

冯磊,刘永红,胡红青,等. 2011. 几种矿物材料对污染土壤中铜形态的影响[J]. 环境科学学报, 31(11):2467-2473

Feng L, Liu Y H, Hu H Q, et al. 2011. Effect of several mineral materials on copper form in contaminated soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(11):2467-2473

## 几种矿物材料对污染土壤中铜形态的影响

冯磊<sup>1</sup>, 刘永红<sup>1,2,\*</sup>, 胡红青<sup>2</sup>, 郑新生<sup>1</sup>

1. 华中农业大学理学院化学系, 武汉 430070

2. 华中农业大学资源和环境学院, 武汉 430070

收稿日期: 2011-01-11

修回日期: 2011-03-08

录用日期: 2011-03-14

**摘要:** 采用室内模拟培养的试验方法, 以膨润土、硅藻土、磷矿粉及其改性产物、高炉铁渣、钢渣作为改良材料, 探讨了几种材料对铜污染土壤的修复效果及存在的规律. 同时, 对欧共体标准物质局提出的三步提取法(简称 BCR 法)进行了适当改进, 以改进的 BCR 法提取并分析各形态铜在土壤中的变化. 结果表明, 除磷矿粉外, 其他材料(膨润土、硅藻土)的改性都对可溶态铜含量的减少和残渣态铜含量的增加有明显的影响, 并且随着改性材料用量的增加, 钝化效果也明显增强. 其中, 以己二胺二硫代氨基甲酸钠改性的膨润土对铜的钝化效果最佳, 在 10:1(质量比)的土矿比下与空白对照相比, 使可溶态铜含量降低了 72.75%, 还原态铜减少了 86.78%, 氧化态铜增加了 104.94%, 残渣态铜增加了 77.19%, 从而有效地降低了铜在土壤中的活性.

**关键词:** 土壤; 铜; 形态; 改性矿物; 钝化

文章编号: 0253-2468(2011)11-2467-07

中图分类号: X53

文献标识码: A

## Effect of several mineral materials on copper form in contaminated soil

FENG Lei<sup>1</sup>, LIU Yonghong<sup>1,2,\*</sup>, HU Hongqing<sup>2</sup>, ZHENG Xincheng<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070

2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070

Received 11 January 2011;

received in revised form 8 March 2011;

accepted 14 March 2011

**Abstract:** In laboratory conditions, the novel materials, such as bentonite, diatomite, and phosphate rock as well as their modified products, blast furnace slag and steel slag, were used to remediate the Cu-contaminated soils. The forms and variations of Cu in soils were determined with the modified European Reference Materials Bureau (BCR) method, and the effectiveness and rule of materials in polluted soils were discussed. The results showed that, except for phosphate rock, the amount of soluble Cu in soils decreased and residual Cu increased. With the increase of modified materials dosage, the passivation effect of materials significantly improved. It also indicated that the bentonite modified by hexamethylene diaminedithiocarbamate sodium was the most effective one to reduce the Cu availability. When the mineral/soil ratio was 10:1, the amount of soluble and reducible Cu lowered by 72.75% and 86.78% as compared with CK. However, the oxidation and residual one increased by 104.94%, 77.19%, respectively.

**Keywords:** contaminated soil; copper; form; modified minerals; passivation

### 1 引言 (Introduction)

铜既是植物生长必需的微量元素, 又是一种重金属污染物, 其生物效应一方面与土壤背景值有关, 另一方面与其在土壤中的化学形态密切相关(王立仙等, 2007). 自 20 世纪 60 年代以来, 土壤重金属污染问题已经引起了世界各国的广泛关注. 研究表明, 重金属在土壤中的环境行为主要取决于土

壤的性质和环境因素, 并且由于重金属具有在食物链中传递和进入地表水和地下水的风险, 使得越来越多的学者把焦点集中在对重金属污染土壤的修复上(谢丹等, 2005). 目前, 有关土壤重金属污染修复的研究主要集中在各种类型土壤对重金属的吸附行为方面(Kparmwang, 2003; 于颖等, 2004), 并已取得了一定的进展(McGowen et al., 2001; Garcia-Sanchez et al., 1999; 杨秀红等, 2004; 郝秀珍等,

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(No. 2007AA10Z408)

Supported by the National High Technology Research and Development Program of China(No. 2007AA10Z408)

作者简介: 冯磊(1986—), 男, E-mail: fenglei426527@126.com; \* 通讯作者(责任作者), E-mail: liuyh913@mail.hzau.edu.cn

Biography: FENG Lei(1986—), male, E-mail: fenglei426527@126.com; \* Corresponding author, E-mail: liuyh913@mail.hzau.edu.cn

2003). 但我国在土壤重金属吸附应用方面的研究还处于试验阶段,对实际应用中矿物的选择、使用量的多少、应用效果等具体问题尚缺乏系统的研究(律琳琳等,2009).

在现有研究工作的基础上,借鉴相关领域的最新研究成果,筛选出一种经济、有效、稳定且对环境友好的新型土壤钝化剂,是改良剂原位修复技术的关键(胡克伟等,2007). 因此,本文选用较为常见的磷矿粉、膨润土和硅藻土及其改性产物、工业废弃物高炉铁渣和钢渣来研究不同类型的矿物材料对

重金属铜污染的土壤中铜的钝化和修复效果,以期治理铜及其它重金属污染土壤及钝化材料的选择提供参考.

## 2 材料和方法 (Materials and methods)

### 2.1 供试材料

2.1.1 供试土壤 土壤为采自湖北省大冶市铜污染区菜园的表层土(0~20cm),基本理化性质见表1. 土壤经风干,磨细过100目筛备用.

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 The physical and chemical properties of soil tested

土壤类型	pH	CEC /( $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	OM /( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	速效磷 /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全 Cu /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
红壤	5.77	6.525	31.86	15.24	306.35

注: pH 测定时土水比为1:2.5( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),CEC为阳离子交换量,OM为土壤有机质.

2.1.2 供试矿物 磷矿粉购自湖北省保康县,高炉铁渣和钢渣来自武汉钢铁公司,膨润土购自河南省信阳市,硅藻土为购自吉林省长白硅藻土有限责

任公司的精制硅藻土,矿样均过100目筛干燥备用. 供试矿物的基本性质见表2.

表2 供试材料的基本性质

Table 2 Basic properties of minerals tested

矿物类型	pH	有效磷 /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	比表面积 /( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	全 Cu /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全 Zn /( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
磷矿粉 A1	6.86	6.87	ND	1.26	0.63
改性磷矿粉 A2	4.68	20.76	2.86	6.69	8.09
高炉铁渣 B1	10.18	0.02	6.52	160.05	552.17
高炉钢渣 B2	12.33	0.05	72.77	16.54	3.88
膨润土 C1	10.30	0.08	18.35	9.83	46.63
改性膨润土 C2	11.19	0.06	423.92	7.94	38.42
硅藻土 D1	4.68	1.43	17.59	32.78	42.55
改性硅藻土 D2	7.48	1.03	78.76	25.64	34.92

注: pH 测定时土水比为1:2.5( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

### 2.2 材料的改性

磷矿粉 A1 的改性: 配制  $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的草酸溶液,和磷矿粉按照质量体积比1:10( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )的比例混合,然后在烘箱中  $25\text{ }^\circ\text{C}$  恒温培养1周,去掉上清液,烘干过100目筛,即得到改性后的磷矿粉 A2(刘永红等,2009).

膨润土 C1 的改性: 制备己二胺二硫代氨基甲酸钠(DTC),和膨润土悬浮液按照7%的比例混匀,在水浴锅中  $80\text{ }^\circ\text{C}$  搅拌5h,静置,离心,水洗3次,于室温下干燥,过100目筛,在  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下活化1h,即得到改性膨润土 C2(Stathi *et al.*, 2007).

硅藻土 D1 的改性: 将硅藻土和 NaOH 溶液

( $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、 $\text{MnCl}_2$  溶液( $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )按照1:3:3的质量体积比( $\text{g}\cdot\text{mL}:\text{mL}$ ),依次加入水浴锅中, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温搅拌,弃去上清液,土样置于空气中24h,水洗至  $\text{pH}=6$ ,离心烘干,过100目筛备用,即得到改性硅藻土 D2(郭晓芳等,2006).

### 2.3 试验处理

试验在实验室中进行,按照矿土质量比0:10,0.5:10,1:10(即矿物材料添加量分别为0、5%、10%)分别进行培养,控制含水量为田间含水量的70%,培养10d(胡红青等,1995),自然风干,磨细按照改性BCR法(Rauret *et al.*, 1999)梯度提取处理样品(见表3). 供试土壤和矿物总铜量采用 HCl-

$\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  消化后测定,各种形态 Cu 采用 VARIAN SpectrAA-220FS 型原子吸收光谱仪测定,材料的 BET 比表面积采用 AUTOSORB-1MP-CR 型

比表面仪测定,XRD 分析采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪,CEC 测定采用  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  乙酸铵交换法.所有试验数据均采用 SAS 分析软件进行处理.

表 3 土壤中 Cu 形态的改进 BCR 提取方法

Table 3 Extracted methods of different Cu forms in soils with modified BCR

步骤	重金属形态	提取试剂	反应条件
I	可交换态 (FA)	$0.11\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CH}_3\text{COOH}$ 20 mL	$(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温连续振荡 16 h
II	还原态 (FB)	$0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 20 mL (用 $\text{HNO}_3$ 调 pH 至 1.5)	$(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温连续振荡 16 h
III	氧化态 (FC)	1) $30\%\text{ H}_2\text{O}_2$ 5 mL (用 $\text{HNO}_3$ 调 pH 至 2)	1) $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温间歇振荡 1 h
		2) $30\%\text{ H}_2\text{O}_2$ 5 mL	2) $(85\pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温水浴 2 h
		3) $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{OAc}$ 25mL (用 $\text{HNO}_3$ 调 pH 至 2)	3) $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温连续振荡 16 h
IV	残渣态 (FD)	差减法	

注:本文中的可交换态为酸溶态,包括可溶态和碳酸盐结合态两部分.

### 3 结果 (Results)

#### 3.1 矿物材料的改性对 Cu 钝化效果的影响

以各种钝化材料与污染土壤在 1:10 的比例下混合培养 10 d 后,用土壤各形态 Cu 含量的变化来分析材料的改性对土壤重金属 Cu 钝化效果的影响,实验结果如图 1 所示.由图 1 可知,施加磷矿粉 (A1) 后,可溶态 Cu 含量较对照下降了 4.24%,而施加改性磷矿粉 (A2) 后,可溶态 Cu 含量较对照反而上升了 4.64%,残渣态 Cu 含量较原矿粉 (A1) 下降了 2.11%,可见磷矿粉的改性并没有增强其对 Cu 的固定能力;高炉铁渣 (B1) 相对于高炉钢渣 (B2) 而言,使可溶态 Cu 含量增加了 4.01%,残渣态 Cu 含量下降了 4.48%,说明钢渣对 Cu 的固定能力要优于铁渣;膨润土改性前后 (C1、C2) 都对 Cu 有一定的钝化能力,特别是改性后的膨润土 (C2) 使可溶态 Cu 的含量下降到 3.88%,较改性前减少了 8.15%,

还原态 Cu 含量也减少了 32.54%,氧化态 Cu 含量增加了 30.57%,残渣态 Cu 含量增加了 10.12%,说明膨润土改性后对 Cu 的钝化能力明显增强;硅藻土改性后 (D2) 对 Cu 的吸附能力也有一定的增强,使可溶态 Cu 的含量较改性前 (D1) 减少了 6.44%,残渣态 Cu 含量增加了 9.67%.上述结果表明,不同材料处理污染土壤后,对 Cu 的钝化效果影响显著 ( $p < 0.05$ ).

土壤中的可溶态和还原态 Cu 相对容易转化,而氧化态和残渣态 Cu 则相对稳定,土壤对重金属 Cu 的固定能力主要体现在使可溶态 Cu 含量降低而残渣态 Cu 含量增加方面.试验发现,几种原矿粉对土壤重金属 Cu 均有一定的钝化能力,矿物改性后,除磷矿粉经草酸改性后,短期效果不佳外,硅藻土和膨润土的改性都明显增加了其对土壤中铜的钝化能力,高炉钢渣对重金属铜的钝化能力也要高于高炉铁渣.可能由于材料改性后,除磷矿粉外,其它改性材料的比表面积都有了明显的提高,并且 XRD 图谱显示,磷矿粉改性后,矿晶结构发生了显著变化,可能破坏了原有的矿物结构,导致改性磷矿粉对 Cu 的钝化效果变化不明显.这可能是由于原磷矿粉的主要成分为 F-磷灰石,含有大量的  $\text{CaCO}_3$ ,而经过草酸改性后产生了  $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  等化合物,从而导致衍射峰发生了显著变化.

#### 3.2 改性矿物材料和钢渣用量的增加对土壤 Cu 钝化效果的影响

改性矿物材料和高炉钢渣在 5%、10% 用量下处理土壤 10 d 后,各形态 Cu 的含量变化如图 2 所示.由图 2 可知,随着材料用量的增加,除改性磷矿粉使可溶态 Cu 含量增加外,其他 3 种材料处理下,

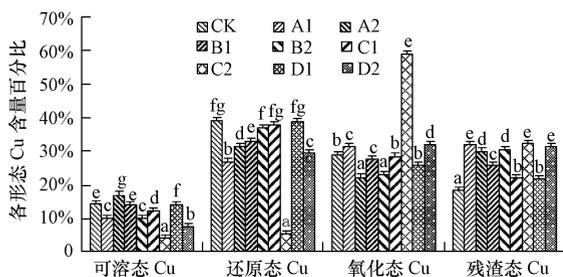


图 1 不同矿物材料对 Cu 污染土壤的钝化情况 (A1. 磷矿粉, A2. 改性磷矿粉, B1. 高炉铁渣, B2. 高炉钢渣, C1. 膨润土, C2. 改性膨润土, D1. 硅藻土, D2. 改性硅藻土)

Fig.1 Content of different forms of copper in contaminated soil treated with different mineral materials (A1. rock phosphate, A2. modified phosphate rock, B1. blast furnace slag, B2. blast furnace slag, C1. bentonite, C2. modified bentonite, D1. diatomite, D2. modified diatomite)

可溶态 Cu 含量都呈现下降趋势,残渣态 Cu 含量逐渐增加,还原态和氧化态 Cu 含量的变化趋势不一.其中,以改性膨润土处理下的变化趋势最明显,随着改性膨润土用量从 0 增加到 10%,可溶态和还

原态 Cu 含量分别降低了 10.35% 和 33.78%,氧化态和残渣态 Cu 含量分别增加了 30.14% 和 13.99%,相同材料不同用量处理之间的差异达到显著水平( $p < 0.05$ ).

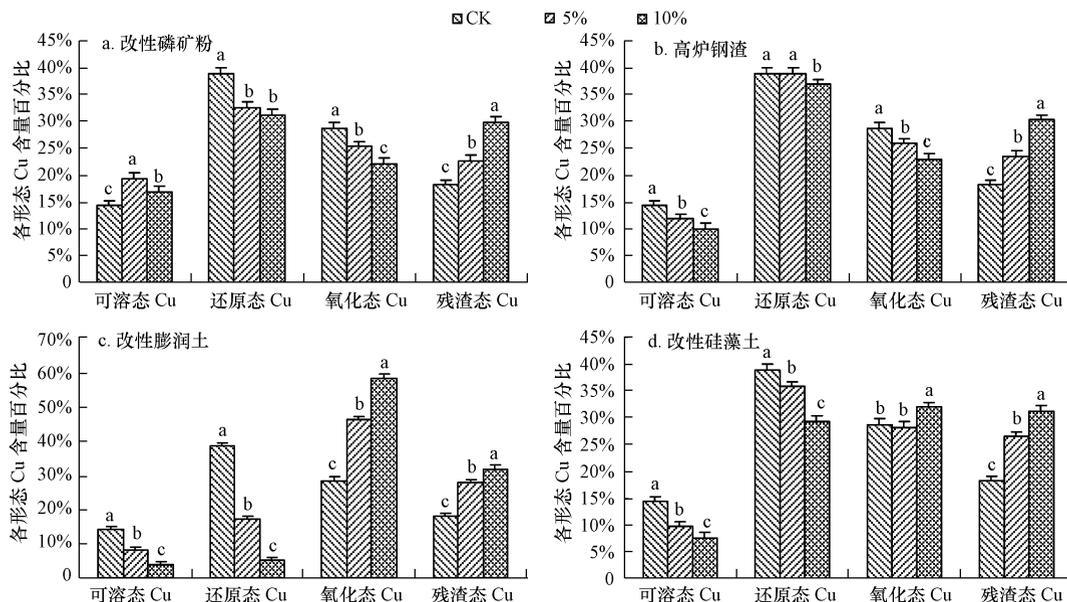


图 2 不同材料处理对土壤中各形态铜的影响

Fig. 2 Effect of different materials on the forms of copper in soil

可溶态 Cu 最易被植物根际吸收,因为植物根系分泌的各种低分子量有机酸能将可溶态 Cu 从土壤中溶解出来并伴随水分的运输而逐渐被植物利用;残渣态 Cu 则是以层状硅酸盐形态存在的金属元素,其中包括少量难分解的有机物质及不易氧化的硫化物,正常条件下很难释放,是生物无效部分(娄燕宏等, 2009).4 种材料的处理中虽然改性磷矿粉的使用增加了可溶态 Cu 的含量,但随着其用量的增加,可溶态 Cu 的含量也逐渐降低,因此,增加钝化材料的用量有利于重金属 Cu 在土壤中的固定.

### 3.3 改性矿物材料对土壤各形态 Cu 含量变化的影响

4 种材料中,改性磷矿粉(A2)、改性膨润土(C2)、改性硅藻土(D2)和高炉钢渣(B2)分别在 5% 和 10% 用量下处理土壤 10 d 后,各形态 Cu 含量相对于 CK 的变化量如表 4 所示.由表 4 可知,在相同的材料用量下,均以改性膨润土(C2)对土壤各形态 Cu 含量的变化最为显著,在 5% 用量下可溶态和还原态 Cu 含量的降幅分别为 42.29% 和 55.59%,氧化态和残渣态 Cu 含量的增幅分别为 62.10% 和 54.17%;在 10% 用量下可溶态和还原态 Cu 含量的降幅分别为 72.75% 和 86.78%,氧化态和残渣态 Cu 含量的增幅分别为 104.94% 和 77.19%,在很大程度上降低了 Cu 在土壤中的活性.

表 4 改性材料在 5% 和 10% 用量处理下土壤各形态 Cu 的含量变化

Table 4 Content of copper forms in soil treated with 5% and 10% dosage

材料	可溶态 Cu 变化量		还原态 Cu 变化量		氧化态 Cu 变化量		残渣态 Cu 变化量	
	5% 用量	10% 用量	5% 用量	10% 用量	5% 用量	10% 用量	5% 用量	10% 用量
A2	35.87% (+)	18.53% (+)	16.03% (-) <sup>b</sup>	19.86% (-) <sup>b</sup>	11.82% (-) <sup>c</sup>	23.01% (-) <sup>B</sup>	25.00% (+) <sup>a</sup>	64.58% (+) <sup>a</sup>
B2	17.52% (-) <sup>a</sup>	29.82% (-) <sup>a</sup>	0.10% (+)	5.27% (-) <sup>a</sup>	9.98% (-) <sup>b</sup>	20.34% (-) <sup>A</sup>	29.36% (+) <sup>b</sup>	66.98% (+) <sup>a</sup>
C2	42.29% (-) <sup>c</sup>	72.75% (-) <sup>b</sup>	55.59% (-) <sup>c</sup>	86.78% (-) <sup>c</sup>	62.10% (+)	104.94% (+) <sup>b</sup>	54.17% (+) <sup>d</sup>	77.19% (+) <sup>c</sup>
D2	32.48% (-) <sup>b</sup>	47.52% (-) <sup>c</sup>	8.12% (-) <sup>a</sup>	24.76% (-) <sup>b</sup>	1.65% (-) <sup>a</sup>	11.14% (+) <sup>a</sup>	45.56% (+) <sup>c</sup>	72.85% (+) <sup>b</sup>

注:表中各含量变化值为处理后相对于 CK 中铜含量的变化量,“+”和“-”表示 Cu 含量变化量的升高和降低,同列不同大小写字母表示在“-”和“+”状态下含量变化差异达到显著性水平(5%)。

4 种材料的处理均对土壤中重金属 Cu 起到了钝化作用,且各处理对重金属的钝化效果差异都达到了显著水平,其中以改性膨润土的处理效果最为显著,使可溶态和还原态 Cu 含量明显下降,氧化态和残渣态 Cu 含量显著增加,钝化效果最为理想;其次是改性硅藻土和高炉钢渣;改性磷矿粉的钝化效果最差,虽然其对可交换态 Cu 有一定的活化作用,但对残渣态 Cu 却有明显的固定作用.这可能与材

料的比表面积和矿物组成有关,在 4 种材料中以改性膨润土的比表面最大,硅藻土和高炉钢渣次之,而改性磷矿粉最小,并且 XRD 图谱(图 3)显示,改性后磷矿粉的矿晶结构发生了显著变化,膨润土的层间距发生变化导致衍射峰位向高角区移动,高炉钢渣和高炉铁渣的矿晶组成不同,而硅藻土的矿晶结构基本没有变化.

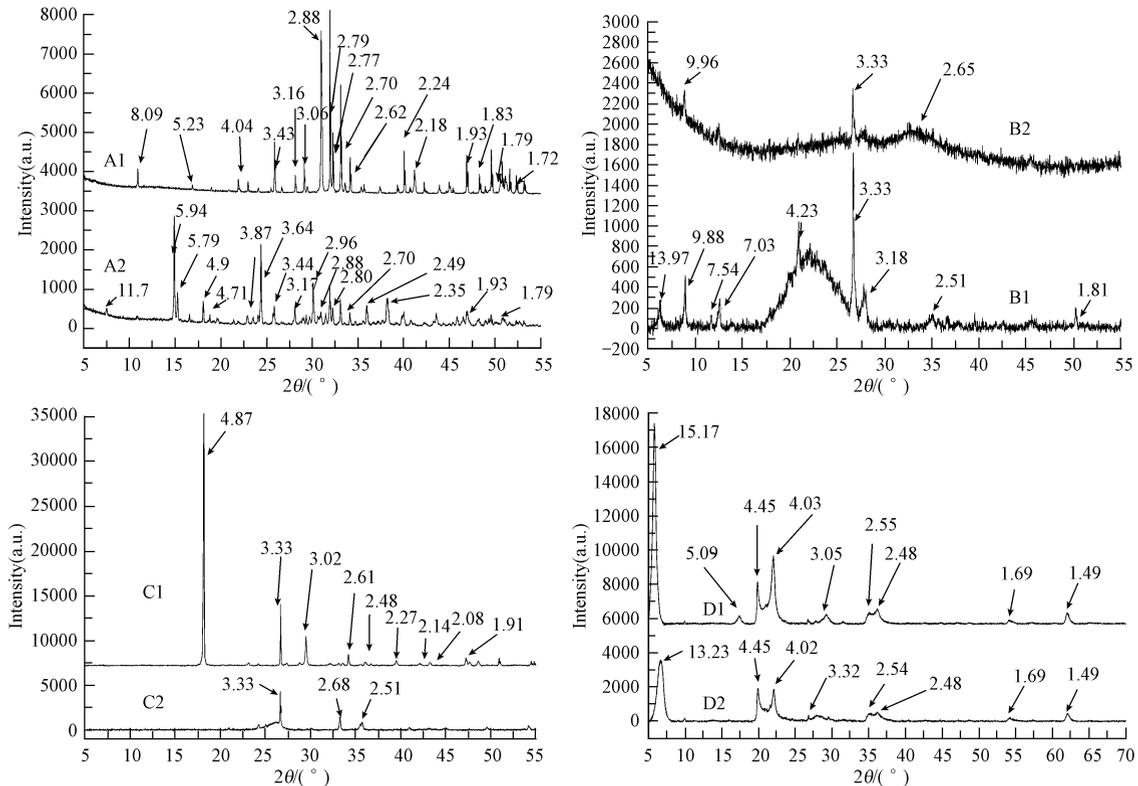


图 3 磷矿粉、矿渣、膨润土和硅藻土的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of phosphate rock, blast furnace slag, bentonite and diatomite

#### 4 讨论 (Discussion)

实验发现,相对于原磷矿粉而言,改性磷矿粉的处理效果不太理想,这可能是由于磷矿粉中含有大量的  $\text{CO}_3^{2-}$ ,而  $\text{CO}_3^{2-}$  的融入使磷矿粉的结构发生了明显畸变,颗粒细小且分散性好,有较大的有效表面活性,从而具有较好的物理吸附性能(胥焕岩等,2004);而草酸处理使磷矿粉中大量的  $\text{CO}_3^{2-}$  以  $\text{CO}_2$  气体形式释放,从而破坏了磷矿粉原有的固体结构.另外,磷矿粉中含有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子,活化后导致这些离子大量溶出,也会与  $\text{Cu}^{2+}$  产生竞争吸附,虽然有 P 的释放,可以与  $\text{Cu}^{2+}$  发生化学反应,形成一定的沉淀固定(张淑香等,2001),但与磷矿粉

物理结构对  $\text{Cu}^{2+}$  的表面吸附固定相比而言,这种影响相对较弱.并且相关研究表明,通过 X-射线衍射法并未在土壤中发现铜、锌和磷酸盐形成的矿物(Ma *et al.*, 1995). pH 值达到 6 时,土壤中的 Cu 会产生氢氧化物沉淀(Krishna *et al.*, 2001). 磷矿粉改性后,由于草酸含量增加,酸度增强, pH 值从 6.86 降到 4.68,施入土壤后会使得土壤中的重金属 Cu 活化;同时低分子量有机酸含量的增加也会增强土壤微生物的活性,从而增加对土壤中重金属的活化作用(娄燕宏等,2008),可能会造成可溶态铜的溶出,因此,磷矿粉对重金属的固定作用还需进一步的研究.

在矿渣处理的对比试验中,高炉钢渣的钝化效

果要优于高炉铁渣,这可能与两者的矿物组成、比表面积、pH 值等因素不同有关.数据显示,高炉钢渣的比表面积为  $72.76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,约为铁渣比表面积的 11 倍,从而增大了其对 Cu 的吸附能力;另外,高炉钢渣有的呈强碱性,其碱性大于高炉铁渣,钢渣表面的部分氧化物在水溶液中发生水解会使 pH 值上升,从而产生  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀,沉淀作用往往是  $\text{Cu}^{2+}$  被去除的重要原因(张从军等,2005),并且铁渣中总 Cu 和总 Zn 的含量太高,施入土壤后会溶出,从而造成进一步的污染,故不适合作为钝化材料.改性硅藻土对 Cu 的钝化效果强于原土,可能是因为硅藻土改性后,在其表面形成了氢氧化锰沉淀,然后氧化成水合锰矿,从而出现了八面体层状结构的特征,使得其离子交换的性能更强,同时出现了板状结构,这对吸附也是有利的(Al-degs *et al.*, 2001).另一方面,由于氧化锰的表面电位一般要比其它氧化物高,高的表面负电性使得在其表面发生了稳定的化学吸附(Khraisheh *et al.*, 2004),对重金属铜有一定的吸附和固定作用,而且改性后硅藻土的比表面积从  $4.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  增加到  $78.46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,pH 值从 4.68 增加到 7.48,也增强了改性硅藻土对铜的吸附效果.

在膨润土的改性试验中发现,经过 DTC 插层改性后,膨润土对 Cu 的吸附能力显著增强.这可能是因为 DTC 改性后,将层间阳离子置换成有机阳离子,有机基团覆盖于膨润土层间表面上,从而使膨润土由亲水疏油变成亲油疏水的有机膨润土(赵子龙等,2008).由于有机基团对  $\text{Cu}^{2+}$  具有螯合吸附作用,从而使土壤中氧化态 Cu 的含量增加了 1 倍.并且改性后,膨润土层间距增大,使一部分  $\text{Cu}^{2+}$  进入了 Si—O 四面体的六方环孔洞中,还有少量  $\text{Cu}^{2+}$  进入了铝氧八面体片的空位,以达到电荷平衡,并且有机化改性使得有机土层孔容及内表面积增加,增强了层间交换、层间吸附和层间络合沉淀作用(程爱华等,2008).改性膨润土的比表面积由改性前的  $18.35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  增加到改性后的  $423.92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,其中  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COO}^-$  等官能团对铜都具有很好的吸附作用,并且结构中的类质同相置换、表面和外表面的化学键及伴生羟基组分的分解,使其带有大量的不饱和电荷,也能够通过静电吸附作用吸附一部分以水合离子形式存在的  $\text{Cu}^{2+}$ (林云青等,2009),而且改性后膨润土的 pH 值升高到 11.19,也增大了改性膨润土对土壤中铜的固定能力.

## 5 结论(Conclusions)

1) 磷矿粉、膨润土和硅藻土、高炉铁渣和钢渣的原矿物对土壤重金属 Cu 都有一定的钝化能力;在材料的改性实验中,除磷矿粉改性后的效果没有明显提高外,硅藻土、膨润土的改性和高炉钢渣对重金属 Cu 的钝化能力和比表面积均有一定的提高,而且随着矿物材料用量的增加,土壤中可溶态铜含量减少,残渣态铜含量增加,钝化效果更加明显.

2) 添加的 4 种矿物材料中以己二胺的二硫代氨基甲酸钠改性膨润土的钝化效果最为理想,在 10:1 的土矿质量比下,培养 15 d,使可溶态铜含量降低了 72.75%,还原态铜减少了 86.78%,氧化态铜增加了 104.94%,残渣态铜增加了 77.19%,有效地降低了铜在土壤中的活性,可作为土壤 Cu 污染原位固定修复的优选矿物.

**责任作者简介:** 刘永红(1973—),男,硕士,副教授,主要从事污染物环境化学、无机及分析化学的研究和教学工作. E-mail: liuyh913@mail.hzau.edu.cn.

## 参考文献(References):

- Al-degs Y, Khraisheh M A, Tutunji M F. 2001. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite [J]. *Water Research*, 35(15):3724-3728
- 程爱华,何晓磊,陈柳. 2008. 有机膨润土制备及其对 Cr(VI) 吸附性能研究[J]. *非金属矿*, 31(5):50-52
- Cheng A H, He X L, Chen L. 2008. Research on preparation of organobentonite and its adsorption for Cr(VI) [J]. *Non-Metallic Mines*, 31(5):50-52 (in Chinese)
- 郭晓芳,刘云国,樊霆,等. 2006. 改性新型 Mn-硅藻土吸附电镀废水中铅锌的研究[J]. *非金属矿*, 29(6):42-45
- Guo X F, Liu Y G, Fan T, *et al.* 2006. The research on adsorbing lead-zinc in electroplating wastewater by modified new Mn-diatomite [J]. *Non-Metallic Mines*, 29(6):42-45 (in Chinese)
- Garcia-Sanchez A, Alastuey A, Querol X. 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils [J]. *The Science of the Total Environment*, 24(2):179-188
- 郝秀珍,周东美. 2003. 沸石在土壤改良中的应用研究进展[J]. *土壤*, 35(2):15-18
- Hao X Z, Zhou D M. 2003. The application study progress of soil improvement with zeolite [J]. *Soil*, 35(2):15-18 (in Chinese)
- 胡红青,黄巧云,李学垣,等. 1995. 磷矿粉缓解酸性土壤铝毒的研究[J]. *中国农业科学*, 28(6):51-57
- Hu H Q, Huang Q Y, Li X Y, *et al.* 1995. The research on alleviate aluminum toxicity in acidic soil by phosphate rock [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 28(6):51-57 (in Chinese)
- 胡克伟,关连珠. 2007. 改良剂原位修复重金属污染土壤研究进展

- [J]. 中国土壤与肥料, 4(1):1-5
- Hu K W, Guan L Z. 2007. Research advances on amendment in-situ immobilization in soil contaminated by heavy metals [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 4(1):1-5(in Chinese)
- Khraisheh M A, Al-degs Y S, Mcminn W A. 2004. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite [J]. Chemical Engineering Journal, 99(2):177-184
- Kparmwang T. 2003. Zinc adsorption and desorption at low concentrations by basaltic soil on Jos Plateau, Nigeria [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 34(11):1589-1609
- Krishna B S, Murty D S R, Prakash B S J. 2001. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate [J]. Applied Clay Science, 20(1):65-71
- 刘永红, 姜冠杰, 蔡志坚, 等. 2009. 低分子量有机酸对三种中低品位磷矿粉的活化 [A]. 土壤资源持续利用和生态环境安全——中国土壤学会第十一届二次理事扩大会议暨学术会议 [C]. 广州: 477-485
- Liu Y H, Jiang G J, Cai Z J, et al. 2009. Activation on three kinds of low grade phosphate rock by low molecular weight organic acid [A]. Soil resources sustainable utilization and ecological environment security——China soil master 11th second expanded council meeting and academic conference proceedings [C]. Guangzhou. 477-485 (in Chinese)
- 林云青, 章钢娅, 龚华, 等. 2009. 添加钠基蒙脱石对重金属污染红壤的影响 [J]. 安徽农业科学, 37(21):10090-10092
- Lin Y Q, Zhang G Y, Gong H, et al. 2009. Influence on heavy metal pollution of the red soil by adding sodium based montmorillonite [J]. Anhui Agricultural Sciences, 37(21):10090-10092 (in Chinese)
- 娄燕宏, 诸葛玉平, 顾继光, 等. 2008. 粘土矿物修复土壤重金属污染的研究进展 [J]. 山东农业科学, 2:68-72
- Lou Y H, Zhuge Y P, Gu J G, et al. 2008. Research progress on repair heavy metal pollution soil by clay minerals [J]. Shandong Agricultural Sciences, 2:68-72 (in Chinese)
- 娄燕宏, 诸葛玉平, 刘长庆, 等. 2009. 蘑菇渣和鸡粪对土壤外源铜形态变化的影响 [J]. 水土保持学报, 23(2):179-182
- Lou Y H, Zhuge Y P, Liu C Q, et al. 2009. Effect on exogenous copper morphological change in soil by mushroom residue and chicken manure [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 23(2):179-182 (in Chinese)
- 律琳琳, 金美玉, 李博文, 等. 2009. 4 种矿物材料改良 Cd 污染土壤的研究 [J]. 河北农业大学学报, 32(1):1-5
- Lü L L, Jin M Y, Li B W, et al. 2009. Research on improved Cd contaminated soil by four kinds of mineral material [J]. Journal of Agricultural University of Hebei, 32(1):1-5 (in Chinese)
- McGowen S L, Basta N T, Brown G O. 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil [J]. Journal of Environmental Quality, 30(20):493-501
- Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. 1995. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminate soils using phosphate rocks [J]. Environment Science and Technology, 29:1118-1126
- Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. 1999. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment [J]. Journal of Environmental Monitoring, 1(1):51-60
- Stathi P, Litina K, Gournis D, et al. 2007. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation [J]. Colloid Interface Science, 316(2):298-309
- 王立仙, 马文丽, 杨广怀, 等. 2007. 铜在土壤中的淋溶迁移特征研究 [J]. 水土保持学报, 21(4):21-24
- Wang L X, Ma W L, Yang G H, et al. 2007. Research on copper leaching migration characteristics in the soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 21(4):21-24 (in Chinese)
- 谢丹, 徐仁扣, 卞永荣, 等. 2005. 不同体系中不同土壤对 Cu(II), Pb(II), Cd(II) 吸附能力的比较 [J]. 农业环境科学学报, 24(5):899-904
- Xie D, Xu R K, Bian Y R, et al. 2005. The absorption ability comparison of different system in different soil to Cu(II), Pb(II), Cd(II) [J]. Journal of Agro-Environment Science, 24(5):899-904 (in Chinese)
- 胥焕岩, 刘羽, 彭明生. 2004. 碳羟磷灰石吸附水溶液中镉离子的动力学研究 [J]. 矿物岩石, 24(1):108-112
- Xu H Y, Liu Y, Peng M S. 2004. Kinetic research on the absorption of aqueous cadmium on carbonate hydroxyapatite [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 24(1):108-112 (in Chinese)
- 杨秀红, 胡振琪, 高爱林, 等. 2004. 钠化改性膨润土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附研究 [J]. 环境化学, 23(5):506-509
- Yang X H, Hu Z Q, Gao A L, et al. 2004. Study on adsorption of Cd<sup>2+</sup> with Na-modified bentonite [J]. Environmental Chemistry, 23(5):506-509 (in Chinese)
- 于颖, 周启星. 2004. 重金属铜在黑土和棕壤中解吸行为的比较 [J]. 环境科学, 25(1):128-132
- Yu Y, Zhou Q X. 2004. The comparison of copper desorption behavior in black and brown soil [J]. Environmental Science, 25(1):128-132 (in Chinese)
- 张从军, 甘义群, 蔡鹤生. 2005. 利用钢渣处理含铜废水的试验研究 [J]. 环境科学与技术, 28(1):85-86
- Zhang C J, Gan Y Q, Cai H S. 2005. Experimental study on treating containing copper wastewater by slag [J]. Environmental Science & Technology, 28(1):85-86 (in Chinese)
- 张淑香, 姚宇卿, 周勇, 等. 2001. 干旱条件下氮、磷水平对土壤锌、铜、锰、铁有效的影响 [J]. 植物营养与肥料学报, 7(4):391-396
- Zhang S X, Yao Y Q, Zhou Y, et al. 2001. Nitrogen, phosphorus levels effective influence on Zn, Cu, Mn, Fe in drought conditions soil [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 7(4):391-396 (in Chinese)
- 赵子龙, 任建敏, 刘高源. 2008. 膨润土改性及其在废水处理中的应用 [J]. 重庆工商大学学报 (自然科学版), 25(6):614-617
- Zhao Z L, Ren J M, Liu G Y. 2008. Bentonite modification and its applications in treating wastewater [J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 25(6):614-617 (in Chinese)