

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2026.027



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 酸雨淋滤下 APTES-MgO 稳定铜污染土的氨基质子化分子机制及长期阻滞特性

丁逸飞, 孙秀丽, 何炳坤, 石显之

(江南大学纤维工程与装备技术学院, 江苏无锡 214122)

**摘要:** 为探究  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 在酸性环境下氨基质子化桥接阴离子并络合  $\text{Cu}^{2+}$  形成  $\text{APTES}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cu}^{2+}$  三元络合物的分子作用机制, 以解决 MgO 碳化稳定铜污染土在长期酸雨胁迫下  $\text{Cu}^{2+}$  二次释放的技术难题, 基于密度泛函理论, 采用 Gaussian 量子化学计算, 揭示 APTES 水解自缩合反应的热力学机制及在不同酸性环境下对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附络合机制; 通过红外光谱计算, 验证了三元复合物的存在; 采用酸雨长期淋滤试验, 综合分析不同 pH 值及淋滤强度下  $\text{Cu}^{2+}$  的释放规律, 验证了氨基质子化桥接作用对  $\text{Cu}^{2+}$  的长期阻滞特性。结果表明, 当酸性淋滤液 pH 值从 5.5 降至 4 时,  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量不升反降, 其释放量仅为未稳定化土的 1/20~1/27。APTES-MgO 协同固稳的三驱分子机制及稳定化方法在极端酸雨环境下仍能实现铜污染土的高效、长期稳定化。

**关键词:** 铜污染土; 碳化;  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES); 酸雨; 分子机制

**中图分类号:** TU53 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(XXXX)XX-0001-11

## Molecular mechanism of amino protonation and long-term immobilization performance of APTES-MgO stabilized copper-contaminated soil under acid rain leaching

DING Yifei, SUN Xiuli, HE Bingkun, SHI Xianzhi

(School of Fiber Engineering and Equipment Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, P. R. China)

**Abstract:** This study aims to investigate the molecular mechanism by which  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane (APTES) undergoes amino protonation, bridges anions, and complexes  $\text{Cu}^{2+}$  to form the  $\text{APTES}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cu}^{2+}$  ternary complex in acidic environments, so as to address the technical issue of secondary  $\text{Cu}^{2+}$  release from MgO-carbonation-stabilized copper-contaminated soil under long-term acid rain stress. Based on density functional theory, quantum chemical calculations were performed via Gaussian software to reveal the thermodynamic mechanism of APTES hydrolysis and self-condensation, as well as the adsorption and complexation mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  under varying acidic conditions. The existence of the ternary complex was further validated by infrared spectral calculations. Long-term leaching tests were conducted to comprehensively

**收稿日期:** 2026-02-22

**基金项目:** 国家自然科学基金(51609102)

**作者简介:** 丁逸飞(2000-), 男, 主要从事土力学研究, E-mail: 1813686761@qq.com。

孙秀丽(通信作者), 女, 副教授, 博士, E-mail: sunxiuli@jiangnan.edu.cn。

**Received:** 2026-02-22

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (No. 51609102)

**Author brief:** DING Yifei (2000-), main research interest: soil mechanics, E-mail: 1813686761@qq.com.

SUN Xiuli (corresponding author), associate professor, PhD, E-mail: sunxiuli@jiangnan.edu.cn.

evaluate the release law of  $\text{Cu}^{2+}$  under different pH values and leaching intensities, which validated the long-term immobilization characteristic of amino protonation bridging on  $\text{Cu}^{2+}$ . The test results showed that when the pH of the acidic leachate decreased from 5.5 to 4, the cumulative release of  $\text{Cu}^{2+}$  decreased instead of increasing, and the release amount was only 1/20 to 1/27 of that in the unstabilized soil. The triple-driven molecular mechanism of APTES-MgO synergistic stabilization and the proposed stabilization method can realize efficient and long-term stabilization of copper-contaminated soil even under extreme acid rain conditions, which can be applied to the green remediation practice of heavy metal-contaminated soils.

**Keywords:** copper-contaminated soil; carbonation;  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane(APTES); acid rain; molecular mechanism

作为一种新型绿色环保技术, MgO 碳化在软土加固与重金属污染土处理方面备受关注<sup>[1-3]</sup>, 其核心机制是利用 MgO 与  $\text{CO}_2$  反应生成水合碳酸镁胶结产物, 有效提升土体强度并包裹重金属离子<sup>[4-6]</sup>。然而, 在酸性条件下碳化产物会发生溶解, 土壤 pH 值降低破坏土体胶结结构, 导致以氢氧化物及碳酸盐结合态的重金属离子溶解并转化为离子可交换态<sup>[7]</sup>。这些活性高、迁移性强的可交换态重金属离子还可能与其他污染物产生协同迁移效应, 通过渗滤液进入周边水环境, 存在二次污染风险<sup>[8-10]</sup>。因此, 重金属污染土在酸雨动态淋滤胁迫下的长期稳定性是目前研究的难点之一, 在固稳机制及方法上亟待突破。

许多学者通过室内淋滤试验研究酸雨条件下 MgO 固化/稳定化重金属污染土的溶出特性, 动态淋滤下酸雨淋滤液对锌污染土的侵蚀性更强, 酸雨化学溶解作用会大大增加重金属离子释放浓度<sup>[11-12]</sup>。当 pH 值为 3 时, 锌离子释放浓度比 pH 值为 5 和 7 的条件下高 3~6 倍, 碳化处理后锌离子的浸出浓度均比未处理污染土样低 4~5 个数量级<sup>[13]</sup>。目前, 通常采用质子通量等效模拟法评估长期酸雨对重金属离子溶出特性的影响, 该方法将土壤长期酸雨下的总酸量集中于一次浸出试验。Suzuki 等<sup>[14]</sup>采用该方法模拟百年酸雨暴露下 MgO 对重金属离子的长期固定能力, 发现 MgO 碳化后铅离子多以碳酸盐结合态存在, 难以被  $\text{H}^+$  置换淋出, 而 MgO 碳化作用对土壤的 pH 值缓冲机制以及对重金属离子的物理包裹和化学沉淀作用使其对重金属离子的封存能力优于生物炭、生石灰等材料<sup>[15]</sup>。但对于形成磷酸盐、碳酸盐沉淀难度更高的铜污染土来说, 在长期酸雨淋滤下, MgO 碳化包裹的铜离子仍可能溶解, 导致铜离子再次释放, 引发环境二次污染。

$\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)作为一种有机硅材料, 其分子结构中同时含有可与重金属配位的氨基( $-\text{NH}_2$ )、疏水性强的丙基( $-(\text{CH}_2)_3-$ )、可水解缩合成硅烷网络的三乙氧基( $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )。

研究表明, APTES 上的氨基对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等重金属具有显著的化学吸附作用, APTES 对气凝胶进行功能化改性后, 其含有的氨基可与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  形成稳定的配位键<sup>[16]</sup>; APTES 接枝到生物炭表面, 通过氨基的静电吸引、络合作用以及还原作用可对水溶液和矿山土壤中的  $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$  进行吸附<sup>[17]</sup>。另外, APTES 在酸性环境中表现出更优的性能, 其改性的二氧化硅纳米颗粒对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效率随 pH 值的降低而升高, pH 值为 6 时废水中铜的去除率为 87%, pH 值为 3 时达到 99%<sup>[18]</sup>; 质子化后的氨基可以通过静电吸引作用, 直接捕获体系中与  $\text{Cu}^{2+}$  结合的阴离子, 从而达到稳定化  $\text{Cu}^{2+}$  作用<sup>[19-20]</sup>; 氨基功能化后的多孔碳可加强对  $\text{Cu}(\text{II})$  和  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附效果<sup>[21]</sup> 及质子化氨基可以增强对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的吸附作用<sup>[22]</sup>, 均已通过密度泛函理论计算进行了分子层面的验证。

笔者利用 APTES 的氨基质子化-阴离子桥接机制增强对  $\text{Cu}^{2+}$  的捕获能力, 利用有机材料的活性官能团的化学活性, 协同 MgO 碳化固稳铜污染土, 以期突破重金属污染土长期稳定性的瓶颈。采用量子化学计算和长期酸雨淋滤试验对稳定化铜污染土在酸雨环境下的长效阻滞特性开展系统研究: 基于密度泛函理论, 采用高斯量子化学计算, 揭示 APTES 水解自缩合的热力学机制, 明确界面吸附行为, 揭示酸性环境下氨基质子化桥接阴离子络合铜离子的分子机制, 基于能量驱动及分子振动模式转变双重验证 APTES 质子化桥接络合机制; 采用室内淋滤试验模拟长期酸雨侵蚀过程, 探究 APTES-MgO 体系中  $\text{Cu}^{2+}$  在酸雨长期淋滤下的释放行为。

## 1 试验材料及研究方法

### 1.1 试验材料

试验土样选自无锡市某太湖淤泥堆场, MgO 采用纯度为 87.53% 的高活性 MgO, 主要化学成分如表 1 所示。APTES 分子式为  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,

其纯度 $\geq 98.1\%$ 。铜污染土具体制备步骤如下:首先将土样置于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 $24\text{ h}$ 至恒重,经过碎土机粉碎后过 $2\text{ mm}$ 筛;接着将处理好的太湖淤泥与五水硫酸铜( $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )溶液混合,制备成含水率 $50\%$ 、铜含量 $3\ 000\text{ mg/kg}$ 的污染土,充分搅拌均匀后,在标准养护条件下(温度 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ ,相对湿度 $\geq 95\%$ )养护 $7\text{ d}$ ;最后将养护完成后的污染土置于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中低温烘干,再次粉碎过 $2\text{ mm}$ 筛后测定铜赋存形态。采用改进的BCR 4步提取法测定铜离子形态,将土中重金属离子形态分为4种:弱酸可提取态、氧化物结合态、有机结合态和残渣态,如图1所示,其中弱酸可提取态占比最大,为 $73.1\%$ ,绝大多数弱酸可提取态容易被酸溶解释放。

表1 淤泥及MgO主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of silt and MgO

材料	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
淤泥	73.22	12.81	3.89	1.75	0.95	0.78
MgO	5.74	1.27	0.81	0.03	3.86	87.53

## 1.2 研究方法

### 1.2.1 量子化学计算方法

基于密度泛函理论(DFT),采用量子化学软件Gaussian 16进行热力学计算及红外光谱(IR)计算。理论泛函使用B3LYP杂化泛函,该泛函在处理有机硅化学反应和过渡金属配位几何构型方面具有

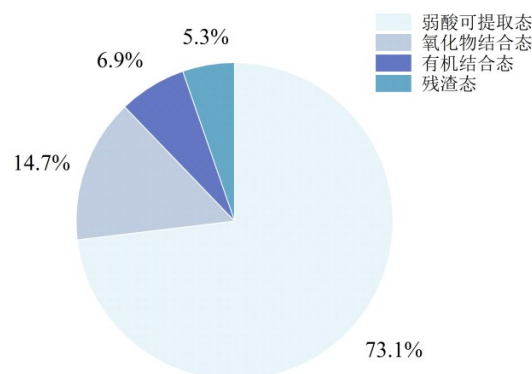


图1 铜赋存形态

Fig. 1 Copper speciation

良好的平衡性与准确性;对于非金属原子(H、C、N、O、Si),采用6-31G(d)全电子基组;对于过渡金属铜原子(Cu),采用LANL2DZ赝势基组;将背景隐式溶剂设置为水,采用IEFPCM溶剂模型;并且为此引入Grimme's D3(BJ-damping)色散校正。反应全过程计算在 $298.15\text{ K}$ 、 $101.3\text{ kPa}$ 下进行,计算模型的电子能通过热力学校正得到吉布斯自由能,计算结果如表2所示。采用式(1)计算反应过程的吉布斯自由能变,以乙氧基水解吉布斯自由能变计算为例说明计算过程。

$$\Delta G = G_p - G_R \quad (1)$$

式中: $G_p$ 为生成物吉布斯自由能,kJ/mol; $G_R$ 为反应物吉布斯自由能,kJ/mol; $\Delta G$ 为反应过程的吉布斯自由能变,kJ/mol。

表2 计算模型的电子能与吉布斯自由能

Table 2 Electronic energy and Gibbs free energy of computational models

计算模型	电子能/(kJ/mol)	热力学校正/(kJ/mol)	吉布斯自由能/(kJ/mol)
未脱水 APTES	-2 433 482.12	714.06	-2 432 768.01
APTES 单体	-1 814 222.63	305.71	-1 813 916.95
焦硅酸	-2 913 126.70	136.37	-2 912 990.44
水分子	-200 630.82	9.07	-200 621.63
乙醇	-407 053.38	143.70	-406 909.60
APTES 二聚体	-3 427 830.05	617.81	-3 427 212.27
APTES 四聚体	-6 454 428.13	1 182.77	-6 453 245.35
APTES 六聚体	-9 481 026.74	1 767.55	-9 479 259.26
水合铜离子	-1 718 444.56	279.00	-1 718 165.57
1:1 络合物	-3 331 999.12	607.35	-3 331 391.84
2:1 络合物	-4 945 716.62	922.65	-4 944 794.02
APTES-clay 吸附态	-4 727 405.70	498.08	-4 726 907.65
APTES-clay 成键态	-4 727 415.16	508.72	-4 726 906.33
氨基质子化 APTES	-1 814 647.47	347.51	-1 815 087.66
硫酸铜	-2 350 272.70	-39.22	-2 350 311.90
三元复合物	-4 165 812.81	357.96	-4 165 454.69

例:乙氧基水解反应式为 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,其吉布斯自由能变计算过程如下: $\Delta G = G_p - G_R = G_M + 3G_E$

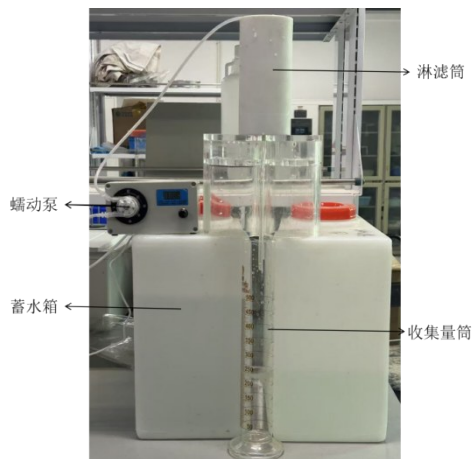
$-(G_A + 3G_W) = -1 813 916.95 + 3 \times (-406 909.60) - (-2 432 768.01 + 3 \times (-200 621.63)) = -12.85\text{ kJ/mol}$ , $G_M$ 、 $G_E$ 、 $G_A$ 、 $G_W$ 分别为 APTES 单体、乙醇、

未脱水 APTES、水分子的吉布斯自由能。

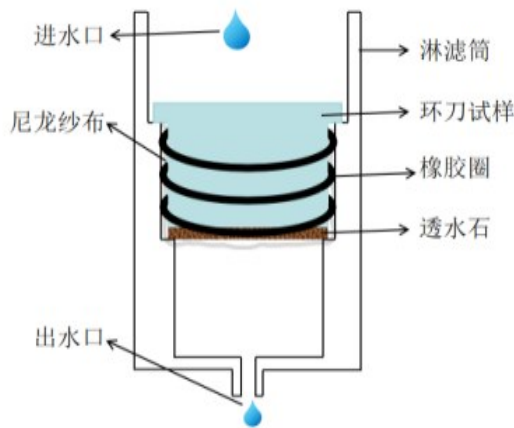
碳化试验采用散粒体预碳化方法,碳化装置由二氧化碳气瓶、压力控制阀及自制碳化搅拌罐组成。将铜污染干土、去离子水、MgO 和 APTES 以质量比 100:20:4:2 混合均匀后置于碳化罐中,密封后通入 CO<sub>2</sub> 气体,控制通气压力为 200 kPa,搅拌预碳化时间为 1 h<sup>[23]</sup>。预碳化完成后,采用静压成型法制备环刀试样,试样的最大干密度为 1.7 g/cm<sup>3</sup>,为保证淋滤试验顺利进行,压实度为 65%。模拟长期酸雨侵蚀的淋滤试验采用自制的酸雨淋滤装置,装置包括蓄水箱、蠕动泵、收集量筒和淋滤筒,试验装置照片及淋滤筒示意图,如图 2 所示,全部为聚乙烯和聚四氟乙烯材料。酸雨淋滤液配制参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)<sup>[24]</sup>按体积比 2:1 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 HNO<sub>3</sub> 混合配制,用去离子水调节 pH 值至 7、5.5 和 4。

### 1.3 研究方案

通过量子化学计算 APTES 在常规水环境中的



(a) 淋滤试验装置照片



(b) 淋滤筒内部示意图

图 2 淋滤试验装置照片及淋滤筒内部示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the leaching test apparatus and the internal structure of the leaching column

自缩合、界面吸附、Cu<sup>2+</sup> 络合方式以及在酸性环境中氨基质子化后桥接阴离子络合 Cu<sup>2+</sup> 的吉布斯自由能变<sup>[25-26]</sup>;通过室内长期酸雨淋滤试验,对比分析不同 pH 值和降雨强度对未稳定化土(M0K0)与稳定化土(M4K2)Cu<sup>2+</sup> 释放行为的影响,其中 M0K0 和 M4K2 中的 M 和 K 分别代表 MgO 和 APTES,数字代表掺量,M0K0 为不参加 MgO 和 APTES,M4K2 为 MgO 掺量为淤泥的 4%,APTES 掺量为 2%。降雨强度的设置参考王洁等<sup>[27]</sup>在模拟降雨试验中采用的降雨强度范围,设置降雨强度为 30 mm/h(中强度)和 60 mm/h(高强度)。通过式(2)计算试验淋滤强度  $Q$ 。通过式(3)计算实验室年均淋滤液体积  $F$ <sup>[28]</sup>,再通过式(4)计算试验淋滤所需时长  $t$ ,具体试验方案见表 3。

$$Q = \frac{IA}{600} \quad (2)$$

$$F = \frac{1}{3} R_{ave} AP \quad (3)$$

$$t = \frac{F}{Q} \quad (4)$$

式中: $Q$  为试验淋滤强度, mL/min;  $I$  为降雨强度, mm/h;  $A$  为环刀试样横截面积,约 30 cm<sup>2</sup>;  $F$  为无锡市年均酸雨淋滤体积,经计算为 162.44 mL;  $R_{ave}$  为无锡市年均降水量,1 048 mm;  $P$  为无锡酸雨频率,15.5%<sup>[29]</sup>;  $t$  为试验淋滤时长, min。

表 3 酸雨淋滤试验方案

Table 3 Experimental scheme for acid rain leaching tests

降雨 pH 值	实际降雨 时长/月	试验淋滤时长/min		淋滤体积/ mL
		中强度	高强度	
7、5.5、4	1	9.0	4.5	13.5
	3	27.1	13.5	40.6
	6	54.1	27.1	81.2
	12	108.3	54.1	162.4
	24	216.6	108.3	324.9
	36	324.9	162.4	487.3
	60	541.5	270.7	812.2
	84	758.1	379.0	1 137.1
	120	1 082.9	541.5	1 624.4
	156	1 407.8	703.9	2 111.7

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 APTES 界面自缩合反应及其热力学机制

表 4 为 APTES 水解自缩合反应及界面吸附热力学参数。通过对典型结构(T<sub>n</sub> 结构,即中心硅原子形成  $n$  个 Si-O-Si 键<sup>[25]</sup>)的量子化学计算发现,APTES 在水中的二聚体(T1 结构)自缩合的吉布斯自由能变为  $\Delta G = -0.13$  kJ/mol、二聚体向四聚体(T2 结构)缩合的吉布斯自由能变为  $\Delta G = -64.07$

kJ/mol、四聚体向六聚体(T3结构)缩合吉布斯自由能变为 $\Delta G = -44.90$  kJ/mol,聚合物吉布斯自由能变均为负值,说明 APTES 在孔隙水环境中具有强烈的自发聚合趋势,且 APTES 从单体形成二聚体、四聚体乃至六聚体的过程在热力学上均是自发的,图 3 为 APTES 水解自缩合过程及吉布斯自由能变化示意图。由计算结果可知,结构从二聚体向四聚体再向更复杂的笼状或梯形结构的六聚体演化是热力学上的必然趋势,且随着后续聚合度进一步增加,体系更倾向于形成更稳定的三维硅氧烷聚合物网络,该网络在土体中可有效填充孔隙并吸附于土颗粒上,为物理封存重金属离子提供了分子框架

结构。

表 4 APTES 水解自缩合反应及界面吸附热力学参数  
Table 4 Thermodynamic parameters of APTES hydrolysis, self-condensation and interfacial adsorption

反应过程	吉布斯自由能变 $\Delta G/(\text{kJ/mol})$	相互作用能 $\Delta E/(\text{kJ/mol})$
乙氧基水解	-12.85	
APTES 二聚体自缩合	-0.13	
APTES 四聚体自缩合	-64.07	
APTES 六聚体自缩合	-44.90	
APTES 与土直接形成共价键	1.06	
APTES 与土产生弱相互作用	-0.26	-56.37

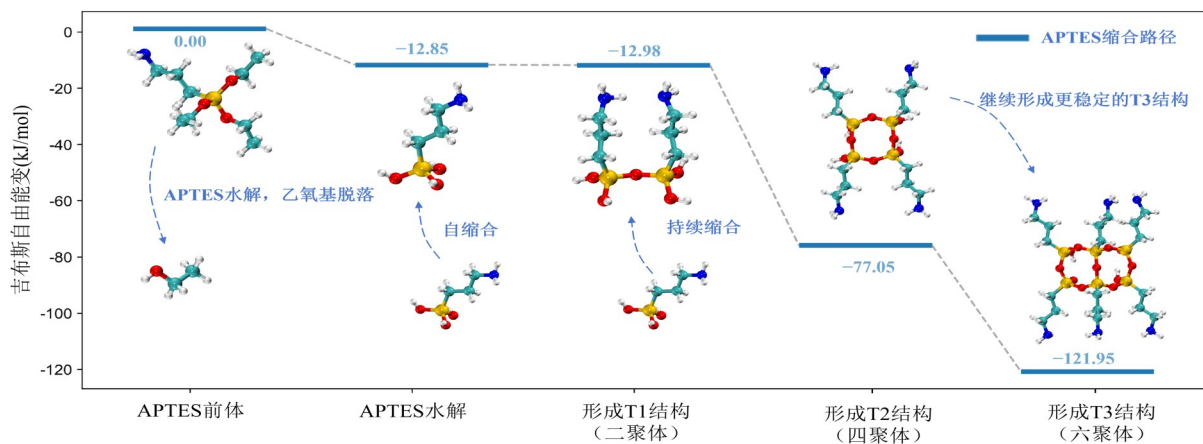


图 3 APTES 水解自缩合反应过程及吉布斯自由能变化示意图

Fig. 3 Schematic diagram of APTES hydrolysis and self-condensation process with Gibbs free energy changes

经热力学计算,单体 APTES 吸附于土颗粒的吉布斯自由能变 $\Delta G = -0.26$  kJ/mol,尽管其 $\Delta G$ 的负值较小,但相互作用能 $\Delta E = -56.37$  kJ/mol,为显著负值,表明该过程可释放大量能量,实现 APTES 在土颗粒表面的有效初始固定;并且,在实际体系中,APTES 常以多聚体形式存在,存在多个接触位点,其吸附可成倍增加。而 APTES 与土壤表面直接形成 Si - O - Si 共价键的 $\Delta G = 1.06$  kJ/mol,是一个需要克服微小能垒的吸热过程,但可能从其他过程中吸取能量,实际体系中可能会存在较少的 Si - O - Si 共价键。APTES 与土壤矿物表面(以焦硅酸簇模拟)的相互作用以物理吸附为主导。

## 2.2 APTES 与 $\text{Cu}^{2+}$ 的配位络合机制

经过热力学计算发现,不同 pH 值环境下 APTES 稳定  $\text{Cu}^{2+}$  机制完全不同,络合物结构及类型具有巨大差异,其中酸性环境下形成的三元复合物是抵抗长期酸雨侵蚀的关键产物,不同络合物的吉布斯自由能如表 5 所示。中性环境下,APTES 的氨基氮原子上含有的孤对电子与  $\text{Cu}^{2+}$  形成 1:1 单配位络合和 2:1 型双配位络合。计算表明,形成 1:1

型单配位络合的 $\Delta G_1 = 69.05$  kJ/mol,这是由于六水合铜离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的八面体构型非常稳定,且 APTES 分子空间位阻较大,取代其首个配位水分子时的能垒较高。但当第 1 个 APTES 与  $\text{Cu}^{2+}$  络合后,2:1 型双配位络合物 $[\text{Cu}(\text{APTES})_2]^{2+}$ 的 $\Delta G_2 = -106.86$  kJ/mol,此过程释放大量能量,推动总反应自发进行( $\Delta G_{\text{total}} = -37.81$  kJ/mol)。上述计算从能量角度说明  $\text{Cu}^{2+}$  更倾向于与至少两个 APTES 分子形成 2:1 型稳定络合结构 $[\text{Cu}(\text{APTES})_2]^{2+}$ ,达到稳定状态。

表 5 APTES(质子化)络合  $\text{Cu}^{2+}$  的热力学参数  
Table 5 Thermodynamic parameters of  $\text{Cu}^{2+}$  complexation with (protonated) APTES

络合机制	(质子化)络合过程	吉布斯自由能变 $\Delta G/(\text{kJ/mol})$
APTES 直接络合 $\text{Cu}^{2+}$	1:1 型络合	69.05
	2:1 型络合	-106.86
	总络合	-37.81
APTES 氨基质子化 桥接 $\text{SO}_4^{2-}$ 络合 $\text{Cu}^{2+}$	氨基质子化	-157.53
	桥接 $\text{SO}_4^{2-}$ 络合 $\text{Cu}^{2+}$	-55.13
	总络合	-212.66

在酸性环境中, APTES的氨基会捕获氢离子, 进而发生质子化反应( $-NH_2 + H^+ \rightarrow -NH_3^+$ ), 该过程自发进行( $\Delta G = -157.53 \text{ kJ/mol}$ ), 且质子化后的 APTES<sup>+</sup>可通过桥接溶液中的  $SO_4^{2-}$  吸附络合  $Cu^{2+}$ , 形成 APTES<sup>+</sup> -  $SO_4^{2-}$  -  $Cu^{2+}$  三元复合物, 络合过程及吉布斯自由能变如图 4 所示。APTES 质子化桥接阴离子络合  $Cu^{2+}$  路径的总吉布斯自由能

变  $\Delta G = -212.66 \text{ kJ/mol}$ , 其绝对值显著大于常规 2:1 型配位络合的总吉布斯自由能变( $\Delta G = -37.81 \text{ kJ/mol}$ )。这表明, 在酸性环境下, APTES 通过质子化桥接阴离子路径获得了更强的  $Cu^{2+}$  捕获能力, 从理论上验证了该体系在酸雨侵蚀下能进一步抑制重金属浸出的优异性能。

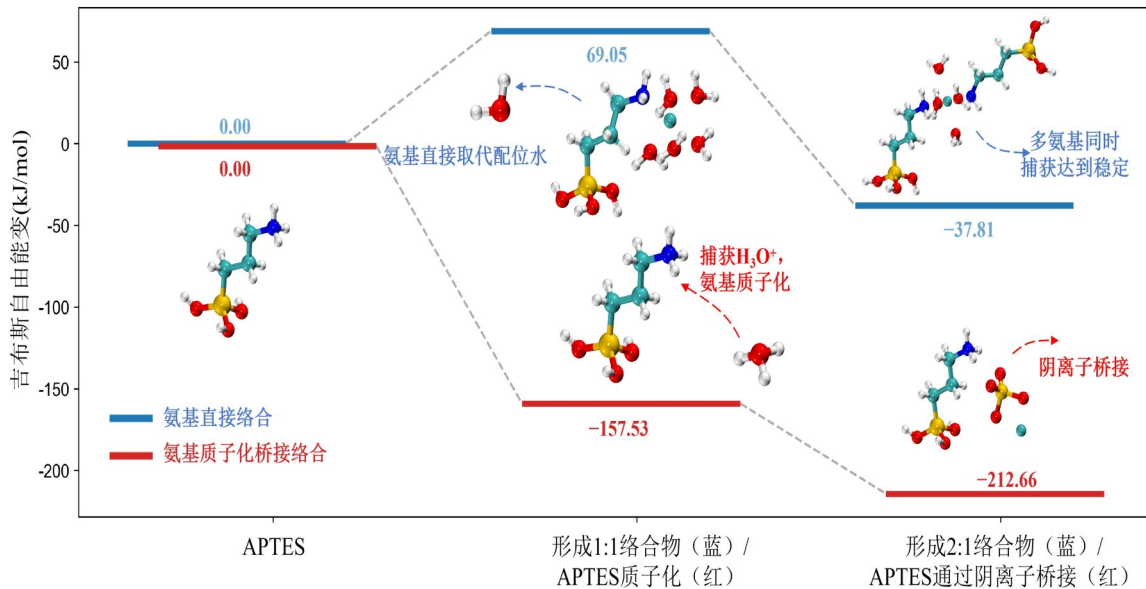


图 4 APTES 及其质子化络合  $Cu^{2+}$  机理及吉布斯自由能变化示意图

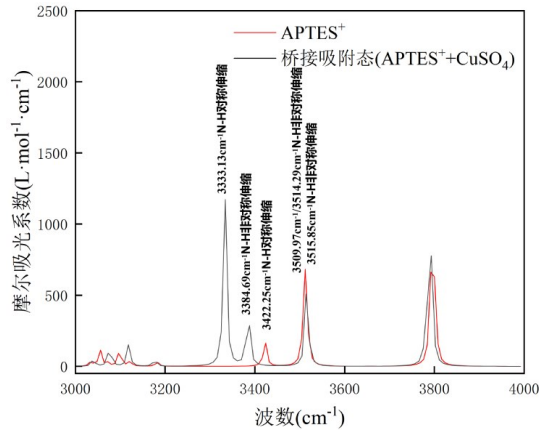
Fig. 4 Schematic diagram of the complexation mechanism of protonated APTES with  $Cu^{2+}$  and corresponding Gibbs free energy changes

### 2.3 基于红外光谱(IR)计算的三元桥接结构验证

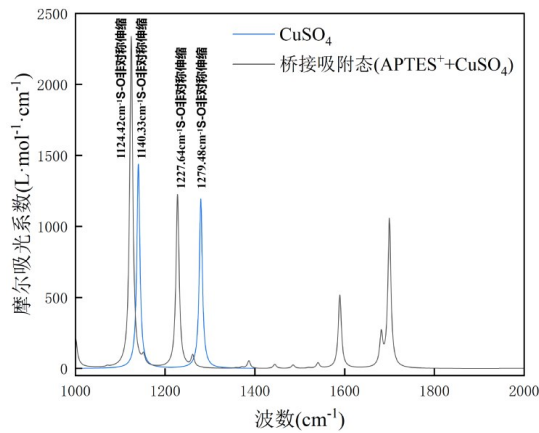
根据分子振动理论与群论, 孤立的  $-NH_3^+$  基团存在 3 个等价的 N-H 共价键, 其伸缩振动裂分为 3 个基础模式: 一个对称伸缩振动与两个能量简并的非对称伸缩振动。当体系引入  $SO_4^{2-}$  与  $Cu^{2+}$  形成三元桥接复合物后,  $-NH_3^+$  基团的局部对称性遭到破坏, 3 种振动模式发生显著但非同步的光谱分化。采用 Gaussian 计算软件分别对硫酸铜 ( $CuSO_4$ )、氨基质子化的 APTES (APTES<sup>+</sup>) 和桥接吸附态 (APTES<sup>+</sup> +  $CuSO_4$ ) 进行红外光谱 (IR) 计算, 进一步验证三元复合物的存在。光谱对比结果如图 5 所示。

图 5(a) 和图 5(b) 分别为 N-H 和 S-O 振动区域的谱图变化。原  $3422.25 \text{ cm}^{-1}$  的对称伸缩振动红移至  $3333.13 \text{ cm}^{-1}$ , 红移  $89.12 \text{ cm}^{-1}$ ; 而原  $3509.97 \text{ cm}^{-1}$  的非对称伸缩振动红移至  $3384.69 \text{ cm}^{-1}$ , 红移  $125.28 \text{ cm}^{-1}$ , 根据双原子谐振子近似原理, 特定共价键振动频率的大幅下降直接对应其键力常数的衰减。这种剧烈的红移现象证明了质子化氨基上的部分氢原子与极性硫酸根上的氧原子之间形成了强局域氢键; 与上述两个发生剧烈红移

的模式形成对比的是, 第 3 个非对称伸缩振动模式在吸附前后表现出较高的频率稳定性, 仅从  $3514.29 \text{ cm}^{-1}$  微幅偏移至  $3515.85 \text{ cm}^{-1}$ , 几乎未发生光谱位移。这是因为在物理空间约束下,  $SO_4^{2-}$  无法从对称的  $-NH_3^+$  顶端同时与 3 个氢原子发生等强相互作用, 体系无法达到最低势能状态, 进而形成不对称构型: 1~2 个 N-H 键指向硫酸根的氧原子形成强氢键网络 (对应振动峰红移), 剩余 N-H 则在空间上呈自由悬空状态 (对应振动峰无明显偏移)。  $SO_4^{2-}$  作为连接氨基与金属离子的核心桥梁, 其内部 S-O 振动模式也可反映配位环境的变化, 在孤立的  $CuSO_4$  参照体系中, S-O 非对称伸缩振动发生裂分, 表现在  $1140.33 \text{ cm}^{-1}$  和  $1279.48 \text{ cm}^{-1}$  的两个高强度特征峰, 裂分间距为  $139.15 \text{ cm}^{-1}$ 。然而, 当  $CuSO_4$  被吸附至质子化氨基表面并形成三元桥接复合物 APTES<sup>+</sup> -  $SO_4^{2-}$  -  $Cu^{2+}$  后, 两组振动峰均发生了明显的低频红移, 分别位移至  $1124.43 \text{ cm}^{-1}$  (红移  $15.90 \text{ cm}^{-1}$ ) 和  $1227.64 \text{ cm}^{-1}$  (红移  $51.84 \text{ cm}^{-1}$ ), 氨基强大的静电锚定与氢键相互作用进一步分散了硫酸根的电子云, 削弱了 S-O 键的力常数。这种红移证实了  $SO_4^{2-}$  的氧原子与  $-NH_3^+$



(a) N - H 伸缩振动区红外光谱对比



(b) S - O 伸缩振动区红外光谱对比

图 5 三元桥接复合物形成前后的红外光谱对比

Fig. 5 Comparison of infrared spectra before and after the formation of the ternary bridging complex

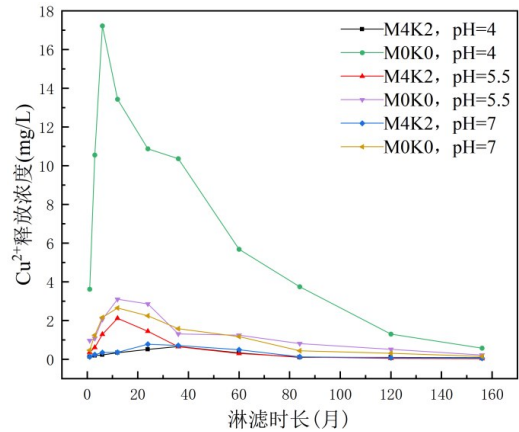
之间形成了氢键。

通过对 N - H 和 S - O 振动模式的分析,证明  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $-\text{NH}_3^+$  之间存在强烈的氢键锚定作用,更从三维空间的结合方向性上排除了单纯各向同性静电吸引的可能。这一结果为  $\text{SO}_4^{2-}$  作为阴离子桥梁连接质子化氨基和  $\text{Cu}^{2+}$  形成  $\text{APTES}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cu}^{2+}$  三元复合物提供了直接的光谱证据。

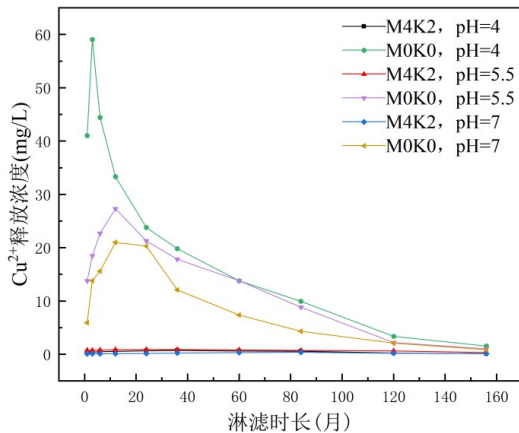
## 2.4 酸雨淋滤下 $\text{Cu}^{2+}$ 释放动力学行为

### 2.4.1 酸雨 pH 值对 $\text{Cu}^{2+}$ 释放浓度的影响

在长期酸雨动态淋滤条件下,未稳定化土(M0K0)和稳定化土(M4K2)的  $\text{Cu}^{2+}$  释放行为受淋滤液 pH 值影响显著, $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度随淋滤时长的变化规律如图 6 所示。未稳定化土和稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度均随淋滤时间呈先升后降的变化趋势,原因是随着淋滤过程推进,污染土中可交换态的  $\text{Cu}^{2+}$  不断淋出,可释放量逐渐减少。在中强度淋滤条件下,pH 值为 7、5.5 和 4 时,稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值分别为 0.78、2.12、0.66 mg/L,为未稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值(2.65、3.10、17.22 mg/L)的



(a) 中强度



(b) 高强度

图 6 不同酸雨 pH 值条件下重金属铜的释放浓度变化

Fig. 6 Variation of  $\text{Cu}^{2+}$  release concentration under different acid rain pH conditions

29.43%、68.39% 和 3.83%,如图 6(a) 所示。在高强度淋滤条件下,pH 值为 7、5.5、4 时,稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值为 0.38、0.90、0.74 mg/L,为未稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值(21.00、27.33、59.05 mg/L)的 1.81%、3.29% 和 1.25%,如图 6(b) 所示。在两种淋滤强度下,未稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度均随着 pH 值降低而增加,且 pH 值从 7 降至 5.5, $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值变化不大,pH 值从 5.5 降至 4,中强度淋滤和高强度淋滤条件下的  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值分别提高了 5.5 倍和 2.2 倍,pH 值越低  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度越大;而稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度均随着 pH 值降低先增大后减小,当淋滤液 pH 值从 5.5 降至 4 时,中强度淋滤和高强度淋滤  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度分别从 2.12 mg/L 降低至 0.66 mg/L 和从 0.90 mg/L 降低至 0.74 mg/L, $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度不升反降。这说明在酸性环境中 APTES 上的氨基发生质子化桥接  $\text{SO}_4^{2-}$ ,进而络合  $\text{Cu}^{2+}$  形成稳定的三元复合物,以此抑制  $\text{Cu}^{2+}$  在极端酸雨条件下的释放,结果与量子化学计算所得吉布斯自由能变(图 4)及 IR 计算结果(图 5)

一致,为氨基质子化桥接增益效应提供了强有力的宏观证据。

#### 2.4.2 淋滤强度对 $\text{Cu}^{2+}$ 释放浓度的影响

在长期酸雨动态淋滤条件下,未稳定化土(M0K0)的  $\text{Cu}^{2+}$  释放行为受酸雨淋滤强度影响显著,而稳定化土(M4K2)的  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度受酸雨淋滤强度影响相对较小,不同淋滤强度下  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度随淋滤时长的变化规律如图7所示。当pH值为7时,在中强度淋滤和高强度淋滤条件下,未稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值分别为 2.65、21.00 mg/L,峰值时间点均为第12个月;稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值分别为 0.78 mg/L 和 0.38 mg/L,峰值时间点在第24个月以后,如图7(a)所示。当pH值为5.5时,在中强度淋滤和高强度淋滤条件下,未稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值分别为 3.10 mg/L 和 27.33 mg/L,峰值时间点均为第12个月;稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值分别为 2.12、0.90 mg/L,峰值时间点在第12个月之后,如图7(b)所示。当pH值为4时,在中强度淋滤和高强度淋滤条件下,未稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值分别为 17.22、59.05 mg/L,峰值时间点在第6个月和第3个月;稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值分别为 0.66、0.74 mg/L,峰值时间点均为第24个月,如图7(c)所示。当pH值为7、5.5和4时,高强度淋滤下未稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值为中强度淋滤条件下的 7.92倍、8.82倍和 3.43倍,这表明淋滤强度增大会显著提高其  $\text{Cu}^{2+}$  的释放浓度,且随着酸性的增强,酸雨的溶蚀作用会进一步加剧冲刷作用;稳定化土在pH值为7和5.5时,高强度淋滤条件下的  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值均低于中强度淋滤,仅当pH值降低至4时,高强度淋滤的  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值(0.74 mg/L)略高于中强度淋滤(0.66 mg/L),稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度峰值出现的时间点较未稳定化土延后数月到数十个月;并且,整个淋滤过程中,即使是pH值为4的高强度淋滤,  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度最高仅为 0.74 mg/L,满足《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) III类水质限值<sup>[30]</sup>,证明 APTES-MgO 体系具有抵抗高强淋滤及强酸雨双重侵蚀的能力。

#### 2.4.3 $\text{Cu}^{2+}$ 累计释放量及 Elovich 模型

根据某时刻的释放浓度与相邻取样间隔内淋出液体积差,采用式(5)计算得到该时刻  $\text{Cu}^{2+}$  的累积释放量,其随淋滤时间的关系如图8(a)和图8(b)所示。两种淋滤强度下,未稳定化土和稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量均随淋滤时间延长先快速增长后逐渐趋于稳定,且未稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量显著高于稳定化土;未稳定化土的  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量随淋

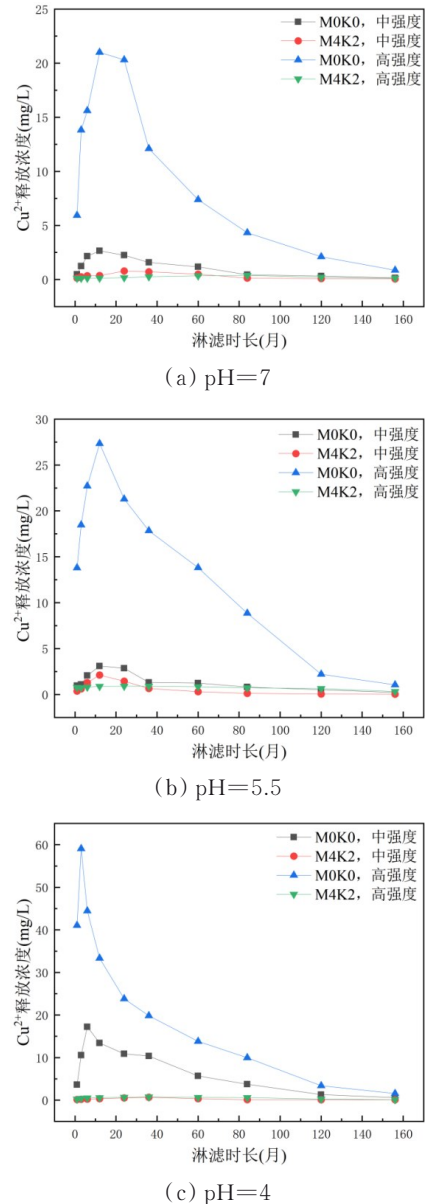


图7 不同淋滤强度下重金属  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度变化规律

Fig.7 Release behavior of  $\text{Cu}^{2+}$  under different leaching intensities

滤液pH值的降低逐渐增大,而稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量随淋滤液pH值的降低先增大后降低。在pH值为4的强酸中强度淋滤条件下,未稳定化土13年  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量达 9.552 mg,稳定化土仅为 0.461 mg,前者是后者的20倍(图8(a))。在高强度淋滤条件下,未稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量进一步升高至 23.874 mg,是稳定化土(0.876 mg)的27倍(图8(b))。不同淋滤强度及不同酸雨环境下,稳定化土的  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量均显著低于未稳定化土,表明 APTES-MgO 体系在强降雨与强酸双重胁迫下仍可保持优异的  $\text{Cu}^{2+}$  固稳能力。

$$M_t = \sum_{i=1}^{t-1} C_i \times V_i \quad (5)$$

式中:  $M_t$  为淋滤  $t$  时的累积释放量, mg;  $C_i$  为  $\text{Cu}^{2+}$  释

放浓度,mg/L; $V_i$ 为相邻取样时间间隔内淋出液的体积,L; $t$ 为淋滤时间,月。

为进一步明确  $\text{Cu}^{2+}$  释放动力学特征,采用 Elovich 方程(式(6))对累积释放量进行拟合分析,拟合曲线如图 8(c)和图 8(d)所示,模型参数及决定系数如表 6 所示。

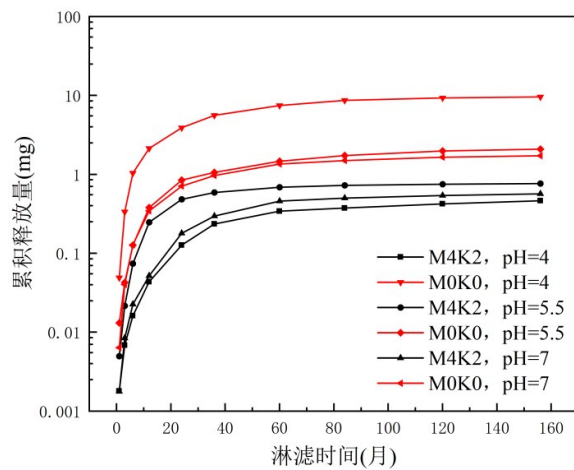
$$M_t = a + b \times \ln(t) \quad (6)$$

式中: $t$ 为淋滤时间,月; $a$ 为经验调整系数, $b$ 为  $\text{Cu}^{2+}$  释放速率常数,表征  $\text{Cu}^{2+}$  从土中解吸释放至液相中的能力, $b$  越小代表固化稳定化效果越优异, $b$  越大则释放风险越高。

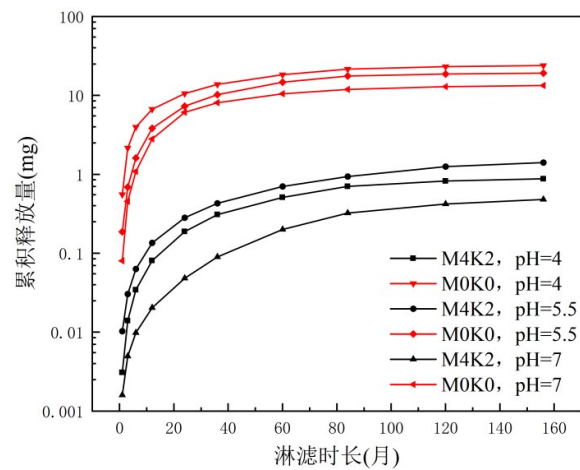
表 6  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量 Elovich 方程拟合参数

Table 6 Fitting parameters of Elovich equation for cumulative  $\text{Cu}^{2+}$  release

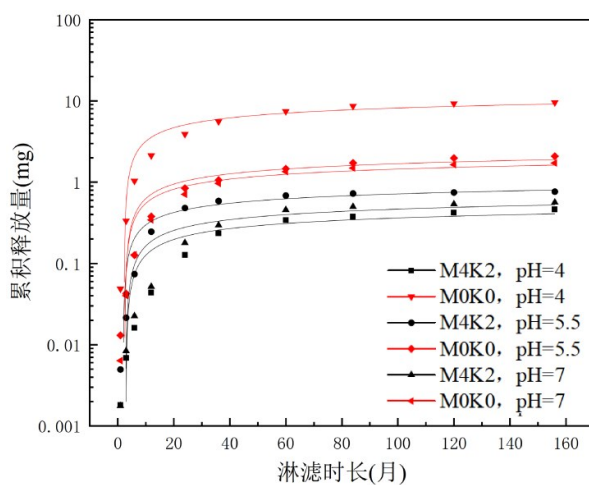
工况	中强度淋滤			高强度淋滤		
	$a$	$b$	$R^2$	$a$	$b$	$R^2$
M4K2,pH=4	-0.110 9	0.102 8	0.867 4	-0.217 4	0.187 2	0.821 2
M4K2,pH=5.5	-0.123 5	0.182 5	0.940 1	-0.322 4	0.277 7	0.796 8
M4K2,pH=7	-0.139 2	0.131 4	0.870 3	-0.124 5	0.093 2	0.716 4
M0K0,pH=4	-1.841 1	2.173 9	0.924 6	-3.300 9	5.158 4	0.939 2
M0K0,pH=5.5	-0.435 9	0.461 0	0.909 9	-3.924 8	4.316 2	0.905 9
M0K0,pH=7	-0.353 8	0.390 9	0.919 1	-2.601 9	3.053 1	0.927 1



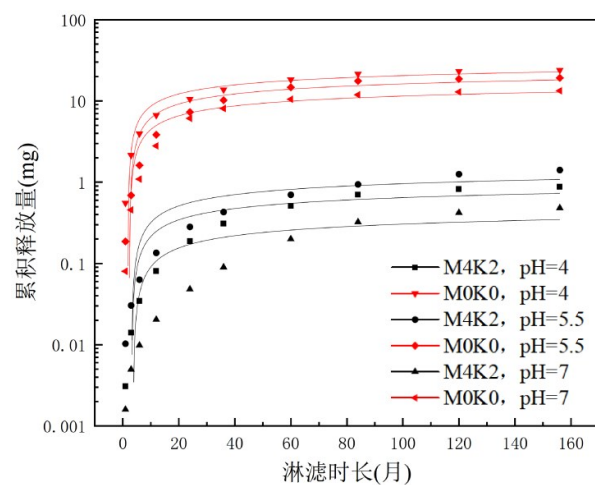
(a) 中强度,累积释放量



(b) 高强度,累积释放量



(c) 中强度,Elovich拟合



(d) 高强度,Elovich拟合

图 8 酸雨淋滤下  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量及 Elovich 模型拟合曲线

Fig. 8 Cumulative  $\text{Cu}^{2+}$  release and Elovich model fitting curves under acid rain leaching

拟合结果显示,Elovich 模型对  $\text{Cu}^{2+}$  释放行为的拟合度较好( $R^2$ 均大于 0.71),未稳定化土  $\text{Cu}^{2+}$  释放速率常数随着 pH 值的降低逐渐增大,在 pH 值为

4、高强度淋滤条件下其值高达 5.158 4,这表明强酸环境会显著加剧未稳定化土中  $\text{Cu}^{2+}$  的释放;而稳定化土的释放速率常数随着 pH 值的降低先增大后减

小,与累积释放量“强酸反降”的规律完全一致。即使在 pH 值为 4 的强酸环境下,稳定化土释放速率常数仍维持在极低水平:中强度淋滤下为 0.102 8,高强度淋滤下仅为 0.187 2,且均低于其在 pH 值为 5.5 条件下的对应值(中强度淋滤:0.182 5;高强度淋滤:0.277 7)。上述动力学规律表明,Elovich 模型能较好地描述  $\text{Cu}^{2+}$  的释放行为,释放速率常数可作为评价该固化体系在酸雨环境下长期稳定性的关键特征指标,从动力学角度印证了 APTES 在酸性环境下通过质子化-桥接-络合三重驱动机制(图 4)产生的  $\text{Cu}^{2+}$  固稳增益效应。

### 3 结论与展望

基于“理论先导-量子化学计算预测-室内模拟试验验证-动力学模型分析”的研究思路,系统研究了 APTES 协同 MgO 碳化方法对铜污染土在酸雨淋滤条件下的分子固稳机制与长期阻滞性能,主要结论如下:

1) 揭示了 APTES 在酸性环境下的“氨基质子化-桥接阴离子-络合阳离子”的分子作用机制;热力学分析证实,该条件下 APTES 对  $\text{Cu}^{2+}$  的固定能力显著增强( $\Delta G = -212.66 \text{ kJ/mol}$ ),为有机-无机复合技术固稳铜污染土提供了坚实的理论基础和量子化学计算新方法。

2) 红外光谱(IR)计算证实 APTES 中  $-\text{NH}_3^+$  的 N-H 对称伸缩振动和非对称伸缩振动分别红移了  $89.12 \text{ cm}^{-1}$  和  $125.28 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  的 S-O 非对称伸缩振动峰发生裂分并红移了  $15.90 \text{ cm}^{-1}$  和  $51.84 \text{ cm}^{-1}$ ,明确了质子化氨基与  $\text{SO}_4^{2-}$  之间形成氢键锚定作用,揭示了酸性环境下 APTES 的“氨基质子化-桥接阴离子-络合阳离子”机制。

3) 酸雨长期淋滤下,当淋滤液 pH 值从 5.5 降至 4 时,APTES 与 MgO 碳化协同稳定铜污染土,其  $\text{Cu}^{2+}$  累积释放量呈“不升反降”特征,仅为未稳定化土的  $1/20 \sim 1/27$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  释放浓度最高仅为  $0.74 \text{ mg/L}$ ,宏观试验结果进一步验证了“氨基质子化-桥接阴离子-络合阳离子”的分子机制及该方法抵抗酸雨侵蚀的可靠性,突破了酸性环境下固化污染土的长期稳定性瓶颈。

4) 后续可开展不同土性、不同重金属离子及浓度下的长期稳定性试验及现场工程试验,进一步验证 APTES“氨基质子化-桥接阴离子-络合阳离子”机制及该方法的普适性。

#### 参考文献

[1] Li M, Cai G J, Wang Q, et al. The state of the art of

carbonation technology in geotechnical engineering: a comprehensive review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 171: 112986.

[2] Wang D X, Duan Z Y, Xiao J, et al. Strength and microstructural development of reactive MgO-blast furnace slag solidified sludge subjected to  $\text{CO}_2$  carbonation[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2025, 37(6): 04025140.

[3] Ban R L, Kang B, Zha F S, et al. Mechanical properties and microstructural behavior of reactive MgO carbonated Pb-contaminated red clay[J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2025, 17(8): 5066-5078.

[4] 蔡光华,刘松玉,曹菁菁. 活性氧化镁碳化加固粉土微观机理研究[J]. *土木工程学报*, 2017, 50(5): 105-113, 128.

Cai G H, Liu S Y, Cao J J. Research on micro-mechanism of carbonated reactive MgO-stabilized silt[J]. *China Civil Engineering Journal*, 2017, 50(5): 105-113, 128. (in Chinese)

[5] Ban R L, Zha F S, Kang B, et al. Mechanisms of enhancing MgO for stabilization/solidification of Pb-contaminated red clay through  $\text{CO}_2$  sequestration[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 366: 121810.

[6] 何稼,屈思源,杭磊,等. 生物酶辅助氧化镁碳化过程砂土加固试验研究[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2024, 46(5): 101-108.

He J, Qu S Y, Hang L, et al. Experimental study on enzyme enhanced magnesia carbonation process for soil stabilization[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2024, 46(5): 101-108. (in Chinese)

[7] Xu Z L, Xu D M, Li H X, et al. The longevity evaluation of multi-metal stabilization by MgO in Pb/Zn smelter-contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(19): 28153-28165.

[8] Li M D, Wang Z C, Zhu L P, et al. Research advances on microplastics contamination in terrestrial geoenvironment: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 935: 173259.

[9] Li M D, Wang Y C, Ni J J, et al. Remediation of heavy metal-contaminated soil using soybean urease-induced carbonate precipitation[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2025, 34(7): 1973-1990.

[10] 谢海建. 成层介质污染物的运移机理及衬垫系统防污性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.

Xie H J. A study on contaminant transport in layered media and the performance of landfill liner systems[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008. (in Chinese)

[11] 薄煜琳,于博伟,杜延军,等. 淋滤条件下 GGBS-MgO 固化铅污染黏土强度与溶出特性研究[J]. *岩土力学*, 2015, 36(10): 2877-2891, 2906.

- Bo Y L, Yu B W, Du Y J, et al. Strength and leachability of lead contaminated clay stabilized by GGBS-MgO[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2015, 36(10): 2877-2891, 2906. (in Chinese)
- [12] 李媛媛, 全先灏, 贾世波. 酸雨侵蚀作用下工业废渣固化铅污染土的工程特性研究[J]. *工业建筑*, 2019, 49(3): 122-125, 140.
- Li Y Y, Quan X H, Jia S B. Effect of acid-rain erosion on engineering properties of lead contaminated soil stabilized/solidified by industrial waste slag[J]. *Industrial Construction*, 2019, 49(3): 122-125, 140. (in Chinese)
- [13] 宋宇, 丁松, 陈凯斌, 等. 碳化作用下活性氧化镁固化锌污染土的溶出特性研究[J]. *岩土力学*, 2025, 46(增刊 1): 92-105, 120.
- Song Y, Ding S, Chen K B, et al. Dissolution characterization of zinc-contaminated soils cured by activated magnesium oxide based on carbonation[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2025, 46(Sup 1): 92-105, 120. (in Chinese)
- [14] Suzuki T, Nakamura A, Niinae M, et al. Lead immobilization in artificially contaminated kaolinite using magnesium oxide-based materials: immobilization mechanisms and long-term evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232: 380-387.
- [15] Li S S, Liu H, Shen Z T. Long-term effectiveness of different amendments on Pb/Cd co-contaminated soil under accelerated ageing[J/OL]. *Journal of Environmental Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2026.01.024>.
- [16] Yan F R, Liu Y X, Wang H L, et al. Amino-terminated SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite aerogels from fly ash for improved removal of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions in wastewater: one-pot synthesis, excellent adsorption capacity and mechanism [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(9): 23655-23667.
- [17] Medha I, Chandra S, Vanapalli K R, et al. (3-Aminopropyl) triethoxysilane and iron rice straw biochar composites for the sorption of Cr(VI) and Zn(II) using the extract of heavy metals contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 144764.
- [18] Yu J J, Bondarieva A, Pylypenko I, et al. Amino-functionalized dendritic mesoporous silica nanoparticles for removal of copper from aqueous solutions[J]. *Journal of Ecological Engineering*, 2025, 26(6): 365-377.
- [19] Ling C, Liu F Q, Pei Z G, et al. Citric acid enhanced copper removal by a novel multi-amines decorated resin [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 9944.
- [20] 雷燕, 陈刚才, 杨其文, 等. 氨基酸修饰的高交联吸附树脂对 Cu(II) 和磺胺嘧啶的吸附机制研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(12): 4695-4702.
- Lei Y, Chen G C, Yang Q W, et al. The coremoval properties and mechanisms of Cu(II) and sulfadiazine onto a hyper-cross-linked polymeric adsorbent modified by amino acid[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(12): 4695-4702. (in Chinese)
- [21] Oukhrib R, Farsad S, Benafqir M, et al. Theoretical study of Cu(II) and Pb(II) adsorption on amine functionalized porous carbon[J]. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 2025, 73: 39-60.
- [22] Jia D M, Li Y J, Cai H M, et al. MIL-101(Fe) metal-organic framework nanoparticles functionalized with amino groups for Cr(VI) capture [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(8): 6820-6830.
- [23] 金勋. MgO 碳化稳定化-固化重金属铜污染土机理及力学特性[D]. 无锡: 江南大学, 2024.
- Jin X. Mechanism and mechanical properties of MgO-carbonized stabilization-solidification of heavy metal copper contaminated soil[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2024. (in Chinese)
- [24] HJ/T 299—2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法[S]. HJ/T 299—2007 Solid waste-Extraction procedure for leaching toxicity-Sulphuric acid & nitric acid method [S].
- [25] Millot Y, Hervier A, Ayari J, et al. Revisiting alkoxysilane assembly on silica surfaces: grafting versus homocondensation in solution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(12): 6671-6681.
- [26] Kłonkowski A M, Grobelna B, Widernik T, et al. The coordination state of copper(II) complexes anchored and grafted onto the surface of organically modified silicates [J]. *Langmuir*, 1999, 15(18): 5814-5819.
- [27] 王洁, 李春华, 叶春, 等. 模拟降雨对面源污染影响的参数率定研究[J]. *环境工程技术学报*, 2024, 14(6): 1686-1694.
- Wang J, Li C H, Ye C, et al. Parameter calibration for the effect of simulated rainfall on the non-point source pollution[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2024, 14(6): 1686-1694. (in Chinese)
- [28] Kamon M, Ying C Y, Katsumi T. Effect of acid rain on lime and cement stabilized soils[J]. *Soils and Foundations*, 1996, 36(4): 91-99.
- [29] 无锡市生态环境局. 2023年度无锡市生态环境状况公报[R]. 2024-06-05.
- Wuxi Municipal Bureau of Ecology and Environment. 2023 Annual bulletin of ecological environment status in Wuxi[R]. 2024-06-05. (in Chinese)
- [30] GB/T 14848—2017 地下水质量标准[S]. GB/T 14848—2017 Standard for groundwater quality[S].