

硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修复中的研究与应用^①

武成辉^{1,2}, 李亮^{1,2}, 雷畅¹, 陈涛¹, 晏波^{1*}, 肖贤明¹

(1 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 土壤重金属污染治理是目前我国土壤污染治理的重点, 黏土矿物、单硅酸盐及硅肥等硅酸盐钝化修复材料是重要的土壤重金属化学稳定剂。本文通过综述硅酸盐钝化剂的分类与特点, 阐明了硅酸盐钝化剂在土壤重金属污染修复过程中的吸附、沉淀及植物-微生物作用机理与影响因素, 提出将土壤重金属污染修复与农作物增产相结合, 开发具有构溶、缓释特性, 对重金属具备吸附、沉淀与生物抑制功能且有利于农作物生长的长效硅酸盐土壤重金属钝化剂具有重要的实际意义。

关键词: 硅酸盐钝化剂; 重金属; 土壤修复; 吸附; 沉淀

中图分类号: X53 **文献标识码:** A

调查显示, 我国受 Cd、As、Pb、Cr 等重金属污染的耕地面积近 2 000 万 hm^2 , 约占总耕地面积的 1/5, 珠三角地区部分城市有近 40% 农田菜地土壤重金属超标, 其中 10% 属于严重超标^[1]。土壤重金属具有不可逆和不能被降解的特性^[2], 在农田土壤中不仅导致土壤肥力下降和作物减产, 并通过食物链途径在生物体内富集, 对人类健康构成严重威胁。依据重金属的特性和土壤污染状况, 可将土壤重金属污染修复途径划分为两类: 一是通过物理^[2-3]、化学^[3-5]或生物^[6-8]等方法将重金属从土壤中去, 使其在土壤中存留浓度接近或达到土壤背景值, 该方法效果虽好, 但成本较高^[9]; 二是利用原位固定技术, 通过向土壤添加合适钝化剂, 使其与重金属离子之间发生吸附、沉淀、络合、离子交换等一系列反应, 改变重金属在土壤中的赋存形态, 减小重金属吸收和毒性效果^[10], 此方法与前者相比操作简单, 成本低, 适于大规模应用。

常用的钝化剂主要包括磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐等。研究表明, 磷酸盐钝化剂对 Pb 有较好固定效果, 但存在成本高、施加量大、易导致土壤酸化和临近水体富营养化等问题^[11]。碳酸盐钝化剂主要通过和重金属反应形成沉淀实现钝化目的, 可显著影响土壤理化性质, 并对作物造成减产等不良影响^[12]。硅酸盐钝

化剂与前两者相比具有来源广、不改变土壤理化性质和结构、不引入二次污染等^[13-14]优点; 同时, 硅作为一种植物营养元素, 植物吸收后除了能增加生物物质外还能促使植株分泌抗氧化酶来缓解重金属的毒害作用, 对降低土壤重金属生物可利用性具有重要意义^[15-17]; 此外, 我国土壤普遍缺硅, 而硅酸盐钝化剂具有补充硅源、促进作物增产的显著效果^[18]。本文通过综述硅酸盐钝化剂的种类与性能特点、重金属钝化作用机理及影响因素等, 为硅酸盐类土壤重金属钝化剂的性能改进与应用提供新思路。

1 硅酸盐钝化剂的分类及特点

硅酸盐钝化剂主要包括黏土矿物^[19-21]、单硅酸盐^[22-23]和硅肥^[14,24-25]等, 常见的硅酸盐钝化剂对土壤重金属污染的修复效果与影响如表 1 所示。黏土矿物类主要包括蒙脱石、海泡石、高岭石、坡缕石、沸石等, 具有结构稳定、吸附性能好、比表面积大、成本低等优点^[38], 对重金属有较强吸附选择性, 适用于修复单一重金属污染, 对于复合重金属污染土壤的治理则需要与石灰等碱性物质配合使用^[39-40]。通常采用改性处理如有机改性来增强天然黏土矿物吸附效果, 但存在一定的二次污染风险^[26]。硅肥是一种新型多

基金项目: 广东省科技计划项目(2014B090901040), 广东省应用型科技研发专项(2015B090922005)和广东省省级环保专项资金项目(粤财工 2014-176 号)资助。

* 通讯作者(yanbo2007@gig.ac.cn)

作者简介: 武成辉(1989—), 男, 河南洛阳人, 硕士研究生, 主要从事重金属污染土壤修复研究。E-mail: 1216292229@qq.com

功能肥料,其有效硅(SiO_2)含量高于 20%,硅肥原料来源广泛,可由炼铁炉渣、黄磷矿渣、钾长石、海矿石、赤泥、粉煤灰等制备^[41]。硅肥具有枸溶、缓释、不破坏土壤结构等特点^[42-43],对于农田重金属污染土壤,不仅可稳定土壤重金属形态、抑制作物对重

金属的吸收,还具有增加生物质、提高农作物病虫害抵抗力的作用^[23-24,44],并具有一定的增产效果。单硅酸盐具有良好的重金属钝化效果并可为植物提供硅源^[23,35],但原料成本高且极易流失,不适合大面积土壤重金属污染治理,难以大规模使用。

表 1 硅酸盐钝化剂的研究与应用
Table 1 Research and application cases of silicate passivation agent

材料	重金属	对土壤的影响	修复效果	参考文献	
黏土矿物	坡缕石	Cd、Cu、Pb、Zn	pH 升高,土壤吸附性能提高	Cd、Cu、Pb、Zn 的稳定态增加 64.81%, 60.64%, 70% 和 64.83%	[21]
	蒙脱石	Pb、Hg	有机阳离子量增加	仅左-卡尼汀处理后对 Pb^{2+} 吸附量增加	[26-27]
	海泡石	Pb、Cd	pH 升高,土壤微生物活性增加	Pb 的钝化效果比 Cd 明显,菠菜食用部分 Cd 含量低于 0.2 mg/kg	[28-29]
	沸石	Pb、Ni、Cu	无影响	用量为 8 000 ~ 16 000 kg/hm ² 时,移动态重金属含量下降最明显;钝化效果 $\text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu}$	[30]
硅肥	钢渣	Cd	改良酸性土壤	提高细胞硅化程度,与磷肥配施显著降低 Cd 的生物可利用性	[24,31]
	硅钙肥	Cd	pH 升高	施肥 1500 kg/hm ² ,碳酸盐结合态 Cd 含量降低 5.94%,残渣态含量提高 3.59%	[25]
	粉煤灰	Pb、Cu	-	与泥炭配合使用后,Pb、Cu 的弱酸提取态降低 99.9% 和 98.2%	[32]
	硅钾肥	Ni、Cd	pH 升高,土壤肥力提高	与有机肥、化肥共施时稻谷增产 14%,谷粒和稻秆中 Cd、Ni 含量下降	[33]
单硅酸盐	硅钾肥	Cd、Pb	pH 升高	水稻共质体 Cd 含量下降 10.44%,细胞壁中 Cd 含量上升 20.85%	[34]
	硅酸钠(钾)	Pb、Cd	pH 升高	香蕉木质部内 Pb 浓度减小,稻谷茎内 Cd 的积累量减少 30% ~ 50%	[15,35]
	硅酸钙	Zn、Cd	与石灰混用,pH 升高	抑制 Zn 向枝树根部迁移;植物可利用性 Zn、Cd 含量分别减少 99% 和 94%	[36-37]

注:“-”表示文献中无说明。

2 硅酸盐钝化剂的修复机理及效果

2.1 吸附作用

硅酸盐重金属钝化剂对土壤重金属的吸附作用包括表面吸附和离子交换吸附,吸附效果受钝化剂比表面积、吸附中心点位、离子交换容量和材料层间间距等影响^[19,45-46]。陈炳睿等^[47]对比了沸石、石灰石、硅藻土、羟基磷灰石、膨润土、海泡石等对复合污染土壤中 Pb、Cd、Zn、Cu 的钝化效果,发现黏土矿物类钝化剂由于比表面积和离子交换能力之间存在差异,添加量不同时对重金属固定效果有很大差别。沸石用量在 16.0 g/kg 时,土壤中可交换态 Pb、Cd 含量分别降低 48.7% 和 56.2%;硅藻土添加量为 4.0 g/kg 时,可交换态 Cd 含量降低 53.1%,而添加膨润土则

效果不明显。徐应明等^[48]考察了海泡石表面化学特性对重金属吸附的影响,通过酸改性疏通海泡石内部孔道、增加海泡石比表面积并使表面质子化,从而提高海泡石阳离子交换能力,改性后海泡石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的饱和吸附量分别增加 10.04%、15.71% 和 10.23%。Brown 等^[26]研究了吸附中心点位对吸附效果的影响,通过嫁接螯合配体(EDTA)增加蒙脱石($\text{Mt}_{(\text{EDTA})}$)的吸附点位,使 $\text{Mt}_{(\text{EDTA})}$ 在中性和酸性环境下对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 均表现出更高效的不可逆吸附性能。硅酸盐钝化剂由于层间电荷分布不同和层间距差异等,对重金属离子吸附能力也会存在差异。Luo 等^[49]发现蒙脱石层间距增加 1.07 Å,溶液中 As 的去除率即可由 88.84% 增加到 99.82%,并指出蒙脱石对 As 的去除主要依靠表面吸附和静电吸附。

赵秋香等^[50]利用巯基(-OR-SH)改性将蒙脱石层间距由 1.56 nm 增加到 1.60 nm, 巯基-蒙脱石对 Cd 饱和吸附容量提高近 50 倍。

2.2 沉淀作用

2.2.1 络合沉淀作用 黏土矿物类硅酸盐钝化剂主要通过嫁接有机官能团与重金属离子形成络合沉淀作用实现重金属的固化稳定^[19,51]。Cruz-Guzman 等^[27]将多种有机阳离子嫁接在蒙脱石上, 发现大部分含硫官能团的蒙脱石可与 Hg^{2+} 形成络合沉淀, 而含羧基官能团的 L-carnitine-蒙脱石对 Pb^{2+} 表现出良好的沉淀性能, 指出有机阳离子所含的不同官能团可影响改性后蒙脱石对重金属离子的吸附选择性和吸附容量。Zhu 等^[52]比较了肽脂(LPSSF, 两性分析化合物)、蒙脱石(MMT)、肽脂-蒙脱石(LPSSF-MMT)对溶液中重金属的去除效果, 结果表明由于嫁接在蒙脱石上的肽脂氨基酸残基与重金属离子形成了致密络合沉淀物, 增加了蒙脱石对重金属离子的吸附容量, 2% 肽脂改性的 LPSSF-MMT 对溶液中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的最高去除率较 MMT 可分别增加约 15.79%、25%、28.57%、40%、42.55%。

2.2.2 硅酸盐沉淀作用 SiO_3^{2-} 可与重金属离子发生化学反应生成硅酸盐沉淀, 此外, SiO_3^{2-} 水解产生的 OH^- 可提高土壤 pH, 促进重金属氢氧化物沉淀的形成。现场修复试验表明硅肥中有效硅可与土壤中移动态 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 形成 $PbSiO_3$ 、 $CdSiO_3$ 等沉淀物, 使重金属沉积在土壤和植物根系表面^[42]。Terzano 和 Spagnuolo^[53]在 pH 为 7.9, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度均为 15 g/kg 的土壤淤泥中按照 24 g/kg 的比例加入粉煤灰, 添加一定量水在 30 °C 条件下培养 3 个月后形成了大比表面积和高孔隙率的沸石分子筛, 1 年后淤泥中残渣态 Cu、Cd 含量分别增加 30% 和 20%, 这可能是由于硅铝酸盐材料和碱化剂在非晶相条件下形成沉淀或共沉淀, 随时间延长, 沉淀逐步转化为晶型沸石并将重金属包裹在空腔内从而实现土壤重金属离子的固定。

2.2.3 共沉淀作用 Ciesielczyk 等^[54]以硅酸钠和镁盐为原料制备 $SiO_2 \cdot MgO$, 并考察了 $SiO_2 \cdot MgO$ 对溶液中 Ni 的去除效果, 结果显示在 $pH < 8$ 时, Ni 以 Ni^{2+} 形式存在于溶液中; 在 $pH > 8$ 时, 开始生成 $Ni(OH)_2$ 沉淀; $pH = 10.1$ 时, 有 $Ni(OH)_3$ 、 $Ni(OH)_4^{2-}$ 强吸附在 $SiO_2 \cdot MgO$ 表面形成共沉淀, Ni 几乎可完全去除, 充分说明了共沉淀对重金属的去除效果。钝化剂表面携带的羟基和通过改性基团水解产生的羟基均可与土壤重金属离子发生共沉淀作用稳定土壤重金

属。Liang 等^[55]用氨基和巯基改性坡缕石, 通过氨基和巯基基团的络合作用、羟基的共沉淀作用吸附 Cd^{2+} , 结果氨基-坡缕石和巯基-坡缕石对 Cd^{2+} 的最大吸附量分别由 7 g/kg 增加到 21.84 g/kg 和 36.58 g/kg。

2.3 植物-微生物作用

土壤重金属能够刺激植物积累活性氧类物质进而抑制植物光合作用, 而有效硅则可以促使植物产生激素, 在根部表面和细胞壁内产生沉淀以缓解重金属对植物毒害, 同时还可中和土壤酸性和增加土壤肥力, 从而实现钝化土壤重金属、改良酸性土壤和促进作物增产的多重效果^[56-57]。Li 等^[35]用 Na_2SiO_3 处理 Pb 污染土壤, 70 d 后检测到香蕉根部过氧化物酶(POD)和超氧化物歧化酶(SOD)活性分别增加 28.3% 和 72.1%, 木质部 Pb 的浓度随 Si 含量增加而减少。崔晓峰等^[56]在小白菜叶面喷施硅铈溶胶, 结果发现小白菜体内维生素 C 含量显著增加, 而亚硝酸盐含量显著降低, 植株体内 POD 活性和喷施硅溶胶浓度呈正相关。Wu 等^[57]总结发现, 有效硅还可以通过调节金属转移基因的表达来控制体内激素含量, 从而降低重金属对植物的毒害作用。Lukačová 等^[58]在 pH 为 5.8 的 Knop 培养液中培养玉米种子, 发现 Cd 浓度为 5 $\mu mol/L$ 和 10 $\mu mol/L$, 施加 80 $\mu mol/L$ Si, 玉米幼株中抗氧化酶(SOD、POD)的活性显著提高, 植株生长得到促进, 同时根部细胞壁中 Cd 的累积量增加; 而当 Cd 浓度高达 100 $\mu mol/L$ 时, 加硅并没有明显效果。

有效硅溶解在土壤溶液中可刺激土壤微生物(真菌、放线菌)生长, 增强土壤酶活性, 从而提高植物根际 pH, 使重金属在根部表面形成沉淀。有效硅被植物吸收后可在细胞壁内形成硅质层阻止重金属离子进入植物体内和细胞内部, 降低重金属在植物体内的迁移转化程度^[59]。Shi 等^[16]和许建光^[17]证明, 硅可增加花生植株内皮层凯氏带和共质体细胞壁的厚度以及形成 Si-Cd 共沉淀。

3 硅酸盐钝化剂修复污染土壤的影响因素

影响硅酸盐治理土壤重金属污染效果的因素较多, 主要有 pH、有机质、重金属之间相互作用等。

3.1 pH

pH 直接影响土壤重金属的可迁移性。土壤 pH 降低, 一方面大量存在的 H^+ 与弱酸盐结合态的重金属发生化学反应, 使移动态重金属含量增加, 残渣态重金属含量减少^[60]; 另一方面, 随着 H^+ 含量增加, H^+ 将与重金属离子形成竞争吸附, 影响钝化剂与重金属的表面络合反应, 从而降低钝化剂对重金属的吸

附量^[39,61]。土壤 pH 升高,土壤负电荷量增加,钝化剂和土壤胶体表面形成羟基官能团,有利于重金属向氢氧化物沉淀和碳酸盐结合态沉淀转化^[62],从而促进重金属钝化稳定化效果。但也有研究表明,一定条件下 pH 升高会降低硅酸盐材料对重金属的吸附性能。Yang 等^[63]研究了 pH、离子强度、温度等对 NKF-6 沸石吸附 Pb^{2+} 的影响,结果发现 pH 为 2~6 时,随 pH 增加 H^+ 与 Pb^{2+} 的竞争吸附减弱,沸石对 Pb^{2+} 的吸附量增加;在 pH 为 6~8 时保持最大吸附量;当 $pH > 8$ 时,随 pH 增加,Pb 主要以 $Pb(OH)_2$ 、 $Pb(OH)^{3-}$ 、 $Pb(OH)^+$ 等形式存在于溶液中,并与 NKF-6 沸石表面负电荷发生强静电排斥作用,从而导致 NKF-6 沸石对 Pb^{2+} 的吸附容量减小。

3.2 有机质

土壤有机质指土壤中的含碳有机物,包括溶解态有机质和颗粒态有机质^[64]。溶解态有机质中含有的活性基团如羟基、羧基、酚羟基、胺基等可以与钝化剂相结合,通过络合反应将重金属固定在土壤中;某些有机质也能加速重金属在硅酸盐钝化剂上的解吸附,Shirvani 等^[65]研究了乙酸盐、柠檬酸盐、去铁胺等对坡缕石-Cd 和海泡石-Cd 的解吸附作用,发现有机配体会加速纤维状黏土矿物对重金属的解吸附,不利于 Cd 的长效固定。Sachs 等^[66]在高岭石(KA)上嫁接腐殖酸(HA)制备腐殖酸-高岭石交联体(HSKA),考察腐殖酸对高岭石吸附 U^{6+} 的效果影响,HSKA 比 KA 有机碳含量增加了 24.5 倍,达 4.9 g/kg;在 pH 为 3~5 时,由于 U^{6+} 与 HSKA 形成羟基和碳酸盐络合物,HSKA 与 KA 对 U^{6+} 的去除率均增大;在 pH 为 4 时,HSKA 对 U^{6+} 的去除率约为 85%,KA 仅为 25%;当 $pH > 5$ 时,HSKA 随着腐殖酸根离子的释放和可溶性铀-腐殖酸盐的形成,HSKA 对 U^{6+} 的去除率随 pH 升高而降低。

3.3 重金属之间相互作用

土壤中重金属离子之间存在加和、协同和拮抗效应,如 Cu^{2+} 与其他离子的拮抗效应最明显,而 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 之间则呈现协同作用^[3]。张金池等^[67]采用等温吸附法考察膨润土对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等多种重金属离子的吸附特征,并建立了 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 双组分竞争吸附模型,发现 Cu^{2+} 与其他 3 种离子之间存在竞争关系, Cu^{2+} 浓度在 100 mg/L 时可完全抑制膨润土对 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的吸附。Xue 等^[68]探讨了炉渣硅肥对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附规律,发现在 pH 为 6 时硅肥与重金属离子存在竞争吸附现象,优先级为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ 。

4 总结与展望

硅酸盐重金属钝化剂适用于缺硅、偏酸性的土壤,对于轻-中度重金属污染农田不仅可抑制重金属对作物的毒害作用,并可促进禾本科植物(如稻谷、玉米、甘蔗等)增产。随着我国《土壤污染防治行动计划》的实施与土壤重金属污染治理工程的大力推进,硅酸盐土壤重金属钝化剂也因其自身优点而具有广阔的应用前景。然而,硅酸盐钝化剂对重金属污染土壤的修复也有其自身的局限性,目前的研究主要集中在以实验室研究为主的黏土矿物吸附常见重金属和以田间实验为主的单硅酸盐、硅肥修复重金属污染农田等领域,存在钝化剂施用量大、成本高、效果持续时间短等问题,不利于其大规模应用。因此,针对硅酸盐材料的特性和适用范围,根据我国农田土壤重金属污染与缺硅的现状,将土壤重金属污染修复与农作物增产相结合,以高含硅矿物材料为原料,以硅的活化为手段,在深入解析硅酸盐钝化剂对重金属的钝化、稳定化与抑制机理基础上,开发具有枸溶、缓释特性,对多种重金属具备吸附、沉淀与生物抑制功能且有利于农作物生长的长效硅酸盐土壤重金属钝化剂具有重要的实际意义。

参考文献:

- [1] 宋伟,陈百明,刘琳,等.中国耕地土壤重金属污染概况[J].水土保持研究,2013,20(2):293-298
- [2] 黄益宗,赫晓伟,雷鸣,等.重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J].农业环境科学学报,2013,32(3):409-417
- [3] 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
- [4] Ouhadi V R, Yong R N, Shariatmadari N, et al. Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1/2/3): 87-94
- [5] Cheng Z Q, Lee L, Dayan S, et al. Speciation of heavy metals in garden soils: Evidences from selective and sequential chemical leaching[J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, 11(11): 628-638
- [6] Chibuike G U, Obiora S C. Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods[J]. Applied and Environmental Soil Science, 2014: 1-12
- [7] Wang Q Y, Zhou D M, Long C, et al. Indication of soil heavy metal pollution with earthworms and soil microbial biomass carbon in the vicinity of an abandoned copper mine in Eastern Nanjing, China[J]. European Journal of Soil Biology, 2009, 45(3): 229-234

- [8] 王璐, 何琳燕, 盛下放, 等. 耐铜苏丹草根内生细菌的分离筛选及其生物学特性研究[J]. 土壤, 2016, 48(1): 95-101
- [9] 陶雪, 杨琥, 季荣, 等. 固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 土壤, 2016, 48(1): 1-11
- [10] 曾希柏, 徐建明, 黄巧云, 等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报, 2013, 50(1): 186-194
- [11] 梁媛, 王晓春, 曹心德, 等. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 环境化学, 2012, 31(1): 16-25
- [12] 钟倩云, 曾敏, 廖柏寒, 等. 碳酸钙对水稻吸收重金属(Pb、Cd、Zn)和 As 的影响[J]. 生态学报, 2015, 35(4): 1242-1248
- [13] Bhattacharyya K G, Gupta S S. 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
- [14] Gu H H, Li F P, Guan X, et al. Remediation of steel slag on acidic soil contaminated by heavy metal[J]. Asian Agricultural Research, 2013, 5(5): 100-104
- [15] Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, et al. Assessment of sepiolite for immobilization of cadmium-contaminated soils[J]. Geoderma, 2013, 193/194: 149-155
- [16] Shi G R, Cai Q S, Liu C F, et al. Silicon alleviates cadmium toxicity in peanut plants in relation to cadmium distribution and stimulation of antioxidative enzymes[J]. Plant Growth Regulation, 2010, 61(1): 45-52
- [17] 许建光. 硅肥抑制作物吸收重金属的研究进展[J]. 中国农学通报, 2006, 22(7): 495-499
- [18] Zhang C C, Wang L J, Nie Q, et al. Long-term effects of exogenous silicon on cadmium translocation and toxicity in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Environmental and Experimental Botany, 2008, 62(3): 300-307
- [19] Zhang G Y, Lin Y Q, Wang M K. Remediation of copper polluted red soils with clay materials[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(3): 461-467
- [20] Fard N E, Givi J, Houshmand S. The effect of zeolite, bentonite and sepiolite minerals on heavy metal uptake by sunflower[J]. Journal of Science and Technology of Greenhouse Culture, 2015, 6(21): 55-64
- [21] Zhang M K, Pu J C. Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(4): 607-615
- [22] Aydın A A, Aydın A. Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 270(3): 35-44
- [23] Li Ping, Wang X X, Zhang T L, 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
- [24] Ning D F, Song A, Fan F L, et al. Effects of slag-based silicon fertilizer on rice growth and brown-spot resistance[J]. PloS One, 2014, 9(7): 1-9
- [25] 郑煜基, 陈能场, 张雪霞, 等. 硅肥施用对重金属污染土壤甘蔗镉吸收的影响研究初探[J]. 生态环境学报, 2014, 23(12): 2010-2012
- [26] Brown L, Seaton K, Mohseni R, et al. Immobilization of heavy metals on pillared montmorillonite with a grafted chelate ligand[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261(20): 181-187
- [27] Cruz-Guzman M, Celis R, Hermosin M C, et al. Heavy metal adsorption by montmorillonites modified with natural organic cations[J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70(1): 215-221
- [28] Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, et al. Assessment of natural sepiolite on cadmium stabilization, microbial communities, and enzyme activities in acidic soil[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2013, 20(5): 3290-3299
- [29] Sun Y B, Zhao D, Xu Y M, et al. Effects of sepiolite on stabilization remediation of heavy metal-contaminated soil and its ecological evaluation[J]. Frontiers of Environmental Science and Engineering, 2016, 10(1): 85-92
- [30] Kuznetsov M N, Motyleva S M, Leonicheva E V, et al. Zeolite effect on heavy metal content in grey forest soil in conditions of technogenic pollution[J]. Russian Agricultural Sciences, 2009, 35(3): 179-181
- [31] 佟倩, 李军, 王喜艳, 等. 硅肥和磷肥配合施入对水稻土吸附镉的影响[J]. 西北农业学报, 2008, 17(1): 199-202
- [32] Kumpiene J, Ore S, Lagerkvist A, et al. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat[J]. Environmental Pollution, 2007, 145(1): 365-373
- [33] Rautaray S K, Ghosh B C, Mitra B N. Effect of fly ash, organic wastes and chemical fertilizers on yield, nutrient uptake, heavy metal content and residual fertility in a rice-mustard cropping sequence under acid lateritic soils[J]. Bioresource Technology, 2003, 90(3): 275-283
- [34] 黄涓, 纪雄辉, 谢运河, 等. 镉污染稻田施用钾硅肥对杂交晚稻吸收积累镉的影响[J]. 杂交水稻, 2014, 29(6): 73-77
- [35] Li L B, Zheng C, Fu Y Q, et al. Silicate-mediated alleviation of Pb toxicity in banana grown in Pb-contaminated soil[J]. Biological Trace Element Research, 2012, 145(1): 101-108
- [36] Accioly A M D A, Soares C R F S, Siqueira J O. Calcium silicate to reduce heavy metal toxicity in eucalyptus seedlings[J]. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 2009, 44(2): 180-188
- [37] Ferreira P A A, Lopes G, Bomfeti C A, et al. Leguminous plants nodulated by selected strains of *Cupriavidus necator*, grow in heavy metal contaminated soils amended with calcium silicate[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2013, 29(11): 2055-2066
- [38] 韩君, 梁学峰, 徐应明, 等. 黏土矿物原位修复镉污染稻田及其对土壤氮磷和酶活性的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(11): 2853-2860
- [39] 刘廷志, 田胜艳, 商平, 等. 蒙脱石吸附 Cr, Cd, Cu, Pb, Zn 的研究: pH 值和有机酸的影响[J]. 生态环境学报, 2005, 14(3): 353-356

- [40] 周歆, 周航, 曾敏, 等. 石灰石和海泡石组配对水稻糙米重金属积累的影响[J]. 土壤学报, 2014, 51(3): 555–563
- [41] 中华人民共和国农业部. NY/T 797-2004 中华人民共和国农业行业标准 硅肥[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004
- [42] 任玉森, 刘骆峰, 张宏伟, 等. 钢渣制取硅钾肥的缓释性分析[J]. 中国土壤与肥料, 2008(2): 74–80
- [43] 王伟, 孙帽妹, 李荣, 等. 枸溶性钾肥在盆栽稻麦轮作条件下的肥效研究[J]. 南京农业大学学报, 2014, 37(6): 75–82
- [44] 何电源. 湖南主要农田土壤硅的形态含量和有效性及炉渣硅肥的开发研究[J]. 农业现代化研究, 1993, 14(1): 43–47
- [45] Gupta S S, Bhattacharyya K G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: A review[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(19): 6698–6723
- [46] Zhu R L, Chen Q Z, Zhou Q, et al. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review[J]. Applied Clay Science, 2016, 123: 239–258
- [47] 陈炳睿, 徐超, 吕高明, 等. 6种固化剂对土壤 Pb, Cd, Cu, Zn 的固化效果[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7): 1330–1336
- [48] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 海泡石表面化学特性及其对重金属 Pb, Cd, Cu 吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(10): 2057–2063
- [49] Luo X M, Liu H F, Huang G X, et al. Remediation of arsenic-contaminated groundwater using media-injected permeable reactive barriers with a modified montmorillonite: sand tank studies[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 23(1): 1–8
- [50] 赵秋香, 黄晓纯, 李媛媛, 等. 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[J]. 环境化学, 2014, 33(11): 1871–1877
- [51] Shi W Y, Shao H B, Li H, et al. Co-remediation of the lead-polluted garden soil by exogenous natural zeolite and humic acids[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167: 136–140
- [52] Zhu Z, Gao C, Wu Y L, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by lipopeptides and lipopeptides modified Na-montmorillonite[J]. Bioresource Technology, 2013, 147(7): 378–386
- [53] Terzano R, Spagnuolo M. Heavy Metal Stabilization by Promoting Zeolite Synthesis in Soil[M]. Detoxification of Heavy Metals. 2011: 423–438
- [54] Ciesielczyk F, Bartczak P, Wieszczycka K, et al. Adsorption of Ni(II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides[J]. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 2013, 19(2/3/4): 1–12
- [55] Liang X F, Han J, Xu Y M, et al. Sorption of Cd²⁺ on mercapto and amino functionalized palygorskite[J]. Applied Surface Science, 2014, 322: 194–201
- [56] 崔晓峰, 李淑仪, 丁效东, 等. 喷施硅铈溶胶缓解镉铅对小白菜毒害的研究[J]. 土壤学报, 2013, 50(1): 171–177
- [57] Wu J W, Yu S, Zhu Y X, et al. Mechanisms of enhanced heavy metal tolerance in plants by silicon: A Review[J]. Pedosphere, 2013, 23(6): 815–825
- [58] Lukačová Z, Švubová R, Kohanová J, et al. Silicon mitigates the Cd toxicity in maize in relation to cadmium translocation, cell distribution, antioxidant enzymes stimulation and enhanced endodermal apoplasmic barrier development[J]. Plant Growth Regulation, 2013, 70(1): 89–103
- [59] Kim Y H, Khan A L, Kim D H, et al. Silicon mitigates heavy metal stress by regulating P-type heavy metal ATPases, *Oryza sativa*, low silicon genes, and endogenous phytohormones[J]. BMC Plant Biology, 2014, 14(2): 1–13
- [60] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review[J]. Waste Management, 2008, 28(1): 215–225
- [61] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances[J]. Water Research, 2003, 37(7): 1619–627
- [62] 王宇霞, 郝秀珍, 苏玉红, 等. 不同钝化剂对 Cu, Cr 和 Ni 复合污染土壤的修复研究[J]. 土壤, 2016, 48(1): 123–130
- [63] Yang X, Yang S B, Yang S T, et al. Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption of Pb(II) on NKF-6 zeolite studied by batch technique[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(1): 86–93
- [64] 潘胜强, 王铎, 吴山, 等. 土壤理化性质对重金属污染土壤改良的影响分析[J]. 环境工程, 2014, 31(S1): 600–603
- [65] Shirvani M, Shariatmadari H, Kalbasi M. Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging[J]. Applied Clay Science, 2007, 37(1/2): 175–184
- [66] Sachs S, Bernhard G. Sorption of U() onto an artificial humic substance-kaolinite-associate[J]. Chemosphere, 2008, 72(10): 1441–1447
- [67] 张金池, 姜姜, 朱丽珺, 等. 黏土矿物中重金属离子的吸附规律及竞争吸附[J]. 生态学报, 2007, 27(9): 3811–3819
- [68] Xue Y J, Hou H B, Zhu S J. Competitive adsorption of copper(II), cadmium(II), lead(II) and zinc(II) onto basic oxygen furnace slag[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 391–401

Research and Application of Silicate Passivation Agent in Remediation of Heavy Metal-contaminated Soil: A Review

WU Chenghui^{1,2}, LI Liang^{1,2}, LEI Chang¹, CHEN Tao¹, YAN Bo^{1*}, XIAO Xianming¹

(1 *State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;*

2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Heavy metal pollution of soil is currently the emphasis of soil remediation in China. Silicate passivation agent such as clay minerals, monosilicate and silicon fertilizers are important heavy metal stabilizer. This paper summarized the classification and characteristics of silicate passivation agent, clarified the mechanism of adsorption, sedimentation, plant-microbial and influence factors for the passivation of heavy metal, and pointed out that it is of great practical significance in the future to research and develop long-acting silicate passivator which is citrate acid soluble, slow-release and can not only adsorb, sedimentate and inhibit heavy metals in soil but also promote crop growth.

Key words: Silicate passivation agent; Heavy metal; Soil remediation; Adsorption; Sedimentation