

# 环境修复材料钠化改性膨润土 对土壤环境改良的研究

杨秀红<sup>1,2</sup>, 胡振琪<sup>2</sup>, 高爱林<sup>2</sup>, 危向峰<sup>2</sup>

(1. 黑龙江科技学院, 黑龙江 哈尔滨 150027)

(2. 中国矿业大学(北京校区), 北京 100083)

**摘要:** 通过等温吸附实验研究了钠化改性膨润土对  $Cd^{2+}$  的吸附作用, 研究表明, 钠化改性膨润土对  $Cd^{2+}$  的饱和吸附量为  $8.45 mg \cdot g^{-1}$ , 是土壤的 2.70 倍。XRD 实验表明, 钠化改性膨润土对  $Cd^{2+}$  的吸附主要为离子交换吸附。同时进行了室内盆栽实验, 研究了钠化改性膨润土添加到污染土壤中改善植株对重金属生物有效性的影响。试验表明, 镉污染土壤中添加钠化改性膨润土可促进植株的生长, 降低植株地上部和地下部重金属的含量。因此可用于重金属污染土壤的原位修复。

**关键词:** 钠化改性膨润土; 吸附剂; 污染土壤; 原位修复

**中图分类号:** TG 146.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2005)S1-1092-04

## 1 引言

膨润土作为一种常见的层状硅酸盐矿物, 不仅是制作陶瓷的优良原料, 由于其独特的层状晶体结构, 较大的比表面积和较强的吸附能力, 在环境领域也广泛应用。中国膨润土矿资源丰富, 分布广泛, 中国 23 个省(区)皆有膨润土矿产出。探明储量的矿区有 86 处, 总保有储量矿石 24.6 亿吨, 居世界第 1 位。但中国主要以钙基膨润土为主, 吸附性能差, 而改性后的膨润土则具有更强的吸附能力和离子交换能力。钙基膨润土经过热处理、酸化等方法均可提高其吸附能力。但对于钠化改性膨润土对重金属的吸附研究还很少。本实验进行了钠化改性膨润土对有毒重金属的吸附研究和对重金属污染土壤的修复研究, 为利用钠化改性膨润土在上壤环境改良方面提供了理论基础<sup>[1-4]</sup>。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

实验用膨润土产地河北宣化, 是将钙基膨润土经钠化改性加工而成。土壤样品取自北京市海淀区大田土, 取样深度为 0 cm~20cm, 土壤类型为砂壤土。

### 2.2 等温吸附实验

称取钠化改性膨润土和土壤各 1.000g 分别置于

60ml 带盖塑料瓶中, 将已调节好 pH 值的含  $Cd^{2+}$  浓度为  $50 mg \cdot L^{-1}$ ~ $500 mg \cdot L^{-1}$  的系列液各 20ml 分别加入到塑料瓶中, 使水土比为 20:1, 在 25℃ 下恒温振荡 24h 后静置 24h。将上清液倒入 20ml 塑料离心管中, 在 4000r/min 下离心 30min, 然后过滤, 测定溶液的 pH 值, 稀释并用原子吸收分光光度计分别测定稀释液的  $Cd^{2+}$  浓度。每一处理重复 3 次。

### 2.3 pH 值对钠化改性膨润土吸附 $Cd^{2+}$ 的影响

分别称取钠基膨润土 1.000g 置于 60ml 带盖塑料瓶中, 加入用化学纯试剂  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$  加 0.1mol/L HCl 配成的含  $Cd^{2+}$  浓度为  $400 mg \cdot L^{-1}$ 、已用 NaOH 或 HCl 调节的 pH 为 4, 5, 6, 7, 8, 9 的系列液 20ml, 使水土比为 20:1, 在 25℃ 下恒温振荡 24h 后静置 24h。将上清液倒入 20ml 塑料离心管中, 在 4000r/min 下离心 30min, 过滤, 稀释并用原子吸收分光光度计(AAS)测定稀释液的  $Cd^{2+}$  浓度。每一处理重复 3 次。

### 2.4 盆栽实验设计

将试验用土壤风干, 过 2mm 筛。按每公斤土添加 100mg  $Cd^{2+}$  计算, 将含  $Cd^{2+}$  的溶液混入到土壤中。同时加入钠化改性膨润土和基肥, 按 N 200mg  $\cdot kg^{-1}$ , P 200 mg  $\cdot kg^{-1}$  和 K 110 mg  $\cdot kg^{-1}$  称取基肥。将混好的镉质土装盆, 每盆 1kg, 浇水, 培养 4d。实验设一个对照, 钠化改性膨润土的用量分别为 5g, 10g, 20g,

收稿日期: 2004-12-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863 计划”)(2003AA322040); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20020290014)

作者简介: 杨秀红, 女, 1970 年生, 博士, 副教授, 黑龙江科技学院, 黑龙江 哈尔滨 150027, 电话: 0451-88036432。联系人: 胡振琪, 教授, 博导, 中国矿业大学(北京校区)土壤复耕与生态重建研究所, 北京 100083, 电话: 010-62331650

共设 4 个处理, 每一处理有 3 个重复。具体方案见表 1。

表 1 盆栽试验设计

Table 1 Design of the pot trials

Treatment	Cadmium contaminated soil / %
CK	Cadmium contaminated soil 100
Bd5	Cadmium contaminated soil 99.5 + Na-bentonite 0.5
Bd10	Cadmium contaminated soil 99 + Na-bentonite 1
Bd20	Cadmium contaminated soil 98 + Na-bentonite 2

供试作物为玉米(田单 8 号), 玉米经催芽后, 挑选出芽一致的玉米种子进行播种, 每盆播种 6 粒。出苗后间苗, 每盆留苗两株, 进行田间管理, 称重法控制土壤含水量。每盆保证土壤含水量 15% 左右。8d 后收获, 称地上、地下鲜重, 烘干后称干重。将植株根和茎叶分开, 于 100℃ 下杀青 15min, 然后 70℃ 烘干, 分别称重, 粉碎。称取植株样品 0.25g 进行消解。将消解好的溶液倒入容量瓶中, 定容、过滤到塑料瓶中备测。同时作空白和标准。植株中铜和磷含量采用美国瓦里安公司生产的 Vista-MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定。

### 2.5 X 射线衍射特征测试

将钠化改性膨润土和吸附了镉的钠化改性膨润土进行 X 射线衍射(XRD)特征测试, 使用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-RB 型 X 射线衍射仪。实验条件为: 起始角: 3°(2θ); 终止角: 80°(2θ); 步长: 0.02°; 扫描速度: 8°/min; 靶型: Cu; λ=2dsinθ, λ=1.5418。

## 3 结果与讨论

### 3.1 钠化改性膨润土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附等温线

钠化改性膨润土和土壤对 Cd<sup>2+</sup> 吸附结果以平衡液浓度(C)和平衡吸附量(Q)为坐标作图, 得等温吸附曲线, 见图 1。由图可见, 随着 Cd<sup>2+</sup> 浓度的增大, 土壤及钠化改性膨润土的吸附量增大。且钠化改性膨润土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量大于土壤对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附量。对图 1 的实验数据采用 Langmuir 的等温式直线式处理, 并计算出土壤及钠化改性膨润土对镉的 Langmuir 吸附常数和相关系数, 结果列于表 2。由表可见, 钠化改性膨润土对 Cd<sup>2+</sup> 的饱和吸附量(B)为 8.45mg·g<sup>-1</sup>, 是土壤的 2.70 倍。由于钠化改性膨润土对 Cd<sup>2+</sup> 有很好的吸附作用, 因此可用于重金属污染土壤的治理。

土壤及钠化改性膨润土在不同起始液浓度下的吸附率见图 2。由图 2 可见, 随着吸附液初始镉浓度的增大, 土壤对镉的吸附率快速降低, 而钠化改性膨润土则缓慢降低, 且降低幅度小于土壤。由此可见, 尤其在污染浓度高的地区, 使用客土稀释法降低镉的毒害效果不好, 而使用钠化改性膨润土修复镉污染土壤可

能会有明显的优越性。

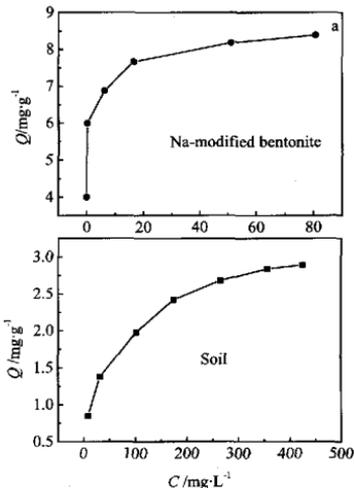


图 1 土壤和钠化改性膨润土对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附等温线

Fig.1 Cd<sup>2+</sup> adsorption isotherm for Na-modified bentonite (a) and soil (b)

表 2 土壤及钠化改性膨润土吸附 Cd<sup>2+</sup> 的 Langmuir 拟合吸附方程的参数

Table 2 Fitting parameters of Langmuir adsorption equation of Cd<sup>2+</sup> adsorption in soil and Na-modified bentonite

Materials	B	K	r
Soil	3.12	0.02	0.995
Na-bentonite	8.45	0.91	1.000

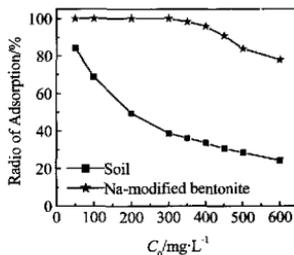


图 2 土壤及钠化改性膨润土对不同浓度 Cd<sup>2+</sup> 的吸附率

Fig.2 Adsorption ratio of soil and Na-modified bentonite on Cd<sup>2+</sup> of different concentration

钠化改性膨润土和土壤吸附后平衡液的 pH 值变化情况见图 3。由图 3 可见, 随着 Cd<sup>2+</sup> 浓度的增大, 钠化改性膨润土吸附 Cd<sup>2+</sup> 后平衡液的 pH 值逐渐降低,

而土壤吸附  $Cd^{2+}$  后平衡液的 pH 值则无明显变化。这是由于  $Cd^{2+}$  与  $OH^-$  形成羟基水合金属离子而吸附于钠化改性膨润土表面, 使得水溶液中的  $OH^-$  浓度值下降, 水溶液的 pH 值降低, 而土壤因其对  $Cd^{2+}$  的吸附量很小, 故没有引起 pH 的变化, 这与前面的结果是一致的。

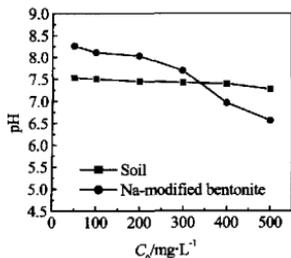


图3  $Cd^{2+}$  初始浓度对平衡液 pH 值的影响

Fig.3 Effects of  $Cd^{2+}$  initial concentration on pH of solution

### 3.2 溶液 pH 值对钠化改性膨润土吸附镉的影响

起始溶液  $Cd^{2+}$  浓度为  $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值分别为 4, 5, 6, 7, 8, 9 的系列液, 吸附结果见图 4。由图 4 可见, 随着 pH 值的增大, 钠化改性膨润土对  $Cd^{2+}$  的吸附量增大, 但在 pH 值等于 7 处降低, 当 pH 值  $>8$  时, 吸附量和吸附率又增大。N Pienemann 等(1994)曾讨论了 pH 对蒙脱石吸附重金属离子的影响作用, 认为在酸性条件下 ( $\text{pH}<6$ ),  $H^+$  浓度升高,  $H^+$  将占据蒙脱石吸附位, 这不利于对  $Cd^{2+}$  的吸附作用<sup>[5]</sup>, 因此  $H^+$  愈高, 吸附的  $Cd^{2+}$  愈低, 这与本试验结果相吻合。在 pH 值为中性或弱酸性条件下 ( $6<\text{pH}<7$ ), 可能是由于被吸附的离子将由简单离子变为复合离子而发生沉淀作用, 或是低配位数向高配位数转变, 而不利于吸

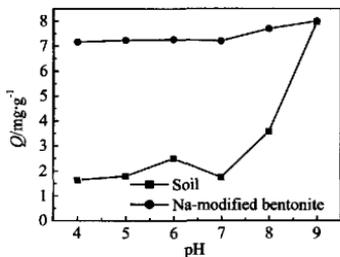


图 4 不同起始 pH 值下土壤及钠化改性膨润土对  $Cd^{2+}$  的吸附量

Fig.4 The quantity of adsorption of  $Cd^{2+}$  for soil and Na-modified bentonites in different initial pH

附反应发生<sup>[6]</sup>。而在较高的 pH 值范围( $\text{pH}>8$ ), 膨润土与  $Cd^{2+}$  产生共沉淀吸附, 吸附量增大。由此可见, pH 值是影响吸附作用的主要因素, 吸附量总体上随 pH 值的增大而增加。

### 3.3 钠化改性膨润土修复镉污染土壤对植株体内镉含量的影响

钠化改性膨润土修复镉污染土壤对玉米体内镉含量的影响采用 Duncan 多重比较法, 显著水平为 0.05。数理统计均在 SAS 软件上进行, 计算结果见表 3。由表 3 可见, 镉污染土壤中添加各用量处理的钠化改性膨润土均可显著降低玉米地上部和地下部的镉含量, 添加 5g, 10g 和 20g 钠化改性膨润土, 玉米地上部的镉含量可降低 39.26%, 15.33%, 21.59%, 地下部镉含量可降低 11.53%, 4.89%, 10.85%。其中使用低用量的钠化改性膨润土对玉米地上部镉含量的影响要显著于中用量和高用量。因此, 低用量的钠化改性膨润土有助于镉污染土壤的修复。

表 3 钠化改性膨润土对玉米镉含量的影响

Table 3 Effect of Na-modified bentonite on cadmium content of maize

Treatment	Shoot Cd / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Reduction / %	Root Cd / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Reduction / %
CK	83.03a		271.93a	
Bd5	50.43c	39.26	240.57c	11.53
Bd10	70.30b	15.33	258.63b	4.89
Bd20	65.10b	21.59	242.43c	10.85

Different letters indicate significant different values ( $P<0.05$ ) within columns.

### 3.4 钠化改性膨润土对 $Cd^{2+}$ 的吸附机理研究

钠化改性膨润土的 XRD 谱见图 4, 由 XRD 谱可见, 钠化改性膨润土吸附  $Cd^{2+}$  后, 其  $d(001)$  已由  $1.2774\text{nm}$  移至  $1.2485\text{nm}$ , 说明已有水合镉离子进入了蒙脱石的层间<sup>[7]</sup>。膨润土对  $Cd^{2+}$  的吸附方式主要为离子交换性吸附。

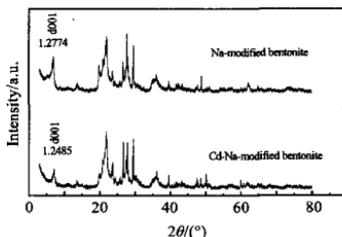


图 5 膨润土的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of bentonite

## 4 结论

1) 钠化改性膨润土对  $Cd^{2+}$  有很好的吸附作用, 吸附等温线符合 Langmuir 方程, 饱和吸附量为  $8.45 mg \cdot g^{-1}$ , 是土壤的 2.70 倍。

2) 随着吸附液镉离子浓度的增大, 土壤对镉的吸附率快速降低, 而钠化改性膨润土则缓慢降低, 且降低幅度小于土壤。因此, 在重度污染地区, 与客土稀释法治理重金属污染土壤技术相比具有更大的优越性。

3) pH 值是影响钠化改性膨润土吸附  $Cd^{2+}$  的一个主要因素。

4) 镉污染土壤中添加钠化改性膨润土后可以降低植株对镉的生物有效性, 与对照相比, 镉污染土壤中添加钠化改性膨润土后, 各处理均显著降低了玉米地上部和地下部镉含量, 其中使用低用量的钠化改性膨润土对玉米地上部镉含量的影响要显著于中用量和高用量。因此, 低用量的钠化改性膨润土有助于镉污染土壤的修复。

5) 钠化改性膨润土对  $Cd^{2+}$  的吸附方式主要为离子交换吸附。

6) 钠化改性膨润土对镉离子有很好的吸附作用, 可以有效降低植株对镉的生物有效性, 因此可用于镉污染土壤的改良, 是一种很好的环境修复材料。

## 参考文献 References

- [1] Yang Xiuhong(杨秀红), Hu Zhenqi(胡振琪), Zhang Yingchun(张迎春). *Metal Mine(金属矿山)*[J], 2003, (3): 52
- [2] E.A.Tvarez-Ayuso, A.Garc a-Sa'nchez. *Environmental Pollution*[J], 2003, 125: 337
- [3] E.A.Tvarez-Ayuso, A.Garc a-Sa'nchez. *The Science of the Total Environment*[J], 2003, 305: 1
- [4] Hu Zhenqi(胡振琪), Yang Xiuhong(杨秀红), Gao Ailin(高爱林). *Metal Mine(金属矿山)*[J], 2004, (6): 53
- [5] Sun Shenglong(孙胜龙), Long Zhenyong(龙振永), Cai Baofeng(蔡保丰). *Advance in Earth Sciences(地球科学进展)*[J], 1999, 14(5): 475
- [6] Sun Shenglong(孙胜龙), Zhao Xiaoming(赵晓明). *Technology of Water Treatment(水处理技术)*[J], 1999, 25(5): 344
- [7] He H P, Guo J G, Xie X D et al. *Environment International*[J], 2001, 26: 347

## Improvement of Soil Environment by the Remediation Materials Based on Na-Modified Bentonite

Yang Xiuhong<sup>1,2</sup>, Hu Zhenqi<sup>2</sup>, Gao Ailin<sup>2</sup>, Wei Xiangfeng<sup>2</sup>

(1. Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China)

(2. China University of Mining and Technology (Beijing Campus), Beijing 100083, China)

**Abstract:** The bentonite, as a kind of common silicate mineral, is not only a fine raw materials in making ceramic, but also a kind of effective adsorbent because its unique layer crystal structure. The adsorption effects of Na-modified bentonite for  $Cd^{2+}$  has been studied by isothermal adsorption method in this paper, the results showed that maximum sorption values of Na-modified bentonite for cadmium ions is  $8.45 mg/g$ , it is 2.70 times of the soil. XRD analysis is indicated that ion exchange is chief adsorption form. In addition the pot experiments were carried out to study the amendment effect of added Na-modified bentonite on bioavailability of plant for heavy metal in contaminated soils. The result shown that the growth of plant could be significantly improved, and adding Na-modified bentonite to cadmium-contaminated soil decreased heavy metal concentration in shoot and root. So it can be used to remedy heavy metal contaminated soils on site.

**Key words:** Na-modified bentonite; adsorbent; contaminated soil; remediation on site

**Biography:** Yang Xiuhong, Associate Professor, Institute of Land Reclamation and Ecological Restoration, China University of Mining and Technology (Beijing Campus), Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62331650