

羟基磷灰石和氯化钾联用修复铅锌矿区铅镉污染土壤的研究

王利^{1,2}, 李永华^{1*}, 姬艳芳^{1,2}, 杨林生¹, 李海蓉¹, 张秀武^{1,2}, 虞江萍¹

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:以湖南凤凰铅锌矿区的2个重金属污染土壤(HF-1、HF-2)为研究对象,利用组合制剂羟基磷灰石(HA)加氯化钾(KCl)修复矿区铅镉污染土壤,目的是探讨 Cl^- 对HA修复重金属铅镉污染土壤的作用.每个实验土壤设置5个HA水平和4个KCl水平,共计40个处理,采用美国固体废弃物毒性浸提程序(TCLP)评价修复效果.结果表明,HA能够有效地降低污染土壤中的TCLP浸提态铅和镉;组合制剂在HA:Pb:KCl摩尔比为8:1:2时对土壤铅和镉的固化效果达到最佳,该处理下土壤HF-1、HF-2中铅和镉的固化率分别达到83.3%、97.27%和35.96%、57.82%;在HA:Pb摩尔比为8的水平上,KCl:Pb摩尔比为2时土壤HF-1、HF-2中铅和镉的固化率比未添加KCl时分别提高6.26%、0.33%和7.74%、0.83%.研究表明,适量的 Cl^- 存在可以提高羟基磷灰石对重金属铅镉污染土壤的修复效果.

关键词:铅镉污染土壤;羟基磷灰石;氯化钾;TCLP;土壤修复

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2011)07-2114-05

Remediation Pb, Cd Contaminated Soil in Lead-zinc Mining Areas by Hydroxyapatite and Potassium Chloride Composites

WANG Li^{1,2}, LI Yong-hua¹, JI Yan-fang^{1,2}, YANG Lin-sheng¹, LI Hai-rong¹, ZHANG Xiu-wu^{1,2}, YU Jiang-ping¹

(1. Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The composite agents containing potassium chloride (KCl) and Hydroxyapatite (HA) were used to remediate the lead and cadmium contaminated soil in Fenghuang lead-zinc mining-smelting areas, Hunan province. The objective of this study was to identify and evaluate the influence of Cl^- to the fixing efficiency of Pb and Cd by HA. Two types of contaminated soil (HF-1, HF-2) were chosen and forty treatments were set by five different Hydroxyapatite (HA) dosages and four different Cl^- dosages. The toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) was used to evaluate the results. It showed that HA could efficiently fix the Pb and Cd from TCLP form. The maximum Pb-fixing efficiency and Cd-fixing efficiency of two types of soil were 83.3%, 97.27% and 35.96%, 57.82% when the HA:Pb:KCl molar ratio was 8:1:2. Compared to the fixing efficiency without KCl, KCl at the KCl:Pb molar ratio of 2 improved Pb-fixing efficiency and Cd-fixing efficiency by 6.26%, 0.33% and 7.74%, 0.83% respectively when the HA:Pb molar ratio was 8. Generally, Cl^- can improve the Pb/Cd-fixing efficiency in heavy metal contaminated soil by Hydroxyapatite.

Key words: lead and cadmium contaminated soil; hydroxyapatite; KCl; TCLP; soil remediation

矿业开采导致的重金属污染已经引起越来越多学者的关注.土壤重金属污染修复的研究起始于20世纪80年代^[1],目前常用的方法有物理方法、化学钝化、植物修复和生物修复^[2,3].化学钝化是通过固定剂使土壤中生物有效态重金属形成新的、溶解性小的、更加稳定的形态,从而降低重金属的生物有效性的一种修复方法^[4].羟基磷灰石(HA)是一种天然和经济的磷酸盐来源,能够和重金属元素形成溶解性很低的、相对稳定的化合物,对二价的重金属离子具有高效的去除效果^[5].目前有不少的学者利用磷化合物钝化污染土壤中铅、镉等重金属元素^[6~14],但鲜见氯化钾和羟基磷灰石作为组合制剂

进行铅、镉污染土壤修复的报道.基于磷铅系列矿物 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F}, \dots)_2$ 化学和生物学稳定性原理,本研究探讨低剂量 Cl^- 存在对羟基磷灰石修复矿区铅、镉污染土壤的影响,修复效果评价采用美国固体废弃物毒性浸提程序(TCLP).目前,我国土壤钾肥供给潜力普遍缺乏^[15,16],研究氯化钾肥和磷肥联合修复的优化参数组合并评价其可行性,有望在修复我国矿区重金属污染土壤的同时,有效改善

收稿日期:2010-07-26;修订日期:2010-09-27

基金项目:国家自然科学基金项目(41040014,40571008)

作者简介:王利(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤重金属污染修复, E-mail: wleiho_ho_gogo@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yhli@igsrr.ac.cn

区域土壤的肥力状况,因而具有重要的实践意义.

1 材料与方法

1.1 样品的采集与前处理

供试土壤 HF-1、HF-2 采自湖南凤凰铅锌矿区 2 个矿井周围表层水稻土(0~20 cm). 凤凰铅锌矿区位于凤凰-铜仁汞矿带和龙山-保靖铅锌矿带,是我国典型的低温矿床密集区之一,至今已有 70 多年的采矿历史,铅锌矿开采和冶炼的过程中产生的大量的废气、废水和废渣,造成矿区及周边环境重金属污染. 供试土壤剔除砾石和碎根后自然风干,四分法混匀,碾碎过 20 目尼龙筛,为使实验所用微量土壤(2 g)能够充分体现出矿区土壤化学组成成分,四分法取 2 kg 土壤于玛瑙球磨碎机上细碎,过 100 目尼龙筛,混匀后置于玻璃瓶中备用. 修复剂氯化钾和羟基磷灰石分别购自南京埃普瑞纳米材料有限公司和北京化学试剂公司,其主要成分分别为 KCl 和 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,铅、镉本底含量低于检测限.

表 1 供试土壤中铅、镉总量和 TCLP 浸提态含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 1 Concentration of lead and cadmium by total and TCLP in the tested soils/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

样区	总量		TCLP 浸提态含量	
	Pb	Cd	Pb	Cd
HF-1	1248.67	10.29	104.90	6.83
HF-2	1378.00	9.11	120.85	5.80

1.2 修复参数的设定

由表 1 可知,2 个矿井点土壤 HF-1、HF-2 中铅含量远高于镉含量. 已有研究也表明^[17],矿区土壤中铅较镉更容易在土壤表层富集. 因此本实验以土壤铅总量为依据(表 1),按照以下 HA:Pb 和 KCl:Pb 的摩尔比计算 HA 和 KCl 的添加量,如表 2 所示.

表 2 HA 与 KCl 修复重金属污染土壤剂量表

Table 2 Proportion of HA and KCl in the remediation of heavy metal contaminated soil

$n(\text{HA}):n(\text{Pb})$	$n(\text{KCl}):n(\text{Pb})$			
	0	0.5	1	2
0	0:0	0.5:0	1:0	2:0
1	0:1	0.5:1	1:1	2:1
2	0:2	0.5:2	1:2	2:2
4	0:4	0.5:4	1:4	2:4
8	0:8	0.5:8	1:8	2:8

实验共设置 5 个 HA 水平(HA:Pb 摩尔比为 0、1、2、4、8),即在每 2 g 的 HF-1 和 HF-2 土壤中分别加入 0、0.012 5、0.025、0.05、0.1 g 和 0、

0.013 4、0.026 8、0.053 4、0.107 g 的 HA,同时设置 4 个 KCl 水平(KCl:Pb 摩尔比为 0、0.5、1、2),即在每 2 g 的 HF-1 和 HF-2 土壤中分别加入 $0、4.5\times10^{-4}$ 、 9×10^{-4} 、 1.8×10^{-3} g 和 $0、4.93\times10^{-4}$ 、 9.85×10^{-4} 、 1.97×10^{-3} g 每种土壤共有 20 个处理,每个处理设置 1 个重复. 探讨 HA、KCl 联用对供试土壤 HF-1 和 HF-2 中铅、镉的固定效果.

分别称 2.00 g 已处理土壤于 50 mL 的聚碳酸酯离心管中,按表 2 比例添加 HA 和 KCl,充分混匀,模拟自然环境下土壤干湿交替的循环,每 7 d 加超纯水使土壤保持饱和含水量,在 $(20\pm1)^\circ\text{C}$ 条件下培养 30 d,测定其 TCLP 浸提态 Pb、Cd 含量.

1.3 测定与计算方法

土壤 pH 值测定:称取过 20 目筛的土壤 10.00 g 与离心管中,加入 25 mL 的去离子水,振荡离心,用 PHS-3D 酸度计进行测定.

土壤重金属总量测定:称取土壤样品 (0.1000 ± 0.0005) g 于铂金坩埚内,分别加入 1、3、5 mL 的浓 HClO_4 、 HNO_3 和 HF,在 $(200\pm5)^\circ\text{C}$ 电热板上消解,待消解至 0.5 mL 左右溶液变透明,如若溶液不透明,加入 0.5 mL 的 HClO_4 继续消解到透明为止,用 1% 的 HNO_3 无损耗转移土壤消解液至 25 mL 比色管中,定容,ICP-MS 测定. 同时设置 2 组重复.

TCLP 浸提态重金属含量测定:量取 5.7 mL 冰醋酸于 1 L 的容量瓶中,去离子水定容,用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节其 pH 值在 (2.88 ± 0.05) ,配制成 TCLP 缓冲液,冷藏待用. 按照缓冲液与土壤 20:1 的比例,在实验 1.2 节中已反应完全的处理中(2 g 土壤)加入 40 mL 已配制好的缓冲液,在常温下以 $(30\pm2)\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 $(18\pm2)\text{ h}$,离心,过滤,ICP-MS 测定滤液中重金属含量. 采用 GBW08607 对浸提样品进行加标回收,每个处理设置一个重复.

添加 HA 和 KCl 的目的是固化土壤中生物可利用态重金属,为了描述 HA 联合 KCl 对土壤重金属的固化效果,文中特引入固化率 ζ 的定义,表示如下:

$$\zeta = \frac{(W_1 - W_2)}{W_1} \times 100\%$$

式中, ζ 为固化率, W_1 为修复前 TCLP 浸提态含量, W_2 为修复后 TCLP 浸提态含量.

2 结果与讨论

2.1 土壤铅、镉总量以及 TCLP 浸提态含量

根据表 1 可以得出:土壤 HF-1、HF-2 中铅、镉的含量分别为 1 248.67、1 378.00 mg·kg⁻¹ 和 10.29、9.11 mg·kg⁻¹. 2 个土壤的铅、镉含量分别高出了国家二级土壤标准^[18] (Pb:300 mg·kg⁻¹, Cd: 0.6 mg·kg⁻¹; 6.5 < pH < 7.5) 的 4 倍、4.6 倍和 17 倍、15 倍. 铅和镉含量分别超出湖南土壤元素背景值^[19] (Pb:26 mg·kg⁻¹; Cd: 0.081 mg·kg⁻¹) 的 48 倍、53 倍和 127 倍、112 倍. 通过 TCLP 实验测得 2 个采样点土壤的 TCLP 浸提态铅含量分别超出 TCLP 毒性限值^[20] (5 mg·kg⁻¹) 的 21 倍、24 倍, 而土壤中 TCLP 浸提态镉含量也分别超出其毒性限值^[20] (0.5 mg·kg⁻¹) 的 13 倍、11 倍.

2.2 不同 KCl 条件下,HA 固化土壤污染重金属

已有研究表明^[5, 11], HA 能够有效固定土壤中铅、镉等重金属污染物. 本研究设置在不同的 KCl 添加条件 (KCl: Pb 摩尔比为 0、0.5、1、2) 下, HA 的添加对土壤中 TCLP 浸提态重金属铅、镉的固化效果. 表 3 是以 HA: Pb 摩尔比为 0、1、2、4、8 时的 HA 添加量与修复后对应的 TCLP 浸提态重金属含量得出的相关性系数.

表 3 不同 KCl 条件下 HA 的添加量与土壤 TCLP 浸提态铅、镉的相关系数¹⁾

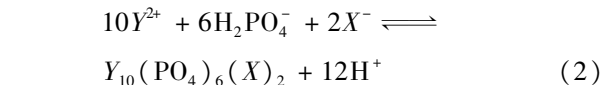
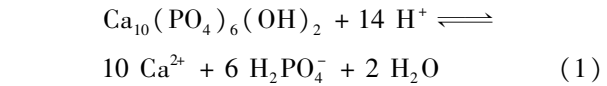
Table 3 Correlation coefficients between the HA and TCLP extraction lead and cadmium in different additions of KCl				
$n(\text{HA}):n(\text{Pb})$	$n(\text{KCl}):n(\text{Pb})$			
	0	0.5	1	2
0	-0.943 **	-0.958 **	-0.937 **	-0.961 **
1	-0.971 **	-0.976 **	-0.963 **	-0.979 **
2	-0.843 *	-0.840 *	-0.842 *	-0.844 *
4	-0.983 **	-0.981 **	-0.980 **	-0.983 **

1) * 和 ** 分别表示在 $p \leq 0.05$ 及 $p \leq 0.01$ 水平上显著, $n = 5$

由表 3 可以看出, HA 与 HF-1、HF-2 这 2 种土壤的 TCLP 浸提态镉呈极显著负相关关系, 与土壤 HF-1 中浸提态铅极显著负相关, 与土壤 HF-2 中浸提态铅显著负相关, 可见, 土壤 HF-1、HF-2 中的 TCLP 浸提态重金属铅和镉随着 HA 的添加而显著降低, HA 能够固化重金属铅和镉.

2.3 KCl 的添加对 HA 修复铅、镉效果的影响

研究表明, HA 固化稳定重金属离子的主要机制是溶解-沉淀机制^[21~23], 表述如下:



式中, X 可以用 Cl、F、OH 等离子代替, Y 指污染重金

属离子. 由该反应机制可看出, 溶解过程(1)和沉淀过程(2)是互逆反应, 土壤中 X 的多少直接关系着沉淀反应(2)的作用方向.

针对以上固化机制, 本研究设置在 KCl: Pb 摩尔比为 0、0.5、1、2 水平下, HA (HA: Pb 摩尔比为 0、1、2、4、8) 对土壤重金属铅和镉的修复实验. 组合制剂对土壤铅的修复结果如图 1 所示, 从中可知, 土壤 HF-1、HF-2 中 TCLP 浸提态铅含量随着 HA 的增加都有明显下降趋势, 在 HA: Pb 摩尔比为 8 且 KCl: Pb 摩尔比为 2 的处理中, 即 HA: Pb: KCl 为 8: 1: 2 时, HF-1 和 HF-2 中 TCLP 浸提态铅的固化率分别达到了 83.3% 和 97.27%. HF-1 和 HF-2 中 HA 与铅的摩尔比分别为 0、2、4、8 的比例时, 随着 KCl 添加量的增加, TCLP 浸提态铅含量逐渐降低. HF-1、HF-2 在 HA 与铅的摩尔比为 8 的处理中, KCl 的添加分别提高了 6.26% 和 0.33% 固化率. 可见, 针对 HF-1 和 HF-2 这 2 种土壤, KCl 的添加能够促进 HA 对铅的固化率.

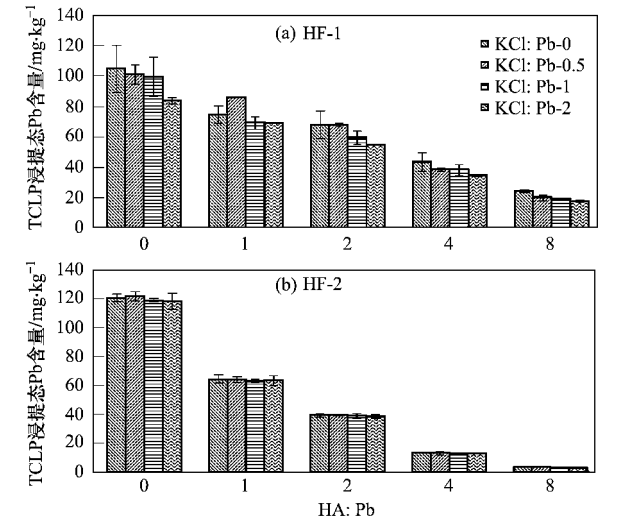


图 1 不同 KCl 添加量下铅的 TCLP 浸提态
Fig. 1 TCLP extraction lead in different additions of KCl

实验结果发现, 组合制剂 (HA + KCl) 在固化土壤铅的同时, 对土壤中 TCLP 浸提态镉含量也产生固化作用, HA 添加量和污染土壤中 TCLP 浸提态镉含量呈极显著负相关关系 (表 3). 表 4 是在 HA: Pb 摩尔比为 0~8 水平上不同 KCl 添加量下 2 种供试土壤 HF-1 和 HF-2 中镉的固化率.

由表 4 可知, KCl 的添加促进了 HA 对土壤 HF-1、HF-2 中 TCLP 浸提态镉的固化率, 在 HA: Pb 摩尔比为 0、1、2、4、8 的水平上, TCLP 浸提态镉的固化率随着 KCl 的增加呈增加趋势. 相比未添加 KCl 时

表 4 不同 KCl 添加量下 TCLP 浸提态镉的固化率/%
Table 4 Fixing efficiency of TCLP extraction cadmium in different additions of KCl/%

$n(\text{HA}):n(\text{Pb})$	$n(\text{KCl}):n(\text{HA}) (\text{HF-1})$				$n(\text{KCl}):n(\text{HA}) (\text{HF-2})$			
	0	0.5	1	2	0	0.5	1	2
0	0.00	3.36	6.14	10.53	0.00	0.51	1.36	3.57
1	7.62	8.19	17.11	18.71	11.73	10.88	11.22	11.94
2	5.12	13.30	16.23	20.03	21.43	21.60	22.45	23.81
4	14.77	22.66	24.12	27.78	35.88	37.07	37.41	38.27
8	28.22	30.99	34.65	35.96	56.97	55.95	56.12	57.82

的固化率,KCl:Pb 的摩尔比为2时,HF-1 和 HF-2 中 5 个 HA 水平上的 TCLP 浸提态镉的固化率分别提高了 10.53%、11.09%、14.81%、13.01%、7.74% 和 3.57%、0.21%、2.38%、2.38%、0.83%。组合修复制剂在 KCl:Pb:HA 为2:1:8 时对土壤 HF-1、HF-2 中 TCLP 浸提态镉的固化率达到最大,分别可达 35.96% 和 57.82%。

可见,修复组合制剂(HA + KCl)在修复铅锌矿区铅污染的同时,也有效降低了 TCLP 浸提态镉含量,KCl 的添加能够促进 HA 对重金属铅和镉的固化作用。相对土壤 HF-2,KCl 对土壤 HF-1 固化率的影响更加明显(土壤 HF-1 的铅、镉固化率分别提高 6.26%、7.74%;土壤 HF-2 的铅、镉固化率分别提高 0.33%、0.83%)。土壤 HF-1 和 HF-2 在固化率上的差异性则可能是由于土壤理化性质的差别和土壤其他共存金属离子的影响所致。这提示人们,为深入解释土壤重金属固定剂对重金属的固定机制,还需同时开展土壤理化性质及共存离子对重金属固定的影响研究。

已有研究表明^[22~24],K⁺ 的添加并不影响 HA 固化污染重金属的效果,修复效果的提高是因为 Cl⁻ 的添加促进了 HA 对重金属铅镉离子的吸收,结合固化反应的溶解过程(1)和沉淀过程(2),可以看出,本实验的结果与 HA 修复重金属的溶解-沉淀机制相吻合^[11,21,23]。固化生成的氯磷铅矿和羟基磷铅矿具有很低的溶度积(pK_{sp} 分别为 84.4 和 76.8)^[25]。相比而言,氯磷铅矿具有更低的溶解度,在自然状态下更加稳定,Cl⁻ 的添加不仅促进 HA 对铅离子的吸收,其生成的沉淀物氯磷铅矿更不易分解。

3 结论

(1) 凤凰铅锌矿区土壤中存在铅、镉等重金属复合污染:供试土壤 HF-1 和 HF-2 中铅、镉含量分别超出了国家土壤环境二级标准 4 倍、4.6 倍和 17 倍、15 倍,超出湖南土壤环境背景值的 48 倍、53 倍

和 127 倍、112 倍;其 TCLP 浸提态铅镉含量分别超出了固体废弃物毒性浸提程序(TCLP)的毒性限值的 21 倍、24 倍和 13 倍、11 倍。

(2) HA 和 KCl 组合制剂能够有效的降低土壤中 TCLP 浸提态铅和镉,HF-1 和 HF-2 土壤中铅、镉最高固化率分别达到 83.3%、97.27% 和 35.96%、57.82%;在 HA:Pb 摩尔比为0~8 范围内,修复剂 HA 的添加量与 TCLP 浸提态镉含量呈极显著负相关关系,与土壤 HF-1 中 TCLP 浸提态铅呈极显著负相关关系,与土壤 HF-2 中的 TCLP 浸提态铅呈显著负相关关系。

(3) Cl⁻ 可促进 HA 对铅锌矿区土壤中 TCLP 浸提态铅、镉的固化率,在 HA:Pb 摩尔比为8的水平上,相比未添加 KCl 时的固化率,KCl:Pb 摩尔比为2 时土壤 HF-1 和 HF-2 中铅、镉固化率可分别提高 6.26%、0.33% 和 7.74%、0.83%。

参考文献:

[1] 周后星. 土壤环境污染化学与化学修复研究最新进展[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 257-265.

[2] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5): 1214-1222.

[3] 李静, 俞天明, 周洁, 等. 铅锌矿区及周边土壤铅、锌、镉、铜的污染健康风险评价[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2327-2330.

[4] 周东美, 郝秀珍, 薛艳, 等. 污染土壤的修复技术研究进展[J]. 生态环境, 2004, 13(2): 234-242.

[5] Lusvardi G, Malavasi G, Menabue L, *et al.* Removal of Cadmium ion by means of synthetic Hydroxyapatite[J]. Waste Management, 2002, 22:853-857.

[6] Basta N T, Gradwohl R, Snethen K L, *et al.* Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30: 1222-1230.

[7] 陈杰华, 王玉军, 王汉卫, 等. 基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定[J]. 农业环境科学学报. 2009, 28(4): 645-648.

[8] 陈世宝, 朱永官. 添加羟基磷灰石对土壤铅吸附与解吸特性的影响[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 409-413.

[9] Eric D, Richard G. Beneficial use of meat and bone meal combustion residue: "an efficient low cost material to remove

lead from aqueous effluent”[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **B101**: 55-64.

[10] 刘斌,寇小丽,王奎,等. 人工合成羟基磷灰石对水溶液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 离子的固定作用[J]. 应用化工, 2005, **34**(7): 415-418.

[11] Ma Q Y, Tralna S J. *In situ* lead immobilization by apatite[J]. Environmental Science and Technology, 1993, **27**: 1803-1810.

[12] McGowen S L, Basta N T, Brown G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, **30**: 493-500.

[13] 王碧玲,谢正苗. 磷对铅、锌和镉在土壤固相-液相-植物系统中迁移转化的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(11): 3325-3329.

[14] 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.

[15] 鲁如坤. 我国土壤氮、磷、钾的基本状况[J]. 土壤学报, 1989, **26**(3): 280-286.

[16] 刘会龄,陈亚恒,段毅力,等. 土壤钾素研究进展[J]. 河北农业大学学报, 2002, **25**: 66-69.

[17] 姬艳芳,李永华,杨林生,等. 湘西凤凰铅锌矿区典型土壤剖面中重金属分布特征及其环境意义[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(5): 1094-1102.

[18] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S].

[19] 王云,魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.

[20] Toxicity Characteristic Leaching Procedure(TCLP)[M]. Federal Register, 1986.

[21] Suzuki T, Hatsushika T, Hayakawa Y. Synthetic Hydroxyapatites employed as inorganic cation exchangers[J]. Journal of the Chemical Society Faraday Transaction, 1981, **77**: 1059-1062.

[22] Ma L Q Y. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite[J]. Journal of Environmental Quality, 1996, **25**(6): 1420-1429.

[23] Patricia M, Alicia F C. Phosphates for Pb immobilization in soils; a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2008, **6**: 121-133.

[24] Smičiklas A, Onjia S, Raičević Č, *et al.* Factors influencing the removal of divalent cations by Hydroxyapatite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **156**: 876-884.

[25] Ma L Q Y, 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.