



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117664838 A

(43) 申请公布日 2024.03.08

(21) 申请号 202311550666.X

G06F 119/04 (2020.01)

(22) 申请日 2023.11.21

G06F 111/10 (2020.01)

(71) 申请人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 宁增平 胡启航 刘承帅 徐健乐
刘意章 孙静

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

专利代理师 齐键

(51) Int. Cl.

G01N 17/00 (2006.01)

G06F 30/20 (2020.01)

G01N 25/00 (2006.01)

G01N 33/24 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法

(57) 摘要

本发明涉及土壤重金属钝化修复风险预测技术领域,公开了一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,包括以下步骤:1)将钝化材料与重金属污染土壤混合,预培养;2)根据重金属污染土壤所在地区的降雨量、降雨pH、气温或土壤含水率设计模拟单一自然年土壤冻融与干湿老化循环次数,确定至少3个pH梯度的降雨测试,开展冻融与干湿交替循环实验,并设计土壤模拟老化的周期;3)模拟土壤冻融-干湿老化;4)测定对应老化周期下的重金属有效态含量;5)构建预测模型;6)预测钝化效果长效性。本发明提供了一种适用于重金属污染场地的土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,可为重金属污染土壤修复与安全利用提供理论指导和技术实践。

1. 一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,其特征在於,包括以下步骤:

1) 将钝化材料与重金属污染土壤混合,控制土壤含水率25~35%,预培养;

2) 根据所述重金属污染土壤所在地区的降雨量、降雨pH、气温或土壤含水率设计模拟单一自然年土壤冻融与干湿老化循环次数,确定至少3个pH梯度的降雨测试,开展冻融与干湿交替循环实验,并设计土壤模拟老化的周期;

3) 取步骤1) 预培养后的土壤,按照步骤2) 设计参数进行模拟土壤冻融-干湿老化:加入模拟降雨,保持土壤100%持水量,进行冻融老化,再向冻融结束后的土壤中加入模拟降雨,保持土壤100%持水量,进行干湿老化,按照步骤2) 设计的周期进行模拟老化;

4) 采集步骤3) 中经过各周期模拟老化的土壤样品,测定对应老化周期下的重金属有效态含量;

5) 基于步骤4) 采集的土壤老化周期以及重金属有效态含量数据,采用拟合回归方法,构建基于降雨pH值和土壤老化周期的预测模型;

6) 钝化效果长效性预测:以重金属污染土壤原始的重金属有效态含量为目标值,根据步骤5) 得出的预测模型,计算土壤被钝化修复后重金属有效态含量恢复到原始污染水平时需要的周期,即为该钝化材料对重金属污染土壤重金属有效态钝化效果的长效性预测。

2. 根据权利要求1所述的一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,其特征在於,所述重金属包括Pb、Zn、Cd中的至少一种;

和/或,所述重金属污染土壤的理化性质包括以下至少一项:

重金属的总含量为200~1500mg/kg;

重金属的有效态总含量为6000~10000 μ g/kg;

Pb总含量为70~300mg/kg;

Zn总含量为200~1000mg/kg;

Cd总含量为0.3~30mg/kg;

Pb有效态含量为30~200 μ g/kg;

Zn有效态含量为6000~8000 μ g/kg;

Cd有效态含量为100~300 μ g/kg。

3. 根据权利要求1所述的一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,其特征在於,所述步骤1) 中,钝化材料与重金属污染土壤的质量比为1:(40~60)。

4. 根据权利要求1所述的一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,其特征在於,所述步骤2) 中,根据重金属污染土壤所在地区每年的实际降雨情况,单次降雨量>50mm的天数,作为干湿老化循环的次数;和/或,根据重金属污染土壤所在地区每年温度<-3 $^{\circ}$ C的天数,作为冻融老化循环的次数;

和/或,所述步骤2) 中,设计模拟老化的周期 \geq 3个。

5. 根据权利要求1所述的一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,其特征在於,所述步骤3) 中,冻融老化的过程为:向重金属污染土壤样品中加入对应土壤体积的模拟降雨,保持土壤100%持水量,土壤含水率为25~35%,在-30 $^{\circ}$ C~-20 $^{\circ}$ C下培养6~10h,20 $^{\circ}$ C~30 $^{\circ}$ C下培养14~18h。

6. 根据权利要求1所述的一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,其特征在於,所述步骤3) 中,干湿老化的过程为:向重金属污染土壤样品中加入对应土壤体积的模拟

降雨,保持土壤100%持水量,静置饱和处理14~18h,然后50℃~70℃干燥6~10h。

7.根据权利要求1所述的一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,其特征在于,所述步骤4)中,测定对应老化周期下的重金属有效态含量的操作为:采集对应老化周期下的土壤样品,加入去离子水,振荡,离心,静置,取上清液测定对应老化周期下土壤中重金属有效态含量;

和/或,所述土壤样品与去离子水的固液比为1g:(8~12)mL。

8.根据权利要求1所述的一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,其特征在于,所述步骤5)中,采用拟合回归方法,构建基于降雨pH值和土壤老化周期的预测模型的方法为:

以老化周期和降雨pH值为自变量,以土壤重金属有效态含量为因变量,输入步骤4)记录的数据,进行统计拟合回归分析,构建统计拟合回归方程,公式如下:

$$z = a+bx+cy \quad (1)$$

式(1)中:z为土壤重金属有效态含量,单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$;x为降雨pH值;y为土壤老化周期,单位为个;a为常数项;b为x的系数,代表降雨pH值对土壤重金属有效态含量的影响程度;c为y的系数,代表土壤老化周期对土壤重金属有效态含量的影响程度;

和/或,采用R-squared作为预测模型准确度评价指标。

9.权利要求1~8任一项所述的土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法在重金属污染场地土壤重金属有效态钝化效果长效性预测中的应用。

10.根据权利要求9所述的应用,其特征在于,所述的重金属污染场地包括矿冶、电镀、印染造成的重金属污染土地。

一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法

技术领域

[0001] 本发明涉及土壤重金属钝化修复风险预测技术领域,特别涉及一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法。

背景技术

[0002] 重金属污染场地是指矿冶、电镀、印染等重污染工业企业关闭或搬迁后遗留下来的污染场地,作为可再利用的土地资源,对重金属污染场地进行修复,以实现安全利用至关重要。

[0003] 目前应用较多的场地土壤修复技术包括钝化技术、淋洗技术和生物修复技术,其中,钝化技术因其原位、经济、有效、快捷等优势而备受关注。钝化技术是指通过向污染土壤中施加钝化剂,使钝化剂与重金属发生沉淀、吸附、络合、氧化还原作用,将污染物由可交换态、碳酸盐结合态或弱酸提取态等较为活跃的形态向铁锰氧化态、有机结合态、残渣态等较为稳定的形态转化,从而达到降低重金属在土壤中活性的目的。然而,钝化技术修复后并未将土壤中的重金属移除,因此土壤中的重金属存在再活化风险。

[0004] 研究表明,钝化材料在短期内对重金属的钝化效果较好,但是污染场地土壤修复后,在长期的雨水淋滤、干湿变化、冻融循环以及生物活动等作用下,其中已被钝化的重金属极可能再次活化释放,很大程度上会影响钝化效果的长期稳定性,即影响钝化剂对重金属钝化效果的长效性,从而产生潜在的次生环境风险。在这些过程中,钝化剂对土壤中重金属钝化效果的长效性如何尚不得而知。由于该过程的时间周期较长,目前相关的研究较少。现有研究主要集中于重金属的环境风险预测、钝化后的老化机理、以及对农田土壤重金属钝化效果的预测评估,缺少对污染场地土壤重金属钝化效果的长效性与过程的模拟预测评估方法。因此,亟需开发一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,应用于重金属污染场地土壤重金属钝化效果的长效性预测,以辅助实现重金属污染场地的安全利用。

发明内容

[0005] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的上述技术问题之一。为此,本发明的目的之一在于提供一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法;本发明的目的之二在于提供这种预测方法的应用。

[0006] 为了实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:

[0007] 本发明的第一方面提供了一种土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 将钝化材料与重金属污染土壤混合,控制土壤含水率25~35%,预培养;

[0009] 2) 根据所述重金属污染土壤所在地区的降雨量、降雨pH、气温或土壤含水率设计模拟单一自然年土壤冻融与干湿老化循环次数,确定至少3个pH梯度的降雨测试,开展冻融与干湿交替循环实验,并设计土壤模拟老化的周期;

[0010] 3) 取步骤1) 预培养后的土壤,按照步骤2) 设计参数进行模拟土壤冻融-干湿老化:

加入模拟降雨,保持土壤100%持水量,进行冻融老化,再向冻融结束后的土壤中加入模拟降雨,保持土壤100%持水量,进行干湿老化,按照步骤2)设计的周期进行模拟老化;

[0011] 4) 采集步骤3)中经过各周期模拟老化的土壤样品,测定对应老化周期下的重金属有效态含量;

[0012] 5) 基于步骤4)采集的土壤老化周期以及重金属有效态含量数据,采用拟合回归方法,构建基于降雨pH值和土壤老化周期的预测模型;

[0013] 6) 钝化效果长效性预测:以重金属污染土壤原始的重金属有效态含量为目标值,根据步骤5)得出的预测模型,计算土壤被钝化修复后重金属有效态含量恢复到原始污染水平时需要的周期,即为该钝化材料对污染土壤重金属有效态钝化效果的长效性预测。

[0014] 优选地,所述重金属包括Pb、Zn、Cd中的至少一种。

[0015] 优选地,所述重金属污染土壤的理化性质包括以下至少一项:重金属的总含量为200~1500mg/kg;重金属的有效态总含量为6000~10000 μ g/kg;Pb总含量为70~300mg/kg;Zn总含量为200~1000mg/kg;Cd总含量为0.3~30mg/kg;Pb有效态含量为30~200 μ g/kg;Zn有效态含量为6000~8000 μ g/kg;Cd有效态含量为100~300 μ g/kg。

[0016] 优选地,所述步骤1)中,钝化材料为高温活化的磷尾矿钝化材料HAPT。

[0017] 优选地,所述步骤1)中,钝化材料与重金属污染土壤的质量比为1:(40~60);进一步优选地,所述步骤1)中,钝化材料与重金属污染土壤的质量比为1:(45~55)。

[0018] 优选地,所述步骤2)中,根据重金属污染土壤所在地区每年的实际降雨情况,单次降雨量>50mm的天数,作为干湿老化循环的次数。

[0019] 优选地,所述步骤2)中,根据重金属污染土壤所在地区每年温度<-3 $^{\circ}$ C的天数,作为冻融老化循环的次数。

[0020] 优选地,所述步骤2)中,设计模拟老化的周期为 \geq 3个。

[0021] 优选地,所述步骤3)中,冻融老化的过程为:向重金属污染土壤样品中加入对应土壤体积的模拟降雨,保持土壤100%持水量,土壤含水率为25~35%,在-30 $^{\circ}$ C~-20 $^{\circ}$ C下培养6~10h,20 $^{\circ}$ C~30 $^{\circ}$ C下培养14~18h;进一步优选地,所述步骤3)中,冻融老化的过程为:向重金属污染土壤样品中加入对应土壤体积的模拟降雨,保持土壤100%持水量,土壤含水量为27~32%,在-27 $^{\circ}$ C~-23 $^{\circ}$ C下培养7~9h,23 $^{\circ}$ C~27 $^{\circ}$ C下培养15~17h。

[0022] 优选地,所述步骤3)中,干湿老化的过程为:向重金属污染土壤样品中加入对应土壤体积的模拟降雨,保持土壤100%持水量,静置饱和和处理14~18h,然后50 $^{\circ}$ C~70 $^{\circ}$ C干燥6~10h;进一步优选地,所述步骤3)中,干湿老化的过程为:向重金属污染土壤样品中加入对应土壤体积的模拟降雨,保持土壤100%持水量,静置饱和和处理15~17h,然后55 $^{\circ}$ C~65 $^{\circ}$ C干燥7~9h。

[0023] 优选地,所述步骤4)中,测定对应老化周期下的重金属有效态含量的操作为:采集对应老化周期下的土壤样品,加入去离子水,振荡,离心,静置,取上清液测定对应老化周期下土壤中重金属有效态含量。

[0024] 优选地,所述步骤4)中,测定对应老化周期下的重金属有效态含量的操作时,所述土壤样品与去离子水的固液比为1g:(8~12)mL;进一步优选地,所述步骤4)中,测定对应老化周期下的重金属有效态含量的操作时,所述土壤样品与去离子水的固液比为1g:(9~11)mL。

[0025] 优选地,所述步骤5)中,采用拟合回归方法,构建基于降雨pH值和土壤老化周期的预测模型的方法为:

[0026] 以老化周期和降雨pH值为自变量,以土壤重金属有效态含量为因变量,输入步骤4)记录的数据,进行统计拟合回归分析,构建统计拟合回归方程,公式如下:

$$[0027] \quad z = a+bx+cy \quad (1)$$

[0028] 式(1)中: z 为土壤重金属有效态含量,单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$; x 为降雨pH值; y 为土壤老化周期,单位为个,一个周期代表一个自然年; a 为常数项; b 为 x 的系数,代表降雨pH值对土壤重金属有效态含量的影响程度; c 为 y 的系数,代表土壤老化周期对土壤重金属有效态含量的影响程度。

[0029] 优选地,所述步骤5)中,采用R-squared作为预测模型准确度评价指标。

[0030] 本发明的第二方面提供了本发明第一方面所述土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法在重金属污染场地土壤重金属有效态钝化效果长效性预测中的应用。

[0031] 优选地,所述的重金属污染场地包括矿冶、电镀、印染造成的重金属污染土地。

[0032] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0033] (1)本发明能快速得出重金属污染土壤中一种钝化材料对重金属有效态如有效态Pb、Zn、Cd的钝化效果长效性,从而为重金属污染土壤修复与安全利用提供理论指导和技术实践;

[0034] (2)本发明通过基于受污染土壤所在地区的气候来模拟土壤的老化过程,再结合老化年限延长的过程中,土壤重金属有效态含量的变化,构建一套快速预测钝化后土壤中重金属有效态含量及变化趋势的预测模型;

[0035] (3)本发明结合受试污染土壤所在地区的降雨等气象要素,设计土壤钝化后的模拟老化实验,该方法可以适应不同的气候条件、不同的重金属污染土壤,只需根据实际情况做出相应参数的调整,即可对土壤老化进行灵活、贴合实际的模拟,为模拟土壤老化提供了理论指导;

[0036] (4)本发明提供了一种适用于重金属污染场地的土壤重金属有效态钝化效果长效性预测方法,能够帮助实现开展矿冶、电镀、印染等工业活动的受重金属污染土地的安全再利用。

具体实施方式

[0037] 以下通过具体的实施例对本发明的内容作进一步详细的说明。实施例中所用的原料、试剂或装置如无特殊说明,均可从常规商业途径得到,或者可以通过现有技术方法得到。除非特别说明,试验或测试方法均为本领域的常规方法。

[0038] 实施例1

[0039] 1. 供试土壤

[0040] 供试土壤采集自贵州省六盘水市某土法炼锌场地污染土壤,去除土壤中的植物根茎等残后,自然风干,研磨过20目筛备用。土壤的基本理化性质如表1所示。

[0041] 表1土壤基本理化性质

[0042]

理化指标	pH值	Pb	Zn	Cd
总含量	5.26 ± 0.05	$162.47 \pm 1.34\text{mg}/\text{kg}$	$556.33 \pm 8.05\text{mg}/\text{kg}$	$14.59 \pm 0.33\text{mg}/\text{kg}$

有效态含量	/	82.9±35.3μg/kg	7457±99.6μg/kg	190.7±7.2μg/kg
总含量参考	<5.5	70mg/kg	200mg/kg	0.3mg/kg

[0043] 由表1可知,供试土壤中总Pb、Zn、Cd的含量分别为 $162.47 \pm 1.34 \text{mg/kg}$ 、 $556.33 \pm 8.05 \text{mg/kg}$ 和 $14.59 \pm 0.33 \text{mg/kg}$,参照《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018),土壤中总Pb、Zn、Cd的含量分别为筛选值的2.31、2.78和48.6倍,严重超出污染风险筛选值。

[0044] 2.钝化材料:

[0045] 本实施例选用的钝化材料为高温活化磷尾矿钝化剂(HAPT)。HAPT的制作方法为:将原始磷尾矿经自然风干后,研磨至100目,将磷尾矿装入陶瓷坩埚后在马弗炉中在 900°C 煅烧30min,冷却至室温后,即可得到高温活化的磷尾矿钝化材料HAPT。

[0046] 3.老化设计:

[0047] (1)根据文献调研,对六盘水地区的雨水进行采集并进行测试,发现六盘水雨水pH值范围为3.15~7.49,因此模拟降雨设置3个pH梯度:4.0、5.5和7.0;

[0048] (2)通过查询资料,贵州地区多年来每年温度低于 -3°C 的平均天数为3~4天,因此设定4个冻融老化循环;

[0049] (3)结合贵州地区实际降雨情况,考虑到当单次降雨超过50mm(暴雨)时会造成淹水效果,即土壤100%持水量,该地区多年的降雨数据统计结果表明,每年单次降雨超过50mm的平均天数为5天,因此设置5个干湿老化循环;

[0050] (4)设置模拟老化周期为3个,代表模拟3个自然年。

[0051] 4.具体实验设计如下:

[0052] (1)将钝化材料(高温活化磷尾矿钝化剂HAPT)与污染场地土壤按质量比1:50混合均匀,控制土壤30%含水率,预培养30d后钝化效果达到最佳,测定预培养结束时土壤样品中有效态Pb、有效态Zn和有效态Cd的含量。

[0053] (2)冻融老化:在步骤(1)预培养后的土壤中加入模拟酸雨,使之保持100%含水量,土壤含水率为30%,在 -25°C 下培养8h, 25°C 下培养16h,此为一个冻融过程,并循环4次。

[0054] (3)干湿老化:将冻融试验结束后的土壤装入烧杯中,分别加入pH值为4.0、5.5和7.0的对应体积的模拟酸雨,使土壤保持100%持水量,混合均匀后室温下静置16h,然后在 60°C 烘箱中干燥8h,取出冷却,此为一个干湿交替过程,共循环5次。

[0055] (4)每个周期包括4个冻融老化循环和5个干湿老化循环。每次加水前,搅拌均匀。模拟3个周期。

[0056] (5)分别测定模拟老化的第1、2、3个周期土壤样品中的有效态Pb、有效态Zn和有效态Cd的含量。

[0057] (6)输入降雨pH梯度4.0、5.5和7.0以及步骤(5)记录的土壤样品中的有效态Pb、有效态Zn和有效态Cd的含量,进行统计拟合回归分析,构建统计拟合回归方程,并以R-squared (R^2)评价预测模型准确度。

[0058] 表2为预培养30d结束时土壤样品中有效态Pb、Zn和Cd含量。

[0059] 表2预培养30d结束时土壤样品中有效态Pb、Zn和Cd含量

[0060]

pH值	Pb (μg/kg)	Zn (μg/kg)	Cd (μg/kg)
4.0	6.47 ± 1.51	54.53 ± 5.70	11.41 ± 0.48

5.5	5.09±0.24	44.49±4.20	11.34±0.49
7.0	5.02±1.80	40.12±4.43	12.41±0.24

[0061] 由表2可知,钝化前,污染土壤中有效态Pb、Zn和Cd含量分别为 $82.9 \pm 35.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $7457 \pm 99.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $190.7 \pm 7.2 \mu\text{g}/\text{kg}$,钝化后,不同pH溶液培养30d土壤有效态Pb、Zn和Cd含量都显著降低,说明高温活化磷尾矿钝化剂HAPT在短期内,对土壤有效态Pb、Zn、Cd的钝化效果较好。

[0062] 表3为模拟土壤老化1个周期后土壤有效态Pb、Zn、Cd的含量。

[0063] 表3模拟土壤老化1个周期后土壤有效态Pb、Zn、Cd的含量

[0064]

pH值	Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Zn ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
4.0	13.17±0.84	58.96±1.63	13.25±0.84
5.5	12.25±0.51	54.51±1.03	12.98±0.26
7.0	11.89±0.60	52.86±2.74	12.75±1.09

[0065] 由表3可知,模拟土壤老化1个周期后,不同降雨pH条件下,土壤中有有效态Pb、Zn、Cd的含量升高。其中,有效态Pb含量增速最快,pH为4.0、5.5和7.0的降雨pH条件下,模拟土壤老化1个周期后,有效态Pb含量增速的含量分别为预培养30d结束时的2.04、2.41、2.37倍。

[0066] 表4为模拟土壤老化2个周期后土壤有效态Pb、Zn、Cd的含量。

[0067] 表4模拟土壤老化2个周期后土壤有效态Pb、Zn、Cd的含量

[0068]

pH值	Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Zn ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
4.0	17.89±0.63	60.14±2.76	16.25±0.95
5.5	16.98±1.18	56.87±2.64	15.87±0.35
7.0	15.47±1.06	54.89±0.83	15.26±1.09

[0069] 由表4可知,模拟土壤老化2个周期后,不同降雨pH条件下,土壤中有有效态Pb、Zn、Cd的含量继续升高。其中,有效态Zn含量增速最慢,较模拟土壤老化1个周期结束时的含量增长率小于5%,不同降雨pH条件下,有效态Pb和Cd的含量较模拟土壤老化1个周期结束时含量的增长率均大于19%。

[0070] 表5为模拟土壤老化3个周期后土壤有效态Pb、Zn、Cd的含量。

[0071] 表5模拟土壤老化3个周期后土壤有效态Pb、Zn、Cd的含量

[0072]

pH值	Pb ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Zn ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Cd ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
4.0	22.58±1.35	65.48±1.43	20.25±0.88
5.5	21.98±0.90	58.94±1.19	19.85±0.55
7.0	20.87±0.94	56.78±0.58	18.79±0.46

[0073] 由表5可知,模拟土壤老化3个周期后土壤有效态Pb、Zn、Cd的含量继续保持上升,pH为4.0、5.5和7.0的降雨pH条件下,有效态Pb的含量分别为预培养30d结束时的3.49、

[0074] 4.32和4.16倍,有效态Zn的含量分别为预培养30d结束时的1.2、1.32和1.42倍,有效态Cd的含量分别为预培养30d结束时的1.77、1.75和1.51倍。

[0075] 结合表1~5的数据可知,不同pH值的模拟降雨的冻融与干湿老化过程中,随着钝化时间延长,土壤有效态Pb、Zn、Cd含量逐渐增加,这可能是由于酸雨的持续加入以及干湿和冻融老化,导致土壤pH逐渐降低,降低了钝化材料的钝化效果。另外,在不同pH条件下,老

化效果存在差异。可以推测随着老化周期的延长,土壤有效态Pb、Zn、Cd含量很可能会回升至原始土壤有效态Pb、Zn、Cd含量的程度,但不同pH条件下时效性存在差异,酸性条件可能更能加速老化,钝化剂时效性更短。

[0076] 5. 基于以上数据对钝化后1、2、3年的有效态Pb、Zn、Cd含量进行统计拟合回归模型:

[0077] (1) 对Pb进行拟合,得到拟合回归公式为:

$$z = 10.942 - 0.6001x + 4.687y, R^2 = 0.988 \quad \textcircled{1}$$

[0079] 式①中:z为土壤有效态Pb含量,单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$;x为降雨pH值;y为老化周期,单位为个,1个老化周期代表1个自然年。将预定降雨pH值和老化周期数代入式①可以预测不同降雨pH值与老化周期下有效态Pb浓度(部分周期预测值见表6)。通过拟合方程,将原始土壤有效态Pb含量代入,在 $x=4$ 时,得 $y=15.86$,即降雨pH值为4.0时,改性磷尾矿对土壤中有有效态Pb的钝化时间最长为15.86年;在 $x=5.5$ 时,为16.06年,即降雨pH值为5.5时,改性磷尾矿对土壤中有有效态Pb的钝化时间最长为16.06年;在 $x=7$ 时,为16.25年,即降雨pH值为7.0时,改性磷尾矿对土壤中有有效态Pb的钝化时间最长为16.25年。

[0080] 表6根据拟合公式①预测不同降雨pH值和老化周期下有效态Pb浓度预测值

	pH	时间(年)	有效态 Pb 浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$)	钝化效率
	4	1	13.23	84.04%
		3	22.60	72.74%
		5	31.98	61.43%
		10	55.41	33.16%
		15	78.85	4.89%
[0081]	5.5	1	12.33	85.13%
		3	21.70	73.82%
		5	31.08	62.51%
		10	54.51	34.24%
		15	77.95	5.98%
	7	1	11.43	86.21%
		3	20.80	74.91%
		5	30.18	63.60%
		10	53.61	35.33%
		15	77.05	7.06%

[0082] (2) 对Zn进行拟合,得到拟合回归公式为:

$$z = 65.01 - 2.228x + 2.478y, R^2 = 0.797 \quad \textcircled{2}$$

[0084] 式②中:z为土壤有效态Zn含量,单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$;x为降雨pH值;y为老化周期,单位为个,1个老化周期代表1个自然年。将预定降雨pH值和老化周期数代入式②可以预测不同降雨pH值与老化周期下有效态Zn浓度(部分年份预测值见表7)。通过拟合方程,将原始土壤有

有效态Zn含量代入,在 $x=4$ 时,得 $y=2987$,即降雨pH值为4.0时,改性磷尾矿对土壤中有效态Zn的钝化时间最长为2987年;在 $x=5.5$ 时,为2988年,即降雨pH值为5.5时,改性磷尾矿对土壤中有效态Zn的钝化时间最长为2988年;在 $x=7$ 时,为2990年,即降雨pH值为5.5时,改性磷尾矿对土壤中有效态Zn的钝化时间最长为2990年。

[0085] 表7根据拟合公式②预测不同降雨pH值和老化周期下有效态Zn浓度预测值

pH	时间(年)	有效态 Zn 浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$)	钝化效率
4	1	58.58	99.21%
	3	63.53	99.15%
	5	68.49	99.08%
	10	80.88	98.92%
	100	303.90	95.92%
	1000	2534.1	66.02%
5.5	1	55.23	99.26%
	3	60.19	99.19%
	5	65.15	99.13%
	10	77.54	98.96%
	100	300.56	95.97%
	1000	2530.76	66.07%
7	1	51.89	99.30%
	3	56.85	99.24%
	5	61.80	99.17%
	10	74.19	99.01%
	100	297.21	96.01%
	1000	2527.41	66.11%

[0088] (3)对Cd进行拟合,得到拟合回归公式为:

$$z = 11.305 - 0.328x + 3.318y, R^2 = 0.971 \quad \text{③}$$

[0090] 式③中: z 为土壤有效态Cd含量,单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$; x 为降雨pH值; y 为老化周期,单位为个,1个老化周期代表1个自然年。将预定降雨pH值和老化周期数代入式③可以预测不同降雨pH值与老化周期下有效态Cd浓度(部分年份预测值见表8)。通过拟合方程,将原始土壤有效态Cd含量代入,在 $x=4$ 时,得 $y=54.46$,即降雨pH值为4.0时,改性磷尾矿对土壤中有效态Cd的钝化时间最长为54.46年;在 $x=5.5$ 时,为54.61年,即降雨pH值为5.5时,改性磷尾矿对土壤中有效态Cd的钝化时间最长为54.61年;在 $x=7$ 时,为54.76年,即降雨pH值为7.0时,改性磷尾矿对土壤中有效态Cd的钝化时间最长为54.76年。

[0091] 表8根据拟合公式③预测不同降雨pH值和老化周期下有效态Cd浓度预测值

	pH	时间(年)	有效态 Cd 浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$)	钝化效率
[0092]	4	1	13.31	93.02%
		3	19.95	89.54%
		5	26.58	86.06%
		10	43.17	77.36%
		20	76.35	59.96%
		50	175.89	7.76%
[0093]	5.5	1	12.82	93.28%
		3	19.45	89.80%
		5	26.09	86.32%
		10	42.68	77.62%
		20	75.86	60.22%
		50	175.40	8.02%
	7	1	12.33	93.54%
		3	18.96	90.06%
		5	25.60	86.58%
		10	42.19	77.88%
		20	75.37	60.48%
		50	174.91	8.28%