

环境工程学报

第18卷第7期2024年7月 Vol. 18, No.7 Jul. 2024

(www) http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

(010) 62941074

DOI 10.12030/j.cjee.202310027

中图分类号 X53 文献标识码 A

磁性纳米 S-ZnFe₂O₄ 作用下土壤 Cd(II) 的淋溶 释放

肖鑫 1,2 ,霍婷婷 $^{1,2,\boxtimes}$,张伟 3 ,黄强 4 ,张义烽 4 ,马源聪 1,2 ,郭铭 1,2 ,雷艳 1,2 ,

- 1. 西南科技大学环境与资源学院,绵阳 621010; 2. 固体废物处理与资源化教育部重点实验室,绵阳 621010;
- 3. 西南科技大学分析测试中心,绵阳621010;4. 四川省绵阳生态环境监测中心站,绵阳621050

摘 要 通过土柱淋溶实验探究了 S-ZnFe₂O₄ 磁性纳米材料作用下,镉污染土壤中 Cd(II) 的转化及淋溶释放行为。结 果表明: S-ZnFe₂O₄ 对土壤镉有较好的钝化效果;在淋溶液 pH 为 5, S-ZnFe₂O₄ 用量为 1.5% (wt) 的条件下, 镉含量为 5.69 mg·kg⁻¹ 的污染土壤中 Cd(Ⅱ) 的淋溶释放量较空白组减少 96.02%, S-ZnFe₂O₄ 的平均磁选回收率可达 77.94%; S-ZnFe,O₄主要通过表面络合、离子交换及静电吸引等作用实现土壤 Cd(Ⅱ) 的吸附,土壤中大量高活性镉转变为铁锰氧 化态及有机结合态,可交换态和碳酸盐结合态镉占比分别降低 34.13% 和 22.65%。共存 Pb(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)、Cr(Ⅲ)、 Ni(Ⅱ) 离子促进材料对 Cd(Ⅱ) 的滞固作用,而 Cu(Ⅱ) 使 Cd(Ⅱ) 的淋溶量增加了 12.92%。所制备的 S-ZnFe,O, 磁性纳 米材料具有高吸附性、可磁选回收性及制备方法简单的优点,可大大降低土壤 Cd(Ⅱ)的活性,降低土壤镉释放污染地 下水的风险, 研究可为镉污染土壤的修复提供参考。

关键词 土柱淋溶;镉污染土壤; $S-ZnFe_2O_4$;钝化

镉 (cadmium, Cd) 是自然界毒性最强的痕量重金属元素之一,不仅会对大气、水资源及农业生产等方面 造成不同程度的污染,还会通过食物链迁移、富集,给人类健康和动植物生长带来不可逆的危害[1-2]。国土资 源部公布最新数据显示,我国镉污染物点位超标率达到7%,远超其它同类别污染物,如今集中治理后的土 壤镉污染虽已基本得到控制,但镉仍是农田土壤的首要污染物之一[3],土壤镉污染问题为当前环境治理领域 的一大研究热点。

在众多土壤镉污染解决办法中,钝化修复法由于钝化材料的种类多、成本低、效率高而被广泛研究。钝 化材料修复镉污染土壤的原理是通过改变镉的赋存状态从而达到减少农作物的吸收富集以及降低污染地下水 的风险的目的^[4]。但钝化修复法本身不能彻底去除土壤中的重金属,甚至可能导致二次污染的发生。因此选 择钝化材料时,在保证修复效果的同时应该综合考虑其环境友好性能,减少二次污染的风险。磁性纳米复合 材料除具有一般纳米材料的优良特性如小粒径、高比表面积外,并拥有独特的磁学性能[5],能够在重金属被 固定到材料上后实现与水或土壤分离,实现重金属的移除[6]。此外,磁性材料还适合枝接各类官能团,在增 大吸附容量的同时减弱磁性团聚现象^[7],目前已有大量经有机改性的磁性材料被用作水溶液中 Cd(Ⅱ)等重金 属离子的吸附剂,如 RAHMI 等[8] 采用甘氨酸接枝、聚乙二醇交联、Fe₃O₄ 磁性填料包埋等方法复合而成的 磁性壳聚糖微球 (Fe₃O₄/Ch-G-P) 可去除水溶液中 98% 以上的 Cd(II); LIU 等[7] 在 Fe₃O₄表面包覆二氧化 硅,并对其进行了氨基和羧基改性,得到比表面积为 $67.80~\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2(\text{-NH}_2/\text{-COOH})$ 磁性纳米材 料,对 Cd(II) 的最大吸附量可达到 84.03 $mg \cdot g^{-1}$ 。土壤重金属修复领域中有机改性磁性材料的应用虽然相对 较少,但其应用潜力也逐渐得到了学者的关注。有学者运用由核壳结构的 Fe₃O₄@SiO₃ 磁性颗粒与螯合官能 团结合制备的磁性固体螯合材料修复土壤重金属污染,如方丹丹等[9] 制备的超顺磁性纳米 Fe₃O₄-磷酸盐功能

收稿日期: 2023-10-08; 录用日期: 2023-12-25

基金项目: 四川省自然科学基金项目 (2022NSFSC1223)

第一作者: 肖鑫 (1999—), 女,硕士研究生,1937703659@qq.com ☑通信作者: 霍婷婷 (1987—),女,博士,副教授, huotingting1203@163.com

化材料 (MFH) 对土壤镉总镉的去除率可达 38.90%;范力仁、聂新星等[10] 利用亚氨基二乙酸改性的 Fe₃O₄@SiO₂ 磁性颗粒修复土壤,镉含量由 (10.91±2.06) mg·kg $^{-1}$,下降至 1.64 mg·kg $^{-1}$,去除率达到 84.90%[11],材料磁选回收后可有效移除 15.91%~18.55%的土壤总镉,其中有效态镉移除量达 33.33%~50.26%。总的来说,磁性固体螯合材料修复镉污染土壤的效果较显著,研究钝化材料在钝化过程中 Cd(II) 的释放行为规律有助于提升钝化修复效率,但土壤重金属修复过程中相关研究较少被报道。

本研究运用简单水热法制备了由 L-半胱氨酸改性的磁性纳米铁酸盐材料 $S-ZnFe_2O_4$,在掺杂金属离子的同时枝接多种官能团。该材料在之前的研究中对溶液中的 Cd(II) 表现出良好的吸附效果。为了探究其对镉污染土壤镉滞固的能力,本研究以其作为吸附钝化剂,采用土柱淋溶的实验方法,在改变淋溶液 pH、材料用量以及共存金属离子的条件下,分析了镉的淋溶、土壤镉的赋存形态变化以及金属阳离子的竞争吸附行为,探究了钝化吸附的机理,以期为镉污染土壤的钝化修复提供参考借鉴。

1 材料与方法

1.1 供试材料及土壤

实验主要试剂均购自中国成都市科隆化学品有限公司, HNO_3 、HF 及 $HClO_4$ 为优级纯,L-半胱氨酸为生物试剂, $ZnCl_2$ 、 $CuCl_2$ · $2H_2O$ 、 $NiCl_2$ · $6H_2O$ 、 $CrCl_3$ · $6H_2O$ 、 $PbCl_2$ 、 $FeCl_2$ · $4H_2O$ 及 $FeCl_3$ · $6H_2O$ 均为分析纯。

供试原始土壤为采自四川省乐山市某农田的偏碱性紫色土,经自然风干、均匀混合、去除石砾及肉眼可见杂物后研磨过 100 目筛备用。土壤 pH 值为 7.78,阳离子交换容量为 7.41 cmol·kg $^{-1}$,土壤有机质含量为 43.72 g·kg $^{-1}$,总镉含量为 5.69 mg·kg $^{-1}$ 。

根据农用地土壤污染风险管控标准 (GB 15618-2018) ,采用人工添加外源重金属氯盐溶液的方式配制含不同共存金属的土样,配制过程中保证重金属与土壤充分混匀,待自然风干后磨细过 100 目筛保存,最终得到的共存金属污染土样的浓度分别为 Zn:360.96 mg·kg⁻¹;Ni:184.73 mg·kg⁻¹;Cu(\mathbb{I}):160.79 mg·kg⁻¹;Cr(\mathbb{I}):270.38 mg·kg⁻¹;Pb:272.48 mg·kg⁻¹。

1.2 S-ZnFe₂O₄ 材料的制备及主要特征

取一定量 $ZnCl_2$ 和 $FeCl_3\cdot 6H_2O$ 按照 1:2 的摩尔比充分溶解于超纯水中,调 pH 至 11,70 $^{\circ}$ 水浴回流 4 h。所得沉淀用超纯水和无水乙醇清洗 3 遍,60 $^{\circ}$ 真空干燥 24 h,研磨得到的 $ZnFe_2O_4$ 与一定量 L-半胱 氨酸 (摩尔比为 1:1) 充分溶解于适量超纯水,HCl 溶液调节 pH 约为 4~5,放入反应釜于 160 $^{\circ}$ 下反应 6 h,冷却所得沉淀并用超纯水及无水乙醇清洗,60 $^{\circ}$ 下真空干燥 10 h,研磨即得 $S-ZnFe_2O_4$ 。

经 XRD、FESEM/EDS、BET 及 VSM 分析,所制备材料为尖晶石型 S-ZnFe $_2$ O $_4$ 磁性纳米颗粒,平均粒 径约为 28 nm,比表面积为 85.92 m 2 ·g $^{-1}$,比饱和磁化强度为 39.90 emu·g $^{-1}$,具有比表面积高、吸附位点丰富、可磁选分离等优点。

1.3 土柱实验设计

利用直径 40 mm、长 300 mm 的有机玻璃柱作淋溶柱开展实验。实验前用粗砂纸对柱内壁进行打磨以保证边壁粗糙,避免淋溶实验时产生边壁优势;柱的两端分别设有 4 cm 高的石英砂反滤层,以达到防止土体塌陷和实现均匀布水的目的。使用蠕动泵和装有超纯水的烧瓶作供水装置,土柱上端入水,下端通过量筒收集淋溶液,实验装置示意图如图 1。

向土样中加入一定比例的 $S-ZnFe_2O_4$ 材料,与石英砂按 2:1 的比例混匀填装成柱。设置 $S-ZnFe_2O_4$ 投加剂量梯度分别为 0、0.50%(wt)、1.00%(wt)、1.50%(wt)、2.00%(wt)、3.00%(wt),使用 0.10 mol·L⁻¹HCl、NaOH 溶液调节超纯水的

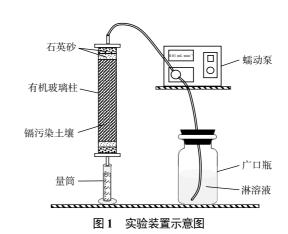


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental equipment

pH 值至 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 作为淋溶液,根据常见的重金属复合污染类型选定共存重金属 Zn(II)、Pb(II)、Ni(II)、Cu(II)、Cr(III),分别探究材料投加量、淋溶液 pH 值及共存重金属离子对土壤 Cd(II) 淋溶释放及镉的赋存形态的影响。为了尽可能减小实验误差,填装土柱时分两次压实相同质量的土壤成柱,平行组每收集相同体积淋溶液进行一次取样,所收集淋溶液经 $0.45~\mu m$ 滤膜过滤后测定 Cd(II) 浓度。淋溶完成后,受试土壤经自然风干及研磨后测定镉的赋存形态变化,用磁吸的方法吸出 $S-ZnFe_2O_4$ 材料进行表征分析。

1.4 分析方法

采用电位法 (HJ 962-2018) 在水土比为 2.5:1 的条件下测 pH 值, 乙酸铵交换法 (NY/T 295-1995) 测阳离子交换容量, 重铬酸钾氧化-外加热法 (NY/T 85-1988) 测土壤有机质含量, 微波消解法 (HJ 832-2017) 测土壤总镉浓度, Tessier 五步提取法[12] 提取土壤镉的不同形态, 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定淋溶液及提取液中 Cd(II) 的浓度。使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, NICOLET51, Thermo) 分析材料表面官能团, X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo ScientificK-Alpha) 分析材料表面元素的价态。

2 结果与讨论

2.1 S-ZnFe₂O₄ 用量对 Cd(Ⅱ) 释放的影响

材料投加量对 Cd(Ⅱ) 释放的影响如图 2 所示。图 2(a) 为淋溶液 Cd(Ⅱ) 的浓度变化,土壤中的可溶 Cd(Ⅱ) 随淋溶液在土柱中纵向迁移,期间不断被土壤胶体及 S-ZnFe₂O₄ 材料吸附固定,呈现出淋溶液 Cd(Ⅱ) 的浓度随时间不断降低至保持稳定。其中,空白组 (CK) 淋溶液的 Cd(Ⅱ) 浓度及累计淋溶量图 2(b) 远高于添加 S-ZnFe₂O₄ 材料土柱的,并且 S-ZnFe₂O₄ 用量越大 Cd(Ⅱ) 的淋溶释放越少,滞固效率越高。S-ZnFe₂O₄ 用量<1.50%(wt) 的土柱淋溶液 Cd(Ⅱ) 浓度随淋溶的进行呈先降低后略微反弹的趋势。材料用量为 0.50%(wt) 及 1.00%(wt) 时,土柱淋溶 Cd(Ⅱ) 浓度分别在淋溶量达 130 mL 和 100 mL 时出现反弹,前者从 0.22 μ g·L⁻¹ 上升至 0.47 μ g·L⁻¹,后者从 0.11 μ g·L⁻¹ 升至 0.24 μ g·L⁻¹。S-ZnFe₂O₄ 用量≥1.50%(wt) 时,土壤

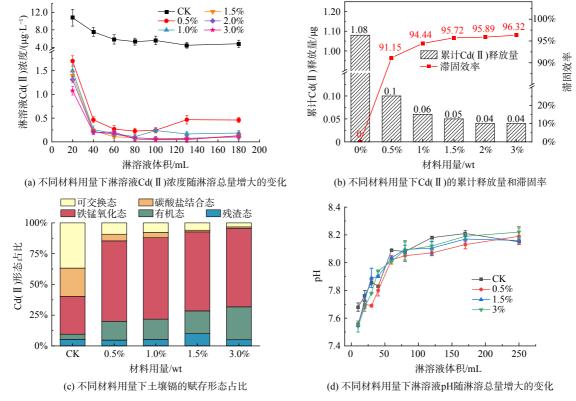


图 2 S-ZnFe₂O₄ 用量对土壤 Cd(||) 淋溶的影响

Fig. 2 Influences of the dosage of S-ZnFe $_2$ O $_4$ to the leaching of Cd(II)

淋溶液 Cd(II) 浓度波动较小,基本维持在 0.20 μg· L^{-1} 以下。添加 S- $ZnFe_2O_4$ 后土柱 Cd(II) 的淋溶量远少于空白处理,说明 S- $ZnFe_2O_4$ 材料的加入对土壤 Cd(II) 有明显的滞固效果,在材料用量为 1.50% (wt) 时 Cd(II) 的滞固率可达 95.72%,再增大用量滞固率的提升不明显 (图 2(b)),且所有土柱的 Cd(II) 淋出浓度均远低于 GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》规定的 1.00 μg· L^{-1} 。

不同形态的 Cd(II) 活性不同,迁移性和生物毒性也不同 $^{[13]}$ 。 钝化材料使用的目的是降低可交换态和碳酸盐结合态镉这两种活动性高、毒性强的形态占比。采用 Tessier 连续提取法对淋溶后土壤中镉的赋存形态占比进行分析,结果如图 2(c) 所示。空白土壤淋溶后镉的形态占比表现为可交换态 (37%)>铁锰结合态 (31%)>碳酸盐结合态 (23%)>残渣态 (5%)>有机结合态 (4%)。添加 S-ZnFe $_2O_4$ 材料的土壤中铁锰结合态和有机结合态镉的占比均显著增加,可交换态和碳酸盐结合态镉占比则大大降低,残渣态镉占比无明显变化,以上趋势随材料添加量的增大越明显。当材料用量为 3%(wt) 时,可交换态和碳酸盐结合态镉占比分别降低 33.48% 和 21.57%,有机结合态及铁锰结合态占比分别增加 22.45% 和 32.81%。与空白组相比,在相同淋溶条件下,S-ZnFe $_2O_4$ 材料的作用使可交换态及铁锰结合态镉大量转化为铁锰结合态及有机结合态。在探究材料用量对 Cd(II) 释放的影响实验中,淋溶液为未经调节 pH 的超纯水,其 pH 值在 5.5~7.0 范围内。图 2(d) 为不同材料用量的土柱淋溶液 pH 值的动态变化图,可以看出,添加 S-ZnFe $_2O_4$ 前后的淋溶液 pH 值的变化不大,随淋溶的进行 pH 值以先较快后缓慢的速率持续增大并逐渐稳定,这是土壤中碱性可溶物质溶于水造成的,说明 S-ZnFe $_2O_4$ 的添加并不会影响土壤 pH 值。

2.2 淋溶液 pH 对 Cd(Ⅱ) 释放的影响

不同 pH 条件下土壤和 S-ZnFe₂O₄ 材料表面性质不同,因而 pH 值是决定钝化材料及土壤吸附重金属能力大小的重要参数^[14]。不同 pH 下材料及土壤的 Zeta 电位,如图 3(a) 所示。土壤颗粒在 pH 为 2.0~11.0 范围内均带负电,其电负性总体随 pH 值的增大而增强。S-ZnFe₂O₄ 材料的等电点在 pH 为 2.8 附近,其电负性在 pH 为 2.0~7.0 范围内随 pH 增大而增强,随后表面电荷在 pH 为 8.0 时趋于 0,而后负电荷显著增加。

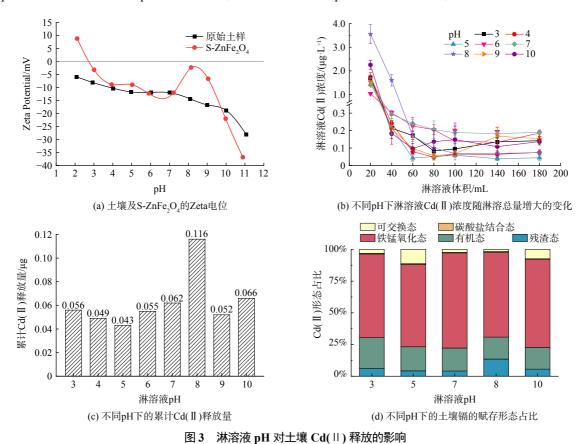


Fig. 3 Influences of pH to the leaching of Cd($\rm II$)

当 S-ZnFe₂O₄ 材料用量为 1.50%(wt), 淋溶液 pH 分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 时, 土壤 Cd(\blacksquare) 的释放情况如图 3(b) 所示。淋溶过程中的前 60 mL 为土壤 Cd(\blacksquare) 的快速淋出阶段,其淋溶浓度随淋溶的进行逐渐减小。在此阶段,Cd(\blacksquare) 的淋溶在 pH 为 8.0 时明显高于其他组,其最大淋溶浓度与pH 为 6.0 时的最大淋溶浓度相差 2.51 μ g·L⁻¹。淋溶超 60 mL 后,Cd(\blacksquare) 淋溶浓度在不同 pH 下基本上趋于稳定,最高不超过 0.26 μ g·L⁻¹,其中 pH 为 5.0 时浓度最低,均低于 0.06 μ g·L⁻¹。淋溶 180 mL 后,不同pH 条件下累计淋溶的 Cd(\blacksquare) 总量随 pH 增大呈先减少后增加再减少的趋势,在 pH 为 5.0 时最少,为 0.04 μ g·L⁻¹,而在 pH 为 8 时累计淋溶量高出 pH 为 5.0 时淋溶量的两倍,达 116 μ g·L⁻¹ (图 3(c))。

图 3(d) 为相同材料用量下,经不同 pH 淋溶液作用后的土壤镉的赋存形态占比情况。由图可以看出,经过不同 pH 淋溶液作用后,土壤中的镉均以铁锰结合态镉为主要存在形态 (约 65%),其次是有机结合态镉 (17%),不同 pH 下该占比略有波动;其余形态的镉占比较少,碳酸盐结合态镉占比最低 (约为 0%),其次是可交换态镉及残渣态镉,这与前面实验的结果一致。

一般来说,pH \leq 8.0 时 Cd(II) 在水溶液中主要以 Cd $^{2+}$ 存在,而后随 pH增大逐渐生成 Cd(OH) $^{+}$,当 pH \geq 10.0 后则主要以 Cd(OH) $_{2}$ 沉淀的形式存在。然而土壤中镉的存在环境更为复杂,各种因素如有机质含量、阳离子交换容量、氧化还原电位等都会影响镉的存在形态,因此评估 S-ZnFe $_{2}O_{4}$ 材料在土壤中吸附镉的效果时应考虑加上土壤本身起到的作用。就土壤而言,当淋溶液酸性越强,H $^{+}$ 与土壤胶体结合产生质子化的现象就越强,这会使土壤对金属阳离子的静电斥力增大,不利于 Cd(II) 的吸附。此外,酸性条件可能导致土壤中大量活性铝元素占据高能吸附位,使土壤对 Cd(II) 的滞固量下降 $^{[15]}$ 。对于 S-ZnFe $_{2}O_{4}$ 材料来说,在环境 pH 改变时,其吸附性能较大程度取决于其电负性的绝对值大小。在 pH 低于 7.0 时,土壤和 S-ZnFe $_{2}O_{4}$ 表面带负电荷,对 Cd(II) 的吸附效果均随 pH增大而增强,但 pH 处于 7.0~9.5 范围时,S-ZnFe $_{2}O_{4}$ 相较于土壤颗粒表面电荷偏正,二者之间的静电吸引作用增强,使得材料对 Cd(II) 的吸附能力减弱,随着 pH 继续增大其吸附效果也再次提高。在淋溶前期,土柱的 pH 值几乎仅取决于淋溶液 pH 值,高活性的 Cd(II) 由于没有材料的吸附直接随淋溶液排出土柱,这是淋溶液 pH=8.0 时 Cd(II) 淋溶浓度远高于其他组的主要原因。此时,由于淋失量较大造成土壤中的总镉含量减小,铁锰结合态及有机态镉的总量不变,所以残渣态镉的占比略微升高。随着淋溶液 pH 继续增大,材料电负性再次增强,对 Cd(II) 的吸附性能也随之转高,Cd(II) 的释放自然减少。在以上 pH 范围内,镉的存在形态由于 S-ZnFe $_{2}O_{4}$ 的缘故依然为铁锰结合态及有机结合态为主,因而残渣态镉占比并无太大变化。

2.3 共存金属对 Cd(Ⅱ) 释放的影响

Cd(II)、Pb(II)、Zn(II)、Cu(II)、Cr(III)、Ni(II) 是土壤污染中最为常见的几种重金属离子,它们具有不同的金属活性,常常复合存在于土壤之中。本实验通过向土壤添加外源共存金属离子的方法配得了复合污染土壤,并将其与 1.50%(wt) 的 S- $ZnFe_2O_4$ 材料充分混匀,调节淋溶液 pH 至 5.5,在室温条件下进行了土柱淋溶实验,探索共存金属离子对材料吸附土壤镉效果的影响。

如图 4(a) 所示,与 CK 相比,5 种重金属的添加对 S-ZnFe₂O₄ 材料吸附镉的能力存在差异,同上文,土壤 Cd(\blacksquare) 的释放在淋溶量为 70 mL 后就达相对稳定的状态。除 Cu(\blacksquare)、Cd(\blacksquare) 复合土柱中 Cd(\blacksquare) 的释放速度较 CK 更快且释放总量增加了 12.92% 外,其余重金属一样均表现出一定减少 Cd(\blacksquare) 释放的能力,其中 Zn(\blacksquare)、Cd(\blacksquare) 复合土柱中 Cd(\blacksquare) 的释放总量减少最明显,达 39.52% (图 4(b))。从土壤中 Cd(\blacksquare) 各赋存形态的占比变化来看,如图 4(c),铁锰氧化态镉依然为主要存在形态。Zn(\blacksquare) 及 Cr(\blacksquare) 的添加可明显增大有机结合态镉占比,各增高 38% 和 36%;Pb(\blacksquare) 的添加导致残渣态镉的占比增大 16%;而 Cu(\blacksquare) 的添加增高了可交换态镉的占比,这与该土柱 Cd(\blacksquare) 淋溶量更高的结果相一致。

共存金属的加入影响土壤 Cd(II) 淋溶释放行为的原因一方面可能是材料或土壤本身对不同金属离子的吸附力不同,而另一方面则是金属之间发生竞争吸附。根据 2.1 中超纯水淋溶下土壤 pH 的变化可推断,在淋溶液 pH 为 5.5 左右的淋溶条件下,土柱的 pH 值应该在 5.5~8.5 之间。在此条件下土壤共存金属离子中只有 Cu(II) 与 Cr(III) (沉淀溶解常数 pK_{sp} 分别为 19.6 和 30.2) 可能产生少量沉淀,其余均为离子形态。相同环境下土壤及材料对共存金属离子的吸附性能主要与金属的基本物理化学性质有关[16],当金属阳离子价态相同时,则与该离子的一级水解常数、电负性及离子半径等因素密切联系[17]。SAHA 等[18] 认为金属离子的一级水解常数可以用来预测铁氧化物和土壤胶体对重金属离子竞争吸附能力的大小,吸附亲和力的大小随一级水

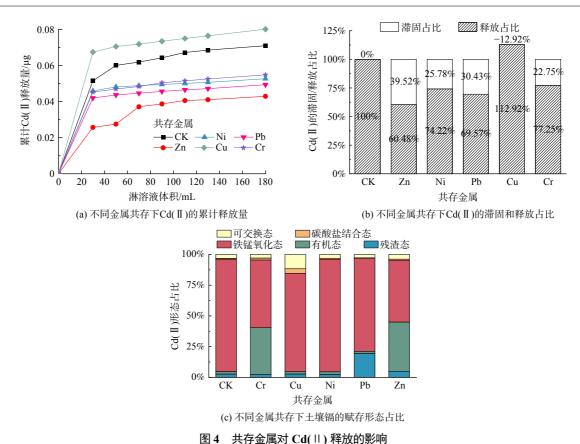


Fig. 4 Influences of coexisting metal ions to the leaching of Cd(II)

解常数负对数 pK_i 的增大而减小: Zn(II)(8.2)>Pb(II)(8.8)>Cd(II)(9.7),这一结论与一些 Fe₃O₄ 材料吸附水溶液中多金属实验的结果相似^[19]。由于易与吸附位点形成共价键的离子会更优先被吸附,土壤对 Cd(II) 的吸附主要是靠静电吸引,而对 Pb(II) 的吸附大多数是通过共价键作用,因此 Pb(II) 比 Cd(II) 更容易被土壤吸附^[20]。本研究中添加 Pb(II) 却增加了 Cd(II) 的滞固量,说明与土壤相比,S-ZnFe₂O₄ 材料的吸附作用才是 Cd(II) 被滞固的主要原因。有研究表明,L-半胱氨酸的存在可使对 Cd(II) 的吸附快于 Pb(II) [21],用 Lewis 酸碱理论来解释就是 Cd(II) 是比 Pb(II)、Ni(II)、Zn(II) 更软的酸^[22],L-半胱氨酸的-NH₂ 和-COOH 是软碱,而软碱会优先与软酸结合为稳定的络合物^[23],因此 Cd(II) 会比共存金属更优先被固定。Pb(II) 的添加增大了残渣态镉的占比,可能是由于 Pb(II) 在被土壤吸附过程中使得大量 Cd(II) 也被土壤晶格所吸附固定。添加 Cr(III) 或 Zn(II) 引起的有机结合态镉占比增加可能是因为这两种金属离子更多被吸附到了铁锰氧化物上,形成大量 Fe-O-Cr 及 Fe-O-Zn 金属配合物,使得大部分 Cd(II) 只能更多地与材料表面的-NH₂ 及-COOH 络合而被固定。添加 Cu(II) 却增加了 Cd(II) 释放的主要原因可能是由于 Cu(II) 与 Cd(II) 之间产生了竞争吸附,会占据部分材料上的吸附位点导致可交换态镉的占比升高,因此增大了 Cd(II) 的淋溶,这与BENETTAYEB 等^[20] 及何恬叶^[24] 的研究结果一致。

2.4 S-ZnFe,O₄ 的吸附机理

本研究中 S-ZnFe₂O₄ 材料是 ZnFe₂O₄ 铁氧体经 L-半胱氨酸改性而成,FTIR 结果 (图 5) 表明改性后羧基及氨基官能团被成功接枝到 ZnFe₂O₄ 表面:在 1 042 cm⁻¹、1 623 cm⁻¹ 处依次检测到由 C-N 键伸缩振动、N-H 键面内弯曲振动引起的氨基特征峰,羧基特征峰分布在 1 099 cm⁻¹、1 393 cm⁻¹、1 428 cm⁻¹、1 737 cm⁻¹、2 854 cm⁻¹ 及 2 922 cm⁻¹ 处,分别归属于 C-O 键伸缩振动、O-H 键的面内弯曲振动、C=O 键的伸缩振动及 O-H 键伸缩振动;3 430 cm⁻¹ 附近的较宽大的特征峰可能归属于 N-H 键的伸缩振动和分子间氢键。大量研究报道,氨基和羧基官能团螯合固定 Cd(II)的能力突出[25-26],且根据硬软酸碱理论 (HSAB),软酸 (Cd(II)) 对氨基配体具有高亲和力[20,27],因此可推断在吸附过程中氨基的存在是 Cd(II) 被络合固定的一个重要原因。此外,FTIR 结果中并未检测到 L-半胱氨酸的巯基特征峰,是因为巯基与 ZnFe₂O₄ 结合形成了

S-Fe-O 或 S-Zn-O 键, 这与 KALWAR 等^[22]的研究结果一致。

反应前后 S-ZnFe₂O₄ 在 580 cm⁻¹ 附近的 Zn-O、Fe-O 键的特征峰位置有所偏移,由于铁氧体中的氧原子很容易与 Cd(II) 形成稳定的配合物^[28-29],因此此处可能是材料与 Cd(II) 反应生成了配合物 Fe-O-Cd 或 Zn-O-Cd。在 2 854 cm⁻¹、2 922 cm⁻¹ 处的羧羟基峰强以及 3 430 cm⁻¹ 处特征峰强都相对减弱,说明了两处对应基团均参与了钝化反应;除此之外,在 600~1 800 cm⁻¹ 之间存在的-C-N、-C-S、-S=O、-R 等基团特征峰在反应前后发生了多处谱带变化,其中包括峰强的变化及新峰的产生,可能为土壤中 Cd(II) 与相关基团发生了络合反应所致^[30]。

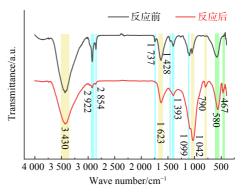


图 5 S-ZnFe₂O₄ 反应前后的 FT-IR 图谱

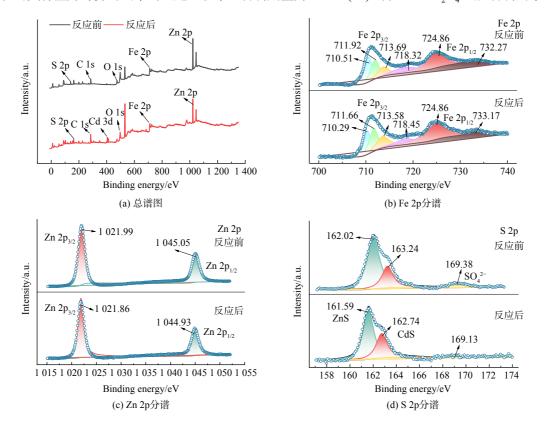
Fig. 5 FT-IR spectra of S-ZnFe₂O₄ before and after adsorption

图 6 为 S-ZnFe₂O₄ 吸附前后的 XPS 分析结果。由图 6(a) 总谱图中可以看出,反应后新增了 Cd 3d 特征峰,说明 Cd(\mathbb{I}) 被成功吸附在材料表面。Fe 2p 精细谱图 6(b) 中 710.51 eV、711.92 eV、713.69 eV 处的峰和 724.86 eV 的峰分别归属于 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2},其中 710.51 和 718.32 处的特征峰意味着有 Fe(\mathbb{I}) 的存在,713.69 eV 和 732.27 eV 处的峰意味着 Fe(\mathbb{I}) 存在 \mathbb{I} 。图 6(e) 的 Cd 3d 精细谱中,位于 405.27 eV、412.04 eV 的峰分别对应 Cd 3d_{5/2} 和 Cd 3d_{3/2},可见钝化吸附反应后 Cd(\mathbb{I}) 的价态未发生改变。图 6(d) 的 S 2p 精细谱中 161.59 eV、162.74 eV 和 169.13 eV 分别为金属硫化物和 SO₄ ² 的特征峰 \mathbb{I} [32],反应后 Fe(\mathbb{I}] 的峰

2.5 S-ZnFe,O₄ 的磁选回收

淋溶结束后的土壤经烘干研磨后过 1 mm 筛保存。使用磁铁在土壤中反复搅拌磁吸出 S- $ZnFe_2O_4$ 粉体,将其置于超纯水中去除其表面附有的少量土壤微粒,然后在磁吸作用下撇去水溶液,烘干后得到纯净的的磁性颗粒,对其称重并计算得出平均磁选回收率:材料用量为 1.50%(wt) 时,S- $ZnFe_2O_4$ 磁性材料的平均回收

强有所减弱, 而 162.74 eV 处对应的 CdS 峰相对加强, 说明 Cd(\mathbb{I}) 替换了部分 Fe(\mathbb{I}) 与 S²结合。



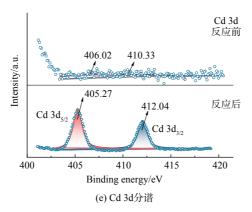


图 6 S-ZnFe₂O₄ 反应前后的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of S-ZnFe₂O₄ before and after adsorption

率为 77.94%,材料用量为 3%(wt) 时的平均回收率达到 94.50%,增大用量磁选回收率升高的原因主要是增大用量可减小磁吸、烘干、清洗这一过程中损耗量的相对占比。可见 $S-ZnFe_2O_4$ 材料磁选回收的效果较高。

3 结论

本研究通过土柱淋溶实验探究了不同条件下 S-ZnFe $_2$ O $_4$ 材料对土壤镉含量为 5.89 mg·kg $^{-1}$ 的污染土壤中 Cd(\mathbb{I}) 淋溶释放行为,结果如下:

- 1) 该材料可实现对土壤镉的有效滞固。当 $S-ZnFe_2O_4$ 材料用量为 1.50%(wt)、淋溶液 pH=5 时,土壤 Cd(II) 的释放量最少,与空白相比减少了 96.02%,此时土壤中可交换态及碳酸盐结合态镉的占比可分别减少 34.13% 和 22.65%,大大降低了 Cd(II) 的活性。
- 2) 多数共存金属对 S-ZnFe₂O₄ 材料吸附土壤镉的有促进作用。在相同金属浓度条件下,Cu(II) 会增加 12.92%Cd(Ⅱ) 的释放,而 Pb(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Zn(Ⅱ) 和 Cr(Ⅲ) 均有利于 Cd(Ⅱ) 的滞固,Cd(Ⅱ) 的释放量分别减少了 30.43%、25.78%、39.52% 及 22.75%。
- 3) S-ZnFe $_2$ O $_4$ 材料通过以表面络合为主,离子交换及静电吸引等的共同作用使土壤中可交换态镉和碳酸盐结合态镉被大量转换为铁锰氧化态镉及有机结合态镉,从而实现土壤中 Cd(II) 的滞固。

参考文献

- [1] BATAILLARD P, CAMBIER P, PICOT C. Short-term transformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination [J]. European Journal of Soil Science, 2010, 54(2): 365-376.
- [2] 左丹丹, 黄金文, 闻高志, 等. 庐江废弃明矾石矿土壤重金属形态特征及生态危害评价[J]. 生态科学, 2019, 38(5): 86-91.
- [3] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/(20140417_270670.htm.
- [4] DERAKHSHAN N Z, JUNG M C, KIM K H. Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2018, 40(3): 927-953.
- [5] ABDOLLAHI H, MALEKI S, SAYAHI H, et al. Superadsorbent Fe₃O₄-coated carbon black nanocomposite for separation of light rare earth elements from aqueous solution: GMDH-based Neural Network and sensitivity analysis [J]. Journal of Hazardous Materials. 2021, 416, 125655.
- [6] 吴潜. 磁性纳米材料研究进展及展望[J]. 化学工业, 2017, 35(6): 19-22
- [7] LIU Z G, LEI M, ZENG W, et al. Synthesis of magnetic Fe₃O₄@SiO₂-(-NH₂/-COOH) nanoparticles and their application for the removal of heavy metals from wastewater[J]. Ceramics International, 2023, 49(12): 20470-20479.
- [8] RAHMI, JULINAWATI, MARLIA N, et al. Preparation and characterization of new magnetic chitosan-glycine-PEGDE (Fe₃O₄/Ch-G-P) beads for aqueous Cd(II) removal[J], Journal of Water Process Engineering, 2022, 45: 102493.
- [9] 方丹丹, 张立志, 王强. 超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(3): 1523-1534.
- [10] 聂新星, 刘骏龙, 欧阳光明, 等. 一种磁性固体螯合材料对农田土壤 Cd 的移除修复效果研究[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(6): 25-530.
- [11] 范力仁, 宋吉青, 周洋, 等. 磁性固体螯合剂 (MSC-IDA) 对土壤镉污染的移除净化[J]. 环境化学, 2017, 36(6): 1204-1212.
- [12] 尹带霞. 生物炭对稻田土壤重金属生物有效性的影响与作用机制[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2016.
- [13] TESSIER A, CAMPBELL P G, BISSON M. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry. 1979, 51:

844-851.

- [14] DU C, ZHANG Z, YU G, et al. A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis [J]. Chemosphere, 2021, 272: 129501.
- [15] MULDER J, STEIN A. The solubility of aluminum in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1994. 58(1): 85-94.
- [16] 林青, 徐绍辉. 土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展[J]. 土壤, 2008, 40(5): 706-711.
- [17] 王玉军, 周东美, 孙瑞娟, 等. 土壤中铜、铅离子的竞争吸附动力学[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5): 555-559.
- [18] SAHA U K, TANIGUCHI S, SAKURAI K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyalumium-and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes [J]. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66: 117-128.
- [19] LIU G L, LIANG D, ZHONG M Q, et al. Organic adsorbents modified with citric acid and Fe₃O₄ enhance the removal of Cd and Pb in contaminated solutions [J]. Chemical engineering journal, 2020, 395(1): 125108.
- [20] BENETTAYEB A, GUIBAL E, MORSLI A, et al. Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II)[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 704-714.
- [21] WANG D Y, EVELIINA R, HE F S, et al. Dual functional sites strategies toward enhanced heavy metal remediation: Interlayer expanded Mg-Al layered double hydroxide by intercalation with L-cysteine [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 439: 129693.
- [22] KALWAR, NAFADY, SOOMRO, et al. Microwave-assisted synthesis of L-cysteine-capped nickel nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J], Rare Metals, 2015, 34: 683-691.
- [23] JAWAD A, WANG H B, JEROSHA I, et al. Efficient, stable and selective adsorption of heavy metals by thio-functionalized layered double hydroxide in diverse types of water[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 387-397.
- [24] 何恬叶. 稳定化纳米零价铁生物炭对水中重金属的吸附[D]. 成都: 成都理工大学, 2023.
- [25] GAO Y S, QI G S, YAN W C, et al. Preparation of L-cysteine modified MnFe₂O₄ nanoparticles based on high-gravity technology and application for the removal of lead[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 2213-3437.
- [26] ZHAO M, HUANG Z, WANG S, et al. Design of l-cysteine functionalized UiO-66 MOFs for selective adsorption of Hg(II) in aqueous medium[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(50): 46973-46983.
- [27] LI J, XIE L, GUO R, et al. Facile preparation of Fe₃O₄/MoS₄ for ultra fast and highly selective uptake towards Hg²⁺, Pb²⁺ and Ag⁺[J]. Journal of Alloys and Compounds 2020, 823: 153819
- [28] LEI T, LI S J, JIANG F, et al. Adsorption of cadmium ions from an aqueous solution on a highly stable dopamine-modified magnetic nano-adsorbent[J]. Nanoscale Research Letters, 2019, 14(1): 352.
- [29] CHOWDHURY S R, YANFUL E K, PRATT A R. Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite-magnetite nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 235-236: 246-256.
- [30] 刘孟清. 蒙脱石/高岭土负载硫修饰铁磁纳米复合材料的制备及其对镉的吸附研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2022.
- [31] YUAN G Q, LI K Z, ZHANG J Z, et al. A novel insight into the microwave induced catalytic reduction mechanism in aqueous Cr(VI) removal over ZnFe₂O₄ catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130211.
- [32] SUN Y, LOU Z M, YU J B, et al. Immobilization of mercury(II) from aqueous solution using Al₂O₃-supported nanoscale FeS[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 438-491.

(责任编辑:金曙光)

Leaching release behavior of soil Cd(II) under the magnetic nano-S-ZnFe₂O₄

XIAO Xin^{1,2}, HUO Tingting^{1,2,*}, ZHANG Wei³, HUANG Qiang⁴, ZHANG Yifeng⁴, MA Yuancong^{1,2}, GUO Ming^{1,2}, LEI Yan^{1,2}, YIN Tunan^{1,2}

1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Eduacation, Mianyang 621010, China; 3. Analytical Test Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 4. Ecological Environment Monitoring Central Station, Mianyang 621050, China

*Corresponding author, E-mail: huotingting1203@163.com

Abstract A soil column leaching test was carried out to study the leaching release behavior of Cd(II) in cadmium-contaminated soil under the S-ZnFe₂O₄ magnetic nanomaterials. The results showed that S-ZnFe₂O₄ had a superior passivation effect on soil Cd. Cd(II) leaching release from contaminated soil with Cd content of 5.69 mg·kg⁻¹ was reduced by 96.02% compared with that of the blank group, when the leaching solution pH was 5, and the dosage of S-ZnFe₂O₄ was 1.5%(wt), and the average effective recovery with magnetic separation recovery of S-ZnFe₂O₄ could reach 77.94%. The adsorption of soil Cd(II) by S-ZnFe₂O₄ was mainly through surface complexation, ion exchange, and electrostatic attraction, a large amount of cadmium with high activity in the soil was transformed into Fe-Mn oxides-bound forms and organic matter-bound forms, and the proportion of cadmium in exchangeable forms and carbonate-bound forms decreased by 34.13% and 22.65%, respectively. The coexistence of Pb(II), Zn(II), Cr(II), and Ni(II) ions promoted the immobilization of Cd(II) of the material, while Cu(II) increased the leaching of Cd(II) by 12.92%. The as-prepared S-ZnFe₂O₄ magnetic nanomaterials have the advantages of being highly adsorptive, recoverable by magnetic separation and simple preparation method, which can greatly reduce soil Cd(II) activity and lower the risk of groundwater contamination by soil Cd release. This study provides valuable insights for the remediation of cadmium-contaminated soil.

Keywords soil column leaching; cadmium-contaminated soil; S-ZnFe₂O₄; immobilization