

# 赤泥在重金属污染治理中的应用研究进展<sup>\*</sup>

杨俊兴<sup>1</sup> 陈世宝<sup>2</sup> 郭庆军<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院地理科学与资源研究所环境修复中心, 北京 100101; <sup>2</sup>中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

**摘 要** 尽管赤泥在重金属污染环境修复研究中的应用越来越受到重视, 但赤泥给污染环境修复带来突破的同时也给环境带来风险。目前, 在赤泥的重金属环境修复研究中, 针对赤泥的修复效果和修复过程研究较多, 而对赤泥的钝化机理研究不够深入, 赤泥修复的环境安全风险评价才刚起步。本文对近年来国内外关于赤泥修复重金属污染的研究进行综述, 并指出了赤泥在今后的重金属污染治理中应加强的方向: 一是深入赤泥对重金属钝化机制的研究; 二是探索有效的赤泥安全评价方法; 三是联合赤泥修复和生物修复技术(植物和微生物)对重金属和有机物复合污染进行修复。

**关键词** 赤泥; 水体; 土壤; 重金属污染; 修复

**中图分类号** X53 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2013)7-1937-08

**Application of red mud in the remediation of heavy metals pollution: A review.** YANG Jun-xing<sup>1</sup>, CHEN Shi-bao<sup>2</sup>, GUO Qing-jun<sup>1\*\*</sup> (<sup>1</sup>Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; <sup>2</sup>Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(7): 1937–1944.

**Abstract:** The application of red mud in the remediation of heavy metals-polluted environment has raised great concerns. This application does make a breakthrough in the remediation of heavy metals-polluted environment, but brings about environmental risks at the same time. In the present studies on the application of red mud in the remediation of heavy metals-polluted environment, more attentions focus on the remediation effectiveness or remediation process, but few focuses on the deactivation mechanisms of heavy metals by red mud. The environmental risk assessment of red mud remediation is still at the beginning. This paper reviewed the research progress in the application of red mud in the remediation of heavy metals-polluted environment, and gave comments to the future studies on the application of red mud in the management of heavy metals pollution: 1) to further study the deactivation mechanisms of heavy metals by red mud, 2) to approach the effective safety assessment means of red mud application, and 3) to integrate the red mud remediation and bio-remediation (plants or microorganisms) to remediate the heavy metals and organic compound pollution.

**Key words:** red mud; water; soil; heavy metals pollution; remediation.

赤泥是铝土矿经强碱浸出氧化铝后产生的残渣。据估计, 全世界每年铝工业产生的赤泥约  $9 \times 10^7$  t (Kumar *et al.*, 2006), 我国每年产生的赤泥量约为  $3.8 \times 10^6 \sim 4.0 \times 10^6$  t (廖春发等, 2003)。目前, 世界各国大多数氧化铝厂对赤泥处置通用的方法是

将赤泥堆积管理或沉海填埋 (Brunori *et al.*, 2005a)。但是将赤泥堆积或填海的处理方法不仅存在着占用大量的土地、耗费较多维护费用, 造成资源浪费, 而且对周围的生态环境有着较大的污染 (Wang *et al.*, 2008a)。在农用和生活土地日趋紧张、环境保护和可持续发展日趋重视的今天, 安全有效的治理赤泥已成为人们所关注的焦点之一。但到目前为止, 如何安全合理治理赤泥仍是科研工作者

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(41201312)、中国科学院“百人计划”项目和国家高技术研究计划项目(2013AA06A211-2)资助。

<sup>\*\*</sup> 通讯作者 E-mail: guojq@igsrr.ac.cn

收稿日期: 2013-01-16 接受日期: 2013-04-03

继续努力的目标 (Amritphale *et al.*, 2007)。

近年来,国内外科研工作者发现赤泥能有效地吸附污染水体和土壤中的重金属离子(韩毅等, 2005; Santona *et al.*, 2006; 张书武等, 2007; Liu *et al.*, 2011), 并将之应用于水体和土壤重金属污染修复工作。本文概述了近年来赤泥在水体和土壤重金属污染治理及其机理方面的研究, 并对其应用前景作出了展望。

## 1 赤泥的物理化学特性

赤泥的化学成分和矿物组成主要取决于铝土矿的成分, 生产氧化铝的方法和生产过程中添加剂的物质成分以及在烧结过程中新生成的化合物等 (Poulin *et al.*, 2008)。赤泥因氧化铝生产方法不同, 可分为拜耳法、烧结法和联合法 3 种赤泥。拜耳法冶炼氧化铝采用强碱 NaOH 溶出高铝、高铁、一水软铝石型和三水铝石型铝土矿, 之后通过溶解、分离、结晶、焙烧等工序得到氧化铝; 烧结法则是首先必须在原料铝矾土中配合一定量的碳酸钠, 然后经高温煅烧制成以铝酸钠为主要矿物的中间产品, 再经溶解、结晶、焙烧等工序制取氧化铝; 混联法是拜耳法和烧结法的联合使用, 混联法所用的原料是拜耳法排出的赤泥, 然后采用烧结法再制取氧化铝 (南相莉等, 2009)。

拜耳法是最常用的方法, 约占整个铝业生产的 95%。具体来说, 国外主要采用拜耳法工艺生产赤泥, 而我国主要采用的是烧结法和联合法。我国每年生产的 1500 万 t 赤泥中只有 10% 是来源于拜耳法生产 (Liu *et al.*, 2007)。我国铝土矿以一水硬铝石为主, 采用烧结法及联合法生产工艺, 赤泥中氧化硅、氧化钙含量较高, 氧化铁含量低; 国外铝土矿以三水铝石和一水软铝石为主, 采用拜耳法生产工艺, 赤泥中氧化铝、氧化铁含量高, 氧化钙含量低 (卓九凤等, 2010)。

通过化学分析发现, 赤泥含有土壤中的大量元素及一些微量元素, 如 Si、Al、Ca、Fe、Ti、Na、K、Cr、V、Ni、Ba、Cu、Mn、Pb 和 Zn (Liu *et al.*, 2007)。赤泥的矿物组成则主要是一水软铝石 ( $\text{AlOOH}$ )、高岭石 ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ )、石英 ( $\text{SiO}_2$ )、锐钛矿 ( $\text{TiO}_2$ )、水铝石 ( $\text{AlO}(\text{OH})$ )、赤铁矿 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )、针铁矿 ( $\text{FeO}(\text{OH})$ )、白 ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$ )、三钙 ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) 等, 此外, 赤泥中还含有丰富的稀土元素和微量放射性元素, 如 Re、Ga、Y、Sc、

Ta、Nb、U、Tu 和镧系元素等 (Liu *et al.*, 2011)。

虽然经过一定的去碱性处理, 赤泥仍保持较强的碱性和腐蚀性, 其 pH 一般在 10 ~ 13 左右 (Liu *et al.*, 2007)。赤泥具有细颗粒分布的特点, 一般其颗粒体积在 10  $\mu\text{m}$  左右 (90% 赤泥的体积低于 75  $\mu\text{m}$ )。另外, 赤泥具有的孔架状结构使其具有较大比表面积 (7.3 ~ 34.5  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) (Snars & Gilkes, 2009)。据报道, 赤泥颗粒表面还带有大量负电荷的羟基官能团 (Zhang *et al.*, 2008)。

综上所述, 赤泥颗粒细小, 具多孔隙、比表面积大等基本特征, 因此, 依据赤泥的基本特征可将赤泥用于环境重金属污染治理。

## 2 赤泥在水体重金属污染治理中的应用

吸附法是目前深度去除水体中主要的重金属技术之一, 而吸附法的关键是在于高效经济吸附剂的选择和制备 (Altundogan *et al.*, 2002)。研究表明, 赤泥作为吸附剂去除水体重金属离子效果非常显著 (López *et al.*, 1998; Altundogan *et al.*, 2002; Brunori *et al.*, 2005b)。

与其他低费用吸附剂相比, 赤泥作为吸附剂对重金属离子 (Pb、Zn、Cd、Cu) 和类金属离子 (As) 有着较高的吸附量 (表 1)。有研究认为, 赤泥对重 (类) 金属离子具有较高吸附能力的原因是因为赤泥具有强碱性和较高的比表面积及荷质比, 从而可以通过表面沉淀和物理化学吸附作用来吸附重 (类) 金属离子 (Altundogan *et al.*, 2002; Lin *et al.*, 2004; Brunori *et al.*, 2005b)。

通常用离子强度效应来判断重金属吸附时对吸附剂界面表面电性的依赖程度, 同时还可以作为判定吸附反应类型的一种手段 (Arai *et al.*, 2005)。王立群 (2009) 研究发现, 离子强度增大时, 赤泥对 Cd 的吸附量趋于降低。Luo 等 (2011) 通过吸附实验、Cd 连续提取技术和 XANES 法对 Cd 在赤泥吸附方式研究发现, 虽然 Cd 在赤泥上的吸附是以外层吸附 (约 65% Cd) 为主, 但是存在以  $\text{XCdOH}$  (X 表示赤泥表面的氧化物官能团) 形式的内部吸附 (约 35%  $\text{XCdOH}$ )。由此可见, 赤泥对重金属离子的吸附可能主要是通过两种不同的过程实现的, 即离子交换 (外层吸附, 非专性吸附) 和化学络合反应 (专性吸附,  $\text{XMOH}$ , X 表示赤泥表面的氧化物, M 表示重金属离子)。但是对于某种给定的重金属, 赤泥中哪种氧化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{TiO}_2$  等) 起到关键的

表 1 赤泥和其他吸附剂对重金属的吸附量比较 (mg · g<sup>-1</sup>)  
Table 1 Adsorption capacities of heavy metals on red mud and other adsorbents

重金属离子	吸附剂	吸附量 (mg · g <sup>-1</sup> )	参考文献
Cd(II)	赤泥	105	Apak <i>et al.</i> ,1998
	飞灰	0.089	Mohan & Gandhimathi,2009
	黏土	39.5	Boonamnuayvitaya <i>et al.</i> ,2004
	稻米壳	20.24	Kumar & Bandyopadhyay,2006
	锯屑	73.62	Memon <i>et al.</i> ,2007
	玉米秸秆	39.56	王立群,2009
	花生壳	36.96	章明奎和方利平,2006
Cr(VI)	赤泥	21.6	Gupta <i>et al.</i> ,2001
	飞灰	0.001	Rao <i>et al.</i> ,2002
	黏土	58.5	Potgieter <i>et al.</i> ,2006
	炉渣	1.76	Srivastava <i>et al.</i> ,1997
	淤泥	294	Aksu <i>et al.</i> ,2002
	锯屑	3.6	Baral <i>et al.</i> ,2006
	衣藻	30.2	Arica <i>et al.</i> ,2005
As(III)	赤泥	0.884	Altundogan <i>et al.</i> ,2002
As(V)	赤泥	0.941	Altundogan & Tümen,2003
	炉渣	13.3	Zhang & Itoh,2005
Cu(II)	赤泥	63	Apak <i>et al.</i> ,1998
	飞灰	7	Wang <i>et al.</i> ,2008b
	黏土	31.2	Boonamnuayvitaya <i>et al.</i> ,2004
	稻米壳	31.85	Wong <i>et al.</i> ,2003
	锯屑	13.95	Acar & Eren,2006
	花生壳	24.32	章明奎和方利平,2006
	赤泥	160.55	Santona <i>et al.</i> ,2006
Zn(II)	飞灰	0.031	Mohan & Gandhimathi,2009
	黏土	13.4	Boonamnuayvitaya <i>et al.</i> ,2004
	稻米壳	2.21	章明奎和方利平,2006
	锯屑	17.09	Shukla & Pai,2005
	花生壳	15.6	章明奎和方利平,2006
	赤泥	389.16	Santona <i>et al.</i> ,2006
	飞灰	18	Wang <i>et al.</i> ,2008b
Pb(II)	黏土	19.5	Boonamnuayvitaya <i>et al.</i> ,2004
	稻米壳	120.48	Wong <i>et al.</i> ,2003
	锯屑	9.78	Taty-Costodes <i>et al.</i> ,2003
	花生壳	93.15	章明奎和方利平,2006
	赤泥		

化学吸附作用还没有定论 (López *et al.* ,1998; Santona *et al.* ,2006; Luo *et al.* ,2011)。此外,Santona等(2006)认为,赤泥中的钙霞石含量对提高重金属离子的吸附有着重要的作用,因为钙霞石与沸石的结构类似,能够吸附和固定较多的重金属离子。

赤泥有着高比表面积和表面覆盖有大量羟基的特点,从而使其具有一定的可塑性,可根据实际需要 对赤泥进行改性处理。有研究发现,通过对赤泥进行改性处理可改变其一些物理化学特征,进而提高赤泥对一些重金属离子的吸附量(表2),如通过铁盐改性处理提高其对 As 的去除能力(张书武等,

2007),或巯基化处理提高其对 Hg 的去除能力(杨俊兴,2011),或通过球磨处理纳米化赤泥使得赤泥具有更高的比表面积,增强其对 Cd 的吸附能力(Luo *et al.* ,2011)。

由于赤泥对水体中重金属离子有着较好的效果和成本低廉的巨大优势,近年来有学者开展了一些利用赤泥吸附水体有机污染物的研究。有研究报道,赤泥可以较好地吸附纺织工业染料中的有机污染物如刚果红、酸性紫、亚甲蓝、罗丹明 B 和固绿(Namasivayam & Arasi,1997; Gupta *et al.* ,2004a; Wang *et al.* ,2005; Tor & Cengeloglu,2006)。另外,有研究发现,赤泥可以有效去除废水中的苯酚和氯酚类化合物(Gupta *et al.* ,2004b; Tor *et al.* ,2006)。Gupta 等(2004a)发现,赤泥有效吸附废水中的苯酚和 3 种氯酚类化合物,去除效率由高到低为:2,4-氯苯酚>4-氯苯酚>2-氯苯酚>苯酚,吸附等温线为 Langmuir 和 Freundlich 型,其去除机制为扩散机制。Tor 等(2006)通过批次吸附试验发现,中性赤泥可有效地吸附水体中的苯酚,其吸附性在 pH 值 1~9 内较为稳定,吸附等温线为 Freundlich 型。此外,姜浩等(2007)通过赤泥吸附垃圾渗滤液试验发现,赤泥对氨氮和 COD 均有一定的吸附作用,其最大吸附量分别为 32 和 87 mg · kg<sup>-1</sup>,并认为赤泥吸附氨氮的机理是离子交换和静电吸附协同作用的结果,而吸附 COD 的机理主要是氢键作用的结果。

3 赤泥在土壤重金属污染治理中的应用

土壤中重金属的不同化学形态能较好地提供重金属的生物有效性和移动性方面的信息。根据生物对重金属不同化学形态的吸收难易程度,可将其分为 3 类:可利用态、潜在可利用态和不可利用态。土壤中重金属的生物有效性,一般采用植株中的重金属含量、重金属的根际效应或可食部分的重金属含量来衡量生物有效性(Müller & Pluquet,1998)。

研究表明,赤泥作为钝化剂可以有效地降低污染土壤中的重(类)金属移动性和生物有效性(Lombi *et al.* ,2002a,2002b; Garau *et al.* ,2007),进而有效地降低植物对重金属的吸收(Lombi *et al.* ,2002a; Friesl *et al.* ,2003,2006)。但是,在土壤-赤泥体系中,赤泥对重金属移动性的影响因元素种类而异。

3.1 重金属(Cd、Pb、Zn、Cu 和 Ni)

赤泥可有效降低土壤中重金属(Cd、Pb、Zn、Cu 和 Ni)的移动性和生物可利用性,减少植物对重金

表 2 赤泥和改性赤泥对重金属的吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )  
Table 2 Adsorption capacities of heavy metals on red mud and modified red mud

重金属离子	吸附剂	pH	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	吸附等温线	参考文献
Cd ( II )	Red mud ( RM )	6. 5	25	11. 08	Freundlich model	Luo <i>et al.</i> ,2011
	Acid-RM	6. 5	25	13. 552	Langmuir	Santona <i>et al.</i> ,2006
	Nano-RM	6. 5	25	16. 8		
	RM	6. 5	25	151. 2		
	Acid-RM	6. 5	25	101. 92		
	Granular RM	6	20	38. 2	Freundlich model	Zhu <i>et al.</i> ,2007
	Granular RM	6	30	43. 4		
	Granular RM	6	40	52. 1		
As( III )	Acid-RM	5. 0-5. 5		105	Modified Langmuir	Apak <i>et al.</i> ,1998
	Acid-RM	5. 3-7. 5	25	0. 4377	Langmuir	Altundogan <i>et al.</i> ,2002
	RM	7. 25	25	0. 884		
As( V )	Acid-RM	1. 8-3. 5	25	0. 4826	Langmuir	Altundogan & Tümen,2003
	RM	3. 5	25	0. 941		
	Fe-RM	7	25	50. 6	Langmuir	张书武等,2007
	Fe-RM	9	25	23. 2		
Pb ( II )	Acid	5. 0-5. 5		123	Modified Langmuir	Apak <i>et al.</i> ,1998
	RM	6. 5	25	389. 16	Langmuir	Santona <i>et al.</i> ,2006
	Acid-RM	6. 5	25	159. 39		
Cu( II )	Acid-RM	5. 0-5. 5		63	Modified Langmuir	Apak <i>et al.</i> ,1998
	RM	5. 5	30	5. 3493	Freundlich and Langmuir	Nadaroglu <i>et al.</i> ,2010
Zn( II )	RM	6. 5	25	160. 55	Langmuir	Santona <i>et al.</i> ,2006
	Acid-RM	6. 5	25	103. 35		
Hg( II )	RM	3	25	5. 025	Freundlich model	杨俊兴,2011
	HS-RM	3	25	16. 683		
Cr( VI )	Fe-RM	2	25	8. 5	Freundlich and Langmuir	韩毅等,2005

属的吸收。Lombi 等(2002a,2002b)通过赤泥对两种矿区污染土壤原位钝化试验研究发现,除 Cu 外,赤泥可显著降低土壤孔隙水、可交换态和农作物中 Cd、Pb、Zn 和 Ni 的浓度,并发现 Cd、Pb、Zn、Cu 和 Ni 在土壤中从可交换态向铁铝氧化态转化,其主要机制为赤泥孔状颗粒的物理吸附,提高土壤 pH 可增加土壤胶体对重金属的吸附和赤泥中铁铝氧化物对重金属的化学吸附。为了进一步探明赤泥钝化重金属的主要机制,Lombi 等(2003)通过重新将赤泥处理的污染土壤酸化试验证实了赤泥中铁铝氧化物对 Cd、Zn 和 Cu 的化学吸附为其主要钝化机制。

虽然赤泥能有效地降低土壤中重金属(Cd、Pb、Zn、Cu 和 Ni)的移动性,但赤泥对重金属移动性的影响因元素种类而异。Gray 等(2006)通过 2 年连续的田间小区试验发现,添加赤泥可以显著降低土壤可交换态和紫羊茅 Cd、Pb、Zn、Cu 和 Ni 的浓度。但在添加赤泥的前期,土壤孔隙水中的 Cu 和 Pb 浓度升高,这可能是赤泥导致土壤的溶解有机碳(DOC)浓度升高有关。Lee 等(2009)研究发现,与石灰和炉渣相比,赤泥更能有效降低土壤中 Pb、Zn

和 Cd 有效性和生菜重金属浓度,但同时也指出生菜中重金属高低顺序为: Cd>Zn>Pb,其原因和元素的活性/移动性、生物可利用性相关。郝晓伟等(2010a)通过室内土培试验,研究添加赤泥对土壤 Pb 和 Zn 生物化学形态和生物可给性的影响。结果表明,添加赤泥可降低土壤中交换态 Zn、Pb 的比例,提高铁锰氧化物结合态 Pb、Zn 的比例。培养 3 个月后,只有 1% 赤泥用量处理显著降低了土壤中生物可给性 Pb 含量,而不同用量赤泥处理均显著降低了土壤中生物可给性 Zn 含量。

作物根际的活动对赤泥钝化重金属的效果也会产生一定的影响。Castaldi 等(2009)通过盆栽试验,研究赤泥对酸性重金属污染土小麦和豌豆生长及重金属吸收的影响,发现,添加赤泥有效降低了土壤中水溶态、可交换态和作物 Pb、Zn 和 Cd 的浓度;但与未种作物的赤泥处理相比,种植作物的赤泥处理土壤中的水溶态和可交换态 Zn 和 Cd 浓度显著增加,水溶态和可交换态 Pb 浓度显著降低。这可能是植物根际分泌物对不同重金属的影响不同所导致。



近年来,有研究表明,赤泥在治理重金属污染稻田有较好的效果(刘昭兵等,2010,2011;田杰等,2012)。刘昭兵等(2010)等通过田间小区试验,研究赤泥对酸性Cd污染稻田水稻生长及吸收Cd的影响,结果表明,赤泥显著提高土壤pH,降低了土壤有效Cd含量和减少水稻Cd吸收。其原因除了土壤pH的提高和赤泥中的铁铝氧化物对Cd的化学吸附外,还和赤泥中的大量的Ca离子进入土壤和Cd在水稻根表表面竞争吸附位点有关。田杰等(2012)通过盆栽实验,研究了赤泥对污染水稻土中Cd、Pb和Zn形态和水稻糙米中Cd、Pb和Zn含量以及水稻生长的影响,结果表明,当赤泥施用量为1.25%(w/w)土时,土壤中交换态Cd、Pb和Zn的含量分别比空白对照降低了40.81%、25.68%和38.48%;水稻糙米中Cd、Pb和Zn的含量分别比空白对照降低了70.45%、42.46%和29.19%。

有研究表明,赤泥结合有机废弃物如堆肥、植物秸秆等能够进一步降低土壤中重金属的移动性和作物中重金属含量(Friesl *et al.*, 2009; 刘昭兵等, 2011; 杨俊兴, 2011)。Friesl等(2009)通过5年的田间定位试验,比较石灰、赤泥、赤泥+有机堆肥3种方式对土壤Pb、Zn和Cd移动性和作物吸收的影响,研究发现,赤泥+有机堆肥处理更为经济、高效地降低土壤Pb、Zn和Cd移动性和作物对Pb、Zn和Cd的吸收。杨俊兴等(2011)通过田间小区试验,发现赤泥联合油菜秸秆可以更有效地降低蔬菜对Cd的吸收。刘昭兵等(2011)通过盆栽试验发现,赤泥+硫酸锌处理可以更好地降低水稻对Cd的吸收。其原因可能是硫酸锌的添加可使植物体内Zn升高,从而通过Zn与Cd拮抗作用降低Cd吸收,另外还通过 $\text{SO}_4^{2-}$ 在淹水还原条件下形成的 $\text{S}^{2-}$ 与 $\text{Cd}^{2+}$ 共沉淀影响土壤中Cd的活性。此外,研究表明,纳米化赤泥可以进一步降低土壤Cd的活性和作物的吸收。王立群(2009)通过盆栽试验发现,赤泥通过球磨法纳米处理后可以显著降低土壤Cd的有效态和作物Cd吸收。

### 3.2 类金属(As)

As是一种“类金属”,对铁氧化物具有高度亲和性,铁氧化物对 $\text{As}^{3+}$ 和 $\text{As}^{5+}$ 都有较强的吸附能力。关于赤泥对土壤As移动性的影响,有不一致的研究结果。Lombi等(2004)研究了2种赤泥对污染土壤中As移动性的影响,结果表明,虽然显著提高了土壤pH,两种赤泥均能显著降低土壤孔隙水中As和

可交换态As的浓度。但郝晓伟等(2010b)却得出了不同的研究结果。通过3个月的室内土培试验,添加5%的赤泥提高了土壤中As的移动性和生物有效性,其原因可能在于赤泥添加造成的pH值升高促进了As从土壤中铁铝矿物表面的解吸。

最近,有研究通过长期定位试验和As连续提取技术证实了赤泥可有效地降低土壤As的有效性和作物对As的吸收(Lee *et al.*, 2011; Garau *et al.*, 2011)。Lee等(2011)通过40 d的室内土培试验,发现添加赤泥后降低了污染土壤中As的有效性和生菜对As的吸收,并通过连续提取试验发现非专性形态As向铁铝水氧化物结合态As转化,其钝化机制除了赤泥中的铁氧化物对As的化学吸附外,赤泥中含量较高的Ca可能与As结合成Ca-As沉淀化合物,从而也在一定程度上降低了As的移动性。Garau等(2011)通过2年的定位试验研究了赤泥对污染土壤As化学形态和移动性的影响,结果表明,赤泥显著降低了水溶态As,无定形和弱结晶铁铝水氧化物结合态As和结晶铁铝水氧化物结合态As的浓度,显著增加了可交换态As和残渣态As的浓度。虽然添加赤泥后土壤的pH显著增加,但赤泥通过将As从活性较高的形态转化为活性较低的残渣态大大降低了As的生物可利用性,其原因可能是赤泥中的铁铝化合物对As的化学吸附起到了关键作用。综合以上研究结果,赤泥在As污染土壤方面具有巨大潜力和应用价值。

此外,赤泥对重金属污染土壤中的修复作用可以提高土壤中微生物组成(Lombi *et al.*, 2002a; Garau *et al.*, 2007)和提高土壤酶活性(Garau *et al.*, 2007),但赤泥也会使土壤的微生物群落发生显著改变(Castaldi *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2011)。

## 4 展 望

近年来,赤泥在环境重金属污染治理中的应用成为环境污染治理研究的新热点,并且取得了一些重要成果。例如,赤泥对水体重金属离子和一些有机污染物(苯酚)的吸附应用;赤泥通过改性处理对污水重金属的吸附分离;赤泥对重金属污染农田的修复应用等。赤泥在环境重金属污染治理中广泛应用的同时,其本身也会对环境带来一定程度的危害,如赤泥本身含有重金属和放射性元素。赤泥对土壤物理化学性质的影响也是一个复杂的过程,如pH、EC、CEC、物理结构、营养元素、微生物群落等。最

近有研究发现,赤泥含量为5%可使燕麦地上部分生物量减少25%,而赤泥中的高Na盐含量是主要原因,通过淋洗并不能有效降低赤泥中的Na盐含量(Ruyters *et al.*, 2011)。虽然目前大多修复研究多选取赤泥浓度为1%~5%的量来添加,这些研究均未发现土壤或植物重金属或放射性元素浓度显著增加(Lombi *et al.*, 2002a; Garau *et al.*, 2007; Ruyters *et al.*, 2011),但是赤泥并没有将重金属排出土体,因此赤泥吸附、钝化重金属的持久性是决定着修复成功与否的关键因素,到目前为止还没有类似的长期追踪报道,同时对使用赤泥修复的环境安全性和生态系统风险还缺乏科学评价。此外,从目前资料来看,赤泥中的铁铝氧化物等对重(类)金属的吸附是赤泥主要的钝化机制(Lombi *et al.*, 2003; Luo *et al.*, 2011),但目前受研究手段限制,并没有得到重(类)金属在赤泥上吸附产物的精细结构,重(类)金属在赤泥中的吸附反应机制研究仍不明确。因此,在今后的研究中,需要进一步加强的主要内容有3个方面:一是深入研究赤泥对不同重(类)金属的钝化机制。可借助一些微观分析技术如同步辐射X射线吸收结构光谱分析对赤泥钝化机制的认识提高到分子水平。二是需探索有效的赤泥安全评价方法,建立统一的赤泥应用技术及安全标准,为应用赤泥修复重金属技术提供保障。三是联合赤泥修复和生物修复技术(植物和微生物)对重金属和有机物复合污染土壤进行修复,达到各种技术的优势互补,实现对污染土壤修复的最大效果。

## 参考文献

韩毅,王京刚,唐明述. 2005. 用改性赤泥吸附废水中的六价铬. 化工环保, **25**(2): 132-136.

郝晓伟,黄益宗,崔岩山,等. 2010a. 赤泥和骨炭对污染土壤As化学形态及其生物可给性的影响. 环境化学, **29**(3): 383-387.

郝晓伟,黄益宗,崔岩山,等. 2010b. 赤泥对污染土壤Pb、Zn化学形态和生物可给性的影响. 环境工程学报, **4**(6): 1431-1435.

姜浩,廖立兵,郑红,等. 2007. 赤泥吸附垃圾渗滤液中COD和氨氮的实验研究. 安全与环境工程, **14**(3): 69-73.

廖春发,卢惠明,邱定蕃,等. 2003. 从赤泥中综合回收有价金属工艺的研究进展. 轻金属, (10): 18-22.

刘昭兵,纪雄辉,王国祥,等. 2010. 赤泥对Cd污染稻田水稻生长及吸收累积Cd的影响. 农业环境科学学报, **29**(4): 692-697.

刘昭兵,纪雄辉,田发祥,等. 2011. 碱性废弃物及添加锌

肥对污染土壤镉生物有效性的影响及机制. 环境科学, **32**(4): 1164-1169.

南相莉,张延安,刘燕,等. 2009. 我国主要赤泥种类及其对环境的影响. 过程工程学报, **9**(1): 459-464.

田杰,罗琳,范美蓉,等. 2012. 赤泥对污染土壤中Cd、Pb和Zn形态及水稻生长的影响. 土壤通报, **43**(1): 195-199.

王立群. 2009. 镉污染土壤原位修复技术研究(博士学位论文). 北京:首都师范大学.

杨俊兴. 2011. 轻度镉污染农田原位钝化修复研究(博士后研究报告). 北京:中国农业科学院.

章明奎,方利平. 2006. 利用非活体生物质去除废水中重金属的研究. 生态环境, **15**(5): 897-900.

张书武,刘昌俊,栾兆坤,等. 2007. 铁改性赤泥吸附剂的制备及其除砷性能研究. 环境科学学报, **27**(12): 1972-1977.

卓九凤,康静文,田建民,等. 2010. 赤泥在环境污染治理中的应用及资源化途径. 科技情报开发与经济, **20**(4): 136-139.

Acar FN, Eren Z. 2006. Removal of Cu(II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **137**: 909-914.

Aksu Z, Aİkel Ü, Kabasakal E, *et al.* 2002. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. *Water Research*, **36**: 3063-3073.

Altundogan HS, Altundogan S, Tmen F, *et al.* 2002. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*, **22**: 357-363.

Altundogan HS, Tmen F. 2003. As(V) removal from aqueous solutions by coagulation with liquid phase of red mud. *Journal of Environmental Science and Health*, **38**: 1247-1258.

Amritphale SS, Anshul A, Chandra N, *et al.* 2007. A novel process for making radiopaque materials using bauxite-Red mud. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**: 1945-1951.

Apak R, Gl K, Turgut MH. 1998. Modeling of copper(II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, **203**: 122-130.

Arai Y, Sparks DL, Davis JA. 2005. Arsenate adsorption mechanisms at the allophone-water interface. *Environmental Science and Technology*, **39**: 2537-2544.

Arica MY, Tzn I, YalcIn E, *et al.* 2005. Utilisation of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. *Process Biochemistry*, **40**: 2351-2358.

Baral SS, Das SN, Rath P. 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochemical Engineering Journal*, **31**: 216-222.

Boonamnuyvitaya V, Chaiya C, Tanthapanichakoon W, *et al.* 2004. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, **35**: 11-22.

- Brunori C, Cremisini C, Massanisso P, *et al.* 2005a. Reuse of a treated red mud bauxite waste: Studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials*, **117**: 55–63.
- Brunori C, Cremisini C, D'Annibale L, *et al.* 2005b. A kinetic study of trace element leach ability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud; Comparison with results from sequential extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **381**: 1347–1354.
- Castaldi P, Melis P, Silveti M, *et al.* 2009. Influence of pea and wheat growth on Pb, Cd and Zn mobility soil biological status in a polluted amended soil. *Geoderma*, **151**: 241–248.
- Friesl W, Lombi E, Horak O, *et al.* 2003. Immobilization of heavy metals in soils using inorganic amendments in a greenhouse study. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **166**: 191–196.
- Friesl W, Friedl J, Platzer K, *et al.* 2006. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: Batch, pot and field experiments. *Environmental Pollution*, **144**: 40–50.
- Friesl W, Platzer K, Horak O, *et al.* 2009. Immobilising of Cd, Pb, and Zn contaminated arable soils close to a former Pb/Zn smelter: A field study in Austria over 5 years. *Environmental Geochemistry and Health*, **31**: 581–594.
- Garau G, Castaldi P, Santona L, *et al.* 2007. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma*, **142**: 47–57.
- Garau G, Silveti M, Deinan S, *et al.* 2011. Long-term influence of red mud on As mobility soil physico-chemical and microbial parameters in a polluted sub-acidic soil. *Journal of Hazardous Materials*, **185**: 1241–1248.
- Gray CW, Dunham SJ, Dennis PG, *et al.* 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*, **142**: 530–539.
- Gupta VK, Gupta M, Sharma S. 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud, an aluminium industry waste. *Water Research*, **35**: 1125–1134.
- Gupta VK, Suhas Ali I, Saini VK. 2004a. Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**: 1740–1747.
- Gupta VK, Ali I, Saini VK. 2004b. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud, an aluminum industry waste. *Environmental Science & Technology*, **38**: 4012–4018.
- Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A. 2006. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. *Resources, Conservation and Recycling*, **48**: 301–314.
- Kumar U, Bandyopadhyay M. 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, **97**: 104–109.
- Lee SH, Kim EY, Park H, *et al.* 2011. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by products. *Geoderma*, **161**: 1–7.
- Lee SH, Lee JS, Choi YJ, *et al.* 2009. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere*, **77**: 1069–1075.
- Lin C, Maddocks G, Lin J, *et al.* 2004. Acid neutralising capacity of two different bauxite residues (red mud) and their potential applications for treating acid sulfate water and soils. *Australian Journal of Soil Research*, **42**: 649–657.
- Liu Y, Lin C, Wu Y. 2007. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *Journal of Hazardous Materials*, **146**: 255–261.
- Liu YJ, Naidu R, Ming H. 2011. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*, **163**: 1–12.
- Lombi E, Zhao FJ, Wieshammer G, *et al.* 2002a. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Biological effects. *Environmental Pollution*, **118**: 445–452.
- Lombi E, Zhao FJ, Zhang GY, *et al.* 2002b. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: Chemical assessment. *Environmental Pollution*, **118**: 135–443.
- Lombi E, Hamon RE, McGrath SP, *et al.* 2003. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. *Environmental Science and Technology*, **37**: 979–984.
- Lombi E, Hamon RE, Wieshammer G, *et al.* 2004. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*, **33**: 902–910.
- López E, Soto B, Arias M, *et al.* 1998. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research*, **32**: 1314–1322.
- Luo L, Ma CY, Ma YB, *et al.* 2011. New insights into the sorption mechanism of cadmium on red mud. *Environmental Pollution*, **159**: 1108–1113.
- Memon SQ, Memon N, Shah SW, *et al.* 2007. Sawdust-a green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *Journal of Hazardous Materials*, **139**: 116–121.
- Mohan S, Gandhimathi R. 2009. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **169**: 351–359.
- Müller I, Pluquet E. 1998. Immobilization of heavy metals in sediment dredged from a seaport by iron bearing materials. *Water Science and Technology*, **37**: 379–386.
- Nadaroglu H, Kalkan E, Demir N. 2010. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, **251**: 90–95.

- Namasivayam C, Arasi DJSE. 1997. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere*, **34**: 401–417.
- Potgieter JH, Potgieter-Vermaak SS, Kalibantonga PD. 2006. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, **19**: 463–470.
- Poulin É, Blais JF, Mercier G. 2008. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment. *Hydrometallurgy*, **92**: 16–25.
- Rao M, Parwate AV, Bhole AG. 2002. Removal of  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, **22**: 821–830.
- Ruyters S, Mertens J, Vassilieva E, *et al.* 2011. The red mud accident in Ajka (Hungary): Plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, **45**: 1616–1622.
- Santona L, Castaldi P, Melis P. 2006. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, **136**: 324–329.
- Shukla SR, Pai RS. 2005. Adsorption of  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  and  $\text{Zn}(\text{II})$  on dye loaded groundnut shells and sawdust. *Separation and Purification Technology*, **43**: 1–8.
- Snars K, Gilkes RJ. 2009. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science*, **46**: 13–20.
- Srivastava SK, Gupta VK, Mohan D. 1997. Removal of lead and chromium by activated slag, a blast-furnace waste. *Journal of Environmental Engineering*, **123**: 461–468.
- Taty-Costodes VC, Fauduet H, Porte C, *et al.* 2003. Removal of  $\text{Cd}(\text{II})$  and  $\text{Pb}(\text{II})$  ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, **105**: 121–142.
- Tor A, Cengelloglu Y. 2006. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *Journal of Hazardous Materials*, **138**: 409–415.
- Tor A, Cengelloglu Y, Aydin ME, *et al.* 2006. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, **300**: 498–503.
- Wang S, Boyjoo Y, Choueib A, *et al.* 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research*, **39**: 129–138.
- Wang S, Ang HM, Tadé MO. 2008a. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, **72**: 1621–1635.
- Wang S, Terdkiatburana T, Tadé MO. 2008b. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. *Separation and Purification Technology*, **58**: 353–358.
- Wong KK, Lee CK, Low KS, *et al.* 2003. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid-modified rice husk. *Process Biochemistry*, **39**: 437–445.
- Zhang FS, Itoh H. 2005. Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system. *Chemosphere*, **60**: 319–325.
- Zhang K, Hu H, Zhang L, *et al.* 2008. Surface charge properties of red mud particles generated from Chinese diasporite bauxite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **18**: 1285–1289.
- Zhu C, Luan Z, Wang Y, *et al.* 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM). *Separation and Purification Technology*, **57**: 161–169.

---

**作者简介** 杨俊兴,男,1978 生,博士,助理研究员,主要研究方向为环境修复方面的研究。E-mail: yangjx@ igsnnr. ac. cn

**责任编辑** 魏中青

---