

氯和磷对土壤中水溶-可交换态铅的影响

王碧玲¹, 谢正苗^{1,2*}, 李静², 吴卫红², 姜军涛¹

(1. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310029; 2. 杭州电子科技大学环境科学与工程系, 杭州 310018)

摘要: 在实验室培养条件下研究了氯离子(Cl^-)对含磷物质 KH_2PO_4 降低污染土壤中铅毒作用的影响. 结果表明, 在铅锌矿污染土壤中添加 KH_2PO_4 显著降低了土壤中铅(Pb)的水溶-可交换态含量, 降低幅度为 92.0% ~ 95.1%, 显著降低了铅的生物有效性. 数据统计分析表明, KH_2PO_4 用量在 P/Pb 摩尔比为 0.6 时已足够修复土壤的铅毒, 并且在此磷添加量水平时, 加氯与不加氯比较, 显著降低了土壤中 Pb 的水溶-可交换态含量, 说明了添加氯对含磷物质降低铅毒有促进作用. 运用 Visual MINTEQ 模型模拟计算的结果表明, 添加磷和氯处理土壤后, 土壤中 Pb 的活度主要受 P 的控制, 尤其是磷氯铅矿 [pyromorphite, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$] 沉淀. 在使用含磷物质修复铅污染土壤技术时, 添加适量的氯, 以达到最佳修复效果.

关键词: 磷; 铅; 氯; Visual MINTEQ; 土壤修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1724-05

Effect of Chlorine and Phosphorus on Water Soluble and Exchangeable Lead in a Soil Contaminated by Lead and Zinc Mining Tailings

WANG Bi-ling¹, XIE Zheng-miao^{1,2}, LI Jing², WU Wei-hong², JIANG Jun-tao¹

(1. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Effect of chlorine on *in situ* lead immobilization using phosphorus in a soil contaminated by lead and zinc mining tailings was evaluated. The results showed that water soluble and exchangeable Pb were reduced by 92.0%-95.1% in the soil after P application. It was also suggested that application dosage of phosphorus at the P/Pb molar ratio of 0.6, was enough to remediate Pb toxicity in the soil. Compared to without Cl treatment at the level of molar ratio of 0.6 P/Pb, water soluble and exchangeable Pb in the soil treated with Cl was reduced markedly. It was concluded that the effects chlorine addition on *in situ* lead (Pb) immobilization using phosphate were improved. Visual MINTEQ model was employed to figure out Pb and P species distribution and saturation indices for minerals in the soils treated by P and Cl. The results showed that Pb activity was controlled by lead phosphate in the soil, especially pyromorphite [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$], which would be the reason for Pb bioactivity reduction in the soil after application of Cl and P. The effective Pb bioactivity reduction indicated that addition of Cl was necessary to improve *in situ* lead immobilization using phosphorus in the lead-contaminated soil.

Key words: phosphorus; lead; chlorine; Visual MINTEQ; soil remediation

近年来,根据磷与铅的相互作用来调控环境中铅(Pb)有效性的原理,采用各种含磷物质来修复土壤铅污染的研究是国内外该领域的关注热点^[1-12],并且被美国环保署推荐为铅污染土壤治理的有效方法之一^[13].土壤中铅的水溶-可交换态含量与铅的生物有效性有很好的相关性^[14,15],因此,在一定程度上表征了污染土壤中的铅对人类健康的危害程度.已有学者陆续报道,添加含磷物质大幅度降低了土壤水溶液中铅的含量^[2,3]和交换态铅的含量^[7,11],并且认为是因为添加的磷与土壤中的铅发生沉淀反应生成各种铅的磷酸盐矿物,从而降低水溶和交换态铅的含量.在铅的磷酸盐化合物中,磷氯铅矿沉淀[pyromorphite, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$]的溶度积最低^[1],容易在土壤反应中生成,并且有人采用 XRD(X-射线衍射)和 SEM(电子扫描电镜)等技术手段在经过磷处理的铅污染土壤中鉴定出该沉淀^[5,6].但是,在上述

各研究中,都未考虑到氯在磷降铅过程中的作用,只有 Yang 等学者的研究中添加氯^[4,10],但其没有对添加氯以及未添加氯的效果做比较.因此,关于氯在磷降低铅毒过程中的作用及相关机制,还未见报道.

美国环保署开发的 MINTEQ(2.5 版),对土壤环境中铅和磷的各种形态进行了较详细和权威的研究,其理论基础是美国著名教授 Lindsay 创立的土壤化学平衡理论^[16].近年经计算机软件窗口化(Visual MINTEQ),容易使用,已经被广泛用在模拟土壤水平衡溶液中或水体中的离子和矿物的平衡情况^[4,17-19].为了表示土壤中矿物固体沉淀或溶解的

收稿日期: 2007-06-13; 修订日期: 2007-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(40771100); 国家自然科学基金重点项目(40432004)

作者简介: 王碧玲(1982~),女,博士研究生,主要研究方向为土壤环境化学与污染修复, E-mail: w-biling@sohu.com

* 通讯联系人, E-mail: zhmxie@sina.com

稳定性, Visual MINTEQ 模型引入了矿物饱和度指标 (saturation index, SI):

$$SI = \lg(IAP/K^0)$$

由上式可知,对某一可能存在的矿物而言,其测定得到的离子活度积(IAP)与该矿物的形成平衡常数 K^0 相等时,系统达到平衡状态;若 $IAP > K^0$, 则 SI 为正值,系统是过饱和的;反之,系统是不饱和的.所以,SI 的绝对值是对某一可能存在的矿物固相不饱和或过饱和的量度.

本研究的目的是在实验室培养条件下,运用 Visual MINTEQ 模型分析氯对含磷物质降低铅锌矿污染土壤中铅毒作用的影响机制.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自浙江省绍兴市某铅锌矿区的山脚,位于北纬30°00′14″,东经120°46′39″,矿区内地貌为小丘陵,海拔在 50 ~ 150 m. 矿区尾砂主要堆积在山腰处,并已有 150 多年历史,约 800 hm² 土壤受到铅锌矿尾砂的污染. 矿区属于中亚热带季风气候,年平均温度 16.2℃,年降雨量1 336 mm;年平均蒸发量 1 261 mm,平均相对湿度 75.1%. 土壤质地为壤土,

属绍兴青紫泥.附近的农田已经受到严重的重金属铅污染,其含量达 540 ~ 1 7371 mg•kg⁻¹. 按常规标准法取样,采样深度为 0 ~ 20 cm. 土壤样品风干后,制取过 1 mm 尼龙筛的土样供实验室培养,其基本理化性质见表 1.

1.2 实验方案

本实验采用的含磷物质为化学试剂磷酸二氢钾 KH₂PO₄(分析纯,含量不少于 99.5%,中国湖州化学试剂厂生产),采用的氯是化学试剂氯化钾 KCl(分析纯,含量不少于 99.5%,中国宁波市化学试剂有限公司生产).实验设了包括低(1)、中(2)、高(3)共 3 个磷用量水平.磷和氯的添加量水平是以 Pb/P/Cl 物质质量的比例(mol/mol/mol)为基础来设计的,其中各元素均以全量计算.比如,在 1 kg 供试土壤中(全铅浓度 16 362 mg•kg⁻¹),如果添加 6.45 g KH₂PO₄ 和 1.18 g KCl 处理后,那么土壤中的 Pb/P/Cl 即为5/3/1.实验处理如下: T0, 空白对照; T1, 5/3/0; T2, 5/3/1; T3, 5/9/0; T4, 5/9/3; T5, 5/18/0; T6, 5/18/6, 共 7 个处理(见表 2). 每个处理设 3 个重复.称 2.000 g 风干土样于 50 mL 的聚碳酸酯离心管,按上述处理添加 1 mL 添加剂溶液,混合均匀,使土壤保持 60% 含水量(田间持水量),在(25 ± 1)℃下培养反应 30 d^[2,4].

表 1 供试土壤的理化性质和重金属含量

Table 1 Properties and heavy metal contents of the tested soils						
项目	pH	有机质/g•kg ⁻¹	全铅/mg•kg ⁻¹	全锌/mg•kg ⁻¹	全镉/mg•kg ⁻¹	全铜/mg•kg ⁻¹
供试土壤	5.51	21.8	16 362	871	5.81	103
国家二级标准 ^[15]	< 6.50		250	200	0.30	50.0
浙江省土壤背景值 ^[16]			24.5	84.8	0.20	19.8

表 2 实验设计

Table 2 Experimental design						
处理号	P			Cl		
	Code	P/Pb 摩尔比	添加后土壤中磷的起始浓度/mg•kg ⁻¹	Code	Cl/Pb 摩尔比	添加后土壤中氯的起始浓度/mg•kg ⁻¹
T0	0	0	0	0	0	0
T1	1	0.6	1 470	—	—	—
T2	1	0.6	1 470	1	0.2	561
T3	2	1.8	4 410	—	—	—
T4	2	1.8	4 410	2	0.6	1 683
T5	3	3.6	10 820	—	—	—
T6	3	3.6	10 820	3	1.2	3 366

1.3 测定方法

培养 30 d 后的土壤样品中元素(Pb)按以下方法获得水溶态和交换态.

水溶态:在离心管中按土水比(质量比,下同) 1:10加去离子水,在室温下振荡 2 h 后,离心 30 min,

上清液用 0.2 μm 滤膜过滤后,装在塑料瓶中待测.

交换态:取上步残渣,按土水比 1 : 10 加 0.1 mol•L⁻¹ CaCl₂ 溶液(pH = 7.0),振荡 1 h 后,离心 30 min,过滤,取上清液待测.

水溶态提取液中的 Pb²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、K⁺、Al³⁺、

Mg²⁺、Fe³⁺、Ca²⁺、PO₄³⁻ 浓度用 ICP 测定.测定过程中每 10 个测定样品间用标准样检测结果,以确保测定精度.氯离子含量用 DX-500(美国)离子色谱测定.水溶态提取液 pH 用 Sartorius Professional Meter PP-15(德国)测定.上述所得数据输入 Visual MINTEQ 模型(2.5 版本)计算.在模型中设定土壤水溶液中的 Pb 和 P 的主要存在形态按照式(1)和(2)界定^[1,4,17].

Total Pb = Pb²⁺ + PbOH⁺ + PbCl⁺
+ PbH₂PO₄⁺ + PbHPO₄(aq) (1)

Total P = HPO₄²⁻ + H₂PO₄⁻ + FeHPO₄⁺ + AlHPO₄⁺
+ Al₂PO₄³⁺ + CaH₂PO₄⁺ + PbH₂PO₄⁺ + KHPO₄⁻
+ CaHPO₄(aq) + MgHPO₄(aq) + CuHPO₄(aq)
+ PbHPO₄(aq) + ZnHPO₄(aq) + KH₂PO₄(aq) (2)

交换态中的铅离子浓度用日本岛津 AA6800 原子吸收仪测定.

土壤的重金属元素的全量分析采用 HNO₃-微波消化法,用日本岛津 AA6800 原子吸收仪测定.土壤的基本理化性质按照常规方法测定^[20].

1.4 数据分析

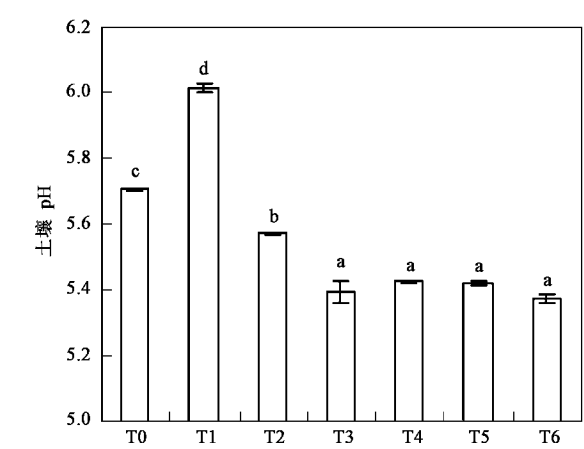
氯离子反应量(ΔCl) = 培养前添加的氯离子量
- 培养结束后土壤水溶液中的氯离子量
- 对照(CK)土壤水溶液中的氯离子量

采用美国 Visual MINTEQ 模型(2.5 版本).相关统计分析采用 SPSS 软件 12.0 版本.处理之间的显著检验是采用 LSD 法和 Duncan 检验相结合,显著水平为 $p < 0.05$.

2 结果与讨论

2.1 添加磷和氯对土壤 pH 和水溶性磷的影响

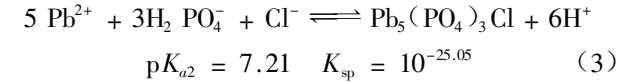
添加 KH₂PO₄ 后的土壤 pH 变化方差分析结果见图 1,添加低浓度水平 P 添加量,显著提高了土壤 pH, KH₂PO₄ 是强碱弱酸盐,添加到土壤后,主要是以 H₂PO₄⁻ 离子形态存在,可能是 H₂PO₄⁻ 交换解吸了吸附在土壤胶体上的 OH⁻ 而引起的土壤 pH 增加.相反,当添加中浓度和高浓度水平 P 时,与对照相比,却都显著降低了土壤 pH.一方面可能是由于一价阳离子 K⁺ 的浓度剧增,交换解吸了吸附在土壤胶体上的 H⁺.另一方面,可能是由于磷浓度增加后,促进了磷氯铅矿的生成反应平衡向右进行, H⁺ 量增加,因此导致了土壤 pH 的降低.数据结果还表明,相同 P 添加量水平,加氯与不加氯相比较,添加了氯离子之后均不同程度影响了土壤 pH,并且在低



图中字母不同表示处理间有显著差异,字母相同表示无显著差异,下同

图 1 添加磷和氯对土壤 pH 的影响
Fig.1 Effects of P and Cl⁻ treatment on soil pH values

水平和高水平 P 用量时显著降低了土壤 pH.磷氯铅矿的化学平衡见式(3),添加氯后,促进反应继续向右进行,所以土壤 pH 降低.



添加 KH₂PO₄ 后的水溶性磷的浓度变化方差分析结果见图 2.从图 2 可知,添加 KH₂PO₄ 后土壤中的水溶性磷含量显著上升.当添加相同 P 用量水平的 KH₂PO₄,与不加氯离子相比较,添加了氯离子之后均不同程度降低了土壤水溶性磷的浓度,并且在低水平和高水平 P 用量时均差异显著,此变化趋势与土壤 pH 相同.说明了 Cl⁻ 可能参与了上述反应的进行,对磷氯铅矿沉淀的生成有促进作用.

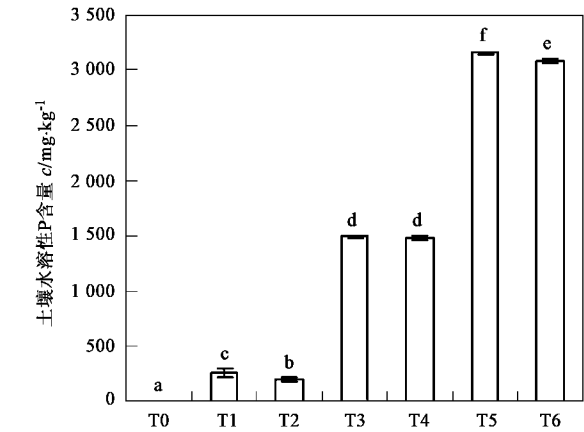


图 2 添加氯和磷对土壤中水溶性磷的影响
Fig.2 Effects of P and Cl⁻ treatment on water soluble P in the soil

2.2 含磷物质对土壤中铅的有效性的影响

数据统计分析结果表明(表 3), KH_2PO_4 处理污染土壤后,显著降低了土壤中铅的水溶-可交换态的含量(指水溶态含量和可交换态含量之和),降低幅度为 92.0% ~ 95.1%. 土壤中的水溶和可交换态 Pb 是生物最易利用形态,而且已有学者研究证明,土壤中的水溶-可交换 Pb 的含量与生物有效性有显著正相关关系^[14,15]. 在土壤中添加 P 后,水溶-可交换态 Pb 含量的显著降低说明了 P 可以有效降低土壤中 Pb 的生物有效性,这与多位学者的研究结果一致^[2,4~7]. 添加水溶性 P 到土壤后, P 迅速与土壤水相和胶体表面上的 Pb 反应,生成各种含铅磷酸盐沉淀,这些反应符合土壤化学原理,从而降低了水溶-可交换态含量. 数据显示,增加 P 的添加量水平,土壤中水溶-可交换态 Pb 含量无显著变化,说明了 KH_2PO_4 用量在 P/Pb 摩尔比为 0.6 时已足够修复土壤的铅毒,而 0.6 恰好是磷氯铅矿化学式中元素磷和铅的化学计量比值.

表 3 添加磷及氯处理对土壤中水溶-可交换态 Pb 含量的影响¹⁾

Table 3 Effects of P and Cl^- treatment on reduction of soil water soluble and exchangeable Pb concentration

处理号	P	Cl	土壤可交换态 Pb 的含量	降低百分比 /%	氯离子反应量 ΔCl ($\text{X} \pm \text{S}$) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
			($\text{X} \pm \text{S}$) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		
T0	0	0	343 ± 37 ^a	0	—
T1	1	—	27.3 ± 3.0 ^b	92.0	—
T2	1	1	20.8 ± 3.4 ^{cd}	94.0	186 ± 5 ^a
T3	2	—	23.2 ± 3.5 ^{bc}	93.2	—
T4	2	2	12.4 ± 0.4 ^e	96.4	421 ± 12 ^b
T5	3	—	17.0 ± 1.5 ^d	95.1	—
T6	3	3	5.5 ± 0.2 ^f	98.4	791 ± 15 ^c

1)纵向数据之间的显著性差异用 Duncan 检验, $p < 0.05$, 同一列的数据上标的字母不同表示处理间有显著差异,字母相同表示处理间无显著差异

2.3 氯离子对含磷物质降低土壤中铅有效性作用的影响

结果表明,在所有 3 种 P 添加水平时,加氯与不加氯比较,添加 Cl^- 的处理均显著降低了土壤中的水溶-可交换态 Pb^{2+} 的含量(表 3),增加了铅的反应量,降低了土壤中铅的生物有效性. 其中,氯离子反应量(ΔCl)随 P 添加量的增加而增加(见表 3),这或许是土壤中磷-铅沉淀的形成过程中有氯参与的直接证据之一. Ma 等学者报道指出^[3,5,6,17],用含磷物质处理土壤后,土壤中有新的类磷氯铅矿 [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}/\text{OH}/\text{F}$] 的生成. 在所有含铅磷酸盐沉淀中,类磷氯铅矿的溶度积最低. 类似地,可以认为

是添加氯进而促进了土壤中类磷氯铅矿沉淀反应的进行,因此土壤中的水溶-可交换态 Pb^{2+} 的含量有效降低.

2.4 Visual MINTEQ 模型应用

各处理土壤水溶液经 ICP 检测出来的离子(包括 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-}) 浓度数据, pH 以及 Cl^- 浓度输入 Visual MINTEQ 模型计算,选取 4 种包括 PbHPO_4 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 和 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 主要可能形成的化合物或沉淀的 SI 值作图,见图 3.

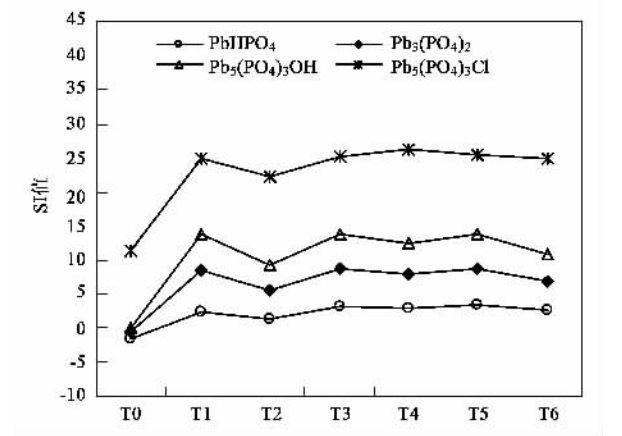


图 3 添加氯和磷对 4 种沉淀/化合物的 SI 值的影响

Fig.3 Effects of P and Cl^- treatment on SI of all four kinds of lead phosphate precipitates/compounds

从图 3 可知,与 CK 相比,添加 P 处理的土壤, PbHPO_4 和 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 2 种沉淀的 SI 值都从负值增加到正的 1.5 ~ 8.8,即从不饱和状态转变到过饱和状态. $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 的 SI 值从正的 0.101 增加到 9.2 ~ 13.9, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 从正的 11.3 增加到 22.2 ~ 26.2, 差异显著. 上述数据说明,铅锌矿污染土壤中添加含磷物质后,土壤中的 Pb 的活度主要是受 Pb 的磷酸盐控制,这与 Hettiarachichi 等的研究结论一致^[5~7,17]. 4 种沉淀的 SI 值大小顺序为: $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} > \text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} > \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{PbHPO}_4$. 增加 P 的用量水平,对 4 种沉淀的 SI 值大小没有显著影响. 这一结果与水溶-可交换态 Pb 的含量的变化趋势相似,说明了若是使用纯的磷添加剂,只需要 0.6 P/Pb 摩尔比用量水平就足够修复污染土壤中的铅毒.

在添加 P 的基础上添加氯,在所有 3 种磷添加量水平上,4 种沉淀的 SI 值都有所下降,即这些沉淀的过饱和度下降. 但除了低磷用量水平外,其它的变化幅度不大,而且还是处于过饱和状态. 这是由于土壤中添加氯后,与不加氯处理相比,降低了土壤中水

溶 Pb 和 P 的浓度即活度,因而降低了各种含铅磷酸盐的 SI 值.

3 结论

(1)本实验结果表明添加含磷物质处理铅锌矿污染土壤后,显著降低了土壤中 Pb 的水溶-可交换态含量,有效降低了 Pb 的生物有效性.相同 P 添加量水平时,加氯与不加氯相比,添加氯处理显著降低了土壤中 Pb 的水溶-可交换态含量,对 P 降低铅毒有促进作用.

(2)运用 Visual MINTEQ 模型模拟计算结果分析表明,添加含磷物质处理铅锌矿污染土壤后,显著增加了 $Pb_5(PO_4)_3Cl$ 、 $Pb_5(PO_4)_3OH$ 、 $Pb_3(PO_4)_2$ 和 $PbHPO_4$ 的 SI 值,并且大小顺序为: $Pb_5(PO_4)_3Cl > Pb_5(PO_4)_3OH > Pb_3(PO_4)_2 > PbHPO_4$,说明了土壤中 Pb 的活度主要受 P 的控制,尤其是磷氯铅矿沉淀.与不加氯比较,同时添加氯和磷处理土壤后,4 种 SI 值都有所下降,但变化不显著.

(3)在使用含磷物质修复铅污染土壤技术时,添加适量的氯,以提高修复绩效.

参考文献:

[1] Nriagu J O. Lead orthophosphates: IV. Formation and stability in the environment [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1974, **38**: 887-898.

[2] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**: 1118-1126.

[3] Ma Q Y, Choate A L, Rao G N. Effects of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils [J]. J Environ Qual, 1997, **26**: 801-807.

[4] Yang J, Mosby D E, Casteel S W, et al. Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil[J]. Environ Sci Technol, 2001,**35**: 3553-3559.

[5] Hettiarachchi G M, Pierzynski G M, Ransom M D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus [J]. J Environ Qual, 2001,**30**: 1214-1221.

[6] Theodoratos L, Papassiopi N, Xenidis A. Evaluation of monobasic

calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion [J]. J Hazardous Materials, 2002, **B94**: 135-146.

[7] Melamed R, Cao X D, Chen M, et al. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application [J]. Science of the Total Environment, 2003, **305**: 117-127.

[8] Cao X D, Ma Q Y, Rhue D R. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock [J]. Environmental Pollution, 2004, **131**: 435-444.

[9] 王新,吴燕玉. 改性措施对复合污染土壤重金属行为影响的研究[J]. 应用生态学报,1995,**6**(4):440-444.

[10] 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.

[11] 陈世宝,朱永官,马义兵. 不同磷处理对污染土壤中有态铅及磷迁移的影响[J]. 环境科学学报,2006, **26**(7): 1140-1144.

[12] 王碧玲,谢正苗,孙叶芳,等. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用[J]. 环境科学学报,2005,**25**(9):1189-1194.

[13] U. S. Environmental Protection Agency. EPA-902-B-01-001. Best management practices for lead at outdoor shooting ranges [S]. Washington, D C, 2001.

[14] Xian X. Effect of chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants [J]. Plant soil, 1989, **113**: 257-264.

[15] Xie Z M, Wang B L, SUN Y F, et al. Field demonstration of reduction of lead availability in soil and cabbage (*Brassica chinensis* L.) contaminated by minging tailings using phosphorus fertilizers [J]. Journal of Zhejiang University (SCIECE B), 2006, **7**(1): 43-50.

[16] Lindsay W L. Chemical Equilibria in Soils [M]. New York: Wiley, 1986.

[17] Cao X D, Ma Q Y, Chen M, et al. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminates site [J]. Environ Sci Technol, 2002, **24**: 5296-5304.

[18] 孙卫玲,赵蓉,张岚,等. pH 对铜在黄土中吸持及其形态的影响[J]. 环境科学,2001,**22**(3):78-83.

[19] 朱兆州,刘丛强,王中良,等. 巢湖、龙感湖水体中稀土元素的无机形态研究[J]. 中国稀土学报,2006,**24**(1):110-115.

[20] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社,1999. 305-336.

[21] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].