

不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究

殷飞, 王海娟, 李燕燕, 李勤椿, 和淑娟, 王宏宾*

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500)

摘要: 通过向重金属复合污染土壤分别施加 5% 和 20% (钝化剂与土壤质量比) 磷矿粉、木炭、坡缕石、钢渣 4 种钝化剂, 测定了土壤 pH 值、重金属 (Pb、Cd、Cu、Zn、As) 生物有效态 (单级提取) 和各赋存形态 (分级提取) 的变化, 评价了钝化剂对土壤重金属的钝化效果, 采用 X 射线衍射法 (XRD) 和比表面-孔径分布仪测定了钝化剂的物相组成、比表面积和孔径特征, 并探讨了钝化剂的修复机制。土壤重金属生物有效态单级提取结果表明, 在 20% 处理下, 坡缕石、钢渣、磷矿粉能显著降低土壤中 5 种重金属生物有效态含量, 其中坡缕石降低 Pb、Cd、Cu、As 的最高比例可分别达 54.3%、48.8%、50.0%、35.0%, 钢渣降低 Zn 则高达 43.7%。土壤重金属各赋存形态的分级提取结果表明, 20% 坡缕石能使植物易吸收的土壤可交换态 Pb 显著减少, 而使难吸收的残渣态 Pb 显著增加; 20% 坡缕石、钢渣或磷矿粉能显著降低土壤中可交换态 Cd 含量; 20% 钢渣或 20% 磷矿粉处理后可交换态和碳酸盐结合态 Zn 含量明显减少, 坡缕石处理使残渣态 Zn 显著增加; 钢渣或 20% 磷矿粉能显著增加残渣态 Cu 含量; 添加 20% 磷矿粉后生物难吸收的钙型砷含量显著增加。4 种钝化剂对重金属的钝化机制各有不同, 木炭和坡缕石具有较大的比表面积和孔容, 对重金属的钝化以吸附和表面络合为主; 钢渣和磷矿粉具有较高的 pH 值, 其对重金属的修复机制以化学沉淀为主。

关键词: 钝化剂; 重金属; 土壤修复; 生物有效态

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)03-0438-11 doi:10.11654/jaes.2015.03.005

Remediation of Multiple Heavy Metal Polluted Soil Using Different Immobilizing Agents

YIN Fei, WANG Hai-juan, LI Yan-yan, LI Qin-chun, HE Shu-juan, WANG Hong-bin*

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Four immobilizing agents, namely phosphate rock, charcoal, palygorskite and steel slag, were separately added to a soil polluted combinedly by five heavy metals to evaluate their effectiveness of immobilizing heavy metals. Soil pH and bioavailable fraction (single extraction) and chemical fractionations (sequential extraction) of heavy metals were measured. The phase composition, specific surface area and pore characteristics of four immobilizing agents were also analyzed by X-ray diffraction (XRD) and specific surface area-pore size distribution analyzer. Results showed that bioavailable fraction of five metals decreased significantly after additions of palygorskite, steel slag or phosphate rock at a ratio of 20%. The treatment with palygorskite resulted in the greatest reduction of bioavailable Pb, Cd, Cu and As, which was 54.3%, 48.8%, 50.0% and 35.0%, respectively. Applying steel slag also decreased bioavailable Zn by 43.7%. Exchangeable Pb decreased, while residual Pb increased significantly by addition of 20% palygorskite. Exchangeable Cd was decreased by applying 20% palygorskite, steel slag or phosphate rock. Exchangeable Zn was also decreased by additions of 20% steel slag or 20% phosphate rock. Carbonate-bound Zn (a fraction easily taken up by plants) was decreased by 20% phosphate rock or 20% steel slag additions. Residual Zn significantly increased by application of palygorskite. Similar result was also observed in residual Cu when steel slag (5% and 20%) or 20% phosphate rock were added. The Ca-As fractions, an inert fraction for plant uptake, increased significantly with applying 20% phosphate rock. The main immobilizing mechanism of charcoal and palygorskite was adsorption and surface complexation due to their large specific surface areas and pore volumes, while chemical precipitation was dominant immobilizing mechanism for steel slag and phosphate rock because of their high pH values.

Keywords: immobilizing agents; heavy metal; soil remediation; bioavailability

收稿日期: 2014-10-30

基金项目: 国家自然科学基金 (31360132); 云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目 (2012HB007); 昆明理工大学人才培养基金项目 (KKZ3201222024); 国家国际科技合作专项 (0S2014ZR0062)

作者简介: 殷飞 (1981—), 男, 新疆伊犁人, 硕士研究生, 主要从事污染与恢复生态学研究。E-mail: yf8171@sina.com

* 通信作者: 王宏宾 E-mail: whb1974@126.com

随着城市化和工业化的快速发展,采矿、冶炼等工矿企业排放的“三废”,煤和石油等矿物燃料的燃烧以及农药化肥的过量施用,重金属通过各种途径进入土壤^[1]。由于重金属不能被微生物降解,很难消除,其在土壤中积累到一定程度就会对土壤-植物系统产生毒害,导致土壤质量退化、农作物产量和品质降低,恶化水文环境,并随着食物链呈现逐级放大的现象,进而危及人体健康^[2-3]。

当前,国内外常用的土壤重金属治理方法主要有物理、化学和生物法^[4],并且针对土壤重金属污染治理,思路已由将重金属完全去除转变为实行基于风险控制的策略。采用化学钝化修复技术,通过向重金属污染土壤中添加钝化剂使重金属在土壤中的各赋存形态发生变化,主要目的是将重金属由生物有效性高的可交换态和碳酸盐结合态向生物有效性低的有机结合态和残渣态转化^[5],降低其生物有效性,是治理重金属污染土壤的有效途径之一,并且该技术具有处理时间短、经济廉价、适用范围广等优点^[6]。

常用的化学钝化剂主要类型有无机类、有机类、微生物类及新型复合材料。无机类钝化剂主要包括粘土矿物(海泡石、沸石、膨润土、高岭土等)、工业副产品(粉煤灰、飞灰、石灰、赤泥、硅粉、石膏等)、磷酸盐类和金属氧化物(过磷酸钙、磷矿粉、钙镁磷肥、羟基磷灰石、磷酸盐、氧化镁等)及其他一些工农业废弃物(泥炭、矿渣、水泥等);有机类钝化剂主要包括动物粪便、秸秆、生物炭、黑炭、城市生活污水泥等;微生物钝化剂主要包括菌根、还原菌等;新型复合材料主要有改性物质材料、无机有机物质复合搭配材料、纳米材料等^[7-9]。由于土壤固有基质的复杂性,以及重金属污染土壤中大多以多种重金属共存形成复合污染,在重金属之间、重金属与土壤界面之间存在复杂的相互作用。因此针对不同类型土壤中的重金属选择不同钝化剂进行修复时其钝化效果也不尽相同。然而,目前大多数研究只针对某一种重金属进行修复^[10-14],有关同时钝化、同步修复多种重金属复合污染土壤的报道尚少。

本文以云南个旧多金属矿区复合污染土壤作为研究对象,以固废资源再利用、经济廉价的原则,选取目前在化学钝化修复技术中较为关注的一些工业副产品、农业生产的废料残渣和粘土矿物材料(钢渣、木炭、磷矿粉和坡缕石)作为钝化剂,研究其对5种重金属(Pb、Cd、Cu、Zn和As)的生物有效态含量变化及重金属各分级形态之间的转化,初步分析其钝化作用机制,以期为多金属复合污染土壤的钝化修复提供科学

依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自云南省个旧市大屯镇甲介山矿区尾矿库复垦区域0~20 cm土层土壤,于室内去除岩石及生物残体,经自然风干后用四分法弃取,过100目筛备用。供试土壤的基本理化性质各指标平均值为:pH值6.72,有机质含量 $16.4\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全氮、速效磷、速效钾含量分别为1.4、6.2、 $30.9\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤铜、锌、铅、镉、砷含量分别为383.3、1538.7、4519.3、9.3、 $907.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。根据国家《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995),研究区域土壤重金属中Pb、Zn、Cu、Cd、As含量分别超出GB 15618—1995二级标准15.1、6.2、3.8、31.1、30.3倍。本研究选择钝化剂为木炭、磷矿粉、坡缕石和钢渣。其中木炭购自云南省昆明市呈贡区吴家营农贸市场;磷矿粉、坡缕石、钢渣购自昆明佰锐斯科技有限公司。

1.2 实验方法

供试土壤采回后,经自然风干,剔除杂物,捣碎研磨后过100目尼龙筛,混匀保存待用。准确称取1 kg土壤置于花盆中(内径10 cm,高15 cm),分别添加木炭、磷矿粉、坡缕石和钢渣4种钝化剂,并与土壤充分混匀。每种钝化剂(按照与土壤质量比取0、5%和20%)设置0、50、 $200\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3个浓度,每个处理重复3次,并以不加钝化剂处理土壤为对照。加入钝化剂后,每个花盆定期加入一定量的去离子水混匀,于室内自然通风处进行熟化培养,90 d后进行分析测定。整个实验过程用去离子水使土壤湿度保持在田间持水量的60%左右。

1.3 测定方法

土壤样品用4:1(V/V)王水-HClO₄消化后,用原子吸收光谱仪(美国Varian, AA240FS)测定Pb、Zn、Cu、Cd含量,As含量测定采用氢化物发生-原子荧光光谱法(北京锐利仪器有限公司, AFS, AF-6102D)。土壤pH值测定采用电位法(土液比为1:2.5),有机质测定采用重铬酸钾容量-稀释热法,全氮测定采用半微量凯氏定氮法,全磷采用HClO₄-H₂SO₄法,速效磷测定采用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$ 提取法,土壤Zn、Pb、Cd和Cu生物有效态的单级提取采用二乙三胺五醋酸-三乙醇胺(DTPA-TEA)法。具体操作方法参照中国科学院南京土壤研究所《土壤理化分析》^[15]及鲍士旦《土壤农化分析》(第三版)^[16]。土壤砷生物有效态提取采

用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 浸提法^[17]。土壤 Pb、Cd、Cu、Zn 分级形态按 Tessier 连续提取法^[18]。由于砷容易与铁锰氧化物结合,且前人研究采用 Tessier 连续提取法^[18]进行砷分级形态测定,发现铁锰氧化物结合态砷测定结果偏低^[19-20],因此本研究中土壤 As 分级形态测定采用魏显有等^[21]介绍的方法。钝化剂的物相组成采用 X 射线衍射分析(日本, D/max-2200),钝化剂比表面积、孔容和孔径采用比表面积-孔径分布仪(美国 Quantachrome, NOVA 2200e)通过低温 N_2 吸附法测定。

1.4 数据处理

实验数据采用 SAS 9.1.3 统计分析软件进行单因素方差分析(One-way ANOVA),并采用 Tukey 法进行多重比较。显著性水平 P 取 0.05。实验作图采用 Origin 8.0 软件。

2 结果与分析

2.1 钝化剂对土壤重金属生物有效态(单级提取)含量的影响

在 5% 和 20% 两个浓度水平下,供试土壤经木炭、磷矿粉、坡缕石和钢渣 4 种钝化剂处理 90 d 后,发现与未添加钝化剂的对照组相比,土壤中 Pb、Cd、Cu、Zn、As 生物有效态含量均有不同程度降低,且不同处理水平间存在差异(表 1)。

2.1.1 对土壤 Pb 生物有效态的影响

经 4 种钝化剂处理 90 d 后,在 5% 和 20% 两个水平下,土壤中 Pb 生物有效态含量与 CK 相比均有不同程度降低,且不同处理间存在差异。从钝化效果看,以 20% 坡缕石处理效果最好,Pb 生物有效态含量显著降低了 54.3%,其次为 20% 磷矿粉和 20% 钢渣处

理,Pb 生物有效态含量分别显著降低了 51.3% 和 39.0%。其他处理中,5% 坡缕石、5% 钢渣和 5% 磷矿粉处理分别使 Pb 生物有效态含量降低了 37.8%、26.7% 和 26.4%,且与对照相比差异显著($P < 0.05$)。

2.1.2 对土壤 Cd 生物有效态的影响

在 5% 和 20% 两个水平下,经钝化剂处理后土壤 Cd 生物有效态均显著降低。其中以 20% 坡缕石处理效果最好,与对照相比 Cd 生物有效态含量降低了 48.8%;其次是 20% 钢渣、20% 磷矿粉和 20% 木炭处理,Cd 生物有效态含量分别降低了 41.9%、40.2% 和 35.3%。此外,在 5% 的水平处理下,坡缕石、木炭、钢渣和磷矿粉处理效果与对照相比,Cd 生物有效态含量依次显著降低了 30.9%、29.9%、27.5% 和 22.6%。

2.1.3 对土壤 Cu 生物有效态的影响

经添加 4 种钝化剂处理 90 d 后,从钝化效果看,以 20% 坡缕石处理对土壤 Cu 生物有效态含量降低效果最好,降低了 50%;其次是 20% 钢渣处理,降低了 43.9%,且与对照相比差异显著。此外,20% 磷矿粉、5% 坡缕石、5% 钢渣、20% 木炭对 Cu 的生物有效态含量降低也有一定效果,降低了 24.4%~31.7%,与对照相比差异显著。

2.1.4 对土壤 Zn 生物有效态的影响

由表 1 可知,在 5% 和 20% 两个水平下,4 种钝化剂中对 Zn 钝化效果最好的是 20% 钢渣处理,Zn 生物有效态含量降低了 43.7%;其次为 20% 坡缕石处理,降低了 41.5%,与对照相比差异显著。除 5% 磷矿粉和 5% 木炭处理外,其余处理均能显著降低 Zn 生物有效态含量。

2.1.5 对土壤 As 生物有效态的影响

各钝化剂处理后,As 的生物有效态含量以 20%

表 1 钝化剂添加后土壤重金属生物有效态含量(单级提取)

Table 1 Concentrations of bioavailable heavy metals in soils after additions of immobilizing agents(single extraction)

处理 Treatment	土壤重金属生物有效态含量 Concentrations of bioavailable heavy metals in soil/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$					
	Pb	Cd	Cu	Zn	As	
磷矿粉 Phosphate rock	5%	363.67±18.35b	3.16±0.038b	39.67±7.01ab	74.00±7.21abc	66.30±6.14abc
木炭 Charcoal	5%	240.50±8.89c	2.44±0.02e	29.83±0.58cde	63.33±7.08cde	53.83±2.52bcd
木炭 Charcoal	20%	407.83±25.32ab	2.86±0.13c	36.17±3.79abc	82.33±0.57ab	69.22±1.72ab
坡缕石 Palygorskite	20%	399.67±7.97ab	2.64±0.063d	33.00±1.80bcd	64.67±4.73cd	60.64±0.22abcd
坡缕石 Palygorskite	5%	307.50±16.93bc	2.82±0.039cd	31.33±2.93bcd	67.17±8.73bc	61.35±1.41abcd
钢渣 Steel slag	20%	225.67±21.01c	2.09±0.01f	21.83±0.58e	49.33±4.19de	49.41±9.30d
钢渣 Steel slag	5%	362.17±27.44b	2.96±0.03c	31.83±1.26bcd	63.50±5.29cde	58.98±2.81bcd
对照 control	20%	301.50±14.91bc	2.37±0.104e	24.50±3.61de	47.50±7.50e	50.91±7.08cd
对照 control		494.17±104.27a	4.08±0.036a	43.66±2.31a	84.33±3.25a	75.98±8.48a

注:同列不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

坡缕石降低效果最好,降低了34.9%,与对照相比差异显著。其次为20%钢渣、20%磷矿粉和5%钢渣处理,As生物有效态含量分别降低了32.99%、29.2%和22.4%,与对照相比差异显著。

2.2 钝化剂对土壤 pH 值的影响

钝化剂添加后土壤的 pH 值如图 1 所示。由图 1 可知,在 5% 和 20% 两个浓度下,与对照相比,添加钝化剂后,土壤 pH 值均有不同程度的升高,增加范围在 0.03~0.57 个单位。从土壤 pH 值的变化看,20% 的磷矿粉、钢渣和木炭添加后土壤 pH 达到 6.9 以上,且与对照相比差异显著。

2.3 钝化剂对土壤重金属各赋存形态(分级提取)的影响

2.3.1 土壤 Pb 分级形态的变化

图 2 为添加 5%(a) 和 20%(b) 两个浓度钝化剂后土壤 Pb 赋存形态的分布图。由图 2 可知,不加钝化

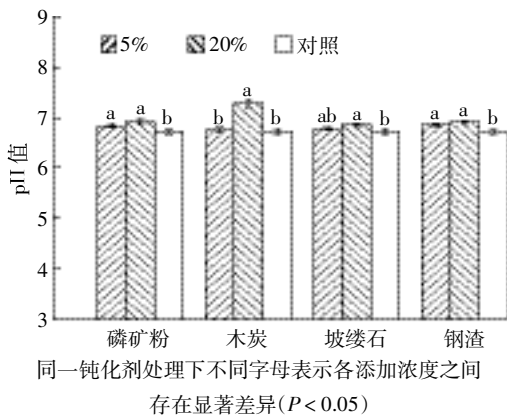
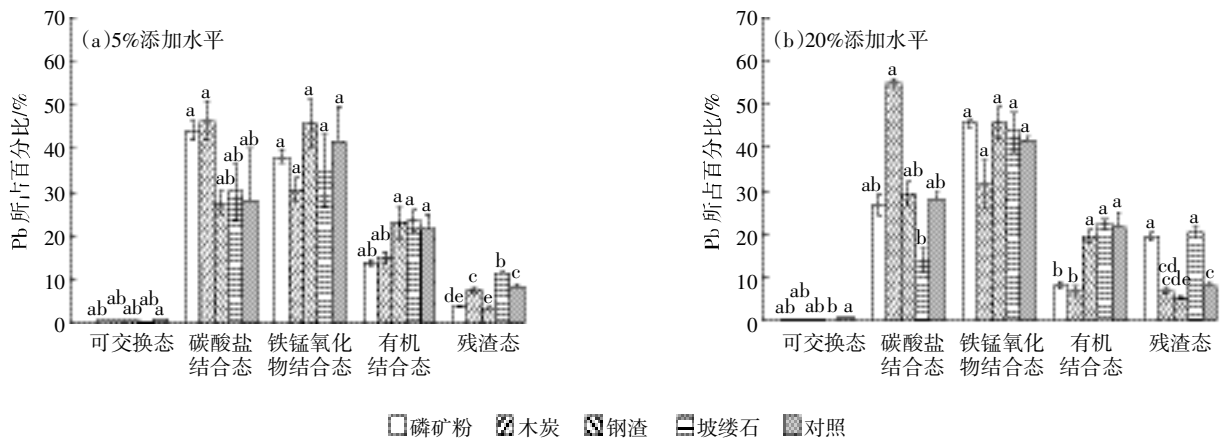


图 1 不同钝化剂处理对土壤 pH 值的影响

Figure 1 Effects of immobilizing agents on soil pH values



同一种重金属形态不同字母表示各处理间(包括 5% 和 20% 两个水平)差异显著 ($P < 0.05$)。下同

图 2 钝化剂对土壤 Pb 分级形态的影响

Figure 2 Effects of immobilizing agents on lead fractions in soil

剂时,Pb 的主要赋存形态是铁锰氧化物结合态(41.6%),其次是碳酸盐结合态(27.9%),其余依次为有机结合态(21.5%)、残渣态(8.1%)和可交换态(0.9%)。添加两种不同浓度钝化剂后,土壤中 Pb 的各赋存形态发生了不同变化。对于生物易于吸收的可交换态 Pb,以添加 20% 的坡缕石处理降低效果最好,处理后可交换态 Pb 所占比例为 0,降低了 100%;在添加 20% 坡缕石、20% 磷矿粉、5% 坡缕石处理后,生物难吸收的残渣态 Pb 所占比例均有大幅提高,分别提高了 151.4%~41.5%,与对照相比差异显著。

2.3.2 土壤 Cd 分级形态的变化

图 3 为添加 5% 和 20% 两个浓度钝化剂后土壤 Cd 赋存形态分布图。由图 3 可知,不加钝化剂时,Cd 的主要赋存形态是残渣态(33.7%),其次是铁锰氧化物结合态(22.3%),其余依次为碳酸盐结合态(17.2%)、可交换态(14.5%)和有机结合态(12.4%)。添加两种浓度钝化剂后,土壤中 Cd 的各形态发生了不同变化,可交换态 Cd 所占比例均有不同程度的降低,以添加 20% 钢渣降低效果最好,可交换态 Cd 所占比例降低了 56.0%;其次为 20% 磷矿粉处理,降低了 55.9%。其余 5% 磷矿粉、木炭、钢渣和 20% 坡缕石处理使可交换态 Cd 所占比例降低了 47.3%~40.6%,且与对照相比差异显著。

2.3.3 土壤 Cu 分级形态的变化

图 4 为添加 5% 和 20% 两水平钝化剂后土壤 Cu 赋存形态的分布图。由图 4 可知,不加钝化剂时,Cu 的主要赋存形态是碳酸盐结合态(62.4%),其次是有机结合态(24.6%),其余依次为铁锰氧化物结合态(8.8%)、残渣态(4.1%)和可交换态(0.2%)。添加钝化

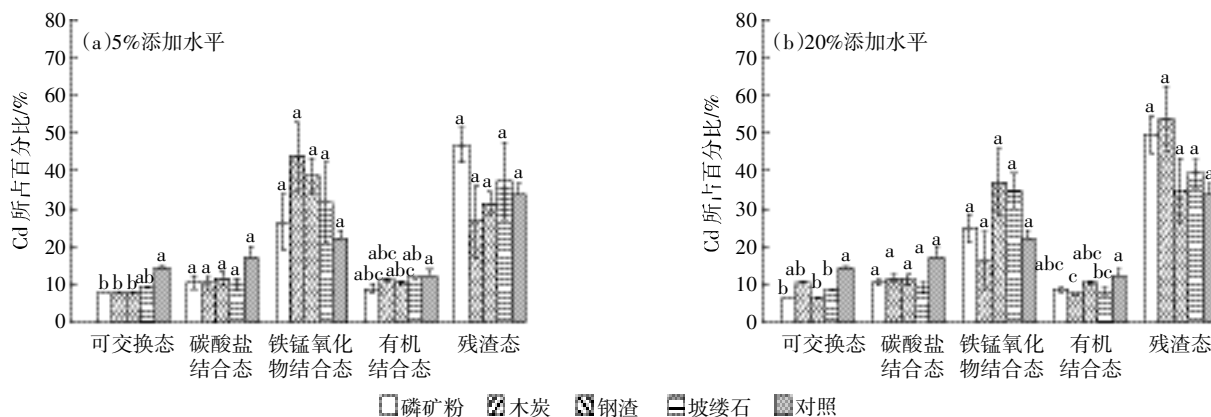


图3 钝化剂对土壤Cd分级形态的影响

Figure 3 Effects of immobilizing agents on cadmium fractions in soil

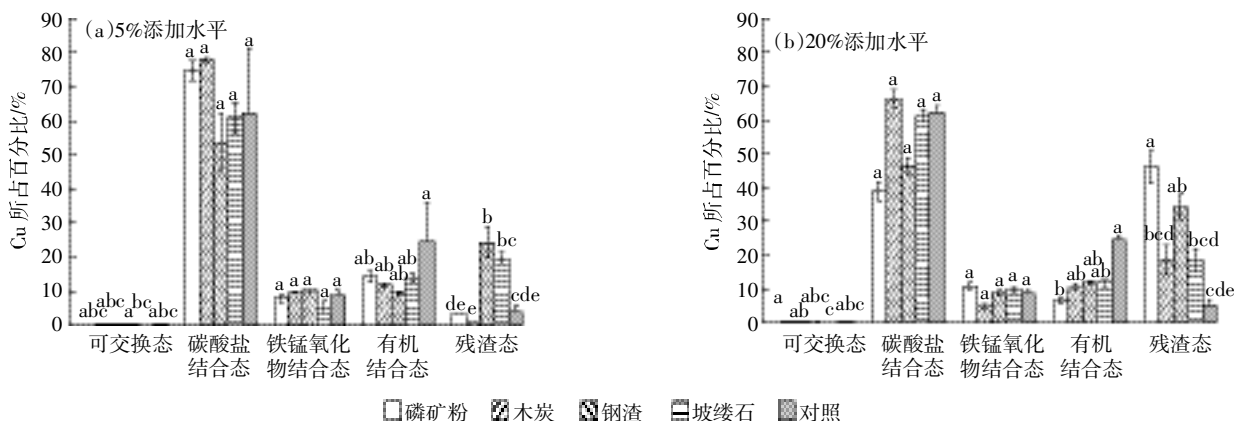


图4 钝化剂对土壤Cu分级形态的影响

Figure 4 Effects of immobilizing agents on copper fractions in soil

剂处理后,土壤中Cu的各形态发生了不同变化。对于残渣态Cu的变化,以添加20%磷矿粉处理效果最为明显,经处理后残渣态Cu所占比例由原来的4.1%增加到43.8%,增加了979.4%,其次为20%和5%的钢渣处理,残渣态Cu所占比例分别增加了717.4%和

499.4%,与对照相比差异显著。

2.3.4 土壤Zn分级形态的变化

图5为添加5%和20%钝化剂后土壤Zn赋存形态的分布图。由图5可知,不加钝化剂时,Zn主要赋存形态是碳酸盐结合态(74.0%),其次是铁锰氧化物

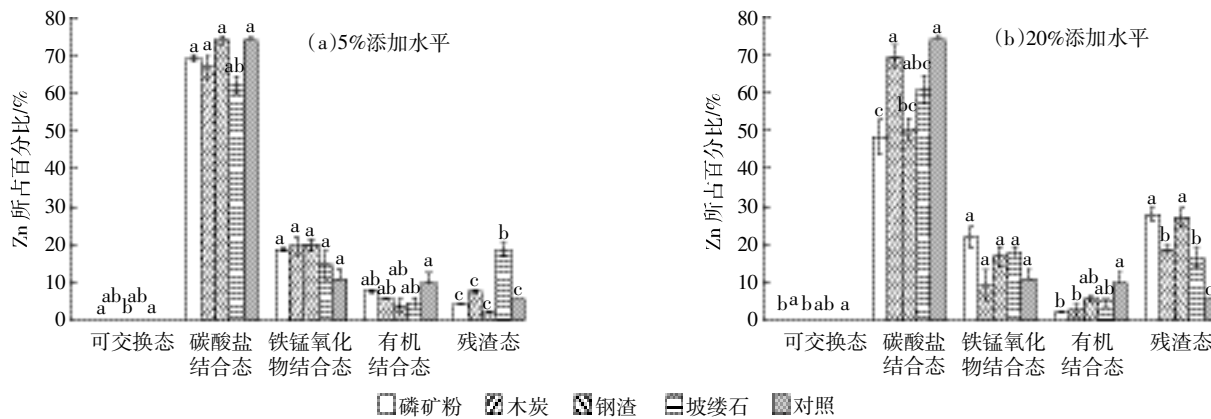


图5 钝化剂对土壤Zn分级形态的影响

Figure 5 Effects of immobilizing agents on zinc fractions in soil

结合态(10.7%),其余依次为有机结合态(9.8%)、残渣态(5.5%)和可交换态(0.1%)。添加钝化剂后,土壤中Zn的各形态发生了不同变化。对于生物易吸收的碳酸盐结合态Zn,以添加20%磷矿粉、20%钢渣降低效果最好,分别降低了34.0%和31.2%,与对照相比差异显著;对于生物易吸收的可交换态Zn,以添加钢渣(两个浓度)和20%磷矿粉降低效果较好,可交换态Zn所占比例显著降低了100%~66.2%;对于生物难吸收的残渣态Zn,以添加20%磷矿粉、20%钢渣、20%木炭和坡缕石(两个浓度)处理效果较好,残渣态Zn所占比例提高了403.8%~191.7%,与对照相比差异显著。

2.3.5 土壤As形态的变化

图6为添加5%和20%两个水平钝化剂后土壤As形态的分布图。由图6可知,不加钝化剂时,土壤As的主要赋存形态是残渣态(88.8%),其次是铁型砷(4.7%)和钙型砷(4.3%),其余为松散结合态砷(2.2%),未检出铝型砷和水溶态砷。添加钝化剂处理后,土壤中As的各形态发生了不同变化。添加20%磷矿粉处理后,生物难吸收的钙型砷所占比例由4.3%增加到8.0%,显著增加了85.4%。

2.4 钝化剂对重金属钝化机制的初步分析

2.4.1 钝化剂物相组成分析

图7为4种钝化剂的X射线衍射(XRD)图。由图可知,钢渣的物相组成主要为黑电气石[CaFe₃(Al, Mg)₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(OH)₄]、白云石[CaMg(CO₃)₂]、石英(SiO₂) (图7A),坡缕石的物相组成主要为石英(SiO₂)、堇青石(Mg₂Al₄Si₅O₁₈)、硅酸盐(ZrSiO₄) (图7B),磷矿粉的物相组成主要为白云石[CaMg(CO₃)₂]、氟磷灰石[Ca₅(PO₄)₃F] (图7C),木炭物相主要为含碳

的无晶型物质(图7D)。

2.4.2 钝化剂的pH值、比表面积和孔径特征

由表2可知,几种钝化剂的pH值偏碱性,其中钢渣和磷矿粉的pH值最高,分别为8.80和8.79,而木炭和坡缕石的pH值相对较低,分别为7.45和7.38。此外,木炭和坡缕石的比表面积较大,分别为97.93、54.80 m²·g⁻¹,而钢渣和磷矿粉的比表面积较小,仅分别为2.32、1.37 m²·g⁻¹;孔容的变化规律与比表面积相似,孔径则无显著差异。

3 讨论

土壤中重金属对生物的毒害和环境的影响程度,除与土壤中重金属的总量有关外,还与其在土壤中存在的形态有关。重金属的存在形态是决定其对环境及周围生态系统造成影响的关键因素,并且重金属在土壤中的形态和所占比例直接影响它们在土壤中的迁移能力和生物有效性^[22]。土壤中的重金属与钝化剂之间发生吸附、络合及共沉淀等物理化学反应来调节和改变重金属在土壤中的存在形态,主要是降低重金属的生物有效性,进而降低重金属对植物和人体等生物受体的毒性,达到修复污染土壤的目的^[23]。一般地,重金属不同形态的生物有效性差异也较大,且相互之间关系密切,重金属形态与生物有效性之间的关系大小一般表现为可交换态>碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>残渣态。而重金属的生物有效性主要是指植物能够吸收利用的那部分,相对于重金属的分级形态来说,可交换态、碳酸盐结合态的有效性最高,铁锰氧化物结合态次之,有机结合态有效性较低,而残渣态对植物而言几乎无效^[5]。

本研究采用单级提取和分级提取两种方法研究

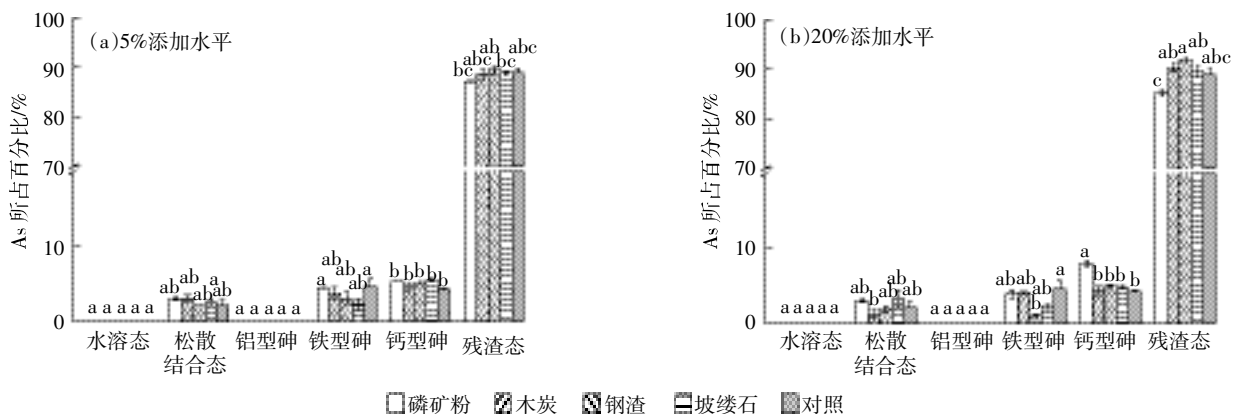
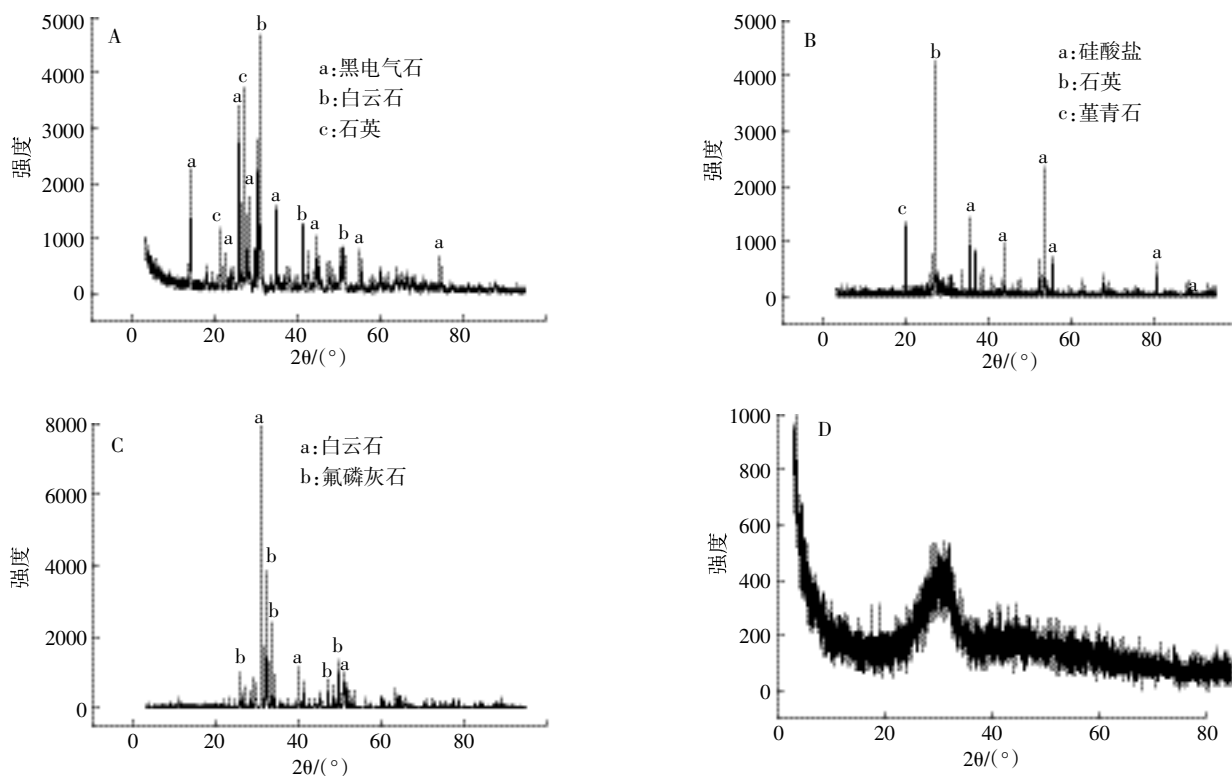


图6 钝化剂对土壤As分级形态的影响

Figure 6 Effects of immobilizing agents on arsenic fractions in soil



A. 钢渣; B. 坡缕石; C. 磷矿粉; D. 木炭

A. Steel slag; B. Palygorskite; C. Phosphate rock; D. Charcoal

图7 几种钝化剂的X射线衍射(XRD)分析

Figure 7 X-ray diffraction analysis of immobilizing agents

表2 钝化剂的pH、比表面积和孔径特征

Table 2 pH values, specific surface areas and pore characteristics of immobilizing agents

钝化剂 Immobilizing agent	pH值 pH value	比表面积 Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	孔容 Pore volume/cm ³ ·g ⁻¹	孔径 Pore diameter/nm
磷矿粉 Phosphate rock	8.79	1.37	0.004	3.59
木炭 Charcoal	7.45	97.93	0.03	3.22
坡缕石 Palygorskite	7.38	54.80	0.04	3.22
钢渣 Steel slag	8.80	2.32	0.008	3.60

了重金属在土壤中的存在形态,前者相对粗略,Pb、Zn、Cu、Cd和As只有一种DTPA或碳酸氢钠提取的生物有效态,而后者则相对详细和具体,将Pb、Zn、Cu、Cd赋存形态细分为5种,其中可交换态和碳酸盐结合态生物有效性高,有机结合态和残渣态的生物有效性低^[5];将土壤砷的赋存形态分为6种,其中水溶态砷和松散结合态砷的生物有效性高,钙型砷和残渣态砷的生物有效性低^[20]。两种方法所得结果显示钝化剂降低不同重金属生物有效性的效果存在一定差异,对同一种重金属生物有效性的降低在不同钝化剂处理间也存在显著性差异(表1),并且图2~6重金属形态分析结果也表明,经添加不同钝化剂处理后,各分级形态百分含量发生了不同变化,主要表现在可交换态

降低和残渣态增加,这可能与钝化剂本身的物理化学特性、组成及与相应的重金属之间的作用机制不同有关。pH值是土壤中溶解-沉淀、吸附-解吸等反应的重要影响因素^[24]。土壤pH值的升高将增加土壤表面胶体所带负电荷量,从而增加重金属离子的电性吸附,同时导致金属阳离子羟基态的形成,由此形态的金属离子与土壤吸附点位的亲和力要比自由态金属离子强^[25],尤其是土壤中的铁、锰等离子与OH⁻结合形成羟基化合物,为重金属离子提供了更多的吸附位点^[26],并且由于竞争吸附,一种元素的存在(如Pb、Cd和Cu)会降低另一种元素的固定效果(如Zn)。相反,具有相反电荷的污染物共存时会有协同作用,能显著提高对污染元素的固定效果,如在Fe(OH)₃表面Zn和

As能够共同形成复合沉淀^[27]。此外,土壤pH值的升高会导致土壤溶液中OH⁻浓度的增加,使重金属以氢氧化物的形式沉淀,同时降低了土壤溶液中H⁺的浓度,减弱了H⁺的竞争作用,使得土壤中的有机质、铁锰氧化物等与重金属结合得更为紧密,从而降低了重金属水溶态和交换态含量。

此外,钝化剂本身的组成及物理结构也可能会影响重金属在土壤中的存在形态。有研究证实了使用磷矿粉[主要成分Ca₁₀(PO₄)₅F₂]可以有效降低污染土壤中Pb的有效性,使得Pb由非残渣态向残渣态组分转化,主要原理可能是通过形成羟基(氟)磷酸铅{[Pb₁₀(PO₄)₆X₂],X=OH,F}的沉淀,从而降低铅在土壤中的迁移和转化^[28-29]。沈丽波等^[30]研究表明使用磷矿粉能够降低Zn、Cd的重金属有效性,减少植物对Zn、Cd的吸收。Duian等^[31]的研究表明向含有重金属Cu、Zn的猪粪肥料里添加磷矿粉,发现添加后对重金属Cu、Zn的存在形态有很大影响,导致Cu、Zn的生物可利用态降低,而生物难吸收的有机结合态和残渣态增加。张丽洁等^[32]通过向污染土壤中添加磷矿粉来降低土壤中Pb和Cd的生物有效态含量,效果较好。邓腾灏博等^[33]使用钢渣来处理Pb、Cd、Cu、Zn污染土壤,添加钢渣处理后发现随着土壤pH值及钢渣施用量的增加,土壤重金属生物有效态含量显著下降。冯磊^[34]等对Cu污染土壤中添加钢渣进行修复,发现添加后可减少Cu的可交换态含量和增加残渣态含量,并且随着修复剂的增加,对Cu的钝化效果越显著。Zhang等^[35]研究使用坡缕石、磷酸盐稳定固化土壤重金属,效果显著,重金属Pb、Cd、Cu的有效态含量明显降低,残渣态镉含量增加,Cu、Pb、Zn可交换态含量降低。Qiu等^[36]、Gu等^[37]研究也表明在污染土壤上使用钢渣后,能降低重金属的有效态,从而减少植物的吸收。也有学者用铁氧化物、锰氧化物及铝氧化物来原位固定土壤中的As,发现经过这些氧化物处理后,土壤中可交换态的As大幅下降,生物可利用性降低^[38]。还有学者根据钢渣本身的物理化学性质及组成结构,利用钢渣作为可渗透反应墙介质来去除废水中的As,效果较好^[39]。尽管以上诸多研究通过向土壤中加入磷矿粉、钢渣、坡缕石等减少土壤重金属的生物有效性,但只针对其中Pb、Cd、Cu、Zn几种重金属的单一污染或复合污染,而对于Pb、Cd、Cu、Zn、As 5种重金属同时钝化修复的报道尚少。本研究中加入钝化剂处理后,发现20%的钢渣、磷矿粉、坡缕石处理能同时显著钝化Pb、Cd、Cu、Zn、As的生物有效态(表

1),降低其生物活性,这对于多金属复合污染土壤的钝化修复有一定的参考价值。与已有的报道相比,本文的创新性在于添加钝化剂同时固定复合污染土壤中的5种重金属,并用单级提取和分级提取两种方法分析了钝化剂添加后每一种重金属赋存形态的变化,比前人研究更为系统。

在钝化剂的作用机制方面,首先,加入的钝化剂通过改变土壤pH值,使土壤pH值升高,直接导致或诱导重金属形成氢氧化物沉淀,从而达到钝化目的,这可能是一个重要的重金属钝化机制。在本研究中发现加入的4种钝化剂均偏碱性,可能会促使这类沉淀反应发生。加入修复材料钢渣、坡缕石、木炭、磷矿粉后,土壤溶液pH值增加,土壤颗粒表面负电荷增加,促使土壤中Cd、Cu、Zn等元素形成氢氧化物或碳酸盐结合态盐类沉淀^[40]。此外,比表面积和孔容也是导致钝化的一个重要因素。经XRD(图7)分析,坡缕石、钢渣本身含大量的钙、镁、铁等铝硅酸盐物质,磷矿粉中主要含氟磷酸钙和CaMg(CO₃)₂,这类物质水解后,产生CO₃²⁻可能会形成CdCO₃、PbCO₃、ZnCO₃、CuCO₃及氟磷酸铅等沉淀或共沉淀物,降低重金属的活性,使重金属生物有效性低的残渣态增加,生物有效性高的可交换态降低,同时铝硅酸盐中的Si⁴⁺可被Al³⁺等同晶替代,进而与重金属阳离子等发生离子交换吸附作用。由表2可知,4种钝化剂具有不同的比表面积及孔容,且以介孔为主,含少量大孔,其中按大小顺序为木炭>坡缕石>钢渣>磷矿粉。木炭为无晶型物质,主要为一些含碳的有机化合物,且相对具有较大的比表面积,在重金属钝化机制方面可能主要以吸附作用和表面络合为主。钢渣的比表面积和孔容较小,对重金属离子的吸附作用有限,但钢渣中含有钙、硅等氧化物及铁锰铝等氧化物,可能通过形成硅酸盐沉淀等方式降低土壤重金属的活性^[41]。因此,从本研究结果看,钢渣对重金属的钝化机制可能主要以化学沉淀为主。坡缕石为一种含水的层链状镁质硅酸盐粘土矿物,其基本结构为两层硅氧四面体夹一层镁氧八面体组成的2:1层型单元,具有特殊的纤维状晶体形态,内部多孔道的粘土矿物,其层间域对重金属离子具有较好的吸附性能^[42-43]。在本研究中,坡缕石的比表面积仅次于木炭,而孔容又是几种钝化剂中最高的,施加到土壤后钝化重金属机制可能以直接与重金属离子发生物理吸附为主。

本研究中,添加20%钢渣、坡缕石或磷矿粉处理后,供试土壤中Pb、Cd、Cu、Zn和As的生物有效态含

量均显著降低,但从As的分级形态看,只有20%钢渣处理使铁型砷所占比例显著下降、20%磷矿粉使钙型砷显著增加(图6),这说明不同方法所提取的砷形态之间存在一定差别,还不能很好地吻合。虽然目前重金属的分级形态比总量更能代表土壤重金属污染生态风险的观点已被广泛接受,但不同重金属的化学形态评价缺乏统一标准,并且每一种提取方法对重金属是否具有普适性需要进一步深入研究。

需要指出的是,钝化剂毕竟是外源物质,如果能达到钝化目的,添加量越少越好。但是,本研究中最高添加量达到20%,这主要是由于供试土壤采自尾矿库复垦区域,“五毒”中的Pb、Cd、As平均含量分别为(4 519.3±351.5)、(9.3±2.7)、(907.5±60.0)mg·kg⁻¹,已经超出《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)二级标准(为保障农业生产、维护人体健康的土壤限制值)的15.1、31.1倍和30.1倍,此外,Zn和Cu也分别超标6.2倍和3.8倍。即便在如此高的重金属含量下,由于耕地面积有限,农民仍在其上种植甘蔗。在无法完全去除如此高的土壤重金属情况下,能否采用钝化的方法修复多金属复合污染土壤、减轻对农作物的风险,正是本研究的目的。由于5%添加效果不好,因此采用了20%的添加浓度。Garcia等^[44]研究低品位氧化镁钝化重度重金属污染土壤中,也将最高浓度设为20%。如果土壤重金属污染程度降低,添加浓度可以酌情减少,从而提高化学钝化修复技术在农业生产实践中应用的可能性。

4 结论

(1)在20%添加浓度下,坡缕石、钢渣、磷矿粉能显著降低土壤中5种重金属的生物有效态含量。

(2)施用4种钝化剂能使土壤Pb、Cd、Cu、Zn、As的分级形态发生不同变化。总体上看,钝化剂能使植物易吸收的可交换态和碳酸盐结合态降低,而使难吸收的残渣态增加。20%的磷矿粉能使残渣态Pb、Cu、Zn及钙型砷显著增加,使可交换态Cd和Zn以及碳酸盐结合态Zn显著下降;20%钢渣使可交换态Cd、Zn及铁型砷显著下降,使残渣态Cu、Zn显著增加;20%的坡缕石使残渣态Pb、Zn显著增加,可交换态Pb、Cd显著下降。

(3)4种钝化剂中,木炭和坡缕石具有较大的比表面积和孔容,对重金属的钝化机制以吸附和表面络合为主;钢渣和磷矿粉虽然比表面积和孔容较小,但具有较高的pH值,对重金属的钝化机制以化学沉淀为主。

致谢:昆明理工大学环境科学与工程学院潘波教授协助修改润色英文摘要,朱文杰副教授协助进行钝化剂比表面-孔径分布测定,在此一并致以谢忱!

参考文献:

- [1] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3):409-417.
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):409-417.
- [2] 周启星,宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京:科学出版社, 2004:317-319.
ZHOU Qi-xing, SONG Yu-fang. Remediation of contaminated soils: principles and methods[M]. Beijing: Science Press, 2004:317-319.
- [3] 肖青青,王宏锭,赵宾,等. 云南个旧市郊农作物重金属污染现状及健康风险[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(2):271-281.
XIAO Qing-qing, WANG Hong-bin, ZHAO Bin, et al. Heavy metal pollution in crops growing in suburb of Gejiu city, Yunnan Province, China: Present situation and health risk [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2):271-281.
- [4] 郭树林,周启星,李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2005, 16(10):1990-1996.
GUO Guan-lin, ZHOU Qi-xing, LI Xiu-ying. Advances in research on in situ chemo-immobilization of heavy metals in contaminated soils [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2005, 16(10):1990-1996.
- [5] 许超,夏北成,吴海宁. 尾矿库尾砂及周边农田土壤重金属形态分布及其生物有效性[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2293-2296.
XU Chao, XIA Bei-cheng, WU Hai-ning. Speciation and bioavailability of heavy metals in tailings and agricultural soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2293-2296.
- [6] Raj D, Suman S, Aparna C, et al. Stabilisation and solidification technologies for the remediation of contaminated soils and sediments: An overview [J]. *Land Contamination and Reclamation*, 2005, 13(1):23-48.
- [7] 王立群,罗磊,马义兵,等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5):1214-1222.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5):1214-1222.
- [8] 郝汉舟,陈同斌,靳孟贵,等. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2011, 22(3):816-824.
HAO Han-zhou, CHEN Tong-bin, JIN Meng-gui, et al. Recent advance in solidification/stabilization technology for the remediation of heavy metals contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22(3):816-824.
- [9] 曹心德,魏晓欣,代革联,等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7):1441-1453.
CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*,

- 2011, 5(7):1441-1453.
- [10] 陈世宝, 朱永官. 不同含磷化合物对中国芥菜(*Brassica Oleracea*)铅吸收特性的影响[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4):707-712.
CHEN Shi-bao, ZHU Yong-guan. Effects of different phosphorus-compounds on Pb uptake by *Brassica Oleracea*[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(4):707-712.
- [11] Byungryul A, Zhao D Y. Immobilization of As(III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe-Mn oxide nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211-212(15):332-341.
- [12] Liu R Q, Zhao D Y. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10):1867-1876.
- [13] Lin C F, Lo S S, Lin H Y, et al. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 60(3):217-226.
- [14] Liu R Q, Zhao D Y. Synthesis and characterization of a new class of stabilized apatite nanoparticles and applying the particles to in situ Pb immobilization in a fire-range soil[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(5):594-601.
- [15] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1978.
Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Soil physico-chemical analysis[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1978.
- [16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京:中国农业出版社, 2000.
BAO Shi-dan. Analysis of soil and agrochemicals[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [17] Woolson E A, Axley J H, Kearney P C. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn(*Zea mays L.*)[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1971, 35(1):101-105.
- [18] Tessier A, Camdell P G C, Blsson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [19] 孙歆, 韦朝阳, 王五一. 土壤中砷的形态分析和生物有效性研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(6):625-631.
SUN Xin, WEI Chao-yang, WANG Wu-yi. Progress in the study of arsenic species and bioavailability in soils: A Review[J]. *Advances in Earth Science*, 2006, 21(6):625-631.
- [20] 谢芸芸, 骆少勇, 周跃飞, 等. 酸性矿山废水沉积物中砷形态研究:连续提取法及其条件优化[J]. 矿物学报, 2012(Suppl1):186-187.
XIE Yun-yun, LUO Shao-yong, ZHOU Yue-fei, et al. The research on arsenic speciation in sediment of acid mine drainage: Sequential extraction and the optimization conditions[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2012(Suppl1):186-187.
- [21] 魏显有, 王秀敏, 刘云惠, 等. 土壤中砷的吸附行为及其形态分布研究[J]. 河北农业大学学报, 1999, 22(3):28-30.
WEI Xian-you, WANG Xiu-min, LIU Yun-hui, et al. The study of the adsorptive behavior of arsenic in soil and its form distribution[J]. *Journal of Hebei Agricultural University*, 1999, 22(3):28-30.
- [22] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京:科学出版社, 2002:79-134.
CHEN Huai-man. Behavior of chemicals in soils and its relation to environmental quality[M]. Beijing: Science Press, 2002:79-134.
- [23] Martin T A, Ruby M V. Review of *in situ* remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil[J]. *Remediation Journal*, 2004, 14(3):35-53.
- [24] 罗远恒, 顾雪元, 吴永贵, 等. 钝化剂对农田土壤镉污染的原位钝化修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5):890-897.
LUO Yuan-heng, GU Xue-yuan, WU Yong-gui, et al. In-situ remediation of cadmium-polluted agriculture land using stabilizing amendments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):890-897.
- [25] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45(4):419-429.
- [26] 朱奇宏, 黄道友, 刘国胜, 等. 改良剂对镉污染酸性水稻土的修复效应与机理研究[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(7):847-851.
ZHU Qi-hong, HUANG Dao-you, LIU Guo-sheng, et al. Effects and mechanisms of amendments on remediation of cadmium contaminated acid paddy soils[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(7):847-851.
- [27] Gräfe M, Nachttegaal M, Sparks D L. Formation of metal arsenate precipitates at the goethite-water interface[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(24):6561-6570.
- [28] Ma L Q, Rao G N. Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(3):788-794.
- [29] Cao X, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3):435-444.
- [30] 沈丽波, 吴龙华, 谭维娜, 等. 伴矿景天-水稻轮作及磷修复剂对水稻镉吸收的影响[J]. 应用生态学报, 2010, 21(11):2952-2958.
SHEN Li-bo, WU Long-hua, TAN Wei-na, et al. Effects of *Sedum plumbizincicola*-*Oryza sativa* rotation and phosphate amendment on Cd and Zn uptake by *O. sativa*[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(11):2952-2958.
- [31] Duian L, Wang L X, Yan B X, et al. Speciation of Cu and Zn during composting of pig manure amended with rock phosphate[J]. *Journal of Environmental Science*, 2011, 23(4):607-615.
- [32] 张丽洁, 张瑜, 刘德辉. 土壤重金属复合污染的化学固定修复研究[J]. 土壤, 2009, 41(3):420-424.
ZHANG Li-jie, ZHANG Yu, LIU De-hui. Remediation of soils contaminated by heavy metals with different amelioration materials[J]. *Soils*, 2009, 41(3):420-424.
- [33] 邓腾瀛博, 谷海红, 仇荣亮. 钢渣施用对多金属复合污染土壤的改良效果及水稻吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3):455-460.
DENG Teng-hao-bo, GU Hai-hong, QIU Rong-liang. Ameliorative effects of steel slag application on multi-metal contaminated soil and heavy metal uptake of rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(3):455-460.

- [34] 冯磊, 刘永红, 胡红青, 等. 几种矿物材料对污染土壤中铜形态的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(11):2467-2473.
FENG Lei, LIU Yong-hong, HU Hong-qing, et al. Effect of several mineral materials on copper form in contaminated soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(11):2467-2473.
- [35] Zhang M, Pu J. Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(4):607-615.
- [36] Qiu H, Gu H H, He E K, et al. Attenuation of metal bioavailability in acidic multi-metal contaminated soil treated with fly ash and steel slag[J]. *Pedosphere*, 2012, 22(4):544-553.
- [37] Gu H H, Qiu H, Tian T, et al. Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9):1234-1240.
- [38] Bagherifam S, Lakzian A, Fotovat A, et al. In situ stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil; Bioaccessibility, bioavailability and speciation studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 273:247-252.
- [39] 江愍格, 廖国权, 李华, 等. 钢渣用作砷污染地下水修复 PRB 介质的研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(10):94-98.
JIANG Min-ge, LIAO Guo-quan, Li-hua, et al. Research on steel slag used for remediation of arsenic contaminated groundwater as the PRB filling[J]. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(10):94-98.
- [40] Lombi E, Hamon R E, McGrath S P, et al. Labiality of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(5):979-984.
- [41] Chen H M, Zheng C R, Tu C, et al. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(1-2):229-234.
- [42] Galan E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays[J]. *Clay Miner*, 1996, 31(4):443-453.
- [43] Murray H H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview[J]. *Applied Clay Science*, 2000, 17(5-6):207-221.
- [44] Carcia M A, Chimenos J M, Fernandez A I, et al. Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(5):481-491.