

· 环境综合整治 ·

重金属污染土壤的无机固化稳定材料研究进展

姜 森¹, 王维业¹, 王一鹏¹, 赵庆良¹, 王 琪¹, 王 隆¹, 郑 振²

(1. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090;
2. 哈尔滨工业大学分析测试中心, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 无机固化稳定材料实用性强, 近年来成为国内外研究热点。文章从土壤中重金属的特点和环境风险出发, 总结了包括水泥、石灰/粉煤灰、黏土矿物、磷酸盐、金属氧化物在内的 5 种主要的无机固化稳定剂的研究及应用现状, 并分析了无机固化稳定剂的修复机理, 提出了未来固化稳定剂的发展方向。

关键词: 土壤修复; 重金属; 固化/稳定化; 无机材料

中图分类号: X53

文献标志码: A

DOI: [10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2021.04.001](https://doi.org/10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2021.04.001)

Research status of inorganic solidification/stabilization amendments for heavy metal-contaminated soil

JIANG Miao¹, WANG Weiye¹, WANG Yipeng¹, ZHAO Qingliang¹, WANG Kun¹, WANG Long¹, ZHENG Zhen²

(1. National Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Analyzing & Measuring Center, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Due to the strong usability of inorganic amendments for solidification/stabilization, they have become a research hotspot at home and abroad in recent years. Based on the characteristics and environmental risks of heavy metals in the soil, the research and application status of five main inorganic amendments including cement, lime/fly ash, clay minerals, phosphates, and metal oxides were summarized in the article. The restoration mechanisms of the main inorganic amendments were analyzed. The prospect for the inorganic amendments was also proposed.

Keywords: soil remediation; heavy metal; solidification/stabilization; inorganic amendments

CLC number: X53

在生态环境保护的大背景下, 土壤污染防治及管控受到广泛关注。党的十九大将土壤污染防治提高到一个新的高度, 提出强化土壤污染管控和修复的目标^[1]。2014 年《全国土壤污染状况公报》^[2]显示, 我国土壤总超标率为 16.1%, 以无机型的污染物为主, 重金属为土壤主要无机型污染物之一。重金属污染物主要通过人为活动如机械加工、采矿、冶炼、电子工业、矿物燃料消耗、废物处理和农用化学品使用等进入土壤^[3]。土壤重金属污染影响人类健康和食品安全是世界性问题^[4], 因地制宜地采取有效的重金属污染土壤的修复措施, 采用合理技术手段降低重金属在土壤中的环境风险成为土壤

修复的重要课题。

重金属污染土壤修复技术中固化/稳定化应用较为广泛, 1982~2011 年, 美国超级基金修复的 1 266 个污染场地中, 有 280 个污染场地使用了固化/稳定化技术^[5], 技术的关键在于选择合适的固化稳定化材料封存污染物, 降低其环境风险^[6]。固化稳定化材料主要分为有机材料和无机材料两大类, 有机材料包括生物质秸秆、污水污泥、动物粪便、堆肥和植物残体等, 无机材料主要包括水泥、石灰、粉煤灰、黏土矿物、磷酸盐和金属氧化物等。根据 1999~2019 年近 20 年 Web of Science(WOS) 中关于重金属固化稳定化材料的文献统计, 无机材料的相关研究占比约为 55%。无机固化稳定材料

收稿日期: 2020-11-29

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1803802)

作者简介: 姜 森(1997-), 女, 博士研究生。研究方向: 土壤修复材料研发。E-mail: sunnythreewater@163.com

通信作者: 王 琪(1964-), 女, 博士、教授。研究方向: 土壤污染治理。E-mail: wang02kun@163.com

引用格式: 姜 森, 王维业, 王一鹏, 等. 重金属污染土壤的无机固化稳定材料研究进展[J]. 环境保护科学, 2021, 47(4): 1-9.

以其水溶性高、来源广、成本低和操作简单等优点成为广泛使用的重金属污染土壤修复材料。

本文总结重金属在土壤中的主要形态和不利影响,以无机固化稳定化材料为对象,针对国内外应用研究较多的水泥、石灰/粉煤灰、黏土矿物及其改性产品、磷酸盐和金属氧化物 5 类无机材料,对材料的应用情况和固化稳定化效果及机理进行综述总结,同时提出今后固化稳定化材料的研究方向,为开发具有更强适应性的固化稳定化材料提供借鉴思路。

1 土壤重金属环境行为及风险

土壤环境是一种复杂的三相体系,重金属离子在土壤中受矿物质的沉淀和溶解、离子交换、吸附-解吸、氧化还原、微生物固定和转化、植物摄取等多种机制的影响^[7]。重金属污染具有强度大、范围广、隐蔽性强、毒性大、难治理和费用高等特点,长

期存在于环境中会对生态系统产生整体影响。

对土壤中微生物而言,以土壤中微生物对汞的转化为例,部分土壤微生物对汞含量较为敏感,会倾向于将土壤中的汞进行甲基化(硫酸盐还原菌^[8]、铁还原细菌^[9]等),进而改变重金属形态,改变其生物毒性,影响土壤中微生物的群落结构。对植物而言,重金属会通过影响土壤的结构性质及有机质含量影响土壤酶活性^[10],进而向上作用于生长在土壤中的植物;虽然铜、锰、锌、铁等元素是高等植物生长过程必需的微量元素,但是过量上述元素会减少微生物群落数量或改变微生物群落组成,导致植物中毒,降低土壤生产力^[11]。对人类而言,重金属可通过在食物链中的积累最终威胁人类健康^[12],综上所述,土壤中的重金属可以通过多种途径进入其他环境介质或被生物积累,对人类健康和生态系统产生潜在的风险。土壤中重金属的环境行为以及对人类的健康风险,见表 1。

表 1 重金属环境行为及风险

重金属	形态及迁移	参考文献
汞	<p>吸附: 与有机质和S具有较强的结合性。</p> <p>形态: 主要为0、+2价。受土壤溶液的pH值、Cl⁻浓度和微生物转化影响。强碱性土壤中形成可溶性HgS₂²⁻。</p> <p>健康风险: 大多数形式的汞对人体是高毒性的, 低暴露浓度下依然严重影响中枢神经系统, 甲基汞通过生物积累在食物链传递, 威胁生态系统健康, 尤其是较高营养水平的物种。</p>	[13]
镉	<p>吸附: 在表面形成内球配合物, 在pH<6.5时与有机质结合, 在pH>6.5时与铁氧化物结合。与无机配体或溶解的有机物形成复合物。</p> <p>形态: 主要为+2价。大部分Cd与腐殖酸结合。碳酸镉可能是某些土壤中主要形态, 硫化镉也在部分土壤中存在。在含有S作为CdS的还原土壤中形成沉淀(溶解度<0.1μg/L)。</p> <p>健康风险: 长期接触可对人类健康产生风险, 如肺癌、前列腺增生性病变、骨折、肾功能不全和高血压。</p>	[14]
铬	<p>吸附: 在大多数土壤中, 铬与结晶氧化铁结合或以残渣态存在。</p> <p>形态: 从金属形态Cr(0)到Cr(VI)具有多种氧化态。主要为+3、+6价。不溶性Cr(OH)₃或Cr(III)吸附于土壤胶体, Cr(VI)以CrO₄²⁻及Cr₂O₇²⁻为主要形式。</p> <p>健康风险: 主要体现在Cr(VI), Cr(VI)的毒性约为Cr(III)的100倍, Cr(VI)进入人体会导致贫血、肾炎、神经炎等疾病, 六价铬化合物在吸入时可能导致呼吸道疾病同时具有致癌性。</p> <p>注: Cr(III)较Cr(VI)流动性差, 毒性小, 主要与土壤有机物结合。</p>	[15]
铅	<p>吸附: 与腐殖质(富含有机物的土壤)或铁氧化物(矿质土壤)牢固结合。</p> <p>形态: 主要为+2、+3价。PbS在还原的土壤中沉淀并在氧化条件下形成Pb²⁺离子。</p> <p>健康风险: 农作物吸收后经口进入人体, 在人体器官沉积(如肝脏、肾脏、大脑、胰腺等), 严重影响人体的中枢神经和造血系统。</p>	[16]
砷	<p>吸附: 主要通过内球双齿和单齿表面配合物吸附于铁氢(氧)化物。</p> <p>形态: 主要为+3、+5价。砷酸盐根离子AsO₄³⁻和亚砷酸根离子AsO₃³⁻; 一甲基砷酸及二甲基砷酸。在自然环境条件下, 亚砷酸盐(As(III)), 主要存在于厌氧条件下, 而砷酸根离子(As(V))主要存在于好氧条件下。</p> <p>健康风险: 砷的慢性效应包括膀胱癌, 肾癌, 皮肤癌, 肺癌和肝癌等。</p> <p>注: 与磷具有化学相似性, 磷酸盐会增强As的移动性。</p>	[17]

表 1 可知, 重金属元素的毒性取决于元素的形态和相应形态的有效性, 而生物有效性受环境条件、土壤矿物质和土壤微生物群落等多因素的控制。因此, 了解土壤重金属行为对固化稳定化材料

的选择及研发具有重要意义。

2 无机固化稳定化材料研究及应用

固化/稳定化技术(Solidification/Stabilization,

S/S)可以分为固化和稳定化两步, 固化是将被污染的土壤包裹在具有高度结构完整性的整体固化体中, 以固定污染物并降低其浸出率, 而稳定化是将污染物转化成溶解性和流动性较低的形态, 从而将污染物的毒性降到最低, 降低污染物的环境风险。S/S技术被认为是最佳可以用于场地演示的技术^[18](Best Demonstrated Available Technologies, BDAT), 固化稳定剂的选择和添加是S/S实现的重要步骤。有机固化稳定化材料自身可能具有环境风险, 例如污水污泥中含有一定的重金属, 由生物质秸秆等制备的生物炭含有重金属以及持久性自由基等在文献中均被证明^[19], 而且生物炭的使用过程中普遍存在着使用量较高的问题($10 \sim 50 \text{ t}/\text{hm}^2$)^[20]。无

机材料来源广泛, 廉价易得, 且固化后的土壤强度较高, 具体无机材料的研究和实际应用文献统计情况, 见图1和表2。

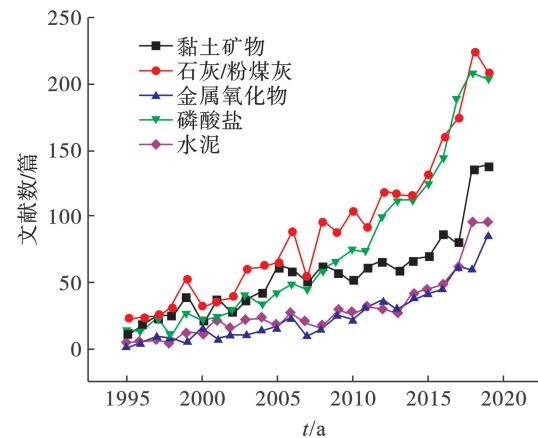


图1 WOS中国固化稳定化材料文献统计

表2 无机固化稳定剂研究及应用实例

材料	土壤类型	重金属	用量	固化稳定化效果	试验范围	参考文献
普通水泥	中国西北大沟沟重金属复合污染场地	Cd Zn Pb	8wt%	Cd、Zn和Pb有效稳定率为99.9%、99.4%和67.9%	场地实验	[21]
粉煤灰&有机复合肥料	农田土壤	As Pb Cd	40 kg/ 18 m^2	降低重金属的有效性 As: 8.45%降至2.19% Pb: 29.6%降至13.5% Cd: 25.3%降至6.49%	田间试验	[22]
粉煤灰	前冶炼厂周围重金属污染土壤	Cd Pb Zn	23.3 kg/ m^2	Cd、Pb、Zn可提取态降低, 有机碳含量增加	场地实验	[23–24]
膨润土	复合污染型土壤	Cd Pb Zn	3.3%	浸出率: Cd减少86.5%, Pb减少14%, Zn减少97.9%; 植物利用率: Cd减少20.4% Zn减少69.2%	实验室实验	[25]
凹凸棒土负载零价铁	重金属污染的农田土壤	Pb Cd Cr	20%用量取得最佳效果	浸出浓度降低 Pb: 50.53%, Cd: 47.45%, Cr: 68.23%	实验室实验	[26]
硫醇改性的凹土	以冬小麦/夏玉米轮作为主的镉污染农田	Cd	0.05%~0.2%	植物对Cd利用率最多减少75%	田间实验	[27]
巯基化海泡石	农田土壤	Cd	0.1%~0.3%	降低糙米中Cd的含量 65.4%~77.9%	实验室盆栽实验	[28]
巯醇接枝坡缕石	农田土壤	Cd	0.1%~0.3%	可使TY-272糙米中Cd含量降低 17.5%~42.4% 使两个品种的糙米Cd含量均低于GB 2762—2017的最大允许限值	实验室盆栽实验	[29]
海泡石	重金属污染的农田	Cd Pb	1%	增加玉米地上部分的生物量, 使玉米植物和谷物中的Cd含量降低了25.6%~47.5%	田间实验	[30]
钠基膨润土	重金属污染土壤	Cd Pb Zn	6.6%	植物利用率降低 Cd: 46.4% Pb: 29.7% Zn: 29.8%	场地实验	[31]

续表 2

材料	土壤类型	重金属	用量	固化稳定化效果	试验范围	参考文献
磷矿粉&磷酸二氢钾&MgO	铅锌复合污染土壤	Zn Pb	6%	KMP固化污染土, Zn去除率可维持在95%以上。Pb稳定化程度接近100%。	实验室实验	[32]
磷矿石; 三重过磷酸盐肥料单一和复合处理	重金属复合污染土壤	Pb Zn Cu	P 重金属摩尔比为2:1	单一和复合处理均降低了Pb和Zn的CaCl ₂ 提取的浓度水平。磷矿石单独使用, 两者共同使用增加了Cu的CaCl ₂ 提取的浓度。 Zn和Cu的酸雨溶出浓度提高	实验室温室实验	[33]
Fe ₂ (SO ₄) ₃ &CaO	重金属复合污染土壤	As Sb	As 1%FeSO ₄ ⁺ 5%CaO Sb 1%Fe ₂ (SO ₄) ₃ ⁺ 5%CaO进行修复	浸出液满足《地下水质量标准: GB/T 14848—2017》IV类水质标准, 其中砷浸出限值0.05 mg/L, 锡浸出限值0.01 mg/L	场地实验	[34]

图 1 可知, 无机材料在国内外的研究热度较高, 近 5 年来的文献数量增长尤为明显。表 1 中场地修复实践包括对重金属污染的农田土壤、工业企业污染场地及搬迁后遗留的污染场地的修复。无机固化稳定化材料在重金属浸出浓度、生物有效性、植物利用效率 3 方面有显著效果, 实际应用性强、效果好, 应用广。

3 无机固化稳定化材料土壤修复效果及机制

无机固化稳定化材料应用于不同类型重金属污染场地, 主要通过吸附、化学沉淀、层间离子交

换等机制实现对重金属的固化稳定化。水泥、石灰/粉煤灰、黏土矿物、磷酸盐、金属氧化物是固化稳定化过程中常见的无机修复材料, 进一步总结了上述 5 种材料的固定化效果和不同无机改性的潜在固定化机制, 为场地固化稳定化材料的选择提供机理层面参考。

3.1 水泥

水泥是一种传统的无机水硬性胶凝材料, 以普通的硅酸盐水泥为例, 主要由水泥熟料, 活性材料, 石膏及其他材料组成。通用的水泥主要是指《通用硅酸盐水泥: GB175—2007》中规定的 6 大类水泥, 其类型及主要组成, 见表 3。

表 3 通用水泥的主要种类及组成

种类	组成
普通硅酸盐水泥	硅酸盐水泥熟料, 6%~20%混合材料, 适量石膏
硅酸盐水泥(波兰特水泥)	水泥熟料, 0%~5%石灰石或粒化高炉矿渣、适量石膏
矿渣硅酸盐水泥	硅酸盐水泥熟料, 20%~70%粒化高炉矿渣和适量石膏
火山灰质硅酸盐水泥	硅酸盐水泥熟料, 20%~40%火山灰质混合材料和适量石膏
粉煤灰硅酸盐水泥	硅酸盐水泥熟料, 20%~40%粉煤灰和适量石膏
复合硅酸盐水泥	硅酸盐水泥熟料, 20%~50%两种或两种以上规定的混合材料和适量石膏

水泥可以发生水化反应是将水泥应用固化稳定化技术中的主要原因。水化反应主要是水泥熟料中的硅酸三钙 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 硅酸二钙 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 铝酸三钙 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和铁铝酸四钙 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等成分经过水化后形成水化硅酸盐凝胶(Calcium silicate hydrate gel, C-S-H)。水化硅酸钙凝胶(C-S-H)是水化相主要产物^[35], 由不同形貌的低结晶颗粒组成。据报道, C-S-H 按形态可分为 4 种类型: 纤维状; 网状网络; 等同晶粒形态和内积

形态^[36]。C-S-H 的不同形态是水泥固化稳定化机制研究中的主要关注点。

水泥基材料用于固化稳定化的研究较早, 由于材料、添加剂以及相关固化稳定化设备的价格相对较低, 操作相对简单, 水泥基固化稳定剂已经在世界范围内广泛使用 50 余年^[37]。KOGBARA et al^[38]研究发现, 除了土壤中的 Pb 外, 水泥用量为 20%(wt) 时满足大多数重金属浸出标准。水泥固化的机理为包括吸附、化学掺入(表面络合、沉淀、共沉

淀、二元化)以及微观或宏观包裹^[39]。这在 FEI et al^[21]对中国西北地区东大沟场地修复的具体实践中得以验证。在处理过程中,水泥通过水化反应将土壤颗粒胶结成稳定的团聚体或块状结构,通过物理封装稳定污染物。经过 S/S 处理的土壤颗粒表面覆盖着水化硅酸钙(C-S-H)的块状纤维簇产物。处理后的土壤中观察到大量的针状或柱状的钙矾石、片状氢氧化钙和其他晶体。

虽然以水泥固化稳定化土壤的操作过程简单,但是易受物理和化学降解过程的影响。主要表现为处理后固化体增容明显,具有较多的毛细孔,受酸雨、碳化等外界作用的影响较大。为改善固化体的物理性质、降低固化后的废物渗漏损失、提高固化体的质量,有时掺入适宜的添加剂,如活性氧化铝、黏土、碳酸钠或者与其他材料联合使用以实现更好的固化效果和环境效益。在场地修复实践中,水泥与其他材料复合使用较为常见,单独使用水泥材料较少。

3.2 石灰/粉煤灰

石灰类材料主要是指钙、镁的碳酸盐、氧化物以及氢氧化物。除常用的石灰材料外,生物废料,如蛋壳、贻贝壳和牡蛎壳等也被认为是石灰材料。研究表明,这些材料的石灰化作用成功地使重金属在土壤中固定^[40],通过增加土壤中的负电荷,使金属以氢氧化物的形式沉淀。

粉煤灰是一种煤燃烧产生的最常见的一种副产物,我国燃煤使用量巨大,粉煤灰是一种具有很大环境风险的固体废弃物。粉煤灰本质是一种优良的均质材料,主要由球形玻璃颗粒、二氧化硅、氧化铝、铁和氧化钙以及一些其他元素(S、Cl、Cr、Cd、Zn、As、Se、Br 和 Pb)等组成,同时混有铁铝硅酸盐矿物在燃烧过程中形成的非晶混合物。粉煤灰具有持水量大、容重低、含有丰富的植物养分等重要理化性质。粉煤灰在改良重金属污染酸性土壤中的优势已被 KUMPIENE et al 报道^[41],是一种潜在的土壤改良剂^[42]。除将粉煤灰用于土壤改良之外,用粉煤灰修复重金属污染的土壤,对重金属进行固化稳定化也是其主要利用途径,国内外也有较多的研究与实践应用^[43]。

粉煤灰主要以物理吸附,化学沉淀,提高土壤 pH 三种作用形式固化稳定化重金属。由于粉煤灰颗粒(煤胞)的尺寸小、比表面积可以达到 2 500~4 000 cm²/g(Blaime 方法测量),因此粉煤灰具有很

强的吸附能力,常用于吸附硫化物、氮氧化物、气态的有机物,如甲苯蒸气等,也用于去除废水中的几种重金属离子无机阴离子^[44]。

但是粉煤灰含有重金属污染物以及多氯联苯、多环芳烃等有机污染物,可能对水生生态系统,土壤生态系统造成不利影响^[45],因此粉煤灰的使用本身具有一定的环境风险,在使用过程中要予以考虑。

3.3 黏土矿物

黏土矿物广泛存在于各种地质体中,是一种含水二维空间延展的网层骨架硅酸盐矿物,典型的黏土矿物包括蒙脱石、蛭石、高岭土、累托石、云母、叶腊石、埃洛石和蛇纹石等。

在重金属固化稳定化中,蒙脱石(以及以蒙脱石为主要成分的膨润土)、沸石、坡缕石(以及以坡缕石为主要成分的凹土棒土)、海泡石和硅藻土研究较多,见表 2。研究表明添加黏土矿物及其改性产物可以降低重金属的迁移性以及生物有效性。YE et al^[46]研究了硅藻土对降低铅、铜、镉迁移效果的影响。混合 90 d 后,发现硅藻土能有效地减少土壤中重金属的迁移。当硅藻土的比例为 5% 时,铅、铜和镉的移动减少了 43.5%, 26.3% 和 12.7%。SUN et al^[47]研究了膨润土对镉、铅污染农田的改良效果,同时探讨了水稻对重金属的吸附、土壤中的重金属形态和酶活性。结果表明,膨润土提高了根中超氧化物歧化酶、叶片中过氧化物酶和根中可溶性蛋白的活性,将重金属从可利用态向不可利用态进行转变,从而得出膨润土对土壤中镉、铅的迁移有抑制作用。黏土矿物主要应用于改良土壤,尤其是重金属污染的农田土壤,在机械冶金等工业污染场地修复中一般与其他固化稳定剂联合使用。

吸附作用和对土壤 pH 的改变是黏土矿物固定重金属的两种主要机制。在早期研究中将黏土矿物对重金属的吸附归因于黏土矿物净负电荷,以此来吸附重金属。随着研究的深入,更多研究表明由于黏土矿物特殊的层间结构导致的较大的比表面积以及自身表面的可变电荷和永久电荷,使黏土矿物可以通过不同的机理吸附重金属。另外,矿物晶格内的外球络合,内球络合,晶格扩散和同构取代也可能是黏土矿物固定重金属的重要机制^[48],黏土矿物具体的稳定化机制,见图 2。因此,施加具有更大负电荷的黏土矿物将适用于重金属阳离子在土壤中的固定。Houben et al^[25]证明,膨润土可通过

化学吸附和离子交换机制减少污染土壤中 Cd²⁺、Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 的浸出。碱性黏土矿物如膨润土、海泡石和坡缕石等施加后增加了土壤的 pH 值, 以此增强了重金属的固化稳定化效果。

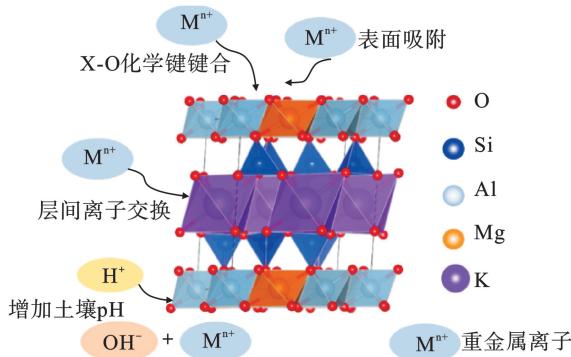


图 2 黏土矿物固化稳定化机制

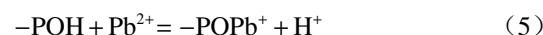
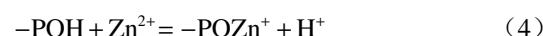
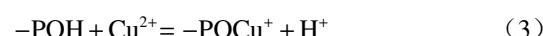
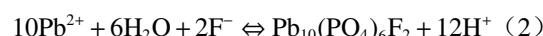
黏土矿物的结构赋予了其良好阳离子交换性、吸附性、分散性、膨胀和收缩性等性能, 这在固化稳定化重金属污染的土壤过程中得到充分展现。除此之外黏土矿物兼具成本低廉、在处理过程中不易改变土壤结构、可增强土壤自净能力等优势。在传统黏土矿物的基础上, 黏土矿物的改性处理, 放大黏土矿物的优势, 在重金属污染土壤修复上的应用将成为重要的方向^[49]。

3.4 磷酸盐类物质

在重金属污染的场地修复中, 以磷酸盐类物质为固化稳定剂已有几十年的研究和应用。磷酸盐稳定重金属的作用机理主要有 4 类: 络合作用; 重金属与磷酸盐产生共沉淀作用; 重金属与磷酸盐表面的离子交换作用; 重金属进入到磷酸盐无定型晶格中^[50]。CAO et al^[50] 将含磷稳定剂按来源归纳为 4 大类: 肥料, 如过磷酸钙和磷矿粉等; 矿物材料, 如磷灰石、磷酸盐岩等; 生物材料, 如骨粉; 化工材料, 如磷酸, 磷酸氢二铵、磷酸二氢钾等。磷灰石、羟基磷灰石、磷酸二铵 (DAP)、磷酸盐基盐、磷酸和磷矿石是常用的含磷酸盐的改进剂, 已成功地用于污染土壤中重金属的固定。

磷酸盐类物质在铅污染土壤的修复上显现了一定的优越性, 除铅之外, 锌、铜、镉与磷酸盐类化合物的固定可能是由于共沉淀和表面络合机制, 同时产生较磷氯铅矿类物质稳定性差的化合物^[51], 其稳定化机制, 见公式(1~5)^[50]。在多金属污染土壤中, 磷酸盐矿石对 Pb 的亲和力最高(固定化率达 78.3%), 其次是 Cu 和 Zn^[50]。磷酸盐可以与 Pb 形成稳定的难溶性磷酸盐, 磷氯铅矿类物质 (Pb_5

$(PO_4)_3X$, 其中 $X=F, Cl, Br$ 或 OH)。在自然环境中, 该种磷酸盐在 pH 和 Eh 值的广泛范围内高度不溶^[52]。潘露露在铅污染土壤中分别加入磷酸二氢钠 (SDP)、磷酸氢二钠 (DSP)、磷酸钠 (TPA), 研究不同磷酸盐对铅污染土壤的稳定化效果及其修复机理, 并与未处理的铅污染土壤进行比较。结果表明: SDP、DSP、TPA 处理后, 均能在较短的养护时间 (5 d) 后显著降低污染土壤中铅的浸出浓度, 最佳稳定率分别达 78.98%、86.43% 和 91.47%^[53]。随着研究的逐渐深入, 含磷酸盐的固化剂也逐渐应用于其他重金属的固化, 因此用于修复重金属复合污染场地。魏明俐开发新型的磷酸盐固化剂 KMP 用于高浓度铅锌污染土壤的修复, 效果良好并在复杂环境条件下具有比水泥类固化稳定剂更好的长期稳定性^[52]。



但是磷酸盐类固化稳定剂也存在以下几点缺陷。(1)磷酸盐类物质的固化稳定化效果受到目标重金属以及土壤性质的影响, 具有一定的选择性, 典型情况为磷酸盐类物质不适用于 As 污染的土壤修复中。 PO_4^{3-} 在 AsO_4^{3-} 具有一定的化学相似性, 在修复过程磷酸盐的加入会增加砷的活动性; (2)磷酸盐类物质对铅的固化稳定化效果受 pH 影响, 在酸性土壤中对铅的固化效果会明显提高, 但 pH 较低时会影响其他重金属的稳定化效果, 增加其他重金属在土壤中活动性^[54]; (3)磷元素在土壤中使用量的增加可能会导致进入水体的磷元素的增加, 导致水体的富营养化现象出现。在使用过程中应关注磷酸盐类固化稳定剂引起的氧阴离子的溶出现象和水体污染现象。

3.5 金属氧化物

金属氧化物是天然存在的土壤成分。这些风化产物以离散晶体, 混合凝胶以及吸附于其他颗粒表面的形式存在于土壤中。文献 [55] 表明金属氧化物具有很强的吸附和固定作用, 具有比表面积大、在土壤 pH 条件下溶解度较低的优点, 据此天然和合成的金属氧化物以及工业残留物如赤泥已被广泛用作稳定剂, 以修复重金属污染的土壤。

铁、铝和锰 3 种金属氧化物、氢氧化物以及水合氧化物是在固化稳定化中应用较多的 3 类。

RAJAPAKSHA et al^[56] 在 2015 年的研究中观察到将三水铝石应用于污染土壤后, NH₄OAc 可萃取的 Pb 有所降低。铁氧化物是研究应用非常广泛的一类固化稳定剂, 研究表明铁系材料对 As、Sb、Cr 都具有较好的稳定化效果^[57~58]。由于 As 大多以阴离子的形式存在于土壤中, 大多数固化稳定剂都不能有效的稳定化 As, 而氧化铁表面的正电荷促进了 As 的稳定, 对于 As 的同族元素 Sb, 铁系材料对其也显示良好稳定化效果。MCCANN et al^[59] 的研究结果表明土壤中的铁、锰、铝的氧化物和氢氧化物会影响土壤对锑的吸附, 当 pH 大于 6 时, 吸附的顺序为 MnOOH>Al(OH)₃>FeOOH^[58]。MCCANN et al 利用铁锰氧化物对砷进行固化稳定化, 结果表明添加铁锰氧化物后砷的生物可给性降低了 7.80%。

金属氧化物虽然含量丰富但天然的金属氧化物大多与重金属共存于矿物中, 直接利用存在较大风险。因此合理利用工业生产剩余废物废渣, 对其进行改性复配是利用金属氧化物可行途径。

4 研究展望

环境科学与材料科学之间的交叉正蓬勃发展, 现阶段的固化稳定化材料评价维度较低, 多以短期达到良好效果为目标, 未来的固化稳定化材料研发应围绕以下几方面进行。

(1) 高效性。高效是固化稳定化的重要目标, 材料的高效性主要包括对重金属污染土壤修复过程的高效、固化稳定剂对场地条件和设备条件的适应性以及在固化稳定化过程中的抗干扰能力 3 个方面进行综合考虑。

(2) 环境友好性。土壤修复工程出发点为改善土壤环境质量、移除土壤中的污染物或降低其环境风险, 因此环境友好型的固化稳定化材料是研发的重要方向。一方面, 材料自身进入环境中对土壤环境、土壤中的动植物等生命体以及对生态系统产生的环境风险是重要的考察指标; 另一方面材料的来源是否环境友好也十分重要, 例如以波特兰水泥为主要修复材料将加重整个修复过程的碳足迹, 每生产 1 t 波特兰水泥伴随着大约 900 kg 的 CO₂ 排放。1751~2014 年间, 波特兰水泥的生产贡献了全

球人为 CO₂ 排放的 10%^[60]。未来应根据材料自身性质及其来源途径两方面综合考量研选环境友好的固化稳定剂。

(3) 长期稳定性。固化稳定化技术过于强调实用性和短期内的修复效果, 往往忽视了土壤修复后固化稳定体的长期有效性和可持续性。面对土壤环境的持续非均一性变化, 可通过模拟反复冻融、干湿循环等自然环境与气候条件、长期碳化过程、土壤氧化还原条件等方式, 模拟探究复杂环境作用对固化稳定化体中重金属释放的影响。在实际应用中可结合多种形式的数据对比, 如阶段性抽样检测、实验性加速老化评价、利用数值模拟等手段, 反馈调节提升固化稳定化材料的稳定、持续修复能力。

(4) 经济性。环境修复治理无法脱离经济成本的制约, 固化稳定化材料的经济性应从材料自身的研发及生产出发, 同时将修复后场地的开发或农用价值、材料所带来的直接经济价值和长期附加效益考虑在内, 综合衡量并提升材料的经济性。

(5) 工程应用性。正如科学研究不能仅限于实验室内, 重金属固化稳定化材料的研究应该以应用于场地修复实践为导向, 以投入实际工程为目标。材料的工程应用性应该考虑开发过程的可操作性、材料的经济可行性以及实际操作过程中的可操作性。

在场地修复实践中, 较大比例的案例选择优先满足高效性与经济性, 而对材料的环境友好性及长期稳定性考虑较少, 可参考的标准和质量要求也较为欠缺。在材料开发过程和实际应用过程中需将来源、效果以及使用性综合考虑; 进一步完善对材料不同维度上的评价体系, 综合考量材料的短期效果和长期稳定性, 以此提高固化稳定化技术的可预测性, 使其更好地服务于重金属污染土壤的修复。

参 考 文 献

- [1] 李杨帆, 王梦晨, 王闻海. 新时代我国土壤环境规划思路初探[J]. 中国环境管理, 2019, 11(2): 76~79.
- [2] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014(5): 10~11.
- [3] 卢光华. 冶金工业汞、砷重毒性污染土壤高效修复的应用基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [4] WHO W. H. O. 2016. News Release, Geneva[EB/OL], [2021-08-04]. <http://www.who.int/news-room/detail/15-03-2016-an-estimated-12-6-million-deaths-each-year-are-attributable-to-unhealthy-environments>.

- [5] 谷庆宝, 马福俊, 张倩, 等. 污染场地固化/稳定化修复的评价方法与标准[J]. 环境科学研究, 2017, 30(5): 755–764.
- [6] 徐婧婧, 赵科理, 叶正钱. 重金属污染土壤原位钝化修复材料的最新研究进展[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(7): 852–855.
- [7] 宁东峰. 土壤重金属原位钝化修复技术研究进展[J]. 中国农学通报, 2016, 32(23): 72–80.
- [8] TJERNERGREN I, KARLSSON T, BJORN E, et al. Potential Hg methylation and MeHg demethylation rates related to the nutrient status of different boreal wetlands[J]. *Biogeochemistry*, 2012, 108(1-3): 335–350.
- [9] BRAVO A G, COSIO C, AMOUROUX D, et al. Extremely elevated methyl mercury levels in water, sediment and organisms in a Romanian reservoir affected by release of mercury from a chlor-alkali plant[J]. *Water Research*, 2014, 49: 391–405.
- [10] 杨志新, 冯圣东, 刘树庆. 镉、锌、铅单元素及其复合污染与土壤过氧化氢酶活性关系的研究[J]. 中国生态农业学报, 2005(4): 138–141.
- [11] YANG X, YU I K M, CHO D, et al. Tin-functionalized wood biochar as a sustainable solid catalyst for glucose isomerization in biorefinery[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 4851–4860.
- [12] ANTONIADIS V, GOLIA E E, SHAHEEN S M, et al. Bioavailability and health risk assessment of potentially toxic elements in Thriasio Plain, near Athens, Greece[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39(2SI): 319–330.
- [13] NANCE P, PATTERSON J, WILLIS A, et al. Human health risks from mercury exposure from broken compact fluorescent lamps (CFLs)[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2012, 62(3): 542–552.
- [14] HU B, JIA X, HU J, et al. Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River Delta, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(10429).
- [15] 张小俊. 土壤重金属污染及其危害[J]. *农业开发与装备*, 2020(10): 109–110.
- [16] ZACCONE C, Di CATERINA R, ROTUNNO T, et al. Soil - farming system - food - health: Effect of conventional and organic fertilizers on heavy metal (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) content in semolina samples[J]. *Soil & Tillage Research*, 2010, 107(2): 97–105.
- [17] SMITH A H, GOYCOLEA M, HAQUE R, et al. Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of Northern Chile due to arsenic in drinking water[J]. *American Journal of Epidemiology*, 1998, 147(7): 660–669.
- [18] YAKUBU Y, ZHOU J, PING D, et al. Effects of pH dynamics on solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 207: 243–248.
- [19] 吴丹萍, 李芳芳, 赵婧, 等. 生物炭在制备及土壤应用中的潜在环境风险[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2019, 44(1): 98–103.
- [20] KUMPIENE J, ANTELO J, BRANNVALL E, et al. In situ chemical stabilization of trace element-contaminated soil - Field demonstrations and barriers to transition from laboratory to the field - A review[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100: 335–351.
- [21] FEI Y, YAN X, ZHONG L, et al. On-site solidification/stabilization of Cd, Zn, and Pb Co-contaminated soil using cement: Field trial at dongdagou ditch, Northwest China[J]. *Environmental Engineering Science*, 2018, 35(12): 1329–1339.
- [22] LIU Y, GUO Z, XIAO X, et al. Phytostabilisation potential of giant reed for metals contaminated soil modified with complex organic fertiliser and fly ash: A field experiment[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 576: 292–302.
- [23] LOPAREVA-POHU A, POURRUT B, WATERLOT C, et al. Assessment of fly ash-aided phytostabilisation of highly contaminated soils after an 8-year field trial Part 1. Influence on soil parameters and metal extractability[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(3): 647–654.
- [24] DEMUYNCK S, SUCCIU L R, GRUMIAUX F, et al. Effects of field metal-contaminated soils submitted to phytostabilisation and fly ash-aided phytostabilisation on the avoidance behaviour of the earthworm eisenia fetida[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 107: 170–177.
- [25] HOUBEN D, PIRCAR J, SONNET P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 123(SI): 87–94.
- [26] 漆佳. 改性凹土制备及其对农田土壤重金属的固定效果研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [27] LIANG X, LI N, HE L, et al. Inhibition of Cd accumulation in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in alkaline soil using mercapto-modified attapulgite[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 818–826.
- [28] LIANG X, QIN X, HUANG Q, et al. Mercapto functionalized sepiolite: a novel and efficient immobilization agent for cadmium polluted soil[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(63): 39955–39961.
- [29] LIANG X, QIN X, HUANG Q, et al. Remediation mechanisms of mercapto-grafted palygorskite for cadmium pollutant in paddy soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(30): 23783–23793.
- [30] ZHAN F, ZENG W, YUAN X, et al. Field experiment on the effects of sepiolite and biochar on the remediation of Cd- and Pb-polluted farmlands around a Pb-Zn mine in Yunnan Province, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(8): 7743–7751.
- [31] VRINCEANU N O, MOTELICA D M, DUMITRU M, et al. Assessment of using bentonite, dolomite, natural zeolite and manure for the immobilization of heavy metals in a contaminated soil: The Copsa Mica case study (Romania)[J]. *CATENA*, 2019, 176: 336–342.
- [32] 魏明刚. 新型磷酸盐固化剂固化高浓度锌铅污染土的机理及长期稳定性试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [33] FANG Y, CAO X, ZHAO L. Effects of phosphorus amendments and plant growth on the mobility of Pb, Cu, and Zn in a multi-metal-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1659–1667.
- [34] 成祝. 原址异位固化稳定化技术修复砷、锑污染土壤工程实例

- [J]. *广东化工*, 2020, 47(7): 170 – 171.
- [35] PARIA S, YUET P K. Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review[J]. *Environmental Reviews*, 2006, 14(4): 217 – 255.
- [36] FAMY C, SCRIVENER K L, ATKINSON A, et al. Effects of an early or a late heat treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portland cement mortars[J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(PII S0008-8846(01)00670-62): 269 – 278.
- [37] KARAMALIDIS A K, VOUDRIAS E A. Leaching and immobilization behavior of Zn and Cr from cement-based stabilization/solidification of ash produced from incineration[J]. *Environmental Engineering Science*, 2009, 26(1): 81 – 96.
- [38] KOGBARA R B, AL-TABBA A. Mechanical and leaching behaviour of slag-cement and lime-activated slag stabilised/solidified contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(11): 2325 – 2335.
- [39] CHEN Q Y, TYRER M, HILLS C D, et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review[J]. *Waste Management*, 2009, 29(1): 390 – 403.
- [40] 同淑兰, 赵秀红, 罗启仕. 基于文献计量的重金属固化稳定化修复技术发展动态研究[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(2): 229 – 238.
- [41] KUMPIENE J, ORE S, LAGERKVIST A, et al. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat (vol 145, pg 365, 2007)[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 148(1): 384.
- [42] PANDEY V C, SINGH N. Impact of fly ash incorporation in soil systems[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2010, 136(1-2): 16 – 27.
- [43] SHAHEEN S M, HOODA P S, TSADILAS C D. Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements - A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 145: 249 – 267.
- [44] 王连勇, 薛海月. 粉煤灰在废水处理中的应用进展[J]. *能源与环境*, 2020(5): 84 – 86.
- [45] RAM L C, MASTO R E. Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 128: 52 – 74.
- [46] YE X, KANG S, WANG H, et al. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 289: 210 – 218.
- [47] SUN Y, LI Y, XU Y, et al. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 105: 200 – 206.
- [48] XU Y, LIANG X, XU Y, et al. Remediation of heavy metal polluted agricultural soils using clay minerals: A review[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2): 193 – 204.
- [49] OTUNOLA B O, OLOLADE O O. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 18(100692).
- [50] 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.
- [51] GUCWA-PRZEPIORA E, MALKOWSKI E, SAS-NOWOSIELSKA A, et al. Effect of chemophytostabilization practices on arbuscular mycorrhiza colonization of Deschampsia cespitosa ecotype Warynski at different soil depths[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(3): 338 – 346.
- [52] 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.
- [53] 潘露露, 李天然, 蒲维肖, 等. 磷酸盐对铅污染土壤稳定化修复机理的研究[J]. 安全与环境工程, 2017, 24(3): 84 – 90.
- [54] QAYYUM M F, REHMAN M Z U, ALI S, et al. Residual effects of monoammonium phosphate, gypsum and elemental sulfur on cadmium phytoavailability and translocation from soil to wheat in an effluent irrigated field[J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 515 – 523.
- [55] HUA Y, HEAL K V, FRIESL-HANL W. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 17 – 30.
- [56] RAJAPAKSHA A U, AHMAD M, VITHANAGE M, et al. The role of biochar, natural iron oxides, and nanomaterials as soil amendments for immobilizing metals in shooting range soil[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2015, 37(6SI): 931 – 942.
- [57] 王旌, 罗启仕, 张长波, 等. 铬污染土壤的稳定化处理及其长期稳定性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(10): 4036 – 4041.
- [58] WILSON S C, LOCKWOOD P V, ASHLEY P M, et al. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1169 – 1181.
- [59] MCCANN C M, PEACOCK C L, HUDSON-EDWARDS K A, et al. In situ arsenic oxidation and sorption by a Fe-Mn binary oxide waste in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 724 – 731.
- [60] SHEN Z, JIN F, O'CONNOR D, et al. Solidification/stabilization for soil remediation: An old technology with new vitality[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(20): 11615 – 11617.