

·综述与进展·

土壤修复过程中重金属形态的研究综述

韩张雄, 王龙山, 郭巨权, 李雪莹, 马娅妮, 刘晓艳

(陕西地质矿产实验研究所, 陕西 西安 710054)

摘要: 重金属污染土壤的修复是现阶段污染土壤治理中的难点之一, 在土壤修复过程中对重金属的形态研究已在多个领域中开展, 并且在重金属形态及其与生物有效性和毒性等研究领域取得了一定的成果。本文综述了现阶段在污染土壤修复过程中对重金属形态研究的主要领域, 分析研究重金属形态的必要性, 总结出土壤修复过程中重金属形态方面应当从重金属在土壤与植物中的存在形态入手, 研究重金属元素在不同界面间的迁移转化规律, 通过阻断重金属元素在污染源、土壤、生物之间的传递链条, 以阻止重金属对生物体造成危害, 从而为土壤重金属污染的治理修复提供理论基础。

关键词: 土壤修复; 重金属; 形态; 转换界面

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)02-0271-08

Heavy metal forms in the process of soil remediation

HAN Zhang-xiong, WANG Long-shan, GUO Ju-quan, LI Xue-ying, MA Ya-ni and LIU Xiao-yan
(Experimental Institute of Geology and Mineral Resources of Shaanxi, Xi'an 710054, China)

Abstract: At present, one of the difficulties in the contaminated soil is the renovation of the polluted soil. Heavy metal forms of soils have been studied in various aspects for contaminated soil remediation. There have been some achievements in such fields as speciation, bioavailability and toxicity of heavy metals. This paper made a review of the researches on heavy metal morphology in soil during the process of soil remediation. The necessity of the investigation of heavy metal forms was also analyzed. It is concluded that the migration and transformation laws of heavy metals in different environmental media should be investigated based on the heavy metal forms existent in soils and plants. In order to prevent organism health risk induced by heavy metals, we should block the chains of heavy metal migration between pollution sources, soil, and plants. This study can provide a theoretical basis for the remediation of heavy metal pollution of soil.

Key words: soil remediation; heavy metals; forms of heavy metals; transformation interface

土壤是人类赖以生存的主要自然资源之一,也是生态环境的重要组成部分(崔德杰等, 2004; 方一丰等, 2008)。随着经济发展,工农业生产不断扩大,所产生的废水和废渣也不断增多,不但破坏了地表植被,而且其中的有毒有害重金属还会随废水的排放及废渣堆的风化和淋滤进入周边土壤环境(Zhang

and Zhao, 1996; 尚爱安等, 2001; 王庆仁等, 2002; Dang *et al.*, 2002)。这些重金属在土壤中主要通过沉淀溶解、氧化还原、吸附解吸、络合、胶体形成等一系列物理化学过程进行迁移转化,最终以一种或多种形态长期驻留在环境中,造成永久性的潜在危害。这一过程几乎都是在污染源-土壤界面进行,并取决

收稿日期: 2011-08-27; 修订日期: 2011-12-16

基金项目: 陕西省地质矿产实验研究所总工基金资助项目(2011-05), 国家自然科学基金资助项目(40901137)

作者简介: 韩张雄(1982-), 男, 汉族, 硕士, 助理工程师, 主要从事土壤化学与植物逆境培育风险评价方面的研究, E-mail: han10260@163.com。

于环境因素、重金属元素在传递转换过程中的形态、土壤背景质量条件、重金属与土壤的结合形态等(刘清等, 1996; Lee, 2003; 丛志远等, 2003; Liu *et al.*, 2003; Naicker *et al.*, 2003)。因此, 重金属在土壤修复过程中的形态变化与转换已成为土壤修复新的研究领域。

在自然界, 重金属以各种形态存在, 所谓重金属元素是指单质密度大于 4.5 g/cm^3 的金属元素, 如铜、铅、锌、铁、钴、镍、锰、镉、汞、钼、金、银等。其中虽有一部分元素对人体有益, 如铜、锌、铁等, 但大多数重金属元素对环境和生物都有一定的污染和毒害作用, 主要包括汞、镉、铅、铬及类金属砷等。重金属污染是一种不易控制的污染, 其毒性大、潜伏期长, 且能沿食物链富集, 最终对人类健康造成威胁, 所以人们从长远的生存需求方面考虑, 将重金属列为优先去除的污染物(Milenkovic *et al.*, 2005; Augustine *et al.*, 2005; Syed and Ahmet, 2005)。重金属对人类的危害属于隐蔽性及长期性的, 如何消除重金属对人体和生物的威胁, 以及如何有效地治理和消除重金属污染, 已成为人类社会共同关注的问题(冯宁川, 2009)。通过研究, 人们发现土壤重金属的积累能力和生物毒性不仅与其总量有关, 而且与其

形态密切相关, 不同的形态对环境所产生的负面效应在程度上也有差异(王学锋等, 2004; 曹秋华等, 2006)。对重金属形态的研究, 有利于了解其迁移转化机理、阐明其对生物作用的特征。因此, 确定重金属的活性形态及其影响逐渐成为研究的重点(刘清等, 1996)。

1 重金属元素形态及其分析方法

1.1 重金属元素形态的概念

重金属存在形态的概念虽早在 1958 年就已提出(Goldberg, 1958), 但目前并未见统一的定义, 国内外学者对其有不同的解释。Stumm 和 Brauner (1975) 认为化学形态是指某一元素在环境中实际存在的离子或分子形式。汤鸿霄(1985) 则认为其包括价态、化合态、结合态和结构态四个方面。根据国际理论化学与应用化学协会(IUPAC)对形态分析的定义可以获得, 重金属应包括游离态、共价结合态、络合配位态、超分子结合态等形态(何小青等, 2004)。

1.2 重金属形态的划分

不同的学者在研究过程中根据不同的分析目的, 对重金属元素的形态类型进行了不同的分类(表 1)。

表 1 重金属形态的划分类型
Table 1 Classification of heavy metal forms

文献	类别
Shumar(1985)	8 种形态: 交换态、水溶态、碳酸盐结合态、松结合有机态、氧化锰结合态、紧结合有机态、无定形氧化铁结合态和硅酸盐矿物态。
Cambrel(1994)	7 种形态: 水溶态、易交换态、无机化合物沉淀态、大分子腐殖质结合态、氢氧化物沉淀吸收态或吸附态、硫化物沉淀态和残渣态。
Fernández 等(2000)	4 种形态: 酸溶态(如碳酸盐结合态)、可还原态(如铁锰氧化物态)、可氧化态(如有机态)和残渣态(BCR)。
DD2005-03(2005)	7 种形态: 水溶态、离子交换态、碳酸盐态、弱有机结合态、铁锰结合态、强有机结合态、残渣态。
Siebielec 等(2006)	5 种形态: 可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残余态。

1.3 土壤重金属污染过程中研究形态的必要性

重金属污染是破坏土壤环境的重要因素。与其他污染物不同, 重金属不易被微生物降解, 在环境中具有一定的累积性。重金属积累到一定程度便会对周围环境产生影响, 会对其载体原有的平衡造成迫害。进入土壤的重金属也会在土壤中累积, 当积累到一定程度会影响植物的发芽率、开花结实率及产量, 进而影响植物根系的酶活性并造成植物的死亡; 此外, 土壤中的重金属通过植物根系迁移至植物的茎叶和果实、污染食物链、危害人类健康, 所以土壤

的重金属污染及其控制引起了广泛的关注(武正华等, 2002)。环境科学研究表明, 土壤中重金属元素总浓度是不足以评价其毒性、有益性以及生物有效性的(Alonso *et al.*, 2004; Pagnanellia *et al.*, 2004; 何红蓼等, 2005; 姜利兵等, 2007; 纪淑娟等, 2008; 李小虎等, 2008; 赵转军等, 2010), 还应测定元素在特定样品中存在的形态以及其在各载体间转换规律, 才能可靠地评价重金属元素对环境和生态体系的影响。相同总量的重金属形态分布不同, 便会产生不同的生物效应与环境效应。土壤中重金属能被植物

吸收的主要是其活性部分,即有效态部分。然而,土壤是一个复杂的系统。很多因素都能影响到重金属的形态分布(鲁艳兵等,1998)。因此,对土壤重金属形态进行研究具有重要的意义。土壤重金属污染是现阶段土壤污染中的重要部分,从工业生产开始,人类就不断地向环境中释放污染物,而重金属污染物占很大的比例,尤其是矿产开采和资源开发中,重金属污染物比例更大。重金属元素从污染源到土壤并非只是量的传递,而是通过形态的变化,迁移转换实现的。在这个过程中必须充分掌握重金属的赋存形

态及其变化和转化规律,才能更好的了解重金属对土壤及生物的污染机理,才能为提出切实可行的土壤重金属污染修复方式提供理论基础。

1.4 重金属形态分析方法

表征与测定元素在环境中存在的各种物理和化学形态的过程叫形态分析,形态分析的主要目的是确定具有生物毒性的重金属含量。目前对重金属分析的方法主要分为三种(王淑雨,2010):直接测定法、模拟计算法和模拟实验法(顺序提取法)(表 2)。

表 2 重金属形态分析的方法

Table 2 Analytical method of heavy metal forms

方法分类	具体方法
直接测定法	电化学法,色谱法,光谱法等,分离富集技术法,联用技术等。
模拟计算法	以化学平衡为基础,建立相应的模型进行计算。
模拟实验法	即连续浸提法,模拟各种可能的、自然的以及人为环境条件变化,合理使用一系列选择性试剂,按照由弱到强的原则,连续溶解不同吸收痕量元素的矿物相。

2 土壤修复过程中重金属形态研究的主要领域

重金属在土壤中以各种形态存在,而形态决定了重金属的迁移转换能力以及其生物有效性和毒性的大小(王学锋等,2004;曹秋华等,2006),利用形态学方法进行土壤重金属修复主要是通过改变重金属的形态,减少生物对其吸收,降低其生物毒性,本文围绕目前在土壤修复过程中重金属形态应用的主要研究领域(生物修复和环境矿物修复)进行阐述。

2.1 重金属形态在生物修复过程中的应用

2.1.1 重金属形态与生物有效性

生物有效性的概念首次出现是基于物理化学的概念,认为它是在水体环境中,污染物在生物传输或生物反应中被利用的程度(Benson *et al.*, 1994),这个概念后来扩展到土壤等固体环境中。随着科学技术的发展与社会的进步,重金属的形态研究及重金属形态与生物和生态环境之间关系的研究已得到一定的发展。当前国内和国际上对重金属形态的研究与生物有效性之间的关系主要从以下几点开展:① 重金属形态与生物有效态的关系。王友保等(2005)研究发现,重金属在植物体内的有效态与形态中的交换态及有机结合态成正比,而与碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态成显著或极显著负相关,与矿物态的含量相关性不显著。崔妍等(2005)的研究认为在

pH 值为 5.33 的土质条件下,土壤中重金属(Cd、Zn、Pb、Cu)形态中可交换态和碳酸盐结合态之和的质量分数与芦苇中各部位金属质量分数的变化是一致的。② 通过外源物质改变土壤重金属形态后对植物有效性的影响。徐应明等(2002)通过盆栽试验,研究了有机物材料和无机分子筛材料的两种调控剂对集约化菜地土壤中的几种重金属形态变化及在蔬菜中累积的影响,结果显示形态中可交换态对植物有效性贡献较大,通过降低有害重金属的可交换态能明显抑制植物对有害重金属元素的吸收。Usman 等(2005)采用铁氧化物、粘土、磷肥作为固定剂,研究其对污泥中 Zn、Cd、Cu、Ni、Pb 的生物有效性的影响,认为固定剂的加入能够显著降低污泥中 Zn、Cd、Cu、Ni、Pb 的生物有效性。③ 重金属不同形态对生物有效性的影响。朱亮等(1997)通过研究发现,黑麦草吸收的 Cd 主要是土壤中的交换态 Cd 和松结有机态 Cd;汪霞等(2010)通过研究干旱区绿洲重金属形态与生物有效性发现,油菜对活动 Ni 具有富集作用,而油菜根部对碳酸盐结合态的 Zn 具有吸附作用。

2.1.2 重金属形态与生物毒性

重金属形态与毒性存在着密切关系,如不同形态的重金属元素的毒性相差甚远。张普敦等(2001)对砷形态作了研究发现无机砷,包括 As(III)和 As(V),具有强烈毒性;甲基砷,如单甲基砷(MMA),

二甲基砷(DMA)的毒性较弱,而广泛存在于水生生物体内的砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)、砷糖(AsS)和砷脂(AsL)等,则毒性很低或是无毒。王怀瑾(1994)研究认为重金属对水生生物的毒性与重金属的形态有关。重金属的毒理特性规律一般表现为:自然态转变为非自然态,毒性增加;离子态的毒性大于络合态;金属有机态的毒性大于无机态(黄先飞等,2008)。重金属形态变化会影响到其对生物的毒性,所以我们在进行土壤修复的过程中可以利用改变有害重金属的形态,来达到减少重金属污染土壤对生物的危害作用。

2.2 重金属形态与环境矿物材料

20世纪90年代初,针对人类社会经济活动日益受到资源环境的严重制约,日本的山本良一教授在材料研究中首次提出了“环境材料”的概念(安会芬,2005)。环境材料是指那些对资源和能源消耗最少,对生态环境影响最小,再生循环利用最高或可分解使用的,具有优异使用性能和特别优异的环境协调性的材料,以及那些直接具有净化环境、修复环境能力的材料(戴瑞等,2009)。

在解决人类所面临的一系列环境问题中,各种环境矿物材料起着不可或缺的作用(聂俊杰等,2007)。而在重金属形态与环境矿物材料之间关系的研究中,目前主要研究方向为:①通过在重金属污染土壤中施入具有吸附、络合等作用的环境矿物材料来改变土壤中的重金属含量。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。环境矿物材料通过吸附作用与配合作用机理,以共沉淀作用等方式将重金属对植物或动物有害形态吸收、转化,降低重金属污染物的有害性,从而达到土壤修复的目的。Kumpiene等(2008)研究发现采用斑脱土来修复As污染土壤,添加10%的斑脱土能够使土壤中As的淋溶量减少约50%。郝秀珍等(2005)研究表明,蒙脱石能显著降低尾矿砂的有效态锌的含量,但对有效态铜的含量影响不明显。屠乃美等(2000)的研究结果显示,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。吴宏海等(1998)发现 Pb^{2+} 能在高岭石表面进行配位反应,从而可以使用高岭石修复 Pb^{2+} 污染土壤。孙健等(2006)通过盆栽试验研究了污染土壤中施用不同量海泡石、碳酸钙对灯心草积累Cu、Cd、Pb和

Zn的影响,结果显示:两种改良剂均降低了土壤中有效态重金属的含量,显著抑制了Cu、Cd和Pb向灯心草地上部的转移,改善了灯心草的生长和发育,增产效果达到极显著水平。Castaldi等(2005)通过温室盆栽试验研究了3种改良剂对土壤重金属(Pb、Cd和Zn)生物有效性的影响,天然沸石提高了土壤中残渣态重金属含量,降低了白羽扇豆对重金属的吸收,其中对Cd的降低最为明显。王立群等(2009)采用室内模拟培养的方法,研究了羟基磷灰石对土壤中Cd的钝化,发现在2%的羟基磷灰石用量下,对2mg/kg和5mg/kg外源Cd的褐潮土中Cd的可交换态,降低幅度皆达45%,主要原因是羟基磷灰石比表面积较大,对土壤中可交换态Cd有较强的吸附能力。②通过改性试验使得自然界中存在的大量环境矿物材料对不同形态重金属的吸附能力增强。廖仁春(2002)认为,溶液高岭土-MBT(硫醇基苯并噻唑)复合体对水中Pb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。Rafael等(2000)采用改性的海泡石和改性的蒙脱石,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。Erdemoğlu等(2004)报道了有机改性后的叶腊石的XRD、FTIR和SEM分析结果,发现叶腊石的表面结构发生了变化,并对 Pb^{2+} 的吸附能力有较大的改善。Chaturvedi等(2007)的土柱淋溶试验也表明,经改良后的Zn尾矿土壤(Pb、Cu、Zn和Mn含量较高)可被淋溶态的重金属由75%~90%降低至5%~15%。何为红等(2007)研究认为,经漂洗6次得到稳定的胡敏酸-高岭石复体,在pH=5的酸性条件下,复合体对 Cu^{2+} 的吸附量比纯高岭石大。商平等(2005)研究前人结果认为蛭石作为吸附剂可以对 Cd^{2+} 进行连续吸附,吸附速度快且容量大,而蛭石经NaCl改性后吸附能力显著提高,且达饱和吸附的蛭石可以经NaCl多次再生。无论是通过环境矿物材料本身具有的吸附、络合能力来减少土壤中不同形态的重金属元素,还是通过改性试验后的环境矿物材料对重金属元素进行吸收,都是对土壤重金属形态中的可交换态进行吸附、络合等,所以研究环境矿物材料与土壤重金属元素之间的关系,主要是通过环境矿物材料来降低土壤中可交换态的有害元素,从而达到降低土壤重金属的危害。

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。天然环

境矿物材料所具有的表面吸附性作用、离子交换性作用、孔道过滤性作用与分子筛作用、热效应作用及微溶性化学活性作用等优异的净化功能,在污染治理与环境修复领域中发挥着独特的作用,并在污染治理的规模、成本、工艺、设备、操作、效果及无二次污染等方面具有明显的特点和较大的优势(鲁安怀, 1999)。环境矿物材料对污染土壤中重金属元素的吸收和固定作用为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。同时,环境矿物材料在土壤环境修复的应用中具有原位、操作简便、见效快和成本低等优势,而我国天然环境矿物材料资源又比较丰富(刘云等, 2011)。因此,结合形态研究,我国环境矿物材料在土壤环境修复中具有一定的发展潜力和良好的应用前景。

3 重金属形态在土壤修复研究中的展望

当前对重金属污染修复的研究虽然在各个领域都有涉及,但主要还是围绕如何减少土壤中重金属的总量开展,而这些研究主要通过原位转移或络合吸附来达到减少土壤中重金属的总含量,对重金属在土壤中迁移转化的机理研究相对较少。由于原位修复技术存在后期释放的风险,故简单将短期内土壤中重金属含量的降低视为对土壤重金属的有效修复是不科学的,所以只有在研究探明重金属在土壤中的存在形态及迁移转化规律,才能为阻断重金属污染物的传递提供正确的指导。现阶段对土壤重金属污染修复主要采用植物和环境矿物材料作为载体,而在研究中又侧重土壤中重金属总含量的减少,大都注重了修复结果,对修复成本的考虑尚不成熟。同时未能深入研究其机理,从而增加了研究难度。土壤有害重金属元素的可交换态对生物具有有效性和毒性,从而对人类产生危害,而残渣态相对稳定,不易被植物吸收。因此,在土壤重金属修复过程中,应从形态的角度出发,研究土壤中重金属各形态与植物有效态及毒性之间的相关关系,探明重金属在土壤与植物之间的主要传递形态。

另外,重金属在污染源与土壤界面以及土壤与植物界面之间的形态分布特征及转换规律的研究开展较少。因此在重金属形态研究过程中应从揭示重金属元素各形态由污染源到土壤、土壤到植物的形态转化规律入手,同时开展阻断重金属元素传递链条的探索性研究,为土壤重金属污染的治理修复提

供理论基础。从而为制定合理的土壤中重金属的污染风险评价标准与评价方法提供科学依据。

References

- An Huifen. 2005. Usage and growth trend of environment material[J]. Foundry Technology, 7: 645~647 (in Chinese with English abstract).
- Alonso E, Santos A, Callejon M, et al. 2004. Speciation as a screening tool for the determination of heavy metal surface water pollution in the Guadamar river basin[J]. Chemosphere, 56(6): 561~570.
- Augustine K D, Jean C J, Vincent K N, et al. 2005. Heavy metals in sediments of the gold mining impacted Pra River basin, Ghana, West Africa[J]. Soil & Sediment Contamination, 14: 479~503.
- Benson W H, Alberts J J, Allen H E, et al. 1994. Bioavailability: Physical, Chemical, And Bioavailability Interactions [M]. Boca Raton, Lewis Publishers, 63~71.
- Cambrell R P. 1994. Trace and toxic metals in wetland: a review[J]. J. Environ Qual., 23: 883~819.
- Cao Qiuhua, Pu Shaoping, Xu Weihong, et al. 2006. Progress in research on speciation and bio-availability of heavy metals in rhizosphere[J]. Guangzhou Environmental Sciences, 1(3): 1~4 (in Chinese with English abstract).
- Castaldi P, Santona L and Melis P. 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth[J]. Chemosphere, 60(3): 365~371.
- Chaturvedi P K, Seth C S and Misra V. 2007. Selectivity sequences and sorption capacities of phosphatic clay and humus rich soil towards the heavy metals present in zinc mine tailing[J]. Journal of Hazardous Materials, 147(3): 698~705.
- Cong Zhiyuan and Zhao Fenghua. 2003. Current situation and prospect of the research on acid mine drainage[J]. China Mining Magazine, 12(3): 15~18 (in Chinese with English abstract).
- Cui Dejie and Zhang Yulong. 2004. Current situation of soil contamination by heavy metals and research advances on the remediation technique[J]. Chinese Journal of Soil Science, 35(3): 366~370 (in Chinese with English abstract).
- Cui Yan, Ding Yongsheng, Gong Weimin, et al. 2005. Study on the correlation between the chemical forms of the heavy metals in soil and the metal uptake by plant[J]. Journal of Dalian Maritime University(Natural Sciences), 31(2): 59~63 (in Chinese with English abstract).
- Dai Rui, Zheng Shuilin, Jia Jianli, et al. 2009. Research progress of non-metallic minerals materials used in environmental engineering [J]. China Non-Metallic Minerals Industry Herald, 79(6): 3~9, 14 (in Chinese with English abstract).
- Dang Z, Liu C Q and Martin J H. 2002. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coalmine spoils[J]. Environ Pollut, 118(3): 419~426.
- DD2005-03. 2005. Geological Survey of China Geological Survey Bureau

- of the Technical Standards : Technical Evaluation of Eco-Geochemical Sample Analysis Requirements (Trial) S (in Chinese).
- Erdemoglu M, Erdemoglu S, Saylkan F, *et al.* 2004. Organo-functional modified pyrophyllite : Preparation , characterisation and Pb(II) ion adsorption property[J]. *Applied Clay Science* , 27(1/2) : 41 ~ 52.
- Fang Yifeng , Zheng Yuyang , Tang Na , *et al.* 2008. Removal of heavy metals from contaminated soil with biodegradable chelating agents-polyaspartic acid[J]. *Ecology and Environment* , 17(1) : 237 ~ 240 (in Chinese with English abstract).
- Feng Ningchuan. 2009. Study on chemical modification of orange peel and its adsorption behavior for heavy metal ion[D]. Central South University , Changsha , China(in Chinese with English abstract).
- Fernández A A , Pérez B C , Fernández E G , *et al.* 2000. Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples[J]. *Analyst* , (125) : 1 353 ~ 1 357.
- Goldberg E D. 1958. Determination of opal in marine sediments[J]. *J. Mar. Res.* , 17 : 178 ~ 182.
- Hao Xiuzhen , Zhou Dongmei , Xue Yan , *et al.* 2005. Ryegrass growth in Cu mine tailings amended with natural montmorillonite and zeolite[J]. *Acta Pedologica Sinica* , 42(3) : 434 ~ 439(in Chinese with English abstract).
- He Hongliao , Ni Zheming , Li Bing , *et al.* 2005. Trace elemental speciation in environmental samples II . speciation of As , Hg , Cd , Sn , Pb , Se and Cf[J]. *Rock and Mineral Analysis* , 24(2) : 118 ~ 128 (in Chinese with English abstract).
- He Weihong , Li Fuchun , Wu Zhiqiang , *et al.* 2007. Adsorption of heavy metal ions on humic acid-kaolinite complexes[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 26(4) : 359 ~ 365(in Chinese with English abstract).
- He Xiaoqing , Chen Wengxiang , Liu Xiangsheng , *et al.* 2004. Recent development of elemental speciation analysis applied widely in environmental and biological materials[J]. *Journal of Instrumental Analysis* , 23(2) : 116 ~ 120(in Chinese with English abstract).
- Huang Xianfei , Qin Fanxin and Hu Jiwei. 2008. Review on studies of heavy metal pollution and chemical speciation[J]. *Studies of Trace Elements and Health* , 25(1) : 48 ~ 51(in Chinese with English abstract).
- Ji Shujuan , Wang Junwei , Wang Yanhong , *et al.* 2008. Relationship between available Pb , Cd in soil and garlic absorptior[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University* , 39(2) : 237 ~ 239(in Chinese with English abstract).
- Jiang Libing and Zhang Jianqiang. 2007. The research on speciation analysis and bioavailability of heavy metal in soil[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University* , 22(1) : 122 ~ 126(in Chinese with English abstract).
- Kumpiene J , Lagerkvist A and Maurice C. 2008. Stabilization of As , Cr , Cu , Pb and Zn in soil using amendments-A review[J]. *Waste Management* , 28 : 215 ~ 225.
- Lee C H. 2003. Assessment of contamination load on water , soil and sediment affected by the Kongjujeil mine drainage , Republic of Korea[J]. *Environ. Geol.* , 44(5) : 501 ~ 515.
- Li Xiaohu , Tang Zhongli and Chu Fengyou. 2008. Chemical forms of heavy metals in soil and sediments around Jinchuan and Baiyin Mines , Gansu Province[J]. *Geological Science and Technology Information* , 27(4) : 95 ~ 100(in Chinese with English abstract).
- Liao Renchun. 2002. Study on the modify of Kaolin & bentonite and they adsorption properties on heavy metal ion[D]. Central South University , Changsha , China(in Chinese with English abstract).
- Liu Qing , Wang Zijian and Tang Hongxiao. 1996. Research progress in heavy metal speciation and toxicity and bioavailability of heavy metal[J]. *Chinese Journal of Environmental Science* , 17(1) : 89 ~ 92 (in Chinese with English abstract).
- Liu W X , Coveneyb R M and Chen J L. 2003. Environmental quality assessment on a river system polluted by mining activities[J]. *Applied Geochemistry* , 18(5) : 749 ~ 764.
- Liu Yun , Dong Yuanhua , Hang Xiaoshuai , *et al.* 2011. Advances in application of environmental mineral materials in soil environment remediation[J]. *Acta Pedologica Sinica* , 48(3) : 629 ~ 638(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil , water and air[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 18(4) : 3 ~ 9(in Chinese with English abstract).
- Lu Yanbing and Wen Yanmao. 1998. The factors affecting the availability of heavy metals of sewage sludge applied to soil[J]. *Soil and Environmental Sciences* , 7(1) : 68 ~ 71(in Chinese with English abstract).
- Milenkovic N , Damjanovic M and Ristic M. 2005. Study of heavy metal pollution in sediments from the iron gate (Danube River) , Serbia and Montenegro[J]. *Polish Journal of Environmental Studies* , 14 (6) : 781 ~ 787.
- Naicker K , Cukrowska E and McCarthy T S. 2003. Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg , South Africa and environs[J]. *Environ Pollut* , 22(1) : 29 ~ 40.
- Nie Junjie and Wang Lijin. 2007. The application and prospects of clay minerals in the environmental pollution control[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 26(6) : 602 ~ 606(in Chinese with English abstract).
- Pagnanellia F , Moscardinla E , Giuliano V , *et al.* 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area : Pollution detection and affinity series[J]. *Environmental Pollution* , 132 : 189 ~ 201.
- Rafael C M , Carmen H and Juan C. 2000. Heavy metal adsorption by functionalized clays[J]. *Environment Science Technology* , 34 : 4 593 ~ 4 599.
- Shang Ai 'an , Dang Zhi , Qi Liang , *et al.* 2001. Study on two kinds of heavy metals pollution of soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* , 21(4) : 501 ~ 504(in Chinese with English abstract).
- Shang Ping and Wang Li 'na. 2005. The advances in applying environmental mineral materials to cadmium pollution treatment[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica* , 24(6) : 681 ~ 685(in Chinese with English abstract).

- English abstract).
- Shuman L M. 1985. Fractionation method for soil microelements[J]. Soil Sci. ,(140): 11~22.
- Siebielec G , Stuczynski T and Korzeniowska-Puculek R. 2006. Metal bioavailability in Long-Term contaminated tarnowskie gory soils [J]. Polish Journal of Environmental Studies , 15(1): 121~129.
- Stumm W and Brauner P A. 1975. A chemical speciation[A]. RILEY J P and SKIRROW G. Chemical Oceanography[C]. New York : Academic Press , 173~279.
- Sun Jian , Tie Boqing , Zhou Hao , *et al.* 2006. Effect of different amendments on the growth and heavy metals accumulation of juncus effuses grown on the soil polluted by Lead/Zinc mine tailings[J]. Journal of Agro-Environment Science , 25(3): 637~643(in Chinese with English abstract).
- Syed L S and Ahmet A. 2005. Alterations in the immunological parameters of Tench(*Tinca tinca* L. 1758) after acute and chronic exposure to lethal and sublethal treatments with mercury , cadmium and lead[J]. Turk. J. Vet. Anim. Sic. , 29 : 1163~1168.
- Tang Hongxiao. 1985. The environmental loading capacity of heavy metal in aquatic systems[J]. Environmental Sciences in China , 5(5): 38~43(in Chinese with English abstract).
- Tu Naimei , Zheng Hua , Zou Xia , *et al.* 2000. Effects of different modifiers on rice growth and Pb & Cd contents of rice and soil in Pb-Cd-contaminated paddy field[J]. Agro-environmental Protection , 19(6): 324~326(in Chinese with English abstract).
- Usman A R A , Kuzyakov Y and Stahr K. 2005. Effect of immobilizing substances and salinity on heavy metals availability to wheat grown on sewage sludge - contaminated soil[J]. Soil & Sediment Contamination , (14): 329~344.
- Wang Huaqin. 199. Morphological and ecological toxicity of heavy metals toxicity study simulation[D]. Research Center for Eco-Environmental Sciences , CAS(in Chinese with English abstract).
- Wang Liqun , Luo Lei , Ma Yibing , *et al.* 2009. Effects of different amendments and incubation times on exchangeable cadmium in contaminated soil[J]. Journal of Agro-Environment Science , 28(6): 1098~1105(in Chinese with English abstract).
- Wang Qingren , Liu Xiumei , Dong Yiting , *et al.* 2002. Contamination and characters of vegetation polluted by heavy metals in typical industrial regions subjected to sewage asirrigation[J]. Agro-environmental Protection , 21(2): 115~118 , 149(in Chinese with English abstract).
- Wang Shuyu. 2010. Analysis of form transformation of copper and lead added to the four soil of China[D]. Henan University , China(in Chinese with English abstract).
- Wang Xia , Nan Zhongren , Wu Wenfei , *et al.* 2010. Experiments on speciation and bioavailability of selected heavy metals in arid oasis soil northwest China[J]. 19(7): 1663~1667(in Chinese with English abstract).
- Wang Xuefeng and Yang Yanqin. 2004. Progresses in research on speciation and bioavailability of heavy metals in soil-plant system[J]. Environmental Protection of Chemical Industry , 24(1): 24~28(in Chinese with English abstract).
- Wang Youbao , Zhang Li and Shen Zhangjun. 2005. Chemical forms of heavy metals in the soils and plants of copper tailings yard[J]. Chinese Journal of Applied Ecology , 16(12): 2418~2422(in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai , Wu Daqing and Peng Jinlian. 1998. Experimental study on surface reactions of heavy metal ions with quartz[J]. Geochimica , 27(5): 523~531(in Chinese with English abstract).
- Wu Zhenghua , Zhang Yufeng , Wang Xiaorong , *et al.* 2002. Application of gene technology in phytoremediation for contaminated soil by heavy metals[J]. Agro-environmental Protection , 21(1): 84~86(in Chinese with English abstract).
- Xu Yingming , Li Junxin , Dai Xiaohua , *et al.* 2002. Preparation of Thiol-functionalized Mesoporous Molecular Sieve and Removal of Pb²⁺ , Hg²⁺ and Cd²⁺ in Water[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry , 19(10): 941~945(in Chinese with English abstract).
- Zhang L C and Zhao G J. 1996. The species and geochemical characteristics of heavy metals in the sediments of Kangjiayi River in the Shuikoushan Mine Area , China[J]. Applied Geochemistry , 11(1/ 2): 217~222.
- Zhang Pudun , Xu Guowang and Wei Fusheng. 2001. Recent advances of the analytical methods in Arsenic Speciation[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry , 29(8): 971~977(in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhuanjun , Nan Zhongren , Wang Zhaowei , *et al.* 2010. Form distribution and phytoavailability of heavy metals(Cd , Zn) in vegetable soil[J]. Journal of Lanzhou University(Natural Sciences) , 46(2): 1~5 , 10(in Chinese with English abstract).
- Zhu Liang and Shao Xiaohou. 1997. Chemical form distribution and plant availability of Cd in plough horizon[J]. Journal of Hohai University , 23(3): 50~56(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 安会芬. 2005. 环境材料的用途及发展趋势[J]. 铸造技术 , 7 : 645~647.
- 曹秋华 , 普绍苹 , 徐卫红 , 等. 2006. 根际重金属形态与生物有效性研究进展[J]. 广州环境科学 , 3(3): 1~4.
- 丛志远 , 赵峰华. 2003. 酸性矿山废水研究的现状及展望[J]. 中国矿业 , 12(3): 15~18.
- 崔德杰 , 张玉龙. 2004. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报 , 35(3): 366~370.
- 崔妍 , 丁永生 , 公维民 , 等. 2005. 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(自然科学版) , 31(2): 59~63.
- 戴瑞 , 郑水林 , 贾建丽 , 等. 2009. 非金属矿物环境材料的研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊 , 7(6): 3~9 , 14.
- DD2005-03. 2005. 中国地质调查局地质调查技术标准 : 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行) [S].
- 方一丰 , 郑余阳 , 唐娜 , 等. 2008. 生物可降解络合剂聚天冬氨酸治理土壤重金属污染[J]. 生态环境 , 17(1): 237~240.

- 冯宁川. 2009. 橘子皮化学改性及其对重金属离子吸附行为的研究 [D]. 长沙:中南大学.
- 郝秀珍, 周东美, 薛艳, 等. 2005. 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, 42(3): 434~439.
- 何红蓼, 倪哲明, 李冰, 等. 2005. 环境样品中痕量元素的化学形态分析 II. 砷汞锡镉铅钨的形态分析 [J]. 岩矿测试, 24(2): 118~128.
- 何为红, 李福春, 吴志强, 等. 2007. 重金属离子在胡敏酸-高岭石复合体上的吸附 [J]. 岩石矿物学杂志, 26(4): 359~365.
- 黄先飞, 秦樊鑫, 胡继伟. 2008. 重金属污染与化学形态研究进展 [J]. 微量元素与健康研究, 25(1): 48~51.
- 何小青, 陈翁翔, 刘湘生, 等. 2004. 在环境科学与生命科学研究中广泛应用的元素形态分析研究进展 [J]. 分析测试学报, 23(2): 116~120.
- 纪淑娟, 王俊伟, 王颜红, 等. 2008. 土壤有效态 Pb 和 Cd 与大蒜吸收 Pb 和 Cd 的关系 [J]. 沈阳农业大学学报, 39(2): 237~239.
- 姜利兵, 张建强. 2007. 土壤重金属污染的形态分析及生物有效性探讨 [J]. 云南农业大学学报, 22(1): 122~126.
- 李小虎, 汤中立, 初凤友. 2008. 大型金属矿山不同环境介质中重金属元素化学形态分布特征—以甘肃金昌市和白银市为例 [J]. 地质科技情报, 27(4): 95~100.
- 廖仁春. 2002. 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.
- 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 1996. 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, 17(1): 89~92.
- 刘云, 董元华, 杭小帅, 等. 2011. 环境矿物材料在土壤环境修复中的应用研究进展 [J]. 土壤学报, 44(3): 629~638.
- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用 [J]. 岩石矿物学杂志, 18(4): 3~9.
- 鲁艳兵, 温琰茂. 1998. 施用污泥的土壤重金属元素有效性的影响因素 [J]. 热带亚热带土壤科学, 7(1): 68~71.
- 聂俊杰, 汪立今. 2007. 新疆粘土矿物材料在环境污染治理中的应用和展望 [J]. 岩石矿物学杂志, 26(6): 602~606.
- 尚爱安, 党志, 漆亮, 等. 2001. 两类典型重金属土壤污染研究 [J]. 环境科学学报, 21(4): 501~504.
- 商平, 王丽娜. 2005. 环境矿物材料治理镉(Cd^{2+})污染研究进展 [J]. 岩石矿物学杂志, 24(6): 681~685.
- 孙健, 铁柏清, 周浩, 等. 2006. 不同改良剂对铅锌尾矿污染土壤中灯心草生长及重金属积累特性的影响 [J]. 农业环境科学学报, 25(3): 637~643.
- 汤鸿霄. 1985. 试论重金属的水环境容量 [J]. 中国环境科学, 5(5): 38~43.
- 屠乃美, 郑华, 邹霞, 等. 2000. 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, 19(6): 324~326.
- 王怀瑾. 1994. 重金属形态与生态毒性的模拟毒性试验研究 [D]. 中国科学院生态环境研究中心.
- 王立群, 罗磊, 马衣兵, 等. 2009. 不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响 [J]. 农业环境科学学报, 28(6): 1098~1105.
- 王庆仁, 刘秀梅, 董艺婷, 等. 2002. 典型重工业区与污灌区植物的重金属污染状况及特征 [J]. 农业环境保护, 21(2): 115~118, 149.
- 王淑雨. 2010. 外源铜和铅在我国四种土壤中的形态转化分析 [D]. 河南大学.
- 汪霞, 南忠仁, 武文飞, 等. 2010. 干旱区绿洲土壤中重金属的形态分布及生物有效性研究 [J]. 生态环境学报, 19(7): 1663~1667.
- 王学锋, 杨艳琴. 2004. 土壤-植物系统重金属形态分析和生物有效性研究进展 [J]. 化工环保, 24(1): 24~28.
- 王友保, 张莉, 沈章军, 等. 2005. 铜尾矿库区土壤与植物中重金属形态分析 [J]. 应用生态学报, 16(12): 2418~2422.
- 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 1998. 重金属离子与石英表面反应实验研究 [J]. 地球化学, 27(5): 523~531.
- 武正华, 张宇峰, 王晓蓉, 等. 2002. 土壤重金属污染植物修复及基因技术的应用 [J]. 农业环境保护, 21(1): 84~86.
- 徐应明, 李军幸, 戴晓华, 等. 2002. 介孔分子筛表面功能膜的制备及对水体中铅汞镉的去除作用 [J]. 应用化学, 19(10): 941~945.
- 张普敦, 许国旺, 魏复盛. 2001. 砷形态分析方法进展 [J]. 分析化学, 29(8): 971~977.
- 赵转军, 南忠仁, 王兆伟, 等. 2010. Cd/Zn 复合污染菜地土壤中重金属形态分布与植物有效性 [J]. 兰州大学学报(自然科学版), 46(2): 1~5, 10.
- 朱亮, 邵孝侯. 1997. 耕作层中重金属 Cd 形态分布规律及植物有效性研究 [J]. 河海大学学报, 25(3): 50~56.