

杨媛媛,马海关,彭岗,等.硅肥和磷矿粉复配对垃圾填埋场重金属污染土壤的修复[J].华中农业大学学报,2024,43(3):185-193.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2024.03.019

硅肥和磷矿粉复配对垃圾填埋场重金属污染土壤的修复

杨媛媛,马海关,彭岗,黄国棣,黄丽

华中农业大学国家环境保护土壤健康诊断与绿色修复重点实验室,武汉 430070

摘要 以四川省盐亭县云溪镇垃圾填埋场的紫色土为研究对象,将不同质量分数的硅肥(Si1:0.5%,Si2:1.0%)和磷矿粉(P1:0.2%,P2:0.4%,P3:1.0%)复配添加到土壤中培养90 d,研究钝化培养前后重金属Cd、Cu、Pb、Zn有效态含量的变化,并利用风险评价系数(risk assessment code,RAC)评价土壤修复效果。结果显示,高硅处理(Si2:1.0%)相比于低硅处理(Si1:0.5%)能显著降低重金属有效性,其中,Si2P3处理对Cd、Cu、Pb、Zn的钝化率最高,分别为30.79%、27.27%、27.13%、36.88%;Si2P1和Si2P2处理之间没有显著差异,而Si2P1处理可以显著降低重金属浸出毒性量和RAC。研究表明,复配钝化剂主要通过提高土壤pH和EC值,增强O-Si-O、Si-O-Si、 $H_2PO_4^-$ 、 PO_4^{3-} 等官能团的络合沉淀作用促使重金属由高活性的弱酸提取态、可还原态向低活性的可氧化态、残渣态转化。综合来看,Si2P1处理钝化剂施用量更低,更适合用于垃圾填埋场重金属污染土壤的修复。

关键词 硅肥;磷矿粉;复配钝化剂;重金属污染;污染土壤;土壤修复

中图分类号 X53;X173 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2024)03-0185-09

我国现有村庄236.1万个,村庄户籍人口达7.72亿(<https://www.mohurd.gov.cn/gongkai/fdzdgnr/sjfb/tjxx/>)。据此测算,我国村镇人均垃圾日产量为0.7~1.1 kg/(人·d)^[1],垃圾年产量达3亿t。生活垃圾含Cd、Cu、Pb、Zn等重金属,随意堆放处置时产生的渗滤液会造成土壤和地下水的污染^[2]。研究表明,垃圾堆放区周边土壤中重金属含量较对照区的明显增高^[3]。重金属离子进入土壤后,破坏生态环境功能,并威胁人体健康^[4]。村镇垃圾填埋场周边土壤重金属污染成为目前亟需解决的重要问题之一。

目前,国内外修复重金属污染土壤的方法主要有化学法、物理法和生物法。其中,化学钝化法具有成本低、高效等优点,被广泛应用于土壤修复中^[5]。原位化学钝化技术是在污染土壤中添加钝化剂,通过吸附、离子交换、溶解-共沉淀、表面络合等方式,降低土壤中重金属的迁移性和生物有效性^[6]。在钝化材料中,硅肥和磷矿粉对重金属具有良好的钝化效果。在添加外源镉的土壤中施入硅肥能够生成类似于Si-O-Pb沉淀物、 Pb_3SiO_5 或 Pb_2SiO_4 等沉淀,该沉淀在强酸或强碱下溶解度都较低^[7]。硅肥的添加量过少,对重金属的钝化效果不明显,使用更高添加

量的硅肥钝化碱性Cd污染的土壤,具有更好的效果,当施加量为1%和2%时,对Cd的钝化率分别达到50%和70%^[8]。磷矿粉是具有较高的pH值碱性矿物,可通过释放磷来有效地钝化土壤中的重金属。研究发现,在Pb、Zn、Cu复合污染土壤中施加磷矿粉或 H_3PO_4 钝化14周后,产生 $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ 、 $Pb_5(PO_4)_3(OH)$ 等沉淀,从而降低土壤重金属的移动性和生物有效性^[9]。使用0.4%的磷矿粉处理土壤重金属,交换态Cd和Pb含量分别降低44.8%和44.9%,且磷矿粉的粒径越小,施用量越大,处理效果越好^[10]。向Pb污染的土壤中施入0.2%磷矿粉30 d后,交换态Pb含量显著下降,残渣态Pb显著增加^[11]。而磷矿粉修复重金属Cd、Pb复合污染土壤时,能够降低土壤交换性Cd、Pb的含量,且随着磷矿粉用量的增加效果逐渐增强^[12]。

由于垃圾填埋场土壤成分的复杂性,其中多种重金属共存形成复合污染。对于复合污染土壤而言,单一的钝化剂很难达到修复应用的标准,且存在经济适用性及环境风险各方面的弊端^[13]。因此,多采用钝化材料的复配修复方式。研究表明,与单施磷矿粉(25~50 g/kg)和单施硅肥(50 g/kg)相比,硅

收稿日期:2023-04-28

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFD1100503)

杨媛媛,E-mail:yangyuanyuan765@163.com

通信作者:黄丽,E-mail:daisyh@mail.hzau.edu.cn

肥和磷矿粉复配使土壤中可交换态Cd降低了19.85%~21.31%^[14]。硅磷配施可以使烟草种植的土壤中可交换态Pb含量降低48.76%，并使可交换态Pb向铁锰氧化物结合态、有机态和残渣态转化^[15]。

紫色土区域是我国主要的人口聚集区和粮食产区之一，其有机质含量低，矿质养分含量丰富，土壤固结性差，如管理不当，易发生水土流失^[16]。目前，关于紫色土区土壤重金属污染的钝化研究主要以单一钝化剂为主，且主要集中于农田，对垃圾填埋场土壤重金属污染修复的研究尚缺乏，钝化剂复配对重金属的钝化效果及内在机制尚有待探究。因此，本研究选取硅肥和磷矿粉为钝化剂，以四川省盐亭县村镇简易垃圾填埋场的紫色土为研究对象，探讨硅肥(0.5%、1.0%，质量分数)和磷矿粉(0.2%、0.4%、1.0%，质量分数)复配对重金属(Cd、Cu、Pb、Zn)有效性的影响，以期为我国简易垃圾填埋场污染土壤的重金属钝化修复提供理论和技术参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤于2021年2月取自四川盐亭县云溪镇简易垃圾填埋场(105°36′48.78″E, 31°25′81.75″N)，年平均气温16.7℃，年平均降雨量863.1 mm，气候类型为亚热带湿润季风气候，成土母质为紫色砂岩。该垃圾填埋场为当地村民多年倾倒、填埋生活垃圾而形成，呈扇形分布。土壤与垃圾掺混在一起，大部分生活垃圾已经被土壤和植被覆盖，并且在垃圾倾倒坡的附近种有萝卜等食用蔬菜，在夏季还会种植玉米等粮食作物。2021年2月，在垃圾倾倒坡通过五点采样法采集表层土壤(0~20 cm)，用密封袋封存带

回实验室。土样风干后去除砾石及植物残体，磨细分别过孔径2.00、0.85、0.15 mm筛备用。

供试土壤pH为8.40，有机质含量为71.13 g/kg，速效氮为767.8 mg/kg，速效磷为23.58 mg/kg，速效钾为239.5 mg/kg，Cd、Cu、Pb、Zn的含量分别为3.18、77.06、86.83、330.0 mg/kg，标准土壤Cd、Cu、Pb、Zn的含量分别为0.6、100、350、300 mg/kg。供试土壤重金属全量与土壤环境质量二级标准(GB 15618—2018 土壤环境质量-农用地土壤污染风险管控标准)比较，重金属Cd超出标准5倍以上，Zn也存在超标现象，其他元素没有超过农用土壤污染风险筛选值。

硅肥是以炼钢废弃物钢渣作为硅肥原料生产而成，形状为白色颗粒状，SiO₂含量≥20%，CaO含量为23%，购于武汉高飞生物科技有限公司。磷矿粉主要成分为Ca₅(PO₄)₃OH，购于上海维塔化学试剂有限公司，研磨过孔径0.15 mm筛备用。硅肥的Cd、Cu、Pb、Zn含量分别为0.49、0.96、9.24、5.33 mg/kg；磷矿粉的Cd、Cu、Pb、Zn含量分别为0.52、20.48、4.70、16.70 mg/kg，硅肥和磷矿粉的重金属含量均未超过农用土壤污染风险筛选值。

1.2 试验设计

设置硅肥添加量为0.5%、1% (质量分数，下同)的2个水平，磷矿粉添加量为0.2%、0.4%、1% (质量分数，下同)的3个水平。硅肥和磷矿粉复配，并以不施钝化剂的土壤为对照，共设置7个处理分别记为：CK、Si1P1、Si1P2、Si1P3、Si2P1、Si2P2、Si2P3。每个处理设置3个重复(表1)。取过孔径0.85 mm筛的土样装入塑料杯中，加入上述比例的钝化剂混匀。利用称重法添加去离子水使土壤含水量保持在田间持

表1 钝化试验方案

Table 1 Passivation test scheme

处理 Treatment	试验处理 Experimental treatment	用量 Use level
CK	不添加钝化剂 No passivation agent	100 g ± 100 g soil
Si1P1	0.5% 硅肥+0.2% 磷矿粉 0.5% silicon fertilizer + 0.2% phosphate rock	99.3 g 土+0.5 g 硅肥+0.2 g 磷矿粉 99.3 g soil + 0.5 g silicon fertilizer + 0.2 g phosphate rock
Si1P2	0.5% 硅肥+0.4% 磷矿粉 0.5% silicon fertilizer + 0.4% phosphate rock	99.1 g 土+0.5 g 硅肥+0.4 g 磷矿粉 99.1 g soil + 0.5 g silicon fertilizer + 0.4 g phosphate rock
Si1P3	0.5% 硅肥+1.0% 磷矿粉 0.5% silicon fertilizer + 1.0% phosphate rock	98.5 g 土+0.5 g 硅肥+1.0 g 磷矿粉 98.5 g soil + 0.5 g silicon fertilizer + 1.0 g phosphate rock
Si2P1	1.0% 硅肥+0.2% 磷矿粉 1.0% silicon fertilizer + 0.2% phosphate rock	98.8 g 土+1.0 g 硅肥+0.2 g 磷矿粉 98.8 g soil + 1.0 g silicon fertilizer + 0.2 g phosphate rock
Si2P2	1.0% 硅肥+0.4% 磷矿粉 1.0% silicon fertilizer + 0.4% phosphate rock	98.6 g 土+1.0 g 硅肥+0.4 g 磷矿粉 98.6 g soil + 1.0 g silicon fertilizer + 0.4 g phosphate rock
Si2P3	1.0% 硅肥+1.0% 磷矿粉 1.0% silicon fertilizer + 1.0% phosphate rock	98.0 g 土+1.0 g 硅肥+1.0 g 磷矿粉 98.0 g soil + 1.0 g silicon fertilizer + 1.0 g phosphate rock

水量的60%。培养后第90天取样,土壤样品自然风干,磨细分别过0.85、0.15 mm孔径筛,贮存于封口袋中备用。

1.3 测定方法

土壤pH采用蒸馏水浸提(水土质量比为2.5:1),pH计(FE-20,雷兹,中国)测定;土壤电导率(EC)采用水土质量比10:1(去离子水),电导率仪(DDS-307,雷磁,中国)测定;土壤有机质采用重铬酸钾容量法-外加热法;土壤碱解氮含量采用碱解扩散法;土壤速效磷含量采用0.5 mol/L NaHCO₃提取,钼锑抗比色法^[17]。

土壤有效态重金属提取采用二乙烯三胺五乙酸(DTPA)浸提法(GB 23739—2009),以DTPA-Cd、DTPA-Cu、DTPA-Pb、DTPA-Zn表示;土壤重金属的毒性浸出试验(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)是美国环保署制定的重金属污染评价方法,是衡量重金属污染水平常用的方法之一,以TCLP-Cd、TCLP-Cu、TCLP-Pb、TCLP-Zn表示;将5.7 mL冰醋酸溶于蒸馏水中,定容1 L(保证pH值在2.88±0.05)作为提取液,提取液中的重金属质量浓度(mg/L)即为TCLP法提取的质量浓度^[18]。土壤重金属形态分级采用欧盟BCR四步顺序提取法^[19]。土壤和钝化材料的重金属含量均用盐酸、硝酸和高氯酸消解^[20],电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,安捷伦,美国)测定。

钝化材料表面官能团采用傅里叶变换红外光谱仪测定(FT-IR, VER-TEX70, 德国),采用溴化钾压片法,称取溴化钾(分析纯)和钝化剂样品混合研磨,研磨至无颗粒感且无明显色差压成薄片,测定的波数范围为450~4 000 cm⁻¹。钝化材料矿物组成采用X射线衍射光谱分析(Bruker D8, 德国),将钝化材料放入玻片上进行压片,使用Bruker D8 X射线衍射仪的铜靶辐射,管压为40 kV,管流为40 mA。粉末片扫描角度为5°~85°,扫描速度为2°/min。试验中使用Jade 6.0软件对XRD图谱进行数据的分析。

1.4 土壤重金属污染评价及数据分析

重金属风险评估不仅取决于重金属含量,还取决于化学形态和生物可利用性等。风险评价系数(risk assessment code, RAC)是基于重金属形态学研究而产生的一种评价方法^[21],当重金属活性形态占各形态之和的比例<1时,为无污染;所占比例在1~10为轻度污染;比例在10~30为中度污染;比例在30~50为重度污染;比例>50为极度污染;重金属活

性形态占各形态之和的比例越高,对环境造成危害越大。本研究中采用BCR连续提取法,以弱酸提取态和可还原态作为重金属活性形态。

RAC风险评价法(K)采用下式计算:

$$K = \frac{C_{\text{弱酸提取态}} + C_{\text{可还原态}}}{C_{\text{弱酸提取态}} + C_{\text{可还原态}} + C_{\text{可氧化态}} + C_{\text{残渣态}}} \quad (1)$$

式(1)中, $C_{\text{弱酸提取态}}$ 、 $C_{\text{可还原态}}$ 、 $C_{\text{可氧化态}}$ 、 $C_{\text{残渣态}}$ 为BCR连续提取法中弱酸提取态含量、可还原态含量、可氧化态含量和残渣态含量。

土壤中重金属的钝化率(η)采用下式计算:

$$\eta = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, C_0 为对照土壤中重金属DTPA有效态含量, C 为钝化培养后土壤重金属DTPA有效态含量。

采用Microsoft Excel 2016、SPSS 25.0、Origin 2021进行数据处理、相关性分析、方差分析和图表制作。

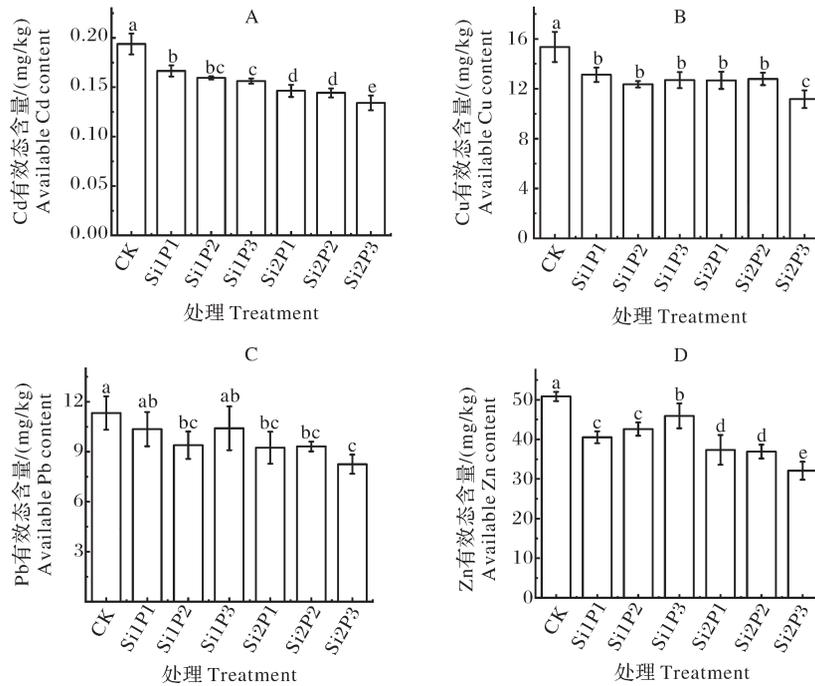
2 结果与分析

2.1 钝化培养后土壤重金属有效态的变化

相比于CK,硅肥和磷矿粉复配处理均有效降低了土壤中DTPA-Cd含量(图1A),由对照处理的0.193 8 mg/kg下降到0.134 1~0.166 5 mg/kg。随着硅肥、磷矿粉添加量的增加,Cd钝化率增加。其中,Si2P3处理的钝化效果最为显著,钝化率为30.79%,其次是Si2P2处理,钝化率为25.52%。施加复配钝化剂后,土壤DTPA-Cu的浓度(图1B)由对照处理的15.36 mg/kg降低到11.17~13.13 mg/kg。不同含量的硅肥、磷矿粉对Cu修复效果无显著差异,Si2P3处理最佳,钝化率为27.27%。施入复配钝化剂降低了DTPA-Pb的含量(图1C),其中Si2P3处理的钝化效果最为显著,钝化率达到了27.13%,其次为Si2P1处理的18.38%。不同处理显著降低了土壤中DTPA-Zn的含量(图1D),由对照处理的50.82 mg/kg降低到32.08~45.92 mg/kg,其中,Si2P3处理的钝化效果最好,钝化率为36.88%。随着硅肥添加量的增加,Zn钝化率显著增加。

2.2 钝化培养对土壤重金属毒性浸出量的影响

不同比例复配处理使土壤中TCLP-Cd含量(表2)由对照处理的0.067 7 mg/kg降低到0.055 0~0.066 7 mg/kg;其中,Si2P1处理的降低效果最为显著,降低幅度达到18.76%。培养后土壤Cu的毒性浸出量明显降低,降幅达到0.39%~18.20%;其中,



不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$),下同。Different lowercase letters indicate significant differences between treatments ($P < 0.05$). The same as below.

图1 不同处理培养90 d后土壤重金属有效态含量

Fig.1 Contents of available heavy metals in soil after 90 days of cultivation with different treatments

表2 不同复配处理培养90 d后土壤重金属毒性浸出量
Table 2 Toxic leaching amount of heavy metals in soil after 90 days of cultivation with different compound treatments mg/kg

处理	Cd	Cu	Pb	Zn
CK	0.067 7a	0.353 7b	0.230 0a	21.07a
Si1P1	0.062 0c	0.289 3d	0.217 7ab	19.76bcd
Si1P2	0.066 7a	0.310 7c	0.171 3c	20.12abc
Si1P3	0.063 3bc	0.352 3b	0.117 0d	20.89ab
Si2P1	0.055 0d	0.296 3d	0.065 0e	18.72d
Si2P2	0.064 0bc	0.388 0a	0.063 7e	19.13cd
Si2P3	0.065 7ab	0.383 7a	0.215 3b	20.63ab

注:不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。Note: Different lowercase letters indicate significant differences between treatments ($P < 0.05$).

Si2P1处理使TCLP-Cu含量降低了0.057 4 mg/kg。对于Pb,复配处理使土壤中TCLP-Pb含量降低0.012 3~0.166 3 mg/kg;其中,Si2P1和Si2P2处理的降低效果最为显著,降幅均为70%以上。对于重金属Zn,不同复配处理均有一定的降低效果,降低幅度大小顺序依次为Si2P1>Si2P2>Si1P1>Si1P2>Si2P3>Si1P3。

硅肥和磷矿粉对重金属的有效态含量和毒性浸出量的方差分析反映了钝化剂的主效应和交互效应(表3),结果可见复配钝化剂中的硅肥显著影响了4种重金属的有效性或毒性,而磷矿粉显著影响Cd、Cu、Pb 3种重金属有效性或毒性。磷矿粉单独对Zn的修复效果并不理想,但复配钝化剂对Zn钝化率却高达46.16%。可能原因是复配钝化剂中的硅肥含有大量O-Si-O、 CO_3^{2-} 、Si-O-Si,与重金属发生化学反应,生成硅酸盐化合物沉淀,增强对Zn的修复效果。

2.3 钝化培养后土壤重金属的形态分级

根据各处理的DTPA、TCLP有效态含量的变化,选取CK、Si2P1和Si2P3处理的土壤进行重金属形态分级,结果如图2所示。培养90d后,Si2P1和Si2P3处理使土壤中Cd活性较高部分(弱酸提取态+可还原态)的占比由对照的17.76%分别下降到17.13%和17.21%,并使残渣态Cd的占比分别提高了1.04%和1.71%,但对Cd的可氧化态没有显著影响。Si2P1和Si2P3处理使土壤中弱酸提取态Cu占比略有提高;对于可还原态Cu,Si2P1处理由对照的12.40%下降到10.76%,而Si2P3处理则升高到13.71%;与CK相比,Si2P1处理的土壤中

表3 硅肥和磷矿粉对土壤中4种重金属的有效态含量和毒性浸出量的效应

Table 3 Effects of silicon fertilizer and phosphate rock powder on available state content and toxic leaching amount of four heavy metals in soil

项目 Item	DTPA-Cd	DTPA-Cu	DTPA-Pb	DTPA-Zn	TCLP-Cd	TCLP-Cu	TCLP-Pb	TCLP-Zn
硅肥 Silicon fertilizer	***	*	**	***	**	***	***	**
磷矿粉 Phosphate rock	***	**	ns	ns	***	***	***	*
硅肥×磷矿粉 Silicon fertilizer×Phosphate rock	ns	**	*	***	***	***	***	ns

注 Note: *, P<0.05, **, P<0.01, ***, P<0.001, ns; P>0.05. 下表同 The same as below.

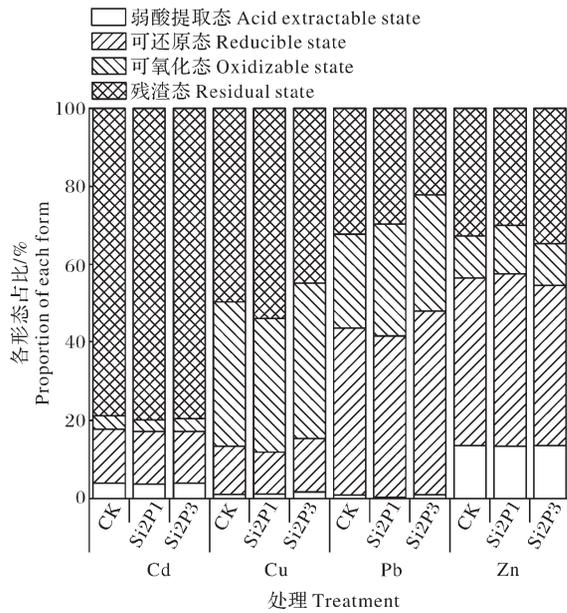


图2 不同复配处理培养90 d后土壤重金属各形态占比
Fig.2 Proportion of various forms of heavy metals in soil after 90 days of cultivation with different compound treatments

Cu活性较低部分(可氧化态+残渣态)的占比升高1.55%，而Si2P3处理的降低3.49%。与对照相比，Si2P1处理下Pb的弱酸提取态含量由0.764 2 mg/kg下降到0.250 4 mg/kg,其形态占比也由0.88%下降到0.29%，并使土壤中Pb活性较低部分的占比由56.36%升高到58.32%。Si2P3处理下Zn的活性较高部分占比由对照的56.52%下降到54.62%，Si2P3处理残渣态的占比相比于对照提高了6.18%。

2.4 钝化培养对土壤pH及EC的影响

与对照相比,各处理的土壤pH(图3A)均有增加(Si1P3除外),增加幅度为0.16~0.93。其中,Si2P1处理的土壤pH增幅最大,由对照处理的7.72升高至8.66,而Si1P3处理的土壤pH下降到7.55。施加复配钝化剂后显著提高了土壤电导率(图3B),其中,Si2P3处理电导率变化最显著,由对照处理的4.88 μS/cm提高到13.89 μS/cm。

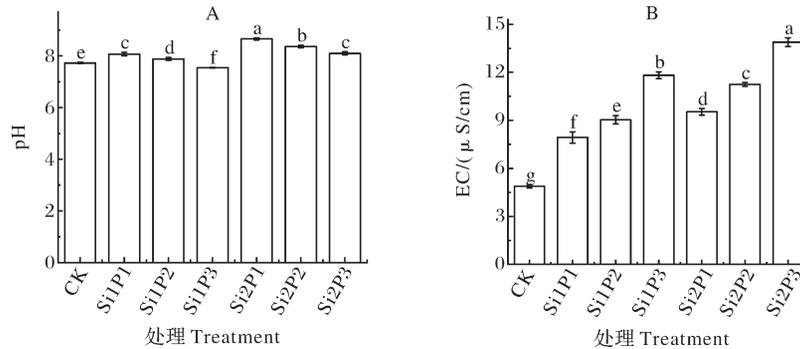


图3 钝化培养后的土壤pH(A)及EC(B)
Fig. 3 Soil pH(A) and EC(B) after passivation culture

2.5 土壤重金属污染的生态风险评估

钝化培养前后土壤重金属风险评价系数如表4所示。根据重金属活性形态所占比例与土壤污染程

度的关系判定,钝化培养前,供试土壤中Cd、Cu为中度污染,Pb、Zn为极度污染。钝化培养90 d后土壤重金属的风险评价系数明显下降,Si2P1和Si2P3处理

表4 钝化培养前后土壤的风险评价系数
Table 4 Risk assessment coefficients of soil
before and after passivation

处理 Treatment	Cd	Cu	Pb	Zn
供试土壤 Experimental soil	20.77	18.90	85.09	76.92
Si2P1	17.13	11.87	41.68	57.66
Si2P3	17.21	15.36	48.09	54.62

使Cd、Cu的风险评价系数分别下降3.64、3.56个百分点和7.03、3.54个百分点,供试土壤中Cd、Cu仍为中度污染;Pb、Zn的风险评价系数分别下降43.41、37.00个百分点和19.26、22.30个百分点,Pb为重度污

染,Zn为极度污染。其中,土壤中Pb的风险系数降幅最大。

2.6 土壤各因素和风险评价之间的相关性

土壤DTPA提取态重金属与pH、EC及风险评价系数的相关性分析如表5所示。不同重金属DTPA形态间呈显著正相关关系,表明供试的4种重金属共同威胁着生态环境安全。重金属(Cu除外)的风险评价系数与DTPA有效态含量呈显著正相关。EC值与重金属的DTPA提取态含量呈显著负相关关系。pH与重金属的风险评价系数呈显著负相关,其中与Pb呈极显著负相关,表明土壤碱性越大重金属的活性越低。

表5 培养90 d后土壤各因素的皮尔逊相关性分析

Table 5 Pearson correlation analysis of soil factors after 90 days of culture

项目 Item	DTPA-Cd	DTPA-Cu	DTPA-Pb	DTPA-Zn	RAC-Cd	RAC-Cu	RAC-Pb	RAC-Zn	pH	EC
DTPA-Cd	1	0.895**	0.887**	0.971**	0.876**	0.465	0.922**	0.944**	-0.629	-0.927**
DTPA-Cu		1	0.933**	0.949**	0.833**	0.356	0.842**	0.886**	-0.472	-0.924**
DTPA-Pb			1	0.905**	0.866**	0.588	0.823**	0.948**	-0.522	-0.919**
DTPA-Zn				1	0.849**	0.424	0.903**	0.937**	-0.564	-0.944**
RAC-Cd					1	0.555	0.884**	0.888**	-0.718*	-0.770*
RAC-Cu						1	0.610	0.668*	-0.739*	-0.370
RAC-Pb							1	0.933**	-0.855**	-0.797*
RAC-Zn								1	-0.709*	-0.916**
pH									1	0.409
EC										1

3 讨论

在本研究中,施用复配钝化剂后,土壤中重金属DTPA有效态含量和毒性浸出量都呈显著降低的趋势。施入复配钝化剂后,土壤中Cd、Cu、Pb、Zn的钝化率最高分别可达到30.79%、27.27%、27.13%、46.16%。这是因为施入复配钝化剂后各处理的pH值显著提高,土壤中氢离子浓度下降,与重金属离子的竞争减弱;土壤中氢氧根离子浓度提高,重金属更容易形成氢氧化物沉淀,减弱重金属的生物毒性^[22]。研究发现,硅肥的加入能够改变土壤酸碱性,并且随着硅素物质添加量的增加,土壤pH逐渐升高^[23]。硅肥和磷矿粉的联合施用,使得土壤EC显著增大,这可能是由于硅肥和磷矿粉本身具有较高的离子含量,使土壤的EC值升高。土壤pH值和电导率升高,引起土壤表面电荷改变,促进土壤胶体对重金属离

子的吸附,从而降低土壤中重金属离子的活性^[24]。另外,pH值和EC值升高,促进重金属离子吸附于氟磷灰石表面,以同晶替代的方式进入羟基磷灰石晶格内,降低了重金属的生物有效性^[25]。此外,硅肥施入土壤后,硅酸根离子和土壤中的重金属Cd、Pb的离子能够形成不溶性的硅酸盐化合物,改变重金属在土壤中的赋存形态,抑制重金属在土壤中的毒害作用。研究表明,有效硅含量的增加会使土壤中重金属Cd与Si形成Si-Cd的络合物结构,从而降低土壤中Cd的活性^[26]。含磷物质对土壤中重金属的固定机制以沉淀作用为主,在碱性土壤中,磷酸盐可以与Pb生成氧化物和磷酸盐等化合物,减少了其生物活性形态占比。其次,磷矿粉含有方解石和氟磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆OH₂),水解产生的CO₃²⁻会形成CdCO₃、PbCO₃、ZnCO₃、CuCO₃等沉淀,降低高活性形态的重金属含量^[27]。

复配钝化剂对污染土壤的修复不仅是磷矿粉和硅肥钝化机制的简单相加,更是二者相互影响的结果。整体来说,硅肥和磷矿粉复配对污染土壤中重金属的钝化机制主要表现为5个方面:提高土壤pH值,使重金属形成氢氧化物沉淀;增加土壤EC值,促进土壤胶体对重金属的吸附;钝化剂中的硅酸盐、方解石等物质水解产生的 CO_3^{2-} 与重金属生成的碳酸盐沉淀;重金属在磷矿物表面发生静电吸附、同晶替代进入矿物晶格,发生共沉淀被固定;硅肥中的O-Si-O、 CO_3^{2-} 、Si-O-Si等基团和磷矿粉中的 H_2PO_4^- 、 PO_4^{3-} 等基团,分别与重金属生成硅酸盐化合物沉淀和不溶性的磷酸盐。

硅肥和磷矿粉复配处理培养90 d后,土壤中Cd活性较高部分(弱酸提取态+可还原态)的占比在Si2P1和Si2P3处理由对照土壤的17.76%分别下降到17.13%和17.21%,并使残渣态Cd含量的占比分别提高了1.04%和1.71%。这表明土壤中Cd的钝化可能是由弱酸提取态和可还原态向可氧化态和残渣态转化,由活性较高的形态变为活性较低的形态,RAC生态风险评估的结果也印证了上述结论。

综上,施入硅肥和磷矿粉复配钝化剂后,pH增加了0.16~0.93,土壤电导率显著提升($P<0.05$)。施入硅肥和磷矿粉复配钝化剂90 d后,土壤中重金属的有效性显著降低。随着磷矿粉和硅肥施入量的增加,对土壤重金属的钝化效果增强。其中,Si2P3处理的效果最好,对Cd、Cu、Pb、Zn的钝化率分别为30.79%、27.27%、27.13%、36.88%。不同比例复配处理对土壤重金属毒性浸出量均有降低,Si2P2处理对TCLP-Pb降低效果最显著,降幅为70%以上。添加复配钝化剂后,土壤重金属的弱酸提取态和可还原态占比降低,残渣态含量升高,重金属向活性较低的形态转化。Si2P1、Si2P3处理使土壤中重金属的RAC风险系数显著降低。

自然界中低品位的磷矿粉价格低廉、易得,中国中低品位的磷矿资源储量大,且该方法对土壤环境的扰动少,还可以向作物提供磷素。而硅肥作为无毒、无公害的中量元素肥料,既可以促进营养物质积累、还可以作为土壤修复剂,改善土壤环境。在本研究中,Si2P3的处理对于降低重金属有效性的效果最佳;但在实际应用方面,Si2P1处理钝化剂施用量更低,更经济环保。但钝化剂施用量是否过高以及是

否会造成未知的环境风险,还需要进一步的研究,以全面评估该技术的适用性。

参考文献 References

- [1] 靳琪,高红,岳波,等. 村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析[J]. 环境科学, 2018, 39(9): 4385-4392. JIN Q, GAO H, YUE B, et al. Heavy metal content of rural living solid waste and related source and distribution analysis [J]. Environmental science, 2018, 39(9): 4385-4392 (in Chinese with English abstract).
- [2] XING W, LU W J, ZHAO Y, et al. Environmental impact assessment of leachate recirculation in landfill of municipal solid waste by comparing with evaporation and discharge (EASE-WASTE)[J]. Waste management, 2013, 33(2): 382-389.
- [3] 白丽荣,龚航远,徐敏,等. 太原市某垃圾填埋场渗滤液及周边环境重金属污染及健康风险评估[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(4): 313-322. BAI L R, GONG H Y, XU M, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of a landfill site in Taiyuan City [J]. Asian journal of ecotoxicology, 2021, 16(4): 313-322 (in Chinese with English abstract).
- [4] 周振,黄丽,黄国棣,等. 生物炭和海泡石复配对镉和锌复合污染土壤的钝化修复[J]. 华中农业大学学报, 2023, 42(2): 158-166. ZHOU Z, HUANG L, HUANG G D, et al. Deactivation and remediation of cadmium and zinc contaminated soil by combination of biochar and sepiolite [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2023, 42(2): 158-166 (in Chinese with English abstract).
- [5] 胡红青,黄益宗,黄巧云,等. 农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(6): 1676-1685. HU H Q, HUANG Y Z, HUANG Q Y, et al. Research progress of heavy metals chemical immobilization in farm land [J]. Journal of plant nutrition and fertilizer, 2017, 23(6): 1676-1685 (in Chinese with English abstract).
- [6] YANG Z M, FANG Z Q, TSANG P E, et al. *In situ* remediation and phytotoxicity assessment of lead-contaminated soil by biochar-supported nHAP [J]. Journal of environmental management, 2016, 182: 247-251.
- [7] 赵颖,李军. 硅对水稻吸收镉的影响[J]. 东北农业大学学报, 2010, 41(3): 59-64. ZHAO Y, LI J. Effect of silicon on cadmium uptake by rice [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2010, 41(3): 59-64 (in Chinese with English abstract).
- [8] 张庆泉,尹颖,杜文超,等. 碱性Cd污染农田原位稳定化修复研究[J]. 南京大学学报(自然科学), 2016, 52(4): 601-608. ZHANG Q Q, YIN Y, DU W C, et al. Stabilization of cadmium in alkaline soil [J]. Journal of Nanjing University (natural science), 2016, 52(4): 601-608 (in Chinese with English abstract).
- [9] CAO X D, WAHBI A, MA L N, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and

- phosphoric acid [J]. *Journal of hazardous materials*, 2009, 164 (2/3): 555-564.
- [10] 扈亲怀, 张青, 王煌平, 等. 不同粒径磷矿粉钝化土壤重金属 Cd、Pb 的机制研究 [J]. *农业资源与环境学报*, 2014, 31(2): 164-168. HU Q H, ZHANG Q, WANG H P, et al. Passivation mechanisms of soil heavy metals Cd and Pb with different sizes of phosphate powder [J]. *Journal of agricultural resources and environment*, 2014, 31(2): 164-168 (in Chinese with English abstract).
- [11] 姜冠杰, 胡红青, 张峻清, 等. 草酸活化磷矿粉对砖红壤中外源铅的钝化效果 [J]. *农业工程学报*, 2012, 28(24): 205-213. JIANG G J, HU H Q, ZHANG J Q, et al. Immobilization effects of phosphate rock activated by oxalic acid on exogenous lead in latosol [J]. *Transactions of the CSAE*, 2012, 28(24): 205-213 (in Chinese with English abstract).
- [12] 张青, 王煌平, 孔庆波, 等. 不同生育期施加超细磷矿粉对水稻吸收和转运 Pb、Cd 的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(1): 45-54. ZHANG Q, WANG H P, KONG Q B, et al. Effects of superfine phosphate rock powders on Pb and Cd uptake and transportation in rice at different growth stages [J]. *Journal of agro-environment science*, 2020, 39(1): 45-54 (in Chinese with English abstract).
- [13] ZHOU R, LIU X C, LUO L, et al. Remediation of Cu, Pb, Zn and Cd-contaminated agricultural soil using a combined red mud and compost amendment [J]. *International biodeterioration & biodegradation*, 2017, 118: 73-81.
- [14] 刘磊. 不同钝化剂的复合施用对水稻吸收积累重金属镉的影响研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018. LIU L. Composite application of different deactivators study on the effect of heavy metal absorption and accumulation [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2018 (in Chinese with English abstract).
- [15] 颜奕华, 郑子成, 李廷轩, 等. 土壤-烟草系统中铅的迁移特征及形态分布 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(1): 81-87. YAN Y H, ZHENG Z C, LI T X, et al. Translocation and fractions of lead in soil-tobacco system [J]. *Journal of agro-environment science*, 2014, 33(1): 81-87 (in Chinese with English abstract).
- [16] 王齐齐, 徐虎, 马常宝, 等. 西部地区紫色土近 30 年来土壤肥力与生产力演变趋势分析 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2018, 24(6): 1492-1499. WANG Q Q, XU H, MA C B, et al. Change of soil fertility and productivity of purple soil in Western China in recent 30 years [J]. *Journal of plant nutrition and fertilizers*, 2018, 24(6): 1492-1499 (in Chinese with English abstract).
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000. BAO S D. *Soil and agricultural chemistry analysis* [M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000 (in Chinese).
- [18] CHANG E E, CHIANG P C, LU P H, et al. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods [J]. *Chemosphere*, 2001, 45(1): 91-99.
- [19] AYDIN F. Application of modified BCR sequential extraction method for the fractionation and ICP-OES determination of copper in asphaltite combustion waste [J]. *Atomic spectroscopy*, 2013, 34(4): 140-145.
- [20] 龙加洪, 谭菊, 吴银菊, 等. 土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究 [J]. *中国环境监测*, 2013, 29(1): 123-126. LONG J H, TAN J, WU Y J, et al. A comparative study on the detection of heavy metal in soil with different digestion methods [J]. *Environmental monitoring in China*, 2013, 29(1): 123-126 (in Chinese with English abstract).
- [21] JAIN C K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India [J]. *Water research*, 2004, 38(3): 569-578.
- [22] 李亚娟, 杨翠红, 陈博, 等. 改性磷矿粉在石灰性土壤上的生物有效性及其机理研究 [J]. *中国生态农业学报*, 2012, 20(3): 303-309. LI Y J, YANG C H, CHEN B, et al. Bioavailability and mechanism of modified rock phosphate in calcareous soil [J]. *Chinese journal of eco-agriculture*, 2012, 20(3): 303-309 (in Chinese with English abstract).
- [23] 陈思慧, 张亚平, 李飞, 等. 钝化剂联合农艺措施修复镉污染水稻土 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(3): 563-572. CHEN S H, ZHANG Y P, LI F, et al. Remediation of Cd-polluted paddy soils using amendments combined with agronomic measures [J]. *Journal of agro-environment science*, 2019, 38(3): 563-572 (in Chinese with English abstract).
- [24] CAO X D, MA L Q, RHUE D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock [J]. *Environmental pollution*, 2004, 131(3): 435-444.
- [25] RAICEVIC S, KALUDJEROVIC-RADOICIC T, ZOUBOULIS A I. *In situ* stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification [J]. *Journal of hazardous materials*, 2005, 117(1): 41-53.
- [26] 蔡德龙, 陈常友, 小林均. 硅肥对水稻镉吸收影响初探 [J]. *地域研究与开发*, 2000, 19(4): 69-71. CAI D L, CHEN C Y, XIAO L J. The influence of the silicon fertilizer on the Cd absorption by paddy [J]. *Areal research and development*, 2000, 19(4): 69-71 (in Chinese with English abstract).
- [27] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3): 438-448. YIN F, WANG H J, LI Y Y, et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents [J]. *Journal of agro-environment science*, 2015, 34(3): 438-448 (in Chinese with English abstract).

Remediating heavy metal contaminated soil in landfills with a compound of silicon fertilizer and phosphate ore powder

YANG Yuanyuan, MA Haiguan, PENG Gang, HUANG Guodi, HUANG Li

*State Key Laboratory of Soil Health Diagnosis and Green Remediation for Environmental Protection,
Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*

Abstract The purplish soil from the landfill in Yunxi Town, Yanting County, Sichuan Province was used to study the changes in the content of available heavy metals including Cd, Cu, Pb, Zn before and after passivation culture. Different mass ratios of silicon fertilizer (Si1: 0.5%, Si2: 1.0%) and phosphate ore powder (P1: 0.2%, P2: 0.4%, P3: 1.0%) were mixed as compound and added to the soil. The passivation was cultured for 90 days. The effectiveness of soil remediation was evaluated with risk assessment code (RAC). The results showed that the effectiveness of heavy metals under the treatment with high silicon (Si2: 1.0%) was significantly reduced compared with that under the treatment with low silicon (Si1: 0.5%). Among them, Si2P3 treatment had the highest passivation rate for Cd, Cu, Pb, and Zn, which was 30.79%, 27.27%, 27.13%, and 36.88%, respectively. There was no significant difference between Si2P1 treatment and Si2P2 treatment. Si2P1 treatment significantly reduced the toxicity of heavy metal leaching and the RAC risk assessment code of heavy metals. It is indicated that the passivator for compound mainly enhanced the complex-precipitation of functional groups (O-Si-O, Si-O-Si, H_2PO_4^- , PO_4^{3-} , etc.) by increasing the pH and EC value in soil, promoting the transformation of heavy metals from highly active weak acid extraction and reducible states to low actively oxidizable and residual states. Overall, the application amount of Si2P1 passivator is lower, making it more suitable for the remediation of heavy metal contaminated soil in landfills.

Keywords silicon fertilizer; phosphate ore powder; compound passivation agent; heavy metal pollution; polluting soil; soil remediation

(责任编辑:陆文昌)