

天然矿物复配腐植酸对农田镉的钝化机理研究^①

姜洁如, 林亲铁*, 张晓峰, 钟松雄, 尹光彩, 王煜林, 陈光毅, 罗昊昱, 黄润林

(广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 采用田间试验研究了改良剂(腐植酸)及由膨润土、硅藻土、氧化镁组配的钝化剂对土壤镉(Cd)的钝化效果及对土壤理化性质的影响,并借助红外光谱仪(FTIR)、扫描电镜联用能谱分析仪(SEM-EDS)和比表面分析仪(BET),分析探讨了钝化改良剂对镉的钝化机理。结果表明:不同钝化改良剂处理初始有效态镉浓度为 0.0836 mg/kg 的菜地土壤 70 d 后,镉的钝化效率由高到低依次为:10 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂>10 g/kg 钝化剂>5 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂>5 g/kg 钝化剂>0.4 g/kg 改良剂,其中 10 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂对有效态镉的钝化效率达到 60.2%。表征分析显示,钝化剂表面结构疏松,其表面的 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子可与 Cd²⁺ 发生离子交换反应,改良剂中含有醌基、醇羟基、羧基、羰基和 C=C 键,能与 Cd²⁺ 发生配位络合作用,化学吸附是复配钝化改良剂降低土壤镉有效性的主要原因。

关键词: 土壤; 镉; 钝化; 腐植酸; 天然矿物

中图分类号: X53; S156 文献标识码: A

矿山开采、化肥与农药的大量施用,使农田土壤受到了重金属镉(Cd)的严重污染。根据《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国耕地土壤重金属的总超标率为 19.4%,其中镉点位超标率为 7.0%,居我国土壤污染物首位^[1]。土壤中的镉易通过食物链富集,严重危害人类身体健康^[2-3]。

土壤重金属修复技术中钝化技术研究和应用较广,它通过在土壤中加入化学试剂(钝化剂)改变土壤理化性质,使土壤中的重金属元素被吸附或通过共沉淀作用而改变重金属离子在土壤中的赋存形态,降低其生物有效性和迁移性^[4]。天然矿物材料是近年来的研究热点,其通过吸附、沉淀、络合、离子交换和氧化还原等一系列反应,降低其迁移性和生物有效性,使重金属向稳定态转化,从而达到修复重金属污染土壤的目的^[5]。现有的研究主要是将膨润土、硅藻土、沸石、镁矿、铁矿和锰矿等来源广泛、价格低廉的天然矿物材料应用于重金属的钝化修复,相对于传统钝化剂,这些钝化剂具有高效价廉的特点^[6]。天然矿物中,膨润土的负电荷使其对重金属阳离子具有吸附能力;硅藻土具有特殊的多孔构造,且表面有多种活性基团^[7];氧化镁溶度积大,不仅可与重金属离子发生物理吸附,而且还会因置换作用使重金属离子生成沉

淀^[8],三者都具有治理重金属污染的潜力,引起了广泛关注。腐植酸是一类芳香族高分子化合物,因含有羧基、酚羟基、羰基等活性功能基团或通过氢键、自由基和正负电荷而对土壤金属离子产生吸附、氧化还原和络(螯)合作用^[9]。目前的研究一般使用单一的钝化材料修复受重金属污染的土壤,但单一钝化材料易破坏土壤结构,不利于植物生长^[10-13]且易造成土壤的二次污染^[14]。本文利用天然廉价的组配钝化剂与改良剂复配制备复合功能材料并研究其对土壤重金属的钝化效果及钝化机理,这对农田土壤重金属的修复具有重要意义。

为此,本试验在膨润土、硅藻土、氧化镁组配的基础上^[15],通过田间试验研究组配钝化剂与改良剂(腐植酸)复配材料对镉污染土壤的钝化效果以及其对土壤肥效的影响,通过钝化材料表征分析探讨钝化剂和改良剂对土壤镉的钝化机理,为实际镉污染土壤修复提供技术指导和理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤:采自广州某菜地,其基本理化性质见

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0801302)、国家自然科学基金项目(21677041; 41371317)和广州市科技计划项目(201604030017; 201604020077)资助。

* 通讯作者(qintlin@163.com)

作者简介:姜洁如(1993—),女,湖南郴州人,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属修复。E-mail: 2625766274@qq.com

表 1。

土壤钝化剂：试验所用土壤重金属钝化剂由 3 种常见的天然矿物材料复配而成，其中膨润土、硅藻土和氧化镁均为工业级(膨润土购自信阳鑫富精细膨润土有限公司，硅藻土购自广州蜀诚化工科技有限公司，氧化镁购自广州学宇贸易有限公司)，三者混合比例为 1.4 0.7 0.3^[15]。

土壤改良剂：腐植酸取自广东省石油与精细化工研究院。

1.2 试验设计

试验共设置 6 种修复方案，每种方案处理面积为

30 m²，施加量分别为：单独施加 10 g/kg 钝化剂(D10)、单独施加 5 g/kg 钝化剂(D5)、施加 10 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂(D10+HA0.4)、施加 5 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂(D5+HA0.4)、单独施加 0.4 g/kg 改良剂(HA0.4)、对照(CK)。

采用人工泼洒方式施加修复材料，在土壤含水量为 250 g/kg 条件下采用旋耕机翻耕 5 遍，以保证土壤钝化改良剂与土壤均匀混合。在施加修复材料后的第 0、15、30、50、70 天分别采集土壤样品进行分析。

1.3 土壤样品分析

土壤样品分析方法见表 2。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Physicochemical properties of tested soil

pH	全 Cd (mg/kg)	DTPA-Cd (mg/kg)	有机质 (g/kg)	CEC (cmol/kg)	容重 (g/cm ³)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 钾(mg/kg)	铵态氮 钾(mg/kg)
6.66	1.61	0.083 6	22.32	3.50	1.30	64.10	170.20	11.74

表 2 土壤样品的分析项目和测定方法
Table 2 Measured indexes and methods of soil samples

测定项目	测定方法
pH	NY/T 1377—2007 土壤 pH 的测定 ^[16]
有效态镉(DTPA-Cd)	GB/T 23739—2009 土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法 ^[17]
全镉	HJ 832—2017 土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法 ^[18]
有效磷	HJ 704—2014 土壤 有效磷的测定 碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法 ^[19]
铵态氮	纳氏比色法 ^[20]
速效钾	乙酸铵浸提-原子吸收分光光度法 ^[20]
有机质	NY/T 1121.6—2006 土壤检测 第 6 部分:土壤有机质的测定 ^[21]

土壤钝化剂和改良剂经恒温干燥后，采用 KBr 压片法，使用傅立叶红外光谱仪(Bruker Vector 22)进行 FTIR 光谱分析；使用扫描电镜(日立 S-4800 型)和能量色散光谱仪(JSM 7500F)进行微观结构分析；使用比表面积/孔径分布及孔隙分析仪 (SA3100)进行比表面积分析。

1.4 数据处理

土壤中重金属的钝化率(η)由式(1)得出：

$$\eta = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中： η 为钝化率(%)； C_0 为不添加修复材料前土壤样品中 DTPA-Cd(mg/kg)； C_1 为添加修复材料后土壤样品中 DTPA-Cd(mg/kg)。

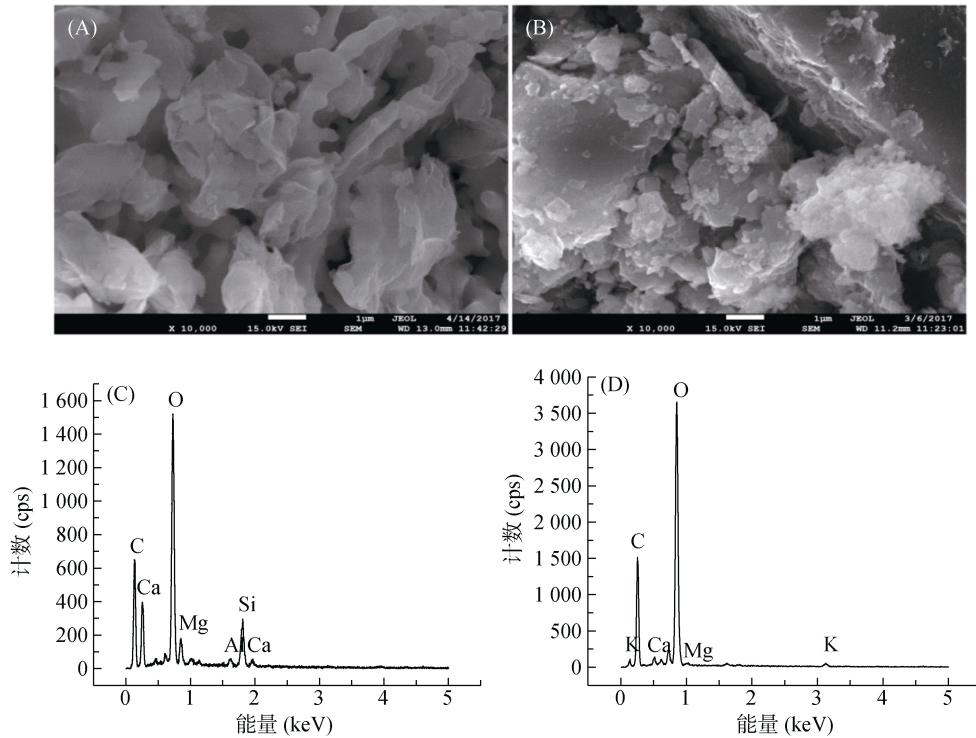
本试验均设置 3 组平行试验，分析结果用 Excel2010 处理，用 Origin8.0 完成相关图表的制作。应用 SPSS 19.0 进行单因素方差分析和 LSD 多重比较检验不同处理的差异程度，并进行相关数据的统计分析。

2 结果与分析

2.1 钝化剂和改良剂的表征分析

2.1.1 扫描电镜和能谱分析(SEM-EDS) 钝化剂和改良剂的表面形态和元素分析如图 1 所示。由图 1A 可以看出，钝化剂表面粗糙，为吸附提供了丰富的吸附位点和孔隙^[22]，其仍然保留了膨润土的平整层片结构^[23]和氧化镁的花瓣状颗粒结构^[24]，但硅藻土结构并不清晰，可能是因为硅藻土的小孔结构已遭到破坏。由图 1B 可以看出，改良剂表面粗糙，且聚集着众多的结状颗粒物，具有较大的吸附面积，易发生表层吸附。

EDS 对钝化剂和改良剂进行元素分析表明，钝化剂中主要元素为 O、C、Ca、Si、Mg；而改良剂中主要元素为 O、C、K、Ca，两种材料中 Cd 元素含量均不高(图 1C、图 1D)。



(A : 钝化剂 SEM 图 ; B : 改良剂 SEM 图 ; C : 钝化剂的 EDS 图 ; D : 改良剂的 EDS 图)

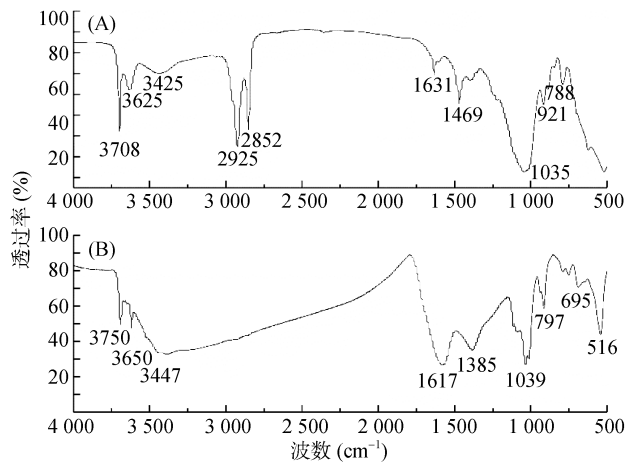
图 1 钝化剂和改良剂的 SEM-EDS 图

Fig.1 SEM-EDS of passivant and ameliorant

2.1.2 红外光谱(FTIR)分析 钝化剂和改良剂的红外光谱图如图 2 所示。由图 2A 可以看出,钝化剂在 $3\ 708\ \text{cm}^{-1}$ 处有较窄的吸收峰,为-OH 的伸缩振动峰^[25],表明钝化剂的膨润土结构中有 Al-Al-OH 基团;在 $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 852\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰属于环状和脂肪族化合物的 C-H 伸缩振动峰,在 $1\ 631\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰属于水分子的弯曲振动带。 $921\ \text{cm}^{-1}$ 和 $795\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰则分别为膨润土中主要矿物二八面体蒙脱石的 Al-OH 弯曲振动峰和 Mg-Fe-OH 的弯曲振动峰^[25-26]。 $3\ 425\ \text{cm}^{-1}$ 处的中心宽峰属于羧基的吸收带(包括与水键合的表面羟基氢键), $777\ \text{cm}^{-1}$ 的峰为对称 Si-O-Si 伸缩振动峰(SiOH 基团振动), $677.01\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰对应于 Si-O 键, $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 不对称强吸收带归属于 Si-O-Si 伸缩振动峰,这些均为天然硅藻土的特征红外吸收光谱。在 $650\ \text{cm}^{-1}$ 处,该钝化剂表面带有的镁氧基(Mg-O)是活泼表面反应基团^[27]。

对改良剂进行 FTIR 分析可以看出, $3\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 处有一个较强的 O-H 伸缩振动峰, $3\ 445\ \text{cm}^{-1}$ 附近为羧基的特征吸收峰,是 O-H 伸缩振动的结果出现了缔合的-O-H 伸缩振动宽峰^[28]。在 $1\ 617\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 385\ \text{cm}^{-1}$ 附近有酚羟基,是 C=C 伸缩振动和 O-H 伸缩振动引起的。在 $1\ 039\ \text{cm}^{-1}$ 处有一个内酯基,是由 C-O-C 伸缩振动引起的^[29]。土壤钝化改良剂中含有的醌基、

醇羟基、羧基、羰基等官能团和芳烃中的 C=C 键等能与 Cd^{2+} 发生配位络合作用并降低了 DTPA-Cd 的含量。由此可以推断,本研究复配的钝化改良剂钝化重金属离子的机制除了离子交换外,还包括活性基团的络合作用。



(A : 钝化剂 ; B : 改良剂)

图 2 钝化剂和改良剂的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of passivant and ameliorant

2.1.3 比表面积(BET) 分析 供试钝化剂的主要成分为膨润土、硅藻土、氧化镁,供试改良剂主要成分为腐植酸,它们的比表面积分别为 $11.273\ \text{m}^2/\text{g}$ 和

16.381 m²/g, 平均孔径分别为 8.980 nm 和 4.612 nm, 属于中孔范围。土壤钝化剂和改良剂含有很多活性基团, 可以很好地与 Cd²⁺ 络合, 生成稳定产物, 避免 Cd²⁺ 再解析。结合红外光谱分析可知, 本研究复配的土壤钝化改良剂主要以化学吸附为主。

表 3 钝化剂和改良剂的比表面积与孔隙参数
Table 3 Surface areas and pore parameters of passivant and ameliorant

材料	BET 比表面积(m ² /g)	总孔容(cm ³ /g)	平均孔径(nm)
钝化剂	11.273	0.0253	8.980
改良剂	16.381	0.0121	4.612

2.2 复配钝化改良剂对土壤 DTPA-Cd 含量的影响

添加不同钝化改良剂经 70 d 后土壤 DTPA-Cd 含量的变化如图 3 所示。从图 3 可以看出, 5 种不同复配比例的钝化改良剂对重金属镉均表现出了一定的钝化效果, 镉的钝化效率由高到低依次为: D10+HA0.4>D5+HA0.4>D10>D5>HA0.4, 可见, 钝化剂与改良剂混合投加时对于土壤镉的钝化效果最佳, D10+HA0.4 处理使 DTPA-Cd 含量从原来的 0.083 6 mg/kg 降低到 0.033 2 mg/kg, 对土壤中有效态镉的钝化效率达到了 60.2%。单独施加改良剂有一定的钝化效果, 但钝化效果远远低于单独钝化剂处理, 如 D10、HA0.4 处理使土壤中的有效态镉含量从原来的 0.083 6 mg/kg 分别降低到 0.036 5、0.050 33 mg/kg, 对镉的钝化效率分别为 56.3%、39.8%。但是, 过多单一钝化剂的添加, 会造成土壤 pH 过高, 而对有效态镉的钝化效果与钝化剂和改良剂的复配使用效果相差不大, 而后者对土壤 pH 的影响较小, 因此对于实际农田土壤的修复, 建议钝化剂和改良剂复配使用。

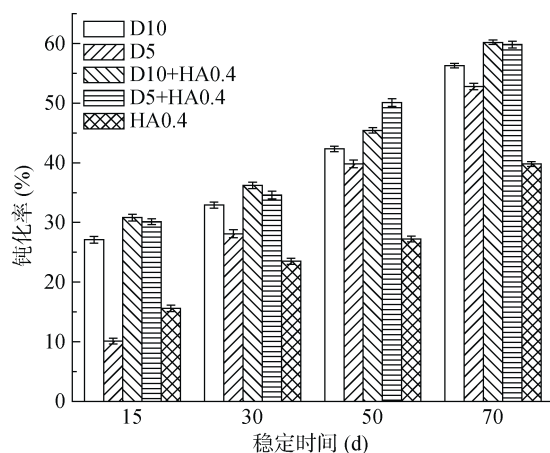


图 3 不同材料对土壤 DTPA-Cd 含量的影响
Fig. 3 Effects of different materials on contents of DTPA-Cd in soils

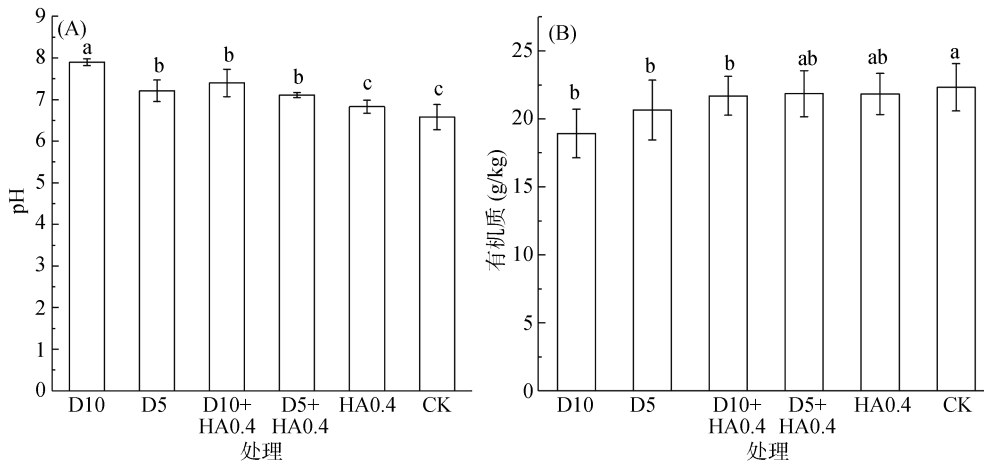
由图 3 还可以看出, 经 15 d 处理后, D10+HA0.4 和 D5+HA0.4 处理对镉的钝化效果最明显, 分别达到 30.8% 和 30.1%。至 30 d 时, D10+HA0.4、D5+HA0.4 处理对镉的钝化效率依然最好, 分别达到 36.2% 和 34.6%, 与 15 d 时相比, 钝化率分别增加了 5.4% 和 4.5%; 但是至 50 d 时, 相对于其他 4 种处理, D5+HA0.4 处理对镉的钝化效率最好, 达到了 50.1%, 其次为处理 D10+HA0.4、D10、D5、HA0.4, 钝化效率分别达到了 45.45%、42.34%、39.8% 和 27.2%; 至 70 d 时, D10、D5、D10+HA0.4、D5+HA0.4、HA0.4 处理对镉的钝化效率分别为: 56.3%、52.8%、60.2%、59.8% 和 39.8%。以上数据表明, 在 70 d 的供试时间内, 随着钝化时间的延长, 各种处理对镉的钝化效果逐渐增加, 各种处理之间的差异也逐渐缩小。这可能是由于天然矿物膨润土具有高比表面积的超微粒子结构、低结晶性的化学吸附功能, 通过其中的矿物离子与土壤重金属离子发生交换作用, 将重金属引入其中并使之坚固结合, 有效稳定土壤中的镉^[30], 且随着矿物的老化, 镉更加稳定^[31]。与添加了单一钝化剂(D10 和 D5)的土壤相比, 添加单一改良剂(HA0.4)的土壤镉钝化效果相对稍弱, 但是随着时间的延长, 改良剂对镉的钝化效果明显增加, 这可能是因为改良剂(腐植酸)中的酮基、醇羟基、羧基、羰基等官能团与镉络合速度较为缓慢^[32]。

2.3 复配钝化改良剂对土壤 pH 和有机质含量的影响

土壤 pH 对植物生长及土壤重金属污染的修复都有很大影响, 同时也是影响土壤溶解-沉淀、吸附-解吸等反应的重要因素。图 4A 为不同钝化改良剂处理土壤 70 d 后土壤 pH 的变化情况。与 CK 相比, D10 处理显著提高了土壤 pH ($P < 0.05$), pH 上升了 1.24 个单位; D5、D10+HA0.4 和 D5+HA0.4 处理的土壤 pH 也同样显著提高 ($P < 0.05$), pH 分别上升了 0.55、0.74 和 0.45 个单位。表明投加土壤钝化剂会提高土壤的 pH, 而土壤 pH 升高增大了土壤表面的可变负电荷量, 促进土壤胶体对重金属离子的吸附^[33]。与其他 4 个处理相比, HA0.4 处理对土壤 pH 的变化没有显著影响 ($P < 0.05$), 但使土壤 pH 小幅降低, 这是由于腐植酸是动、植物的遗骸经过微生物的分解和转化以及地球化学的一系列过程, 形成和积累起来的一类成分复杂的天然有机物质, 其含有大量的羧基、酚羟基等官能团, 能电离出 H⁺^[34]。由此表明, 单独施加钝化剂会显著提高土壤 pH, 单独施加土壤改良剂会使土壤 pH 小幅降低。

土壤有机质是反映土壤肥力的一个重要指标。有机质不仅对改良土壤结构、提高土壤的持水能力有利,而且对土壤中重金属的吸附及存在形态有很大影响。研究表明,提高土壤有机质可以有效修复重金属污染土壤^[31],腐植酸对重金属的吸附有利于降低重金属的有效性^[35]。图 4B 为不同钝化改良剂处理土壤 70 d 后土壤有机质的变化情况。由图 4B 可知,与 CK

相比, D10 处理土壤有机质含量显著降低了 15.2% ($P<0.05$), D5 处理土壤有机质显著降低了 7.5% ($P<0.05$),表明土壤钝化剂的施加会降低土壤中的有机质含量,这可能是由于黏土矿物(钝化剂)吸附了土壤有机质^[36];而 D10+HA0.4、D5+HA0.4、HA0.4 处理土壤有机质含量分别下降了 2.8%、2.1% 和 2.2%,下降趋势不明显。



(图中不同小写字母表示处理间差异在 $P<0.05$ 水平显著,下同)

图 4 不同材料对土壤 pH 值和有机质的影响

Fig. 4 Soil pH values and SOM contents under different materials

2.4 复配钝化改良剂对土壤速效氮、磷、钾含量的影响

由图 5 可以看出,5 种不同钝化改良剂处理中只有 HA0.4 处理能够显著提高土壤速效钾含量($P<0.05$),与 CK 相比,增幅为 10.1%;而 D10、D5、D10+HA0.4、D5+HA0.4 处理对土壤中速效钾含量的变化无显著影响($P>0.05$)。这说明土壤改良剂的施加对土壤速效钾的增长有一定的作用,但是土壤钝化剂的施加对土壤中速效钾含量的变化没有明显的影响。

D10 处理土壤有效磷含量的增长最为明显($P<0.05$),与 CK 相比,增幅为 16.8%,其次为 HA0.4 和 D5 处理,增幅分别为 8.0% 和 6.3%($P<0.05$);D10+HA0.4 和 D5+HA0.4 处理土壤有效磷含量较 CK 有所降低,其中 D10+HA0.4 处理显著降低土壤有效磷含量($P<0.05$),降幅达 11.1%,D5+HA0.4 处理降幅为 8.0%,表明分别施加土壤钝化剂和土壤改良剂均可以提高土壤的有效磷含量,但两者复配却使土壤中有效磷含量降低,这可能是由于土壤中有效磷的变化是有机磷矿化释放和土壤吸附固定平衡的结果,单独的土壤钝化剂或改良剂能够减少土壤胶体的吸附位点,降低土壤对磷的吸附能力,从而进一步提高土壤磷的有效性^[37]。

与 CK 相比, D10 和 D5 处理土壤铵态氮含量显著降低($P<0.05$),降幅分别为 50.4% 和 49.4%;D10+HA0.4 和 D5+HA0.4 处理土壤铵态氮含量降幅没有 D10 和 D5 明显,但与 CK 相比也有明显的降低,降幅为 42.2% 和 28.6%,HA0.4 处理降幅最少为 9.8% ($P>0.05$)。由此,施加土壤钝化剂和改良剂会造成土壤中铵态氮含量明显降低。这可能是由于旱地土壤通气性好,土壤钝化剂和改良剂促进了土壤的硝化作用,而硝化作用是土壤中铵态氮减少的主要原因^[38]。

综上,土壤钝化改良剂的投加不能明显改变土壤氮磷钾含量,土壤改良剂的投加可增加土壤速效钾的含量,单独投加钝化剂或改良剂可增加土壤有效磷含量,单独或混合投加土壤钝化剂和改良剂均降低了土壤铵态氮含量。

3 结论

1)田间试验条件下,施用 5 种不同复配比例的钝化改良剂对土壤有效态镉具有一定的钝化作用,其中,10 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂处理对土壤有效态镉的钝化效果最好,其余依次为:5 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂、10 g/kg 钝化剂、5 g/kg 钝化剂、0.4

g/kg 改良剂。这与土壤钝化改良剂的理化性质有关，钝化剂表面结构疏松，易于进行物理吸附，其表面的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等容易发生离子交换反应，从而对

重金属离子进行化学吸附；改良剂含有酰胺基、醇羟基、羧基、羰基等官能团和 $\text{C}=\text{C}$ 键，能与 Cd^{2+} 发生配位络合作用。

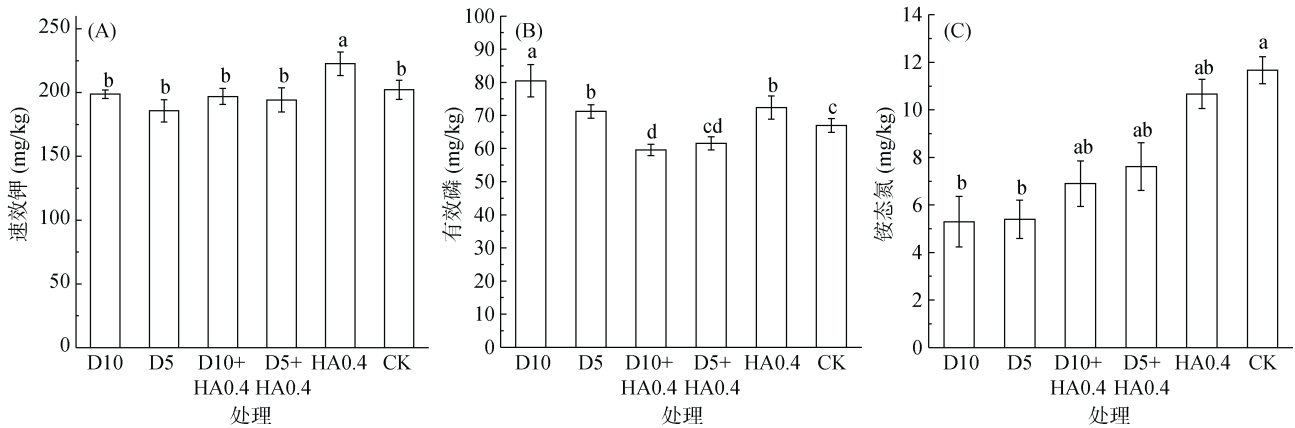


图 5 施加不同钝化改良剂 70 d 后对土壤中速效氮、磷、钾含量的影响

Fig. 5 Contents of available nitrogen, phosphorus and potassium in soils under different materials

2) 5 种复配钝化改良剂处理中，10 g/kg 钝化剂处理显著提高了土壤有效磷的含量，但同时显著降低了土壤铵态氮和有机质的含量，10 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂和 5 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂处理对土壤铵态氮含量有一定的降低影响，0.4 g/kg 改良剂处理明显提高了土壤速效钾的含量。5 种处理均降低了土壤有效态镉含量，对土壤 pH 有一定影响。10 g/kg 钝化剂、5 g/kg 钝化剂处理显著降低了土壤中有效态镉含量，但对土壤 pH 改变过大，不利于农作物的生长；10 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂、5 g/kg 钝化剂 + 0.4 g/kg 改良剂处理显著降低了土壤有效态镉含量，且对土壤 pH 影响不大，经钝化修复后的土壤在钝化有效期内适合于农用。

参考文献：

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 中国: 环境保护部国土资源部, 2014
- [2] Dudka S, Adriano D C. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(3): 516–528
- [3] Wu L H, Luo Y M, Christie P, et al. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil [J]. Chemosphere, 2003, 50(6): 819–822
- [4] 唐秋香, 缪新. 土壤镉污染的现状与修复研究进展[J]. 环境工程, 2013(1): 747–750
- [5] 陈杰, 宋靖珂, 张晶, 等. 不同钝化剂对铜污染土壤原位钝化修复[J]. 土壤, 2016, 48(4): 742–747
- [6] Mercier L, Detellier C. Preparation, characterization, and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(5): 1318–1323
- [7] 熊琼仙, 陈文, 朱霞萍, 等. 巯基功能化膨润土吸附 Pb^{2+} 的动力学和热力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2012, 28(5): 432–441
- [8] Namor A F D D, Gamouz A E, Frangie S, et al. Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 241/242(4): 14–31
- [9] Meng F, Yuan G, Jing W, et al. Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils[J]. Chemosphere, 2017, 181: 461–467
- [10] Reed B E, Carriere P C, Moore R. Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA and CaCl_2 [J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, 122(1): 48–50
- [11] Bassi R, Prasher S O, Simpson B K. Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2010, 19(4): 275–282
- [12] Giannis A, Gidaracos E. Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 123(1): 165–175
- [13] Benschoten J E V, Reed B E, Matsumoto M R, et al. Metal removal by soil washing for an iron oxide coated sandy soil[J]. Water Environment Research, 1994, 66(2): 168–174
- [14] Abumaizar R J, Smith E H. Heavy metal contaminants removal by soil washing[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 70(1/2): 71–86
- [15] 赖胜强, 林亲铁, 项江欣, 等. 氧化镁基固化剂对铅离子的吸附作用及其影响因素[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7): 3859–3865

- [16] 中华人民共和国农业部. 土壤 pH 的测定: NY/T 1377—2007 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤质量 有效态铅和镉的测定 原子吸收法: GB/T 23739—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
- [18] 环境保护部. 土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法: HJ 832—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017
- [19] 环境保护部. 土壤 有效磷的测定 碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法: HJ704—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014
- [20] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范(第二版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006
- [21] 中华人民共和国农业部. 土壤检测 第 6 部分: 土壤有机质的测定: NY/T 1121.6—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [22] 杨秀敏, 钟子楠, 潘宇, 等. 重金属离子在钠基膨润土中的吸附特征与机理[J]. 环境工程学报, 2013, 7(7): 2775-2780
- [23] 程文婷, 陈亚芬, 李扬, 等. 片层花状氧化镁的制备及其吸附性能研究[J]. 无机化学学报, 2013, 29(9): 1793-1798
- [24] Chen C L, Wang X K. Influence of pH, soil humic /fulvic acid, ionic strength and foreign ions on sorption of thorium (IV) onto γ -Al₂O₃[J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(2): 436-445
- [25] Putra E K, Pranowo R, Sunarso J, et al. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics [J]. Water Research, 2009, 43(9): 2419-2430
- [26] Zhu L, Zhu R. Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water[J]. Separation & Purification Technology, 2007, 54(1): 71-76
- [27] 刘国良, 朱一民, 房鑫, 等. 不同粒度纳米氧化镁的制备及其红外吸收特性[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(8): 1192-1195
- [28] 顾志忙, 王晓蓉, 顾雪元, 等. 傅里叶变换红外光谱和核磁共振法对土壤中腐殖酸的表征[J]. 分析化学, 2000, 10(3): 314-317
- [29] Sun Y B, Li Y, Xu Y M, et al. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite [J]. Applied Clay Science, 2015, 105/106: 200-206
- [30] 王秀丽, 梁成华, 马子惠, 等. 施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(4): 1437-1444
- [31] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils-To mobilize or to immobilize[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266(4): 141-166
- [32] 白玲玉, 陈世宝, 华珞, 等. 腐植酸与 Cd、Zn 的络合特性研究[J]. 核农学报, 2000, 14(1): 44-48
- [33] 曾维爱, 曾敏, 周航, 等. 腐植酸和硫酸铁配施改良偏碱烟田土壤的研究[J]. 水土保持学报, 2013, 27(3): 170-173
- [34] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 重金属污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. 土壤通报, 2013(6): 1531-1536
- [35] Kulikowska D, Gusiatin Z M, Bułkowska K, et al. Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 882-891
- [36] 王磊, 应蓉蓉, 石佳奇, 等. 土壤矿物对有机质的吸附与固定机制研究进展[J]. 土壤学报, 2017, 54(4): 805-818
- [37] 宋贤威, 赵秀兰, 张进忠, 等. 蒙脱石对有机物料施入土壤磷形态和有效性的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(10): 4020-4029
- [38] 林琼, 吴昭珍, 邱孝煊, 等. 施肥条件下白云石粉对菜地土壤氮素转化的影响[J]. 福建农业科技, 2014, 1(1): 35-37
- [39] 王宇霞, 郝秀珍, 苏玉红, 等. 不同钝化剂对 Cu、Cr 和 Ni 复合污染土壤的修复研究[J]. 土壤, 2016, 48(1): 123-130
- [40] 辜娇峰, 周航, 杨文弢, 等. 复合改良剂对镉砷化学形态及在水稻中累积转运的调控[J]. 土壤学报, 2016, 53(6): 1576-1585

Immobilization of Cd in Contaminated Farmland by Natural Minerals Combined with Humic Acid

JIANG Jieru, LIN Qintie^{*}, ZHANG Xiaofeng, ZHONG Songxiong, YIN Guangcai, WANG Yulin,
CHEN Guangyi, LUO Haoyu, HUANG Runlin

(School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The stabilizing effects of improved bentonite-diatomite-magnesia-humic acid composite curing agent on soil available Cd and its influence on soil physicochemical properties were investigated, and the related mechanisms were also studied by adopting FTIR, SEM-EDS and BET analyses. Results showed that after 70-day treatment, the concentration of available Cd in soil, which was initially 0.083 6 mg/kg, decreased significantly. The stabilizing efficiencies of different composite curing agents were in an order of 10 g/kg curing agent +0.4 g/kg humic acid > 10 g/kg curing agent > 5 g/kg curing agent + 0.4 g/kg humic acid > 5 g/kg curing agent > 0.4 g/kg humic acid. In particular, the stabilizing efficiency reached 60.2% for 10 g/kg curing agent + 0.4 g/kg humic acid treatment. SEM-EDS and BET analyses revealed that the curing agent exhibited loose surface structure, the existence of ions on the surface, which included Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, could contribute to chemical adsorption through ion exchange. Besides, functional groups such as quinone, alcohol, hydroxyl, carboxyl, carbonyl and C=C bond in humic acid could coordinate with Cd²⁺. Chemical adsorption is the main reason to reduce the availability of soil Cd.

Key words: Soil; Cadmium; Immobilization; Humic acid; Natural minerals