

河北省某钼尾矿土壤化改良及种植实验研究

孟凡伟¹, 涂全平¹, 向艾华², 刘琨², 石晴²

1. 河北矿业资源有限责任公司, 河北 石家庄 050011;
2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)02-0106-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.02.015

摘要 以河北省某钼尾矿为研究对象, 采用低成本添加剂与机械混合方法对钼尾矿进行土壤化改良。针对钼尾矿的保水性、酸碱性及阳离子交换能力, 开展了单因素改良实验及复合改良实验。结果表明, 利用农家肥、蒙脱土、聚丙烯酰胺及柠檬酸复合改良剂对钼尾矿进行改良, 钼尾矿的饱和吸水率提高至 61.1%, 水分挥发速率和渗滤速率明显降低; 阳离子交换能力达到了 10.15 cmol/kg, pH 值降低至 8.08, 达到了适宜种植的水平。此外, 通过盆栽实验验证了复合改良后钼尾矿的植物生长效应, 与原始钼尾矿相比, 复合改良后钼尾矿中的小白菜生长状态良好, 植株的高度和质量分别提高了 77.4% 和 98.1%。经过 15 d 的小白菜种植后, 改良钼尾矿的保水性、pH 值及阳离子交换能力达到了正常土壤的水平, 实现了钼尾矿向可种植土壤的转化。

关键词 钼尾矿; 复合改良剂; 保水性; pH 值; 阳离子交换能力; 植物生长效应

引言

钼是重要的有色金属, 我国钼产量居全球第一, 2022 年钼产量为 11.28 万 t。但钼矿中钼的品位较低, 原矿经选矿后将近 95% 成为尾矿排出^[1-2]。据统计, 我国每年钼尾矿的排放量约为 1 亿 t, 是排放量最大的有色金属矿尾矿之一。钼尾矿主要组成元素为 Ca、Si、Fe、Al、K 等, 并含有少量 Mo、Cu、Pb、Zn、W 等有色金属^[3]。目前绝大多数钼尾矿被堆存, 不仅导致资源浪费、土地占用, 同时危害周边环境。国内一些矿山开展了钼尾矿在建材等领域的综合利用工作, 在一定程度上有利于钼尾矿的消纳, 但受制于资源特性、地理位置、经济环境和产品技术经济指标, 难以稳定实现钼尾矿快速消纳^[4-6]。因此亟须拓展钼尾矿新用途, 实现经济高效的大宗消纳。

钼尾矿中一般含有 Mo、Cu、Zn、Mn、Fe 等多种植物生长所必需的微量元素, 可促进植物生长。同时, 很多钼尾矿中 Pb、As、Hg、Cr、Cd 等有害重金属含量较低, 不会对植物和环境产生不利影响。因此, 将有害重金属含量较低的钼尾矿转化成可供植物生长的土壤, 是钼尾矿就地消纳、全量消纳的有效手段, 可实现矿区生态修复及消除尾矿库安全隐患。目前, 国内

对矿山废弃地土壤改良多采用覆土法、物理和化学处理法、生物处理法、增施有机肥等方法^[7]。传统的覆土法投资成本较高、治理效果差; 而生物处理法主要针对尾矿中的重金属和有机污染物等采用提取、吸附等净化方式, 且成功率较低^[8-9]。由于钼尾矿本身的性质与正常土壤相差较大, 不适合大部分植物或微生物的生存。而物理-化学改良法主要利用化学改良剂对尾矿的性质进行改良, 以达到适合植物生长的需求。该方法操作简单, 可以大规模推广, 改良后效果明显, 但添加剂的用量较大, 改良效果单一, 改良周期长, 且只对表层尾矿具有较好的改良效果。因此, 需要提出更高效的、操作性强的低成本改性方法, 实现钼尾矿的综合利用。目前, 我国尾矿修复主要以降低尾矿中重金属的有效性, 改善尾矿的性质, 提高尾矿的养分状态等, 以实现尾矿中植物的可种植性^[10]。在尾矿修复过程中, 通过向尾矿中添加改良剂是目前使用最广泛的方法之一, 生物炭、有机肥及秸秆等能有效改善尾矿结构, 提高土壤养分及固化重金属, 经常被用于尾矿修复的改良剂^[11-13]。此外, 聚丙烯酰胺 (PAM) 及其衍生物作为高分子聚合物, 具有胶结土壤颗粒、增强土壤稳定性、调节土壤水分状况的作用, 常被用于尾矿修复中作为辅助改良剂改善尾矿性质^[14]。

收稿日期: 2024-01-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(52174268)

作者简介: 孟凡伟(1973—), 男, 黑龙江兰西人, 高级工程师, 主要从事矿山开发建设管理工作, E-mail: 3809327730@qq.com。

通信作者: 涂全平(1969—), 男, 湖南涟源人, 高级工程师, 主要从事矿业技术及资源综合利用等方面工作, E-mail: 15831536958@163.com。

基于此,本研究提出以低成本药剂与机械混合方式对钼尾矿性质进行精确的土壤化改良。本研究以河北省某钼尾矿为原料,利用低成本药剂将钼尾矿转化为可种植的土地,拟通过研究获取改良效果好、性质均一的钼尾矿产品,实现钼尾矿的快速就地消纳与矿区生态修复,期望为当地及周边地区的农业、林业、绿化等产业提供功能性土壤,提高矿区周边土壤层覆盖厚度与生态环境质量。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

本研究所采用的材料和药剂如下:农家肥(羊粪

发酵产物,购买于金雅特公司);腐殖酸聚丙烯酰胺(PAM1200 和 PAM300)、膨润土、蒙脱土、柠檬酸、硫酸亚铁、磷酸二氢铵均为分析纯试剂,购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙酸购买于湖南顶刊化学试剂经营有限公司。

钼尾矿原料来源于河北省某钼尾矿库,钼尾矿的粒度小于 0.074 mm。钼尾矿的化学成分如表 1 所示,钼尾矿中含有 Mg、Si、S、Cu、Zn、Mo 等植物生长必须的多种营养元素,能够为植物的生长提供合适的微量和中量元素。表 2 为钼尾矿的理化性质和营养状态,参考团体标准 T/CI 015—2023 的分级,钼尾矿属于碱性尾矿,CEC、有机质、全氮及全磷缺乏,钾元素含量较高,电导率为 0.212 mS/cm。

表 1 钼尾矿的化学成分

Table 1 Chemical composition of molybdenum tailings

元素	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	K
含量	50.11	1.41	0.28	10.41	2.66	19.83	0.028	0.42	1.98
元素	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Mo	Pb	Rb	Ti
含量	7.82	0.22	4.68	0.015	0.048	0.004	0.012	0.006	0.061

表 2 钼尾矿的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of molybdenum tailings

性质	pH值	CEC /(cmol·kg ⁻¹)	电导率 /(mS·cm ⁻¹)	全氮 /(g·kg ⁻¹)	全磷 /(g·kg ⁻¹)	全钾 /(g·kg ⁻¹)	有机质 /(g·kg ⁻¹)
数值	8.58	7.77	0.21	0.37	0.43	19.80	10.10

1.2 实验方法

本文利用简单的机械混合将添加剂与钼尾矿进行混合后,分析钼尾矿性质变化。聚丙烯酰胺、柠檬酸、乙酸、硫酸亚铁、硫酸二氢铵配制成一定质量浓度的溶液与钼尾矿进行混合;农家肥、蒙脱土和膨润土加入到一定量的水中后与钼尾矿进行湿法混合,放置一段时间,烘干后分析钼尾矿改良前后的 pH 值(NY/T 1377—2007)及阳离子交换能力(HJ 889—2017)。通过柱淋溶实验来研究钼尾矿改良前后饱和吸水率及水分渗透速率;采用恒温恒湿的方式来研究钼尾矿改良前后水分的蒸发速率。

本研究以钼尾矿矿区周边农用土壤为参照(正常土壤),开展正常土壤、钼尾矿、改良钼尾矿的小白菜(寿禾正旺达 88 号,发芽率为 98%)种植实验。分别取相同质量的正常土壤、钼尾矿和添加了改良剂的钼尾矿置于花盆中,然后将 3~5 粒小白菜的种子埋入花盆中,待种植发芽生长 7 d 后,保留每个花盆一株小白菜,每种土壤重复种植 20 盆,定期浇入相同质量的水。记录小白菜的发芽率和生长状态。

2 结果与讨论

2.1 钼尾矿浸出毒性分析

钼尾矿中含有 F、Mn、Cu、Zn 等有毒元素,为了确定钼尾矿的安全性,根据 HJ 557—2010 和 HJ/T 299—2007 开展了钼尾矿的毒性浸出分析。如表 3 所示,结果表明,钼尾矿中的 F、Mn、Cu、Pb、Zn 浸出浓度均符合地表水环境质量标准(GB 3838—2002)和污水综合排放标准(GB 8978—1996)限定浓度要求。因此,钼尾矿不存在重金属的毒性风险,能应用于农业生产领域。但是,钼尾矿属于碱性尾矿、保水保肥性能较差,不适合植物生长,后续需针对钼尾矿的酸碱性、保水保肥性进行改良。

表 3 钼尾矿浸出毒性(浸出浓度)

Table 3 Leaching toxicity of molybdenum tailings

元素	F	Mn	Cu	Pb	Zn	Mo
水平振荡法	1.04	0.15	0.018	0.015	0.18	0.11
硫酸硝酸法	1.01	0.12	0.011	0.016	0.19	0.18
毒性结果	合格	合格	合格	合格	合格	合格

2.2 钼尾矿性质改良

2.2.1 钼尾矿保水性的改良

使用分子量为 300 万和 1 200 万的两种聚丙烯酰胺(PAM300 和 PAM1200)对钼尾矿保水性进行改良。

图 1 表示钼尾矿饱和吸水率与 PAM300 和 PAM1200 的添加量的关系,从图中可以看出,钼尾矿的饱和吸水率与 PAM 的添加量两者存在显著的线性关系,其拟合后 R^2 分别为 0.98 和 0.97。当 PAM 添加量为 20 g/t 时,钼尾矿的饱和吸水率分别达到了 58.32% 和 63.2%,与钼尾矿相比,改良后钼尾矿的吸水能力提高了约 2 倍,超过绝大部分正常土壤的饱和吸水率。PAM 对钼尾矿的保水性具有明显的改善效果,这主要是因为 PAM 进入尾矿后遇水其结构将会转变为三维网络结构,其结构中的氨酰基与水分子之间形成氢键,从而提高对水分的吸附作用^[15]。此外,PAM 可以促进尾矿中团聚体的结合,扩大团聚体的尺寸及稳定性,导致更多的水分子被固定。

图 2a 表示钼尾矿中添加 20 g/t 的 PAM 时水分蒸发速度的变化,结果表明,添加 PAM 后钼尾矿的水分蒸发速率明显减低,在 80 min 内累积蒸发率比钼尾矿降低了 8.85 百分点(PAM300)和 9.86 百分点(PAM1200),与矿区周边土壤相比降低了 6.00 百分点(PAM300)和 7.01 百分点(PAM1200)。此外,图 2b 表明添加 PAM 后钼尾矿中水分渗透速率明显降低,在 50 min 内矿区周边土壤、钼尾矿、钼尾矿(PAM300)和钼尾矿(PAM1200)中,水分的下降高度分别为 6.01 cm、5.03 cm、5.34 cm 和 4.45 cm,而随着时间的延长 PAM

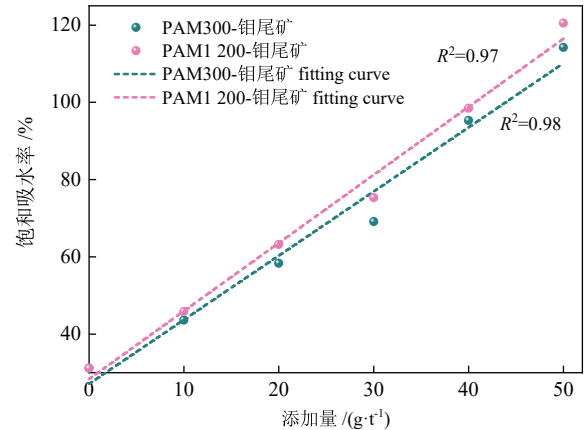


图 1 聚丙烯酰胺分子量大小和添加量对钼尾矿饱和吸水率的影响

Fig. 1 Influence of molecular weight and dosage of PAM on the saturated water absorption rate of molybdenum tailings

对水分渗透的阻碍作用越明显,在 90 min 后水分在矿区周边土壤、钼尾矿、钼尾矿(PAM300)和钼尾矿(PAM1200)中分别下降至 6.82 cm、7.79 cm、5.98 cm、5.03 cm。根据周涛等人研究结果,单施 PAM 时,PAM 能够通过将土壤颗粒结合在一起,显著增强土壤的抗剪强度^[16-17],降低土壤颗粒之间的排斥力,稳定土壤结构,防止土壤颗粒因水分迁移而形成特定的迁移通道^[18-19],增大了水分渗透的阻力。

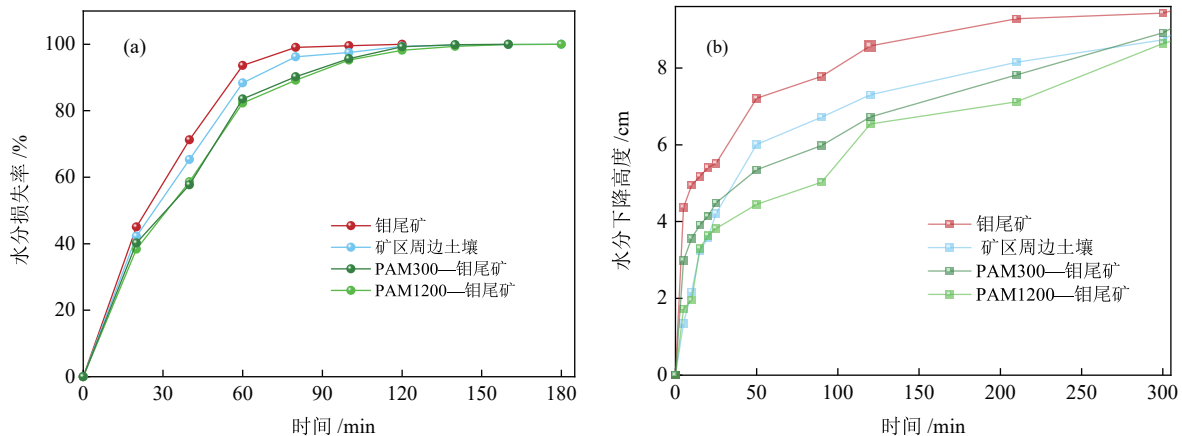


图 2 聚丙烯酰胺分子量大小对钼尾矿水分蒸发速率(a)和水分下降速率(b)的影响

Fig. 2 Impact of molecular weight of PAM on the evaporation rate (a) and decline rate (b) of moisture in molybdenum tailings

综上所述,不同分子量大小的 PAM 对钼尾矿的保水性均具有明显的改良效果,但是改良效果与 PAM 的分子量大小呈正相关。因此,后续选择 PAM1200 对钼尾矿的保水性进行改良。

2.2.2 钼尾矿 pH 值调节

钼尾矿偏碱性,养分有效性低,土壤微生物活性差,有机质分解速率慢,导致土壤肥力不足,不利于作物的生长。而柠檬酸和乙酸作为低分子有机酸,能向土壤中释放氢离子快速中和土壤碱性,且两者在土壤

中均具有较好的生物可降解性。此外,柠檬酸还可以促进微生物的生长,提高了微生物对 N、P 的生物固持作用,络合土壤中的重金属^[20-21]。因此,为了快速中和钼尾矿的碱性,将柠檬酸和乙酸溶液与钼尾矿进行混合调节钼尾矿的碱度,结果如图 3a 所示。柠檬酸比乙酸改良效果更明显,当柠檬酸的添加量为 10 g/t 时,钼尾矿的 pH 值下降至 7.92,而乙酸的添加量为 30 g/t 时,钼尾矿的 pH 值降低至 7.90。柠檬酸和乙酸均能快速高效地将钼尾矿的酸碱性调节至土壤最佳状态(土壤最佳 pH 值为 5.2~8.0)。柠檬酸和乙酸作为两种

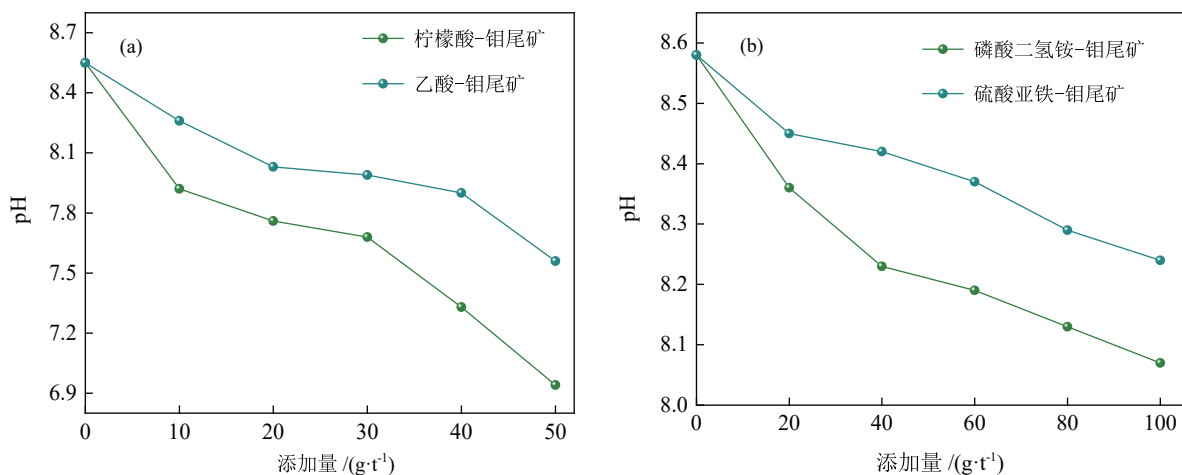


图3 添加剂种类和添加量对钼尾矿的pH值影响

Fig. 3 Effect of additive type and dosage on the pH value of molybdenum tailings

有机酸,进入土壤后可被土壤微生物降解而提供养分,适量添加有机酸对土壤基本无副作用。此外,两者作为常见的工业品,价格较低,能有效地降低钼尾矿改良的成本。因此,柠檬酸和乙酸均可作为高效的土壤pH值调理剂。

磷酸二氢铵和硫酸亚铁能提供植物必须的N、Fe元素促进植物的生长,在钼尾矿土壤应用过程中广泛使用。因此,还探究了磷酸二氢铵和硫酸亚铁的添加量对钼尾矿pH值的影响,结果如图3b所示。磷酸二氢铵和硫酸亚铁都能降低钼尾矿的pH值,但添加量为100 g/t时,钼尾矿的pH值仍大于8.0,且磷酸二氢铵的效果明显优于硫酸亚铁。这可能是磷酸二氢铵进入到钼尾矿中后可直接解离出氢离子中和碱性,而硫酸亚铁则需要经过亚铁离子水解而产生氢离子中和碱性。朱本国等^[22]研究表明,碱性土壤施用硫酸亚铁经过三个月后,土壤的pH值明显降低,因此,硫酸亚铁不适用于快速调节土壤pH值,而是要经过较长时间的反应才具有较明显的效果。

2.2.3 钼尾矿的CEC改良

CEC是土壤胶体所能吸附各种阳离子的总量,是衡量土壤缓冲能力、保肥能力、土壤营养物质传输的重要依据。研究表明,土壤有机质和黏土含量与阳离子交换量呈现较为明显的正相关^[23]。因此,以蒙脱土、膨润土、农家肥和腐殖酸来对钼尾矿的阳离子交换能力进行改良,结果如图4所示。图4a表明,随着蒙脱土和膨润土的添加量由0增大至5%时,钼尾矿的阳离子交换能力由7.77 cmol/kg分别提高至15.82 cmol/kg和13.24 cmol/kg,效果明显。蒙脱土和膨润土作为黏土矿,其较高的比表面积和表面丰富的羟基有利于土壤阳离子的吸附,从而提高了钼尾矿的阳离子交换能力。图4b表示添加农家肥和腐殖酸对钼尾矿CEC的影响,当农家肥和腐殖酸添加量从0增大至5%时,钼尾矿的CEC分别提高了1.46 cmol/kg和1.71 cmol/kg,改良后的钼尾矿CEC仍较低。于耀泓等^[24]研究结果表明,土壤有机质中的腐殖酸有较大比表面积,可水解大量的负电荷官能团,能够显著促进土壤胶体的形

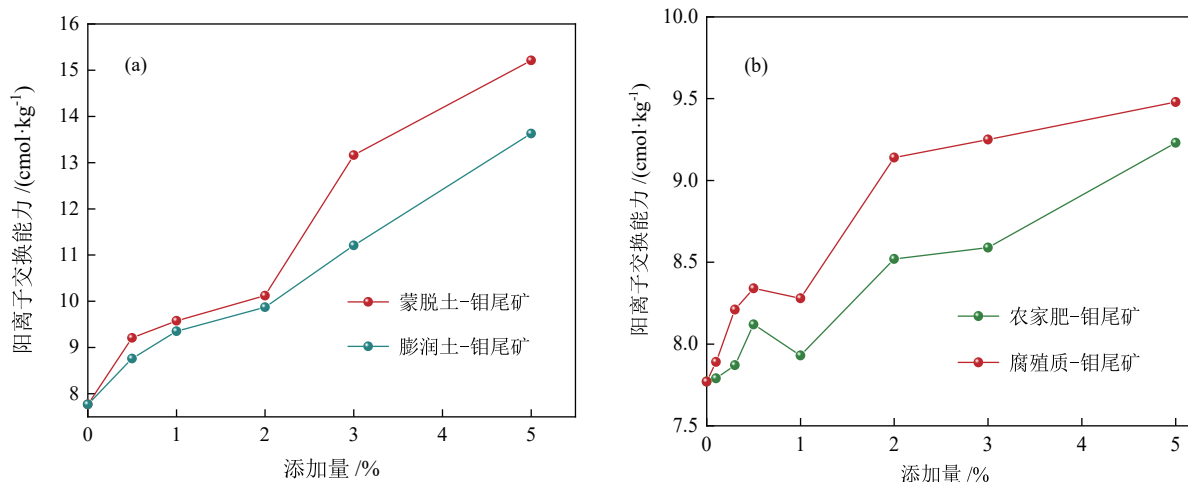


图4 添加剂种类及添加量对钼尾矿的阳离子交换能力的影响

Fig. 4 Effect of additive type and dosage on the CEC of molybdenum tailings

成而大幅度提升腐殖酸对土壤阳离子的吸附能力。本研究结果与于耀泓等^[24]研究结果不一致,可能是本研究中农家肥和腐殖酸的添加时间较短,两者与钼尾矿之间没有充分反应,导致 CEC 提升效果不明显。

黏土矿物和有机质均能提高钼尾矿的阳离子交换能力,黏土矿物的改良效果显著,有机质的改良效果不明显。但是,有机质的添加有利于提高钼尾矿的养分,促进钼尾矿中微生物活性。因此,接下来进一步研究黏土矿物和有机质共施对钼尾矿的改性效果。

2.3 复合改良的土壤化产品

2.3.1 复合改良后的钼尾矿性质

基于上述单因素实验结果,为实现钼尾矿的保水性、pH 值及 CEC 的快速改良,选择 PAM1200、蒙脱土、农家肥和柠檬酸对钼尾矿进行复合改良,其添加量分别为 20 g/t、0.5%、0.5% 和 20 g/t,由此得到钼尾矿改良土壤化产品。图 5a 和 5b 表示钼尾矿经过复合改良后水分的蒸发速率和渗滤速率,与单独的 PAM 1200 改良相比,复合改良钼尾矿的水分蒸发速率和渗滤速率有轻微的上升。一方面可能是在酸性条件下,PAM1200 分子中的氨基吸附柠檬酸释放的氢离子,发

生质子化反应,导致 PAM 1200 网状结构与水分子的水合反应降低,从而导致了 PAM1200 对水的吸附能力降低(与 PAM1200 单独改良钼尾矿相比,复合改良钼尾矿饱和吸水率降低了 2.1 百分点。另一方面,农家肥的粒径较大,混合后与钼尾矿之间形成了较大的空隙,为水分提供了迁移通道。此外,与柠檬酸单独调节钼尾矿的 pH 值相比,复合改良钼尾矿的 pH 值提高了 0.32(表 4)。pH 值的变化可能是蒙脱土中少量的金属氧化物或氢氧化物消耗了部分的柠檬酸导致。PAM1200 中氨基的质子化反应,也会导致氢离子的消耗,降低柠檬酸的改良效果。

此外,复合改良钼尾矿的 CEC 具有较明显的提升,达到了 10.15 cmol/kg(表 4)。一方面是蒙脱土的添加提升了钼尾矿的 CEC,另一方面可能是柠檬酸对钼尾矿的结构产生了影响,导致钼尾矿对阳离子的吸附能力提高。综上所述,复合改良钼尾矿的各项性质在短期内均有较明显的改善。参考团体标准 T/CI 015—2023 认为,复合改良钼尾矿的 pH 值和 CEC 这两项指标均处于适合植物生长的范围内。复合改良钼尾矿的饱和吸水率、水分挥发速率及水分渗滤速率均优于矿区周边土壤,表明经过复合改良后可快速实现钼尾矿的土壤化转化。

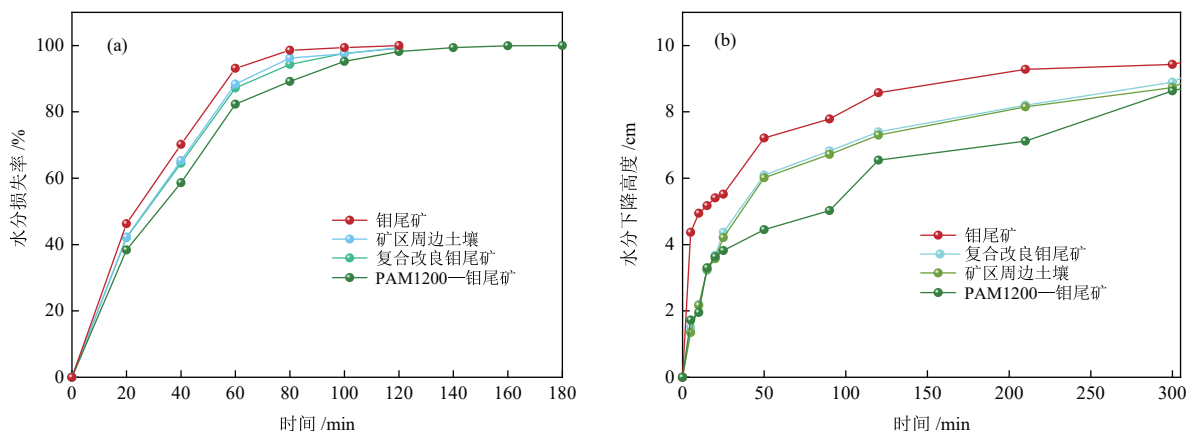


图 5 复合改良钼尾矿、钼尾矿和正常土壤水分蒸发速率(a)和水分渗滤速率(b)

Fig. 5 Evaporation rate (a) and decline rate (b) of water in composite-amended molybdenum tailings, molybdenum tailings, and normal soil

表 4 复合改良后钼尾矿的 CEC、pH 值及饱和吸水率

Table 4 CEC, pH value, and saturated water absorption rate of composite-amended molybdenum tailings

样品	CEC/(cmol·kg ⁻¹)	pH 值	饱和吸水率/%
复合改良钼尾矿	10.15	8.08	61.1

2.3.2 复合改良钼尾矿的植物生长性

为了评估复合改良钼尾矿的植物生长效应,以小白菜为研究对象,开展了盆栽实验,结果如表 5 所示。表 5 为小白菜在正常土壤、钼尾矿及复合改良钼尾矿

中的发芽率及 15 d 生物学性状,其生长 7 d 和 15 d 的生长状态如图 6 所示。从表 5 可以看出,正常土壤中小白菜的发芽率为 86.6%,钼尾矿中的发芽率为 58.3%,而复合改良钼尾矿中种子的发芽率为 91.6%,这表明复合改良钼尾矿能促进种子发芽,提高小白菜的存活率。正常土壤中生长的小白菜,平均株高为 4.58 cm,每 10 株小白菜的质量为 5.86 g;而钼尾矿中小白菜的生长状态较差,平均株高为 2.74 cm,每 10 株的质量为 3.12 g,与正常土壤相比小白菜的株高和质量分别降低了 40.2% 和 46.8%。这说明了钼尾矿不适合植株的生长。在复合改良钼尾矿中生长的小白菜

表 5 钼尾矿、矿区周边土壤和复合改良钼尾矿中生长 15 d 后小白菜的参数

Table 5 Parameters of plant grown for 15 days in molybdenum tailings, normal soil, and composite-amended molybdenum tailings

土壤样品	发芽率/%	平均株高/cm	10株质量/g	叶片数
正常土壤	86	4.58	5.86	3~4
钼尾矿	58	2.74	3.12	3
复合改良钼尾矿	92	4.86	6.18	3~4

平均株高达到了 4.86 cm, 每 10 株小白菜质量为 6.18 g, 部分小白菜已经有 4 片叶片, 相比改良之前, 小白菜的株高提高了 77.4%, 质量提高了 98.1%。此外, 从图 6 可以看出, 正常土壤中的小白菜部分叶片出现了

枯黄, 大部分叶片颜色深绿, 而复合改良钼尾矿中的小白菜叶片为浅绿, 活性较强, 这也说明了复合改良钼尾矿土壤更适合植物生长。

与钼尾矿相比, 由于 PAM1200、蒙脱土、柠檬酸及农家肥的添加, 不仅改善了钼尾矿的保水性、CEC 及酸碱性, 随着添加剂的分解增加了复合改良钼尾矿中植物养分, 因此植物生长状态较好。而与矿区周边土壤相比, 复合改良钼尾矿中不仅有丰富的大量养分, 同时钼尾矿本身具有 Si、Ca、Mg、Mo 等多种植物中量和微量元素, 可促进植物的生长。因此, 经过 PAM 1200、蒙脱土、柠檬酸及农家肥的复合改良后, 钼尾矿已经满足了作物生长的要求, 实现了钼尾矿向适宜植物生长土壤的转化。



图 6 小白菜在钼尾矿、矿区周边土壤和复合改良钼尾矿中的生长状态
Fig. 6 Growth status of plant in molybdenum tailings, normal soil, and composite-amended molybdenum tailings

2.3.3 种植 15 d 后钼尾矿的性质变化

图 7 展示了小白菜种植 15 d 后, 钼尾矿和复合改良钼尾矿的水分蒸发曲线和水分渗滤曲线。复合改良钼尾矿的水分蒸发速率和水分渗滤速率基本与矿区周边正常土壤一致, 而钼尾矿的两个指标仍均比正常土壤明显偏高, 这主要是因为钼尾矿中黏土类和有机质含量低, 钼尾矿颗粒难以胶结形成较大的团聚体。复合改良钼尾矿经过 15 d 的种植后, PAM1200 随着土壤微生物的生化反应而进行分解, 导致保水性降低; 而另一方面农家肥在钼尾矿中经过微生物的分解, 形成了腐殖酸, 促进了钼尾矿中土壤胶体的形成, 有利于水分的吸附。此外, 经过 15 d 的种植, 改良尾矿中的蒙脱土充分与水分结合, 提升了复合改良钼尾矿的

保水性。从表 5 可以发现, 在盆栽实验中, 复合改良钼尾矿的自然含水率为 24.3%, 比钼尾矿高了 4.5 百分点。

表 6 为钼尾矿和复合改良钼尾矿经过小白菜 15 d 种植后的理化性质, 结果表明, 钼尾矿经过种植后, 其 pH 值、CEC 有轻微的改善, 养分含量远低于正常土壤水平, 表明钼尾矿仍属于贫瘠土壤, 不适合植物的生长。复合改良钼尾矿的理化性质及养分状态均达到了适宜植物生长的范围, 说明通过添加 PAM1200、柠檬酸、农家肥及蒙脱土改良成功地将钼尾矿转化为了正常土壤。

3 结论

(1) 聚丙烯酰胺对钼尾矿的保水性具有明显的改

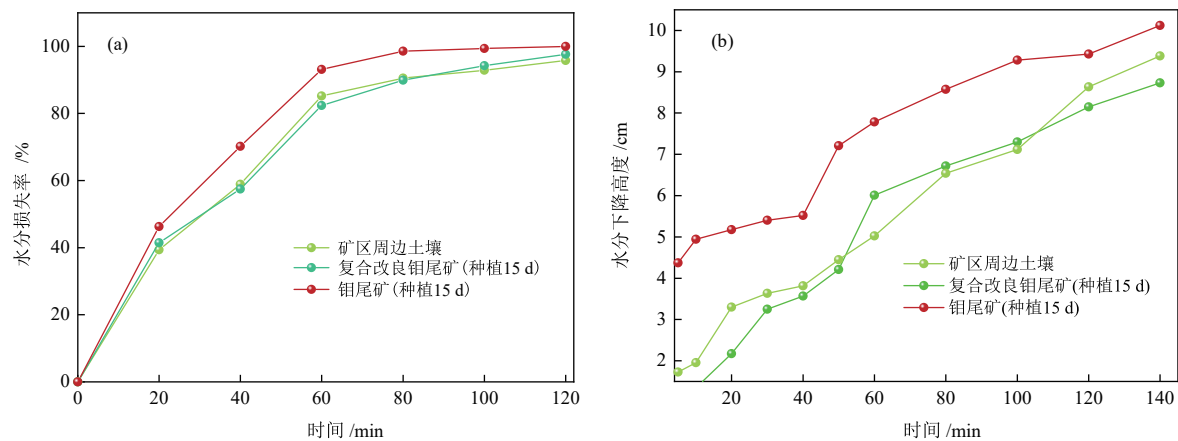


图7 种植15 d后 (a) 水分蒸发速率和 (b) 水分渗透速率
Fig. 7 Evaporation rate (a) and decline rate (b) of molybdenum tailings and composite-amended molybdenum tailings after 15 days of cultivation

表6 种植15 d后钼尾矿和复合改良钼尾矿的理化性质
Table 6 Physical and chemical properties of molybdenum tailings and composite-amended molybdenum tailings after 15 days of cultivation

样品	自然含水率/%	pH值	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	电导率/(mS·cm ⁻¹)	有机质/(g·kg ⁻¹)	碱解氮/(g·kg ⁻¹)	有效磷/(g·kg ⁻¹)	有效钾/(g·kg ⁻¹)
钼尾矿	19.70	8.38	8.78	0.23	8.92	0.015	0.047	2.43
复合改良钼尾矿	24.30	7.54	12.56	0.44	14.30	0.063	0.087	3.45

善作用,随着聚丙烯酰胺添加量的增大,钼尾矿的饱和和吸水率提高,水分蒸发速度和渗透速率显著下降,当PAM1200添加量为20 g/t时,钼尾矿的饱和和吸水率提高至63.2%,水分蒸发速率和渗透速率低于矿区周边正常土壤;柠檬酸和乙酸能有效调节钼尾矿的pH值,当添加量为20 g/t时,钼尾矿的pH值可降低至适宜范围内(5.2~8.0);随着蒙脱土和农家肥添加量的增大,钼尾矿的CEC逐渐增大,对钼尾矿的改良效果优于农家肥。

(2)利用PAM1200、蒙脱土、农家肥及柠檬酸对钼尾矿进行复合改良后,小白菜在矿区周边正常土壤、钼尾矿及复合改良钼尾矿中的发芽率分别为86.6%、58.3%及91.6%。生长15 d后,小白菜的生长状态明显优于钼尾矿,其株高和质量分别提高了77.4%和98.1%。此外,与矿区周边正常土壤相比,复合改良钼尾矿中小白菜株高和质量提高了6.11%和5.46%。

(3)小白菜种植15 d后,复合改良钼尾矿的保水性、酸性、阳离子交换能力均达到或超过了正常土壤的水平,自然含水率为24.3%、pH值为7.54、CEC为12.56 cmol/kg。此外,根据T/CI 015—2023分类,复合改良钼尾矿中大量养分含量均达到了中等土壤的水平,能为植物生长提供充足的营养物质,表明通过添加PAM1200、柠檬酸、蒙脱土及农家肥成功实现了钼尾矿的土壤化转化。

参考文献:

[1] 王长龙,叶鹏飞,张凯帆,等. 钼尾矿复合胶凝材料的制备及其水

化机理研究[J]. 金属矿山, 2020(9): 41–47.
WANG C L, YE P F, ZHANG K F, et al. Study on preparation and hydration mechanism of composite cementitious materials using molybdenum tailings[J]. Metal Mine, 2020(9): 41–47.
[2] 伍红强,刘诚,陈延飞. 我国钼尾矿资源综合利用研究进展[J]. 金属矿山, 2018(8): 169–174.
WU H Q, LIU C, CHEN Y F. Research progress of and comprehensive utilized on molybdenum tailings resources in China[J]. Metal Mine, 2018(8): 169–174.
[3] 马伟鸣,柴文翠,马鹏举,等. 钼尾矿中有价矿物综合回收研究进展[J/OL]. 化工矿物与加工: 1–11 [2024–03–19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1492.TQ.20240112.1435.002.html>.
MA W M, CAI W C, MA P J, et al. Research progress of comprehensive recovery of valuable minerals from molybdenum tailing[J]. Industrial Minerals & Processing: 1–11 [2024–03–19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1492.TQ.20240112.1435.002.html>.
[4] 张艳佳,付士峰,张广田,等. 钼尾矿粉对水泥基材料强度和微观结构影响研究[J]. 金属矿山, 2023(4): 253–259.
ZHANG Y J, FU S F, ZHANG G T, et al. Study on the influence of molybdenum tailings powder on the strength and microstructure of cement-based materials[J]. Metal Mine, 2023(4): 253–259.
[5] 徐晓萍,高玉德,孟庆波. 利用某钼尾矿回收钼及制备硅肥的研究[J]. 材料研究与应用, 2018, 12(1): 55–58+63.
XU X P, GAO Y D, MENG Q B. Research and application of new technology of wolframite and scheelite mixed flotation[J]. Materials Research and Application, 2018, 12(1): 55–58+63.
[6] 魏伟明,邱建锋,汪磊,等. 尾矿基发泡水泥隔热材料性能增强工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(4): 119–123.
WEI W M, QIU J F, WANG L, et al. Study on performance enhancement process of tailings-based foamed cement insulation material[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(4): 119–123.

- [7] 宗传娇. 铁尾矿土壤化利用物理化学改良技术研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
ZONG C J. Study on physical and chemical improvement of iron tailings in soil utilization[D]. Ji'nan: Shandong university, 2018.
- [8] 王艳超, 李玉灵, 王辉, 等. 不同植被恢复模式对铁尾矿微生物和酶活性的影响[J]. 生态学杂志, 2008(10): 1826–1829.
WANG Y C, LI Y L, WANG H. Effect of vegetation restoration pattern on microbial quantity and enzyme activity in iron tailings[J]. Chinese Journal of Ecology, 2008(10): 1826–1829.
- [9] 石娟华, 袁玉欣, 李玉灵, 等. 铁尾矿坝沙棘、桑树人工林生物量分配及根系分布研究[J]. 河北农业大学学报, 2008, 31(4): 30–35+46.
SHI J H, YUAN Y X, LI Y L, et al. Study on biomass and root distribution of the mixed plantations composed of hippophae rhamnoides L. and Morus alba L. planted on iron tailing[J]. Journal of agricultural university of Hebei, 2008, 31(4): 30–35+46.
- [10] 艾艳君, 谷海红. 尾矿生态修复研究进展[J]. 世界有色金属, 2016(3): 88–90.
AI Y J, GU H H. Progress of ecological remediation of tailings[J]. World Nonferrous Metals, 2016(3): 88–90.
- [11] 朱丽瑶, 许永利, 张俊英, 等. 不同改良剂修复铁尾矿的研究[J]. 广东化工, 2023, 50(15): 126–130.
ZHU L Y, XU Y L, ZHANG J Y, et al. Study on repairing iron tailings with different amendments[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(15): 126–130.
- [12] 盘丽珍, 许中坚, 伍泽广, 等. 大豆秸秆生物炭对铅锌尾矿污染土壤的修复作用[J]. 水土保持学报, 2018, 32(5): 325–329+334.
PAN L Z, XU Z J, WU Z G, et al. Remediation of soil polluted by lead–zinc tailings using soybean straw biochar[J]. Journal of soil and water conservation, 2018, 32(5): 325–329+334.
- [13] 张东, 龙军, 杨微, 等. 萤石型铅锌尾矿渣的基质改良与矿山修复应用[J]. 环境工程, 2023, 41(2): 156–165.
ZHANG D, LONG J, YANG W, et al. Substrate amelioration of fluorite–type lead–zinc tailings and its application in mine restoration[J]. Environmental engineering, 2023, 41(2): 156–165.
- [14] 孙波. 聚丙烯酰胺对铁尾矿砂水分运移及物理性质的影响[D]. 太原: 山西农业大学, 2023.
SUN B. Effects of polyacrylamide on water transport and physical property of iron tailings[D]. Taiyuan: Shanxi Agricultural University, 2023.
- [15] 刘目兴, 聂艳, 于婧. 不同初始含水率下粘质土壤的入渗过程[J]. 生态学报, 2012, 32(3): 871–878.
LIU M X, NIE Y, YU J. The infiltration process of clay soil under different initial soil water contents[J]. Acta Ecologica Sinica, 2012, 32(3): 871–878.
- [16] 周涛, 湛芸, 王润泽, 等. 种草和施用聚丙烯酰胺对荒坡紫色土抗剪和抗蚀性能的影响研究[J]. 草业学报, 2019, 28(3): 62–73.
ZHOU T, CHEN Y, WANG R Z, et al. Effect of planting grasses and adding polyacrylamide on the shear performance and erodibility–resistance of purple soil in barren hill sides[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2019, 28(3): 62–73.
- [17] HU X, LIU L Y, LI S J, et al. Development of soil crusts under simulated rainfall and crust formation on a loess soil as influenced by polyacrylamide[J]. Pedosphere, 2012, 22(3): 415–424.
- [18] YANG K, TANG Z J, FEH J Z. Effect of Co–use of fly ash and granular polyacrylamide on infiltration, runoff, and sediment yield from sandy soil under simulated rainfall[J]. Agronomy, 2020, 10(3): 344–344.
- [19] 张根柱. 外源柠檬酸对壤土养分、酶活性及微生物活性的影响[D]. 西安: 西北农林科技大学, 2011.
ZHANG G Z. Effects of exogenous citric on soil nutrients and enzyme activities and microbial activity of old manured loessal soil[D]. Xi'an: Northwest A & F university, 2011.
- [20] LI M, SHI L. Construction of a bridging network structure by citric acid for environmental heavy metal extraction[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2023, 7(4): 676–684.
- [21] 邱德勋, 尹殿胜, 穆兴民, 等. 聚丙烯酰胺施用量、初始含水率和容重对土壤水分入渗特性的影响[J]. 土壤通报, 2022, 53(2): 333–340.
QIU D X, YIN D S, MU X M, et al. Effects of polyacrylamide application amounts, initial water contents and bulk densities on soil infiltration characteristics[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2022, 53(2): 333–340.
- [22] 朱本国, 王丽娟, 胡艳燕, 等. 不同土壤改良材料对碱性土壤 pH 值的影响试验[J]. 南方农业, 2021, 15(25): 68–71.
ZHU B G, WANG L J, HU Y Y, et al. Effect tests of different soil improvement materials on pH value of alkaline soil[J]. Southern Agriculture, 2021, 15(25): 68–71.
- [23] 于耀泓, 刘悦, 顾晓娟, 等. 2 种人工林对土壤碳氮磷化学计量特征及阳离子交换量的影响[J]. 中南林业科技大学学报, 2023, 43(6): 168–177.
YU Y H, LIU Y, GU X J, et al. Effects of two plantations on soil carbon, nitrogen, phosphorus stoichiometry and cation exchange capacity[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2023, 43(6): 168–177.
- [24] 杨树俊, 韩张雄, 王思远, 等. 土壤阳离子交换量与有机质、机械组成的关系[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(7): 2799–2805.
YANG S J, HAN Z X, WANG S Y, et al. The relationship between cation exchange capacity and organic matter, mechanical composition in soil[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(7): 2799–2805.

Soilization Improvement and Cultivation Experiment of Molybdenum Tailings in Hebei Province

MENG Fanwei¹, TU Quanping¹, XIANG Aihua², LIU Kun², SHI Qing²

1. Hebei mining resources co., LTD., Shijiazhuang 050081, Hebei, China;

2. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China

Abstract: The molybdenum tailings in Hebei Province had been improved through simple mechanical mixing with low-cost additives, facilitating their utilization for soilization. Through single-factor and composite-amended tests, the water retention rate, pH value, and cation exchange capacity (CEC) of molybdenum tailings were significantly enhanced. Results indicated the application of a composite amendment agent, consisting of farmyard manure, montmorillonite, polyacrylamide (PAM), and citric acid, to the molybdenum tailings has significantly enhanced their properties. The saturated water absorption rate of the molybdenum tailings increased to 61.1%, and both the evaporation rate and decline rate of the moisture was significantly reduced. The cation exchange capacity (CEC) reached 10.15 cmol/kg, and the pH value was lowered to 8.08, achieving a level suitable for agricultural cultivation. Additionally, a pot experiment was conducted to assess the growth effect of improved molybdenum tailings on plants. Compared to the initial molybdenum tailings, the height and quality of plant growth in composite-amended molybdenum tailings increased by 77.4% and 98.1%, respectively. Furthermore, after 15 days of plant growth, the water retention, pH value, and CEC of the composite-amended molybdenum tailings reached levels comparable to those of normal soil, confirming the successful transformation of molybdenum tailings into plantable soil.

Keywords: molybdenum tailings; compound amendments; water retention; pH; cation exchange capacity; plant growth effect

引用格式: 孟凡伟, 涂全平, 向艾华, 刘琨, 石晴. 河北省某钼尾矿土壤化改良及种植实验研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(2): 106–114.

MENG Fanwei, TU Quanping, XIANG Aihua, LIU Kun, SHI Qing. Soilization improvement and cultivation experiment of molybdenum tailings in hebei province[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(2): 106–114.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn