

地球化学工程技术修复江西某 Pb 超标耕地的应用

谭科艳¹⁾, 王喆^{1, 2)}, 蔡敬怡^{1, 2)}, 陈燕芳³⁾, 王卓¹⁾,
刘久臣¹⁾, 汤奇峰¹⁾, 袁欣¹⁾, 杨宏⁴⁾

1)中国地质科学院国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2)中国地质大学(北京), 北京 100083; 3)浙江省地质矿产研究所, 浙江杭州 310007;
4)北京工业大学, 北京 100124

摘要: 为了判别地球化学材料在土壤改良与重金属修复中的作用, 本研究以江西龙南某地被稀土采矿废水污染而废弃的农耕地为对象, 用黏土矿物等材料组成的三种修复方案对 249 km² 的废弃地进行修复。一周期后, 比较修复前后土壤中重金属生物易迁移态的变化来评价该技术的有效性。结果表明, 该地 Pb 超标程度最重, 达 101.50 mg·kg⁻¹。Cd、Hg、As 次之, 分别为 0.13 mg·kg⁻¹、0.13 mg·kg⁻¹、2.98 mg·kg⁻¹, 均超赣州市土壤背景值含量, 超龙南地区土壤 Pb 的均值, 修复目标为 Pb。该地土壤中 Pb 的易迁移态含量与总量不显著相关。经地球化学工程技术修复后, Pb 易迁移态降低了 3.25%, 修复效果明显。一周期后, Pb 的易迁移态平均降幅为 1.40%, 修复效果稳定。修复效果最佳的方案 C 能使 Pb 降低幅度达到 3.38 mg·kg⁻¹, 在经济上体现为最廉价, 体现了地球化学工程技术的优势。

关键词: 修复; 重金属; 地球化学工程技术; 易迁移态; 效果

中图分类号: X53; X751 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2017.06.10

The Application of Geochemical Engineering Technology to the Remediation of a Pb Polluted Abandoned Farmland in Jiangxi Province

TAN Ke-yan¹⁾, WANG Zhe^{1, 2)}, CAI Jing-yi^{1, 2)}, CHEN Yan-fang³⁾, WANG Zhuo¹⁾, LIU Jiu-chen¹⁾,
TANG Qi-feng¹⁾, YUAN Xin¹⁾, YANG Hong⁴⁾

1) National Research Center for Geoanalysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;
2) China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083;
3) Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resources, Hangzhou, Zhejiang 310007;
4) Beijing University of Technology, Beijing 100124

Abstract: For the purpose of determination of the effect of geochemical materials in soil improvement and heavy metal remediation, three remediation methods were used on a 249 m² abandoned land in Longnan area of Jiangxi province, where farmland was abandoned due to wastewater pollution from rare earth mining. The technical effectiveness of these three methods was evaluated after one cycle of comparing changes of the easy-migrate-speciation of heavy metals in the soil before and after remediation. The results showed that the element of highest degree of excess was Pb with the amount of 101.50 mg·kg⁻¹, followed by Cd (0.13 mg·kg⁻¹), Hg (0.13 mg·kg⁻¹) and As (2.98 mg·kg⁻¹) which all exceeded the background value of soil in Ganzhou, Longnan. Pb, which exceeded the average soil Pb content in Longnan, was selected as the remediation target. In the soil of this area, the content of available Pb was not significantly correlated with the total amount. Using geochemical engineering technology, the authors detected that the treatment effect was obvious, as shown by the fact that the easy-migrate-speciation of Pb decreased by 3.25%. After one cycle, the repair effect was stable with reduction of Pb easy-migrate-speciation by 1.40% on average. Method C is considered to be the best solution with the

本文由国家公益性行业科研专项(编号: 201211078)和中国地质科学院基本科研业务费项目(编号: YYWF201722; YYWF201617)联合资助。
收稿日期: 2017-04-25; 改回日期: 2017-06-02。责任编辑: 同立娟。

第一作者简介: 谭科艳, 女, 1979 年生。博士, 副研究员, 硕士生导师。主要从事环境地球化学和环境污染修复方向的研究。通讯地址:
100037, 北京市西城区百万庄大街 26 号。电话: 010-68999579。E-mail: tankeyan@263.net。

reduction of Pb by $3.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and its cost is the cheapest.

Key words: remediation; heavy metal; geochemical engineering technology; easy-migrate-speciation; effect

2014年4月环境保护部和国土资源部发布了全国土壤污染状况调查公报, 调查结果显示, 全国土壤环境状况总体不容乐观, 部分地区土壤污染较重, 耕地土壤环境质量堪忧, 工矿业废弃地土壤环境问题突出。全国土壤总的点位超标率为16.1%, 从污染类型看, 以无机型为主, 无机污染物超标点位数占全部超标点位的82.8%。重金属镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍8种无机污染物点位超标严重(谭科艳等, 2011; 环境保护部和国土资源部, 2014)。土壤重金属污染具备隐蔽性、长期性、不可逆性及人体易富集吸收等特点, 已成为全球性的环境治理难题(谭科艳等, 2012; 陈勤等, 2014; 宋昕等, 2015; Desisto et al., 2016)。

土壤重金属污染修复方法有许多种(Sneath et al., 2013; Dağhan and Öztürk, 2015; 邹明英等, 2015; Khalid et al., 2016), 环境保护部2014年第75号公告发布了第一批污染场地修复技术目录, 目录列出了10种针对污染土壤的修复技术(环境保护部, 2014), 其中第六种“原位固化/稳定化技术”在国外已经形成较完善的技术体系(Chiang et al., 2012; Khan et al., 2015; Vyšvářil and Bayer, 2016), 应用广泛, 具备成本低廉、治理周期短等优点, 适用于中国重金属污染土壤治理(Yin and Shi, 2014; Sun et al., 2015; Zhou et al., 2017)。

地球化学工程技术是基于地学原理, 应用地球化学知识, 通过人工制造的某些地球化学作用或利用地球化学原理制造的产品实现环境污染治理与管理的途径、方法和技术(Schuiling et al., 1998; 周飞飞, 2015; Masindi et al., 2016)。该技术的作用过程是地质过程的一类, 在自然条件下反应速度缓慢(Gaans et al., 1998), 在某些环境条件下这种缓慢的过程本身就是治理污染的一种手段(Speck et al., 1998; Heberling et al., 2014; Hafeznezami et al., 2016)。且该技术在制造人工地球化学作用时所使用材料为天然、环境友好的, 适宜目前我国大面积的土壤重金属污染的修复。基于上述理念和优势, 本研究采用地球化学工程技术进行土壤修复。

研究区主要地貌类型为低山丘陵, 矿区主要分布在花岗岩发育地区。由于离子型重稀土开采简易、成本较低, 大量的无序、粗放开采造成了目前研究区大量的环境问题。从野外调查和初步的水体、沉积物测试数据分析来看, 该矿区污染土壤亟需解决的问题主要表现为: 土壤酸化及伴生重金属Pb、Cd、Mn的超标, 同时还伴随着矿区裸露岩石风化



图1 研究区地理位置示意图
Fig. 1 Geographic sketch map of the study area

强烈造成的水土流失严重。

土壤修复的试验田选择江西省赣州市龙南县黄沙乡水尾村被稀土矿山废水淹没后的耕地, 由于浸矿液硫酸浓度大, 土壤浸液时间长, 导致该地树、灌、草根系萎缩, 枝叶枯黄, 丧失了天然固水保土作用, 零星生长几株蔬菜作物, 逐渐被废弃, 平整后面积约 249 km^2 , 该地东部、南部为稀土矿山, 北部为民宅, 西部为废弃荒地, 具体位置见图1。

1 材料与方法

1.1 供试材料

凹凸棒土为一种晶质水合镁铝硅酸盐矿物, 具有独特的层链状结构特征, 在其结构中存在晶格置换, 晶体中含有不定量的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} , 晶体呈针状, 纤维状或纤维集合状, 具有较高的吸附脱色能力。海泡石是一种具层链状结构的含水富镁硅酸盐黏土矿物, 比表面积大, 吸附性强。在前期实验研究中, 发现这两种矿物对重金属有较好的吸附作用, 因此本研究的修复材料选用这两种矿物为主体材料。

研究用的凹凸棒土采购自安徽、海泡石采购自湖南, 有机肥采购自江苏, 三种材料的重金属含量详见表1。用S-4800冷场发射扫描电子显微镜测得海泡石和凹凸棒石的表面形貌, 如图2所示。

由表1可知, Cd、Pb、Cu、Zn、Ni等重金属含量远远低于《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)的一级土壤标准, 因此该两种黏土矿物的添加并不会对试验区土壤重金属含量的增高产生影响。

1.2 实验设计及实施

实验方案的设计针对稀土矿下游被重金属尤其Pb污染土壤, 对超标重金属进行固态稳定, 防止

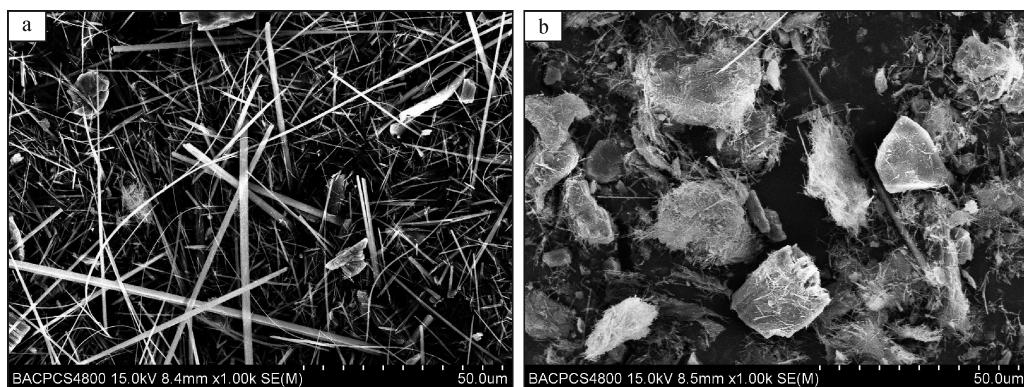


图 2 地球化学材料 SEM 分析图

Fig. 2 SEM analysis of geochemical materials

a-海泡石形貌分析图(50 μm); b-凹凸棒石形貌分析图(50 μm)

a-morphology analysis of sepiolite (50 μm); b-morphology analysis of attapulgite (50 μm)

表 1 凹凸棒土、海泡石、有机肥重金属元素含量

Table 1 Heavy metal elements content of attapulgite, sepiolite and organic fertilizer

材料	Cd/(mg·kg ⁻¹)	Pb/(mg·kg ⁻¹)	Cu/(mg·kg ⁻¹)	Zn/(mg·kg ⁻¹)	Ni/(mg·kg ⁻¹)
海泡石	0.12	0.65	0.02	1.50	0.67
凹凸棒土	0.10	0.87	0.03	1.88	1.34
有机肥	0.21	7.15	17.00	91.00	8.70

其进入食物链，并在一个周期内检测土壤中有害元素易迁移态的变化，以判断地球化学材料对土壤有害元素作用的有效性和时效性。

2013 年 12 月进行田间试验，试验区域为规则平整田块，在试验区按 15 kg/m² 施入修复材料，聘用农民人工充分混匀耕层土壤和修复材料，耕作深度为 20 cm，平整土地后水分管理、施肥(追肥)、病虫害防治等管理措施均按当地居民习惯进行。设计

了四种修复方案，每种方案六组平行，加入修复材料即刻以及一个周期之后采用 BCR 方法对土壤中 Pb 进行形态分析。土壤修复方案见表 2，修复方案施工现场见图 3。

土壤重金属形态分析方法采用 BCR 法，把土壤重金属的形态提取分为 5 态：水溶态、弱酸结合态、可还原态、可氧化态、残渣态。水溶态和弱酸结合态的重金属对 pH 最敏感，在酸性条件下容易释放，水溶态和弱酸结合态在 BCR 所有提取形态中对环境和生物的危害及毒性程度最高，本文将水溶态和弱酸结合态之和统称为易迁移态。本研究讨论四种修复方案在一个周期(6 个月)对土壤中重金属的水溶态和弱酸结合态的影响来推断其对 Pb 的修复作用，以此来判断修复方案的有效性。

1.3 样品采集与分析

研究中用不锈钢土钻采集土壤样品，以“梅花布点法”采集土壤样品，采集 0~20 cm 深度的耕层土壤，并去除砾石和植物残体，采用四分法保留土壤样品 1 kg 左右。样品经自然风干后分别过 1 mm 和 0.15 mm 的尼龙筛备用。重金属形态提取采用改进 BCR 的方法(Mossop and Davidson, 2003)，溶液中重金属的浓度采用 ICP-MS 内标法测定。用 pH 值为(7.0±0.1)的超纯水振荡提取 16 h，离心，清液经 0.45 μm 滤膜过滤，酸化，得水溶态溶液。另定量称样，用 0.11 mol/L 的醋酸溶液振荡 16 h 提取，经离心、倾析，将固液分离，上层清液即为弱酸提取态。下层固体用新配好的 0.5 mol/L 的盐酸羟胺溶液振荡 16 h 提取，经离心、倾析，将固液分离，上层清液即



图 3 土壤修复施工现场图

Fig. 3 Soil remediation construction site

表 3 研究区重金属含量与土壤环境质量标准对比

Table 3 Comparison of heavy metal content and soil environmental quality standards in the study area

元素	含量范围 /(mg·kg ⁻¹)	样点均值 /(mg·kg ⁻¹)	标准差	土壤环境质量二级 标准/(mg·kg ⁻¹)	赣州土壤背景值 (何纪力等, 2006)/(mg·kg ⁻¹)	龙南地区土壤均值 (文帮勇等, 2014)/(mg·kg ⁻¹)
Cd	0.06~0.22	0.13	0.07	0.30	0.09	0.18
As	2.30~3.60	2.98	0.56	20.00	8.85	10.20
Hg	0.09~0.20	0.13	0.05	1.00	0.06	0.11
Pb	73.00~123.00	101.50	20.87	350.00	34.19	40.87

表 4 修复前土壤重金属易迁移态与全量的关系

Table 4 Relationship between available and total heavy metals in soil before remediation

元素	易迁移态范围 /(mg·kg ⁻¹)	易迁移态占比	易迁移态均值 /(mg·kg ⁻¹)	易迁移态与全量的相关性
Pb	7.35~17.42	0.09	13.010	$y = -1.5309x + 166.62$ $R^2 = 0.3286$
Cd	0.03~0.11	0.41	0.340	$y = 1.8594x + 0.0278$ $R^2 = 0.9703$

为可还原态。下层固体先用过氧化氢多次水浴消化, 再用 1.0 mol/L 醋酸铵溶液振荡 16 h 提取, 离心、倾析, 上层清液即为可氧化态。下层固体经风干、磨细、称重, 计算残渣校正系数 d。再称取定量残渣, 经 HNO₃、HClO₄ 溶样, 盐酸提取并定容、稀释得残渣态溶液。各溶液采用 X Series II 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)测定。Cd、Pb 分别选用 10 μg/L 的 Rh、Ir 为内标元素, 校正仪器信号波动, 减轻基体效应。

土壤样品中重金属全量和形态分析均在浙江省地质矿产研究所完成。全量分析用国家一级标准物质控制准确度, 形态分析结合采用国家一级标准物质及重金属总量与各形态加和的回收率控制准确度。全量和形态分析均用密码内检样控制精密度, 质控过程准确可靠。试验数据采用 Excel 2000 与 SPSS 17.0 在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下对数据进行检验处理。

2 结果与讨论

2.1 修复前土壤和作物重金属含量

调查发现该地经侵蚀岩体之后造成岩体中重金属在下游土壤中大量累积, 研究区域土壤的重金属高值主要存在于 0~20 cm 的表层土壤中。在实验现场取了四个表层土壤样品, 经实验室检测分析, 重金属 Cd、As、Hg、Pb 的含量均未超过国家《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)的二级标准(国家环境保护局, 1995), 但 Cd、Hg 和 Pb 含量分别为 0.13 mg·kg⁻¹、0.13 mg·kg⁻¹、101.50 mg·kg⁻¹, 均超过了赣州市土壤背景值含量, 而且 Pb 含量大大超过了龙南地区土壤 40.87 mg·kg⁻¹ 的均值, 见表 3。且根据取样调查, 现场唯一生长的作物——木薯中 Pb 含量达到 15.85 mg·kg⁻¹, 超过了《食品中污染物限量》对薯类作物的限量标准 0.2 mg·kg⁻¹, 体现了显著的生

物富集效应(中华人民共和国卫生部, 2005)。

2.2 修复前重金属易迁移态含量

土壤重金属对环境的危害, 不仅体现在土壤重金属总量, 而且与土壤中能够通过农作物吸收进入生物链的重金属易迁移态含量密切相关(Meyer, 2002)。利用改进的 BCR 法提取土壤中重金属易迁移态, 该方法对土壤中各元素的提取结果都有较好的重现性(Arain et al., 2009; Zhang and Wang, 2009; 徐景阳, 2012; 胡德新等, 2014; 施意华等, 2016)。由于土壤中污染物种类和污染程度不同, 重金属的易迁移态呈现出不同特征。Pb 的易迁移态含量范围为 7.35~17.42 mg·kg⁻¹, 含量均值为 13.010 mg·kg⁻¹, Cd 的易迁移态含量范围为 0.03~0.11 mg·kg⁻¹, 含量均值为 0.34 mg·kg⁻¹。Pb 和 Cd 两个元素的易迁移态所占全量的比例为 0.09、0.41, 差异较大。这表明研究区域的污染土壤中 Cd 具有较高的迁移性和生物有效性, 而 Pb 的易迁移态较低, 不易发生迁移。Cd 的元素性质决定了其对环境的危害, 在环境条件发生变化的情况下易发生形态的改变, 存在潜在的生态风险, 这方面要引起足够的重视。

对 Pb、Cd 的易迁移态与全量之间的相关性亦作了分析(表 4), 发现 Cd 的易迁移态含量与总量呈正相关关系, 相关系数达到 0.9850, 说明 Cd 的易迁移态与全量之间存在高度显著线性相关。Pb 的易迁移态含量与总量之间相关系数为 0.5732, 说明这两者之间相关性不显著, 土壤中 Pb 的易迁移态并不完全取决于其全量。Cd 的全量可以作为重要的数据来指示其对土壤的污染, 而 Pb 的全量不能作为关键数据来指示其对土壤的污染, 而必须通过易迁移态的含量来指示其对土壤的污染程度。

综上, 根据研究区土壤和作物样品的测试数据, 结合修复前土壤重金属易迁移态含量分析, 本研究选择的主要修复对象为 Pb。

2.3 修复即刻土壤重金属 Pb 形态分布

2013 年 11 月在添加修复材料即刻采集了研究区土壤样品, 与未添加修复材料的 D 方案相比, 添加修复材料的 A、B、C 方案土壤中 Pb 的易迁移态从 $17.50\sim25.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的区间降低到 $11.73\sim16.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的区间。A、B、C 方案的 S1-S6 组平行样品的易迁移态占总价态的平均比值占 9.77%, 与未添加修复材料的 D 方案相比, S1-S6 组平行样品的易迁移态占总价态的平均比值为 13.02%, 降低了 3.25%。这说明在修复即刻, 修复方案迅速发挥了作用, 且修复效果明显。

经计算, A、B、C 三种修复方案中, A 方案 S1-S6

组的 Pb 易迁移态占总价态的比值平均为 9.99%, 中间可还原态的比例占总价态的比值为 53.65%, B 方案的 Pb 易迁移态占总价态的比值为 9.45%, 中间可还原态的比值为 52.50%。C 方案易迁移态占总价态的比值为 9.82%, 中间可还原态的比值为 53.80%。可见 B 方案 Pb 的易迁移态所占比值最低, 且中间可还原态的比值也最低, 可判断在修复即刻, B 方案对 Pb 的修复效果最好, A、C 方案次之。但无论哪种方案, 中间可还原态占总价态的比值都很高, 达到总价态比值的一半以上, 这说明在环境条件发生变化的情况下(如 pH 降低、Eh 变化), Pb 的易迁移态比值有增大的可能, 存在潜在的生态风险(见图 4)。

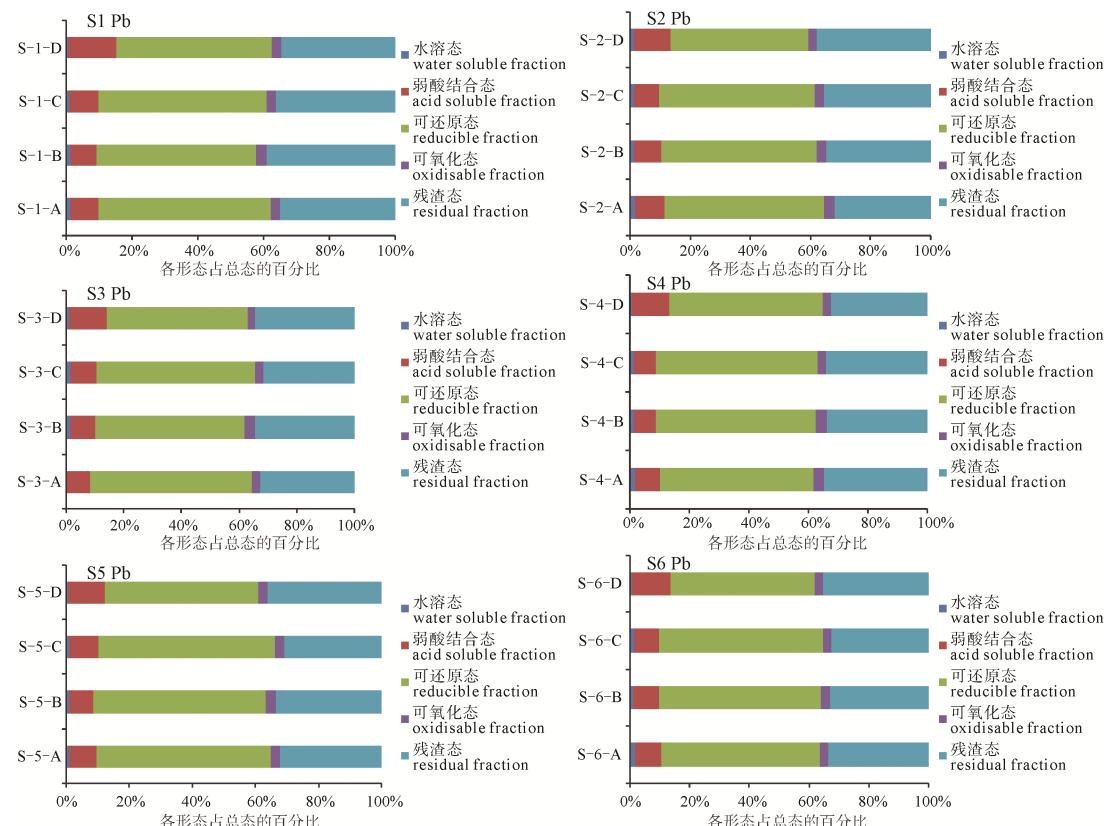


图 4 2013 年 12 月田间试验 S-1-S-6 方案中 Pb 元素形态分布

Fig. 4 Morphological distribution of Pb in S-1-S-6 scheme in field trials in December 2013

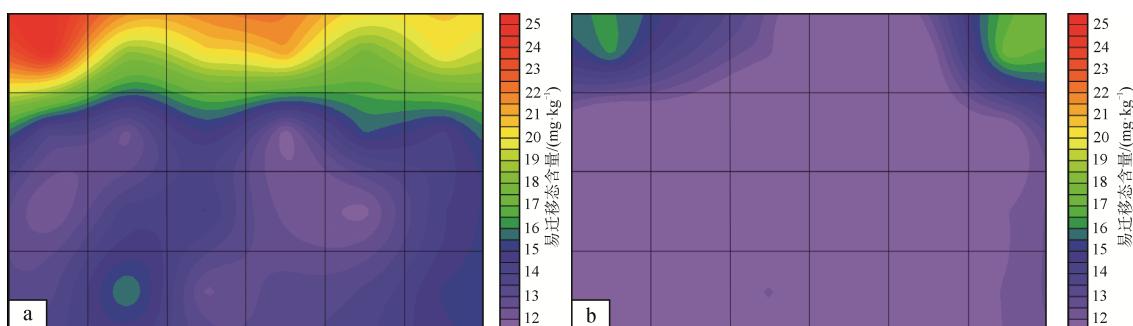


图 5 一周期后 Pb 易迁移态的空间分布演变

Fig. 5 Evolution of the spatial distribution of easy-migrate-speciation of Pb after one cycle

a-修复后即刻 Pb 易迁移态空间分布($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); b—一周期后 Pb 易迁移态空间分布($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

a-spatial distribution of easy-migrate-speciation of Pb immediately after remediation ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);

b-spatial distribution of easy-migrate-speciation of Pb after a remediation cycle ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

2.4 一个周期后土壤 Pb 的形态分布

施用修复材料后，聘用当地农民进行土壤翻耕使修复材料与土壤充分作用，在完全自然的状态下经6个月(一个周期)后，2014年6月再次采集土壤样品进行重金属形态分析，分析土壤中Pb在修复材料的充分作用下其形态发生的变化。

图5为试验田土壤修复即刻及一周期后0~20 cm耕作层土壤的Pb易迁移态演化过程，可以直观判断地球化学材料对Pb的修复效果。修复即刻，加入修复材料的方案中Pb的易迁移态均值为 $13.66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，未加入修复材料的方案Pb的易迁移态均值为 $20.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均整体下降了 $6.85 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。一个周期后，A、B、C方案土壤中Pb的易迁移态含量始终稳定在 $10.41\sim11.39 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，均值为 $10.84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。各修复方案的Pb的易迁移态占总价态的比值均有所降低，最高降幅达到6.95%，平均降幅为1.40%，见图6。说明在一周期内，修复材料继续发挥作用且效果稳定，土壤中Pb的易迁移态得到了有效抑制。这是由于地球化学材料的比表面积大，孔隙度大，对重金属有较强的吸附能力，且含有对重金属专性吸附所需的Al、Si、Fe、Mn等元素的氧化物，这些氧化物可以增加土壤对重金属的专性吸附(郝双龙等，2012)。修复材料的施入也提高了土壤的pH值，促使溶解性重金属向沉淀态转移(Lopareva-Pohu et al., 2011)。

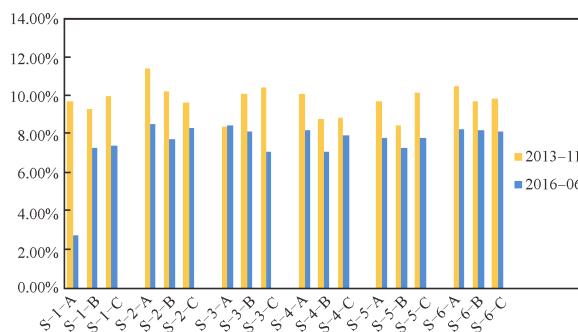


图6 一周期内土壤中Pb易迁移态的变化

Fig. 6 The change of easy-migrate-speciation of Pb in the soil in one cycle

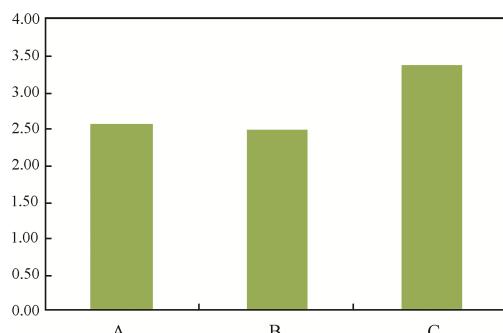


图7 一周期内Pb易迁移态的降低量

Fig. 7 The decrease of easy-migrate-speciation of Pb in one cycle

2.5 修复方案的效果有差异

A、B、C三种修复方案的易迁移态的平均降低量见图7。2013年12月至2014年6月，C方案中Pb水溶态和弱酸结合态的降低量最大，降低幅度达到 $3.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这说明在一周期内C方案的材料对重金属Pb易迁移态的抑制作用最大，修复效果最佳。土壤修复方案的选择应该从修复效果的长效性和稳定性角度出发，相比于修复即刻的B方案效果，应选择一周期内效果最佳、最稳定的C方案。而且C方案的材料是三种方案中价格最低廉的，该方案直接体现了地球化学工程技术经济、高效的特点，有较高的推广价值。

3 结论

(1)研究区重金属主要富集在表层土壤中(0~20 cm)，Cd、Hg和Pb的全量均超过了赣州市土壤背景值含量，Pb的全量超过了龙南地区土壤均值，程度最重。

(2)该地区的土壤中Cd的易迁移态含量与总量呈显著正相关关系，Pb的易迁移态含量与总量相关性不显著。土壤中Cd对环境的危害与总量有直接关系。而Pb的全量不决定其易迁移态含量，该元素对环境的危害不能用总量表示，而应用易迁移态表示。

(3)三种修复方案对Pb的修复效果均明显，且在一个周期内表现稳定。土壤中Pb的易迁移态都有所降低，最高降幅6.95%。这说明基于地球化学工程技术理念的修复方案对抑制土壤中重金属的迁移性有效。在三种修复方案中，C方案的修复效果最佳，Pb的易迁移态降幅达 $3.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，该方案在三种方案中成本最低，最易推广使用。

(4)在应用地球化学工程技术修复重金属污染土壤时，应再增加周期内种植作物的含量指标，以验证修复方案对阻止重金属迁移至生态链的效果。

致谢：感谢北京工业大学杨宏教授团队给予本研究的支持。

Acknowledgements:

This study was supported by the Special Scientific Research Fund of Public Welfare Profession (No. 201211078) and Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund (Nos. YYWF201722 and YYWF201617).

参考文献：

- 陈勤, 沈羽, 方炎明, 严靖, 李萍萍, 张开梅. 2014. 紫湖溪流域重金属污染风险与植物富集特征[J]. 农业工程学报, 30(14): 198-205.

国家环境保护局. 1995. 土壤环境质量标准 GB15618-1995[S]. 北京: 中国标准出版社.

胡德新, 武素茹, 刘跃勇, 王虹, 王向东, 李权斌, 谷松海. 2014. 改进 BCR 法-电感耦合等离子体发射光谱法测定矿产品堆场土壤中镉砷铅的化学形态[J]. 岩矿测试, 33(3): 369-373.

环境保护部, 国土资源部. 2014. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, (5): 10-11.

环境保护部. 2014. 公告 2014 年第 75 号, 关于发布 2014 年污染场地修复技术目录(第一批)的公告[EB/OL]. [2014-11-02]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201411/t20141105_291150.htm.

郝双龙, 丁园, 余小芬, 何春林, 史蓉蓉. 2012. 粉煤灰和石灰对突发性污染土壤中重金属化学形态的影响[J]. 广东农业科学, 39(3): 55-57, 64.

何纪力, 徐光炎, 惠民, 彭刚华. 2006. 江西省土壤环境背景值研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社.

施意华, 阳兆鸿, 徐华, 古行乾, 邱丽, 唐碧玉. 2016. 改进化学顺序提取-电感耦合等离子体质谱法应用于铅锌尾矿中铜铅锌镉镍的化学形态分析[J]. 冶金分析, 36(7): 83-89.

宋听, 林娜, 殷鹏华. 2015. 中国污染场地修复现状及产业前景分析[J]. 土壤, 47(1): 1-7.

谭科艳, 刘晓端, 汤奇峰, 刘久臣, 袁欣, 杨永亮. 2011. 华北平原土壤环境重金属元素分布规律及其意义[J]. 地球学报, 32(6): 732-738.

谭科艳, 陈燕芳, 汤奇峰, 刘久臣, 杨永亮. 2012. 南方某工业区周边土壤和蔬菜中铅的健康风险评估[J]. 地球学报, 33(5): 801-806.

文帮勇, 张涛亮, 李西周, 谢振东. 2014. 江西龙南地区富硒土壤资源开发可行性研究[J]. 中国地质, 41(1): 256-263.

徐景阳. 2012. 北方某水库表层沉积物重金属的赋存形态及其环境影响因子分析[J]. 环境监测管理与技术, 24(5): 28-33.

邹明英, 苑蓉, 张宇, 章宝成. 2015. 不同土地利用方式下土壤重金属污染修复技术研究[J]. 环境科学与管理, 40(2): 160-163.

周飞飞. 2015. 土壤修复的地球化学“魔法”[J]. 国土资源, (7): 20-24.

中华人民共和国卫生部. 2005. 食品中污染物限量标准(GB2762—2005)[S]. 北京: 中国标准出版社.

References:

- CHIANG Y W, SANTOS R M, GHYSELBRECHT K, CAPPUYNS V, MARTENS J A, SWENNEN R, VAN GERVEN T, MEESSCHAERT B. 2012. Strategic selection of an optimal sorbent mixture for in-situ remediation of heavy metal contaminated sediments: Framework and case study[J]. Journal of Environmental Management, 105(3): 1-11.
- CHEN Qin, SHEN Yu, FANG Yan-ming, YAN Jing, LI Ping-ping, ZHANG Kai-mei. 2014. Heavy metals pollution risk and characteristics of plant accumulation along Zihu River[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 30(14): 198-205(in Chinese with English abstract).
- DESISTO S L, JAMIESON H E, PARSONS M B. 2016. Subsurface variations in arsenic mineralogy and geochemistry following long-term weathering of gold mine tailings[J]. Applied Geochemistry, 73: 81-97.
- DAĞHAN H, ÖZTÜRK M. 2015. Soil Remediation and Plants[M]. San Diego: Academic Press: 287-312.
- GAANS P F M V. 1998. The role of modelling in geochemical engineering—a (re)view[J]. Journal of Geochemical Exploration, 62(1-3): 41-55.
- HAO Shuang-long, DING Yuan, YU Xiao-fen, HE Chun-lin, SHI Rong-rong. 2012. Effect of lime and fly ash on chemical forms of heavy metal in sudden polluted soils[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 39(3): 55-57, 64(in Chinese with English abstract).
- HE Ji-li, XU Guang-yan, ZHU Hui-min, PENG Gang-hua. 2006. Study on Soil Environmental Background Concentrations of Jiangxi Province[M]. Beijing: China Environmental Science Press(in Chinese).
- HAFEZNEZAMI S, LAM J R, XIANG Y, REYNOLDS M D, DAVIS J A, LIN T, JAY J A. 2016. Arsenic mobilization in an oxidizing alkaline groundwater: experimental studies, comparison and optimization of geochemical modeling parameters[J]. Applied Geochemistry, 72: 97-112.
- HEBERLING F, BOSBACH D, ECKHARDT J D, FISCHER U, GLOWACKY J, HAIST M, KRAMAR U, LOOS S, MULLER H S, NEUMANN T, PUST C, SCHAFER T, STELLING J, UKRAINICZYK M, VINOGRAD V, VUČAK M, WINKLER B. 2014. Reactivity of the calcite-water-interface, from molecular scale processes to geochemical engineering[J]. Applied Geochemistry, 45(4): 158-190.
- HU De-xin, WU Su-ru, LIU Yue-yong, WANG Hong, WANG Xiang-dong, LI Quan-bin, GU Song-hai. 2014. Determination of Chemical Species of Cadmium, Arsenic and Lead in Mineral Yard Soil by Modified BCR and ICP-AES Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 33(3): 369-373(in Chinese with English abstract).
- KHALID S, SHAHID M, NIAZI N K, MURTAZA B, BIBI I, DUMAT C. 2016. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Journal of Geochemical Exploration, <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.021>.
- KHAN F, KHAN M J, SAMAD A, NOOR Y, RASHID M, JAN B. 2015. In-situ stabilization of heavy metals in agriculture soils irrigated with untreated wastewater[J]. Journal of Geochemical Exploration, 159: 1-7.
- LOPAREVA-POHU A, VERDIN A, GARCON G, SAHRAOUI A L H, POURRUT B, DEBIANE B, WATERLOT C, LARUELLE F, BIDAR G, DOUAY F, SHIRALI P. 2011. Influence of fly ash aided phytostabilisation of Pb, Cd and Zn highly contaminated soils on Loliumperenne and Trifoliumrepens metal transfer and physiological stress[J]. Environmental Pollution, 159(6): 1721-1729.
- ARAIN M B, KAZI T G, JAMALI M K. 2009. Comparison of Different Extraction Approaches for Heavy Metal Partitioning

- in Sediment Samples[J]. *Pedosphere*, 19(4): 476-485.
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. 1995. Environmental quality standard for soils(GB15618-1995)[S]. Beijing: China Standards Press(in Chinese).
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. 2014. Report on the National General Survey of Soil Contamination[J]. China Environmental Protection Industry, (5): 10-11(in Chinese).
- Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. 2014. Announcement No. 75 of 2014, The Announcement on the publication of the catalog of the remediation technology for pollution sites in 2014 (first batch)[EB/OL]. [2014-11-02]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201411/t20141105_291150.htm(in Chinese).
- Ministry of Health of the People's Republic of China. 2005. Maximumlevels of contaminants in foods (GB 2762-2005)[S]. Beijing: China Standards Press(in Chinese).
- MASINDI V, GITARI M W, TUTU H, BEER M D. 2016. Fate of inorganic contaminants post treatment of acid mine drainage by cryptocrystalline magnesite: complimenting experimental results with a geochemical model[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4): 4846-4856.
- MOSSOP K F, DAVIDSON C M. 2003. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments[J]. *Analytica Chimica Acta*, 478(1): 111-118.
- MEYER J S. 2002. The utility of the terms "bioavailability" and "bioavailable fraction" for metals[J]. *Marine Environmental Research*, 53(4): 417-423.
- SHI Yi-hua, YANG Zhao-hong, XU hua, GU Xing-qian, QIU Li, TANG Bi-yu. 2016. Application of modified chemical sequential extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry to determination of chemical speciation of copper, lead, zinc, cadmium and nickel in lead and zinc tailings[J]. *Metallurgical Analysis*, 36(7): 83-89(in Chinese with English abstract).
- SONG Xin, LIN Na, YIN Peng-hua. 2015. Contaminated Site Remediation Industry in China: Current State and Future Trends[J]. *Soils*, 47(1): 1-7(in Chinese with English abstract).
- SNEATH H E, HUTCHINGS T R, DE LEIJ F A. 2013. Assessment of biochar and iron filing amendments for the remediation of a metal, arsenic and phenanthrene co-contaminated spoil[J]. *Environmental Pollution*, 178(1): 361-366.
- SUN Yue-bing, LI Ye, XU Ying-ming, LIANG Xue-feng, WANG Lin. 2015. In situ, stabilization remediation of cadmium (cd) and lead (pb) co-contaminated paddy soil using bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 105: 200-206.
- SCHUILING R D. 1998. Geochemical engineering; taking stock[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1-3): 1-28.
- SPECK P J H R, GRAAFF J W M D, NIEUWENHUIS J D, ZIJLSTRA J J P. 1998. Optimizing the process of sulphuric acid injection into limestones[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1-3): 331-335.
- TANG Li-ling, FAN Hui, MA Sheng-ming, WANG Zhi-feng. 2007. A feasibility study of determining elemets in geochemical soil samples by using general extractant AB-DTPA[J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 29(Z1): 238-242(in Chinese with English abstract).
- TAN Ke-yan, CHEN Yan-fang, TANG Qi-feng, LIU Jiu-chen, YANG Yong-liang. 2012. The Evaluation of Health Risks in Soils and Vegetables around anIndustrial Area in South China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(5): 801-806(in Chinese with English abstract).
- TAN Ke-yan, LIU Xiao-duan, TANG Qi-feng, LIU Jiu-chen, YUAN Xin, YANG Yong-liang. 2011. Distribution Regularity of Heavy Metals in North China Plain and Its Significance[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 32(6): 732-738(in Chinese with English abstract).
- VÝŠVARIL M, BAYER P. 2016. Immobilization of heavy metals in natural zeolite-blended cement pastes[J]. *Procedia Engineering*, 151: 162-169.
- WEN Bang-yong, ZHANG Tao-liang, LI Xi-zhou, XIE Zhen-dong. 2014. A feasibility study of selenium-rich soil development in Longnan County of Jiangxi Province[J]. *Geology in China*, 41(1): 256-263(in Chinese with English abstract).
- XU Jing-yang. 2012. Heavy Metals Speciation Factor and Its Environmental Impact Analysisfor A Reservoir Surface Sediments in North China[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 24(5): 28-33(in Chinese with English abstract).
- YIN Peng, SHI Lin. 2014. Remediation of Cd, Pb, and Cu-contaminated agricultural soil using three modified industrial by-products[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 225(11): 1-14.
- ZHANG Ming-kui, WANG Hao. 2009. Concentrations and chemical forms of potentially toxic metals in road-deposited sediments from different zones of Hangzhou, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 21(5): 625-631.
- ZHOU Fei-fei. 2015. Soil remediation of geochemistry "magic"[J]. *Land and Resources*, (7): 20-24(in Chinese).
- ZOU Ming-ying, YUAN Rong, ZHANG Yu, ZHANG Bao-cheng. 2015. Remediation techniques for heavy metal polluted soils under different land use patterns[J]. *Environmental Science and Management*, 40(2): 160-163(in Chinese with English abstract).
- ZHOU Rui, LIU Xiao-chen, LIN Luo, ZHOU Yao-yu, WEI Jian-hong, CHEN An-wei, TANG Lin, WU Hai-peng, DENG Yao-cheng, ZHANG Feng-feng, WANG Yang-yang. 2017. Remediation of Cu, Pb, Zn and Cd-contaminated agricultural soil using a combined red mud and compost amendment[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 118: 73-81.