环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.12
第40卷 第12期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第12期
2019年12月15日

目 次(卷终)

研究报告

粤港澳大湾区场地污染特征、治理修复与环境管理研究专辑

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第12期 2019年12月
Vol. 40, No. 12 Dec., 2019

针铁矿-富里酸复合材料对铅镉污染土壤的钝化修复性能

刘千钧,李想,周阳媚,唐杰鹏,林亲铁,姚琨
(广东省工业污染场地修复技术与装备工程技术研究中心,广东工业大学环境科学与工程学院,广州 510006)

摘要: 珠三角地区作为粤港澳大湾区的重要经济区域,工矿企业多,土壤重金属污染状况较为严重,且多以铅镉复合污染为主,研发安全高效的重金属修复材料与技术对保障区域环境质量和人居安全具有重要意义. 本文拟采用钝化修复技术,以南方红壤中典型矿物针铁矿为主体,制备了针铁矿-富里酸复合材料,并将其应用于铅镉复合污染土壤的钝化修复. 结果表明,复合材料中富里酸所占的质量分数越高,对铅镉钝化作用效果越好;土壤中铅镉的钝化率(IE)随钝化时间的延长而增加,并趋于稳定;钝化修复后可交换态及碳酸盐结合态 Pb 含量降低,残渣态 Pb 含量增加,土壤中 Cd 可交换态含量降低,铁锰氧化态及残渣态含量显著增加;钝化修复后土壤 CEC、速效钾及铵态氮含量均有所提高;综合评价认为针铁矿-富里酸复合材料应用于红壤铅镉钝化修复有效可行.

关键词:针铁矿;富里酸;铅;镉;钝化
中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)12-5623-06 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201906152

Immobilization Impact of Goethite-Fulvic Acid Composites on Pb-Cd Contaminated Soil

LIU Qian-jun, LI Xiang, ZHOU Yang-mei, TANG Jie-peng, LIN Qin-tie, YAO Kun
(Guangdong Industrial Contaminated Site Remediation Technology and Equipment, Engineering Research Center, School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The Pearl River Delta region is the major economic zone of the Greater Bay Area; it presents a large number of industrial-mining enterprises and is interested by severe heavy metal pollution (mainly caused by Pb and Cd). The research and development of safe and efficient heavy metal remediation materials and technologies is fundamental in order to guarantee regional environmental quality and habitat safety. Goethite-fulvic acid composites were prepared using goethite minerals present in the red soils of the Pearl River Delta region by passivation repair, and were applied to immobilize Pb and Cd in a co-contaminated soil. The results showed that a higher ratio of fulvic acid in the composites enhanced the immobilization effect on Pb and Cd: the immobilization efficiency (IE) of Pb and Cd increased with the passivation time, and then stabilized. Additionally, the exchangeable and carbonate-bound fractions of Pb and Cd in the soil decreased, while the Fe-Mn oxide-bound and residual fractions increased. The cation exchange capacity (CEC), as well as the available K and NH_4^+-N in the soil increased after the application of the composite materials. We conclude that goethite-fulvic acid composites can be effectively applied to the remediation of Pb-Cd contaminated soil.

Key words: goethite; fulvic acid; Pb; Cd; immobilization

近年来,随着工农业生产的飞速发展,矿产资源、工业废水和农药等不合理地使用与排放,造成土壤中重金属污染[1],因其移动性差、滞留时间长和不能被微生物降解等特点,对环境产生极大危害. 珠三角地区作为粤港澳大湾区的重要经济区域,工矿企业多,土壤重金属污染状况较为严重,且多以铅镉复合污染为主[2]. 珠三角区域 Cd 超标率较高,其超标率与农用地土壤污染风险筛选值($0.3\ mg\cdot kg^{-1}$)相比达71.7%[3]. 研发安全高效的重金属修复材料与技术对全面保障大湾区环境质量和人居安全具有重要意义.

钝化修复技术通过向土壤中添加改良剂或者钝化剂,使重金属发生一系列的化学反应,降低土壤重金属移动性和有效性,达到治理和修复的目的,钝化材料的选择是这一技术应用的关键. 钝化材料种类繁多,如铁氧化物[4]、腐殖质[5]、生物炭[6]、蒙脱石[7]和海泡石[8]等,采用钝化修复技术时,应根据污染土壤实际情况,因地制宜地选择合适的钝化材料,提高钝化修复效果,减少钝化剂给污染土壤带来的二次污染等问题.

珠三角地区土壤中含有大量的铁氧化物,是红壤中最为活跃的成分之一,具有反应活性强、比表面积和化学亲和力大等优点[9],可以吸附固定土壤重金属,控制其在土壤中的迁移转化和降低其生物有效性[9, 10]. 在自然环境中,土壤中的铁氧化物并不单独

收稿日期: 2019-06-20; **修订日期**: 2019-07-15
基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802803, 2017YFD0801302);国家自然科学基金项目(21677052, 21677041)
作者简介: 刘千钧(1971~),女,博士,副教授,主要研究方向为环境材料及土壤污染修复,E-mail:lqjzhch@gdut.edu.cn

存在,大多通过配体交换表面络合[11,12]、离子交换、静电效应[13]和氢键作用等,与土壤有机质结合,形成矿物-有机复合体,影响矿物表面的吸附、溶解、结晶以及有机质的化学分解与缩合等过程. 富里酸是土壤有机质中可溶于酸碱的部分,表面具有较多的活性基团和吸附位点,与重金属离子有较强的络合能力[14],能强烈影响重金属的环境地球化学行为[15]. 作者前期研究表明[16],铁氧化物与富里酸通过形成复合体,吸附性能和材料稳定性均得到大幅提升.

本文选择南方红壤中极为丰富和稳定的铁氧化物——针铁矿及富里酸为主要组分,制备针铁矿-富里酸复合材料,借助富里酸与重金属的络合能力,进一步提高针铁矿对铅镉的吸附固定作用,评价基于土壤中的天然组分铁氧化物和富里酸的复合材料对铅镉的钝化修复效果.

1 材料与方法

1.1 实验材料

富里酸(FA≥90%),购自上海麦克林生化科技有限公司,其余所用试剂均为分析纯.

污染土壤采自某矿区下游约 6 km 的种植区农田,取 0~20 cm 表层土壤,除去枝棒、叶片、石子等异物,将采集的土壤样品风干、研磨后过 0.25 mm 的尼龙筛后备用,土壤的基本性质见表 1.

表 1 污染土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the contaminated soil

项目	pH	CEC/cmol·kg^{-1}	OM/%	Pb/mg·kg^{-1}	Cd/mg·kg^{-1}	Mn/mg·kg^{-1}	Fe/mg·kg^{-1}
参数值	6.98	13.51	5.30	3422.16	22.28	53.39	5.01×10^4

1.2 复合材料制备

针铁矿-富里酸复合材料的制备:将质量比为 0%、1%、5% 和 10% 的富里酸溶于 2.5 mol·L^{-1} 的 KOH 溶液中,逐滴滴加到 0.25 mol·L^{-1} $Fe(NO_3)_3$ 中,用 KOH 溶液调节溶液 pH 为 12, 60℃老化 60 h,去离子水清洗至中性,60℃ 干燥研磨,制得 4 种复合材料(GeFA0、GeFA1、GeFA5 和 GeFA10). 物相分析表明,复合材料中铁氧化物主要以针铁矿形式存在[16].

1.3 钝化实验

取 100 g 污染土壤于 250 mL 广口瓶中,按 5% 重量比加入复合材料,翻转混合均匀,在室温下保持田间持水量的 60% 培养,分别于 7、15、30、45 和 60 d 取样,冷冻干燥后过筛,采用二乙烯三胺五乙酸(DTPA)浸取法(GB/T 23739-2009)测定土壤铅镉有效态含量. 按照 Tessier 连续分级提取方法[17]测定可交换态(F1)、碳酸盐态(F2)、铁锰氧化态(F3)、有机结合态(F4)及残渣态(F5)含量. 土壤 pH 值和阳离子交换量 CEC 以及铵态氮、有效磷以及速效钾等含量参照文献[18].

采用钝化率(IE)评价复合材料对土壤中 Pb/Cd 的钝化效果,计算公式如下:

$$IE = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100\%$$

式中,IE 为钝化率,%;C_0 为钝化前的土壤样品中铅镉的 DTPA 有效态含量,mg·kg^{-1};C_1 为钝化后土壤样品中铅镉的 DTPA 有效态含量,mg·kg^{-1}.

采用土壤重金属迁移率指数(IM)描述土壤重金属的生物可利用性和迁移能力,计算公式如下[19]:

$$IM = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5} \times 100\%$$

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 和 Origin 9.1 软件进行数据处理及绘图,Pearson(皮尔森)相关矩阵分析采用 SPSS 22.0 统计软件完成.

2 结果与讨论

2.1 复合材料对铅镉的钝化效果

DTPA 有效态含量可反映出重金属的可交换态、碳酸盐态、部分的铁锰氧化态及有机结合态含量,有效态含量和植物生长最为密切,可代表重金属的植物可给性[5,20]. 钝化前 Pb 和 Cd 的 DTPA 有效态含量分别1 534.76 mg·kg^{-1} 和 11.56 mg·kg^{-1},以 DTPA 有效态含量计算钝化率(IE),得到污染土壤中 Pb/Cd 的钝化率随时间的变化如图 1. 从中可见,复合材料对土壤中铅镉均有一定的钝化作用. 随着时间的延长,钝化率也随之增加,钝化 60 d 后,4 种复合材料对土壤中 Pb 的钝化率分别可达 8.86%、3.39%、20.30% 和 56.73%,土壤 Cd 的钝化率可达 11.58%、7.25%、29.36% 和 71.81%. 复合材料中富里酸所占的质量分数越大,钝化效果越好,前期复合材料 FTIR 分析表明[16],富里酸的质量分数越高,复合材料中羧酸盐基峰强度愈强,而金属-羧酸的结合是控制金属移动性的重要因素[21]. 同时,富里酸比例的增加,使复合材料表面逐渐变得粗糙[16],也有利于吸附固定土壤中的重金属离子.

2.2 复合材料对土壤中铅镉形态分布的影响

土壤重金属的环境行为及对生态环境的危害程

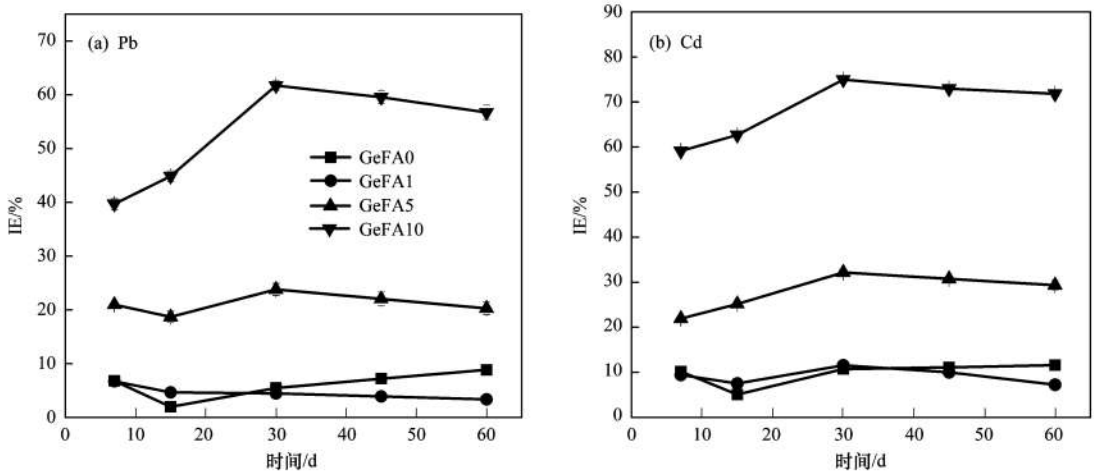


图 1　复合材料对土壤铅镉的钝化效果

Fig. 1　Immobilization performance of the composites on the Pb and Cd contained in the soil

度与其赋存形态有关[22]. 其中,可交换态部分移动性最强,是植物根系最容易吸收的形态,与人体健康密切相关[23]. 碳酸盐结合态在酸性条件下易向植物有效态转化,铁锰氧化态及有机结合态是植物较难利用的形态,而残渣态是重金属在土壤中最为稳定的形态,一般无法被植物吸收[24]. 钝化修复前后土壤中的铅镉形态分布如图 2 所示,土壤中 Pb 主要以碳酸盐态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态这 4 种形态存在,而 Cd 主要以残渣态和可交换态存在,有机结合态含量较低,这主要与 Cd 进入土壤后与土壤胶粒结合较弱有关[25].

钝化 60 d 后,可交换态 Pb 含量降低了 0.98% ~3.79%,且复合材料中富里酸的比例越大,降低幅度越明显. 碳酸盐态 Pb 含量降低了 1.32% ~ 8.35%,铁锰氧化态和有机结合态变化不明显,但残渣态 Pb 含量显著增加了 4.39% ~10.97%.

土壤中 Cd 的可交换态含量降低了 3.29% ~ 25.61%,Cd 的有机结合态含量降低了 0.71% ~ 2.44%,残渣态含量显著增加了 4.81% ~7.62%. 土壤中 Cd 的铁锰氧化态含量随着材料中富里酸的比例增加而增加,GeFA10 时达到 21.00%,这与复合材料主体针铁矿密切相关,同时,复合材料含有的 K、Fe 等元素,能够与土壤溶液中 H^+ 离子发生交换反应,提高土壤 pH 的同时, 增强了土壤中 $CdOH^+$ 与吸附点位的亲和, 使镉离子和铁锰氧化物的结合增强[26].

根据形态分析结果,计算得到的铅镉迁移率指数(IM)如表 2 所示. 迁移率指数(IM 值)的大小可以反映重金属在土壤中的稳定性,IM 值越低,越不易被生物利用,危害性越小;相反,IM 值越大,移动性就越强,表现出越大的危害性. 钝化前 Pb 和 Cd 的 IM 值分别为0.259 1和0.507 6,土壤中 Cd 的迁移率较 Pb 高,其流动性更强,与 Puga 等[27]的研究结果相似. 施加复合材料钝化 60 d 后,土壤中铅镉

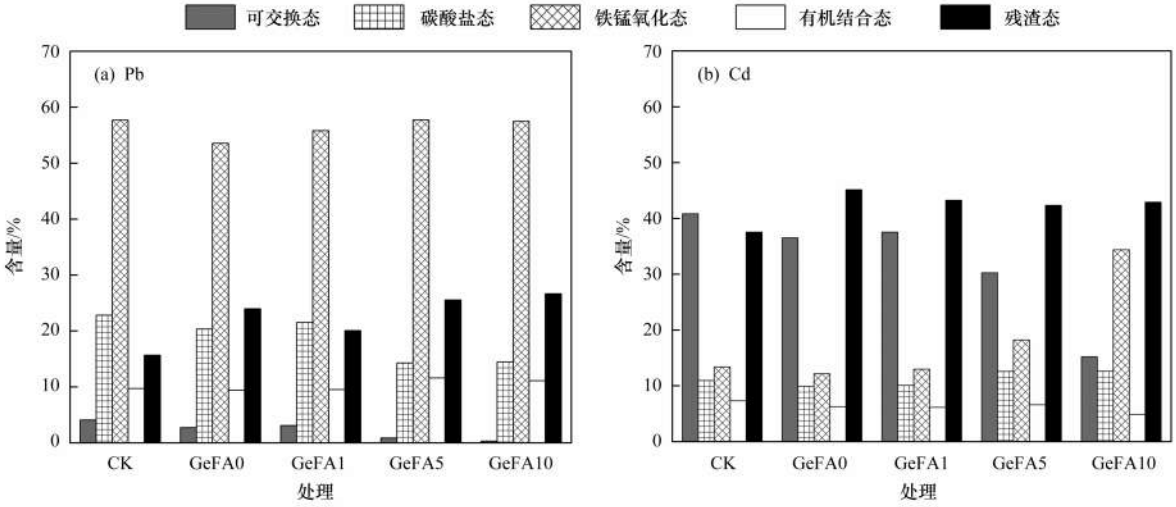


图 2　复合材料对土壤 Pb/Cd 各形态分布的影响

Fig. 2　Effect of the composite on the speciation of Pb and Cd in the soil

表 2 钝化前后土壤中 Pb/Cd 的迁移率指数(IM)

Table 2 Mobility indexes of Pb and Cd in the contaminated soil

金属	CK	GeFA0	GeFA1	GeFA5	GeFA10
Pb	0.259 1	0.220 9	0.236 1	0.141 5	0.137 7
Cd	0.507 6	0.454 4	0.466 1	0.418 3	0.268 4

的 IM 值分别降低了0.038 2 ~0.121 4和0.041 5 ~0.239 2,表明复合材料的添加可显著降低土壤中铅镉的移动性,其中 GeFA10 效果最为明显,除了与材料本身较高富里酸含量带来的强络合性有关外,也与 GeFA10 施用带来的土壤 pH、CEC 变化有关. 如表 3 和图 3 所示,GeFA10 引起的土壤 pH 值变化幅度最大,同时 GeFA10 可能增加了土壤中黏土矿物、有机质表面和水合氧化物的负电荷,使得土壤 CEC 增大,也有利于其对土壤中铅镉的吸附固定作用.

表 3 土壤中阳离子交换量及营养元素含量变化

Table 3 Changes in the cation exchange capacity and nutrient content of the soil

处理	CK	GeFA0	GeFA1	GeFA5	GeFA10
CEC/cmol·kg^{-1}	13.51	12.18	12.49	13.87	15.21
铵态氮/ mg·kg^{-1}	15.75	14.35	14.75	15.55	23.33
速效钾/ mg·kg^{-1}	142.53	280.42	331.37	456.42	801.26
有效磷/ mg·kg^{-1}	29.94	13.58	14.28	17.72	18.75

2.3 土壤 Pb、Cd 各形态含量相关性分析

土壤 Pb、Cd 各形态含量的 Pearson 相关矩阵分析如表 4 所示. Pb 的 5 种形态中,可交换态与残渣态呈极显著负相关关系,相关系数为 0.919(P < 0.05);碳酸盐态与有机结合态呈极显著负相关关系,相关系数为0.935(P <0.05);可交换态 Cd 与铁锰氧化态 Cd 也呈现极显著负相关关系(相关系数为0.975). 这些结果均表明,添加复合材料可以促使污染土壤中的 Pb、Cd 由活性高的可交换态向活性较低的残渣态及铁锰氧化态转化,有效降低 Pb、Cd 的迁移性,达到钝化的目的.

表 4 土壤 Pb、Cd 各形态含量的皮尔逊相关系数(n =5)[1)]

Table 4 Pearson's correlation coefficients of Pb and Cd for each speciation in the soil

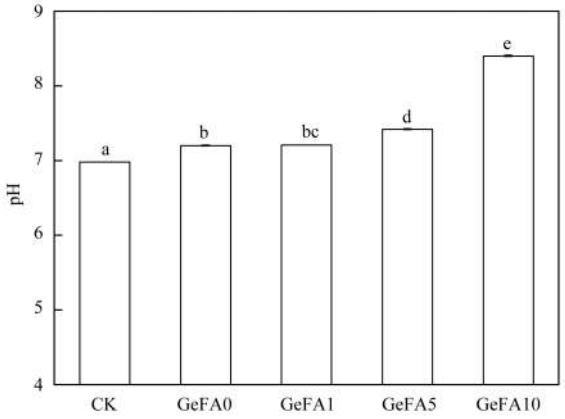
		F1		F2		F3		F4		F5	
		Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
F1	Pb	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Cd	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
F2	Pb	0.983**	—	1	—	—	—	—	—	—	—
	Cd	—	-0.760	—	1	—	—	—	—	—	—
F3	Pb	-0.294	—	-0.383	—	1	—	—	—	—	—
	Cd	—	-0.975**	—	0.772	—	1	—	—	—	—
F4	Pb	-0.867	—	-0.935*	—	0.659	—	1	—	—	—
	Cd	—	0.865	—	-0.349	—	-0.809	—	1	—	—
F5	Pb	-0.919*	—	-0.875	—	-0.100		0.652	—	1	—
	Cd	—	-0.295	—	-0.169	—	0.099	—	-0.592	—	1

1) * 表示 P <0.05, * * 表示 P <0.01

2.4 复合材料对铅镉污染土壤部分理化参数的影响

土壤 pH 值是影响土壤中重金属活性的关键因素,对土壤中物质的迁移转化具有重要作用[28]. 如图 3 所示,钝化处理 60 d 后,相比于空白组的 pH 值 6.98,CK 处理,钝化材料的添加使土壤 pH 值显著提升了 0.22 ~1.42 个单位,且随着材料中富里酸的比例增加,土壤 pH 值随之增加,GeFA10 处理后的土壤 pH 值达到最大 8.40.

土壤阳离子交换量(CEC)是评价土壤保肥能力、改良土壤的重要依据,也是土壤缓冲性能的主要来源[29]. 土壤 CEC 随着复合材料中富里酸的比例增加而增加,这与复合材料中的富里酸使土壤有机质含量增加有关. 作为植物生长不可或缺的营养元素——氮、磷和钾,直接影响植物的生长发育和形态建成,对植物的形态学特征以及生理代谢过程具有显著的影响. 钝化修复后土壤的有效磷含量降低了 37.37% ~54.62%(表 3),而速效钾含量显著增加



不同小写字母表示处理间差异显著(P <0.05)

图 3 复合材料钝化处理对土壤 pH 值的影响

Fig. 3 Effect of various treatments on the soil pH

了96.74% ~462.17%，这与复合材料制备过程中使用的钾盐残留有关. 与对照组相比，GeFA0 使铵态氮含量略有下降，这与铁氧化物对铵态氮有一定的固定作用[30, 31]有关，土壤中的铵态氮含量随复合材料中富里酸的比例增加而增加，有研究表明材料中富里酸比例的增加，可提高土壤中 NH_4^+ 的累积量[32].

3　结论

(1)针铁矿-富里酸复合材料对土壤中 Pb 和 Cd 表现出一定的钝化作用. 钝化率(IE)随钝化时间的延长而增加并趋于稳定，且材料中富里酸所占的质量分数越高，作用效果越好，60 天后土壤中 Pb 和 Cd 的钝化率可分别达到 56.73% 和 71.81%.

(2)复合材料施用 60 d 后污染土壤中 Pb 和 Cd 的迁移率指数(IM)显著降低，分别降低了0.038 2 ~ 0.121 4和0.041 5 ~ 0.239 2. 形态分析表明，可交换态及碳酸盐结合态 Pb 含量降低，残渣态 Pb 含量增加；而土壤中 Cd 则主要是可交换态含量降低，铁锰氧化态及残渣态含量显著增加.

(3)钝化修复后，土壤 pH 有一定增加，CEC、速效钾及铵态氮含量随着富里酸比例的增加而增加，说明复合材料在起到钝化作用的同时，还可在一定程度上提高土壤营养元素含量.

参考文献：

[1] 陈月芳，彭焕玲，侯荣荣，等. 改性泥炭对 Pb(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)的单一及竞争吸附研究[J]. 应用化工，2019，**48**(2)：243-247.
Chen Y F, Peng H L, Hou R R, *et al*. Single and competitive adsorption of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) onto modified peat[J]. Applied Chemical Industry, 2019, **48**(2): 243-247.

[2] 史鼎鼎，梁小迪，徐少慧，等. EDTA 与耐性细菌对黑麦草吸收复合污染红壤中铅镉的影响[J]. 农业环境科学学报，2018，**37**(8)：1634-1641.
Shi D D, Liang X D, Xu S H, *et al*. Effects of EDTA and resistant bacteria on the uptake of Pb and Cd by ryegrass grown in Pb and Cd-contaminated soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(8): 1634-1641.

[3] 赵慧，何博，王铁宇，等. 我国南方典型城市土壤重金属污染特征及源汇关系分析[J]. 环境科学学报，2019，**39**(7)：2231-2239.
Zhao H, He B, Wang T Y, *et al*. Pollution characteristics of heavy metals and source-sink relationship in typical city of the South China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(7): 2231-2239.

[4] 林志灵，曾希柏，张杨珠，等. 人工合成铁、铝矿物和镁铝双金属氧化物对土壤砷的钝化效应[J]. 环境科学学报，2013，**33**(7)：1953-1959.
Lin Z L, Zeng X B, Zhang Y Z, *et al*. Immobilization effects of synthetic Fe/Al minerals and Mg/Al layered double oxides Mg/Al-LDO additions on arsenic As in soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(7): 1953-1959.

[5] 赵庆圆，李小明，杨麒，等. 磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤[J]. 环境科学，2018，**39**(1)：389-398.
Zhao Q Y, Li X M, Yang Q, *et al*. Passivation of simulated Pb- and Cd-contaminated Soil by applying combined treatment of phosphate, humic acid, and fly ash[J]. Environmental Science, 2018, **39**(1): 389-398.

[6] 郭文娟，梁学峰，林大松，等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. 环境科学，2013，**34**(9)：3716-3721.
Guo W J, Liang X F, Lin D S, *et al*. Adsorption of Cd^{2+} on biochar from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2013, **34**(9): 3716-3721.

[7] 高瑞丽，唐茂，付庆灵，等. 生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响[J]. 环境科学，2017，**38**(1)：361-367.
Gao R L, Tang M, Fu Q L, *et al*. Fractions transformation of heavy metals in compound contaminated soil treated with biochar, montmorillonite and mixed addition[J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 361-367.

[8] 孙约兵，王朋超，徐应明，等. 海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究[J]. 环境科学，2014，**35**(12)：4720-4726.
Sun Y B, Wang P C, Xu Y M, *et al*. Immobilization remediation of Cd and Pb contaminated soil: remediation potential and soil environmental quality[J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4720-4726.

[9] Liu H B, Chen T H, Frost R L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment[J]. Chemosphere, 2014, **103**: 1-11.

[10] 汤艳杰，贾建业，谢先德. 铁锰氧化物在污染土壤修复中的作用[J]. 地球科学进展，2002，**17**(4)：557-564.
Tang Y J, Jia J Y, Xie X D. The environmental mineralogical significance of iron and manganese oxides in remediation of contaminated soil[J]. Advance in Earth Sciences, 2002, **17**(4): 557-564.

[11] Weng L P, Van Riemsdijk W H, Koopal L K, *et al*. Ligand and charge distribution (LCD) model for the description of fulvic acid adsorption to goethite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **302**(2): 442-457.

[12] Fu H B, Quan X. Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite, and akaganeite: FTIR observation[J]. Chemosphere, 2006, **63**(3): 403-410.

[13] Weng L P, Koopal L K, Hiemstra T, *et al*. Interactions of calcium and fulvic acid at the goethite-water interface[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, **69**(2): 325-339.

[14] Weng L P, Van Riemsdijk W H, Koopal L K, *et al*. Adsorption of humic substances on goethite: comparison between humic acids and fulvic acids[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(24): 7494-7500.

[15] Sheng G D, Yang Q, Peng F, *et al*. Determination of colloidal pyrolusite, Eu(Ⅲ) and humic substance interaction: a combined batch and EXAFS approach[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **245**: 10-16.

[16] Liu Q J, Li X, Tang J P, *et al*. Characterization of goethite-fulvic acid composites and their impact on the immobility of Pb/Cd in soil[J]. Chemosphere, 2019, **222**: 556-563.

[17] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.

[18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京：中国农业科技出版社，2000.

[19] 李小平, 徐长林, 刘献宇, 等. 宝鸡城市土壤重金属生物活性与环境风险[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(4): 1241-1249.
Li X P, Xu C L, Liu X Y, *et al*. Bioactivity and environment risk of heavy metals in urban soil from Baoji City, P. R. China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(4): 1241-1249.

[20] 贺建群, 许嘉琳, 杨居荣, 等. 土壤中有效态 Cd、Cu、Zn、Pb 提取剂的选择[J]. 农业环境保护, 1994, **13**(6): 246-251.
He J Q, Xu J L, Yang J R, *et al*. Study of the extractents for available Cd, Cu, Zn and Pb in soils[J]. Agro-Environmental Protection, 1994, **13**(6): 246-251.

[21] Fariña A O, Peacock C L, Fiol S, *et al*. A universal adsorption behaviour for Cu uptake by iron (hydr) oxide organo-mineral composites[J]. Chemical Geology, 2018, **479**: 22-35.

[22] 任理想. 土壤重金属形态与溶解性有机物的环境行为[J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(7): 69-73.
Ren L X. Heavy Metal species in soil and environment behavior of dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **31**(7): 69-73.

[23] 潘亚男, 陈灿, 王欣, 等. 凤眼莲源生物炭对土壤 As、Hg、Cd 溶出特性与化学形态的影响[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(6): 2342-2350.
Pan Y N, Chen C, Wang X, *et al*. Effects of water hyacinth biochar on the leaching characteristics and fractionations of As, Hg and Cd in a multi-metal contaminated soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(6): 2342-2350.

[24] 张瑜洁. 生物炭对土壤汞钝化、迁移和转化的影响[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2015.
Zhang Y J. The effect of biochar mercury passivation, migration and transformation in soil [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015.

[25] 覃朝科, 农泽喜, 卢宗柳, 等. 某矿区农田土壤重金属潜在生态风险评价及形态分析研究[J]. 环境科学与管理, 2016, **41**(6): 166-170.
Qin C K, Nong Z X, Lu Z L, *et al*. Potential ecological risk assessment and forms analysis of heavy metals in farmland soil of a lead-zinc mining area [J]. Environmental Science and Management, 2016, **41**(6): 166-170.

[26] Lombi E, Zhao F J, Zhang G Y, *et al*. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment [J]. Environmental Pollution, 2002, **118**(3): 435-443.

[27] Puga A P, Melo L C A, de Abreu C A, *et al*. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar [J]. Soil and Tillage Research, 2016, **164**: 25-33.

[28] 王洋, 刘景双, 王金达, 等. 土壤 pH 值对冻融黑土重金属 Cd 赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(2): 574-578.
Wang Y, Liu J S, Wang J D, *et al*. Effects of pH on the fraction transformations of Cd in phaiozem soil at the condition of freeze/thaw cycles[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(2): 574-578.

[29] 李海鹰, 姜小三, 潘剑君, 等. 土壤阳离子交换量分布规律的研究—以江苏省溧水县为例[J]. 土壤, 2007, **39**(3): 443-447.
Li H Y, Jiang X S, Pan J J, *et al*. Distribution of soil cation exchange capacity—a case study of Lishui County, Jiangsu Province[J]. Soils, 2007, **39**(3): 443-447.

[30] Wang F L, Alva A K. Ammonium adsorption and desorption in sandy soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, **64**(5): 1669-1674.

[31] Barrett J E, Johnson D W, Burke I C. Abiotic nitrogen uptake in semiarid grassland soils of the U. S. Great Plains [J]. Soil Science Society of America Journal, 2002, **66**(3): 979-987.

[32] Kasim S, Ahmed O H, Majid N M A, 等. 有机氮肥对马来西亚沙捞越州酸性土壤玉米干物质产量及铵态氮和硝态氮含量的影响[J]. 王艳群, 孙志梅, 译. 腐植酸, 2011, (2): 30-34.
Kasim S, Ahmed O H, Majid N M A, *et al*. Effect of organic based N fertilizer on dry matter (*Zea mays L.*), ammonium and nitrate recovery in an acid soil of Sarawak, Malaysia[J]. Wang Y Q, Sun Z M, trans. Humic Acid, 2011, (2): 30-34.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 12
Environmental Science (monthly) Dec. 15, 2019

CONTENTS