

陈哲, 冯秀娟, 朱易春, 等. 天然及改性凹凸棒对稀土尾矿土壤中重金属铅的钝化效果研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 847 – 855.

CHEN Zhe, FENG Xiu – juan, ZHU Yi – chun, et al. Study on the Passivation Effect of Natural and Modified Attapulgite on Heavy Metal Lead in Soils of the Rare Earth Tailings[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 847 – 855.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.202006250096】

天然及改性凹凸棒对稀土尾矿土壤中重金属铅的钝化效果研究

陈哲, 冯秀娟*, 朱易春, 李洞明
(江西理工大学土木与测绘工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 赣南离子型稀土矿的大肆开采, 以及尾矿废渣不合理处置, 造成矿区周边环境重金属铅含量超标, 破坏矿区生态环境。本文利用不同剂量(质量分数分别为 5%、10% 和 15%)的天然及改性凹凸棒作为钝化剂, 利用扫描电镜和傅里叶红外光谱对两种钝化剂的表面特征和官能团进行分析, 采用 BCR 重金属连续提取法对钝化能力和效果进行评价, 并以此研究土壤中铅的形态变化, 借鉴国外的重金属 TCLP 提取法评估重金属污染土壤的环境质量。结果表明: 经过 50d 的培养, 土壤 pH 值从 4.76 显著升高至接近 7.0。改性后凹凸棒使铅的酸提取态含量从 25.69mg/kg 降低至 7.42mg/kg, 并促进其向残渣态转化, 残渣态含量比对照组增加了 1.38 倍, TCLP 提取态含量比对照组降低了 65.70%, 从而显著降低了铅的生物可利用度和生态风险。与天然凹凸棒相比, 改性后凹凸棒对稀土尾矿土壤修复具有较为良好的效果。

关键词: 稀土尾矿; 原位钝化; 钝化剂; 重金属形态转化; 土壤修复

要点:

- (1) 选择盐酸、3 – 巯基丙基三甲氧基硅烷作为改性剂。
- (2) 盐酸和有机物复合改性使得凹凸棒的表面积和官能团提高, 较单独改性对铅的钝化能力有显著提高。
- (3) 改性凹凸棒较天然凹凸棒使得土壤中的酸提取态含量有所降低, 降低了土壤重金属的生物有效性。

中图分类号: X142 **文献标识码:** A

随着稀土资源的不断开发利用, 从稀土的开采到废渣排放的过程中造成了生态与陆地资源破坏、水土污染等问题^[1]。目前所采用的原地浸矿工艺中, 矿体中残留的硫酸铵在降雨的冲刷、淋滤作用和渗透作用下, 会导致土壤环境酸化并携带稀土和重金属离子进入下游水体, 污染矿区周边土壤、地表水和地下水^[2]。受污染土壤中的重金属会破坏自然生态系统, 并最终通过食物链对人类健康构成严重威胁。稀土尾矿库周围表层土壤中 As、Cd、Pb 和 Zn 等 7 种重金属元素是周围土壤中重金属污染的主要原因^[3]。尤其是尾矿库周围土壤中的 Pb 和 Cd 已达到污染极限, 尾矿库周围植物中的 Pb 含量超过国

家标准, 进而影响到人类健康^[4]。铅(Pb)是土壤中分布最广泛的污染物之一, 与有机污染物不同, 土壤中的有毒重金属不能被微生物降解, 因此在进入土壤后持续很长时间^[5], 持续时间长达 150 万年, 即使在施用污泥修复后仍有 150 年之久。

为了有效地去除土壤中的重金属, 研究者已经投入大量的精力开发了如物理、化学和生物修复技术, 但是这些技术耗费大量的人力物力, 修复过程占用土地资源, 破坏土壤结构^[6]。原位钝化修复技术通过向土壤中添加钝化剂引起其与重金属之间的物理化学相互作用, 包括沉淀、氧化还原、络合和表面吸附, 是一种改变重金属形态的技术, 可降低重金属

收稿日期: 2020 – 06 – 25; 修回日期: 2020 – 08 – 21; 接受日期: 2020 – 09 – 19

基金项目: 国家自然科学基金项目“风化淋积型稀土尾矿残留浸取剂与稀土迁移及演变模型”(51364015)

作者简介: 陈哲, 硕士研究生, 从事土壤生态修复研究。E – mail: 15279703750@163.com。

通讯作者: 冯秀娟, 博士, 教授, 研究方向为城市建设与环境管理、矿山修复污染控制技术。E – mail: fengxj0710@126.com。

迁移率,从而使植物、微生物和水对重金属的潜在利用最小化,具有成本效益和快速实施的突出优点^[7]。黏土具有表面活性、吸附性、过滤作用、离子交换作用等方面的性能,可作为污染控制和环境修复的有效工具,且作为钝化材料没有生态毒性效应,是一种环保的钝化修复材料,具有可增强土壤自净能力、改善土壤团粒结构的性能,使其成为了一大研究热点^[8-9]。其中凹凸棒(Attapulgite, APT)是一种结晶水合硅酸铝镁矿物,晶体颗粒十分细小,从而表现出良好的胶体性能^[10],具有大量的羟基(—OH)和可交换阳离子^[11],具有较大的比表面积,对重金属具有吸附作用,是理想的土壤钝化剂,已被广泛地应用于土壤重金属污染的原位修复领域中。但是天然凹凸棒结构中充有表面吸附水、结晶水、酸易溶物质以及其他杂质,影响吸附效果。因此,需要对其进行纯化和改性,以溶解水膜和杂质,疏通内部孔隙并增加比表面积,从而暴露出更多的吸附位点和活性基团。已有研究表明,有机改性剂可通过吸附反应或形成稳定的络合物将重金属(化合物)固定在土壤中^[12]。有机改性剂除了与金属离子形成稳定的配合物外,还可通过增加表面电荷来降低金属生物利用度。Xia等^[13]开发了一种使用巯基官能化的氢氧化铝过滤膜去除水中的Hg、Pb和Cd。Liang等^[14]研究了巯基改性的凹凸棒土(MA)作为潜在的高性能改良剂,以降低酸性土壤中植物有效Cd的浓度。大量研究表明,有机改性凹凸棒的改性过程不仅复杂且效率低,虽改性后吸附效果好,但其不利于实际应用。为此,寻求绿色、廉价、高效的改性方法是改性凹凸棒向实用化推广重金属污染治理的关键。

本研究以天然凹凸棒为原料酸活化后,使用有机偶联剂3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS, C₆H₁₆O₃SSi)改性,通过红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)分析改性前后凹凸棒结构和表面形态的规律。采用室内模拟土壤静置培养的方法,研究改性前后钝化剂对土壤pH值、重金属铅总量、土壤TCLP提取态含量的影响,利用重金属BCR连续提取法得出铅在污染土壤中不同形态含量的变化,比较添加不同凹凸棒对重金属赋存形态的影响,为开发高效土壤钝化修复剂提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验样品

凹凸棒取自江苏盱眙。土壤样品采自赣州市龙南某矿区尾矿(已废弃5年)土壤,采样深度0~

20cm。将采集的土样去除植物根茎后,经自然风干、混匀、研磨、过2mm筛,通风阴凉处保存。准确称取过2mm筛后土壤,按照Pb含量100mg/kg土重的量加入硝酸铅溶液,使其与土壤充分混匀,保水养护60天后,自然风干、研磨、过筛制备成模拟铅污染土壤为供试土壤。供试土壤的pH值为4.76,有机质含量为1.55g/kg,含水率为1.88%,模拟添加的铅含量为100mg/kg。

1.2 改性凹凸棒制备

凹凸棒和20%盐酸以质量(g)-体积(mL)的比例1:10混合,将混合物置于磁力搅拌器上,在80℃下搅拌反应。干燥后将其在玛瑙研钵中研磨,并通过100目筛,制得氢型凹凸棒。取质量比为1:1的适量氢型凹凸棒和3-巯基丙基三甲氧基硅烷,将混合物置于磁力搅拌器上,在80℃下搅拌反应。干燥后将其在玛瑙研钵中研磨,并通过100目筛制得改性凹凸棒。

1.3 钝化培养实验

将土壤样品(每个100g)置于培养盒中,设置对照组(C),分别添加5%、10%、15%的天然(分别记为A1、A2、A3),改性(分别记为MA1、MA2、MA3)凹凸棒为实验组,将其放置于培养箱中,在25±2℃条件下养护60天。测定不同培养时期土壤pH值、酸提取态含量、TCLP提取态铅含量以及不同赋存形态铅的含量。

1.4 土壤样品分析

土壤pH值采用pH速测仪测量。采用改进BCR连续提取法进行形态分析,将土壤中重金属铅的形态划分为酸提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)。火焰原子吸收分光光度计(TAS-986,中国)测定Pb(Ⅱ)。凹凸棒采用溴化钾压片法制样,使用傅里叶变换红外光谱仪(ALPHA,德国)分析表面含有的官能团,使用扫描电镜(MLA650型,美国)分析凹凸棒微观形貌变化。

表1 改进BCR重金属形态连续提取步骤

Table 1 Step of the improved BCR continuous extraction for heavy metal speciation

提取步骤	提取试剂	重金属形态
1	乙酸(0.11mol/L)	可交换态、可溶于水和酸的碳酸盐等
2	盐酸羟胺(0.5mol/L)	可还原态、铁锰氧化物
3	过氧化氢和乙酸铵(1mol/L)	可氧化态、有机质和硫化物
4	硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸	残渣态、非硅酸盐结合的金属

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析凹凸棒改性前后微观结构的变化

凹凸棒主要以纤维结构和一些纤维形成直的平行聚集体形态存在,表面是不平坦的,具有紧密的纹理(图 1a)^[15]。酸活化处理去除了凹凸棒表面上的碳酸盐杂质,可以看出,纤维结构破裂,且团聚结构变得紧密,棒状结构变为更无序,从而增加了表面的毛孔和表面积(图 1b),凹凸棒原始结构在进行改性后并未被破坏,而疏松的多孔表面可以有效地吸附铅^[16]。巯基官能化不会导致任何可观察到的表面变化,因为官能化仅仅是表面处理技术,接枝了巯基,单晶之间的作用力加强并聚集在一起(图 1c)^[17]。

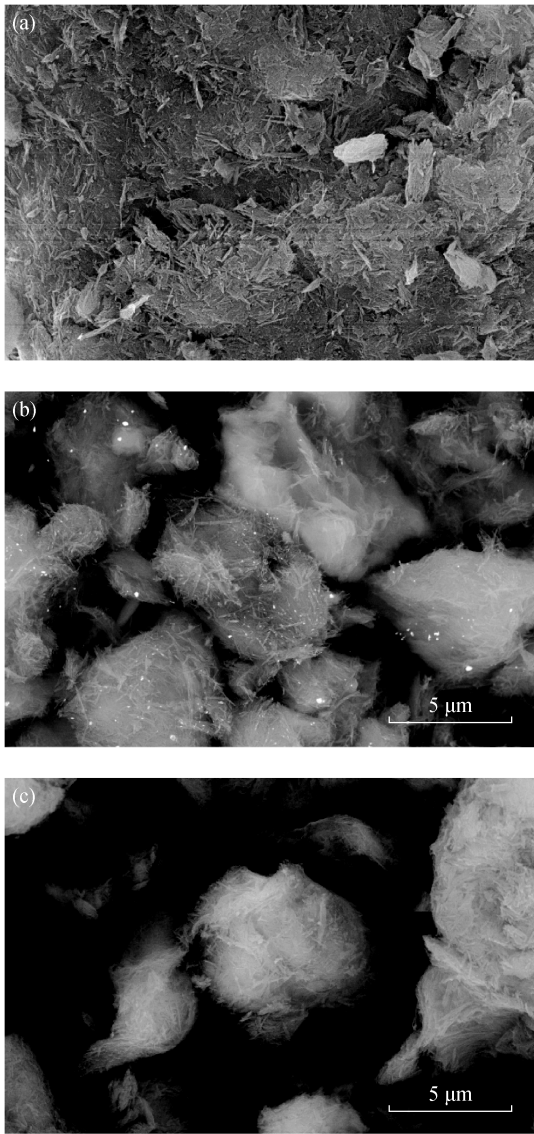


图1 (a)天然凹凸棒;(b)酸活化凹凸棒;(c)酸活化-巯基改性凹凸棒
Fig.1 (a) Natural attapulgite; (b) Acid activated attapulgite; (c) Acid activated-thiol modified attapulgite

2.2 傅里叶红外光谱分析凹凸棒官能团组成

为了进一步研究改性机制,扫描范围为 400 ~ 4000cm⁻¹的 FTIR 如图 2 所示。凹凸棒的峰集中在两个区域:4000 ~ 1300cm⁻¹和 1200 ~ 400cm⁻¹。前者主要是由凹凸棒的结构中水振动以及 Si—OH、Al—OH 和 Mg—O 引起的,而后者则是由凹凸棒黏土骨架的振动引起的^[18]。其中,凹凸棒中四面体和八面体的内部—OH 拉伸振动峰值为 3614cm⁻¹。在 3421cm⁻¹处的峰对应于 APT 中的沸石水和吸附水的拉伸振动峰。凹凸棒中—OH 的弯曲振动峰为 1653cm⁻¹,Si—O₃—C 组的反对称拉伸振动峰为 1032cm⁻¹。有机改性后,凹凸棒黏土的一OH 振动峰在不同程度地减小了,这可能是由于用酸处理过的 APT 去除了吸附水、沸石水和部分结晶水,但是它仍然保留结构水和部分结晶水^[19]。在 MPTMS 样品中,—SH 基团的存在通过 2550cm⁻¹处的一SH 吸收峰确认。在 2941cm⁻¹和 2840cm⁻¹处的两个峰对应于 CH₂ 和 CH₃ 的不对称拉伸振动,而在 1470cm⁻¹处的峰是由于 CH₂ 和 CH₃ 的弯曲振动而引起的。在 1105cm⁻¹处的峰归因于 Si—O 键的拉伸。在经 MPTMS 处理的 APT 中,2926cm⁻¹处的峰来自 MPTMS 的 CH₂ 拉伸振动。仔细观察 FTIR 迹线显示在 2550cm⁻¹处存在—SH 特征峰,表面改性使得巯基含量较少,2550cm⁻¹处的峰变得更弱。在 1105cm⁻¹和 1034cm⁻¹处的吸收归因于 Si—O 和 Si—O—Al 键,凹凸棒表面官能化后,这进一步加强了底物的硫醇化。FTIR 数据结果进一步证实了巯基成功接枝到凹凸棒底物上^[17]。

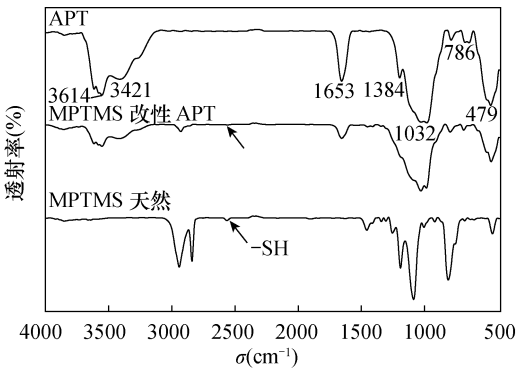


图2 天然及改性凹凸棒土 FTIR 图
Fig.2 FTIR graphs of natural and modified attapulgite

2.3 施用凹凸棒对土壤 pH 值的影响

离子型稀土矿经硫酸铵浸矿之后,尾矿土壤结构遭到严重破坏,其 pH 值为 4.76,故稀土尾矿属于严重退化的生态系统,很难通过自然过程加以恢复。pH 值指标是土壤改良、植物修复和重金属形态转化

的关键,重金属的释放与 pH 值密切相关。可交换态是不稳定状态,它是土壤中最容易被植物吸收的活跃部分,对环境 pH 的变化非常敏感。除残渣态的以外形态均为次稳定状态,一定的 pH 变化会改变重金属的迁移性和生物利用度。

在钝化实验过程中,土壤 pH 值变化见图 3。由图可知,所有实验组 pH 值较于对照组有显著升高 ($P<0.05$),相同施用量、天然及改性凹凸棒的处理之间,以及相同凹凸棒、不同施用量之间,pH 值无显著性差异。样品 A3 在 20 天后 pH 值接近于 7,修复效果最佳,修复效果顺序如下:15% 天然凹凸棒 > 10% 天然凹凸棒 > 5% 天然凹凸棒 > 5% 改性凹凸棒 > 10% 改性凹凸棒 > 15% 改性凹凸棒。天然凹凸棒的修复效果与所加入的钝化剂的量一致,同时天然与改性相比,修复效果稍有提高,这是受改性过程中的酸处理影响。因此改性凹凸棒的修复效果与所加入的钝化剂的量相反,但改性的三组样品修复 pH 值在稳定后接近于 6.0 ($P<0.05$)。培养结束后,土壤 pH 值分别增加了 1.5、1.86、2.39、1.43、1.4、1.02 个单位。在 10d 之前,实验组 pH 值均发生较大波动,这是因为钝化材料刚进入后,土壤环境的平衡状态被打破,大量存在的 H^+ 与碱性材料发生化学反应。此后时期,土壤可能会对初期的剧烈影响进行稳定恢复,pH 值产生微弱的变化,趋于稳定。

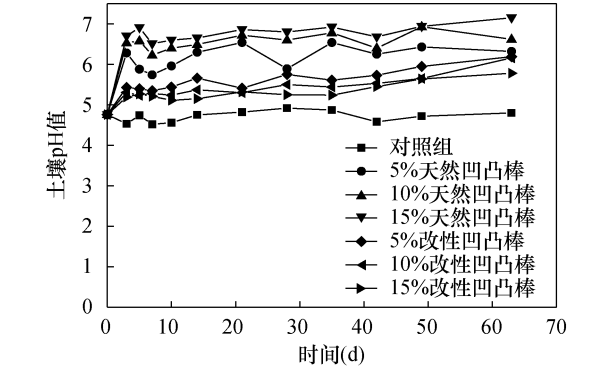


图3 土壤 pH 值变化
Fig.3 Changes of pH in soil

赵廷伟等^[20]研究了凹凸棒黏土矿物对 Cd 污染农田土壤的影响,发现凹凸棒的添加会显著提高土壤的 pH 值。任静华等^[21]的研究也发现添加凹凸棒黏土显著提高了土壤的 pH 值。本研究的结果表明,天然及改性凹凸棒的添加对土壤 pH 值具有显著 ($P<0.05$) 影响。这可能是凹凸棒中含有碱性物质,可以在土壤中快速释放,中和部分土壤酸度,提高土壤的 pH 值^[22]。土壤 pH 值升高还使得有效硅含量增加,与金属阳离子形成结构稳定的硅酸盐沉

淀,重金属 Pb 与 CO_3^{2-} 发生化学反应形成难溶的 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 沉淀而转化为残渣态,从而使残渣态的比例增加。此外,土壤 pH 值增加,一定程度上改善了土壤环境,使得钝化剂与重金属表面络合反应更有利地进行,可形成氢氧化物和碳酸盐沉淀,从而增加了钝化剂对重金属的吸附量,减少重金属的迁移和生物利用度^[23]。

2.4 施加凹凸棒对酸提取态含量的影响

酸提取态在灌溉或雨水的作用下溶出,在环境中的移动性最强,易被植物吸收,对环境、生态和食物链的影响最大,是毒性最大的重金属形态。因此,本实验通过施加不同处理的凹凸棒作为钝化剂,研究其对重金属铅的酸提取态含量变化情况。

在两个月实验的实验期间(图 4),对照组(C)酸提取态含量平均稳定在 25.69mg/kg,加入不同剂量的钝化剂之后,酸提取态含量在逐步降低,最低含量(15% 改性凹凸棒,MA3)至 7.42mg/kg ($P<0.05$)。添加天然凹凸棒的三组样品在前 21d 内酸提取态含量下降更为突出,酸提取态含量为:5% 天然凹凸棒 > 10% 天然凹凸棒 > 15% 天然凹凸棒,在第 21d 时酸提取态含量分别为 12.59mg/kg、11.50mg/kg、9.57mg/kg,在随后的一周时间含量变化不大。但在 35d 之后,酸提取态含量缓慢增加,最后分别稳定在 15.32mg/kg、13.79mg/kg、11.91mg/kg。添加改性凹凸棒的三组样品,在 35d 之内酸提取态含量持续降低,在第 35d 时含量分别为 18.77mg/kg、11.41mg/kg、9.36 mg/kg。随后,缓慢降低,最终含量分别保持在 18.21mg/kg、9.23 mg/kg、7.42mg/kg。

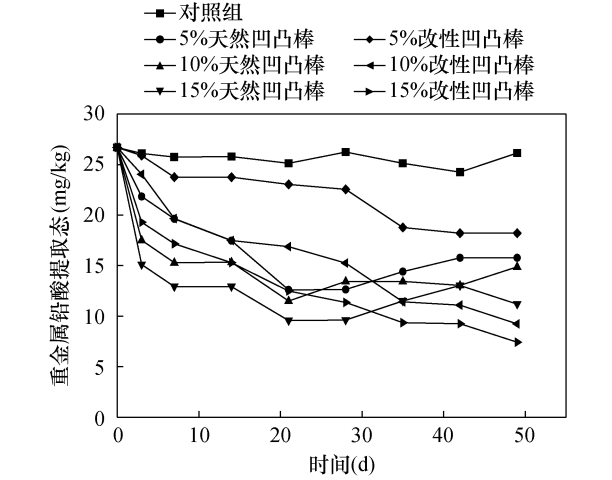


图4 土壤中铅酸提取态含量变化
Fig.4 Changes of acid - extractable content of Pb in soil

通过分析实验结果,在实验前期不作处理的天然凹凸棒(A)对酸提取态含量的降低效果显著

($P<0.05$)。土壤环境是一个复杂而平衡的有机整体,钝化剂加入土壤之后,与土壤中的化学物质、土壤胶体粒子、土壤微生物等产生反应。在实验后期出现缓慢上升而稳定的过程,这是由于土壤对外界因素的影响进行稳定恢复,重新获取平衡的过程,也可能是由于实验前期天然凹凸棒的吸附位点已经饱和,在后期部分酸提取态铅发生了解吸。在整个实验过程中,加入改性凹凸棒(MA)后,酸提取态含量持续下降,最后保持在较低水平。改性凹凸棒(MA)在实验前期转化效果弱于天然凹凸棒(A)处理的实验组,是由于凹凸棒在改性过程中酸活化会造成钝化材料 pH 值较低,影响重金属形态转化。重金属赋存形态对 pH 值的反应敏感,酸提取态与 pH 值呈负相关,当土壤 pH 值下降时,重金属将转化为可交换态^[24]。在实验后期,土壤 pH 值保持稳定(图 3)不再是主要的影响因素,改性凹凸棒(MA)具有更强的吸附性能,土壤环境对重金属铅的吸附能力增强,使其向较为稳定的其他形态转化,因而改性凹凸棒(MA)处理后取得比天然凹凸棒(A)更显著的转化效果。

本实验结果表明,改性凹凸棒的添加减少了酸提取态铅含量,使植物最易吸收态重金属比例降低。Wen 等^[25]研究了改性沸石对沉积物中重金属稳定性的作用,结果表明重金属的酸溶态含量和迁移率大幅降低,从直接毒性组分向更稳定的形态转化,达到了稳定化的效果。Liang 等^[26]发现巯基改性凹凸棒能抑制小麦根系吸收 Cd,阻碍土壤中小麦籽粒中镉的积累,最大降幅达 75%。章绍康等^[27]采用 Tessier 分级提取法研究了改性凹凸棒对污染土壤重金属镉的钝化效果,改性凹凸棒减少了土壤中镉的交换态和碳酸结合态含量,增加了土壤中镉的铁锰氧化结合态及有机态含量,达到钝化镉的效果。由于不同的重金属形态对环境的影响不同,因此根据每种形态的生物利用度进行分类。其中可利用态为酸提取态,这种形态的重金属元素容易被生物吸收,改性钝化剂的施入降低了铅的生物有效性,不易对植物造成毒害,达到了土壤修复的目的。

2.5 施加两种凹凸棒后重金属在不同形态之间的分配与转化

自然条件下土壤中的重金属形态以残渣态为主^[28],当处于酸性和还原性的环境下,铅将被释放出来。稀土尾矿土壤在原地浸矿后,土壤 pH 值为 4.76,重金属铅受环境影响,在土壤中的赋存形态主要是可还原态和酸提取态,各占 44%、28%,可氧化态和残渣态含量分别占铅总量的 5%、23%(图 5,处理组 C)。同样的在吴丽娟等^[24]的研究中,Pb 主要

为还原态,占总量的 40% 以上。钝化剂加入土壤后会土壤的基本理化性质,与重金属发生一系列的化学反应,改变其在土壤中的化学形态,从而影响其在土壤环境中的分配和转化。

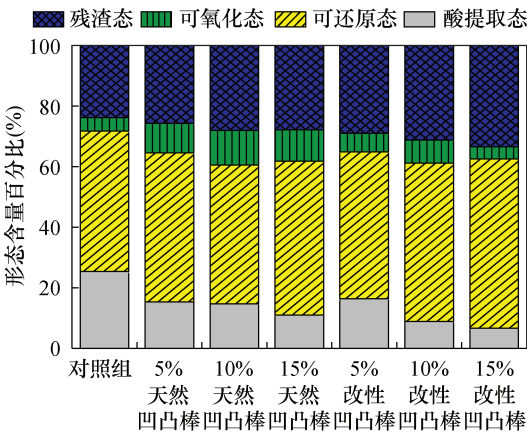


图 5 添加不同钝化剂后土壤中铅在不同形态间的分配
Fig. 5 Distribution of Pb in soil among different forms after adding different passivating agents

从图 5 可知,培养 50d 后,钝化剂的加入不仅显著降低土壤酸提取态铅比例的同时,增加了其他形态铅的比例,变化趋势基本一致,添加量最大的处理转化效果最明显,改性钝化剂(MA)比天然钝化剂(A)具有更显著的效果,残渣态含量较于对照(C)的 24%,15% 改性凹凸棒(MA3)增加至 33%,15% 天然凹凸棒(A3)增加至 28%。吴岩等^[29]研究表明生物炭与沸石混施为钝化剂,土壤中交换态镉含量逐渐降低,而其他各形态逐渐增加,与本研究结果一致。从图 5 还可以看出,与对照(C)相比,添加天然凹凸棒(A)增加土壤可氧化态比例更为显著;相反,改性凹凸棒(MA)对转化为可还原态的作用更明显,推测钝化材料的不同性质与土壤基质相互作用时具有一定的差异,这种差异对环境的影响值得进一步研究。在其他研究中,酸提取态铅在稻草炭处理下向可还原态和可氧化态转化,且细粒径比粗粒径效果更佳^[30]。在膨润土和褐煤及其混合添加对铅、镉复合污染土壤的修复研究中发现,单一添加膨润土能显著降低土壤中铅的有效态含量,铅的残渣态含量增幅达 30.90%~66.80%,表明膨润土可促进铅从活性较高的形态向活性低的形态转化^[31]。

根据各形态生物利用性的大小归类,分为可利用态、潜在可利用态和不可利用态。潜在可利用态包括可还原态和可氧化态,它们是可利用态重金属的直接提供者,可还原态当 pH 值和氧化还原条件改变时可以释放出来,也容易被生物吸收,一部分有

机硫化物态不易被生物吸收;不可利用态一般是指残渣态,对生物没有作用。残渣态性质稳定,在自然条件下不易释放,能长期稳定在沉积物中,也不易被植物所吸收,在整个土壤生态系统中对食物链影响较小,是最为稳定的形态。添加钝化剂修复污染土壤的目的就是为了促使重金属向不可利用态转化。培养实验结束时,实验组的残渣态比例均有所增加,增加大小为:15% 改性凹凸棒 > 10% 改性凹凸棒 > 5% 改性凹凸棒 > 10%、15% 天然凹凸棒 > 5% 天然凹凸棒 > 对照组,增加倍数分别为:1.38、1.29、1.20、1.17、1.17、1.08。土壤重金属形态变化的因素很多,主要为土壤的理化性质,如土壤 pH 值、有机质、氧化还原电位(Eh 值)等。添加凹凸棒后,提高了土壤 pH 值,重金属逐渐以难溶的氢氧化物形式存在,而经过改性后,凹凸棒的比表面积增大,吸附位点增加,并且接枝了大量羟基(—OH)、巯基(—SH)等官能团,与重金属结合得更牢固。

在实验期间重金属铅形态变化在接近培养结束时是稳定的。因此,为期 50d 的培养实验,观察铅形态的动态变化,有助于降低稀土尾矿土壤重金属可利用性,使矿区土壤修复具有针对性。

2.6 施加两种凹凸棒对重金属修复效果的影响

通过添加外源重金属模拟研究污染土壤时,评估重金属污染土壤的环境质量一般采用重金属的总量指标和环境质量生物学指标。总量指标难以反映土壤重金属的有效性,生物学指标对气候、人为活动等外界条件的反应较为敏感^[32]。因此,国外使用了一种比较简便、快速的方法——TCLP 法(toxicity characteristic leaching procedure),用来测定特定试验条件下固体废物的某些危害组分(包括重金属和有机污染物等)的毒性特征。本研究通过分析重金属 TCLP 提取态含量的变化,模拟最劣情况下重金属的浸出情况,从而对施用钝化剂后稀土尾矿土壤重金属污染的生态环境风险进行评价,为快速评估尾矿土壤中重金属的生态环境风险提供科学依据。

由图 6 可知,对照组(C)的含量维持在 26.10 ~ 27.05mg/kg 之间。添加钝化剂 5% 天然凹凸棒(A1)和 5% 改性凹凸棒(MA1)时,TCLP - Pb 含量随时间先下降后上升,分别在第 28d 和第 35d 时达到最小值,含量为 15.34mg/kg 和 17.82mg/kg,与对照组(C)相比分别降低了 41.27% 和 31.75%。钝化剂的施用量较少时,在修复的过程中会失去作用,出现重金属铅的浸出量增加现象。添加钝化剂 10% 天然凹凸棒(A2)和 15% 天然凹凸棒(A3)时,TCLP - Pb 含量随时间呈现先下降后趋于稳定的过程。第 49d 时,含量

下降至 13.96mg/kg 和 12.09mg/kg,与对照组(C)相比分别降低了 48.23% 和 55.17%。添加钝化剂 10% 改性凹凸棒(MA2)和 15% 改性凹凸棒(MA3)时,TCLP - Pb 含量随时间呈现下降趋势,且在第 49d 时,含量最低,为 11.06mg/kg 和 9.25mg/kg,与对照组(C)相比分别降低了 58.99% 和 65.70%。

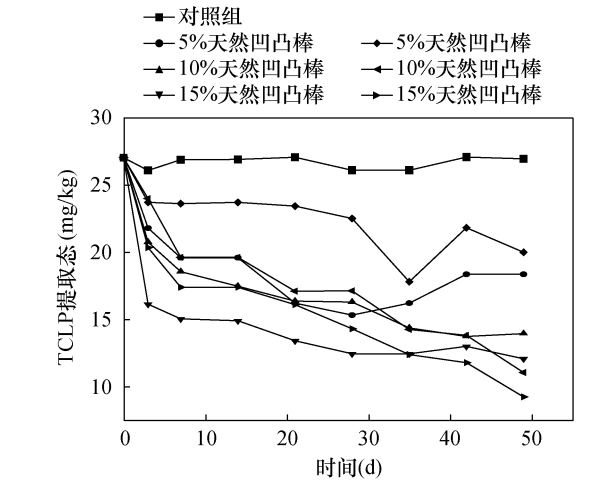


图 6 土壤中重金属 TCLP 提取态含量变化
Fig. 6 Changes of TCLP - extractable heavy metals content in soil

总体来看,施用不同处理的钝化剂后,重金属铅的浸出量下降,说明所有钝化剂能够在不同程度上稳定铅。培养第 49d 时,对比各处理组重金属 TCLP 提取态含量,天然及改性凹凸棒对污染土壤中铅的钝化修复效果:15% 改性凹凸棒 > 10% 改性凹凸棒 > 15% 天然凹凸棒 > 10% 天然凹凸棒 > 5% 天然凹凸棒 > 5% 改性凹凸棒。由于黏土矿物具有表面积大和固有的负表面电荷优点使它们能够通过层间阳离子交换过程有效地固定阳离子金属。Yu 等^[33]用两种有机方法对膨润土改性,进行 TCLP 提取以确定土壤重金属浸出风险,从而评价其对重金属的稳定作用。结果表明,与未改性膨润土相比,改性膨润土显示出更高的金属固定效果。刘高洁等^[34]研究了添加不同浓度的柠檬酸模拟植物根际环境条件,分析土壤环境条件变化后重金属钝化产物的稳定性,结果表明柠檬酸会提高铅对生态环境的风险,且从 TCLP 法提取铅的含量表明生物炭对铅的修复效果不理想,其环境风险仍处于安全水平之上。结合图 1 扫描电镜分析结果,可认为改性凹凸棒通过酸活化及有机改性两步,增大了孔隙空间,这种表面积的显著增加导致阳离子交换位点与重金属铅离子相互作用的可能性增加,从而使得与天然未改性的相比增强了重金属的稳定性能。

3 结论

本文利用天然及改性凹凸棒作钝化剂修复稀土尾矿重金属铅污染土壤,分析凹凸棒改性前后的物相组成与结构特征,对施用两种钝化剂后土壤理化性质和重金属铅形态变化进行研究。天然凹凸棒表面含有丰富的羧基、羟基等含氧基团,改性后增加了表面积并成功接枝了巯基,孔道内表面出现更多的吸附位点,离子交换能力和络合能力有大幅度提升。不同处理钝化剂的加入均显著降低了土壤重金属铅的酸提取态含量,天然凹凸棒的处理使得酸提取态含量先减少后增加,改性凹凸棒的处理则使酸提取态含量持续减少。同时,增加了可还原态、可氧化态和残渣态的比例,且改性钝化剂比天然钝化剂具有更显著的修复效果。另外重金属 TCLP - Pb 含量的浸出量下降,添加钝化剂均可使土壤中重金属铅的可利用态含量降低,从而降低土壤重金属的生物有效性。钝化材料极大地改善了土壤 pH 值,对重金属铅有良好的钝化作用。

本研究为开发高效土壤钝化修复剂提供了理论支持,即适当改性的凹凸棒可作为修复重金属污染土壤的改良剂,但需要进一步的研究来提高凹凸棒的吸附容量和选择性,以评估各种环境条件下控制重金属稳定性的关键因素。

4 参考文献

[1] 张立锋,刘杰民,张翼明.白云鄂博矿区土壤和植物中稀土元素的分布特征[J].岩矿测试,2019,38(5):556-564.

Zhang L F, Liu J M, Zhang Y M. Distribution characteristics of rare earth elements in soil and plants in Baiyun Obo mining area[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019,38(5):556-564.

[2] 邹国良,吴一丁,蔡嗣经.离子型稀土矿浸取工艺对资源、环境的影响[J].有色金属科学与工程,2014,5(2):100-106.

Zou G L, Wu Y D, Cai S J. Impacts of ion - adsorption rare earth ' s leaching process on resources and environment [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2014,5(2):100-106.

[3] 王文华,赵晨,赵俊霞,等.包头某稀土尾矿库周边土壤重金属污染特征与生态风险评价[J].金属矿山,2017(7):168-172.

Wang W H, Zhao C, Zhao J X, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in soils around rare tailings in Baotou[J]. Metal Mine,2017(7):168-172.

[4] 张静,郑春丽,王建英,等.北方稀土尾矿库周边重金

属污染调查[J].环境科学与技术,2016,39(4):144-148.

Zhang J, Zheng C L, Wang J Y, et al. Survey of heavy metal pollution nearby a rare earth mine tailing reservoir in North China[J]. Environmental Science & Technology, 2016,39(4):144-148.

[5] Bolan N,Kunhikrishnan A,Thangarajan R,et al. Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils—To mobilize or to immobilize? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014,266:141-166.

[6] Liu L, Li W, Song W, et al. Remediation techniques for heavy metal - contaminated soils: Principles and applicability [J]. Science of the Total Environment, 2018,633:206-219.

[7] Tajudin S A A, Azmi M A M, Nabila A T A. Stabilization/ solidification remediation method for contaminated soil: A review[J]. IOP Science,2017,136:012043.

[8] 谭科艳,刘晓端,刘久臣,等.凹凸棒石用于修复铜锌镉重金属污染土壤的研究[J].岩矿测试,2011,30(4):451-456.

Tan K Y, Liu X D, Liu J C, et al. Research on attapulgite used to repair soil contaminated by copper, zinc and cadmium[J]. Rock and Mineral Analysis,2011,30(4):451-456.

[9] 徐婧婧,赵科理,叶正钱.重金属污染土壤原位钝化修复材料的最新研究进展[J].环境污染与防治,2019,41(7):852-855.

Xu Q Q, Zhao K L, Ye Z Q. The latest research progress of *in - situ* passivation remediation materials for heavy metal contaminated soil [J]. Environmental Pollution & Control,2019,41(7):852-855.

[10] 武成辉,李亮,雷畅,等.硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修复中的研究与应用[J].土壤,2017,49(3):446-452.

Wu C H, Li L, Lie C, et al. Research and application of silicate passivation agent in remediation of heavy metal - contaminated soil: A review[J]. Soil,2017,49(3):446-452.

[11] 孙琦,周宏,张航,等.改性凹凸棒土-氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的力学性能和热电性能[J].复合材料学报,2020,37(5):1056-1062.

Sun Q, Zhou H, Zhang H, et al. Mechanical properties and thermoelectric properties of modified attapulgite - graphene oxide/epoxy resin composites [J]. Journal of Composite Materials,2020,37(5):1056-1062.

[12] Shahid M, Dumat C, Pourrut B, et al. Assessing the effect of metal speciation on lead toxicity to vicia faba pigment contents[J]. Journal of Geochemical Exploration,2014,144:290-297.

[13] Xia Z, Baird L, Zimmerman N, et al. Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxide hydroxide nanowhiskers [J]. Applied Surface Science,

- 2017,416:565 – 573.
- [14] Liang X, Qin X, Huang Q, et al. Mercapto functionalized sepiolite: A novel and efficient immobilization agent for cadmium polluted soil [J]. RSC Advances, 2017, 7 (63):39955 – 39961.
- [15] Lei C, Tian X, Ma B. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperatures on the sorption of Eu(III) on attapulgite – iron oxide magnetic composites [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 298(2):1127 – 1135.
- [16] Liang X X, Ouyang X K, Wang S, et al. Efficient adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using aminopropyltriethoxysilane – modified magnetic attapulgite @ chitosan (APTS – Fe₃O₄/APT @ CS) composite hydrogel beads [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137:741 – 750.
- [17] Xia Z, Baird L, Zimmerman N, et al. Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxide hydroxide nanowhiskers [J]. Applied Surface Science, 2017,416:565 – 573.
- [18] Wang H, Wang X J, Ma J X, et al. Removal of cadmium (II) from aqueous solution: A comparative study of raw attapulgite clay and a reusable waste – struvite/attapulgite obtained from nutrient – rich wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,329(17):66 – 76.
- [19] Xu C B, Qi J, Yang W J, et al. Immobilization of heavy metals in vegetable – growing soils using nano zero – valent iron modified attapulgite clay [J]. The Science of the Total Environment, 2019,686:476 – 483.
- [20] 赵廷伟,李洪达,周薇,等.施用凹凸棒石对Cd污染农田土壤养分的影响[J].农业环境科学学报,2019,38(10):2313 – 2318.
- Zhao T W, Li H D, Zhou W, et al. Effect of application of attapulgite on Cd contaminated farmland soil nutrients [J]. Journal of Agricultural Environmental Science, 2019,38(10):2313 – 2318.
- [21] 任静华,廖启林,范健,等.凹凸棒黏土对镉污染农田的原位钝化修复效果研究[J].生态环境学报,2017,26(12):2161 – 2168.
- Ren J W, Liao Q L, Fan J, et al. The effect of attapulgite clay on the *in-situ* passivation repair of cadmium contaminated farmland [J]. Journal of Ecological Environment, 2017,26(12):2161 – 2168.
- [22] 刘晶晶,杨兴,陆扣萍,等.生物质炭对土壤重金属形态转化及其有效性的影响[J].环境科学学报,2015,35(11):3679 – 3687.
- Liu J J, Yang X, Lu K P, et al. Effect of biomass charcoal on the transformation and effectiveness of heavy metals in soil [J]. Journal of Environmental Science, 2015,35 (11):3679 – 3687.
- [23] 邢金峰,仓龙,任静华.重金属污染农田土壤化学钝化修复的稳定性研究进展[J].土壤,2019,51(2):224 – 234.
- Xing J F, Cang L, Ren J H. Remediation stability of *in situ* chemical immobilization of heavy metals contaminated soil: A review [J]. Soils, 2019, 51 (2): 224 – 234.
- [24] 吴丽娟,任兰,陆喜红,等.南京市农用地土壤中重金属形态特征分析[J].环境监测管理与技术,2018,30(4):57 – 59.
- Wu L J, Ren L, Lu X H, et al. Research on the chemical speciation of heavy metals in agricultural soil in Nanjing [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2018,30(4):57 – 59.
- [25] Wen J, Yi Y, Zeng G. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 178: 63 – 69.
- [26] Liang X, Li N, He L, et al. Inhibition of Cd accumulation in winter wheat (*Triticum Aestivum* L.) grown in alkaline soil using mercapto – modified attapulgite [J]. The Science of the Total Environment, 2019,688:818.
- [27] 章绍康,弓晓峰,申钊颖,等.改性凹凸棒土对土壤中Cd²⁺吸附解吸及钝化效果影响[J].环境工程,2019,37(3):192 – 197.
- Zhang S K, Gong X F, Shen Z Y, et al. Effect of modified attapulgite on adsorption and desorption and passivation of Cd²⁺ in soil [J]. Environmental Engineering, 2019,37 (3):192 – 197.
- [28] 刘盼盼,贾莲,吕琳琳,等.鞍山某铁矿区土壤重金属形态分布及生物有效性分析[J].矿产保护与利用,2018(6):127 – 131.
- Liu P P, Jia L, Lü L L, et al. Chemical forms and bioavailability of heavy metals in soil around an iron mine in Anshan [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(6):127 – 131.
- [29] 吴岩,杜立宇,梁成华,等.生物炭与沸石混施对不同污染土壤镉形态转化的影响[J].水土保持学报,2018,32(1):286 – 290.
- Wu Y, Du L N, Liang C H, et al. Influence of fixed addition of biochar and natural zeolite on the fraction transform of cadmium in different contaminated soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2018,32(1):286 – 290.
- [30] 高瑞丽,朱俊,汤帆,等.水稻秸秆生物炭对镉、铅复合污染土壤中重金属形态转化的短期影响[J].环境科学学报,2016,36(1):251 – 256.
- Gao R L, Zhu J, Tang F, et al. Fractions transformation of Cd, Pb in contaminated soil after short – term application

of rice straw biochar[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016,36(1):251-256.

[31] 化党领,朱利楠,赵永芹,等. 膨润土、褐煤及其混合添加对铅、镉复合污染土壤重金属形态的影响[J]. 土壤通报,2020,51(1):201-206.

Hua D L,Zhu L N,Zhao Y Q,et al. Fractions of heavy metals in Cd/Pb contaminated soil amended with bentonite and lignite [J]. Chinese Journal of Soil Science,2020,51(1):201-206.

[32] 南京农业大学. 土壤农化分析(土壤农化专业用)[M]. 北京:农业出版社,1986.

Nanjing Agricultural University. Soil agrochemical analysis (for soil agrochemical specialty) [M]. Beijing: Agricultural Press,1986.

[33] Yu K,Xu J,Jiang X,et al. Stabilization of heavy metals in soil using two organo-bentonites[J]. Chemosphere, 2017,184:884-891.

[34] 刘高洁,周丹丹,李丽娜,等. 柠檬酸对生物炭钝化污染土壤中重金属稳定性的影响[J]. 环境化学,2020,39(2):343-351.

Liu G J,Zhou D D,Li L N,et al. Effects of citric acid on the stability of immobilized heavy metals by biochar in contaminated soil [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(2):343-351.

Study on the Passivation Effect of Natural and Modified Attapulgite on Heavy Metal Lead in Soils of the Rare Earth Tailings

CHEN Zhe, FENG Xiu-juan*, ZHU Yi-chun, LI Dong-ming
(College of Architecture and Mapping, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The reason for choosing hydrochloric acid and 3-mercaptopropyl trimethoxysilane as modifying agent was discussed.
- (2) The combined modification of hydrochloric acid and organic compounds simultaneously increased the surface area and functional groups of the attapulgite, which significantly improved the passivation ability of lead compared with the single modification.
- (3) Compared with natural attapulgite, modified attapulgite reduced the extraction of acid from the soil and reduced the bioavailability of heavy metals in the soil.

ABSTRACT

BACKGROUND: The large-scale mining of ion-type rare earth mines in southern Jiangxi and the unreasonable disposal of tailings and slag caused heavy metal lead content to be deposited in the surrounding environment of the mining area, exceeding the standard level, and destroying the ecological environment of the mining area.

OBJECTIVES: To passivate the lead in the soil of the mining area to reduce its bioavailability and ecological risks.

METHODS: Natural and modified attapulgite with different dosages (mass fractions of 5%, 10%, and 15%) were used as passivating agents. Scanning electron microscopy and Fourier infrared were used to analyze the surface characteristics and functional groups of the two passivating agents. Passivation ability and effect were evaluated by BCR continuous extraction method of heavy metals, and form changes of lead in the soil were also studied by this method. Environmental quality of heavy metal contaminated soil was also evaluated using foreign heavy metal TCLP extraction methods.

RESULTS: After 50 days of cultivation, the modified attapulgite reduced the acid-extracted content of lead from 25.69 to 7.42mg/kg, the residual content increased by 1.38 times and the TCLP extracted content decreased by 65.70% compared to the control group, significantly reducing the bioavailability and ecological risk from lead.

CONCLUSIONS: Compared with the natural attapulgite, the modified attapulgite has a better effect on the soil remediation of rare earth tailings.

KEY WORDS: rare earth tailings; *in situ* immobilization; passivating agent; form transformation; soil remediation