

张志昊, 陈杰, 夏鹏, 等. 沸石-鸟粪石复合材料对土壤中铅的稳定化作用[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(11): 2101-2106.

ZHANG Zhi-hao, CHEN Jie, XIA Peng, et al. Stabilization of Pb in contaminated soil using zeolite-struvite composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(11): 2101-2106.

沸石-鸟粪石复合材料对土壤中铅的稳定化作用

张志昊¹, 陈杰^{1,2}, 夏鹏¹, 王浩¹, 王学江^{1*}, 赵建夫¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 上海市水利工程集团有限公司, 上海 201612)

摘要:从模拟污水中回收制备了一种沸石-鸟粪石复合材料(Zeo-str材料)并用于土壤中铅的稳定。通过SEM/EDS和XRD表征、重金属有效态提取,改进的BCR连续提取法和酶活性分析等手段,探讨了该材料对土壤中铅的稳定化效果。结果表明:Zeo-str材料的主要组成为鸟粪石负载的铵饱和沸石,且相比于沸石具有更好的铅稳定化能力;当施加10%的Zeo-str材料,稳定28 d后,土壤中铅的可交换态含量降低了83%,可还原态和残渣态含量分别上升了8.7倍和2.5倍,并使得被铅抑制的蔗糖酶活性上升,被铅激活的过氧化氢酶活性下降。由此可见,Zeo-str材料可以稳定土壤中的铅,进而实现废物的资源化利用。

关键词:鸟粪石;人造沸石;重金属;土壤;稳定

中图分类号:X71 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)11-2101-06 doi:10.11654/jaes.2016-0760

Stabilization of Pb in contaminated soil using zeolite-struvite composites

ZHANG Zhi-hao¹, CHEN Jie^{1,2}, XIA Peng¹, WANG Hao¹, WANG Xue-jiang^{1*}, ZHAO Jian-fu¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Hydraulic Engineering Group Company Limited, Shanghai 201612, China)

Abstract: Azeolite-struvite composites (Zeo-str material) was recovered in simulated wastewater and applied to stabilize Pb in soil. The stabilization effect of it was explored by SEM/EDS and XRD characterization, extraction of the available heavy metal, modified BCR sequential extraction procedures, enzymatic activity analysis, etc. The results showed that Zeo-str material mostly was the struvite loaded ammonium saturated zeolite and it performed better ability of stabilizing Pb than zeolite. After applying Zeo-str material into Pb contaminated soil at the dosage of 10% in 28 days, the fraction of exchangeable Pb decreased 83% while reducible Pb and residual Pb fractions increased 8.7 and 2.5 times respectively, and sucrose enzyme activity increased while catalase activity decreased due to the stabilization of Pb in soil. In conclusion, Pb in soil can be stabilized by Zeo-str material, thus achieving resource utilization of waste.

Keywords: struvite; artificial zeolite; heavy metal; soil; stabilization

重金属污染土壤的修复是环境领域的热点和难点问题之一,这不仅缘于其生态危害性,而且在于其难以修复而产生的高昂代价。因此,尽管污染修复的手段众多,原位稳定技术依靠其经济廉价、原位修复、

快速有效等特点始终受到广泛关注^[1]。研究表明,由于大多数重金属离子的磷酸盐不溶或微溶于水且具有较高的地球化学稳定性,向土壤中施加磷酸盐类化合物能很好地降低土壤中重金属的生物有效性^[2]。鸟粪石($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)是从污水中进行磷回收的有价值产物之一,将其作为缓释肥施用于土壤,不仅可以提供氮、磷、镁等动植物所需的营养元素,也可有效缓解磷资源在全球范围内的日益紧缺^[3]。前期研究表明,鸟粪石具有用于稳定土壤中重金属的潜力,但存在着

收稿日期:2016-06-03

基金项目:国家自然科学基金项目(41571301);国家自然科学基金项目(51678421);国家国际合作专项项目(2014DFA91650)

作者简介:张志昊(1992—),男,山东淄博人,硕士研究生,从事重金属污染土壤原位修复研究。E-mail: 15zhangzh@tongji.edu.cn

* 通信作者:王学江 E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

难以从污水中分离回收且溶解度较低等问题,限制了其进一步应用^[4]。

本研究使用的沸石-鸟粪石复合材料(Zeo-str材料)是利用镁改性人造沸石通过鸟粪石结晶反应固定化回收模拟污水中的氮磷制备的,相关研究表明,这一制备工艺充分回收了污水中的氮磷资源,具有一定的经济效益和环境效益^[5]。利用该材料稳定重金属污染土壤可能具备以下优势:(1)镁改性沸石为污水中鸟粪石的生成提供了载体,使其易于从污水中分离回收;(2)沸石本身即具有稳定土壤中重金属的能力^[6],当其吸附污水中过量的氨氮时,将使其具有更大的阳离子交换容量^[7];(3)有研究表明,铵饱和沸石有利于难溶性磷酸盐中磷的释放^[8-9]。本试验以铅离子作为特征重金属污染物,探讨了该材料对土壤中铅的稳定化效果,旨在为污水回收产品在修复重金属污染土壤中的合理使用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

人造沸石(粒度为60~80目,以下简称为沸石)、氯化镁(MgCl_2)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、氯化铵(NH_4Cl)和硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 等试剂购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

取同济大学四平路校区校园花园的表层土(0~20 cm),风干后过2 mm筛,即为背景土壤。按土壤环境质量标准(GB 15618—1995)二级限值的两倍向背景土壤中加入一定量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,再加入去离子水使土壤含水率为40%左右,在室温恒湿的培养箱中稳定4周后自然风干,即为铅污染土壤。供试土壤的基本理化性质如表1所示。

表1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the tested soil

土壤类型	土壤 pH	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效磷/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	总铅/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
背景土壤	8.25	2.08	15.5	15.6
铅污染土壤	7.54	1.82	11.9	706

注:pH测定时土水比为1:2.5($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

取9份铅污染土壤于塑料烧杯中,加入去离子水使水土比为2.5:1,充分振荡后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 NaOH 溶液调节土壤pH分别至2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0和10.0,置于培养箱中平衡,分别经过2 h、24 h和48 h检查土壤pH并做出调整,继续稳定2周后测定并记录土壤pH(分别为2.02、3.12、

4.08、5.13、6.12、7.06、8.14、9.06、10.14),自然风干后即不同pH条件的铅污染土壤。

将沸石用去离子水洗净、干燥,按固液比为1:10加入到 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液中, $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡12 h,取沉淀经洗涤后放入烘箱烘干,即制得镁盐改性沸石^[5]。向1.0 L模拟氮磷污水($300 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$, $60 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 9.0)中分别投加沸石和镁盐改性沸石各10 g, $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡10 h,过滤烘干后回收材料,分别记为Zeo-np材料和Zeo-str材料。

1.2 试验方法

1.2.1 材料表征

对沸石和Zeo-str材料分别进行SEM/EDS(Ultra 55, Zeiss, Germany)和XRD(X'pert Pro X, Bruker, Germany)的表征。对Zeo-np材料和Zeo-str材料分别进行解吸试验,即分别投加0.2 g材料至100 mL不同的解吸液($1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 、 CaCl_2 和 NaF 溶液)中,以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡12 h后测定解吸率,均设置3组平行试验。

1.2.2 稳定化试验

取所需的铅污染土壤100 g于塑料烧杯中,加入去离子水使其含水率为40%左右,并按以下条件操作,稳定过程均于室温恒湿的培养箱中进行。

(1)按照1.0%、2.0%、5.0%、10%、15%和20%的质量比(稳定剂/土壤)加入沸石和Zeo-str材料,混合均匀后稳定42 d,测定土壤样品中铅的有效态浓度,每个条件设置3组平行试验。

(2)设定Zeo-str材料的施加量为10%,混合均匀后进行稳定,每7 d测定一次土壤样品中铅形态和酶活性(蔗糖分解酶、过氧化氢酶)的变化,并设置加入10%背景土壤的对照组(CK组)。

(3)取不同pH条件制备的铅污染土壤,设定Zeo-str材料的施加量为10%,混合均匀后稳定28 d,测定土壤样品中的铅形态。

1.3 分析方法

铅有效态浓度的测定:以 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 的混合液为提取液,在液固比20:1的条件下振荡提取^[10],由ICP(720-ES, Agilent, US)测定铅的浓度。

铅形态测定:采用改进的BCR连续提取法分析土壤中的铅形态,Mossop等^[11]的研究验证了该方法的可靠性,提取过程如表2所示。通过ICP测定各形态铅的浓度。

酶活性测定方法:过氧化氢酶测定采用高锰酸钾

滴定法,蔗糖分解酶测定采用 3,5-二硝基水杨酸比色法^[12]。

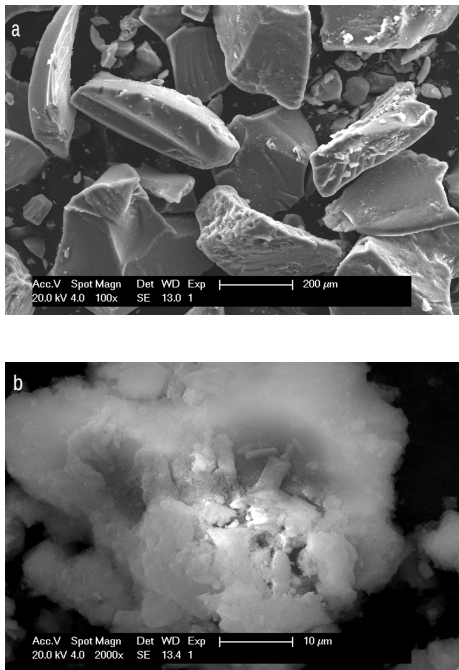
表 2 连续提取过程
Table 2 Sequential extraction procedures

步骤	提取组分	提取手段
1	可交换态	0.11 mol·L ⁻¹ HAc
2	可还原态	0.50 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl(pH=1.5)
3	可氧化态	H ₂ O ₂ +1.0 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAc(pH=2.0)
4	残渣态	王水

2 结果与讨论

2.1 污水中鸟粪石的回收及表征

图 1 为沸石和 Zeo-str 材料的 SEM/EDS 表征分析。从图 1a 和图 1b 可以看出,Zeo-str 材料相比于沸石表面生成了短棒状的结晶,而且 EDS 分析表明图中扫描点的镁、磷和氮元素含量均有明显增加,说明扫描点处的短棒状的结晶可能为主要的氮磷回收产物;图 2 的 XRD 分析显示 Zeo-str 材料出现了明显的



a,沸石的 SEM 照片;b,Zeo-str 材料的 SEM
a, SEM image of zeolite; b, SEM image of Zeo-str material
EDS(a), N: ND, O: 49.50%, Na: 11.89%, Mg: 0.55%, Al: 12.46%,
Si: 25.60%, P: ND; EDS(b), N: 18.70%, O: 46.02, Na: 1.54,
Mg: 6.39%, Al: 7.90%, Si: 13.52%, P: 5.93%

图 1 沸石和 Zeo-str 材料的 SEM 图

Figure 1 SEM images of zeolite and Zeo-str material

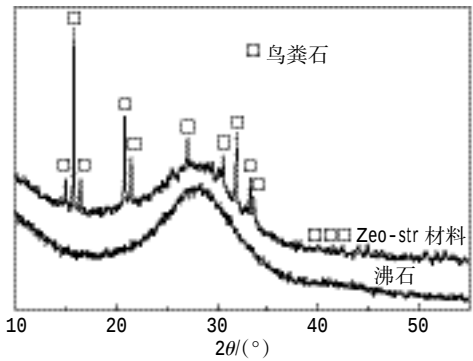


图 2 沸石和 Zeo-str 材料的 XRD 分析

Figure 2 XRD patterns of zeolite and Zeo-str material

鸟粪石特征峰,基本确定了生成的短棒状结晶即为鸟粪石。这表明镁改性沸石投加到氮磷污水后,负载的镁盐与污水中的氮磷发生鸟粪石结晶反应并在沸石表面生成鸟粪石。

通过研究 Zeo-str 材料中氮磷解吸情况,有助于理解材料的构成。郝长红等^[13]研究指出,KCl 溶液能够解吸大部分沸石表面吸附的氨氮,而 CaCl₂ 溶液能够解吸沸石表面吸附的磷,NaF 溶液能够解吸表面和专性吸附的磷,两者解吸的差值代表专性吸附的磷,不能被 NaF 溶液解吸的磷是化学沉淀的磷。表 3 为对 Zeo-np 材料和 Zeo-str 材料进行解吸试验的结果。可以看出,Zeo-np 材料在 KCl 溶液下 NH₄⁺的解吸率为 88%,而 Zeo-str 材料为 70%。这主要源于 Zeo-str 材料中的 NH₄⁺部分以鸟粪石结晶的形式存在而不能被 KCl 解吸,但大部分氨氮依然以表面吸附形式存在;Zeo-str 材料在 CaCl₂ 溶液下 HPO₄²⁻的解吸率为 8.2%,在 NaF 溶液下 HPO₄²⁻的解吸率为 12%。这表明 Zeo-str 材料中 HPO₄²⁻大部分(88%)以鸟粪石结晶的形式存在,少部分(8.2%)以表面吸附的形式存在。

综合分析,可以基本认定 Zeo-str 材料的主要构成为鸟粪石负载的铵饱和沸石。

2.2 铅污染土壤稳定化效果

土壤中的重金属往往只有一部分能够有效地影响土壤微生物的代谢活性或被植物吸收利用,该部分即重金属的有效态,以其作为评价指标能简便有效地反映土壤的实际污染状况。图 3 显示不同施加量的沸石和 Zeo-str 材料对污染土壤中铅的有效态的影响。当 Zeo-str 材料施加量低于 10%时,随着施加量的增加,土壤中重金属铅的有效态含量快速降低;施加量高于 10%时,土壤中重金属铅的有效态含量降低缓慢。综合考虑稳定效果和经济因素,将 10%作为 Zeo-str 材料对铅污染土壤稳定的最佳施加量,此时土壤

表3 Zeo-np 和 Zeo-str 材料的解吸特性
Table 3 The characteristic of desorption of Zeo-np and Zeo-str material

材料	解吸剂	HPO ₄ ²⁻ 解吸率/%	NH ₄ ⁺ 解吸率/%
Zeo-np	CaCl ₂	38±1	
	NaF	92±2	
	KCl		88±2
Zeo-str	CaCl ₂	8.2±0.9	
	NaF	12±2	
	KCl		70±3

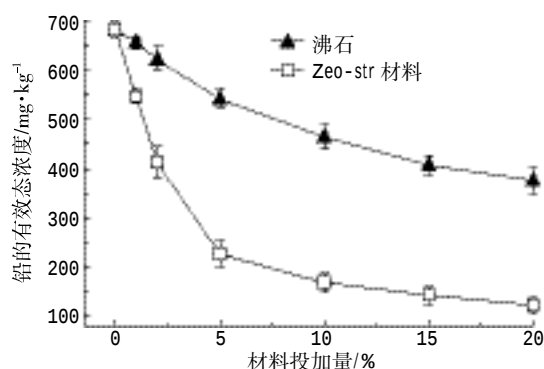


图3 沸石和 Zeo-str 材料的施加量对铅有效态浓度的影响
Figure 3 Changes of available Pb concentration with different dosage of zeolite and Zeo-str material

中铅的有效态含量减少了 75%，而施加 10% 的沸石时铅的有效态含量仅减少 32%。可以看出，Zeo-str 材料相对于沸石在重金属稳定效果方面有了很大的提升。这可能缘于沸石吸附 NH₄⁺ 后增加了自身的阳离子交换容量，也可能缘于鸟粪石溶出的 HPO₄²⁻ 与土壤中的铅形成了难溶性沉淀。

图 4 为投加量 10% 时 Zeo-str 材料稳定土壤 42 d 后的 XRD 图谱对比。可以看出，Zeo-str 材料释放的 HPO₄²⁻ 与土壤中的铅反应生成了 Pb₁₀(PO₄)₆(OH)₂ 沉淀，即 (Pb₅(PO₄)₃OH)₂。这说明鸟粪石溶出的 HPO₄²⁻ 与土壤中的铅形成难溶性沉淀是 Zeo-str 材料稳定土壤中铅的途径之一。Cao 等^[14] 的研究表明难溶性磷灰石稳定铅的主要机制为形成 Pb₅(PO₄)₃F 沉淀；Mignardi 等^[15] 的研究则表明向土壤中施加磷酸盐主要与铅形成 Pb₅(PO₄)₃Cl 沉淀；而 Wright 等^[16] 的研究表明在中性条件下，土壤中的铅主要转化为 Pb₅(PO₄)₃OH。以上研究均与本试验的结果相似。

重金属的形态是指重金属元素在环境中存在的形式，不同形态重金属的迁移性和毒性差别很大，对环境的影响迥异^[17]。本研究所采用的改进的 BCR 连

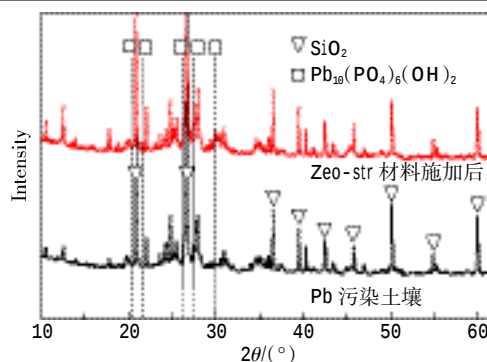


图4 Zeo-str 材料对铅污染土壤稳定前后的 XRD 谱图
Figure 4 XRD patterns of the tested soil before and after stabilization by Zeo-str material

续提取法将重金属形态分为可交换态、可还原态、可氧化态和残渣态。可交换态重金属具有最大的迁移性，其他形态重金属只有在一定条件下通过化学反应转变成可交换态才能产生危害^[11]。图 5 显示施加 10% 的 Zeo-str 材料在 42 d 时间内对土壤中铅形态的影响。可以看出，CK 组的铅形态随时间变化不大，而 Zeo-str 材料施加 42 d 后，与 CK 组相比，土壤中重金属铅的可交换态含量减少了 83%，可还原态和残渣态含量分别增加 8.0 倍和 2.2 倍；经过 28 d 后稳定效果即趋于稳定，此时与 CK 组相比，土壤中铅的可交换态含量降低了 83%，可还原态和残渣态含量分别上升了 8.7 倍和 2.5 倍。以上结果说明，Zeo-str 材料可以将土壤中的可交换态铅转化为可还原态和残渣态，从而降低了其生物有效性。

2.3 土壤酶活性影响

土壤酶活性是评价土壤质量和生态环境效应的重要指标，土壤重金属污染是引起土壤酶活性变化的原因之一^[18]。图 6 显示过氧化氢酶和蔗糖酶在 10% 的

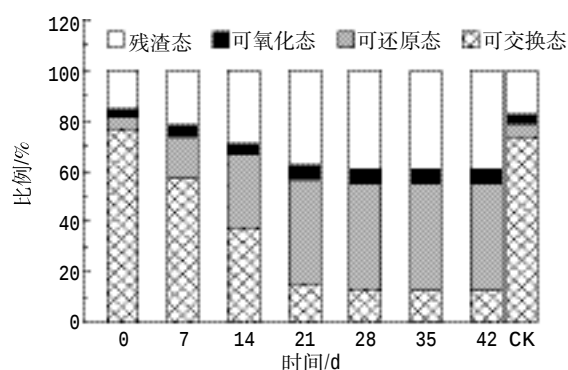


图5 Zeo-str 材料施加后土壤中铅形态随时间的变化
Figure 5 Dynamic changes of Pb forms in soil after addition of Zeo-str material

Zeo-str 材料施加后酶活性的变化。经 Zeo-str 材料稳定 28 d 后,土壤中过氧化氢酶活性相比 CK 组降低了 17%,蔗糖酶活性升高了 11%。这是因为重金属 Pb 对过氧化氢酶具有一定的激活作用,而对蔗糖酶起抑制作用^[19]。这表明 Zeo-str 材料可能通过降低土壤中有有效态铅的含量影响土壤中的酶活性,即降低了对过氧化氢酶的激活作用,使过氧化氢酶活性降低;同时降低了对蔗糖酶的抑制作用,使蔗糖酶活性升高。实验结果印证了 Zeo-str 材料对土壤中的铅具有稳定化效果。

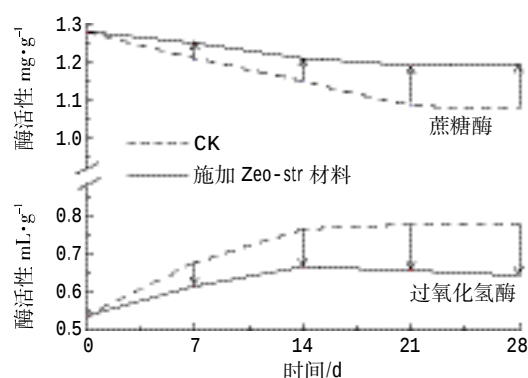


图 6 土壤中过氧化氢酶和蔗糖酶活性的变化

Figure 6 Dynamic changes of catalase activity and sucrase activity in soil

2.4 不同初始 pH 条件下修复效果

图 7 显示不同初始 pH 对铅污染土壤稳定化后铅形态的影响。Zeo-str 材料处理后土壤中铅的可交换态含量随着 pH 的增加变化不大,但存在先增加后减少的趋势,当 pH=2~4 或 pH=9~10 时具有最优的稳定效果。徐明岗等^[20]的研究认为,土壤 pH 值对有效态铅的含量具有影响,即在碱性土壤中 Pb 易生成氢氧化物沉淀且金属有机络合物的稳定性增强,而在酸性条件下由于氢离子的竞争吸附,导致土壤对 Pb 的吸附能力下降。因此,碱性条件下铅的稳定效果往往大于酸性条件。而在本实验中,相比于重金属相对易于稳定的碱性条件,Zeo-str 材料在酸性条件下对土壤中的 Pb 也具有较好的稳定作用,可能因为酸性条件有利于鸟粪石成分中磷的溶出,并进一步与铅形成沉淀。这一结果印证了鸟粪石的溶解是稳定化过程的限制步骤这一论断。

3 结论

(1)利用镁改性人造沸石从污水中回收氮磷资源并制备具有土壤重金属稳定化效果的 Zeo-str 材料,

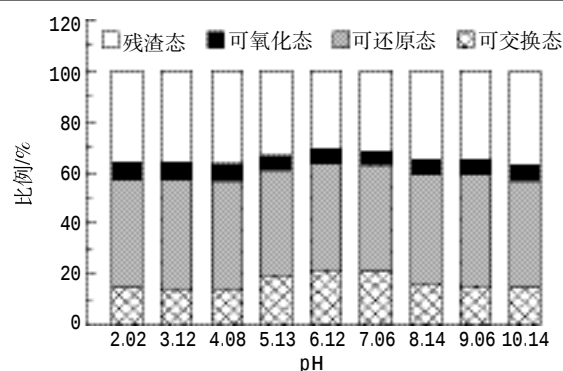


图 7 不同初始 pH 对 Zeo-str 材料稳定铅形态结果的影响

Figure 7 Changes of stabilization of Pb in the tested soil with different pH values

经过 SEM/EDS、XRD 表征和解吸试验,可以认定该材料的主要组成为鸟粪石负载的铵饱和沸石。

(2)Zeo-str 材料的施用相比直接施用沸石降低了土壤中有有效态铅的含量,并且将可交换态铅转变为可还原态和残渣态。XRD 图谱显示,Zeo-str 材料释放出的磷与土壤中的铅生成 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 沉淀是转化发生的途径之一。

(3)Zeo-str 材料施加后对土壤酶活性有一定影响,实验证明可降低土壤过氧化氢酶活性,提高蔗糖酶活性。

(4)相比于重金属更易稳定化的碱性条件,Zeo-str 材料在偏酸性条件下也具有较好的稳定效果。这可能主要缘于酸性条件有利于鸟粪石的溶解,印证了鸟粪石的溶解是稳定化过程的限制因子。

参考文献:

- [1] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils: To mobilize or to immobilize?[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266(4):141-166.
- [2] Jin H P, Bolan N, Megharaj M, et al. Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(4):853-860.
- [3] Rahman M M, Liu Y H, Kwag J H, et al. Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3):2026-2030.
- [4] Wang H, Wang X J, Wang W S, et al. Modeling and optimization of struvite recovery from wastewater and reusing for heavy metals immobilization in contaminated soil[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016:243-246.
- [5] Huang H, Xiao D, Rui P, et al. Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 256

- (6):431-438.
- [6] Oste L A, Lexmond T M, Van Riemsdijk W H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(3):813-821.
- [7] 胡克伟, 娄翼来, 关连珠. 铵饱和沸石对几种重金属离子的吸附解吸特性影响研究[J]. *土壤通报*, 2007, 38(2):325-328.
HU Ke-wei, LOU Yi-lai, GUAN Lian-zhu. Adsorption and desorption of heavy metal ions by ammonium saturated zeolite[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(2):325-328.
- [8] 莫慧明, 王光火, 朱祖祥. 天然沸石作为离子交换肥料的研究——II 斜发沸石对磷矿石的溶解及对土壤有效磷的影响[J]. *浙江大学学报:农业与生命科学版*, 1990, 16(3):230-233.
MO Hui-ming, WANG Guang-huo, ZHU Zu-xiang. Studies on using natural zeolites as ion exchanging fertilizers: II The effects of clinoptilolite on the dissolution of phosphate rocks and on the content of soil available phosphorus[J]. *Journal of Zhejiang University (Agric & Life Sci)*, 1990, 16(3):230-233.
- [9] 周航, 周歆, 曾敏, 等. 2种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(2):437-444.
ZHOU Hang, ZHOU Xin, ZENG Min, et al. Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(2):437-444.
- [10] 王芳丽, 宋宁宁, 王瑞刚, 等. 土壤-甘蔗作物系统中镉的生物有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(5):904-912.
WANG Fang-li, SONG Ning-ning, WANG Rui-gang, et al. Cadmium bioavailability in soil-sugarcane system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(5):904-912.
- [11] Mossop K F, Davidson C M. 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*, 2003, 478(1):111-118.
- [12] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京:农业出版社, 1986:274-276, 323.
GUAN Song-yin. Soil enzymes and research methods[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1986:274-276, 323.
- [13] 郝长红, 颜丽, 梁文婷, 等. 天然沸石负载氧化镁对氮磷吸附解吸特性的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2010(5):45-49.
HAO Chang-hong, YAN Li, LIANG Wen-ting, et al. Study on the adsorption and desorption characteristics of zeolite loaded MgO on ammonia and phosphorus[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2010(5):45-49.
- [14] Cao X, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3):435-444.
- [15] Mignardi S, Corami A, Ferrini V, et al. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4):354-360.
- [16] Wright J V, Conca J L, Peurrung L M. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31:624-631.
- [17] Sungur A, Soylak M, Ozcan H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: Relationship between soil properties and heavy metals availability[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2014, 26(4):219-230.
- [18] Chung H, Kim M J, Ko K, et al. Effects of graphene oxides on soil enzyme activity and microbial biomass[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 514(1):307-313.
- [19] 许超, 夏北成, 冯涓. 酸性矿山废水污染对稻田土壤酶活性影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(5):1803-1808.
XU Chao, XIA Bei-cheng, FENG Juan. Effect of acid mine drainage on soil enzymatic activities in a contaminated paddy soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(5):1803-1808.
- [20] 徐明岗, 吴曼, 武海雯, 等. 土壤外源铅的稳定化特征及其对土壤性质的响应[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(9):1702-1709.
XU Ming-gang, WU Man, WU Hai-wen, et al. External lead stabilization characteristics in soils and responses to soil properties[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(9):1702-1709.