张聪慧,申向东,邹欲晓.土壤中六价铬离子在低温环境中的迁移规律研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(9): 2138-2145. ZHANG Cong-hui, SHEN Xiang-dong, ZOU Yu-xiao. Migration of hexavalent chromium ions in soils at low temperatures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(9): 2138-2145.

# 土壤中六价铬离子在低温环境中的迁移规律研究

# 张聪慧, 申向东\*, 邹欲晓

(内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院,呼和浩特 010018)

**摘 要:**为了探究复合土体中六价铬离子在寒区低温环境中的迁移规律,设置了4个不同土体配合比,掺入不同质量分数的水泥(C),脱硫石膏(S),对标准养护28d后的复合土体进行上表面、下表面和环境3个方向的降温处理,而后进行电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)和低温核磁共振仪(LT-NMR)实验。结果表明,进行三温降温后的土体温度曲线呈现出先快速下降后缓慢下降的趋势,土体温度通过热传递由表及里传递负温;不同配合比下的土体均呈现两侧边缘处离子浓度高于中心处,随温度降低铬离子浓度增加;72弛豫时间的特征峰面积和第一峰值明显减小,所对应的第一峰孔隙区间0.001~0.117 μm 在-5.4 ℃至-14.4 ℃时基本不变,第二峰与第三峰面积减小,结冰量增加;温度对铬离子迁移具有重要影响且结冰量与铬离子浓度相关系数高达0.91;大孔隙的结冰速率远高于中孔及小孔隙,冰透镜体的增加导致了 Cr<sup>6+</sup>的迁移并在低温区聚集。研究表明,低温环境对复合土体中重金属离子迁移有重要影响。

关键词:重金属铬离子;低温环境;ICP-MS;低温核磁

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)09-2138-08 doi:10.11654/jaes.2018-1382

#### Migration of hexavalent chromium ions in soils at low temperatures

ZHANG Cong-hui, SHEN Xiang-dong\*, ZOU Yu-xiao

(College of Water Conservancy and Civil Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

**Abstract:** In order to investigate the migration rules of chromium ions in composite soils under low-temperature environments in cold regions, four different soil mix ratios were set by mixing different mass fractions of cement (C) and desulfurized gypsum(S). The composite soils were cooled from upper surface, lower surface and environment directions after standard curing for 28 days. After this time, Inductive-ly Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Low Temperature Nuclear Magnetic Resonance (LT-NMR) experiments were conducted. The results found that the soil temperature showed a trend of firstly a rapid decrease, and then a slow decrease after being cooled by 3 °C. The soil temperature transfered the negative heat from the surface to the inside. The chromium ion concentration at both edges of all composite soils was higher than at the center and increased as temperature decreased. The characteristic peak area and the first peak of the  $T_2$  relaxation time were significantly reduced, and the corresponding first peak pores between 0.001  $\mu$ m and 0.117  $\mu$ m were little changed, from -5.4 °C to -14.4 °C. The areas of the second and third characteristic peaks were reduced, while the amount of ice was increased. The temperature had a significant influence on the migration of Cr ions and the correlation coefficient between the amount of ice and ion concentration was as high as 0.91. The freezing rate of macro-pores was far higher than meso-pores and small-pores, and the increasing ice lens led to Cr ions migrating and aggregating at the low temperature. Research indicates that the low-temperature environment has an important influence on the migration of heavy metals in composite soil.

Keywords: heavy metal-chromium ions; low temperature environment; ICP-MS; LT-NMR

收稿日期:2018-11-05 录用日期:2019-02-22

作者简介:张聪慧(1995—),女,山东潍坊人,硕士研究生,从事重金属污染土固化研究。E-mail:527957088@qq.com \*通信作者:申向东 E-mail:ndsxd@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(51569021,51769025);内蒙古自治区硕士研究生科研创新重点项目(S2018111995Z)

Project supported: Natural Science Foundation of China (51569021, 51769025); Key Scientific Research and Innovation Projects for Master Graduates in Inner Mongolia Autonomous Region (S2018111995Z)

#### 2019年9月 张聪慧,等:土壤中六价铬离子在低温环境中的迁移规律研究

重金属的迁移和转化与土体安全密切相关,同时 土体被认定为重金属污染物的主要堆积区域<sup>[1]</sup>,被污 染过的重金属土体工程理化性质会发生巨大改变, 而且还会影响土体中生物的生长<sup>[2]</sup>。由于铬离子具 有持久性、高毒性和生物累积性,铬离子会通过一 系列生物链结构"土-食物(蔬菜)-人"或者"土-水-人"直接进入人体<sup>[3-5]</sup>,长期富集会对人体造成伤害。 因此,土体中铬离子的污染对生态系统的健康影响 深远,研究铬离子在土体中的分布机制具有深远 意义<sup>[6]</sup>。

由于工业的飞速发展,各种工业副产品日益增 多,而大部分的副产品只有很少一部分得到充分利 用。我国研究人员从20世纪90年代起对脱硫石膏在 水泥生产中的应用进行实验,发现使用脱硫石膏生产 的水泥,其凝结时间、安定性及强度等技术性能均符 合国家有关标准,部分品种的水泥强度还有所提高。

随着重金属污染土体问题日益突出,国内外许多 学者从不同污染源进行了研究。Mathur等<sup>[77</sup>对低温水 体中铜同位素进行标记,发现可追踪低温水系重金属 迁移的来源;Kinihiko等<sup>[8]</sup>对变温条件下的绝缘体-半 导体中锗元素迁移进行探究,发现低温使重金属锗元 素发生迁移;Trilochan等<sup>[9]</sup>发现低温下库伦吸力导致 锌离子会迁移到银纳米离子表面;王维锦等<sup>[10]</sup>发现低 温热裂解后的猪粪中重金属向表面迁移量普遍升高; 丛璟<sup>[11]</sup>发现烟气中的As、Pb、Cd在低温中随时间增加 吸附迁移量增加。多数研究者从工业以及水资源角 度研究土体中重金属分布,却鲜有研究Cr离子在低 温环境复合土体中的迁移。

本文旨在通过低温环境下的土体中铬离子的含量、低温核磁共振实验以及数学分析方法讨论温度对 Cr<sup>6+</sup>迁移机制的影响,并进一步通过微观手段解释这 种现象,为掌握寒冷地区复合土体中Cr<sup>et</sup>的迁移规律 提供依据。

# 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

实验采用内蒙古呼和浩特市土默川地区分布的 粉质黏土,土样物理参数指标见表1;水泥为内蒙古 呼和浩特市冀东水泥厂生产的P·O42.5 普通硅酸盐 水泥;脱硫石膏为内蒙古呼和浩特市金桥电厂废弃 物,其主要成分CaSO4·2H<sub>2</sub>O,脱硫石膏的光谱半定量 元素含量见表2;水为普通自来水。

# 1.2 实验方法

# 1.2.1 试样制备

将现场取回的土样经自然风干,碾散并过2mm 筛,掺入不同质量分数的水泥和脱硫石膏(表3),通 过击实实验测得土样的最佳含水率和最大干密度,对 土样进行浸润24h备用。试样制备前土体铬酸钾浓 度为1000 mg·kg<sup>-1</sup>,水泥和脱硫石膏分别按0、4%和 8%不同掺量加入到土料中(分别记作COS0、COS8、 C4S4、C8S0),拌合均匀,采用静力压实成型。试件尺 寸为两种,分别为Φ100 mm×H100 mm和Φ50 mm× H50 mm,大试件用来做三温降温实验和ICP-MS实 验,小试件用来做低温核磁共振实验。成型后的试件放 入温度(20±2)℃、相对湿度为95%的标准养护箱内 养护28 d。

# 1.2.2 复合土体降温试验

利用 LDMD-A 三温降温实验仪对  $\Phi$ 100 mm× H100 mm试件进行降温来模拟真实情况下复合土体 的降温状况,对每个试样同一垂直外表面每2.5 cm处 水平插入温度传感器,设置上顶板温度-15 °C,下底 板温度 0 °C,环境温度-10 °C,每10 min 对5 个位置的

#### 表1 实验用土样的物理参数指标

TT 11 1	DI · 1		C	• 1
Table1	Physical	parameters	01	S01

	汯限	<b></b>	朝杜指粉		最佳今水玄	土的分米
Natural density/g·cm <sup>-3</sup>	Liquid limit/%	Plastic limit/%	Plasticity index	Maximum dry density/g·cm <sup>-3</sup>	Optimum water content/%	Soil classification
1.58	27.5	14.9	12.5	1.72	18	低液限粉质黏土

#### 表2 脱硫石膏半定量光谱分析元素含量指标

Table 2 Semi quantitative spectral analysis of desulphurization gypsum element content index

化学成分 Chemical composition	F	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\mathrm{SiO}_2$	Р	CaO	$SO_3$
质量分数 Mass fraction/%	1	0.2	2	2	5	0.01	41	35
化学成分 Chemical composition	Mn	$Fe_2O_3$	Со	Ni	Cu	Zn	Cr	Pb
质量分数 Mass fraction/%	0.01	0.7	<0.000 7	< 0.001	< 0.001	0.007	< 0.002	< 0.002

农业环境科学学报 第38卷第9期

表3 铬污染土方案								
Table 3 Scheme of chromium contaminated soil								
实验编号Serial number	C8S0	强度/MPa	C4S4	强度/MPa	C0S0	强度/MPa	COS8	强度/MPa
水泥掺量Cement content(质量分数%)	8	2.25	4	1.5	0	0.85	0	0.78
脱硫石膏掺量The dosage of desulfurized gypsum(质量分数%)	0		4		0		8	

注:如C8S0表示总铬浓度为1000 mg·kg<sup>-1</sup>,水泥掺量为8%,脱硫石膏掺量为0%。

Note: for example, C8S0 indicates that the chromium concentration is 1000 mg  $\cdot$  kg<sup>-1</sup>, the cement content is 8%, and the desulphurization gypsum content is 0%.

温度以及总位移进行记录,直至上下顶底板以及环境 温度达到设定温度,内部3个传感器温度和位移传感 器数值不再变化。该仪器由冻结系统、自动控制系统 和数据采集系统组成,温度传感器精度为0.01℃,传 感器量程20 mm,精度为0.001 mm。

1.2.3 Cr<sup>6+</sup>的迁移规律实验

利用美国AT公司生产的7800 ICP-MS电感耦合 等离子质谱仪分别对降温后的试样进行取样,对每 2.5 cm水平剖面同一直径下的两边缘以及中心位置 取3~5 mg进行赶酸,经加热板预处理后制成标准溶 液,然后测定复合土体中Cr离子总含量,用以研究温 度以及位置对复合水泥污染土中Cr离子迁移规律。 该仪器的四极杆射频频率为3 MHz,质量范围为2~ 260 u,分辨率高达0.3~1.0 u。

1.2.4 复合土体微观孔隙研究实验

核磁共振技术通过接收液态水中的氢质子信号 来反映信号强度。将 Φ50 mm×H50 mm 试样饱水抽 真空后,利用纽迈 Me-SOMR23-060V-I低场核磁共 振仪对温度探针稳定后的试样进行低温核磁共振实 验(温度为各探针稳定后的温度),用以测定氢质子的 含量,可计算出多孔介质内孔隙的体积,从而得到其 孔隙度大小,探究不同温度下孔隙结构的变化。该仪 器在测试过程中氢质子频率为23.320 MHz,磁体强度 0.5 T,磁体初始温度为(32±0.01)℃。

# 2 结果与讨论

# 2.1 复合土体降温结果分析

三温实验中上顶板的深度记作0 cm,下底板的深 度记做10 cm,垂直向下深度依次增加。C4S4组的时 间-温度-位移变化关系如图1,其随时间、温度以及 位移冻胀量的变化关系呈现出随时间增加,位移冻胀 量呈现出4个阶段<sup>[12]</sup>:在0~1 h内位移缓慢下降,试样 整体被压缩,称为缓慢冻缩阶段;而后在1~2.6 h内快 速上升,试样整体恢复初始状态并发生小范围冻胀, 该阶段称为快速冻胀阶段;在 2.6~3 h内位移冻胀量 出现转折点并演变成为缓慢上升,此阶段为缓慢冻胀 阶段;在 3~8 h内冻胀量基本趋于稳定,该阶段为平 稳冻胀阶段。

根据 Miller 第二冻胀理论可知, 孔隙冰会在冻结 边缘区形成, 在土壤水吸力梯度作用下, 土壤水通过 边缘区内的未冻水膜向冰透镜体处聚集并冻结成冰 而产生冻胀<sup>[13]</sup>。由图中的5条温度-时间曲线变化可 以看出, 土体在冻结过程中, 0~1 h内5处位置都出现 了不同程度的降温, 其中顶端处降温幅度最大; 在接 近0℃时, 土体不会发生冻胀, 属于过冷段<sup>[13-14]</sup>; 随时 间推移, 各位置处温度继续下降直至曲线平缓。不同



图1 C4S4组时间-温度-位移变化关系图

Figure 1 Time temperature displacement relationship diagram for group C4S4

温度下的土体经历了4个阶段:急速阶段、过冷段、缓 慢阶段以及平稳阶段<sup>[12,15]</sup>。

C4S4组急速阶段降温初期时温度与时间关系如 图 2,由图可知,边缘处的温度降幅最大,顶端降幅 21 ℃,随深度向中心聚集处降幅减小,中心 5 cm 温 度降幅 10 ℃左右。这是因为基土土层内部结构较



图2 C4S4组急速阶段温度-时间关系图

Figure 2 C4S4 group rapid phase temperature time relationship diagram

稳定,负温由表及里促使基土降温,通过热传递,渗透到基土表层并逐渐深入内部,土层结构从内部降低了对温度的抵抗能力<sup>1121</sup>,故中心处温度没有两侧 温度降幅大。

# 2.2 Cr<sup>6+</sup>迁移结果分析

Cr<sup>6+</sup>迁移结果分析如图3,C4S4和C8S0两组的离 子浓度在同一位置不同深度处差别较大,C4S4组左 侧低温端与相邻位置处浓度相差400 mg·kg<sup>-1</sup>,C8S0 组中心位置高温端与相邻位置处浓度相差225 mg· kg<sup>-1</sup>,而C0S0组别中两侧低温处浓度差别较大;同时, C0S8组3个位置的浓度差别都较小,尤其是中间位置 处,深度5 cm与距顶板7.5 cm处仅相差15 mg·kg<sup>-1</sup>, 这说明土体中含有不同质量分数及不同的胶凝材料 会对Cr离子的迁移产生不同程度的影响。

由图中实测值可知,4种不同掺量下的复合土体 均呈现相同趋势,即随温度降低Cr浓度增高且中心 处浓度低于两侧边缘浓度,这是由于低温端会使未冻 区的水分向冻结缘迁移<sup>[16-17]</sup>,Cr离子共存于水分中, 形成了"随水来随水去"的变化规律<sup>[18]</sup>。除此之外,



图中划线代表模拟值,散点代表实测值,括号中左侧代表位置,右侧代表距离顶板的深度,例:(中,2.5)代表处于中间位置,据上顶板2.5 cm处 The lines in the figure represent the simulated values, the scattered points represent the measured values, the left side of parentheses represents the position, and the right side represents the depth from the roof. For example,(middle,2.5) represents the middle position, according to the 2.5 cm position of the upper roof

#### 图3 不同配比下位置-浓度关系图

Figure 3 Location concentration relationship diagram under different dosages

2142

Cr<sup>6+</sup>含量沿垂直方向随深度的增加迁移明显减 少<sup>[19-20]</sup>;在低水泥掺量下(图 3a 和图 3b),试件中心处 Cr<sup>6+</sup>含量明显低于两侧浓度,且随深度增加检测量逐 渐趋于平缓,而图 3c 和图 3d 中试样 3 个位置处均呈 线性下降,同时出现中心处浓度低于两侧浓度的现 象。

令*x<sub>T</sub>*:温度,*x<sub>p</sub>*:位置,*x<sub>s</sub>*:脱硫石膏掺量,*x<sub>c</sub>*:水泥掺 量,对4种配比下的浓度点进行逐步回归,多元线性 回归方程如公式(1)所示<sup>[21]</sup>:

 $y = -39.135x_T - 184.675x_p - 33.154x_s - 20.197x_c +$ 

$$1\ 124.848(R=0.880)$$
 (1)

根据回归分析结果及相关性可知,4组参数均与 离子浓度呈负相关(表4),其中位置-浓度在0.01水 平上显著相关,说明位置的变化对 Cr<sup>6+</sup>浓度影响最 大,即反映了图3中的现象,同时发现温度对浓度的 影响在0.05置信区间上显著相关,除浓度外其他因素 之间无显著相关。由于探究的是低温环境下 Cr<sup>6+</sup>的 迁移,故针对低温下 Cr<sup>6+</sup>的迁移展开进一步研究。

### 2.3 复合土体微观孔隙研究实验

土体结构中孔径越大,孔隙水的束缚力越小,弛 豫时间越长;孔径越小,孔隙水的束缚力越大,弛豫时 间越短,通过核磁共振实验,可得到不同掺量不同温 度下的 <u>E</u>核磁图谱以及对应的孔隙半径占比分布图, 图中特征峰面积的大小与对应孔径的多少有关。<u>T</u>2 分布图实际上反映了孔隙尺寸的分布,如公式(2):

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2\left(\frac{S}{V}\right) \tag{2}$$

式中: $T_2$ 为孔隙的弛豫时间,ms;S为土体的表面积,  $cm^2$ ;V为土体的体积, $cm^3$ ; $\frac{S}{V}$ 为土体的比表面值; $\rho_2$ 为 横向弛豫率。

两组复合土体在低温环境下的 T2图谱分布如图 4所示,从图中可以看出,随温度的降低,特征峰面积

#### 农业环境科学学报 第38卷第9期

与最大特征峰值明显减小,说明水结冰信号减弱<sup>[22]</sup>; C4S4组在*T*<sub>2</sub>图谱中主要呈现出3个特征峰,即弛豫时 间在0.050~23.820 ms范围内为第一特征峰,弛豫时 间在23.817~252.305 ms范围内为第二特征峰,弛豫 时间在252.350~2 171.12 ms范围内为第三特征峰; C4S4组自0℃下降至-2.6℃时,总特征峰面积减小了 13 037.4,变化最明显的是第一特征峰面积的变化, 减小了11 918.3;从-2.6℃下降至-5.4℃时,总特征 峰面积大幅度减小,从15 293.4突变到1 974.9,第一 特征峰面积减小了 85.4%,第二特征峰降至 75.1, 第三特征峰降至15.8;C4S4组在-5.4℃时,第三特 征峰面积为15.8,-6.9℃时,第三特征峰面积为1.9, -14.4℃时第三特征峰消失。这说明随温度的降低*T*<sub>2</sub> 图谱右侧曲线特征峰面积逐渐减小,所代表的弛豫时 间区间范围也在减小。

本文选取C8S0组试样进行冷冻过程的孔径分布 分析,结合图4和图5可知,在0℃时孔径分布曲线表 现为3个特征峰,3个特征峰对应的孔径半径区间分 别 0.002~0.235、0.357~3.53、3.53~30.38 µm; 当试样温 度为-2.6℃时,第一特征峰峰值为3.084,对应的孔隙 半径为0.029 μm,第三特征峰峰值为0.06;温度为 -5.4℃时,第一特征峰峰值变为3.376,对应的孔隙半 径为0.025 μm, 第三特征峰峰值为0.009, 说明第一特 征峰明显左移且峰值增大,而第二特征峰和第三特征 峰峰值减小,温度的降低会使大孔隙数量减少,小孔 隙数量增加;当温度继续下降,在温度区间-5.4~ -14.4 ℃变化时,第一特征峰峰值以及对应半径区间 (0.001~0.117 µm)基本不再发生变化,而对应的第二 特征峰和第三特征峰继续减小,当试样温度达到 -14.4 ℃时第三特征峰消失,这反映出大孔隙中的水 优先结冰,剩余部分小孔隙的水未冻结成冰。试样温 度在-5.4℃时第一特征峰代表半径区间演变成为

#### 表4 离子迁移相关性分析

Table 4 Ion mobility correlation analysis

	浓度	位置	温度	水泥掺量	脱硫石膏掺量
	Concentration	Position	Temperature	Cement content	Dosage of desulfurized gypsum
浓度Concentration	1				
位置Position	-0.332**	1			
温度Temperature	-0.730*	0	1		
水泥掺量 Cement content	-0.062	0	0	1	
脱硫石膏掺量Dosage of desulfurized gypsum	-0.277*	0	0	-0.455*	1

注:\*\*表示在0.01水平(双侧)上显著相关;\*表示在0.05水平(双侧)上显著相关。

Note:\*\* Significant correlation at 0.01 level(bilateral) and \* Significant correlation at 0.05 level(bilateral).



Figure 4  $T_2$  nuclear magnetic resonance imaging during freezing process



图 5 冷冻过程各个温度的孔径分布图

Figure 5 Pore size distribution of each temperature during freezing process

0.001 6~0.11 μm,说明复合土体试样在-5.4 ℃较大孔 隙中的水已成冻结态而部分小孔隙的水继续结冰。

对进行低温核磁共振实验试样的特征峰面积进 行进一步的探究,记常温下的总特征峰面积与各低温 下的特征峰面积之差为含冰量,即公式(3):

 $\Delta I_{i} = I_{\#_{a}} - I_{i}$ 式中: $\Delta I_{i} > i$ 温度下的含冰量: $I_{\#_{a}} > \pi$ 常温下的总特征

峰值;1,为i温度下的总特征峰值。

对各温度下的含冰量以及离子浓度含量进行拟 合(如图6所示),发现两者之间存在着明显的共线性 关系且相关系数可达0.91,这说明结冰量与Cr离子 含量密切相关。

通过对各组试样不同温度下复合土体的结冰速率 进行分析,发现特征峰结冰速率顺序为第三特征峰> 第二特征峰>第一特征峰。C8S0和C4S4两组结冰速 率-温度关系如图7,图中可明显看出,-2.6℃时的结 冰速率C8S0组第一特征峰仅有23.37%,第二特征 峰速率增加,为59.79%,第三特征峰的结冰速率相较 第二特征峰结冰速率又增加了20%。同样,C4S4组 在-2.6℃时三组特征峰结冰速率的差值远大于其他

#### 农业环境科学学报 第38卷第9期



图6 Cr<sup>6+</sup>浓度-含冰量拟合图

Figure 6 Plot of concentration ice content





Figure 7 Relationship between ice temperature and freezing rate under different dosages

温度,说明此时对应的3个孔隙区间的孔隙都正在发 生不同程度的结冰状况。随温度继续降低,3个特征 峰的结冰速率由快速结冰态转化为缓慢结冰态,最终 试件内部结冰量趋于稳定,两组试件在-14.4℃时第 三特征峰的结冰速率均达100%。由此看来,第三特 征峰所对应的大孔隙区间随温度的减低,结冰速率远 大于第一和第二特征峰对应的孔隙区间,直至大孔隙 全部发展成为冰透镜体。因此,低温下大孔隙被冻 结,冰透镜体增多,由于抽吸力的存在,使液态水分自 未冻区向增长着的冰透镜体处迁移、积聚并冻结使冰 透镜体增厚,使整个试样重新达到新的平衡<sup>[13]</sup>。

# 3 结论

(1)复合土体在降温过程中位移冻胀量分为4个 阶段,缓慢冻缩、快速冻胀、缓慢冻胀及平稳冻胀阶段;温度曲线分为4个阶段,急速、过冷、缓慢及平稳 阶段。

(2)复合土体中Cr离子含量均是低温端高于高 温端,且中心位置浓度低于两侧边缘浓度。

(3)复合土体在冷冻过程中,大孔隙中未冻水优 先结冰且随温度降低逐渐成为冰透镜体,Cr离子自 未冻区向增长着冰透镜体处迁移。

#### 参考文献:

- Chibuike G U, Obiora S C, Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods[J]. *Applied Environment Soil*, 2014: 243– 254.
- [2] Zoeteman B C J, Greef E D, Brinkmann, et al. Persistency of organic contaminants in groundwater, lessons from six pollution incidents in the Netherlands[J]. *Total Environment*, 2014, 21:187–202.
- [3] 夏立江,王宏康.土壤污染及其防治[M].上海:华东理工大学出版 社,2001.

XIA Li-jiang, WANG Hong-kang. Soil pollution and its control[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2001.

[4] 李法云, 曲向荣, 吴龙华, 等. 污染土壤生物修复理论基础与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

LI Fa-yun, QU Xiang-rong, WU Long-hua, et al. Theoretic basis and technology of bioremediation of contaminated soil[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[5] 席永慧, 熊 浩. 锌污染土固化处理实验研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2012, 40(11):1608-1612.

XI Yong-hui, XIONG Hao. Experimental study on solidification of zinc-contaminated soil[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science Edition)*, 2012, 40(11):1608–1612.

- [6] Oti W J O, Nwabue F I, Afiukwa J N. Analysis of heavy metals in soils of Enyigba and Abakaliki using proton induced X-ray emission (pixe) spectros- copy[J]. *Environment Pollute*, 2012, 1:183–193.
- [7] Mathur R, Munk L A, Gou K Y, et al. Tracing low-temperature aqueous metal migration in mineralized watersheds with Cu isotope fractionation[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 51:109–115.
- [8] Kimihiko Kato, Noriyuki Taoka, Mitsuo Sakasshita, et al. Oxygen and

germanium migration at low temperature influenced by the thermodynamic nature of the materials used in germanium metal-insulatorsemiconductor structures[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(10): 102102.

- [9] Trilochan Sahoo, Chelliah Pandian, Mahulan K, et al. Metal nanoparticle assisted growth of assembled zinc oxide nanostructure by low temperature solution phase technique[J]. *Materials Letters*, 2017, 186: 214– 216.
- [10] 王维锦,李 彬,李恋卿,等.低温热裂解处理对猪粪中重金属的 钝化效应[J].农业环境科学学报,2015,34(5):994-1000.
  WANG Wei-jin, LI Bin, LI Lian-qing, et al. Passivation effect of low temperature pyrolysis on heavy metals in pig manure[J]. Journal of Agro-Environmental Sciences, 2015, 34(5):994-1000.
- [11] 丛 璟. 工业窑炉共处置危险废物过程中低温段重金属的吸附冷 凝特性研究[D]. 杭州:浙江大学, 2015.

CONG Jing. Adsorption and condensation characteristics of heavy metals at low temperature during co-disposal of hazardous wastes in industrial kilns[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2015.

[12] 刘 政. 混凝土衬砌渠道冻胀特性与渠床界面变形规律研究[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学, 2018:27-28.

LIU Zheng. Study on frost heaving characteristics of concrete lining canal and deformation law of canal bed interface[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2018:27-28.

[13] 陈肖柏, 刘建坤, 刘鸿绪, 等. 土的冻结作用与地基[M]. 北京:科学 出版社, 2006:44-56.

CHEN Xiao-bai, LIU Jian-kun, LIU Hong-xu, et al. Soil freezing action and foundation[M]. Beijing: Science Press, 2006:44-56.

[14] Bittellim, Flury M. A thermodielectric analyzer to measure the freezing and moisture characteristic[J]. Water Resources Research, 2003, 39 (2):1041-1042.

[15] 谭 龙,韦昌富,田慧会,等.冻土未冻水含量的低场核磁共振试验研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(6):1566-1572.
TAN Long, WEI Chang-fu, TIAN Hui-hui, et al. Low-field NMR experimental study on unfrozen water content in frozen soil[J]. *Geotechnical Mechanics*, 2015, 36(6):1566-1572.

[16] 吴道勇, 赖远明, 马勤国, 等. 季节冻土区水盐迁移及土体变形特

性模型试验研究[J]. 岩土力学, 2016, 37(2):465-476.

WU Dao-yong, LAI Yuan-ming, MA Qin-guo, et al. Model test study on water-salt migration and soil deformation characteristics in seasonally frozen soil region[J]. *Geotechnical Mechanics*, 2016, 37(2):465– 476.

[17] 邱国庆, 王雅卿, 王淑娟. 冻结过程中的盐分迁移及其与土壤盐渍 化的关系[J]. 土壤肥料, 1992(5):15-18.

QIU Guo-qing, WANG Ya-qing, WANG Shu-juan. Salt migration during freezing and its relationship with soil salinization[J]. *Soil Fertilizer*, 1992(5):15–18.

[18] 万良兴, 田军仓, 郑艳艳, 等. 土壤中水热盐耦合运移机理与模型的研究进展[J]. 节水灌溉, 2007(3):22-25.

WAN Liang-xing, TIAN Jun-cang, ZHENG Yan-yan, et al. Research progress of coupled transport mechanism and model of water, heat and salt in soil[J]. *Water-saving Irrigation*, 2007(3):22–25.

- [19] 王国贤, 陈宝林, 任桂萍, 等. 内蒙古东部污灌区土壤重金属迁移 规律的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007(增刊1):30-32.
  WANG Guo-xian, CHEN Bao-lin, REN Gui-ping, et al. Migration of heavy metals in soils receiving effluent irrigation in eastern Inner-Mongolia[J]. Journal of Agro-Environmental Sciences, 2007(Suppl 1): 30-32.
- [20] 蒋 旭.重金属在浅层土壤中的迁移与富集规律研究[C]//《环境 工程》2018年全国学术年会论文集(下册), 2018:6.
  JIANG Xu. Study on the migration and enrichment of heavy metals in shallow soil[C]//Proceedings of the 2018 Annual National Academic Conference of Environmental Engineering(Volume 2), 2018:6.
- [21]张永祥. 龙江河镉污染分布及迁移研究[D]. 南宁:广西大学, 2018: 67-69.

ZHANG Yong-xiang. Study on distribution and migration of cadmium pollution in Longjiang River[D]. Nanning: Guangxi University, 2018: 67-69.

[22] 王萧萧, 申向东, 王海龙, 等. 天然浮石混凝土孔溶液结冰规律的 研究[J]. 材料导报, 2017, 31(6):130-135.

WANG Xiao-xiao, SHEN Xiang-dong, WANG Hai-long, et al. Study on freezing law of natural pumice concrete pore solution[J]. *Material Report*, 2017, 31(6):130-135.