

【材料科学 / Materials Science】

典型煤矸石基分子筛修复镉污染土壤的生态风险

洪程¹, 叶秋月¹, 刘谦¹, 皇甫卓曦^{2,3}, 余江²

1) 四川省第五地质大队, 四川成都 610036; 2) 四川大学建筑与环境学院, 四川成都 610065; 3) 四川省土地发展集团有限责任公司, 四川成都 610031

摘要: 为探究典型煤矸石基分子筛作为稳定剂在修复受重金属镉(Cd)污染土壤中的应用, 以高铁含量X型分子筛(Fe-NaX)与氨基改性X型煤矸石分子筛(NH₂-NaX)作为稳定剂, 采用初始pH值为5.0的淋洗液模拟酸雨条件, 通过柱状淋溶装置进行土壤中Cd的淋出实验, 分析土壤中Cd的释放行为和迁移扩散规律. 研究表明, 在分别添加Fe-NaX型和NH₂-NaX型分子筛后, 淋出液的pH值、电导率(electrical conductivity, EC)和Cd浓度均呈现出先快速上升, 再缓慢下降并趋于稳定的现象; 随着淋溶次数的增加, Cd累积淋出量初期迅速上升, 后期缓慢上升总体呈现上升趋势. 以Elovich Freundlich和Elovich修正方程、抛物线方程对Cd累积释放进行拟合, 得到的相关系数 R^2 均大于0.98, 表明拟合效果较好; 相较于对照组, 添加稳定剂后淋出液的可交换态Cd含量降低, 部分转化为稳定的残渣态Cd, 即Fe-NaX型和NH₂-NaX型分子筛均可有效抑制酸雨作用下土壤重金属Cd的淋溶, 降低其生态环境风险. 研究成果不仅揭示了典型煤矸石基分子筛作为稳定剂用于酸雨环境下污染土壤修复的潜在价值, 还为其在重金属污染土壤治理中的广泛应用提供了科学依据.

关键词: 修复材料; 土壤修复; 典型煤矸石基分子筛; 镉污染; 酸雨; 生态风险; 柱状淋溶

中图分类号: TD849.5; X53

文献标志码: A

DOI: 10.3724/SP.J.1249.2025.02138

Ecological risk of typical coal gangue-based molecular sieves in cadmium-contaminated soil remediation

HONG Cheng¹, YE Qiuyue¹, LIU Qian¹, HUANGFU Zhuoxi^{2,3}, and YU Jiang²

1) The 5th Geological Brigade of Sichuan, Chengdu 610036, Sichuan Province, P. R. China

2) College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan Province, P. R. China

3) Sichuan Land Development Group Co. Ltd., Chengdu 610031, Sichuan Province, P. R. China

Abstract: To investigate the application of using typical gangue-based molecular sieves as stabilizers for the remediation of soil contaminated with heavy metal cadmium (Cd), we used high iron content X-type molecular sieves (Fe-NaX) and amino-modified X-type gangue-based molecular sieves (NH₂-NaX) as stabilizers, and simulated the conditions of acid rain by using a leaching solution with an initial pH value of 5.0 conducted column leaching experiments on the soil containing heavy metal Cd to study the release behavior and migration/diffusion patterns of Cd in the soil. The results showed that after adding Fe-NaX and NH₂-NaX molecular sieves, the pH, electrical conductivity (EC) and Cd concentration in the leachate initially increased rapid, then slowly decreased and

Received: 2024-08-14; **Accepted:** 2024-11-13; **Online (CNKI):** 2025-02-21

Foundation: Special Project of Sichuan Bureau of Geology & Mineral Resources (SCDZ-DH202404)

Corresponding author: Professor YU Jiang (yuj@scu.edu.cn)

Citation: HONG Cheng, YE Qiuyue, LIU Qian, et al. Ecological risk of typical coal gangue-based molecular sieves in cadmium-contaminated soil remediation [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2025, 42(2): 138-145. (in Chinese)



stabilized. As the number of leaching cycles increased, the cumulative amount of Cd leached generally exhibited an overall upward trend, characterized by a rapid increase in the initial phase, followed by a slower rise. The parabolic equation, Elovich modified equation and Freundlich modified equation were used to fit the cumulative release of Cd. The correlation coefficients (R^2) for all these models were greater than 0.98, indicating a good fit. Compared with the control group, the exchangeable Cd content in the leachate decreased with addition of stabilizers as some Cd was converted into stable residual forms of Cd. This result indicates that both Fe-NaX and NH_2 -NaX type molecular sieves can effectively inhibit the leaching of heavy metal Cd from soil under acid rain conditions, thereby reducing its ecological risk. This study not only reveals the potential value of typical gangue-based molecular sieves as stabilizers for remediation of contaminated soil under acid rain conditions, but also provides a scientific basis for their wide application in the treatment of heavy metal-contaminated soils.

Key words: remediation materials; soil remediation; typical gangue-based molecular sieves; cadmium contamination; acid rain; ecological risk; columnar leaching

中国煤矸石的总堆存量已超过60亿吨^[1], 不仅占用大量宝贵的土地资源, 且极易引发生态环境问题. 因此, 煤矸石的高值化利用已经成为当前亟需解决的问题. 煤矸石是煤炭开采和洗选的副产品, 其主要成分是高岭石, 具有良好的热稳定性、抗酸碱性和比表面积大等特点, 理论上是合成人工分子筛吸附剂的理想材料^[2]. 煤矸石分子筛常被用于废水处理、土壤修复、路基填充和烧结砖等领域. 然而, 不同制备方法得到的煤矸石分子筛在性能上存在差异, 在实际应用中应根据具体情境选择并优化, 以最大化其效用. 研究表明, 高铁含量煤矸石分子筛中铁元素的电子结构会影响分子筛表面的电荷分布和极性, 进而改变煤矸石对重金属离子的吸附选择性和亲和力, 使得煤矸石分子筛在土壤修复等领域具有广泛的应用前景^[3]. 此外, 采用氨基改性增强煤矸石与重金属之间的静电吸附、络合反应及共沉淀反应等, 可显著改善煤矸石对重金属的吸附能力, 有效提高其利用价值^[4]. 由此可见, 高铁含量煤矸石分子筛和氨基改性煤矸石分子筛作为稳定剂在重金属污染土壤修复领域表现出巨大的潜力.

土壤pH值的降低将影响土壤中阴阳离子的交换平衡, 促使有机质溶解, 改变金属迁移行为^[5], 还将活化重金属, 使得原本稳定存在的重金属元素发生迁移和转化, 给生态系统和人类健康带来不可估量的潜在风险^[6].

为深入探究典型煤矸石基分子筛作为稳定剂在修复重金属污染土壤中的应用, 本研究选取高铁含量X型分子筛(Fe-NaX)与氨基改性X型煤矸石分子筛(NH_2 -NaX)作为研究对象, 以中国川南地区典型重金属污染物镉(Cd)为目标污染因子, 在初始pH

值为5.0的模拟酸雨环境条件下进行土柱淋溶实验, 分析淋出液中pH值和电导率(electrical conductivity, EC)的变化趋势, 考察土壤中重金属Cd累积淋出量的变化特征, 以揭示典型煤矸石基分子筛在模拟酸雨环境下对土壤Cd迁移与转化的影响机制.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

实验所用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(aminopropyltriethoxysilane, APTES)、甲苯(C_7H_8)、四水硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、盐酸(HCl)、六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钾(KNO_3)、二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硝酸铵(NH_4NO_3)、氯化钙(CaCl_2)、盐酸羟胺(NH_2OHCl)、醋酸(CH_3COOH)和醋酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)均购置于成都市科隆化工试剂厂, 以上试剂均为分析纯. 实验过程用水均为去离子水.

1.1.2 实验仪器

实验仪器主要为: pH计, 型号为pHS-25, 仪电科学仪器股份有限公司生产; 电导率仪, 型号为DDS-11A, 上海雷磁仪器厂生产; 电感耦合等离子体质谱仪, 型号为EXPEC 7000, 北京吉天仪器有限公司生产.

1.2 样品制备

1.2.1 煤矸石理化性质

实验所用煤矸石取自于川南某矿渣堆场, 将煤矸石依次进行破碎、过200目(1目=0.075 mm)筛和焙烧, 得到煤矸石粉末. 煤矸石的成分(质量分数)组成如下: 1.40% Na_2O 、1.90% MgO 、17.55%

Al_2O_3 、45.82% SiO_2 、1.07% CaO 、13.44% TiO_2 和 13.99% Fe_2O_3 ，其他 4.83% 为烧失量。

1.2.2 煤矸石基分子筛的制备方法

以中国川南某矿渣堆场煤矸石为原料，分别采用碱熔水热法和水热法制备高铁含量 X 型分子筛 (Fe-NaX) 与氨基改性 X 型煤矸石分子筛 ($\text{NH}_2\text{-NaX}$)。

1.2.3 供试土壤

实验所用的土壤取自川南某矿区周边农田土，经自然风干后筛除杂质，研磨过 50 目筛，加入 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液进行染毒并搅拌，混合均匀，置于阴凉处自然风干，再次研磨过 50 目筛后装袋备用。本研究土壤的基本理化性质如下：pH 值为 5.96，有机质的含量为 26.20 g/kg，阳离子交换量为 12.94 cmol/kg，Cd 的含量为 4 mg/kg，硫酸根的含量为 0.08 g/kg，全硫的含量为 0.21 g/kg，全铁的含量为 32.8 g/kg。

称取 200.0 g 土壤样品，加入 1.5% (质量分数) Fe-NaX 型和 1.5% (质量分数) $\text{NH}_2\text{-NaX}$ 型分子筛，设置空白处理组作为对照组，在土壤中加入 150 mL 去离子水并保持湿润状态。土样混合均匀后置于通风处干燥熟化 15 d，磨碎后放入淋溶装置。

1.3 实验方法

1.3.1 模拟酸雨淋溶实验

根据中国川南地区降雨主要成分及理化性质，将实验用淋溶液 pH 值设置为 5.0 以模拟环境情况，并加入 2.7 mg/L 六水氯化镁、2.5 mg/L 硝酸钾、19.1 mg/L 二水硫酸钙、10.1 mg/L 硫酸铵和 1.0 mg/L 硝酸铵模拟降水中的各种盐类。

淋溶装置主体结构为硬质聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 制成的淋溶柱，底端使用带有小孔的 PVC 板封口，便于收集淋溶液。淋溶装置内部如图 1 所示。

为最大程度模拟自然环境和保证土壤有一定的缓冲时间，淋溶前采用去离子水浸湿土柱，淋溶期间采用间歇淋溶方式，每次采用 100 mL 模拟酸雨溶液进行淋溶 8~10 h，间隔 14~16 h 后再继续淋溶，共 7 次。每次淋溶过程结束后，立即对淋溶液的 pH 值、EC 值和重金属浓度等关键参数进行测定。待全部淋溶实验结束后，将土壤样品进行风干处理，并通过 100 目筛网过筛，以便后续测定土壤重金属赋存形态。

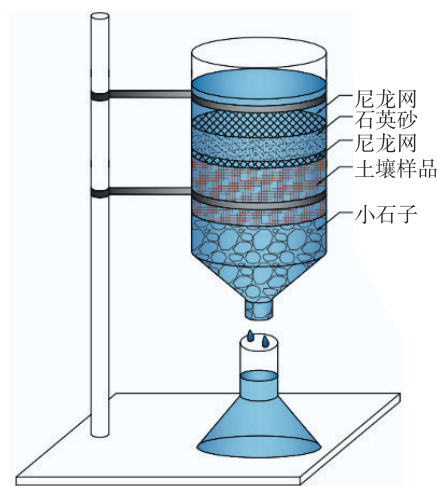


图 1 淋滤装置示意图

Fig. 1 Schematic of leaching device.

1.3.2 理化指标测定方法

溶液的 pH 值和电导率分别采用 pH 计和电导率仪直接测定。使用电感耦合等离子质谱仪测定淋出液重金属质量浓度。采用 TOKALIOĞLU 等^[7]改进的土壤中重金属形态分级提取方法连续提取重金属的赋存量。

1.4 重金属累积释放研究方法

淋出液重金属累积释放量为

$$q = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i V}{m} \quad (1)$$

其中， q 为模拟降雨时土壤中 Cd 累积淋出量 (单位： $\mu\text{g/kg}$)； ρ_i 为第 i 次采样淋出液中 Cd 的质量浓度 (单位： $\mu\text{g/L}$)； V 为淋溶液的体积 (单位：L)； m 为土壤质量 (单位：kg)。

Cd 的释放率 k (单位：%) 为

$$k = \frac{q}{w} \times 100\% \quad (2)$$

其中， w 为 Cd 的质量含量 (单位： $\mu\text{g/kg}$)。

2 结果与分析

2.1 淋出液 pH 值和电导率的变化特征

2.1.1 淋出液 pH 值的变化特征

土壤 pH 值会显著影响土壤中重金属的存在形态^[8]。淋出液的 pH 值变化不仅可以反映分子筛对 Cd 的稳定性能，也可反映土壤对环境酸碱度变化的缓冲能力。淋出液中 pH 值随淋溶次数的变化情况如图 2 所示。由图 2 可见，处理组和对照组 (CK) 的土壤淋出液 pH 值均表现出随着淋溶次数增加先

升高后降低, 并逐渐趋于稳定的变化趋势. 淋溶前期, 土壤中的可交换离子快速与淋溶液中的氢离子发生交换反应, 导致淋出液 pH 值迅速上升^[8]. 同时, 土壤表面颗粒存在大量的羟基, 淋溶液中的氢离子与这些羟基不断反应而被消耗, 也将导致淋出液 pH 值升高^[9]. 但随着淋溶次数的不断增加, 淋溶装置内的盐基离子不断进行交换反应被置换到溶液中, 淋出液的 pH 值开始逐渐降低. 最后由于土壤中大量缓冲性离子(如碳酸盐、硅酸盐和铝氧化物等)会与溶液中的氢离子反应, 消耗掉一部分氢离子, 从而减缓了淋出液 pH 值的进一步降低, 最终淋出液的 pH 值趋于稳定^[10].

相较于 $\text{NH}_2\text{-NaX}$ 型分子筛, Fe-NaX 型分子筛对土壤 pH 值的影响较大. 添加 Fe-NaX 型分子筛的土壤在第 2 次淋溶时, pH 值达到最高值 8.02, 这可能是添加 Fe-NaX 型分子筛后土壤阳离子交换量增加幅度较大, 淋溶液中的 H^+ 被大量吸附. 淋溶过程中, 两个处理组的土壤淋出液 pH 值均高于对照组, 淋出液 pH 值最终均趋向中性, 这表明两种分子筛都极大程度上缓解了酸雨对土壤 pH 值的影响.

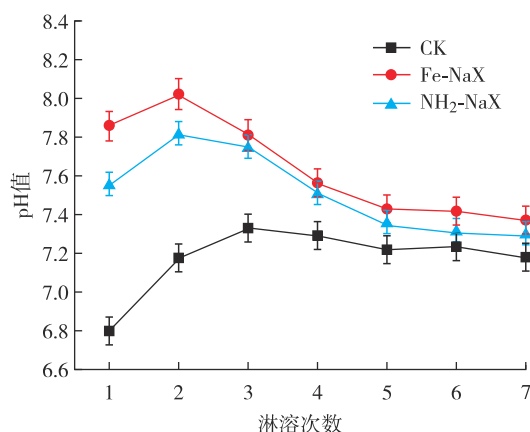


图2 淋出液中 pH 值随淋溶次数的变化

Fig. 2 Changes of pH values with leaching times in leachates.

2.1.2 淋出液电导率的变化特征

淋出液电导率体现了溶液中可溶性盐含量的情况^[11]. 添加分子筛对土壤淋出液 EC 值的影响如图 3. 经过连续 3 次淋溶实验, 各处理组和对照组淋出液的电导率均呈现快速下降趋势, 下降幅度在 81.5% ~ 87.7%. 在淋溶初期, 土壤表层富含的多种盐基离子、表面吸附的可溶性氧化矿微粒以及易溶解的盐分迅速溶解并释放到水溶液中, 随淋溶液的流动而被带出土壤体系, 表现为电导率初始值相

对较高但下降趋势明显^[12]. 随着淋溶次数增加, 淋出液的电导率进入缓慢下降阶段, 土壤中可交换盐基离子的数量大幅减少, 少量可交换离子继续缓慢释放^[13], 电导率趋于稳定并维持在 $150 \mu\text{s}/\text{cm}$ 左右. 各处理组淋出液的电导率均低于对照组, 这表明 Fe-NaX 型、 $\text{NH}_2\text{-NaX}$ 型分子筛均可有效减少土壤中可溶性盐的流失. 相较于 $\text{NH}_2\text{-NaX}$ 型分子筛, 在整个淋溶过程, 添加 Fe-NaX 型分子筛的土壤淋出液电导率均更低, 这是由于 Fe-NaX 型分子筛含有大量铁氧化物, 可以吸附土壤中的盐基离子, 有效减少其在淋溶过程中的流失, 从而进一步增强了土壤的盐分保持能力.

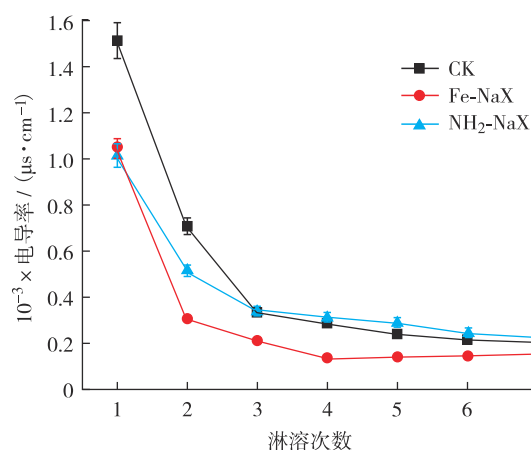


图3 淋出液中电导率随淋溶次数的变化

Fig. 3 Changes of conductivity with leaching times in leachates.

2.2 土壤重金属 Cd 的淋出特征

2.2.1 淋出液重金属 Cd 浓度的变化特征

通过测定淋出液重金属浓度变化可以判断分子筛对重金属的钝化能力, 添加 Fe-NaX 型和 $\text{NH}_2\text{-NaX}$ 型分子筛后, 土壤淋出液中 Cd 的浓度变化情况如图 4 所示. 添加典型煤矸石基分子筛稳定剂后淋出液中 Cd 的浓度较对照组均显著降低, 处理组和对照组淋出液中 Cd 浓度随淋溶次数的增加不断下降, 最终趋于稳定, 这可能是由于在淋溶过程中, 土壤中的可交换态重金属离子发生置换反应或者解吸反应, 从而快速地释放到淋溶液中, 随着这一部分可交换态重金属的淋出, 后续淋出液中重金属浓度逐渐降低^[7,14]. 添加 Fe-NaX 型和 $\text{NH}_2\text{-NaX}$ 型分子筛后淋出液中 Cd 的最大质量浓度分别为 $170 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $190 \mu\text{g}/\text{L}$, 而对照组淋出液中 Cd 的最大质量浓度为 $462 \mu\text{g}/\text{L}$, Fe-NaX 型和 $\text{NH}_2\text{-NaX}$ 型分子筛钝化率分别为 63.2% 和 58.9%, 这表明两种分子筛

对土壤中重金属的Cd均具有明显的钝化效果^[15-16],可有效降低Cd的生态环境风险.

Fe-NaX型分子筛中大量的铁化合物可以与土壤颗粒结合形成团聚体,从而提升土壤的pH值,减少Cd的溶解性.同时,Fe-NaX型分子筛还能通过络合共沉淀和离子交换等方式吸附土壤中流失的Cd,因此可以显著降低淋出液中Cd的浓度^[17].氨基修饰后的煤矸石表面有大量活性氨基和羟基基团,与Cd发生配位作用、表面络合作用和共沉淀作用,大幅提高了吸附剂对Cd的吸附容量^[2].由此可见,两种典型煤矸石基分子筛剂对土壤中重金属的Cd均表现出良好的钝化效果^[15-16],可有效降低Cd的生态环境风险.

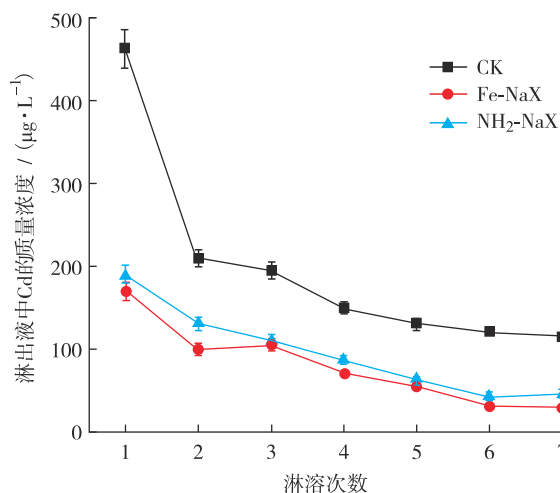


图4 淋出液中Cd含量随淋溶次数的变化

Fig. 4 The changing of Cd concentration with leaching times in leachates.

2.2.2 土壤重金属Cd的累积淋出特征

累积淋出实验可以很好地反映酸雨条件下稳定剂对土壤中Cd污染的修复效果与可行性.经过不同处理后Cd累积淋出量如图5所示.由图5可见,随着淋溶次数的增加,淋出液中Cd的累积淋出量均是先迅速上升而后趋于稳定.这是由于初期淋溶溶液中大量的外源性阳离子促进了土壤表面可交换态Cd的溶出,在经过一段时间的淋溶后,土壤中可交换态重金属所占的比例大幅下降,Cd累积淋出量在后期呈现出稳定的趋势^[18].

从图5还可知,两个处理组淋出液的Cd浓度明显低于对照组,在分别添加Fe-NaX型和NH₂-NaX型分子筛后,土壤中Cd的累积淋出量分别下降了42.33%和59.55%.这是由于改性后的煤矸石基分子筛具有独特的孔隙结构和表面化学性质,Fe元素

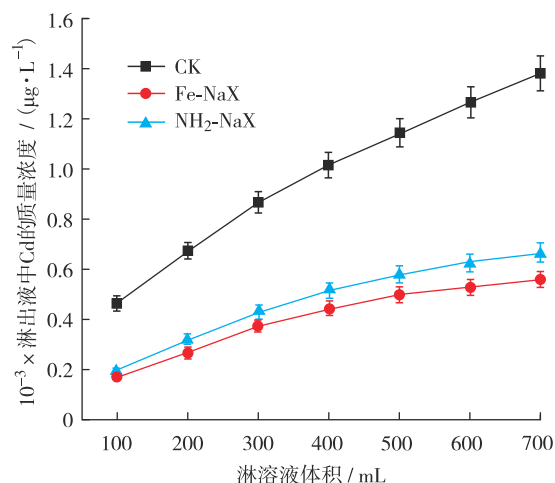


图5 Cd累积淋出量

Fig. 5 Accumulation of leaching quantity of Cd.

和NH₂—基团的引入为分子筛表面提供了更多的活性位点,增强了其对重金属离子的吸附能力.由此可以看出,两种煤矸石基分子筛可以有效降低Cd的累积淋出量,用于修复土壤中的Cd时具有较好的稳定性能.

2.3 土壤重金属Cd的累积释放模型

已有研究表明,Elovich和Freundlich修正方程可以反映复杂的反应动力学过程,被用来表现土壤中重金属在土壤表面的解吸-吸附过程^[19].采用1级动力学方程、Elovich修正方程、双常数速率方程(Freundlich修正式方程)及抛物线方程(扩散方程)进行拟合,确定Cd的释放动力学模型,以分析酸雨淋溶条件下土壤中Cd的累积释放特征^[20-21],拟合结果请扫描论文末页右下角二维码查看补充材料图S1.土壤重金属的累积释放动力学模型拟合参数见表1.

1级动力学方程为

$$\ln y = a + bx \quad (3)$$

Elovich修正方程为

$$y = a + b \ln x \quad (4)$$

Freundlich修正式方程为

$$\ln y = a + b \ln x \quad (5)$$

抛物线方程为

$$y = a + b \sqrt{x} \quad (6)$$

其中, x 为淋出液体积(单位:mL); y 为淋出液体积为 x 时土壤中Cd的累积释放量(单位:mg/L); a 和 b 为常数.

由表1可以看出,添加Fe-NaX型和NH₂-NaX型

分子筛的土壤进行淋溶实验, 土壤中 Cd 的释放过程的 1 级动力学方程拟合曲线的相关系数(R^2)分别为 0.862 0 和 0.864 6, 拟合曲线的相关系数与理想值有所偏离, 表明 1 级动力学方程对土壤中 Cd 的释放过程拟合效果较差. 当土壤中 Cd 的释放动力学过程利用抛物线方程、Elovich 修正方程和 Freundlich 修正方程进行拟合时, 得到的相关系数

R^2 均大于 0.980 0, 表明 3 种方程均可以很好地拟合土壤中 Cd 的释放过程. 同时, 抛物线方程、Elovich 修正方程和 Freundlich 修正方程拟合的残差平方和(sum of squared residuals, SSR)数值相较于动力学方程更小. SSR 越小, 表示模型的拟合程度越高, 意味着 3 种方程的拟合效果更好. 由此可以看出, 土壤中 Cd 的释放受到多个因素控制.

表1 土壤重金属的累积释放动力学模型拟合参数
Table 1 Fitting parameters of soil heavy metals with different cumulative release kinetic models

拟合方程名称	R^2			SSR		
	CK	Fe-NaX	NH ₂ -NaX	CK	Fe-NaX	NH ₂ -NaX
1 级动力学方程	0.924 4	0.862 0	0.864 6	0.068 3	0.155 0	0.162 2
Elovich 修正方程拟合	0.976 0	0.990 1	0.992 7	0.015 6	0.001 2	0.001 3
Freundlich 修正方程	0.999 6	0.986 9	0.989 2	0.000 4	0.014 7	0.012 9
抛物线方程	0.999 6	0.985 9	0.992 4	0.000 2	0.001 7	0.001 4

2.4 土壤重金属的形态变化

土壤中的重金属在自然界中以多种形态存在, 重金属形态越不稳定, 其毒性和生物有效性越高^[22]. 淋溶前后土壤中 Cd 的主要赋存形态变化体现在可交换态、可还原态和残渣态等, 添加 Fe-NaX 型和 NH₂-NaX 型分子筛后土壤中 Cd 赋存形态变化如图 6. 由图 6 可知, 相较于对照组, 添加两种分子筛后, 土壤中可交换态比例均降低, 残渣态 Cd 比例均升高. 添加 Fe-NaX 型分子筛淋出液的可交换态、可还原态和残渣态增幅分别为-12%、6%和 4%, 这表明部分可交换态 Cd 被转化为更稳定的

残渣态 Cd. 同时, 添加 NH₂-NaX 型分子筛淋出液的可交换态、可还原态和残渣态增幅分别为-19%、-8%和 27%, 表明大部分可交换态 Cd 被有效转化为残渣态 Cd, 部分可还原态的 Cd 被也转化为残渣态 Cd.

Fe-NaX 型和 NH₂-NaX 型分子筛表面有大量的活性基团, 包括 Si—O、Al—O、Fe—O、—NH₂、—OH、—CO 和 —COOH 等, 这些活性基团通过离子交换、络合、电子吸引和沉淀等作用机制, 将 Cd 固定在分子筛表面或内部, 部分 Cd 从易于迁移的可交换态转化为较难迁移的残渣态^[23]. 实验结果表明, 两种分子筛在酸雨条件下仍可以有效钝化土壤中的 Cd, 降低 Cd 的生态环境风险.

3 结 论

为深入探究典型煤矸石基分子筛在受 Cd 污染土壤修复中的应用, 以最具代表性的 Fe-NaX 型和 NH₂-NaX 型分子筛作为稳定剂, 进行了初始 pH 值为 5.0 的特定酸雨环境条件下的土壤淋溶实验, 可得:

1) 添加 Fe-NaX 型和 NH₂-NaX 型分子筛的淋出液 pH 值、EC 值和淋出液 Cd 浓度变化特征均呈现出初期快速上升、后期缓慢下降并趋于稳定的趋势. 而随着淋溶次数增加, 土壤 Cd 累积淋出量却表现为初期迅速上升后期缓慢上升的趋势. 该现象的发生主要归因于淋溶液中大量阳离子的输入、稳定剂自身钝化机理以及土壤自身的缓冲能力等综合

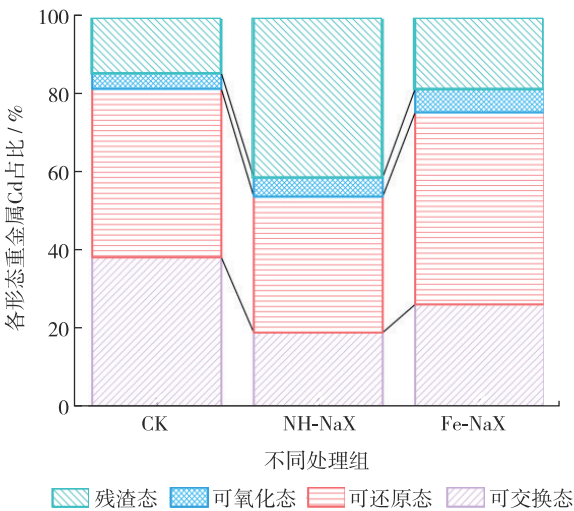


图6 不同处理组淋溶前后 Cd 的形态变化
Fig. 6 Changes of Cd forms (residual, oxidizable, reduced, and exchangeable states) in soil before and after leaching with different treatments.

因素.

2) 利用 1 级动力学方程、Elovich 修正方程、Freundlich 修正方程以及抛物线方程对添加 Fe-NaX 型和 NH₂-NaX 型分子筛土壤中的 Cd 释放动力学过程进行拟合, 发现除 1 级动力学方程外, 其余 3 种方程的拟合效果均较好, 表明土壤中 Cd 的释放动力学过程受多个因素影响.

3) 添加 Fe-NaX 型和 NH₂-NaX 型分子筛后, 土壤中 Cd 的赋存形态相较于对照组具有明显变化, 部分 Cd 由易于迁移的交换态转变为稳定的残渣态, 表明这两种典型煤矸石基分子筛可有效稳定土壤中的 Cd, 减少生态环境风险.

基金项目: 四川省地质局专项资助项目(SCDZ-DH202404)

作者简介: 洪程(15362625@qq.com), 四川省第五地质大队工程师.
研究方向: 工业废水以及工业固体废弃物.

引 文: 洪程, 叶秋月, 刘谦, 等. 典型煤矸石基分子筛修复镉污染土壤的生态风险[J]. 深圳大学学报理工版, 2025, 42(2): 138-145.

参考文献 / References:

- [1] 张青松, 高利坤, 陈晓鸣, 等. 改性煤矸石处理重金属废水研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2023, 52(7): 64-73.
ZHANG Qingsong, GAO Likun, CHEN Xiaoming, et al. Research progress on the disposal of wastewater containing heavy metals using modified coal gangue [J]. Industrial Minerals & Processing, 2023, 52(7): 64-73. (in Chinese)
- [2] 刘柏君, 姚素玲, 董宪姝, 等. 氨基修饰的煤矸石的制备及其对 Pb(II) 的吸附研究[J/OL]. 矿产综合利用. (2023-11-16) [2024-08-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231116.0919.004.html>.
FU Yuanpeng, LIU Baijun, YAO Suling, et al. Preparation of amino modified coal gangue and its adsorption of Pb(II) [J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources. (2023-11-16) [2024-08-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231116.0919.004.html>. (in Chinese)
- [3] 田玲, 吴汉福, 王维静. 热活化高铁煤矸石类芬顿降解亚甲基蓝[J]. 当代化工研究, 2022(23): 163-165.
TIAN Ling, WU Hanfu, WANG Weijing. Fenton-like degradation of methylene blue by thermally activated high iron gangue [J]. Modern Chemical Research, 2022(23): 163-165. (in Chinese)
- [4] ZHANG Hualin, ZHAO Mengfei, JIANG Xiaoliang, et al.

Research progress of coal gangue modification method and its resource and environment utilisation [J]. Acta Chimica Sinica, 2022, 82(5): 527-540.

- [5] 柳山, 向珏贻, 李燕妮, 等. 模拟酸雨入渗对土壤重金属释放规律的研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(5): 132-139.
LIU Shan, XIANG Jueyi, LI Yanni, et al. Investigation on releasing process of heavy metals under simulated acid rain infiltration [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(5): 132-139. (in Chinese)
- [6] LI Wei, DENG Yu, WANG Hao, et al. Potential risk, leaching behavior and mechanism of heavy metals from mine tailings under acid rain [J]. Chemosphere, 2024, 350: 140995.
- [7] TOKALIOĞLU S, KARTAL Ş, GÜLTEKİN A. Investigation of heavy-metal uptake by vegetables growing in contaminated soils using the modified BCR sequential extraction method [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2006, 86(6): 417-430.
- [8] MA Jiawei, ZHONG Bin, KHAN M A, et al. Transport of mobile particles in heavy metal contaminated soil with simulated acid rain leaching [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2021, 106(6): 965-969.
- [9] 阳安迪, 肖细元, 郭朝晖, 等. 模拟酸雨下铅锌冶炼废渣重金属的静态释放特征[J]. 中国环境科学, 2021, 41(12): 5755-5763.
YANG Andi, XIAO Xiyuan, GUO Zhaohui, et al. Static release characteristics of heavy metals from lead-zinc smelting slag leached by simulated acid rain [J]. China Environmental Science, 2021, 41(12): 5755-5763. (in Chinese)
- [10] 曹耀华, 张永康, 刘红召, 等. 铅锌矿废石产酸潜力及模拟强酸雨环境下重金属淋溶规律分析[J/OL]. 矿产综合利用. (2023-10-27) [2024-08-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231027.1637.017.html>.
CAO Yaohua, ZHANG Yongkang, LIU Hongzhao, et al. Acid production potential of lead-zinc waste rocks and analysis of heavy metal eluviating under simulated strong acid rain environment [J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources. (2023-10-27) [2024-08-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231027.1637.017.html>. (in Chinese)
- [11] 周雪玲, 周宽, 丁森旭, 等. 改性壳聚糖对多重金属污染土壤酸雨淋溶特征[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(9): 49-56.

- ZHOU Xueling, ZHOU Kuan, DING Senxu, et al. Leaching characteristics of modified chitosan on Soil contaminated by complex heavy metals under simulated acid rain condition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(9): 49-56. (in Chinese)
- [12] 王祎凡, 涂永成, 郝晓圆, 等. 四川省西南部铅锌矿区土壤重金属污染空间分布特征及源解析[J]. *环境污染与防治*, 2024, 46(8): 1139-1143.
- WANG Yifan, TU Yongcheng, HAO Xiaoyuan, et al. Spatial distribution characteristics and source analysis of heavy metal pollution in soil in the lead-zinc mining area in southwestern Sichuan Province [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2024, 46(8): 1139-1143. (in Chinese)
- [13] 张一清, 王文娥, 胡笑涛, 等. 土壤电导率对土壤含盐量及施肥浓度的响应试验研究[J]. *中国农业大学学报*, 2023, 28(3): 176-187.
- ZHANG Yiqing, WANG Wene, HU Xiaotao, et al. Experimental study on the response of soil conductivity to soil salt content and fertilizer concentration [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2023, 28(3): 176-187. (in Chinese)
- [14] PUEYO M, MATEU J, RIGOL A, et al. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(2): 330-341.
- [15] CONTIN M, MIHO L, PELLEGRINI E, et al. Effects of natural zeolites on ryegrass growth and bioavailability of Cd, Ni, Pb, and Zn in an Albanian contaminated soil [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(12): 4052-4062.
- [16] XIA Yu, LUO Hainan, LI Dong, et al. Efficient immobilization of toxic heavy metals in multi-contaminated agricultural soils by amino-functionalized hydrochar: performance, plant responses and immobilization mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114217.
- [17] 陶权, 姚景, 何树福, 等. 模拟酸雨条件下改性沸石对污染土 Pb、Zn 的淋溶效应[J]. *水土保持学报*, 2015, 29(5): 304-308.
- TAO Quan, YAO Jing, HE Shufu, et al. Leaching effects of modified zeolite on Pb and Zn in contaminated soil under the condition of simulated acid rain [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(5): 304-308. (in Chinese)
- [18] 宋丽丽, 赵焕娟, 陈宇飞, 等. 土壤中重金属形态及有机物组分的电化学-质谱分析[J]. *质谱学报*, 2024, 45(3): 354-363.
- SONG Lili, ZHAO Huanjuan, CHEN Yufei, et al. Analysis of heavy metal speciation and organic compounds in soil using electrochemical mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(3): 354-363. (in Chinese)
- [19] 马清水, 郭瑞, 张玉波. 煤矸石制备混晶型分子筛及其吸附铜锌离子性能研究[J]. *化工矿物与加工*, 2023, 52(12): 22-27.
- MA Qingshui, GUO Rui, ZHANG Yubo. Preparation of mixed crystal zeolite from coal gangue and its adsorption performance for copper and zinc ions [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2023, 52(12): 22-27. (in Chinese)
- [20] CAO Julin, WU Yunhai, JIN Yanping, et al. Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium(VI) by NH₂-MCM-41 [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(3): 860-868.
- [21] CIRIC J. Kinetics of zeolite A crystallization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 28(2): 315-324.
- [22] YANG Zhongping, CHANG Jiazhao, LI Xuyong, et al. The effects of the long-term freeze-thaw cycles on the forms of heavy metals in solidified/stabilized lead-zinc-cadmium composite heavy metals contaminated soil [J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(6): 2934.
- [23] ZHAO Hanghang, LI Peiyue, HE Xiaodong. Remediation of cadmium contaminated soil by modified gangue material: characterization, performance and mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2022, 290: 133347.

【中文责编: 坪梓; 英文责编: 远鹏】



补充材料