

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.011

蒙脱石-OR-SH 复合体修复剂对重金属污染 土壤中 Cd 的钝化效果*

赵秋香** 黄晓纯 李媛媛 陈亚刚 刘文华 李锡坤

(广东省地质实验测试中心, 广州, 510080)

摘要 利用溶剂分散法成功地将功能基团—SH 嫁接到蒙脱石上, 得到蒙脱石-OR-SH 复合体材料, 该复合体材料对 Cd 的饱和吸附容量可达 $37.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 体系) 和 $69.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (不考虑离子浓度影响). 通过小白菜盆栽和大田试验探讨了该复合体材料对 Cd 污染土壤的钝化效果. 结果表明, 在 Cd 污染土壤上施加蒙脱石-OR-SH 复合体材料后, 土壤中可交换态 Cd 形态占比分别低了 64.51% (原土) 和 80.37% ($3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 含量的成化土), 铁锰氧化结合态 Cd 形态占比分别提升了 176.66% (原土) 和 418.31% ($3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 含量的成化土), 降低了毒性元素 Cd 在土壤中的活性和可移动性, 有效地固定了土壤中的 Cd, 小白菜中镉含量比对照分别降低了 57.14% (原土) 和 60.64% ($3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 含量的成化土), 同时能促进小白菜的生长.

关键词 蒙脱石-RO-SH 复合体, 镉, 形态, 钝化.

A smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake by pakchoi in contaminated soils

ZHAO Qiuxiang** HUANG Xiaochun LI Yuanyuan CHEN Yagang LIU Wenhua LI Xikun

(Guangdong Province Research Center for Geoanalysis, Guangzhou, 510080, China)

Abstract: A smectite-OR-SH compound was prepared in lab. The adsorption capacity of the compound for cadmium was up to $37.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ solution and $69.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ in water. Pot and field experiments were conducted to investigate the immobilization effect and mechanism of the compound for reducing cadmium uptake by pakchoi in contaminated soils. The results showed that the cadmium of activated fraction decreased by 64.51% in raw soil and 80.37% in $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd soil after adding the smectite-OR-SH compound. The cadmium of Fe-Mn oxide fractions increased by 176.66% in raw soil and 418.31% in $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd soil. The compound inhibited the adsorption and accumulation of cadmium in pakchoi, and the cadmium content decreased by 57.14%—60.64% comparing to the control. The compound also promoted the growth of pakchoi.

Keywords: smectite-OR-SH compound, cadmium, speciation, immobilization.

近年来,随着中国经济社会的快速发展,对资源的大量消耗和不合理开发利用给土壤生态环境带来了严重的影响^[1-2].土壤受重金属污染形势严峻,危及国家用地安全,危及千万民众的食品安全,重金属污染土壤的修复迫在眉睫.目前,重金属污染土壤治理方法主要有物理法、化学法和生物法^[3-4].其中化学修复法中土壤重金属钝化固定技术的特点是土壤结构不受扰动,适合大面积地区的操作.该技术处理土壤重金属的效果好且快速,操作简单易行,适用于修复重金属微、轻、中度污染的土壤.据全国土壤污

2014年1月15日收稿.

* 国土资源部公益性行业科研专项项目(201111016)资助.

** 通讯联系人, E-mail: zhaqiuxiang@tom.com

染状况调查公报,我国重金属污染农田面积大且以微、轻、中度污染为主.为了快速解决中、轻度重金属污染农用的安全利用问题,原位修复中的土壤重金属钝化固定技术是一种行之有效且适合我国国情的重金属污染土壤治理方法^[5-8].

根据钝化修复剂的理化性质可将其分为无机类、有机类和微生物类.无机类钝化修复剂在重金属污染土壤修复中的应用最广泛,种类也较多,目前最常用的有磷酸盐类、黏土矿物类、工业副产品类等.有机钝化修复剂主要包括有机堆肥^[9-10]、畜禽粪便^[11-12]、城市污泥^[9,13-14]等.微生物钝化修复剂则通过各种土壤微生物作用,有效钝化各重金属元素,最终达到固定重金属的目的.鉴于土壤面临的重金属污染一般为非单一元素污染的现状,对土壤钝化剂的钝化效果挑战性较大,一些通过多种材料合成得到的钝化修复剂在修复复杂的土壤重金属污染中具有显著地钝化效果^[15,16-17].黏土矿物中的蒙脱石是一种层状黏土矿物,其单位晶胞是由两个 Si—O 四面体中间夹一层 Al—O 八面体而形成的层状结构,由于类质同象置换,使层间存在带负电的层电荷,为维持电荷平衡,必须吸附周围的阳离子,这部分阳离子具有可交换性.因而蒙脱石层间具有很强的反应活性,用不同结构、性质的化合物进行改性将获得不同性能的吸附剂产品.近几年来,国内外一些学者在蒙脱石改性及其对重金属固定等方面做了大量的工作,取得了一些较好的成果^[18-23],但是这些工作在材料研制这方面主要着眼于一些带有功能团的物质对黏土的简单覆盖,所得到的复合材料对重金属的固定效果提升有限;在材料应用方面仅限于吸附实验、小规模室内盆栽试验,很少有实际应用方面的研究.

本研究所用蒙脱石-OR-SH 复合体材料以天然黏土矿物蒙脱石为基体,酸活化后,有效嫁接功能团—SH 而制得.以其作为钝化剂,通过盆栽和大田试验种植重金属敏感植物小白菜,监测蒙脱石-OR-SH 复合体修复剂作用下小白菜对土壤中镉的吸收和积累,并对其钝化效果进行研究,为农田土壤镉污染的修复治理提供技术支持.

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试土壤取自广东省东莞市某工业区附近菜地表层土(0—20 cm),土壤 Cd 含量为 $0.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH 值为 5.86(水:土=2.5:1),有机质为 2.80%,阳离子交换量(CEC)为 $16.7 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,全氮为 0.17%,全磷为 0.21%,全钾为 2.09%.供试蒙脱石取自广东省四会市飞来峰膨润土厂,为钙基蒙脱石, pH 值为 8.68(水:土=10:1).盆栽试验土壤除原土外,另设 Cd3 模拟污染土,即在原污染土上以 $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ 配成溶液后添加至土壤中,使土壤中 Cd 含量为 $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,模拟污染土壤平衡 1 个月后备用.

蒙脱石-OR-SH 复合体材料制备^[24]:天然钙基蒙脱石经酸活化后,再加入在水溶性有机溶剂中高度分散的巯基硅烷试剂,以溶剂分散法制备出性能优良的重金属(Cd)吸附剂.

供试植物为小白菜(葵扇黑叶白菜).

1.2 实验设计与处理

1.2.1 改性蒙脱石的表征

采用德国 Bruker 公司的 X 射线衍射光谱仪对改性蒙脱石进行 XRD 表征,仪器型号: D8 ADVANCE,扫描角度(2θ)为 2° — 70° ,铜靶,扫描步长 0.02° ,扫描速度每步 0.1 s,管压 40 kV,管流 40 mA, K α 射线源.红外光谱采用美国 Thermo-electron 公司的红外光谱仪,采用 KBr 压片,扫描范围为 300 — 4000 cm^{-1} .

1.2.2 吸附实验

称取一定量材料,加入到 50 mL 锥形瓶,分别加入 5.00 mL 的 $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 氯化镉溶液,固液比 1:100,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 调节体系离子强度至硝酸钾浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,调节体系 pH 值至 6, 30°C 恒温振荡 1 h,离心 30 min,取上清液用火焰原子吸收分光光度仪(AA800,美国 PE 公司)测定 Cd 浓度.

1.2.3 盆栽试验

设置空白对照、添加蒙脱石和蒙脱石-OR-SH 复合体材料共 6 个处理,O1、O2、O3 分别表示原土,原土+钙基蒙脱石,原土+复合体修复剂,C1、C2、C3 分别表示 $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 含量成化土, $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 含量

成化土+钙基蒙脱石, $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd 含量成化土+复合体修复剂. 每盆装 2.5 kg 干土, 施加氮肥 0.3 g、磷肥 0.25 g 和钾肥 0.3 g, 修复剂按土壤重量的 1.0% 添加, 每个处理重复 3 次. 添加材料平衡 1 周后移栽已预先培育 3d 的小白菜幼苗, 每盆 5 株, 幼苗生长至 5 片叶后间苗至 3 株每盆. 为了防止土壤中重金属由于浇水流失, 本实验采用底盘加水渗透吸收浇水法, 所有小白菜生长期统一标准管理, 46 d 后收获小白菜.

1.2.4 田间试验

在污染原土所采集的菜地上选择重金属 Cd 污染较重的两块区域 (A、B 区) 开展田间试验, 探讨蒙脱石-OR-SH 复合体修复剂的实际钝化效果. 共 9 个小区, 每个小区面积为 5.2 m^2 ($13 \text{ m} \times 0.4 \text{ m}$), 污染场地先施加除草剂, 药效过后修垄并施加底肥, 每小区施加尿素 0.42 kg、过磷酸钙 1.23 kg、氯化钾 0.31 kg, 整平后晒地约 1 周. 之后按 5 cm 的耕种层作为施加材料厚度, 以土壤比重为每立方米 1 吨计算, 每区域试验设置空白对照、添加 1% 钙基蒙脱石和添加 1% 复合体修复剂 3 个处理, 每个处理重复 3 次, 土壤施加修复材料后种植小白菜, 小白菜生长期实行浇水、杀虫等统一田间标准管理, 41 d 后收获小白菜.

1.2.5 对土壤中 Cd 进行形态分析

土壤重金属的形态分析采用修正的 Tessier 连续提取法 (七步法), 分析过程中插入国家一级标准物质作为监控样, 其中水溶态用 ICP-MS (DRC-e 美国 PE 公司) 测定, 其他形态用 ICP-OES (Optima 2000 美国 PE 公司) 测定. 分别对添加了蒙脱石-OR-SH 复合体材料的原土和成化土中 Cd 的存在形态在种菜前后进行 Tessier 七步法提取分析^[25-26], 通过 Cd 在土壤中存在形态的变化来探讨修复材料对土壤中 Cd 的钝化机理.

1.3 测定指标与方法

1.3.1 土壤总 Cd 的测定

称取一定量的土壤以盐酸、硝酸、高氯酸和氢氟酸高温处理样品, 直至样品冒烟, 并冒净为止, 用 5% 的硝酸溶液将残渣溶解, 放置一定时间, ICP-MS (DRC-e, 美国 PE 公司) 测定上清液中 Cd 含量.

1.3.2 小白菜鲜重及其 Cd 含量测定

小白菜鲜重用称量法测定, 将小白菜洗净风干后用万分之一的分析天平称量其重量; 将洗净风干的小白菜用不锈钢刀切细后, 在低温液氮中磨细制样, 然后用微波消解对小白菜进行前处理, 最后用 ICP-MS (DRC-e, 美国 PE 公司) 对其 Cd 含量进行测定.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为钙基蒙脱石、酸活化蒙脱石和蒙脱石-OR-SH 复合体的 XRD 图谱, 钙基蒙脱石先经酸活化后, 其层间距略有增大, 由 1.54 nm 增加到 1.56 nm; 之后又经进一步改性后, 层间距进一步增大, 由 1.56 nm 增加到 1.60 nm, 说明有分子或基团进入到了蒙脱石的层间. 且蒙脱石-OR-SH 复合体的 d_{001} 峰较钙基蒙脱石的 d_{001} 峰峰形变宽, 峰的平滑度降低, 也证明了有新物质进入到了蒙脱石的层间.

2.1.2 FTIR 分析

钙基蒙脱石的红外光谱特征为: 对于—OH 和层间 H_2O 的振动高频区, 3450 cm^{-1} 处宽的吸收带为 H_2O 的伸缩振动, 3630 cm^{-1} 处较强的吸收带归属 O—H 伸缩振动, 1641 cm^{-1} 处较强中等宽度的吸收带为 H_2O 弯曲振动, 1471 cm^{-1} 处为 C—O—C 伸缩振动, 1054 cm^{-1} 处吸收峰归属为 Si—O—Si 的伸缩振动, 909 cm^{-1} 处的吸收带为肩状, 可属 Al—OH 键的弯曲振动, 837 cm^{-1} 处的吸收带较弱属于 Mg (Al)—OH 弯曲振动, 507 cm^{-1} 为 Si—O—Al 弯曲振动, 456 cm^{-1} 为 Si—O—Si 弯曲振动. 经酸化改性后蒙脱石的红外光谱特征为: 在 3440 cm^{-1} 处附近的水分子的羟基伸缩振动峰向高频方向漂移; 1471 cm^{-1} 处的 C—O—C 伸缩振动峰蓝移到 1399 cm^{-1} 处, 并有所减弱, 可能因为有酸的引入, 导致钙基蒙脱石中部分 CaCO_3 溶解. 蒙脱石-OR-SH 复合体材料的红外光谱特征为: 在 $2300\text{—}3000 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现了两个明显的峰, 2930 cm^{-1} 属于甲基 C—H 伸缩振动, 2554 cm^{-1} 属于 S—H 伸缩振动. 因此, 由红外光谱分析显示,

有—SH 基团或带—SH 的片段成功地连接到了蒙脱石表面或进入到了蒙脱石层间。

与有机体简单覆盖黏土矿物形成的简单复合体不同^[26],材料制备过程中,一些带有功能团的物质进入到蒙脱石的层间后,既增大了蒙脱石的层间距,从而增加了蒙脱石对重金属的吸附量,又加强了其对重金属的吸附力,使得吸附的重金属不易解吸。

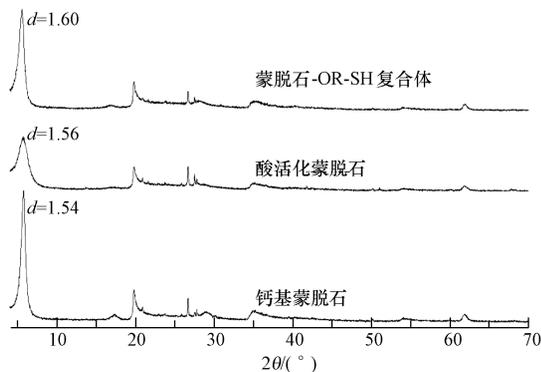


图 1 蒙脱石及改性蒙脱石的 XRD 图

Fig.1 The XRD spectra of smectite and modified smectite

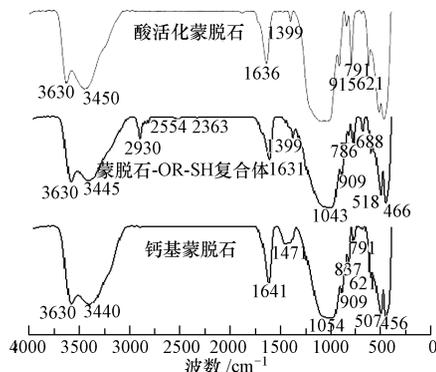


图 2 蒙脱石及改性蒙脱石的红外光谱图

Fig.2 The FTIR spectra of smectite and modified smectite

2.2 蒙脱石-OR-SH 复合体对 Cd 的饱和吸附容量

实验在不同的 Cd^{2+} 初始浓度下进行,蒙脱石-OR-SH 复合体材料用量 0.125 g,溶液 pH 值调至 6,对于原材料, Cd^{2+} 初始浓度依次为 1、2.5、5、10、40、60、80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,对于改性材料,镉的初始浓度依次为 10、25、50、100、200、300、400、500、550、600、650、700、750 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,振荡吸附 1 h,放置 16 h.从吸附等温线来看,钙基蒙脱石对镉的吸附容量随镉的初始浓度增加而增加,随后达到饱和吸附量,25 $^{\circ}\text{C}$ 时钙基蒙脱石的饱和吸附容量为 $1.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,而蒙脱石-OR-SH 复合体材料对 Cd^{2+} 的实验饱和吸附容量提高了 40—50 倍,为 $37.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 体系,图 3a)和 $69.13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (不考虑离子强度,图 3b)。

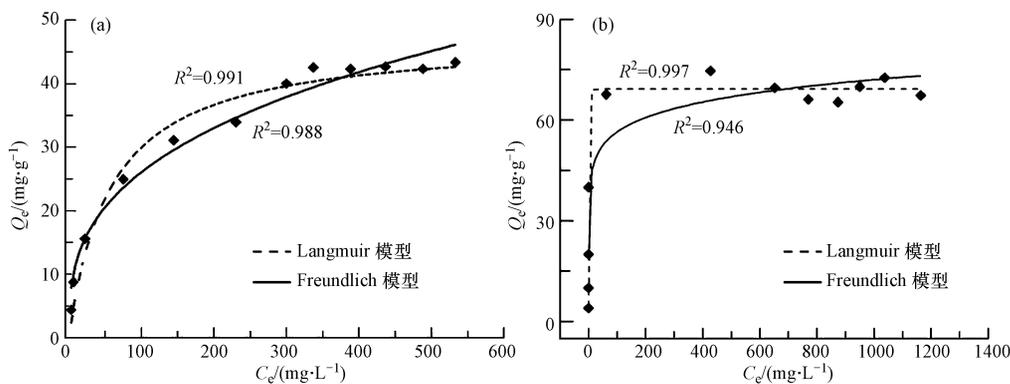


图 3 蒙脱石-OR-SH 复合体对 Cd 的吸附等温线

(a: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液; b: 水溶液)

Fig.3 The adsorption isotherm curves of smectite-OR-SH for cadmium

(a: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ solution; b: water)

2.3 改性材料对小白菜鲜重及吸收富集土壤 Cd 的影响

由于在土壤中粒径小的颗粒优先吸附 Cd 的特性^[27],为了加强蒙脱石-OR-SH 复合体材料对 Cd 的固定效果,本研究所采用的材料施加方式为:研磨过 60 目筛后均匀撒入土壤中。

2.3.1 盆栽试验

盆栽试验中收获的小白菜地上部分鲜重结果如图 4 所示,在原土及 Cd3 污染土上施加钙基蒙脱石和蒙脱石-OR-SH 复合体材料后小白菜的鲜重稍有减少,但是没有显著性差异,可能是小白菜的生长主要受土壤肥力和重金属含量两个方面的影响,当土壤中重金属对植株毒害影响大于添加的修复材料的

肥力对植株的影响时,小白菜将会减产。

蒙脱石-OR-SH 复合体材料对盆栽小白菜中 Cd 含量影响实验结果显示(图 4),随着土壤中 Cd 含量的增加,小白菜的地上部分 Cd 含量显著增加。在原土和 Cd3 模拟污染土上施加蒙脱石-OR-SH 复合体钝化剂后,小白菜中 Cd 含量与对照相比均显著降低,分别降低 57.14% 和 60.64%,且土壤中重金属 Cd 含量越高,小白菜中 Cd 的含量降低越明显。其中,在原土上施加蒙脱石-OR-SH 复合体钝化剂后小白菜中 Cd 含量从 $0.084 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $0.036 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,达到无公害食品卫生标准($0.05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。即在原污染土及外源添加高浓度重金属污染土壤中,施加蒙脱石-OR-SH 复合体材料均能显著降低小白菜地上部分 Cd 的含量。

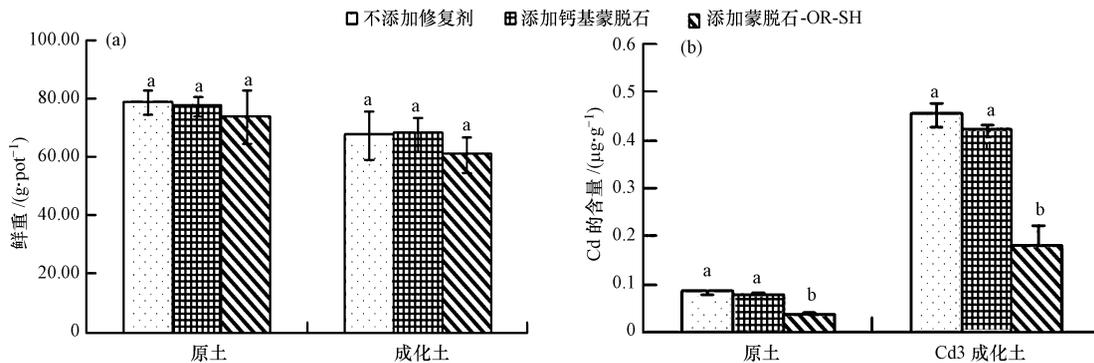


图 4 改性蒙脱石对盆栽小白菜鲜重(a)及其 Cd 含量(b)的影响
($n=3$,数据之间的显著性差异用 Duncan 检验, $P<0.05$)

Fig.4 The effect of modified smectite on the fresh weight and Cd content of pakchoi in pot experiment

2.3.2 大田试验

大田试验收获的小白菜地上部分鲜重结果如图 5 所示,在 A 和 B 两块试验田上施加钙基蒙脱石和蒙脱石-OR-SH 复合体材料均能显著增加小白菜的鲜重。大田试验中小白菜的生长同样受土壤肥力和重金属含量两个方面的影响,由于大田土壤重金属含量虽然超标,但比模拟盆栽土低很多,蒙脱石和蒙脱石-OR-SH 复合体材料的肥力对植株的影响得以显示,所以产出的小白菜鲜重明显增加。大田试验收获的小白菜中 Cd 含量结果(图 5)显示,与空白对照相比,在 A 试验田上施加钙基蒙脱石可略微降低小白菜中 Cd 含量,但是效果不明显;在 B 试验田上施加钙基蒙脱石可显著降低小白菜中 Cd 含量。与空白对照相比,在 A、B 试验田上施加蒙脱石-OR-SH 复合体钝化剂均能十分显著地降低小白菜中 Cd 含量,A 试验田小白菜中 Cd 含量从 $0.053 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $0.034 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,B 试验田的小白菜中 Cd 含量从 $0.109 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $0.051 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

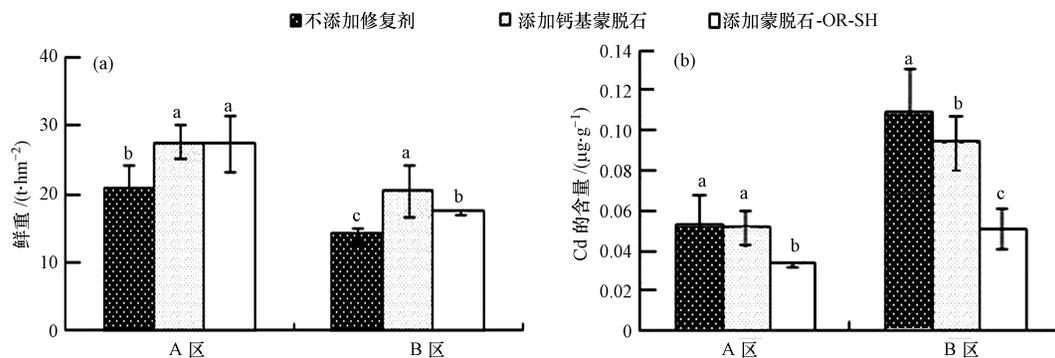


图 5 大田试验中改性蒙脱石对小白菜鲜重(a)及其 Cd 含量(b)的影响
($n=3$,数据之间的显著性差异用 Duncan 检验, $P<0.05$)

Fig.5 The effect of modified smectite on the fresh weight and Cd content of pakchoi in field experiment

2.4 改性材料对土壤中 Cd 存在形态的影响

实验结果显示,Cd 的 7 种形态(水溶态(Ws)、离子交换态(EXC)、碳酸盐结合态(CA)、腐殖酸结合

态(HA)、铁锰结合态(CBD)、强有机结合态(SOM)、残渣态(RES))中Cd的水溶态、离子态和铁锰结合态含量变化很大(图6),施加蒙脱石-OR-SH复合体钝化剂后,与空白对照、施加钙基蒙脱石处理相比,土壤中Cd的可交换态(水溶态和离子交换态)形态占比显著降低,同时土壤中Cd的铁锰结合态形态占比显著增加.原土中Cd的可交换态形态占比降低了64.51%,而铁锰结合态形态占比则提高了176.66%; $3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 成化土中Cd的可交换态形态占比降低了80.37%,而铁锰结合态形态占比则提高了418.31%,其它4种形态均有一定的变化,但都不明显.而Cd的水溶态和离子交换态是植物最易吸收的存在形式,被称为活性态,这种活性态向较稳定的铁锰结合态转化在一定程度上阻止了Cd通过植物根系的吸收作用进入植物体系,从而达到对重金属Cd的钝化作用.

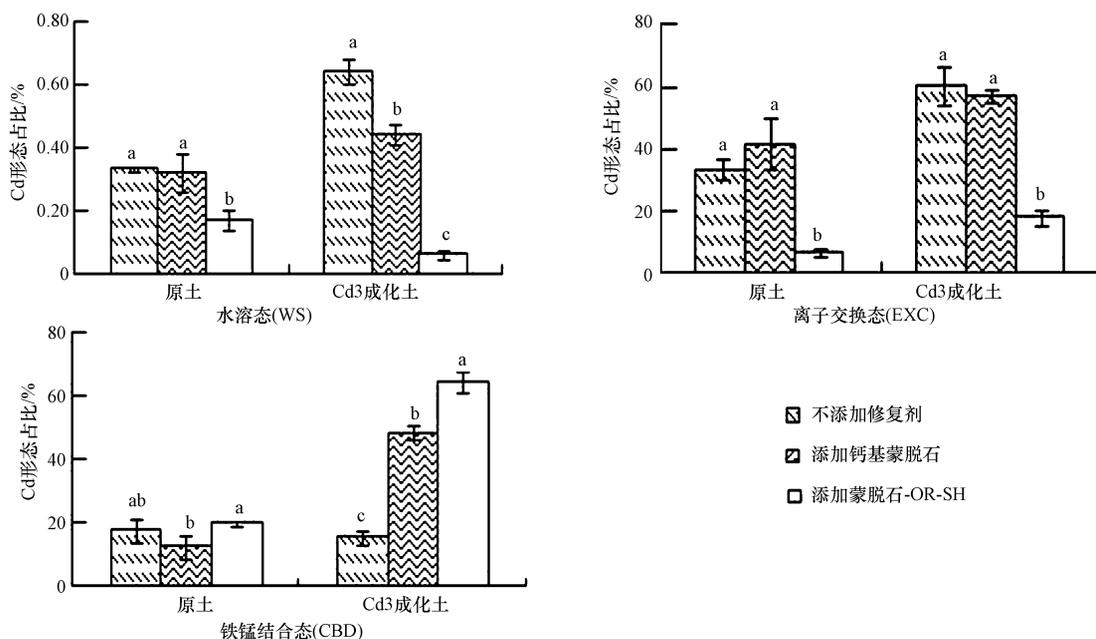


图6 改性材料对土壤中Cd存在形态的影响

($n=3$, 数据之间的显著性差异用Duncan检验, $P<0.05$)

Fig.6 The effect of modified smectite on the speciation species of Cd in soil

3 结论

(1) 土壤中施加钙基蒙脱石和蒙脱石-OR-SH复合体材料均能促进小白菜生长,这可能与土壤中施加修复材料后降低土壤中可交换态Cd含量,减少有毒元素对植物的毒害有关.

(2) 污染土壤中施加蒙脱石-OR-SH复合体材料能显著降低小白菜对重金属Cd的吸收和积累,小白菜地上部重金属Cd含量比对照降低57.14%—60.64%,土壤中重金属Cd含量越高,重金属Cd含量降低越明显.其中,在原土上添加蒙脱石-OR-SH复合体修复材料后小白菜重金属Cd含量接近无公害食品卫生标准.

(3) 在重金属Cd污染土壤上施加蒙脱石-OR-SH复合体修复材料能极显著降低土壤中水溶态-Cd和离子交换态-Cd含量,同时提高铁锰结合态-Cd的赋存量,降低了毒性元素Cd在土壤中的活性和可移动性,达到了较佳的稳定钝化效果.

(4) 盆栽试验和大田试验结果都证实了蒙脱石-OR-SH复合体在土壤中对镉有很好的钝化效果,为土壤毒性重金属镉污染修复提供技术储备.

参 考 文 献

- [1] 施婉君,靳治国,周培.上海市土壤重金属污染研究进展[J].上海环境科学,2009,28:72-75
- [2] 万凯,王富华,张冲,等.东莞农田土壤重金属污染调查分析[J].广东农业科学,2010,6:198-200

- [3] 顾继光,周启星,王新.土壤重金属污染的治理途径及其研究进展[J].应用基础与工程科学学报,2003,11(2):143-151
- [4] 周启星,宋玉芳.污染土壤修复原理与方法[M].北京:科学出版社,2004
- [5] Bolland M D A, Posner A M, Quirk J P. Zn adsorption by goethite in the absence and presence of phosphate[J]. Australian Journal of Soil Research, 1977, 15:279-286
- [6] Diels L, van der Lelie N, Bastiaens L. New developments in treatment of heavy metal contaminated soil[J]. Review of Environmental Science and Bio/Technology, 2002, 1:75-82
- [7] 郭观林,周启星,李秀颖.重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J].应用生态学报,2005,16:1990-1996
- [8] Guo G L, Zhou Q X, Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soil: A review[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, 116:513-528
- [9] Brown S, Chaney R L, Hallfrish J G, et al. Effects of biosolids processing on lead bioavailability in an urban soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32: 100-108
- [10] Ruttens A, Mench M, Colpaert J V, et al. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. I. Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals[J]. Environmental Pollution, 2006, 144: 524-532
- [11] Hashimoto Y, Matsufuru H, Sato T. Attenuation of lead leaching in shooting range soils using poultry waste amendments in combination with indigenous plant species[J]. Chemosphere, 2008, 73: 643-649
- [12] Zhang L Y, Shen Q R, Jiang Y. Effects of organic manure on the amelioration of Cd-polluted soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(2):212-218
- [13] Brown S, Christensen B, Lombi E, et al. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn *in situ*[J]. Environmental Pollution, 2005, 138: 34-45
- [14] Brown S L, Henry C L, Chaney R L, et al. Using municipal biosolids in combination with other residuals to restore metal-contaminated mining area's[J]. Plant and Soil, 2003, 249: 203-215
- [15] Madrid F, Romero A S, Madrid L, et al. Reduction of availability of trace metals in urban soils using inorganic amendments[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2006, 28: 365-373
- [16] Madrid F, Diaz-Barrientos E, Florido M C. Inorganic amendments to decrease metal availability in soils of recreational urban areas: Limitations to their efficiency and possible drawbacks[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2008, 192: 117-125
- [17] Zhang Y S, Sun W, Chen Q L, et al. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143: 206-213
- [18] 李娜,李惠卓,刘文菊.不同 pH 条件下添加纳米型蒙脱土和高岭土对溶液中铜的去除效果研究[J].中国土壤与肥料,2011,3:57-61
- [19] 彭荣华,李小湘.酸改性膨润土吸附去除镍镉离子的研究[J].材料保护,2006,39(1):65-67
- [20] 谭科艳,刘晓端,黄园英.固定配比的钠化膨润土与土壤在不同 pH 条件下对重金属的吸附效果研究[J].岩矿测试,2010,29(4):411-413
- [21] 孙艳,成杰民,荆林晓.猪粪降解液改性钠基膨润土对三种土壤中重金属有效态影响[J].湖北农业科学,2010,49(10):2404-2406
- [22] Tessier A, Campbell P G C. Comment on "Pitfalls of sequential extraction" by F. M. M. MOREL[J]. Water Res,1991,25(1): 115-117
- [23] Diaz M, Cambier P, Brendle J, et al. Functionalized clay heterostructures for reducing cadmium and lead uptake by plants in contaminated soils[J]. Applied Clay Science, 2007, 37:12-22
- [24] Angela de Mello Ferreira Guimaraes, Virginia Sampaio T Ciminelli, Wander Luiz Vasconcelos. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions[J]. Applied Clay Science, 2009, 42:410-414
- [25] 冯超,刘文华,赵秋香,等.一种治理土壤重金属污染的巯基-蒙脱石复合体材料及其制备方法[P].2012,国家发明专利申请号:CN201210139593.0.公开号:CN102660293A
- [26] 王亚平,黄毅,王苏明,等.土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J].地质通报,2005,24(8):728-734
- [27] 王意锐.有机物料、黏土矿物对重金属污染土壤的修复[J].南京:南京林业大学硕士学位论文,2009
- [28] 易秀,杨胜科,胡安焱.土壤化学与环境[M].北京:化学工业出版社,2007:13-39