

高温活化磷尾矿钝化矿区污染土壤中 阳离子态重金属研究

周旺旺^{1,2}, 刘意章^{1,*}, 吴珊珊^{1,2}, 李剑秋³, 龙辉³, 宁增平¹, 刘承帅¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 贵州川恒化工股份有限公司, 贵州 福泉 550599)

摘要: 矿冶场地土壤重金属污染是重要的环境问题, 亟需研发低成本的高效修复技术。化学钝化是常用修复技术, 但现有钝化材料仍存在效率较低、成本较高等问题。本研究采用 900 °C 高温处理制备活化磷尾矿材料, 研究不同处理下材料对土壤重金属的钝化效果。结果表明: 高温处理将磷尾矿中的白云石分解为方解石、MgO 和 CaO, 活化材料可显著提升土壤 pH, 降低土壤可交换态重金属含量; 添加 0.8% 的高温活化磷尾矿钝化 30 天后, 土壤可交换态 Zn、Cd 和 Pb 含量分别降低 97%、46% 和 95%。重金属由可交换态向碳酸盐结合态转化, 部分 Cd 转化为铁锰氧化物结合态。主要钝化机理为 MgO 与水反应生成氢氧化物提升土壤 pH, 促使重金属形成氧化物、氢氧化物沉淀, 同时增加铁锰氧化物对 Cd 的吸附固定。研究结果可为矿区土壤原位钝化和磷尾矿资源化利用提供参考。

关键词: 土壤污染; 化学钝化; 重金属; 磷尾矿; 矿山修复

中图分类号: X53; X754 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2024)02-0166-10 **DOI:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2023.51.018

土壤重金属污染是重要的环境问题, 矿产资源和加工造成的场地土壤重金属污染是重要类型^[1-2]。我国矿产资源分布广泛, 在采选和冶炼过程中, 自然风化淋滤或人为排放产生的富含重金属的废渣、废水/径流、扬尘和烟尘等进入环境^[3], 可造成厂矿周边及下游大面积土壤重金属污染^[4]。因此, 开展矿冶区土壤重金属污染修复, 对保护区域生态环境和人体健康具有重要意义。

场地土壤重金属修复的常用技术主要包括电动修复、化学淋洗和化学钝化等^[5]。其中化学钝化无需对土壤进行大面积开挖转运, 具有对地表形态影响较小、操作相对简单、修复速度较快等优点, 被广泛应用于矿区场地土壤重金属污染修复^[6]。在实际工程应用和推广中, 选择高效率、低成本的钝化材料尤为关键^[7]。目前, 许多钝化材料仍存在生产流程复杂、应用成本较高等问题^[8-9]。近年来, 为降低修复成本、践行可持续发展理念, 利用秸秆^[10-11]、赤泥^[12]和飞灰^[13]等固体废弃物制备重金

属钝化材料的研究受到关注。

磷尾矿是磷矿石精选过程产生的废渣, 我国磷尾矿产生量约为 1 000 万吨/年, 而利用率仅 10% 左右^[14], 大量磷尾矿堆存于尾矿库, 既增加企业管理成本又占用土地资源, 且较细的磷尾矿颗粒物还存在向环境扩散的风险^[15-16], 因此, 磷尾矿的资源化安全利用需求迫切。前人研究表明, 磷尾矿中含有磷灰石、白云石、方解石等矿物, 具有可钝化土壤重金属的潜力^[9], 如含磷矿物溶解释放的磷酸根可与重金属生成难溶的磷酸盐沉淀^[17-18], 碳酸盐矿物也常用于重金属活性钝化^[19]。然而, 与可溶性磷酸盐和活性碳酸盐相比, 磷尾矿对重金属的钝化效率较低, 极有必要对其潜在功能组分进行活化, 例如, 前人曾采用有机酸活化磷矿石以增加有效磷含量, 促进重金属生成难溶的磷酸盐沉淀^[8,17], 但溶解态磷酸盐的增加易引起流域磷污染。基于前人研究结果及团队研究基础, 本文采用高温处理对磷尾矿进行活化, 并将活化磷尾矿用于钝化典型铅锌矿区污

收稿日期: 2023-01-07; 改回日期: 2023-05-17

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1808501); 贵州省科学技术厅国家重点研发计划后补助项目; 中国科学院青年创新促进会专项经费(2021399)。

第一作者简介: 周旺旺(1991-), 男, 博士研究生, 研究方向为土壤重金属污染修复。email: zhouwangwang@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 刘意章(1986-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为土壤重金属污染与修复。email: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn.

染土壤中的重金属,探讨高温活化磷尾矿对土壤重金属的钝化效率及其钝化机制,以期为土壤重金属修复提供新的低成本钝化材料,为磷尾矿资源化利用提供新的参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究采用的浮选磷尾矿(PT)由贵州川恒化工股份有限公司提供,磷尾矿中 Zn、Cd 和 Pb 的总量较低,分别为 75.59 ± 1.96 、 0.17 ± 0.04 和 5.35 ± 0.73 mg/kg。原始磷尾矿经自然风干后,研磨至 100 目,根据前期预实验结果,将一定量磷尾矿装入陶瓷坩埚后在马弗炉中以 900 °C 煅烧 30 min,冷却至室温后,即可得到高温活化的磷尾矿钝化材料(CPT)。供试土壤采自贵州省都匀市某铅锌矿区的核心区域,矿区的开采活动始于上世纪,目前已关停^[20]。土壤样品的采集方法参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)进行,按照梅花布点法采集表层土(0~20 cm),混匀后将土壤自然风干,去除石块等杂物后研磨至 20 目备用。供试土壤 pH 为 6.88 ± 0.05 ,有效阳离子交换量为 12.75 ± 1 cmol/kg,有机质含量为 39.47 ± 1.22 g/kg,Zn、Cd 和 Pb 总含量分别为 4879 ± 89.1 、 55.2 ± 0.76 、 468 ± 2.63 mg/kg。

1.2 土壤钝化实验

土壤钝化实验共设置 5 组处理,每组处理设置 3 个重复:称取供试土壤 250 g 于聚丙烯塑料盒(20 cm×15 cm×6 cm),其中 3 组按照质量比 0.4%、0.8% 和 1.2% 分别添加 900 °C 活化的磷尾矿材料,并分别标记为 CPT0.4、CPT0.8 和 CPT1.2;1 组添加 0.8% 未经处理的原始磷尾矿(PT0.8),1 组不添加任何钝化材料作为对照组(CK)。钝化时间设置为 30 天,期间每 2 天称重并喷洒去离子水,保证土壤含水率约为最大田间持水量的 65%。分别在第 1、7、30 天各取土壤 15 g(干土重量),样品冷冻干燥后测定土壤 pH 和重金属形态。

为进一步揭示材料对重金属的钝化机制,开展了 CPT 对溶液中重金属的固定研究:称取 0.10 g CPT 于 100 mL 离心管中,分别加入 50 mL 500 mg/L 的 Zn、Cd、Pb 溶液。将离心管置于恒温振荡器中以 180 r/min 在室温下振荡 24 h,离心后将固体样品冷冻干燥,用于矿物组成分析。

1.3 样品分析方法

土壤样品按固液比 1:2.5 加入超纯水混匀后静

置 30 min,测定 pH。固体样品的矿物组成采用 X 射线衍射仪(XRD,Empyrean)测定,工作条件为:铜靶($\lambda = 1.5406$ nm),管压 40 kV,管流 40 mA,扫描范围 2θ 角 $5^\circ \sim 60^\circ$,步长 $0.02^\circ/\text{步}$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。样品的主要化学组成采用 X 射线荧光光谱仪(XRF,ARL Perform'X 4200)测定。

土壤重金属元素的形态分析方法参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)中的五步提取法:可交换态(F1):1 mol/L MgCl_2 (pH=7)提取 1 h;碳酸盐结合态(F2):1 mol/L NaAc(pH=5)提取 8 h;铁锰氧化物结合态(F3):0.04 mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 在恒温水浴中(96 °C)提取 4 h;有机结合态(F4):30% H_2O_2 +0.02 mol/L HNO_3 (pH=2)在恒温水浴中(85 °C)提取 5 h;残渣态(F5):采用混合酸($\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$)微波消解。采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,Agilent7700)测定各提取液中重金属含量。实验过程中加入国家标准物质进行质量监控,土壤形态成分分析标准物质(GBW07445)中 Zn、Cd 和 Pb 的回收率分别为 $92.67\% \pm 9.97\%$ 、 $97.98\% \pm 8.71\%$ 和 $98.61\% \pm 0.33\%$;土壤成分分析标准物质(GBW07405)中 Zn、Cd 和 Pb 的回收率分别为 $101\% \pm 1.42\%$ 、 $113.86\% \pm 1.92\%$ 和 $104.67\% \pm 2.97\%$ 。

1.4 数据处理

实验数据采用 Microsoft Office Excel 2016 进行数据整理,采用 SPSS 26 软件进行单因素 ANOVA 显著性检验分析($p < 0.05$),采用 Origin 2017 软件绘制图件。

2 结果与分析

2.1 原始磷尾矿与高温活化磷尾矿的化学组成

原始磷尾矿的主要化学组成为 CaO(32.6%)、MgO(17.9%)、 P_2O_5 (5.85%),烧失量(LOI)占比 39.6%;XRD 检测到的主要矿物为氟磷灰石、白云石和石英(图 1),与沉积型磷矿的矿物组成相似^[21]。900 °C 活化后的磷尾矿中 CaO、MgO 和 P_2O_5 含量分别为 39.9%、22.1% 和 7.35%,LOI 为 25.6%;主要矿物除方解石、石英和氟磷灰石外,还含有生石灰和方镁石。石英和氟磷灰石矿物在高温活化过程中未发生明显变化,与前人研究结果一致^[22]。上述结果表明,高温活化可将白云石分解为 CaCO_3 、CaO、MgO 和 CO_2 ,若假设 LOI 全部为 CO_2 ,则高温活化磷尾矿中生石灰(CaO)含量(<8%)应

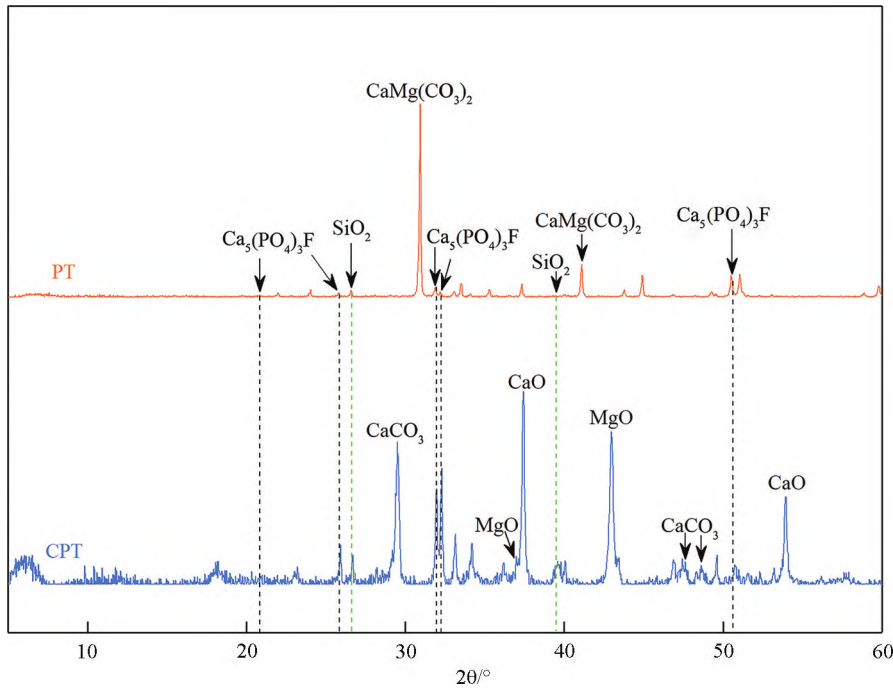


图1 磷尾矿 (PT) 与 900 °C 活化磷尾矿 (CPT) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectra of phosphate tailings (PT) and 900 °C activated phosphate tailings (CPT)

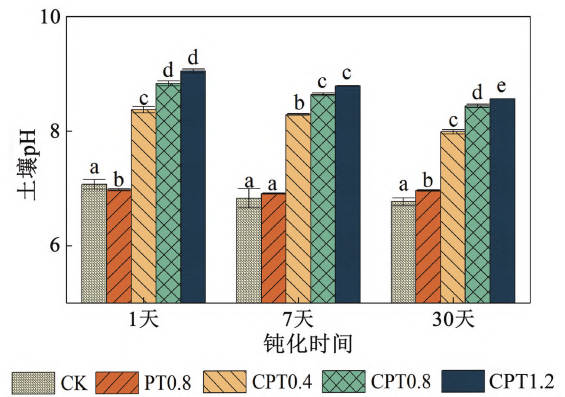
远低于方镁石 (MgO)。前人研究表明, 687 °C 白云石开始分解产生 MgO、CaCO₃ 和 CO₂, 781 °C 时 CaCO₃ 开始分解产生 CaO 和 CO₂ [23]。在 900 °C 时, 白云石可最大限度分解, 且 CaO 和 MgO 具有较大活性, 温度过高则导致 CaO 与 SiO₂ 继续反应从而降低活性 [24]。

2.2 不同钝化处理对土壤 pH 的影响

随着 CPT 添加量的增加, 土壤 pH 呈上升趋势 (图 2), 钝化 1 天后, CPT0.4、CPT0.8 和 CPT1.2 处理组中土壤 pH 分别为 8.38、8.83、9.05, 显著高于 CK 组 ($p < 0.05$), 分别升高了 1.30、1.76、1.98。钝化 7 天后, PT 处理组 pH 值比 CK 组 pH 值高 0.08, 差异不显著 ($p > 0.05$), 而 CPT 处理组均显著高于 CK 组 ($p < 0.05$)。钝化 30 天后, PT 和 CPT 处理组土壤 pH 值仍显著高于 CK 组 ($p < 0.05$), 说明高温活化可提升磷尾矿改良土壤 pH 的能力, 一是 MgO、CaO 遇水后生成 Mg(OH)₂ 和 Ca(OH)₂, 增加 OH⁻ 含量 [25-26]; 二是碳酸盐矿物对土壤 pH 有一定的改良作用 [27], 如原始磷尾矿处理后土壤 pH 略有升高。

2.3 不同钝化处理对土壤可交换态重金属的影响

各处理组中土壤可交换态 Zn、Cd 和 Pb 的含量变化见图 3。与 CK 组相比, PT0.8 钝化 1 天后, 土



图柱上不同小写字母表示同一钝化时间下

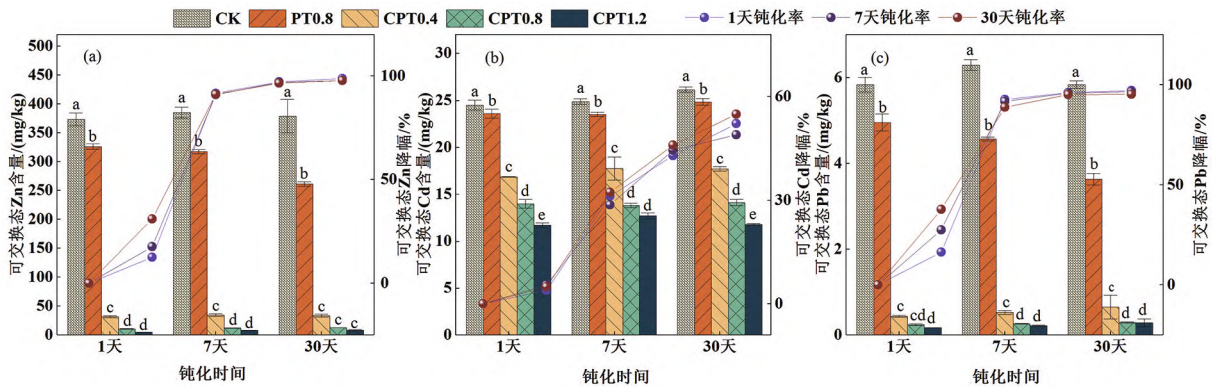
不同钝化材料处理间差异显著 ($p < 0.05$)

图2 不同处理组土壤 pH 随时间的变化

Fig. 2 Changes of soil pH with time in different treatments

壤可交换态 Zn 含量显著降低 (12.6%, $p < 0.05$), 随着钝化时间的增加, 可交换态含量逐步降低, 7 天和 30 天时分别下降了 17.6% 和 31.0% (图 3a)。与 PT 相比, CPT 处理对土壤可交换态 Zn 含量的降低效果更为显著 ($p < 0.05$), 钝化 1 天后, 可交换态 Zn 含量比 CK 组分别降低了 91.6% (CPT0.4)、97.2% (CPT0.8) 和 98.7% (CPT1.2)。钝化 30 天后, 不同 CPT 添加量的各组差异不显著 ($p > 0.05$)。

与 CK 组相比, PT0.8 钝化 1 天后, 可交换态 Cd



图柱上不同小写字母表示同一钝化时间下不同钝化材料处理间差异显著 ($p < 0.05$)

图 3 不同处理组土壤可交换态 Zn、Cd 和 Pb 含量随时间的变化

Fig. 3 Changes of exchangeable Zn, Cd and Pb concentrations in soils of different treatments with time

含量仅下降 4.0% (图 3b), 随钝化时间的增加降幅略有升高 (5%~5.5%)。CPT 各处理组中可交换态 Cd 含量均显著低于 CK 和 PT0.8 处理组 ($p < 0.05$)。与 CK 组相比, 钝化 1 天后, 不同 CPT 添加量的土壤中可交换态 Cd 含量分别降低了 31.2% (CPT0.4)、43.1% (CPT0.8) 和 52.2% (CPT1.2)。随着钝化时间的增加, 各处理组中可交换态 Cd 含量略有降低, 30 天时, CPT0.4 组下降 32.3%, CPT0.8 组下降 46.0%, CPT1.2 组下降 54.9%。

PT0.8 处理可显著降低土壤中可交换态 Pb 含量 ($p < 0.05$, 图 3c), 钝化时间为 1、7 和 30 天时, 可交换态 Pb 含量分别降低了 16.4%、27.4% 和 37.8%。而 CPT 各组对可交换态 Pb 含量的降低效果更为明显, 钝化 1 天后, 可交换态 Pb 含量即降低 92.5% (CPT0.4)、96.0% (CPT0.8) 和 97.0% (CPT1.2), 降幅显著高于 PT0.8 处理 ($p < 0.05$), 且不同投加量对土壤可交换态 Pb 含量的影响差异较小。

上述结果表明, 高温活化磷尾矿对污染土壤中 Zn、Cd 和 Pb 具有较好的钝化效果, 且优于磷尾矿处理。相比而言, 在 Wang 等^[28]添加 0.4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的钝化实验中, 土壤可交换态 Cd 含量降低 33.1%, 与本研究 CPT0.4 组中可交换态 Cd 的变化 (32.3%) 相当。任超等^[27]对比了多种材料对重金属的钝化效率, 发现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 钝化弱酸性 Cd 污染土壤 30 天后, 土壤可交换态 Cd 下降 28.1%, 略低于 CPT 的钝化效率; 而方解石 (15.4%)、蒙脱石 (5.6%)、沸石 (4.2%) 和生物炭 (2.8%) 的钝化效率明显低于本研究中的 CPT 材料。Huang 等^[29]采用 0.2% 石灰石 + 0.2% 磷矿石钝化污染土壤后, 可交换态 Zn 和 Pb 分别下降 96.0% 和 98.64%, 略高

于 CPT0.4 组, 但其可交换态 Cd 的降幅 (93.54%) 明显高于本研究结果。本研究中 CPT 对土壤 Cd 的钝化效率也低于 Wu 等^[30]的结果, 这可能与土壤 pH 有关: 前人使用的污染土壤 pH 较低, 钝化材料对 pH 的改良效果更明显, 因此钝化效果更佳。此外, 本研究中 CPT 和 PT 对土壤 Zn 和 Pb 的钝化效率均高于 Cd, 这与吴玉俊等^[31]的研究结果类似, 可能与重金属元素的物理化学性质、土壤污染程度等因素有关, 如本研究使用的供试土壤中可交换态 Zn 含量高于 Cd 和 Pb, 易与钝化材料发生反应^[32-33]。此外, 三种重金属的氢氧化物溶度积为 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (1.42×10^{-20}) < $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($4.12 \times 10^{-17} \sim 6.86 \times 10^{-17}$) < $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (5.27×10^{-15}), 随着土壤 pH 的升高, Pb 和 Zn 可能更易于形成氢氧化物沉淀被固定^[34]。

2.4 不同钝化处理对土壤重金属形态分布的影响

由于添加 0.8% 的磷尾矿材料对土壤中重金属的形态影响较小, 因此, 本部分将重点讨论高温活化磷尾矿材料对土壤重金属形态分布的影响。由图 4 可知, 相对于 CK 组, 钝化 1 天后, CPT0.4、CPT0.8 和 CPT1.2 处理的土壤中可交换态 Zn 的占比分别降低了 6.6%、7.1% 和 7.2%, 而碳酸盐结合态 Zn 的占比分别升高了 7.8%、7.9% 和 7.6%, 两者的变化幅度较为接近, 说明可交换态中的 Zn 主要转化为碳酸盐结合态; 钝化 7 天后可交换态 Zn 的占比变化较小; 钝化 30 天后, 可交换态 Zn 的占比分别降低了 7.0%、7.4% 和 7.5%, 而碳酸盐结合态 Zn 的占比分别升高了 5.1%、6.1% 和 5.9%, 与钝化 1 天时的结果略有差异, 部分碳酸盐结合态中的 Zn 可能发生老化并转变为其他形态, 如图 4b 的结果显

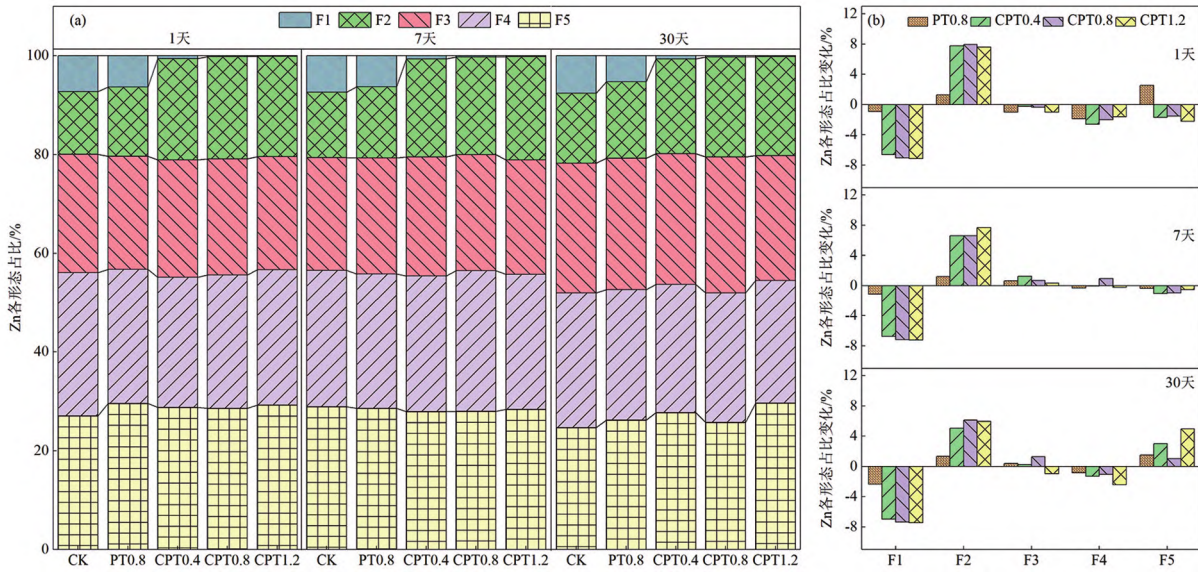


图4 不同处理组中土壤 Zn 形态分布特征(a)及占比(b)随钝化时间的变化

Fig. 4 Changes of Zn speciation (a) and the corresponding proportions (b) in soils in different treatments with immobilization time

示,钝化 30 天后 CPT0.4、CPT0.8 和 CPT1.2 处理中土壤残渣态 Zn 的占比分别升高了 3.0%、1.0% 和 4.9%。

如图 5 所示,对 Cd 而言,钝化 1 天后,CPT0.4、CPT0.8 和 CPT1.2 处理土壤中可交换态 Cd 的占比分别降低了 12.6%、18.2% 和 22.1%,而碳酸盐结合态 Cd 的占比分别升高了 11.2%、14.7% 和 17.8%,

同时铁锰氧化物结合态 Cd 的占比分别升高了 2.0%、2.8% 和 3.2%,残渣态 Cd 的变化较小,分别升高 0.2%、0.4% 和 0.4%。随着钝化时间的增加,可交换态 Cd 的占比降低,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd 的占比增加,钝化 30 天后,CPT0.4、CPT0.8 和 CPT1.2 处理组土壤中可交换态 Cd 的占比分别降低了 14.5%、20.3% 和 23.9%,碳酸盐结合

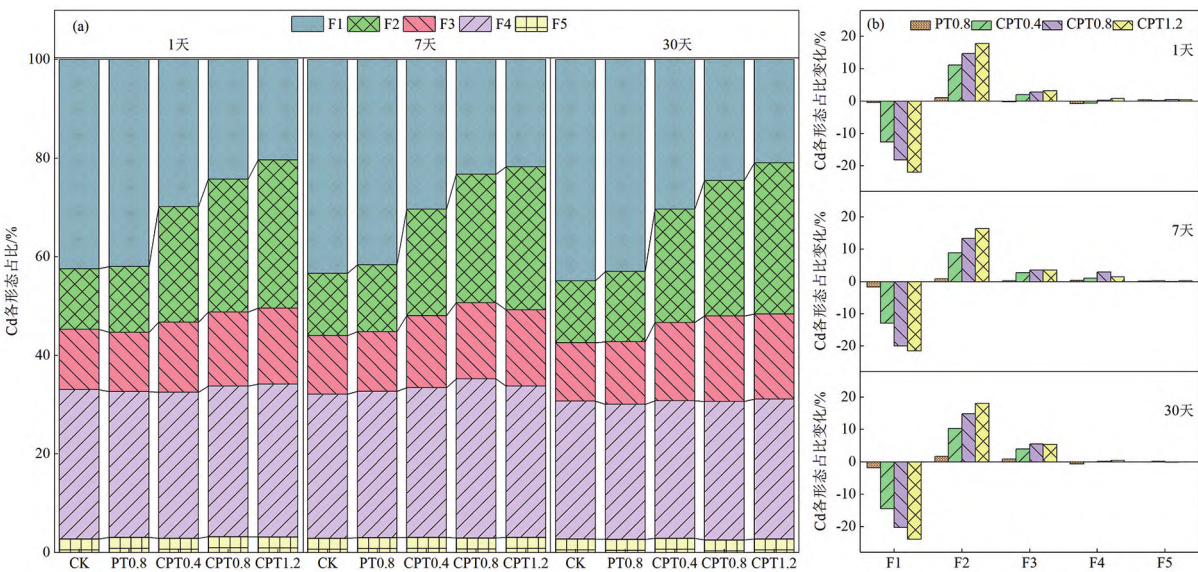


图5 不同处理组中土壤 Cd 形态分布特征(a)及占比(b)随钝化时间的变化

Fig. 5 Changes of Cd speciation (a) and the corresponding proportions (b) in soils in different treatments with immobilization time

态 Cd 的占比分别升高了 10.4%、14.9% 和 18.1%，铁锰氧化物结合态 Cd 的占比分别升高了 4.0%、5.5% 和 5.4%，有机结合态和残渣态的变化较小。可交换态 Cd 的下降比例与碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd 的上升比例基本一致，说明土壤可交换态 Cd 可能转化为更稳定的结合态。

与 Zn 和 Cd 相比，钝化前后及不同钝化时间的土壤中 Pb 的形态变化较小 (<4%，图 6)，可能与供试土壤中可交换态 Pb 的占比低 (1.3%) 有关。与 CK 相比，钝化 1 天后，CPT0.4、CPT0.8 和 CPT1.2 处理组土壤中可交换态 Pb 的占比降低约 1%，碳酸盐结合态 Pb 的占比则分别升高了 2.4%、3.3% 和 3.4%，随着钝化时间增加，可交换态 Pb 的占比变化较小，但碳酸盐结合态 Pb 的占比有降低的趋势，部分处理组中有机结合态和残渣态亦有一定的变化。

由此可见，CPT 处理导致土壤中可交换态重金属的占比显著降低，碳酸盐结合态重金属的占比增加，部分碳酸盐结合态中的重金属可能转化为残渣态。此外，铁锰氧化物结合态 Cd 的占比也明显增加，可交换态重金属的降幅与其他形态的增幅基本一致，说明土壤中重金属形态发生转化。

2.5 磷尾矿材料对土壤重金属的钝化机制

土壤 pH 是影响重金属元素吸附固定的重要因素，原始磷尾矿和高温活化磷尾矿均可提升土壤 pH。原始磷尾矿中对 pH 变化起主要作用的组分为

白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)，且取决于白云石的溶解度和水解能力，在近中性条件下，添加量为 0.8% 时其对土壤 pH 的影响较小 (pH 变化: 0.1~0.2)。高温活化后，磷尾矿中的白云石分解为 MgO、CaO 和 CaCO_3 。材料中活性组分增加，MgO、CaO 与水反应生成氢氧化物，显著提升土壤 pH (图 2)，并促使金属离子以氢氧化物或碳酸盐沉淀的形式被固定^[35]。前人研究表明，CaO、MgO 可使土壤 pH 在短期内快速升高，重金属氢氧化物在钝化初期迅速形成^[36-37]，这与本研究中 CPT 材料添加 1 天后可交换态重金属含量显著降低的结果一致。对固定重金属后 CPT 的 XRD 分析结果表明，溶液中的 Cd 主要通过生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 CdCO_3 沉淀被固定 (图 7)，与前人的研究结果一致，如 Zhang 等^[38] 在利用白云石制备层状双氢氧化物钝化土壤重金属的研究中发现，随着 pH 上升 (>7)，Cd 主要以 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 CdCO_3 沉淀的形式被钝化。结合 Cd 的形态转化结果来看，土壤中活性态的 Cd 极可能通过生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 CdCO_3 被固定，从而导致碳酸盐结合态 Cd 的占比增加 (8.9%~18.1%)。如图 7 所示，溶液中的 Zn 主要以 ZnO 和磷酸盐沉淀 ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的形式被固定，类似的研究表明，当溶液 pH > 8 时 Zn 主要形成 ZnO^[39]； $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形成可能是由于 Zn^{2+} 与含磷矿物中 Ca^{2+} 发生离子交换，该过程受限于溶液中 Zn

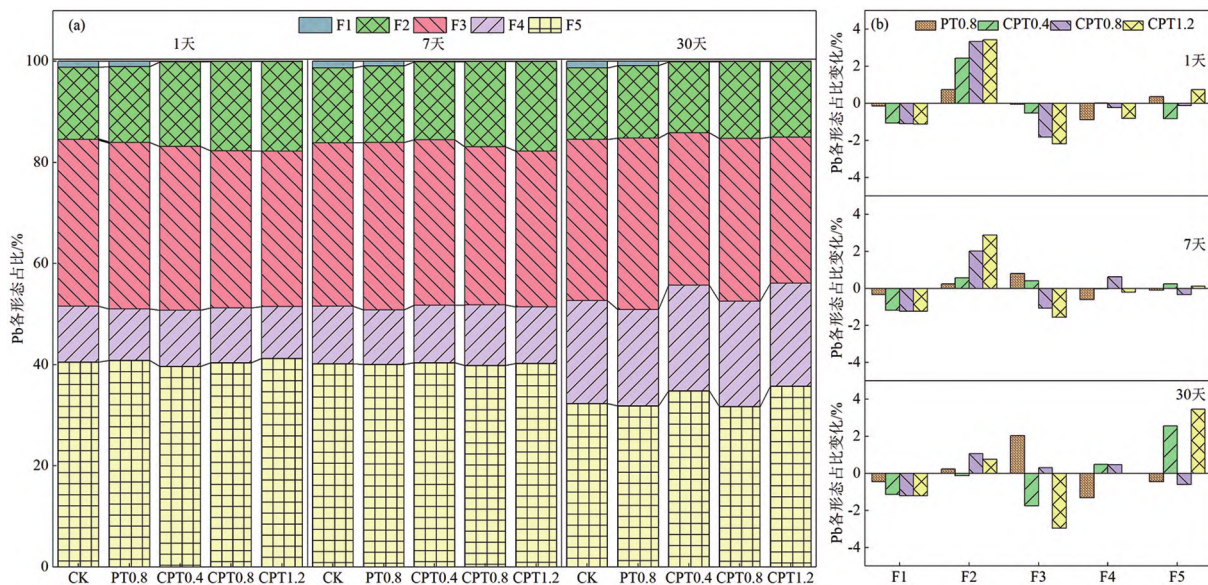


图 6 不同处理组中土壤 Pb 形态分布特征(a)及占比(b)随钝化时间的变化

Fig. 6 Changes of Pb speciation (a) and the corresponding proportions (b) in soils in different treatments with immobilization time

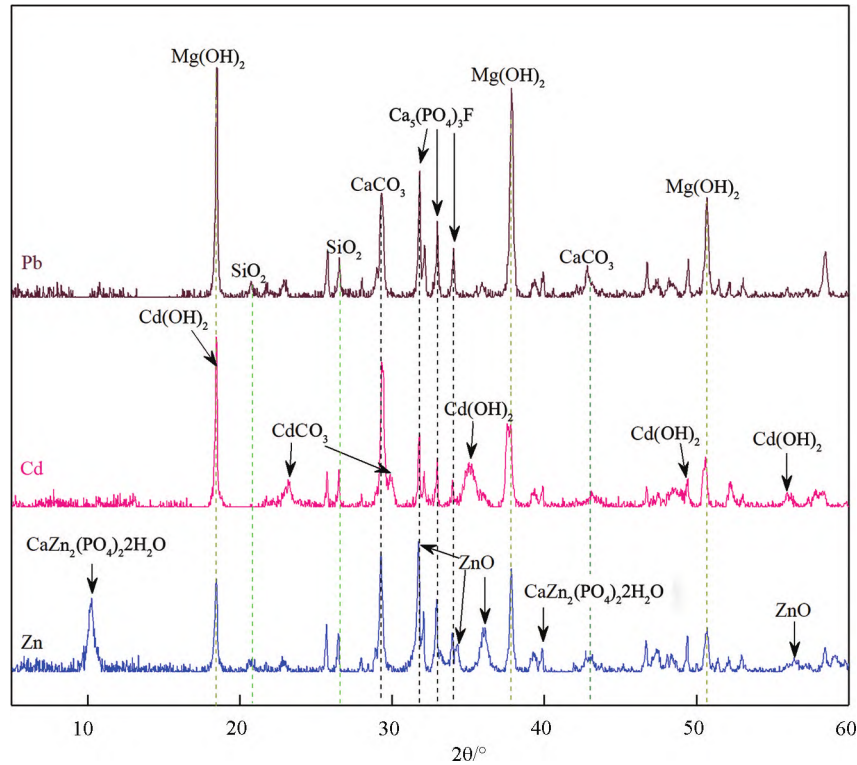


图7 CPT固定Zn、Cd和Pb后的XRD谱图

Fig. 7 XRD spectra of CPT reacted with Zn, Cd and Pb

和Ca的浓度等条件^[40]。CPT不同处理组中土壤pH均大于8,具备形成ZnO的条件,碳酸盐结合态Zn的占比增加可能与ZnO等的形成有关,而残渣态Zn的占比增加则可能与磷酸盐矿物沉淀有关。另外,高温活化磷尾矿中的CaCO₃还可通过离子交换钝化重金属^[41-42],如Cd²⁺($r=0.097$ nm)与Ca²⁺($r=0.099$ nm)的离子半径相近,易与CaCO₃中的Ca²⁺发生交换;MgO、CaO水合作用生成氢氧化物沉淀的过程中,还可通过共沉淀、包裹等作用固定部分重金属^[26,43]。值得注意的是,在固定Pb后的CPT中未检测到含Pb矿物,而土壤中Pb的各形态占比变化亦较小,其中碳酸盐结合态Pb的占比升高可能与氢氧化物沉淀对Pb的固定有关。此外,供试土壤中含有铁氧化物,pH的升高还可增加铁氧化物表面负电荷数量,从而增加其对重金属阳离子的吸附量^[44];部分Cd²⁺可发生水解反应生成亲和力更高的Cd(OH)⁺,促进Cd与铁氧化物的结合^[45],这可能是本研究中土壤铁锰氧化物结合态Cd的占比增加的重要原因。由于CPT中MgO含量远

高于CaO,且固定重金属后CPT的XRD图谱中存在明显的Mg(OH)₂特征峰(图7),据此推断,高温活化材料中的MgO是土壤重金属活性钝化的关键功能组分。

3 结论

高温(900 °C)活化可使磷尾矿中的白云石分解,并显著提升磷尾矿对污染土壤中Zn、Cd和Pb的钝化效果。不同比例的高温活化磷尾矿处理(0.4%、0.8%和1.2%)均可提升土壤pH,显著降低土壤中可交换态重金属含量,当添加量为0.8%时,钝化30天后土壤可交换态Zn、Cd和Pb含量分别降低97%、46%和95%。高温活化磷尾矿处理可促进土壤重金属由可交换态向碳酸盐结合态转化,部分Cd转化为铁锰氧化物结合态,从而降低重金属的迁移活性。主要的钝化机理可能是MgO与水反应生成氢氧化物并提升pH,促进重金属形成氧化物、氢氧化物和碳酸盐沉淀,同时增加铁锰氧化物对Cd的吸附固定。

参 考 文 献

- [1] D' Emilio M, Caggiano R, Macchiato M, et al. Soil heavy metal contamination in an industrial area: analysis of the data collected during a decade[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(7): 5951-5964.
- [2] Delplace G, Schreck E, Pokrovsky O S, et al. Accumulation of heavy metals in phytoliths from reeds growing on mining environments in Southern Europe[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 135595.
- [3] 顾会, 赵涛, 高月, 等. 贵州省典型铅锌矿区土壤重金属污染特征及来源解析[J]. *地球与环境*, 2022, 50(4): 506-515.
- [4] 孙大丽, 王虎, 陈森, 等. 贵州龙里煤矿开采的独木河流域稻田重金属地球化学基线厘定[J]. *地球与环境*, 2021, 49(6): 707-716.
- [5] 赵鹏, 肖保华. 电动修复技术去除土壤重金属污染研究进展[J]. *地球与环境*, 2022, 50(5): 776-786.
- [6] Diarra I, Kotra K K, Prasad S. Application of phytoremediation for heavy metal contaminated sites in the South Pacific: strategies, current challenges and future prospects[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2022, 57(6): 490-512.
- [7] Chen W Y, Li H X. Cost-effectiveness analysis for soil heavy metal contamination treatments[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(4): 126.
- [8] Xu D M, Fu R B, Wang J X, et al. Chemical stabilization remediation for heavy metals in contaminated soils on the latest decade: available stabilizing materials and associated evaluation methods-A critical review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 321(1): 128730.
- [9] Venäläinen S H. Apatite ore mine tailings as an amendment for remediation of a lead-contaminated shooting range soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(21): 4628-4634.
- [10] Li M, Tian X, Liu R Z, et al. Combined application of rice straw and fungus *penicillium chrysogenum* to remediate heavy-metal-contaminated soil [J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2014, 23(3): 328-338.
- [11] 王伟, 周珺楠, 汤逸帆, 等. 沼液秸秆联用对滨海围垦田土壤重金属迁移及形态变化的影响[J]. *环境科学*, 2021, 42(4): 1979-1988.
- [12] Zhou R, Liu X C, Luo L, et al. Remediation of Cu, Pb, Zn and Cd-contaminated agricultural soil using a combined red mud and compost amendment[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 118: 73-81.
- [13] Wang K F, Peng N, Zhao P, et al. Effect of a low-cost and highly efficient passivator synthesized by alkali-fused fly ash and swine manure on the leachability of heavy metals in a multi-metal contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130558.
- [14] 黄洋, 叶义成, 胡南燕, 等. 磷尾矿材料化综合利用途径研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(S2): 279-284, 293.
- [15] Sadiqul Islam G M, Chowdhury F H, Raihan M T, et al. Effect of phosphogypsum on the properties of Portland cement[J]. *Procedia Engineering*, 2017, 171: 744-751.
- [16] Araya N, Kraslawski A, Cisternas L A. Towards mine tailings valorization: recovery of critical materials from Chilean mine tailings[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 263: 121555.
- [17] Fang Y Y, Cao X D, Zhao L. Effects of phosphorus amendments and plant growth on the mobility of Pb, Cu, and Zn in a multi-metal-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1659-1667.
- [18] Xing J F, Hu T T, Cang L, et al. Remediation of copper contaminated soil by using different particle sizes of apatite: a field experiment[J]. *SpringerPlus*, 2016, 5(1): 1182.
- [19] 陶祥运, 李磊明, 刘小红, 等. 白云石和硫酸亚铁复配对城市污泥中重金属形态分布及生物有效性的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(2): 654-662.
- [20] Xia Y F, Gao T, Liu Y H, et al. Zinc isotope revealing zinc's sources and transport processes in karst region[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 138191.
- [21] Liu J B, Liu Q J, Xiao H, et al. Study on industrialization of mid-low grade colophonite flotation in Yunnan Province[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 830: 431-434.
- [22] Dabbebi R, Barroso de Aguiar J L, Camões A, et al. Effect of the calcinations temperatures of phosphate washing waste on the structural and mechanical properties of geopolymeric mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 185: 489-498.
- [23] Gunasekaran S, Anbalagan G. Thermal decomposition of natural dolomite[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2007, 30(4): 339-344.
- [24] Zhou F, Yang L, Zhang L Y, et al. Investigation of decomposition of dolomite and distribution of iodine migration during the calcination-digestion process of phosphate ore[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 188: 174-181.
- [25] Guo X F, Wei Z B, Penn C J, et al. Effect of soil washing and liming on bioavailability of heavy metals in acid contaminated soil[J]. *Soil Sci-*

- ence Society of America Journal, 2013, 77(2): 432-441.
- [26] Suzuki T, Nakamura A, Niinae M, et al. Lead immobilization in artificially contaminated kaolinite using magnesium oxide-based materials: immobilization mechanisms and long-term evaluation[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 380-387.
- [27] 任超, 朱利文, 李竞天, 等. 不同钝化剂对弱酸性镉污染土壤的钝化效果[J]. 生态与农村环境学报, 2022, 38(3): 383-390.
- [28] Wang X, Liang C H, Yin Y. Distribution and transformation of cadmium formations amended with serpentine and lime in contaminated meadow soil[J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(7): 1531-1537.
- [29] Huang L M, Yu G W, Cai X, et al. Immobilization of Pb, Cd, Cu and Zn in a multi-metal contaminated acidic soil using inorganic amendment mixtures[J]. International Journal of Environmental Research, 2017, 11(4): 425-437.
- [30] Wu Y J, Zhou H, Zou Z J, et al. A three-year in-situ study on the persistence of a combined amendment (limestone+sepiolite) for remedying paddy soil polluted with heavy metals[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 130: 163-170.
- [31] 吴玉俊, 周航, 杨文毅, 等. 组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较[J]. 环境科学, 2016, 37(7): 2791-2798.
- [32] He S R, Li Y T, Weng L P, et al. Competitive adsorption of Cd²⁺, Pb²⁺ and Ni²⁺ onto Fe³⁺-modified argillaceous limestone: influence of pH, ionic strength and natural organic matters[J]. Science of the Total Environment, 2018, 637-638: 69-78.
- [33] 林青, 徐绍辉. 土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展[J]. 土壤, 2008, 40(5): 706-711.
- [34] 陈琼姗, 周睿, 许璋奕, 等. 异化还原铁泥合成蓝铁矿/微生物复合材料固载铅研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(11): 221-231.
- [35] Ruttens A, Adriaens K, Meers E, et al. Long-term sustainability of metal immobilization by soil amendments: cyclonic ashes versus lime addition[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1428-1434.
- [36] Li Z L, Gong Y Y, Zhao D Y, et al. Simultaneous immobilization of multi-metals in a field contaminated acidic soil using carboxymethyl-cellulose-bridged nano-chlorapatite and calcium oxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124786.
- [37] 毛战坡, 曹永生, 张琢, 等. 氧化镁、生物炭与钙镁磷肥对 Cd 污染农田土壤的协同钝化修复[J]. 环境污染与防治, 2023, 45(2): 145-150.
- [38] Zhang D H, Liu Z M. Immobilization of chromium and cadmium in contaminated soil using layered double hydroxides prepared from dolomite[J]. Applied Clay Science, 2022, 228: 106654.
- [39] Zhang H, He P J, Shao L M, et al. Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2008, 10(1): 7-13.
- [40] Miyaji F, Kono Y, Suyama Y. Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite [J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(2): 209-220.
- [41] Wang F, Jin F, Shen Z T, et al. Three-year performance of in-situ mass stabilised contaminated site soils using MgO-bearing binders[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 318: 302-307.
- [42] Garrido F, Illera V, García-González M T. Effect of the addition of gypsum-and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(2): 397-408.
- [43] Shen Z T, Pan S Z, Hou D Y, et al. Temporal effect of MgO reactivity on the stabilization of lead contaminated soil[J]. Environment International, 2019, 131: 104990.
- [44] Bolan N S, Adriano D C, Duraisamy P, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition[J]. Plant and Soil, 2003, 250(1): 83-94.
- [45] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. European Journal of Soil Science, 1994, 45(4): 419-429.

Immobilization of Heavy Metal Cations in Contaminated Mining Soils by High Temperature Activated Phosphate Tailings

ZHOU Wangwang^{1,2}, LIU Yizhang¹, WU Shanshan^{1,2}, LI Jianqiu³, LONG Hui³,
NING Zengping¹, LIU Chengshuai¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guizhou Chanhen Chemical Corporation, Fuquan Guizhou 550599, China)

Abstract: Heavy metal contamination of soil at mining and metallurgical sites is an important environmental issue. Thus, there is an urgent need to develop cost effective remediation technologies. To date, chemical immobilization is one of the most commonly used techniques. However, most immobilization materials still suffer from low efficiencies and high costs. Here, activated phosphorus tailing materials treated at 900 °C were utilized to investigate their potential to support heavy metal immobilization in soils. The results showed that high temperature treatment decomposed dolomite in phosphate tailing to calcite, MgO and CaO. With the addition of activated phosphate tailing can elevate soil pH and decrease the concentrations of exchangeable heavy metals in soils. Amending 0.8% of activated phosphate tailings for 30 day reduced the concentrations of exchangeable Zn, Cd and Pb in soils by 97%, 46% and 95%, respectively. Furthermore, the amendment of activated phosphate tailings caused a redistribution of heavy metals in soil fractions. The exchangeable heavy metals could be transferred into carbonate-associated fraction, and part of Cd was partitioned into Fe-Mn oxides bound fraction. The primary mechanism of immobilization was that the hydration of MgO substantially elevated soil pH, consequently leading to precipitation of heavy metal (hydr)oxides, and at the same time, increased adsorption of Cd to Fe-Mn oxides. The results of this study delivered a potential guideline for *in situ* soil remediation and reuse of phosphate tailings.

Key words: soil pollution; chemical immobilization; heavy metals; phosphate tailing; mine remediation