

丁旭彤, 蒋建国, 李德安, 等. 钙基固化剂对钒矿污染土壤固化效果的研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(2): 274–280.

DING Xu-tong, JIANG Jian-guo, LI De-an, et al. Immobilizing effects of calcium-based agents on soil contaminated by vanadium ore[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(2): 274–280.

钙基固化剂对钒矿污染土壤固化效果的研究

丁旭彤^{1,2}, 蒋建国^{1,3*}, 李德安¹, 李天然¹, 王佳明¹

(1.清华大学环境学院, 北京 100084; 2.哈尔滨师范大学生命科学与技术学院, 哈尔滨 150025; 3.固体废物处理与环境安全教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要:针对国内外对钒矿污染土壤修复研究少的现状,选择氧化钙、氯化钙、羟基磷灰石三种钙基固化剂对钒矿污染土壤进行固化效果研究。结果表明:在中性环境下,三种钙基固化剂分别在0.5%、1%、2%添加量时,对钒(V)的固化率由高到低依次为氧化钙>氯化钙>羟基磷灰石,对铬(Cr)的固化效果为氧化钙优于氯化钙和羟基磷灰石;除添加2%氯化钙外,其他固化剂的不同添加量均降低了V的伴生重金属Cd、Cu、Pb、Zn的浸出量;在添加量2%、固化3h时,氧化钙对V和Cr的固化率分别达到99.0%和38.6%;氧化钙固化污染土壤后,V的残渣态比例为22.9%,比固化前提高了76.2%。

关键词:重金属污染土壤;钙基固化剂;钒;铬

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)02-0274-07 doi:10.11654/jaes.2016.02.010

Immobilizing effects of calcium-based agents on soil contaminated by vanadium ore

DING Xu-tong^{1,2}, JIANG Jian-guo^{1,3*}, LI De-an¹, LI Tian-ran¹, WANG Jia-ming¹

(1.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.College of Life Science and Technology, Harbin Normal University, Harbin 150025, China; 3.Key Laboratory for Soil Waste Management and Environment Safety, Ministry of Education, Beijing 100084, China)

Abstract: There are not many investigations available regarding the remediation of vanadium(V)-contaminated soil. Here three calcium-based immobilizing agents, i.e. calcium oxide, calcium chloride, and hydroxyl-apatite, were employed to investigate their immobilizing effects on V-contaminated soil. Results showed that the efficiency of different agents for immobilizing V exhibited in order of calcium oxide > calcium chloride > hydroxyl-apatite, at a rate of 0.5%, 1%, and 2%, respectively, under neutral-pH conditions. Calcium oxide showed a better immobilizing efficiency for Cr than calcium chloride and hydroxyl-apatite did. In acidic conditions, calcium oxide was still better in immobilizing V than calcium chloride and hydroxyapatite were. Calcium oxide and calcium chloride increased Cr immobilization, but hydroxyapatite promoted Cr leaching under acidic conditions. After 14 d of treatment, the immobilizing efficiencies did not change over time. The releases of other V-accompanied heavy metals, i.e. Cd, Cu, Pb, and Zn, were reduced by all three agents at all rates, expect calcium chloride at 2%. Applying calcium oxide at 2% immobilized V and Cr by 99.0% and 38.6%, respectively, after a 3-h. In calcium oxide treatment, soil residual V was 22.9%, which increased by 76.2% as compared to the untreated soil.

Keywords: heavy metal pollution; calcium-based immobilizing agent; vanadium; chromium

钒(V)是一种过渡元素,在地壳中分散存在^[1],主要伴生于钒钾铀矿、硫钒铜矿、钒钛铁矿和钛磁铁矿

等矿物中^[2-4]。V的冶炼方法有石煤法、熔融还原法、高炉法等^[5-6]。V应用广泛,主要应用在钢铁行业,并且在有色金属、陶瓷、玻璃、颜料、蓄电池工业中也都有应用^[7],但在应用过程中也会造成一定污染,例如在提炼V过程中产生的废渣含有大量的重金属,可能会对土壤和水体造成污染^[8]。若土壤中的V超标,一方面在雨水的淋滤作用下迁移,可能导致地下水污染;另一方面,通过植物-土壤体系进入食物链,最后影响

收稿日期:2015-09-22

基金项目:丹江口库区小流域特色矿产重金属污染全过程控制关键技术研究示范(2015ZX07205-003)

作者简介:丁旭彤(1992—),女,黑龙江人,硕士研究生,主要从事土壤重金属污染修复和微生物遗传研究。

E-mail:dxt_good_girl@163.com

*通信作者:蒋建国 E-mail:jianguoj@mail.tsinghua.edu.cn

动物和人类的健康^[9-10],但目前对V及其伴生重金属污染事件的关注和报道较少。本文针对V及其伴生重金属污染土壤进行研究。

目前的研究中,对于重金属污染土壤的治理技术有淋洗、电热、固化等^[11-15],其中固化技术具有适用范围广、成本较低等优点^[16-17],所以本研究主要采用固化处理对V及其伴生重金属污染土壤进行修复研究。在固化中,因为氧化钙等钙基材料能调节土壤pH^[18],且Ca²⁺易与阴离子反应形成沉淀^[19],所以在修复重金属污染土壤中钙基固化剂研究较多。吴烈善等^[20]研究发现,在重金属污染的土壤中添加2%的石灰可提高Cd的稳定性;陈炳睿等^[21]研究发现,添加8.0 g·kg⁻¹的羟基磷灰石可使土壤中Cd的浸出量减少39.8%。本文选用氧化钙、氯化钙、羟基磷灰石三种钙基固化剂对V及其伴生重金属的固化效果进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 土壤样品

土壤样品采自湖北省某钒矿污染区,依据《场地环境调查技术导则》(HJ 25.2—2014),采用系统布点法布点,污染土壤样品是由几个采样点的土样等量混合而成。根据现场调查分析,此污染场地原是钒矿渣堆场,土壤中含有少量未清理净的钒矿渣。采样深度为0~20 cm,采回后自然风干至恒重,过5 mm筛。该污染土壤理化性质如表1所示。

1.1.2 钙基固化剂

本文重点对氧化钙(CaO)、氯化钙(CaCl₂)、羟基

表1 污染土壤理化性质

Table 1 Physicochemical properties of experimental soil

指标Factor	数值 Value
pH	7.2
有机质 Organic matter content/g·kg ⁻¹	1.4±0.1
有效磷 Available phosphorus content/mg·kg ⁻¹	67.65±3.1
速效钾 Available potassium content/mg·kg ⁻¹	159.5±1.5
全氮 Total nitrogen content/mg·kg ⁻¹	342±12
阳离子交换量 Cation exchange capacity/cmole(+)·kg ⁻¹	2.13±0.29

磷灰石[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]三种钙基固化剂进行研究,其中氧化钙和氯化钙均为分析纯,羟基磷灰石属于生化试剂,基本信息如表2所示。

1.2 方法

1.2.1 土壤理化性质测定

土壤pH值按照《森林土壤pH值的测定》(GB 7859—87)规定方法,采用2.5:1水土比的土浆浸提液测定;有机质按照《土壤检测第6部分:土壤有机质的测定》(NY/T 1121.6—2006)规定方法测定;有效磷按照《森林土壤有效磷》(LY/T 1233—1999)规定方法测定;速效钾按照《森林土壤速效钾》(LY/T 1236—1999)规定方法测定;土壤全氮按照《森林土壤全氮》(LY/T 1228—1999)规定方法测定;阳离子交换量按照《森林土壤阳离子交换量》(LY/1243—1999)规定方法测定。

1.2.2 固化实验

分别按0.5%、1%、2%的质量比例向污染土壤中加入钙基固化剂,然后按照15%的质量比例加入高纯水,控制土壤含水率为15%左右并搅拌均匀。固化过程中将盛有上述污染土壤及固化剂的烧杯置于人工气候箱(RXZ-500L-LED)中,设定温度为25℃,湿度为80%。

1.2.3 浸出实验

浸出实验分别按照《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)(pH=7.00)和《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)(pH=3.20±0.05)实施。浸出浓度通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Inductive Coupled Plasma Emission Spectrometer, ICP)测定,所采用的ICP型号为Thermo SCIENTIFIC iCAP 7000 SERIES。

本研究通过浸出量表征重金属浸出特性,浸出量是指单位质量的土壤内所含某种重金属可浸出的全部质量。在实验中浸提液与浸提土壤的配比是10:1(L·kg⁻¹),则浸出量计算公式如下:

$$L=C \times 10$$

式中:L为浸出量,mg·kg⁻¹;C为浸出浓度,mg·L⁻¹。

在实验当中,为确保实验方法及数据的准确性,

表2 三种钙基固化剂的基本信息

Table 2 Basic information for three calcium-based immobilizers

钙基固化剂 Calcium-based immobilizing agent	纯度规格 Purity	含量 Content	厂家 Manufacturer
氧化钙 Calcium oxide	AR	≥98.0%	西陇化工股份有限公司
氯化钙 Calcium chloride	AR	≥96.0%	北京现代东方精细化学品有限公司
羟基磷灰石 Hydroxyl-apatite	BR	—	国药集团化学试剂有限公司

取两个土样作为平行样进行测定,所给出的结果均为平均值。

1.2.4 固化效率评价

本研究采用固化率评价固化效果,固化率是指固化后浸出浓度比固化前浸出浓度减少的百分比。固化率计算公式如下:

$$R=(C_1-C_2)/C_1\times 100\%$$

式中: R 为固化率,%; C_1 为固化前浸出浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_2 为固化后浸出浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2.5 重金属形态分析

采用 BCR 三步连续提取法分析 V 及其伴生重金属的形态分布^[22],确定土壤中重金属的各形态(提取态、可还原态、可氧化态、残渣态)所占比例。三步提取后剩余的残渣采用微波消解方法处理。其做法是准确称取三步提取后剩余残渣(精确至 0.001 g),完全转移至聚四氟乙烯微波消解罐中,加入 9 mL 的王水浸泡 12 h,按微波消解程序(表 3)上机消解,再稀释定容。上述液相中重金属也通过 ICP 测定。

全量消解过程是准确称取 0.200 g 的污染土壤后进行微波消解。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属总量与浸出量分析

中国土壤 V 含量背景值为 $82.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[23],本研究所采用的污染土壤中 V 超过了中国土壤钒含量背景值 14.9 倍,污染土壤中重金属 Cr 的含量超过了《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)规定的三级

标准 $\text{Cr}(300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1})$ 的 1.9 倍。V 和 Cr 含量总和占全量消解总含量的 81.9%,因此本研究主要针对 V 及其伴生重金属 Cr 进行固化剂固化效果研究。污染土壤全量消解和浸出量如表 4 所示。

2.2 三种钙基固化剂比选

2.2.1 不同 pH 值对固化效果的影响

设定固化时间 3 h,采用水平振荡法模拟中性环境(pH7.0)下钙基固化剂的固化效果,采用硫酸硝酸法模拟酸性环境(pH3.2)下钙基固化剂的固化效果。

中性环境条件下钙基固化剂对 V、Cr 的固化效果见图 1。由图 1a 可以看出,三种钙基固化剂对 V 均有固化效果。随着钙基固化剂添加量的增加,V 的固化率也随之增加;三种钙基固化剂在相同添加量时,固化率由高到低依次为氧化钙>氯化钙>羟基磷灰石。当氧化钙添加量从 0.5%增至 1%时,固化率从 53.3%提高到 92.7%,而当添加量从 1%增至 2%时,固化率从 92.7%增至 99.0%,仅增加了 6.3%,则氧化钙在 1%的添加量下即可达到相对稳定的状态;随添加量的增加,氯化钙表现出和氧化钙相似的固化规律;当羟基磷灰石的添加量从 0.5%增至 1%时,其对 V 的固化率仅增加了 0.5%,并无显著变化,而当添加量从 1%增至 2%时,固化率增加了 20.2%,呈现出上升趋势。图 1b 是固化剂对 Cr 的固化效果。当氧化钙的添加量从 0.5%增到 2%时,固化率增加了 13.5%,尚未达到稳定。在三个添加量下,氯化钙对 Cr 未表现出固化效果,在固化钒矿污染土壤时需添加其他材料辅助固化 Cr;羟基磷灰石促进了 Cr 的浸出,故羟基磷灰石不宜作为伴生重金属 Cr 含量较高的钒矿污染土壤的固化剂。

酸性环境条件下钙基固化剂对 V、Cr 的固化效果见图 2。由图 2a 可以看出,三种钙基固化剂对 V 均有固化效果。随钙基固化剂添加量的增加,固化效果与中性环境下的趋势相似,且氧化钙对 V 的固化效果仍远高于氯化钙和羟基磷灰石。原样的 pH 为 7.20,在污染土壤中加入钙基固化剂固化 3 h 后,添加

表 3 微波消解程序

Table 3 Microwave digestion procedure

阶段 Stage	功率 Power/W	温度 Temperature/℃	升温时间 Heating time/min	保持时间 Holding time/min
1	1600	100	3	3
2	1600	150	7	3
3	1600	170	5	3
4	1600	190	5	10

表 4 污染土壤全量消解和浸出量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 4 Total and leaching amount of heavy metals in soil($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

重金属种类 Heavy metal	V	Cr	Cu	Zn	Pb	Cd
全量消解 Total amount	1 306.0	868.0	294.7	172.3	11.3	1.2
水平振荡浸出量 Horizontal vibration extracting amount	187.9	14.7	0.1	0.3	nd	0.1
硫酸硝酸浸出量 Sulphuric acid & nitric acid extracting amount	249.2	16.4	0.2	0.6	nd	0.1

注:nd 为未检出。下同。

Note: nd—not detected. The same below.

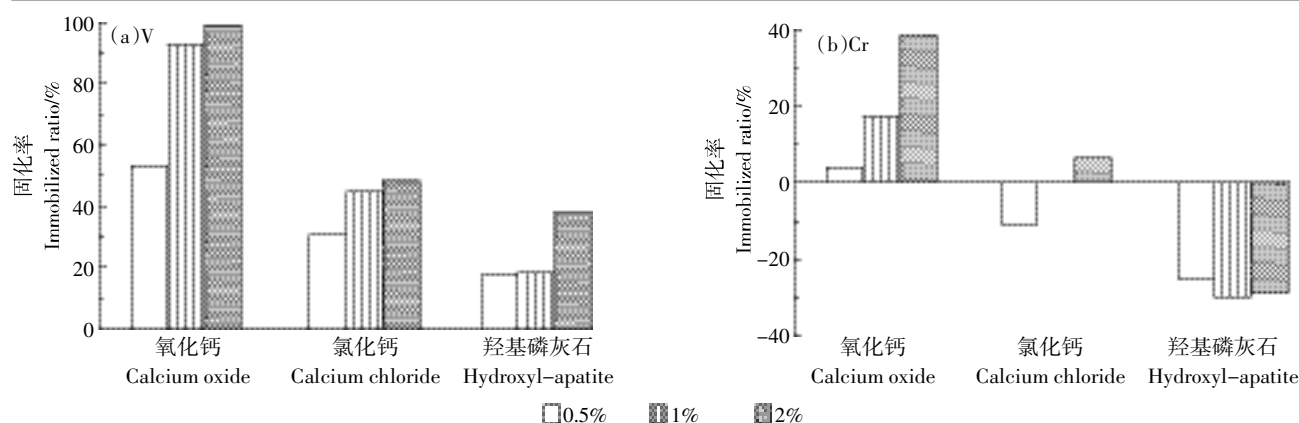


图 1 中性环境条件下钙基固化剂对 V 和 Cr 的固化效果

Figure 1 Immobilizing effects of calcium-based agents on V and Cr under neutral conditions

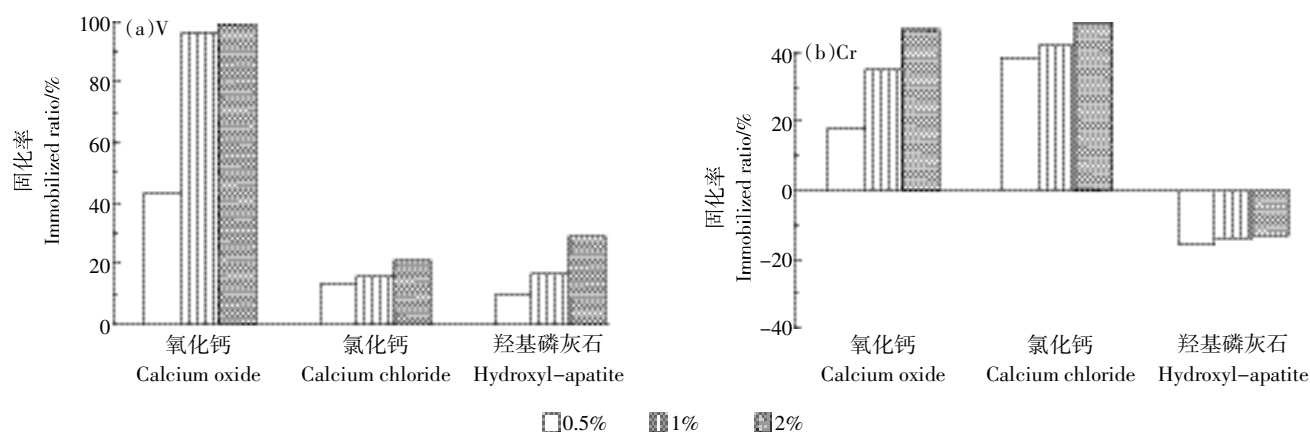


图 2 酸性环境条件下钙基固化剂对 V 和 Cr 的固化效果

Figure 2 Immobilizing effects of calcium-based agents on V and Cr under acidic conditions

氧化钙的土壤 pH 最小值为 8.97, 与原样相比变化较大; 添加氯化钙和羟基磷灰石的土壤 pH 最大值为 7.76, 与原样相比升高不大。可能是因 pH 升高, 降低了 V 的活性, 浸出量降低。矫旭东等^[13]的研究表明, 提高 V 污染土壤的 pH 值, 可降低 V 的活性, 与本研究的结果是一致的。综上所述, 添加氧化钙后, 土壤的 pH 值升高较大; 添加氯化钙和羟基磷灰石后, 对土壤的 pH 值影响较小。氧化钙固化能力较氯化钙和羟基磷灰石强。对比图 1a 与图 2a 中固化剂对 V 的固化率可以看出, 在酸性与中性反应条件下, 氧化钙的不同添加量的固化率变化范围均在 10% 以内, 固化效果差别不大, 酸性环境条件未对氧化钙的固化效果产生明显影响; 而氯化钙与羟基磷灰石的固化率, 均有不同程度的降低。受酸性环境条件影响, 氯化钙固化率下降 20%~30%; 羟基磷灰石固化率下降 0~10%。图 2b 为钙基固化剂对 Cr 的固化效果, 随氯化钙添加量的增加, 固化率缓慢上升。与图 1b 中的氯化钙数据相比, 在实

验最大添加量 2% 时, 氯化钙对 Cr 的固化率可以达到 48.7%, 远高于在中性环境下氯化钙的固化率。

上述研究表明: 在酸性环境条件下, 氧化钙对 V 保持较好的固化效果, 而氯化钙和羟基磷灰石对 V 的固化效果有所降低; 氧化钙和氯化钙对 Cr 的固化效果有所增加, 羟基磷灰石会促进 Cr 浸出。

本研究所用污染土壤是中性土壤, 为探讨固化剂针对该土样及其所在环境的固化效果, 以下实验均在 pH7 条件下, 采用水平振荡的方法进行。

2.2.2 固化时间对固化效果的影响

为研究固化时间对固化剂固化效果的影响, 通过实验研究了固化 14 d 内土样的浸出量, 如表 5 所示。在检测时间内, 对不同钙基固化剂的三种添加量的固化率进行线性拟合优度 R^2 的计算, 结果如表 6 所示。

固化 3 h 时, 氧化钙对 V 和 Cr 表现出较高的固化率; 在固化 14 d 时, 与表 4 中水平振荡条件下的浸

表5 不同固化时间下污染土壤中V、Cr的浸出量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 5 Leaching amount of V and Cr from polluted soil after different immobilizing time($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

时间 Time/d		氧化钙 Calcium oxide			氯化钙 Calcium chloride			羟基磷灰石 Hydroxyl-apatite		
		0.5%	1%	2%	0.5%	1%	2%	0.5%	1%	2%
V	0	87.7	13.7	1.8	130.4	103.9	97.4	154.7	153.7	115.8
	3	108.5	37.2	11.5	156.9	145.3	141.3	94.4	86.7	78.7
	7	108.9	47.6	5.7	188.0	150.0	155.7	170.3	144.5	133.9
	14	91.1	60.5	9.1	130.3	103.7	85.1	166.2	161.5	159.8
Cr	0	14.1	12.2	9.0	16.3	14.7	13.7	18.4	19.0	18.9
	3	9.8	9.3	9.9	7.3	8.4	7.3	10.8	9.8	10.2
	7	13.1	12.0	11.8	12.1	9.9	10.3	16.0	16.2	16.8
	14	12.1	9.8	7.4	8.8	7.0	5.3	15.0	17.0	17.8

注:0 d的数据表示在添加固化剂3 h后进行检测的结果。

Note: Data on 0 day represent the results after 3 h of treatments.

表6 线性拟合优度 R^2 Table 6 Linear goodness of fit R^2

拟合优度 Goodness of fit		氧化钙 Calcium oxide			氯化钙 Calcium chloride			羟基磷灰石 Hydroxyl-apatite		
		0.5%	1%	2%	0.5%	1%	2%	0.5%	1%	2%
$R^2(\text{V})$	0	0.88	0.18	0	0.03	0.08	0.20	0.17	0.60	
$R^2(\text{Cr})$	0.01	0.15	0.15	0.26	0.62	0.60	0.02	0.01	0.04	

出量相比,氧化钙对V的固化率可达95.2%,对Cr的固化率为38.8%。说明在检测的时间内,氧化钙和氯化钙对V和Cr均表现出较好的固化效果。表6所给出的 R^2 值较低,固化效果与固化时间无明显线性相关性,即固化效果并未随固化时间的延长呈现出明显上升或下降的趋势。时间延长后,羟基磷灰石对V固化效果仍然较弱,依然促进Cr浸出。

2.2.3 伴生重金属固化效果分析

在上述研究的基础上,采用固化3 h后的土样,对钒矿污染土壤中其他伴生重金属的固化效果进行分析,浸出量如表7所示。在不同钙基固化剂和不同添加量下,Cd、Cu、Pb、Zn的浸出量与表4中水平振荡方法下原样中Cd、Cu、Pb、Zn的浸出量相比,除2%添加量的氯化钙使Zn的浸出量增加了 $0.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 外,其他固化剂的不同添加量均降低了Cd、Cu、Pb、Zn的浸出量。张向军^[24]研究发现,在重金属污染的土壤中

添加5%的石灰,Cd浸出浓度降低85.5%;王晓丽等^[25]研究发现,羟基磷灰石能够增强重金属污染沉积物中Cu、Zn、Pb、Cd的稳定性。这与本研究的结果是一致的。在实际应用中,添加这三种钙基固化剂不会提高Cd、Cu、Pb、Zn污染的风险。

2.2.4 固化前后土壤中V和Cr的形态变化分析

在添加量为2%、固化时间为14 d的条件下,本研究采用BCR三步提取法分析了污染土壤被氧化钙固化前后的重金属形态变化情况,初步研究了氧化钙对重金属的固化原理。对加入氧化钙前后污染土壤进行V、Cr形态分析,各形态比例如图3所示。

污染土壤中重金属V主要以提取态和可还原态形式存在,共计占83.3%,可氧化态的比例最少,仅为3.7%,残渣态为13.0%。加入固化剂后,V的提取态所占比例大幅降低,并且V的残渣态所占比例大幅度提高,达到了22.9%。污染土壤中重金属Cr主要以稳

表7 重金属浸出量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)Table 7 Amount of heavy metals leached from soil($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

钙基固化剂 Calcium-based immobilizing agent	Cd			Cu			Pb			Zn		
	0.5%	1%	2%	0.5%	1%	2%	0.5%	1%	2%	0.5%	1%	2%
氧化钙 Calcium oxide	0.01	nd	nd	0.02	0.05	0.06	0.03	0.02	nd	nd	nd	0.04
氯化钙 Calcium chloride	0.09	0.01	0.02	0.05	0.01	0.03	nd	nd	0.18	0.30	0.70	
羟基磷灰石 Hydroxyl-apatite	0.06	0.06	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	0.03	0.02	0.01	

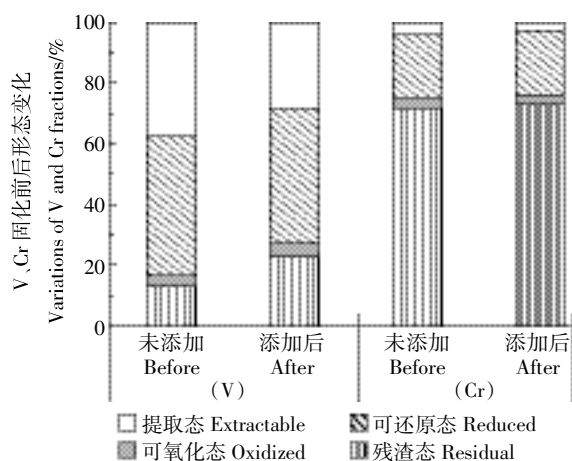


图3 添加氧化钙前后V、Cr形态比例

Figure 3 Variations of V and Cr fractions before and after calcium oxide addition

定的残渣态形式存在,Cr的残渣态占71.6%,在陆泗进等^[26]的研究也证实Cr在环境中是属于惰性元素。Cr的提取态比例很少,与实验中Cr的浸出量较低的结果是一致的。加入氧化钙后,重金属Cr的形态变化不大。

研究表明:氧化钙能够使污染土壤中处于稳定状态的V含量增多,从而达到增强V稳定性的目的,但其基本不改变Cr的形态比例。

3 结论

(1)固化剂添加量为2%时,氧化钙对V和Cr均有良好的固化效果,酸性环境利于其对Cr的固化;中性环境有利于氯化钙对V的固化,酸性环境会增加其对Cr的固化效果;羟基磷灰石在中性环境下对V的固化效果较好,但其会促进Cr的浸出。

(2)在固化的14 d内,固化效果不会随固化时间的延长呈现出明显上升或下降的趋势。添加钙基固化剂后,除2%添加量的氯化钙会增加Zn的浸出量外,其他固化剂的不同添加量均可降低Cd、Cu、Pb、Zn的浸出量。

(3)在添加量2%、固化14 d时,氧化钙能增加稳定状态的V含量,但其对Cr不同形态的比例无明显影响。

参考文献:

[1] 蒋凯琦,郭朝晖,肖细元. 中国钒矿资源的区域分布于石煤中钒的提取工艺[J]. 湿法冶金, 2010, 29(4): 216-219.

JIANG Kai-qi, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan. Regional distribution of

vanadium ore resources and extraction processes of vanadium from stone coal in China[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2010, 29(4): 216-219.

[2] 刘世友. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000(2): 58-61.

LIU Shi-you. Applications and outlook of vanadium[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2000(2): 58-61.

[3] 包申旭,张一敏,刘涛,等. 全球钒的生产、消费及市场分析[J]. 中国矿业, 2009, 18(7): 12-15.

BAO Shen-xu, ZHANG Yi-min, LIU Tao, et al. The production, consumption and market analysis of vanadium in the world[J]. *China Mining Magazine*, 2009, 18(7): 12-15.

[4] 杨金燕,唐亚,李廷强,等. 我国钒资源现状及土壤中钒的生物效应[J]. 土壤通报, 2010, 41(6): 1511-1517.

YANG Jin-yan, TANG Ya, LI Ting-qiang, et al. Soil biogeochemistry and resources situation of vanadium in China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(6): 1511-1517.

[5] 张青梅,尤翔宇,刘湛. 湖南省石煤提钒冶炼行业清洁生产评价指标体系[J]. 湖南有色金属, 2014, 30(5): 67-70.

ZHANG Qing-mei, YOU Xiang-yu, LIU Zhan. Cleaner production evaluation index system for vanadium extraction from stone coal smelting industry in Hunan Province[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2014, 30(5): 67-70.

[6] 刘清才,林静. 冶炼钒钛磁铁矿时铁液中钒的扩散及V₂O₅还原动力学[J]. 钢铁钒钛, 1996, 17(2): 15-19.

LIU Qing-cai, LIN Jing. Reduction kinetics of V₂O₅ and vanadium diffusion in molten iron during smelting V-bearing titaniferous magnetite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1996, 17(2): 15-19.

[7] 滕彦国,徐争启,王金生,等. 钒的环境生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 6-9.

TENG Yan-guo, XU Zheng-qi, WANG Jin-sheng, et al. Environmental biogeochemistry of vanadium[M]. Beijing: Science Press, 2011: 6-9.

[8] 熊如意,张西林. 石煤提钒的生产工艺及污染治理措施[J]. 环保科技, 2010, 16(3): 26-29.

XIONG Ru-yi, ZHANG Xi-lin. The process of extracting vanadium pentoxide from bone coal and the pollution treatment measures[J]. *Environmental Protection Science and Technology*, 2010, 16(3): 26-29.

[9] 余平. 采矿环境地球化学研究[J]. 矿产与地质, 2002, 16(93): 360-363.

YU Ping. Geochemical research on mining environment[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2002, 16(93): 360-363.

[10] 张溪,周爱国,甘义群,等. 金属矿山土壤重金属污染生物修复研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(3): 106-112.

ZHANG Xi, ZHOU Ai-guo, Gan Yi-qun, et al. Advances in bioremediation technologies of contaminated soils by heavy metal in metallic mines[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(3): 106-112.

[11] Li Y J, Hu P J, Zhao J, et al. Remediation of cadmium-and lead-contaminated agricultural soil by composite washing with chlorides and citric acid[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2015, 22: 5563-5571.

[12] Maity J P, Huang Y M, Hsu C, et al. Removal of Cu, Pb and Zn by foam fractionation and a soil washing process from contaminated industrial soils using soapberry-derived saponin: A comparative effectiveness as-

- essment[J]. *Chemosphere*, 2013, 92: 1286–1293.
- [13] 矫旭东, 滕彦国. 土壤中钒污染的修复与治理技术研究[J]. 土壤通报, 2008, 39(2): 448–452.
- JIAO Xu-dong, TENG Yan-guo. Techniques on soil remediation and disposal of vanadium pollution[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(2): 448–452.
- [14] 孙朋成, 黄占斌, 唐可, 等. 土壤重金属污染治理的化学固化研究进展[J]. 环境工程, 2013(1): 158–161.
- SUN Peng-cheng, Huang Zhan-bin, TANG Ke, et al. Research progress of chemical solidification on administering soil heavy metal pollution[J]. *Environmental Engineering*, 2013(1): 158–161.
- [15] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409–417.
- HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 409–417.
- [16] 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.
- [17] 黄硕, 陆春海, 徐真, 等. 土壤重金属污染修复技术研究及进展[J]. 广州化工, 2014, 42(23): 6–8.
- HUANG Shuo, LU Chun-hai, XU Zhen, et al. Advances in remediation technology of heavy metal-contaminated soil[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014, 42(23): 6–8.
- [18] 曾卉, 徐超, 周航, 等. 几种固化剂组配修复重金属污染土壤[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1368–1374.
- ZENG Hui, XU Chao, ZHOU Hang, et al. Effects of mixed curing agents on the remediation of soils with heavy metal pollution[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9): 1368–1374.
- [19] 许龙. 重金属污染土的固化修复及长期稳定性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012: 22–23.
- XU Long. Research on remediation and long-term stability of solidified/stabilized heavy metal contaminated soil[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012: 22–23.
- [20] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 309–313.
- WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, et al. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(1): 309–313.
- [21] 陈炳睿, 徐超, 曾敏, 等. 6种固化剂对土壤Pb Cd Cu Zn的固化效果[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7): 1330–1336.
- CHEN Bing-rui, XU Chao, ZENG Min, et al. Effects of six kinds of curing agents on lead, cadmium, copper, zinc stabilization in the tested soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(7): 1330–1336.
- [22] Raureta G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *J Environ*, 1999(1): 57–61.
- [23] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 87–91.
- China National Environmental Monitoring Centre. China's soil environmental background values[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 87–91.
- [24] 张向军. 石灰、粉煤灰处理Cd、Pb、Cr污染土壤的试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009: 24–25.
- ZHANG Xiang-jun. Experimental study on the treatment of Cd, Pb and Cr-polluted soil with lime and fly ash[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009: 24–25.
- [25] 王晓丽, 王婷, 杜显元, 等. 羟基磷灰石对沉积物中重金属释放特性的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2071–2075.
- WANG Xiao-li, WANG Ting, DU Xian-yuan, et al. Effect of hydroxyapatite on the releasing characteristics of heavy metals in the sediments[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(6): 2071–2075.
- [26] 陆泗进, 王业耀, 何立环. 湖北省某冶炼厂周边农田土壤重金属污染及生态风险评价[J]. 中国环境监测, 2015, 31(3): 77–83.
- LU Si-jin, WANG Ye-yao, HE Li-huan. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils near a smelting area in Hubei Province[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2015, 31(3): 77–83.