

天然多孔矿物材料在土壤改良和土壤环境修复中的应用及研究进展

张旭^{1*}, 章国权², 杨炳飞¹

(1. 河北地质大学宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031;

2. 中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司, 安徽 马鞍山 243000)

摘要:天然多孔矿物在孔隙结构、吸附特性、离子交换特性、催化特性、微溶效应等多方面呈现明显特殊性和优异性,能够有效地改善土壤微环境和修复污染的土壤。文中对天然多孔矿物及其改性材料在土壤改良和土壤环境修复中的应用及研究进展进行了综合阐述,其中包括天然多孔矿物材料的环境属性、结构化学特性、在土壤改良中应用、在重金属污染土壤修复中应用、在有机物污染土壤修复中应用和在病毒污染土壤修复中应用等多个方面的内容,为天然多孔矿物在土壤环境科学研究中使用提供必要的技术依据。天然多孔矿物的资源特性和环境属性非常适合于我国土壤环境的改良和修复的应用条件,具有重要的研究和经济意义。

关键词:多孔矿物;矿物材料;土壤修复;土壤改良

天然矿物是地质环境自然演化作用的产物,与大气圈、生物圈、水圈与土壤圈之间存在交互作用,能够实现自然环境的自身调节和净化^[1-2]。天然多孔矿物是地球生态环境的重要组成部分,其物理、化学和生物性质与生态环境具有良好的协调性,能够广泛应用于土壤改良和土壤环境修复的过程。天然多孔矿物在孔隙结构、吸附特性、离子交换特性、催化特性、微溶效应等多方面呈现明显特殊性和优异性,使其能够有效地改善土壤微环境和修复污染的土壤,其研究已成为近年来土壤环境科学研究的热点^[3-5]。

天然多孔矿物材料在土壤改良和土壤环境修复领域的应用已经受到国内外研究者的广泛重视,但是如何利用天然多孔矿物材料改善土壤微环境和强化土壤环境有效自净化至今没有得到很好的机理分析和充分研究^[6]。本文将对天然多孔矿物材料的结构特性、环境属性、物理化学特性等进行详细的描述,并对其在土壤改良和土壤环境修复中的应用和研

究进展进行了系统的总结,以期对天然多孔矿物在土壤环境科学研究中使用提供必要的技术依据。

1 天然多孔矿物材料及其分类

具有多孔结构的矿物或岩石可以作为吸附、催化、离子交换的基础工业材料,在环境修复领域的应用前景正在成为研究热点。矿物中孔隙结构和形态多种多样,能够与土壤环境中水、气、微生物和溶液有害或植物营养物质在表面发生作用,进而影响周边的土壤环境。按照矿物内部的孔隙结构可以将天然多孔矿物分为两类:一类是矿物表面的微孔,包含矿物表面的台阶、裂缝及1 μm至数微米大小的微孔;另一类是矿物晶体结构中孔道,其按照晶体堆积理论出现延伸的规则孔隙结构^[4,7]。按照矿物的孔隙形态将天然多孔矿物分为3类:沸石、硅藻土和部分膨胀矿物是三维孔隙通道;高岭石、蒙脱石、蛭石、伊利石等岩石或矿物是二维层状孔隙结构;海泡石、凹凸棒石、坡缕石等是一维纤维状孔隙结构^[8]。另外,部分层状矿物随着层间的剥离或结构变化,存在层状或柱形卷曲的微观结构转变使得矿物的孔隙和形态变化较大,并对天然多孔矿物的吸附、离子交换、载体等功能存在明显影响。

2 天然多孔矿物材料的环境属性和结构化学特性

天然多孔矿物材料的环境属性主要通过多孔矿

收稿日期: 2019-06-17; 录用日期: 2019-09-07

基金项目: 河北地质大学校内项目(BQ2017019); 河北省水利科研与推广计划项目(2018-72); 中国地质调查局地质调查项目(2015021301002)。

作者简介: 张旭(1982-), 男, 河北衡水人, 讲师, 博士, 从事矿物加工工程、环境工程及矿物岩石材料的科研与教学工作。同时为通讯作者。E-mail: zhxu1021@126.com。

物与地球环境之间交互作用、多孔矿物的自然演变、多孔矿物对环境的净化、多孔矿物参与的生物作用等几个方面进行研究^[9-11]。天然多孔矿物多数为具特殊晶体结构和优异物理化学性能的孔隙硅酸盐矿物。天然多孔矿物材料的表面吸附作用、结构间离子交换作用、矿物的微溶解作用和一定的化学作用均能够在改良土壤和土壤修复中发挥有效作用。

2.1 天然多孔矿物的环境属性

矿物及由矿物组成的岩石层在不同空间和时间尺度上反应了周围自然环境的变化并对周围环境存在一定影响。天然多孔矿物的环境属性主要包括多孔矿物分解对周围环境质量的影响、多孔矿物对环境中成分负载能力的影响、多孔矿物治理和修复环境的能力和与生物联合作用对周围环境影响等^[1]。以硅酸盐矿物为主要成分的天然多孔矿物可以与周边环境因素发生作用,进而矿物部分活动成分释放进入周围环境,释放出的钙、镁、钠、钾、硅及微量元素等均对周围的土壤和水体环境质量有一定影响。硅酸盐矿物可以在一定pH值、离子强度、温度、有机酸和微生物的作用下加速溶解,如胶质芽孢杆菌、土壤芽孢杆菌、巨大芽孢杆菌等硅酸盐细菌均具有溶解硅酸盐矿物的能力^[12-13]。天然多孔矿物材料的孔隙结构和表面化学特性影响其对环境中无机物和有机物的负载能力、赋存状态、变化过程、迁移能力与环境危害程度等,如土壤中矿物的净化能力与污染物在土壤矿物孔隙中或表面上的吸附与解吸、固定与释放存在着密切关系。天然多孔矿物的孔道效应、离子交换效应、催化效应和结构效应对自然环境中污染物的脱除和环境生态修复具有明显作用^[14-15]。土壤的污染和土壤的退化已经成为了制约人类社会发展的的重要因素,正受到国内外的广泛关注。天然多孔矿物材料的环境属性及对土壤改良和土壤环境修复是土壤环境可持续发展的重要方法之一^[16-17]。地球上的矿物与微生物之间的相互作用是自然环境中广泛存在的一种生物化学作用。天然多孔矿物与微生物可以复合防治重金属污染,微生物在生长代谢过程中,会释放各种有机酸、细胞色素、生物酶及部分无机化学物,其代谢成分能够与重金属形成配位化合物或对天然多孔矿物结构进行改性修饰,进而促使污染物在天然多孔矿物及其改性材料中的富集和净化,组成的微生物-矿物-污染物环境微小生态系统对土壤环境具有较明显的影响。天然多

孔矿物及改性材料的物理化学特性和生物化学特性使得天然多孔矿物材料具有特殊和优异的环境属性,其在土壤改良和土壤环境修复中的应用具有较大的潜力,是对地球与环境学科研究的进一步发展^[7, 18-21]。

2.2 天然多孔矿物的结构化学特性

除硅藻土和石墨等少数成分简单矿物外,天然多孔矿物主要为硅酸盐矿物和铝硅酸盐矿物,其物理化学特性和生物化学特性与矿物的化学成分和晶体结构存在密切关系^[22-24]。另外,由于硅酸盐矿物形成条件和晶体结构的差异,部分金属或稀土元素以类质同相或金属化合物成分进入矿物的晶体结构中使得部分多孔矿物存在天然的催化性能和生物环境协调的性能。天然多孔矿物的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 OH^- 和少量其他金属化学成分,其结构化学特性直接影响矿物表面化学特性,并对天然多孔矿物在土壤改良和土壤环境修复中的应用具有较大的影响。由硅酸盐多孔矿物结构化学引起的矿物表面特性包括:表面羟基性、(由羟基性引起的)表面荷电性、表面盐基性和表面酸性等表面功能^[25-26]。由于硅酸盐多孔矿物的结构化学特性和固体表面成键邻位原子的缺失造成的矿物表面的高能状态,使得矿物表面结构进行重组、吸附外来分子或离子以降低其表面能。如高岭石表面不仅存在硅醇表面羟基 $\text{Si}-\text{OH}$,还存在铝醇羟基 $\text{Al}-\text{OH}$ 以及结构边缘的酸位,在一定条件下,使得表面具有一定的极性和荷电性,进而与无机物或有机物发生分子和化学作用而影响土壤周围的环境,天然多孔矿物表面电位变化见图1。

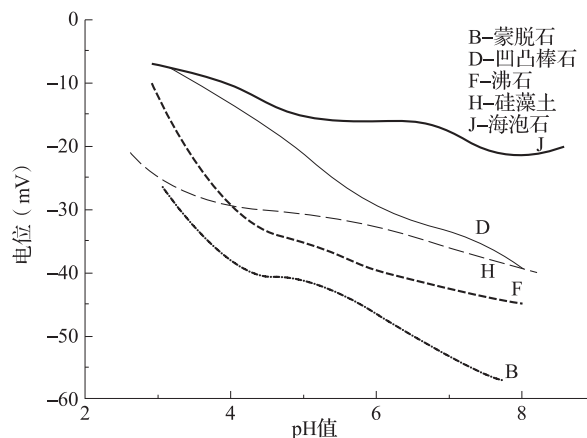


图1 部分天然多孔矿物表面电位变化^[27-28]

3 天然多孔矿物材料在土壤改良方面的应用及研究进展

天然多孔矿物具有独特的结构化学特性,在土壤中适当应用可以对土壤结构和性能、土壤的渗透性、土壤的酸碱度、土壤保水能力、土壤肥力等多个方面提高和改良。目前,国内外使用天然多孔矿物作为添加剂或辅助材料对土壤进行改良的研究普遍受到研究者的重视。如何利用和开发天然多孔矿物及其改性材料在土壤改良方面的应用,对农业的科学研究和发展具有重要作用。

3.1 天然多孔矿物在土壤改良中的应用机理

天然多孔矿物根据其结构和化学特性的差异,对土壤的团聚具有不同的影响,通过其对土壤团聚的影响,可以在调节土壤含水量、提高土壤耐旱能力、增强土壤中气体扩散、促进土壤呼吸作用等多个方面具有积极作用。一般认为天然多孔矿物对土壤的概论作用主要表现在3个方面:1)矿物微

溶解释放矿物中营养元素,如部分沸石结构中含有钾、钠、钙、镁等有益元素,其微溶解可以有效和长效地释放有益元素,对土壤有一定的调节作用。2)利用多孔矿物的孔隙结构、离子交换性能和表面荷电能力等特性,可以有效提高土壤中盐基阳离子的交换量、土壤颗粒团聚量和土壤中养分元素的保存量,进而实现土壤的改良。3)天然多孔矿物根据其结构和化学特性的差异,对土壤的团聚具有不同的影响,通过其对土壤团聚的影响,可以在调节土壤含水量、提高土壤耐旱能力、增强土壤中气体扩散、促进土壤呼吸作用等多个方面具有积极作用。另外,部分微生物能够生存在多孔矿物孔隙结构中或吸附于矿物表面,结合矿物表面催化氧化特性或配位化合物催化特性能够影响土壤中有机质的分解过程,进而影响土壤养分的保持,为植物提供必需的氮、磷、钾、硫等养分元素。天然多孔矿物材料对土壤改良的影响方式见图2。

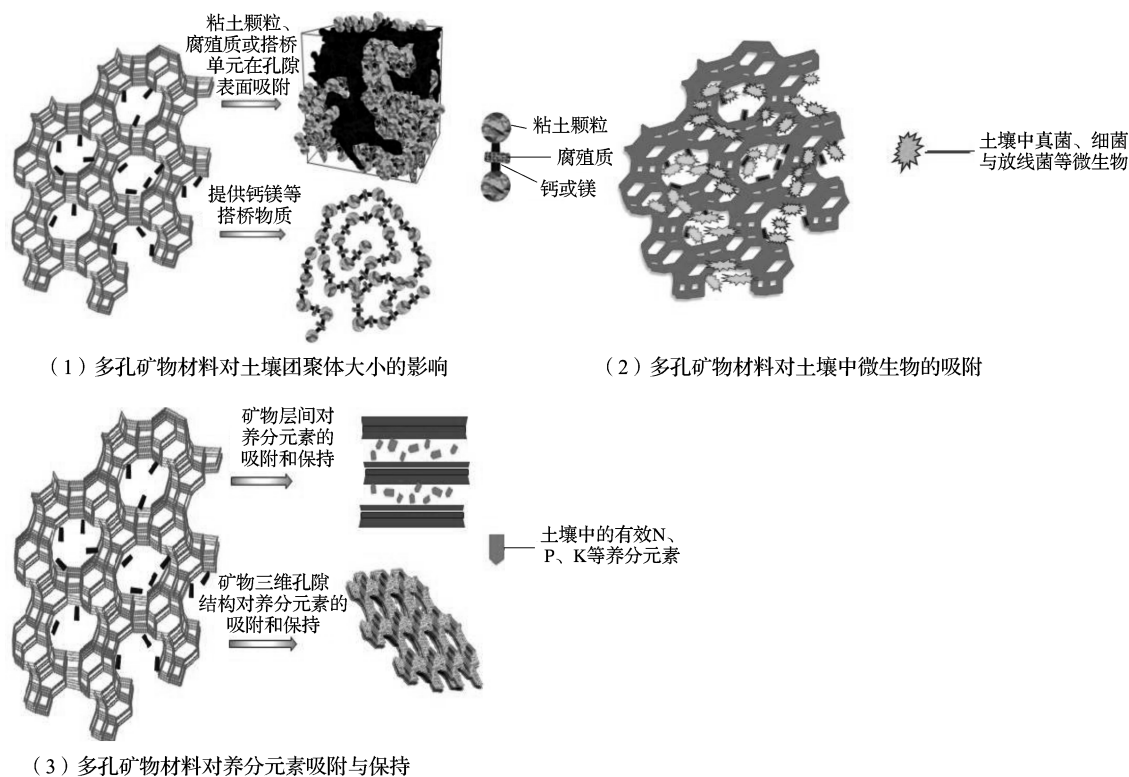


图2 天然多孔矿物材料对土壤改良的影响方式^[29-34]

3.2 天然多孔矿物在土壤改良中的广泛应用

天然多孔矿物由于其特殊的孔隙结构和吸附特性可以作为土壤改良物料或肥料添加剂,对土壤结构、土壤渗透性、植物养分保持和肥料长效性等多

个方面进行提高和改善,进而实现农作物增产增收的效果^[35-36]。国内外学者曾针对沸石和膨润土天然多孔矿物及其改性矿物材料作为砂质土壤改良剂进行了研究,研究表明,沸石和膨润土可以直接或

与其他有机辅料复合在土壤中添加均能有效促进水稳定性团聚体中大团聚体的形成,增加土壤中水稳性团聚体数量,降低土壤容重,有利于促进低肥力土壤的改良^[37-39]。另外,部分天然多孔矿物对土壤中的氮、钾肥(硝酸钾、硫酸钾、磷酸二氢钾)中的钾和磷肥中磷均具有吸附控释性能,进而改善土壤中养分元素的含量与释放环境,提高肥料利用率。酸化土壤不利于农作物的生长,而酸化土壤往往存在土壤质地粘重和通透性差的特点,利用多孔矿物的孔隙结构和碱性化合物的调节特性,可以有效地调节土壤中的代换性酸和水解性酸浓度,促进土壤的呼吸作用,实现土壤性质改良的效果^[35, 40]。沸石、蒙脱石等天然多孔矿物可以适当促进土壤中微生物呼吸作用,提高土壤抗病性微生物活性和增加土壤中养分释放细菌的数量等多个方面特性,进而对土壤的改良和植物生长的抑制疾病能力进行一定的影响。

4 天然多孔矿物材料在土壤污染修复中的应用及研究进展

天然多孔矿物及其改性材料的孔隙结构和优异的物化特性对土壤的生态环境具有良好的协调、污染防治和环境修复的功能,其对土壤中环境污染的净化修复作用与其颗粒的表面吸附能力、离子交换性、催化活性、矿物生物活性等性质存在密切联系^[10, 41-42]。天然矿物所具有的自然净化能力是大自然赋予人类与地球相互依存持续发展的一种天然本能。随着人们对环境协调绿色发展理念的广泛认可,充分发挥天然多孔矿物在土壤修复中的修复和净化功能受到国内外研究工作者的广泛重视。

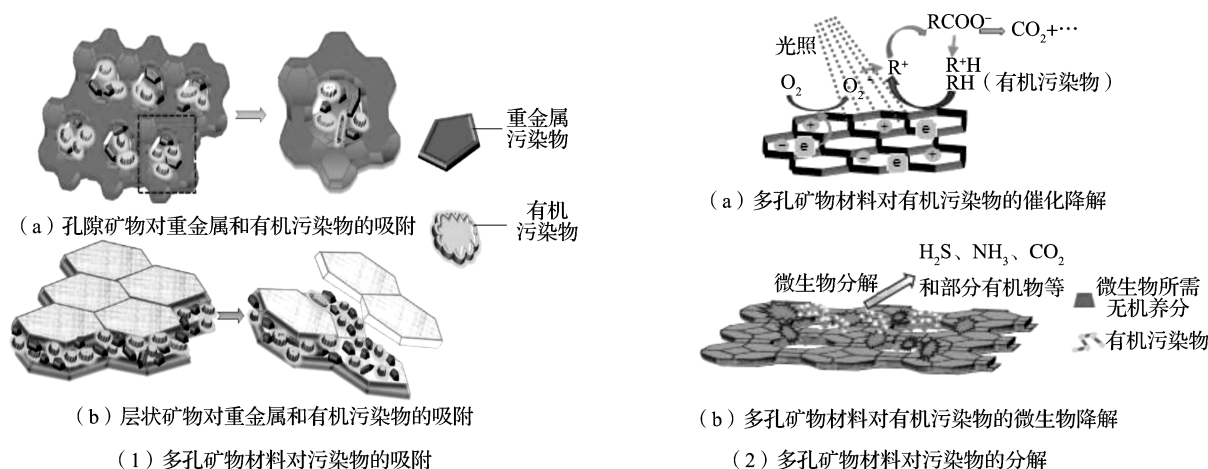
4.1 天然多孔矿物材料在土壤污染修复中的应用机理

天然多孔矿物及改性材料对土壤中污染物具有一定净化修复作用,其在土壤污染修复中的应用主要体现在多孔矿物材料与土壤中重金属污染物的相互作用、多孔矿物材料与土壤中有机污染物的相互作用和多孔矿物材料与土壤中生物病毒污染物的相互作用3个方面。天然多孔矿物及改性材料在重金属污染的土壤中应用时,其吸附性和离子交换性对土壤中的重金属离子具有明显的钝化或固结作用,实现了对土壤微环境的修复和缓冲。天然多孔矿物及其改性材料往往具有较高的比表面积和表面能,其结构表面具有大量的极性、羟基、有机配位

基团或其他阴离子基团,使得天然多孔矿物表面具有一定电负性和化学活性,与重金属形成物理吸附、化学吸附和配位化合作用。天然多孔矿物在自然环境中表面微溶解、生物风化、自然界中阴离子吸附等作用,均可以改变矿物表面特性,对土壤环境中重金属阳离子具有一定的化学沉淀作用^[1, 43-44]。如部分铝硅酸盐多孔矿物的晶体结构中存在 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 或2价阳离子和3价阳离子的相互替代等情况,使得结构单元层内负电荷过剩,补偿阳离子可以进入结构单元层间,由于补偿阳离子具有活动和离子交换的特性,使得重金属离子可以与矿物结构单元层间的阳离子进行离子交换的作用^[45]。天然多孔矿物材料不仅能够对土壤环境中重金属离子进行生态修复,还能够利用矿物表面改性修饰基团、孔隙微观作用力、静电力、阳离子桥等作用对土壤中有机或有机污染物进行吸附或催化分解。天然多孔矿物本身及改性后结构表面存在的羟基、高价阳离子、改性官能团等均可以与土壤中的羧基、羟基、酚基或阳离子有机配位化合物等物质发生作用进而使有机物吸附在矿物表面。同时,矿物表面金属氧化物促使有机污染物进行氧化还原反应进而使其在土壤中分解,如土壤中锰的氧化物通过其金属锰元素的价态变化或光电催化作用可以有效促进土壤中有机污染物的分解。土壤中的微生物或功能生物菌落可以选择性地与多孔矿物或矿物改性材料发生作用。利用微生物在天然多孔矿物材料上的固定化,可以适当地吸附土壤中有有机污染物和重金属污染物,并在一定生态环境下实现土壤中有有机污染物和重金属污染物的毒性的降解或降低。天然多孔矿物材料进行土壤环境修复的方式见图3。天然多孔矿物及其改性材料在土壤生态环境修复的应用是一个涉及多学科交叉的复杂的过程,加强其过程中的物理、化学、生物等基础研究将对天然多孔矿物材料在土壤生态环境修复的应用具有重要意义。

4.2 天然多孔矿物材料在重金属污染土壤环境修复中的应用

伴随人类的快速发展产生了大量的污染物,其在环境中扩散致使土壤生态环境受到不同程度的污染,其中土壤的重金属污染严重影响着农业生产及人类健康,也导致了大气和水环境的进一步恶化。天然多孔矿物及其改性材料是一种重要的处理重金属污染土壤的环境矿物材料,其中沸石、膨

图3 天然多孔矿物材料进行土壤环境修复的方式^[46-50]

润土、凹凸棒石、海泡石等矿物及改性材料在土壤重金属污染生态环境修复中被广泛的研究和应用^[50-51]。国内外很多学者曾对沸石吸附土壤中重金属污染物进行了一系列的研究,认为沸石及其改性材料可以转化土壤中重金属的存在状态,钝化土壤中重金属污染物溶解和迁移,降低其在土壤环境中的生物有效性,增加重金属的化学稳定性,进而抑制植物对重金属污染物的吸收,维持土壤生态环境平衡^[52]。如沸石矿物材料或沸石与其他材料协同作用可以改变土壤中铅、锌、铬、钴、汞等重金属元素赋存状态,减少重金属污染物在土壤中的迁移能力,减弱了重金属对植物生长的毒害作用。膨润土是一种天然的含水粘土矿物,在土壤重金属污染治理中发挥着重要作用。膨润土及其改性矿物材料可以通过物理吸附和离子交换作用对土壤中如铅、镉、铬、砷等重金属元素进行固化作用,减轻土壤中重金属污染物对植物的危害。其中,经钠化改性、酸化改性和巯基化改性等改性修饰后的膨润土能够显著提高矿物材料对重金属污染物的吸附能力,对其在土壤重金属污染环境修复具有重要的意义。凹凸棒石或凹凸棒石改性矿物材料普遍应用于重金属污染土壤的生态修复,可以通过调整土壤pH值改变重金属污染物在土壤中的存在状态,促进土壤中重金属污染发生沉淀反应,降低土壤中镉、铜、锌、铅等重金属离子的生物有效性^[53]。另外,海泡石、高岭土等粘土硅酸盐矿物不仅可以吸附和钝化土壤中铅、镉、镍等重金属污染物,还对土壤中含钒污染物表现出很强的亲和力,能够有效限制钒污染物在土壤中的迁移^[54-55]。利用天然多孔矿物对土壤中重金属污染物进行环境

修复,充分体现了天然矿物自净化的特性,且具有成本低、易控制、效果好等特点,具有广阔的应用前景。

4.3 天然多孔矿物材料在有机污染土壤环境修复中的应用

天然多孔矿物结构或表面存在的阳离子可以通过离子交换反应进行表面有机改性,改性后的矿物材料不仅增强了矿物表面的疏水性,对有机污染土壤中的污染物进行高效吸附。如高岭石、蛭石、伊利石、蒙脱石等粘土多孔矿物,其粘土层间的无机阳离子容易被有机阳离子取代生成有机粘土矿物,其改性后的粘土矿物对土壤中的有机污染物吸附能力较天然多孔矿物能够提高1~2个数量级,有效地降低了土壤环境中有机污染物的迁移。利用有机改性多孔矿物的吸附特性,可以对有机污染土壤区域形成封闭障碍,防治污染区域有机污染物向土壤和地下水渗入迁移。以蒙脱石为主要成分的膨润土经过有机改性后对土壤中有机污染物具有很好的吸附和固定作用,可以作为防渗层吸附固定土壤中的有机污染物。国内外研究工作者曾对土壤中苯环类有机污染物在改性后的高岭石和蒙脱石中迁移行为进行了研究,发现有机改性后的粘土多孔矿物可以显著降低苯环类有机污染物在其防渗层中的迁移能力,甚至能够实现苯环类有机污染物在穿透防渗层时降解矿化^[56-57]。天然多孔矿物及其改性材料对土壤中有机污染物不仅能够吸附固定,还可以促使其在矿物表面氧化分解。如蒙脱石和高岭石与表面或土壤中金属氧化物结合可以有效促进部分农用化学有机物的直接、间接或光催化降解,进而降低土壤中有机污染物的含量。

4.4 天然多孔矿物材料在生物病毒污染土壤环境修复中的应用

近年来随着社会的发展和环境保护概念的普及,保护地下水和土壤资源已成为我国环境和农业发展建设的一项重要内容。病毒类微生物可以随水分进入土壤,进而影响植物生长环境和地下水环境安全。国内外研究发现具有较大比表面积和表面带正电荷的天然矿物或改性矿物材料可以有效对生物病毒进行吸附,限制其在土壤中的迁移行为。国外曾对不同固体颗粒吸附生物病毒进行研究,其中高岭土、硅藻土、膨润土等粘土类矿物可以直接或间接改性处理后对水和土壤环境中的感染性造血坏死病毒(IHNV)、T2噬菌体、烟草花叶病毒(TMV)、囊状病毒 $\phi 6$ 等致病微生物进行有效吸附或分解^[8, 58-59]。另外,由于矿物表面正电荷量与生物病毒吸附量存在显著的相关性,结合天然多孔矿物的孔隙结构、金属氧化物的带电性和金属氧化物催化氧化特性对天然多孔矿物进行功能性改性可以有效开发吸附并降解的病毒污染土壤的修复材料^[60]。

5 天然多孔矿物材料在土壤改良和土壤环境污染修复的应用前景

天然矿物的自净化功能是大自然赋予地球生物生存发展的一种潜在功能,而天然多孔矿物由于其特殊的晶体结构和孔道效应,具有良好的表面吸附、孔道过滤、离子交换、表面催化氧化和表面生物作用等,可以有效应用于土壤改良和土壤环境污染修复过程中。天然多孔矿物的资源特性和环境属性非常适合于我国土壤环境的改良和修复的应用条件,也受到国内研究者的广泛重视,但是天然多孔矿物的筛选、矿物材料的改性、多孔矿物与微生物复合技术等多个方面缺少深入的研究工作。因此建议加强天然多孔矿物与土壤环境科学各方面的应用基础研究,相信天然多孔矿物环境属性及其在土壤改良和修复中应用研究必将对农业绿色和谐发展和地球环境科学发展产生重大影响。

参考文献:

- [1] 鲁安怀,王长秋,李艳,等. 矿物学环境属性概论[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [2] 鲁安怀. 矿物学环境属性研究新进展(代序)[J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(6): 795-802.

- [3] 江湛如,雷鸣,龙九妹,等. 改性非金属矿物材料用于重金属污染处理的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(S2): 210-213.
- [4] 尹琳,陆现彩,胡欢,等. 多孔结构矿物(岩石)及其环境修复材料的实用性[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(S1): 405-408.
- [5] Ismadji S, Soetaredjof E, Ayuvitra A. Natural clay minerals as environmental cleaning agents [M] // Clay materials for environmental remediation. Cham Switzerland: Springer International Publishing, 2015.
- [6] Arel E, Onalp A, Olgun G C. The effect of clay mineral content on the dynamic response of reconstituted fine grained soil [J]. Bulletin of Earthquake Engineering, 2018, 16(11): 1-18.
- [7] 赵磊,董发勤,王光华,等. 多孔矿物材料的孔道结构及应用进展[J]. 中国粉体技术, 2008, (1): 46-49.
- [8] 刘云,董元华,杭小帅,等. 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, 2011, 48(3): 629-638.
- [9] 马群. 非金属矿在农业环保等领域的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2015, (1): 1-2.
- [10] 于阳辉,李永霞,张俊红,等. 非金属矿物在土壤改良中的应用现状与发展前景[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005, (1): 37-39.
- [11] 唐靖炎,王学群,张明. 二十一世纪非金属矿物环保材料的发展前景及建议[J]. 非金属矿, 2003, (3): 1-2.
- [12] 姜宇,陈海. 硅酸盐细菌在解磷、解钾、解硅方面的应用进展[J]. 磷肥与复肥, 2014, 29(2): 24-26.
- [13] Cuandros J. Clay minerals interaction with microorganisms: a review [J]. Clay Minerals, 2017, 52(2): 235-261.
- [14] 鲁安怀. 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, 1999, 18(4): 292-300.
- [15] 于天,汪丹,董海良,等. 微生物铁还原作用对蒙脱石保存有机物的影响: 以硫酸盐还原菌为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(6): 790-796.
- [16] Rasafi T E, Nouri M, Haddioui A. Metals in mine wastes: environmental pollution and soil remediation approaches—a review [J]. Geosystem Engineering, 2017, 20(11): 1-16.
- [17] 刘建明,刘善科,韩成,等. 论土壤修复改良的矿物技术—矿物岩石地球化学一个新的应用研究方向[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(5): 556-560.
- [18] 刘娟,盛安旭,刘枫,等. 纳米矿物及其环境效应[J]. 地球科学, 2018, 43(5): 1450-1463.
- [19] 董发勤,刘明学,郝瑞霞,等. 矿物光电子—微生物体系重金属离子价态调控及其环境效应研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2018, 37(1): 28-38.
- [20] 吴大清,刁桂仪,彭金莲,等. 矿物界面作用与环境工程材料[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17(4): 217-223.
- [21] Brantley S L, Mellott N P. Surface area and porosity of primary silicate minerals [J]. American Mineralogist, 2000, 85(11-12): 1767-1783.
- [22] Garci R E, Suarez M. A structure-based argument for

- non-classical crystal growth in natural clay minerals [J]. *Mineralogical Magazine*, 2017, 82 (1): 171–180.
- [23] 袁鹏, 吴大清, 翁维正, 等. 硅藻土表面酸位及其来源探讨 [J]. *矿物学报*, 2001, 21 (3): 431–434.
- [24] 魏俊峰, 吴大清. 矿物-水界面的表面离子化和络合反应模式 [J]. *地球科学进展*, 2000, (1): 90–96.
- [25] Xu L H, Tian J, Wu H Q, et al. Anisotropic surface chemistry properties and adsorption behavior of silicate mineral crystals [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, 256: 340–351.
- [26] 尹敏敏, 项艳, 司友斌, 等. 几种吸附剂对阿特拉津的吸附及其 Zeta 电位特性研究 [J]. *土壤*, 2012, 44 (1): 118–125.
- [27] 刘开平, 宫华, 周敬恩. 海泡石表面电性研究 [J]. *矿产综合利用*, 2004, (5): 15–21.
- [28] 屠巍. 沸石界面物理化学性质的研究-沸石对溶液中氨氮和磷的吸附性能 [D]. 上海: 华东师范大学, 2006.
- [29] 霍习良, 周恩湘, 姜淳, 等. 沸石改良土壤结构性质的研究 [J]. *河北农业大学学报*, 1991, (2): 20–24.
- [30] 陈义群, 董元华. 土壤改良剂的研究与应用进展 [J]. *生态环境学报*, 2008, 17 (3): 1282–1289.
- [31] Hamdan N, Jr E K, Rittmann B E, et al. Carbonate mineral precipitation for soil improvement through microbial denitrification [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2013, 34 (2): 139–146.
- [32] Aoyama M, Angers D A, Ndayegamwe A, et al. Protected organic matter in water-stable aggregates as affected by mineral fertilizer and manure applications [J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1999, 79 (3): 419–425.
- [33] 申连玉, 钱黎慧, 代静玉, 等. 钙、钠饱和处理的次生硅酸盐矿物对多环芳烃(菲)吸附与光解行为 [J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35 (2): 294–304.
- [34] Cui H, Qu Y, Wang L X, et al. Distribution and release of phosphorus fractions associated with soil aggregate structure in restored wetlands [J]. *Chemosphere*, 2019, 223: 319–329.
- [35] 许烨, 周春晖, 谢华丽, 等. 粘土矿物在肥料和农药控释技术中的应用综述 [J]. *化工矿物与加工*, 2006, (10): 35–37.
- [36] Borges R, Brunatto S F, Leitao A A, et al. Solid-state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers [J]. *Clay Minerals*, 2015, 50 (2): 153–162.
- [37] 李华兴, 李长洪, 张新明, 等. 天然沸石对土壤保肥性能的影响研究 [J]. *应用生态学报*, 2001, (2): 237–240.
- [38] Milosevic T, Milosevic N. Influence of mineral fertilizer, farmyard manure, natural zeolite, and their mixture on fruit quality and leaf micronutrient levels of apple trees [J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 2017, 48 (5): 539–548.
- [39] He Y H, Wu Z S, Tu L, et al. Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 109–110: 68–75.
- [40] 吴平霄. 有机和无机(矿物)控释材料及其控释机理研究 [D]. 广州: 华南农业大学, 2000.
- [41] 李爱民, 冉炜, 代静玉. 天然有机质与矿物间的吸附及其环境效应的研究进展 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24 (6): 173–182.
- [42] Garcia S A, Alastuey A, Querol X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 242 (1–3): 179–188.
- [43] 姜新福, 孙向阳, 关裕宓. 天然沸石在土壤改良和肥料生产中的应用研究进展 [J]. *草业科学*, 2004, (4): 48–51.
- [44] Huang P M, 赵红挺. 矿物学研究对土壤科学和环境科学的推动作用 [J]. *土壤学进展*, 1991, (5): 24–28.
- [45] 鲁安怀. 矿物法-环境污染治理的第四类方法 [J]. *地学前缘*, 2005, 12 (1): 196–205.
- [46] 袁鹏. 纳米结构矿物的特殊结构和表-界面反应性 [J]. *地球科学*, 2018, 43 (5): 1384–1407.
- [47] Sabah E, Ouki S. Sepiolite and sepiolite-bound humic acid interactions in alkaline media and the mechanism of the formation of sepiolite-humic acid complexes [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 162: 69–80.
- [48] 范丽, 周涛发, 李湘凌, 等. 土壤粘土矿物与微生物交互关系及其治理重金属污染的应用浅析 [J]. *矿物学报*, 2010, (S1): 183–184.
- [49] Hustert K, Moza P N. Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituents [J]. *Chemosphere*, 1997, 35 (1): 33–37.
- [50] 高俊杰, 梁锦, 徐丽, 等. 环境矿物材料对重金属污染的修复研究 [J]. *中山大学研究生学刊(自然科学·医学版)*, 2010, 31 (1): 52–59.
- [51] 林云青, 章钢娅. 粘土矿物修复重金属污染土壤的研究进展 [J]. *中国农学通报*, 2009, 25 (24): 422–427.
- [52] 胡克伟, 贾冬艳, 查春梅, 等. 天然沸石对重金属离子的竞争性吸附研究 [J]. *中国土壤与肥料*, 2008, (3): 66–69.
- [53] 陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 等. 凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制 [J]. *环境科学*, 2018, 39 (10): 354–361.
- [54] 王润珑, 王农, 徐应明, 等. 海泡石对镉污染土壤团聚体稳定性和有机碳含量的影响 [J]. *水土保持学报*, 2017, (6): 179–185.
- [55] Ouhadi V R, Yong R N, Shariantmadari N, et al. Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173 (1): 87–94.
- [56] 张斌, 孟昭福, 李婷, 等. 两性修饰膨润土对苯酚吸附的动力学研究 [J]. *干旱地区农业研究*, 2012, 30 (3): 200–204.
- [57] 申连玉. 多环芳烃菲在土壤矿物表面的吸附与光解行为 [D]. 南京: 南京农业大学, 2016.

- [58] 王秋英, 赵炳梓, 张佳宝, 等. 土壤对病毒的吸附行为及其在环境净化中的作用 [J]. 土壤学报, 2007, (5): 808-816.
- [59] Finley B K, Dijkstra P, Rasmussen C, et al. Soil mineral assemblage and substrate quality effects on microbial priming[J]. Geoderma, 2018, 322: 38-47.
- [60] 马雪姣, 金妍, 黄元仿, 等. 冠状病毒 IBV 和噬菌体 MS2 在饱和多孔介质中的运移规律 [J]. 中国环境科学, 2007, (2): 255-259.

Application and research progress of natural porous mineral materials in soil improvement and soil environmental rehabilitation

ZHANG Xu^{1*}, ZHANG Guo-quan², YANG Bing-fei¹ (1. School of Gemology and Materials Technology, Hebei GEO University, Shijiazhuang Hebei 050031; 2. Sinosteel Maanshan Institute of Mining Research Co. Ltd., Maanshan Anhui 243000)

Abstract: Natural porous minerals have special and excellent characteristics due to their pore structure, adsorption characteristics, ion exchange characteristics, catalytic properties and micro-solubility effects, which can effectively improve soil microenvironment and remediate contaminated soil. This paper introduce the application and research progress of natural porous minerals and their modified materials in the fields of soil improvement and soil environmental remediation and describe the detail about their environmental properties, structural chemical properties, applications in soil improvement, remediation of heavy metal contaminated soil, remediations of organic contaminated soil and remediation of viral contaminated soil. Natural porous minerals have resource and environmental properties, which is very suitable for the application conditions of soil environment improvement and restoration in China. The application of natural porous minerals in soil improvement and restoration has important research and economic significance.

Key words: porous minerals; mineral materials; soil remediation; soil improvement