

磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展

周世伟 ,徐明岗*

(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所 ,北京 100081)

摘要 :从研究方法、反应机理以及风险评价等方面综述了磷酸盐修复重金属污染土壤的研究进展 ,分析和讨论了其中存在的问题和不足 ,提出了今后加强研究的重点。目前磷酸盐修复重金属污染土壤时 ,使用的主要研究方法有化学形态提取法、化学平衡形态模型法和光谱及显微镜技术 ,各个方法都有其优缺点 ,应该结合使用并探索新方法。磷酸盐稳定重金属的作用机理主要有 3 个 :磷酸盐诱导重金属吸附、磷酸盐和重金属生成沉淀或矿物和磷酸盐表面吸附重金属 ,但磷酸盐与重金属反应的机理十分复杂 ,人们尚不完全清楚 ,因此难以有效区分和评价诱导吸附机理和沉淀机理或其它固定机理 ,相应地对磷酸盐修复重金属的长期稳定性难以预测。磷酸盐修复重金属污染土壤时由于其较高的施用量可能会造成磷的积聚从而引发一些环境风险 ,如磷淋失造成水体富营养化 ,营养失衡造成作物必需的中量和微量元素缺乏以及土壤酸化等。所以应该谨慎选择磷肥种类和用量 ,最好是水溶性磷肥和难溶性磷肥配合、磷肥与石灰物质等配合施用。今后应着重研究磷酸盐与重金属相互作用的机理区分和评价 ;关注磷酸盐修复重金属污染土壤时存在的潜在风险 ,特别是加强植物长期不断吸收磷或其它环境条件变化致使土壤磷素持续减少过程中稳定的重金属溶解性和移动性的研究 ,磷酸盐修复重金属污染土壤的长期田间实践等。

关键词 磷酸盐 ;重金属 ;修复 ;稳定/固定 ;污染土壤

文章编号 :1000-0933 (2007)07-3043-08 中图分类号 :X53 文献标识码 :A

The progress in phosphate remediation of heavy metal-contaminated soils

ZHOU Shi-Wei , XU Ming-Gang*

Institute of Agricultural Resources and Regional Planning , Chinese Academy of Agricultural Sciences , Beijing 100081 , China

Acta Ecologica Sinica 2007 27 (7) 3043 ~ 3050.

Abstract : Phosphate has been identified as a cost-effective amendment to remediate heavy metal-contaminated soils. In this paper , research methods for phosphate remediation , reaction mechanisms between phosphate and heavy metals , and the potential risk due to excessive phosphate application were reviewed in detail. In addition , some problems and limitations were also discussed. Chemical extraction procedures , chemical equilibrium speciation models , and spectroscopic and microscopic techniques are main methods to investigate phosphate remediation. It is necessary to combine all techniques because of the limitation of every method. Phosphate-induced adsorption of heavy metals on contaminated soils , the formation of precipitates and/or minerals of heavy metal phosphate , and adsorption of heavy metals on phosphate surfaces are primary mechanisms for phosphate remediation. At present , it is difficult to effectively differentiate whether phosphate induced decrease in heavy metal availability is due to increased adsorption of metals or whether it is the result of

基金项目 :国家重点基础研究发展规划资助项目 (2002CB410809) ;北京市自然科学基金资助项目 (6062026) ;国家农业部植物营养与养分循环重点开放实验室开放基金资助项目

收稿日期 2006-02-10 ;修订日期 2007-04-30

作者简介 :周世伟 (1975 ~) 男 ,河南滑县人 ,博士生 ,主要从事土壤表面化学和环境化学研究。E-mail :swzhou77@163.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail :mgxu@caas.ac.cn

Foundation item :The project was financially supported by Major State Basic Research and Development Program of China (No. 2002CB410809) , Natural Science Foundation of Beijing (No. 6062026) and Foundation of Key Laboratory of Plant Nutrition and Nutrient Cycling , Ministry of Agriculture of China

Received date 2006-02-10 ; **Accepted date** 2007-04-30

Biography ZHOU Shi-Wei , Ph. D. candidate , mainly engaged in soil surface chemistry and environmental chemistry. E-mail :swzhou77@163.com

precipitation or other fixation. Accordingly , it is more difficult to predict the long-term stability of phosphate remediation. As an amendment , phosphate is excessively applied to soils contaminated by heavy metals. There is probably some potential risk such as eutrophication of water bodies due to phosphorus leaching loss , the deficiency of medium- and micro-elements in plants caused by unbalance of nutrients , and soil acidification , etc. Thus , the species and rate of phosphoric fertilizers should be cautiously determined , with the optimum scheme where soluble phosphoric fertilizers are mixed with insoluble ones , or co-application of lime and phosphoric fertilizers. Finally , we emphasized the importance of quantitative assessment of reaction mechanisms and potential risk during phosphate remediation. Especially , one should pay more attention to the long-term solubility and mobility of stabilized heavy metals under the condition of continuous decrease in soil phosphate due to uptake by plant or other changes , and to phosphate remediation of field soils.

Key Words : phosphate , heavy metal , remediation , stabilization/immobilization , contaminated soil

矿山开采等工业活动产生的废水、废物和大气沉降 , 污泥农用、污水灌溉以及农药、肥料的大量施用等 , 均可引起土壤重金属 (铅、镉、铜、锌等) 污染。目前我国土壤重金属污染已经十分严重 , 约为 2000 万 hm^2 , 占总耕地的 20% [1-2]。因而重金属污染土壤的治理刻不容缓 , 其相关研究已成为土壤学、环境科学、生态学等的热点之一。

治理重金属污染土壤的方法很多 , 但最近研究比较集中、发展也较迅速的治理措施主要是生物修复技术和化学稳定技术。对前者 , 已有多人进行了研究和总结 [2-5] , 而对后者 , 鲜见有关的综述报道 [6-7]。

化学稳定技术 , 即向污染土壤中添加一些活性物质 , 如石灰、沸石、磷酸盐、有机物料等 [6-11] , 这些物质或者改变土壤的理化性质导致重金属在土壤中的吸附增加或表面沉淀生成 , 或者直接与重金属作用生成溶解性小的沉淀或络合物 , 从而降低重金属在土壤中的有效浓度 , 使其生物有效性和毒性显著下降 , 以维持健康的粮食生产 , 达到修复污染土壤的目的 [6-7]。

含磷化合物作为肥料在农业生产上已得到广泛应用 , 是保证作物增产的主要措施之一。随着环境污染的加剧 , 一些研究者发现它们在稳定重金属方面有非常明显的效果 , 可以成为重金属污染土壤修复的一种廉价的、行之有效的重要措施 , 赋予了磷肥新的意义 [11-19]。

磷酸盐修复重金属污染土壤的研究 , 是近十年才逐渐发展起来的 , 虽取得了显著的成就 , 但也出现许多亟需解决的问题。本文从研究方法、作用机理以及风险评价等方面对该领域的研究现状和存在问题给以较详细的分析 , 进而对其未来发展做出展望 , 以期对磷酸盐修复重金属污染土壤的相关理论研究和田间实践提供参考。

1 研究方法

用于修复重金属污染土壤的磷化合物种类多样 , 既有水溶性的磷酸二氢钾、磷酸二氢钙及三元过磷酸钙、磷酸氢二铵、磷酸氢二钠、磷酸等 , 也有水难溶性的羟基磷灰石、磷矿石等 ; 研究最多的重金属元素是铅 [12 , 14 , 16 , 18-28] , 其次是镉 [14 , 16 , 29-31] , 而锌、铜等研究相对较少 [14 , 16 , 21-23 , 31]。

磷酸盐作为一种修复添加剂治理重金属污染土壤时 , 它不能改变重金属的总量 , 而是通过改变重金属在土壤-植物系统中的形态来降低重金属的生物有效性和/或毒性。因此 , 研究磷酸盐修复污染土壤的效果及与重金属的作用机制时 , 实际上重点研究的是磷酸盐施入污染土壤后重金属在土壤中的形态变化。在此意义上讲 , 磷酸盐修复重金属污染土壤的研究方法实质上就是磷酸盐施用后土壤重金属形态的研究方法。在目前 , 研究磷酸盐稳定重金属的机理时 , 使用的方法大体分为两类 : 一是间接方法 , 主要包括化学形态提取法和化学平衡形态模型法 ; 二是直接方法 , 主要指各种光谱技术和显微镜技术。

1.1 化学形态提取法

化学形态提取方法包括有效形态单一提取和化学形态连续提取法两种。

表征有效形态的提取剂多种多样 , 其中 0.005 mol/L DTPA 和 0.05 mol/L EDTA 通常提取的是水溶态、交

换态、有机结合态的总和 ,还包括部分氧化物和次生粘土矿物结合的重金属 ,由于它们和植物生长最为密切 ,最能代表重金属的植物有效性 ,所以常被选用作重金属有效态的单一提取剂^[32]。此外 ,酸性土壤重金属有效性研究中还常使用 0.1 mol/L HCl 作为提取剂 ,台湾环境保护局已将其作为标准方法。

基于重金属在土壤表面的不同结合强度 ,将其区分为不同的结合态 ,如 Tessier 等^[33]划分为可交换的、碳酸盐结合的、铁锰氧化物结合的、有机质结合的及残渣态 5 种形态 ,然后选用一系列化学试剂进行连续提取分析 ,这就是化学形态连续提取法。

通过分析磷酸盐加入污染土壤后重金属有效形态、各种提取形态的变化 ,结合溶质迁移实验、植物吸收和生物毒性测试等 ,可以推测控制土壤重金属有效性的因素和生成的重金属-磷酸盐沉淀或络合物形式^[14~16,18~21,24,25,28,30,31,34] ,所以化学形态提取法在土壤化学研究中已成为最普遍的方法。

尽管化学形态提取法可以将重金属在土壤表面的结合强度进行区分和定量评价 ,但是它存在着严重缺陷 ,尤其是化学形态连续提取技术 ,不仅繁琐、费时 ,而且由于提取剂的非专一性使得各形态互相交叉并强烈受环境影响 ,既难以彻底提取又具有很大变异性 ,只能作为一个相对粗糙的形态定量评价方法。另外 ,从形态分类到提取剂的选择以及操作程序上 ,至今没有形成一个较为统一的规范方法 ,使得不同的研究之间不好相互比较。

1.2 化学平衡形态模型

化学平衡形态模型如 MINTEQ^[17,19,20,31,35,36]、GEOCHEM^[26,32,36]、WHAM^[37]等 ,认为金属离子在土壤溶液里由于水解、络合、氧化还原等生成各种离子形式 ,遵循如下的质量平衡等式 :

$$M_T^{n+} = M^{n+} + M_{ML}$$

式中 , M_T^{n+} 代表金属的总浓度 ,可以由光谱法、色谱法等测定 ; M^{n+} 代表自由水合金属离子的浓度 ,而 M_{ML} 则指金属与配位体生成络合物的浓度。

根据金属离子与无机和有机配位体反应的平衡常数 ,将等式 (1) 转换成包含条件平衡常数、金属总浓度及自由离子浓度和络合离子浓度的算术等式 ,然后使用连续逼近迭代法就能够求解 ,从而得出自由离子浓度^[36] ,在此基础上预测重金属各溶液形态浓度^[17,19,20,31] ,并建立重金属-磷酸盐活度比图 ,来定量描述和解释矿物的溶解性数据 ,进而确定生成的沉淀或矿物形式^[17,20,30]。

与化学形态提取法只能十分粗糙的对重金属在土壤表面的结合状况给以定量区分和评价不同 ,化学平衡形态模型对重金属溶液形态的定量评价依据充分、更为科学 ,它既建立在传统化学平衡反应的基础上 ,又与计算机紧密结合符合时代特征。更重要的是 ,它不仅解释发生在土壤中的化学反应 ,而且可以预测各化学形式的浓度。毫无疑问 ,土壤化学的未来定会大力发展和使用化学平衡形态模型^[35]。

不过化学平衡形态模型是建立在纯水体系中的溶液平衡或固液平衡 ,对复杂的土壤体系 ,可能会出现较大的偏差 ,例如 ,已有研究证实土壤表面形成重金属氢氧化物沉淀的 pH 值就低于纯水溶液^[38]。所以 ,正如 Lindsay 和 Catlett 认为的未来最重要的挑战是不断更新用于各化学形态模型的溶解和吸附反应平衡常数^[35] ,化学平衡形态模型的使用任重而道远。

1.3 光谱和显微镜技术

X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜/能量分散 X 射线光谱 (SEM/EDX) 已被众多研究者运用到磷酸盐稳定重金属的研究之中^[20~24,26,28,31] ,还有一些研究者使用电子微探针分析 (EMPA)^[26,28]、红外光谱 (IR)^[31] 和 X 射线吸收精细结构光谱 (XAFS)^[27,39] 等。

光谱和显微镜技术是表面反应机理研究中十分有用的工具 ,日益成为土壤表面化学研究的热点^[35,36,40]。当表面吸附原子后 ,一束光子将引起该原子发射电子或其它光子 ,靠探测这些电子或光子 ,科学家能够在原子、分子水平上理解表面性质。因此 ,通过光谱和显微镜分析 ,能够直接给出磷酸盐和重金属相互作用的证据 ,来支持或发展磷酸盐稳定重金属的机理。

在现有的光谱和显微镜技术中 ,尤其要关注 X 射线吸收精细结构光谱和扫描力显微镜 (SFM) ,因为前者

不仅能提供邻近原子之间的配位数、面间距等化学和结构信息,而且能够区分金属的吸附和沉淀、金属在表面的内层络合和外层络合,也能够鉴别 2:1 型粘土矿物的外层和内层吸附位^[35];而后者比扫描电子显微镜 (SEM)和透射电子显微镜 (TEM)具有的明显优点是样品不必包膜及局限于超真空条件,却能在原子或分子尺度上提供更强有力的技术支持^[35]。然而,遗憾的是,在磷酸盐稳定重金属的 10 多年研究中,这些技术还少有人使用或根本没人尝试。

光谱和显微镜技术虽然有其它方法无法替代的优点,能够在微观领域发挥独到的作用,但是,要阐释清楚磷酸盐与重金属的作用机理,也离不开和化学平衡形态模型以及化学形态提取等方法的结合,因为土壤本身的复杂性,光谱和显微镜技术还大多用于纯矿物,使其得到的结论带有一定的局限性;同时,由于光谱和显微镜技术目前多是定性研究,难以对反应机理给以定量评价。

2 稳定重金属的机理

磷酸盐加入污染土壤后,显著降低重金属有效态浓度,促使重金属向残渣态转化,尤其是铅,最为明显。Cao 等^[20]认为磷酸盐极大地降低有效态铅,使其残渣态增加 11%~55%。他们在另一实验中显示铅残渣态增加 53%,但是铜和锌的残渣态增加仅 13%和 15%^[21]。Wang 等^[41]显示磷酸二氢钙使铅、铜、锌、镉的有效浓度分别降低 99%、97%、96%、98%;而 Basta 和 McGowen^[22]则表明加入 10g kg⁻¹ 磷酸氢二铵,使矿区土壤铅、锌、镉的有效浓度下降 98.9%、95.8%、94.6%。

磷酸盐稳定重金属的反应机理十分复杂,目前的研究将其大体分为 3 类:(1)磷酸盐诱导重金属吸附;(2)磷酸盐与重金属生成沉淀或矿物;(3)磷酸盐表面直接吸附重金属。

2.1 磷酸盐诱导重金属吸附

该反应机理通常发生在热带、亚热带的可变电荷土壤上,因为其富含氧化铁、氧化铝及高岭石,能够专性吸附磷酸盐^[42],引起土壤表面负电荷增加和/或溶液 pH 升高^[30,42~44],从而诱导重金属吸附增加。

Bolland 等^[45]提出针铁矿上吸附的磷酸盐可作桥键,形成磷酸盐-锌表面络合物。Agbenin^[43]和 Bolan 等^[29]认为也可以形成土壤-磷酸盐-镉表面络合物,并且 Bolland 等^[45]和 Bolan 等^[29]都表示可以用红外光谱对该表面络合物生成与否给以鉴定。但遗憾的是,至今没有人给出直接的证据支持土壤中可生成这种表面络合物,倒是 Collins 等^[39]使用扩展 X 射线吸收精细结构光谱 (EXAFS)表明磷酸盐和镉离子在针铁矿表面占有不同的吸附位,磷酸盐仅仅起到静电交互的作用,没有磷酸盐-镉表面络合物生成。

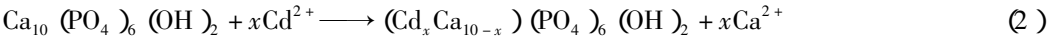
2.2 磷酸盐与重金属生成沉淀或矿物

在大多数土壤上,重金属-磷酸盐沉淀甚或矿物的生成是磷酸盐稳定重金属的主要机理,尤其是重金属含量很高的矿区土壤。根据重金属-磷酸盐的溶解平衡常数知,相比其它磷酸盐矿物,铅-磷酸盐矿物最为稳定。因而土壤中高浓度铅和磷酸盐共存时能够生成一些矿物,诸如羟基磷铅矿、氯磷铅矿、氟磷铅矿等,这已为许多研究者证实^[11,17,20~28]。一般的土壤环境中,部分研究者显示有锌-磷酸盐矿物生成^[17,23],而也有研究者证实只生成磷酸锌沉淀,鉴别不出矿物^[21,22]。对于铜、镉等,都比较一致的认为难以生成磷酸盐的矿物^[11,17,21,22]。

2.3 磷酸盐表面直接吸附重金属

对加入的水溶性磷酸盐而言,不存在表面吸附重金属行为,所以该反应机理只发生在难溶性的磷灰石、磷矿石上,通常所占比重甚轻。不同的重金属在其表面吸附的程度明显有别,如 Cao 等^[22]证实磷矿石稳定铅时,生成氟磷铅矿的比例达 78.3%,表面吸附只占 21.7%,而表面吸附的铜、锌则分别高达 74.5%和 95.7%。

Xu 等^[31]认为羟基磷灰石对镉、锌的稳定作用以表面络合吸附和共沉淀为主,生成 $\equiv\text{POZn}^+$ 和 $\equiv\text{CaOZn}^+$ 表面络合物,而镉离子更容易发生如下所示的共沉淀反应:



迄今为止,人们对磷酸盐稳定重金属的反应机理并不十分清楚,Hamon 等^[46]认为目前尚难以有效区分和评价磷酸盐诱导吸附机理或表面沉淀及其它固定机理,因而对磷酸盐修复重金属的长期稳定性评价有困难。在重金属含量远低于矿区土壤的农田,重金属-磷酸盐沉淀是否仍是主导机理?表面性质截然不同的温带恒

电荷土壤上,磷酸盐稳定重金属机理是否有本质变化?人们对这些问题仍然困惑。如 Lee 和 Doolittle^[47]表明磷酸二氢钾降低石灰性土壤的 pH,但增加镉吸附,难以给出合理解释。

3 环境风险分析

磷酸盐加入污染土壤后,通过诱导吸附或沉淀等作用机理,只是显著降低重金属的有效形态,不能改变重金属在土壤中的总量,因而磷酸盐修复重金属污染土壤时可能存在较大的环境风险性,值得予以关注。

McGowen 等^[12,17]认为磷酸盐的加入量对难溶性磷酸盐如磷矿石为 P/M (磷与重金属的摩尔比) = 3/5,对水溶性磷酸盐如磷酸氢二铵为 $P/M = 1/15$,此时修复重金属效果最好。一般相当于在冶炼厂污染的每千克土壤上添加 180g 磷矿石或 10g 磷酸氢二铵,这远远高于正常农业生产中的磷肥用量。所以人们最关心的是为修复重金属污染土壤而添加如此高量的磷酸盐,它在土壤中积聚是否会引起磷的淋失进而导致水体富营养化?是否会引起养分失衡从而导致其它营养元素吸收的缺乏?是否产生土壤性质的恶化等难以预料的后果?

Basta 和 McGowen^[12]显示磷酸氢二铵用量在 10g/kg 时,磷的淋失量仅 2.31mg/kg,不足磷加入量的 1%;但磷酸氢二铵用量增加到 90g/kg 时,磷的淋失量则高达 335mg/kg,占总加入磷量的 10.5%。因此,磷酸盐修复重金属污染土壤时,若施入量不当的话,可以大大增加磷淋失,从而造成潜在水体富营养化风险。但有关磷酸盐最佳施用量问题,已有的研究还少,并且分歧很大。如大多数研究者根据生成重金属-磷酸盐沉淀或矿物认为 $P/M = 3/5$ 较为合适^[12,24,27,28,34,46],而一部分研究者则采纳 $P/M = 4.0$,加入的磷量是前者的 6 倍多^[20,21,23,41]。如此大的变化幅度,值得进行专门研究以得到田间实际污染土壤重金属修复的最佳磷酸盐用量,来降低磷酸盐施入引起的潜在风险。

Boisson 等^[34]表明随羟基磷灰石增加,植物体有害元素浓度下降,但吸收的微量元素也下降,可能导致玉米锰缺乏,而 Theodoratos 等^[48]也证实磷酸二氢钙的添加不仅对植物吸收重金属没有影响,反而对植物生长有负影响,引起叶片钙的严重缺失。这些都说明磷酸盐修复重金属污染土壤时由于高量的磷施入引起植物生长环境的营养失衡,这种失衡可能受多种因素制约,如磷肥用量、土壤性质、植物种类等。除了加强磷肥用量研究外,不同磷肥对土壤性质的影响研究也需要强化,尤其是研究磷肥施入污染土壤后,重金属在土壤-植物系统中的迁移-转化-运输,研究土壤表面性质、酸度性质等变化。

磷酸盐施入污染土壤后,对酸度的影响不容忽视,这通常取决于土壤的缓冲能力、磷酸盐化合物的性质和磷的吸附程度,一般铵-磷肥和钙-磷肥降低土壤 pH^[12,17,24,48],其它磷肥增加 pH^[30,34,46]。因为 pH 的降低将会增加重金属的溶解性和移动性,从而提高其生物有效性和毒性,所以磷酸盐修复重金属污染土壤时,务必小心谨慎地选择合适的磷肥和用量,不仅为降低磷淋失和营养失衡等潜在风险,还为减轻土壤性质恶化如潜在的土壤酸化等。McGowen 等^[12,17]建议在非石灰性土壤上配合施用石灰物质来补偿潜在的土壤酸化应该是一个有益的措施。Ma 和 Rao^[25]以及 Cao 等^[20,21]主张水溶性磷酸盐和水难溶性磷酸盐配合,以便水溶性磷酸盐快速降低重金属有效浓度至可接受的水平,水难溶性磷酸盐提供稳定的磷源,从而保持长久地固定重金属。这应该被考虑作为一个切实可行的方法用于磷酸盐修复重金属污染土壤的实践中。

磷酸盐修复重金属污染土壤的长期稳定性问题是该领域研究的一个非常薄弱的环节,除 Cao 等^[20,21]表明磷酸盐固定重金属的反应要持续约一年时间外,大多研究认为反应主要在 3 个月内^[18,23,27],甚至数天内^[24,34,41]完成。姑且不论磷酸盐与重金属作用时间的长短,但就稳定的重金属是否随植物长期生长和磷不断吸收情况下被重新活化或溶解而言,人们知之甚少,相关研究报道还几乎没有^[20-21,49],更鲜见到磷酸盐修复田间实际重金属污染土壤的长期定位实验报道^[18],而恰恰这些研究和实践是最为重要的,它们不仅能很好揭示磷酸盐固定重金属的效益和风险,而且能清楚阐释磷酸盐和重金属的相互作用机理,所得实验结果可以直接用于污染土壤重金属的修复实践中。

4 结论及展望

通过上面对磷酸盐修复重金属污染土壤的较为全面的综述和分析,本文得到如下一些结论:

(1) 化学形态提取法、化学平衡形态模型法和光谱及显微镜技术是目前研究磷酸盐稳定重金属机理的常

用方法 ,各方法都有一定的利弊。

(2)诱导吸附、沉淀或矿物生成以及表面吸附是磷酸盐稳定重金属的 3 个主要机理 ,但是磷酸盐与重金属的反应机理远比此复杂 ,目前人们还不完全清楚相关的作用机理 ,也难以有效区分和评价各反应机理。

(3)磷酸盐修复重金属污染土壤可能引发一些环境风险 ,如磷淋失造成水体富营养化、营养失衡导致植物必需的中量和微量元素缺乏、土壤酸化等。

针对磷酸盐修复重金属污染土壤的研究现状及存在问题 ,结合目前国内外土壤化学、环境科学的发展趋势 ,认为今后该领域应着重加强如下研究 :

(i)磷酸盐与重金属相互作用的机理区分和评价。结合化学形态连续提取技术、化学平衡形态模型和光谱、显微镜技术 ,系统研究磷酸盐加入污染土壤后重金属在土壤-植物中的转化和迁移 ,特别是充分利用 XAFS、同位素技术和薄膜扩散梯度技术 (DGT)等土壤化学研究的热门工具 ,来明确磷酸盐固定重金属的机理 ,并针对不同表面性质的重金属污染土壤 ,定量区分和评价各种作用机理。

(ii)磷酸盐修复重金属污染土壤的风险分析和评价。从磷肥的种类及施用量入手 ,重点考虑磷肥施入污染土壤后重金属在土壤-植物转化-迁移过程中磷的积聚可能引发的一些环境风险 ,如磷淋失、植物必需中量和微量元素缺乏、土壤酸化等。特别是重点研究植物长期吸收磷情况下固定的重金属溶解性和移动性 ,以及磷酸盐稳定实际田间污染土壤的长期定位研究 ,以便为磷酸盐作为修复剂治理污染土壤提供最直接的技术支撑。

References :

[1] Chen H M. Heavy metal pollution in soil-plant system. Beijing : Science Press ,1996. 71 — 85.

[2] Wei C Y , Chen T B. Hyperaccumulators and phytoremediation of heavy metal contaminated soil : a review of studies in China and abroad. *Acta Ecologica Sinica* ,2001 ,21 (7) :1196 — 1203.

[3] Jiang X J , Luo Y M , Zhao Q G. Phytoextraction of heavy metals in polluted soils and its application prospects. *Agro-environmental Protection* ,2000 ,19 (3) :179 — 183.

[4] Wang Q R , Cui Y S , Dong Y T. Phytoremediation-an effective approach of heavy metal cleanup from contaminated soil. *Acta Ecologica Sinica* ,2001 ,21 (2) :326 — 331.

[5] Wang X , Zhou Q X. Interaction between heavy metals and soil microorganisms and remediation of contaminated soils. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* ,2004 ,5 (11) :1 — 5.

[6] Guo G L , Zhou Q X , Ma L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils : A review. *Environmental Monitoring and Assessment* ,2006 ,116 :513 — 528.

[7] Bolan N S , Duraisamy V P. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals : A review involving specific case studies. *Australian Journal of Soil Research* ,2003 ,41 :533 — 555.

[8] Illera V , Garrido F , Serrano S , *et al.* Immobilization of the heavy metals Cd , Cu and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime-rich industrial by-products. *European Journal of Soil Science* ,2004 ,55 :135 — 145.

[9] Oste L A , Lexmond T M , Van Riemsdijk W H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *Journal of Environmental Quality* ,2002 ,31 :813 — 821.

[10] 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. *Journal of Environmental Quality* ,2001 ,30 :1222 — 1230.

[11] Raicevic S , Kaludjerovic-Radoicic T , Zouboulis A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates : theoretical prediction and experimental verification. *Journal of Hazardous Materials* ,2005 ,B117 :41 — 53.

[12] Basta N T , McGowen S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution* ,2004 ,127 :73 — 82.

[13] Bolan N S , Adriano D C , Naidu R. Role of phosphorus in (im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* ,2003 ,177 :1 — 44.

[14] Chen S B , Zhu Y G , Ma Y B. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* ,2006 ,134 :74 — 79.

[15] Knox A S , Kaplan D I , Paller M H. Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils. *Science of the Total Environment* ,2006 ,357 :271 — 279.

[16] Kucharski R , Sas-Nowosielska A , Malkowski E , *et al.* The use of indigenous plant species and calcium phosphate for the stabilization of highly metal-polluted sites in southern Poland. *Plant and Soil* ,2005 ,273 :291 — 305.

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

[18] Yang J , Mosby D. Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil. *Science of the Total Environment* ,2006 ,366 :136 — 142.

[19] Zwonitzer J C , Pierzynski G M , Hettiarachchi G M. Effects of phosphorus additions on lead , cadmium , and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil. *Water , Air , and Soil Pollution* ,2003 ,143 :193 — 209.

[20] Cao X , Ma L Q , Chen M , *et al.* Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site. *Environmental Science and Technology* ,2002 ,36 :5296 — 5304.

[21] Cao R X , Ma L Q , Chen M , *et al.* Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution* ,2003 ,122 :19 — 28.

[22] Cao X , Ma L Q , Rhue D R , *et al.* Mechanisms of lead , copper , and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution* ,2004 ,131 :435 — 444.

[23] Cotter-Howells J , Caporn S. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry* ,1996 ,11 :335 — 342.

[24] Hettiarachchi G M , Pierzynski G M , Ransom M D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. *Journal of Environmental Quality* ,2001 ,30 :1214 — 1221.

[25] Ma L Q , Rao G N. Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* ,1997 ,26 :788 — 794.

[26] Ruby M V , Davis A , Nicholson A. In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environmental Science and Technology* ,1994 ,28 :646 — 654.

[27] Scheckel K G , Ryan J A. Spectroscopic speciation and quantification of lead in phosphate-amended soils. *Journal of Environmental Quality* ,2004 ,33 :1288 — 1295.

[28] Yang J , Mosby D E , Casteel S W , *et al.* Lead immobilization using phosphoric acid in a smelter-contaminated urban soil. *Environmental Science and Technology* ,2001 ,35 :3553 — 3559.

[29] Bolan N S , Naidu R , Khan M A R , *et al.* The effects of anion sorption on sorption and leaching of cadmium. *Australian Journal of Soil Research* ,1999 ,37 :445 — 460.

[30] Bolan N S , Adriano D C , Duraisamy P , *et al.* Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils I . Effect of phosphate addition. *Plant and Soil* ,2003 ,250 :83 — 94.

[31] Xu Y , Schwartz F W , Tralna S J. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces. *Environmental Science and Technology* ,1994 ,28 :1472 — 1480.

[32] Alloway B J. Heavy metals in soils. New York : John Wiley and Sons , Inc. ,1990.40 — 80 ,100 — 124.

[33] Tessier A , Campbell P G C , Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* ,1979 ,51 :844 — 851.

[34] Boisson J , Ruttens A , Mench M , *et al.* Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil , plant growth and plant metal accumulation. *Environmental Pollution* ,1999 ,104 :225 — 233.

[35] Huang P M. Future prospects for soil chemistry. Madison : Soil Science Society of America , Inc. ,1998. 103 — 138.

[36] Sparks D L. Environmental soil chemistry (second edition). New York : Academic Press ,2003. 1 — 42 ,115 — 132.

[37] Tipping E , Rieuwerts J , Pan G , *et al.* The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu , Zn , Cd , Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution* ,2003 ,125 :213 — 225.

[38] Kinniburgh D G , Jackson M L. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In Anderson M A , Rubin A J. ed. Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor : Ann Arbor Science Publishers , Inc. ,1981. 91 — 160.

[39] Collins C R , Ragnarsdottir K V , Sherman D M. Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ,1999 ,63 :2989 — 3002.

[40] Sparks D L. Elucidating the fundamental chemistry of soils :past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma* ,2001 ,100 :303 — 319.

[41] Wang Y M , Chen T C , Yeh K J , *et al.* Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *Journal of Hazardous Materials* ,2001 ,B88 :63

—74.

[42] Yu T R , Ji G L , Ding C P , *et al.* Electrochemistry of variable-charge soils. Beijing :Science Press ,1996. 107 —134.

[43] Agbenin J O. Phosphate-induced zinc retention in a tropical semi-arid soil. *European Journal of Soil Science* ,1998 ,49 :693 —700.

[44] Pardo M T. Cadmium sorption-desorption by soils in the absence and presence of phosphate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* , 2004 ,35 :1553 —1568.

[45] Bolland M D A , Posner A M , Quirk J P. Zn adsorption by goethite in the absence and presence of phosphate. *Australian Journal of Soil Research* , 1977 ,15 :279 —286.

[46] Hamon R E , McLaughlin M J , Cozens G. Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments. *Environmental Science and Technology* ,2002 ,36 :3991 —3996.

[47] Lee J H , Doolittle J J. Phosphate application impacts on cadmium sorption in acidic and calcareous soils. *Soil Science* ,2002 ,167 :390 —400.

[48] Theodoratos P , Papassiopi N , Xenidis A. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion. *Journal of Hazardous Materials* ,2002 ,B94 :135 —146.

[49] Hettiarachchi G M , Pierzynski G M. In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus and Manganese Oxide :Influence of Plant Growth. *Journal of Environmental Quality* ,2002 ,31 :564 —572.

参考文献：

[1] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京 科学出版社 ,1996. 71 ~85.

[2] 韦朝阳 ,陈同斌. 重金属超富集植物及植物修复技术研究进展. *生态学报* ,2001 ,21 (7) :1196 ~1203.

[3] 蒋先军 ,骆永明 ,赵其国. 土壤重金属污染的植物提取修复技术及其应用前景. *农业环境保护* ,2000 ,19 (3) :179 ~183.

[4] 王庆仁 ,崔岩山 ,董艺婷. 植物修复——重金属污染土壤整治有效途径. *生态学报* ,2001 ,21 (2) :326 ~331.

[5] 王新 ,周启星. 重金属与土壤微生物的相互作用及污染土壤修复. *环境污染治理技术与设备* ,2004 ,5 (11) :1 ~5.

[42] 于天仁 ,季国亮 ,丁昌璞 ,等. 可变电荷土壤的电化学. 北京 科学出版社 ,1996. 107 ~134.