

许金辉,邵龙义,侯海海,等. 磷石膏综合利用背景下的环境影响研究现状[J]. 矿业科学学报,2023,8(1):115-126. DOI:10.19606/j.cnki.jmst.2023.01.011

Xu Jinhui,Shao Longyi,Hou Haihai,et al. Review of environmental impact of comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. Journal of Mining Science and Technology,2023,8(1):115-126. DOI:10.19606/j.cnki.jmst.2023.01.011

磷石膏综合利用背景下的环境影响研究现状

许金辉¹,邵龙义¹,侯海海²,李金娟³,刘君霞⁴,黄曼¹,王秀英⁴,鲁静¹

1. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083;

2. 辽宁工程技术大学矿业学院,辽宁阜新 123000;

3. 贵州大学资源与环境工程学院,贵州贵阳 550025;

4. 中国循环经济协会,北京 100083

摘要:磷石膏是湿法制磷酸产生的一种工业固体废弃物。虽然磷石膏利用率逐年上升,但是消耗量有限,现阶段依然以堆存的方式来处理,不仅会侵占土地资源,还会造成严重的环境污染。本文综述了国内磷石膏的排放和综合利用现状,分析了磷石膏堆存过程中对环境的影响,主要表现在:①氟化氢气体、放射性核素、纳米颗粒吸附重金属元素以及温室效应等引起的大气环境影响;②水体酸碱度变化、水体重金属含量异常、浮游植物的生存环境和海洋磷循环失衡;③土壤酸碱度变化和土壤重金属元素含量异常造成的土壤环境影响。基于资源节约与环保的原则,考虑现阶段磷石膏综合利用和处理现状,磷石膏处置方式的技术革新、磷石膏堆场污染物排放的监测与评价、磷石膏堆场环境毒理学效应的研究是今后的研究重点。

关键词:磷石膏;综合利用;大气环境影响;水环境影响;土壤环境影响;毒理学效应

中图分类号:P 631.4

文献标志码:A

文章编号:2096-2193(2023)01-0115-12

Review of environmental impact of comprehensive utilization of phosphogypsum

Xu Jinhui¹,Shao Longyi¹,Hou Haihai²,Li Jinjuan³,Liu Junxia⁴,Huang Man¹,Wang Xiuying⁴,Lu Jing¹

1. School of Geoscience and Surveying Engineering,China University of Mining and Technology-Beijing,Beijing 100083,China;

2. School of Mines,Liaoning Technical University,Fuxin Liaoning 123000,China;

3. College of Resources and Environmental Engineering,Guizhou University,Guiyang Guizhou 550025,China;

4. China Circular Economy Association,Beijing 100083,China

Abstract:Phosphogypsum is a kind of industrial solid waste produced by wet phosphoric acid. Although there is an increase in the utilization rate of phosphogypsum,its consumption is limited. At present,it is still treated through accumulation,which will not only occupy land resources,but also causes serious environmental pollution. This paper reviews the discharge and comprehensive utilization of phosphogypsum in China,and analyzes the environmental impact of phosphogypsum,which is mainly manifested in the

收稿日期:2022-05-18 修回日期:2022-06-11

基金项目:国家自然科学基金(42075107);国家自然科学基金(U1612442);中国矿业大学(北京)越崎杰出学者(A类);国家固废资源化专项(2018YFC1903600)

作者简介:许金辉(1997—),男,河南驻马店人,硕士研究生,主要从事资源与环境等方面的研究工作。Tel:18641878532,E-mail:1132921203@qq.com

通信作者:邵龙义(1964—),男,河南灵宝人,教授,博士生导师,主要从事地质学、矿业工程、环境科学与资源利用等方面的研究工作。Tel:13910766961,E-mail:ShaoL@cumt.edu.cn

storage process: ①The atmospheric influence induced by hydrogen fluoride gas, radionuclides, heavy metal elements adsorbed by nanoparticles and the greenhouse effect; ②The variation of water pH, the abnormality of heavy metal content, the living environment of phytoplankton and the imbalance of Marine phosphorus cycle; ③Influence of soil pH and heavy metal content on soil environment. For the purpose of resource conservation and environmental protection, considering the current situation of comprehensive utilization and treatment of phosphogypsum, the technical innovation of phosphogypsum disposal, the monitoring and evaluation of pollutant discharge from phosphogypsum storage sites, and the study of environmental toxicological effects of phosphogypsum storage sites should be the focus of future research.

Key words: phosphogypsum; comprehensive utilization; atmospheric environmental impact; water environmental impact; soil environmental impact; toxicological effects

磷石膏是湿法制磷酸时排放的工业固体废弃物。目前世界上的磷酸生产主要采用浓硫酸分解磷矿的湿法工艺,该方法会排放出大量的磷石膏副产品,每生产 1 t 磷酸就会排放/产生 4 ~ 5 t 的磷石膏^[1]。磷石膏的主要成分为二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),还含有磷、氟、钙、镁的磷酸盐和硅酸盐,以及少量重金属和放射性物质。国内磷石膏年产量基本保持在 76 Mt 左右,利用率低于 40%^[2-3],现阶段磷石膏主要以堆存为主^[4]。

目前国内对磷石膏的综合应用领域涉及建筑学、化学工程与技术、农业资源与利用三大领域^[5]。在建筑学领域,磷石膏主要被用来制作建筑材料^[6-7]和土工建设^[8-9],用于缓解建筑材料紧缺;在化学工程与技术领域,磷石膏主要被用来制作化工原料^[10-11],用于生产建设;在农业资源与利用领域,磷石膏主要用于改良土壤^[12-13],提高农作物产量。

相对来说,磷石膏堆体对环境影响的研究则比较少见^[14],对磷石膏堆体的毒理学效应和对人体健康危害的研究更为少见。目前,磷石膏堆场周围发现了水质的改变^[15]、大气中有毒气体含量异常^[16]、土壤重金属含量异常^[17]等环境问题。不仅如此,在磷石膏堆场周围活动的人体患病的风险较高^[18]。因此,在提高磷石膏综合利用率的同时,还应该对磷石膏的环境效应以及毒理学效应进行研究,为减少或消除磷石膏堆体对环境和人体健康的损害提供科学依据。

本文在分析磷石膏排放利用现状的基础上,先对磷石膏物理化学特征及其分析方法进行介绍,进而从大气环境、水环境、土壤、人体健康效应以及生态修复等角度探讨了磷石膏堆存过程中带来的环境问题及相应的健康风险,并介绍了可用于磷石膏毒理学效应研究的方法,最后对磷石膏堆场的环境

效应的未来研究方向进行了展望。

1 磷石膏在国内的综合利用现状

我国是磷石膏第二生产大国。根据中国建筑材料协会统计结果,国内 2010—2020 年磷石膏年均产量超过 60 Mt(图 1),其中 2015 年磷石膏产量达到了历史最高峰(80 Mt)^[2]，“十三五”规划之后,磷石膏产量虽有所下降,但是仍保持在 75 Mt 左右。“十四五”规划进一步指出,磷化工行业要以供给侧结构性改革为引领,进一步去产能、调结构,减少工业固体废弃物磷石膏的排放和堆存。据磷化工行业报道,2021 年国内磷石膏产量超过 50 Mt,但相比“十三五”期间(2016—2020 年)磷石膏产量有所下降(图 1),综合利用率有所提高。

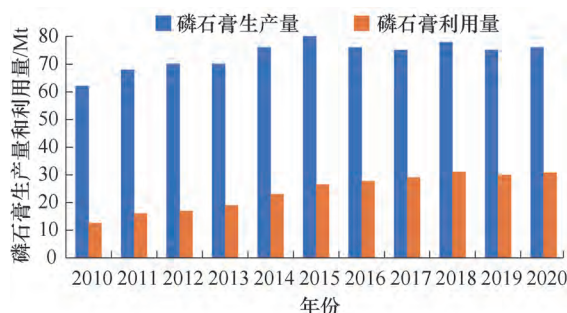


图 1 中国 2010—2020 年磷石膏利用情况

Fig. 1 Phosphogypsum utilization in China from 2010 to 2020

磷石膏的分布与磷矿资源的分布关系密切。国内磷矿资源较为丰富,主要集中分布在长江流域附近,其中湖北、贵州、云南、四川 4 省磷矿石和磷肥产量分别占长江经济带产量的 96.7% 和 90.8%^[3],相应地磷石膏在长江流域分布广泛^[4]。

由长江流域磷石膏产量的利用情况调研可知,贵州省和安徽省利用率较高^[19-20]。贵州省通过两种方式使得磷石膏的综合利用率达到

99.22%^[19];一是政府编制鼓励政策及标准;二是企业主动引领示范。安徽省因地理位置优越,具有较大的市场,再加之产量较少,因此综合利用率较高^[20]。四川省和湖北省 2020 年的磷石膏综合利用率分别为 46.4% 和 29.3%^[21],仅次于贵州省和安徽省,随着两地磷石膏综合利用政策的出台,2021 年两省的磷石膏综合利用率得到了很大的提升。相比之下,云南省的磷石膏综合利用率较低^[22],磷石膏综合利用主要与矿山生态修复(矿坑充填)相关,后续有望提高综合利用率。其他省份磷石膏产量尚不明确,后续研究有望统计完善。

长江经济带是我国生态优先绿色发展主战场、畅通国内国际双循环主动脉、引领经济高质量发展主力军,磷石膏的堆存量且利用率不高,无疑给长江经济带的生态环境带来严重挑战。

磷石膏作为工业固体废弃物,综合利用领域分布在建筑材料、土工建材、化工原料、农业生产等(表 1)。

表 1 磷石膏综合利用领域	
Table 1 Comprehensive utilization of phosphogypsum	
综合利用领域	应用方式
建筑材料	石膏砌块、石膏板、水泥砂浆、石膏粉、高强石膏等
土工建材	路基材料、免烧磷石膏砖、胶凝材料、防水材料、吸音材料等
化工原料	硫酸、硫酸钾、硫酸铵、硫酸钙晶须、缓凝剂等
农业生产	土壤改良剂、钙肥、钾肥、磷肥、硅肥等
其他	提取稀土元素、矿井填充材料、装饰材料、玻璃陶瓷材料等

在建筑材料领域,磷石膏主要被用来制作石膏砌块、石膏板、水泥砂浆、石膏粉、高强石膏等^[6-7];在土工建材领域,可用来制路基材料、免烧磷石膏砖、胶凝材料、防水材料、吸音材料等^[8-9];在化工领域,磷石膏可以被用来制硫酸、硫酸钾、硫酸铵、硫酸钙晶须和缓凝剂等^[10-11];在农业生产领域,可用来制土壤改良剂、钙肥、钾肥、磷肥、硅肥等^[12-13];此外,磷石膏也可用来提取稀土元素、作为矿井填充材料,也可制装饰材料、玻璃陶瓷材料等^[23-24]。

磷石膏除被综合利用外,剩余的磷石膏处理方式目前有 4 种:① 向海洋倾倒;② 堆存于磷矿开采地;③ 湿贮藏,即通过重力作用使磷石膏料浆排水固结,再构筑子坝形成渣库;④ 干贮藏,即在堆场

区使用机械方法将磷石膏料浆脱水,再通过转运机械、车辆送至场区堆存,形成磷石膏堆。

2 磷石膏物理化学特征及分析方法

磷石膏的物理特征及化学组成是影响磷石膏环境行为的重要因素。本文分析了磷石膏的物理和化学特征,并介绍针对磷石膏矿物组成的分析方法。

2.1 磷石膏物理和化学特征

磷石膏的物理性质主要包括颜色、物质组成、颗粒大小、密度等。磷石膏外观颜色主要受杂质影响,一般呈黄白色、浅灰白色或黑灰色,陈化后呈灰白色。磷石膏的成分复杂,主要成分为二水硫酸钙,还含有磷、氟、钙、镁的磷酸盐和硅酸盐,以及少量重金属和放射性物质。磷石膏颗粒粒径 0.005 ~ 0.2 mm^[25],但大部分粒径集中在 0.04 ~ 0.075 mm^[26],属于粉砂级的范畴,相对密度为 2.22 ~ 2.37 g/cm³,容重一般在 1.40 ~ 1.85 g/cm³。磷石膏晶体有板状、针状、致密和多晶核 4 种形态^[27]。此外,与天然石膏相比,磷石膏具有胶结性能差、黏性强、流动性弱、结构疏松等特点。

磷石膏的化学性质主要包括化学组成、酸性、元素组成等。磷石膏除了主要成分 CaSO₄ · 2H₂O 之外,还含有可溶和难溶性的杂质,依此可以将其划分为磷酸和磷酸盐、氟化物、有机物、放射性元素和重金属元素。每种杂质在磷石膏中的主要存在形式,见表 2。

表 2 磷石膏中的杂质类别及主要存在形式			
Table 2 Types and forms of impurities in phosphogypsum			
杂质类别	主要存在形式	溶解能力	参考文献
磷酸、磷酸盐	H ₃ PO ₄ 、H ₂ PO ₄ ⁻ 、HPO ₄ ²⁻	可溶	文献[28]
	磷灰石、磷酸盐络合物	难溶	
氟化物	NaF、F ⁻	可溶	
	CaF ₂ 、CaSiF ₆ 、Na ₂ SiF ₆	难溶	
有机物	植物有机质、有机添加剂	难溶	文献[29]
放射性元素	镭、钍等	难溶	
重金属元素	铬、锌、铜、铅、砷、汞等	难溶	

磷石膏中因含有未反应的硫酸和残余磷酸或氢氟酸,所以其呈酸性,pH 值在 2 ~ 6^[30]。此外,由于磷石膏中的磷、氟、硫、钙、铅、铜、铬、锌等元素较为富集,所以磷石膏堆场中的常量和微量元素含量相对于地壳平均含量有明显异常(表 3 和表 4)。在常量元素中,硫、钙和磷的质量分数最高,分别为 44.45%、28.98% 和 2.98%,钠和镁的质量分数相

对较低,分别为 0.3% 和 0.12%;在微量元素中,铜、铅、锌和氟的质量含量远远高于地壳平均质量含量,分别为 82.81 μg/g、204.29 μg/g、270 μg/g 和 2.245 μg/g。这些常量和微量元素的异常,不仅给磷石膏堆场附近的环境带来威胁,也给附近居民健康安全带来隐患。

表 3 不同磷肥工厂磷石膏样品的常量元素质量分数
Table 3 Major elements of phosphogypsum samples from different phosphate fertilizer factories %

常量元素	Si	Al	Ca	Mg	S	P	Na	K	Mn	Ti	C	数据来源
广西柳州某化工厂	8.640	1.920	28.980	0.120	44.450	2.980	0.300	0.580	0.010	0.090	0.230	文献[31]
云南化工	—	0.090	21.240	0.040	15.430	0.240	—	0.040	—	—	0.040	文献[32]
地壳平均质量分数	31.000	4.100	2.600	1.500	0.006	0.030	1.210	1.200	0.080	0.400	0.030	文献[33]

表 4 不同磷肥工厂磷石膏样品的微量元素质量含量
Table 4 Trace elements of phosphogypsum samples from different phosphate fertilizer factories μg/g

微量元素	Pb	Cu	Cd	Ni	Sr	Zn	As	U	Cr	Fe	F	数据来源
广西柳州某化工厂	82.81	24.72	1.48	—	469.71	270.00	—	3.42	12.99	10.7	2.24	文献[31]
江西省贵溪六国化肥厂	35.95	204.29	0.35	10.25	—	—	—	—	24.66	—	—	文献[34]
湖北楚星化工	4.70	—	0.05	—	—	—	2.00	—	16.00	—	0.39	文献[35]
湖北东圣化工	19.00	—	0.15	—	—	—	4.50	—	30.00	—	0.80	
湖北兴发化工	13.20	—	0.04	—	—	—	4.40	—	17.00	—	1.79	
湖北鄂中化工	12.60	—	0.04	—	—	—	3.10	—	11.00	—	0.01	
地壳平均含量	17.00	28.00	0.09	47.00	320.00	67.00	3.00	21.00	100.00	1.80	0.06	文献[33]

2.2 磷石膏物理和化学分析方法

2.2.1 磷石膏矿物组成及物相的分析方法

研究堆场磷石膏矿物的物质组成(物质的相、离子含量、重金属元素和稀土元素等),可以使用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、拉曼光谱、穆斯堡尔光谱等分析方法。XRD 可用于研究磷石膏堆场中矿物成分及纳米颗粒污染物,检出限往往很高(样本丰度高于 5%),而 FTIR、拉曼光谱和穆斯堡尔光谱可以用来检测样品丰度低于 5% 的相,弥补 XRD 检出限相对较高的缺点。

2.2.2 磷石膏化学成分的分析方法

X 射线荧光光谱分析(XRF)、电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)、X 射线光电子能谱分析(XPS)、电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-MS)可用于定性和定量分析样品中的稀土元素与重金属元素。

XRF 和 ICP-AES 能实现多种元素同时测定。

XRF 对轻元素的灵敏度较低,容易受相互元素和叠加峰的干扰;ICP-AES 的光谱谱线数量巨大(50 000 多条),在检测样品中某些含量较低的元素时,各种分子粒子(如 OH)的谱峰或谱带,会影响其实际检出限(165~800 nm)。而 XPS 和 ICP-MS 具有多元素同时分析、灵敏度高、超痕量检测限、较少干扰、稳定性好、线性范围宽等优点,应用于研究磷石膏中的化学成分^[36],能够有效弥补 XRF 和 ICP-AES 的不足。

3 磷石膏对环境的影响

磷石膏通过影响海水质量、饮用水质量、空气质量、生物数量、微生物量和土壤质量等,对大气环境、水环境以及土壤环境产生影响^[37],并最终对人体健康产生负面影响。本文将从大气环境、水环境和土壤环境 3 个方面来探讨磷石膏堆存过程中带来的环境影响(表 5)。

表 5 磷石膏堆存过程对大气环境、水环境、土壤环境的影响

Table 5 The effects of phosphogypsum storage process on atmospheric environment, water environment and soil environment

影响	影响途径	影响现象或危害
大气环境	氟化氢气体	磷石膏堆场大气中氟化氢气体指标异常
	放射性元素	磷石膏堆场附近气溶胶粒子放射性增加
	纳米颗粒	纳米颗粒吸附稀土元素、重金属元素和放射性元素
	温室效应	污水厂挥发物检测出 PH_3 , PH_3 竞争($\cdot\text{OH}$), CH_4 滞留, 导致温室效应
水环境	水体酸碱度	磷石膏堆场海岸附近海域 pH 值降低; 珊瑚礁破坏
	重金属离子	磷石膏堆场附近海域锌污染; 磷矿中镉元素流入海洋造成镉污染
	水体浮游植物的生长	水体富营养化, 浮游植物爆发; 珊瑚大量死亡
	海洋磷循环	海洋磷含量异常
土壤环境	土壤矿物质、酸碱性、有机质含量、微生物含量和土壤肥力	磷石膏浸出液呈强酸性; 影响固氮菌的活性; 土壤结构性变差、黏重, 土壤水、气、热不协调
	土壤重金属含量	土壤重金属锌、砷、铜、铅、镉、汞超标
	农作物污染	蔬菜中富集铀元素等; 影响植物染色体

3.1 对大气环境的影响

3.1.1 氟化氢气体对大气环境的影响

氟化氢(HF)气体是一种对大气有害的毒性气体。有研究^[16]在磷石膏堆场检测出 HF 含量异常,并且夏季释放量多。基于 HF 较高的溶解度(与水任意比例混溶),降水是大气中 HF 去除的主要方式^[38],但是大气中的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 等离子具有比 HF 更强的竞争水分能力,导致 HF 在空气中停留时间在 3.5 d 左右^[16],造成 HF 在大气中的滞留隐患。因此,应当严格封存磷石膏,以保护磷石膏堆场附近居民的正常生活。

3.1.2 放射性元素对大气环境的影响

放射性元素浓度异常会严重影响大气环境质量。研究表明,磷石膏堆场附近的气溶胶粒子的放射性较其他地区显著增加^[39]。磷石膏向海洋倾倒后,导致海洋重金属和天然放射性元素(如铀元素)含量的增加^[40]。此外,磷石膏堆场中的镭 226(^{226}Ra)相对富集,质量浓度为 (980.0 ± 250.9) Bq/kg^[41]。磷石膏堆场附近大气中这些放射性元素含量的增加,在一定程度上提高了人体患病的风险。

3.1.3 纳米颗粒吸附作用对大气环境的影响

磷石膏中的纳米矿物颗粒具有吸附性,能吸附重金属和非重金属离子^[42],从而对大气环境造成污染。研究表明,磷石膏中的纳米颗粒来源于磷矿原料和废弃物中的残留物,纳米颗粒吸附有毒有害元素后,能通过风沙重新悬浮在大气中^[33],影响大气环境的质量。此外,磷石膏在进出口过程中,也会增大纳米矿物颗粒吸附重金属元素在全球扩散的风险(图 2)^[43]。

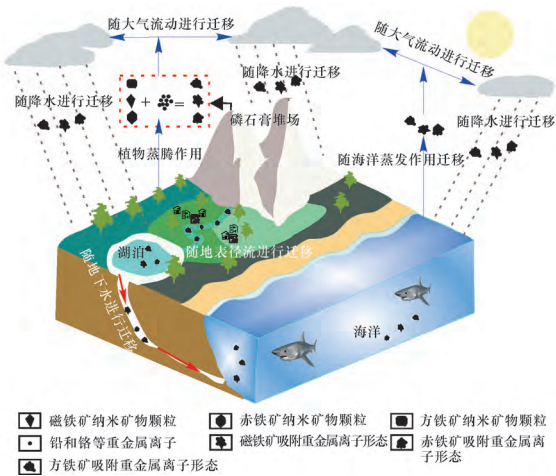


图 2 磷石膏堆场纳米矿物颗粒吸附重金属离子迁移示意图

Fig. 2 Diagram showing transport pass ways of heavy metal ions adsorbed by nano-mineral particles in phosphogypsum yard

3.1.4 磷化氢气体对大气环境的影响

磷石膏暴露在地表可由微生物还原磷酸盐产生磷化氢气体(PH_3)^[44],而 PH_3 滞留在大气中可导致温室效应^[45]。在阳光照射条件下,紫外线诱导大气中的臭氧发生光解作用,产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)可以使 PH_3 分子中 P—H 键断裂,进而导致其氧化^[46],这一反应过程会导致大气中 $\cdot\text{OH}$ 的不断消耗。大气中的 CH_4 类温室气体主要是依靠 $\cdot\text{OH}$ 的氧化作用($\text{CH}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$)而得到清除, PH_3 的存在会与 CH_4 竞争消耗大量 $\cdot\text{OH}$,使得 CH_4 温室气体的清除率降低,从而延长 CH_4 在大气中的停留时间,间

接引发温室效应^[47]。

3.2 对水环境的影响

3.2.1 对水体酸碱度的影响

磷石膏堆存过程中会改变附近水体的酸碱度。正常的海洋表层海水的酸碱度约为 8.2, 低于这个值会影响海洋生物生存^[48]。研究发现, 有磷石膏堆存地区附近的海域具有 pH 值偏低的特点^[15] (表 6)。在 pH 值正常情况下, 珊瑚会固定 CO_3^{2-} , 促进碳酸盐矿物 (珊瑚礁等) 的形成^[49]。但是磷石膏倾倒入海, 海水的 pH 值会降低, 抑制海洋生物生长发育的能力, 进而影响海洋生态环境。

表 6 加贝斯湾和杰尔巴岛水体情况对比
Table 6 Comparison of water quality between Gabes and Djerba

地区	加贝斯湾 (Gabes)	杰尔巴岛 (Djerba)
pH 值	6.2 ~ 7.9	7.7 ~ 7.9
生物多样性	直径数厘米的结核覆盖海底	双壳类、钙质藻类、腹足类和苔藓虫
沉积物粒度	含量较多的硅屑颗粒 (如石英)	砂质和生物碎屑组成, 由于机械侵蚀, 生物碎屑保存状态和形状较差

注: 修改自文献^[15]。

3.2.2 重金属对水体质量的影响

海洋中重金属的污染已得到相关学者证实^[50]。有研究表明, 磷石膏堆场附近海域存在锌化合物异常^[51]。此外, 在对磷石膏堆场进行调查研究时, 检测到镉元素异常^[40]。由于磷石膏在海水中具有较高的溶解度^[52], 并且洋流能促进这些重金属元素的扩散, 因此, 磷石膏向海洋倾倒和堆存过程中, 其中的重金属元素会扩散至附近的水体, 提高了磷石膏堆场附近水体被重金属污染的风险。

3.2.3 对水体浮游植物的影响

磷石膏能影响水体浮游植物的生存环境。作为一种营养物质, 磷是初级生产者的限制因素, 磷元素的富集会引发水体富营养化^[53]。研究表明, 虽然适量磷化氢气体能显著刺激并促进藻类植物生长^[54], 但是过量磷化氢会抑制植物生长, 此结论可以从有磷石膏堆场比无磷石膏堆场生物多样性丰富得到证实 (表 6)^[55], 磷石膏堆场附近水域高频次的浮游植物爆发事件, 也从另一方面证实了其对水体生态的破坏。

3.2.4 对磷循环的影响

地球上的磷循环分为 6 个过程: 地表岩石释放磷→磷经搬运进入海洋→磷发生沉积埋藏→磷随

洋壳扩张俯冲进入地幔→磷随岩浆活动进入地壳→磷随构造运动进入地表岩石^[56]。由于磷石膏在海水中的溶解度较高 (约 4.1 g/L)^[57], 磷石膏向海洋倾倒后, 导致海洋磷输入量大于磷输出量, 破坏了地球磷循环的动态平衡。

3.3 对土壤环境的影响

3.3.1 对土壤酸碱性、微生物含量、有机质含量、矿物质和土壤肥力的影响

磷石膏对土壤酸碱性、微生物含量、有机质含量、土壤肥力、土壤质地和结构有不同程度的影响。经测定, 磷石膏附近土壤浸出液 pH 值为 3.7^[58], 属于强酸性土壤。土壤中的细菌和放线菌适宜在中性或偏碱性的环境下生存, 而土壤的 pH 值过高和过低都会影响微生物的活性^[59]。在磷石膏堆场附近土壤中, 由于微生物活性的降低, 从而导致土壤结构性变差、黏重, 土壤水、气、热不协调^[60], 土壤有机质富集, 保肥、供肥能力也会相应降低。

3.3.2 对土壤重金属元素含量的影响

磷石膏堆场能够影响土壤重金属元素浓度。研究表明, 磷石膏堆场周围旱作土 Cd 平均含量 1.22 mg/kg, 超过土壤质量三级标准^[17]; 磷石膏堆场附近水作土 Cd 含量在 1.76 ~ 8.65 mg/kg, 为正常土壤的 2.01 ~ 6.04 倍 (表 7)^[61]; 磷石膏堆场 50 m 范围内重金属元素铬元素和砷元素超过《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB 15618—2018) 所规定限值的 1.15 和 0.14 倍^[29]。因此, 应当加强磷石膏堆场附近土壤重金属监测与管理。

表 7 地表水重金属质量含量标准
Table 7 Surface water heavy metal content standard

	重金属质量含量/(mg · L ⁻¹)						
	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	As	Hg
地表水环境							
质量Ⅲ类标准	≤1.0	≤1.0	≤0.05	≤0.05	≤0.005	≤0.05	≤0.0001
地表水环境							
质量Ⅴ类标准	≤1.0	≤2.0	≤0.1	≤0.1	≤0.01	≤0.1	≤0.001
地表水灌溉							
水质标准	≤1.0	≤2.0	≤0.1	≤0.1	≤0.005	≤0.05	≤0.001
一类(水作)							
地表水灌溉							
水质标准	—	—	—	—	—	≤0.1	—
二类(旱作)							

注: 据《地表水环境质量标准》(GB3838—2002) 及《农田灌溉水质标准》(GB5084—92)。

3.3.3 磷石膏导致的土壤变化与农作物的关系

磷石膏通过改变土壤质量,影响农作物的生长发育和农作物食用安全。多数农作物适合在中性或微酸性土壤中生长,磷石膏堆场附近土壤变酸,一方面能影响植物的染色体^[16],抑制植物生长发育;另一方面植物吸附土壤中的砷、铅等元素^[62],造成农作物食用安全隐患。

此外,虽然在磷石膏表面铺以土壤和栽种植被可以用来生态修复(图3),但是生态修复后的地区土壤中²²⁶Ra 浓度偏高^[63],渗滤液特征污染物以总磷、 SO_4^{2-} 、 F^- 为主^[64]。在磷石膏长期堆存情况下,农作物会富集重金属元素,间接影响人体健康。



图3 四川德阳磷石膏生态修复现状

Fig. 3 Ecological restoration status of phosphogypsum in Deyang, Sichuan province

因此,在磷石膏堆存过程中,一方面由于日晒和风化,产生有毒有害的磷化氢、氟化氢和放射性核素,影响了大气环境;另一方面,经雨淋和分解,产生大量酸性水或携带重金属离子,其下渗损害地下水水质,外流影响地表水,倾倒入海影响海洋水质。此外,这些有毒的气体 and 受污染的水质使周围土壤酸化、树木落叶和庄稼减产,进而影响人体健康问题。

4 磷石膏毒理学效应的研究方法

对磷石膏的毒理学效应研究方法有多种,下面重点介绍体外方法、活体方法以及流行病学调查方法。

4.1 体外研究方法

在磷石膏堆场中,氟化物会引起氟中毒^[65],纳米颗粒携带放射性元素可能引起人体健康疾病^[33],氟化氢及磷化氢气体会引起细胞溶血性贫血^[66]。这些效应一般可以通过体外毒理方法进行

评价,包括氟斑牙检测、尿氟检测、细胞凋亡实验、质粒 DNA 损伤实验、红细胞溶血实验。

氟斑牙检测主要是检查牙齿唇颊面牙釉质损害状况,主要通过牙齿的颜色、病变形状、病变范围作为诊断依据,分为轻度、中度和重度3种^[67];尿氟的正常范围值为0.272~2.16 mg/L,高于2.16 mg/L为氟中毒,可以通过仪器检测尿液得出结果^[68],该方法具有结果输出快、便携的优点,但是对于代谢因素引起的数值异常存在干扰性;细胞凋亡实验通过待测物质诱发细胞凋亡,从而获取待测物质的损伤性,细胞凋亡实验结果表明,细胞染氟对细胞的病理损伤有所加重^[69];质粒 DNA 损伤实验评价法可以很好地研究磷石膏堆场中纳米颗粒引起的人体健康危害,该方法可以通过较少的样品就可以定量评价颗粒物对 DNA 的损伤作用,从而获得大气颗粒物的生物活性^[70];红细胞溶血实验是一种研究溶血性贫血的病因诊断的体外方法^[71],可划分为无刺激性、微刺激性、轻刺激性、刺激性和严重刺激性5个级别^[72],此方法可用于研究磷石膏堆场排放的毒性气体对红细胞的破坏。

4.2 活体研究方法

活体研究主要以人或动物体作为实验对象。磷石膏在堆存过程中,其浸出液中非重金属类污染物包括总磷、氟化物和重金属类污染物^[64],其中氟离子含量较高。人体每日从环境中摄取氟的量按体重应为4~6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,超过或低于这个值均会引发人体健康问题。研究表明,HF 质量浓度较低时能强烈刺激呼吸道,进而引发哮喘症状^[73],当 HF 达到血液扩散至组织和骨骼中可导致氟中毒^[74]。由于其毒性和不良影响,世界卫生组织建议 HF 质量浓度不超过1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[16]。土壤中的微生物可分解磷石膏堆场中的磷酸盐,产生磷化氢气体。当空气中的磷化氢质量浓度达到10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,人体会出现中毒症状,成年人暴露在质量浓度为50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、时间在0.5~1 h的环境下,就会有致死风险^[75]。

磷石膏堆场的渗滤液毒性研究可通过动物进行生态毒理学测试来进行。研究表明,磷石膏浸出液中的重金属类污染物和非重金属类污染物的毒性较强,主要表现在破坏斑马鱼体内抗氧化酶系统,并且引起斑马鱼肝脏和腮组织病变^[58]。通过此类实验可以安全有效地检测磷石膏堆存过程中浸出液带来毒性的大小,从而有效评估附近安全居住的环境指标。

4.3 流行病学调查研究方法

流行病学调查可以有效评估磷石膏堆场附近氟

化氢、放射性元素等给人体健康带来的损害程度。调查显示,在磷石膏堆场附近工作或者磷石膏作为建材使用时,人可能会吸入更多的放射性物质和重金属元素^[76],从而导致心脏、大脑和肺等器官疾病,严重者可以导致癌症。不仅如此,磷石膏堆场周围,哮喘发病率较高,其原因可能是受附近磷石膏堆场排放的氟化氢影响^[18]。另一项调查显示,在磷石膏堆场附近工人的脚指甲中含有²³⁸U,放射性元素可以通过吸入、口腔或者皮肤途径被人体吸收,甚至在细胞中积累^[77]。因此,在磷石膏堆场附近采用流行病学研究方法能直接获取磷石膏对人体健康带来的危害信息。

对于磷石膏毒理学效应,体外研究方法和活体研究方法具有方便快捷和精确度高的优点,虽短期内效果明显,但是长期研究存在局限性。流行病学调查法能够有效评估磷石膏堆场周围生物的健康状况,但是短期发病率较难监测。因此,交叉应用以上方法,能够有效监测并预防磷石膏对人体健康的危害。

5 展 望

磷石膏作为工业制磷酸的副产品,虽然利用途径呈现多元化特征,但是我国对磷石膏堆场的环境危害研究还处于起步阶段。目前,我国政府、企业、科研机构和民间团体的研究重心偏向磷石膏综合利用的技术和方法,而对于磷石膏大量堆存所带来的环境问题明显没有给予重视。

长江经济带作为磷石膏堆场分布的主要区域,针对资源综合利用不充分、污染治理与监管不力、环境污染和人体健康等问题,结合国家发展改革委联合十部门印发的《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》和工信部回复《关于创新体制机制,强化大宗工业固废综合利用的提案》等文件要求,本文提出磷石膏绿色发展应当以控制源头为根、以政策引领企业为本、以完善标准为准、以革新技术为方和以宣传引导为辅,共同促进磷石膏资源合理利用和绿色发展。

总体来说,今后针对磷石膏堆场的环境效应的研究应该聚焦在以下 6 个方面。

(1) 全国磷石膏堆存现状的区域量化普查。我国磷矿分布广泛,但是磷石膏堆场分布和磷石膏堆量在全国范围内的具体分布情况尚不明确,今后应注重调查研究。

(2) 加强对磷石膏堆场排放的氟化氢气体、放射性元素以及温室效应气体的监测。

(3) 加强对磷石膏堆存所引起的水体浮游生物爆发、水质富营养化、重金属元素异常和磷循环等问题的研究与治理。

(4) 磷石膏堆场附近土壤质量和农作物元素含量的监测,以及磷石膏堆存过程中的渗滤液的研究。

(5) 利用磷石膏填补采石场进行生态修复的潜在污染风险。

(6) 磷石膏的毒理学效应以及对人体健康影响研究。

参考文献

- [1] Yang L, Zhang Y S, Yan Y. Utilization of original phosphogypsum as raw material for the preparation of self-leveling mortar [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 127: 204-213.
- [2] 李逸晨. 石膏行业的发展现状及趋势[J]. 硫酸工业, 2019(11): 1-7, 13.
Li Yichen. Development status and trend of gypsum industry [J]. Sulphuric Acid Industry, 2019(11): 1-7, 13.
- [3] 贾晗, 刘军省, 焦森, 等. 长江经济带磷矿资源开发与生态保护现状分析及对策建议[J]. 中国矿业, 2021, 30(2): 67-72.
Jia Han, Liu Junxing, Jiao Sen, et al. Situation analysis and countermeasures of phosphate rock resources exploitation and ecological protection in Yangtze River Economic Belt [J]. China Mining Magazine, 2021, 30(2): 67-72.
- [4] 杨荣金, 张钰莹, 张乐, 等. 长江流域“三磷”综合整治“十四五”策略[J]. 生态经济, 2021, 37(3): 187-191, 206.
Yang Rongjin, Zhang Yuying, Zhang Le, et al. The strategy of comprehensive regulation of phosphate rock, phosphorus chemicals and phosphogypsum in the Yangtze River Basin during the 14th five-year plan period [J]. Ecological Economy, 2021, 37(3): 187-191, 206.
- [5] 马丽萍. 磷石膏资源化综合利用现状及思考[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(7): 5-9.
Ma Liping. Current situation and consideration of comprehensive utilization of phosphogypsum resources [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2019, 34(7): 5-9.
- [6] 国亚非, 赵泽阳, 张正虎, 等. 磷石膏的综合利用探讨[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2021(4): 4-7.
Guo Yafei, Zhao Zeyang, Zhang Zhenghu, et al. Study on comprehensive utilization of phosphogypsum [J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2021(4): 4-7.

- [7] 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.
- Zhang Lizhen, Zhang Yongxing, Zhang Xiufeng, et al. Research progress on resource utilization of phosphogypsum in China [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 14-18.
- [8] 吕伟,吴赤球,龚文辉,等. 改性磷石膏轻骨料在路基材料中的应用研究[J]. 混凝土与水泥制品,2022(6):82-86.
- Lyu Wei, Wu Chiqiu, Gong Wenhui, et al. Research on the application of modified phosphogypsum lightweight aggregate in subgrade materials[J]. China Concrete and Cement Products, 2022(6): 82-86.
- [9] 张立,胡修权,张晋,等. 工业固废耦合磷石膏制备胶凝材料试验[J]. 非金属矿,2022,45(2):33-37.
- Zhang Li, Hu Xiuquan, Zhang Jin, et al. Experiment on preparation of phosphogypsum cementitious materials with industrial waste[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(2): 33-37.
- [10] 何东升,张泽强,张汉泉,等. 磷石膏制取硫酸铵及其溶析结晶[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(3):12-15.
- He Dongsheng, Zhang Zeqiang, Zhang Hanquan, et al. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ production via reaction of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ and phosphogypsum [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(3): 12-15.
- [11] 黄旭,黄健,牛韵雅,等. 磷石膏制备的耐热半水硫酸钙晶须表面疏水改性研究[J]. 硅酸盐通报,2019,38(7):2021-2027.
- Huang Xu, Huang Jian, Niu Yunya, et al. Research on surface hydrophobic modification of heat-resistant calcium sulfate hemihydrate whisker prepared from phosphogypsum[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(7): 2021-2027.
- [12] 沈立莹. 红磷分公司磷石膏综合利用现状[J]. 硫酸工业,2014(1):49-51.
- Shen Liying. Current situation of comprehensive utilization of phosphogypsum in Honglin Branch [J]. Sulphuric Acid Industry, 2014(1): 49-51.
- [13] 黄宾,杜之方,张宜茂,等. 磷石膏在花生作物上的肥效试验总结[J]. 硫磷设计与粉体工程,2000(5):47-48.
- Huang Bin, Du Zhifang, Zhang Yimao, et al. Summary of experiment on fertilizer efficiency of phosphogypsum on peanut crops[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2000(5): 47-48.
- [14] 杨灿,黄升谋. 改性磷石膏对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能研究[J]. 湖北文理学院学报,2021,42(2):21-27.
- Yang Can, Huang Shengmou. Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ on modified phosphogypsum[J]. Journal of Hubei University of Arts and Science, 2021, 42(2): 21-27.
- [15] El Kateb A, Stalder C, Neururer C, et al. Correlation between pollution and decline of Scleractinian *Cladocora caespitosa* (Linnaeus, 1758) in the Gulf of Gabes[J]. Heliyon, 2016, 2(11): e00195.
- [16] Torres-Sánchez R, Sánchez-Rodas D, Sánchez de la Campa A M, et al. Hydrogen fluoride concentrations in ambient air of an urban area based on the emissions of a major phosphogypsum deposit (SW, Europe) [J]. Science of the Total Environment, 2020, 714: 136891.
- [17] 李佳宣,施泽明,唐瑞玲,等. 磷石膏堆场对周围农田土壤重金属含量的影响[J]. 中国非金属矿工业导刊,2010(5):52-55.
- Li Jiaxuan, Shi Zeming, Tang Ruiling, et al. Influence of phosphogypsum pile on the concentration of heavy metals in farming soil [J]. China Non-Metallic Minerals Industry, 2010(5): 52-55.
- [18] Alguacil J, Capelo R, García T, et al. Cumulative internal dose of uranium in workers close to phosphogypsum waste piles[J]. Epidemiology, 2009, 20(6): S170.
- [19] 曹阳. 贵州磷石膏综合利用率 99.22% [J]. 硫酸工业,2020(10):6.
- Cao Yang. The comprehensive utilization rate of Guizhou phosphogypsum is 99.22% [J]. Sulphuric Acid Industry, 2020(10): 6.
- [20] 孙亚敏. 安徽省一般工业固废处置利用现状及监管建议[J]. 安徽化工,2021,47(1):100-105.
- Sun Yamin. Current situation and supervision suggestion of general industrial solid waste utilization and disposal of Anhui Province [J]. Anhui Chemical Industry, 2021, 47(1): 100-105.
- [21] 崔荣政,白海丹,高永峰,等. 磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势[J]. 无机盐工业,2022,54(4):1-4.
- Cui Rongzheng, Bai Haidan, Gao Yongfeng, et al. Current situation of comprehensive utilization of phosphogypsum and its development trend of 14th Five-Year Plan [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(4): 1-4.
- [22] 李英翔,蒋太光,刘红. 云南省磷化工行业发展现状及绿色高质量发展建议[J]. 磷肥与复肥,2021,36(9):5-9.
- Li Yingxiang, Jiang Taiguang, Liu Hong. Development status and suggestions for green and high quality development of phosphorus chemical industry in Yunnan [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2021, 36(9): 5-9.

- [23] 齐卓,张建刚,苏向东. 磷石膏中稀土元素浸出研究进展[J]. 稀土,2022,43(2):12-19.
Qi Zhuo,Zhang Jiangang,Su Xiangdong. Research progress on leaching of rare earth elements in phosphogypsum[J]. Chinese Rare Earths,2022,43(2):12-19.
- [24] 李伟,李庆军. 远安县磷矿采空区和磷石膏尾矿库现状分析及处置对策[J]. 科技视界,2015(23):269-270.
Li Wei,Li Qingjun. Analysis and disposal of mined-out area and phosphogypsum tailings pond in Yuan'an County[J]. Science & Technology Vision,2015(23):269-270.
- [25] 杜婷婷,李志清,周应新,等. 水泥磷石膏稳定材料用于路面基层的探究[J]. 公路,2018,63(2):189-195.
Du Tingting,Li Zhiqing,Zhou Yingxin,et al. A study on the application of cement phosphogypsum stabilized material in pavement base[J]. Highway,2018,63(2):189-195.
- [26] 李荣巧,王转. 磷石膏的技术特性及其在半刚性基层中的应用[J]. 绿色环保建材,2018(5):145.
Li Rongqiao,Wang Zhuan. Technical characteristics of phosphogypsum and its application in semi-rigid base[J]. Green Environmental Protection Building Materials,2018(5):145.
- [27] 韩敏芳,王军伟,刘泽. 世界性的研究课题:磷石膏特性及开发前景[J]. 国外建材科技,2003,24(6):15-17.
Han Meifang,Wang Junwei,Liu Ze. World research topic: Characteristics and development prospect of phosphogypsum[J]. The World of Building Materials,2003,24(6):15-17.
- [28] 陈嘉康. 磷石膏填充灌浆料研究与工程应用[D]. 上海:上海交通大学,2017.
- [29] 兰玉书,石楷岐,杨刚,等. 磷石膏堆场周边水稻土重金属污染特征及稻米的人体健康风险分析[J]. 地球环境学报,2021,12(2):224-231.
Lan Yushu,Shi Guqi,Yang Gang,et al. Status of heavy metal pollution in paddy soil and human health risk assessment of rice around phosphogypsum yard[J]. Journal of Earth Environment,2021,12(2):224-231.
- [30] 何秉顺,田亚护,张平虎,等. 干堆磷石膏大型渣场设计概述[J]. 磷肥与复肥,2011,26(2):24-27.
He Bingshun,Tian Yahu,Zhang Pinghu,et al. Summary on designing the large-scale slag dump of dry stack phosphogypsum[J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2011,26(2):24-27.
- [31] 赵建华,杨祥,高士浩. 石膏矿物学分析及除杂研究[J]. 硫酸工业,2018(9):9-12,15.
Zhao Jianhua,Yang Xiang,Gao Shihao. Gypsum mineralogy analysis and impurity removal research[J]. Sulphuric Acid Industry,2018(9):9-12,15.
- [32] 朱鹏程,罗鸣坤,王国栋. 磷石膏脱硅柱浮选工艺研究[J]. 云南化工,2016,43(5):1-7.
Zhu Pengcheng,Luo Mingkun,Wang Guodong. Desilicification of phosphogypsum by column flotation process[J]. Yunnan Chemical Technology,2016,43(5):1-7.
- [33] Silva L F O,Hower J C,Dotto G L,et al. Nanoparticles from evaporite materials in Colombian coal mine drainages[J]. International Journal of Coal Geology,2020,230:103588.
- [34] 黄尧. 磷石膏堆场周边土壤重金属污染特征及磷石膏农用资源化研究[D]. 南昌:南昌大学,2017.
- [35] 余军,王磊,贺华明,等. 湖北省磷石膏综合利用与对策[J]. 资源环境与工程,2018,32(1):150-154.
Yu Jun,Wang Lei,He Huaming,et al. Comprehensive utilization and countermeasures of phosphogypsum in Hubei Province[J]. Resources Environment & Engineering,2018,32(1):150-154.
- [36] 唐明珠,王志英,王云山,等. EBSD-XPS 法分析磷石膏中杂质物相[J]. 光谱学与光谱分析,2022,42(1):136-140.
Tang Mingzhu,Wang Zhiying,Wang Yunshan,et al. Characterization of the impurity phases in phosphogypsum by the EBSD-XPS method[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2022,42(1):136-140.
- [37] Romero-Hermida M I,Flores-Alés V,Hurtado-Bermúdez S J,et al. Environmental impact of phosphogypsum-derived building materials[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health,2020,17(12):4248.
- [38] Lewandowska A,Falkowska L,Jóźwik J. Factors determining the fluctuation of fluoride concentrations in PM₁₀ aerosols in the urbanized coastal area of the Baltic Sea(Gdynia,Poland)[J]. Environmental Science and Pollution Research International,2013,20(9):6109-6118.
- [39] Borrego E,Mas J L,Martín J E,et al. Radioactivity levels in aerosol particles surrounding a large TENORM waste repository after application of preliminary restoration work[J]. Science of the Total Environment,2007,377(1):27-35.
- [40] El Zrelli R,Courjault-Radé P,Rabaoui L,et al. Heavy metal contamination and ecological risk assessment in the surface sediments of the coastal area surrounding the industrial complex of Gabes City,Gulf of Gabes,SE Tunisia[J]. Marine Pollution Bulletin,2015,101(2):922-929.

- [41] Korany K A, Masoud A M, Rushdy O E, et al. Phosphate, phosphoric acid and phosphogypsum natural radioactivity and radiological hazards parameters [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, 329(1):391-399.
- [42] Wilke C M, Tong T Z, Gaillard J F, et al. Attenuation of microbial stress due to nano-Ag and nano-TiO₂ interactions under dark conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20):11302-11310.
- [43] 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.
- [44] Dévai I, Felföldy L, Wittner I, et al. Detection of phosphine; new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere[J]. *Nature*, 1988, 333:343-345.
- [45] Glindemann D, Edwards M, Schrems O. Phosphine and methylphosphine production by simulated lightning—a study for the volatile phosphorus cycle and cloud formation in the earth atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(39):6867-6874.
- [46] Gassmann G, Glindemann D. Phosphane (PH₃) in the biosphere [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1993, 32(5):761-763.
- [47] Hanrahan G, Salmassi T M, Khachikian C S, et al. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination [J]. *Talanta*, 2005, 66(2):435-444.
- [48] Gargouri D, Azri C, Serbaji M M, et al. Heavy metal concentrations in the surface marine sediments of Sfax Coast, Tunisia[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, 175(1-4):519-530.
- [49] McCulloch M, Falter J, Trotter J, et al. Coral resilience to ocean acidification and global warming through pH up-regulation [J]. *Nature Climate Change*, 2012, 2(8):623-627.
- [50] Messaoudi I, Deli T, Kessabi K, et al. Association of spinal deformities with heavy metal bioaccumulation in natural populations of grass goby, *Zosterisessor ophiocephalus* Pallas, 1811 from the Gulf of Gabès (Tunisia) [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 156(1-4):551-560.
- [51] El Zrelli R, Courjault-Radé P, Rabaoui L, et al. Heavy metal contamination and ecological risk assessment in the surface sediments of the coastal area surrounding the industrial complex of Gabes City, Gulf of Gabes, SE Tunisia[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(2):922-929.
- [52] Guo T, Malone R F, Rusch K A. Stabilized phosphogypsum; class C fly ash; Portland type II cement composites for potential marine application[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(19):3967-3973.
- [53] Cloern J E. Phytoplankton bloom dynamics in coastal ecosystems; a review with some general lessons from sustained investigation of San Francisco Bay, California [J]. *Reviews of Geophysics*, 1996, 34(2):127-168.
- [54] 冯志华. 海洋沉积物中磷化氢的分布、释放与转化研究[D]. 青岛:中国科学院研究生院(海洋研究所), 2008.
- [55] Ben Brahim M, Hamza A, Hannachi I, et al. Variability in the structure of epiphytic assemblages of *Posidonia oceanica* in relation to human interferences in the Gulf of Gabes, Tunisia [J]. *Marine Environmental Research*, 2010, 70(5):411-421.
- [56] 周强, 姜允斌, 郝记华, 等. 磷的生物地球化学循环研究进展 [J]. *高校地质学报*, 2021, 27(2):183-199.
- Zhou Qiang, Jiang Yunbin, Hao Jihua, et al. Advances in the study of biogeochemical cycles of phosphorus [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2021, 27(2):183-199.
- [57] Ruttenberg K C. The global phosphorus cycle[J]. // *Treatise on Geochemistry*, 2003(2):585-643.
- [58] 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 Rong, Wu Yonggui, Wang Xiaorui, et al. Acute toxicity and oxidative stress damage of phosphogypsum leachate to zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(3):1101-1110.
- [59] 李二云. 土壤酸碱性对植物生长的影响及其改良措施[J]. *现代农村科技*, 2012(6):48-48.
- Li Eryun. Effects of soil acidity and alkalinity on plant growth and improvement measures[J]. *Modern Rural Science and Technology*, 2012(6):48-48.
- [60] 于长毅. 酸雨的形成、危害及防治[J]. *环境保护与循环经济*, 2017, 37(9):42-44.
- Yu Changyi. Formation, harm and prevention of acid rain[J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2017, 37(9):42-44.
- [61] 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 Ping, Liu Jing, Zhu Jian, 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.
- [62] Enamorado S, Abril J M, Delgado A, et al. Implications for food safety of the uptake by tomato of 25 trace-elements from a phosphogypsum amended soil from SW Spain[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 122–131.
- [63] Papageorgiou F, Godelitsas A, Mertzimekis T J, et al. Environmental impact of phosphogypsum stockpile in remediated Schistos waste site (Piraeus, Greece) using a combination of γ -ray spectrometry with geographic information systems[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(3): 1–14.
- [64] 查学芳, 覃应机, 吴攀, 等. 磷石膏堆场渗漏影响下岩溶地下水地球化学过程[J]. *生态学杂志*, 2018, 37(6): 1708–1715.
- Zha Xuefang, Qin Yingji, Wu Pan, et al. Geochemical process of Karst groundwater as affected by the leakage of phosphogypsum stock dump[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(6): 1708–1715.
- [65] Lund K, Refsnes M, Ramis I, et al. Human exposure to hydrogen fluoride induces acute neutrophilic, eicosanoid, and antioxidant changes in nasal lavage fluid[J]. *Inhalation Toxicology*, 2002, 14(2): 119–132.
- [66] 陈飞, 肖国平. 附红细胞体病研究进展[J]. *检验检疫科学*, 2003, 13(4): 54–56.
- Chen Fei, Xiao Guoping. Advances in Eperythrosomal disease[J]. *Quality Safety Inspection and Testing*, 2003, 13(4): 54–56.
- [67] 韦艳, 谢春, 张华, 等. 雌激素与年龄对氟中毒影响的实验研究[J]. *中国地方病学杂志*, 2003, 22(5): 14–16.
- Wei Yan, Xie Chun, Zhang Hua, et al. The experimental study on the factors which impacting fluorosis[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2003, 22(5): 14–16.
- [68] 刘咏梅, 夏曙华, 邹文兵, 等. 低蛋白条件对燃煤型氟中毒雌鼠卵巢颗粒细胞的影响[J]. *环境与健康杂志*, 2017, 34(7): 648–652.
- Liu Yongmei, Xia Shuhua, Zhou Wenbing, et al. Effect of low protein condition on ovarian granulosa cells of female rats with coal-burning fluorosis[J]. *Journal of Environment and Health*, 2017, 34(7): 648–652.
- [69] Shao L Y, Hu Y, Shen R R, et al. Seasonal variation of particle-induced oxidative potential of airborne particulate matter in Beijing[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1152–1160.
- [70] 邵龙义, 宋晓焱, 郑继东. 煤矿区大气颗粒物及煤炭固体废物物理化学特征及生物活性研究[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [71] Zhang M Y, Shao L Y, Jones T, et al. Hemolysis of PM₁₀ on RBCs in vitro: an indoor air study in a coal-burning lung cancer epidemic area[J]. *Geoscience Frontiers*, 2022, 13(1): 101176.
- [72] 刘兴国, 白雯静, 田妮娜, 等. 不同红细胞溶血实验替代兔眼刺激性实验比较研究[J]. *科技视界*, 2019(32): 232–233, 216.
- Liu Xingguo, Bai Wenjing, Tian Nina, et al. A comparative study of different hemolysis experiments instead of rabbit eye stimulation experiments[J]. *Science & Technology Vision*, 2019(32): 232–233, 216.
- [73] Lund K, Refsnes M, Ramis I, et al. Human exposure to hydrogen fluoride induces acute neutrophilic, eicosanoid, and antioxidant changes in nasal lavage fluid[J]. *Inhalation Toxicology*, 2002, 14(2): 119–132.
- [74] Ozsvath D L. Fluoride and environmental health: a review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2009, 8(1): 59–79.
- [75] 龚镇. 化工百科全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 436–437.
- [76] Jović M, Stanković S. Human exposure to trace metals and possible public health risks via consumption of mussels *Mytilus galloprovincialis* from the Adriatic coastal area[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2014, 70: 241–251.
- [77] El Kateb A, Stalder C, Rüggeberg A, et al. Impact of industrial phosphate waste discharge on the marine environment in the Gulf of Gabes (Tunisia)[J]. *PLOS One*, 2018, 13(5): 1–30.

(责任编辑: 苗李莉)