.419 \ln t$	0.927	$Q_t = 5.023t^{-0.119}$	0.958
	pH 7	$Q_t = 2.708 + 2.445 \ln t$	0.808	$Q_t = 3.429t^{0.316}$	0.893
	pH 11	$Q_t = 2.207 + 4.668 \ln t$	0.817	$Q_t = 4.672t^{0.362}$	0.946
	pH 3 + P	$Q_t = 21.132 + 14.697 \ln t$	0.926	$Q_t = 33.192t^{0.212}$	0.855
	pH 7 + P	$Q_t = 14.320 + 18.781 \ln t$	0.987	$Q_t = 29.582t^{0.267}$	0.960
	pH 11 + P	$Q_t = -0.673 + 22.679 \ln t$	0.936	$Q_t = 18.441t^{0.381}$	0.987

2.3 其他元素的溶出及砷释放机理分析

研究表明,含 Fe 材料稳定化土壤 As 以 Fe、Ca、Al、Mg 和 Mn 等金属氧化物的结合态形式存在<sup>[17-19]</sup>,铁型砷和钙型砷的含量相对较高,另外也有少量的

硫化砷生成<sup>[20]</sup>。因此稳定化土壤 As 的释放可能还与这些元素的溶出有关,通过测定在各个体系相关元素的释放量随时间的变化,以分析可能的控制 As 释放的作用机理。





(图例中 A:  $\text{FeSO}_4$  稳定化土壤; B:  $\text{FeS}$  稳定化土壤; C:  $\text{Fe}^0$  稳定化土壤)

图 2 稳定化土壤中 Ca、Mg 和  $\text{SO}_4^{2-}$  的溶出量随时间的变化

Fig. 2 Releases of Ca, Mg and  $\text{SO}_4^{2-}$  from stabilized soils with time



图 2 表示添加 P 和未添加 P 时, 3 种稳定化土壤中 Ca、Mg 和  $\text{SO}_4^{2-}$  的溶出量在不同 pH 条件下随时间的变化。Mn 只在部分体系中检出(图 2 未显示), Fe 和 Al 在各个体系均未检出, 这可能是由于不同形态 As 的溶解度不同, 一般而言  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 > \text{AlAsO}_4 > \text{FeAsO}_4$  [21]。从图 2 可以看出, 对于在 pH = 3 条件下的绝大部分体系来说, 3 种稳定化土壤中 Ca、Mg 的溶出量和 As 的释放量随时间增加具有相似的变化趋势, 且由表 4 可知, Ca、Mg、Mn 的溶出量与 As 的释放量之间存在显著或极显著相关, 表明该 3 种金属氧化物的溶解导致了其结合态 As 的释放。但值得注意的是, 未添加 P 时, 稳定化土壤 As 的释放量与 Ca、Mg、Mn 的溶出量之间呈显著或极显著

负相关; 而添加 P 时, 呈显著或极显著正相关。这是因为低 pH 条件下, Ca、Mg、Mn 氧化物溶解所释放的 As 会迅速被未溶解的 Fe、Al 氧化物重新吸附 [22], 从而导致酸性条件下 As 的释放量降低(图 1), 与 Ca、Mg、Mn 的溶出量呈反相关。而 P 存在时, 由于酸性条件下 P 具有较强的吸附作用, 增强了与 As 对吸附位点的竞争, 有效抑制了 As 的重新吸附 [23-24], 所以 As 的释放量与 Ca、Mg、Mn 的溶出量呈正相关。总体而言, 在 pH = 11 条件下 Ca、Mg 的溶出量较低(Mn 未检出), 与 As 的释放量相关性未显著, 表明在碱性条件下 As 的释放受 3 种金属元素的影响较小。同时, 添加 P 在碱性条件下 Ca、Mg 易与  $\text{PO}_4^{3-}$  发生沉淀作用 [25], 也导致了 pH = 11 下 Ca、Mg 的溶出量明显降低。

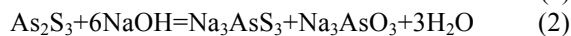
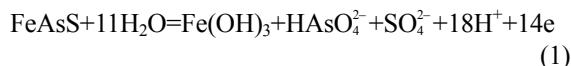
表 4 稳定化土壤 As 的释放量与其他元素溶出量之间的 Pearson 相关系数

Table 4 Pearson correlation coefficients between arsenic releases and other elements from stabilized soils

土壤类型	体系	Ca	Mn	Mg	$\text{SO}_4^{2-}$
FeSO <sub>4</sub> 稳定化土壤	pH 3	-0.844*	-0.985**	-0.932**	-0.777
	pH 7	0.157		0.944**	0.697
	pH 11	0.075		-0.810	0.968**
	pH 3 + P	0.989**	0.917*	0.976**	0.799
	pH 7 + P	-0.059	-0.496	0.973**	0.805
	pH 11 + P	0.405		-0.754	0.955**
FeS 稳定化土壤	pH 3	-0.595	-0.856*	-0.920**	-0.788
	pH 7	0.201		0.919**	0.792
	pH 11	-0.608		-0.797	0.898*
	pH 3 + P	0.976**	0.810	0.978**	0.804
	pH 7 + P	-0.800		0.961**	0.739
	pH 11 + P	0.312		-0.793	0.954**
Fe <sup>0</sup> 稳定化土壤	pH 3	-0.961**	-0.908*	-0.922**	0.229
	pH 7	0.507		0.836*	0.645
	pH 11	-0.749		-0.801	0.678
	pH 3 + P	0.980**	0.945**	0.996**	-0.196
	pH 7 + P	-0.166		0.977**	0.793
	pH 11 + P	0.137		-0.775	0.698

注: \*表示在  $P < 0.05$  水平上显著相关; \*\*表示在  $P < 0.01$  水平上显著相关。

在适度的还原环境下, 土壤中的 As 能以硫化物形式存在, 包括砷黄铁矿( $\text{FeAsS}$ )、硫化砷( $\text{AsS}$ 、 $\text{As}_2\text{S}_3$ )、硫砷铜矿( $\text{CuAsS}_4$ )等, 其中黄铁矿最为常见, 易被氧化成硫酸盐而释放出 As [26-27]。由图 2 所示, 在 pH = 11 条件下,  $\text{FeSO}_4$  和 FeS 稳定化土壤  $\text{SO}_4^{2-}$  的溶出量与 As 释放量的变化趋势呈相似的动力学特征, 且两者存在显著或极显著相关(表 4), 表明这 2 种稳定化土壤在碱性条件下  $\text{SO}_4^{2-}$  的溶出对 As 的释放具有重要的影响。相关研究发现 As 的硫化物能够很好地溶于碱, 其主要化学反应式为 [28]:



反应(2)中  $\text{AsS}_3^{3-}$  能进一步氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$ , 因此较高的 pH 有利于含 As 硫化物溶解, 从而导致 As 的释放。这与李世玉等 [29] 研究结果相似, 该研究发现, 主导铁盐治理后的沉积物 As 的溶出机制不是铁(氢)氧化物的溶解作用, 而可能与硫化物参与 As 的吸附沉淀有关。但  $\text{Fe}^0$  稳定化土壤 As 的释放量与  $\text{SO}_4^{2-}$  的溶出量相关性较低, 这可能是由于  $\text{Fe}^0$  的固 As 机理与  $\text{FeSO}_4$ 、FeS 不尽相同 [30]。

### 3 结论

pH 对稳定化土壤中 As 的释放产生了明显的影响。在低 pH 条件下,随着时间的延长能够促进释放的 As 重新趋于稳定化,而较高 pH 条件下,使得 3 种稳定化土壤中 As 的释放量显著增加。添加 P 时,在 3 种 pH 条件下,稳定化土壤中 As 的释放量都高于无 P 体系,由于在酸性条件下  $\text{PO}_4^{3-}$  更易于置换出  $\text{AsO}_4^{3-}$ , As 的释放量增加最为明显。 $\text{Fe}^0$  稳定化土壤在各个体系中 As 都表现出更高的稳定性,而 FeS 稳定化土壤最差。

3 种稳定化土壤各个体系 As 的释放特征具有明显的时间差异。对于大部分体系来说,在开始的 48 h 内,As 的释放量增加较快,之后增加缓慢,趋于平衡。通过双常数方程和 Elovich 方程进行拟合发现,  $\text{FeSO}_4$  稳定化土壤能用 Elovich 方程较好地描述,而双常数方程拟合 FeS 和  $\text{Fe}^0$  稳定化土壤效果更优。

除了 As 的吸附-解吸作用,在酸性和碱性条件下,不同结合态 As 的溶解也控制着稳定化土壤中 As 的释放。在酸性条件下,3 种稳定化土壤 As 的释放主要受 Ca、Mg、Mn 氧化物结合态 As 溶解的影响,而碱性条件下,  $\text{FeSO}_4$  和 FeS 稳定化土壤中 As 的释放可能与硫化物的溶解有关。

### 参考文献：

- [1] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992
- [2] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—A review[J]. Waste Management, 2008, 28(1): 215–225
- [3] 李士杏, 骆永明, 章海波, 等. 不同性质铁铝土对砷酸根吸附特性的比较研究[J]. 土壤学报, 2012, 49(3): 474–480
- [4] Zeng X, Wu P, Su S, et al. Phosphate has a differential influence on arsenate adsorption by soils with different properties[J]. Plant Soil & Environment, 2012, 58(9): 405–411
- [5] 王小玲, 马杰, 顾明华, 等. 砷和磷在不同污染类型土壤中的竞争吸附动力学[J]. 生态环境学报, 2015, 24(4): 694–699
- [6] Bissen M, Frimmel F H. Arsenic—a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility[J]. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 2003, 31(1): 9–18
- [7] Jain A, And K P R, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net  $\text{OH}^-$  release stoichiometry[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(8): 3696
- [8] 卢聪, 李青青, 罗启仕, 等. 场地土壤中有效态砷的稳定化处理及机理研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(2): 298–304
- [9] 杨剑虹, 王成林, 代亨林. 土壤农化分析与环境监测[M]. 北京: 中国大地出版社, 2008
- [10] 吕洪涛, 贾永锋, 闫洪, 等. pH 值、碱类型及预停留时间对铁砷共沉淀物长期稳定性的影响[J]. 生态学杂志, 2008, 27(9): 1576–1579
- [11] Masscheleyn P H, Delaune R D, Jr W H P. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil[J]. Environmental Science & Technology, 1991, 25(8): 1414–1419
- [12] 罗磊, 张淑贞, 马义兵. 土壤中砷吸附机理及其影响因素研究进展[J]. 土壤, 2008, 40(3): 351–359
- [13] Impellitteri C A. Effects of pH and phosphate on metal distribution with emphasis on As speciation and mobilization in soils from a lead smelting site[J]. Science of The Total Environment, 2005, 345(1/2/3): 175–190
- [14] Rubinos D A, Iglesias L, Díaz-Fierros F, et al. Interacting effect of pH, phosphate and time on the release of arsenic from polluted river sediments (Anllóns River, Spain)[J]. Aquatic Geochemistry, 2011, 17(3): 281–306
- [15] Qi Y, Donahoe R J. The environmental fate of arsenic in surface soil contaminated by historical herbicide application[J]. Science of the Total Environment, 2008, 405(1/2/3): 246–254
- [16] 吴萍萍, 曾希柏, 白玲玉. 不同类型土壤中 As(V)解吸行为的研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 1004–1010
- [17] 莫小荣, 吴烈善, 王芸, 等. 复合材料对砷污染土壤稳定化处理及机理研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(3): 1115–1121
- [18] 吴烈善, 莫小荣, 曾东梅, 等. 复合矿化稳定剂对土壤中砷稳定效果的研究[J]. 土壤通报, 2014, 45(6): 1522–1526
- [19] 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等. 含铁材料对污染水稻土中砷的稳定化效果[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4): 1599–1604
- [20] Bostick B C, Fendorf S. Arsenite sorption on troilite ( $\text{FeS}$ ) and pyrite ( $\text{FeS}_2$ )[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(5): 909–921
- [21] Hess R E, Blanchar R W. Arsenic stability in contaminated soils[J]. Soil Sci. Soc. Am. J. (United States), 1976, 40(6): 847–852
- [22] Masue Y, Loeppert R H, Kramer T A. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: Iron hydroxides[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(3): 837–842
- [23] Jain A, Loeppert R H. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite[J]. Journal of Environmental Quality, 2000, 29(5): 1422–1430
- [24] Jackson B P, Miller W P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides[J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64(5): 1616–1622
- [25] 孟顺龙, 裴丽萍, 陈家长, 等. 污水化学沉淀法除磷研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, 28(35): 264–268
- [26] Cappuyns V, Swennen R. Kinetics of element release during combined oxidation and pH (stat) leaching of anoxic river sediments[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(6): 1169–1179

- [27] Bose P, Sharma A. Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment[J]. *Water Research*, 2002, 36(19): 4916–4926
- [28] 李勇, 徐忠敏, 吕翠翠, 等. 碱浸预处理提高某含砷锑难处理金精矿回收率的试验研究[J]. *黄金*, 2013, 34(3): 61–64
- [29] 李世玉, 刘彬, 杨常亮, 等. 上覆水 pH 值和总磷浓度对含铁盐的高砷沉积物中砷迁移转化的影响[J]. *湖泊科学*, 2015, 27(6): 1101–1106
- [30] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. 水稻土中砷的环境化学行为及铁对砷形态影响研究进展[J]. *土壤*, 2016, 48(5): 854–862

## Interaction Effect of pH and Phosphorus on Arsenic Release from Stabilized Soil

XU Wenyi<sup>1,2</sup>, XIE Aijun<sup>3</sup>, LI Min<sup>1,2</sup>, HUANG Minsheng<sup>1,2\*</sup>

(1 *Shanghai Key Lab for Urban Ecological Process and Eco-Restoration, East China Normal University, Shanghai 200241, China*; 2 *School of Ecological and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China*; 3 *Shanghai Li Chang Environmental Engineering Company Limited by Shares, Shanghai 200241, China*)

**Abstract:** Soils stabilized by  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeS}$  and  $\text{Fe}^0$  were chosen to study the interaction effect of pH and phosphorus on arsenic release and the mechanisms involved. The results showed that the released arsenic tended to stabilize again over time at pH 3.0, whereas increased dramatically at pH 11.0, reached 10.5, 10 and 16 times of those at pH 3.0 in 144 h, respectively. Phosphorus addition promoted arsenic release from stabilized soils, especially under acidic condition. Elovich equation could describe better arsenic release from  $\text{FeSO}_4$  stabilized soil, while power function equation fitted better from  $\text{FeS}$  and  $\text{Fe}^0$  stabilized soils. Arsenic release was significantly correlated with dissolved Ca, Mg and Mn from soils at pH 3.0 and with  $\text{SO}_4^{2-}$  released from  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{FeS}$  stabilized soils at pH 11.0, which imply that arsenic release from stabilized soil is influenced mainly by dissolution of arsenic binded in Ca, Mg and Mn oxides under acidic conditions, while might relate with dissolution of sulfides in  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{FeS}$  stabilized soils under alkaline conditions.

**Key words:** Stabilized soil; Arsenic; pH; Phosphorus; Release