

赤泥和堆肥对土壤锌形态转化的影响

高卫国¹, 黄益宗¹, 孙晋伟^{1,2}, 石孟春^{1,2}

(1. 中澳联合土壤实验室,中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 广西大学林学院, 广西 南宁 530001)

摘要:通过室内土壤培养试验,研究单独添加赤泥或堆肥以及两种添加物一起添加对土壤锌形态转化的影响。结果表明,单独添加赤泥或堆肥均可以降低土壤中交换态-Zn 的比例,提高铁锰氧化物结合态-Zn 和有机结合态-Zn 的比例。与对照相比,添加 5%赤泥,培养 1 个月后土壤中交换态-Zn 在 Zn 形态中的比重由 51%下降到 0%; 铁锰氧化物结合态-Zn 和有机结合态-Zn 的比重由 31%和 7%分别提高到 66%和 13%。说明赤泥和堆肥均可以固定土壤中的 Zn,降低 Zn 的植物有效性。试验还表明,赤泥和堆肥一起应用到污染土壤中,其固定土壤 Zn 的效果比单独添加堆肥时好。

关键词:赤泥;土壤;锌;形态;固定;堆肥

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-0879-05

Effects of Compost and Red Mud on the Transformation of Zn Speciation in Soil

GAO Wei-guo¹, HUANG Yi-zong¹, SUN Jin-wei^{1,2}, SHI Meng-chun^{1,2}

(1. Research Center for Eco-environmental Sciences, CAS, Beijing 100085, China; 2. College of Forestry, Guangxi University, Nanning 530001, China)

Abstract: An indoor soil column cultivation experiment was carried out to investigate the effects of compost and red mud on the transformation of zinc (Zn) speciation. After adding 5% (by weight) red mud, 10% (by weight) compost, and 5% red mud and 10% compost together, the soil columns were cultivated for 3 months in 9 replicates. We kept water in soil to maintain 60% of field holding capacity at room temperature (25 °C). Three replicates were sampled each month, and speciation of Zn was measured using a sequential extraction method. We found that individual amendment of red mud or compost into soil could both reduce the percentage of exchangeable-Zn, and increase the proportion of organic and Fe-Mn oxide fractions. When compared with the control, 5% RM (red mud) amendment could significantly reduce the exchangeable Zn fraction in soil from 51% to 0% after one month cultivation. However, the Fe-Mn oxide and organic fractions were significantly increased from 31% and 7% to 66% and 13%, respectively. This phenomenon was maintained for 3 months. Our results showed that both red mud and compost could immobilize the Zn in soil, reducing its bioavailability. We also found that the red mud and compost when applied together enhanced the immobilization of Zn more effectively than single compost amendment.

Keywords: red mud; compost; soil; zinc; speciation; immobilization

土壤重金属污染是一个世界范围内的环境问题。重金属在土壤中富集,将对食品安全和土壤环境造成严重威胁。Zn 是植物生长发育过程中必需的微量元素之一,土壤缺 Zn 将直接影响植物的各种代谢活动,

不利于植物生长;但是土壤 Zn 过量时,将导致土壤退化、植物受毒害且影响作物的产量和品质,污染物可通过食物链途径进入人体,从而危害人类健康。为了应对这些风险,人们已经发展多种技术,修复遭受包括 Zn 在内的重金属污染土壤。其中重金属原位固定被人们认为是比较好的修复方法之一。原位固定是指向污染土壤中添加一化学添加剂,降低污染物的植物有效性,从而减少污染物向植物迁移的一种修复方法^[1]。

收稿日期:2007-09-06

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-442);
国家自然科学基金项目(30671204)

作者简介:高卫国(1984—),男,硕士研究生,研究方向为土壤重金属污染的化学修复和植物营养。

通讯作者:黄益宗 E-mail: hyz@rcees.ac.cn

迄今为止,许多不同种类的添加剂已经被报道具有固定土壤重金属的作用,这些添加剂包括生石灰^[2]、磷酸盐^[3,4]和废水处理中的剩余污泥^[5],还有一些其他工业废弃物如沸石^[6]、钢砂^[7]等。

赤泥(Red Mud)是制铝工业从铝土矿中提炼氧化铝后残留的一种红色泥状固体废物,又称红泥,是有色金属工业中主要工业废渣之一,一般生产 1 t 氧化铝可产生 1.0~1.4 t 赤泥。随着科学技术的发展,原铝的需求越来越大,这意味着产生的赤泥量将不断增加。目前,全世界每年产生约 5 000 万 t 赤泥,我国的赤泥排放量每年大约也有 400 万 t 以上^[8],而国内外对赤泥处置通用的方法是堆存,这将长期占有大量耕地,从而浪费土地资源。对赤泥的综合利用也有较多报道,赤泥一般可以作为水泥生产材料、塑料填料、其他充填料、硅肥等来应用^[9],赤泥还可以对水体和土壤中重金属离子、有毒非金属离子、有机氯、染料颜料等污染进行修复。赤泥可以固定土壤中的磷,从而减少磷元素的流失^[10]。赤泥固定土壤重金属的研究较少有报道^[11~13],其对土壤 Zn 形态变化的影响更是没有见报道。本文主要研究添加与不添加堆肥的条件下赤泥对土壤 Zn 形态变化的影响,为 Zn 污染土壤修复及赤泥的综合利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为采自浙江省嘉兴市九里村水稻田 0~25 cm 的表土,土壤采回后经风干、磨细和过 2 mm 筛,装入封口袋中备用。土壤 pH 值 4.95,土壤颗粒分布为 22.9% 粘粒,63.1% 粉粒和 5.3% 砂粒,有机质含量 28.7 g·kg⁻¹,CEC 7.45 cmol·kg⁻¹^[14]。

1.2 供试赤泥

赤泥购自山东铝业股份有限公司经研磨过 100 目筛,其基本理化性质如表 1 所示^[10]。

1.3 供试堆肥

堆肥由中国科学院生态环境研究中心水污染控制技术研究室提供,为武汉市动物园的动物粪便加工产品,其基本理化性质如表 2 所示。

1.4 实验方法

试验设 4 个处理:(1)对照(CK),不加赤泥和堆肥;(2)5% 赤泥;(3)10% 堆肥;(4)5% 赤泥+10%堆肥。土壤培养所用容器为 100 mL 聚乙烯离心管,每个离心管装土 100 g。为了得到 Zn 污染土壤,试验前先在土壤中添加 1 000 mg·kg⁻¹ Zn (ZnCl₂),并在室温条件下培养 2~3 周。按试验设置用量加入上述不同的赤泥和堆肥,与土壤充分混匀,试验 9 次重复。

试验在 (25±2)℃的恒温培养间内进行,每隔 1 d 用去离子水给土壤补充水分,使土壤水分达到田间持水量的 70%左右。

1.5 Zn 形态分析

分别在 1、2 和 3 个月后取出部分重复,然后风干土壤,过 2 mm 筛,密封保存,以备分析。土壤中 Zn 形态分析采用 Tessier 等提出的分级提取方法提取^[15],取 1 g 风干土放入 50 mL 聚乙烯离心管中,按照下述方法进行分级提取:

交换态 (简称 Exch): 向离心管中加入 1 mol·L⁻¹ MgCl₂ 8 mL,振荡提取 1 h;

碳酸盐结合态(Carb):提取交换态剩余的残渣再加入 8 mL 1 mol·L⁻¹ NaOAc (以 HOAc 调节 pH 到 5.0),振荡提取 5 h;

铁锰氧化物结合态(简称 Fe/Mn):上步提取残渣加入 8 mL 0.04 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl(以 25% HOAc 溶解),于 96 ℃下提取 6 h,期间不时振荡;

有机结合态(简称 OM):提取铁锰氧化物结合态后的残渣先加入 2 mL 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃ 和 3 mL 30% H₂O₂以 HNO₃ 调节 pH 到 2),加热到 85 ℃并持续 2 h,期间不时搅动,然后再加入 3 mL 0.02 mol·L⁻¹

表 1 赤泥的基本化学性质
Table 1 Some basic properties of Red mud

成分	CaO+MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	pH
含量/%	14.4	11.5	26.7	10.5	5.6	0.3	13.7	>10.0

表 2 堆肥中各种金属含量分析
Table 2 The contents of heavy metals in the compost

重金属	Al	Fe	Mg	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Ni	As	Cd
含量/mg kg ⁻¹	14 250.0	8 900.4	5 548.0	414.0	176.6	90.7	34.8	21.6	16.9	2.8	0.4

HNO_3 , 再于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 3 h , 期间不时搅动。加热结束后取出离心管, 待冷却后加入 $3\text{ mL } 3.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{OAc}$ (溶解于 $20\%\text{ HNO}_3$), 于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡 30 min ;

残渣态 (简称 Resid): 提取有机结合态后的残渣土壤风干后, 移入消煮管, 采用 $\text{HCl}-\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ 法进行消煮, 直至样品变为灰白。

每步提取完之后, 在 $10\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 20 min , 以分离土壤与提取液, 提取液用滤纸过滤后, 采用 ICP-OES 测定其中的 Zn 含量。所测数据全部用 SPSS 软件进行 ANOVA 统计检验。

2 结果与讨论

2.1 单独添加赤泥对土壤 Zn 形态转化的影响

参考图 1, 图中 CK-1、CK-2、CK-3 分别表示对照处理培养 1、2、3 个月后的 Zn 形态变化; RM-1、RM-2、RM-3 分别表示添加赤泥处理培养 1、2、3 个月后的 Zn 形态变化。可以看到, 在不加赤泥和堆肥的对照处理 (CK) 中, 培养 1、2 和 3 个月后 Exch-Zn (交换态 Zn) 在所有 Zn 形态总和中所占的比重分别为 51% 、 37% 和 44% , Fe/Mn-Zn (铁锰氧化物结合态) 所占比重分别为 31% 、 34% 和 23% , Carb-Zn (碳酸盐结合态) 所占比重分别为 9% 、 7% 和 18% , OM-Zn (有机结合态) 所占比重分别为 7% 、 7% 和 6% , Resid-Zn (残渣态) 分别为 0% 、 12% 和 8% , 说明此时土壤中主要以 Exch-Zn 和 Fe/Mn-Zn 结合态形式存在。

添加 5% 赤泥, 培养 1、2 和 3 个月后土壤中 Exch-Zn 没有检测到, 说明赤泥可固定土壤中的 Zn, 减少其以交换态形式存在; Fe/Mn-Zn 和 OM-Zn 所占比重均提高 1 倍左右, 培养 1、2 和 3 个月后 Fe/Mn-Zn 所占比重分别为 66% 、 66% 和 55% , OM-Zn 分别为 13% 、 12% 和 13% ; Resid-Zn 所占比重也有所提高, 分别为 13% 、 14% 和 11% ; 而 Carb-Zn 所占比重与添加赤泥前变化不大。

赤泥可以降低土壤中 Exch-Zn 的比重, 提高 Fe/Mn-Zn 和 OM-Zn 的比重。这一方面是由于赤泥中含有碱性粒子, 添加到土壤中后, 使得土壤 pH 显著提高, 从而改变土壤的结构组成^[16], 使得交换态 Zn 与土壤颗粒结合而降低其在土壤中的移动性。另一方面, 赤泥中含有的某些阳离子对土壤有效 Zn 进行吸附作用, 在土壤中发生化学沉淀反应, 形成难溶性化合物并积累在土壤中。另外, 土壤添加赤泥后, 将增加土壤中 DOC 含量^[17]。DOC 含量的提高将会结合土壤中的游离 Zn^{2+} , 从而降低土壤中的有效态-Zn, 提高土壤有

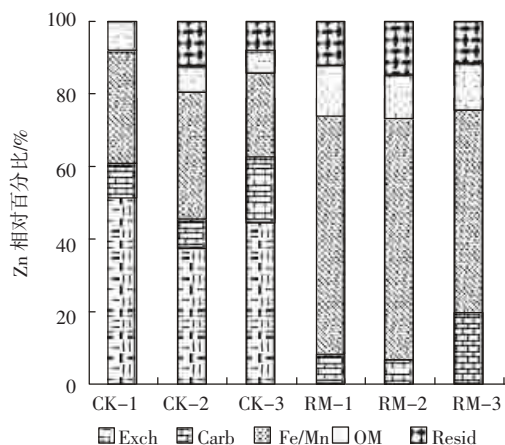


图1 赤泥对土壤中 Zn 形态转化的影响

Figure 1 The influence of Red mud on the transformation of Zn speciation

机结合态-Zn 的比重。

2.2 单独添加堆肥对土壤 Zn 形态转化的影响

堆肥对土壤中 Zn 形态转化的影响见图 2。图中 CK-1、CK-2、CK-3 分别表示对照处理培养 1、2、3 个月后的 Zn 形态变化; C-1、C-2、C-3 分别表示添加堆肥处理培养 1、2、3 个月后的 Zn 形态变化。可以看到, 添加 10% 堆肥处理也可以降低土壤中 Exch-Zn 的比例, 提高 Fe/Mn-Zn 和 OM-Zn 的比例。培养 1、2 和 3 个月后, Exch-Zn 所占比重分别由 CK 时的 51% 、 37% 和 44% 下降到添加堆肥时的 13% 、 14% 和 21% ; Fe/Mn-Zn 所占比重分别由 CK 时的 31% 、 34% 和 23% 提高到添加堆肥时的 56% 、 43% 和 33% ; OM-Zn 则分别由 CK 时的 7% 、 7% 和 6% 提高到添加堆肥时的 17% 、 10% 和 8% ; Carb-Zn 和 Resid-Zn 所占的比重也有些提高, 但提高不大。说明堆肥也可以固定土壤中的 Zn, 减少其以交换态形式存在, 而提高其以 Fe/Mn-Zn 和 OM-Zn 形式存在。

堆肥可以降低土壤中 Exch-Zn 的比重, 提高 Fe/Mn-Zn、OM-Zn 和 Carb-Zn 的比重。但是, 堆肥降低土壤 Exch-Zn 的效果比赤泥差一些。堆肥中含有丰富的腐殖酸和有机酸, 而有机质中包含大量的络合基团, 这些络合基团很容易与土壤中的交换态 Zn 络合, 从而降低土壤中 Zn 的植物有效性。另外, 添加堆肥由于有机质的加入导致土壤中微生物活动增强, 土壤微环境发生变化, 从而影响土壤中 Zn 的形态转化。土壤中添加赤泥后, 导致土壤 pH 显著上升, 而在碱性条件下土壤碳酸盐大量积累^[17], 这可能是添加赤泥导致土壤碳酸盐结合态 Zn 比重提高的原因之一。本

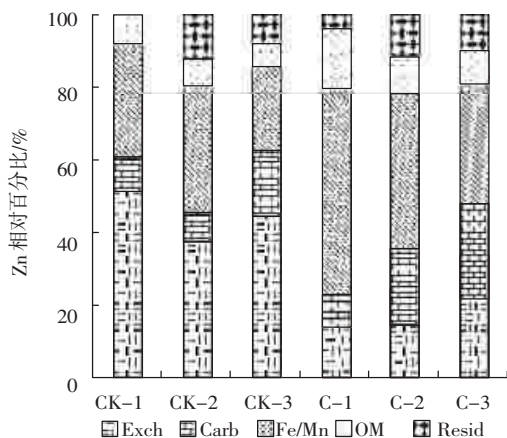


图2 堆肥对土壤中 Zn 形态转化的影响

Figure 2 The influence of compost on the transformation of Zn speciation

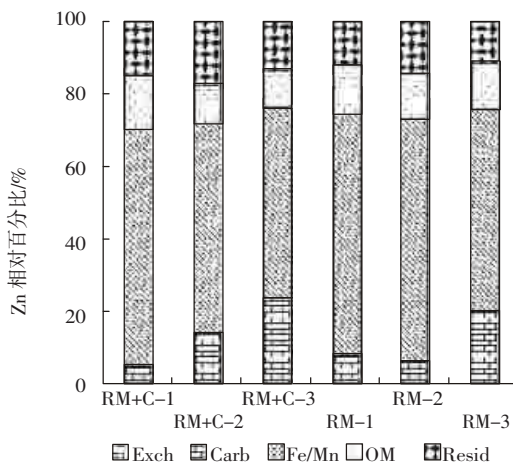


图3 赤泥和堆肥对土壤中 Zn 形态转化的影响

Figure 3 The influence of both amendment of Red mud and compost on the transformation of Zn speciation

试验应用的堆肥是利用动物园的动物粪便加工而成的,Zn 含量为 $176.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 2),土壤中添加堆肥将带入部分 Zn。因此,在使用堆肥时应考虑重金属的污染问题。

2.3 添加赤泥和堆肥对土壤 Zn 形态转化的影响

图 3 为赤泥和堆肥对土壤中 Zn 形态转化的影响。图中 RM+C-1、RM+C-2、RM+C-3 分别表示一切添加堆肥和赤泥的处理培养 1、2、3 个月后的 Zn 形态变化;RM-1、RM-2、RM-3 分别表示添加赤泥处理培养 1、2、3 个月后的 Zn 形态变化。可以看到,添加赤泥和堆肥与单独添加赤泥一样,可明显降低土壤中 Exch-Zn 的比例,提高 Fe/Mn-Zn 和 OM-Zn 的比例,而且比单独添加堆肥时效果明显(图 2)。土壤添加赤泥和堆肥处理培养 1、2 和 3 个月后,Exch-Zn 在所有 Zn 形态总和中所占的比重分别为 0.1%、0.6%和 0%;Fe/Mn-Zn 所占比重分别为 66%、57%和 52%;Carb-Zn 所占比重分别为 4.5%、13%和 23%;OM-Zn 所占比重分别为 17%、11%和 10%;Resid-Zn 分别为 13%、18%和 14%。

污染土壤中一起添加赤泥和堆肥,可以显著地降低土壤中的 Exch-Zn 比重,提高 Fe/Mn-Zn 和 OM-Zn 的比重。在我国一些农村地区,动物粪便堆肥应用比较普遍,在这些地方可以考虑应用赤泥减少土壤 Zn 的植物有效性,以达到防治土壤 Zn 污染危害的目的。但是,添加大量赤泥将导致土壤 pH 提高不少,因为赤泥本身具有强碱性,通常赤泥的 pH 值在 10~13,使得赤泥添加到土壤后,土壤 pH 显著上升^[18,19]。这就要求我们在应用赤泥时应充分考虑其用量、使用方法及

使用土壤等方面的问题,避免土壤 pH 上升过快,从而影响作物的生长。

3 结论

(1) 单独添加赤泥或堆肥均可以降低土壤中 Exch-Zn 的比例,提高 Fe/Mn-Zn 和 OM-Zn 的比例,但是单独添加赤泥比单独添加堆肥效果更显著,这两种添加物均可以固定土壤中的 Zn,降低其植物有效性;

(2) 赤泥和堆肥一起添加到土壤,其降低土壤 Exch-Zn 的效果与单独添加赤泥一样明显,均比单独添加堆肥时效果好。

参考文献:

- [1] Oste L A, Lexmond T M, Van Riemsdijk W H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31: 813-821.
- [2] Geeblen W, Adriano D C, Van der Lelie D, et al. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soil [J]. *Plant and Soil*, 2003, 249: 217-228.
- [3] Melamed R, Cao X, Chen M, et al. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application [J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 305: 117-127.
- [4] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B, et al. Effect of none char application on Pb bioavailability in a Pb-contaminated soil [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139: 433-439.
- [5] Farfel M R, Orlova A O, Chaney R L, et al. Biosolids compost amendment for reducing soil lead hazards: a pilot study of Orgro® amendment and grass seeding in urban yards [J]. *Science of The Total Environment*, 2005, 340(1-3): 81-95.
- [6] Terzano R, Spagnuolo M, Medici L. Microscopic single particle charac-

- terization of zeolites synthesized in a soil polluted by copper or cadmium and treated with coal fly ash[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 35(1-2): 128-138.
- [7] Mench M, Didier V, Loeffler M, et al. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed silty soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23: 58-63.
- [8] 姜怡娇, 宁 平. 氧化铝厂赤泥的综合利用现状 [J]. 环境科学与技术, 2003, 26(1): 40-42.
- JIANG Yi-jiao, NING Ping. Comprehensive utilization of red mud produced by aluminum oxide manufacturer [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 26(1): 40-42.
- [9] 任冬梅, 毛亚南. 赤泥的综合利用[J]. 有色金属工业, 2002, 5: 57-58.
- REN Dong-mei, MAO Ya-nan. Comprehensive utilization of red mud[J]. *Nonferrous Metal Industry*, 2002, 5: 57-58.
- [10] 梁玉英, 黄益宗. 赤泥对土壤磷素释放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 286-289.
- LIANG Yu-ying, HUANG Yi-zong. Effect of red mud on phosphorus (P) release in soil [J]. *Journal of agro-environmental science*, 2007, 26(1): 286-289.
- [11] Gray C W, Dunham S J, Dennis P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(3): 530-539.
- [12] Santona L, Castaldi P, Melis P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(2): 324-329.
- [13] Muller I, Pluquet E. Immobilization of heavy metals in sediment dredged from a seaport by iron bearing materials [J]. *Water Science and Technology*, 1998, 37: 379-386.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Analytical Methods for Soils and Agricultural Chemistry. Beijing, China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [15] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Anal Chem*, 1979, 51: 844-851.
- [16] Rengasamy P, Olsson K A. Sodicity and soil structure[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1991, 29(6): 935-952.
- [17] Lombi E, Zhao F J, Zhang G Y. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 435-443.
- [18] Walker D J, Clemente R, Bernal M P. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(3): 215-224.
- [19] Tsakelidou K, Karagiannidis N, Bladenopoulou S. Effects of calcium carbonate and organic matter on soil aluminium, manganese, iron, zinc and copper and their concentration in corn plants in Greek acid soils[J]. *Agrochimica*, 1999, 43.