

粘土矿物修复重金属污染土壤的研究进展

林云青^{1,2}, 章钢娅¹

(¹土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008;

²中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:粘土矿物修复重金属污染土壤是一种原位修复技术, 该技术通过向污染土壤中添加粘土矿物, 利用粘土矿物对重金属的吸附、配合、共沉淀等作用降低重金属的移动性和生物有效性, 减少重金属向水体和植物及其他环境单元的迁移, 从而实现重金属污染土壤的化学修复。由于粘土矿物资源丰富、修复过程操作简单、修复效果迅速, 使其在重金属污染土壤的治理过程中有着不可替代的作用。笔者对粘土矿物修复重金属污染土壤的机理进行了探讨, 总结了粘土矿物对重金属污染土壤的应用效果, 介绍了该技术研究实验方法和评价方法, 最后指出了粘土矿物的应用前景以及目前存在的问题, 对以后工作应侧重的一些方面提出了建议。

关键词:土壤; 粘土矿物; 重金属污染; 修复

中图分类号: X53

文献标识码: A

论文编号: 2009-1363

Research Advances on Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils Using Clay Minerals

Lin Yunqing^{1,2}, Zhang Gangya¹

(¹State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008; ²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Remediation of heavy metal contaminated soils using clay minerals is an in-situ remediation technology. The technology was intended to realize the chemical remediation by adding clay minerals to polluted soils. The clay minerals can reduce the mobility and bioavailability of the heavy metals by adsorption, complexation and coprecipitation et al, and reduce the transference of the heavy metals to water, plant and other environment units. Clay minerals play an irreplaceable role in the treatment of heavy metal polluted soils. This process was superior to the traditional process in abundant resources, simplified operation and rapid repairing process. The mechanisms and repairing effects of remediation were discussed. Test and evaluation methods of the technology were introduced. The paper points out the application prospects and existing problems of the clay minerals, and then puts forward some suggestions for future work in the end.

Key words: soil, clay minerals, heavy metal pollution, remediation

0 引言

土壤重金属污染及其修复是当前环境科学研究中的一个重点^[1-5]。其主要来源是工业三废、农业灌溉、化肥农药的应用、汽车尾气的排放等^[2]。土壤重金属

污染一方面会通过污染食物链或污染大气而危害人畜的健康, 引发癌症或慢性疾病等; 另一方面可能导致农作物减产或绝收。目前土壤重金属污染治理方法可归纳为物理工程措施、生物措施、改良措施、农业措施四

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB936604)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-YW-N-38)资助。

第一作者简介: 林云青, 女, 1984年出生, 山东烟台人, 硕士研究生, 研究方向: 土壤环境化学与污染控制。通信地址: 210008 南京市北京东路71号 南京土壤研究所分析测试中心, E-mail: yqlin@issas.ac.cn。

通讯作者: 章钢娅, 女, 1955年出生, 研究员, 博士, 研究方向: 土壤化学与环境化学, 1990获首届中科院院长奖学金优秀奖。获发明专利1项, 发表中英文论文50余篇, 其中SCI收录论文11篇。通信地址: 210008 南京市北京东路71号 南京土壤研究所分析测试中心。Tel: 025-86881165, E-mail: gy-zhang@issas.ac.cn。

收稿日期: 2009-07-03, **修回日期:** 2009-07-22。

种^[3-4]。每种方法都存在其优缺点:用工程措施来治理重金属污染土壤,具有效果彻底、稳定等优点,但工程量大、治理费用高和易引起土壤肥力减弱^[5]。生物措施实施较简便、投资较少,但治理效率低(如超积累植物通常都矮小、生物量低、生长缓慢且周期长),不能治理重污染土壤(因高耐重金属植物不易寻找)。而加入到修复现场土壤环境中的微生物抗性差、难以很快适应,在土壤环境中的移动性能差,易受污染物毒性效应的抑制^[6-7]。用农业措施来治理重金属污染土壤,具有可与常规农事操作结合起来进行、费用较低、实施较方便等优点。但存在有些方法周期长和效果不显著等缺点^[5]。

在大多数情况下采用添加改良剂原位固定的措施来治理重金属污染土壤更能体现其优越性,人们也急需一种低投入快速原位修复重金属污染土壤的方法,尤其对于农业生产活动中所造成的面源污染。土壤重金属污染的原位化学固定修复研究始于20世纪50年代,人们最早用吸附剂固定水体中的重金属,随后逐渐应用到土壤重金属的吸附固定^[8]。该技术的关键是寻找价格低廉且环境友好的改良剂。因粘土矿物在重金属污染土壤中使其具有超强的自净能力,且具有储量丰富、价格低廉^[9]、高的比表面积、良好的化学机械稳定性、特殊的晶层结构、良好的环境兼容性等优点,近年来受到国内外学者的重视,开展了大量将其应用于重金属污染土壤修复的研究^[10]。笔者对添加粘土矿物修复重金属污染土壤的机理、应用效果、固定化的评估以及试验方法进行了阐述,并就修复的局限性进行分析,为合理运用粘土矿物原位化学固定修复重金属污染土壤提供科学依据。

1 粘土矿物修复重金属污染土壤的机理

1.1 吸附作用

吸附作用是粘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三类。产生物理吸附是由于粘土矿物具有较大的表面积,即具有较大的表面能,吸附作用的进行,引起系统表面自由能的减少。化学吸附是指由粘土矿物与吸附质之间的化学键力而产生的吸附。粘土矿物带正电荷,阴离子集团可以通过静电引力吸附在粘土矿物的边面上。当介质中存在中性电解质时无机阳离子可以在粘土矿物和阳离子型聚合物之间起“桥接”作用,使高聚物吸附在粘土矿物的表面上^[11]。离子交换吸附是类质同象替换使粘土矿物形成永久电荷,为平衡电荷粘土矿物吸附环境中的异号离子的现象。粘土矿物的表面上、孔道内和层间域均能发生离子交换吸附。高岭石没有或很少有同晶

置换,层电荷几乎为零,永久电荷极少,负电荷主要来源于结构边缘的断键或暴露在表面的羟基的解离。云母属2:1型结构,其结构中有四分之一的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换,单位化学电荷数为1,同晶置换所产生的负电荷由晶层钾离子来平衡。蒙脱石的电荷来自八面体片中 Mg^{2+} 对 Al^{3+} 的同晶置换^[12]。依据这一原理,环境中的重金属元素就可被粘土矿物固定,失去了进一步污染环境的目的,达到治理重金属污染的目的。

1.2 配合作用机理

配合作用主要分为表面配合作用和晶间配合作用两种。红外光谱分析证明,硅酸盐中有大量 SiO_4^{4-} 、 AlO_4^{5-} 基团,在固-液体系中硅酸盐颗粒表面可以与水形成水合氧化物盖层,表面呈负电性,有利于配合作用产生。在粘土矿物层与层之间是分子引力相联结,重金属离子可以进入层间与 SiO^- 发生配合作用^[13]。

粘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,如 Pb^{2+} 能与高岭石表面进行配位反应^[14]。由于层状硅酸盐矿物结构单元层外层存在着羟基基团,结构单元层之间的键力联结较弱,重金属离子可以进入层间与羟基发生配合作用,因此在其晶体内部的相邻两结构单元层之间,也存在显著的配合作用。如高岭石为T-O型层状硅酸盐矿物,重金属离子可以进入层间与八面体片中的羟基发生配合作用。粘土矿物与重金属离子的配合作用受矿物的层电荷分布、重金属离子的水化热、电价、离子半径和有效离子半径等因素控制^[15]。

1.3 共沉淀作用

共沉淀作用是指粘土矿物可以通过自身溶解作用所产生的阴离子可与重金属元素产生共沉淀作用,从而降低重金属的可移动性及生物有效性。早期的研究表明,磷灰石去除土壤中的重金属主要是通过吸附作用,而Mectal则认为污水中铅的去除基本上是通过磷灰石的溶解作用,而后沉淀出 $\text{Pb}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3$ 、 (F,OH) 或 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 。对于Zn、Cd两种元素也有类似的沉淀的反应,在酸性条件下,Zn形成了磷锌矿($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,pH=6),Cd形成了 CdCO_3 (pH=3~6),在碱性条件下,Zn形成了 ZnO (pH=8~12),Cd形成了 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (pH=8)^[16]。

1.4 影响因素

粘土矿物对土壤中重金属的吸附与固定性能的影响因素很多^[17],可概括为以下几个方面:(1)粘土矿物的类型。不同粘土矿物由于其构型不同,对重金属离子存在竞争吸附性。研究表明凹凸棒土对Cd、Pb、Cu污染土壤都具有良好的修复效果^[18],蒙脱石对 Cr^{3+} 、Cu、

Cd有很好的选择性,而高岭石和伊利石则对 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 有较好的亲和力。由于伊利石属于2:1型粘土矿物,但其膨胀性没有蒙脱石大,负电荷和比表面积也比蒙脱石低,因而其吸附能力小于蒙脱石;而高岭石属于1:1型粘土矿物,负电荷量和比表面积都较低,对重金属离子吸附能力要小于2:1型粘土矿物。(2)pH值。pH对粘土矿物固定土壤中的重金属影响较大。土壤类型不同,具有不同pH,pH较低时,溶液中重金属呈阳离子状态,较高浓度的 H^+ 对重金属存在竞争吸附,去除效果不好;当pH值升高时, H^+ 浓度低,去除效果增加;当pH继续升高时,重金属逐渐以难溶的氢氧化物形式存在,或与粘土矿物发生共沉淀。以离子形式存在的则被粘土矿物所吸附^[19]。(3)重金属污染程度。胡振琪^[20]的研究表明,随着Cd浓度的增加,粘土矿物对Cd的吸附速率降低。降低的顺序为:海泡石>膨润土>凹凸棒石。

2 粘土矿物在土壤重金属污染修复中的应用

土壤的重金属污染中,铅大部分可被土壤固定,这是由于土壤中含有的蒙脱石、伊利石和高岭石对铅的吸附力要比对钙的吸附力大2~3倍,因而使得铅在土壤中的迁移力较弱。土壤中的铬有两种价态($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-}),以正三价最稳定,除土壤胶体对三价铬有强烈的吸附作用外,土壤中的高岭石和蒙脱石对铬的吸附作用亦较强。土壤对砷的吸附则以粘土矿物中铁铝的氢氧化物为主^[21]。Kumpiene等^[22]研究了采用斑脱土(含有99%的蒙脱石)来修复As污染土壤,结果表明,添加10%的斑脱土能够使土壤中As的淋溶量减少50%。郝秀珍等^[23]通过盆栽实验开展了天然蒙脱石和沸石处理对黑麦草在铜矿尾矿砂上生长影响的研究。结果表明,蒙脱石的加入显著降低了尾矿砂的有效态锌含量,但对有效态铜的含量影响不明显。屠乃美等^[24]通过田间试验研究了不同改良剂对铅镉污染稻田的改良效应。结果表明,使用适量的海泡石和高岭土对Pb、Cd污染稻田具有一定的改良效果,改善了水稻的生长发育,提高了产量,同时也降低了土壤和糙米中2种重金属的含量。

由于天然的粘土矿物在应用上仍然存在一些缺陷,如低的负荷能力、相对较小的金属络合平衡常数、对金属离子低的选择性等。因此在使用之前一般要经过改性,以提高其性能^[25]。采用改性粘土矿物处理重金属离子的报道很多,例如加热、酸处理、有机改性、聚合物插入层间等,但大多用于水处理方面,用于污染土壤修复方面较少。改性粘土矿物也具有一些特性,如Rafael^[17]采用3-巯丙基三乙氧基硅烷(MPS)改性的海

泡石和2-巯基乙胺(MEA)改性的蒙脱石分别增强海泡石对重金属的螯合能力和蒙脱石的阳离子交换量,与未改性的粘土矿物相比,大大提高了对重金属 Hg^{2+} 的吸附量。采用十二烷基硫酸钠(SDS)阴离子表面活性剂修饰的蒙脱石,与其原土相比,由于SDS能够嵌入粘土的层间域,增加了其层间距(d_{001}),另外SDS-粘土悬浮液有更高的阴极 ζ 电位,对阳离子具有更高的亲和力^[26]。高岭土—MBT(巯醇基苯并噻唑)复合体对水中 Pb^{2+} 离子的吸附能力明显优于纯高岭土及仅经表面改性的高岭土^[27]。

3 粘土矿物固定后的环境风险评价方法

3.1 批处理和柱实验

批处理试验用来评估重金属在土壤中的可提取性,柱实验用来评估重金属在土壤中的淋溶性^[5]。批处理试验中TCLP作为美国最新的法定重金属污染评价方法是当前国际上应用最广泛的一种生态风险评价方法。通过TCLP测试,可以知道有多少毒性物质渗入土壤通过污染地下水而影响生态环境^[28-29]。柱实验模拟污染物从表层土壤到底层土壤淋溶迁移的动力学过程,确定改良剂对重金属的固定效率。土壤中重金属的淋溶特性实验研究方法有动态和静态两种。动态法能较好地模拟自然状况,但实验结果不稳定;静态法有较稳定的实验结果,但与实际情况相差较大。可以近似地认为,它们分别相应于长期被水淹没和被天然降雨连续淋洗作用下,重金属污染物的溶出情形^[30]。

3.2 生物毒性评价

3.2.1 植物毒性评价 通过采用人工模拟、人工控制所进行的各类植物栽培试验来评估原位修复效果,即以作物吸收的土壤重金属的量来表示土壤中重金属的生物有效性。它实质上是一种生物浸提法,较多采用的是幼苗密集培养法、盆钵试验法和田间试验法^[31]。幼苗密集培养法是利用植物幼苗期对营养的敏感性进行植物摄取的生物测试技术,植物吸收的元素本身就是它在土壤中有效性的直接标志。盆钵试验法是将供试土壤装入试验盆钵中,植入试验的作物,在控制温度和湿度的条件下来进行。培养的周期为植物生长的全过程或生长的各阶段(土壤重金属生物有效性评价方法)。在培养过程结束后,采取全株或部分叶片以分析某重金属元素在全株或不同部位的含量,通过植物组织中重金属浓度的变化,以及植物生物量状况,可以表征经过固定修复后土壤中重金属毒性的变化。田间试验能较客观地反映大田的真实情况。大多数重金属离子被固定在外源物质的结构中,限制了其在土壤中的迁移性和被植物所吸收的可能性。在经过处理后的污

染点,选择合适的植物进行修复效果的表征,能更好地研究重金属离子在土壤-植物系统中的相关行为。选择具有富集重金属能力的或对金属毒性非常敏感的植物,更能准确反映污染胁迫下的植物效应^[5,7]。

3.2.2 动物毒性评价 动物毒性评价是以蚯蚓、线虫等土壤动物作为土壤环境的指示物,来监测土壤重金属的生物有效性。其中尤以蚯蚓这一标记物研究最受关注。动物毒性实验多采用培养试验来进行,将动物饲养在污染的土壤、人工土壤或人造土壤中,利用蚯蚓的分子、生物化学和生理反应等生物标志物来监测环境污染的变化情况^[32]。其中人工土壤是由10%的苔藓泥炭细土(pH=6),20%的高岭粘土(高岭土大于50%),69%的工业石英砂(含50%以上0.05~0.2 mm的细小颗粒)和1%的CaCO₃(化学纯)组成。人工土壤试验的时间为14天。利用这种复杂的人工土壤进行试验的主要目的是尽可能模拟一个蚯蚓生活的真实环境,从而使试验结果尽可能真实地反映污染物在自然界中的实际影响。人工土壤试验已经被ECE(Economic Commission of Europe)确定为化学品登记时的蚯蚓毒性试验方法。人造土壤实验是在上述方法上进行改进,以一种无定形水合性的二氧化硅,并在其中加入直径1.5~2.0 cm的玻璃球以代替人工土壤的试验方法。这种方法的优点是使用这种方法的优点是使用确切定义的物质作为基质,便于操作,其结果也更具有可比性^[33]。

4 分析方法

4.1 形态分析

重金属污染土壤后,通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等各种反应,形成不同的化学形态。环境中元素的存在形态决定了该元素在环境中的物理化学稳定性、迁移性和生物有效性。因此,研究土壤中重金属存在的物理化学形态的对于分析其在环境中的迁移转化、生物效应、致毒机理以及控制治理等问题具有重要意义^[34-36]。

在形态分析过程中,单一和连续提取是两种常用的基本方法。可依据不同研究目的选择这两种方法。单一提取是采用酸试剂、螯合剂、中性盐和缓冲剂、微乳液等试剂对土壤中重金属进行提取,可以快速评估固定后的重金属在土壤中可提取性,此方法与植物的相关性较好。连续提取采用不同溶剂组合进行提取,使与土壤组分结合的不同形态的重金属释放出来。可用来研究重金属在土壤中形态分布比例以及各种形态与土壤组分或固定剂之间的关系,以明确重金属在土壤基质中的形态分布以及可被溶出的能力。目前,在土壤科学和地球化学领域中应用较多的连续提取方法

是由 Tessier 等于 1979 年提出的 Tessier 五步连续提取方法和欧共体参比司于 1987 年提出的 BCR 三步连续提取法。Tessier 五步连续提取方法是基于沉积物中重金属形态分析的提取法,已广泛应用于土壤样品的重金属形态分析及其毒性、生物可利用性等研究。该法将金属元素分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态以及残余态。BCR 三步连续提取法用于评估和协调元素形态分析方法,通过了国际实验室的验证工作,最终得到了一份正式的分析流程标准和用于质量控制的参考标准样。该法将金属元素分为酸可提取态、可还原态、可氧化态、残渣态^[34]。

4.2 仪器分析

用来研究粘土矿物固定化重金属的反应机制和反应产物的方法在文献中主要是依靠现代各种高科技仪器来进行分析,并将分析结果作为评价土壤修复效果的指标之一。使用透射电镜、扫描电镜、X射线衍射等手段,来观测重金属、粘土矿物在固定前后的微观变化,研究修复过程中对土壤结构及性质的影响,并结合重金属形态分析结果,发现固定前后重金属各形态比例的变化^[37]。应用扫描电镜—X射线能谱技术(SEM-EDS)可以观测单个颗粒物的大小和形貌,并对其化学成分分析,得到土壤中重金属的赋存状态和质量分布。使用电子探针仪与X射线谱仪可计算出重金属元素的相对含量,作定性、定量分析^[38]。同位素示踪(稀释)技术可以对土壤中污染重金属及痕量微量元素的有效性进行精确、快速的测定^[39]。X射线精细结构吸收光谱(EXAFS)是同步辐射应用的最重要技术之一,可以在分子水平上研究重金属在天然颗粒物、土壤、沉积物及生物等界面上吸附的微观结构,为深入阐明粘土矿物表面重金属结合机制提供实验证据^[40]。而使用质子激发X射线荧光分析技术(PIXE)可以获取每一个样品中15种无机元素的浓度^[41]。

5 展望

粘土矿物为低浓度下农业面源污染问题的治理提供了可能,在最近几年备受科学家的关注,主要是因为下面几个优点:(1)粘土矿物资源丰富,用于修复重金属污染土壤的处理费很低,与常规的填埋法等相比具有明显的优势;(2)粘土矿物修复重金属污染土壤属于原位处理技术,作为土壤胶体的组成成分将其用于治理土壤重金属污染,有可能对土壤的破坏最小,对环境影响最小;(3)粘土矿物能处理的重金属种类相对较多,是一种“广谱”的处理技术。(4)中国粘土矿物资源丰富,在这方面的起步较晚,因此具有很好的发展前景^[42-44]。

当然,采用粘土矿物治理重金属污染土壤也有自

身的缺陷,一个根本性的问题就是重金属离子仍然存在于土壤环境中,当外界环境条件发生改变时(例如温度、酸雨、扰动等),重金属的生物有效性有可能发生改变^[45]。此研究刚刚起步,关于通过食物链对人类健康和环境的潜在影响还不是很清楚,需要进一步的研究。采用粘土矿物治理的效果受土壤类型、重金属种类、污染程度及粘土矿物类型等因素影响,且存在着使土壤品质降低、易造成再次污染等问题^[46]。环境风险分析能为评价固定修复效果提供依据,但现有的实验方法和分析手段仅仅能提供有限的信息,怎样长期监测土壤中重金属元素和粘土矿物形态的变化,揭示修复的机理,评估粘土矿物对土壤肥力的负面影响等问题,都将是今后固定化修复的重要研究内容^[47-48]。因此在重金属污染土壤的实际治理过程中,应根据实际情况,选择合适的粘土矿物,并兼顾环境效益、社会效益及经济效益,制定出切实可行的治理方案,以求达到最佳的治理效果。

参考文献

- [1] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: An evaluation[J]. *Engineering Geology*, 2001, 60(1-4): 193-207.
- [2] 贾学萍. 土壤重金属污染的来源及改良措施[J]. *现代农业科技*, 2007(9): 197-199.
- [3] 陈志良, 仇蒙亮, 张景书, 等. 重金属污染土壤的修复技术[J]. *环境保护*, 2001(8): 17-19.
- [4] 丁园. 重金属污染土壤的治理方法[J]. *环境与开发*, 2000, 15(2): 25-28.
- [5] 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(10): 1990-1996.
- [6] 胡克伟, 关连珠. 改良剂原位修复重金属污染土壤研究进展[J]. *中国土壤与肥料*, 2007(4): 1-5.
- [7] 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: 12-561.
- [8] 金美玉. 四种矿物材料修复土壤镉、铅污染的规律研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2007.
- [9] Krishna G B, Susmita S G. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 140(2): 114-131.
- [10] 杭小帅, 周健民, 王火焰, 等. 粘土矿物修复重金属污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(9): 113-120.
- [11] 吴平霄. 粘土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 275-287.
- [12] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 67-76.
- [13] 娄燕宏, 诸葛玉平, 顾继光, 等. 粘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.
- [14] 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 重金属离子与石英表面反应实验研究[J]. *地球化学*, 1998, 27(5): 523-531.
- [15] 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 等. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究[J]. *矿物学报*, 1999, 19(2): 231-235.
- [16] 孙胜龙, 龙保永, 蔡保丰. 非金属矿物修复环境机理研究现状[J]. *地球科学进展*, 1999, 14(5): 475-481.
- [17] Rafael C M, Carmen H, Juan C. Heavy metal adsorption by functionalized clays[J]. *Environment Science Technology*, 2000, 34: 4593-4599.
- [18] 戴荣玲, 章钢娅, 胡钟胜, 等. 凹凸棒石黏土对Cd²⁺的吸附作用及影响因素[J]. *非金属矿*, 2006, 29(5): 47-50.
- [19] 刘云, 吴平霄. 粘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, 7(1): 17-21.
- [20] 胡振琪, 杨秀红, 高爱林. 粘土矿物对重金属镉的吸附研究[J]. *金属矿山*, 2006(6): 53-55.
- [21] 鲁春霞. 粘土矿物对环境污染的防治作用[J]. *中国沙漠*, 1999, 19(3): 265-267.
- [22] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using admixtures—A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28: 215-225.
- [23] 郝秀珍, 周东美, 薛艳, 等. 天然蒙脱石和沸石改良对黑麦草在铜尾矿砂上生长的影响[J]. *土壤学报*, 2005, 42(3): 434-439.
- [24] 屠乃美, 郑华, 邹永霞, 等. 不同改良剂对铅镉污染稻田的改良效应研究[J]. *农业环境保护*, 2000, 19(6): 324-326.
- [25] Bailey S E, Olin T J, Bricka R M, et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals[J]. *Water Research*, 1999, 33(11), 2469-2479.
- [26] 沈培友, 徐晓燕, 马毅杰. 粘土矿物在环境修复中的研究进展[J]. *中国矿业*, 2004, 13(1): 47-50.
- [27] 廖仁春. 高岭土、膨润土的改性及其对重金属离子的吸附性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
- [28] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. *环境科学*, 2005, 26(3): 152-156.
- [29] 王炳率, 赵明. 固体废弃物浸出毒性特性及美国EPA的实验室测定[J]. *干旱环境监测*, 2001, 15(4): 224-233.
- [30] Jang A, Choi Y S, Kim I S. Batch and column tests for the development of an immobilization technology for toxic heavy metals in contaminated soils of closed mines[J]. *Water Science Technology*, 1998, 37(8): 81-88.
- [31] 孔文杰, 鲁洪娟, 倪吾钟. 土壤重金属生物有效性的评价方法[J]. *广东微量元素科学*, 2005, 12(2): 1-6.
- [32] 邵托娅, 林玉锁, 贺静. 土壤中Cu和Pb单一及复合污染对蚯蚓体内蛋白含量和SOD活性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(5): 1985-1990.
- [33] 向昌国, 杨世俊, 聂琴. 土壤动物对土壤环境的生物指示作用[J]. *农业资源与环境科学*, 2007, 3(4): 364-367.
- [34] 李非里, 刘丛强, 宋照亮. 土壤中重金属形态的化学分析综述[J]. *中国环境监测*, 2005, 21(4): 21-27.
- [35] 崔妍, 丁永生, 公维民, 等. 土壤中重金属化学形态与植物吸收的关系[J]. *大连海事大学学报*, 2005, 31(2): 59-63.
- [36] 刘清, 王子健, 汤红霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. *环境科学*, 1996, 17(1): 89-92.
- [37] 王晓蓉, 郭红岩, 林仁漳, 等. 污染土壤修复中应关注的几个问题[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(2): 277-280.

- [38] 冯茜丹,党志,王焕香,等.PM10中重金属的分布及其在模拟酸雨中的释放[J].环境科学,2006,27(12):7831-7836.
- [39] 陈世宝,陈莉,马义兵,等.同位素技术在测定土壤重金属E、L值中的应用及研究进展[J].农业环境科学学报,2008,27(6):2131-2136.
- [40] Shinwood L, Paul R A, Grant B B, et al. EXAFS study of Zn sorption mechanisms on Montmorillonite[J]. Environment Science Technology, 2004, 38:5426-5432.
- [41] 张元勋,李德义,王荫淞,等.河水和底泥样品的PIXE及放射性监测[J].矿物岩石地球化学通报,2003,22(2):133-136.
- [42] 雷国元.重金属离子吸附剂的研究进展[J].国外金属矿选矿,2000,37(10):2-6.
- [43] Renevan H, Tony R H, Abir A C, et al. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts[J]. Environmental Pollution, 2007, 150:347-354.
- [44] Jurate K, Anders L, Christian M. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review[J]. Waste Management, 2008, 28(1):215-225.
- [45] 林美群,马少健,王桂芳,等.环境因素对硫化矿尾矿重金属溶出影响的模拟试验[J].金属矿山,2008(6):108-112.
- [46] 徐应明,林大松,吕建波,等.化学调控作用对CdPbCu复合污染菜地土壤中重金属形态和植物有效性的影响[J].农业环境保护, 2006,25(2):326-330.
- [47] 干方群,周健民,王火焰,等.不同粘土矿物对磷污染水体的吸附净化性能比较[J].生态环境,2008,17(3):914-917.
- [48] 鲁安怀.土壤重金属环境质量矿物学评价方法[J].地质通报,2005,24(8):715-720.