

文章编号: 0254 - 5357(2011)04 - 0451 - 06

凹凸棒石用于修复铜锌镉重金属污染土壤的研究

谭科艳, 刘晓端, 刘久臣, 汤奇峰, 黄园英, 罗松光

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 利用凹凸棒石黏土矿物优异的物化性能对采集的安徽铜陵地区重金属污染土壤进行盆栽修复试验, 以降低种植蔬菜中重金属污染物的有效态含量。凹凸棒石与矿区土壤的质量配比设置5组(1:10、1:20、1:40、1:100以及原土), 选择适宜在北京生长的四季小白菜和北京快菜进行种植, 盆栽试验结果表明, 使用凹凸棒石黏土矿物可以将土壤的pH值提高到5~8, 改善了矿区的土壤环境条件, 提高黏土矿物对重金属的吸附性能; 通过适量添加凹凸棒石黏土矿物, 对Cu元素的平均修复率达到31.50%, Zn元素的平均修复率达到26.15%, Cd元素的平均修复率达到34.92%, 能够有效减少蔬菜对Cu、Zn、Cd三种重金属元素的吸收。凹凸棒石与土壤的质量比为1:20时, 对污染土壤的修复效果最佳。

关键词: 重金属; 土壤修复; 铜陵; 凹凸棒石

Remediation Experiments of Attapulgite Clay to Heavy Metal Contaminated Soil

TAN Ke-yan, LIU Xiao-duan, LIU Jiu-chen, TANG Qi-feng, HUANG Yuan-ying, LUO Song-guang

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: In order to reduce the heavy metals in vegetables, the excellent physical and chemical abilities of attapulgite clay were applied to potting remediation experiments on heavy metal contaminated topsoil sampled from Tongling city, Anhui province. The proportions of attapulgite clay to contaminated topsoil were 1:10, 1:20, 1:40, 1:100 plus one sample containing only contaminated topsoil. The small Chinese cabbage and Beijing fast cabbage were chosen as the test plants. The potting remediation experimental results indicate that the pH of the potting soil improved from 5 to 8, therefore improving the condition of the soil and increasing the adsorbability of attapulgite clay for heavy metals. Adding different amounts of attapulgite clay to these two kinds of vegetables, the average repair rates of Cu, Zn and Cd were 31.50%, 26.15% and 34.92%, respectively. The best proportion of the attapulgite and topsoil is 1:20 which provides optimum results for improvement to contaminated topsoil.

Key words: heavy metal; soil remediation; Tongling; attapulgite clay

我国矿产资源丰富, 有大中型矿山9000多座, 小型矿山26万座, 因采矿侵占土地面积已接近40000 km², 由此而废弃的土地面积达330 km²/a^[1]。采矿活动及其废弃物的排放不仅破坏和占用了大量的土地资源, 而且矿山废弃物的排放和堆存带来了影响深远的环境压力和人体健康问题^[2]。金属矿山尾矿废弃地

一般都存在重金属污染问题, 重金属含量明显超出土壤背景值, 如江西德兴铜矿某尾矿库全Cu含量高出当地土壤背景值的102倍, 超过土壤环境标准的50倍, Cd超过背景值50%^[3]。国家土壤二级标准规定Cu的限量为100 μg/g; 在食品中Cu的限量为10 μg/g; Zn元素作为人体必需元素, 属重金属元素, 国家

收稿日期: 2011-02-15; 修订日期: 2011-05-19

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项(200911015-05); 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目(2009CSJ07); 中国地质调查局地质调查工作项目(1212011120286)

作者简介: 谭科艳, 助理研究员, 环境地球化学专业。E-mail: tankeyan@263.net。

土壤二级标准规定 Zn 的限量为 250 $\mu\text{g/g}$, 蔬菜中 Zn 的限量为 20.0 $\mu\text{g/g}$ (GB 13106—1991)^[4]。元素在土壤和蔬菜中超过国家标准就属于重金属污染。矿业开发造成的 Cu、Cd、Zn 等重金属土壤污染量大面广, 是我国污染土壤治理不可忽视的问题。矿区污染土壤在产生机制、污染物迁移规律、治理目标和方向等方面, 与一般的污染土壤有一定的区别^[5]。

天然黏土在表面活性、吸附性、过滤作用、离子交换作用等方面的性能, 又辅以改性技术的研究开发, 使黏土矿物的用途日益广泛, 已成为一种简单、有效、经济的污染控制和环境修复的有效工具^[6]。目前在重金属污染土壤修复中广泛应用的是非金属黏土矿物, 如凹凸棒土、膨润土、海泡石、沸石等。天然非金属黏土矿物主要为以 Al、Mg 等为主的一类硅酸盐矿物, 颗粒细小 ($<0.01\text{ mm}$)。除海泡石、坡缕石等少数为层链状外, 其他均为层状结构, 一般由 Si—O 四面体片和 Al—O 八面体片彼此连结组成结构层, 其层间包含可交换的无机阳离子, 有一部分氧原子电子露在晶体表面上, 这种特殊分子结构及不规则性的晶体缺陷, 使其对污染物具有良好的吸附性能, 并使土壤有一定的自净能力^[7]。

本文以安徽铜陵矿区的重金属污染土壤为被修复土壤, 采用凹凸棒石作为修复材料, 通过蔬菜盆栽试验对土壤中的重金属污染进行修复实验, 旨在能够有效固定土壤中的重金属元素, 从而显著降低蔬菜中重金属污染物的有效态含量, 减少重金属元素进入食物链, 为以后的田间试验推广重金属污染土壤修复技术提供依据^[8-22]。

1 铜陵土壤重金属含量

2009 年本课题组第一次在铜陵矿区采集蔬菜, 其中重金属元素含量数据见表 1。矿区土壤的重金属含量超标, 当地蔬菜中重金属 Cu、Cd、Pb、As 的含量均超过《食品中污染物限量标准》^[23] 相应指标。

表 1 铜陵矿区蔬菜中重金属元素含量

铜陵矿区土壤来源	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				
	Cu	Zn	Cd	Pb	As
铜官山	167.3	170.6	3.0	18.0	83.2
凤凰山	52.8	61.8	0.5	6.2	7.4
新桥	37.2	156.6	3.4	6.6	5.0
水木冲	26.9	57.5	0.5	4.9	6.4
新华山	50.2	85.6	2.0	11.3	10.4
蔬菜中污染物限量标准 ^[4,23]	10	20	0.2	0.3	0.05

2 蔬菜修复实验

2.1 种植土壤和蔬菜盆栽实验

降低植物产品中重金属含量可以从两方面开展工作, 一是降低土壤重金属的浓度和活性; 二是选用在食用部位累积量小的作物品种^[6]。选用可食用部位累积量小的作物可以减少重金属进入食物链的量, 减少重金属污染对人体健康产生危害, 对土壤修复具有积极意义。

本研究所用土壤为安徽铜陵铜官山示范点当地的土壤 (图 1), 将该重金属污染土壤运回北京郊区, 在北京当地的气候条件下, 选择适宜在北京生长的蔬菜品种进行种植。蔬菜的种植和管理参照实际种植正常程序进行, 由种植经验的当地百姓完成, 以增强盆栽试验过程及结果的可靠性。

2.2 蔬菜品种和修复材料

试验选用的蔬菜为四季小白菜 (small Chinese cabbage, 北京市特种蔬菜种苗公司) 和北京快菜 (Beijing fast cabbage, 北京京丰蔬菜种苗研究所) 两种, 生长期都为 30 天。

修复材料选择凹凸棒石 (产地湖南湘潭), 辅助材料为有机肥、磷酸钙等。

2.3 盆栽实验方法和蔬菜样品处理

盆栽试验全过程都在露天环境下进行。凹凸棒石与土壤的配比设置为 5 组 (1: 10、1: 20、1: 40、1: 100 以及原土, 见表 2)。

表 2 盆栽实验分组处理方案和蔬菜生长状况^①

Table 2 Scheme of pot planting experiment and situation of vegetable growth

编号	凹凸棒石与原土的配比	生长状况
B-1	200 g 凹凸棒石, 2000 g 土 (1: 10)	稍好
B-2	100 g 凹凸棒石, 2000 g 土 (1: 20)	稍好
B-3	50 g 凹凸棒石, 2000 g 土 (1: 40)	中
B-4	20 g 凹凸棒石, 2000 g 土 (1: 100)	中
B-20	2000 g 土	差
K-1	200 g 凹凸棒石, 2000 g 土 (1: 10)	稍好
K-2	100 g 凹凸棒石, 2000 g 土 (1: 20)	稍好
K-3	50 g 凹凸棒石, 2000 g 土 (1: 40)	中
K-4	20 g 凹凸棒石, 2000 g 土 (1: 100)	中
K-20	2000 g 土	差

①B—白菜; K—快菜。

用公斤托盘秤 (0~10 kg) 称取 2 kg 盆栽试验土壤, 与各配比材料混合均匀后装盆, 经 24 h 室外自然平衡

后,将四季小白菜和北京快菜种子播种入花盆,每种配比的混合土壤分别种植这两种蔬菜,每盆播种10粒,出苗后间苗至2~3株。植物生长过程中每天观察一次,

根据需要浇水,60 d后采集地上可食用部分。采集的蔬菜样品送入实验室后,先用自来水冲净蔬菜表面泥土,后用去离子水冲洗干净,晾干至表面无水分,称鲜重。



图1 铜陵铜官山尾矿坝示范点位置

Fig. 1 Location of Tongguanshan Tailing

2.4 土壤中重金属元素的测定

蔬菜样品中Cu、Zn、Cd元素的含量用TJA X-Series电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国赛默飞世尔科技公司)测定。

2.5 蔬菜中重金属的测定

四季小白菜和北京快菜经冷冻干燥后粉碎至0.074 mm(200目)^[24],用电子天平称取0.5 g置于聚四氟乙烯高压罐中,加入5 mL MOS级HNO₃和1 mL优级纯H₂O₂,加盖静置24 h后低温加热预消解4 h,70~80℃温度下加热将酸蒸干,再加入5 mL MOS级HNO₃和1 mL优级纯H₂O₂,将高压罐放入钢套后置于烘箱中,150℃恒温高压消解4 h,样品溶解后定容至50 mL,用ICP-MS检测。根据以下公式计算元素的修复率:

$$\text{元素的修复率} = \frac{\text{元素在原土中的含量} - \text{配比值}}{\text{元素在原土中的含量}}$$

3 结果与讨论

3.1 不同配比下小白菜和快菜中铜锌铬的修复效果

凹凸棒石与土壤的质量配比分别为1:10、1:20、1:40、1:100以及原土,如图2所示,四季小白菜和北京快菜中的Cu含量在1:20的配比条件下对Cu的修复效果最好。Cu在四季小白菜中的含量为3.34 mg/kg,在北京快菜中的含量为2.96 mg/kg。与不加任何修复材料的原土相比,配比为1:20时培育的四季小白菜Cu的修复率为30.70%,北京快菜Cu的修复率为32.30%,两种蔬菜的平均修复率达到31.50%。

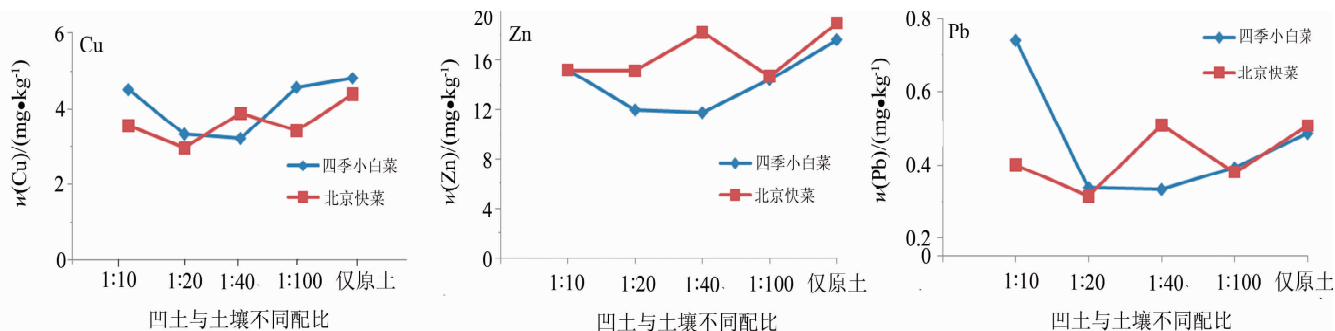


图2 Cu、Zn 和 Cd 在四季小白菜和北京快菜中的含量

Fig. 2 Contents of Cu, Zn and Cd in small Chinese cabbage and Beijing fast cabbage

对四季小白菜,凹凸棒石与土壤的配比为 1 : 40 时,Zn 的含量最低(11.76 mg/kg),而北京快菜,凹凸棒石与土壤的配比为 1 : 100 时,Zn 的含量最低(14.70 mg/kg)。与不加任何修复材料的原土相比,配比为 1 : 40 时培育的四季小白菜 Zn 的修复率为 33.22%,配比为 1 : 100 时北京快菜 Zn 的修复效率为 22.59%。对于 Zn 元素,两种蔬菜修复效果较为稳定的配比点在 1 : 20 处,Zn 的平均修复效率达到 26.15%。

凹凸棒石与土壤的配比为 1 : 20,北京快菜和四季小白菜中的 Cd 修复效果最好,Cd 元素的有效态含量最低,四季小白菜中 Cd 的含量为 0.34 mg/kg,北京快菜中 Cd 的含量为 0.31 mg/kg。与不添加任何修复材料的土壤相比,四季小白菜中的 Cd 含量下降 30.61%,北京快菜中的 Cd 含量下降 39.22%,Cd 的平均修复率达到 34.92%。

在不同配比条件下,凹凸棒石黏土矿物对于重金属元素的吸附效果不一,对于 Cu、Zn、Cd 三种元素,在凹凸棒石与土壤的质量比为 1 : 20 的条件下,对污染土壤的修复效果最佳。

3.2 蔬菜生长状况与凹凸棒石添加量的关系

铜官山原土的土壤 pH 值处于酸性范围(pH 为 3~5),加入凹凸棒石黏土矿物后 pH 值提高到 5~8,使土壤环境更适合植物的生长。从表 2 中 4 组不同配比条件下盆栽试验蔬菜生长状况来看,随着凹凸棒石量的不断增加,蔬菜的长势越来越好,配比在 1 : 20 时长势相对于其他配比较好。将修复效果和蔬菜长势综合考虑,从经济性角度出发,在矿区的土壤里添加一定量的凹凸棒石,可以达到最佳目的。

3.3 修复机理分析

黏土矿物在土壤重金属污染治理中有独特的作用,开发储量丰富、价格低廉的黏土矿物,并对有一定净化功能的黏土矿物进行改性,是治理重金属污染的

新途径。这种方法具有设备简单、操作简便、二次污染小等优点^[25]。可以按科学技术的发展水平和工业应用的需要,选择适当的处理方法,有目的地改善矿物或其表面的理化性能,提高其使用价值和开拓新的应用领域^[26]。由于黏土矿物本身的结构特点,可以利用固定原理在土壤中固定一部分重金属元素,从而降低植物对重金属元素的吸收量。凹凸棒石(坡缕石)矿物形成的外界条件是 pH ≈ 8 的高碱度、适当盐度、一定温度及介质中有比例适当的 SiO₂、Al₂O₃、和 MgO 组分^[27],其结构体内有足够多的通道吸附土壤中的重金属离子,达到部分固定目的。

从植物的可利用性方面来看,可以将土壤中的重金属离子分为可吸收态、交换态、难吸收态。重金属的游离离子及螯合离子易被植物所吸收,称为有效态,难被植物吸收的为难溶态,介于两者之间的则为可交换态^[28]。其中有效态主要以离子态存在,大部分为植物所吸收。可交换态的重金属离子主要被土壤吸附,当土壤-溶液中的重金属离子平衡被打破时,土壤中的重金属离子部分解析出来被植物吸收,这一过程随着土壤环境的变化而呈动态变化。难溶态的重金属离子一般较为稳定,不易被植物吸收。

黏土矿物本身具有提高土壤 pH 值的功能,因此对于在酸性环境中易于迁移转化的重金属元素,可以作用于土壤环境,从而降低土壤中重金属的生物有效性。本文对 Cu、Zn、Cd 三种元素,凹凸棒石与土壤配比为 1 : 20 时,土壤的 pH 值提高到 5~8,都有较好的修复效果。

4 结语与展望

本研究盆栽试验利用地球化学工程学原理对重金属污染土壤的恢复治理作了有效探索。凹凸棒石修复重金属污染土壤简便易操作,方法经济廉价,具有较强

的推广价值。

(1)凹凸棒石可以有效降低土壤中有效态的重金属离子含量,减少四季小白菜和北京快菜对 Cu、Zn、Cd 三种元素的吸收量,平均降幅达到 30.86%。

(2)在凹凸棒石修复重金属污染土壤的过程中,根据所需要达到的试验目的,可以调整凹凸棒石黏土矿物与土壤的质量配比。本盆栽试验显示,凹凸棒石与土壤的配比为 1:20 修复效果最佳。

(3)对于铜官山土壤,添加适量的凹凸棒石黏土矿物可以将 pH 范围提高到蔬菜生长的适宜范围,提高土壤蔬菜产量。同时能够使酸性条件下易于迁移的重金属元素得到抑制,降低其生物活动,减少蔬菜对重金属元素的吸收。

(4)本文仅对四季小白菜和北京快菜对重金属的吸附能力作了探讨,选用的作物为叶类和茎类,对重金属元素的吸收相对较小,未对其他品种的蔬菜进行试验。叶类作物和茎类作物之间对重金属元素的吸收具有差异性,对于不同蔬菜品种对重金属元素的吸收差异及富集机理,本课题组将作进一步的试验研究和探讨。

黏土矿物修复重金属污染土壤符合当今土壤修复技术的大方向,是绿色与环境友好的修复技术^[28]。利用黏土矿物治理重金属污染大都处于研究阶段,实际应用不多。黏土矿物作为修复剂的优势有限,如其吸附能力还不如活性炭等吸附剂。因而利用各种改性剂对黏土矿物进行改性将会成为以后的工作重点。另外,确定最佳吸附条件、提高黏土矿物的循环利用率也是不容忽视的^[29]。目前对于复合重金属污染的研究尚处于初级阶段,研究复合重金属污染的机理成为研究的新方向,尤其对各种优势黏土矿物混合处理复合重金属污染是研究的新领域。

5 参考文献

[1] 李永庚,蒋高明. 矿山废弃地生态重建研究进展[J]. 生态学报, 2004, 24(1): 95-100.

[2] 束文圣,张志权,蓝崇钰. 中国矿业废弃地的复垦对策研究(I)[J]. 生态科学, 2000, 19(2): 24-29.

[3] 杨修,高林. 德兴铜矿矿山废弃地植被恢复与重建研究[J]. 生态学报, 2001, 21(11): 1932-1940.

[4] GB 13106—1991, 食品中锌限量标准[S].

[5] 胡振琪,凌海明. 金属矿山污染土地修复技术及实例研究[J]. 金属矿山, 2003(6): 53-56.

[6] 陈瑛,李廷强,肖杨娥,金叶飞. 不同品种小白菜对镉的吸收积累差异[J]. 应用生态学报, 2009, 20(3):

736-740.

[7] 吴传璧. 地球化学工程学——21世纪的环保产业[M]. 北京:地质出版社, 2001:196-203.

[8] Sappin-didier V M M. Evaluation by single extractions of Cd immobilization following the addition of inorganic amendments in two metal-contaminated soils [J]. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series III Sciences de la Vie*, 1997, 320(5): 413-419.

[9] Gworek B. Inactivation of cadmium in contaminated soils using synthetic zeolites [J]. *Environmental Pollution*, 1992, 75(3): 269-271.

[10] Gworek B. The effect of zeolites on copper uptake by plants growing in contaminated soils [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1993, 15: 1-7.

[11] Gworek B. Lead inactivation in soils by zeolites [J]. *Plant and Soil*, 1992: 143:71-74.

[12] Wilk C M, Arora R. Cement-based solidification/stabilization of lead-contaminated soil at a Utah Highway construction site [J]. *Remediation Journal*, 1995, 9(3): 103-110.

[13] van Jaarsveld J G S, van Deventer J S J. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: part 2. material and leaching characteristics [J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(1): 75-91.

[14] 土聚水泥. <http://bbs.chinamortar.com/thread/37/print/2553/>[EB/OL].

[15] Lin C, Lo S. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 60: 217-226.

[16] Atkinson K. The role of mineral processing in reducing the environmental impact of mining activity in Cornwall, UK [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1994, 62: 967-973.

[17] Jang A I S K. Technical note: solidification and stabilization of Pb, Zn, Cd and Cu in tailing wastes using cement and fly ash [J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(14-15): 1659-1662.

[18] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M. In situ stabilization of soil lead using phosphorus [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30: 1214-1221.

[19] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, Ryan J A, Berti W R. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc, and cadmium [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33: 522-531.

[20] Brown S R L C. Effect of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil [J]. *Journal of*

- Environmental Quality*, 2003, 32: 100 – 108.
- [21] Haidouti C. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites [J]. *The Science of the Environment*, 1997, 208: 105 – 109.
- [22] Chlopecka A, Adroano D C. Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops [J]. *The Science of the Environment*, 1997, 207(2 – 3): 195 – 206.
- [23] GB 2762—2005, 食品中污染物限量标准[S].
- [24] 范迪富, 黄顺生, 廖启林, 朱百万, 潘永敏, 王伟, 唐海燕. 不同量剂凹凸棒石黏土对镉污染菜地的修复实验[J]. *江苏地质*, 2007, 31(4): 323 – 328.
- [25] 娄燕宏, 诸葛玉平, 顾继光, 晁赢. 黏土矿物修复土壤重金属污染的研究进展[J]. *山东农业科学*, 2008(2): 68 – 72.
- [26] 商平, 申俊峰, 赵瑞华. 环境矿物材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 35.
- [27] 郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 凹凸棒石黏土应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 28.
- [28] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. *化学进展*, 2009, 21(2 – 3): 558 – 565.
- [29] 刘云, 吴平霄. 黏土矿物与重金属界面反应的研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(1): 17 – 21.