

# 钝化剂作用下土壤重金属稳定性影响研究

黄志红 罗生 彭德阳 曹熙敏

云南圣清环境监测科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v8i5.2711

**[摘要]** 土壤中的重金属含量超过相关标准限值后,会严重威胁生态环境安全。而钝化修复技术通过添加特定钝化剂,能够改变重金属化学形态实现原位治理。基于此,本文就钝化剂作用下的土壤重金属稳定性影响进行了研究分析。研究结果表明,土壤pH值、有机质等理化性质含量显著影响重金属稳定性,其中pH从4.5提升至7.5可使重金属生物有效性降低60–80%。磷酸盐、石灰类、粘土矿物等无机钝化剂,通过沉淀、离子交换机制固定重金属,有机钝化剂依靠络合作用实现稳定化,复合钝化剂协同效应可达85–95%。研究采用重金属形态分析、实时监测、安全性评估等方法评价钝化效果,其中长期稳定性验证,显示优质钝化处理5年后仍保持85%以上效率,有助于为污染土壤绿色修复提供科学依据。

**[关键词]** 土壤重金属; 钝化剂; 稳定性; 生物有效性; 形态转化

**中图分类号:** S15 **文献标识码:** A

## Study on the influence of passivator on the stability of heavy metals in soil

Zhihong Huang Sheng Luo Deyang Peng Ximin Cao

Yunnan Shengqing Environmental Monitoring Technology Co., Ltd.

**[Abstract]** When the content of heavy metals in soil exceeds the relevant standard limits, it seriously threatens ecological and environmental safety. Passivation remediation technology can achieve in-situ treatment by adding specific passivators to change the chemical forms of heavy metals. Based on this, this paper conducted research and analysis on the influence of passivators on the stability of heavy metals in soil. The research results show that soil physicochemical properties such as pH value and organic matter content significantly affect heavy metal stability, with pH increase from 4.5 to 7.5 reducing heavy metal bioavailability by 60–80%. Inorganic passivators such as phosphate, lime, and clay minerals immobilize heavy metals through precipitation and ion exchange mechanisms, while organic passivators achieve stabilization through complexation, and the synergistic effect of composite passivators can reach 85–95%. The study employed heavy metal speciation analysis, real-time monitoring, and safety assessment methods to evaluate passivation effectiveness. Long-term stability verification showed that high-quality passivation treatment maintained over 85% efficiency after 5 years, providing scientific basis for green remediation of contaminated soil.

**[Key words]** heavy metals in soil; Passivating agent; Stability; Bioavailability; Morphological transformation

## 引言

工业化进程加速导致土壤重金属污染日益严重,Pb, Cd, Cu等重金属具有毒性强、持久性高等特点,对生态系统安全构成严重威胁。传统修复技术如客土置换,化学淋洗等存在成本高,二次污染风险大等问题,钝化修复技术作为新兴原位修复方法,通过添加钝化剂将活性重金属转化为稳定形态,具有成本低,操作简便等优势。然而重金属稳定性受多因素影响,钝化剂作用机制复杂,效果评价缺乏标准化体系,深入研究钝化剂对重金属稳定性的影响机理,对推动该技术工程化应用具有重要意义。

## 1 土壤重金属稳定性影响因素分析

土壤重金属稳定性受多重因素影响,其中土壤理化性质起主导作用,(1)土壤pH值是关键调控因子,酸性条件下重金属离子活性增强,迁移性显著提高,当pH<6.0时,Cd, Zn等重金属的生物有效性可增加2–5倍;碱性环境则促进重金属氢氧化物沉淀形成,有效降低其环境风险。(2)有机质含量直接影响重金属络合固定能力,有机质每增加1%,土壤对Cu, Pb的吸附量可提升15–30%,(3)环境条件变化对稳定性产生显著扰动,如降雨径流冲刷,氧化还原电位波动等因素。其中,强降雨产生的地表径流会对土壤表层产生冲刷作用,改变重金属在土壤固-液界面的分

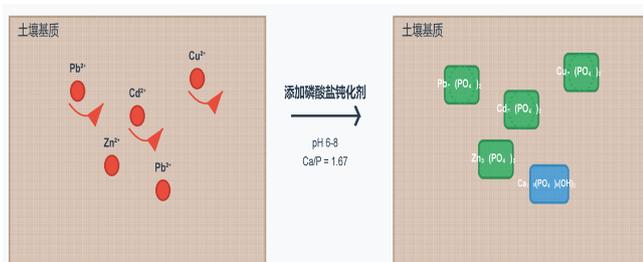
布平衡,导致原本相对稳定的重金属发生迁移转化,从而影响钝化效果的长期稳定性。

## 2. 不同钝化剂对重金属稳定性的作用机制

### 2.1 无机钝化剂的固定机制

#### 2.1.1 磷酸盐钝化剂的沉淀固定机理

磷酸盐钝化剂通过形成稳定的磷酸盐沉淀,有效固定土壤中的重金属离子。如图1(1)羟基磷灰石与 $Pb^{2+}$ 反应形成丙酮磷铅矿,溶解度降低至 $10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ,比原有铅化合物低3-4个数量级。(2)磷酸铁与 $Cd^{2+}$ 发生共沉淀反应,形成磷酸镉络合物,在pH6-8条件下稳定性最佳。反应机理可表示为: $3Cd^{2+}+2PO_4^{3-} \rightarrow Cd_3(PO_4)_2 \downarrow$ 。(3)钙磷比对钝化效果具有重要影响,当Ca/P摩尔比为1.67时,羟基磷灰石结构最稳定,对重金属的固定效率可达85-95%,磷酸盐钝化剂在酸性土壤中表现尤为突出,能够在pH 4-7范围内保持良好的钝化性能,为酸性重金属污染土壤修复提供了有效途径。



(a)钝化前:重金属离子高活性状态(b)钝化后:形成稳定沉淀物

图1 磷酸盐钝化剂固定重金属离子机理示意图

#### 2.1.2 石灰类钝化剂pH调节与沉淀机制

石灰类钝化剂主要通过提高土壤pH值和形成氢氧化物沉淀来实现重金属固定,氢氧化钙溶解后释放 $OH^-$ 离子,使土壤pH值从原有的4.5-5.5提升至7.0-8.5,创造了重金属沉淀的碱性环境。在此条件下, $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ 等重金属离子与 $OH^-$ 结合形成难溶性氢氧化物沉淀,如 $Cu(OH)_2$ 的 $K_{sp}$ 仅为 $2.2 \times 10^{-20}$ ,显著降低了重金属在土壤溶液中的浓度,石灰用量一般控制在土壤重量的0.5-2.0%,过量添加会导致土壤板结和养分失衡<sup>[1]</sup>。碳酸钙则通过碳酸根离子与重金属形成碳酸盐沉淀,钝化效果可持续3-5年,为重金属污染土壤的长期稳定化提供保障。

#### 2.1.3 粘土矿物的离子交换与吸附机制

粘土矿物依靠其独特的层状结构和表面电荷特性,实现对重金属的高效固定。(1)蒙脱石具有可膨胀的层间结构,阳离子交换容量高达80-150 $\text{cmol}/\text{kg}$ ,能够通过离子交换将层间的 $Na^+$ , $Ca^{2+}$ 替换为重金属离子,实现永久性固定。(2)沸石的三维硅铝酸盐骨架形成规整的孔道系统,孔径在0.3-1.0nm之间,对重金属离子具有分子筛效应和强烈的静电吸引力,(3)表面络合是粘土矿物固定重金属的重要机制,硅羟基和铝羟基与重金属离子形成内层络合物,结合能可达40-80 $\text{kJ}/\text{mol}$ <sup>[2]</sup>。改性粘土矿物的吸附容量显著提升,如有机改性蒙脱石对 $Pb^{2+}$ 的最大吸附量可达200-300 $\text{mg}/\text{g}$ ,比天然蒙脱石提高2-3倍,为重金属污染

土壤修复提供高效的钝化材料。

### 2.2 有机钝化剂的络合机制

有机钝化剂通过其分子结构中的含氧,含氮官能团与重金属离子形成稳定的络合物,实现重金属的有效固定,(1)生物炭表面富含羧基( $-COOH$ ),羟基( $-OH$ )和酚羟基等活性基团,能够与 $Cu^{2+}$ , $Pb^{2+}$ 等重金属形成五元或六元螯合环,络合稳定常数达 $10^6-10^8$ ,显著高于简单络合物。(2)腐殖酸分子量在1000-100000Da之间,含有大量的羧基和酚羟基,对重金属的络合容量可达100-300 $\text{mg}/\text{g}$ ,其中对 $Pb^{2+}$ 的亲合力最强。络合反应可表示为: $M^{2+}+nL \rightarrow ML_n^{2-n}$ ,(3)农业废弃物如稻壳,玉米秸秆经炭化改性后,比表面积增加至200-600 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔隙结构发达,提供物理吸附位点,为农业废弃物资源化利用开辟了新途径。

### 2.3 复合钝化剂的协同效应

复合钝化剂通过有机组分与无机组分的协同作用,实现了单一钝化剂无法达到的综合钝化效果。生物炭-羟基磷灰石复合材料结合了有机络合和无机沉淀两种机制,对多元素重金属污染土壤的总体钝化效率可达85-95%,比单一组分提高15-25%,协同效应的定量关系可表示为:

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 + \alpha(\eta_1 \times \eta_2)$$

其中 $\eta$ 为总钝化效率, $\eta_1$ , $\eta_2$ 分别为有机和无机组分的钝化效率, $\alpha$ 为协同因子(通常在0.1-0.3之间),粘土矿物-腐殖酸复合钝化剂中,腐殖酸分子能够插入粘土层间,形成有机-无机杂化结构,既增强了对重金属的络合能力,又提高了络合物的结构稳定性<sup>[3]</sup>。

## 3 钝化效果评价与稳定性验证

### 3.1 钝化效果评价指标体系

#### 3.1.1 重金属形态转化与生物有效性定量评价

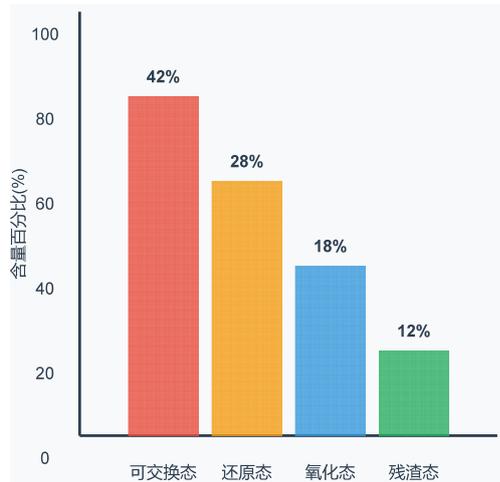
重金属形态分析是评价钝化效果的核心指标,通过BCR连续提取法可将重金属分为可交换态、还原态、氧化态和残渣态四种形态。如图2所示,钝化后,重金属从高活性的可交换态转化为低活性的残渣态,转化率通常达60-85%,生物有效性评价采用DTPA提取法模拟植物根际环境,提取液中重金属浓度直接反映其植物可利用性。成功的钝化处理可使DTPA提取态重金属含量降低70-90%,如土壤中Cd的DTPA提取态浓度从钝化前的2.5 $\text{mg}/\text{kg}$ 降至0.3 $\text{mg}/\text{kg}$ 以下,CaCl<sub>2</sub>提取法则用于评价重金属的水溶性部分,钝化后水溶态重金属含量应降至检出限附近。形态转化效率 $\eta$ 可通过公式计算:

$$\eta = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$$

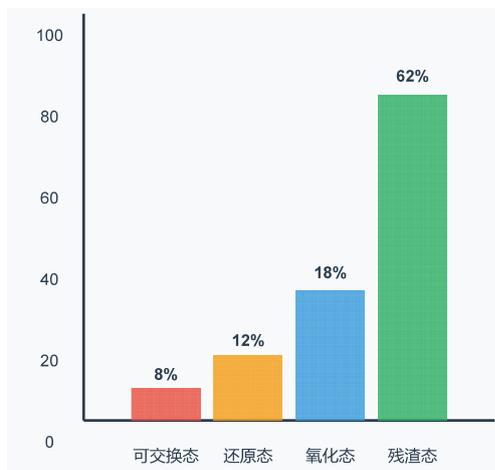
其中 $C_0$ 和 $C_1$ 分别为钝化前后活性态重金属含量。

#### 3.1.2 钝化过程关键化学参数实时监测

钝化过程中土壤化学环境的动态变化直接影响重金属的稳定性,需要建立实时监测体系进行精确控制。如表1所示,关键监测参数及其控制范围为钝化效果提供了重要保障。



(a) 钝化前形态分布



(b) 钝化后形态分布

图2 钝化前后重金属形态分布变化对比图

表1 钝化过程关键化学参数监测指标

监测参数	监测频率	目标范围	监测方法	重要性
pH值	每30min	6.5-8.0	电极法	核心指标
溶解氧	连续监测	>4.0 mg/L	荧光法	氧化还原控制
电导率	每1h	<2000 $\mu$ S/cm	电导法	盐分控制
氧化还原电位	每2h	200-400 mV	电极法	形态稳定性
总溶解固体	每4h	<1000 mg/L	重量法	离子强度

如表1, 采用多参数联合监测技术, 监测频率根据钝化反应动力学特征确定, 确保及时发现异常变化并采取调控措施, 维持钝化过程的稳定进行。

### 3.1.3 钝化土壤环境安全性综合评估

钝化土壤的环境安全性评估需要从生态毒性、农业安全性和地下水保护三个维度进行综合考量。(1)生态毒性评估采用标准化的急性毒性试验, 以蚯蚓、小麦、大豆等指示生物为受试对

象, 钝化土壤的生物毒性应较原污染土壤降低80%以上, (2)农业安全性评估通过作物重金属含量检测, 确保可食用部分重金属含量符合国家食品安全标准, 如大米中Cd含量应低于0.2mg/kg<sup>[4]</sup>。(3)地下水保护评估采用TCLP毒性浸出试验, 模拟酸雨条件下重金属的释放风险, 浸出液中重金属浓度应低于地下水环境质量标准, 长期安全性监测周期为3-5年, 通过定期采样分析验证钝化效果的持久性。

### 3.2 钝化效果影响因素优化

钝化效果的优化需要综合考虑钝化剂类型、用量、施用方式等多重因素的协同作用。(1)钝化剂类型选择应基于土壤重金属污染特征, 对于Pb, Cu污染以磷酸盐钝化剂效果最佳, Cd, Zn污染则优选石灰类钝化剂, 多元素复合污染推荐使用复合钝化剂。(2)钝化剂用量通过土壤重金属含量和目标钝化效率确定, 通常按土壤重量的0.5-3.0%添加, 过量使用不仅增加成本, 还可能导致土壤理化性质恶化。(3)施用方式对钝化效果具有重要影响, 深层混合比表面施用的钝化效率高15-30%, 温度控制在20-25℃, 土壤含水率维持在田间持水量的60-80%, 通过响应面法优化各因素交互作用, 可实现钝化效率最大化和成本最小化的平衡。

表2 不同重金属污染土壤钝化条件优化参数

主要污染元素	推荐钝化剂	最佳用量(%)	施用深度(cm)	最佳pH范围	钝化效率(%)
Pb	羟基磷灰石	1.5-2.0	15-20	6.5-7.5	85-92
Cd	氢氧化钙	0.8-1.2	10-15	7.0-8.0	78-86
Cu	磷酸铁	1.0-1.5	12-18	6.0-7.0	82-89
Zn	生物炭+石灰	2.0-2.5	15-25	7.5-8.5	80-87
复合污染	复合钝化剂	2.5-3.0	20-30	7.0-7.8	75-85

表2数据表明, 针对性的钝化条件优化能够显著提升钝化效率, 为不同污染类型土壤的修复提供了科学依据。

### 3.3 长期稳定性监测与验证

长期稳定性是评价钝化技术成功与否的关键指标, 需要建立系统的监测验证体系确保钝化效果的持久性。监测周期通常设定为钝化处理后1个月, 3个月, 6个月, 1年, 2年和5年, 重点关注重金属形态变化, 钝化剂稳定性和环境条件影响, 加速老化试验通过模拟极端环境条件评价钝化效果的抗扰动能力。试验结果显示, 优质钝化处理在极端条件下仍能维持70%以上的钝化效率<sup>[5]</sup>。自然老化监测结果表明, 磷酸盐钝化剂的稳定性最佳, 石灰类钝化剂受土壤酸化影响较大, 需要定期补充维持效果。

## 4 结语

钝化修复技术在土壤重金属污染治理中, 展现出显著优势和广阔应用前景。通过系统分析稳定性影响因素, 深入阐述钝化剂作用机制, 建立了包括形态分析, 实时监测, 安全评估的综合评价体系。研究表明合理选择钝化剂类型, 优化施用条件, 加强长期监测是确保钝化效果的关键, 未来需进一步完善钝化剂筛选标准, 开发新型高效钝化材料, 建立标准化效果评价方法。

**[项目来源]**

本企业自选科技项目；项目名称：钝化剂对土壤污染治理的研究。

**[参考文献]**

[1]高闻哲,李廷强.不同钝化剂对土壤有机碳转化的影响及作用机制研究进展[J].应用生态学报,2024,35(08):2291-2300.

[2]王国兵,易芬,郭丽丽,等.复配钝化剂对镉污染稻田修复效果及其对土壤质量的提升[J].农业环境科学学报,2024,43(05):1000-1009.

[3]袁滨伶,吴道勇,季怀松,等.酸性土壤中重金属钝化技术

研究进展[J].化工环保,2024,44(01):36-43.

[4]何丽霞,张丰松,张桂香,等.复配钝化剂对稻田重金属有效性及其水稻吸收的影响[J].环境工程学报,2022,16(02):565-575.

[5]谢玉峰,刘迪,陈振宁,等.耕地土壤重金属污染钝化修复技术研究进展[J].江苏农业科学,2020,48(18):30-36.

**作者简介:**

黄志红(1982--),男,汉族,湖南省岳阳县人,硕士研究生,职称:高级工程师、研究方向:环境工程。