

袁启慧, 包立, 张乃明. 钝化剂种类和粒径对复合污染土壤镉铅有效态的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2019, 36(2): 192-197.

YUAN Qi-hui, BAO Li, ZHANG Nai-ming. The effect of type and particle size of passivator on effective state of Cd and Pb in compound polluted soil[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2019, 36(2): 192-197.

钝化剂种类和粒径对复合污染土壤镉铅有效态的影响

袁启慧^{1,2}, 包立^{1,2}, 张乃明^{2*}

(1. 云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201; 2. 云南省土壤培肥与污染修复工程实验室, 昆明 650201)

摘要:为探讨钝化剂种类和粒径对重金属污染土壤的钝化效果,采用室内培养的方法,通过添加三个粒径(60~100、100~200、>200目)下的四种不同钝化剂(自制无机型钝化剂、石灰+生物质炭、硅藻土、磷矿粉),研究钝化剂种类和粒径对重金属复合污染土壤中有有效态Cd、Pb的影响。钝化60 d之后的结果表明,自制无机型钝化剂、生物质炭+熟石灰和磷矿粉均在>200目粒径下对土壤有效态Cd的钝化效果最好,较对照分别减少了9.54%、13.93%和11.08%;其中,硅藻土在100~200目的粒径下效果最佳,有效态Cd含量与对照相比降低了22.35%。自制无机型钝化剂、石灰+生物质炭、硅藻土和磷矿粉对土壤有效态Pb的钝化效果都在>200目的粒径下最好,有效态Pb含量与对照相比分别减少了17.81%、18.70%、11.54%和22.19%,其中磷矿粉的钝化效果最佳。研究表明,自制无机型钝化剂、石灰+生物质炭和磷矿粉都是粒径越小钝化土壤重金属Cd、Pb效果越好,可能是由于较小粒径更有利于Cd和Pb由活性态向非活性态转化,硅藻土对Cd、Pb的钝化效果在三个粒径处理间差异不显著。

关键词:重金属;钝化剂;粒度;有效态

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2019)02-0192-06

doi: 10.13254/j.jare.2018.0121

The effect of type and particle size of passivator on effective state of Cd and Pb in compound polluted soil

YUAN Qi-hui^{1,2}, BAO Li^{1,2}, ZHANG Nai-ming^{2*}

(1. College of Resource and Environmental Sciences, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 2. Yunnan Soil Fertilizer and Pollution Repair Engineering Laboratory, Kunming 650201, China)

Abstract: In order to study the effect of different types and particle size of passivators on the repair of heavy metal pollution in soils, three particle sizes (60~100, 100~200, >200 mesh) with four different passivating agents (self-made inorganic passivating agent, lime+biochar, diatomaceous earth, phosphate rock powder) were added through laboratory cultivation experiments to study the effect of the type and size of passivation agents on the effective Cd and Pb in heavy metal complex contaminated soil. The results after 60 days passivation showed that self-made inorganic passivation agent, biochar+lime and phosphate rock powder had the best passivation effect on soil available Cd at >200 mesh particle size, which reduced by 9.54%, 13.93% and 11.08%, respectively, compared with the control; Diatomite had the best effect at a particle size of 100~200 mesh, and the effective Cd content reduced by 22.35% compared with the control. The passivation effect of self-made inorganic passivation agent, lime+biochar, diatomaceous earth and phosphate rock powder on soil available Pb is best under the particle size of >200 mesh, which reduced by 17.81%, 18.7%, 11.54% and 22.19%, compared with the control, the phosphate rock powder passivation had the best passivation effect. It indicated that the self-made inorganic passivation agent, lime+biochar and phosphate rock powder had the better effect of Cd and Pb on the passivated soil heavy metals at the smaller particle size. There is not significantly dif-

收稿日期:2018-05-31 录用日期:2018-08-20

作者简介:袁启慧(1993—),女,云南临沧人,硕士研究生,从事退化土壤修复研究。E-mail:1765416509@qq.com

*通信作者:张乃明 E-mail:zhangnaiming@sina.com

基金项目:云南省科技惠民计划(2014RA018);国家重点研发计划(2018YFD0800603)

Project supported: The Science and Technology Benefit People Program of Yunnan Province(2014RA018); National Key Research and Development Plan (2018YFD0800603)

ferent among the three particle size treatments of diatomaceous earth.

Keywords: heavy metal; passivator; particle size; effective state

我国的土壤重金属污染形势严峻,且具有长期性、隐蔽性和不可逆性^[1],对生态系统存在潜在的威胁。我国土壤污染主要以无机型重金属污染为主,其中重金属Cd和Pb无机污染物点位超标率达到7.0%和1.5%,一部分地区已达到严重污染程度。

当前国内外常用的重金属污染土壤修复方法包括物理化学、微生物、植物修复等,其中,采用较多的钝化修复技术既经济廉价又快速高效。钝化技术主要通过直接氧化和还原重金属、调节土壤pH值、改变其在土壤中的存留形式,来降低重金属在土壤中的流动性和有效性,减少对土壤环境受体的毒害。尽管从土壤中完全去除重金属是不可能的,但可以使其在土壤中以更稳固的形式存在^[2]。钝化剂可分为无机类和有机类,常用的种类包括黏土矿物、石灰性物质、炭材料、有机肥、含磷材料和农业废弃物等^[3]。近年来,一些学者将生物质炭^[4]、硅藻土^[5]、石灰^[6]等材料运用于重金属污染土壤的原位钝化修复中,取得了较好的成果。国内外研究表明,钝化剂粒径对土壤重金属的生物有效性和地球化学稳定性有很大的影响^[7-8],但当前的研究对钝化剂的粒径探讨较少。陈志霞等^[9]研究表明0.8 μm的磷矿粉比200 μm和22 μm的磷矿粉更能降低玉米吸收累积重金属的效果。崔红标等^[10]、Dong等^[11]发现,微米和纳米级羟基磷灰石降低污染土壤铜和镉的有效性较微纳米级羟基磷灰石弱。Chen等^[12]发现,磷矿粉颗粒在小于35 μm时比133~266 μm时更能有效降低土壤重金属的生物有效性,可能是因为粒径越小,比表面积大,越易形成金属磷酸盐。

土壤中重金属有效态含量与重金属移动性、毒性和生物有效性等直接相关^[13],能更准确地反映重金属对土壤的生态危害状况。本试验采用自制无机型钝化剂、生物质炭、熟石灰、硅藻土、磷矿粉5种材料,研究钝化剂种类和粒径对污染土壤中重金属Cd、Pb有效态含量的影响,初步分析其钝化机理,以期为重金属重度污染土壤修复中原位化学钝化技术的应用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试土壤样品采自云南省某铅锌矿区冶炼厂附近玉米地0~20 cm土层,置于干燥通风处,自然风干,于室内去除石块及植物残渣,经四分法弃取后过100

目尼龙筛再装于自封袋中备用。土壤基本理化性质各指标均值:电导率103.1 μS·cm⁻¹、有机质47.36 g·kg⁻¹、pH值5.84、速效磷115.7 mg·kg⁻¹、速效钾158.28 mg·kg⁻¹、碱解氮14 mg·kg⁻¹,土壤Pb、Cd全量分别为550 mg·kg⁻¹、28.6 mg·kg⁻¹,土壤有效态Pb、Cd含量分别为139.46 mg·kg⁻¹、17.95 mg·kg⁻¹。钝化材料为自制无机型钝化剂、生物质炭、熟石灰、硅藻土和磷矿粉。

1.2 试验方法

将自然风干的土壤样品,除去杂物,混合均匀,碾碎后过1 mm尼龙筛,准确称取200 g处理后的土样多份置于小型塑料花盆中。除CK(对照,不添加任何钝化剂)外,共设置12种不同处理。分别添加钝化剂A(自制无机型钝化剂)、钝化剂B(石灰+生物质炭)、钝化剂C(硅藻土)、钝化剂D(磷矿粉),每种钝化剂分别设3个粒径范围:60~100(粒径0.250~0.149 mm)、100~200(粒径0.149~0.075 mm)、>200目(粒径<0.075 mm);钝化剂添加量为土壤质量的2%,每个处理设3次重复。加入不同粒径钝化剂后每个花盆定期定量添加去离子水,保持土壤水分为田间最大持水量的70%,置于室内干燥通风处平衡60 d后测定土壤中有效态Cd、有效态Pb含量和土壤pH值。依据公式,计算钝化效果:

$$E = \frac{X_1 - X_2}{X_1} \times 100\%$$

式中: E 为钝化效果; X_1 为对照土壤中有效态Cd或Pb含量,mg·kg⁻¹; X_2 为添加不同粒径钝化剂处理之后土壤中有效态Cd、Pb含量,mg·kg⁻¹。各处理下土壤中有效态Cd、Pb的钝化效果是培养60 d后的值,变化幅度以标准偏差表示。

1.3 测定方法

采用重铬酸钾容量法-外加热法测定土壤有机质含量;土壤pH用酸度计测定,土水比为1:2.5^[14];采用0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃提取法测定土壤速效磷含量;测定土壤速效钾和土壤碱解氮的具体操作方法参照鲍士旦《土壤农化分析》^[14]。用王水-高氯酸消解的方法测定土壤中总Pb和总Cd含量;采用二乙三胺五醋酸-三乙醇胺(DTPA-TEA)法单级提取土壤中有效态Pb和有效态Cd,用原子吸收分光光度计测定土壤样品中有效态Cd、有效态Pb的含量。

1.4 数据处理

试验数据采用 Microsoft Excel 2007 和 SPSS 20.0 统计软件进行方差分析和相关性分析($\alpha=0.05$), 试验作图采用 Origin 9.1 软件。

2 结果与分析

2.1 钝化剂种类和粒径对土壤 pH 的影响

由表 1 可以看出, 与对照(CK)相比, 添加钝化剂均使土壤 pH 呈现不同程度的增加, 增加范围在 0.15~1.05 个单位。其中, 钝化剂 B 的规律性最明显, 随着粒径的减小土壤 pH 逐渐增大, 在 >200 目时 pH 增加最大, 酸碱度接近中性(pH 6.89), 且与对照相比差异显著($P<0.05$)。钝化剂 A、C、D 规律性不明显, 不同物料的钝化剂对土壤 pH 的影响不同。

2.2 钝化剂种类和粒径对土壤有效态 Cd 的钝化效果

由图 1 可看出, 12 种处理均能降低土壤中有有效态 Cd 的含量, 且对有效态 Cd 有不同的钝化效果, 钝化剂 C 在 100~200 目时对有效态 Cd 的钝化效果最显著, 有效态 Cd 含量与对照相比减少了 22.35%。钝化剂 A 随着粒径的减小钝化效果逐渐增强, 在 60~100、100~200、>200 目时有效态 Cd 含量分别降低了 2.23%、3.02%、9.54%, 在 >200 目时达到最佳钝化效果。钝化剂 B 粒径越小钝化效果越好, 在 60~100、100~200、>200 目时分别降低了 6.64%、7.77%、13.93%, 在 >200 目时达到最佳钝化效果。钝化剂 C 在 60~100、100~200、>200 目时有效态 Cd 含量分别降低了 20.87%、22.35%、18.72%, 在 100~200 目时效果最佳, 粒径再减小则钝化效果变差。钝化剂 D 趋势与钝化剂 A、B 相同, 在 60~100、100~200、>200 目时有效态 Cd 含量分别降低了 6.51%、9.4%、11.08%, 在 >200 目时达到最佳钝

表 1 钝化剂粒径对土壤 pH 的影响

Table 1 Effect of particle size of passivator on soil pH

粒径 Particle size	A	B	C	D
CK	5.84±0.03a	5.84±0.03b	5.84±0.03b	5.84±0.03a
60~100 目 (0.250~0.149 mm)	5.99±0.05a	6.65±0.09a	6.66±0.04a	6.12±0.09a
100~200 目 (0.149~0.075 mm)	6.15±0.03a	6.71±0.10a	6.53±0.10a	6.15±0.08a
>200 目(<0.075 mm)	6.02±0.09a	6.89±0.06a	6.60±0.08a	6.13±0.07a

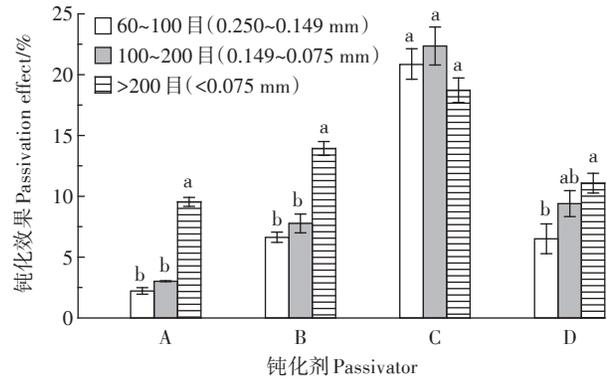
注: 钝化剂 A、B、C、D 分别为自制无机型钝化剂、石灰+生物质炭、硅藻土、磷矿粉。同列不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。

Note: Passivator A、B、C、D means self-made inorganic passivator, lime+biochar, diatomaceous earth and phosphate rock powder, respectively. Different letters in the same column mean significant difference among treatments($P<0.05$).

化效果。在 60~100、100~200、>200 目三种粒径范围内均是钝化剂 C 的钝化效果最佳。钝化剂 A、B、D 均呈现粒径越小钝化效果越明显的规律, 同种钝化剂在 60~100 目与 >200 目处理间差异显著($P<0.05$)。钝化剂颗粒的粒径越小, 比表面积越大, 越加大了钝化剂与污染物的接触面积, 相应地提升了其对 Cd 吸附和固定的速度与能力。

2.3 钝化剂种类和粒径对土壤有效态 Pb 的钝化效果

由图 2 可以看出, 12 种钝化剂处理都降低了土壤有效态 Pb 的含量, 钝化剂 D 在 >200 目处理下对有效态 Pb 的钝化效果最明显, 与对照相比有效态 Pb 含量减少了 22.19%。钝化剂 A 随着粒径的减小钝化效果逐渐增强, 在 60~100、100~200 目和 >200 目时有效态



钝化剂 A、B、C、D 分别为自制无机型钝化剂、石灰+生物质炭、硅藻土、磷矿粉。不同字母表示处理在 $P<0.05$ 水平上差异显著。下同

Passivator A、B、C、D means self-made inorganic passivator, lime+biochar, diatomaceous earth and phosphate rock powder, respectively. Different letters indicate significant difference among treatments at $P<0.05$. The same below

图 1 钝化剂粒径对土壤有效态 Cd 钝化效果

Figure 1 Effect of passivator particle size on soil active Cd passivation

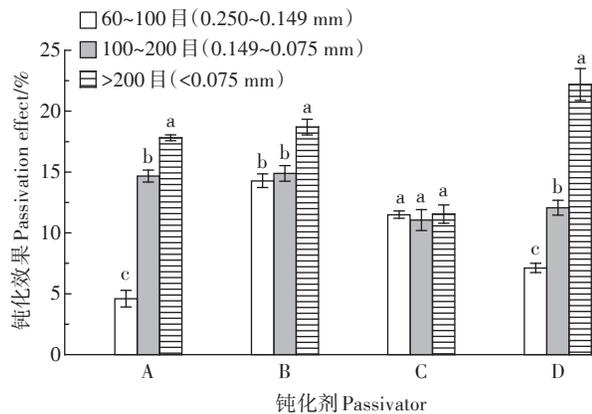


图 2 钝化剂粒径对土壤有效态 Pb 钝化效果

Figure 2 Effect of passivator particle sizes on soil active Pb passivation

Pb含量分别减少了4.6%、14.67%、17.81%,>200目时钝化效果最佳;钝化剂B粒径越小钝化效果越好,在60~100、100~200、>200目时有效态Pb含量分别减少了14.29%、14.89%、18.70%,>200目时钝化效果最佳;钝化剂C随着粒径的减小钝化效果无明显变化,在60~100、100~200、>200目时有效态Pb含量分别减少了11.51%、11.05%、11.54%,三个粒径处理之间差异不显著;钝化剂D随着粒径的减小钝化效果增强,在60~100、100~200目和>200目时有效态Pb含量分别减少了7.12%、12.07%、22.19%,>200目时钝化效果最佳。在60~100、100~200目粒径下,均是钝化剂B的钝化效果最佳;>200目的粒径下,钝化剂D的钝化效果最佳。钝化剂A、B、D均呈现粒径越小钝化效果越明显的规律,同种钝化剂在60~100目与>200目处理间差异显著($P<0.05$)。一般来说,钝化材料的粒径越小,其具有越大的比表面积及表面能,对重金属的吸附稳定性就越强。

2.4 钝化剂种类和粒径对钝化效果的双因素分析

将钝化剂种类和粒径对土壤有效态Cd、Pb的钝化效果进行双因素交互作用分析。由表2可知,钝化剂种类对土壤有效态Cd、Pb的钝化效果有极显著的影响($P<0.001$),钝化剂粒径对土壤有效态Cd、Pb的钝化效果也有极显著的影响($P<0.001$)、钝化剂种类和钝化剂粒径处理间交互作用对其影响也极为显著($P<0.001$)。

2.5 重金属钝化修复中钝化剂种类和粒径选择

为了更为直观地比较四种钝化剂对土壤有效态Cd和有效态Pb的钝化效果,将每种钝化剂的最佳钝化效果进行比较,结果见图3。钝化剂A为自制无机型钝化剂,在>200目处理下对土壤有效态Cd和Pb达到最佳钝化效果,其对土壤有效态Pb的钝化效果优于有效态Cd。钝化剂B为石灰+生物质炭,在>200目的粒径下对土壤有效态Cd和Pb达到最佳钝化效果,

且其对土壤有效态Pb的钝化效果优于有效态Cd。钝化剂C为黏土矿物硅藻土,在100~200目时对土壤有效态Cd的钝化效果最佳,在>200目时对土壤有效态Pb的钝化效果最佳,由图3可知,其对土壤有效态Cd的钝化效果较有效态Pb强。钝化剂D为磷矿粉,在>200目时对土壤有效态Cd和Pb达到最佳钝化效果,其对土壤有效态Pb的钝化效果优于有效态Cd。

3 讨论

本研究采用DTPA单级提取生物有效态Cd、Pb的研究方法,结果显示同种钝化剂及粒径处理降低不同重金属有效态含量的效果具有一定差异,在不同钝化剂及粒径处理下,减少相同重金属有效态含量的效果也不同。

土壤pH值控制着重金属的化学行为,如在土壤中的吸附-解吸和沉淀-溶解平衡等,是影响重金属有效态的重要因素之一^[15]。本研究中,自制无机型钝化剂A主要为含硫材料,硫肥易使土壤pH降低。石灰+生物质炭的配施能使土壤pH值提高0.81~1.05个单位,土壤pH值增加相应地增加了土壤中的OH⁻,易与重金属反应产生氢氧化物沉淀。石灰粉过粗,与土壤相对接触面积小,中和土壤酸度不均匀且速度缓慢,粒径越小,中和土壤酸度的规律性越明显。石灰是碱性材料,施入土壤后会使得土壤pH值明显上升,不但可增加土壤表面可变负电荷,提高对Cd²⁺的吸附,而且可产生碳酸盐沉淀^[16-18],降低重金属的溶解性^[15]。我国的土壤普遍缺硅^[9],含硅物质可降低重金属的迁移,减少对植物的伤害,增加土壤pH值。磷矿粉可以明显降低土壤pH值,且磷矿粉处理使土壤有效态Cd和Pb含量显著降低,其与磷酸盐作用的主要机制可

表2 钝化剂种类与粒径对土壤有效态Cd、Pb的双因素方差分析

Table 2 Analysis of two-factor variance of available Cd and available Pb in soil based on type and particle size of passivator

重金属 Heavy metal	钝化剂种类 Passivator type	钝化剂粒径 Passivator particle size	钝化剂种类×钝化剂粒径 Passivator type×Passivator particle size
有效态Cd	***	***	***
有效态Pb	***	***	***

注:***表示在 $P<0.001$ 水平影响显著。

Note:***indicates the significant effect at $P<0.001$ level.

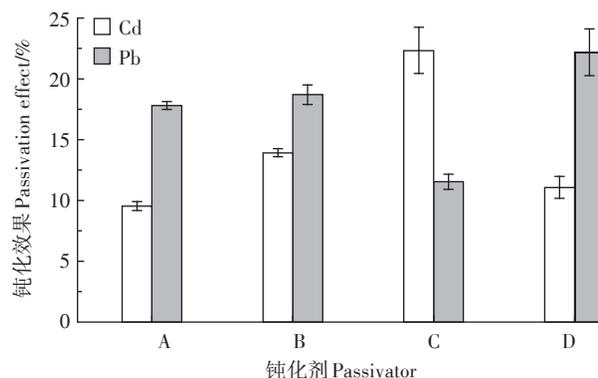


图3 各钝化剂对土壤有效态Cd、Pb钝化效果比较

Figure 3 The effect of passivators on soil available Cd and Pb passivation

能是通过诱导吸附重金属、与重金属反应生成矿物、沉淀或者磷酸盐表面直接吸附重金属等复杂过程来稳定重金属^[15,20]。磷矿粉对土壤pH值的影响与磷矿粉的粒径有关,但无显著规律性^[21]。四种钝化剂在三个粒径处理下均提高了土壤pH,其中,自制无机型钝化剂、硅藻土和磷矿粉在三种粒径处理下对土壤pH值的影响无明显规律性,可能由于三个粒径之间间隔较小。

生物质炭等高度稳定的炭质有机物呈碱性,且具有大量微小孔隙、较大的比表面积、大量的表面负电荷及较高的电荷密度^[22],表面含有充足的含氧官能团(内脂基、酚羟基、羧基、羰基),可以对重金属产生吸附^[3],但是生物质炭粒径对土壤结构和持水性能的影响不显著^[23]。徐露露等^[3]、黎大荣等^[24]将石灰应用于重金属污染土壤中,研究其对土壤重金属有效态含量的影响,发现加入熟石灰可显著降低土壤中有有效态Pb和有效态Cd含量。生物质炭+石灰配施对土壤中重金属有效态Cd和Pb的钝化效果优于单施生物质炭或者石灰^[25]。本试验中石灰+生物质炭在粒径处理下,呈现出随着粒径减小钝化效果增强的规律性。作为一种多孔性黏土矿物,硅藻土拥有较大的比表面积和较好的孔隙结构,具有良好的吸附性能,含有大量的活性基团和负电荷,可以很好地吸附重金属离子。本研究粒径处理之间间隔较小,因此硅藻土对重金属有效态Cd、Pb的钝化效果规律性不明显,在100~200目处理下对重金属有效态Cd的钝化效果最佳,与对照相比降低了22.35%。研究表明在重金属污染土壤中施用磷矿粉[主要成分 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$]可能会形成羟基(氟)磷酸铅 $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2, \text{X}=\text{OH}$ 或 $\text{F}]$ 沉淀,有效减弱Pb在土壤中的流动和转化,使Pb由非残渣态向残渣态组分转化,进而降低了土壤中重金属Pb的有效性^[26-28]。扈亲怀^[21]研究了0.1、0.5、1.5、15、30、150 μm 和300 μm 7种不同粒径的磷矿粉对重金属Cd、Pb的吸附解吸规律,发现粒径越小的磷矿粉越能有效吸附水中的重金属,且越难被解吸。本研究中磷矿粉在各粒径处理下,呈现出粒径减小钝化效果增强的规律性,在>200目时对土壤有效态Pb的钝化效果最佳,与对照相比减少了22.19%。

4 结论

(1)在三个不同粒径处理下的四种钝化剂均能不同程度提高土壤pH值。其中,石灰+生物质炭处理的规律性最明显,随着粒径减小土壤pH值增加,其余三

种钝化剂在粒径处理下无明显规律性。

(2)钝化剂种类、粒径,以及种类和粒径间交互作用对土壤有效态Cd、Pb的钝化效果都有极显著的影响($P<0.001$)。随着粒径减小,自制无机型钝化剂、石灰+生物质炭、磷矿粉对土壤有效态Cd、Pb的钝化效果增强,呈现明显规律性,硅藻土在粒径处理下无明显规律性。其中,100~200目粒径下的硅藻土对土壤有效态Cd的钝化效果最佳,与对照相比减少了22.35%;>200目粒径下的磷矿粉对土壤有效态Pb钝化效果最佳,与对照相比减少了22.19%。

参考文献:

- [1] 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.
HUAN 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.
- [2] 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.
- [3] 徐露露,马友华,马铁铮,等. 钝化剂对土壤重金属污染修复研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(6):25-29.
XU Lu-lu, MA You-hua, MA Tie-zheng, et al. Passivating agents on remediation of heavy metal pollution in soils[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(6):25-29.
- [4] 唐行灿. 生物炭修复重金属污染土壤的研究[D]. 泰安:山东农业大学, 2013.
TANG Xing-can. Study on biochar repairing heavy metal contaminated soil[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2013.
- [5] 李文强,可成友,可 欣,等. 改性硅藻土对重金属离子 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附研究[J]. 皮革与化工, 2016, 33(2):1-7, 10.
LI Wen-qiang, KE Cheng-you, KE Xin, et al. Study on adsorption capacity of modified diatomite absorbent for heavy metals Cd^{2+} and Pb^{2+} [J]. *Leather and Chemicals*, 2016, 33(2):1-7, 10.
- [6] 郭晓方,卫泽斌,谢方文,等. 过磷酸钙与石灰混施对污染农田低累积玉米生长和重金属含量的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(4):1374-1380.
GUO Xiao-fang, WEI Ze-bin, XIE Fang-wen, et al. Effect of lime and superphosphate on maize production and heavy metals uptake by low-accumulating maize[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(4):1374-1380.
- [7] Cui H, Zhou J, Zhao Q, et al. Fractions of Cu, Cd, and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro- and nanohydroxyapatite[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(4):742-752.
- [8] Berber-Mendoza M S, Leyva-Ramos R, Alonso-Davila P, et al. Effect

- of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) on clinoptilolite[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, 81(6):966-973.
- [9] 陈志霞, 黄益宗, 赵中秋, 等. 不同粒径磷矿粉对玉米吸收积累重金属的影响[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(6):1-4.
CHEN Zhi-xia, HUANG Yi-zong, ZHAO Zhong-qiu, et al. Effects of different size phosphate powder on the uptake of the accumulated heavy metal pollutants by corn[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(6):1-4.
- [10] 崔红标, 何静, 吴求刚, 等. 不同粒径羟基磷灰石对污染土壤铜镉磷有效性和酶活性的影响[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(7):1146-1153.
CUI Hong-biao, HE Jing, WU Qiu-gang, et al. Effects of availability of Cu, Cd and phosphorus and soil enzyme activities on contaminated soils using hydroxyapatite with different grain sizes[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(7):1146-1153.
- [11] Dong A, Ye X X, Li H Y, et al. Micro/nanostructured hydroxyapatite structurally enhances the immobilization for Cu and Cd in contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(8):2030-2040.
- [12] Chen S, Zhu Y G, Ma Y B. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 134(1):74-79.
- [13] Ure A M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 178(1/2/3):3-10.
- [14] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005.
BAO Shi-dan. Analysis of soil agrochemistry[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2005.
- [15] 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, 35(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, 35(5):890-897.
- [16] Oliver D P, Tiller K G, Alston A M, et al. Effects of soil pH and applied cadmium concentration in wheat grain[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1998, 36(4):571-583.
- [17] Rogoz A. The content and uptake of some micronutrients and heavy metals in sunflowers and maize depending on the dose of lime[J]. *Zeszyty Problemowe Nauk Rolniczych*, 1996, 434(1):213-218.
- [18] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. 施加石灰降低不同母质土壤中镉毒性机理研究[J]. *农业环境保护*, 1998, 17(3):101-103.
LIAO Min, HUANG Chang-yong, XIE Zheng-miao. The mechanism of detoxification of cadmium after liming in soils[J]. *Agro-Environmental Protection*, 1998, 17(3):101-103.
- [19] Zhang C C, Wang L J, Nie Q, et al. Long-term effects of exogenous silicon on cadmium translocation and toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2008, 62(3):300-307.
- [20] 周世伟, 徐明岗. 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *生态学报*, 2007, 27(7):3043-3050.
ZHOU Shi-wei, XU Ming-gang. The progress in phosphate remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(7):3043-3050.
- [21] 扈亲怀. 不同粒径与用量的磷矿粉钝化土壤重金属(Cd、Pb)的机制研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2014.
HU Qin-huai. Research on the passivation mechanisms of soil heavy metals (Cd, Pb) with different sizes and levels of phosphate powder [D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2014.
- [22] Liang B, Lehmann J, Solomom D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(5):1719-1730.
- [23] 文曼, 郑纪勇. 生物炭不同粒径及不同添加量对土壤收缩特征的影响[J]. *水土保持研究*, 2012, 19(1):46-50, 55.
WEN Man, ZHENG Ji-yong. Effects of different sizes of biochar and different additives on soil shrinkage characteristics[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2012, 19(1):46-50, 55.
- [24] 黎大荣, 吴丽香, 宁晓君, 等. 不同钝化剂对土壤有效态铅和镉含量的影响[J]. *环境保护科学*, 2013, 39(3):46-49.
LI Da-rong, WU Li-xiang, NING Xiao-jun, et al. Effects of different passivating agents on contents of available lead and cadmium in soil [J]. *Environmental Protection Science*, 2013, 39(3):46-49.
- [25] 倪中应, 章明奎. 生物炭配施石灰降低稻米镉和铅积累的效果[J]. *中国农学通报*, 2018, 34(2):54-59.
NI Zhong-ying, ZHANG Ming-kui. Combined application of biochar and lime: Effect on reducing cadmium and lead accumulation in rice [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2018, 34(2):54-59.
- [26] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3):438-448.
YIN Fei, WANG Hai-juan, LI Yan-yan, et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3):438-448.
- [27] Ma L Q, Rao G N. Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1997, 26(3):788-794.
- [28] Cao X, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3):435-444.