农业环境科学学报
JOURNAL OF AGRO-ENVIRONMENT SCIENCE
中文核心期刊/CSCD
请通过网上投稿系统投稿
网址：http://www.aes.org.cn

热改性坡缕石对土壤Cd污染的钝化修复研究

陶玲， 管天成， 刘瑞珍， 何静， 尚倩倩， 任珺

引用本文:
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.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1115

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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, 王宏镔
农业环境科学学报. 2015(3): 438-448 https://doi.org/10.11654/jaes.2015.03.005

柱淋滤-巯基改性坡缕石钝化组合对弱碱性土壤镉铅污染控制效应
王雅乐, 徐应明, 彭云英, 赵立杰, 秦旭, 黄青青
农业环境科学学报. 2020, 39(1): 78-86 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0941

巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染的快速钝化修复效应
何丽质, 徐应明, 宋常志, 吴义茜, 黄青青, 梁学峰
农业环境科学学报. 2021, 40(2): 319-328 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1060

坡缕石钝化与喷施叶面硅肥联合对水稻吸收累积镉效应影响研究
徐奕, 李剑睿, 黄青青, 梁学峰, 彭亮, 徐应明
农业环境科学学报. 2016, 35(9): 1633-1641 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0838

钝化剂对土壤性质及镉生物有效性的影响研究
武晓微, 翟文珺, 高超, 荣飒爽, 郭小彪, 赵会薇, 刘微
农业环境科学学报. 2021, 40(3): 562-569 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0826

关注微信公众号，获得更多资讯信息

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 Ling, GUAN Tian-cheng, LIU Rui-zhen, et al. Stabilization remediation of cadmium contaminated soil by using heat-modified palygorskite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(4): 782-790.

开放科学OSID

热改性坡缕石对土壤Cd污染的钝化修复研究

陶玲[1,2,3], 管天成[1], 刘瑞珍[4], 何静[1], 尚倩倩[1], 任珺[1,2,3*]

(1.兰州交通大学环境与市政工程学院环境生态研究所, 兰州 730070; 2.甘肃瀚兴环保科技有限公司, 兰州 730070; 3.甘肃省黄河水环境重点实验室, 兰州 730070; 4.山东省烟台市森林资源监测保护服务中心, 山东 烟台 264000)

摘　要: 为探讨不同热解温度下的坡缕石对土壤中重金属Cd的钝化效果,将坡缕石颗粒分别在250、300、350、400、450 ℃条件下热解2.5 h,将其施用于重金属Cd污染土壤中,进行钝化试验和盆栽试验来判断对Cd污染土壤的钝化效果。结果表明:添加不同温度的热改性坡缕石均不同程度地提高了土壤pH、EC和CEC,使DTPA和TCLP提取态Cd含量显著降低,在添加350 ℃的热改性坡缕石钝化土壤时,两种提取态Cd含量降幅最大,分别为39.7%和32.6%。添加350 ℃的热改性坡缕石可以促进Cd由活性高的酸溶态向活性低的残渣态转化,从而有效降低Cd的迁移能力。添加热改性坡缕石有助于玉米植株的生长,与对照相比,玉米植株的根长、株高、鲜质量和干质量都有显著的增高,同时Cd从土壤到地上部分的富集和地下部分到地上部分的转运有了明显的降低。因此,热改性坡缕石可作为钝化修复重金属污染土壤的环保材料。

关键词: 坡缕石;热改性;钝化;镉(Cd);土壤
中图分类号: X53　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1672-2043(2021)04-0782-09　　doi:10.11654/jaes.2020-1115

Stabilization remediation of cadmium contaminated soil by using heat-modified palygorskite

TAO Ling[1,2,3], GUAN Tian-cheng[1], LIU Rui-zhen[4], HE Jing[1], SHANG Qian-qian[1], REN Jun[1,2,3*]

(1.Institute of Environmental Ecology, School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Gansu Hanxing Environmental Protection Co., Ltd., Lanzhou 730070, China; 3. Key Laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou 730070, China; 4.Service Center of Yantai Forest Resources Monitoring and Protection Center, Shandong Province, Yantai 264000, China)

Abstract: In order to investigate the stabilization effect of palygorskite at different pyrolysis temperatures on cadmium (Cd) in soil, palygorskite particles were pyrolyzed at 250, 300, 350, 400 ℃, and 450 ℃ for 2.5 h. The stabilization effect of Cd contaminated soil was evaluated by a stabilization experiment and pot experiment. The results showed that the pH, electrical conductivity, and cation exchange capacity of the soil were increased by adding palygorskite at different temperatures, and the concentration of extractable Cd in DTPA and TCLP decreased significantly, When the heat-modified palygorskite at 350 ℃ was added to stabilize the soil, the concentration of Cd in the two extraction states decreased the most, by 39.7% and 32.6%, respectively. The addition of 350 ℃ heat-modified palygorskite could promote the transformation of Cd from an acid soluble state with high activity to a residual state with low activity, thus effectively reducing the mobility of Cd. Palygorskite enhanced the growth of corn plants. Compared with the control, the root length, plant height, fresh weight, and dry weight of corn plants significantly increased, and the accumulation of Cd from soil to aboveground parts and the transportation of Cd from underground to aboveground parts were significantly reduced. Therefore, heat-modified palygorskite can be used as an environmental protection material for the stabilization and remediation of heavy metal contaminated soil.

Keywords: palygorskite; heat-modified; stabilization; cadmium(Cd); soil

收稿日期: 2020-09-23　　**录用日期:** 2020-12-21

作者简介: 陶玲(1970—),女,甘肃白银人,博士,教授,从事污染环境生态修复理论与技术研究。E-mail:taoling@mail.lzjtu.cn
***通信作者:** 任珺　E-mail:renjun@mail.lzjtu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(51668034,31560234);兰州交通大学大学生创新创业项目(2020064,2020069)
Project supported: The National Natural Science Foundation of China(51668034, 31560234); Lanzhou Jiaotong University Student Innovation and Entrepreneurship Project(2020064,2020069)

近年来，随着工农业的快速发展，尤其是工业废水不达标排放和污水灌溉，以及农药肥料等大量施用，使农田土壤重金属污染日益严重[1]，其中Cd污染较为突出。Cd是生物毒性最强的一种重金属元素，在环境中比较活泼，易迁移，更容易通过食物链危及人类身体健康[2]。同时，土壤被Cd污染后，导致农作物产量和农产品质量降低[3-5]。因此，对于较为突出的土壤Cd污染问题，需要研究和开发安全、有效的修复材料和技术，来降低土壤Cd含量和Cd的生物有效性，控制Cd的迁移性，以此保障人体健康和生态安全。目前，土壤重金属污染治理和修复技术主要有物理技术、化学技术、生物技术、农艺措施等，这些修复技术都有各自的优势和应用价值[6]。

化学钝化修复技术是通过改变重金属在土壤中的存在形式，降低重金属的迁移性和生物有效性，减少重金属的潜在生态风险[7-9]，因其操作简单、投入成本低、适用范围广等优点而被广泛应用在实际污染土壤处理中。用于重金属污染土壤修复的钝化剂主要有无机类（石灰、膨润土、金属氧化物、磷矿粉等）、有机类（农家肥、草炭以及作物秸秆等）、有机－无机类（污泥、堆肥等）[10-11]。在实际应用中，各钝化剂对重金属的钝化机理不同，需结合土壤类型、污染情况以及钝化材料的本身性质综合考虑。

坡缕石是一种层链状结构的含水镁铝硅酸盐矿物，属于2∶1型的层状矿物，具有比表面积大、吸附性强、偏碱性等特征，作为钝化材料被大量应用[12]。但是天然坡缕石含有许多的结晶水和酸易溶物质，为了更好地发挥坡缕石的吸附性能，通常对坡缕石进行改性以去除杂质，增加比表面积和活性基团，使其比原矿更具有应用价值[13]。有研究者也曾用坡缕石原矿或改性的坡缕石做过重金属污染土壤的修复研究。如通过巯基改性坡缕石来抑制小麦中的Cd积累，结果显示，改性坡缕石有效降低了碱性土壤中生物有效态Cd含量[14]；采用生化黄腐酸为改性材料对坡缕石进行改性，来探讨土壤中Cd的生物有效性，研究表明，坡缕石和改性坡缕石材料均可显著降低生菜体内Cd含量，且改性坡缕石效果优于未改性坡缕石[15]。坡缕石经过高温焙烧后，其中的水分被蒸发掉，比表面积变大，其吸附中心被活化，使坡缕石有更好的吸附效果。本研究以坡缕石为原材料，对其进行不同温度的热改性，通过钝化实验研究添加热改性坡缕石对Cd污染土壤理化性质、Cd的生物有效性和Cd的化学形态的影响，通过盆栽实验探讨添加热改性坡缕石对植物生长状况的影响，为Cd污染土壤修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 污染土壤

水稻土样取自黑龙江省齐齐哈尔市依安县新兴镇西发村一块种植5年以上的农业用地的表层土壤。筛选出较大的石子和动植物残体等杂物。土壤类型为黑土，理化性质如下：pH为7.5，EC为162.3 μS·cm^{-1}，CEC为15.51 cmol·L^{-1}，总Cd含量为0.30 mg·kg^{-1}。原始水稻土经自然风干后再进行人工Cd污染土壤的制备，用量筒量取1 L 3.33×10^{-3} mol·L^{-1} $CdCl_2$溶液将其倒入装有1.5 kg原始土样的花盆中，并充分搅拌混匀，得到2.0 mg·kg^{-1}的Cd模拟污染水稻土土样。

1.2 热改性坡缕石的制备

坡缕石原矿产自甘肃省临泽县板桥镇，由甘肃瀚兴环保科技有限公司提供。坡缕石的主要矿物含量为坡缕石29.7%、石英21.8%、海泡石4.9%、长石14.6%、白云石6.3%、绿泥石4.8%、石膏5.1%、蒙脱石5.3%、方解石3.2%、云母4.2%[16]。将坡缕石破碎、分筛，制备100目的颗粒。分别在250、300、350、400、450 ℃下热改性2.5 h，制得5种热改性坡缕石钝化材料，分别记为RP250、RP300、RP350、RP400和RP450。

1.3 钝化实验

将5种坡缕石钝化材料按照30.0 g·kg^{-1}的添加量，加入1.5 kg重金属污染土样中，充分搅拌混合，对照是未添加热改性坡缕石的重金属污染土样，加去离子水保持70%的田间持水量钝化60 d，之后测定土样理化性质、DTPA-Cd含量、TCLP-Cd含量和Cd的酸溶态、还原态、氧化态、残渣态含量，每个处理重复3次。

1.4 盆栽实验

钝化60 d后，在25 ℃的条件下，以玉米为供试植物，将玉米种子均匀播种在盛有重金属污染土样的花盆（直径20 cm）中，每份土样播种10粒种子，播种深度2 cm，播种后保持土壤湿润。在出苗10 d左右进行间苗，每份土样均匀保留3株长势最好的幼苗。继续生长30 d后，取出全部植株。

1.5 分析测定方法

分别使用pH计和电导率仪在土壤/无CO_2蒸馏水中（分别为1∶2.5和1∶5）测定pH和电导率（EC）。醋酸铵法检测阳离子交换量（CEC）[17-18]。土壤提取态Cd经DTPA提取剂在25 ℃振荡浸提2 h后，4 000 r·

min^{-1}离心10 min，上清液经0.45 μm的微孔滤膜过滤后，用火焰原子吸收分光光度计测定浸提液中重金属Cd的含量。TCLP毒性浸出量用美国环保署推荐的固体废弃物毒性浸出方法，用火焰原子吸收分光光度计进行测定重金属Cd的含量。Cd的酸溶态、还原态、氧化态和残渣态4种形态采用BCR连续提取法[19]测定。采用JSM-6701F型扫描电镜对热改性坡缕石的微观形态进行表征，采用X射线衍射仪对热改性坡缕石进行晶体结构分析。

取出全部植株，测定每株玉米植株株高。用去离子水清洗3次，然后用滤纸吸干水分，将玉米植株分为地上部分和地下部分，分别测得地上部分与地下部分鲜质量；再将地上部分和地下部分在105 ℃下杀青0.5 h，于80 ℃下烘干至恒质量，分别测定地上部分与地下部分生物体干质量。使用四酸（盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸）进行消解，使用火焰原子吸收分光光度计测定植物各部位Cd含量。

1.6 数据处理

所得数据采用Microsoft Excel 2016进行整理，并用Statistica 7.0统计分析软件进行分析，Origin 2017制图。用公式（1）和公式（2）计算重金属在植物体内的转运系数（Translocation factor，TF）和富集系数（Biological concentration factor，BCF）。

$$TF=\frac{植物茎叶中重金属含量}{植物根中重金属含量}\times 100\% \quad (1)$$

$$BCF=\frac{植物地上部分重金属含量}{土壤中重金属含量}\times 100\% \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 热改性坡缕石的SEM和XRD分析

由扫描电镜可以看出（图1），原矿结构密实，几乎看不到棒状结构存在，孔道少，250、300、350 ℃热改性的坡缕石棒状结构增多，孔道变宽，400 ℃热改性的坡缕石表面变得粗糙，孔道变宽，接触表面积变大，450 ℃热改性的坡缕石棒状结构、孔道明显减少，整个结构聚集在一起。坡缕石主要以晶束团聚体结构形式存在，且晶束团聚体的表面存在明显的棒状结构。热改性使得坡缕石中的表面吸附水、沸石水、结晶水脱水而使改性后的坡缕石结构更加疏松且排列无序，晶束团聚体之间间隙增加，孔道更为宽大，增加了坡缕石的吸附能力。

坡缕石主要由坡缕石、石英、白云石、白云母、绿泥石、长石等矿物质组成。经过热改性后，坡缕石特征峰没有发生明显的变化，只是部分特征峰强度发生改变，说明坡缕石晶相结构并未发生改变，改性并没有破坏坡缕石的结构（图2）。

2.2 热改性坡缕石对土壤理化性质的影响

与未添加热改性坡缕石的对照土壤相比，热改性坡缕石的添加均提高了土壤pH，添加热改性坡缕石RP250和RP400后土壤pH之间的差异不显著，添加热改性坡缕石RP300、RP350和RP450后土壤pH之间的差异显著。在添加热改性坡缕石RP350后土壤pH最高（表1），显著高于对照0.74个单位。与对照相

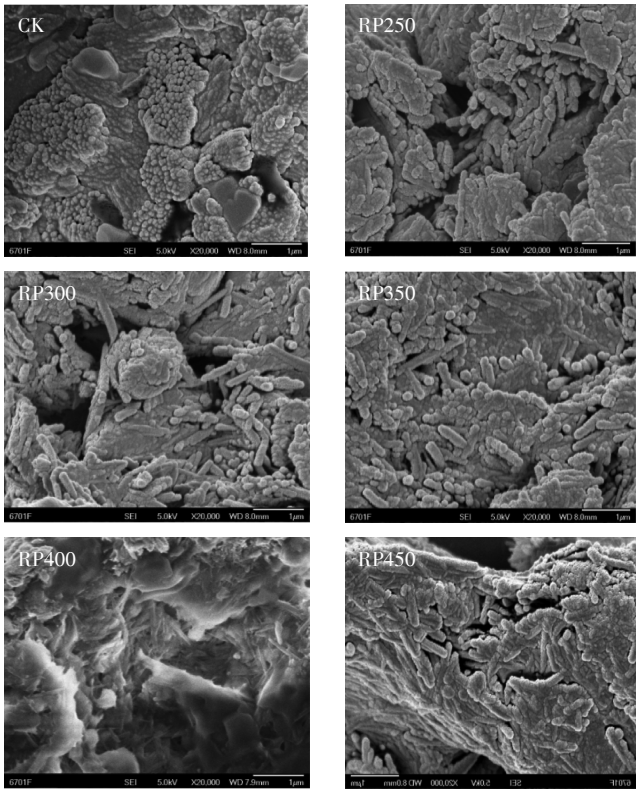


图1 热改性坡缕石的SEM图像

Figure 1 SEM image of heat-modified palygorskite

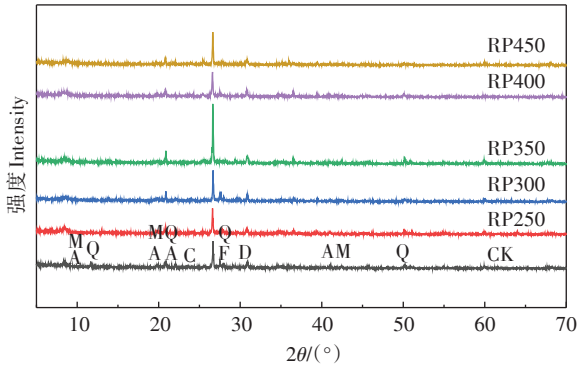


图2 热改性坡缕石的X射线衍射图谱

Figure 2 X-ray diffraction patterns of heat-modified palygorskite

比，添加热改性坡缕石后土壤EC之间差异显著，且显著高于对照处理的土壤EC。添加5种热改性坡缕石后土壤EC之间没有显著差异。与对照相比，添加热改性坡缕石后土壤CEC之间差异显著，且显著高于对照处理的土壤CEC，在5种钝化材料之间，添加热改性坡缕石RP300和RP350、RP400后土壤CEC之间差异不显著，和添加热改性坡缕石RP250、RP450后土壤CEC之间差异显著。

表1 热改性坡缕石对Cd污染水稻土理化性质的影响

Table 1 Effect of heat-modified palygorskite on physicochemical properties of Cd contaminated paddy soil

处理Treatments	pH	EC/(μS·cm^{-1})	CEC/(cmol·L^{-1})
CK	7.81±0.05c	456±7b	16.31±0.08d
RP250	7.88±0.05c	464±11a	16.45±0.06c
RP300	8.20±0.08b	481±17a	16.61±0.07a
RP350	8.55±0.08a	471±15a	16.55±0.07abc
RP400	7.87±0.10c	466±14a	16.57±0.06ab
RP450	7.16±0.09d	477±7a	16.48±0.03bc
*F*值	54.715***	1.603	8.967***

注：同列不同小写字母表示处理之间差异显著（$P<0.05$）。*F*值后的*表示在0.05水平上差异显著，**表示在0.01水平上差异显著，***表示在0.001水平上差异显著。下同。

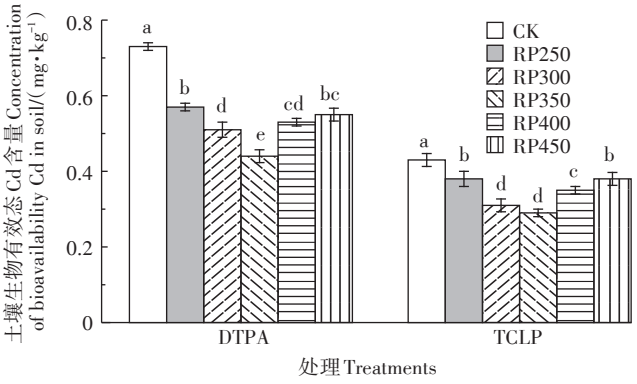
Note: The different lowercase letters in the same column indicate significant differences among treatments ($P<0.05$). *F* value, *indicates a significant difference at the 0.05 level, ** indicates a significant difference at the 0.01 level, *** indicates a significant difference at the 0.001 level. The same below.

2.3 Cd的提取态和化学形态

对农田土壤来说，农作物对重金属的吸收情况直接关系到农产品的质量，评价方法的选择更倾向于评价植物可给性，DTPA通常提取的是重金属水溶态、交换态、有机结合态的总和，还包括部分氧化物和次生黏土矿物结合的重金属，由于它们和植物生长最为密切，可以代表重金属的生物有效性。

与对照处理组相比，添加不同热改性坡缕石能显著降低DTPA提取态Cd含量（图3），其中添加热改性坡缕石RP350后，DTPA提取态Cd含量降低效果最佳，与添加其他热改性坡缕石后相比差异显著。

TCLP毒性浸出试验是评价土壤中重金属和一些有机污染物质可迁移性的重要方法，同时也是评判土壤修复效果的重要指标。与对照处理组相比，添加不同热改性坡缕石能显著降低TCLP提取态Cd含量，其中添加热改性坡缕石RP350钝化土壤后，TCLP提取态Cd含量降低效果最佳，此外，除了添加热改性坡缕石RP300和RP350后对TCLP提取态Cd含量之间差异不显著外，添加其他不同热改性坡缕石对TCLP提取态Cd含量之间存在明显差异，加入热改性坡缕石钝化土壤明显优于不添加（图3）。



柱上不同小写字母表示处理间差异显著（$P<0.05$）。下同

Different letters on the column indicate significant differences among different treatments ($P<0.05$). The same below

图3 热改性坡缕石对Cd污染水稻土生物有效态Cd含量的影响

Figure 3 Effect of heat-modified palygorskite on bioavailability Cd content in Cd contaminated paddy soil

土壤中重金属的形态决定了它对生态环境的危害程度，其中酸溶态活性最强，起主要的危害作用，残渣态最弱，因此可以用形态分级方法来评价重金属污染土壤的钝化效果。添加热改性坡缕石后4种形态的含量较对照处理组相比存在显著差异。未添加热改性坡缕石处理中Cd主要以酸溶态存在，氧化态含量最低。酸溶态和还原态含量在添加热改性坡缕石RP350后最少，氧化态含量较对照处理组有明显增加，残渣态在添加热改性坡缕石RP350后含量最多（图4）。整体来看，经过添加热改性坡缕石后，酸溶态和还原态含量减少，氧化态和残渣态含量增加。氧化态和残渣态含量越高，说明土壤钝化效果越好，被植物吸收的越少（表2）。

2.4 Cd富集量及植物生长

在玉米植株生长40 d后，未添加热改性坡缕石的土壤中重金属Cd的富集量显著高于添加热改性坡缕石土壤中的Cd富集量，添加不同的热改性坡缕石对Cd富集量的影响之间差异显著（图5）。其中地上部分的重金属含量明显比地下部分的重金属含量少，表明Cd更多地富集在玉米植株的根部。玉米植株地上、地下部分重金属富集量最小是在加入热改性坡缕石RP350后，地上部分Cd的富集量最低为0.305 mg·kg^{-1}，较对照降低了48.22%，地下部分Cd富集量最少为0.543 mg·kg^{-1}，较对照降低了33.29%，说明添加热

表2 热改性坡缕石钝化Cd污染水稻土中Cd的形态含量(mg·kg^{-1})

Figure 2 Speciation content of Cd in Cd contaminated paddy soil stabilized by heat-modified palygorskite(mg·kg^{-1})

处理 Treatments	酸溶态 Exchangeable	还原态 Reducible	氧化态 Oxidizable	残渣态 Residual
CK	1.000±0.001a	0.502±0.001a	0.265±0.001b	0.532±0.001b
RP250	0.687±0.133b	0.285±0.097b	0.430±0.062a	0.898±0.169a
RP300	0.596±0.163b	0.241±0.032b	0.495±0.126a	0.967±0.069a
RP350	0.552±0.101b	0.236±0.029b	0.519±0.093a	0.993±0.039a
RP400	0.632±0.032b	0.252±0.002b	0.469±0.013a	0.948±0.017a
RP450	0.640±0.070b	0.260±0.037b	0.476±0.068a	0.924±0.040a
*F*值	7.729**	14.912**	4.572*	14.551***

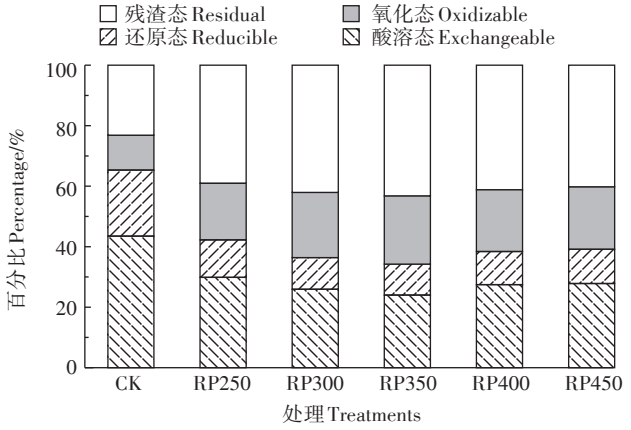


图4 热改性坡缕石钝化Cd污染水稻土中Cd的形态分布

Figure 4 Speciation of Cd in Cd contaminated paddy soil stabilized by heat-modified palygorskite

改性坡缕石可以减少玉米植株吸收土壤中的Cd,从而降低玉米植株体内的Cd含量。

在玉米植株生长40 d后,添加热改性坡缕石能明显降低玉米植株体内Cd转运系数(表3),添加不同热改性坡缕石对Cd的转运系数的影响之间存在显著差异。在添加热改性坡缕石RP350后,Cd转运系数降到最小,后有略微的增加。由此表明,施用热改性坡缕石能减少玉米植株对Cd的吸收,并降低玉米植株的转运系数以限制玉米植株吸收的Cd由地下部转移到地上部,从而减轻玉米植株地上部的Cd毒害,可能会降低可食用部分的Cd含量。

转运系数小于1,说明植物对重金属主要富集在地下部分,重金属被根吸收容易,迁移较难。玉米植株Cd生物富集系数最高的是对照(表3),在Cd污染的土壤中添加热改性坡缕石后,玉米植株的生物富集系数明显降低,添加不同热改性坡缕石对Cd富集系数的影响之间存在显著差异。在添加热改性坡缕石RP350钝化土壤后,Cd富集系数降到最低,后轻微增加,且仍低于不添加热改性坡缕石的对照组。说明添加热改性坡缕石能显著降低玉米植株对Cd的吸收,缓解Cd毒害。

在玉米植株生长40 d后,添加不同温度的热改性坡缕石对玉米植株根长和株高有显著影响(图6),都显著高于对照处理组,添加热改性坡缕石RP250、RP300、RP350、RP400、RP450比对照组的根长分别提高了12.9%、33.5%、39.9%、22.8%、19.2%;株高分别提高了11.9%、19.6%、21.2%、15.5%、12.6%。添加热改性坡缕石RP350后,玉米植株的根长和株高达到最大,显著高于其他处理。表明施入热改性坡缕石可以缓解Cd胁迫对玉米植株株高和根长的抑制作用。

在玉米植株生长40 d后,未添加热改性坡缕石玉米植株地上、地下部分鲜质量受到抑制,明显低于添加热改性坡缕石处理(图7A)。添加热改性坡缕石后玉米植株地上、地下部分鲜质量较对照组存在显著差

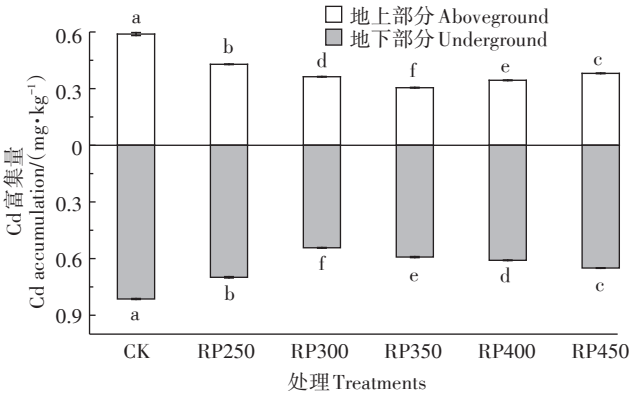


图5 热改性坡缕石对玉米植株地上和地下部分Cd富集量的影响

Figure 5 Effect of heat-modified palygorskite on Cd accumulation in aboveground and underground parts in corn plants

表3 热改性坡缕石对Cd在玉米植株中富集转运的影响

Table 3 Effect of heat-modified palygorskite on accumulation and transformation factors of Cd in corn plants

处理 Treatments	转运系数 Transformation factors	地上富集系数 Aboveground accumulation factor
CK	0.724±0.007a	0.256±0.003a
RP250	0.613±0.001c	0.186±0.001b
RP300	0.669±0.001b	0.156±0.001d
RP350	0.515±0.005f	0.133±0.001f
RP400	0.565±0.005e	0.150±0.001e
RP450	0.587±0.003d	0.166±0.001c
*F*值	920.971***	2 311.382***

异。添加热改性坡缕石RP300、RP350后的玉米植株地上部分鲜质量没有显著差异，但显著高于其他处理，添加热改性坡缕石RP350后的地上部分鲜质量最高，较对照处理组提高了59.5%；添加热改性坡缕石RP350后的地下部分鲜质量最高，显著高于其他处理，较对照组提高了58.2%。

在玉米植株生长40 d后，添加热改性坡缕石能够提高玉米植株地上、地下部分干质量（图7B）。添加RP250、RP300、RP350、RP400、RP4505热改性坡缕石较对照组的玉米植株地上部分干质量分别提高了26.6%、26.1%、45.1%、28.3%、23.4%，添加热改性坡缕石RP250、RP300、RP400、RP450后的地上部干质量没有明显差异，但显著低于添加热改性坡缕石RP350后的地上部分干质量。添加热改性坡缕石RP350后的玉米植株地下干质量显著高于对照组，较对照组提高了45.1%，其他热改性坡缕石钝化土壤后的玉米植株地下干质量高于对照组，但没有显著差异。

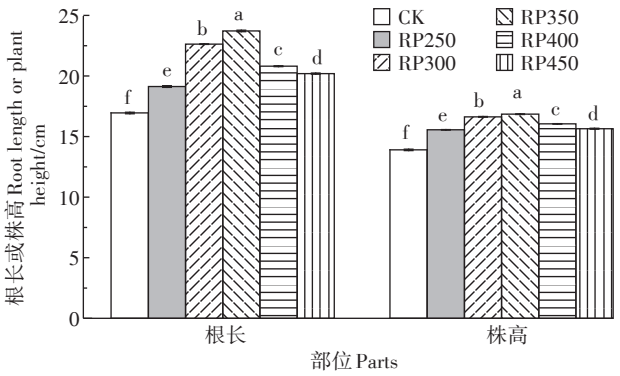


图6 热改性坡缕石对玉米植株根长和株高的影响

Figure 6 Effect of heat-modified palygorskite on root length and plant height in corn plants

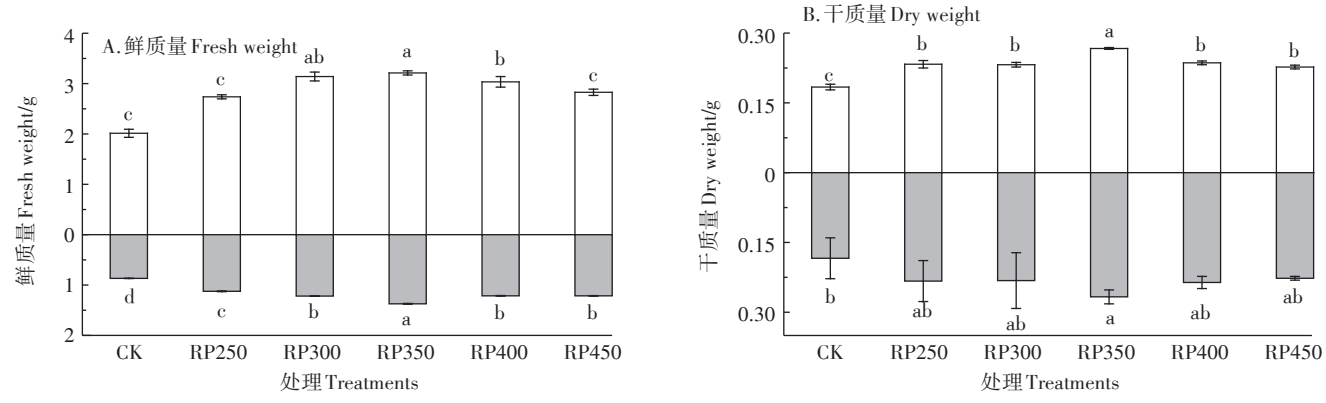


图7 热改性坡缕石对玉米植株地上部分和地下部分鲜质量、干质量的影响

Figure 7 Effect of heat-modified palygorskite on fresh and dry weight of aboveground and underground parts of corn plants

2.5 相关性分析

土壤的pH和两种提取态Cd呈极显著负相关关系，和Cd 4种化学形态没有显著性相关关系（表4）。EC和有效态Cd、Cd的4种化学形态没有显著性相关关系。CEC和两种提取态Cd、酸溶态Cd、还原态Cd呈极显著负相关关系，和氧化态Cd、残渣态Cd呈极显著正相关关系。Cd富集量和两种提取态Cd、酸溶态Cd、还原态Cd呈极显著正相关关系，和氧化态Cd、残渣态Cd呈极显著负相关关系。玉米植株的根长、株高、鲜质量、干质量和有效态Cd、酸溶态Cd、还原态Cd呈极显著负相关关系，和氧化态Cd、残渣态Cd呈显著正相关关系。

3 讨论

土壤pH是影响重金属各种提取形态含量及迁移转化的重要因素之一[20]。在Cd污染土壤中添加热改性坡缕石钝化剂使土壤pH先升高后降低，这种变化可能是由黏土矿物本身的性质决定的。大量研究表明，坡缕石不仅含有SiO_2、MgO、Al_2O_3、H_2O，还含有少量的Fe_2O_3、CaO、K_2O、MnO等氧化物，其材料自身呈碱性且含有羟基等基团，添加到土壤后能够调节土壤的酸碱环境，进而使土壤pH升高[21-22]；也可能是因为升高温度后坡缕石中的碳酸盐类矿物分解，生成的氧化物与水反应生成氢氧化物，使得pH升高[23]。

向土壤中添加热改性坡缕石后，土壤CEC增大，这可能是由于坡缕石自身具有高CEC含量，使土壤CEC升高。另外，坡缕石具有很强的吸附性能和黏性，能够吸收更多的矿物元素，同时，其存在的自由颗粒也易与土壤胶体中颗粒反应形成有机-无机复合体以及土壤团聚体，从而使土壤CEC含量升高[24]。

表4 土壤提取态Cd含量、Cd形态与土壤理化性质、玉米植株生长、Cd富集情况之间的相关性

Table 4 Correlation variance analysis between extraction states Cd, speciation of Cd and physicochemical properties of soil, growth and accumulation of corn plants

指标 Items	Cd-DTPA	Cd-TCLP	酸溶态 Exchangeable	还原态 Reducible	氧化态 Oxidizable	残渣态 Residual
pH	−0.629**	−0.774**	−0.451	−0.364	0.439	0.397
EC	−0.412	−0.375	−0.213	−0.342	0.170	0.310
CEC	−0.800**	−0.730**	−0.719**	−0.707**	0.691**	0.712**
地上Cd富集量 Aboveground Cd	0.970**	0.840**	0.857**	0.892**	−0.795**	−0.897**
地下Cd富集量 Underground Cd	0.897**	0.874**	0.803**	0.837**	−0.751**	−0.838**
根长 Root length	−0.959**	−0.955**	−0.817**	−0.822**	0.757**	0.839**
株高 Plant height	−0.974**	−0.908**	−0.854**	−0.877**	0.797**	0.884**
鲜质量 Fresh weight	−0.975**	−0.879**	−0.867**	−0.894**	0.806**	0.901**
干质量 Dry weight	−0.809**	−0.751**	−0.661**	−0.740**	0.574*	0.747**

注:*表示相关系数达到显著水平(P<0.05),**表示相关系数达到极显著水平(P<0.01)。

Note: * indicates that the correlation coefficient reaches the significant level (P<0.05), and ** indicates that the correlation coefficient reaches the extremely significant level (P<0.01).

添加热改性坡缕石后,两种提取态Cd含量有显著的降低趋势,高温煅烧能去除坡缕石中的吸附水、沸石水、部分结晶水以及八面体中的结构水,造成晶格内部和沸石孔道中断键,增加活性中心,使其杂乱堆积的针棒状团变得疏松多孔,增加孔隙容积和比表面积[25],将土壤中的可溶性重金属元素紧紧地吸附在其表面或进入其层间结构。同时,土壤pH值升高,不仅可显著降低土壤中Cd^{2+}的活性,还可促进土壤胶体对Cd的吸附作用,有利于生成$CdCO_3$和$Cd(OH)_2$沉淀,有效降低了重金属Cd的生物有效性和可迁移性,抑制植物对Cd的吸收[24]。此外,其他研究者[26-28]研究发现,施用沸石增加了土壤pH和CEC,进而改变土壤的导水率和渗透系数,使土壤对Cd的固定吸附作用加强,进而降低Cd在土壤中的迁移性。

添加热改性坡缕石后重金属的形态较未添加热改性坡缕石发生了显著变化,这可能是钝化剂与土壤中重金属发生了沉淀、络合和吸附等物理化学反应,改变了重金属在土壤中的化学形态,将活性高的酸溶态和还原态转变为活性低的氧化态和残渣态[29],从而使重金属稳定地钝化在土壤中,不易被植物吸收。施加热改性坡缕石使得重金属的酸溶态向还原态、氧化态、残渣态转化,具体可能是以下几个原因造成的:一是添加坡缕石会提高土壤的pH、CEC,增加了土壤胶体表面的负电荷,被吸附的Cd稳定性增强;二是坡缕石本身具有较大的比表面积,为Cd提供吸附位点;三是Cd^{2+}与坡缕石形成络合物。这与高瑞丽等[30]、Xu等[31]和闫家普等[32]的研究结果相似,污染土壤中的Cd由活性较高的酸溶态向活性较低的残渣态转化,钝化剂可显著降低酸溶态和还原态的含量,增加氧化态和残渣态的含量。

添加热改性坡缕石后玉米植株的生长状况有了明显的改善,生物量增加,由此产生的稀释作用减少了玉米植株体内的Cd富集量,这与杨文弢等[33]、许剑臣等[34]和任静华等[35]的研究结果相符。主要是因为添加坡缕石对土壤中的Cd有一定的钝化作用,将部分生物有效态Cd转化为生物难以利用的Cd形态,从而降低Cd对玉米的毒害作用,促进了玉米植株对养分的吸收,从而增加产量。

总体来说,添加RP350热改性坡缕石钝化效果最佳。随着改性温度升高,坡缕石的外表面的吸附水、孔道的吸附水和部分结晶水依次脱出。坡缕石中的有机质及部分矿物质分解,使原来杂乱堆积的针棒状纤维结构变得疏松多孔,增加了孔隙容积和比表面积,其吸附性能也极大增强[36]。当改性温度超过400 ℃时,因结晶水的大量脱出,破坏了坡缕石的主体结构,导致一些孔道的坍塌,微孔堵塞,其比表面积降低,钝化效果变差。

4 结论

(1)添加热改性坡缕石钝化土壤后能显著提高土壤pH、EC、CEC,降低土壤中Cd的DTPA和TCLP提取态含量,促使土壤中的Cd从活性高的酸溶态向活性低的残渣态转化,Cd的化学形态趋于稳定,重金属对植物的生物有效性降低。

(2)添加热改性坡缕石可以增加玉米植株的生物量,在添加350 ℃的热改性坡缕石钝化土壤后,玉米

植株的根长、株高、鲜质量和干质量都达到最大,同时降低了玉米植株对Cd的富集,对植物的毒害作用减弱。

(3)玉米植株的生长状况和提取态Cd、酸溶态Cd、还原态Cd呈极显著负相关关系,和氧化态Cd、残渣态Cd呈极显著正相关关系。在重金属污染地区,热改性坡缕石是一种性价比高、应用前景广阔的钝化材料。

参考文献:

[1] 林海, 靳晓娜, 董颖博, 等. 膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2019, 40(2):945-952. LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, et al. Effects of bentonite on chemical forms and bioavailability of heavy metals in different types of farmland soils[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(2):945-952.

[2] 杨雨中, 朱健, 肖媛媛, 等. Fe-Al改性硅藻土的制备及其对土壤Cd污染固定化效果[J]. 环境科学, 2018, 39(8):391-403. YANG Yu-zhong, ZHU Jian, XIAO Yuan-yuan, et al. Preparation of iron-aluminum modified diatomite and its immobilization in cadmium-polluted soil[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(8):391-403.

[3] Zhao Y H, Zhao L, Mei Y Y, et al. Release of nutrients and heavy metals from biochar-amended soil under environmentally relevant conditions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(3):2517-2527.

[4] 李红, 区杰泳, 颜增光, 等. 牛骨炭与伊/蒙黏土组配改良剂对土壤中Cd的钝化效果[J]. 环境科学研究, 2018, 31(4):725-731. LI Hong, OU Jie-yong, YAN Zeng-guang, et al. Immobilization of soil cadmium using combined amendments of illite/smectite clay with cattle bone char[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(4):725-731.

[5] Wang H, Wang X J, Li J, et al. Comparison of palygorskite and struvite supported palygorskite derived from phosphate recovery in wastewater for in-situ immobilization of Cu, Pb and Cd in contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 346:273-284.

[6] 杨辰. 我国农田土壤重金属污染修复及安全利用综述[J]. 现代农业科技, 2017(3):164-167. YANG Chen. Review on remediation and safety utilization of heavy metal pollution of farmland soil in China[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2017(3):164-167.

[7] 杜彩艳, 王攀磊, 杜建磊, 等. 生物炭、沸石与膨润土混施对玉米生长和吸收Cd、Pb、Zn的影响研究[J]. 生态环境学报, 2019, 28(1):190-198. DU Cai-yan, WANG Pan-lei, DU Jian-lei, et al. Influence of fixed addition of biochar, zeolite and bentonite on growth and Cd, Pb, Zn uptake by maize[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(1):190-198.

[8] Azin F, Masoud T, Mohsen S. Lead and zinc stabilization of soil using sewage sludge biochar: Optimization through response surface methodology[J]. *CLEAN-Soil Air Water*, 2018, 46(5):1700429.

[9] Phoungthong K, Zhang H, Shao L M, et al. Leaching characteristics and phytotoxic effects of sewage sludge biochar[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 20(4):2089-2099.

[10] 徐蒙蒙, 涂春艳, 黄河, 等. 淹水条件下蚕沙复配材料对酸性水稻土中镉铅钝化的影响[J]. 环境工程学报, 2018, 12(4):1182-1189. XU Meng-meng, TU Chun-yan, HUANG He, et al. Effect of silkworm excrement composites on passivation of cadmium and lead in acid paddy soil under flooded condition[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(4):1182-1189.

[11] 张静静, 赵永芹, 王菲菲, 等. 膨润土、褐煤及其混合添加对铅污染土壤钝化修复效应研究[J]. 生态环境学报, 2019, 28(2):395-402. ZHANG Jing-jing, ZHAO Yong-qin, WANG Fei-fei, et al. Immobilization and remediation of Pb contaminated soil treated with bentonite, lignite and their mixed addition[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(2):395-402.

[12] 任珺, 张文杰, 赵乾程, 等. 凹凸棒基土壤重金属钝化材料的热改性制备方法及功能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(3):781-785, 791. REN Jun, ZHANG Wen-jie, ZHAO Qian-cheng, et al. Function and heat modification of immobilization materials made by attapulgite for heavy metals in soil[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(3):781-785, 791.

[13] 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 Ling, YANG Xin, YAN Zi-hao, 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.

[14] Liang X F, Li N, He L Z, et al. Inhibition of Cd accumulation in winter wheat(*Triticum aestivum* L.) grown in alkaline soil using mercapto-modified attapulgite[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688:816-826.

[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 Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, et al. Effect and mechanism of attapulgite and its modified materials on bioavailability of cadmium in soil[J]. *Environmental Sciences*, 2018, 39(10):4744-4751.

[16] 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 Jun, LIU Li-li, TAO Ling, et al. Mineral composition analysis of attapulgite from Gansu area[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(11):2362-2365.

[17] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社, 2000. BAO Shi-dan. Soil agro-chemical analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000.

[18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000. LU Ru-kun. Soil agrochemical analysis methods[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.

[19] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. BCR提取法研究重金属的形态及其潜在环境风险[J]. 土壤学报, 2012, 47(5):865-869. ZHANG Hai-bo, LUO Yong-ming, ZHAO Qi-guo, et al. Research on fractions of heavy metals and their potential environmental risks in soil based on BCR sequential extraction[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 47(5):865-869.

[20] 杨秀敏, 任广萌, 李立新, 等. 土壤pH值对重金属形态的影响及其相关性研究[J]. 中国矿业, 2017, 26(6):79-83. YANG Xiu-min, REN Guang-meng, LI Li-xin, et al. Effect of pH value on heavy metals form of soil and their relationship[J]. *China Mining Magazine*, 2017, 26(6):79-83.

[21] 郑自立, 田煦, 蔡克勤, 等. 中国坡缕石晶体化学研究[J]. 矿物学报, 1997, 17(2):107-114. ZHENG Zi-li, TIAN Xu, CAI Ke-qin, et al. Crystal chemistry of palygorskite in China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1997, 17(2):107-114.

[22] Wang W J, Chen H, Wang A Q. Adsorption characteristics of Cd(Ⅱ) from aqueous solution onto activated palygorskite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 55(2):157-164.

[23] 罗茜. 甘肃临泽凹凸棒土和石膏复合矿组成、结构及性能的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2013. LUO Qian. Study on components, structure and properties of attapulgite and gypsum mineral composites from Gansu linze[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2013.

[24] 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 Ting-wei, LI Hong-da, ZHOU Wei, et al. Effects of attapulgite application on soil nutrients in Cd-contaminated farmland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(10):2313-2318.

[25] 孟庆森, 石宗利, 王顺花. 凹凸棒土表面改性及其在废水处理中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(5):996-999. MENG Qing-sen, SHI Zong-li, WANG Shun-hua. Attapulgite surface modification and its application in the wastewater treatment[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 27(5):996-999.

[26] 迟荪琳, 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):1654-1665. CHI Sun-lin, XU Wei-hong, XIONG Shi-juan, et al. Effect of nano zeolites on pH, CEC in soil and Cd fractions in plant and soil at different cadmium levels[J]. *Environmental Sciences*, 2017, 38(4):1654-1665.

[27] 李明遥, 张妍, 杜立宇, 等. 生物炭与沸石混施对土壤Cd形态转化的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(3):248-252. LI Ming-yao, ZHANG Yan, DU Li-yu, et al. Influence of biochar and zeolite on the fraction transform of cadmium in contaminated soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(3):248-252.

[28] Mahabadi A A, Hajabbasi M A, Khademi H, et al. Soil cadmium stabilization using an iranian natural zeolite[J]. *Geoderma*, 2007, 137(3/4):388-393.

[29] 袁兴超, 李博, 朱仁凤, 等. 不同钝化剂对铅锌矿区周边农田镉铅污染钝化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4):807-817. YUAN Xing-chao, LI Bo, ZHU Ren-feng, et al. Immobilization of Cd and Pb using different amendments of cultivated soils around lead-zinc mines[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4):807-817.

[30] 高瑞丽, 唐茂, 付庆灵, 等. 生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(1):361-367. GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, et al. Fractions transformation of heavy metals in compound contaminated soil treated with biochar, montmorillonite and mixed addition[J]. *Environmental Sciences*, 2017, 38(1):361-367.

[31] Xu C B, Qi J, Yang W J, et al. Immobilization of heavy metals in vegetable-growing soils using nano zero-valent iron modified attapulgite clay[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 686:476-483.

[32] 闫家普, 丁效东, 崔良, 等. 不同改良剂及其组合对土壤镉形态和理化性质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(9):1842-1849. YAN Jia-pu, DING Xiao-dong, CUI Liang, et al. Effects of several modifiers and their combined application on cadmium forms and physicochemical properties of soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9):1842-1849.

[33] 杨文弢, 周航, 邓贵友, 等. 组配改良剂对污染稻田中铅、镉和砷生物有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1):260-266. YANG Wen-tao, ZHOU Hang, DENG Gui-you, et al. Effects of combined amendment on bioavailability of Pb, Cd, and As in polluted paddy soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(1):260-266.

[34] 许剑臣, 李晔, 肖华锋, 等. 改良剂对重金属复合污染土壤的修复效果[J]. 环境工程学报, 2017, 11(12):6511-6517. XU Jian-chen, LI Ye, XIAO Hua-feng, et al. Effect of amendments on remediation of heavy metal compound contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(12):6511-6517.

[35] 任静华, 廖启林, 范健, 等. 凹凸棒粘土对镉污染农田的原位钝化修复效果研究[J]. 生态环境学报, 2017, 26(12):2161-2168. REN Jing-hua, LIAO Qi-lin, FAN Jian, et al. Effect of in-situ stabilizing remediation of Cd-polluted soil by attapulgite[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(12):2161-2168.

[36] 马喜君, 刘黎华. 热改性凹土复合聚丙烯酰胺絮凝剂在受污河水处理中的应用[J]. 中国矿业, 2011, 20(10):85-87. MA Xi-jun, LIU Li-hua. Application of heat-modified attapulgite/polyacrylamide for polluted river water treatment[J]. *China Mining Magazine*, 2011, 20(10):85-87.