

# 羟基磷灰石对成都平原水稻土中重金属的钝化效果研究

杨放<sup>1,2,4</sup>, 施泽明<sup>4</sup>, 孙璐<sup>1,2</sup>, 毛志强<sup>1,2</sup>, 李阳<sup>1,2,4</sup>, 吴扬<sup>1,2</sup>  
王兵<sup>3,\*</sup>, 廖禄云<sup>1,2</sup>, 张恒<sup>1,2</sup>

(1.四川省地质工程勘察院集团有限公司,成都 610072; 2.四川省天晟源环保股份有限公司,成都 610072;  
3.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550081;  
4.成都理工大学 地学核技术四川省重点实验室,成都 610059)

**摘要:** 本研究选取成都平原典型农田系统受 Cd 和 Zn 复合污染土壤为研究对象,采用淋溶试验和老化试验,探索添加羟基磷灰石对土壤中重金属生物有效性以及形态分布的影响。羟基磷灰石添加比例(w/w)设置为 0%(CK)、1%(P1)、3%(P3)和 5%(P5)。结果表明:①添加羟基磷灰石能够明显降低土壤中 Cd 和 Zn 淋失量,P1、P3 和 P5 与 CK 的 Cd 累积淋失量(110 μg)相比,降低比例分别为 82.7%、92.7%、90.7%,P1、P3 和 P5 与 CK 的 Zn 累积淋失量(9.30 mg)相比,降低比例分别为 94.8%、97.1%、94.6%;②添加羟基磷灰石能够显著提高土壤 pH,P1、P3 和 P5 的 pH 分别比 CK 升高了 0.30、0.53、0.95 个 pH 单位;③添加羟基磷灰石能够显著降低土壤有效态 Cd 和 Zn(0.025 mol HCl)相较于 CK,P1、P3 和 P5 的有效态 Cd 含量分别降低了 59.0%、94.7%、98.7%,有效态 Zn 含量分别降低了 18.6%、49.6%、87.6%;④添加羟基磷灰石能够显著降低土壤可交换态和碳酸盐结合态 Cd 和 Zn 含量,增加土壤中残渣态 Cd 和 Zn 含量,从而促进 Cd 和 Zn 向非活性态转化。本研究结果表明羟基磷灰石在成都平原区典型农田系统耕地 Cd 和 Zn 污染的修复中有一定的应用潜力。

**关键词:** 羟基磷灰石; Cd; Zn; 成都平原; 土壤修复

中图分类号: S153 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2020)05-0567-07 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2020.48.072

成都平原是位于四川盆地西部的冲积平原,是中国西南三省最大的平原,是我国最悠久的农业自流灌溉区和主要的粮食、蔬菜生产基地<sup>[1]</sup>。随着城市化水平的不断提高、城市规模的扩大,促进了该区域工业的发展和人口的增加,但不合理的土地利用和“三废”排放量、农药及化肥用量也大幅增加,造成土壤中重金属的积累;其中废水、废气和固体废渣 20 年中分别增加 2.3 倍、3.1 倍和 4.2 倍,化肥施用量增加了 96.0%<sup>[2-3]</sup>。早在 1999 年,刘红樱等<sup>[1]</sup>采用尼梅罗综合污染指数法,确认了成都地区存在 4 个土壤重金属污染区,其中成都市区土壤重金属污染主要为 Hg、Cd 和 Pb,邛崃山东坡和龙门山为 Cd、Ni 和 Cr,彭州-青白江为 Ni、Hg 和 Cd。谭婷等<sup>[4]</sup>对成都平原土壤 Pb 污染程度的评价结果表

明:广汉、新津、温江、广汉 90.9% 的土壤已经达到了中度污染,彭州也有 44.4% 的点处于中度污染的状态。随后的研究表明,从 1982 年到 2002 年这 20 年间,成都平原土壤耕作层中 Cd 等元素的含量发生了较大幅度的上升,土壤中 Cd 含量最大值达到了 2.28 mg/kg,超标点位主要分布于彭州、德阳、广汉等地<sup>[5-6]</sup>。刘重芃等<sup>[7]</sup>对成都市农业土壤 Cd 污染状况进行了生态危害评价,结果表明 Cd 达到中等生态危害程度。近期的调查发现,位于成都平原什邡市的两个蔬菜基地土壤样品的 Cd、Zn 等重金属元素含量较高,其中 Cd 含量分别达到了 26.3 和 16.3 mg/kg, Zn 含量分别达到了 3 334 和 2 143 mg/kg,土壤高的重金属含量势必会造成叶菜类等蔬菜的重金属超标。

收稿日期: 2019-10-25; 改回日期: 2020-02-26

基金项目: 地学核技术四川省重点实验室研究基金资助项目(gnzds2018003); 四川省科技厅计划项目(重点)(18YYJC1029); 四川省国土资源厅科研项目(KJ-2019-3)。

第一作者简介: 杨放(1987-),男,博士,主要研究方向为土壤修复与生物炭技术。E-mail: 476069739@qq.com

\* 通讯作者: 王兵(1982-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为环境地球化学。E-mail: wangbing@vip.gyig.ac.cn

由于大面积耕地重金属污染工程治理在经济上可行性较低,因此亟待施用改良剂来缓解耕地重金属污染问题。改良途径主要包括:①将重金属从污染土壤中提出,即解吸溶解途径;②改变重金属存在形态,降低其化学活性,降低其在土壤中的迁移性和生物有效性,即固化稳定化途径。由于土壤中重金属不能被生物降解,这使得解吸溶解途径需要耗费大量的财力和时间<sup>[8]</sup>。施入钝化剂(如石灰、生物肥料、生物炭等)以降低土壤中重金属活性成了缓解土壤重金属污染的常用方法<sup>[9-12]</sup>。很多研究已经证明黏土矿物在土壤重金属污染治理中有较好的效果<sup>[13-15]</sup>。羟基磷灰石因其特殊的分子结构已被广泛应用于农田重金属污染治理等领域<sup>[16-21]</sup>。重金属元素的迁移性和生物有效性主要受土壤理化性质的影响,由于不同土壤类型的理化性质差异较大,羟基磷灰石添加到不同的土壤中对不同重金属移动性的影响各异。前人已在羟基磷灰石对我国不同地区、不同类型污染土壤中重金属生物有效性及其钝化效果进行了研究,如陈杰华等<sup>[22]</sup>对采自江西贵溪的重金属污染水稻土和采自江苏九华的重金属污染土壤的研究证明了添加纳米羟基磷灰石能够显著降低土壤中Cu和Zn的生物有效性。王立群等<sup>[23]</sup>研究证明了添加羟基磷灰石可降低褐潮土中可交换态Cd,钝化比例能够达到35%~55%。宋承远等<sup>[24]</sup>研究了羟基磷灰石对四川省雅安市汉源县铅锌矿区土壤 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 的吸附效果和固持能力。值得一提的是,目前为止,鲜见将羟基磷灰石应用于典型稻麦轮作农田系统土壤污染治理的研究。

鉴于此,本研究选取成都平原典型农田系统Cd和Zn复合重污染土壤为研究对象,通过土柱淋滤试验和盆栽老化试验,分析添加羟基磷灰石后土壤重金属形态等特征的变化,探索羟基磷灰石对土壤中重金属生物有效性以及形态分布的影响,以期羟基磷灰石在成都平原典型农田系统土壤重金属污染治理方面提供一定的理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试供土壤采自四川省德阳市什邡市师古镇慈山村某蔬菜基地耕地表层0~20 cm,土壤类型为水稻土。土壤样品采回后经自然风干,去除杂物后磨细过1 mm筛备用。试验开始前对土壤基本理化性

质进行了测试,土壤pH为5.90、有机质含量为35.52 g/kg、阳离子交换量(CEC)为15.5 cmol/kg、Cd和Zn含量分别为18.71和1 680.1 mg/kg。

羟基磷灰石( $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ )由广西桂林红星生物科技有限公司提供,粒径小于100  $\mu m$ ,pH:7.80,Cd含量:0.209 mg/kg,Zn含量:17.63 mg/kg。采用X射线衍射仪(D8 Advance,Bruker)和傅里叶变换红外光谱仪对羟基磷灰石样品的基本结构和组成特征进行了表征。

### 1.2 淋溶试验

模拟淋溶试验采用PVC圆柱管作为土柱,底部内径5 cm,高度为30 cm。下端铺3 cm厚的过滤石英砂(粒径约3 mm),用尼龙网(孔径25  $\mu m$ )将PVC底部管口封紧。

羟基磷灰石添加比例设置为0%(CK)、1%(P1)、3%(P3)和5%(P5),每个土柱装土量为1.0 kg,装柱之前将相应比例的羟基磷灰石和土壤充分混匀,装柱之后将土壤压实,每个处理设置3个平行。每个土柱下面放置一个500 mL的锥形瓶以收集淋滤液。

结合当地降雨量和样品测试需要,试验开始前每个土柱从上漫灌500 mL去离子水将土柱完全浸润,之后每个土柱一次性加入200 mL的去离子水,待淋滤液基本收集完为一个周期(约7天),此过程重复6次,每次收集完的淋滤液均转移至洗净塑料瓶中,放置至冰箱(0~4  $^{\circ}C$ )待测。淋滤液测试指标为pH、Cd和Zn。

### 1.3 老化试验

老化试验的处理与淋溶试验一致,分别为CK、P1、P3、P5,每个处理设置3个平行,每个处理的土壤量为500 g(干重),羟基磷灰石和土壤充分混匀装入塑料盆钵中,室温下培养45天。培养期间将土壤含水量控制在70%田间持水量水平,每天对老化盆钵称重补水(去离子水)。老化培养完之后,测试土壤以下指标:pH、有效态Cd、有效态Zn、Cd和Zn的5形态含量。

### 1.4 测试方法

土壤基本理化性质均依据常规方法进行测定<sup>[25]</sup>。土壤和淋滤液pH用酸度计(PHS-3C,雷磁)进行测定,土壤pH测定的土水比为1:2.5,室温下振荡1 h。土壤有机质采用重铬酸钾容量法进行测定。土壤CEC采用传统的乙酸铵交换法测定。土壤及水溶液中的Cd和Zn均采用ICP-MS(ELAN

DRC-e) 进行测定。土壤全 Cd、全 Zn 采用氢氟酸-高氯酸-硝酸消解; 土壤有效态 Cd 和 Zn 采用的是 0.025 mol 盐酸 (HCl) 浸提, 土液量分别为 6.0 g 土对应 30 mL HCl 溶液, 振荡 1 h<sup>[26]</sup>。Cd 和 Zn 的 5 种形态采用连续提取法进行提取<sup>[27]</sup>, 5 种形态分别为: 可交换态 (EXC)、碳酸盐结合态 (Carb)、铁锰结合态 (FeMnOx)、有机结合态 (OM) 以及残渣态 (RES)。本研究中, 所有实验样品的消解及不同形态重金属的提取均设置 3 个平行处理, 并进行空白对照。重金属元素测试分析过程中采用空白样、重复样和标准样进行数据质量控制。

### 1.5 数据处理

实验数据采用 Origin 8.0 和 SPSS 17.0 软件进行统计分析。各处理之间的显著性差异采用单因素方差分析法 (One-way ANOVA), 显著性水平为 0.05。

## 2 结果与分析

### 2.1 羟基磷灰石的结构表征

采样 X 射线衍射仪对羟基磷灰石样品表征, 其结果由 Jade 6.5 (Materials Data, Inc.) 分析, 可发现该样品与羟基磷灰石标准卡片匹配 (PDF card No. 09-0432, hydroxylapatite,  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ), 六方晶系, 空间结构 P63/m, 未检出其它杂质成分, 表明该样品纯度较高。其各晶面 (211)、(002) 等典型衍射峰标注于图 1。

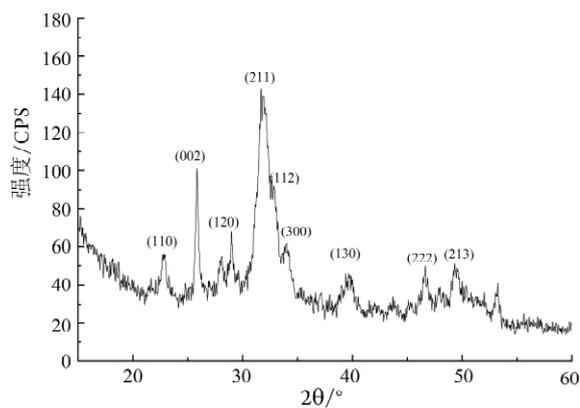


图 1 羟基磷灰石的 X 射线衍射图

Fig.1 The x-ray diffraction photograph of hydroxyapatite

羟基磷灰石的傅里叶变换红外光谱如图 2 所示, 其中位于 564.67、602.14 和 1036.64  $cm^{-1}$  波数的吸收峰分别对应于磷酸根的 O-P-O 不对称伸缩振动, 为羟基磷灰石的特征吸收峰。

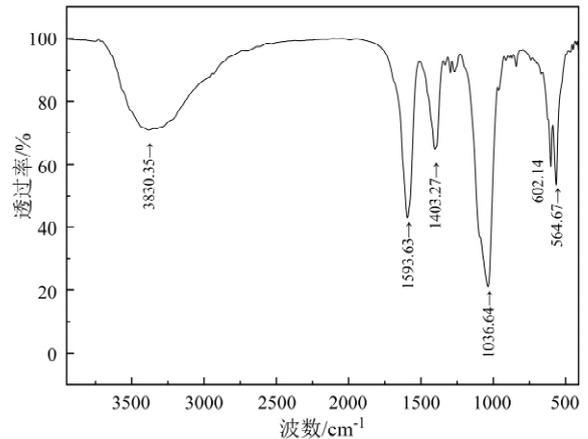
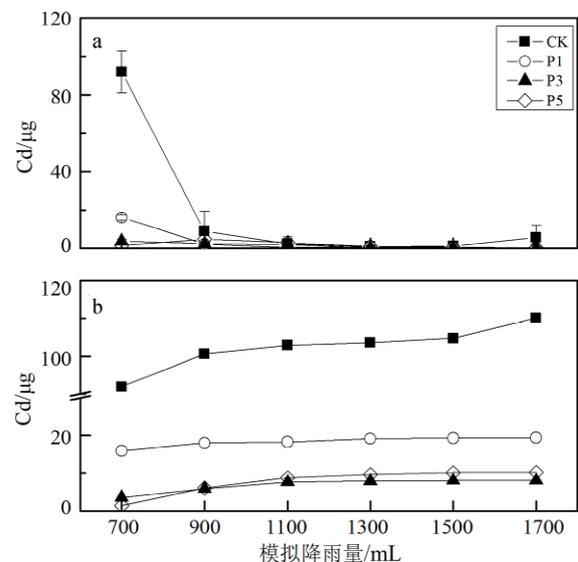


图 2 羟基磷灰石的傅里叶变换红外光谱图

Fig.2 The Fourier transform infrared spectrum of hydroxyapatite

### 2.2 羟基磷灰石对淋滤液中 Cd 和 Zn 含量的影响

添加羟基磷灰石对淋滤液中 Cd 和 Zn 含量的影响见图 3 和图 4, 由图可以看出, 未添加羟基磷灰石的 CK 处理, 土壤中 Cd 和 Zn 随水淋失主要集中在前 2 次模拟降雨期间, 而 P1、P3 和 P5 三个处理则呈现的是急速下降的过程, 主要的淋失发生在第 1 次模拟降雨期间, 说明了羟基磷灰石添加至土壤之后会迅速与土壤中重金属发生各种反应, 迅速降低土壤中重金属的活性。



a 为单次淋失量, b 为累积淋失量

图 3 添加羟基磷灰石对淋滤液 Cd 的影响

Fig.3 Effects of hydroxyapatite additions on the Cd leaching

从土柱 Cd 和 Zn 的累积淋失量来看, P1、P3 和 P5 与 CK 的 Cd 累积淋失量 ( $110 \mu g$ ) 相比分别降低

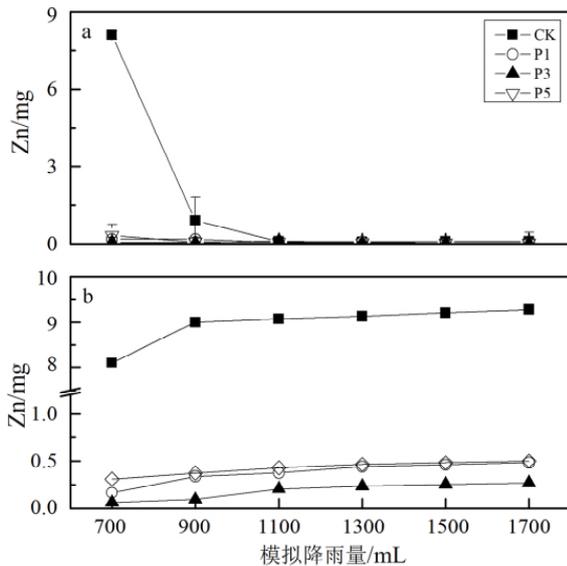


图4 添加羟基磷灰石对淋滤液 Zn 的影响

Fig.4 Effects of hydroxyapatite additions on the Zn leaching

了 91.0、102.0、99.8  $\mu\text{g}$ ,降低比例分别为 82.7%、92.7%、90.7%。P1、P3 和 P5 与 CK 的 Zn 累积淋失量(9.30 mg) 相比分别降低了 8.8、9.0、8.8 mg,降低比例分别为 94.8%、97.1%、94.6%。可以看出羟基磷灰石的添加明显降低了土壤中 Cd 和 Zn 的淋失量,且添加量为 1% 时,效果就非常明显,而 P3 和 P5 二者之间 Cd 和 Zn 累积淋失量的差别相对较小。

### 2.3 羟基磷灰石对土壤 pH 的影响

由图 5 可以看出,经过 45 天老化培养之后,羟基磷灰石的添加明显升高了土壤 pH。相较于 CK 的 pH 5.46, P1、P3 和 P5 的 pH 分别为 5.75、5.98、6.40,分别升高了 0.30、0.53、0.95 个 pH 单位,且 CK、P1、P3 和 P5 四者之间均达到了显著性差异 ( $P < 0.05$ )。土壤 pH 升高原因可能是由于羟基磷灰石发生水解释放出  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  进一步转化为  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,释放出大量的  $\text{OH}^-$ ,使土壤 pH 增加<sup>[22]</sup>。

### 2.4 羟基磷灰石对土壤中有效态 Cd 和 Zn 的影响

由图 6 可以看出,经过 45 天老化培养之后,羟基磷灰石的添加明显降低土壤中有效态 Cd 和 Zn 的含量。相较于 CK 的有效态 Zn 59.14 mg/kg, P1、P3 和 P5 的有效态 Zn 含量分别为 48.16、29.79 和 7.35 mg/kg,降低率分别达到了 18.6%、49.6%、87.6%;相较于 CK 的有效态 Cd 1.49 mg/kg, P1、P3 和 P5 的有效态 Cd 含量分别为 0.61、0.08 和 0.02 mg/kg,降低率分别达到了 59.0%、94.7%、98.7%。差异性分析结果表明,CK、P1、P3 和 P5 四者之间的

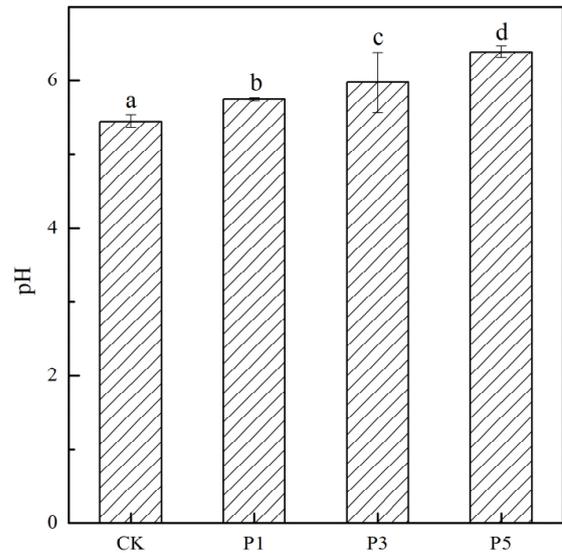
字母相同表明彼此之间不存在显著性差异 ( $P < 0.05$ )

图5 添加羟基磷灰石对土壤 pH 的影响

Fig.5 Effects of hydroxyapatite additions on soil pH

有效态 Zn 均达到了显著性差异 ( $P < 0.05$ );对于有效态 Cd,除了 P3 与 P5 未达到显著性差异之外,其余之间均达到了显著性差异 ( $P < 0.05$ ),说明羟基磷灰石的添加降低了土壤中有效态 Cd 和 Zn 的含量。

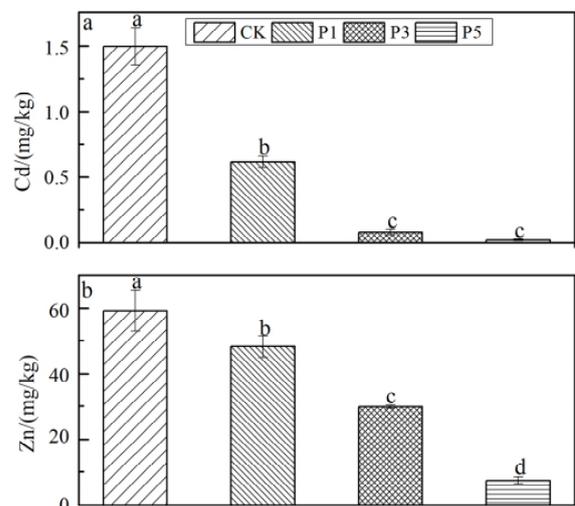
字母相同表明彼此之间不存在显著性差异 ( $P < 0.05$ )

图6 添加羟基磷灰石对土壤中有效态 Cd 和 Zn 的影响

Fig.6 Effects of hydroxyapatite additions on the soil available Cd and Zn

### 2.5 羟基磷灰石对土壤中 Cd 和 Zn 的 5 种形态的影响

通过对比添加羟基磷灰石土壤中 Cd 和 Zn 的 5 种形态重金属含量,由图 7 可以看出,添加 1%、3%、5% 的羟基磷灰石,分别使土壤中活性相对较高的可

交换态 Zn 和碳酸盐结合态 Zn 之和从 8.6% 下降至 4.6%、4.2%、3.2% 特别是明显降低了可交换态 Zn 的比例, 分别使土壤中活性相对较低的铁锰结合态 Zn、有机结合态 Zn 和残渣态 Zn 之和从 91.4% 上升至 95.4%、95.8% 和 96.8%。由图 8 可以看出, 添加 1%、3%、5% 的羟基磷灰石, 分别使土壤中活性相对较高的可交换态 Cd 和碳酸盐结合态 Cd 之和从 28.3% 下降至 13.2%、13.1%、8.0%, 特别是明显降低了可交换态 Cd 的比例, 分别使土壤中活性相对较低的铁锰结合态 Cd、有机结合态 Cd 和残渣态 Cd 之和从 71.7% 上升至 86.8%、86.9% 和 92%。总体来说, 添加羟基磷灰石明显降低了土壤中活性较高的可交换态和碳酸盐结合态 Cd 和 Zn 的比例, 这个结果与 2.3 部分一起充分证明了羟基磷灰石的钝化修复效果。

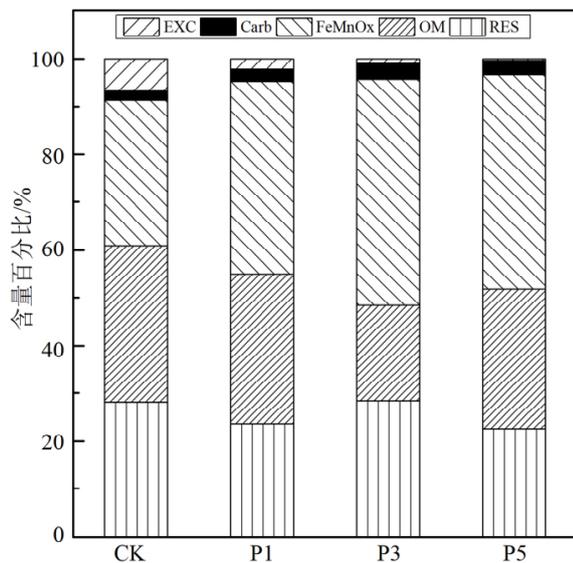


图 7 添加羟基磷灰石对土壤中 Zn 的 5 种形态的影响  
Fig.7 Effects of hydroxyapatite on the five forms of Zn

总体来说, 淋溶试验证明了添加羟基磷灰石能够快速固定住土壤中的 Cd 和 Zn, 降低其生物有效性; 老化试验则证明添加羟基磷灰石能够显著提高土壤 pH, 大幅度的降低土壤中有效态 Cd 和 Zn 的含量, 能够明显增加残渣态 Cd 和 Zn 的含量, 且随着添加比例的增加, 钝化程度逐渐变高, 这与之前很多研究的结果一致<sup>[13, 28-33]</sup>。目前大多的研究均一致得出, 升高土壤 pH 是羟基磷灰石能够固定土壤重金属的主要原因之一<sup>[22, 34]</sup>。本研究也证明了添加羟基磷灰石的确能够明显增加土壤 pH。另有研究表明, 磷酸盐类固定剂固定重金属的主要机理是磷酸盐与二价重金属形成溶解度很低的类似磷氯铅

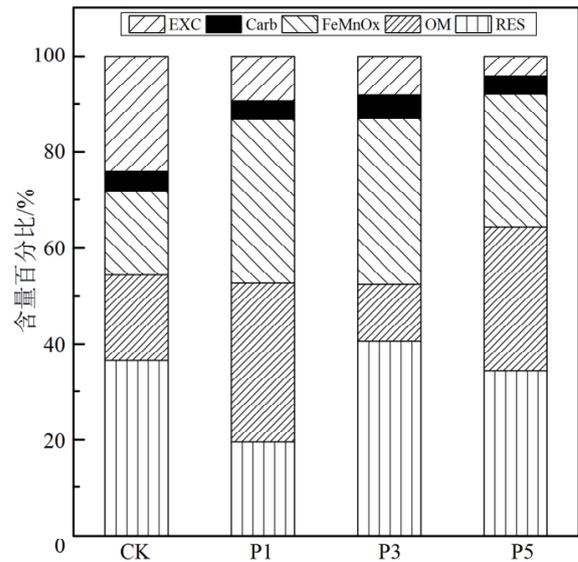


图 8 添加羟基磷灰石对土壤中 Cd 的 5 种形态的影响  
Fig.8 Effects of hydroxyapatite on the five forms of Cd

矿一样的矿物, 这些沉淀物在环境中相当稳定<sup>[35]</sup>。此外, 添加羟基磷灰石能够固定土壤中重金属是因为羟基磷灰石的晶体结构形式和离子半径相似性决定某些阳离子如  $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  等可与其晶格中的  $Ca^{2+}$  发生交换<sup>[36]</sup>, 通过表面吸附与阳离子交换形成了更为稳定磷酸盐<sup>[37]</sup>。

根据《四川省土壤污染状况调查公报》, 成都平原区是土壤重金属污染严重地区, 镉(Cd) 是主要的特征污染物。本研究所取土壤取自水稻/蔬菜轮作的典型区域, 属于成都平原除稻麦轮作之外的较为典型的耕作模式。土壤重金属含量较高, 特别是其有效态 Cd (空白达到了 1.49 mg/kg) 和有效态 Zn (空白达到了 59.14 mg/kg) 含量较高, 会对该地区的粮食安全造成较大的威胁。由于《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017) 中未对稻谷和蔬菜中 Zn 含量值作明确的限定, 因此我们要重点关注该地区土壤 Cd 的风险。本研究并未对羟基磷灰石的钝化机理做更多的探索, 而将主要侧重点放在验证羟基磷灰石是否适用于成都平原区典型农田系统耕地 Cd 和 Zn 污染的修复, 本次室内实验室模拟研究证明羟基磷灰石在该地区应用潜力较大, 从有效态 Cd 以及添加羟基磷灰石之后重金属形态变化的角度来看, 3% 的羟基磷灰石施用比例钝化效果较好 (有效态 Cd 可降至 0.08 mg/kg)。值得注意的是, 羟基磷灰石较其他黏土矿物 (如海泡石、蒙脱石) 价格明显偏高, 因此要想大面积推广应用还需要结合修复效果、添加比例、价格等因素

综合考虑。

### 3 结论

1) 添加羟基磷灰石能够明显降低土壤中 Cd 和 Zn 淋失量,与 CK 相比,P1、P3 和 P5 的 Cd 累积淋失量降低比例分别为 82.7%、92.7%、90.7%,Zn 累积淋失量降低比例分别为 94.8%、97.1%、94.6%。羟基磷灰石的添加明显降低了土壤中 Cd 和 Zn 的淋失量,且添加量为 1%时,效果非常明显。

2) 添加羟基磷灰石能够显著升高土壤 pH,显著降低土壤有效态 Zn 和有效态 Cd 含量,相比于 CK,P1、P3 和 P5 的 pH 分别升高了 0.30、0.53、0.95 个 pH 单位,有效态 Zn 降低率分别达到了

18.6%、49.6%、87.6%,有效态 Cd 降低率分别达到了 59.0%、94.7%、98.7%。

3) 添加羟基磷灰石能够显著降低土壤中重金属的生物有效性,相比于 CK,P1、P3 和 P5 分别使土壤中活性相对较高的可交换态 Zn 和碳酸盐结合态 Zn 之和从 8.6%下降至 4.6%、4.2%、3.2%,分别使土壤中活性相对较低的铁锰结合态 Zn、有机结合态 Zn 和残渣态 Zn 之和从 91.4%上升至 95.4%、95.8%和 96.8%;分别使土壤中活性相对较高的可交换态 Cd 和碳酸盐结合态 Cd 之和从 28.3%下降至 13.2%、13.1%、8.0%,分别使土壤中活性相对较低的铁锰结合态 Cd、有机结合态 Cd 和残渣态 Cd 之和从 71.7%上升至 86.8%、86.9%和 92.0%。

### 参 考 文 献

- [1] 刘红樱,谢志仁,陈德友,等. 成都地区土壤环境质量初步评价[J]. 环境科学学报,2004,24(2): 297-303.
- [2] 朱礼学. 成都平原西部元素的分布特征及其与农业、环境的关系[J]. 物探化探计算技术,1999,21(4): 295-300.
- [3] 代英. 成都平原土壤重金属空间分布及经济损失初步估算研究[D]. 雅安: 四川农业大学,2007.
- [4] 谭婷,王昌全,李冰,等. 成都平原土壤铅污染及其评价[J]. 长江流域资源与环境,2005,14(1): 71-75.
- [5] 李冰,王昌全,谭婷,等. 成都平原土壤重金属区域分布特征及其污染评价[J]. 核农学报,2009,23(2): 308-315.
- [6] 王昌全. 成都平原城市化土壤重(类)金属演变及其环境效应研究[D]. 重庆: 西南农业大学,2005.
- [7] 刘重芄,尚英男,尹观. 成都市农业土壤重金属污染特征初步研究[J]. 广东微量元素科学,2006,13(3): 41-45.
- [8] 崔德杰,张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报,2004,35(3): 366-370.
- [9] Adriano D. Distribution and bioavailability of trace elements in livestock and poultry manure by-products[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2004,34(3): 291-338.
- [10] Kumpiene J. Trace element immobilization in soil using amendments[M]. UK: Blackwell Publishing,2010.
- [11] Komárek M, Vaněk A, Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides—a review[J]. Environmental Pollution,2013,172(172C): 9.
- [12] 杨放,李心清,王兵,等. 生物炭在农业增产和污染治理中的应用[J]. 地球与环境,2012,40(1): 100-107.
- [13] 陈炳睿,徐超,吕高明,等. 6种固化剂对土壤 Pb Cd Cu Zn 的固化效果[J]. 农业环境科学学报,2012,31(7): 1330-1336.
- [14] 王林,秦旭,徐应明,等. 污灌区镉污染菜地的植物阻隔和钝化修复研究[J]. 农业环境科学学报,2014(11): 2111-2117.
- [15] 徐应明,梁学峰,孙国红,等. 海泡石表面化学特性及其对重金属  $Pb^{2+}$   $Cd^{2+}$   $Cu^{2+}$  吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报,2009,28(10): 2057-2063.
- [16] 陈世宝,朱永官,马义兵. 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,2006,1(4): 409-413.
- [17] 宋正国,唐世荣,丁永祯,等. 羟基磷灰石对棕壤和红壤铜吸附的影响[J]. 生态环境学报,2011,20(1): 164-168.
- [18] 陈世宝,朱永官,马义兵. 不同磷处理对污染土壤中有效态铅及磷迁移的影响[J]. 环境科学学报,2006,26(7): 1140-1144.
- [19] 钱翌,褚兴飞. 纳米羟基磷灰石修复镉铅污染土壤的效果评价[J]. 环境科学与技术,2011,34(11): 176-179.
- [20] 刘文庆. 纳米羟基磷灰石对铅污染土壤钝化修复效应研究[D]. 太原: 太原理工大学,2014.
- [21] 宋波,曾伟铨,陆素芬,等. 含磷材料在铅污染土壤修复中的应用[J]. 环境工程学报,2015,9(12): 5649-5658.
- [22] 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.
- [23] 王立群,罗磊,马义兵,等. 不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报,2009,28(6): 1098-1105.
- [24] 宋承远,夏建国,李琳佳,等. 羟基磷灰石对铅锌矿区土壤吸附  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  的影响[J]. 水土保持学报,2019,33(4): 349-356.
- [25] Pansu M, Gautheryrou J. Handbook of soil analysis: Mineralogical, organic and inorganic methods[M]. Germany: Springer,2006.
- [26] Okazaki M, Kimura S D, Kikuchi T, et al. Suppressive effects of magnesium oxide materials on cadmium uptake and accumulation into rice grains I: Characteristics of magnesium oxide materials for cadmium sorption[J]. Journal of Hazardous Materials,2008,154(1-3): 287-293.
- [27] Tessier A, Campbell P C C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry,1979,51(7): 844-851.

- [28] 邢金峰, 仓龙, 葛礼强, 等. 纳米羟基磷灰石钝化修复重金属污染土壤的稳定性研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1271-1277.
- [29] 邹紫今, 周航, 吴玉俊, 等. 羟基磷灰石+沸石对稻田土壤中铅镉有效性及糙米中铅镉累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 45-52.
- [30] 崔红标, 何静, 吴求刚, 等. 不同粒径羟基磷灰石对污染土壤铜镉磷有效性和酶活性的影响[J]. 环境科学研究, 2017, 30(7): 1146-1153.
- [31] 左清青, 王烁康, 赵陈晨, 等. 纳米羟基磷灰石对镉的吸附解吸及对镉污染土壤修复研究[J]. 环境工程, 2017, 35(3): 179-183.
- [32] 邓贵友, 吴燕明, 周航, 等. 组配改良剂对重金属污染土壤-蔬菜系统的修复效果研究[J]. 水土保持学报, 2014, 28(2): 154-158.
- [33] 周航. 湖南典型工矿区土壤重金属污染评价与土壤化学改良和大豆种植实验研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2010.
- [34] 崔红标, 田超, 周静, 等. 纳米羟基磷灰石对重金属污染土壤 Cu/Cd 形态分布及土壤酶活性影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5): 874-880.
- [35] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using Phosphate rocks[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(4): 1118-26.
- [36] Silva I S D, Abate G, Lichtig J, et al. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(2): 105-116.
- [37] Takeuchi Y, Arai H. Removal of Coexisting  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  Ions from Water by Addition of Hydroxyapatite Powder[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1990, 23(1): 75-80.

## The Remediation Effect of Hydroxyapatite on Paddy Soil Heavy Metals in Chengdu Plain

YANG Fang<sup>1,2,4</sup>, SHI Zeming<sup>4</sup>, SUN Lu<sup>1,2</sup>, MAO Zhiqiang<sup>1,2</sup>, LI Yang<sup>1,2,4</sup>,  
WU Yang<sup>1,2</sup>, WANG Bing<sup>3</sup>, LIAO Luyun<sup>1,2</sup>, ZHANG Heng<sup>1,2</sup>

(1. Sichuan Institution of Geological Engineering Investigation Group Co., Ltd, Chengdu 610072, China; 2. Sichuan Tianshengyuan Environmental Services Co., Ltd, Chengdu 610072, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China. 4. Applied Nuclear Technology in Geosciences Key Laboratory of Sichuan Province College of Earth Science, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;)

**Abstract:** The leaching and batch experiments were conducted to study the effect of hydroxyapatite addition on the bioaccessibility and speciation of Cd and Zn in polluted soil in Chengdu Plain. Additive ratios of hydroxyapatite were set as 0% (CK), 1% (P1), 3% (P3), 5% (P5). The study found that: (1) Hydroxyapatite could decrease the leaching of Cd and Zn significantly. Compared with the CK that with a leaching loss of 110  $\mu\text{g}$  and 9.3 mg for Cd and Zn, respectively, hydroxyapatite addition at P1, P3 and P5 reduced the Cd leaching by 82.7%, 92.7%, 90.7%, and the Zn leaching by 94.8%, 97.1%, 94.6%, respectively; (2) After 45 days incubation, hydroxyapatite addition significantly increased the soil pH by 0.30, 0.53 and 0.95 of pH units with treatment of P1, P3 and P5, respectively; (3) Compared with the CK, hydroxyapatite addition at P1, P3 and P5 reduced the available Cd (0.025 mol HCl) by 59.0%, 94.7% and 98.7%, and the available Zn by 18.6%, 49.6% and 87.6%, respectively; (4) Hydroxyapatite significantly decreased the contents of exchangeable and carbonate forms of Cd and Zn, and increased the contents of Fe-Mn oxides bound, organic and residual forms of Cd and Zn after 45 days incubation, hence promotes the transformation of Cd and Zn from the active forms to the inactive ones. These findings indicate that hydroxyapatite can effectively decrease the heavy metals risk and has a good application prospect of remediation of Cd and Zn contaminated soil in typical farmland of Chengdu plain.

**Key words:** hydroxyapatite; Cd; Zn; Chengdu plain; soil remediation