



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

土壤重金属固化稳定化材料研发及其应用基础研究进展

黄占斌, 赵鹏, 王颖南, 马妍, 刘祥宏

引用本文:

黄占斌, 赵鹏, 王颖南, 马妍, 刘祥宏. 土壤重金属固化稳定化材料研发及其应用基础研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(3): 435–445.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0524>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

贝壳类废弃物用于钝化土壤重金属的研究进展

张冉, 高宝林, 郭丽莉, 吴佳俐, 彭宇涛, 陈清

农业资源与环境学报. 2021, 38(5): 787–796 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0504>

堆肥工艺钝化粪肥中重金属及其形态变化的研究进展

郑丁瑀, 王珏, 常瑞雪, 陈清

农业资源与环境学报. 2021, 38(5): 778–786 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0548>

重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展

吴霄霄, 曹榕彬, 米长虹, 林大松, 王天恕

农业资源与环境学报. 2019, 36(3): 253–263 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0101>

基于发明专利的重金属钝化技术的文献计量分析

秦勇, 师阿燕, 徐笠, 徐岩, 李静, 张震, 古丛珂, 李发东

农业资源与环境学报. 2018, 35(4): 283–291 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0239>

不同种类有机物对污染农田土壤重金属活性的影响

倪中应, 邱志腾, 石一珺, 章明奎

农业资源与环境学报. 2017, 34(6): 517–524 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0146>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

黄占斌, 赵鹏, 王颖南, 等. 土壤重金属固化稳定化材料研发及其应用基础研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(3): 435–445.

HUANG Z B, ZHAO P, WANG Y N, et al. Progress in basic research & development and its application on solidification and stabilization materials of heavy metals in soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(3): 435–445.



开放科学 OSID

土壤重金属固化稳定化材料研发及其应用基础研究进展

黄占斌¹, 赵鹏¹, 王颖南¹, 马妍¹, 刘祥宏²

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中煤科工集团北京土地整治与生态修复科技研究院有限公司, 北京 100013)

摘要: 固化稳定化是土壤重金属污染治理的主要技术之一, 加强对固化稳定化材料的环境功能研发尤为重要。土壤重金属固化稳定化材料作用机理包括沉淀作用、吸附作用、配位作用、有机络合作用和氧化还原作用等。本文重点围绕土壤重金属固化稳定化材料研究的系统化, 提出土壤重金属固化稳定化材料的研发方法, 如材料筛选对比方法、优化复配方法、表面改性方法、表面负载和桥连复合等, 固化稳定化材料应用基础研究框架包括固化稳定化材料-重金属-水体、固化稳定化材料-土壤-重金属、固化稳定化材料-土壤-植物-重金属、固化稳定化材料-田间-作物-重金属, 以及重金属治理的环境安全和应用效果评价等5个层次, 针对每个层次研究主要内容及其关键环节进行要点说明, 旨在为促进土壤重金属固化稳定化材料的规范化和系统化研究、强化土壤重金属固化稳定化的应用基础研究提供科学参考。

关键词: 土壤; 重金属; 固化; 稳定化; 功能材料; 作物

中图分类号: S156

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2022)03-0435-11

doi: 10.13254/j.jare.2021.0524

Progress in basic research & development and its application on solidification and stabilization materials of heavy metals in soil

HUANG Zhanbin¹, ZHAO Peng¹, WANG Yingnan¹, MA Yan¹, LIU Xianghong²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing, 100083, China;

2. Beijing Research Institute of Land Renovation and Ecological Restoration Technology Co., Ltd., China Coal Technology and Engineering Group, Beijing 100013, China)

Abstract: Solidification and stabilization (S/S) is one of the primary technologies for the treatment of heavy metals in soil. It is particularly important to strengthen the concept of solidification and stabilization materials in the research and development of materials. The mechanisms of solidification and stabilization materials on soil heavy metals include precipitation, adsorption, coordination, organic complexation, and redox reactions. This paper mainly focuses on the systematic study of materials in soil heavy metal solidification and stabilization, proposes research & development methods for soil heavy metal solidification and stabilization, including screening and comparison, optimization and combination, surface modification, surface loading, and bridging composite methods. The basic research on the application of solidification materials includes five aspects of the framework, solidification and stabilization materials-heavy metals-water bodies, solidification and stabilization materials-soil-heavy metals, solidification and stabilization materials-soil-plant-heavy metals, solidification and stabilization materials-field-crop-heavy metals, and the evaluation of environmental safety and application effect on heavy metal treatment. For each aspect, the main content and key linked points of the research are explained. This holds importance for promoting the study of materials in soil heavy metal solidification and stabilization, and strengthening the application based on this process.

Keywords: soil; heavy metal; solidification; stabilization; functional material; crop

收稿日期: 2021-08-14 录用日期: 2021-11-17

作者简介: 黄占斌(1961—), 男, 陕西武功人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为土壤改良。E-mail: zbhuan2003@163.com

基金项目: 国家重点研发计划课题(2020YFC1806504); 中国煤炭科工集团有限公司科技创新创业资金专项(2020-2-CXY001); 北京嘉博文生物科技有限公司科研项目

Project supported: The National Key Research and Development Project (2020YFC1806504); Science and Technology Innovation and Venture Fund of China Coal Technology & Engineering Group (2020-2-CXY001); The Research Project of Beijing Goldenway Bio-tech Co., Ltd.

1 土壤重金属污染危害及其治理技术

1.1 土壤重金属污染特点及其危害

重金属是指密度大于 $4.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的金属, 大约有 45 种, 主要包括 Cu、Zn、Cd、Pb、Hg、Cr、As、Ni、Co, 其中对人体毒害最大的是 Pb、Cd、Cr、As 和 Hg, 这 5 种元素可作为一般农资材料的控制指标。土壤重金属污染是指由于人类活动使土壤中重金属含量明显高于原有背景值, 并造成土壤环境质量下降和生态环境恶化的现象。土壤重金属污染具有隐蔽性高、污染范围广和治理难度大等特点^[1]。

近年来, 随着城市化、工业化发展, 每年有大量重金属通过灌溉、大气沉降等途径进入土壤, 据生态环境部《2019 中国生态环境状况公报》显示, 影响我国土壤环境质量的主要污染物是以 Cd、Pb、Hg 为主的重金属, 其中 1.3 万 hm^2 土地因 Cd 含量超标而被迫弃耕, 涉及 11 个省(市)的 25 个地区^[2]。土壤重金属污染物通过直接或间接的方式危害动物、植物生长以及人类的健康。土壤中过量重金属大部分滞留在土壤耕作层, 影响植物生长。据报道, 我国耕地污染面积达 2 000 多万 hm^2 , 经济损失近 30 亿美元^[3]。

国务院于 2016 年发布《土壤污染防治行动计划》(简称“土十条”), 明确指出土壤污染防治方针, 要求到 2020 年受污染耕地安全利用率达到 90% 左右, 农用地土壤环境安全得到基本保障。生态环境部于 2018 年发布《关于加强涉重金属行业污染防控的意见》, 提出到 2020 年, 全国重点行业的重点重金属污染物排放量比 2013 年下降 10%, 并进一步遏制“血铅事件”和粮食镉超标风险。

1.2 土壤重金属污染治理技术

土壤重金属污染修复的技术途径, 一是削减土壤重金属总量, 二是削减有效态重金属的含量。主要技术措施包括物理、化学、生物法和工程技术措施。物理修复法是基于物理工程方法, 主要包括客土、换土、翻土、电动修复和热处理法, 使重金属在土壤中稳定化, 降低其对植物和人体的毒性; 化学方法是指向重金属污染土壤中添加化学改良剂, 通过对重金属的吸附、离子交换、有机络合、氧化还原、拮抗或沉淀作用, 改变其在土壤中的赋存形态, 使其固化或固化后减少向土壤深层和地下水迁移, 并降低其生物有效性; 生物修复法是利用对重金属有富集作用或者有形态转化效应的特殊植物、动物、微生物, 将土壤中的重金属富集移出或者转化为稳定形态, 然后处理该生物或回

收重金属, 以降低土壤中重金属危害和生物有效性, 主要包括植物修复法、微生物修复法、动物修复法和菌根修复法 4 种^[4]。

土壤重金属污染修复技术发展迅速, 其中研究与应用较多的是土壤重金属固化稳定化(Solidification/stabilization, 简称 S/S) 技术, 其核心是通过向土壤中加入固化稳定化材料, 调节和改变土壤的理化性质, 通过物理化学作用改变土壤中重金属形态, 降低其迁移性和生物有效性, 达到土壤重金属稳定化目的。该方法具有成本较低、操作简单、经济有效、见效快等特点, 被广泛用于各类危险废物场地的处理。据美国超级基金修复报告统计, 在已开展的 1 447 个补救措施场地中, 有 460 个污染场地使用了 S/S 技术, 使用率高达 31.8%^[5]。我国研究和应用 S/S 技术较多的是污染场地修复工程, 而农田土壤重金属污染研究多在田间试验示范和部分工程中。总体来讲, 我国土壤重金属污染(包括场地污染和农田污染)修复中, 固化稳定化技术应用占比超过 70%, 成为目前土壤重金属污染修复的主要技术。

2 土壤重金属固化稳定化材料的作用机理和研究方法

重金属固化稳定化技术的作用机理是固化稳定化材料研发的基础, 固化稳定化材料通过调节和改变土壤理化性质及其沉淀作用、吸附作用、配位作用、有机络合和氧化还原等改变土壤中重金属形态, 降低其迁移性和生物有效性, 达到土壤重金属稳定化目的^[6]。土壤重金属固化稳定化技术中的固化和稳定化具有不同含义, 固化是指将重金属等污染物封存或吸附于材料中, 降低或限制污染物迁移性; 而稳定化是指转化污染物形态, 将污染物转化为难溶或毒性更小的形态, 以降低其对环境的危害, 重金属稳定化是对固化效果的一种必要补充。

2.1 土壤重金属固化稳定化材料的作用机理

2.1.1 沉淀作用

固化稳定化材料通过自身作用调节土壤 pH 或产生阴离子(SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 HPO_4^{2-}), 使重金属离子发生沉淀从而降低重金属迁移性和生物有效性^[7-8]。石灰等富含碳酸盐的碱性固化稳定化材料通过提高土壤 pH, 促进土壤中重金属离子生成碳酸盐或氢氧化物沉淀^[9-10]。土壤中磷酸根离子可与多种金属离子形成金属磷酸盐沉淀, 且反应生成的金属磷酸盐在较大 pH 范围内溶解度极小。CAO 等^[11]研究发现, 硫酸

盐与 Pb^{2+} 形成 PbSO_4 ,由于 PbSO_4 溶解度小于 PbSO_3 与 PbO ,因此生成的 PbSO_4 较为稳定。HANAUER等^[12]研究发现,向受Cd污染的土壤中施加石灰,可增加有机结合态重金属,同时生成的 CO_3^{2-} 可与 Cd^{2+} 反应产生 CdCO_3 沉淀。杨建林等^[13]研究发现,粉煤灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液混合制备出的材料,由于 Ca^{2+} 的增加,其与更多的磷酸根结合形成沉淀,进而提高吸附效率。

2.1.2 吸附作用

吸附作用实际是固化稳定化材料对金属离子的吸附,包括物理吸附和化学吸附。沸石具有特殊的 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体结构,其良好的吸附性能可将重金属 Pb 、 Cd 吸附在表面^[14]。 Fe^{2+} 可通过水解反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,进而与重金属离子发生化学吸附而将重金属固定。研究人员利用生物炭去除水中铅,发现生物炭对 Pb^{2+} 的吸附满足准二级动力学模型,去除机理主要包括物理吸附和化学吸附,材料最大吸附量为 $274.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[15-16]。GWOREK等^[17]在盆栽试验中将合成沸石加入到Cd污染土壤中,其中生菜叶片中的Cd含量最多可下降86%,从而减少Cd进入食物链的风险。

2.1.3 配位作用

黏土矿物羟基化表面可以通过静电作用与溶液中的离子发生表面配位反应。屈佳等^[18]使用氨基化纳米 SiO_2 作为吸附剂,去除水体中 Cu^{2+} ,发现由于配位作用 $\text{C}=\text{O}$ 断裂为 $\text{C}-\text{O}$,氮原子与羰基氧原子带有孤对电子,与重金属配位形成络合物,实现对重金属的化学吸附。娄燕宏等^[19]使用红外光谱分析证明,硅酸盐中有大量的 SiO_4^{4-} 基团,表面呈负电性,同时层与层之间具有分子引力,重金属离子可与之发生配位反应。

2.1.4 有机络合作用

有机络合指土壤中各类有机质在微生物降解作用下,通过生物化学和物理化学等过程使一些分解中间产物合成复杂高分子聚合物,如形成的腐殖质含有大量腐植酸和20多种官能团,可与重金属离子反应生成难溶性腐植酸盐或络合物,进而使土壤重金属沉淀。腐植酸能够吸附可溶态重金属,影响重金属生物有效性。单瑞娟等^[20]的土壤淋溶实验证明,腐植酸用量不同导致淋溶液中Cd含量不同,4次淋溶总量平均降低29.5%。VAN HERWIJNEN等^[21]研究发现,绿色堆肥可有效降低Cd、Zn浸出量,降幅可达原最大浸出量的48%。此外,一些细菌和真菌的细胞壁上含有大量 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等活性基团,对重金属离子有很强的络合作用,可降低重金属的生物可利用性^[22]。

2.1.5 氧化还原作用

变价重金属在不同价态下的毒性、迁移性和生物有效性差异很大,选择适当的氧化剂或还原剂可降低污染物毒性,达到固化重金属的目的。一些微生物对 As^{5+} 、 Se^{4+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 等元素有还原作用,另一些微生物对 Fe^{2+} 、 Fe 、 As^{3+} 等元素有氧化作用。厌氧条件下微生物可将 Hg^{2+} 还原成挥发性较强的 Hg ,将高毒性的 Cr^{6+} 还原成低毒性的 Cr^{3+} ,降低重金属毒害作用^[23]。如硫酸盐还原细菌(Sulfate Reducing Bacteria, SRB)可通过氧化还原作用将 SO_4^{2-} 还原成 S^{2-} , S^{2-} 可与重金属 Pb 、 Cd 等离子形成溶解度较小的硫化物,从而达到对重金属的固化作用。

2.2 土壤重金属固化稳定化材料研究方法

目前国内外针对土壤重金属固化稳定化材料的研究与应用,主要考虑污染程度和种类组成,以及修复后的土地利用及社会经济情况等。因此,土壤重金属污染程度按照《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),可分为低风险、中风险、高风险3个类别,治理方式可采取修复治理和风险管控。土壤重金属污染种类一般分为单金属污染、多金属污染,也可分为阳离子重金属污染、阴离子重金属污染及阴阳离子复合污染等。修复后土地利用分为农用地、林草用地和绿化用地等。

土壤重金属固化稳定化材料研发需要重点考虑环境功能材料。所谓环境功能材料就是一类具有最低环境负荷和最大使用功能的生态材料,环境功能材料有3个主要特点,即功能性、环境协调性和经济性。功能性指材料本身所具有的最优异性能。在使用过程中,材料的功能性往往并不是单一的,材料功能性越多,其适用范围就越大。土壤重金属固化稳定化材料的首要功能是将土壤重金属固定或将重金属形态由活泼态转化为不活泼态,降低土壤重金属溶解、迁移能力和生物有效性。环境协调性指材料在生产、加工、使用等环节中,不会产生二次污染或者可再生利用。土壤重金属固化稳定化材料一般为非金属矿产,资源来源广泛,与土壤环境的协调性较好。代良羽^[24]研究发现,在Cd污染土壤中添加沸石,可降低土壤有效态Cd含量,且不会引入新的污染物。经济性指材料使用过程中舒适美观,同时有较高的性价比,易于被接受和使用。

目前环境材料在农业生产和环境治理等方面应用广泛,土壤重金属固化稳定化材料成为治理土壤重金属污染的研究重点之一,为深入了解土壤重金属固

化稳定化材料研究与应用,本文对其研究方法进行梳理和总结。

2.2.1 土壤重金属固化稳定化材料的筛选对比

土壤重金属固化稳定化材料对比选择,就是结合土壤重金属类别和治理目标等对现有材料进行性能和经济性等比较,再结合社会经济条件进行选择。目前,按照材料性质结构及对重金属的固化机理,土壤重金属固化稳定化材料可分为无机物料、有机物料和氧化还原类材料等^[25]。固化稳定化材料选择应根据不同类型材料特性,结合土壤重金属污染程度和修复利用目标等进行选择。选择方法有材料性能对比法、试验对比法等。

(1)无机物料。无机物料主要包括硅钙类材料、含磷类材料、黏土矿物等。

硅钙类材料主要包括石灰、粉煤灰等,这类材料可提高土壤pH,通过与重金属阳离子形成重金属碳酸盐、硅酸盐沉淀,降低土壤重金属迁移性。周江明等^[26]的研究表明,施撒石灰使稻田pH上升,减轻水稻中重金属元素积累,适用于中轻度重金属污染稻田调控。粉煤灰具有良好的比表面积和孔隙结构,可作为土壤重金属固化稳定化材料。黄训荣^[27]的研究表明粉煤灰对重金属 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的最大吸附量分别可达 120.48 、 $36.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。需要注意的是,长期施用石灰会引起土壤石灰化,使土壤pH升高、农作物减产^[28]。

含磷类材料主要包括羟基磷灰石、磷酸盐等,应用前景较大^[29],其对重金属稳定化机理主要有三方面:磷酸盐诱导重金属吸附、磷酸盐与重金属生成沉淀及磷酸盐表面吸附重金属^[30]。含磷物质主要用于对Pb的钝化,对Cd、Cu、Zn等也有一定稳定化效果。姚臻晖等^[31]用含磷钝化剂钝化修复Cd污染土壤,发现含磷钝化剂对土壤中Cd具有一定钝化作用,有效态Cd含量呈波动下降趋势,但使磷在土壤中的纵向迁移风险加大;向Pb污染土壤中施加含磷材料可在较短时间显著降低土壤中Pb的浸出浓度^[32]。

黏土矿物材料主要包括海泡石、沸石、膨润土等,主要由粒径 $<2 \mu\text{m}$ 层状硅酸盐矿物组成^[33]。黏土矿物材料比表面积较大、结构层带电荷,通过吸附、配位反应等作用,降低土壤中重金属离子的迁移性。研究发现,黏土可快速吸附 Pb^{2+} ^[34]。但天然黏土矿物存在种类复杂、杂质多等缺陷,一般会对其进行改性以提高吸附能力。

(2)有机物料。有机物料可提升土壤肥力,也可有效提升土壤重金属钝化能力。目前应用较多的有

机物料是腐植酸类材料,其钝化原理主要是提升土壤pH、增加土壤阳离子交换量、形成难溶性金属络合物,从而降低土壤重金属生物可利用性^[25]。

腐植酸是高分子量有机物,在有腐植酸存在的厌氧环境中,土壤中部分微生物可将腐植酸作为电子受体将其还原,被还原的腐植酸可将不溶的铁氧化物还原,该过程中腐植酸充当了电子传递体^[35](电子传递过程如图1所示),此外,腐植酸中丰富官能团可与重金属离子发生络合反应。腐植酸类材料吸附重金属基本符合准二级动力学模型,属于化学吸附过程,该过程对重金属具有选择性,且吸附稳定、不易解吸^[36-37],证明腐植酸类材料对重金属具有良好的吸附稳定性。



图1 腐植酸在 Fe^{3+} 还原过程中的电子传递作用^[38]

Figure 1 Electron transport of humic acid during Fe^{3+} reduction^[38]

(3)氧化还原类材料。氧化还原类材料主要指金属及金属氧化物,是土壤中含量较低天然组分之一,具有粒径小、溶解度低等特点,在土壤化学过程中扮演着重要的角色^[28]。金属及金属氧化物对重金属污染土壤的主要修复机理是表面吸附和共同沉淀,除了常规的吸附作用外,部分金属氧化物具有强氧化性,改变金属价态^[39]。目前治理土壤重金属污染的氧化还原类材料主要有铁、锰氧化物。

铁系还原剂还原性主要体现在 Fe^0 和 Fe^{2+} 的强还原性^[40],目前零价铁和硫酸亚铁是常用的两种修复材料。零价铁包括纳米零价铁,其具有体积小、比表面积大、反应活性强等特点,因而被广泛应用在土壤重金属治理中^[41]。但纳米零价铁会出现材料钝化、聚集等情况,从而降低钝化重金属的能力,因此一般会对其进行表面改性和负载改性等处理,以提升钝化效果。硫酸亚铁受pH影响较大,即低pH环境有利于硫酸亚铁溶解,反之则不利于其溶解。李磊明等^[42]研究了矿区农田土壤连续2年施用硫酸亚铁对水稻吸收累积镉、砷的影响,结果显示硫酸亚铁的添加可显著降低土壤中有毒砷的含量。

锰氧化物表面积较大、零电位pH值较低,在土壤中通常带负电荷,对金属阳离子有较强的吸附能力。 MnO_2 基材料尤其是复合材料具有丰富的活性位点和官能团,可将污染物快速吸附到材料表面,主要机理

为吸附作用。锰氧化物吸附重金属主要受时间、pH、温度、吸附剂用量等因素影响。李胜英等^[43]制备出铁锰氧化物复合吸附剂,其对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附行为符合Langmuir等温吸附模型,其吸附过程符合准二级动力学模型。

2.2.2 土壤重金属固化稳定化材料的优化复配方法

基于不同固化稳定化材料功能互补的优化复配是土壤重金属固化稳定化治理的重要方法之一,是提升土壤重金属修复效果、降低成本的重要途径。彭丽成^[44]开展了不同环境材料(腐植酸、高分子材料、粉煤灰、沸石)及其优化复配对Cd、Pb复合污染土壤修复和作物生长、品质的影响研究,发现与单一材料相比,复配材料($0.25\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 腐植酸+ $2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 保水剂+ $10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 沸石)可显著降低土柱淋溶液中重金属Cd浓度,降低污染土壤重金属的生物有效性;王科积等^[45]采用正交试验研究了生物炭、粉煤灰、汉白玉对土壤Cd生物有效态的影响,3种钝化材料因素主次效应表现为汉白玉>生物炭>粉煤灰,施加钝化材料后小白菜Cd含量降幅为9.1%~24.39%;高瑞丽等^[46]将生物炭与蒙脱石等比例混合,施入重金属复合污染土壤中,发现材料混合处理可使Pb、Cd的弱酸提取态含量分别降低15.9%、12.0%,残渣态含量分别增加110.1%、62.5%,显著降低了土壤重金属的迁移性。

2.2.3 土壤重金属固化稳定化材料的表面改性方法

为提高固化稳定化材料对重金属的吸附固化效果,一般会对其进行表面改性处理,主要有表面物理改性和表面化学改性两种方式^[47]。物理改性包括热改性、超声波改性等,目的是使材料比表面积增大,形成发达孔隙。适当加热可去除结构内吸附水、结晶水等或激活活性位点使吸附能力提高。龙良俊^[48]对腐植酸进行热改性处理,通过扫描电镜(SEM)发现改性后腐植酸表面粗糙且分布着众多非均匀孔洞,O/C原子比降低,含氧官能团减少,但温度超过490℃时,腐植酸结构发生破坏从而降低其吸附能力;超声波改性可提高材料的吸附容积和吸附速率,改变材料孔径大小,闵敏^[49]发现超声波的引入可使活性炭对 Cr^{4+} 的吸附提前达到平衡。

表面化学改性主要包括表面氧化改性、还原改性、负载金属改性等。氧化改性主要是在适当温度下使氧化剂与材料表面发生反应,以提高固化稳定化材料的含氧官能团,增强材料极性,从而提高吸附重金属能力。目前,常用氧化剂主要有 HNO_3 、 H_2O_2 、 HCl 等。李心悦等^[50]使用双氧水对生物炭进行改性,增加

了生物炭孔隙率及含氧官能团数量,使其对 Sb^{3+} 的吸附率达59.4%。需要注意的是,强氧化作用会破坏材料的微孔结构,导致吸附性能下降,因此对材料进行氧化改性时应注意氧化剂类型和浓度的选择。此外,通过还原剂在适当温度下对材料表面官能团的还原改性也是重要的固化稳定化材料改性方法。作用及机理是提高含氧碱性基团的含量,增强材料表面非极性。常用还原剂有 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、氨水等。雷畅等^[51]将粉煤灰与 NaOH 溶液按固液比1:5比例进行搅拌,在改性材料用量 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、初始 Pb^{2+} 浓度 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 5、温度25℃、时间180 min的条件下,改性材料对 Pb^{2+} 的去除率达到80.2%。

2.2.4 土壤重金属固化稳定化材料的负载或桥连方法

固化稳定化材料负载是在材料表面负载另一种材料,以增强对重金属离子的吸附或氧化还原。一般经过高温浸渍负载金属离子的材料表面活性位点和酸性官能团数量增加,进而对重金属离子的吸附能力增强。目前常用固化稳定化材料负载的金属离子有铜离子、铁离子等。毛凌俊^[52]通过活性炭负载氯化铁使活性炭吸附 Cr^{4+} 能力提高17%。中国科学院南京土壤研究所利用生物炭负载纳米零价铁,解决了纳米零价铁因团聚效应降低吸附效率的问题,并在试验示范中取得良好效果。周历涛^[53]将壳聚糖负载到沸石基体上,提升其对重金属的去除效果,同时提高了壳聚糖的机械强度。部分材料或化合物可通过桥连制备改性材料,有效提升材料性能。谢慧琳等^[54]制备了桥连双亚胺杂化介孔硅材料,对 Cr^{4+} 进行吸附试验,吸附率达90%以上。Li等^[55]采用一种由羧甲基纤维素(CMC)桥连制备的氯磷灰石纳米颗粒(CMC-CAP)固定土壤Pb,试验表明,质量分数0.5%的CMC-CAP可将土壤中Pb的酸浸出浓度由 $1.452\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.008\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,满足监管要求(阈值 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);连续提取实验表明,CMC-CAP使土壤Pb由可交换态转化为更为稳定的形态,且使土壤中Pb的风险等级由高风险降至低风险。

3 土壤重金属固化稳定化材料的应用基础研究

应用技术分类和方法论是科学研究发展的重要基础,科研项目一般可分为基础研究、应用研究和开发研究三大类。基础研究是对新知识、新理论、新原理的探索,其成果不但能扩大科学理论新领域,提高应用研究的基础水平,而且对技术科学、应用科学和生产发展具有不可估量的作用。应用研究是把基础

研究中的新发现、新知识、新理论应用于特定的目标,开展技术和产品的研究。它是基础研究与开发研究之间的桥梁。开发研究又称技术开发,主要是把应用研究的成果直接用于生产实践,建立相关的技术参数和工艺流程等。目前,土壤重金属固化稳定化的研究在理论和应用上都处于探索和积累阶段,系统性研究还远远不够,而生产中又亟需相关的研发技术和产品。据此,加强土壤重金属固化稳定化的应用基础研究的框架应包括以下5个方面。

3.1 固化稳定化材料-重金属-水体效应研究

固化稳定化材料-重金属-水体效应研究主要通过室内模拟实验,采用系列物理、化学技术和表征技术等,研究材料对重金属离子在水体中的直接效应,这是分析和揭示固化稳定化材料对重金属固化稳定化效应机理的基础研究。主要包括:①固化稳定化材料对重金属的吸附解吸及其影响因素(pH、温度、离子、底物等);②固化稳定化材料对重金属的等温吸附特征(明确最大吸附量,确定吸附方式,是否符合Langmuir、Freundlich吸附等温线模型);③固化稳定化材料对重金属的吸附动力学表征(一级、二级方程等);④固化稳定化材料对重金属的物理化学性质(比表面积、孔径大小、红外、核磁共振等)的影响,重金属的形态分析、提取实验、淋溶实验、生物可利用性分析是评价修复效果的常用手段,而MINTEQA模型、GEOCHEM模型、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电镜(Scanning electron microscopy, SEM)、透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM)、X射线吸收精细结构光谱(X-ray absorption fine structure spectroscopy, XAFS)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)等常用来揭示修复机理。

固化稳定化材料对重金属(如Pb、Cd)的吸附试验中,可用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl和NaOH调节pH至1~6,研究溶液pH对材料吸附重金属的影响;在15~45℃温度范围内进行恒温振荡,研究温度对材料吸附重金属的影响;可分别在 $100 \sim 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 浓度范围内和 $5 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 浓度范围内研究初始浓度对材料吸附重金属的影响;在1~24 h内设置多个振荡时间点,研究吸附时间对材料吸附重金属的影响;在 $0.001 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内设置不同浓度的 NaNO_3 背景液,研究离子强度对材料吸附重金属的影响。同样,吸附了重金属的材料对重金属的解吸试验可进行类似模拟。门姝慧等^[56]以褐煤为原材料制备黑腐酸

并对 Cd^{2+} 进行吸附,研究发现黑腐酸是一种良好的吸附材料,吸附效果随温度的升高而增强,能够处理高浓度重金属污染,吸附过程符合Langmuir模型,且对 Cd^{2+} 的吸附是自发的吸热熵增反应。

固化稳定化材料对重金属吸附解吸的影响因素,以及材料对金属离子的吸附解吸行为和机制,对于预测环境中金属的积累、迁移、转化和生物有效性具有重要意义。原位光谱技术可与常规的批量吸附解吸实验相辅相成,共同阐明金属离子在材料上的吸附解吸机理。扫描电镜(SEM)可检测材料吸附金属离子前后表面形貌的变化,X射线能谱(EDS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)可分析材料与金属离子结合的表面官能团类型。吸附热力学和动力学研究表明,大多数固化稳定化材料对重金属的吸附是自发的吸热过程,在较短时间内即可达到吸附平衡^[56-58],且吸附的重金属难以解吸,吸附材料具有良好的吸附稳定性^[59-60]。

3.2 固化稳定化材料-土壤-重金属效应研究

固化稳定化材料-土壤-重金属效应研究主要通过土柱模拟淋溶等模拟实验,采用土壤物理、化学方法和表征技术,研究固化稳定化材料应用于土壤后对土壤中重金属吸附钝化的作用机理。包括土柱淋溶液的直接效应以及土柱淋溶前后土壤物理化学性能变化的间接效应,具体包括:①土壤的物理、化学特性变化分析;②土壤淋溶液的物理、化学效应分析;③材料对土壤中重金属迁移和形态分布的影响;④土壤结构的表征与分析。

固化稳定化材料-土壤-重金属室内土柱淋溶模拟试验中,淋溶柱内填充物自上而下分别为石英砂、不同处理材料稳定化修复7 d后的重金属污染土壤、石英砂、无纺纱布及滤板,填充好的土柱置于淋溶装置上,根据实验目的进行间断式淋溶模拟,柱底用200 mL锥形瓶收集淋溶液。淋溶结束后,推出土柱并平均分段,自然风干后消解,用电感耦合等离子光谱仪测定各土层重金属含量及其不同形态分布,分析材料对重金属钝化的淋溶效果^[61]。淋溶模拟试验可有效模拟污染土壤经降水淋滤接触后材料对重金属的释放规律及重金属形态转化特征,也可探索在液体淋滤条件下材料对土壤中重金属的吸附解吸、络合解离以及沉淀溶解的作用效果^[62]。关于固化稳定化材料-土壤-重金属效应研究,目前研究重点在于如何避免土壤重金属被活化,即材料在环境胁迫下对重金属固化稳定化的长期性。查甫生等^[63]研究了在干湿

交替的条件下使用水泥固化 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 污染土地,以及污染土地的强度特征和淋滤特性,结果发现淋滤液重金属浓度随干湿交替次数的增加而不断增大;DU等^[64]研究了不同pH条件下酸雨对固化稳定化材料稳定Pb污染土壤的淋溶特性,结果表明pH 2.0时浸出液可显著增强Pb和Ca浸出,并认为这是水化产物对土壤缓冲能力和结构的影响所导致。

3.3 固化稳定化材料-土壤-植物-重金属效应研究

固化稳定化材料-土壤-植物-重金属效应研究主要通过盆栽种植或小区实验,采用土壤物理、化学和植物生长、植物重金属生物效应分析方法,对固化稳定化材料与土壤、植物相互作用进行分析。主要包括:①材料对土壤中重金属生物有效性的影响(植物不同生长发育阶段吸收重金属情况等)及其影响因素(肥料品种、灌溉水质等);②材料对土壤中植物生长和产量的影响;③材料对土壤物理、化学和生物特性(微生物种群、土壤酶活性,包括抗氧化酶系统、水解酶类等)的影响;④材料对土壤重金属形态分布的影响。

固化稳定化材料对土壤重金属的吸附和固化稳定化效果不仅取决于目标重金属自身的理化性质^[65],而且与目标土壤中生长的植物及其对目标重金属的吸附、累积能力具有一定的相关性^[66]。黄连喜等^[67]的研究表明,生物炭可以明显降低苋菜对Cd的吸收累积,而对古板菜吸收Cd影响不大。不同类型修复材料对土壤重金属的响应不同,其对土壤重金属生物有效性的调节效果也可能不一致。因此,筛选重金属污染土壤的修复材料,只依据单纯的土柱淋溶实验和基于实验操作性概念上的土壤重金属有效性是远远不够的,必须结合盆栽实验中植物的生长状况和可食部分的重金属含量,才能确保所筛选的修复材料的安全性。目前常采用原位钝化材料及其改性材料对重金属土壤进行钝化。王宏鹏^[68]发现单施腐植酸和混施改性沸石与腐植酸对土壤中的DTPA-Cd的钝化率分别达23.87%和28.11%,使植株中的Cd含量分别降低27.95%和35.70%,还可使植物株高分别提高22.11%和16.80%,生物量分别增加56.18%和49.39%。

3.4 固化稳定化材料-田间应用效应研究

固化稳定化材料-田间应用效应研究主要通过田间试验方法开展田间应用方式和施肥、灌溉、耕作等农艺措施对固化稳定化材料的影响研究,特别是对重金属钝化效果和土壤物理、化学、生物学性质的影响,以及对植物生长、植物重金属生物效应等方面的影响,进而调整固化稳定化材料的配方并建立应用技术

规程。主要包括:①固化稳定化材料在田间条件下对土壤重金属生物有效性的影响;②固化稳定化材料对植物生长发育、经济产量及其构成的影响;③固化稳定化材料施用后土壤物理、化学和生物(微生物种群、土壤酶活性等)特性的变化;④固化稳定化材料应用的农艺措施和田间管理的条件要求;⑤土壤重金属固化稳定化的经济性评价。

由于农田生产中存在各种复杂的、不可控的自然因素,固化稳定化材料对不同田间土壤重金属的固化稳定和生物效应存在显著差异,固化稳定化材料种类和田间管理对其修复效率会产生一定影响。张剑等^[69]在轻度Cd污染稻田上开展12种钝化剂的田间效果对比试验,结果表明与不施用钝化剂相比,水稻糙米Cd含量降低14%~71%,有效态Cd含量下降50%以上。ZHENG等^[70]的研究表明,生物炭施用于田间可大幅降低Cd、Zn和Pb有效态含量,但同时也会增加As含量。这是由于生物炭可促进As(V)还原为As(III),从而增加As在田间土壤中的毒性和迁移性^[71]。材料可以通过固化土壤重金属来减少植物中重金属含量,进而降低毒性、提高作物产量。杜彩艳等^[72]的研究表明,生物炭可改善土壤酸碱度,增加有机质含量,可分别降低Cd、Cu、Zn含量37.46%、12.03%、21.63%,使玉米增产18.92%~27.67%。材料可以改变土壤微生物群落,提高土壤酶活性,改善作物的生长环境,促进作物增产提质。材料的施加方式、用量和种类,化肥的施用,以及气候环境(温度和降水等)都是田间试验的重要影响因素。

3.5 固化稳定化材料的环境安全和应用效果评价

土壤重金属固化稳定化的评价包括环境安全评价和应用效果评价两部分。环境安全评价主要包括:①材料的环保性评价是指固化稳定化材料自身所含重金属量是否超标,即固化稳定化材料所含Cd、Pb、Cr、As和Hg是否符合相关要求;②材料在生产、包装、运输、存储和使用过程中是否符合环保要求,如粉体、颗粒等材料的防潮、防冻和防人体伤害的使用要求等。应用效果评价主要包括:①固化稳定化材料对土壤重金属稳定化的评价,说明固化稳定化材料在土壤酸碱度、土壤肥力和灌溉条件下的使用范围,以及在此基础上的土壤重金属固化稳定化效果评价;②固化稳定化材料在施用中所产生的经济效益、社会效益和环境效益评价。固化稳定化材料对土壤重金属固化稳定化效果的评价标准,多采用《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—

2018)和《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762—2017),也有研究采用土壤重金属背景值比较和土壤重金属可溶态含量降低程度来评价,具体可以参考农业农村部发布的《受污染耕地治理与修复导则》(NY/T 3499—2019),即在实现基本目标的基础上,进一步使耕地土壤中目标污染物含量降至GB 15618—2018规定的筛选值以下,或降低到可保障当地常规或主栽农产品达标生产的含量。另外,农产品种类未发生改变的治理与修复区域,农产品单位产量(折算后)与治理或修复前同等条件对照相比减产幅度应不超过10%。

土壤重金属稳定化修复评价方法包括土壤毒性浸出(TCLP)、重金属形态分析(Tissier)和多次浸提实验(MEP)等。TCLP方法由美国环保局(EPA)建立,用来检测批处理试验中固体、水体和不同废弃物中重金属元素的迁移性和溶出性,应用最为广泛。重金属形态分析是运用Tessier连续提取方法,研究重金属在土壤中形态分布比例以及各种形态与分子键合剂之间的关系,一般包括5个步骤,程序较长^[73]。欧共体标准物质局(European Community Bureau of Reference, BCR)为解决分析流程长、缺乏一致性的步骤和相关标准物质,以及各实验室数据缺乏可比性等问题,在Tessier方法的基础上提出了BCR三步提取法。多次浸提实验(MEP)可将土壤每种重金属在自然环境中所能浸出的浓度有效测量出来,以确定稳定化药剂对重金属的长期稳定性。

4 存在问题与展望

土壤重金属的固化稳定化技术具有快速、简单且成本低的特点,我国已有很多土壤重金属固化稳定化材料研发与应用案例,同时也涌现出大量的最新研究成果。如在重金属污染场地采用凝胶材料作为固化剂,与传统固化稳定化材料相比,凝胶材料具有提升抗压强度和固化效果等优点^[74]。无机固化稳定化材料具有较强的实用性、高效性和长期稳定性,近年来成为国内外研究热点^[75]。但目前常用的固化稳定化材料对土壤中重金属离子(阴离子和阳离子)的实际修复效果仍存在不足:①施用固化稳定化材料只能改变重金属在土壤中的赋存形态,并不能减少总量,所以很难将严重污染地区的农作物可食部分的重金属含量降到可食用的安全范围内;②对固化稳定化材料的研究缺乏长期性,即固化稳定化技术过于强调短期效果,忽视了修复后的可持续性;③对土壤重金属固

化稳定化材料的结构、作用机理及其钝化修复机制的研究积累还不充分;④土壤重金属固化稳定化材料的应用研究多处于实验室研究或现场小试阶段,缺少大面积田间试验示范和工程应用;⑤对固化稳定化材料钝化土壤重金属的效果,缺乏一套系统的评估指标体系。

鉴于此,为研发实用、高效、稳定和可推广的土壤重金属固化稳定化材料,提出今后的研究方向:

(1)加强土壤重金属固化稳定化材料的研发,开发经济实用、生态环保、安全可靠的新型土壤重金属固化稳定化材料,并进行长期效果检测和环境监测,提高土壤生产力和农产品质量。一方面,材料来源是否友好应是重要考核指标;另一方面,材料进入土壤后对土壤环境、动植物等的影响也是重要的考核指标。只有将两者综合考量,研发更多经济、环保、安全的固化稳定化材料,才能更好地缓解土壤重金属的危害。

(2)加强土壤重金属固化稳定化材料的作用机理研究,深入剖析土壤重金属固化稳定化的影响因素,如材料种类、用量、土壤pH、土壤养分、外界环境因子(温度、湿度等),研发出可以长期稳定地治理不同污染类型和不同污染等级的环境友好型钝化材料,建立土壤重金属固化稳定化材料的安全使用规程。

(3)加强土壤重金属固化稳定化材料的田间试验示范和工程应用推广,把科研成果及时转化为产品应用到实际工作中,并定期考察其修复效果和经济效益。

(4)加强对土壤-作物-材料系统的综合评价,基于土壤重金属污染修复目标,参照现有标准、文献数据和专家咨询信息,制定土壤肥力、重金属污染、作物生长状况及材料安全等评价准则,最终建立土壤重金属固化稳定化综合评价体系。

参考文献:

- [1] 周启星, 魏树和. 农业环境研究及国际发展趋势[J]. 作物杂志, 2006(2): 1-3. ZHOU Q X, WEI S H. Agro-environmental research and international development trends[J]. *Crops*, 2006(2): 1-3.
- [2] 周建军, 周桔, 冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略[J]. 中国科学院院刊, 2014, 29(3): 315-320, 350. ZHOU J J, ZHOU J, FENG R G. Status of China's heavy metal contamination in soil and its remediation strategy[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 2014, 29(3): 315-320, 350.
- [3] 郭丹丹. 生物炭和改性生物炭对重金属Pb²⁺、Cd²⁺的吸附性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2020. GUO D D. Research on the adsorption performance of heavy metals Pb²⁺ and Cd²⁺ by biochar and modified biochar[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2020.

- [4] 翁伯琦, 刘朋虎, 张伟利, 等. 农田重金属污染防控思路与技术对策研究[J]. 生态环境学报, 2015, 24(7): 1253-1258. WENG B Q, LIU P H, ZHANG W L, et al. Ideas and countermeasures research on heavy metal pollution prevention and control for farmland[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(7): 1253-1258.
- [5] 常春英, 曹浩轩, 陶亮, 等. 固化/稳定化修复后土壤重金属稳定性及再活化研究进展[J]. 土壤, 2021, 53(4): 682-691. CHANG C Y, CAO H X, TAO L, et al. Advances on heavy metal stability and reactivation for soil after solidification / stabilization remediation[J]. *Soils*, 2021, 53(4): 682-691.
- [6] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499-1502. HAN C M, WANG L S, GONG Z Q, et al. Chemical form of soil heavy metals and their environmental significance[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(12): 1499-1502.
- [7] CHEN S B, XU M G, MA Y B, et al. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 67(2): 278-285.
- [8] GRAY C W, DUNHAM S J, DENNIS P G, et al. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(3): 530-539.
- [9] HOUBEN D, PIRCAR J, SONNET P. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 123: 87-94.
- [10] RYAN J A, ZHANG P C, HESTERBERG D, et al. Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(18): 3798-3803.
- [11] CAO X D, MA L Q, SINGH S P, et al. Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(1): 184-192.
- [12] HANAUER T, FELIX-HENNINGSSEN P, STEFFENS D, et al. In situ stabilization of metals (Cu, Cd, and Zn) in contaminated soils in the region of Bolnisi, Georgia[J]. *Plant and Soil*, 2011, 341(1/2): 193-208.
- [13] 杨建林, 张宇鳌, 马淑花, 等. 不同粒径改性粉煤灰对磷酸根吸附性能的影响[J]. 过程工程学报, 2020, 20(11): 1281-1288. YANG J L, ZHANG Y A, MA S H, et al. Effect of different particle sizes of modified fly ash on phosphate adsorption performance[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(11): 1281-1288.
- [14] NAKAJIMA A, OHE K, BABA Y, et al. Mechanism of gold adsorption by persimmon tannin gel[J]. *Analytical Sciences*, 2003, 19(7): 1075-1077.
- [15] 程丽. 生物炭负载硫化铁化合物的绿色合成及其去除水中铅的研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2020. CHENG L. Study on green synthesis of biochar supported iron sulfide composites for removal of Pb^{2+} from aqueous solution[D]. Harbin: Northeast Agriculture University, 2020.
- [16] 李泽龙. 生物炭对汞的吸附特征及其生物有效性的影响[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2019. LI Z L. Adsorption characteristics of biochar to mercury and its effect on bioavailability of mercury[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2019.
- [17] GWOREK B. Inactivation of cadmium in contaminated soils using synthetic zeolites[J]. *Environmental Pollution*, 1992, 75(3): 269-271.
- [18] 屈佳, 龚伟, 任有良, 等. 氨基化纳米 SiO_2 吸附剂的制备及其对重金属离子的吸附性能研究[J]. 工业用水与废水, 2020, 51(2): 27-31. QU J, GONG W, REN Y L, et al. Preparation of amino-modified nano- SiO_2 and its adsorption performance on heavy metal ions[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2020, 51(2): 27-31.
- [19] 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 Y H, ZHUGE Y P, GU J G, et al. Research progress of remedying the heavy metal contaminated soils with clay minerals[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2008(2): 68-72.
- [20] 单瑞娟, 黄占斌, 柯超, 等. 腐植酸对土壤重金属镉的淋溶效果及吸附解吸机制研究[J]. 腐植酸, 2015(1): 12-17. SHAN R J, HUANG Z B, KE C, et al. Study on humic acid for leaching effect of cadmium in soil and its adsorption-desorption mechanism[J]. *Humic Acid*, 2015(1): 12-17.
- [21] VAN HERWIJNEN R, HUTCHINGS T R, AL-TABBAA A, et al. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(3): 347-354.
- [22] 孙嘉龙, 肖唐付, 周连碧, 等. 微生物与重金属的相互作用机理研究进展[J]. 地球与环境, 2007, 35(4): 367-374. SUN J L, XIAO T F, ZHOU L B, et al. Studies on the mechanisms of interaction between microbes and heavy metals[J]. *Earth and Environment*, 2007, 35(4): 367-374.
- [23] ELZAHABI M, YONG R N. pH influence on sorption characteristics of heavy metal in the vadose zone[J]. *Engineering Geology*, 2001, 60(1/2/3/4): 61-68.
- [24] 代良羽. 纳米沸石等改良剂对镉污染稻田土壤的修复效果[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020. DAI L Y. Effect of nano-zeolite on remediation of cadmium contaminated paddy soil[D]. Guiyang: Guizhou University, 2020.
- [25] 黄占斌, 李昉泽. 土壤重金属固化稳定化的环境材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2017, 36(11): 840-851. HUANG Z B, LI F Z. Research progress of environmental materials on solidification and stabilization of heavy metals in soil[J]. *Materials China*, 2017, 36(11): 840-851.
- [26] 周江明, 姜正孝, 吴慧平. 撒施石灰对稻田及水稻重金属积累的影响[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(6): 991-997. ZHOU J M, JIANG Z X, WU H P. Effects of lime application on heavy metal accumulation in paddy field and rice[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2019, 60(6): 991-997.
- [27] 黄训荣. 改性粉煤灰制备工艺优化及对 $Pb(II)$ 和 $Cd(II)$ 的吸附性能研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2020. HUANG X R. Study on optimization of preparation technology for modified fly ash and its adsorption properties for $Pb(II)$ and $Cd(II)$ [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2020.
- [28] 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 J R, XU Y M, LIN D S, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: A review[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(4): 721-728.
- [29] 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 X D, WEI X X, DAI G L, 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.
- [30] 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 S W, XU M G. The progress in phosphate remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(7): 3043-3050.
- [31] 姚臻晖, 涂理达, 周慧平, 等. 稻田镉污染原位钝化修复及磷积累与迁移特征[J]. 中国环境科学, 2021, 41(5): 2374-2379. YAO Z H, TU L D, ZHOU H P, et al. In situ immobilization remediation of cadmium-contaminated paddy soil and the characteristics of phosphorus accumulation and movement in water-soil environment[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(5): 2374-2379.
- [32] 潘露露, 李天然, 蒲维肖, 等. 磷酸盐对铅污染土壤稳定化修复机理的研究[J]. 安全与环境工程, 2017, 24(3): 84-90, 102. PAN L L, LI T R, PU W X, et al. Research on the stabilization remediation mechanism of lead-contaminated soil using phosphate[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2017, 24(3): 84-90, 102.
- [33] 黄占斌. 环境材料在矿区土壤修复中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2020. HUANG Z B. Application of environmental materials to soil remediation in mining areas[M]. Beijing: Science Press, 2020.
- [34] 张金利, 张林林. 重金属 Pb(II) 在黏土上吸附特性研究[J]. 岩土工程学报, 2012, 34(9): 1584-1589. ZHANG J L, ZHANG L L. Adsorption behaviors of heavy metal Pb(II) on clay[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2012, 34(9): 1584-1589.
- [35] 栾富波, 谢丽, 李俊, 等. 腐植酸的氧化还原行为及其研究进展[J]. 化学通报, 2008, 71(11): 833-837. LUAN F B, XIE L, LI J, et al. Redox behavior and research progress of humic acid[J]. *Chemistry*, 2008, 71(11): 833-837.
- [36] 戴亮, 赵伟繁, 张洪伟, 等. 污泥生物炭去除水中重金属去除的研究进展[J]. 环境工程, 2020, 38(12): 70-77. DAI L, ZHAO W F, ZHANG H W, et al. Research progress on adsorption of heavy metals by sewage sludge-based biochar in water[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(12): 70-77.
- [37] 徐宏祥. 有机废水的煤吸附净化机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015. XU H X. Research on coal adsorption purification mechanism for organic wastewater treatment[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2015.
- [38] LOVELY D R, COATES J D, BLUNT-HARRIS E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. *Nature*, 1996, 6590(382): 445-448.
- [39] 唐朝春, 朱蓓, 许荣明, 等. 金属基吸附剂除砷技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(10): 221-228. TANG C C, ZHU B, XU R M, et al. Progress in research on arsenic removal technology with metal-based adsorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(10): 221-228.
- [40] LIU C H, CHUANG Y H, CHEN T Y, et al. Mechanism of arsenic adsorption on magnetite nanoparticles from water: Thermodynamic and spectroscopic studies[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(13): 7726-7734.
- [41] 白俊宾, 江晓玲, 杨红健. 几种常用还原剂在铬污染土壤中的应用—444—
- 探讨[J]. 化学试剂, 2021, 43(2): 127-135. BAI J B, JIANG X L, YANG H J. Application of several common reducing agents in chromium contaminated soil[J]. *Chemical Reagents*, 2021, 43(2): 127-135.
- [42] 李磊明, 张旭, 李劲, 等. 矿区农田施用木炭和硫酸亚铁对水稻吸收累积镉砷的影响[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(4): 161-167. LI L M, ZHANG X, LI J, et al. Effects of charcoal and ferrous sulfate amendments on rice Cd and As uptake in a contaminated paddy soil in mining area[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(4): 161-167.
- [43] 李胜英, 冯建海, 蒋鹏杰, 等. 铁锰氧化物复合吸附剂的制备及其对多种离子的吸附性能试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(4): 329-334. LI S Y, FENG J H, JIANG P J, et al. Preparation of iron-manganese-oxide composite adsorbent and adsorption properties for various ions[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2020, 39(4): 329-334.
- [44] 彭丽成. 环境材料对 Pb、Cd 污染土壤的改良效应[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2011. PENG L C. Improvement effect of environmental materials on Pb and Cd contaminated soil[D]. Beijing: China University of Mining & Technology-Beijing, 2011.
- [45] 王科积, 韩熙, 张锡洲, 等. 钝化材料复配对镉污染土壤中镉的固定效果[J]. 核农学报, 2020, 34(2): 433-441. WANG K J, HAN X, ZHANG X Z, et al. Study on effects of passivation material on the fixation of Cd in Cd-contaminated soil[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2020, 34(2): 433-441.
- [46] 高瑞丽, 唐茂, 付庆灵, 等. 生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 361-367. GAO R L, TANG M, FU Q L, et al. Fractions transformation of heavy metals in compound contaminated soil treated with biochar, montmorillonite and mixed addition[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1): 361-367.
- [47] 黄占斌. 环境材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2017. HUANG Z B. Environmental materials science[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2017.
- [48] 龙良俊. 污泥腐植酸特性及其改性后对重金属的吸附研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018. LONG L J. Characteristics of humic acid from sewage sludge and adsorption of heavy metals after modification[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [49] 闵敏. 超声波对硝酸改性活性炭吸附 Cr(VI) 的影响[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(1): 81-84. MIN M. Effect of ultrasound on adsorption of chromium(VI) on HNO₃-modified activated carbon[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2012, 29(1): 81-84.
- [50] 李心悦, 王郑, 李子木, 等. 双氧水改性活性炭去除水中锑性能及机理研究[J]. 环保科技, 2019, 25(2): 1-7, 13. LI X Y, WANG Z, LI Z M, et al. Study on the performance and mechanism of removing antimony in water by hydrogen modified activated carbon[J]. *Environmental Protection and Technology*, 2019, 25(2): 1-7, 13.
- [51] 雷畅, 张鑫宇, 陈璇, 等. 不同改性粉煤灰对溶液中铅的吸附性能和机理研究[J]. 当代化工研究, 2020(14): 1-5. LEI C, ZHANG X Y, CHEN X, et al. Study on adsorption characteristics and mechanism of lead in solution by different modified coal fly ash[J]. *Modern Chemical Research*, 2020(14): 1-5.
- [52] 毛凌俊. 氯化铁改性活性炭吸附 Cr(VI)、Pb(II) 的性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015. MAO L J. The study on adsorption capacity of Cr(VI) and Pb(II) by iron chloride modified activated car-

- bon[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015.
- [53] 周历涛. 壳聚糖改性沸石分子筛吸附颗粒再生性能及机理研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2019. ZHOU L T. Study on regeneration performance and mechanism of chitosan modified zeolite molecular sieve adsorption particles[D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2019.
- [54] 谢慧琳, 胡文斌, 龙湘南, 等. 桥连双亚胺介孔材料对Cr(VI)的吸附性能[J]. 材料导报, 2017, 31(19): 162-167. XIE H L, HU W B, LONG X N, et al. Adsorption properties of double imine bridged mesoporous silica to chromium(VI)[J]. *Materials Reports*, 2017, 31(19): 162-167.
- [55] LI Z L, GONG Y Y, ZHAO D Y, et al. Enhanced removal of zinc and cadmium from water using carboxymethyl cellulose-bridged chlorapatite nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128038.
- [56] 门姝慧, 黄占斌, 李昉泽, 等. 黑腐酸对Cd²⁺的吸附响应面优化及机理研究[J]. 中国环境科学, 2020, 40(6): 2615-2626. MEN S H, HUANG Z B, LI F Z, et al. Adsorption of Cd²⁺ by humin: Response surface methodology and mechanism study[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(6): 2615-2626.
- [57] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd²⁺的吸附特性及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 958-964. XU N N, LIN D S, XU Y M, et al. Adsorption of aquatic Cd²⁺ by biochar obtained from corn stover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5): 958-964.
- [58] XU H, HU X, CHEN Y, et al. Cd(II) and Pb(II) adsorbed on humic acid-iron-pillared bentonite: Kinetics, thermodynamics and mechanism of adsorption[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 612: 126005.
- [59] 栗婷, 闫金婷, 彭国凯, 等. 吸附材料吸附解吸重金属元素Cd、Ni试验[J]. 黑龙江农业科学, 2019(12): 61-64. LI T, YAN J T, PENG Y K, et al. Experiment of adsorption and desorption of heavy metal elements Cd and Ni adsorbed materials[J]. *Heilongjiang Agricultural Sciences*, 2019(12): 61-64.
- [60] 罗文倩, 魏世强. 镉在针铁矿、针铁矿-腐植酸复合胶体中吸附解吸行为比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(5): 897-902. LUO W Q, WEI S Q. Adsorption and desorption behaviors of cadmium on/from goethite and its compound colloid with humic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(5): 897-902.
- [61] 钟心, 钟建, 黄占斌. 氮磷肥施用对保水剂钝化土壤重金属铅镉效果的影响[J]. 水土保持通报, 2019, 39(2): 88-93. ZHONG X, ZHONG J, HUANG Z B. Effects of nitrogen and phosphorus fertilizer on passivation of heavy metal Pb and Cd by super absorbent polymer in soil[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2019, 39(2): 88-93.
- [62] 张斯宇, 何绪文, 李焱, 等. 铅锌矿区土壤重金属的淋溶试验研究[J]. 矿业科学学报, 2018, 3(4): 406-416. ZHANG S Y, HE X W, LI Y, et al. Leaching experimental study on heavy metals in soil lead-zinc mine[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2018, 3(4): 406-416.
- [63] 查甫生, 刘晶晶, 许龙, 等. 水泥固化重金属污染土干湿循环特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(7): 1246-1252. ZHA F S, LIU J J, XU L, et al. Cyclic wetting and drying tests on heavy metal contaminated soils solidified/stabilized by cement[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2013, 35(7): 1246-1252.
- [64] DU Y J, WEI M L, REDDY K R, et al. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 271: 131-140.
- [65] BEESLEY L, MORENO-JIMÉNEZ E, GOMEZ-EYLES J L, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3269-3282.
- [66] RIZWAN M, ALI S, QAYYUM M F, et al. Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: A critical review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(3): 2230-2248.
- [67] 黄连喜, 魏岚, 刘晓文, 等. 生物炭对土壤-植物体系中铅镉迁移累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(10): 2205-2216. HUANG L X, WEI L, LIU X W, et al. Effects of biochar on the migration and accumulation of lead and cadmium in soil-plant systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(10): 2205-2216.
- [68] 王宏鹏. 石灰性土壤镉污染原位钝化修复材料研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020. WANG H P. Study on in-situ passivation materials for remediation of calcareous cadmium contaminated soil[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2020.
- [69] 张剑, 卢升高. 12种钝化剂在镉污染稻田上的应用效果对比[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(12): 2527-2529, 2604. ZHANG J, LU S G. Comparison of remediation effect of cadmium contaminated paddy fields using 12 kinds of soil amendments[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2020, 61(12): 2527-2529, 2604.
- [70] ZHENG R L, CHEN Z, CAI C, et al. Mitigating heavy metal accumulation into rice (*Oryza sativa* L.) using biochar amendment: A field experiment in Hunan, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(14): 11097-11108.
- [71] METHTHIKA V, INDIKA H, STEPHEN J, et al. Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review[J]. *Carbon*, 2017, 113: 219-230.
- [72] 杜彩艳, 王攀磊, 杜建磊, 等. 生物炭、沸石与膨润土混施对玉米生长和吸收Cd、Pb、Zn的影响研究[J]. 生态环境学报, 2019, 28(1): 190-198. DU C Y, WANG P L, DU J L, et al. Influence of fixed addition of biochar, zeolite and bentonite on growth and Cd, Pb, Zn uptake by maize[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(1): 190-198.
- [73] 杨元根, PATERSON E, CAMPBELL C. 城市土壤中重金属元素的积累及其微生物效应[J]. 环境科学, 2001, 22(3): 44-48. YANG Y G, PATERSON E, CAMPBELL C. Accumulation of heavy metals in urban soils and impacts on microorganisms[J]. *Environmental Science*, 2001, 22(3): 44-48.
- [74] LI X J, YANG R Z, LI H, et al. Experimental study on solidification and stabilization of heavy-metal-contaminated soil using cementitious materials[J]. *Materials*, 2021, 14: 4999.
- [75] 姜淼, 王维业, 王一鹏, 等. 重金属污染土壤的无机固化稳定材料研究进展[J]. 环境保护科学, 2021, 47(4): 1-9. JIANG M, WANG W Y, WANG Y P, et al. Research status of inorganic solidification/stabilization amendments for heavy metal-contaminated soil[J]. *Environmental Protection Science*, 2021, 47(4): 1-9.