

复合改良剂对尾矿土壤的改良效果及配比筛选^①

易 富^{1,2}, 荀江波², 杜常博^{2*}, 张程玮², 金念李², 高志刚³

(1 北京京能地质工程有限公司, 北京 102300; 2 辽宁工程技术大学土木工程学院, 辽宁阜新 123000; 3 黑龙江龙兴国际资源开发集团有限公司, 哈尔滨 150000)

摘 要: 随着全球矿产资源短缺与矿区生态退化问题加剧, 尾矿绿色处置成为制约矿业与环境可持续发展的共性难题。为解决石墨尾矿土壤化利用中存在的容重高、透气性差、团粒结构不良等关键问题, 本研究选取粉煤灰、膨润土、牛粪和生物炭作为改良剂, 通过室内培养试验研究了不同复合改良剂添加对尾矿基质 pH、容重、孔隙结构、水分特性及肥力特征的协同调控效应, 并基于综合评分法和主成分分析法, 构建了多维评价体系对不同改良剂改良效果进行了定量化比较, 以及对复合改良剂进行了最优配比筛选。结果表明: 单施粉煤灰对尾矿 pH 的提高作用最为显著, 单施生物炭对尾矿容重的降低作用最为显著。复合改良剂施加后, 尾矿各理化性质均得到显著改善。与对照相比, 不同复合改良剂处理尾矿容重降低了 4.68%~26.32%, 总孔隙度增加了 1.27%~15.44%, >0.25 mm 水稳性大团聚体含量增加了 1.85 倍~6.03 倍, 水稳性团聚体组成主要发生了从 <0.053 mm 微团聚体向 0.25~2 mm 大团聚体的转变; 尾矿饱和持水量增加了 1.41%~19.23%, 田间持水量增加了 22.14%~53.53%; 同时, 尾矿有机质等养分含量也显著提升。综合评分法和极差分析表明, 复合改良剂中各组分对尾矿土壤综合得分影响的主次顺序为牛粪>生物炭>膨润土>粉煤灰, 石墨尾矿土壤化利用最优复合改良剂为粉煤灰 30 g/kg+膨润土 60 g/kg+牛粪 60 g/kg+生物炭 75 g/kg。本研究结果可为尾矿土壤化利用提供理论依据和技术支持。

关键词: 石墨尾矿; 生态修复; 尾矿改良; 植被重建; 主成分分析

中图分类号: S156.2 **文献标志码:** A

Remediation Effect and Ratio Screening of Composite Modifier on Tailings Soil

YI Fu^{1,2}, XUN Jiangbo², DU Changbo^{2*}, ZHANG Chengwei², JIN Nianli², GAO Zhigang³

(1 Beijing Jingneng Geological Engineering Co., Ltd., Beijing 102300, China; 2 College of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000, China; 3 Heilongjiang Longxing International Resource Development Group Co., Ltd., Harbin 150000, China)

Abstract: With the shortage of global mineral resources and the aggravation of ecological degradation in mining areas, the green disposal of tailings has become a common problem restricting the sustainable development of mining and environment. To address the critical challenges of high bulk density, poor permeability, and inadequate aggregate structure in the ecological remediation of graphite tailings, the study selected fly ash, bentonite, cattle manure, and biochar as amendments. A incubation experiment was conducted to analyze the synergistic effects of composite modifiers on tailings' pH, bulk density, pore structure, water characteristics, and fertility. A multidimensional evaluation system based on comprehensive scoring and principal component analysis was established to quantitatively compare remediation efficacy and screen optimal ratios. Results indicated that fly ash alone most significantly increased tailings' pH, while biochar alone most effectively reduced bulk density. After applying composite modifiers, all physicochemical properties of tailings were significantly improved. Compared to the control, bulk density decreased by 4.68%–26.32%, total porosity increased by 1.27%–15.44%, and the percentage of water-stable macroaggregates (>0.25 mm) reached 2.85–7.03 times than that of the control, with aggregate composition shifting from microaggregates (<0.053 mm) to macroaggregates (2–0.25 mm). Saturated water content increased by 1.41%–19.23%, and field capacity rose by 22.14%–53.53%, alongside substantial enhancements in organic matter and nutrient levels. Comprehensive

①基金项目: 黑龙江省揭榜挂帅科技攻关项目(2023ZXJ05A02)资助。

* 通信作者(duchangbo2839@163.com)

作者简介: 易富(1978—), 男, 河北张家口人, 博士, 教授, 主要研究方向为尾矿土壤化及固体废弃物资源化利用。E-mail: yifu9716@163.com

scoring and range analysis revealed the following order of influence on overall efficacy: cattle manure > biochar > bentonite > fly ash. The optimal composite modifier ratio was determined as 30 g/kg fly ash+60 g/kg bentonite+60 g/kg cattle manure+75 g/kg biochar. The research provides theoretical and technical support for the utilization of graphite tailings as soil resource, offering a sustainable strategy for tailings remediation and waste valorization.

Key words: Graphite tailing; Ecological restoration; Tailings improvement; Revegetation; Principal component analysis

中国作为石墨资源大国,其开采过程产生的大量尾矿引发了多重环境问题。尾矿长期堆存不仅造成土地资源侵占,更导致矿区生态环境破坏和周边土壤退化。近年来,由选矿技术升级导致的尾矿颗粒超细化引起的扬尘问题也日渐突出,对人类健康造成严重威胁^[1]。因此,如何科学处置尾矿已成为资源与环境领域亟待突破的重大问题。

在众多处置方案中,尾矿的土壤化利用被广泛认为是一种环境可持续的、绿色的解决方案^[2-3]。然而,由于尾矿存在容重大、结构不良、持水容量低及养分匮乏等问题^[4-5],导致其在土壤化利用中面临严峻挑战。虽然土壤改良剂可有效改善上述问题^[6],但单一改良剂改良效果有限,且片面地追求改良效果而盲目地施加易导致土壤理化性质失衡且改良成本增加^[7]。因此,研发多元化的复合改良剂以延长改良时效、提高土壤质量并有效降低成本,成为近年来土壤学领域研究的热点。Kang 等^[8]评估了由生物质炭、聚丙烯酰胺和辣木组成的复合改良剂对砂壤土理化性质的影响,发现生物质炭的高比表面积和孔隙度、聚丙烯酰胺的高分子量以及辣木的羧基(-COOH)基团作用使得土壤团聚体的平均重量直径和保水性显著增加。Feng 等^[9]通过批量吸附试验和土柱淋溶试验,研究了海藻酸钙-生物质炭复合材料(CA-MRB300)对石灰性土壤养分保持的影响,结果表明,CA-MRB300 主要通过表面沉淀和物理吸附作用有效地保留了石灰土中的 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 。在尾矿改良方面,国内外不少学者的研究大多侧重于单一改良剂对尾矿的改良效果^[10-13]。易富等^[14]和 Du 等^[15]虽然分别研发了物理性状型、持水型复合改良剂,但目前关于研发多功能型复合改良剂以同步改善尾矿物理性状、持水能力与养分供给的研究还较为罕见,同时复合改良剂中各组分对尾矿物理性状、水分、养分的影响程度与协同机制尚不明确,仍需进一步研究。

我国工农业有机/无机固体废弃物的传统处置模式(如露天堆放、焚烧及填埋)加剧了环境污染与资源浪费^[16]。而这些有机/无机废弃物的组分和特性赋予其显著的土壤改良潜力。已有研究表明,粉煤灰不仅可通过硅铝胶结作用调控砂质基质渗透性^[17],还能

供给植物生长发育必需的铁、锌、铜、钼和硼等元素^[18]。膨润土是一种硅酸盐类天然黏土矿物,储量丰富,被誉为“万能黏土”,可凭借层间吸附与离子交换作用优化孔隙结构,增强土壤蓄水性能^[19-20]。动物粪肥含有丰富的有机质、氮、磷、钾等营养,可有效地提高土壤养分含量,激活土壤酶活性^[21]。秸秆生物质炭作为秸秆高温裂解炭化的产物,可凭借多级孔隙网络重构水分运移路径,大幅提升土壤持水容量,并提升土壤碳封存潜力^[22-23]。将这些有机/无机废弃物作为尾矿改良剂使用,既可解决企业处置的难题,又可实现尾矿的土壤化利用,实现“以废治废”的多重目标,实际应用价值较高。

鉴于此,本研究以黑龙江省鸡西市石墨尾矿为研究对象,以粉煤灰、膨润土、牛粪及生物质炭作为改良剂,通过室内培养试验探究复合改良剂对尾矿容重、总孔隙度、水稳性团聚体等理化性质的改良作用及其机制,并在此基础上,通过综合评分法和主成分分析法建立综合评价体系,筛选最优复合改良剂,为尾矿土壤化利用提供理论依据和技术支持,为我国多种固体废弃物的资源化利用提供新思路。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试尾矿取自黑龙江省鸡西市某湿排石墨尾矿库,其距离厂区西侧 3.5 km,属于山谷型尾矿库,离村庄较远。供试尾矿采集后,均匀平铺于无污染聚乙烯托盘,置于避光通风实验室(温度: $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$;相对湿度: $50\%\pm 5\%$)自然风干 7 d 至恒重。风干样品经玛瑙研钵研磨后过 2 mm 尼龙筛,装入防潮铝箔复合密封袋中,标注采样日期及批次,于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 黑暗环境中保存。经测定,供试尾矿砂粒(0.02~2 mm)含量 82.59%、粉粒(0.002~0.02 mm)含量 15.12%、黏粒(<0.002 mm)含量 2.29%,按国际制土壤质地分类标准,为砂壤土; pH 为 8.09,属碱性土壤。

供试粉煤灰购自巩义豫联发电有限责任公司,为一级粉煤灰;膨润土购自巩义市恒鑫涂料厂,为钙基膨润土;牛粪取自阜新某养牛场,经完全风干后粉碎至 1 mm;玉米秸秆生物质炭是玉米秸秆在风干、粉

碎至 2 mm 后, 进入炭化炉在 500~600 ℃ 且少氧的环境下高温裂解炭化而成。将获得的 4 种改良剂分别装入防潮铝箔复合密封袋中, 标注好名称, 并于 4 ℃ 黑暗环境中保存。供试材料的基本性质详见表 1。

表 1 供试材料的基本性质
Table 1 Basic properties of tested materials

供试材料	主要粒径区间 (mm)	主要粒径区间质量/总 质量(g/kg)	pH	有机质 (g/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)
石墨尾矿	0~0.075	545.9	8.1	44.2	3.4	4.0	74
粉煤灰	0~0.075	965.0	12.5	16.5	1.9	207.4	77
膨润土	0~0.075	664.5	8.5	4.3	25.8	8.6	253
牛粪	0.075~0.25	557.5	8.8	240.0	32.3	580.6	7 072
生物质炭	0.25~0.50	608.8	10.7	239.0	14.6	410.7	13 709

与 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》^[24]相比, 改良剂中仅粉煤灰 Cd 含量(0.9 mg/kg)超标, 故按照文献[25]的处理方法去除水溶性杂质和酸溶性有毒金属。粉煤灰处理前(Fly ash before, FAB)、处理后(Fly ash after, FAA)的重金属总量详见表 2。由表 2 可知, 处理后粉煤灰中 Cd 含量降至 0.4 mg/kg, 降幅达 55.6%, 同时其余重金属元素含量亦显著降低, 满足生态修复材料的安全性及适用性要求。

表 2 处理前后粉煤灰的重金属总量
Table 2 Total heavy metals in fly ash before and after treatment

重金属	FAB	FAA	GB 15618—2018(pH>7.5)
Ni(mg/kg)	23.2	22.8	≤190
Cd(mg/kg)	0.9	0.4	≤0.6
Cu(mg/kg)	52.4	47.5	≤100
Pb(mg/kg)	26.2	21.3	≤170
Zn(mg/kg)	193.0	171.0	≤300
Hg(mg/kg)	0.233	0.111	≤3.4
Cr(mg/kg)	91.7	78.0	≤250
As(mg/kg)	1.62	1.35	≤25

1.2 试验设计

本研究采用单因素筛选-正交优化的分阶段递进式试验设计。其中, 正交优化试验是一种基于均衡分散性与整齐可比性原理的高效试验设计方法, 通过部分代表性试验组合的优化选取, 可系统解析多因素交互效应并极大地减少试验次数, 从而提升试验效率和降低试验成本。

1.2.1 单一改良试验 容重和 pH 是土壤的重要理化性质, 是决定尾矿土壤化利用可行性的关键指标。一方面, 供试尾矿容重为 1.71 g/cm³, 与一般的耕作土壤或者林地土壤相比, 容重偏大, 不利于作物根系的生长和土壤水分的运移^[26]。另一方面, 供试尾矿

pH 为 8.09, 属碱性土壤, 极易引起碱害(pH≥9.00)风险^[27]。且前期预试验表明, 改良剂施用量过高会造成植物根系稳定性不足(容重≤1.10 g/cm³)^[28]和土壤碱害。故单一改良试验主要以容重和 pH 作为衡量指标, 进而确定各改良剂适宜施用量。考虑到供试粉煤灰 pH 较高, 故将其掺加量设置为较低水平; 生物质炭掺加量按照厂家推荐的施用量(改良碱性土壤时不宜超过 10.00%)进行设置。单一改良试验设计如表 3 所示。

表 3 单一改良试验设计
Table 3 Experimental design of single modifiers

改良剂	施用量设计(g/kg)
粉煤灰	10、20、30、40
膨润土	20、40、60、80
牛粪	20、40、60、80
生物质炭	25、50、75、100

1.2.2 复合改良试验 根据单一改良试验结果, 并考虑经济效益, 选择各改良剂的较低施用量以标准正交表 L₉3⁴ 进行复合改良试验, 且无空白列, 不考虑交互作用。试验因素分别为: 粉煤灰(A, 10、20、30 g/kg)、膨润土(B, 20、40、60 g/kg)、牛粪(C, 20、40、60 g/kg)、生物质炭(D, 25、50、75 g/kg), 以容重、总孔隙度、饱和持水容量、田间持水容量、水稳性团聚体、pH、有机质、CEC、有效磷、速效钾作为评价指标。另设不加任何改良剂的处理作为对照(CK)。复合改良试验设计见表 4。

1.2.3 试验操作 本研究采用室内模拟培养法开展尾矿改良试验。具体操作流程如下: 将 5 kg 原始石墨尾矿与按表 3、表 4 试验设计确定的改良剂进行机械干混, 形成均质基质后, 按 120 g/kg 添加蒸馏水实施湿法拌合。该预处理可有效避免装盆过程中基质渗漏对试验系统造成的干扰。所有处理均设置 3 个平

表4 复合改良试验设计
Table 4 Experimental design of composite modifiers

处理	A(g/kg)	B(g/kg)	C(g/kg)	D(g/kg)
T1	10	20	20	25
T2	10	40	40	50
T3	10	60	60	75
T4	20	20	40	75
T5	20	40	60	25
T6	20	60	20	50
T7	30	20	60	50
T8	30	40	20	75
T9	30	60	40	25

行。采用聚乙烯培养盆(长 40.0 cm×宽 18.5 cm×高 13.0 cm, 容积约 9.6 L)装载混合基质, 在温度恒定(25℃±2℃)的人工气候箱中进行培养。单一改良试验, 在培养 2 周待理化性质稳定^[29]后测定所需指标; 复合改良试验, 在培养 3 个月后测定所需指标。培养期间, 通过称重法动态调控水分条件, 每日补充蒸馏水使基质含水量维持在田间持水量的 70%^[30], 构建干湿交替的水分动态环境以模拟自然土壤条件。

1.3 样品采集与指标测定

为避免人为扰动对容重和团聚体测定产生误差, 故改良结束后首先采用环刀法和湿筛法测定不同处理尾矿土壤的容重和水稳性团聚体含量。随后, 在每个培养盆不同深度采集 5 个独立样品混合为 1 个综合样, 采样量约为 1 kg。所得样品经室内自然风干、均质化处理并过筛, 进行其余理化性质的测定。

其中, pH 采用电位法(土水质量比 1:2.5)测定^[12]; 总孔隙度采用计算法测得^[31]; 持水量采用环刀法测定^[32]; 有机质含量采用高温外热重铬酸钾氧化-容量法测定^[33]; 阳离子交换量(CEC)采用三氯化钴六铵-分光光度法测定^[34]; 有效磷采用碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法测定^[35]; 速效钾采用乙酸铵浸提-电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent Technologies 5110)测定^[35]。

1.4 数据处理与分析

采用 Excel 2021 录入数据并进行处理; 使用 SPSS 20.0 软件进行数据统计和主成分分析, 其中采用单因素方差分析(One-way ANOVA)并结合邓肯(Duncan)法对各处理间的差异显著性(显著性水平为 $P<0.05$)进行检验; 所有图形均采用 Origin 2018 进行绘制。

针对各指标极差分析所得最优复合改良剂存在差异的情况, 本研究基于综合评分法的思想, 采用主

成分分析法对多源因子进行降维处理, 构建互不相关的综合因子体系^[36]。通过计算各主成分的特征值、方差贡献率及累积方差贡献率, 筛选符合特征值阈值($\lambda>1$)和累积方差贡献率标准的关键主成分。基于因子载荷矩阵计算主成分得分矩阵, 并以方差贡献率与累积方差贡献率的比值为权重构建土壤综合质量指数(Integrated soil quality index, ISQI)评价模型。

土壤 ISQI 的计算采用指数和法, 其计算公式为:

$$\text{ISQI} = \sum_{i=1}^m W_i F_i \quad (1)$$

式中: F_i 为第 i 个主成分得分; W_i 为对应的权重系数。

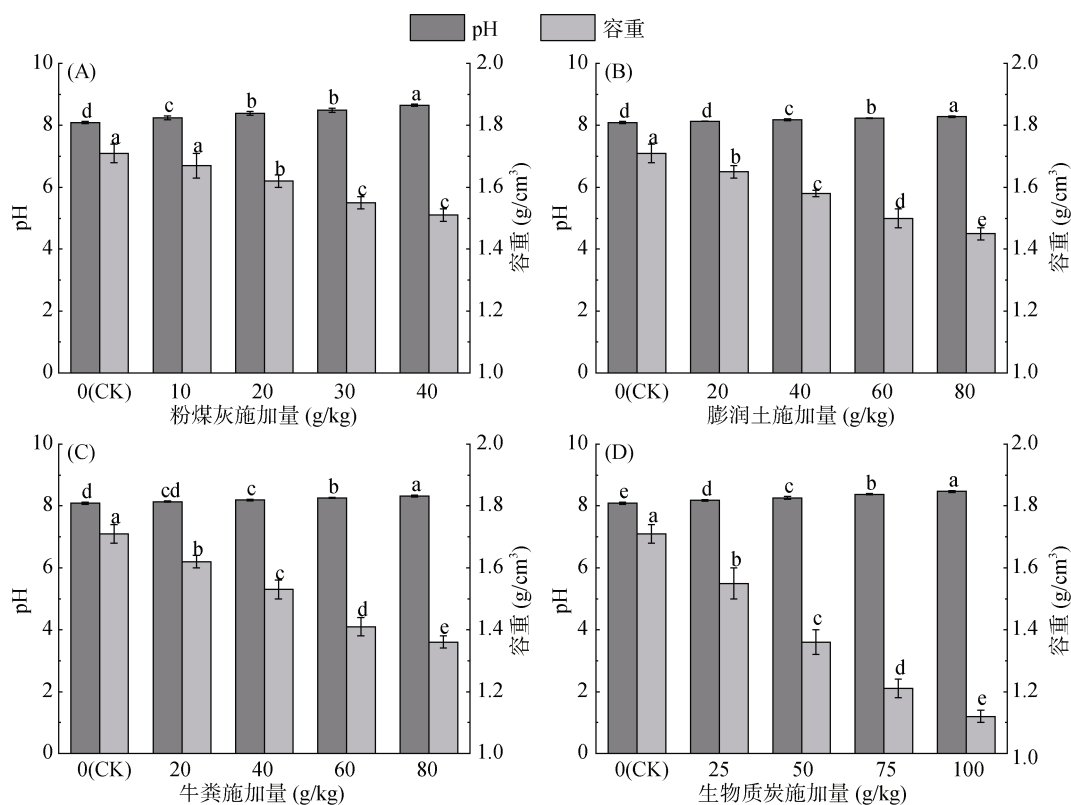
2 结果与分析

2.1 单一改良剂对尾矿 pH 和容重的影响

图 1 为单一改良剂对尾矿 pH 和容重的影响。总体上看, 随着改良剂施用量的增加, 尾矿 pH 呈现逐渐升高的趋势, 而容重则呈现相反的变化趋势。与不施改良剂的 CK 处理(pH 和容重分别为 8.09 和 1.71 g/cm³)相比, 各粉煤灰处理 pH 显著升高了 1.85%~6.92%($P<0.05$), 其中, 施加 20 g/kg 与 30 g/kg 粉煤灰处理无显著性差异; 除施加 10 g/kg 粉煤灰处理容重较 CK 处理无显著差异外, 其余各处理容重显著降低了 5.26%~11.70%。对于膨润土, 除施加 20 g/kg 处理 pH 与 CK 处理无显著差异外, 其余各处理 pH 显著升高了 1.11%~2.35%; 各处理容重较 CK 处理显著降低了 3.51%~15.20%。对于牛粪, 除施加 20 g/kg 处理 pH 与 CK 处理无显著差异外, 其余各处理 pH 显著升高了 1.24%~2.84%, 其中, 施加 20 g/kg 与 40 g/kg 牛粪处理无显著性差异; 各牛粪处理容重较 CK 处理显著降低了 5.26%~20.47%。对于生物质炭, 各处理 pH 较 CK 处理显著升高了 1.11%~4.70%, 同时容重显著降低了 9.36%~34.50%。综上所述, 粉煤灰对尾矿 pH 的提升幅度最大, 生物质炭对尾矿容重的降低幅度最大。但为防止发生碱害(pH≥9.00)^[27]和出现植物根系稳定性不足^[28], 粉煤灰和生物质炭的施用量分别不宜超过 30 g/kg 和 100 g/kg。

2.2 复合改良剂对尾矿物理性质的影响

2.2.1 容重、总孔隙度 由图 2 可知, CK 处理尾矿容重为 1.71 g/cm³, 总孔隙度为 39.50%。复合改良剂施加后, 不同处理尾矿容重较 CK 处理显著降低了 4.68%~26.32%($P<0.05$), 而总孔隙度则显著增加了 1.27%~15.44%。其中, T3、T4、T8 处理容重分别降



(图中不同小写字母表示同一指标不同处理间差异显著($P < 0.05$); 下同)

图 1 单一改良剂对尾矿 pH 和容重的影响

Fig. 1 Tailings' pH and bulk densities under single modifiers

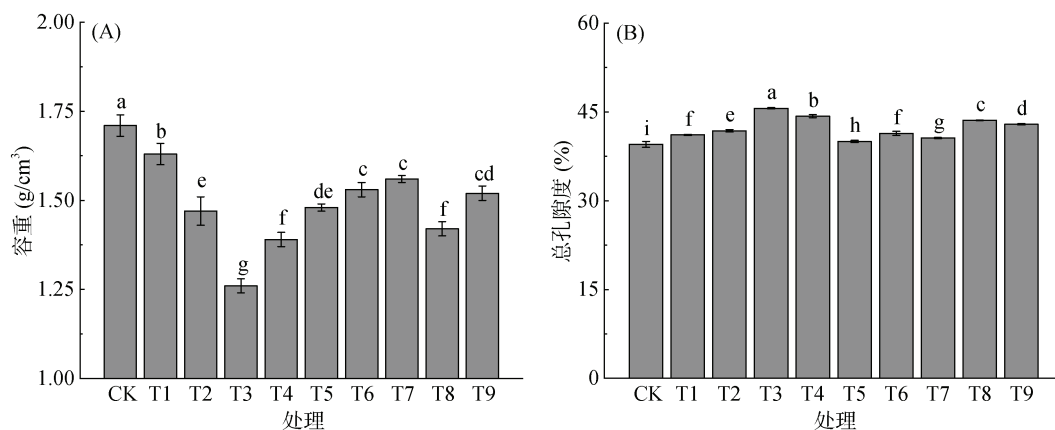


图 2 复合改良剂对尾矿容重和总孔隙度的影响

Fig. 2 Tailings' bulk densities and total porosities under different composite modifiers

至 1.26、1.39、1.42 g/cm³, 总孔隙度分别增至 45.6%、44.26%、43.56%。T2 与 T5 处理、T4 与 T8 处理、T5 与 T9 处理以及 T6、T7 与 T9 处理容重均无显著性差异, T1 与 T6 处理总孔隙度也无显著性差异。此外, 极差分析表明, 复合改良剂组分中对尾矿容重和总孔隙度影响最大的因素均为生物质炭。与单施生物质炭相比, 复合改良剂施加后尾矿容重降幅有所减小。

2.2.2 持水量 由图 3 可知, CK 处理尾矿持水量最低, 饱和持水容量、田间持水量分别为 325.21、

118.57 g/kg。复合改良剂施加后, 除 T5、T7、T9 处理饱和持水量较 CK 处理无显著差异外, 其余各处理饱和持水量显著增加了 7.14%~19.22% ($P < 0.05$), 其中, T4 处理饱和持水量(387.73 g/kg)较 CK 处理提升幅度最大, T1 与 T3 处理、T6 与 T8 处理饱和持水量均无显著性差异。各处理尾矿田间持水量较 CK 处理显著增加了 22.14%~53.52%, 其中, T2 处理田间持水量(182.03 g/kg)较 CK 处理提升幅度最大, T4 与 T8 处理、T5 与 T9 处理、T5 与 T6 处理以及 T1、T3、

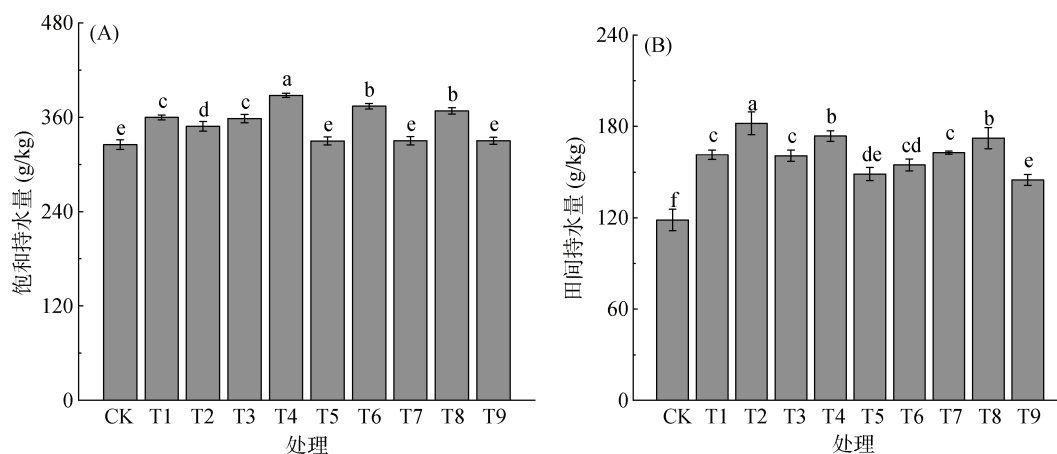


图3 复合改良剂对尾矿持水量的影响

Fig. 3 Tailings' water holding capacities under different composite modifiers

T6 与 T7 处理田间持水量均无显著性差异。此外, 极差分析表明, 复合改良剂组分中生物质炭对尾矿持水量的影响最大。总体上看, 相同改良剂处理下田间持水量的增加幅度整体大于饱和持水量。

2.2.3 水稳性团聚体含量 由图 4 可知, 培养 3 个月后, CK 处理尾矿水稳性大团聚体(>0.25 mm)含量仍不足 10%, 颗粒之间凝聚力弱, 团聚效果差, 结构不良。复合改良剂施加后, 各处理水稳性大团聚体含量较 CK 处理显著增加了 16.83%~54.95% ($P<0.05$), 水稳性微团聚体(<0.25 mm)含量则呈现相反的降低趋势。就粒级变化而言, 各处理 >2 mm 粒级团聚体含量较 CK 处理显著增加了 0.65%~4.13%, 0.25~2 mm 粒级团聚体含量较 CK 处理显著增加了 15.17%~50.82%, 0.053~0.25 mm 粒级团聚体含量除 T2 和 T6 处理较 CK 处理略微降低(分别降低了 0.31% 和

0.29%)外, 其余处理较 CK 处理增加了 0.31%~3.38%, 但差异均未达显著性水平。同时, <0.053 mm 粒级团聚体含量呈现相反的趋势, 较 CK 处理显著降低了 17.55%~57.63%。其中, 除 0.053~0.25 mm 粒级团聚体含量相较 CK 处理增幅最大发生在 T5 处理外, 其余粒级团聚体均在 T3 处理增幅或降幅最大, 这表明 T3 处理尾矿颗粒团聚效果最强。此外, 极差分析表明, 复合改良剂组分中牛粪对尾矿水稳性大团聚体含量的影响最大。

2.3 复合改良剂对尾矿化学性质的影响

2.3.1 pH 由图 5 可知, 除 T1 和 T6 处理 pH 较 CK 处理显著降低了 0.16 个和 0.03 个单位外 ($P<0.05$), 其余处理 pH 较 CK 处理均显著升高, 其中 T7 处理尾矿 pH(8.60)较 CK 处理提升幅度最大(升高 0.51 个单位)。此外, T3、T4 与 T5 处理 pH 无显著

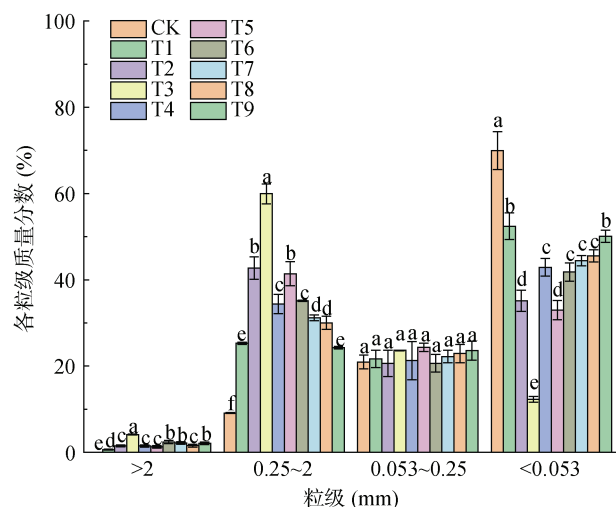


图4 复合改良剂对尾矿水稳性团聚体组成的影响

Fig. 4 Tailings' water-stable aggregate compositions under different composite modifiers

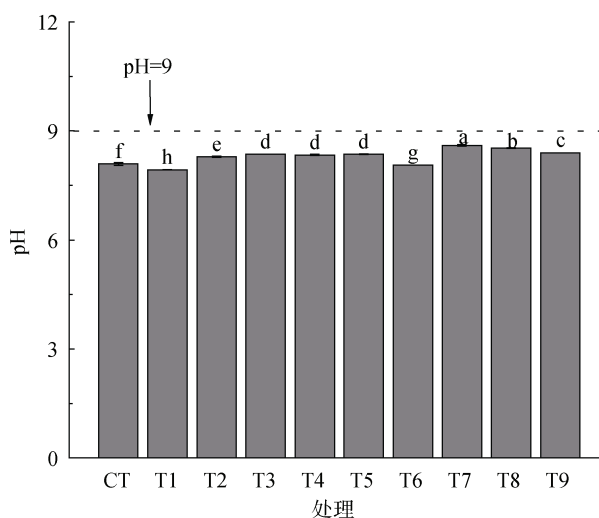


图5 复合改良剂对尾矿 pH 的影响

Fig. 5 Tailings' pH values under different composite modifiers

性差异。极差分析表明,复合改良剂组分中各因素对尾矿 pH 影响的主次顺序为粉煤灰>牛粪>生物质炭>膨润土。总体上看,复合改良剂使得尾矿 pH 有所升高,但没有超过碱害的限值($\text{pH} \geq 9.00$)^[27]。

2.3.2 养分含量 由图 6 可知,CK 处理尾矿有机质、CEC、有效磷、速效钾含量分别为 44.2 g/kg、3.41 cmol/kg、4.0 mg/kg、74.0 mg/kg,复合改良剂施加后,不同处理尾矿的肥力均呈现不同程度的提升。与 CK 处理相比,不同处理有机质含量和 CEC 分别显著增加了 29.19%~112.90%、15.25%~90.03%($P < 0.05$),有效磷和速效钾含量分别提升至 CK 处理的 7.38 倍~24.48 倍、6.01 倍~17.58 倍。其中,T7 处理对尾矿有机质和有效磷含量提升幅度最大,T5 处理对 CEC 提升幅度最大,T3 处理对速效钾含量提升幅度最大。此外,T3 与 T7 处理、T6 与 T8 处理、T4 与 T9 处理有机质含量均无显著性差异;T1 与 T4 处理、T7、T8 与 T9 处理 CEC 均无显著性差异。极差分析表明,复合改良剂组分中牛粪对尾矿有机质、

CEC 和有效磷的影响最为显著,而生物质炭对尾矿速效钾的影响最为显著,牛粪次之。

2.4 综合评分法筛选最优复合改良剂

根据特征值大于 1 的原则,筛选出两个主成分 Q_1 和 Q_2 ,其特征值分别为 5.89 和 1.81,累积贡献率达 77.05%,表明这两个主成分能在较大程度上代表不同复合改良剂的综合改良效果。主成分得分 F_1 、 F_2 的表达式分别见式(2)和式(3),综合得分计算公式见式(4),不同处理的综合得分见表 5。

$$F_1 = 0.250X_1 - 0.378X_2 + 0.303X_3 + 0.352X_4 + 0.176X_5 + 0.265X_6 + 0.335X_7 + 0.295X_8 + 0.349X_9 + 0.395X_{10} \tag{2}$$

$$F_2 = 0.323X_1 + 0.143X_2 - 0.329X_3 - 0.026X_4 - 0.591X_5 - 0.336X_6 + 0.305X_7 + 0.279X_8 + 0.356X_9 - 0.085X_{10} \tag{3}$$

$$\text{ISQI} = 0.765F_1 + 0.235F_2 \tag{4}$$

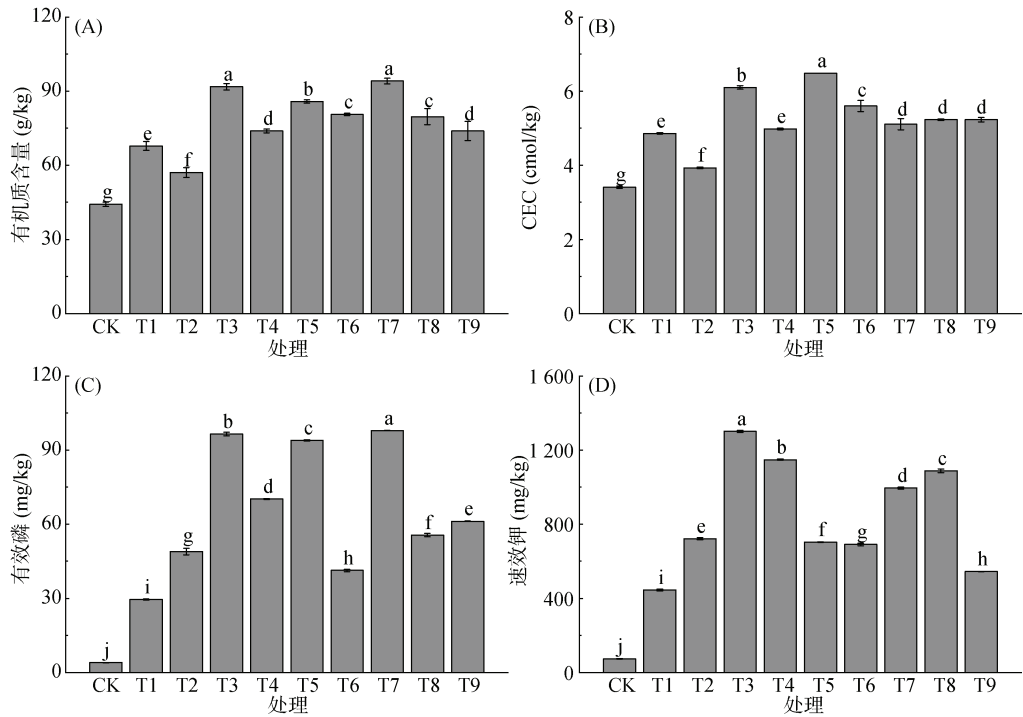


图 6 复合改良剂对尾矿养分指标的影响

Fig. 6 Tailings' nutrient indicators under different composite modifiers

表 5 不同处理尾矿土壤的综合得分

Table 5 Tailings' combined scores under different treatments

处理	CK	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
F_1	-5.45	-2.07	-0.37	3.94	1.76	0.71	-0.31	0.93	1.48	-0.61
F_2	0.21	-1.05	-1.24	-0.11	-1.76	2.27	-0.71	2.1	-0.69	0.99
ISQI	-4.12	-1.83	-0.57	2.98	0.93	1.08	-0.4	1.2	0.97	-0.24
排名	10	9	8	1	5	3	7	2	4	6

由表 5 可知, CK 处理综合得分显著低于其他处理, 这表明其可能同时存在结构不良、肥力不足、持水能力差等问题, 不利于尾矿土壤化利用。而添加复合改良剂后, 各处理综合得分均出现提升, 其中 T3 处理综合得分 2.98, 排名第一, 综合改良效果最佳。

表 6 为各改良处理综合得分极差分析表。可以看出, 复合改良剂组分对尾矿综合得分影响的主次顺序为牛粪>生物质炭>膨润土>粉煤灰, 粉煤灰 30 g/kg+膨润土 60 g/kg+牛粪 60 g/kg+生物质炭 75 g/kg 为本研究中尾矿土壤化利用最优复合改良剂。

表 6 极差分析结果
Table 6 Results of extreme variance analysis

因素	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
K1	1.26	1.20	0.88	0.94
K2	1.48	1.45	1.17	1.19
K3	1.54	1.63	2.23	2.16
k1	0.42	0.40	0.29	0.31
k2	0.49	0.48	0.39	0.40
k3	0.51	0.54	0.74	0.72
极差 R	0.09	0.14	0.45	0.41
影响程度	C>D>B>A			
最优配比	A ₃ B ₃ C ₃ D ₃			

注: 表中 K 为每列因素每种水平所对应的试验指标之和, k 为 K 的平均值, R 为每列因素的极差。

3 讨论

土壤 pH、容重和孔隙度是评价土壤质量的重要指标。本研究中, 单一改良试验结果表明, 单施粉煤灰、膨润土、牛粪和生物质炭对尾矿 pH 有显著的提升效果, 而对尾矿容重有显著的降低效果, 并且随着施用量的增加, pH 提升效果和容重降低效果逐渐增强。其中, 粉煤灰因其自身 pH 最高(表 1), 在水环境下会释放出碱性离子^[37], 从而使尾矿 pH 提升幅度最大。生物质炭对容重的改良效果因土壤类型、生物质炭种类及施加量不同而存在明显差异。Sheng 等^[38]试验发现, 施加 45 g/kg 苹果树枝生物质炭的人造土壤容重从 1.34 g/cm³降低至 1.18 g/cm³, 改良效果并不显著。而本研究结果表明, 施加 50 g/kg 玉米秸秆生物质炭即可将尾矿容重从 1.71 g/cm³降低至 1.36 g/cm³, 改良效果显著。复合改良试验结果表明, 不同的复合改良剂均显著降低了尾矿容重, 增加了尾矿总孔隙度, 且生物质炭对尾矿容重和总孔隙度的影响最大。究其原因, 一方面, 在 500~600 ℃ 限氧热解工艺下制备的玉米秸秆生物质炭结构蓬松, 比表面积可达

13.90~60.50 m²/g, 孔隙容积可达 0.01~0.06 cm³/g, -OH、-C-H 等表面官能团较多^[22-39], 其多孔特性已被广泛证实可降低土壤容重、增加总孔隙度^[40-41]。另一方面, 供试生物质炭主要粒径区间(0.25~0.50 mm 质量占比达 60.88%, 表 1)相对较大, 施加后可以有效充当土体骨架, 与尾矿物理混合后可通过分散作用机械性地改变细颗粒间的紧密排列方式, 改善尾矿的孔隙特性, 从而导致尾矿容重降低、总孔隙度增加。

田间持水量是衡量土壤保水性能的重要指标。本研究结果表明, 复合改良剂施加后, 尾矿的田间持水量较对照显著提升了 22.14%~53.52%(*P*<0.05), 这可能源于物理结构优化与有机质亲水效应的协同作用。一方面, 改良剂组分中的粉煤灰可通过颗粒填充和矿物水化反应^[42]增加基质比表面积, 膨润土可在尾矿颗粒表面形成物理结皮^[43], 生物质炭可凭借高度发达的多孔结构(特别是丰富的微孔)提供巨大的比表面积和孔隙容积, 这些性能能够通过增强毛细作用和表面吸附有效持留大量水分^[44]。此外, 生物质炭表面富含的含氧官能团(如 -OH、-COOH 等)具有强亲水性, 能够通过氢键作用吸附水分子^[45], 进一步增强尾矿基质的持水能力。另一方面, 复合改良剂组分本身携带大量的有机质和养分(表 1), 其添加直接提升了尾矿的总有机质含量, 有机质的主要成分腐殖质表面交联的 -OH、-COOH 等亲水基团通过氢键结合水分子^[46], 而其三维网状结构则限制自由水的流动^[47], 这种“吸水-保水”双重机制有助于水分的保留和缓慢释放, 从而显著提升了尾矿的保水性能。

土壤团聚体是土壤结构的基本单元, 其稳定性是土壤结构和功能的重要影响因素^[48-49]。本研究发现, 复合改良剂显著促进了尾矿水稳性团聚体的形成(>0.25 mm 团聚体占比较对照处理显著增加了 16.83%~54.95%), 这与刘新梅等^[50]的试验结果相一致。究其原因, 其机制可归结为有机胶结、离子键合与磷酸盐沉淀的协同作用。其一, 腐殖质中的 -OH、-COOH 等官能团通过化学键合^[51](如与铁/铝氧化物形成配位键)胶结尾矿颗粒, 促使微团聚体(<0.053 mm)向大团聚体(>0.25 mm)转化; 其二, 钙基膨润土中的 Ca²⁺ 通过置换尾矿中的 Na⁺, 降低颗粒间排斥力, 促进颗粒絮凝^[52-53]; 其三, 牛粪中的可溶性磷酸盐(如 CaHPO₄)与尾矿中的游离 Fe³⁺/Al³⁺ 反应生成磷酸盐沉淀^[54], 进一步胶结颗粒。

不同的复合改良剂对土壤化学性质的影响存在显著差异。本研究中, 复合改良剂施加后, 尾矿基质的养分含量均显著提升(图 6), 与鲁晨妮等^[55]研究结

果一致,其发现生物质炭配施牛粪显著增加土壤有机质、全氮、有效磷含量等。不同的是,后者试验处理显著降低了土壤速效钾含量,而本研究复合改良剂施加均显著提高了速效钾含量,这对喜钾作物(如马铃薯和水稻)更加有利。

在土壤系统中,各理化性质通过复杂的非线性相互作用达到动态平衡。本研究主要揭示了复合改良剂对尾矿理化性质的短期调控效应,改良时间有限,且关于微生物、酶活性等方面还未涉及,今后应在此研究基础上开展进一步的研究和分析,以实现“尾矿变土”的最终目标。

4 结论

1) 单施粉煤灰、膨润土、牛粪和秸秆生物质炭提高了尾矿 pH,并降低了尾矿容重,且影响程度均随着施用量的增加而增强。4 种改良剂中,粉煤灰对尾矿 pH 提升效果最为显著,生物质炭对尾矿容重降低效果最为显著,为避免诱发次生盐碱化风险或削弱颗粒间胶结强度,应用时要遵循适度原则。

2) 复合改良剂的不同组分对尾矿各理化指标的影响程度不同。粉煤灰对尾矿 pH 的影响最大,生物质炭对容重、总孔隙度、持水量、速效钾的影响最大,牛粪对水稳性团聚体、有机质、CEC 和有效磷的影响最大。综合评价表明,粉煤灰 30 g/kg+膨润土 60 g/kg+牛粪 60 g/kg+生物质炭 75 g/kg 为石墨尾矿土壤化利用最优复合改良剂。

3) 复合改良剂在尾矿中不仅发生了颗粒与结构填充等机械改良,还发生了复杂的化学反应。复合改良剂的施加不仅提升了尾矿土壤的有机质、有效磷和速效钾等养分水平,还对尾矿的容重、总孔隙度、水稳性团聚体等物理性状的改善起到了积极的作用。

参考文献:

- [1] Chen R, Ding X B, Lai H P, et al. Improving dust resistance of mine tailings using green biopolymer[J]. Environmental Geotechnics, 2021, 8(6): 382–391.
- [2] Wu S L, Liu Y J, Southam G, et al. Ecological engineering of iron ore tailings into useable soils for sustainable rehabilitation[J]. iScience, 2023, 26(7): 107102.
- [3] Jin W J, Wei Z Y, Liu X Z, et al. Effects of constructing farmland with large amounts of iron tailings as soil reconstruction materials on soil properties and crop growth[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 20205.
- [4] Wang Z X, Pan J W, Lu Z J, et al. *Microcoleus vaginatus*: A novel amendment for constructing artificial soil from tailings[J]. Environmental Technology & Innovation, 2025, 37: 103939.
- [5] Sahlaoui T, Raklami A, Heinze S, et al. Nature-based remediation of mine tailings: Synergistic effects of narrow-leafed lupine and organo-mineral amendments on soil nutrient-acquiring enzymes and microbial activity[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 371: 123035.
- [6] 高惠敏, 王相平, 屈忠义, 等. 不同改良剂对河套灌区土壤盐碱指标及作物产量的影响研究[J]. 土壤通报, 2020, 51(5): 1172–1179.
- [7] 马柳. 以煤矸石为基质的生菜种植土壤改良配比研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2021.
- [8] Kang M W, Yibeltal M, Kim Y H, et al. Enhancement of soil physical properties and soil water retention with biochar-based soil amendments[J]. Science of the Total Environment, 2022, 836: 155746.
- [9] Feng Q W, Wang B, Chen M, et al. Calcium alginate-biochar composite promotes nutrient retention, enzyme activity, and plant growth in lime soil[J]. Environmental Technology & Innovation, 2024, 35: 103670.
- [10] Al-Lami M K, Oustriere N, Gonzales E, et al. Amendment-assisted revegetation of mine tailings: Improvement of tailings quality and biomass production[J]. International Journal of Phytoremediation, 2019, 21(5): 425–434.
- [11] Sun B, Lyu C J, Bi R T, et al. Effects of polyacrylamide molecular weight and mass concentration on water transport characteristics of iron tailings[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 6252.
- [12] 彭禧柱, 杨胜香, 李凤梅, 等. 3 种工业有机废弃物对铅锌尾矿生物化学性质及植物生长的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(1): 301–308.
- [13] 代德敏, 蒋旭升, 刘杰, 等. 3 种有机改良剂对铅锌矿尾砂适生性改善的研究[J]. 生态环境学报, 2023, 32(4): 784–793.
- [14] 易富, 杨磊, 杜常博, 等. 复合改良剂对石墨尾矿物理性状的影响[J]. 环境工程技术学报, 2024, 14(3): 1015–1025.
- [15] Du C B, Lu X X, Yi F. Impact of modifiers on soil–water characteristics of graphite tailings[J]. Scientific Reports, 2024, 14: 4186.
- [16] 王璐, 杨胜香, 赵东波, 等. 不同有机废弃物对铅锌尾矿基质性质和植物生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(9): 1946–1956.
- [17] 王擎运, 何咏霞, 陈景, 等. 秸秆或粉煤灰添加对砂姜黑土持水性及小麦抗旱胁迫的影响[J]. 农业工程学报, 2020, 36(2): 95–102.
- [18] 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.
- [19] Atkinson C J, Fitzgerald J D, Hipsley N A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review[J]. Plant and Soil, 2010, 337(1/2): 464.
- [20] Mi J Z, Gregorich E G, Xu S T, et al. Effect of bentonite amendment on soil hydraulic parameters and millet crop performance in a semi-arid region[J]. Field Crops Research, 2017, 212: 107–114.

- [21] 郭伟, 李丹丹, 徐基胜, 等. 秸秆与有机无机肥配施对不同质地潮土土壤质量和小麦产量的影响[J]. 土壤学报, 2024, 61(5): 1360–1373.
- [22] 邹凡, 何春霞, 张杨燕, 等. 五种作物秸秆生物炭对重金属 Pb^{2+} 的吸附性的比较[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(6): 993–997, 1009.
- [23] 卜晓莉, 薛建辉. 生物炭对土壤生境及植物生长影响的研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(3): 535–540.
- [24] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018[L]. 北京: 中国环境出版集团, 2018.
- [25] 张晓莉, 杨迎亚, 李自强, 等. 新型改性粉煤灰材料对重金属污染废水的吸附性能研究[J]. 当代化工, 2024, 53(8): 1931–1934, 1943.
- [26] 吕春娟, 毕如田, 陈卫国, 等. 土壤结构调理剂 PAM 对复垦铁尾矿砂物理性状的影响[J]. 农业工程学报, 2017, 33(6): 240–245.
- [27] 岳股萍. 土柱连续灌溉条件下土壤性状变化研究—脱石膏改良碱化土壤[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2016.
- [28] 刘小梅, 依艳丽, 郑存德. 棕壤不同容重对玉米根系生长的影响[J]. 黑龙江农业科学, 2011(8): 27–31.
- [29] 陈莺燕, 刘文深, 丁铿博, 等. 有机改良剂及生物炭对离子型稀土矿尾砂地生态修复的改良探究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(12): 4769–4778.
- [30] 任超, 朱利文, 李竞天, 等. 不同钝化剂对弱酸性镉污染土壤的钝化效果[J]. 生态与农村环境学报, 2022, 38(3): 383–390.
- [31] 张建国, 刘淑珍, 宋述军, 等. 不同土地利用方式对黄土坡地土壤水稳性团聚体和总孔隙度的影响[J]. 山地学报, 2002, (S1): 119–124.
- [32] 中华人民共和国农业农村部. 土壤检测 第22部分: 土壤田间持水量的测定 环刀法: NY/T 1121.22-2010[S]. 北京: 中国农业出版社, 2010.
- [33] 吴慧, 吴程龙, 张仕颖, 等. 施用有机-无机改良剂对锡尾矿化学属性的影响[J]. 生态环境学报, 2021, 30(11): 2244–2250.
- [34] 刘蓉, 邓茂, 李莹莹, 等. 不同酸碱度土壤阳离子交换量的测定研究[J]. 中国环境监测, 2020, 36(01): 125–130.
- [35] 谭川疆, 潘忠图, 罗有发, 等. 不同改良剂对黔西北锌冶炼区农用地土壤重金属修复效果研究[J]. 地球与环境, 2022, 50(04): 575–585.
- [36] 李娟, 杨满元, 杨宁. 紫色土丘陵恢复区不同土地利用方式土壤质量综合评价[J]. 草地学报, 2024, 32(9): 2875–2883.
- [37] Varshney A, Mohan S, Dahiya P. Assessment of leaf morphological characteristics, phenolics content and metal(loid)s concentrations in *Calendula officinalis* L. grown on fly ash amended soil[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 174: 114233.
- [38] Sheng M H, Ai X Y, Huang B C, et al. Effects of biochar additions on the mechanical stability of soil aggregates and their role in the dynamic renewal of aggregates in slope ecological restoration[J]. Science of the Total Environment, 2023, 898: 165478.
- [39] 王昱璇, 王红, 卢平. 生物炭对重金属(Zn)的吸附特性及动力学[J]. 化工进展, 2019, 38(11): 5142–5150.
- [40] Alghamdi A G, Alkhasha A, Ibrahim H M. Effect of biochar particle size on water retention and availability in a sandy loam soil[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2020, 24(12): 1042–1050.
- [41] 汤家喜, 李玉, 朱永乐, 等. 生物炭与膨润土对辽西北风沙土理化性质的影响研究[J]. 干旱区资源与环境, 2022, 36(3): 143–150.
- [42] 董少文, 马淑花, 初莱, 等. 粉煤灰基土壤调理剂作用下盐碱土壤微观结构变化规律[J]. 过程工程学报, 2022, 22(3): 357–365.
- [43] Abulimiti M, Wang J C, Li C J, et al. Bentonite could be an eco-friendly windbreak and sand-fixing material[J]. Environmental Technology & Innovation, 2023, 29: 102981.
- [44] El-Nagar D A, Sary D H. Synthesis and characterization of nano bentonite and its effect on some properties of sandy soils[J]. Soil and Tillage Research, 2021, 208: 104872.
- [45] 畅芳玲, 张沛祯, 姚宗路, 等. 不同改性玉米秸秆生物炭对黄土丘陵地区土壤水力特性的影响[J]. 环境科学, 2024, 45(11): 6546–6554.
- [46] 黄占斌, 张博伦, 田原宇, 等. 腐植酸在土壤改良中的研究与应用[J]. 腐植酸, 2017(5): 1–4, 25.
- [47] Ahmadi S H, Ghasemi H, Sepaskhah A R. Rice husk biochar influences runoff features, soil loss, and hydrological behavior of a loamy soil in a series of successive simulated rainfall events[J]. Catena, 2020, 192: 104587.
- [48] 王萍, 董建新, 夏龙龙, 等. 秸秆碳类型对土壤团聚体真菌群落特征的影响[J]. 土壤学报, 2024, 61(6): 1714–1728.
- [49] 张咏琪, 马东豪, 谢越, 等. 添加膨润土对黄绵土有机碳积累的影响[J]. 土壤, 2024, 56(5): 1018–1026.
- [50] 刘新梅, 樊文华, 张昊, 等. 改良剂对复垦土壤水稳性团聚体及 POC 和 MOC 的影响[J]. 水土保持学报, 2021, 35(2): 225–234.
- [51] Zou C M, Li Y, Huang W, et al. Rotation and manure amendment increase soil macro-aggregates and associated carbon and nitrogen stocks in flue-cured tobacco production[J]. Geoderma, 2018, 325: 49–58.
- [52] 胡树翔, 吕十全, 王新, 等. 生物质对赤泥壤质化改良的促进作用[J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3402–3409.
- [53] Huang X R, Li H, Li S, et al. Role of cationic polarization in humus-increased soil aggregate stability[J]. European Journal of Soil Science, 2016, 67(3): 341–350.
- [54] Cao X D, Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14): 5222–5228.
- [55] 鲁晨妮, 徐再萌, 费冰雁, 等. 生物质炭配施有机肥对设施土壤理化性质、酶活性和细菌群落结构的影响[J]. 土壤, 2025, 57(2): 333–341.

(责任编辑: 于 飞)