

模拟酸雨条件下生物炭配施沸石对江西某钨矿区 Pb、Cd、W 的淋溶效应

廖月清, 陈明, 郑小俊, 邹杰平, 王军锋, 陈伟江, 王苗苗

(稀有稀土资源开发与利用省部共建协同创新中心, 江西省矿冶环境污染与控制重点实验室,
江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 为解决江西某钨矿区钨及其他重金属污染问题, 通过室内模拟酸雨淋溶试验, 研究在不同 pH(3.1, 4.5, 5.8) 酸雨条件下, 添加稻壳生物炭(BC)、天然沸石(ZE)、稻壳生物炭—天然沸石(CO)改良剂对土壤 Pb、Cd、W 的固定效果。结果表明, 酸雨增加了重金属的溶出风险, pH 越低, 风险越大。添加 BC、ZE、CO 有效提高土壤的酸缓冲能力, 平均分别使得淋溶液 pH 增加 0.53, 0.23, 0.58 个单位, 使得淋溶后土壤 pH 增加 0.27, 0.09, 0.17 个单位。在 pH=4.5 和 pH=5.8 模拟酸雨后, 生物炭联合沸石处理 Cd 和 Pb 的淋溶总量明显低于未处理土壤, 相较于空白分别降低 32.1%, 38.0% 和 36.0%, 32.7%。W 和 Cd、Pb 不同, 在模拟酸雨 pH=3.1 条件下, 添加改良剂对 W 淋溶总量均无显著影响, 在模拟酸雨 pH=4.5 和 pH=5.8 时, 单独施用生物炭处理使得 W 淋溶总量分别增加 44.3, 53.8 $\mu\text{g/L}$, 但生物炭联合沸石处理使得 W 淋溶总量分别降低 6.0, 7.1 $\mu\text{g/L}$ 。综合来看, 生物炭—沸石能更有效同时防止酸雨条件下污染土壤 Pb、Cd、W 的淋溶流失, 可为后期钨矿区重金属污染防治提供参考。

关键词: 土壤; 沸石; 生物炭; 酸雨; 钨; 镉; 铅; 淋溶

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2242(2021)06-0319-08

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2021.06.043

Leaching Effect of Biochar and Zeolite on Pb, Cd and W in Tungsten Ore Area of Jiangxi Province Under Simulated Acid Rain Conditions

LIAO Yueqing, CHEN Ming, ZHENG Xiaojun, ZOU Jieping,

WANG Junfeng, CHEN Weijiang, WANG Miaomiao

(Collaborative Innovation Center for Development and Utilization of Rare Metal Resources Cosponsored by Ministry of Education and Jiangxi Province, Jiangxi Province Key Laboratory of Mining and Metallurgy Environmental Pollution Control, College of Resources and Environment Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000)

Abstract: To solve Jiangxi tungsten and other heavy metal pollution problems, an indoor simulated acid rain leaching test was conducted in this study. In the test, we studied the fixed effect of soil amendments such as rice husk biochar (BC), natural zeolite (ZE) and rice husk biochar-natural zeolite (CO) on the soil Pb, Cd and W under the conditions of acid rain with different pH (3.1, 4.5 and 5.8). The results showed that acid rain increased the leaching risk of heavy metals, and the lower the pH, the greater the risk. The addition of BC, ZE and CO effectively improved the acid buffering capacity of soil, and increased the pH of the leaching solution by 0.53, 0.23 and 0.58 units on average, respectively, and increased the soil pH by 0.27, 0.09 and 0.17 units on average after leaching. After leaching of simulated acid rain with pH=4.5 and pH=5.8, the total leaching amounts of Cd and Pb in CO treatment were significantly lower than those in untreated soil, and decreased by 32.1%, 38.0% and 36.0%, 32.7%, respectively, compared with untreated soil. W was different from Cd and Pb. Under the condition of simulated acid rain with pH=3.1, the addition of amendments had no significant effect on the total leaching amount of W. When the pH of simulated acid rain were 4.5 and 5.8,

收稿日期: 2021-06-30

资助项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1805100); 国家自然科学基金项目(51664025); 江西省科技厅重点研究计划项目(20192ACB70018); 赣州科技计划项目(GSKF201850)

第一作者: 廖月清(1993—), 女, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染控制与修复研究。E-mail: 3039682443@qq.com

通信作者: 陈明(1976—), 男, 教授, 主要从事重金属污染防控研究。E-mail: Jxlidx@qq.com

the total leaching amounts of W increased by 44.3 $\mu\text{g/L}$ and 53.8 $\mu\text{g/L}$ in the treatment of applying biochar alone, respectively. However, biochar combined with zeolite treatment reduced the total leaching amounts of W by 6.0 $\mu\text{g/L}$ and 7.1 $\mu\text{g/L}$, respectively. In conclusion, biochar combined with zeolite could more effectively prevent leaching loss of Pb, Cd and W from contaminated soil under acid rain conditions, which could provide a reference for prevention and control of heavy metal pollution in tungsten ore areas.

Keywords: soil; zeolite; biochar; acid rain; tungsten; cadmium; lead; leaching

赣南素有“世界钨都”之称,辖区均有钨矿分布,长期的矿物开采易造成土壤酸化,使得大量营养元素被溶解活化以及一些有毒有害重金属(镉、铅、钨、锰等)被释放、迁移和活化,最终导致土壤重金属污染及养分的大量流失^[1]。由于土壤重金属污染具有潜在、长期、累积和不可逆的特点而难于治理。积累在土壤中的重金属不仅可通过植物吸收进入生物圈,扬尘进入大气,还可通过降雨淋溶作用污染周边土壤和地下水体,根据江西省酸雨普查结果显示^[2],江西省 32 个监测点位上都不同程度地出现了酸雨现象,当酸雨作用于受重金属污染土壤时,会产生酸雨和重金属的复合污染问题,从而加大重金属污染扩散的风险^[3]。因此,重金属污染修复成为人们亟需解决的环境问题。

改良剂修复重金属污染土壤具有操作简便、成本低、环境友好等优点而被广泛使用。生物炭比表面积大、表面官能团丰富、具有很好的吸附性能,且生物炭来源广泛,价格低廉,大量的农业废弃物(花生壳、稻壳、秸秆等)可作为生物炭的原材料。生物炭可以通过表面的离子交换、沉淀和共沉淀、络合、表面吸附等作用来改变重金属的化学形态,达到控制重金属迁移转化的目的。李梦柯等^[4]通过盆栽试验表明,生物炭的施用能够有效降低土壤稀土元素生物可利用态含量。生物炭的高效利用不仅能在修复重金属污染土壤中发挥作用,同时也有利于农业废弃资源可利用化。生物炭虽然有很好的吸附效果,但还存在结构不稳定、长期效应不佳^[5]、与有机物的结合力太强等缺点^[6]。近年来,很多研究^[7]表明,不同的矿物与生物炭配施或者进行复合改性可以提升生物炭的稳定性和重金属污染修复能力。研究中与生物炭复合的材料主要有高岭石、含磷化合物和金属化合物等,但是缺少关于沸石配施稻壳生物炭的研究。沸石表面积和孔径大小不如生物炭,但其稳定性更好。陶权等^[8]利用改性沸石改良土壤 Pb、Zn 的淋溶效应表明,添加沸石可以有效防止酸雨条件下土壤重金属 Pb、Zn 的淋溶流失,因此可合理的假设,沸石与生物炭复合后,优势互补,是一种很有潜力的土壤重金属污染修复材料。

Zheng 等^[9]对赣南某钨矿区重金属污染状况进行了实地调查,结果表明钨矿区周边土壤污染物以

Cd 和 W 为主,其中 Cd 和 W 的平均浓度超过江西省背景值的 18.0,15.8 倍;同时王丽等^[10]也报道了钨矿区土壤种植蔬菜中 Cd 和 Pb 的目标危害系数(THQs)很高。因此本文将重金属(Cd、Pb、W)作为目标污染物,以稻壳生物炭、沸石、以及生物炭配施沸石为修复材料,采用自制土柱淋溶装置,模拟不同酸雨条件下,改良剂对矿区污染土壤的重金属淋溶效应。进一步探讨在酸雨条件下,改良剂的输入对重金属形态和迁移性的影响,可为后期典型钨矿区重金属污染尤其是 W 环境污染防治提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土壤样品于 2020 年 7 月 3 日取自江西省赣州市某钨矿区附近农田土壤(114°18′40.68″E,25°28′08.21″N),采样深度 0—20 cm,采集后的土壤自然风干,过 2 mm 筛储存于塑料袋中备用,并分别测定土壤的基本理化性质,其基本理化性质见表 1。由表 1 可知,土壤中 Cd、Pb、W 均超过江西省土壤环境背景值^[11],分别为江西省土壤环境背景值的 23.2,3.3,20.5 倍。目前国内还没有 W 的风险管控标准,但 Cd、Pb 是农田土壤污染风险管控标准 GB 15618—2018 的 7.7,1.5 倍。

表 1 材料基本理化性质

理化性质	土壤	生物炭	沸石	江西省背景值	GB 15618—2018
pH	5.53	7.43	8.05	—	—
总氮	—	0.79	—	—	—
总碳	—	45.15	—	—	—
产率/%	—	45.34	—	—	—
含水率/%	—	0.50	0.20	—	—
OM/(g·kg ⁻¹)	38.06	436.59	0.76	—	—
CEC/(cmol·kg ⁻¹)	9.75	87.65	137.68	—	—
SSA/(m ² ·g ⁻¹)	—	89.06	178.24	—	—
Cd/(mg·kg ⁻¹)	2.32	0.05	0.02	0.1	0.3
Pb/(mg·kg ⁻¹)	105.60	0.78	1.12	32.1	70.0
W/(mg·kg ⁻¹)	104.60	0.65	2.51	5.1	—

注:CEC 为阳离子交换量;OM 为有机质含量;SSA 为比表面积。

1.2 修复材料的制备

本研究采用稻壳购买于赣州农贸市场,沸石购买于给排水器材厂,其制备方法见表 2,沸石及生物炭

的基本理化性质见表 1。

1.3 试验装置

模拟淋溶试验装置包括土柱、蠕动泵和淋溶液收集瓶等(图 1)。土柱长 30 cm,采用的是内径为 4 cm、外径为 5 cm 的硬质聚氯乙烯(PVC)管。管内壁经过粗糙处理防止淋溶液侧流,底部用 100 目的尼龙网封口固定,每个淋滤柱从下往上分别为 1 层滤膜,2

cm 粗石英砂、4 cm 细石英砂,同细石英砂混合的 150 g 供试土样(18 cm)、4 cm 细石英砂、2 cm 粗石英砂、1 层滤膜。试验所用石英砂和 PVC 管均用 1 mol/L 的盐酸溶液浸泡 3 h 以上后用去离子水清洗干净。试验加入的石英砂是为了防止淋溶过程中土壤的流失。将土柱置于支架上,模拟酸雨溶液自上而下淋滤,采用蠕动泵控制流速。

表 2 材料制备方法

材料	制备方法
稻壳生物炭	将购买的稻壳装入 200 mL 的陶瓷坩埚,于马弗炉煅烧。煅烧过程置于氮气条件下,煅烧温度设为 400 ℃,时间设为 2 h,速率为 10 ℃/min,N 分压在 0.5 左右,流速为 2~3 cm ³ /min ^[12] 。燃烧完成后研磨并过 40 目筛,置于密封袋中干燥保存
天然沸石	购买的沸石粉(200 m),于 80 ℃烘箱中烘干至恒重,并置于密封袋中干燥保存
稻壳生物炭-天然沸石	将稻壳生物炭和沸石按(1:1)比例混合,并置于密封袋中干燥保存

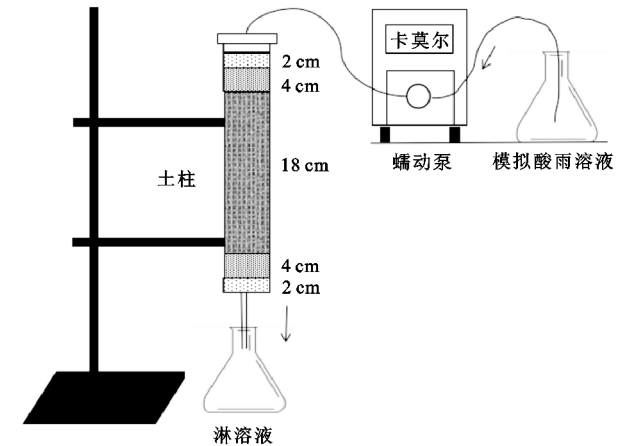


图 1 淋滤装置示意

1.4 试验设计

近十年来江西省环境状况公报显示,雨量的年平均值约为 1 842.6 mm,本试验采用土柱淋滤法淋滤,柱子外半径 2.5 cm,内半径 2 cm,截面积 12.56 cm²,考虑到地表径流有损失,设 25%的损失量^[13],每年降雨量 1 735.7 mL,取为 1.8 L。试验采用间歇式淋溶,采用蠕动泵控制淋溶速度为 30 mL/h,预计每天淋滤 4 h,每次淋滤 120 mL,连续淋滤 15 天,每天测定淋溶液 pH、重金属含量以及淋滤结束后土壤 pH 和重金属形态含量。

根据江西省降水中化学组分的变化规律,模拟酸雨溶液中硫酸根与硝酸根离子摩尔比为 SO₄²⁻/NO₃⁻=6:1^[14],供试水样采用浓硫酸加硝酸,用超纯水逐步稀释法配制,用 pH 计调节模拟溶液 pH,调节 pH 分别为 3.1,4.5,5.8。配制好的供试水样按不同 pH 分别盛入 3 个恒位供水器中。

试验设置空白土样,5%稻壳生物炭,5%天然沸石,5%(1:1 生物炭+沸石)共 4 个分析组,分别编号为 KB、BC、ZE 和 CO。将修复材料分别按 5%(质量比)与 1.1 备用土壤充分混合,混合完成后,按照同一 pH 条件下 4 个分析土柱,将修复材料与土壤的混

合物分别按照图 1 所示的淋溶装置图进行填充,单个土柱填充混合物质量为 150 g,填充高度 18 cm。填充完成后置于室温下陈化 1 个月,陈化期间保持土壤含水率在 25%左右。陈化完成后利用蠕动泵控制流速 30 mL/h,待出现淋溶液后每天用烧杯收集淋溶液并测定其相应体积、重金属浓度及 pH。每天测定重金属淋溶量,依次累计,计算出最后的累计淋溶量。待试验结束后测定淋溶土壤 pH 及土壤重金属 BCR 形态含量。试验共计 12 组,每组设计 3 个平行试验,分析计算采用 3 次平行试验的平均值。

1.5 样品分析

本次土柱淋溶试验于 2020 年 9 月 1—15 日在室内展开,按照 1.4 的试验设计,试验总模拟雨量为 1.8 L,采用 30 mL/h 的淋溶速度,每天淋溶 120 mL,连续淋溶 15 天。每天用烧杯收集淋溶液,用玻璃棒搅拌均匀,量取 50 mL 淋溶液用于 pH 测定,淋溶液 pH 用 pH 计测定;量取 10 mL 淋溶液用于重金属含量的测定。淋溶液总量的测定需先经过消解再用原子吸收分光光度计和 ICP—MS 测定,淋溶液消解方法采用微波消解法(10 mL 淋溶液+5 mL 硝酸)消解,消解程序见表 3,消解完成后加 2 mL 高氯酸置于 180 ℃加热板上赶酸,赶酸完成后的的消解液 Cd 和 Pb 含量用火焰原子吸收分光光度计测定,W 采用 ICP—MS 测定。土壤 pH 测定参照《土壤分析技术规范》^[15]土壤 pH 的测定方法进行测定,土壤重金属各形态分析采用 BCR 三步连续提取法进行提取^[16]。试验数据采用 Origin 2018 软件进行绘图分析,用 Excel 软件进行统计分析。

表 3 微波消解仪消解程序

步骤	数量	压力(PSI)	温度/℃	时间/min
1	12	800	150	10:00
2	12	800	180	15:00

2 结果与分析

2.1 供试土壤重金属各形态分析

重金属在土壤中的迁移转化能力受多种因素的影响,其中土壤重金属形态是重要影响因素之一。当矿区污染土壤受到降雨影响时,酸溶态和易交换态重金属会被首先淋溶出来,尤其是在酸雨条件下,重金属易被活化而发生迁移转化^[17]。按照 BCR 三步提取法,土壤重金属分 4 种形态:弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态,分别记为 F1、F2、F3、F4。试验初始土壤 Cd、Pb、W 的形态含量见表 4。其中 Cd 主要以 F1 形态为主,占总量的 44%,F2、F3、F4 分别占总量的 30%,14%,13%;Pb 以 F2 形态为主,占总量的 48%,F1、F3、F4 分别占总量的 8%,16%,28%;W 以 F4 形态为主,占总量的 74%,F1、F2、F3 分别占总量的 1%,3%,22%。

表 4 重金属形态分析 单位:mg/kg

元素	F1	F2	F3	F4
Cd	1.200	0.816	0.370	0.345
Pb	10.320	59.040	19.800	34.600
W	0.976	2.432	16.800	56.500

2.2 改良剂对 pH 的影响

2.2.1 淋溶液 pH 土壤是一个复杂的系统,具有较大的缓冲容量,淋溶液 pH 可以反映土壤对酸碱度的缓冲能力。添加改良剂后淋溶液 pH 随时间变化见图 2,随着淋溶时间增加,淋滤液 pH 整体变化趋势为先升高后急剧下降,最后趋于稳定。原因是淋溶初期土壤对外来 H⁺ 具有缓冲作用,随着时间的推移,酸雨中过多的 H⁺ 使得淋溶液 pH 下降,但酸雨中含有较多的 SO₄²⁻,土壤吸附的 SO₄²⁻ 与氧化物表面的羟基进行配位交换,羟基由土壤表面进入溶液,消耗 H⁺,剩余的羟基随淋溶液流出导致 pH 上升,最后趋于稳定状态^[18]。

由图 2 可知,淋溶液 pH 随着模拟酸雨 pH 增加而增加,并且添加改良剂均增加了淋溶液 pH,在 pH=3.1 和 pH=5.8 时,添加 CO 淋溶液 pH 变化最为明显,平均分别使得 pH 升高 0.65 和 0.73 个单位,淋溶液 pH 整体趋势为 CO>BC>ZE>KB。其原因是在淋溶过程中,生物炭中的碱性物质(如 OH⁻、SiO₃²⁻、CO₃²⁻)^[19] 逐步释放出来,大量的 Ca²⁺、Mg²⁺ 等碱性阳离子及其表面具有的含氧基团,会消耗淋溶液中大部分的 H⁺,并且沸石为微碱性矿物,向土壤中添加沸石可提高土壤碱度,导致滤液 pH 上升^[20],而沸石和生物炭相结合,提升了生物炭的稳定性,^[21]使得 pH 稳定升高。但在 pH=4.5 模拟酸雨条件下,则是添加 BC 淋溶液 pH 最高,相较于 KB 平均升高了 0.45 个单位。添加 CO 则是介于 ZE 和 BC 之间,原

因可能是在模拟 pH=4.5 酸雨时,CO 只是沸石和生物炭的混合,二者没有发挥协同作用,而是生物炭在发挥主要作用,因此该组的 pH 介于两者之间。

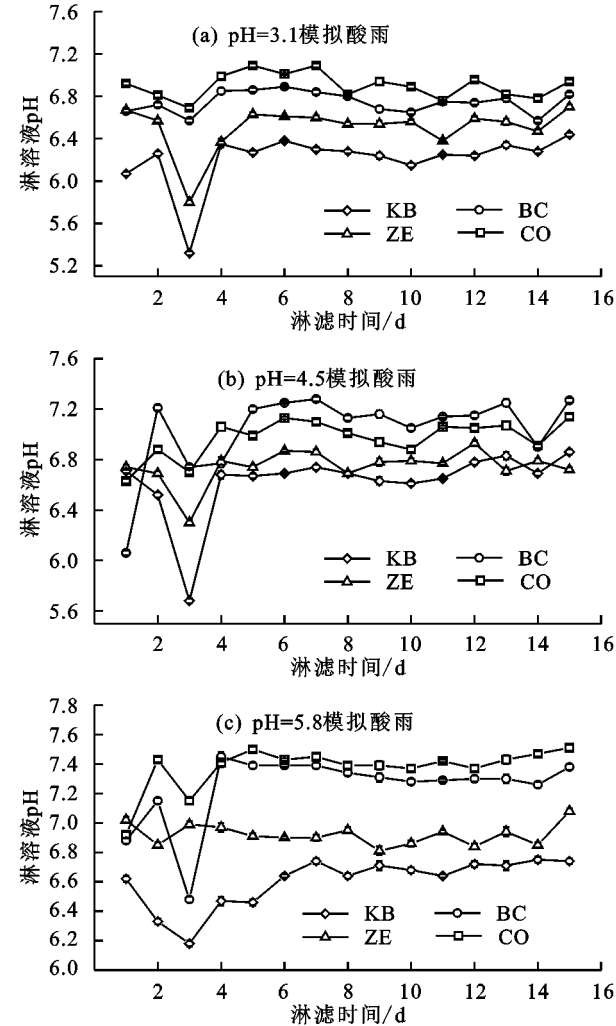


图 2 淋溶液 pH 随淋溶体积变化

2.2.2 淋溶后土壤 pH 淋滤土壤前后 pH 变化见图 3。从图 3 可以看出,在模拟酸雨 pH=3.1 时,淋滤后土壤 pH 普遍降低,而在 pH=4.5 和 pH=5.8 时,淋滤后土壤 pH 都呈上升的趋势。可能是因为 pH=3.1 模拟酸雨酸性太强,土壤原有的缓冲性能不足以平衡酸雨带来的变化,使得淋溶后土壤 pH 呈现降低状态。但添加 BC、ZE、CO 能够有效缓解这种降低状态,分别使得土壤 pH 从 5.36 上升到 5.64,5.44,5.40。在模拟酸雨 pH=4.5 和 pH=5.8 时,添加改良剂(BC、ZE、CO)可以有效的缓解土壤的酸性使得淋滤后土壤 pH 升高,分别使得土壤 pH 升高了 0.27,0.10,0.20 和 0.26,0.10,0.23 个单位,淋滤后土壤 pH 表现为 BC>CO>ZE>KB,添加 CO 对土壤 pH 的作用效果大于添加 ZE 的,表明 CO 对土壤 pH 的影响主要是生物炭在发挥作用而不是沸石。

2.3 改良剂对重金属的淋溶效果

2.3.1 Cd 的淋溶效果 添加改良剂后淋溶液 Cd 累

计淋溶量见图 4, Cd 累计淋溶量在不同 pH 和不同改良剂条件下, 随时间的变化趋势基本相同, 表现为初期快速释放和后期慢速释放的 2 个过程, 这与图 2 淋溶液 pH 变化相似。由表 2 中 Cd 的形态分析可知, 初期快速释放是因为土壤中 Cd 主要以弱酸提取态(占总量的 43.0%)为主, 在淋溶过程中容易发生迁移。在模拟酸雨 pH=(3.1, 4.5, 5.8) 时, 空白处理 Cd 淋溶总量分别为 2.02, 2.00, 1.78 mg/L, pH 越低 Cd 的溶出量越高, 表明酸雨会增加 Cd 进入到生态系统的风险。相比于 KB, 改良剂(BC、ZE、CO) 的添加均降低 Cd 的溶出, Cd 淋溶总量分别降低 21.3%~27.4%, 19.6%~32.7%, 27.6%~38%。在 pH=4.5 和 pH=5.8 时, 添加 CO 对 Cd 的滞留作用更明显, 并且生物炭对 Cd 修复率高于沸石, Cd 的淋溶总量表现为 CO<BC<ZE<KB。沸石和生物炭降低 Cd 的累计淋溶总量, 一方面是因为沸石和生物炭均为土壤提供碱度, 增加土壤 pH, 使得土壤胶体负电荷增加, 增强对 Cd²⁺ 的吸附作用, 促进 Cd 形成碳酸盐结合态沉淀物过程的发生^[22]; 另一方面, 生物炭和沸石加入土壤后阳离子交换过程始终存在, 对 Cd²⁺ 的固定有重要作用。另外生物炭表面具有一OH、C—O、C=O 等含氧官能团, 这些官能团易与 Cd²⁺ 发生离子交换和络合作用。在 pH=4.5 和 pH=5.8 时, 复合改良剂的效果优于单一改良剂, 原因可能是生物炭孔隙结构发达, 同沸石结合在一起, 沸石进入生物炭孔隙内部, 与生物炭形成更稳定的孔隙结构, 使得 Cd²⁺ 能够更稳定存在土壤中。

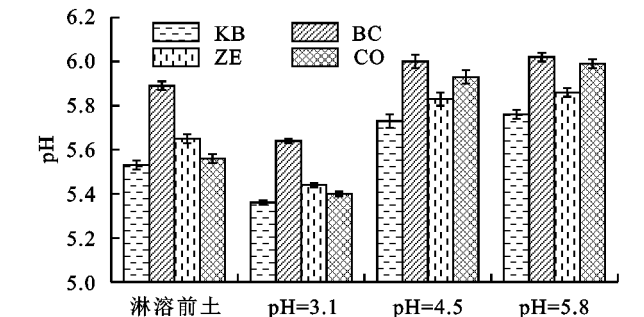


图 3 污染土壤淋溶前后 pH 的变化

2.3.2 Pb 的淋溶效果 Pb 随淋溶时间的累积量见图 5, Pb 累计淋溶量随时间变化趋势与 Cd 基本相同, 表现为初期快速释放和后期慢速释放 2 个过程。在模拟酸雨 pH=(3.1, 4.5, 5.8) 时, 空白处理 Pb 淋溶总量分别为 16.57, 15.59, 15.58 mg/L, 在模拟 pH=3.1 酸雨条件下, Pb 淋出量明显升高, 表明酸雨会增加 Pb 的淋出风险。从图 5 可以看出, 添加改良剂对 Pb 有很大的固定作用, 添加 BC、ZE、CO 后 Pb 淋溶总量分别降低 15.2~29.1, 24.7%~32.8%, 23.6%~36.0%。在 pH=4.5 和 pH=5.8 的时, 添加 CO 对

Pb 的固定效果均优于单独添加 BC 和 ZE 的。这是因为生物炭和沸石表面富含 Fe、Al 等离子^[23], 这些离子易于 Pb 整合形成氢氧化物沉淀, 加上沸石和生物炭的独特结构, 两者结合起来形成离子交换吸附柱, 更易于与重金属离子发生离子交换作用^[24]。另外在 pH=5.8 条件下, CO 处理组的淋溶液 pH 高于 BC 和 ZE, 这有利于 Ca₂Pb₈(PO₄)₆(OH)₂ 和 Pb₅(PO₄)₃OH 的形成。但在 pH=3.1 模拟酸雨条件下, 单独添加 ZE 的效果最好, 可能在模拟极酸条件下沸石对固定 Pb 处于优势地位。

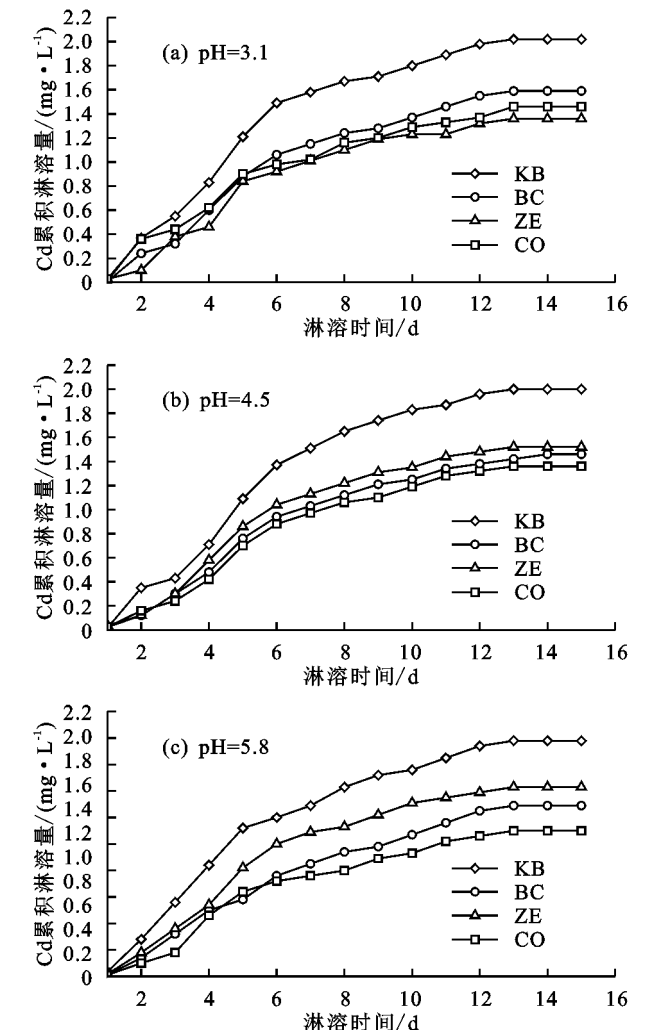


图 4 Cd 随淋溶时间累积量

2.3.3 W 淋溶效果 添加改良剂对 W 淋溶总量见图 6, 在模拟 pH=3.1 酸雨条件下添加改良剂对 W 淋溶总量无显著影响, 可能是因为此时淋溶液 pH 处于微酸性条件下(pH 为 5.32~6.96), W 以聚合态形式存在, 迁移率低^[25]。在模拟 pH 为 4.5 和 5.8 酸雨条件下, 空白对照 W 淋溶总量为 154.1, 169.8 ug/L, 添加改良剂(BC、ZE、CO) 后 W 淋溶总量为 196.4, 144.9, 148.2 ug/L 和 223.6, 138.3, 162.7 ug/L, 单独添加 BC 增加 W 的溶出, 这意味着单独添加 BC 可能会对特定的重金属污染土壤构成威胁, 有研究^[26]表

明,生物炭的添加会活化土壤中的阴离子。BC 处理活化 W 也可能和淋溶液的 pH 有关,由图 2 可知,在 pH=5.8 模拟酸雨条件下,添加 BC 使得淋溶液处于微碱性状态,这时 W 以钨酸根离子形式存在,增加 W 的迁移性^[25]。而添加改良剂(ZE 和 CO)均降低了 W 的淋溶总量,表明添加复合改良剂 CO 时 W 的固定化主要由沸石控制,而不是生物炭。Siljeg 等^[27]发现,W 同 As 类似可以吸附在沸石表面的氢氧化铁上,从沸石的元素组成来看,沸石有较高含量的 Fe,沸石表面的铁可以转化为氢氧化铁,质子化过程后带正电,金属阴离子可被氢氧化铁吸附,形成钨酸盐,从而降低 W 的迁移性。

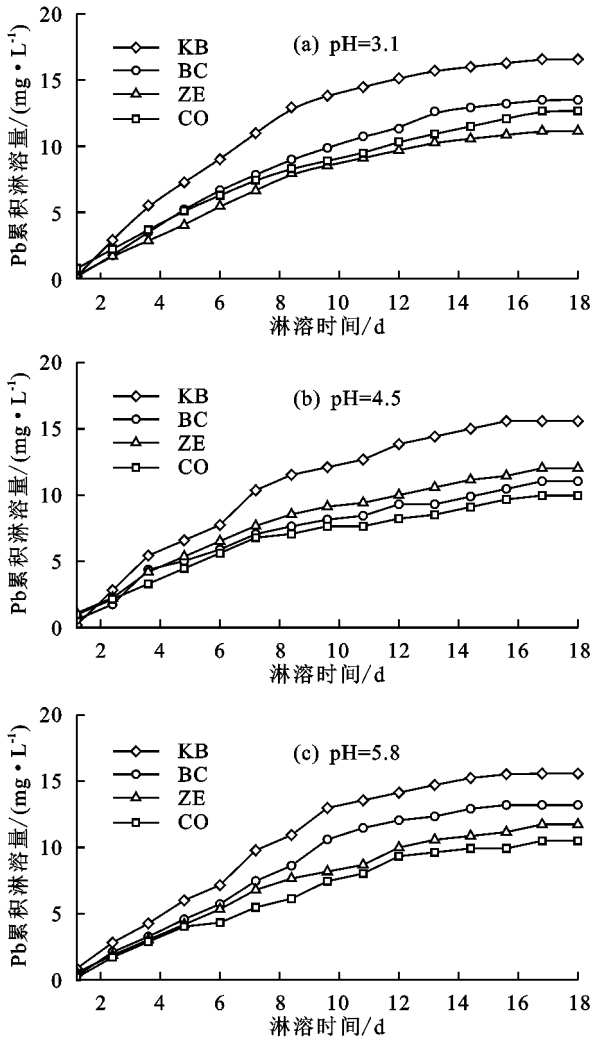


图 5 Pb 随淋溶时间的累积量

2.4 重金属形态变化

重金属形态是影响重金属迁移转化的重要因素,重金属的弱酸提取态,对环境变化敏感,容易被植物吸收,具有很大的迁移性。淋溶后土壤 Cd、Pb、W 的 4 种形态占比见图 7。

由表 3 可知,初始土壤中 Cd 以 F1 为主(占总量的 43.0%),该形态具有较高的迁移力,对环境易造成较大的危害,经过模拟酸雨淋溶后重金属 Cd 形态发

生了变化。在 pH 为 3.1,4.5,5.8 模拟酸雨条件下,与对照组相比,添加改良剂(BC、ZE、CO)分别使得 Cd 的 F1 降低 6%~15%,6%~8%,7%~13%,F4 增加 7%~10%,5%~9%,7%~10%。其中在模拟酸雨 pH=3.1 时,添加 BC、ZE、CO 使得 F1 从 47% 分别下降到 41%,40%,40%;F4 从 11% 上升到 16%,20%,17%。在模拟酸雨 pH=4.5 时,使得 F1 从 52% 下降到 37%,40%,37%;F4 从 10% 上升到 20%,17%,17%;在模拟酸雨 pH=5.8 时,使得 F1 从 49% 下降到 37%,41%,36%,F4 从 12% 上升到 17%,18%,22%。但对 F2 和 F3 变化不大,表明在模拟酸雨条件下,添加改良剂(BC、ZE、CO)有利于使 Cd 从 F1 向更稳定的 F4 形态转移。

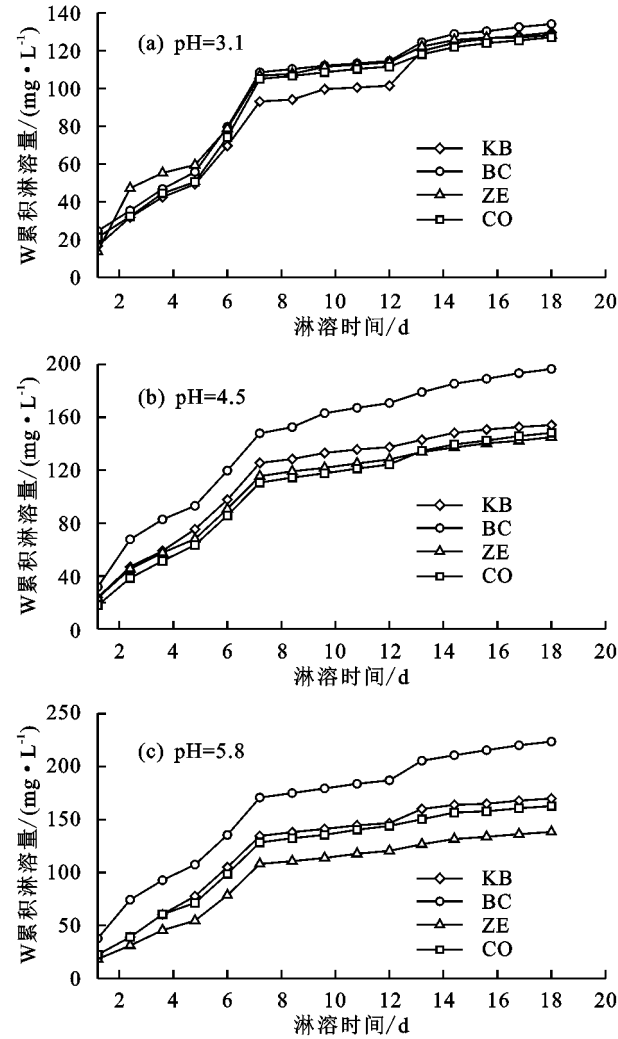


图 6 W 随淋溶时间的累积量

与 Cd 不同,初始土壤重金属 Pb 形态含量以可还原态为主(占总量的 47.7%),相较于 KB,添加改良剂(BC、ZE、CO)后 Pb 的 F2 形态分别降低 4%~19%,7%~14%,5%~18%,使得 F4 增加 7%~22%,7%~20%,5%~22%。其中在模拟酸雨 pH=4.5 时效果最为明显,使得 F2 形态从 49% 下降到 30%,35%,41%,使得 F4 从 27% 上升到 49%,44%,37%。

W 是一种很独特的金属,pH 对 W 迁移有很强的控制作用。由表 3 可知,初始土壤中 W 的形态占比顺序为 F4>F3>F2>F1,W 以 F4 为主,W 的 F1 含量最低,经过 15 天淋溶后,模拟 pH=3.1 和 pH=4.5 模拟酸雨条件下,土壤中 W 处于较酸环境,在微酸及酸性条件下,钨酸盐趋向聚合成偏钨酸盐^[25],此时 W 处于较安全状态。

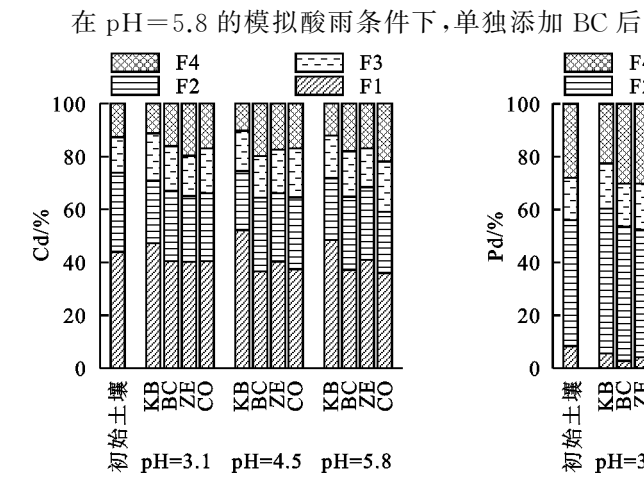
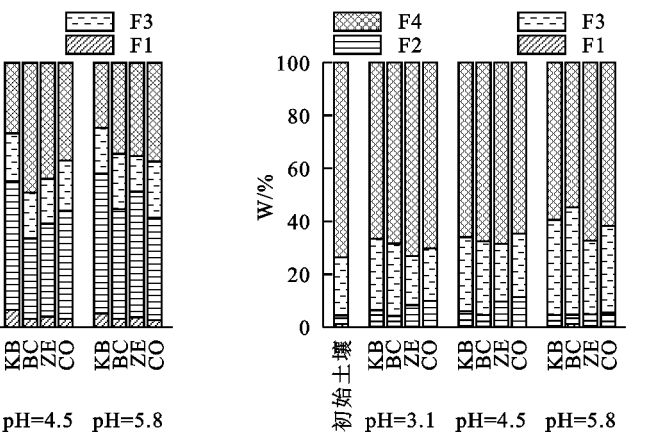


图 7 重金属形态变化

W 的 F4 形态占比减少 4%,而添加 ZE 和 CO 使得 F4 形态占比分别从 59%上升到 67%,62%,增加 8%和 3%。添加 BC 后 W 的 F1 含量(0.72 mg/kg)相较于 KB 的 F1 含量(0.26 mg/kg)增加 64.4%,添加 CO 后 W 的 F1 含量(0.20 mg/kg)相较于 KB 的 F1 含量(0.26 mg/kg)降低 21.6%。这也进一步证实在一定 pH 条件下添加复合改良剂 W 的固定化主要由沸石控制,而不是生物炭。



3 结论

(1)酸雨增加了重金属的溶出风险,pH 越低风险越大。添加改良剂有效的提高土壤的酸缓冲能力,平均分别使得淋溶液 pH 增加 0.53,0.23,0.58 个单位,使得淋溶后土壤 pH 平均增加 0.27,0.09,0.17 个单位。

(2)pH=4.5 和 pH=5.8 模拟酸雨淋溶后,生物炭联合沸石处理 Cd 和 Pb 的淋溶液总量明显低于未处理土壤,相较于空白分别降低 32.1%,38.0%和 36.0%,32.7%。BCR 形态占比分析进一步证实,生物炭配施沸石能将 Cd、Pb 从活泼态转化为稳定态,分别使得 Cd、Pb 的残渣态增加 7%~10%,5%~22%。

(3)W 和 Cd、Pb 不同,在 pH=3.1 条件下,添加改良剂对 W 淋溶总量均无显著影响,在模拟酸雨 pH=4.5 和 pH=5.8 时,单独添加生物炭使得 W 淋溶总量增加 44.3,53.8 μg/L,但生物炭联合沸石处理使得 W 淋溶总量降低 6.0,7.1 μg/L。BCR 形态分析表明,生物炭配施沸石使得 W 残渣态相较于空白增加 3%。

综合表明,在 Pb、Cd、W 同时受污染的情况下,生物炭联合沸石能弥补单施生物炭活化 W 的不足,更有效防止酸雨条件下污染土壤 Pb、Cd、W 的淋溶流失,可为后期钨矿区重金属污染防治提供参考。

参考文献:

[1] 李晓欣,胡春胜,程一松.不同施肥处理对作物产量及土壤中硝态氮累积的影响[J].干旱地区农业研究,2003,21(3):38-42.

[2] 王琳,吉蔚群.江西省酸雨现状调查[J].江西科学,2004(5):382-385.

[3] 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.

[4] 李梦柯,周丹,高震,等.稻壳生物炭对污染土壤中稀土元素生物有效性的影响[J].中国环境科学,2018,38(10):3823-3832.

[5] Li Y, Liu X G, Wu X H, et al. Effects of biochars on the fate of acetochlor in soil and on its uptake in maize seedling[J]. Environmental Pollution, 2018, 241: 710-719.

[6] He L Z, Zhong H, Liu G X, et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China[J]. Environmental Pollution, 2019(Part A): 846-855.

[7] Yang F, Zhao L, Gao B, et al. The interfacial behavior between biochar and soil minerals and its effect on biochar stability[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50(5): 2264-2271.

[8] 陶权,姚景,何树福,等.模拟酸雨条件下改性沸石对污染土 Pb、Zn 的淋溶效应[J].水土保持学报,2015,29(5):304-308.

[9] Zheng X J, Chen M, Wang J F, et al. Ecological risk assessment of heavy metals in the vicinity of Tungsten Mining Areas, Southern Jiangxi Province[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2020, 29(6): 665-679.

[10] 王丽,张丽娟,易皓,等.中国南方某钨矿污染区叶菜类

- 蔬菜中重金属含量分布状况及健康风险评价[J].中国农村水利水电,2015(3):71-75.
- [11] 何纪力,徐光炎,朱惠民,等.江西省土壤环境背景值研究[M].北京:中国环境科学出版社,2006:314.
- [12] 黄兆琴,张乃文,刘霞.稻壳生物炭的制备及性质表征[J].广州化工,2018,46(12):40-43.
- [13] Zhong M D, Liu X M, Wu J J, et al. Impacts of simulated acid rain on recalcitrance of two different soils[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(6):4216-4224.
- [14] 陈梦成,罗晶,许开成.江西省酸雨特征分析及预测模型[J].环境科学与技术,2014,37(10):167-170.
- [15] 杜森,高祥照.土壤分析技术规范[M].2版.北京:中国农业出版社,2006:256.
- [16] 陈守莉,孙波,王平祖,等.污染水稻土中重金属的形态分布及其影响因素[J].土壤,2007,39(3):375-380.
- [17] 蔡彦明,师荣光,张浩,等.土水界面污染物迁移转化的影响机制研究[J].安徽农业科学杂志,2009,37(2):800-804.
- [18] 王芳,蒋新,王代长,等.模拟酸雨作用下红壤中 Cu^{2+} 的释放动力学[J].环境化学,2003,22(4):340-344.
- [19] Xia S, Song Z L, Jeyakumar P, et al. Characteristics and applications of biochar for remediating Cr(VI)-contaminated soils and wastewater[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020, 42(18):1543-1567.
- [20] Mosley L, Willson P, Hamilton B, et al. The capacity of biochar made from common reeds to neutralise pH and remove dissolved metals in acid drainage[J]. Environmental Science Pollution Research, 2015, 22(19):15113-15122.
- [21] Li F Y, Cao X D, Zhao L, et al. Effects of mineral additives on biochar formation: Carbon retention, stability, and properties[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(19):11211-11217.
- [22] Tsai C C, Chang Y F, Hwang G S, et al. Impact of wood biochar addition on nutrient leaching and fertility in a rural ultisols of Taiwan[J]. Taiwanese Journal of Agricultural Chemistry and Food Science, 2013, 51(2):80-93.
- [23] Zheng X J, Chen M, Wang J F, et al. Assessment of zeolite, biochar, and their combination for stabilization of multimetal-contaminated soil[J]. ACS Omega, 2020, 5(42):27374-27382.
- [24] 王金明,易发成.浙江天然沸石对 Cs^+ 的吸附性能研究及其晶体结构表征[J].硅酸盐通报,2010,48(3):670-675.
- [25] Koutsospyros A, Braidia W, Christodoulatos C, et al. A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(1):1-19.
- [26] Beesley L, Marmiroli M, Pagano L, et al. Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.)[J]. Science of the Total Environment, 2013, 454:598-603.
- [27] Šiljeg M, Foglar L, Gudelj I. The removal of arsenic from water with natural and modified clinoptilolite[J]. Chemistry and Ecology, 2012, 28(1):75-87.
- (上接第 318 页)
- [27] 王燕,斯庆毕力格,贾旭,等.基于多重分形的半干旱区弃耕农田土壤粒径分布特征[J].干旱区研究,2018,35(4):804-812.
- [28] 许冬梅,许新忠,王国会,等.宁夏荒漠草原自然恢复演替过程中土壤有机碳及其分布的变化[J].草业学报,2017,26(8):35-42.
- [29] 陈敏,宝音陶格涛.半干旱草原区退化草地改良的试验研究[J].草业科学,1997,14(6):28-30.
- [30] 李景刚,贾树海,赵国平.围栏封育对退化草原土壤性质的影响[J].安徽农业科学,2010,38(1):280-282.
- [31] 赵勇钢,赵世伟,华娟,等.半干旱典型草原区封育草地土壤结构特征研究[J].草地学报,2009,17(1):106-112.
- [32] 王英舜,师桂花,许中旗,等.锡林郭勒放牧草地封育后植被恢复过程的研究[J].草业科学,2010,27(8):10-14.
- [33] 高英志,韩兴国,汪诗平.放牧对草原土壤的影响[J].生态学报,2004,24(4):790-797.
- [34] 赵威,王征宏.植物的补偿性生长[J].生物学通报,2008,43(3):12-13.
- [35] Cheng J M, Wei L, Jing G H, et al. Long-term grazing exclusion effects on vegetation characteristics, soil properties and bacterial communities in the semi-arid grasslands of China[J]. Ecological Engineering, 2016, 97:170-178.