

文章编号: 0254 - 5357(2010)04 - 0411 - 03

固定配比的钠化膨润土与土壤在不同 pH 条件下对重金属离子的吸附效果研究

谭科艳, 刘晓端*, 黄园英, 陈燕芳
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 研究了固定配比的钠化膨润土与土壤在不同 pH 条件下对重金属离子的吸附效果。钠化膨润土与污染土壤按质量比 1:10 和 1:20 的比例混合, 用碳酸氢铵-二乙三胺五乙酸(AB-DTPA)法提取土壤中有有效态重金属。结果表明, 在钠化膨润土与土壤质量比为 1:20 的条件下, 取得了最佳的修复效果; 在 pH=9.14 时该混合土壤对重金属的总体吸附效果最佳。在实际土壤修复中, 针对不同重金属污染, 应灵活调整修复材料与污染土壤的配比和土壤的 pH 条件。

关键词: 重金属; 钠化膨润土; 修复; 配比; pH 条件; 土壤

中图分类号: X825 文献标识码: B

Study on Adsorption Effects of Heavy Metal Ions by Reformed Soils with Fixed Ratios of Sodiummodified Bentonite to Soil at Different pH Conditions

TAN Ke-yan, LIU Xiao-duan*, HUANG Yuan-ying, CHEN Yan-fang
(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: The adsorption effects of heavy metals by reformed soils with fixed ratios of 1:10 and 1:20 of sodiummodified bentonite (SB) to local soil (LS) at different pH conditions were studied. Heavy metals in the soils were extracted using AB-DTPA method. The results showed that the adsorption effect for heavy metals by reformed soil with ratio of 1:20 (SB/LS) was better than the reformed soil with 1:10 (SB/LS). And the reformed soil with ratio of 1:20 (SB/LS) and at pH=9.14 exhibited the best adsorption effect for heavy metals. The results also showed that in the actual soil remediation, the ratios of remediation materials to local soils and soil pH conditions should be flexible and adjustable for different heavy metal polluted soils.

Key words: heavy metal; sodiummodified bentonite; soil remediation; material ratio; pH condition; soil

重金属土壤污染具有累积性、滞后性、隐蔽性、不可分解和不可逆性, 因此土壤污染一般极难恢复或治理。我国某三角洲的土壤污染高风险区已达数

千平方公里, 这些地区的土壤对镉、铅等重金属固定能力极其有限, 有些局部已经饱和, 达到溢出临界, 土壤中的重金属活动性颇高, 外部环境稍有变化即

收稿日期: 2010-03-03; 修订日期: 2010-06-05

基金项目: 国家科技支撑计划课题资助(2006BAJ14B07-03); 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目资助(2009CSJ07); 国家科技支撑计划课题资助(2006BAJ05A08-04); 国土资源部公益性行业科研专项经费资助(200911015-05)

作者简介: 谭科艳(1979-), 女, 江苏无锡人, 助理研究员, 从事环境评价和环境修复工作。E-mail: tankeyan@263.net。

通讯作者: 刘晓端(1951-), 女, 北京人, 研究员, 从事环境地球化学研究。E-mail: liuxiaoduan@sina.com。

会析出进入土壤溶液,随径流污染地下水、地表水,最后被植物吸收进入食物链而危害人畜。随着环保意识的增强,土壤环境保护尤其是矿山土壤环境保护逐步受到重视。国家对污染土壤治理和修复的人力、物力投入逐年增加。土壤重金属污染的去除以及生态修复问题,已成为土壤污染治理的重要课题。

黏土矿物在重金属污染土壤修复中起到了很大作用。据报道,在影响土壤中重金属的生物有效性方面,黏土矿物同土壤有机质作用相当^[1],也有研究表明,土壤中黏土矿物是固定重金属的重要组分^[2],黏土矿物可以修复土壤重金属污染,主要是由于黏土矿物在诸多影响因素下可以吸附或交换吸附土壤溶液中的重金属离子,从而固定了土壤中的重金属并降低其有效态含量,达到治理环境的目的^[3]。

本研究使用改性后的钠化膨润土,修复安徽铜陵凤凰山矿区污染土壤,实验过程中通过设置钠化膨润土与土壤的配比,判定不同配比下钠化膨润土对土壤修复效果的最佳比例,并在最佳配比条件下,设置不同 pH 条件,通过比较修复效果来确定重金属污染土壤修复的最佳 pH 范围。

1 实验部分

1.1 原理

黏土矿物具有表面积大、吸附力和离子交换性强等突出特点。利用黏土矿物对污染土壤进行修复,一方面增大土容量,另一方面改变了重金属形态,使其存在于土壤中的活性金属元素浓度减少,赋存状态变得相对稳定,从而达到修复的目的。

黏土矿物与土壤在不同的配比下,对重金属污染土壤的修复效果不同。本研究在保证最佳修复效果的前提下,选择符合恰当比例的黏土矿物和土壤进行模拟实验,可以最大程度降低实际修复的成本,更好体现该修复技术成本低廉的优势。

土壤环境的 pH 值对重金属污染的修复起到关键作用,众多研究结果表明,在一定范围内,黏土矿物材料对重金属的吸附作用一般是随着 pH 值的升高而增大^[4-6]。如 Mn 能被黏土矿物强烈吸附,并随 pH 值的升高吸附量增加^[7]。本研究通过设定不同的 pH 值,探索在固定配比条件下,钠化膨润土在不同 pH 条件下修复土壤的效果,该效果通过测定混合后土壤中重金属有效态的含量来判定。

1.2 实验设计

以 2009 年 7 月在安徽铜陵凤凰山地区采集的土壤大样 1 号袋为实验用土,土样经研磨至粒度为

74 μm (200 目),修复材料选择钠化膨润土原矿,该矿物土为白色粉末,粒度为 104 μm (150 目)。钠化膨润土原矿与土壤混合后,土壤中重金属有效态的含量用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 和原子荧光光谱仪 (AFS) 测定。

1.2.1 钠化膨润土与污染土壤的配比实验

用金属可溶性盐配制模拟混合金属溶液 (表 1),取配制的该模拟混合金属溶液 300 mL 加入 300 g 凤凰山大样 1 号袋土壤,均匀混合后培养为超大浓度的污染土壤,Cu、Zn、Cd 各重金属元素在土壤中的含量均为 10 g/L。钠化膨润土与该超大浓度污染土壤按质量比 1:10 和 1:20 的比例均匀混合,静置 48 h,用碳酸氢铵-二乙三胺五乙酸 (AB-DTPA) 法提取混合土壤中重金属离子有效态,测定有效态的含量,以判定修复材料与土壤的最佳配比。

表 1 模拟超大浓度混合重金属溶液配制^①

Table 1 Preparation of simulated super-high concentration of mixed heavy metal solutions

元素	相应可溶性盐	固体称样量 m/g	复合溶液体积 V/mL	混合溶液中各元素浓度 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
Cu	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	19.5	500	10000
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22.8	500	10000
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	13.7	500	10000

① 此实验未加入磷酸盐。

1.2.2 钠化膨润土与土壤原土在不同 pH 吸附实验

利用 1.2.1 节的实验结果,将钠化膨润土与凤凰山土壤原土按固定配比均匀混合,在 pH 为 4~10 设置 8 个不同 pH 点,每个 pH 点设置一个重复样。每组土壤选择用凤凰山土壤大样 40 g、钠化膨润土 2 g,设置的 pH 值分别为 5.49、6.51、7.80、7.53、8.28、8.82、9.14、9.95。用 $\varphi = 50\%$ (体积分数,下同)的氨水和 5% 的 HCl 调节至设计的 pH 值,使其充分反应后静置 96 h,干燥后手动研磨至粒度为 100~200 目,最后用 AB-DTPA 法提取混合土壤中重金属离子有效态,用 ICP-MS 仪检测分析,通过对比分析数据来判定该修复法的最佳 pH 值。

1.3 样品分析

混合土壤按破碎、研磨、分装、保存等流程进行样品预处理,研磨粒度为 74 μm ^[8],将预处理的土壤样品用 HCl、HNO₃、HF 和 HClO₄ 提取,分别用 ICP-MS、ICP-AES、AFS 法测定 Cu、Zn、As、Cd 的有效态含量。

2 结果与讨论

2.1 钠化膨润土与污染土壤的最佳配比

钠化膨润土与污染土壤按 1:10 和 1:20 的比例混合静置后,用 AB-DTPA 法提取土壤中有有效态重金属。由表 2 结果可见,对于 Cu 离子来说,配比为 1:20 的修复效果好于 1:10;对于 Zn 离子和 Cd 离子,配比为 1:10 的修复效果好于 1:20。根据各重金属元素在土壤中含量和表 2 的数据分析,在 Zn、Cu、Cd 的原始浓度为 10 g/L 的基础上,对于 Zn 和 Cd 修复效率已经接近 100%,而 Cu 的修复效率就要差很多,在最终配比选择上应该迁就对 Cu 的修复,在这个比例下对于 Zn 和 Cd 的修复也已经超过 90%,故判定钠化膨润土与土壤的最佳修复配比为 1:20。另从日后实际应用的经济成本考虑,也应选择 1:20 的配比方案。

表 2 1:10 和 1:20 配比下混合土壤中重金属有效态含量^①

Table 2 Contents of available species of heavy metals in mixed soils with the ratio of 1:10 and 1:20

配比比例	$w_B/(mg \cdot kg^{-1})$		
	Cu	Zn	Cd
1:10	3102	749	244
1:20	3279	696	151

① 此实验未加入神酸盐。

2.2 钠化膨润土与土壤大样修复土壤最佳 pH 值

在不同 pH 值时,混合土壤中不同金属元素的有效态含量各有差异。从图 1 可以看出,对于 Cu 元素,在 pH 为 6.51、8.82 和 9.14 时土壤中有效态含量最低;对于 Zn 元素,在 pH 为 6.51、8.82 和 9.14 时土壤中有效态含量最低;对于 As 元素,在 pH 为 8.82、9.14 和 9.95 时土壤中有效态含量最低;对于 Cd 元素,在 pH 为 8.28、9.14 和 9.95 时土壤中的有效态含量最低。综合结果可以得到,在 pH=9.14 时钠化膨润土修复凤凰山土壤大样原土的效果最好。

3 结语

研究表明,钠化膨润土修复重金属污染土壤的最佳效果取决于不同配比和不同的 pH 条件。

(1) 为求最佳修复效果,钠化膨润土与重金属污染的土壤的最佳配比为 1:20(质量比)。

(2) 在 1:20 的配比条件下,钠化膨润土原矿修复重金属污染土壤的最佳 pH 值为 9.14。

(3) 在实际土壤修复中,针对不同重金属污染应灵活调整修复材料与污染土壤的配比和土壤 pH 值。

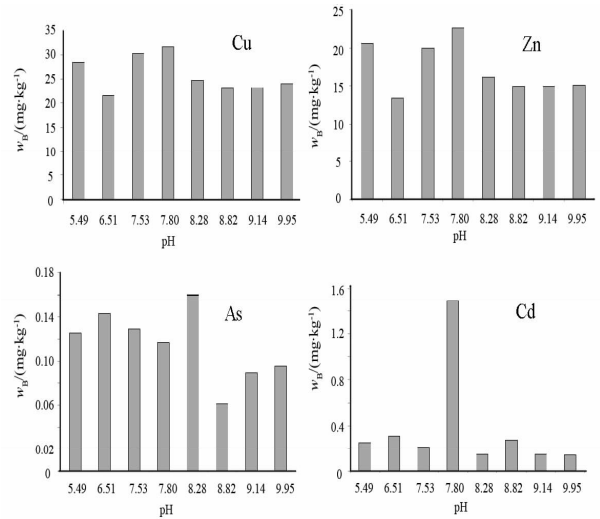


图 1 在不同 pH 条件下混合土壤中 Cu、Zn、As、Cd 元素有效态含量

Fig.1 Contents of available species of Cu, Zn, As, Cd in mixed soil under different pH

4 参考文献

- [1] Robinson B H, Brooks R R, Clothier B E. Soil amendments affecting nickel and cobalt uptake by *berkheya coddii*: Potential use for phytomining and phytoremediation [J]. *Annals of Botany*, 1999, 84:689-694.
- [2] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140:308-315.
- [3] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—A review [J]. *Waste Management*, 2008, 28(1):215-225.
- [4] Mahabadi A A, Hajabbasi M A, Khademi H, Kazemian H. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite [J]. *Geoderma*, 2007, 137(3-4):388-393.
- [5] Demirbs Ö, Alkan M, Dogan M, Turhan Y, Namli H, Turan P. Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3):650-656.
- [6] Malandrino M, Abollino O, Giacomino A, Aceto M, Mentasti E. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 299: 537-546.
- [7] Reddy M R, Perkins H F. Fixation of manganese by clay minerals [J]. *Soil Science*, 1976, 121:21-24.
- [8] 范迪富,黄顺生,廖启林,朱佰万,潘永敏,王伟,唐海燕. 不同量剂凹凸棒对镉污染菜地的修复实验 [J]. *江苏地质*, 2007, 31(4):323-328.