

灌溉条件下铬在黄土层中迁移机制的研究

王 琰, 马耀光

(西北农林科技大学水利与建筑工程学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 通过室内土柱淋滤试验, 以灌水量和铬浓度为控制因子, 研究铬在黄土层中垂向迁移规律及吸附特性, 以便解决铬污染导致的土壤及地下水环境质量问题。试验共设 5 个灌水定额和 5 个铬浓度, 采用完全组合设计, 共 25 个处理。试验结果显示: (1) 相同铬浓度条件下, 铬含量与灌水量和土层含水量呈正相关; 10 cm 土层深度处, 当铬浓度为 $25.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、灌水量为 318.5 mm 时, 铬含量出现峰值 $98.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。(2) 相同灌水量条件下, 铬含量和吸附率都随铬浓度的增大而增大。表明铬在黄土中的迁移与土层深度、灌水量、土层含水量和铬浓度等因素密切相关。

关键词: 铬; 黄土; 迁移规律

中图分类号: X53; X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7601(2013)01-0122-05

Study on migration mechanism of chromium in loess soil under irrigation condition

WANG Long, MA Yao-guang

(College of Water Resources and Architectural Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Aimed at the environmental quality issues of soil and groundwater caused by chromium pollution, the vertical migration and absorption characteristics of chromium in loess were studied through indoor soil column-leaching test with the irrigation quantity and concentration of chromium as controlling factors. The experiments were performed with 25 treatments including 5 levels of irrigation quota and 5 levels of chromium concentration, using the full combination design. The result showed that the soil chromium content in the same loess layer was positively correlated with irrigation quantity and soil water content under the condition of the same chromium concentration. When chromium concentration was $25.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and irrigation quantity was 318.5 mm, the content of chromium reached the highest point ($98.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) at 10 cm soil depth. Under the condition of the same irrigation quantity, the chromium content and absorption rate in soil increased with the increase of chromium concentration. It could be concluded that the migration of chromium in loess was closely related with the depth of soil, irrigation quantity, soil water content and chromium concentration.

Keywords: chromium; loess; migration characteristics

铬是一种广泛存在于自然界的重金属元素,也是土壤中常见的污染物,铬的主要污染源有金属加工、电镀、制革、有机合成等行业排放的废水、废气、废渣。铬是迁移性污染物^[1-2],过量的铬可在土壤中累积并被植物吸收,或进入地下水中造成二次污染,通过“土壤→植物→人体”或通过“土壤→地下水→人体”间接被人体吸收,危害人体健康。

土壤中的铬主要以 4 种离子形态存在——两种 Cr(Ⅲ)形态即 Cr^{3+} 阳离子和 CrO_2^- 阴离子,两种 Cr

(Ⅵ)的阴离子形态即 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 。Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)在一定条件下可以互相转化,在土壤中有有机质等还原物质作用下, Cr(Ⅵ)很容易被还原成 Cr(Ⅲ),在有二氧化锰等氧化剂存在时, Cr(Ⅲ)可以很快转化为 Cr(Ⅵ),且 Cr(Ⅵ)有致癌、致畸和致基因突变等作用^[3-4],毒性较大。铬在土壤中的迁移、转化是一个非常复杂的过程^[5-6],主要受土壤的类型、活性组分、孔隙率、含水率及其他环境因素的影响。有关研究表明^[7-9],含铬污水灌溉可能会使其在土

收稿日期:2012-07-14

基金项目:国家自然科学基金(50879071)

作者简介:王 琰(1987—),男,山东蒙阴人,硕士研究生,主要从事水资源与水环境保护的研究。E-mail: wlljp@nwsuaf.edu.cn。

通信作者:马耀光(1957—),男,陕西武功人,教授,硕士生导师,主要从事水资源与水环境保护方面的研究。E-mail: myg0609@yahoo.com.cn。

壤中造成累积,并有可能向深层土壤和地下水中迁移,对土壤和地下水环境造成不利影响。通过室内土柱淋滤试验,以灌水量和铬浓度为控制因子,研究铬在黄土层中垂向迁移的特点及黄土对铬的吸附特性,对黄土地区的水土环境保护具有一定的借鉴和参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

试验用土取自西北农林科技大学旱区农业水土工程教育部重点实验室灌溉试验田。采用人工探井取马兰黄土作为供试土样,除去植物残体及土壤侵

入体后,于阴凉通风处风干、研磨、混合均匀,过 2 mm 筛作为试验用土。测定其基本理化性状,见表 1。

1.2 试验装置

试验土柱为圆柱形加盖不透水装置,采用塑料管做成,内径为 10 cm,总高为 75 cm,底层 3 cm 作为储水仓。储水仓与土柱间装有滤网和止水垫,储水仓底板留有排水小孔连接橡胶管,将渗出液导入玻璃采样瓶中。土柱上口加盖以防蒸发。取制备好的土样,按 $1.35\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的干容重均匀装填土柱高 50 cm。为防止渗透液冲刷,在土柱上层铺 3~5 cm 厚的石英砂。土柱淋滤试验装置见图 1。

表 1 供试土壤的基本理化性状
Table 1 Some physical and chemical properties of loess soil used in the experiment

项目 Items	pH	容重 Bulk density /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比重 Specific gravity	有机质 Organic matter /($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	阳离子交换量 CEC /($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	含水量 Soil moisture /%	总铬 Total Cr /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
含量 Content	8.5	1.35	2.626	19.6	2.14	2.45	49.3

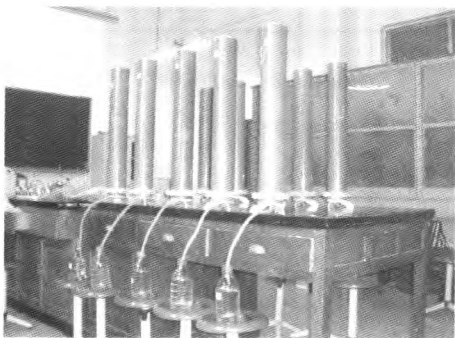


图 1 土柱淋滤试验装置
Fig.1 The equipment of soil column leaching experiment

1.3 试验方法

用优级纯重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 人工配制铬示踪液,铬浓度分别为 5.0、10.0、15.0、20.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 25.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,设计灌水定额分别为 191.1、254.8、318.5、382.2 mm 和 445.9 mm,采用完全组合设计,共 25 个处理,灌水方式为一次性漫灌。

土样采集:淋滤试验结束后间隔 5 cm 破坏性取土,测定土样含水量与铬含量。

水样采集:收集土柱的渗出液,测定其水量与水样铬浓度。

1.4 测定项目

(1) 土壤基本理化性状的测定^[10]:土壤 pH 值的测定采用水土比 2.5:1 混合——酸度计法;容重的测定采用环刀法;比重的测定采用比重瓶法;有机质的测定采用外加热重铬酸钾容量法;阳离子交换

量的测定采用氯化钡—硫酸强迫交换法;土样含水量的测定采用烘干法。

(2) 铬的测定:土样中总铬含量的测定采用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3\text{—H}_3\text{PO}_4$ 消解,高锰酸钾氧化,二苯碳酰二肼比色法测定^[11];水样中总铬的测定采用高锰酸钾氧化—二苯碳酰二肼分光光度法(GB7466—87)^[12]。

2 结果与分析

2.1 水分对土壤铬运移的影响

2.1.1 土层含水量对土壤铬含量的影响 水分是土壤溶质的运移介质,溶质随土壤水分运动而迁移。重金属向土壤深层移动,一方面受土壤对重金属吸附能力的影响^[13],另一方面也受水分下渗深度与渗透水量的影响。

当灌水量为 191.1 mm,铬浓度为 25.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土层含水量与铬含量随深度的变化见图 2(a)。灌水结束后没有渗出液,土壤尚未达到饱和状态,属非饱和渗流,淋入的铬全部被土壤吸附,但远未达到该土壤的最大吸持量。当铬浓度一定时,土层含水量越大,随水携带的铬离子越多,土壤对铬的吸持量越大。铬含量与土层含水量的变化趋势相同,都随土层深度的增加而减小,含水量变化范围为 32.71%~30.53%,铬含量变化于 96.2~69.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。由于黄土性土壤具有良好的吸附性,能对随水携带的含铬离子进行充分地吸附,只有当上层土壤

来不及吸附或达到吸附饱和的情况下,铬离子才会随水分向下迁移,因此下层土壤的铬含量降低,表现出土壤铬含量和土层含水量随土层深度的增加而减小。可以看出,铬的迁移与水分的迁移趋势是相同的,表现出一定的协同性。

灌水量为 318.5 mm,铬浓度为 25.0 mg·L⁻¹时,土层含水量与铬含量随深度的变化见图 2(b)。随着灌水量的增大,含水量逐渐增大,整个剖面的土壤含水量自上而下达到饱和,土柱底部有渗流淋出,属

饱和渗流。含水量变化范围为 34.65% ~ 37.03%,铬含量变化于 73.5 ~ 96.4 mg·kg⁻¹之间。铬含量与土层含水量的变化趋势不尽相同,0 ~ 30 cm 土层深度铬含量与土层含水量的变化趋势与非饱和渗流条件下相同。底部土层含水量大,铬含量却低于上部土层。这是因为随水携带的含铬离子被上层土壤吸附后,进入下层土壤的铬离子减少,表现出含水量大、铬含量小的现象。

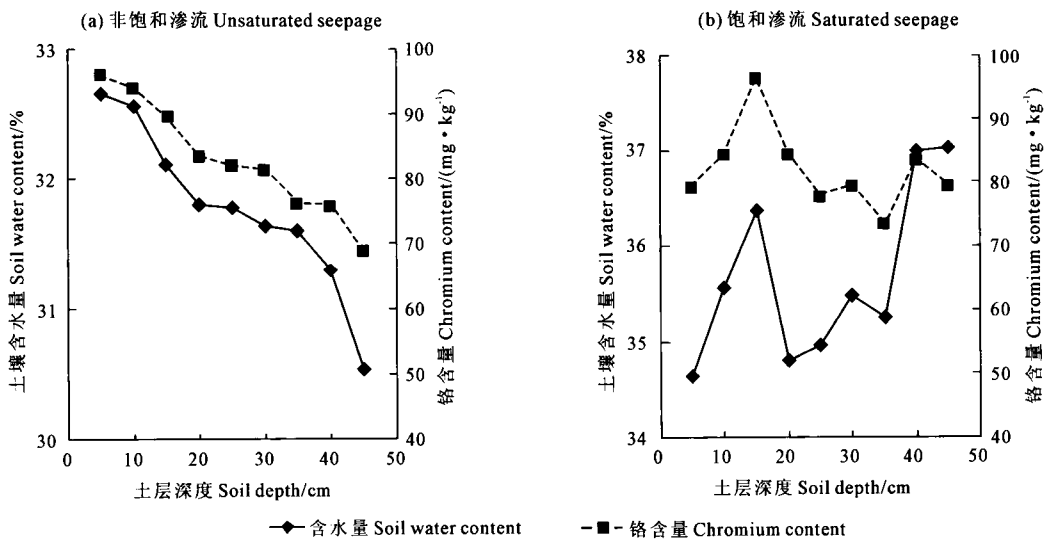


图 2 土层含水量与铬含量随深度的变化

Fig.2 The changes of soil water content and chromium content with depth

2.1.2 灌水量对土壤铬含量的影响 图 3 为灌溉水铬浓度为 25.0 mg·L⁻¹时不同灌水量条件下 10、20、30 cm 和 40 cm 土层深处的铬含量。在相同浓度条件下,同一土层深度的铬含量随着灌水量的增大而增大。10 cm 土层深度时,灌水量为 191.1 ~ 318.5 mm,土壤中铬含量随着灌水量的增大迅速增加,由 85.2 mg·kg⁻¹增加到 98.7 mg·kg⁻¹,在灌水量为 318.5 mm 时,土壤铬含量出现峰值 98.7 mg·kg⁻¹;随着灌水量的继续增加,铬含量呈现下降趋势。灌水量为 382.2 mm 时,20 cm 土层厚度的土壤铬含量达到峰值,30 cm 和 40 cm 土层厚度的土壤对铬的吸附尚未达到饱和。

随着灌水量的增加,土壤层铬的含量亦会相应增加,并逐渐达到吸附饱和状态。当一定厚度土层达到吸附饱和时,如果持续增加灌水量,则吸附饱和和带的锋面就会向深部移动,渗流中的铬也会向深部迁移进而污染深层土壤和地下水。铬在土壤中的迁移深度与灌水量有关,灌水量越大,渗入的铬量越多,铬随水分下渗的深度越大。对于污水灌溉,应通过试验来确定不同深度土壤层的吸附饱和值,结

合当地水文地质条件,合理控制污染物浓度、灌溉定额、灌溉时间。使土壤中污染物质含量小于土壤环境容量和吸附饱和值,从而防止对地下水的危害。

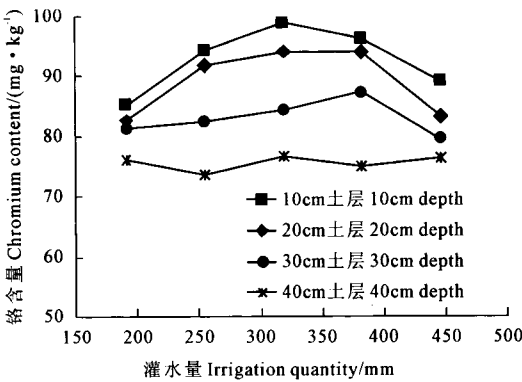


图 3 特征深度土层不同灌水量对土壤铬含量的影响

Fig.3 Effect of different irrigation quantity on soil chromium content in the characteristic depth

2.2 灌溉水铬浓度对土壤铬运移的影响

灌水量为 191.1 mm,不同铬浓度灌水时 10、20、30 cm 和 40 cm 土层深处的铬含量见图 4。可以看出,同一土层深处,随着灌溉水铬浓度的增大,土壤

铬含量呈上升趋势,说明土壤对铬的吸附量增加。10 cm 土层处,当灌水铬浓度为 5.0 ~ 15.0 mg·L⁻¹ 时,土壤的铬含量接近直线型增长;当灌水铬浓度为 15.0 ~ 25.0 mg·L⁻¹ 时,土壤铬含量增长幅度减缓,土壤对铬的吸附渐趋饱和,吸附率呈下降趋势。铬浓度高的灌溉水可以为土壤提供充分的非饱和和吸附量,进入土层的铬量越多,上层土壤对铬的吸附越快达到饱和,随后吸附带下移进入地下水,对地下水产生危害。

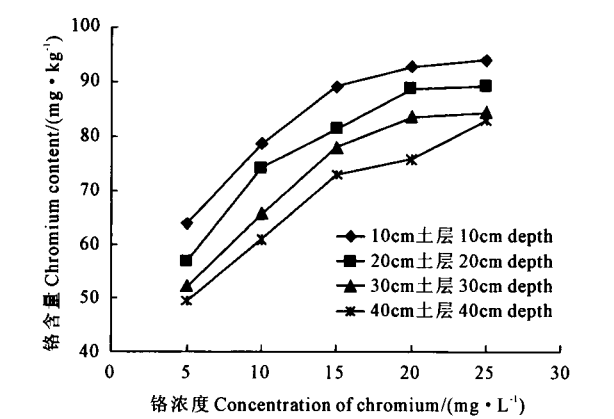


图 4 特征深度土层灌溉水铬浓度对土壤铬含量的影响
Fig.4 Effect of different concentration of chromium on soil chromium content in the characteristic depth

2.3 黄土性土壤对铬的吸附特性

有关学者研究发现^[14-16],土壤对铬的吸附能力取决于土壤本身的理化性质,如土壤胶体中铁铝氧化物、有机质、阳离子交换量、粘土矿物含量等,同时受固液比、淋滤时间、温度、pH 值等多种因素的影响。其吸附率与土壤有机质含量、阳离子交换量呈正相关,同时受环境因素的影响。土壤对铬的吸附作用包括物理吸附和物理化学吸附,其中主要的是物理化学吸附。黄土性土壤具有分布广泛、土层深厚、土壤粉粘质成分含量高、土质疏松多孔、富含碳酸盐和有机无机胶体、垂直节理发育等特点,为黄土吸附污染物质提供了必要条件。研究表明^[17],由于粘土矿物晶格层间阴离子(如 OH⁻)能够在酸性水作用下被活化,从而被某些阴离子团置换(如 Cr(VI)的络合阴离子)。在铬酸作用下,粘土矿物越多,其中阴离子被活化、置换的量也越多。因此,土壤粘粒的含量与其对铬的吸附呈正相关。据李桂菊^[18]盆栽灌水淋溶试验,不同质地土壤铬的迁移能力不同,依次为:轻壤>中壤>重壤。本试验土样为粉粘质黄土,吸附性能较好。

土壤对淋滤液中铬的吸附量和吸附率试验结果见表 2。计算公式如下^[19]:

土壤对铬的吸附量(mg·kg⁻¹): $Q = (C_{\text{入}} V_{\text{入}} - C_{\text{出}} V_{\text{出}}) / G$

吸附率(%): $\theta = [(C_{\text{入}} V_{\text{入}} - C_{\text{出}} V_{\text{出}}) / C_{\text{入}} V_{\text{入}}] \times 100\%$

式中, C_入 为淋入液铬浓度(mg·L⁻¹); C_出 为渗出液铬浓度(mg·L⁻¹); V_入 为淋入液体积(L); V_出 为渗出液体积(L); G 为填装土柱的质量(kg)。

表 2 黄土性土壤对铬的吸附特性
Table 2 Cr absorption characteristics of loess soil

项目 Items	处理 Treatments				
	W1C5	W2C5	W3C5	W4C5	W5C5
Q/(mg·kg ⁻¹)	7.08	9.19	9.66	9.01	8.93
θ/%	100	97.4	81.9	63.7	54.1

项目 Items	处理 Treatments				
	W3C1	W3C2	W3C3	W3C4	W3C5
Q/(mg·kg ⁻¹)	1.80	3.88	5.46	7.34	9.66
θ/%	76.4	77.1	77.8	79.6	81.9

从表 2 可知,铬浓度为 25.0 mg·L⁻¹,灌水量在 191.1 ~ 318.5 mm 时,土壤对铬的截留量随着灌水量的增加而增加,即土壤对铬的吸附量增加,灌水量为 318.5 mm 时,吸附量最大为 9.66 mg·kg⁻¹。当灌水量为 191.1 mm 时,土壤含水量未达到饱和,淋入液中的铬全部被土柱截留,吸附率为 100%;当灌水量在 254.8 ~ 445.9 mm 时,土柱底部有渗出液淋出,土壤含水量达到饱和,淋入液中的铬部分被土壤吸附或者还原,未被吸附的部分随水分迁移至渗出液,吸附率呈下降趋势,吸附率与灌水量的关系见图 5。

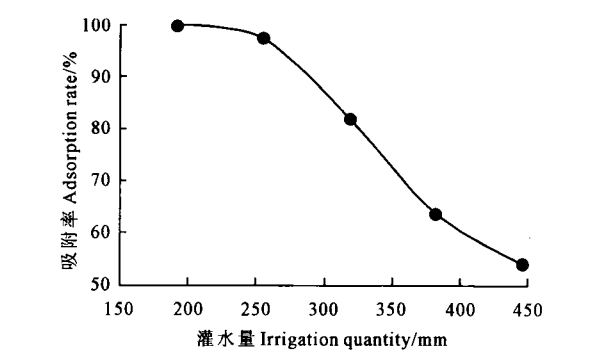


图 5 吸附率与灌水量关系曲线
Fig.5 The relation between adsorption rate and irrigation quantity

灌水量为 318.5 mm 时,土壤对铬的吸附量和吸附率都随着铬浓度的增加而增加,吸附率随铬浓度的变化见图 6。灌溉水铬浓度越大,土壤对铬的吸附率越大。在铬浓度较低时,随着铬浓度的增加,吸附量增加缓慢;当铬浓度较高时,随着铬浓度的增

加,吸附量增加较快。这表明铬浓度高可以为土壤提供充分的非饱和吸附量,随淋入量的持续增加,土层铬的含量亦会相应增加,并逐渐达到吸附饱和状态,相应使渗出液中铬的含量增高。试验结果表明,土壤对铬的吸附量和吸附率与灌水量、铬浓度密切相关,也与土壤自身对铬的吸附能力有关。

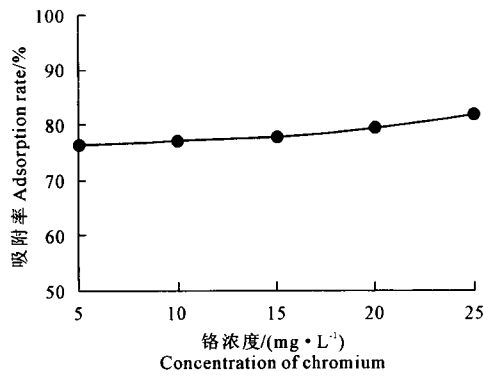


图 6 吸附率与铬浓度关系曲线

Fig.6 The relation between adsorption rate and concentration of chromium

3 结 论

1) 非饱和渗流条件下,土壤铬含量与灌水量、土层含水量的变化趋势相同,铬的迁移与水的迁移具有一定的协同性。当铬浓度一定时,灌水量越大、土层中含水量越高,随水携带的铬离子越多,土壤对铬吸持量越高。饱和渗流条件下,铬含量与土层含水量的变化趋势则不尽相同。

2) 土壤铬含量随铬浓度的增大而增大,高浓度的铬可以为土壤提供充分的非饱和吸附量,因而随着铬浓度的增加土壤中铬含量也会增加;在铬浓度较高的情况下,铬会在表层很快达到吸附饱和,并随饱和渗流带下移,铬的饱和吸附带锋面下移,会导致下层土壤受到污染,进而污染地下水。

3) 黄土性土壤对铬具有良好的吸附性,其吸附量和吸附率与灌水量、铬浓度密切相关,也与土壤自身对铬的吸附能力有关。黄土对铬的饱和吸附量可通过静态吸附试验做进一步的研究,以确定其土壤环境容量,从而有效地保护土壤和地下水环境。

参 考 文 献:

- [1] 白利平,王业耀. 铬在土壤及地下水中迁移转化研究综述[J]. 地质与资源,2009,18(2):144-148.
- [2] 黄凤玲,马耀光,陈晓歌,等. 包气带黄土层中六价铬的分布迁移规律研究[J]. 人民黄河,2008,30(4):55-56.
- [3] MD MAHBUB ALAM. Bioreduction of Hexavalent Chromium: Flow – Through Column Experiments And Reactive Transport Modeling[D]. Washington: Washington State University, Department of Civil and Environmental Engineering, 2004.
- [4] Mohan, D, Singh K P, Singh V K. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B135:280-295.
- [5] 李晶晶,彭恩泽. 综述铬在土壤和植物中的赋存形式及迁移规律[J]. 工业安全与环保,2005,31(3):31-33.
- [6] Bartlett R J, Kimble J M. Behavior of chromium in soils: Hexavalent forms[J]. Journal of Environmental Quality, 1976, 5:383-386.
- [7] 傅臣家,刘洪禄,吴文勇,等. 六价铬在土壤中吸附和迁移的试验研究[J]. 灌溉排水学报,2008,27(2):9-13.
- [8] 郭 斌,任爱玲,郭 静. 含 Cr(VI)污水对地下水、土壤污染的研究[J]. 城市环境与城市生态,1998, (2):11-13.
- [9] Scott E. Fendorf. Surface reactions of chromium in soils and waters [J]. Geoderma, 1995, 67: 55-71.
- [10] 中国环境监测总站. 土壤元素近代分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [11] 殷义高. 二苯碳酰二肼分光光度法测定土壤中的铬[J]. 土壤通报, 1998, 29(6): 284.
- [12] 国家环境保护局. GB7466—87. 水质总铬的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [13] 夏增禄,李森照,穆从如,等. 北京地区重金属在土壤中的纵向分布和迁移[J]. 环境科学学报, 1985, 5(1): 105-112.
- [14] 胡俊栋,沈亚婷,王学军. 土壤胶体在不同饱和度土壤介质中的释放与淋溶行为研究[J]. 农业环境科学报, 2009, 28(9): 1829-1836.
- [15] 陈英旭,骆永明,朱永官. 土壤中铬的化学行为研究[J]. 土壤学报, 1994, 31(1): 77-85.
- [16] 熊 毅,陈家坊. 土壤胶体(第三册): 土壤胶体的性质[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 376-428.
- [17] 易 秀. 黄土性土壤对 Cr(VI)的净化作用及迁移规律研究[J]. 水土保持学报, 2004, 18(3): 24-27.
- [18] 李桂菊. 铬在植物及土壤中的迁移与转化[J]. 中国皮革, 2004, 33(5): 30-34.
- [19] 殷 玕. 铬(VI)在土壤中的迁移转化及改性膨润土对含铬(VI)废水的处理研究[D]. 西安: 长安大学, 2008.