

文章编号: 1000-4734(2024)03-0326-09

磷尾矿钝化材料研制及其对土壤 重金属的修复机制

吴珊珊^{1,2}, 刘意章¹, 周旺旺¹, 商立海^{1*}

(1. 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, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 我国场地土壤面临严峻的重金属污染问题。活性钝化是一种较成熟的原位修复技术, 而高效低成本钝化材料的缺乏限制了该技术应用。本研究基于磷尾矿废弃物制备的羟基磷灰石材料, 探究了材料对Zn-Cd-Pb混合溶液中重金属的去除及对土壤中重金属的钝化机制。结果表明, 多金属体系中羟基磷灰石材料对Pb的吸附量显著高于Zn和Cd, pH对吸附量的影响与金属元素种类和浓度有关。土壤钝化实验结果显示, 添加材料可降低土壤中水溶态Zn、Cd、Pb含量, 且酸性土壤中水溶态重金属含量的降幅高于中性土壤。由于羟基磷灰石溶解后可与重金属形成磷酸盐沉淀, 且添加材料可使土壤pH升高, 从而促进重金属形成碳酸盐和氢氧化物沉淀、增加土壤组分对重金属的吸附, 钝化后土壤中重金属由可交换态向碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态等稳定态转化。本研究通过磷尾矿渣废弃物研制了一种低成本高效的重金属钝化材料, 有望为场地土壤重金属污染修复提供新的技术选择。

关键词: 羟基磷灰石; 矿区; 土壤修复; 重金属; 钝化

中图分类号: X53 文献标志码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2024.44.029

第一作者: 吴珊珊, 女, 1996年生, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染修复研究. E-mail: wushanshan@mail.gyig.ac.cn

The remediation mechanism of heavy metals contaminated soils by the passivator prepared from phosphate tailing

WU Shanshan^{1,2}, LIU Yizhang¹, ZHOU Wangwang¹, SHANG Lihai^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guiyang Guizhou 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The contamination of heavy metals in soil is an important environmental issue in China. Active passivation is a commonly used technique for *in situ* soil remediation, but the lack of passivator with high efficiency and low cost hinders the large-scale application of this technology. With a hydroxyapatite-based material (HAP_{PT}) prepared from low-cost phosphate tailing, in this paper, we have investigated the removal mechanism of heavy metals in the Zn-Cd-Pb mixed solution and the passivation mechanism of heavy metals in soils by the HAP_{PT} through experiments. The results show that adsorption capacity of the HAP_{PT} on Pb is higher than that on Zn and Cd in the Zn-Cd-Pb solution, and the effect of pH on adsorption of various metals is related to different types and concentrations of various metal elements. The results of passivation experiments of heavy metals in soils show that contents of water-soluble heavy metals including Zn, Cd and Pb in soils could be significantly reduced by the added HAP_{PT} and the reduction efficiencies of water-soluble heavy metal contents of the acid soil are higher than those of the neutral soil. The precipitation of phosphate formed by the reaction of

收稿日期: 2023-04-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(编号: 2020YFC1808501); 贵州省科学技术厅国家重点研发计划后补助项目; 中国科学院青年创新促进会专项经费(编号: 2021399)

*通信作者, E-mail: shanglihai@vip.skleg.cn

soluble hydroxyapatite and heavy metals in soils, and, the increase of pH values in soils due to the addition of HAP_{PT}, had promoted the formation and precipitation of carbonates and hydroxides of heavy metals, and the increased adsorption capacities of heavy metals by the passivated soils. In addition, after passivation of soils by the HAP_{PT}, the exchangeable phases of heavy metals in soils had been transformed to the stable phases, such as carbonate, Fe-Mn oxides bounded and/or residual fractions. The transformation was related to the precipitation of phosphates due to the dissolution of HAP_{PT} in acid soils. Besides, the increase of pH in soils can stimulate the precipitation of carbonate and hydroxide and can also increase metal adsorption by soil constituents such as Fe oxides. Through this study, a low-cost and highly efficient heavy metal passivation material has been developed from phosphate ore tailings. It is expected that this will provide a new technical way for the remediation of heavy metal contaminated soils.

Keywords: hydroxyapatite; mining area; soil remediation; heavy metals; passivation

金属矿产资源开发导致了严重的场地土壤重金属污染问题, 其中较为典型的是铅锌矿开采和冶炼活动造成的大面积场地土壤Zn、Cd、Pb等多种重金属污染^[1,2]。活性钝化是一种广泛应用的土壤原位修复技术, 其原理是通过添加钝化剂降低土壤重金属的迁移性、生物可利用性和毒性^[3,4], 进而减少重金属扩散和暴露的风险。羟基磷灰石材料具有溶解度低、环境友好、活性高和稳定性高等优点, 可被用于土壤重金属钝化^[5]。Cui等^[6]将羟基磷灰石添加到矿区酸性土壤后, 发现CaCl₂提取态的Cd和Cu分别降低了66.1%和85.5%。Mignardi等^[7]使用合成羟基磷灰石固定矿区酸性土壤中的Zn、Cd和Pb, 结果表明土壤中水溶态重金属含量降低了83%~99%。然而, 羟基磷灰石材料较高的成本限制了它的应用。近年来, 部分学者探索利用脱硫石膏、兽骨、蛋壳等固体废弃物制备羟基磷灰石材料^[8,9], 这为开发低成本高效的钝化剂开拓了新的思路。

作为天然磷矿石浮选过程中产生的固体废弃物, 磷尾矿仍含有一定的磷矿石, 且具有存量较大、成本低的特点, 但目前还鲜有利用磷尾矿制备羟基磷灰石材料的报道。因此, 本研究以磷尾矿制备的羟基磷灰石钝化材料为研究对象, 旨在阐明其在Zn-Cd-Pb混合溶液中对重金属的吸附条件和吸附机制, 进而揭示该材料对铅锌矿区多金属污染土壤的钝化效率, 以期为羟基磷灰石材料在重金属污染土壤修复中的应用提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

钝化材料: 磷尾矿羟基磷灰石材料(HAP_{PT})制备方法参照Wu等^[10], 称取适量磷尾矿, 按固液比1:15 (m:v) 加入1 mol/L HNO₃, 反应后提取Ca²⁺和PO₄³⁻, 然后以浓氨水调节pH形成磷酸盐沉淀, 再将沉淀物干燥、煅烧, 最终冷却后制得磷尾矿羟基磷灰石材料(HAP_{PT})。同时, 为评估磷尾矿羟基磷灰石材料的钝化效果, 利用购买的兽骨羟基磷灰石(HAP_C)进行对比实验。

重金属污染土壤采集: 选择2处典型矿区采集土壤样品, 分别为广东省韶关市某铅锌矿区的红壤(SG)和贵州省都匀市某铅锌矿区的石灰性黄壤(DY)。将土壤干燥、过20目筛备用。供试土壤基本信息如表1所示。

表1 供试铅锌矿区污染土壤主要理化性质

Table 1. The physicochemical properties of the contaminated soil samples from lead-zinc mining areas

	pH	有机质/(g·kg ⁻¹)	有效阳离子交换量/(cmol·kg ⁻¹)	原始土壤重金属总量/(mg·kg ⁻¹)		
				Zn	Cd	Pb
韶关	2.60	7.24	0.720	66.0	0.20	2170
都匀	6.88	42.1	12.8	4690	58.4	457

重金属添加：参考《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》（GB 5085.3—2007）^[11]添加溶解态重金属，分别向5 kg土壤中添加20 mg/L Zn、0.2 mg/L Cd和1 mg/L Pb溶液各1 L，老化2周后用于土壤钝化实验。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

吸附动力学实验：利用磷尾矿羟基磷灰石和兽骨羟基磷灰石开展Zn-Cd-Pb混合溶液中重金属的吸附动力学实验。配制各金属浓度均为200 mg/L的Zn-Cd-Pb混合溶液，分别调节溶液pH值至3和6。称取0.10 g钝化材料，加入100 mL混合溶液，室温下（25 °C）以180 rpm振荡，分别在同一体系中的第5、15、30、60、120、240、360、720、1440分钟取1 mL上清液，样品经过滤（0.45 μm）、稀释酸化后测定。

等温吸附实验：结合土壤中Cd含量低于Zn、Pb含量的特征，设置系列Zn与Pb浓度相同但Cd浓度低10倍的混合溶液开展等温吸附实验。配制Zn-Cd-Pb混合溶液，并分别调节溶液pH值为3和6两个梯度备用。准确称取0.01 g磷尾矿羟基磷灰石或兽骨羟基磷灰石，加入10 mL浓度为（0.1 mg/L Zn+0.01 mg/L Cd+0.1 mg/L Pb）至（200 mg/L Zn+20 mg/L Cd+200 mg/L Pb）梯度的混合溶液，于25 °C振荡24 h后，过滤并测定溶液pH后测定。

上述实验均设置3组平行实验。样品中Zn、Cd和Pb的浓度采用火焰原子吸收光谱法（PE PinAAcle900）测定。

依据公式（1）计算钝化材料对Zn、Cd和Pb的吸附量^[12]：

$$Q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

式中， Q_e 为吸附量（mg/g）， C_0 和 C_e 分别为初始和达到平衡时Zn、Cd和Pb的浓度（mg/L）， V 为Zn、Cd和Pb混合溶液的初始体积（L）， M 为吸附材料的质量（g）。

1.2.2 土壤钝化实验

利用韶关、都匀矿区采集的土壤开展钝化试验。取100 g土壤，分别按质量比0.1%和0.5%加入两种钝化材料（磷尾矿羟基磷灰石、兽骨羟基磷灰石），并同时设置空白处理作为对照组。保持土壤含水量为50%左右，室温下钝化28天，分别在第1、7、14、28天，将土壤搅拌均匀后取10 g样品，30 °C烘干备用。每组处理设置3个平行。

参照《固体废物浸出毒性浸出方法—水平振荡法》（HJ 557—2010）^[13]提取土壤中水溶态重金属。

采用Tessier连续提取法^[14]测定土壤Zn、Cd和Pb的赋存形态，包括可交换态（1 mol/L MgCl₂，pH=7）、碳酸盐结合态（1 mol/L NaAc，pH=5）、铁锰氧化物结合态（0.04 mol/L NH₂OH·HCl，pH=2）、有机结合态（0.02 mol/L HNO₃、30% H₂O₂，3.2 mol/L NH₄OAc，pH=2）和残渣态（HNO₃-HF-HCl）。

土壤基本理化性质按照土壤常规农化分析方法^[15]测定。提取液中重金属含量采用电感耦合等离子体质谱（Agilent 7700X）测定。

2 结果与分析

2.1 吸附动力学

图1显示了磷尾矿羟基磷灰石和兽骨羟基磷灰石材料对初始pH值为3和6的Zn-Cd-Pb混溶液中的

重金属吸附量随时间变化。溶液pH对磷尾矿羟基磷灰石吸附不同金属的影响存在差异。磷尾矿羟基磷灰石材料对Zn、Cd吸附受pH值影响不明显, 而对Pb的吸附受pH影响, 在pH值为3的溶液中, 至约120 min吸附Pb达到平衡, 而在pH值为6的溶液中, 在720 min前吸附量持续升高, 之后又有下降。整体而言, 两种材料对Pb的平衡吸附量均显著高于Zn和Cd, 混合溶液中羟基磷灰石对Cd的吸附量显著低于前人报导的单一Cd溶液中的吸附量^[16,17]。与兽骨羟基磷灰石相比, 磷尾矿羟基磷灰石对Zn的吸附效果更好, 对Cd的吸附效果相当, 在pH=3时Pb的平衡吸附量较低。

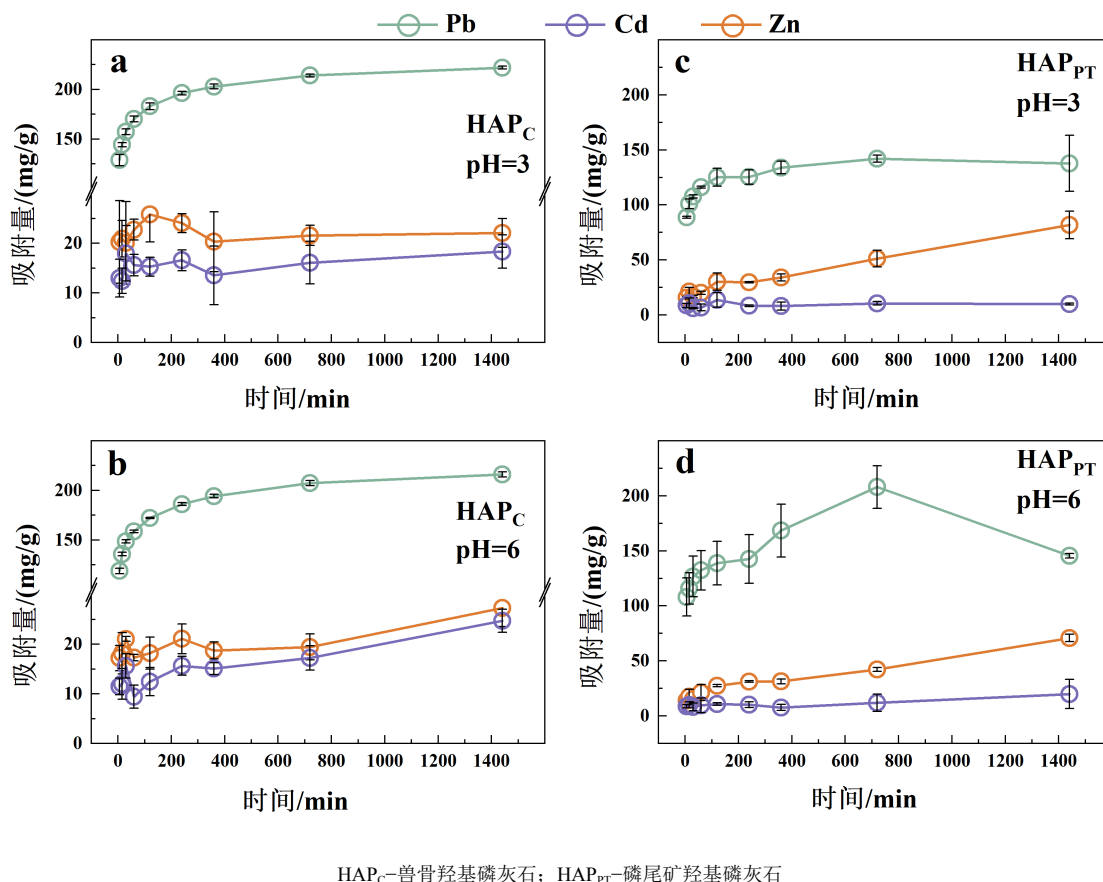


图1 羟基磷灰石材料对Zn、Cd和Pb吸附量随时间的变化

Fig. 1. The variations of adsorption dosages of Zn, Cd and Pb by the hydroxyapatite material with the change of time

2.2 等温吸附

如图2所示, 磷尾矿羟基磷灰石材料对Zn的最大吸附量分别为44.0 mg/g (pH=3) 和38.8 mg/g (pH=6), 均高于兽骨羟基磷灰石材料; 对Cd的最大吸附量略低于兽骨羟基磷灰石材料; 对Pb的吸附量则与pH有关, 最大吸附量分别为88.4 mg/g (pH=3) 和144 mg/g (pH=6), 均高于相同条件下兽骨羟基磷灰石材料对Pb的最大吸附量。总体而言, 磷尾矿制备的羟基磷灰石材料对混合溶液中Zn和Pb的最大吸附量高于兽骨羟基磷灰石, 而对Cd的最大吸附量差异较小, 这可能与磷尾矿羟基磷灰石材料含有MgO有关^[10]。

与单金属体系不同, 多金属体系中重金属离子间会相互竞争吸附/结合点位^[18]。在Zn-Cd-Pb多金属溶液中, 两种材料对Pb的吸附量均高于Zn和Cd。首先, Pb的水合半径小于Zn和Cd、而电负性高于Zn和Cd, 使其更易于被吸附固定^[17,19]。其次, 羟基磷灰石溶解释放的 PO_4^{3-} 可与金属离子形成难溶沉淀, 而Pb的溶度积 (8×10^{-43}) 比Zn和Cd的低10个数量级 (Zn: 9×10^{-33} , Cd: 2.5×10^{-33}) ^[20-22], 磷

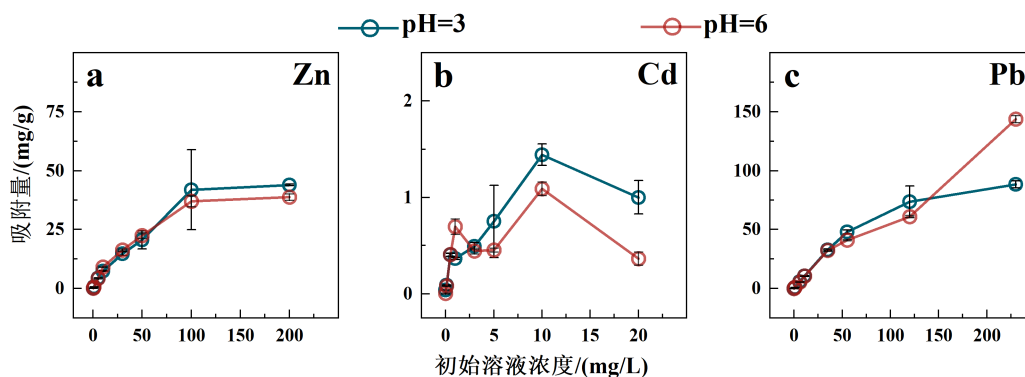


图2 磷尾矿羟基磷灰石材料对Zn、Cd和Pb的吸附量随混合溶液初始浓度的变化

Fig. 2. Effects of initial concentrations of Zn, Cd and Pb in mixed solutions on the adsorption capacities of Zn, Cd and Pb by the HAP_{PT}

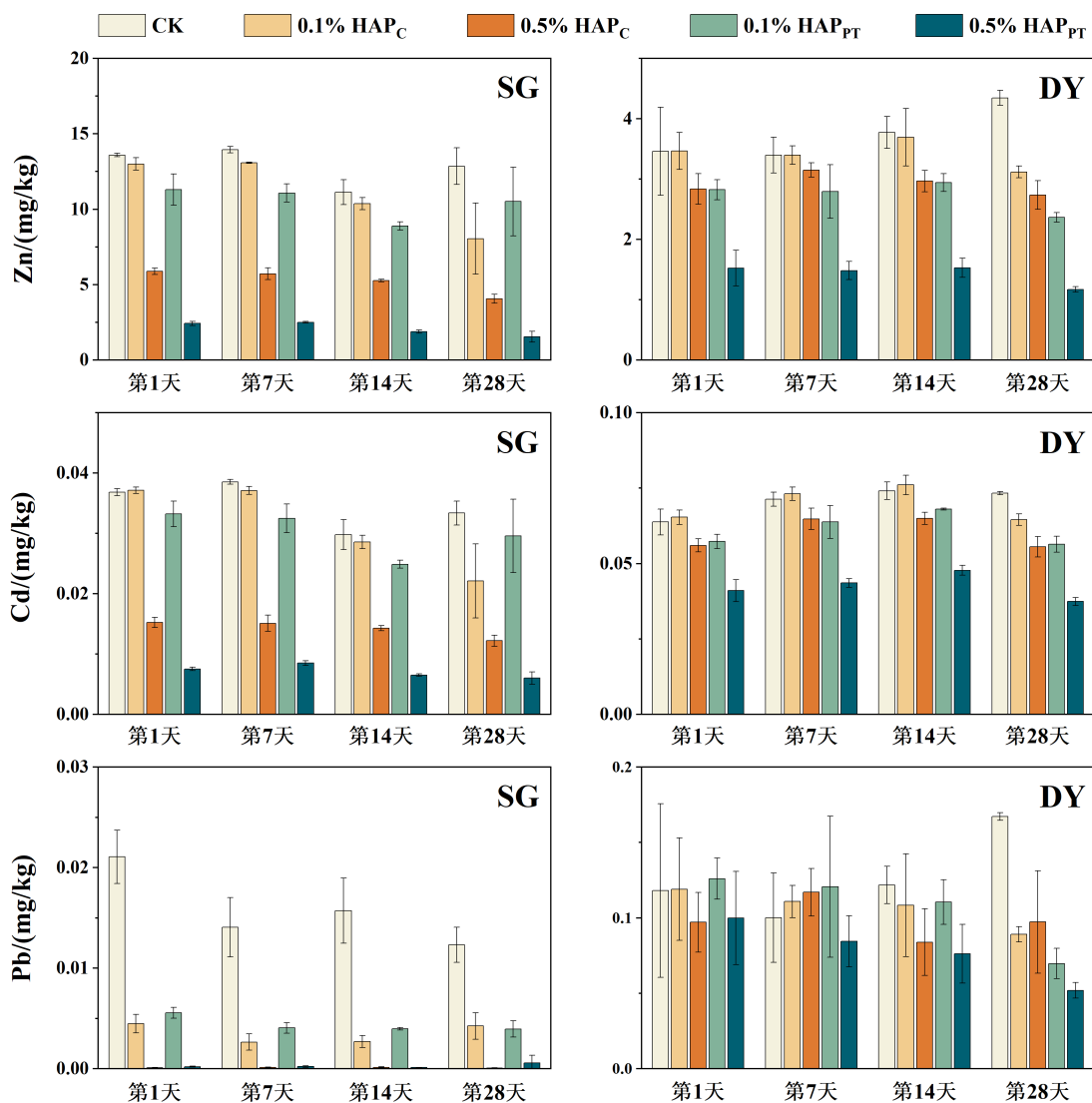
酸铅优先沉淀使得对Pb吸附量更高。再次，随着体系（特别是磷尾矿羟基磷灰石体系）pH的升高，重金属生成氢氧化物沉淀，而Zn沉淀的pH条件低于Pb和Cd，这可能是磷尾矿羟基磷灰石对Zn去除效率高于兽骨羟基磷灰石的主要原因。

2.3 材料对土壤重金属的钝化效果

不同钝化处理组土壤中水溶态重金属的含量变化如图3所示，与对照组（CK）相比，添加0.1%的兽骨羟基磷灰石对土壤水溶态Zn和Cd的影响较小，当兽骨羟基磷灰石（HAP_C）添加量增至0.5%时，不同时间段SG土壤中水溶态Zn和Cd含量显著降低，但DY土壤中的变化较小。0.1%和0.5%的HAP_C均可显著降低SG土壤中水溶态Pb含量，而中性土壤中变化较小，且不同添加量之间差异较小。

添加0.1%磷尾矿羟基磷灰石材料（HAP_{PT}）时，土壤中水溶态Zn和Cd含量均有所降低，且整体优于添加相同比例兽骨羟基磷灰石时的钝化效果。添加量为0.5%时，土壤中水溶态Zn含量下降55.9%~88.0% ($p < 0.05$)，水溶态Cd含量下降35.6%~82.0% ($p < 0.05$)，水溶态Pb含量下降15.3%~99.4% ($p < 0.05$)，钝化效率显著高于添加相同比例兽骨羟基磷灰石。Mignardi^[7]等人开展了羟基磷灰石钝化土壤重金属研究，发现添加量为20%时，水溶态Zn的钝化效率为87%~99%，Cd的钝化效率为92%~99%，Pb钝化效率为95%~99%。Cao^[23]等利用含磷材料钝化污染土壤，发现土壤中水溶态Pb降低72%~100%，水溶态Zn在14周后降低40%~69%。Hamada^[24]等开展的土壤上流式吸水渗透试验结果表明，羟基磷灰石可以抑制细粒污染土壤中48%的Pb浸出，抑制砂质污染土壤中76%的Pb浸出。对比可知，磷尾矿制备的羟基磷灰石材料对污染土壤重金属具有较高的钝化效率。

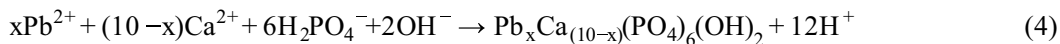
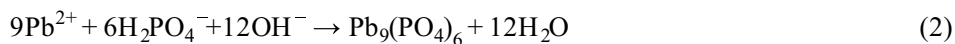
对比韶关土壤和都匀土壤，添加材料对韶关土壤重金属的钝化效率更高。添加磷尾矿羟基磷灰石后，韶关土壤中水溶态Zn、Cd、Pb含量分别降低了88.0%、82.0%和95.1%，而在都匀土壤中分别降低73.1%、49.0%和68.9%。韶关土壤的pH低于都匀土壤，而pH可能是影响土壤中水溶态重金属变化的主要因素。首先，羟基磷灰石的溶解度随pH的降低逐渐升高^[25,26]，其溶解释放的H₂PO₄⁻可与Pb等重金属形成沉淀（公式(2)和(3)），Pb还可通过离子交换^[27]（公式(4)）取代羟基磷灰石中的Ca。其次，pH影响土壤胶体的可变电荷，从而影响其对重金属的吸附能力^[28]。如图4所示，添加0.5%的HAP_C钝化28天后，SG土壤pH升至3.50，DY土壤pH升至7.41；添加0.5%的HAP_{PT}材料28天后，SG土壤pH升至4.35，DY土壤pH升至8.17。



HAP_C—兽骨羟基磷灰石; HAP_{PT}—磷尾矿羟基磷灰石; CK为对照组

图3 不同钝化处理组中土壤水溶态重金属含量的变化

Fig. 3. Changes for contents of water-soluble heavy metals in soils for different passivation treatments



2.4 土壤重金属的赋存形态转化

由图5可知, 韶关土壤和都匀土壤的重金属形态分布存在明显差异: 韶关土壤中Zn和Pb主要存在于残渣态中, Cd主要以残渣态和可交换态存在; 都匀土壤中残渣态重金属占比明显低于韶关土壤, 而有机结合态和铁锰氧化物结合态的重金属占比高于韶关土壤。

在添加磷尾矿羟基磷灰石的处理组中, 韶关土壤中可交换态Zn的占比下降约11%, 碳酸盐、铁锰氧化物和有机结合态的占比分别增加2%、8%和7%; 可交换态和残渣态Cd的占比下降, 而铁锰氧化物与有机结合态Cd的占比增加。都匀土壤中可交换态Zn的占比下降4%, 碳酸盐与铁锰氧化物结

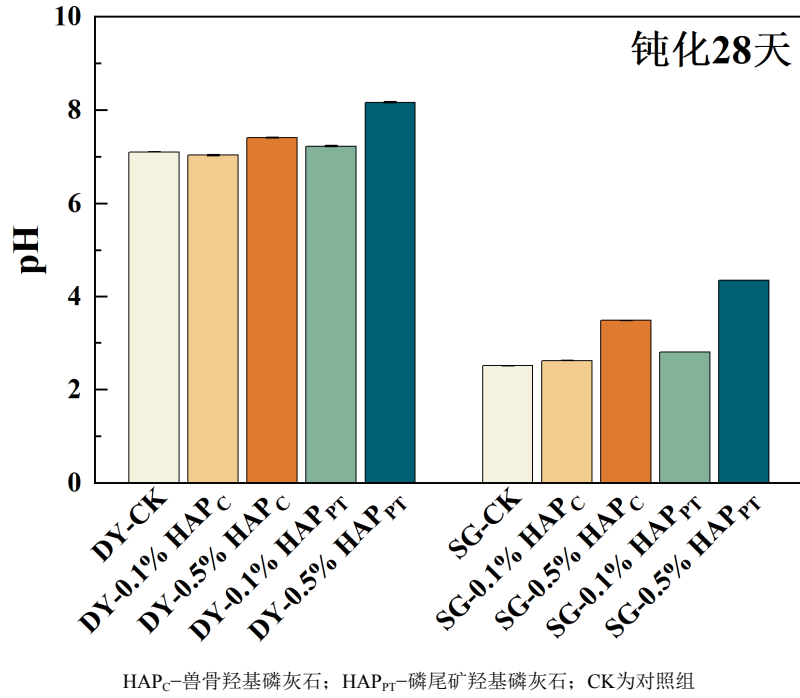


图4 钝化28天后土壤pH值的变化

Fig. 4. The variations of pH values in soils after 28 days of passivation

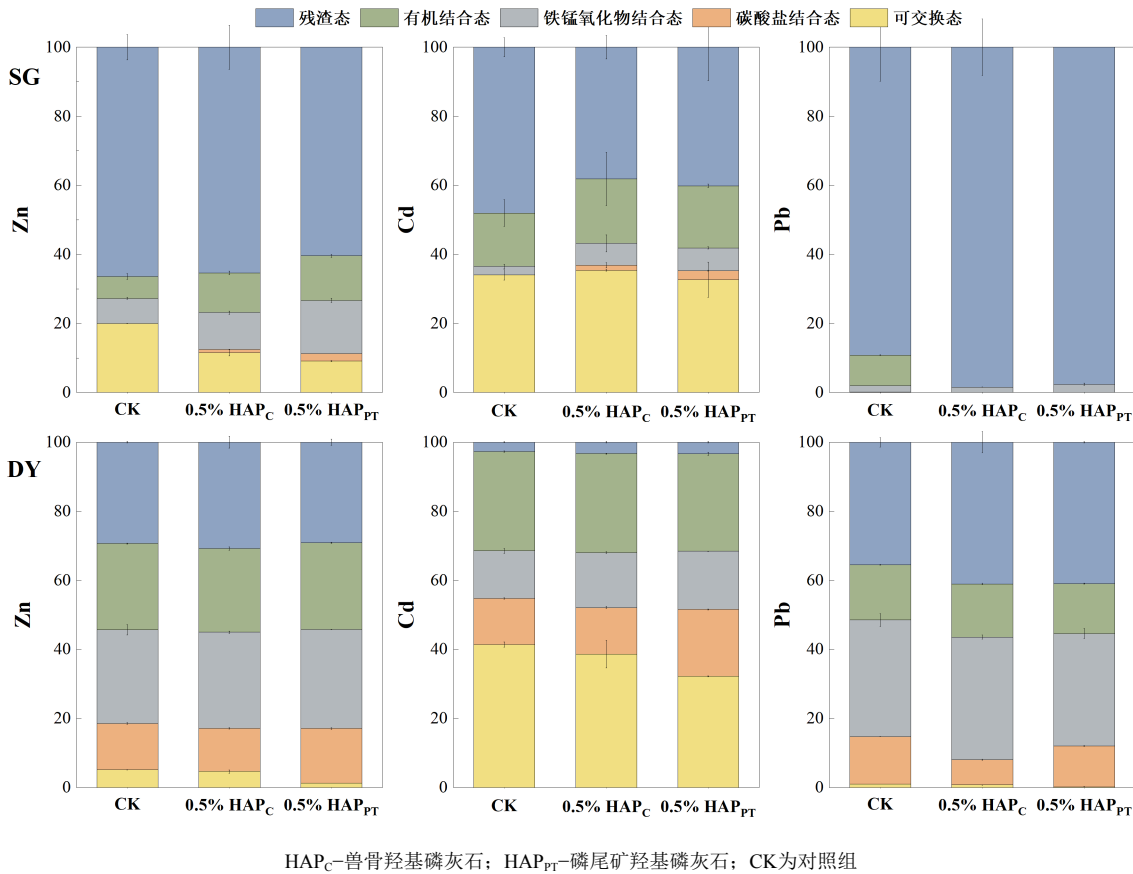


图5 钝化前后土壤重金属形态分布特征

Fig. 5. Distribution characteristics of states of heavy metals in soils before and after the passivation treatment

合态的占比分别增加3%和2%; 可交换态Cd的占比下降9%, 碳酸盐和铁锰氧化物结合态的占比分别增加6%和3%; 残渣态Pb的占比增加6%, 其他形态略有降低。土壤中重金属的形态变化与前人研究结果基本一致, 例如, Yang等^[5]利用羟基磷灰石材料钝化土壤重金属的研究结果表明, 添加0.5%的材料钝化5周后, 土壤中可交换态Pb和Cd的占比降低, 残渣态Pb的占比增加, 铁锰氧化物结合态Cd的占比增加; Huang等^[29]综合对比了多种磷酸盐材料对土壤重金属的钝化效果, 发现残渣态Pb、Cd的占比均增加, 可交换态重金属的占比降低, 此外, 碳酸盐结合态与铁锰氧化物结合态Cd的占比均有所增加。

上述结果表明, 钝化过程使得土壤中重金属形态发生明显转化。Pb的形态变化表现为残渣态Pb的占比增加, 这可能是羟基磷灰石溶解释放的磷酸根与Pb生成磷酸盐矿物沉淀(如 $Pb_3(PO_4)_2$ 、 $Pb_5(PO_4)_3OH$)的结果^[30-32]。该过程主要受羟基磷灰石溶解速率控制, 而低pH条件有利于羟基磷灰石溶解^[33], 这也是韶关土壤中残渣态Pb增幅高于都匀土壤的原因。Zn和Cd形态变化表现为可交换态的占比降低, 且碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的占比增加。通常, 羟基磷灰石对Zn和Cd的固定以表面络合和静电吸附为主^[17,34], Zn和Cd可与 $\equiv POH$ 结合形成 $\equiv POZn^+$ 和 $\equiv POCd^+$ 表面络合物。此外, 添加羟基磷灰石材料可明显提高土壤pH, 一方面, 土壤pH升高可使Zn和Cd形成碳酸盐和氢氧化物沉淀, 如都匀土壤中pH可高达8.17, 有利于重金属沉淀生成, 这可能是都匀土壤中碳酸盐结合态Zn和Cd的占比增加的重要原因。另一方面, pH升高会改变土壤中铁锰氧化物等胶体组分的可变电荷, 从而增加其对重金属的吸附固定^[27,31], 这也解释了钝化后土壤中铁锰氧化物结合态Zn和Cd占比增加的结果。此外, 磷尾矿羟基磷灰石处理组中Zn和Cd的形态变化范围大于兽骨羟基磷灰石组, 这可能与磷尾矿羟基磷灰石中的MgO组分对土壤pH的影响及其对重金属的钝化有关。

3 结论

在Zn-Cd-Pb多金属溶液中, 羟基磷灰石材料对Pb的吸附量显著高于Zn和Cd, pH对吸附量的影响与金属元素种类和浓度有关。添加羟基磷灰石材料可有效降低污染土壤中水溶态重金属含量, 且材料对酸性土壤的钝化效率高于中性土壤。酸性条件下羟基磷灰石溶解释放的磷酸根与Pb形成矿物沉淀, 土壤pH升高则可促进金属碳酸盐和氢氧化物沉淀的生成, 还可增加土壤中其他组分对重金属的吸附, 因此, 土壤中Zn、Cd和Pb由可交换态向碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态转化。

参考文献:

- [1] Zhang Y, Song B, Zhou Z. Pollution assessment and source apportionment of heavy metals in soil from lead - Zinc mining areas of south China[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 109320.
- [2] Yang B, Cao Y, Ren J, et al. Water incubation-induced fluctuating release of heavy metals in two smelter-contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 82: 14-23.
- [3] 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: 141-166.
- [4] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(7): 1441-1453.
- [5] Yang Z, Gong H, He F, et al. Iron-doped hydroxyapatite for the simultaneous remediation of lead-, cadmium- and arsenic-co-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 312: 119953.
- [6] Cui H, Bao B, Cao Y, et al. Combined application of ferrihydrite and hydroxyapatite to immobilize soil copper, cadmium, and phosphate under flooding-drainage alternations[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 292: 118323-118323.
- [7] Mignardi S, Corami A, Ferrini V. 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.
- [8] Yan Y, Dong X, Sun X, et al. Conversion of waste FGD gypsum into hydroxyapatite for removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 429: 68-76.

- [9] Foroutan R, Peighambaroust S, Hosseini S, et al. Hydroxyapatite biomaterial production from chicken (femur and beak) and fishbone waste through a chemical less method for Cd^{2+} removal from shipbuilding wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125428.
- [10] Wu, S., Liu, Y., Shang, L. et al. Recycling of phosphate tailings for an efficient hydroxyapatite-based adsorbent to immobilize heavy metal cations[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(28): 72160-72170.
- [11] 中华人民共和国国家环境保护标准. GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [12] Mohan S, Kumar V, Singh D K, et al. Effective removal of lead ions using graphene oxide-MgO nanohybrid from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic modeling of adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5: 2259–2273.
- [13] 中华人民共和国国家环境保护标准. HJ 557—2010 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [14] 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.
- [15] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 中国农业出版社, 北京: 2000.
- [16] Ramdani A, Kadeche A, Adjdir M, et al. Lead and cadmium removal by adsorption process using hydroxyapatite porous materials[J]. *Water Practice & Technology*, 2020, 15: 130–141.
- [17] Zhou C, Wang X, Wang Y, et al. The sorption of single- and multi-heavy metals in aqueous solution using enhanced nano-hydroxyapatite assisted with ultrasonic[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9: 105240.
- [18] 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: 435–444.
- [19] Chen S, Ma Y, Chen L, et al. Adsorption of aqueous Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions by nano-hydroxyapatite: single-and multi-metal competitive adsorption study[J]. *Geochemical Journal*, 2010, 44: 233–239.
- [20] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 309–313.
- [21] 梁媛, 王晓春, 曹心德. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(1): 16–25.
- [22] 夏威夷. 新型羟基磷灰石基固化剂修复铅锌铜复合污染土的机理与应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- [23] Cao X, Wahbi A, Ma L, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164: 555–564.
- [24] Hamada K, Katoh M. Formation of pyromorphite by hydroxyapatite during lead migration in soil with different phosphorus sorption abilities[J]. *Soils and Foundations*, 2022, 62: 101241.
- [25] 胥焕岩, 彭明生, 刘羽. pH值对羟基磷灰石除镉行为的影响[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 23(4): 305–309.
- [26] Li R, Chen K, Li G, et al. Structure design and fabrication of porous hydroxyapatite microspheres for cell delivery[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1120: 34–41.
- [27] Ibrahim M, Labaki M, Giraudon J M, et al. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121139.
- [28] Loganathan R, Vigneswaran S, Kandasamy J, et al. Cadmium sorption and desorption in soils: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42: 489–533.
- [29] Huang G, Su X, Rizwan M S, et al. Chemical immobilization of Pb, Cu, and Cd by phosphate materials and calcium carbonate in contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(16): 16845–16856.
- [30] Hashimoto Y, Takaoka M, Oshita K, et al. Incomplete transformations of Pb to pyromorphite by phosphate-induced immobilization investigated by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy[J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 616–622.
- [31] Hamada K, Katoh M. Formation of pyromorphite by hydroxyapatite during lead migration in soil with different phosphorus sorption abilities[J]. *Soils and Foundations*, 2022, 62: 101241.
- [32] Li H, Liu Y, Tang S, et al. Mechanisms for potential Pb immobilization by hydroxyapatite in a soil-rice system[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 147037.
- [33] Ma Q Y, Traina S J, Logan T J, et al. In situ lead immobilization by apatite[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(9): 1803–1810.
- [34] Amenaghawon A N, Anyalewechi C L, Darmakoesoemo H, et al. Hydroxyapatite-based adsorbents: Applications in sequestering heavy metals and dyes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 302: 113989.