

# 改良剂原位修复重金属污染土壤研究进展

胡克伟<sup>1,2</sup>, 关连珠<sup>1</sup>

(1. 沈阳农业大学土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110161; 2. 辽宁农业职业技术学院, 辽宁 营口 115214)

**摘要:** 改良剂原位修复重金属污染土壤因其成本低廉、易于实施, 已经得到广泛应用。然而, 改良剂对土壤重金属的修复仍然存在着一定的局限性和潜在风险。无机和有机改良剂的修复效果不仅与重金属离子的种类有关, 而且还受作物、土壤类型及环境因子的制约。本文就目前常用改良剂的修复效果, 存在的问题, 改良剂原位修复重金属污染土壤的作用机制以及国内外研究进展作简要综述, 并对此方面研究的未来趋势提出展望。

**关键词:** 土壤改良剂; 重金属; 原位修复

**中图分类号:** S156; X53      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1673-6257(2007)04-0001-05

由于人口剧增, 工业飞速发展, 人类活动导致的环境污染问题不断增加。其中, 重金属污染是众多问题之一。重金属污染是指由于人类活动将重金属加入到土壤中, 致使土壤中重金属含量明显高于原有含量, 并造成生态环境质量恶化的现象。进入土壤中的重金属不仅能抑制植物生长发育, 并能通过食物链传递与富集, 最终危害人体健康。如日本 21 世纪发生的“骨痛病”就是因食用含 Cd 的大米所致。由此可见, 重金属污染严重影响了人们的健康和生存, 土壤中重金属的污染治理势必引起人们的普遍关注。

目前, 修复土壤重金属污染主要有以下几个途径。一是改变重金属在土壤中的存在状态, 降低其在环境中的迁移性和生物可利用性; 二是利用生物或工程技术方法从土壤中去掉重金属; 三是改变种植制度, 避免重金属通过食物链影响生物和人体健康。具体的措施为化学固定、土壤淋洗、热脱附、蒸汽萃取、动电修复、生物修复法和农艺措施等<sup>[1]</sup>。化学固定就是加入土壤改良剂改变土壤的物理、化学性质, 通过对重金属的吸附、沉淀或共沉淀作用, 改变了重金属在土壤中的存在状态, 从而降低其生物有效性和迁移性<sup>[2]</sup>。常用的改良剂有无机改良剂和有机改良剂, 其中无机改良剂主要包括石灰、碳酸钙、粉煤灰等碱性物质; 羟基磷灰石、磷矿粉、磷酸氢钙等磷酸盐以及天然、天然改性或

人工合成的沸石、膨润土等矿物。有机改良剂包括农家肥、绿肥、草炭等有机肥料。

化学固定作为一种原位修复技术, 因其成本低廉、易于实施, 近年来发展较快, 对于重金属污染土壤, 特别是对于轻中度污染, 不失为一种适宜的方法。本文就目前常用改良剂的修复效果、存在的问题、改良剂原位修复土壤重金属污染的作用机制以及国内外研究进展做简要综述, 并对此方面研究的未来趋势提出一些看法。

## 1 无机改良剂

### 1.1 碱性无机改良剂

研究表明<sup>[3]</sup>, 土壤施加石灰后, 水溶态 Cd 随石灰用量增加而急剧减少; 交换态 Cd、有机结合态 Cd 在 pH > 5.5 时随石灰用量增加而急剧减少; 粘土矿物和氧化物结合态 Cd 以及残留态 Cd 随石灰用量增加而增加; pH > 7.5 时 Cd 主要以粘土矿物和氧化物结合态及残渣态形式存在, 是导致 Cd 有效性降低的主要原因。李瑞美等<sup>[4]</sup>通过田间定位试验发现石灰、石灰 + 泥炭和石灰 + 猪粪等处理对提高作物产量均有显著效果。大部分处理能抑制水稻、花生对 Cd、Pb 的吸收, 使糙米中 Pb 含量在食品卫生标准范围内。施用石灰可降低或显著降低土壤中 Hg、Cd、Pb 的植物可利用性<sup>[5]</sup>。随着石灰用量增加, Hg、Cd、Pb 在莴苣体内含量呈下降趋势。当石灰的施加量为 22.5 kg/hm<sup>2</sup> 时, 土壤中 Hg、Cd 的残留态明显增加, 使植物吸收 Hg、Cd 的量下降。

施用石灰对作物降低不同重金属离子的吸收效

收稿日期: 2006-03-06

作者简介: 胡克伟 (1972-), 女, 副教授, 在读博士, 主要研究土壤污染防治。关连珠为通讯作者。

果是不同的。Hoods 研究表明<sup>[6]</sup>, 施用石灰调节土壤 pH 达到 7 时, 显著降低了胡萝卜和菠菜体内重金属的含量, 但是不同的重金属离子降低幅度不同, 与 Cu 和 Pb 相比, Cd、Ni 和 Zn 的降幅更大。然而, Sparrow 等报道<sup>[7]</sup>, 施石灰几个月后土豆的 Cd 含量并未发生变化, 而 2、3 或 5 年后土豆含 Cd 量下降约 30%, 胡萝卜下降 50%, 他们将作物体内 Cd 含量的下降归因于作物收获时, 石灰被均匀、深入的混合, 从而降低了耕层土壤中 Cd 的活性。

施用石灰不仅提高了土壤的 pH 值, 形成的碳酸钙对重金属也有一定的钝化作用。研究表明<sup>[8]</sup>, 添加碳酸钙对降低红壤水溶性 Cu、Cd 和 0.1 mol/L HCl 可提取态 Cu、Cd 的含量具有显著效果, 并能使红壤中可溶态、交换态 Cu、Cd 明显向有机态、铁锰氧化物结合态和硫化物态转化。

虽然有大量文献报道了石灰改良效果, 然而也有学者发现石灰并没有明显降低重金属 Cd 的生物有效性, 甚至在一定程度上促进了植物的吸收<sup>[9,10]</sup>。

## 1.2 磷酸盐

羟基磷灰石、磷矿粉和水溶性、拘溶性磷肥均可降低重金属的生物有效性。施用高磷水平 5000 mg/kg 羟基磷灰石处理与对照相比, 植物茎叶和根组织中的 Pb 含量分别降低了 52.2% 和 73.1%<sup>[11]</sup>。施用磷酸二铵通过形成金属磷酸盐沉淀, 降低了 Cd、Pb 和 Zn 在土壤中的迁移, 其中以 2300 mg/kg 的施用量效果最好<sup>[12]</sup>。Panwar 等研究了外源 Cd 和  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  对豇豆和绿豆吸收 Cd 的影响, 结果表明随着 P 施用量的增加, 植株的 Cd 浓度相应减少, 这主要是因为植株干物质积累和 Cd 在土壤中溶解性的降低<sup>[13]</sup>。李瑞美等<sup>[14]</sup>通过对钢厂附近污染田进行改良的田间定位试验, 结果表明, 采用钙镁磷肥、钙镁磷肥 + 泥炭、钙镁磷肥 + 猪粪等处理对提高作物产量有显著效果, 同时可抑制水稻、花生对 Cd、Pb 的吸收。Chen 等<sup>[15]</sup>通过在 Cd、Pb 和 Zn 污染的酸性土壤上进行小区试验, 发现施用石灰和钙镁磷肥消除了小白菜重金属毒害的生物学性状, 显著地降低了小白菜体内 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的含量。

虽然磷酸盐在降低大多数重金属的生物有效性方面具有显著的效果, 但是过量施用磷酸盐一方面可能诱发水体的富营养化; 另一方面, 当土壤存在 As 与其它金属离子复合污染时, 施用磷酸盐可增加 As 的水溶性, 提高其生物活性<sup>[16]</sup>。

## 1.3 天然、天然改性和人工合成矿物

海泡石对 Cd 具有较大的吸附作用, 其最大吸附值达 3160 mg/g, 红壤和耕型河潮土中施入海泡石, 交换态 Cd 显著下降, 残渣态 Cd 明显上升, 使植株体内的 Cd 含量明显降低<sup>[17]</sup>。说明海泡石对酸性和中性土壤的 Cd 污染均有一定的改良效果。钠化改性膨润土对 Cd 也有很好的吸附作用, 与钙基膨润土和供试土壤相比, 钠化膨润土的 Cd 离子饱和吸附量是钙基膨润土的 2.85 倍, 是土壤的 2.70 倍<sup>[18]</sup>。杨秀敏等<sup>[19]</sup>通过等温吸附试验和盆栽试验, 研究了凹凸棒石对 Cd 的吸附及对 Cd 污染土壤玉米生长的影响。试验表明, 凹凸棒石对 Cd 有很好的吸附作用, 在 Cd 污染土壤中添加少量的凹凸棒石可使玉米的 Cd 中毒程度降低, 促进玉米生长。

天然或人工合成的沸石可钝化重金属和降低其生物有效性, 为此有关学者进行了大量的研究。Gworek<sup>[20-22]</sup>利用合成沸石和合成粗霞正长岩颗粒加到 Cd 污染土壤中, 明显降低了莴苣、燕麦和黑麦草根和茎中的 Cd 浓度。当沸石施用量为土重的 1% 时, 与对照相比, 盆栽莴苣叶片中的 Cd 浓度降低了 86%。在 Pb 污染的土壤上施用合成沸石也可使莴苣叶片 Pb 含量下降 69%, 燕麦子粒 Pb 含量下降 50%。Haidouti<sup>[23]</sup>设计了天然沸石分别占土重 1%、2% 和 5% 3 个水平的试验, 得出在 5% 水平, 紫花苜蓿茎和根中的 Hg 浓度分别减少了 86.0% 和 55.4%, 黑麦草的 Hg 浓度降低了 84.2% 和 58.2%。Zorpas<sup>[24]</sup>等研究了沸石在污泥腐熟过程中吸附重金属的情况, 结果发现随着混合物中天然沸石含量 (0% ~ 30%) 的增加, 腐熟后混合物中重金属的浓度明显降低, 这是因为沸石吸附了污泥中交换态和碳酸盐结合态的重金属。添加 0.5% 和 1.0% 的沸石在 90 d 内可显著降低污泥中可移动的 Zn, 同时也显著降低土壤中重金属向黑麦草的迁移<sup>[25]</sup>。Garcia - Sanchez<sup>[26]</sup>发现, 使用由粉煤灰合成的 NaP1 型沸石对二价的重金属离子显示出很好的保留特性, 淋洗和离子交换实验都表明它能有效地减少 Zn、Cd、Mn、Co 的移动性 (63% ~ 100%)。

关于天然沸石在钝化重金属离子的作用方面, 有关报道并不一致。有部分学者发现, 在土壤中添加天然沸石对重金属钝化效果不明显, 甚至没有影响<sup>[27,28]</sup>。

## 1.4 富含铁、锰氧化物的物料

研究表明<sup>[29]</sup>, 铁、锰氧化物可通过专性吸附

强烈地固定重金属离子,且随着老化时间的延长,重金属的钝化稳定性大大提高<sup>[30,31]</sup>。然而,由于成本相对较高,同时又存在着潜在  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  对作物的毒害风险,限制了其在生产实践中的应用。

## 2 有机改良剂

有机物质因其对提高土壤肥力具有十分重要的意义,且取材方便、经济,因此在土壤重金属污染改良中得到了广泛应用。

研究表明<sup>[32]</sup>,施用有机肥料明显降低了土壤中有有效 Cd 的含量,其中猪粪的效果高于麦秆和稻草;有机肥料的施用促使交换态 Cd 向松结合有机态和氧化锰结合态 Cd 转化。Bolan 等<sup>[33]</sup>发现在低有机质土壤中,堆肥、厩肥、鱼粉、马粪、蘑菇糟渣、猪粪和鸡粪等 7 种有机改良剂均降低了土壤中 Cr(VI) 的生物有效性,但幅度不一,其中堆肥在降低 Cr 的生物毒性 (pytotoxicity) 方面效果最明显。施用有机改良剂减少了水溶态 Cr 和交换态 Cr,增加了有机结合态 Cr。相关分析表明, Cr(VI) 的减少量与水溶性有机碳 (DOC) 含量呈显著的正相关。同样, Narwal<sup>[34]</sup>等研究表明,施用牛粪、猪粪和泥炭等有机改良剂降低了土壤中 DTPA 提取的重金属离子含量。

有机物料对重金属离子活性的影响在不同土壤表现不一。如李剑超等<sup>[35]</sup>报道,在盆栽条件下,水稻在分蘖期不添加外源 Cu 时,猪粪和泥炭均降低了潮土水溶性 Cu 的含量,但没有降低红壤水溶性 Cu 的含量。

也有研究表明,有机物料在后茬作物中促进了重金属的生物积累和毒性<sup>[36]</sup>。因为有机物质在刚施入土壤时可以增加重金属的吸附和固定,降低其有效性,减少植物的吸收;但是随着有机物质的矿化分解,有可能导致被吸附的重金属离子在第 2 年或第 3 年重新释放,增加植物的吸收。因此,利用有机物料改良重金属污染土壤具有一定的风险,有机物料对重金属离子的钝化及降低其生物有效性主要取决于有机物的种类、金属离子类型和施用时间<sup>[37]</sup>。

## 3 改良剂原位修复土壤重金属污染的作用机制

### 3.1 吸附作用

施用石灰等碱性物质后,一方面土壤 pH 提高,土壤表面负电荷增加,从而土壤对重金属的亲

和性增加;另一方面 pH 值升高,也有利于  $\text{MOH}^+$  的存在,从而提高 Cd 等重金属离子的吸附量<sup>[38]</sup>。

### 3.2 沉淀作用

施用石灰等碱性物质后,土壤 pH 提高,促使土壤中 Cd、Cu、Hg、Zn 等重金属形成氢氧化物或碳酸盐结合态沉淀或共沉淀。如 pH 值大于 6.5 时, Hg 就能形成氢氧化物或碳酸盐沉淀。土壤中的磷酸根离子可以和 30 多种金属离子形成金属磷酸盐沉淀,而且反应生成的金属磷酸盐在很大的 pH 范围内的溶解度极小,如  $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的  $\text{LogK}_{\text{sp}}$  为  $-99.3$ <sup>[39]</sup>。此外,随着时间的延长,磷酸盐还可与铅形成类似磷氯铅矿  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$  的沉淀<sup>[40]</sup>,而磷氯铅矿的溶解度比其类似物碳酸铅和硫酸铅低几个数量级。

### 3.3 吸附和离子交换

沸石是碱金属或碱土金属的水化铝硅酸盐晶体,含有大量的三维晶体结构,具有独特的分子结构和很强的离子交换能力,从而通过离子交换吸附降低土壤中重金属的有效性。膨润土等工业矿物具有较大的内、外表面和较强的吸附能力,可与土壤中的重金属离子发生交换作用,固定土壤中的重金属,防止其迁移。矿物凹凸棒石是一种具有层链状晶体结构的含水富镁硅酸盐晶体。这种晶体的颗粒十分细小 ( $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ ),并具有针棒状不对称外形,表现出良好的胶体性能,吸附重金属。

### 3.4 表面络合及表面沉淀机制

向土壤中添加富含 Fe、Mn、Al 氧化物 (氢氧化物) 的物料, Fe、Mn、Al 氧化物能专性吸附重金属,使其生物有效性降低。土壤矿物和铁铝氧化物可吸附重金属离子,通过表面络合及表面沉淀机制形成氢氧化物沉淀。吸附密度低时形成单核、单配位基和双配位基内圈络合物,吸附密度高时形成多核束和表面沉淀。含 Al 的土壤或矿物表面的沉淀是金属—Al 的氢氧化物,不含 Al 的土壤或矿物表面的沉淀是金属氢氧化物<sup>[41]</sup>。

### 3.5 腐殖酸具备的络合 (螯合) 能力和胶体特性

腐殖酸可与多种金属离子形成具有一定稳定程度的腐殖酸—金属离子络合 (螯合) 物。腐殖酸对 Cd、Cu 的吸附容量以 FA 大于 HA,吸附强度以 HA 大于 FA,而解吸量以 FA—Cd (Cu) 大于 HA—Cd (Cu)<sup>[42,43]</sup>。HA—Cd (Zn) 络合物的稳定常数与配位数均大于 FA—Cd (Zn) 络合物的稳定常数与配位数,表明施用大分子的腐殖酸较小分子的腐

殖酸更能有效地降低重金属的生物有效性<sup>[44]</sup>。此外,二价金属离子可对腐殖酸产生凝结作用,添加二价盐后可导致腐殖酸的官能团解离,使得腐殖酸分子由亲水胶体变为疏水胶体,最后导致可溶性盐分的降低。当然,有机物料在分解过程中消耗大量氧气,使土壤处于还原状态,可能形成 CdS、PbS 等沉淀,从而降低重金属离子的活性。

#### 4 研究展望

虽然改良剂原位修复重金属污染土壤简单易行、成本低廉且不破坏土壤结构,已经得到了广泛关注,有关学者进行了大量的研究。但是,目前常用的改良剂对不同土壤、不同作物以及不同重金属离子的修复效果中依然存在着一定的问题。理想的改良剂应具备以下几个条件:一是较高的稳定性,改良剂自身不易随时间和环境的改变而分解;二是较强的结合性,即通过专性吸附、沉淀或共沉淀等作用机制对重金属离子有较高的吸附结合能,从而使重金属离子钝化或失活;三是环境友好性,不会破坏土壤的结构和性质,不会对植物形成新的毒害;四是可操作性,改良剂应成本低廉,可在实践中大面积推广应用;五是低选择性,理想的改良剂不仅可钝化某一种重金属离子,而且还可修复重金属复合污染的土壤。

然而,就目前而言,符合上述要求的改良剂很少,改良剂的修复效果往往受到重金属离子的种类、作物、土壤类型及环境因子的制约。不同改良剂的改良效果也具有很大的差异,有些改良剂,如有机物质在重金属的修复中甚至还存在着一些争议。因此必须进一步深入系统地研究现有改良剂的钝化修复机理,特别是影响改良剂发挥作用的土壤因子,如土壤有机质含量、质地、pH 值、Eh、粘粒含量、铁锰氧化物含量等,以及温度、湿度、时间等环境因子。同时在现有研究工作的基础上,借鉴其它领域的最新研究成果,筛选出一种经济、有效、稳定且对环境友好的新型土壤钝化剂,这是改良剂原位修复技术的关键。此外,还应将改良剂修复与植物修复、电化法修复、淋溶络合法修复及农艺调控措施等综合应用到土壤重金属修复中,取长补短,更好的实现重金属污染土壤的修复。

#### 参考文献:

[1] 李永涛,吴启堂.土壤污染防治方法研究[J].农业环境

保护,1997,16(8):118-122.

- [2] McGowan S L, Basta N T, Brown G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30 (2): 493-500.
- [3] 廖敏,黄昌勇,谢正苗.施加石灰降低不同母质土壤中镉毒性机理研究[J].*农业环境保护*,1998,17(3):101-103.
- [4] 李瑞美,方玲,王果,等.重金属污染土壤的有机-中性化修复技术试验[J].*福建农业学报*,2004,19(1):50-53.
- [5] 陈宏,陈玉成,杨学春.石灰对土壤中 Hg、Cd、Pb 的植物可利用性的调控研究[J].*农业环境科学学报*,2003,22(5):549-552.
- [6] Hoods P S, Alloway, B J. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge-applied soils [J]. 1996, *J. Agric. Sci.*, 127: 289-294.
- [7] Sparrow, L A, Salardini, A A. Effects of residues of lime and phosphorus fertilizer on cadmium uptake and yield of potatoes and carrots [J]. *Journal of plant nutrition*, 1997, 20 (1): 1333-1349.
- [8] 吴留松,顾宗濂,谢思琴,等.添加物对土壤提取液中的铜、镉生物毒性的影响[J].*土壤学报*,1995,29(4):377-382.
- [9] Singh B R, Myhr K. Cadmium uptake by barely from different Cd sources at two pH levels [J]. *Geoderm*, 1998, 84: 185-194.
- [10] Maier M A, McLaughlin M J, Heap M, et al. Effect of current season application of calcitic lime on soil pH, yield and Cd concentration in potato (*Solanum tuberosum*) tubers [J]. *Nutr. Cycling Agroecosyst*, 1997, 47: 29-40.
- [11] 陈世宝,朱永官.不同含 P 化合物对中国芥菜 (*Brassica Oleracea*) 铅吸收特性的影响[J].*环境科学学报*,2004,24(4):705-712.
- [12] McGowan S L, Basta N T, Brown G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30 (20): 493-501.
- [13] Panwar B S, Singh J P, Laura R D. Cadmium uptake by cowpea and mungbean as affected by Cd and P application [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, 112: 163-169.
- [14] 李瑞美,王果,方玲.钙镁磷肥与有机物料配施对作物镉铅吸收的控制效果[J].*土壤与环境*,2002,11(4):348-351.
- [15] Cheng X T, Wang G, Liang Z C. Effect of amendments on growth and element uptake of pakchoi in a cadmium, zinc and lead contaminated soil [J]. *Pedosphere*, 2002, 12 (3): 243-250.
- [16] Peryea F J. Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead and arsenic [J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1991, 55: 1301-1305.
- [17] 张强,李支援.海泡石对镉污染土壤的改良效果[J].湖

- 南农业大学学报, 1996, 22 (4): 346-350.
- [18] 杨秀红, 胡振琪, 高爱林, 等. 钠化改性膨润土对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附研究 [J]. 环境科学, 2004, 23 (5): 506-509.
- [19] 杨秀敏, 胡桂娟. 凹凸棒石修复镉污染的土壤 [J]. 黑龙江科技学院学报, 2004, 14 (2): 80-82.
- [20] Gworek B. Inactivation of cadmium in contaminated soils using synthetic zeolites [J]. Environmental Pollution, 1992, 75 (3): 269-271.
- [21] Gworek B. Use of synthetic zeolites of 3A and 5A type for lead immobilization in anthropogenic soils [J]. Polish Journal of Soil Science, 1992, 25 (1): 35-39.
- [22] Gworek B. Lead inactivation in soils by zeolites [J]. Plant and Soil, 1992, 143 (1): 71-74.
- [23] Haidouti C. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites [J]. The Science of the Total Environment, 1997, 208: 105-109.
- [24] Zorpas A A, Constantinides T, Vlyssides A G. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost [J]. Bioresource Technology, 2000, 72: 113-119.
- [25] Nissen L R, Lepp N W, Edwards R. Synthetic zeolites as amendments for sewage sludge - based compost [J]. Chemosphere, 2000, 41: 263-269.
- [26] Garcia - Sanchez A, Alastuey A, Querol X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils [J]. The Science of the Total Environment, 1999, 24 (2): 179-188.
- [27] Singh B, Alloway B J, Bocheureau F J M. Cadmium sorption behavior of natural and synthetic zeolites [J]. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 2000, 31: 2775-2786.
- [28] Tsadilas C D, Dimoyiannis D, Samaras V. Effect of zeolite application and soil pH on cadmium sorption in soils [J]. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1997, 28: 1591-1602.
- [29] Bruemmer G W, Gerth J, Tiller K G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals [J]. J. Soil Sci., 1988, 39: 37-52.
- [30] Ainsworth C C, Pilon J L, Gassman P L, et al. Cobalt, cadmium and lead sorption to hydrous iron oxide: residence time effect [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, 58: 1615-1623.
- [31] Backes C A, McLaren R G, Rate A W, et al. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1995, 59: 778-785.
- [32] 张亚丽, 沈其荣, 姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应 [J]. 土壤学报, 2001, 38 (5): 212-218.
- [33] Bolan N S, Adriano D C, Natesan R, et al. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil [J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32: 120-138.
- [34] Narwal R P, Singh B R. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1998, 103: 405-421.
- [35] 李剑超, 王果. 有机物料影响下土壤溶液铜形态及其有效性研究 [J]. 农业环境保护, 2002, 21 (3): 197-200.
- [36] McGrath S P, Sanders J R, Shalaby M H. The effects of soil organic matter levels on soil solution concentration and extractabilities of Mn, Zn and Cu [J]. Geoderma, 1988, 42: 77-188.
- [37] Arnesen A K M, Singh B R. Plant uptake and DTPA - extractability of Cd, Cu, Ni and Zn in a Norwegian alum shale soil as affected by various addition of dairy and pig manures and peat [J]. Can. J. Soil Sci., 1998, 78: 531-539.
- [38] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, et al. Ionic strength and pH effects on surface charge and Cd sorption characteristics of soils [J]. J Soil Sci., 1994, 45: 419-429.
- [39] Ford R C, Sparks D L. The nature of Zn precipitates formed in the presence of pyrophyllite [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 2479-2483.
- [40] Ryan J A, P zhang, D Hesterberg, et al. Formation of chloropyromorphite in a lead - contaminated soil amended with hydroxyapatite [J]. Environ. Sci. Technol, 2001, 35: 3798-3803.
- [41] Scheinost A M, R C Ford, D L Spards. The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica: a DRS study [J]. Geochim. Cosmochim. Acta., 1999, 63 (3): 193-203.
- [42] 李光林, 魏世强. 镉在腐植酸上的吸附与解吸特征研究 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22 (1): 34-37.
- [43] 李光林, 魏世强. 腐殖酸对铜的吸附与解吸特征 [J]. 生态环境, 2003, 12 (1): 4-7.
- [44] 华璐, 陈世宝, 百玲玉, 等. 土壤腐殖酸与 $^{109}\text{Cd}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 及其复合存在的络合物稳定性研究 [J]. 中国农业科学, 2001, 34 (2): 187-191.

### Research advances on amendment in - situ immobilization in soil contaminated by heavy metals

HU Ke-wei<sup>1,2</sup>, GUAN Lian-zhu<sup>1</sup> (1. Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161; 2. Liaoning Agricultural Vocation - Technical College, Liaoning Yingkou 115214)

**Abstract:** The method of in - situ immobilization on soil heavy metals contamination has been widely used because of its convenience and low price. However, there are some potential risks and limits on soil amendments. The immobilization efficiency of organic and inorganic amendments were affected by the kind of heavy metals, soil type and environmental factors. The immobilization efficiency, problems, immobilization mechanism and current situation of research on soil amendments were summarized in this paper. Some further study was stressed.

**Key words:** soil amendments; heavy metals; in - situ immobilization