

论土壤修复改良的矿物技术

——矿物岩石地球化学一个新的应用研究方向

刘建明¹, 刘善科¹, 韩成¹, 盛学斌², 齐鑫¹, 张子岭³

1. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 山东省阳信县农业局, 山东 阳信 251800

摘要: 中国土壤正在快速退化, 导致土壤的农业生产能力和生态环境缓冲调控能力快速下降, 因此亟需开展土壤修复和改良。土壤是岩石圈表层与大气圈、水圈、生物圈、人类圈长期相互作用的产物, 是由地表岩石经过长期的风化成土作用过程转化而来的。植物的矿物质营养学说认为, 土壤中的矿物质是一切绿色植物唯一的养料。因此, 矿物技术是土壤修复与改良最重要的核心。在多年研究工作的基础上, 本文将地质学、矿物学、岩石学、地球化学与土壤学、土壤生态学、植物营养学、植物栽培学等学科相结合, 提出了土壤修复改良的矿物技术这一概念, 并认为这是矿物岩石地球化学一个重要的、新的应用研究方向。并针对土壤修复改良提出了三大矿物技术支撑: ①钾硅钙多元素微孔矿物肥料技术——着重修复土壤的农业生产能力; ②重建土壤缓冲体系的黏土矿物技术——着重修复土壤的生态环境缓冲调控能力; ③固土治沙的矿物胶凝技术——主要修复土层流失导致的沙漠化、荒漠化。

关键词: 土壤退化; 土壤修复; 矿物技术

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2802(2014)05-0556-05 **doi:** 10.3969/j.issn.1007-2802.2014.05.001

Mineral Technology for Soil Remediation and Improvement:

A New Applied Research Direction for Mineralogy, Petrology and Geochemistry

LIU Jian-ming¹, LIU Shan-ke¹, HAN Cheng¹, SHENG Xue-bin², QI Xin¹, ZHANG Zi-ling³

1. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Agricultural Bureau of Yangxin County, Shandong 251800, China

Abstract: Soils in China are rapidly degrading (including acidification, heavy metal pollution, salinization, compaction, soil fertility loss, nutritional imbalance, chemical fertilizer and pesticide pollution, soil erosion, etc.), resulting in sharp decline of agricultural production capacity and environmental buffer capacity of soils. Thus, soil remediation and improvement are critically needed in China. Soils were produced from rocks by long-term weathering processes at the earth surface. Mineral nutrients in soils are key factor for plant growing. Therefore, mineral technology is the core of soil remediation and improvement. We have developed three mineral technologies for soil remediation and improvement: 1) micro-pore mineral fertilizer with multi-elements including potassium, silicon and calcium, focusing on remediation of soil agricultural production capacity; 2) modified clay mineral technology focusing on remediation of environmental buffer capacity; 3) mineral cementing technology focusing on restoration of soil loss resulting to desertification.

Key words: soil degradation; soil remediation and improvement; mineral technology

收稿日期: 2014-04-26 收到, 06-01 改回

基金项目: 中国科学院重点部署项目(CXJQ1201)

第一作者简介: 刘建明(1958—), 男, 研究员, 研究方向: 矿物学、地球化学和土壤修复. E-mail: jmliu@mail.igcas.ac.cn.

1 土壤退化及其修复与改良

土壤资源是人类赖以生存的根本。不仅因为土壤是农业生产的基础,而且还因为土壤是地表生态环境最重要的缓冲调控和净化系统。中国土壤由于长期高产、过度开发利用而严重退化,其退化形式包括:土壤酸化、盐碱化或盐渍化、重金属污染、化肥农药污染、土壤板结、耕性结构破坏、肥力减退、营养失衡、土层流失,耕层减薄,直至荒漠化/沙漠化、有机质含量降低、土壤生态环境恶化、有害病菌滋生等。结果导致土壤农业生产能力和生态环境调控能力快速下降,不仅直接危及农业的可持续,而且农产品的质量和安全显著下降,更严重的是土壤系统蜕变成了一个立体污染源(大大加速了水体污染和大气雾霾的大面积扩散)。

仅以其中的土壤污染为例。2014年4月17日环保部和国土资源部发布了全国土壤污染状况调查公报,全国耕地土壤污染点位超标率达19.4%,与1990年相比西南与沿海地区的镉含量上升了50%。这样的土壤不仅不能过滤净化地下水,反而可能成为地下水的污染源。据调查,华北平原和东北平原的地下水污染日益加剧,包括重金属、有机污染物和氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮(简称“三氮”)都不同程度超标。尤其是“三氮”,大面积严重超标,超过国家容许标准的好几倍。这显然是由农业化学氮肥的大面积超量施用导致的。实际上,尿素等化学氮肥施用后很大一部分成为了氨气和氧化氮气体挥发,进而污染大气。而且,氮肥施用量越大,挥发的比例越高,最高可达化学氮肥施用量的30%以上。近年中国东部(化肥施用量严重超量地区)的大气雾霾日趋严重,从点到面、大面积连片出现,而农业的面源污染应是巨大的推手。

必须强调的是,土壤污染只是土壤退化的一个方面。如上所述,土壤退化是一个综合体系,不仅退化形式多样,而且各种退化形式是相互联系、相互影响。例如,土壤酸化的后果之一就是土壤重金属元素污染加剧,因为重金属元素在土壤pH值低于5时会随着pH值的降低而急剧活化,其生物有效性急剧增高,而且是包括镉、铅、铝等在内的一组重金属元素集体活化进入地球化学和生物化学迁移。

土壤退化正在深刻地影响着中国社会经济发展的方方面面,不仅危及中国粮食数量安全,而且还危及中国农产品的质量和安全性,同时还大大加剧了中国生态环境的恶化,包括大气污染、水体污染、土壤污染以及荒漠化。因此,土壤修复,刻不容缓。

土壤是一个无机、有机、生物复合的复杂生态系统。因此土壤的修复改良需要土壤、矿物、有机、微生物、农业、植物、化工等多学科的理论、多门类的技术相互配合,是一个典型的跨领域复杂技术体系。

土壤是岩石圈表层与大气圈、水圈、生物圈、人类圈长期相互作用的产物,是由地表岩石经过长期的风化成土作用过程转化而来的。其主要成分就是来自成土母岩的各种矿物成分。按重量计,矿物质占到土壤固相部分(土壤干重)的90%~95%。植物的矿物质营养学说认为,土壤中的矿物质是一切绿色植物唯一的养料。土壤不仅向植物生长提供十多种矿物质元素养分,土壤特殊的团粒结构还保证植物根系生长,并具有透气保水保肥等功能。因此,矿物技术是土壤修复与改良最重要的核心。

然而遗憾的是,土壤修复的矿物技术却一直未受到应有的重视。笔者在多年研究工作的基础上,将地质学、矿物岩石、地球化学与土壤学、土壤生态学、植物营养学、植物栽培学等学科相结合,提出了土壤修复改良的矿物技术这一概念,并认为这是矿物岩石地球化学一个重要的、新的应用研究方向。

通过几十年的研究积累,针对土壤修复改良,形成了三大矿物技术支撑:①钾硅钙多元素微孔矿物肥料技术——着重修复土壤的农业生产能力;②重建土壤缓冲体系的黏土矿物技术——着重修复土壤的生态环境缓冲调控能力;③固土治沙的矿物胶凝技术——主要针对土层流失导致的沙漠化、荒漠化。本文仅结合笔者的研究成果做一简述,以期抛砖引玉。

2 钾硅钙多元素微孔矿物肥料技术

从植物营养学的角度看,岩石矿物风化成土的过程实际上就是矿物岩石中元素的活化过程,这是化学变化。岩石中的矿物质元素是固定的、惰性的、不能被植物吸收利用的,而土壤中则有2%~3%的矿物质元素被活化成为能够被植物吸收的有效营养形态,这就构成了土壤的“自然肥力”,是土壤支持植物生长的矿物质养分基础。德国化学家李比希早在19世纪中叶就提出了至今仍然被认可的植物矿物质营养学说:土壤中矿物质是一切绿色植物唯一的养料。因此,土壤中的矿物质元素有3种存在形态:能被植物吸收的活动态,不能被植物吸收的固定态以及介于二者之间的过渡态。从支持健康植物生长的角度,希望土壤中有利植物生长的钾、磷、硅、钙、镁等元素的活化度越高越好,而不利于植物生长的铝、铅、镉等元素的活化度越低越好。这就是“土壤

修复改良的矿物技术”最重要的基本原则之一。

从土壤学的角度看,矿物岩石风化成土的过程也是岩石破碎并细粒化、疏松多孔化的过程,这是物理变化。土壤特殊的团粒结构为植物生根生长和保水保肥透气提供了保障,土壤板结主要就是指土壤团粒结构的破坏。

基于上述原理,作者模拟自然界的风化成土作用过程,运用“低温水热工艺”将富钾硅酸盐岩石中的矿物质元素(硅钾钙镁铁磷硼等)整体活化为能被植物吸收的有效营养(活化率可达80%),从而将岩石转变为富含多种营养元素的矿物肥料。该产品不仅在营养成分上类似于天然风化土壤,而且在物理结构特性上也类似于土壤,具有特殊的微孔结构和纳米-亚微米颗粒结构(容重为 $0.75\sim 0.85\text{ g/cm}^3$)。因此该产品不仅能向土壤补充多种矿物质营养元素(有效的 $\text{K}_2\text{O}\geq 4\%$, $\text{SiO}_2\geq 20\%$, $\text{CaO}\geq 26\%$),而且能够改良土壤团粒结构、防治土壤酸化(pH值为 $10\sim 11$)。

自2006年始,由农业部全国农业技术推广中心和中国科学院农业项目办公室统一部署,在全国范围开展了广泛的农田肥效试验示范。全国先后有27个省市自治区100多个县市的土肥工作站和农业企业,以及中国科学院、农科院、中国农业大学等十多个科研院所和高校承担或参与。试验示范效果良好,证明其具有良好的土壤调理效果和肥料功能(向植物生长提供十多种矿物质养分元素)。

上述试验所显示的土壤修复改良效果包括:①通过十多种大量-中量-微量矿物质营养元素的加入,从根本上提高土壤肥力、促进营养平衡;②该产品属碱性(pH值为 $10\sim 11$),因此能防治土壤酸化。在pH值为 $4.3\sim 4.9$ 的红壤上红薯的增产率可达11.6%;③钝化重金属,降低重金属毒害,如湖南水稻亩施15 kg该产品就能降低稻米镉含量24.2%;④其特殊的多微孔结构能防治土壤板结。

由此产生的主要农业生产效果包括:①显著增强农作物抗性(由于营养平衡和硅、钙等元素的协同作用),包括抗病、抗虫、抗倒伏、抗盐、抗旱、抗寒、抗涝、抗重茬、抗重金属毒害等。其中仅抗盐一项就可能为中国盐碱地的改良和利用提供巨大前景;②提高化肥利用率,可降低化肥和农药的用量10%~60%,进而降低农业残留、提高农产品安全性;③提高农产品品质。Vc等多种营养成分和钙铁等多种微量元素的含量提高。如稻谷质量10项指标中9项得到提高,张家口葡萄含糖量增加6.4%,山东肥城桃的Vc含量提高46%;④增产5%~15%。如

全国60多个水稻试验平均增产7.6%。由于施用该矿物肥后植物根系特别发达,根茎类作物增产更显著,12个土豆试验平均增产15%,14个花生试验平均增产14%。

以盐碱地为例,根据第2次全国土壤调查结果,目前中国盐碱地总面积大于5亿亩,具有农业利用潜力的盐碱荒地和盐碱障碍耕地面积近2亿亩,近期可开展农业利用的面积达1亿亩。试验表明,利用矿物质土壤调理剂可以实现改良盐碱荒地为可耕地和提高盐碱化耕地农业利用效率2个目的。前者例如,在宁夏把盐度高达13‰的干旱区盐碱荒地改良为枸杞种植用地;后者例如,在山东滨州将滨海盐碱地从只能每年种一季棉花改良为每年种一季冬小麦加一季夏玉米(一季棉改两季粮,简称“棉改粮”)。目前对其作用机理的研究正在进行之中。初步认识是,由于产品中硅和钙的协同作用,一方面降低了植物对钠离子的吸收量,更重要的是增强了植物的抗盐能力、减轻了钠离子对植物的毒害作用。

众所周知,随着氮磷钾肥料的大量使用和长期过度高产,土壤中的中量-微量营养元素日益缺乏,已经演变为限制中国农业生产发展的关键因子。而本产品能够向土壤补充十多种中-微量营养元素,从而达到提高土壤肥力水平、促进植物营养平衡的目的。这可能是本产品具有如此多方面的综合农业效果和土壤生态环境效果的主要原因。而且该产品产自天然岩石,无毒、无害、无污染,属真正的生态环保型肥料,是发展生态农业、减轻农业面源污染(进而减轻水体和大气污染)的重要技术。

自然界的“石头风化成土壤”提供了人类赖以生存的土壤资源。而通过技术创新实现了“石头变肥料、石头修复改良土壤、石头换粮食”,其核心意义在于:在一定程度上实现人类对土壤资源质量和数量的调控。

3 重建土壤缓冲调控体系的黏土矿物技术

土壤阳离子交换量是评价土壤肥力水平和环境容量的一个重要指标。它是指在土壤pH值为7时,每千克土壤中所含有的全部交换性阳离子(包括钾、钙、铵等养分离子和镉、铅等重金属离子)的总量。从农业生产的角度看,土壤阳离子交换量是影响土壤缓冲能力高低,也是评价土壤保肥能力、改良土壤和合理施肥的重要依据。而从环境调控和净化的角度来看,土壤阳离子交换量越大,则其缓冲容纳并净化外部环境重金属离子的量也越大;同时,其保

持尿素等水溶性化肥的能力也越强,因此释放到外部环境并污染大气或水体的量也就越小。

许多天然非金属矿物,向土壤加入有效营养成分的能力并不强,但却能起到显著的增强土壤系统缓冲能力、调理改善土壤理化性状的作用(包括土壤阳离子交换容量、pH 值、盐度、容重、板结程度、保水保肥能力、透气性等),还能有效钝化土壤体系中的活动态重金属离子,从而可以修复土壤的生态环境缓冲调控功能。

这些天然非金属矿物包括:沸石、膨润土、凹凸棒石、硅藻土、海泡石。它们在晶体结构和颗粒结构上都具有颗粒微小、孔道孔隙发育、比表面积巨大的共同特征,因而显示很强的吸附和离子交换能力。这就是它们能够大幅度提高土壤系统缓冲能力、吸附钝化重金属离子的原因。实际上,前述的多元素微孔矿物肥料由于其特殊的微孔结构和纳米-亚微米颗粒结构,也具有黏土矿物相似的特征。

这些非金属矿物在中国具有非常丰富的资源量,尤其是沸石和膨润土的地质资源量估计大于100 亿吨,可以成为低成本的、纯天然的、优良的土壤修复改良剂。如,沸石是碱和碱土金属的架状铝硅酸盐矿物。沸石具开放性晶体结构,有很多直径范围在几埃的空腔和通道,其中存在着金属阳离子(通常是 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+}) 和水分子,这些阳离子和水分子与阴离子骨架联系比较弱。

由于天然沸石独特的晶体结构,使其具有良好的吸附性能和离子交换性能,可以有效地提高土壤阳离子交换容量,起到保肥、供肥、保水的作用;还可以调整土壤 pH 值,使其向中性靠近,故对南方土壤的酸化、北方土壤的盐碱化、以及土壤板结都具有改良调理作用。尤其是在盐碱土壤中施用天然沸石,可以降低土壤 pH 值和盐度,改善土壤结构状况,提高土壤阳离子交换容量和保肥保水能力。

前中国科学院地质研究所 1974 年就与浙江缙云县科委合作开展了水稻、小麦、油菜等作物生产中应用天然沸石的农田试验。田间考察及室内土壤分析结果表明,沸石矿粉与肥料混合基施,具有保肥供肥作用,使土壤 pH 值由 5.48 上升至 6.10,提高阳离子交换容量,疏松土壤,增加旱地作物抗旱能力,作物可获得 10% 左右的增产,并具有持续效果。自 2011 年,作者又开始在河北省张家口市、宁夏平罗县、山东省滨州市阳信县开展沸石改良盐碱地试验示范,先后布置实施了冬小麦、夏玉米、棉花、枸杞、马铃薯等作物的试验,显示了良好的效果。

国内外许多研究者都确认,土壤溶液中活化的

镉、铅、铝等重金属离子都能够在沸石、膨润土、凹凸棒石、海泡石等黏土矿物表面通过吸附络合和离子交换被固定钝化(胡振琪等,2004)。

将天然斜发沸石钠化改性得到钠型-斜发沸石。然后将其在 $90 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 温度下浸入 0.1 当量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中再次改性得到铅型-斜发沸石。经测定,斜发沸石由钠型-转变为铅型-的过程中,其重量增加了 12.08%, Pb^{2+} 的饱和交换容量高达 172.6 mg 当量/100 g,最终得到的铅型-斜发沸石的含 Pb^{2+} 量高达 15.96%。可见其吸收固定铅离子的能力非常强。

将采自河北省赤城县的斜发沸石(原样的阳离子交换容量为 141 mg 当量/100 g),首先改性为钠型-和铵型-斜发沸石。然后在室温下对浓度为 500×10^{-6} 的 PbCl_2 和 CdCl_2 溶液开展吸附实验,结果分别为(单位均为 mg/g): Pb^{2+} 吸附量,原样 6.32,钠型-斜发沸石 15.2,铵型-斜发沸石 18.0; Cd^{2+} 吸附量,原样 2.16,钠型-斜发沸石 3.64,铵型-斜发沸石 3.48。可见,改性后的钠型-和铵型-斜发沸石钝化重金属离子的能力比原矿样品显著提高。

沸石晶体结构中,铝替代硅氧四面体中的硅后产生的电荷差是由碱和碱土金属离子来平衡的。从矿物结晶学的角度看,铅、镉等重金属离子被沸石吸附钝化固定的实质就是与沸石中的碱和碱土金属离子发生了离子交换,生成了新的沸石晶体,这可以通过扫描电镜的观察得到证实。这种矿物晶格占位的重金属离子固定机理显然是很稳定的,不容易再次释放进入环境。

胡振琪等(2004)研究了凹凸棒石、膨润土和海泡石对重金属镉的吸附固定效果,并与采自北京海淀的大田沙壤土壤进行了比较。结果显示,四者对水溶液中溶解态的镉都具有吸附作用,吸附量大小的顺序为:凹凸棒石 10.57/4.21 > 膨润土 8.45/0.92 > 海泡石 5.69/0.16 > 沙壤土 3.12/0.02[其中的数字分别为 Langmuir 饱和吸附量 $B(\text{mg/kg})$ 和吸附常数 K]。

综合国内外的相关研究结果:①土壤自身具有吸附钝化重金属离子的能力,这就是土壤的自净化能力;②膨润土等黏土矿物具有远高于土壤数倍至数百倍的吸附能力,因此能够开发出基于黏土矿物的土壤重金属钝化剂;③黏土矿物经过加热、表面改性、酸化、微波等处理后,其吸附重金属的能力可能大幅度提高,因此研究黏土矿物的前处理技术是一个非常重要的课题。由于重金属离子的吸附钝化首先是在矿物颗粒的表面进行的,因此核心是如何提

高黏土矿物颗粒的比表面积和表面活性。

4 固土治沙的矿物胶凝技术

土壤物理退化的一个重要方面是持续的土层流失、耕层减薄,最终导致大面积的沙漠化、荒漠化。为此,作者与内蒙古有关企业合作,采用膨润土、沸石、火山灰等矿物胶凝剂一起,发明了一种治沙固土矿物材料。混合搅拌成粥状后喷在沙地表面,干旱时表现为一层硬壳,避免起尘扬沙;下雨时则吸水变软有利于生长植物,植物长势远优于普通沙地。通过多年的小规模试验,固土治沙的效果良好而且稳定。

值得强调的是,这一技术可以大量使用粉煤灰代替火山灰,粉煤灰用量可达30%以上。中国的煤矿储量集中在三北(西北、华北、东北)地区,因此中国的火力发电厂和相应的粉煤灰堆积也集中在三北地区。而中国的大规模沙漠化也是从三北地区向南侵。大量堆积的粉煤灰与沙尘暴相互叠加,空气污染严重加剧。因此,用当地的粉煤灰、治理当地的荒漠化,这是最佳方案。

当然,可能由于粉煤灰中的重金属元素含量较高,治理得到的耕地不一定适合种植粮食,但肯定可以用来种植生物能源植物,如芒草、甜高粱等。系统的调查研究表明,为了避免“与粮争地”,在中国只能到三北地区的荒漠区种植能源植物,发展生物能源。这一技术的成功推广,既能够遏制三北地区的沙漠化,发展生态沙产业,争取到更多的人类生存空间,又为发展中国生物能源提供了良好的机遇。

这项技术还需开展大规模工程化施工技术工艺集成,以及在不同地区开展大面积、长周期的种植试验示范。

5 讨论和结语

(1)土壤不仅是农业生产的基础,而且还是地表生态环境最重要的调控系统。因此,有必要重新认识土壤生态系统:①不仅要重视它的农业生产能力,而且还要重视其生态环境缓冲调控能力,且二者是相互联系密不可分的;②陆地土壤圈是一个复杂的生态系统,其内部具有复杂繁多的子系统结构;其外

部则与岩石圈、水圈、大气圈、生物圈、人类圈密切相互作用,构成了更为庞大的地球表面陆地生态系统。生态系统内部的各部分、以及系统与环境之间都是相互耦合、密不可分的;③土壤系统对环境变化的缓冲容量、对环境污染物的负荷量是有一定限度的,超过这个限度则有可能导致土壤生态系统的崩溃。中国土壤目前严重污染,不仅丧失了环境净化能力,而且蜕变成了一个污染源,大大加速了水体污染和大气雾霾的大面积扩散。因此,土壤修复和土壤生态系统的逐步优化,是人类社会可持续发展的需要。

(2)土壤是农业生产的基础,而土壤是由矿物岩石风化而成的,土壤向植物生长提供十多种矿物质元素养分,土壤特殊的团粒结构还保证植物根系生长,并具有透气保水等功能。但是,中国农业由于长年高产,掠夺性地消耗了土壤中的矿物质元素养分,不仅破坏了农作系统的可持续性、降低了地力,而且使植物病变增多、农产品品质下降、氮磷肥利用率下降(加剧了农业立体污染)、土壤酸化板结。因此,土壤修复,刻不容缓。

(3)矿物技术是土壤修复技术体系的核心,过去被忽视了,现在需要尽快加强研究和试验示范推广。土壤修复的矿物技术是地质学、矿物岩石、地球化学与土壤学、土壤生态学、植物营养学、植物栽培学等学科相互交叉结合而生长出来的一个学科创新生长点,是矿物岩石地球化学一个重要的、新的应用研究方向。土壤修复改良的矿物技术,其基础是矿物的表面特性和表生条件下的水-岩反应。而土壤矿物质营养元素的活化和土壤重金属元素的钝化,都取决于这些元素的表生地球化学行为。因此,矿物岩石地球化学是其学科基础。

(4)土壤是一个无机、有机、生物复合的复杂生态系统。土壤修复改良的矿物技术需要与其它类型的土壤修复改良技术配合使用才能达到理想的效果,尤其是有机类和生物类技术。

参考文献 (References):

- 胡振琪,杨秀红,高爱林. 2004. 黏土矿物对重金属镉的吸附研究[J]. 金属矿山, (6): 365—370.