

doi:10.3799/dqkx.2012.031

# Mn-Cr(VI)在岩溶水系统内的交互作用

邹胜章<sup>1,2</sup>, 于晓英<sup>3</sup>, 张国臣<sup>4</sup>, 卢海平<sup>2</sup>, 裴建国<sup>2</sup>

1. 中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083

2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004

3. 中国环境科学研究院, 北京 100012

4. 北京国环清华环境工程设计研究院有限公司, 北京 100084

**摘要:** 采用窄缝槽实验装置, 分别模拟岩溶水系统内单一 Mn、Cr(VI) 以及 Mn-Cr(VI) 复合体系的动态吸附、物理解吸、化学解吸 3 个阶段的行为特征, 分析含锰、铬污水对地下水的污染规律及其相互作用。结果表明: 土壤对单一体系 Mn 的吸附率远大于 Cr(VI), 但两者均以专性吸附为主, 不易活化、迁移; 在复合体系内均出现吸附率降低、解吸率升高, 表现为以物理吸附为主, 易活化、迁移, 从而引起水体重金属污染; 两者表现为显著的协同作用, 但 Mn 对 Cr(VI) 的影响远小于 Cr(VI) 对 Mn 的影响; 在酸性环境下, Mn 对 Cr(VI) 的化学活性有轻微的抑制作用。

**关键词:** 重金属; 交互作用; 岩溶区; 水-土-岩系统; 吸附; 解吸; 水文地质; 环境工程。

**中图分类号:** X143

**文章编号:** 1000-2383(2012)02-0289-05

**收稿日期:** 2011-09-12

## Cross Action of Mn-Cr(VI) in Water-Soil-Rock System

ZOU Sheng-zhang<sup>1,2</sup>, YU Xiao-ying<sup>3</sup>, ZHANG Guo-chen<sup>4</sup>, LU Hai-ping<sup>2</sup>, PEI Jian-guo<sup>2</sup>

1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin 541004, China

3. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

4. Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design & Research Institute Co., Ltd, Beijing 100084, China

**Abstract:** Using narrow-slit experimental plants, this paper simulates behavioral features of dynamic adsorption, physical desorption, chemical desorption of single Mn system, single Cr(VI) system and Mn-Cr(VI) complex system in karst groundwater system. The results indicate that: (1) Under a single system, soil absorption rate of Mn is much larger than that of Cr(VI); and the two are of specific-orientated adsorption, and difficult to be activated and migrate; (2) Under complex system, the two metals both show absorption rate reduction, desorption rate increase and easy to be activated, migrate; (3) the two metals both show synergistic action, however the effect of Mn to Cr(VI) is smaller than that of Cr(VI) to Mn.

**Key words:** heavy metals; cross action; karst area; water-soil-rock system; adsorption; desorption; hydrogeology; environmental engineering.

重金属是环境中具有潜在危害的重要污染物, 具有普遍性、复杂性等特点(孙铁珩和周启星, 2002)。重金属易随沉积物富集, 但在沉积环境变化时又易于迁移(李桂海等, 2008); 不能被微生物分解, 反而经生物积累、放大等效应影响整个生态系统, 给人类健康和环境造成危害或潜在的威胁。

铅锌矿、锡矿等有色金属矿在桂西北岩溶区分

布广泛, 不合理的矿山开采导致这些地区土壤和地下水中的重金属污染相对较为严重。罗亚平等(2007)研究表明, 桂西北矿区周边粮食作物和蔬菜中的 Cd、As、Cr(VI) 等重金属普遍超标, 严重地威胁着当地的食品安全。

有关土壤和地下水中锰、铬单一污染的研究较多(易秀和李五福, 2005; 张磊和宋凤斌, 2005; 于晓

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划“973”项目(No. 2011CB201001); 中国地质调查局地质调查项目(No. 1212011121166); 中国地质科学院岩溶所所长基金(No. 2010111)。

**作者简介:** 邹胜章(1969—), 男, 研究员, 中国地质大学(北京)博士后, 主要从事环境水文地质研究。E-mail: zshzh@karst.ac.cn

英和邹胜章, 2009). 曾昭华等(2004)认为地下水中锰元素的迁移富集, 主要与锰元素的物理化学性质和人文地球化学环境有关. 黄琼瑶等(2009)研究表明, 六价铬在铁锰结核土中的吸附以专性吸附为主, 且随着环境条件的变化极易在水-土系统内迁移转化.

以往研究多以单一污染物为主, 污染物运移介质多为非岩溶环境下的水-土系统(Fakayode and Onianwa, 2002; Mingorance and Oliva, 2006). 在碳酸盐岩环境下, 锰、铬在岩-土界面的迁移特征及其交互作用尚不清楚. 岩溶区三水循环具有特殊性: 在第四系覆盖的地方, 降雨首先通过土壤渗入地下, 在到达基岩面后, 再沿碳酸盐岩溶蚀裂缝运移, 最终进入岩溶含水层. 在这种情况下, 上覆土层可起到保护盖层的功能, 污染物很难进入岩溶含水层. 在裸露岩溶区, 降雨可直接通过表层岩溶带中的溶蚀裂缝(部分被粘土充填)进入岩溶含水层, 因没有上覆土壤层的保护, 污染物可轻易进入并污染岩溶含水层. 研究岩溶区污染物运移规律对岩溶水污染防治具有重要意义.

本文拟通过模拟实验研究锰、铬在岩溶区岩-土介质环境中的行为特征, 分析含锰、铬污水对地下水的污染规律及其相互作用机理, 为环境治理及环境管理提供依据.

## 1 实验设计

### 1.1 实验装置

为模拟污染物在裸露岩溶区被粘土充填的溶缝内的行为特征, 本次实验采用窄缝槽实验装置, 即将长 50 cm、高 30 cm 的大理石板与玻璃板组装成 45 cm×28 cm×0.5 cm 的缝(图 1), 缝内填充未被污染的 20~60 目筛的单一粘土 600 g(高度均为

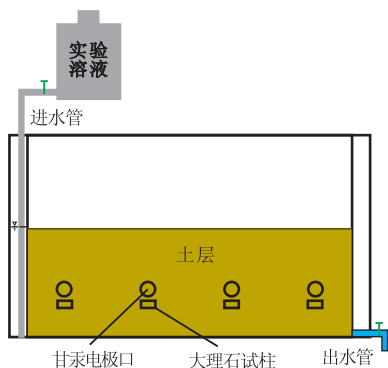


图 1 实验装置示意

Fig. 1 The simple equipment picture

15 cm, 以保证粘土的密度一致). 装置的一侧布置进水管, 另一侧下部设出水孔. 在距玻璃板底部 4 cm 处均匀布设一排孔(4 个, 间距 12 cm, 孔径 1 cm), 孔内安装甘汞电极, 并在紧邻甘汞电极的下方埋设一枚大理石试片(柱状 4 mm×4 mm×10 mm). 甘汞电极用来测定实验过程中随流程电极电位变化的规律, 大理石试片可反映污染物与碳酸盐岩间的化学吸附特征.

### 1.2 实验方法

本次实验分为 3 组: 单质 Mn 吸附解吸组、单一 Cr(VI) 吸附解吸组和 Mn-Cr(VI) 复合型吸附解吸组, 3 组实验同时开展. 实验过程包括动态吸附、物理解吸及化学解吸 3 个阶段. 单一的 Mn 溶液采用单质 Mn 配置, Cr(VI) 溶液采用重铬酸钾溶液配置, 溶液浓度均为 10 mg/L; Mn-Cr(VI) 复合溶液为上述两溶液的 1:1 混合.

在动态吸附实验过程中, 当出水浓度达到 10 mg/L 时才认为达到吸附饱和. 当出水浓度  $\leq 0.1$  mg/L 时, 就认为解吸实验完毕. 实验过程中采用蠕动泵控制溶液进水流速 60 mL/h, 出水流速通过止水夹调节至与进水一致, 以保证在实验过程中液面保持在土壤面不变. 实验时室温控制在  $25 \pm 1$  °C. 对出水浓度的测量, 在实验初期每 2 h 一次; 随出水浓度增加, 测量的间隔时间增加到 5~6 h.

对吸附饱和后的土壤采用蒸馏水进行物理解吸实验, 控制进、出水流速为 33 mL/h.

物理解吸完毕后, 采用模拟酸雨再进行化学解吸. 所需的酸溶液为模拟柳州市酸雨的成分配制. 酸溶液中硫酸与硝酸比为 7:1, pH 为 5.3, 进、出水流速均为 33 mL/h.

### 1.3 供试土壤性质

为确保供试土壤未受到污染, 实验用土采自地下深 3 m 处, 土壤中 Cr、Mn 含量(表 1)均低于广西土壤背景值(分别为 56.25 和 172.57  $\mu\text{g/g}$ ).

## 2 实验结果

本文主要就水质的变化深入讨论复合污染特征. 实验过程中出水重金属浓度变化曲线见图 2. 其中, 图 2a 为动态吸附实验穿透曲线; 图 2b 显示了物理解吸实验过程中出水重金属浓度变化; 图 2c 为化学解吸实验过程中出水重金属浓度变化曲线.

### 2.1 动态吸附

在单一系统内 Mn 的吸附过程完成时间约

表 1 土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil

pH	CEC(cmol/L)	TOC(%)	TN(%)	Mn( $\mu\text{g/g}$ )	总 Cr( $\mu\text{g/g}$ )	有效 N( $\mu\text{g/g}$ )	有效 P( $\mu\text{g/g}$ )	有效 K( $\mu\text{g/g}$ )	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO(%)
7.73	28.09	0.30	0.050	80.5	<0.5	22.0	3.88	35.90	8.78	0.65

表 2 实验结果

Table 2 Test results

溶液类型	组分	动态吸附		物理解吸		化学解吸	
		时间(h)	吸附总量(mg)/ 吸附率(%)	时间(h)	解吸量(mg)/ 解吸率(%)	时间(h)	解吸量(mg)/ 解吸率(%)
单一体系	Mn	175	89.6/85.3	68	7.05/7.9	126	0.71/0.8
	Cr(VI)	115	32.5/47.1	60	10.8/33.2	84	1.99/6.1
复合体系	Mn	225	21.4/15.9	320	11.19/52.3	45	0.48/2.2
	Cr(VI)	250	49.8/33.2	400	31.53/63.3	100	2.79/5.6

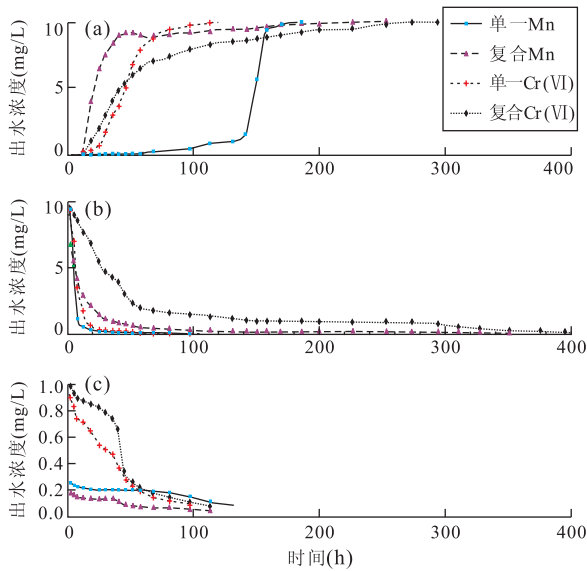


图 2 实验过程中出水重金属浓度变化曲线

Fig. 2 The concentration curves of effluent heavy metals

175 h,总吸附量 89.6 mg(表 2). 吸附过程明显可分为 3 个阶段(图 2a):前 140 h,出水浓度较低,表明供试土壤对 Mn 的吸附强烈,累计吸附量占总吸附量的 94.7%;此后出水浓度迅速增加,到 160 h 吸附接近饱和.

单一 Cr(VI)的吸附过程亦可分为 3 个阶段:最初的 30 h 出水浓度缓慢升高,累计吸附量占总吸附量的 62.96%;30~50 h 时间段内出水浓度快速增加,该时段内累计吸附量占总吸附量的 23.01%,吸附速率明显变缓;50~115 h 时间段内,缓慢达到吸附平衡.吸附过程完成时间 115 h,总吸附量 32.5 mg.

在 Mn-Cr(VI)复合溶液的吸附过程中,两者的穿透曲线形态基本一致;但 Mn 在 39 h 内的累计吸附量已达到总吸附量的 75.85%,而 Cr(VI)仅

55.17%.在复合体系内,Mn 和 Cr(VI)的穿透时间分别为 225 h 和 250 h,总吸附量为 21.4 mg 和 49.8 mg.

### 2.2 物理解吸

Mn 在单一体系内的物理解吸过程中(图 2b),前 8 h 的解吸速率较快,解吸量占总解吸量的 86.67%;此后解吸速率缓慢.解吸完成时间约 68 h,总物理解析量 7.05 mg,约占总吸附量的 7.9%.

在单一 Cr(VI)的物理解吸过程中,前 6 h 的解吸速率较快,解吸量占总解吸量的 29.9%;6~15 h 解吸量占总解吸量的 38.0%,解吸速率稍慢;15~60 h 内解吸量占总解吸量的 32.1%.解吸完成时间约 60 h,总物理解吸量为 10.8 mg,约占总吸附量的 33.2%.

在复合体系内,Mn、Cr(VI)的物理解吸完成时间分别为 320 h 和 400 h,物理总解吸量分别为 11.19 mg 和 31.53 mg,占复合体系内总吸附量的比例分别为 52.3%和 63.3%.与单一体系相比,复合体系内 Mn、Cr(VI)的物理解吸时间明显延长,增加了 4~6 倍;物理解吸率则分别增加了 44%和 30%,达到了 52.3%和 63.3%.

### 2.3 化学解吸

单一体系内,Mn 的化学解吸时间为 126 h,总化学解吸量 0.71 mg,占总吸附量的 0.8%;Cr(VI)化学解吸完成时间为 84 h(图 2c),总化学解吸量 1.99 mg,占总吸附量的 6.1%.

在复合体系内,Mn 的总化学解吸量为 0.48 mg,Cr(VI)为 2.79 mg;分别占总吸附量的 2.2%和 5.6%;解吸完成时间为 45 h 和 100 h.与单一体系相比,Cr(VI)的总化学解吸率略有降低,Mn 则升高了近 2 倍;Mn 化学解吸完成时间缩短了近 2/3,而 Cr(VI)则延长了 19%.

### 3 Mn 和 Cr(VI) 的交互作用分析

研究表明,2 种或 2 种以上重金属之间会发生相互作用,从而形成复合污染.复合污染条件下污染物之间的交互作用类型有多种,不同的研究者提出了一些不同的分类方法与判断指标;其中,加和作用(additive)、拮抗作用(antagonism)和协同作用(synergism)的分类得到广泛认可(Verma *et al.*, 1981; Stehling and Kindorf., 1994; Boik *et al.*, 2009).

#### 3.1 吸附过程中的相互影响

实验结果表明,在复合体系内,Cr(VI)的穿透时间是在单一体系内的 2 倍;但总吸附量仅增加了 17.3 mg,吸附率(总吸附量与实验过程中通过的总溶质质量之比)则由 47.1%降低到 33.2%.表明 Mn 的存在对 Cr(VI)的迁移产生了明显的影响:降低了土壤对 Cr(VI)的吸附能力,同时显著增加了 Cr(VI)的迁移速率.

Mn 在复合体系内的穿透时间比在单一体系中延长了约 1/3,吸附量却减少了 75%,吸附率也由 85.3%降低到了 15.9%,表明 Cr(VI)的存在同样导致土壤对 Mn 的吸附能力减小,并增加了 Mn 的迁移速率.

在单一体系内,Mn 和 Cr(VI)的总解吸量与总吸附量之比分别为 0.087 和 0.394;在复合体系内分别为 0.545 和 0.698.可见,在非酸性环境下,Mn 和 Cr(VI)之间表现出明显的协同作用,但 Mn 对 Cr(VI)的影响远小于 Cr(VI)对 Mn 的影响.

#### 3.2 复合污染对物理解吸的影响

与单一体系相比,复合体系内 Mn 和 Cr(VI)的物理解吸量、解吸率和解吸完成时间均有增加.由此表明,在不同溶液体系内 Cr(VI)、Mn 的吸附机理不同:在单一体系内,Mn 和 Cr(VI)以化学吸附为主,表现出明显的专性吸附特征,污染物难以由土壤向水体迁移;在复合体系内,则以物理吸附为主,Mn 和 Cr(VI)会大量由土壤向水中迁移.

#### 3.3 复合污染对化学解吸的影响

在复合体系内,Cr(VI)对 Mn 的化学解吸行为影响显著,表现在 Mn 的化学解吸时间缩短 2 倍而解吸率则增加了 2 倍,解吸速率明显加快;亦即,在酸雨条件下,Cr(VI)的存在可促进土壤中 Mn 的活化,并向水中迅速迁移.由此表明,在酸性环境中,Cr(VI)对 Mn 表现出协同作用.

Mn 对 Cr(VI)的影响表现为,解吸时间延长、化学解吸率略有降低;即在酸雨条件下,Mn 会抑制

Cr(VI)的活化.由此表明,在酸性环境中,Mn 对 Cr(VI)表现出拮抗作用.

## 4 结论

通过对岩溶环境下单一体系和复合体系内 Mn、Cr(VI)的动态吸附、物理和化学解吸实验,本文获得了如下结论:(1)单一体系内,Mn、Cr(VI)均以专性吸附为主,不易活化、迁移,但土壤对 Mn 的吸附率远大于 Cr(VI).在非酸性环境的复合体系内,Mn、Cr(VI)表现为以物理吸附为主,易活化、迁移,从而易造成水体重金属污染;两者表现为协同作用,但 Mn 对 Cr(VI)的影响远小于 Cr(VI)对 Mn 的影响.(2)在酸性环境下,Cr(VI)对 Mn 表现出协同作用,Mn 对 Cr(VI)表现出拮抗作用.这与 Cr(VI)的竞争吸附和所处的岩溶环境有关.(3)土壤对不同组分溶液内的同一污染物的环境容量不同,在开展环境影响评价和对水—土系统内污染物运移模拟时,需根据不同的污水性质确定环境容量或给定污染物运移参数.

## References

- Boik, J., Kirakosyan, A., Kaufman, P. B., et al., 2009. Interactions of bioactive plant metabolites; synergism, antagonism, and additivity. In: Kirakosyan, A., Kaufman, P. B., eds., *Recent advances in plant biotechnology*. Springer Science + Business Media, LLC, New York, 213–230. doi:10.1007/978-1-4419-0194-1\_10
- Fakayode, S. O., Onianwa, P. C., 2002. Heavy metal contamination of soil, and bioaccumulation in Guinea grass (*Panicum maximum*) around Ikeja industrial estate, Lagos, Nigeria. *Environmental Geology*, 43(1–2): 145–150. doi:10.1007/s00254-002-0633-9
- Huang, Q. Y., Tang, J. S., Shi, J., et al., 2008. Migration and conversion of Cr(VI) in Fe-Mn nodule. *Guangxi Agriculture Science*, 40(2): 184–189 (in Chinese with English abstract).
- Li, G. H., Cao, Z. M., Lan, D. Z., et al., 2008. Variation of depositional environment and accumulation of heavy metals in West Harbour, Xiamen. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 13(2): 22–223 (in Chinese with English abstract).
- Luo, Y. P., Wu, X. F., Li, M. S., et al., 2007. Investigation of main plant species and assessment of soil heavy metal pollutions in manganese mine wastelands in North Guangxi. *Ecology and Environment*, 16(4): 1149–1153

(in Chinese with English abstract).

- Mingorance, M. D., Oliva, R. S., 2006. Heavy metals content in N. Oleander leaves As urban pollution assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 119 (1-3): 57-68. doi:10.1007/s10661-005-9004-9
- Stehling, F., Kindorf, J., 1994. Interacting environmental influences: concepts of synergism, antagonism, and superposition. *Annals of Operations Research*, 54(1): 291-304. doi:10.1007/BF02031739
- Sun, T. H., Zhou, Q. X., 2002. Retrospect and prospect of pollution ecology. *Chin. J. Appl. Ecol.*, 13(2): 221-223 (in Chinese with English abstract).
- Verma, S. R., Rani, S., Dalela, R. C., 1981. Synergism, antagonism, and additivity of phenol, pentachlorophenol, and dinitrophenol to a fish (*Notopterus notopterus*). *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* 10(3): 365-370. doi:10.1007/BF01055638
- Yi, X., Li, W. F., 2005. Studies on absorption and reduction dynamics of Cr(VI) in Loessial soil. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 19(3): 141-144 (in Chinese with English abstract).
- Yu, X. Y., Zou, S. Z., 2009. Research on absorption, desorption behavior of manganese in rock-soil medium. *Groundwater*, 31(3): 82-84 (in Chinese with English abstract).
- Zeng, Z. H., Cai, W. D., Zhang, Z. L., 2004. The migration enrichment of Mn element in groundwater and the con-

trolling factor. *Resources Environment & Engineering*, 18(4): 39-42 (in Chinese with English abstract).

- Zhang, L., Song, F. B., 2005. Adsorption of heavy metals by soils and its affecting factors. *Chinese Journal of Soil Science*, 36(4): 629-631 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 黄琼瑶, 唐建生, 时坚, 等, 2009. 六价铬在铁锰结核中的迁移转化研究. *广西农业科学*, 40(2): 184-189.
- 李桂海, 曹志敏, 蓝东兆, 等, 2008. 厦门西港沉积环境变化及重金属的污染累积. *地球科学——中国地质大学学报*, 13(2): 22-223.
- 罗亚平, 吴晓芙, 李明顺, 等, 2007. 桂北锰矿废弃地主要植物种类调查及土壤重金属污染评价. *生态环境*, 16(4): 1149-1153.
- 孙铁珩, 周启星, 2002. 污染生态学研究的回顾与展望. *应用生态学报*, 13(2): 22-223.
- 易秀, 李五福, 2005. 黄土性土壤对 Cr(VI) 的吸附还原动力学研究. *干旱区资源与环境*, 19(3): 141-144.
- 于晓英, 邹胜章, 2009. 岩土介质中锰的吸附、解吸行为研究. *地下水*, 31(3): 82-84.
- 曾昭华, 蔡伟娣, 张志良, 2004. 地下水中锰元素的迁移富集及其控制因素. *资源环境与工程*, 18(4): 39-42.
- 张磊, 宋凤斌, 2005. 土壤吸附重金属的影响因素研究现状及展望. *土壤通报*, 36(4): 629-631.