

# 氨基膨润土对铜镍镉污染土壤的钝化修复研究

付成<sup>1</sup>, 朱霞萍<sup>1</sup>, 向念念<sup>1</sup>, 蒲金国<sup>2</sup>, 赖波<sup>2</sup>, 邢智<sup>2</sup>

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川成都 610059; 2. 四川冶金地质研究院六〇五大队, 四川眉山 620010)

**摘要:** 采集土壤, 加入铜、镍和镉制成重金属污染土壤。以四乙烯五胺改性膨润土和膨润土原土作为修复剂, 通过模拟酸雨和混合提取剂提取有效态重金属, 评价膨润土和氨基膨润土对土壤中铜、镍、镉的钝化效果。结果表明: pH = 3.5 的模拟酸雨对各污染土壤中重金属离子的提取率均在 0.1% 以下。混合提取剂对污染土壤中有有效态金属的提取能力比模拟酸雨强很多。添加膨润土原土和氨基膨润土均能钝化土壤中的铜、镍和镉, 氨基膨润土上嫁接的氨基对金属有络合作用, 因而比膨润土原土对铜、镍和镉具有更强的钝化能力。综合评价表明氨基膨润土是一种对铜、镍和镉污染土壤具有应用前景的钝化修复材料。

**关键词:** 重金属; 土壤; 氨基膨润土; 钝化修复

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)06-0807-08

## A study of passivation for copper, nickel and cadmium in soil by amino-bentonite

FU Cheng<sup>1</sup>, ZHU Xia-ping<sup>1</sup>, XIANG Nian-nian<sup>1</sup>, PU Jin-guo<sup>2</sup>, LAI Bo<sup>2</sup> and XING Zhi<sup>2</sup>

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;  
2. No. 605 Geological Party, Sichuan Bureau of Metallurgy Geology, Meishan 620010, China)

**Abstract:** In this study, the heavy metal contaminated soils were prepared by adding a certain amount of copper, nickel and cadmium salts. The bentonite and tetraethylenepentamine modified bentonite (amino-bentonite) were added to the prepared soils as repair agents, and then available heavy metals were extracted by simulated acid rain and mixed extractant. The extraction rate of heavy metals in each contaminated soil was below 0.1% by simulated acid rain with pH of 3.5. The extraction capability of the mixed extractant for the available heavy metals in the contaminated soil was much stronger than that of the simulated acid rain. Adding bentonite and amino-bentonite could passivate copper, nickel and cadmium in soils. The amino-bentonite had stronger passivation capability for copper, nickel and cadmium than bentonite, because there was complexation between the grafted amino group on the amino-bentonite and the metals. The comprehensive evaluation shows that amino-bentonite is a passivation material with application prospects for copper, nickel and cadmium contaminated soils.

**Key words:** heavy metal; soil; amino bentonite; passivation

**Fund support:** Horizontal Entrusted Projects of Enterprise (AHD004)

收稿日期: 2019-05-16; 接受日期: 2019-09-27; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 企业横向委托项目(AHD004)

作者简介: 付成(1994-), 男, 四川安岳人, 硕士研究生, 从事土壤重金属污染修复研究, E-mail: fucheng18482175722@163.com;

通讯作者: 朱霞萍, E-mail: zhuxiaping@cdut.edu.cn.

土壤是人类社会可持续发展的物质基础(黄益宗等, 2013)。土壤环境中的重金属具有隐蔽性、潜伏性、不可逆性和生物富集性等特征(陶楠等, 2015), 对生态环境产生严重影响。在土壤重金属污染治理的理论与实践, 一般采取活化技术或钝化技术。活化技术是通过植物或加入活化剂将土壤中重金属去除, 但处于活化态的重金属不能及时去除, 易在食物链累积, 对人体健康更具有风险。钝化技术是利用修复试剂, 使重金属在土壤环境中沉淀、吸附和转化以降低其生物有效性, 减少由植物吸收向食物链的转移。对中、轻度重金属污染土壤, 钝化技术可操作性强、更具有实际意义(骆永明, 2009; 胡学玉等, 2018)。

膨润土以蒙脱石为主要矿物成分, 其单元晶体结构由2个硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成, 在晶体结构中, 低价阳离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{2+}$  等会与高价的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  发生同晶置换, 导致晶层中出现过剩的负电荷, 具有吸附阳离子的特性; 另外晶胞形成的层状结构中存在某些阳离子, 与蒙脱石晶胞的作用很不稳定, 具有较好的阳离子交换性(姜桂兰等, 2005; 彭荣华等, 2006)。但是, 原土的吸附和交换作用都很弱, 因此, 很多针对膨润土进行改性的报道, 包括酸改性(Bhattacharyya and Sen, 2008)、热改性(陈捷等, 2008)、盐活化改性(郑举功等, 2010)、柱撑改性(Bouchenafa *et al.*, 2007)、有机改性(冯猛等, 2004; Stathi *et al.*, 2007; 周建兵等, 2010)、有机-无机复合改性(Guo *et al.*, 2007; 孙洪良, 2010; Olu-Owolabi *et al.*, 2010)等。目前膨润土在环境中主要应用于处理各种污染废水(李虎杰, 2005)。应用到重金属污染土壤的修复研究还相对较少, 梁学峰等

(2011)通过研究膨润土联合磷肥修复镉、铅污染的农田土壤, 发现膨润土可降低农田土壤中可交换态镉铅含量, 增加残渣态镉、铅含量。胡敏酸改性膨润土能显著降低小白菜中铅、镉的含量(江海燕等, 2014)。多羟基铝配合物柱撑膨润土以苜蓿红为试验作物, 评价对铜、锌和镍的固定能力, 研究发现其对铜、锌和镍的最大单层吸附容量分别为 61.4、32.3 和 50.3 mg/g(Kumararaja *et al.*, 2017)。

已有的研究往往通过盆栽或田间种植实验探讨膨润土或是改性膨润土对重金属的钝化作用, 本研究添加膨润土和氨基改性膨润土到重金属污染土壤, 经长时间培养后, 采用模拟酸雨和重金属有效态提取剂提取污染土壤中的重金属, 用于评价钝化材料的应用效果。这种方式简便, 酸雨提取更符合自然状态, 有效态提取剂提取又能充分反映重金属形态与植物有效性的关系, 对于快速筛选钝化剂非常具有实际意义。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

实验所用膨润土购自广东四会飞来峰非金属矿物材料有限公司, 经测定蒙脱石含量 80% 以上; 土壤来自成都理工大学学生宿舍舍珉桐园附近, 经 X 射线荧光实验测定, 二者的主要成分如表 1 所示。本实验考察的污染元素 Cu、Ni、Cd 未检出。氨基改性膨润土由本研究小组制备。前期实验结果(项念念, 2014)显示其对铜、镉和镍具有较好的吸附效果, 在 0.1 mol/L 的硝酸钾介质中, 其对铜、镉、镍饱和和吸附容量分别为 395.74、272.69、352.18 mmol/kg。

表 1 膨润土和供试土壤的化学组成

Table 1 Chemical composition of bentonite and the tested soil

	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	总量
膨润土	0.22	3.79	16.48	56.54	0.02	0.07	0.63	2.95	0.72	0.17	5.08	86.67
供试土壤	0.65	1.45	19.55	68.02	0.12	0.045	2.45	1.27	0.88	0.095	5.35	99.88

试剂包括三乙醇胺(TEA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、四乙烯五胺( $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{N}_5$ )、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KHCO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和 HF。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 污染土壤的培养和修复实验

土壤样经过风干研磨过 40 目筛, 准确称取 20 g

于 100 mL 烧杯中, 配制一定浓度铜、镉和镍的溶液加入土壤中, 控制土壤和溶液的固液比为 1:1 (g/mL), 其中铜、镉和镍离子含量参照 GB 15618-2018(试行)《土壤环境质量标准》设置, 具体金属离子添加量见表 2。在室温下加水培养 2 个月, 培养过程中需补充因自然蒸发而损失的水分。

污染土壤培养 2 个月后, 分别设置不加修复剂、

加入土壤量 1% 的修复剂, 即 0.2 g 膨润土原土、0.2 g 氨基膨润土系列, 按上述培养方法继续培养 2 个月, 然后风干研磨过 80 目筛备用。

表 2 污染土壤的金属离子浓度 mg/kg

Table 2 Concentration of metal ion concentration in contaminated soil

		低	中	高
单一铜污染	铜	100	400	1000
	单一镍污染	50	200	500
	单一镉污染	0.3	1.0	2.5
铜镍镉复合污染	铜	100	400	1000
	镍	50	200	500
	镉	0.3	1.0	2.5

### 1.2.2 污染土壤中金属离子的提取和测定

土壤中重金属主要以水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化结合态、有机结合态和残渣态(宋琳琳, 2012; 陈志凡等, 2013; 徐茜, 2013)形式存在。土壤中重金属的存在形态和结合方式决定了土壤重金属的生物有效性及其环境化学行为(Meyer, 2002; 铁梅等, 2012), 而有效态是各个形态的综合反映。酸雨影响着我国的大部分地区, 并且酸雨能活化土壤中的重金属, 增加其生物有效性(苏光明等, 2013), 所以酸雨是土壤中重金属离子的天然提取剂。另外, 国标 GB/T 23739-2009(刘凤枝等, 2009)中规定混合试剂(0.005 mol/L DTPA + 0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub> + 0.1 mol/L TEA)为土壤中镉、铅有效态提取剂, 本研究选用模拟酸雨和有效态提取剂对所试污染土壤进行重金属提取, 以考察修复剂对土

壤中重金属的钝化效果。

模拟酸雨的主要成分是根据南方某市 10 年的酸雨成分(朱霞萍等, 2010)进行配制。用混合酸调节模拟酸雨的 pH 值为 3.5。混合提取剂参照国标 GB/T 23739-2009 进行配制。

提取方法: 称取 2.00 g 污染土壤于 50 mL 锥形瓶中, 加入 20.00 mL 提取剂, 室温下振荡提取 12 h, 用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Perkin Elmer SCIEX)测定提取液中各金属离子的浓度。ICP-MS 操作参数为: 功率 1 175 W; 雾化气流量(Ar) 0.90 L/min; 辅助气流量(Ar) 1.02 L/min; 等离子体气体流量 15.00 L/min; 线性范围 0.2 ~ 500 μg/L。提取率按下列公式计算:  $\eta = 0.01 C \cdot Mr \times 100\%$ , 其中  $\eta$  为提取率(%),  $C$  为离子浓度(mol/L),  $Mr$  为相对原子质量(g/mol)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 模拟酸雨提取结果

图 1~3 分别是单一重金属污染和铜、镍和镉复合污染土壤中铜、镍和镉的模拟酸雨提取结果。对空白和添加钝化剂的土壤, 不管是单一金属污染还是铜、镍和镉的复合污染样本, 铜、镍和镉提取率均很低, 其中铜和镍提取率均小于 0.1%; 单一镉污染土壤样本和铜、镍和镉的复合污染样本, 镉添加量在 0.3 mg/kg 与 1 mg/kg 两个系列中酸雨提取量全部未检出, 提取浓度比空白土壤含量低, 即使是在 2.5 mg/kg 的高浓度污染情况下提取率也只有 0.04%。

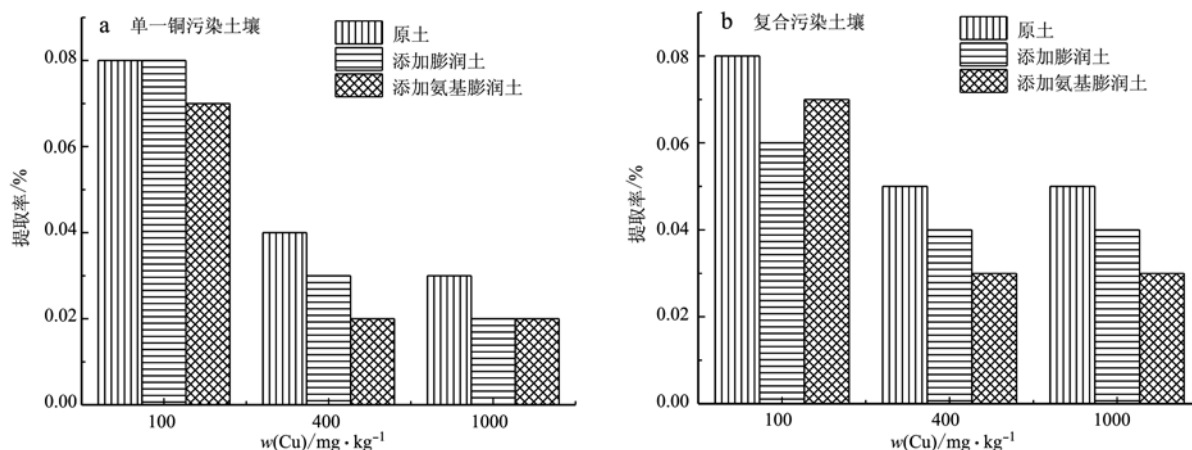


图 1 单一铜污染和复合污染土壤酸雨提取铜结果

Fig. 1 Result of copper extraction by acid rain

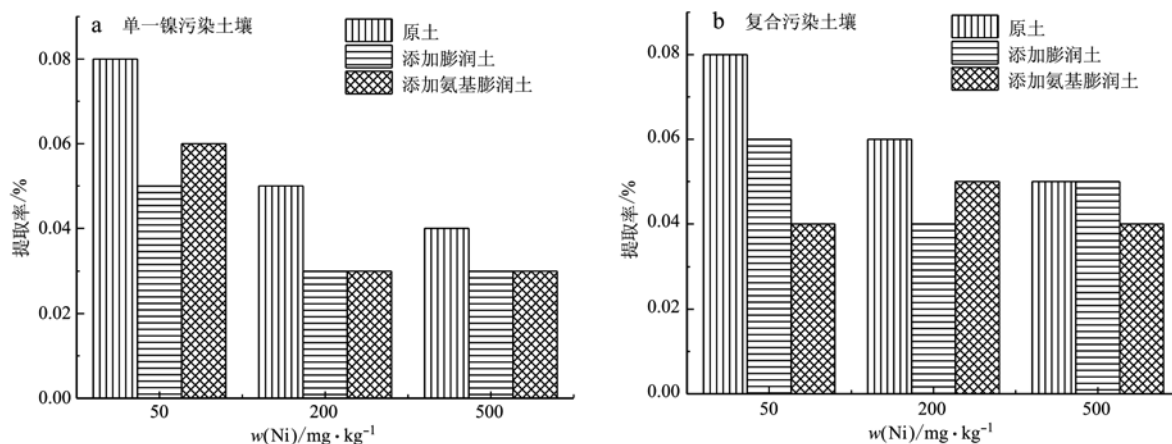


图2 单一镍污染和复合污染土壤酸雨提取镍结果

Fig. 2 Result of nickel extraction by acid rain

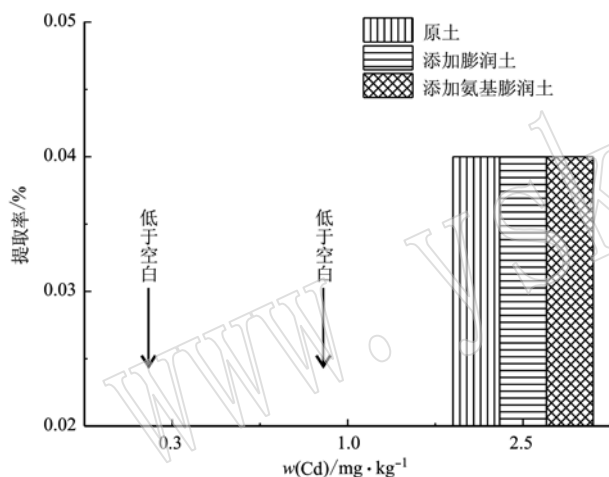


图3 单一镉污染和复合污染土壤酸雨提取镉结果

Fig. 3 Result of cadmium extraction by acid rain

本次实验使用的  $\text{pH} = 3.5$  的酸雨属于自然界较强的活化土壤中重金属的作用力, 酸雨提取结果表明: 自然条件下, 土壤中铜、镍、镉不易活化, 添加膨润土特别是改性膨润土能钝化土壤中的重金属。

## 2.2 有效态提取剂提取结果

图4~6分别是单一重金属污染和铜、镍、镉复合污染土壤中铜、镍和镉混合提取剂提取结果。不管是单一重金属污染还是复合污染, 对同一污染程度的土壤, 铜、镍和镉提取率变化有相同的趋势, 即氨基膨润土样的金属提取率小于膨润原土样小于空白样; 当土壤中铜、镍和镉为低浓度时, 这种变化最为明显, 当土壤中铜、镍和镉为中、高浓度时, 提取率变化更平缓; 不同元素污染, 提取率大小差异很大, 铜、镍、镉单一污染样品中铜、镍和镉提取率分别介

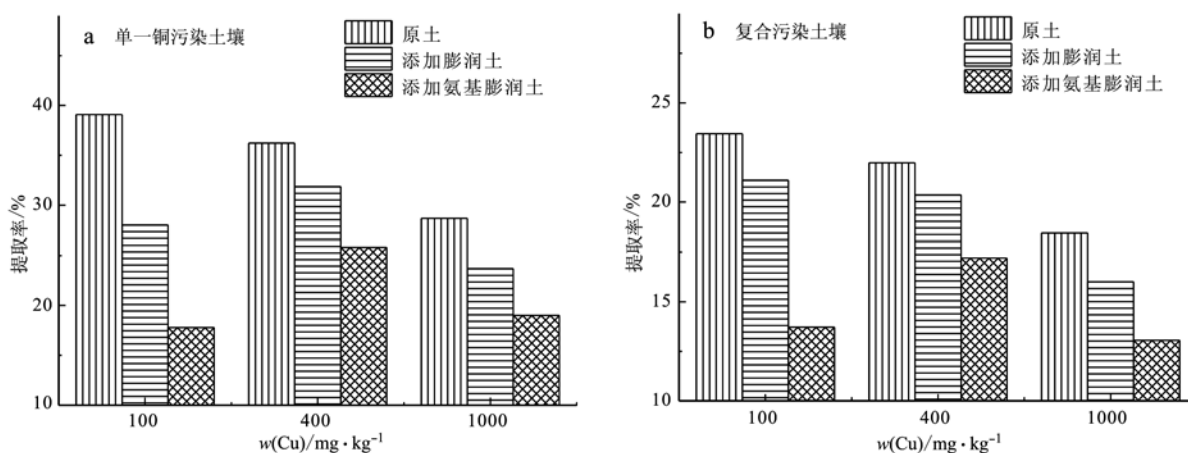


图4 单一铜污染和复合污染土壤混合提取剂提取铜结果

Fig. 4 Result of copper extraction by mixed extractant

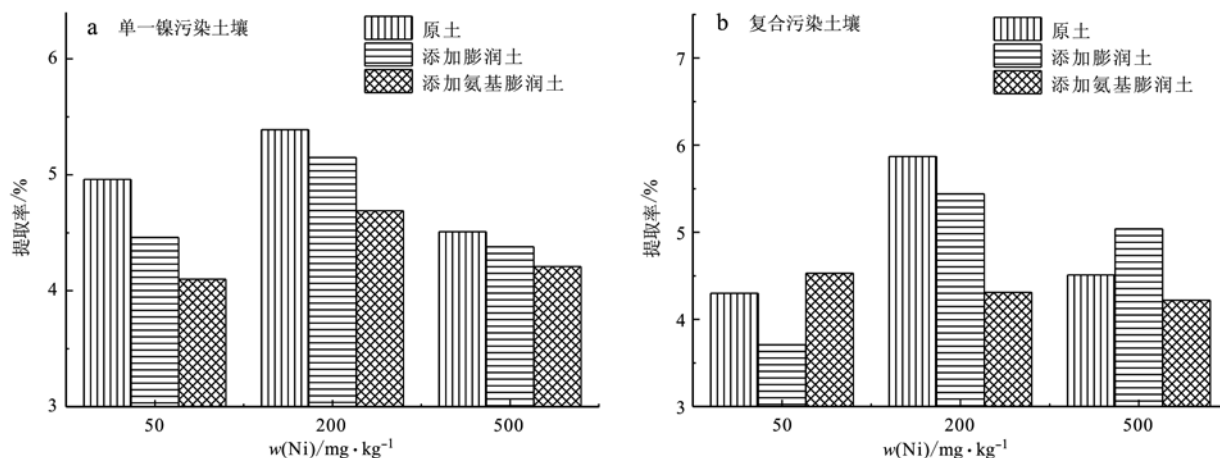


图5 单一镍污染和复合污染土壤混合提取剂提取镍结果

Fig. 5 Result of nickel extraction by mixed extractant

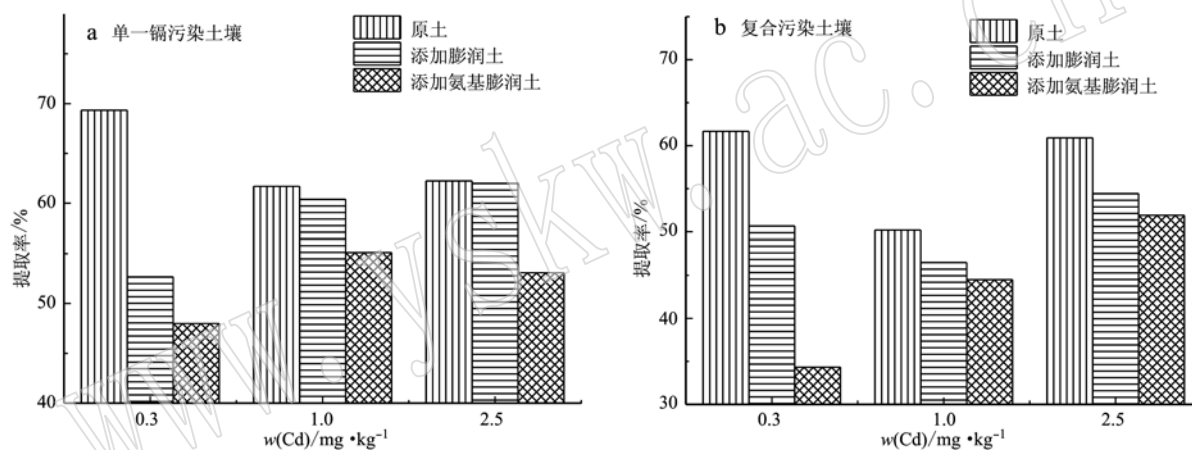


图6 单一镉污染和复合污染土壤混合提取剂提取镉结果

Fig. 6 Result of cadmium extraction by mixed extractant

于 17.78% ~ 39.09%、4.10% ~ 5.39%、48.00% ~ 69.33% 之间,铜、镍和镉复合污染土壤,铜、镍、镉提取率分别介于 13.06% ~ 23.44%、2.59% ~ 5.87%、34.33% ~ 61.67% 之间。土壤中 3 种元素的含量铜大于镍远远大于镉,混合提取剂提取的金属提取率是镉大于铜远远大于镍。可见土壤对镍的固定能力很强,土壤中铜和镉的生物有效性强。

对比两种提取方式可以看出,混合提取剂对铜、镍、镉的提取率远远高于酸雨对其的提取率。对比同浓度的单一污染土壤和复合污染土壤,可以看出土壤中镍和镉会抑制修复剂对铜的吸附固定作用,土壤中铜和镉会增强修复剂对镍的吸附固定作用,土壤中铜和镍会增强修复剂对镉的吸附固定作用。

### 2.3 添加材料后有效态提取率变化

图 7 ~ 9 分别是扣除空白后,添加膨润土和氨基膨润土的样品对铜、镍和镉提取率减少量,相比于空

白,当土壤中铜、镍和镉含量为低浓度时,添加膨润土和氨基膨润土的提取率下降最明显,当土壤铜、镍和镉含量为中、高浓度时,添加膨润土和氨基膨润土的提取率变化幅度变得平缓。

不管是单一金属污染或是混合金属污染样本,添加氨基膨润土的金属提取率变化幅度均大于添加膨润土原土的提取率,说明氨基膨润土对土壤铜、镍、镉钝化能力明显比膨润土强,这是由于氨基膨润土上嫁接的氨基对铜、镍、镉有较强的络合作用,降低了重金属离子在土壤中的活性和扩散能力。

当重金属添加量为低浓度时,单一金属污染样本中添加氨基膨润土铜、镍、镉的提取率相对于空白分别下降为 54.52%、17.19%、30.76%,混合金属污染样本中铜、镍、镉的提取率相对于空白分别下降为 41.47%、39.47%、44.33%;当重金属添加量为中、高浓度时,单一金属污染样本中添加氨基膨润土铜、

镍、镉的提取率相对于空白最大下降分别为33.72%、13.04%、14.72%，混合金属污染样本中铜、镍、镉的提取率相对于空白最大下降分别为29.18%、14.25%、14.77%。数据显示不管是单一金属污染还是复合金属污染，添加氨基改性膨润土

铜的有效态提取率下降程度远远大于镍和镉。这是由于铜的氨基络合常数大于镍和镉的氨基络合常数，镍和镉的氨基络合常数相差不大，所以氨基膨润土对铜的固定能力明显强于镍和镉，而对镍和镉的固定效果相差不大。

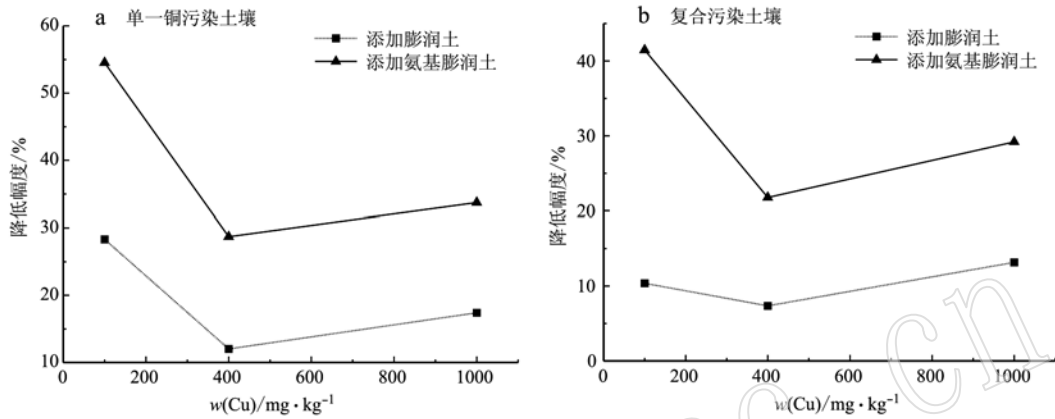


图7 单一铜污染和复合污染土壤添加修复剂混合提取铜变化幅度

Fig. 7 Single copper pollution and combined contaminated soil added repair agent mixed extraction copper variation range

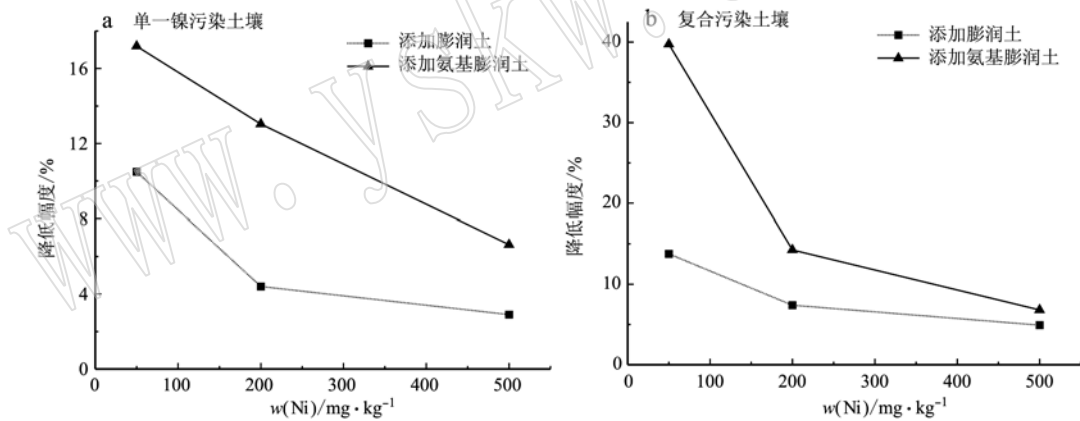


图8 单一镍污染和复合污染土壤添加修复剂混合提取镍变化幅度

Fig. 8 Single nickel pollution and combined contaminated soil added repair agent mixed extraction nickel variation range

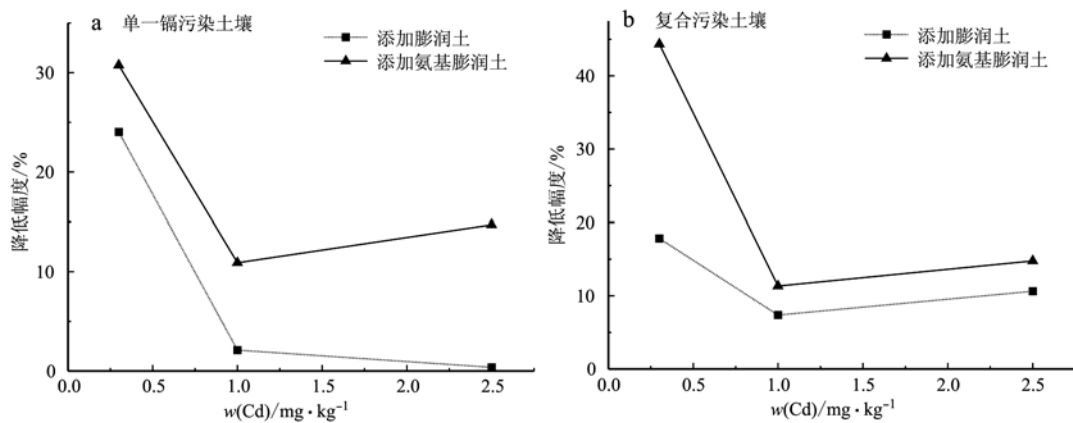


图9 单一镉污染和复合污染土壤添加修复剂混合提取镉变化幅度

Fig. 9 Single cadmium pollution and combined contaminated soil added repair agent mixed extraction of cadmium

### 3 结论

(1) 用  $\text{pH}=3.5$  的模拟酸雨对 3 种污染土壤中的金属离子进行浸提, 提取率都很低, 均在 0.1% 以下, 说明自然界酸雨提取能力很低, 不能单纯依靠酸雨的提取效果来判断不同修复材料对污染土壤的修复效果及差异。

(2) 混合提取剂对污染土壤中有效态金属的提取能力比模拟酸雨强很多, 可以较好地分辨钝化材料固定重金属的能力。添加膨润土原土和氨基膨润土均能钝化土壤中的铜、镍和镉, 降低重金属离子在土壤中的活性和扩散能力。氨基膨润土除了具有原土固有的静电引力和离子交换能力外, 嫁接的氨基对铜、镍、镉有较强的络合作用, 因而氨基膨润土对土壤铜、镍和镉钝化能力明显比膨润土强, 其中对金属铜的固定能力最强, 土壤中 3 种金属离子共存时, 镍和镉会抑制修复剂对铜的吸附固定, 而铜反而会增强修复剂对镍和镉的吸附固定。

### References

- Bhattacharyya K G and Sen Gupta S. 2008. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 136(1): 1~13.
- Bouchenafa Saïb N, Khoulil K and Mohammadi O. 2007. Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium[J]. *Desalination*, 217(1~3): 282~290.
- Chen Jie, Liu Yan, Huang Lei, *et al.* 2008. Influence of calcination temperature on structure and adsorption and photocatalytic activity of titanium oxide pillared bentonite[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 29(7): 1406~1411(in Chinese with English abstract).
- Chen Zhifan, Zhao Ye, Guo Tingzhong, *et al.* 2013. Total contents of heavy metals and their chemical fractionation in agricultural soils at different locations of Beijing City[J]. *Environmental Science*, 34(6): 2400~2406(in Chinese with English abstract).
- Feng Meng, Zhao Chungui, Gong Fangling, *et al.* 2004. Study on the modification of sodium montmorillonite with amino silanes[J]. *Acta Chimica Sinica*, 62(1): 83~87(in Chinese with English abstract).
- Guo H M, Jing X Y and Zhang L L. 2007. Preparation of inorganic-organic pillared montmorillonite using ultrasonic treatment[J]. *Journal of Materials Science*, 42(16): 6951~6955.
- Hu Xueyu, Li Chengcheng, Guo Xiao, *et al.* 2018. Techniques and approaches for safe utilization of medium and light cadmium contaminated cultivated soils-Activation or passivation[A]. Twentyth Meeting of Soil Environment Committee of China Soil Society and Discussion on Farmland Soil Pollution and Remediation Summary of the Meeting[C]. School of Environment, China University of Geosciences(Wuhan)(in Chinese).
- Huang Yizong, Hao Xiaowei, Lei Ming, *et al.* 2013. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 32(3): 409~417(in Chinese with English abstract).
- Jiang Guilin and Zhang Peiping. 2005. Processing and Application of Bentonite[M]. Chemical and Chemical Press, Beijing(in Chinese).
- Jiang Haiyan, Wang Zhiguo, Zhao Qiuxiang, *et al.* 2014. Mechanism of humic acid modified bentonite for immobilizing lead & cadmium in contaminated soils[J]. *Environmental Protection Science*, 40(1): 46~50(in Chinese with English abstract).
- Kumararaja P, Manjiah K M, Datta S C, *et al.* 2017. Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: Synthesis, characterisation, equilibrium study and plant growth experiment[J]. *Applied Clay Science*, 137: 115~122.
- Li Hujie. 2005. Adsorption of heavy metal ions by bentonite[J]. *China Mining Magazine*, 14(2): 44~46(in Chinese with English abstract).
- Liang Xuefeng, Xu Yingming, Wang Lin, *et al.* 2011. In-situ immobilization of cadmium and lead in a contaminated agricultural field by adding natural clays combined with phosphate fertilizer[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 31(5): 1011~1018(in Chinese with English abstract).
- Liu Fengzhi, Liu Ming, Cai Yanming, *et al.* 2009. Soil quality-analysis of available lead and cadmium contents in soils-atomic absorption spectrometry: GB/T 23739-2009[S](in Chinese).
- Luo Yongming. 2009. Current research and development in soil remediation technologies[J]. *Progress in Chemistry*, 21(2/3): 558~565(in Chinese with English abstract).
- Meyer J S. 2002. The utility of the terms "bioavailability" and "bioavailable fraction" for metals[J]. *Marine Environmental Research*, 53(4): 417~423.
- Olu-Owolabi B I, Popoola D B and Unuabonah E I. 2010. Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  from aqueous solution by bentonite clay modified with binary mixture of goethite and humic acid[J]. *Water Air Soil Pollut*, 211(1~4): 459~474.
- Peng Ronghua and Li Xiaoxiang. 2006. Study on adsorption of nickel and cadmium ions by acid-modified bentonite[J]. *Materials Protection*,

- 39(1): 65~68(in Chinese with English abstract).
- Song Linlin. 2012. The Available Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Soil Amended with Sewage Sludge[D]. Liaoning: Liaoning University (in Chinese).
- Stathi P, Litina K, Gourmis D, *et al.* 2007. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2): 298~309.
- Su Guangming, Hu Gongren, Mao Pingping, *et al.* 2013. Release characteristics of heavy metals in the traffic-area topsoil leached by simulated acid rain[J]. *Earth and Environment*, 41(5): 512~517(in Chinese with English abstract).
- Sun Hongliang. 2010. Study on Simultaneous Sorption of Organic Pollutants and Heavy Metals to Bentonite Modified by Surfactant and Organic Ligands from water[D]. Hangzhou: Zhejiang University(in Chinese).
- Tao Nan, Yan Xiurong and Zhang Lipeng. 2015. Heavy metal pollution: more terrible than smog[J]. *Ecological Economy*, 31(5): 6~9(in Chinese with English abstract).
- Tie Mei, Song Linlin, Hui Xiujuan, *et al.* 2012. Study on chemical forms distribution characteristics of heavy metals in municipal sewage sludge [J]. *Environmental Protection Science*, 38(5): 36~40(in Chinese with English abstract).
- Xiang Niannian. 2014. Preparation of Tetraethylenepentamine Modified Bentonite and its Adsorption on Copper, Nickel and Cadmium[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese).
- Xu Qian. 2013. In-situ Remediation of Cd Polluted Soil by Organic Amenders[D]. Chongqing: Chongqing University(in Chinese).
- Zheng Jugong, Yang Ting, Liu Xiaodong, *et al.* 2010. Preparation of Al-pillared clay and study of pillaring influencing factor[J]. *Non-Metallic Mines*, 33(4): 9~12(in Chinese with English abstract).
- Zhou Jianbing, Wu Pingwei, Zhu Nengwu, *et al.* 2010. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  by SDS-modified montmorillonite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 30(1): 88~96(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiaping and Bai Dekui. 2010. Study on desorption of As(III) on manganese oxide by simulant acid rain[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 4(4): 946~949(in Chinese with English abstract).
- 饰改性研究[J]. *化学学报*, 62(1): 83~87.
- 胡学玉, 李成成, 郭晓, 等. 2018. 中轻度镉污染耕地土壤的安全利用技术与途径——活化还是钝化[A]. 中国土壤学会土壤环境专业委员会第二十次会议暨农田土壤污染与修复研讨会摘要集[C]. 中国地质大学(武汉)环境学院.
- 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 2013. 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*, 32(3): 409~417.
- 姜桂兰, 张培萍. 2005. 膨润土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社.
- 江海燕, 王志国, 赵秋香, 等. 2014. 胡敏酸改性膨润土钝化污染土壤 Pb & Cd 及机理[J]. *环境保护科学*, 40(1): 46~50.
- 李虎杰. 2005. 膨润土对重金属离子的吸附作用[J]. *中国矿业*, 14(2): 44~46.
- 梁学峰, 徐应明, 王林, 等. 2011. 天然黏土联合磷肥对农田土壤铅镉污染原位钝化修复效应研究[J]. *环境科学学报*, 31(5): 1 011~1 018.
- 刘凤枝, 刘铭, 蔡彦明, 等. 2009. 土壤质量有效态铅和镉的测定—原子吸收法: GB/T 23739-2009[S].
- 骆永明. 2009. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. *化学进展*, 21(2/3): 558~565.
- 彭荣华, 李晓湘. 2006. 酸改性膨润土吸附去除镍镉离子的研究[J]. *材料保护*, 39(1): 65~68.
- 宋琳琳. 2012. 施污土壤中重金属形态分布及生物有效性研究[D]. 辽宁: 辽宁大学.
- 苏光明, 胡恭任, 毛平平, 等. 2013. 模拟酸雨对泉州市交通区表层土壤重金属淋溶的累积释放特征[J]. *地球与环境*, 41(5): 512~517.
- 孙洪良. 2010. 复合改性膨润土对水中有有机物和重金属的协同吸附研究[D]. 杭州: 浙江大学, 博士论文.
- 陶楠, 闫秀荣, 张立鹏. 2015. 重金属污染: 比雾霾更可怕[J]. *生态经济*, 31(5): 6~9.
- 铁梅, 宋琳琳, 惠秀娟, 等. 2012. 城市污泥中重金属有效态分布特征研究[J]. *环境保护科学*, 38(5): 36~40.
- 项念念. 2014. 四乙烯五胺改性膨润土的制备及对铜、镍、镉的吸附研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- 徐茜. 2013. 几种有机修复剂对 Cd 污染土壤的原位修复[D]. 重庆: 重庆大学.
- 郑举功, 杨婷, 刘晓东, 等. 2010. Al-(13)柱撑膨润土的制备及柱化因素的研究[J]. *非金属矿*, 33(4): 9~12.
- 周建兵, 吴平霄, 朱能武, 等. 2010. 十二烷基磺酸钠(SDS)改性蒙脱石对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 30(1): 88~96.
- 朱霞萍, 白德奎. 2010. 模拟酸雨对氧化锰吸附砷(III)的解吸行为研究[J]. *环境工程学报*, 4(4): 946~949.

## 附中文参考文献

- 陈捷, 刘延, 黄磊, 等. 2008. 焙烧温度对  $\text{TiO}_2$  柱撑膨润土结构、吸附及光催化性能的影响[J]. *高等化学学报*, 29(7): 1 406~1 411.
- 陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 等. 2013. 北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征[J]. *环境科学*, 34(6): 2 400~2 406.
- 冯猛, 赵春贵, 巩方玲, 等. 2004. 氨基硅烷偶联剂对蒙脱石的修