ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第4期

Vol.35 No.4

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第35卷 第4期
2014年4月15日

目 次

稳定化处理对矿渣中重金属迁移转化的影响研究

赵述华[1,2], 陈志良[1], 张太平[2,3*], 潘伟斌[2,3], 彭晓春[1], 车融[2], 欧英娟[1], 雷国建[1], 周鼎[1]
(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655; 2. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 3. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: 土壤中重金属的不同存在形态会产生不同的环境效应, 并直接影响重金属的毒性、迁移性和生物有效性. 以石灰、粉煤灰、干化污泥、花生壳为稳定剂, 对某金矿区含重金属矿渣进行组合处理; 通过重金属形态分析、淋滤试验、植物盆栽试验, 探讨矿渣中重金属的迁移转化规律. 结果表明, 添加稳定剂后, 酸性矿渣的pH升高至中性以上, 有机质含量显著增加. 矿渣中As、Pb、Zn的主要存在形态为残渣态, 添加粉煤灰、干化污泥和花生壳使矿渣中可交换态As和有机结合态As含量分别降低了65.6%、87.7%; 添加石灰、粉煤灰和花生壳使矿渣中铁锰氧化物结合态As主要向碳酸盐结合态As转化; 添加石灰和粉煤灰使矿渣中的可交换态、铁锰氧化物结合态和有机结合态Pb、Zn主要向残渣态Pb、Zn转化. 经前期稳定化处理后, 矿渣淋滤液中As、Pb、Zn的含量均有不同程度的下降, 添加花生壳处理后淋滤液中的As、Pb、Zn含量进一步下降. 其中, 粉煤灰、干化污泥和花生壳处理后淋滤液中As含量下降最显著, 降幅为57.4%; 石灰、粉煤灰和花生壳处理后淋滤液中Zn含量下降最显著, 降幅为24.9%. 添加稳定剂处理矿渣明显有利于植物的萌发与生长, 其中添加粉煤灰、干化污泥和花生壳效果最好, 香根草的萌发率为76%.

关键词: 矿渣; 重金属; 稳定化; 迁移转化; 形态分析; 淋滤液
中图分类号: X53; X753 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2014)04-1548-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2014.04.050

Effects of Stabilization Treatment on Migration and Transformation of Heavy Metals in Mineral Waste Residues

ZHAO Shu-hua[1,2], CHEN Zhi-liang[1], ZHANG Tai-ping[2,3], PAN Wei-bin[2,3], PENG Xiao-chun[1], CHE Rong[2], OU Ying-juan[1], LEI Guo-jian[1], ZHOU Ding[1]
(1. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China; 2. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Different forms of heavy metals in soil will produce different environmental effects, and will directly influence the toxicity, migration and bioavailability of heavy metals. This study used lime, fly ash, dried sludge, peanut shells as stabilizers in the treatment of heavy metals in mineral waste residues. Morphological analyses of heavy metal, leaching experiments, potted plant experiments were carried out to analyze the migration and transformation of heavy metals. The results showed that after adding stabilizers, the pH of the acidic mineral waste residues increased to more than neutral, and the organic matter content increased significantly. The main existing forms of As, Pb, and Zn in the mineral waste residues were the residual. The contents of exchangeable and organic matter-bound As decreased by 65.6% and 87.7% respectively after adding fly ash, dried sludge and peanut shells. Adding lime, fly ash and peanut shells promoted the transformation of As from the Fe-Mn oxide-bound to the carbonate-bound, and adding lime and fly ash promoted the transformation of Pb and Zn from the exchangeable, Fe-Mn oxide-bound, organic matter-bound to the residual. After the early stage of the stabilization treatment, the contents of As, Pb and Zn in the leachate had varying degrees of decline, and adding peanut shells could reduce the contents of As, Pb and Zn in the leachate further. Among them, the content of As decreased most significantly after treatment with fly ash, dried sludge and peanut shells, with a decline of 57.4%. After treatment with lime, fly ash and peanut shells, the content of Zn decreased most significantly, by 24.9%. The addition of stabilizers was advantageous to the germination and growth of plants. The combination of fly ash, dried sludge and peanut shell produced the best effect, and the *Vetiveria zizanioides* germination rate reached 76% in the treated wasted mineral residues.

Key words: mineral waste residues; heavy metal; stabilization; migration and transformation; morphological analysis; leachate

我国矿产资源丰富, 改革开放以来矿产资源的勘查开发取得了巨大的成就, 但矿产开采、分选、

收稿日期: 2013-08-21; **修订日期**: 2013-10-17
基金项目: 亚热带建筑科学国家重点实验室开放基金项目(2010KB22); 环境保护公益性行业科研专项(201109024, 201309003); 国家高技术研究发展计划(863)项目(SQ2009AA06XK1482462)
作者简介: 赵述华(1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为生态工程与环境修复, E-mail: zhaoshuhua822@163.com
* 通讯联系人, E-mail: lckzhang@scut.edu.cn

冶炼等过程中同时会产生大量的尾矿、矿渣等，这些重金属含量很高的废弃物露天堆放后，在地表径流、雨水淋滤等自然作用下，重金属会不断被淋滤并迁移扩散到土壤、水体和植物等生态环境中，导致矿区及周边地区重金属污染问题[1,2]，而且重金属还可能通过食物链的富集进入人体，危害人体健康[3]. 重金属毒害不仅与其总量有关，而且与其存在形态也密切相关，而不同的存在形态影响重金属的迁移转化及生物有效性[4]. 国内外对于矿区重金属迁移的研究有很多[5,6]，例如，张汉波等[7]分别调查和评价了堆积时间在 10、20 和近 100 a 的铅锌矿渣堆 10、30、60 cm 深度重金属含量变化情况，结果表明，由于雨水的淋溶作用和酸化，矿渣堆表层的重金属随堆积时间延长而减少，在 100 a 的矿渣堆中，表层的 Pb 含量远低于下层. 矿业开采过程中所造成的土壤重金属污染具有量大面广的特点，是我国土壤污染治理中不可忽视问题，而且矿区污染土壤在产生机制、污染物迁移规律、治理的目标等方面，与一般的污染土壤有一定的区别[8]. 由于重金属具有较强的迁移扩散性，因此采用有效的措施减少它向周边地区迁移扩散、使其转化为更加稳定的形态或者降低其生物有效性具有重要意义.

化学稳定化技术是一种原位修复技术，是指通过向土壤中加入稳定剂，以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[9,10]. 对重金属复合污染土壤来说，能否有效控制重金属的扩散和迁移主要取决于所选稳定剂的稳定速率和效率，对于稳定化处理效果主要可以从样品的物理性质、污染物的浸出毒性和浸出率、形态分析与微观检测、盆栽试验等方面予以评价[11]. 稳定化处理技术由于具有效率高、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. 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；有研究表明，它们可以有效稳定土壤中的 Pb、Cd、Cu、Zn 等重金属，使其有效态含量显著降低[12~15]. 石灰、粉煤灰等碱性物质可以显著提高酸性土壤的 pH，并且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；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[16,17]；而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[18,19]. 近年来，用石灰、粉煤灰、有机肥料等稳定剂单一添加钝化土壤中重金属的研究比较多，而采用几种稳定剂组合共同处理的研究相对较少. 本研究以某金矿区矿渣为对象，采用石灰、粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳组合添加并形成不同的配方对矿渣进行稳定化处理试验，通过重金属形态分析、雨水淋滤试验、植物盆栽试验等对重金属的迁移转化进行综合分析，以期为矿渣稳定化处理寻找无二次污染的稳定剂，控制矿渣中重金属污染迁移，为矿区进一步生态修复奠定基础，同时为相关研究提供参考.

1　材料与方法

1.1　试验材料

矿渣取自广东省清远市某金矿废渣场区域的混合样品；石灰从市场购买；粉煤灰取自广州某燃煤电厂脱硫粉煤灰；污泥取自广州某生活污水处理厂堆肥后的污泥干化产品，重金属含量满足《农用污泥中污染物控制标准》；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、粗脂肪等. 主要试验材料的理化性质见表 1.

1.2　试验内容

用长宽高为540 mm × 420 mm × 300 mm的长方

表 1　稳定剂的理化性质

Table 1　Physical and chemical properties of the stabilizers

材料	pH	重金属/mg·kg^{-1}			主要化学成分/%				
		As	Pb	Zn	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
粉煤灰	8.52	1.74	28.45	34.35	42.47	19.80	16.25	2.74	9.63
石灰	12.24	0.96	15.68	11.26	1.75	0.23	0.12	0.78	93.85
					主要营养成分/g·kg^{-1}				
干化污泥	6.95	2.48	93.48	109.36	有机质	总氮	总磷	总钾	
					440.76	36.84	18.67	22.05	

形塑料箱从矿区混合矿渣堆进行多点采样采集8箱矿渣混合样,把它们混合在一起,搅拌均匀,然后平均地分装到每个箱子中,每箱装的深度约为250 mm,体积约为0.048 m^3,重量约76 kg,在每个塑料箱的侧面钻一小孔,并用带塑胶管的橡胶塞塞紧,使每箱矿渣稍微倾斜放置,用于收集淋滤液.主要试验内容有:①前期稳定化处理:采集回来的8箱混合矿渣样品每两箱平行,按矿渣的质量比加入一定量的石灰、粉煤灰、干化污泥.其中两箱作为空白对照记为CK_1、CK_2,两箱加入5%石灰和10%粉煤灰记为A_1、A_2,两箱加入10%粉煤灰和10%干化污泥记为B_1、B_2,另外两箱加入5%石灰和10%干化污泥记为C_1、C_2,然后用铁铲搅拌使其混合均匀.放置一年后,在添加粉碎花生壳之前,每箱取出部分混合样,分析测定它的基本理化性质和重金属含量,并进行第一次淋滤试验,用水样瓶收集淋滤液,分析测定As、Pb、Zn的含量.②稳定化处理并添加生物吸附剂花生壳对矿渣中重金属的迁移转化影响:按质量比分别往CK_2、A_2、B_2、C_2中加入1%粉碎花生壳分别记为CK_3、A_3、B_3、C_3,搅拌均匀使其充分反应3 d后,进行第二次淋滤试验,收集淋滤液,分析测定As、Pb、Zn的含量,同时分别从CK_1、CK_3、A_1、A_3、B_1、B_3、C_1、C_3中取出小部分矿渣,风干,磨碎,过筛,用于重金属形态分析试验,对比分析不同形态重金属之间的转化;同时在试验进行一个月和两个月后分别进行一次淋滤试验,收集淋滤液,分析测定As、Pb、Zn的含量.③分别在CK_1、CK_3、A_1、A_3、B_1、B_3、C_1、C_3中播种100颗香根草种子,使其在相同的环境和条件下萌发生长,观察植物的生长情况.一个月后,统计每个处理中香根草种子的萌发率,初步探讨不同的稳定化处理对香根草萌发与生长的生态效应.

1.3 分析方法

矿渣pH的测定方法采用NYT 1121.2-2006《土壤pH的测定》;有机质的测定方法采用重铬酸钾容量法-稀释热法;Pb、Zn等重金属总量采用王水-$HClO_4$消解,As采用氢化物发生原子吸收光谱法[20];淋滤液采用HNO_3-$HClO_4$消解[21];采用Tessier[22]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),提取液中的重金属含量采用原子吸收分光光度计(AA7000)测定.

本研究所有试验均设置对照和平行试验,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软件作图.

2 结果与讨论

2.1 前期稳定化处理对矿渣理化性质的影响

在添加粉碎花生壳之前,通过石灰、粉煤灰、干化污泥稳定化处理一年后,分别测定样品CK_1、CK_2、A_1、A_2、B_1、B_2、C_1、C_2的基本理化性质和重金属含量,主要测定结果如表2所示.

表2 矿渣的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of the mineral waste residues

处理编号	pH	有机质 /mg·g^{-1}	As /mg·kg^{-1}	Pb /mg·kg^{-1}	Zn /mg·kg^{-1}
CK_1	5.78	11.05	28 034.62	76.50	579.34
CK_2	5.86	10.33	28 834.76	75.48	587.02
A_1	7.80	12.62	28 329.66	74.60	586.20
A_2	7.72	12.38	28 234.45	76.54	566.10
B_1	7.43	28.69	28 083.86	72.54	561.76
B_2	7.41	29.27	28 553.07	75.22	587.54
C_1	7.48	24.10	28 980.64	74.50	567.38
C_2	7.57	25.25	28 255.04	75.76	571.62
土壤环境质量标准(GB 15618-1995,三级)	>6.5	无	40	500	500

从表2可知,未经稳定化处理的矿渣pH小于6.5,呈现一定的酸性,而且有机质含量也比较低.稳定化处理后,矿渣的pH升高至中性以上,有机质含量显著增加,提高了矿渣肥力,有利于矿区生态复垦.其中石灰和粉煤灰的添加对矿渣的pH升高最明显,添加干化污泥后矿渣的有机质含量明显增加.从重金属含量的检测结果可知,As和Zn的含量均超过土壤环境质量三级标准(GB 15618-1995)设定的标准值,其中As超标最严重,最大超标率为723.5倍.稳定化处理后,矿渣中As、Pb、Zn的总量并未有明显变化.

2.2 稳定化处理对矿渣中重金属形态变化的影响

土壤中重金属的毒性、迁移性和生物有效性与其在环境中的存在形态密切相关,重金属的形态分析、浸出毒性试验是评价稳定化处理效果比较常用的方法之一. 在重金属 5 种不同的存在形态中,可交换态易于迁移转化、能被植物吸收；碳酸盐结合态受土壤环境条件特别是 pH 的影响,容易释放到环境中,因此,可交换态和碳酸盐结合态金属对人类和环境危害较大；铁锰氧化物结合态和有机结合态较为稳定,但在外界条件变化时也可释放出来；残渣态金属元素性质稳定,在自然界正常条件下不易释放[23]. 不同稳定化处理并添加生物吸附剂对矿渣中 As、Pb、Zn 各形态含量变化的影响如图 1 ~ 图 3 所示. 从图 1 可以看出,矿渣中 As 的主要存在形态为残渣态,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. 与空白对照相比,经稳定化处理后,可交换态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 As 的含量降低,碳酸盐结合态和残渣态 As 含量升高. 其中,B_3 处理中可交换态和有机结合态 As 含量下降最显著,分别降低了 65.6%、87.7%,残渣态 As 含量升高最显著,增幅为 8.4%,即同时添加粉煤灰、干化污泥和花生壳使矿渣中可交换态和有机结合态 As 主要向残渣态 As 转化；A_3 处理中铁锰氧化物结合态 As 含量下降最显著,降幅为 58.9%,碳酸盐结合态 As 含量升高最显著,增幅为 50.2%,即同时添加石灰、粉煤灰和花生壳使矿渣中铁锰氧化物结合态 As 主要向碳酸盐结合态 As 转化.

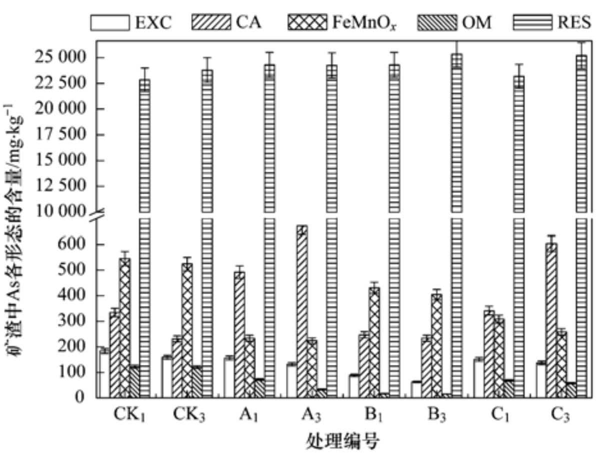

图 1　稳定化处理对矿渣中 As 形态含量的变化

Fig. 1　Variations of different forms of As content in the mineral waste residues after stabilization treatment

从图 2 可以看出,矿渣中 Pb 的主要存在形态为残渣态,其次为铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、

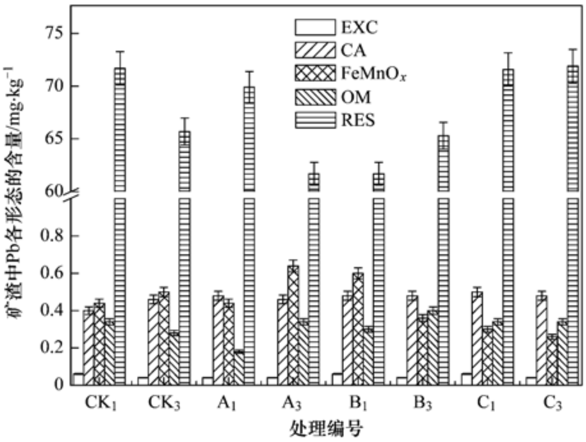

图 2　稳定化处理对矿渣中 Pb 形态含量的变化

Fig. 2　Variations of different forms of Pb content in the mineral waste residues after stabilization treatment

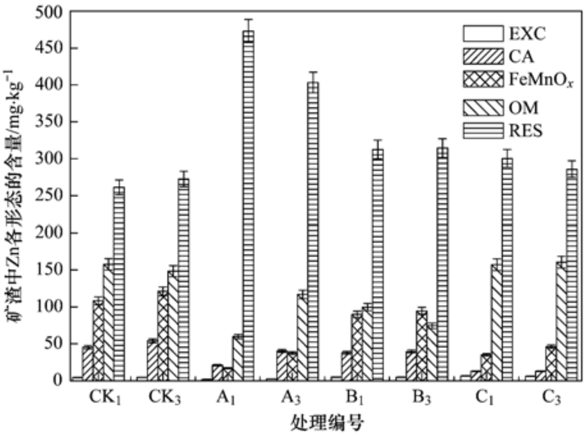

图 3　稳定化处理对矿渣中 Zn 形态含量的变化

Fig. 3　Variations of different forms of Zn content in the mineral waste residues after stabilization treatment

有机结合态,含量最小的为可交换态. 与空白对照相比,经稳定化处理后可交换态 Pb 含量变化不明显,碳酸盐结合态 Pb 含量略有增加. 不同稳定剂对 Pb 的形态转化不同,A_3 处理中铁锰氧化物结合态 Pb 增加量最大,增幅为 31.3%,A_1 处理中有机结合态 Pb 含量降低最显著,降幅为 47.1%.

从图 3 可以看出,矿渣中 Zn 的主要存在形态为残渣态,其次为有机结合态、铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态,含量最小的为可交换态. 与空白对照相比,经稳定化处理后,可交换态 Zn 含量变化不明显,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 Zn 含量略有降低,残渣态 Zn 含量增加. 其中,A_1 处理中可交换态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 Zn 降幅最大,分别降低 61.4%、84.2%、62.1%,残渣态 Zn 含量增加最显著,增幅为 44.8%,即添加石

灰和粉煤灰使矿渣中的可交换态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 Zn 主要向残渣态 Zn 转化.

重金属毒性及迁移能力与其形态密切相关,以石灰、粉煤灰、干化污泥和花生壳不同组合添加到矿渣中后,重金属从活性较高的形态向更稳定的形态发生了转化. 这可能是因为添加石灰、粉煤灰能显著提高土壤 pH(如表 2),增加土壤颗粒表面负电荷,进而增强对重金属的吸附,同时粉煤灰中含有大量的 Al、Si 等氧化物及少量的 Fe、Ca 等氧化物,而土壤对重金属专属性吸附的主要载体是上述氧化物,当粉煤灰加入时,增加土壤对重金属的专属性吸附[24]. 有研究表明, As 的存在形态与土壤中 Al、Fe、Ca 的含量有关, As 易被这些元素吸附而产生共沉淀[25],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[26],这与本研究的结果基本一致. 而加入干化污泥、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,影响各形态重金属的迁移转化,降低土壤中重金属的有效性. 吴志强[16]用污泥改良矿渣,发现污泥含量较低时,对矿渣中的重金属有钝化作用,当污泥同时混合 50% 粉煤灰后,对重金属的钝化效果最好. 也有研究发现添加玉米秸秆、巯基化玉米秸秆和新鲜蒜苗残体等生物质材料后的栽培土壤中,有机质含量和 CEC 值增大, EDTA 可提取态、有机结合态和残渣态 Cd 含量增大[27].

2.3 稳定化处理对淋滤液中重金属含量变化的影响

不同稳定化处理对 4 次淋滤试验淋滤液中 As、Pb、Zn 的含量变化如图 4 ~ 图 6 所示. 从图中可以看出,淋滤液中 As 含量都比较高,其含量超过地表水Ⅲ类标准(GB 3838-2002)限值 0.05 mg·L^{-1}的 29.6 ~70.8 倍. 随着淋滤时间的增加,淋滤液中 As、Pb 的含量有所降低,而 Zn 的含量随淋滤时间变化规律不明显. 与空白对照相比,经稳定化处理后,淋滤液中 As、Pb、Zn 的含量均有不同程度的下降,添加生物吸附剂粉碎花生壳处理后淋滤液中的 As、Pb、Zn 含量比未添加的均有下降,说明花生壳能较好地吸附矿渣中的 As、Pb、Zn 等,减少矿渣中的 As、Pb、Zn 随雨水淋滤而迁移扩散. 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,它还含有 H^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等离子,有利于与污染物离子发生离子交换[28,29]. 其中, B_3 处理后淋滤液中 As 含量最低,降幅为 57.4%,即同时添加粉煤灰、干化污泥和花生壳后对 As 的稳定化效果最好,能显著降低矿渣中的 As 随雨水迁移扩散; 随着稳定化处理时间及淋滤次数的增加, Pb 含量显著下降,第 3 次淋滤时,其含量已低于地表水Ⅲ类标准(GB 3838-2002)的浓度限值 0.05 mg·L^{-1}; 而淋滤液中 Zn 的含量均未超过地表水Ⅲ类标准(GB 3838-2002)的浓度限值 1 mg·L^{-1}, A_3 处理淋滤液中 Zn 的含量最低,即石灰、粉煤灰和花生壳处理对 Zn 的稳定化效果最好.

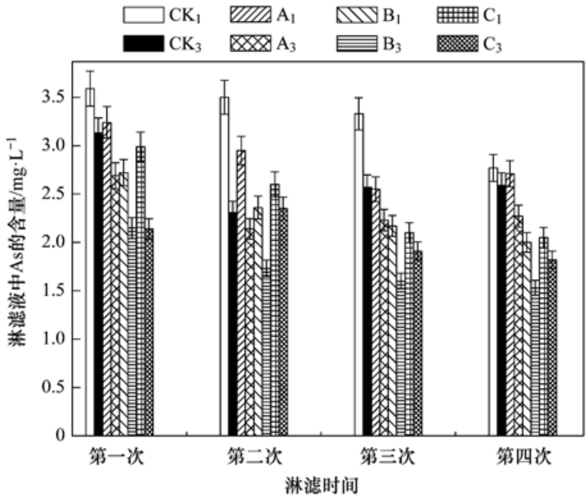

图 4 稳定化处理对淋滤液中 As 含量的变化

Fig. 4 Variations of As content in the leachate under stabilization treatment

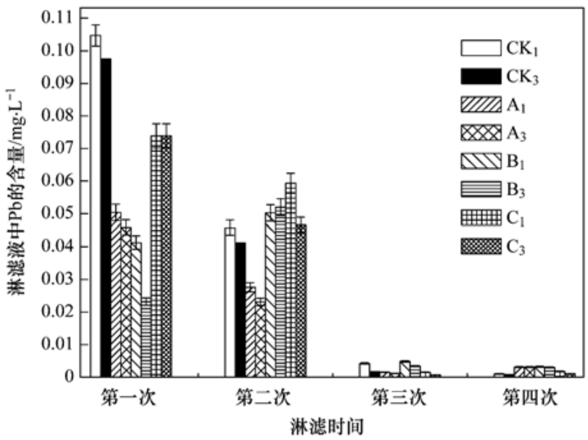

图 5 稳定化处理对淋滤液中 Pb 含量的变化

Fig. 5 Variations of Pb content in the leachate under stabilization treatment

从图 4 ~ 图 6 中可以看出,石灰、粉煤灰、干化污泥等都能较好地稳定矿渣中的重金属,减少其随雨水淋滤而迁移扩散. 这可能是因为石灰为强碱性物质,能提高矿渣的 pH,同时能促使重金属元素向

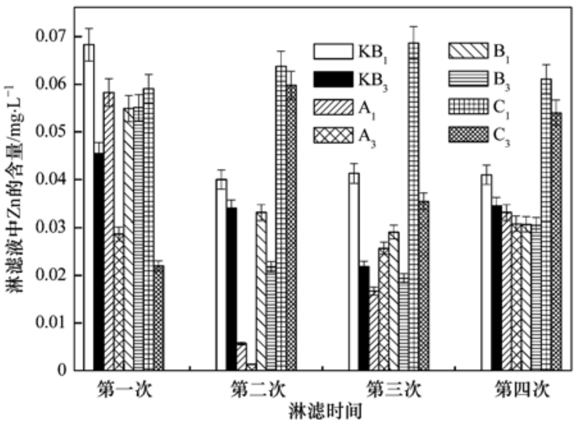

图 6　稳定化处理对淋滤液中 Zn 含量的变化

Fig. 6　Variations of Zn content in the leachate under stabilization treatment

难溶性沉淀转变,从而减少重金属随雨水的淋溶浸出；粉煤灰表面积大、孔隙度大,对重金属具有较强的吸附能力,而且粉煤灰属于碱性物质,加入足够的粉煤灰能使废渣 pH 值升高,从而促使土壤重金属离子向沉淀转移[30]；有研究表明,添加 CaO、$CaO + CaO_2$ 和 CaO_2 稳定化处理底泥后重金属的形态发生了变化,稳定态含量增加,导致重金属迁移能力下降[31],汤家喜等[32]研究也表明土壤经 CaO 处理后 As、Cd 等重金属的浸出浓度会有所下降,这也与本研究结果基本一致. 干化污泥中含有大量的有机质,而有机质有利于改良土壤结构、提高环境质量,为重金属提供络合、螯合剂,与重金属元素形成络合物,进而降低它的淋溶浸出[33]. 很多研究也表明,往土壤中添加一些堆肥产品、泥炭等有机物质能降低重金属的迁移扩散,减少其生物毒性[34,35]；李翔[17]研究利用堆肥污泥作为稳定剂,也发现随着堆肥污泥所占质量分数的增加,TCLP 浸出浓度随之减少.

2.4　稳定化处理对植物萌发与生长的影响

盆栽试验、现场小型试验等植物指示法也是评价稳定化处理效果比较常用的方法,通过观察植物生长状况以及植物生物量的大小,可以初步判断稳定化处理后植物对重金属的耐受能力,可以为矿区进一步生态修复奠定基础. 在本试验中,往每箱不同处理的矿渣中播种 100 颗香根草种子,并在相同的条件和环境下培育两个月后,定期观察植物的生长情况,并统计各个处理的香根草种子萌发情况. 统计结果发现,B_3 处理香根草的萌发率最高,为 76%,即添加粉煤灰、干化污泥和花生壳最有利于植物的萌发和生长；A_1 处理香根草的萌发率最低,为 24%,这可能是因为石灰和粉煤灰同时添加后,能发生火山灰反应,生成较稳定的水化硅酸钙和水化铝酸钙[36],导致土壤硬化与板结,从而不利于植物的萌发与生长. 添加粉煤灰、干化污泥和花生壳后,植物萌发率最高,生长最好,有类似研究也表明,污染土壤经干化污泥或堆肥污泥稳定化处理后植物发芽率接近自然土,远高于稳定前土壤,而且能增加植物生物量,当污泥混合粉煤灰添加后,最有利于植物生长,可以实现矿区的生态恢复与利用[16,17,37]. 这可能是因为经稳定化处理后矿渣 pH 升高,有机质含量显著增加,同时添加花生壳后矿渣变得疏松,透气性较好,而且矿渣中重金属的有效态含量降低,减少了对植物的毒害作用,因此有利于香根草的萌发与生长.

3　结论

(1)与空白对照比较,添加稳定剂后,矿渣的 pH 升高至中性以上,有机质含量显著增加.

(2)矿渣中 As、Pb 的主要存在形态为残渣态,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；Zn 的主要存在形态为残渣态,其次为有机结合态、铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态,含量最小的为可交换态. 添加粉煤灰、干化污泥和花生壳使矿渣中可交换态和有机结合态 As 含量分别降低了 65.6%、87.7%,添加石灰、粉煤灰和花生壳使矿渣中铁锰氧化物结合态 As 主要向碳酸盐结合态 As 转化；经稳定化处理后可交换态 Pb 含量变化不明显,碳酸盐结合态 Pb 含量略有增加；添加石灰和粉煤灰使矿渣中的可交换态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 Zn 主要向残渣态 Zn 转化.

(3)经前期稳定化处理后,淋滤液中 As、Pb、Zn 的含量均有下降,添加粉碎花生壳处理后淋滤液中的 As、Pb、Zn 含量进一步下降. 其中,粉煤灰、干化污泥和花生壳处理后淋滤液中 As 含量下降最显著,降幅为 57.4%；石灰、粉煤灰和花生壳处理后淋滤液中 Zn 含量下降最显著,降幅为 24.9%.

(4)添加不同稳定剂对矿渣处理后,植物在其中的萌发率不同,其中添加粉煤灰、干化污泥和花生壳最有利于香根草的萌发和生长,为矿渣进一步生态修复创造了条件.

参考文献：

[1]　张骁勇. 尤溪铅锌矿区重金属的迁移和分布研究[D]. 福州：福建农林大学, 2012.

[2] Sutherland R A, Tack F M G, Tolosa C A, *et al*. Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii[J]. Journal of Environmental Quality, 2000, **29**(5): 1431-1439.

[3] Madrid F, Romero A S, Madrid L, *et al*. Reduction of availability of trace metals in urban soils using inorganic amendments [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2006, **28**(4): 365-373.

[4] Cuong D T, Obbard J P. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure[J]. Applied Geochemistry, 2006, **21**(8): 1335-1346.

[5] 朱姗姗, 张雪霞, 王平, 等. 多金属硫化物矿区水稻根际土壤中重金属形态的迁移转化[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(5): 944-952.

[6] 敖子强, 林文杰, 严重玲, 等. 土法炼锌区土壤重金属形态及其转化[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(2): 564-569.

[7] 张汉波, 段昌群, 胡斌, 等. 不同年代废弃的铅锌矿渣堆中重金属的动态变化[J]. 农业环境科学学报, 2003, **22**(1): 67-69.

[8] 胡振琪, 凌海明. 金属矿山污染土地修复技术及实例研究[J]. 金属矿山, 2003, (6): 53-56.

[9] 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[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, **116**(1-3): 513-528.

[10] 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**(1): 215-225.

[11] 郝汉舟, 陈同斌, 靳孟贵, 等. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2011, **22**(3): 816 - 824.

[12] 田杰, 罗琳, 范美蓉, 等. 赤泥对污染土壤中 Cd, Pb 和 Zn 形态及水稻生长的影响[J]. 土壤通报, 2012, **43**(1): 195-199.

[13] 孙约兵, 徐应明, 史新, 等. 海泡石对镉污染红壤的钝化修复效应研究[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(6): 1465-1472.

[14] 汤民, 张进忠, 张丹, 等. 土壤改良剂及其组合原位钝化果园土壤中的 Pb、Cd[J]. 环境科学, 2012, **33**(10): 3569-3576.

[15] Komarek M, Vanek A, Ettler A. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - a review[J]. Environmental Pollution, 2013, **172**: 9-22.

[16] 吴志强. 城市污泥用于土法炼锌矿区污染修复的试验研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2007.

[17] 李翔. 城市污泥用于矿山重金属污染土壤修复的实验研究[D]. 北京: 轻工业环境保护研究所, 2012.

[18] 谷亚昕. 花生壳粉吸附模拟废水中 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, **36**(36): 16126-16128.

[19] 杨国栋. 花生壳对水中 Cr(Ⅵ)的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2009.

[20] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999.

[21] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[22] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-850.

[23] 李宇庆, 陈玲, 仇雁翎, 等. 上海化学工业区土壤重金属元素形态分析[J]. 生态环境, 2004, **13**(2): 154-155.

[24] 郝双龙, 丁园, 余小芬, 等. 粉煤灰和石灰对突发性污染土壤中重金属化学形态的影响[J]. 广东农业科学, 2012, (3): 55-57.

[25] Alam M G M, Tokunaga S, Maekawa T. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate [J]. Chemosphere, 2001, **43**(8): 1035-1041.

[26] 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[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.

[27] 王立群. 镉污染土壤原位修复剂及其机理研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2009.

[28] 闫旭. 改性花生壳与粉煤灰对含 Cr(Ⅵ)废水的吸附试验研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2011.

[29] Dinesh M, Charles U P. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **137**(2): 762-811.

[30] Woolard C D, Strong J, Erasmus C R. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams [J]. Applied Geochemistry, 2002, **17**(8): 1159-1164.

[31] 周雪飞, 张亚雷, 章明, 等. 金山湖底泥重金属稳定化处理效果及机制研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(6): 1705-1712.

[32] 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[J]. 环境污染与防治, 2011, **33**(2): 56-59, 64.

[33] 孙花, 谭长银, 黄道友, 等. 土壤有机质对土壤重金属积累、有效性及形态的影响[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2011, **34**(4): 82-87.

[34] 陈世俭. 泥炭和堆肥对几种污染土壤中铜化学活性的影响[J]. 土壤学报, 2000, **37**(2): 280-283.

[35] Bolan N S, Adriano D C, Natesan R, *et al*. Effects of organic amendments on the reduction and Phytoavailability of chromate in mineral soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, **32**(1): 120-128.

[36] Dermatas D, Meng X M. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils[J]. Engineering Geology, 2003, **70**(3): 377- 394.

[37] 黄雅曦. 城市污水污泥重金属控制机理及堆肥利用的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2004.

HUANJING KEXUE Vol. 35 No. 4

Environmental Science (monthly) Apr. 15, 2014

CONTENTS

《环境科学》第6届编辑委员会

主　编：欧阳自远

副主编：赵景柱　郝吉明　田　刚

编　委：(按姓氏笔画排序)

万国江	王华聪	王凯军	王绪绪	田　刚	田　静	史培军
朱永官	刘志培	汤鸿霄	陈吉宁	孟　伟	周宗灿	林金明
欧阳自远	赵景柱	姜　林	郝郑平	郝吉明	聂永丰	黄　霞
黄　耀	鲍　强	潘　纲	潘　涛	魏复盛		

环境科学

(HUANJING KEXUE)

(月刊　1976年8月创刊)

2014年4月15日　35卷　第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly　Started in 1976)

Vol. 35　No. 4　Apr. 15, 2014

主　　管	中国科学院
主　　办	中国科学院生态环境研究中心
协　　办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院
主　　编	欧阳自远
编　　辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路18号,邮政编码:100085) 电话:010-62941102,010-62849343 传真:010-62849343 E-mail:hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
出　　版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717
印刷装订	北京北林印刷厂
发　　行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail:journal@mail.sciencep.com
订购处	全国各地邮电局
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)

Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail:hjkx@rcees.ac.cn http://www.hjkx.ac.cn
Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing　100717, China
Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail:journal@mail.sciencep.com
Domestic		All Local Post Offices in China
Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN　0250-3301 / CN　11-1895/X　　**国内邮发代号**：2-821

国内定价：90.00元　　**国外发行代号**：M 205

国内外公开发行