

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2026.047



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



水泥-磷石膏协同固化赤泥的重金属浸出性状 试验研究

成文静¹, 张勇¹, 曾玲玲²

(1. 浙江工业大学 土木工程学院, 杭州 310023; 2. 福建理工大学 土木工程学院, 福州 350118)

摘要:为探索水泥-磷石膏协同固化赤泥的重金属浸出特性并建立力学性能与浸出行为的定量关联,针对拜耳法赤泥为主要原料、普通硅酸盐水泥和磷石膏为复合固化剂的赤泥-水泥-磷石膏的固化试样,分别采用水平振荡法和硫酸硝酸法对Se、V、As、Sb四种特征重金属元素的浸出行为进行测试。结果表明,水泥-磷石膏复合固化剂对赤泥中重金属浸出具有显著的协同抑制作用,在20%水泥+12%磷石膏的最优配比、养护90 d下,两种浸出方法下各重金属元素浓度均满足GB 3838—2002和GB/T 14848—2017的Ⅲ类标准限值要求;基于Pearson相关性分析,明确了赤泥-水泥-磷石膏固化土体的无侧限抗压强度与重金属元素浸出浓度之间呈显著负相关,进而建立了两者之间的指数函数关系模型,为采用强度间接分析重金属元素浸出水平提供了简便方法;重金属固封机理包括碱性化学沉淀、水化硅酸钙(C-S-H)凝胶吸附包裹、钙矾石结构固封与离子取代、微观结构致密化阻滞4个方面,明确了最优配比下磷酸盐(0.191 mg/L)和氟化物(0.895 mg/L)浸出浓度亦满足地表水Ⅲ类标准限值要求。

关键词:赤泥;协同固化;水泥-磷石膏;重金属浸出;固化/稳定化

中图分类号:X758 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(XXXX)XX-0001-13

Experimental investigation on heavy metal leaching characteristics of red mud solidified by cement-phosphogypsum

CHENG Wenjing¹, ZHANG Yong¹, ZENG Lingling²

(1. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, P. R. China; 2. College of Civil Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, P. R. China)

Abstract: To investigate the heavy metal leaching characteristics of red mud co-solidified by cement and phosphogypsum and to establish a quantitative correlation between mechanical properties and leaching behavior, solidified specimens were prepared using Bayer-process red mud as the primary raw material, with ordinary Portland cement and phosphogypsum as composite solidifiers. The leaching behavior of four characteristic heavy metals (Se, V, As, and Sb) was evaluated using the horizontal oscillation method and the sulfuric-nitric acid

收稿日期:2026-04-01

基金项目:国家自然科学基金(42477164)

作者简介:成文静(2002-),女,主要从事赤泥的资源化利用研究。E-mail:211123060056@zjut.edu.cn。

曾玲玲(通信作者),女,教授,博士生导师,E-mail:linglz413@126.com。

Received: 2026-04-01

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 42477164)

Author brief: CHENG Wenjing (2002-), main research interest: resource utilization of bauxite residue, E-mail: 211123060056@zjut.edu.cn.

ZENG Lingling (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: linglz413@126.com.

method, respectively. The results show that: The cement-phosphogypsum composite solidifier exerted a pronounced synergistic inhibitory effect on heavy metal leaching from red mud; under the optimal mix proportion of 20% cement and 12% phosphogypsum with 90-day curing, the leaching concentrations of all target heavy metals met the Class Ⅲ limits of GB 3838-2002 and GB/T 14848-2017 under both leaching methods. Pearson correlation analysis revealed a significant negative correlation between the unconfined compressive strength of the red mud - cement - phosphogypsum solidified matrix and the heavy metal leaching concentrations, based on which an exponential function model was established, providing a convenient approach for indirectly estimating heavy metal leaching levels through strength measurements. The heavy metal immobilization mechanisms involve four aspects: alkaline chemical precipitation, adsorption and physical encapsulation by calcium silicate hydrate (C-S-H) gel, structural fixation and ionic substitution within ettringite, and retardation by microstructural densification. Under the optimal mix proportion, the leaching concentrations of phosphate (0.191 mg/L) and fluoride (0.895 mg/L) also satisfied the Class Ⅲ surface water limits.

Keywords: red mud; co-solidify; cement-phosphogypsum; heavy metal leaching; solidification/stabilization

赤泥是生产氧化铝过程中排放的大宗碱性固体废弃物,据统计,全球赤泥累计堆存量已逾 40 亿 t。中国作为氧化铝生产大国,历史堆存量高达 10 亿 t 以上,且仍以每年超 1 亿 t 的规模持续增长,而综合利用率不足 15%^[1-3]。大规模堆存不仅长期占用土地资源,还面临渗滤液污染与粉尘扩散的环境压力,亟需探索规模化消纳的有效途径^[4]。

面向岩土工程的回填与充填应用因潜在用量大、场景广,是实现赤泥规模化消纳的潜在途径之一^[5-6]。其中,矿山井下充填、狭窄空间或地下管廊回填等场景对浆体的流动性能有一定要求,通常需采用较高含水率以实现自密实,然而富水条件会稀释胶凝体系、提高固化物孔隙率,从而削弱固化体强度。若单纯依靠提高水泥掺量来弥补强度的不足,不仅经济成本偏高,也不符合绿色低碳的发展要求。磷石膏(phosphogypsum, PG)作为磷肥工业副产物,可在水泥水化环境中促进钙矾石生成,从而能够在较高含水率条件下实现固化强度的有效提升^[7-8],同时实现两种工业固废的协同消纳。为此,采用水泥-磷石膏作为复合固化剂处理赤泥是解决上述问题的合理路径。

围绕赤泥的固化/稳定化利用已开展大量研究,重点集中于浆体流动性与固化强度,相关成果已能较好支撑路基基层、矿山充填、注浆回填等场景的工程应用。史建新等^[9]制备的赤泥基固废矿

井充填材料,赤泥占胶凝组分 50% 时 28 d 抗压强度超过 5 MPa;刘树龙等^[6]、Wang 等^[10]亦揭示了多固废协同赤泥基浆体的强度演化与固化机制。然而,赤泥内部赋存有硒(Se)、钒(V)、砷(As)、锑(Sb)、铬(Cr)、镉(Cd)等多种重金属元素^[11-12],在满足浆体工作性能与固化强度要求时,这些重金属能否被有效固封、浸出浓度能否满足环境安全标准,是决定该应用路径能否实际落地的关键问题。

笔者以拜耳法赤泥为研究对象,采用水泥与磷石膏复合固化剂,研究不同固化剂配比和养护龄期下 Se、V、As、Sb 四种特征重金属元素的浸出规律,通过 Pearson 相关分析和模型比选建立强度-浸出关联模型,并结合微观机理分析探讨重金属的固封机制。

1 试验材料与试验方案

1.1 试验材料

拜耳法赤泥取自贵州省贵阳市的冶铝厂,呈红棕色,基本物理性质见表 1,分别采用碟式液限仪法和搓条法测得液限为 51.0%,塑限为 33.6%,采用 pH 计测得 pH 值为 10.2,具有较强碱性。采用普通硅酸盐水泥(P·O 42.5)和磷石膏为复合固化剂,磷石膏取自贵阳市的磷肥厂,呈灰黑色, pH 值为 2.6,呈酸性。

表 1 赤泥的基本性质

Table 1 Basic physical properties of bauxite residue

液限/%	塑限/%	塑性指数	比重	pH 值	黏粒含量 (<0.005 mm)/%	粉粒含量 (0.005~0.075 mm)/%	砂粒含量 (0.075~2.0 mm)/%
51.0	33.6	17.4	2.7	10.2	22.5	70.7	6.8

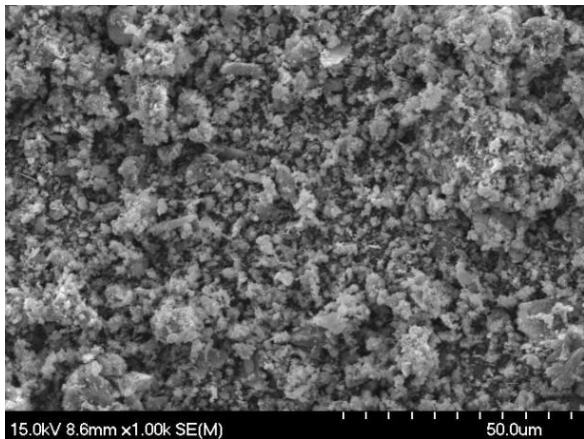
通过 X 射线荧光(XRF)分析 3 种试验材料的化学成分,结果如表 2 所示,赤泥的主要化学成分为

Al₂O₃和 SiO₂。图 1 所示为赤泥的 XRD 图谱及 SEM 图像, XRD 分析表明,赤泥主要矿物成分包括赤铁

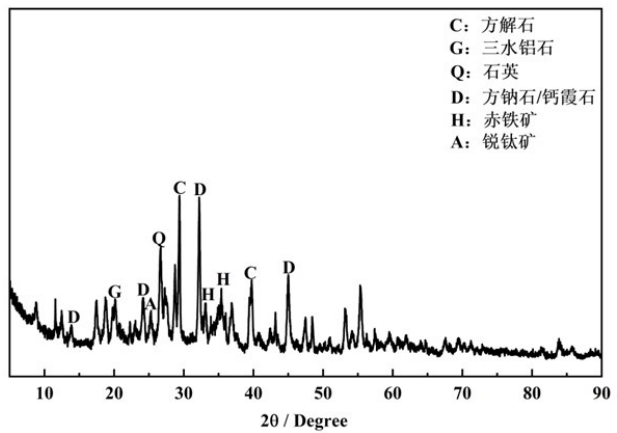
矿(Fe_2O_3)、方解石(CaCO_3)和三水铝石($\text{Al}(\text{OH})_3$)等,衍射峰尖锐、结晶度较高;SEM观察显示,赤泥微观形貌表现为疏松多孔的细小不规则团聚体。

表 2 试验材料的化学成分
Table 2 Chemical compositions of testing materials

材料	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	SO_3	P_2O_5	其他
赤泥	28.9	31.1	6.1	17.4	6.1	1.7	0.3	8.5
水泥	11.4	27.1	2.9	52.2	0.4	2.6	0.2	3.2
磷石膏	1.6	11.4	0.4	40.2	0.4	43.0	1.3	1.8



(a) SEM 图像



(b) XRD 图谱

图 1 赤泥的微观形貌与矿物组成

Fig. 1 Micromorphology and mineral composition of red mud

根据《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766-2015)^[13],采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定赤泥中主要重金属元素的全量,测试结果如表 3 所示。由表 3 可知,赤泥

中 V 含量最高(277.1 mg/kg),其次为 Cr(261.5 mg/kg)、Cu(164.3 mg/kg)和 Mn(138.6 mg/kg)。参照《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)^[14],Cr、Cu 和 As 的含量分别超出其风险筛选值,表明赤泥在资源化利用时需重点关注上述重金属元素的浸出风险。

为进一步评估赤泥的重金属浸出风险,分别采用水平振荡法^[15]和硫酸硝酸法^[16]对其进行浸出筛查,结果如表 4 和表 5 所示。

由表 4 可知,采用水平振荡法,测得 Se(0.048 mg/L)超出了Ⅲ类标准限值(0.01 mg/L)^[17-18],V(0.048 mg/L)接近地表水Ⅲ类标准限值(0.05 mg/L)^[17]。因此,采用水平振荡法对试样进行重金属浸出测试时,将 Se 和 V 作为目标元素。

由表 5 可知,采用硫酸硝酸法,测得 Se(0.064 mg/L)超出了Ⅲ类标准限值^[17-18],V(0.065 mg/L)超出了地表水Ⅲ类标准限值^[17],As(0.018 mg/L)超出了地下水Ⅲ类标准限值^[18],Sb(0.004 mg/L)也接近限值^[17-18]。因此,采用硫酸硝酸法对试样进行重金属浸出测试时,将 Se、V、As 和 Sb 作为目标元素。

1.2 试验方案

赤泥的初始含水量配制为液限的两倍,模拟富水工况。通过预先开展的强度试验结果表明,在该含水量条件下,水泥 5%、10%、15%、20% 对应的最佳磷石膏掺量分别为 2%、8%、10%、12%,据此选取各水泥掺量下的代表性磷石膏掺量,具体方案见表 6。水泥与磷石膏的掺量均以赤泥干质量的百分比计,同时将水泥掺量换算成工程中常用的每立方米浆体所占质量以供参考。

1.3 试验方法

将赤泥调配至设计初始含水量,依次加入水泥和磷石膏,经自动搅拌机搅拌 5~10 min 后,倒入内壁涂有凡士林的塑料圆柱模具(直径 39.1 mm,高 80 mm),振捣排气后密封养护。24 h 后脱模,用保鲜膜密封后继续养护至指定龄期。采用无侧限压力仪测试无侧限抗压强度,加载速率 1 mm/min。用两种标准浸出方法分别进行重金属浸出试验:采用水平振荡法模拟自然环境条件,而采用硫酸硝酸法模拟酸性环境下的浸出情景。水平振荡法的固液比 1:10,振荡频率(110±10)次/min,振荡 8 h,静

表 3 赤泥中的主要重金属含量

Table 3 Major heavy metal contents in raw bauxite residue

数据类型	铬 Cr	铜 Cu	镍 Ni	铅 Pb	砷 As	镉 Cd	硒 Se	锑 Sb	锰 Mn	钒 V	锌 Zn
检测结果	261.5	164.3	106.2	100.1	41.6	0.4	13.9	1.7	138.6	277.1	76.2
风险筛选值 ^[14]	250	100	190	170	25	0.6	-	-	-	-	300

表 4 赤泥的水平振荡法浸出浓度

Table 4 Leaching concentrations of heavy metals from raw bauxite residue by horizontal oscillation method

单位:mg/L			
测试元素	检测结果	地表水Ⅲ类标准限值 ^[17]	地下水Ⅲ类标准限值 ^[18]
铬 Cr	0.005	-	-
铜 Cu	0.001	1	1
镍 Ni	0.001	0.02	0.02
铅 Pb	<0.001	0.05	0.01
砷 As	0.006	0.05	0.01
镉 Cd	<0.001	0.005	0.005
硒 Se	0.048	0.01	0.01
锑 Sb	0.001	0.005	0.005
锰 Mn	0.001	0.1	0.1
钒 V	0.048	0.05	-
锌 Zn	0.009	1	1

表 5 赤泥的硫酸硝酸法浸出浓度

Table 5 Leaching concentrations of heavy metals from raw bauxite residue by sulfuric acid & nitric acid method

单位:mg/L			
测试元素	检测结果	地表水Ⅲ类标准限值 ^[17]	地下水Ⅲ类标准限值 ^[18]
铬 Cr	0.007	-	-
铜 Cu	0.002	1	1
镍 Ni	0.010	0.02	0.02
铅 Pb	0.003	0.05	0.01
砷 As	0.018	0.05	0.01
镉 Cd	0.001	0.005	0.005
硒 Se	0.064	0.01	0.01
锑 Sb	0.004	0.005	0.005
锰 Mn	0.066	0.1	0.1
钒 V	0.065	0.05	-
锌 Zn	0.674	1	1

表 6 重金属浸出试验方案

Table 6 Test scheme for heavy metal leaching tests

初始含水量/%	水泥掺量/%	磷石膏掺量/%	水泥质量/(kg/m ³)	养护龄期/d	浸出方法
102.0	5	2	35.0	90	水平振荡法/硫酸
	10	0	70.3	90	
	10	2	69.9	90	
	10	8	69.3	90	
	15	10	103.4	28/90	硝酸法
	20	12	133.3	28/90	

置 16 h 后过滤。硫酸硝酸法的浸提液 pH 调至 3.20 ± 0.05 , 固液比 1:10, 翻转振荡 $(30 \pm 2) \text{r/min}$, 翻转 $(18 \pm 2) \text{h}$ 后过滤。两种方法收集的浸出液均经微波消解, 采用电感耦合等离子体质谱法^[13]测定 Se、V、As、Sb 浸出浓度。

此外, 为揭示固化体中重金属固封的微观机

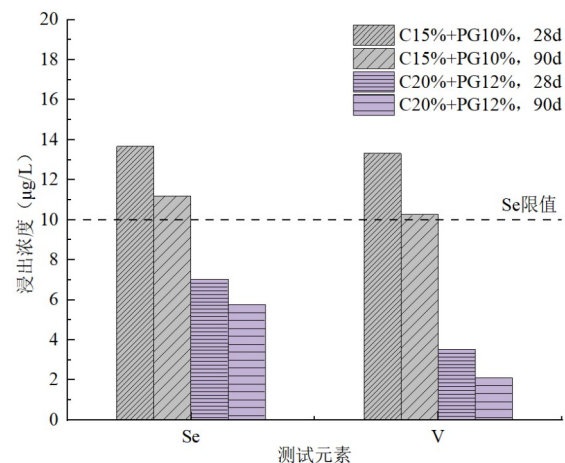
理, 对代表性固化试样进行微观表征分析。将试样经液氮冷冻及真空干燥终止水化反应后, 采用 X 射线衍射仪进行 XRD 物相检测 (扫描范围 $5^\circ \sim 65^\circ$, 步长 0.02° , 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$); 选取试样新鲜断面经喷金处理后, 利用扫描电镜 (SEM) 进行微观形貌观测。

2 试验结果与分析

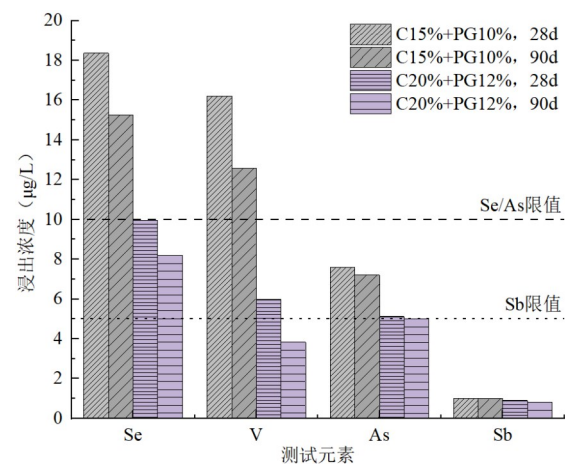
2.1 固化体重金属浸出规律

2.1.1 养护龄期对重金属浸出浓度的影响

在固定固化剂配比的条件下, 对比 28 d 与 90 d 两个养护龄期的浸出重金属浓度, 如图 2 所示。从图中可以发现延长养护龄期均会降低各重金属元素浸出浓度, 但对各元素的影响效果存在差异。例如在水平振荡法下, 当复合固化剂 C15%+PG10% 配比时, 养护龄期由 28 d 延长至 90 d 后, Se 浸出浓度由 $13.67 \mu\text{g/L}$ 降至 $11.20 \mu\text{g/L}$, 降幅 18.1%; V 由 $13.32 \mu\text{g/L}$ 降至 $10.26 \mu\text{g/L}$, 降幅 23.0%。当复



(a) 水平振荡法



(b) 硫酸硝酸法

图 2 养护龄期对固化体重金属浸出浓度的影响

Fig.2 Effect of curing age on leaching concentrations of heavy metals from solidified specimens

合固化剂 C20%+PG12% 配比时,Se 由 $7.04 \mu\text{g/L}$ 降至 $5.78 \mu\text{g/L}$,降幅 17.9%;V 由 $3.54 \mu\text{g/L}$ 降至 $2.12 \mu\text{g/L}$,降幅 40.1%。值得关注的是,采用复合固化剂 C15%+PG10% 配比养护至 90 d 时,Se 浸出浓度仍略高于Ⅲ类标准限值($10 \mu\text{g/L}$)^[17-18],表明在该固化剂配比下仅靠延长养护龄期不足以使 Se 的浸出浓度达标;而采用复合固化剂 C20%+PG12% 配比在 28 d 时,Se 浸出浓度已低于限值,90 d 后进一步降低。采用硫酸硝酸法进行重金属浸出试验时,得到的 Se 和 V 浸出浓度的变化规律与水平振荡法类似;而 As 和 Sb 浸出浓度受养护龄期增长的影响较为有限,从养护龄期 28 d 延长到 90 d 时,As 浸出浓度的降幅仅为 2.1%~5.0%,Sb 的降幅仅为 2.0%~8.9%。

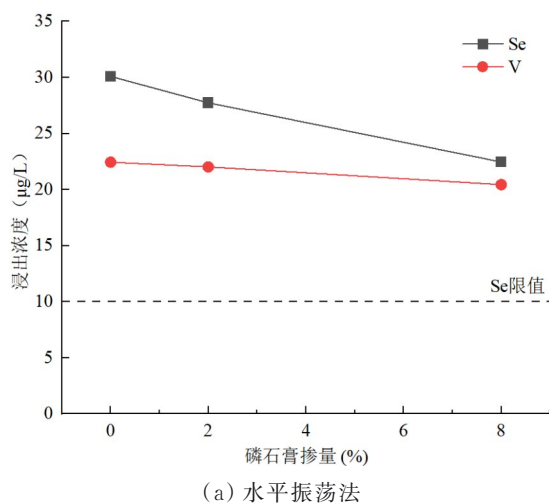
2.1.2 磷石膏掺量对重金属浸出浓度的影响

固定水泥掺量为 10%、养护龄期为 90 d,对比磷石膏掺量为 0%、2%、8% 三组试样的浸出浓度,如图 3 所示。采用水平振荡法时,随磷石膏掺量从

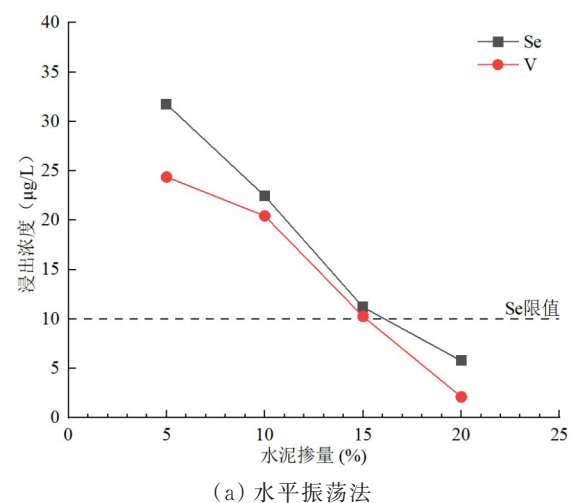
0% 增至 8%,Se 浸出浓度由 $30.10 \mu\text{g/L}$ 逐步降至 $22.46 \mu\text{g/L}$,降幅 25.4%,下降趋势明显;V 浸出浓度由 $22.44 \mu\text{g/L}$ 降至 $20.44 \mu\text{g/L}$,降幅 8.9%,变化较为平缓。当磷石膏掺量达到 8%,Se 浸出浓度仍高于 $10 \mu\text{g/L}$ 限值^[17-18],说明在 10% 水泥掺量下仅靠调整磷石膏掺量无法使 Se 的浸出浓度达标。采用硫酸硝酸法时,随磷石膏掺量从 0% 增至 8%,Se 浸出浓度由 $41.98 \mu\text{g/L}$ 降至 $30.62 \mu\text{g/L}$,降幅 27.0%;V 由 $29.49 \mu\text{g/L}$ 微降至 $28.79 \mu\text{g/L}$,几乎不受磷石膏掺量影响;As 浸出浓度由 $10.43 \mu\text{g/L}$ 降至 $7.60 \mu\text{g/L}$,降幅 27.1%,在磷石膏掺量达 2% 时即满足地下水Ⅲ类标准限值($10 \mu\text{g/L}$)^[18];Sb 浸出浓度由 $2.14 \mu\text{g/L}$ 降至 $1.10 \mu\text{g/L}$,低于Ⅲ类标准限值($5 \mu\text{g/L}$)^[17-18]。

2.1.3 水泥掺量对重金属浸出浓度的影响

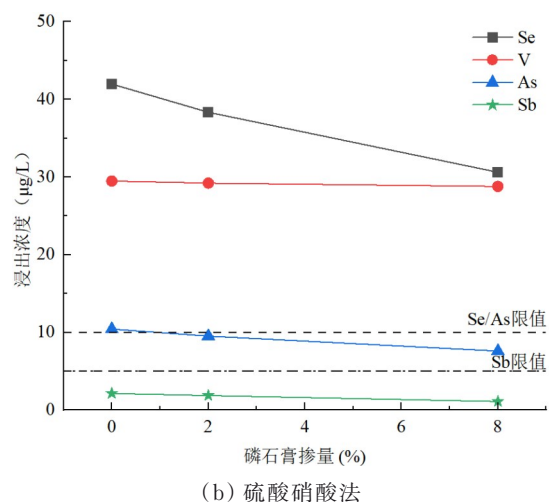
固定各水泥掺量下的最佳磷石膏配比,选取 90 d 养护龄期的试样,分析水泥掺量对试样重金属浸出浓度的影响,如图 4 所示。采用水平振荡法时,当



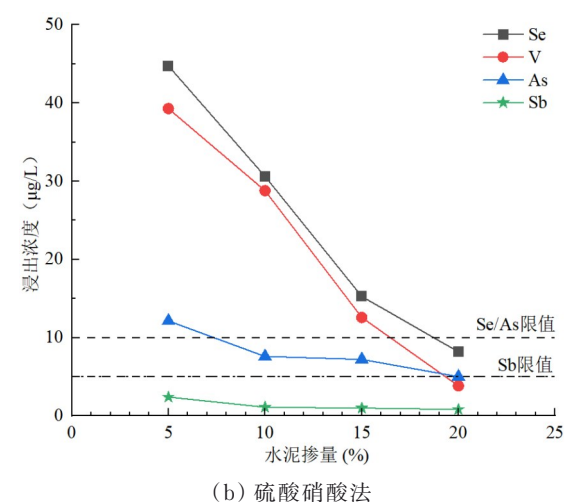
(a) 水平振荡法



(a) 水平振荡法



(b) 硫酸硝酸法



(b) 硫酸硝酸法

图3 磷石膏掺量对固化体重金属浸出浓度的影响

Fig.3 Effect of phosphogypsum content on leaching concentrations of heavy metals from solidified specimens

图4 水泥掺量对固化体重金属浸出浓度的影响

Fig.4 Effect of cement content on leaching concentrations of heavy metals from solidified specimens

水泥掺量由 5% 增加至 20% 时, Se 浸出浓度从 31.75 $\mu\text{g/L}$ 降至 5.78 $\mu\text{g/L}$, 总降幅 81.8%; V 浸出浓度从 24.38 $\mu\text{g/L}$ 降至 2.12 $\mu\text{g/L}$, 总降幅达 91.3%。从降幅程度的分布来看, 当水泥掺量由 5% 增加至 10% 时, Se 浸出浓度仅降低 29.3%, V 浸出浓度仅降低 16.2%; 而当水泥掺量由 10% 增加至 15% 时, Se 浸出浓度降幅为 50.1%, V 浸出浓度降幅达 49.8%, 这一阶段重金属浸出浓度的降幅显著大于前一阶段。采用硫酸硝酸法时, 4 种重金属元素浸出浓度随水泥掺量增加的变化规律与水平振荡法一致。当水泥掺量由 5% 增加至 20% 时, Se 浸出浓度从 44.75 $\mu\text{g/L}$ 降至 8.20 $\mu\text{g/L}$, 降幅 81.7%, 在水泥掺量 20% 时首次满足 III 类标准限值 (10 $\mu\text{g/L}$)^[17, 18], 因此 Se 为控制性指标; V 从 39.30 $\mu\text{g/L}$ 降至 3.84 $\mu\text{g/L}$, 所有固化样均满足地表水 III 类标准限值 (50 $\mu\text{g/L}$)^[17]; As 浸出浓度从 12.14 $\mu\text{g/L}$ 降至 5.01 $\mu\text{g/L}$, 在水泥 10% 时可满足地下水 III 类标准限值 (10 $\mu\text{g/L}$)^[18]; Sb 浸出浓度从 2.41 $\mu\text{g/L}$ 降至 0.82 $\mu\text{g/L}$, 所有固化样品均满足 III 类标准限值 (5 $\mu\text{g/L}$)^[17, 18]。

综合两种浸出方法的结果可见, 水泥掺量是影响固化体重金属浸出浓度的关键因素, 其影响程度远大于磷石膏掺量和养护龄期。以 Se 为控制性指标, 需水泥掺量 20% + 磷石膏 12%, 养护 90 d 时, 重金属浸出浓度在两种浸出方法下均可满足相关标准限值。

2.1.4 两种浸出方法的重金属浓度对比分析

为进一步评估复杂环境下的浸出风险, 选取 90 d 养护龄期下相同固化配比试样, 对水平振荡法与硫酸硝酸法测得的 Se 和 V 浸出浓度进行对比分析, 如图 5 所示。总体而言, 硫酸硝酸法测得的各重金属浸出浓度均高于水平振荡法。以 C5% + PG2% 配比如例, 硫酸硝酸法下 Se 和 V 的浸出浓度分别为 44.75 $\mu\text{g/L}$ 和 39.30 $\mu\text{g/L}$, 较水平振荡法的 31.75 $\mu\text{g/L}$ 和 24.38 $\mu\text{g/L}$ 分别高出 40.9% 和 61.2%。这一显著差异主要源于浸提环境的条件区别: 水平振荡法以去离子水 ($\text{pH} \approx 7$) 为浸提液, 对固化体的溶蚀较弱, 反映的是自然降水堆存的中性环境风险; 而硫酸硝酸法的浸提液 pH 低至 3.20, 强酸性环境会对固化体产生较强的侵蚀作用, 削弱了整体的物理包覆与化学固封效果, 从而导致更多的重金属释出。随水泥掺量增加, 两种方法间的浸出浓度差值逐渐缩小, 表明高水泥掺量体系凭借更致密的微观结构和更充分的水化产物, 对酸性侵蚀具有更强的抵抗能力。

此外, 不同元素对酸性浸提环境的敏感度存在

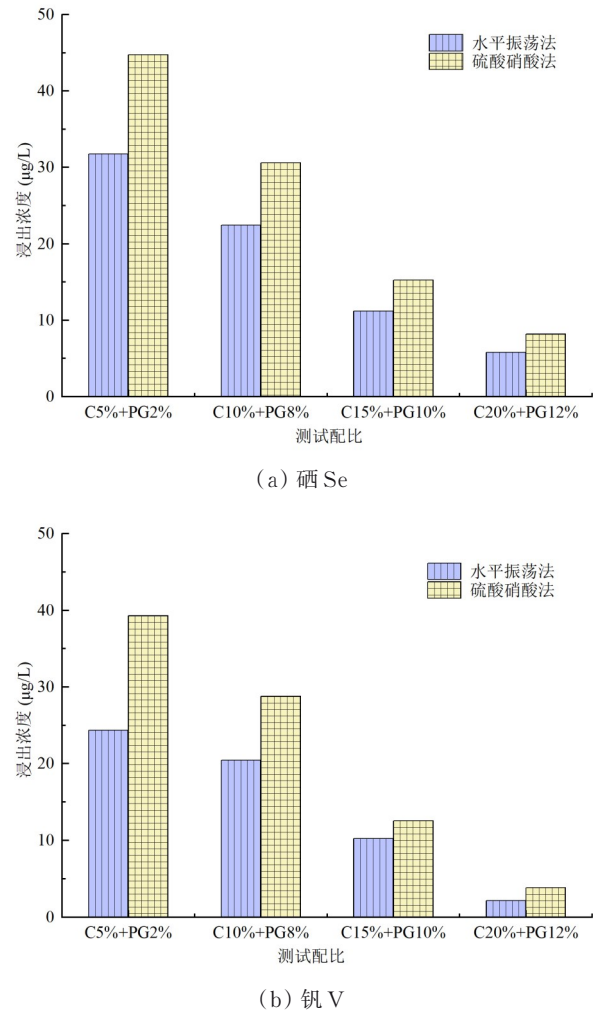


图 5 两种浸出方法下 Se 和 V 浸出浓度的对比

Fig.5 Comparison of Se and V leaching concentrations between horizontal oscillation method and sulfuric-nitric acid method

差异。V 的浸出浓度增幅 (61.2%~81.2%) 普遍大于 Se (40.9%~41.9%), 表明 V 的固封状态更易受到酸性环境的破坏, 这一差异应与两种元素不同的固封机制有关。另外, As 在水平振荡法下浸出浓度低于限值, 但在硫酸硝酸法下超出地下水 III 类标准限值 (10 $\mu\text{g/L}$), Sb 也接近限值 (5 $\mu\text{g/L}$), 进一步印证了酸性条件对重金属释放的促进作用。从工程实际出发, 硫酸硝酸法的结果代表了酸性降水下等苛刻暴露情景, 可为赤泥的规模化工程消纳提供更偏于安全的环境评价。

2.2 强度与浸出浓度的关联分析

2.2.1 相关性分析

将固化试样的无侧限抗压强度 (q_u) 与对应浸出浓度进行 Pearson 相关性分析, 结果见表 7。固化体强度与浸出浓度之间存在极强负相关关系, 这与固化/稳定化领域的普遍规律一致^[19-20]。

表 7 无侧限抗压强度与各元素浸出浓度的 Pearson 相关系数

Table 7 Pearson correlation coefficients between q_u and leaching concentrations

元素-方法	Pearson 相关系数 r	p 值	显著性
Se-水平振荡法	-0.988 9	3.41×10^{-6}	极显著 ($p < 0.001$)
V-水平振荡法	-0.987 8	4.53×10^{-6}	极显著 ($p < 0.001$)
Se-硫酸硝酸法	-0.987 0	5.46×10^{-6}	极显著 ($p < 0.001$)
V-硫酸硝酸法	-0.995 3	2.52×10^{-7}	极显著 ($p < 0.001$)
As-硫酸硝酸法	-0.950 2	2.97×10^{-4}	极显著 ($p < 0.001$)
Sb-硫酸硝酸法	-0.892 8	2.84×10^{-3}	高度显著 ($p < 0.01$)

从表 7 可见,重金属浸出浓度与 q_u 之间的 Pearson 相关系数均在 -0.89 以下,且全部通过显著性检验 ($p < 0.01$),但各元素与 q_u 的负相关程度存在差异。6 组相关系数的绝对值从高到低依次为: V-硫酸硝酸法 (0.995 3) > Se-水平振荡法 (0.988 9) > V-水平振荡法 (0.987 8) > Se-硫酸硝酸法 (0.987 0) > As-硫酸硝酸法 (0.950 2) > Sb-硫酸硝酸法 (0.892 8)。其中 V 和 Se 的 $|r|$ 均大于 0.98,表明两者的浸出浓度与强度之间具有极强的负相关关系; As 的 $|r|$ 略有降低但仍达极显著水平 ($p < 0.001$); Sb 的 $|r|$ 为 6 组中最低。对同一元素而言,Se 在两种浸出方法下的 $|r|$ 非常接近,而 V 在硫酸硝酸法下的 $|r|$ 高于水平振荡法,表明 V 浸出浓度在酸性浸出条件下与强度的关联更为紧密。上述相关系数的元素间差异,可能与各元素在固化体中不同的赋存形态和微观固封机制有关。

需要指出, Pearson 相关系数主要衡量变量间的线性近似程度。为全面评估变量间的关联特征,进一步计算了衡量单调相关性的 Spearman 秩相关系数。结果显示,各浸出浓度与 q_u 之间的 Spearman 相关系数均达到 -1,进一步验证了两者之间的负关联。上述强负相关性表明,无侧限抗压强度可以作为评估固化体环境安全性的有效间接指标。在实际工程质量控制中,对满足强度要求的配比,可相应减少或免除全套重金属浸出检测,从而提升检测效率并降低成本。

2.2.2 强度-浸出关联指数模型

为建立强度与浸出浓度的关联模型,分别采用

幂函数 ($y=a \cdot x^b$)、指数函数 ($y=a \cdot e^{bx}$) 和线性函数 ($y=a \cdot x+b$) 三种模型对各组数据进行回归拟合, R^2 比较结果见表 8。

表 8 三种回归模型的决定系数 R^2 比较

Table 8 Comparison of coefficient of determination R^2 for three regression models

元素-方法	幂函数 R^2	指数函数 R^2	线性函数 R^2
Se-水平振荡法	0.64	0.95	0.95
V-水平振荡法	0.55	0.88	0.90
Se-硫酸硝酸法	0.65	0.95	0.95
V-硫酸硝酸法	0.70	0.95	0.92
As-硫酸硝酸法	0.81	0.92	0.91
Sb-硫酸硝酸法	0.76	0.87	0.86

结果表明,幂函数 R^2 值为 0.55~0.81,拟合效果较差,原因在于幂函数在低强度段对浸出浓度的变化过于敏感,而实际数据在低强度段降幅较小。线性函数虽然在部分元素中 R^2 略高,但当强度继续增大时,会预测出负浸出浓度的结果,不具备物理意义。指数函数模型 R^2 值为 0.87~0.95,兼具较高的拟合精度和物理合理性,因此选定指数函数 $C=a \cdot \exp(-b \cdot q_u)$ 作为最优关联模型。

基于指数函数模型,对各元素两种浸出方法的数据分别进行回归拟合,结果见表 9 及图 6、图 7。指数模型的参数 a 代表强度趋近于零时的理论浸出浓度 ($\mu\text{g/L}$),衰减速率系数 b ($b > 0$) 越大,表明该元素浸出浓度对强度变化越敏感、固化效果随强度提升越快。

表 9 各元素强度-浸出浓度指数关联模型参数

Table 9 Parameters of exponential strength-leaching concentration models for each element

元素-方法	拟合方程	系数 a	衰减速率系数 b	R^2
Se-水平振荡法	$C=37.67 \times \exp(-6.33 \times 10^{-4} \times q_u)$	37.67	6.33×10^{-4}	0.95
V-水平振荡法	$C=29.64 \times \exp(-6.17 \times 10^{-4} \times q_u)$	29.64	6.17×10^{-4}	0.88
Se-硫酸硝酸法	$C=52.73 \times \exp(-6.45 \times 10^{-4} \times q_u)$	52.73	6.45×10^{-4}	0.95
V-硫酸硝酸法	$C=44.29 \times \exp(-7.00 \times 10^{-4} \times q_u)$	44.29	7.00×10^{-4}	0.95
As-硫酸硝酸法	$C=12.15 \times \exp(-3.47 \times 10^{-4} \times q_u)$	12.15	3.47×10^{-4}	0.92
Sb-硫酸硝酸法	$C=2.494 \times \exp(-5.15 \times 10^{-4} \times q_u)$	2.494	5.15×10^{-4}	0.87

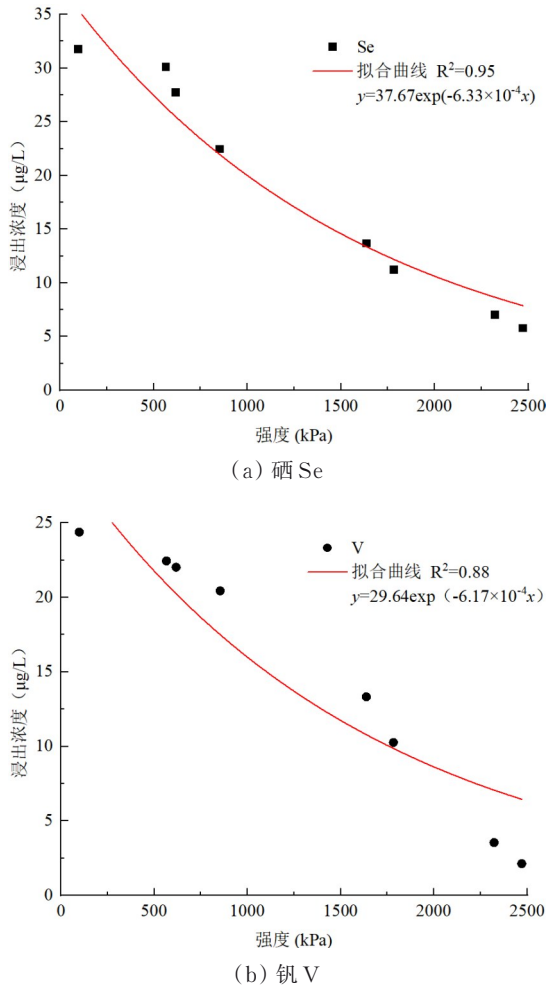


图6 水平振荡法下硒和钒的强度-浸出浓度指数拟合曲线
Fig.6 Leaching concentrations of Se and V versus unconfined compressive strength by horizontal oscillation method with exponential fitting curves

采用水平振荡法与硫酸硝酸法时,Se浸出浓度的衰减速率系数分别为 6.33×10^{-4} 和 6.45×10^{-4} ,表明酸性浸出条件下强度对Se固化效率的影响略高。利用硫酸硝酸法时,根据表9的拟合方程可得到满足 $10 \mu\text{g/L}$ 限值所需 $q_u \approx 2578 \text{ kPa}$,这与固化剂配比为水泥20%+磷石膏12%,养护龄期90 d,试样 q_u 达到2471.4 kPa时,Se浸出浓度符合标准限值对应。硫酸硝酸法下V浸出浓度的衰减速率系数(7.00×10^{-4})为6组中最大,表明V浸出浓度随强度提升的衰减最快。As浸出浓度的衰减速率系数(3.47×10^{-4})为6组中最小,表明As浸出浓度对强度变化最不敏感。利用硫酸硝酸法时,根据表9的拟合方程可解得满足 $10 \mu\text{g/L}$ 限值所需 $q_u \approx 561 \text{ kPa}$,这与固化剂配比水泥10%+磷石膏2%,养护龄期90 d,试样 q_u 达到617.4 kPa时,As浸出浓度可符合标准限值对应,As浸出浓度达标所需要的强度值远低于Se。Sb的衰减速率系数(5.15×10^{-4})介于V与As之间, $R^2=0.87$ 为6组中最低,这与Sb在

固化体中赋存形态较为复杂有关。

为验证指数模型的预测能力和稳健性,采用留一交叉验证(Leave-One-Out Cross Validation, LOOCV)^[21]对各元素的拟合模型进行评估,结果见表10。该方法逐一剔除单个数据点,利用剩余数据重新拟合模型并预测被剔除点的浸出浓度,以交叉验证决定系数 Q_{cv}^2 衡量模型的预测能力。6组模型的 Q_{cv}^2 值介于0.68~0.91之间,其中V-硫酸硝酸法(0.91)、As-硫酸硝酸法(0.87)、Se-硫酸硝酸法(0.81)和Sb-硫酸硝酸法(0.80)的 Q_{cv}^2 均大于0.8,表明模型具有较好的预测能力;Se-水平振荡法的 Q_{cv}^2 为0.79,接近0.80;V-水平振荡法的 Q_{cv}^2 相对较低(0.68),主要由于该组数据在低强度段和高强度段浸出浓度变化幅度较大,端部数据点被剔除后对模型参数的影响较为显著,但 Q_{cv}^2 仍大于0.5,具备一定的预测能力。各模型 R^2 与 Q_{cv}^2 的差值在0.05~0.20之间,表明模型未出现严重的过拟合现象。此外,需指出的是,各元素的衰减速率系数 b 值($3.47 \times 10^{-4} \sim 7.00 \times 10^{-4}$)整体偏低,这与高含水量(102.0%)条件有关。高含水量导致固化体基础孔隙率较高,水泥掺量变化引起的强度增量较大,使得浸出浓度随强度变化的衰减速率相对平缓。

2.3 重金属固封机理

为从微观层面揭示重金属浸出浓度降低的内在原因,选取C5%+PG2%、C10%+PG8%、C15%+PG10%、C20%+PG12%四组代表性配比的90 d养护固化体试样,进行XRD物相分析和SEM微观形貌观测,结合宏观浸出规律,系统分析重金属的固封机理。

2.3.1 固化体物相组成分析

图8为4组配比固化体养护90 d的XRD图谱。由图8可知,4组图谱中均保留了赤泥原有矿物的特征峰,如方钠石、方解石等,同时出现了水化产物的特征峰。在C5%+PG2%组中, $2\theta \approx 9.1^\circ$ 和 18.9° 处已可辨识出钙矾石(AFt)的特征衍射峰,但峰值强度较弱, $2\theta \approx 28^\circ \sim 34^\circ$ 范围内可见水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的弥散衍射带。随固化剂掺量增加,AFt特征峰强度逐渐增强,至C20%+PG12%组时,在 $2\theta \approx 15.8^\circ$ 和 22.9° 处也出现了新的AFt衍射峰,C-S-H弥散衍射带也增强。这一物相演变规律表明,C-S-H凝胶和AFt的生成量随固化剂掺量增加而增多,与重金属浸出浓度的逐渐降低趋势相对应。以水平振荡法下Se为例,从C5%+PG2%的 $31.75 \mu\text{g/L}$ 降至C20%+PG12%的 $5.78 \mu\text{g/L}$,降幅为81.8%,表明C-S-H凝胶和AFt是重金属固封的关键水化产物。

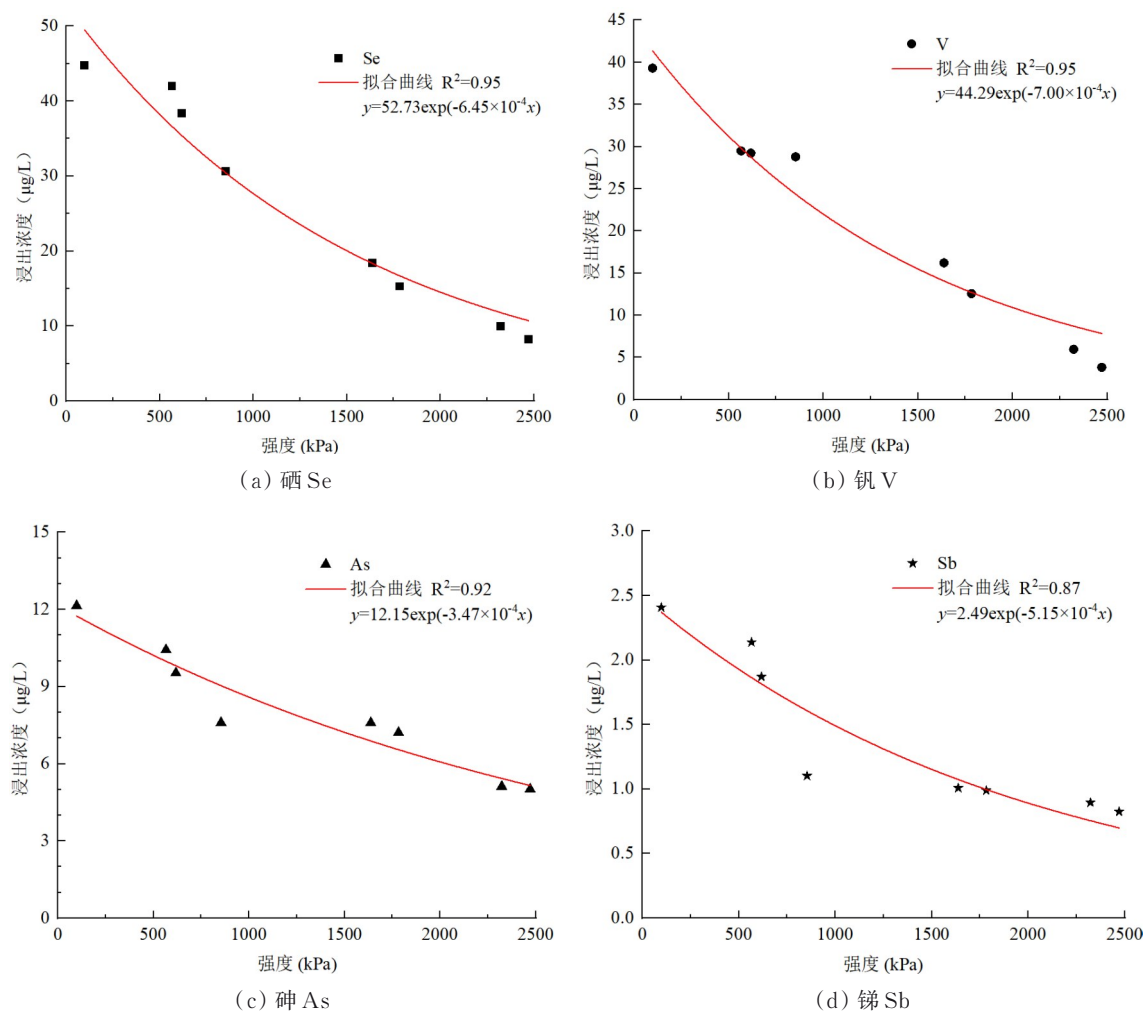


图7 硫酸硝酸法下硒、钒、砷、锑的强度-浸出浓度指数拟合曲线

Fig.7 Leaching concentrations of Se, V, As and Sb versus unconfined compressive strength by sulfuric-nitric acid method with exponential fitting curves

表 10 指数模型留一交叉验证结果
Table 10 Leave-one-out cross validation results of exponential models

元素-方法	R^2	Q_{CV}^2	$R^2 - Q_{CV}^2$
Se-水平振荡法	0.95	0.79	0.16
V-水平振荡法	0.88	0.68	0.20
Se-硫酸硝酸法	0.95	0.81	0.14
V-硫酸硝酸法	0.95	0.91	0.05
As-硫酸硝酸法	0.92	0.87	0.05
Sb-硫酸硝酸法	0.87	0.80	0.07

2.3.2 固体微观形貌分析

图 9 为 4 组配比固化体养护 90 d 的 SEM 图像。由图可见,随固化剂掺量增加,固化体微观结构呈现出从松散到致密的演化。如图 9(a), C5%+PG2% 组结构松散,局部可见少量 AFt 晶体的初步搭接,水化产物总量不足以形成连续的胶结网络。C10%+PG8% 组(图 9(b))中,较多针棒状 AFt 晶体在颗粒间交织生长,并被絮状 C-S-H 凝胶包裹填充,形成了复合胶结结构。C15%+PG10%

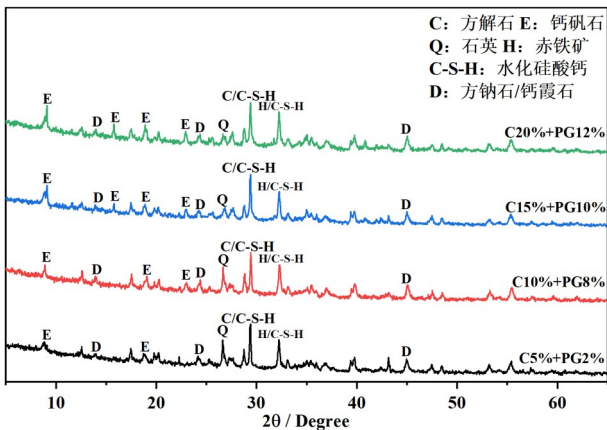


图8 不同配比固化体养护 90 d 的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of solidified specimens with different mix proportions at 90-day curing age

组(图 9(c))中,C-S-H 凝胶和针棒状 AFt 晶体进一步增多,结构的整体性进一步改善。至 C20%+PG12% 组(图 9(d)),颗粒被水化产物包裹,C-S-H 与 AFt 紧密交织充填了大部分孔隙,呈现更加致密的整体结构。

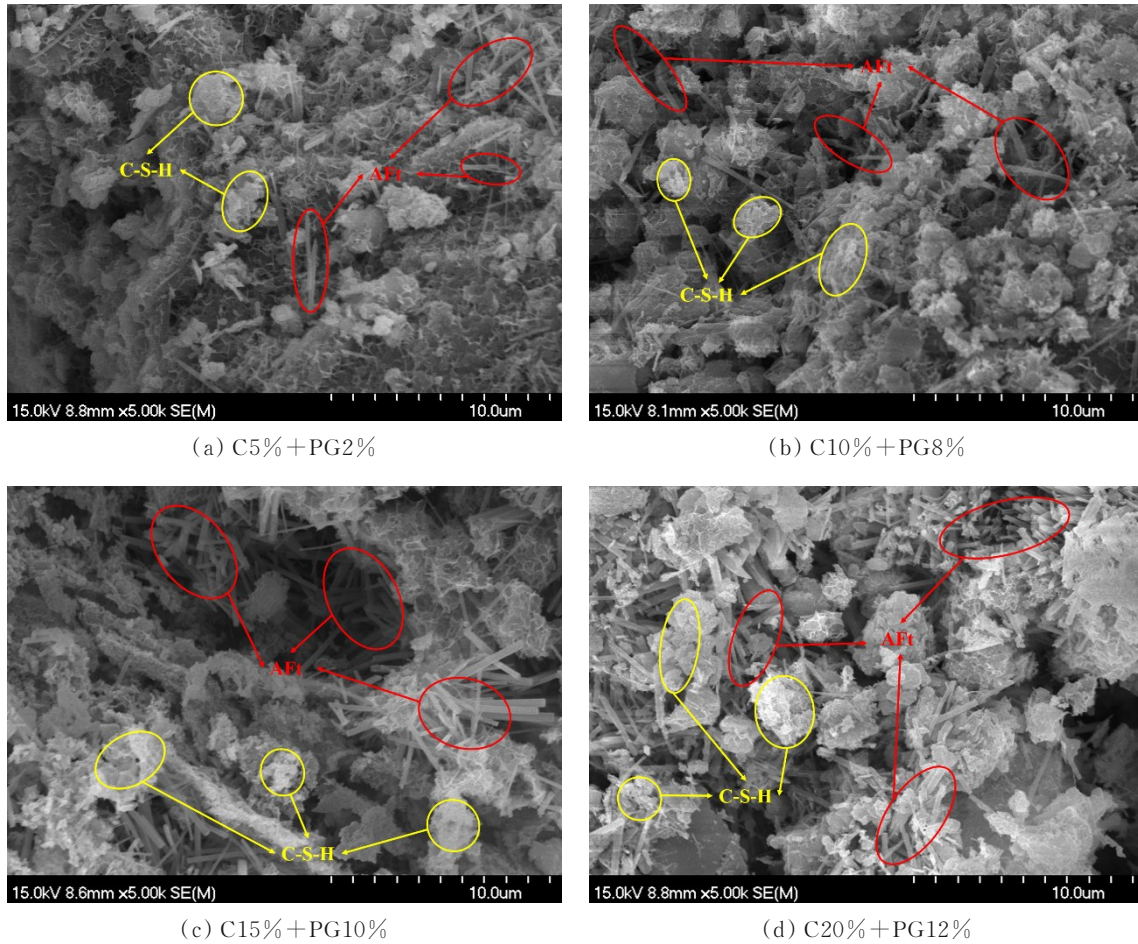


图9 不同配比固化体养护90 d的SEM图像

Fig.9 SEM images of solidified specimens with different mix proportions at 90-day curing age

微观结构的致密化与重金属浸出浓度的降低相关联,松散结构中重金属离子易通过连通孔隙向外迁移扩散,而致密结构则有效延长了扩散路径并阻滞了离子迁移。SEM观测结果也从微观形态上印证了XRD分析的物相结论,AFt针棒状晶体和C-S-H絮状凝胶的直观可见,与XRD图谱中AFt特征峰和C-S-H弥散带的增强相互验证。

2.3.3 重金属固封机理综合分析

基于XRD物相分析和SEM微观形貌观测结果,结合宏观浸出规律,将水泥-磷石膏协同固化赤泥体系中重金属的固封机理归纳为4个方面。重金属固封机理示意图如图10所示。

1)碱性环境的化学沉淀固定作用。水泥水化生成大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,维持固化体孔隙液pH于碱性状态,促进多种重金属元素的化学沉淀固定。如V在碱性条件下与 Ca^{2+} 结合形成难溶的钙钒酸盐等化合物^[22],其极低溶解度使V在所测试的固化样品中均已满足标准限值,且固化效率随水泥掺量提高而持续加强;As以 AsO_4^{3-} 形态赋存,在碱性条件下也可与 Ca^{2+} 结合生成 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 等系列难溶钙砷酸盐^[23],这是As能够在较低水泥掺量时即满足标准限

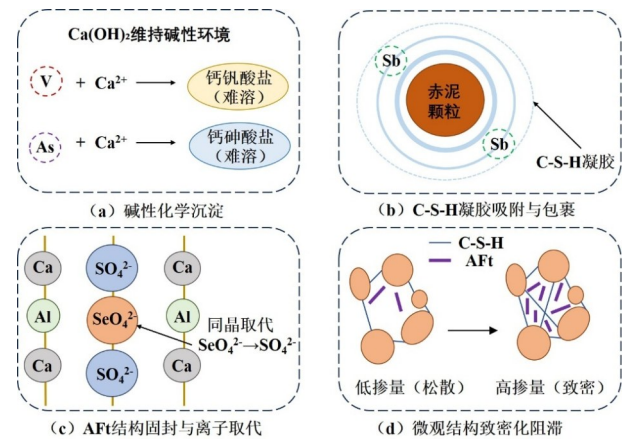


图10 重金属固封机理示意图

Fig.10 Schematic diagram of heavy metal immobilization mechanisms

值的原因。

2)水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的吸附与物理包裹作用。XRD图谱中C-S-H弥散衍射带随固化剂掺量增加而增强,SEM图像则展示了C-S-H凝胶逐步包裹填充的过程。C-S-H凝胶具有高比表面积和丰富的表面羟基(Si-OH),可通过络合、离子交换和物理吸附等方式固定多种重金属^[24]。随着水泥掺量增

加,C-S-H凝胶大量生成并充分包裹赤泥颗粒,物理封锁效果持续增强,这是高水泥掺量下各元素浸出浓度大幅下降的重要微观原因。如对于Sb而言,研究表明C-S-H凝胶是Sb的主要载体,Sb在固化体系中主要通过C-S-H的物理吸附与包裹实现固化^[25]。

3)钙矾石(AFt)的结构固封与离子取代作用。XRD分析表明AFt特征衍射峰随固化剂掺量增加而持续增强,SEM图像中也可观察到典型的针棒状AFt晶体形貌,证实了固化体中AFt的大量生成。AFt晶格中的 SO_4^{2-} 位点可被形状和电荷相近的含氧阴离子部分取代,实现结构层面的固封。如 SeO_4^{2-} 与 SO_4^{2-} 电荷相同、几何构型相似,可在AFt中实现有效取代^[26],这也是Se浸出浓度对磷石膏掺量变化敏感性较高的原因; AsO_4^{3-} 带负3价电荷,需通过晶格内电荷补偿机制实现取代,固封效率相对有限^[27]。

4)微观结构致密化的阻滞作用。随固化剂掺量增加,固化体从松散多孔逐渐致密,孔隙率和孔隙连通性显著降低,SEM图像直观显示了这一演化过程。致密的微观结构产生了有效的阻隔作用,阻碍了重金属离子的迁移^[28]。这一机制表明固化体强度与重金属浸出性能均是微观结构致密度的宏观表征,二者通过孔隙率这一共同参数相互关联^[29]。孔隙率降低使强度提升,同时使重金属离子的扩散路径延长、浸出浓度下降^[20]。这一物理机制对Se、V、As、Sb均普遍适用,是高水泥掺量体系固化效果优越的基础。

此外,固化/稳定化不仅体现为宏观浸出浓度的降低,更在于促使重金属由活跃形态向惰性形态转化。结合两种标准浸出方法及上述微观表征,可大致揭示体系内重金属赋存形态的演化规律。在原始赤泥中,部分重金属以水溶态或可交换态等高迁移性形态存在。经复合体系固化后,其形态转化主要表现在两个维度:其一,水泥水化形成的碱性

环境促使V、As等元素转化为难溶沉淀物,这部分重金属在中性条件下保持稳定,但在较低pH的酸性条件下可被部分溶解释放。这解释了为何水平振荡法($\text{pH}\approx 7.0$)下各元素浸出浓度较原始赤泥大幅降低,而在硫酸硝酸法($\text{pH}\approx 3.2$)下浓度相对偏高。其二,以对浸出特性较为敏感的Se元素为例,一方面, SeO_4^{2-} 通过同晶取代进入AFt晶格内部;另一方面,致密的C-S-H凝胶对AFt晶体及含重金属颗粒形成了物理封闭,这种协同机制有效抵御了酸性浸提液对内部基体的侵蚀。但需指出的是,AFt晶格中可供 SeO_4^{2-} 取代的 SO_4^{2-} 位点容量有限,并非全部Se均能被AFt捕获,可能仍有一定比例以相对活跃的形态赋存,这也是Se成为本体系控制性指标的一部分原因。即使如此,在硫酸硝酸法这种强酸性、高强度翻转的苛刻条件下,C20%+PG12%最优配比组在90 d养护时4种目标重金属的释放量仍受控于标准限值以下,表明在充足的固化剂掺量和养护龄期条件下,体系中的高风险重金属可被有效转化为稳定形态,保障了固化体的环境安全性。

2.4 磷、氟浸出环境安全性检验

由于磷石膏中含有大量可溶性磷和氟,对满足重金属浸出浓度标准限值的代表性配比(20%水泥+12%磷石膏,90 d养护)进行了磷、氟浸出的补充验证,结果见表11。

结果表明,磷酸盐浸出浓度和氟化物浸出浓度均满足地表水Ⅲ类标准限值^[17]。磷和氟的浸出浓度得到有效控制的机制在于:1)磷石膏中的 SO_4^{2-} 在固化过程中被消耗生成AFt,磷石膏被有效利用而非游离残留;2)可溶性磷在碱性环境中与 Ca^{2+} 结合形成难溶的磷酸钙,氟化物与 Ca^{2+} 结合形成 CaF_2 沉淀;3)致密的固化体微观结构进一步阻碍了磷和氟的迁移扩散^[30]。复合体系在充分消纳磷石膏的同时实现了磷、氟的有效阻滞,具备良好的综合环境安全性。

表 11 代表性固化试样的磷、氟浸出浓度及标准对比

Table 11 Phosphorus and fluoride leaching concentrations of representative specimen and standard comparison

测试项目	浸出方法	检测结果/(mg/L)	标准限值/(mg/L)	是否达标
磷酸盐(以P计)	水平振荡法	0.110	0.2	达标
氟化物(以F计)	水平振荡法	0.622	1.0	达标
磷酸盐(以P计)	硫酸硝酸法	0.191	0.2	达标
氟化物(以F计)	硫酸硝酸法	0.895	1.0	达标

3 结论

测试了水泥-磷石膏协同固化赤泥中Se、V、As、Sb四种特征重金属元素的浸出行为,建立了水

泥-磷石膏-赤泥固化土不排水抗剪强度与浸出浓度的关联模型,并探讨了重金属固封机理。主要结论如下:

1) 水泥掺量是影响固化体重金属浸出浓度的决定性因素,磷石膏可通过促进钙矾石生成进一步降低浸出浓度,养护龄期的延长对浸出浓度降低亦有作用。当水泥掺量为 20%、磷石膏为 12%,养护 90 d 时,Se、V、As、Sb 在 2 种浸出方法下均满足 GB 3838—2002 以及 GB 14848—2017 的 III 类标准限值,磷酸盐和氟化物浸出浓度也同时达标,固化土体具备良好的综合环境安全性。

2) 水泥-磷石膏-赤泥固化土不排水抗剪强度(q_u)与各元素浸出浓度(C)之间均呈显著负相关($|r| > 0.89, p < 0.01$),两者之间的关系可用指数函数 $C = a \cdot \exp(-b \cdot q_u)$ 表达,经留一交叉验证具有较好的预测稳健性($Q_{cv}^2 = 0.68 \sim 0.91$)。基于水泥-磷石膏-赤泥固化土不排水抗剪强度与浸出浓度的关联模型,可通过抗剪强度间接得出重金属元素浸出浓度,为重金属元素浸出检测提供简便方法。

3) XRD 和 SEM 分析揭示了包含碱性化学沉淀、C-S-H 凝胶吸附包裹、钙矾石结构固封与离子取代、微观结构致密化阻滞 4 个方面的重金属固封机理,其中强度与浸出性能均为微观致密度的宏观表征,二者通过孔隙率相互关联。

参考文献

- [1] Power G, Gräfe M, Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices [J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1/2): 33-45.
- [2] Li Q M, Geng C, Zhang H, et al. The large-scale sustainable utilization status of bauxite residue (red mud): challenges and perspectives for China[J]. Environmental Reviews, 2025, 33: 1-16.
- [3] 赤泥综合利用行动方案 [EB/OL]. (2024-12-31) [2026-04-22]. <https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/202501/P020250103546113612410.pdf>. Action plan for comprehensive utilization of red mud [EB/OL]. (2024-12-31) [2026-04-22]. <https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/202501/P020250103546113612410.pdf>. (in Chinese)
- [4] Wang S H, Jin H X, Deng Y, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China: a critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 289: 125136.
- [5] Parhi S K, Dwibedy S, Panda S, et al. A comprehensive study on controlled low strength material[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 76: 107086.
- [6] 刘树龙, 王贻明, 吴爱祥, 等. 赤泥复合充填材料浸出行为及固化机制[J]. 复合材料学报, 2023, 40(12): 6729-6739.
Liu S L, Wang Y M, Wu A X, et al. Leaching behavior and solidification mechanism of red mud composite filling material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(12): 6729-6739. (in Chinese)
- [7] Wan X, Ding J W, Mou C, et al. Role of Bayer red mud and phosphogypsum in cement-stabilized dredged soil with different water and cement contents[J]. Construction and Building Materials, 2024, 418: 135396.
- [8] Zeng L L, Bian X, Zhao L, et al. Effect of phosphogypsum on physiochemical and mechanical behaviour of cement stabilized dredged soil from Fuzhou, China[J]. Geomechanics for Energy and the Environment, 2021, 25: 100195.
- [9] 史建新, 孙星海, 周林邦, 等. 赤泥基全固废矿井充填材料的制备与性能研究[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(10): 946-954.
Shi J X, Sun X H, Zhou L B, et al. Fabrication and performance of mine filling materials derived from red mud based full solid wastes[J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(10): 946-954. (in Chinese)
- [10] Wang J, Liu X M, Zhang Z Q, et al. Synergistic utilization, critical mechanisms, and environmental suitability of bauxite residue (red mud) based multi-solid wastes cementitious materials and special concrete[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 361: 121255.
- [11] Wang M F, Liu X M. Applications of red mud as an environmental remediation material: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124420.
- [12] Ji W T, Liu L L, Tan Q Y, et al. Red mud used as roadbed material: Revealing the long-term leaching characteristics of heavy metals and associated health risk[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(1): 115166.
- [13] HJ 766—2015 固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法[S].
HJ 766—2015 Solid Waste-Determination of metals-Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [S]. (in Chinese)
- [14] GB 15618—2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
GB 15618—2018 Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land [S]. (in Chinese)
- [15] HJ 557—2010 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法[S].
HJ 557—2010 Solid waste-Extraction procedure for leaching toxicity-Horizontal vibration method[S]. (in Chinese)
- [16] HJ/T 299—2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法[S].
HJ/T 299—2007 Solid waste-Extraction procedure for leaching toxicity-Sulphuric acid & nitric acid method[S].

- (in Chinese)
- [17] GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S].
GB 3838—2002 Environmental quality standards for surface water[S]. (in Chinese)
- [18] GB/T 14848—2017 地下水质量标准[S].
GB/T 14848—2017 Standard for groundwater quality [S]. (in Chinese)
- [19] Chen Q Y, Tyrer M, Hills C D, et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review[J]. *Waste Management*, 2009, 29(1): 390-403.
- [20] Kogbara R B, Al-Tabbaa A. Mechanical and leaching behaviour of slag-cement and lime-activated slag stabilised/solidified contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(11): 2325-2335.
- [21] Stone M. Cross-validatory choice and assessment of statistical predictions[J]. *Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology*, 1974, 36(2): 111-133.
- [22] Cornelis G, Johnson C A, van Gerven T, et al. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: a review[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(5): 955-976.
- [23] Chen Y T, Yuan Q, Zhu Z Y, et al. Immobilization of arsenic wastes and retardation effect on cement hydration: experimental and molecular dynamic analysis[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2025, 108(3): e20240.
- [24] Wang D Q, Wang Q. Clarifying and quantifying the immobilization capacity of cement pastes on heavy metals [J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 161: 106945.
- [25] Gao W, Ni W, Zhang Y Y, et al. Investigation into the semi-dynamic leaching characteristics of arsenic and antimony from solidified/stabilized tailings using metallurgical slag-based binders[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120992.
- [26] Guo B L, Sasaki K, Hirajima T. Selenite and selenate uptaken in ettringite: Immobilization mechanisms, coordination chemistry, and insights from structure[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100: 166-175.
- [27] Zhao Y L, Sun Y, Guo Z B, et al. First-principles investigations of arsenate doping into the ettringite lattice[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 419: 138266.
- [28] Guo B, Liu B, Yang J, et al. The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 193: 410-422.
- [29] Hu N, Chen G, Chen Y H, et al. Cement and zeolite stabilization/solidification of heavy metal-contaminated sediments: 841-Day leaching characteristics, mechanisms, and microstructure[J]. *Waste Management*, 2024, 190: 306-317.
- [30] Liu Y K, Chen Q S, Dalconi M C, et al. Retention of phosphorus and fluorine in phosphogypsum for cemented paste backfill: Experimental and numerical simulation studies[J]. *Environmental Research*, 2022, 214: 113775.
- (编辑 XXX)