

离子吸附型稀土无铵化浸取对土壤性质的影响

贺 勇¹, 李艳阳², 邹政伟¹, 贾鹏博¹, 王滨花¹, 刘以珍¹, 孔召玉¹, 吴 兰^{1,2*}

(1. 南昌大学 生命科学学院, 江西 南昌 330031;

2. 南昌大学 稀土研究院, 江西 南昌 330031)

摘 要:无铵浸取是离子吸附型稀土矿绿色开发的重要途径,但不同无铵浸矿剂对土壤生态环境的影响尚不清楚。本研究以原矿为对照,通过室内柱浸实验,比较了三种无铵浸矿剂(硫酸镁、氯化钙和氯化钙-硫酸铝)和铵盐浸矿剂(硫酸铵)对浸取后尾矿土壤理化性质、微生物数量及酶活性的影响,探讨了不同浸矿剂处理下尾矿土壤植被恢复的主要限制因素。结果表明,相对于硫酸铵,无铵浸矿剂减少了土壤钾元素的流失,并补充了丰富的钙或镁元素。微生物数量和酶活性对不同浸矿剂的响应各异,无铵浸取后土壤基础呼吸和可培养细菌数均低于硫酸铵处理组,而硫酸镁浸取尾矿的磷酸酶和过氧化氢酶活性最高。此外,氯化钙和氯化钙-硫酸铝浸取显著降低了微生物量碳。尾矿土壤均未发现重金属污染,不同处理下尾矿土壤质量由高到低为硫酸铵、硫酸镁、氯化钙和氯化钙-硫酸铝。除了原矿土壤本身养分贫瘠,缺乏有机质、氮素、有效磷和速效钾等养分外,无铵浸取导致钙镁比的失调及氯化钙-硫酸铝浸取后铝元素的残留也是限制尾矿植被恢复的因素。

关键词:离子吸附型稀土;无铵浸取;微生物;土壤综合质量指数;土壤酶活性

中图分类号:X825

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2026)01-0018-13

中国离子吸附型稀土矿储量丰富^[1],是一种关键的战略资源。这类矿床中稀土元素主要以离子形态存在,可通过与电解质溶液中的阳离子进行交换而被浸出^[2]。在过去的四十年内,以硫酸铵为浸矿剂的铵盐浸矿是离子吸附型稀土矿应用较为广泛的开采工艺^[3]。但是硫酸铵浸取过程中存在大量铵离子,因其吸附能力较弱,容易扩散至周边土壤和地下水,造成氨氮污染,赣南地区的稀土产业也因此而停产整顿^[4]。土壤和水体中过量的氨氮

将导致地表植被枯死、加剧重金属的生物有效性、水质恶化等问题^[5]。根据中国对环境保护的要求,氨氮排放总量的限制逐年严格^[6],发展无铵化浸取工艺能从源头上解决氨氮污染问题,对实现离子吸附型稀土资源绿色开发具有重要意义。

迄今为止,已经公布了不少无铵浸矿的新型工艺,主要是使用铝、镁和钙等金属阳离子盐代替硫酸铵作为浸取剂。杨丽芬^[7]证明了在同等阴离子浓度下,硫酸铝的浸取效率要高于硫酸铵和硫酸

收稿日期:2023-05-26

基金项目:国家重点项目(2019YFC0605005)

作者简介:贺 勇(2000-),男,江西吉安人,博士,主要从事环境微生物相关研究,E-mail:ncuskheyong@163.com

* 通信作者:吴 兰,教授,E-mail:ncusk724@hotmail.com

DOI:10.3724/S1004-0277.202601003

镁,且李永绣等^[8]公布了一种使用氯化钙和硫酸铝作为浸取剂的分阶段浸取工艺。肖燕飞等^[9]根据南方土壤缺镁的情况,提出了使用硫酸镁等镁盐作为浸矿剂的浸取方法^[10]。刘聪等^[11]和杨幼明等^[12]公布了使用氯化钙为主体浸矿剂的无铵浸矿工艺。目前无铵浸矿的研究主要基于离子交换进行,集中在新型浸矿剂的遴选、稀土和杂质离子的浸出行为以及尾矿矿体稳定性等方面^[13~16],而关于无铵浸矿剂的使用对于尾矿土壤的生态环境,尤其是对土壤微生物影响的研究较少。微生物是土壤的重要组成部分,对环境的变化十分敏感^[17],其多样性和数量影响着土壤生态系统的健康^[18],常被用做反映土壤质量变化的生物指标。无铵化浸矿中 CaCl_2 、 MgSO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的使用将带来大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} ,但尾矿土壤性质及其内部微生物的数量和活性如何响应这种金属阳离子的富集仍不明确。

本文以未浸取的离子吸附型稀土原矿为空白对照,通过室内柱浸的方式研究三种不同的无铵浸矿剂,即 CaCl_2 、 MgSO_4 和 $\text{CaCl}_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3$,与硫酸铵浸矿剂对土壤理化性质、微生物数量和土壤酶活性的影响,并对土壤质量变化进行综合评价,同时探讨了不同无铵浸矿剂处理下尾矿土壤植被恢复的主要限制因素,为离子吸附型稀土尾矿的生态恢复提供理论参考。

1 材料和方法

1.1 样品采集和前期处理

本研究中的稀土矿原料采集自江西赣州定南(115°5'17"E,24°56'17"N),土壤质地鉴定为砂质壤土(66%砂粒、28%粉粒和 6%黏粒)。原矿中稀土类型主要为轻稀土,占比 79.8%以上,各稀土元素含量见表 1。柱浸实验采用规格为直径 40 cm、长 100 cm 的 UPVC 管,底部带有铁丝网和棉纱。50 kg 的原矿经过四分法混匀五次后,均匀地装入管内并适当紧实,在矿样顶部放置铁丝网和棉纱。从 UPVC 管顶部一次性缓慢且均匀地注入浸矿剂,使浸

矿剂溶液自然渗滤,待浸矿剂完全渗入矿样后再注入下一阶段的浸矿剂或顶补水。在室温下进行浸矿,如表 2 所示,浸矿周期为 14 天。其中,氯化钙-硫酸铝组在浸矿完成之后使用了 100 L 石灰水进行护尾。

表 1 原矿中各稀土元素的含量

Table 1 The content of rare earth elements in raw ore			
LREE	Content/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	HREE	Content/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
La	315.774±5.292	Y	102.783±0.987
Ce	157.588±2.405	Sc	0.016±0.002
Pr	55.935±0.252	Gd	44.305±0.464
Nd	230.398±3.366	Tb	4.457±0.035
Sm	55.379±0.716	Dy	26.428±0.344
Eu	9.825±0.067	Ho	4.610±0.090
		Er	12.006±0.090
		Tm	2.455±0.100
		Yb	10.417±0.065
		Lu	1.492±0.045
Total	824.899±3.479	Total	208.969±1.930

对浸矿完成之后的土壤进行样品采集,将未被浸取的原矿土壤作为对照组,每组设置三个重复样品,共 15 份土壤样品。所有土壤样品分为三份:一份土壤自然风干后用于理化参数的测定;一份土壤保存在-80℃冰箱中,用于土壤酶活性的测定;其余新鲜土壤保存在 4℃冰箱中,用于土壤速效参数的测定和微生物的培养。

1.2 土壤理化性质和微生物活性测定

所有土壤样品的 pH、有机质(SOM)、总氮(TN)、总磷(TP)、硝态氮($\text{NO}_3\text{-N}$)、氨态氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)的测定参照相关文献^[19]所描述的方法。有效磷(AP)和有效钾(AK)分别采用 NaHCO_3 浸提-钼锑抗分光光度法^[20]和电感耦合等离子体发射光谱法测定。

土壤样品经微波消解后使用电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES Avio 200, Perkin Elmer 公司,美国)测定重金属(Cu、Zn、Pb、Ni 和 Cr)、

总钾(TK)和总铝(TAl)的含量。除 Pm 之外的 16 种稀土元素含量的测定参考 Cheng 等^[21]描述的方法,并计算总稀土元素含量(TREEs)。交换性铝(ExAl)、交换性钙(ExCa)和交换性镁(ExMg)则分

别经过 KCl^[22]和 CH₃COONH₄^[23]浸提后,使用 ICP-OES 测定。而水溶性钙(WSCa)和水溶性镁(WSMg)的含量则使用去 CO₂ 水浸提后使用 ICP-OES 测定^[24]。

表 2 不同处理组中浸矿剂的种类和用量

Table 2 The type and dosage of leaching agents in different treatment groups

Parameter	Ammonium leaching		Non-ammonium leaching		Raw ore
Leaching agent	(NH ₄) ₂ SO ₄	CaCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂ +Al ₂ (SO ₄) ₃	None
Leaching process	100 L (NH ₄) ₂ SO ₄	100 L CaCl ₂	100 L MgSO ₄	80 L CaCl ₂	None
				5L water	
	25 L water	25 L water	25 L water	20 L Al ₂ (SO ₄) ₃	
					25 L water
Group	NH ₄	Ca	Mg	Ca-Al	CK

Note: The concentration of CaCl₂, MgSO₄ and (NH₄)₂SO₄ is 0.128 mol · L⁻¹, and the concentration of Al₂(SO₄)₃ is 0.021 mol · L⁻¹.

依据 Wang 等^[25]的方法,对土壤基础呼吸(SBR)进行分析,可培养细菌数(SCB)采用平板计数法测定,微生物量碳(MBC)使用氯仿熏蒸法^[26]测定,转化系数 0.45,通过微孔板荧光法^[27]测定磷酸酶(Phos)和β-葡萄糖苷酶(Bglu)的活性,过氧化氢酶(Pero)活性的测定参考 Carreiro 等^[28]所描述的方法。

1.3 尾矿土壤重金属污染评价

土壤重金属污染的综合评价采用地质累积指数法,选取所需测定的五种重金属元素(Cu、Zn、Pb、Ni 和 Cr),并以江西省土壤元素背景值^[29]为依据计算地质累积指数 I_{geo}。计算公式如下:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \times B_n} \right) \tag{1}$$

式中,C_n为本实验中重金属元素测量值,B_n为江西省土壤元素背景值。根据指数 I_{geo} 的值将不同尾矿土壤的重金属污染水平分为 7 个级别,级别越高代表重金属污染程度越高:I_{geo} ≤0 为 0 级(无污染);0<I_{geo} ≤1 为 1 级(无污染至轻度污染);1<I_{geo} ≤2 为 2 级(中度污染);2<I_{geo} ≤3 为 3 级(中度污染到重度污染);3<I_{geo} ≤4 为 4 级(重度污染);4<I_{geo} ≤5 为 5 级(重度污染到极重度污染);I_{geo} >5 为 6 级(极重

度污染)。

1.4 尾矿土壤质量综合评价

土壤质量的综合评价共使用 24 个评价参数(pH、SOM、TN、TP、TK、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、AP、AK、Ex-Ca、ExMg、ExAl、TREEs、MBC、土壤基础呼吸、可培养细菌数、磷酸酶、β-葡萄糖苷酶、过氧化氢酶以及五种重金属含量),基于主成分分析计算土壤质量指数 SQI^[30]。首先将土壤参数的实测值通过非线性评分模型转换为分数 S:

$$S = \frac{1}{1 + \left(\frac{X_i}{X_m} \right)^b} \tag{2}$$

式中,X_i为所选土壤参数实测值。对于土壤综合质量具有积极作用参数(如 SOM、TN、TP 等)的评分模型中,b=-2.5,X_m为土壤参数平均值;对于土壤综合质量具有消极作用参数(如 ExAl 和重金属含量等)的评分模型中,b=2.5,X_m为土壤参数平均值;而受到浸矿剂残留直接影响的参数(NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、ExCa 和 ExMg)以及 pH,则认为处于合适范围内时评分最高,其评分模型中 X_m 为原矿土壤平均值,当实测值大于 X_m 时设定 b=2.5,反之设定 b=-2.5。

基于相关矩阵的主成分分析,选择特征值大于 1 的主成分计算公因子方差。土壤参数的权重通过公因子方差计算:

$$W_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_i}$$

(3)

式中, W_i 为土壤参数的权重, C_i 为土壤参数的公因子方差, n 为土壤参数的数量。

最后通过对分数 S 以及权重 W_i 加权求和计算 SQI,SQI 指数越高则表明土壤综合质量越高。

$$SQI = \sum_{i=1}^n W_i S_i$$

(4)

1.5 数据分析

采用 Excel 2016 对实验数据进行计算整理。通过 IBM SPSS Statistics 26.0 软件,采用单因素方差分析(ANOVA)检验不同浸矿剂之间尾矿性质的差异(事后检验 Turkey 法,置信水平 95%)。使用 R4.0.3 软件,对土壤性质数据进行主成分分析,并

计算土壤质量指数 SQI。利用 ggplot2 绘制柱形图,展示不同处理下土壤微生物活性和重金属含量。为明确土壤性质变化对微生物活性的影响,基于 Pearson 相关系数矩阵,通过 Pheatmap 绘制相关性热图。

2 实验结果

2.1 不同尾矿土壤的理化性质差异

各尾矿土壤的理化性质如表 3 所示。四种浸矿剂对稀土元素均有较好的浸取效果,尾矿土壤中稀土残留量由大到小依次为 Ca 组、NH₄ 组、Mg 组和 Ca-Al 组,其中,Ca-Al 组尾矿的稀土残留量(0.502 μg · g⁻¹)最低,仅为原矿总量的 0.048%。四种浸矿剂处理后尾矿土壤的 pH 较原矿土壤均显著提高。Ca-Al 组因使用了石灰水护尾,尾矿土壤 pH 达到了 7.79,显著高于 NH₄ 组。而 Ca 组、Mg 组尾矿与 NH₄ 组的 pH 无显著差异。

表 3 不同浸矿剂处理下尾矿土壤的理化性质

Table 3 Physicochemical properties of tailings soils in treatments with different leaching agents

Soil property	CK	NH ₄	Ca	Mg	Ca-Al
pH	5.68±0.03c	6.25±0.03b	6.23±0.02b	6.24±0.03b	7.80±0.01a
SOM/(g · kg ⁻¹)	1.96±0.34a	2.32±0.14a	2.15±0.07a	2.10±0.12a	2.36±0.13a
TN/(g · kg ⁻¹)	0.03±0.00b	0.97±0.01a	0.04±0.01b	0.04±0.01b	0.04±0.01b
TP/(g · kg ⁻¹)	0.25±0.01a	0.23±0.01ab	0.24±0.01ab	0.22±0.01b	0.24±0.02ab
TK/(g · kg ⁻¹)	34.778±0.627a	16.40±0.472d	28.032±1.118b	20.467±0.029c	27.744±0.101b
NH ₄ ⁺ -N/(mg · kg ⁻¹)	1.17±0.38b	471.67±36.62a	1.33±0.12b	0.82±0.19b	1.24±0.23b
NO ₃ ⁻ -N/(mg · kg ⁻¹)	0.06±0.01b	0.09±0.00a	0.05±0.00b	0.02±0.00c	0.03±0.00c
AP/(mg · kg ⁻¹)	1.263±0.122b	1.414±0.102ab	1.802±0.202a	1.86±0.296a	1.482±0.075ab
AK/(mg · kg ⁻¹)	18.295±0.431a	4.485±0.073d	17.239±0.059b	17.997±0.132ab	13.467±0.503c
ExCa/(mg · kg ⁻¹)	38.776±5.304c	42.326±3.185c	470.678±1.879b	43.025±2.084c	706.549±7.742a
ExMg/(mg · kg ⁻¹)	9.128±0.103c	14.145±0.245b	9.711±0.020c	299.51±2.431a	10.099±0.039c
WSCa/(mg · kg ⁻¹)	4.564±0.68c	21.878±5.531b	37.594±2.559a	14.954±2.54b	32.779±0.496a
WSMg/(mg · kg ⁻¹)	0.85±0.125c	3.521±0.609b	3.256±0.148b	9.969±1.047a	2.641±0.314b
TAL/(g · kg ⁻¹)	1.224±0.07b	1.098±0.117bc	0.975±0.025c	1.021±0.041bc	1.694±0.045a
ExAl/(mg · kg ⁻¹)	51.736±2.322a	3.542±0.051bc	2.502±0.119c	4.107±0.417bc	5.430±0.258b
TREEs/(μg · g ⁻¹)	1033.867±5.598a	18.020±0.495c	194.828±2.54b	12.076±0.752c	0.502±0.095d

Note: Lowercase letters are used to indicate significant differences between groups (based on one-way ANOVA test).

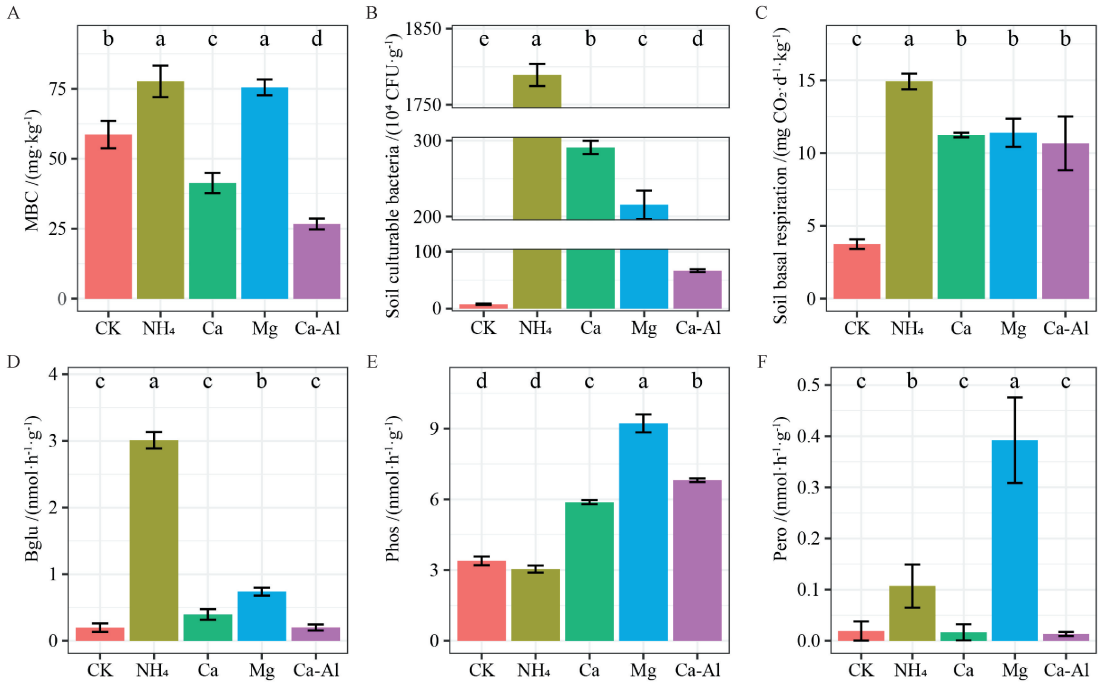
本研究通过土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 ExMg 、 ExCa 、 ExAl 和 TAl 含量来表征不同浸矿剂的残留。尾矿土壤的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 ExMg 和 ExCa 在其分别对应的处理组 (NH_4 组、 Mg 组、 Ca 组和 Ca-Al 组) 中,其含量均显著高于原矿土壤,浓度达到了原矿土壤的 18 倍至 400 倍左右。 Ca-Al 组 TAl 含量由原矿土壤的 $1.22 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 显著提高至 $1.69 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,而 ExAl 的含量则由原矿土壤的 $51.74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 显著降低至 $5.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

与原矿土壤相比,三种无铵浸矿和 (NH_4)₂ SO_4 浸矿后,土壤的 TK 和 AK 普遍显著降低,其中, MgSO_4 浸矿还显著降低了土壤的 TP 含量,但 CaCl_2 和 MgSO_4 浸矿显著提高了土壤的 AP 含量。值得注意的是,无铵浸矿后尾矿土壤的 AK 含量均显著高于 NH_4 组尾矿土壤。此外,相比于原矿土壤,无铵浸矿和 (NH_4)₂ SO_4 浸矿后,WSCa 和 WSMg 的含量均显著上升,其中, CaCl_2 浸矿后尾矿 WSCa 含量最

高为 $31.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, MgSO_4 浸矿后尾矿 WSMg 含量最高为 $9.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.2 不同尾矿土壤微生物活性差异

微生物活性通过 MBC、土壤基础呼吸、可培养细菌数以及多种土壤酶活性来表征,结果如图 1 所示。无铵浸矿中 Ca 组 ($41.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 Ca-Al 组 ($26.69 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 MBC 含量较 NH_4 组 ($77.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 显著降低,而 Mg 组 ($75.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与 NH_4 组 ($77.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 之间无显著差异,并显著高于原矿土壤 ($58.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。此外,与原矿土壤相比,无铵浸矿和 (NH_4)₂ SO_4 浸矿均显著提高了尾矿土壤的基础呼吸和可培养细菌数,其中, NH_4 组尾矿的可培养细菌数 ($1.79 \times 10^7 \text{ CFU} \cdot \text{g}^{-1}$) 和土壤基础呼吸 ($14.92 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$) 均显著高于无铵浸矿组尾矿,尤其是可培养细菌数达到了无铵浸矿组的 27 倍至 237 倍。



A:微生物量碳; B:可培养细菌计数; C:土壤基础呼吸速率; D: β -葡萄糖苷酶活性; E:磷酸酶活性; F:过氧化氢酶活性
小写字母用于展示各组间的显著性差异结果(基于单因素方差分析检验)

图 1 不同浸矿剂处理下尾矿土壤的微生物活性

A: Microbial biomass carbon; B: Soil culturable bacteria count; C: Soil basal respiration rate; D: β -D-glucosidase activity; E: Phosphatase activity; F: Peroxidase activity. Lowercase letters are used to indicate significant differences between groups (based on one-way ANOVA test)

Fig. 1 Microbial activities of tailings soil in treatment with different leaching agents

不同浸矿剂浸取后尾矿土壤酶活性的差异表现不一。无铵浸矿后土壤的磷酸酶活性显著高于 NH_4 组尾矿和原矿土壤,且 Mg 组尾矿的磷酸酶和过氧化氢酶活性最高并显著高于其他组,分别达到了 $9.22 \text{ nmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.39 \text{ nmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而对于 Ca 组和 Ca-Al 组的尾矿土壤,除磷酸酶显著高于 NH_4 组之外,其余两种酶活性均显著低于 NH_4 组,并与原矿土壤没有显著差异。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸矿则显著提高了土壤的 β -葡萄糖苷酶活性,并显著高于无铵浸矿的尾矿土壤。

Pearson 相关性分析的结果,如图 2 所示,图中的圆圈大小和颜色表示变量间的相关性。圆圈直径越大,相关性越强;红色表示正相关,蓝色表示负相关。图中符号 *、**、*** 则表示相关性检验的显著性结果,其中,* 表示 $p < 0.05$, ** 表示 $p < 0.01$,

*** 表示 $p < 0.001$,可培养细菌数和 β -葡萄糖苷酶活性与 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 表现出显著的正相关,而与 TK 和 AK 之间存在显著的负相关。磷酸酶与 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 表现出显著的负相关,与 AP、AK、ExMg 和 WSMg 存在显著的正相关。值得注意的是,WSMg 与土壤基础呼吸($r = 0.75, p < 0.01$)、可培养细菌数($r = 0.66, p < 0.01$)、磷酸酶($r = 0.67, p < 0.01$)和过氧化氢酶($r = 0.71, p < 0.01$)均存在显著正相关。而 ExAl 则与土壤基础呼吸($r = -0.94, p < 0.001$)和可培养细菌数($r = -0.86, p < 0.001$)表现出显著的负相关。除此之外,结果表明稀土元素总量(TREEs)对微生物活性的影响与 ExAl 类似,TREEs 与土壤基础呼吸之间存在显著的负相关关系($r = -0.60, p < 0.05$)。浸矿剂中 MgSO_4 表现出较好的生物友好性。

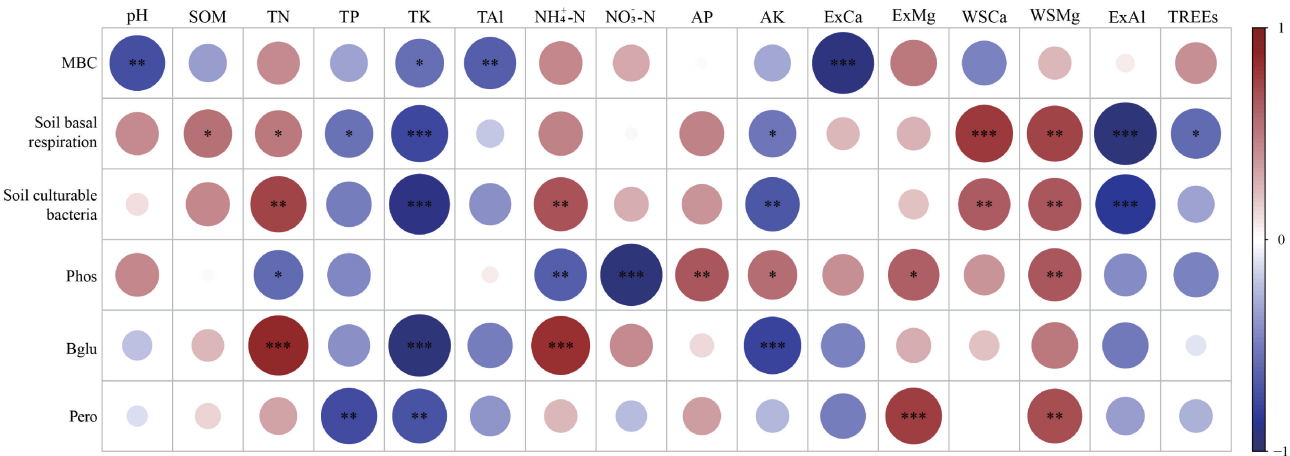


图 2 尾矿土壤性质与微生物活性的 Pearson 相关性分析

Fig. 2 Pearson correlation analysis between soil properties and microbial activities of tailings

2.3 不同尾矿的重金属污染评价

不同浸矿剂处理下尾矿土壤重金属的含量如图 3 所示,所检测的元素 Cu、Zn、Pb、Ni 和 Cr,在所有土壤样品中的含量均远低于国家标准 GB 15618—2018 中所建议的风险筛选值。同样,以江西省土壤元素背景值为标准计算的五个地质累积指数 I_{geo} 均小于 0(表 4),所有样品均评价为无重金属污染。

2.4 不同尾矿的土壤质量综合评价

基于主成分分析的加权求和方法计算土壤质量指数 SQI,结果显示前四轴(PC1、PC2、PC3 和 PC4)的特征值大于 1,且累积贡献率达到了 91.2%,如表 5 所示。TK、 β -葡萄糖苷酶、可培养细菌数在 PC1 上载荷值较大,Cr、磷酸酶和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在 PC2 上载荷值较大,Cu、ExMg 和过氧化氢酶在 PC3 上载荷值较大,Ni、Zn 和 Pb 在 PC4 上载荷值较大。

尾矿土壤质量指数 SQI 排序如下: NH_4 组>Mg 组>Ca 组>Ca-Al 组, 其中, Mg 组和 NH_4 组的尾矿土壤 SQI 均显著高于其他处理组, 但二者之间无显著差异; Ca 组和 Ca-Al 组尾矿 SQI 值也无显著差异。

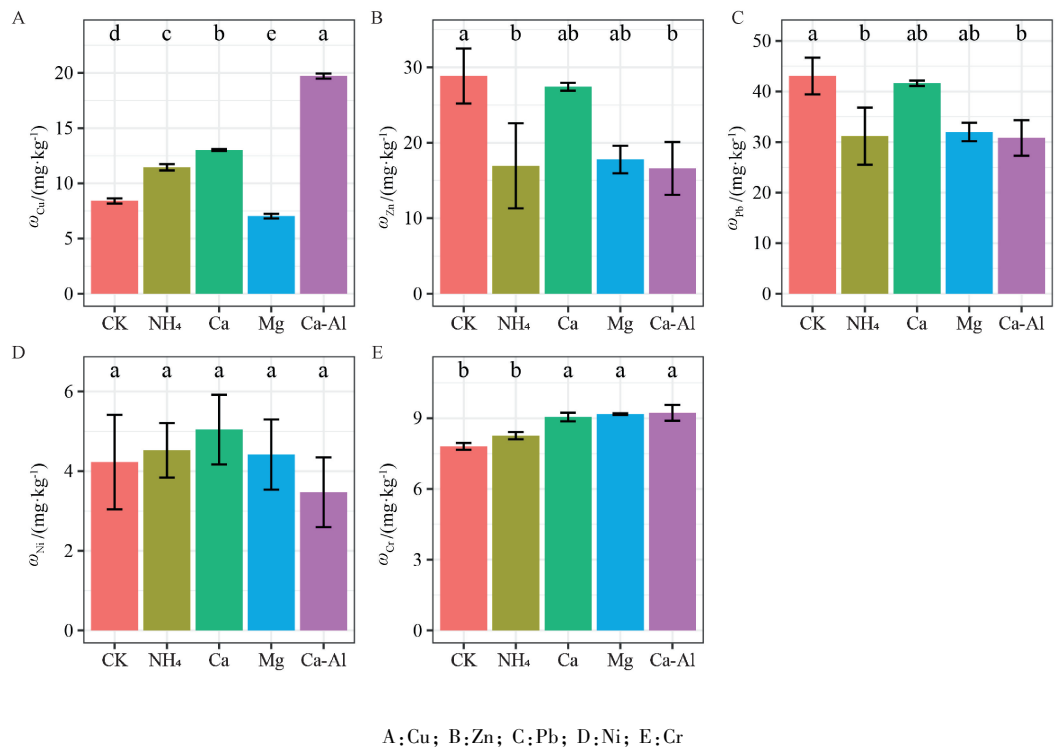


图 3 不同浸矿剂处理下尾矿土壤的重金属含量,小写字母用于展示各组间的显著性差异结果
(基于单因素方差分析 ANOVA 检验)

Fig. 3 Heavy metal content of tailings soil in treatment with different leaching agents. Lowercase letters are used to indicate significant differences between groups (based on one-way ANOVA test)

表 4 不同浸矿剂处理下尾矿土壤的重金属地质累积指数

Table 4 Geological accumulation index of heavy metals in tailings soil in treatment with different leaching agents					
Group	$I_{\text{geo}}-\text{Cu}$	$I_{\text{geo}}-\text{Zn}$	$I_{\text{geo}}-\text{Pb}$	$I_{\text{geo}}-\text{Ni}$	$I_{\text{geo}}-\text{Cr}$
CK	-1.893±0.041	-1.855±0.184	-0.167±0.122	-2.809±0.399	-3.205±0.027
Ca	-1.260±0.010	-1.917±0.028	-0.210±0.018	-2.522±0.268	-2.993±0.029
Mg	-2.151±0.043	-2.549±0.143	-0.593±0.081	-2.717±0.274	-2.973±0.006
NH ₄	-1.447±0.036	-2.683±0.446	-0.650±0.248	-2.674±0.233	-3.124±0.027
Ca-Al	-0.662±0.018	-2.675±0.324	-0.654±0.168	-3.083±0.357	-2.965±0.052

3 讨论

在以往离子吸附型稀土矿的开采过程中,浸矿剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的使用造成了土壤酸化、土壤养分流失、氨氮污染等一系列生态环境问题^[31]。然而,相比于原矿土壤,本研究并未发现 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸矿后有明

显的土壤酸化现象,这可能是由于在浸矿完成后,所使用大量顶补水对尾矿进行冲洗或浸矿的周期较短。根据中国第二次土壤普查分级标准对土壤养分进行丰缺分析,原矿土壤严重缺乏 SOM、TN、TP、AP 和 AK 等养分,而 TK 含量丰富。经研究发现,无铵浸矿剂如 CaCl_2 、 MgSO_4 、 $\text{CaCl}_2+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸

矿剂浸取后,土壤 TK 和 AK 含量均较原矿土壤显著降低,同时,无铵浸矿的尾矿土壤 TK 和 AK 含量均显著高于 (NH₄)₂SO₄ 浸矿尾矿,此外 MgSO₄ 浸矿还显著降低了土壤 TP 含量。这表明无铵浸取同样存在着土壤养分流失的问题,但相较于浸矿剂(NH₄)₂SO₄,无铵浸矿剂能够有效降低土壤 K 元素的流失。

表 5 主成分因子载荷矩阵及土壤质量指数 SQI

Table 5 Principal component factor load matrix and soil quality index SQI

Variable	Variable loading				Group	SQI
	PC1	PC2	PC3	PC4		
pH	-0.093	-0.672	0.658	-0.205	NH ₄	0.535±0.028a
SOM	-0.444	-0.260	0.511	0.100		
TN	-0.887	0.442	0.120	-0.007		
TP	0.463	0.434	0.498	-0.243		
TK	0.942	0.217	0.241	-0.018		
NH ₄ ⁺ -N	-0.878	0.452	0.120	0.004		
NO ₃ ⁻ -N	-0.513	0.793	0.244	0.152	Mg	0.503±0.009a
AP	-0.055	-0.618	-0.406	0.476		
AK	0.875	-0.263	-0.381	0.062		
ExCa	0.248	-0.579	0.753	0.155		
ExMg	-0.100	-0.503	-0.822	-0.186		
ExAl	0.633	0.685	-0.113	-0.269		
MBC	-0.521	0.370	-0.745	-0.134	Ca	0.413±0.006b
SBR	-0.797	-0.361	0.100	0.379		
SCB	-0.916	0.381	0.070	0.072		
Phos	0.133	-0.908	-0.370	-0.042		
Bglu	-0.927	0.364	-0.033	0.017		
Pero	-0.289	-0.393	-0.801	-0.248		
Cu	-0.014	-0.399	0.903	-0.001	Ca-Al	0.391±0.010b
Zn	0.615	0.435	-0.086	0.575		
Pb	0.615	0.435	-0.086	0.575		
Ni	-0.097	0.121	-0.268	0.698		
Cr	-0.059	-0.945	0.050	0.136		
TREEs	0.680	0.709	-0.118	-0.100		
Eigenvalue	8.306	6.766	4.922	1.903	CK	0.341±0.004c
Explained variance/%	34.600	28.200	20.500	7.900		

Note: Lowercase letters are used to indicate significant differences in SQI values between groups (based on one-way ANOVA test)

原矿土壤中 ExCa 和 ExMg 分别仅有 38.78 mg·kg⁻¹ 和 9.13 mg·kg⁻¹,而在不同无铵浸矿剂下尾矿土壤 ExCa 和 ExMg 含量最高可分别增加至 706.55 mg·kg⁻¹ 和 299.51 mg·kg⁻¹。Ca 和 Mg 作为植物生长发育的必须元素,在植株中的含量通常分别可达 1 g·kg⁻¹~50 g·kg⁻¹ 和 1.5 g·kg⁻¹~3.5 g·kg⁻¹^[32,33]。土壤 ExCa 的含量低于 1000 mg·kg⁻¹ 便被认为是缺乏 Ca 元素,ExMg 含量在 150 mg·kg⁻¹~300 mg·kg⁻¹ 则被认为处于适量的范围^[34]。因此,无铵浸矿剂带来的 Ca 和 Mg 残留

反而对尾矿土壤贫瘠环境的养分补充。值得注意的是,由于本研究中 CaCl_2 和 MgSO_4 作为两种无铵浸矿剂被单独使用,因此,尾矿土壤的钙镁比仍处于严重失衡的状态(Ca 组、 Mg 组和 Ca-Al 组分别为:48.47、0.14 和 69.96)。同时还观察到三种无铵浸矿剂均显著提高了土壤中 WSCa 和 WSMg 的含量。中国南方地区降雨丰富, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 因具有较大的水合半径^[35]而与带负电的土壤颗粒结合能力较弱,这将加速尾矿土壤中 Ca 和 Mg 的流失,因此,尾矿的植被修复需在浸矿结束后及时进行,以减少土壤养分的流失。此外,无铵浸矿剂中 $\text{CaCl}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸取后其尾矿土壤存在着 Al 元素的残留,护尾使用的石灰水可提供 OH^- ,结合 Al^{3+} 后生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固定在尾矿中。土壤中的 Al 元素可随着 pH 的变化而具有不同的主要存在形态,其中, ExAl 被普遍认为对植物、尤其是根系具有毒性,能抑制根系生长和养分吸收,并破坏有丝分裂、细胞壁合成等生理功能^[36]。相较于原矿土壤,本文发现 $\text{CaCl}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸取之后,尾矿中 ExAl 含量降低了 89.5%, TAl 含量提高了 38.4%,这表明浸矿剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在 Ca-Al 组的尾矿土壤中残留的主要形态并不是 ExAl ,石灰水的护尾处理对尾矿中 Al^{3+} 有较好的固定效果。但 Al 的毒害取决于土壤 pH ,当土壤 pH 下降至 5.5 以下时, Al 将溶解成具有植物毒性的形态^[37],将成为尾矿植被恢复的一种潜在限制因素。

微生物对于土壤内部养分循环以及地上生态系统的稳定性具有重要作用,以往尾矿修复常通过添加土壤改良剂(锯末、动物粪便、城市污泥、堆肥等)来加速微生物的生长以及提高酶活性,从而促进尾矿的修复^[38,39]。本研究发现,无论是无铵浸矿剂还是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸矿剂,浸取过后尾矿土壤微生物均表现得比原矿土壤更为活跃,主要体现在土壤基础呼吸和可培养细菌数的大幅度提高。其中, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 MgSO_4 浸矿之后,尾矿土壤的 MBC 、 β -葡萄糖苷酶、磷酸酶和过氧化氢酶活性均显著高于原矿土壤, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 可为微生物的生长提供氮

源,而在 Mg 组的尾矿中,微生物生长和酶活性的增加可能是将 Mg 和 S 作为矿物质的补充^[40],这表明 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 MgSO_4 作为浸矿剂具有促进尾矿微生物生长的潜力。此外,相较于浸矿剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,本研究发现无铵浸矿均显著提高了土壤中磷酸酶的活性。磷酸酶作为一种参与土壤内部有机磷转化的水解酶,被认为是低磷胁迫土壤中重要的生物指标^[41],其活性的提高有助于增加土壤中磷的有效性。本研究中磷酸酶的活性与土壤 AP 含量同样表现出了显著的正相关,而尾矿土壤均处于十分缺乏 AP 的状态,无铵浸矿后土壤磷酸酶活性的提高有利于缓解未来尾矿植被恢复所受到的 P 限制。值得注意的是,无铵浸矿后土壤可培养细菌数、 β -葡萄糖苷酶活性和土壤基础呼吸均显著低于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸矿, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为微生物的直接营养物质,浸矿后土壤微生物表现出比无铵浸矿更强的生长和代谢活性,但已有研究表明尾矿土壤的 NH_4^+-N 在废弃三年内就可流失至痕量^[42], NH_4^+-N 的易流失不利于土壤微生物的可持续发展。此外, β -葡萄糖苷酶是由微生物分泌的一种纤维素水解酶,可作为土壤中异养型呼吸强度的指标^[43]。相比于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸矿,无铵浸矿的尾矿土壤微生物具有更低的 β -葡萄糖苷酶活性意味着更低的 SOM 消耗速率,能为尾矿土壤贫瘠的环境保留更多的有机质。 SOM 作为土壤生态系统功能的关键组成部分,对于土壤的可持续性和生产力十分重要^[44]。

综上所述,三种无铵浸矿剂与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸矿剂均会造成土壤的养分流失,但无铵浸矿剂不仅有效减少了土壤中 K 元素的流失,同时还为尾矿土壤带来了丰富的 Ca 或 Mg 元素。此外,无论是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸矿剂还是无铵浸矿剂,短期内均可提高尾矿微生物的活性,但 N 、 P 、 K 、 Ca 、 Mg 等养分的流失不利于维持长期的稀土尾矿生态恢复。此外, SQI 的结果表明尾矿土壤的综合质量均高于原矿土壤,但不同浸矿剂对土壤质量的提升都具有其局限性。例如, MgSO_4 提高了微生物的磷酸酶和过氧化氢酶的活性,也显著降低了土壤 TP ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 提

高了微生物总量,也造成了大量 K 元素的流失。因此,新一代离子吸附型稀土矿的浸矿工艺可通过使用多种无铵浸矿剂进行工艺搭配,例如 CaCl_2 、 MgSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等,在完成稀土元素浸出的同时,也可改善尾矿土壤的综合质量。而在后续尾矿的生态恢复中,则需要针对不同浸矿工艺下尾矿土壤的性质进行改良,例如补充尾矿严重缺乏的 C、N、P 养分,调节钙镁比等;并选择合适的尾矿覆盖植物,如筛选耐铝植物以应对 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸矿剂潜在的铝毒性。

4 结论

- 1. 相比于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 无铵浸矿剂,如 CaCl_2 、 MgSO_4 和 $\text{CaCl}_2+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 不仅降低了土壤 K 元素的流失,而且通过浸矿剂的残留为尾矿土壤输入 Ca 或 Mg 元素。
- 2. 相比于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 无铵浸矿后尾矿土壤表现出更低的土壤基础呼吸和 β -葡萄糖苷酶活性,但磷酸酶活性更高。此外,四种浸矿剂处理后尾矿土壤质量指数 SQI 排序如下: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{CaCl}_2+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。
- 3. 本研究中未发现尾矿的重金属污染问题,所有尾矿土壤的地质累积指数评价均为无污染。
- 4. 无铵浸取后尾矿的生态修复需要注意钙镁比的失衡以及潜在的 Al 害问题。

参考文献:

[1] 赖兰萍, 欧阳红, 伍莺, 等. 离子型稀土矿无氨浸出研究[J]. 金属矿山, 2014, (10): 95-97.
Lai L P, Ouyang H, Wu Y, et al. No ammonia leaching study of ionic rare-earth ore [J]. Metal Mine, 2014, (10): 95-97.

[2] 邱廷省, 伍红强, 方夕辉. 离子型稀土矿浸出过程优化与分析[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(4): 43-47.
Qiu T S, Wu H Q, Fang X H. Optimization and analysis of the leaching process of ionic rare earth [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(4): 43-47.

[3] 李永绣. 离子吸附型稀土资源与绿色提取 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
Li Y X. Ion Adsorption Rare Earth Resources and Their Green Extraction [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.

[4] 李琪, 秦磊, 王观石, 等. 离子吸附型稀土浸矿机制研究现状 [J]. 中国稀土学报, 2021, 39(4): 543-554.
Li Q, Qin L, Wang G S, et al. Leaching mechanism of ion-adsorption rare earth [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2021, 39(4): 543-554.

[5] 邓振乡, 秦磊, 王观石, 等. 离子型稀土矿山氨氮污染及其治理研究进展 [J]. 稀土, 2019, 40(2): 120-129.
Deng Z X, Qin L, Wang G S, et al. Ammonia nitrogen pollution and progress in its treatment of ionic rare earth mines [J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(2): 120-129.

[6] 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要 [N]. 人民日报, 2021-03-13(001).
The 14th Five-Year Plan for National Economic and Social Development of the People's Republic of China and the Outline of the Long-range Goals for 2035 [N]. People's daily, 2021-03-13(001).

[7] 杨丽芬. 硫酸铝高效浸取离子吸附型稀土 [D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
Yang L F. Leaching Ioy Adsorption Rare Earths by Aluminum Sulfate Solution for Increasing the Efficiency [D]. Nanchang: Nanchang University, 2018.

[8] 李永绣, 李鸿阳, 王康, 等. 一种离子吸附型稀土的提取方法 [P]. 中国: WO2022033041A1, 2022-02-11.
Li Y X, Li H Y, Wang K, et al. A Method for Extracting Ion Adsorption Rare Earths [P]. China: WO2022033041A1, 2022-02-11.

[9] 肖燕飞, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 镁盐浸出离子吸附型稀土矿的环境影响评价及展望 [J]. 中国稀土学报, 2015, 33(1): 1-9.
Xiao Y F, Huang X W, Feng Z Y, et al. Environmental impact assessment and prospect for ion-adsorption type

- rare earths ore leaching by magnesium salt[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2015, 33(1): 1-9.
- [10] 黄小卫, 于瀛, 冯宗玉, 等. 一种从离子型稀土原矿回收稀土的方法[P]. 中国: CN102190325B, 2014-07-16.
- Huang X W, Yu Y, Feng Z Y, et al. A Method for Recovering Rare Earths from Ionic Rare Earth Raw Ore [P]. China: CN102190325B, 2014-07-16.
- [11] 刘聪, 钟化云, 李纯, 等. 一种离子型稀土矿钙盐体系绿色提取方法[P]. 中国: CN112176209A, 2021-01-05.
- Liu C, Zhong H Y, Li C, et al. A Green Extraction Method for Ionic Rare Earth Mineral Calcium Salt System [P]. China: CN112176209A, 2021-01-05.
- [12] 杨幼明, 许瑞高, 李纯, 等. 一种离子型稀土矿钙盐绿色提取方法[P]. 中国: CN112410554A, 2021-02-26.
- Yang Y M, Xu R G, Li C, et al. A Green Extraction Method for Ionic Rare Earth Mineral Calcium Salt [P]. China: CN112410554A, 2021-02-26.
- [13] 余攀. 离子型稀土新型浸矿剂遴选及浸矿工艺研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2014.
- Yu P. A New Type of Leaching Agent Selected and Leaching Process Research of Ion-absorbed Rare Earth Deposits [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2014.
- [14] Xiao Y F, Feng Z Y, Huang X W, et al. Recovery of rare earths from weathered crust elution-deposited rare earth ore without ammonia-nitrogen pollution: I. leaching with magnesium sulfate [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 153: 58-65.
- [15] Yang L F, Li C C, Wang D S, et al. Leaching ion adsorption rare earth by aluminum sulfate for increasing efficiency and lowering the environmental impact [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(4): 429-436.
- [16] Yang L F, Wang D S, Li C C, et al. Searching for a high efficiency and environmental benign reagent to leach ion-adsorption rare earths based on the zeta potential of clay particles[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(19): 4528-4536.
- [17] Griffiths B S, Philippot L. Insights into the resistance and resilience of the soil microbial community [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2013, 37(2): 112-129.
- [18] Alkorta I, Aizpurua A, Riga P, et al. Soil enzyme activities as biological indicators of soil health [J]. *Reviews on Environmental Health*, 2003, 18(1): 65-73.
- [19] 刘亚军, 蔡润发, 李赟璟, 等. 湿地土壤微生物碳源代谢活性对不同水分条件的动态响应——以鄱阳湖为例[J]. *土壤*, 2018, 50(4): 705-711.
- Liu Y J, Cai R F, Li Y J, et al. Functional response of wetland soil microbial carbon source metabolic activity to different water conditions—A case of Poyang Lake[J]. *Soils*, 2018, 50(4): 705-711.
- [20] 沈志群, 张琪, 刘琳娟, 等. 碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法测定土壤中的有效磷[J]. *环境监控与预警*, 2011, 3(5): 12-15.
- Shen Z Q, Zhang Q, Liu L J, et al. Determination of available phosphorus in soil by sodium bicarbonate extraction Mo-Sb anti-spectrophotometry method [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2011, 3(5): 12-15.
- [21] 程丽娅. 离子型稀土矿中离子稀土的 ICP-AES 测定方法研究[J]. *安徽地质*, 2017, 27(2): 147-149, 160.
- Cheng L Y. Study on determination of rare earth ions in ion-absorbed rare earth mineral using ICP-AES [J]. *Geology of Anhui*, 2017, 27(2): 147-149, 160.
- [22] Yerima B P K, Enang R K, Kome G K, et al. Exchangeable aluminium and acidity in Acrisols and Ferralsols of the north-west Highlands of Cameroon [J]. *Geoderma Regional*, 2020, 23: e00343.
- [23] 杨乐苏. ICP-AES 直接测定土壤中多种交换性阳离子组成[J]. *广东林业科技*, 2008, 24(6): 20-23.
- Yang L S. Directly determining the exchangeable cations in soil by ICP-AES [J]. *Guangdong Forestry Science and Technology*, 2008, 24(6): 20-23.
- [24] 中华人民共和国农业农村部. 土壤水溶性钙和水溶性镁的测定: NY/T 3242—2018[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- Method for Determination of Water-soluble Calcium and

- Water-soluble Magnesium in Soil: NY/T 3242—2018 [S]. Beijing: China Agriculture Press, 2018.
- [25] Wang X Y, Helgason B, Westbrook C, et al. Effect of mineral sediments on carbon mineralization, organic matter composition and microbial community dynamics in a mountain peatland[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, 103: 16-27.
- [26] Brookes P C, Landman A, Pruden G, et al. Chloroform fumigation and the release of soil nitrogen: A rapid direct extraction method to measure microbial biomass nitrogen in soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1985, 17(6): 837-842.
- [27] Marx M C, Wood M, Jarvis S C. A microplate fluorimetric assay for the study of enzyme diversity in soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, 33 (12-13): 1633-1640.
- [28] Carreiro M M, Sinsabaugh R L, Repert D A, et al. Microbial enzyme shifts explain litter decay responses to simulated nitrogen deposition [J]. *Ecology*, 2000, 81 (9): 2359-2365.
- [29] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990.
- China National Environmental Monitoring Centre. Background Values of Soil Elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.
- [30] Mukhopadhyay S, Maiti S K, Mastro R E. Development of mine soil quality index (MSQI) for evaluation of reclamation success: A chronosequence study [J]. *Ecological Engineering*, 2014, 71: 10-20.
- [31] 刘晖, 俞莹, 吴火亮, 等. 江西稀土矿山土壤修复与复绿的研究进展[J]. *南方林业科学*, 2020, 48(6): 74-78.
- Liu H, Yu Y, Wu H L, et al. Research progress of soil remediation and greening in Jiangxi rare earth mine[J]. *South China Forestry Science*, 2020, 48(6): 74-78.
- [32] 杨利玲, 张桂兰. 土壤中的钙化学与植物的钙营养[J]. *甘肃农业*, 2006, (10): 272-273.
- Yang L L, Zhang G L. Calcium chemistry in soil and calcium nutrition in plants [J]. *Gansu Agriculture*, 2006, (10): 272-273.
- [33] Tian X Y, He D D, Bai S, et al. Physiological and molecular advances in magnesium nutrition of plants [J]. *Plant and Soil*, 2021, 468(1): 1-17.
- [34] 范玉兰, 卢映琼, 巫辅香, 等. 赣南地区脐橙园土壤交换性钙镁含量分布特征研究[J]. *中国果树*, 2014, (3): 29-32.
- Fan Y L, Lu Y Q, Wu F X, et al. Study on distribution characteristics of exchangeable calcium and magnesium content in soil of navel orange orchard in southern Jiangxi Province[J]. *China Fruits*, 2014, (3): 29-32.
- [35] Schwierz N, Horinek D, Netz R R. Anionic and cationic Hofmeister effects on hydrophobic and hydrophilic surfaces [J]. *Langmuir*, 2013, 29(8): 2602-2614.
- [36] Kochian L V, Piñeros M A, Hoekenga O A. The physiology, genetics and molecular biology of plant aluminum resistance and toxicity[J]. *Plant and Soil*, 2005, 274 (1): 175-195.
- [37] Chowra U, Yanase E, Koyama H, et al. Aluminium-induced excessive ROS causes cellular damage and metabolic shifts in black gram *Vigna mungo* (L.) Hepper [J]. *Protoplasma*, 2017, 254(1): 293-302.
- [38] Cheng Y Z, Bu X, Li J, et al. Application of biochar and compost improved soil properties and enhanced plant growth in a Pb-Zn mine tailings soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(12): 32337-32347.
- [39] Risueño Y, Petri C, Conesa H M. A critical assessment on the short-term response of microbial relative composition in a mine tailings soil amended with biochar and manure compost [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126080.
- [40] Yang W H, Zhang X T, Wu L Q, et al. Short-term application of magnesium fertilizer affected soil microbial biomass, activity, and community structure[J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2021, 21(1): 675-689.
- [41] 梁霞, 刘爱琴, 马祥庆, 等. 磷胁迫对不同杉木无性系酸性磷酸酶活性的影响[J]. *植物生态学报*, 2005, 29(1): 54-59.
- Liang X, Liu A Q, Ma X Q, et al. The effect of phos-

phorus deficiency stress on activities of acid phosphatase in different clones of Chinese fir[J]. *Acta Phytoecologica Sinica*, 2005, 29(1): 54-59.

[42] 刘文深, 刘畅, 王志威, 等. 离子型稀土矿尾砂地植被恢复障碍因子研究[J]. *土壤学报*, 2015, 52(4): 879-887.

Liu W S, Liu C, Wang Z W, et al. Limiting factors for restoration of dumping sites of ionic rare earth mine tailings [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(4): 879-887.

[43] Sinsabaugh R L, Follstad Shah J J. Ecoenzymatic stoichiometry and ecological theory [J]. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 2012, 43: 313-343.

[44] Fang Y Y, Nazaries L, Singh B K, et al. Microbial mechanisms of carbon priming effects revealed during the interaction of crop residue and nutrient inputs in contrasting soils[J]. *Global Change Biology*, 2018, 24(7): 2775-2790.

The Changes of Soil Properties of Ion-adsorption Type Rare Earth Ore with Non-ammonium Leaching Agents

HE Yong¹, LI Yan-yang², ZOU Zheng-wei¹, JIA Peng-bo¹, WANG Bin-hua¹, LIU Yi-zhen¹,
KONG Zhao-yu¹, WU Lan^{1,2*}

(1. College of Life Science, Nanchang University, Nanchang 330031, China;
2. Institute of Rare Earths, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Non-ammonium leaching is an important way for the green development of ion-adsorption rare earth ores. However, the effects of different non-ammonium leaching agents on soil ecological environment remain unclear. This study employs raw ore as a control, indoor column leaching experiments were conducted to compare the effects of three non-ammonium leaching agents (magnesium sulfate, calcium chloride, and calcium chloride-aluminum sulfate) and ammonium sulfate on the physicochemical properties, microbial quantity, and enzyme activities of leached tailings, and to explore the primary limiting factors for vegetation restoration in tailings under different leaching agents. Results show that non-ammonium leaching agents reduce the loss of soil potassium and supplement abundant calcium or magnesium compared with ammonium sulfate. Microorganisms respond differently to non-ammonium and ammonium salt leaching agents, with lower soil basal respiration and culturable bacterial counts observed in the non-ammonium treated groups, while the magnesium sulfate treatment exhibits the highest phosphatase and catalase activities. Moreover, leaching with calcium chloride and calcium chloride-aluminum sulfate significantly reduce microbial biomass carbon content. No heavy metal pollution is found in any tailing soil, and the comprehensive soil quality ranking from high to low is: Ammonium sulfate>magnesium sulfate>calcium chloride>calcium chloride-aluminum sulfate. Besides the inherent nutrient deficiency, which lacks organic matter, nitrogen, available phosphorus, and available potassium in the original ore soil, the imbalanced calcium-magnesium ratio caused by non-ammonium leaching and the residual aluminum after calcium chloride-aluminum sulfate leaching are identified as limiting factors for vegetation restoration of tailing soil.

Key words: ion-adsorption rare earth ore; non-ammonia leaching; microbial; soil quality; soil enzyme activity