

引用格式:王金航,刘家豪,谭笑,等. 镁渣对污染土壤中 Cd、Pb 的稳定化效果研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020,47(2):8-16.

WANG JinHang, LIU JiaHao, TAN Xiao, et al. Stabilizing effect of magnesium slag on Cd and Pb in polluted soil[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(2):8-16.

## 镁渣对污染土壤中 Cd、Pb 的稳定化效果研究

王金航<sup>1</sup> 刘家豪<sup>1</sup> 谭笑<sup>1</sup> 张杰<sup>1</sup> 魏文侠<sup>2</sup> 王斌<sup>3</sup> 李曙光<sup>4</sup> 林爱军<sup>1,3,\*</sup>

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 轻工业环境保护研究所 工业场地污染与修复北京市重点实验室, 北京 100089; 3. 北京化工大学 秦皇岛环渤海生物产业研究院, 秦皇岛 066000; 4. 秦皇岛晶科环保设备有限公司, 秦皇岛 066004)

**摘要:**以外源添加重金属污染物镉(Cd)、铅(Pb)的酸性黄棕壤为研究对象,考察镁渣对污染土壤中 Cd、Pb 的稳定化效果。镁渣采用硫酸和磷酸二氢钾两种改性手段进行处理,运用 X 射线衍射分析仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、比表面积分析仪(BET)、扫描电子显微镜(SEM)等表征手段对改性前后的镁渣进行分析。将镁渣以 1%、3%、5% 的添加量(质量分数)加入到 Cd、Pb 污染的土壤中,采用二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法和改进的 Community Bureau of Reference (BCR)连续提取法研究镁渣对土壤 Cd、Pb 生物有效态和赋存形态的影响,为镁渣应用于土壤 Cd、Pb 的稳定化修复提供理论依据。结果表明:通过改性处理可以显著提高镁渣的比表面积,其中盐改性镁渣比表面积最大为 80.65 m<sup>2</sup>/g。在稳定化实验中,未改性镁渣、酸改性镁渣、盐改性镁渣均可提升土壤 pH 值,并显著降低土壤中生物有效态 Cd、Pb 含量。对土壤中 Cd、Pb 赋存形态进行分析,发现添加未改性镁渣、盐改性镁渣可显著降低酸提取态 Cd 含量,将酸提取态 Cd 向可还原态和可氧化态转化;添加盐改性镁渣可显著降低酸提取态和可还原态 Pb 含量,将酸提取态和可还原态 Pb 向可氧化态和残渣态转化。添加 1% 未改性镁渣时,污染土壤中 Cd 稳定化效果最好,Cd 迁移能力最低;添加 5% 盐改性镁渣时,污染土壤中 Pb 稳定化效果最好,Pb 迁移能力最低。

**关键词:** 镁渣; 污染土壤; Cd 污染; Pb 污染; 稳定化

**中图分类号:** X53 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.02.002

### 引言

土壤镉(Cd)、铅(Pb)污染问题是我国目前面临的重要土壤环境问题之一<sup>[1]</sup>。2014 年我国环境保护部和国土资源部联合发布了《全国土壤污染状况调查公报》(以下简称《公报》),《公报》显示我国土壤污染问题十分严重,全国土壤总的点位超标率为 16.1%,其中以 Cd、Pb 为代表的无机污染物超标点位占全部超标点位的 82.8%。土壤中的 Cd、Pb

会以直接或间接方式被动植物吸收,Cd、Pb 浓度超标不但会影响植物发育,还会积累在植物体内,通过食物链进入人体,对人类健康造成危害<sup>[2-3]</sup>。所以采用安全有效的修复技术对 Cd、Pb 污染土壤进行修复具有十分重要的意义。

目前 Cd、Pb 污染场地修复主要依据总量消减和赋存形态转化两种原理,修复措施主要分为 4 类: 1) 物理修复,包括电动修复、热脱附、玻璃固化等; 2) 化学修复,包括淋洗、萃取、固化/稳定化等; 3) 生物修复,包括动物、植物和微生物修复等; 4) 农业生态修复,包括改变耕作制度、调整作物品种类型、农药化肥的合理使用等<sup>[4]</sup>。固化/稳定化修复技术通过改变土壤中 Cd、Pb 的赋存形态,来降低其在环境中的迁移能力和生物有效性,具有操作方便、成本低、效果好、适合于大面积的利用和推广等优点<sup>[5]</sup>。目前主要的固化/稳定化材料有黏土矿物、含磷材

收稿日期: 2019-11-11

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0801503); 中央高校基本科研业务费(PT1906); 秦皇岛海洋经济创新发展示范项目

第一作者: 男,1997 年生,硕士生

\* 通信联系人

E-mail: linaj@mail.buct.edu.cn

料、碱性材料和有机材料等<sup>[6]</sup>。

镁渣是炼镁生产过程中产生的一种固体废物<sup>[7]</sup>。镁渣的资源化利用途径主要是作为水泥材料和建材添加剂,在农业方面的利用鲜有研究。李咏玲等<sup>[8]</sup>研究发现镁渣中的重金属主要以稳定的残渣态和有机态存在,即使在最不利条件下,重金属的浸出毒性依然很小。此外镁渣中还有许多对植物有益的元素,例如钙、硅、镁、铁等,具有农业资源化利用前景。但镁渣 pH 值较高,在使用过程中可能会对环境产生不利影响,所以镁渣的农业资源化利用需展开全面的效益分析及风险评估<sup>[8]</sup>。本文基于镁渣在农业资源化利用方面的需求展开探索,对镁渣进行改性处理,采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、X 射线衍射分析仪 (XRD)、比表面积分析仪 (BET)、扫描电子显微镜 (SEM) 等表征手段研究镁渣改性后的物相组成和结构变化,分析改性镁渣对土壤 Cd、Pb 的吸附特性与赋存形态的变化,旨在为镁渣作为环境友好型修复材料使用提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验原料和仪器

#### 1.1.1 实验原料

供试土壤,采自湖南株州市朱亭镇兴台村某场地表层土壤 (0~20 cm),土壤类型为酸性黄棕壤,室温下 ((25±2) °C) 风干备用;供试镁渣,来源于河南某镁业公司,其成分 (质量分数) 为 CaO 57.01%、SiO<sub>2</sub> 32.2%、MgO 5.81%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.99%、K<sub>2</sub>O 0.01%、Na<sub>2</sub>O 0.001%;盐酸、乙酸、硫酸、硝酸、硝酸镉、硝酸铅、醋酸铵、磷酸二氢钾、氢氧化钠,均为分析纯,北京化工厂;盐酸羟胺,分析纯,天津市福晨化学试剂厂。

外源重金属污染土壤:供试土壤研磨后过 2 mm 孔径标准筛,加入 0.3 g/L Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 56.9 g/L Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液各 100 mL,采用称重法补充去离子水,维持土壤含水率为 20%,老化 28 d,自然风干,磨细备用。外源添加 Cd、Pb 的实验土壤基本理化性质见表 1,其 Cd、Pb 含量 (质量分数,下同) 远超《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB15618—2018) 中的风险筛选值 (0.3 mg/kg、70 mg/kg, pH ≤ 5.5),分别是土壤污染风险筛选值

的 14.73、16.26 倍。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the soil sample

pH 值	有机碳含量/ (g·kg <sup>-1</sup> )	总氮含量/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	总磷含量/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	总镉含量/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	总铅含量/ (mg·kg <sup>-1</sup> )
4.65	30.60	3000	950	4.42	1138.1

#### 1.1.2 实验仪器

Optima 5300 DV 型电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES),美国 Perkin Elmer 公司;D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪,德国 Bruker 公司;Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;ASAP 2460 型比表面积分析仪,上海麦克默瑞提克仪器有限公司;SU-8010 型冷场发射扫描电子显微镜,日本日立公司。

### 1.2 改性镁渣的制备

#### 1.2.1 硫酸处理镁渣

称取 100 g 粒径为 0.15 mm 的镁渣,浸泡于体积分数 15% 的 1000 mL 硫酸溶液中,放入恒温振荡箱 (25 °C, 210 r/min) 中振荡 2 h 后过滤,过滤后的滤渣用去离子水洗涤至中性后于 105 °C 的烘箱中烘干至恒重,将烘干后的改性镁渣进行研磨,研磨后过 0.15 mm 孔径标准筛进行筛分,得到酸改性镁渣。

#### 1.2.2 磷酸二氢钾处理镁渣

称取 100 g 粒径 0.15 mm 的镁渣,浸泡于 1000 mL 浓度为 1 mol/L 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中,放入恒温振荡箱 (25 °C, 210 r/min) 中振荡 6 h 后过滤,用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值为 10 后,陈化 24 h 后将溶液过滤,滤渣用去离子水洗涤至中性后于 105 °C 的烘箱中烘干至恒重,将烘干的改性镁渣进行研磨,研磨后过 0.15 mm 孔径标准筛进行筛分,得到盐改性镁渣。

### 1.3 实验设计

稳定化实验设置 3 组,共 9 个处理,每个处理重复 3 次。依次为对照空白处理添加,未改性镁渣添加量 (质量分数,下同) 为 1%、3%、5%;酸改性镁渣添加量为 1%、3%、5%;盐改性镁渣添加量为 1%、3%、5%。取 50 g 模拟 Cd、Pb 污染土壤置于 100 mL 塑料离心管中,按上述比例将土壤与材料充分混合,于室温下采用称重法补充去离子水,维持土壤含水率为 20%,钝化培养 45 d,自然风干

后,磨细备用。

## 1.4 土壤中 Cd、Pb 的固定化机理分析

### 1.4.1 生物有效性测定

Cd、Pb 的生物有效态含量采用二乙三胺五乙酸 (DTPA) 方法进行测定<sup>[9]</sup>。

### 1.4.2 赋存形态测定

采用 1993 年欧洲共同体标准物质局提出的 Community Bureau of Reference (BCR) 连续提取法,分析经镁渣处理后土壤中 Cd、Pb 的赋存形态<sup>[10]</sup>。

## 1.5 数据处理与分析方法

在 SPSS 25.0 中对数据进行 Pearson 相关性分析和 Duncan 多重比较;图表制作运用 Origin 9.0。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镁渣材料的表征结果

#### 2.1.1 比表面积

3 种镁渣材料的比表面积如表 2 所示,从表中可以看出未改性镁渣的比表面积为  $1.47 \text{ m}^2/\text{g}$ ,改性后的 2 种镁渣比表面积与对照组相比有显著差异。其中盐改性镁渣比表面积最大,为  $80.65 \text{ m}^2/\text{g}$ ,是未改性镁渣的 54.86 倍。酸改性法可以改变镁渣晶体结构,使颗粒更加细小,从而提高比表面积;盐改性法经如下反应过程在镁渣表面生长羟基磷灰石,从而提高比表面积。

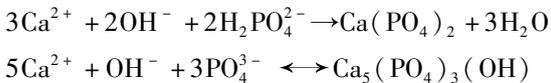


表 2 镁渣材料的比表面积

Table 2 Specific surface areas of magnesium slag materials

镁渣类型	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
未改性镁渣	$1.4689 \pm 0.0532^a$
酸改性镁渣	$47.2449 \pm 0.5524^b$
盐改性镁渣	$80.6456 \pm 0.3960^c$

表中同列标有不同小写字母表示各处理间差异显著 ( $p < 0.05$ )。

#### 2.1.2 XRD 分析

镁渣材料的 XRD 图谱如图 1 所示,其主要矿物组成为  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  和  $\text{MgCO}_3$ 。其中未改性镁渣检测出的物相主要为  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,由于 XRD 图谱的复杂性和检测限,并未检测到镁渣中 Al、K、Na 和重金属的结晶相,与李咏玲<sup>[11]</sup>的研究结果相似。酸改性镁渣物相的主要成分为  $\text{CaSO}_4$ ;盐改性镁

渣物相的主要成分为  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 。此外,由于镁渣在空气中暴露时间较长, $\text{MgCO}_3$ 也有所检出。

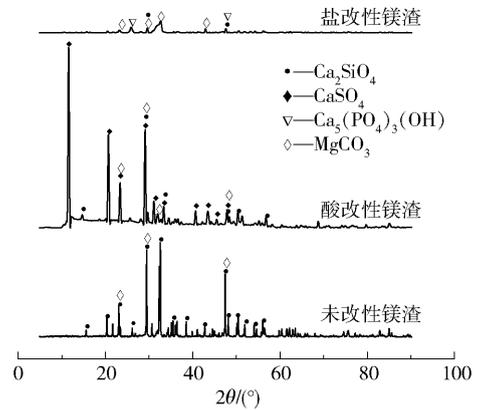


图 1 不同镁渣材料的 XRD 分析

Fig. 1 XRD patterns of different magnesium slag materials

#### 2.1.3 微观形貌

镁渣材料的扫描电镜图如图 2 所示,从图中可以看出:未改性镁渣的形状呈不规则块状,表面较为光滑,X 射线能谱仪 (EDS) 分析检出元素为 Ca、Si、Mg、O、C,其中 Ca、O、Si 质量分数分别为 43.6%、38.3%、12.1%,主要物相组成为  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ;酸改性镁渣呈现细小的棒状和不规则块状结构,EDS 检出元素为 Ca、Si、S、O 等,其中 O、Ca、S 质量分数分别为 54.6%、15.9%、13.1%,主要物相组成为  $\text{CaSO}_4$ ;盐改性镁渣呈现出更细小的不规则块状,且表面粗糙,EDS 检出元素为 Ca、Si、K、P、O 等,其中 O、Ca、P 质量分数分别为 39.9%、25.1%、11.3%,说明  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  已生长在镁渣表面。

#### 2.1.4 红外谱图

红外光谱可以提供 XRD 检测不到的结构信息,尤其是对晶格中的官能团特征提供证据。从镁渣的红外吸收谱(图 3)可以看出  $3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  处的宽吸收谱带为镁渣中结晶水和吸附水引起的吸收, $502$ 、 $562$ 、 $596 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收为  $\text{SiO}_4^{2-}$  的面外弯曲振动引起, $1103 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{SO}_4^{2-}$  对称伸缩, $1023 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为磷酸二氢盐对称伸缩<sup>[12]</sup>。据此可得未改性镁渣的主要成分为  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,酸改性镁渣的主要成分为  $\text{CaSO}_4$ ,盐改性镁渣的主要官能团为磷酸二氢盐,与镁渣的 XRD 分析结果一致。

### 2.2 镁渣材料对土壤 pH 值的影响

pH 值的改变会影响土壤中 Cd、Pb 的赋存形态

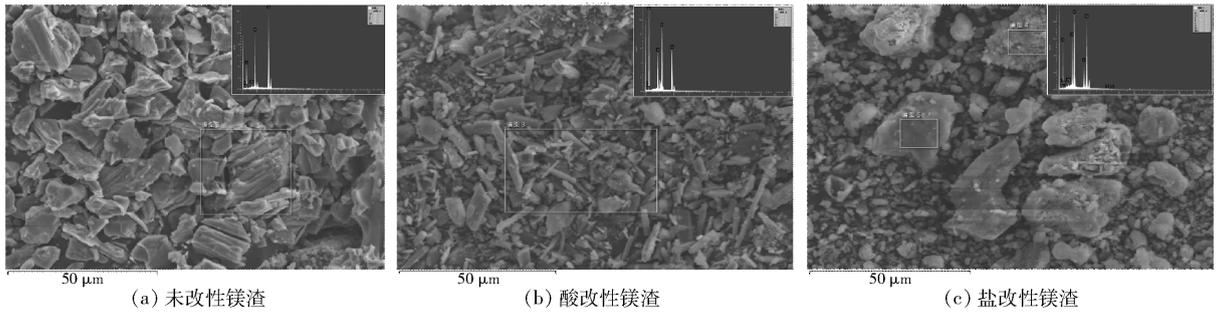


图 2 不同镁渣材料的扫描电镜图(插图为能谱分析结果)

Fig. 2 SEM images of different magnesium slag materials (inserts are the results of energy dispersive spectrum analysis)

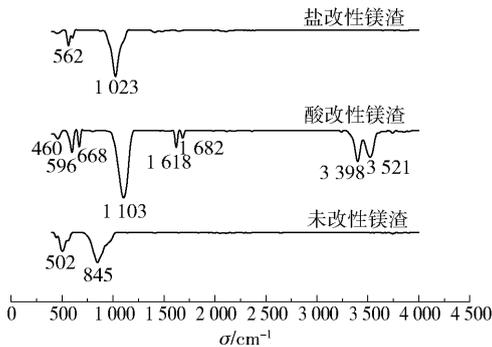


图 3 不同镁渣材料的红外吸收光谱

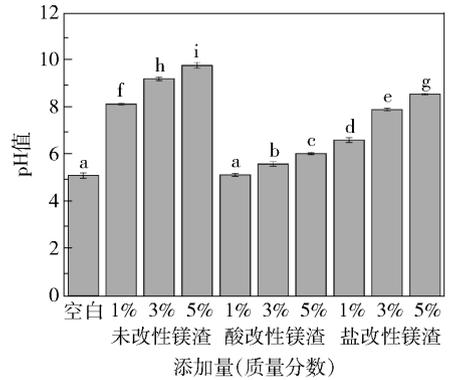
Fig. 3 Infrared absorption spectra of different magnesium slag materials

以及吸附-解吸、沉淀-溶解等过程,因此 pH 值是影响土壤 Cd、Pb 稳定化效果的重要因素之一<sup>[13]</sup>。土壤 pH 值升高,有助于 Cd、Pb 的稳定<sup>[14]</sup>。

添加不同比例的镁渣后,土壤 pH 值的变化如图 4 所示。可以看出,添加镁渣材料可以提高土壤 pH 值,且土壤 pH 值随着添加量的增加而提高,未改性镁渣、酸改性镁渣、盐改性镁渣的 Pearson 相关系数分别为 0.980 ( $p < 0.01$ ), 0.989 ( $p < 0.01$ ), 0.980 ( $p < 0.01$ )。其中未改性镁渣和盐改性镁渣对土壤 pH 值影响最大,在 5% 添加水平条件下 pH 值分别比对照组升高 4.69 和 3.45。未改性镁渣中的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  加入到土壤中后会发生水化反应生成水化  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  凝胶(C-S-H 凝胶),同时会产生氢氧根离子,从而提高土壤 pH 值;经硫酸改性后的镁渣主要成分为  $\text{CaSO}_4$ ,故加入土壤后 pH 值变化不明显;经磷酸二氢盐改性的镁渣主要成分为  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ,加入到土壤中会提高土壤 pH 值<sup>[15-16]</sup>。

### 2.3 镁渣材料对土壤中 Cd、Pb 生物有效性的影响

以 Cd、Pb 总量评价土壤污染水平可能会过高估计污染的危害,且不能反映其生物有效性,所以本



不同小写字母表示各处理间差异显著( $p < 0.05$ )。

图 4 不同比例镁渣材料对土壤 pH 值的影响

Fig. 4 Effect of different ratios of magnesium slag materials on soil pH

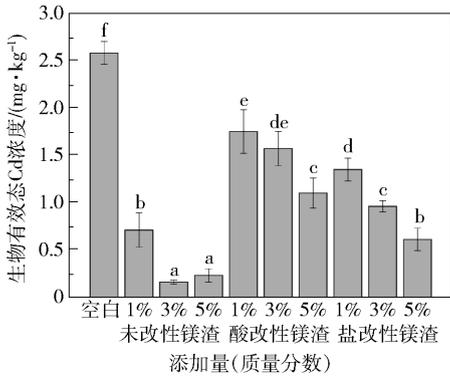
文采用 DTPA 提取法评估土壤中 Cd、Pb 的生物有效性(DTPA-Cd/DTPA-Pb)<sup>[17]</sup>。

#### 2.3.1 生物有效态 Cd

添加不同比例的镁渣后,土壤中生物有效态 Cd 浓度的变化如图 5 所示。可以看出,3 种镁渣材料在不同添加量下均显著降低了土壤中生物有效态 Cd 的浓度,稳定化效果随镁渣添加量的增加而提高,但未改性镁渣的稳定化效果在 3% 和 5% 添加量之间差异不显著。在所有处理中,未改性镁渣对 Cd 稳定化效果最好,生物有效态 Cd 浓度由 2.58 mg/kg 降低到 0.16 mg/kg;酸改性镁渣对 Cd 稳定化效果最差,生物有效态 Cd 浓度降低到 1.10 mg/kg。当添加量相同时,对 Cd 的稳定化效果由大到小为未改性镁渣 > 盐改性镁渣 > 酸改性镁渣。

#### 2.3.2 生物有效态 Pb

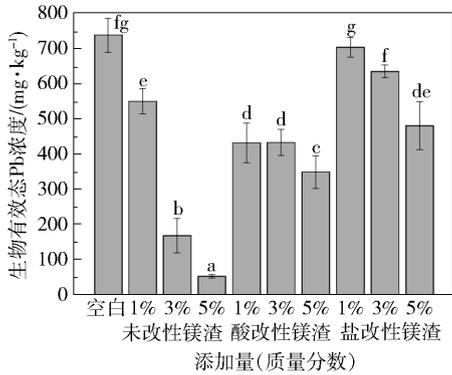
添加不同比例的镁渣后,土壤中生物有效态 Pb 浓度的变化如图 6 所示。可以看出,3 种镁渣材料在不同添加量条件下均可显著降低土壤中生物有效



不同小写字母表示各处理间差异显著( $p < 0.05$ )。

图5 不同镁渣材料对土壤 DTPA-Cd 的影响

Fig. 5 Effect of different magnesium slag materials on soil DTPA-Cd



不同小写字母表示各处理间差异显著( $p < 0.05$ )。

图6 不同镁渣材料对土壤 DTPA-Pb 的影响

Fig. 6 Effect of different magnesium slag materials on soil DTPA-Pb

态 Pb 的浓度,稳定化效果随镁渣添加量的增加而提高;在所有处理中,未改性镁渣对 Pb 的稳定化效果最好,生物有效态 Pb 浓度由 735.37 mg/kg 降低到 51.54 mg/kg;盐改性镁渣对 Pb 稳定化效果最差,生物有效态 Pb 浓度降低到 479.40 mg/kg。当添加量相同时,对 Pb 稳定化效果由大到小为未改性镁渣 > 酸改性镁渣 > 盐改性镁渣。

添加镁渣后土壤生物有效态 Cd、Pb 浓度的降低,一方面是由于镁渣的加入使土壤 pH 值发生改变,有利于氢氧化物的形成,从而降低土壤中生物有效态 Cd、Pb 的浓度<sup>[18]</sup>;另一方面是由于镁渣经改性处理后,暴露出大量可交换的阳离子,对 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 具有更强的吸附和离子交换能力<sup>[15]</sup>。

## 2.4 镁渣材料对土壤中 Cd、Pb 赋存形态的影响

### 2.4.1 Cd 形态分布

添加不同比例镁渣后,土壤中不同赋存形态 Cd

的含量(质量分数)变化如图 7 所示。与对照组相比可以看出,未改性镁渣可降低 Cd 酸提取态含量,增加可还原态与可氧化态含量;酸提取态降幅为 7% ~ 11%,添加量在 1% 处降幅最大;可还原态增幅为 2% ~ 4%,添加量在 5% 处增幅最大;可氧化态增幅为 1% ~ 8%,添加量在 1% 处增幅最大;残渣态无明显变化。酸改性镁渣可增加 Cd 酸提取态含量,降低可还原态含量;酸提取态增幅为 4% ~ 5%,添加量在 3% 处增幅最大;可还原态降幅为 4% ~ 6%,添加量在 5% 处降幅最大,可氧化态与残渣态变化不明显。盐改性镁渣可降低 Cd 酸提取态含量,提高可还原态、可氧化态含量;酸提取态含量随添加量的增加而降低,降幅为 20% ~ 63%;可还原态和可氧化态随添加量的增加而提高,增幅分别为 11% ~ 58%、0 ~ 4%;残渣态含量无明显变化。

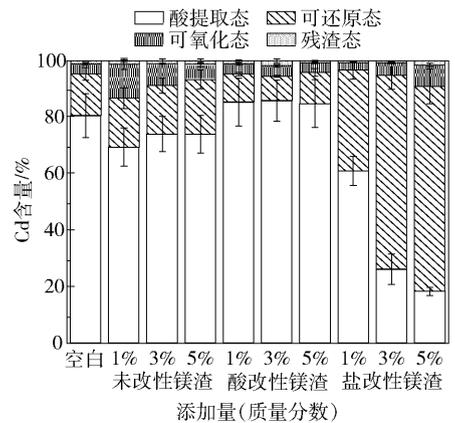


图7 不同添加量下土壤中各形态的 Cd 含量

Fig. 7 Percentage of various forms of cadmium in soil with different addition levels

以上结果表明,土壤中 Cd 主要以酸提取态存在,虽然未改性镁渣对生物有效态 Cd 含量的降低效果十分显著,但却是通过提高土壤 pH 值降低生物有效态 Cd 含量,对 Cd 赋存形态的变化无明显作用。盐改性镁渣通过将酸提取态 Cd 转化为可还原态 Cd 与可氧化态 Cd 以降低土壤中 Cd 的活性,Cd 的钝化效果优于未改性镁渣。镁渣经盐改性后表面被 Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) 包裹,对 Cd 的稳定化作用主要通过以下 3 种方式实现:1)Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) 中的 Ca 与 Cd 发生同晶取代反应,将 Cd 固定在晶格里;2)Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) 中的羟基与 Cd 发生络合作用;3)Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) 通过提高土壤 pH 值,将 Cd 转换成氢氧化物沉淀的形式<sup>[19]</sup>。在王晓丽等<sup>[20]</sup>的研究中发现,在土壤中掺杂羟基磷

灰石后残渣态 Cd 的质量分数变化不大,但随掺杂比例的加大,Cd 由可交换态向其他结合态转化的质量分数增加,本文结果与之相符。

#### 2.4.2 Pb 形态分布

添加不同比例镁渣后,土壤中不同赋存形态 Pb 的含量(质量分数)变化如图 8 所示。与对照组相比可以看出,未改性镁渣可提高 Pb 的酸提取态含量,降低可还原态含量;酸提取态含量随添加量的增加而提高,增幅为 0~3%;可还原态含量随添加量的增加而降低,降幅为 0~4%;可氧化态与残渣态无明显变化。酸改性镁渣可提高 Pb 酸提取态含量,降低可还原态含量;酸提取态含量随添加量的增加而提高,增幅为 1%~4%;可还原态含量随添加量的增大而降低,降幅为 1%~4%;可氧化态与残渣态无明显变化。盐改性镁渣可降低 Pb 酸提取态和可还原态含量,提高可氧化态及残渣态含量;随着添加量的增加酸提取态和可还原态含量逐渐降低,降幅分别为 1%~2%、0~6%;可氧化态和残渣态含量提高,增幅分别为 0~4%、0~2%。

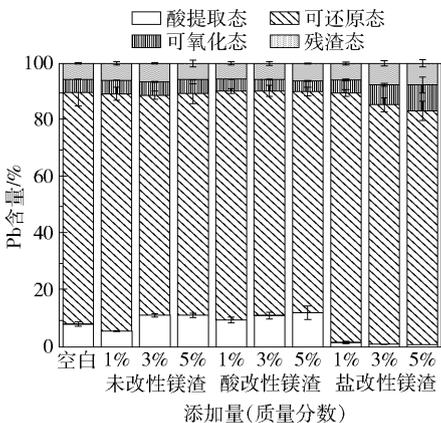


图 8 不同添加量下土壤中各形态的 Pb 含量

Fig. 8 Percentage of various forms of lead in soil with different addition levels

以上结果表明,土壤中 Pb 主要以可还原态存在,未改性镁渣和酸改性镁渣将 Pb 从可还原态向酸提取态转化;盐改性镁渣将 Pb 从酸提取态向可还原态、可氧化态以及残渣态转化。本文结果与雷鸣<sup>[21]</sup>的研究结果,即采用含磷物质可以使 Pb、Cd 交换态向其他难溶性的形态转化相符。

#### 2.4.3 Cd、Pb 迁移率

以  $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$  和  $F_4$  分别表示 Cd、Pb 的酸提取态、可还原态、可氧化态与残渣态含量,4 种形态的稳定性依次增强。 $F_1 + F_2$ 、 $F_3 + F_4$  分别代表 Pb、Cd 不稳定态含量与稳定态含量,以  $(F_3 + F_4)/(F_1 + F_2)$  评价 Pb、Cd 的迁移能力,该比值越大,其在土壤中的迁移能力越小,生态风险越低<sup>[22-23]</sup>。

由表 3 可知,Cd、Pb 的  $(F_3 + F_4)/(F_1 + F_2)$  值随镁渣材料的添加量升高而呈现不同的趋势。未改性镁渣对 Cd 稳定化效果最好,添加量为 1% 时,  $(F_3 + F_4)/(F_1 + F_2)$  达到最大值 0.15;酸改性镁渣对 Cd 稳定化效果最差,添加量为 3% 时,  $(F_3 + F_4)/(F_1 + F_2)$  达到最大值 0.06。盐改性镁渣对 Pb 稳定化效果最好,添加量为 5% 时,  $(F_3 + F_4)/(F_1 + F_2)$  达到最大值 0.20;酸改性镁渣对 Pb 稳定化效果最差,添加量为 1%、3%、5% 时,  $(F_3 + F_4)/(F_1 + F_2)$  值均为 0.11。

### 3 结论

(1) 改性后的镁渣比表面积大小次序为盐改性镁渣 > 酸改性镁渣 > 未改性镁渣,盐改性镁渣的比表面积为  $80.65 \text{ m}^2/\text{g}$ ,分别是未改性镁渣 ( $1.47 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和酸改性镁渣 ( $47.24 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 的 54.86 倍和 1.71 倍。

(2) 3 种镁渣均可提高土壤 pH 值,且 pH 值随添加量的增加而提高。未改性镁渣对土壤 pH 值提升效果最明显,可使 pH 值提升 3.03~4.67;酸改性

表 3 添加不同比例镁渣对土壤中 Cd、Pb 的迁移率的影响

Table 3 Effect of adding different proportions of magnesium slag on the mobility of Cd and Pb in soil

添加量/%	$(F_3 + F_4)/(F_1 + F_2)$					
	未改性镁渣 <sup>A)</sup>	酸改性镁渣 <sup>A)</sup>	盐改性镁渣 <sup>A)</sup>	未改性镁渣 <sup>B)</sup>	酸改性镁渣 <sup>B)</sup>	盐改性镁渣 <sup>B)</sup>
1	0.15 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.05 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.04 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.12 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.12 ± 0.01 <sup>a</sup>
3	0.10 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.06 ± 0.03 <sup>ab</sup>	0.05 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.13 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.02 <sup>b</sup>
5	0.07 ± 0.02 <sup>ab</sup>	0.04 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.12 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.20 ± 0.06 <sup>b</sup>

A—针对于 Cd; B—针对于 Pb; 上标不同小写字母表示各处理间差异显著 ( $p < 0.05$ )。

镁渣使 pH 值提升 0.03 ~ 0.93; 盐改性镁渣使 pH 值提升 1.5 ~ 3.45。

(3) 3 种镁渣均可有效降低 Cd、Pb 在土壤中的生物有效性。当添加量相同时, 对 Cd 的稳定化效果由大到小依次为未改性镁渣 > 盐改性镁渣 > 酸改性镁渣; 对 Pb 稳定化效果由大到小依次为未改性镁渣 > 酸改性镁渣 > 盐改性镁渣。添加 3% 未改性镁渣后的土壤对生物有效态 Cd 稳定化效果最好, 生物有效态 Cd 浓度由 2.58 mg/kg 降低到 0.16 mg/kg; 添加 5% 未改性镁渣后的土壤对生物有效态 Pb 稳定化效果最好, 生物有效态 Pb 浓度由 735.37 mg/kg 降低到 51.54 mg/kg。

(4) 供试土壤中 Cd 主要以酸提取态存在, Pb 主要以可还原态存在。添加未改性镁渣、盐改性镁渣可显著降低酸提取态 Cd 含量, 并将酸提取态 Cd 向可还原态和可氧化态转化; 添加盐改性镁渣可显著降低酸提取态和可还原态 Pb 含量, 并将酸提取态和可还原态 Pb 向可氧化态和残渣态转化。

(5) 添加 1% 未改性镁渣时 Cd 的迁移能力最低; 添加 5% 盐改性镁渣时 Pb 的迁移能力最低。

## 参考文献:

[1] CHEN H Y, TENG Y G, LU S J, et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 512/513: 143-153.

[2] 李春芳, 曹见飞, 吕建树, 等. 不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险[J]. *环境科学*, 2018, 39(12): 5628-5638.  
LI C F, CAO J F, LV J S, et al. Ecological risk assessment of soil heavy metals for different types of land use and evaluation of human health [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(12): 5628-5638. (in Chinese)

[3] 李嘉蕊. 基于土壤-作物-人体系统的耕地重金属污染评价和健康风险评估[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.  
LI J R. Heavy metal pollution assessment and health risk assessment of cultivated land based on soil-crop-human system [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019. (in Chinese)

[4] 曾东梅. 有机-无机复合稳定剂对土壤重金属稳定化处理的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2015.  
ZENG D M. Research on the stabilization treatment of heavy metal contaminated soil by organic-inorganic inte-

gration amendments [D]. Nanning: Guangxi University, 2015. (in Chinese)

- [5] 徐剑锋, 王雷, 熊瑛, 等. 土壤重金属污染强化植物修复技术研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2017, 7(3): 366-373.  
XU J F, WANG L, XIONG Y, et al. Research progress on strengthening phytoremediation technologies for heavy metals contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2017, 7(3): 366-373. (in Chinese)
- [6] MAHAR A, WANG P, LI R H, et al. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review [J]. *Pedosphere*, 2015, 25(4): 555-568.
- [7] HALMANN M, FREI A, STEINFELD A. Magnesium production by the pidgeon process involving dolomite calcination and MgO silicothermic reduction: thermodynamic and environmental analyses [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(7): 2146-2154.
- [8] 李咏玲, 梁鹏翔, 范远, 等. 镁渣的资源利用特性与重金属污染风险[J]. *环境化学*, 2015, 34(11): 2077-2084.  
LI Y L, LIANG P X, FAN Y, et al. The resource utilization characterization and heavy metals pollution risk of magnesium slags [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(11): 2077-2084. (in Chinese)
- [9] 中华人民共和国农业部. 土壤质量有效态铅和镉的测定 原子吸收法: GB/T 23739—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.  
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Soil quality—Analysis of available lead and cadmium contents in soils—Atomic absorption spectrometry: GB/T 23739—2009 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009. (in Chinese)
- [10] WEN J, YI Y J, ZENG G M. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 178: 63-69.
- [11] 李咏玲. 镁渣基缓释性硅钾肥的制备及性能研究[D]. 太原: 山西大学, 2016.  
LI Y L. Preparation and properties of slow releasing silicon-potash fertilizer by using magnesium slag [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2016. (in Chinese)
- [12] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶红外变换光谱分析[M]. 3

- 版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 490-500.
- WENG S F, XU Y Z. Fourier transform infrared spectroscopy [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016: 490-500. (in Chinese)
- [13] 米深深, 肖然, 王姣, 等. 添加方式对不同固化剂稳定土壤重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1946-1953.
- MI S S, XIAO R, WANG J, et al. Effects of different applications of soil remediation agents on heavy-metal stabilization in contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(8): 1946-1953. (in Chinese)
- [14] YANG J E, LEE W Y, OK Y S, et al. Soil nutrient bioavailability and nutrient content of pine trees (*Pinus thunbergii*) in areas impacted by acid deposition in Korea [J]. Environ Monit Assess, 2009, 157: 43-50.
- [15] 陈玉洁, 韩凤兰, 罗钊. 镁渣固化/稳定污酸渣中重金属铜和镉[J]. 无机盐工业, 2015, 47(7): 48-51.
- CHEN Y J, HAN F L, LUO Z. Solidification/stabilization of heavy metal Cu and Cd in waste acid residue by magnesium slag [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(7): 48-51. (in Chinese)
- [16] 杨胜香, 袁志忠, 李朝阳, 等. 湘西花垣矿区土壤重金属污染及其生物有效性[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1718-1724.
- YANG S X, YUAN Z Z, LI Z Y, et al. Heavy metal contamination and bioavailability in Huayuan manganese and lead/zinc mine land, Xiangxi [J]. Environmental Science, 2012, 33(5): 1718-1724. (in Chinese)
- [17] 李翔, 刘永兵, 程言君, 等. 稳定化处理对底泥利用后土壤重金属形态及蔬菜重金属含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1278-1285.
- LI X, LIU Y B, CHENG Y J, et al. Effects of stabilization on soil heavy metal fractions and vegetable heavy metal content under amendment with dredged river sediments [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(7): 1278-1285. (in Chinese)
- [18] 王林, 秦旭, 徐应明, 等. 污灌区镉污染菜地的植物阻隔和钝化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(11): 2111-2117.
- WANG L, QIN X, XU Y M, et al. Phytoexclusion and in-situ immobilization of cadmium in vegetable field in sewage irrigation region [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(11): 2111-2117. (in Chinese)
- [19] 刘弘禹, 张玉杰, 陈宁怡, 等. 羟基磷灰石表面特性差异对重金属污染土壤固化修复的影响[J]. 环境化学, 2018, 37(9): 1961-1970.
- LIU H Y, ZHANG Y J, CHEN N Y, et al. Effect of surface characteristics of hydroxyapatite on the remediation passivation effect of heavy metal contaminated soil [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(9): 1961-1970. (in Chinese)
- [20] 王晓丽, 杜显元, 王婷, 等. 不同比例羟基磷灰石对沉积物中重金属形态影响的比较[J]. 吉林大学学报(理学版), 2010, 48(4): 707-712.
- WANG X L, DU X Y, WANG T, et al. Comparative studies on effects of different dosages of hydroxyapatite on species transformation characteristics of heavy metals in the sediments [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2010, 48(4): 707-712. (in Chinese)
- [21] 雷鸣. 两种含磷物质对土壤重金属和砷向水稻迁移的影响[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2014.
- LEI M. Effect of two phosphorus-containing substances on migration of heavy metals and arsenic in soil to paddy [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2014. (in Chinese)
- [22] ZHANG J P, LI A, WANG A Q. Study on superabsorbent composite. VI. preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgit superabsorbent composite [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(2): 150-158.
- [23] 李琳佳, 夏建国, 唐泉, 等. 海泡石对污染土壤中铅的钝化效果[J]. 生态环境学报, 2019, 28(5): 1013-1020.
- LI L J, XIA J G, TANG X, et al. Immobilization of Pb in contaminated soil by sepiolite [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2019, 28(5): 1013-1020. (in Chinese)

# Stabilizing effect of magnesium slag on Cd and Pb in polluted soil

WANG JinHang<sup>1</sup> LIU JiaHao<sup>1</sup> TAN Xiao<sup>1</sup> ZHANG Jie<sup>1</sup> WEI WenXia<sup>2</sup> WANG Bin<sup>3</sup>  
LI ShuGuang<sup>4</sup> LIN AiJun<sup>1,3\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Beijing Key Laboratory of Industrial Land Contamination and Remediation, Environmental Protection Research Institute of Light Industry, Beijing 100089; 3. Qinhuangdao Bohai Biological Research Institute of Beijing University of Chemical Technology, Beijing University of Chemical Technology, Qinhuangdao 066000; 4. Qinhuangdao Jingke Environmental Protection Equipment Co., Ltd, Qinhuangdao 066004, China)

**Abstract:** Soil contaminated by heavy metals can cause phytotoxicity and risks to humans through the food chain. In this work the stabilizing effects of magnesium slag on Cd and Pb in acidic yellow brown soil with the exogenous heavy metal pollutants cadmium (Cd) and lead (Pb) were investigated. X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), specific surface area analysis (BET), scanning electron microscopy (SEM) and other methods were used to characterize the magnesium slag before and after modification. Mass fractions of magnesium slag of 1%, 3%, and 5% were added to soil samples contaminated by Cd and Pb. The diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) extraction method and the continuous extraction method from the enhanced Community Bureau of Reference (BCR) were used to study the effect of magnesium slag on the bioavailability and form of soil Cd and Pb, so as to provide a theoretical basis for the application of magnesium slag in the stabilization and remediation of soil Cd and Pb. The results show that the specific surface area of magnesium slag can be significantly increased by modification, and the maximum specific surface area of salt-modified magnesium slag was 80.65 m<sup>2</sup>/g. In the stabilization experiments, unmodified magnesium slag, acid-modified magnesium slag and salt-modified magnesium slag were found to increase soil pH and significantly reduce the content of bioavailable Cd and Pb in the soil. By analyzing the forms of Cd and Pb in the soil, it was found that the addition of unmodified magnesium slag and salt-modified magnesium slag significantly reduced the content of acid-extracted Cd and transformed acid-extracted Cd into reducible and oxidizable states, while salt-modified magnesium slag significantly reduced the content of acid-extracted and reducible Pb, and transformed acid-extracted and reducible Pb into oxidizable and residual states. Stabilization of Cd in the contaminated soil was maximized when 1% unmodified magnesium slag was added, and the migration capacity of Cd was the lowest. Stabilization of Pb in contaminated soil was maximized when 5% salt-modified magnesium slag was added, and the migration capacity of Pb was the lowest.

**Key words:** magnesium slag; contaminated soil; cadmium pollution; lead pollution; stabilization