宿俊杰,刘永兵,王鹤立,等.面向碱性农地镉污染土壤钝化的凹凸棒改性特征及效果研究[J].岩矿测试,2022,41(6): 1029-1039.

SU Junjie, LIU Yongbing, WANG Heli, et al. Characteristics and Effects of Modified Attapulgite for Stabilization of Cadmium Contaminated Alkaline Soils [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6):1029-1039.

[DOI: 10. 15898/j. cnki. 11-2131/td. 202203160053]

面向碱性农地镉污染土壤钝化的凹凸棒改性特征及效果研究

宿俊杰1, 刘永兵2*, 王鹤立1, 郭威2, 王嘉良3, 王宏鹏1, 张原浩1

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

3. 中核大地勘察设计有限公司, 北京 100013)

摘要:凹凸棒及其改性材料具有较发达的比表面积、丰富的官能团及较强的吸附能力,被作为良好的环境修 复材料而成为农田土壤重金属修复领域的研究热点。目前中国农田土壤 Cd 污染现状仍然严峻,为探究改 性凹凸棒的钝化机制及其对碱性土壤 Cd 污染的钝化效果,本文采用氢氧化钠、氯化铁两种改性剂对凹凸棒 改性,利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)及比表面积测定(BET)和孔径分析 (BJH)对改性前后凹凸棒的微观结构和表面形态进行表征,结合表征结果分析其钝化机理,开展室内模拟 Cd 污染碱性土壤培养试验、生菜盆栽试验,采用原子吸收分光光度法测定土壤 Cd 含量,探究单一施用与复 配施用两种改性凹凸棒对碱性土壤 Cd 的钝化效果差异。结果表明:碱处理后凹凸棒 Si—O 基团、结构负电 荷增多,铁改性后凹凸棒微孔数量增多、比表面积增大,两种改性方法均使凹凸棒的内部结构及表面形态发 生明显改变,吸附能力得以提升。碱改性凹凸棒(AM)通过更强的化学吸附能力实现对 Cd 的钝化,可提高 土壤 pH 和阳离子交换量(CEC),而铁改性凹凸棒(IM)则具有更强的物理吸附能力和较强的化学吸附能力, 使得土壤 pH 降低、CEC 升高,两种材料复配施用能够在一定程度上减小了 pH 升高幅度、提高土壤 CEC 值, 提高钝化效果。碱、铁改性凹凸棒按质量配比 3:1、土壤质量的 2.00%施用后,土壤 Cd 有效态含量可降低 33.85%,生菜对 Cd 的富集系数降低 24.49%,在各处理组中效果最好。因此,铁改性凹凸棒对碱性土壤重金 属 Cd 具有良好的钝化效果。在实际应用中应避免单独施用碱改性凹凸棒,可考虑与其他钝化材料复配施 用,实现在保护土壤质量的同时更好地降低土壤 Cd 污染。

关键词:凹凸棒;碱改性;铁改性;微观表征;Cd污染;碱性土壤

要点:

(1) 三氯化铁改性凹凸棒对碱性土壤重金属 Cd 具有良好的钝化效果。

(2) 碱改性后凹凸棒介孔和大孔数量显著增多,铁改性后微孔数量显著增多。

(3) 与单施碱改性凹凸棒相比,复配施用能减小土壤 pH 升高幅度,提升土壤 CEC 值,增强土壤 Cd 钝化效果。 中图分类号: S151.9; X142 文献标识码: A

人类不合理的经济活动会造成土壤污染、农产 品超标,并危及人类健康^[1]。影响中国农用地土壤 环境质量的污染物之一是重金属 Cd^[2],Cd 在土壤 环境中具有很强的迁移转化特性和毒性^[3]。农用 地 Cd 污染土壤修复技术包括植物修复,工程修复 (换土、客土、深耕等),土壤钝化和农艺调控等^[4]。

收稿日期: 2022-03-16; 修回日期: 2022-05-21; 接受日期: 2022-06-13

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1805005)

第一作者: 宿俊杰,硕士研究生,环境科学与工程专业。E-mail: smg327@126.com。

通信作者:刘永兵,博士,正高级工程师,研究方向为土壤修复与生态修复研究。E-mail: liuyongbing21@163.com。

钝化技术因操作简易、可实现边生产边修复等优点, 成为农用地安全利用与风险管控的常用方法。钝化 修复是通过向污染土壤中添加钝化材料,利用吸附 沉淀、络合、离子交换、氧化还原等作用改变 Cd 的 赋存形态^[5],降低其在土壤中的迁移性与生物可利 用性,影响钝化效果的因素包括土壤 pH、氧化还原 电位、有机质等^[6-7]。目前,围绕农用地 Cd 污染钝 化修复的研究以酸性土壤 pH 值调节居多,对碱性 土壤 Cd 污染钝化修复的研究较少,碱性土壤具有 富含硅钙、高 pH、缺少铝铁等特点,增加了其钝化修 复材料研制的难点。

Cd 污染土壤原位钝化修复材料分为无机类钝 化剂、有机类钝化剂、复合材料三类[8],其中黏土矿 物属于无机硅酸盐类钝化剂,具有丰富的内部孔道 和活性中心,比表面积、机械性能和化学稳定性均较 高,其在污染物钝化剂、吸附剂、基体材料等方面的 应用已成为研究热点。凹凸棒(Attapulgite, APT)是 一种含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,具有晶体颗粒细 小、比表面积大、内部大量的羟基(--OH)和可交换 阳离子使其对重金属具有良好的吸附作用^[9]。与 其他黏土矿物相比,凹凸棒作为一种2:1型层状硅 酸盐,层间电荷分布不均匀的结构使其对 Cd 的稳 定效果更好[10-11],是一种首选的钝化剂。然而,天 然凹凸棒结构中含有的结晶水、酸易溶物质导致其 吸附效果并不理想,需要对其进行改性处理以达到 更满意的吸附能力^[12]。Wang 等^[13]研究发现适度 的碱活化可使凹凸棒产生新的吸附位,明显增强其 对亚甲基蓝的吸附容量和吸附速率:陶玲等[14]通过 微观表征方法和钝化实验探究了氢氧化钠改性凹凸 棒的改性特征和对 Cd 污染土壤的理化性质、Cd 形 态的影响:也有研究显示单一碱性钝化材料对中碱 性土壤的修复效果较差,且需要控制碱度以防土壤 质量下降。目前针对凹凸棒盐改性研究较多,三氯 化铁是实验室常用材料,研究发现经三氯化铁改性 后的凹凸棒对水体污染物磷、锑具有良好的吸附效 果^[15-16],但水溶液中的 Fe³⁺易水解,可能会生成氢 氧化铁沉淀堵塞凹凸棒内部通道,尚未见铁改性凹 凸棒应用于土壤重金属钝化修复的研究。目前,适 用于土壤钝化修复的凹凸棒材料可采用无机/有机 改性、负载强化材料和不同材料复配等方式,而围绕 无机改性凹凸棒复配材料应用于碱性土壤 Cd 污染 修复中的试验研究较少。

本文针对农用地碱性土壤的 Cd 污染钝化修复 材料研制难点,选用凹凸棒作为钝化材料,利用氢氧

-1030 -

化钠、三氯化铁进行改性,通过扫描电镜(SEM)、 X射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)及比表面积测 定(BET)和孔径分析(BJH)方法,揭示改性前后凹 凸棒结构和表面形态的变化规律。通过实验室模拟 制备 Cd 污染碱性土壤,将两种改性凹凸棒按7种不 同质量分数进行复配,采用生菜盆栽试验,比较单施 与复配施加改性凹凸棒对土壤 Cd 的钝化效果差 异,为开发适用于农用地碱性土壤 Cd 污染的高效 钝化材料提供理论参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

凹凸棒由安徽明光市涧溪东峰矿品厂提供,供 试植物为购于广西横县的意大利生菜。土壤样品采 自北京市昌平区未来科学城种植表层土壤,采样深 度为0~20cm;将采集的土样去除碎石、植物根茎等 杂物后,自然风干至恒重,过5目筛后置于通风阴凉 处保存。取四水合硝酸镉加入适量超纯水搅拌至充 分溶解后,加入土壤搅拌混匀,老化培养60天后,自 然风干、磨碎、过筛制备成模拟Cd污染土壤作为供 试土壤。供试土壤的pH值为7.87±0.05,有机质含 量为13.64±0.05g/kg,阳离子交换量为14.74± 0.08cmol/kg,Cd含量为6.79±0.06mg/kg(干重), 二乙烯三胺五乙酸(DTPA)所提取镉(DTPA-Cd)含 量为3.31±0.04mg/kg。

1.2 改性凹凸棒的制备

将经超声洗净、烘干、研磨、过 60 目筛后的凹凸 棒原土(AT)分别与 2.00mol/L 氢氧化钠溶液、 2.00mol/L 三氯化铁溶液按照固液质量比 1:10 的 比例均匀混合,密封后于 25℃、150r/min 的恒温摇 床中振荡 24h,静置沉淀后倒出上清液,用超纯水反 复清洗至溶液呈中性,抽滤并烘干至恒重,分别制得 碱改性凹凸棒(AM)和铁改性凹凸棒(IM)。

1.3 钝化土壤培养实验

分别称取 1kg 供试土壤,按土壤质量的 0.50%、 1.00%、1.50%、2.00%添加 AM、IM、改性复配凹凸 棒(AM 和 IM 分别按质量比 4:1、3:1、2:1、1:1、 1:2、1:3、1:4 复配),空白对照组(CK)不施加钝化 剂,充分搅拌混匀后置于培养箱中,定期定量加入超 纯水保持实验期间土壤含水量为 60%左右,在室温条 件下养护 90 天,测定其理化性质和有效态 Cd 含量。

1.4 生菜育苗及土壤预处理

选择钝化实验中的对照组和 2.00% 钝化材料 施加量的处理组,每盆施加磷酸二氢钾和尿素各 200mg,平衡 7d 后每盆按 2cm 左右的深度播种生菜 5~8 粒,在人工气候箱中培养出芽,出芽后间苗并移 至室内向阳处培养,培养期内定期浇灌适量超纯水。 培养 60 天后收获生菜地上植株,洗净、杀青、烘干磨 碎后测定其 Cd 含量。

1.5 样品分析

1.5.1 土壤样品分析

采用电位法测定土壤 pH 值,氯化钡-硫酸强迫 交换法测定土壤 CEC。取过 100 目筛的风干土壤样 品,经微波消解后采用原子吸收分光光度法(石墨 炉)测定土壤 Cd 含量;使用 DTPA 提取剂 (0.005mol/L二乙烯三胺五乙酸+0.1mol/L三乙醇 胺+0.01mol/L氯化钙)浸提后用原子吸收分光光度 法(石墨炉)测定土壤 DTPA-Cd 含量。

1.5.2 改性凹凸棒土表征

使用场发射扫描电子显微镜(SU8020,日本)分 析凹凸棒土的微观形貌变化。使用 X 射线行射仪 (D8 ADVANCE,德国)对凹凸棒土进行晶体结构分 析。凹凸棒土样品采用溴化钾压片法制样,使用傅 里叶变换红外光谱仪(iS10 FT-IR spectrometer,美 国)分析表面含有的官能团和化合键。使用物理吸 附仪(TriStar Ⅱ 3020,美国)对钝化材料进行比表面 积测定及介孔全分析测试。

植物样品的 Cd 含量由生菜地上部分植株干样 经消解定容后采用原子吸收分光光度法(石墨炉) 测定,并根据下列公式(1)计算生菜对土壤 Cd 的富 集系数^[17](*BCF*)。

$$BCF = \frac{Cd_{plant}}{Cd_{soil}}$$
(1)

式中:Cd_{plant}为以干重计算的生菜地上部分 Cd 含量 (mg/kg);Cd_{soil}为土壤 Cd 含量(mg/kg)。

1.6 数据处理

使用 Microsoft Excel 2016 进行统计及预处理, 用 SPSS Statistics 20 软件进行差异显著性分析,使 用 Jade 6.5 对钝化材料 XRD 谱线进行拟合及分析, 使用 Origin 2017 绘制图表。

2 结果与讨论

2.1 改性凹凸棒微观表征分析

2.1.1 扫描电镜分析微观结构变化 如图1所示,凹凸棒原土(AT)呈现均匀的晶束



a一凹凸棒原土(25倍; b—凹凸棒原土(100倍); c—碱改性凹凸棒; d—铁改性凹凸棒。 图 1 凹凸棒原土及改性凹凸棒的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM characterization of initial attapulgite and modified attapulgites

聚集体形态,其晶束是由表面较为光滑平整的棒状 晶体平行、紧密聚集而成^[18](图1中a,b)。碱改性 处理后的凹凸棒(AM)呈现表面积更大的、无序不 均匀的片状或块状结构,晶束聚集体间隙增大,棒状 晶体部分发生断裂且表面有片状附着物(图1c)。 铁改性处理后的凹凸棒(IM)表面附着较多的圆状、 块状颗粒,晶束聚集体更加紧密(图1d)。改性后, AM和IM仍保留着原始结构,其粗糙的多孔表面和 较大的表面积有利于有效地吸附Cd。

2.1.2 X射线衍射分析晶体结构变化

由图 2 可知, 三条谱线均有凹凸棒晶面的衍射 特征峰, 说明两种改性方法未对凹凸棒的基本晶体 结构造成显著影响。与 AT 相比, AM 在 $2\theta = 26.7^{\circ}$ 处的二氧化硅衍射峰强度增大, 说明 AM 中的 Si—O 基团数量增多; 谱线没有出现新的衍射峰, 说 明碱改性不是晶体结构转化的过程, 而是阳离子和 硅组分浸出过程; White 等^[19]采用较低浓度的碱 (<5mol/L)活化凹凸棒,发现该浸出过程是可控的, 该过程中凹凸棒内部 Si—O—M 键和 Si—O—Si 键 适度断裂, 建立了新的吸附位点。IM 在 $2\theta = 11.8^{\circ}$ 、 $2\theta = 46.4^{\circ}$ 、 $2\theta = 55.9^{\circ}$ 处出现羟基氧化铁的特征峰, 表明铁改性处理使凹凸棒负载了羟基氧化铁, 羟基 氧化铁易与 Cd 发生络合反应^[15], 从而提高其吸附 性能。





图 2 凹凸棒原土及改性凹凸棒的 XRD 图谱

-1032 -

Fig. 2 XRD patterns of initial attapulgite and modified attapulgites

2.1.3 傅里叶变换红外光谱分析官能团变化

由傅里叶变换红外光谱分析(图3)可知,与 AT和IM相比,AM在3688cm⁻¹、3619cm⁻¹附近的 Mg—OH、Al—OH伸缩振动吸收峰强度显著减弱, 说明碱改性可使凹凸棒发生同晶置换,从而产生结 构负电荷、增强吸附活性^[20]。与AT和AM相比,IM在 1440cm⁻¹附近的碳酸盐吸收带和907 cm⁻¹附近的 OH变形振动带几乎消失^[21],在 580cm⁻¹、794cm⁻¹附近的 FeOOH特征吸收峰强度更高,说明铁改性可去除凹凸棒内部碳酸盐结构和—OH、负载非晶态纳米铁氧化物,这与 SEM和 XRD 结果一致。已有研究表明非晶态纳米铁氧化物对土壤 Cd 有较强的吸附能力,并且当共存体系中带负电荷官能团增加时,其吸附能力可进一步提高,为本研究 IM 与AM 复配施用提供了理论依据^[22]。



AT—凹凸棒原土; AM—碱改性凹凸棒; IM—铁改性凹凸棒。

图 3 凹凸棒原土及改性凹凸棒的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectra of initial attapulgite and modified attapulgites

2.1.4 比表面积及孔径变化

AT、AM和IM 经物理吸附仪在 100℃脱气温度 下吸附 N₂ 后测得吸附-等温线,利用 BJH 方法根据 吸附分支计算凹凸棒中介孔的孔径分布,结果见 图 4。三种材料均在相对压力高于 0.4 时出现吸附 回线,且在相对压力 0.5 附近出现拐点,形成平板状 颗粒聚集体孔隙特征的 H3 型吸附滞后环^[23],说明 两种改性处理未改变孔隙类型,仅改变了孔隙分布 和形态,晶体结构仍然保留。总体上,在相对压力 $P/P_0 \leq 0.4(P 为 N_2 分压, P_0 为吸附温度下液氮的$ 饱和蒸气压)范围内,凹凸棒对 N₂吸附量逐渐增加,该区域吸附等温线的吸附分支和解吸分支基本重 $合,说明存在微孔和单层吸附; N₂吸附量在 <math>P/P_0$ ≥0.4 后快速增加,并出现明显的吸附回线,这是由 于 N₂在介孔或大孔中发生了毛细作用和多层吸附, 说明存在介孔结构或较大的孔隙结构^[24]。

AT 对 N₂ 的吸附约 60% 主要集中在小于 40nm 的中微孔中(图 4 中 a, b)。改性后 AM 的吸附量有 小幅度的增加,2~6nm 孔数量减少,12~96nm 孔数



a一凹凸棒原土(AT)的吸附-解吸曲线;b一凹凸棒原土(AT)的孔径分布曲线;c一碱改性凹凸棒(AM)的吸附-解吸曲线; d一碱改性凹凸棒(AM)的孔径分布曲线;e一铁改性凹凸棒(IM)的吸附-解吸曲线;f一铁改性凹凸棒(IM)的孔径分布曲线。 图 4 凹凸棒的 N,吸附-解吸等温线和孔径分布曲线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of attapulgite samples

量增加,表明碱处理使凹凸棒产生了更多的介孔和 大孔,小介孔数量减少(图4中c,d)。IM的吸附量 显著增加,小于88nm的孔径显著增多,表明凹凸棒 经铁改性后中微孔数量增多(图4中e,f)^[25]。

由表1可知,与对照AT处理相比,AM的BET 比表面积减小,平均孔径和平均粒径增大。研究发 现凹凸棒的比表面积主要由内孔产生,特别是微 孔^[26]。经碱处理后凹凸棒内部结构通道被部分破 坏,原有介孔变大;同时,由于在高OH⁻浓度环境下 发生同晶置换,形成新的非晶态颗粒,致使部分微孔 堵塞闭合而数量减少,最终导致测得的比表面积 减小。Wang 等^[13]研究发现碱改性凹凸棒的吸附能 力不是主要受比表面积的影响,而更多的是受吸附 相互作用(静电、络合、氢键等)的影响,本实验结果 再次验证了这一结论。同时,由于 AM 的孔容减小, 平均孔径增大,其表面微孔结构占比减小,不利于物 理吸附的进行^[27],结合其他表征结果,可推断出 AM 对重金属的钝化机制以羟基配位吸附、离子交换吸 附等化学吸附为主。

与对照 AT 处理相比, IM 的比表面积增至 104.22m²/g,孔容增至 0.1213cm³/g,凹凸棒经三氯 化铁处理过程中,内部金属氧化物、碳酸化合物等杂 质被溶解,微孔道增多、扩容,其直径为2~4nm小介 孔的数量显著增多;同时,在Fe³⁺的作用下形成的非 晶态纳米氧化铁颗粒附着在其外表面,最终导致其 比表面积显著增加,因此 IM 对重金属的物理吸附 更强。另外,由于在半径较小的阳离子(Fe³⁺)与较 大的阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)发生交换后,N₂才 能到达微孔,该过程也会使微孔或小介孔体积增加, 故可推断出离子交换作用的发生引起了比表面积增 大^[28]。结合其他表征结果可知,IM 可通过较强的 静电吸附、离子交换吸附和羟基氧化铁配位吸附实 现对重金属的钝化效果。

表 1 凹凸棒的比表面积和孔体积变化

Table 1 Change in attapulgite properties including BET specific surface area (S_{RFT}), and total pore volume (V_{nores})

样品材料	孔体积	平均孔径	平均粒径	BET 比表
	$(\mathrm{cm}^3/\mathrm{g})$	(nm)	(nm)	面积(m ² /g)
凹凸棒原土(AT)	0.08785	4.92	84.02	71.41
碱改性凹凸棒(AM)	0.08573	5.65	98.93	60.65
铁改性凹凸棒(IM)	0. 1213	4.65	57.57	104.22

2.2 不同钝化处理对土壤理化性质的影响

pH和CEC是影响重金属在土壤中迁移转化的 重要参数^[29-31]。由图5a可知,相同施加量下,单 AM、单IM处理组的pH与对照组的差异最为显著, 较对照组分别升高0.27个单位、降低0.24个单位; 其他处理组的土壤pH随着IM占比增多而降低、随 着AM占比增多而升高。结合改性后的结构变化分 析,IM内部孔道大量的金属阳离子和Fe—O键能够 与土壤中的羟基络合沉淀,从而导致pH降低。同 时可以看出,与单施AM相比,将IM与AM复配能 在一定程度上减小了pH升高的幅度。

由图 5b 可知,与 CK 相比,单施及复配施加改 性凹凸棒后均能提高土壤 CEC,这是因为凹凸棒材 料具有粗糙的多孔表面,可以为土壤中阳离子提供 更多的活性位,从而提高土壤 CEC 值。2.00%施加 量下,单施 IM 后的土壤 CEC 升高 0.25cmol/kg,显 著高于其他处理组,其次是 1:3 处理组的 CEC 也 升高了 0.23cmol/kg。与对照组相比,除去 0.50% 施加量下的各处理组间差异不显著外,其他 3 种施 加量下单 IM、1:4、1:3、1:2 处理组均差异显著。 总体上看,IM 对土壤 CEC 的提升效果较 AM 更强; 1.50%、2.00%施加量下,将较多的 IM 与较少的 AM 复配施用对土壤 CEC 的提升效果最好。



图 5 不同处理对(a)土壤 pH 值和(b)CEC 值的影响

Fig. 5 Effect of different treatments on (a) soil pH value and (b)CEC value

2.3 不同钝化处理对土壤 DTPA-Cd 含量的影响

由图 6 可知,与 CK 相比,相同施加量下单 AM、 单 IM 处理组的土壤 DTPA-Cd 含量均显著降低,且 单 AM 处理组的降低幅度更大,说明在相同施加量 下,单施两种改性凹凸棒对土壤 Cd 的钝化效果为: AM>IM。复配施加后,各施加量下土壤 DTPA-Cd 含量的最低值出现在 2:1 或 3:1 处理组;与对照 组相比,施加土壤质量的 2.00% 且 AM: IM 为 3:1 的复合钝化材料后,土壤有效态 Cd 含量可降低 33.85%,在各处理组中效果最好。表明将 AM 与 IM 以合适剂量复配能增强钝化效果。

与酸性土壤不同的是,将凹凸棒用于碱性土壤 Cd 钝化修复的过程中,材料用量和土壤 pH 的控制 更加关键^[32]。由图 5 和图 6 可知,虽然单施 AM 对 土壤 DTPA-Cd 含量的降低效果也较好,但其存在 碱度过高引发土壤质量问题的风险,将 IM 与 AM 复 配施用后可减少碱性钝化材料的用量、减小土壤 pH 升高幅度,在不对土壤质量造成较大负面影响的前 提下,有效地降低了土壤 Cd 含量,保持较好的钝化 效果。



a—钝化材料投加量为土壤质量 0.50%条件下不同处理的土壤有效态 Cd 含量; b—钝化材料投加量为土壤质量 1.00%条件下不同处理的土壤 有效态 Cd 含量; c—钝化材料投加量为土壤质量 1.50%条件下不同处理的土壤有效态 Cd 含量; d—钝化材料投加量为土壤质量 2.00%条件下 不同处理的土壤有效态 Cd 含量。

不同小写字母(f_g,h,i,j)表示处理之间差异显著(P<0.05)。

图 6 不同处理的土壤 DTPA-Cd 含量

Fig. 6 Available DTPA-Cd contents in soils with different treatments

2.4 不同钝化处理对生菜富集 Cd 的影响

本研究选取钝化材料为 2.00% 施加量的各处 理组开展生菜盆栽试验, 生菜成熟后测定其生菜地 上部分 Cd 含量(Cd_{plant}), 计算生菜对土壤 Cd 的富 集系数(BCF), 结果分别如图 7 中 a、b 所示。与 CK 相比, 各处理组的 Cd_{plant} 和 BCF 均显著降低



(P<0.05);与单施相比,复配施加处理组的 Cd_{plant} 和 BCF 变化趋势无明显规律;但仍可发现 AM: IM 为 3:1 的处理组效果最佳,其 BCF 较单施 AM、IM 的处理组分别降低 0.011、0.021,较 CK 降低 0.106, 降幅为 24.49%,表明 AM 与 IM 以合适的质量配比复 合施用能显著减轻重金属 Cd 对生菜的毒害作用。



a—不同处理下生菜地上部分 Cd 含量; b—不同处理下生菜对 Cd 的富集系数。

图 7 不同处理对生菜富集 Cd 的影响

Fig. 7 Effect of different treatments on Cd content and accumulation in lettuces

3 结论

通过使用氢氧化钠和氯化铁对凹凸棒分别进行 改性,分析了改性前后的结构变化特征:开展室内实 验探究了两种改性凹凸棒经单一施加和复配施加后 对模拟碱性土壤 Cd 的钝化效果。碱改性使凹凸棒 硅氧键适度断裂,部分阳离子和硅组分浸出,平均粒 径和孔径变大,结构负电荷增多,化学吸附能力显著 增强,在钝化过程中可使土壤 pH 显著提升;铁改性 处理后凹凸棒内部微孔道增多、扩容,表面附着上较 多的羟基氧化铁颗粒,比表面积增大,物理吸附能力 显著增强,在钝化过程中可使土壤 CEC 显著提升。 两种改性凹凸棒对土壤 Cd 均有较强的钝化能力, 二者以合适的剂量复配后能够控制土壤 pH 值升高 的幅度、有效地提高土壤 CEC,呈现较好的钝化效 果;盆栽实验表明以合适的质量配比复合施用碱改 性、铁改性凹凸棒可降低土壤有效态 Cd 含量和生 菜对 Cd 的富集系数,发挥较好的钝化效果。

本研究为探究碱改性、铁改性凹凸棒材料的钝 化机理提供了参考依据,为开发针对农用地碱性土 壤 Cd 污染修复的钝化材料提供了有效的数据支 持,但仍需要进一步评估氢氧化钠和三氯化铁改性 复配凹凸棒在实际碱性土壤 Cd 污染钝化修复中的 适用性。

4 参考文献

- Wan X M, Yang J X, Song W. Pollution status of agricultural land in China: Impact of land use and geographical position [J]. Soil & Water Research, 2018, 13 (4): 234-242.
- [2] 武超,周顺江,王华利,等. 生物炭和锌对土壤镉赋存
 形态及小麦镉积累的影响[J]. 环境科学研究,2022,
 35(1):202-210.

Wu C,Zhou S J,Wang H L,et al. Effects of biochar and zinc on soil cadmium fractions and wheat accumulation [J]. Research of Environmental Sciences,2022,35(1): 202-210.

- [3] Wang P, Chen H, Kopittke P M, et al. Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety [J]. Environmental Pollution, 2019,249:1038-1048.
- [4] 王进进,杨行健,胡峥,等.基于风险等级的重金属污染耕地土壤修复技术集成体系研究[J].农业环境科 学学报,2019,38(2):249-256.

Wang J J, Yang X J, Hu Z, et al. Research on the risk level-based technology integration for the remediation of heavy metals polluted farmland [J]. Journal of — 1036 — Agricultural Environment Science, 2019, 38 (2): 249–256.

[5] 杨京民, Bonheur G. 镉、砷复合污染土壤钝化修复研 究进展[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(9):1189-1195, 1200.

Yang J M, Bonheur G, et al. The immobilization remediation of cadmium and arsenic combined contaminated soils: A review [J]. Environmental Pollution and Control, 2021, 43(9):1189-1195, 1200.

[6] 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.

[7] 陈怀满.环境土壤学[M].北京:科学出版社,2005: 397-412.
Chen H M. Environmental soil science [M]. Beijing:

Science Press, 2005: 397–412.

 [8] 谢玉峰,刘迪,陈振宁,等.耕地土壤重金属污染钝化 修复技术研究进展[J]. 江苏农业科学,2020,48 (18):30-36.

Xie Y F, Liu D, Chen Z N, et al. Research progress on passivation remediation technology of heavy metal pollution in cultivated soil [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2020, 48(18): 30-36.

[9] 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.

- [10] Xu Y, Liang X, Xu Y, et al. Remediation of heavy metalpolluted agricultural soils using clay minerals: A review [J]. Pedosphere, 2017, 27(2):193-204.
- [11] 朱维,刘代欢,陈建清,等. 黏土矿物在土壤重金属污染中的应用研究进展[J]. 土壤通报, 2018, 49(2):
 499-504.

Zhu W, Liu D H, Chen J Q, et al. Research progress on the application of clay minerals in the remediation of cadmium polluted farmland [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2018, 49(2):499-504.

[12] 谢晶晶,陈天虎,刘海波,等.苏皖地区凹凸棒石黏土的特征和应用发展方向[J]. 硅酸盐学报,2018,46
 (5):746-754.

Xie J J, Chen T H, Liu H B, et al. Development and

application of palygorskite clays from Jiangsu and Anhui Provinces[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018,46(5):746-754.

- [13] Wang W B, Wang F F, Kang Y R, et al. Enhanced adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution by alkali-activated palygorskite [J]. Water, Air & Soil Pollution, 2015, 226(3):1-13.
- [14] 陶玲, 全云龙, 余方可, 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 L, Tong Y L, Yu F K, et al. Chemical speciation and environmental risk of Cd in soil stabilized with alkalimodified attapulgite [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022,41(1):109-119.

- [15] 刘爱平,黄阳,王维清,等. 铁改性凹凸棒土对 Sb(V)的吸附研究[J]. 非金属矿,2018,41(6):26-29.
 Liu A P, Huang Y, Wang W Q, et al. Study on the adsorption of Sb(V) by iron modified attapulgite[J].
 Non-Metallic Mines,2018,41(6):26-29.
- [16] 耿健,杨盼,唐婉莹.铁改性热处理凹凸棒颗粒对水体磷的去除效果[J].环境工程,2020,38(10): 114-119.

Geng J, Yang P, Tang W Y. Phosphorus removal by the iron modified thermally treated granular attapulgite clay [J]. Environmental Engineering, 2020, 38 (10): 114-119.

 [17] 窦韦强,安毅,秦莉,等. 稻米镉的生物富集系数与其 影响因素的量化关系[J]. 土壤, 2021, 53 (4): 788-793.

> Dou W Q, An Y, Qin L, et al. Quantitative relationship between the bioconcentration factor of rice cadmium and its influencing factors[J]. Soils, 2021, 53(4):788-793.

[18] 朱永峰,宗莉,于惠,等. 凹凸棒石基新型水处理吸附材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(7): 2308-2320.

Zhu Y F, Zong L, Yu H, et al. Research progress of the novel adsorbent for water treatment based on attapulgite [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39 (7):2308-2320.

- [19] White R D, Bavykin D V, Walsh F C. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions [J]. Nanotechnology, 2012, 23 (6):65705-65715.
- [20] Wei X Y, Sun Y L, Pan D Q, et al. Adsorption properties of Na – palygorskite for Cs sequestration: Effect of pH, ionic strength, humic acid and temperature [J]. Applied Clay Science, 2019, 183:105363.
- [21] Wang Q, Wen J, Hu X H, et al. Immobilization of Cr(VI)

contaminated soil using green – tea impregnated attapulgite [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 278:123967.

- [22] Wan S L, Li Y, Cheng S, et al. Cadmium removal by FeOOH nanoparticles accommodated in biochar:Effect of the negatively charged functional groups in host [J]. Journal of Hazardous Materials,2022,421:126807.
- [23] Bardestani R, Patience G S, Kaliaguine S. Experimental methods in chemical engineering: Specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH and DFT [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019,97:2781-2791.
- [24] 闫和平,杨甫,段中会,等. 黄陇煤田转角勘查区煤的 微观孔隙结构特征及其影响因素[J]. 中国煤炭地质, 2022,34(1):18-25,44.
 Yan H P, Yang F, Duan Z H, et al. Microscopic pore structure characteristics coal microscopic pore geometry

features and its impact factors in Zhuanjiao exploration area, Huanglong Coalfield [J]. Coal Geology of China, 2022,34(1):18-25,44.

- [25] 王超勇,鲍园,琚宜文.利用 FE-SEM、HIP、N₂ 吸附实 验表征生物气化煤系有机岩储层微观孔隙结构演化
 [J].地球科学,2020,45(1):251-262.
 Wang CY,BaoY,JuYW. Micropore structure evolution of organic matters in coal measures due to bioconversion using FE-SEM,HIP and N₂ adsorption experiments[J]. Earth Science,2020,45(1):251-262.
- [26] Boudriche L, Chamayou A, Calvet R, et al. Influence of different dry milling processes on the properties of an attapulgite clay, contribution of inverse gas chromatography [J]. Powder Technology, 2014, 254: 352-363.
- [27] 丁守一,黄亚继,陈浩,等. CuCl₂改性磁性凹凸棒土的脱汞性能[J]. 化工进展,2020,39(3):1187-1195.
 Ding S Y, Huang Y J, Chen H, et al. Mercury removal performance of CuCl₂-modified magnetic attapulgite[J].
 Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39 (3):1187-1195.
- [28] Kragović M, Daković A, Marković M, et al. Characterization of lead sorption by the natural and Fe (III) - modified zeolite [J]. Applied Surface Science, 2013, 283 (1): 764-774.
- [29] Lu H L, Li K W, Nkoh J, et al. Effects of pH variations caused by redox reactions and pH buffering capacity on Cd (II) speciation in paddy soils during submerging/ draining alternation[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 234:113409.
- [30] 赵维俊,敬文茂,马剑,等.祁连山哈溪林区典型植被

土壤阳离子交换量和交换性盐基离子的变化特征 [J].中国水土保持,2019(11):17-20.

Zhao W J, Jing W M, Ma J, et al. Variation characteristics of soil cation exchange capacity and exchangeable base cations of typical vegetation in Haxi forest region of Qilian Mountains [J]. Soil and Water Conservation in China, 2019(11):17-20.

[31] 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.

[32] 雍莹莹,徐应明,黄青青,等.巯基坡缕石-硫酸锰复 配对碱性土壤镉污染钝化阻控效应[J].农业环境科 学学报,2021,40(12):2681-2692.
Yong Y Y, Xu Y M, Huang Q Q, et al. Immobilization effect of mercaptopalygorskite and manganese sulfate on Cd pollution in alkaline soil [J]. Journal of Agro – Environment Science, 2021, 40(12):2681-2692.

Characteristics and Effects of Modified Attapulgite for Stabilization of Cadmium Contaminated Alkaline Soils

SU Junjie¹, LIU Yongbing^{2*}, WANG Heli¹, GUO Wei², WANG Jialiang³, WANG Hongpeng¹, ZHANG Yuanhao¹

- (1. School of Water Resources & Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
- 2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
- 3. China Nuclear Dadi Exploration and Technical Design Co., Ltd., Beijing 100013, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Attapulgite modified by ferric chloride has ideal stabilization efficiency on heavy metal Cd in alkaline soil.
- (2) The number of mesopores and macropores of alkali-modified attapulgite was significantly increased. The number of micropores of iron-modified attapulgite was significantly increased.
- (3) Compound application can reduce the soil pH value, increase cation exchange value, and improve soil Cd stabilization effect, compared to single application of alkali-modified attapulgite.



ABSTRACT

BACKGROUND: With the high specific surface area, rich functional groups and strong adsorption capacity, attapulgite (AT) and its modified materials have become a research hotspot in the field of heavy metal remediation of farmland soil.

OBJECTIVES: To investigate the stabilization mechanism and effect of different modified AT for Cd-contaminated alkaline soil.

METHODS: AT materials were modified by sodium hydroxide and ferric chloride. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), and nitrogen adsorption/desorption test (BET-BJH) were used to analyze the microstructure and surface morphology of the modified AT. Combined with the characterization results, the passivation mechanism was analyzed, and the indoor simulated Cd-contaminated alkaline soil cultivation experiment and the lettuce potting experiment were carried out. Soil Cd content was determined by atomic absorption spectrophotometry. The effect differences between single application and compound application of two modified attapulgites in Cd-contaminated alkaline soil were investigated.

RESULTS: Alkali treatment made the Si—O groups and structural negative charges increase, and the number of micropores and specific surface area of the iron-modified attapulgite (IM) also increased. The internal pore distribution and surface morphology of attapulgite can be significantly changed in two types of modification, which can also improve their adsorption capacity. Alkali-modified attapulgite (AM) can improve soil pH and cation exchange (CEC) by stronger chemical adsorption capacity, while IM has stronger physical adsorption capacity and strong chemical adsorption capacity, which makes soil pH decrease and CEC rise. To a certain extent, the compound application of the two materials can reduce soil pH and improve CEC, which can improve their stabilization effect. After using the passivation material of AM: IM ratio of 3: 1 and 2.00 % of the soil mass, the available DTPA-Cd content was reduced by 33. 85%, and the BCF of lettuce was reduced by 24. 49%. The treatment attained the best stabilization effect.

CONCLUSIONS: IM has good stabilization effect on heavy metal Cd in alkaline soil. AM should be avoided for single application, and it can be recombined with other stabilization materials to achieve better reduction of soil Cd pollution while improving the quality of alkali soil.

KEY WORDS: attapulgite; alkali – modification; iron – modification; microscopic characterization; cadmium pollution; alkaline soil