

矿物材料在重金属污染土壤修复中的应用进展

常柳^{1,2}, 代淑娟¹, 贾春云², 刘泽浩^{1,2}, 巩宗强²

(1. 辽宁科技大学矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 中科院沈阳应用生态研究所, 中国科学院污染生态与环境工程重点实验室, 辽宁 沈阳 110801)

摘要:随着重金属污染的日益严重, 固定化土壤中的重金属成为近年来学者们研究的热点, 矿物材料在其中拥有不可替代的地位。本文针对目前现存的重金属土壤污染问题, 概括蒙脱石、海泡石、沸石、高岭土、凹凸棒等黏土矿物及磷酸盐矿物、纳米矿物材料等几种矿物材料在重金属污染土壤稳定化修复领域的应用和反应机理。黏土矿物的稳定化能力与矿物结构有关, 矿物结构决定其离子交换能力, 离子交换能力强的矿物稳定化效果更为突出, 同时黏土矿物亦能改变土壤的 pH 值等理化性质, 使土壤内重金属活性降低。磷酸盐矿物的稳定化能力与其本身的溶解性呈正相关, 反应机理主要为溶解-沉淀、表面吸附、离子交换、诱导吸附几种形式。纳米矿物材料在保留原材料性质的基础上, 因其粒度为纳米级也展现出一些其他特性。今后可在材料回收利用、矿物改性方法优化、提高重金属稳定化效果和减少稳定化周期等方向进行深入研究, 以期对稳定化修复土壤中重金属的研究工作提供参考意见。

关键词: 矿物材料; 重金属污染; 黏土矿物; 磷酸盐矿物

doi:10.12476/kczhly.202209220609

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0107-11

引用格式: 常柳, 代淑娟, 贾春云, 等. 矿物材料在重金属污染土壤修复中的应用进展[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 107-117.

CHANG Liu, DAI Shujuan, JIA Chunyun, et al. Application of mineral materials in remediation of heavy metal contaminated soil[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 107-117.

重金属污染是全世界所面临的重要污染问题, 伴随着工业水平和科学技术的不断发展和提高, 重金属污染问题也日益加剧。重金属一般指密度大于 4.5 g/cm^3 的金属, 它们通常来源于工业污染, 农业活动污染及自然源^[1]。通过食物链、大气等途径会传播到人体体内, 在体内累积达到一定含量会对人体造成不可逆转的伤害。重金属非常难以被人体降解, 导致其可以通过食物链在人体内不断积累, 进入到各个脏器中, 造成脏器衰竭。也可以与人体中的蛋白质和酶等发生反应使其失活, 造成慢性中毒。常见的对人体有危害的重金属有汞 (Hg)、镉 (Cd)、铅 (Pb)、铬 (Cr)、砷 (As) 等。

重金属污染土壤的修复方式主要有三种: 一是在农业生产当中, 改变作物种类或耕种制度, 减少重金属在作物中的积累, 阻断重金属危害人体健康的食物链; 二是将重金属去除。将土壤中的重金属含量达到或接近土壤的背景值, 一般采用淋洗法, 淋洗法适用于异位修复, 修复效果好, 但异位修复的修复成本较高, 处理量小, 不符合环境友好理念; 三是改变重金属在土壤中的赋存状态。将有效态改变为残渣态, 降低对环境的危害, 一般采用植物修复法和微生物修复法等生物修复法、添加矿物材料等改良剂的化学固定化法。生物修复法中的植物修复法一般只能处理低浓度污染的土壤, 微生物法对微生物的生存环

收稿日期: 2022-09-22

基金项目: 国家重点研发课题 (2020YFC186401)

作者简介: 常柳 (1996-), 男, 硕士, 研究方向为矿山生态修复。

通信作者: 代淑娟 (1967-), 女, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为矿山生态修复。

境要求较高，一旦微生物死亡，微生物就会对重金属失去作用，所以生物修复法有一定的局限性。化学固定法的成本低，操作简单，便于实施，能更好地应用到场地当中^[1]。本文根据近年来的重金属对土壤的污染状况，结合黏土矿物、磷酸盐矿物及纳米矿物材料对重金属污染土壤的修复实例，列举了常见的矿物材料在固定土壤中的重金属领域的应用及作用机理，为今后开展相关研究提供借鉴和参考。

1 矿物材料的性质及种类

矿物材料是指天然产出的具有一种或几种可资源利用的物理化学性能或经过加工后达到以上条件的矿物，部分矿物材料的物理或化学性质可以利用到修复重金属污染土壤中，与土壤中的重

金属发生吸附、螯合、络合、沉淀等作用，来降低重金属的有效性或把重金属固定在土壤中，使植物对重金属的吸收和摄入减少^[2]。常见的固定化矿物材料有硅酸盐类（一般为黏土矿物）、碳酸盐类、磷酸盐类、天然铁基矿物类以及上述几种矿物材料的纳米级材料等^[3]。

硅酸盐类的黏土矿物吸附性能更强于其他种类的矿物材料，应用也相对广泛，由于黏土矿物的粒度极小，其比表面积也更大，所以它们的吸附能力也更强。吸附性能受很多因素影响，例如土壤中重金属的种类、重金属浓度、重金属离子间的竞争吸附，土壤的 pH 值、有机质类型和矿物材料自身的晶状结构都会影响其吸附效果，特别是链状、层状、架状结构的材料处理效果更强^[4]。常见硅酸盐黏土矿物特点见表 1。

表 1 重金属污染土壤修复常用硅酸盐黏土矿物特点				
Table 1 Characteristics of silicate clay minerals commonly used in heavy metal contaminated soil remediation				
名称	化学成分	结构特征	性质	化学式
蒙脱石	含Al ³⁺ 、Mg ²⁺ 、OH ⁻ 、的硅酸盐	中间为铝氧八面体，上下为硅氧四面体的三层片状结构	高离子交换性、强吸附性、吸水膨胀性、多孔结构	(Na, Ca) _{0.33} (Al, Mg) ₂ [Si ₄ O ₁₀] (OH) ₂ ·nH ₂ O
海泡石	富镁硅酸盐黏	三条条辉石式单链构成的 2:1 结构带和连续的硅氧四面体层	高离子交换性、强吸附性、分散性、多孔结构	(Si ₁₂)(Mg ₈)O ₃₀ (OH) ₄ (OH ₂) ₄ ·8H ₂ O
沸石	碱金属及碱土金属铝硅酸盐	硅氧四面体、铝氧八面体骨架晶格结构	高离子交换性、表面电负性、催化性、强吸附性	A _m B _p O _{2p} ·nH ₂ O
高岭土	硅铝酸盐	1:1型层状硅氧四面体和铝氢氧八面体	吸附性，可塑性，电绝缘性	2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·2H ₂ O
凹凸棒	含有不定量的Na ⁺ 、Ca ²⁺ 、Fe ³⁺ 、Al ³⁺ 含水富镁铝硅酸盐	具链层状结构呈毛发状或纤维状的集合体	高离子交换性、吸附性、吸水膨胀性、多孔结构	Mg ₅ Si ₈ O ₂₀ (OH) ₂ (OH ₂) ₄ ·4H ₂ O

磷 (P) 是活性较强的非金属元素，磷酸盐也可与很多重金属离子发生反应，而这些磷酸盐金属化合物的溶解度极低，远低于其他同阳离子化合物，以 Pb 为例，例如角矿（PbSO₄），方铅矿（PbS）等，磷酸盐的 Pb 矿物溶解度比它们低至少 44 个数量级，这就更利于将 Pb 固定在磷酸盐中。而修复效果的好坏也与修复材料的溶解度有关，溶解度越高的修复材料能更好的与土壤中的重金属反应，进行固化。

纳米矿物材料因其粒径小于传统的矿物材料，并小于微观原子团簇，因此会在保留原有特性的基础上展现出其他特性。以纳米零价铁为例，因粒径变小，比表面积变大，表面能增强，纳米零价铁获得较强的还原性，也获得较强的反应活性和吸附性能^[5]。因其优秀的还原性，纳米零价铁及一些含铁的纳米矿物材料多应用于处理

As 污染土壤。研究表明纳米二氧化钛可以促进可氧化态 Cr 向残渣态转化以及弱酸提取态 Pb 向可氧化态转化，也可抑制土壤中 Cd 的毒性，增加大豆对 Cd 的积累，促进植物修复^[6]。几种常见的纳米材料见表 2。

表 2 处理土壤中重金属的常见纳米材料		
Table 2 Common nanomaterials for treating heavy metals in soil		
材料名称	重金属	效果
纳米羟基磷灰石羟基磷灰石	Pb、Cu、Cd	CaCl ₂ 提取态含量降低
生物炭负载纳米羟基磷灰石	Pb	芥兰中Pb含量降低87%
纳米沸石	Cd	比普通沸石吸附量提高12倍
介孔硅纳米材料	Cd	Cd有效态最高降低93%
纳米TiO ₂	Cd、Pb	促进残渣态和可氧化态Cr以及可氧化态和酸可交换态Pb释放
纳米零价铁	As	减少植物对As的吸收

2 矿物材料在重金属污染土壤修复中的应用及作用机理

2.1 黏土矿物在重金属污染土壤修复中的应用及作用机理

2.1.1 蒙脱石在重金属污染土壤中的作用

蒙脱石为典型 2:1 型二八面体层状硅酸盐矿物，由两组硅氧四面体与一组铝氧八面体组成，八面体中的 Al^{3+} 通常会被 Mg^{2+} 或 Fe^{3+} 置换，四面体中的 Si^{4+} 也会被 Al^{3+} 和少量的 Fe^{3+} 取代，这种置换会导致蒙脱石内电荷失去平衡，使层间带有负电荷，进而使蒙脱石有良好的离子交换性^[7]。常见的蒙脱石的改性方法有酸活化法、热处理法、有机/无机改性法、有机无机联合改性法^[8]。随着技术的逐步发展，改性手段百花齐放，酸化与热处理等方法逐渐转变为材料的预处理手段，经过预处理后，在进行其他有机或无机的改性，可大幅提高矿物材料对重金属的处理效果。Brown 等^[9] 采用 TMS-EDTA 合成了一种蒙脱石（EDTA）处理被重金属污染高岭土与土壤混合的样品，结果显示，在中性条件下蒙脱石（EDTA）能有效固定样品中的 Ni、Cd、Zn，在酸性条件下，仅对 Ni、Zn 有效。赵秋香等^[10] 将-SH(巯基)基团嫁接到酸活化后的钙基蒙脱石上，得到蒙脱石-OR-SH 复合矿物材料，处理 Cd 污染土壤，结果表明，经复合材料处理后，土壤中 Cd 的可交换态（水溶态和离子交换态）含量下降 64.51%，下降幅度远高于单一蒙脱石材料，同时抑制小白菜对 Cd 的吸收降幅达 57.14%。朱鳳榕等^[11] 也得到类似的结论，将巯基-蒙脱石复合矿物材料与钠化膨润土材料 1:1 混合，处理 Cd 污染土，随着混合材料用量的增加，Cd 可交换态含量逐渐降低，添加量为 2% 时下降效果最为显著，可交换态含量下降 41%。

2.1.2 海泡石在重金属污染土壤中的作用

海泡石因其独特的纤维状多孔结构，大量应用于固定土壤中的重金属中^[12]，其孔隙中含有大量的 H_2O 分子和可交换阳离子（ K^+ 、 Na^+ 、 Ca^+ 等），可将一些有机基团和无机离子交换到结构当中，从而达到降低土壤中重金属的可交换态的作用^[13]。海泡石在降低土壤中重金属的有效态的同时也能提高土壤的 pH 值、有机质含量、CEC。董欣欣等^[14] 将海泡石施加到 Cd 污染大田中，施加量为 3 000 kg/hm²，同时种植玉米，5 个月后土壤

中 Cd 有效态降低 22.7%，pH 值显著上升，玉米籽粒中 Cd 含量比对照降低 72.5%。也有学者对海泡石与其他材料以不同配比联合实施进行研究，许璐等^[15] 将海泡石与石灰以不同比例施加到 Cd 污染大田中，并种植玉米，当施加量为石灰 6.6 t/hm 海泡石 9.9 t/hm 时，玉米根、茎、叶和籽粒中重金属 Cd 的含量对比 CK 显著降低，分别降低了 70.27%、61.54%、46.51% 和 44.23%，也可略微提高玉米产量。海泡石常规的改性方法与蒙脱石大同小异，较为有特点为磁化改性法，龙来寿等^[16] 将磁性海泡石利用到 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Pb^{2+} 混合场地污染土中，发现 Cd^{2+} 的固化率与磁性海泡石的投加量呈正相关，当投加量为 10% 时，固化率可达到 65% 左右，当投加量为 2% 时， Pb^{2+} 的固化率就可达到 50% 左右，后趋于稳定。而 Cr^{6+} 变化不大，固化率 20% 左右。

2.1.3 沸石在重金属污染土壤中的作用

天然沸石产量巨大，且具有较高的阳离子交换能力，和与上述黏土矿物相似的理化性质，被大规模的应用在处理重金属污染场地当中。沸石是一种具有负电荷多孔的碱性铝硅酸盐，能通过引入阳离子到其结构内，进行离子交换来固定土壤中的重金属，具有三维骨架，但由于自身架构问题，其对阴离子有静电排斥作用，所以几乎无法对 Cr(VI)、As(V) 等阴离子重金属起作用，因此需要采取一些手段，使用一些材料对其改性，产生对阴离子的捕收作用^[17]。李章涛^[18] 利用纳米零价铁改性沸石，不仅解决沸石对阴离子不起作用的问题，也解决纳米零价铁团聚的问题。当投加量为 30 g/kg 时，第 3 天即可快速降低 Pb 有效性，与空白土壤相比增加了残渣态比例 76.8%~830%，同时减少了其他三种结合形态（弱酸提取态、可还原态、可氧化态）。在酸性条件下，As 的弱酸提取态与可氧化态，直接转化为残渣态，三天时，与空白对照相比，弱酸提取态 As 含量降低了约 61%，可还原态比例没有变化。郭荣鑫^[19] 利用废玻璃合成人工沸石，并用壳聚糖对合成沸石改性，对含有 Pb、Cd、Cr 的多重污染的原土进行处理，结果显示，改性沸石对 Cd 固化效果突出，修复后土壤中的残渣态从 16.30% 提高到 67.71%，由于原土中 Cr 与 Pb 的残渣态占比较大，所以修复效果提升不大。

沸石固定重金属一般通过三种方式,第一,沸石为碱性矿物,在土壤中可提高土壤的 pH 值,可以使一些重金属以沉淀的方式被固定^[20]。第二,随着 pH 值的升高,络合作用对重金属的吸附效果增强。当 pH 值较低时,矿物表面因吸附质而带有正电荷,随着 pH 值的升高而带有负电荷,此时更容易与土壤中的金属阳离子结合,从而固定重金属离子^[21]。第三,阳离子交换。沸石由硅氧四面体与铝氧四面体构成,中心为铝或硅原子,在四面体中硅被铝取代,导致结构具有电负性,这使得沸石具有很高的阳离子交换量,通过一些特殊手段对沸石进行改性,可提高沸石的阳离子交换量^[22]。马妍等^[23]利用壳聚糖对沸石改性,对土壤中 Cd、Pb、Zn 进行稳定化处理,改性材料与改性前比较均有提升,且无明显竞争迹象。邹紫今等^[24]将羟基磷灰石与沸石以 1:2 的比例混合,制成混合固化剂处理 Cd、Pb 污染土,并进行水稻田间实验,数据显示,当施加量为 1.8 kg/m^2 时土壤中 Pb 和 Cd 的 DTPA 提取的有效态含量分别降低 69.6% 和 62.0%,亦能使水稻糙米中 Cd 和 Pb 含量下降 48.5% 和 17.0%。

2.1.4 高岭土在重金属污染土壤中的作用

高岭土与蒙脱石等这类 2:1 型黏土矿物不同,高岭土是一组硅氧四面体和一组铝氧八面体组合 1:1 型黏土矿物,因为这种结构,其结构内部几乎为电中性,导致高岭土的离子交换能力较差^[25],但是高岭土内部含有少量的 Na、Ca、Fe、K、Mg 等元素,因为八面体层与四面体层中的阳离子可以被其他离子置换,置换后为了平衡补偿晶体电荷而引入层间阳离子,增强了离子交换能力^[26]。经研究发现,一些有机小分子也可以在层间氢键与静电引力作用下进入到高岭土的层间,使高岭土层间距增大^[27],吸附能力增强,也因为层间的有机分子改变了一些高岭土的化学性质,学者们以此特性针对高岭土处理重金属污染土壤展开了大量的研究,刘凯^[28]将二甲基亚砷、甲醇、十六烷基三甲基氯化铵先后引入煤系高岭土,使层间距达到 37.93Å,在 30 °C,固液比为 5 g/L、pH=3 时,对初始浓度 20 mg/L 的 Cr(VI) 离子的去除率达到 98.77%。王任远^[29]利用无机铁基、有机、有机无机联合改性等改性方法改性高岭土,实验证明,无机改性方法使高岭土比表面

积从 $9.22 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $14.25 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径从 3.03 nm 增加至 3.82 nm,更利于进行阳离子交换。在处理重金属污染土壤上表现为,无机铁基改性高岭土相比其他改性方法能使污染土中更多的 Cd 可还原态转化为残渣态,投加量为 3% 时残渣态由 34.47% 分别提高到 59.53%。对于被重金属污染的工程建设用地,高岭土由于可塑性与吸附性兼备的特点,也有着良好的应用。贾世波等^[30]将 NaOH、偏高岭土、普通硅酸盐水泥以 2:1:7 的比例混合成一种固化剂,应用到山东某工业污染场地,实验证明混合固化剂相比于普通水泥,可将土中的 Cd、Pb、As、Zn 从弱酸态向可氧化态和残渣态转化,添加量为 12% 时,转化率均可在 30% 左右,同时可增大土地的抗压强度,对工业发展带来便利。

2.1.5 凹凸棒在重金属污染土壤中的作用

凹凸棒又名坡缕石^[31],具有独特的链层状过渡结构的水镁铝硅酸盐矿物,由氧硅四面体和非连续排列的八面体构成了基本结构,其中八面体夹在两个四面体中间,组成 2:1 型的“三明治”式的层链状结构^[32]。凹凸棒的电荷分布也比较特殊,比表面积较大,具有极强的吸附能力,而且含有较多的活性基团,这些基团与重金属以吸附、络合、沉淀、离子交换的形式将其固定在土壤中。如硅烷醇基团 (Si-OH),能与重金属离子形成配位体,从而固定重金属离子^[33]。又因为其结构有较多的晶格缺陷,在一定程度上为阳离子交换等吸附重金属离子上提供的便利^[34]。王嘉良^[35]对凹凸棒分别进行了铁改和碱改,以最大投加量 2% 投加至 Cd 污染场地土壤中(有效态含量 $3.31 \pm 0.04 \text{ mg/kg}$),实验证明,碱改后凹凸棒的比表面积减小,晶体内部的 Mg、Al 氧化物溶解, Cd 有效态降低 0.01~0.09 mg/kg,铁改后凹凸棒比表面积增大 45.95%,晶体内部碳酸盐成分被溶解, Cd 有效态降低 0.07~0.19 mg/kg。秦彤^[36]将磷酸盐与凹凸棒组合使用,在凹凸棒与磷酸盐比例为 3:1,投加量为 4% 时,土壤的阳离子交换量与电导率都达到了较大值,Cr、Cd、Cu、Zn 有效态含量达到最低,弱酸提取态向残渣态的转化量较大,在玉米产量上也有显著效果。徐丽莎^[37]用羟基磷灰石与凹凸棒组合的复合材料处理重金属污染土,结果显示,复合材料可提高土壤 pH 值,

Cd 污染土提高 0.23~0.36, Pb 污染土提高 0.21~0.48, 施加量为 2% 时, Cd 和 Pb 弱酸提取态分别降低了 21.41%, 48.65%。

黏土矿物对重金属离子的作用主要为离子交换吸附作用, 也可以通过自身的酸碱性改变土壤 pH 值, 从而沉淀土壤中的重金属, 一些黏土矿物能通过自身含有的羟基、氨基、羧基等活性官能团, 以离子键与配位键和重金属发生络合作用的形式固定重金属, 或改变重金属价态, 降低重金属的活性 (见表 3)。而黏土矿物材料并不是全部具备上述性质, 所以仅通过施加单一黏土矿物材料的方式固定化重金属的结果并不如人意, 需要根据所用黏土矿物类型挑选适合的改性方式, 强化吸附性能, 增加反应类型, 达到最大限度的对重金属的固定, 同时要留意所制备材料对哪几种重金属有固定化效果, 目前国内外所研究的课题

均带有目的性, 研究材料所得的成果仅对几种重金属有固定效果, 如施加某改性蒙脱石后, 土壤中 Cd、Cr 的有效态大幅降低, 残渣态升高, 但对其他重金属是否有固化效果并没有实验论证, 若此种改性材料仅对 Cd、Cr 有固定化效果, 对其他重金属并无固化效果, 甚至带有活化效果, 可以说此材料并无意义, 大多数重金属污染土壤为多种重金属同时污染且有伴随现象, 一般 Cu、Zn、Pb 会伴随出现, 所以仅对一种两种重金属有效的材料在实际应用中并不会会有太好的效果。若以此材料处理各个种类重金属污染问题, 并得出此材料对各个重金属的效果总结, 形成规模后, 以多种修复剂联合使用, 配合出对目标土壤中重金属最有效的组合, 优化配比, 虽然此种方式前期工作量巨大, 但随着规模的逐渐形成, 这将会对治理多重重金属污染土壤打开一条便捷而有效的新路。

表 3 不同黏土矿物材料修复效果

Table 3 Repair effect of different clay mineral materials

	材料种类	重金属种类	土壤pH值	施加量	修复效果
膨润土	膨润土 ^[38]	Cd; Pb	8.2	1%; 3%; 5%	可交换态Cd、Pb分别降低了11.1%~42.5%; 20.3%~49.3%
	有机膨润土 ^[39]	Cu; Zn	-	4%	TCLP提取态Cu、Zn降低了77%、99%
	铝撑膨润土 ^[40]	Cu; Cd; Pb	8.32	2.5%	DTPA提取态Cu、Zn降低了28.4%、18.1%
海泡石	海泡石 ^[41]	Cd	4.48; 6.19; 7.76	1%; 2%; 5%	盆栽试验TCLP-Cd降低0.6%~49.6%，野外实验降低4.0%~32.5%
	海泡石-石灰石 ^[42]	Cd; Pb	5.39	2、4、6 g/kg	可交换态Cd、Pb降低了99.8%、98.9%
凹凸棒	凹凸棒 ^[43]	Cu; Pb; Zn	6.6	-	水提取态Cu、Pb、Zn降低17%、450%、45%
	坡缕石 ^[44]	Cd; Pb; Cu; Zn	4.63; 8.22	2%; 5%	降低可交换态Pb>Cd> Cu > Zn
	坡缕石-鸟粪石 ^[45]	Cd; Pb	-	10%	弱酸提取态Cu、Cd降低了47.7%、25.5%
	电器石 ^[46]	Cd	7.45	1%; 2%; 5%	显著降低了DTPA提取态Cd
	沸石 ^[47]	Cd	5.4	15%	吸附Cd从5.2 mg/L下降到0.1mg/L

2.2 磷酸盐在重金属污染土壤修复中的应用及作用机理

含磷物质一般以肥料的形式应用于农田之中, 有学者发现, 磷肥不仅可以提高作物产量, 同时亦能固定土壤中的重金属, 近年来, 关于磷酸盐矿物材料固定化土壤中重金属的研究受到广泛专注。研究发现, 磷酸盐材料固定土壤中的重金属与诸多因素有关, 例如土壤的酸性与石灰性 (石灰性土壤中磷浓度很低, 对磷有强烈的固定作用)、土壤的组分、重金属离子种类、磷酸盐的类型等^[48]。含磷固化剂一般分为极易溶解、可溶和难溶三类。极易溶解一般指磷酸, 由于磷酸的含磷量高, pH 值低, 一般处理碱性重金属污染

土^[5], 但成本过高, 应用较少。可溶性磷酸盐对重金属的固化效果一般好于难溶性盐, 原因在于, 可溶性盐在水解时能产生大量的磷酸根与重金属离子生成沉淀, 使重金属离子通过沉淀或络合失去活性, 李寅明等^[49]研究发现, 磷酸盐可以与 Cd、Zn 及 Pb 生成四水合磷酸氢镉、磷锌矿、一水合磷酸硝酸铅等难溶或微溶的化合物, 若应用至重金属污染土壤中可以很好的达到固化目的。可溶性磷酸盐主要包含水溶性磷肥、无机磷酸盐、弱酸溶性磷肥。由于磷肥在日常农业生产中经常使用, 容易获得, 固化效果好, 价格相对低廉, 所以此类磷材料最为常用。

难溶性含磷固化剂一般指磷灰石族矿物, 常

用的固化剂有羟基磷灰石、磷矿粉和骨粉等。刘昭^[50]利用草酸铵改性磷矿浮选尾矿处理重金属污染土壤,施加量为 5% 时分别降低 Cd、Pb 的有效态含量 44.56% 和 62.75%。磷矿浮选尾矿是经过泡沫浮选选矿工艺后残留下来的脉石矿物,由于目前的选矿工艺的局限性,残留下来的尾矿中含有大量的连生体,保留了原有的矿石结构,和相对原矿少量的含磷物质,以此处理重金属污染土壤不仅符合环境友好资源再利用的概念,还可以避免因含磷物质的过量使用而造成附近水体的富营养等二次污染问题。

有关磷酸盐固定土壤重金属的作用机理大致分为 4 种,分别为溶解-沉淀、表面吸附、离子交换、诱导吸附^[51]。以磷酸盐固定土壤中的 Pb 为例,磷酸盐固定 Pb 主要为溶解-沉淀和少量吸附作用, PO_4^{3-} 进入到 Pb^{2+} 污染土中, PO_4^{3-} 与 Pb^{2+} 形成磷酸盐沉淀,或者含磷物质以在土壤中先溶解再沉淀的方式达到固定 Pb 的目的,这种观点认为磷灰石或者磷矿粉等在土壤中溶解出 PO_4^{3-} ,磷灰石中的 Ca^{2+} 被 Pb^{2+} 所取代,与 PO_4^{3-} 生成磷酸铅,且磷酸铅在很宽的 pH 值范围下都很稳定,故而达到固化作用。磷酸盐对于土壤中的 Pb^{2+} 的吸附作用主要为矿物表面的直接吸附和与磷酸根离子的间接吸附。直接吸附为 Pb^{2+} 在磷灰石族矿物表面进行的离子交换产生的吸附作用。诱导吸附是由于 PO_4^{3-} 与 H_2PO_4^- 等阴离子的加入,增强了土壤颗粒表面的阴离子电性,增强了对阳离子的吸附。

(具体反应方程式见图 1)。这种由于阴离子电性增大而导致的阳离子吸附产生的原因主要为:

(1) 土壤颗粒表面阴离子电性的增强使得对阳离

子的吸附能力增强;(2) 阳离子与吸附新产生的阴离子,继续进行吸附作用;(3) 与磷灰石矿物质表面的基团如羟基形成难溶的络合螯合物,杨放等^[52]以羟基磷灰石处理成都平原 Cd、Zn 污染稻田土壤,实验证明,添加羟基磷灰石可以降低土壤中 Cd 和 Zn 的有效态含量,增加残渣态含量,投加量为 5% 时, Cd 与 Zn 有效态分别降低 98.7% 与 87.6%。也有学者以纳米级材料处理污染土壤。邢金峰等^[53]以纳米羟基磷灰石处理 Cd、Cu、Zn 和 Pb 污染土壤,并进行水稻盆栽实验。分别在第一年与第三年取样调查,结果发现 Cd、Cu 和 Zn 含量与对照相比降幅第一年有效态降低 66.6%~98.4%;第三年土壤中有效态降低 62.7%~96.5%,也能显著降低糙米中的重金属含量。刘文庆^[54]也得出类似结果,而且还证明添加纳米羟基磷灰石可以增加植物生物量,提高酶活性等,改善土壤环境。虽然纳米级材料效果显著,但是与非纳米级羟基磷灰石效果的对比并无提及,需进一步研究。

由于磷矿开采量逐年增加,尾矿的储量增多,而磷矿尾矿中并无对土壤及生态环境有害的物质,其中的少量连生体中的磷矿又可改善土壤状态,若将磷矿尾矿利用到固定化土壤中的重金属中来,即解决了污染问题,又延缓尾矿的堆积问题,可谓一举两得,但目前相关研究较少,可在改性方法中加大研究力度,如改善磷矿尾矿的亲水性与增加溶解度,使其能更好的溶于水与土壤中的重金属反应,同时在实验室中要总结出较佳条件以便更好的应用到污染场地中,如控制改性配比、施加比例、水分、温度等。也要探究

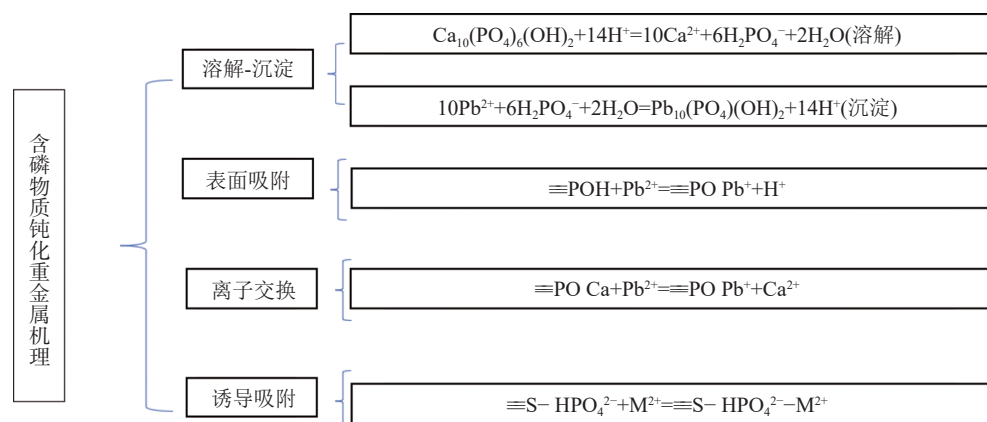


图 1 磷酸盐固定重金属反应机理 (S 土壤, M 为二价金属离子)

Fig.1 Reaction mechanism of phosphate fixing heavy metals (S is soil, M is divalent metal ions)

出其对各个重金属的固化能力,及多元重金属的竞争关系。因为重金属在被固定过程中是以其更稳定的形态或被吸附的形式存在,其总量并不会减少,随着时间的推移其形态可能会发生变化或脱附,所以在进行大田实验时要进行长期跟踪,并监测重金属的形态的变化过程,及形态的稳定性。

2.3 纳米矿物材料在重金属污染土壤修复中的应用

纳米矿物材料由于其粒度小、比表面积大、表面活性强、还原性高等优点,在修复环境中受到越来越多的关注和研究^[55]。常用的纳米矿物材料如纳米羟基磷灰石^[56]、纳米沸石^[18]、纳米针铁矿^[57]等。虽然纳米材料固化效果突出,但是易团聚、易钝化、难回收等物体依然存在^[58],为避免上述问题,需要对纳米矿物材料进行改性,以包覆、负载、参杂等方法引进一些特定的官能团或特殊物质,在避免上述问题同时也赋予材料一些新的特性。

包覆法是以某种方法将材料包覆在纳米材料表面,如氨基酸。Fan等^[59]将亚氨基二乙酸包覆在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 纳米离子上,分别降低土壤中Cd和Pb有效态85%和72%,在固化土壤中的重金属后,可利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 纳米材料以磁分离的方式将材料回收。负载法是将某种纳米材料以特殊的方法分布在载体上,此方法不仅能增大材料的表面积,也可以改善材料的疏水性,增强稳定性,降低团聚的可能性,增强电子转移等。Su等^[60]利用纳米零价铁负载在生物炭上,以纳米零价铁和生物炭-纳米零价铁分别处理Cr污染土壤。实验证明,生物炭-纳米零价铁对比纳米零价铁有更好的稳定性与流动性,固化效果也更好。

目前纳米材料已经得到大量的研究且取得一定进展,但仍需在探究新的纳米材料与改性方法上努力,例如通过改性提高纳米材料在土壤中的传输与扩散能力,增强与土壤的作用,提高固化效率。其次,关于对纳米材料的作用机理研究甚少,应加强纳米材料与土壤中重金属反应机理的研究,以便制造人工合成材料,减少成本。再者,目前关于纳米材料固定化的实验基本基于实验室内,对于田间与场地修复效果论证甚少,需加强此类研究开展。

3 结 论

(1) 继续研究更多种类改性材料及更多有效的改性方法,在大面积的应用在污染场地中时,除追求固化效果外,也需着眼于开发安全性高,成本低,效率高,符合环境友好概念的材料。

(2) 随着社会的发展,矿物开采量的增加,矿物材料的储量会日益减少,需要对如何回收与循环利用矿物材料等方面做出研究。

(3) 目前也有学者对选矿尾矿,工业废渣等工业衍生物改良后处理重金属污染场地,但是需要避免此类材料对土壤造成二次污染。

(4) 因重金属的性质各不相同,所以在探究材料对重金属的效果时,应尽力探究该材料对各个重金属的固化情况,以免发生该材料对某种重金属固化效果好,对另外一种重金属无效甚至活化的现象,长此以往,形成体系后,以多种固化剂配合使用的形式处理多重重金属污染土壤,效率将大大提高。

(5) 在进行大田实验时,应实时监测,长期跟踪,探究材料固化的稳定性。

参考文献:

- [1] 吴瑞萍.多羟基磷酸铁的制备及其在铅镉污染土壤修复中的应用[D].长沙:中南大学,2014.
WU R P. Preparation of polymecic hydroxyl ferric phosphate and application to the remediation of lead, cadmium contaminated soils[D].Changsha: Central South University, 2014.
- [2] 梁艳,卢燕南,唐艳葵,等.多组分重金属复合体系在高岭土中的吸附差异[J].广西大学学报(自然科学版),2021,46(1):173-181.
LIANG Y, LU Y N, TANG Y K, et al. Adsorption of heavy metals in multi-metal systems on kaolinite clay[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edvition), 2021, 46(1):173-181.
- [3] 王文成,吴德礼,马鲁铭.天然铁基矿物修复土壤的机制[J].江苏环境科技,2007(S2):127-130+133.
WANG W C, WU D L, MA L M. Remediation mechanism of natural iron-bearing minerals on contaminated soils[J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2007(S2):127-130+133.
- [4] 江湛如,雷鸣,龙九妹,等.改性非金属矿物材料用于重金属

污染处理的研究进展[J].材料导报,2017(S2 vo 31):210-213.

JIANG Z R,LEI M, LONG J M, et al. Advances in applying modified nonmetallic mineral materials to heavy metal pollution control[J]. Materials Reports | Mater Rep, 2017(S2 vo 31):210-213.

[5] 叶志. 纳米铁复合材料修复土壤铬污染及其迁移性研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2021.

YE Z. Using green method to synthesis nzvi apply for chromium remediation and its transportability under environmental impact factors conditions[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2021.

[6] Singh, Lee, BK. Influence of nano-TiO₂ particles on the bioaccumulation of Cd in soybean plants (Glycine max): A possible mechanism for the removal of Cd from the contaminated soil[J]. J ENVIRON MANAGE, 2016, 2016, 170:88-96.

[7] 杨珊珊. 铁基蒙脱石复合材料的制备及其对双酚类污染物的催化降解研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.

YANG S S. Fabrication of iron-based montmorillonite composites and their application in catalytic degradation of emerging phenolic pollutants[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.

[8] 聂发辉, 吴钦, 吴道, 等. 改性蒙脱石在污水处理中的应用现状及进展[J]. 应用化工, 2021, 50(3):805-811.

NIE F H, WU Q, WU D, et al. Application status and progress of modified montmorillonite in sewage treatment[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(3):805-811.

[9] 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, 261:181-187.

[10] 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.

ZHAO Q X, HUANG X C, LI Y Y, et al. A smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake by pakchoi in contaminated soils[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(11):1871-1877.

[11] 朱凰榕, 赵秋香, 倪卫东, 等. 巯基-蒙脱石复合材料对不同程度 Cd 污染农田土壤修复研究[J]. 生态环境学报, 2018, 27(1):174-181.

ZHU H R, ZHAO Q X, NI W D, et al. Immobilization of cadmium by thiol-functionalized montmorillonite in soils contaminated by cadmium in various degrees[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, 27(1):174-181.

[12] 谢厦. 改性海泡石对 Cd 污染修复效应及机理研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.

XIE X. Study on remediation effects and mechanisms of cadmium pollution using modified sepiolite[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Thesis, 2020.

[13] XU Y, LIANG X, XU Y, et al. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A review[J]. Pedosphere, 2017, 27(2):193-204.

[14] 董欣欣, 孙保亚, 宋雪英, 等. 不同钝化剂对潮棕壤镉污染的原位钝化效应研究[J]. 土壤与作物, 2021, 10(4):460-466.

DONG X X, SUN B Y, SONG X Y, et al. In-situ remediation of cadmium-polluted aquatic brown soil using different amendments[J]. Soils and Crops, 2021, 10(4):460-466.

[15] 许璐, 周春海, 刘梅, 等. 石灰海泡石钝化后两种轮作模式对重度镉污染农田土壤的利用及修复[J]. 环境科学, 2022(6):1-12.

XU L, ZHOU C H, LIU M, et al. Utilization and remediation of heavily cadmium-contaminated agricultural soils by two crop rotation patterns after lime and sepiolite passivation[J]. Environmental Science, 2022(6):1-12.

[16] 龙来寿, 周悦, 郭会时, 等. 功能化磁性海泡石修复重金属污染土壤的研究[J]. 韶关学院学报, 2021, 42(3):48-52.

LONG L S, ZHOU Y, GUO H S, et al. Study on remediation of heavy metals contaminated soil by using functional magnetic sepiolite[J]. Journal of Shaoguan University(Natural Science), 2021, 42(3):48-52.

[17] Figueiredo H, Quintelas C. Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274:287-299.

[18] 李章涛. 纳米零价铁改性沸石对土壤镉铅砷复合污染的钝化效果及相关机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.

LI Z T. Simultaneous immobilization of cadmium lead and arsenic in soils by zeolite-supported nanoscale zero-valent iron and the associated mechanisms[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.

[19] 郭荣欣. 废玻璃基沸石用于重金属污染土壤修复的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.

GUO R X. Study on the use of waste glass-based zeolite for remediation of heavy metal contaminated soil[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.

[20] Boisson J, Mench M, Vangronsveld J, et al. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: Evaluation by means of chemical extractions[J]. Communications in Soil Science & Plant Analysis, 1999, 30(3-

4):365-387.

[21] Basaldella E I,PG Vázquez,Iucolano F,et al. Chromium removal from water using LTA zeolites:effect of pH[J]. J Colloid Interface, 2007, 13(2):574-578.

[22] 郑小俊.沸石—生物炭配施对钨矿区重金属污染土壤修复研究[D].赣州:江西理工大学,2021.

ZHENG X J. Assessment of the feasibility of combination of zeolite and biochar on remediating heavy metal contaminated soil from tungsten mining area[D]. Ganzhou:Jiangxi University of Science and Technolog,2021.

[23] 马妍,张大定,张帆,等. 壳聚糖改性沸石对多金属污染土壤稳定化处理效果及影响因素研究[J]. 环境工程, 2022, 40(1):94-101+116.

MA Y,ZHANG D D,ZHANG F,et al. Influencing factors of chitosan modified zeolite and its stabilizing effect on multi metals-contaminated soil[J]. Environmental Engineering, 2022, 40(1):94-101+116.

[24] 邹紫今,周航,吴玉俊,等. 羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉有效性及糙米中铅镉累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1):45-52.

ZOU Z J,ZHOU H,WU Y J,et al. Effects of hydroxyapatite plus zeolite on bioavailability and rice bioaccumulation of Pb and Cd in soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(1):45-52.

[25] 周敏.高岭土负载纳米零价铁的制备及对重金属离子的去除研究[D].温州:温州大学,2020.

ZHOU M.Preparation of nanomaterials zero-valent iron supported by kaolin and removal of heavy metal ions[D].Wenzhou:Wenzhou University,2020.

[26] 王万军.高岭石有机插层复合物的制备、表征及应用探讨[D].长沙:中南大学,2005.

WANG W J. Preparation Characterizationand Applicationsof Kaolinite-Organics interealation Compounds[D]. Changsha: Central South University,2005.

[27] Wada K. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate[J]. Am Miner, 1961, 46:78-91.

[28] 刘凯.磁性纳米煤系高岭土的制备及其对Cr(VI)和2,4-二氯苯酚的吸附特性[D].太原:太原理工大学,2020.

LIU K. Preparation of mangnetic nano-coal kaolinite and its adsorption properties for Cr(VI) and 2,4-DCP[D]. Taiyuan:Taiyuan University of Technology,2020.

[29] 王任远.高岭土的改性及其对Cd污染土壤的修复效果研究[D].杭州:浙江农林大学,2019.

WANG R Y. Modification of kaolin and its effect of

remediation Cd contaminated soil[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University,2019.

[30] 贾世波,张学霞,李媛媛. 碱激发水泥固化稳定重金属污染土的强度和浸出特性试验研究[J]. 工业建筑, 2019, 49(8):142-146.

JIA S B, ZHANG X X, LI Y Y. Strength and leachability properties of heavy metals contaminated soil Stabilized by alkali-activated cement[J]. Industrial Constructio, 2019, 49(8):142-146.

[31] 刘冠华.凹凸棒土修复水稻田镉污染技术应用及改进研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2020.

LIU G H.A Study on the application and improvement of the technology using attapulgite to remediating cadmium pollution in rice field[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020.

[32] 管天成.污泥-坡缕石共热解生物炭对土壤重金属污染的修复效果研究[D].兰州:兰州交通大学,2021.

GUAN T C. Study on the remediation effect of sludge-palygorskite co-pyrolysis biochar on soil heavy metal pollution[D].Lanzhou:Lanzhou Jiaotong University,2021.

[33] Wang X,Zhong D,Hou H,et al. Catalytic degradation of PNP and stabilization/solidification of Cd simultaneously in soil using microwave-assisted Fe-bearing attapulgite[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304:747-756.

[34] Dong L, Lin L, Li Q, et al. Enhanced nitrate-nitrogen removal by modified attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron treating simulated groundwater[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 213:151-158.

[35] 王嘉良.改性复配凹凸棒土对农地土壤镉的钝化效果研究[D].北京:中国地质大学(北京),2021.

WANG J L.Passivation effect of modified attapulgite on cadmium in agricultural soil[D].Beijing:China University of Geosciences,2021.

[36] 秦彤.磷酸盐—凹凸棒石组配材料对土壤重金属的钝化效果研究[D].兰州:兰州交通大学,2021.

QIN T.Stabilization of heavy metal in soil using stabilizers prepared with attapulgite and phosphate[D].Lanzhou:Lanzhou Jiaotong University,2021.

[37] 徐丽莎.羟基磷灰石/凹凸棒土复合材料制备及其对重金属污染土壤钝化性能研究[D].成都:成都理工大学,2019.

XU L S.Preparation of hydroxyapatite/attapulgite composite and its passivation properties on heavy metal contaminated soil[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology,2019.

[38] SUN Y, LI Y, XU Y, et al In situ stabilization remediation

of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 105–106; 200–206.

[39] YU K, XU J, JIANG X, et al. Stabilization of heavy metals in soil using two organo-bentonites[J]. *Chemosphere*, 2017, 184:884–891.

[40] Kumararaja P, Manjaiah K M, Datta S C, et al. Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: Synthesis, characterisation, equilibrium study and plant growth experiment[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 137:115–122.

[41] SUN Y, XU Y, XU Y, et al. Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208:739–746.

[42] WU Y J, ZHOU H, ZOU Z J, et al. A three-year in-situ study on the persistence of a combined amendment (limestone+sepiolite) for remedying paddy soil polluted with heavy metals[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 130:163–170.

[43] Zotiadi V, Argyraki A, Theologou E. Pilot-Scale application of attapulgite clay for stabilization of toxic elements in contaminated soil[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2012, 138(5):633–637.

[44] ZHANG M, PU J. Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(4):607–615.

[45] WANG H, WANG X, LI J, et al. Comparison of palygorskite and struvite supported palygorskite derived from phosphate recovery in wastewater for in-situ immobilization of Cu, Pb and Cd in contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 346:273–284.

[46] Wang B, Wang C, Li J, et al. Remediation of alkaline soil with heavy metal contamination using tourmaline as a novel amendment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(3):1281–1286.

[47] Mahabadi A A, Hajabbasi M A, Khademi H, et al. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite[J]. *Geoderma*, 2007, 137(3–4):388–393.

[48] 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(7):3043–3050.

ZHOU S W, XU M G. The progress in phosphate remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*,

2007(7):3043–3050.

[49] 李寅明,李春萍,战佳宇,等. 污染土壤重金属稳定化复配固化剂研发与验证[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(6):1–15.

LI Y M, LI C P, ZHAN J Y, et al. Development of compound curing agent for stabilization of heavy metals in contaminated soil and validation research[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(6):1–15.

[50] 刘昭. 改性磷矿浮选尾矿对重金属吸附特性及土壤修复效应研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2020.

LIU Z. Adsorption characteristics of modified phosphate flotation tailing for heavy metals and its remediation effect on contaminated soils[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2020.

[51] 王碧玲. 含磷物质修复铅锌矿污染土壤的机理和技术[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.

WANG B L. Mechanism and technology of Pb/Zn mining tailing contaminated soil remediation using phosphorus[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.

[52] 杨放, 施泽明, 孙璐, 等. 羟基磷灰石对成都平原水稻土中重金属的钝化效果研究[J]. *地球与环境*, 2020, 48(5):567–573.

YANG F, SHI Z M, SUN L, et al. The remediation effect of hydroxyapatite on paddy soil heavy metals in Chengdu Plain[J]. *Earth and Environment*, 2020, 48(5):567–573.

[53] 邢金峰, 仓龙, 葛礼强, 等. 纳米羟基磷灰石钝化修复重金属污染土壤的稳定性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(7):1271–1277.

XING J F, CANG L, GE L Q, et al. Long-term stability of immobilizing remediation of a heavy metal contaminated soil with nano-hydroxyapatite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(7):1271–1277.

[54] 刘文庆. 纳米羟基磷灰石对铅污染土壤钝化修复效应研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.

LIU W Q. The Effect of nano-scale Hydroxyapatite on Immobilization Remediation of Pb-contaminated Soil[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.

[55] Mukherjee R, Kumar R, Sinha A et al. A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Taylor & Francis, 2016, 46(5):443–466.

[56] WEI L, WANG S, ZUO Q, et al. Nano-hydroxyapatite alleviates the detrimental effects of heavy metals on plant growth and soil microbes in e-waste-contaminated soil[J]. *Environ Sci Process Impacts*, 2016(1):760–767.

[57] Jung H B,Xu H,Konishi H,et al. Role of nano-goethite in controlling U(VI) sorption-desorption in subsurface soil[J]. [Journal of Geochemical Exploration](#), 2016, 169:80-88.

[58] Zou Y,Wang X,Khan A, et al. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions:a review[J]. *Environmental Science & Technology*,American Chemical Society, 2016, 50(14):7290-7304.

[59] FAN L,SONG J,BAI W, et al. Chelating capture and magnetic removal of non-magnetic heavy metal substances from soil[J]. [Scientific Reports](#), 2016, 6:21027.

[60] SU H,FANG Z,Tsang P E,et al. Stabilisation of nanoscale zero-valent iron with biochar for enhanced transport and in-situ remediation of hexavalent chromium in soil[J]. [Environmental Pollution](#), 2016, 214:94-100.

Application of Mineral Materials in Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil

CHANG Liu^{1,2}, DAI Shujuan¹, JIA Chunyun², LIU Zehao^{1,2}, GONG Zongqiang²

(1.University of Science and Technology Liaoning, School of Mining Engineering, Anshan, Liaoning 114051, China; 2.Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110801, China)

Abstract: With the increasingly serious pollution of heavy metals, the heavy metals in immobilized soil have become the focus of research in recent years, and mineral materials play an irreplaceable role in it. In this paper, the application and reaction mechanism of montmorillonite, sepiolite, zeolite, kaolin, attapulgite and other clay minerals as well as phosphate minerals and nano-mineral materials in the stabilization and remediation of heavy metal contaminated soil are summarized. The stabilization ability of clay minerals is related to mineral structure, which determines its ion-exchange ability. The stabilization effect of minerals with strong ion-exchange ability is more prominent. At the same time, clay minerals can also change the physical and chemical properties of soil, such as pH value, and reduce the activity of heavy metals in soil. The stabilization ability of phosphate minerals is positively correlated with its solubility, and the reaction mechanisms are mainly solution-precipitation, surface adsorption, ion exchange and induced adsorption. On the basis of retaining the properties of raw materials, nano-mineral materials also show some other characteristics due to their nano-size. In the future, further research can be conducted in the direction of material recovery and recycling, optimization of mineral modification methods, improvement of the stabilization effect of heavy metals and reduction of the stabilization period, in order to provide references for the research work of stabilization and remediation of heavy metals in soil.

Keywords: mineral materials; heavy metal pollution; clay minerals; phosphate mineral