

金矿区高浓度砷污染土壤的稳定化处理

赵述华¹ 张太平² 陈志良^{3,*} 潘伟斌²

(1. 深圳市环境科学研究院,深圳 518001;2. 华南理工大学环境与能源学院,广州 510006;

3. 环境保护部华南环境科学研究所,广州 510655)

摘要 以粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳、硫酸亚铁(Fe_2SO_4)和磷酸二氢钾(KH_2PO_4)为稳定剂对矿区高浓度As污染土壤进行处理,通过土壤理化性质、重金属形态和浸出浓度变化等综合评估稳定剂对高浓度砷污染土壤的稳定化处理效果。结果表明,添加稳定剂可以提高土壤pH值、有机质含量和阳离子交换量。粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳、硫酸亚铁对土壤中的As有较好的稳定化作用,其中硫酸亚铁对土壤中As的稳定效果最好。同时添加10%粉煤灰、10%干化污泥和1%硫酸亚铁后,土壤中可交换态As、碳酸盐结合态As、铁锰氧化物结合态As、有机结合态As含量显著降低,降幅分别为62.3%、55.2%、29.6%、58.2%,残渣态As含量增加8.1%。添加粉煤灰、干化污泥、硫酸亚铁能显著降低土壤中As的浸出浓度,而添加 KH_2PO_4 会使土壤中As浸出浓度增加,移动性增强。当同时添加10%粉煤灰、10%干化污泥、1%粉碎花生壳和1%硫酸亚铁后,As浸出浓度最低($0.93\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),稳定效果最好,稳定化效率达到了74.8%。土壤中As的浸出浓度与可交换态As和碳酸盐结合态As呈显著正相关,与残渣态As呈显著负相关,可交换态As、碳酸盐结合态As和残渣态As含量是影响土壤中As浸出浓度变化的主要因素。

关键词 土壤;砷;稳定化;形态分析;浸出浓度

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)10-5987-08 DOI 10.12030/j.cjee.201505193

Stabilization treatment of high concentration of As contaminated soils from gold mining area

ZHAO Shuhua¹ ZHANG Taiping² CHEN Zhiliang^{3,*} PAN Weibin²

(1. Shenzhen Academy of Environmental Science, Shenzhen 518001, China; 2. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environment Protection, Guangzhou 510655, China)

Abstract In this paper, the fly ash, dried sludge, crushed peanut shells, ferrous sulfate (Fe_2SO_4) and potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) were chosen as stabilizers for stabilization of the high concentrations of As contaminated soil. The effect of stabilizing treatment on high concentrations of As contaminated soil analyzed by changes of soil physical and chemical properties, morphological of As and leaching concentration. The results showed that adding stabilizers could increase soil pH, organic matter content and cation exchange capacity. Fly ash, dried sludge, crushed peanut shells, ferrous sulfate have good stabilization effect to the As, make its transformation from the higher activity, migration patterns of strong to low activity, high stability of the forms, in which ferrous sulfate had the highest stabilization effect. When the addition of 10% fly ash, 10% crushed dried sludge and 1% ferrous sulfate, the concentration of EXC-As, CA-As, FeMnO_x -As, OM-As were significantly reduced, the decline of 62.3%, 55.2%, 29.6% and 58.2% respectively, and RES-As increased by 8.1%. Adding fly ash, crushed dried sludge, ferrous sulfate can significantly reduce the leaching of As concentration in soil, while adding KH_2PO_4 will increase the leaching concentration and mobility of As. After added 10% fly ash, 10% crushed dried sludge, 1% crushed peanut shells and 1% ferrous sulfate, the leaching concentration of As was $0.93\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which was the lowest, and the stabilization efficiency reached 74.8%. The leaching concentration of As had a significant positive correlation with the concentration of EXC-As, CA-As, while had a significant negative correlation with the concentration of RES-As, and they were the main factors affecting the change of As leaching concentration.

Key words soil; As; stabilization; morphological analysis; leaching concentration

基金项目:国家环保公益项目(201109024,201309003);国家高新技术研究发展计划(863)项目(2009AA063102)

收稿日期:2015-05-28;修订日期:2016-04-08

作者简介:赵述华(1987—),男,硕士研究生,研究方向:土壤环境修复。E-mail: zhaoshuhua822@163.com

* 通讯联系人, E-mail: chenzhiliang@scies.org

砷(As)是一种有毒有害并有致癌性的类金属,是影响植物生长与人类健康的有害元素之一。随着含砷金属矿产的开采与冶炼、化石燃料的燃烧、含砷化学制品及农药的使用等,使得土壤中As的浓度日益增高。被As污染的土壤,不仅可能导致作物产量降低,品质下降,危害作物的正常生长,而且会通过食物链进入人体,造成组织交换和物质代谢的损害,导致As中毒。As毒害不仅与其总量有关,而且更大程度上取决于As在土壤中的存在形态,不同的存在形态影响重金属的迁移转化及生物有效性^[1]。清远市某金矿由于多年的无序开采和土法提金工艺,残留了大量含As矿渣,并无序堆放于矿区,形成了高浓度的渣土混合污染土壤,对矿区及周边环境造成了严重危害。因此,采用经济有效的方法对高浓度As污染土壤进行处理,降低其毒性、迁移性,恢复土壤生产能力,同时实现土壤的生态恢复对土壤污染防治具有重要意义。

稳定化处理是指向土壤中加入稳定剂,通过调节和改变重金属在土壤中的性质,使其产生吸附、络合、沉淀、离子交换和氧化还原等一系列反应,降低其在土壤环境中的可迁移性和生物有效性,从而减少重金属元素对动植物的毒性^[2-3]。由于稳定化处理技术具有效率高、成本低、易实施、可处理多种复合重金属污染等突出优点,近年来发展较快,在重金属污染场地修复中应用较多^[4-5]。美国、日本以及欧洲一些国家已经对污染土壤的固化/稳定化修复技术进行了大量的研究,并制订了相应的技术导则与规范^[6]。目前,常用的稳定剂主要有:石灰、粉煤灰、碳酸钙等碱性物质;磷矿石、羟基磷灰石、磷酸氢钙等磷酸盐;沸石、海泡石、膨润土等黏土矿物;农家肥、绿肥、泥炭等有机肥料^[7-8]。石灰、粉煤灰等碱性物质可以显著提高酸性土壤的pH,并能使重金属生成氢氧化物或碳酸盐结合态沉淀,降低其迁移性^[9];污泥中含有较高的有机质,不但可以改善土壤结构,提高土壤持水保肥能力,而且还能螯合或络合重金属,在矿山废弃地的修复中得到了较为广泛的应用^[10];生物质吸附剂花生壳目前在含重金属废水的处理中应用较多,且具有较好的吸附能力^[11];硫酸亚铁是一种比表面积大、表面活性基团多、吸附能力强的矿物质,多被用于吸附重金属^[12]。由于不同的稳定剂对不同的重金属稳定化处理效果不同,因此,寻求一种处理成本低、适用性强、处理效果好的稳定剂处理矿区As污染土壤就显得尤为重要。

本研究以某金矿区废渣场的土壤为研究对象,在充分参考前人研究的基础上,采用粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳、硫酸亚铁、磷酸二氢钾为添加剂,通过不同的稳定剂配方,对土壤进行稳定化处理实验^[13]。分析探讨稳定化处理对土壤理化性质、砷形态、砷浸出浓度的影响,以期为土壤稳定化处理对As的迁移转化研究提供理论依据,为高浓度As污染土壤的处理技术提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤采自某金矿废渣场污染区域的混合样品,土壤采集回来后自然风干,然后磨碎,过2 mm筛备用。供试土壤pH为5.72,偏酸性;As的含量为28 825.75 mg·kg⁻¹,超过《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)三级标准719.6倍,污染严重;有机质含量较低,为3.59 g·kg⁻¹。粉煤灰取自广州市某火电厂,其细度满足I级粉煤灰的技术要求,主要成分为Si、Al、Fe、Mg和Ca等的氧化物,重金属含量未超过土壤环境质量三级标准。干化污泥取自广州某生活污水处理厂脱水堆肥后的干化污泥,磨碎过2 mm筛,其重金属含量满足《农用污泥中污染物控制标准》(GB 4284-1984),有机质和氮磷钾含量较高。花生壳从当地农贸市场购得,洗净、烘干,再用粉碎机粉碎过2 mm筛,主要成分为粗纤维素、可溶性碳水化合物、粗蛋白质、粗脂肪。硫酸亚铁、磷酸二氢钾选用分析纯试剂。

1.2 实验内容

土壤添加量恒定,为300 g,5种添加剂粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳、硫酸亚铁、KH₂PO₄以土壤重量乘以不同配比的方式添加,其不同添加配比如表1所示。探讨不同配比下各添加剂对土壤稳定化效果的影响。将预处理好的土壤按表1所示比例与粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳、硫酸亚铁、KH₂PO₄混合装入500 mL塑料杯中,搅拌使其混合均匀后,加入一定量的水使试样保持湿润,再次搅拌均匀,然后在自然条件下放置7 d,完成稳定化过程。将稳定化7 d后的样品磨碎,按实验要求过筛备用,进行土壤理化性质分析、重金属形态分析、浸出毒性实验等后续实验。

1.3 分析方法

土壤pH的测定方法采用《土壤pH的测定》(NYT 1121.2-2006);有机质的测定方法采用重铬

酸钾稀释热法;土壤阳离子交换量(CEC)的测定方法采用氯化钡缓冲溶液法;土壤中 As 采用硫酸-硝酸消解,用氢化物发生器-原子吸收光谱法测定;采用 TESSIER 等^[14]连续提取法分析重金属形态,将重金属分为 5 种形态:可交换态(EXC)、碳酸盐结合态(CA)、铁锰氧化物结合态(FeMnO_x)、有机结合态(OM)、残渣态(RES);采用《固体废物浸出毒性浸出方法—水平振荡法》对样品进行浸出毒性实验,收集浸出液。浸出液中的重金属含量采用原子吸收分光光度计(AA7000)测定。

表 1 稳定化配方质量分数

Table 1 Formula of stabilization treatment (mass ratio)

实验编号	粉煤灰	干化污泥	粉碎花生壳	硫酸亚铁	磷酸二氢钾
1(CK)	0	0	0	0	0
2	5	5	0	0	0
3	10	10	0	0	0
4	10	10	1	0	0
5	10	10	0	1	0
6	10	10	0	0	1
7	10	10	1	1	0
8	10	10	1	0	1
9	10	10	0	1	1
10	10	10	1	1	1
11	0	0	0	1	1
12	0	0	1	1	1

本研究按照表 1 的稳定化配方每组设置 3 个重复实验,所得数据均为各重复的平均值,原始数据的整理采用 Excel 软件完成,采用 Origin 8.0 作图软件作图。采用 SPSS 19.0 软件对数据进行统计分析,各处理组间的差异性检验采用单因素方差分析。

2 结果与讨论

2.1 稳定化处理对土壤理化性质的影响

表 2 所示为添加不同种类稳定剂后土壤 pH、有机质、阳离子交换量的变化。

从表 2 可以看出,与对照 1(CK)相比,添加稳定剂可以提高土壤的 pH 值,其中起主要作用的是粉煤灰。当粉煤灰和干化污泥的添加量为 10% 时,比对照组升高了 1.70,而添加粉碎花生壳、硫酸亚铁对土壤 pH 变化不明显。这是因为粉煤灰是燃煤

电厂排出的主要固体废物,是一种人工火山灰质的碱性材料,当其加入土壤时能提高土壤 pH 值,同时它易和各种阳、阴离子结合生成盐,对土壤 pH 有一定缓冲作用^[15]。

表 2 添加稳定剂对土壤理化性质的影响

Table 2 Effect of stabilizers addition on soil physical and chemical properties

不同处理编号	土壤 pH	土壤有机质含量/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	土壤阳离子交换量/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1(CK)	$5.86 \pm 0.06^{(1)}$ (a)	10.64 ± 0.46 (a)	8.69 ± 0.42 (a)
2	7.14 ± 0.02 (c)	12.02 ± 0.42 (bc)	9.68 ± 0.40 (bc)
3	7.56 ± 0.01 (f)	13.66 ± 0.38 (de)	10.99 ± 0.04 (de)
4	7.55 ± 0.04 (f)	14.97 ± 0.71 (e)	12.08 ± 0.32 (fg)
5	7.46 ± 0.04 (e)	13.12 ± 0.37 (cd)	12.03 ± 0.53 (fg)
6	7.29 ± 0.01 (d)	13.93 ± 0.38 (de)	10.57 ± 0.49 (cde)
7	7.57 ± 0.03 (f)	14.74 ± 0.38 (e)	12.10 ± 0.14 (fg)
8	7.26 ± 0.01 (d)	14.47 ± 0.76 (de)	11.16 ± 0.63 (ef)
9	7.43 ± 0.01 (e)	13.66 ± 0.34 (de)	11.38 ± 0.25 (ef)
10	7.44 ± 0.01 (e)	15.01 ± 0.70 (e)	12.60 ± 0.56 (g)
11	6.05 ± 0.02 (b)	10.97 ± 0.36 (ab)	8.96 ± 0.46 (ab)
12	6.03 ± 0.02 (b)	11.78 ± 0.45 (ab)	10.15 ± 0.46 (cd)

注:a、b、c 等相同字母表示差异不显著,不同字母表示差异显著($P < 0.05$);1)表示标准偏差;下同。

与对照组相比,添加干化污泥、粉碎花生壳后,土壤有机质显著增加。这是因为干化污泥中含有丰富的有机质和氮、磷、钾等植物生长所必需的营养成分,是一种良好的土壤有机改良剂。城市污泥及堆肥的有机质含量较高,可以降低土壤容重,提高土壤孔隙度,增强土壤肥力,改善土壤结构,提高土壤的持水能力^[16]。若施用在矿山废弃地复垦上,有利于迅速地恢复植被,有利于提高矿山废弃地中微生物的活性^[17]。华正伟^[18]研究发现,施用城市污泥能有效的改善土壤的物理结构,随着污泥量的增加,土壤容重逐渐减少,有机质、速效氮、总磷、速效磷和总钾含量明显增加。花生壳的主要成分为纤维素、碳水化合物、粗蛋白、粗脂肪等,加入土壤能提高土壤有机质含量。王立群等^[19]研究也表明,添加玉米秸秆、硫酸化玉米秸秆和新鲜蒜苗残体后,土壤中的有机质含量增大。

从表 2 可以看出,未添加稳定剂的对照组 1(CK)CEC $< 10 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,表明该土壤的保肥能力较弱,添加不同稳定剂后,CEC 呈现不同程度的升

高。有研究表明,添加沸石、膨润土等可以明显提高土壤的阳离子交换量^[20]。由于干化污泥、粉碎花生壳的加入能增大土壤的有机质含量,使腐殖质及有机胶体增加,从而能增大土壤的阳离子交换量。相关研究也证实,添加秸秆、蒜苗残体等生物质材料能增大土壤阳离子交换量,而且通常可以通过增加土壤有机质含量来增加土壤的阳离子交换量^[21]。

2.2 稳定化处理对土壤中砷形态的影响

从图1可以看出,土壤中As的主要存在形态为残渣态,占总量的90%以上,其次为铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、可交换态,含量最小的为有机结合态。添加不同稳定剂对土壤中各形态As含量有一定的影响,与对照组1(CK)相比,2号处理,即添加5%粉煤灰和5%干化污泥后,土壤中EXC-As、CA-As、FeMnO_x-As含量分别下降了13.7%、9.7%、18.1%,而RES-As含量增加了3.2% ($P < 0.05$);当增加粉煤灰和干化污泥的添加量,土壤中EXC-As、CA-As、FeMnO_x-As含量进一步下降,同时OM-As含量也显著下降($P < 0.05$)。这可能是因为粉煤灰为碱性材料,添加后能显著提高土壤pH,增加土壤颗粒表面负电荷,促进对As的吸附,同时粉煤灰中含有对As具有专属性吸附的载体Al、Si等氧化物及少量的Fe、Ca等氧化物,进一步增强粉煤灰对As的吸附。有研究表明,添加赤泥、煤渣等工业废弃物能显著降低土壤中有效态As的含量,使其从活性较高的形态向较稳定的形态转变^[22],这与本研究的结果基本一致。而加入干化污泥、粉碎花生壳后,土壤有机质增加,对重金属的螯合、络合作用增强,可促进土壤中的重金属离子与其形成重金属有机络合物,增加土壤对重金属的吸附能力。有机肥、污泥等有机类物质含有COO—、—NH、=NH、—S—、—O—等活性基团,很容易作为配位体与重金属元素络合或螯合,减少土壤中As的水溶态和交换态,从而降低其迁移转化^[23]。

添加10%粉煤灰、10%干化污泥和1%硫酸亚铁后,土壤中EXC-As、CA-As、FeMnO_x-As、OM-As含量显著降低($P < 0.05$),降幅分别为62.3%、55.2%、29.6%、58.2%,RES-As含量增加了8.1%,说明硫酸亚铁能较好的稳定土壤中的As,使其向低迁移性、低毒性的形态转化。在所有不同组合处理中,添加硫酸亚铁使EXC-As、CA-As、FeMnO_x-As、OM-As含量显著降低($P < 0.05$),RES-As含量明显升高,如5、7号处理所示;而添加KH₂PO₄使EXC-

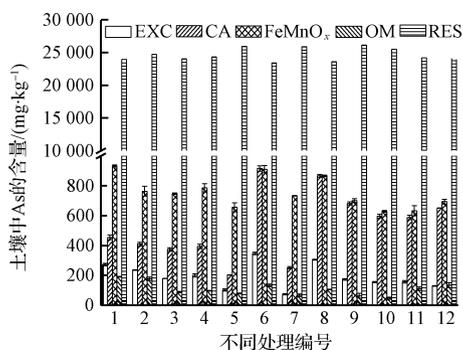


图1 添加稳定剂后土壤中各形态As含量的变化

Fig.1 Change of concentration of different forms of As in soils under stabilizers application

As、CA-As显著升高,RES-As含量显著降低($P < 0.05$),如6、8号处理所示;在组合处理中,同时添加硫酸亚铁和KH₂PO₄时,EXC-As、FeMnO_x-As、OM-As含量显著降低,而CA-As、RES-As含量明显升高($P < 0.05$),如9、10、11、12号处理所示。说明硫酸亚铁对土壤中As稳定化起主要作用,而KH₂PO₄会增加土壤As的活性,不利于其稳定化,PO₄³⁻的存在对砷的稳定化过程起到抑制作用。这可能是因为磷与砷位于同一主族,二者的化合物具有相似的化学性质,磷酸根离子与As络阴离子之间的可能存在吸附竞争,磷酸根离子浓度越高,竞争吸附越强。缪德仁^[24]研究发现,加入磷酸盐后,土壤中As形态变化为:可交换态、碳酸盐结合态增加,残渣态含量减少,这与本研究结果基本一致。

在所有不同组合处理中,9号处理即添加10%粉煤灰、10%干化污泥、1%硫酸亚铁和1%粉碎花生壳后,EXC-As下降最显著($P < 0.01$),最大降幅为73.3%。说明粉煤灰、干化污泥、硫酸亚铁等能有效稳定土壤中的As,使土壤中As由活性较高的形态向活性较低的形态转化,从而降低砷的移动性并减轻对动植物的危害。

硫酸亚铁被证明是一种可以有效稳定砷的物质,它可以与As形成铁砷化合物沉淀,使土壤中As由活性较高的形态向活性较低的形态转化,从而降低砷的移动性并减轻对植物的危害^[25-27]。砷和Fe³⁺也可通过形成三价铁的砷酸盐(FeAsO₄·H₂O)或次级难氧化态矿物,如FeAsO₄·2H₂O(也称臭葱石)而降低其在土壤中的移动性^[28]。铁化合物还能与As发生专性吸附,砷酸根离子与铁化合物配位体中的羟基或水合基置换,形成螯合物,使其从活性较高的形态向稳定性较高的残渣态转变。卢聪等^[29]

以硫酸亚铁为稳定剂,生石灰为辅助剂处理 As 污染土壤,结果发现,土壤有效砷的稳定化处理主要是将 As 从非专性吸附态和专性吸附态转化为弱结晶的铁铝或铁锰水氧化物结合态、结晶铁铝或铁锰水氧化物结合态。因此,粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳、硫酸亚铁对 As 的稳定化机制主要是通过沉淀或共沉淀、吸附、有机络合、离子交换等作用共同实现土壤中 As 形态的转化。

2.3 稳定化处理对土壤中砷浸出浓度的影响

添加不同稳定剂后,各样品浸出液中 As 的浓度和稳定剂对 As 的稳定效率如表 3 所示。与空白对照组 1 (CK) 比较,2 号处理,即添加 5% 粉煤灰和 5% 干化污泥后,土壤中 As 的浸出浓度显著下降 ($P < 0.05$);当增加粉煤灰和干化污泥的添加量增加到 10% 时,土壤中 As 的浸出浓度又有明显下降 ($P < 0.05$),此时,As 的稳定化效率为 40.7%,说明添加粉煤灰和干化污泥能较好的稳定土壤中 As,能显著降低其浸出毒性和迁移性。

表 3 As 的浸出浓度和稳定化效率
Table 3 Leaching concentration and stabilization efficiency of As

处理编号	As 的浸出浓度/(mg · L ⁻¹)	As 的稳定化效率/%
1 (CK)	3.69 ± 0.01 (e)	—
2	2.73 ± 0.07 (c)	26.0
3	2.19 ± 0.01 (b)	40.7
4	2.12 ± 0.06 (b)	42.5
5	1.03 ± 0.07 (a)	72.1
6	4.27 ± 0.10 (f)	-15.7
7	0.93 ± 0.07 (a)	74.8
8	4.11 ± 0.27 (f)	-11.4
9	2.85 ± 0.04 (d)	22.8
10	2.70 ± 0.11 (c)	26.8
11	3.15 ± 0.01 (e)	14.6
12	3.11 ± 0.04 (de)	15.7

4 号处理与 3 号处理相比,As 的浸出浓度略有下降,但下降不明显,同样的结果也出现在 12 号处理与 11 号处理对比中,说明添加粉碎花生壳也能一定程度的稳定土壤中 As,降低它的浸出浓度。目前,花生壳在含重金属废水的处理中应用的比较多,且具有较好的吸附能力^[30],这可能是因为花生壳等生物质吸附剂表面粗糙、内部多孔,含有的官能团羟基、酚羟基、羧基、氨基等有利于对重金属的吸附

作用^[31]。

5 号、7 号处理与 1 (CK)、3 号、4 号处理相比,As 的浸出浓度都呈极显著下降 ($P < 0.05$),与对照相比,As 的稳定化效率分别达到了 72.1%、74.8%,说明添加硫酸亚铁能显著的降低 As 的浸出浓度,对土壤中 As 具有较好的稳定化效果。这与前人的研究结果也基本一致,有一些研究已经证实,硫酸亚铁是一种可以有效稳定 As 的物质,卢聪等研究发现,硫酸亚铁的添加量与土壤砷含量 (Fe/As) 的物质的量比达到 6:1 ~ 8:1, CaO 投加质量分数为 0.05% ~ 0.1% 时,土壤中砷的稳定化效率超过 85%^[29]。赵慧敏^[32]研究表明,FeSO₄ · 7H₂O 和 FeCl₃ · 6H₂O 以 Fe/As 比 6 和 3 投加后,土壤浸出液中 As 浓度显著降低,对 As 的稳定化效率达到 90% 以上。汤家喜等^[33]研究表明,FeSO₄ · 7H₂O + CaO 处理对土样中砷稳定能力很好,4 种土样中砷的浸出浓度均降低 90% 以上。有研究表明向土壤中添加亚铁盐时会产生硫酸而导致土壤酸化,通常和碱性物质混用,以避免土壤的酸化^[25]。本研究选用粉煤灰与硫酸亚铁混用,共同作用,达到了较好的稳定化 As 的作用。

6 号、8 号处理与 1 (CK)、3 号、4 号处理相比,As 的浸出浓度显著增加 ($P < 0.05$),6 号、8 号处理与对照相比 As 的浸出浓度分别增加了 15.7%、11.4%,表明添加 KH₂PO₄ 会活化土壤中 As,使其移动性增强,而且 KH₂PO₄ 对土壤中 As 的活化作用大于粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳对 As 的钝化作用;9 ~ 12 号处理与对照组相比,浸出液中 As 的浓度均有不同程度的下降,说明不同稳定剂组合添加时,对土壤 As 有一定的稳定化效果;从处理 11 可以得出,硫酸亚铁对 As 的钝化作用大于磷酸二氢钾对 As 活化作用,但 KH₂PO₄ 的存在会抑制硫酸亚铁对 As 的稳定,从而降低了对 As 的稳定化效率;从 10 号处理可以得出,粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳和硫酸亚铁共同添加对 As 的钝化作用大于 KH₂PO₄ 对 As 的活化作用,其中硫酸亚铁起主导作用,此时,浸出液中 As 的浓度显著降低,稳定化效率为 26.8%。磷酸盐对 As 起到活性的作用,这可能是因为在 P 与 As 位于同一主族,二者的化合物具有相似的化学性质,土壤中的 As 会与同样以阴离子形式存在的磷酸根产生竞争吸附作用,而土壤对磷的亲合力远大于对砷的亲合力,结果使磷被土壤颗粒吸附,而 As 被解吸出来,增加了 As 在土壤中的移动性,提高溶液磷浓度能够减少土壤对 As 的吸持能力,并增加 As

从土壤中的解吸量^[34-35]。国内外一些研究也表明,施用磷肥可能会对污染土壤中 As 的活化产生显著的影响,增加 As 的生物有效性,使其浸出浓度增加。如赵慧敏^[32]研究发现,硫酸亚铁对土壤中的 As 有良好的稳定化效果,可以降低 As 的移动性,但是 PO_4^{3-} 的存在会抑制砷酸根阴离子与稳定剂亚铁盐的结合,从而降低稳定效率,当 PO_4^{3-} 加入到污染土壤中, PO_4^{3-} 的存在对 As 的稳定化过程起到抑制作用,随着土壤中 PO_4^{3-} 含量的加大,硫酸亚铁对 As 的稳定化率在逐渐降低,As 的浸出浓度升高。

2.4 土壤中砷的浸出浓度与各形态 As 含量的相关性分析

从图 2 可以看出,As 的浸出浓度与 EXC-As、CA-As 含量呈显著正相关,相关系数分别为 $r = 0.837$ 、 $r = 0.878$,与 FeMnO_x -As 和 OM-As 含量呈一定的正相关,相关系数分别为 $r = 0.566$ 、 $r = 0.506$,相关性不明显,而 RES-As 与 As 的浸出浓度呈显著负相关,相关系数为 $r = -0.727$ 。说明土壤中可交换态 As 和碳酸盐结合态 As 的增加,有利于 As 的浸出,残渣态 As 的增加,能减少 As 的浸出。这是因为可交换态 As 一般吸附在土壤、腐殖质等表层上,在土壤中易于迁移转化,具有较强的活性和生物毒性,碳酸盐结合态 As 一般是在碳酸盐矿物上形成的共沉淀结合态,对环境条件特别是 pH 值最敏感,易重新释放出来而进入环境,因此,土壤中可交换态 As 和碳酸盐结合态 As 容易浸出。 FeMnO_x -As 和 OM-As 较为稳定,但在外界条件变化时也可释放出来。残渣态 As 存在于硅酸盐、原生和次生矿物等土壤的晶格中,不易释放,对环境的危害小,能长期稳定在土壤中^[14],不容易浸出。因此,EXC-As、CA-As

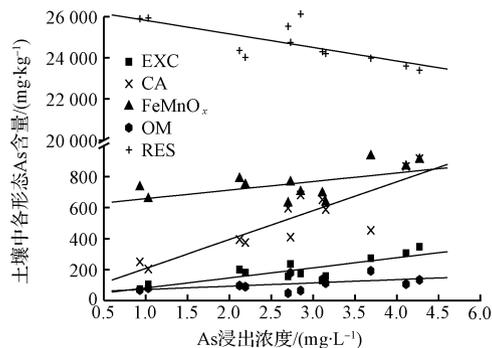


图 2 As 浸出浓度与各形态 As 含量的相关性

Table 2 Correlation between leaching concentration of As and different forms of As concentration

和 RES-As 含量是影响土壤中 As 浸出浓度变化的主要因素。

3 结论

1) 添加稳定剂可以提高土壤 pH 值、有机质含量、阳离子交换量。其中,粉煤灰对土壤 pH 提高起主要作用,粉碎花生壳和干化污泥对土壤有机质起主要作用。

2) 土壤中各形态 As 含量:残渣态 > 铁锰氧化物结合态 > 碳酸盐结合态 > 可交换态 > 有机结合态。粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳、硫酸亚铁对土壤中的 As 有较好的稳定化作用,使其从活性较高、迁移性较强的形态向活性较低、稳定性较高的形态转化,其中硫酸亚铁对土壤中 As 的稳定效果最好。当同时添加 10% 粉煤灰、10% 干化污泥和 1% 硫酸亚铁后,土壤中可交换态 As、碳酸盐结合态 As、铁锰氧化物结合态 As、有机结合态 As 含量显著降低,降幅分别为 62.3%、55.2%、29.6%、58.2%,残渣态 As 含量增加 8.1%。

3) 粉煤灰、干化污泥、硫酸亚铁能显著的降低土壤中 As 的浸出浓度,当同时添加 10% 粉煤灰、10% 干化污泥、1% 粉碎花生壳和 1% 硫酸亚铁后,As 浸出浓度最低,为 $0.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,稳定化效率达到了 74.8%。添加 KH_2PO_4 会使土壤中 As 浸出浓度增加,移动性增强,而且 KH_2PO_4 对土壤中 As 的活化作用大于粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳对 As 的钝化作用;硫酸亚铁对 As 的钝化作用大于 KH_2PO_4 对 As 的活化作用。

4) 土壤中 As 的浸出浓度与可交换态 As 和碳酸盐结合态 As 呈显著正相关,与残渣态 As 呈显著负相关。EXC-As、CA-As 和 RES-As 含量是影响土壤中 As 浸出浓度变化的主要因素。

5) 同时添加 10% 粉煤灰、10% 干化污泥、1% 粉碎花生壳和 1% 硫酸亚铁对土壤中 As 的稳定效果最好,As 浸出浓度最低。

参考文献

- [1] CUONG D. T., OBBARD J. P. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR sequential extraction procedure. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(8):1335-1346
- [2] 王永强,蔡信德,肖立中.多重金属污染农田土壤固化/稳定化修复研究进展. *广西农业科学*, 2009, 40(7):

- 881-888
WANG Yongqiang, CAI Xinde, XIAO Lizhong. Advances in immobilization/stabilization remediation in situ for heavy metal contaminated farmland soils. *Guangxi Agricultural Sciences*, **2009**, 40(7):881-888 (in Chinese)
- [3] GUO G. L., ZHOU Q. X., MA L. Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review. *Environmental Monitoring and Assessment*, **2006**, 116(1/2/3):513-528
- [4] 田杰. 赤泥对镉污染农田的稳定化修复及机理研究. 长沙:湖南农业大学硕士学位论文, **2011**
TIAN Jie. Study on mechanism and stabilization remediation of red mud in Cd contaminated soils. Changsha; Master Dissertation of Hunan Agriculture University, **2011** (in Chinese)
- [5] MICHAEL KOMÁREK A., ALES V., VOJTECH E. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: A review. *Environmental Pollution*, **2013**, 172:9-22
- [6] BONE B. D., BAMARD L. H., HILLS C. D. Guidance on the use of stabilization/solidification for the treatment of contaminated soil. Bristol; UK Environment Agency, **2004**
- [7] TANG J. X., SUN L. N., SUN T. H., et al. Research on the Arsenic and Cadmium-fixing effects of ameliorant in combined contamination soils//1st International Conference on Energy and Environmental Protection. International Conference on Equine Exercise Physiology, **2012**:2770-2774
- [8] ANNA F. B., MARCELLO G., ROBERTO P., et al. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 134:112-119
- [9] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 重金属污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展. *土壤通报*, **2013**, 44(6):1531-1536
ZHAO Shuhua, CHEN Zhiliang, ZHANG Taiping, et al. Advances in solidification/stabilization technology treatment of heavy metal contaminated soils. *Chinese Journal of Soil Science*, **2013**, 44(6):1531-1536 (in Chinese)
- [10] 李翔. 城市污泥用于矿山重金属污染土壤修复的实验研究. 北京:轻工业环境保护研究所硕士学位论文, **2012**
LI Xiang. Experimental study on remediation of heavy metal contaminated mining soils using municipal sewage sludge. Beijing; Master Dissertation of Environmental Protection Research Institute of Light Industry, **2012** (in Chinese)
- [11] Mohan D., Pittman C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 137(2):762-811
- [12] MENG S., WANG H. L., LIU H., et al. Evaluation of the ability of ferrihydrite to bind heavy metal ions: Based on formation environment, adsorption reversibility and ageing. *Applied Geochemistry*, **2014**, 45(4):114-119
- [13] 赵述华. 某金矿区高浓度砷污染土壤的稳定化修复及机理研究. 广州:华南理工大学硕士学位论文, **2013**
ZHAO Shuhua. Study on mechanism and stabilization remediation of high concentration of As contaminated soils from gold mining area. Guangzhou; Master Dissertation of South China University of Technology, **2013** (in Chinese)
- [14] TESSIER A., CAMPBELL P. G. C. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **1979**, 51(7):844-851
- [15] 毛艳丽, 张东丽, 曲余玲, 等. 半干法烧结烟气脱硫灰渣的资源化利用. *鞍钢技术*, **2011**(4):111-114
MAO Yanli, ZHANG Dong, QU Yuling, et al. Recycling of semidry sintering FGD residues. *Angang Technology*, **2011**(4):111-114 (in Chinese)
- [16] 陈同斌, 高定, 李新波. 城市污泥堆肥对栽培基质保水能力和有效养分的影响. *生态学报*, **2002**, 22(6):802-807
CHEN Tongbin, GAO Ding, LI Xinbo. Effects of sewage sludge compost on available nutrients and water retention ability of planting substrate. *Acta Ecologica Sinica*, **2002**, 22(6):802-807 (in Chinese)
- [17] 莫渊辉, 蔡全英, 王江海, 等. 城市污泥在矿山废弃地复垦的应用研究. *生态学杂志*, **2001**, 20(2):44-47
MO Cehui, CAI Quanying, WU Qitang. Application of sewage sludge to the abandoned mining land reclamation. *Chinese Journal of Ecology*, **2001**, 20(2):44-47 (in Chinese)
- [18] 华正伟. 城市污泥对风沙土改良及杨树生长的影响. 沈阳:辽宁大学硕士学位论文, **2012**
Hua Zhengwei. Effect of sewage-sludge on the aeolian sandy soil improvement and poplar growth. Shenyang; Master Dissertation of Liaoning University, **2012** (in Chinese)
- [19] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响. *农业环境科学学报*, **2009**, 28(6):1098-1105
WANG Liqun, LUO Lei, MA Yibing, et al. Effects of different amendments and incubation times on exchangeable cadmium in contaminated soils. *Journal of Agro-Environment Science*, **2009**, 28(6):1098-1105 (in Chinese)
- [20] 邹恒福, 刘国道, MICHAEL W., 等. 施用不同土壤改良剂对砖红壤交换性能影响的初步研究. *热带作物学报*,

- 2009, 20(11):1595-1601
 HUAN Hengfu, LIU Guodao, MICHAEL W., et al. Effect of different soil amendments on the exchange properties of latosol. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2009, 20(11): 1595-1601 (in Chinese)
- [21] 朱清根, 王润群, 易绣光, 等. 吉安市吉州区土壤阳离子交换量的测定与分析. *资源与环境科学*, 2013(14): 222-224
 ZHU Qinggen, WANG Runqun, YI Xiuguang, et al. Determination and analysis of soil cation exchange in Jizhou District of Ji'an City. *Resources and Environmental Science*, 2013(14): 222-224 (in Chinese)
- [22] 张敏. 化学添加剂对土壤砷生物有效性调控的效果和初步机理研究. 武汉: 华中农业大学硕士学位论文, 2009
 ZHANG Min. Influence of chemical additives on bioavailability of soil arsenic and its preliminary mechanisms. Wuhan; Master Dissertation of Huazhong Agriculture University, 2009 (in Chinese)
- [23] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展. *环境工程学报*, 2011, 5(7): 1441-1453
 CAO Xinde, WEI Xiaoxin, DAI Gelian, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils; A review. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7): 1441-1453 (in Chinese)
- [24] 缪德仁. 重金属复合污染土壤原位化学稳定化试验研究. 北京: 中国地质大学博士学位论文, 2010
 MIAO Deren. Chemical immobilization bench-scale studies on in-situ remediation of multi-heavy contaminated soils. Beijing; Doctor Dissertation of China University of Geosciences, 2010 (in Chinese)
- [25] MOORE T. J., RIGHTMIRE C. M., VEMPATI R. K. Ferrous iron treatment of soils contaminated with arsenic-containing wood-preserving solution. *Soil Sediment Contamination*, 2000, 9(4): 375-405
- [26] KIM J. Y., DAVIS A. P., KIM K. W. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 189-195
- [27] HARTLEY W., EDWARDS R., LEPP N. W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short-and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, 2004, 131: 495-504
- [28] CARLSON L., BIGHAM J. M., SCHWERTMANN U., et al. Scavenging of As from Acid mine drainage by Schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36: 1712-1719
- [29] 卢聪, 李青青, 罗启仕, 等. 场地土壤中有效态砷的稳定化处理及机理研究. *中国环境科学*, 2013, 33(2): 298-304
 LU Cong, LI Qingqing, LUO Qishi, et al. Stabilization treatment of available arsenic in contaminated soils and mechanism studies. *China Environmental Science*, 2013, 33(2): 298-304 (in Chinese)
- [30] DINESH M., CHARLES U. P. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 762-811
- [31] 闫旭. 改性花生壳与粉煤灰对含 Cr(VI) 废水的吸附试验研究. 沈阳: 沈阳建筑大学硕士学位论文, 2011
 YAN Xu. Study on the treatment of Cr(VI) wastewater by modified peanut shells and fly ash adsorption method. Shenyang; Master Dissertation of Shenyang Jianzhu University, 2011 (in Chinese)
- [32] 赵慧敏. 铁盐-生石灰对砷污染土壤固化/稳定化处理技术研究. 北京: 中国地质大学(北京) 硕士学位论文, 2010
 ZHAO Huimin. Study on solidification/stabilization technology of arsenic contaminated soil using molysite and quicklime. Beijing; Master Dissertation of China University of Geosciences (Beijing), 2010 (in Chinese)
- [33] 汤家喜, 梁成华, 杜立宇, 等. 复合污染土壤中砷和镉的原位固定效果研究. *环境污染与防治*, 2012, 33(2): 56-59
 TANG Jiayi, LIANG Chenghua, DU Liyu, et al. Research on situ fixed of arsenic and cadmium in contaminated soils. *Environmental Pollution and Control*, 2012, 33(2): 56-59 (in Chinese)
- [34] 孙媛媛. 几种调理剂对土壤砷形态及生物有效性的影响研究. 北京: 中国农业科学院硕士学位论文, 2011
 SUN Yuanyuan. Studies of effectiveness of several amendments on arsenic speciation and bioavailability. Beijing; Master Dissertation of Chinese Academy of Agriculture Sciences, 2011 (in Chinese)
- [35] 周娟娟, 高超, 李忠佩, 等. 磷对土壤 As(V) 固定与活化的影响. *土壤*, 2005, 37(6): 645-648
 ZHOU Juanjuan, GAO Chao, LI Zhongpei, et al. Effect of phosphorus addition on soil arsenic adsorption and mobilization. *Soils*, 2005, 37(6): 645-648 (in Chinese)