

骨炭/纳米铁对污染红壤中砷形态和有效性的影响研究

何菁^{1,2}, 尹光彩¹, 李莲芳^{2*}, 曾希柏², 林亲铁¹, 苏世鸣², 王亚男², 吴翠霞²

(1.广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2.中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境重点试验室, 北京 100081)

摘要:为探索不同材料(纳米铁、猪骨炭和牛骨炭)对砷污染土壤的钝化效果,从中筛选有效的砷污染土壤钝化剂,采用室内模拟培养的方法,研究了三种物质对两种不同砷含量红壤中砷化学形态及其有效性的影响。结果表明:添加纳米铁显著($P<0.05$)降低了两种红壤有效态砷含量,同时土壤 pH 显著降低,当培养试验结束时(84 d),在板页岩红壤和石灰岩红壤中有效态砷含量分别降低了 10.5%、11.43%, pH 则比同期对照各降低了 0.18、0.23 个单位,纳米铁对红壤砷的钝化作用与土壤非专性吸附态砷向残渣态砷等转化过程有关;猪骨炭的加入导致两种不同砷含量红壤中有效砷含量均不同程度的提高,板页岩红壤和石灰岩红壤增幅分别为 16.21%、1.36%;牛骨炭的加入对中度污染($113.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的石灰岩红壤表现出一定的固定性能,也可降低 pH 而改良碱性土壤,促进了该土壤中活性砷向残渣态砷的转化。将纳米铁用于钝化污染土壤中的活性砷,牛骨炭用于固定中度污染石灰岩发育的红壤中的砷,均具有一定的应用前景。

关键词:纳米铁;猪骨炭;牛骨炭;土壤有效砷;残渣态砷

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2014)08-1511-08 **doi:**10.11654/jaes.2014.08.007

Effects of Bone Char and Nano-iron on Fractions and Availability of Arsenic in Contaminated Red Soils

HE Jing^{1,2}, YIN Guang-cai¹, LI Lian-fang^{2*}, ZENG Xi-bai², LIN Qin-tie¹, SU Shi-ming², WANG Ya-nan², WU Cui-xia²

(1.School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2.Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory for Agro-Environment, Ministry of Agriculture PRC, Beijing 100081, China)

Abstract: Chemical stabilization is an option of in situ remediation of heavy metal contaminated soils. The effectiveness of this technique is dependent on the chemical stabilizers. A laboratory incubation experiment was conducted to examine the effects of three materials, including nano-iron, pig bone char and cow bone char on chemical forms and availability of arsenic in two different red soils (slate and limestone red soil) with different arsenic contents. After 84 days of incubation, addition of nano-iron significantly reduced soil available arsenic contents by 10.5% and 11.43%, and pH value by 0.18 and 0.23 unit, respectively, in slate red soil and limestone red soil, and the stabilization of arsenic by nano-iron may be connected with the transformation from non-specifically sorbed phase to residual one. However, the addition of pig bone char led to an increase of available arsenic by 16.21% in slate red soil and 1.36% in limestone soil. Applying cow bone char to limestone red soil showed stabilizing effect on arsenic by promoting the transformation of soil arsenic from available to residual form, improving soil quality. The results suggest that nano-iron material shows great prospect in stabilizing arsenic in soils and that cow bone char could be used for immobilization of arsenic in limestone red soil.

Keywords: nano-iron, pig bone char, cow bone char, soil available arsenic, residual arsenic

近年来,由于大量农药、化肥的施用,以及工业三废的大量排放,引起土壤砷污染,直接导致土壤退化、

生产力下降,对动植物和人类构成了潜在的威胁。西南地区是我国砷矿分布的集中区^[1],也是土壤砷污染的重灾区。湖南石门雄黄矿区作为亚洲最大的砷矿区,由于雄黄矿的开采加工等过程,已导致周边农田砷污染严重,农作物砷超标现象突出。砷作为金属矿的伴生元素,伴随着一系列金属矿产资源的开采和冶炼活动,湖南一些地区砷排放已导致湘江周边、郴州、

收稿日期:2014-01-13

基金项目:国家自然科学基金(41001187);“十二五”国家科技支撑计划(2012BAD14B02)

作者简介:何菁(1986—),女,硕士研究生,主要从事土壤污染修复研究。E-mail: 104989046@qq.com

* 通信作者:李莲芳 E-mail: lilianfang@caas.cn

衡阳等区域严重的农田和蔬菜的砷污染问题。湘江中下游衡阳至长沙段的农田土壤砷含量超标 13.2%,蔬菜砷含量的样本超标率为 95.8%^[2];石门矿区表层土壤砷含量为当地普通农田的 9.70 倍^[3];常宁县有大面积受砷污染水稻土含砷量为 92~840 mg·kg⁻¹^[4]。由于土壤砷污染已非常严重,解决以红壤区为代表的砷污染农田修复与安全利用问题刻不容缓。

化学钝化作为一种简单、快捷的原位修复方法,近年来在重金属污染土壤修复中的应用呈不断扩大趋势,目前常用的重金属钝化剂包括磷酸盐类、有机质、金属氧化物等^[5-7],这些材料被认为能有效降低土壤中重金属的活性。近年来,纳米材料作为材料学领域重要的研究方向,由于其巨大的比表面积、极高的活性点位以及优良的光电性能,在改善环境方面已被美国纳米技术行动列为 8 个交叉领域之一^[8]。在砷污染土壤的原位固定修复技术方面,含铁化学物质如零价铁、水铁矿、针铁矿等已初步显示了一定的钝化效果^[9-10]。纳米颗粒由于其粒径足够小、比表面积大以及强的吸附能力,与常规材料相比有着独特的优势,其在污染土壤修复领域也具有良好的开发应用前景^[11]。已有研究表明,纳米铁能够有效地去除土壤中的多环芳烃等有机污染物^[12-13],其强大吸附性能使其对污染水体中砷的去除率达 99.5%以上^[14],但有关纳米铁在污染农田的钝化修复方面报道尚少。与此相似,近年来利用农业废弃物制备的生物炭在降低重金属活性和作物有效性方面也取得了良好进展,比如动物骨炭能有效降低污染土壤中重金属的生物有效性以及对植物的毒性,在降低土壤中 Pb、Cd、Cu 等金属的移动性和生物可利用性方面已初见成效^[15-16],而将生物炭应用于砷污染土壤修复的研究并不多见。鉴于此,本研究采用动物骨炭和纳米铁为材料,探讨其降低高风险红壤中砷活性的调控效应,为高砷风险农田的安全利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

本次试验土壤取自湖南省石门县雄黄矿附近由板页岩发育的砷污染红壤(S1)及湖南郴州由石灰岩

发育的砷污染红壤(S2)。将采集的土样经自然风干过 2 mm 筛后备用。另取 100 g 土壤过 0.149 mm 筛,按土壤农业化学常规分析方法测定相关指标。土壤基本理化性质见表 1。

1.2 供试材料的制备及表征

试验所用材料为纳米铁、骨炭(猪骨炭、牛骨炭)。供试纳米铁采用史俊霞等^[17]的超声波-直接沉淀法制备,经超声反应、烘干、高温(600 ℃)煅烧 3 h、磨碎过 100 目筛后干燥保存,其 pH 为 2.95,砷含量为 0.02 mg·kg⁻¹;猪骨炭(猪骨头在 1200 ℃有氧燃烧而成)购自石家庄市宝铅商贸有限公司,其 pH 为 10.64,砷含量为 0.12 mg·kg⁻¹;牛骨炭(牛骨头在 800 ℃温度下无氧燃烧而成)购自华和农产(贵州)有限公司,其 pH 为 7.06,砷含量为 0.62 mg·kg⁻¹。

材料通过 X 射线衍射仪(Rigaku D/Max-RC)进行纯度分析,结果如图 1 所示。纳米铁在 2 θ 位置为 33.44°、35.92°、54.36°和 49.18°处分别出现 2.677 9、2.498 3、1.686 4、1.830 4 nm 的尖锐峰,均为纳米铁的特征衍射峰且峰形较好。根据计算可知,纳米铁的物相组成含有约 100% Fe₂O₃,说明纯度较高,结晶程度较好。猪骨炭在 2 θ =32.02°处出现最高峰, d =2.7931,峰形尖锐,结晶程度良好,主要成分为磷酸三钙,其含量为 34.5%,并且含有少量的 CaCO₃ 等物质。牛骨炭所含杂质比较多,在 2 θ =32.43°处出现最高峰, d =2.758 7,峰对称性良好,近似于正态分布,结晶度一般,因含有其他物质较多纯度并不高,其主要成分为 CaSi₂、Ca₂SiO₄ 等。

1.3 试验设计

称取 200 g 过 2 mm 筛的风干土样于 250 mL 的烧杯中,按质量比为 5%(即 10 g)加入不同类型的材料,均匀混合后,加入一定量的超纯水,使其含水量达到田间持水量的 70%,置于温度为 25 ℃,湿度为 70% 的恒温恒湿箱中培养。实验共设置 8 个处理:S1 对照 CK;S1+纳米铁;S1+猪骨炭;S1+牛骨炭;S2 对照 CK;S2+纳米铁;S2+猪骨炭;S2+牛骨炭。各处理重复 3 次,通过恒重法补充水分,维持田间持水量的 70% 进行培养。当培养试验进行至 1、7、14、21、28、56、84 d 时取样,分析土壤有效态 As 含量、土壤 pH 以及土壤

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soils

土壤编号	CEC/cmole·kg ⁻¹	2.0~0.2 mm/%	0.2~0.02 mm/%	0.02~0.002 mm/%	<0.002 mm/%	pH	有机质/g·kg ⁻¹	总砷/mg·kg ⁻¹	有效砷/mg·kg ⁻¹
S1	10.40	34.90	17.90	30.18	17.02	6.96	2.026	339.6	8.97
S2	14.90	6.25	19.64	48.64	25.47	8.02	3.240	113.3	8.81

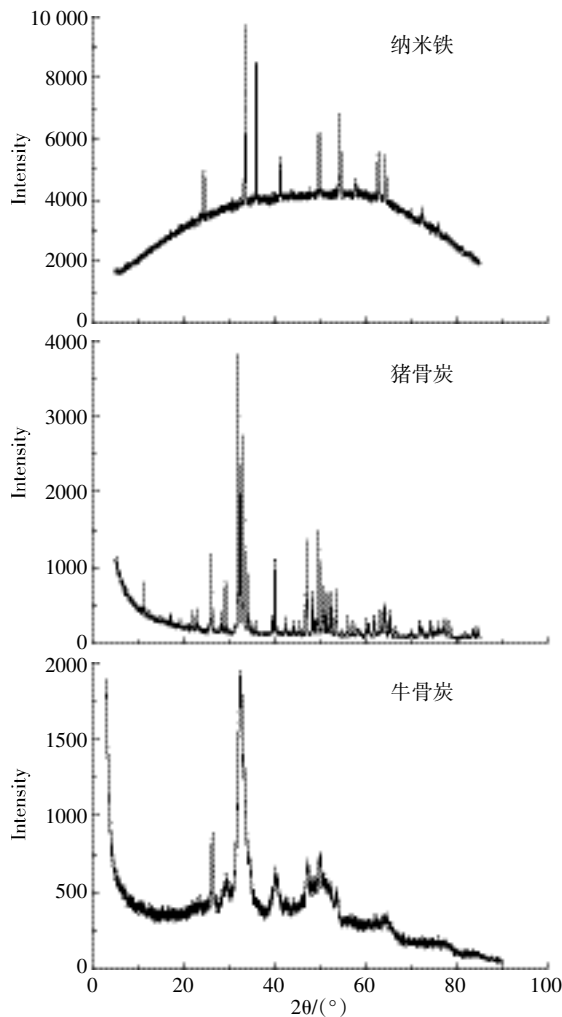


图1 三种材料的XRD图

Figure 1 XRD graphs of nano-iron, pig bone char and cow bone char

中各结合形态As的含量。

1.4 土壤中砷化学形态的测定

采用Wenzel等^[18]连续提取方法分析砷的化学形态,用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液提取非专性吸附态砷, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液提取专性吸附态砷, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸缓冲溶液(pH3.25)提取无定形和弱结晶铁铝氧化物结合态砷, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸溶液(pH3.25)提取结晶铁铝水化氧化物结合态砷;残渣态砷采用王水与高氯酸消解法;有效态砷采用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 浸提^[19]。上述各提取液以及消煮后的溶液中砷含量用氢化物发生-原子荧光光谱(HG-AFS9120,北京吉天仪器,检出限 $< 0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)测定。

1.5 数据分析方法

所有数据采用Microsoft Excel 2003、SPSS 13.0以

及OriginPro 8.0软件进行数据统计分析,对不同处理数据进行单因素方差分析(ANOVA),数据以平均值 $\pm$ 标准差来表示。

2 结果与分析

2.1 对土壤有效态砷含量的影响

从添加不同材料后土壤有效砷含量(图2)的变化情况看,不同处理下两种红壤中有效砷含量的变化规律各异。对于加入纳米铁的处理,两种不同母质发育的土壤有效态砷含量均比对照显著($P<0.05$)降低,当培养试验进行至84 d时,与对照相比,板页岩红壤及石灰岩红壤有效态砷含量分别由 10.12 、 $10.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 9.07 、 $9.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降幅分别达 10.5% 、 11.43% 。向板页岩红壤中加入猪骨炭、牛骨炭后,与同期对照相比较,其土壤有效态砷含量均显著($P<0.05$)上升,其中以牛骨炭处理上升幅度较大,其含量增幅达 1.29% ~ 29.71% ,猪骨炭处理有效态砷含量增幅为 3.81% ~ 16.21% 。对于石灰岩红壤而言,猪骨炭的加入亦导致土壤有效态砷含量稳定升高,增幅为 1.36% ~ 4.57% ;而加入牛骨炭后,与同期对照相比较,其有效态砷含量显著降低,其降幅为 2.81% ~

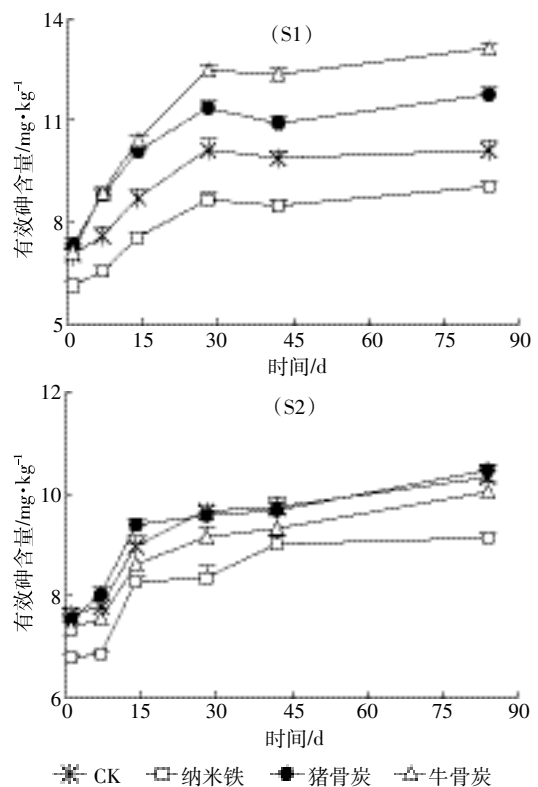


图2 添加不同材料后土壤有效态砷含量随培养时间的变化

Figure 2 Changes of available arsenic content in soils over time after application of different stabilizing materials

4.12%。

由此可见,向板页岩红壤中添加猪骨炭、牛骨炭,促进了红壤砷的释放或活化,而向石灰岩红壤中添加牛骨炭显著降低了土壤中砷的有效性;纳米铁的加入则大幅降低了两种红壤中有效砷含量,降低了土壤砷的生态危害和环境风险。

2.2 对土壤 pH 的影响

从表 2 可以看出,随着培养时间的延长,两种红壤的 pH 均显著($P<0.05$)下降,在培养 14 d 后,板页岩红壤的 pH 变化趋于稳定,而石灰岩红壤 pH 处于持续降低的趋势。对于添加纳米铁的处理,两种红壤的 pH 均显著($P<0.05$)降低,当培养至第 84 d 时,板页岩红壤 pH 比同期对照降低了 0.28 个单位,而石灰岩红壤 pH 则由同期对照的 7.58 降低至 7.35。猪骨炭、牛骨炭的加入导致板页岩红壤 pH 均显著($P<0.05$)升高,当培养至第 84 d 时,猪骨炭、牛骨炭处理的土壤 pH 比同期对照升高了 0.91、0.27 个单位;对于石灰性红壤来说,牛骨炭的加入使土壤 pH 明显降低,从而在一定程度上改良了碱性土壤。

2.3 对土壤不同形态砷的影响

由图 3 可以看出,向土壤中添加纳米铁后,土壤中各种形态砷发生了相互转化。随着培养过程的进行,与同期对照相比,两种红壤的非专性吸附态砷含量均显著($P<0.05$)降低,其中板页岩红壤下降的幅度为 16.74%~31.79%,而石灰岩红壤降幅在 15.24%~25.07%之间。当培养至 84 d 时,板页岩红壤和石灰岩红壤非专性吸附态砷含量分别比对照降低 17.41%、24.60%;而专性吸附态、无定形及弱结晶铁铝水化氧化物结合态、结晶铁铝水化氧化物结合态砷含量均显著下降;残渣态砷含量则显著升高,在板页岩红壤和石灰岩红壤中的上升幅度范围分别为 11.74%~

31.00%、14.37%~35.90%。

与纳米铁的趋势相反,在猪骨炭作用下,两种红壤中非专性吸附态砷含量显著($P<0.05$)上升,当培养试验进行至第 84 d 时,板页岩红壤及石灰岩红壤的非专性吸附态砷含量分别为 4.63、4.49 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,比同期的对照上升了 71.48%、20.05%;土壤专性吸附态、无定形及弱晶质氧化物结合态、晶质氧化物结合态砷的含量与对照相比,基本呈现显著($P<0.05$)降低的趋势;板页岩红壤的残渣态砷含量显著($P<0.05$)升高,石灰岩红壤残渣态砷含量则出现了一定程度的降低趋势,但与对照间差异不显著。

施用牛骨炭后,板页岩红壤中非专性吸附态砷含量显著($P<0.05$)升高,而石灰岩红壤中非专性吸附态砷含量则显著($P<0.05$)降低。当试验进行至第 84 d 时,板页岩红壤中该形态砷含量(3.90 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)比对照(2.70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)增加了 44.44%,而石灰岩红壤中的含量(2.65 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)比对照(3.74 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)降低了 29.14%;两种红壤中专性吸附态、无定形及弱晶质氧化物结合态、晶质氧化物结合态砷含量均比对照有所降低;残渣态砷含量均比同期的对照显著($P<0.05$)升高,板页岩红壤和石灰岩红壤的增幅范围分别为 7.74%~19.85%、7.57%~21.39%,当培养至 84 d 时,这两种土壤中残渣态砷含量分别为 110.05、20.16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,比对照(95.93、16.93 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)分别增加了 14.72%、19.08%。加入牛骨炭后这两种土壤非专性吸附态砷出现两种完全相反的趋势,可能与土壤理化性质的差异有关。

3 讨论

3.1 不同材料对土壤砷的钝化效果

通过本研究的结果可知,纳米铁的加入显著降低

表 2 添加不同材料后土壤 pH 随培养时间的变化

Table 2 Changes of soil pH over time after application of different stabilizing materials

处理		培养时间					
		1 d	7 d	14 d	28 d	56 d	84 d
S1	CK	7.11±0.07b	6.72±0.02c	5.93±0.03c	5.87±0.02c	5.93±0.03c	5.85±0.03c
	纳米铁	7.01±0.07b	6.65±0.04d	5.80±0.02d	5.62±0.01d	5.67±0.05d	5.67±0.03d
	猪骨炭	7.86±0.02a	7.70±0.04a	6.94±0.04a	6.98±0.02a	6.94±0.01a	6.76±0.02a
	牛骨炭	7.19±0.03b	6.99±0.04b	6.16±0.02b	6.07±0.04b	6.14±0.04b	6.12±0.04b
S2	CK	8.12±0.04b	7.84±0.04a	7.93±0.05b	7.76±0.02b	7.74±0.02c	7.58±0.05a
	纳米铁	8.08±0.07bc	7.92±0.04a	7.92±0.04bc	7.72±0.01c	7.78±0.02ab	7.35±0.05b
	猪骨炭	8.29±0.06a	7.90±0.03a	7.96±0.04a	7.82±0.01a	7.81±0.03a	7.60±0.06a
	牛骨炭	8.00±0.04c	7.81±0.08a	7.82±0.06c	7.72±0.02c	7.74±0.03bc	7.49±0.02a

注:同列不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

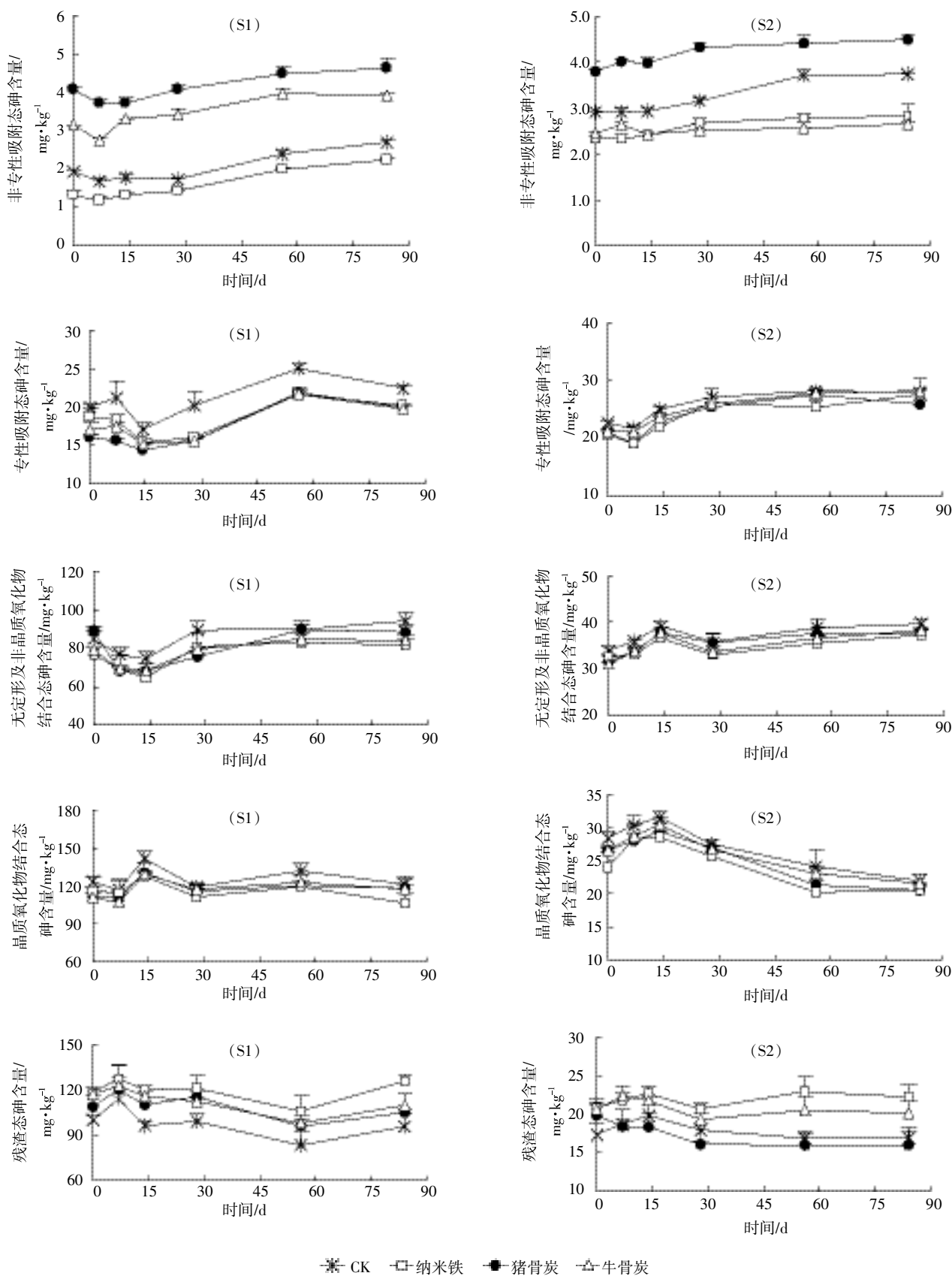


图 3 添加不同材料后土壤结合态砷随时间的变化

Figure 3 Changes of concentrations of different arsenic forms in soils over time after application of different stabilizing materials

了两种红壤中砷的有效性,而猪骨炭的加入则使红壤中有效砷和非专性吸附态砷含量明显提高,牛骨炭的加入对不同母质发育的红壤中砷活性的影响存在差异:一方面导致板页岩红壤中有效砷含量的显著($P<0.05$)升高,另一方面却使石灰岩红壤中有效砷含量显著($P<0.05$)降低。以往的研究表明,铁的氧化物尤其是 Fe_2O_3 可大量吸附土壤中的砷^[20-21]。本研究中纳米铁为纯度极高的 Fe_2O_3 ,进入砷污染土壤中,砷在铁氧化物表面发生专性吸附,从而降低土壤砷的有效性。骨炭因与砷发生共沉淀、离子交换、物理吸附等作用而有效地去除水溶液中的 As(V) ^[22],但一旦进入土壤后,却可提高土壤有效态砷含量,增强土壤砷的移动性。从添加量来看,5%骨炭的处理土壤有效态砷含量显著高于添加1%的骨炭处理^[23],与本研究中骨炭加入导致土壤砷有效性提高的结果一致。对于本研究中的牛骨炭而言,虽然其能增加板页岩高砷红壤中砷的有效性,但同时能有效降低中度污染($113.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)石灰岩红壤中有效砷含量,且促进了土壤中非专性吸附态、专性吸附态、无定形及弱晶质氧化物结合态、晶质氧化物结合态砷向残渣态砷的转化,致使其对土壤砷的固定作用明显。这也是与以往研究结果不一致之处。由此看来,牛骨炭对中度砷污染石灰岩红壤,具有较好的固定作用。

3.2 不同材料对土壤砷活性影响的机制分析

一般说来,土壤中有效砷含量受pH、Eh、有机质、共存离子等的影响^[24-25],pH是影响土壤中砷有效性的主要因素之一。土壤pH较低时,有利于砷的吸附,反之则有利于砷的释放^[26-27]。骨炭的主要成分是磷酸三钙,猪骨炭中磷的质量百分比是16.64%,磷可与砷竞争土壤表面的吸附点位^[28],且磷酸根与砷酸根之间存在着在相似的化学行为,对砷吸附的竞争效应要比其他离子强,从而能够置换土壤中吸附的砷^[29-30]。骨炭的加入造成pH的升高,土壤砷的释放,并致土壤有效砷及非专性吸附态含量升高的现象,应该与此有关。牛骨炭则因为导致石灰岩红壤pH的降低而促进了砷的固定,牛骨炭的pH为7.06,为偏弱碱性材料,对偏弱酸性的板页岩红壤存在一定的中和作用,致使土壤pH上升,而对于碱性较强的石灰岩红壤来说,弱碱性材料的加入可使其pH下降,对碱性土壤的改良具有一定效果。再者牛骨炭是动物骨炭在无氧燃烧下的产物,不仅表面含有羧基和羟基等丰富的官能团,而且具有多孔性和很大的比表面积,具有良好的吸附性能^[31]。本研究中,牛骨炭导致石灰岩红壤非专性吸附

态砷含量的降低,可能与其物理吸附过程有关,而在板页岩红壤中,牛骨炭则可能因为其物理吸附位点均被占据而对砷的吸附量达到饱和,从而表现出对降低非专性吸附态砷含量的作用有限。

受pH的影响,对于铁氧化物吸附砷的过程而言,当土壤pH低于铁氧化物的零点电位(即等电点PZC,当表面电荷为零时的pH)时,铁氧化物表面带正电荷,能大量吸附砷酸根离子;当土壤pH等于铁氧化物的PZC值时,Stern层和扩散层的界面上是电中性;当土壤pH高于铁氧化物的零点电位时,铁氧化物表面带负电荷,对砷的吸附减少^[32]。据报道,赤铁矿的零点电位约为8.36^[33],本研究中纳米铁组成与其极为相似,主要成分均为 Fe_2O_3 。在本次试验中,由于板页岩红壤、石灰岩红壤的初始pH分别为7.01、8.08,加入纳米铁后,该值均低于PZC值(8.36),表现为土壤铁氧化物对砷是正吸附作用;当土壤培养试验结束后(84 d),板页岩红壤、石灰岩红壤的pH均不同程度下降,其值分别为5.67、7.35,亦明显低于PZC值,表现为土壤矿物及纳米铁对砷的吸附增加,从而降低土壤砷的有效性。与此同时,两种土壤的非专性吸附态砷、专性吸附态砷逐步向残渣态砷转化,可能是因为砷在铁氧化物表面能形成稳定的单齿配位体或双齿单核配位体^[34-35],此反应体现了砷在铁氧化物表面的专性吸附过程^[36],但钝化作用最终带来土壤残渣态含量的升高。这与以往的研究结果具有一定的相似性^[10],该过程也基本反映了纳米铁钝化砷的可能机制。

当然本研究只涉及了骨炭与纳米铁对土壤中砷的调控效果,对于将其推广应用于农业生产实践中,降低作物对砷的吸收及保障食品安全方面的效果,目前尚不确定,有待于进一步深入研究。

4 结论

(1)在不同的试验处理下,纳米铁促使两种红壤中有效态砷含量显著降低($P<0.05$);在两种骨炭作用下,板页岩红壤中有效态砷含量均比对照显著升高;添加牛骨炭可使石灰岩红壤中有效态砷含量显著降低。

(2)添加纳米铁后,两种土壤pH均显著下降。添加猪骨炭、牛骨炭的处理,板页岩红壤的pH均显著升高,分别上升了0.91、0.27个单位;而对于添加牛骨炭的石灰岩红壤而言,其pH显著下降。

(3)纳米铁的加入促进了两种红壤中活性砷向残

渣态砷的转化;猪骨炭的加入使两种红壤非专性吸附态砷的含量均有所增加;加入牛骨炭则对中度污染的石灰岩红壤中的砷具有明显的固定作用,促进了土壤非专性吸附态等形态砷向残渣态砷的转化。

参考文献:

- [1] 肖细元, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008, 27(1): 201-212.
XIAO Xi-yuan, CHEN Tong-bin, LIAO Xiao-yong, et al. Regional distribution of arsenic contained minerals and arsenic pollution in China[J]. *Geographical Research*, 2008, 27(1): 201-212.
- [2] 郭朝晖, 肖细元, 陈同斌, 等. 湘江中下游农田土壤和蔬菜的重金属污染[J]. 地理学报, 2008, 63(1): 3-11.
GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, CHEN Tong-bin, et al. Heavy metal pollution of soils and vegetables from midstream and downstream of Xi-anjiang River[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2008, 63(1): 3-11.
- [3] 李莲芳, 曾希柏, 白玲玉, 等. 石门雄黄矿周边地区土壤砷分布及农产品健康风险评估[J]. 应用生态学报, 2010, 21(11): 2946-2951.
LI Lian-fang, ZENG Xi-bai, BAI Ling-yu, et al. Soil arsenic content and its health risk assessment for agricultural products in the region surrounding Shimen arsenic sulphide mine[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(11): 2946-2951.
- [4] 陈同斌. 土壤溶液中的砷及其与水稻生长效应的关系[J]. 生态学报, 1996, 16(2): 147-153.
CHEN Tong-bin. Arsenic in soil solution and its effect on the growth of rice[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 1996, 16(2): 147-153.
- [5] Raicevic S, Kaludjerovic-Radoicic T, Zouboulis A. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: Theoretical prediction and experimental verification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117(1): 41-53.
- [6] Vaca-Paulín R, Esteller-Alberich M V, Lugo-de J, et al. Effect of sewage sludge or compost on the sorption and distribution of copper and cadmium in soil[J]. *Waste Manage*, 2006, 26(1): 71-81.
- [7] Lombi E, Zhao F J, Zhang G Y, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 435-443.
- [8] Tratnyek P G, Johnson R L. Nanotechnologies for environmental cleanup[J]. *Nanotoday*, 2006(1): 44-48.
- [9] 刘云璐, 李莲芳, 曾希柏, 等. 添加外源耐砷菌与零价铁对土壤砷的有效性和形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(11): 2175-2184.
LIU Yun-lu, LI Lian-fang, ZENG Xi-bai, et al. Arsenic availability and speciation in soils treated with exogenous arsenic-resistant fungi and zero-valent iron[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(11): 2175-2184.
- [10] 林志灵, 曾希柏, 张杨珠, 等. 人工合成铁、铝矿物和镁铝双金属氧化物对土壤砷的钝化效应[J]. 环境科学学报, 2013, 7(33): 1953-1959.
LIN Zhi-ling, ZENG Xi-bai, ZHANG Yang-zhu, et al. Immobilization effects of synthetic Fe/Al minerals and Mg/Al layered double oxides (Mg/Al-LDO) additions on arsenic (As) in soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 7(33): 1953-1959.
- [11] Zhang M Y, Pan G, Zhao D Y, et al. XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3509-3514.
- [12] Chang M C, Shu H Y, Hsieh W P, et al. Remediation of soil contaminated with prene using ground nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of the Air at Waste Management Association*, 2007, 57(2): 221-227.
- [13] Liao C J, Chung T L, Chen W L, et al. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 265(1-2): 189-194.
- [14] 黄国英, 秦臻, 刘菲. 纳米铁去除饮用水中 As(Ⅲ) 和 As(V)[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 529-534.
HUANG Yuan-ying, QIN Zhen, LIU Fei. Removal of As(Ⅲ) and As(V) from drinking water by nanoscale zero-valent iron[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(6): 529-534.
- [15] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B, et al. Effect of bone char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139(3): 433-439.
- [16] Hao X W, Huang Y Z, Cui Yan-shan. Effect of bone char addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in combined contaminated soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(2): 118-122.
- [17] 史俊霞, 倪英萍, 高雪艳, 等. 超声波-直接沉淀法制备超细氧化铁[J]. 无机盐工业, 2006, 38(4): 35-37.
SHI Jun-xia, NI Ying-ping, GAO Xue-yang, et al. Preparation of ultra-fine Fe₂O₃ by direct precipitation method under ultrasonic radiation[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2006, 38(4): 35-37.
- [18] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436(2): 309-323.
- [19] Woolson E A, Axley J H, Kearney P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn (*Zea mays* L.)[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1971, 35(1): 101-105.
- [20] Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 1997, 93: 117-136.
- [21] Antonio V, Massimo P. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66(6): 1788-1796.
- [22] Chen Y N, Chai L Y, Shu Y D. Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(1): 168-172.
- [23] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 等. 赤泥和骨炭对污染 As 化学形态及其生物可给性的影响[J]. 环境化学, 2010, 29(3): 383-387.
HAO Xiao-wei, HUANG Yi-zong, CUI Yan-shan, et al. Effects of red mud and bone char addition on fractionation and bio-accessibility of arsenic in contaminated soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(3): 383-387.
- [24] Datta R, Sarkar D. Arsenic geochemistry in three soils contaminated with sodium arsenite pesticide: An incubation study[J]. *Environmental*

- Geosciences*, 2004, 11(2):87-97.
- [25] Sarkar D, Datta R. Arsenic fate and bioavailability in two soils contaminated with sodium arsenate pesticide; An incubation study[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 72:240-247.
- [26] Gao Y, Mucci A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(14):2361-2378.
- [27] Jiang W, Zhang S Z, Shan X Q, et al. Adsorption of arsenate on soils. Part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physiochemical properties using 16 Chinese soils[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138(2):285-289.
- [28] Peryea F J. Phosphate starter fertilizer temporarily enhances soil arsenic uptake by apple trees grown under field conditions[J]. *Hortscience*, 1998, 33(5):826-829.
- [29] Smith E, Naidu R, Alstom A M. Arsenic in the soil environment; A review[J]. *Advances in Agronomy*, 1998, 64:149-195.
- [30] Liu F, Cristofaro D A, Violante A. Effect of pH phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite[J]. *Soil Science*, 2001, 166(3):197-208.
- [31] 杨基峰, 应光国, 赵建亮, 等. 黑炭对污染物环境地球化学过程的影响[J]. *生态环境*, 2008, 17(4):1685-1689.
- YANG Ji-feng, YING Guang-guo, ZHAO Jian-liang, et al. Advance in research on the influence of black carbon on the environmental geochemistry processes of environmental contaminants[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(4):1685-1689.
- [32] 陈静, 王学军, 朱立军. 红土吸附砷对其动电电位的影响[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 5(2):35-37.
- CHEN Jing, WANG Xue-jun, ZHU Li-jun. The effects of adsorption of arsenic of red soil on the Zeta[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2004, 5(2):35-37.
- [33] 周素珍. 氧化铁与高岭石胶结的影响因素及其表面性质研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006.
- ZHOU Su-zhen. Study on the influencing factors of Fe-oxides cemented with kaolinite and their surface properties[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2006.
- [34] Fendorf S E, Eick M J, Grossl P R, et al. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite; I. Surface structure[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31:315-320.
- [35] Grossl P R, Eick M, Sparks D L, et al. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite; 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31:321-326.
- [36] Pierce M Z, Moore C B. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14(2):214-216.