

刘 娜, 薛中俊, 叶文玲, 等. 不同钝化材料对铜污染土壤修复的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2694–2700.

LIU Na, XUE Zhong-jun, YE Wen-ling, et al. Effects of different passivation materials on the remediation of copper-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(12): 2694–2700.

不同钝化材料对铜污染土壤修复的影响

刘 娜, 薛中俊, 叶文玲, 胡宏祥*, 徐 年, 符小菲

(农田生态保育与污染防控安徽省重点实验室, 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘 要:为比较不同钝化材料对铜(Cu)污染土壤原位钝化修复的影响,采用田间试验方法,研究了钙基(磷灰石、石灰)、有机(生物腐植酸菌剂、生物有机肥)和硅基(新型多孔陶瓷纳米材料)等钝化材料对Cu污染土壤理化性质、土壤有效Cu含量、油菜生长及其不同部位吸收Cu的影响。结果表明,与常规施肥对照相比,钙基材料和硅基材料显著提高了土壤pH,有机材料较其他两种材料整体提高土壤养分(速效磷除外)效果明显;不同钝化材料均显著降低土壤有效Cu含量(比对照降低28.65%~36.66%),有效抑制油菜籽粒对Cu的吸收(33.84%~46.03%),其中钙基材料处理下二者降低幅度最大,分别为36.66%和46.03%;两种钙基材料处理较对照的油菜增产7.43%,有机材料和硅基材料表现减产。根据试验结果,钙基材料(尤其是石灰)通过显著提高土壤pH,降低酸性土壤Cu生物有效性,可能在安全生产的基础上有效提高油菜籽产量。

关键词:土壤铜;钝化材料;油菜(*Brassica napus* L.);钝化修复

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)12-2694-07 doi:10.11654/jaes.2018-0084

Effects of different passivation materials on the remediation of copper-contaminated soil

LIU Na, XUE Zhong-jun, YE Wen-ling, HU Hong-xiang*, XU Nian, FU Xiao-fei

(Anhui Province Key Laboratory of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention, School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: In order to compare the effects of different passivation materials on the remediation of copper-contaminated soil, a field experiment was conducted to investigate the effects of calcium-based passivation materials (apatite, lime), organic passivation materials (biological humic acid agent, bioorganic fertilizer), and silicon-based passivation material (new porous ceramic nanomaterial) on the physico-chemical properties of copper-contaminated soil, the available copper concentration of copper-contaminated soil, rape growth, and copper uptake by rape. The results showed that the soil pH significantly increased with the application of calcium-based and silicon-based passivation materials compared with conventional fertilization (the control). Organic materials were more effective than the other two materials in increasing the soil nutrient contents (except for soil available phosphorus). In addition, soil available copper content significantly decreased with the application of different passivation materials (28.65%~36.66% lower than the control), and copper accumulation in rape seeds was effectively inhibited (33.84%~46.03% lower than the control). With the application of calcium-based material, available copper content and copper accumulation showed the largest reductions of 36.66% and 46.03%, respectively. With the application of calcium-based materials, the rape yield increased by 7.43% compared to that of the control, but the rape yield decreased with the application of organic materials and silicon-based material. These results indicate that application of calcium-based materials (especially lime) may improve rape yield by significantly increasing soil pH and reducing copper bioavailability in acid soil.

Keywords: soil copper; passivation material; rape (*Brassica napus* L.); immobilization

收稿日期:2018-01-15 录用日期:2018-04-23

作者简介:刘 娜(1994—),女,安徽池州人,硕士研究生,从事重金属污染土壤修复研究。E-mail:liuna199402@sina.com

*通信作者:胡宏祥 E-mail:hongxianghu@163.com

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0801105)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2016YFD0801105)

我国土壤Cu点位超标率为2.1%^[1],Cu污染土壤所引发的一系列环境污染、农产品产量和质量下降问题日益凸显。土壤Cu通过动植物进入食物链,在人体内富集,对粮食安全和人体健康已构成威胁^[2-3]。重金属原位钝化技术是修复重金属污染土壤较为实用的方法^[4]。目前国内外常用钝化材料(如钙基、硅基、碳基、有机和复合等材料)用于镉、汞、砷、铅等^[5-7]重金属污染土壤的修复较多,而关于不同钝化材料对Cu污染土壤钝化修复的影响少见报道。Bade等^[8]研究表明,石灰对土壤Cu固定具有显著影响。Cui等^[9]通过5年田间试验研究了磷灰石、石灰等物质对Cu可浸出性、有效性和生物可利用性的影响,结果表明,磷灰石处理后,土壤有效Cu降低最显著。可见,不同试验条件下钙基材料的钝化效果存在差异。Jones等^[10]研究认为生物炭和堆肥配施显著降低Cu移动能力。而Cuske等^[11]研究发现碱性污泥施用后,Cu生物毒性显著增加,不适合用于Cu污染土壤修复。上述研究表明,不同有机材料对土壤Cu的环境行为具有活化和固定双重影响。另外,陈杰等^[12]研究表明硅酸钠对土壤Cu具有较好的钝化能力。综上,前人研究主要集中在室内模拟或盆栽条件下探讨不同钝化材料对土壤Cu钝化修复的影响,而田间试验条件下不同钝化材料对Cu污染土壤钝化修复的影响尚少见报道。田间自然条件下土壤环境易受干扰且污染源可能无法完全截断,因此田间试验更能真实地反映实际农业生产状况和修复效果。本研究以安徽某矿区Cu污染农田土壤为研究对象,选用钙基、有机和硅基三类钝化材料进行油菜田间试验,通过分析不同钝化材料对土壤理化性质、土壤有效Cu含量、油菜生长及油菜地上部不同部位吸收Cu的影响,综合评估几种钝化材料的修复效果,以期对Cu污染土壤的钝化修复提供一定数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试验区概况

试验区位于安徽某矿区Cu污染农田(30°56′39″N,117°59′16″E),污染主要来源于长期使用受上游凤凰山矿和新桥矿污染的新桥河水灌溉污染,以及

受河岸另一侧硫铁矿废矿堆地下渗透污染。气候为北亚热带湿润季风气候,种植模式主要为水稻-油菜轮作。供试土壤为水稻土,土壤养分达二级以上,土壤全Cu含量超过国家土壤环境二级标准近4倍,受Cu中度污染,其基本理化性质见表1。

1.2 供试材料

1.2.1 供试钝化材料

供试钝化材料主要有:(1)钙基材料1(CA1):超细羟基磷灰石,化学组成为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,球状晶型,Ca/P为1.67,粒径为80 μm ,纯度为96%。(2)钙基材料2(CA2):生石灰,氧化钙为主要成分,纯度为95%,吸水散热,与水反应生成氢氧化钙,具有碱性。(3)有机材料1(OM1):“天佳”牌农用生物腐植酸菌剂,功能菌 $\geq 2 \times 10^8$ 个 $\cdot\text{g}^{-1}$,有机质含量高达60%,水溶性腐植酸 $\geq 20\%$ 。(4)有机材料2(OM2):由鸡粪和麦麸等物质复合而成的生物有机肥,N、 P_2O_5 、 K_2O 的比例为2:1:1,有效活菌数 $\geq 0.2 \times 10^8$ 个 $\cdot\text{g}^{-1}$,有机质含量 $\geq 20\%$,有效菌种为枯草芽孢杆菌、胶冻样类芽孢杆菌。(5)硅基材料(SI):新型多孔陶瓷纳米材料,主要成分是 SiO_2 和硅酸盐,比表面积 $\geq 80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,显气孔率 $\geq 30\%$,孔径分布服从正态分布且标准差 ≤ 10 ,破碎率 $\leq 30\%$ 。有机和无机单分子在多孔陶瓷表面接枝,由不同有机功能单分子层以共价键结合在多孔陶瓷孔表面实现对其改性。供试钝化材料产地及其基本性质见表2。

表2 供试钝化材料基本性质

Table 2 Basic properties of the tested passivation materials

钝化材料	产地	pH(H ₂ O)	全Cu/mg·kg ⁻¹
CA1	南京埃普瑞纳米材料有限公司	8.27	2.58
CA2	浙江古纤道绿色纤维有限公司	12.89	—
OM1	福建省诏安县绿洲生化有限公司	8.17	9.72
OM2	北京世纪阿姆斯生物技术有限公司	8.17	5.80
SI	格丰科技材料有限公司	10.74	17.57

注:“—”表示未检出。CA1:钙基材料1;CA2:钙基材料2;OM1:有机材料1;OM2:有机材料2;SI:硅基材料。

Note: “—” indicate can not be detected. CA1: Calcium-based material 1; CA2: Calcium-based material 2; OM1: Organic material 1; OM2: Organic material 2; SI: Silicon-based material.

表1 供试土壤基本理化性质

Table 1 The physico-chemical properties of the tested soil

	pH(H ₂ O)	有机质/g·kg ⁻¹	碱解氮/mg·kg ⁻¹	速效磷/mg·kg ⁻¹	速效钾/mg·kg ⁻¹	全Cu/mg·kg ⁻¹	有效Cu/mg·kg ⁻¹
供试土壤	5.04	23.90	112.00	50.12	219.36	236.06	100.50

1.2.2 供试作物

供试作物为油菜(*Brassica napus* L.),选用品种为沔油 737,具有适应性广、抗性好等特点,在长江中下游地区多有分布,购自安徽省合肥丰乐种业有限公司。

1.2.3 供试肥料

供试肥料为复合肥(N、P₂O₅、K₂O 的质量分数各为 15%,总养分 45%),购自安徽省铜陵红星化工厂。尿素(总氮≥46.4%),购自安徽省铜陵六国化工厂。

1.3 试验设计

按照实验目的,以钙基材料、有机材料和硅基材料为 Cu 污染土壤的钝化材料进行油菜田间试验。试验设常规施肥对照(CK)和钝化材料处理共计 6 个处理,具体试验处理中钝化材料施用量见表 3。每个处理 3 次重复,共 18 个小区,小区为随机排列,各小区面积为 30 m²(5 m×6 m)。基肥复合肥的施用量 300 kg·hm⁻²,追肥尿素的施用量 150 kg·hm⁻²,二者均按照当地高产栽培技术施肥量施肥。各小区播种、施肥、除草等田间管理方式一致。

表 3 各处理中钝化材料施用量(t·hm⁻²)

Table 3 Application rates of passivation material in different treatments(t·hm⁻²)

处理	CK	CA1	CA2	OM1	OM2	SI
钝化材料用量	0	3.33	5.00	10.00	33.33	6.67

2016 年 11 月 20 日,各小区人工均匀撒施各钝化材料,均匀度为 75%~95%,并用锄具翻至表土(0~20 cm)以下,翻耕两遍充分混匀。土壤含水量保持在 14%~18%,平衡 7 d 后,播撒油菜种。油菜播种量 4.50 kg·hm⁻²,播后用细土盖籽。出苗后于 1~3 叶期间苗,间苗去弱留壮,去杂留纯,4~5 叶期定苗,定苗密度 22.5 万株·hm⁻²。2017 年 5 月 20 日,各小区沿对角线三点取样,每点随机选取 5 株油菜先测株高,后采集油菜地上部分和对应的根际土样。将样品带回实验室,各样点于备用 5 株油菜中选取具有代表性的 1 株油菜用于分析。土壤样品除去石块与植物根系,在自然条件下风干后,分别过 1 mm 和 0.149 mm 筛后用于土壤重金属有效态含量和基本理化性质测定。油菜样品分茎、莢皮、籽粒分开处理,洗净,105 ℃杀青后 70 ℃烘至恒重,磨碎后过 0.149 mm 筛用于重金属 Cu 测定。

1.4 测定指标与方法

土壤有效 Cu 采用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 浸提^[13],油菜样

品用硝酸-高氯酸消解(GB 5009.13—2017),之后二者均采用原子吸收分光光度计(ZEEnit-700P,德国耶拿)测定 Cu 含量。样品分析过程中采用国家标准样品(GSS-5、GSB-26)进行质量控制并做空白试验。土壤理化性质测定采用常规方法^[13]。

1.5 数据处理

试验数据用 Excel 2010 进行处理和图表绘制,用 SPSS 22.0 进行统计分析,差异显著性检验采用 Duncan 法。

2 结果与分析

2.1 不同钝化材料对土壤理化性质的影响

由表 4 可知,几种钝化材料对土壤 pH 的影响存在差异。与对照(CK)相比,CA1、CA2 和 SI 均显著提高土壤 pH($P<0.05$),分别提高 0.53、0.99 和 0.39。其中 CA2 处理下土壤 pH 提升效果最为显著。而 OM1 对土壤 pH 影响相对较小,OM2 较 CK 降低了 0.06;相比对照,不同钝化材料处理均不同程度提高了土壤有机质含量。其中,OM1 显著提高土壤有机质含量($P<0.05$),达 26.77 g·kg⁻¹,较对照提高 21.79%。其次是 CA1、SI 和 OM2,分别提高 14.65%、14.47% 和 8.14%;施用不同钝化材料对土壤全氮含量无显著影响,各处理间全氮含量无显著差异。

不同钝化材料对土壤速效养分的影响见图 1。不同钝化材料处理均显著提高土壤碱解氮含量;土壤速效磷含量相比对照也表现升高趋势(除 SI 处理外)。几种钝化材料提高土壤碱解氮的能力总体表现为 OM>SI>CA。与对照比较,OM2、OM1 和 SI 均显著提高土壤碱解氮含量($P<0.05$),分别提高 16.14%、12.15% 和 11.27%。CA1 处理土壤速效磷含量较对照

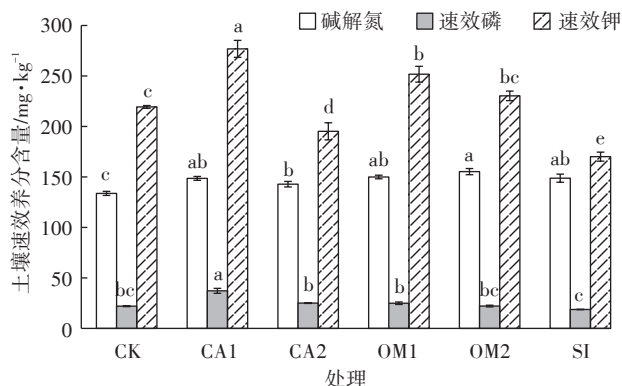
表 4 钝化材料对土壤 pH、有机质和全氮的影响

Table 4 Effects of passivation materials on soil pH, organic matter and total nitrogen content

处理	pH(H ₂ O)	有机质/g·kg ⁻¹	全氮/g·kg ⁻¹
CK	5.28±0c	21.98±0.02b	2.17±0a
CA1	5.81±0.06b	25.20±0.74ab	2.06±0.06a
CA2	6.27±0.05a	22.67±0.84b	1.94±0.03a
OM1	5.28±0.03c	26.77±1.44a	1.96±0.12a
OM2	5.22±0.02c	23.77±0.54ab	2.05±0.09a
SI	5.67±0.09b	25.16±1.16ab	2.00±0.11a

注:平均值±标准误。表中不同字母表示各处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: Mean±standard error. The different letters in table indicate significant differences among treatments ($P<0.05$). The same below.



同一指标中字母不同表示各处理间差异显著($P<0.05$)。下同
The different letters within an index indicate significant differences among treatments($P<0.05$).The same below

图1 钝化材料对土壤速效养分的影响

Figure 1 Effects of passivation materials on soil available nutrient contents

显著提高($P<0.05$),达 $37.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。就土壤速效钾而言,仅CA1、OM1和OM2处理下表现升高趋势,其他处理均较对照偏低。可见,CA和SI对土壤pH影响显著,OM明显提高土壤养分含量。

2.2 不同钝化材料对土壤-油菜系统中Cu含量的影响

由图2可知,施用钝化材料显著降低土壤有效Cu含量($P<0.05$),不同钝化材料处理间土壤有效Cu含量无显著差异。CA2处理较对照降低幅度最大,为 $70.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降低了36.66%,其次是SI、CA1、OM2和OM1,其降低幅度分别为34.92%、34.39%、32.61%和28.65%。

不同钝化材料对油菜茎、荚皮和籽粒中Cu吸收量的影响如图3所示。油菜地上部各器官中Cu富集规律为:荚皮>籽粒>茎。与对照比较,不同钝化材料均显著抑制油菜籽粒对Cu吸收($P<0.05$),而对油菜

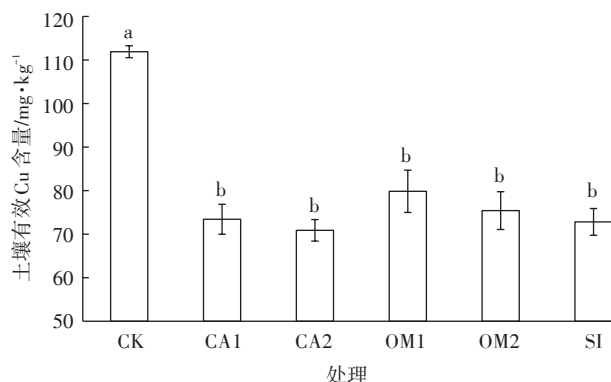


图2 钝化材料对土壤有效Cu含量的影响

Figure 2 Effects of passivation materials on soil available Cu content

茎和荚皮吸收Cu影响却并未表现出抑制作用。常规施肥对照下,油菜籽粒Cu含量超过国家食品安全限值,而各钝化材料处理下(OM2处理除外)油菜籽粒Cu含量均低于 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。其中,CA1和CA2处理下籽粒中Cu含量下降到 $8.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,较对照降低46.03%,为降低幅度最大的处理,其次是OM1和SI,其降低幅度分别为45.11%和42.69%。

2.3 不同钝化材料对油菜生长的影响

由表5可知,不同钝化材料(OM2除外)对油菜株高均表现不同程度促进作用。CA1显著增加油菜株高,比对照增加18.93%。油菜地上部干重在钝化材料处理(除OM2外)后均表现增加。油菜产量在各处理下无显著性差异,仅CA1和CA2处理较对照表现增产,增加7.43%;OM2与对照油菜产量持平,OM1和SI均表现减产。由此可见,CA较OM和SI对油菜生长促进效果更优,符合实际生产需要。

2.4 不同钝化材料对土壤pH、有效Cu与油菜吸收Cu及株高的相关分析

由表6可见,油菜籽Cu与土壤pH呈极显著负相关($P<0.01$),与土壤有效Cu呈极显著正相关($P<0.01$),表明土壤pH和有效Cu均对油菜籽吸收Cu影

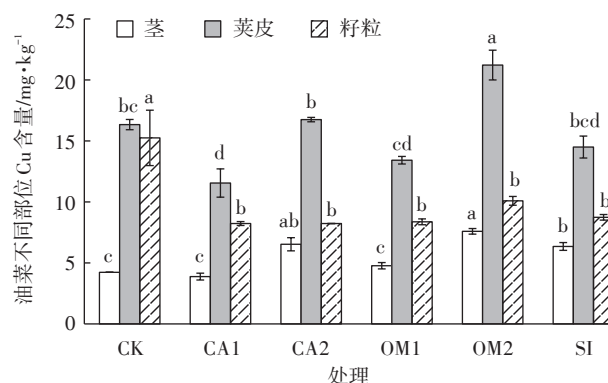


图3 钝化材料对油菜不同部位Cu含量的影响

Figure 3 Effects of passivation materials on copper content of various rape organs

表5 钝化材料对油菜生长的影响

Table 5 Effects of passivation materials on the growth of rape

处理	株高/cm	地上部干重/g·株 ⁻¹	产量/kg·hm ⁻²
CK	149.67±2.60b	70.29±8.83ab	583.33±0.00a
CA1	178.00±11.02a	79.34±1.36ab	626.67±0.63a
CA2	162.33±3.71ab	72.43±11.54ab	626.67±0.13a
OM1	160.67±5.46ab	93.11±19.61ab	416.67±0.25a
OM2	149.17±6.38b	63.93±3.33b	583.33±0.25a
SI	162.00±6.34ab	104.12±6.44a	543.33±0.38a

表 6 土壤 pH、土壤有效 Cu 与株高及油菜 Cu 含量间相关分析

Table 6 Correlations between the soil pH, soil available Cu content, rape height and Cu content of rape

	pH	土壤有效 Cu	油菜茎 Cu	油菜荚 Cu	油菜籽 Cu	株高
pH	1					
土壤有效 Cu	-0.266	1				
油菜茎 Cu	-0.019	0.216	1			
油菜荚 Cu	-0.320*	0.228	0.678**	1		
油菜籽 Cu	-0.478**	0.779**	0.037	0.368*	1	
株高	0.419*	-0.361	-0.421*	-0.546**	-0.474*	1

注: $n=18$, *和**分别表示在 0.05 和 0.01 水平上显著相关。

Note: $n=18$, * and ** indicate significant correlation at the 0.05 and 0.01 levels, respectively.

响显著。比较二者相关系数可知,土壤有效 Cu 更能准确反映油菜籽吸收 Cu 情况。另外,油菜株高除与土壤有效 Cu 未达到显著水平外,其与土壤 pH 呈显著正相关($P<0.05$),与油菜地上部各部位 Cu 含量相关性均达显著($P<0.05$),表明株高作为油菜生长指标可辅助用于在日常生产中简单判断油菜地上部受 Cu 胁迫情况。

3 讨论

不同钝化材料对土壤 pH 影响差异显著,其大小顺序为钙基材料>硅基材料>有机材料。CA2 处理下土壤 pH 提升效果显著,这可能是 CA2 本身为石灰性物质。CA1 主要通过水解作用产生大量 OH⁻从而降低土壤酸度^[14]。SI 本身呈强碱性,中和土壤酸度且 SiO₃²⁻水解产生 OH⁻而较对照显著提高 pH。OM1 对土壤 pH 影响不显著,可能与其本身呈弱碱性有关,这与任露陆等^[15]研究结果一致。OM2 处理下土壤 pH 较对照降低,与张永春等^[16]研究一致。土壤 pH 对土壤肥力、重金属移动和生物有效性的作用已被报道^[17-18]。虽然相关分析土壤有效 Cu 与 pH 未表现显著负相关,但本研究中土壤 pH 与株高呈显著正相关,与油菜荚皮和籽粒 Cu 分别呈显著和极显著负相关,说明土壤 pH 提高有利于油菜株高增加,对油菜荚皮和籽粒吸收 Cu 表现抑制作用。

重金属有效态可反映重金属移动性、毒性和生物有效性,其受土壤重金属总量、有机质含量等多种因素影响^[19]。钝化修复的出发点即降低土壤有效态重金属含量,实现重金属固定。本研究中几种钝化材料固定土壤 Cu 能力大小顺序依次为:钙基材料>硅基材料>有机材料。CA2 处理下土壤有效 Cu 含量降低幅度最大,可能与该处理下土壤 pH 值显著提高有关。另外,其与 Cu²⁺生成碳酸盐、氧化物和氢氧化物沉淀

也是其固定机制^[20],这与 Khan 等^[21]的研究一致。相比 CA2, CA1 处理有效固定 Cu 可能存在原因有:一方面土壤 Cu²⁺可在其表面特定位点上快速络合^[22];另一方面 Cu²⁺与 CA1 表面的 Ca²⁺离子交换后被吸附在其表面^[23];CA1 在土壤中溶解后, Cu₂(PO₄)OH(s) 沉淀的生成也会引起 Cu 固定^[24]。硅基材料也表现出降低 Cu 有效性的能力,其较高的比表面积使其对 Cu 具有较强吸附率,另外硅酸盐水解产生 OH⁻提高 pH 同时生成硅酸盐沉淀也固定了一部分 Cu^[25]。有机材料主要以多种官能团与 Cu 发生络合和螯合,腐殖质吸附部分 Cu,改变土壤氧化还原性质以降低游离 Cu 离子浓度^[26]。

本研究中钙基材料处理下油菜籽粒富集 Cu 最少,较对照增产,与前面该处理下土壤 pH 提高及土壤有效 Cu 显著降低一致。这可能是钙基材料通过吸附或沉淀作用抑制了土壤 Cu 迁移,也可能是钙基材料中大量 Ca²⁺与 Cu²⁺在油菜根系表面竞争吸附位点,且 Ca²⁺与土壤中 Cu²⁺共沉淀,促进可交换态 Cu 向其他形态转变,从而抑制油菜吸收 Cu,促进油菜增产^[27]。有机材料在多数文献^[28-29]报道中表现促进作物生长,具有增产作用,而土壤有机质被广泛认为是影响土壤肥力的重要参数,是增加作物产量、改善土壤性质的重要因子^[29]。此外,有研究表明硅酸盐材料具有补充土壤硅素、促进作物增产效果^[30]。这与本研究有机材料和硅基材料处理下油菜减产结果不一致。周利强等^[31]研究发现水溶性高分子有机碳源施用下,水稻在生育期分蘖数下降,灌浆不足,稻穗生长和结实均受到抑制。Oelofse 等^[32]研究表明不同含量土壤有机碳对春小麦产量无显著影响,对冬小麦产量影响不显著。Hijbeek 等^[33]研究认为无机肥足以供作物生长需要,有机肥或土壤有机质并不一定会增加作物产量。而 Wortman 等^[34]研究表明,玉米和高粱在施用牲畜粪便和草料后均表现减产。由此可见,有机材料及有机

质对作物产量并非一定呈促进作用。不同有机和硅基材料对土壤理化性能和油菜根际环境的影响存在差异,其处理下油菜产量亦有所不同。综上所述,钙基材料在Cu污染土壤的钝化修复实践中效果更优,有机材料和硅基材料对Cu污染土壤的钝化修复效果存在争议,尚有待今后作进一步研究。

4 结论

(1)施用钙基和硅基材料显著提高土壤pH,有机材料施用未提高土壤pH,但提高了土壤有机质、速效养分含量。

(2)钙基、有机和硅基材料均有效降低土壤有效Cu和油菜籽粒Cu含量,抑制Cu在土壤-油菜系统中迁移能力的顺序依次为钙基材料>硅基材料>有机材料。

(3)钙基材料施用增加了油菜产量,有机材料和硅基材料施用后油菜减产。综合比较,钙基材料尤其是生石灰修复效果最佳,推荐用于酸性Cu污染土壤的钝化修复。

参考文献:

- [1] 段德超,戴露莹,徐 劼,等.某冶炼厂周边土壤碳组分与铜形态的相关性[J].环境科学学报,2016,36(8):3027-3032.
DUAN De-chao, DAI Lu-ying, XU Jie, et al. Relationship between organic carbon fractions and copper speciation in soil around the smelting area[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(8):3027-3032.
- [2] Dixit R, Wasiullah, Malaviya D, et al. Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: An overview of principles and criteria of fundamental processes[J]. *Sustainability*, 2015, 7(2):2189-2212.
- [3] 赵江宁,王云霞,沈春晓,等.土壤铜污染对水稻产量形成的影响:5年定位试验[J].农业环境科学学报,2012,31(11):2073-2081.
ZHAO Jiang-ning, WANG Yun-xia, SHEN Chun-xiao, et al. Effect of soil copper contamination on rice yield formation: A 5-year located experiment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2073-2081.
- [4] Wuana R A, Okieimen F E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation[J]. *ISRN Ecology*, 2011:1-20.
- [5] Nazari A M, Radzinski R, Ghahreman A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 174:258-281.
- [6] Mahar A, Wang P, Li R H, et al. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: A review[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(4):555-568.
- [7] 卢光华,岳昌盛,彭 犇,等.汞污染土壤修复技术的研究进展[J].工程科学学报,2017,39(1):1-12.
LU Guang-hua, YUE Chang-sheng, PENG Ben, et al. Review of research progress on the remediation technology of mercury contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2017, 39(1):1-12.
- [8] Bade R, Oh S, Shin W S. Assessment of metal bioavailability in smelter-contaminated soil before and after lime amendment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 80(3):299-307.
- [9] Cui H B, Fan Y C, Fang G D, et al. Leachability, availability and bioaccessibility of Cu and Cd in a contaminated soil treated with apatite, lime and charcoal: A five-year field experiment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 134:148-155.
- [10] Jones S, Bardos R P, Kidd P S, et al. Biochar and compost amendments enhance copper immobilisation and support plant growth in contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 171:101-112.
- [11] Cuske M, Karczewska A, Galka B, et al. Some adverse effects of soil amendment with organic materials-The case of soils polluted by copper industry phytostabilized with red fescue[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2016, 18(8):839-846.
- [12] 陈 杰,宋靖珂,张 晶,等.不同钝化剂对铜污染土壤原位钝化修复[J].土壤,2016,48(4):742-747.
CHEN Jie, SONG Jing-ke, ZHANG Jing, et al. In-situ-immobilization by different passivators in copper contaminated soils[J]. *Soils*, 2016, 48(4):742-747.
- [13] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业出版社,2000.
BAO Shi-dan. Analysis of soil and agrochemicals[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [14] 邢金峰,仓 龙,葛礼强,等.纳米羟基磷灰石钝化修复重金属污染土壤的稳定性研究[J].农业环境科学学报,2016,35(7):1271-1277.
XING Jin-feng, CANG Long, GE Li-qiang, et al. Long-term stability of immobilizing remediation of a heavy metal contaminated soil with nano-hydroxyapatite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7):1271-1277.
- [15] 任露陆,吴文成,宋清梅,等.不同类型固化材料对Cu污染水稻土的修复效果差异[J].环境化学,2016,35(3):548-554.
REN Lu-lu, WU Wen-cheng, SONG Qing-mei, et al. Effects of four types immobilizers on Cu immobilization in contaminated paddy soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(3):548-554.
- [16] 张永春,汪吉东,沈明星,等.长期不同施肥对太湖地区典型土壤酸化的影响[J].土壤学报,2010,47(3):465-472.
ZHANG Yong-chun, WANG Ji-dong, SHEN Ming-xing, et al. Effects of long-term fertilization on soil acidification in Taihu Lake region[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(3):465-472.
- [17] Zhao K L, Liu X M, Xu J M, et al. Heavy metal contaminations in a soil-rice system: Identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3):778-787.
- [18] 胡 敏,向永生,鲁剑巍.石灰用量对酸性土壤pH值及有效养分含量的影响[J].中国土壤与肥料,2017(4):72-77.
HU Min, XIANG Yong-sheng, LU Jian-wei. Effects of lime application rates on soil pH and available nutrient content in acidic soils[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2017(4):72-77.

- [19] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 土壤有效态Cd、Cu、Pb的分布特征及影响因素研究[J]. 地理科学, 2010, 30(2): 254-260.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, LI Jiang-tao, et al. Soil available Cd, Cu, Pb distribution characteristic and its influencing factors[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2010, 30(2): 254-260.
- [20] 陈远其, 张煜, 陈国梁. 石灰对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25(8): 1419-1424.
CHEN Yuan-qi, ZHANG Yu, CHEN Guo-liang. Remediation of heavy metal contaminated soils by lime: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(8): 1419-1424.
- [21] Khan M J, Jones D L. Chemical and organic immobilization treatments for reducing phytoavailability of heavy metals in copper-mine tailings[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2010, 171(6): 908-916.
- [22] Mignardi S, Corami A, Ferrini V. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4): 354-360.
- [23] Liu Y, Yan Y, Seshadri B, et al. Immobilization of lead and copper in aqueous solution and soil using hydroxyapatite derived from flue gas desulphurization gypsum[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 184: 239-246.
- [24] Oliva J, Cama J, Cortina J L, et al. Biogenic hydroxyapatite (Apatite II™) dissolution kinetics and metal removal from acid mine drainage[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213-214: 7-18.
- [25] 武成辉, 李亮, 雷畅, 等. 硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修复中的应用研究[J]. 土壤, 2017, 49(3): 446-452.
WU Cheng-hui, LI Liang, LEI Chang, et al. Research and application of silicate passivation agent in remediation of heavy metal-contaminated soil: A review[J]. *Soils*, 2017, 49(3): 446-452.
- [26] 王意锟, 张焕朝, 郝秀珍, 等. 有机物料在重金属污染农田土壤修复中的应用研究[J]. 土壤通报, 2010, 41(5): 1275-1280.
WANG Yi-kun, ZHANG Huan-chao, HAO Xiu-zhen, et al. A review on application of organic materials to the remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(5): 1275-1280.
- [27] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils-To mobilize or to immobilize? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266(4): 141-166.
- [28] Wei W L, Yan Y, Cao J, et al. Effects of combined application of organic amendments and fertilizers on crop yield and soil organic matter: An integrated analysis of long-term experiments[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2016, 225: 86-92.
- [29] Diacono M, Montemurro F. Long-term effects of organic amendments on soil fertility: A review[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2010, 30(2): 401-422.
- [30] Zhang C C, Wang L J, Nie Q, et al. Long-term effects of exogenous silicon on cadmium translocation and toxicity in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2008, 62(3): 300-307.
- [31] 周利强, 吴龙华, 骆永明, 等. 有机物料对污染土壤上水稻生长和重金属吸收的影响[J]. 应用生态学报, 2012, 23(2): 383-388.
ZHOU Li-qiang, WU Long-hua, LUO Yong-ming, et al. Effects of organic amendments on the growth and heavy metal uptake of rice on a contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(2): 383-388.
- [32] Oelofse M, Markussen B, Knudsen L, et al. Do soil organic carbon levels affect potential yields and nitrogen use efficiency? An analysis of winter wheat and spring barley field trials[J]. *European Journal of Agronomy*, 2015, 66: 62-73.
- [33] Hijbeek R, Ittersum M K V, Berge H F M T, et al. Do organic inputs matter—a meta-analysis of additional yield effects for arable crops in Europe[J]. *Plant and Soil*, 2017, 411(1-2): 293-303.
- [34] Wortman S E, Galusha T D, Mason S C, et al. Soil fertility and crop yields in long-term organic and conventional cropping systems in Eastern Nebraska[J]. *Renewable Agriculture and Food Systems*, 2012, 27(3): 200-216.