

引用格式:

赵梦婕, 魏祥东, 吴锦标, 蒋超. 铁锰改性海泡石的表征及其对锑污染土壤的修复效果[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2023, 49(1): 86–93.

ZHAO M J, WEI X D, WU J B, JIANG C. Characterization of FeSO<sub>4</sub> and KMnO<sub>4</sub> modified sepiolite and its remediation effect on antimony contaminated soil[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2023, 49(1): 86–93.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



## 铁锰改性海泡石的表征及其对锑污染土壤的修复效果

赵梦婕<sup>1,2,3</sup>, 魏祥东<sup>1,2,3\*</sup>, 吴锦标<sup>1,2,3</sup>, 蒋超<sup>1,2,3</sup>

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

**摘要:** 在对天然海泡石进行铁锰改性并表征的基础上, 通过盆栽试验, 设3个分别添加0.5%、1.0%和2.5%天然海泡石的处理, 3个分别添加0.5%、1.0%和2.5%铁锰改性海泡石的处理和1个空白对照(CK), 共7个处理, 探究天然海泡石和铁锰改性海泡石对土壤pH、锑(Sb)的形态及Sb在土壤-小白菜中迁移规律的影响。结果表明: 海泡石经铁锰改性后呈现孔洞状结构, 比表面积增加18.11%, Fe、Mn质量百分比大幅增加, 且Fe、Mn以非晶形式存在; 与CK相比, 添加天然和铁锰改性海泡石均提高了土壤pH, 其中添加2.5%铁锰改性海泡石的影响最大; 添加铁锰改性海泡石增加了土壤晶型铁铝结合态Sb和残渣态Sb的百分比, 降低土壤非专性吸附态Sb和专性吸附态Sb、无定形铁锰氧化物和非晶型铁铝结合态Sb的百分比, 与添加天然海泡石相比, 添加铁锰改性海泡石后的土壤非专性吸附态Sb百分比下降了2.48%~43.31%; 添加天然和铁锰改性海泡石后, 土壤Sb迁移受阻, 能显著降低小白菜各部位Sb质量分数和富集系数, 根和茎叶Sb的质量分数分别下降6.83%~44.26%、19.51%~59.23%, 其中, 添加2.5%铁锰改性海泡石降Sb效果最佳, 在相同施加量时, 添加铁锰改性海泡石的降Sb效果相较于添加天然海泡石的更佳。可见, 铁锰改性海泡石对锑污染土壤具有较好的阻控效果。

**关键词:** 铁锰改性海泡石; 土壤污染; 小白菜; 锑(Sb); 钝化

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2023)01-0086-08

## Characterization of FeSO<sub>4</sub> and KMnO<sub>4</sub> modified sepiolite and its remediation effect on antimony contaminated soil

ZHAO Mengjie<sup>1,2,3</sup>, WEI Xiangdong<sup>1,2,3\*</sup>, WU Jinbiao<sup>1,2,3</sup>, JIANG Chao<sup>1,2,3</sup>

(1.College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China; 2.Hunan Provincial Research Center for Irrigation Water Source Pollution Purification Technology Engineering, Changsha, Hunan 410128, China; 3.Key Laboratory of Pollution Prevention and Control of Southern Producing Area, Ministry of Agriculture and Rural Areas, Changsha, Hunan 410128, China)

**Abstract:** On the basis of FeSO<sub>4</sub> and KMnO<sub>4</sub> modified sepiolite(FM-sepiolite), effects of FM-sepiolite and natural sepiolite on soil pH, Sb morphology and the migration law of Sb in soil-pakchoi system were studied with a 50-day pot culture experiment. The pot experiment had 7 treatments including 0.5%, 1.0% and 2.5% natural sepiolite, 0.5%, 1.0% and 2.5% FM-sepiolite and control(CK). The results showed that the FM-sepiolite had a porous structure and higher specific surface

收稿日期: 2022-05-06

修回日期: 2023-02-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801505); 湖南省重点研发计划项目(2016NK2107); 农业农村部南方产地污染防控重点实验室开放基金项目(20191017); 湖南省农业农村厅招标项目(2021kjc-js177)

作者简介: 赵梦婕(1994—), 女, 湖南湘潭人, 硕士研究生, 主要从事重金属污染检测与治理研究, 46762797@qq.com; \*通信作者, 魏祥东, 博士, 副教授, 主要从事环境污染治理与环境生物技术研究, xiangdongw@126.com

area after being modified by  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{KMnO}_4$ . The specific surface area of FM-sepiolite increased 18.11% and the contents of Fe and Mn increased significantly, and which showed with amorphous form. Compared with CK, the soil pH increased after various concentrations of natural sepiolite and FM-sepiolite added. Of them, the treatment with 2.5% FM-sepiolite had the most significant effect. The contents of crystalline iron-aluminum-bound Sb and residue Sb increased with addition of FM-sepiolite, and the reverse was true for soil non-specifically adsorbed and obligately adsorbed Sb, amorphous iron oxides and amorphous Sb. Compared with adding natural sepiolite, the content of non-specifically adsorbed Sb in the soil modified by adding FM-sepiolite decreased by 2.48%-43.31%. The translocation of Sb in the soil-pakchoi system was hindered by the application of the FM-sepiolite and natural sepiolite; and the Sb mass fraction and enrichment coefficient of each part of pakchoi reduced significantly and the mass fractions of Sb in root and stem-leaf decreased by 6.83%-44.26% and 19.51%-59.23%, respectively. Among them, the application of 2.5% FM-sepiolite had the best effect, and the effect of FM-sepiolite was better than that of natural sepiolite with the same application amount. All results showed FM-sepiolite was an effective material of harness of soil polluted by Sb.

**Keywords:**  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{KMnO}_4$  modified sepiolite(FM-sepiolite); soil pollution; pakchoi; antimony(Sb); passivation

随着工农业快速发展,土壤重金属污染已成为全球面临的一大难题。据统计,中国约有 1/5 的农田土壤受到重金属污染,导致每年粮食减产达 1000 多万吨,合计损失至少 200 亿元<sup>[1]</sup>。土壤重金属污染已成为影响经济发展、生命安全和健康的重大环境问题。锑(Sb)是一种有剧毒的重金属,Sb 及其化合物已经被许多国家列为重点污染物。中国是世界上最大的 Sb 资源国、生产国、消费国和贸易国,其中 Sb 储量占全球的 32%,产量占全球的 70%,均居世界首位<sup>[2]</sup>。由于长期的无序开采和落后的生产工艺,含 Sb 废气、废渣、废水随意排放,使 Sb 成为中国农田土壤主要重金属污染物之一<sup>[3-4]</sup>。

固化/稳定化技术因其成本低、效率高、使用简单方便等优点被广泛应用于土壤重金属修复<sup>[5-6]</sup>。该技术主要是通过向污染土壤中添加外源修复剂,与重金属离子发生吸附、离子交换、沉淀、络合、氧化-还原等机制,降低土壤重金属的生物有效性和迁移性,从而阻止重金属通过植物根部吸收和向地上部迁移,以达到修复土壤的目的<sup>[7]</sup>。固化/稳定化技术的关键是筛选和研发经济、高效、实用、可再生的钝化材料。研发高效、价廉的钝化剂一直是国内外学者的研究热点。天然海泡石是一种纳米孔道结构的高度多孔矿物,因其孔隙率高、比表面积大被广泛用于土壤重金属污染治理<sup>[8]</sup>。然而,天然海泡石的重金属结合位点较少,表面官能团不够丰富,治理效果较差,限制了其在土壤重金属污染治理上的大规模推广应用。对天然海泡石进行改性,可显著提升其吸附容量和治理污染的效果,海泡石改性研究逐渐成为国内外研究的热点<sup>[9]</sup>,但相关研

究主要集中于 Cd、As 污染农田的治理效果,对 Sb 污染农田的治理效果研究较少。本研究中,在对天然海泡石进行铁锰改性并表征的基础上,通过盆栽试验,探究改性海泡石对 Sb 在土壤-小白菜中的迁移规律及机理,探讨利用改性海泡石治理土壤 Sb 污染的可行性,旨在为 Sb 污染农田的安全利用提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试土壤采自湖南省锡矿山某蔬菜地,采样深度为 0~20 cm。土壤采回后置于室内阴凉通风处自然风干,剔除石粒等杂物,研磨、过孔径 0.85 mm 尼龙筛,备用。供试土壤 pH 为 7.1,总 Sb 质量分数为 273.01 mg/kg,有机质质量分数为 13.66 g/kg。供试天然海泡石由湘潭海泡石科技有限公司提供,其海泡石含量 80%,粒径<0.15 mm。供试小白菜为范记香港赤叶小白菜(甜脆种 326),播种后 30 d 可收获且产量高。

### 1.2 铁锰改性海泡石的制备及表征

参照文献<sup>[9-10]</sup>的方法对天然海泡石进行改性。具体操作如下:称取 29.88 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和 5.76 g  $\text{KMnO}_4$ ,分别溶解于 400 mL 超纯水中;将  $\text{FeSO}_4$  溶液缓慢加入  $\text{KMnO}_4$  溶液中,充分搅拌并混合均匀,边搅拌边加入 40 g 天然海泡石,并用 5 mol/L NaOH 调节溶液 pH 值为 7.0~8.0,再充分搅拌 30 min 后(紫红色变浅)室温下老化 12 h,然后用布氏漏斗抽滤,并用超纯水洗涤,直至滤液中不含  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ;清洗干净后的固体置于 105 °C 烘箱中干燥 12

h, 研磨, 过孔径 0.15 mm 尼龙筛, 即制得铁锰改性海泡石。

采用扫描电镜(SEM, TESCAN MIRA LMS)测定天然海泡石和改性海泡石的表面形貌特征和元素组成(动态燃烧法); 运用全自动比表面积及孔隙度分析仪(麦克 3020)测定, 并采用 Brumauer Emmett Teller 和 Barret Joyner Halenda 模型计算材料的比表面积、孔容、孔径; 采用红外光谱仪(Thermo Scientific Nicolet iS50)和溴化碘压片法测定材料的表面官能团; 运用 X 射线衍射仪(XRD, 理学 Smart Lab)采用  $\text{CuK}\alpha$  为辐射源, 在  $2\theta$  为  $5^\circ\sim 85^\circ$  进行扫描, 测定其晶体结构。

### 1.3 盆栽试验设计

称取 4 kg 过筛后的土壤装入底部带小孔的塑料盆(蓝色聚乙烯材质, 规格为 34 cm×18.5 cm×15 cm), 分别添加不同质量分数的天然海泡石或铁锰改性海泡石。试验共设 7 个处理, 即 3 个天然海泡石处理, 添加量分别为 0.5%、1.0%和 2.5%, 依次记为 A1、A2 和 A3; 3 个铁锰改性海泡石处理, 添加量分别为 0.5%、1.0%和 2.5%, 依次记为 B1、B2 和 B3; 1 个空白对照(CK)。每个处理 3 次重复。试验开始前, 每千克土中分别施加氮 0.3 g(硫酸铵)、磷 0.2 g(磷酸二氢钾)、钾 0.3 g(硫酸钾)作基肥。待土壤稳定 1 周后播种, 每盆播种 30 粒; 当苗高约 2 cm 时进行第 1 次间苗, 留下健壮且长势均匀的幼苗 20 株; 当苗高约 5 cm 时进行第 2 次间苗, 最终留下 9 株植物进行后续培养试验。每天用称重法对其进行补水, 直至植物成熟收获。

### 1.4 样品采集与预处理

播种 30 d 后采集植物及土壤样品。采集盆中全部植株, 用自来水清洗后再用超纯水清洗 3 次, 然后分为地下部分(根)和地上部分(茎叶), 分别装入信封袋并放入烘箱中  $105^\circ\text{C}$  杀青 2 h, 再在  $60^\circ\text{C}$  下烘干至恒重, 然后粉碎过筛, 备用。按 5 点采样法随机采集约 1 kg 土壤样品, 压碎去除残根及杂物后于室内阴凉通风处自然风干, 研磨后过孔径 150 mm 尼龙筛, 装入密封袋, 备用。

### 1.5 指标测定

#### 1.5.1 土壤 pH 值测定

参考文献[11], 运用酸度计测定土壤  $\text{pH}(V_{\text{水}}:$

$m_{\pm}=2.5:1)$ 。

#### 1.5.2 土壤 Sb 含量测定与形态分析

参考文献[12–14]的方法并稍作改良, 依次提取土壤中非专性吸附态(F1)、专性吸附态(F2)、无定形铁锰氧化物和非晶型铁铝结合态(F3)、晶型铁铝结合态(F4)、硫化物与有机物结合态(F5)、残渣态(F6)等 6 种形态的 Sb。土壤样品经体积比为 3:1 的 HCl 和  $\text{HNO}_3$  混合酸消解后用于土壤总 Sb 含量测定。采用液相原子荧光联用仪(LC-AFS-9540, 北京海光)测定提取液和消化液中的 Sb 含量。

#### 1.5.3 植物样品中 Sb 含量测定

参考文献[15–16]的方法, 植物样品用体积比为 4:1 的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HClO}_4$  混合酸消解后, 采用液相原子荧光联用仪测定其 Sb 的含量。参考文献[17]的方法计算小白菜的 Sb 富集系数和转运系数。

### 1.6 数据分析与处理

运用 Excel 2007、Origin 2018 进行数据分析与绘图; 运用 SPSS 24.0 进行统计分析, 并采用 LSD 法进行多重比较。

## 2 结果与分析

### 2.1 铁锰改性海泡石的表征结果

#### 2.1.1 铁锰改性海泡石的表面特征

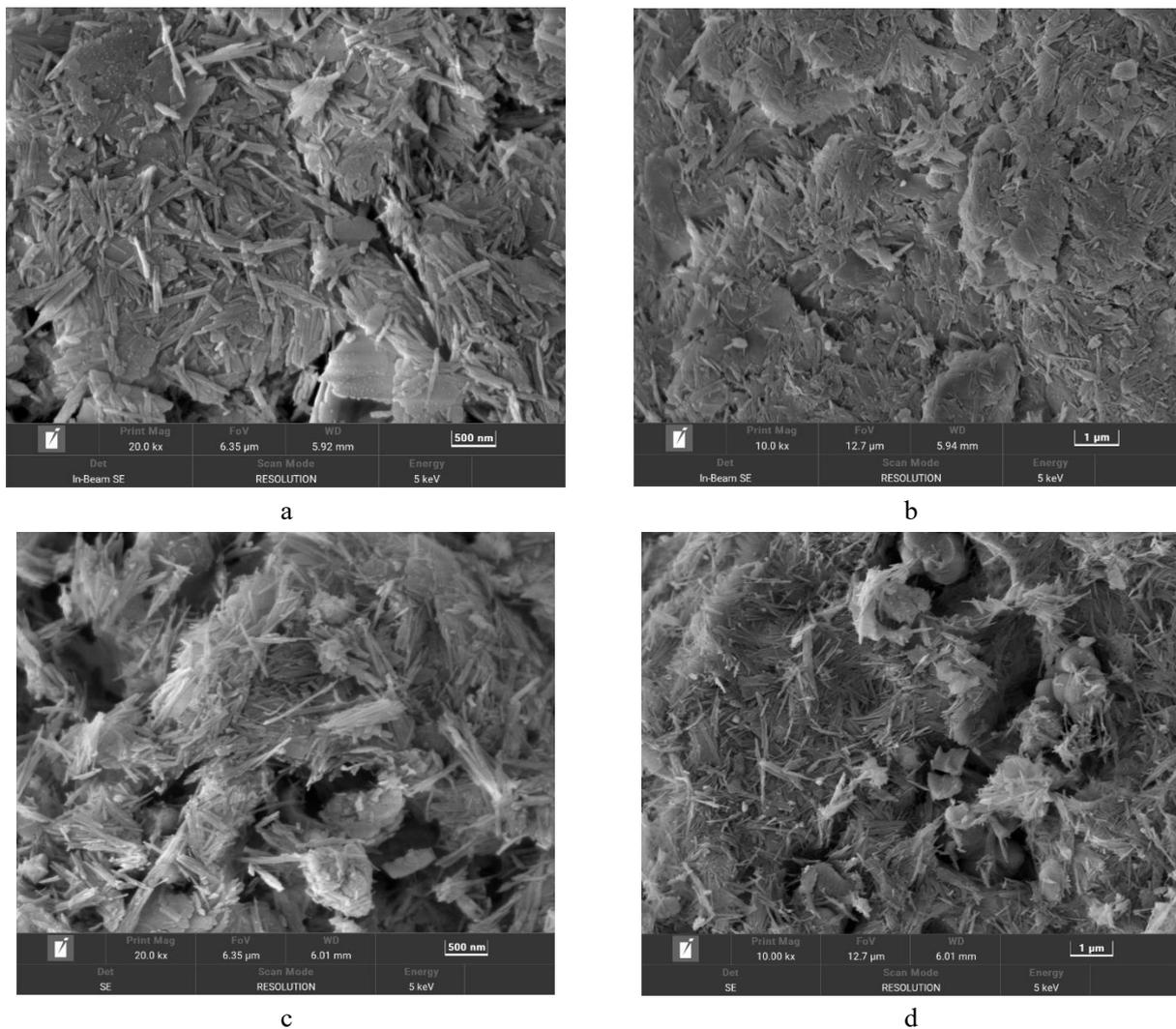
天然海泡石呈针棒状, 表面光滑(图 1-a)。铁锰改性海泡石呈纤维状和针状, 且表面负载了不规则的颗粒, 粗糙度明显增加(图 1-c)。相比天然海泡石(图 1-b), 铁锰改性海泡石表面还出现了孔洞状的结构(图 1-d)。该结构使改性海泡石孔隙率和比表面积变大, 故能获得更好的吸附效果。

#### 2.1.2 铁锰改性海泡石的物理性质

相比天然海泡石, 铁锰改性海泡石孔径降低了 21.94%, 孔容增加了 3.76%, 比表面积增加了 18.11%(表 1)。

表 1 天然海泡石改性前后的比表面积和孔径及孔容  
Table 1 Specific surface area, pore size and volume of natural sepiolite and FM-sepiolite

材料	孔径/nm	孔容/( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	比表面积/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
天然海泡石	10.135	0.346	153.968
铁锰改性海泡石	7.911	0.359	181.856



a、b 天然海泡石；c、d 铁锰改性海泡石。

图 1 海泡石改性前后的表面特征

Fig.1 Surface characteristics of natural sepiolite and FM-sepiolite

2.1.3 铁锰改性海泡石的元素分析结果

铁锰改性海泡石中铁、锰元素的比例大幅增加(表 2), 其中, Fe 元素的质量百分比由 3.19%提高到 21.75%, 原子百分比由 0.98%提高到 2.29%; Mn 元素的质量百分比由 0.53%提高到 6.12%, 原子百分比由 0.17%提高到 7.99%; 同时, 氧、镁元素比例明显

降低, 质量百分比分别降低 16.70 和 7.09 个百分点, 这可能是由于加入  $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$  离子后, 溶液水解呈酸性, 导致 Si-O-Mg-O-Si 键断裂成了 2 个 Si-OH 基, 游离的  $H^+$  与其他金属离子取代海泡石中  $Mg^{2+}$  所致。同时, 由于键断裂, 内部通道被联通, 故比表面积相应增加。

表 2 天然海泡石改性前后元素的占比

材料	质量百分比					原子百分比				
	碳	氧	镁	铁	锰	碳	氧	镁	铁	锰
天然海泡石	11.39	60.77	24.12	3.19	0.53	16.33	65.44	17.08	0.98	0.17
铁锰改性海泡石	11.05	44.06	17.02	21.75	6.12	18.87	56.49	14.36	2.29	7.99

2.1.4 铁锰改性海泡石红外谱分析结果

天然海泡石在 415/cm、1007/cm、1100~900/cm、1208/cm、3372/cm 和 3544/cm 处有特征吸收峰(图

2), 对比分析发现, 这些特征峰分别为 Si-O-Si 键弯曲震动峰、Si-O-Si 键的反对称震动带、硅酸盐的特征吸收峰、Si-O-Si 键的伸缩震动带和  $Mg^{2+}$  结

合羟基的震动作用<sup>[18-19]</sup>。天然海泡石铁锰改性后,上述峰的峰值均明显增强,且在3372/cm和1503/cm各增加了1个峰,对比分析表明,这2个峰分别为羟基和铁锰氧化物<sup>[20]</sup>,这说明铁锰改性海泡石制备成功。

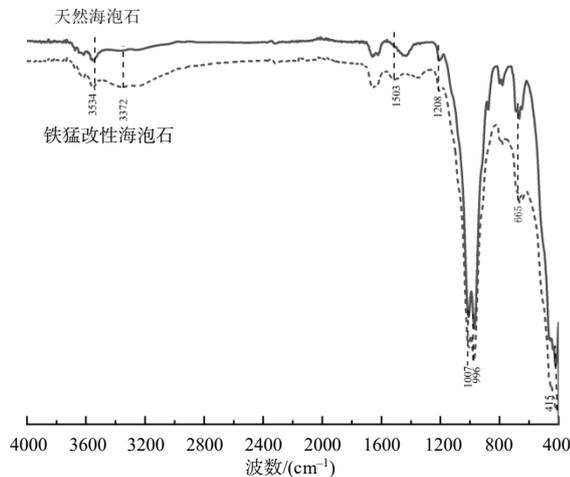


图2 天然海泡石改性前后的红外光谱

Fig.2 Infrared spectra of natural sepiolite and FM-sepiolite

2.1.5 铁锰改性海泡石 XRD 分析结果

天然海泡石的特征衍射峰为 7.553°、12.150°、19.829°、20.814°、23.988°、26.942°、35.388°, 分别对应晶面(110)、(130)、(060)、(131)、(260)、(080)和(371)(图 3), 与已报道文献<sup>[18]</sup>中的海泡石相符; 与天然海泡石相比, 铁锰改性海泡石的衍射强度降低, 特征峰 12.150°消失, 但并未出现新的特征峰, 这说明在改性过程中可能没有形成铁锰晶体, 或者其化合物浓度小、未能表征出来。可见, 改性材料中的铁锰以非晶态铁锰的形式存在。

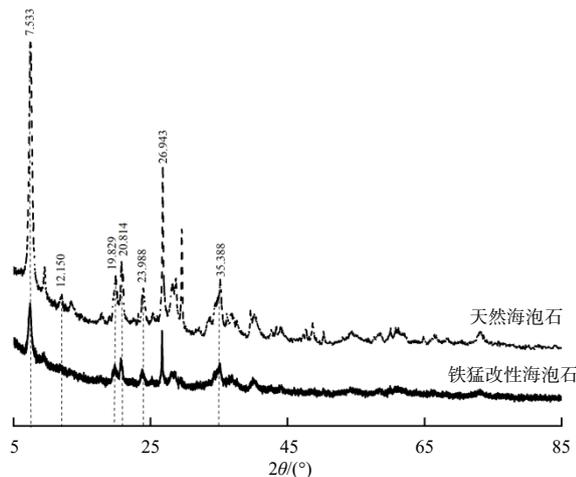
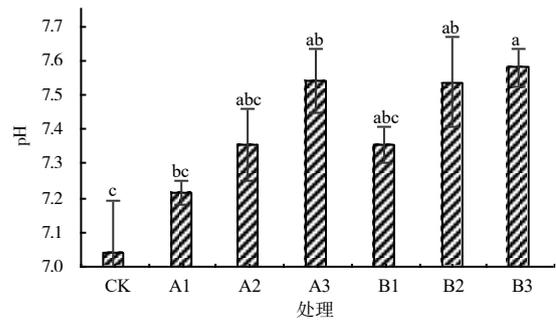


图3 天然海泡石改性前后的X射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction of natural sepiolite and FM-sepiolite

2.2 不同海泡石处理对土壤 pH 的影响

与 CK 相比, 添加天然或铁锰改性海泡石均可提高土壤 pH, 且随着添加量增加, pH 升高幅度增加, 但仅 A3、B2、B3 的 pH 显著高于 CK 的(图 4); 当添加量相同时, 添加铁锰改性海泡石处理的土壤 pH 高于添加天然海泡石的处理, 但差异均无统计学意义。



图柱上不同字母示处理间的差异有统计学意义(P<0.05)。

图4 添加天然或铁锰改性海泡石土壤的 pH 值

Fig.4 pH value of soil with natural sepiolite or FM-sepiolite

2.3 不同海泡石处理对土壤 Sb 形态的影响

从表 3 可知, 添加天然和铁锰改性海泡石显著降低了土壤 Sb 中 F1 的比例, 且在同添加量下, B 组的降幅比 A 组的更为明显, 其中 B2 和 B3 的降低幅度较大, 比 CK 的分别低 34.08%和 59.77%; 添加天然和铁锰改性海泡石还降低了土壤 Sb 中 F2 的比例, 且 B2、B3 较 A2、A3 下降幅度更大, B2、B3 的 F2 比例比 CK 的分别低 33.52%和 31.42%; 然而添加天然和铁锰改性海泡石对 F3、F4 的影响并不显著, 除 A1 外, 其余处理土壤 Sb 中 F3 的比例略微降低, F4 的比例略微升高; 土壤 Sb 中 F5 的比例只有 A2、B1、B3 增加, 但其 F6 的比例均增加。与相同添加量的天然海泡石相比, 添加铁锰

表3 添加天然或铁锰改性海泡石土壤的 Sb 形态占比

Table 3 Fractions of Sb in soil with natural sepiolite or FM-sepiolite

处理	占比/%					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
CK	1.79a	1.82a	47.56	26.46	11.78abc	10.59c
A1	1.32b	1.23b	49.20	24.47	11.21abc	12.57abc
A2	1.21b	1.43b	41.62	29.63	15.13a	10.98bc
A3	1.27b	1.40b	41.20	30.60	11.05bc	14.48ab
B1	1.28b	1.34b	38.99	32.07	13.35ab	12.97abc
B2	1.18b	1.21b	47.28	26.48	9.27c	14.58a
B3	0.72c	1.23b	44.70	27.51	12.68abc	13.16abc

同列不同字母示处理间的差异有统计学意义(P<0.05)。

改性海泡石后, Sb 中 F1 的百分比降低了 2.48%~43.31%; 除 0.5% 的添加量外, Sb 中 F4 的百分比均降低; 除 1% 的添加量外, Sb 中 F5 的百分比均增加; 除 2.5% 的添加量外, F6 的比例均增加。总的来说, 添加低量铁锰改性海泡石的处理的 Sb 中 F5、F6 的百分比之和较添加天然海泡石的有所增加, 即土壤 Sb 的生物有效性降低, 这表明在低添加量下铁锰改性海泡石对土壤 Sb 污染的钝化效果比天然海泡石更好。

## 2.4 不同海泡石处理对小白菜 Sb 积累的影响

从表 4 可知, 与 CK 相比, 添加天然和铁锰改性海泡石均能显著降低小白菜根和茎叶中 Sb 质量分数, 降幅分别为 6.83%~44.26%、19.51%~59.23%, 且随添加量增加, 根和茎叶中 Sb 质量分数均显著降低; 添加铁锰改性海泡石处理的小白菜根和茎叶中 Sb 质量分数均显著低于添加相同量的天然海泡石处理的。可见, 添加天然和铁锰改性海泡石均能降低小白菜各部位 Sb 含量, 但后者降低幅度更大。

表 4 供试小白菜的 Sb 质量分数和富集系数及转运系数

处理	Sb 质量分数/(mg kg <sup>-1</sup> )		Sb 质量分数的降幅/%		Sb 富集系数		Sb 转运系数
	根	茎叶	根	茎叶	根	茎叶	
CK	(18.46±0.28)a	(2.87±0.01)a			(0.068±0.002)a	(0.010±0.000)a	(0.15±0.003)ab
A1	(17.20±0.11)b	(2.31±0.01)b	6.83	19.51	(0.063±0.001)b	(0.009±0.001)b	(0.14±0.002)c
A2	(15.38±0.14)c	(2.21±0.04)c	16.68	23.00	(0.057±0.001)c	(0.008±0.001)c	(0.14±0.008)bc
A3	(14.44±0.10)d	(1.99±0.02)d	21.78	30.66	(0.053±0.001)d	(0.007±0.000)d	(0.14±0.001)c
B1	(15.45±0.01)c	(2.12±0.14)c	16.31	26.13	(0.057±0.000)c	(0.007±0.000)d	(0.14±0.002)c
B2	(11.34±0.25)e	(1.86±0.12)e	38.57	35.19	(0.043±0.002)e	(0.006±0.000)e	(0.16±0.002)a
B3	(10.29±0.01)f	(1.17±0.05)f	44.26	59.23	(0.038±0.000)f	(0.004±0.000)f	(0.11±0.000)d

同列不同字母示处理间的差异有统计学意义( $P<0.05$ )。

从表 4 还可知, 与 CK 相比, 添加天然和铁锰改性海泡石均能显著降低小白菜 Sb 的富集系数和除 A2、B2 外的转运系数; 其中 A1、A2 和 A3 的茎叶富集系数分别下降了 10.00%、20.00% 和 30.00%, 根富集系数分别下降了 7.35%、16.18% 和 22.06%; B1、B2、B3 的茎叶富集系数分别下降 30.00%、40.00% 和 60.00%, 根富集系数分别下降了 16.18%、36.76% 和 44.12%。与天然海泡石相比, 添加相同量的铁锰改性海泡石的茎叶和根富集系数均显著下降, 转运系数除 1.0% 添加量外其余的均降低。可见, 添加天然海泡石和铁锰改性海泡石均能降低小白菜 Sb 吸收量, 同时低添加量和高添加量的天然海泡石和铁锰改性海泡石均显著降低小白菜的 Sb 转运系数, 但铁锰改性海泡石的阻控效果更好。

## 3 结论与讨论

海泡石是在碱性条件下形成的纤维状的富镁硅酸盐晶体, 呈碱性, 故添加到土壤中会提升土壤 pH 值。由于大部分重金属在土壤中的溶解度和生物有效性与 pH 值呈负相关, 提升土壤 pH 值会降低大部分重金属的生物有效性, 从而降低植物体内

重金属含量<sup>[20-21]</sup>。本研究中, 添加天然和铁锰改性海泡石均能有效提高土壤 pH 值, 且添加量越高, 土壤 pH 值提升幅度越大, 这可能与海泡石呈碱性有关。同等添加量时, 添加天然和铁锰改性海泡石, 其土壤 pH 值间的差异无统计学意义, 这表明改性并未改变材料的酸碱性<sup>[8-9]</sup>。

研究<sup>[22-23]</sup>发现, 海泡石改性后能显著提升重金属吸附量, 并改变其作用机理, 从而提升了修复效果。本研究中, 海泡石经铁锰改性后平均孔径减小, 比表面积增大, 不仅增加了材料与土壤重金属离子的接触面积, 还提升了材料的吸附能力, 这可能是改性材料阻控效果比天然海泡石更好的重要原因之一。研究<sup>[24-26]</sup>还发现, 改性材料吸附能力提升还与 Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>引入导致表面羟基数增多有关。在改性过程中, 由于溶液呈酸性, 使处于硅氧四面体层之间的 Mg<sup>2+</sup>及 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等离子被解离下来并进入溶液中, 其留下的空位被 Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>取代, Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>取代 Mg<sup>2+</sup>等所失去的电子转移到 OH<sup>-</sup>, 使其表面羟基的数量增多, 故吸附性能也增强<sup>[27-28]</sup>, 这可能是改性材料阻控效果比天然海泡石更好的另一个原因。此外, 由于改性材料中铁、锰以非晶体

形式存在,加入土壤后材料中的 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 溶解进入土壤溶液中,致使土壤溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 的浓度增加, $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 可与其他重金属如 $\text{Cd}^{2+}$ 等竞争土壤吸附位点,从而改变土壤重金属在溶液中的溶解度,影响土壤重金属的迁移特性,并最终影响植物重金属的吸收量与积累量<sup>[8,29]</sup>。

重金属的生物毒性并不由其总量决定,而与其生物有效性及其形态有关<sup>[30-31]</sup>;因此,使重金属的形态向更稳定的方向进行转化是土壤重金属污染修复工作中的重要一环。本研究中,添加天然和铁锰改性海泡石均能显著降低Sb的土壤非专性吸附态、专性吸附态的比例,促进其向更稳定的形态转化,且铁锰改性海泡石的调控效果明显优于天然海泡石的。可见,天然和铁锰改性海泡石也是通过改变土壤锑的赋存形态,从而影响小白菜对锑的吸收与富集。天然和改性海泡石对土壤锑形态的影响主要与材料具有较大比表面积有关<sup>[32-33]</sup>。由于天然海泡石本身是一种比表面较大的吸附材料,对重金属具有较强吸附能力。这种材料添加到土壤中可将重金属离子吸附到材料表面,致使土壤溶液中的重金属离子减少,生物有效性降低,从而使植物吸收和积累重金属的量降低<sup>[34]</sup>,这可能是添加天然海泡石后小白菜各部位锑含量降低的主要原因。由于铁锰改性海泡石比表面积比天然海泡石更大,对重金属离子的吸附能力更强、吸附容量更大,故其阻控效果比天然海泡石更好。

此外,天然和铁锰改性海泡石对土壤锑形态影响还与其呈碱性有关。添加碱性材料能提高土壤pH值,而土壤pH值的增加会增加海泡石和土壤有机质表面的电荷,从而增强其吸附能力,促进重金属往更稳定的形态转化<sup>[30]</sup>,这可能是非专性吸附态、专性吸附态的百分比降低的主要原因之一。土壤pH值升高,也能改变无机碳含量,影响碳酸盐的形成和溶解,故使金属晶型铁铝结合态的百分比增加,有机质的溶解度会增加。由于有机质具有大量能吸附土壤中的重金属离子的官能团,这些官能团与土壤溶液中的金属离子结合,从而硫化物和有机物结合态百分比也出现部分增加的情况<sup>[35-36]</sup>。铁锰改性海泡石中的铁锰进入土壤后会形成铁锰氧化物,由于铁锰氧化物具有很强的吸附能力,致使土壤中锑的生物有效性更低,这可能是添加改性材料后小白

菜各部位锑含量更低的主要原因之一。可见,改性材料主要是通过增加比表面积和铁锰影响土壤锑的生物有效性,从而影响小白菜的锑吸收和积累量。

#### 参考文献:

- [1] 分析称中国1/5耕地受重金属污染[EB/OL]. (2013-10-18) [2022-04-20]. [http://www.china.com.cn/fangtan/zhuanti/2013-10/18/content\\_30337729.htm](http://www.china.com.cn/fangtan/zhuanti/2013-10/18/content_30337729.htm).
- [2] 王岩,王登红,王永磊,等. 基于地质大数据的中国锑矿空间分布规律定量研究[J]. 中国地质, 2021, 48(1): 52-67.
- [3] HE M C, WANG X Q, WU F C, et al. Antimony pollution in China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 421/422: 41-50.
- [4] 李连弟,鲁凤珠,张思维,等. 中国恶性肿瘤死亡率20年变化趋势和近期预测分析[J]. 中华肿瘤杂志, 1997, 19(1): 4-10.
- [5] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417.
- [6] 胡悦,张显军,苏艳萍. 基于土壤重金属污染治理方法研究进展[J]. 资源节约与环保, 2021(5): 13-14.
- [7] 董法秀,王大娟,王开心,等. 5种稳定剂对土壤中4种重金属的稳定效果[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2019, 45(1): 86-91.
- [8] 谢厦,徐应明,闫翠侠,等. 酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对Cd(II)吸附性能[J]. 环境科学, 2020, 41(1): 293-303.
- [9] 周嗣江,刘针延,熊双莲,等. 同步钝化土壤Cd和As材料的筛选[J]. 环境科学, 2021, 42(7): 3527-3534.
- [10] SON B H D, MAI V Q, DU D X, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solution over Fe-Mn binary oxides diatomite composite[J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24(3): 601-611.
- [11] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [12] KEON N E, SWARTZ C H, BRABANDER D J, et al. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(13): 2778-2784.
- [13] EICHE E, NEUMANN T, BERGM, et al. Geochemical processes underlying a sharp contrast in groundwater arsenic concentrations in a village on the Red River delta, Vietnam[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(11): 3143-3154.
- [14] TAN D, LONG J M, LIB Y, et al. Fraction and mobility of antimony and arsenic in three polluted soils: a comparison of single extraction and sequential extraction [J]. Chemosphere, 2018, 213: 533-540.

- [15] HOCKMANN K, TANDY S, STUDER B, et al. Plant uptake and availability of antimony, lead, copper and zinc in oxic and reduced shooting range soil[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 255–262.
- [16] LONG J M, TAN D, DENG S H, et al. Uptake and accumulation of potentially toxic elements in colonized plant species around the world's largest antimony mine area, China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(6): 2383–2394.
- [17] 史明易, 王祖伟, 王嘉宝, 等. 基于富集系数对蔬菜地土壤重金属的安全阈值研究[J]. *干旱区资源与环境*, 2020, 34(2): 130–134.
- [18] 谢厦. 改性海泡石对 Cd 污染修复效应及机理研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.
- [19] 于生慧. 纳米环境矿物材料的制备及重金属处理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- [20] 杨秀敏, 杨春霞, 闫爱博. 海泡石和菌根修复重金属污染土壤研究[J]. *金属矿山*, 2012, 434(8): 153–155.
- [21] 刘霞, 刘树庆, 唐兆宏. 潮土和潮褐土中重金属形态与土壤酶活性的关系[J]. *土壤学报*, 2003, 40(4): 581–587.
- [22] 李双双, 戴友芝, 于磊, 等. 铁改性海泡石除镉的影响因素研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(3): 485–488.
- [23] 孟雪芬, 冯辉霞, 张斌, 等. 海泡石的改性方法及其应用研究进展[J]. *应用化工*, 2020, 49(9): 2319–2323.
- [24] 尹艳丽, 于鹤龙, 王红美, 等. 表面改性海泡石纳米纤维作为润滑油添加剂的摩擦学行为[J]. *材料导报*, 2021, 35(14): 14017–14024.
- [25] 颜蜀雋, 熊海龙, 庞忠荣, 等. 新型无机纳米填料改性海泡石的制备及在环氧树脂涂料中的性能[J]. *材料导报*, 2021, 35(12): 12057–12062.
- [26] 卢江荣, 王玉峰, 王梦沂, 等. 聚吡咯包覆纤维状海泡石改性硅橡胶复合材料的制备及性能[J]. *合成橡胶工业*, 2021, 44(3): 191–195.
- [27] 任静静, 郑刘春, 张丹凤, 等. 不同类型酸修饰-磁化海泡石对水体 Cd(II)的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(12): 4812–4824.
- [28] 周佳松, 夏建国, 梁宵. 改性海泡石对 Pb<sup>2+</sup>吸附性能及影响因素研究[J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(7): 85–88.
- [29] HUANG H, LIN C, YU R, et al. Contamination assessment, source apportionment and health risk assessment of heavy metals in paddy soils of Jiulong River Basin, Southeast China[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(26): 14736–14744.
- [30] 王孝堂. 土壤酸度对重金属形态分配的影响[J]. *土壤学报*, 1991, 28(1): 103–107.
- [31] 刘冬冬, 李素霞, 刘海霞. 酸性农田土壤镉污染修复钝化材料筛选研究[J]. *土壤通报*, 2022, 53(1): 213–220.
- [32] 王林, 徐应明, 孙扬, 等. 海泡石及其复配材料钝化修复镉污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(9): 2093–2098.
- [33] 梁颖. 镉污染土壤固化-稳定化的影响因素[J]. *化工环保*, 2021, 41(1): 61–65.
- [34] 吴雅静, 王华伟, 孙英杰, 等. 原位形成生物铁锰氧化物对砷(III/V)的去除效果与机制[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(2): 526–535.
- [35] 夏利亚. pH 和有机质对土壤中锌的吸附-解吸特性影响研究[J]. *能源环境保护*, 2021, 35(3): 39–45.
- [36] 岳国辉. 土壤 pH 和有机质含量对重金属可利用性的影响[J]. *中国金属通报*, 2021(5): 196–197.

责任编辑: 邹慧玲  
英文编辑: 柳正