

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20210803002

刘珊, 吴丰辉, 瞿广飞, 等. 磷石膏堆存过程中重金属的迁移转化及其生态效应[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(4): 302-314

Liu S, Wu F H, Qu G F, et al. Migration and transformation of heavy metals in phosphogypsum storage process and their ecological effect [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(4): 302-314 (in Chinese)

## 磷石膏堆存过程中重金属的迁移转化及其生态效应

刘珊<sup>1,2</sup>, 吴丰辉<sup>1,2</sup>, 瞿广飞<sup>1,2,\*</sup>, 赵晨阳<sup>1,2</sup>, 陈帮金<sup>1,2</sup>, 杨玉益<sup>1,2</sup>

1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500

2. 冶金及化工行业废气资源化国家地方联合工程研究中心, 昆明 650500

收稿日期: 2021-08-03 录用日期: 2021-10-15

**摘要:** 随着磷化工行业的快速发展, 磷石膏作为其典型固体副产物表现出产排量大、堆存基数大以及资源化利用率低等一系列特征, 其处理与处置问题成为磷化工企业实现可持续发展、保护公众健康和环境的重大挑战。目前对磷石膏堆存过程中有害重金属物质的迁移转化规律的研究比较少, 且磷石膏内有害成分形态多变, 这严重制约了其后续的资源化利用。本综述在总结国内外磷石膏中有害物质相关研究的基础上, 重点阐述了磷石膏堆存过程中重金属在水体、土壤、地壳、植物体以及液固相中的迁移转化规律, 并分析了其对环境各相产生的生态危害效应及途径, 为磷石膏中重金属污染特性研究以及无害化、资源化利用途径提供了理论支撑。

**关键词:** 磷石膏; 重金属; 迁移转化; 生态效应

文章编号: 1673-5897(2022)4-302-13 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Migration and Transformation of Heavy Metals in Phosphogypsum Storage Process and Their Ecological Effect

Liu Shan<sup>1,2</sup>, Wu Fenghui<sup>1,2</sup>, Qu Guangfei<sup>1,2,\*</sup>, Zhao Chenyang<sup>1,2</sup>, Chen Bangjin<sup>1,2</sup>, Yang Yuyi<sup>1,2</sup>

1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

2. National-Regional Engineering Research Center for Recovery of Waste Gases from Metallurgical and Chemical Industries, Kunming 650500, China

Received 3 August 2021 accepted 15 October 2021

**Abstract:** With the rapid development of the phosphorus chemical field, phosphogypsum, as a one of typical solid by-product, presents a series of characteristics such as large production capacity and large storage base with a low resource utilization rate. The treatment and disposal of the phosphogypsum have become a major challenge for phosphorus chemical enterprises to achieve sustainable development and protect public health and the environment. At present, there are few studies on the migration and transformation of harmful heavy metals in the phosphogypsum stacking process, and the variable forms of harmful components in phosphogypsum have seriously restricted its subsequent resource utilization. Based on the domestic and foreign researches on the hazardous substances in phos-

**基金项目:** 国家重点研发计划课题, 非常规湿/热生产典型副产物清洁加工生态链接技术(2018YFC1900203); 重金属尾矿污染长效固化剂/稳定剂等环境功能材料、技术与装备(2018YFC1801702)

第一作者: 刘珊(1999—), 女, 硕士, 研究方向为固废资源化, E-mail: 1053102550@qq.com

\* 通讯作者( Corresponding author ), E-mail: 39233733@qq.com

phogypsum, this review has analyzed and discussed the migration and transformation behavior of heavy metals in the water body, soil, crust, plant body, liquid-solid phase during phosphogypsum stacking period. At the same time, the ecological harmful effects and pathways of phosphogypsum on various environmental stages were analyzed in detail, which has provided theoretical support for the study of the pollution characteristics of heavy metals pollution in phosphogypsum and proposed possible ways to harmless and resourceful utilization.

**Keywords:** phosphogypsum; heavy metals; migration and transformation; ecological effect

磷石膏是湿法磷酸工艺所产生的一种固体副产物<sup>[1]</sup>,大概每生产1 t的磷酸产品就会副产4~5 t的磷石膏,其在全球范围内的年产量约为3亿t,并且随着工业的不断发展,磷石膏产量以每年10%以上的速率增加,综合利用率却不到20%,至今其总累积堆存量已经超过60亿t;预计在2025—2040年间,全球磷石膏总量还会翻一番<sup>[2]</sup>。中国是全球范围内第一大磷石膏副产国,其在中国的年产量约6000万t,在全国各地每年都会有大面积的磷石膏堆积。其任意排放到环境中必然会对环境造成严重的危害<sup>[3]</sup>。中国的磷石膏主要分布在西南、西北地区,就云南地区的磷石膏增长量来说,根据《云南省新型工业化化学工业发展规划》中所说,云南地区在2020年的磷石膏副产物已高达2300万t。

“十一五”期间,我国磷石膏由“以储为主”向“储用并举”转变<sup>[4]</sup>。我国于20世纪90年代初就开始对磷石膏进行综合利用处理,但目前只有15%左右的磷石膏能在水泥和建材行业、建设基础材料、农业、化肥工业等领域中被回收利用<sup>[3]</sup>。磷石膏的物理、化学性质主要取决于磷酸生产工艺过程中的原料组分与特性和技术生产路线,其主要成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $m=1 \sim 2$ ),但其还含有部分可溶性磷、可溶性氟、微量重金属(如As、Ba、Cd和Cr等)以及一些放射性核素(铀-238、钍-232等)和有机物<sup>[7]</sup>等,这使得磷石膏被直接利用的难度大大提高<sup>[8]</sup>。而大面积堆存的磷石膏也会占用大量的土地资源、破坏植被和污染水土环境,磷石膏中各种重金属元素的存在也限制了其后期的资源化利用途径,比如含量比较高的Cd、Cu、Zn和Pb等金属,暴露在自然界中会受水-固界面、雨水淋滤作用、各种气象因素的影响不断地富集在水体、大气和土壤环境中,通过各种生物作用、界面反应去改变重金属的存在形态,对食物链上的一切活生物造成不可避免的危害<sup>[9]</sup>,重金属污染不会轻易地发生生物降解或是化学降解,一旦在环境中积累到某一限值,势必会对所在环境以及环境中的生物体造成严重的危害。因此,磷

石膏的巨大堆存量以及极低的利用率亟待进一步采取合理措施建立和强化磷石膏的资源化利用途径和技术转化方法。

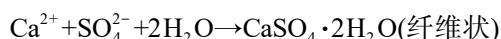
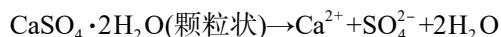
为了更好地评价因磷石膏大面积堆存而引发的一系列生态效应,避免由磷石膏内部重金属、磷和氟等有害物质对环境造成的潜在威胁,本文解析了磷石膏堆存过程中重金属的迁移转化规律,分析了磷石膏中重金属可能会产生的生态效应,为磷石膏的处理与处置提供了一定的理论依据。

## 1 磷石膏物化特征(Physical and chemical characteristics of phosphogypsum)

磷石膏主要是湿法磷酸工艺所产生的一种副产物,其性质有<sup>[10]</sup>:①晶相结构相对稳定;②有害物质赋存形态复杂,其中可溶性杂质可经水洗法去除,而难溶性杂质含量一般都比较,且分布范围比较广,处理技术相对而言比较麻烦<sup>[11]</sup>。一般来说,石膏有5种形态,7种变体,通过改变磷石膏所处环境的温度、湿度,采取一定的技术手段可以相互转化,去除二水硫酸钙中结晶水的含量,将其逐步转化半水硫酸钙、硫酸钙等物质。

### 1.1 二水硫酸钙

二水硫酸钙是磷石膏的主要成分,其分子式为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它是自然界的一种天然矿石,也是硫酸钙最为普遍的一种存在形式。二水硫酸钙的结晶过程主要是在固液两界面发生一系列的物理化学过程,包括晶体的生长以及多组分的传质传热过程等。二水硫酸钙晶须的生长过程包括:



二水硫酸钙本身不具有胶凝活性,其本身存在的可溶性磷、氟等杂质还会影响胶凝强度,当选取二水石膏去制备胶凝材料时,必会采用一定的激发剂来提高其强度以达到材料应满足的要求<sup>[12]</sup>。

### 1.2 半水硫酸钙

半水石膏有2种类型: $\alpha$ -半水石膏和 $\beta$ -半水石膏<sup>[13]</sup>。值得注意的是,这2种形式的硫酸钙之间的

差异性在很大程度上归因于微晶的完美性,  $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  是由良好的单一或块状硫酸钙晶体组成, 而  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  由细聚集体组成。半水硫酸钙晶须的生长过程分为以下 2 步:

(1)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的溶解:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) 半水硫酸钙晶须的生产:  $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  向  $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  或  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  的转化由包括温度、压力等在内的复杂的反应条件决定, 有时还包括溶解的电解质或有机物等<sup>[14]</sup>。二水石膏在加压水蒸气或是在加热某些酸和盐的水溶液中转化为  $\alpha$ -半水石膏, 即  $\alpha$ -半水石膏是通过二水硫酸钙的溶解和重结晶过程所形成的, 其具有低水膏比、高强度等优点, 而且它在抗折、抗压强度等性能方面均比  $\beta$ -半水石膏要强几倍。其所制得的材料受原材料、温度和时间、转晶剂的种类、干燥度等因素的影响, 最重要的影响因素在于  $\alpha$ -半水石膏的转晶技术。同样地, 这些因素在工业化生产中也直接影响了产品的经济效益和社会效益。 $\beta$ -半水石膏通常是在大气压下 110 ~ 180 °C 煅烧  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  来制备的, 对  $\alpha$ -半水石膏与  $\beta$ -半水石膏进行了比较<sup>[15-17]</sup>, 如表 1 所示。

目前, 制备半水硫酸钙晶须的主要方法有水热法<sup>[18-19]</sup>、常压盐溶液法<sup>[20-21]</sup>和蒸压法<sup>[22-23]</sup>等, 水热法又称为热液法, 按照结晶溶液环境可分为常压盐溶

液法<sup>[24]</sup>、常压酸化法、常压醇水溶液法<sup>[25]</sup>和常压甘油水溶液法<sup>[26]</sup>4 种。将水热法、常压盐溶液法和蒸压法进行比较, 结果如表 2 所示。

常压盐溶液法, 是未来制备  $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  的主要方法和研究方向, 该方法常用的转晶剂主要有无机盐类、有机酸类和表面活性剂类 3 种, 其中无机盐类与有机酸盐类转晶剂的复合施用对晶体的形貌控制效应更加明显, 能够有效有控制地得到大粒径、短柱状的  $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  晶体。

### 1.3 无水硫酸钙

无水硫酸钙又常被称为硬石膏, 有 I、II、III 3 种形态, 其中较为常见的是 II-硬石膏, 它属于斜方晶系(空间群  $\text{Amma}$ :  $a=0.7006 \text{ nm}$ ,  $b=0.6998 \text{ nm}$ ,  $c=0.6245 \text{ nm}$ ,  $\beta=90^\circ$ )<sup>[27]</sup>。无水硫酸钙晶须原子结构排列有序紧密、结构完整, 也属于 II-硬石膏, 具有高强度、高白度、高韧性等优点, 主要可以应用在纸品生产<sup>[28]</sup>、无机材料<sup>[29]</sup>、高分子复合材料<sup>[30]</sup>和废水净化<sup>[31]</sup>等。

无水硫酸钙晶须的制备方法一般为水热法, 水热法又可分为加压水热法、常压酸化法<sup>[32]</sup>和常压醇水溶液法。如邓涛等<sup>[33]</sup>利用常压醇水溶液法在晶体的形貌不发生明显改变的情况下将半水硫酸钙转化为无水硫酸钙; 谢晴等<sup>[34]</sup>用常压酸化法制备出纤维状的无水石膏晶须; 林艳<sup>[35]</sup>采用两步酸化法制备出大小一致、晶貌棱角圆滑的无水硫酸钙; Tan 等<sup>[36]</sup>采用加压水热法制备出了无水硫酸钙晶须。

表 1  $\alpha$ -半水石膏与  $\beta$ -半水石膏的比较

Table 1 Comparison of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum and  $\beta$ -hemihydrate gypsum

种类 Species	优点 Advantages	缺点 Disadvantages	应用 Application
$\alpha$ -半水石膏 $\alpha$ -hemihydrate gypsum	力学强度高、标准稠度用水量少、生物相容性好 High mechanical strength, low water consumption for standard consistency, and good biocompatibility	制备机理不清晰、生产工艺还不成熟 The preparation mechanism is not clear and the production process is not mature	精密铸造、医用陶瓷等领域 Precision casting, medical ceramics, and other fields
$\beta$ -半水石膏 $\beta$ -hemihydrate gypsum	凝结时间短、水化速度快 Short setting time and fast hydration speed	结晶度差、晶体结构不完整、标准稠度需水量大、力学性能低 Poor crystallinity, incomplete crystal structure, large water demand for standard consistency, and low mechanical properties	石膏板、石膏隔墙板、石膏砌块 Gypsum board, gypsum partition board, and gypsum block

表2 半水石膏制备方法的比较  
Table 2 Comparison of preparation methods of hemihydrate gypsum

方法 Methods	原理 Principle	优点 Advantages	缺点 Disadvantages
水热法 Hydrothermal method	将一定质量分数的二水石膏悬浊液在密闭的水压热反应器中进行加热,当石膏积累到足够克服晶胞间的分子引力后就会在晶格上产生错位缺陷, $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 将会发生位移沿c轴产生错位生长,达到新的平衡、晶型稳定,得到硫酸钙晶须 A certain mass fraction of dihydrate gypsum suspension is heated in a closed hydrothermal reactor; when the gypsum accumulates enough to overcome the molecular gravity between the unit cells, dislocation defects will occur in the crystal lattice; $\text{Ca}^{2+}$ and $\text{SO}_4^{2-}$ will be displaced and grow in dislocation along the c-axis to achieve a new equilibrium and stable crystal form, and calcium sulfate whiskers will be obtained	结晶过程可控,所需能耗较蒸压法低,产品质量高 The crystallization process is controllable, the energy consumption is lower than that of the autoclave method, and the product quality is high	高能耗、高成本 High energy consumption and high cost
常压盐溶液法 Atmospheric salt solution method	通过调节溶液的电解质浓度、pH,添加晶须控制剂等手段控制 $\alpha$ -半水硫酸钙晶须的结晶过程,可制备出多种形貌的 $\alpha$ -半水硫酸钙晶须,其颗粒大小在微米级 By adjusting the electrolyte concentration and pH of the solution and adding whisker control agent, the crystallization process of calcium sulfate hemihydrate whisker can produce a variety of morphologies, and $\alpha$ - calcium sulfate hemihydrate whisker with the particle size of a micron	成本低、条件温和 Low cost and mild conditions	产率低 Low productivity
蒸压法 Autoclaved method	在一定的蒸压压力下,蒸压二水硫酸钙料浆一段时间,使其转变成纤维状半水硫酸钙晶须 Under a certain autoclave pressure, autoclave the calcium sulfate dihydrate slurry for a period of time to transform it into fibrous calcium sulfate hemihydrate whiskers	工艺简单,产量大,能用于工业化生产 A simple production process, and large output, can be used in industrial production	能耗大,且原料利用不充分,反应产物不易调控 Large energy consumption, insufficient utilization of raw materials, and difficult regulation of reaction products

## 2 磷石膏中重金属分布形态及迁移转化规律 (Distribution, migration and transformation of heavy metals in phosphogypsum)

磷石膏是磷化工生成磷酸或磷肥过程中产生的固体废弃物,其主要成分包括氧化钙、硫酸盐(以 $\text{SO}_3$ 表示)、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、氟化物(如 $\text{NaF}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{Na}_3\text{FeF}_6$ 、 $\text{CaF}_2$ )、微量重金属(如As、Hg、Ba、Cd、Cr、Pb、Hg等等)、有机物(如脂肪族化合物:胺、酮,附在石膏晶体表面)以及一些微量的放射性元素(如镭、铀、钍)等。这些微量重金属元素都在美国环境保护局(US EPA)的潜在有毒元素的清单上,一旦排放到环境中,会对生态环境产生一定的危害。磷石膏大面积堆存,其内部有害物质经过

一系列的反应、迁移转化使气体排放、固体废物和液体流出物污染土壤和水生介质,富磷酸盐行业已经引发了一系列的生态问题<sup>[37-38]</sup>,其资源化利用亟待加快速度。

### 2.1 磷石膏晶型间重金属的分布形态及其迁移转化规律

如图1所示,不论是磷石膏的何种形态,金属离子的存在都会影响晶须的生长机理。有研究表明,磷石膏可以吸附Pb离子、Cu离子等重金属离子等,其可以与磷石膏表面的活性位点结合,金属离子逐步向磷石膏晶须表面迁移<sup>[39]</sup>。当磷石膏与水等流体接触,由于受到冲击或压力差作用的影响,金属离子逐步转移到晶体缝隙中,使晶体间间距缩小。磷石

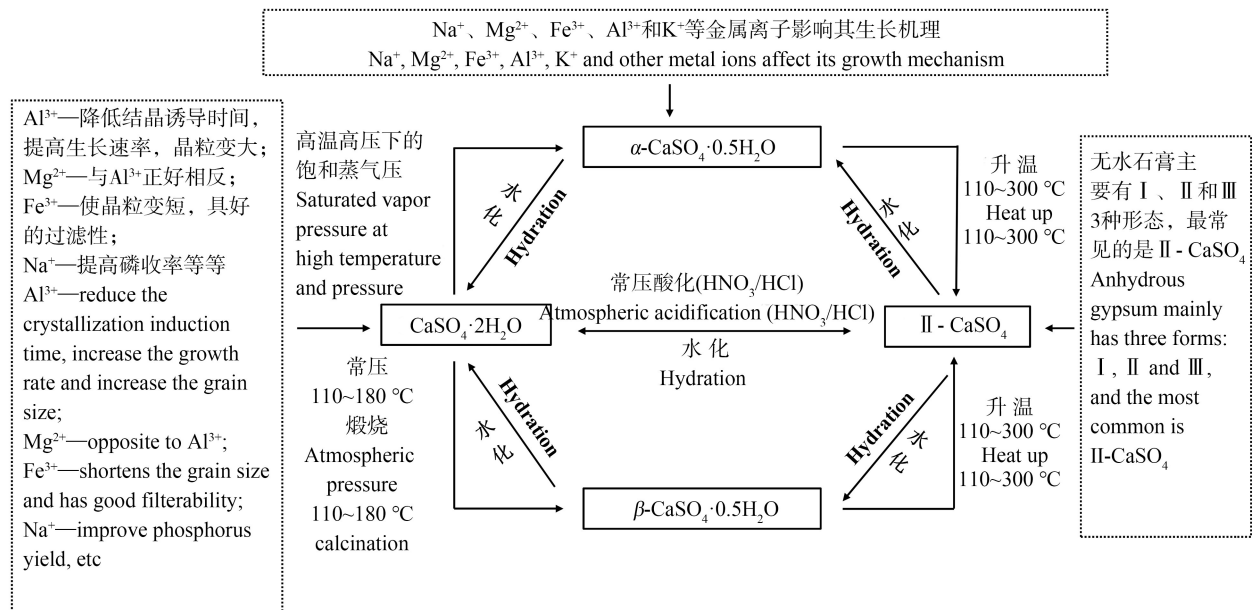


图1 磷石膏相关形态及内部重金属的影响

Fig. 1 Influence of related forms and internal heavy metals on phosphogypsum

膏内部的金属硫酸盐在失去结晶水后, 构成磷石膏内部的 B 酸位点, 内部的 Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 等其他过渡金属离子构成磷石膏内部的 L 酸位点<sup>[40]</sup>, 使磷石膏内部更容易结合其他离子形成一种新的螯合物, 磷石膏晶体内部更加致密化。目前, 已有文献证明磷石膏中重金属的有效去除方法有: ①聚乙二醇、聚乙烯醇聚合物的加入随分子量的增加和用量的增加, 迁移率的降低增加了重金属的去除<sup>[41]</sup>; ②钝化修复技术<sup>[9]</sup>, 利用钝化剂去改变重金属污染物的形态与活性, 该方法具有原位、廉价、易控制等优点。

## 2.2 磷石膏中重金属在环境中的迁移转化规律

在磷石膏的堆放过程中, 由于外界环境中一系列的物理化学作用, 磷石膏中的细小颗粒以扬尘的方式悬浮在大气环境中<sup>[42]</sup>。扬尘降低了大气的清洁度和能见度, 并进一步影响了大气组成致使气象条件、太阳辐射等发生改变, 甚至影响了动植物的正常生命活动。特别是扬尘颗粒巨大的比表面积会吸附大量的有毒有害物质, 并给其提供了物理化学反应场所使其长期滞留在大气中, 很大程度上威胁了人类健康。磷石膏自身就含有一些重金属元素, 其中迁移转化能力较强的 Zn、Pb 等重金属会因磷石膏的随意堆放处置而转移到自然界中<sup>[43]</sup>。除此之外, 磷石膏还会通过雨水、淋滤和施肥等作用进入到环境中, 不仅会导致土壤中放射性物质和重金属含量增加, 而且这些有害物质还会通过作物的生化累积

作用在食物链中发生复杂的迁移转化, 最后转移到人体中<sup>[44]</sup>。

Zmema 等<sup>[45]</sup>证明了磷石膏中的金属物质在环境中的浸出效应是非均匀分布的, 但其中的 As、Zn、Cd 和 Sr 等金属元素是具有潜在的高释放性, 在其堆放过程中要特别注意 Zn 和 Cd 的浸出情况; Váscenez-Maza 等<sup>[46]</sup>通过电阻率层析成像和统计方法预测等技术确定了磷石膏中最大富集的是金属 Cr, 最不富集的是金属 Cd, Cr 的含量超过了规定限度(Spanish Royal Decree 9/2005)的 5 倍, 是磷石膏中最具威胁性的重金属元素; 宁小兵和彭远锋<sup>[47]</sup>的研究表明, 距离磷石膏堆越近的土壤环境中重金属含量越高, 且金属的活性也最高, 重金属含量随着土壤深度的增加逐渐减小; As、Zn 和 Pb 不同深度的浸出毒性研究表明, As、Zn 等重金属的浸出浓度也随着土壤深度的增大而降低; 这也进一步说明土壤中的含铁氧化物和有机质等物质对金属 As 具有较强的截留能力, 经过雨水淋滤等作用, 地表土壤中积累的 As 含量越来越大。Guerrero 等<sup>[48]</sup>发现磷石膏堆附近土壤中重金属含量及放射性核素比一般土地用地高 1~3 个数量级, 其中 Fe、Zn 和 Cu 等重金属表现出较高的固相迁移系数; Ben Chabchoubi 等<sup>[49]</sup>评估了磷石膏中重金属元素向土壤-植物的迁移转化规律, 比较了野生植物和实验室中用植物生长调节剂作用的番茄和燕麦, 结果发现磷石膏作用后的植物

根部重金属的富集因子最大,虽然说磷石膏堆存过程中重金属对人体没有直接影响,但食用过多磷石膏影响过的农产品,重金属等有害物质在体内富集,也会间接影响人体某一器官的正常运作,危害到人体健康;Wang<sup>[50]</sup>发现磷石膏中重金属的迁移幅度为:Zn>Cd>Pb>Cu,Cu、Zn和Pb等重金属可以迁移到土壤矿相中,Cd金属存在形式主要为交换态;Torres-Sánchez等<sup>[51]</sup>研究了磷石膏堆场附近大气环境中颗粒物的含量,结果发现磷石膏中杂质(包括某些稀土元素及U)占了大气沉积总量的35%,颗粒粒径<10 μm的物质会飘逸在大气中,受各种气象因素随处扩散。Lieberman等<sup>[52]</sup>发现磷石膏堆附近的水体中金属含量会随着季节、温度等因素的变化而发生改变,环境温度升高,水体中的金属含量也随之稳步上升,且各种金属的富集规律也各不相同,这与其所在的复合体系息息相关,比如在水合镁-钠-磷酸盐体系中,Ba、Cd和Cu等金属元素最高浓度在上地壳层。除此之外,也有相关研究表明磷石膏可以作为一种添加剂用于修复重金属污染地<sup>[53-55]</sup>,但其添加量极少,还需水泥、生石灰等作固化剂先固化磷石膏中有害物质后再与土壤混合处理,虽然短期内能够有效修复重金属污染的土壤,但随着时间的推移,磷石膏本身的重金属物质也会逐渐浸出,对土壤环境造成一定的危害效应。

综上所述,磷石膏中的Cd、Mn和Pb等金属元素多保持在液相,As、Cr等多在固相,这些金属元素受不同环境因素的影响会产生不同的迁移转换规律,但总的来说,磷石膏中的金属元素在自然界中日渐富集会有一定的环境风险,对人体健康和生态环境造成一定的破坏效应。

### 3 磷石膏中重金属引发的生态效应 (Ecological effects caused by heavy metals in phosphogypsum)

碱金属离子在阴凉、潮湿环境中,会沿着硬化体的孔隙、裂纹迁移到表面,受外界环境等因素的影响,使制品出现泛霜、粉化等现象,降低了磷石膏制品的某方面性能;磷石膏中的硅、金属与磷酸盐形成的络合物以及微量放射性元素<sup>[2]</sup>可以通过潮汐和波浪的作用在海岸周围延伸很长一段距离,Zn、Cu、Cd和U是水相中最容易转移的元素;工业磷石膏本身表现出较强的酸性,对堆场各方面的要求更为严格,堆存处理时极易造成渗漏、坍塌等事故,对堆场及周边的大气、水和土壤环境造成一定的污染<sup>[56]</sup>;Dai

等<sup>[55]</sup>研究了磷石膏对污泥的影响,结果表明添加磷石膏,污泥中Cu、Pb和Zn3种重金属的含量有所增加,其中金属Zn的增加率达到了21%~28%;Lütke等<sup>[57]</sup>的研究表明磷石膏中的重金属元素会对水体、土壤矿物具有很高的污染潜力;还有相关研究表明,磷石膏中的重金属和一些放射性核素对土壤的质量、重金属的富集以及植物的生长发育有着重要影响<sup>[50,58-60]</sup>。

重金属污染与有机污染物有很大差异,它们不会轻易发生微生物或化学降解,因此,未妥善管理与处置的磷石膏,其日积月累会产生一系列的生态效应,对水体、大气和土壤环境造成一定的影响,对食物链所有层面上的活生物体构成潜在威胁<sup>[61-62]</sup>。磷石膏中重金属会通过物理、化学和生物过程在环境中进行迁移转化,进而引发的生态效应是显而易见的。

#### 3.1 磷石膏中重金属对水生环境的生态效应

重金属污染物通过水-固界面进入水体,并受到水体条件及水生生物等因素的影响,如pH、生物作用等都会引起重金属赋存形态含量的变化进而影响其理化性质以及产生一定的生态毒性。目前对重金属离子的去除及再利用方法进行了大量的研究,特别是在水力冶金和相关工业的废水,这些技术包括过滤、化学沉淀、反渗透与电解、螯合、离子交换和吸附。

Lieberman等<sup>[63]</sup>发现磷石膏固体废弃物长期暴露在自然环境中,受到蒸发、降雨等作用的影响,Cu、Zn、Cd、Pb和U等金属元素会不断在水体环境中富集,在强蒸发的条件下沉淀,并且会受各种因素的影响而在水体中发生各种迁移、转化和扩散过程,对水生环境造成严重的污染;秦勇光等<sup>[64]</sup>研究发现磷石膏堆场内浆液会渗透到地下水中,使周边水库内的水位大幅度上升,还会进一步导致岩土层中的裂缝水向破碎带内汇集、排泄,将磷石膏中的有害物质扩散转移到水库流域,扩大其对水体的污染范围;Guerrero等<sup>[48]</sup>发现磷石膏沥滤液中重金属含量比天然大陆水高2~3个数量级,比地表淡水和海水要高4~5个数量级,这一研究结果证实了磷石膏浸出液的极端污染潜力;Zmemla等<sup>[45]</sup>对突尼斯磷石膏堆做了浸出毒性分析,结果表明浸出液中的Cd、Zn是唯一超过阈值的重金属元素;Pérez-López等<sup>[65]</sup>对堆放在休勒瓦河口(西班牙西南部)的磷石膏堆使用稀土金属和氯/溴比等地球化学示踪剂,采集堆厂附近4个周边区域的大量流出样,测试结果表明水体很有

可能已经受到了污染,其中 Zn、As 和 U 的浓度为  $10 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , Cr、Cu 和 Cd 的浓度为  $1 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , Fe 的浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 并且表明磷石膏堆在深度上可能存在潮汐诱发的淋滤。王小彬等<sup>[66]</sup>检测了磷石膏中重金属浸出毒性,结果如表 3 所示,磷石膏中 Pb、Ni、Cr、Be 和 As 等多种金属的浸出浓度均超出《地下水质量标准》(GB 14848—2017) III 类水质标准限值<sup>[67]</sup>,其中 Hg、Cd、Pb、Ni、Cr、Be 已超出《地下水质量标准》IV-V 类水质标准,存在土壤和水体重金属污染风险。

谢荣等<sup>[68]</sup>做了磷石膏浸出液对斑马鱼的影响研究,结果表明磷石膏浸出液中高致毒性重金属 Cd、Cr、Pb 和 Hg 超出地表水 V 类标准,引起斑马鱼肝脏和鳃组织病变,抗氧化酶系统发生紊乱。

上述研究都进一步表明了磷石膏中存在的多种重金属及磷、氟等污染物具有较高的渗出风险,且大量毒性较高的浸出物进入土壤溶液、小溪和河流等水环境中,对生态环境和生物体造成直接或间接的危害。

### 3.2 磷石膏中重金属对植物的生态效应

磷石膏的大面积长时间的堆存,其内部的重金属元素会有部分逐渐转移到土壤环境中,从一定的角度来说,它虽然可以提高植物对某种金属的耐受能力和提取能力,但金属元素含量超过某一限值时,它对植物具有致死性<sup>[69-71]</sup>。通过对磷石膏堆场周边重金属的测定以及堆场周围植物根系的研究,

发现堆场周围土壤重金属含量明显增高,尤其是 Cu、Pb 等重金属元素是土壤中重金属平均值的 2 倍~3 倍,周边植物也受到不同程度的侵害。

Zielonka 等<sup>[72]</sup>研究了田间大麻对磷石膏中重金属的富集作用,结果表明施用磷石膏后,增加了土壤中重金属的生物可利用形态,并使大麻植物体内重金属含量增加,除此之外,磷石膏可能会阻碍植物提取过程<sup>[73-77]</sup>。大麻中重金属含量最高的是 Fe,其次是 Mn、Zn、Cr、Cu 和 Ni,最后是 Cd,且重金属的含量与生物的有效性息息相关。Cd 和 Cr 在大麻中积累最多(生物浓缩系数 $>1$ ),而 Fe 被吸收和转运到地上大麻组织的程度最小,吸收的元素都储存在植物花序中。王小彬等<sup>[66]</sup>做了磷石膏中重金属在农产品中富集的相关实验探究,发现在磷石膏堆中生长的植物中 Pb、Zn 和 Cu 等重金属严重超标,其中 Zn 的含量可达  $1\ 400 \sim 3\ 000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Jalali 等<sup>[70]</sup>研究了磷石膏堆中微量金属元素的迁移转化及其对土壤细菌和野生植物的影响,结果发现地上部分和根部的金属微量元素浓度因植物种类而异,在磷石膏堆点重金属含量更高。除此,在富含磷石膏的土壤中,细菌群落结构受植物根际效应的影响大于受金属微量元素的影响,金属微量元素影响植物的生长作用间接影响了细菌群落结构。

上述研究结果都表明,磷石膏中携带的 As、Cd 和 Pb 等重金属元素及可溶性氟磷污染物进入农用地和建设用地后,在植物系统中逐步积累,并随农产

表 3 磷石膏中污染元素浸出毒性检测与国家环境质量的比较

Table 3 Comparison of toxicity tests of leaching contaminant elements in phosphogypsum and national environmental quality standards

元素 Elements	浸出浓度均值( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) Leaching average concentration( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	GB 5085—2007	GB 8978—1996 限制值	GB/T 14848—2017 限制值( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )		
		限制值( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	GB/T 14848—2017 limit value( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )		
		GB 5085—2007 limit value( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	GB 8978—1996 limit value( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	III	IV	V
Hg	0.004546	0.1	0.05	$\leq 0.001$	$\leq 0.002$	$> 0.002$
Cd	0.027375	1	0.1	$\leq 0.005$	$\leq 0.01$	$> 0.01$
As	0.029075	5	0.5	$\leq 0.01$	$\leq 0.05$	$> 0.05$
Pb	0.6457142	5	1.0	$\leq 0.01$	$\leq 0.1$	$> 0.1$
Cr	0.064286	15	1.5	$\leq 0.05$	$\leq 0.1$	$> 0.1$
Ni	0.1925	5	1.0	$\leq 0.02$	$\leq 0.1$	$> 0.1$
Cu	0.071	100	0.5 ~ 2.0	$\leq 1.0$	$\leq 1.5$	$> 1.5$
Zn	1.026388	100	2.0 ~ 5.0	$\leq 1.0$	$\leq 5.0$	$> 5.0$
Ba	1.0315	100		$\leq 0.70$	$\leq 4.0$	$> 4.0$
Be	0.009125	0.02	0.005	$\leq 0.002$	$\leq 0.06$	$> 0.06$

品进入食物链对食品安全产生威胁。磷石膏中重金属元素在不同植物以及同一植物的不同部位所富集程度都有所不同,但最后都会进入食物链中,对动植物以及人体健康产生一定的危害效应。

### 3.3 磷石膏中重金属对土壤的生态效应

磷石膏中重金属通过雨水冲刷等作用迁移到土壤环境中并进行生物积累,也对土壤生态系统以及食物链上的所有生物体造成极大危害<sup>[78-81]</sup>。王小彬等<sup>[60]</sup>研究发现,磷石膏对 Zn、Cd 和 Cr 等重金属的富集作用是磷矿石的 4 倍~8 倍,磷矿石中的 Pb、Ni 等物质转移到磷石膏中的比率>50%。土壤环境的酸碱性和自然降水等因素都会影响污染物在土壤环境中的迁移转化。尹元萍等<sup>[82]</sup>连续 3 年在红壤上施用磷石膏,发现在红壤上施加磷石膏使得土壤盐基饱和度不同程度的降低,交换性钙、交换性总酸、阳离子交换量、交换性铝含量都显著提高,土壤中的 As、Cd、Cr、Hg 和 Pb 含量都相应的增加。王萍等<sup>[83]</sup>研究发现在磷石膏堆场周边的农田用地中金属 Cd 的含量超过了农用地土壤风险筛选值的 6 倍左右。Lieberman 等<sup>[84]</sup>也发现磷石膏堆场中具有潜在危害性的 As、Cr 和 Ni 等重金属元素及氟、磷等有害物质会随着时间的推移不断在环境中大量富集。Vásconez-Maza 等<sup>[85]</sup>发现磷石膏中重金属在土壤表层含量最高,并且重金属物质会不断向下沉积,金属 As 在所有重金属中占比最高;Ben Chabchoubi 等<sup>[49]</sup>研究发现磷石膏影响过的土壤中金属 Cd、Cr 都超过了中国、粮农组织/世卫组织和欧洲允许的标准限制值;受重金属污染的土壤大大增加了人类的健康风险,长期生活在这样的环境中极易引发各种疾病。

由此可见,磷石膏中的有害金属元素对土壤环境所造成的生态效应也不容小觑,土壤是人类农业和自然环境的基本载体,在陆生系统中起着极其重要的作用,必须重视由磷石膏中重金属元素、放射性核素对土壤所造成的一系列生态效应。

## 4 结论与展望(Conclusions and prospects)

随着社会经济的发展,大量历史遗留的和源源不断产生的磷石膏对磷化工企业及磷肥行业的可持续发展提出了巨大的挑战,我国的相关政策对磷化工产业的发展要求也日益提高,加强对环境资源的保护,实现固废资源的高效综合利用是我们今后应该努力的方向。加速磷石膏的综合利用既是环境保护和生态文明建设的要求,也是解决磷石膏堆场带来的一系列问题的关键,能够更好地推动国家经济

向更加绿色、更高质量的方向发展。目前,对于磷石膏堆存过程中重金属元素的含量及赋存形态的分布特征和迁移转化规律的研究还比较少,如何高效地将迁移转化能力较强且具有高释放性的 Zn、Pb 等金属元素提取出来或是如何高效长期地将磷石膏中的金属物质固化稳定化,减少因其在自然界中不断富集而引起一系列生态问题;此外,研究出磷石膏中重金属在水体、土壤和大气环境中的赋存形态的具体变化及迁移转化途径,掌握磷石膏中重金属元素、放射性物质和可溶性磷氟等污染物质的迁移转化规律,既有助于认识磷石膏中有害成分的地球化学行为,又能更好地预防和加强磷石膏堆对环境的污染效应。

**通讯作者简介:**瞿广飞(1978—),男,博士,教授,主要研究方向为固废资源化。

### 参考文献(References):

- [1] Kumar S S, Kumar A, Singh S, et al. Industrial wastes: Fly ash, steel slag and phosphogypsum- potential candidates to mitigate greenhouse gas emissions from paddy fields [J]. *Chemosphere*, 2020, 241: 124824
- [2] 童俊. “十三五”磷石膏处理处置现状及展望[J]. *建材发展导向*, 2018, 16(16): 6-11  
Tong J. Present situation and prospect of phosphogypsum treatment and disposal in the 13th Five-year Plan [J]. *Development Guide to Building Materials*, 2018, 16(16): 6-11 (in Chinese)
- [3] 张利珍, 张永兴, 张秀峰, 等. 中国磷石膏资源化综合利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(4): 14-18, 92  
Zhang L Z, Zhang Y X, Zhang X F, et al. Research progress on resource utilization of phosphogypsum in China [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(4): 14-18, 92 (in Chinese)
- [4] 马丽萍. 云南磷石膏资源化综合利用现状及发展思考[J]. *云南化工*, 2019, 46(11): 48-56  
Ma L P. Comprehensive utilization of phosphogypsum in Yunnan-Present situation and analysis [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2019, 46(11): 48-56 (in Chinese)
- [5] 李鹏毅, 张冬冬, 宁平, 等. 磷尾矿资源化利用研究[J]. *化工矿物与加工*, 2019, 48(2): 66-70  
Li P Y, Zhang D D, Ning P, et al. Study on resource utilization of phosphate tailings[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2019, 48(2): 66-70 (in Chinese)
- [6] 田键, 苑跃辉, 黄志林, 等. 磷石膏的综合利用现状及



- 建议[J]. 建材世界, 2018, 39(4): 38-40, 51
- Tian J, Yuan Y H, Huang Z L, et al. Status and prospect of comprehensive utilization of phosphogypsum [J]. The World of Building Materials, 2018, 39(4): 38-40, 51 (in Chinese)
- [7] 李晓英, 张琴, 雷波, 等. 粉煤灰-水泥基发泡保温材料研究及应用[J]. 绿色科技, 2017(6): 164-168
- Li X Y, Zhang Q, Lei B, et al. Research and application of fly ash-cement-based foam concrete thermal insulation material [J]. Journal of Green Science and Technology, 2017(6): 164-168 (in Chinese)
- [8] Cánovas C R, Pérez-López R, Macías F, et al. Exploration of fertilizer industry wastes as potential source of critical raw materials [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 143: 497-505
- [9] 王仙慧, 龙涛, 张建昆, 等. 土壤钝化剂对磷石膏污染土壤中 Cd 的钝化修复效应[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(12): 68-71
- Wang X H, Long T, Zhang J K, et al. Remediation effect of different passivation agents on cadmium in phosphogypsum contaminated soil [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2020, 59(12): 68-71 (in Chinese)
- [10] 刘同海. 湿法磷酸体系中二水硫酸钙结晶过程的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016: 18-19
- Liu T H. Study on the crystallization process of calcium sulfate dihydrate in the wet process phosphoric acid system [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016: 18-19 (in Chinese)
- [11] 刘润哲, 刘丽芬, 欧志兵, 等. 磷矿尾矿资源化利用研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(2): 52-56
- Liu R Z, Liu L F, Ou Z B, et al. Research progress on utilization of resources of phosphate tailings [J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49(2): 52-56 (in Chinese)
- [12] Ma P F, Yang W, Kang Z Q, et al. Study on the mechanical properties of phosphogypsum composite cementing materials based on alkali excitation [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 669(1): 012031
- [13] Mi Y, Chen D Y, Wang S Z. Utilization of phosphogypsum for the preparation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate in chloride-free solution under atmospheric pressure [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018, 93(8): 2371-2379
- [14] Mao X L, Song X F, Lu G M, et al. Effects of metal ions on crystal morphology and size of calcium sulfate whiskers in aqueous HCl solutions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(45): 17625-17635
- [15] Follner S, Wolter A, Preusser A, et al. The setting behaviour of  $\alpha$ - and  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O as a function of crystal structure and morphology [J]. Crystal Research and Technology, 2002, 37(10): 1075-1087
- [16] 罗大鹏, 雍毅, 侯江, 等. 磷石膏基  $\alpha$ -半水石膏的制备及其在绿色建材中的应用[J]. 磷肥与复肥, 2020, 35(11): 32-36
- Luo D P, Yong Y, Hou J, et al. Preparation on  $\alpha$ -hemihydrate gypsum from phosphogypsum and its application in the green building materials [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(11): 32-36 (in Chinese)
- [17] 兰文涛. 半水磷石膏基矿用复合充填材料及其管输特性研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019: 17-22
- Lan W T. Research on hemihydrate phosphogypsum based mineral filling composites and its pipe flow performance [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019: 17-22 (in Chinese)
- [18] 黄承, 蒋海斌. 硫酸钙晶须制备工艺的探讨[J]. 苏盐科技, 2011(1): 1-4, 35
- Huang C, Jiang H B. Discussion on preparation technology of calcium sulfate whisker [J]. Jiangsu Salt Science & Technology, 2011(1): 1-4, 35 (in Chinese)
- [19] 吕鹏飞, 费德君, 党亚固. 磷石膏制备硫酸钙晶须及晶须造纸应用的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(4): 842-847, 890
- Lv P F, Fei D J, Dang Y G. Preparation of calcium sulfate whisker from phosphogypsum and its application [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(4): 842-847, 890 (in Chinese)
- [20] Wang X, Yang L S, Zhu X F, et al. Preparation of calcium sulfate whiskers from FGD gypsum via hydrothermal crystallization in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O system [J]. Particuology, 2014, 17: 42-48
- [21] 李显波. 高强  $\alpha$  半水磷石膏晶形调控及水硬化性能研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019: 15-19
- Li X B. Crystal morphology control and hydration hardening properties of high strength  $\alpha$ -hemihydrate phosphogypsum [D]. Guiyang: Guizhou University, 2019: 15-19 (in Chinese)
- [22] 耿庆钰, 李建锡, 韩伟明, 等. 磷石膏蒸压制备半水硫酸钙晶须[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(7): 1892-1897, 1905
- Geng Q Y, Li J X, Han W M, et al. Preparation of calcium sulfate hemihydrate whisker by phosphogypsum autoclave method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(7): 1892-1897, 1905 (in Chinese)
- [23] 刘金凤. 工业磷石膏基  $\alpha$ -半水石膏的制备及其浆体性能调控研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019: 14-16
- Liu J F. Preparation of industrial phosphogypsum-based

- $\alpha$ -hemihydrate gypsum and regulation of its paste properties [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2019: 14-16 (in Chinese)
- [24] Mi Y, Chen D Y, Wang A W. Effects of phosphorus impurities on the preparation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate from waste phosphogypsum with the salt solution method under atmospheric pressure [J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(16): 2631-2640
- [25] 何花. 磷石膏基醇-水热法制备大长径比改性硫酸钙晶须研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2014: 15-17  
He H. Study on phosphogypsum-based modified calcium sulfate whiskers with large aspect ratio by glycerol-hydrothermal method [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2014: 15-17 (in Chinese)
- [26] Guan B H, Jiang G M, Fu H L, et al. Thermodynamic preparation window of alpha calcium sulfate hemihydrate from calcium sulfate dihydrate in non-electrolyte glycerol-water solution under mild conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50 (23): 13561-13567
- [27] 米阳. 常压无氯盐溶液法  $\alpha$ -半水磷石膏的制备及晶形调控研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019: 12-16  
Mi Y. Morphology-controlled preparation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate from phosphogypsum via chloride-free solution method [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2019: 12-16 (in Chinese)
- [28] 张艳萍. 磷石膏晶须造纸涂料的初步研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2018: 12-15  
Zhang Y P. Preliminary study on phosphogypsum whisker in papermaking coating [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2018: 12-15 (in Chinese)
- [29] 张天毅, 何兵兵, 薛绍秀, 等. 磷石膏晶须的制备与应用研究进展[J]. *广州化工*, 2017, 45(15): 11-13, 23  
Zhang T Y, He B B, Xue S X, et al. Research progress on preparation and application of phosphogypsum whisker [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2017, 45(15): 11-13, 23 (in Chinese)
- [30] Chen Y, Ding Y, Dong Y J, et al. Surface modification of calcium sulfate whisker using thiol-ene click reaction and its application in reinforced silicone rubber [J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(4): 624-635
- [31] Fu H L, Huang J S, Shen L M, et al. Role and fate of the lead during the conversion of calcium sulfate dihydrate to  $\alpha$ -hemihydrate whiskers in ethylene glycol-water solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 74-81
- [32] 郭蒙, 甄德帅, 高林晓, 等. 磷石膏酸化法优化制备硫酸钙晶须[J]. *化工矿物与加工*, 2018, 47(4): 11-13  
Guo M, Zhen D S, Gao L X, et al. Optimization and preparation of calcium sulfate whisker by phosphogypsum acidification [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2018, 47(4): 11-13 (in Chinese)
- [33] 邓涛, 董发勤, 刘金凤, 等. 开放醇水体系制备磷石膏基无水石膏晶须及在丁腈橡胶中的应用探索[J]. *中国陶瓷*, 2019, 55(9): 23-30  
Deng T, Dong F Q, Liu J F, et al. Preparation of phosphogypsum-based anhydrite whiskers by open alcoholic water system and its application in nitrile rubber [J]. *China Ceramics*, 2019, 55(9): 23-30 (in Chinese)
- [34] 谢晴, 蒋美雪, 彭同江, 等. 磷石膏常压酸化法制备无水硫酸钙晶须的实验研究[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(6): 1060-1066, 1071  
Xie Q, Jiang M X, Peng T J, et al. Experimental study on preparation of anhydrous calcium sulfate whisker by phosphogypsum at atmospheric acidification method [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, 48(6): 1060-1066, 1071 (in Chinese)
- [35] 林艳. 工业副产石膏制备高纯硫酸钙(晶须)的工艺技术研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018: 127-129  
Lin Y. Study on processing technology of high purity calcium sulfate (whisker) from industrial by-product gypsum [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018: 127-129 (in Chinese)
- [36] Tan H B, Dong F Q, Bian L, et al. Preparation of anhydrous calcium sulfate whiskers from phosphogypsum in  $H_2O-H_2SO_4$  autoclave-free hydrothermal system [J]. *Materials Transactions*, 2017, 58(8): 1111-1117
- [37] Hentati O, Abrantes N, Caetano A L, et al. Phosphogypsum as a soil fertilizer: Ecotoxicity of amended soil and elutriates to bacteria, invertebrates, algae and plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 80-89
- [38] Saadaoui E, Ghazel N, Ben Romdhane C, et al. Phosphogypsum: Potential uses and problems—A review [J]. *International Journal of Environmental Studies*, 2017, 74(4): 558-567
- [39] 邱学剑. 磷石膏晶须对污水中磷和重金属离子的吸附效应研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015: 57-58  
Qiu X J. Study on adsorption effect of phosphogypsum whisker on phosphorus and heavy metal ions in wastewater [D]. Guiyang: Guizhou University, 2015: 57-58 (in Chinese)
- [40] 蒋达波, 谭建红, 周硕林, 等. 磷石膏在合成缩醛(酮)中的催化作用研究[J]. *广州化工*, 2018, 46(8): 38-41  
Jiang D B, Tan J H, Zhou S L, et al. Investigative on catalytic performance of phosphogypsum in synthesis of acetals (ketals) [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(8): 38-41 (in Chinese)

- [41] Al-Hwaiti M, Ibrahim K A, Harrara M. Removal of heavy metals from waste phosphogypsum materials using polyethylene glycol and polyvinyl alcohol polymers [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(8): 3141-3150
- [42] 侯赟. 磷石膏影响区重金属地球化学特征及其赋存形态研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2015: 10  
Hou B. Geochemical characteristics and chemical speciation of heavy metals elements in areas affected by phosphogypsum [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015: 10 (in Chinese)
- [43] Li Y, Luo W H, Li G X, et al. Performance of phosphogypsum and calcium magnesium phosphate fertilizer for nitrogen conservation in pig manure composting [J]. Bioresource Technology, 2018, 250: 53-59
- [44] 王洋, 吴二红. 贵州省主要磷矿区上磷矿层放射性水平调查[J]. 工程技术研究, 2020, 5(15): 239-240, 243  
Wang Y, Wu E H. Investigation on radioactivity level of upper phosphate rock in main phosphate rock areas of Guizhou Province [J]. Engineering and Technological Research, 2020, 5(15): 239-240, 243 (in Chinese)
- [45] Zmemla R, Sdiri A, Naifar I, et al. Tunisian phosphogypsum tailings: Assessment of leaching behavior for an integrated management approach [J]. Environmental Engineering Research, 2020, 25(3): 345-355
- [46] Vázquez-Maza M D, Martínez-Segura M A, Bueso M C, et al. Predicting spatial distribution of heavy metals in an abandoned phosphogypsum pond combining geochemistry, electrical resistivity tomography and statistical methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 374: 392-400
- [47] 宁小兵, 彭远锋. 磷石膏堆放场地砷、锌和铅的污染特征分析[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(10): 29-34  
Ning X B, Peng Y F. The study of polluted characterization on arsenic, lead and zinc in the vicinity of phosphogypsum deposition site [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2018, 36(10): 29-34 (in Chinese)
- [48] Guerrero J L, Pérez-Moreno S M, Gutiérrez-Álvarez I, et al. Behaviour of heavy metals and natural radionuclides in the mixing of phosphogypsum leachates with seawater [J]. Environmental Pollution, 2021, 268: 115843
- [49] Ben Chabchoubi I, Bouguerra S, Ksibi M, et al. Health risk assessment of heavy metals exposure via consumption of crops grown in phosphogypsum-contaminated soils [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2021, 43(5): 1953-1981
- [50] Wang J M. RETRACTED: Utilization effects and environmental risks of phosphogypsum in agriculture: A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 276: 123337
- [51] Torres-Sánchez R, Sánchez-Rodas D, de la Campa A M S, et al. Geochemistry and source contribution of fugitive phosphogypsum particles in Huelva, (SW Spain) [J]. Atmospheric Research, 2019, 230: 104650
- [52] Lieberman R N, Izquierdo M, Córdoba P, et al. The geochemical evolution of brines from phosphogypsum deposits in Huelva (SW Spain) and its environmental implications [J]. Science of the Total Environment, 2020, 700: 134444
- [53] 陈龙, 何月云, 沈亮. 一种修复重金属污染地的化学添加剂及其使用方法及其使用方法: CN109929562A[P]. 2019-06-25
- [54] 王晓岑, 李淑芹, 许景钢. 农业应用磷石膏前景展望[J]. 中国农学通报, 2010, 26(4): 287-294  
Wang X C, Li S Q, Xu J G. Prospects for applications of phosphogypsum in agriculture [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, 26(4): 287-294 (in Chinese)
- [55] Dai Q X, Xie L G, Ma L P, et al. Effects of flocculant-modified phosphogypsum on sludge treatment: Investigation of the operating parameters, variations of the chemical groups, and heavy metals in the sludge [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2021, 7(1): 184-196
- [56] 张汉泉, 许鑫, 胡超杰, 等. 磷化工固体废弃物综合利用技术现状[J]. 中国矿业, 2021, 30(4): 50-55, 63  
Zhang H Q, Xu X, Hu C J, et al. Current situation of comprehensive utilization technology of solid waste of phosphorus chemical [J]. China Mining Magazine, 2021, 30(4): 50-55, 63 (in Chinese)
- [57] Lütke S F, Oliveira M L S, Silva L F O, et al. Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry [J]. Chemosphere, 2020, 256: 127138
- [58] Elloumi N, Belhaj D, Mseddi S, et al. Response of *Nerium oleander* to phosphogypsum amendment and its potential use for phytoremediation [J]. Ecological Engineering, 2017, 99: 164-171
- [59] Smaoui-Jardak M, Kriaa W, Maalej M, et al. Effect of the phosphogypsum amendment of saline and agricultural soils on growth, productivity and antioxidant enzyme activities of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) [J]. Ecotoxicology, 2017, 26(8): 1089-1104
- [60] Chernysh Y, Balintova M, Plyatsuk L, et al. The influence of phosphogypsum addition on *Phosphorus* release in biochemical treatment of sewage sludge [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(6): 1269
- [61] Vardhan K H, Kumar P S, Panda R C. A review on heavy

- metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290: 111197
- [62] Vareda J P, Valente A J M, Durães L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 101-118
- [63] Lieberman R N, Izquierdo M, Córdoba P, et al. The geochemical evolution of brines from phosphogypsum deposits in Huelva (SW Spain) and its environmental implications [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 700: 134444
- [64] 秦勇光, 许汉华, 刘文连, 等. 某磷石膏堆场渗漏分析 [J]. *中国水运(下半月)*, 2020, 20(11): 111-113  
Qin Y G, Xu H H, Liu W L, et al. Leakage analysis of a phosphogypsum yard [J]. *China Water Transport*, 2020, 20(11): 111-113 (in Chinese)
- [65] Pérez-López R, Macías F, Cúnovas C R, et al. Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 553: 42-51
- [66] 王小彬, 闫湘, 李秀英, 等. 磷石膏农用的环境安全风险 [J]. *中国农业科学*, 2019, 52(2): 293-311  
Wang X B, Yan X, Li X Y, et al. Environmental risks for application of phosphogypsum in agricultural soils in China [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(2): 293-311 (in Chinese)
- [67] 史绵红. 由地下水质量标准的更新探讨地下水与相关水环境水质标准的联系 [J]. *环境保护前沿*, 2018(6): 498-507  
Shi M H. Discussion on the relation between updated groundwater quality standard and relevant water quality standards [J]. *Advances in Environmental Protection*, 2018(6): 498-507 (in Chinese)
- [68] 谢荣, 吴永贵, 王晓睿, 等. 磷石膏浸出液对斑马鱼的急性毒性及氧化应激损伤 [J]. *环境科学学报*, 2021, 41(3): 1101-1110  
Xie R, Wu Y G, Wang X R, et al. Acute toxicity and oxidative stress damage of phosphogypsum leachate to zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(3): 1101-1110 (in Chinese)
- [69] Khan A, Singh P, Srivastava A. Synthesis, nature and utility of universal iron chelator - Siderophore: A review [J]. *Microbiological Research*, 2018, 212-213: 103-111
- [70] Jalali J, Gaudin P, Capioux H, et al. Fate and transport of metal trace elements from phosphogypsum piles in Tunisia and their impact on soil bacteria and wild plants [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174: 12-25
- [71] Jalali J, Gaudin P, Capioux H, et al. Isolation and screening of indigenous bacteria from phosphogypsum-contaminated soils for their potential in promoting plant growth and trace elements mobilization [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 260: 110063
- [72] Zielonka D, Szulc W, Skowrońska M, et al. Hemp-based phytoaccumulation of heavy metals from municipal sewage sludge and phosphogypsum under field conditions [J]. *Agronomy*, 2020, 10(6): 907
- [73] Chandra R, Kumar V. Phytoextraction of heavy metals by potential native plants and their microscopic observation of root growing on stabilised distillery sludge as a prospective tool for *in situ* phytoremediation of industrial waste [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(3): 2605-2619
- [74] Vaverková M D, Zloch J, Adamcová D, et al. Landfill leachate effects on germination and seedling growth of hemp cultivars (*Cannabis sativa* L.) [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, 10(2): 369-376
- [75] Antonkiewicz J, Kołodziej B, Bielińska E J. Phytoextraction of heavy metals from municipal sewage sludge by *Rosa multiflora* and *Sida hermaphrodita* [J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2017, 19(4): 309-318
- [76] Baudh K, Singh B, Korstad J. *Phytoremediation Potential of Bioenergy Plants* [M]. Singapore: Springer Singapore, 2017
- [77] Vaverková M D, Zloch J, Adamcová D, et al. Landfill leachate effects on germination and seedling growth of hemp cultivars (*Cannabis sativa* L.) [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, 10(2): 369-376
- [78] Sumiahadi A, Acar R. A review of phytoremediation technology: Heavy metals uptake by plants [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 142(1): 012023
- [79] Ahmad R, Tehsin Z, Malik S T, et al. Phytoremediation potential of hemp (*Cannabis sativa* L.): Identification and characterization of heavy metals responsive genes [J]. *Clean - Soil, Air, Water*, 2016, 44(2): 195-201
- [80] Vardhan K H, Kumar P S, Panda R C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290: 111197
- [81] Vareda J P, Valente A J M, Durães L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 101-118
- [82] 尹元萍, 舒艺周, 董文汉, 等. 连续3年施用磷石膏对红

- 壤理化性质的影响[J]. 西南农业学报, 2016, 29(9): 2187-2192
- Yin Y P, Shu Y Z, Dong W H, et al. Effect of phosphorus gypsum application for three consecutive years on physical and chemical characteristics of red soil [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2016, 29 (9): 2187-2192 (in Chinese)
- [83] 王萍, 刘静, 朱健, 等. 岩溶山区磷石膏堆场重金属迁移对耕地质量的影响及污染风险管控[J]. 水土保持通报, 2019, 39(4): 294-299
- Wang P, Liu J, Zhu J, et al. Impacts of heavy metal migration on quality of cultivated land and control of pollution risk in phosphogypsum yard in Karst Mountain area [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2019, 39 (4): 294-299 (in Chinese)
- [84] Lieberman R N, Izquierdo M, Córdoba P, et al. The geochemical evolution of brines from phosphogypsum deposits in Huelva (SW Spain) and its environmental implications [J]. Science of the Total Environment, 2020, 700: 134444
- [85] Vásconez-Maza M D, Bueso M C, Faz A, et al. Assessing the behaviour of heavy metals in abandoned phosphogypsum deposits combining electrical resistivity tomography and multivariate analysis [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 278(Pt 1): 111517 ◆