doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.11.016

含铁复配药剂钝化土壤中砷和锑的效果及机理

侯宗武[1],傅平丰[1],邓威[1],王晓飞[2],陈雨齐[1],李佳[1],薛天利[2]

(1. 北京科技大学 土木与资源工程学院,北京 100083;
2. 桂润环境科技股份有限公司,南宁 530200)

摘要:以矿渣、钢渣、脱硫石膏和氢氧化钙为主要原料,复配硫酸铁盐制备含铁复配药剂,考察其对土壤中砷和锑的钝化效果,研究土壤中砷、锑和铁的形态分布,土壤物相组成及砷、锑价态的变化,探究砷和锑的钝化机理。结果表明,当含铁复配药剂掺加15%(质量分数)的硫酸亚铁,使用量为20%,搭配质量浓度为2%的过氧化氢使用,砷和锑的浸出浓度分别从69.72和172.67 μg/L下降到6.95和1.61 μg/L。钝化处理后,土壤中砷和锑的非特异性吸附态(F1)分别降低了7.3%和11.7%,特异性吸附态(F2)分别降低了2.7%和0.9%,有效态砷、锑转变成铁/铝氧化物结合态和残渣态;土壤中无定形和结晶态铁氧化物含量显著增加,出现针铁矿和水铁矿相,部分砷由As(Ⅲ)转变成As(Ⅴ),钝化修复后土壤中砷、锑生成Fe-As、Fe-Sb和Ca-Sb沉淀。

关键词:砷;锑;含铁复配药剂;钝化;机理

中图分类号:X53　**文献标志码**:A　**文章编号**:1007-7545(2022)11-0105-08

Passivation of As and Sb in Soil with Iron-containing Amendments and Its Mechanism

HOU Zong-wu[1], FU Ping-feng[1], DENG Wei[1], WANG Xiao-fei[2], CHEN Yu-qi[1], LI Jia[1], XUE Tian-li[2]

(1. School of Civil and Resources Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Guirun Environmental Technology Co., Ltd., Nanning 530200, China)

Abstract: Applying blast furnace slag, steel slag, desulfurization gypsum and calcium hydroxide as main raw materials, iron-containing amendments were prepared by further adding iron sulfate. The passivation of As and Sb in co-contaminated soil was investigated by using iron-containing amendments. The passivation mechanisms were revealed by investigating the changes of As, Sb and Fe fractions, mineral compositions of soil and chemical states of As and Sb. The results show that the leaching concentrations of As and Sb can be significantly reduced from 69.7 and 172.67 μg/L to 6.95 and 1.61 μg/L respectively, while the dosage of iron-containing amendments with 15% $FeSO_4$ is 20% and H_2O_2 solution with 2% concentration is used to replace pure water. After passivation, the nonspecifically absorbed As and Sb reduce by 7.3% and 11.7% respectively, and the specifically absorbed As and Sb reduce by 2.7% and 0.9% respectively. Available As and Sb are transformed to Fe/Al hydrous oxide-bound and residual As and Sb species. New phases of goethite and ferrihydrite are generated in passivated soils, and the contents of amorphous/crystal Fe oxides in soils rise remarkably after passivation. Besides, some As(Ⅲ) species are transformed to As(Ⅴ). The results reveal that Fe-As, Fe-Sb and Ca-Sb species might be generated after As and Sb in soil are passivated by iron-containing amendments.

Key words: arsenic; antimony; iron-containing amendment; passivation; mechanism

收稿日期:2022-07-04
基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1807804)
作者简介:侯宗武(1999-),男,硕士研究生;**通信作者**:傅平丰(1976-),男,博士,教授

砷和锑对人体有极强的致畸致癌毒性[1]。在土壤中，砷的存在形态可分为有机态和无机态，通常无机态砷毒性更强，主要以As(Ⅲ)和As(Ⅴ)的形式存在，锑常与砷伴生共存[2]。我国年产砷渣超过50万t，囤积量超过200万t，土壤砷、锑污染情况十分严峻[3]。

植物修复、原位钝化处理和微生物处理等修复技术已用于控制土壤中砷和锑的污染[4]。原位钝化处理是在污染土中加入钝化剂，调整污染土理化性质，使污染土中的砷、锑发生氧化还原和沉淀等化学反应，达到修复污染土的目的[5]，其中，含铁材料是砷、锑污染土壤的良好钝化剂，如各种铁盐、铁(氢)氧化物和含铁工业废物[6]。目前，使用单一铁盐、金属铁[7]、钢渣等含铁材料钝化砷、锑污染土壤的研究较多，但是，以含铁、钙工业废物为主要原料，掺加工业铁盐制备低成本复配药剂，修复砷锑复合污染土壤的研究鲜有报道。本研究以矿渣、钢渣、脱硫石膏和氢氧化钙为主要原料，复配硫酸铁盐制备含铁复配药剂，考察其对某砷锑复合污染土壤中砷和锑的钝化效果，探究砷、锑的钝化机理。

1　材料与方法

1.1　试验材料

污染土壤为取自广西壮族自治区南丹县某铅锌多金属矿区的污染土，其重金属含量和主要化学成分如表1和表2所示，可见，该污染土壤的总砷和总锑含量分别达200.3和120.9 mg/kg，其它重金属含量较低，以水平振荡法测定的As、Sb的浸出浓度分别为69.72和172.67 μg/L，土壤砷、锑复合污染较为严重。土壤的pH为8.26，呈碱性，氧化还原电位为155.1 eV。

矿渣、钢渣和脱硫石膏由河北省金泰诚科技集团有限公司提供，由表1可见，此三种固体废物的重金属含量远低于污染土壤，用作修复药剂的原料不会引入重金属污染。

七水合硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、硫酸铁($Fe_2(SO_4)_3$)、过氧化氢(H_2O_2)和氢氧化钙($Ca(OH)_2$)均为市售分析纯试剂。

表1　污染土壤及三种固废的重金属含量

Table 1　Heavy metal contents in contaminated soil and three solid wastes　/(mg·kg⁻¹)

原料	As	Sb	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg
污染土壤	200.3	120.9	81.2	112.3	10.2	1.1	<0.1
钢渣	1.7	3.9	14.6	14.5	3.2	0.1	<0.1
矿渣	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
脱硫石膏	ND	ND	ND	0.034	ND	ND	ND

注：ND表示未测出

表2　污染土壤和三种固废的主要化学成分含量

Table 2　Main chemical compositions of contaminated soil and three solid wastes　/%

原料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	MgO	SO_3	P_2O_5	Na_2O	MnO
污染土壤	51.15	11.14	4.08	1.79	28.97	0.41	0.88	0.45	0.23	0.43	0.47
钢渣	20.88	5.74	23.61	0.21	37.17	1.00	5.48	0.64	1.93	0.24	3.12
矿渣	31.25	14.38	0.97	0.45	38.95	0.91	9.31	2.47	0.03	0.70	0.59
脱硫石膏	6.93	3.30	1.86	0.28	35.99	0.16	2.73	46.27	0.03	0.51	1.94

1.2　试验设计

1.2.1　污染土壤的钝化修复

含铁复配药剂中矿渣、钢渣、脱硫石膏和氢氧化钙的质量比为58∶20∶11∶11，试验选用硫酸铁或硫酸亚铁为掺加的硫酸铁盐，掺加量分别为含铁复配药剂的0、5%、10%、15%、20%、25%和30%。每次钝化修复试验，污染土壤用量为100 g，含铁复配药剂的使用量设定为污染土的10%或20%，混合均匀后，加去离子水控制含水率为20%，然后装入塑料盒内，置于标准养护箱内(温度(20±1)℃，相对湿度>95%)，养护7天和14天时取样、烘干，破碎至−2 mm待用。本研究中，对于掺加了硫酸亚铁的含铁复配药剂，修复试验中以质量浓度为2%的过氧化氢替代去离子水调节土壤含水率至20%。

为了考察单一硫酸铁盐(硫酸铁或硫酸亚铁)对污染土中As和Sb的钝化效果，开展单一硫酸铁盐钝化试验，硫酸铁或硫酸亚铁的使用量设定为污染土的0(对照组)、2%、4%、6%、8%和10%，其余修复条件同上。

1.2.2　钝化土壤的浸出毒性

采用《固体废物浸出毒性浸出方法—水平振荡法》(HJ/557—2010)进行浸出毒性测试：去离子水和钝化土壤以液固比10 L/kg进行提浸，水平振荡8个小时，静置16个小时，上层清液取出后，用0.45

μm 滤膜过滤，再用电感耦合等离子体质谱仪(7800)测定 As 和 Sb 浓度。钝化修复后土壤中砷或锑的固化率按式 1 计算。

$$\eta=\frac{C_0-C_e}{C_0}\times 100\% \qquad (1)$$

式中，η 为砷或锑的固化率(%)；C_0 为原始土壤砷、锑浸出浓度(μg/L)；C_e 为钝化后土壤砷、锑浸出浓度(μg/L)。

1.2.3　钝化土壤中砷、锑和铁的形态分析

砷的形态采用 Wenzel 连续提取法[8]，1.000 g 待测土(−0.150 mm)分五步提取，1)非特异性吸附态(F1)：加入 25 mL 0.05 mol/L 的$(NH_4)_2SO_4$溶液，水平振荡 4 h；2)特异性吸附态(F2)：加入25 mL 0.05 mol/L 的 $NH_4H_2PO_4$ 溶液，水平振荡 16 h；3)不定形铁/铝氧化物结合态(F3)：加入 25 mL 0.2 mol/L的草酸铵缓冲溶液(pH=3.25)，遮光振荡 4 h；4)结晶形铁/铝氧化物结合态(F4)：加入 25 mL草酸铵(0.2 mol/L)和抗坏血酸(0.1 mol/L)(pH=3.25)，96 ℃水浴加热 30 min；5)残渣态(F5)：第四步提取完，将土样风干磨细过 0.149 mm 筛，采用王水消解(NY/T 1121.11—2006)测定。

锑的形态提取：选用改进的 Wenzel 连续提取法[9]，即省去上述方法中第三步。提浸液中砷、锑浓度测定采用电感耦合等离子体质谱仪测定。

铁的形态提取：采用连二亚硫酸钠 - 柠檬酸钠 - 重碳酸钠(DCB 法)和草酸铵缓冲液浸提法分别提取土壤中游离态和无定形铁氧化物[10]，采用邻菲啰啉分光光度法测定溶液中铁的浓度[11]。

土壤中结晶形铁氧化物含量由游离态铁氧化物减去无定形铁氧化物得出[12]，各形态的铁氧化物含量均以氧化铁形式表示，由式(2)计算得出[13]。

$$Fe_2O_3=\frac{c\times V\times ts\times 1.43\times 10^{-6}}{m}\times 1000 \qquad (2)$$

式中，Fe_2O_3 为氧化铁形式表示的无定形或者游离态铁氧化物含量(g/kg)；c 为提浸液中 Fe 浓度(mg/L)；V 为比色体积(mL)；ts 为分取倍数，即为土壤提取待测液体积(mL)与测定时吸取待测液体积(mL)的比值；1.43 为 Fe 转换成 Fe_2O_3 的常数；m 为测试所用土壤量(g)。

1.3　钝化土壤微观表征

污染土中矿物相成分鉴定采用 X-射线衍射仪(D8 Advance)，工作条件：输出功率 600 W、管电压 40 kV、管电流 15 mA、2θ 扫描范围 5°~85°。As 和 Sb 的价态变化由 X 射线光电子能谱仪(XPS，ESCALAB Xi+)测定，检测条件：分析室真空度 8×10^{-10} Pa、使用带单色器的铝靶 X 射线源(Al Kα)、能量 1 486.6 eV，全谱扫描时通能为100 eV，窄谱扫描时通能为 30 eV，以表面污染C 1s(284.8 eV)为标准进行能量校准。

2　结果与讨论

2.1　土壤中砷和锑的钝化效果评价

2.1.1　单一硫酸铁盐的钝化修复

图 1 是单一硫酸铁或硫酸亚铁修复污染土后砷和锑的浸出浓度，可见，添加硫酸铁盐能显著降低砷、锑浸出浓度，特别是当硫酸铁添加量超过 6% 时，砷、锑浸出浓度都能达到地下水质量标准(Ⅲ类)的要求，这是因为硫酸铁盐水解生成的铁(氢)氧化物能与砷、锑形成稳定的 Fe-As、Fe-Sb 沉淀[14]。由于硫酸亚铁氧化需要土壤不断供氧(式 3)，随着土壤中的氧气不断被消耗，会降低硫酸亚铁的氧化和水解速率，因此，土壤修复过程中加入氧化剂(如H_2O_2)

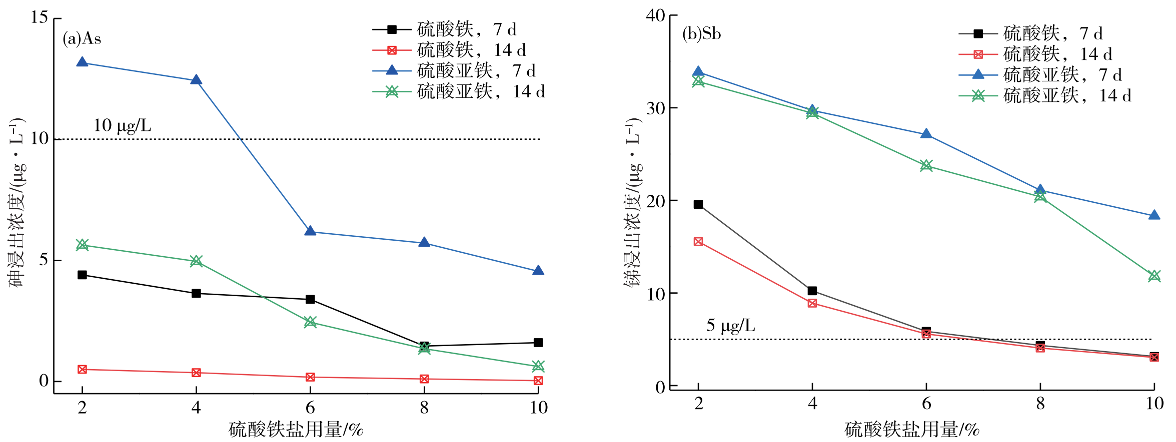


图 1　单一硫酸铁盐钝化修复土壤的砷(a)和锑(b)浸出浓度

Fig. 1　Leaching concentrations of As(a) and Sb(b) in soil passivated by dosing single iron sulfate

将有助于硫酸亚铁的氧化。

$$4FeSO_4+O_2+6H_2O \rightarrow 4FeOOH+4SO_4^{2-}+8H^+ \tag{3}$$

对于砷锑复合污染土壤,砷和锑的钝化效果最佳的酸碱度接近中性[15],但是,硫酸铁盐水解会释放出大量 H^+,造成土壤酸化,不利于土壤中砷和锑的同步钝化;此外,单独投加硫酸铁盐的修复成本过高。因此,本研究以矿渣、钢渣、脱硫石膏等工业固废与硫酸铁盐复配,制备出铁、钙含量高的低成本复配药剂,用于砷锑复合污染土壤的钝化修复[16]。

2.1.2 含铁复配药剂中硫酸铁盐掺加量对 As 和 Sb 钝化的影响

图2是含铁复配药剂的使用量为污染土的20%时,钝化后 As 和 Sb 的浸出浓度。可见,即使含铁复配药剂中没有掺加硫酸铁盐,As 和 Sb 的浸出浓度已分别从 69.72 和 172.67 μg/L 下降到 15.31 和 30.32 μg/L,说明矿渣、钢渣、脱硫石膏和氢氧化钙组成的混合物对 As 和 Sb 具有很强的钝化能力。当硫酸铁盐的掺加量为15%时,As 和 Sb 的浸出浓度降到最低,完全达到地下水质量标准(Ⅲ类)的要求;但再增加硫酸铁盐掺量,会增大 As 和 Sb 的浸出浓度,可能原因是,当含铁复配药剂掺加有15%的硫酸铁盐时,钢渣和矿渣的水化过程所释放的 $Ca(OH)_2$(式4和式5)能中和硫酸铁盐水解产生的 H^+,保证土壤的酸碱度处于中性范围,有利于 As 和 Sb 的同步钝化;但当硫酸铁盐的掺加量过高时,土壤偏酸性,且阴离子(如 SO_4^{2-})与砷氧阴离子会存在竞争作用,导致砷的浸出[17]。

$$3CaO \cdot SiO_2+4.5H_2O \rightarrow 1.5CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O+1.5Ca(OH)_2 \tag{4}$$

$$2CaO \cdot SiO_2+3.5H_2O \rightarrow 1.5CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O+0.5Ca(OH)_2 \tag{5}$$

与单一硫酸铁盐钝化(见图1)相比,含铁复配药剂修复能大幅降低 Sb 的浸出浓度,主要原因是矿渣和钢渣的水化反应能促进铁(氢)氧化物的生成,水化产物硅酸钙凝胶和 $Ca(OH)_2$ 还能以物理包裹、表面吸附和生成 Ca-Sb 沉淀等途径钝化 Sb。由图2可知,含铁复配药剂掺加硫酸亚铁和硫酸铁对 As 和 Sb 的钝化效果相近,特别是当硫酸铁盐的掺加量较高时,掺加硫酸亚铁的含铁复配药剂具有更佳的钝化能力;此外,硫酸亚铁多为工业副产品,成本远低于硫酸铁。因此,以下着重讨论掺加硫酸亚铁的含铁复配药剂对 As 和 Sb 的钝化效果和机理。

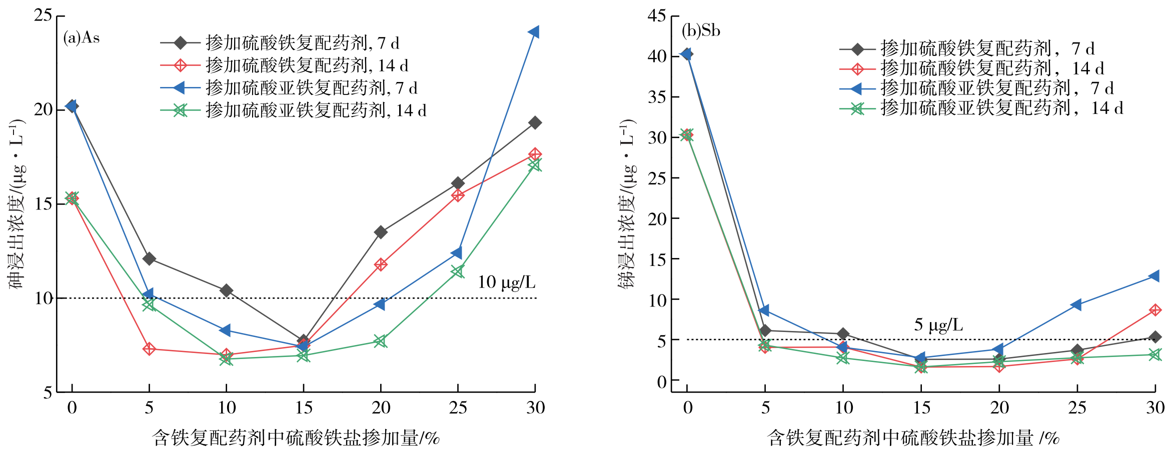


图2 含铁复配药剂钝化修复土壤的砷(a)和锑(b)浸出浓度

Fig. 2 Leaching concentrations of As(a) and Sb(b) in soil passivated by dosing iron-containing amendments

2.1.3 含铁复配药剂使用量对 As 和 Sb 钝化的影响

表3是掺加15%硫酸亚铁的含铁复配药剂,其使用量对污染土中 As 和 Sb 浸出浓度的影响。可见,当含铁复配药剂的使用量为10%时,钝化修复14天后,As 和 Sb 的浸出浓度分别只降低到 15.09 和 11.65 μg/L,高于地下水质量标准(Ⅲ类)的要求;当使用量增加到20%时,As 和 Sb 的浸出浓度已分别降低到 6.95 和 1.61 μg/L,完全满足地下水质量标准(Ⅲ类)的要求,且 As 和 Sb 的固化率分别达 90.03% 和 99.07%。此外,从表3可见,对于没有掺加硫酸亚铁的含铁复配药剂,使用量为10%时 As 和 Sb 的固化率也分别达 70.87% 和 82.44%,表明矿渣、钢渣、脱硫石膏和氢氧化钙的混合物对污染土中 As 和 Sb 的钝化能力很强,将其作为含铁复配药剂的主要原料,不仅能降低药剂成本,且具备 As 和 Sb 同步钝化能力。

表 3　含铁复配药剂的使用量对 As 和 Sb 浸出浓度和固化率的影响

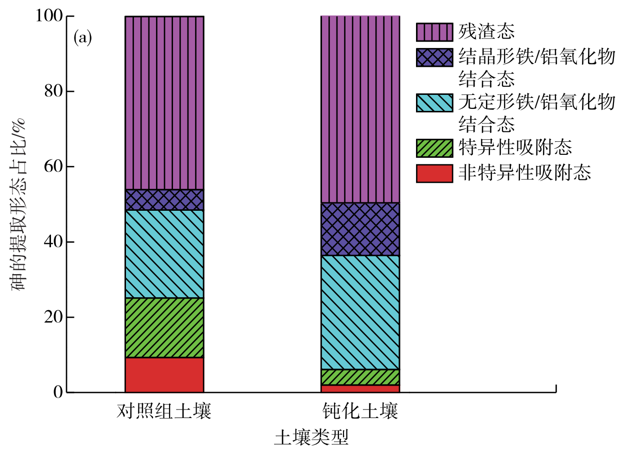
Table 3　Effects of dosage of iron-containing amendments on leaching concentrations and solidification rates of As and Sb in passivated soils

含铁复配药剂用量/%	含铁复配药剂中硫酸亚铁掺量/%	钝化时间/d	浸出浓度/(μg·L⁻¹)		固化率/%	
			As	Sb	As	Sb
10	0	7	30.54	50.32	56.20	70.86
10	0	14	20.31	30.32	70.87	82.44
10	15	7	16.91	43.29	75.75	74.93
10	15	14	15.09	11.65	78.36	93.25
20	0	7	20.21	40.32	71.01	76.65
20	0	14	15.31	20.21	78.04	88.30
20	15	7	7.41	2.76	89.37	98.40
20	15	14	6.95	1.61	90.03	99.07

2.2　污染土中砷和锑的形态分析

当掺加 15%硫酸亚铁的含铁复配药剂使用量为 20%,修复 14 天后,污染土中 As 和 Sb 的形态变化如图 3 所示。与对照组(原始污染土)相比,钝化 14 天后,土壤中砷的 F1 和 F2 态含量分别下降 7.3%和 11.7%,锑的 F1 和 F2 态含量分别下降 2.7%和 0.9%,因为重金属的 F1+F2 部分迁移性最强,极不稳定,常被认为是有效态 As 和 Sb 的主要贡献[18-19],可见,污染土经含铁复配药剂钝化处理后,能显著降低有效态 As 和 Sb,也与 As 和 Sb 的浸出浓度大幅下降相一致。

钝化修复后,土壤中砷、锑的铁/铝氧化物结合态和残渣态增加,其中,砷的无定形和结晶形铁/铝氧化物结合态含量增加明显,残渣态含量基本不变;锑的残渣态含量增加显著,铁/铝氧化物结合态含量有所降低。以上结果表明,含铁复配药剂中掺加硫酸亚铁对砷的钝化作用明显,生成大量 Fe-As 沉淀;而锑的钝化在生成 Fe-Sb 沉淀同时,钢渣和矿渣的水化产物(硅酸钙凝胶和 $Ca(OH)_2$),能促进 Ca-Sb沉淀的生成和锑的物理包裹。



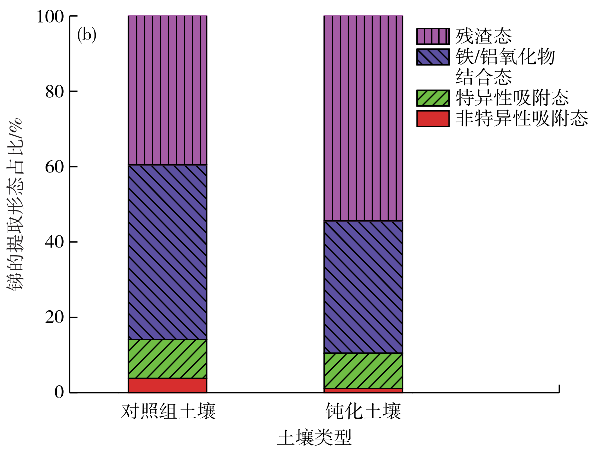


图 3　钝化前后污染土中砷(a)和锑(b)的形态分布

Fig. 3　The fractions of As(a) and Sb(b) in control and passivated soils

2.3　污染土中铁的型态分析

土壤中游离态氧化铁包括无定型和结晶型铁氧化物,游离态铁氧化物反应活性高,与 As 和 Sb 的结合能力强,对 As 和 Sb 的钝化作用很大[12]。从表 4 可见,当污染土中投入 4%的 $FeSO_4$ 后,土壤中无定型铁氧化物和游离态铁氧化物含量明显增加,结合图 1 中 As 和 Sb 的浸出浓度可知,游离态氧化铁可能与 As、Sb 生成 Fe-As 和 Fe-Sb 沉淀,显著降低浸出浓度;当含铁复配药剂的使用量为 20%时(折算成 $FeSO_4$ 的使用量为 3%),无定型铁氧化物含量增加近 1 倍,游离态氧化铁含量增加到约 31 g/kg,As 和 Sb 的浸出浓度分别降低到 6.95 和 1.61 μg/L。究其原因,钢渣和矿渣的水化过程能释放出 $Ca(OH)_2$,中和了 $FeSO_4$ 水解释放的 H^+,生成更多的铁(氢)氧化物;此外,钢渣的 Fe_2O_3 含量达 23.61%,钢渣中铁氧化物也能参与 Fe-As 和 Fe-Sb 沉淀反应。

表 4　钝化前后污染土中不同型态铁氧化物含量

Table 4　Contents of different iron oxide fractions in control and passivated soils

修复药剂	修复药剂用量/%	钝化时间/d	无定型铁氧化物/(g·kg^{-1})	结晶型铁氧化物/(g·kg^{-1})	游离态铁氧化物/(g·kg^{-1})
对照组土壤		9.38	3.60	12.98	
硫酸亚铁	4	7	13.04	4.56	17.60
硫酸亚铁	4	14	10.52	6.83	17.35
含铁复配药剂(硫酸亚铁掺量 15%)	20	7	18.38	12.56	30.94
含铁复配药剂(硫酸亚铁掺量 15%)	20	14	17.64	13.01	30.65

2.4　钝化土壤的物相和元素价态分析

2.4.1　物相组成分析

当掺加 15%硫酸亚铁的含铁复配药剂使用量为 20%,分别修复 7 天和 14 天后,污染土的物相组成变化见图 4。可见,污染土的主要物相是石英(SiO_2)和方解石($CaCO_3$),投加含铁复配药剂后,土壤中出现针铁矿(α-FeOOH)和水铁矿($Fe(OH)_3 \cdot 0.25H_2O$)的衍射峰,表明有新的铁(氢)氧化物生成,同时出现水化硅酸钙($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$)的衍射峰,表明钢渣和矿渣的水化反应生成了少量水化硅酸钙。针铁矿和水铁矿相的生成,与表 4 中无定形和游离态铁氧化物含量增加相一致,有利于形成Fe-As和Fe-Sb 沉淀。

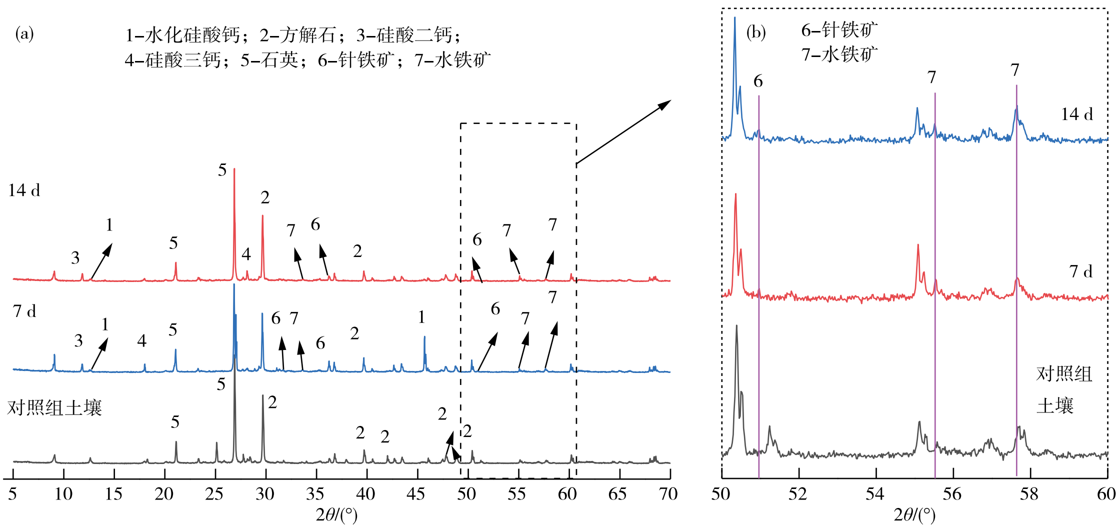


图 4　含铁复配药剂钝化处理前后污染土的 XRD 谱

Fig. 4　XRD pattern of control and passivated soils with iron-containing amendments

2.4.2　砷、锑元素价态变化

当掺加 15%硫酸亚铁的含铁复配药剂使用量为 20%,修复 7 d 和 14 d 后,污染土中 As 和 Sb 的 XPS 谱线见图 5。由图 5a 可见,对照组土壤和钝化后土壤中 As 3d 轨道都在 44 和 50 eV 附近出现特征峰,分别对应 As(Ⅲ)—O 和 As(Ⅴ)—O[20],说明钝化修复前后,土壤中的砷价态均为 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)共存,但是,经钝化修复后,As(Ⅲ)—O 的结合能增加,而 As(Ⅴ)—O 的结合能降低,说明 As 的结合态已发生变化,与形成 Fe—As 键有关。此外,如表 5 所示,钝化修复后 As(Ⅴ)的相对含量增加,说明有部分 As(Ⅲ)转变成 As(Ⅴ),加入的 H_2O_2 和生成的三价铁化合物可能起到氧化的作用,As(Ⅴ)更易与铁氢氧化物结合生成沉淀[7],促进土壤中砷的钝化。

由图 5b 可知,土壤中 Sb 3d 轨道特征峰都在~532 eV附近,与 Sb_2O_5 结合能接近[12],但是,经含铁复配药剂钝化修复后,Sb 3d 的结合能变大,原因可能是 Sb 与活性的 Fe 和 Ca 组分发生了沉淀作用。

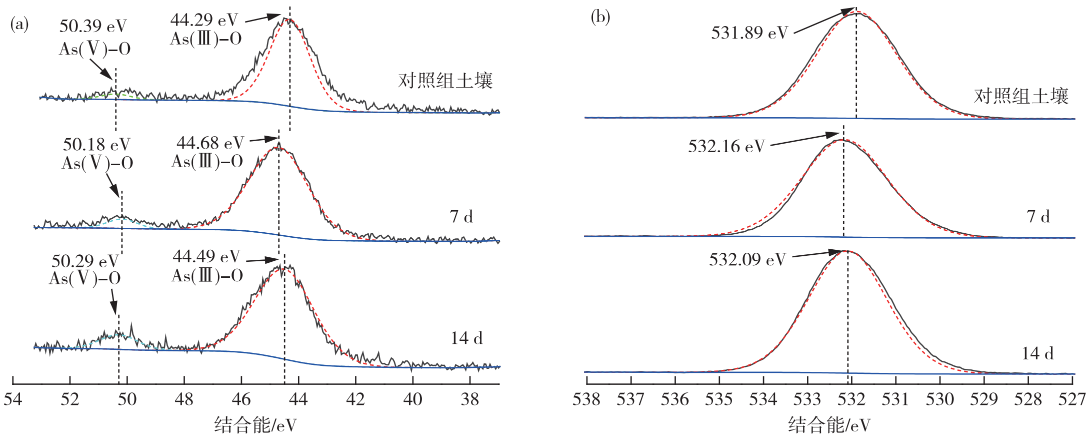


图 5　含铁复配药剂钝化处理前后污染土中 As 3d(a)和 Sb 3d(b)的 XPS 谱线

Fig. 5　XPS lines of As 3d(a)and Sb 3d(b)of control and passivated soils with iron-containing amendments

表 5　钝化前后土壤中 As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)的结合能和相对含量

Table 5　Binding energy and relative content of As(Ⅲ)and As(Ⅴ)of control and passivated soils

修复药剂	钝化时间/d	离子价态	结合能/eV	半峰宽/eV	相对含量/%
对照土壤		As(Ⅲ)	44.29	1.67	95.58
		As(Ⅴ)	50.39	1.24	4.42
含铁复配药剂(含 15%硫酸亚铁)	7	As(Ⅲ)	44.68	1.67	94.89
	7	As(Ⅴ)	50.18	1.24	5.11
	14	As(Ⅲ)	44.49	1.67	90.64
	14	As(Ⅴ)	50.29	1.24	9.36

3　结论

1)以矿渣、钢渣、脱硫石膏和氢氧化钙为主要原料,再掺加 15%的硫酸亚铁制备出含铁复配药剂,使用量为 20%时,砷锑复合污染土壤中 As 和 Sb 的浸出浓度分别从 69.72 和 172.67 μg/L 降低到 6.95 和 1.61 μg/L,As 和 Sb 的固化率分别达 90.03%和 99.07%,具有优良的同步钝化砷和锑的能力。

2)钝化处理后土壤中出现针铁矿和水铁矿相,无定型和游离态铁氧化物含量显著增加,砷和锑的非特异性吸附态和特异性吸附态含量明显减少,转变成更稳定的铁/铝氧化物结合态和残渣态,部分 As(Ⅲ)被转变成 As(Ⅴ)。

3)在钝化修复过程中,含铁复配药剂中矿渣和钢渣的水化反应生成水化硅酸钙和 $Ca(OH)_2$,能中和硫酸亚铁水解释放的 H^+,促进铁(氢)氧化物生成,土壤中 As 和 Sb 能以 Fe-As、Fe-Sb 和 Ca-Sb 沉淀钝化。

参考文献

[1]　张坤,钱建平,张璇. 土壤砷污染研究及修复综述[J]. 环境保护与循环经济,2020,40(2):46-51.
ZHANG K,QIAN J P,ZHANG X,et al. Review on research and remediation of arsenic pollution in soil[J]. Environmental Protection and Circular Economy,2020,40(2):46-51.

[2]　赵海亮,姬陈岗,段怡君,等. 土壤中砷的固定化研究[J]. 环境科学导刊,2018,37(2):66-69.
ZHAO H L,JI C G,DUAN Y J,et al. Study on the immobilization of arsenic in soil[J]. Environmental Science Survey,2018,37(2):66-69.

[3]　纪冬丽,孟凡生,薛浩,等. 国内外土壤砷污染及其修复技术现状与展望[J]. 环境工程技术学报,2016,6(1):90-99.
JI D L,MENG F S,XUE H,et al. Present situation and prospect of soil arsenic pollution and remediation technology at home and abroad[J]. Journal of Environmental Engineering Technology,2016,6(1):90-99.

[4]　AZARI P,BOSTANI A A. Reducing As availability in calcareous soils using nanoscale zero valent iron[J]. Environmental Science and Pollution Research,2017,24(25):20438-20445.

[5]　史力争,陈惠康,吴川,等. 赤泥及其复合钝化剂对土壤铅、镉和砷的钝效应[J]. 中国科学院大学学报,2018,35(5):617-626.

SHI L Z,CHEN H K,WU C,et al. Stabilization effect of red mud and its compound passivator on Pb,Cd and As in soil[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences,2018,35(5):617-626.

[6] 高世康,杨志辉,周连碧,等.铁负载生物炭对土壤中锑砷的稳定修复效果[J].有色金属(冶炼部分),2020(12):95-101.

GAO S K, YANG Z H, ZHOU L B, et al. Stable remediation of antimony and arsenic in soil by iron-loaded biochar[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(12):95-101.

[7] 廖长君,黎秋君,曹斐姝,等.镉砷锌铜复合污染土壤的共钝化剂筛选试验[J].有色金属(冶炼部分),2021(7):105-109.

LIAO C J,LI Q J,CAO F S,et al. Screening test of co-passivator for Cd-As-Zn-Cu co-contaminated soil[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2021(7):105-109.

[8] WENZEL W W,KIRCHBAUMER N,PROHASKA T,et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. Analytica Chimica Acta,2001,436(2):309-323.

[9] OKKENHAUG G, ZHU Y G, LUO L, et al. Distribution,speciation and availability of antimony(Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area[J]. Environmental Pollution,2011,159:2427-2434.

[10] 刘沛,周卫军,顾海滨,等.澧阳平原古水稻土铁形态演变特征[J].土壤,2015,47(6):1151-1156.

LIU P, ZHOU W J, GU H B, et al. Evolution characteristics of iron form in ancient paddy soil in Liyang Plain[J]. Soils,2015,47(6):1151-1156.

[11] 范缙.零价铁复合生物炭稳定化修复砷污染土壤及其后评估研究[D].上海:上海交通大学,2020.

FAN J. Stabilization and remediation of arsenic-contaminated soil by zero-valent iron biochar and its subsequent evaluation[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University,2020.

[12] 李彬.铁盐影响水稻土砷锑镉形态及有效性的化学机制研究[D].南宁:广西大学,2014.

LI B. Chemical mechanism of iron salts affecting the morphology and availability of arsenic, antimony and cadmium in paddy soil[D]. Nanning: Guangxi University,2014.

[13] 张甘霖,龚子同.土壤调查实验室分析方法[M].北京:科学出版社,2012:126-127.

ZHANG G L, GONG Z T. Laboratory analysis methods for soil investigation[M]. Beijing: Science Press,2012:126-127.

[14] ADELMAN J G,ELOUATIK S,DEMOPOULOS G P. Investigation of sodium silicate-derived gels as encapsulants for hazardous materials-the case of scorodite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 292:108-117.

[15] BARAGAÑO D,ALONSO J,GALLEGO J R,et al. Zero valent iron and goethite nanoparticles as new promising remediation techniques for As-polluted soils[J]. Chemosphere,2020,238:124624.1-124624.10.

[16] HALE B,EVANS L,LAMBERT R. Effects of cement or lime on Cd,Co,Cu,Ni,Pb,Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils[J]. Journal of Hazardous Materials,2012,199-200:199-127.

[17] GIL-DÍAZ M,ALONSO J,RODRÍGUEZ-VALDÉS E, et al. Comparing different commercial zero valent iron nanoparticles to immobilize As and Hg in brownfield soil[J]. Science of the Total Environment. 2017,584:1324-1332.

[18] HOU Q X, HAN D Y, ZHANG Y, et al. The bioaccessibility and fractionation of arsenic in anoxic soils as a function of stabilization using low-cost Fe/Al-based materials: a long-term experiment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 191: 110210. DOI:10.1016/j.ecoenv.2020.110210.

[19] KIM M J, KIM J H, KIM M H, et al. Factors influencing As(Ⅴ) stabilization in the mine soils amended with iron-rich materials[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(27): 26757-26765.

[20] LI J S, WANG L, CUI J L, et al. Effects of low-alkalinity binders on stabilization/solidification of geogenic As-containing soils: spectroscopic investigation and leaching tests[J]. Science of the Total Environment, 2018,631-632:1486-1494.