

硫酸铁复配石灰、水泥对镉矿区周边土壤镉形态分布的影响及生态风险评价

保琼莉, 刘宗阳, 王柯, 保万魁, 黄益宗

引用本文:

保琼莉, 刘宗阳, 王柯, 保万魁, 黄益宗. 硫酸铁复配石灰、水泥对镉矿区周边土壤镉形态分布的影响及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1730-1738.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1319>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同形态硫对水稻吸收积累镉的影响

刘颖, 苏广权, 郭湘, 杨燕花, 姚爱军, 仇荣亮, 汤叶涛

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1208-1218 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1164>

磁性HAP/Fe₃O₄材料去除水土环境中Cd的效果研究

尹文华, 刘迎春, 王杰, 王圣森, 王小治, 尹微琴

农业环境科学学报. 2022, 41(7): 1537-1543 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1371>

稻秆及稻秆生物炭添加对稻田红壤有机碳组分及CH₄和CO₂累积排放量的影响

廖添怀, 李欢, 王艳玲

农业环境科学学报. 2022, 41(7): 1598-1609 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1381>

巯基坡缕石-硫酸锰复配对碱性土壤镉污染钝化阻控效应

雍莹莹, 徐应明, 黄青青, 梁学峰, 孙约兵, 王林, 秦旭, 赵立杰

农业环境科学学报. 2021, 40(12): 2681-2692 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0426>

纳米Fe₃O₄/生物炭活化过硫酸盐降解盐酸四环素

刘翠英, 郑今今, 宋丽莹, 曾涛, 樊建凌

农业环境科学学报. 2022, 41(5): 1058-1086 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1086>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

保琼莉, 刘宗阳, 王柯, 等. 硫酸铁复配石灰、水泥对锑矿区周边土壤锑形态分布的影响及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1730–1738.

BAO Q L, LIU Z Y, WANG K, et al. Effects of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ combined with solidification agents on the distribution of different antimony forms and ecological risk in antimony-contaminated soil around an antimony mining area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(8): 1730–1738.



开放科学 OSID

硫酸铁复配石灰、水泥对锑矿区周边土壤 锑形态分布的影响及生态风险评价

保琼莉¹, 刘宗阳², 王柯², 保万魁^{3*}, 黄益宗¹

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 天津农学院, 天津 300384; 3. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

摘要:为揭示 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、石灰及水泥复配处理下锡矿山锑(Sb)污染土壤的Sb形态分布和生态风险,本研究通过室内土壤培养实验,分析了不同复配处理下土壤Sb不同形态含量和pH变化以及生态风险。结果表明:单独添加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 使土壤水溶态+交换态和碳酸盐结合态Sb分别降低53%~70%和31%~70%; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ +石灰处理仅使个别样点铁锰氧化物结合态、有机结合态或残渣态Sb含量显著降低。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配水泥处理使水溶态+交换态及碳酸盐结合态Sb含量增加了52%~1 264%。单独添加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 使土壤Sb生物活性降低22%~59%, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ +石灰处理使Sb生物活性降低15%~51%,降低了多数样点的生态风险,而 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配水泥处理使Sb生物活性增加56%~828%,其生态风险等级上升至高或极高。相关分析表明,土壤pH变化显著影响了可利用态Sb(水溶态+交换态)及潜在可利用态Sb(碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态)含量。研究表明,本研究单独添加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 具有较好的Sb固化-稳定化效果, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配石灰通过提高土壤pH,弱化了对Sb的固化-稳定化, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配水泥会显著提高土壤pH,增加可利用态Sb含量,使Sb迁移性、生物有效性及生态风险增加。

关键词: 锑污染; 土壤; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 石灰; 水泥; 锑形态分布; 生态风险

中图分类号: X53; X826 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)08-1730-09 doi:10.11654/jaes.2021-1319

Effects of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ combined with solidification agents on the distribution of different antimony forms and ecological risk in antimony-contaminated soil around an antimony mining area

BAO Qiongli¹, LIU Zongyang², WANG Ke², BAO Wankui^{3*}, HUANG Yizong¹

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 3. Institute of Agricultural Resource and Regional Planning, CAAS, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to understand the effects of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ combined with lime and cement on the content of different forms of antimony (Sb) and its ecological risk in soils with different pollution degrees in a Sb mining area of an antimony mine, the content of different forms of Sb, pH, and ecological risk in soil treated with different remediation agents through a soil culture experiment were taken into account. The results showed that the addition of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ alone reduced the contents of soluble + exchangeable and carbonate-bound Sb by 53%~70% and 31%~70%, respectively; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + lime treatment only significantly reduced the content of iron-manganese-oxide-bound, organic-bound, or residual Sb in individual sampling sites soils. The treatments of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ compound cement increased the content of

收稿日期: 2021-11-15 录用日期: 2022-04-07

作者简介: 保琼莉, 青海人, 主要从事土壤重金属污染修复及重金属在土壤-植物系统中的迁移-转化机制等研究。E-mail: 15900343312@163.com

*通信作者: 保万魁 E-mail: baowankui@caas.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1808702)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2020YFC1808702)

soluble + exchangeable and carbonate-bound Sb by 52%~1 264%. Moreover, the addition of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ alone reduced the biological of Sb by 15%~51% and reduced the ecological risk. However, treatments of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ compound cement increased the biological activity of Sb by 56%~828%, and its ecological risk increased to a high or extremely high level. Correlation analysis showed that the change of soil pH significantly affected the available Sb (water-soluble + exchangeable) and potential available Sb (carbonate-bound and iron-manganese-oxide-bound). Overall, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ alone showed good effects on Sb solidification stabilization. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ compound lime weakened the solidification stabilization of Sb by increasing the soil pH compared to the addition of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ alone, while $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ compound cement significantly increased the soil pH, available-Sb content, and mobility, bioavailability, and ecological risk of Sb.

Keywords: antimony contamination; soil; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; lime; cement; distribution of different Sb forms; ecological risk

锑(Sb)是一种重要的有色重金属,分布范围广,广泛应用于工业领域。Sb及其化合物具有潜在的致癌风险,被美国环境保护署(EPA)及欧盟列为优先控制污染物^[1],是世界卫生组织优先控制的有毒污染物之一。我国的Sb储量和产量全球第一,“世界锑都”——湖南省冷水江市锑矿因长期过度开发,造成了周边土壤Sb污染。据统计,该矿自开采以来产生废渣及炉渣数千万t、砷碱渣30余万t、二氧化硫100多万t^[2-3]。Sb的赋存形态决定了其毒性强度和生物有效性。土壤中Sb的存在形态主要是Sb(V)(生物不可利用态)^[4],几乎占总Sb含量的90%以上^[5],然而,土壤中铁锰氧化物的还原溶解可使其释放,土壤pH值升高也会促进含锑化合物溶解^[4,6]。

固化-稳定化技术是目前国内外针对土壤重金属污染的主要修复技术。关于Sb污染土壤的稳定化材料多选用铁基材料,如MULTANI等^[7]使用铁基氧化物(如针铁矿和水铁矿等)对矿山冶炼区附近土壤进行Sb的稳定化处理,稳定化效率达100%。铁盐作为稳定化材料,在Sb去除和修复方面具有较好效果^[8-10],如 FeSO_4 可使土壤中的Sb有效性降低90%^[11]。成祝^[12]利用1%的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和5%的CaO对Sb污染土壤进行原址异位修复,修复后土壤中Sb浸出浓度远低于浸出限值($0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。宋刚练^[13]选用 FeSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 修复场地Sb污染土壤,发现 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对Sb的稳定效率最高,且当添加量为2%时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 比 FeSO_4 对重金属Sb的稳定效率高出15%。梁颖^[14]指出,Sb浸出值较高的污染土壤可选用零价铁作为稳定剂,对于Sb浸出值较低的污染土壤,可选用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeSO_4 作为稳定剂。然而,铁盐使用不当往往会降低土壤pH值,造成土壤酸化^[9],影响Sb的固化-稳定化效果。有研究表明,随着土壤pH值的降低,重金属吸附性减弱,因而生物有效性提高^[15]。

施用石灰是一项有效的土壤重金属污染修复措施。石灰作为一种非水硬性胶凝材料,其中的Ca能

够和土壤中的硅酸盐形成水化硅酸钙,起到固定/稳定重金属的作用,其机理主要是通过改变土壤pH、土壤阳离子交换量(CEC)、土壤微生物群落组成、土壤氧化还原电位等,从而影响重金属在土壤中的吸附、沉淀、络合等生物化学行为^[8,16]。然而,石灰的强碱性并不利于两性元素的固化和稳定^[17]。水泥也常被用作固化材料来修复重金属污染土壤^[13,18-20],GOUGAR等^[21]认为水泥基材料固化-稳定化技术是处置有毒有害废物的最佳技术。水泥中的硅酸盐阴离子以孤立的四面体存在,水化时逐渐连接成二聚物以及多聚物(水化硅酸钙,CSH),同时产生氢氧化钙^[17]。CSH是一种由不同聚合度的水化物所组成的固体凝胶,是水泥凝结作用的最主要物质,可以对污染物进行物理包封、吸附或化学键合等作用,是重金属离子稳定化的根本保证。然而,水泥的水化反应能够显著提高系统pH,使重金属转化为溶解度较低的氢氧化物或碳酸盐。研究表明,土壤pH升高有利于形成重金属氢氧化物沉淀,其生物有效性降低。但在强碱性条件下,由于和羟基络合形成羟基络合物,其移动性反而增强^[15]。

综上,铁盐作为稳定化剂在Sb污染土壤修复方面具有较好效果,但使用不当可能会降低土壤pH,造成土壤酸化,且随着土壤pH降低,重金属吸附性减弱,反而使其生物有效性提高。以铁盐复配石灰或水泥可调节土壤pH,提高Sb的固化-稳定化效果,有效修复Sb污染土壤。场地土壤污染治理成为当今我国重大科技需求之一,但利用铁盐复配石灰或水泥对锡矿山锑矿区周边污染土壤的Sb形态分布的影响及其生态风险评价研究仍较缺乏。因此,本研究通过室内土壤培养实验,研究了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和石灰及水泥的不同复配方式对我国冷水江市锑矿区周边污染土壤不同形态Sb含量及土壤pH的影响,基于风险评估编码(RAC)对修复剂处理后的土壤Sb生态风险进行了分析^[22],旨在为锡矿山周边地区Sb污染土壤的修复提

供技术参考,同时为Sb污染土壤钝化材料研发提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集

Sb污染土壤样品采自湖南省冷水江市锡矿山锑矿区周边。锡矿山锑矿区分为南区和北区,根据Sb污染程度不同,在南、北区各选择两个样点进行采样。北区样点为S1(27°80′05.23″N, 111°49′89.45″E)和S2(27°81′37.48″N, 111°47′47.59″E),南区样点为S3(27°45′23.25″N, 111°28′54.54″E)和S4(27°46′28.55″N, 111°29′41.02″E)。采样方法为梅花采样法,每个样点采集4~5个点的土壤(0~20 cm)后充分混合,再分为4个土样作为同一个样点的4个平行。样品运回实验室后进行风干,磨碎后过60目筛。

1.2 实验设计

选用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、石灰及水泥作为实验材料,共设置5个处理,分别为对照(CK)、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (F)、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ +石灰(F+L)、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ +水泥(F+C)、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ +石灰+水泥(F+L+C)。每个处理设置4个平行。基于文献[14], $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 用量为2%干土质量,石灰和水泥用量为5%干土质量,培养实验所用器材为500 mL的塑料盒。称取200 g干土,与修复剂充分混匀后装入培养盆。加水调节土壤含水量为50%,通过测定质量每2 d补水1次,室内培养15 d后采样并测定各指标。

1.3 测定指标与方法

采用玻璃电极法测定土壤pH(水土比为2.5:1);采用电导率测定仪测定土壤电导率(水土比为5:1);采用重铬酸钾容量法测定土壤有机质(OM)含量;元素分析仪测定土壤总氮(TN)含量;碱熔-钼锑抗分光光度法测定土壤总磷(TP)含量;有机碳分析仪测定可溶性有机碳含量;土壤可溶性全氮量与无机氮含量之差为可溶性有机氮含量(用流动分析仪测定无机氮含量,过硫酸钾氧化法测定其可溶性全氮含量);钼锑抗比色法测定土壤有效磷含量;火焰原子吸收分光光度法测定土壤速效钾含量;土壤Sb含量采用硝酸+高氯酸+硫酸(体积比为4:1:2)电热消解仪消解,运用Tessier连续提取法提取Sb的水溶态、可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定各形态Sb含量。使用国家标准物质(土壤:GBW07410)进行质量控制。所有样品均做相应的空白和平行。标准样品测定结果均在允许范围内。

1.4 数据分析

采用生物活性系数(K)评价Sb的生物有效性,K等于水溶态量、可交换态量及碳酸盐结合态量之和与不同形态含量加和之比^[22]。实验数据采用Excel、Sigmpilot及SAS进行统计分析及制图。利用风险评估编码方法(RAC)进行风险评估,RAC值为水溶态、可交换态和碳酸盐结合态总和与所有形态值之和之比。一般认为 $RAC < 1\%$ 为无风险,环境是安全的; $1\% \leq RAC < 10\%$ 为低风险; $10\% \leq RAC < 30\%$ 为中风险; $30\% \leq RAC < 50\%$ 为高风险; $RAC \geq 50\%$ 为极高风险,极易进入食物链^[22]。

2 结果与分析

2.1 土壤理化指标及土壤和修复剂Sb含量

由表1可知,4个样点土壤pH为5.35~7.14,土壤呈酸性。土壤电导率26.10~157.83 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。样点S1的土壤有机质含量显著低于其他样点。土壤有效磷含量为9.09~162.13 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤速效钾在样点S3和S4间无显著差异,显著低于样点S1和S2,样点S2速效钾含量显著高于S1。可溶性有机氮含量(DON)在样点S2中最高,显著高于样点S3和S4,样点S1的DON最低。样点S2和S3的土壤总氮含量显著高于其他样点,S1的土壤总氮含量显著低于其他样点。所有样点土壤Sb含量均显著高于石灰和水泥Sb含量。土壤pH、电导率、有效磷、总磷、可溶性有机碳以及土壤Sb含量在样点间均达显著差异。

2.2 不同处理对土壤Sb形态分布特征的影响

图1为不同处理对土壤Sb形态分布的影响。所有样点均以残渣态Sb为主要形态,占总Sb量的50%以上。碳酸盐结合态Sb为多数样点的第二大主要Sb形态。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 处理使样点S2和S4的水溶态+交换态Sb及碳酸盐结合态Sb降低了50%~70%。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配石灰使S2的水溶态+交换态Sb降低50%;使残渣态Sb增加了18%~34%。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配水泥处理使S1、S2、S3和S4的水溶态+交换态Sb较对照分别增加了64%~522%、122%~169%、687%~1452%和193%~284%;使碳酸盐结合态Sb分别增加了21%~71%、33%~42%、500%和19%~28%;而使S1、S3和S4的残渣态Sb减少了6%~21%、13%~19%和8%~17%,使S2的铁锰氧化物结合态Sb和有机结合态Sb分别减少了50%和80%。

2.3 土壤pH及其相关性分析

由图2可知, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 使土壤pH降低了1.71~

表1 Sb污染土壤理化性状及土壤和固化材料Sb含量

Table 1 Physical and chemical properties of soil and Sb contents in soil samples and solidification agents

	S1	S2	S3	S4	石灰 Lime	水泥 Cement
总氮 TN/(g·kg ⁻¹)	1.02±0.04c	1.96±0.06a	1.89±0.05a	1.54±0.07b	—	—
总磷 TP/(g·kg ⁻¹)	0.28±0.01d	0.99±0.01a	0.47±0.01c	0.86±0.02b	—	—
可溶性有机碳 DOC/(mg·kg ⁻¹)	27.06±0.96d	69.58±12.48c	127.70±6.27a	100.64±15.06b	—	—
可溶性有机氮 DON/(mg·kg ⁻¹)	5.25±0.66c	72.10±12.21a	16.65±1.23b	22.24±0.92b	—	—
有效磷 Available P/(mg·kg ⁻¹)	9.09±0.83d	130.25±6.54b	43.78±4.29c	162.13±8.25a	—	—
速效钾 Available K/(mg·kg ⁻¹)	174.66±18.70b	447.41±58.13a	36.61±8.44c	44.02±12.13c	—	—
有机质 OM/(g·kg ⁻¹)	14.77±0.91b	30.18±4.16a	33.92±3.11a	33.07±1.36a	—	—
pH	5.35±0.04d	7.14±0.19a	5.56±0.13c	6.40±0.06b	—	—
电导率 EC/(μS·cm ⁻¹)	40.95±9.16c	157.83±16.30a	26.10±0.35d	63.00±1.68b	—	—
Sb含量 Sb content/(mg·kg ⁻¹)	3.19±0.32d	19.17±1.86a	4.96±0.76c	11.67±0.65b	0.04±0.01e	0.01±0.01e

注:同一行数据后面的不同小写字母代表显著性差异($P<0.05$)。下同。

Note: Different lowercase letters after the data in the same line represent significant differences at $P<0.05$. The same below.

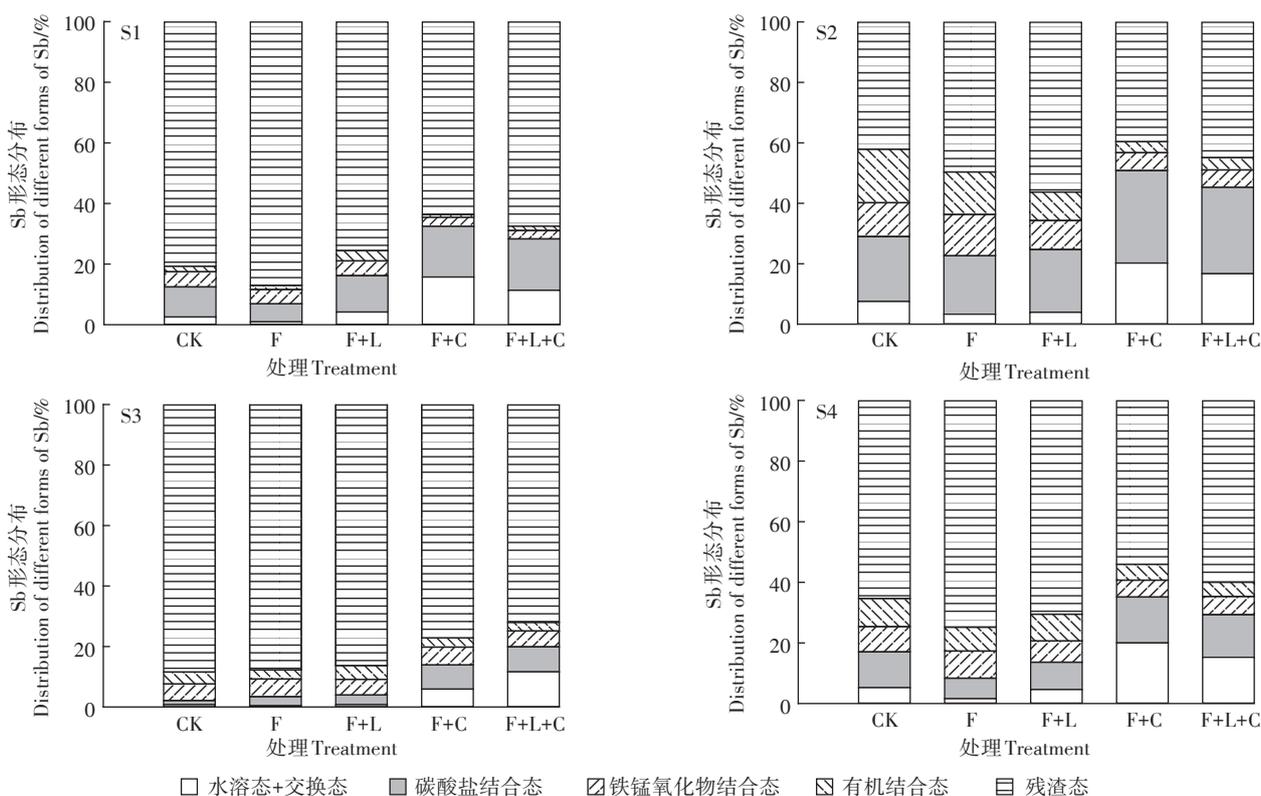


图1 不同处理对土壤Sb形态分布的影响

Figure 1 Effects of different treatments on the distribution of the different forms of Sb

3.32。Fe₂(SO₄)₃复配石灰处理使土壤pH增加了0.53~2.83。Fe₂(SO₄)₃复配水泥使土壤pH增加了5.00、3.00、3.21和1.77;Fe₂(SO₄)₃复配石灰和水泥使土壤pH增加了1.96~4.97。样点S3和S4的土壤pH在所有处理之间均达显著差异。样点S1除了Fe₂(SO₄)₃复配水泥与Fe₂(SO₄)₃复配石灰和水泥处理之间无显著性差异外,其他处理之间均达显著差异。由表2可

知,土壤pH与水溶态+交换态Sb、碳酸盐结合态Sb及铁锰氧化物结合态Sb含量均极显著相关。土壤pH变化分别解释了水溶态+交换态Sb、碳酸盐结合态Sb和铁锰氧化物结合态Sb含量变化的54%、53%和33%。

2.4 不同处理对土壤Sb生物有效性和生态风险评估

Fe₂(SO₄)₃及Fe₂(SO₄)₃复配石灰处理使Sb的生物

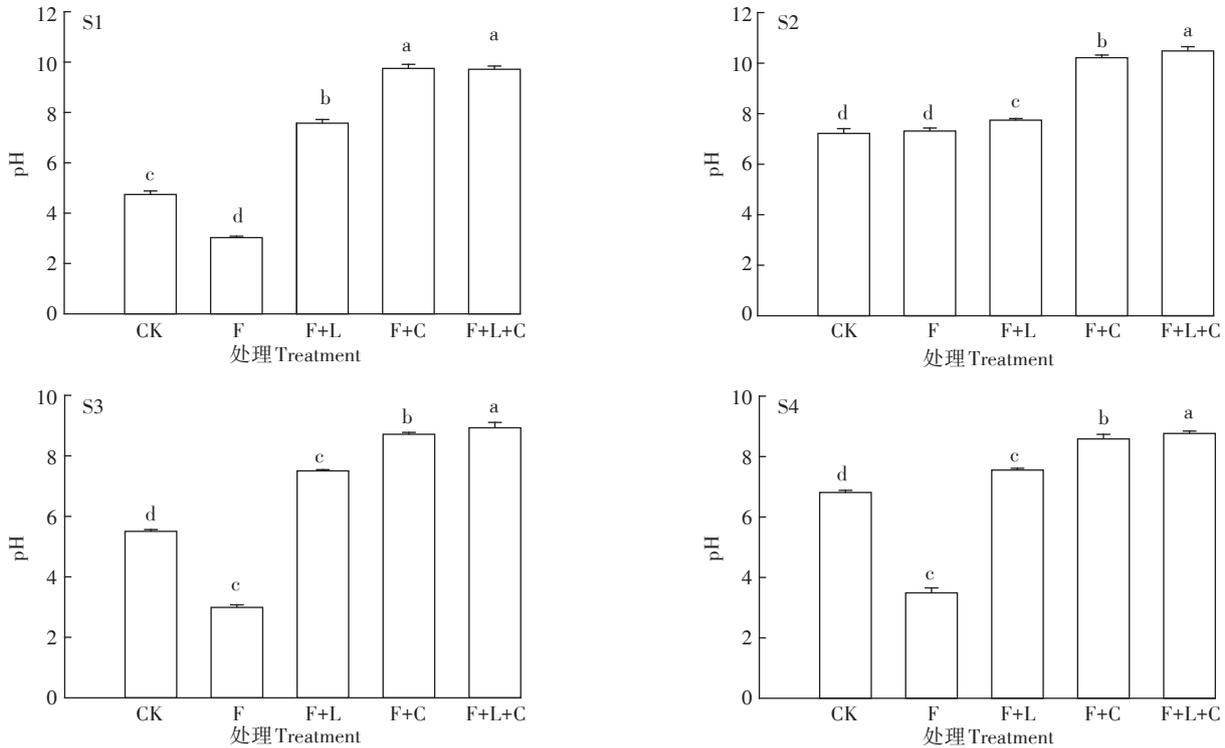


图2 不同处理下土壤pH变化
Figure 2 Changes of soil pH in different treatments

表2 不同形态Sb含量与土壤pH之间的相关性
Table 2 Correlation analysis between different forms of Sb content and soil pH

Sb形态 Sb form	pH		
	方程equation	R ²	P
水溶态+交换态	$Y=8.37 \times [1 - \exp(-6.79X)]$	0.54	0.001
碳酸盐结合态	$Y=8.28 \times [1 - \exp(-2.06X)]$	0.53	0.001
铁锰氧化物结合态	$Y=1.19X+5.15$	0.33	0.01

注: Y为Sb含量, X为pH。
Note: Y indicates Sb content, X indicates pH.

活性降低了15%~51%。Fe₂(SO₄)₃复配水泥使土壤Sb生物活性分别增加了50%~830%(表3)。Fe₂(SO₄)₃使土壤可利用态Sb含量降低了48%~70%,使潜在可利用态Sb含量降低了7%~28%,使不可利用态Sb含量增加了1%~18%。Fe₂(SO₄)₃复配石灰中S1样点的可利用态Sb含量增加了65%,而S2和S4的可利用态Sb降低了12%~49%;S1和S3样点的潜在可利用态Sb含量增加了20%,S2和S4的降低了15%~21%;多数样点的不可利用态Sb含量降低了2.4%~34%。Fe₂(SO₄)₃复配石灰处理中可利用态Sb含量增加了123%~1452%;S1和S3样点潜在可利用态Sb含量增加了27%~57%,S2和S4的降低了12%~24%;多数样点的不可利用态Sb含量降低了6%~17%。

由表3可知,样点S1、S2和S4的背景风险等级均为中风险,S3为低风险。不同处理对不同样点土壤风险等级的影响不同,除了样点S2,其他样点的Fe₂(SO₄)₃处理风险等级均为低风险;所有样点的Fe₂(SO₄)₃复配石灰处理风险等级与CK相比无变化;除了样点S3的Fe₂(SO₄)₃复配水泥处理风险等级为中风险外,其他样点均为高风险或极高风险。样点S2和S3的Fe₂(SO₄)₃复配石灰及水泥处理风险等级分别为高风险和中风险。

3 讨论

3.1 Fe₂(SO₄)₃复配石灰及水泥对土壤不同形态Sb含量的影响

Fe₂(SO₄)₃及其与石灰、水泥复配对不同形态Sb含量的影响差异较大。添加Fe₂(SO₄)₃使多数样点的水溶态+交换态Sb及碳酸盐结合态Sb含量显著降低,其中样点S2和S4的水溶态+交换态Sb降低幅度分别达到66%和70%,且使所有样点的有机结合态Sb均显著降低了15%~40%,将可交换态Sb转化为残渣态,这与前人研究结果一致^[9,13-14]。推测其机理可能是:Fe³⁺可与水溶态Sb形成稳定的锍酸铁沉淀;Fe³⁺水解生成氢氧化铁沉淀并吸附Sb,形成锍-铁复合物共沉淀;Fe₂(SO₄)₃处理中土壤pH降低有利于保持

表3 不同处理下土壤Sb的生物活性和生物有效性分析
Table 3 Biological activity and bioavailability of Sb in different treatments

样点 Sampling site	处理 Treatment	Sb生物活性系数 Bioactivity coefficients of Sb	Sb风险评估编码 Risk assessment codes of Sb	风险等级 Risk level
S1	CK	0.125	12.47	中风险 Medium
	F	0.069	6.88	低风险 Low
	F+L	0.162	16.20	中风险 Medium
	F+C	0.325	32.53	高风险 High
	F+L+C	0.283	28.32	中风险 Medium
S2	CK	0.290	29.04	中风险 Medium
	F	0.226	22.64	中风险 Medium
	F+L	0.247	24.74	中风险 Medium
	F+C	0.508	50.86	极高风险 Extremely high
	F+L+C	0.453	45.34	高风险 High
S3	CK	0.021	2.14	低风险 Low
	F	0.034	3.40	低风险 Low
	F+L	0.039	3.93	低风险 Low
	F+C	0.139	13.91	中风险 Medium
	F+L+C	0.199	19.91	中风险 Medium
S4	CK	0.170	17.04	中风险 Medium
	F	0.083	8.34	低风险 Low
	F+L	0.136	13.62	中风险 Medium
	F+C	0.351	35.16	高风险 High
	F+L+C	0.293	29.34	中风险 Medium

锑-铁复合物的稳定性。SPULLER等^[23]对德国某靶场土壤Sb的移动性进行研究,发现通过添加含铁的污泥能够有效降低Sb在土壤中的迁移能力。ALVAREZ-AYUSO等^[24]发现以水铁矿作为土壤修复剂能够有效固定Sb,当添加5%的水铁矿时,100%的Sb均能被固定。然而,在我国贵州晴隆老万场锑复合污染土壤的相关研究发现,添加3%的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 处理使土壤水溶态Sb含量比对照增加了37%~56%^[25],使所有样点的土壤pH较对照显著降低了35%~50%,主要原因为 FeSO_4 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 会释放 H^+ ,造成土壤酸化^[9]。

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配石灰不同程度地降低了有效态Sb含量(水溶态+交换态Sb及碳酸盐结合态Sb含量),但均未达到显著水平。然而有研究表明石灰与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配提高了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对Sb的稳定效率,主要原因是石灰提高了土壤的pH,增加了土壤颗粒表面负电荷,形成氢氧化物或碳酸盐结合态盐类沉淀,阻止其迁移扩散,从而提高了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对Sb的稳定效率^[13]。同样,HALE等^[26]的研究发现,在Sb污染场地中添加石灰能够降低Sb的迁移能力。然而早期有研究指出,在强碱性条件下重金属能够和羟基络合形成羟基络合物,其移动性反而增强^[27]。石灰能提高土

壤pH,其强碱性也不利于两性元素的固化和稳定^[19]。例如,施用石灰不利于As污染土壤中As的稳定化,因为碱性可增加As的移动性^[28]。对于其他重金属Pb、Cu等也有类似的发现,过量施用石灰等碱性物质,特别是土壤pH大于10的时候,会促进土壤中Pb的移动^[29];GARRIDO等^[30]发现当过量施用石灰等碱性物质使土壤pH升至8以上时,Cu的稳定性大幅下降,当pH大于10时,Cu与可溶性有机物中的 OH^- 形成络合物,其移动性增加。本研究 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ +石灰处理较对照显著增加了土壤pH(图2),这可能是该处理中有效态Sb(水溶态+交换态Sb及碳酸盐结合态Sb)含量未显著下降的主要原因,因为土壤pH较低时,Sb在土壤中主要发生吸附等物理变化,利于Sb的稳定^[31]。因此,对于不同污染土壤,以石灰作为固化材料时,应根际实际情况首先评估其用量对Sb固化效果的影响。

水泥跟石灰类似,是目前用来修复污染土壤的优选固化材料。研究表明,相较于石灰,水泥对Sb污染土壤的修复效果更佳^[13-14],因为水泥中的硅酸盐阴离子水化时连接成二聚物以及多聚物(CSH),CSH对重金属离子进行物理包封、吸附或化学键合等作用,从

而达到稳定效果。以 1.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为稳定化剂, 15% 的水泥作为固化材料对 Sb 污染土壤进行修复后, Sb 的浸出浓度低于 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[31]。然而, 水泥的水化反应产生的氢氧化钙能够显著提高 pH, 使重金属转化为溶解度较低的氢氧化物或碳酸盐。如在高 pH 条件下土壤中的 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 阴离子与黏土、铁铝含水氧化物和有机质表面的负电荷基团之间存在静电排斥现象, 显著提高了 Sb(V) 的迁移性^[32]。本研究中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配水泥处理(F+C 和 F+L+C)使土壤 pH 较对照增加了 1.77~5.00, 土壤有效态 Sb(水溶态+交换态 Sb 及碳酸盐结合态 Sb)含量增加了 52%~1 264% (图 2), 表明水泥作为强碱性固化剂影响了 Sb 形态的变化。其主要原因与土壤 pH 显著增加有关, 相关性分析发现有效态 Sb 含量与 pH 显著相关(表 3)。因此, 应慎重将水泥作为固化材料用于修复污染土壤, 或筛选合适的水泥用量。值得注意的是, 本研究中样点 S3 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配石灰及水泥处理中水溶态+交换态 Sb 的增加幅度达到 1 264%。这除了与土壤高 pH 有关外, 还可能与该样点土壤具有较高的总有机质和可溶性有机质含量有关(表 1)。有机质在分解过程中产生的有机酸(如胡敏酸、富里酸、氨基酸)、糖类及含氮、硫杂环化合物能与金属氧化物、金属氢氧化物及矿物的金属离子发生络合反应, 形成有机络合物^[29]。有报道称在 As 污染土壤中添加可溶性有机碳(胡敏酸 HA 和富里酸 FA)时, 可形成 HA-As 和 FA-As 络合物, 从而增加 As 的移动性^[33]。Sb 可能发生了类似的反应, 进而显著增加了水溶态+交换态 Sb 含量, 因为高 pH 条件下土壤中的 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 阴离子与有机质表面的负电荷基团之间存在静电排斥现象^[32], 增加了 Sb 的移动性。另外, 样点 S2 的所有处理中土壤有效态 Sb(水溶态+交换态 Sb 及碳酸盐结合态 Sb)含量均明显高于其他样点相同处理, 这可能与样点 S2 的总磷含量($0.99 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)和有效磷含量($130.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相对较高有关。P、As 和 Sb 均属于 VA 族元素, 它们之间具有相似的元素性质。P 与 As 之间存在竞争性吸附, P 的存在会显著阻碍吸附材料对 As 的吸附性能。P 与 Sb 之间可能也存在这种竞争性吸附, 因此本研究中样点 S2 所有处理中的有效态 Sb 含量均高于其他样点。

3.2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配固化材料对 Sb 生物活性的影响及生态风险评估

重金属生物活性是指其能对生物产生毒性效应或被生物吸收的性质。重金属的环境行为、迁移能力

和生物活性在很大程度上取决于元素的存在形式。目前对于 Sb 生物有效性研究大多数是通过其在土壤环境中的形态分布, 分析方法通常有提取法、逐步提取形态分析法及薄层梯度扩散技术等。本研究利用逐步提取形态分析法进行提取测定, 发现 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配石灰使 Sb 生物活性降低了 15%~51%, 而 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配水泥使 Sb 生物活性增加了 56%~828%, 其中样点 S3 的土壤 Sb 生物活性增加幅度高达 550%~830%。有研究同样发现, 在 Sb 污染土壤中加入石灰后, 土壤中的可还原态和可交换态 Sb 的生物活性增加^[34]。童方平等^[22]利用碳酸钙对矿区 Sb 污染土壤进行修复, 显著增加了 Sb 的生物活性。

生态风险评估是评估由外界因素导致可能发生或正在发生的不利生态影响的过程。生态风险评估方法主要有: 熵值法、SEM/AVS 方法、潜在生态风险指数方法及风险评估编码方法(RAC)。本研究中利用风险评估编码方法(RAC)分析相关土壤风险, 结果表明: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 处理的土壤风险等级均为低风险; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配水泥使污染土壤的风险等级上升至高风险或极高风险。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配石灰和水泥仅使部分样点土壤的风险等级上升至中、高风险。以上结果表明本研究中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 处理降低了土壤 Sb 的生态风险。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ +水泥使 Sb 的生态风险增加 1~2 个等级, 使 Sb 易被动植物吸收, 造成毒害^[35]。有研究表明, 将碳酸钙作为修复剂对矿区 Sb 污染土壤进行修复, 也会显著增加 Sb 的生态风险^[22]。

4 结论

(1)冷水江市锑矿区周边土壤中的 Sb 多以残渣态为主要形态。不同复配处理对土壤 Sb 形态分布的影响差异较大, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 使多数样点的可利用态 Sb 和部分潜在可利用态 Sb 显著降低, 使 Sb 生物活性降低, 进而降低其生态风险。

(2) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配石灰仅使个别样点的部分潜在可利用态 Sb 含量显著降低。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复配水泥使可利用态 Sb 及碳酸盐结合态 Sb 含量显著增加, 增加了 Sb 生物活性, 其生态风险等级上升至高或极高水平, 主要原因为石灰和水泥的强碱性显著提高了土壤 pH, 导致土壤可利用态 Sb 含量显著增加, 从而提高了 Sb 的生物有效性。

(3)材料添加量是影响固化-稳定化的关键。对于不同污染特性的土壤, 以石灰作为复配材料时, 应先评估其用量对土壤 pH 的影响。水泥因其强碱性

显著提高土壤 pH,不利于 Sb 的固化-稳定化,在实际修复工作中应慎用。以具有缓冲性能的材料替代强碱性固化材料,可以有效降低对土壤 pH 的扰动。

参考文献:

- [1] 黄艳超,刘鹏,黄萌,等.土壤锑污染及其修复技术研究进展[J].土壤科学,2019,7(1):23-32. HUANG Y C, LIU P, HUANG M, et al. Research progress of antimony contamination in soil and remediation techniques[J]. *Hans Journal of Soil Science*, 2019, 7(1):23-32.
- [2] 高俊华,刘立,黄树春,等.基于遥感的湖南锡矿山锑矿区矿山环境变化研究[J].矿产资源,2017,16:170-173. GAO J H, LIU L, HUANG S C, et al. Study on the change of mine environment in tin mine ammonia mine of Hunan based on remote sensing[J]. *Mineral Resources*, 2017, 16:170-173.
- [3] 杨宏. 矿山重金属污染物迁移机制及其环境效应[D].长沙:湖南大学,2017. YANG H. Migration mechanism and environmental effects of heavy metal pollutants in mines[D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- [4] 崔晓丹,王玉军,周东美.水分管理对污染土壤中砷锑形态及有效性的影响[J].农业环境科学学报,2015,34(9):1665-1673. CUI X D, WANG Y J, ZHOU D M. Influence of wetting-drying and flooding water managements on forms and availability of arsenic and antimony in polluted soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9):1665-1673.
- [5] OORTS K, SMOLDERS E, DEGRYSE F, et al. Solubility and toxicity of antimony trioxide(Sb₂O₃) in soil[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(12):4378-4383.
- [6] 李季,黄益宗,胡莹,等.改良剂对土壤Sb赋存形态和生物可给性的影响[J].环境化学,2015,34(6):1043-1048. LI J, HUANG Y Z, HU Y, et al. Effect of several amendments on fractionation and bio-accessibility of antimony in contaminated soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(6):1043-1048.
- [7] MULTANI R S, FELDMANN T, DEMOPOULOS G P. Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164:141-153.
- [8] GRIGGS C S, MARTIN W A, LARSON S L. The effect of phosphate application on the mobility of antimony in firing range soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(12):2397-2403.
- [9] 张剑锋. 铁基材料对锑(Sb)污染土壤的稳定化效果研究[J].湖南有色金属,2018,34(4):54-58. ZHANG J F. A comparative evaluation of antimony (Sb) immobilization in contaminated soil by iron-based materials[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2018, 34(4):54-58.
- [10] 唐礼虎. 铁基材料对锑污染土壤固化稳定化应用效果研究[J].科学技术创新,2020(10):128-129. TANG L H. Study on application effect of iron-based materials on solidification and stabilization of antimony contaminated soil[J]. *Scientific and Technological Innovation*, 2020(10):128-129.
- [11] ALMASÁ A R, PIRONIN E, OKKENHAUG G. The partitioning of Sb in contaminated soils after being immobilization by Fe-based amendments is more dynamic compared to Pb[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 108:104378.
- [12] 成祝. 原址异位固化稳定化技术修复砷、锑污染土壤工程实例[J].广东化工,2020,47(7):170-171. CHENG Z. Engineering case of ex-situ solidification and stabilization at original site of arsenic and antimony polluted soil[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(7):170-171.
- [13] 宋刚练. 重金属锑污染土壤固化-稳定化修复技术研究及应用[J].环境与可持续发展,2018,43(2):61-64. SONG G L. Study and application of solidification-stabilization technology for heavy metal contaminated soil of antimony[J]. *Environment and Sustainable Development*, 2018, 43(2):61-64.
- [14] 梁颖. 锑污染土壤固化-稳定化的影响因素[J].化工环保,2021,41(1):61-65. LIANG Y. Factors affecting solidification/stabilization of antimony contaminated soil[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2021, 41(1):61-65.
- [15] 陈同斌. 土壤溶液中的砷及其与水稻生长效应的关系[J].生态学报,1996,15(2):147-153. CHEN T B. Arsenic in soil solution and its relationship with rice growth[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 1996, 15(2):147-153.
- [16] 陈远其,张昱,陈国梁.石灰对土壤重金属污染修复研究进展[J].生态环境学报,2016,25(8):1419-1424. CHEN Y Q, ZHANG Y, CHEN G L. Remediation of heavy metal contaminated soils by lime: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(8):1419-1424.
- [17] 张长波,罗启仕,付融冰,等.污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J].土壤,2009,41(1):8-15. ZHANG C B, LUO Q S, FU R B, et al. Advances in solidification/stabilization of contaminated soils[J]. *Soil*, 2009, 41(1):8-15.
- [18] 陈杰. 有机酸淋洗法和固化稳定化法修复重金属污染土壤研究[D].杭州:浙江大学,2015. CHEN J. Remediation of heavy metal-contaminated soil using organic acid washing and solidification/stabilization[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [19] 谢华明,曾光明,罗文连,等.水泥、粉煤灰及DTCR固化/稳定化重金属污染底泥[J].环境工程学报,2013,7(3):1121-1127. XIE H M, ZENG G M, LUO W L, et al. Stabilization/solidification of heavy metal contaminated sediment using cement, fly ash and DTCR[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(3):1121-1127.
- [20] 梅凯. 重金属铬渣污染场地土壤修复研究及风险评估[D].天津:天津大学,2018. MEI K. Study on soil remediation and risk assessment of heavy metal chromium residue contaminated site[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [21] GOUGAR M L D, SCHEETZ B Z, ROY D M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review[J]. *Water Management*, 1996, 16(4):295-303.
- [22] 童方平,李贵,杨勿亭,等.改良剂对锑矿区土壤锑形态和生物可利用性影响的研究[J].中国农学通报,2011,27(25):25-30. TONG F P, LI G, YANG W X, et al. Study on the effect of amendment on Sb form and bioavailability in antimony mine area[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(25):25-30.
- [23] SPULLER C, WEIGAND H, MARB C. Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity[J]. *Journal of Hazard-*

- ous *Materials*, 2007, 141: 374–387.
- [24] ALVAREZ-AYUSO E, OTONES V, MURCIEGO A, et al. Evaluation of different amendments to stabilize antimony in mining polluted soils [J]. *Chemosphere*, 2013, 90: 2233–2239.
- [25] 李广辉, 邢英, 范敏, 等. 添加硫酸铁对贵州晴隆老万场污染土壤中砷和锑移动性的影响[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(12): 1417–1421. LI G H, XING Y, FAN M, et al. Study on effect of ferric sulfate addition on mobility of As and Sb in polluted soil at Laowanchang in Qinglong of Guizhou[J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2019, 41(12): 1417–1421.
- [26] HALE B, EVANS L, LAMBERT R. Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 199/200: 119–127.
- [27] 徐露露, 马友华, 马铁铮, 等. 钝化剂对土壤重金属污染修复研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2013, 30(6): 25–29. XU L L, MA Y H, MA T Z, et al. Passivating agents on remediation of heavy metal pollution in soils[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(6): 25–29.
- [28] MENCH M, BUSSIÈRE S, BOISSON J. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after *in situ* treatment [J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(1): 187–202.
- [29] GARCIA M A, CHIMENOS J M, FERNANDEZ A I. Low grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(5): 481–491.
- [30] 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 leach ability in metal spiked acid soils[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(2): 397–408.
- [31] 李璐璐, 张华, 周世伟. 五价锑在中国南方两类典型土壤中的迁移特征[J]. *土壤学报*, 2015, 52(2): 321–328. LI L L, ZHANG H, ZHOU S W. Migration of pentavalent antimony in two types of soils typical to south China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(2): 321–328.
- [32] NARAMARY Y, TAGAMI K, UCHIDA S. Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 141(2): 321–326.
- [33] GRAFE M, EICK M J, GROSSL P R. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(4): 1115–1123.
- [34] 张菊梅. 典型锑矿区土壤As、Sb污染及其钝化修复研究[D]. 贵州: 贵州师范大学, 2020. ZHANG J M. The pollution and passivation remediation of soil As, Sb in typical antimony mining areas[D]. Guizhou: Guizhou Normal University, 2020.
- [35] 耿丽莎, 杨再福, 许志楠, 等. 锑胁迫对桑树生理指标及富集转运特征的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(8): 1667–1674. GENG L S, YANG Z F, XU Z N, et al. Effects of antimony stress on physiological indexes and enrichment and transport characteristics of mulberry[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(8): 1667–1674.

(责任编辑:叶飞)