米深深，肖 然，王 姣，等. 添加方式对不同固化剂稳定土壤重金属的影响[J]. 农业环境科学学报，2019, 38(8)：1946-1953.
MI Shen-shen, XIAO Ran, WANG Jiao, et al. Effects of different applications of soil remediation agents on heavy-metal stabilization in contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8): 1946-1953.

添加方式对不同固化剂稳定土壤重金属的影响

米深深，肖 然，王 姣，李荣华，张增强*

（西北农林科技大学资源环境学院，陕西 杨凌 712100）

摘 要：以石灰、膨润土、沸石、骨粉、硫化钠、硫酸亚铁为固化材料，分别在最佳添加量下以不同添加方式（固-固、固-液和液-液）对重金属污染土壤进行稳定化修复，研究不同添加方式对固化剂稳定化修复土壤重金属的效果。结果表明：固化剂的添加方式会对土壤重金属的稳定化作用效果产生不同程度的影响，其中以液-液方式添加的石灰对潼关和凤县土壤中Cd稳定化效果最好，土壤中有效态Cd含量分别减少87.9%和70.8%；以固-液方式添加的膨润土对潼关和骨粉对凤县土壤中Pb的稳定化效果最好，重金属残渣态的比例分别增加了59.0%和56.3%；硫酸亚铁以固-液、液-液的添加方式分别对潼关和凤县土壤中Zn稳定化效果最优，有效态Zn含量减少87.2%和84.3%。

关键词：固化剂；添加方式；重金属；稳定化；土壤污染

中图分类号：X53 **文献标志码：**A **文章编号：**1672-2043(2019)08-1946-08 doi:10.11654/jaes.2019-0574

Effects of different applications of soil remediation agents on heavy-metal stabilization in contaminated soil

MI Shen-shen, XIAO Ran, WANG Jiao, LI Rong-hua, ZHANG Zeng-qiang*

(College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: In this study, lime, bentonite, zeolite, bone powder, sodium sulfide, and ferrous sulfate were used to immobilize heavy metals in contaminated soil using different methods and at optimal application rates. The results revealed the following: lime had the greatest effect on Cd immobilization, bentonite and bone powder optimized Pb immobilization, and ferrous sulfate had the greatest effects on Zn immobilization in Tongguan and Feng County soils. However, the degrees of soil heavy metal immobilization differed according to the form of the remediation agents. Lime in liquid-liquid form had the greatest effect on Cd immobilization in both Tongguan and Feng County soils; the content of available Cd reduced by 87.9% and 70.8%, respectively. Bentonite and bone powder in a solid-liquid form had sound effects on Pb stabilization in both soils. Metals in the residual state increased by 59.0% and 56.3% for Tongguan and Feng County soils, respectively. Furthermore, the application of ferrous sulfate in the solid-liquid and liquid-liquid form optimized Zn immobilization in Tongguan and Feng County soils with the available Zn content reduced by 87.2% and 84.3%, respectively.

Keywords: remediation agents; application methods; heavy metal; immobilization; soil pollution

随着人类社会的发展、工业化进程的加快，尤其是对金属资源的不合理开采与利用，环境中的重金属含量逐年增加[1-2]。土壤中逐渐累积的重金属给人类健康及生态环境造成了巨大的威胁。因此，开展重金属污染土壤的修复工作成为了当前环境保护工作的重点之一。原位重金属稳定化修复技术因其操作简单、廉价等优点，被广泛应用于大面积、中低程度重金属污染土壤的修复中[3-5]。原位添加固化剂能够通过

收稿日期：2019-05-23 **录用日期：**2019-07-09
作者简介：米深深（1992—），男，河南灵宝人，硕士研究生，从事土壤重金属污染修复研究。E-mail：mss8058@163.com
***通信作者：**张增强 E-mail：zhangzq58@126.com
基金项目：国家重点研发计划项目（2017YFD0801101）
Project supported: The National Key R&D Project of China(2017YFD0801101)

改变土壤中重金属的形态分布，降低重金属的有效性及生物毒性，最终达到修复污染土壤的目的[6-9]。尽管有关利用固化剂稳定土壤中重金属的研究相对较多，但关于其添加方式对重金属稳定化效果影响的文章则相对较少。目前，在大多数研究及工程应用中，固化剂主要通过固-固的方式添加。虽然该方法简便，但是存在固化剂与污染土壤混合不匀和固化剂对重金属稳定化效率偏低等问题。

理论上，固化剂稳定土壤中重金属的过程是一个界面化学过程[10]。相比于传统的固-固界面，固-液和液-液界面间的稳定化作用具有更高的反应效率和效果[11]。然而，针对固化剂不同投加方式对土壤重金属的稳定化影响研究却鲜有报道。

因此，本研究以6种常用固化剂为重金属稳定化材料，研究不同添加方式对土壤中Cd、Pb、Zn的稳定化效果，从而提出对土壤重金属稳定化效果最优的固化剂添加方式。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本研究所用土壤采自陕西凤县某铅锌冶炼厂及潼关县某铅锌冶炼厂周边污染的农田（0~20 cm，耕层土）。土样经自然风干并移除植物根系和碎石后，研磨过2 mm孔径筛，用于重金属稳定化试验。取适量土壤样品继续研磨过0.149 mm尼龙筛，用于土壤基本理化性质（如pH、土壤有机质SOM、土壤重金属有效态、形态和全量）的测试分析。

所用的固化剂包括：石灰、膨润土、沸石、骨粉、硫化钠（分析纯）、硫酸亚铁（分析纯）6种。固化剂在105 ℃条件下烘24 h（硫酸亚铁除外），研磨并过0.5 mm筛以保证其均匀性。供试土壤和部分固化剂（膨润土、沸石、骨粉、石灰）的基本理化性质见表1。如表所示，采样区受到以Zn和Cd为主的重金属污染。其中潼关土壤中Zn、Pb、Cd的含量分别是风险筛选值的1.70、51.9、9.98倍，凤县土壤中Zn、Cd含量分别是风险筛选值的1.34、15.8倍。

1.2 稳定化培养实验

将50 g污染土壤与6种固化剂分别按照一定比例混合均匀后（即质量分数为2%石灰、1.8%膨润土、3%沸石、1%骨粉、2%硫化钠、5%硫酸亚铁）转入100 mL塑料瓶，于室温条件下培养28 d，每种固化剂3种添加方式：固-固，固化剂以固态形式加入固态土壤；固-液，固化剂以悬浊液或溶液形式（m∶V，1∶2）加入固态土壤；液-液，固化剂以悬浊液或溶液形式加入水土比（V∶m）为2∶1的土壤悬浊液，每个处理重复3次。对于固-固和固-液处理，保持土壤水分为田间持水量的60%；对于液-液处理，保持自然蒸发状态待其含水率达田间持水量的60%~70%后进行补水保湿。培养结束后，将土壤样品风干研磨并分别过2 mm和0.149 mm孔径筛备用。固化剂的添加比例参考预实验和前期研究结果，即保证在该添加比例下固化剂对土壤中重金属的稳定化效率最佳[13-14]。

1.3 样品测定

土壤pH值测定方法采用NY/T 1377—2007标准；SOM的测定采用重铬酸钾外加热法[15]；土壤中Cu、Zn、Pb、Cd含量的测定参考NY/T 1613—2008，Hg和As的测定参考EPA 3050B。为了保证分析结果的准确，样品消解和测试过程中分别采用空白样、标准样和控制样进行质量控制，各金属（包含As）的回收率在96.7%~104.2%。此外，土壤中Zn、Pb、Cd的含量采用DTPA-$CaCl_2$-TEA方法浸提[16]，土壤中重金属各形态含量采用Tessier连续浸提法提取[17]，样品经过滤

表1 供试土壤及固化剂的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soils and remediation agents

供试材料 Tested material		pH	SOM/g·kg^{-1}	重金属总量 Heavy metals/mg·kg^{-1}					
				Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	As
土壤 Soils	潼关土壤 Tongguan soil	7.57	13.96	65.9	510	8820	5.99	2.97	5.39
	凤县土壤 Feng County soil	7.94	16.73	36.0	403	118	9.50	2.63	8.13
	风险筛选值 Risk screening value[12]	>7.50	—	100	300	170	0.60	3.40	25
固化剂 Remediation agents	石灰 Lime	12.86	—	0.80	11.7	1.29	0.20	—	0.31
	膨润土 Bentonite	8.73	—	0.38	25.0	2.93	0.02	—	0.50
	沸石 Zeolite	10.21	—	0.46	15.6	6.02	0.09	—	0.23
	骨粉 Bone powder	7.70	—	0.58	31.2	6.16	0.12	—	0.11

注：“—”表示未检测出。

Note：“—”，not detected.

后，采用日立Z-3000型火焰原子分光光度计测定。

1.4 数据统计处理

实验结果采用Microsoft Excel 2016进行处理，使用SPSS 19.0软件对各处理进行显著性检验（P<0.05）和多重比较，Origin 2016进行作图。

2 结果与分析

2.1 不同方式添加的6种固化剂对土壤pH值的影响

如表2所示，各种固化剂的添加均能在一定程度上提高土壤的pH值，其中以2%硫化钠添加对供试土壤pH值的影响最为明显（2.89~3.03个单位），石灰次之。相比而言，1%骨粉添加对土壤pH值的影响最小。对于不同的添加方式，尽管各个处理之间存在一定的差异，但大部分差异不显著（P>0.05）。

2.2 固化剂及其不同添加方式对土壤重金属的固化效果

2.2.1 不同处理土壤中有效态Cd含量及Cd的形态分布

从固化剂角度来看，6种固化剂均能显著降低潼关、凤县两种土壤中有效态Cd含量（P<0.05），其比例分别为45%~87.9%和15.5%~70.8%（图1a和图1b）。其中，石灰对两种土壤中Cd的稳定化效果较好，分别使潼关和凤县土壤中有效态Cd减少83.3%~87.9%和59.1%~70.8%。对于固化剂的不同添加方式，当石灰以液-液、膨润土以固-液、沸石以固-液及骨粉以液-液方式添加时，潼关土壤中Cd的稳定化效果较好，分别为87.9%、79.8%、75.9%、70.8%，但骨粉各添加方式之间，未达到显著水平；石灰以液-液、膨润土以固-固及硫酸亚铁以固-固方式添加时，对凤县土壤有效态Cd分别减少70.8%、63.4%、55.1%。

Tessier五步连续浸提结果表明：各处理对土壤重金属的稳定化作用主要与其降低土壤中Cd非残渣态的含量有关（图1c和图1d）。潼关和凤县土壤中非残渣态Cd所占的比例分别为57.7%和40.4%。添加固化剂后，在潼关土壤中，石灰和硫酸亚铁处理使得土壤中可交换态Cd分别减少了8.9%~11.4%和10.3%~12.3%，且硫酸亚铁以液-液方式添加时减少最多。各处理中，有机结合态Cd比例均有所降低，而残渣态Cd均增加且以硫酸亚铁处理增幅最大（7.6%~11.8%），石灰其次。在凤县土壤各处理中，可交换态Cd的比例均有不同程度的降低且以石灰、硫酸亚铁处理下的变化较为明显，但3种处理方式之间差异并不显著。此外，各处理中碳酸盐结合态和有机结合态Cd均减少，Fe-Mn氧化结合态和残渣态Cd均增加。

2.2.2 不同处理土壤中有效态Pb含量及Pb的形态分布

与Cd类似，石灰、膨润土、沸石、硫酸亚铁均有效降低了潼关土壤中有效态Pb含量（图2a）。此外，在不同添加条件下，6种固化剂处理均显著降低了凤县土壤中的有效态Pb含量（P<0.05，图2b）。对比固化剂的不同添加方式，当石灰以液-液、膨润土以固-液、沸石以固-液、硫酸亚铁以固-固方式添加时，对潼关土壤有效态Pb减少量最显著，分别减少了21.9%、24.6%、26.5%、27.5%；当骨粉以固-液、硫化钠以液-液方式添加时，对凤县土壤有效态Pb含量降低效果最好，分别降低了62.3%、59.3%，骨粉固-液、液-液添加方式之间差异不显著。

对比各处理土壤中Pb形态分析可知（图2c和图

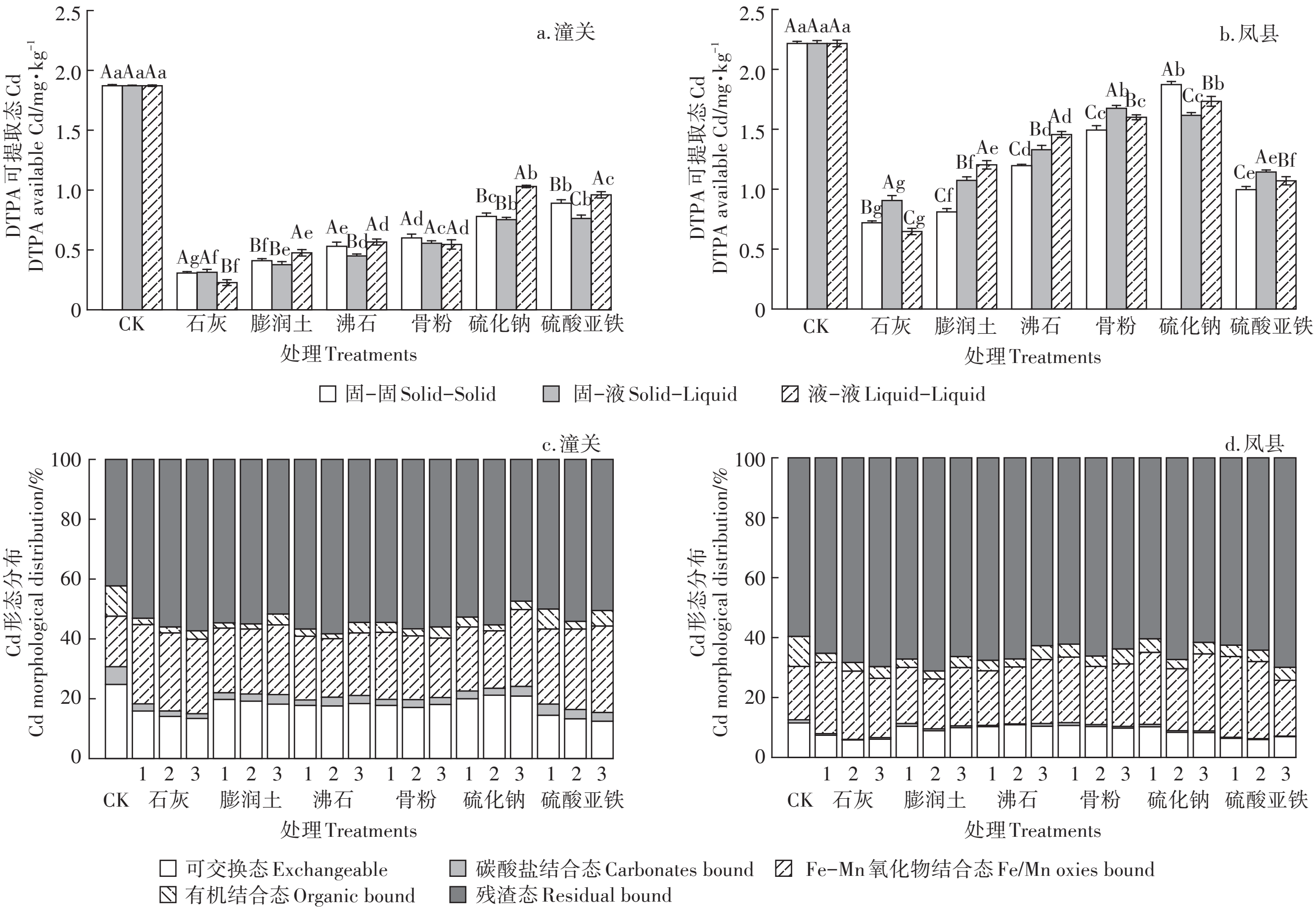
表2 固化剂对供试土壤pH值的影响

Table 2 Effects of remediation agents on pH values of the tested soil

处理 Treatments	潼关土壤pH值 Tongguan soil pH value			凤县土壤pH值 Feng County soil pH value		
	固-固 Solid-Solid	固-液 Solid-Liquid	液-液 Liquid-Liquid	固-固 Solid-Solid	固-液 Solid-Liquid	液-液 Liquid-Liquid
CK	7.57±0.16Ae	7.57±0.16Af	7.57±0.16Ad	7.94±0.04Ae	7.94±0.04Ae	7.94±0.04Ae
2%石灰 Lime	8.26±0.05Ab	8.20±0.01ABb	8.14±0.06Bb	8.45±0.24Ab	8.40±0.03Ab	8.33±0.02Ac
1.8%膨润土 Bentonite	8.26±0.03Ab	8.19±0.02Bc	8.16±0.01Bb	8.28±0.02Bbc	8.31±0.02Bc	8.36±0.01Ac
3%沸石 Zeolite	8.13±0.02Ac	8.16±0.02Ac	8.14±0.05Ab	8.33±0.04Bbc	8.31±0.02Bc	8.40±0.02Ab
1%骨粉 Bone powder	7.99±0.09Ad	7.92±0.01Ae	7.92±0.02Ac	8.04±0.03Ade	8.04±0.01Ad	8.03±0.02Ad
2%硫化钠 Sodium sulfide	10.50±0.02Aa	10.54±0.05Aa	10.52±0.09Aa	10.83±0.03Ba	10.97±0.05Aa	10.94±0.03Aa
5%硫酸亚铁 Ferrous sulfate	8.05±0.05Acd	8.00±0.02ABd	7.95±0.00Bc	8.20±0.01Acd	8.09±0.01Bd	8.05±0.02Cd

注：同一行数据后不同大写字母表示不同添加方式处理间差异显著（P<0.05，潼关、凤县分开标注），同列数据后不同小写字母表示不同固化剂处理间差异显著（P<0.05）。

Note: Different uppercase letters in the same row indicate significant differences among different addition methods（P<0.05），different lowercase letters in the same column indicate significant differences among different remediation agents treatments（P<0.05）.



柱上不同字母表示处理间有显著差异($P<0.05$)，不同添加方式处理之间的差异用大写字母表示，不同固化剂处理之间的差异用小写字母表示。1，2，3分别表示固化剂的三种处理方式：固-固，固-液，液-液。下同

In the same bar graph different letters indicate significant different amendments treatment($P<0.05$). The difference among different addition methods are represented by a uppercase letter, and difference among different remediation agent is represented by a lowercase letter. The solid-solid, solid-liquid and liquid-liquid addition methods of remediation agents are expressed as 1, 2 and 3 respectively. The same below

图1　固化剂对土壤中Cd的稳定化效果

Figure 1　Effects of remediation agents on Cd immobilization in the tested soils

2d)，潼关土壤中的Pb主要以Fe-Mn氧化物结合态存在，所占比例为9%~66.6%；而凤县土壤(除CK处理)的Pb主要以残渣态存在，比例达到30.5%~66%。相比于CK，外源固化剂的添加在一定程度上降低了土壤中可交换态Pb的比例，而残渣态Pb的比例都有较大提升。其中膨润土对潼关土壤中Pb的稳定化效果最为明显，残渣态Pb的比例增幅最大(49%~59%)；骨粉对凤县土壤中Pb的稳定化效果最好，残渣态增幅高于其他处理，增幅为52.2%~56.3%。此外，各个添加方式中，膨润土、骨粉以固-液添加方式分别对潼关土壤和凤县土壤中Pb的稳定化效果最好，残渣态占比分别为79.3%和66%。

2.2.3 不同处理土壤中有效态Zn含量及Zn的形态分布

各处理均在不同程度上降低了两种土壤中有效态Zn的含量(图3a和图3b)，其中以硫酸亚铁效果最显著($P<0.05$)，分别减少了74.9%~87.2%和72.2%~84.3%。从不同钝化剂的添加方式来看，膨润土、骨粉和硫酸亚铁均以固-液方式对潼关土壤进行处理时，降低有效态Zn含量效果较好，相对减少了64.9%、65.1%、87.2%，其中骨粉固-液、液-液添加方式之间未达显著差异；石灰和硫酸亚铁均以液-液方式添加时，对凤县土壤中有效态Zn的减少量最为显著($P<0.05$)，分别减少了70.6%和84.3%。

潼关、凤县土壤中的Zn主要以Fe-Mn氧化物结合态存在，潼关土壤中所占比例为49.5%~62.5%，凤县土壤中所占比例为34.2%~45.5%，残渣态其次(图3c和图3d)。固化剂处理的土壤中可交换态Zn含量均降低，残渣态比例均增大，其中硫酸亚铁对土壤中可交换态Zn含量的降幅最多，残渣态增幅最大。同

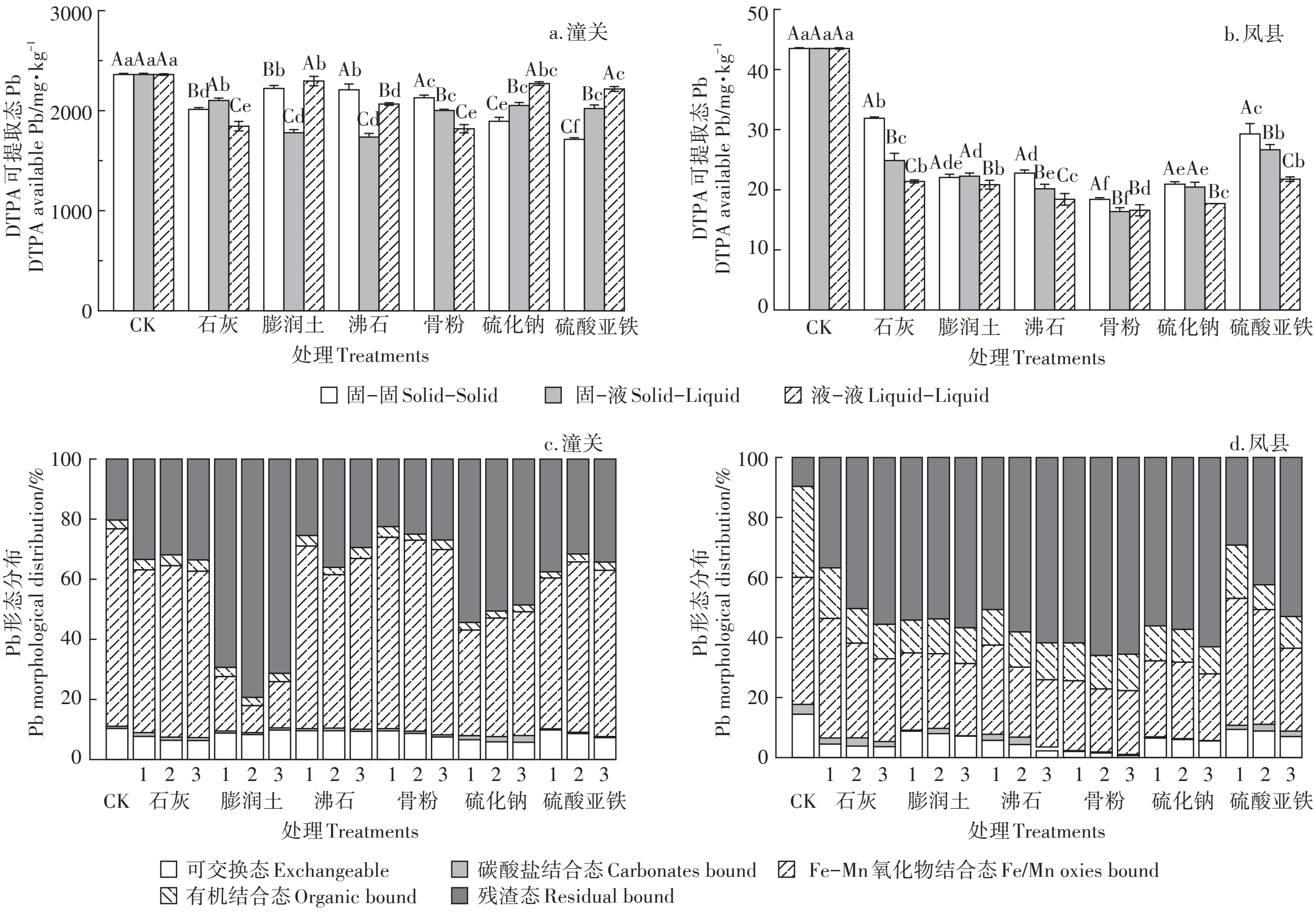


图2 固化剂对土壤中Pb的稳定化效果

Figure 2 Effects of remediation agents on Pb immobilization in the tested soils

种固化剂的不同处理对土壤中Zn的稳定化效果差异较大，硫酸亚铁以固-液、液-液添加方式分别对潼关、凤县土壤中Zn的残渣态含量增幅最大，为17.7%和15.8%。

3 讨论

3.1 不同固化剂对供试土壤重金属的稳定化机理

6种固化剂均能不同程度地稳定土壤中的重金属，其中石灰通过提高土壤pH，增加OH^-浓度，促进重金属形成碳酸盐、硅酸盐等沉淀[18]，从而起到稳定重金属的作用。膨润土、沸石对土壤重金属的稳定化作用则是由于黏土矿物的共沉淀机制和其吸附效应。水溶液中黏土矿物能够释放出大量阴离子，从而与土壤中游离的重金属阳离子结合形成沉淀。由于具有复杂的孔道结构、巨大的表面积及其离子交换吸附特性，膨润土和沸石对重金属离子具有很强的亲和力[19]，能有效减少生物有效态重金属含量。相比而言，作为一种磷酸盐，骨粉主要是通过诱导重金属吸附并减少其解吸量及在土壤溶液中的“异成分溶解”作用而与重金属离子，特别是Pb生成磷酸铅盐沉淀[20]，从而降低重金属的生物有效性。硫化钠在于溶解后电离出的S^{2-}能够与重金属离子形成难溶的化合物[21]，再者添加硫化钠使土壤pH值显著升高，从而促使重金属生成氢氧化物沉淀，降低了土壤中重金属生物可利用性。硫酸亚铁对重金属的稳定化在于亚铁盐的加入影响了土壤pH值，间接导致了土壤重金属形态及土壤胶体所带电荷的改变[22-23]；再者可能与土壤中Ca含量有关，王浩等[24]研究指出钙铁复配比单施钙盐更能有效降低Cu^{2+}、Zn^{2+}等阳离子的水溶性，且稳定化效率较高。

在此6种固化材料中，石灰对于重金属复合污染土壤中Cd起到很好的稳定化效果，结合本试验结果来看，其原因一方面可能是土壤中Pb、Zn浓度过高，2%的石灰添加量未达到Pb、Zn的最佳稳定量；另一方面添加石灰引入了Ca^{2+}，Ca^{2+}半径与Cd^{2+}接近，且价态相同，能极大影响土壤中Cd^{2+}的化学行为[18]。膨润

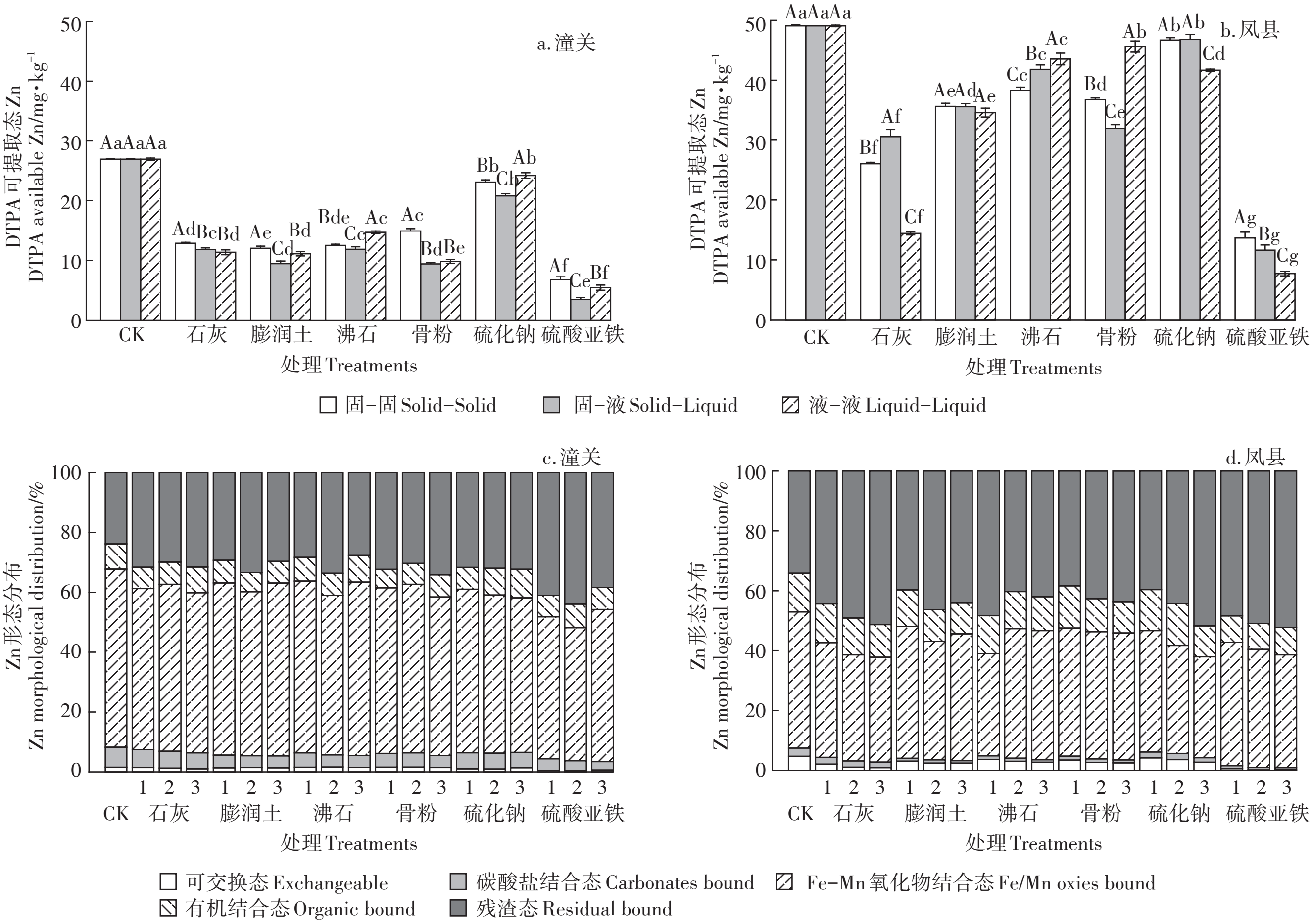


图3 固化剂对土壤中Zn的稳定化效果

Figure 3 Effects of remediation agents on Zn immobilization in the tested soils

土对潼关土壤中Pb的稳定化效果最好，究其原因是在于膨润土具有层状结构、比表面积大、吸附能力强，而潼关Pb含量高，膨润土对其进行离子吸附交换量大，稳定化效果比凤县土壤明显。胡克伟等[25]发现：膨润土对重金属离子的富集系数大小依次为Pb^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}，且膨润土对Pb的吸附受其他3种离子的影响较弱，因此添加膨润土能够对土壤中Pb的稳定化保持较高的效率。硫酸亚铁稳定土壤中Zn的效果最佳，其原因一方面可能是Fe与土壤中的Ca形成了钙铁复配组合而降低了Zn的水溶性[24]，达到稳定Zn的效果，另一方面，Fe^{2+}在碱性土壤中形成了氢氧化铁，继而被氧化为Fe的氧化物，Fe的氧化物可将Zn包裹其中[26]，从而稳定土壤中的Zn。

3.2 不同添加方式的固化剂对土壤重金属的稳定化效果对比

研究得出，此6种固化剂在最佳添加量下，以不同添加方式对土壤中重金属Cd、Pb、Zn的稳定化作用各有差异，能不同程度地降低土壤中有效态重金属含量，增加残渣态重金属含量。实验结果中，固-固、固-液和液-液添加方式导致土壤中重金属稳定化效果差异的主要原因为：(1)固-固方式下，固化剂与土壤均为固相混合，存在固化剂分布不均、接触反应时间久、效率低等问题，从而影响其稳定化速率；(2)比起固-固，固-液添加方式下的固化剂在土壤中分布较均匀，与重金属离子接触面积、接触几率较大，反应速率较快；(3)在液-液添加方式下，固化剂与土壤均处于液相中，液体介质中离子反应更易发生[11]，固化剂与重金属离子接触充分，不存在固-固形式下土壤间隙的阻隔及固化剂分布不均匀的情况。此外，同种固化剂的固-液及液-液添加方式对不同土壤中重金属稳定化效果差异的原因，主要与土壤中重金属含量及形态分布的差异有关。周四喜[27]采用1.7%的膨润土（固-固形式）对土壤（Pb全量1205 mg·kg^{-1}，pH 8.14）中Pb进行稳定化效果研究，发现土壤中有效态Pb的含量减少了15.8%；而本试验中以固-液形式添加的膨润土(1.8%)降低了土壤中24.6%的有效态Pb，由

此可说明固-液添加方式更有优势，固化剂与土壤混合的均匀程度对重金属稳定化效果有较大影响。

3.3 固化剂不同添加方式的实际应用及推广

在重金属污染农田土壤修复中，固化剂大多以固-固添加方式为主。丁永祯等[28]发现赤泥、海泡石、钙镁磷肥和磷矿粉4种钝化剂（固-固添加方式）能显著减少农田中有效态Cd含量，达到修复重金属污染土壤的目的。此外，有关固-液添加方式的应用也有报道，但这仅限于实验室研究，如刘增俊等[29]在土壤中加入硫化钠溶液及连二亚硫酸钠溶液（固-液形式）后发现，两种药剂均可显著减少总铬和六价铬的浸出浓度。由此说明了固化剂以固-固、固-液添加方式大面积修复污染土壤的可行性。虽然固化剂以液-液添加方式的实际应用未曾报道，但由于其作用效果相比于其他两种药剂添加方式更优，在某些特定的情况（丰富的水源）下能够达到快速稳定修复小面积污染土壤的目的。本研究通过比较固化剂3种添加方式对污染土壤中重金属稳定化效果，得出了固化剂修复土壤重金属效果最优的添加方式（固-液形式），但田间条件下以固-液形式添加重金属固化剂的作用效果还有待进一步研究与探讨。

4 结论

（1）6种固化剂均能不同程度地稳定土壤中Cd、Pb、Zn，石灰对稳定两种土壤中Cd的效果最好，膨润土、骨粉分别对潼关、凤县土壤中Pb的稳定化效果最佳，硫酸亚铁稳定两种土壤中Zn的效果最优。

（2）在最佳添加量下，不同添加方式对固化剂稳定土壤中重金属的效果不同。以液-液方式添加的石灰对潼关、凤县土壤中Cd稳定化效果最好，以固-液方式添加的膨润土对潼关和骨粉对凤县土壤中Pb的稳定化效果最好，硫酸亚铁以固-液、液-液添加方式分别对潼关、凤县土壤中Zn稳定化效果最优。

参考文献：

[1] Mahar A, Wang P, Ali A, et al. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils：A review[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 126：111-121.

[2] Xiao R, Guo D, Ali A, et al. Accumulation, ecological-health risks assessment, and source apportionment of heavy metals in paddy soils：A case study in Hanzhong, Shaanxi, China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248：349-357.

[3] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal（loid）s contaminated soils：To mobilize or to immobilize?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266：141-166.

[4] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, et al. Soil contamination in China：Current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49（2）：750-759.

[5] 陶 雪, 杨 琥, 季 荣, 等. 固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 土壤, 2016, 48（1）：1-11.
TAO Xue, YANG Hu, JI Rong, et al. Stabilizers and their applications in remediation of heavy metal-contaminated soil[J]. *Soils*, 2016, 48（1）：1-11.

[6] Liu L W, Li W, Song W P, et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils：Principles and applicability[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633：206-219.

[7] Vrînceanu N O, Motelică D M, Dumitru M, et al. Assessment of using bentonite, dolomite, natural zeolite and manure for the immobilization of heavy metals in a contaminated soil：The Copşa Mică case study（Romania）[J]. *Catena*, 2019, 176：336-342.

[8] Zhou Y F, Haynes R J. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes：Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40（11）：909-977.

[9] 陈梦舫. 我国工业污染场地土壤与地下水重金属修复技术综述[J]. 中国科学院院刊, 2014, 29（3）：327-335.
CHEN Meng-fang. Review of heavy metal remediation technology of soils and groundwater at industrially contaminated site in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2014, 29（3）：327-335.

[10] Sun Q, Liu C, Cui P X. Formation of Cd precipitates on γ-Al_2O_3：Implications for Cd sequestration in the environment[J]. *Environment International*, 2019, 126：234-241.

[11] Uddin M K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308：438-462.

[12] 中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准（试行）. GB 15618—2018[S]. 北京：中国环境出版社, 2018.
Ministry of Ecology and Environment of PRC. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land GB 15618—2018[S]. Beijing：China Environmental Press, 2018.

[13] 王 萍. 不同钝化剂对重金属污染土壤长期稳定化效果研究[D]. 杨凌：西北农林科技大学, 2017：7-11.
WANG Ping. Long-term effects of different amendments on the immobilization of heavy metals in contaminated soils[D]. Yangling：Northwest A&F University, 2017：7-11.

[14] Amanullah M. 利用氧化钙、粉煤灰、硫及硫化钠固化土壤重金属[D]. 杨凌：西北农林科技大学, 2016：11-15.
Amanullah M. Immobilization of soil heavy metals using CaO, fly ash, S and Na_2S[D]. Yangling：Northwest A&F University, 2016：11-15.

[15] Shen F, Liao R, Ali A, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 139：254-262.

[16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京：中国农业出版社, 2000：

237-238.

BAO Shi-dan. Soil agrochemical analysis[M]. 3th Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000:237-238.

[17] Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particle trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.

[18] 罗远恒, 顾雪元, 吴永贵, 等. 钝化剂对农田土壤镉污染的原位钝化修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5):890-897.

LUO Yuan-heng, GU Xue-yuan, WU Yong-gui, et al. In-situ remediation of cadmium-polluted agriculture land using stabilizing amendments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(5):890-897.

[19] 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.

[20] 陈世宝, 朱永官. 不同含磷化合物对中国芥菜(*Brassica Oleracea*)铅吸收特性的影响[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4):707-712.

CHEN Shi-bao, ZHU Yong-guan. Effects of different phosphorus-compounds on Pb uptake by *Brassica Oleracea*[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(4):707-712.

[21] 曹 宇, 陈 明, 张佳文, 等. 硫化钠对土壤中铅镉的固定效果[J]. 环境工程学报, 2014, 8(2):782-788.

CAO Yu, CHEN Ming, ZHANG Jia-wen, et al. Immobilization of lead and cadmium in soil by sulfide[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(2):782-788.

[22] Zou Q, Li D A, Jiang J G, et al. Geochemical simulation of the stabilization process of vanadium-contaminated soil remediated with calcium oxide and ferrous sulfate[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174:498-505.

[23] Bolan N, Mahimairaja S, Kunhikrishnan A, et al. Sorption-bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable charge soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261:725-732.

[24] 王 浩, 潘利祥, 张翔宇, 等. 复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9):3587-3594.

WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, et al. Study on composite stabilization of arsenic(As) contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9):3587-3594.

[25] 胡克伟, 贾冬艳, 颜 丽, 等. 膨润土对重金属离子的竞争性吸附研究[J]. 土壤通报, 2011, 42(2):467-470.

HU Ke-wei, JIA Dong-yan, YAN Li, et al. Effect of bentonite on competitive adsorption of heavy metals ions[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(2):467-470.

[26] Sakakibara M, Tanaka M, Takahashi Y, et al. Redistribution of Zn during transformation of ferrihydrite: Effects of initial Zn concentration[J]. *Chemical Geology*, 2019, 522:121-134.

[27] 周四喜. 磷酸二氢钾、膨润土、氢氧化钙联合固定土壤中Pb、Cd的研究[D]. 北京:中国地质大学, 2017:25-49.

ZHOU Si-xi. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using phosphate, bentonite and calcium hydroxide[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017:25-49.

[28] 丁永祯, 宋正国, 唐世荣, 等. 大田条件下不同钝化剂对空心菜吸收镉的影响及机理[J]. 生态环境学报, 2011, 20(11):1758-1763.

DING Yong-zhen, SONG Zheng-guo, TANG Shi-rong, et al. Mechanism and effects of different amendments on cadmium uptake by water spinach(*Ipomoea aguatica* Forsk.) in field conditions[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(11):1758-1763.

[29] 刘增俊, 夏 旭, 张 旭, 等. 铬污染土壤的药剂修复及其长期稳定性研究[J]. 环境工程, 2015, 33(2):160-163.

LIU Zeng-jun, XIA Xu, ZHANG Xu, et al. Study of remediation and long-term effect of agents on chromium contaminated soil[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(2):160-163.