

吴霄霄, 曹榕彬, 米长虹, 等. 重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2019, 36(3): 253-263.

WU Xiao-xiao, CAO Rong-bin, MI Chang-hong, et al. Research progress of in-situ passivated remedial materials for heavy metal contaminated soil[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019, 36(3): 253-263.

重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展

吴霄霄¹, 曹榕彬², 米长虹^{1*}, 林大松¹, 王天恕¹

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 宁德市土壤肥料技术站, 福建 宁德 352100)

摘要: 重金属原位钝化是一种农田土壤污染修复技术, 钝化材料能有效降低重金属迁移性及生物有效性。本文综述了用于原位钝化修复的钝化材料及其钝化机理, 探讨了钝化材料对重金属污染农田钝化效果的影响因素。并对钝化产品的市场研发及农田修复后需要解决的问题进行了分析和展望, 以为原位钝化修复技术和钝化材料的研发提供理论基础和研究方向。

关键词: 农田; 重金属污染; 原位钝化; 钝化材料; 影响因素

中图分类号: S156; X53

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2019)03-0253-11

doi: 10.13254/j.jare.2018.0101

Research progress of in-situ passivated remedial materials for heavy metal contaminated soil

WU Xiao-xiao¹, CAO Rong-bin², MI Chang-hong^{1*}, LIN Da-song¹, WANG Tian-shu¹

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Ningde Soil and Fertilizer Technology Station, Ningde 352100, China)

Abstract: In-situ passivation of heavy metals is a technology for remediation of farmland soil pollution. It adds passivation material to the contaminated soil, to reduce effective concentration of heavy metals in the soil or change its redox state. This paper summarized the passivation materials and its passivation mechanism for in-situ passivation repaired technology, and discussed the influencing factor for passivated effect of passivation materials on heavy metal contaminated farmland. In addition, This paper analyzed and forecasted the problems for market development of passivation materials and repairing farmland that need to be solved in the future, so as to provide theoretical basis and research direction for in-situ passivation repaired technology and passivation materials.

Keywords: farmland; heavy metal pollution; in-situ passivation; passivation material; influencing factor

随着社会发展,我国多地农业用地受到重金属(As、Cd、Hg、Pb等)污染,并多以中轻度污染为主^[1]。在湖南、湖北、广西、江西、四川等地都出现了重金属污染农田,其中水稻田污染较为普遍。重金属元素在土壤中积累可导致土壤环境质量恶化,并引起农作物产量和品质下降,危害人体健康^[2]。近年来,在各示范区开展的小区、大田修复试验多采用化

学修复技术,且主要为原位钝化修复。

原位钝化修复是指向重金属污染土壤中添加钝化材料,通过影响土壤pH值、氧化还原电位、根际微生物反应以及化学反应等来降低重金属对土壤的毒害作用^[1]。原位钝化修复的过程是通过添加钝化材料使土壤重金属活性下降,从而达到作物体内重金属含量降低的目的,因此,对降低重金属活性和减少

收稿日期: 2018-04-26 录用日期: 2018-08-09

作者简介: 吴霄霄(1992—),女,河南周口人,硕士研究生,主要从事农业环境数据挖掘与环境影响评价研究。E-mail: 18338767179@163.com

*通信作者: 米长虹 E-mail: mch68@sina.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(31200397)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(31200397)

作物体内重金属积累的机理研究就显得极为重要。

1 原位钝化修复材料

重金属污染土壤钝化修复材料主要分为两种类型:单一钝化材料和复合钝化材料,其中单一钝化材料包括无机类钝化材料、有机类钝化材料以及新型材料,复合钝化材料是由两种或两种以上钝化材料组成^[3]。其中无机类物质主要包括含硅物质、含钙物质、含磷物质、金属氧化物、黏土矿物,有机类物质主要包括有机物质、生物质炭等^[4](表1)。

1.1 单一钝化材料

1.1.1 含硅物质

含硅修复材料属于无机类钝化材料,常用的硅材料有硅肥、硅酸盐、硅藻土、沸石等。pH在2~9之间时,硅以单硅酸(H_4SiO_4)形态存在,这是植物吸收硅的主要形态^[14]。典型的喜硅作物有水稻、甘蔗、芦苇,其中水稻需硅量较多^[15]。

硅肥加入镉污染水稻土中可以减少水稻吸镉量以及降低土壤重金属有效性,原因在于:(1)硅酸根离子与土壤中重金属Cd、Pb等形成不能被作物吸收的

硅酸化合物沉淀,改变了土壤中重金属的形态,抑制了重金属在土壤中的转移以及植物的吸收^[16];(2)提高了土壤pH值^[17],使土壤的吸附能力增强,降低了镉的交换态与碳酸盐态的含量,增加了有机态和铁锰氧化态含量,使水稻吸镉量减少;(3)增加了 SiO_2 (有效硅)含量,硅酸根与土壤中易被水稻吸收的活性镉结合成牢固的Si-Cd络合物结构^[18],束缚了镉的活性,降低了土壤中有效镉含量,减少了水稻吸镉量^[19];(4)硅的加入促进水稻根表铁膜的形成,增强了根部铁膜对重金属的吸附,抑制了重金属从铁膜到根部或茎秆的转移^[20]。潘智立^[21]和李欣^[22]试验表明 SiO_2 的添加强化了细胞壁对重金属的阻隔,从而减轻镉对水稻根系细胞质膜的毒害,促进根的伸长和侧根的生长,同时提高根系活力以及抗氧化酶、超氧化物歧化酶的活性。

以往使用的含硅材料多为含有伴随离子的碱性物质,伴随离子和pH又是影响土壤镉活性的重要因素,而修复过程中镉对作物毒害的缓解是硅自身作用所引起,还是伴随离子和土壤pH改变所致,是很难确定的^[23]。另外硅在水稻中的存在形态如何,以及是否在植株里生成硅-镉复合物降低了镉毒性,这些问题

表1 重金属污染土壤钝化材料分类
Table 1 Types of passivation materials for soil heavy pollution

钝化材料 Passivation materials	种类 Species	重金属污染类型 Types of heavy metal pollution	钝化稳定性 Stability of passivation	修复机理 Repaired mechanism
含硅钝化材料	硅肥、沸石、硅藻土、(偏)硅酸钠、粉煤灰	Cd、Fe、Zn、Pb、Cu、Ni、Cd/Cr/Cu、Zn/Cd/Pb	7周至一年不等 ^[5]	硅酸根与重金属形成沉淀物质;提高重金属有机态和铁锰氧化物结合态含量;形成Si-Cd络合物
含钙钝化材料	石灰、熟石灰、碳酸盐类、石膏	Cu、Cd、Pb、Cd/Cu、Cd/Pb、Hg/Cr、Cu/Zn/Cd/Pb	成本低廉,时效8周 ^[6] 至一年半不等 ^[5,7]	增强离子吸附能力;生成碳酸盐沉淀;使重金属以氧化物或残渣态存在
含磷钝化材料	钙镁磷肥、磷矿粉、骨灰、磷酸氢钠、磷酸钙、过磷酸钙	Pb、Cd、Cu、Zn、Cd/Pb、Pb/Cu	三个月至一年不等 ^[8]	主要与Pb形成溶解度极小的沉淀物质,吸附或络合重金属Cu、Zn、Cd
有机钝化材料	有机肥、腐植酸、污泥、富里酸、粪便、秸秆	As、Cd、Cu、Hg、Zn、Pb、Ni、Cu/Zn、Cu/Cd、Zn/Cd/Pb	有机物质较不稳定,易受微生物影响 ^[9] ,腐殖质矿化需两年来完成 ^[5]	通过对pH和Eh的改变,影响重金属的吸附;腐殖质与重金属形成络合物或螯合物
黏土矿物	海泡石、沸石、膨润土、高岭石、蒙脱石、坡缕石、硅藻土、凹凸棒石	Zn、Cd、Cu、Cr、Pb、Ni、Zn/Cd/Cu/Ni/As、Zn/Cd/Pb、Cd/Pb、Cu/Cd/Pb	黏土矿物较稳定,施用8周以上效果仍很好 ^[10]	吸附作用使重金属富集于矿物上;矿物表面的羟基基团与重金属发生配合、沉淀反应
金属氧化物	赤泥、炉渣、针铁矿、水钠锰矿、硫酸(亚)铁	Ni、Cr、Cd、Pb、As、Zn/Cd/Pb、Cd/Pb、As/Cd/Pb、Zn/Cd/Ni/Pb	施用8周以上钝化效果仍很好 ^[11]	表面官能团吸附重金属离子;植物根系铁膜增加,使重金属沉积于根部,减少往地上部的运输
生物质炭	骨灰、秸秆炭、污泥炭、木材炭、稻壳炭	Cd、Cu、Pb、As、Cd/Cu/Pb/Zn	受原料与制作过程影响,时效7周至三年不等 ^[5]	pH升高使重金属形成氢氧化物、碳酸盐沉淀或络合物
新型材料	功能膜材料、纳米材料、介孔材料、杂化材料、改性材料	Cd、Cr、Cu、Pb、Hg、As、Cd/Pb、Cd/Cr/Zn	独特的表面结构、组成成分使得本身稳定性较强,时效6周 ^[12] 至三年不等 ^[13]	材料中的巯基与重金属发生配合作用;碱性基团络合沉淀

注: Cd、Fe等表示单一污染; Cd/Cr/Cu等表示复合污染。

Note: Cd, Fe, represent single pollution; Cd/Cr/Cu represents composite pollution.

仍未解决^[24]。

1.1.2 含钙物质

含钙物质也是无机钝化材料的一种,典型的含钙物质有生石灰、石灰石、熟石灰等。 Ca^{2+} 是植物细胞的第二信使,调节多种生理生化反应过程^[25]。

在 $\text{pH}<5.0$ 的水稻田土壤中,铝离子极易降低水稻对钙的吸收且易破坏根系细胞内钙的正常调节机制,使水稻铝中毒,抑制水稻生长发育,施用钙肥后,土壤 pH 升高,铝的溶解度降低,铝对水稻的生理危害减轻^[15]。在镉污染的水稻分蘖期施用生石灰不仅可以降低土壤镉有效态含量,减少根系对镉的吸收积累,还可以提高水稻茎秆中的钙含量,进而抑制镉由根系向茎秆的转移^[26]。

向酸性稻田土壤施加石灰,可中和土壤中的活性酸,使土壤溶质 pH 升高,进而使镉活性降低,可能的机理有三种:(1) pH 升高,使 H^+ 减少,增加土壤胶体表面的负电荷容量,从而提高土壤对镉离子的吸附能力^[22,26-27],有利于镉形成碳酸盐等沉淀物,减弱镉的迁移能力;(2) pH 升高,即 OH^- 增多, Cd^{2+} 与 OH^- 反应水解成 CdOH^+ ,因 CdOH^+ 与土壤吸附点位的亲和力强于 Cd^{2+} ^[22,27],则易生成碳酸镉沉淀;(3)当施用石灰使土壤 pH 大于7.5时,土壤中镉主要以氧化物结合态以及残渣态形式存在^[22],迁移性降低。

但也有研究表明,在砂质土中增加钙量会降低土壤对镉的吸附,增强土壤中镉的移动性^[11]。而且长期利用生石灰进行污染土壤修复,可能导致土壤过度石灰化,在土壤活性酸和潜性酸接替消耗过程中,土壤 pH 先升后降,增加土壤中重金属离子浓度,继而导致作物减产^[28]。而且在施用石灰后,随着水稻的生长,根系呼吸作用和有机酸的分泌使已上升的 pH 再次下降^[29],所以在分析土壤 pH 对重金属影响时要同时注意施用石灰造成的 pH 变动和水稻根系分泌物引起的 pH 变动。

1.1.3 含磷物质

含磷物质主要包括磷酸盐、磷肥、磷灰石、磷矿粉、骨粉等材料^[30],作为磷肥的含磷化合物在农业生产上已经广泛应用,是作物增产丰收的主要措施之一。随着农田土壤的重金属污染,一些研究人员发现它们对重金属的稳定效果非常明显,效果最佳的是铅,其次是镉^[8]。

对铅污染来说,磷基材料固定铅的机理有吸附、沉淀和共沉淀等多种形式^[16],且以沉淀机制为主,土壤中的磷与铅生成沉淀化合物的理论摩尔比为 $\text{P}:\text{Pb}=$

3:5,在用磷材料修复铅污染土壤时,含磷材料的用量至少要满足以上摩尔比^[4]。在铅污染土壤中含磷材料对铅的吸附沉淀机制分为两步:一是含磷材料和含铅化合物的溶解;二是磷、铅形成沉淀。第一步往往发生在 $\text{pH}<5$ 的酸性条件下,这有利于难溶性含磷材料和含铅化合物的溶解,并加速磷酸铅沉淀。但较低的土壤 pH 不利于农作物生长,在这种条件下必须通过施用碱性物质来调节土壤酸碱度以满足作物生长^[16]。White等^[31]研究了温度对铅沉淀的影响,结果表明在 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下可溶性铅降低67%~100%,在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下磷酸盐态铅产物都很稳定,在极地地区,正磷酸盐能减弱铅在土壤中的可迁移性,而且不同温度下形成沉淀的速率不同。另外,在铅、砷复合污染土壤中,施用磷肥后,磷会与砷发生拮抗作用,加速砷在土壤中的移动^[32]。

而在镉污染水稻田施磷后,水稻根部和茎叶中镉含量随施磷量的增加呈现升高趋势,表明镉更多地富集在水稻根部和茎叶中;糙米中的镉含量相对较少,说明磷可降低镉在水稻体内的迁移能力,使大部分的镉滞留在根部和茎叶中,降低镉通过食物链来危害人体健康的风险^[33]。陈世宝等^[34]研究发现这是由于镉与磷形成的磷酸盐在植株根部细胞壁与液泡的沉淀作用下使有效态镉离子固定在植物根系中,减少了镉离子在植物木质部长距离输送,降低了地上部镉含量。

用磷酸盐材料修复重金属污染土壤时需注意:第一,若施入量不当,可能会造成磷淋失,从而增加潜在水体富营养化风险;第二,磷酸盐对酸度的影响不容忽视,这通常取决于土壤的缓冲能力、磷酸盐化合物的性质和磷的吸附程度,一般铵+磷肥和钙+磷肥降低土壤 pH ,其他磷肥增加 pH 。 pH 的降低会增加重金属的溶解性和移动性,从而提高其生物有效性和毒性,所以使用磷酸盐材料修复重金属污染土壤时,务必选择合适的种类和用量,以降低磷淋失和营养失衡等潜在风险、减轻土壤性质恶化(如潜在的土壤酸化等)^[8]。

1.1.4 有机物质

有机物料如有机肥、秸秆和腐植酸等被广泛用于土壤重金属污染钝化中。当添加有机物质修复土壤时,有机质改变土壤重金属迁移性的机理主要在于:(1)加入有机质后,有机物质会发生腐解而产生有机阴离子,在土壤中这些阴离子会与铝铁氢氧化物中的 OH^- 发生配位交换反应,使 OH^- 增加, pH 升高,重金属

碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态趋于稳定,即土壤溶液中重金属游离态减少,迁移能力下降;(2)酸碱度的改变影响了氧化还原电位,使重金属的各种沉淀形式发生改变,间接影响土壤中重金属离子浓度及其迁移性^[35],其中,pH和Eh的改变间接影响了土壤颗粒的表面特性,继而影响土壤对重金属的吸附作用^[35];(3)有机物质中主要含有腐殖质,它通常具有许多重要的络合官能团和螯合基团,如羧基、羟基、羰基和氨基等,其中络合官能团可提供能与金属离子生成金属-有机络合物的电子,而螯合基团也可提供两个以上与金属离子生成螯合物的电子配位体,因此络合物和螯合物的溶解度决定了重金属的迁移性,若溶解度大,迁移性增强,反之则减弱^[5]。有研究表明,腐殖质与金属形成的络合物溶解性受腐殖质中的胡敏酸、富里酸与重金属的比例影响,通常富里酸与重金属之比大于2时利于形成水溶性的络合物,小于2时易形成难溶性络合物,而胡敏酸与金属形成的络合物通常是难溶的^[35]。

在施用有机物质修复污染土壤时要考虑物料本身性质。大量研究表明土壤有机质特别是溶解性有机质促进镉的溶解,然而也有研究表明有机物料和有机肥对土壤重金属有固定作用,同一物料如紫云英在不同的土壤(青黑土和黄棕土、砖红壤和红壤)中施用对土壤中pH作用完全相反(前者使pH值下降、后者使pH上升),上述现象可能是有机物料本身的化学组成和腐解产物不同造成的^[36]。

1.1.5 黏土矿物

黏土矿物是一种资源丰富的非金属矿产,包括皂土、海泡石、蛭石、沸石、高岭土和蒙脱石等常见矿物^[4],且各矿物结构比表面积相对较大,结构层带电荷。受表面积较大的影响,海泡石、膨润土等矿物主要通过吸附、共沉淀、配位、离子交换等作用来减少土壤溶液中的重金属离子浓度和活性,达到钝化修复的目的。由于黏土矿物种类多、作用广、修复过程操作简单、修复效果明显,其在重金属污染土壤修复中具有不可替代的作用^[37]。

黏土矿物降低重金属移动性机理在于(1)吸附作用:吸附作用是黏土矿物的重要特性之一,包括物理吸附、化学吸附和离子交换吸附^[37-39]。黏土矿物中高岭石和蒙脱石对重金属的吸附量随pH值的增大而增大,这是因为当pH值较低时, H^+ 在溶液中具有浓度优势和吸附优势,高岭石表面吸附了溶液中大量的 H^+ ,占据了重金属离子的吸附点位,使高岭石的活性减

弱,所以吸附量不高^[40];(2)配合作用:黏土矿物大多是硅酸盐类物质,硅酸盐在红外光谱分析下有大量硅酸根、铝酸根基团,硅酸盐表面的羟基基团与重金属可以直接配合反应,在黏土矿物层之间靠分子引力相结合,重金属离子可进入层间与硅酸根发生晶间配合作用^[37,41];(3)沉淀作用:黏土矿物通过自身溶解产生的阴离子与重金属阳离子发生沉淀而降低重金属移动性和离子浓度,有研究^[41]表明用磷灰石去除污水中铅主要是通过磷灰石的溶解物质与铅离子形成 $Pb(PO_4)_3(CO_3)_3[F,OH]$ 或 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 沉淀来完成的。

由于天然的黏土矿物在应用上存在一些缺陷,如负荷能力低、对金属离子选择性差等,因此在使用之前一般要经过加热、酸处理、有机改性、聚合物插入层间等改性措施,以提高其性能^[37]。另外,黏土矿物治理的效果受污染土壤类型、修复土壤环境、复合污染、污染程度及黏土矿物类型等因素影响^[42],且黏土矿物大多都用于水处理方面,在重金属污染土壤修复方面应用较少^[37]。所以在修复重金属污染土壤过程中,可以考虑与其他修复剂复合施用,在充分考虑各种因素,并兼顾经济效益、环境安全效益的情况下,选出最适宜的修复方案。

1.1.6 金属氧化物物质

工业金属废渣虽然是一种能对环境产生影响的污染物,但其含有的金属氧化物可以通过吸附和共沉淀机制修复重金属污染土壤。

赤泥也称红泥,是提炼氧化铝后的铝土矿排出的工业固体废物,一般含有较大量的金属氧化物,具有孔隙度高、比表面积大、吸附性好等优点^[43],适量的赤泥能够降低土壤中重金属的移动性和有效性,可能的机制是(1)升高土壤pH:赤泥因含有大量碱性较强的K、Na、Ca、Mg、Si、Fe、Al等成分^[43-44],其pH可达到11~13,这可以升高土壤pH而降低土壤中镉的活性和迁移性;(2)吸附重金属:赤泥具有比较稳定的化学成分、高比表面积和孔隙度,能够在外层(表面专性吸附)、内部(赤泥表面的氧化物官能团吸附)吸附水中或者土壤中的重金属离子,降低其有效性^[44];(3)根际和根表铁膜的形成:在作物生长过程中有足够的铁锰成分且根际周围是氧化环境时,赤泥中的铁氧化物可以使水稻根表和根际铁膜增加,使从土壤向作物中迁移的镉得到沉积,减少镉从地下到地上部分的转运,有研究表明铁膜对重金属的富集作用可能在一定程度上取决于铁膜的数量,也有研究表明铁膜富集金属能力与形成铁膜的环境有关^[44]。

在试验中所用赤泥量少,不会给土壤造成二次污染^[45]。但目前赤泥在农业上的应用技术不是很成熟,且有的技术产品配加量很低,这使赤泥在修复农业用地时利用率降低;另外施用赤泥对土壤理化性质、微生物活性等的影响机理研究还很少,而且不深入,还有待加强^[43]。

1.1.7 生物质炭

生物质炭是生物有机材料(生物质)在缺氧或绝氧环境中,经高温热裂解后碳化生成的固态产物。已广泛应用于固碳减排、水源净化、重金属吸附和土壤改良等。生物质炭含有丰富的氮、磷、钾、钙、镁及微量元素,施到农田后,可以修复镉污染土壤,而且生物质炭中含有的易挥发物质和表面官能团可使土壤有机质增加^[46],进而提高土壤肥力和作物产量。

生物质炭和金属废渣相似,具有较大的比表面积和孔隙度,且表面带有大量负电荷,能够吸附可交换态阳离子,是一种良好的吸附材料^[46]。生物质炭对土壤重金属的固定主要是由于(1)使土壤pH升高:生物质炭含有一定量的碱性物质,当其被施入土壤后,碱性物质与土壤中酸发生中和作用^[47],使土壤pH增加,即形成重金属氢氧化物沉淀和碳酸盐沉淀^[48];(2)重金属吸附:较大的比表面积和孔隙度使生物质炭更容易吸附重金属离子,减弱重金属移动性;(3)增强土壤吸附性:生物质炭含有的有机质解离产生的小分子结合在土壤表面,能增强土壤胶体对重金属的吸附^[46]。

生物质炭的原料和制备过程会影响其孔隙度和表面性质,继而影响重金属离子在其表面的运输和在微孔内部的扩散速率,因此不同的生物质炭显现出不同的修复效果^[49]。在用一些作物秸秆制备生物质炭时,注意秸秆是否含有重金属,防止二次污染。在生物质炭修复重金属污染土壤的试验中,对生物质炭最佳施用量研究还很少,而且目前只是在试验田中修复,在农业种植地区推广应用很少。

1.1.8 新型材料

近年来一些新型材料如功能膜材料、纳米材料、介孔材料等开始被用于土壤重金属污染钝化修复中,这类材料具有独特的表面结构、组成成分,使得它们在修复污染土壤时可以在较低的施加水平下获得较好的修复效果^[4]。

新型材料对重金属的修复行为包括(1)配合吸附作用:杂化材料中含有的巯基在修复过程中与重金属发生反应形成双齿配体,使酸可提取态含量降低,残渣态含量上升^[50];(2)络合吸附作用:钛硅分子筛比表

面积较大,且含有碱性较强的羟基官能团,能在某表面与Cd、Cu和Pb离子以“双齿吸附”或“单齿吸附”形式形成重金属吸附态^[42]。

科研人员研制出一种由黏土和生物质炭制成的复合纳米材料,该材料呈网状结构的松散态,能提高酸性土壤pH和吸附土壤中有害重金属,也能将毒性大的六价铬转化为毒性小的三价铬,且材料成本低、使用方便、修复效率高,可以制作成所需要的粉剂、液体等各种形式^[51]。

新型材料是近年来发展起来的,其对重金属污染土壤修复效果较好。但新型材料研发的种类不多,导致对材料的选择范围很小,因此加大对新型材料的研究也是研究人员努力的一个方向。

1.2 复合钝化修复材料

针对一种重金属施用单一的钝化材料可能钝化效果较好,而针对重金属复合污染土壤就很难找到一种使所有重金属活性都降低的钝化材料^[52]。因此,目前很多研究都着重于用复合钝化材料修复单一重金属污染或复合重金属污染,复合材料钝化重金属一般通过吸附络合、沉淀、离子交换等反应来实现^[53]。

1.2.1 无机+无机类

无机+无机类复合材料用到最多的是硅钙类与磷酸盐类、黏土矿物与磷酸盐类等混用。研究表明,用无机复合材料石灰石+羟基磷灰石、沸石+石灰石+羟基磷灰石改良酸性重金属镉、铅复合污染,可使土壤pH由4增至6.24~7.07,且使土壤中有效镉与铅含量显著降低^[54]。邓贵友等^[55]用 $0.8\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的沸石+羟基磷灰石(沸石:羟基磷灰石=1:2)复合材料修复土壤铅、镉、铜复合污染,结果表明该土壤种植的辣椒可食用部分重金属含量分别降低91.1%、58.3%、95.3%,空心菜可食用部分重金属含量也有很大程度的降低。

1.2.2 无机+有机类

无机+有机类复合材料用到最多的是硅钙类+生物质炭+黏土矿物类、硅钙类+有机物料+磷酸盐类等,这类材料不仅对重金属修复效果好,同时可发挥出无机类材料改良土壤酸性和有机物料改善贫瘠土壤肥力等优点。辜娇峰^[56]通过试验筛选出的复合材料羟基磷灰石+沸石+秸秆炭有巨大比表面积,三种修复材料按一定比例组配,对土壤中的镉、砷的交换态含量以及TCLP(固体废弃物毒性浸出方法)浸出含量均有较好降低效果;邹富桢^[57]用盆栽和大田试验研究发现,石灰石+沸石+磷矿粉+有机物料复合材料不仅提高了土壤pH,而且降低了复合污染土壤中镉、

铅、锌、铜有效态含量,同时促进了植物的生长,很大程度地降低了种植作物中重金属含量,研究还表明有机+无机复合修复比无机+无机复合修复效果更佳。

1.2.3 有机+有机类

有机+有机类如生物质炭和有机物料的组配,使得复合材料中含有大量功能基团,可与污染土壤中的重金属发生吸附、离子交换、络合反应来钝化重金属^[53]。牛粪+生物质炭加入Cd污染土壤中后,土壤pH值升高,种植作物中Cd含量减少,且残渣态Cd含量提升了51.59%~77.71%^[58]。王期凯等^[59]将生物质炭与有机肥同时施用,显著降低了油麦菜可食部位Cd含量,降幅达到41.53%~54.82%,且菜地土壤中Cd有效态含量也减少了12.09%~16.10%。

2 钝化材料修复效果的影响因素

钝化材料对重金属污染土壤修复效果的影响因素包括土壤pH值和有机质、土壤类型、钝化材料种类、钝化材料用量、重金属种类及污染程度等。

2.1 土壤pH值和有机质

土壤pH值是影响钝化材料修复重金属污染土壤的重要因素。在低pH的酸性重金属污染土壤中,添加硅、钙等碱性修复材料对土壤酸碱度的调节能力强,对减弱土壤重金属有效性能力更强^[60-61];但在pH值偏高的中性或碱性重金属污染土壤中,施加鸡粪等有机物料比石灰等碱性修复材料修复效果更好^[62]。研究发现土壤pH影响磷酸盐类修复材料的存在形态,在pH<6.0时,磷主要以 H_2PO_4^- 存在,在高pH下则以 HPO_4^{2-} 为主,不同的磷形态会造成钝化材料对重金属钝化效果的差异^[34]。

土壤有机质也是影响修复效果的重要因素,研究表明若重金属污染土壤中富含有机质,再向其中添加碱性修复材料,会使土壤中的可溶性有机碳含量升高,继而使有机质与重金属络合物可溶性增大,加强重金属的淋溶性^[63-64]。

2.2 土壤类型

研究表明磷酸盐对红壤水稻土中Cu钝化作用较强,但对黄泥水稻土中Cu的钝化作用弱。这是由于不同土壤类型可能会导致土壤中重金属存在形态不同^[60]。代允超等^[62]研究发现石灰对云南赤红壤、江西红壤中Cd钝化效果较强,而对吉林黑土与内蒙古栗钙土中Cd钝化效果较弱;鸡粪和泥炭对内蒙古栗钙土和江西红壤中Cd钝化效果较强,而对吉林黑土和云南赤红壤中Cd钝化效果较弱。即通过提高土壤

pH而发挥钝化作用的材料对pH较低土壤(如云南赤红壤、江西红壤)钝化效果较好,而通过提高有机质含量以形成重金属络合物或螯合物发挥钝化作用的材料对有机质含量低的土壤(内蒙古栗钙土和江西红壤)钝化效果更好。

2.3 钝化材料种类

Thawornchaisit等^[65]用三种含磷材料稳定土壤中的Cd,试验测得其对Cd的固定效果为重过磷酸盐>磷酸二氢盐>磷灰石,这主要是由于所采用的含磷修复材料的种类不同,溶解性大的修复材料修复效率高。Li等^[66]研究发现施用相同剂量的石灰石、钙镁磷肥和硅肥后,三者使有效Cu浓度分别降低84.7%、19.4%、56.0%,有效Cd分别降低29.3%、9.4%和18.8%。不同的黏土矿物对重金属的吸附效果不同:高岭土对Pb、Zn有较好的吸附效果,蒙脱石对重金属Cu、Zn有较强吸附选择性,而伊利石对Cr、Zn和Cd有较好的吸附力^[61]。另外,生物质炭因制备原料、温度等的不同表现出不同的孔隙结构、比表面积、CEC和pH缓冲能力,因而对重金属钝化效果存在差异^[49,67]。使用作物秸秆、藻类、禽畜粪便为原料制备的生物质炭比使用含木质素高的硬木等为原料制备的生物质炭碱性更高,对重金属的钝化能力相对更强^[68-69]。另有研究表明不同溶解性的含磷修复材料,对重金属的钝化效率也不同^[70]。

2.4 钝化材料用量

修复材料的添加量是影响修复效果的重要因素之一。王海波等^[46]添加0、2.5、5.0、10.0 g·kg⁻¹的生物质炭对重金属污染土壤进行修复试验,结果表明施用10.0 g·kg⁻¹的生物质炭处理效果最佳。通过盆栽和大田试验,向Cd污染土壤中施加0.1%、0.5%、1%、2% 硫基+蒙脱石复合材料后,小白菜Cd含量分别降低27.2%、62.8%、73.0%和88.4%,同时当添加量为1%、2%时,土壤Cd水溶态含量分别比空白对照降低18.2%、12.4%,Cd离子交换态含量分别比空白对照降低23.8%、28.6%^[71]。可见,无论对于单一钝化材料还是复合钝化材料,不同的用量都会带来不同的修复效果。

2.5 重金属种类和污染程度

不同钝化材料对不同重金属的钝化效果存在一定的差异,表现在材料对重金属具有一定的选择性^[1]。对单一重金属污染物来说,含磷材料修复重金属Pb比修复其他重金属效果好; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 对土壤中Pb的钝化效果较好,达94.96%,对Cd的钝化效果却仅为51.43%;试验用 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:蒙脱石=1:4复合

组配对土壤中Cd、Pb进行钝化修复时,其对土壤中Pb钝化效果为42.50%,而对土壤中Cd钝化效果却达到54.7%^[72]。

有研究表明,当试验中加入的镉量为 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,施硅后水稻植株的镉含量和土壤中交换态镉的含量依然较高,此时,硅已不能缓解镉对水稻以及土壤的毒害作用^[24]。朱凰榕等^[71]用巯基混合修复材料对3种不同程度镉污染土壤进行修复,按0.5%、1%、2%添加处理后结果显示,镉低污染水平土壤水溶态Cd含量降幅分别达到16.7%、41.7%、38.9%;镉中污染水平土壤中水溶态Cd含量降幅分别为15.1%、13.2%、29.2%;镉高污染水平土壤水溶态Cd含量降幅分别仅为0.72%、1.29%、2.07%。以上研究说明只有当镉的添加量或者污染土壤镉含量在一定范围内时,修复材料才能起到明显的修复作用。

3 钝化材料的发展与展望

近几年,一些企业研发了多种土壤重金属钝化材料,并在修复试验区进行了验证。2014年,佛山金葵子植物营养有限公司研制出治理重金属污染土壤钝化材料“金无踪”,示范与试验应用结果表明,此材料能有效降低土壤重金属生物有效性和作物植株的重金属含量^[73]。2015年,长沙江北镇与北山镇开展的田间试验,验证成都朝阳作物科学有限公司提供的重金属污染钝化材料“镉康”的效果,大田试验结果表明,“镉康”能降低土壤有效镉含量,且随施用量增加,有效镉含量与种植作物含镉量降低^[74]。在相关网站可以看到研发成熟的钝化材料已在一些地方推广应用,如润鸣公司研发的广谱型重金属钝化剂、特异型重金属稳定剂、高效复合污染修复剂以及有机污染修复剂等。这类钝化材料能针对不同重金属的复合污染进行修复且对多种重金属同时有效,在实际应用中可因地制宜进行复配,利用吸附、络合、离子交换、沉淀、氧化还原等多种稳定机理达到对重金属的钝化效果,其主要成分为天然矿物材料或生物质材料,具有环境友好性、适用pH范围较广且适用于污染场地、农用地、地下水等优点。

钝化产品的大田试验效果普遍为降低重金属有效性和种植作物重金属含量,但在研发时定制降低重金属含量多少或降低到哪个范围为合格却没有统一的规定,这对重金属钝化材料的研发造成了一定阻碍,所以农田土壤修复标准的制定能对各种钝化材料的研发进程起到促进作用。

由于钝化过程并未改变土壤中重金属总量,只是暂时减少了重金属的有效形态,而且施用一些钝化材料可能会产生二次污染,所以在使用钝化材料时要在经济、实用性基础上充分考虑其对土壤可能造成的生态影响。

目前,重金属污染评价方面的研究很多,但对修复后农田土壤重金属的持续监测却很少,对土壤-作物体系的钝化修复效果评估以及修复后相关指标标准的研究更少。重金属污染评价可以很清楚地了解土壤重金属污染程度,对修复后土壤进行持续监测,可以了解钝化材料在土壤中钝化修复的稳定性与时效性,对钝化修复效果进行评估以及制定相关农田修复标准,可以判断农田与种植作物整个系统的钝化修复效果,因此加强这些方面的研究对农田重金属污染钝化技术体系的发展具有重要意义。

参考文献:

- [1] 王立群, 罗 磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5):1214-1222.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5): 1214-1222.
- [2] 康宏宇, 林 健, 张乃明, 等. 不同钝化材料对重金属污染土壤的钝化效果研究[J]. 中国农学通报, 2015, 31(35):176-180.
KANG Hong-yu, LIN Jian, ZHANG Nai-ming, et al. Passivation effect of different passive materials on heavy metal polluted soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2015, 31(35): 176-180.
- [3] 孙翠平, 李 彦, 张英鹏, 等. 农田重金属钝化剂研究进展[J]. 山东农业科学, 2016, 48(8): 147-153.
SUN Cui-ping, LI Yan, ZHANG Ying-peng, et al. Research progress of farmland heavy metal passivant[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2016, 48(8): 147-153.
- [4] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4):721-728.
LI Jian-rui, XU Ying-ming, LIN Da-song, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(4): 721-728.
- [5] 宁皎莹, 周根娣, 周春儿, 等. 农田土壤重金属污染钝化修复技术研究进展[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2016, 15(2): 156-162.
NING Jiao-ying, ZHOU Gen-di, ZHOU Chun-er, et al. Researches on the passivation of heavy metals in agricultural soils: A review[J]. *Journal of Hangzhou Normal University(Natural Science)*, 2016, 15(2): 156-162.
- [6] 徐 奕, 梁学峰, 彭 亮, 等. 农田土壤重金属污染黏土矿物钝化修复研究进展[J]. 山东农业科学, 2017, 49(2): 156-162, 167.
XU Yi, LIANG Xue-feng, PENG Liang, et al. Research advances on immobilization remediation of heavy metal contaminated farmland soil with clay minerals[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2017, 49(2):

- 156-162, 167.
- [7] 邵乐, 郭晓方, 史学峰, 等. 石灰及其后效对玉米吸收重金属影响的田间实例研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(10): 1986-1991.
SHAO Le, GUO Xiao-fang, SHI Xue-feng, et al. Effect of lime on heavy metals uptake by *Zea mays* and the persistence of the liming effect[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(10): 1986-1991.
- [8] 周世伟, 徐明岗. 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 生态学报, 2007, 27(7): 3043-3050.
ZHOU Shi-wei, XU Ming-gang. The progress in phosphate remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(7): 3043-3050.
- [9] 李欣芮, 成杰民. 原位钝化修复技术在重金属污染土壤中的可行性探究[J]. 绿色科技, 2017(20): 87-89.
LI Xin-rui, CHENG Jie-min. The feasibility of in-situ passivation technique in heavy metal contaminated soil[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2017(20): 87-89.
- [10] 李雪婷, 黄显怀, 周超. 两种黏土矿物对重金属污染底泥的稳定性研究[J]. 工业用水与废水, 2015, 46(2): 73-77.
LI Xue-ting, HUANG Xian-huai, ZHOU Chao. Study on stabilization of heavy metals in polluted river sediment by two kinds of clay minerals[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2015, 46(2): 73-77.
- [11] 胡红青, 黄益宗, 黄巧云, 等. 农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(6): 1676-1685.
HU Hong-qing, HUANG Yi-zong, HUANG Qiao-yun, et al. Research progress of heavy metals chemical immobilization in farm land[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(6): 1676-1685.
- [12] 孙良臣. 重金属污染土壤原位钝化稳定性研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
SUN Liang-chen. Study on in-situ passivation stability of heavy metal contaminated soil[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2015.
- [13] 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.
- [14] 宁东峰, 梁永超. 硅调节植物抗病性的机理: 进展与展望[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(5): 1280-1287.
NING Dong-feng, LIANG Yong-chao. Silicon-mediated plant disease resistance: Advance and perspectives[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2014, 20(5): 1280-1287.
- [15] 蒲熙, 温圣贤, 邓文, 等. 矿质元素硅、钙对水稻抗逆性影响的研究进展[J]. 作物研究, 2007(增刊1): 616-619.
PU Xi, WEN Sheng-xian, DENG Wen, et al. Research progress on the effects of mineral elements silicon and calcium on rice stress resistance[J]. *Crop Research*, 2007(Suppl 1): 616-619.
- [16] Liang Y, Wang X C, Cao X D. Immobilization of heavy metals in contaminated soils with phosphate-, carbonate-, and silicate-based amendments: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(1): 16-25.
- [17] 张云龙, 李军. 硅素物质对土壤-水稻系统中镉行为的影响[J]. 安徽农业科学, 2007(10): 2955-2956.
ZHANG Yun-long, LI Jun. Effect of silicon material on behavior of cadmium in soil-rice system[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2007(10): 2955-2956.
- [18] 蔡德龙, 陈常友, 小林均. 硅肥对水稻镉吸收影响初探[J]. 地域研究与开发, 2000(4): 69-71.
CAI De-long, CHEN Chang-you, XIAOLIN Jun. The influence of the silicon fertilizer on the Cd absorption by paddy[J]. *Areal Research and Development*, 2000(4): 69-71.
- [19] 黄秋婵, 韦友欢, 韦良兴, 等. 硅对镉胁迫下水稻幼苗培养液指标及其生物量的影响[J]. 湖北农业科学, 2008(6): 639-642.
HUANG Qiu-chan, WEI You-huan, WEI Liang-xing, et al. Effect of cadmium stress by silicon on some indicators of the cultivation and biomass of *Oryza sativa* L. seedlings[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2008(6): 639-642.
- [20] 王怡璇, 刘杰, 唐云舒, 等. 硅对水稻镉转运的抑制效应研究[J]. 生态环境学报, 2016, 25(11): 1822-1827.
WANG Yi-xuan, LIU Jie, TANG Yun-shu, et al. Inhibitory effect of silicon on cadmium accumulation and transportation in rice[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(11): 1822-1827.
- [21] 潘智立. 硫、硅对水稻吸收镉的影响及机理[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2016.
PAN Zhi-li. The mechanism study on rice absorbing Cd under influence of sulfur and silicon[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2016.
- [22] 李欣. 减少水稻对镉吸收的土壤调控措施[J]. 农业科技与装备, 2009(4): 27-30.
LI Xin. Regulative measures to reduce cadmium absorption by rice[J]. *Agricultural Science & Technology and Equipment*, 2009(4): 27-30.
- [23] 李彩. 硅对不同品种水稻吸收镉的影响与机制研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2017.
LI Cai. Effects and mechanisms of silicon application on cadmium uptake in different rice varieties[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2017.
- [24] 赵颖, 李军. 硅对水稻吸收镉的影响[J]. 东北农业大学学报, 2010(3): 59-64.
ZHAO Ying, LI Jun. Effect of silicon on cadmium uptake by rice[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2010(3): 59-64.
- [25] 尉荣蓉, 隋亚珍, 许萌萌, 等. 干旱胁迫对分蘖期转基因水稻抗旱性生理生化指标的影响[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(11): 4747-4749, 4796.
WEI Rong-rong, SUI Ya-zhen, XU Meng-meng, et al. Effects of drought stress on physiological and biochemical indices of drought-resistance in genetically modified rice tillering stage[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2013, 41(11): 4747-4749, 4796.
- [26] 董稳军, 徐培智, 张仁陟, 等. 土壤改良剂对冷浸田土壤特性和水稻群体质量的影响[J]. 中国生态农业学报, 2013, 21(7): 810-816.
DONG Wen-jun, XU Pei-zhi, ZHANG Ren-zhi, et al. Effects of soil

- amendments on soil properties and population quality of rice in cold waterlogged paddy field[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2013, 21(7): 810-816.
- [27] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(3): 438-448.
YIN Fei, WANG Hai-yan, LI Yan-yan, et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3): 438-448.
- [28] 张振兴, 纪雄辉, 谢运河, 等. 水稻不同生育期施用石灰对稻米镉含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(10): 1867-1872.
ZHANG Zhen-xing, JI Xiong-hui, XIE Yun-he, et al. Effects of quick lime application at different rice growing stage on the cadmium contents in rice grain[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(10): 1867-1872.
- [29] 刘峰, 张军, 张文吉, 等. 土壤施钙诱导水稻幼苗抗低温和抗病生理机制研究[J]. 应用生态学报, 2004, 15(5): 763-766.
LIU Feng, ZHANG Jun, ZHANG Wen-ji, et al. Physiological mechanism of rice seedlings in low temperature- and damping-off disease resistance induced by calcium application into soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(5): 763-766.
- [30] Hafsteinsdóttir E G, Fryirs K A, Stark S C, et al. Remediation of metal-contaminated soil in polar environments: Phosphate fixation at Casey Station, East Antarctica[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 51: 33-43.
- [31] White D A, Hafsteinsdóttir E G, Gore D B, et al. Formation and stability of Pb-, Zn- & Cu-PO₄ phases at low temperatures: Implications for heavy metal fixation in polar environments[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 161: 143-153.
- [32] Xenidis A, Stouraiti C, Papassiopi N. Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with phosphates and ferrous iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 929-937.
- [33] 董善辉, 李军, 赵梅. 磷对镉污染土壤中水稻吸收积累镉的影响[J]. 东北农业大学学报, 2010(9): 39-43.
DONG Shan-hui, LI Jun, ZHAO Mei. Influence of phosphate application on rice absorbing and accumulation of Cd in Cd polluted paddy soil[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2010(9): 39-43.
- [34] 陈世宝, 朱永官, 杨俊诚. 土壤-植物系统中磷对重金属生物有效性的影响机制[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(8): 1-7.
CHEN Shi-bao, ZHU Yong-guan, YANG Jun-cheng. Mechanism of the effect of phosphorus on bioavailability of heavy metals in soil-plant systems[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(8): 1-7.
- [35] 吴耀国. 溶解性有机物对土壤中重金属迁移性影响的化学机制[C]/中国化学会第八届水处理化学大会暨学术研讨会论文集. 中国化学会应用化学专业委员会, 2006: 6.
WU Yao-guo. Chemical mechanism of the effect of dissolved organic matter on the migration of heavy metals in soil[C]/Symposium of the 8th water treatment chemistry conference of CCS and academic workshop. Chinese Chemical Society Applied Chemistry Committee, 2016: 6.
- [36] 余贵芬, 蒋新, 孙磊, 等. 有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述[J]. 生态学报, 2002(5): 770-776.
YU Gui-fen, JIANG Xin, SUN Lei, et al. A review for effect of organic substances on the availability of cadmium in soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002(5): 770-776.
- [37] 林云青, 章钢娅. 黏土矿物修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 中国农学通报, 2009, 25(24): 422-427.
LIN Yun-qing, ZHANG Gang-ya. Research advances on remediation of heavy metal contaminated soils using clay minerals[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2009, 25(24): 422-427.
- [38] 吕焕哲, 张建新. 黏土矿物原位修复Cd污染土壤的研究进展[J]. 中国农学通报, 2014, 30(12): 24-27.
LÜ Huan-zhe, ZHANG Jian-xin. Research advances on immobilization remediation of Cd contaminated soils using clay minerals[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2014, 30(12): 24-27.
- [39] 刘云, 吴平霄. 黏土矿物与重金属界面反应的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006(1): 17-21.
LIU Yun, WU Ping-xiao. Summary of research on the interface reaction between heavy metals and clay[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2006(1): 17-21.
- [40] 李艳梅, 任晓莉, 杜云云, 等. 黏土矿物吸附重金属的研究[J]. 天津农业科学, 2011, 17(2): 34-37.
LI Yan-mei, REN Xiao-li, DU Yun-yun, et al. Study on the adsorption of heavy metals with clays[J]. *Tianjin Agricultural Sciences*, 2011, 17(2): 34-37.
- [41] 娄燕宏, 诸葛玉平, 顾继光, 等. 黏土矿物修复土壤重金属污染的研究进展[J]. 山东农业科学, 2008(2): 68-72.
LOU Yan-hong, ZHUGE Yu-ping, GU Ji-guang, et al. Research progress of remedying the heavy metal contaminated soils with clay minerals[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2008(2): 68-72.
- [42] 徐应明, 林大松, 吕建波, 等. 化学调控作用对Cd、Pb、Cu复合污染菜地土壤中重金属形态和植物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(2): 326-330.
XU Ying-ming, LIN Da-song, LU Jian-bo, et al. Effects of organic manure and molecular sieve material on speciation of Cd, Pb and Cu in soil and bioavailability[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(2): 326-330.
- [43] 范美蓉. 赤泥对污染稻田重金属钝化行为及其肥效研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2011.
FAN Mei-rong. Study of passivation behaviors of red mud on heavy metals in the contaminated paddy soil and its fertilizer efficiency[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2011.
- [44] 杨俊兴, 郭庆军, 郑国砥, 等. 赤泥条件下水稻根际铁膜形成及镉吸收机理研究[J]. 生态环境学报, 2016, 25(4): 698-704.
YANG Jun-xing, GUO Qing-jun, ZHENG Guo-di, et al. Effects of red mud on iron plaque formation in rhizosphere and cadmium uptake of rice grown in Cd-polluted soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(4): 698-704.
- [45] 刘昭兵, 纪雄辉, 王国祥, 等. 赤泥对Cd污染稻田水稻生长及吸收累积Cd的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 692-697.
LIU Zhao-bing, JI Xiong-hui, WANG Guo-xiang, et al. Effects of red-mud on rice growth and cadmium uptake in cadmium polluted soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(4): 692-697.

- [46] 王海波, 尚艺婕, 史 静. 生物质炭对土壤镉形态转化的影响[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(4): 22-26.
WANG Hai-bo, SHANG Yi-jie, SHI Jing. Influence of biochar on the transformation of soil cadmium form[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(4): 22-26.
- [47] 袁金华, 徐仁扣. 稻壳制备的生物质炭对红壤和黄棕壤酸度的改良效果[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(5): 472-476.
YUAN Jin-hua, XU Ren-kou. Effects of rice-hull-based biochar regulating acidity of red soil and yellow brown soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(5): 472-476.
- [48] 杨惟薇. 生物炭对镉污染土壤的修复研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
YANG Wei-wei. Immobilization and remediation of cadmium contaminated soil with biochars[D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [49] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3716-3721.
GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, et al. Adsorption of Cd^{2+} on biochar from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9): 3716-3721.
- [50] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 新型杂化材料钝化修复镉铅复合污染土壤的效应与机制研究[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 581-588.
WANG Lin, XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, et al. Effect and mechanism of immobilization of cadmium and lead compound contaminated soil using new hybrid material[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(2): 581-588.
- [51] 新型纳米材料可修复土壤重金属污染[J]. 中国金属通报, 2017(3): 21.
New nanometer material remedy heavy metal contaminated soils[J]. *China Metal Bulletin*, 2017(3): 21.
- [52] 蔡 轩, 龙新宪, 种云霄, 等. 无机-有机混合改良剂对酸性重金属复合污染土壤的修复效应[J]. 环境科学学报, 2015, 35(12): 3991-4002.
CAI Xuan, LONG Xin-xian, CHONG Yun-xiao, et al. Inorganic-organic amendments for immobilization of metal contaminants in an acidic soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(12): 3991-4002.
- [53] 刘梦丽, 蒋 明, 李 博, 等. 农田土壤镉污染钝化修复研究进展[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2018, 33(2): 350-359.
LIU Meng-li, JIANG Ming, LI Bo, et al. Research advances on the immobilization remediation of farmland soil cadmium pollution[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University(Natural Science)*, 2018, 33(2): 350-359.
- [54] 郭荣荣, 黄 凡, 易晓媚, 等. 混合无机改良剂对酸性多重金属污染土壤的改良效应[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(4): 686-694.
GUO Rong-rong, HUANG Fan, YI Xiao-mei, et al. Remediation of multi-metals contaminated acidic soil by mixed inorganic amendments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(4): 686-694.
- [55] 邓贵友, 吴燕明, 周 航, 等. 组配改良剂对重金属污染土壤-蔬菜系统的修复效果研究[J]. 水土保持学报, 2014, 28(2): 154-158, 164.
DENG Gui-you, WU Yan-ming, ZHOU Hang, et al. Effects of a combined amendment on remediation of soil-vegetable system polluted with heavy metals[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, 28(2): 154-158, 164.
- [56] 辜娇峰. 组配改良剂对稻田镉砷复合污染的调控效果及机制研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2017.
GU Jiao-feng. Mechanisms and effects of combined amendment regulating paddy soil complexly contaminated with cadmium and arsenic[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2017.
- [57] 邹富桢. 无机-有机混合改良剂对酸性多金属污染土壤的修复效应[D]. 广州: 华南农业大学, 2016.
ZOU Fu-zhen. Mixed amendments for immobilization of Cd, Pb, Cu and Zn in an acidic multi-metal contaminated soil[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.
- [58] 王丹丹, 林静雯, 丁海涛, 等. 牛粪生物炭对重金属镉污染土壤的钝化修复研究[J]. 环境工程, 2016, 34(12): 183-187.
WANG Dan-dan, LIN Jing-wen, DING Hai-tao, et al. Immobilization of cadmium in soils by dairy dung biochar[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(12): 183-187.
- [59] 王期凯, 郭文娟, 孙国红, 等. 生物炭与肥料复配对土壤重金属镉污染钝化修复效应[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(6): 583-589.
WANG Qi-kai, GUO Wen-juan, SUN Guo-hong, et al. Combined effects of biochar and fertilizer on cadmium contaminated soil remediation[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(6): 583-589.
- [60] 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.
- [61] 孙亚萍, 王永显, 阮桂丽, 等. 土壤重金属污染修复钝化剂的研究进展[J]. 农业开发与装备, 2017(3): 55-56.
SUN Ya-ping, WANG Yong-xian, RUAN Gui-li, et al. Research progress in remediation of passivating agents for heavy metal contaminated soils[J]. *Agricultural Development & Equipments*, 2017(3): 55-56.
- [62] 代允超, 吕家珑, 曹莹菲, 等. 石灰和有机质对不同性质镉污染土壤中镉有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(3): 514-519.
DAI Yun-chao, LÜ Jia-long, CAO Ying-fei, et al. Effects of lime and organic amendments on Cd availability in Cd-contaminated soils with different properties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(3): 514-519.
- [63] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1441-1453.
CAO Xin-de, WEI Xiao-xin, DAI Ge-lian, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7): 1441-1453.

- [64] Hartley W, Dickinson N M, Riby P. Arsenic mobility in brownfield soils amended with green waste compost or biochar and planted with *Miscanthus*[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(10): 2654–2662.
- [65] Thawornchaisit U, Polprasert C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 1109–1113.
- [66] Li P, Wang X, Zhang T, et al. Effects of several amendments on rice growth and uptake of copper and cadmium from a contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(4): 449–455.
- [67] Jiang S S, Huang L B, Nguyen T A H, et al. Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions[J]. *Chemosphere*, 2016, 142: 64–71.
- [68] Gul S, Whalen J K, Thomas B W, et al. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, 206: 46–59.
- [69] Novak J M, Cantrell K B, Watts D W. Compositional and thermal evaluation of lignocellulosic and poultry litter chars via high and low temperature pyrolysis[J]. *BioEnergy Research*, 2013, 6(1): 114–130.
- [70] Cao X D, Wahbi A, Ma L Q, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 555–564.
- [71] 朱鳳榕, 赵秋香, 倪卫东, 等. 巯基-蒙脱石复合材料对不同程度 Cd 污染农田土壤修复研究[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(1): 174–181.
- ZHU Huang-rong, ZHAO Qiu-xiang, NI Wei-dong, et al. Immobilization of cadmium by thiol-functionalized montmorillonite in soils contaminated by cadmium in various degrees[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(1): 174–181.
- [72] 李雅贞. 含磷材料对污染土壤铅镉稳定化修复研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2015.
- LI Ya-zhen. Study on stabilization remediation of soil contaminated by lead and cadmium using phosphorus-bearing materials[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2015.
- [73] 黄恩雄, 杨俊杰, 何定国, 等. 土壤修复剂(金无踪)的推广与应用[J]. *作物研究*, 2014, 28(8): 922–924.
- HUANG En-xiong, YANG Jun-jie, HE Ding-guo, et al. Popularization and application of soil remediation agent[J]. *Crop Research*, 2014, 28(8): 922–924.
- [74] 田发祥, 谢运河, 纪雄辉. 土壤重金属污染修复剂在镉污染稻田中的应用效果[J]. *湖南农业科学*, 2015(2): 95–98.
- TIAN Fa-xiang, XIE Yun-he, JI Xiong-hui. Application effect of repair agent of heavy metal pollution in cadmium polluted paddy field [J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2015(2): 95–98.