

硅硫材料对复合污染土壤镉砷赋存形态的影响

彭鸥, 周靖恒, 喻崴伦, 铁柏清, 刘玉玲, 李丹阳

引用本文:

彭鸥, 周靖恒, 喻崴伦, 等. 硅硫材料对复合污染土壤镉砷赋存形态的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(2): 294–303.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1061>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

模拟酸雨条件下铁硅材料和生物炭对土壤镉砷形态及生物有效性的影响

郭娟, 罗小丽, 姚爱军, 袁鸣, 刘冲, 汤叶涛, 仇荣亮

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1495–1502 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0363>

改性赤泥沸石修复材料对土壤中镉的稳定化研究

朱晴, 罗惠莉, 吴根义, 周颖

农业环境科学学报. 2016, 35(5): 907–912 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.05.013>

我国含磷肥料中镉和砷土壤累积风险分析

余垚, 朱丽娜, 郭天亮, 黄青青, 王琪, 陈清, 李花粉

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1326–1331 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0715>

钝化剂联合农艺措施修复镉污染水稻土

陈思慧, 张亚平, 李飞, 沈凯, 岳修鹏

农业环境科学学报. 2019, 38(3): 563–572 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0587>

钾硅肥施用对水稻吸收铅、镉的影响

贾倩, 胡敏, 张洋洋, 孟远夺, 李小坤, 丛日环, 任涛

农业环境科学学报. 2015(12): 2245–2251 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.12.001>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

彭 鸥, 周靖恒, 喻崑伦, 等. 硅硫材料对复合污染土壤镉砷赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(2): 294–303.

PENG Ou, ZHOU Jing-heng, YU Wei-lun, et al. Effects of silicon- and sulfur-containing materials on the dynamics of cadmium and arsenic species in compound polluted soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(2): 294–303.

硅硫材料对复合污染土壤镉砷赋存形态的影响

彭 鸥^{1,2,3}, 周靖恒², 喻崑伦², 铁柏清^{1,2,3*}, 刘玉玲^{1,2,3}, 李丹阳^{1,2,3}

(1. 湖南省灌溉水源水质污染净化工程技术研究中心, 长沙 410128; 2. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 3. 农业农村部南方产地污染防控重点实验室, 长沙 410128)

摘 要:为探究含硅含硫材料对极重度(矿区)镉砷复合污染土壤镉、砷形态动态变化的影响,以及轻、重度镉砷复合污染耕地土壤与淹水条件下含硅含硫材料对土壤镉、砷形态变化的影响,本试验采集三种不同污染程度土壤(极重度矿区污染土壤、重度污染耕地土壤、轻度污染耕地土壤),通过室内土壤培养的方法模拟施用含硅含硫材料,研究单一施用(G、S)、混合施用(GS)和混合施用结合淹水处理(GSI)对轻、重度耕地土壤镉砷赋存形态的影响,单一施用(G1、G2、S1、S2)、混合施用(GS1、GS2)以及不同施用浓度处理对极重度矿区污染土壤镉砷赋存形态的影响。结果表明:含硅、含硫材料均能降低矿区镉砷复合污染土壤中弱酸可溶态镉含量,降低幅度为6.42%~13.46%,残渣态含量上升幅度为89.84%~248.57%,显著降低土壤中镉的有效性,其中施用量高的含硅含硫材料处理(GS2)效果最为明显。硅硫材料各处理使土壤中残渣态砷上升了4.74%~13.98%,降低了土壤中砷的有效性,其中施用量低的含硅含硫材料处理(GS1)效果最为明显。硅硫材料对轻、重度污染土壤中弱酸可溶态镉含量均有降低,降低幅度为10.14%~29.93%,残渣态含量上升幅度为21.89%~60.8%,所有处理中含硅含硫材料结合淹水处理(GSI)效果最好,但砷在淹水处理下反而使残渣态分别下降了16.51%~23.96%。含硅含硫材料可降低三种类型土壤镉、砷生物有效性,含硅含硫材料混合处理优于单一处理,耕地土壤GSI处理降低土壤镉砷有效性效果最好。

关键词:镉;砷;土壤;硅肥;石膏粉

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2020)02-0294-10 doi:10.11654/jaes.2019-1061

Effects of silicon- and sulfur-containing materials on the dynamics of cadmium and arsenic species in compound polluted soil

PENG Ou^{1,2,3}, ZHOU Jing-heng², YU Wei-lun², TIE Bai-qing^{1,2,3*}, LIU Yu-ling^{1,2,3}, LI Dan-yang^{1,2,3}

(1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Hunan Engineering & Technology Research Center for Irrigation Water Purification, Changsha 410128, China; 3. Key Laboratory of Southern Farmland Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Changsha 410128, China)

Abstract: Dynamic changes in cadmium and arsenic species in soils polluted by silicon- and sulfur-containing materials under extremely severe cadmium and arsenic contamination (such as in mines) were investigated. This experiment collected three kinds of soils with different pollution levels (extremely severely polluted soils, severely polluted soils, and mildly polluted soils). The indoor soil cultivation method was used to simulate the application of silicon and sulfur-containing materials to research the effect of the single application (G, S) and mixed application (GS) and mixed application combined with flooding treatment (GSI) on cadmium and arsenic occurrence patterns in light and severe farmland soils. And also the experiment studied the effect of single application (G1, G2, S1, S2), mixed application (GS1, GS2) and different application concentration treatments on the cadmium and arsenic occurrence forms in the polluted soils of extremely severe

收稿日期:2019-09-25 录用日期:2019-12-16

作者简介:彭 鸥(1992—),男,硕士研究生,主要研究方向为农业环境污染与修复。E-mail:hanhexiaou@foxmail.com;

*通信作者:铁柏清 E-mail:tiebq@qq.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0801505)

Project supported: The National Key R&D Program of China (2017YFD0801505)

mining areas. The results showed that the content of weak acid soluble cadmium in the cadmium-arsenic compound contaminated soil in the mining area could be reduced by 6.42%~13.46%, and the residual content was 89.84%~248.57%. The effectiveness of cadmium in the soil was significantly reduced, indicating that the application of high contents of silicon- and sulfur-containing materials (GS2) was effective. The treatment increased the residual arsenic in the soil by 4.74%~13.98%, reducing its availability; treatment with the silicon- and sulfur-containing materials at low application rate (GS1) was the most obvious. The content of weak acid soluble cadmium in the mildly and heavily polluted soils of arable land decreased in the range of 10.14%~29.93%, and the residual content increased by 21.89%~60.8%. Combined with flooding treatment (GSI), the effect was the best; arsenic in the residual state decreased by 16.51%~23.96%. Under the flooding treatment alone, residual arsenic decreased by 16.51%~23.96%. Silicon- and sulfur-containing materials reduced the bioavailability of cadmium and arsenic in the three types of soils studied. The treatment soils with a mixture of silicon- and sulfur-containing materials was better than treatment with individual materials. The GSI treatment on soil cadmium and arsenic showed the best performance.

Keywords: cadmium; arsenic; soil; silicon fertilizer; gesso

近年来,我国农田因大量使用化肥和农药以及工业等其他原因,使得耕地重金属污染面积急剧增加,已达到 $2.0 \times 10^7 \text{ hm}^2$,约占耕地面积的1/5。耕地土壤重金属污染给农产品质量与人类的食品安全带来极大的危害^[1]。根据原环境保护部和原国土资源部2014年联合发布的《全国土壤污染公报》,农田土壤重金属污染超标率为19.4%,中轻度污染超标率占94.3%^[2]。耕地土壤重金属污染问题使得农产品中重金属含量超标,引发广大民众关注^[3]。我国的土壤重金属污染主要涉及镉、砷、铅等污染物,其中镉超标率为7%,位居第一,砷超标率为2.7%^[4]。农田中镉和砷的来源主要包括采矿和冶炼、交通废气排放、污水灌溉、大气沉降、农业投入等^[5]。湖南省是全国著名的有色金属之乡,过度的矿山开采及金属冶炼是导致湖南土壤重金属污染的主要原因之一。据统计,湖南省受到重金属污染的土地面积占全省总面积的13%,被重金属污染的耕地面积占全省耕地面积的25%^[6]。因此,探究污染耕地安全利用方法十分必要。

目前农田重金属污染主要修复方法有客土法、稀释法、稳定固定化技术、玻璃化、原位钝化、热脱附(挥发重金属)、电动修复、化学淋洗、植物修复和微生物修复等^[7]。其中,原位钝化修复主要利用钝化材料进行原位修复,如碱性材料、含磷材料、黏土矿物、铁锰氧化物以及有机物料等^[8]。通过钝化材料使土壤重金属与修复材料发生吸附、络合、沉淀、离子交换等一系列物理化学反应,从而降低重金属元素的可溶解性与转移性^[9]。硅肥改良材料具有易制备、无污染、低成本等优点,且硅元素有利于水稻的生长和增加水稻抗逆性^[10]。硅元素只有转化成单硅酸或者单硅酸的盐类才能被水稻吸收利用,并能与镉砷等重金属形成混合物沉淀,降低重金属在土壤中的有效性,因此,硅

在农田重金属污染修复治理中有较好的应用前景^[11-12]。硫元素同硅元素一样对植物生长起着重要作用,硫是植物体内含硫蛋白的重要组成部分,也参与部分酶的组成。硫用作肥料施用能改良土壤性质,能显著影响重金属在土壤植物系统中的生物化学过程^[13]。近年来因作物收割、地表淋雨等问题导致耕地土壤硫失衡,硫的应用逐渐受到重视。李彦等^[14]利用脱硫石膏对碱化土壤进行改良表明:脱硫石膏在短期内能降低土壤镉的含量,但长期对土壤镉砷含量基本没有影响。童泽军等^[15]使用烟气脱硫石膏对滩涂围垦土进行的试验表明:烟气脱硫石膏能减少土壤对镉的吸附,经振荡离心后能降低土壤中重金属的毒性和生物可利用性。本试验选用矿物硅肥作为含硅材料,石膏粉作为含硫材料。试验通过设置含硅含硫材料的单一处理以及混合处理(均设置不同施用量)进行污染土壤修复,并对比、分析土壤镉、砷形态变化规律,探究含硅含硫改良材料对土壤镉砷复合污染治理的可行性。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试土壤

本试验矿区土壤采于湖南省株洲市某矿区污染土壤;试验轻度污染耕地土壤采于湖南省浏阳市某地耕地土壤;试验重度污染耕地土壤采于湖南省浏阳市某地耕地土壤。试验中重度污染耕地土壤砷为中度污染,但镉污染超标达到8倍以上,因此本文将归纳入重度污染耕地土壤。

1.1.2 供试材料

(1)矿物硅肥由奥斯科海外有限公司(俄罗斯)提供,其中 $\text{SiO}_2 \geq 70\%$,活性硅 $\geq 20\%$ 。

表1 试验土壤基本情况

Table 1 Basic conditions of test soil

土壤类型 Soil type	pH	镉含量 Cd content/mg·kg ⁻¹	镉污染级别 Cd pollution level	砷含量 As content/mg·kg ⁻¹	砷污染级别 ^[2] As pollution level
轻度污染耕地土壤 Lightly polluted soil	5.94	1.11	轻度 Slight pollution	67.34	轻度 Slight pollution
重度污染耕地土壤 Heavily polluted soil	5.51	3.23	重度 Heavy pollution	118.14	中度 Moderate pollution
极重度污染矿区土壤 Extremely polluted soil	7.23	294.57	重度 Heavy pollution	143.58	重度 Heavy pollution
GB 15618—2018 标准	5.5<pH≤6.5	0.40		30	
GB 15618—2018 standard	6.5<pH≤7.5	0.60		25	

(2)石膏粉由湖南攸县滑石粉厂提供,其中主要成分为CaSO₄。

1.2 试验方法

1.2.1 含硅含硫材料对轻、重度耕地污染污试验处理方法

浏阳轻度和重度污染土经风干后过20目筛,使用上盖带孔保鲜膜的1000 mL烧杯,每杯装土500 g,按各处理加入硅硫材料,每个处理设三组平行。加入一定蒸馏水保持土壤水分,室温培养。每15 d取一次样,处理方法见表2。

表2 含硅含硫材料对轻、重度耕地污染试验处理方法

Table 2 Test method for pollution of heavy and moderate cultivated land containing silicon sulfur-containing materials

处理名称 Treatments	具体操作规程 Specific operating procedures
CK	常规水分管理,不施用任何材料
G	施用俄罗斯硅肥(重度为225 kg·hm ⁻² ,轻度为75 kg·hm ⁻²),其他同CK
S	施用石膏粉(重度为1500 kg·hm ⁻² ,轻度为300 kg·hm ⁻²),其他同CK
GS	G+S混合处理,其他同CK
GSI	GS+淹水(没过土层2 cm)

1.2.2 含硅含硫材料对矿区污染土壤试验方法

将采取的矿区土经风干后过20目筛后,使用上盖带孔保鲜膜的1000 mL烧杯,每杯装土500 g,按不同施加量添加含硅含硫材料,每个处理设三组平行。加入一定蒸馏水保持土壤水分,室温培养。每15 d取一次样,详细处理方法见表3。

1.2.3 样品分析测定方法

(1)pH与氧化还原电位(Eh)测定:采用FJA-6型氧化还原电位去极化法全自动测定仪测定。

(2)土壤镉砷形态测定:将15、30、45 d取得的土样风干,过100目筛,装入封口袋中保存。土壤镉形态的提取选择改进BCR法^[16],将镉提取为弱酸可提取态、可还原态、可氧化态、残渣态。后使用ICP-MS进

表3 含硅含硫材料对矿区污染土壤试验方法

Table 3 Test method for contaminated soil in mining area with silicon-containing sulfur-containing materials

处理名称 Treatments	具体操作规程 Specific operating procedures
CK	常规水分管理(保持土壤湿润),不施用任何材料
G1	施用俄罗斯硅肥(用量为225 kg·hm ⁻²),其他同CK
G2	施用俄罗斯硅肥(用量为450 kg·hm ⁻²),其他同CK
S1	施用石膏粉(用量为1500 kg·hm ⁻²),其他同CK
S2	施用石膏粉(用量为3000 kg·hm ⁻²),其他同CK
GS1	G1+S1混合处理,其他同CK
GS2	G2+S2混合处理,其他同CK

行分析测定。

(3)土壤砷形态测定:使用分级测定法^[17]将砷提取为交换态砷(AE-As)、铝型砷(Al-As)、铁型砷(Fe-As)、钙型砷(Ca-As)、残渣态(O-As)。使用ICP-MS进行分析测定。

1.2.4 数据处理

运用IMB SPSS 22.0对数据进行统计分析处理;运用Microsoft Excel 2010软件对数据进行图表处理。

2 结果与分析

2.1 含硅含硫材料对镉砷复合污染土壤pH和Eh的影响

2.1.1 含硅含硫材料对耕地轻度镉砷复合污染土壤pH和Eh的影响

由图1可知,浏阳轻度污染土壤pH本底值为5.94,呈弱酸性。试验中各处理均能提高土壤pH,其排序为:GSI>S>G>GS>CK,试验中四个处理与对照处理相比均有显著差异。氧化还原电位的变化除硅硫混合结合淹水处理(GSI处理)能使土壤处于还原环境,其余处理均为氧化环境,试验中四个处理与对照处理相比均有显著差异。施用硅肥处理(G)与施用硫肥处理(S)均会降低土壤氧化还原电位,且单一施

用硅肥或硫肥处理比硅硫混合处理氧化还原电位降低效果更好。在硅硫混合处理结合淹水条件下(GSI处理)pH提高幅度最大,氧化还原电位降低最多,使土壤呈还原性。

2.1.2 含硅含硫材料对耕地重度镉砷复合污染土壤pH和Eh的影响

由图2可知,浏阳重度污染土壤pH背景值为5.51,呈弱酸性,相比轻度污染土壤pH背景值更低。施用调理剂后土壤pH排序为:GSI>GS>G>S>CK,硅硫混合处理结合淹水处理使得pH上升了1.39,施用含硫材料处理使得pH有所下降,降低了0.24。土壤中氧化还原电位表现为施用硅处理(G)和施用硫处理(S)能降低氧化还原电位。在硅硫混合处理(GS)中土壤pH、氧化还原电位的均优于两者单一处理。在硅硫处理结合淹水处理(GSI)中土壤Eh为负值,使得土壤呈还原性。

2.1.3 含硅含硫材料对矿区重度镉砷复合污染土壤pH和Eh的影响

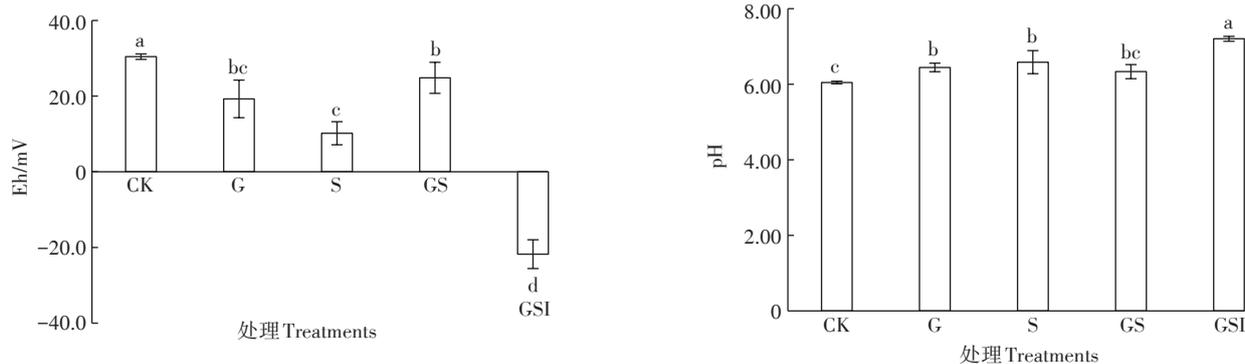
由图3可知,株洲矿区重度镉砷复合污染土壤背

景值为7.54,是弱碱性土壤,不同处理之间pH变化波动不大,在7.37~7.57波动,各处理没有显著差异。土壤中氧化还原电位各处理均为负值,土壤呈还原性。与CK相比,施用硫肥两种施用量处理(S1和S2)以及硅硫混合低施用量处理(GS1)使氧化还原电位上升,但上升幅度不大,各处理间均无显著差异。施用硅肥两种施用量处理(G1和G2)以及硅硫混合高施用量处理(GS2)使氧化还原电位下降,但没有显著差异。

2.2 含硅含硫材料对镉砷复合污染土壤镉砷形态的影响

2.2.1 含硅含硫材料对轻度镉砷复合污染耕地土壤镉砷形态的影响

图4为在培养0~45 d下含硅含硫材料处理下轻度镉砷复合污染耕地土壤镉形态的变化。由图可知,培养45 d后试验中弱酸可溶态镉含量变化为CK>G>S>GS>GSI;可还原态镉变化为CK>S>GSI>GS>G;可氧化态镉变化为GS>GSI>G>S>CK;残渣态镉变化为GS>GSI>G>S>CK。弱酸可溶态镉、可氧化态镉含量随时间变化逐渐减少,残渣态镉与可还原态



图中不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同
Different lower case letters in the figure indicate significant differences between treatments ($P<0.05$). The same below

图1 含硅含硫材料对轻度耕地污染土壤Eh与pH的影响

Figure 1 Effect of silicon-containing or sulfur-containing materials on Eh and pH of polluted soil with slight cultivated land

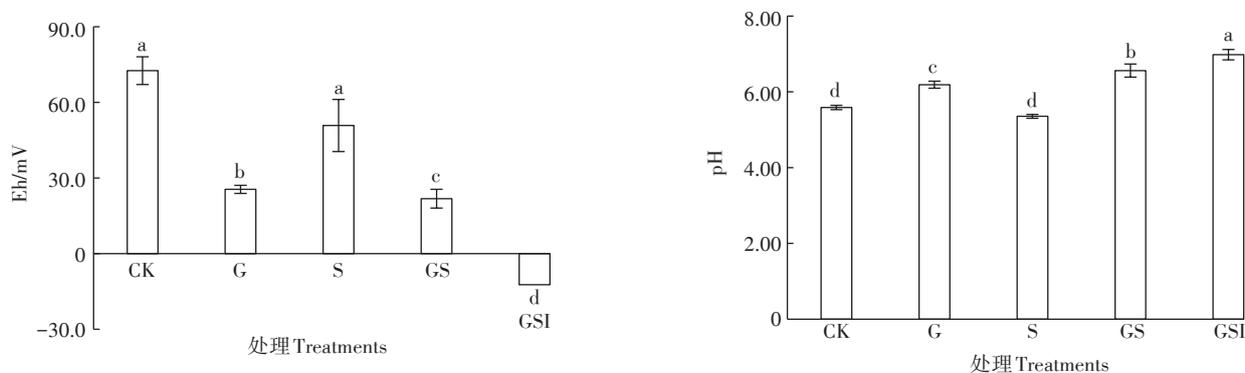


图2 含硅含硫材料对重度耕地污染土壤Eh与pH的影响

Figure 2 Effect of silicon-containing or sulfur-containing materials on Eh and pH of polluted soils with heavy cultivated land

镉含量随时间变化逐渐上升。与CK相比,各处理可还原态镉含量均降低,还原态镉向残渣态镉转化。硅硫混合处理结合淹水处理(GSI)土壤中弱酸可溶态镉下降幅度最大,硅硫混合处理(GS)和硅硫混合处理结合淹水处理(GSI)弱酸可溶态镉含量降低效果大于单一施用硅肥(G)和硫肥(S)处理。研究表明,硅硫混合处理结合淹水措施使得土壤中弱酸可溶态镉含量向残渣态镉转化效果最好,其次为硅硫混合处理。

图5为在培养0~45 d下含硅含硫材料对轻度镉砷复合污染耕地土壤砷形态变化的影响。由图可知,培养45 d后,试验中残渣态砷含量变化为S>CK>GS>G>GSI;铝型砷变化为GSI>G>GS>S>CK;铁型砷变化为CK>S>GSI>G>GS;钙型砷变化为CK>GS>G>GSI>S;交换态As变化为GSI>CK>S>G>GS。各试验处理残渣态砷随时间推移均上升,15 d与30 d时各处理能增加土壤中残渣态砷的含量,但到45 d时残渣态砷含量又下降。各处理铝型砷含量随时间增加而上升,而

GSI处理上升幅度较大。铁型砷含量随时间增加而上升,CK处理上升幅度最大,各处理之间上升幅度差异较小。钙型砷含量随时间增加而下降,各处理之间含量变化幅度差异较小。GSI处理的交换态砷含量显著提高,其余三个处理均小于CK处理,且随时间增加无明显变化。试验结果说明含硅含硫材料在淹水条件下能提高土壤中残渣态砷含量,但淹水处理后(GIS处理)会使土壤砷含量下降。同时试验中各处理铝型砷的含量均比CK高,其中含硅处理中铝型砷高于其他处理。各处理钙型砷含量均比CK低,GSI处理低于其他处理,说明在淹水条件下土壤中残渣态砷会向铝型砷和交换态砷转化。

2.2.2 含硅含硫材料对重度镉砷复合污染耕地土壤镉砷形态的影响

图6为在培养0~45 d下含硅含硫材料对重度镉砷复合污染耕地土壤镉形态变化的影响。由图可知各处理镉形态的变化与轻度污染土壤中的形态规律相似,但是培养45 d后可还原态镉表现为GS>GSI>S>

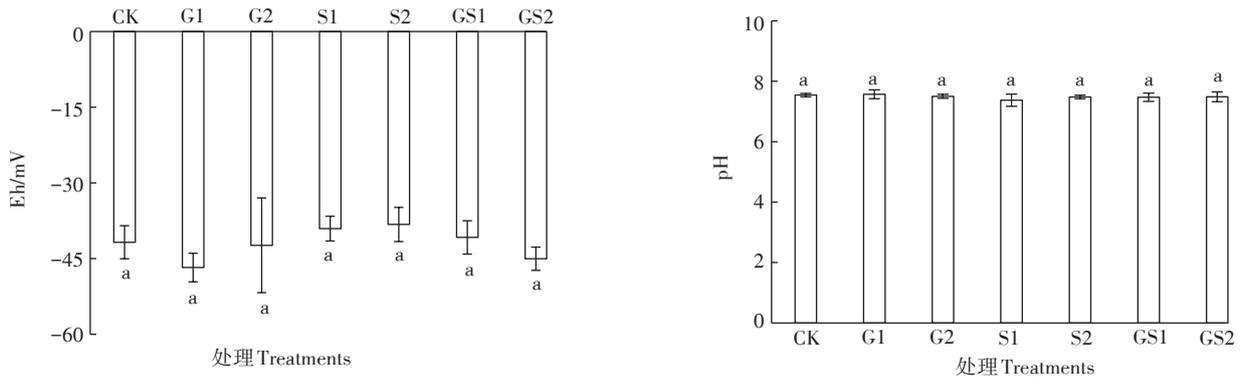


图3 含硅含硫材料对矿区污染土壤 Eh 与 pH 的影响

Figure 3 Effect of silicon-containing or sulfur-containing materials on Eh and pH of contaminated soil in mining area

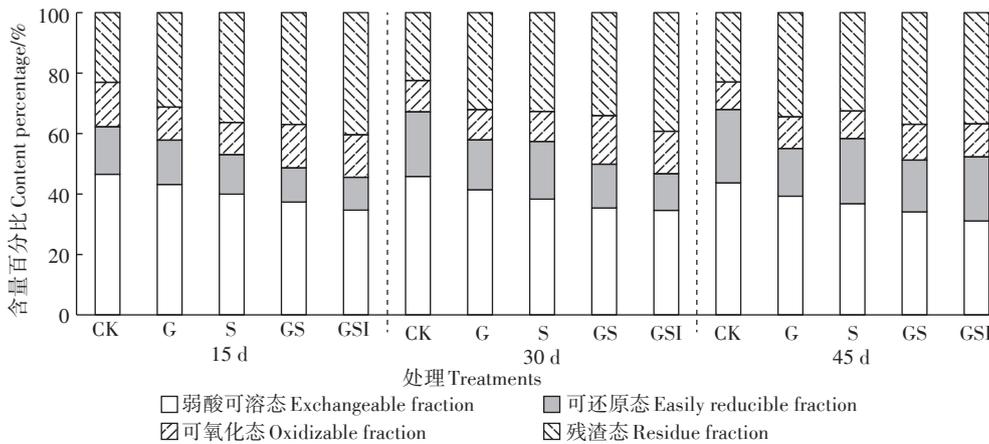


图4 含硅含硫材料对轻度镉砷复合污染耕地土壤镉形态的影响

Figure 4 Effect of silicon-containing or sulfur-containing materials on cadmium forms in soil polluted by slight cadmium and arsenic

CK>G;可氧化态镉表现为G>GSI>CK>S>GS,随着时间推移,可还原态镉含量下降,可氧化态镉上升,与轻度污染土壤可还原态和可氧化态规律相反。弱酸可溶态镉与残渣态镉转化规律与轻度污染土壤相似,施用含硅含硫材料可提高弱酸可溶态镉向残渣态镉转化,含硅含硫材料能有效钝化土壤中活性镉。

图7为在培养0~45 d下含硅含硫材料对重度镉砷复合污染耕地土壤砷形态的变化。随时间推移,除GSI处理残渣态砷含量下降外,其余处理残渣态砷含量变化规律为先上升,再下降。铝型砷含量随时间推移而增加,在45 d含量达到最大值,其中GS处理铝型砷含量提升幅度最大,其次为GSI处理。铁型砷含量随着时间推移,其含量有小幅降低,但各处理之间变化幅度差异不大。钙型砷含量随时间推移而增加,除GSI处理大于CK外,各处理间变化幅度差异不大。交换态As含量随时间变化不大,但GSI处理除外。

GSI处理对土壤中砷形态变化影响明显,主要体现为砷的形态从残渣态砷转化为铝型砷与交换态砷,因此,在淹水条件下能活化残渣态砷,提高砷的生物有效性。

2.2.3 含硅含硫材料对矿区镉砷复合污染土壤镉砷形态的影响

图8为在培养0~45 d下含硅含硫材料对矿区镉砷复合污染土壤镉形态变化的影响。由图可知,随着培养时间推移,含硅材料处理与含硫材料处理能增加残渣态镉含量和可还原态镉含量,降低弱酸可溶态镉含量,可氧化态镉含量无明显变化。培养45 d后,各处理间弱酸可溶态镉含量表现为CK>G2>S1>S2>GS1>GS2>G1;可还原态镉含量表现为G1>S1>S2>GS2>GS1>G2>CK;残渣态镉含量表现为GS2>GS1>S2>G2>S1>G1>CK。其中,GS2和GS1处理使弱酸可提取态镉向残渣态镉转化,G1处理使弱酸可提取态镉向可还原

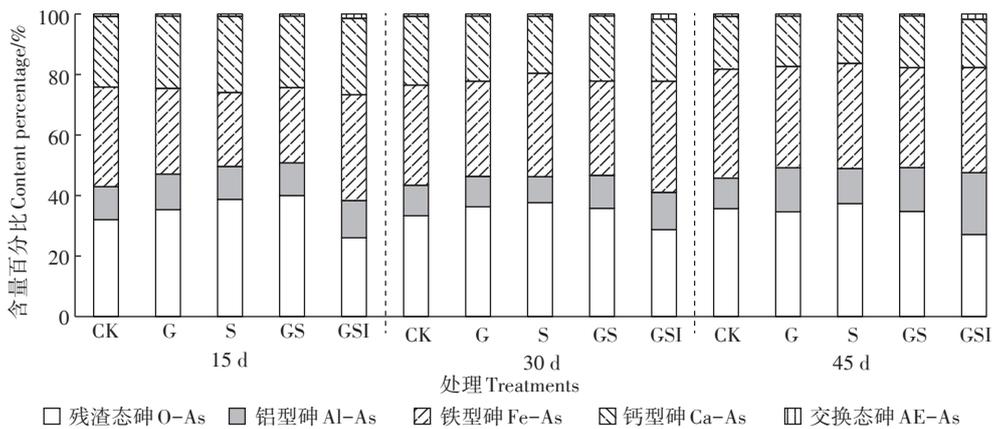


图5 含硅含硫材料对轻度镉砷复合污染耕地土壤砷形态的影响

Figure 5 Effect of silicon-containing or sulfur-containing materials on arsenic species in soils with moderate cadmium and arsenic contaminated soil

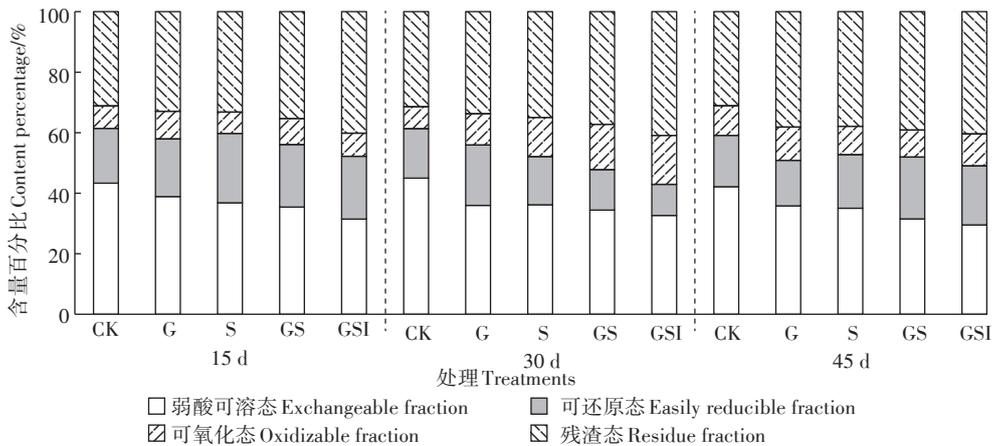


图6 含硅含硫材料对重度镉砷复合污染耕地土壤镉形态的影响

Figure 6 Effect of silicon-containing or sulfur-containing materials on cadmium forms in soil polluted by heavy cadmium and arsenic

态镉转化。含硅含硫材料能使土壤中弱酸可提取态镉向残渣态和可还原态镉转化,降低土壤中镉的有效性。试验中GS2和GS1对土壤镉钝化效果最好,能增加土壤残渣态镉含量并能降低弱酸可溶态镉含量,且随时间推移效果增加。

图9为在培养0~45 d下含硅含硫材料对矿区镉砷复合污染土壤砷形态变化的影响。由图可知,各处理与CK相比,残渣态砷含量变化规律表现为GS1>GS2>S2>G2>G1>S1>CK;交换态砷含量变化规律表现为CK>G1>G2>S2>S1>GS2>GS1;铁型砷含量随着时间推移逐步下降,G1处理下降最为明显;钙型砷含量随时间推移逐步上升,G1处理上升幅度最大;铝型砷含量除CK、G1处理上升外其余处理均有所下降。含硅含硫材料使土壤中交换态砷与铁型砷、铝型砷转化为残渣态砷与钙型砷。G1处理使铁型砷向钙型砷和

铝型砷转化。GS1、GS2处理使得交换态砷降低幅度最大,残渣态砷上升幅度最大,能有效降低土壤中砷的生物有效性,GS2处理效果优于GS1处理。

3 讨论

本试验中,矿物硅肥和石膏粉一般呈碱性,能提升弱酸性土壤的pH值,使土壤氧化还原电位下降,如图1和图2,但对弱碱性土壤pH与Eh效果不明显,如图3。研究认为pH越高,土壤中镉生物有效性越低^[18]。在氧化还原电位(Eh)较低和pH值较高时,大部分砷被还原为亚砷酸,不易被土壤吸附。同时,pH升高,土壤的正电荷减少,从而减少了对砷的吸附作用,在这种条件下,砷的活动性可能大于主要以阳离子态存在的重金属元素^[19]。试验中单一施用硅肥或硫肥处理使得镉砷污染土壤Eh值降低和pH升高,轻

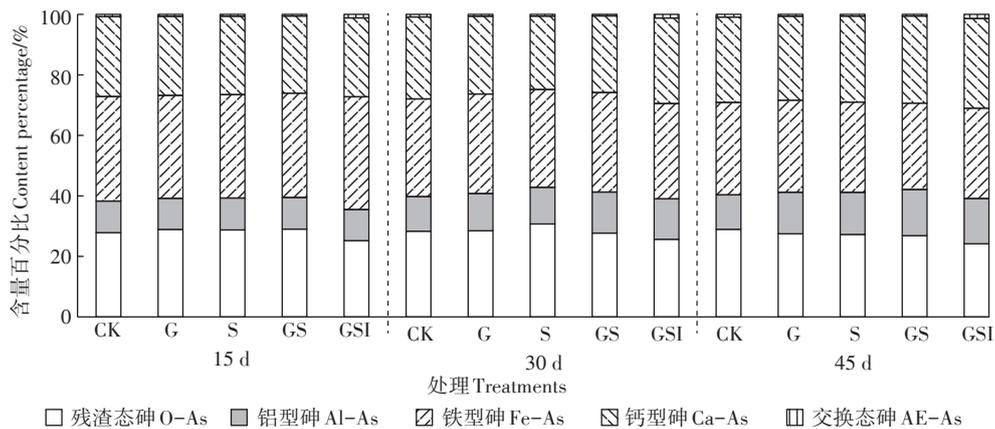


图7 含硅含硫材料对重度镉砷复合污染耕地土壤砷形态的影响

Figure 7 Effect of silicon-containing or sulfur-containing materials on arsenic species in severe cadmium and arsenic contaminated cultivated soil

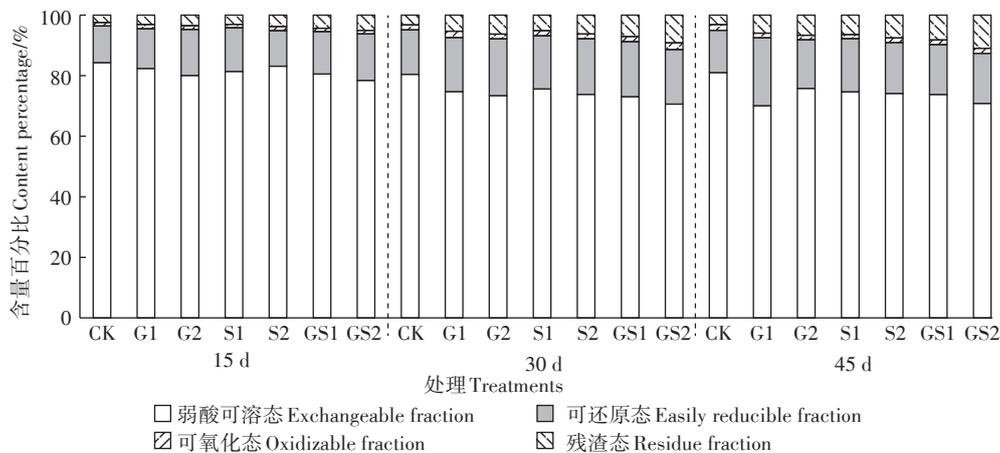


图8 含硅含硫材料对矿区镉砷复合污染土壤镉形态的影响

Figure 8 Effect of silicon-containing or sulfur-containing materials on cadmium speciation in cadmium-arsenic complex contaminated soil in mining area

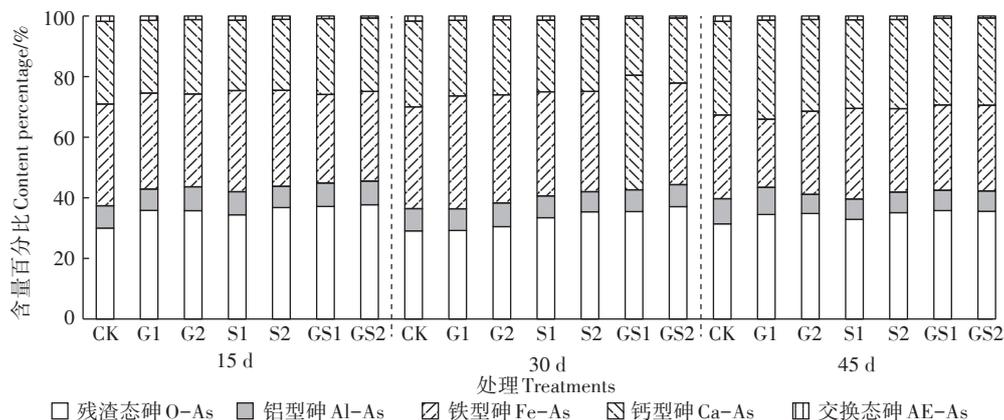


图9 含硅含硫材料对矿区镉砷复合污染土壤砷形态的影响

Figure 9 Effect of silicon-containing or sulfur-containing materials on arsenic speciation in cadmium-arsenic complex contaminated soil in mining area

度镉砷复合污染土壤单一施用效果比混合施用效果好,但对于重度镉砷污染则混合施用含硅含硫材料效果较好,造成这一试验现象的主要原因可能是含硅材料与含硫材料之间存在氧化反应,但具体原因可能还需从土壤其他理化性质等进一步分析。在弱酸性土壤淹水处理下,即本试验中GS1处理,铁氧化物也参与氧化还原反应过程,消耗了氢离子,从而pH上升,氧化还原电位大幅下降^[20]。

矿物硅肥中含有部分活性硅,活性硅能与土壤中有有效态镉形成聚硅酸凝胶Cd-Si复合物,从而使得土壤中弱酸可溶态镉向残渣态转变^[21-22]。硅元素通过影响水稻根系分泌以及土壤微生物来提升土壤pH,而提升pH能使得土壤有效态镉含量降低^[23-24]。试验中施用硅肥后土壤中残渣态砷含量增加,交换态砷和钙型砷含量减少,主要原因是硅酸可以和五价砷酸盐及三价中性亚砷酸竞争土壤颗粒表面的吸附位点^[25]。施用石膏粉主要是钙元素与硫元素能对土壤中镉砷起作用。元素钙与镉具有相似的化学性质,是土壤中镉吸附位点的主要竞争者,当吸附体系中钙、镉共存时,钙可明显降低土壤对镉的吸附,试验中选用硫酸钙可提升土壤pH,同时钙元素也是降低土壤镉生物有效性的原因之一^[26-27]。硫元素的使用能有效降低土壤砷的生物有效性,使砷在土壤中以更稳定的状态存在。石膏粉可提高砷在土壤中的稳定性,提升土壤中残渣态含量,降低交换态含量。所以施用石膏粉可降低土壤中镉砷的有效性。

在试验中施用硅硫混合材料处理结合淹水措施对镉砷复合污染的耕地土壤效果优于其他处理。淹水条件下残渣态镉含量高于其他处理,弱酸可溶态镉

含量低于其他处理。有研究认为水稻田在长期淹水条件下,土壤体系处于还原环境,使得 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属离子与 Cd^{2+} 的竞争吸附作用以及与 S^{2-} 和 Cd^{2+} 共沉淀作用加强^[28]。淹水处理使得残渣态砷含量降低同时也使得交换态砷含量增加,崔晓丹等^[29]的研究表明淹水处理使得土壤溶液中砷浓度增加,淹水较干湿交替提高了砷移动性和有效性,淹水处理后土壤中砷的形态含量有不同程度的上升,出现该现象的原因可能是土壤淹水通过两条途径增加了砷的有效性:As(V)被还原为As(III),后者在铁氧化物表面的吸附弱于前者,从而更容易被释放到土壤溶液中;淹水条件下Fe(III)作为电子受体被还原成Fe(II),致使土壤中铁氧化物发生还原溶解,造成砷的释放。因此硅硫材料结合淹水处理能降低土壤中镉活性,但需要进一步优化水分管理,找到能同时降低镉砷活性的平衡点。

砷、镉复合污染土壤中,镉和砷之间存在比较复杂的相互作用,有竞争吸附也有竞争活化^[30],试验中各处理形态转化之间的差异有可能是由于镉和砷之间的交互作用而引起,因此在修复镉砷复合污染土壤时应将重金属之间的交互作用加入考虑范围。针对砷、镉复合污染土壤的治理,可将矿物硅肥与石膏粉混合施用,同时需要进一步优化水分管理模式,使土壤中砷、镉有效性同时降低,从而使得镉砷复合污染土壤能够达到可以安全利用的目的。

4 结论

(1)施用硅肥和石膏粉能提升土壤pH,使土壤氧化还原电位降低。能降低试验中三种类型土壤镉砷生物有效性,能有效钝化土壤中活性镉砷,提高土壤

镉砷残渣态含量。

(2)含硅含硫材料混合处理对土壤镉砷钝化效果优于单一处理。对耕地土壤,含硅含硫材料处理结合淹水处理效果最好,其次为含硅含硫材料混合处理。对矿区土壤,施用量对镉砷污染土壤钝化效果有较大差异,试验中GS2处理优于GS1处理。

参考文献:

- [1] 钱春香,王明明,许燕波.土壤重金属污染现状及微生物修复技术研究进展[J].东南大学学报:自然科学版,2013,43(3):669-674
QIAN Chun-xiang, WANG Ming-ming, XU Yan-bo. Current situation of soil contamination by heavy metals and research progress in bio-remediation technique[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2013, 43(3):669-674.
- [2] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[J].中国环保产业,2014(5):10-11.
Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. National soil pollution status survey bulletin[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2014(5):10-11.
- [3] 骆永明.中国土壤环境污染态势及预防、控制和修复策略[J].环境污染与防治,2009,31(12):27-31.
LUO Yong-ming. Soil environmental pollution situation and prevention, control and remediation strategies in China[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31(12):27-31.
- [4] 彭华,田发祥,魏维,等.不同生育期施用硅肥对水稻吸收积累镉硅的影响[J].农业环境科学学报,2017,36(6):1027-1033.
PENG Hua, TIAN Fa-xiang, WEI Wei, et al. Effects of silicon fertilizer application on the cadmium and silicon content of rice at different growth stages[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6):1027-1033.
- [5] 周莉,郑向群,丁永祯,等.农田镉砷污染防控与作物安全种植技术探讨[J].农业环境科学学报,2017,36(4):613-619.
ZHOU Li, ZHENG Xiang-qun, DING Yong-zhen, et al. Probes of prevention and control of farmland pollution by cadmium & arsenic and crop production safety[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4):613-619.
- [6] 王云昊.长株潭地区耕地土壤重金属污染现状和治理措施[J].南方农业,2018,12(26):174-175.
WANG Yun-hao. Status and control measures of heavy metal pollution in cultivated land in Changzhutan area[J]. *South China Agriculture*, 2018, 12(26):174-175.
- [7] 赵军,王述洋.我国农林生物质资源分布与利用潜力的研究[J].农机化研究,2008(6):231-233.
ZHAO Jun, WANG Shu-yang. Study on the distribution and utilization potential of agriculture and forestry biomass resources in China[J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research*, 2008(6):231-233.
- [8] 滕应,骆永明,李振高.污染土壤的微生物修复原理与技术进展[J].土壤,2007,39(4):497-502.
TENG Ying, LUO Yong-ming, LI Zhen-gao. Principles and technical progress of microbial remediation of contaminated soils[J]. *Soil*, 2007, 39(4):497-502.
- [9] 王林,徐应明,孙国红,等.海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J].生态环境学报,2012,21(2):314-320.
WANG Li, XU Ying-ming, SUN Guo-hong, et al. Passivation and remediation effects and mechanism of sepiolite and phosphate on cadmium-lead-contaminated paddy soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(2):314-320.
- [10] 于焕云,崔江虎,乔江涛,等.稻田镉砷污染阻控原理与技术应用[J].农业环境科学学报,2018,37(7):1418-1426.
YU Huan-yun, CUI Jiang-hu, QIAO Jiang-tao, et al. Principle and technique of arsenic and cadmium pollution control in paddy field[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7):1418-1426.
- [11] 李军,张玉龙,刘鸣达,等.辽宁省水稻土供硅能力及硅肥肥效的研究[J].土壤通报,2002,33(2):142-144.
LI Jun, ZHANG Yu-long, LIU Ming-da, et al. Study on silicon supplying capacity and silicon fertilizer efficiency of paddy soil in Liaoning Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33(2):142-144.
- [12] 陈喆,铁柏清,雷鸣,等.施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究[J].环境科学,2014,35(7):2762-2770.
CHEN Zhe, TIE Bai-qing, LEI Ming, et al. Study on the cadmium barrier potential of rice by silicon application method[J]. *Environment Science*, 2014, 35(7):2762-2770.
- [13] 孙丽娟,彭程,段德超,等.硫对土壤重金属形态转化及植物有效性的影响研究进展[J].应用生态学报,2014,25(7):2141-2148.
SUN Li-juan, PENG Cheng, DUAN De-chao, et al. Influence of sulfur on the speciation transformation and phyto-availability of heavy metals in soil: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2014, 25(7):2141-2148.
- [14] 李彦,张峰举,陈昌和,等.脱硫石膏改良碱性土壤对土壤重金属环境的影响[J].中国农业科技导报,2010,12(6):86-89.
LI Yan, ZHANG Feng-ju, CHEN Chang-he, et al. Environmental impact on alkali soil amelioration using FGD gypsum[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2010, 12(6):86-89.
- [15] 童泽军,李取生,周永胜.烟气脱硫石膏对滩涂围垦土壤重金属解吸及残留形态的影响[J].生态环境学报,2009,18(6):2172-2176.
TONG Ze-jun, LI Qu-sheng, ZHOU Yong-sheng. Effects of desulfurized gypsum on heavy metal desorption and speciations in tidal flat reclaimed soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(6):2172-2176.
- [16] 张朝阳,彭平安,宋建中,等.改进BCR法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态[J].生态环境学报,2012,21(11):1881-1884.
ZHANG Chao-yang, PENG Ping-an, SONG Jian-zhong, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11):1881-1884.
- [17] Kim M J, Kim T. Extraction of arsenic and heavy metals from contaminated mine tailings by soil washing[J]. *Journal of Soil Contamination*, 2011, 20(6):631-648.
- [18] Yu H Y, Liu C P, Zhu J S, et al. Cadmium availability in rice paddy

- fields from a mining area: The effects of soil properties highlighting iron fractions and pH value[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 209(1):38-45.
- [19] Renock D, Voorhis J. Electrochemical investigation of arsenic redox processes on pyrite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7):3733-3741.
- [20] Pang S C, Chin S F, Anderson M A. Redox equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of pH and redox potential[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 311(1):94-101.
- [21] 张 森, 叶长城, 喻 理, 等. 矿物硅肥与微生物菌剂对水稻吸收积累镉的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(4):627-633.
ZHANG Miao, YE Chang-cheng, YU Li, et al. Effects of mineral silicon fertilizer and microbial agent on uptake and accumulation of cadmium by rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4):627-633.
- [22] Liang Y C, Wong J, Wei L. Silicon-mediated enhancement of cadmium tolerance in maize (*Zea mays* L.) grown in cadmium contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(4):475-483.
- [23] Guo L, Chen A T, He N, et al. Exogenous silicon alleviates cadmium toxicity in rice seedlings in relation to Cd distribution and ultrastructure changes[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(4):1691-1700.
- [24] Zhang P B, Liu Y Q, Bocharnikova E A, et al. Effect of amorphous silicon dioxide on cadmium behavior in the soil-rice plant system[J]. *Moscow University Soil Science Bulletin*, 2018, 73(1):34-38.
- [25] Yu H Y, Ding X B, Li F B, et al. The availabilities of arsenic and cadmium in rice paddy fields from a mining area: The role of soil extractable and plant silicon[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 215:258-265.
- [26] Wu Y H, Yang J L, Tang J, et al. The remediation of extremely acidic and moderate pH soil leachates containing Cu(II) and Cd(II) by native periphytic biofilm[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 162:846-855.
- [27] 王 刚, 孙育强, 杜立宇, 等. 石灰与生物炭配施对不同浓度镉污染土壤修复[J]. *水土保持学报*, 2018, 32(6):379-383.
WANG Gang, SUN Yu-qiang, DU Li-yu, et al. Study on remediation of Cd-contaminated soils with different concentrations of lime and biochar[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, 32(6):379-383.
- [28] 纪雄辉, 梁永超, 鲁艳红, 等. 污染稻田水分管理对水稻吸收积累镉的影响及其作用机理[J]. *生态学报*, 2006, 27(9):3930-3939.
JI Xiong-hui, LIANG Yong-chao, LU Yan-hong, et al. The effect of water management on the mechanism and rate of uptake and accumulation of cadmium by rice growing in polluted paddy soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 27(9):3930-3939.
- [29] 崔晓丹, 王玉军, 周东美, 等. 水分管理对污染土壤中砷镉形态及有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(9):1665-1673.
CUI Xiao-dan, WANG Yu-jun, ZHOU Dong-mei, et al. Influence of wetting-drying and flooding water managements on forms and availability of arsenic and antimony in polluted soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9):1665-1673.
- [30] 张 燕, 铁柏清, 刘孝利, 等. 玉米秸秆生物炭对稻田土壤砷、镉形态的影响[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(2):715-721.
ZHANG Yan, TIE Bai-qing, LIU Xiao-li, et al. Effects of waterlogging and application of bio-carbon from corn stalks on the physico-chemical properties and the forms of arsenic and cadmium in arsenic and cadmium-contaminated soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(2):715-721.