

朱 晴, 罗惠莉, 吴根义, 等. 改性赤泥-沸石修复材料对土壤中镉的稳定化研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5):907-912.

ZHU Qing, LUO Hui-li, WU Gen-yi, et al. Stabilization of cadmium in soil using modified red mud-zeolite composite material[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5): 907-912.

## 改性赤泥-沸石修复材料对土壤中镉的稳定化研究

朱 晴<sup>1</sup>, 罗惠莉<sup>1,2\*</sup>, 吴根义<sup>1,2</sup>, 周 颖<sup>1</sup>

(1.湖南农业大学资源环境学院,长沙 410128; 2.湖南省环境保护畜禽养殖与农业种植污染控制工程技术中心,长沙 410128)

**摘 要:**为探讨改性赤泥和沸石混合材料在镉污染土壤修复中的应用,通过连续提取测定重金属镉形态变化,分析修复土壤中有效硅含量、土壤 pH 值等对镉的稳定化影响。结果表明:土壤 pH 值受沸石的影响较大,添加 5%沸石时土壤 pH 值最高(8.36);添加改性赤泥-沸石混合材料增加了土壤有效硅含量,添加量为 10%时,增幅高达 359.1%,而对土壤 pH 值基本无影响(6.92~7.35);添加量 5%且改性赤泥、沸石配比 3:1 时对镉的转化促进效果最明显,有效降低离子交换态镉 79.31%和碳酸盐结合态镉 45.17%,残渣态镉则显著增加,增幅高达 170.84%。混合材料以改性赤泥为主,赤泥与沸石添加比例控制在 3:1 内,铁锰氧化态镉含量和残渣态镉含量呈显著线性负相关( $R=-0.975 1$ )。施用该混合材料在增加土壤中有效硅的同时能促进镉向稳定的残渣态转化。

**关键词:**改性赤泥;沸石;镉;有效硅;稳定化

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)05-0907-06 doi:10.11654/jaes.2016.05.013

### Stabilization of cadmium in soil using modified red mud-zeolite composite material

ZHU Qing<sup>1</sup>, LUO Hui-li<sup>1,2\*</sup>, WU Gen-yi<sup>1,2</sup>, ZHOU Ying<sup>1</sup>

(1.College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2.Engineering and Technology Center of Pollution Control of Breeding of Livestock-Poultry and Agricultural Planting in Hunan Environment Protection, Changsha 410128, China)

**Abstract:** A composite material of modified red mud and zeolite was used to stabilize cadmium in soil. Different fractions of soil Cd were extracted by sequential extraction. Available silicon and pH values in soil were also measured to analyze their effects on Cd stabilization. Results showed that zeolite had a great influence on soil pH, with the largest pH value of 8.36 observed at 5% zeolite. But modified red mud had little effect on soil pH even combined with zeolite, with pH ranging from 6.92 to 7.21. Adding modified red mud and zeolite composite material obviously increased available silicon in soil. As high as 359.1% increase was found at 10% application rate of the composite materials (red mud:zeolite=3:1). At 5% composite material, the greatest stabilization of soil Cd occurred, and exchangeable and carbonate Cd decreased by 79.31% and 45.17%, respectively, while residual Cd fraction increased by 170.84%. The increases in residual Cd were significantly correlated with the decreases in iron manganese oxides-bound Cd ( $R=-0.975 1$ ). The present results suggest that the ratios of modified red mud and zeolite should be no more than 3:1, and that applying this composite material not only increases soil available silicon but also promotes the transformation of exchangeable-, carbonates-, and iron manganese oxides- Cd to residual Cd.

**Keywords:** modified red mud; zeolite; cadmium; available silicon; stabilization

收稿日期:2015-10-16

基金项目:科技部十二五水专项(2014ZX07602004);湖南农业大学人才科学基金项目(15RCPT05)

作者简介:朱 晴(1992—),女,硕士研究生,从事土壤重金属污染控制研究。E-mail:395271179@qq.com

\* 通信作者:罗惠莉 E-mail:luohuili770121@126.com

我国土壤重金属污染日趋严重,据调查,受到重金属污染的耕地近 2000 万  $\text{hm}^2$ , 约占总耕地面积的五分之一。近年来华南部分城市有 50% 的农田遭受镉、砷、汞等有毒重金属和石油类污染,湖南的耕地土壤重金属镉污染尤为突出。重金属的毒性及生物累积很大程度上取决于其生物有效性<sup>[1]</sup>。目前,重金属污染土壤的治理途径之一是将污染物去除,使其残留浓度接近或达到背景值;另一种是改变重金属在土壤中的赋存状态,使其活性降低而稳定化,减少它们在土壤中的迁移性和生物可利用性。

当前对土壤重金属原位修复研究较多,主要是施加钝化修复材料,通过溶解沉淀、离子交换吸附、氧化还原、有机络合等作用降低其迁移性和生物有效性<sup>[2]</sup>。目前广泛使用的土壤重金属钝化剂包括硅钙物质、含磷材料等。黄崇玲等<sup>[3]</sup>发现在溶液培养条件下,加入不同形态的硅酸可有效地减轻铝对水稻的胁迫。徐胜光等<sup>[4]</sup>研究表明施硅显著降低了水稻根际和非根际有效镉含量。陈翠芳等<sup>[5]</sup>也发现,随硅施用量的增加,土壤有效镉含量显著降低。赤泥在近几年作为一种土壤重金属污染钝化剂也得到了广泛应用,多数研究均认为赤泥能减少金属的溶度和生物利用度<sup>[8-9]</sup>,可作为重金属污染土壤的吸附剂<sup>[10-12]</sup>。

本研究通过改性促进赤泥中有效硅释放,并将改性赤泥和沸石按比例混合后用于镉污染土壤修复,通过研究土壤中有效硅含量与土壤中镉化学形态转化的关系,分析其稳定化作用,就赤泥基材料中有效硅的释放对重金属稳定化的作用进行探索。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

土壤:采用模拟污染土,向空白土中添加  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  硝酸镉,放置 10 d 后进行试验。经 XRF 检测,该供试土壤中镉总量为  $23.82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,有效硅浓度为  $277.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,pH 为 6.6。

赤泥:采用郑州铝厂拜耳-烧结联合法脱碱赤泥作为原料,pH 为 9.81,粉磨后过 0.15 mm 筛,密封保存备用。经测定其中镉总量为  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,有效硅浓度为  $764.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。根据前期改性试验,赤泥经稀  $\text{HNO}_3$  浸泡并于  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  加热改性,备用。

沸石:国药集团化学试剂有限公司生产,人造沸石 20~40 目。经测定 pH 为 11.45,有效硅浓度为  $8831.73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。沸石中未检出镉。

试剂: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、冰乙酸、 $\text{NaOAc}$ 、浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{OAc}$ 、盐酸、 $\text{HNO}_3$ ,以上试剂均为化学纯。

仪器:酸度计(上海雷磁 pHs-3c 型,上海仪电科学仪器股份有限公司);UV1100 分光光度计(上海天美科学仪器有限公司);原子吸收分光光度计[岛津 AA6880,岛津企业管理(中国)有限公司]。

### 1.2 试验设计

共设置两组修复处理和一级对照处理(CK),修复组①为施加不同配比修复材料,修复组②为施加不同用量修复材料,材料添加情况如表 1。

表 1 试验设计

Table 1 Experimental design

组别	编号	改性赤泥量/g	沸石量/g	修复材料总用量/g
	CK	0	0	0
①	1	5.00	0	5.00
	2	4.17	0.83	5.00
	3	3.75	1.25	5.00
	4	2.50	2.50	5.00
	5	1.25	3.75	5.00
	6	0	5.00	5.00
②	1%	0.75	0.25	1.00
	5%	3.75	1.25	5.00
	10%	7.50	2.50	10.00

注:①-3 与②-5%为同一试验设置。

模拟污染土每份 100 g,按土壤 20%~30% 含水率加入去离子水混合均匀,培养期 30 d,从第 2 d 开始每 2 d 浇 20 mL 去离子水,每个处理 3 次重复。在加入改性材料后第 2、5、10、20、30 d 分别取土样。

### 1.3 分析方法

土壤 pH 值用酸度计测定;土壤中有效硅含量采用乙酸缓冲液提取-钼蓝比色法(NY/T 1121.15—2006),用 UV1100 分光光度计测定;土壤中重金属各形态含量采用 Tessier 五步提取法,用原子吸收分光光度计测定。

### 1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 统计软件进行数据分析,采用“邓肯氏(Duncan's)新复极差法”进行显著性差异分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤 pH 值变化

不同修复材料添加至模拟污染土壤后 pH 值变

化如表2所示。

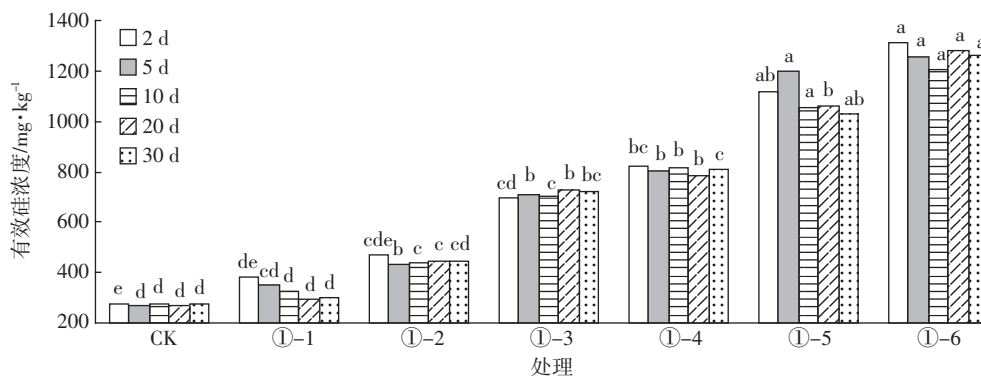
表2 添加修复材料后土壤pH值变化

Table 2 Changes of pH in soil after amendment addition

处理	培养时间					
	1 d	2 d	5 d	10 d	20 d	30 d
CK	6.60	6.79	6.82	6.94	6.92	7.12
①-1	7.82	7.83	7.82	7.89	7.76	7.78
①-2	7.27	7.30	7.28	7.20	7.25	7.25
①-3	7.42	7.63	7.25	7.30	7.21	7.40
①-4	7.60	7.92	7.40	7.39	7.38	7.37
①-5	7.94	7.81	7.71	7.62	7.64	7.39
①-6	8.08	8.33	8.07	8.19	8.25	8.36
②-1%	6.96	6.94	7.03	7.13	7.12	7.05
②-10%	7.35	6.92	7.00	7.21	7.17	6.97

由试验结果可知,随修复材料里沸石比例的增加,在修复早期土壤pH值呈上升趋势。添加后2d土壤pH值与沸石用量两者呈正相关( $R=0.7207$ ),表明修复初期土壤pH值受沸石影响较大。①-6处理(添加5%沸石)2d时土壤pH值相对CK增加了1.54,为所有处理中增幅最大值。但随修复时间增加,5d后pH值逐渐下降并趋于稳定。增加混合修复材料的施用量对土壤pH值影响不大。添加10%混合修复材料,土壤pH值的增量与5%添加量时接近。10%高添加量下,土壤pH值在6.92~7.35范围内变化。

以上结果说明,该混合材料的加入不会造成土壤环境剧烈变化,但适当增强了土壤的碱性。由于土壤pH值可影响重金属氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐等难溶物的溶解度及土壤表面电荷的性质<sup>[3]</sup>,在pH值适当提升的情况下,重金属更易于形成难溶盐沉淀而被稳定下来。



数值为3次重复的平均值;不同字母表示同一时间不同处理差异显著( $P < 0.05$ )。下同

图1 施加不同配比修复材料土样中有效硅的浓度

Figure 1 Concentrations of available silicon in soil samples with different ratios of amending materials

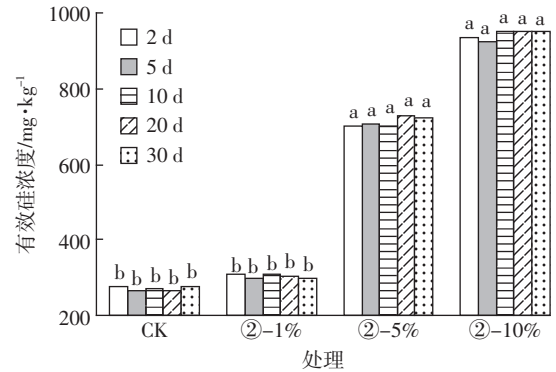


图2 施加不同用量修复材料土样中有效硅的浓度

Figure 2 Concentrations of available silicon in soil amended with different ratios of amending materials

## 2.2 土壤中有效硅含量变化

不同修复材料添加后模拟污染土壤中有有效硅含量变化如图1、图2所示。在不同配比的修复材料中,随着沸石比例增加,土壤中有有效硅含量明显增加,增幅为9.78%~359.1%。在不同用量的修复材料中,材料用量升高,有效硅浓度也增加,培养30d时分别增加8.14%、163.6%、246.07%。

土壤中有有效硅(或活性硅)能通过提高土壤中局部的氧化能力使铁、锰、镉、铅等微量元素在植物根系表面被氧化成不溶性的形态而沉淀,从而使重金属从有效态转化为稳定的、生物不可利用的形态。本试验在修复后期有效硅的减少也表明修复材料中释放的有效硅部分促进了重金属的稳定化。

## 2.3 土壤镉形态变化

加入不同比例的沸石和改性赤泥混合材料后,土样中各形态镉的含量如图3所示。空白对照土样在培养期30d内各形态镉含量基本无变化。加入不同配比的修复材料后,土壤中可交换态镉均减少,其降幅

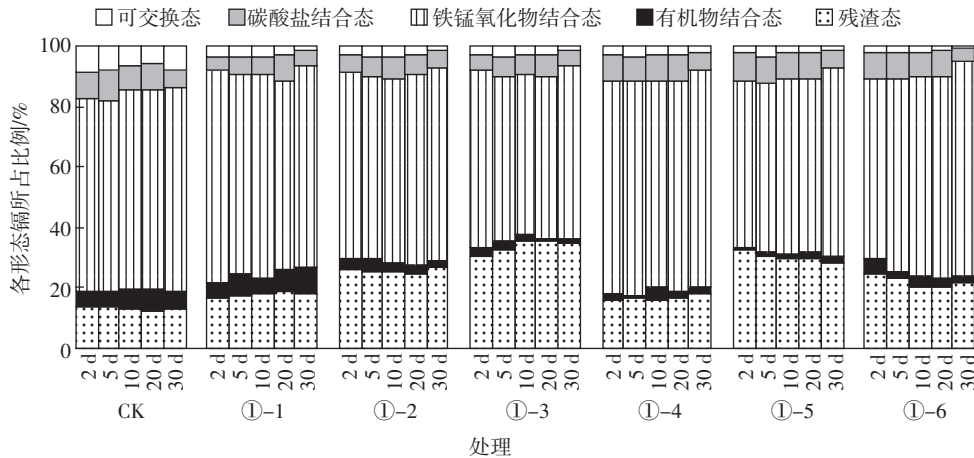


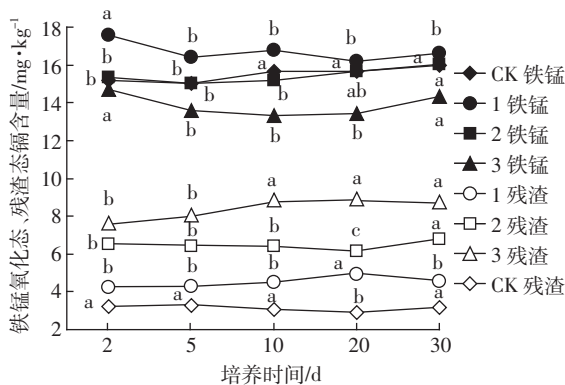
图 3 施加不同比例修复材料土样中各形态镉的转化

Figure 3 Changes of Cd in soil amended with different ratios of amending materials

为 19.25%~90.65%。单纯使用赤泥或沸石均可减少交换态镉,培养 30 d 时分别减少 85.98%和 90.65%。由于赤泥提高土壤的 pH 值,使可交换态的镉被稳定下来;而沸石固有的微孔结构增大了本身的比表面积,通过表面整合和交换吸附增加对重金属的吸附<sup>[14]</sup>,从而对可交换态镉的吸附或离子交换固定作用更强。

加入修复材料后,随着修复期的延长,可交换态和铁锰氧化态镉明显减少,残渣态镉含量显著增加。修复 30 d 土样中,不同配比处理的碳酸盐态镉含量与有效硅含量相关,相关系数  $R=-0.8008$ ,表明碳酸盐结合态镉随着有效硅含量的增加而显著减少。

修复组①中 1、2、3 处理的铁锰氧化态镉和残渣态镉含量线性相关性显著( $R$  分别为  $-0.7682$ 、 $-0.9806$ 、 $-0.9751$ )。修复期内两种形态镉的变化趋势见图 4。



不同字母表示同一处理不同培养时间差异显著( $P<0.05$ )

图 4 施加不同比例修复材料土样中铁锰氧化态和残渣态镉的变化

Figure 4 Concentrations of iron manganese oxide and residual Cd in soil amended with different ratios of amending materials

采用处理 3 时,其中铁锰氧化态镉减少  $14.33 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,而对应的残渣态镉增加到  $8.76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

结合图 1 和图 3,随有效硅增加,残渣态镉的含量明显增加,增幅为  $40.84\%\sim 170.84\%$ 。由于材料中有效硅释放使土壤硅含量增加,部分形成单硅酸并与重金属离子结合而使其稳定<sup>[16]</sup>。杨超光等<sup>[16]</sup>实验结果也表明施硅处理显著降低了土壤中交换态镉和铁锰结合态镉量,显著提高了碳酸盐结合态镉和残渣态镉的含量。同时赤泥富含铁、铝氧化物,铁、铝氧化物表面的活性吸附位点可以吸附水溶态和可交换态的重金属,使可交换态、碳酸盐结合态的重金属向有效性更低的形态(如铁锰氧化物态或残渣态)转化<sup>[17]</sup>。实验结果也反映出:随赤泥在混合料中比例减少,铁锰氧化态向残渣态镉转化作用减弱。

混合材料中沸石主要减少可交换态镉含量,改性赤泥主要促进铁锰氧化态镉向残渣态镉转化。培养 30 d 时,沸石比例较高的 5、6 处理可交换态镉的降幅分别为  $83.32\%$ 、 $90.65\%$ ;赤泥比例较高的 1、2、3 处理随铁锰氧化态镉的减少,残渣态镉增加。因此,修复材料中赤泥和沸石的配比适当会使 Cd 的稳定化效果更佳。以赤泥为主,辅以沸石,两者质量比为 3:1 时(①-3 处理)既能保持较高的有效硅含量,又能在修复后期有效促进铁锰氧化态向残渣态镉转化。

在不同用量处理中,随用量的增加,可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态镉减少,同时残渣态镉增加(图 5)。根据图 2,随修复材料添加量增加,30 d 土样中硅含量增加,三个用量下分别为  $297.20$ 、 $724.43$ 、 $951.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。但 5%和 10%处理组的稳定化效果接近,30 d 土样中残渣态镉的含量分别为  $8.76$ 、 $8.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。



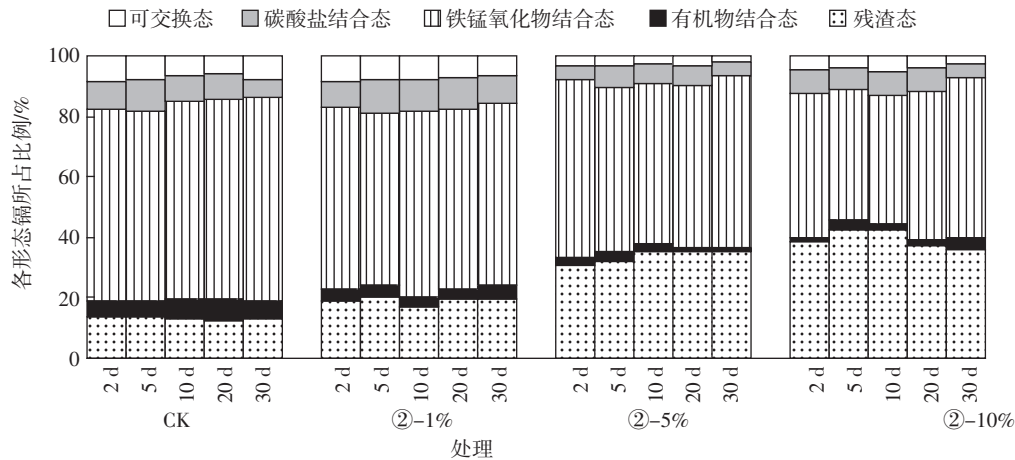


图5 施加不同用量修复材料土样中各形态镉的转化

Figure 5 Changes of Cd in soil amended with different rates of composite materials

修复材料释放有效硅,在有效硅的作用下,铁锰氧化态等较高生物有效性的镉通过吸附、络合、螯合、共沉淀<sup>[18]</sup>等一系列物理化学作用,转变成稳定的、低生物有效性的镉。添加量为5%时,对镉稳定效果较好,培养30d时可交换态、碳酸盐结合态和有机结合态镉含量分别减少79.31%、45.17%和74.87%。考虑稳定化效果和材料施加成本,以5%用量为宜。

### 3 结论

(1)施用改性赤泥-沸石混合材料能提高土壤pH值,但在修复后期对土壤pH影响不大。

(2)添加该改性赤泥-沸石材料增加了土壤有效硅含量。

(3)随赤泥在修复材料中比例减少,铁锰氧化态向残渣态镉转化作用减弱,铁锰氧化态镉含量与残渣态镉含量呈线性负相关。

#### 参考文献:

- [1] 王学锋, 杨艳琴. 土壤-植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展[J]. 土壤与环境, 2004, 24(1): 24-27.  
WANG Xue-feng, YANG Yan-qin. Progresses in research on speciation and bioavailability of heavy metals in soil-plant system[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2004, 24(1): 24-27.
- [2] 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.
- [3] 黄崇玲, 雷 静, 顾明华, 等. 土施和喷施硅肥对镉污染农田水稻不同部位镉含量及富集的影响[J]. 西南农业学报, 2013, 26(4): 1532-1535.

- HUANG Chong-ling, LEI Jing, GU Ming-hua, et al. Effects of soil and foliar applications of silicon fertilizer on Cd content and its bioconcentration factors in different parts of rice growing in cadmium contaminated soil[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2013, 26(4): 1532-1535.
- [4] 徐胜光, 周建民, 刘艳丽, 等. 硅钙调控对酸矿水污染农田水稻镉含量的作用机制[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1854-1859.  
XU Sheng-guang, ZHOU Jian-min, LIU Yan-li, et al. Regulative mechanism of silicon and calcium on the cadmium content of rice in the farmland polluted by acidic mine water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5): 1854-1859.
- [5] 陈翠芳, 钟继洪, 李淑仪. 施硅对抑制植物吸收重金属镉的效应研究进展[J]. 生态学杂志, 2007, 26(4): 567-570.  
CHEN Cui-fang, ZHONG Ji-hong, LI Shu-yi. Research progress on inhibitory effects of silicon on cadmium absorption by plants[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2007, 26(4): 567-570.
- [6] Allen E R. Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clioptilolite-phosphate rock systems[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, 60(5): 1467-1472.
- [7] Mackown C T, Tucker T C. Ammonium nitrogen movement in a coarse-textured soil amended with zeolite[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1985, 49(2): 225-238.
- [8] Gupta V K, Sharma S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(16): 3612-3617.
- [9] Giovinni G, Paola C, Laura S. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil[J]. *Geoderma*, 2007, 142(1/2): 47-57.
- [10] Aitundogan H S, Aitundogan S, Tumenf, et al. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud[J]. *Waste Management*, 2002, 22(3): 357-363.
- [11] Layra S, Paola C, Pietro M. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals[J]. *Hazard Mater*, 2006, 136(3): 324-329.

- [12] Gray C W, Dunham S J, Dennis P Q, et al. Field evaluation of *in situ* remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud [J]. *Environ Pollution*, 2006, 142(3):530-539.
- [13] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(1):309-313.  
WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, et al. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1):309-313.
- [14] 刘云, 董元华, 杭小帅, 等. 环境矿物材料在土壤环境修复中的应用研究进展[J]. *土壤通报*, 2011, 48(3):629-638.  
LIU Yun, DONG Yuan-hua, HANG Xiao-shuai, et al. Advance in application of environmental mineral material in soil environment remediation[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(3):629-638.
- [15] Xiao W, Matichenkov V V, Bocharnikova E A, et al. Reduction of Cd, Cu, Ni and Pb mobility by active Si[J]. *Agricultural Science & Technology*, 2015, 16(1):182-186, 196.
- [16] 杨超光, 豆虎, 梁永超, 等. 硅对土壤外源镉活性和玉米吸收镉的影响[J]. *中国农业科学*, 2005, 8(1):118-121.  
YANG Chao-guang, DOU Hu, LIANG Yong-chao, et al. Influence of silicon on cadmium availability and cadmium uptake by maize in cadmium-contaminated soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2005, 8(1):118-121.
- [17] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 等. 赤泥对污染土壤 Pb、Zn 化学形态和生物可给性的影响[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(6):1431-1435.  
HAO Xiao-wei, HUANG Yi-zong, CUI Yan-shan, et al. Effects of red mud addition on fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(6):1431-1435.
- [18] 许建光, 李淑仪, 王荣萍. 硅肥抑制作物吸收重金属的研究进展[J]. *中国农学通报*, 2006, 7(22):495-499.  
XU Jian-guang, LI Shu-yi, WANG Rong-ping. The research progresses on silicon fertilizer controlling the absorption of heavy metal in plant [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2006, 7(22):495-499.
- [19] Adrees M, Ali S, Rizwan M, et al. Mechanisms of silicon-mediated alleviation of heavy metal toxicity in plants: A review[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2015, 119:186-197.
- [20] Hai H G, Hao Q, Tian T, et al. Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9):1234-1240.
- [21] Gu H H, Zhan S S, Wang S Z, et al. Silicon-mediated amelioration of zinc toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings[J]. *Plant & Soil*, 2012, 350(1/2):193-204.
- [22] Tripathi D K, Singh V P, Prasad S M, et al. Silicon nanoparticles (SiNp) alleviate chromium(VI) phytotoxicity in *Pisum sativum* (L.) seedlings[J]. *Plant Physiology & Biochemistry*, 2015, 96:189-198.
- [23] Vaculík M, Pavlovič A, Lux A. Silicon alleviates cadmium toxicity by enhanced photosynthetic rate and modified bundle sheath's cell chloroplasts ultrastructure in maize[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2015, 120:66-73.