

## 磷石膏基质改良及生物修复技术探索

余小晴<sup>1,2</sup>, 陈妍<sup>3</sup>, 胡黔<sup>4</sup>, 何喜<sup>4</sup>, 刘章红<sup>2</sup>, 郭承晖<sup>5</sup>, 杨微<sup>1,6,7†</sup>

1. 湖南大学土木工程学院, 湖南长沙 410082;
2. 江西赣粤高速公路股份有限公司, 江西 南昌 330025;
3. 国网福建省电力有限公司莆田供电公司, 福建 莆田 351100;
4. 贵州开磷集团股份有限公司, 贵州 贵阳 550081;
5. 湖南麓谷环保科技有限公司, 湖南长沙 410082;
6. 湖南大学建筑安全与节能教育部重点实验室, 湖南长沙 410082;
7. 湖南大学地下空间开发先进技术研究中心, 湖南长沙 410082)

**摘要:**以贵州一尾矿库磷石膏为研究对象,对标种植土壤标准发现其具有强酸性、重度盐化、肥力贫瘠等问题.采用生石灰、秸秆生物炭、蚯蚓肥和营养土对其开展改良试验,获取最优改良方案.基于改良磷石膏开展植物、微生物修复研究,筛选出抗逆性强、氟污染富集能力最强的植物;培养出对磷污染固定和转化效果最好的微生物.根据试验结果展开植物-微生物联合修复试验,对比植物和微生物对污染物的富集能力、植物生长能力适应性以及对磷石膏理化性质的改良效果,探明植物与微生物的协同作用.最终提出磷石膏污染原位控制和生态修复的植物-微生物联合修复方案.结果表明:当生石灰、秸秆生物炭、蚯蚓肥和营养土添加量分别为 1.0%、1.0%、10.0% 和 10.0% 时,磷石膏的 pH 由 2.16 提升至 4.75,有机质含量提高了 5.3 倍,电导率(EC)降为原来的 56.4%.植物修复试验研究发现,黑麦草的抗逆性和对污染物的富集作用最优;微生物修复试验发现从磷石膏中分离筛选得到的 5 种菌株均具有固定转化磷素的能力,经过鉴定分别为鞘氨醇菌属(*Chitinophaga* sp.)、假单胞菌属(*Pseudomonas* sp.)、黄单胞菌属(*Xanthomonas* sp.)、争论产碱菌属(*Variovorax paradoxus* sp.)、戴尔福特菌属(*Delfia* sp.),最优接种量为  $5 \times 10^7$  CFU/300 g,能够将磷石膏渗滤液磷浓度降低为原来的 23.3%.植物-微生物联合修复试验发现微生物的加入对植物具有促生作用,植物全磷量以及对氟化物的最高吸附量分别提高了 39.9% 和 78.1%;且协同作用下微生物的固磷能力也提高了 123.2%.

**关键词:**磷石膏;土壤改良;生物修复;解磷菌;重金属污染

**中图分类号:**X75 **文献标志码:**A

## Exploration of substrate improvement and bioremediation technology for phosphogypsum

YU Xiaoqing<sup>1,2</sup>, CHEN Yan<sup>3</sup>, HU Qian<sup>4</sup>, HE Xi<sup>4</sup>, LIU Zhanghong<sup>2</sup>, GUO Chenghui<sup>5</sup>, YANG Wei<sup>1,6,7†</sup>

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Jiangxi Ganyue Expressway Co., Ltd., Nanchang 330025, China;

3. State Grid Fujian Electric Power Co., Ltd., Putian Electric Power Supply Company, Putian 351100, China;

\* 收稿日期:2024-12-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52078207, U23A20665), National Natural Science Foundation of China(52078207, U23A20665)

作者简介:余小晴(1982—),男,江西鹰潭人,正高级工程师,湖南大学博士研究生

† 通信联系人, E-mail: yangwei86@hnu.edu.cn

4. Guizhou Kaiphosphorus Group Co., Ltd., Guiyang 550081, China;
5. Hunan Lugu Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changsha 410082, China;
6. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency of Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China;
7. Advanced Technology Research Center for Underground Space Development of Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** Taking phosphogypsum from a tailings reservoir in Guizhou as the research object, a comparison with planting soil standards revealed problems such as strong acidity, severe salinization, and poor fertility. Improvement experiments were conducted using quicklime, straw biochar, earthworm manure, and nutrient soil to obtain the optimal improvement scheme. Based on the improved phosphogypsum, studies on phytoremediation and microbial remediation were carried out to screen plants with strong stress resistance and the best fluoride pollution enrichment capacity, as well as to cultivate microorganisms with the best phosphorus pollution fixation and transformation effects. According to the experimental results, plant-microbial combined remediation experiments were conducted to compare the enrichment capacity of plants and microorganisms for pollutants, the adaptability of plant growth capacity, and the improvement effect on the physicochemical properties of phosphogypsum, so as to clarify the synergistic effect between plants and microorganisms. Finally, a plant-microbial combined remediation scheme for in-situ control of phosphogypsum pollution and ecological remediation is proposed. The results showed that when quicklime, straw biochar, vermicompost, and nutrient soil are added at concentrations of 1.0%, 1.0%, 10.0%, and 10.0%, respectively, the pH of phosphogypsum increases from 2.16 to 4.75, organic matter content increases by 5.3 times, and electrical conductivity decreases to 56.4%. Phytoremediation experimental studies found that ryegrass had the optimal stress resistance and pollutant enrichment effect; microbial remediation experiments revealed that the five strains isolated and screened from phosphogypsum all have the ability to fix and convert phosphorus. After identification, they were identified as the *chitinophaga* sp., *Pseudomonas* sp., *Xanthomonas* sp., *Variovorax paradoxus* sp., and *Delfia* sp.. The optimal inoculation amount was  $5 \times 10^7$  CFU/300 g, which could reduce the phosphorus concentration of phosphogypsum leachate to 23.3%. Plant-microbial combined remediation experiments found that the addition of microorganisms had a growth-promoting effect on plants. The total phosphorus and maximum fluoride adsorption increased by 39.9% and 78.1% respectively; furthermore, the phosphorus-fixation ability of microorganisms increased by 123.2%.

**Key words:** phosphogypsum; soil improvement; bioremediation; phosphate-solubilizing microorganisms; heavy metal contamination

磷石膏(phosphogypsum, PG)是湿法制磷酸过程产生的固体废物.每生产1 t磷酸就会产生4~5 t磷石膏,全国总堆存量已超过 $8 \times 10^8$  t<sup>[1-3]</sup>.在长期的堆存过程中,磷石膏中的重金属和可溶性磷会受周围环境变化影响而渗入土壤和附近水域中,对环境及人类健康构成威胁<sup>[4-6]</sup>.但受制于技术和产品质量问题,目前磷石膏的综合利用率仅为30.0%左右,主要用于建材或化工类产品<sup>[1-3,7-11]</sup>,且需先进行无害化或改良处理.当前的处理技术主要分为化学法、物理法以及热处理法3种,但这3种方法都存在一定的限制<sup>[12-16]</sup>.

与工业改良方法相比,生物修复具有成本低、环

境影响小、不会造成二次污染等优点,而生物修复技术又是实现尾矿库污染原位控制的有效途径,可同时实现资源利用和环境修复<sup>[17-20]</sup>.若能利用生物修复技术对磷石膏进行污染原位控制并用于矿山生态修复,不仅能实现磷石膏的资源化利用,还能解决环境污染问题.生物修复技术可分为植物修复、微生物修复、植物-微生物联合修复<sup>[21]</sup>.植物修复技术不仅能通过植物的富集作用减少磷石膏中的有害物质,还能改善空气质量、绿化矿区<sup>[22]</sup>.目前,已有研究表明黑麦草、狗牙根、苜蓿、高羊茅等植物在修复磷石膏上均有很大的发展潜力<sup>[23-27]</sup>.其中向仰州等<sup>[23]</sup>发现黑麦草在磷石膏基质中的适应性最强.李金娟

等<sup>[25]</sup>研究表明生长情况越好的植物富集氟的能力越强.然而,超富集植物的种类少、生物量小,且治理效率低、周期长,限制了植物修复技术的发展<sup>[28]</sup>.微生物修复是指利用微生物的生理活动行为降解、转化污染物使其无害化<sup>[19, 29-31]</sup>.其中解磷微生物能够将植物难以吸收的磷转化为可利用的形态,从而减少土壤中磷素的淋失<sup>[32]</sup>.目前,已有大量学者研究了解磷微生物的生态分布、解磷机理及在控制环境污染方面的应用:滕泽栋等<sup>[33]</sup>发现解磷微生物不仅能提高土壤中磷素的有效性,还对植物有促生作用;唐勇等<sup>[34]</sup>认为解磷微生物还能减轻土壤酸化程度.也有不少学者提出利用解磷微生物解决施入过量磷肥造成的农业面源污染<sup>[35-37]</sup>.陈佳兴等<sup>[38]</sup>从贵州瓮福磷尾矿中分离筛选出 3 种具有解磷能力的菌株,但关于这 3 种菌株应用于磷尾矿后的作用效果还未可知.综上所述,可以认为植物-微生物联合修复技术不仅有望提高复杂胁迫环境下植物的活性,还有望解决磷石膏堆场土壤酸化以及地表水富营养化问题.

本文以贵州磷化(集团)有限责任公司磷石膏为研究对象,针对其理化性质缺陷进行改良,并利用植

物-微生物联合修复技术进行污染原位控制.结合岩土、环境和生物技术等交叉学科的相关知识,克服传统技术的缺陷,在控制磷石膏尾矿污染的同时提出基于磷石膏改良基质的矿山生态复绿方法.

## 1 试验方案设计

### 1.1 磷石膏改良

磷石膏选自贵州磷化(集团)有限责任公司尾矿库,经自然风干、过筛处理后用于盆栽试验.磷石膏基本性质见表 1,可以看出磷石膏存在有机质含量低、强酸性、高盐分和肥力不足等问题,导致磷石膏土壤板结严重;且磷石膏中氟化物和磷含量明显超标.不符合《绿化种植土壤》(CJ/T 340—2016)标准要求,需要针对性地对磷石膏进行改良,以达到植物、微生物生长所需的环境.本研究选用生石灰、秸秆生物炭、蚯蚓肥和营养土 4 种改良剂.其中生石灰可降低土壤酸度和含盐量;秸秆生物炭有助于保水增肥、吸附营养物质;蚯蚓肥可改善土壤结构、提供有机质;营养土能提供生物生长发育所需要的营养物质且具有良好的透气性和吸水性<sup>[39-42]</sup>.

表 1 磷石膏理化性质测试结果

Tab.1 Test results of physical and chemical properties of phosphogypsum

理化性质	特性指标	测试值	规范要求(CJ/T 340—2016)	测试结果
肥力	水解性氮/(mg·kg <sup>-1</sup> )	22.9	40~200	肥力贫瘠
	速效钾/(mg·kg <sup>-1</sup> )	399.0	60~300	
	有效磷/(mg·kg <sup>-1</sup> )	149.7	5~60	
	有机质/(g·kg <sup>-1</sup> )	4.34	12~80	
盐碱	pH	2.16	5.0~8.0	强酸性重度盐化
	电导率/(mS·cm <sup>-1</sup> )	6.21	0.15~0.9	
氟化物	总氟化物/(mg·kg <sup>-1</sup> )	561.7	<440	氟污染超标
	水溶性氟化物/(mg·kg <sup>-1</sup> )	7.0	<5	
	总磷/(mg·kg <sup>-1</sup> )	1 683.0	<590	

首先通过单因素试验来确定 4 种单一改良剂对磷石膏理化特性 pH 值、电导率和有机质含量等的影响,其中通过电导率可以考察对磷石膏含盐量的改良效果.试验方案如表 2 所示.根据单因素试验结果,考虑经济效益以及各改良剂之间的协同作用,进行正交试验,方案如表 3 所示.

### 1.2 改良磷石膏的生物修复试验

改良后的磷石膏酸碱度和肥力等已基本满足绿化种植土壤的要求,但总磷含量超标以及高氟污染问题仍未解决.为了获取能够适应磷石膏高氟基质且具有富集能力的先锋植物以及具有控制土壤磷素

表 2 单因素试验设计

Tab.2 Design of the single factor test

改良剂	改良剂用量/%				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
生石灰	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
秸秆生物炭	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
蚯蚓肥	10.0	15.0	20.0	25.0	5.0
营养土	10.0	15.0	20.0	25.0	5.0

固定转化能力的优势菌株,探明植物与微生物单独及联合作用于磷石膏上时的修复机理,以及二者联合时是否存在相互作用,开展了 3 组试验.

#### 1.2.1 试验材料

LB 培养基:蛋白胨 10.00 g,酵母粉 5.00 g,NaCl

表3 正交试验方案  
Tab.3 Orthogonal test scheme

试验编号	改良剂用量/%			
	生石灰	秸秆生物炭	蚯蚓肥	营养土
1	0.25	0.5	5.0	10.0
2	0.25	1.0	10.0	15.0
3	0.25	1.5	15.0	20.0
4	0.50	0.5	10.0	20.0
5	0.50	1.0	15.0	10.0
6	0.50	1.5	5.0	15.0
7	0.75	0.5	15.0	15.0
8	0.75	1.0	5.0	20.0
9	0.75	1.5	10.0	10.0

10.00 g, 琼脂 18.00 g, pH 为 7.20~7.40, 蒸馏水 1 L. NBRIP 培养基: 葡萄糖 10.00 g,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  5.00 g, 氯化镁 5.00 g, 硫酸镁 0.25 g, 硫酸铵 0.10 g, 氯化钾 0.20 g, 蒸馏水 1 L, pH 为 7.00.

针对磷石膏强酸以及磷、氟污染物超标的情况, 筛选了 3 种植物: 黑麦草、狗牙根和高羊茅. 黑麦草、高羊茅购买于沭阳景绿花卉苗木有限公司, 狗牙根购买于宿迁妃里香花卉有限公司.

### 1.2.2 解磷菌的筛选与培养方法

解磷菌筛选培养过程如图 1 所示, 首先从磷石膏中采集样品, 处理后接种到 NBRIP 培养基中并在适当条件下培养 7 d, 再将培养得到的不同菌落进行分离纯化得到单一菌株, 最后通过 16SrDNA 测序方法和生化特性测试对分离得到的菌株进行基因鉴定和解磷能力评估. 最终得到 5 株具有溶磷能力的菌株: A1、B9、C12、E5、G1. 经过分子鉴定分别为鞘氨醇菌属 (*Chitinophaga* sp.)、假单胞菌属 (*Pseudomonas* sp.)、黄单胞菌属 (*Xanthomonas* sp.)、争论产碱菌属 (*Variovorax paradoxus* sp.) 和戴尔福特菌属 (*Delftia* sp.).

### 1.2.3 生物修复试验方案

植物修复试验: 为了验证改良后的磷石膏是否适合作为植生基质, 同时筛选出在磷石膏中适应性 强且能富集污染物的植物, 采用人工气候培养箱进行室内盆栽试验, 设置光照为全天 10 000 lx、相对湿度为 75%、温度为 24 °C. 每盆加入改良后磷石膏 600.00 g, 均匀撒播 30 颗种子, 撒播后轻覆 1~2 cm 土, 并保持含水量为田间最大持水量的 70.0%. 通过监测植物生长试验指标, 探明黑麦草、狗牙根和高羊茅在改良后磷石膏上的生长能力和适应性. 采用钼锑抗比色法和离子选择电极法分别测定种植 60 d 后植物的全磷量、氟化物的吸附量, 以判断不同植物对磷石膏中磷、氟污染物的富集能力; 再通过比较磷石

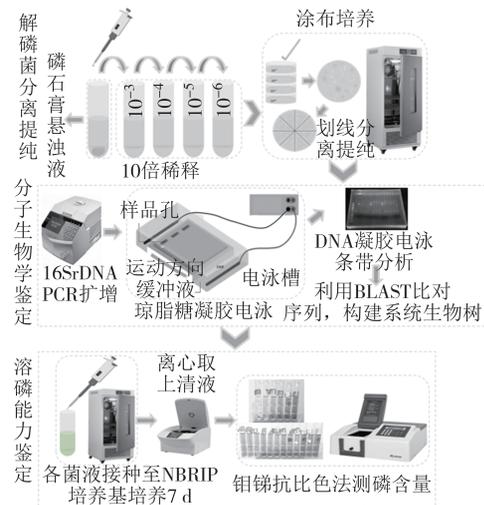


图1 解磷菌筛选培养过程

Fig.1 Isolation and cultivation process of phosphate-solubilizing microorganisms

膏处理前后的理化特性(如 pH 值和电导率的变化), 研究植物对磷石膏理化性质的改善效果.

微生物修复试验: 为了研究 5 种菌株在改良后的磷石膏上固定转化磷素的能力, 并筛选出最优的菌液接种量. 在改良的磷石膏中分别加入不同接种量的 5 种不同菌株的菌液, 每盆磷石膏 300.00 g, 菌液接种量分别为  $5 \times 10^5$  CFU/300 g、 $5 \times 10^6$  CFU/300 g、 $5 \times 10^7$  CFU/300 g、 $5 \times 10^8$  CFU/300 g、 $5 \times 10^9$  CFU/300 g 和  $5 \times 10^{11}$  CFU/300 g, 并设置不加菌的对照组, 共 31 组. 保持含水量为田间最大持水量的 70.0% 左右, 在试验开始后的 18 d 内每隔一天, 提取一次磷石膏渗滤液, 采用钼锑抗比色法监测渗滤液中的磷浓度变化, 以探究加入不同菌株、不同接种量对磷石膏中磷素的固定转化效果.

植物-微生物联合修复试验: 基于上述试验, 采用植物修复试验筛选得到的最优植物以及微生物修复试验筛选得到的菌液最优接种量, 展开植物-微生物联合修复试验, 研究植物、微生物之间的协同作用效果并与上述试验结果进行比较. 同样采用人工气候培养箱进行盆栽试验, 每盆磷石膏 600.00 g, 种子接种数目与上述试验保持一致. 由于解磷菌分布表现出明显的根际效应, 因此在播种出苗后(第 14 d)于植物根部均匀加入菌液. 共设置 6 组试验, 分别为 5 种不同的菌株以及不加菌的对照组. 同样监测植物的生长试验指标(种植 60 d 后植物的全磷量、氟化物的吸附量)、磷石膏处理前后的理化特性(pH 值、电导率的变化), 联合修复 60 d 后磷石膏渗滤液中磷含量的变化, 以探明植物-微生物联合修复对植物、微

生物以及对磷石膏理化性质的改良效果。

### 1.3 植物生长试验指标

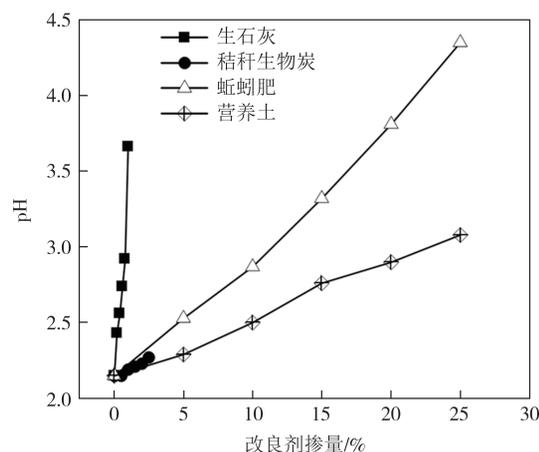
①发芽势(%)=第7 d发芽种子数/供试种子数×100.0%;②发芽率(%)=第14 d发芽种子数/供试种子数×100.0%;③出苗时间;④平均株高:随机测量5株植株的株高,取平均值,每5 d测量一次;⑤成活率(%)=某时刻的成活植株数/发芽总数×100.0%,每5 d测量一次。

## 2 结果与分析

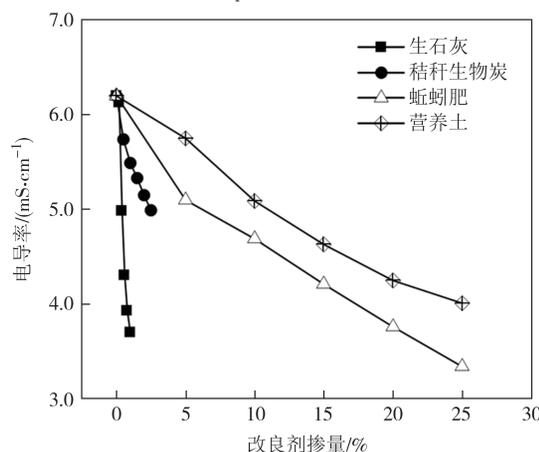
### 2.1 理化特性改良及机制分析

单因素试验得到的结果如图2所示。由图2可知:1)生石灰对磷石膏pH和电导率的改良效果最为显著,但其对有机质含量基本没有影响;生石灰添加至1.0%时磷石膏pH值可达到3.75,电导率可降低至3.80 mS/cm。证明生石灰作为一种碱性物质与磷石膏中所含的活性酸(如硫酸)发生了中和反应,从而降低了磷石膏酸度;同时,还能通过促使盐类物质(如硫酸盐和磷酸盐等)的溶解度降低,提高磷石膏排水透气能力,减少盐分积累,从而降低磷石膏的电导率。2)蚯蚓肥、营养土和秸秆生物炭均能有效地改善磷石膏的pH值、电导率和有机质含量,这三种改良剂均富含有机质,而有机质释放的碳酸钙、有机酸等物质也会与磷石膏中的 $H^+$ 反应,发生钙化反应和中和反应等,从而降低磷石膏的酸度。同时有机质还能促进土壤颗粒聚集与团粒形成,提高磷石膏的孔隙度和通气透水能力,有助于减少磷石膏盐分积累,降低电导率。由于秸秆生物炭具有多孔隙、比表面积大的优点,能够将磷石膏中的盐离子吸附于表面,在提高有机质含量和降低电导率上效果尤为显著。当秸秆生物炭掺量为2.5%时,磷石膏中有机质含量增加约69.8%;对磷石膏电导率的调节作用也仅次于生石灰,效果约为营养土的5.5倍。

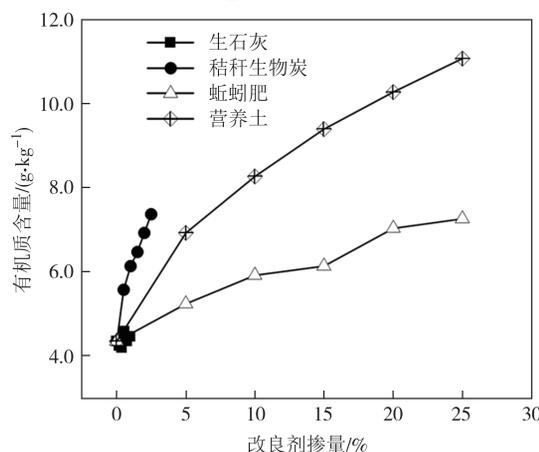
尽管各改良剂在最大掺入量时对磷石膏的改良效果均未达到规范的要求,但生石灰过量可能会引起土壤板结而形成“石灰板结田”和土壤复酸化现象<sup>[43]</sup>,且根据贺丽群等<sup>[44]</sup>的研究,有机肥与秸秆生物炭搭配施用的效果优于生物炭单施,而营养土的加入能够为后续种植植物提供更全面的营养元素。综上所述,将正交试验中生石灰、秸秆生物炭、蚯蚓肥和营养土的最低添加量分别设为0.25%、0.5%、5.0%和10.0%,最高添加量分别设为0.75%、1.5%、15.0%和20.0%。



(a) pH改良结果



(b) 电导率改良结果



(c) 有机质含量改良结果

图2 单因素试验结果

Fig.2 Single factor test results

正交改良试验同样考察了磷石膏pH值、电导率和有机质含量的改良效果。正交试验结果如表4所示。结果表明,改良后的磷石膏pH值、电导率仍未达到规范要求,但第7组相比未改良前已有显著改善,如该组改良后磷石膏pH值提升至4.80,电导率下降至3.75 mS/cm。9组试验磷石膏有机质含量改良结果均达到了规范要求;其中改良效果最好的是第3

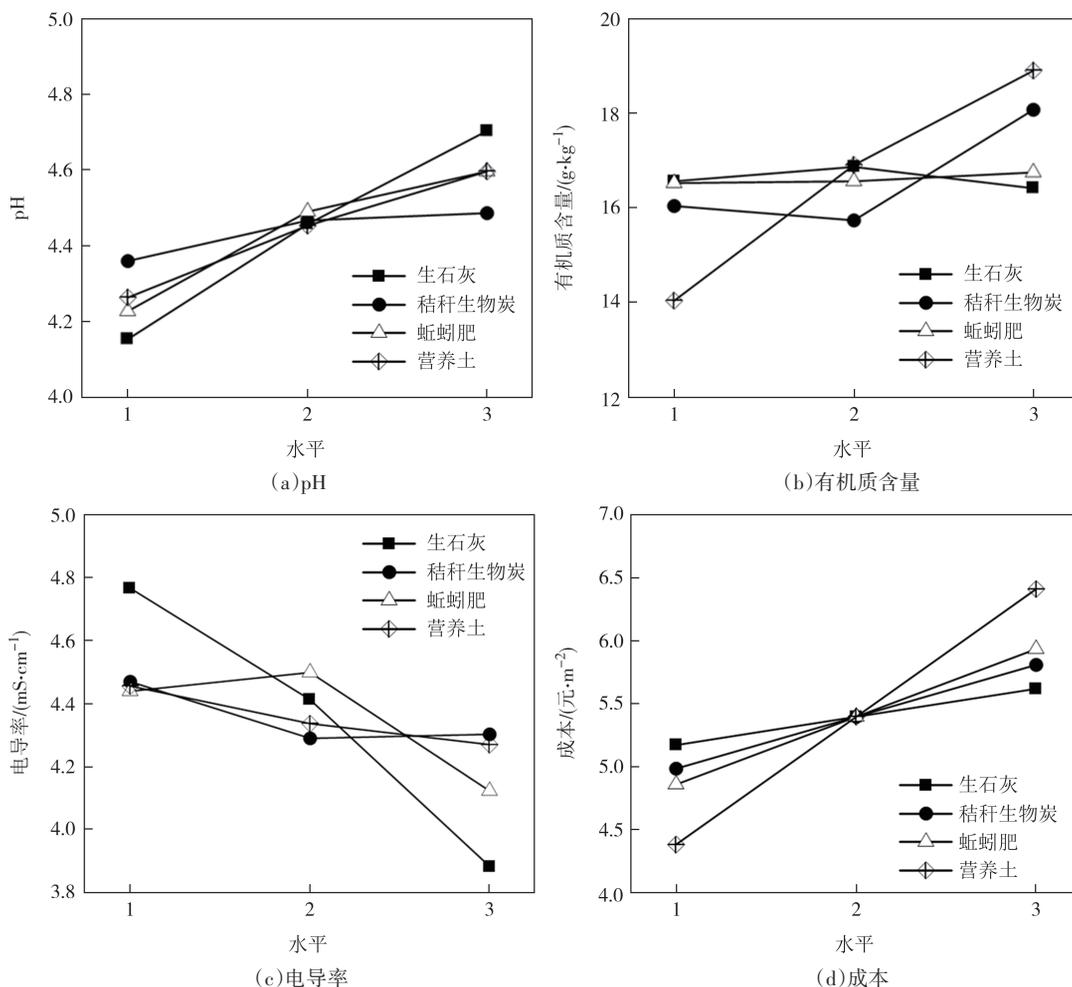
组,有机质含量提高为未改良时的4.7倍.与单因素试验结果进行对比可以发现,改良剂综合作用效果优于单一改良剂,证明各改良剂联用能够进一步促进养分的释放,调节磷石膏的酸度,更好地发挥各改良剂的作用.

表4 正交试验结果

Tab.4 Results of the orthogonal test

编号	pH	有机质含量/(g·kg <sup>-1</sup> )	电导率/(mS·cm <sup>-1</sup> )	成本/(元·m <sup>-2</sup> )
1	3.69	13.33	5.07	3.21
2	4.25	15.93	4.83	5.17
3	4.52	20.46	4.40	7.14
4	4.59	18.53	4.59	6.00
5	4.47	13.55	4.22	4.91
6	4.31	18.53	4.43	5.27
7	4.80	16.27	3.75	5.74
8	4.68	17.74	3.82	6.10
9	4.63	15.25	4.08	5.02

采用极差分析法对结果进行整理,分析各处理组合之间的差异,确定各因素对改良目标的影响效果权重,从而找出最佳的改良剂组合方案.极差分析法计算得到的结果如图3所示.其中横坐标表示各改良剂的3种不同水平(掺量),纵坐标表示各因素(改良剂)在3种不同水平时对应的3组试验结果的平均值( $T_1/3$ 、 $T_2/3$ 、 $T_3/3$ ).通过比较 $T_1/3$ 、 $T_2/3$ 、 $T_3/3$ 的大小,得出各改良剂的最优掺量,从而确定单一改良目标下各改良剂的最优组合方案;同时,通过比较不同改良剂在各水平下的平均指标值( $T_1/3$ 、 $T_2/3$ 、 $T_3/3$ )的最大值与最小值之差( $R$ 值),即可了解各因素对试验结果的影响程度.可以发现:生石灰在调节pH值和降低电导率上效果显著;对比单因素试验结果,蚯蚓肥和营养土在协同作用下对磷石膏pH值和电导率的影响更显著.这可能是因为:一方面,生石灰的加入有效地中和了磷石膏的酸性,从而更有利于蚯



注:生石灰、秸秆生物炭、蚯蚓肥、营养土水平1的对应掺量分别为0.25%、0.5%、5%、10%;水平2的对应掺量分别为0.5%、1.0%、10%、15%;水平3的对应掺量分别为0.75%、1.5%、15%、20%.

图3 各改良剂对磷石膏理化性质及改良成本的影响效果

Fig.3 Effect of each improver on the physical and chemical properties and improver cost of phosphogypsum

蚓肥以及营养土中有机物质的分解;另一方面,生物炭也能为蚯蚓肥和营养土中的微生物提供一个良好的生长环境,促进有机物的分解和转化,进一步改善了磷石膏的酸度和电导率.此外,还发现营养土在提高磷石膏有机质含量上表现最佳, $R$ 值达到4.87;对比单因素试验结果可以认为,由于营养土中含有多种营养元素,不仅提供有机质和有益菌,还能提高生物活性,所含的珍珠岩、蛭石等还能改善磷石膏的结构,促进对养分的转化和固持;而生石灰的作用是促进营养土中有机质的分解和释放,因此在正交改良试验中,营养土表现出了卓越的改善效果.

然而从经济效益角度出发,可以注意到使用营养土的成本较高,且9组处理下的有机质含量均已达到规范的要求,因此可适当减少营养土和蚯蚓肥的使用,尽管9组处理改良后的磷石膏pH值和电导率未满足规范的要求,但也有研究表明生石灰对土壤酸度、电导率的调节是一个长期的过程,因此,本次短期改良试验不足以证明生石灰掺量的不足.

综上所述,初步确定磷石膏最优改良方案为:1.0%生石灰、1.0%秸秆生物炭、10.0%蚯蚓肥和10.0%营养土.对该方案进行进一步的验证,试验结果表明,使用该方案改良后磷石膏pH值可提高至4.75,电导率降至3.50 mS/cm,有机质含量为15.18 g/kg,pH值

较未改良时的磷石膏增长了119.9%,电导率降为未改良时的56.4%,均优于正交试验结果.有机质已达到规范要求(约为未改良时的3.5倍),并可将改良成本控制在5.05元/m<sup>2</sup>.较常规化学固化法(18.6~25.3元/m<sup>2</sup>)降低73%,较填埋法(22.5~37.5元/m<sup>2</sup>)降低78%,兼具经济与环境效益协同优势<sup>[45-46]</sup>.

## 2.2 生物修复及效果分析

### 2.2.1 植物修复试验及先锋植物筛选

开展植物修复试验,跟踪测量3种目标植物的生长状况、磷素吸收能力及氟化物富集能力.得到的结果如表5所示,可以发现:1)黑麦草的发芽率与成活率最高,发芽率达到90.0%,成活率89.0%,出苗时间最短,平均株高最高,可以认为黑麦草在改良磷石膏中的生长能力和适应性最强,其次是狗牙根,高羊茅的适应性最差.2)黑麦草的全磷量及对氟化物的吸附量最高,全磷量为7.81 g/kg,氟化物富集系数为0.0114;高羊茅测得的全磷量最低,狗牙根对氟化物的吸附量最低,表明植物的富集能力不仅与植物品种有关,还与植物的生长能力和适应能力有关.适应能力越强,生物量越多,磷含量也相应提高.综合生长指标、全磷量及氟化物富集系数,认为黑麦草可作为生物修复磷石膏的先锋植物,故将黑麦草用于后续联合修复试验中.

表5 植物修复试验结果

Tab.5 Results of plant remediation test

植物	出苗时间/d	发芽率/%	成活率/%	平均株高/cm	全磷量/(g·kg <sup>-1</sup> )	氟化物富集系数
黑麦草	4	90.0	89.0	58.0	7.81	0.0114
狗牙根	5	66.7	89.0	56.4	7.52	0.0085
高羊茅	6	36.7	79.0	54.0	3.16	0.0105

注:植物对污染物的富集能力用富集系数表示,富集系数=植物中污染物含量/土壤中污染物含量.

### 2.2.2 微生物修复试验及菌株固磷能力分析

解磷菌(phosphate-solubilizing microorganisms, PSM)具有固定和释放磷元素的功能,能够将植物难以吸收利用的磷转化为有效磷.如图4所示为从磷石膏中分离筛选出的5种解磷菌以不同接种量接种于磷石膏后,磷石膏渗滤液中磷浓度的变化量,此记为菌株固磷量随时间的变化曲线,其中CK为未加菌的空白对照组.为更直观呈现不同菌株的固磷能力及其最优接种量,图5绘制了5种菌株在接种18d后的总固磷量随接种量的变化曲线.

结果表明:1)由图4可以看出,各菌株的固磷能力在接种的前4d最强,此后固磷量逐渐稳定在小范围内波动,这可能是由于土壤的抑菌效应使得菌株

活性逐渐降低;2)观察图4试验结果,发现未加菌的CK组渗滤液中磷含量也有所降低,这可能是因为改良剂中的秸秆生物炭也能够作为固定磷素的载体吸附磷素,另外土壤pH值、黏粒及有机质含量越高,土壤对磷酸盐固持能力也越强;3)图4中5种菌株的固磷能力随着接种量的变化趋势基本一致,说明当环境中可溶性磷浓度过高时,为了保持土壤中磷素的平衡,解磷菌启动磷储存机制,一方面将游离磷酸盐转化为多聚磷酸盐(poly-P)储存在细胞内,另一方面又通过细胞壁吸附或形成磷酸钙沉淀(如生成羟基磷灰石),表现出固持作用;4)观察图4、图5均能发现,5种菌株的固磷能力随接种量的增加先增后减,在接种量为5×10<sup>7</sup> CFU/300g时各菌株的固磷能

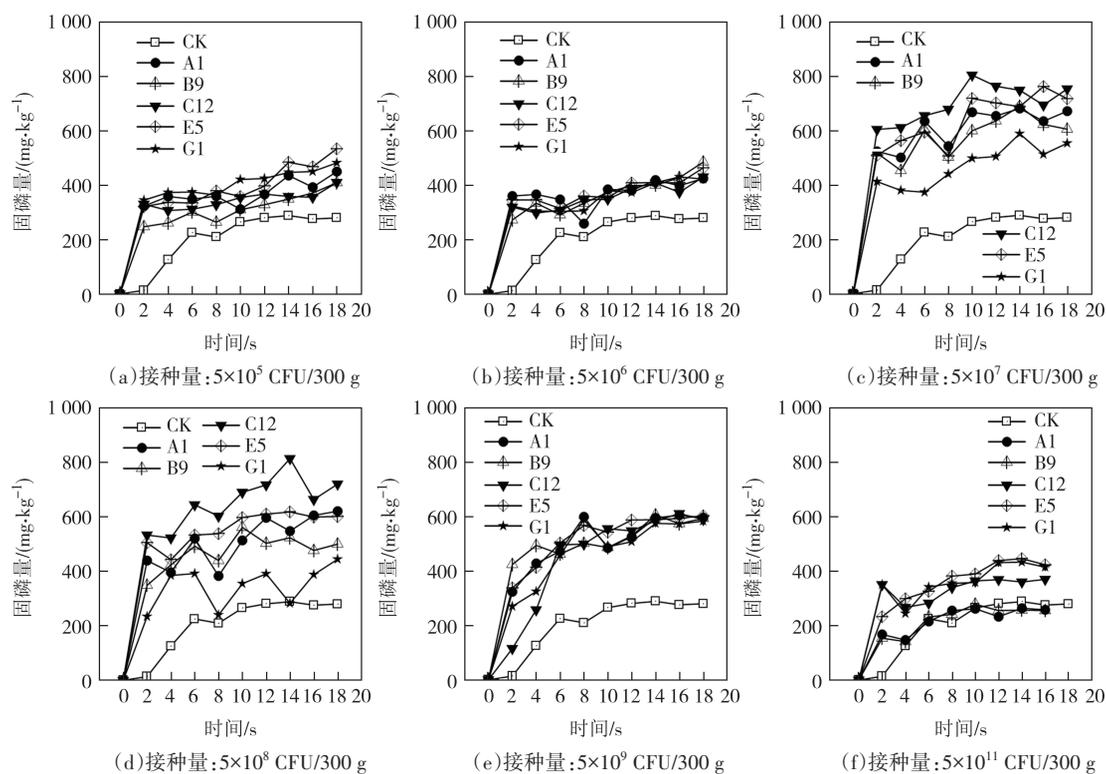


图4 不同菌株固磷量随时间及接种量变化曲线

Fig.4 Curves of phosphorus fixation amount of different strains with time under different inoculation amounts

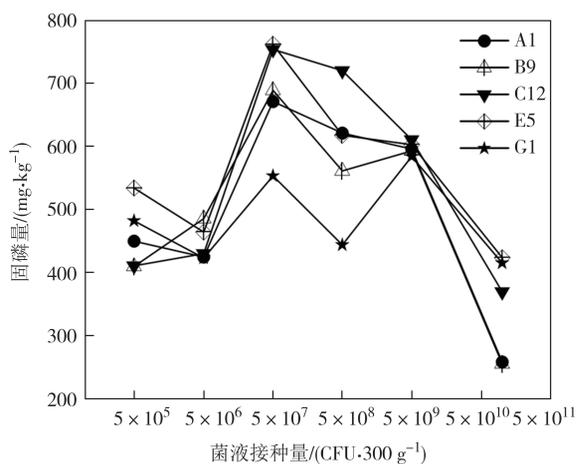


图5 接种量对不同菌株最大固磷量的影响  
 Fig.5 Effect of inoculation amount on the maximum

力最强;5)在接种量为  $5 \times 10^7$  CFU/300 g 时,菌株 E5 的固磷量最高,达到 761.72 mg/kg,而菌株 G1 的固磷量相对其他菌株来说最低,其他菌株的总固磷量相差不大;6)菌株 E5 的固磷量远超陈佳兴等<sup>[38]</sup>从同一区域筛选的解磷菌溶磷量(约 150 mg/kg),较其研究提升约 408%,具有较大的工程化潜力。

### 2.3 生物修复效果对比

#### 2.3.1 植物对污染物的富集作用

表6整理了室内盆栽试验 60 d 后测得的黑麦草中的全磷量以及对氟化物的富集系数.对比植物修复

结果可知,联合修复下植物的全磷量和对氟化物的富集能力均有所提升,其中加入菌株 G1 的处理组,黑麦草全磷量最高,达到 10.93 g/kg,提高了 39.9%;加入菌株 A1 的处理组,黑麦草对氟化物的吸附作用效果最好,富集系数达到 0.020 3,提高了 78.1%.分析表明,植物种类、生物量以及菌株种类均能影响植物对污染物的富集能力.其中黑麦草在改良磷石膏上表现最佳,菌株 A1 对黑麦草氟化物富集作用促进效果最优;加入微生物后黑麦草对磷素的吸收均有所提高,其中菌株 G1 作用下黑麦草对磷素的利用率最高.综上,可以认为解磷菌不仅促进了植物对磷素的吸收利用、提高了植物的抗逆性,还增强了植物对污染物的富集作用。

表6 不同处理方法对植物富集能力的影响

Tab.6 Effects of different treatments on plant enrichment ability

修复手段	植物	微生物	全磷量/( $g \cdot kg^{-1}$ )	氟化物富集系数
植物修复	黑麦草	—	7.81	0.011 4
		A1	8.45	0.020 3
植物-微生物联合修复	黑麦草	B9	8.95	0.017 7
		C12	10.37	0.013 8
		E5	9.76	0.019 7
		G1	10.93	0.017 2

2.3.2 微生物对磷污染的富集作用

图 6 比较了盆栽试验 60 d 后植物-微生物联合修复下生物固磷量与微生物修复相应菌株为最优浓度时的最大固磷量.结果显示:植物-微生物联合修复显著提高了固磷量;微生物修复与植物-微生物联合修复时固磷量最大的均为菌株 E5,植物-微生物联合修复时菌株 E5 固磷量可达 1 700.53 mg/kg,为微生物修复(761.72 mg/kg)时的 2.23 倍,对比该组磷石膏在进行生物修复前渗滤液中磷浓度为 1 752.66 mg/L,渗滤液中磷去除率可达 97.0%;而菌株 G1 在植物-微生物联合修复时的固磷能力提升最多,为微生物修复时的 2.9 倍.这表明植物-微生物联合修复时的生物固磷量受微生物固磷能力、植物生长能力适应性、植物对磷素的吸收、植物与微生物的相互作用等多种因素的影响.此外,观察对照组的变化可以发现,种植植物还能够提高有效磷的利用率,同时植物的根系发育还能够改善土壤的物理结构,从而加强其对磷酸盐的固持能力.

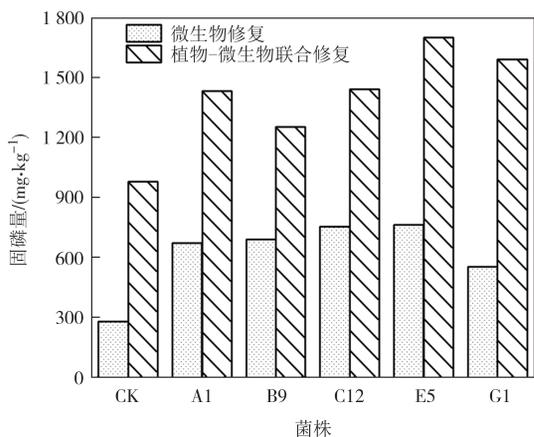


图 6 不同生物修复手段对固磷量的影响

Fig.6 Effects of different bioremediation methods on phosphorus fixation capacity

2.3.3 植物生长能力分析

表 7 比较了植物修复和植物-微生物联合修复对黑麦草生长能力的影响,植物-微生物联合修复试验时菌液在黑麦草种植第 14 d 加入,故不会对其发芽率产生影响.结果显示:黑麦草在种植后第 4 d 均能出苗,但植物-微生物联合修复试验时的发芽率略低于植物修复试验时的发芽率,这可能是由于磷石膏性质的不均匀性,使得改良剂对磷石膏的改良效果波动较大,对黑麦草的发芽率产生了一定的影响;植物-微生物联合修复试验中除了菌株 B9,加入其他菌株的处理组植物的成活率均高于未加菌的处理组,尤其是菌株 E5 处理组成活率达到 100.0%,可以

认为加入微生物能提高黑麦草的抗逆性;各个处理组黑麦草在第 60 d 时的平均株高差异不大,菌株 E5 处理组平均株高最大,菌株 G1 处理组平均株高最小.综上,可以认为加入微生物提高了黑麦草的成活率,但对平均株高影响不大,菌株 E5 对黑麦草生长最有利,实际应用时还需要针对磷石膏不均匀性的问题做出进一步改进.

表 7 不同处理方法对植物生长特性的影响

Tab.7 Effects of different treatments on plant growth characteristics

修复手段	植物	微生物	出苗时间/d	发芽率/%	成活率/%	平均株高/cm
植物修复	黑麦草	—	4	90.0	89.0	58.0
		A1		83.3	96.0	57.9
		B9		76.7	86.3	57.5
植物-微生物联合修复	黑麦草	C12	4	71.7	97.5	57.1
		E5		90.0	100.0	62.2
		G1		85.0	96.0	53.9

2.3.4 磷石膏理化特性改良

表 8 比较了生物修复手段对磷石膏 pH 值以及电导率的影响.从植物修复的结果可以看出,种植黑麦草对磷石膏理化性质的改良效果最好.植物-微生物联合修复,尤其是加入菌株 E5 的处理组改良效果最好.这是由于植物根系分泌的有机酸等物质能够与磷石膏中的 H<sup>+</sup> 中和,降低酸度.而解磷菌能将磷酸盐固定于细胞中从而降低电导率.菌株 E5 处理组黑麦草的生长能力和适应性最强,固磷效果最好,因此对磷石膏 pH 值的改善作用也最佳.综上,可以认为生物修复手段能够进一步改善磷石膏的理化性质,磷石膏的 pH 值已达到绿化种植土壤的要求,电导率也大幅下降;相较于仅用改良剂,种植黑麦草、接种产碱菌 60 d 后磷石膏 pH 值提高了 29.6%,电导率降低了 33.9%.

表 8 不同处理方法下植物生长对磷石膏理化性质的影响

Tab.8 Effects of plant growth on the physical and chemical properties of phosphogypsum under different treatments

修复手段	植物	微生物	pH	电导率/(mS·cm <sup>-1</sup> )
植物修复	黑麦草	—	5.95	2.48
		狗牙根	5.78	2.62
		高羊茅	5.44	2.80
植物-微生物联合修复	黑麦草	A1	6.08	2.31
		B9	6.08	2.42
		C12	6.04	2.42
		E5	6.16	2.32
		G1	5.94	2.35

### 3 结论

1)在磷石膏中掺入1.0%生石灰、1.0%秸秆生物炭、10.0%蚯蚓肥和10.0%营养土时,可将其pH值提高至4.75,电导率降低至3.50 mS/cm,有机质含量增加至15.18 g/kg,还能有效缓解磷石膏的板结问题,使改良后磷石膏基本满足种植土壤的规范要求。

2)改良后的磷石膏中植物的存活率均显著提高,其中黑麦草的发芽率和成活率均达到规范的要求,平均株高可达58.0 cm。黑麦草、狗牙根和高羊茅均能进一步改善磷石膏理化性质,还表现出了对磷和氟化物的富集和转运能力,其中黑麦草的改良效果最佳。

3)从磷石膏上分离筛选得到5种解磷菌对磷石膏中的磷素均有固持作用,其中争论产碱菌固磷能力最高,当接种量为 $5 \times 10^7$  CFU/300 g时,在微生物修复作用下固磷量最高可达到761.72 mg/kg,联合修复作用下固磷量达到1 700.53 mg/kg。

4)植物-微生物联合修复手段能够提高植物抗逆性、富集污染物的能力,改善磷石膏的理化性质,还能更好地将磷素固定在土壤中,渗滤液中磷去除率可达97.0%,能有效缓解磷石膏尾矿库地表水富营养化的问题。其中黑麦草和争论产碱菌组合在磷石膏生态修复中效果最优。

### 参考文献

- [1] 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 thirteenth Five-Year Plan [J]. Development Guide to Building Materials, 2018, 16(16): 6-11. (in Chinese)
- [2] 叶学东. 2017年我国磷石膏利用现状、形势分析及措施[J]. 硫酸工业, 2018(8): 1-4.  
YE X D. The using current situation, form analysis and measures of phosphogypsum utilization in China in 2017[J]. Sulphuric Acid Industry, 2018(8): 1-4. (in Chinese)
- [3] MSILA X, LABUSCHAGNE F, BARNARD W, et al. Radioactive nuclides in phosphogypsum from the lowveld region of South Africa[J]. South African Journal of Science, 2016, 112(1/2): 5.
- [4] 李晨. 磷石膏堆场周边环境重金属污染特征及环境风险评价[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.  
LI C. Pollution characteristics and environmental risk assessment of heavy metals in the Surrounding environment of phosphogypsum stack [D]. Guiyang: Guizhou University, 2021. (in Chinese)
- [5] 官洪霞, 谭建红, 袁鹏, 等. 对磷石膏中各危害组分环境污染本质的分析[J]. 广州化工, 2013, 41(22): 135-136.  
GUAN H X, TAN J H, YUAN P, et al. The harm of phosphogypsum component analysis of the nature of environmental pollution [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(22): 135-136. (in Chinese)
- [6] 董春雨, 张好, 钟雄, 等. 云南磷石膏堆存对区域水环境的影响研究[J]. 中国农学通报, 2022, 38(27): 26-34.  
DONG C Y, ZHANG H, ZHONG X, et al. The influence of phosphogypsum storage on regional water environment in Yunnan Province [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2022, 38(27): 26-34. (in Chinese)
- [7] 李芳, 谷海明. 浅析磷肥企业磷石膏堆存与综合利用[J]. 环境科学导刊, 2016, 35(增刊1): 98-99.  
LI F, GU H M. Analysis of stockpiling and comprehensive utilization of phosphogypsum in the phosphate fertilizer industry [J]. Environmental Science Survey, 2016, 35(Sup. 1): 98-99. (in Chinese)
- [8] 杨沛浩. 磷石膏的综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2009, 27(1): 13-15.  
YANG P H. Comprehensive utilization of phosphogypsum [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2009, 27(1): 13-15. (in Chinese)
- [9] 胡成军. 多途径资源化利用磷石膏[J]. 安徽科技, 2015(1): 41-43.  
HU C J. Multi-way resource utilization of phosphogypsum [J]. Anhui Science & Technology, 2015(1): 41-43. (in Chinese)
- [10] 欧志兵, 杨文娟, 何宾宾. 国内外磷石膏综合利用现状[J]. 云南化工, 2021, 48(11): 6-9.  
OU Z B, YANG W J, HE B B. The general introduction of phosphogypsum comprehensive utilization technology in China [J]. Yunnan Chemical Technology, 2021, 48(11): 6-9. (in Chinese)
- [11] SINGH M. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(7): 1033-1038.
- [12] 徐爱叶, 李沪萍, 罗康碧. 磷石膏中杂质及除杂方法研究综述[J]. 化工科技, 2010, 18(6): 59-64.  
XU A Y, LI H P, LUO K B. An overview of the study on the impurities and the method of eliminating the impurity in the phosphogypsum [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2010, 18(6): 59-64. (in Chinese)
- [13] 黄照昊, 罗康碧, 李沪萍. 磷石膏中杂质种类及除杂方法研究综述[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(5): 1504-1508.  
HUANG Z H, LUO K B, LI H P. Types of impurity in phosphogypsum and the method of removing impurity research review [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(5): 1504-1508. (in Chinese)
- [14] 胡旭东, 赵志曼. 磷石膏的预处理工艺综述[J]. 建材发展导

- 向, 2006, 4(1): 48-51.
- HU X D, ZHAO Z M. Summary of pretreatment technology of phosphogypsum [J]. Development Guide to Building Materials, 2006, 4(1): 48-51. (in Chinese)
- [15] 马林转, 宁平, 杨月红, 等. 磷石膏预处理工艺综述[J]. 磷肥与复肥, 2007, 22(3): 62-63.
- MA L Z, NING P, YANG Y H, et al. Review on the technology of phosphogypsum pretreatment [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2007, 22(3): 62-63. (in Chinese)
- [16] 杨敏, 庞英. 化学预处理磷石膏用于水泥缓凝剂的研究[J]. 兰州理工大学学报, 2007, 33(6): 58-60.
- YANG M, PANG Y. Investigation of cement retarder made of chemically pretreated phosphogypsum [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2007, 33(6): 58-60. (in Chinese)
- [17] 何小燕. 工业区土壤重金属污染的微生物-植物联合修复技术初探[D]. 长沙: 中南林学院, 2005.
- HE X Y. Preliminary Research of Micro-phyto combined remediation on Polluted soil by Heavy Metals in Industrial Areas [D]. Changsha: Central South Forestry University, 2005. (in Chinese)
- [18] 王学刚, 王光辉, 刘金生. 矿区重金属污染土壤的修复技术研究现状[J]. 工业安全与环保, 2010, 36(4): 29-31.
- WANG X G, WANG G H, LIU J S. Study on mining area's heavy-metal soil pollution remediation technology [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2010, 36(4): 29-31. (in Chinese)
- [19] 牛旭, 郜春花, 卢朝东, 等. 微生物技术在矿区复垦中的应用[J]. 山西农业科学, 2014, 42(3): 303-306.
- NIU X, GAO C H, LU C D, et al. Application of microbial technology in mining area reclamation [J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2014, 42(3): 303-306. (in Chinese)
- [20] 尚凯. 磷石膏堆场污染原位控制及生态修复研究进展[J]. 广州化工, 2015, 43(24): 42-43.
- SHANG K. Research progress of phosphogypsum stacks pollution *in situ* control and ecological restoration [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(24): 42-43. (in Chinese)
- [21] 刘惠欣, 李富平. 矿区尾矿土壤生物修复技术[J]. 江苏环境科技, 2008, 21(增刊1): 139-141.
- LIU H X, LI F P. Soil bioremediation technique of tailings in mine area [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 21 (Sup.1): 139-141. (in Chinese)
- [22] KOMNITSAS K, LAZAR I, PETRISOR I G. Application of a vegetative cover on phosphogypsum stacks [J]. Minerals Engineering, 1999, 12(2): 175-185.
- [23] 向仰州, 刘方. 不同草种在磷石膏基质中生长适应性[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2010, 29(3): 525-528.
- XIANG Y Z, LIU F. Growth adaptation of various grass seeds on phosphogypsum medium [J]. Journal of Liaoning Technical University (Natural Science), 2010, 29(3): 525-528. (in Chinese)
- [24] 李金娟, 刘晏含, 解田, 等. 磷石膏改良基质种植景观草的氮含量变化及对其生长的影响[J]. 贵州农业科学, 2011, 39(8): 216-217.
- LI J J, LIU Y H, XIE T, et al. Effects of modified phosphogypsum substrate on fluorin content and growth of landscape grasses [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2011, 39 (8) : 216-217. (in Chinese)
- [25] 李金娟, 王运长, 解田, 等. 磷石膏改良基质中As和F在蔬菜内富集和迁移特征[J]. 地球与环境, 2013, 41(2): 150-154.
- LI J J, WANG Y C, XIE T, et al. The characteristics of enrichment and migration of arsenic and fluorine in vegetables planted in improved phosphogypsum matrix [J]. Earth and Environment, 2013, 41(2): 150-154. (in Chinese)
- [26] 苟万里, 梁婷婷, 杨敏, 等. 大蒜用于磷石膏堆场植被覆盖可能性的初步研究[J]. 化工管理, 2021(27): 25-26.
- GOU W L, LIANG T T, YANG M, et al. Primary study on the possibility of covering the phosphogypsum stacks by cultivating the garlic [J]. Chemical Enterprise Management, 2021 (27) : 25-26. (in Chinese)
- [27] 向仰州, 刘方, 魏嵬, 等. 磷石膏基质改良配方筛选及多年生黑麦草生长特性研究[J]. 北方园艺, 2010(2): 90-93.
- XIANG Y Z, LIU F, WEI W, et al. Choosing of improvement formulation of phosphogypsum media and growth properties of lolium perenne L [J]. Northern Horticulture, 2010(2) : 90-93. (in Chinese)
- [28] 鲍桐, 廉梅花, 孙丽娜, 等. 重金属污染土壤植物修复研究进展[J]. 生态环境, 2008, 17(2): 858-865.
- BAO T, LIAN M H, SUN L N, et al. Research progress on the phytoremediation of soils contaminated by heavy metals [J]. Ecology and Environment, 2008, 17(2): 858-865. (in Chinese)
- [29] 李韵诗, 冯冲凌, 吴晓芙, 等. 重金属污染土壤植物修复中的微生物功能研究进展[J]. 生态学报, 2015, 35(20): 6881-6890.
- LI Y S, FENG C L, WU X F, et al. A review on the functions of microorganisms in the phytoremediation of heavy metal-contaminated soils [J]. Acta Ecologica Sinica, 2015, 35 (20) : 6881-6890. (in Chinese)
- [30] 李海燕, 熊帆, 李欣亚, 等. 植物-微生物联合修复重金属污染土壤研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(3): 81-88.
- LI H Y, XIONG Z, LI X Y, et al. Research on plant-microbe combined remediation of heavy metal contaminated soil [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017, 42(3): 81-88. (in Chinese)
- [31] 牛之欣, 孙丽娜, 孙铁珩. 重金属污染土壤的植物-微生物联合修复研究进展[J]. 生态学杂志, 2009, 28(11): 2366-2373.
- NIU Z X, SUN L N, SUN T H. Plant-microorganism combined remediation of heavy metals-contaminated soils: its research progress [J]. Chinese Journal of Ecology, 2009, 28 (11) : 2366-2373. (in Chinese)
- [32] 郑琳. 菌肥对茶园土壤氮磷淋溶及酶活性和微生物的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- ZHENG L. Effects of microbial fertilizer on soil nitrogen and

- phosphorus leaching and soil enzyme activity and microorganism [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018. (in Chinese)
- [33] 滕泽栋, 李敏, 朱静, 等. 解磷微生物对土壤磷资源利用影响的研究进展[J]. 土壤通报, 2017, 48(1): 229-235.  
TENG Z D, LI M, ZHU J, et al. Research advances in effect of phosphate-solubilizing microorganisms on soil phosphorus resource utilization [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2017, 48(1): 229-235. (in Chinese)
- [34] 唐勇, 陆玲, 杨启银, 等. 解磷微生物及其应用的研究进展[J]. 天津农业科学, 2001, 7(2): 1-5.  
TANG Y, LU L, YANG Q Y, et al. Application and research progress of phosphate solubilizing microorganisms [J]. Tianjin Agricultural Sciences, 2001, 7(2): 1-5. (in Chinese)
- [35] 姜焕焕. 耐盐碱解磷菌与磷石膏联用改良盐碱土的效果与机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.  
JIANG H H. Saline-alkali soil remediation by the combined application of halotolerant phosphate solubilizing microorganism and rock phosphate [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019. (in Chinese)
- [36] 赵小蓉, 林启美. 微生物解磷的研究进展[J]. 土壤肥料, 2001(3): 7-11.  
ZHAO X R, LIN Q M. A review of phosphate dissolving microorganisms [J]. Soils and Fertilizers, 2001(3): 7-11. (in Chinese)
- [37] 覃丽金, 王真辉, 陈秋波. 根际解磷微生物研究进展[J]. 华南热带农业大学学报, 2006(2): 44-49.  
QIN L J, WANG Z H, CHEN Q B. Advances of researches on rhizosphere phosphate-solubilizing microorganism [J]. Journal of South China University of Tropical Agriculture, 2006(2): 44-49. (in Chinese)
- [38] 陈佳兴, 秦琴, 邱树毅, 等. 磷尾矿土壤中解磷细菌的筛选及解磷能力的测定[J]. 生物技术通报, 2018, 34(6): 183-189.  
CHEN J X, QIN Q, QIU S Y, et al. Isolation, identification of phosphate-solubilizing bacteria derived from phosphate tailing soil and their capacities [J]. Biotechnology Bulletin, 2018, 34(6): 183-189. (in Chinese)
- [39] 张新帅, 张红宇, 黄凯, 等. 石灰与生物炭对矿山废水污染农田土壤的改良效应[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 481-491.  
ZHANG X S, ZHANG H Y, HUANG K, et al. Beneficial effects of lime and biochar application on farmland soil polluted by mine wastewater [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(3): 481-491. (in Chinese)
- [40] 刘娇娟, 崔骏, 刘洪宝, 等. 土壤改良剂改良酸化土壤的研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(1): 173-184.  
LIU J X, CUI J, LIU H B, et al. Research progress of soil amelioration of acidified soil by soil amendments [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2022, 12(1): 173-184. (in Chinese)
- [41] 刘赛男, 杜慧婷, 黄玉威, 等. 生物炭与解磷菌配合施用对磷胁迫水稻苗期生长及根际磷素有效性的影响[J]. 生态学杂志, 2022, 41(8): 1560-1569.  
LIU S N, DU H T, HUANG Y W, et al. Effects of biochar application and phosphorus-solubilizing bacteria on rice seedling growth and rhizosphere phosphorus availability under phosphorus stress [J]. Chinese Journal of Ecology, 2022, 41(8): 1560-1569. (in Chinese)
- [42] 张瑶, 邓小华, 杨丽丽, 等. 不同改良剂对酸性土壤的修复效应[J]. 水土保持学报, 2018, 32(5): 330-334.  
ZHANG Y, DENG X H, YANG L L, et al. Effects of different amendments application on remediation of acidic soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2018, 32(5): 330-334. (in Chinese)
- [43] 易杰祥, 吕亮雪, 刘国道. 土壤酸化和酸性土壤改良研究[J]. 华南热带农业大学学报, 2006(1): 23-28.  
YI J X, LÜ L X, LIU G D. Research on soil acidification and acidic soil's melioration [J]. Journal of South China University of Tropical Agriculture, 2006(1): 23-28. (in Chinese)
- [44] 贺丽群, 张庆金, 吴培栋, 等. 有机肥与生物炭互作对城市底土肥力及生菜生长的影响[J]. 南方农业学报, 2019, 50(8): 1701-1708.  
HE L Q, ZHANG Q J, WU P D, et al. Effects of compost and biochar interaction on urban subsoil fertility and plant growth of lettuce [J]. Journal of Southern Agriculture, 2019, 50(8): 1701-1708. (in Chinese)
- [45] 王磊, 张伟, 李强. 磷石膏固化稳定化处理技术经济性研究[J]. 环境工程, 2020, 38(5): 178-183.  
WANG L, ZHANG W, LI Q. Techno-economic study on solidification/stabilization treatment of phosphogypsum [J]. Environmental Engineering, 2020, 38(5): 178-183. (in Chinese)
- [46] 刘建国, 陈卫平, 黄涛. 磷石膏堆场污染控制与资源化技术经济分析[J]. 化工环保, 2019, 39(4): 456-461.  
LIU J G, CHEN W P, HUANG T. Techno-economic analysis of pollution control and resource utilization for phosphogypsum stockpiles [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(4): 456-461. (in Chinese)