

宋小松,陈盟,王橛橛. 针铁矿及其复合物对土壤重金属的钝化[J]. 环境科学与技术, 2025, 48(8): 126-132. Song Xiaosong, Chen Meng, Wang Xiaotong. The passivation of heavy metals in soil by goethite and its composites[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 48(8): 126-132.

针铁矿及其复合物对土壤重金属的钝化

宋小松¹, 陈盟^{1,2,3*}, 王橛橛⁴

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541006;

2. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林 541006;

3. 桂林理工大学流域保护与绿色发展广西高校工程研究中心, 广西 桂林 541006;

4. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541006)

摘要: 本研究旨在评估针铁矿(Ge)、针铁矿-富里酸复合物(Ge-FA)和针铁矿-蒙脱石复合物(Ge-Mt)对重金属Pb、Cd和Zn的钝化效果以及对土壤理化性质的影响。研究表明, Ge、Ge-FA和Ge-Mt材料均对重金属Pb、Cd和Zn具有一定的钝化效果, Ge-FA材料在相同水分条件下对Pb、Cd和Zn均表现最佳的钝化效果。其中, 在正常持水条件下对Pb的钝化效果表现更优(钝化率36.25%), 在淹水条件下对Cd和Zn的钝化效果更优(钝化率分别为28.40%和23.43%)。添加Ge、Ge-FA和Ge-Mt材料后, Pb、Cd和Zn的生物可利用性均有所降低, 且在淹水条件下的生物可利用性更低。土壤pH、EC和SOM均有所提高, 有助于改善土壤质量, 进一步促进降低重金属的生物可利用性。通过采用针铁矿及其复合物促进了对土壤重金属的钝化修复, 研究结果可为重金属污染土壤的修复提供重要的科学依据, 对于改善土壤环境具有显著意义。

关键词: 土壤重金属; 钝化; 针铁矿; Ge-FA; Ge-Mt

中图分类号: X53 文献标志码: A doi: 10.19672/j.cnki.1003-6504.0013.25.338 文章编号: 1003-6504(2025)08-0126-07

The Passivation of Heavy Metals in Soil by Goethite and Its Composites

SONG Xiaosong¹, CHEN Meng^{1,2,3*}, WANG Xiaotong⁴

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

3. Engineering Research Center of Watershed Protection and Green Development, University of Guangxi,

Guilin University of Technology, Guilin 541006, China;

4. College of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China)

Abstract: This study aims to evaluate the passivation effects of goethite (Ge), goethite-fulvic acid complex (Ge-FA), and goethite-montmorillonite complex (Ge-Mt) on heavy metals Pb, Cd, and Zn, as well as their impacts on soil physical and chemical properties. The research results show that Ge, Ge-FA, and Ge-Mt materials all have certain passivation effects on heavy metals Pb, Cd, and Zn. Under the same moisture conditions, Ge-FA material demonstrates the best passivation effect on Pb, Cd, and Zn. Specifically, under normal water holding conditions, it shows a superior passivation effect on Pb (passivation efficiency of 36.25%), and under waterlogged conditions, it shows better passivation effects on Cd and Zn (passivation efficiency of 28.40% and 23.43%, respectively). After adding Ge, Ge-FA, and Ge-Mt materials, the bioavailability of Pb, Cd, and Zn all decreased, and the bioavailability was even lower under waterlogged conditions. Soil pH, EC, and SOM all increased, which is conducive to improving soil quality and further promoting the reduction of heavy metal bioavailability. By using goethite and its complexes, the passivation and remediation of heavy metals in soil have been promoted. The research results provide important scientific basis for the remediation of heavy metal contaminated soil and have significant implications for improving soil environment.

Key words: soil heavy metals; passivation; goethite; Ge-FA; Ge-Mt

长期以来, 由于矿业活动、金属冶炼、工业废物排放以及农药化肥过量使用等人类活动导致重金属在

土壤中积累, 使土壤环境质量下降^[1-3], 严重影响作物生长和农产品安全。重金属污染具有隐蔽性、持久性

《环境科学与技术》编辑部: (网址) <http://jks.chinajournal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期: 2025-01-02; 修回 2025-03-20

基金项目: 广西自然科学基金项目(2024JJA150035); 广西科技基地和人才专项(桂科 AD23026192)

作者简介: 宋小松(1998-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为区域环境污染调查与评价; *通讯作者, 副教授, (电子信箱) cattlepen@163.com。

和不可逆转的特点,不仅会降低土壤、水体和粮食作物的质量,而且可以通过食物链对人类的健康构成巨大威胁^[4,5]。因此,有必要探索和采取有效措施降低重金属在土壤中的积累。

铁氧化物通过对环境中金属阳离子的吸附实现对重金属的固定,进而影响重金属的迁移转化,降低重金属对环境的潜在风险^[6]。其中,针铁矿是常见的铁氧化物矿物之一^[7],广泛分布于自然环境中,因其具有较大的比表面积和较为丰富的表面羟基,对土壤和地下水中重金属具有较好的吸附能力^[8]。然而,针铁矿容易团聚,固定阳离子的效率有限,在复杂土壤环境中单一的针铁矿吸附重金属存在一定的局限性,吸附重金属效率较低^[9]。针铁矿通过复合改性形成复合物,可以有效提高单一针铁矿对重金属的吸附能力^[10]。引入腐殖酸与针铁矿形成共沉淀复合物,腐殖酸的引入使复合物比表面积更大,提供了更多的重金属吸附位点,有利于复合物对重金属离子的吸附^[10,11]。蒙脱石具有较大的比表面积和稳定性,被广泛应用于重金属的吸附,且对重金属的吸附能力较强^[12-14]。邓天天等^[15]研究表明,氧化铁-蒙脱石复合体对As(Ⅲ)的吸附效果较单一的蒙脱石表现更优。同样,通过与蒙脱石共沉淀反应得到的针铁矿蒙脱石复合物,也表现出较强的重金属吸附能力^[9,16]。针铁矿在重金属修复领域已取得一定进展,但对不同水分条件下对土壤重金属钝化的研究尚不完善。因此,本文基于前人研究,制备针铁矿及其复合物,进而探讨针铁矿及其复合物在不同水分条件下对土壤重金属的钝化修复效果。

本文利用共沉淀法制备针铁矿-富里酸复合物(Ge-FA)和针铁矿-蒙脱石复合物(Ge-Mt),通过室内土培实验,分析Ge、Ge-FA和Ge-Mt材料在不同水分条件下对农田土壤中Pb、Cd和Zn有效态的钝化效果及土壤理化性质的影响,以期为土壤重金属的钝化修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

针铁矿(Ge)^[17]:在磁力搅拌的条件下,往0.25 mol/L Fe(NO₃)₃中逐滴滴加1 mol/L KOH,调节溶液pH为12,70℃陈化48 h,用去离子水清洗至接近中性,60℃下烘干,玛瑙钵中粉碎研磨,过100目筛,密闭保存备用。

针铁矿-富里酸复合物(Ge-FA)^[10]:通过改变富里酸的添加剂量,制备不同C/Fe比(0.2、0.5和1.5)的复合物,以保证合适的C/Fe比。分别将不同添加量的

富里酸完全溶解在2.5 mol/L KOH溶液中,在磁力搅拌的条件下,将上述不同含量富里酸溶液逐滴滴加到0.25 mol/L Fe(NO₃)₃溶液中,调节溶液pH为12,60℃陈化60 h,用去离子水清洗至接近中性,60℃下烘干,玛瑙钵中粉碎研磨,过100目筛,密闭保存备用,得到3种不同C/Fe比的针铁矿-富里酸复合物。

针铁矿-蒙脱石复合物(Ge-Mt)^[10]:分别将1.5、3.0和4.5 g蒙脱石加入适量水中,充分搅拌使蒙脱石均匀分散,在搅拌条件下向蒙脱石悬液中21.642 g Fe(NO₃)₃·9H₂O,使铁和蒙脱石的配比为0.5、1.0和1.5,并将混合液充分搅拌使其充分接触反应2 h。向混合液中缓慢滴加1 mol/L NaOH,约200 mL,调节溶液体系pH为7.5,60℃陈化72 h,将沉淀用去离子水清洗至电导率小于20 μS/cm,冷冻干燥,玛瑙钵中粉碎研磨,过100目筛,密闭保存备用,得到3种不同配比的针铁矿-蒙脱石复合物。

1.2 土壤培养实验

土壤样品采集自广西壮族自治区桂林市阳朔县兴坪镇思的村受重金属污染农田的表层土壤,采集深度为0~20 cm。将土壤中的塑料袋、石砾和植物残体等杂物挑除,经风干、碾磨和混匀后过2 mm筛,并保存于密封塑料袋中,阴凉处储存备用。土壤pH为6.76,电导率(EC)为44.3 μS/cm,土壤有机质(SOM)为15.29 g/kg,全Pb含量为1 063.91 mg/kg,全Cd含量为9.20 mg/kg,全Zn含量为1 886.50 mg/kg。

本研究设置2种水分条件下针铁矿及其复合物对土壤中重金属的钝化实验。取100 g污染土壤于250 mL广口塑料瓶中,分别向土壤中投加2 g针铁矿和针铁矿的复合物,使针铁矿及其复合物与土壤质量比为2:100。置于实验室内室温下进行培养。整个实验设置正常持水量(土壤含水率为30%)和淹水2种水分条件,同时设置空白对照。培养期间通过称重法观察补充水分,控制土壤含水率。分别于7、15、30、45和60 d取样,测定土壤pH、土壤EC和SOM等理化性质,并分析土壤重金属有效态含量和赋存形态。

1.3 分析方法

土壤pH参照《土壤pH值的测定 电位法》(HJ 962-2018)的方法测定;土壤EC参照《土壤电导率的测定 电极法》(HJ 802-2016)的方法测定;用K₂Cr₂O₇和H₂SO₄处理土壤,用紫外分光光度计在590 nm波长测定土壤SOM;土壤样品采用王水消解法进行消解,通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定土壤重金属含量;土壤有效态Pb、Cd和Zn含量参照《土壤质量有效态铅和镉的测定 原子吸收法》(GB/T 23739-2009),采用二乙烯三胺五乙酸(DTPA)浸取,通过电感耦合等

离子体发射光谱(ICP-OES)测定;土壤重金属赋存形态采用BCR连续分级提取法。

采用钝化率(E)^[18]评价针铁矿及其复合物对土壤重金属的钝化效果,计算公式如下:

$$E = (C_0 - C_i) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, E 为钝化率,%; C_0 为土壤重金属有效态含量,mg/kg; C_i 为钝化后土壤重金属有效态含量,mg/kg。

通过重金属赋存形态的可利用态占比(K)描述重金属的生物可利用性,计算公式如下^[19]:

$$K = (F1 + F2) / (F1 + F2 + F3 + F4) \quad (2)$$

式中, K 为可利用态占比,%; $F1$ 为弱酸提取态; $F2$ 为可还原态; $F3$ 为可氧化态; $F4$ 为残渣态,均为mg/kg。

采用Excel 2019和Origin 2022软件进行数据整理和统计分析。

2 结果与分析

2.1 Ge、Ge-FA和Ge-Mt的表征

图1为Ge、Ge-FA和Ge-Mt的SEM图。通过图1(a)可看出,Ge整体形貌为细长针状,晶体形态较好,颗粒非常细小,长度不均匀;图1(b)中Ge-FA形貌为大小不均一的颗粒状和棒状,表面粗糙且分布不规则;图1(c)中Ge-Mt形状不规则,表面多呈卷曲的片状。SEM结果显示,与Ge相比,复合物Ge-FA和Ge-Mt表面形貌发生明显变化,表面更粗糙不规则。

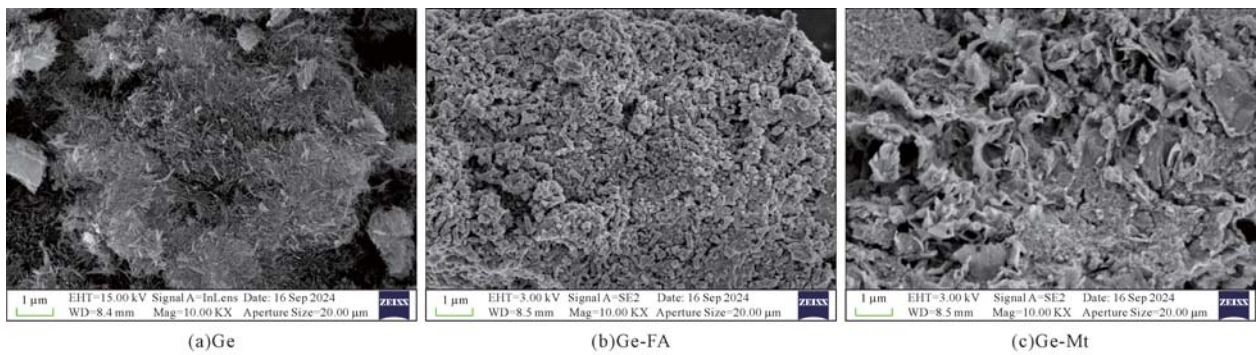


图1 Ge、Ge-FA和Ge-Mt的SEM图
Fig.1 SEM images of Ge, Ge-FA, and Ge-Mt

Ge、Ge-FA和Ge-Mt的XRD谱图见图2。Ge(α -FeOOH)在 21.18° 、 33.17° 、 34.62° 、 36.63° 、 41.20° 和 53.14° 处出现较强的衍射峰,与针铁矿的衍射峰(PDF#29-0713)吻合^[20],表明制备的样品Ge为纯相针铁矿。Ge-FA($C/Fe=0.5$)复合物在 24.13° 、 33.08° 、 35.62° 、 40.85° 、 49.41° 和 54.01° 等处出现明显的衍射峰,与赤铁矿的标准衍射峰(PDF#33-0664)吻合,表明制备的样品Ge-FA主要成分为赤铁矿。Ge-Mt($Mt/Fe=1$)复合物的衍射峰与蒙脱石的峰形类似,但其衍射峰强度减弱,表明铁氧化物覆盖在了蒙脱石表面。Ge-Mt未发现其他晶质氧化铁的特征峰,表明Ge-Mt复合物在形成过程中未形成具有晶质铁氧化物,而是以非晶质铁氧化物形式附着在蒙脱石表面。

Ge、Ge-FA和Ge-Mt的FT-IR谱图见图3。对Ge而言, 635 、 795 和 894 cm^{-1} 处的特征峰与Fe—O与Fe—OH峰有关^[21];Ge-FA($C/Fe=0.5$)的红外峰与Ge类似,但在 635 、 795 和 894 cm^{-1} 处的吸收峰消失,在 583 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰,与Fe—O的伸缩振动有关。Ge-Mt复合物的红外光谱与纯蒙脱石的相似,在 1036 、 786 和 463 cm^{-1} 处为Si—O和Al—O的特征峰^[9]。

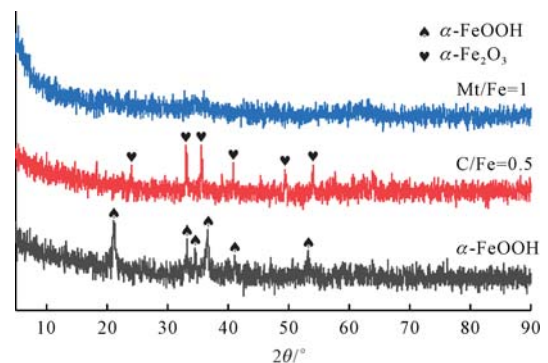


图2 Ge、Ge-FA和Ge-Mt的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of Ge, Ge-FA, and Ge-Mt

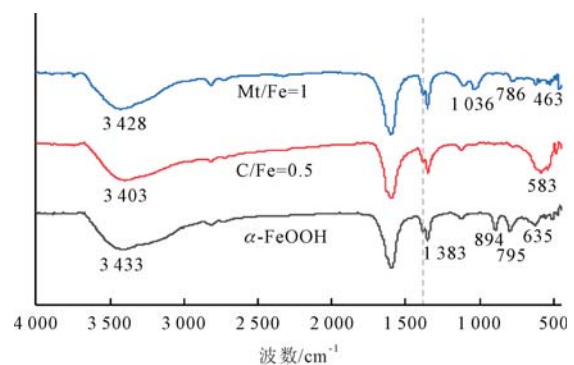


图3 Ge、Ge-FA和Ge-Mt的FT-IR图谱
Fig.3 FT-IR spectra of Ge, Ge-FA, and Ge-Mt

2.2 Ge、Ge-FA和Ge-Mt对土壤理化性质的影响

土壤钝化培养后60 d的理化性质如表1所示,重金属污染的原土呈现弱酸性,添加Ge、Ge-FA和Ge-Mt后土壤pH整体上提高。在正常持水下,Ge、Ge-FA和Ge-Mt的土壤pH值分别增加至6.81、7.12和7.24,在淹水条件下分别增加至7.01、7.22和7.30,其中,Ge-Mt在2种水分条件下的增幅最大。60 d培养后,土壤EC也不同程度的提高。具体来说,正常持水条件下土壤EC分别增加至110.1、118.1和105.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$,而淹水条件下分别增加至61.2、63.6和67.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。土壤SOM值在正常持水条件下分别为16.41、17.34和16.55 g/kg,而在淹水条件下分别为16.82、17.06和16.36 g/kg。

表1 钝化培养后土壤的pH、EC和SOM

Table 1 pH, EC, and SOM of soil after passivation treatment

水分条件	材料	pH	EC/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	SOM/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
正常持水	Ge	6.81	110.1	16.41
	Ge-FA	7.12	118.1	17.34
	Ge-Mt	7.24	105.8	16.55
淹水	Ge	7.01	61.2	16.82
	Ge-FA	7.22	63.6	17.06
	Ge-Mt	7.30	67.4	16.36

2.3 Ge、Ge-FA和Ge-Mt对土壤重金属有效态的影响

正常持水和淹水条件下土壤有效态Pb、Cd和Zn含量变化见图4。对于土壤有效态Pb含量而言,添加Ge、Ge-FA和Ge-Mt培养60 d后,在正常持水条件下,土壤有效态Pb含量分别降低至358.03、261.15和298.26 mg/kg;在淹水条件下,土壤有效态Pb含量分别降低至355.62、289.26和294.63 mg/kg。在正常持水和淹水条件下,培养60 d后,Ge对土壤Pb的钝化效率分别为12.60%和13.19%,Ge-FA的钝化效率为36.25%和29.39%,Ge-Mt的钝化效率为27.19%和28.08%。在正常持水条件和淹水条件下,随Ge、Ge-FA和Ge-Mt的添加和时间的推移,土壤有效态Pb含量均降低。其中,对比相同水分条件下的Ge和Ge-Mt,Ge-FA在2种水分条件下的钝化效果均最佳。

对土壤Cd而言,添加Ge、Ge-FA和Ge-Mt培养60 d后,在正常持水条件下,土壤有效态Cd含量分别降低至6.73、5.62和6.22 mg/kg;在淹水条件下,土壤有效态Cd含量分别降低至6.31、5.29和5.43 mg/kg。在正常持水和淹水条件下,Ge的钝化效率为8.89%和14.56%,Ge-FA的钝化效率为23.90%和28.40%,Ge-Mt的钝化效率为15.81%和26.46%。通过计算钝化效率可以看出,添加Ge、Ge-FA和Ge-Mt对土壤中Cd的钝化效率随着培养时间延长趋于稳定,且在相同的水分条件下Ge-FA的钝化效率显然高于Ge和Ge-Mt。另外,在相同的钝化材料处

理下,淹水条件下土壤有效态Cd含量往往低于正常持水条件。由此可见,Ge、Ge-FA和Ge-Mt三者相比,Ge-FA在淹水条件下对土壤Cd的钝化效果最佳。

经Ge、Ge-FA和Ge-Mt处理培养60 d后,在正常持水条件下土壤有效态Zn含量分别降低至235.63、214.93和229.24 mg/kg,钝化效率分别为4.02%、12.45%和6.62%;在淹水下,土壤有效态Zn的含量分别降低至216.97、187.99和204.24 mg/kg,钝化效率分别为11.62%、23.43%和16.81%。其中,淹水条件下的Ge-FA表现出最佳的钝化效果。

综上,随着时间的推移,Ge、Ge-FA和Ge-Mt材料在正常持水和淹水条件下均能降低土壤有效态Pb、Cd和Zn含量。其中,对于同一材料,Cd和Zn的钝化效率在淹水条件下更高;对于不同材料,Ge-FA在相同水分条件下对Pb、Cd和Zn的钝化效率最佳。

2.4 Ge、Ge-FA和Ge-Mt对土壤重金属可利用性的影响

图5可知,与实验初期相比,经过Ge、Ge-FA和Ge-Mt处理后Pb的可利用性降低,正常持水条件下Pb的可利用性分别降低1.19、2.90和3.07个百分点,在淹水条件下则分别为2.84、3.19和4.35个百分点。对于Cd而言,在正常持水条件下分别降低1.79、3.72和2.86个百分点,在淹水条件下分别为2.04、4.93和4.09个百分点。对于Zn而言,正常持水条件下可利用性降低幅度分别为1.42、2.09和0.62个百分点,在淹水条件下则分别为1.73、2.42和2.16个百分点。结果表明,无论是Ge、Ge-FA还是Ge-Mt,在正常水分和淹水条件下,均能有效降低重金属的生物可利用性。

3 讨论

土壤重金属的迁移性与生物有效性与土壤pH、土壤有机物、土壤重金属全量和阳离子交换量等因素有关^[22,23]。其中,土壤pH是重金属在土壤中迁移性和生物有效性的决定因素之一,也是影响土壤重金属钝化效果的重要因素^[24]。重金属在酸性条件下主要以离子形态存在,而在碱性条件下则主要以氢氧化物络合物等难溶态存在^[25]。已有研究表明,通过提高土壤pH值降低土壤中重金属的生物有效性是原位钝化的重要机制^[26]。添加Ge、Ge-FA和Ge-Mt后,土壤pH上升,其所携带的官能团可能是引起土壤pH值升高的原因^[18]。

研究发现,在相同材料处理下,土壤有效态Cd和Zn含量在淹水条件比正常持水条件下更低。这可能与土壤所处的氧化还原环境有关,李明远等^[27]研究表

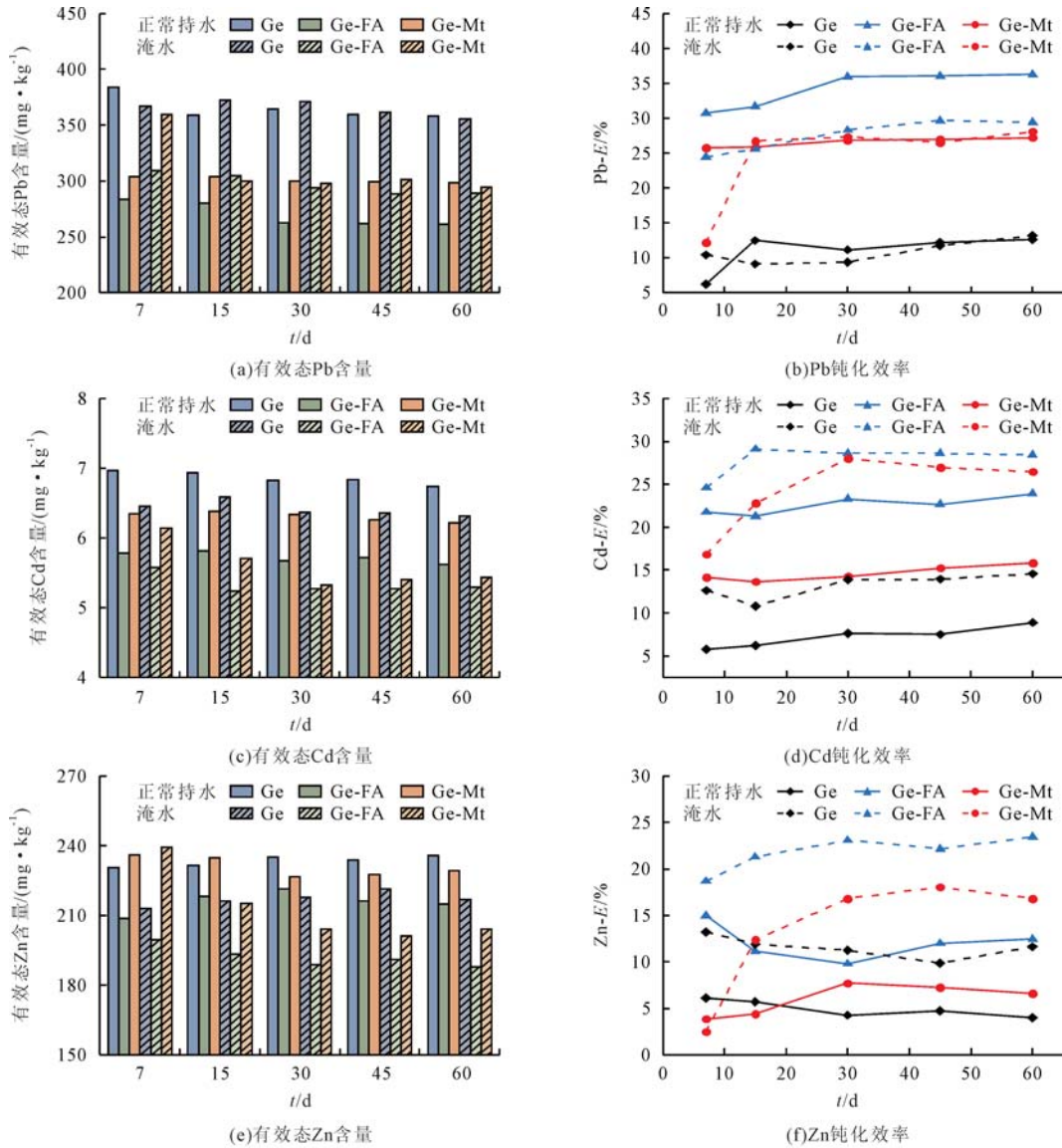


图4 Ge、Ge-FA和Ge-Mt对土壤有效态Pb、Cd和Zn的影响
Fig.4 Effects of Ge, Ge-FA, and Ge-Mt on soil available Pb, Cd, and Zn

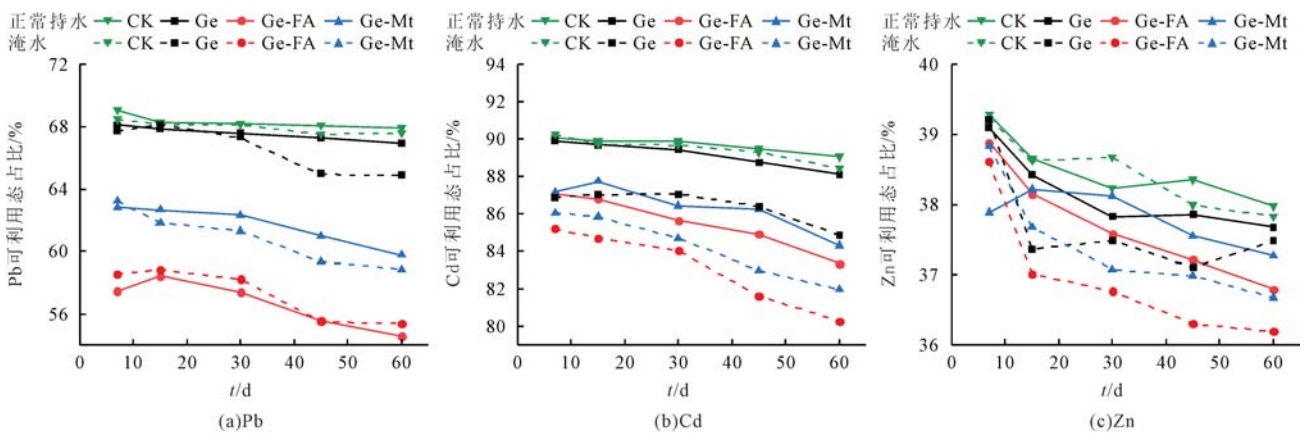


图5 Ge、Ge-FA和Ge-Mt对土壤Pb、Cd和Zn可利用性的影响
Fig.5 The effects of Ge, Ge-FA, and Ge-Mt on the bioavailability of Pb, Cd, and Zn in soil

明,向Cd污染土壤中加入铁氧化物后,淹水条件下土壤处于还原状态,促进了铁氧化物由结晶态向无定形态的转化,进而促使Cd由可交换态向铁锰结合态转

化,使Cd的有效性降低。另外,淹水条件下土壤中的S²⁻与重金属离子反应促使形成了硫化物沉淀,从而降低了土壤中重金属的有效性^[28]。当在淹水或正常持

水条件下时,土壤氧化还原环境的变化,即氧化还原电位的改变可能影响土壤微生物群落的结构、组成和功能,而这些变化也可能使材料对土壤重金属有效态含量的降低受到影响^[29,30]。

本研究采用的 Ge、Ge-FA 和 Ge-Mt 钝化材料在 2 种水分条件下均可不同程度地降低土壤有效态 Pb、Cd 和 Zn 含量。其中,对比 3 种材料,相同水分条件下的 Ge-FA 对土壤中 Pb、Cd 和 Zn 的钝化效果最佳。分析其原因,一方面可能是 Ge-FA 的棒状结构及粗糙表面,使得其比表面积相对较大,更有利于对土壤中重金属的吸附^[31];另一方面,富里酸的引入使 Ge-FA 复合物含有丰富的表面官能团,如羧基、羟基等,这些官能团提供了吸附和化学反应的活性位点,能与土壤中的重金属结合形成络合物,使土壤中的重金属不易溶解,从而降低了重金属的迁移性和生物有效性^[32,33]。

研究显示,Ge 作为原始针铁矿材料对降低土壤有效态 Pb、Cd 和 Zn 含量也起着积极作用。Ge 的添加减少了土壤有效态 Pb、Cd 和 Zn 含量,原因可能是 Ge 表面的负电荷和羟基官能团对重金属离子的吸附。Ge 作为一种铁氧化物矿物,具有较高的比表面积和丰富的表面官能团,其表面官能团可以与重金属离子发生吸附或络合反应^[34]。其中,富含负电荷的羟基官能团对金属离子展现出极高的吸附亲和性^[35],使得 Ge 对重金属具备较好的吸附能力。同样,Ge-Mt 使土壤有效态 Pb、Cd 和 Zn 含量降低,可能也与其比表面积、表面负电荷和铁氧官能团有关。研究发现,通过制备羟基铁柱撑蒙脱石来吸附水溶液中的 Cd,复合物的比表面积增加了 28.2%,对重金属离子的吸附能力显著增强^[36]。Ge-Mt 的表面负电荷与 Pb、Cd 和 Zn 的静电引力,促进了其与重金属离子的吸附。此外,Ge-Mt 表面丰富的铁氧官能团也为金属离子提供了吸附位点,其官能团通过与重金属的络合反应,促进重金属的固定,从而降低土壤中重金属的迁移性和生物有效性^[37,38]。总的来说,基于 3 种不同材料,在相同水分条件下,Ge-FA 在对 Pb、Cd 和 Zn 的钝化效率均最佳。可能的原因是相较于 Ge 和 Ge-Mt,FA 为 Ge-FA 提供了更多更丰富的官能团,因此 Ge-FA 表面拥有更多吸附重金属的位点,从而导致 Ge-FA 在相同水分条件下的钝化效果最佳。

4 结论

Ge、Ge-FA 和 Ge-Mt 对土壤 Pb、Cd 和 Zn 具有良好的钝化效果,均能降低土壤有效态 Pb、Cd 和 Zn 含量和生物可利用性。其中,Ge-FA 在对土壤重金属的钝化效果最佳,在淹水条件下对 Cd 和 Zn 钝化效果更

佳,在正常持水条件下对 Pb 钝化效果更佳。在淹水条件和正常持水条件下,添加 Ge、Ge-FA 和 Ge-Mt 材料后,土壤 pH、EC 和 SOM 均有所提高,改善了土壤质量,进一步促进土壤重金属的有效态含量的降低。

Ge、Ge-FA 和 Ge-Mt 在制备过程受 pH、温度以及陈化时间等因素的影响,不同条件下制备的产物可能会有所差别。另外,本研究是在实验室的条件下进行的,不能代表真实的环境下对土壤重金属的钝化效果,存在一定的局限性。因此,未来应当深入探讨 Ge、Ge-FA 和 Ge-Mt 的制备条件和在真实污染场地钝化修复应用的潜力。

[参考文献]

- [1] 王玉婷,王紫玥,刘田田,等. 钝化剂对镉污染土壤修复效果及青菜生理效应影响[J]. 环境化学, 2020,39(9):2395-2403.
- [2] Ćwiela, g-Drabek M, Piekut A, Gut K, et al. Risk of cadmium, lead and zinc exposure from consumption of vegetables produced in areas with mining and smelting past[J]. Scientific Reports, 2020,10:3363.
- [3] Zhang Q C, Wang C C. Natural and human factors affect the distribution of soil heavy metal pollution: a review[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2020,231(7):350.
- [4] Rashid A, Schutte B J, Ulery A, et al. Heavy metal contamination in agricultural soil: environmental pollutants affecting crop health[J]. Agronomy, 2023,13(6):1521.
- [5] 焦常锋,常会庆,王启震,等. 碳酸钙和壳聚糖联用对高 pH 值石灰性土壤砷污染的钝化[J]. 农业工程学报, 2020,36(11):234-240.
- [6] Liu H B, Chen T H, Frost R L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment[J]. Chemosphere, 2014, 103:1-11.
- [7] Yang F, Zhang S S, Li H P, et al. Corn straw-derived biochar impregnated with α -FeOOH nanorods for highly effective copper removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348:191-201.
- [8] Shi M Q, Min X B, Ke Y, et al. Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr) oxides[J]. Science of the Total Environment, 2021, 752:141930.
- [9] Zhao C C, Yao J, Knudsen T Š, et al. Performance and mechanisms for Cd(II) and As(III) simultaneous adsorption by goethite-loaded montmorillonite in aqueous solution and soil[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 330: 117163.
- [10] Liu Q J, Li X, Tang J P, et al. Characterization of goethite-fulvic acid composites and their impact on the immobility of Pb/Cd in soil[J]. Chemosphere, 2019,222:556-563.
- [11] 管宇立,赵转军,赵立芳,等. 碳铁共沉物对水中镉的吸附性

- 能[J]. 工业水处理, 2018,38(3):25-29.
- [12] Zhu R L, Li M, Ge F, et al. Co-sorption of Cd and phosphate on the surface of a synthetic hydroxyiron-montmorillonite complex[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2014,62(2):79-88.
- [13] Li J, Wu B, Luo Z, et al. Immobilization of cadmium by mercapto-functionalized palygorskite under stimulated acid rain: stability performance and micro-ecological response [J]. *Environmental Pollution*, 2022,306:119400.
- [14] Xiao H Z, Wang G F, Liang G C, et al. Stabilization of heavy metals from lead-zinc ore tailings with sodium diethyl dithiocarbamate functionalized montmorillonite (DDTC-Mt): leaching characteristics and remediating mechanism[J]. *Minerals Engineering*, 2022,183:107608.
- [15] 邓天天,马培,李晗晟. 蒙脱石-铁氧化物及其复合体对水中As(Ⅲ)的吸附效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2017,33(3):252-259.
- [16] 周敏,徐则林,刘新,等. 蒙脱石-氧化铁二元复合胶体吸附钨的研究[J]. *土壤*, 2022,54(4):810-816.
- [17] 唐一夫,曹长春,吕鹏. 羟基氧化铁对镉-腐殖酸的吸附研究[J]. *无机盐工业*, 2023,55(8):124-131.
- [18] 孙煜璨,方明智,张冰,等. 水铁矿-人工合成类腐植酸复合材料的土壤重金属钝化效果及机制[J]. *农业环境科学学报*, 2023,42(8):1710-1720.
- Sun Yucan, Fang Mingzhi, Zhang Bing, et al. Heavy metal passivation effect and mechanism of ferrihydrite-synthetic humic-like acid composite in farmland[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2023,42(8):1710-1720.
- [19] 麻冰涓,王海邻,李小超,等. 河南省武陟县大田土壤重金属形态分布及潜在生态风险评价[J]. *安全与环境学报*, 2015,15(4):363-367.
- [20] Jaiswal A, Banerjee S, Mani R, et al. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013,1(3):281-289.
- [21] Chen Y Y, Fan J W, Ma R E, et al. Enhanced removal of heavy metals by α -FeOOH incorporated carboxylated cellulose nanocrystal: synergistic effect and removal mechanism [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023,30(7):19427-19438.
- [22] 任超,朱利文,李竞天,等. 不同钝化剂对弱酸性镉污染土壤的钝化效果[J]. *生态与农村环境学报*, 2022,38(3):383-390.
- [23] Sun Y C, Yang T. Investigating the use of synthetic humic-like acid as a soil amendment for metal-contaminated soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023,30(6):16719-16728.
- [24] 白旭琴,贾春云,刘长风,等. 不同选冶固废材料对土壤重金属稳定化效果的影响[J]. *生态学杂志*, 2024,43(9):2881-2891.
- Bai Xuqin, Jia Chunyun, Liu Changfeng, et al. Effects of different metallurgical solid waste materials on the stabilization of heavy metals in soils[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2024,43(9):2881-2891.
- [25] 窦韦强,安毅,秦莉,等. 土壤pH对镉形态影响的研究进展[J]. *土壤*, 2020,52(3):439-444.
- [26] 张迪,丁爱芳. 组配钝化剂对镉铅复合污染土壤修复效果研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018,37(12):2718-2726.
- [27] 李明远,张小婷,刘汉焱,等. 水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与镉活性变化的耦合关系[J]. *环境科学*, 2022,43(8):4301-4312.
- [28] Connell W E, Patrick W H Jr. Sulfate reduction in soil: effects of redox potential and pH[J]. *Science*, 1968,159(3810):86-87.
- [29] Tian J, Dippold M, Pausch J, et al. Microbial response to rhizodeposition depending on water regimes in paddy soils[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013,65:195-203.
- [30] 王祎,黄来明. 土壤中铁锰结核微结构与组分研究进展[J]. *土壤学报*, 2023,60(2):317-331.
- Wang Yi, Huang Laiming. Research progress on the micro-structure and constituents of Fe-Mn nodules in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023,60(2):317-331.
- [31] Xiong J, Koopal L K, Weng L P, et al. Effect of soil fulvic and humic acid on binding of Pb to goethite-water interface: linear additivity and volume fractions of HS in the Stern layer[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015,457:121-130.
- [32] Du H H, Peacock C L, Chen W L, et al. Binding of Cd by ferrihydrite organo-mineral composites: implications for Cd mobility and fate in natural and contaminated environments [J]. *Chemosphere*, 2018,207:404-412.
- [33] Chen Y L, Ma J, Li Y T, et al. Enhanced cadmium immobilization in saturated media by gradual stabilization of goethite in the presence of humic acid with increasing pH[J]. *Science of the Total Environment*, 2019,648:358-366.
- [34] Mao X, Liu H B, Chu Z Y, et al. Adsorption of lead by kaolinite, montmorillonite, goethite and ferrihydrite: performance and mechanisms based on quantitative analysis[J]. *Clay Minerals*, 2022,57(3/4):230-240.
- [35] 曾丁才,吴宏海,林怡英,等. 针铁矿/水界面反应性的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2009,28(4):387-394.
- [36] 刘婷,郝秀珍,刘存,等. 羟基铁柱撑蒙脱石同时吸附水溶液中Cd(Ⅱ)和As(V)的研究[J]. *环境科学学报*, 2020,40(7):2468-2476.
- [37] Qiu K Y, Zhao L L, An Y S, et al. Stable and efficient immobilization of lead and cadmium in contaminated soil by mercapto iron functionalized nanosilica[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,426:128483.
- [38] Zhao C C, Yao J, Knudsen T Š, et al. Effect of goethite-loaded montmorillonite on immobilization of metal(loid)s and the micro-ecological soil response in non-ferrous metal smelting areas[J]. *Science of the Total Environment*, 2023,865:161283.