

陶玲, 仝云龙, 杨万辉, 等. 碱改性凹凸棒石对土壤中镉化学形态及环境风险的影响[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 109 - 119.

TAO Ling, TONG Yun-long, YANG Wan-hui, et al. Chemical Speciation and Environmental Risk of Cd in Soil Stabilized with Alkali-modified Attapulgite[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 109 - 119.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202108270108】

碱改性凹凸棒石对土壤中镉化学形态及环境风险的影响

陶玲^{1,2,3}, 仝云龙^{1,2}, 余方可⁴, 杨万辉^{1,2}, 王艺蓉^{1,2}, 王丽^{1,2}, 任珺^{1,2,3*}

(1. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 兰州交通大学, 甘肃 兰州 730070;

2. 兰州交通大学环境与市政工程学院环境生态研究所, 甘肃 兰州 730070;

3. 甘肃瀚兴环保科技有限公司, 甘肃 兰州 730070;

4. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 凹凸棒石进行碱改性后性能的提高, 为其钝化修复重金属污染土壤提供重要基础。本文采用不同比例的氢氧化钠对凹凸棒石进行改性, 利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱法(FTIR)分析改性前后凹凸棒石理化特性的变化, 并在人工配制的重金属Cd污染土壤上进行钝化实验, 研究氢氧化钠改性凹凸棒石对污染土壤中Cd的化学形态变化以及环境风险的影响。结果表明: 与对照相比, 添加氢氧化钠与凹凸棒石质量比为1:2的改性材料, 土壤pH值显著升高0.85个单位。酸溶态Cd含量显著降低46.25%, 残渣态Cd含量显著增加1.99倍; 土壤中Cd的风险评价指数和潜在风险指数分别由36.70%和207.90降至20.08%和86.40, 有效降低了土壤中Cd的迁移能力和环境风险。SEM、XRD和FTIR分析表明, 凹凸棒石经过改性后表面粗糙程度增加, Si—O—Si键等化学键打开, 用于吸附重金属的活性位点增加。碱改性凹凸棒石主要通过吸附作用, 硅羟基和氢氧根与Cd²⁺反应生成沉淀来固定土壤Cd, 从而达到钝化修复Cd污染土壤的效果。因此碱改性凹凸棒石可对土壤中Cd进行有效钝化, 在重金属污染土壤修复中具有较显著的应用前景。

关键词: 凹凸棒石; 碱改性; 镉; 化学形态; 环境风险; 扫描电镜; X射线衍射法; 傅里叶变换红外光谱法

(1) 选择凹凸棒石作为原料, 氢氧化钠作为改性剂。

(2) 氢氧化钠改性增加凹凸棒石的表面粗糙程度和吸附性能。碱改性凹凸棒石显著提高土壤理化性质, 从而提高对Cd的钝化效果。

(3) 碱改性凹凸棒石使土壤中活跃的酸溶态Cd转化为稳定的残渣态Cd, 使Cd的风险评价指数和潜在风险指数均降低一个风险等级, 从而显著降低重金属Cd的环境风险。

中图分类号: S151.93; P575

文献标识码: A

土壤是极其珍贵的自然资源, 是人们生存生活必不可少的物质循环基础^[1]。目前, 受到人类活动的影响, 大部分污染物直接或间接进入土壤, 造成土壤污染。土壤无机污染中最突出的污染问题就是重金属污染^[2]。一项关于土耳其农业土壤的研究表

明, 由于交通运输和工农业污染物排放的原因, 研究区域的土壤显示出中度甚至高度的砷和铅污染^[3]。2010—2012年间, 中国科学院20多位院士经过考察和调研形成的一份关于中国土壤中重金属的污染和防治的调研报告指出, 中国重金属污染现状和趋

收稿日期: 2021-08-27; 修回日期: 2021-11-10; 接受日期: 2021-12-08

基金项目: 甘肃省黄河水环境重点实验室开放基金(21YRWEK007, 21YRWEG003); 甘肃省教育厅产业支撑计划项目(2021CYZC-31); 兰州市人才创新创业项目(2021-RC-41)

第一作者: 陶玲, 博士, 教授, 研究方向为土壤环境污染控制与修复。E-mail: taoling@mail.lzjtu.cn。

通信作者: 任珺, 博士, 教授, 研究方向为土壤环境污染控制与修复。E-mail: renjun@mail.lzjtu.cn。

势非常严重。相比于其他重金属,镉元素因其在土壤-植物系统中具有更高的可迁移性^[4],极易影响植物的生长,同时容易通过食物链进入人体,增加人体肾功能失调、骨质疏松、致癌等风险而备受关注^[5]。

土壤中重金属的危害不仅仅与它在土壤中的总量有关,更取决于它在环境中的化学形态及所占比例^[6]。针对重金属难降解、高迁移率、赋存形态不同而毒性不同的特性,土壤钝化修复技术通过加入钝化材料降低重金属在土壤中的有效含量或改变重金属的化学形态从而降低其毒性^[7],因其价格低廉、操作方便、不影响土壤正常使用等优点,成为治理重金属污染土壤的重要手段^[8]。现阶段,常用的钝化剂可分为无机钝化剂(黏土矿物、工业废弃物等)、有机钝化剂(有机肥、生物炭等)、有机-无机复配钝化剂(污泥、堆肥等)^[9-10]。黏土矿物在中国资源丰富且种类繁多,因其经济实惠、绿色环保、具有较大的比表面积以及较强的吸附和离子交换性能,被广泛应用于重金属污染的修复治理^[11-12]。其中,凹凸棒石(Attapulgite, ATP)是一种链层状结构的含水镁铝硅酸盐矿物,晶层由两个硅氧四面体晶片与一个铝氧八面体晶片构成,属于2:1型结构。因凹凸棒石具有孔道丰富、廉价易得、稳定性好、可负载其他材料、富含矿物质营养元素等特点,被广泛应用于重金属污染土壤修复领域^[13]。谭科艳等^[14]利用凹凸棒石对重金属污染土壤进行修复试验,凹凸棒石的添加改善了矿区的土壤环境条件,对Cu和Cd的平均修复率分别达到31.50%和34.92%。然而,由于天然凹凸棒石的基本结构单元棒晶较为粗大,呈现的显微结构较为致密、不松散,其吸附和离子交换性能难以完全发挥出来,因此需要对凹凸棒石进行改性,使其更具有应用价值。陈展祥等^[15]利用凹凸棒石和生化黄腐酸改性凹凸棒石,研究其对生菜体内Cd含量的影响,结果显示两者均可显著降低植物体内Cd的含量,且改性材料的作用优于未改性材料。也有研究表明在酸活化条件下凹凸棒石对土壤中重金属Zn的最大钝化容量提高了2.94倍^[16]。碱改性作为化学改性的主要方法之一,王金明等^[17]使用质量分数为8%的氢氧化钠对凹凸棒石进行改性,发现改性后材料面网间距增加,吸附性能提高。余树荣等^[18]使用氧化钙与凹凸棒石复合,制成有吸附催化作用的材料,也提高了凹凸棒石的吸附性。然而,除了吸附性能的提高,利用碱改性凹凸棒石对土壤中重金属进行钝化效果研究的报

道却相对较少。有必要对氢氧化钠改性凹凸棒石对土壤中重金属的钝化效果开展深入研究,对于修复重金属污染土壤有着重要的意义。

本文采用氢氧化钠对凹凸棒石进行改性,利用表征实验(扫描电镜、X射线衍射和红外光谱)分析改性前后凹凸棒石的变化规律,通过钝化实验探究氢氧化钠改性凹凸棒石对Cd污染土壤的理化性质以及Cd化学形态的影响,以期为氢氧化钠改性凹凸棒石修复Cd污染土壤及后续研究提供理论支持,同时为进一步广泛、高效地应用甘肃省储量丰富的凹凸棒石资源提供帮助。

1 实验部分

1.1 供试材料

供试土壤采用甘肃省兰州市安宁区兰州交通大学校园土配制的模拟Cd污染土壤。采用五点梅花式取样法,采集校园表层土(0~20cm)。土壤去除大块杂质,经自然风干后,进行Cd污染土壤的制备,将水合氯化镉以水溶液的形式添加至未受污染的校园土中。模拟Cd污染土壤的基本理化性质如下:pH值为7.29,电导率(EC)为329 μ S/cm,有机质含量(OM)为1.60%,阳离子交换量(CEC)为22.79cmol/kg,速效磷、速效氮和速效钾含量分别为20.96mg/kg、22.75mg/kg和18.25mg/kg,土壤中Cd总量为15.50mg/kg。模拟Cd污染土壤平衡1个月后备用。

凹凸棒石由甘肃瀚兴环保科技有限公司提供,采自甘肃省临泽县板桥镇。主要成分为:凹凸棒石29.7%,石英21.8%,长石14.6%,白云石6.3%,蒙脱石5.3%,石膏5.1%,海泡石4.9%,绿泥石4.8%,云母4.2%,方解石3.2%^[19]。钝化材料以凹凸棒石为原材料,经破碎,先水洗纯化,再进行酸洗活化的预处理。烘干后,将氢氧化钠与凹凸棒石按照1:2、1:4、1:6、1:8、1:10的质量比(分别记为NP12、NP14、NP16、NP18、NP110),在固液比为1:10的条件下,采用浸渍法于加热搅拌器上搅拌2h,期间保持反应温度为70 $^{\circ}$ C。搅拌完成后超声30min,然后用去离子水冲洗材料,洗涤至材料上清液pH值为8左右,再在烘箱中于105 $^{\circ}$ C下烘干,研磨后过200目筛,封存于密封袋中备用。经过预处理而未进行改性的凹凸棒石记为NP01。

1.2 钝化实验

准确称取1.2kg模拟Cd污染土壤于不同的塑料盆中(直径20cm),然后将6种钝化材料按照

40g/kg的添加量分别加入土壤中,以未添加钝化材料的Cd污染土壤为对照(CK),充分混合搅拌,加入去离子水使土壤含水率保持在70%田间持水量,在自然条件下钝化30d。然后测定土样理化性质、土壤中Cd化学形态,计算土壤中Cd的风险评价指数和潜在风险指数,每种处理重复3次。

1.3 指标测定

土壤pH值按照土水比为1:2.5(m/V)混合振荡离心,使用pH计(pHS-3C型)测定。土壤EC值按照土水比为1:5(m/V)混合振荡离心,使用电导率仪(DDS-307A型)测定。使用硫酸亚铁滴定法测定土壤OM氯化钡-硫酸强迫交换法测定土壤CEC值。碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色法(722可见分光光度计)测定土壤速效磷。碱解扩散法测定土壤速效氮。乙酸铵浸提-火焰光度法(6400A火焰光度计)测定土壤速效钾。采用欧洲共同体标准物质局(The European Community Bureau of Reference)提出的BCR连续提取法测定土壤中Cd的化学形态^[20]。采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸进行消解,火焰原子吸收分光光度计(TAS-990)测定土壤中总Cd含量。

采用高分辨场发射扫描电子显微镜(ZEISS GeminiSEM 500型,德国卡尔·蔡司公司)分析材料的微观形貌变化;使用X射线衍射仪(MiniFlex600型,日本理学公司)分析材料的晶体结构;采用傅里叶变换红外光谱仪(VERTEX 70型,德国布鲁克公司)分析材料的官能团。

1.4 钝化效果评估方法

作为对BCR法结果的检查,在下面的公式(1)中对四种形态的总和与土壤中重金属总量进行比较^[21]。

$$PR = \frac{S_1 + S_2 + S_3 + S_4}{TC} \times 100\% \quad (1)$$

式中:PR(percentage recovery)为Cd的回收率(%); S_1 表示酸溶态Cd含量; S_2 表示还原态Cd含量; S_3 表示氧化态Cd含量; S_4 表示残渣态Cd含量; TC 为土壤中重金属的总量(mg/kg)。若4种形态与重金属总量吻合良好,则PR值为95%~105%。

通过比较潜在的活跃形态($S_1 + S_2 + S_3$)和稳定形态(S_4),可以用式(2)计算Cd的潜在风险指数(potential risk index, PRI)^[22-23]。其中, T 为单一重金属的毒性影响因子,定义 $T_{Cd} = 30$ 。PRI值可分为五个等级:低风险, $PRI < 40$;中等风险, PRI 值在40~80之间;较高风险, PRI 值在80~160之间;高风

险, PRI 值在160~320之间;极高风险, $PRI \geq 320$ 。

$$PRI = T \times \frac{S_1 + S_2 + S_3}{S_4} \quad (2)$$

通过将BCR法连续提取得到的 S_1 含量与 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 含量之和进行比较,可以用公式(3)计算Cd的风险评价指数(risk assessment code, RAC)^[23]。RAC的五种分类为:无风险, RAC值低于1%;低风险, RAC值在1%~10%范围内;中等风险, RAC值在10%~30%范围内;高风险, RAC值在30%~50%范围内;极高风险, RAC值高于50%。

$$RAC = \frac{S_1}{S_1 + S_2 + S_3 + S_4} \times 100\% \quad (3)$$

1.5 数据处理

所得数据均为3次重复实验的平均值,采用Microsoft Excel 2016对数据进行整理,并用Statistica 7.0和SPSS 23.0软件进行差异显著性分析($P < 0.05$)和Person相关性分析,利用Origin 2019b进行制图。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钠改性凹凸棒石的表征

2.1.1 氢氧化钠改性凹凸棒石的SEM分析结果

凹凸棒石的晶体结构可分为基本结构单元,即棒晶;由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束;以及晶束间相互聚集而形成的各种聚集体。凹凸棒石原矿结构密实,形态不对称,表面光滑,多为聚集体形式存在。如图1所示, NP12和NP14改性材料展现出更多细小甚至呈球状颗粒分布的棒晶,且表面变得粗糙,交叉出现更多孔道,使得接触表面积变大。NP16改性材料的SEM图可以清楚地看到细长、多平行排列的棒晶。而NP18和NP110改性凹凸棒石中,聚集体数量减少,出现一些相互交杂且形态粗大的棒晶。氢氧化钠能与凹凸棒石结构的Si发生反应,在一定范围内随着氢氧化钠浓度的增大,反应更加彻底,使得凹凸棒石表面被侵蚀而变得粗糙,增加适合吸附重金属的活性位点;原矿中多数存在的聚集体(0.01~0.1mm数量级)经反应后生成棒晶束和棒晶(0.1~1 μ m数量级),提高其有效表面积。

2.1.2 氢氧化钠改性凹凸棒石的XRD和FTIR分析结果

经过碱改性,对比改性凹凸棒石与未改性凹凸棒石NP01,采用XRD对晶体结构进行分析可发现,在 $2\theta = 27.01^\circ$ 处,凹凸棒石中的水硼锶石在添加氢氧化钠改性凹凸棒石后特征峰消失,说明该杂质经

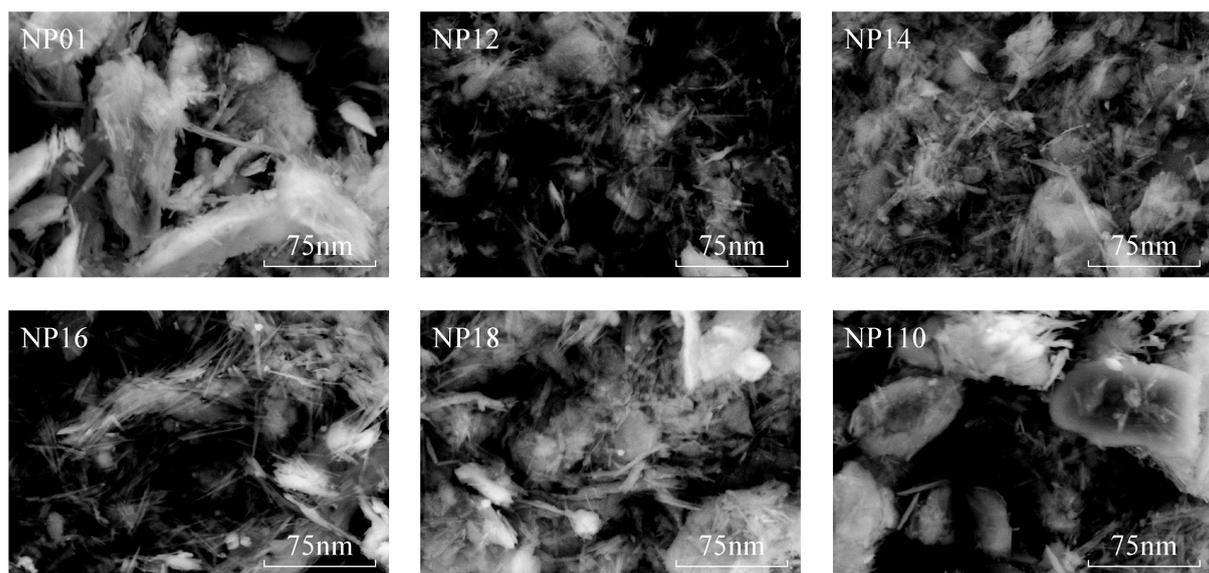


图1 氢氧化钠改性凹凸棒石的扫描电镜图像

Fig.1 Scanning electron micrographs of attapulgite modified by NaOH

改性后消失,提高了凹凸棒石的吸附性;在 $2\theta = 26.68^\circ$ 处,石英的特征衍射峰强度减弱,表明石英杂质在改性过程中转化为活性的非晶硅酸盐,有利于提高改性凹凸棒石的吸附性能^[24];在 $2\theta = 35^\circ$ 附近,凹凸棒石特征衍射峰的强度降低,可能是因为在改性过程中硅氧四面体被分解,氢氧化钠处理打开 Si—O—Si 键,形成 Si—O⁻,进而有利于提高改性凹凸棒石的表面负电位,增加其吸附位点;除 NP110 外,经氢氧化钠改性后,改性材料中出现的可能是方沸石的特征峰^[25],说明经过氢氧化钠改性,凹凸棒石的 Si 与 Al 溶出(图 2a)。

通过 FTIR 对材料官能团的分析表明,在 3617cm^{-1} 处存在吸收峰为 Al—OH—Al 的伸缩振动,此处吸收峰减弱或消失的原因可能在于氢氧化钠改性过程中,发生化学反应,使得 Al—OH—Al 键

断开^[26]; 3550cm^{-1} 处的吸收峰归属孔道中的结晶水;由于 Al—Mg—OH 伸缩振动,在 3405cm^{-1} 处存在吸收峰^[27]。随着改性过程中氢氧化钠浓度的增加,这 3 个吸收峰逐渐变弱甚至消失。 1615cm^{-1} 处的吸收峰是沸石水弯曲振动^[28]; 1490cm^{-1} 和 1363cm^{-1} 处存在吸收峰是由于 C—H₂ 的伸缩振动;最强吸收带于 1037cm^{-1} 处,对应连接两个反向四面体的 Si—O—Si 键的伸缩振动;由于 Si—O 的伸缩振动, 792cm^{-1} 和 477cm^{-1} 处存在吸收峰;对应 519cm^{-1} 处的吸收峰由 Al—O—Si 的伸缩振动,随着改性过程中氢氧化钠浓度的增加有减小的趋势(图 2b)。

2.2 氢氧化钠改性凹凸棒石对土壤理化性质的影响

pH 和 CEC 是影响土壤重金属生物有效态和

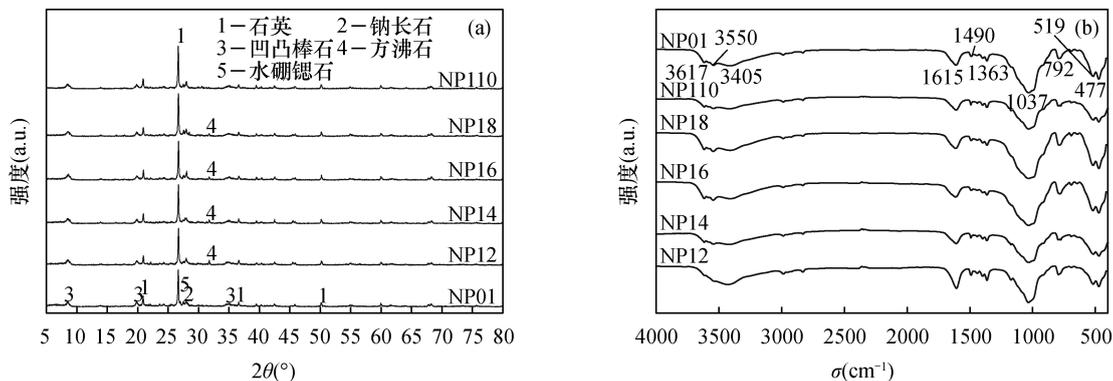


图2 氢氧化钠改性凹凸棒石的 X 射线衍射图谱和傅里叶变换红外光谱图

Fig.2 X-ray diffraction patterns and Fourier transform infrared spectroscopy spectra of attapulgite modified by NaOH

形态分布的重要参数^[29]。与 CK 相比,添加氢氧化钠改性凹凸棒石后,土壤 pH、CEC 和 EC 值均显著增加(表 1)。添加 NP12 钝化材料的土壤 pH 值由 CK 的 7.29 升高至 8.14,显著高于其他处理组,而 NP14、NP16、NP18、NP110 钝化材料则分别提高土壤 pH 值 0.81、0.74、0.70、0.69 个单位。除 CK 和 NP01、NP18 和 NP110 处理组间差异不显著外,其他各处理之间差异显著。

表 1 氢氧化钠改性凹凸棒石钝化 Cd 污染土壤的 pH 值、阳离子交换容量(CEC)和电导率(EC)

Table 1 The pH, cation exchange capacity (CEC), electrical conductivity (EC) of Cd polluted soil stabilized with attapulgite modified by NaOH

钝化剂	pH	阳离子交换量 (cmol/kg)	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
CK	7.29 ± 0.03 ^e	22.79 ± 0.34 ^f	328.67 ± 5.51 ^f
NP01	7.29 ± 0.03 ^e	24.32 ± 0.30 ^e	317.33 ± 9.29 ^f
NP12	8.14 ± 0.01 ^a	34.19 ± 0.28 ^a	805.67 ± 3.51 ^a
NP14	8.10 ± 0.00 ^b	29.22 ± 0.22 ^b	763.33 ± 6.81 ^b
NP16	8.03 ± 0.00 ^c	26.76 ± 0.84 ^{bc}	622.00 ± 15.10 ^c
NP18	7.99 ± 0.01 ^d	25.24 ± 0.56 ^c	559.00 ± 5.29 ^d
NP110	7.98 ± 0.01 ^d	25.06 ± 0.07 ^d	456.67 ± 9.50 ^e
F 值	2665.64 ^{***}	108.09 ^{***}	1529.53 ^{***}

注: 同列不同小写字母(a、b、c、d)本身没有具体的含义,是通过相互之间的比较来体现差异是否显著($P < 0.05$),字母不同表示两者差异显著,差异性显著表明数据变化较为明显(本文其他表格和图内的 a、b、c、d 含义同此)。F 值后的“***”表示在 0.001 水平上差异显著。

与对照相比,添加未改性凹凸棒石 NP01 的土壤 CEC 升高最少,为 24.32 cmol/kg,但显著高于对照组;添加氢氧化钠改性凹凸棒石均可显著提高土壤 CEC。其中,添加 NP12 钝化材料后土壤 CEC 由 22.79 cmol/kg 升高至 34.19 cmol/kg,显著高于其他处理。对于 6 种钝化材料,添加 NP14 和 NP16 以及 NP16 和 NP18 钝化材料后土壤 CEC 之间差异不显著,其余处理之间差异显著。

与 CK 相比,添加未改性凹凸棒石 NP01 钝化土壤后,土壤 EC 值降低,但不显著;添加改性凹凸棒石土壤 EC 值均显著升高,且添加 NP12 改性材料后土壤 EC 值升高最多,显著高于其他处理。添加氢氧化钠改性凹凸棒石后,各处理之间差异显著。

添加钝化剂后 pH 值呈增加趋势,是由于凹凸棒石自身呈碱性且含有羟基等基团^[30],使土壤 pH 值升高;也可能是因为钝化材料中的 Na^+ 和 Al^{3+} 能

够与土壤中的 H^+ 发生交换,并进一步在土壤溶液中与 HCO_3^- 发生反应^[31]。加入 NP01 的土壤 pH 值与 CK 相比无变化,可能是因为在预处理的酸洗过程中,酸不只与杂质反应,也与凹凸棒石中的碱性物质发生反应,产生中和作用。

土壤 CEC 值的增加,首先是因为凹凸棒石自身具有很高的 CEC,加入土壤当中使得土壤 CEC 值升高;其次可能是凹凸棒石具有很强的吸附性和黏性,一方面吸收更多矿物元素,另一方面其自身存在的自由颗粒与土壤胶体颗粒反应形成复合体或团聚体,从而提高土壤 CEC 值^[32]。

较对照处理,施用氢氧化钠改性凹凸棒石能显著提高土壤 pH 和 CEC 值,说明改性后的凹凸棒石可改良碱性土壤。且已有研究表明,土壤的 pH 和 CEC 值的升高,有助于抑制土壤中重金属的溶解释放,从而增加重金属在土壤中的稳定性^[33]。

2.3 氢氧化钠改性凹凸棒石对土壤中 Cd 的化学形态影响

根据 BCR 连续提取法的分类,土壤中酸溶态和还原态重金属活性较高,易发生迁移被植物利用;氧化态和残渣态重金属稳定性较强,环境风险较低。CK 土壤中酸溶态和还原态 Cd 含量的占比分别为 37.01% 和 45.36%,这可能是因为人为添加至土壤中的 Cd 主要以较为活跃的形式存在于土壤当中^[34],氧化态和残渣态 Cd 含量分别占比 5.68% 和 12.77% (图 3)。

与 CK 相比,添加氢氧化钠改性凹凸棒石钝化土壤后,酸溶态和还原态 Cd 含量均显著降低,氧化态和残渣态 Cd 含量显著升高。随着改性材料中氢氧化钠比例的升高,土壤中酸溶态 Cd 含量逐渐下降,降幅最大由 CK 的 37.01% 降至 19.88% (NP12),其他处理

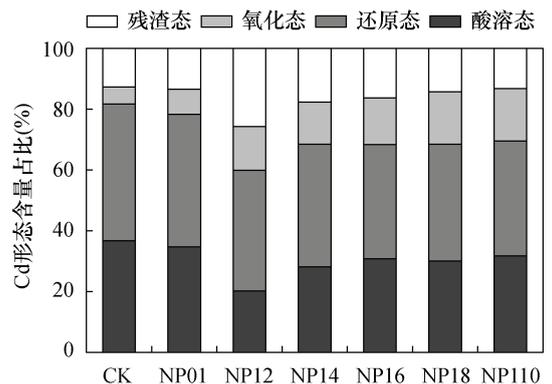


图 3 氢氧化钠改性凹凸棒石钝化土壤中 Cd 的化学形态分布

Fig. 3 Chemical speciations distribution of Cd in soil stabilized with attapulgite modified by NaOH

组酸溶态含量依次为 27.74% (NP14) < 29.24% (NP18) < 29.66% (NP16) < 32.04% (NP110) < 34.00% (NP01); 其中, 添加 NP12 材料钝化土壤后, 土壤中酸溶态含量显著低于其他处理。与 CK 相比, 各处理下还原态 Cd 含量均显著降低, 由 45.36% (CK) 最大降低至 37.41% (NP16); 添加 NP16 材料钝化土壤后土壤中还原态 Cd 含量与 NP18、NP110 之间差异不显著, 但显著低于其他处理组。氧化态 Cd 含量由 5.68% 最高增至 17.42% (NP110); 与 CK 相比, 各处理下氧化态 Cd 含量均显著增加; 其中, 添加 NP110 材料钝化土壤后, 土壤中氧化态 Cd 含量与 NP18 处理组之间差异不显著, 但显著高于其他处理组。与 CK 相比, 残渣态 Cd 含量可由 CK 的 12.77% 最高升至 25.36% (NP12), 其他处理下残渣态 Cd 含量分别为 17.41% (NP14)、15.69% (NP16)、13.86% (NP18)、13.32% (NP110)、13.21% (NP01); 其中, 添加 NP12 材料钝化土壤后残渣态 Cd 含量显著高于其他处理。6 组处理以及对照组中 Cd 的回收率均满足 95% ~ 105% 的要求(表 2)。

表 2 氢氧化钠改性凹凸棒石钝化土壤中 Cd 的 BCR 连续萃取态含量和回收率

Table 2 BCR sequential extractions and percentage recovery of Cd in soil stabilized with attapulgite modified by NaOH

钝化剂	酸溶态 Cd (mg/kg)	还原态 Cd (mg/kg)	氧化态 Cd (mg/kg)	残渣态 Cd (mg/kg)	Cd 回收率 (%)
CK	5.73 ± 0.31 ^a	7.03 ± 0.20 ^a	0.88 ± 0.14 ^c	1.97 ± 0.14 ^d	100.82
NP01	5.27 ± 0.14 ^{ab}	6.63 ± 0.00 ^b	1.24 ± 0.20 ^d	2.04 ± 0.36 ^d	98.04
NP12	3.08 ± 0.57 ^d	6.06 ± 0.11 ^{cd}	2.19 ± 0.00 ^c	3.93 ± 0.11 ^a	98.55
NP14	4.30 ± 0.52 ^c	6.16 ± 0.11 ^c	2.11 ± 0.27 ^c	2.69 ± 0.08 ^b	98.57
NP16	4.59 ± 0.21 ^{bc}	5.63 ± 0.07 ^e	2.29 ± 0.09 ^{bc}	2.43 ± 0.07 ^{bc}	96.52
NP18	4.53 ± 0.32 ^c	5.79 ± 0.26 ^{de}	2.59 ± 0.30 ^{ab}	2.14 ± 0.13 ^{cd}	97.27
NP110	4.96 ± 0.29 ^{bc}	5.89 ± 0.26 ^{cd}	2.70 ± 0.17 ^a	2.06 ± 0.05 ^d	100.84
F 值	15.29 ***	24.07 ***	36.91 ***	50.74 ***	

注: 同列不同小写字母(a、b、c、d)表示处理之间差异显著(P < 0.05)。

F 值后的“***”表示在 0.001 水平上差异显著。

土壤中不同形态的重金属其生态毒性不同。添加氢氧化钠改性凹凸棒石后, 重金属 Cd 由活跃形态向稳定形态转化, 生态风险降低, 这是因为氢氧化钠改性凹凸棒石具有更粗糙的表面积以及特殊的晶体结构, 一方面通过吸附作用将 Cd²⁺ 吸附, 另一方面在吸附的同时还可以将其固定在晶格当中, 或者是在吸附的同时通过离子交换作用改变 Cd²⁺ 的存在形态^[35-36]。也可能是加入钝化剂导致土壤 pH

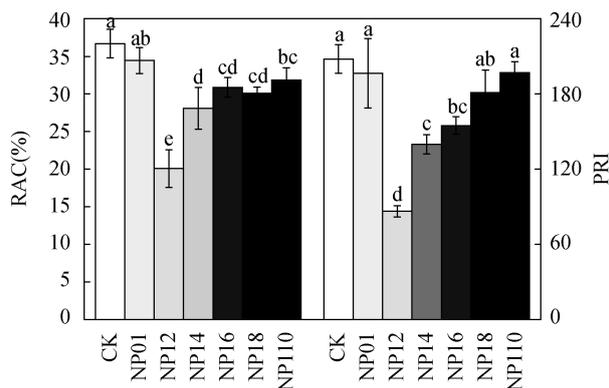
值升高, 增加土壤胶体负电荷量, 使活跃形态的 Cd²⁺ 通过配位、沉淀等作用形成硅酸盐或氢氧化物等沉淀, 从而转化为稳定的残渣态被固定下来^[37-38]; 以及加入氢氧化钠改性凹凸棒石后, 土壤 CEC 值的升高增加了土壤阳离子吸附位点, 促进土壤对重金属的吸附与固定^[39]。陈哲等^[40]利用天然及改性凹凸棒研究其对稀土尾矿土壤中重金属 Pb 的钝化效果, 结果也显示施用天然及改性凹凸棒石能够使活跃的酸溶态重金属转化为稳定的残渣态重金属。

2.4 土壤中 Cd 的环境风险评价

添加氢氧化钠改性凹凸棒石钝化土壤后, Cd 的 RAC 值和 PRI 值均显著降低 (F = 24.31, P < 0.001; F = 19.97, P < 0.001) (图 4)。

Cd 的 RAC 值由 CK 的 36.70% 最多可降至 20.08% (NP12), 添加 NP12 处理后 Cd 由高风险范围降至中等风险范围, RAC 值显著低于其他处理组, 说明该钝化剂具有明显钝化效果。NP14 处理后 Cd 的 RAC 值为 28.09%, 也处于中等风险范围, 但是 NP12 与 NP14 处理组之间的差异显著。其他处理下, Cd 的 RAC 值均大于 30%, 仍然处于高风险范围内, 且组间差异不显著。可能是因为配制的 Cd 污染土壤浓度为 15.50mg/kg, 且人工配制的 Cd 污染土壤中 Cd 主要以活跃的形式存在于土壤当中。

土壤中 Cd 的 PRI 值在添加氢氧化钠改性凹凸棒石钝化后, 由 CK 的 207.90 最多可降至 86.40 (NP12), 降幅最多为 58.44%, 由高风险降低至较高风险的范围, NP12 处理后土壤中 Cd 的 PRI 值



不同小写字母(a、b、c、d)表示处理之间差异显著(P < 0.05)。

图 4 氢氧化钠改性凹凸棒石钝化土壤中 Cd 的风险评价指数和潜在风险指数

Fig. 4 Risk assessment code and potential risk index of Cd in soil stabilized with attapulgite modified by NaOH

显著低于其他处理。与 CK 相比, NP12、NP14、NP16 处理组的 PRI 值均显著降低, 其中, NP14 处理组可降至 139.81, NP16 处理组可降至 154.82, 风险均显著降低。NP01、NP18、NP110 处理组与 CK 之间无显著性差异, 但 PRI 值仍有降低, NP01 处理组可降至 196.51, NP18 处理组可降至 181.20, NP110 处理组可降至 197.11。

2.5 相关性分析

相关性分析结果(表 3)表明, 土壤 pH 与酸溶态 Cd、还原态 Cd、土壤 RAC 和 PRI 值均呈极显著负相关; 与氧化态 Cd 和残渣态 Cd 均呈极显著正相关, 说明 pH 值是控制 Cd 活性的关键因素之一, 随着 pH 值的升高, 土壤中酸溶态 Cd 含量显著降低, 残渣态 Cd 含量显著升高, Cd 活性显著降低^[41-42]。土壤 EC 与酸溶态 Cd、还原态 Cd、土壤 RAC 和 PRI 值均呈极显著负相关; 与氧化态 Cd 呈显著正相关, 与残渣态 Cd 呈极显著正相关($P < 0.01$)。土壤 CEC 与酸溶态 Cd、土壤 RAC 和 PRI 值均呈极显著负相关; 与还原态 Cd 呈显著负相关, 而与氧化态 Cd 呈正相关, 但是相关性不强, 说明 CEC 是影响 Cd 活性的重要因素之一, 随着 CEC 的升高, 土壤中酸溶态和还原态 Cd 含量显著降低, 残渣态 Cd 含量显著升高, Cd 活性显著降低, 这与迟荪琳等^[43]的研究结论相同。

表 3 钝化土壤的理化性质与 Cd 化学形态和环境风险指数之间的相关系数

Table 3 Correlation coefficients among physiochemical traits of the stabilized soil, chemical speciation and environmental risk factors of Cd in soil

指标	酸溶态 Cd	还原态 Cd	氧化态 Cd	残渣态 Cd	RAC	PRI
pH	-0.767 **	-0.844 **	0.827 **	0.579 **	-0.795 **	-0.659 **
EC	-0.847 **	-0.602 **	0.499 *	0.819 **	-0.879 **	-0.876 **
CEC	-0.839 **	-0.496 *	0.397	0.867 **	-0.878 **	-0.897 **

注: “*”表示相关系数达到显著水平($0.01 < P < 0.05$);

“**”表示相关系数达到极显著水平($0.001 < P < 0.01$)。

3 结论

本文使用氢氧化钠作为改性剂, 对凹凸棒石进行改性, 分析改性前后凹凸棒石的结构特征与物质组成, 通过钝化实验研究改性材料对重金属污染土壤中土壤理化性质与重金属 Cd 形态变化的影响。当氢氧化钠与凹凸棒石质量比为 1:2 时改性效果

最好。经反应, 部分聚集体(0.01~0.1mm 数量级)生成棒晶束和棒晶(0.1~1 μm 数量级), Si—O—Si 键与 Al—OH—Al 键断裂, Si 与 Al 得到释放, 凹凸棒石表面出现更多孔道及吸附位点, 有效表面积与吸附性能显著提高。氢氧化钠改性凹凸棒石能改变部分土壤理化性质, 显著提高土壤 pH 值、CEC 和 EC 值, 改善土壤环境。添加氢氧化钠改性凹凸棒石能不同程度地促进土壤中 Cd 由活性高的酸溶态向稳定性强的残渣态转化, 使 Cd 转变为硅酸盐或氢氧化物等沉淀, 显著降低 Cd 的活性, 使土壤中 Cd 的风险评价指数和潜在风险指数均降低一个风险等级, 从而降低了土壤中 Cd 的环境风险。碱改性凹凸棒石对土壤中重金属 Cd 具有良好的钝化作用。

本研究为氢氧化钠改性凹凸棒石钝化土壤中重金属 Cd 提供了数据支持, 为开发高效凹凸棒石土壤修复剂提供了新的思路和理论依据, 但仍需要进一步的研究来探讨氢氧化钠改性凹凸棒石在不同环境条件下的最佳钝化效果。

4 参考文献

- [1] Chai L, Wang Y H, Wang X, et al. Pollution characteristics, spatial distributions, and source apportionment of heavy metals in cultivated soil in Lanzhou, China [J]. Ecological Indicators, 2021, 125: 107507.
- [2] 余涛, 蒋天宇, 刘旭, 等. 土壤重金属污染现状及检测分析技术研究进展 [J]. 中国地质, 2021, 48 (2): 460-476.
Yu T, Jiang T X, Liu X, et al. Research progress in current status of soil heavy metal pollution and analysis technology [J]. Geology in China, 2021, 48 (2): 460-476.
- [3] Basan H, Sirin M, Gokbayrak E, et al. A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop Province, Turkey [J]. Chemosphere, 2020, 241: 125015.
- [4] Huang B, Li Z W, Huang J Q, et al. Aging effect on the leaching behavior of heavy metals (Cu, Zn, and Cd) in red paddy soil [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22 (15): 11467-11477.
- [5] 张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 等. 不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响 [J]. 环境科学, 2020, 41 (1): 460-468.
Zhang J J, Zhu S G, Zhu L N, et al. Effects of different amendments on fractions and uptake by winter wheat in

- slightly alkaline soil contaminated by cadmium and nickel [J]. *Environmental Science*, 2020, 41 (1): 460 - 468.
- [6] 杨国航,李合莲,李菊梅,等. 污泥农用对碱性土壤重金属元素形态分布的影响[J]. *济南大学学报(自然科学版)*, 2018, 32(2): 124 - 133.
- Yang G H, Li H L, Li J M, et al. Effect of agricultural application of sludge on forms of heavy metal elements in alkaline soil[J]. *Journal of University of Jinan (Science and Technology)*, 2018, 32(2): 124 - 133.
- [7] 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.
- [8] 冉洪珍,郭朝晖,肖细元,等. 改良剂连续施用对农田水稻 Cd 吸收的影响[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(3): 1117 - 1123.
- Ran H Z, Guo Z H, Xiao X Y, et al. Effects of continuous application of soil amendments on cadmium availability in paddy soil and uptake by rice [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(3): 1117 - 1123.
- [9] 安茂国,赵庆玲,谭现锋,等. 化学还原 - 稳定化联合修复铬污染场地土壤的效果研究[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(2): 204 - 211.
- An M G, Zhao Q L, Tan X F, et al. Research on the effect of chemical reduction - stabilization combined remediation of Cr contaminated soil [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(2): 204 - 211.
- [10] Li M Y, Zhang J C, Yang X, et al. Responses of ammonia - oxidizing microorganisms to biochar and compost amendments of heavy metals - polluted soil [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 102: 263 - 272.
- [11] Ren J, Dai L, Tao L. Stabilization of heavy metals in sewage sludge by attapulgite [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2021, 71 (3): 392 - 399.
- [12] 陶雪,杨琥,季荣,等. 固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用[J]. *土壤*, 2016, 48(1): 1 - 11.
- Tao X, Yang H, Ji R, et al. Stabilizers and their applications in remediation of heavy metal - contaminated soil [J]. *Soils*, 2016, 48(1): 1 - 11.
- [13] 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. Effects of attapulgite application on soil nutrients in Cd - contaminated farmland [J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2019, 38(10): 2313 - 2318.
- [14] 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 R, Liu J C, et al. Remediation experiments of attapulgite clay to heavy metal contaminated soil [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(4): 451 - 456.
- [15] 陈展祥,陈传胜,陈卫平,等. 凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制[J]. *环境科学*, 2018, 39(10): 4744 - 4751.
- Chen Z X, Chen C S, Chen W P, et al. Effect and mechanism of attapulgite and its modified materials on bioavailability of cadmium in soil [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(10): 4744 - 4751.
- [16] 陶玲,杨欣,颜子皓,等. 酸活化坡缕石制备重金属钝化材料的研究[J]. *非金属矿*, 2018, 41(1): 11 - 14.
- Tao L, Yang X, Yan Z H, et al. Study on the function of passivant for heavy metals with palygorskite modified by acid [J]. *Non - Metallic Mines*, 2018, 41(1): 11 - 14.
- [17] 王金明,易发成. 改性凹凸棒石表征及其对模拟核素 Cs⁺ 的吸附研究[J]. *非金属矿*, 2006, 29(2): 53 - 55.
- Wang J M, Yi F C. Study on characterization of modified attapulgite and its adsorption capacity on simulated nuclide Cs⁺ [J]. *Non - Metallic Mines*, 2006, 29(2): 53 - 55.
- [18] 余树荣,张婷,戴虎虎,等. 凹凸棒石复合氧化钙脱硫剂脱除 SO₂ 的试验研究[J]. *非金属矿*, 2009, 32(6): 1 - 2, 19.
- Yu S R, Zhang T, Dai H H, et al. Study on desulfurization of SO₂ by attapulgite/calcium oxide compound desulfurization agent [J]. *Non - Metallic Mines*, 2009, 32(6): 1 - 2, 19.
- [19] 任珺,刘丽莉,陶玲,等. 甘肃地区凹凸棒石的矿物组成分析[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(11): 2362 - 2365.
- Ren J, Liu L L, Tao L, et al. Mineral composition analysis of attapulgite from Gansu area [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(11): 2362 - 2365.
- [20] Dai L, Ren J, Tao L, et al. Chemical speciation and phytoavailability of Cr, Ni, Zn and Cu in loess amended with attapulgite - stabilized sewage sludge [J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2019, 31(1): 112 - 119.

- [21] Nemati K, Bakar N K A, Abas M R, et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1) : 402 – 410.
- [22] Xu X B, Hu X, Ding Z H, et al. Effects of coprolysis of sludge with calcium carbonate and calcium hydrogen phosphate on chemical stability of carbon and release of toxic elements in the resultant biochars [J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 76 – 85.
- [23] Ke X, Gui S F, Huang H, et al. Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China [J]. *Chemosphere*, 2017, 175: 473 – 481.
- [24] Wang W B, Tian G Y, Zhang Z F, et al. A simple hydro – thermal approach to modify palygorskite for high – efficient adsorption of methylene blue and Cu(II) ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 265: 228 – 238.
- [25] 张平萍, 陈雪刚, 程继鹏, 等. 水热条件下坡缕石在 NaOH 溶液中的行为及结构变化 [J]. *无机化学学报*, 2009, 25(9) : 1545 – 1550.
- Zhang P P, Chen X G, Cheng J P, et al. Behavior and structural transformation of palygorskite in NaOH solution under hydrothermal conditions [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(9) : 1545 – 1550.
- [26] Suarez M, Garcia R E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet [J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31(1 – 2) : 154 – 163.
- [27] Yan W C, Liu D, Tan D Y, et al. FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 97: 1052 – 1057.
- [28] Suarez M, Garcia R E. Macroscopic palygorskite from Lisbon volcanic complex [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2006, 18(1) : 119 – 126.
- [29] 辜娇峰, 周航, 吴玉俊, 等. 复合改良剂对稻田 Cd、As 活性与累积的协同调控 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(1) : 206 – 214.
- Gu J F, Zhou H, Wu Y J, et al. Synergistic control of combined amendment on bioavailability and accumulation of Cd and As in rice paddy soil [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(1) : 206 – 214.
- [30] 陶玲, 管天成, 刘瑞珍, 等. 热改性坡缕石对土壤 Cd 污染的钝化修复研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(4) : 782 – 790.
- Tao L, Guan T C, Liu R Z, et al. Stabilization remediation of cadmium contaminated soil by using heat – modified palygorskite [J]. *Journal of Agro – Environment Science*, 2021, 40(4) : 782 – 790.
- [31] Yin X L, Xu Y M, Huang R, et al. Remediation mechanisms for Cd – contaminated soil using natural sepiolite at the field scale [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, 19(12) : 1563 – 1570.
- [32] 廖启林, 刘聪, 朱伯万, 等. 凹凸棒石调控 Cd 污染土壤的作用及其效果 [J]. *中国地质*, 2014, 41(5) : 1693 – 1704.
- Liao Q L, Liu C, Zhu B W, et al. The role and effect of applying attapulgite to controlling Cd – contaminated soil [J]. *Geology in China*, 2014, 41(5) : 1693 – 1704.
- [33] Qin F, Shan X Q, Wei B. Effects of low – molecular – weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(4) : 253 – 263.
- [34] 武成辉, 李亮, 晏波, 等. 新型硅酸盐钝化剂对镉污染土壤的钝化修复效应研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(10) : 2007 – 2013.
- Wu C H, Li L, Yan B, et al. Remediation effects of a new type of silicate passivator on cadmium – contaminated soil [J]. *Journal of Agro – Environment Science*, 2017, 36(10) : 2007 – 2013.
- [35] 王永昕, 孙约兵, 徐应明, 等. 施用鸡粪对海泡石钝化修复镉污染菜地土壤的强化效应及土壤酶活性影响 [J]. *环境化学*, 2016, 35(1) : 159 – 169.
- Wang Y X, Sun Y B, Xu Y M, et al. Enhancement of chicken manure on the immobilization remediation of cadmium contaminated vegetable soil and enzyme activity using sepiolite [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1) : 159 – 169.
- [36] Zotiadi V, Argyraki A, Theologou E. Pilot scale application of attapulgite clay for stabilization of toxic elements in contaminated soil [J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2012, 138(5) : 633 – 637.
- [37] 罗宁临, 李忠武, 黄梅, 等. 壳聚糖(改性) – 沸石对农田土壤重金属镉钝化技术研究 [J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2020, 47(4) : 132 – 140.
- Luo N L, Li Z W, Huang M, et al. Immobilizing cadmium in paddy soil by using modified chitosan – zeolite [J]. *Journal of Hunan University (Natural Sciences)*, 2020, 47(4) : 132 – 140.

- [38] Shi L, Guo Z H, Peng C, et al. Immobilization of cadmium and improvement of bacterial community in contaminated soil following a continuous amendment with lime mixed with fertilizers: A four-season field experiment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171: 425 - 434.
- [39] Zhao B W, Xu R Z, Ma F F, et al. Effects of biochars derived from chicken manure and rape straw on speciation and phytoavailability of Cd to maize in artificially contaminated loess soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 184(3): 569 - 574.
- [40] 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 Z, Feng X J, Zhu Y C, 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.
- [41] 窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤 pH 对镉形态影响的研究进展 [J]. *土壤*, 2020, 52(3): 439 - 444.
- Dou W Q, An Y, Qin L, et al. Advances in effects of soil pH on cadmium form [J]. *Soils*, 2020, 52(3): 439 - 444.
- [42] 郭炜辰, 杜立宇, 梁成华, 等. 天然与改性沸石对土壤 Cd 污染赋存形态的影响研究 [J]. *土壤通报*, 2019, 50(3): 719 - 724.
- Guo W C, Du L Y, Liang C H, et al. Effects of natural and ammonium chloride/calcium chloride - modified zeolites on cadmium speciation in contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, 50(3): 719 - 724.
- [43] 迟菽琳, 徐卫红, 熊仕娟, 等. 不同镉水平下纳米沸石对土壤 pH、CEC 及 Cd 形态的影响 [J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1654 - 1666.
- Chi S L, Xu W H, Xiong S J, et al. Effects of nano zeolites on pH, CEC in soil and Cd fractions in plant and soil at different cadmium levels [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4): 1654 - 1666.

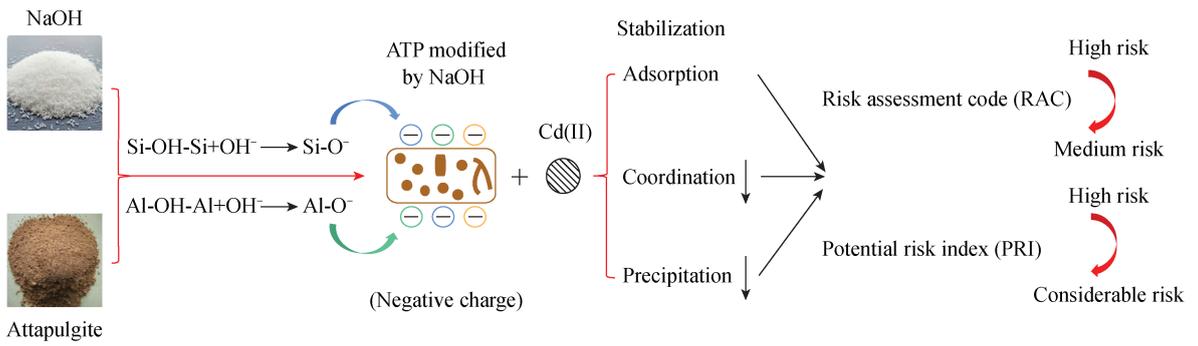
Chemical Speciation and Environmental Risk of Cd in Soil Stabilized with Alkali - modified Attapulgite

TAO Ling^{1,2,3}, TONG Yun-long^{1,2}, YU Fang-ke⁴, YANG Wan-hui^{1,2}, WANG Yi-rong^{1,2}, WANG Li^{1,2}, REN Jun^{1,2,3*}

- (1. Key Laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;
2. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;
3. Gansu Hanxing Environmental Protection Co., Ltd., Lanzhou 730070, China;
4. School of Environmental and Science Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Attapulgite was selected as the raw material and NaOH as the modifier.
- (2) The surface roughness and adsorption capacity of attapulgite were increased by NaOH modification. Alkali - modified attapulgite significantly improved the physical and chemical properties of soil, thus improving the stabilization effect on Cd.
- (3) Alkali - modified attapulgite converted active exchangeable Cd into stable residual Cd in soil, and reduced the risk assessment code and potential risk index of Cd by one risk level, which significantly reduced the environmental risk of Cd.



ABSTRACT

BACKGROUND: Heavy metal pollution in soil has been a serious threat to human health and ecological environmental safety. Stabilization remediation has become an important means of remediation of heavy metal contaminated soil due to the high efficiency and low cost. Attapulgite modified by alkali with an improved performance, provides an important basis for its stabilization and remediation of heavy metal contaminated soil.

OBJECTIVES: To analyze the changes in physical and chemical properties of attapulgite before and after modification, and to study the effects of attapulgite modified by NaOH on the chemical speciation changes and environmental risks of Cd in contaminated soil, and to explore the stabilization effects of attapulgite modified by NaOH on Cd in the soil.

METHODS: Different proportions of NaOH were used to modify attapulgite. The surface characteristics, crystal structure and functional groups of the materials were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Stabilization experiments were carried out on artificially prepared heavy metal Cd contaminated soil to study the effects of NaOH-modified attapulgite on the changes of chemical speciation of Cd and environmental risks in contaminated soil.

RESULTS: By adding the modified material with the mass ratio of NaOH to attapulgite of 1 : 2, the pH value of the soil was significantly increased by 0.85 units. The exchangeable Cd content decreased by 46.28% and the residual Cd content increased by 1.98 times. The risk assessment code (RAC) and potential risk index (PRI) of Cd in soil decreased the most from 36.70% and 207.90 to 20.08% and 86.40, respectively, which effectively reduced the transfer capacity and environmental risk of Cd in soil. According to SEM, XRD and FTIR analyses, after modification, the surface roughness of attapulgite increased, chemical bonds such as Si—O—Si bonds were opened, so active sites for adsorption of heavy metals increased. Attapulgite modified by alkali immobilized Cd mainly through adsorption, and the reaction of silanol and hydroxide with Cd^{2+} generated precipitate, so as to achieve the effect of stabilizing and repairing Cd contaminated soil.

CONCLUSIONS: Alkali-modified attapulgite can effectively stabilize Cd in soil, which has a significant application prospect in remediation of heavy metal contaminated soil.

KEY WORDS: attapulgite; alkali modification; cadmium; chemical speciations; environmental risk; scanning electron microscopy; X-ray diffraction; Fourier transform infrared spectroscopy