

刘继东, 杜平, 任杰, 等. 模拟降雨条件下赤泥对土壤盐碱化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(9): 1836–1843.

LIU Ji-dong, DU Ping, REN Jie, et al. Effects of bauxite residue on soil salinization-alkalization under simulated rainfall conditions[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1836–1843.

模拟降雨条件下赤泥对土壤盐碱化的影响

刘继东^{1,2}, 杜平², 任杰^{2,3}, 陈娟², 刘小莲^{1,2}, 徐刚¹, 吴明红^{1*}

(1.上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 2.中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3.北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

摘要: 为了解不同厚度赤泥在酸雨和雨水淋溶条件下对土壤盐碱化的影响, 以山西某堆场赤泥为研究对象, 采用土柱淋溶实验研究在模拟酸雨和雨水条件下, 覆盖不同厚度赤泥对土壤 pH、碱化度(ESP)以及电导率(EC)的影响。所用土壤为堆场附近背景土壤, 其 pH 为 8.68, 有机质含量为 25.66 g·kg⁻¹, 容重为 1.20 g·cm⁻³, 含水率为 12.01%。结果表明: 经淋溶后, 土壤 pH 在表层 0~10 cm 深度显著升高, 最大值达到 10.18; 在 10~30 cm 增加到 8.67~9.12, 与原始土壤相比升高较为明显; 在 30~60 cm 深度没有明显变化。除覆盖 5 cm 厚赤泥经雨水淋溶组之外, 其他实验组表层(0~10 cm)土壤 ESP 值均超过 15.00%, 土壤呈碱化状态; 在 10~40 cm 深度土壤 ESP 增加到 5.38%~14.70% 范围, 有碱化趋势, 对 40 cm 以下深度土壤碱化影响较小。所有实验组中土壤 EC 值仅略有增加, 对土壤盐化影响不明显。赤泥中钠、钾、镁、钙具有较强的迁移性, 淋出液中最大浓度分别为 125.86、2.23、57.13、209.07 mg·L⁻¹, 可能会对地下水造成潜在影响。在实验条件下, 赤泥对土壤碱化影响较为明显, 且碱化影响随覆盖赤泥厚度增加而增大, 酸雨淋溶比雨水淋溶影响更为严重。

关键词: 赤泥; 土柱; 酸雨淋溶; 盐碱化; 交换性盐基离子

中图分类号: S156.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2017)09-1836-08 **doi:** 10.11654/jaes.2017-0242

Effects of bauxite residue on soil salinization-alkalization under simulated rainfall conditions

LIU Ji-dong^{1,2}, DU Ping², REN Jie^{2,3}, CHEN Juan², LIU Xiao-lian^{1,2}, XU Gang¹, WU Ming-hong^{1*}

(1.College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2.State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3.College of Water Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: To understand the influence of alkaline substances from bauxite residue under simulated acid rain and rainfall, a soil column experiment with bauxite residue of different thicknesses was conducted. The soil saline-alkali indicators included soil pH, exchangeable sodium percentage(ESP), and electric conductivity(EC). The pH, organic matter, bulk density, and water content of the soil around the bauxite residues storage facility were 8.68, 25.66 g·kg⁻¹, 1.20 g·cm⁻³, and 12.01%, respectively. Results indicated that the pH of soil at 0~10 cm depth increased significantly, and the maximum pH was 10.18. Compared with the original soil, the soil pH at 10~30 cm depth increased to 8.67~9.12, and there were no obvious changes at 30~60 cm depth. The ESP of surface soils(0~10 cm) were lower than 15% in the condition of 5 cm bauxite residue coverage under simulated rainfall, while ESP in other conditions were higher than 15%, which indicated that the soil alkalization occurred. The soil ESP at 10~40 cm depth increased to 5.38%~14.70%, which presented a trend of alkalization. With only a slight increase of EC, the salinization of soil was not obvious. The maximum concentrations of the leachates Na, K, Mg, and Ca were 125.86,

收稿日期: 2017-02-28

作者简介: 刘继东(1991—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 从事固废污染物迁移与控制研究。E-mail: huankejidong@163.com

* 通信作者: 吴明红 E-mail: mhwu@shu.edu.cn

基金项目: 国家环境保护公益性行业科研专项(201509048)

Project supported: Special Fund for Scientific Research on Public Causes(201509048)

2.23, 57.13, and 209.07 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, which indicate strong migration, potentially influencing the groundwater. Under trial conditions, the effects of bauxite residue on soil alkalization were more significant and increased with the thickness of the bauxite residue coverage. Moreover, the effects were more serious with the acid rain leaching than with rainfall.

Keywords: bauxite residue; soil column; acid rain leaching; soil salinize-alkalization; exchangeable base cations

赤泥是氧化铝生产过程中排放的一种固体废弃物。因铝土矿品位、生产工艺不同,氧化铝企业每生产1 t 氧化铝外排赤泥 1~1.5 t^[1]。截至2014年,全球累积堆存赤泥 35 亿 t,并且以每年 1.2 亿 t 的速率增长^[2],目前我国累积堆存赤泥高达 3.5 亿 t^[3]。赤泥资源化利用主要用于制备去除污染物的吸附剂及催化剂等^[4-6]。由于赤泥含碱量高及返碱等特点,其大宗利用一直是世界性难题^[7-8]。现阶段赤泥主要采用堆场堆存的方式进行处置^[9],由于赤泥堆场占地面积巨大,表面干结的赤泥极易在风力作用下随扬尘进入到周边环境。赤泥堆场造成的环境问题已经成为限制氧化铝行业发展的瓶颈,同时也在一定程度上影响了堆场周边群众的农业生产,成为局部区域社会不安定因素。因此,科学评估赤泥堆场对周边环境尤其是对土壤环境的影响具有重要意义。

目前国内外关于赤泥的研究热点主要集中在赤泥经过改性后用于修复重金属污染、酸性物质和含磷物质污染的土壤,赤泥作为污染水体的吸附材料以及赤泥中稀有元素回收利用等。赤泥的性质随铝土矿品位、氧化铝生产工艺不同而不同,通常赤泥具有强碱性且含有多种重金属^[8]。赤泥中碱性物质的研究主要是其中碱性物质的去除,如 Zhu 等^[11]通过烧碱水洗等方式确定赤泥的脱碱机制为 $\text{Na}_6\text{CaAl}_6\text{Si}_6(\text{CO}_3)_2\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 先分解为 $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$,进而释放到周围环境介质中。Claudia 等^[10]与 Rai 等^[11]利用海水将赤泥中可溶性碱性物质转化到难溶矿物中以降低其碱性。Burke 等^[12]利用盐酸、石膏和海水对 pH 为 13 的赤泥样品进行中和,将 pH 降低到 10 以下。针对赤泥中碱性物质对环境的影响研究,多基于匈牙利赤泥库溃坝事故对周边环境造成的危害,如 William 等^[13]研究发现赤泥堆场溃坝事故周围 2 km 范围内的地表水和沉积物均呈强碱性;Winkler 等^[14]也有类似研究结果,认为赤泥溃坝会造成周围土壤碱化和高浓度钠盐。Anton 等^[15]采用土柱装置模拟赤泥库溃坝对周围土壤的影响,发现土壤中钠的浓度明显增加。Rékási 等^[16]模拟溃坝情形下碱性赤泥对土壤剖面的影响,发现土壤 pH 及可交换态和水溶态钠均有增加,且对 0~30 cm 深度土壤影响显著。针对赤泥堆场扬尘的特

征,Gelencsér 等^[17]发现在不利气象条件下,赤泥堆场表面能够通过扬尘方式向周围环境输送大量赤泥颗粒。赤泥中碱性物质进入土壤中会破坏土壤有机矿质复合体,使得土壤有机质含量降低造成土壤板结^[16]以及增加土壤中盐碱含量,造成土壤盐碱化。目前土壤盐碱化分级没有具体标准^[18],国内外学者普遍将土壤 pH 值、电导率(EC)、碱化度(ESP)等作为土壤盐碱化参数,将 $\text{pH} > 8.50$ 、 $\text{EC} > 4.00 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以及 $\text{ESP} > 15.00\%$ 作为盐碱土参考范围^[19-22]。因此,采用土壤 pH 值、EC、ESP 等参数表征土壤盐碱化程度,分析赤泥对周边土壤盐碱化影响,对赤泥堆场环境风险评估具有重要的指导意义。

本文采用土柱淋溶实验,模拟堆场溃坝后或常规状态下赤泥通过扬尘进入周边土壤的情形,采用土壤 pH、EC、ESP 等参数确定赤泥在不同降雨条件下对土壤盐碱化的影响。本研究目的为①确定不同厚度赤泥经过酸雨和雨水淋溶,对土壤盐碱化影响程度。②确定赤泥中钠、钾、镁、钙对地下水的潜在影响。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

赤泥样品取自山西某氧化铝公司赤泥堆场($38^\circ 46' 41.23''\text{N}$, $112^\circ 48' 2.39''\text{E}$),背景土壤采自堆场附近($38^\circ 46' 22.70''\text{N}$, $112^\circ 49' 24.57''\text{E}$)。土壤采集深度为 60 cm,分为 0~20、20~40、40~60 cm 三层,现场测定容重及含水量。将赤泥与背景土壤在实验室内自然风干,压碎混匀,研磨过 10 目筛用于装填土柱。采集的赤泥与背景土壤基本理化性质如表 1 所示,赤泥中主要氧化物含量见表 2。

因样品取样点位于太原附近,故本实验所用雨水的化学组成参考太原地区自然雨水组成配制^[23],每升雨水中含 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2.95 mg, CaCl_2 28.64 mg, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 11.88 mg, K_2SO_4 5.22 mg。考虑太原地区酸雨为硫酸和硝酸复合型,且极端酸性降雨 pH 值接近 4.2^[24],故模拟酸雨采用硫酸和硝酸质量比为 60:40 的酸溶液与去离子水混合,调节溶液 pH 值为 4.2 制得。

1.2 淋溶实验

淋溶实验参考文献[25],淋溶装置如图 1 所示,所

表 1 原始赤泥与土壤基本理化性质
Table 1 Selected physical and chemical properties of the initial samples

指标	原始赤泥	原始土壤		
		0~20 cm	20~40 cm	40~60 cm
pH	10.60	8.68	8.67	8.52
EC/mS·cm ⁻¹	0.83	0.18	0.17	0.15
ESP/%	38.27	0.52	1.46	2.35
SOM/g·kg ⁻¹	3.58	25.66	15.28	8.91
CEC/mol·kg ⁻¹	156.48	66.02	54.06	37.17
容重/g·cm ⁻³	1.12		1.20	
含水率/%	46.11		12.01	

用圆柱材质为有机玻璃,高 100 cm,内径 8 cm,侧壁每间隔 10 cm 预留土壤取样孔,底部预留漏斗形出水孔。土柱淋溶实验步骤:①装填土柱:依据容重 1.20 g·cm⁻³ 装填,分别按照采集分层顺序由深到浅将土壤样品分层装入土柱,每装填 5 cm 压实,每装填一层土壤调节含水率为 12.01%,共装填土壤 60 cm(最下部装填 10 cm 石英砂),土壤上面分别装填厚度为 5、15、25 cm 的赤泥(根据采样现场赤泥容重 1.12 g·cm⁻³,5、15、25 cm 厚度赤泥分别为 281.34、844.03、1 406.72 g),赤泥与土壤之间用 60 目尼龙纱网隔开。对照实验组只填土壤,不填赤泥。②淋溶过程:根据太原市近 10 年平均年降雨量约 500 mm,土柱内径为 8 cm,确定总淋溶量为 2.5 L,即相当于 1 年的降雨体积。根据预实验结果控制淋溶速率为 0.12 mL·min⁻¹(小雨雨量),在室温下(25℃)以连续淋溶的方式进行淋溶,待总淋溶量达到 2.5 L 时淋溶实验停止。淋溶实验分组及持续时间见表 3。③取样:淋溶期间在土柱底部出水口每 50 mL 收集淋出液样品;淋溶结束后在土柱侧壁 0、10、20、30、40、50、60 cm 深度取样孔分别取土壤样品,待自然风干后,压碎混匀研磨待测。

1.3 土壤盐碱度分析

赤泥及土壤 pH 采用电极法(NY/T 1121.2—2006)测定。称取过 10 目筛的风干样品 10.00 g 于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 25 mL 去离子水,内置搅拌子采

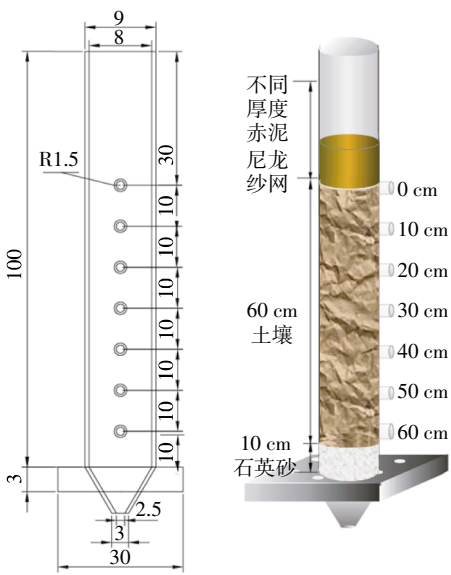


图 1 淋溶装置示意图
Figure 1 Schematic diagram of soil column

表 3 实验分组及淋溶过程
Table 3 Different groups and process of leaching experiments

赤泥厚度	酸雨淋溶		雨水淋溶	
	编号	总淋溶量 持续时间	编号	总淋溶量 持续时间
0 cm(对照组)	AR-CK	2.5 L 14 d	RF-CK	2.5 L 11 d
5 cm	AR-5	16 d	RF-5	16 d
15 cm	AR-15	22 d	RF-15	22 d
25 cm	AR-25	29 d	RF-25	29 d

用磁力搅拌器振荡 1 min,静置 30 min 后待测。
赤泥及土壤 EC 采用电极法(HJ 802—2016)测定。称取 20.00 g 过 10 目筛的风干样品于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 去离子水,在水平振荡器上室温振荡 30 min,静置 30 min 后待测。
赤泥及土壤 CEC 采用土壤交换性阳离子标准方法(NY/T 295—1995)测定。称取过 10 目筛风干样品 5.00 g 置于 100 mL 离心管中,加入 1 mol·L⁻¹ NH₄OAc (pH 7)溶液 60 mL 并充分搅拌均匀,3000 r·min⁻¹ 离心 5 min,上清液收集到 250 mL 容量瓶中,如此用上述乙酸铵溶液处理 2~3 次至无 Ca²⁺析出为止,最后用

表 2 赤泥中主要氧化物含量(%)
Table 2 Contents of major oxides in bauxite residue(%)

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	K ₂ O
22.67±0.21	18.71±0.13	15.42±0.19	14.80±0.16	5.33±0.07	4.78±0.08	1.27±0.08	0.33±0.03

注:表中数据为平均值±标准差。下同。
Note: Data in table are means value±standard deviation. The same below.

乙酸铵溶液定容待测。所有样品均做三个平行。土壤 ESP 为交换性钠与交换性阳离子的比值^[26]:

$$\text{ESP} = \frac{\text{交换性钠}}{\text{交换性阳离子总量}} \times 100\%$$

1.4 分析检测

赤泥和土壤 pH 值采用电极法 (FE20/FG2, Mettler-Toledo, 瑞士) 测定。样品 EC 值采用电导法 (S230-USP/EP, Mettler-Toledo, 瑞士) 测定。总有机碳利用 C/N 测定仪 (Multi N/C 3100, Analytik Jena, 德国) 测定, 有机质含量为总有机碳含量乘以系数 1.724 得到。CEC 值依据行业标准 (NY/T 295—1995) 制备样品, 经稀释后采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS 7500c, Agilent, 美国) 测定^[27]。矿物组成采用 X 射线衍射仪 (XRD D8 Advance, Bruker, 德国) 测定。氧化物含量分析采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF 1800, Shimadzu, 日本) 测定。

2 结果与讨论

2.1 赤泥淋溶对土壤 pH 的影响

淋溶后各实验组不同深度土壤 pH 如图 2 所示。酸雨淋溶导致覆盖 5、15、25 cm 厚度赤泥的土壤 pH 在 0~10 cm 深度显著增加, 最大值分别为 9.99、10.02 及 10.18。10~30 cm 深度土壤 pH 增加到 8.68~9.12 范围, 与对照组相比有较大幅度增加, 30~60 cm 深度土壤 pH 变化则不明显。雨水淋溶覆盖不同厚度赤泥的土壤 pH 变化趋势和酸雨淋溶变化一致, 在 0~10 cm 深度分别达到最大值 9.88、9.89 与 10.07, 在 10~30 cm 深度达到 8.67~8.96, 在 30~60 cm 深度没有明显变化。在实验条件下, 酸雨淋溶组土壤 pH 在 0~30 cm 深度范围内增加比雨水淋溶组更为明显。

表层 (0~10 cm) 土壤 pH 显著增加, 一方面是由于部分粒径极小的赤泥颗粒透过纱网进入表层土壤, 另一方面淋溶会导致赤泥中矿物部分溶解进入土壤^[28]。赤泥中主要矿物为加藤石 $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8]$ 、方钠石 $[(\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})_2\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 、方解石 (CaCO_3) 、赤铁矿 (Fe_2O_3) 等 (图 3), 与文献研究结果^[29-30]一致。赤泥经淋溶后, 方钠石、加藤石及方解石的响应峰值略有降低, 表明赤泥中的碱性矿物部分发生溶解, 导致表层土壤 pH 升高。酸雨淋溶组对土壤 pH 的影响大于雨水淋溶组, 由于酸雨淋溶溶液中 H^+ 能够快速与赤泥中的碱性矿物发生反应而溶解^[12], 导致土壤 pH 升高大于雨水淋溶组。

2.2 赤泥淋溶对土壤 ESP 的影响

土壤 ESP 可以表征土壤碱化程度, 当 ESP 值大

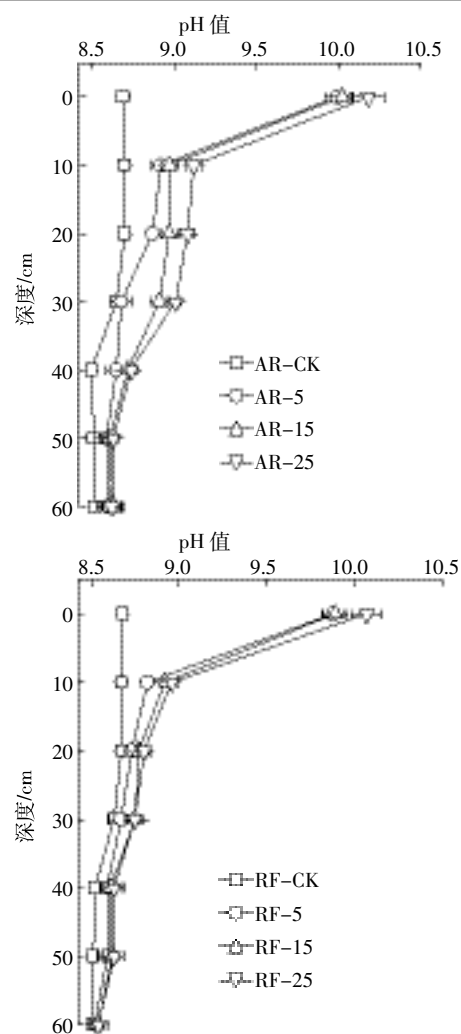


图 2 淋溶后不同深度土壤 pH 值

Figure 2 Changes of soil pH in different depths

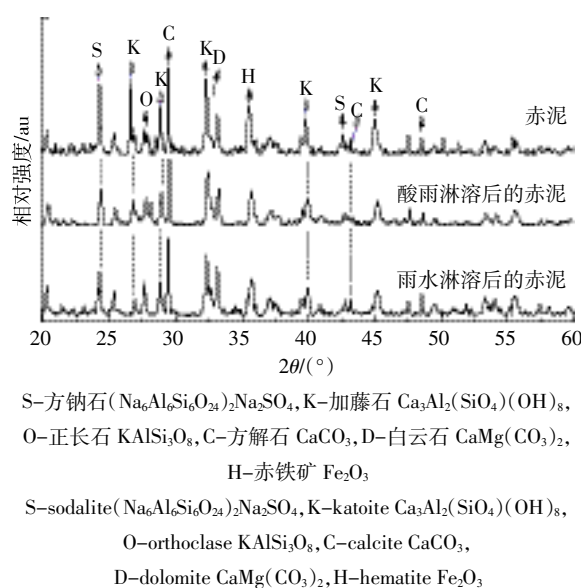


图 3 淋溶前后赤泥矿物组成

Figure 3 Changes of mineral composition in bauxite residue

于 15.00% 时表明土壤呈碱化状态^[22]。赤泥经淋溶后对土壤 ESP 的影响如图 4 所示。酸雨淋溶条件下, 实验组表层(0~10 cm)土壤 ESP 均超过 15.00%, 分别为 18.04%、22.70% 及 24.40%; 10~40 cm 深度范围土壤

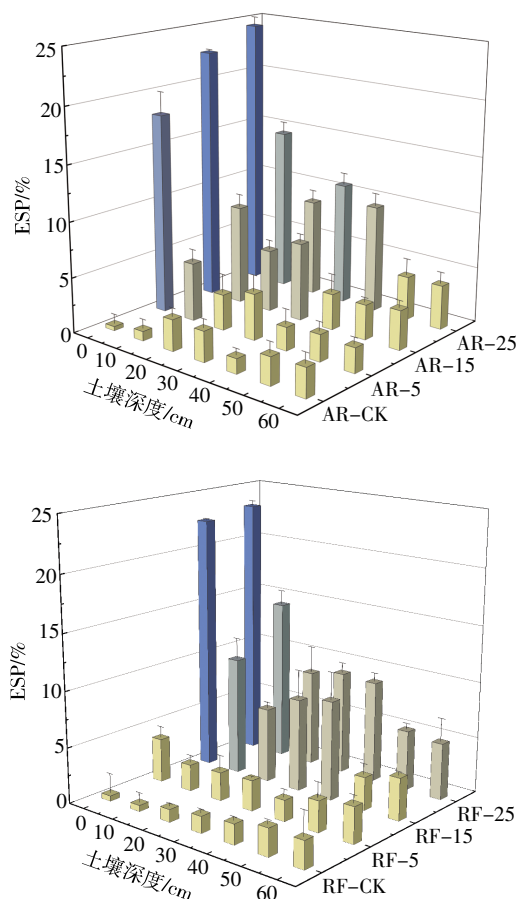


图 4 淋溶后不同深度土壤 ESP 变化

Figure 4 Changes of soil ESP in different depths

ESP 与对照组相比均有较为明显的增加; 40~60 cm 深度土壤 ESP 没有明显变化。雨水淋溶条件下, 覆盖 5 cm 厚度赤泥土壤 ESP 值仅有微量增加, 覆盖 5、15 cm 厚度赤泥表层土壤 ESP 均超过 15.00%, 分别为 22.63% 与 23.19%, 在 10~40 cm 深度显著增加, 40~60 cm 深度与对照组相比增加不明显。

赤泥在淋溶作用下主要对 0~40 cm 土壤产生碱化影响, 主要是由于赤泥中可溶性钠及部分碱性矿物中溶解的 Na^+ 随淋溶液进入到土壤中, 被土壤胶体及有机质等吸附而滞留^[16,31]。另外, 由于钠离子能够与土壤中的钙、镁等发生离子交换反应^[32-33], 使得土壤中交换性钠所占比重升高, 而钙、镁减小导致土壤 ESP 值升高。在实验条件下, 酸雨淋溶使土壤碱化程度比雨水淋溶更为严重, 因为酸雨淋溶使得赤泥中更多的含钠矿物发生溶解而进入土壤。

2.3 淋溶赤泥对土壤 EC 的影响

土壤 EC 值表征土壤中可溶性盐总量, 是土壤盐化参数之一。在不同淋溶条件下, 土壤 EC 值均随覆盖赤泥厚度的增加而增大, 且随土壤深度的增加而减小(表 4)。酸雨淋溶时, 上层(0~40 cm)土壤 EC 值增加显著, 最大为 $0.57 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 与对照组表层($0.17 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)相比有较大幅度增加; 40~60 cm 土壤 EC 无明显变化。雨水淋溶时, 土壤 EC 值在 0~40 cm 深度增加同样较为明显, 最大为 $0.48 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$; 在 40~60 cm 没有明显变化。淋溶使土壤中可溶性盐分大量流失, 导致土壤 EC 整体偏低。而淋溶造成土壤 pH 明显升高, 强碱性环境下, 赤泥及土壤中多为难溶性盐, 也是水溶性盐离子浓度较低的原因之一^[34]。由于酸雨淋溶液具有更强的酸性, 促进赤泥中少量的盐基离子释

表 4 淋溶后不同深度土壤 EC 值变化($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Table 4 Changes of soil EC in different depths($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)

处理组	0 cm	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	50 cm	60 cm
AR-CK	$0.17 \pm 0.003\text{e}$	$0.19 \pm 0.002\text{e}$	$0.17 \pm 0.005\text{ef}$	$0.16 \pm 0.001\text{c}$	$0.14 \pm 0.005\text{e}$	$0.14 \pm 0.003\text{bc}$	$0.13 \pm 0.001\text{bc}$
AR-5	$0.39 \pm 0.001\text{c}$	$0.26 \pm 0.003\text{cd}$	$0.21 \pm 0.001\text{bcde}$	$0.18 \pm 0.005\text{bc}$	$0.16 \pm 0.005\text{bc}$	$0.14 \pm 0.004\text{abc}$	$0.13 \pm 0.002\text{bc}$
AR-15	$0.49 \pm 0.001\text{b}$	$0.28 \pm 0.005\text{b}$	$0.24 \pm 0.001\text{bc}$	$0.19 \pm 0.002\text{ab}$	$0.17 \pm 0.002\text{ab}$	$0.15 \pm 0.005\text{ab}$	$0.13 \pm 0.003\text{ab}$
AR-25	$0.57 \pm 0.002\text{a}$	$0.37 \pm 0.001\text{a}$	$0.26 \pm 0.001\text{ab}$	$0.21 \pm 0.003\text{a}$	$0.19 \pm 0.001\text{a}$	$0.15 \pm 0.002\text{a}$	$0.14 \pm 0.002\text{a}$
RF-CK	$0.18 \pm 0.005\text{e}$	$0.18 \pm 0.002\text{e}$	$0.17 \pm 0.004\text{df}$	$0.16 \pm 0.004\text{c}$	$0.14 \pm 0.004\text{e}$	$0.13 \pm 0.001\text{c}$	$0.11 \pm 0.001\text{d}$
RF-5	$0.31 \pm 0.002\text{d}$	$0.22 \pm 0.002\text{de}$	$0.19 \pm 0.001\text{def}$	$0.17 \pm 0.002\text{bc}$	$0.15 \pm 0.003\text{de}$	$0.14 \pm 0.002\text{bc}$	$0.11 \pm 0.002\text{d}$
RF-15	$0.41 \pm 0.001\text{c}$	$0.27 \pm 0.004\text{bc}$	$0.22 \pm 0.002\text{bcd}$	$0.16 \pm 0.001\text{c}$	$0.15 \pm 0.002\text{cd}$	$0.15 \pm 0.003\text{abc}$	$0.11 \pm 0.002\text{d}$
RF-25	$0.48 \pm 0.002\text{b}$	$0.29 \pm 0.007\text{b}$	$0.26 \pm 0.005\text{a}$	$0.20 \pm 0.005\text{a}$	$0.18 \pm 0.004\text{ab}$	$0.15 \pm 0.001\text{a}$	$0.12 \pm 0.002\text{cd}$

注: 同列不同小写字母表示不同组之间在 0.05 水平上存在显著性差异($n=3$)。

Note: The different normal letters in the same columns indicate significant difference among groups at 0.05 level($n=3$).

放及矿物溶解释放,使得土壤 EC 值升高比雨水淋溶明显。国内外学者通常认为,当土壤 EC 值超过 $4.00 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时土壤有盐化的趋势^[3,18,32]。因此,赤泥经淋溶后,土壤 EC 值虽有增加,但短期内不会造成土壤盐化风险。

已有的研究表明,赤泥中的钠具有较大迁移性^[15,35]。对土壤中的钠与土壤盐碱化参数进行相关性分析(表 5)发现,赤泥经酸雨淋溶时,土壤中的钠与土壤 pH、EC、ESP 均在 0.01 水平上具有显著相关性,相关系数在 0.887 以上。雨水淋溶时,除覆盖 5 cm 厚度赤泥组土壤中的钠与盐碱化参数在 0.01 水平上相关性不显著外,其他组土壤中的钠与盐碱化参数相关性系数高达 0.903 以上,且不同淋溶条件下的对照组中,土壤中的钠与土壤 pH、EC 之间没有显著相关性。以上结

表 5 土壤中交换性钠与土壤盐碱化参数之间的相关性

Table 5 Correlations between exchangeable sodium and soil salinity parameters

处理组	pH	EC	ESP	处理组	pH	EC	ESP
AR-CK	-0.201	-0.334	0.944**	RF-CK	-0.246	-0.521	0.867*
AR-5	0.994**	0.936**	0.994**	RF-5	0.818*	0.713	0.827*
AR-15	0.997**	0.950**	0.992**	RF-15	0.980**	0.962**	0.987**
AR-25	0.993**	0.887**	0.930**	RF-25	0.960**	0.923**	0.903**

注:* 在 0.05 水平具有显著相关性;** 在 0.01 水平具有显著相关性。

Note:* Significant at the 0.05 probability level;** Significant at the 0.01 probability level.

果也验证了之前赤泥对土壤 ESP 的影响,说明钠是土壤碱化的主要原因之一,与李彬等^[36]研究结果一致,并且说明对土壤盐碱化参数具有显著相关性的钠主要来自赤泥。

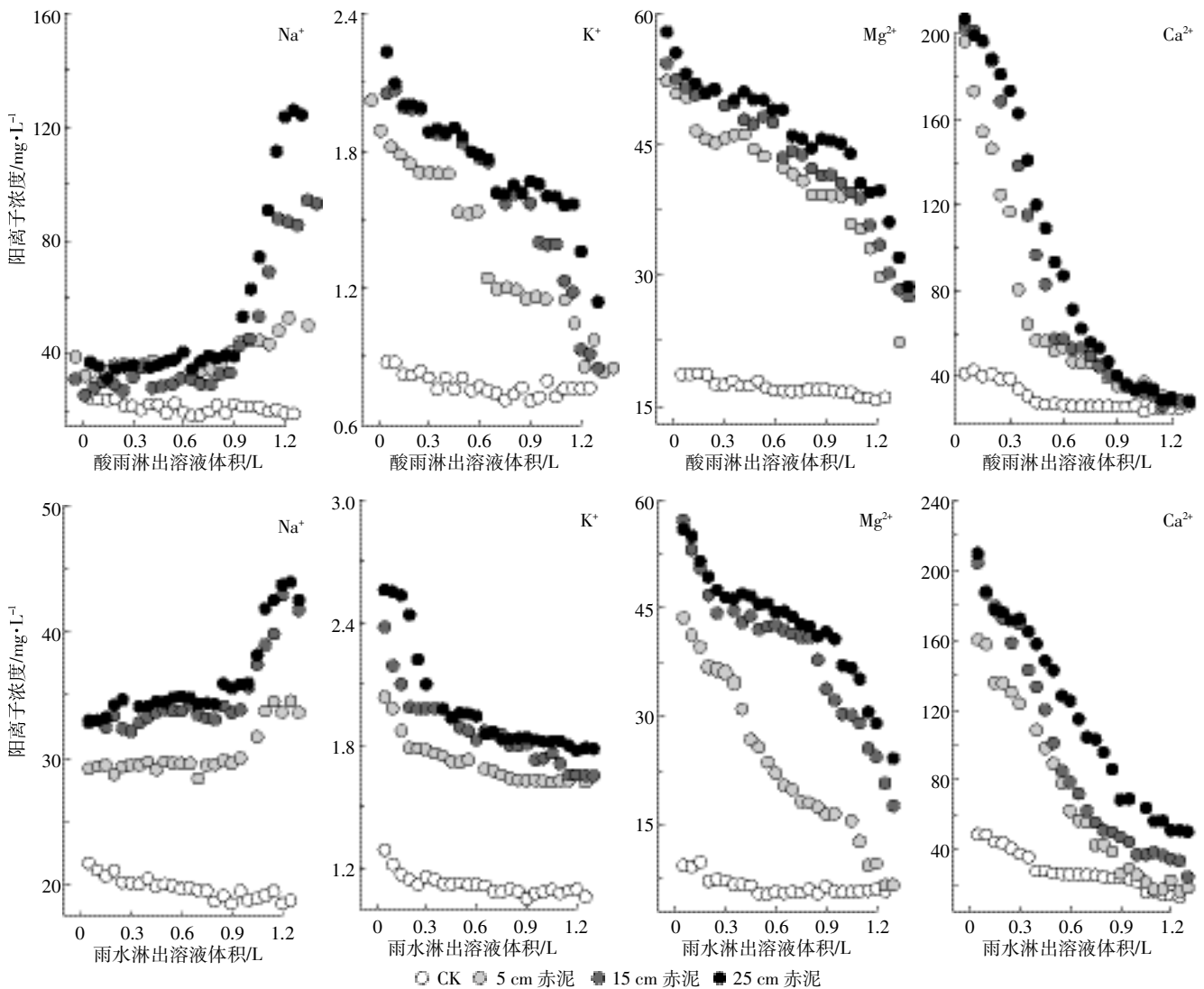


图 5 淋出溶液中各阳离子浓度变化

Figure 5 Concentration changes of cation in the leachate

2.4 淋出液中阳离子浓度变化

赤泥中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的淋溶特性见图 5。酸雨淋溶条件下, 在淋出液体积小于 0.9 L 时, Na^+ 浓度维持在 $37.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 趋于稳定, 在淋溶后期 Na^+ 迅速升高达到 $125.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。淋出液中的 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度均随淋出液体积增加而逐渐降低, 与安思危等^[37] 研究结果一致, 最大浓度分别为 2.23 、 57.13 、 $209.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。雨水淋溶条件下, 淋出液中四种离子浓度变化趋势与酸雨一致, 其中 Na^+ 在淋溶后期达到最大浓度 $43.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

土壤中上述四种阳离子主要以矿物态、交换态/络合态、水溶态等形态存在^[31-32]。淋溶初期, 赤泥中溶解的 Na^+ 与土壤胶体中交换性钙、镁等发生离子交换反应而滞留在土壤中^[38], 使得淋溶液中的 Na^+ 浓度较低, 而来源于赤泥的钙、镁, 以及土壤中被钠交换出的钙、镁导致淋出液中这两种离子的浓度较高。淋溶后期, 淋出液中 Na^+ 浓度逐渐升高主要是由于土壤中离子交换反应达到平衡, 赤泥中溶解的 Na^+ 随淋溶液迁移。由于酸雨淋溶导致赤泥中更多的钠溶解, 因而淋出液中 Na^+ 离子浓度明显比雨水淋出液高。

3 结论

(1) 模拟降雨淋溶赤泥, 土壤 pH 在表层 (0~10 cm) 显著增加, 最大值达到 10.18, 10~30 cm 升高到 8.67~9.12 范围, 在 30 cm 以下深度变化不明显; 土壤 ESP 和 EC 在 0~40 cm 范围内增幅明显, 最大分别为 24.40% 与 $0.57 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 40 cm 深度以下无明显变化; 淋出液中 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子浓度在淋溶过程中逐渐降低, Na^+ 浓度淋溶前期保持不变, 后期增加显著。

(2) 淋溶赤泥对 0~40 cm 深度范围土壤碱化影响较大, 对 40 cm 深度以下土壤没有影响, 且土壤盐碱化影响随覆盖赤泥厚度增加而增加; 在实验条件下, 酸雨淋溶导致土壤碱化程度大于雨水淋溶。

(3) 进入到土壤中的可溶性盐分随淋溶液向下迁移, 短期内不会造成土壤盐化风险。赤泥中的钠、钾、镁、钙具有较强的迁移性, 导致其在淋出液中浓度较高, 可能对地下水造成潜在影响。

参考文献:

[1] Zhu X B, Li W, Guan X M. An active dealkalization of red mud with roasting and water leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286:85-91.
[2] Zhu F, Li X F, Xue S G, et al. Natural plant colonization improves the physical condition of bauxite residue over time[J]. *Environmental Sci-*

ence and Pollution Research, 2016, 23(22): 22897-22905.

- [3] 朱 峰, 韩福松, 薛生国, 等. 氧化铝赤泥堆场团聚体的分形特征[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1316-1323.
ZHU Feng, HAN Fu-song, XUE Sheng-guo, et al. Fractal characteristics of bauxite residue aggregates in red mud yard[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(6): 1316-1323.
[4] 康雅凝, 李华楠, 徐冰冰, 等. 酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 1790-1796.
KANG Ya-ning, LI Hua-nan, XU Bing-bing, et al. Catalytic ozonation of nitrobenzene in water by acidification-activated red mud[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(5): 1790-1796.
[5] 刘 平, 秦 晶, 王 超. 赤泥强化型河岸带模拟系统对再生水中磷去除效果的研究[J]. 环境科学, 2011, 32(4): 1015-1019.
LIU Ping, QIN Jing, WANG Chao. Performance of phosphorus removal by simulated riparian zone enhanced with red mud treating reclaimed water[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(4): 1015-1019.
[6] 李华楠, 徐冰冰, 齐 飞, 等. 响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4376-4385.
LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, et al. Preparation of red mud loaded Co catalysts: Optimization using response surface methodology (RSM) and activity evaluation[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(11): 4376-4385.
[7] 张以河, 王新珂, 吕凤柱, 等. 赤泥脱碱及功能新材料研究进展[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7): 3384-3390.
ZHANG Yi-he, WANG Xin-ke, LÜ Feng-zhu, et al. Study progress of alkali removal from red mud and novel functional materials[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(7): 3384-3390.
[8] 任 杰, 刘继东, 陈 娟, 等. 醋渣和糠醛渣对赤泥中重金属稳定性的影响[J]. 环境科学研究, 2016, 29(12): 1895-1903.
REN Jie, LIU Ji-dong, CHEN Juan, et al. Effects of vinegar and furfural residue on metal stability in bauxite residue[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(12): 1895-1903.
[9] Power G, Gräfe M, Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1): 33-45.
[10] Claudia B, Carlo C, Paolo M, et al. Reuse of a treated red mud bauxite waste: Studies on environmental compatibility[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B117: 55-63.
[11] Rai S, Wasewar K L, Lataye D H, et al. Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi's methodology[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2013, 10(2): 305-314.
[12] Burke I T, Peacock C L, Lockwood C L, et al. Behavior of aluminum, arsenic, and vanadium during the neutralization of red mud leachate by HCl, gypsum, or seawater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6527-6535.
[13] William M M, Adam J P, Burke I T, et al. Dispersal and attenuation of trace contaminants downstream of the Ajka bauxite residue (red mud) depository failure, Hungary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(12): 5147-5155.
[14] Winkler D. Collembolan response to red mud pollution in Western

- Hungary[J]. *Applied Soil Ecology*, 2014, 83:219–229.
- [15] Anton A, Rékúsi M, Uzinger N, et al. Modelling the potential effects of the hungarian red mud disaster on soil properties[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223(8):5175–5188.
- [16] Rékúsi M, Feigl V, Uzinger N, et al. Effects of leaching from alkaline red mud on soil biota: Modelling the conditions after the Hungarian red mud disaster[J]. *Chemistry and Ecology*, 2013, 29(8):709–723.
- [17] Gelencsér A, Kovács N, Turóczy B. The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potential health effects of fugitive dust[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4):1608–1615.
- [18] Chu L L, Kang Y H, Wan S Q. Effects of water application intensity of microsprinkler irrigation on water and salt environment and crop growth in coastal saline soils[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2015, 14(10):2077–2089.
- [19] Zhu F, Liao J X, Xue S G, et al. Evaluation of aggregate microstructures following natural regeneration in bauxite residue as characterized by synchrotron-based X-ray micro-computed tomography[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 573:155–163.
- [20] 肖克飏, 吴普特, 雷金银, 等. 不同类型耐盐植物对盐碱土生物改良研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(12):2433–2440.
- XIAO Ke-biao, WU Pu-te, LEI Jin-yin, et al. Bio-reclamation of different halophytes on saline-alkali soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(12):2433–2440.
- [21] 程镜润, 陈小华, 刘振鸿, 等. 脱硫石膏改良滨海盐碱土的脱盐过程与效果实验研究[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(6):1505–1513.
- CHENG Jing-run, CHEN Xiao-hua, LIU Zhen-hong, et al. The experimental study on the process and effect to the FGD-gypsum as an improvement in coastal saline-alkali soil[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(6):1505–1513.
- [22] 马文超, 于会彬, 席北斗, 等. 乌梁素海湖滨带盐碱土碱化参数与特征分析[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(3):696–702.
- MA Wen-chao, YU Hui-bin, XI Bei-dou, et al. Parameters and characteristics of saline soils around Ulansuhai Nur[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(3):696–702.
- [23] 姚孟伟, 郭晓方, 闫雨龙, 等. 太原市降水化学特征及来源分析[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(11):4864–4870.
- YAO Meng-wei, GUO Xiao-fang, YAN Yu-long, et al. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Taiyuan, China[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(11):4864–4870.
- [24] 姚孟伟. 太原市大气降水化学特征及来源分析[D]. 太原: 太原科技大学, 2014.
- YAO Meng-wei. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Taiyuan, China[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science & Technology, 2014.
- [25] 刘继东, 任杰, 陈娟, 等. 酸雨淋溶条件下赤泥中重金属在土壤中的迁移特性及其潜在危害[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(1):76–84.
- LIU Ji-dong, REN Jie, CHEN Juan, et al. Migration characteristics and potential hazards of heavy metals from bauxite residue to soil under simulated acid rain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1):76–84.
- [26] Xue S G, Zhu F, Kong X F, et al. A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (red mud)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2):1120–1132.
- [27] Yang X Y, Hou Q Y, Yang Z F, et al. Solid-solution partitioning of arsenic(As) in the paddy soil profiles in Chengdu Plain, Southwest China[J]. *Geoscience Frontiers*, 2012, 3(6):901–309.
- [28] Santini T C, Fey M V, Robert J G. Experimental simulation of long term weathering in alkaline bauxite residue tailings[J]. *Metals*, 2015, 5(3):1241–1261.
- [29] Gräfe M, Power G, Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1):60–79.
- [30] Snars K, Gilkes R J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 46(1):13–20.
- [31] 刘俐, 周友亚, 宋存义, 等. 模拟酸雨淋溶下红壤中盐基离子释放及缓冲机制研究[J]. *环境科学研究*, 2008, 21(2):49–55.
- LIU Li, ZHOU You-ya, SONG Cun-yi, et al. Release of basic cations in red soil under simulated acid rain and buffering mechanism[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, 21(2):49–55.
- [32] Chaganti V N, Crohn D M, Šimuněk J. Leaching and reclamation of a biochar and compost amended saline-sodic soil with moderate SAR reclaimed water[J]. *Agricultural Water Management*, 2015, 158:255–265.
- [33] Qadir M, Steffens D, Yan F, et al. Sodium removal from a calcareous saline-sodic soil through leaching and plant uptake during phytoremediation[J]. *Land Degradation & Development*, 2003, 14(3):301–307.
- [34] Zhu F, Hang N, Xue S G, et al. Effects of binding materials on microaggregate size distribution in bauxite residues[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23:23867–23875.
- [35] Ruyters S, Mertens J, Vassilieva E, et al. The red mud accident in Ajka (Hungary): Plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4):1616–1622.
- [36] 李彬, 王志春. 苏打碱化土壤交换性阳离子与相关性分析[J]. *中国农学通报*, 2008, 24(6):271–275.
- LI Bin, WANG Zhi-chun. Exchangeable cations and correlations of sodic soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2008, 24(6):271–275.
- [37] 安思危, 孙涛, 马明, 等. 中亚热带常绿阔叶林湿沉降过程中盐基离子变化特征[J]. *环境科学*, 2015, 36(12):4414–4419.
- AN Si-wei, SUN Tao, MA Ming, et al. Dynamic characteristics of base cations during wet deposition in evergreen broad-leaf forest ecosystem[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(12):4414–4419.
- [38] Zhang Y G, Xu Z W, Jiang Y, et al. Soil exchangeable base cations along a chronosequence of *Caragana microphylla* plantation in a semi-arid sandy land, China[J]. *Journal Arid Land*, 2013, 5(1):42–50.