

钝化剂对铅锌尾矿砂中重金属的固化作用

朱佳文^{1,2,3}, 邹冬生^{1*}, 向言词³, 王 晖¹, 刘文祥¹

(1.湖南农业大学生物科学技术学院, 长沙 410128; 2.湖南科技大学资源环境与城乡规划管理系, 湖南 湘潭 411201; 3.煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

摘 要:铅锌尾矿砂重金属含量高,对环境危害大。为了减缓铅锌尾矿砂的重金属污染风险,采用室内培养实验方法,在铅锌尾矿砂中添加油菜秸秆、芒草秸秆、水稻秸秆、石灰和磷酸一铵等钝化剂,并通过 DTPA 及 Tessier 连续提取铅、锌、镉的化学形态,评价钝化剂对铅、锌、镉的移动性和生物有效性的影响。结果表明,油菜秸秆、芒草秸秆、水稻秸秆、石灰和磷酸一铵均显著地降低 Cd 的生物有效性及其迁移能力;磷酸一铵、油菜秸秆均能有效地降低尾矿砂中 Pb 的生物有效性及其迁移能力,尤其是磷酸一铵有极显著的效果;油菜秸秆、芒草秸秆、水稻秸秆和磷酸一铵均能有效地降低尾矿砂中 Zn 的生物有效性及其迁移能力。尾矿砂中 DTPA 态 Cd、Zn 与交换态、碳酸盐结合态 Cd、Zn 极显著正相关,DTPA 态 Pb 与碳酸盐结合态 Pb 极显著正相关。从 Pb、Cd、Zn 生物有效态含量的减少方面考虑,油菜秸秆和磷酸一铵是较好的铅锌尾矿砂原位钝化剂。

关键词:钝化剂;尾矿砂;重金属;化学形态;湘西

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)05-0920-06

Effects of Passivators on Stabilization of Pb, Zn and Cd in Lead and Zinc Mine Tailings

ZHU Jia-wen^{1,2,3}, ZOU Dong-sheng^{1*}, XIANG Yan-ci³, WANG Hui¹, LIU Wen-xiang¹

(1.Department of Biology Science and Technology, Hunan Agriculture University, Changsha 410128, China; 2.Department of Resource Environment & Planning Management County of Urban/Rural Areas, Hunan Science and Technology University, Xiangtan 411201, China; 3.Hunan Province Key Laboratory of Clean Coal Resources Utilization and Mine Environment Protection, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The tailings collected from Xiangxi lead and zinc (Pb/Zn) mine, in west of Hunan Province, China, had high concentrations of Pb, Zn and Cd. In order to reduce the risk of Pb, Zn and Cd in lead-zinc tailing, passivators including rape offal, grass straw, rice straw, lime and ammonium phosphate were added into the tailings after 30 days incubation. DTPA method and Tessier sequential extraction procedures for different chemical fractions of Pb, Zn, and Cd, were employed to evaluate the effects of these passivators on the mobility and bioavailability of Pb, Zn, and Cd in the tailings. The results showed that the bioavailability and mobility of Cd was effectively reduced by the rape offal, grass straw, rice straw, lime and ammonium phosphate, and of Zn was effectively reduced by the rape offal, grass straw, rice straw and ammonium phosphate. While the bioavailability and mobility of Pb in the tailings was effectively reduced by the ammonium phosphate and rape offal. The exchangeable, carbonate bound of Cd and Zn among the Tessier's five chemical fractions were significantly correlated with Cd and Zn extracted with DTPA method, while the carbonate bound of Pb was significantly correlated Pb extracted with DTPA method in the tailings. The concentration of bioavailable fractions of Cd, Pb, and Zn decreased, indicating that the rape offal and ammonium phosphate were the suitable in-situ passivator for lead and zinc mine tailings.

Keywords: passivator; mine tailing; heavy metal; chemical fractions; Xiangxi

我国拥有铅锌矿产地 700 多处, 铅总储量 3 572 万 t, 锌储量 9 384 万 t, 分居世界第 4 位。随着铅锌工

业的高速发展, 特别是铅锌冶炼产量的急剧扩张, 矿资源的开采与加工在成为各地经济支柱产业的同时, 也带来了严重的重金属污染问题。尾矿砂中重金属镉、铅、锌产生的污染是铅锌矿区的主要污染源。尾矿砂是指在选矿过程中, 通过粉碎、定向化学浸提和浮选后被遗弃的矿石提取残余物, 堆积在尾矿库中, 其成分以沙粒和粉粒为主, 重金属含量高、养分贫瘠, 相当于原生裸地^[1-2], 水蚀风蚀现象严重, 重金属随雨水

收稿日期: 2011-11-22

基金项目: 湖南省科技厅科技计划项目(2010NK3020); 湖南省教育厅重点项目(10A031); 湖南省自然科学基金市州联合基金项目(11JJ9007)

作者简介: 朱佳文(1975—), 男, 土家族, 博士生, 讲师, 主要从事矿区重金属污染的植物修复研究。

E-mail: zhujiawen1975@yahoo.com.cn

* 通讯作者: 邹冬生 E-mail: zoudongsheng2@sina.com

和扬尘扩散,污染周边土壤和水体,带来了严重的生态环境问题,甚至威胁到当地人民的健康。

研发经济高效、现场操作性强的重金属原位钝化技术是改善环境质量的迫切要求,也是世界环境科学的热点和难点。原位钝化主要利用化学、生物等措施,通过沉淀、化学吸附与离子交换、有机络合、氧化还原等作用来改变重金属的存在形态,降低重金属的生物有效性和迁移性,减少重金属的环境风险^[3-7],其现场可操作性强、经济、方便,应该是重金属污染治理切实可行的方法之一。重金属钝化剂有无机钝化剂、有机钝化剂及复合材料钝化剂等,尤其是一些农业生产上的废料残渣、环境风险小的工矿产物在当前重金属污染原位钝化上受到关注。本文选用重金属毒性很高的铅锌尾矿砂作为研究材料,开展以油菜秸秆、芒草秸秆、水稻秸秆、石灰和磷酸一铵等易获得的农业废弃物、工矿业产品为钝化剂,在相同条件下,采用室内模拟培养的方法,研究钝化剂对铅锌尾矿砂中重金属化学形态的影响,为探寻适合多种重金属复合污染的铅锌尾矿砂的原位钝化技术提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料采集与样品准备

按常规标准法采取湖南湘西花垣已废弃多年的铅锌尾矿库内 0~20 cm 表层尾砂为实验材料,尾砂经室内风干后过 100 目尼龙筛,供实验室培养。其理化性质见表 1。

本研究采用的钝化剂材料分别为:油菜茎叶部分(简称为油菜秸秆)、芒草茎叶部分(简称为芒草秸

秆)、水稻茎叶部分(简称为水稻秸秆)、石灰、磷酸一铵。油菜秸秆、芒草秸秆、水稻秸秆自然风干,碾碎,过 100 目筛,备用。

1.2 试验方法

称取铅锌尾矿砂 20.0 g, 分别加入钝化剂 0.4 g, 混合均匀,以未加钝化剂的铅锌尾矿砂为对照(CK),放入带盖的聚碳酸酯离心管,按田间最大持水量 80% 加入去离子水,(25±1)℃下培养反应 30 d^[8-9]。每个处理设 3 个重复。

培养 30 d 后的土样采用 Tessier^[10]连续分级提取尾矿砂中 Pb、Zn、Cd 的各级化学形态(表 2):交换态(T1)、碳酸盐结合态(T2)、铁锰氧化物结合态(T3)、有机结合态(T4),残渣态(T5)含量以重金属总量减去前 4 种形态含量的加和。其中交换态为可在土壤溶液中进行迁移的状态,交换态和碳酸盐结合态共为有效态,铁锰氧化态和有机结合态为潜在有效态,残渣态是一种与原生或次生矿物牢固结合的生物不可利用的状态^[11-12]。DTPA 提取尾矿砂中 Pb、Zn、Cd 的植物有效态,采用 pH5.1(用 HCl 调节)的 0.005 mol·L⁻¹DT-PA+0.1 mol·L⁻¹ TEA(三乙醇胺)+0.01 mol·L⁻¹ 的 Ca-Cl₂ 溶液,按 1:5 土液比浸提^[13]。重金属全量用 HCl-HNO₃-HClO₄ 消解,采用原子吸收光谱仪(AAS ZEE nit 700, Germany)测定 Pb、Zn、Cd 的含量。用标准土样 GBW07405 进行质量控制,Pb 回收率 96.6%,Zn 回收率 98.4%,Cd 回收率 98.3%。测定过程中每 6 个测定样品间用标准样检测结果。所用容器均用 5% HNO₃ 浸泡 24 h 后使用,避免重金属的各种可能性污染。

数据采用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 13.0 统计软件进行 LSD 检验($P=0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 尾矿砂中 Cd 的形态分布

湘西花垣铅锌尾矿库内尾矿砂中重金属 Cd 全

表 1 铅锌尾矿砂理化性质及重金属含量

Table 1 Properties of the tested Pb/Zn mine tailing and heavy

项目	pH 值	metal concentration			
		有机质/ g·kg ⁻¹	Pb/ mg·kg ⁻¹	Zn/ mg·kg ⁻¹	Cd/ mg·kg ⁻¹
测定值	7.86	3.04	4 679.01	2 424.30	45.42

表 2 Tessier 连续提取法

Table 2 Tessier's sequential extraction procedures

步骤	形态	提取试剂	反应条件
I	交换态	土水比 1:8 加 1 mol·L ⁻¹ MgCl ₂ , pH7.0	(25±1)℃恒温连续振荡 1 h
II	碳酸盐结合态	土水比 1:8 加 1 mol·L ⁻¹ NaOAc, pH5.0(HOAc 调节)	(25±1)℃恒温连续振荡 5 h
III	铁锰氧化物结合态	土水比 1:10 加 0.04 mol·L ⁻¹ NH ₄ OH·HCl(25%HOAc)	(96±3)℃恒温断续振荡 6 h
IV	有机物结合态	(1)土水比 1:3 加 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ , 土水比 1:5 加 30%H ₂ O ₂ , pH2.0(HNO ₃ 调节) (2)土水比 1:3 加 30%H ₂ O ₂ , pH2.0(HNO ₃ 调节) (3)土水比 1:5 加 3.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc(20%HNO ₃ 做底液)	(1)(85±2)℃恒温断续振荡 2 h (2)(85±2)℃恒温断续振荡 3 h (3)(25±1)℃恒温连续振荡 30 min

量为 $45.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 对照湖南省土壤背景值超标 360.48 倍。尾矿砂中 Cd 的化学形态分布为 $T5 > T3 > T4 > T2 > T1$ (表 3)。48.83% 的 Cd 以残渣态存在, 其对尾矿砂中 Cd 的迁移和生物可利用性贡献不大, 对环境比较安全。20.52% 的 Cd 与水合氧化铁、氧化锰生成结核即 Fe-Mn 氧化物结合态; 16.42% 的 Cd 进入或包裹在有机质颗粒上同有机质整合或生成硫化物 (即形成有机结合态 Cd); 7.86% 的 Cd 与尾矿砂溶液中碳酸盐沉淀结合形成碳酸盐结合态; 6.36% 的 Cd 与尾矿砂中氢氧化铁、氢氧化锰及腐殖质交换吸附形成可交换态。

不同钝化剂对尾矿砂中 Cd 的形态影响不一 (图 1)。各种钝化剂均显著减少了尾矿砂中 Cd 的可交换态含量, 降低了 Cd 在环境中的迁移能力。芒草秸秆、油菜秸秆、磷酸一铵、水稻秸秆及石灰使 Cd 可交换态含量分别比对照减少了 31.49%、28.72%、16.61%、12.11% 和 12.11%。油菜秸秆、芒草秸秆、磷酸一铵、水稻秸秆、石灰对有效态 (交换态和碳酸盐结合态) 含量降低效果显著, 分别比对照减少了 27.71%、23.84%、20.90%、14.40%、10.06%。油菜秸秆使 Cd 残渣态含量比对照提高了 13.54%, 而磷酸一铵、石灰、水稻秸秆、

芒草秸秆主要以提高有机结合态含量来降低 Cd 的生物可利用性, 其对残渣态含量的变化影响不显著。磷酸一铵可能主要通过 H_2PO_4^- 增加了尾矿砂表面负电荷^[4], 提高了对 Cd 的吸附能力, 使交换态、碳酸盐结合态等弱结合态 Cd 转化为难溶解的有机结合态。

各钝化剂均显著降低了尾矿砂中 DTPA 态 Cd 含量。秸秆对 DTPA 态 Cd 含量的降低效果好于磷酸一铵、石灰, 分别比对照降低了 78.57%、75.60%、66.67%。对尾矿砂中 DTPA 态 Cd 含量与 Tessier 各化学形态 Cd 含量进行相关性分析, 结果表明 DTPA 态与交换态的相关性 ($r=0.73, P<0.01$) 最好, 与碳酸盐结合态的相关性 ($r=0.70, P<0.01$) 次之, 说明铅锌尾矿砂中交换态、碳酸盐结合态 Cd 在条件改变时能有效地转化为植物有效态 (DTPA 态) Cd。可交换态与碳酸盐结合态属于酸可溶解态, 在环境酸化加强时易于溶解^[5], 说明 Cd 在尾矿砂中活性较高, 随着环境的变化很容易释放到环境中。相关分析结果也表明, DTPA 态 Cd 与 Fe-Mn 氧化物结合态的相关性 ($r=-0.01$) 以及与有机结合态 Cd 的相关性 ($r=-0.29$) 均较差。

植物秸秆一般通过吸附、络合、改变 pH、改变土壤氧化还原性质^[16-19]等机理来修复重金属污染土壤。

表 3 不同钝化剂处理对铅锌尾矿砂中 Pb 化学形态含量的影响 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 3 Effects of different passivators on different chemical fractions of Pb in Pb/Zn mine tailings ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

钝化剂	T1	T2	T1+T2	T3	T4	T5	DTPA 态
芒草秸秆	34.9±0.9b	133.1±6.1c	168.0±6.6d	576.8±23.1d	683.9±2.2d	3 260.4±15.7a	119.3±8.8c
水稻秸秆	49.5±1.0a	200.3±14.6b	259.7±14.1b	735.0±10.2b	831.8±34.0c	2 862.5±30.2d	134.1±9.1b
油菜秸秆	26.9±1.7c	117.9±1.3c	144.8±2.6e	771.8±25.0a	556.3±25.7e	3 206.2±41.3a	76.1±5.7d
石灰	27.1±0.4c	401.8±0.5a	429.0±0.9a	612.2±11.0c	526.8±30.5e	3 111.1±40.7b	186.3±1.9a
磷酸一铵	18.3±1.9d	11.7±2.4d	30.0±2.0f	156.8±19.2e	1517.7±8.6a	2 974.5±14.0c	8.0±0.1e
CK	32.3±5.0b	199.5±19.1b	231.8±17.7c	728.3±20.2b	905.7±30.3b	2 823.9±11.8e	83.7±2.8d

注: 同列中不同字母表示处理间差异显著 ($P<0.05$)。下同。

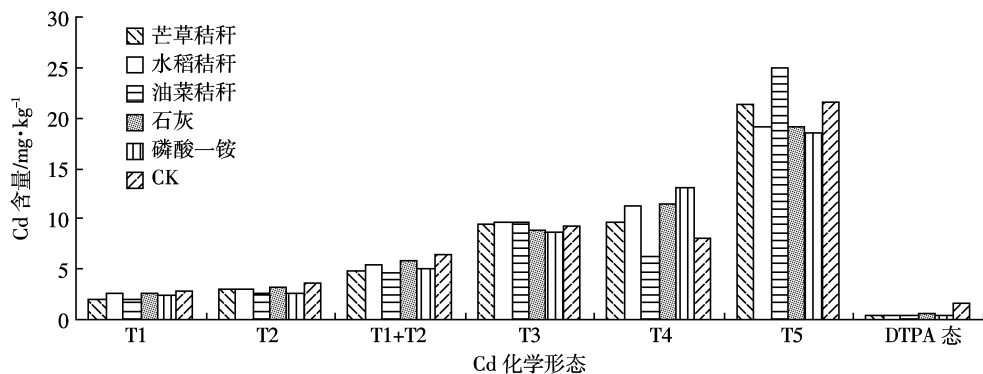


图 1 不同钝化剂处理对铅锌尾矿砂中 Cd 化学形态的影响

Figure 1 Effects of different passivators on different chemical fractions of Cd in Pb/Zn mine tailings

但用植物材料作为钝化剂使用时,因其在矿化过程中分解出低分子量的有机酸组分成为尾矿砂中溶解性有机碳(DOC)的重要来源,DOC可以通过络合/螯合作用促进尾矿砂中重金属的溶出^[20],从而活化尾矿砂中的重金属。但随着反应时间的延长,DOC降解,大分子腐植酸增加,由于腐植酸会与重金属螯合使其钝化^[21],在使用植物材料为钝化剂时要注意时间效应。如果能够系统地掌握 pH、Eh、尾矿砂质地及腐植酸组分对重金属的移动性和生物有效性的影响,就能够更好地利用植物秸秆来钝化重金属的活性。本研究中 3 种植物秸秆均显著降低了尾矿砂中 Cd 的生物有效性,钝化效果良好,可能是因为恒温培养了 30 d,秸秆腐化分解成分主要以大分子的腐植酸为主,其与 Cd 的螯合程度较高,钝化了 Cd 的活性。

2.2 尾矿砂中 Pb 的形态分布

湘西花垣铅锌尾矿砂中 Pb 全量为 4 679.01 mg·kg⁻¹,对照湖南省土壤背景值超标 157.54 倍。尾矿砂中 Pb 的各种形态组成如表 3 所示,各种形态比例大小顺序为残渣态(60.35%)>有机结合态(19.36%)>铁锰氧化物结合态(15.57%)>碳酸盐结合态(4.26%)>交换态(0.69%),主要是以生物不可利用的残渣态为主被固定在原生、次生硅酸盐和其他稳定矿物中。

钝化剂处理尾矿砂后,磷酸一铵显著降低了 Pb 的交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态含量,分别比对照降低了 43.31%、94.15%和 87.07%,生成更稳定的有机结合态 Pb,钝化了 Pb 的生物有效性及其在尾矿砂中的迁移能力。油菜秸秆处理显著降低了 Pb 的交换态、碳酸盐结合态含量,分别比对照下降了 16.57%、40.90%,并且使尾矿砂中 Pb 的残渣态含量显著上升,比对照上升了 13.54%。而石灰、水稻秸秆处理则提高了尾矿砂中 Pb 的交换态-碳酸盐结合态含量,水稻秸秆主要是提高了交换态含量,而石灰显著提高了碳酸盐结合态含量。实验结果表明,钝化剂处理使尾矿砂中交换态-碳酸盐结合态 Pb 含量降低

幅度的大小顺序为磷酸一铵(87.07%)>油菜秸秆(40.90%)>芒草秸秆(27.52%)。

磷酸一铵显著降低了尾矿砂中 DTPA 态 Pb 含量,比对照降低了 90.49%。油菜秸秆降低 DTPA 态 Pb 含量效果不显著,而石灰、水稻秸秆、芒草秸秆处理均显著提高了尾矿砂中 DTPA 态 Pb 含量。有研究表明,含 P 物质对 Pb 毒的降低效果十分显著^[22]。含磷化合物一般通过改变土壤 pH、诱导或直接吸附重金属、与重金属结合生成沉淀或矿物等反应降低 Pb 等重金属在土壤中的生物有效性^[23-25]。磷酸盐类化合物是目前应用较为广泛的钝化剂。

对尾矿砂中 DTPA 态 Pb 含量与 Tessier 各化学形态 Pb 含量进行相关性分析,表明 DTPA 态 Pb 与碳酸盐结合态 Pb 的相关性($r=0.87, P<0.01$)最好,与铁锰氧化物结合态的相关性($r=0.57, P<0.05$)次之,与交换态的相关性($r=0.50, P<0.05$)更次之,与有机结合态负相关($r=-0.78, P<0.01$)。表明湘西花垣铅锌尾矿砂中碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、交换态 Pb 在条件改变时能有效地转化为 DTPA 态 Pb。

2.3 尾矿砂中 Zn 的形态分布

湘西花垣铅锌尾矿砂中 Zn 全量为 2 424.30 mg·kg⁻¹,对照湖南省土壤背景值超标 25.55 倍。尾矿砂中 Zn 的化学形态组成如表 4 所示,各种形态比例大小顺序为残渣态(69.19%)>有机结合态(22.19%)>铁锰氧化物结合态(5.47%)>碳酸盐结合态(2.31%)>交换态(0.87%)。

不同钝化剂处理使 Zn 化学形态发生了较大变化。从各结合态 Zn 含量变化来看,磷酸一铵、水稻秸秆、油菜秸秆、石灰、芒草秸秆均使尾矿砂中 Zn 可交换态含量显著下降,分别比对照下降了 83.86%、64.74%、60.44%、59.82%、59.49%。油菜秸秆、芒草秸秆、水稻秸秆、磷酸一铵均显著降低 Zn 的可交换态-碳酸盐结合态含量,分别比对照降低了 65.90%、59.38%、58.40%、59.82%、56.33%,而石灰处理对可交

表 4 不同钝化剂处理对铅锌尾矿砂中 Zn 化学形态含量的影响(mg·kg⁻¹)

Table 4 Effects of different passivators on different chemical fractions of Zn in Pb/Zn mine tailings(mg·kg⁻¹)

钝化剂	T1	T2	T1+T2	T3	T4	T5	DTPA 态
芒草秸秆	8.6±0.1b	22.8±0d	31.4±0.1b	112.7±0.1d	624.6±58.3b	1 655.7±58.4b	16.5±0.5c
水稻秸秆	7.5±1.3b	24.7±1.2d	32.1±2.5b	142.1±3.4b	653.7±4.7b	1 596.4±9.8b	18.4±1.6c
油菜秸秆	8.4±0.1b	18.0±1.9e	26.3±1.9c	134.4±5.1c	112.1±10.1c	2 151.5±3.1a	16.0±0.7c
石灰	8.5±1.0b	71.6±1.8a	80.0±2.3a	193.5±2.9a	982.8±11.5a	1 168.0±15.4d	25.3±2.2b
磷酸一铵	3.4±0.4c	30.3±3.7c	33.7±4.0b	114.9±2.9d	907.7±119.8a	1 334.3±20.1c	11.3±0.2d
CK	21.1±1.7a	56.1±1.5b	77.2±2.8a	131.6±2.4c	538.1±112.9b	1 677.5±121.3b	42.4±2.1a

换态-碳酸盐结合态含量的影响不显著。由于可交换态-碳酸盐结合态是生物有效性相对较高的形态,其含量的下降可能有利于降低尾矿砂 Zn 的环境风险。

磷酸一铵、油菜秸秆、芒草秸秆、水稻秸秆、石灰均显著降低尾矿砂中 DTPA 态 Zn 含量,分别比对照 DTPA 态 Zn 含量降低了 73.44%、62.28%、61.12%、56.50%、40.29%。石灰主要被用来改良酸性土壤,提高土壤 pH,进而促使土壤中 Cd、Pb、Zn 形成氢氧化物或碳酸盐结合态沉淀,能够降低污染土壤中 Cd、Zn 的活性,减少作物对 Cd、Zn 的吸收^[26]。本实验尾矿砂偏碱性,石灰除了对 Cd 有钝化作用外,没有降低 Pb、Zn 的生物有效态含量,反而使其有所提高。本研究中磷酸盐可能与锌作用主要生成锌-磷酸盐矿物或磷酸锌沉淀^[27-28]来减缓 Zn 的生物有效性。

对尾矿砂中 Tessier 各化学形态 Zn 含量与 DTPA 态 Zn 含量进行相关性分析,结果表明 DTPA 态 Zn 含量与可交换态 Zn 含量呈极显著正相关($r=0.95$, $P<0.01$),其后依次为与碳酸盐结合态的相关性($r=0.67$, $P<0.01$),与铁锰结合态的相关性($r=0.27$),与有机结合态的相关性($r=-0.03$)。说明尾矿砂中可交换态与碳酸盐结合态 Zn 在条件改变时能有效转化为植物有效态 Zn。

3 结论

(1)湘西花垣铅锌尾矿砂中 Cd、Pb、Zn 含量高,分别是湖南土壤背景值的 360.48、157.54、25.55 倍,对周边环境具有极强的生态风险。尾矿砂中 Cd、Pb、Zn 分别以残渣态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>碳酸盐结合态>交换态,残渣态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>碳酸盐结合态>交换态,残渣态>有机结合态>铁锰氧化物结合态>碳酸盐结合态>交换态等化学形态存在。

(2)湘西花垣铅锌尾矿砂中 DTPA 态 Cd、Zn 与交换态、碳酸盐结合态 Cd、Zn 呈极显著正相关关系;DTPA 态 Pb 与碳酸盐结合态 Pb 呈极显著正相关关系,与铁锰结合态、交换态呈显著正相关关系。

(3)同一种钝化剂对不同重金属的降污效果不一样,不同钝化剂对同一种重金属的降污效果也不一样,治理土壤重金属的污染必须选择有针对性的钝化剂或其组合。试验表明油菜秸秆对 Cd、Zn 的生物有效性及迁移能力钝化效果最好;对 Pb 的钝化效果以磷酸一铵最好,其次为油菜秸秆。从 Pb、Cd、Zn 有效态含量的降低方面考虑,油菜秸秆和磷酸一铵比较适

合湘西铅锌尾矿砂的原位钝化。但其是否在野外实践中也能取得较好效果,值得进一步研究。同时,作为一种好的钝化剂,不仅需要对重金属有较强的钝化作用,而且要有长期持久效应,因此继续开展其对 Pb、Cd、Zn 更长时期的钝化效果研究是很有必要的。

参考文献:

- [1] 束文圣,叶志鸿,张志权,等.华南铅锌尾矿生态恢复的理论与实践[J].生态学报,2003,23:1629-1639.
SHU Wen-sheng, YE Zhi-hong, ZHANG Zhi-quan, et al. Restoration of lead and zinc mine tailings in South China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23:1629-1639.
- [2] 衣德强,尤六亿,范庆霞.梅山铁矿尾矿综合利用研究[J].矿冶工程,2006,2(2):45-47.
YI De-qiang, YOU Liu-yi, FAN Qing-xia. Comprehensive utilization of Meishan iron tailings[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2006, 2(2):45-47.
- [3] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28:215-225.
- [4] Hamon R E, McLaughlin M J, Cozen G. Mechanisms of attenuation of metal availability in situ remediation treatments[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36:3991-3996.
- [5] Brown S, Christensen B, Lombi E, et al. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb and Zn in situ[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138:34-45.
- [6] Lombi E, Zhao F J, Zhang G, et al. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118:435-443.
- [7] Karlsson T, Elgh-Dalgren K, Bjorn E, et al. Complexation of cadmium to sulfur and oxygen functional groups in an organic soil[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71:604-614.
- [8] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29:1118-1126.
- [9] Ma Q Y, Choate A L, Rao G N. Effects of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26:801-807.
- [10] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51:844-851.
- [11] 王美青,章明奎.杭州市城郊土壤重金属含量和形态的研究[J].环境科学学报,2002,22(5):603-608.
WANG Mei-qing, ZHANG Ming-kui. Concentrations and chemical associations of heavy metals in urban and suburban soils of the Hangzhou City, Zhejiang Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(5):603-608.
- [12] Pueyo M, Lopez-Sanchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn

- extractability in contaminated soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504(2):217–226.
- [13] 敖子强, 翟丽雅, 林文杰, 等. 土法炼锌区土壤-白菜系统中重金属的化学调控研究[J]. 地球与环境, 2007, 35(2):111–116.
- AO Zi-qiang, ZHAI Li-ya, LIN Wen-jie, et al. Control of heavy metals in the soil-Chinese cabbage system by using additives in the indigenous zinc smelting area[J]. *Earth and Environment*, 2007, 35(2):111–116.
- [14] Bolan N S, Naidu R, Khan M A R. The effects anion sorption on sorption and leaching of cadmium[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1999, 37(3):445–460.
- [15] Ure A M, Quevauviller P H, Muntau H. Speciation of heavy metal in solids and sediments: An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51:135–151.
- [16] Sauve S, Manna S, Turmel M C. Solid solution partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in the organic horizons of a forest soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37:5191–5196.
- [17] Stevenson F J. 腐殖质化学 [M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1994:263–265.
- Stevenson F J. Chemistry of humus[M]. Beijing: Beijing Agricultural University Press, 1994:263–265.
- [18] 张 青, 李菊梅, 徐明岗, 等. 改良剂对复合污染红壤中镉锌有效性的影响及机理[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4):861–865.
- ZHANG Qing, LI Ju-mei, XU Ming-gang, et al. Effects of amendments on bioavailability of cadmium and zinc in compound contaminated red soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4):861–865.
- [19] Walker D J, Clemente R, Roig A, et al. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122(2):303–312.
- [20] 王 果, 李建超, 杨佩玉, 等. 有机物料影响下土壤溶液中镉形态及其有效性研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(5):621–626.
- WANG Guo, LI Jian-chao, YANG Pei-yu, et al. Study on the species in soil solutions and the availability of cadmium as affected by organic materials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(5):621–626.
- [21] 陈同斌, 陈志军. 土壤中溶解性有机质及其对污染物吸附和解吸行为的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(3):201–210.
- CHEN Tong-bin, CHEN Zhi-jun. Dissolved organic matter and its effects on adsorption and desorption of pollutants in soils[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1998, 4(3):201–210.
- [22] 王碧玲, 谢正苗, 孙叶芳, 等. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. 环境科学学报, 2005(9):1189–1194.
- WANG Bi-ling, XIE Zheng-miao, SUN Ye-fang, et al. Effects of phosphorus fertilizers on remediation of lead toxicity in a soil contaminated by lead and zinc mining[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005(9):1189–1194.
- [23] Zhu Y G, Chen S B, Yang J C. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China[J]. *Environmental International*, 2004, 30:351–356.
- [24] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 134:74–79.
- [25] 周世伟, 徐明岗. 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 生态学报, 2007, 27(7):3043–3050.
- ZHOU Shi-wei, XU Ming-gang. The progress in phosphate remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(7):3043–3050.
- [26] Lee Tse-Ming, Lai Hung-Yu, Chen Zueng-Sang. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 57:1459–1471.
- [27] Cao R X, Ma L Q, Chen M, et al. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site[J]. *Environ Pollut*, 2003, 122:19–28.
- [28] Castaldi P, Santona L, Melis P. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth [J]. *Chemosphere*, 2005, 60:365–371.