

## 6 种固化剂对土壤 Pb Cd Cu Zn 的固化效果

陈炳睿<sup>1</sup>, 徐 超<sup>1</sup>, 吕高明<sup>1</sup>, 曾 敏<sup>1</sup>, 周 航<sup>2</sup>, 廖柏寒<sup>2\*</sup>

(1.中南林业科技大学 林学院, 长沙 410004; 2.中南林业科技大学开放性中心实验室, 长沙 410004)

**摘要:**通过在重金属污染土壤中分别施加沸石、石灰石、硅藻土、羟基磷灰石、膨润土和海泡石 6 种固化剂,研究了这 6 种固化剂对土壤中 Pb、Cd、Cu、Zn 的固化效果,筛选出几种效果较好的固化剂。实验结果表明:沸石、石灰石和羟基磷灰石均能够有效地降低土壤中交换态 Pb、Cd 的含量,并且明显减少了土壤中 Pb、Cd 的毒性浸出量,其中沸石最多降低土壤中交换态 Pb、Cd 含量分别达到 48.7% 和 56.2%,减少土壤中 Pb、Cd 的毒性浸出量达到 37.1% 和 30.1%;沸石、石灰石均能够有效降低土壤中交换态 Cu 的含量,降低量分别高达 68.1% 和 85.2%,膨润土能有效减少土壤中 Cu 的毒性浸出量,减少量最高达到 66.51%;石灰石对土壤中 Zn 有着良好的固化效果。

**关键词:**固化剂;土壤;Pb;Cd;Cu;Zn

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)07-1330-07

### Effects of Six Kinds of Curing Agents on Lead, Cadmium, Copper, Zinc Stabilization in the Tested Soil

CHEN Bing-rui<sup>1</sup>, XU Chao<sup>1</sup>, LÜ Gao-ming<sup>1</sup>, ZENG Min<sup>1</sup>, ZHOU Hang<sup>2</sup>, LIAO Bo-han<sup>2\*</sup>

(1. College of Forestry, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004; 2. Biotechnology Core Facilities, Central South University of Hunan Province, Changsha, Hunan 410004)

**Abstract:** The stabilization of Pb, Cd, Cu, Zn in heavy metals contaminated soil was studied by using six kinds of curing agents, namely, zeolite, limestone, diatomite, hydroxylapatite, bentonite and sepiolite, and some effective curing agents were picked out. The main results of the experiments were as follows: zeolite, limestone, hydroxylapatite could effectively reduce exchangeable contents and leaching solution contents of Pb and Cd in the soil. Zeolite showed the best effects on reducing exchangeable soil Pb and Cd by 48.7% and 56.2%, and on reducing leaching solution contents of Pb and Cd by 37.1% and 30.1%, respectively. Among six kinds of curing agents, zeolite had the best effects on Pb stabilization, limestone had the best effects on Cd stabilization in the soil. Zeolite and limestone could reduce exchangeable Cu effectively in the soil, and the reduction reached 68.1% and 85.2%. Bentonite could reduce leaching solution contents of Cu effectively and the reduction reached 66.5%. Using limestone and bentonite at the same time would be more effective on Cu stabilization than using one of them. Limestone had the best effects on Zn stabilization in the soil, the reduction of exchangeable contents and leaching solution contents reached 90.9% and 60.1%.

**Keywords:** curing agents; soil; Pb; Cd; Cu; Zn

土壤中重金属污染产生的原因主要是采矿<sup>[1]</sup>、冶炼、农业等人为因素以及自然因素<sup>[2]</sup>,化学和冶金行业

收稿日期:2011-12-09

基金项目:国家环保部公益性项目——重金属污染耕地农业利用风险控制技术研究(201009047);国家科技重大专项“水体污染控制与治理”——湘江流域面源污染控制技术(2008 ZX07212-001-05);湖南省重点学科建设项目(2006180)

作者简介:陈炳睿(1987—),男,湖南邵阳人,硕士研究生,主要从事土壤污染与防治研究。E-mail:bingrui10345@163.com

\* 通讯作者:廖柏寒 E-mail:liaobh1020@163.com

是环境中重金属的最主要来源<sup>[3]</sup>。固化/稳定化是比较成熟的废物处置技术,经过几十年的研究,已成功应用于放射性废物、底泥、工业污泥的无害化和资源化。与其他技术相比,该技术具有处理时间短、适用范围广等优势<sup>[4]</sup>。在污染土壤的固化/稳定化研究和应用方面,国内外科学家做了大量研究,如在美国这种技术已被用于 180 个超级基金项目<sup>[5]</sup>,我国的固化剂专利有 20 余项。但是针对土壤重金属污染的固化剂研究还相当匮乏,因此有必要加强针对重金属污染土壤修

复的固化剂的研究。

化学固定通过吸附、络合或者(共)沉淀等途径,使固化剂与土壤重金属结合而降低其移动性。在农业上,很早就开始在农田中施加石灰、有机质、磷酸盐等,这些固化剂不仅可以减少营养元素的淋失,而且可以有效降低有害元素的植物毒性,从而增加粮食产量和提高食品安全<sup>[6]</sup>。因此,选出效果较好的固化剂然后施加到重金属污染的农田,能够有效地降低土壤中重金属的活性,对提高农田蔬菜生长和保障人体健康有着良好的作用。本实验选择衡阳水口山矿区重金属污染土壤为研究对象,将6种不同的固化剂添加到土壤后,通过研究固化剂对土壤中重金属Pb、Cd、Cu、Zn的固定情况,筛选出效果较好的固化剂。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试土壤样品采自衡阳市常宁市松柏镇水口山矿区附近重金属严重污染的农田。该区域年平均气温在16.6~19.2℃之间,平均降水量在1400~1700 mm之间。实验选用固化剂为沸石、石灰石、硅藻土、羟基磷灰石、膨润土和海泡石。试验所用试剂均为化学纯或分析纯。土样基本理化性质见表1。

### 1.2 试验设计

土壤样品采回后,自然风干,去除杂物,压碎后过2 mm尼龙筛,混合均匀保存待测。准确称取50.0 g处理后的土样多份,置于100 mL烧杯中,分别添加沸石(化学纯)、石灰石(分析纯)、硅藻土(化学纯)、羟基磷灰石(分析纯)、膨润土(化学纯)和海泡石(化学纯)6种固化剂,均设置6个添加水平。其中沸石、硅藻土、膨润土和海泡石为矿物材料,添加量为0、1.0、2.0、4.0、8.0、16.0 g·kg<sup>-1</sup>,考虑到现实的用量,石灰石和羟基磷灰石两种化学试剂的添加量为0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 g·kg<sup>-1</sup>,均以0 g·kg<sup>-1</sup>为对照,设置3次重复实验。加入固化剂之后,每个烧杯中加入20 mL水拌匀,置于干燥通风处熟化2周后测试土壤中基本理化性质,测定重金属交换态含量和重金属总量,然后进行

重金属的毒性浸出实验<sup>[7]</sup>。

### 1.3 样品测试方法

土壤pH值用酸度计(pHs-3C,上海精密科学仪器有限公司)测定,固液比值为m(固):V(液)=1:2.5<sup>[8]</sup>;有机质含量采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定<sup>[9]</sup>;土壤重金属总量采用王水-高氯酸消解<sup>[9]</sup>;土壤中重金属交换态含量通过Tessier连续提取法获得<sup>[10]</sup>;重金属浸出量通过醋酸缓冲溶液法进行提取<sup>[7]</sup>;用原子吸收分光光度计(日立Z-2000)测定样品中Pb、Cd、Cu和Zn的浓度。

### 1.4 方法的精密度

为了保证实验方法准确可靠,固化剂的每个添加量设置了3次重复。通过Excel计算各个添加浓度下3个平行的相对标准偏差,结果如表2所示。可以看出,相对标准偏差的范围为0.2%~17.4%,这说明实验方法的精密度较好。

## 2 结果与分析

### 2.1 6种固化剂对土壤pH的影响

由表3可以看出,沸石、石灰石、羟基磷灰石和膨润土的添加均对土壤pH值产生了影响,且影响程度各不相同:随着用量的增加,土壤pH值均逐渐升高;当施加量达到最高用量(16.0 g·kg<sup>-1</sup>或8.0 g·kg<sup>-1</sup>)时,土壤pH值增到最大,分别为5.05、6.25、4.17、4.15。从表中可以看出,6种固化剂添加后对土壤pH影响最大的是石灰石,其次是沸石。

### 2.2 6种固化剂对土壤中Pb、Cd、Cu、Zn的固化效果

研究不同固化剂添加量下土壤中交换态重金属含量与浸出液重金属含量的算数平均值,比较各个固化剂随着添加量增加时对土壤中重金属固化能力的变化情况。

#### 2.2.1 对土壤中Pb的固化效果

6种固化剂都能够降低土壤中的交换态Pb含量以及Pb的浸出量(图1)。沸石、石灰石和羟基磷灰石对土壤中交换态Pb有显著降低的效果(图1-a,1-b)。随着固化剂用量的增加,土壤交换态Pb含量逐渐

表1 改良前供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soils before the curing agents added

pH	有机质含量/g·kg <sup>-1</sup>				重金属总量/mg·kg <sup>-1</sup>				交换态重金属含量/mg·kg <sup>-1</sup>				浸出液重金属量/mg·kg <sup>-1</sup>			
	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn
3.92	14.72	3 479	5.26	204	963	1 662	1.5	15.7	110	609	1.13	6.23	87.2			

注:浸出液重金属量是采用醋酸缓冲液提取法提取的浸出液中重金属的含量。

表2 各个固化剂施用量下土壤重金属含量的相对标准偏差(%)

Table 2 The relative standard deviation of heavy metals content by various curing agents(%)

施用量/g·kg <sup>-1</sup>	沸石		硅藻土		膨润土		海泡石		石灰石		羟基磷灰石	
	交换态	浸出态	交换态	浸出态	交换态	浸出态	交换态	浸出态	交换态	浸出态	交换态	浸出态
Pb	0	5.3	4.8	5.3	4.8	5.3	4.8	5.3	4.8	5.3	4.8	5.3
	1(0.5)	6.9	10.6	7.5	7.4	8.0	7.7	9.4	5.1	11.0	6.0	12.1
	2(1)	6.4	4.6	7.4	9.2	8.6	6.4	7.4	7.6	13.6	7.4	11.3
	4(2)	8.3	7.1	1.1	8.1	7.7	7.7	8.2	9.0	9.3	7.6	7.7
	8(4)	7.1	5.6	9.3	8.7	8.6	7.6	8.0	7.5	8.0	7.9	7.7
	16(8)	7.3	10.4	7.4	10.1	7.7	7.0	12.0	7.7	1.8	10.7	9.4
Cd	0	6.5	2.3	6.5	2.3	6.5	2.3	6.5	2.3	6.5	2.3	6.5
	1(0.5)	7.4	2.5	8.0	1.6	4.8	1.0	4.3	1.0	5.6	11.5	1.6
	2(1)	11.3	0.2	5.2	4.5	1.3	0.8	4.2	3.2	3.9	0.1	0.8
	4(2)	16.7	2.4	11.6	0.9	6.3	2.0	1.5	2.5	2.2	0.9	1.1
	8(4)	4.9	1.2	1.3	6.1	7.1	4.6	1.7	1.0	2.5	1.7	1.6
	16(8)	6.4	2.2	6.9	1.1	1.9	3.9	0.9	1.8	11.3	2.1	1.6
Cu	0	17.4	5.3	17.4	5.3	11.1	5.3	6.4	14.1	9.4	14.1	8.4
	1(0.5)	12.4	8.2	7.9	0.8	8.5	1.9	7.0	15.3	3.6	1.0	10.0
	2(1)	8.4	13.6	10.9	7.5	8.7	7.8	14.2	9.4	10.2	4.6	1.0
	4(2)	13.7	12.2	8.7	10.5	0.9	1.4	6.9	9.5	0.9	1.8	9.1
	8(4)	1.3	9.1	9.6	1.9	1.9	3.8	7.2	6.4	10.1	2.0	2.5
	16(8)	11.1	1.5	10.8	11.9	1.3	4.4	12.2	2.1	3.3	1.7	2.6
Zn	0	4.5	3.9	4.5	3.9	4.5	3.9	4.5	3.9	4.5	3.9	4.5
	1(0.5)	4.2	5.5	4.4	4.4	3.1	3.8	3.3	3.7	3.0	5.2	4.0
	2(1)	4.0	3.8	3.1	3.7	2.6	5.8	4.8	6.4	3.9	2.5	5.0
	4(2)	4.5	6.4	3.1	3.3	5.1	3.9	2.0	1.4	3.1	3.9	2.5
	8(4)	3.1	2.5	2.7	3.8	2.8	5.3	2.6	4.0	7.7	6.5	3.1
	16(8)	2.4	6.5	2.8	5.4	2.2	2.6	2.1	2.7	9.5	7.0	3.3

表3 固化剂对土壤pH的影响

Table 3 Effects of curing agents on pH values of the tested soil

施用量/g·kg <sup>-1</sup>	0	1(0.5)	2(1)	4(2)	8(4)	16(8)
沸石	3.92	4.04	4.18	4.31	4.70	5.05
石灰石	3.92	4.04	4.31	4.36	4.82	6.25
硅藻土	3.92	3.97	3.98	3.95	3.96	3.97
羟基磷灰石	3.92	4.01	4.05	4.07	4.10	4.17
膨润土	3.92	3.99	4.00	4.03	4.06	4.15
海泡石	3.92	3.98	3.95	3.97	3.99	3.93

降低;当这3种固化剂达到最高用量( $16.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 或 $8.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )时,土壤交换态Pb的含量分别减少48.7%、41.0%和41.0%。沸石、石灰石和羟基磷灰石也同时显著降低了土壤中Pb的浸出量(图1-c,1-d)。随着固化剂用量的增加,土壤中Pb的浸出量逐渐降低,当这3种固化剂达到最高用量时,土壤中Pb的浸出量分别减少了37.1%、33.1%和33.3%。土壤中重金属的活性往往取决于交换态的含量。

通过比较发现,在这6种固化剂中,沸石能够显

著降低土壤中交换态Pb的含量,抑制了土壤中Pb的活性。不仅如此,沸石还能有效减少土壤中Pb的毒性浸出量(图1-c),而浸出量少说明土壤中只有少量Pb随着地表径流被带走,对环境的危害变小。所以,沸石对Pb的固化效果最好。

#### 2.2.2 对土壤中Cd的固化效果

6种固化剂均降低了土壤中交换态Cd的含量及Cd的浸出量(图2),对Cd有着不同程度的固化效果。实验表明,沸石、石灰石、羟基磷灰石和硅藻土均

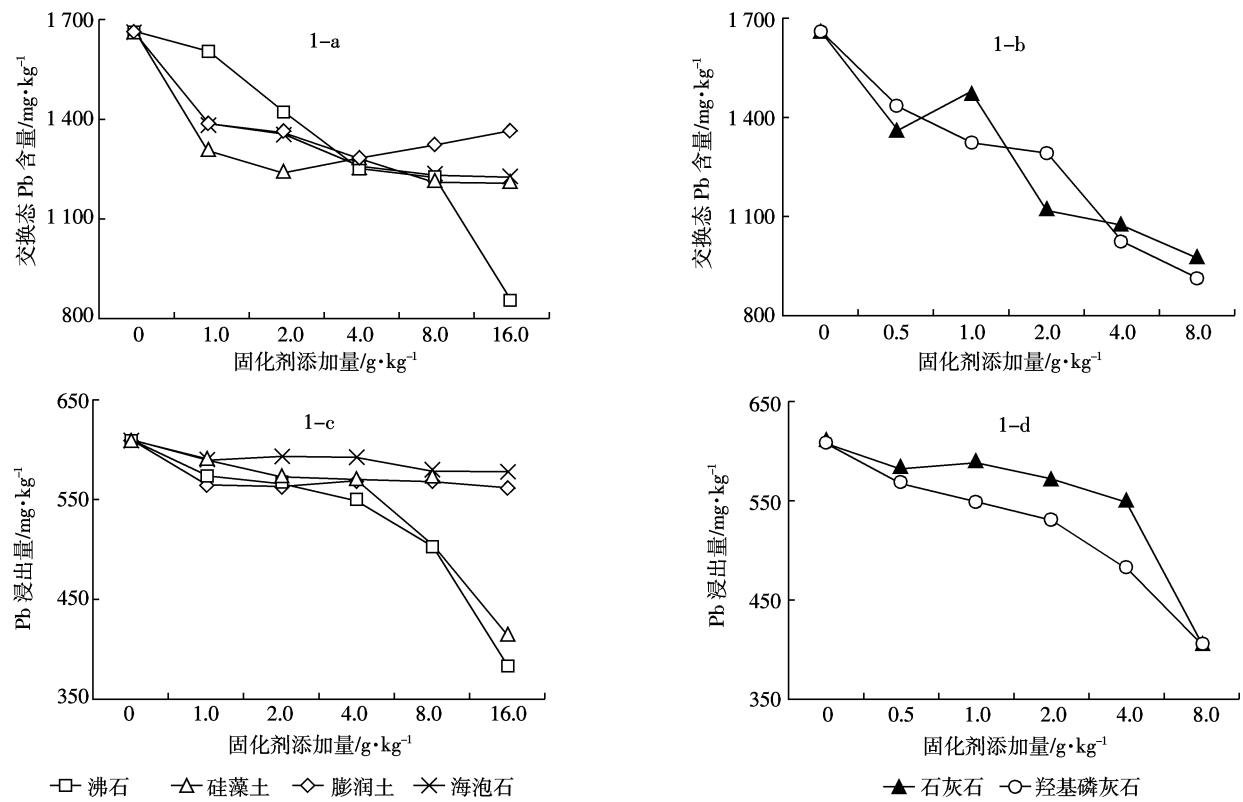


图 1 6 种固化剂对土壤中 Pb 的固化效果

Figure 1 Effects of six kinds of curing agents on Pb stabilization in the tested soil

能有效地降低土壤中交换态 Cd 的含量(图 2-a, 2-b)。沸石、石灰石和羟基磷灰石在用量为  $16.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  或  $8.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 硅藻土在用量为  $4.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 土壤中交换态 Cd 含量分别减少  $56.2\%$ 、 $98.4\%$ 、 $64.5\%$  和  $53.1\%$ 。

沸石、石灰石、羟基磷灰石和硅藻土同样能够有效降低土壤中 Cd 的浸出量(图 2-c, 2-d)。随着固化剂用量增加, 效果越明显, 在其最高用量( $16.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  或  $8.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )时, Cd 的浸出量分别减少  $30.1\%$ 、 $27.4\%$ 、 $39.8\%$  和  $22.6\%$ 。

比较这 4 种固化剂可以得出, 石灰石能够大量降低土壤中交换态 Cd 的含量, 而且对于土壤中 Cd 浸出的抑制作用仅次于羟基磷灰石, 所以石灰石对 Cd 有着良好的固化效果。羟基磷灰石虽然对交换态 Cd 的固定效果不如石灰石, 但是抑制 Cd 浸出的能力强于石灰石, 对 Cd 也有良好的固化效果。所以, 石灰石和羟基磷灰石对土壤中 Cd 的固化效果较好。

### 2.2.3 对土壤中 Cu 的固化效果

6 种固化剂均能减少土壤中交换态 Cu 的含量以及 Cu 的浸出量(图 3), 对 Cu 有不同程度的固化效果。沸石、膨润土和石灰石能够有效降低土壤中交换态 Cu 的含量(图 3-a, 3-b)。随着固化剂用量的增加,

土壤中交换态 Cu 的含量逐渐降低, 当 3 种固化剂分别达到其各自的最高用量时, 土壤中交换态 Cu 含量分别减少了  $68.1\%$ 、 $43.5\%$  和  $85.2\%$ 。沸石虽然能够大量减少土壤中交换态 Cu 的含量, 但是它减少土壤中 Cu 的浸出量仅为  $29.2\%$ , 对于土壤中 Cu 浸出的抑制作用不如硅藻土和膨润土。膨润土和石灰石能够有效减少土壤中 Cu 的浸出量, 在它们最高用量( $16.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  或  $8.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )时效果最好, 减少的 Cu 浸出量分别为  $66.5\%$  和  $43.4\%$ (图 3-c, 3-d)。

在这 3 种固化剂中, 石灰石能大量减少交换态 Cu 的含量(图 3-b), 而膨润土则能显著减少土壤中 Cu 的浸出量(图 3-c)。两种固化剂的合理搭配对土壤中的 Cu 有着良好的固化效果。

### 2.2.4 对土壤中 Zn 的固化效果

石灰石和沸石对 Zn 的固化效果最明显, 其他固化剂对 Zn 的固化效果均不如石灰石和沸石(图 4)。沸石和石灰石都能减少交换态 Zn 的含量(图 4-a, 4-b)。随着这 2 种固化剂用量的增加, 土壤中交换态 Zn 的含量逐渐减少, 当达到它们各自最高用量时效果最佳, 土壤中交换态 Zn 减少的量分别为  $18.5\%$  和  $90.9\%$ 。沸石和石灰石能有效减少土壤中 Zn 的浸出

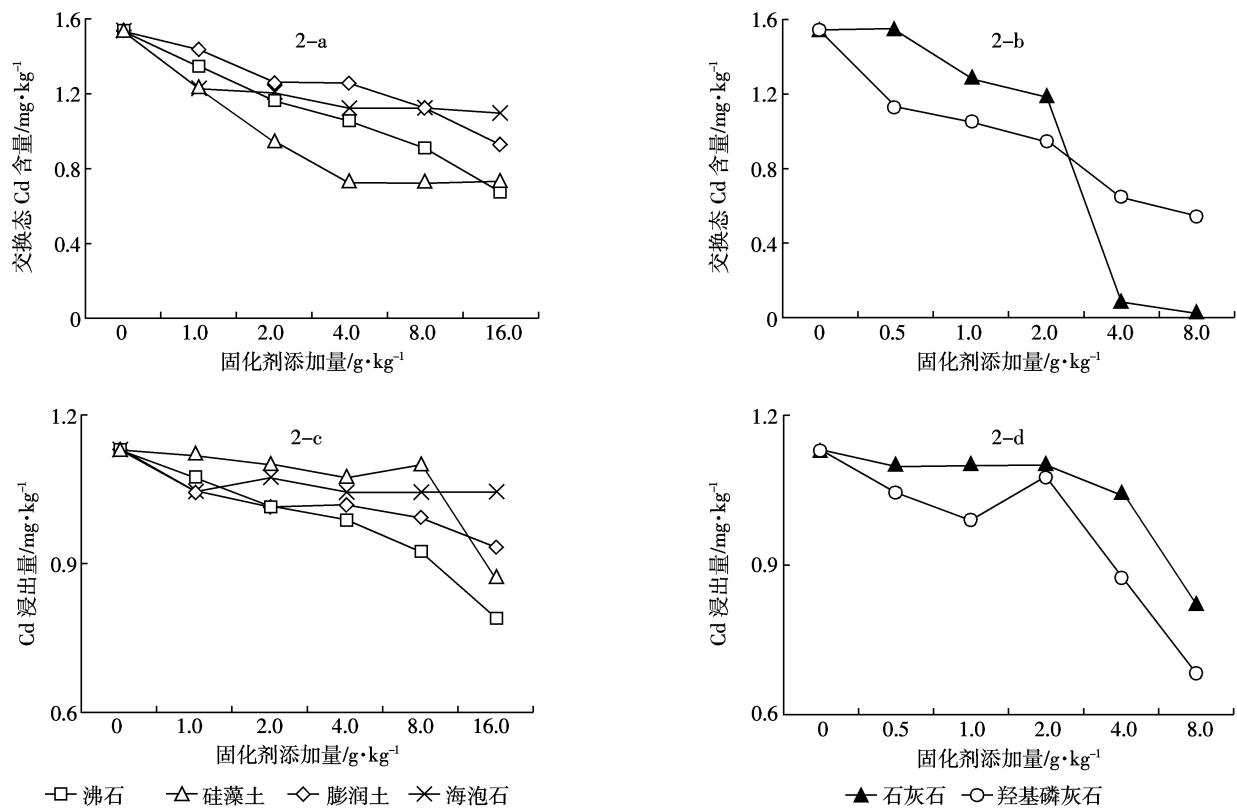


图2 6种固化剂对土壤中Cd的固化效果

Figure 2 Effects of six kinds of curing agents on Cd stabilization in the tested soil

量,其他固化剂对减少土壤中Zn的浸出量均没有明显的效果(图4-c,4-d)。随着沸石和石灰石用量的增加,土壤中Zn的浸出量越少,最多能减少土壤中Zn的浸出量分别为23.1%和67.1%。

沸石和石灰石都能有效固化土壤中的Zn(图4),且石灰石对Zn的固化效果要比沸石好得多,因此在这6种固化剂中,石灰石对土壤中的Zn有最好的固化效果。

### 3 讨论

#### 3.1 固化剂治理重金属污染土壤的机理

6种固化剂的施加,均能够降低土壤中交换态Pb、Cd、Cu、Zn的含量,并抑制它们的浸出量。石灰石在固定土壤中重金属方面有良好效果,而且石灰石的添加使得土壤的pH大幅度提升。淹水土壤Cd组分的转化就是在pH的降低和升高过程中进行的<sup>[13]</sup>。石灰石的添加使土壤pH升高(表2),土壤溶液中的OH<sup>-</sup>增加,使重金属形成氢氧化物沉淀,有机质、铁锰氧化物等作为土壤吸附重金属的重要载体,与重金属结合得更加牢固,土壤中生物可以利用的重金属形态降低,从而降低了重金属污染的风险<sup>[12-13]</sup>。

羟基磷灰石、海泡石、膨润土、硅藻土的添加对pH的影响并不大,但是对重金属仍然有着一定的固化效果,这可能是由于某些粘土矿物具有良好的吸附性。粘土矿物的吸附性按照引起吸附原因的不同可分为物理吸附、化学吸附和离子交换吸附<sup>[14]</sup>。因此,可以推测当粘土矿物添加到土壤中后,可能直接物理吸附土壤中的重金属离子,也可能是粘土矿物中的阳离子与土壤中的某些重金属进行了离子交换,或发生了某些化学反应,从而降低了交换态重金属的含量,抑制了重金属的活性。

各固化剂在不同用量时,重金属量的变化大小不一,可能是因为各固化剂的比表面积大小存在差异,其用量不同时对重金属的吸附能力的变化不一。石灰石和羟基磷灰石属于化学试剂,相对其他4种矿物材料,对重金属固定能力较强,随着两者用量的增加,对重金属的固化能力有着更明显的提升。

#### 3.2 固化剂改良土壤的可行性

实验选取的6种固化剂均比较容易获得,而且成本不是很高,可以在野外重金属污染的土壤中进行实际运用。6种固化剂均能够降低土壤中重金属的活性,而且用量越大效果越好。沸石、膨润土、海泡石、硅

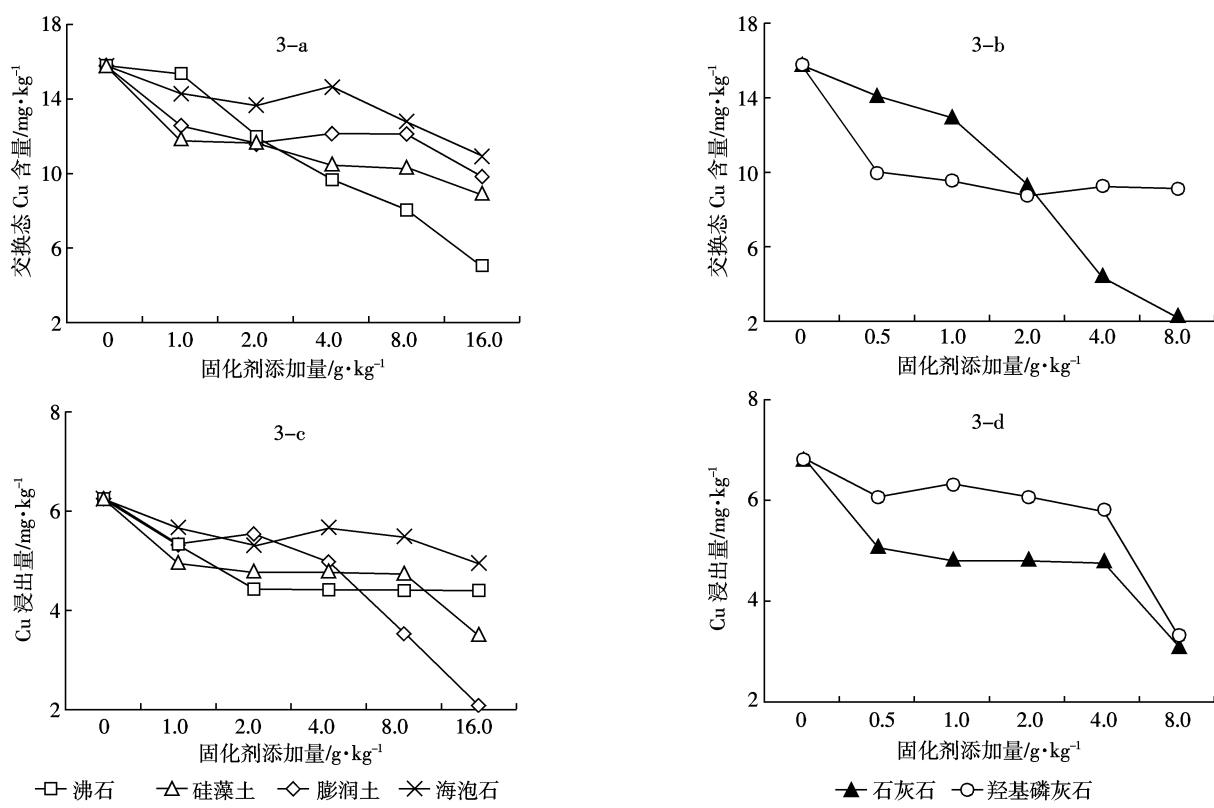


图 3 6 种固化剂对土壤中 Cu 的固化效果

Figure 3 Effects of six kinds of curing agents on Cu stabilization in the tested soil

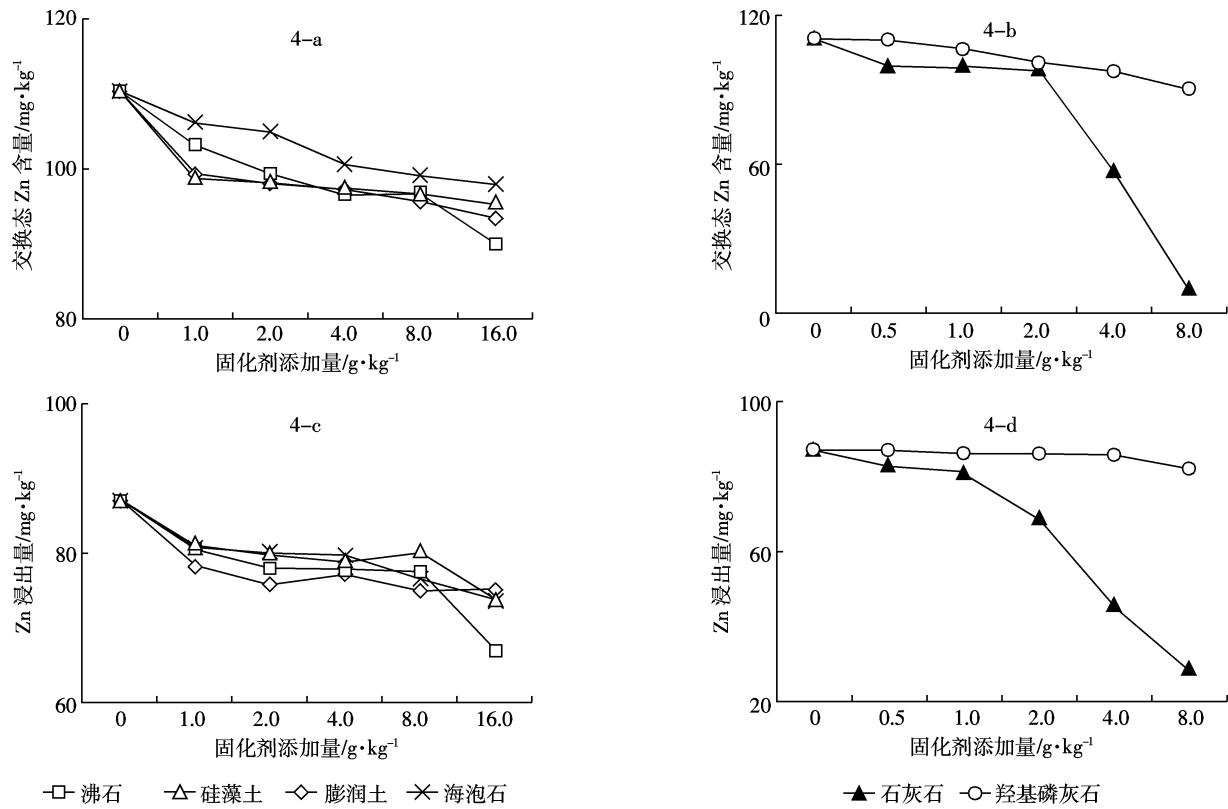


图 4 6 种固化剂对土壤中 Zn 的固化效果

Figure 4 Effects of six kinds of curing agents on Zn stabilization in the tested soil

藻土是天然矿物材料,大量添加并不会对土壤本身造成影响,但石灰石和羟基磷灰石是化学试剂,石灰石能有效增加土壤的pH,羟基磷灰石则能改变土壤的化学性质,大量添加可能改变土壤原有的理化性质和肥性,因此添加量不宜过高。实际运用中通常还要考虑到固化剂的用量和成本问题,应该选择便宜而且效果较好的固化剂,控制一定的施入量对污染土壤进行治理。

### 3.3 固化剂对4种土壤重金属处理效果的比较

在6种固化剂中,矿物材料沸石对于土壤中Pb的固化效果最好,其次对土壤的Cd也有着不错的固化效果,当它的用量达到 $16.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时效果最佳。常见的粘土矿物膨润土则对土壤中的Cu固化效果最好,同样当用量达到 $16.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时效果最好。海泡石和硅藻土对重金属的固定虽然也有一定作用,但是效果不如沸石或膨润土。化学试剂石灰石对Cd、Cu、Zn有较好的固化效果,当用量达到 $8.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时效果最佳;化学试剂羟基磷灰石则对Cd有着不错的固化效果,其次对Pb的固化效果也不错,当用量达到 $8.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时效果最佳,但是考虑到成本比较昂贵,所以能否实际运用还有待商榷。

总之,对于某一种重金属污染较严重的土壤治理,可以选择固化此种重金属效果较好的固化剂,而对于多种重金属污染的复合污染土壤,则可以搭配不同的固化剂进行治理。此外,还应当考虑到修复之后土地的用途,如果是农田土壤,则应该尽量提高固化剂的成本从而达到最好的治理效果,如果是建筑土地,则可以尽量减少固化剂成本。

## 4 结论

(1)6种固化剂对土壤重金属的固化均有一定的效果。在酸性土壤中,沸石对土壤中Pb、Cd的固化效果较好,膨润土对土壤中的Cu固化效果较好,石灰石对Cd、Cu、Zn有着较好的固化效果,羟基磷灰石对Cd也有着不错的固化效果,并且均随着用量的增加固化效果越好。

(2)6种固化剂基本上都是随着用量的增加对土壤中重金属的固定效果越好,但是在实际运用中考虑到土壤的污染状况和实际成本,应该合理选择固化剂的种类和固化剂的用量。

(3)添加固化剂可能会对土壤造成其他负面影响,但关于这方面的研究还未涉及,如何减少和消除固化剂大量添加时对土壤的负面影响,在今后的工作

中有待进一步的研究。

### 参考文献:

- [1] Navarro M C, Perez-Sirvent C, Martinez-Sanchez M J, et al. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2008, 96(2-3):183-193.
- [2] Vaalgamaa S, Conley D J. Detecting environmental change in estuaries: Nutrient and heavy metal distributions in sediment cores in estuaries from the Gulf of Finland, Baltic Sea[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2008, 76(1):45-56.
- [3] Cortes O E J, Barbosa L A D, Kiperstok A. Biological treatment of industrial liquid effluent in copper production industry[J]. *Tecbahia Revista Baiana De Tecnologia*, 2003, 18(1):89-99.
- [4] Suman Raj D S, Aparna C, Rekha P, et al. Stabilization and solidification technologies for the remediation of contaminated soils and sediments: An overview[J]. *Land Contamination and Reclamation*, 2005, 13(1):23-48.
- [5] Gougar M L D, Scheetz B E, Roy D M. Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: A review[J]. *Waste Management*, 1996, 16(4):295-303.
- [6] Bolan N S, Adriano D C, Curtin D, et al. Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability[J]. *Advances in Agronomy*, 2003, 78:215-272.
- [7] 中华人民共和国环境保护行业标准 HJ/T 300—2007[S]. 北京:中国环境出版社, 2007.  
Environment Protection Trade Standard of the People's Republic of China HJ/T 300—2007[S]. Beijing: China Environment Press, 2007.
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社, 2005:30-35.  
BAO Shi-dan. Agricultural and chemical analysis of soil[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2005:30-35
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社, 2000:12-14, 109, 208-211, 334-335.  
LU Ru-kun. Agricultural and chemical analysis of soil[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000:12-14, 109, 208-211, 334-335.
- [10] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [11] 黄丹丹, 葛 澄, 周权锁. 淹水条件下土壤还原作用对镉活性消长行为的影响[J]. 环境科学学报, 2009, 29(2):373-380.  
HUANG Dan-dan, GE Ying, ZHOU Quan-suo. Effect of redox processes on soil Cd activity under submerged conditions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(2):373-380.
- [12] 丁凌云, 蓝崇钰, 林建平, 等. 不同固化剂对重金属污染农田水稻产量和重金属吸收的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(6):1204-1208.  
DING Ling-yun, LAN Chong-yu, LIN Jian-ping, et al. Effects of different amendments on rice production and heavy metals uptake by rice on field condition[J]. *Ecological Environment*, 2006, 15(6):1204-1208.
- [13] 李瑞美, 王 果, 方 玲. 钙镁磷肥与有机物料配施对作物镉铅吸收的控制效果[J]. 土壤与环境, 2002, 11(4):348-351.  
LI Rui-mei, WANG Guo, FANG Ling. Effects of complexation of calcium, magnesium, phosphate with organic manure on Cd, Pb uptake by crop[J]. *Soil and Environment*, 2002, 11(4):348-351.
- [14] 吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:106-109.  
WU Ping-xiao. Clay mineral and environmental remediation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:106-109.