

# 海泡石在农产品及水体重金属污染修复中的研究进展

孙迪, 陈灿, 龚意辉, 马银花, 张新, 张斌\*

(湖南人文科技学院 农业与生物技术学院, 中国湖南 娄底 417000)

**摘要:** 海泡石是一种吸附性很强的黏土矿物, 在修复土壤、水体重金属污染中具有很强的优越性。本文介绍了海泡石修复机理及其改性方法, 并综述性介绍了海泡石在降低农产品重金属(镉、汞、砷、铅、锌和铬等)含量和净化水体重金属污染方面的研究进展。与天然海泡石相比, 改性海泡石及其复配具有针对性强、修复效果好和修复范围广等优点。

**关键词:** 海泡石; 重金属; 农产品; 水体; 污染修复

中图分类号: Q14, Q89

文献标志码: A

文章编号: 1007-7847(2024)01-0083-12

## Research Progress of Sepiolite in Remediation of Heavy Metal Pollution in Agricultural Products and Water Bodies

SUN Di, CHEN Can, GONG Yihui, MA Yinhua, ZHANG Xin, ZHANG Bin\*

(College of Agriculture and Biotechnology, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, Hunan, China)

**Abstract:** Sepiolite is a kind of clay mineral with strong adsorbability, which has strong superiority in repairing heavy metal pollution in soil and water. Herein, the repair mechanism and modification methods of sepiolite are introduced, and the research progress of sepiolite in reducing the content of heavy metals (cadmium, mercury, arsenic, lead, zinc and chromium, etc.) in agricultural products and purifying water heavy metal pollution is reviewed. Compared with natural sepiolite, modified sepiolite and its combination products have potential advantages of strong pertinence, good repair effect and wide repair range.

**Key words:** sepiolite; heavy metal; agricultural product; water body; pollution remediation

(Life Science Research, 2024, 28(1): 083-094)

随着全球工业化的高速发展, 空气、水体和土壤重金属污染程度不断加剧, 人们越来越关注其对身体健康的危害。为了应对重金属污染, 研究者们提出了多种治理方法, 其中原位钝化修复技术因其修复速度快、稳定性好、成本低且操作简便等特点, 具备巨大的应用潜力<sup>[1]</sup>。

海泡石是原位钝化剂中应用价值很高的矿物之一, 具有独特的物质形态、超强的吸附性, 且价格低廉、国内储量丰富、易于挖掘等<sup>[2]</sup>, 在环境保护中有广泛应用价值。目前, 重金属污染修复不

仅仅局限于天然的海泡石。研究显示, 通过一定的改性方法, 可以提高海泡石的吸附性能, 增强其适用性, 并提升其回收能力<sup>[2-3]</sup>。这些改性方法在土壤修复和改善水体质量等领域展现出更广阔的应用前景。

本文介绍了海泡石的构造特性、修复过程以及改良技术, 全面回顾了海泡石对镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)、锌(Zn)和铬(Cr)等重金属污染的修复研究。其中分别介绍了海泡石在降低农产品重金属含量和净化水体重金属污染方面的研究进

收稿日期: 2023-09-21; 修回日期: 2023-12-18; 网络首发日期: 2024-02-29

基金项目: 湖南省自然科学基金面上项目(2021JJ30376); 湖南省自然科学基金青年基金项目(2021JJ40267); 湖南省自然科学基金资助项目(2023JJ50084)

作者简介: 孙迪(1999—), 男, 河南郑州人, 硕士研究生; \*通信作者: 张斌(1982—), 男, 河南南阳人, 博士, 讲师, 主要从事重金属污染修复研究, E-mail: zhangbin607@126.com。

展,以便人们能更深层次地理解海泡石在处理重金属污染中的重要性,从而更有效地利用海泡石来解决环境污染问题。

## 1 海泡石修复重金属污染的机理及改性技术

海泡石是一种天然矿物吸附剂,其结构由高密度黏土或纤维组成。根据理论单元结构式研究的发现,海泡石的组成可以表示为:  $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_8)(\text{O}_{30})(\text{OH})_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{[4]}$ 。与其他黏土矿物不同,海泡石由硅氧四面体和按八面体配位的镁离子( $\text{Mg}^{2+}$ )组成,呈现出链状和层状的过渡结构特征。其纤维状晶体结构中存在许多与纤维延长方向一致的管状通道<sup>[5-6]</sup>。根据海泡石晶体结构模型的计算,其理论表面积高达  $900 \text{ m}^2/\text{g}^{[7]}$ 。这种特殊的结构使得海泡石具有很强的吸附性和出色的稳定性。因此,无论是在吸附固定、催化反应还是重金属分离等领域,海泡石都展现出了广阔的应用前景。

### 1.1 海泡石修复机理

海泡石主要通过表面吸附、离子交换、共沉淀以及化学吸附等机理来改变重金属的存在状态,使重金属活性降低和钝化,进入食物链的量显著减少,从而降低重金属的毒性作用。

表面吸附:海泡石主要通过4种活动中心实现表面吸附。1)海泡石表面硅氧四面体层中的氧原子带部分负电荷,可与带正电的重金属阳离子产生微弱静电吸引力,实现静电吸附<sup>[8]</sup>;2)海泡石表面的羟基( $-\text{OH}$ )和水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )能与重金属阳离子结合形成稳定配位,即配位吸附<sup>[9]</sup>;3)当 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键遭到破坏时,海泡石表面会形成 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团,这些基团能够与被吸附物发生络合反应,从而产生吸附作用<sup>[10]</sup>;4)海泡石表面结合的水分子与重金属离子形成相对稳定的氢键,增强表面吸附<sup>[10]</sup>。

离子交换:海泡石内部呈纤维状结构,由水硅酸镁组成,属于2:1型层状结构,具有极大的比表面积和较强的离子交换能力。施用到污染土壤或水体时,海泡石层间可吸附固定土壤和水溶液中的重金属离子。在吸附过程中,海泡石中的阳离子与重金属离子发生交换反应,实现离子交换作用<sup>[9, 11-12]</sup>。

共沉淀:海泡石可通过溶解作用释放阴离子,后者与重金属离子结合,发生共沉淀,使重金属的存在状态发生改变,从而降低重金属的毒性和生物可利用性,最终达到修复污染土壤及净化水

体的目的<sup>[8, 13-15]</sup>。

化学吸附:海泡石表面含有许多 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团,这些基团可能来源于海泡石本身或是由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键断裂而形成的,它们可以在内层络合化学吸附或外层络合物理吸附重金属离子<sup>[8]</sup>。

### 1.2 海泡石改性方法

天然海泡石存在一些限制,例如:实际表面积较小、孔道较细、酸性较弱、热稳定性较差等。这些因素限制了它的应用范围。因此,必须通过不同的改性方法来提高海泡石的吸附性能、适用范围和回收能力,以满足各行业的需求。

目前,海泡石的改性方法大致分为三类。第一类是热改性,主要利用水热处理或高温焙烧。在 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热处理下,海泡石多呈纤维单体,超细化的纤维束更容易析出 $\text{Mg}^{2+}$ ,从而破坏镁氧八面体结构,使其表面积增大到 $115.8 \text{ m}^2/\text{g}^{[16]}$ 。在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温焙烧下,天然海泡石中的有机物或其他矿物质分解,同时其内部结构的吸附水、沸石水、结晶水与结构水全部脱出,比表面积增加到 $141.36 \text{ m}^2/\text{g}$ ,从而增强了吸附重金属离子的能力<sup>[17]</sup>。

第二类是无机改性。无机改性主要有3种。第一种是离子交换法,即用其他金属阳离子代替海泡石中的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子,低价态离子交换呈碱性,高价态呈酸性。研究表明,铝( $\text{Al}$ )的含量是决定海泡石与重金属离子交换能力的主要因素, $\text{Al}^{3+}$ 的引入显著增加了海泡石的酸性中心,增强了其对重金属离子的吸附能力<sup>[10]</sup>。第二种是表面附上无机化合物颗粒,赋予海泡石特定的物理化学性质。潘婷等<sup>[18]</sup>利用共沉淀法将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒与精氨酸引入海泡石表面,增强了其对重金属离子的吸附能力,其中对水体 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附量能够达到 $130.59 \text{ mg/g}$ 。第三种是无机酸改性,即将海泡石置于强酸溶液中并搅拌,反应沉淀后烘干得到酸改性海泡石。天然海泡石中有 $\text{Mg}^{2+}$ ,其在弱酸环境中产生沉淀,堵塞层间孔隙,因此适量的酸性环境可以打通水通道,增强海泡石对重金属离子的吸附性。李琛等<sup>[19]</sup>利用盐酸对海泡石进行了酸改性,改性后海泡石表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团与 $\text{Ni}^{2+}$ 产生吸附作用,使其对水溶液中 $\text{Ni}^{2+}$ 的去除率可达到98.39%。

第三类是有机改性。有机化合物与海泡石表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团可以发生酯化反应,从而在海泡石结构中引入不同长度的碳链,以增强其疏水性,扩大孔隙,增加比表面积<sup>[10]</sup>。

## 2 海泡石降低农产品重金属含量的研究进展

相关研究表明,在 34 种重金属中,我国污染最严重的是 Cd 和 Hg,其中湖南、广西、云南和广东最为严重;其次还有 As、Pb、Zn 和 Cr 等<sup>[20]</sup>。重金属污染物在土壤环境中具有很强的稳定性,不易自然降解和迁移散失。它们可以长期存在于土壤中,并积累到高浓度。植物根系吸收重金属并富集在植物体中,这些重金属富集的植物如果被人或动物摄入,其中的重金属可能进入食物链,进而危害生态系统和人类健康。因此,修复重金属污染土壤,降低农产品重金属含量,已成为农业生产中迫切需要解决的问题。

### 2.1 对土壤 Cd 污染的修复

重金属污染元素 Cd 具有强烈的生物毒性,其主要源自铅锌矿开采导致的环境污染。Cd 通过食物链积累并进入人体,超过一定含量时会引发中毒症状,如咳嗽、胸闷和呕吐等,给人体健康带来严重威胁<sup>[21]</sup>。我国 Cd 污染主要集中在长江以南地区,其中以贵州、湖南、广西、广东和福建最为严重<sup>[22]</sup>。

海泡石可以有效修复 Cd 污染土壤并降低农产品中的 Cd 含量。Yin 等<sup>[23]</sup>研究指出,天然海泡石对土壤中可交换态 Cd 含量具有较强的固定作用,在背景值为 1.56 mg/kg 的 Cd 污染土壤中,施加 1~3 kg/m<sup>2</sup> 的海泡石可以将糙米中的 Cd 含量降低 54.7%~73.7%,而且还能提高水稻抗氧化酶的活性,减轻 Cd 胁迫。张强等<sup>[24]</sup>研究发现,海泡石具有强大的修复能力,可以使 Cd 含量为 5 mg/kg 土壤中的交换态 Cd 含量降低 53.78%。应用型试验显示,施用高浓度的海泡石后,第一季度小白菜的生物量增加了 103.0%,Cd 含量下降了 54.94%;第二季度的生物量增加了 44.8%,Cd 含量下降了 57.94%。杨秀敏等<sup>[25]</sup>的研究结果表明,在背景值为 1.85 mg/kg 的 Cd 污染土壤中,施加 10 g/kg 的海泡石可以使可交换态 Cd 浓度降低 78.7%;玉米地上部生物量增加 8.0%,根部生物量增加 52.6%;玉米地上部 Cd 浓度降低 98.1%,根部 Cd 浓度降低 95.8%。

改性海泡石和海泡石复配材料可以更有效地修复 Cd 污染土壤。Zhou 等<sup>[26]</sup>研究发现,铁改性海泡石(ferric nitrate modified sepiolite, NIMS)和铁锰改性海泡石(iron-manganese modified sepiolite, FMS)具有比天然海泡石更大的比表面积,可以显著降

低土壤中可交换态 Cd 的含量以及孔隙水中的 Cd 含量。在背景值为 1.40 mg/kg 的 Cd 污染土壤中,分别施加 1% 的铁改性和铁锰改性海泡石后,与天然海泡石组相比,糙米中的 Cd 含量分别下降了 12% 和 42%。其中,铁锰改性海泡石处理的糙米 Cd 含量低于食品安全国家标准(0.2 mg/kg, GB 2762—2017)。梁学峰等<sup>[26]</sup>研究发现,海泡石与生物炭、磷肥、硅肥的复配材料不仅可以降低土壤中有效态 Cd 含量,减少糙米中的 Cd 含量,还能提高土壤中碱解氮和有效磷的含量,增加水稻产量。其中,海泡石磷肥复配与海泡石硅肥复配的修复效果最佳,在背景值为 1.68 mg/kg 的 Cd 污染土壤中,施用海泡石磷肥复配与海泡石硅肥复配后,糙米中的 Cd 含量分别降低至 0.33 mg/kg 和 0.34 mg/kg (低于国际食品法典委员会设定的最大限量值),最大降幅约为 72.7%。

综上所述,铁锰改性海泡石、海泡石磷肥复配与海泡石硅肥复配在修复 Cd 污染农田方面具有很大的潜力。

### 2.2 对土壤 Hg 污染的修复

Hg 是一种全球性的污染物,其主要来源于 Hg 矿开采、有机合成、农药使用以及纸浆造纸等工业活动的排放。Hg 具有高生物富集性、环境持久性、高毒性以及远距离传输能力等特点<sup>[3]</sup>。Hg 中毒的人会出现抽搐、情绪激动、精神失常等症状。我国 Hg 污染主要集中在贵州、吉林、陕西、湖北、辽宁和重庆等地<sup>[27]</sup>。

海泡石可以修复 Hg 污染土壤并降低农产品中的 Hg 含量。达景杨<sup>[28]</sup>研究发现,施加海泡石可以提高大葱的抗氧化酶活性以及光合作用,对植物的生长和品质有积极影响。在背景值为 4 mg/kg 的 Hg 污染土壤中,施加 3 g/kg 的海泡石能够显著降低大葱根、茎和叶中的 Hg 含量,其分别降低了 32.3%、47.5% 和 56.0%。同时,大葱的生物总量增加了 17.46%。尹德良等<sup>[29]</sup>通过比较不同改良剂对污染矿区水稻 Hg 含量的钝化效果发现,海泡石在相同条件下对大米中 Hg 含量的钝化效果不如其他改良剂显著。在 Hg 背景值为 16.72~21.78 mg/kg 的污染土壤中,施加 1.3% 的海泡石后,糙米中的 Hg 含量降低为 0.028 mg/kg,与未施加相比降低了 11.98%。

改性海泡石可以更有效地固化土壤中的 Hg。张玉枝<sup>[30]</sup>以天然海泡石为改性基材对其进行温度、酸性及巯基材料的负载。在背景值为 150 mg/kg

的 Hg 污染土壤中,上述改性海泡石的加入可以显著降低土壤中水溶态、交换态以及碳酸盐结合态的 Hg 含量,其由原来的 100.2 mg/g 下降到 41.6 mg/g, 固化率达到 58.5%,比天然海泡石高出 18.1%。目前,改性海泡石对植物吸收 Hg 的影响尚未见报道,未来可以进行深入研究。

### 2.3 对土壤 As 污染的修复

As 是毒性很高的类金属元素,其主要污染来源既包括自然因素(风化作用、矿物分解和生物活动),也与人类活动(矿业开采和农田耕种)有关<sup>[3]</sup>。研究表明,As 属于致癌物质,单质 As 本身并不具有毒性,但其形成的化合物均具有毒性。过量摄入 As 会影响正常细胞代谢,严重的 As 中毒可导致休克和肾衰竭<sup>[20]</sup>。其中,As<sup>3+</sup>的毒性大于 As<sup>5+</sup><sup>[31]</sup>。我国 As 污染较重的地区主要集中在天津、山东和安徽等地<sup>[32]</sup>。

复合施用海泡石和改性海泡石可以有效地去除土壤中的 As。熊静等<sup>[33]</sup>研究发现,施加复配比为 23.49%酸改性海泡石、26.97%铁改性生物炭和 49.54%酸改性蛭石的复配材料可以有效地修复 As 污染土壤。在背景值为 114.57 mg/kg 的 As 污染土壤中,施加复配材料可以将土壤中有效态 As 的含量降低为 0.26 mg/kg,降低率约为 40%。Zheng 等<sup>[34]</sup>研究发现,海泡石和铁锰复合氧化物按 5:1 比例进行复合施用,对 As 污染土壤的修复效果最好。在背景值为 304 mg/kg 的 As 污染稻田中,施加 4 g/kg 复合钝化剂可以显著降低土壤中可提取态 As 的含量,使早晚稻糙米中的 As 含量分别下降至 2.14 mg/kg 和 3.96 mg/kg,降低率达到 82.9% 和 64.7%。上述结果表明,海泡石与铁锰矿共同施用对 As 具有良好的固定和持续作用,可作为修复 As 污染土壤的有效方案。周嗣江<sup>[35]</sup>研究发现,在背景值为 46.03 mg/kg 的 As 污染土壤中,海泡石与铁针矿复合施用或施用铁锰改性海泡石均比单独施用天然海泡石的修复效果更好,可以有效降低土壤孔隙水中的 As 浓度和有效态 As 含量。分别施用复合和改性材料后,糙米中的 As 含量分别降低至 0.19 mg/kg 和 0.21 mg/kg,降低率为 36.6%和 30.4%。其中,海泡石与铁针矿复合施用可以使糙米中的 As 含量低于食品安全国家标准(0.20 mg/kg, GB 2762—2017),为粮食 As 超标农田提供了有效可行的修复方法。

### 2.4 对土壤 Pb 污染的修复

Pb 是一种常见的有毒重金属元素,其污染主

要来源于工业废弃物排放、矿产资源开发和农业肥料不合理施用等。当 Pb 进入人体并超过一定剂量时,会对健康产生影响,导致意识丧失、瞳孔散大,并危害中枢神经系统<sup>[20]</sup>。研究表明,我国 Pb 污染主要分布在大城市,其中上海和广州极为严重,而贵州和福建由于采矿活动也面临较严重的 Pb 污染<sup>[32]</sup>。

海泡石可以有效修复 Pb 污染土壤并降低农产品中的 Pb 含量。方至萍等<sup>[36]</sup>向背景值为 2 028 mg/kg 的 Pb 污染土壤中施加了 9 g/kg 的海泡石,结果显示糙米中的 Pb 含量降低至 0.14 mg/kg (降低率为 79.41%),低于食品安全国家标准(GB 2762—2017)。孙约兵等<sup>[37]</sup>也发现,向背景值为 2 000 mg/kg 的 Pb 污染土壤中施加 0.5%~5.0%的海泡石,可以将土壤中可溶态 Pb 降低 11.8%~51.4%。同时,水稻各部位的 Pb 含量也随着施用量的增加而减少。其中,糙米的 Pb 含量相比对照组降低了 18.7%~43.5%。此外,施加海泡石还可以提高土壤酶活性,在一定程度上改善土壤质量。

改性海泡石和海泡石复合材料可以有效地降低土壤中的有效态 Pb 含量。李琳佳<sup>[38]</sup>通过对海泡石进行巯基乙酸改性处理,使海泡石的表面积大大增加,表面杂质减少,吸水性也有所降低。进一步的应用研究显示,在背景值为 1 341 mg/kg 的 Pb 污染土壤中,施加 15%巯基乙酸改性海泡石后,土壤中有效态 Pb 的减少量最大,为 236.80 mg/kg,减少了 40%。Hamid 等<sup>[39]</sup>利用海泡石、有机肥和石灰的复合材料修复了 Pb 污染稻田。研究结果显示,在背景值为 53.44 mg/kg 的 Pb 中度污染稻田中,施用 2%的复合材料后,土壤中有效态 Pb 的含量降低了 22%~55%,糙米中 Pb 的含量降低了 84%。此外,该研究通过间歇吸附实验评估了复合材料的吸附能力,结果表明,在实际应用中复合材料可以增强 Pb 的固定率,有效修复 Pb 污染土壤,并确保食品安全生产。

### 2.5 对土壤 Zn 污染的修复

Zn 污染的主要来源可以分为三类,即采矿活动、农业活动和母质土壤自然积累。Zn 粉尘对眼部有刺激作用,进入人体后会刺激消化道,同时可能引起干咳、头痛、发热等症状,其长期接触皮肤也会产生刺激性<sup>[20]</sup>。我国贵州、湖南、福建和河南等省份是 Zn 污染比较严重的地区<sup>[32]</sup>。

海泡石可以有效修复 Zn 污染土壤并降低农产品中的 Zn 含量。Alvarez-Ayuso 等<sup>[40]</sup>将海泡石用

于修复高浓度 Zn 污染土壤。首先,通过建立Langmuir 模型发现,在土壤 pH 为 6 时,海泡石对土壤中 Zn 的最大吸附容量可达 8.13 mg/g。随后,通过浸出试验验证了其修复效果。在 Zn 背景值为 6 545 mg/kg 的矿区土壤中,施加 4%海泡石可使可溶性 Zn 含量降低 95%,浸出量降低 52%。李丽君等<sup>[41]</sup>通过连续三季的盆栽试验,研究了海泡石对 Zn 背景值为 60.9 mg/kg 的污染土壤的改良效果。结果表明,施加 9 g/kg 的海泡石可以使 3 个季度油菜中的 Zn 含量降低 41.3%~62.3%,而且有利于油菜的生物量增加。

复合施用海泡石可以有效地降低土壤中 Zn 的有效态含量及农产品中 Zn 的富集。吴玉俊等<sup>[42]</sup>通过海泡石和碳酸钙的复配材料修复了 Zn 背景值为 256 mg/kg 的污染稻田。结果表明,在 3 个季度中,施用复配材料可以使土壤中的交换态 Zn 含量降低 10.9%~83.5%,糙米中的 Zn 含量降低 4.1%~11.4%,修复效果随着季度的增加而减弱。周振等<sup>[43]</sup>研究发现,生物炭与海泡石的复配(比例 2:1)施用量为土壤重量的 3%时,可以最好地钝化土壤中的 Zn,钝化率达到 23.1%。该复配可以显著提高土壤 pH 和负电荷,从而提高吸附和络合能力,降低 Zn 的有效态含量,将残渣态 Zn 含量由 16.2%提升至 27.0%。其主要修复机理包括物理吸附、矿物沉淀、静电吸附、离子交换和络合作用等。

## 2.6 对土壤 Cr 污染的修复

土壤 Cr 污染的主要原因包括大气沉降、农药和化肥不合理使用、塑料薄膜的使用以及污水灌溉等。研究表明, Cr 会引起各种皮肤病,并可导致身体器官出现病理损伤、胚胎发育畸形,机体过量摄入后会出现中毒或癌症<sup>[20]</sup>。其中, Cr<sup>6+</sup>相比于 Cr<sup>3+</sup>毒性更大。相对 Cd 和 Pb 污染而言,我国 Cr 污染情况较轻,但在局部地区,如福建省,污染发生率也较高<sup>[32]</sup>。

改性海泡石可以有效吸附污染土壤中的 Cr<sup>6+</sup>。杨晗<sup>[44]</sup>使用绿色方法制备了负载纳米零价铁的海泡石,其呈现出纤维丝状结构。研究结果显示,当负载比为 Fe:海泡石=10:1 时,海泡石负载纳米零价铁对 Cr<sup>6+</sup>的修复效果最佳,总去除量为 114.70 mg/g,其中还原量为 44.50 mg/g,吸附量为 70.20 mg/g,比表面积达到最大值 40.8 m<sup>2</sup>/g。其主要修复机理表现为对 Cr<sup>6+</sup>的吸附和还原。此外,该研究还通过石英砂模拟 Cr 污染土壤,研究了海泡

石负载纳米零价铁在多孔介质中对 Cr 共迁移的影响,结果显示 Cr<sup>6+</sup>能够很好地吸附在海泡石上,使其表面电位从负变为正,水力学直径从纳米级变成微米级。这项研究为利用海泡石修复 Cr 污染土壤提供了一定参考。

目前,关于海泡石修复 Cr 污染土壤及降低农产品中 Cr 含量的研究相对较少,还需要进一步开展。

## 2.7 对其他土壤重金属污染的修复

锑(Sb)、铜(Cu)和镍(Ni)等重金属对土壤和水体的污染也是不可忽视的问题。Sb 进入生物体后会与巯基结合,影响蛋白质和糖的正常代谢,对某些器官和皮肤造成危害。其中, Sb<sup>3+</sup>相比于 Sb<sup>5+</sup>毒性更大<sup>[45]</sup>。Cu 超标对人体的危害主要是肝脏损害,高水平的 Cu 摄入可能导致慢性或急性肝脏疾病<sup>[46]</sup>。Ni 对人体的危害主要表现为过敏反应,接触 Ni 可能导致过敏性皮炎,并对神经系统、肝脏和肾脏功能产生负面影响<sup>[47]</sup>。

天然海泡石和铁锰改性海泡石对 Sb 污染土壤具有良好的钝化效果,其中铁锰改性海泡石的效果更佳。赵梦婕等<sup>[48]</sup>研究发现,经铁锰改性后的海泡石呈现孔洞结构,比表面积增加了 18.11%,同时 Fe 与 Mn 元素含量提高,并以非晶体形式存在。在 273 mg/kg 的 Sb 污染土壤中,施用 2.5%的改性海泡石可以降低土壤中非专性吸附态 Sb 的含量,相比施用天然海泡石降低了 43.31%。此外,施用 2.5%的天然和铁锰改性海泡石都能显著减小土壤中 Sb 的迁移速率,并分别使小白菜根部和茎叶中的 Sb 含量减少了 21.78%、30.66%和 44.26%、59.23%。

海泡石可以有效减少 Cu 污染土壤对植物的影响。Wyszkowski 等<sup>[49]</sup>利用海泡石修复 Cu 背景值为 4.20 mg/kg 的污染土壤,以减少 Cu 对向日葵的影响。研究结果显示,施用 10 g/kg 的海泡石可以使向日葵地上部的 Cu 含量降低 20%,而根部的 Cu 含量增加了 83%。这可能是因为海泡石对向日葵根部具有积极作用,并限制了某些元素从根部转运到地上部。此外,海泡石还有助于增加向日葵根部其他微量元素的含量。研究结果表明,海泡石在恢复土壤稳定性方面显示出较好的效果。

关于海泡石修复 Ni 污染土壤及降低农产品中 Ni 含量的研究目前相对较少,有待进一步开展。

### 3 海泡石净化水体重金属污染研究进展

随着现代工业化的发展, 重金属污染不仅仅局限于土壤系统, 大量的工业废水、矿渣粉尘、城市污泥和农药等通过各种途径严重危害了水生态环境, 导致水生态系统失去平衡。水体重金属污染具有毒性强、范围广和难去除等特点, 当前水污染已成为全球性需要迫切解决的问题之一。

#### 3.1 对水体 Cd 污染的净化

水体 Cd 污染主要来自炼铅锌业等工业废水和生活污水。2012年1月, 广西龙江河发生严重的 Cd 污染事故, 河水 Cd 超标达 80 倍。该事件不仅导致河水生态环境受到巨大的破坏, 还对周边城市的生产生活造成了严重影响<sup>[50]</sup>。

海泡石可以有效净化 Cd 污染水。杨胜利等<sup>[51]</sup>研究表明, 海泡石对 Cd<sup>2+</sup>废水具有强大的净化能力, 经海泡石净化处理后, 废水中的 Cd<sup>2+</sup>含量可以从初始的 10 mg/L 下降至 0.1 mg/L, Cd<sup>2+</sup>的去除率达到 99%。其修复机理主要是吸附作用以及离子交换。

改性海泡石可以有效吸附溶液中的 Cd<sup>2+</sup>。王荐等<sup>[52]</sup>研究发现, 经热改性后的海泡石对 Cd<sup>2+</sup>的吸附性能强于凹凸棒石。在常温环境下, 热改性海泡石对 Cd<sup>2+</sup>的最大吸附容量为 25.55 mg/g, 在 Cd<sup>2+</sup>含量为 625 mg/L 的溶液中, 热改性海泡石对 Cd<sup>2+</sup>的吸附量为 20.95 mg/g, 去除率高达 83.79%, 比高品质凹凸棒石高出 27.02%。盛姣等<sup>[53]</sup>研究发现, 添加螯合剂复合改性的海泡石可以在 Cd<sup>2+</sup>含量为 100 mg/L 的溶液中去除 88.7% 的 Cd<sup>2+</sup>。Zhang 等<sup>[54]</sup>提出了一种低成本的负载 MnO<sub>2</sub> 的海泡石吸附剂, 其可以有效吸附水中的 Cd<sup>2+</sup>。在温度为 25 °C、pH 为 6、Cd<sup>2+</sup>含量为 0~250 mg/L 的溶液中, MnO<sub>2</sub> 海泡石对 Cd<sup>2+</sup>的吸附量高达 114.75 mg/g, 而且经 4 次吸附循环后, 仍有较高的去除率。与其他吸附剂的高成本相比, MnO<sub>2</sub> 海泡石更有应用前景。

#### 3.2 对水体 Hg 污染的净化

水体 Hg 污染主要来自氯碱工业、矿山开采、不合理使用含 Hg 农药、污水灌溉以及生活污水等<sup>[20, 30]</sup>。目前, 我国河流、湖泊湿地及矿区周边水体中的 Hg 污染相当严重, 如松花江河段、鸭绿江河口段、黄河青铜峡段都存在不同程度的 Hg 污染情况<sup>[55]</sup>。

海泡石可以有效吸附污水中的 Hg<sup>2+</sup>。聂利华

等<sup>[56]</sup>研究发现, 海泡石对 Hg<sup>2+</sup>的吸附量随着海泡石施用水平的增加而增加。当 Hg<sup>2+</sup>废水通过 700 g 海泡石吸附管处理后, Hg<sup>2+</sup>的浓度显著降低, 可以达到排放标准, 显示出海泡石良好的吸附除污效果。而且, 该吸附剂可以通过盐酸和醋酸重复利用。这种方法不仅修复效果良好, 而且可持续利用, 具有广阔的应用前景。

改性海泡石及海泡石复合材料可以有效地吸附溶液中的 Hg<sup>2+</sup>。谢婧如等<sup>[57]</sup>通过有机改性, 将巯基引入海泡石中, 使海泡石表面变得相对光滑, 杂质减少, 同时空隙和负电荷增加。改性后的海泡石对 Hg<sup>2+</sup>的最大吸附量为 3.26 mg/g。其中涉及了物理吸附和化学吸附机制。史佳伟等<sup>[58]</sup>通过接枝共聚反应将壳聚糖-g-聚丙烯酸与海泡石制备成复合材料。复合后的海泡石层间结构增大, 孔隙结构清晰可见且排列丰富, 比表面积增加, 这大大提高了海泡石对 Hg<sup>2+</sup>的吸附容量和吸附性能。在初始浓度为 3 mmol/L 的 Hg<sup>2+</sup>溶液中加入 0.15 g 复合材料后, 研究发现其对溶液中 Hg<sup>2+</sup>的吸附量为 359.80 mg/g, 进一步的等温模型显示其饱和容量达到 371.89 mg/g。

#### 3.3 对水体 As 污染的净化

水体 As 污染主要来自含 As 产品生产中的三废排放、农业生产和自然环境中 As 的释放。目前, 我国水体 As 污染情况呈现出集中、多发的趋势, 许多江河和湖库普遍受到 As 的污染, 其中大部分河流、湖泊中溶解态 As 的浓度超过了世界平均背景浓度<sup>[59]</sup>。

改性海泡石可以有效地吸附溶液中的 As。余少波<sup>[60]</sup>通过使用 FeSO<sub>4</sub> 溶液对海泡石进行改性, 增强了其对水中 As 的吸附能力。在初始 As 含量为 200 μg/L、pH 为 6、接触时间为 120 min 的条件下, 改性海泡石的投加量为 1 g/L 时, 其对 As<sup>5+</sup>和 As<sup>3+</sup>的去除率分别达到 97% 和 90%, 吸附量分别为 2.00 mg/g 和 1.43 mg/g, 是原始海泡石的 25 倍和 30 倍。闫晓伟等<sup>[61]</sup>通过热处理对富钙海泡石进行改性, 改性后的海泡石对 As<sup>3+</sup>和 As<sup>5+</sup>的去除率分别达到 96.44% 和 98.05%, 表现出良好的吸附效果。此外, 改性海泡石共存离子中的 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>以及其粒径变化和液体流速都会影响 As 的动态吸附。杨胜利等<sup>[62]</sup>通过 FeCl<sub>3</sub> 的活化处理海泡石, 改性后的海泡石可以将废水中的 As<sup>3+</sup>和 As<sup>5+</sup>含量从初始的 1 mg/L 净化至 0.05 mg/L 以下(符合国家安全饮用水标准), 对 As 的去除率大于 95%。这种方法具有

工艺简单、成本低廉、无二次污染等优点, 适合推广应用。Du 等<sup>[63]</sup>采用水热处理法在海泡石上负载 FeOOH-MnO<sub>2</sub>, 以高效去除 As<sup>5+</sup>。改良后的海泡石表面积显著增加, 在适合的条件下, 最大吸附量可达 124.3 mg/g, 表现出良好的吸附性能。FeOOH-MnO<sub>2</sub> 海泡石具有简单的合成工艺和优异的吸附性能, 是一种有前景的废水 As 去除吸附剂。

### 3.4 对水体 Pb 污染的净化

水体 Pb 污染主要来源于 Pb 矿冶炼、铅酸电池生产、电镀和印染工业废水等。目前, 我国的 Pb 产业存在技术落后、设备老旧、能源消耗高和排污量大等问题, 这是导致 Pb 污染的主要原因之一<sup>[64]</sup>。

海泡石可以有效去除水中的 Pb<sup>2+</sup>。刘芳莹<sup>[65]</sup>研究表明, 当 Pb<sup>2+</sup>的初始含量为 1 mg/L 时, 海泡石可以在 20 min 内去除 82% 的 Pb<sup>2+</sup>, 其吸附机制主要包括静电吸附和化学吸附。此外, 研究还发现, 废水中其他离子对 Pb<sup>2+</sup>的去除率有一定的影响, 其中 K<sup>+</sup>对 Pb<sup>2+</sup>吸附有抑制作用, 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>有促进作用。

改性海泡石可以更有效地吸附溶液中的 Pb<sup>2+</sup>。凤迎春<sup>[66]</sup>通过高温焙烧改性方法改善了海泡石的吸附性能。将改性海泡石添加到初始含量为 100 mg/L 的 Pb<sup>2+</sup>溶液后, Pb<sup>2+</sup>的去除率达到 96.31%, 吸附容量为 24.08 mg/g, 明显优于未经改性的海泡石的 68.66% 和 17.17 mg/g。此外, 该改性海泡石对 Pb<sup>2+</sup>的去除率随着吸附剂用量、溶液 pH、温度和时间的增加而增加, 其中溶液 pH 的影响显著。其吸附机制包括物理吸附以及化学吸附。Gu 等<sup>[67]</sup>提出了一种基于无机材料(盐酸、氯化钠和六偏磷酸钠)对海泡石进行简单改性的方法, 并利用响应面分析法对改性条件进行了优化。改性后的海泡石对 Pb<sup>2+</sup>的吸附容量达到 31.81 mg/g, 高于改性前的 19.04 mg/g, 吸附机制主要包括离子交换、表面羟基络合和静电吸引等。方亮<sup>[68]</sup>采用微波辐照和 FeSO<sub>4</sub> 联合改良海泡石, 改良后的海泡石表面生成了丝状结构, 同时块状结构减少, 比表面积和表面羟基数量增加, 从而提高了对 Pb<sup>2+</sup>的吸附能力。在适宜的条件下, 改良后的海泡石对 Pb<sup>2+</sup>的去除率可达 95.50%, 优于未改性海泡石的 77.14%。许江<sup>[69]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了负载铁酸铜的磁性海泡石。改性后的海泡石杂质减少, 体积增大, 蓬松多孔, 比表面积提高。该改性海泡石对 Pb<sup>2+</sup>的吸附能力比原始海泡石提高了 6 倍以上, 最大吸附量可达 1 390.54 mg/g。其吸附机制

包括静电吸附、离子交换、表面络合以及化学沉淀。

### 3.5 对水体 Zn 污染的净化

水体 Zn 污染主要来源于锌矿开采、矿石冶炼、镀锌工业以及工业和生活废水的不合理排放。近年来, 我国许多河流、湖泊和水生生物受到不同程度的 Zn 污染, 其含量逐年上升且高于以往<sup>[70]</sup>。

改性海泡石可以有效吸附溶液中的 Zn<sup>2+</sup>。Bahabadi 等<sup>[71]</sup>使用天然和三价铁改性海泡石去除水溶液中的 Zn<sup>2+</sup>, 发现改性海泡石对 Zn<sup>2+</sup>的去除率保持在 20%。为了实现 Zn<sup>2+</sup>的高效吸附, 申宏丹<sup>[72]</sup>考察了多种改性条件对海泡石性能的影响, 结果显示, 在温度为 100 °C、盐酸浓度为 1 mol/L 和粒径为 0.5~1 mm 的条件下, 海泡石对 Zn<sup>2+</sup>的吸附能力最强。郑淑琴等<sup>[73]</sup>也采用盐酸处理海泡石, 发现改性后海泡石的比表面积和孔隙率增加, 表面杂质明显减少。当 Zn<sup>2+</sup>溶液的初始质量浓度为 50 mg/L 时, 经过酸改性的海泡石对 Zn<sup>2+</sup>的去除率可达 40.7%, 其吸附容量为 20.36 mg/g。刘雪等<sup>[74]</sup>利用液相还原法将纳米零价铁负载到海泡石上, 负载后海泡石的比表面积虽然下降, 但孔径增加。当 Zn<sup>2+</sup>的初始质量浓度为 20 mg/L 时, 加入 0.05 g 改性海泡石可使 Zn<sup>2+</sup>的去除率达到 98.97%, 去除量为 39.59 mg/g。研究还发现, 该改性海泡石对 Zn<sup>2+</sup>的最大吸附容量高达 109.13 mg/g。此外, 研究人员还探索了该材料的可回收利用情况, 发现改性海泡石经过再生处理后可以重复利用 5 次以上。

海泡石合成材料可以有效地吸附溶液中的 Zn。Moradi 等<sup>[75]</sup>利用玉米须与海泡石合成材料来处理工业废水中的 Zn。结果表明, 该复合材料对废水中 Zn 的去除率可达 89.04%, 根据 Langmuir 模型, 其吸附容量最高可达 199.47 mg/g。

### 3.6 对水体 Cr 污染的净化

水体 Cr 污染主要源于印染、冶金、电镀、化工和皮革等工业污水的不正确排放。尽管过去十年来我国 Cr 废水排放量一直在逐年下降, 但 Cr 污染仍然十分严重, 部分省份对 Cr 排放产业依赖度较高<sup>[76]</sup>。因此, 开发经济且有效的 Cr 污水处理技术对保障我国水体安全至关重要。

Kocaoba<sup>[77]</sup>通过 Langmuir 和 Freundlich 模型证明了天然海泡石能够成功去除水溶液中的 Cr<sup>3+</sup>。

改性海泡石及海泡石复合材料可以有效地吸附溶液中的 Cr。郭添伟等<sup>[78]</sup>采用 2% 的稀盐酸, 在 100 °C 条件下对海泡石进行酸改性。改性后的海泡石表面变得粗糙多孔, 形成絮状结构, 外部轮

廓不清晰,分散度较高,比表面积可达 $410\text{ m}^2/\text{g}$ 。进一步的应用研究显示,经过改性海泡石处理的Cr废水,Cr<sup>6+</sup>含量由 $18.6\text{ mg/L}$ 下降至低于 $0.15\text{ mg/L}$ (去除率超过98%),低于我国Cr污染物最低排放标准。其吸附机制主要包括离子交换以及表面络合。Marjanović等<sup>[79]</sup>利用巯基硅烷对酸活化的海泡石进行功能化,大大增加了其对Cr<sup>6+</sup>的吸附能力。结果表明,在最佳pH条件下,功能化的酸活化海泡石的吸附效果优于功能化、酸活化和天然海泡石,其对Cr<sup>6+</sup>的吸附容量达到 $7.50\text{ mg/g}$ ,主要修复机制为物理吸附。于生慧等<sup>[80]</sup>通过对海泡石进行连续的酸碱处理,制备了含镁的纳米复合材料。复合材料保持了海泡石的棒状结构,但出现了团聚现象,降低了其分散性;同时,表面变得粗糙,孔洞增多,Mg<sup>2+</sup>和碱负载其表面。该复合材料在Cr<sup>3+</sup>初始浓度为 $10\text{ mmol/L}$ 时具有最大的去除容量,达到 $411.1\text{ mg/g}$ ,比天然海泡石提升了147倍,反应10 h后对Cr<sup>3+</sup>的吸附率达到79.95%。

### 3.7 对其他水体重金属污染的净化

水体Sb污染主要来源于自然岩石风化、雨水冲刷和人为排放。我国广西Sb矿附近河流的Sb含量在枯水期比丰水期高 $0.14\text{ mg/L}$ ;云南巍山某矿区周围水体的Sb含量高达 $1.72\text{ mg/L}$ <sup>[81]</sup>。水体Cu污染主要来自金属清洗、电镀浴、金属加工以及其他工业的废水。在江西德兴铜矿污染事件中,工厂将Cu工业废水排入安乐河,导致沿岸居民的健康受到威胁,甚至出现了癌症高发的死亡村<sup>[82]</sup>。水体Ni污染主要源于金属Ni及其氧化物的加工生产污水不合理排放。目前,全球每年排放到环境中的Ni高达38.1万吨,是排放量很高的重金属之一<sup>[83]</sup>。因此,对Sb、Cu和Ni污染水体进行净化处理非常有必要。

改性海泡石可以有效地吸附溶液中的Sb。李双双<sup>[84]</sup>研究发现,氯化铁改性的海泡石对Sb的吸附效果优于天然海泡石。改性后的海泡石表面变得粗糙多孔,比表面积显著增加,孔容量和表面羟基数量也有了提升。在Sb质量浓度 $50\text{ mg/L}$ 、pH 6.8、10%氯化铁改性海泡石投加量 $2\text{ g/L}$ 、吸附时间 $90\text{ min}$ 、温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,其Sb吸附量可达 $21.6\text{ mg/g}$ 。此外,NaOH溶液可以将其回收再利用。何振东<sup>[85]</sup>采用铁修饰的酸碱复合改性海泡石来修复Sb<sup>3+</sup>污染水体。改性后的海泡石表面粗糙,孔隙结构丰富,负载有铁氧化物。在 $10\text{ mg/L}$ 的Sb<sup>3+</sup>溶液中,投加 $2\text{ g/L}$ 改性海泡石即可去除95.47%

的Sb<sup>3+</sup>,其吸附容量为 $25.73\text{ mg/g}$ 。吸附机制主要包括以羟基铁结构为主的化学吸附和物理吸附。Saleh等<sup>[86]</sup>使用聚合物改性海泡石成功地从废水中去除Sb<sup>3+</sup>,并通过Langmuir和Freundlich模型,估算出改性海泡石的吸附能力高达 $210.1\text{ mg/g}$ 。经7次循环后,该改性海泡石仍表现出良好的吸附能力,吸附率达到80%。因此,聚合物改性海泡石可作为净化Sb<sup>3+</sup>废水的强大吸附剂。

天然海泡石和改性海泡石都可以有效吸附溶液中的Cu。林大松等<sup>[87]</sup>发现,海泡石在Cu<sup>2+</sup>含量为 $20\sim 160\text{ mg/L}$ 的范围内表现出良好的吸附效果;而且,在pH为6、Cu<sup>2+</sup>含量为 $100\text{ mg/L}$ 的条件下,对溶液中Cu<sup>2+</sup>的去除率可达94.8%。为了进一步增强海泡石对Cu<sup>2+</sup>的吸附能力,徐应明等<sup>[88]</sup>对海泡石进行了酸化处理,发现酸化可改变海泡石的晶体结构,扩大内部孔道,并增加比表面积。尽管天然海泡石和酸化海泡石都能良好地吸附Cu<sup>2+</sup>,但酸化海泡石的Cu<sup>2+</sup>饱和吸附量为 $24.36\text{ mg/g}$ ,高于天然海泡石的 $22.10\text{ mg/g}$ 。该吸附主要通过表面络合和同晶置换共同完成。肖俊杰<sup>[82]</sup>采用水热合成法,将聚合羟基铁和3-磺丙基十六烷基二甲基铵混合后用于改性海泡石。改性后海泡石的孔体积和比表面积增加,等电点降低。在适宜的条件下,改性海泡石对Cu<sup>2+</sup>的最大吸附容量为 $45.32\text{ mg/g}$ ,在Cu<sup>2+</sup>含量为 $100\text{ mg/L}$ 的溶液中,Cu<sup>2+</sup>的去除率可达99.81%。这种吸附过程的机制主要涉及静电吸附、配位吸附和离子交换等。

改性海泡石、天然海泡石及海泡石复合材料都可以有效净化Ni污染水。李秀玲等<sup>[88]</sup>使用海泡石矿粉对Ni<sup>2+</sup>含量为 $10\text{ mg/L}$ 的溶液进行吸附,当加入 $2\text{ g}$ 海泡石矿粉后,Ni<sup>2+</sup>的去除率达到97.33%。此外,实验还发现草酸可以实现海泡石的重复利用,吸附3次后,海泡石矿粉对Ni<sup>2+</sup>的去除率仍可保持在94.44%。为了进一步提升海泡石对Ni<sup>2+</sup>的吸附能力,李琛等<sup>[89]</sup>使用磁改性海泡石来处理含有Ni<sup>2+</sup>的废水。研究结果显示,在处理Ni<sup>2+</sup>含量为 $50\text{ mg/L}$ 的废水时,加入 $0.5\text{ g}$ 磁改性海泡石可使Ni<sup>2+</sup>的最大吸附容量达到 $2.95\text{ mg/g}$ ;当Ni<sup>2+</sup>含量增至 $68.48\text{ mg/L}$ 时,加入 $1.5\text{ g}$ 磁改性海泡石可以将Ni<sup>2+</sup>的去除率提高至99.65%。Vahedi等<sup>[90]</sup>制备了腐殖酸固定化胺改性聚丙烯酰胺海泡石(Ha-Am-Paa-Sep)和植酸改性聚丙烯酰胺海泡石(Phy-Paa-Sep)复合材料,以吸附水溶液中的Cu<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>。研究结果显示,在pH 5、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,Ha-Am-Paa-

Sep 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{N}^{2+}$  的最大吸附容量分别为 244 mg/g、250 mg/g, Phy-Paa-Sep 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{N}^{2+}$  的最大吸附容量分别为 256.4 mg/g、277 mg/g。进一步的解吸实验显示, 去除率可达 95%。该修复机制主要包括离子交换和络合反应。

#### 4 总结与展望

天然海泡石具有独特的物质形态、超强的吸附性能、低廉的价格、丰富的国内储量以及易开采等优点。通过热处理改性、有机物改性和无机物改性等技术手段, 改变晶体结构、扩大内部孔道、增加比表面积, 可以进一步增强海泡石降低农产品重金属含量及净化水体重金属污染的能力。与天然海泡石相比, 改性海泡石的结构稳定性更好, 吸附性能更强。海泡石的应用不仅仅局限于自身改性, 其还可以与其他修复材料复合使用, 以更有效地吸附重金属, 从而显著降低重金属对农作物和水生生物的胁迫作用, 实现农产品和水产品的安全生产。

近年来, 海泡石在吸附固定重金属离子、修复重金属污染的土壤和水体等方面取得了许多研究进展, 随着研究工作的深入开展, 海泡石必将在修复重金属污染方面发挥更加重要的作用, 在农业和水生生态系统发挥更大的应用价值。

#### 参考文献(References):

[1] 袁林, 赖星, 杨刚, 等. 钝化材料对镉污染农田原位钝化修复效果研究[J]. 环境科学与技术(YUAN Lin, LAI Xing, YANG Gang, *et al.* *In-situ* remediation of cadmium-polluted agriculture land using passivating materials[J]. Environmental Science & Technology), 2019, 42(3): 90-97.

[2] 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(XIE Xia. Study on Remediation Effects and Mechanisms of Cadmium Pollution Using Modified Sepiolite[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences), 2020.

[3] 张巍. 海泡石及改性海泡石在水污染治理中的研究与应用进展[J]. 有色金属科学与工程(ZHANG Wei. Progress in research and application of sepiolite and denaturalized sepiolite in water pollution control[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering), 2018, 9(5): 72-83.

[4] OZCAN A, ÖNCÜ E M, OZCAN A S. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 129(1/2/3): 244-252.

[5] RYTWO G, TROPP D, SERBAN C. Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations[J]. Applied Clay Science, 2002, 20(6): 273-282.

[6] OZCAN A, OZCAN A S. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 125(1/2/3): 252-259.

[7] 梁凯. 海泡石的矿物学研究与其在环境治理中的应用[D].

长沙: 中南大学(LIANG Kai. The Mineralogy Research of the Sepiolite and Its Application in Environment Conservation[D]. Changsha: Central South University), 2008.

[8] 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  $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+}$  吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报(XU Yingming, LIANG Xuefeng, SUN Guohong, *et al.* Surface chemical characteristics of sepiolites and their adsorption mechanisms of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ [J]. Journal of Agro-Environment Science), 2009, 28(10): 2057-2063.

[9] 杨秀敏, 任广萌, 潘宇. 海泡石修复重金属 Pb、Zn、Cd 复合污染的土壤[J]. 黑龙江科技学院学报(YANG Xiumin, REN Guangmeng, PAN Yu. Study on remediation effect of sepiolite on Pb, Zn and Cd compound contaminated soil[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology), 2011, 21(4): 268-272.

[10] 鲁旖, 仇丹, 章凯丽. 海泡石吸附剂的应用研究进展[J]. 宁波工程学院学报(LU Yi, QIU Dan, ZHANG Kaili. Research progress on application of sepiolite absorbent[J]. Journal of Ningbo University of Technology), 2016, 28(1): 17-22.

[11] KARA M, YUZER H, SABAH E, *et al.* Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite[J]. Water Research, 2003, 37(1): 224-232.

[12] 徐超. 组配固化剂的研制及其对土壤重金属的固化效果[D]. 长沙: 中南林业科技大学(XU Chao. Research on Group Matching Curing Agents and Their Effects on Stabilization of Soil Heavy Metals[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology), 2012.

[13] 徐露露, 马友华, 马铁铮, 等. 钝化剂对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 农业资源与环境学报(XU Lulu, MA Youhua, MA Tiezheng, *et al.* Passivating agents on remediation of heavy metal pollution in soils[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment), 2013, 30(6): 25-29.

[14] 周于宁. 组合钝化剂对轻中度镉污染农田土壤的钝化效果及其稳定性研究[D]. 杭州: 浙江大学(ZHOU Yuning. Study on the Immobilization Effect and Stability of Mild and Moderate Cadmium Contaminated Farmland Soil by Combination of Passivators[D]. Hangzhou: Zhejiang University), 2020.

[15] 赵丹. 膨润土对镉污染土壤钝化修复效应研究[D]. 郑州: 河南农业大学(ZHAO Dan. The Effects of Bentonite on Immobilization Remediation of Soils Contaminated by Cadmium[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University), 2014.

[16] 翟学良. 海泡石的水热法超细化处理后结构、形态与活性研究[J]. 化学世界(ZHAI Xueliang. Study on the structure, morphology, and activity of sepiolite after hydrothermal superfine treatment[J]. Chemical World), 1998, 39(3): 126-129.

[17] TIAN G Y, WANG W B, KANG Y R, *et al.* Study on thermal activated sepiolite for enhancing decoloration of crude palm oil[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 117(3): 1211-1219.

[18] 潘婷, 戴文灿, 朱翼洋, 等. 精氨酸修饰磁性海泡石对  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附研究[J]. 应用化工(PAN Ting, DAI Wencan, ZHU Yiyang, *et al.* Adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  by arginine modified magnetic sepiolite[J]. Applied Chemical Industry), 2019, 48(8): 1887-1892, 1896.

[19] 李琛, 夏强, 曹阳, 等. 盐酸改性海泡石对含  $\text{Ni}^{2+}$  废水处理效果研究[J]. 电镀与精饰(LI Chen, XIA Qiang, CAO Yang, *et al.* Research on the removal effect of nickel-containing wastewater treatment by hydrochloride modified sepiolite[J]. Plating & Finishing), 2015, 37(3): 36-41, 46.

[20] 王慧芳, 李轶成, 杨雪, 等. 土壤重金属污染现状及修复技术研究[J]. 种子科技(WANG Huifang, LI Yuancheng, YANG Xue, *et al.* Research on the current situation and remediation technology of heavy metal pollution in soil[J]. Seed Science & Technology), 2021, 39(20): 81-82.

- [21] 闫晓强, 李汉杰, 周辉, 等. 农田土壤重金属污染的危害及修复技术[J]. 南方农业(YAN Xiaoqiang, LI Hanjie, ZHOU Hui, *et al.* Harm and remediation techniques of heavy metal pollution in farmland soil[J]. South China Agriculture), 2022, 16(2): 24–26.
- [22] 朱昊. 酸雨对农田镉污染土壤稳定化修复效果的影响[D]. 南京: 南京信息工程大学(ZHU Hao. The Effect of Acid Rain on the Stabilization of Cadmium in Contaminated Agricultural Soils[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology), 2018.
- [23] YIN X L, XU Y M, HUANG R, *et al.* Remediation mechanisms for Cd-contaminated soil using natural sepiolite at the field scale[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2017, 19(12): 1563–1570.
- [24] 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(ZHANG Qiang, LI Zhiyuan. The improvement effects of meerschaum on Cd polluted soils[J]. Journal of Hunan Agricultural University), 1996, 22(4): 346–350.
- [25] ZHOU S J, LIU Z Y, SUN G, *et al.* Simultaneous reduction in cadmium and arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) by iron/iron-manganese modified sepiolite[J]. The Science of the Total Environment, 2022, 810: 152189.
- [26] 梁学峰, 韩君, 徐应明, 等. 海泡石及其复配原位修复镉污染稻田[J]. 环境工程学报(LIANG Xuefeng, HAN Jun, XU Yingming, *et al.* In-situ remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and combined amendments[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering), 2015, 9(9): 4571–4577.
- [27] 胡月红. 国内外汞污染分布状况研究综述[J]. 环境保护科学(HU Yuehong. Review of mercury pollution distribution status research at home and abroad[J]. Environmental Protection Science), 2008, 34(1): 38–41.
- [28] 达景杨. 大葱对土壤 pH 和 Pb、Hg 水平胁迫的响应及海泡石缓解效应研究[D]. 泰安: 山东农业大学(DA Jingyang. Response of Green Onion to Soil pH, Lead and Mercury Levels and the Effect of Sepiolite Alleviation[D]. Taian: Shandong Agricultural University), 2019.
- [29] 尹德良, 何天容, 陈筠, 等. 不同改良剂对汞矿区水稻汞污染的钝化效果初探[J]. 广东农业科学(YIN Deliang, HE Tianrong, CHEN Jun, *et al.* Preliminary study on passivation effects of mercury in rice by different amendments in mercury-mining areas[J]. Guangdong Agricultural Sciences), 2015, 42(8): 124–129.
- [30] 张玉枝. 巯基改性粘土矿物制备及固汞性能研究[D]. 北京: 北京化工大学(ZHANG Yuzhi. Preparation and Study in Mercury Fixation Performance of Thiol Modified Clay Minerals[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology), 2016.
- [31] 肖唐付, 洪冰, 杨中华, 等. 砷的水地球化学及其环境效应[J]. 地质科技情报(XIAO Tangfu, HONG Bing, YANG Zhonghua, *et al.* Hydrogeochemistry of arsenic and its environmental effects[J]. Geological Science and Technology Information), 2001, 20(1): 71–76.
- [32] DUAN Q N, LEE J C, LIU Y S, *et al.* Distribution of heavy metal pollution in surface soil samples in China: a graphical review[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2016, 97(3): 303–309.
- [33] 熊静, 郭丽莉, 李书鹏, 等. 镉污染土壤钝化剂配方优化及效果研究[J]. 农业环境科学学报(XIONG Jing, GUO Lili, LI Shupeng, *et al.* Optimizing the formulation and stabilization effects of an amendment for cadmium and arsenic contaminated soil[J]. Journal of Agro-Environment Science), 2019, 38(8): 1909–1918.
- [34] ZHENG S, XU C, LUO Z C, *et al.* Co-utilization of sepiolite and ferromanganese ore reduces rice Cd and As concentrations via soil immobilization and root Fe–Mn plaque resistance[J]. Science of the Total Environment, 2024, 908: 168269.
- [35] 周嗣江. 含铁材料钝化稻田土壤镉和砷的效果研究[D]. 武汉: 华中农业大学(ZHOU Sijiang. Immobilization of Cadmium and Arsenic in Paddy Soil by Iron-containing Materials[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University), 2020.
- [36] 方至萍, 廖敏, 张楠, 等. 施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响[J]. 环境科学(FANG Zhiping, LIAO Min, ZHANG Nan, *et al.* Effect of sepiolite application on the migration and redistribution of Pb and Cd in soil rice system in soil with Pb and Cd combined contamination[J]. Environmental Science), 2017, 38(7): 3028–3035.
- [37] 孙约兵, 王朋超, 徐应明, 等. 海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究[J]. 环境科学(SUN Yuebing, WANG Pengchao, XU Yingming, *et al.* Immobilization remediation of Cd and Pb contaminated soil: remediation potential and soil environmental quality[J]. Environmental Science), 2014, 35(12): 4720–4726.
- [38] 李琳佳. 改性海泡石对铅污染土壤的钝化研究[D]. 成都: 四川农业大学(LI Linjia. Modified Sepiolite on Pb-contaminated Soil Passivation Repair Effect Research[D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University), 2019.
- [39] HAMID Y, TANG L, HUSSAIN B, *et al.* Adsorption of Cd and Pb in contaminated gleysol by composite treatment of sepiolite, organic manure and lime in field and batch experiments[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 196: 110539.
- [40] ALVAREZ-AYUSO E, GARCÍA-SÁNCHEZ A. Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc[J]. Science of the Total Environment, 2003, 305(1/2/3): 1–12.
- [41] 李丽君, 刘平, 白光洁, 等. 海泡石改良土壤效果研究[J]. 水土保持学报(LI Lijun, LIU Ping, BAI Guangjie, *et al.* Research on the amelioration effect of meerschaum in soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation), 2012, 26(2): 275–278, 283.
- [42] 吴玉俊, 周航, 杨文弢, 等. 组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较[J]. 环境科学(WU Yujun, ZHOU Hang, YANG Wentao, *et al.* Comparison of the persistence of a combined amendment stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in polluted paddy soil[J]. Environmental Science), 2016, 37(7): 2791–2798.
- [43] 周振, 黄丽, 黄国棣, 等. 生物炭和海泡石复配对镉和锌复合污染土壤的钝化修复[J]. 华中农业大学学报(ZHOU Zhen, HUANG Li, HUANG Guodi, *et al.* Deactivation and remediation of cadmium and zinc contaminated soil by combination of biochar and sepiolite[J]. Journal of Huazhong Agricultural University), 2023, 42(2): 158–166.
- [44] 杨晗. 粘土矿物负载纳米零价铁对重金属铬的修复及其迁移的机理研究[D]. 苏州: 苏州科技大学(YANG Han. Using Clay to Modify NZVI Apply for Chromium Remediation and Its Co-transport Mechanism[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology), 2021.
- [45] 林禹翔, 马银花. 冷水江锡矿山重金属污染及其修复研究综述[J]. 安徽农学通报(LIN Yuxiang, MA Yinhu. The summary of heavy metal pollution and remediation in Xikuangshan of Lengshuijiang City[J]. Anhui Agricultural Science Bulletin), 2020, 26(21): 137–140.
- [46] 杨雅茹, 钟瑶, 李帅东, 等. 水产品中重金属对人体的危害研究进展[J]. 农业技术与装备(YANG Yaru, ZHONG Yao, LI Shuaidong, *et al.* Research progress on the harm of heavy metals to human body in aquatic products[J]. Agricultural Technology & Equipment), 2020(10): 55–56.

- [47] 曹翠萍, 王雪莉. 重金属-镍对人体健康的危害及预防[J]. 中国现代药物应用(CAO Cuiping, WANG Xueli. The harm and prevention of heavy metal nickel on human health[J]. Chinese Journal of Modern Drug Application), 2013, 7(9): 78-79.
- [48] 赵梦婕, 魏祥东, 吴锦标, 等. 铁锰改性海泡石的表征及其对镉污染土壤的修复效果[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版)(ZHAO Mengjie, WEI Xiangdong, WU Jinbiao, *et al.* Characterization of FeSO<sub>4</sub> and KMnO<sub>4</sub> modified sepiolite and its remediation effect on antimony contaminated soil[J]. Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences)), 2023, 49(1): 86-93.
- [49] WYSZKOWSKI M, WYSZKOWSKA J, KORDALA N, *et al.* Molecular sieve, halloysite, sepiolite and expanded clay as a tool in reducing the content of trace elements in *Helianthus annuus* L. on copper-contaminated soil[J]. Materials, 2023, 16(5): 1827.
- [50] 张永祥. 龙江河镉污染分布及迁移研究[D]. 南宁: 广西大学(ZHANG Yongxiang. Study on the Distribution and Migration Characteristics of Cadmium in Longjiang River[D]. Nanning: Guangxi University), 2018.
- [51] 杨胜科, 费晓华. 海泡石处理含镉废水技术研究[J]. 化工矿物与加工(YANG Shengke, FEI Xiaohua. Study on effect factors of treating cadmium with meerschaum[J]. Industrial Minerals & Processing), 2004, 33(9): 16-17, 20.
- [52] 王荐, 李仁英, 何跃, 等. 凹凸棒石和海泡石对镉离子的吸附效果[J]. 生态与农村环境学报(WANG Jian, LI Renying, HE Yue, *et al.* Effects of attapulgite and sepiolite adsorbing cadmium in aqueous solution[J]. Journal of Ecology and Rural Environment), 2016, 32(6): 986-991.
- [53] 盛皎, 曾桂华, 闫淑梅, 等. 植酸海泡石复合重金属吸附剂对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附研究[J]. 安徽农业科学(SHENG Jiao, ZENG Guihua, YAN Shumei, *et al.* Research on Cd<sup>2+</sup> adsorption by an adsorbent compounded of phytic acid and sepiolite[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences), 2013, 41(24): 10087-10088.
- [54] ZHANG G, LIU L B, SHIKO E, *et al.* Low-price MnO<sub>2</sub> loaded sepiolite for Cd<sup>2+</sup> capture[J]. Adsorption, 2019, 25(6): 1271-1283.
- [55] 张璇, 钱建平, 汪梦溪. 我国陆地水环境汞污染现状及研究进展[J]. 资源节约与环保(ZHANG Xuan, QIAN Jianping, WANG Mengxi. Current status and research progress of mercury pollution in land water environment in China[J]. Resources Economization & Environmental Protection), 2021(10): 93-96.
- [56] 聂利华, 刘德忠, 姚守拙. 海泡石用于含铅、镉、汞废水的处理[J]. 化学世界(NIE Lihua, LIU Dezhong, YAO Shouzhuo. Treatment of wastewater containing lead, cadmium, and mercury using sepiolite[J]. Chemical World), 1990(8): 344-346.
- [57] 谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 等. 巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II)[J]. 环境科学(XIE Jingru, CHEN Benshou, ZHANG Jinzhong, *et al.* Adsorption of Hg(II) in water by sulfhydryl-modified sepiolite[J]. Environmental Science), 2016, 37(6): 2187-2194.
- [58] 史佳伟, 刘菁, 严梅君. 壳聚糖-g-聚丙烯酸/海泡石复合材料对 Hg(II) 的吸附[J]. 广州化工(SHI Jiawei, LIU Jing, YAN Meijun. Adsorption performance of Hg(II) onto chitosan-g-poly(acrylic acid)/sepiolite composites[J]. Guangzhou Chemical Industry), 2011, 39(5): 65-68.
- [59] 吴万富, 徐艳, 史德强, 等. 我国河流湖泊砷污染现状及除砷技术研究进展[J]. 环境科学与技术(WU Wanfu, XU Yan, SHI Deqiang, *et al.* The arsenic pollution status of the rivers and lakes in China and the research progress on arsenic removal techniques[J]. Environmental Science & Technology), 2015, 38(S1): 190-197.
- [60] 余少波. 改性海泡石对水体砷的去除性能及其机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学(YU Shaobo. Research on the Characteristic and Mechanism of Arsenic (III/V) Removal in Water by Modified Sepiolite[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology), 2021.
- [61] 闫晓伟, 尹洪斌, 唐婉莹. 热处理富钙海泡石对水体中砷的吸附特征[J]. 生态与农村环境学报(YAN Xiaowei, YIN Hongbin, TANG Wanying. Arsenic adsorption behaviors of heated calcium-rich sepiolite in water[J]. Journal of Ecology and Rural Environment), 2017, 33(9): 822-829.
- [62] 杨胜科, 王文科, 李翔. 改性海泡石处理含砷饮用水研究[J]. 化工矿物与加工(YANG Shengke, WANG Wenke, LI Xiang. Treatment of water arsenic bearing by modified meerschaum[J]. Industrial Minerals & Processing), 2000, 29(10): 13-16.
- [63] DU Y C, ZHEN S, WANG J S, *et al.* FeOOH-MnO<sub>2</sub>/sepiolite and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>/diatomite: highly efficient adsorbents for the removal of As(V)[J]. Applied Clay Science, 2022, 222: 106491.
- [64] 肖承坤. 我国铅污染现状分析[J]. 环境与可持续发展(XIAO Chengkun. Analysis of present situation about lead pollution in China[J]. Environment and Sustainable Development), 2017, 42(5): 91-92.
- [65] 刘芳莹. 海泡石对酸性矿山废水中铅和镉吸附去除研究[D]. 郑州: 郑州大学(LIU Fangying. Study on Removal of Lead and Cadmium in Acid Mine Wastewater by Sepiolite[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University), 2012.
- [66] 凤迎春. 海泡石对铅和镉的吸附研究[D]. 衡阳: 南华大学(FENG Yingchun. Study on the Adsorption of Sepiolite for Lead and Cadmium[D]. Hengyang: University of South China), 2007.
- [67] GU Y M, FENG H X, WANG B, *et al.* Adsorption of Pb<sup>2+</sup> by inorganic liquid-treated sepiolite: adsorption process optimization and mechanism analysis via response surface methodology[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2024, 363: 112821.
- [68] 方亮. 微波改性海泡石处理含铅废水的研究[D]. 南昌: 南昌大学(FANG Liang. Study on Treatment of Wastewater Containing Lead with Modified Sepiolite by Microwave[D]. Nanchang: Nanchang University), 2014.
- [69] 许江. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/海泡石磁性材料吸附废水中铅锌离子的试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学(XU Jiang. Experimental Study on CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Sepiolite Magnetic Material Adsorption of Lead and Zinc Ions from Wastewater[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology), 2022.
- [70] 李万军. 水体 Zn<sup>2+</sup> 暴露对长江两种常见鱼类生态毒理学影响[D]. 重庆: 西南大学(LI Wanjun. Ecophysiological Effects of the Waterborne Zinc (Zn<sup>2+</sup>) on Two Common Fishes in the Yangtze River[D]. Chongqing: Southwest University), 2017.
- [71] BAHABADI F N, FARPOOR M H, MEHRIZI M H. Removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solutions using natural and Fe modified sepiolite, zeolite and palygorskite clay minerals[J]. Water Science & Technology, 2017, 75(2): 340-349.
- [72] 申宏丹. 改性海泡石去除废水中重金属离子(Zn<sup>2+</sup>)的特性研究[J]. 化工科技市场(SHEN Hongdan. Study on removal of heavy metal ions (Zn<sup>2+</sup>) from wastewater by modified sepiolite[J]. Chemical Technology Market), 2010, 33(10): 17-20.
- [73] 郑淑琴, 任劭, 张建策, 等. 改性海泡石的特性及其对重金属离子的吸附研究[J]. 中国非金属矿工业导刊(ZHENG Shuqin, REN Shao, ZHANG Jiance, *et al.* Study on the properties of modified sepiolite and its adsorption of heavy metal ion[J]. China Non-Metallic Minerals Industry), 2013(2): 27-31.
- [74] 刘雪, 刘兴国, 刘云飞, 等. 海泡石负载型纳米零价铁对水中 Cu(II)、Zn(II) 的去除研究[J]. 环境科学学报(LIU Xue, LIU Xingguo, LIU Yunfei, *et al.* The removal of Cu(II) and Zn(II) from water using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. Acta Scientiae Circumstantiae), 2019, 39(2): 379-389.
- [75] MORADI M, HOSSEINI SABZEVARI M, MARAHEL F, *et al.* Response surface methodology for the high efficiency removal of lead and zinc from effluents using natural sepiolite particles on the corn silk[J/OL]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2022 (2022-01-21) [2022-10-15]. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2030322>.

- [76] 黄小明. 磁性纳米  $\text{TiO}_2$  复合材料的合成及其在水体污染修复中的应用[D]. 长沙: 湖南大学(HUANG Xiaoming. Synthesis of Magnetic  $\text{TiO}_2$  Nanocomposites and Its Application in Remediation of Water Pollution[D]. Changsha: Hunan University), 2016.
- [77] KOCAOBA S. Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite[J]. Desalination, 2009, 244(1/2/3): 24–30.
- [78] 郭添伟, 夏光华, 占俐琳, 等. 改性海泡石处理含铬工业废水的试验研究[J]. 陶瓷学报(GUO Tianwei, XIA Guanghua, ZHAN Lilin, *et al.* Study on removing heavy metal Cr(VI) of industry wastewater in modified sepiolite[J]. Journal of Ceramics), 2003, 24(4): 215–218.
- [79] MARJANOVIĆ V, LAZAREVIĆ S, JANKOVIĆ-ČASTVAN I, *et al.* Chromium(VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(1): 198–206.
- [80] 于生慧, 姜铭峰, 王倩琳, 等. 基于海泡石制备的含镁纳米复合材料对 Cr(III)去除的研究[J]. 陕西科技大学学报(YU Shenghui, JIANG Mingfeng, WANG Qianlin, *et al.* Study on removal of Cr(III) by magnesium-containing composites derived from sepiolite[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology), 2019, 37(2): 24–30, 51.
- [81] 魏东宁. 纳米零价铁污泥基生物炭的制备及其对水体中 Sb(III)的吸附行为研究[D]. 长沙: 湖南农业大学(WEI Dongning. Preparation of Nano-Zero-Valent Iron Sludge-Based Biochar and Its Adsorption Behavior for Sb(III) in Water[D]. Changsha: Hunan Agricultural University), 2018.
- [82] 肖俊杰. 改性海泡石对水体中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 的吸附特性及机理研究[D]. 湘潭: 湘潭大学(XIAO Junjie. The Adsorption Characteristics and Mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  on Modified Sepiolite[D]. Xiangtan: Xiangtan University), 2018.
- [83] 肖洪涛. 氨基改性海泡石的制备及其对  $\text{Ni}^{2+}$ 的吸附性能研究[D]. 广州: 广东工业大学(XIAO Hongtao. Preparation of Amino Modified Sepiolite and Its Adsorption Properties for  $\text{Ni}^{2+}$ [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology), 2018.
- [84] 李双双. 铁改性海泡石(IMS)吸附除锑研究[D]. 湘潭: 湘潭大学(LI Shuangshuang. The Adsorption Study of Antimony on Iron Modified Sepiolite[D]. Xiangtan: Xiangtan University), 2009.
- [85] 何振东. 铁修饰的酸碱改性海泡石对水中 Sb(III)吸附性能及机理研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学(HE Zhendong. Study on the Adsorption Performance and Mechanism of Iron-modified Acid-Base Modified Sepiolite for Sb(III) in Water[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology), 2021.
- [86] SALEH T A, TUZEN M, SARI A. Effective antimony removal from wastewaters using polymer modified sepiolite: isotherm kinetic and thermodynamic analysis[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2022, 184: 215–223.
- [87] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 海泡石黏土矿物对  $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附动力学研究[J]. 环境化学(LIN Dasong, XU Yingming, SUN Guohong, *et al.* Kinetic of the adsorption of copper from aqueous solution by natural sepiolite[J]. Environmental Chemistry), 2009, 28(1): 58–61.
- [88] 李秀玲, 谭玉婷, 柳亚清, 等. 海泡石矿粉对水中镍的吸附及再生性能研究[J]. 工业水处理(LI Xiuling, TAN Yuting, LIU Yaqing, *et al.* Adsorption and regeneration properties of sepiolite ore powder for nickel in water[J]. Industrial Water Treatment), 2020, 40(12): 79–82.
- [89] 李琛, 夏强, 曹阳, 等. 用磁改性海泡石处理含镍废水[J]. 电镀与涂饰(LI Chen, XIA Qiang, CAO Yang, *et al.* Treatment of nickel-containing wastewater with magnetic modified sepiolite[J]. Electroplating & Finishing), 2015, 34(1): 47–52.
- [90] VAHEDI A, RAHMANI M, RAHMANI Z, *et al.* Application of polymer-sepiolite composites for adsorption of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solution: equilibrium and kinetic studies[J]. e-Polymer, 2018, 18(3): 217–228.

## (上接第 82 页)

- [28] ARNOLD H, DEACON A E, HULME M F, *et al.* Contrasting trends in biodiversity of birds and trees during succession following cacao agroforest abandonment[J]. Journal of Applied Ecology, 2021, 58(6): 1248–1260.
- [29] SAYER C A, BULLOCK J M, MARTIN P A. Dynamics of avian species and functional diversity in secondary tropical forests[J]. Biological Conservation, 2017, 211(Part A): 1–9.
- [30] SQUALI W, MANSOURI I, DOUINI I, *et al.* Diversity of avian species in peri-urban landscapes surrounding Fez in Morocco: species richness, breeding populations, and evaluation of menacing factors[J]. Diversity, 2022, 14(11): 945.
- [31] LETHLEAN H, VAN DONGEN W F D, KOSTOGLU K, *et al.* Joggers cause greater avian disturbance than walkers[J]. Landscape and Urban Planning, 2017, 159: 42–47.
- [32] 刘阳, 华方圆, 罗昊, 等. 基于长时间序列的中国动物物候变化趋势——以鸟类为例[C]//中国动物学会鸟类学分会. 第十二届全国鸟类学术研讨会暨第十届海峡两岸鸟类学术研讨会论文集. [出版地不详]: [出版者不详] (LIU Yang, HUA Fangyuan, LUO Hao, *et al.* Phenology and climate changes on Chinese birds based on long-term observation[C]//China Ornithological Society. Abstracts of the 12th National Symposium on Ornithology and the 10th Cross-Strait Symposium on Ornithology. [S.l.]: [s.n.], 2013: 24.
- [33] 张志强. 红嘴相思鸟(*Leiothrix lutea*)繁殖期的栖息地选择与繁殖成功率研究[D]. 北京: 北京师范大学(ZHANG Zhiqiang. Habitat Selection and Breeding Success of Red-Billed Acacia (*Leiothrix lutea*) During Breeding Season[D]. Beijing: Beijing Normal University), 2015.
- [34] ZHANG Z Q, HOU D H, XUN Y, *et al.* Nest-site microhabitat association of red-billed leiothrix in subtropical fragmented forest in central China: evidence for a reverse edge effect on nest predation risk?[J]. Journal of Natural History, 2016, 50(23/24): 1483–1501.
- [35] 张尚明玉, 何兴成, 王燕, 等. 都江堰地区繁殖期鸟类多样性[J]. 生物多样性(ZHANG Shangmingyu, HE Xingcheng, WANG Yan, *et al.* Diversity of birds in breeding season of Dujiangyan[J]. Biodiversity Science), 2022, 30(3): 87–95.
- [36] 周彤. 山地次生阔叶林鸟类群落的确定和结构过程[D]. 长春: 东北师范大学(ZHOU Tong. Structure Processes and Determinants of Bird Community in the Secondary Broadleaf Forest[D]. Changchun: Northeast Normal University), 2011.