

丁昌峰, 尹纪斌, 何丽琴, 杜玖芳, 王兴祥. 层状双金属氢氧化物在农田土壤重金属原位钝化中的应用进展与展望[J]. 土壤学报, 2026,

DING Changfeng, YIN Jibin, HE Liqin, DU Jiufang, WANG Xingxiang. Progress and Prospects of Layered Double Hydroxides in In-situ Passivation of Heavy Metals in Agricultural Soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026,

层状双金属氢氧化物在农田土壤重金属原位钝化中的应用进展与展望*

丁昌峰^{1,2}, 尹纪斌^{1,2}, 何丽琴^{1,2}, 杜玖芳^{1,2}, 王兴祥^{1,2}

(1. 土壤与农业可持续发展全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 211135; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 中国农田土壤重金属污染问题严峻, 严重威胁农产品安全。研发长效、稳定的原位钝化材料成为当前重金属污染农田安全利用的研究热点。层状双金属氢氧化物(LDHs)具有比表面积大、离子交换能力强、结构可调及超稳矿化等独特优势, 为突破传统材料瓶颈提供了新途径。本文从作用机制、材料设计与稳定性评估三个维度系统综述了LDHs在农田土壤重金属原位钝化中的研究进展。首先, 剖析了其通过同晶替代、离子交换、吸附-沉淀及氧化还原-沉淀多路径协同钝化重金属的机制; 其次, 总结了单一LDHs及其复合材料对农田土壤重金属原位钝化的效果, 探讨了通过层板阳离子调控、层间客体功能化及复合设计实现“分子工程”设计, 以提升靶向性; 最后, 从化学、物理和生物角度评估了其钝化效果的长期稳定性, 揭示了其抗环境干扰的潜力。最后, 分析了当前LDHs研究中存在的挑战、展望了未来研究方向, 旨在为LDHs原位钝化农田土壤重金属的靶向设计、精准施用、长效和安全性评估提供参考。

关键词: 层状双金属氢氧化物(LDHs); 土壤重金属; 原位钝化; 稳定性

中图分类号: X53

文献标志码: A

Progress and Prospects of Layered Double Hydroxides in *In-situ* Passivation of Heavy Metals in Agricultural Soil

DING Changfeng^{1,2}, YIN Jibin^{1,2}, HE Liqin^{1,2}, DU Jiufang^{1,2}, WANG Xingxiang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Soil & Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 211135, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Heavy metal contamination in agricultural soils in China is severe, posing a significant threat to the safety of agricultural products. The development of long-lasting and stable *in-situ* passivation materials has become a current research hotspot for the safe utilization of contaminated farmland. Layered double hydroxides (LDHs) possess unique advantages such as large specific surface area, strong ion-exchange capacity, tunable structure, and super-stable mineralization, offering a new pathway to overcome the limitations of traditional materials. This article systematically reviews the research progress of LDHs in the *in-situ* passivation of heavy

* 国家重点研发计划项目(2023YFD1702800)资助 Supported by the National Key R&D Program of China (No. 2023YFD1702800)

作者简介: 丁昌峰(1986—), 男, 山东莒南人, 博士, 副研究员, 主要从事农用地土壤污染风险评估与管控研究。E-mail: cfding@issas.ac.cn

收稿日期: 2025-09-01; 收到修改稿日期: 2026-02-12; 网络首发日期(www.cnki.net):

metals in farmland soils from three perspectives: mechanisms of action, material design, and stability evaluation. Firstly, it analyzes the mechanisms by which LDHs synergistically passivate heavy metals through multiple pathways, including isomorphous substitution, ion exchange, adsorption-precipitation, and redox-precipitation. Secondly, it summarizes the effectiveness of both pure LDHs and their composite materials in the *in-situ* passivation of heavy metals in farmland soils, and discusses the “molecular engineering” design achieved by regulating layer cations, functionalizing interlayer guests, and composite design to enhance targeting capability. Finally, the long-term stability of their passivation effects is evaluated from chemical, physical, and biological perspectives, revealing their potential to resist environmental interference. The article concludes by analyzing current challenges in LDH research and outlining future research directions, aiming to provide insights for the targeted design, precise application, long-term effectiveness, and safety evaluation of LDHs in the *in-situ* passivation of heavy metals in farmland soils.

Key words: Layered double hydroxides (LDHs); Soil heavy metals; *In-situ* passivation; Stability

我国土壤环境总体状况不容乐观,部分地区重金属污染较为严重^[1]。目前受污染耕地安全利用技术研发主要集中在低积累品种选育^[2]、原位钝化^[3]、水分管理^[4]、叶面阻控等^[5]方面,但稳定低积累品种培育周期长,筛选出的品种低积累特征不稳定,低积累与高产矛盾突出^[6]。原位钝化技术具有高效、快速、易操作、适用范围广等优点,比较适合我国重金属污染农田安全利用的要求。应用较多的钝化材料包括石灰、硅钙类材料、含磷材料、黏土矿物、有机物料、生物质炭及新型纳米复合材料等^[7-8],但目前常用的钝化材料吸附位点有限、钝化机制单一、选择性和稳定性差、复合污染同步钝化难,长期大量或高频率施用易造成土壤次生障碍,并且同步降低土壤中重金属和微量营养元素有效性,增加水稻重金属吸收潜能^[9-10]。因此,在农田重金属原位钝化领域,亟待研发更多可克服传统材料固有缺陷的钝化材料。

层状双金属氢氧化物 (Layered double hydroxides, LDHs) 是一类天然矿物材料,又称水滑石类化合物,是一种基于带正电的阳离子层板和层间插层阴离子组成的八面体单元(图1)。其化学式可用 $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ 表示, M(II)和 M(III)分别表示构成主体层板的二价和三价金属阳离子;x代表二价金属离子物质的量与金属离子总物质的量的比;m和 Aⁿ⁻分别代表存在于层间廊道的水分子数量和层间阴离子,用以中和金属主体层板上的正电荷^[11]。LDHs具有大的比表面积和丰富的表面官能团,提供大量吸附位点,对多种重金属阳离子和阴离子均表现出优异的吸附容量和固定化效率,还可通过同晶替代机制将重金属离子牢固地固定在其层板晶格中,形成热力学极其稳定的矿物相,显著降低了重金属在环境条件变化下的再活化风险,同时其层板金属阳离子(如 Mg²⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Fe^{2+/3+}、Zn²⁺)和层间阴离子(如 CO₃²⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻以及功能性有机/无机阴离子)均可调控,这种“分子工程”特性使其能够针对特定重金属设计高选择性吸附剂,并且 LDHs兼具固定阳离子与阴离子的双重能力,一举解决了传统材料在复合污染治理中的协同难题。同时,负载 LDHs的复合材料巧妙地结合了载体的稳定结构与 LDHs特有的阴阳离子同步捕获能力,实现了对复杂污染体系中多种重金属的高效修复。由于 LDHs能够较好地解决传统钝化材料稳定性差、靶向性低、复合污染同步钝化难等瓶颈问题,在环境修复领域有着广阔的应用前景^[12-14]。

鉴于农田重金属污染治理的紧迫性、现有钝化材料的局限性以及 LDHs所展现出的独特优势与巨大潜力,本综述旨在系统阐述 LDHs钝化土壤重金属的核心作用机制;全面梳理单一 LDHs及其复合材料在农田重金属原位钝化中的应用效果与影响因素,并与传统钝化材料进行对比;深入探讨 LDHs钝化重金属的长期稳定性;客观分析当前研究存在的挑战与不足,为 LDHs在重金属超标农田中安全利用和规模化应用提供科学参考。

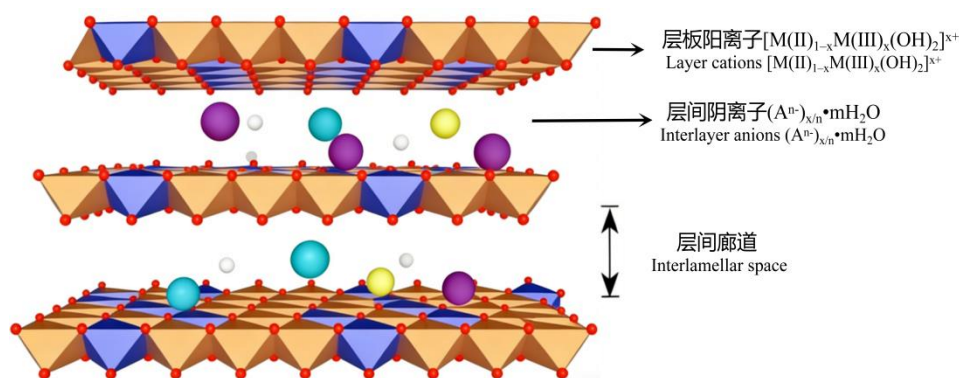


图 1 层状双金属氢氧化物 (LDHs) 的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the layered double hydroxides (LDHs) structure

1 LDHs 钝化土壤重金属的作用机制

LDHs 对土壤重金属的优异钝化能力, 其核心归因于其独特的层状结构及高度可调的化学组成。这种可调变性使得通过“分子工程”对 LDHs 进行靶向设计成为可能, 具体体现为“层板工程”与“层间工程”两大路径: 通过调控层板金属阳离子的种类与比例, 可优化材料对目标重金属的同晶替代与吸附能力; 通过选择或设计功能性的层间阴离子, 可赋予材料特定的离子交换、选择性络合或氧化还原活性。基于上述设计, 其核心机制可归纳为四类(图 2)。

(1) 同晶替代: 本质上是重金属离子凭借其离子半径与层板金属离子的匹配性, 发生晶格层面的取代, 形成热力学极其稳定的新矿物相, 这是 LDHs 实现重金属“超稳矿化”的关键, 其物理化学基础是形成结构的溶度积 (K_{sp}) 极低, 远低于传统的氢氧化物或碳酸盐沉淀。例如, 镉铝层状双金属氢氧化物 (CdAl-LDHs) 的 K_{sp} ($<10^{-27.3}$) 远低于 $CdCO_3$ 和 $Cd(OH)_2$ 的 K_{sp} (分别为 $10^{-11.3}$ 和 $10^{-13.6}$), CaAl-LDHs 在固定 Cd 时表现出超稳矿化效应^[15-16]。土壤中常见的重金属阳离子与被置换层板金属离子的对应关系有: Cd^{2+} - Ca^{2+} ^[17]; $Ni^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}$ - Mg^{2+} ^[18]。Chi 等^[19]通过 X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 表征, 证实了 CaFe-LDHs 在矿化 Ni^{2+} 过程中的同晶替代。Lai 等^[20]合成单层 MgAl-LDHs, 通过 XAFS 和密度泛函理论 (DFT) 表征, 发现 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 被矿化至 LDHs 层板中。

(2) 层间离子交换: LDHs 由带正电的层板和层间阴离子构成, 整体呈电中性。这种独特的结构为其提供了天然的阴离子交换容量, 利用 LDHs 层间阴离子的可交换性, 通过静电作用捕获重金属阴离子。对阴离子的亲和力遵循经典的 Hofmeister 水合半径序列, 其一般顺序为: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ ^[21]。土壤中常见的重金属阴离子与交换层间离子的对应关系有: AsO_4^{3-} - CO_3^{2-} ^[22-23]。Chen 等^[24]从配位环境和价态变化的角度论证了 MgFe-LDHs 对 AsO_4^{3-} 的去除机制, 同时利用扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 准确地确定 LDHs 层间阴离子的配位环境, 结果表明, 随着 AsO_4^{3-} 含量的增加, LDHs 层板内层形成 Fe-As 配位, 由于静电作用, 越来越多的 AsO_4^{3-} 进入层间空间。

(3) 吸附-沉淀: 对于重金属阳离子表现为双重路径, 一方面层板表面丰富的 -OH 基团直接络合重金属离子; 另一方面, 通过插层离子强化靶向吸附作用。基于硬软酸碱理论^[25], LDHs 层板表面的羟基作为 Lewis 碱位点, 与重金属离子发生内层或外层表面配位反应, 形成稳定的表面络合物, 该过程受金属离子的电荷密度、离子半径和配位偏好支配; 而对于软酸离子可借助具有软碱位点的插层离子实现对特定重金属选择性络合^[26]。目前, 国内外研

究学者已经成功设计出多硫化物 (S_4^{2-} 、 MoS_4^{2-} 等)、靶向软酸金属 (Hg^{2+} 、 Ag^+) [27-28]、有机官能团 ($-SH$ 、 $-NH_2$ 等) 等通过 Lewis 酸碱作用定制靶向性材料[29-33]。

(4) 氧化还原-沉淀: 利用 LDHs 层板或层间具有氧化还原活性的组分, 将高毒性、高迁移性的重金属形态转化为低毒性、易沉淀的形态, 继而固定, 以此解决高毒性、高迁移性与难沉淀性之间的矛盾。王文琦等[34]制备了 $FeMn-Cl-LDHs$, 通过 Mn 的强氧化性将难处理的 $As(III)$ 转化为易吸附的 $As(V)$, 再通过 Cl^- 的离子交换将 $As(V)$ 锚定在层间, 两者通过电荷补偿与空间适配相互促进, 最终实现 $As(III)$ 的高效、稳定去除。Ma 等[35]研究了 $MgAl-MoS_4-LDHs$ 对 $HAsO_4^{2-}$ 等含氧阴离子的吸附性能, 发现 $As(III)$ 通过 $As-S$ 配位键与 MoS_4^{2-} 结合。

尽管上述机制各具特色, 实际应用中通常多路径协同作用, LDHs 对重金属的钝化性能受其结构金属阳离子、层间阴离子和环境条件的密切影响。 pH 在此过程中扮演着关键角色: 在酸性土壤中, LDHs 的结构稳定性面临挑战, 其主导机制为快速的层间离子交换与表面吸附-沉淀, 这能迅速降低重金属的生物有效性, 但固定效果可能因结构溶解而难以长效维持; 随着环境变为中性至碱性, LDHs 结构趋于稳定, 此时热力学上更稳固的同晶替代机制的重要性显著增强, 能将重金属离子永久性地固定于其层板晶格中, 实现超稳矿化, 同时氧化还原-沉淀机制也在适宜的 pH 窗口下高效进行。重金属的种类则直接决定了机制的选择性路径: 对于阳离子型重金属, 同晶替代和吸附-沉淀是主导机制; 而对于阴离子型/多价态重金属 (如 As), 则主要通过层间离子交换捕获, 并尤其依赖氧化还原-沉淀机制先行将其从高毒性的 $As(III)$ 转化为低毒、易固定的 $As(V)$, 形成一个“先转化, 后固定”的协同序列。此外, 土壤中存在的竞争离子 (如 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-}) 会通过占据位点而抑制相应的同晶替代或离子交换机制[36]。

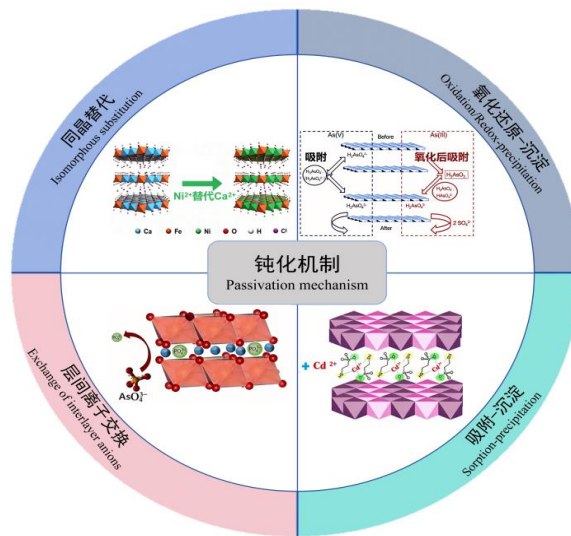


图 2 LDHs 对土壤重金属的钝化机制

Fig. 2 Passivation mechanisms of LDHs for soil heavy metals

2 LDHs 在农田土壤重金属原位钝化中的应用

2.1 单一 LDHs 在原位钝化土壤重金属中的应用效果

由于 LDHs 的层间可插层性、层板组成的可调变等特点, 单一 LDHs 材料表现出对土壤重金属出色的钝化效果, 主要总结在表 1 中。从中可以看出, 共沉淀是其主要的制备方法,

对土壤重金属的钝化率在 25%~96%，对作物可食部位重金属含量的降低率在 14%~66%，LDHs 有着高效固定、多金属协同固定、土壤 pH 适应性强等特性，是土壤重金属污染修复的理想材料。

表 1 单一 LDHs 在土壤重金属钝化应用中的效果

Table 1 Effects of single LDHs in the application of heavy metal passivation in soils

LDHs	制备方法 ^①	采样地点 ^②	土壤 pH ^③	重金 属类 型 ^④	重金属总量 (mg·kg ⁻¹) ^⑤	有效态重金 属含量 (mg·kg ⁻¹) ^⑥	施用量 (t·hm ⁻²) ^⑦	实验 方法 ^⑧	土壤重金属 钝化效果 ^⑨	作物 类型 ^⑩	可食部位重金属 含量降低率 ^⑪	文献 ⑫
CaFeAl-MSA-LDHs	共沉淀	江西贵溪	5.3	镉	1.49	0.451	5.2	土培	70%	-	-	[37]
CaAl-LDHs	共沉淀	江苏	6.2	镉	-	0.018	3.64	大田	62%	小麦	64%	[38]
CaAl-LDHs	共沉淀	云南兰坪	5.3	镉	4.57	1.1	26	土培	37%	-	-	[39]
		江苏昆山	5.8		0.81	0.09	13		43%			
		江苏南京	6.1		0.33	0.01	13		54%			
ZnFe-LDHs	共沉淀	-	-	砷	-	0.35	2.6	土培	83%	-	-	[40]
MgAl-DDTC-LDHs	煅烧-复水化	江苏常州	6.5	砷	34.2	-	13	土培	96%	-	-	[41]
CaFeAl-LDHs	共沉淀	中国西南	-	镉	24.6	3.79	78	大田	72%	茺荜	23%	[42]
				铅	204	3.9			40%		63%	
				砷	308	0.47			74%		42%	
				锑	62.1	0.23			27%		66%	
CaFe-LDHs	共沉淀	湖南衡阳	5.8	镉	4.37	0.736	26	土培	96%	-	-	[43]
				砷	43	1.4			80%			
CaMgAl-LDHs	共沉淀	中国西南	7.7	镉	13.3	4.51	130	土培	25%	-	-	[44]
				砷	807	1.92			51%			
CaAl-LDHs	共沉淀	甘肃白银	-	铜	-	0.41	3.64	大田	30%	荞麦	14%	[45]
				锌	-	5.26			67%		25%	
				镉	-	0.71			58%		31%	
				铅	-	0.009			39%		23%	

注: MSA: 巯基琥珀酸, DDTC: 二乙基二硫代氨基甲酸。Note: MSA: Mercaptosuccinic acid, DDTC, Sodium diethyldithiocarbamate. ① Preparation method, ② Locations, ③ Soil pH, ④ Heavy metal element, ⑤ Total heavy metals(mg·kg⁻¹), ⑥ Available heavy metals(mg·kg⁻¹), ⑦ Dosage(t/ha), ⑧ Experimental method, ⑨ Passivation efficiency of soil heavy metal, ⑩ Crop species, ⑪ Reduction rate of heavy metal content in edible parts, ⑫ References.

2.1.1 层板组成对原位钝化重金属的影响 由于 LDHs 层板组成离子可变性,近年来研究人员开始探索使用适合的 LDHs 用于土壤重金属原位钝化。Ca²⁺和很多重金属阳离子之间的离子半径相似,可通过高效的同晶替代机制,将重金属阳离子固定于其层板晶格之中,形成热力学稳定的矿物相,钙基 LDHs(Ca-LDHs)与其他 LDHs 相比,在重金属阳离子吸附方面表现出显著的优势^[46]。例如,田间施用 CaMg-LDHs 可使水稻糙米中的 Cd 含量降低 17.6%~19.6%,效果优于普通石灰处理(13.6%~17.3%);此外,在降低土壤 Cd 生物有效性方面,CaAl-Cl-LDHs 的效能可达传统材料 Ca(OH)₂ 的 3 倍~6 倍,凸显了其精准高效的钝化潜力^[47-48]。As 在土壤中通常存在多种价态,且不同价态的生物毒性效应存在显著差异^[49-51]。Fe/Zn/Mn-LDHs 等常被用来降低这类重金属的毒性,抑制其植物可利用性和移动性。Liu 等^[40]制备的 ZnFe-LDHs 材料可通过光催化或自身氧化还原作用,将毒性更强的 As(III)转化为更易被吸附的 As(V);同时,他们仅使用 Ca(OH)₂ 和 FeCl₃ 生产出 CaFe-LDHs,并实现对 As 等多种重金属具有优异的吸附性能。研究显示,由于 Ca(OH)₂ 的溶解度较 Fe(OH)₃ 高,吸附过程中 Ca 从 CaFe-LDHs 中浸出至水中,LDHs 形成具有大表面积和多孔结构的 FeOOH 无定形结构,对 As 有很强的固定吸附作用^[52-54]。

2.1.2 层间客体对原位钝化重金属的影响 层间客体的设计与选择是调控 LDHs 吸附性能与选择性的另一关键维度,通过插层不同无机或有机阴离子,可有效调节层板电荷、层间距及表面化学性质,进而实现对特定重金属的增强吸附或选择性固定^[55]。例如,有研究通过将各种阴离子(CO₃²⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻)插层的 MgAl-LDHs 作为吸附剂去除 Cd²⁺,结果表明,吸附容量的顺序与结合能的顺序一致,表现为: MgAl-CO₃-LDHs(-118.92 eV)<MgAl-SO₄-LDHs(-118.02 eV)<MgAl-Cl-LDHs (-58.78 eV)≈MgAl-NO₃-LDHs(-58.44 eV)^[56]。同时,He 等^[37]通过将巯基琥珀酸插入 CaFeAl-LDHs 的层间来实现土壤 Cd²⁺的选择性固定化,材料对土壤水浸液中 Cd 的去除率达 99%,对土壤有效态 Cd 的固定率达 70%,但对有益金属元素 Fe、Mn 和 Zn 的固定效果较弱,分别为石灰的 2/7、5/7 和 1/2。有效解决了 Fe、Mn 和 Zn 等离子性质与 Cd 类似,常规钝化材料在降低土壤中 Cd 时也降低微量营养元素有效性的问题^[57]。

2.1.3 其他改性方法对原位钝化重金属的影响 传统 LDHs 在实际应用中面临层间距限制大分子插入、结构稳定性差及颗粒形貌影响吸附效率等瓶颈。近年来,研究者通过表面修饰技术、煅烧-水化结构调控及纳米形貌工程等策略,系统优化了 LDHs 对重金属的捕获能力与环境适应性,以下从分子设计、结构调控及材料制备维度,结合典型研究案例,阐述 LDHs 在钝化土壤重金属中的创新机制与应用进展。

表面修饰旨在克服传统 LDHs 层间距有限、对大分子插层容纳性差的问题,以增大比表面积^[58]。Zhao 等^[59]采用二硫代氨基甲酸酯修饰的 MgAl-LDHs,可在低浓度下通过表面配位优先固定 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺等重金属,随着污染负荷增加,Zn²⁺、Cd²⁺等离子则可进一步通过同晶置换进入层板,实现多机制协同钝化。同样,纳米形貌与结构工程通过调控 LDHs 的微观形貌以增大比表面积,暴露更多活性位点^[60]。Jing 等^[61]采用无表面活性剂法制备了三维 MgAl 水滑石空心微球(HMS-LDHs),根据位能分布理论,空心微球结构增加了重金属的吸附位,有利于吸附过程的进行;柱淋洗实验表明,HMS-LDHs 可有效增强土壤中重金属的滞留,防止其进一步迁移。然而,形貌的影响并非普适,其对不同重金属的钝化效果

可能具有选择性,例如,单层 LDHs 对 Cr 的固定率显著高于多层 LDHs,但对 Cd 的固定效果可能相反,这反映了形貌-性能关系中存在的重金属特异性^[62-63]。

2.2 负载 LDHs 的复合材料在原位钝化土壤重金属中的应用效果

由于农田土壤环境复杂,LDHs 在去除污染物的过程中,缺乏载体支撑,可能会遇到层间结构塌陷和团聚结块的问题^[64-65]。同时,尽管传统钝化材料本身具有一定的吸附能力,但其孔隙结构、表面化学性质和吸附选择性有限,通过将其与 LDHs 复合,可显著提升材料的吸附容量、选择性和稳定性,实现协同增效,成为一种高效、低成本、环境友好的新型吸附材料,尤其适用于复杂污染物的去除^[66]。例如,Irfan 等^[67]以生物质炭(BC)和 1,3,5-苯三羧酸(H₃BTC)为配体调控结构,构建了 MnFe-LDHs/BC@H₃BTC 以增强对水体中亚砷酸盐的去除作用,结果表明:材料在 2 h 内实现对 As(III)的快速去除,并达到接近平衡,MnFe-LDH/BC@H₃BTC 对 As(III)的去除率较 MnFe-LDH@H₃BTC 高 1.1 倍,较 MnFe-LDH/BC 高 1.17 倍,较原始 MnFe-LDH 高 1.3 倍。近年来,也有研究学者开始研发 LDHs 复合材料用于土壤重金属污染原位钝化,主要结果总结于表 2,从表中可以看出,LDHs 复合材料对土壤重金属的钝化率在 8.4%~86%,对作物可食部位重金属含量的降低率在 5.6%~32%。

表 2 LDHs 复合材料在土壤重金属钝化应用中的效果

Table 2 Effects of LDHs composites in the application of heavy metal passivation in soils

LDHs	制备方法 ^①	采样地	土壤	重金	重金属总量	有效态重	施用量	实验	土壤重金属钝	作物	可食部位重金	文献 ^②
		点 ^②	pH ^③	属类	(mg·kg ⁻¹) ^⑤	金属含量	(t/ha) ^⑦	方法 ^⑧	化效果 ^⑨	类型	属含量降低率	
				型 ^④	(mg·kg ⁻¹) ^⑥					⑩	⑪	
FeS@MgAl-LD	共沉淀	贵州	8	汞	368	-	26	土培	86%	-	-	[68]
Hs												
C@MgAl-L	干湿球磨	山东	-	砷	12	2.36	5.2	土培	50%	-	-	[69]
DHs				铅	6.1	1.03			55%			
				铜	25.3	10.1			75%			
BC@CaMgAl-L	共沉淀	湖南	6.4	镉	4.1	0.9	26	盆栽	50%	水稻	11%	[70]
DHs				砷	112	7.02			15%		5.6%	
BC@CaMgAl-L	共沉淀	辽宁	8.2	镉	8.1	0.86	130	土培	66%	-	-	[71]
DHs		湖南	6.5	砷	178	8.9			35%			
				镉	11.9	2.9			73%			
				砷	325	64.8			49%			
CAC-CaMgAl-LDHs	共沉淀	山东	-	镉	20	5.3	26	盆栽	28%	萝卜	31%	[72]
				砷	20	2.1			79%		32%	
MgFe-LDH	共沉淀	韩国	-	砷	149	10.6	130	土培	50%	-	-	[73]
s/OS	+湿法造粒			铅	337	120			31%			
BC@FeMnMg-LDHs	共沉淀	广东	-	铜	1000	350	2.6~52	土培	35%~63%	-	-	[74]
				砷	200	70			8.4%~29%			

注: BC: 生物质炭, C: 石墨, CAC: 海藻酸钙多孔炭, OS: 牡蛎壳。Note: BC: Biochar, C: Carbon, CAC: Calcium alginate carbon, OS: Oyster shell. ①Preparation method, ②Locations, ③Soil pH, ④Heavy metal element, ⑤Total heavy metals(mg·kg⁻¹), ⑥ Available heavy metals(mg·kg⁻¹), ⑦Dosage/(t/ha), ⑧Experimental method, ⑨Passivation efficiency of soil heavy metal, ⑩ Crop species, ⑪Reduction rate of heavy metal content in edible parts, ⑫References.

2.2.1 LDHs/有机复合材料 生物质炭作为常用的有机改良剂, 受到吸附能力和反应速率等方面的限制, LDHs 改性生物质炭是一种有效途径, 可克服未改性生物质炭在污染物去除能力不高等方面的不足^[75-76]。例如, 以玉米秸秆生物质炭负载钙铁 LDHs 可使土壤中 Cd、Pb、Cu 的生物有效性分别降低 21%、25% 和 23%; 使用 ZnAl-LDHs 改性生物质炭则能使石灰性土壤与红壤中可交换态 As 的固定率分别达到 17% 和 20%, 而未负载 LDHs 的生物质炭对土壤 As 的钝化无影响甚至有负面影响^[77-78]。此外, 研究进一步揭示, 此类复合材料不仅能在土壤中固定重金属, 还可影响其在植物体内的迁移与形态转化, Lyu 等^[70]使用透射电子显微镜与能量色散 X 射线能谱仪联用 (TEM-EDS) 技术进一步揭示, 生物质炭负载的 LDHs 能在水稻根际微环境中发挥作用, 使得 As 和 Cd 从亚稳态 Fe-Al 氧化物结合态转化为半胱氨酸结合的 As(V)/Cd 和 Cd(OH)₂ 的稳定络合物, 展现出“土壤固持-植物内稳”的多级修复功能。

有机固体废物堆存与不当处置不仅占用宝贵的土地资源, 更易造成严重的环境污染和资源浪费, 随着可持续发展理念的深入和资源循环利用需求的日益迫切, 如何高效、环保地实现固废的二次资源化已成为研究热点^[79]。废旧纺织品是一种难降解的废弃物, 具有表面积大、机械稳定性好、成本低、易回收等优点, 也是 LDHs 的理想载体材料^[80]。Zhao 等^[81]制备了 Mg-Al 水滑石包覆废旧纺织品 (MgAl-LDHs@WT), 用于土壤中 As(V) 等金属离子的去除, 柱淋洗实验表明, 添加 MgAl-LDHs@WT 后, As(V) 的去除率可达 90% 以上。

2.2.2 LDHs/无机复合材料 LDHs 作为典型的阴离子黏土, 这限制了它在吸附阳离子方面的应用; 蛭石是一种天然层状硅酸盐黏土, 具有表面积大、机械稳定性好、层板带负电荷、成本低、生态友好等优点, 是理想的 LDHs 支撑材料^[82]。Zhao 等^[83]以蛭石为载体, 制备了具有三维分级结构的层状镁铝双氢氧化物 (LDHs@VMT), 结果显示 LDHs@VMT 能有效吸附和固定土壤中重金属, Cu²⁺、Pb²⁺ 和 Ni²⁺ 的固定率分别为 38%、33%、35%。Zhang 和 Liu^[84]以煅烧白云石为原料, 制备了层状双氢氧化物 (LDHs-D), 并将其用于 Cd、Cr 污染土壤的修复, 结果表明, 26 t·hm⁻² 的 LDHs-D 在 48 h 内可固定土壤中 40% 的 Cr 和 87% 的 Cd。

无机固体废物常含有丰富的资源^[85], 例如, 废弃镁碳砖中含有丰富的氧化镁和石墨, 直接填埋会造成浪费, Zhao 等^[69]采用简单的干湿球磨法, 合理利用了镁碳砖的氧化镁和石墨资源, 制备了碳载水滑石, 该材料中的石墨组分能促进电子转移, LDHs 组分则通过层间离子交换固定 As(V), 或通过表面吸附沉淀固定 Pb(II)、Cu(II) 等阳离子, 从而实现对阴阳离子型重金属的同步去除。同样, Li 等^[86]成功合成了由二次铝灰 (SAA) 衍生的纯 Mg-Al-LDHs, 用于修复受 Cd(II) 污染的土壤。经水解和碱萃取纯化得到的 SAA-LDHs 具有较好的吸附能力, 能有效降低土壤中 Cd(II) 的淋溶风险和生物毒性。

LDHs 通过多机制协同作用, 在农田土壤重金属原位钝化中展现出高效、稳定的修复潜力。单一 LDHs 虽具结构可调性, 但易受土壤环境影响, 存在团聚与失稳风险; 复合材料通过载体增强其分散性与稳定性, 却面临成本提升及潜在生态风险。目前研究缺乏两类材料的系统对比, 难以明确其适用场景与优劣机制, 未来需加强对对比研究, 以理性指导材料设计与田间精准施用。

3 LDHs 原位钝化土壤重金属的稳定性

钝化剂的加入仅改变了重金属的形态,降低了其生物有效性,但重金属元素仍在土壤中。在进行农业生产时,受到土壤的返酸、干湿交替、冻融等环境条件变化的影响,土壤中钝化的重金属可能会重新释放^[87-88]。LDHs 对重金属的原位钝化效果,其长期稳定性是决定该技术能否从实验室走向田间应用的关键。

3.1 化学稳定性

化学失稳是 LDHs 钝化效果衰减的最主要途径,其核心是土壤 pH 波动触发的溶解与解吸。土壤酸化会直接攻击 LDHs 的结构完整性。大量的 H^+ 会质子化层板表面的羟基位点,破坏其与重金属离子的配位作用;同时, H^+ 可与层间阴离子反应,导致结构坍塌并释放被固定的重金属。在较低的初始 pH 条件下(如 pH=2), LDHs 相可能发生分解,导致吸附能力下降^[89]。研究表明,通过材料设计与复合可显著提升 LDHs 的耐酸性。例如,巯基琥珀酸插层的 CaFeAl-LDHs 在模拟土壤酸化(pH 4.5)条件下,土壤有效 Cd 的再活化率仅为 8.5%~17%,远低于传统石灰处理(35%~41%)^[90]。将 LDHs 与生物质炭等载体复合,也能有效缓冲质子攻击,维持结构完整。如 Mg/Fe-LDHs 与生物质炭形成的复合材料在不同酸性环境(pH 3~7)中表现出较低的金属溶出和良好的结构稳定性^[91];磁性生物质炭负载的 Ca-Mg-Al LDHs 在酸雨淋溶实验中亦能显著抑制 As 和 Cd 的溶出,效果优于单一生物质炭^[71]。

因此,提升 LDHs 化学稳定性的核心在于增强其抗质子化能力与结构缓冲性,构建高结晶度 LDHs,进行表面疏水改性,以及与生物质炭复合以缓冲 pH 冲击等。

3.2 物理稳定性

土壤的冻融循环与干湿交替是寒温带及季节性气候变化区域影响重金属稳定性的重要环境因子,这些过程可能通过改变土壤孔隙结构和材料表面特性影响重金属的再释放。土壤的反复冻结与融化会产生冰晶应力。这种应力可使 LDHs 颗粒或其复合材料产生微裂纹和层状剥离,暴露出内部被固定的重金属,增大其与土壤溶液的接触面积;频繁的干湿交替会引起钝化材料及其周围土壤发生收缩与膨胀,产生物理裂隙。这些裂隙的形成不仅破坏了材料的宏观结构,更为水分、氧气和根系分泌物的迁移提供了快速通道,间接改变了局部的化学和生物环境,可能协同激活化学与生物失稳机制^[92-93]。研究表明,通过材料复合与结构设计可有效缓解上述物理应力带来的负面影响。例如,将 LDHs 负载于活性炭纤维或与海藻酸钠交联形成微球,能增强材料的整体性与机械韧性。实验显示,此类复合材料在经过多次冻融循环后,对重金属的平均浸出率维持在 12%左右,浸出率仅略有增加^[94-95]。

为提升材料抵抗冻融循环、干湿交替等物理应力的能力,可通过构建三维网络结构,与高机械强度载体复合,或设计微球/凝胶等形态,以增强材料的宏观结构稳定性和抗开裂性能。

3.3 生物稳定性

土壤是一个充满生命活动的体系,植物和微生物的新陈代谢会直接或间接地影响 LDHs 的稳定性。植物根系会持续分泌低分子量有机酸(如柠檬酸、草酸)等物质。这些分泌物既是天然的强络合剂,可通过形成可溶性络合物与 LDHs 竞争重金属;同时又是酸化源,能显著降低根际微区的 pH,协同引发化学失稳。同时,土壤微生物群落能够降解插层于 LDHs 间的有机阴离子,或利用层板金属作为营养源,从而逐步“瓦解”材料结构^[96-97]。更重要的是,特定功能微生物会驱动重金属的形态转化,例如,土壤中的一些微生物可将 Hg^{2+} 甲基化为毒性更强的甲基汞,为此, Tong 等^[98]通过将硫插入 LDHs 层间对其进行改性,发现汞与 S-LDHs 结合形成 β -HgS 沉淀,且这些 HgS 纳米颗粒位于 S-LDHs 的层间,实现物理阻

隔汞与甲基化细菌接触,向汞污染土壤中添加 S-LDHs 可有效减少 91%~97% 的甲基汞产生;同时,最新的研究开始关注 LDHs 自身对土壤微生物群落结构的塑造作用,其引入可能选择性地富集或抑制某些功能微生物,这种生物互馈效应将最终反作用于其长期稳定性,是未来风险评估中不可或缺的一环^[99]。

针对生物扰动,可通过设计抗生物降解的层间客体,利用缓释原理降低根系分泌物冲击,或构建物理限域屏障,以维持 LDHs 在生物活跃环境中的固定效果。

3.4 田间条件下的综合稳定性

最后,为更好地应用于实际,部分学者采用田间种植试验来研究植物生长条件下 LDHs 钝化效果的综合稳定性,研究显示,LDHs 的修复效果具有持续性和累积性。例如,施用 CaAl-LDHs 后,小麦籽粒镉含量在第一年即从 $0.22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 显著降至 $0.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,并在后续两年中持续下降,表明其钝化效果随时间延续而趋于增强^[38]。在多种重金属复合污染的场景下,LDHs 也表现出广谱的稳定固定能力。Wang 等^[100]通过多轮作物种植发现,CaAl-LDHs 能够逐步将土壤中活性较高的可交换态 Cd、Pb、Zn 转化为碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态及残渣态,从而在根本上降低其生物有效性和环境风险。

上述田间证据共同表明,LDHs 不仅在实验室条件下具有高效钝化潜力,在复杂多变的农田环境中也具备长期稳定的修复性能,为其大规模农用推广提供了重要的实践支撑。

4 总结与展望

尽管 LDHs 在农田重金属原位钝化中已展现出巨大潜力,但面对复杂的土壤环境、多样的重金属污染类型及规模化应用的实际需求,仍存在诸多关键科学问题与技术瓶颈亟待解决,未来研究可聚焦以下方向:

(1) 作用机制的深化与精准解析:当前对 LDHs 钝化重金属的机制研究多基于单一重金属或理想环境,而实际农田土壤中存在 Cd、As、Pb 等多金属共存的复杂体系,重金属离子间的竞争吸附、协同/拮抗效应的原子尺度过程尚不明确。未来需结合原位表征技术(如 XAFS、原位红外光谱),实时追踪多金属在 LDHs 层板-层间的结合位点、价态转化及结构演变,明确不同金属离子的竞争优先级与相互作用规律。同时,土壤环境因子(如 pH、氧化还原电位、有机质含量)对 LDHs 结构稳定性及钝化机制的调控边界亟待量化,需建立“材料结构-土壤环境-重金属形态”的动态响应模型,为复合污染土壤的精准修复提供理论支撑。

(2) 绿色规模化制备与工程化应用:LDHs 的规模化生产仍面临成本较高、工艺复杂的挑战,限制了其在大面积农田修复中的推广,为推进 LDHs 在重金属污染农田中的规模化应用,未来研究需贯通“制备-设计-应用”全链条。制备上,应研发以钢渣、秸秆灰等固废为原料的低成本绿色工艺,通过短流程集成与标准化生产实现“以废治污”;同时,需优化规模化生产的清洁工艺,开发无溶剂合成、低温煅烧等绿色技术,减少生产过程中的能耗与污染物排放。设计上,须以“长效服役”为导向,开发能抵抗土壤酸化、干湿交替等变化的稳定化材料,并评估其长期农用的生态安全性。应用上,针对 LDHs 在土壤中的施用方式(如撒施、沟施)、最佳用量的影响,需开展更多田间原位试验,建立基于长期田间定位观测的效果验证体系,并融合土壤大数据与智能决策技术,形成可操作的钝化技术规程,最终实现从实验室材料研发到田间规模化应用的跨越。

(3) 生态风险评估与长效管理:目前对 LDHs 的生态安全性研究多集中于短期效应,其长期施用可能引发的潜在风险(如 LDHs 自身降解产物对土壤生物的影响、重金属超稳固化结构在极端环境下的稳定性)尚未明确。未来需建立多维度的生态风险评估体系,包括:通过土壤动物(如蚯蚓、跳虫)毒性试验评估 LDHs 对土壤生物群落的影响;利用长期定位

试验监测极端气候（如暴雨、干旱）条件下重金属的二次释放风险；结合分子生物学技术分析 LDHs 对土壤碳、氮循环关键微生物功能的调控作用。在此基础上，应特别重视 LDHs 对土壤-植物系统中微量元素生物有效性的影响，评估其长期应用的潜在生态与农产品安全风险，构建 LDHs 钝化修复的长效管理模式，结合遥感监测、土壤重金属快速检测技术，实现修复效果的动态评估与精准调控。

参考文献 (References)

- [1] Chen W P, Yang Y, Xie T, et al. Challenges and countermeasures for heavy metal pollution control in farmlands of China[J]. Acta Pedologica Sinica. 2018, 55(2): 261-272. [陈卫平, 杨阳, 谢天, 等. 中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J]. 土壤学报, 2018, 55(2): 261-272.]
- [2] Chen C Y, Tang W B. A perspective on the selection and breeding of low-Cd rice[J]. Research of Agricultural Modernization, 2018, 39(6): 1044-1051. [陈彩艳, 唐文帮. 筛选和培育镉低积累水稻品种的进展和问题探讨[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(6): 1044-1051.]
- [3] Li J R, Xu Y M, Lin D S, et al. *In situ* immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: A review[J]. Ecology and Environment Sciences, 2014, 23(4): 721-728. [李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, 23(4): 721-728.]
- [4] Zhang M F, Wang S, Li J Y, et al. Effects of ethylene and water management on Cd accumulation and health risk index in rice[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2024, 45(5): 1072-1083. [张明富, 王松, 李佳原, 等. 乙烯和水分管理对水稻 Cd 积累和健康风险指数的影响[J]. 热带作物学报, 2024, 45(5): 1072-1083.]
- [5] Xiao B, Wang Q S, Gao P P, et al. Blocking effects of foliar conditioners on cadmium, arsenic, and lead accumulation in wheat grain in compound-contaminated farmland[J]. Environmental Science, 2024, 45(3): 1812-1820. [肖冰, 王秋实, 高培培, 等. 叶面调理剂对复合污染农田小麦籽粒 Cd、As 和 Pb 积累的阻控效应[J]. 环境科学, 2024, 45(3): 1812-1820.]
- [6] Hu P J, Li Z, Wu L H. Current remediation technologies of heavy metal polluted farmland soil in China: Progress, challenge and countermeasure[J]. Research of Agricultural Modernization, 2018, 39(4): 535-542. [胡鹏杰, 李柱, 吴龙华. 我国农田土壤重金属污染修复技术、问题及对策探讨[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(4): 535-542.]
- [7] Huang Z B, Zhao P, Wang Y N, et al. Progress in basic research & development and its application on solidification and stabilization materials of heavy metals in soil[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2022, 39(3): 435-445. [黄占斌, 赵鹏, 王颖南, 等. 土壤重金属固化稳定化材料研发及其应用基础研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(3): 435-445.]
- [8] Li Y M, Li C P, Zhan J Y, et al. Development of compound curing agent for stabilization of heavy metals in contaminated soil and validation research[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(6): 1-15. [李寅明, 李春萍, 战佳宇, 等. 污染土壤重金属稳定化复配固化剂研发与验证[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(6): 1-15.]
- [9] Yang Y J, Chen J M, Huang Q N, et al. Can liming reduce cadmium (Cd) accumulation in rice (*Oryza sativa*) in slightly acidic soils? A contradictory dynamic equilibrium between Cd uptake capacity of roots and Cd immobilisation in soils[J]. Chemosphere, 2018, 193: 547-556.
- [10] de Souza dos Santos G E, dos Santos Lins P V, de Magalhães Oliveira L M T, et al. Layered double hydroxides/biochar composites as adsorbents for water remediation applications: Recent trends and perspectives[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 284: 124755.
- [11] Zhou D J, Li P S, Lin X, et al. Layered double hydroxide-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: Identification and tailoring of active sites, and superaerophobic nanoarray electrode assembly[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(15): 8790-8817.
- [12] Liu Y T, Duan J S, Liu Z G. New progress in cation design and research of hydrotalcite materials[J]. New Chemical Materials, 2025, 53(S1): 90-94. [柳雨彤, 段金胜, 柳召刚. 水滑石材料的阳离子设计与研究新进展[J]. 化工新型材料, 2025, 53(S1): 90-94.]
- [13] Long Y, Xu G L, Yang L, et al. Remediation effect of super-stable mineralized materials(LDHs) application on Cd contaminated red paddy soil[J]. Soil and Crop, 2025, 14(2): 246-255. [龙燕, 徐高理, 杨林, 等. 超稳矿化材料(LDHs)对镉污染红壤性水稻土的修复效果[J]. 土壤与作物, 2025, 14(2): 246-255.]
- [14] Rashitova K, Gerasimov S, Bobrysheva N, et al. Multifunctional sorbent and photocatalyst material for complex water remediation

- based on Cu/Cr doped Mg-Al LDHs[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2026, 728: 138745.
- [15] Birnin-Yauri U A, Glasser F P. Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its solid solutions and their role in chloride binding[J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(12): 1713-1723.
- [16] Lin T, Wang H R, Shen T Y, et al. Recent progress of remediating heavy metal contaminated soil using layered double hydroxides as super-stable mineralizer[J]. Chimia, 2023, 77(11): 733-741.
- [17] Li Z X, Xu N, Ren J, et al. Theory-driven design of cadmium mineralizing layered double hydroxides for environmental remediation[J]. Chemical Science, 2024, 15(32): 13021-13031.
- [18] Jiang W, Yan X T, Lv Y. A critical review on the migration, transformation, sampling, analysis and environmental effects of microplastics in the environment[J]. Journal of Environmental Sciences, 2025, 154: 645-664.
- [19] Chi H Y, Wang J K, Wang H J, et al. Super-stable mineralization of Ni^{2+} ions from wastewater using CaFe layered double hydroxide[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(5): 2106645.
- [20] Lai T Y, Wang J K, Xiong W B, et al. Photocatalytic CO_2 reduction and environmental remediation using mineralization of toxic metal cations products[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 257: 117704.
- [21] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 4124-4155.
- [22] Nemati S S, Dehghan G, Khataee A, et al. Layered double hydroxides as versatile materials for detoxification of hexavalent chromium: Mechanism, kinetics, and environmental factors[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(6): 114742.
- [23] Li S F, Guo Y, Xiao M, et al. Enhanced arsenate removal from aqueous solution by Mn-doped MgAl-layered double hydroxides[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(12): 12014-12024.
- [24] Chen H P, Chen M F, Zhang W Y, et al. Dual regulation mechanisms of LDHs on cadmium and arsenic availability in paddy soils under alternating wet-dry conditions: Chemical immobilization and microbial responses[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 523: 168484.
- [25] Pearson R G. Hard and soft acids and bases[J]. Journal of the American Chemical Society, 1963, 85(22): 3533-3539.
- [26] Bulin C, Zheng R X, Guo T, et al. Incorporating hard-soft acid-base theory in multi-aspect analysis of the adsorption mechanism of aqueous heavy metals by graphene oxide[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2022, 170: 110934.
- [27] Ma S L, Chen Q M, Li H, et al. Highly selective and efficient heavy metal capture with polysulfide intercalated layered double hydroxides[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(26): 10280-10289.
- [28] Ma L J, Wang Q, Islam S M, et al. Highly selective and efficient removal of heavy metals by layered double hydroxide intercalated with the MoS_4^{2-} ion[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(8): 2858-2866.
- [29] Bi R, Yin D, Lei B, et al. Mercaptocarboxylic acid intercalated MgAl layered double hydroxide adsorbents for removal of heavy metal ions and recycling of spent adsorbents for photocatalytic degradation of organic dyes[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289: 120741.
- [30] Asiabi H, Yamini Y, Shamsayei M. Highly selective and efficient removal of arsenic(V), chromium(VI) and selenium(VI) oxyanions by layered double hydroxide intercalated with zwitterionic *Glycine*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 339: 239-247.
- [31] Asiabi H, Yamini Y, Shamsayei M. Highly efficient capture and recovery of uranium by reusable layered double hydroxide intercalated with 2-mercaptoethanesulfonate[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 337: 609-615.
- [32] Zhu S D, Asim Khan M, Wang F Y, et al. Rapid removal of toxic metals Cu^{2+} and Pb^{2+} by amino trimethylene phosphonic acid intercalated layered double hydroxide: A combined experimental and DFT study[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123711.
- [33] Zhu S D, Chen Y X, Khan M A, et al. In-depth study of heavy metal removal by an etidronic acid-functionalized layered double hydroxide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(5): 7450-7463.
- [34] Wang W Q, Wang C, Jin X L, et al. Immobilization and mechanism of As(III) in water by FeMn-Cl-LDHs hydrotalcite[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(3): 139-146, 153. [王文琦, 王聪, 靳学利, 等. FeMn-Cl-LDHs 水滑石对水中 As(III)的固定和机理研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(3): 139-146, 153.]
- [35] Ma L J, Islam S M, Liu H Y, et al. Selective and efficient removal of toxic oxoanions of As(III), As(V), and Cr(VI) by layered double

- hydroxide intercalated with MoS_4^{2-} [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(7): 3274-3284.
- [36] Lu H T, Zhu Z L, Zhang H, et al. *In situ* oxidation and efficient simultaneous adsorption of arsenite and arsenate by Mg-Fe-LDH with persulfate intercalation[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2016, 227(4): 125.
- [37] He L Q, Wang Y R, Ding C F, et al. Selective and efficient immobilization of cadmium in soil by layered double hydroxides intercalated with the mercaptosuccinic acid[J]. Science of the Total Environment, 2024, 937: 173473.
- [38] Kong X G, Ge R X, Liu T, et al. Super-stable mineralization of cadmium by calcium-aluminum layered double hydroxide and its large-scale application in agriculture soil remediation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 407: 127178.
- [39] Wu Q M, Liu G, Wang H F, et al. Hydrocalumite passivation effect and mechanism on heavy metals in different Cd-contaminated farmland soils[J]. Environmental Science, 2019, 40(12): 5540-5549. [吴秋梅, 刘刚, 王慧峰, 等. 水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制[J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5540-5549.]
- [40] Liu T T, Zheng M Q, Hao P P, et al. Efficient photo-oxidation remediation strategy toward arsenite-contaminated water and soil with zinc-iron layered double hydroxide as amendment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(1): 109233.
- [41] Zhang L X, He F X, Guan Y T. Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soil by nano-sized layered double hydroxide intercalated with diethyldithiocarbamate: Fraction distribution, plant growth, and microbial evolution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128382.
- [42] Li X R, Wang L W, Huang C D, et al. Long-term soil remediation using layered double hydroxides: Field evidence for simultaneous immobilization of both cations and oxyanions[J]. Environmental Pollution, 2025, 366: 125417.
- [43] Huang X F, Zhu J, Li Q Z, et al. Efficient mineralization of cadmium and arsenic by poorly crystalline CaFe-layered double hydroxide in soil: Performance and mechanism[J]. Environmental Research, 2024, 262: 119994.
- [44] Li X R, Wang L W, Chen B, et al. Green synthesis of layered double hydroxides (LDH) for the remediation of As and Cd in water and soil[J]. Applied Clay Science, 2024, 249: 107262.
- [45] Sun Z W, Wang Y P, Liu T, et al. Super-stable mineralization of Cu, Cd, Zn and Pb by CaAl-layered double hydroxide: Performance, mechanism, and large-scale application in agriculture soil remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 447: 130723.
- [46] Xiong W B, Yang M F, Wang J K, et al. Removal, recycle and reutilization of multiple heavy metal ions from electroplating wastewater using super-stable mineralizer Ca-based layered double hydroxides[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 279: 118928.
- [47] Zhou J, Yuan S, Guo S Y, et al. Effects of different soil conditioners on late season rice yield, cadmium content and soil available cadmium content[J]. Crop Research, 2025, 39(1): 5-10. [周决, 袁帅, 郭宋源, 等. 不同土壤调理剂对晚稻产量与镉含量及土壤有效镉含量的影响[J]. 作物研究, 2025, 39(1): 5-10.]
- [48] Chen X C, Huang Y J, Zhao T, et al. Comparative study between CaAl-Cl LDH and conventional immobilizing agents for reducing ecological and health risks of soil Cd[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2022, 38(19): 219-226. [陈晓晨, 黄艺佳, 赵桐, 等. 水化铝酸钙与传统钝化剂降低土壤镉生态及健康风险的对比研究[J]. 农业工程学报, 2022, 38(19): 219-226.]
- [49] Hellerich L A, Nikolaidis N P. Studies of hexavalent chromium attenuation in redox variable soils obtained from a sandy to sub-wetland groundwater environment[J]. Water Research, 2005, 39(13): 2851-2868.
- [50] Liu J, Zhang X H, You S H, et al. Function of *Leersia hexandra* Swartz in constructed wetlands for Cr(VI) decontamination: A comparative study of planted and unplanted mesocosms[J]. Ecological Engineering, 2015, 81: 70-75.
- [51] Hao L L, Liu M Z, Wang N N, et al. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents[J]. RSC Advances, 2018, 8(69): 39545-39560.
- [52] He X, Zhong P, Qiu X H. Remediation of hexavalent chromium in contaminated soil by Fe(II)-Al layered double hydroxide[J]. Chemosphere, 2018, 210: 1157-1166.
- [53] Liu T T, Yang J R, Ji K Y, et al. Multiple anchor sites of CaFe-LDH enhanced the capture capacity to cadmium, arsenite, and lead simultaneously in contaminated water/soil: Scalable synthesis, mechanism, and validation[J]. ACS ES&T Engineering, 2024, 4(3): 550-561.
- [54] Yan B, Liang T, Yang X H, et al. Superior removal of As(III) and As(V) from water with Mn-doped β -FeOOH nanospindles on

- carbon foam[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 418: 126347.
- [55] Mao F Q, Hao P P, Kong X G, et al. Layered double hydroxides as amendment for remediation of heavy metal ions in water and soil[J]. Scientia Sinica: Chimica, 2021, 51(5): 493-508. [毛方琪, 郝培培, 孔祥贵, 等. 双金属复合氢氧化物在重金属污染土壤/水修复方面的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2021, 51(5): 493-508.]
- [56] Li Q, Wu Z H, Bai S, et al. Insight into the mechanism of Cd²⁺ removal by MgAl layered double hydroxides with different host-guest interactions[J]. Chemistry, 2023, 29(37): e202300050.
- [57] Garau G, Castaldi P, Santona L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil[J]. Geoderma, 2007, 142(1/2): 47-57.
- [58] Jiang Z W, Wu M F, Li D S, et al. Functional modification strategies of layered double-metal hydroxide adsorbents[J]. Fine Chemicals, 2023, 40(6): 1239-1252. [蒋柱武, 吴梦帆, 李登胜, 等. 层状双金属氢氧化物吸附剂的功能化改性策略[J]. 精细化工, 2023, 40(6): 1239-1252.]
- [59] Zhao M L, Wang Y, Zhao H, et al. Effective adsorption of heavy metals on layered double hydroxides modify through dithiocarbamate prepared by CS₂ and different molecular weight of polyethyleneimine[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 327: 124886.
- [60] Lu D Q, Cao Y W, Song L, et al. Synthesis and morphology control of layered double metallic hydroxides[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2023, 52(12): 17-21. [逯登琴, 曹雨微, 宋磊, 等. 层状双金属氢氧化物合成研究及形貌调控研究概况[J]. 盐科学与化工, 2023, 52(12): 17-21.]
- [61] Jing R S, Zhang Z H, Huang H H, et al. Hollow microspheres of layered double hydroxides through surfactant-free method enhanced heavy metals removal from soil[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113943.
- [62] Xu S, Zhang L P, Zhao J W, et al. Remediation of chromium-contaminated soil using delaminated layered double hydroxides with different divalent metals[J]. Chemosphere, 2020, 254: 126879.
- [63] Zhang S W, Chen J Y, Yu J X, et al. Remediation of Cd-contaminated soil through different layered double hydroxides: The weakness of delamination and mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107815.
- [64] Wu X X, Cao R B, Mi C H, et al. Research progress of *in-situ* passivated remedial materials for heavy metal contaminated soil[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019, 36(3): 253-263. [吴霄霄, 曹榕彬, 米长虹, 等. 重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2019, 36(3): 253-263.]
- [65] Zhang S R. Study on structure and properties of layered composite metal hydroxides[J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 52(7): 1039-1042. [张思睿. 层状复合金属氢氧化物的结构及性质研究[J]. 辽宁化工, 2023, 52(7): 1039-1042.]
- [66] Feng X F, Long R X, Wang L L, et al. A review on heavy metal ions adsorption from water by layered double hydroxide and its composites[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 284: 120099.
- [67] Irfan M, ul Hasan I M, Jafir M, et al. Arsenite [As(III)] removal from water using layered double hydroxide/biochar hybrid composites: Synthesis, characterization, and reactive site identification[J]. Earth Systems and Environment, 2025, 9(3): 1737-1753.
- [68] Wang L J, Bai Y, Gong Y Y. Chemical stabilization of mercury in contaminated soil using Mg₂Al layered double hydroxide supported iron sulfide composite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 692: 133923.
- [69] Zhao M L, Liu X Y, Ding J Y, et al. Mechanochemical synthesis of carbon-loading layered double hydroxides by waste magnesium-carbon bricks for removal heavy metals[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(1): 115286.
- [70] Lyu P, Li L F, Zhou X, et al. Modification of arsenic and cadmium species and accumulation in rice using biochar-supported iron-(oxyhydr)oxide and layered double hydroxide: Insight from Fe plaque conversion and nano-bioassembly in the root[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 494: 152847.
- [71] Lyu P, Li L F, Huang J L, et al. Magnetic biochar-supported layered double hydroxide for simultaneous remediation of As and Cd in soil: Effectiveness, retention durability, and insight into a new immobilization mechanism[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 434: 140136.
- [72] Zhang X Y, Song Y, Sun Y, et al. Nanoarchitectonics with self-healing hydrogel for hierarchical porous carbons and its application in cadmium-arsenic complex pollution[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113918.

- [73] Jeon S, Kim D, Kim S, et al. As, Pb and Cu stabilization by a mixture type of Mg-Fe layered double hydroxide (LDH) with oyster shell: Laboratory and field evaluations[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2024, 235(10): 669.
- [74] Shao P L, Yin H, Li Y C, et al. Remediation of Cu and As contaminated water and soil utilizing biochar supported layered double hydroxide: Mechanisms and soil environment altering[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 126: 275-286.
- [75] Yuan S, Zhao L X, Meng H B, et al. The main types of biochar and their properties and expectative researches[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2016, 22(5): 1402-1417. [袁帅, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物炭主要类型、理化性质及其研究展望[J]. *植物营养与肥料学报*, 2016, 22(5): 1402-1417.]
- [76] Gong Y Y, Zhao D Y, Wang Q L. An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade[J]. *Water Research*, 2018, 147: 440-460.
- [77] Liang X, Su Y L, Wang X N, et al. Insights into the heavy metal adsorption and immobilization mechanisms of CaFe-layered double hydroxide corn straw biochar: Synthesis and application in a combined heavy metal-contaminated environment[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137467.
- [78] Gao X, Peng Y T, Guo L L, et al. Arsenic adsorption on layered double hydroxides biochars and their amended red and calcareous soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 271: 111045.
- [79] Ding Y, Zhao J, Liu J W, et al. A review of China's municipal solid waste (MSW) and comparison with international regions: Management and technologies in treatment and resource utilization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 293: 126144.
- [80] Lu H C, Chen J Z, Tian Q H. Wearable high-performance supercapacitors based on Ni-coated cotton textile with low-crystalline Ni-Al layered double hydroxide nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 513: 342-348.
- [81] Zhao S F, Li Z S, Wang H Y, et al. Effective removal and expedient recovery of As(V) and Cr(VI) from soil by layered double hydroxides coated waste textile[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 263: 118419.
- [82] Balima F, Nguyen A N, Reinert L, et al. Effect of the temperature on the structural and textural properties of a compressed K-vermiculite[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 134: 555-562.
- [83] Zhao S F, Meng Z L, Fan X, et al. Removal of heavy metals from soil by vermiculite supported layered double hydroxides with three-dimensional hierarchical structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124554.
- [84] Zhang D H, Liu Z M. Immobilization of chromium and cadmium in contaminated soil using layered double hydroxides prepared from dolomite[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 228: 106654.
- [85] Roy Chowdhury P, Medhi H, Bhattacharyya K G, et al. Layered double hydroxides derived from waste for highly efficient electrocatalytic water splitting: Challenges and implications towards circular economy driven green energy[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 501: 215547.
- [86] Li S K, Gao H B, Xu R, et al. Mg-Al layered double hydroxides derived from secondary aluminum ash for soil remediation contaminated with Cd(II) and Cr(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 497: 139585.
- [87] Cui W W, Li X Q, Duan W, et al. Heavy metal stabilization remediation in polluted soils with stabilizing materials: A review[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2023, 45(7): 4127-4163.
- [88] Xu Y, Liang X F, Xu Y M, et al. Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A review[J]. *Pedosphere*, 2017, 27(2): 193-204.
- [89] Rahman S, Navarathna C M, Krishna Das N, et al. High capacity aqueous phosphate reclamation using Fe/Mg-layered double hydroxide (LDH) dispersed on biochar[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 597: 182-195.
- [90] He L Q, Wang X X, Yin Y P, et al. Acidic stability and mechanisms of soil cadmium immobilization by layered double hydroxides intercalated with mercaptosuccinic acid[J]. *Environmental Research*, 2025, 269: 120738.
- [91] Zhang L X, Tang S Y, Jiang C J, et al. Simultaneous and efficient capture of inorganic nitrogen and heavy metals by polyporous layered double hydroxide and biochar composite for agricultural nonpoint pollution control[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(49): 43013-43030.
- [92] Chen X C, Gao M, Li Y X, et al. Effects of freeze-thaw cycles on the physicochemical characteristics of animal manure and its phosphorus forms[J]. *Waste Management*, 2019, 88: 160-169.

- [93] Tang X, Li Q, Wu M, et al. Review of remediation practices regarding cadmium-enriched farmland soil with particular reference to China[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 181: 646-662.
- [94] Yuan W Y, Yu Q Q, Chen J Y, et al. Immobilization of Cr(VI) in polluted soil using activated carbon fiber supported FeAl-LDH[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 652: 129884.
- [95] Li Z H, Fang X, Yuan W Y, et al. Preparing of layered double hydroxide- alginate microspheres for Cr(VI)-contaminated soil remediation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 658: 130655.
- [96] Lian F, Gu S G, Han Y R, et al. Novel insights into the impact of nano-biochar on composition and structural transformation of mineral/nano-biochar heteroaggregates in the presence of root exudates[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(13): 9816-9825.
- [97] Bali A S, Sidhu G P S, Kumar V. Root exudates ameliorate cadmium tolerance in plants: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(4): 1243-1275.
- [98] Tong X, Zhang Z H, Dong X Y, et al. Sulfur-intercalated layered double hydroxides minimize microbial mercury methylation: Implications for *in situ* remediation of mercury-contaminated sites[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(38): 17179-17189.
- [99] Sun C, Liu F, Chen Z Y, et al. Effects of mercaptopyargorskite on remediation of Cd-As co-contaminated soil and its microbial community[J]. Soils, 2024, 56(1): 128-134. [孙崇, 刘芬, 陈子毓, 等. 巯基坡缕石对镉砷复合污染土壤钝化修复及微生物群落的影响[J]. 土壤, 2024, 56(1): 128-134.]
- [100] Wang H F, Gao Y, Hu W Y, et al. Health management of Cd-contaminated soil using Ca-Al layered double hydroxide: Response of different vegetables[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2023, 356: 108631.

(责任编辑: 陈荣府)