

DOI: 10.11779/CJGE201404024

磷矿粉稳定铅污染土的溶出特性研究

魏明俐, 杜延军*, 刘松玉, 朱晶晶, 杨玉玲

(东南大学岩土工程研究所, 江苏 南京 210096)

摘要: 采用磷矿粉作为稳定剂对铅污染土进行修复处理。通过毒性浸出试验 (TCLP), 研究磷矿粉稳定铅污染土的溶出特性, 探讨了不同磷矿粉掺量和养护龄期对铅、钙溶出量的影响, 分析不同初始铅浓度作用下铅、钙的溶出规律。结果表明: 铅溶出量随磷矿粉掺量和养护龄期的增加而减小, 钙溶出规律与之相反, 钙溶出量与铅溶出量存在线性负相关性; 稳定污染土和浸出液的 pH 值受初始铅浓度影响显著, 并随着磷矿粉掺量增加而逐渐增大。

关键词: 磷矿粉; 铅污染黏土; TCLP; pH; 溶出特性

中图分类号: TD3 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2014)04-0768-07

作者简介: 魏明俐(1983-), 男, 博士研究生, 主要从事环境岩土工程研究。E-mail: weimingli830716@sina.com。

Leaching characteristics of lead-contaminated clay stabilized by phosphate rock

WEI Ming-li, DU Yan-jun, LIU Song-yu, ZHU Jing-jing, YANG Yu-ling

(Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: An investigation of leaching characteristics of phosphate rock (PR) stabilized Pb-contaminated clay is presented under different initial Pb concentrations and phosphate rock contents via a series of toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) at curing time of 1, 3, 7, 14, and 28 days. The designed initial Pb concentrations are 500, 1000, 5000, and 10000 mg/kg (dry soil weight basis), and phosphate rock contents are 5%, 8%, 12%, 15%, 20% and 30%. The results show that Pb concentrations of leachate decrease with the increase of the phosphate rock content and curing time. Furthermore, the variation between the Ca and Pb concentrations of leachate is negatively correlated. The pH values of specimen and leachate are influenced by the initial Pb concentration and increase with the phosphate rock content and curing time. It is found that the variation between Pb and Ca concentrations of leachate is mainly influenced by the initial Pb concentration. A proposed fitting equation based on the value of the initial Pb concentration is adopted to evaluate the variation between the Pb and Ca concentrations of leachate.

Key words: phosphate rock; lead-contaminated clayed soil; TCLP; pH; leaching characteristic

0 引言

工业场地重金属污染具有毒性高、易积累、滞留时间长等特点, Pb、Cd、Hg、As 等重金属含量明显高于周边地区土壤背景值^[1]。其中, Pb 污染分布广泛且毒性较强, 土壤 Pb 浸出后, 易通过地下水或可食性植物经呼吸道、消化道进入人体内, 可造成机体免疫力降低, 并导致全身多数组织脏器损害, 尤其对儿童的智力发育造成严重障碍^[2-3]。

采用磷矿粉 (phosphate rock, PR) 稳定 Pb 污染土是目前研究较多且极具应用前景的新型方法。PR 经磷矿石研磨而成, 与传统固化/稳定剂如水泥、石灰等材料相比, PR 价格低廉 (约 300~500 元/t), 固定重金属效果显著, 且修复后土壤呈弱碱性, 便于场地的二次开发利用。PR 的主要成分为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$,

OH^- , F^-), 固定 Pb 的机理依 Pb^{2+} 与 PR 颗粒表面 Ca^{2+} 作用方式不同可分为离子交换吸附、沉淀\共沉淀等形式, 离子交换吸附作用主要通过土壤中 Pb^{2+} 与 PR 颗粒表面的部分 Ca^{2+} 发生离子交换形成氟代磷酸铅钙沉淀 ($\text{Pb}_x\text{Ca}_{(10-x)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $K_{\text{sp}}=10^{-60}$) 而被固定在 PR 表面^[4]; 沉淀\共沉淀作用以形成低溶解度的磷铅矿类沉淀 ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, $\text{X}=\text{Cl}^-$, OH^- , F^- , $K_{\text{sp}}=10^{-60} \sim 10^{-85}$) 为主^[5-6], 该沉淀形成过程中, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ 矿物中的

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51278100, 41330641); 国家 863 计划 (2013AA06A206); 江苏省自然科学基金项目 (BK2012022); 江苏省 2011 年度普通高校研究生科研创新计划项目 (CXZZ_0159); 东南大学优秀博士学位论文基金项目 (YBJJ124)

收稿日期: 2013-08-19

*通讯作者

Ca^{2+} 被 Pb^{2+} 全部置换。上述两类沉淀物的溶解度低, 在较大 pH 范围内保持稳定, 且进入生物体内极难被分解^[7-8]。

目前, 国内外对利用 PR 修复 Pb 污染土壤的研究多见于环境工程领域^[9-12], 该领域中, PR 掺量多采用污染土 Pb 和 PR 中可溶磷 (P) 的莫尔质量比表示 (Pb/P)。该法认为形成磷铅矿类沉淀是 PR 固定 Pb 的主要机制, PR 中的 Ca^{2+} 可完全被 Pb^{2+} 置换。然而, 当初始 Pb 浓度较高时, Pb^{2+} 存在会抑制 Ca^{2+} 的溶出, 进而减缓 PO_4^{3-} 的溶出, 较难形成磷铅矿类沉淀, 此时, 对 Pb 的固定则以离子交换吸附或共沉淀作用为主^[11-12]。为明确不同初始 Pb 浓度时, PR 稳定 Pb 污染土中 Pb、Ca 的相互影响机理, 对 PR 稳定 Pb 污染土进行毒性浸出试验 (toxicity characteristic leaching procedure, TCLP), 并: ①探讨不同初始 Pb 浓度时, PR 掺量和养护龄期对稳定污染土浸出液中 Pb、Ca 溶出量的影响; ②分析稳定污染土和浸出液 pH 值变化规律; ③评价 PR 稳定 Pb 污染土的 Pb, Ca 共溶出特性, 并建立评价 Pb、Ca 溶出规律的拟合方程。

1 材料特性和试验方法

1.1 试验材料

试验所用磷矿粉为磨细磷矿粉 (<320 目), 主要化合物为氟代磷酸钙 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), pH 值 (固液比 1:1) 为 7.46; 试验用黏土取自南京高淳, 属低液限黏土, 其主要的物理和化学性质指标如表 1 所示。土样风干后, 过 1 mm 筛; 重金属 Pb 污染源采用硝酸铅盐 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), 原因为硝酸盐溶解度较高^[13]。

表 1 试验用黏土主要物理化学性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of clay

指标	数值
比重 G_s	2.72
液限 w_L /%	45.3
塑限 w_p /%	20.6
pH (液固比 1:1)	7.43
黏粒含量 (<5 μm) /%	28.1
粉粒含量 (5~75 μm) /%	70.9
砂粒含量 (75~2000 μm) /%	1.0

通过 X 射线荧光光谱仪测定, 磷矿粉的主要化学成分为 P_2O_5 (25.10%), CaO (45.93%), SiO_2 (6.14%), Al_2O_3 (1.23%), F (2.35%), 烧失量 13.12%; 试验用黏土的主要化学成分为 SiO_2 (69.61%), Al_2O_3 (15.40%), Fe_2O_3 (4.90%), K_2O (1.89%), 烧失量 4.86%。

1.2 试验方法

将一定质量风干黏土与约 1 倍液限含水率等量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合, 采用机械方式搅拌 5 min 以上至

均匀。将混合土装入塑料袋密封, 放至标准养护室内 (养护温度 20±3°C, 相对湿度 95%)。闷土 48 h 后取出测试含水率。

将不同掺量 PR 与不同浓度 Pb 污染土混合搅拌均匀, 试样含水率调置 1 倍液限, 装入塑料袋密封, 继续放至标准养护室直至规定龄期。取风干稳定污染土各 10 g, 分别进行毒性浸出 (TCLP) 和酸碱度 (pH 值) 试验。TCLP 试验参照美国 ASTM Method 1311 试验标准进行, 浸提液采用醋酸钠缓冲溶液 (pH 范围在 4.93±0.05), 固液比为 1:20。浸出液 Pb 浓度 ($[\text{Pb}]_{\text{Leachate}}$) 采用 Thermo Scientific ICE 3000 仪器测试。测试前, 用 0.45 μm 滤膜对样液 (约 10 mL) 进行过滤; pH 值试验参照美国 ASTM D4972-01 试验标准进行, 测试仪器采用 HORIBA pH METER D-54 测试仪。

初始 Pb 浓度设计值为 500, 1000, 5000, 10000 mg/kg (占干土), 即 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1% 干土质量 (记 Pb0.05, Pb0.1, Pb0.5, Pb1.0), 500 mg/kg 为中国土壤环境质量三级标准值 ($\text{Pb} \leq 500 \text{ mg/kg}$), 10000 mg/kg 参考南京栖霞区重金属污染土 Pb 总量平均值设置^[14]; PR 掺量分别为 0%, 8%, 10%, 12%, 15%, 20%, 30% 干土质量 (记 PR0, PR8, PR10, PR12, PR15, PR20, PR30)。养护龄期为 1, 3, 7, 14, 28 d。考察不同初始 Pb 浓度污染土的 Pb, Ca 溶出特性, 由于黏土对 Pb 具有吸附作用, 为评价 Pb 的去除效果, 设置 PR0 对比试样的 $[\text{Pb}]_{\text{Leachate, PR0}}$ 为初始值, 掺加 PR 试样的 $[\text{Pb}]_{\text{Leachate, PRi}}$ 为测试值, Pb 去除率可表示为

$$\text{去除率} = \frac{[\text{Pb}]_{\text{Leachate, PR0}} - [\text{Pb}]_{\text{Leachate, PRi}}}{[\text{Pb}]_{\text{Leachate, PR0}}} \times 100\% \quad (1)$$

2 试验结果

2.1 浸出液 Pb 浓度变化规律

图 1 为不同初始 Pb 浓度下 PR 掺量对 $[\text{Pb}]_{\text{Leachate}}$ 的影响。由图 1 可知, $[\text{Pb}]_{\text{Leachate}}$ 随 PR 掺量增加和养护龄期增长均呈下降趋势。初始 Pb 浓度较低时 (Pb0.05), 1 d 龄期 5% PR 掺量稳定 Pb 污染土 $[\text{Pb}]_{\text{Leachate}}$ 已满足 RCRA 环境要求 (resource conservation and recovery act, 1976), 即 $[\text{Pb}]_{\text{Leachate}} < 5.0 \text{ mg/L}$ (见图 1 (a)); 初始 Pb 浓度较高时 (Pb0.1), 当 PR 掺量超过 12% 并养护 14 d, $[\text{Pb}]_{\text{Leachate}}$ 达标, 随着 PR 掺量增加, 达标所需养护时间逐渐减少, 15% PR 掺量稳定土养护 3 d 即可满足 RCRA 环境要求 (见图 1 (b))。随着初始 Pb 浓度增加 ($\geq 0.5\%$), PR 稳定污染土 28 d 龄期 $[\text{Pb}]_{\text{Leachate}}$ 难以满足 RCRA 环境要求

(见图 1 (c) 和 1 (d))。

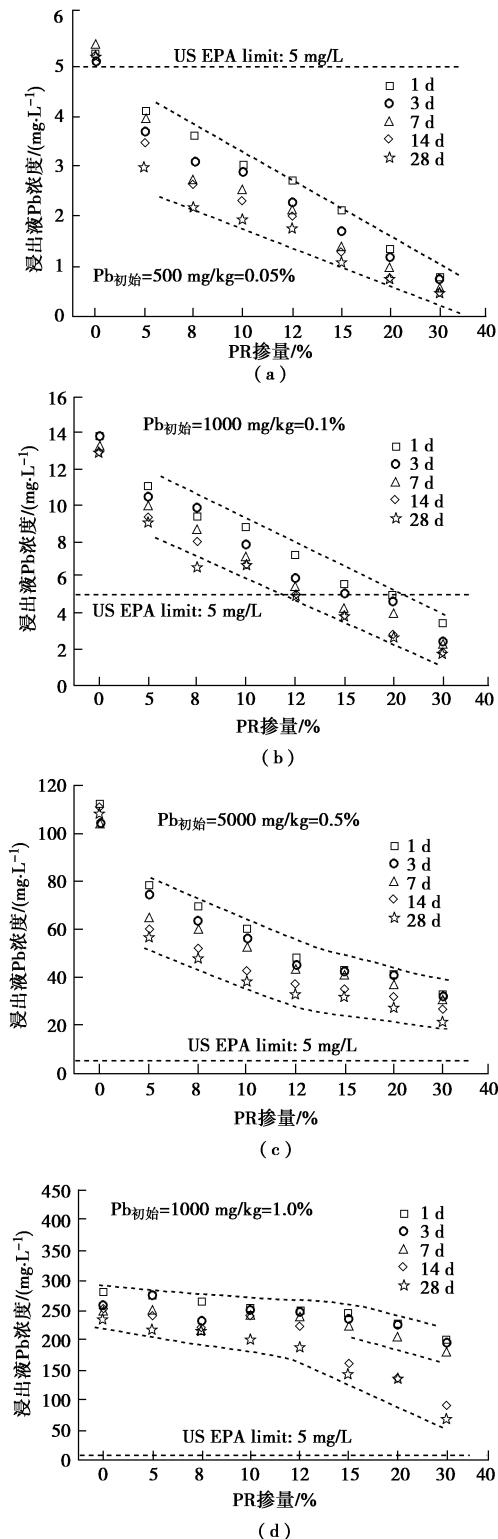


图 1 PR 掺量对浸出液 Pb 溶出量的影响

Fig. 1 Effect of PR content on [Pb]_{Leachate}

图 2 为 28 d 龄期 PR 稳定 Pb 污染土浸出液 Pb 去除率随 PR 掺量和初始 Pb 浓度的变化规律。由图 2 可知, 去除率随着 PR 掺量增加而提高, 且随着初始 Pb 浓度增加而减少。初始 Pb 浓度为 0.05% 时, 5% PR 掺量去除率为 31.9%, 而 30% PR 掺量 Pb 去除率可达

87.6%; 初始 Pb 浓度为 0.1% 时, 30% PR 掺量去除率可达 86.4%。初始 Pb 浓度分别为 0.5%, 1.0% 时, 30% PR 掺量稳定土 [Pb]_{Leachate} 高达 21.7 和 92.1 mg/L, Pb 去除率为 80.3% 和 63.7% (见图 2)。

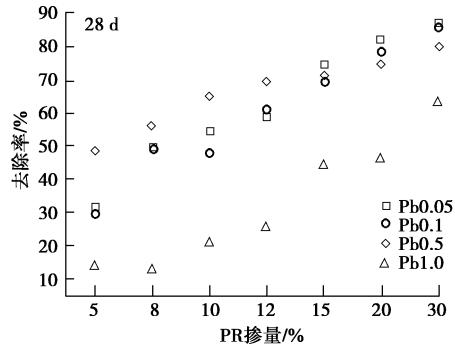


图 2 初始 Pb 浓度及 PR 掺量对 Pb 去除率的影响

Fig. 2 Effect of initial Pb concentration and PR content on removal rate

由于 PR 溶解缓慢, 当初始 Pb 浓度较高时, 溶出的磷酸根 (PO_4^{3-}) 不足以和铅离子 (Pb^{2+}) 反应生成氟代磷酸铅沉淀 ($\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), PR 固定 Pb 机理主要以离子交换吸附和共沉淀为主^[15-16]。如图 1 (d) 所示, 当初始 Pb 浓度为 1% 时, 短期内提高 PR 掺量对 Pb 固定效果不显著, 1, 3 和 7 d 龄期时, 稳定土 [Pb]_{Leachate} 变化不明显, 而 14 和 28 d 龄期稳定土 [Pb]_{Leachate} 较低, Pb 去除率随龄期增长而提高。针对 Pb 浓度较高的污染场地, 为满足 RCRA 环境要求, 可采用增加 PR 掺量并延长养护龄期的方法; 如污染场地修复工期较短, 建议对 PR 进行酸化预处理, 加快磷矿粉溶解。

2.2 浸出液 Ca 浓度变化规律

图 3 分析了初始 Pb 浓度、PR 掺量和养护龄期对浸出液 Ca 浓度 ($[\text{Ca}]_{\text{Leachate}}$) 的影响。由图 3 可知, $[\text{Ca}]_{\text{Leachate}}$ 随 PR 掺量增加和养护龄期增长均上升趋势, 而随着初始 Pb 浓度的增加而减小。初始 Pb 浓度为 0.05% 时, 28 d 龄期 30% PR 掺量稳定土 $[\text{Ca}]_{\text{Leachate}}$ 约 400 mg/L (见图 3 (a)); 初始 Pb 浓度为 0.1% 时, 当 PR 掺量 $\leq 12\%$, $[\text{Ca}]$ 随养护龄期增长缓慢, 28 d 龄期 $[\text{Ca}]_{\text{Leachate}}$ 约 200 mg/L, 当 PR 掺量 $> 12\%$ 时, $[\text{Ca}]_{\text{Leachate}}$ 随养护龄期增长上升明显, 28 d 龄期 $[\text{Ca}]_{\text{Leachate}}$ 约 350 mg/L; 然而, 随着初始 Pb 浓度继续增加, Ca^{2+} 溶出滞后明显, 如图 3 (c) 和 (d) 所示, 28 d 龄期 $[\text{Ca}]_{\text{Leachate}}$ 约 180 mg/L。由此可知, 初始 Pb 浓度的增加抑制了 Ca^{2+} 的溶出, 溶出的 H_2PO_4^- 较少, 不能与 Pb^{2+} 充分反应。 Pb^{2+} 部分替换 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 中 Ca^{2+} 生成氟代磷酸铅钙 ($\text{Pb}_x\text{Ca}_{(10-x)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $K_{\text{sp}}=10^{-60}$), 吸附到 PR 矿物颗粒表面^[4, 17-18]。随着 Ca^{2+} 随时间缓慢溶出, $\text{Pb}_x\text{Ca}_{(10-x)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 沉淀 Ca^{2+} 将被

Pb^{2+} 完全替代, 并最终生成溶解度极低的氟代磷酸铅沉淀 ($\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)^[19-21]。由此推断, 采用PR修复高浓度Pb污染场地, 生成 $\text{Pb}_x\text{Ca}_{(10-x)}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 沉淀为固定Pb的主要形式, 同时, Ca^{2+} 不断溶出可提供植物生长所需的钙素营养, 并改善土体表面交换性阳离子的组成。

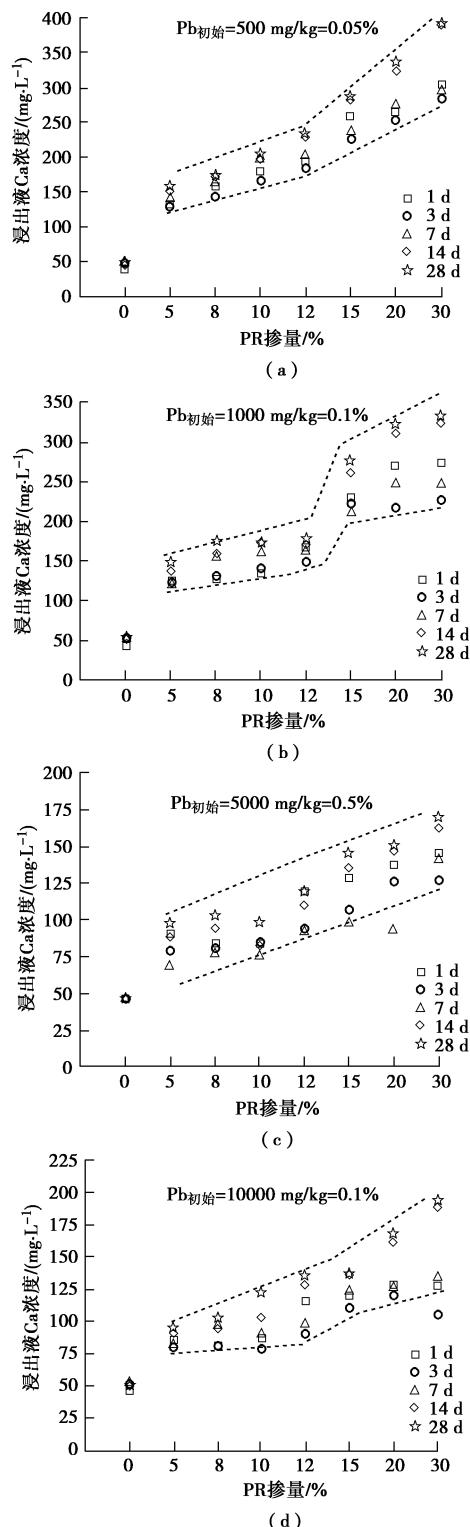


图3 PR掺量对浸出液Ca溶出量的影响

Fig. 3 Effect of PR content on $[\text{Ca}]_{\text{Leachate}}$

2.3 稳定污染土和浸出液pH值变化规律

稳定污染土和浸出液pH值随PR掺量和养护龄期的变化关系如图4所示。由图4可知, 随着PR掺量增加, 稳定污染土和浸出液pH值均呈现逐渐增加的趋势。对于初始Pb浓度较低($\text{Pb}0.05$)的稳定污染土, 当PR掺量 $\geq 8\%$ 时, pH值变化趋于稳定($\text{pH}=7.8\sim 8.2$) (见图4 (a)); 随着初始Pb浓度的增加, 稳定污染土pH值逐渐降低, 初始Pb浓度较高($\text{Pb}1.0$)的稳定污染土, 当PR掺量 $\geq 12\%$ 时, pH值变化趋于稳定($\text{pH}=7.2\sim 7.5$) (见图4 (b))。同一PR掺量和养护龄期的稳定污染土pH值下降主要是由初始Pb浓度的增加所致, 同时, Pb存在对PR溶解(即Ca的溶出)的抑制作用使稳定污染土pH值升高缓慢, 随着养护龄期的增长, 土壤pH缓慢升高, 不同PR掺量的稳定污染土pH值趋于平稳。由此可见, 随着PR掺量和养护龄期的增加, Pb对PR溶解的抑制作用缓解, Pb去除率大幅提高。

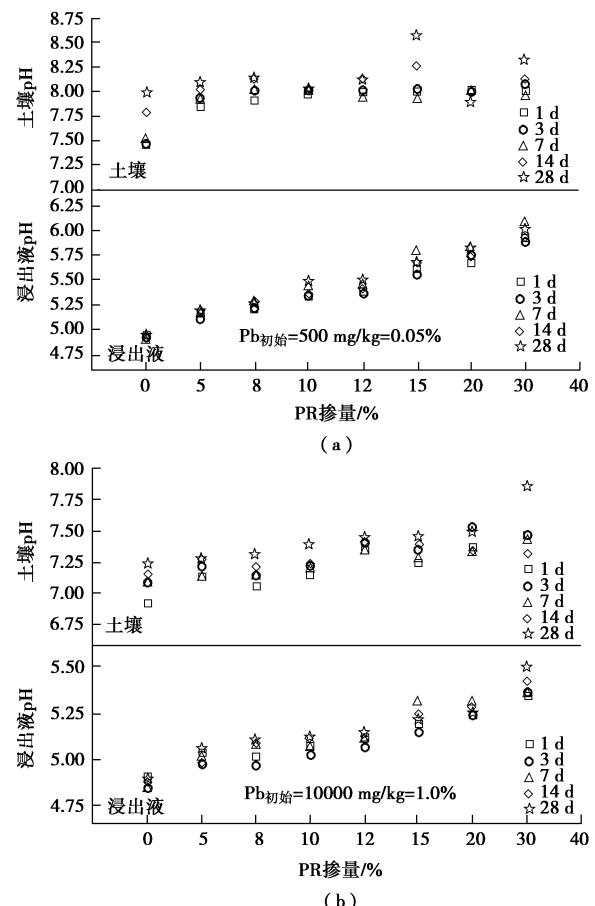


图4 初始Pb浓度及PR掺量对Pb污染土pH的影响

Fig. 4 Effect of initial Pb concentration and PR content on pH of Pb-contaminated soils

浸出液的pH值变化范围在4.75~6.13之间。初始Pb浓度和PR掺量对浸出液pH值具有显著影响。如图4所示, 随着PR掺量增加, 浸出液pH值显著增高。浸出

液pH值高低可以在一定程度上反映出稳定污染土酸缓冲能力的强弱,提高PR掺量可增加稳定污染土对酸的缓冲能力。

3 结果与讨论

3.1 初始Pb浓度对浸出液Ca溶出的影响

图5为30%PR掺量时,不同初始Pb浓度和养护龄期对 $[Ca]_{Leachate}$ 的影响。PR稳定污染土 $[Ca]_{Leachate}$ 随时间呈现出先下降后增长的趋势,并在一定养护龄期后(本试验为14 d) $[Ca]_{Leachate}$ 趋于稳定。饶伟等^[21]针对PR中Ca的溶出动力学特性研究表明,在酸性条件下($pH=4.8$),浸出液Ca浓度随时间呈对数增长,PR中Ca的溶出符合Elvoich方程:

$$[Ca]_t = a + b \ln t \quad (2)$$

式中 $[Ca]_t$ 为溶出Ca浓度(mg/L); t 为时间(min); a , b 为常数。

试验用PR与文献[21]所选PR类似,采用式(2)对30%PR掺量不同龄期 $[Ca]_{Leachate}$ 进行拟合,拟合参数 a , b 如表2所示。由图5可知,PR稳定污染土 $[Ca]_{Leachate}$ 随时间的变化规律符合Elvoich方程。早期阶段, Pb^{2+} 与 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 中的 Ca^{2+} 发生离子交换作用生成 $Pb_xCa_{(10-x)}(PO_4)_6F_2$ 沉淀, Ca^{2+} 溶出受到抑制;随着PR溶解和离子交换反应进行, Ca^{2+} 溶出量以对数形式逐渐增多,并趋于稳定。

表2 浸出液Ca溶出量随时间变化的拟合参数

Table 2 Values of derived dimensionless constant of a representing relationship between $[Ca]_{Leachate}$ and curing time

初始Pb浓度	a	b	相关系数
0.05	191.5	12.8	0.70
0.1	168.1	10.3	0.68
0.5	105.3	4.1	0.71
1.0	45.5	9.5	0.75

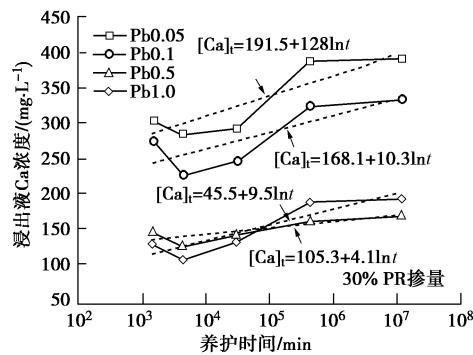


图5 初始Pb浓度及养护龄期对浸出液Ca溶出量的影响

Fig. 5 Effect of initial Pb concentration and curing time on $[Ca]_{Leachate}$

3.2 浸出液Pb、Ca共溶出特性

初始Pb浓度为0.05%时, $[Ca]_{Leachate}$ 随 $[Pb]_{Leachate}$ 的变化关系如图6所示。由图6可知, $[Pb]_{Leachate}$ 与

$[Ca]_{Leachate}$ 存在线性负相关性(见式(3))。对不同初始Pb浓度稳定土浸出液Pb,Ca溶度拟合后发现相似规律,拟合参数 c , d 见表3所示。

$$[Ca]_{Leachate} = f_0([Pb]_{Leachate}) = c[Pb]_{Leachate} + d \quad (3)$$

表3 浸出液Pb,Ca溶出关系的拟合参数

Table 3 Values of derived dimensionless constant of a representing linear relationship between $[Pb]_{Leachate}$ and $[Ca]_{Leachate}$

初始Pb浓度	c	d	相关系数
0	-124.5	445.3	0.92
0.05	-67.3	363.1	0.91
0.1	-21.1	328.5	0.87
0.5	-1.6	180.9	0.62
1.0	-0.7	162.1	0.73

由表3可知,拟合参数 c , d 与初始Pb浓度有关,假设初始Pb浓度对拟合参数 c , d 影响可用函数 $c=f_1(Pb_{Initial})$ 和 $d=f_2(Pb_{Initial})$ 表示。对不同初始Pb浓度时 $[Pb]_{Leachate}$ 与 c , d 的关系进行回归分析,参数 c 和 d 可表示为

$$\left. \begin{array}{l} c = 6.7 \ln(Pb_{Initial} - 0.1), R^2 = 0.99, \\ d = 262.3e^{-4.6Pb_{Initial}} + 157.1, R^2 = 0.99. \end{array} \right\} \quad (4)$$

通过式(4)可预测不同初始Pb浓度时的 c , d 值。将 c , d 带入式(3)后,可得出不同初始Pb浓度时,PR稳定土浸出液Pb和Ca的浓度关系式。 c 值越大,Ca溶出量越低(图7)。

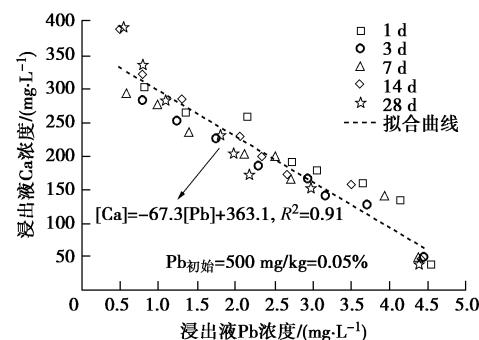


图6 $[Pb]_{Leachate}$ 与 $[Ca]_{Leachate}$ 关系图

Fig. 6 Relationship between $[Pb]_{Leachate}$ and $[Ca]_{Leachate}$

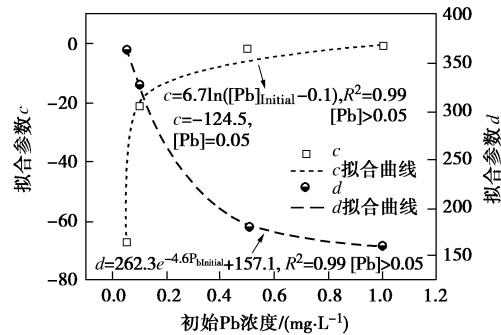


图7 参数 c , d 与初始Pb浓度的关系

Fig. 7 Relationship between dimensionless parameters c , d and initial Pb concentration

4 结 论

(1) 当初始 Pb 浓度为 0.05% 时, 5% PR 掺量稳定 Pb 污染土养护 1 d 即满足 RCRA 环境要求; 当初始 Pb 浓度为 0.1% 时, PR 掺量超过 12% 并养护 14 d 可达标; 随着初始 Pb 浓度增加 (>0.1%), 30% PR 掺量稳定污染土浸出液 Pb 浓度在 30 d 龄期内较难达标, 需提高 PR 掺量或延长养护龄期。

(2) PR 稳定污染土和浸出液 pH 值受初始 Pb 浓度影响较大, 并随 PR 掺量和龄期而缓慢增长。

(3) 浸出液 Ca 浓度随初始 Pb 浓度增加而减小, Pb 存在抑制了稳定土中 Ca 的溶出, 提高掺量或延长养护龄期可促进 Ca 的溶出, 浸出液 Pb 和 Ca 浓度成线性负相关关系。

参考文献:

- [1] 廖晓勇, 崇忠义, 阎秀兰, 等. 城市工业污染场地: 中国环境修复领域的新课题[J]. 环境科学, 2011, **32**(3): 784–794. (LIAO Xiao-yong, CHONG Zhong-yi, YAN Xiu-lan, et al. Urban industrial contaminated sites: a new issue in the field of environmental remediation in China[J]. Environmental Science, 2011, **32**(3): 784–794. (in Chinese))
- [2] 王碧玲, 谢正苗, 孙叶芳, 等. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(9): 1189–1194. (WANG Bi-ling, XIE Zheng-miao, SUN Ye-fang, et al. Effects of phosphorus fertilizers on remediation of lead toxicity in a soil contaminated by lead and zinc mining[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, **25**(9): 1189–1194. (in Chinese))
- [3] CAO X, WAHBI A, MA L, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2/3): 555–564.
- [4] SCHECKEL K G, IMPELLITERI C A, RYAN J A, et al. Assessment of a sequential extraction procedure for perturbed lead-contaminated samples with and without phosphorus amendments[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(9): 1892–1898.
- [5] DERMATAS D, SHEN G, CHRYSOCHOU M, et al. Pb speciation versus TCLP release in army firing range soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(1): 34–46.
- [6] 梁媛, 王晓春, 曹心德. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 环境科学, 2012, **31**(1): 16–25. (LIANG Yuan, WANG Xiao-chun, CAO Xin-de. Immobilization of heavy metals in contaminated soils with phosphate-, carbonate-, and silicate-based amendments: a review[J]. Environmental Science, 2012, **31**(1): 16–25. (in Chinese))
- [7] MIRETZKY P, FERNANDEZ-CIRELLI A. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2008, **6**(3): 121–133.
- [8] CHRYSOCHOU M, DERMATAS D, GRUBB D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization—The unclear role of phosphate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(1/2): 1–14.
- [9] BROWN S, CHANEY R, HALLFRISCH J, et al. In situ soil treatments to reduce the phyto and bioavailability of lead, zinc, and cadmium[J]. Journal of Environmental Quality, 2004, **33**(2): 522–531.
- [10] 唐翔宇, 朱永官, 陈世宝. In Vitro 法评估铅污染土壤对人体的生物有效性[J]. 环境化学, 2003, **22**(5): 503–506. (TANG Xiang-yu, ZHU Yong-guan, CHEN Shi-bao. Assessment of lead bioaccessibility in contaminated soil using in vitro test[J]. Environmental Chemistry, 2003, **22**(5): 503–506. (in Chinese))
- [11] CAO X, MA LQ, RHUE DR, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. Environmental Pollution, 2004, **131**(3): 435–444.
- [12] THAWORNCHAISIT U, POLPRASERT C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **165**(1/2/3): 1109–1113.
- [13] CUISINIER O, BORGNE TL, DENEEL D, et al. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization[J]. Engineering Geology, 2011, **117**(3/4): 229–235.
- [14] 孙瑞波, 盛下放, 李娅, 等. 南京栖霞重金属污染区植物富集重金属效应及其根际微生物特性分析[J]. 土壤学报, 2011, **48**(5): 1013–1020. (SUN Rui-bo, SHENG Xia-fang, LI Ya, et al. Phyto-accumulation of heavy metals and characteristics of rhizosphere microbes in heavy metal contaminated soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2011, **48**(5): 1013–1020. (in Chinese))
- [15] CHEN S, MA Y, CHEN L, et al. Comparison of Pb (II) immobilized by bone char meal and phosphate rock: Characterization and kinetic study[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2010, **58**(1): 24–32.

- [16] PARK J H, BOLANA N, MEGHARAJ M, et al. Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(4): 853 – 860.
- [17] MA Q Y, LOGAN T J, TRAINA S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks[J]. *Environmental Science Technology*, 1995, **29**(4): 1118 – 1126.
- [18] 陈世宝, 李 娜, 王 萌, 等. 利用磷进行铅污染土壤原位修复中需考虑的几个问题[J]. *中国生态农业学报*, 2010, **18**(1): 203 – 209. (CHEN Shi-bao, LI Na, WANG Meng, et al. Factors needed to be re-considered during in-situ remediation practices of Pb-polluted soils with P[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, **18**(1): 203 – 209. (in Chinese))
- [19] YASUSHI T, HIRONORI A. Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1990, **23**(1): 75 – 80.
- [20] SAXENA S, D'SOUZA S F. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral[J]. *Environment International*, 2006, **32**(2): 199 – 202.
- [21] 饶 伟, 王慎阳, 刘 芳, 等. 几种磷矿粉中磷和钙溶出动力学特性[J]. *中国农学通报*, 2007, **23**(11): 224 – 227. (RAO Wei, WANG Shen-yang, LIU Fang, et al. Characteristics of dissolution kinetics of Phosphorus and Calcium from Phosphate rocks[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2007, **23**(11): 224 – 227. (in Chinese))

本期广告索引

- 封 2 北京筑信达工程咨询有限公司
封 3 苏州南智传感科技有限公司
封 4 上海分元土木工程科技有限公司
后插 1 北京理正软件股份有限公司
后插 2 西安力创材料检测技术有限公司