

赤泥-磷复合颗粒用于矿区污土中 铅化学固定的效应分析

罗惠莉^{1,2}, 黄圣生¹, 罗琳², 刘艳², 魏建宏²

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083; 2. 湖南农业大学 资源环境学院, 长沙 410128)

摘要: 以赤泥废料制备含磷赤泥基颗粒作为铅污染土壤修复材料。通过栽种韭菜进行盆栽试验, 于第 1、5、10、20、30 天取土样。通过五步法连续提取并测定土样中不同形态铅的含量。观测韭菜生长情况并测定生长 30d 韭菜中的铅含量。以残渣态铅含量增加和其他形态铅减少来确定修复效果, 分析土壤中铅的化学形态转化的促进和固定效应以及对韭菜吸收铅的抑制影响。结果表明: 含磷赤泥颗粒可缓解赤泥强碱性对土壤 pH 值的影响, 添加 5% 含磷 3.40% 的赤泥颗粒时, 在修复期内, 土壤 pH 值与空白样品的 pH 值持平。同时赤泥对磷有固持作用, 有利于减少可溶磷流失。随赤泥颗粒中磷含量增加, 对铅的修复效果显著。施加 5% 含磷 6.80% 的赤泥颗粒时, 残渣态铅增加达 81.26%, 有机结合态、铁锰氧化态和碳酸盐态铅分别减少 78.74%、85.62% 和 73.46%。适量施用含磷 1.70% 的赤泥颗粒可在保证植株正常生长情况下有效抑制对土壤中铅的吸收, 铅的吸收抑制率为 68.05%。

关键词: 赤泥; 土壤; 铅; 修复

中图分类号: X758

文献标志码: A

Effect of chemical fixation of Pb in mine contaminated soil using red mud-phosphorus composition particles

LUO Hui-li^{1,2}, HUANG Sheng-sheng¹, LUO Lin², LIU Yan², WEI Jian-hong²

(1. School of Resources Processing and Biological, Central South University, Changsha 410012, China;

2. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The red mud composite particles made up of red-mud (waste of alumina refinery) and phosphate were applied as remediation materials in Pb pollute soil. The leeks were planted for pot experiments and sampled at 1, 5, 10, 20 and 30d during the restoration. Through the five-step sequential extracting, the different phases of lead were extracted and determined. The growth of leeks was observed in 30 days and the content of lead in leeks were tested. The effect of remediation was evaluated by the increase of residue phase lead and the decrease of other phases. The promotion of chemical fixation and absorption inhibition were analyzed. The results show that the red mud-phosphate particles can relieve the increase of soil pH value caused by strong alkaline from red mud. After 5% particles containing 3.40% phosphorus are applied, the pH values of the soil samples remained unchanged to the control. And the particles have the effect of phosphate repository and the loss of water soluble phosphate is reduced. With phosphate content in particles increasing, the remediation effect of lead is significantly. When adding 5% composite particles containing 3.40% phosphorus, the largest increase ratio of residual Pb is 81.26% and the decreases of carbonate phase, iron-manganese oxide phase and organic phase are 78.74%, 85.62% and 73.46%, respectively. Using the composite particles containing 1.70% phosphorus, the absorption of lead is effectively inhibited as the rate is 68.05% in the base of better vegetating.

Key words: red mud; soil; lead; remediation

我国铅锌矿区及周边土壤污染较重,因植物受害易造成农作物减产和食品安全等问题,其修复治理的紧迫性日益突出。重金属的积累能力和生物毒性不仅与总量有关,更大程度上取决于重金属的不同化学形态和生物有效性^[1-2]。原位化学固定是目前研究较多的修复方法之一,通过向土壤投加改良剂对其中重金属物质进行固定化和稳定化以降低毒害^[3]。将赤泥作为重金属污染土壤的钝化剂^[4]是近年来才提出的,如王立群等^[5]的研究表明赤泥可显著降低可交换态 Cd 的量,郝晓伟等^[6]通过土壤添加培养实验发现赤泥是土壤铅锌钝化的潜力添加剂,但研究表明赤泥对重金属钝化的时间效应不显著。BERTOCCHI 等^[7]对赤泥和粉煤灰用于尾矿中 As、Cd、Cu、Pb 和 Zn 的吸附研究表明,赤泥在低 pH 下效果更好。LEE 等^[8]采用不同的添加剂对 Cd、Pb 和 Zn 的原位固定修复进行了研究,发现赤泥对生菜吸收的重金属含量的降低最为有效。多数研究均认为赤泥能减少金属的溶度和生物利用度^[9-10],可作为重金属污染土壤的吸附剂^[11-13]。将磷酸盐用来降低土壤铅毒害的研究也较多,部分学者指出施加磷盐降低了根系吸收累积重金属 Pb 的含量^[14]。而单纯利用磷酸盐修复重金属污染土壤时由于其较高的施用量可能会造成磷的积聚,因而应与石灰物质等配合施用^[15]。应用于土壤修复时,降低游离碱快速释放造成 pH 迅速提高对植被和土壤微生物的危害也是当前研究中亟待解决的问题。

目前,赤泥用于污染治理和生态修复基本直接利用赤泥堆渣,但因为赤泥溶出液碱性强,使其用量和施用效果受限。本研究在促进赤泥部分水化胶凝制备赤泥基颗粒后,将其用于污土中铅锌钝化修复与直接施用赤泥原料粉对比已取得较好效果的基础上,进一步结合可溶磷酸盐,制成疏松多孔的赤泥-磷复合颗粒。将该复合颗粒用于湖南桃林铅锌矿区污染土壤中铅的修复,通过减缓赤泥中 OH⁻的释放以及联合磷酸盐对重金属的固定作用,促使陈化的污染土壤中重金属铅的化学形态转化和生物吸收钝化更为显著。同时在延缓磷释放和降低了赤泥对土壤 pH 的影响方面进行有益探索。通过将赤泥材料改良后用于土壤重金属污染修复,为赤泥废渣的资源化利用开辟新的道路。

1 实验

1.1 材料

1.1.1 供试土壤和赤泥原料

供试污染土壤:取自湖南益阳桃林铅锌矿区,砂壤质土,过 2.00 mm 筛自然晾干备用。按水土质量比 5:1 测定 pH 值为 7.46。赤泥原料:采用郑州铝厂拜耳-烧结联合法新鲜赤泥作为原料,粉磨后过 0.15 mm 筛,密封保存备用。经测定 pH 值为 12.35。

表 1 原料中铅含量及形态分布

Table 1 Content and composition of lead in materials

Phases	I *	II	III	IV	V	Total
Content in soil/ (mg·kg ⁻¹)	26.55	56.82	142.38	35.05	241.75	502.55
Content in red-mud/ (mg·kg ⁻¹)	12.78	31.65	3.13	0.03	53.50	101.09

I—EXC; II—CA; III—Fe-Mn; IV—OM; V—Res

供试矿区污染土壤中铅含量超过土壤环境质量二级标准^[16],为标准值的 1.67 倍。赤泥原料中铅含量虽然较高,但对于铅污染较重(5×10^{-4} 以上)的土壤,施用量不超过 5%时背景值提高 1%左右。

供试污土和赤泥原料中铅的主要形态均为残渣态,分别为 49.12%和 52.93%。这些原料样在自然条件下经长时间转化,各化学形态的铅含量接近迁移转化平衡,可直接被生物吸收的离子态铅少,但可进一步转化的前 3 种形态铅的总量仍占 50%左右。

1.1.2 其他材料

胶凝外加剂:水泥 G,石膏 C(均为市售商品),过 0.15 mm 筛,密封保存备用。

表面活性剂:OP,磷酸二氢钾,均为分析纯。

试验中所使用水为去离子水。

1.2 设备和仪器

颗粒机(湖南中诚制药公司 BY300),原子吸收光谱仪(瓦里安公司 AA240FS),酸度计(上海雷磁 pHs-3c 型),微电泳仪(上海中晨 JS94H 型),紫外分光光度计(天津拓普公司 721 型),扫描电镜 SEM(FEI Quanta-200),X 射线衍射仪(Rigaku D/Max 2550)。

1.3 实验方法

1.3.1 颗粒制备

在胶凝性能研究基础上按照水灰比 0.5,外加剂各 5%,表面活性剂 0.1%的混合料配比,磷占颗粒的比:0、0.85%、1.70%、3.40%和 6.80%(对应颗粒记为

P1~P5)。采用转鼓制粒机制备 0.25~0.85 mm 赤泥包覆磷盐颗粒,晾干后密封保存备用。

1.3.2 颗粒中可溶磷释放量检测

取制备好的含磷赤泥基颗粒各 2 g 于烧杯中,加入 50 mL 去离子水,按 1 h、1 d、5 d、10 d、20 d 和 30 d 与取土样对应时期取水样。按 GB11893—89 钼酸铵分光光度法^[17]测定溶出磷。

1.3.3 铅污水修复

称取每份 200 g 矿区污染土,根据本课题以往赤泥颗粒施用量试验结果,向污水中分别加入 5% 各复合赤泥颗粒,按土壤 50% 含水率加入去离子水混合均匀,培养期 30 d,从第 5 天开始每 2 天浇 20 mL 去离子水。每个处理 3 次重复,同时做污水空白对照。

1.3.4 土样与植株取样分析方法

加入赤泥基颗粒后第 1、5、10、20 和 30 d 分别取土样,按 w 型五点法在垂直面取土,盆栽试验中避开植物根系取土。土样风干后按照下表 Tessier 五步提取法^[18]连续提取,按土壤环境质量标准^[18]中测定方法进火焰原子吸收分光光度计测定不同形态铅。

于生长 30 d 后剪下长出部分,50 °C 下烘干到质量恒定,采用 $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ 消解 ($V(\text{HNO}_3):V(\text{HClO}_4)=4:1$),消解液定容后,进火焰原子吸收分光光度计测定铅含量。

按照土壤分析方法以土水质量比为 1:5 测定各土样和颗粒的 pH 值,并取上清液测定 ζ 电位。

所有检测数据均为 3 个平行的平均值。

2 结果与讨论

2.1 赤泥-磷复合颗粒中可溶磷释放与阻留

对颗粒 P1 和 P5 的微观结构进行检测,其 SEM 像如图 1 和 2 所示。对两种颗粒进行 X 射线衍射分析,其 XRD 谱如图 3 和 4 所示。

定性比较两种颗粒的 XRD 分析结果,发现 P5 颗粒中存在包括磷酸钙、磷酸钾盐矿物相,同时原赤泥颗粒 P1 中主要的碳酸钙盐和硫酸钙盐的形成受到一定的影响。对比图 1 和 2 可知,通过水化胶凝过程将赤泥粉末制成细小松散颗粒剂后,使其具有较多细小孔隙,保留了赤泥吸附表面特性。同时将部分 OH^- 固定在晶格结构及层间,减缓了所含游离 OH^- 的释放速率,有利于对重金属持续钝化。加入磷酸盐后,赤泥部分水化后形成的板片状结晶更为显著,并仍保有

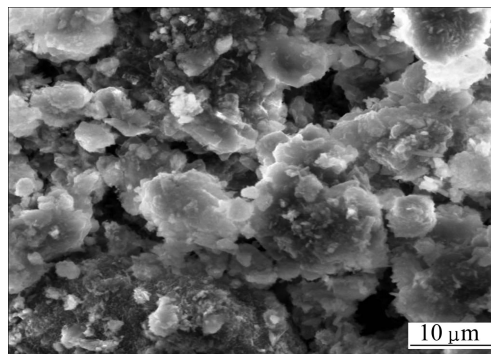


图 1 P1 颗粒 SEM 像

Fig.1 SEM of P1 particles (no phosphorus)

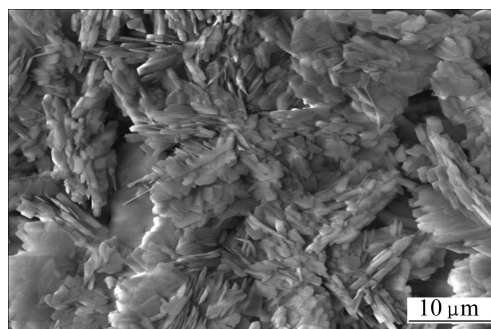


图 2 P5 颗粒 SEM 像

Fig.2 SEM of P5 particles (6.80% phosphorus)

部分针状结晶(磷酸盐晶体),表明磷酸盐参与结晶形成。

按照 1.3.2 分别取各颗粒进行溶出磷的检测,结果见图 5。通过对可溶磷的检测发现,颗粒中磷溶出浓度均在 1d 时达最大。各颗粒中可溶磷最大释放率(占添加量)分别为 27.64%、24.46%、18.91%和 15.37%;含磷量在 3.40% 以下时,磷的溶出率与颗粒中含磷量呈线性相关变化($R=0.996$, $P<0.01$)。添加的磷盐溶出率均低于 30%,此结果也表明大量可溶磷参与了水化过程,与 SEM 和 XRD 检测结果一致,从而中和赤泥中部分碱并固化于赤泥颗粒中转化为其他形态磷。

随赤泥颗粒中添加磷盐量的减少,其中溶出磷亦减少,这进一步表明赤泥中碱性物质抑制了可溶磷的释放,赤泥颗粒起到了磷储存库作用,可一定程度减少水溶性磷流失。

2.2 修复土样的 pH 值和 ζ -电位值变化

由于施加赤泥类土壤改良材料会显著提高土壤

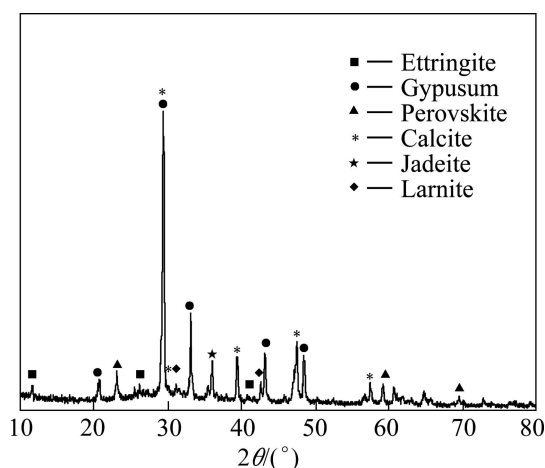


图3 P1 颗粒 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of P1 particles (no phosphorus)

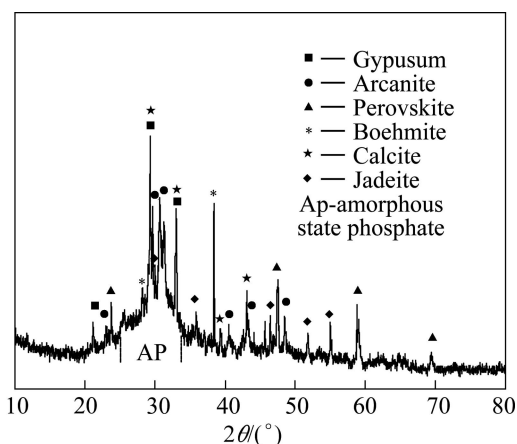


图4 P5 颗粒 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of P5 particles (6.80% phosphorus)

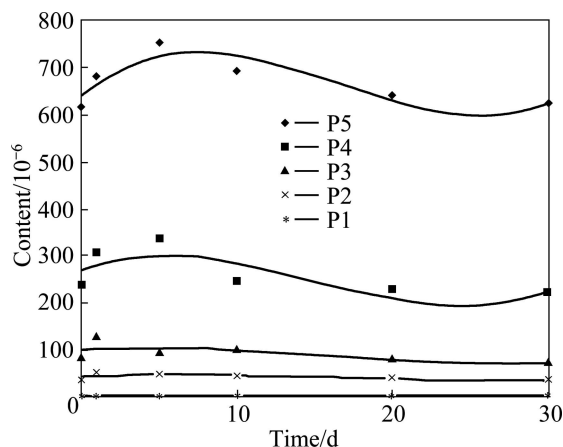
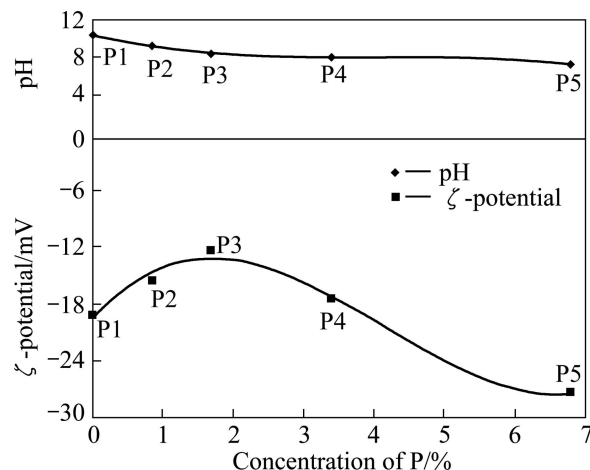


图5 颗粒中可溶磷释放规律

Fig. 5 Release regular of soluble phosphorus in particles

pH 值, 且大量游离 OH^- 的存在对于土壤有机和无机胶体的荷电性会产生较大改变, 从而改变土壤微环境

条件, 影响植物生长。在应用于土壤修复前对各颗粒的 pH 值和表面 ζ -电位值进行测定, 其结果如图 6 所示。

图6 不同颗粒的 pH 和 ζ -电位值Fig. 6 pH (a) and ζ -potential (b) of different particles

随颗粒中磷含量的增加, 颗粒的 pH 和 ζ -电位值均呈下降趋势。赤泥颗粒 P1 的 pH 与原料的 pH 值 (12.35) 相比已有所改善, 将可溶磷酸盐加入赤泥粉更明显地改善了赤泥碱性释放强的问题。含磷 6.80% 的颗粒 P5, 其 pH 为 7.26, 已接近土壤样本值。表征颗粒表面电性的 ζ -电位值明显受到溶出离子在表面吸附的影响, 主要吸附 OH^- 的 P1 颗粒和以溶出并吸附 H_2PO_4^- 或 PO_4^{3-} 的 P5 颗粒的绝对电位值均较大。

经试验测定了施加颗粒后不同时期各土样的 pH 值和胶体微粒表面 ζ -电位值, 分别见图 7 和 8。

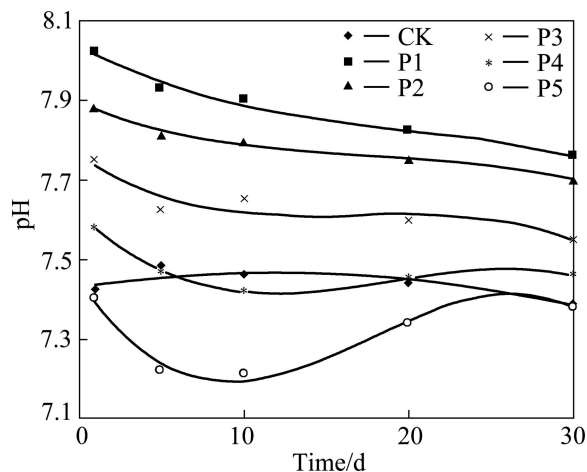
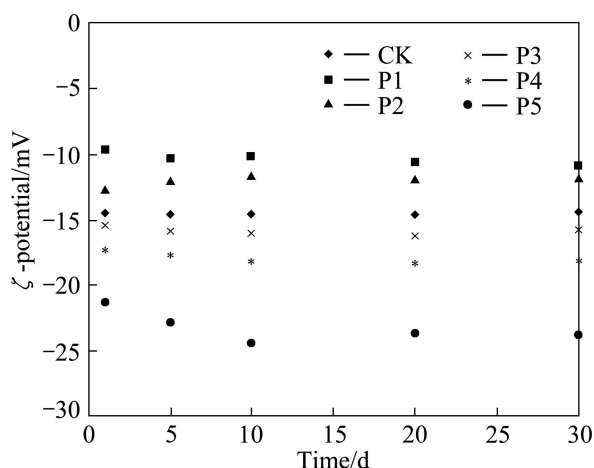


图7 土壤 pH 值变化

Fig.7 Ph change of soil

图 8 土壤样品的 ζ -电位值变化Fig.8 Changes of ζ -potential of soil samples

比较图 6~8 可知, 含磷量不同的颗粒对土壤 pH 值和胶体微粒表面 ζ -电位值影响较大。其中溶出离子起到了决定作用。由于在早期培养土中含水量较高 (50%左右), 赤泥颗粒中 OH^- 和可溶磷均易释放并扩散, 测定的 1 d 土样的 pH 值均为培养期内最大值。施加 P1 颗粒(不含磷), 土壤 pH 值与其他试样比均为同期最大, 表明赤泥中游离 OH^- 是提高土壤 pH 值的主要因素。而施加了含磷颗粒土样的 pH 值随含磷量增加而降低, 颗粒释放的 H_2PO_4^- 与 OH^- 的中和反应减弱了赤泥中石灰类材料对土壤 pH 值的影响, 这在某种程度上利于赤泥材料的应用推广。

通过对各土样颗粒进行表面荷电性检测, 可以看到施加赤泥颗粒后测得的 ζ -电位值均为正值, 且随颗粒含磷量的增加 ζ -电位值增大。颗粒含磷量高于 1.70% 时, 测得 1 d 土样的 ζ -电位值即较大, 在修复期内呈现出先降后升的变化。对于施加 P1 和 P2 两种颗粒(磷含量为 0 和 0.85%) 的土样, 其 5 d 的 ζ -电位值大于 1 d 的, 中后期变化也是先降后升, 且 30 d 土样的 ζ 值除施加 P5 的外均达到最大值。试验结果说明: 在植物生长旺盛期, 土壤胶体表面吸着的 PO_4^{3-} 和 OH^- 经根系分泌物作用或植物吸收后对表面电荷性的影响有所减少。但生长期结束, 随赤泥颗粒继续释放部分 PO_4^{3-} 和 OH^- , 土样 ζ -电位值重回到高位。

2.3 修复污水中铅形态转化

不添加赤泥颗粒的空白对照试验按照与修复污水相同方式进行培养, 按前述取样方法取样分析, 测定土样中各形态铅的含量, 结果如图 9 所示。

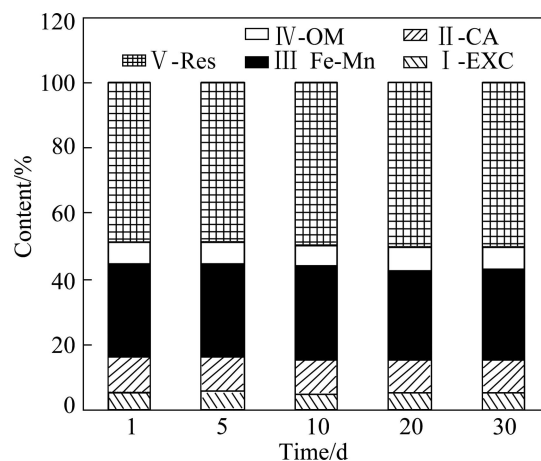


图 9 空白土样中各形态铅的转化

Fig.9 Phase changes of Pb in control

空白对照试验中按相同培养方式加入去离子水, 可以看到空白对照土壤中各形态铅的含量在 30 d 内变化不大。离子态铅含量基本无变化; 碳酸盐态铅含量降低 10.74%; 铁锰氧化态和有机结合态铅在修复中期(分别在 20 和 10 d)出现降低, 降幅分别为 2.33% 和 10.45%, 但后期又恢复到原有水平; 残渣态铅增加 4.58%。这表明对于化学转化已达稳定的铅污染土壤, 通过单纯栽种植物或水的淋溶作用修复不显著, 并且铅形态的转化受植株生长周期影响, 在生长旺盛期对铅毒害有一定的钝化能力。

加入含磷赤泥基颗粒各 5% 后, 培养方式和取样分析同上, 测定土样中各形态铅的含量, 结果如图 10 所示, 5 个分图分别对应添加颗粒 P1、P2、P3、P4 和 P5 的试验结果。

对比图 10 和 9 可知, 随修复期延长, 残渣态铅均明显增加, 离子态铅变化较小, 其他 3 种形态铅均减少。虽然土壤本底中离子态铅较少, 但施加 5% 赤泥颗粒(不含磷)仍可降低 30.24%。比较施加 P1 和 P2 的试验, 对应各时期各形态铅含量水平都较为接近, 但就离子态铅含量的降低和残渣态铅的增加而言, 施用 P1 略好于施用 P2。当含磷量增加至 1.70%(P3), 施用 5d 后的离子态铅含量降幅最大, 为 36.92%。与赤泥基颗粒 P1(不含磷)促进残渣态铅增加 49.17% 相比, 添加磷盐后, 随含磷量增加, 各形态铅向残渣态转化越明显。残渣态铅含量与磷含量变化正相关 ($R=0.9562$, $P<0.05$)。施加 5% 含磷 6.80% 赤泥颗粒(P5)对铅的化学转化促进最显著, 其中残渣态铅增加达 81.26%, 有机络合态、铁锰氧化态和碳酸盐态铅分别减少 78.74%、

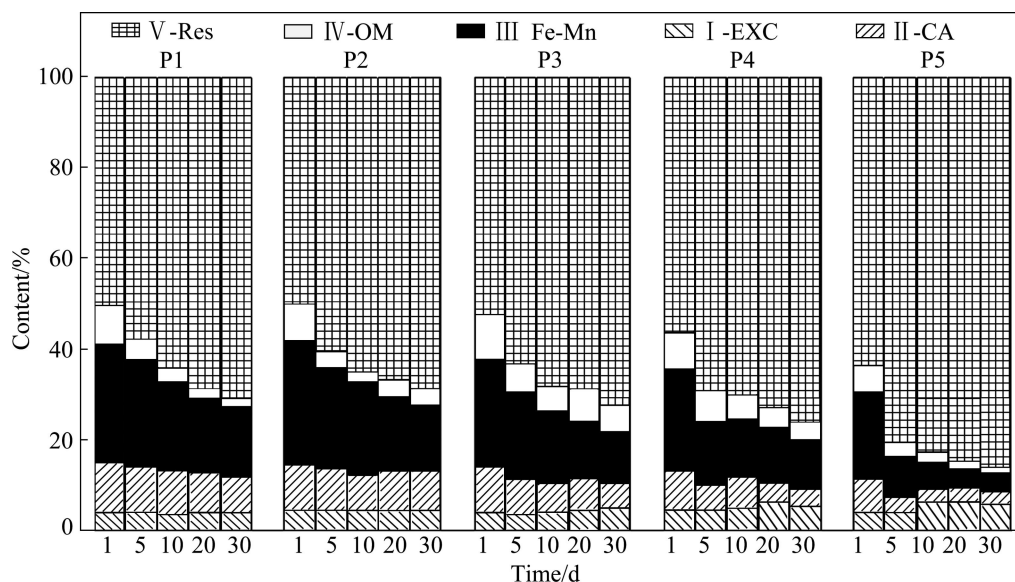


图 10 施加赤泥-磷颗粒的土样中铅形态的转化

Fig.10 Phase changes of Pb in soil with different red mud- Phosphorus particles

85.62%和 73.46%。

上述结果反映出赤泥材料本身对各形态铅均有较好的钝化效果,并随修复期延长而显著。增加赤泥颗粒中可溶性磷酸盐含量至 1.70%以上时,可进一步促进有机结合态、铁锰氧化态和碳酸盐态铅含量的减少,但对离子态铅的影响相反。赤泥颗粒中磷含量增加使土壤中离子态铅表现出只在植株生长早期(10 d 内)有所减少,在后期反而呈明显增加的趋势。离子态铅含量的降低幅度与磷含量的增加在修复期内由正相关($R=0.6550$)逐步减弱至后期转为负相关($R=-0.8334$)。

除空白试验土样外,各土样 ζ 电位值变化与 pH 值变化并不一致,结合施加不含磷赤泥颗粒的实验结果,可以判断 OH 在早期释放快,主要降低离子态和铁锰氧化态铅含量。而施加含磷赤泥颗粒的结果反映出:由中和反应提供的 PO_4^{3-} 与 Pb^{2+} 发生共沉淀。生成物磷酸铅的溶度积($K_{sp}=1.5 \times 10^{-32}$)比氢氧化铅的($K_{sp}=1.42 \times 10^{-20}$)和碳酸铅的($K_{sp}=7.4 \times 10^{-14}$)都小得多,因而 PO_4^{3-} 比 OH 相更易固定铅。但颗粒中磷酸盐含量超过 1.70%后,对离子态铅的钝化并不明显,表现为与碳酸盐态和铁锰氧化态中阴离子团置换而固定铅的作用为主。颗粒中磷酸盐含量越高,该作用越明显。

2.5 植株对铅吸收状况

2.5.1 植株生长状况

分别于施加赤泥颗粒进行修复培养后第 5、10、

15、20 和 30 d 对韭菜株高进行测量,以此判断植株生长状况。株高结果见图 11。

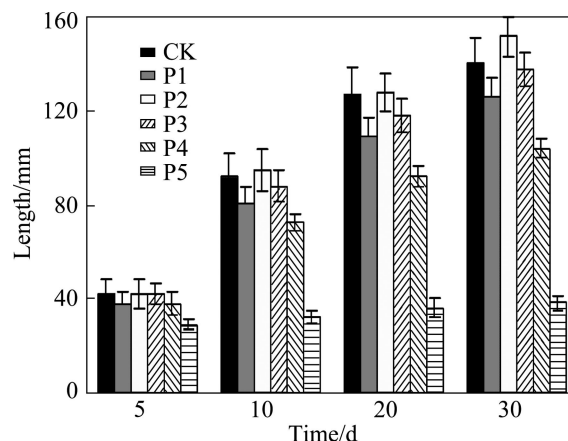


图 11 韭菜生长高度比较

Fig.11 Comparison of leek lengths

由图 11 可见,施加不含磷赤泥颗粒 P1 后,土壤 pH 值由 7.4 提高到 8.0 左右,韭菜生长状况不及空白对照,因此,施加赤泥类材料,要考虑控制土壤 pH 值增加对作物生长的影响。施加 5%含磷 0.85%赤泥颗粒 P2,韭菜生长良好,30d 株高好于空白样及施用颗粒 P1 的。施用含磷量高的颗粒 P4 和 P5 颗粒后,韭菜植株长势变差,尤其是含量磷 6.80%的颗粒施加后造成烧苗,并且土壤有返霜现象。从图 7 所示各土样 pH 值变化来看,赤泥颗粒含磷量的增加并没有提高土

壤 pH 值, 因此磷受害是植株生长受抑制的主因。该部分试验结果表明, 施用含磷量不超过 1.70% 的赤泥颗粒可改善使用赤泥材料因强碱性对植株生长的不良影响, 并有一定肥效。

2.5.2 植株中铅含量

取生长 30d 的韭菜长出部分, 按 1.3.4 节所述进行样品处理, 测定植株含铅量, 结果见表 2。

表 2 韭菜植株的铅含量

Table 2 Content of lead in leeks

Particle	Content/ 10^{-4}
CK	21.72±0.182
P1	14.37±0.167
P2	8.76±0.225
P3	6.94±0.148
P4	2.98±0.126
P5	2.85±0.091

Fresh mass

赤泥颗粒中磷酸盐含量越高, 植株中铅含量越低, 两者表现为正相关。与空白样品相比, 施加赤泥颗粒后的铅吸收抑制率分别为 33.84%、59.67%、68.05%、86.28%和 86.88%, 抑制率与颗粒中磷含量呈线性变化, 其线性相关系数为 0.8687。考虑正常生长状况下韭菜对铅的吸收, 则施加磷含量 0~3.40% 的赤泥颗粒与植株中铅含量的线性相关性更为显著, $R=0.988\ 1$ ($P<0.01$)。说明磷含量超过 3.40% 后, 再增加磷酸盐使用量并不能进一步有效地抑制植物对铅的吸收。根据韭菜生长观测数据可知, 磷含量的过多造成植株生长受阻。适当施用含磷 1.70% 赤泥颗粒可在保证植株正常生长情况下有效抑制对土壤中铅的吸收。

试验结果表明, 施加含磷赤泥颗粒可在赤泥对铅污染土壤修复的基础上, 大大促进碳酸盐态和铁锰氧化态铅转化为残渣态, 有良好的降低铅毒害, 在原位化学固定重金属铅的作用。结合 2.3 节试验结果, 施加含磷赤泥颗粒促进了碳酸盐态和铁锰态铅转化为残渣态铅, 表现出良好的降低铅毒害, 固定重金属铅的作用。但添加磷过多易造成植物生长受阻。

3 结论

1) 施用赤泥基原料使土壤 pH 值有所提高, 在 7.6~8.0 之间, 赤泥制备为含磷颗粒后施用可缓解对土

壤 pH 值的影响。同时也延缓了可溶的释放, 赤泥-磷复合颗粒起到了贮存磷的作用。

2) 赤泥基原料作为污染土壤修复材料能有效降低离子交换态和铁锰氧化态铅, 并能显著增加残渣态铅。其对离子交换态铅含量降幅最大为 30.24%, 对残渣态铅最大增幅 49.17%。

3) 随磷含量增加, 碳酸盐态、铁锰氧化态和有机结合态铅的含量明显降低。施加 5% 含磷 6.80% 赤泥颗粒对铅的化学转化促进最显著, 其中残渣态铅增加达 81.26%, 有机结合态、铁锰氧化态和碳酸盐态铅分别减少 78.74%、85.62% 和 73.46%。

4) 赤泥施用量控制 5% 条件下, 施用含磷 0.85% 的赤泥基颗粒有较好肥效, 对韭菜生长有促进作用; 但其对铅的修复钝化效果不显著。施用含磷量较高(超过 1.70%)赤泥颗粒对韭菜生长形成阻碍, 但对土壤中铅有较好化学固定效应, 并能有效抑制韭菜对铅的吸收, 最高达 86.88%。

5) 控制赤泥基颗粒中含磷量 1.70% 时, 可保证植株正常生长, 并有效促进土壤中铅向残渣态转化。

REFERENCES

[1] 黄光明, 周康民, 汤志云, 王亚平, 高孝礼, 肖灵, 江冶. 土壤和沉积物中重金属形态分析[J]. 土壤, 2009, 41(4): 201-205.
HUANG Guang-ming, ZHOU Kang-min, TANG Zhi-yun, WANG Ya-ping, GAO Xiao-li, XIAO Ling, JIANG Ye. Analytical method of heavy metal fractions in soil and sediment[J]. Soils, 2009, 41(4): 201-205.

[2] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 89-92.
LIU Qing, WANG Zi-jian, TANG Hong-xiao. Research progress in heavy metal speciation and toxicity and bioavailability of heavy metals[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 1996, 17(1): 89-92.

[3] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2004, 35(3): 366-370.
CUI De-jie, ZHANG Yu-long. Current situation of soil contamination by heavy metals and research advances on the remediation techniques[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35(3): 366-370.

[4] GRAY C W, DUNHAM S J, DENNIS P G. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. Environmental Pollution, 2006, 142(3): 530-539.

[5] 王立群, 罗磊, 马义兵, 华璐, 郭海涛. 不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响[J]. 农业环境科学

- 学报, 2009, 28(6): 1098–1105.
- WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, HUA Luo, GUO Hai-tao. Effects of different amendments and incubation times on exchangeable cadmium in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6): 1098–1105.
- [6] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 胡莹, 刘云霞. 赤泥对污染土壤 Pb、Zn 化学形态和生物可给性的影响[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(6): 1431–1435.
- HAO Xiao-wei, HUANG Yi-zong, CUI Yan-shan, HU Ying, LIU Yun-xia. Effects of red mud addition on fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(6): 1431–1435.
- [7] BERTOCCHI AF, GHIANI M, PERETTI R, ZUCCA A. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 134(1/3): 112–119.
- [8] LEE S H, LEE J S, CHOI Y J, KIM J G. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(8): 1069–1075.
- [9] GUPTA V K, SHARMA S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(16): 3612–3617.
- [10] GIOVANNI G, PAOLA C, LAURA S. 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.
- [11] ALTUNDOGAN H S, ALTUNDOGAN S, TUMEN F, BILDIK M. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud[J]. *Waste Management*, 2002, 22(3): 357–363.
- [12] LAURA S, PAOLA C, PIETRO M. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals[J]. *Hazard Mater*, 2006, 136(3): 324–329.
- [13] GRAY C W, DUNHAM S J, DENNIS P G, ZHAO F J, MCGRATH S P. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud[J]. *Environ Pollut*, 2006, 142(3): 530–539.
- [14] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 不同磷处理对污染土壤中有效态铅及磷迁移的影响[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(7): 1140–1144.
- CHEN Shi-bao, ZHU Yong-guan, MA Yi-bing. Effects of phosphate amendments on Pb extractability and movement of phosphorus in contaminated soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(7): 1140–1144.
- [15] HETTIARACHCHI G M, PIERZYNSKI G M, RANSOM M D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus [J]. *J Environ Quai*, 2001, 30: 1214–1221.
- [16] 南京农业大学. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1992: 12–16.
- Nanjing Agricultural University. Soil agriculturalization analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1992: 12–16.
- [17] GB15618—1995, 土壤环境质量标准[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 1–3.
- GB15618—1995, Environmental quality standard for soils[M]. Beijing: China Standards Press, 2004: 1–3.
- [18] TESSIER A, CAMPBELL PGC, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844–851.

(编辑 何学锋)