

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.

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

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

(1. 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; 2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 3. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

摘要: 为探讨在气候特征较特殊区域的赤泥堆场溃坝后, 赤泥中重金属对土壤及地下水的影响, 以我国普遍存在的联合法赤泥为研究对象开展土柱模拟实验。结果表明: 赤泥经酸雨淋溶后, 溶出的 As、Cr、Cd、V、Mo 5 种重金属主要累积在表层(0-20 cm)土壤中, 平均浓度分别达到 17.71、42.31、0.79、57.77、29.76 mg·kg⁻¹, 与原始浓度相比分别增加了 5.83、1.36、2.21、2.34、1.89 倍; Pb 与 Zn 在 0-60 cm 深度土壤累积明显, 平均浓度分别达到 18.67、58.52 mg·kg⁻¹, 分别增加了 8.76、3.86 倍, Cu、Ni 在土壤中含量有微量增加, 累积现象不明显; 赤泥经酸雨淋溶后, As、Ni 酸可提取态平均占比较高, 可迁移性强, Cu、Cr、Mo 主要以可氧化态和可还原态存在, Pb、Zn、V 主要以可还原态存在, 具有较大的潜在迁移性; 渗滤液中仅检出较低浓度的 Mo、V、Pb、Cu, 说明赤泥经酸雨淋溶后, 溶出的重金属主要滞留在土壤中, 对土壤造成较大的潜在危害。

关键词: 赤泥; 酸雨淋溶; 土柱; 重金属迁移; 赋存形态

中图分类号: X758 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)01-0076-09 doi:10.11654/jaes.2016-0965

Migration characteristics and potential hazards of heavy metals from bauxite residue to soil under simulated acid rain

LIU Ji-dong^{1,2}, REN Jie^{1,3}, CHEN Juan¹, LIU Xiao-lian^{1,2}, XU Gang², WU Ming-hong², DU Ping^{1*}

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

Abstract: To understand the influence of heavy metals from combined bauxite residue on soil and groundwater, the migration characteristics of which were investigated using soil column experiments. Results showed that dissolved As, Cr, Cd, V, Mo accumulated mainly in the surface layer (0-20 cm) soil with the average concentration 17.71, 42.31, 0.79, 57.77, 29.76 mg·kg⁻¹, respectively after leaching with acid rain (compared with the original concentration, increased by 5.83, 1.36, 2.21, 2.34, 1.89 times, respectively). Pb and Zn accumulated significantly in the 0-60 cm depth soil with the average concentration 18.67 mg·kg⁻¹ and 58.52 mg·kg⁻¹ (8.76 times and 3.86 times, respectively). And Cu, Ni accumulated insignificantly in soil. Considering the heavy metal chemical speciation, As, Ni indicated greater migration risk for the highly acidic soluble fraction in soil. Cu, Cr, Mo in soil were mainly associated with oxidizable fraction and reducible fraction, and Pb, Zn, V were mainly reducible fraction, indicating higher potential mobility. Mo, V, Pb, Cu only detected in lower concentrations in the leachate, which elucidating that the dissolved heavy metals mainly retained in soil.

Keywords: bauxite residue; acid rain leaching; soil column; heavy metal migration; speciation

收稿日期: 2016-07-25

作者简介: 刘继东(1991—), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 从事尾矿重金属污染控制研究。E-mail: huankejidong@163.com

* 通信作者: 杜平 E-mail: duping@craes.org.cn

基金项目: 环保公益性行业科研专项(201509048)

Project supported: The Special Scientific Research Fund of Environmental Protection Public Welfare Profession of China(201509048)

赤泥是氧化铝生产过程中产生的高碱性固体废弃物,每生产1 t氧化铝约产生1~1.5 t赤泥^[1]。目前,我国已成为世界上最大的氧化铝生产国和赤泥产生国^[2],2013年赤泥产生量大约7300万t,综合利用率仅4%,累计堆存赤泥超过3.5亿t,全球累计堆存赤泥超过30亿t^[3]。随着全球堆存量逐渐攀升,赤泥对周围生态环境的威胁也越来越大,2010年发生在匈牙利Ajka的赤泥溃坝事故泄露大约100万t赤泥浆液,覆盖农田面积超过1017 hm²,造成286人伤亡,被称为赤泥史上最为严重的事故^[4-5]。Ajka赤泥溃坝事故也促使我国开始重视赤泥的潜在危害。

氧化铝生产工艺不同,赤泥的矿物组成、重金属元素含量等物理化学性质也不同。根据不同的生产工艺,可分为拜耳法赤泥、烧结法赤泥及联合法赤泥,国外90%以上的赤泥为拜耳法赤泥,目前研究主要针对拜耳法赤泥的环境风险、综合利用及生态复垦等^[6-8],而针对联合法赤泥的相关研究较少。联合法赤泥是采用拜耳法和烧结法联合生产氧化铝产生的固体废弃物,受铝土矿品位影响,目前河南、山西及广西等多地的氧化铝企业均有大量联合法赤泥排放^[9]。联合法赤泥含有As、Pb、Zn、Cu、Ni、Cr等多种重金属,以及在环境中具有较高迁移率的V、Mo,对周围环境的潜在污染风险较高。另外,山西作为我国产煤大省,能源供给主要依靠煤炭,大量的煤化工企业造成了当地酸雨频繁发生,根据山西省2006—2012年各季节降雨平均pH值统计,强酸性降雨在四个季节出现的频率分别为13.72%、42.99%、39.33%以及3.96%^[9]。pH的改变会对阴阳离子交换、有机质溶解以及金属迁移行为产生重要影响^[10]。因此,针对山西省这种区域气候特征较为特殊的赤泥堆场集中区域,研究酸雨沉降对赤泥中重金属的迁移特征及其对土壤的影响意义重大。

赤泥具有盐碱性强、粒径小等特点,容易产生扬尘对堆场周围土壤、水体甚至人体健康造成危害^[4],其包含的多种金属,会在一定条件下溶出,对环境具有潜在危害。目前关于赤泥对周边环境影响的研究多基于匈牙利赤泥堆场溃坝后对周边土壤及水体的污染^[4-5,11-13]。Robinos等^[11]研究表明,酸中和会促进赤泥中Cr、Cu等多种重金属浸出。Anton等^[12]在土柱模拟实验中发现赤泥中大量的Na和Mo会释放到环境中,尤其是Mo在中性环境下具有较高的迁移率。在雨水淋溶条件下,赤泥中As、Cd、V、Cr、Cu的迁移性增加,且氧化还原条件的改变会使As在As(Ⅲ)与

As(V)之间转化,Cr在Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)之间转化^[4]。Burke等^[14]在利用盐酸(HCl)、海水中和赤泥渗滤液的研究中发现,当赤泥浸出液经HCl中和后,赤泥中As、V的去除率分别达到94%、71%,说明在pH降低的情况下,其中的As和V易溶出。以上研究表明,pH、氧化还原等条件改变时会影响赤泥中重金属的存在形态,继而影响其迁移特性,并造成土壤重金属污染。

本研究拟采用土柱实验模拟酸雨淋溶条件下联合法赤泥中重金属在土壤中的迁移特性,主要目的为:(1)确定酸雨淋溶对赤泥和土壤的pH及矿物组成的影响;(2)研究在酸雨沉降条件下赤泥中重金属向土壤迁移的特征及其潜在危害。

1 材料与方法

1.1 样品采集

联合法赤泥样品取自中电投山西分公司上封赤泥堆场,土壤样品取自堆场附近,为典型褐土,土壤采集深度为80 cm,分为0~20、20~40、40~60、60~80 cm 4层。采集的土壤在现场测定容重及含水量分别为1.2 g·cm⁻³和12%。将赤泥以及土壤样品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。

结合我国酸雨在向硫酸-硝酸混合型转变的现状以及山西省酸雨较为严重(最低pH接近4.2)的区域气候特征^[9,15],实验所用酸雨经硫酸与硝酸质量比为60:40(m/m)的酸溶液与去离子水混合,调节溶液pH值为4.2制得。

1.2 淋溶试验

淋溶试验所用圆柱为有机玻璃材质,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,淋溶装置如图1所示。土柱淋溶实验步骤:(1)装填土柱:依据容重1.2 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,每装填一层调含水率为12%,共装填70 cm(最下部装填10 cm石英砂),土壤上面装填5 cm厚的赤泥(模拟赤泥库溃坝后泄露的赤泥覆盖周围土壤的平均厚度)。对照试验组只填土壤,不填赤泥。(2)淋溶过程:根据山西省原平市近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实验,待总淋溶量达到2.5 L时停止。(3)取样:淋溶期间在

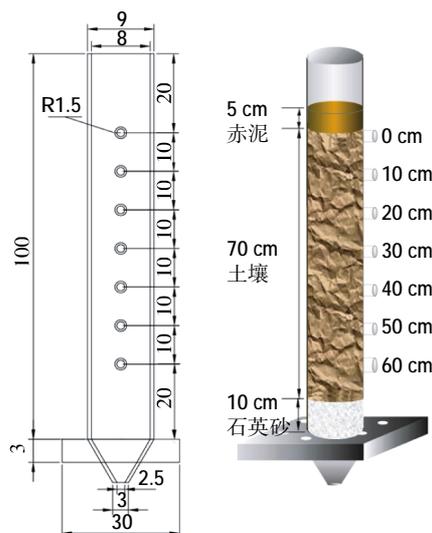


图1 土柱装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of soil column

土柱底部出水口每 50 mL 收集渗滤液样品,待测。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,自然风干后压碎混匀研磨,取一份过 10 目筛用于测土壤 pH,另取一份过 100 目筛用于重金属全量和形态分析。

1.3 全量分析

称取过 100 目筛的赤泥与土壤样品各 0.1 g 于聚四氟乙烯消解管中,加入 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4(3:2:2, \text{V/V/V})$,采用微波消解法进行消解(MARS 5, CEM, USA),消解后在电热板上赶酸至近干,冷却后用 1% HNO_3 定容至 25 mL 容量瓶,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 7500c, Agilent, USA)进行检测^[6]。每个样品均做 3 个平行。

1.4 形态分析

土壤中重金属赋存形态分析采用欧共体标准物质局提出的改进 BCR(European Community Bureau of Reference)连续提取法,该方法^[17-18]将土壤中重金属的赋存形态分为酸可提取态、可还原态(Fe/Mn 氧化态)、可氧化态(有机结合态)以及残渣态。连续提取步骤为:称取过 100 目筛的土壤样品 1.0 g,加入 40 mL $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸, $(22\pm 5)^\circ\text{C}$ 振荡 16 h, $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min,过滤,上清液待测,残渣进行下一步分析;向第一步残渣中加入 40 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺, $(22\pm 5)^\circ\text{C}$ 振荡 16 h, $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min,过滤,上清液待测,残渣进行下一步分析;向第二步残渣中加入 10 mL H_2O_2 , $(85\pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴蒸干,加入 50 mL 盐酸羟胺, $(22\pm 5)^\circ\text{C}$ 振荡 16 h, $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min,过滤,上清液待测,残渣进行下一步分析;对第三步残渣进行全量消解分析。所有样品均做 3 个平行,每批实验做 2 个试剂空白。

1.5 分析检测

赤泥和土壤的 pH 值采用电极法(FE20/FG2, Mettler-Toledo, Switzerland)测定。土壤总有机碳利用 C/N 测定仪(Multi N/C 3100, Analytik Jena, German)测定,土壤有机质含量采用总有机碳乘以系数 1.724 得到,阳离子交换量依据农业行业标准(NY/T 295—1995)测定。重金属浓度采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 7500c, Agilent, USA)测定。样品矿物组成采用 X 射线衍射仪(XRD D8 Advance, Bruker, German)测定。样品氧化物含量采用 X 射线荧光光谱仪(XRF 1800, Shimadzu, Japan)分析。

表 1 赤泥和土壤基本理化性质($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 1 Physico-chemical properties of bauxite residue and soil($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

项目 Indices	赤泥 Bauxite residue	土壤 Soil			标准值 Standard value
		0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	
pH	10.60	8.68	8.67	8.52	—
As	37.81±0.15	3.92±0.09	11.01±0.23	2.78±0.11	15
Pb	280.83±1.12	<dl	0.53±0.01	0.39±0.01	35
Zn	366.79±1.73	8.81±0.06	10.42±0.04	8.81±0.01	100
Cu	35.04±0.62	6.92±0.09	6.81±0.01	4.42±0.01	35
Ni	37.28±0.94	4.34±0.01	4.78±0.01	4.82±0.01	40
Cr	186.49±1.01	<dl	<dl	<dl	90
Cd	0.91±0.07	0.21±0.01	<dl	0.10±0.01	0.2
V	47.89±2.36	19.01±0.92	20.32±0.61	21.11±0.96	—
Mo	76.84±2.83	11.42±0.91	15.28±0.99	15.41±0.83	—

注:标准值为土壤环境质量标准(Ⅰ级标准,GB 15618—1995);<dl 未检出。下同。

Note: Standard value for soil environmental quality standard(Level I, GB 15618—1995); <dl not detected. The same below.

2 结果与讨论

2.1 赤泥与土壤物理性质变化特征

联合法赤泥与背景土壤的基本理化性质如表 1 所示。联合法赤泥 pH 为 10.60, 其中 As、Pb、Zn、Cr 含量分别为 37.81、280.83、366.79、186.49 mg·kg⁻¹。原始土壤各层均呈弱碱性, 重金属含量均在背景值范围之内。表 2 是土壤有机质及阳离子交换量变化情况, 表 3 是不同深度土壤中主要氧化物含量的变化情况。由表 2 可知, 土壤各层中有机质含量均有不同程度下降, 阳离子交换量均有增加, 说明土壤中有机质在酸雨淋溶过程中会发生溶解而减少^[19-20], 赤泥中部分阳离子随酸雨淋溶液进入土壤, 导致土壤中阳离子含量增加。表 3 中不同深度土壤主要氧化物含量未发生明显改变, 说明其在酸雨淋溶过程未受明显影响。

2.1.1 土壤 pH

酸雨淋溶导致不同深度土壤 pH 发生的变化如图 2 所示。土壤 pH 在 0~10 cm 由 8.54 增加到 9.88, 在 10~40 cm 深度范围又回降到 8.47, 在 40~60 cm 维持在 8.50 左右。在淋溶过程中, 粒径极小的赤泥进入表层土壤, 导致表层土壤 pH 较高。酸雨淋溶使得 H⁺ 与土壤中的盐基离子发生离子交换, 下层土壤 pH 随之降低。随着淋溶量增大, 上层土壤的盐基离子吸附点位逐步被 H⁺ 饱和, 使得盐基离子被淋溶至土壤最下层, 造成最下层土壤 pH 值稍有回升^[21]。表 2 中阳离子交换量在下层土壤中有所升高也解释了盐基离子被淋溶至下层土壤后的累积现象。

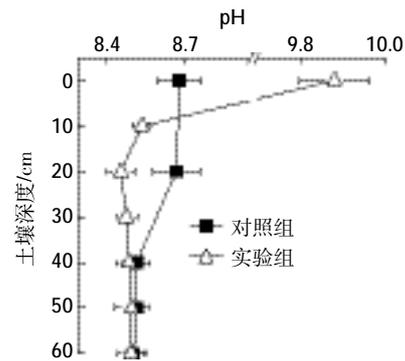


图 2 不同深度土壤 pH 变化

Figure 2 Changes of soil pH in different depths

2.1.2 矿物结构

赤泥与土壤中的矿物能够通过吸附作用影响重金属离子的迁移, 本文分别对赤泥与土壤进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示。淋溶后的赤泥中片钠铝石、加藤石以及戈硅钠铝石的响应峰值增强, 黑铝钙石的响应峰值减弱, 其他矿物的峰值保持相对稳定的状态。和对照组相比, 实验组中除 0 cm 处土壤有钙芒硝的响应峰值增加, 其他深度土壤中的矿物均未发生明显变化。赤泥经过酸雨淋溶后, 会有大量的 Na⁺、Ca²⁺ 释放, 导致赤泥中 Na/Al 及 Ca/Si 摩尔比发生变化, 促进片钠铝石、加藤石及戈硅钠铝石重结晶^[14, 22]。同时酸雨淋溶导致赤泥中含钙矿物溶解, 使得赤泥中黑铝钙石峰值减弱^[23]。另外, 上层赤泥中大量的 Na⁺、Ca²⁺ 随酸雨溶液进入土壤中形成 Na₂SO₄-CaSO₄-H₂O 体系, 使得土壤中钙芒硝的响应峰值增强^[24]。

表 2 土壤有机质含量和阳离子交换量变化

Table 2 Changes of soil organic matter (SOM) and cation exchange capacity (CEC)

指标 Indices	对照组 Control group			实验组 Experimental group		
	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm
SOM/g·kg ⁻¹	22.24±0.21a	17.95±0.13b	8.29±0.12c	21.57±0.22a	16.19±0.18b	7.98±0.14c
CEC/cmole·kg ⁻¹	66.02±2.13b	66.06±2.60b	67.17±1.96a	66.12±1.64c	71.66±1.69b	73.56±1.73a

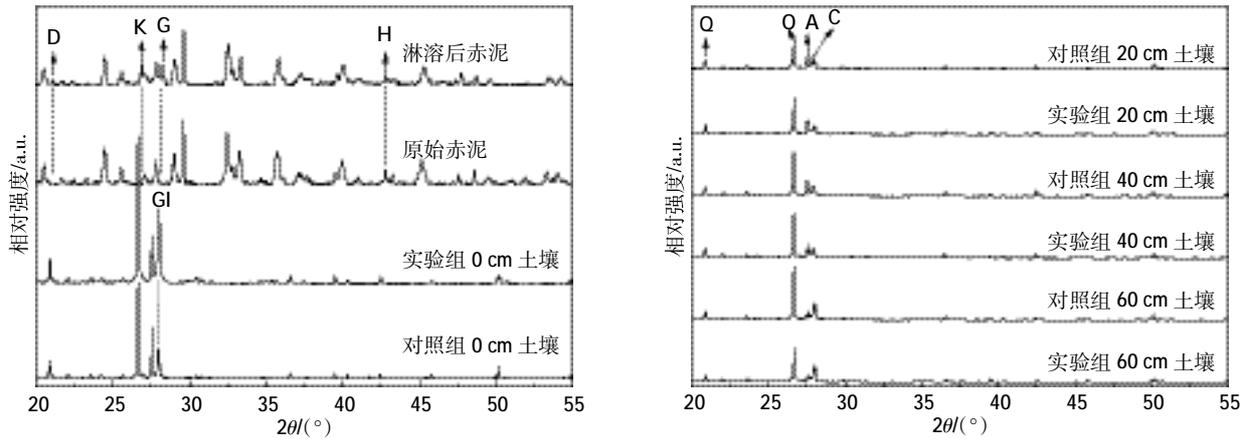
注: 表中数据为平均值±标准差; 同行不同小写字母表示不同组之间在 0.05 水平上存在显著差异 (n=3)。

Note: Data in table are means value ± standard deviation. The different normal letters in the same rows indicate significant difference among groups at 0.05 level (n=3).

表 3 不同深度土壤中主要氧化物含量

Table 3 Contents of major oxide in different soil depths

指标 Indices	对照组 Control group/%			实验组 Experimental group/%		
	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm
SiO ₂	68.51±0.23	68.02±0.23	67.75±0.23	68.37±0.24	68.45±0.23	67.45±0.23
Al ₂ O ₃	17.11±0.19	17.58±0.19	18.11±0.19	17.14±0.19	17.56±0.19	18.17±0.19
Fe ₂ O ₃	3.32±0.06	3.58±0.09	3.71±0.09	3.35±0.13	3.52±0.12	3.76±0.11
K ₂ O	3.12±0.09	3.01±0.09	2.94±0.08	3.11±0.09	2.91±0.08	2.89±0.07



D-片钠铝石 $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, K-加藤石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$, G-戈硅钠铝石 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Si}_{10}\text{Al}_6)\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, H-黑铝钙石 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, GI-钙芒硝 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, Q-石英 SiO_2 , A-钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, C-方解石 CaCO_3
 D-dawsonite $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, K-katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$, G-gobbsinite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Si}_{10}\text{Al}_6)\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, H-hibonite $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, GI-glauberite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, Q-quartz SiO_2 , A-albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, C-calcite CaCO_3

图3 赤泥和土壤中矿物组成变化

Figure 3 Changes of mineral composition in bauxite residue and soil

2.2 土壤中重金属迁移特征及赋存形态

2.2.1 重金属在土壤中的垂向迁移特征

重金属离子在土壤中的迁移会受土壤中 Al、Fe、Mn、Ca 等离子影响，因此首先对淋溶后土壤中 Al、Fe、Mn、Ca 的浓度变化进行讨论分析。由图 4 可知，淋溶后土壤各层中 Al、Fe、Mn、Ca 的浓度均明显增加。土壤中 Al、Ca 的浓度变化趋势相似，在 0~10 cm 深度增加明显，平均浓度分别为 57.12 、 $13.69 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在 10~60 cm 深度平均浓度分别降为 49.04 、 $8.96 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤中 Fe、Mn 的浓度在 0~60 cm 深度增加幅度一致，平均浓度分别为 17.83 、 $0.45 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤中 Al 含量的增加主要是因为酸雨淋溶导致赤泥中的 Al 溶解并随淋溶液向下层土壤迁移，当进入 pH 较低的土层时，Al 的氢氧化物以较为稳定的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀形式滞留在土壤中^[25-26]。随淋溶液迁移到土壤中的 Ca 离子与土壤有

机质结合而滞留在土壤中，且由于上层土壤中的有机质含量较高，Ca 离子在上层土壤增加更为明显^[27]。Fe、Mn 在土壤中的累积主要受土壤中的矿物以及有机质吸附作用影响，上层土壤由于矿物与较高含量有机质的双重作用，使得 Fe、Mn 含量比下层土壤高^[28-29]。

淋溶赤泥对土壤中重金属浓度影响结果见图 5。酸雨淋溶导致土壤中重金属在 0~60 cm 深度范围内均有不同程度的增加，其中，As、Cr、V 3 种重金属浓度变化呈现在上层土壤(0~20 cm)增加明显、在下层土壤仅略微增加的趋势。这 3 种重金属在 0~20 cm 深度的平均浓度分别达到 17.71 、 42.31 、 $57.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，与原始浓度相比分别增加 5.83、1.36、2.34 倍。这是由于随淋溶液进入土壤的 As 能够被土壤中的 Fe/Al 氧化物或氢氧化物吸附而滞留在土壤中。图 4 中 Ca 离子浓度在 10~30 cm 深度范围的变化趋势与 As 一致，

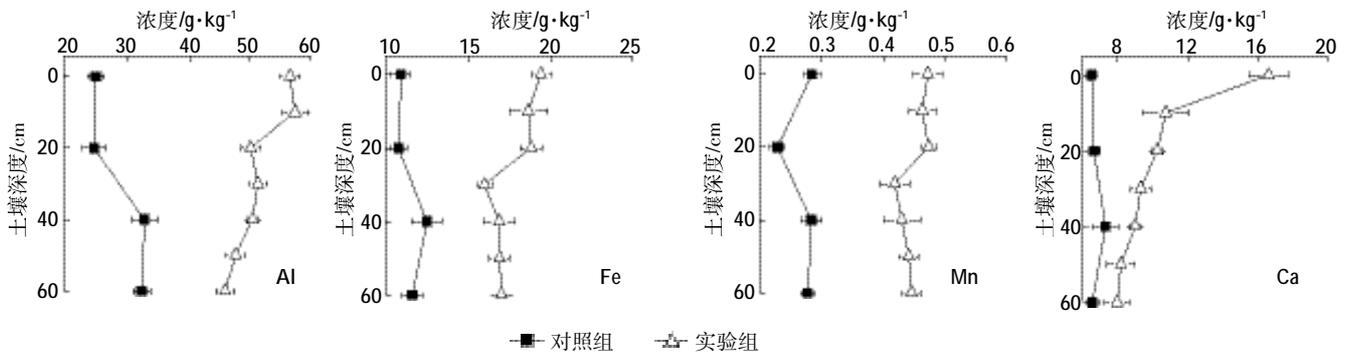


图4 土壤中 Al、Fe、Mn、Ca 浓度变化

Figure 4 Changes of major element concentrations in soil

淋溶液中砷酸盐化合物能够与土壤中的Ca离子结合生成钙-砷酸盐化合物而固定在土壤中,导致上层土壤中滞留的As比下层土壤多。Burke等^[14]在研究中也得到类似结论。赤泥中Cr随淋溶液进入土壤后,其中Cr(VI)能够被土壤中的有机质还原为Cr(III)固定下来,随着深层土壤中有机质含量的减少,土壤中固定的Cr(III)也逐渐降低^[30]。随淋溶液进入土壤中的V绝大部分被上层土壤中Fe/Mn氧化物吸附固定下来,仅有少量迁移到下层土壤中^[4,14]。

土壤中Pb和Zn的浓度均有较大幅度增加,且变化趋势相似。在0~60 cm深度范围Pb和Zn的平均浓度分别达到18.67、58.52 mg·kg⁻¹,与淋溶前相比,分别增加8.76、3.86倍。这是由于酸雨淋溶导致赤泥中溶出的Pb、Zn进入土壤后,被Fe/Mn氧化物及氢氧化物吸附,从而使得土壤中的Pb、Zn含量显著增加^[31-32],图4中Fe、Mn与Pb、Zn浓度变化趋势一致,同样可解释这一现象。

土壤中Cu、Ni、Cd浓度在表层分别为14.91、9.93、0.79 mg·kg⁻¹,比原浓度分别增加1.57、1.39、2.21倍,在20 cm深度以下土层中接近土壤背景值。赤泥中的Cu、Ni和Cd在淋溶过程中进入土壤,与土壤中的有机质或矿物质结合,滞留在表层。Cu、Ni进入土壤后会与有机质结合生成有机结合态(可氧化态),说明其主要以有机结合态存在^[13,33]。另外有研究表明,Ni也可在偏碱性高铝土壤中与铝氢氧化物结合形成镍-铝氢氧化物而滞留在土壤中^[34]。Cd仍主要以残渣态存在,0~20 cm土壤中存在少量有机结合态,说明土壤中的Cd主要为成土母岩自然来源,由赤泥进入土壤的Cd量较少,且主要以有机结合态存在。另外,根据郑顺安^[35]的研究,Cu、Cd的吸附量与土壤pH呈显著正相关。这也证实了在0~10 cm深度,由于土壤碱性较强,使得Cu、Cd的吸附量更大。酸雨淋溶后,0~60 cm土壤中Mo的平均浓度增至29.76 mg·kg⁻¹,比原浓度增加1.89倍,说明在酸雨淋溶下,赤泥中的

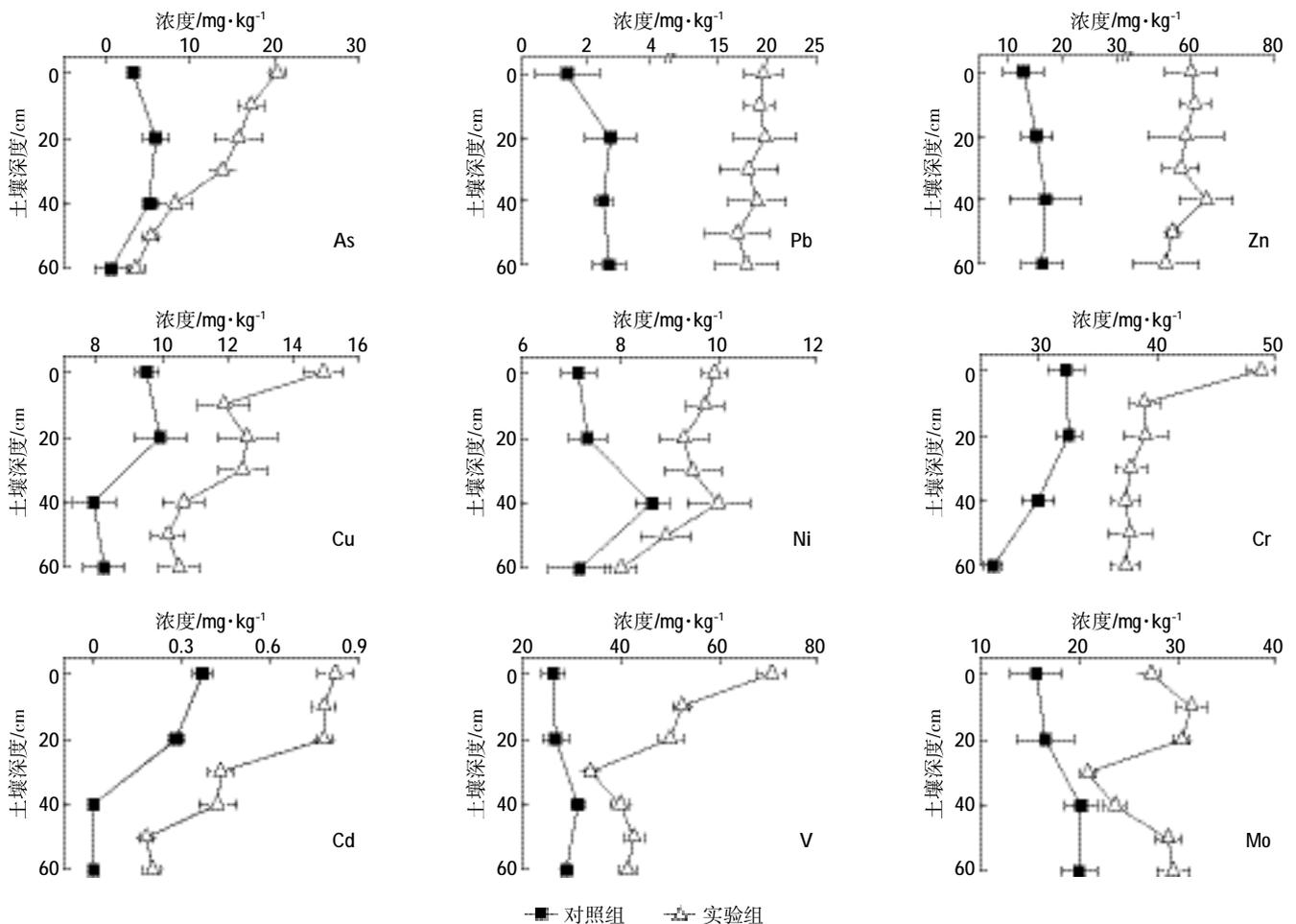


图5 土壤中重金属浓度变化

Figure 5 Changes of heavy metal concentrations in soil

Mo具有较强的移动性,可进入较深层土壤^[12]。

综上所述,赤泥经酸雨淋溶后,土壤中的重金属浓度均有明显增加,但均未超出土壤环境质量(GB 15618—1995)Ⅲ级标准(V、Mo暂无相应标准限值)。

2.2.2 重金属在土壤中的赋存形态

土壤中重金属的酸可提取态易被植物吸收,被认为对植物有较大危害,可还原态和可氧化态因其不稳定性,在一定条件下可释放出来,对植物生长也具有潜在危害^[36-37]。赤泥经酸雨淋溶后,重金属在土壤中的形态分布如图6所示。除Cd之外,As、Pb、Zn、Cu、Ni、Cr、V以及Mo等重金属元素在土壤中的酸可提取态、可还原态、可氧化态所占比例较高,在0~60 cm深度平均比例分别达到51.1%、68.2%、67.9%、69.8%、77.2%、81.7%、88.1%以及76.3%,具有较大生物可利用风险及潜在危害。其中As、Ni的酸可提取态平均占比(分别为23.4%、23.3%)较高,主要由于这两种重金属能够分别与钙离子及铝氧化物结合^[34],具有较大的

迁移性。另外,赤泥经酸雨淋溶后,土壤中Cu、Cr、Mo以可氧化态及可还原态(0~60 cm深度平均比例分别达到68.6%、53.9%、64.3%)为主,Pb、Zn、V主要以可还原态(分别占比49.8%、40.7%、68.3%)存在,说明这6种重金属元素在土壤中具有较大的潜在迁移性。

综上所述,酸雨淋溶条件下,赤泥中As、Pb、Zn、Cd由于能在土壤中明显累积,Cr、Ni由于在土壤中主要以生物可利用形态存在,故具有较大潜在危害。

2.3 赤泥-土壤系统土柱淋溶特性

实验过程中对酸雨淋溶后的渗滤液加以收集分析,结果见图7。渗滤液中仅检出Mo、V、Pb、Cu 4种重金属,且整个淋溶周期内,Mo浓度($105\sim 318\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)较高,V、Pb、Cu浓度均低于 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。随着淋溶量的增加,渗滤液中V、Pb、Cu的浓度保持稳定,Mo的浓度逐渐增大,说明Mo在土壤剖面中垂向迁移能力较强。整个淋溶周期,土壤中重金属与渗滤液中重金属含量见表4,Pb、Cu、V、Mo 4种重金属的总浸出量分

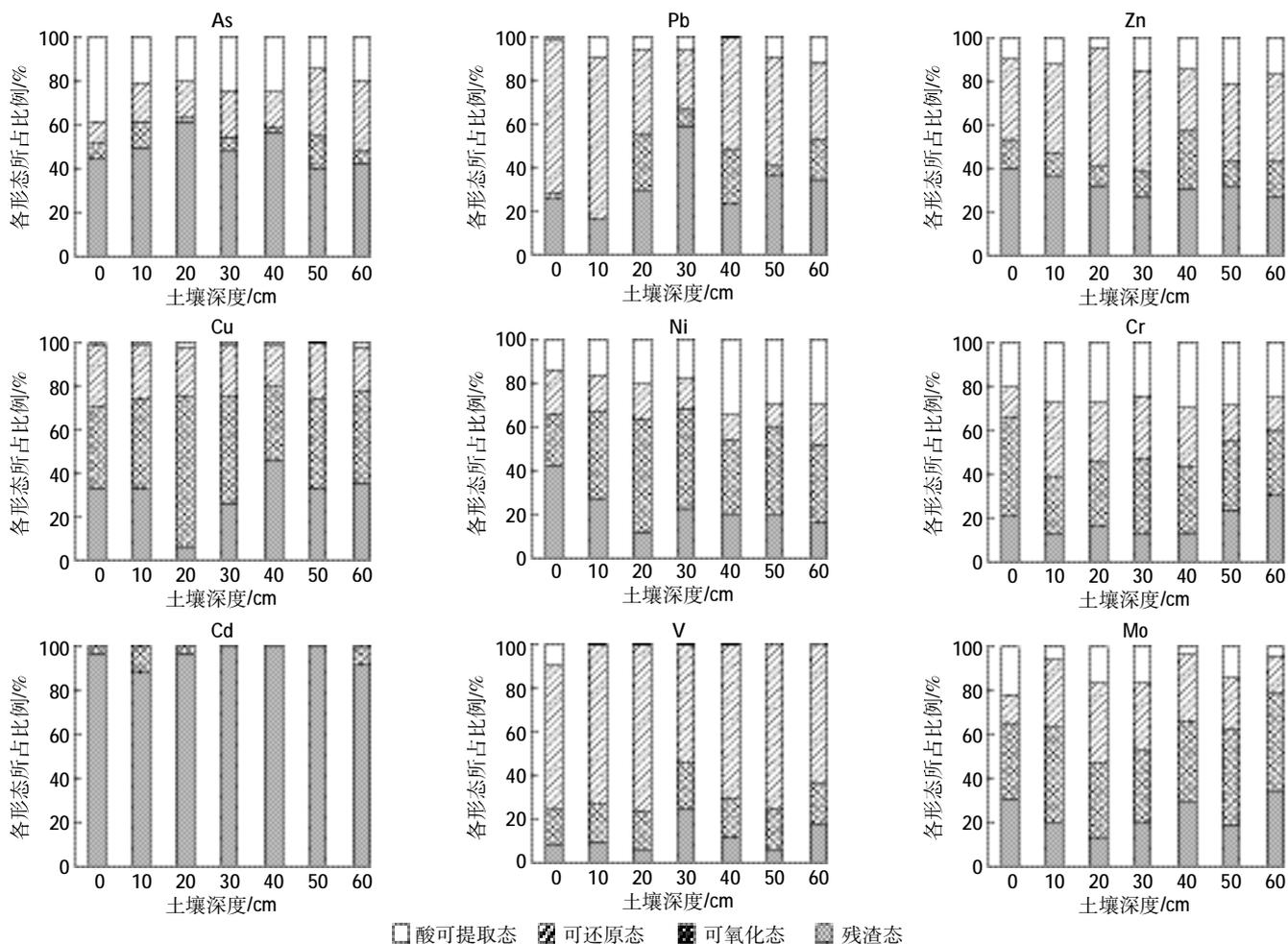


图6 土壤中重金属赋存形态分布

Figure 6 Chemical speciation distributions of heavy metal in soil

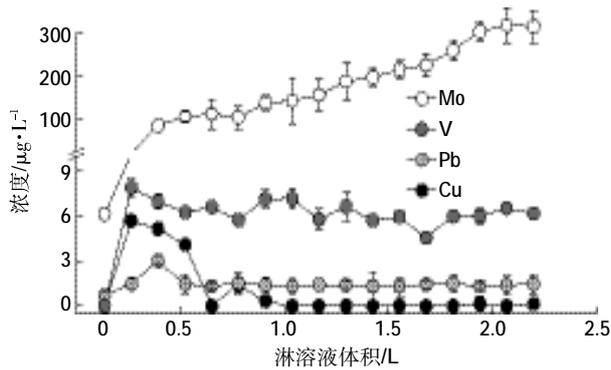


图7 渗滤液中重金属浓度变化

Figure 7 Changes of heavy metal concentrations in leachate

别为 3.89、2.29、15.59、47.93 μg 。与滞留在土壤中金属含量相比,渗滤液中重金属含量较低,说明赤泥经酸雨淋溶后,溶出的重金属主要滞留在土壤中。

3 结论

模拟酸雨淋溶联合赤泥,表层土壤 pH 明显升高,矿物组成钙芒硝的响应峰值增加,下层土壤变化不明显,表明淋溶后赤泥对表层土壤影响较大,对下层土壤影响较小,土壤缓冲能力强。淋溶后赤泥中的 As、Cr、Cd、V、Mo 主要蓄积在表层土壤,Pb、Zn 可迁移至深层土壤,Cu、Ni 无明显累积现象。淋溶后渗滤液中仅有较低浓度的 Mo、V、Pb、Cu,说明赤泥经酸雨淋溶后,重金属主要滞留在土壤中,对土壤产生潜在生态危害,对地下水危害不明显。赤泥中的重金属进入土壤后,As、Pb、Zn、Cu 等生物毒性较强的元素酸可提取态、可氧化态和可还原态之和所占比例较高,具有较大生物可利用风险及潜在危害。

参考文献:

- [1] Zhu X B, Li W, Guan X M. An active dealcalization of red mud with roasting and water leaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286:85-91.
- [2] Liu W C, Chen X Q, Li W X, et al. Environmental assessment, management and utilization of red mud in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84:606-610.
- [3] 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.
- [4] Burke I T, Mayes W M, Peacock C L, et al. Speciation of arsenic, chromium, and vanadium in red mud samples from the Ajka spill site, Hungary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6):3085-3092.
- [5] Uzinger N, Anton Á D, Ötvös K, et al. Results of the clean-up operation to reduce pollution on flooded agricultural fields after the red mud spill in Hungary[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(13):9849-9857.
- [6] Klauber C, Grafe M, Power G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1):11-32.
- [7] 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.
- [8] Zhu F, Li X F, Xue S G, et al. Natural plant colonization improves the physical condition of bauxite residue over time[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(22):22897-22905. doi:10.1007/s11356-016-7508-1.
- [9] 李亚军, 初桂华, 张忠效, 等. 山西省酸雨变化趋势特征分析[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(增刊1):67-71.
- LI Ya-jun, CHU Gui-hua, ZHANG Zhong-xiao, et al. Analysis of changing trend characteristics of acid rain in Shanxi Province[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(Suppl1):67-71.
- [10] Zeng F R, Ali S, Zhang H T, et al. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1):84-91.
- [11] Rubinos D A, Barral M T. Fractionation and mobility of metals in bauxite red mud[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(11):7787-7802.
- [12] Anton A, Rékási 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.
- [13] Lockwood C L, Stewart D I, Mortimer R J, et al. Leaching of copper and nickel in soil-water systems contaminated by bauxite residue (red mud) from Ajka, Hungary: The importance of soil organic matter[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(14):10800-10810.
- [14] 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.

表4 渗滤液溶出及滞留在土壤中各重金属元素含量

Table 4 Total element contents dissolved in leachate and stranded in soil

样品 Samples	重金属元素 Heavy metals								
	As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	Cd	V	Mo
渗滤液/ μg	<dl	3.89	<dl	2.29	<dl	<dl	<dl	15.59	47.93
土壤/mg	52.63	83.21	271.98	52.57	42.68	172.61	2.40	20.77	121.52

- [15] 张新民, 柴发合, 王淑兰, 等. 中国酸雨研究现状[J]. 环境科学研究, 2010, 23(5):527-532.
ZHANG Xin-min, CHAI Fa-he, WANG Shu-lan, et al. Research progress of acid precipitation in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(5):527-532.
- [16] Du P, Xie Y F, Wang S J, et al. Potential sources of and ecological risks from heavy metals in agricultural soils, Daye City, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(5):3498-3507.
- [17] Li J H, Lu Y, Shim H, et al. Use of the BCR sequential extraction procedure for the study of metal availability to plants[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2010, 12(2):466-471.
- [18] Zhang Z, Guo G L, Teng Y G, et al. Screening and assessment of solidification/stabilization amendments suitable for soils of lead-acid battery contaminated site[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 288:140-146.
- [19] 田文杰, 何绪文, 黄擎, 等. 模拟酸雨淋溶条件下紫壤淋出液中溶解性有机质的三维荧光特性[J]. 环境化学, 2011, 30(11):1844-1850.
TIAN Wen-jie, HE Xu-wen, HUANG Qing, et al. Three-dimensional fluorescence characterization of dissolved organic matter in the eluates leached from purple soil with simulated acid rain[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(11):1844-1850.
- [20] 张丽华, 朱志良, 郑承松, 等. 模拟酸雨对三明地区受重金属污染土壤的淋滤过程研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1):151-155.
ZHANG Li-hua, ZHU Zhi-liang, ZHENG Cheng-song, et al. Leaching of heavy metals from sanming polluted soil with simulated acid rain[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(1):151-155.
- [21] 汪吉东, 陈丹艳, 张永春, 等. 不同 pH 降雨淋溶对原状水稻土壤酸化的影响[J]. 水土保持学报, 2009, 23(4):118-122.
WANG Ji-dong, CHEN Dan-yan, ZHANG Yong-chun, et al. Effect of leaching of simulated rain with different pH values on soil acidification of original paddy soil column[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2009, 23(4):118-122.
- [22] Santini T C, Fey M V. Assessment of technosol formation and in situ remediation in capped alkaline tailings[J]. Catena, 2016, 136:17-29.
- [23] Gräfe M, Power G, Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1):60-79.
- [24] 徐素国, 梁卫国, 赵阳升. 钙芒硝岩盐水溶特性的实验研究[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005, 24(1):5-7.
XU Su-guo, LIANG Wei-guo, ZHAO Yang-sheng. Experimental study on dissolution characteristic of glauberite rock salt[J]. Journal of Liaoning Technical University, 2005, 24(1):5-7.
- [25] Jones B E H, Haynes R J, Phillips I R. Effect of amendment of bauxite processing sand with organic materials on its chemical, physical and microbial properties[J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91(11):2281-2288.
- [26] Milacic R, Zuliani T, Ščancar J. Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures[J]. Science of the Total Environment, 2012, 426:359-365.
- [27] 周卫, 林蓁. 土壤中钙的化学行为与生物有效性研究进展[J]. 土壤肥料, 1996(5):19-22.
ZHOU Wei, LIN Bao. Progress in study on the chemical behavior and bioavailability of calcium in soil[J]. Soil and Fertilizer, 1996(5):19-22.
- [28] 地里拜尔·苏里坦, 艾尼瓦尔·买买提, 蔺娟. 土壤中铁锰的形态分布及其有效性研究[J]. 生态学杂志, 2006, 25(2):155-160.
DILBAR Sultan, ANWAR Mohammed, LIN Juan. Soil iron- and manganese forms and their availability to plants[J]. Chinese Journal of Ecology, 2006, 25(2):155-160.
- [29] Mora A, Daniel P, Gonzalez N, et al. Impact of the red mud disposal on several floodplain lagoons of the Lower Orinoco River[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2015, 226(6):1-17.
- [30] Garau G, Margherita S, Deiana S, et al. Long-term influence of red mud on as mobility and soil physico-chemical and microbial parameters in a polluted sub-acidic soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2):1241-1248.
- [31] Luo L Q, Liu Y, Wang X F, et al. Distribution, origin, and transformation of metal and metalloid pollution in vegetable fields, irrigation water, and aerosols near a Pb-Zn mine[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(13):8242-8260.
- [32] Kim J, Hyuu S. Nonequilibrium leaching behavior of metallic elements (Cu, Zn, As, Cd, and Pb) from soils collected from long-term abandoned mine sites[J]. Chemosphere, 2015, 134:150-158.
- [33] 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.
- [34] Peltier E, Lelie D, Sparks D L. Formation and stability of Ni-Al hydroxide phases in soils[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(1):302-308.
- [35] 郑顺安. 我国典型农田土壤中重金属的转化与迁移特征研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
ZHENG Shun-an. Studies on the transformation and transport of heavy metals in typical Chinese agricultural soils[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [36] 吴俊斌. 改进 BCR 提取协同 ICP-MS 法对大宝山横石河重金属及其形态的分析[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
WU Jun-bin. The analysis of total heavy metals and forms in Dabaoshan Hengshi River by improved BCR and ICP-MS [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [37] 上官宇先, 秦晓鹏, 赵冬安, 等. 利用大型土柱自然淋溶条件下研究土壤重金属的迁移及形态转化[J]. 环境科学研究, 2015, 28(7):1015-1024.
SHANGGUAN Yu-xian, QIN Xiao-peng, ZHAO Dong-an, et al. Migration and transformation of heavy metals in soils by lysimeter study with field condition[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(7):1015-1024.