

巯基坡缕石-硫酸锰复配对碱性土壤镉污染钝化阻控效应

雍莹莹, 徐应明, 黄青青, 梁学峰, 孙约兵, 王林, 秦旭, 赵立杰

引用本文:

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.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0426>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

喷施硫酸锰和硫酸锌对小麦籽粒镉锰锌生物可给性的影响

陶雪莹, 徐应明, 王林, 黄青青, 闫秀秀, 刘畅

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2181-2189 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0821>

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>

施锰微肥对镉污染土壤中玉米生长及镉吸收分配的影响

胡艳美, 吕金朔, 孙维兵, 张兴, 陈璐, 郭大维, 党秀丽

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1635-1643 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0106>

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

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 mercaptopygorskite and manganese sulfate on Cd pollution in alkaline soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(12): 2681-2692.



开放科学 OSID

巯基坡缕石-硫酸锰复配对碱性土壤镉污染钝化阻控效应

雍莹莹, 徐应明*, 黄青青, 梁学峰, 孙约兵, 王林, 秦旭, 赵立杰

(1. 农业农村部环境保护科研监测所 农田重金属污染修复创新团队, 天津 300191; 2. 农业农村部产地环境污染防控重点实验室, 天津 300191)

摘要:为探讨巯基坡缕石(MPAL)和硫酸锰($MnSO_4$)复配处理对碱性土壤镉(Cd)污染钝化阻控效应,以河南省Cd污染小麦土作为供试土壤,进行了土壤单施MPAL、单施 $MnSO_4$ 及MPAL和 $MnSO_4$ 复配施用的为期30 d的土壤老化培养实验。结果表明:土壤孔隙水中Mn含量主要受外源 $MnSO_4$ 添加剂量的影响,受MPAL添加量影响较小。随着外源 $MnSO_4$ 添加剂量的增加,土壤DTPA-Mn含量显著升高,但DTPA-Cd含量与空白对照(不添加MPAL和 $MnSO_4$)间并无显著差异。 $MnSO_4$ 和MPAL复配施用对碱性土壤Cd的钝化效果优于单施MPAL和单施 $MnSO_4$ 处理,其中,MPAL和 $MnSO_4$ 复配处理、单施 $MnSO_4$ 及单施MPAL处理对土壤Cd的最大钝化率分别为57.7%、19.2%和41.8%。在所有复配处理中,添加0.025% $MnSO_4$ 对MPAL钝化Cd无显著影响或存在一定的活化作用,而添加0.1%~0.2% $MnSO_4$ 对MPAL钝化Cd具有促进作用,在较高剂量 $MnSO_4$ 对MPAL钝化Cd呈促进作用的情况下, $MnSO_4$ 对0.01% MPAL作用最大,随着MPAL添加剂量的增加,这种促进效应逐渐降低。研究表明,MPAL与 $MnSO_4$ 合适剂量复配处理可以高效固定土壤Cd,是适用于修复碱性农田Cd污染土壤的良好方法。

关键词:巯基坡缕石;硫酸锰;钝化阻控;碱性土壤;镉污染

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)12-2681-12 doi:10.11654/jaes.2021-0426

Immobilization effect of mercaptopygorskite and manganese sulfate on Cd pollution in alkaline soil

YONG Yingying, XU Yingming*, HUANG Qingqing, LIANG Xuefeng, SUN Yuebing, WANG Lin, QIN Xu, ZHAO Lijie

(1. Innovation Team of Remediation for Heavy Metal Contaminated Farmlands, Agro-environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: To investigate the inhibition effect of mercaptopygorskite (MPAL) and manganese sulfate ($MnSO_4$) on the immobilization of alkaline soil cadmium (Cd) pollution, Cd contaminated wheat soil in Henan Province was collected as the test soil. Soil aging was conducted for 30 days by applying MPAL, $MnSO_4$, and both MPAL and $MnSO_4$. The results showed that the Mn content in soil pore water was mainly affected by the supplemental dose of exogenous $MnSO_4$, and less affected by the amount of MPAL. With an increase in the exogenous $MnSO_4$ supplemental dose, the soil DTPA-Mn content increased significantly; however, there was no significant difference in DTPA-Cd content compared with the control treatment. The combined application of $MnSO_4$ and MPAL on the immobilization effect of Cd in weakly alkaline soil was better than that observed after individually applying MPAL and $MnSO_4$. The maximum passivation rates of soil Cd after treating with the combination of MPAL and $MnSO_4$, $MnSO_4$, and MPAL were 57.7%, 19.2% and 41.8%, respectively. In all the distribution processing protocols and combination treatments, the addition of 0.025% $MnSO_4$ either had no significant effect on MPAL-passivated Cd or tended to activate it slightly, while the addition of 0.1%~0.2% $MnSO_4$ had a promoting effect on MPAL-passivated Cd.

收稿日期:2021-04-09 录用日期:2021-06-21

作者简介:雍莹莹(1996—),女,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:15663437389@163.com

*通信作者:徐应明 E-mail:yymx1999@126.com

基金项目:国家现代农业产业技术体系项目(CARS-03-25);中国农业科学院创新工程项目(CAASCXGC-xym-2020)

Project supported: China Agricultural Research System (CARS-03-25); Science and Technology Innovation Project of Chinese Academy of Agricultural Sciences (CAASCXGC-xym-2020)

During the promotion effect of a high MnSO_4 dose on MPAL-passivated Cd, MnSO_4 had the greatest effect on 0.01% MPAL, and the promotion effect gradually decreased with an increase in the MPAL dose. The combined treatment of MPAL and MnSO_4 with appropriate dose could efficiently fix Cd in soil and was a good method suitable for the remediation of Cd-contaminated soil in alkaline farmland.

Keywords: mercaptopylgoriskite; MnSO_4 ; immobilization; alkaline soil; cadmium pollution

原位钝化阻控技术是通过向土壤中添加钝化材料,使其与土壤中的Cd发生物理、化学作用,从而将有效态Cd转化为化学性质不活泼的形态,降低Cd在土壤中的迁移和生物有效性,以减少农作物根系对土壤Cd的吸收,降低Cd在作物可食部位的累积量。钝化阻控技术因操作简单、修复效果好、修复速率快、稳定性强、成本较低,同时具有边修复边生产等特点,而被广泛应用于重金属Cd污染农田土壤的修复治理。朱桂芬等^[1]通过研究新乡市寺庄顶污灌区生长的小麦籽粒中的重金属污染发现,污灌区土壤中可交换态Cd所占比例较高,导致小麦籽粒中的Cd含量超标严重;杨金康等^[2]通过对碱性重金属污染土壤的研究表明,尽管Cd在碱性土壤中的活性要低于酸性土壤,但在碱性Cd污染土壤上生长的小麦籽粒Cd含量仍超出国家安全限量标准。

由于北方地区小麦田土壤属于碱性土壤,旱地种植,不同于南方酸性水稻田可以通过调节土壤pH值、水分管理等农艺措施来调控土壤有效态Cd含量,且大量在南方酸性Cd污染水稻田中防治效果显著的材料、产品、技术等北方碱性小麦田土壤Cd污染防治中并不适用,如:生物炭、黏土材料海泡石与坡缕石^[3]、含磷材料和铁氧化物材料^[4]等在北方碱性小麦田Cd污染防治中效果均不明显。因此,需要进一步研发适用于北方碱性土壤Cd污染的防治材料、产品及技术,以保障小麦安全生产与人体健康。

土壤中的Mn以多种氧化物形式及其水合氧化物形式赋存,Mn氧化物为细小颗粒状的晶体,内部具有层状结构或大隧道结构,有较大的比表面积和内表面积^[5],加之具有较低的零电荷点,使其可以通过氧化还原和吸附/共沉淀过程来影响土壤中的重金属形态和浓度^[6]。巯基改性坡缕石材料对酸性和碱性土壤中的重金属Cd均具有较好的钝化作用^[7-9],但相对

于其他天然钝化材料,该材料制备成本较高,制约了其在现阶段的大规模应用。工业级 MnSO_4 价格低廉,研究表明其对碱性土壤重金属Cd污染具有一定的调控作用,且通过XRD分析发现其主要杂质为同样可以吸附钝化土壤重金属Cd的Fe、Zn等氧化物^[10],而且其添加量低,对环境存在的二次污染可能性较小。因此,研究巯基改性坡缕石材料与 MnSO_4 复配对碱性土壤重金属Cd污染的协同钝化阻控作用,对进一步降低巯基功能材料使用量和修复成本,提高复配材料对碱性土壤重金属Cd钝化与调控性能不仅具有重要理论意义,而且具有重要实际应用价值。

本文通过土壤老化试验,探讨了巯基坡缕石与 MnSO_4 不同复配剂量对碱性土壤孔隙水中Cd浓度的影响特征,以及对土壤Cd钝化作用的差异,阐明了土壤不同形态Cd分布及有效态Cd和Mn含量的影响特征,揭示其对土壤重金属Cd钝化与调控的作用机制,为北方碱性土壤重金属Cd污染防治提供一定的技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 供试材料

供试土壤采自河南省新乡市某Cd污染小麦田,土壤类型为潮土,土壤基本理化性质见表1。

供试钝化材料巯基坡缕石(MPAL)为本团队自主研发制备,为避免杂质干扰,本试验使用的 MnSO_4 为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 试验设计

供试材料MPAL和 MnSO_4 的施加剂量以课题组前期试验结果作为参考,各材料分别与土壤按照相应质量比配制并充分混匀形成处理土壤,具体施加剂量见表2。本试验共设置25个处理,每个处理重复3次。

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil

pH值 pH Value	总Cd Total-Cd/(mg·kg ⁻¹)	有效态Cd DTPA-Cd/(mg·kg ⁻¹)	总Mn Total-Mn/(mg·kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC/(cmol·kg ⁻¹)	有机质 Organic matter/(g·kg ⁻¹)
8.05	2.72	1.32	117.12	13.22	20.01

将采回的土壤样品自然风干,混匀,过2 mm筛。准确称取2 kg土壤样品于塑料盆中,每个塑料盆中分别添加上述处理的钝化材料,充分混匀后保持土壤含水率在70%左右。室温下培养的第1、2、3、4、5、7、11、14、17、20、25、30 d采集土壤溶液,对土壤溶液的pH值及Cd和Mn的含量进行测定。在30 d处理后采集土壤样品,土样风干后研磨,过20目和100目筛,对土壤pH值、有效态Cd含量和Cd形态分布等相关指标进行测定。在土壤老化处理的过程中,每日定时对各处理进行称质量并补充水分,在采集土壤溶液后立即补充土壤水分,确保含水率保持在70%左右。

表2 土壤不同处理

Table 2 Different soil treatments

MnSO ₄ 质量分数 MnSO ₄ mass fraction/%	MPAL质量分数 MPAL mass fraction/%				
	0	0.01	0.02	0.05	0.1
0	CK	S1	S2	S3	S4
0.025	M1	S1-M1	S2-M1	S3-M1	S4-M1
0.05	M2	S1-M2	S2-M2	S3-M2	S4-M2
0.1	M3	S1-M3	S2-M3	S3-M3	S4-M3
0.2	M4	S1-M4	S2-M4	S4-M4	S4-M4

1.3 样品分析

1.3.1 土壤理化性质及土壤溶液测定

土壤pH值采用pH计以土水比1:2.5进行测定(NY/T 1377—2007)。将土壤溶液采样装置(Rhizon MOM,长度20 cm,外径2.5 mm,荷兰瓦格宁根)插入盆栽土壤中,土壤溶液取样器放置于外部,待取样器中土壤溶液达到一定量时,将土壤溶液分为2份,取其中一份使用pH电极(PB-10, Sartorius, 德国)测定土壤溶液pH值;另一份取5 mL,并添加5 mL 10%的HNO₃以防止氧化铁/氢氧化物沉淀^[11],利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(iCAP Q, Thermo Fisher Scientific)测定土壤溶液中Cd和Mn的浓度。

每个批次试验中均包含平行样品和标准溶液样品(Multi-element Calibration Standard 2A 部件号8500-6940),在分析期间,通过每15个检测样品增加1个8 μg·L⁻¹标准样品,控制样本的回收率始终在90%~110%,进行分析期间的质量控制。

1.3.2 土壤Cd、Mn全量分析

土壤Cd和Mn全量采用HF-HNO₃消解法测定^[12],取0.250 0 g土壤样品用4 mL HF和8 mL HNO₃消化,然后利用ICP-MS测定。

1.3.3 土壤Cd、Mn有效态与Cd各赋存形态测定

土壤与DTPA(二乙烯三胺五乙酸)的比例为1:5

(m/V),通过DTPA提取确定土壤中生物可利用性的Cd、Mn含量(0.005 mol·L⁻¹ DTPA, 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂和0.1 mol·L⁻¹三乙醇胺,用HCl调节pH值为7.3),并使用ICP-MS测定样品中Cd和Mn的有效态含量。

土壤中Cd的赋存形态采用Tessier法测定^[13]。土壤中Cd的5种形态提取方法如下:MgCl₂(pH 7.0)溶液浸提可交换态Cd(EXC-Cd);NaOAc-HOAc(pH 5.0)溶液浸提碳酸盐结合态Cd(CAR-Cd);利用25%HOAc稀释的NH₂OH·HCl溶液浸提Fe/Mn氧化物结合态Cd(OX-Cd);有机结合态Cd(OM-Cd)在pH 2条件下用HNO₃处理,30%H₂O₂浸提测得;残渣态Cd(RES-Cd)含量为全量与前4种形态Cd含量的差值。

样品测定中,土壤样品的分析值通过标准土壤参考材料(美国国家标准技术研究所SRM 2586)校正。每批次试验中均包含平行样品和空白样品,以进行质量控制。

1.4 数据处理

试验数据用Excel 2019和Origin2019软件处理和作图,采用SPSS软件进行统计分析。采用单因素方差分析和Duncan's多重检验分析不同处理间相关指标的差异显著性。

2 结果与讨论

2.1 不同处理下土壤孔隙水中Cd、Mn含量

2.1.1 不同处理下土壤孔隙水中Mn含量

土壤孔隙水是土壤中重金属迁移和转化的关键介质^[14],重金属的生物活性和毒性与孔隙水环境密切相关。不同处理下,土壤孔隙水中Mn含量变化如图1所示。在图1A单施MPAL处理中,S1~S4处理下孔隙水平衡后Mn含量保持在1.08~1.47 μg·L⁻¹,与CK组1.54 μg·L⁻¹相比,虽然孔隙水Mn含量略有降低但并无显著差异(P>0.05),说明MPAL的加入对孔隙水中的Mn含量无显著影响。在图1B单施MnSO₄处理中,孔隙水Mn含量与外源MnSO₄添加剂量呈显著正相关关系,且在外源MnSO₄施加的7 d内,M3和M4处理下,土壤孔隙水的Mn含量以10⁴数量级增加,随着添加时间的延长,土壤孔隙水中Mn含量显著降低。

图1C~图1F为复配处理下土壤孔隙水中Mn含量变化情况。从图中可以看出,复配处理对土壤孔隙水中Mn含量的影响整体趋势与图1B相似,这说明土壤孔隙水中Mn含量主要受外源MnSO₄添加剂量的影响,而受MPAL添加量的影响较小,这与图1A显示的添加MPAL对土壤孔隙水中Mn含量的影响一致,说明

MPAL对土壤中Mn²⁺钝化作用较低。然而当MnSO₄添加达到一定剂量时,对比不同剂量MPAL和MnSO₄复配处理对土壤孔隙水Mn含量的影响可以发现,当添加不同剂量MPAL时,土壤孔隙水中Mn含量升高程度也不相同,随着MPAL添加量的增加,复配处理下土壤孔隙水中Mn含量升高程度呈先降低再升高的趋势,说明添加高剂量的MPAL对土壤孔隙水中Mn含量存在一定程度的钝化作用,但这种影响并不显著。

2.1.2 不同处理下土壤孔隙水pH值

土壤孔隙水pH值直接影响植物对土壤中Cd的累积^[5],不同处理下土壤孔隙水pH值变化如图2和图3所示。在所有处理下,土壤孔隙水pH值均呈先升高后降低最终稳定的趋势,经过处理的孔隙水pH

值约在第3d达到峰值,7d后开始趋于稳定,处理后的孔隙水pH值最终均呈碱性。图2A为单施MPAL对土壤孔隙水pH值的影响,其中CK处理平衡后pH值为7.64。与CK组相比,单施MPAL对土壤孔隙水pH值无显著影响,土壤平衡30d后MPAL处理下的孔隙水pH值较CK组上下浮动在0.03个单位左右。相较WANG等^[16]通过向Cd污染红壤中添加3%剂量的玉米秸秆生物质炭可使土壤pH值升高49.0%相比,添加MPAL对土壤孔隙水pH值的影响很小。

对于图2B单施MnSO₄处理,与CK组相比,不同培养时间下外源MnSO₄的施加降低了孔隙水pH值,且在土壤培养30d后,添加MnSO₄处理的土壤孔隙水pH值较CK组降低0.01~0.20个单位,孔隙水pH值与

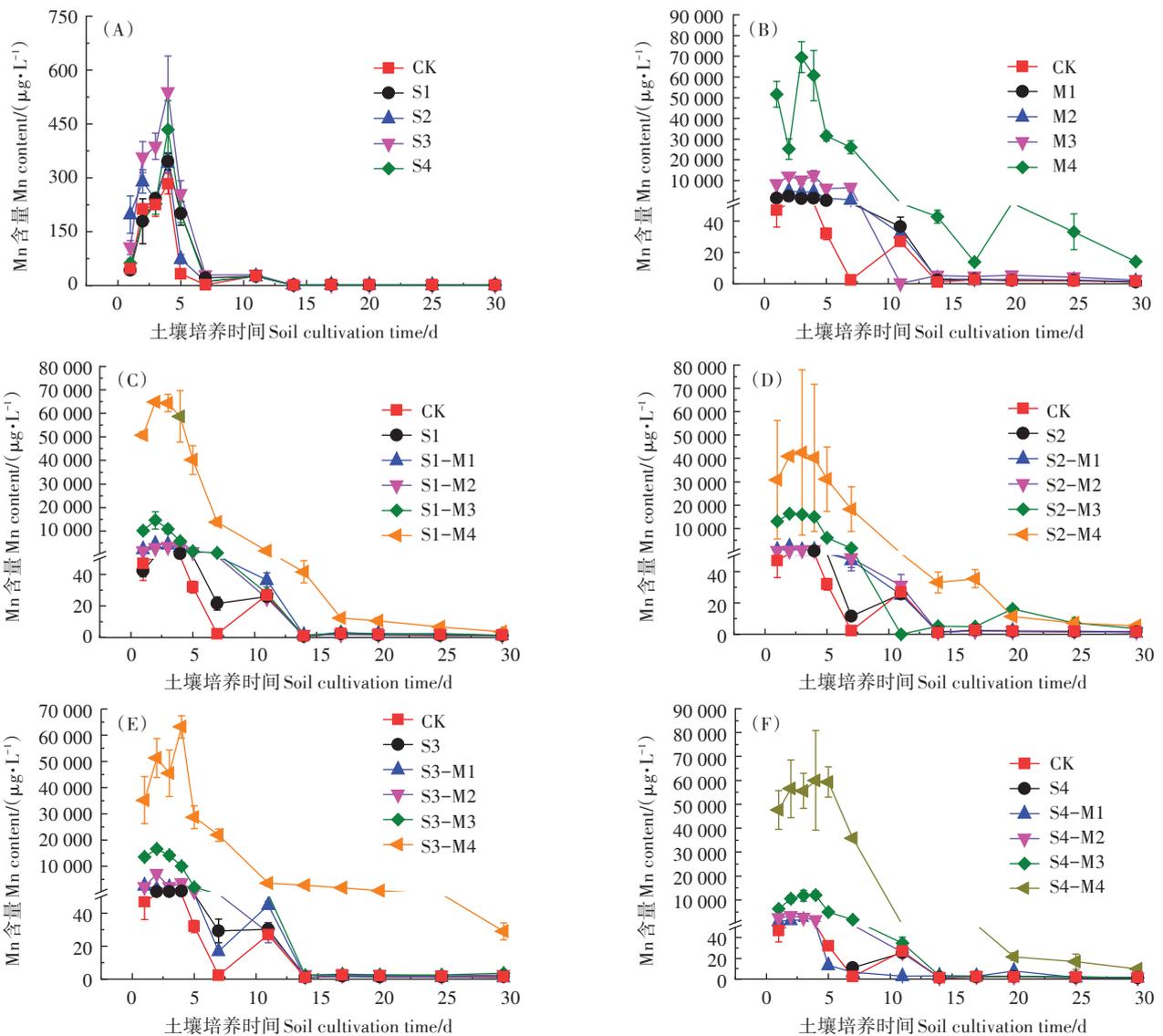


图1 不同培养时间下土壤孔隙水中Mn含量

Figure 1 Mn content in soil pore water under different cultivation times

外源 MnSO_4 施加剂量呈负相关关系。pH 值是决定土壤重金属 Cd 有效态含量的重要因素,即使是微小的变化也会对重金属 Cd 有效性及形态分布产生一定的影响。江娜等^[17]的研究表明,环境 pH 值不但能影响 H^+ 与重金属离子间的竞争、微生物的官能团活性,还能通过影响重金属离子的形态及水解过程来改变重金属在土壤中的生物可利用性。影响土壤 pH 值的因素很多,主要包括土壤类型、外源添加材料及微生物等^[18-19]。本试验中单施 MnSO_4 引起土壤孔隙水 pH 值降低的原因可能是 Mn^{2+} 进入土壤后与土壤颗粒表面的 H^+ 发生置换作用,从而释放出 H^+ 导致孔隙水 pH 值下降^[20]。由于 pH 值的降低可能导致重金属 Cd 的碳酸盐结合态及氢氧化物结合态沉淀溶解^[21],所以从土壤 pH 值变化角度来看,外源 MnSO_4 的添加对土壤中 Cd 存在一定的浸出风险。

图 3A 为添加 0.01%MPAL 剂量下,施加不同剂量的 MnSO_4 对土壤孔隙水 pH 值的影响,在土壤稳定 30 d 后,CK 处理孔隙水 pH 值为 7.59, S1-M1、S1-M2、S1-M3 及 S1-M4 处理下,土壤孔隙水 pH 值分别为 7.73、7.72、7.70 和 7.49。说明复配处理下,外源高剂量 MnSO_4 的添加能增加 H^+ 在孔隙水中的活度,导致土壤 pH 值显著降低。此外,所有复配处理的孔隙水 pH 值均高于单施 MnSO_4 处理,说明 S-M 复配处理可以在一定程度上抵消外源 MnSO_4 添加造成的土壤 pH 值的降低,从而降低 MnSO_4 对土壤 Cd 的活化作用。除高剂量 MnSO_4 处理外,复配处理下孔隙水 pH 值均高于单施 MPAL 处理,说明中低剂量 MnSO_4 可能会加强 0.01%MPAL 对土壤中 Cd 的钝化作用,进一步降低了土壤孔隙水中 Cd^{2+} 浓度,导致土壤颗粒表面更多被吸附固定的 Cd^{2+} 通过平衡作用释放到孔隙水中,而孔隙水中的 H^+ 则补充土壤表面释放的 Cd^{2+} 点位,造成土壤

孔隙水 pH 值升高。

图 3B、3C 对应为当 MPAL 浓度为 0.02%、0.05% 时,复配不同剂量 MnSO_4 处理下土壤孔隙水 pH 值变化情况, S2-M 与 S3-M 复配处理下土壤孔隙水 pH 与对照组无显著差异,说明在一定剂量 MPAL 处理下,外源 MnSO_4 的添加会导致 Mn^{2+} 替代 H^+ 进入土壤表面释放的 Cd^{2+} 点位,使得土壤 pH 值不会发生明显变化。图 3D 对应为 0.1%MPAL 与不同剂量 MnSO_4 复配处理下土壤孔隙水 pH 值变化情况,显然 S4 复配高剂量 (0.1%、0.2%) MnSO_4 处理下孔隙水 pH 值低于对照组和单施 S4 处理。对比高剂量 MnSO_4 与不同剂量 MPAL 处理下孔隙水 pH 值变化情况可以发现, MnSO_4 复配高剂量 MPAL 处理下孔隙水 pH 值与单施 MnSO_4 无显著差异,说明高剂量 MPAL 处理下,由于高剂量 MPAL 可以大量吸附土壤及孔隙水中 Cd^{2+} , 导致土壤及孔隙水可利用 Cd 含量降低,此时中高剂量 MnSO_4 添加处理下, Mn^{2+} 只能置换土壤中的 H^+ , 导致孔隙水 pH 值低于对照组。

2.1.3 不同处理下土壤孔隙水 Cd 含量

土壤孔隙水是植物暴露于重金属胁迫的直接环境,孔隙水中的重金属含量可以用来更好地评估重金属生态毒理学风险^[22]。图 4 和图 5 为不同处理下土壤孔隙水 Cd 含量随时间的变化情况。与土壤孔隙水 pH 值变化相似,当土壤中添加 MPAL 并加入去离子水后,土壤孔隙水中的 Cd 含量均呈现先升高后降低并最终趋于稳定,但孔隙水 Cd 含量的峰值及稳定时间分别为 5~7 d 和 11 d, 晚于孔隙水 pH 值相应变化阶段,这说明添加 MPAL 并没有立即对土壤中 Cd 产生钝化作用,在加入去离子水后,土壤颗粒上吸附的 Cd^{2+} 淋溶出来,导致土壤孔隙水中的 Cd 含量增加,在 4~7 d 后,土壤孔隙水中的 Cd 含量迅速降低,说明添加的 MPAL 对土壤孔隙水中的 Cd^{2+} 产生了明显的钝

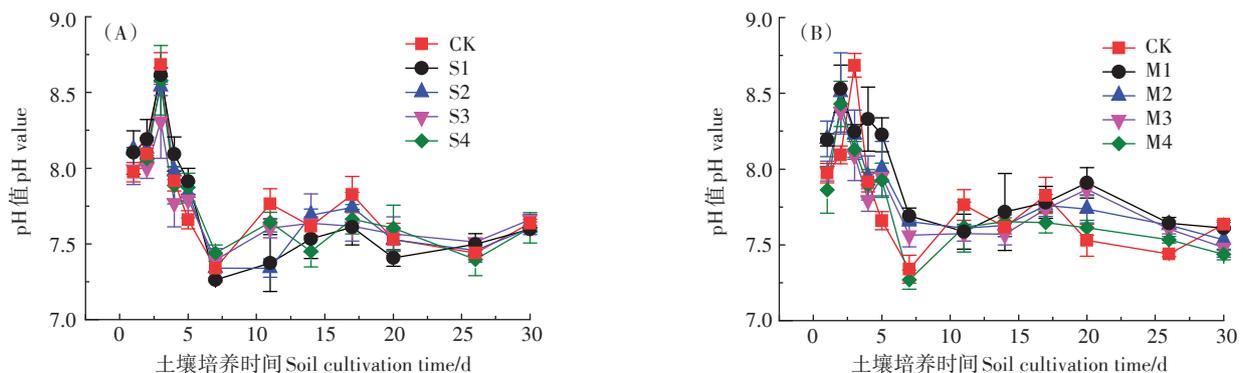


图 2 MPAL 和 MnSO_4 处理下土壤孔隙水 pH 值

Figure 2 pH values of soil pore water under MPAL and MnSO_4 treatment

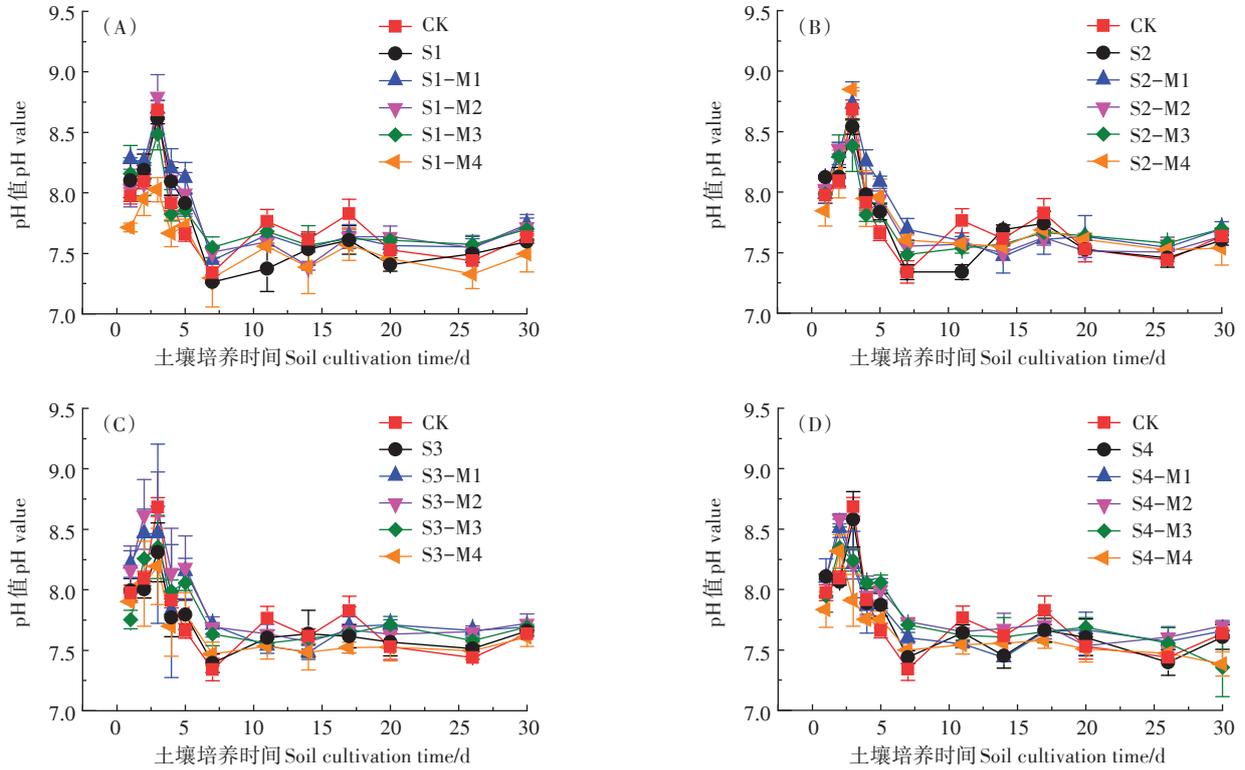


图3 MPAL和MnSO₄复配处理下土壤孔隙水pH值

Figure 3 pH value of soil pore water treated by the combination of MPAL and MnSO₄

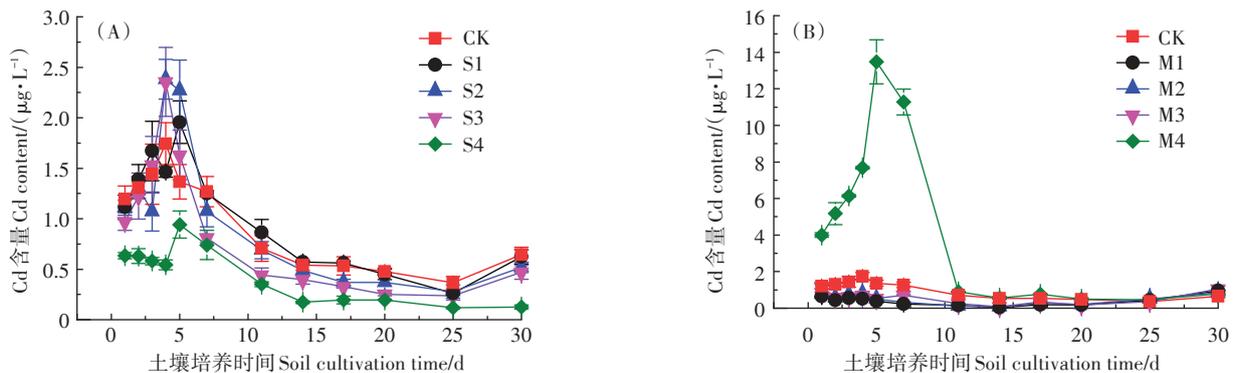


图4 MPAL和MnSO₄处理下土壤孔隙水Cd含量

Figure 4 Cd content in soil pore water under MPAL and MnSO₄ treatment

化作用,在约13 d后趋于稳定。该现象也说明MPAL对土壤中Cd具有快速钝化能力。

从图4A可以看出,施加MPAL后第1 d,土壤孔隙水中Cd含量就低于CK组,施加MPAL后7 d内,中低浓度的MPAL对土壤孔隙水Cd含量的影响无显著规律性,但在施加7 d后,土壤孔隙水中Cd含量变化与MPAL剂量呈显著的负相关。虽然添加低剂量MPAL处理对土壤孔隙水中Cd含量影响较小,但均低于CK组。S4处理30 d后,土壤孔隙水Cd含量为

0.13 μg·L⁻¹,与CK组相比降低达80%。在添加MPAL处理30 d后,土壤孔隙水中的Cd含量与MPAL添加剂量呈负相关,说明MPAL在钝化Cd的过程中促进了液相Cd转化为固相Cd,降低了植物根系吸收转运Cd的风险。结合前文MPAL处理对孔隙水Mn含量变化及pH值变化情况,进一步说明MPAL对土壤Cd的钝化是快速、稳定且高效的^[23]。

从图4B可以看出,土壤孔隙水Cd含量与MnSO₄添加剂量呈正相关,在土壤培养的第5 d,M4处理下

的土壤孔隙水 Cd 含量最高可为 CK 组的 10 倍, 但 M1~M3 处理下的土壤孔隙水 Cd 含量与 CK 相比无显著差异。说明外源高剂量 MnSO_4 的施入可以明显活化土壤颗粒中吸附固定的 Cd^{2+} , 显著增加土壤孔隙水中的 Cd 含量, 不利于土壤 Cd 的钝化。高剂量 Mn 加入引起 Cd 的活化可能主要有以下两个原因: 首先, Mn^{2+} 进入土壤后与土壤颗粒表面吸附的 Cd^{2+} 发生竞争吸附, 导致土壤颗粒表面吸附的 Cd^{2+} 释放; 其次, Mn^{2+} 与土壤颗粒表面的 H^+ 发生置换作用, 造成土壤孔隙水 pH 值下降, 从而降低了土壤对 Cd^{2+} 的吸附固定能力, 导致 Cd^{2+} 的移动性增大^[20]。根据孔隙水 Cd 含量变化可以发现外源 MnSO_4 的加入导致孔隙水 Cd^{2+} 含量降低, 说明添加 MnSO_4 可使土壤中的 Cd 由固相转为液相, 导致 MnSO_4 处理对土壤 Cd 存在浸出风险。因此, 采用 MnSO_4 阻控土壤 Cd 污染对农作物可食部位吸收累积 Cd 时, 需要考虑将添加 MnSO_4 的剂量控制在一定范围内, 而且对生长期短的植物需要提前 15 d 施加, 以避免 MnSO_4 添加剂量偏高, 导致土壤中吸附固定 Cd 释放而产生的不利影响。

从图 5A 可以发现, 在复配材料添加 7~11 d 内, MPAL 与 M2、M3 及 M4 较高剂量 MnSO_4 复配下, 总体上土壤孔隙水 Cd 含量不同程度的高于 CK 与 MPAL

单施处理。由图 5A 可见, 在土壤培养开始 7 d 内, 孔隙水 Cd 含量与外源 MnSO_4 添加剂量呈正相关, 但在土壤培养 7 d 后复配处理对 Cd 的活化作用逐渐降低, 甚至在土壤培养的第 30 d 孔隙水 Cd 含量与 Mn 添加剂量转变为负相关关系, 复配处理下孔隙水 Cd 含量均低于 CK 及 S1 处理。孔隙水 Cd 含量变化与 Mn 含量变化相对应, 这表明在孔隙水 Mn 含量稳定时其对 Cd 的活化作用可能达到了动态平衡, 此后 Cd 含量的变化主要归因于 MPAL 的作用效果。在孔隙水基本稳定后, S1 处理可以降低 Mn 对 Cd 的活化作用, 且 Mn 的添加增加了 MPAL 对 Cd 的钝化效果。从 Cd 在孔隙水中的含量来看, 0.01% MPAL 与不同剂量 MnSO_4 在降低土壤孔隙水 Cd 含量的过程中表现为协同作用。

图 5B 为添加 0.02% MPAL 复配不同剂量 MnSO_4 对土壤孔隙水 Cd 含量的影响。虽然在土壤培养开始 7 d 内, 土壤孔隙水中 Cd 含量所呈现的变化与 0.01% MPAL 复配处理类似, 但在土壤培养 30 d 后, S2-M 复配处理与 S2 单一处理下孔隙水 Cd 含量差异较小, 说明 MnSO_4 的施加对 0.02% MPAL 钝化 Cd 无明显影响。从图 5C 可以看出当 MPAL 添加剂量为 0.05% 时, 在土壤培养初期, MnSO_4 对 Cd 的活化作用就显著低于

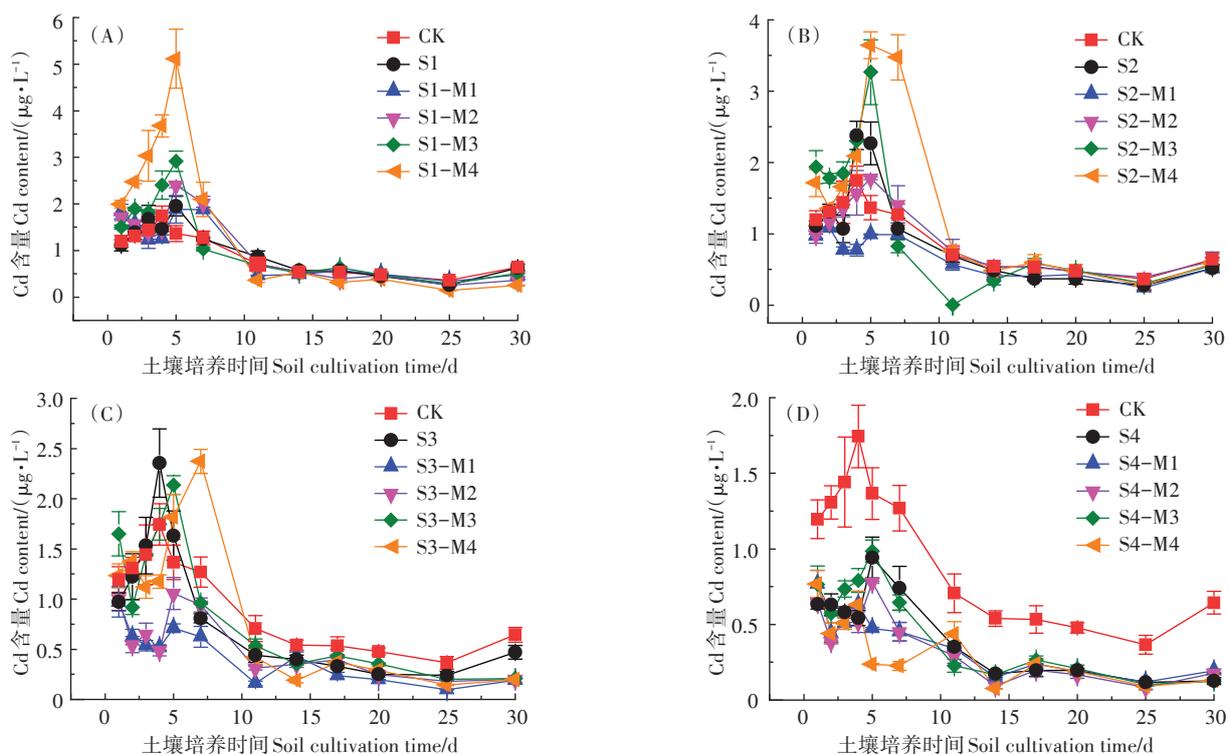


图5 MPAL和 MnSO_4 复配处理下土壤孔隙水Cd含量

Figure 5 Cd content in soil pore water treated with a combination of MPAL and MnSO_4

0.01%和0.02%MPAL与不同剂量MnSO₄的复配处理,在土壤培养30 d后,MnSO₄对MPAL钝化Cd呈现出增强作用,但其增强效果与MnSO₄添加剂量无明显关系,而且所有复配处理土壤孔隙水Cd含量均低于CK及S3处理,表现出极好的协同作用效果。

从图5D可看出,当MPAL剂量为0.1%时,在土壤培养的整个过程中所有复配处理下孔隙水中Cd含量均低于CK组,特别是在土壤培养开始7 d内,S4-M4高剂量复配处理下,土壤孔隙水中Cd含量显著低于CK与S4处理,但在土壤培养12 d后,所有复配处理下土壤孔隙水中Cd含量与S4处理相比并无显著差异。Cd污染土壤添加锰盐处理,一开始会由于Mn²⁺替换土壤表面H⁺和Cd²⁺,导致土壤pH值和孔隙水中Cd含量升高。但随着添加时间的延长,由于锰氧化物低零电荷性以及其独特的结构^[24]会对一些金属离子如Cd²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺等具有很强的吸附能力,因此在氧化锰形成过程中,土壤中的Cd²⁺被共沉淀^[25-27],从而又会降低土壤中Cd的有效性,导致土壤孔隙水中Cd含量的下降。

从以上试验结果可以看出,S3-M3复配处理5 d内土壤孔隙水Cd含量明显高于S3和M3单一处理,而S4-M4复配处理下所有处理时间内均显著低于CK,且在添加MnSO₄ 11 d内土壤孔隙水Cd含量均不同程度低于MPAL单一处理。说明MPAL与MnSO₄复配处理效果同时受到二者复配中添加剂量的影响,特别是MnSO₄添加剂量的影响。在MPAL低剂量处理下,复配高剂量MnSO₄处理对土壤钝化Cd的作用有不利影响,此时需要将复配材料中MnSO₄的剂量控制在一定浓度范围内,以获取最大阻控效果。从上述试验结果可以获得:S4-M4>S4~S4-M2>S3-M1>S4-M1~S3-M2>其他处理,但由于MPAL材料价格较高,而

MnSO₄价格低廉,因此,从处理费效比来看,S3-M1复配材料性价比最佳,S3-M2次之。

2.2 不同处理下土壤pH值和Cd的形态分布

pH值是土壤理化性质的重要指标之一,其变化与土壤重金属的形态直接相关^[28]。本试验中不同处理下土壤pH值变化如表3所示。由表3可见,单施MPAL处理下土壤pH值均低于CK组,但pH值与MPAL添加剂量无显著相关性,说明MPAL钝化Cd的机制不同于生物炭和海泡石等^[29-30],MPAL不是通过调节土壤pH值来阻控作物对Cd的吸收累积。对于单施MnSO₄处理,低剂量MnSO₄处理下土壤pH值与CK组相比无显著差异,高剂量MnSO₄处理下土壤pH值显著低于CK组,土壤pH值与MnSO₄施加剂量呈负相关。通过主体间效应检验验证MPAL和MnSO₄复配处理对土壤pH值的影响,发现 $P_{MPAL}=0.107>0.05$, $P_{MnSO_4}<0.05$, $P_{MPAL \times MnSO_4}<0.05$,说明复合处理下MPAL对土壤pH值无显著影响,MPAL和MnSO₄复配处理虽然能影响土壤pH值,但其主要影响因素为MnSO₄的作用。一般情况下,外源MnSO₄进入土壤后会与土壤颗粒表面的H⁺发生离子交换作用,增加土壤溶液中的H⁺含量,导致土壤pH值降低,而本试验中添加低剂量的MnSO₄使得土壤溶液中的Mn²⁺对土壤颗粒表面H⁺的置换量可能尚不足以导致土壤pH值产生明显的变化。

Cd的形态分布是评估其在土壤环境中迁移率和毒性的标准^[31]。采用Tessier连续浸提法测定的土壤中Cd的形态分布如图6所示。可见,经过各种处理后土壤Cd形态发生了显著变化。对于CK土壤,EXC-Cd、CAR-Cd和OX-Cd是其主要成分,分别占比26%、28%和37%。在Cd的各种形态中,重金属的毒性主要与EXC-Cd和CAR-Cd有关,因为EXC-Cd具有很强的移动性,容易被植物吸收,而CAR-Cd不稳

表3 不同处理土壤pH值

Table 3 Soil pH values under different treatments

MPAL质量分数 MPAL mass fraction/%	MnSO ₄ 质量分数 MnSO ₄ mass fraction				
	0	0.025%	0.05%	0.1%	0.2%
0	8.07±0.05a	8.15±0.02a	8.10±0.02a	8.02±0.11a	7.81±0.03b
0.01	8.00±0.04ab	8.01±0.03ab	8.06±0.03a	7.89±0.01bc	7.85±0.11c
0.02	8.03±0.02ab	8.09±0.05a	7.95±0.06b	7.94±0.07b	7.74±0.01c
0.05	8.01±0.04ab	8.11±0.01a	8.11±0.02a	7.95±0.05b	7.87±0.04c
0.1	8.04±0.01a	7.95±0.07ab	7.92±0.08ab	7.96±0.02ab	7.84±0.05b

主体间效应检验系数 Test coefficient of intersubjective effect
 $P_{MPAL}=0.107>0.05$, $P_{MnSO_4}<0.001$, $P_{MPAL \times MnSO_4}<0.001$

注:同行不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: Different letters in the same row indicate significant differences at the 0.05 level.

定,易受环境条件尤其是pH值影响转化为其他形式的Cd而被释放^[21]。所以从形态分布角度来看,CK土壤中的Cd主要以不稳定的形态存在。

与CK相比,添加MPAL处理可以使土壤中EXC-Cd含量降低11~19个百分点,OX-Cd含量增加7~16个百分点,并且最高可使RES-Cd含量增加10个百分点,说明MPAL的施加可以促进植物可利用性Cd向难利用性Cd的转换,这与之前的研究相似^[32]。与CK组相比,添加MnSO₄后土壤中EXC-Cd和OM-Cd含量无显著变化,CAR-Cd含量降低了7~11个百分点,RES-Cd含量增加了2倍以上。CAR-Cd含量降低的原因是其主要成分为CdCO₃,外源MnSO₄的加入引起土壤pH值降低,导致CAR-Cd被分解,从而造成了土壤中部分Cd的重新分配^[33],这还可能致土壤有效态Cd含量的增加。但当MnSO₄添加入土壤后,在好氧条件下Mn²⁺能够被氧化成氧化锰(MnO₂/Mn₂O₃),在氧化锰形成过程中,土壤中的Cd²⁺被共沉淀^[25,27]。那些被锰氧化物滞留的Cd²⁺难以被置换出来形成EXC-Cd,导致土壤中RES-Cd明显增加,而降低的土壤有效态Cd含量抵消了CdCO₃分解释放的Cd含量,造成土壤有效态Cd含量并没有发生明显变化。从Cd的形态分布上看,外源MnSO₄的加入提高了土壤中结构更稳定的残渣态Cd含量,说明其添加有助于提高土壤中Cd的稳定性。相关研究结果也表明,锰的施入有利于铁氧化物的形成,并减少土壤中Fe²⁺的含量^[34],由于铁锰氧化物和土壤胶体中锰含量的增加促进了其对Cd的吸附,从而降低了土壤中碳酸盐结合态Cd含量,增加了铁锰氧化物结合态Cd的含量。

与CK相比,S1-M1、S1-M2、S1-M3及S1-M4处理可使土壤中EXC-Cd和CAR-Cd含量分别降低9~

13个百分点和3~7个百分点,OX-Cd和RES-Cd含量分别增加2~6个百分点和8~15个百分点;说明S1-M复配处理可以有效促进Cd由不稳定组分向稳定组分转换。与S1处理相比,S1-M复配处理可使土壤中EXC-Cd和RES-Cd含量分别增加了2~6个百分点和4~11个百分点,CAR-Cd和OX-Cd含量分别下降了3~7个百分点和7~10个百分点。

与M1、M2、M3及M4处理相比,S1-M1、S1-M2、S1-M3及S1-M4处理下,土壤中EXC-Cd含量降低了4~13个百分点,CAR-Cd和OX-Cd含量分别增加了1~8个百分点和6~9个百分点,S1-M复配处理下土壤中Cd的稳定性明显增加。在S2-M1、S2-M2、S2-M3及S2-M4处理下,EXC-Cd和CAR-Cd含量均低于CK、S2、M1、M2、M3及M4处理,说明在此复配处理下,MnSO₄和MPAL在钝化Cd过程中表现出协同作用,其复配施用对于土壤Cd的钝化效果显著。

在S3-M1、S3-M2、S3-M3及S3-M4处理下,EXC-Cd和CAR-Cd含量均低于CK处理;添加同一剂量的MnSO₄处理相比,复配处理下的EXC-Cd含量均低于相应的单施MnSO₄处理,CAR-Cd含量变化虽然因MnSO₄添加剂量不同而不同,但是EXC-Cd和CAR-Cd的总含量占比低于相应单施MnSO₄处理,说明复配处理下土壤重金属Cd的稳定性高于单施MnSO₄处理。S4-M1、S4-M2、S4-M3及S4-M4处理下土壤EXC-Cd和CAR-Cd的总含量均低于CK和M处理。从土壤Cd形态分布中EXC-Cd和CAR-Cd含量占比可以发现,S4、S3-M1及S4-M4处理的效果最佳,其之间无显著差异,其次为S4-M1、S4-M2、S4-M3、S3-M2、S3-M3、S3-M4及S2-M4处理,其之间同样无显著差异。相比较而言,S1、S2、S3、M1、M2、M3、M4、S1-M1、

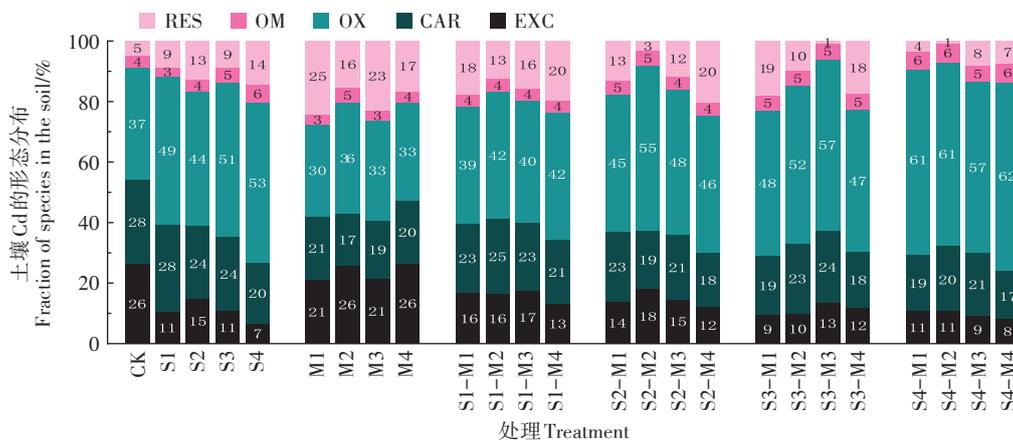


图6 不同处理下土壤Cd的形态分布特征

Figure 6 Morphology distribution of Cd in soil under different treatments

S1-M2、S1-M3、S1-M4、S2-M1、S2-M2、S2-M3 处理效果不明显。

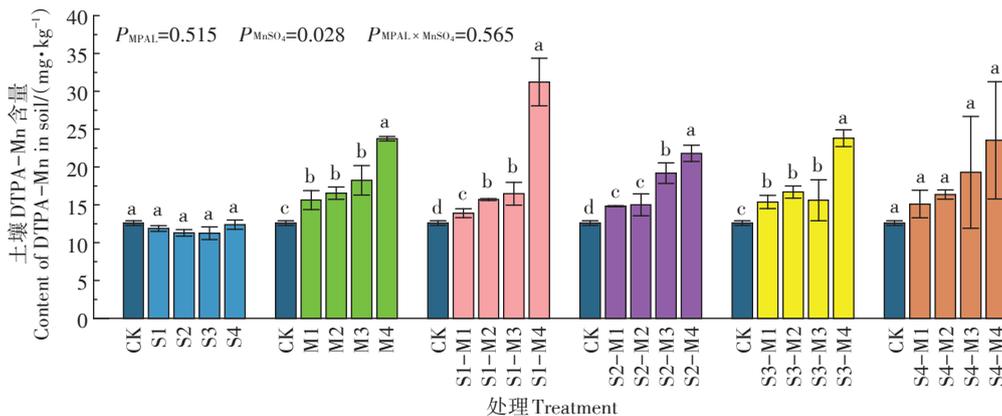
可见,MPAL与MnSO₄复配处理下,添加MnSO₄导致的土壤颗粒表面置换出来的Cd²⁺会被MPAL所钝化,而添加MnSO₄导致的土壤Mn²⁺含量的增加,可以有效地促进植物根系对土壤中Mn的吸收,抑制植物根系对土壤中Cd²⁺的吸收转运能力^[10],加之MPAL的钝化作用,进一步降低了土壤中有效态Cd的含量。因此,MPAL与MnSO₄合适剂量复配不仅可以协同提高对土壤中Cd的钝化阻控效果,而且可以有效降低MPAL使用量,降低土壤重金属Cd污染修复成本。

2.3 不同处理下Mn和Cd在土壤中的生物利用性

不同处理下土壤DTPA-Mn含量如图7所示。从图7可以看出,单施MPAL处理下土壤DTPA-Mn较CK组无显著差异。前期研究也表明,碱性土壤添加MPAL可以促进土壤中的锰氧化物转变为可溶性的

Mn²⁺^[5],这有可能造成吸附的Mn²⁺和溶解的Mn²⁺在一定程度上实现互相抵消,导致在本试验中随着土壤老化时间的增加,不同剂量MPAL处理下有效态Mn含量与CK间均无显著差异。单施MnSO₄与在MPAL剂量一定时添加不同剂量MnSO₄复配处理下,土壤Mn含量主要与外源MnSO₄添加剂量有关,随着外源MnSO₄添加剂量的增加,DTPA-Mn含量显著升高。在S1-M、S2-M及S3-M处理下,土壤DTPA-Mn含量与CK相比均显著增加,但S4-M处理下DTPA-Mn含量与CK相比均无显著差异,这可能与添加高剂量的MPAL对Mn²⁺吸附有关。

土壤DTPA-Cd代表土壤中活性最高、毒性最强、作物最易吸收的Cd含量,本试验中不同处理对土壤DTPA-Cd含量的影响如图8所示。从图8可以看出,S1和S2处理对土壤DTPA-Cd含量无显著影响,但S3和S4处理土壤DTPA-Cd含量显著降低,其中



不同小写字母表示不同处理间差异显著(P<0.05)。下同
Different letters indicated significant differences at 0.05 level. The same below

图7 不同处理下土壤DTPA-Mn含量

Figure 7 Soil DTPA-Mn content under different treatments

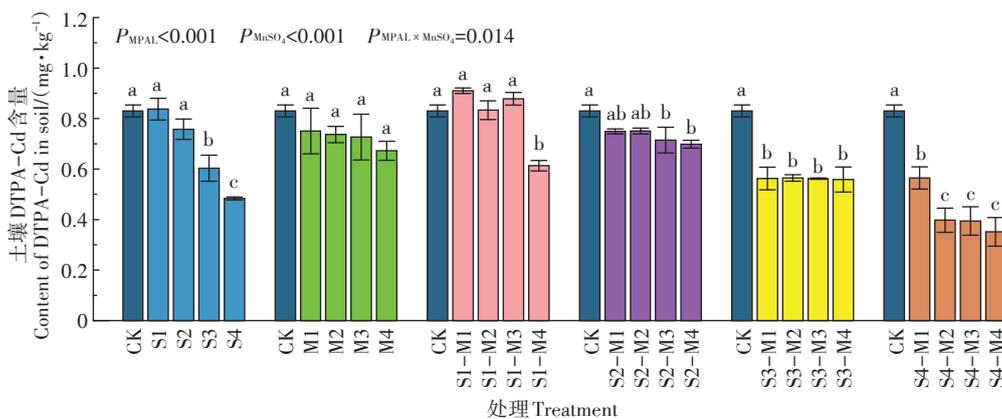


图8 不同处理下土壤DTPA-Cd含量

Figure 8 Soil DTPA-Cd content under different treatments

S4处理使土壤DTPA-Cd含量降低达41.8%,其效果远高于磷酸二氢钾、伊利石、鸡粪等处理对土壤DTPA-Cd的影响^[36]。单施MnSO₄处理下,土壤DTPA-Cd含量与CK间无显著差异。但相关研究说明,施加MnSO₄可以显著降低碱性Cd污染土壤中小麦籽粒Cd含量,小麦籽粒中Cd含量与根中Mn、Zn、Fe含量呈显著负相关,说明土壤中施加MnSO₄刺激了小麦根系对Mn、Zn、Fe的吸收,阻塞了根系对Cd的吸收作用^[10]。

从图8同样可以看出,仅S1-M4处理与CK相比DTPA-Cd含量出现显著降低,降低率达26.4%,其对土壤有效态Cd的降低效果与S3处理相近,S1-M2处理与CK间并无明显差异,而S1-M1与S1-M3处理下土壤DTPA-Cd含量高于CK组和S1处理,说明MnSO₄可能会活化低剂量MPAL处理下土壤颗粒表面吸附固定的Cd²⁺。S2-M处理下土壤DTPA-Cd含量显著低于CK组,S2-M1、S2-M2和S2-M3处理与单施S2处理无显著差异,而S2-M4处理显著低于单施S2处理,说明高剂量MnSO₄对MPAL钝化Cd呈一定的促进作用。与CK相比,S3-M1、S3-M2、S3-M3及S3-M4处理土壤DTPA-Cd含量均显著降低,但与S3处理间无明显差异,仍然高于S4单一处理。同样,S4-M1、S4-M2、S4-M3及S4-M4处理与CK相比土壤DTPA-Cd含量均显著降低。从土壤DTPA-Cd含量降低效果上看,S1-M4、S3-M1、S3-M2、S3-M3、S3-M4、S4-M1处理间无显著差异。

在所有复配处理中,添加低剂量MnSO₄对MPAL钝化Cd无显著影响或存在一定的活化作用,而添加高剂量MnSO₄对MPAL钝化Cd具有促进作用。在高剂量MnSO₄对MPAL钝化Cd呈促进作用的情况下,MnSO₄对低剂量MPAL作用最大,随着添加MPAL剂量的增加,这种促进效应逐渐降低。

3 结论

(1)单施MnSO₄和MPAL处理可显著钝化碱性土壤有效态Cd,MnSO₄和MPAL复配对碱性土壤Cd的钝化效果显著优于单施MPAL和单施MnSO₄处理。在复配处理中,0.05%MPAL与0.025%MnSO₄和0.02%MPAL与0.2%MnSO₄复配处理不仅可以显著提高土壤Cd的钝化阻控效果,而且可以明显降低钝化材料用量,提高土壤Cd治理费效比。

(2)MPAL与MnSO₄合适的复配剂量使用下,MnSO₄和MPAL在钝化土壤Cd过程中呈现出较好的

协同增效作用,添加MnSO₄导致的土壤颗粒表面置换出来的Cd²⁺会被MPAL所钝化,促进土壤中结构更稳定的残渣态Cd形成,提高土壤中Cd的稳定性,同时土壤施加MnSO₄后可以显著提高DTPA-Mn含量。MPAL与MnSO₄复配处理是适用于修复碱性农田Cd污染土壤的良好方法。

参考文献:

- [1] 朱桂芬,张春燕,王建玲,等.新乡市寺庄顶污灌区土壤及小麦重金属污染特征的研究[J].农业环境科学学报,2009,28(2):263-268. ZHU G F, ZHANG C Y, WANG J L, et al. Investigation of heavy metal pollution in soil and wheat grains in sewage-irrigated area in Sizhuangding, Xinxiang City[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2):263-268.
- [2] 杨金康,朱利楠,杨秋云,等.硅钙镁肥和改性腐植酸对土壤镉形态和小麦镉积累的影响[J].生态与农村环境学报,2021,37(6):808-816. YANG J K, ZHU L N, YANG Q Y, et al. Effects of silicon-calcium-magnesium fertilizer and modified humic acid on soil cadmium chemical fractions and accumulation in wheat[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, 37(6):808-816.
- [3] SUN Y B, XU Y, XU Y M, et al. Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208:739-746.
- [4] 解晓露,袁鑫,朱晓龙,等.中碱性镉污染农田原位钝化修复材料研究进展[J].土壤通报,2018,49(5):1254-1260. XIE X L, YUAN C, ZHU X L, et al. In-situ passivation remediation material in cadmium contaminated alkaline agricultural soil: A review[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2018, 49(5):1254-1260.
- [5] 高翔,鲁安怀,郑轶,等.锰的氧化物和氢氧化物在污染水体净化中的应用研究现状[J].矿物岩石,2002(1):77-82. GAO X, LU A H, ZHENG Z, et al. Review of the application of manganese oxide and hydroxide to the purification of the polluted water system[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2002(1):77-82.
- [6] FU G M, ALLEN H E, COWAN C E. Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide[J]. *Soil Science*, 1991, 152(2):72-81.
- [7] LIANG X F, QIN X, HUANG Q Q, et al. Mercapto functionalized sepiolite: A novel and efficient immobilization agent for cadmium polluted soil[J]. *RSC Advances*, 2017, 7:39955-399601.
- [8] 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, 688:818-826.
- [9] WANG Y L, XU Y M, LIANG X F, et al. Effects of mercapto-palygorskite on Cd distribution in soil aggregates and Cd accumulation by wheat in Cd contaminated alkaline soil[J]. *Chemosphere*, 2021, 271:129590.
- [10] WANG Y L, XU Y M, LIANG X F, et al. Soil application of manganese sulfate could reduce wheat Cd accumulation in Cd contaminated soil by the modulation of the key tissues and ionic of wheat[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 770:145328.
- [11] HUANG Q Q, XU Y M, LIU Y Y, et al. Selenium application alters

- soil cadmium bioavailability and reduces its accumulation in rice grown in Cd-contaminated soil[J]. *Environment Science and Pollution Research*, 2018, 25:31175–31182.
- [12] 孙彤, 付宇童, 李可, 等. 锰基改性生物炭对碱性Cd污染土壤团聚体结构以及Cd含量特征的影响[J]. *环境科学*, 2020, 41(7):3426–3433. SUN T, FU Y T, LI K, et al. Effect of Mn-modified biochar on the characteristics of aggregate structure and the content of Cd in weakly alkaline Cd-contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(7):3426–3433.
- [13] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry (Washington)*, 1979, 51(7):844–851.
- [14] WANG Y L, XU Y M, QIN X, et al. Effects of EDDS on the Cd uptake and growth of *Tagetes patula* L. and *Phytolacca americana* L. in Cd-contaminated alkaline soil in northern China[J]. *Environment Science and Pollution Research*, 2020, 27(20):25248–25260.
- [15] QIAN T T, WU P, QIN Q Y, et al. Screening of wheat straw biochars for the remediation of soils polluted with Zn(II) and Cd(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362:311–317.
- [16] WANG Y M, LIU Q, LI M, et al. Rhizospheric pore-water content predicts the biochar-attenuated accumulation, translocation, and toxicity of cadmium to lettuce[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208:111675.
- [17] 江娜, 宁增平, 郭圆, 等. 环境pH对微生物生物膜吸附重金属的影响研究进展[J]. *地球与环境*, 2021, 49(2):216–226. JIANG N, NING Z P, GUO Y, et al. Research progress of the effect of pH on the adsorption of heavy metals by microbial biofilms[J]. *Earth and Environment*, 2021, 49(2):216–226.
- [18] 林挺, 赵述华, 郝秀平, 等. 深圳市不同土类的重金属环境背景值与理化性质特征[J]. *环境科学*, 2021, 42(7):3518–3526. LIN T, ZHAO S H, XI X P, et al. Environmental background values of heavy metals and physicochemical properties in different soils in Shenzhen [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(7):3518–3526.
- [19] 黄安林, 刘桂华, 柴冠群, 等. 不同钝化材料对农田土壤中砷的钝化效果研究[J]. *中国农学通报*, 2021, 37(1):100–107. HUANG A L, LIU G H, CHAI G Q, et al. Effect of different passivation materials on arsenic in farmland soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2021, 37(1):100–107.
- [20] 邢金峰, 仓龙, 任静华, 等. 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, et al. Remediation stability of in situ chemical immobilization of heavy metals contaminated soil: A review[J]. *Soils*, 2019, 51(2):224–234.
- [21] 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 X D, WEI X X, DAI G L, 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.
- [22] KADER M, LAMB D T, WANG L, et al. Zinc-arsenic interactions in soil: Solubility, toxicity and uptake[J]. *Chemosphere (Oxford)*, 2017, 187:357–367.
- [23] LIANG X F, HAN J, XU Y M, et al. Sorption of Cd²⁺ on mercapto and amino functionalized palygorskite[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 322:194–201.
- [24] 侯秀, 王祖伟. 铁锰氧化矿物添加对土壤镉有效态及生物效应的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(11):2313–2317. HOU X, WANG Z W. Influence of Fe–Mn oxides in contaminated soil on bio-availability and effective form of Cd[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(11):2313–2317.
- [25] TU S H, RACZ G J, GOH T B, et al. Transformations of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration[J]. *Clays & Clay Minerals*, 1994, 42(3):321–330.
- [26] KOYANAKA H, KOYANAKA S, LIANG R, et al. Manganese oxide (Mn₂O₃) as adsorbent for cadmium[J]. *Journal of Japan Society on Water Environment*, 2000, 23(2):116–121.
- [27] TURNER A, LE ROUX S M, MILLWARD G E. Adsorption of cadmium to iron and manganese oxides during estuarine mixing[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 108(1/2):77–84.
- [28] 纪艺凝, 徐应明, 王农, 等. 鱼骨粉对土壤Cd污染钝化修复效应及其理化性质的影响[J]. *水土保持学报*, 2019, 33(3):312–319. JI Y N, XU Y M, WANG N, et al. Effect of fish bone meal on immobilization remediation of cadmium contaminated soil and its physicochemical properties[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2019, 33(3):312–319.
- [29] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 生物炭在土壤改良和重金属污染治理中的应用[J]. *农业环境与发展*, 2013, 30(4):29–34. XU N N, LIN D S, XU Y M, et al. Application of biochar on soil improvement and heavy metal pollution abatement[J]. *Agro-Environment & Development*, 2013, 30(4):29–34.
- [30] 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 L, XU Y M, SUN G H, et al. Effect and mechanism of immobilization of paddy soil contaminated by cadmium and lead using sepiolite and phosphate[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(2):314–320.
- [31] BACON J R, DAVIDSON C M. Is there a future for sequential chemical extraction?[J]. *Analyst*, 2008, 133(1):25–46.
- [32] 何丽质, 徐应明, 宋常志, 等. 巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染的快速钝化修复效应[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(2):319–328. HE L Z, XU Y M, SONG C Z, et al. Using thiolated palygorskite to remediate Cd-contaminated alkaline soil via rapid immobilization[J]. *Journal Agro-Environment Science*, 2021, 40(2):319–328.
- [33] PENG D, QIAO S, LUO Y, et al. Performance of microbial induced carbonate precipitation for immobilizing Cd in water and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400:123116.
- [34] CHEN H, LEI J, TONG H, et al. Effects of Mn(II) on the oxidation of Fe in soils and the uptake of cadmium by rice (*Oryza sativa*)[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2019, 230(8):190.
- [35] LI X Z, JIA R, LU X Z, et al. The use of mercapto-modified palygorskite prevents the bioaccumulation of cadmium in wheat[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417:125917.
- [36] 景鑫鑫. 几种钝化剂修复铅镉污染石灰性土壤的效果研究[D]. 郑州:河南农业大学, 2015. JING X X. Effects of different stabilizers on the remediation for heavy metal contaminated alkaline soil[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2015.