

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.02.2015092803

向猛, 黄益宗, 蔡立群, 等. 改良剂对土壤 As 钝化作用及生物可给性的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 317-322
XIANG Meng, HUANG Yizong, CAI Liqun, et al. Influence of amendments on inactivation and bio-accessibility of arsenic in soils [J].
Environmental Chemistry, 2016, 35(2): 317-322

改良剂对土壤 As 钝化作用及生物可给性的影响*

向 猛^{1,2} 黄益宗^{1**} 蔡立群² 保琼莉¹ 李 季³

(1. 农业部环境保护科研监测所, 天津, 300191; 2. 甘肃农业大学资源与环境学院, 兰州, 730070;
3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要 采用室内土壤培养法研究不同改良剂(硫酸亚铁、骨炭、生物调理剂、磷酸二氢钙和堆肥)对土壤 As 化学形态转化和生物可给性的影响. 结果表明, 除堆肥和磷酸二氢钙处理外, 其他 3 种改良剂均显著地提高土壤的 pH 值. BCR 分级提取表明, 土壤 As 主要以残渣态形式存在. 添加磷酸二氢钙显著地提高了土壤 As 的移动性, 而添加硫酸亚铁、骨炭、生物调理剂和堆肥却显著地降低了土壤 As 的移动性. 培养 1 个月后, 添加硫酸亚铁、骨炭和生物调理剂导致土壤酸可提取态 As 含量分别比对照处理降低 86.65%、76.88% 和 34.19%. 添加不同的改良剂对土壤 As 的生物可给性也有影响, 除磷酸二氢钙处理外, 硫酸亚铁、骨炭、生物调理剂和堆肥均显著性地降低了土壤 As 的生物可给性, 其中硫酸亚铁处理对 As 的固定效果最好. 培养 2 个月后, 添加硫酸亚铁处理导致土壤 As 的生物可给性含量分别比对照降低 90.76%, 而添加磷酸二氢钙处理导致土壤 As 的生物可给性含量分别比对照提高 1.81 倍. 硫酸亚铁、骨炭和生物调理剂可作为钝化 As 污染土壤的潜力材料.

关键词 土壤, 改良剂, As, 化学形态, 生物可给性.

Influence of amendments on inactivation and
bio-accessibility of arsenic in soils

XIANG Meng^{1,2} HUANG Yizong^{1**} CAI Liqun² BAO Qiongli¹ LI Ji³

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin, 300191, China;
2. Environmental and Resource institute, Gansu Agricultural University, Lanzhou, 730070, China;
3. Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: A batch soil column incubation experiment was conducted to investigate the inactivation and bio-accessibility of arsenic (As) affected by five amendments (ferrous sulfate, bone char, modifying agent, monocalcium phosphate and compost). The amendments increased soil pH except monocalcium phosphate and compost. BCR sequential extraction showed that As was mainly in the residual fraction form. The treatment with monocalcium phosphate significantly ($P < 0.05$) increased mobility of As. However, addition of ferrous sulfate, modifying agent, bone char and compost decreased mobility of As significantly. After one month incubation, addition of ferrous sulfate, bone char and modifying agent decreased the content of HOAC-soluble As by 86.65%, 76.88% and 34.19% respectively comparing with the control. Different amendments had different effects on the bio-

2015 年 9 月 28 日收稿 (Received: September 28, 2015)

* 国家科技支撑计划项目 (2015BAD05B02) 和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金 (农业部环境保护科研监测所) 项目资助.

Supported by the National Science and Technology Support Program (2015BAD05B02), and Central Public Research Institutes Basic Funds for Research and Development (Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture).

* * 通讯联系人, E-mail: hyz@rcees.ac.cn

Corresponding author, E-mail: hyz@rcees.ac.cn

accessibility of As. All amendments reduced the bio-accessibility of As except monocalcium phosphate. Compared with the control treatment, addition of ferrous sulfate decreased bio-accessible As content by 90.76% after 2 months incubation, while bio-accessible As content increased by 1.81-fold with monocalcium phosphate addition. The results suggest that ferrous sulfate, bone char and modifying agent are the potential materials to remediate As contaminated soils.

Keywords: soil, amendments, arsenic, fractionation, bio-accessibility.

随着人类社会的不断发展,工业化和城市化进程的加快,带来经济效益的同时,也产生了很多污染。由于 As 在许多行业的广为应用,通过开采、加工、使用、废弃等过程使其大量残留在土壤中,造成世界范围内土壤 As 污染的普遍存在^[1-2]。众所周知 As 可引起皮肤癌、膀胱、肝脏、肾、肺和前列腺以及冠状动脉等疾病和黑足病等慢性 As 中毒现象^[2-3]。重金属在土壤中不能降解,只能在土壤中重新分配。土壤重金属的传统修复方法为挖掘和填埋等,其修复成本较高,而土壤原位钝化是目前人们普遍应用于重金属污染土壤的有效控制方法,其修复成本较低且可同时对多种重金属进行有效修复^[4]。原位固定是指通过添加各种钝化剂或改良剂等物质到污染土壤中,从而降低土壤重金属的生物有效性,减少其向食物链迁移,并且降低重金属对水体的污染^[5]。研究证实一些矿物和工业副产物,如磷酸盐及其矿物、亚铁盐、骨炭和堆肥等^[6-9],可以有效地固定土壤中的 As、Pb、Zn、Cd、Cu 等重金属。对于 As 来说,研究较多的改良剂包括含铁矿物和炼铁工业副产物、铝和锰的氧化物、某些粘土矿物、有机物和碱性物质等^[5,10]。氧化铁矿物的主要机制是将土壤中活性态 As 吸附,通过表面络合或表面沉淀使其固定。在氧化条件下 As(V) 一般通过与土壤中铁矿物交互作用以固相存在。零价铁(铁屑或铁粉)、铁的氧化物、铁的硫化物、含铁工业副产物都可以通过吸附并有效的固定土壤中的 As,降低 As 的迁移性和生物有效性^[10]。尽管国外已经证实这些改良剂对 As 有较好的固定效果,但是在我国的土壤条件下如何筛选出对 As 高效钝化且经济的化学改良剂是人们最关心的问题,也是原位修复 As 污染土壤的关键问题。

本研究通过土壤培养实验,采用 BCR 分级提取方法(Sequential Extraction Procedure, SEP)和生物有效性简化提取法(Simple Bioavailability Extraction Test, SBET)来研究硫酸亚铁、骨炭、生物调理剂、磷酸二氢钙和堆肥对污染土壤中 As 的修复效果,筛选出高效的化学改良剂,为以后通过改良剂修复大田重金属污染土壤提供科学依据。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 供试材料

供试土壤采自湖南株洲高 As 污染农田 0—20 cm 表土,经自然风干,过 2 mm 筛备用。土壤基本理化性质参考中国土壤学会提供的农化分析方法进行测定^[11]。骨炭购自山东省滕州化工厂,硫酸亚铁和磷酸二氢钙购自国药公司,堆肥购自中国农业科学院,生物调理剂购自南昌申祗生态农业发展有限公司。几种改良剂使用前均磨细,过 200 目筛。

供试土壤和改良剂的重金属含量采用王水和高氯酸混酸法消煮,并加入标准物质进行质量控制,最后用 ICP-OES(Optima 2000 DV, Perkin Elmer, USA)和 ICP-MS(Agilent 7500, USA)测定溶液中的元素含量,As 的回收率在 80%—110%之间。有机质含量采用低温外热重铬酸钾氧化-比色法测定。pH 值采用国际方法测定。土壤和改良剂的基本理化性质见表 1。

1.2 实验处理

实验设 6 个处理:对照 CK(未添加改良剂),添加 5%(W/W)硫酸亚铁(FS),添加 5%(W/W)骨炭(BC),添加 5%(W/W)磷酸二氢钙(CP),添加 5%(W/W)堆肥(PMC),添加 5%(W/W)生物调理剂(SA)。每个处理称取 As 污染土 100 g,将改良剂拌入污染土中,充分混匀后,放入一次性培养纸杯中,水分调节至土壤田间持水量的 70%,在(25±2)℃恒温下培养,每隔一天用称量法补充蒸发损失的水分,使其保持在田间持水量的 70%,每个处理 6 次重复。培养 30 d 和 60 d 后每个处理分别取出 3 个重复,测定 pH 值,并对土壤进行 BCR 分级提取和 SBET 生物有效性分析。

表 1 供试土壤和改良剂的基本理化性质

Table 1 Physi-chemical properties of soil and amendments used in the tests

	pH ^a	OM ^b / (g·kg ⁻¹)	As/ (mg·kg ⁻¹)	主要成分 Major ingredient
土壤	7.12	6.90	309.57	—
硫酸亚铁	3.73	—	—	硫、铁
骨炭	7.48	—	4.44	碳酸磷灰石、磷酸钙、碳酸钙等
生物调理剂	8.28	2.33	0.80	无机铝硅酸盐、碳酸钙等
磷酸二氢钙	4.67	—	—	磷、钙
堆肥	5.88	435.2	7.27	动物粪便的加工产品,主要成分为有机质等

注:a;W/V 1:2.5 测定;b;有机质含量;c;“—”表示未检测出。Note: a; determine with W/V 1:2.5; b; organic content; c: “—”, not detected.

1.3 重金属的分级提取

采用 Rauret 等^[12]改进的 BCR 分级提取法提取污染土中 As 的化学形态.具体步骤见表 2.

表 2 BCR 分级提取步骤

Table 2 Sequential extraction procedure of BCR

步骤 Procedure	形态 Forms	试剂和条件 Reagent and condition
1	酸可提取态	取 1 g 土放入 100 mL 离心管中,加 40 mL 0.11 mol·L ⁻¹ CH ₃ COOH,在 (22±2)℃ 摇床中振荡 16 h,然后于 4000 r·min ⁻¹ 离心 20 min,取其上清液待测,残渣用蒸馏水洗后,以备下步使用.
2	Fe/Mn 氧化态	上步残渣中加 40 mL 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl(调节 pH 值至 1.5),在 (22±2)℃ 摇床中振荡 16 h,然后于 4000 r·min ⁻¹ 离心 20 min,取其上清液待测,残渣用蒸馏水洗后,以备下步使用.
3	有机结合态	上步剩余残渣中加 10 mL 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ (调节 pH 值为 2—3),于室温下放置 1 h,并不停地摇动,然后于 (85±2)℃ 恒温水浴中消解 1 h.当溶液少于 3 mL 时加 10 mL 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ 再消解 1 h.当溶液少于 1 mL 时,加 50 mL 1 mol·L ⁻¹ NH ₄ OAC(调节 pH 值为 2),在 (22±2)℃ 摇床中振荡 16 h,然后于 4000 r·min ⁻¹ 离心 20 min,取其上清液待测,残渣用蒸馏水洗后,以备下步使用.
4	残渣态	将残渣于 105℃ 下烘干,取 0.1 g 残渣采用王水和高氯酸消解.

1.4 SBET 提取程序

参考 Kim 等^[13]介绍的 SBET 提取步骤.培养后的土壤样品风干,过 0.25 mm 筛,称取 1 g 置入 250 mL 聚四氟乙烯瓶中,每个处理加入 0.4 mol·L⁻¹氨基乙酸溶液(盐酸调 pH 值至 1.5)100 mL,在水浴恒温振荡器 37℃ 下振荡 1 h,一次性注射器吸取 10 mL 提取液过 0.45 μm 滤膜.测定滤液的 pH 值,如果 pH 值不在 1.5±0.5 范围内,属不成功需要重新试验.采用 ICP-OES 和 ICP-MS 测定滤液中的 As 含量.

1.5 数据统计分析

采用 SPSS 18 对不同处理数据进行单因素方差分析(ANOVA)和 Ducan 检验多重比较($P<0.05$),数据以平均值±标准值误差表示.绘图采用 Sigmaplot 12.5 完成.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 不同改良剂对土壤 pH 值的影响

与对照相比,除生物调理剂外,其它改良剂对土壤 pH 值均产生显著性影响($P<0.05$),见表 3.其中骨炭、硫酸亚铁和生物调理剂均显著地提高了土壤的 pH 值,添加骨炭处理土壤 pH 值由 CK 的 7.25 升高到 7.44(培养 1 个月);添加硫酸亚铁处理的土壤 pH 值由 CK 的 7.25 升高到 7.37(培养 1 个月).骨炭因含有 CaCO₃使其 pH 值达到 7.48,添加到土壤后显著地提高了土壤的 pH 值.

堆肥处理和磷酸二氢钙处理均显著性降低了土壤的 pH 值,添加磷酸二氢钙处理土壤 pH 值由 CK 的 7.25 降低到 5.99(培养 1 个月);添加堆肥处理土壤 pH 值由 CK 的 7.25 降低到 7.05(培养 1 个月).磷酸二氢钙属于酸性无机盐其 pH 值为 4.67,堆肥因含有大量有机酸使其 pH 值仅为 5.88,添加到土壤后显著地降低了土壤的 pH 值.随着培养时间的延长,对照和其他改良剂处理的土壤 pH 值均有所变化,但

从 1 个月到 2 个月间 pH 值差异不显著.

pH 对土壤重金属的移动性有很大的影响,直接控制着土壤溶液的酸碱平衡、金属离子的溶解性和表面络合反应、离子交换、土壤主要有机成分腐殖酸的溶解性和金属结合能力等^[14],因此土壤 pH 升高是改良剂降低土壤重金属移动性和生物有效性的一个重要机制^[15].

表 3 不同改良剂对土壤 pH 值的影响($n=3$)
Table 3 Effect of different amendments on the pH in soil

处理 Treatment	1 个月 One month	2 个月 Two months
CK	7.25 ^a	7.09 ^a
FS	7.37 ^b	7.26 ^b
BC	7.44 ^c	7.30 ^c
CP	5.99 ^e	6.01 ^e
PMC	7.05 ^d	6.80 ^d
SA	7.32 ^a	7.30 ^c

注:同列不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$).In the same column different lowercase letters indicate significant different amendments treatment ($P<0.05$).

2.2 不同改良剂对 As 形态的影响

BCR 分级提取的结果表明,对照与所有改良剂处理土壤中的 As 主要以残渣态形式存在,相对百分数达 69%—89.8%,除磷酸二氢钙处理外,酸可提取态 As 所占比例最小,均低于 3%,见图 1.培养 1 和 2 个月后,磷酸二氢钙处理显著地提高了土壤酸可提取态和有机结合态 As 的比例,而显著地降低了残渣态 As 的比例,其中酸可提取态 As 所占比例分别比对照增加 75.81%和 90.72%,As 含量分别增加 30.68 mg·kg⁻¹和 13.42 mg·kg⁻¹.这是由于 PO₄³⁻ 竞争吸附位点而影响土壤对 As 的吸附^[16],并且降低土壤 pH 值,增加 As 的溶解性和移动性,从而提高其生物有效性和毒性.

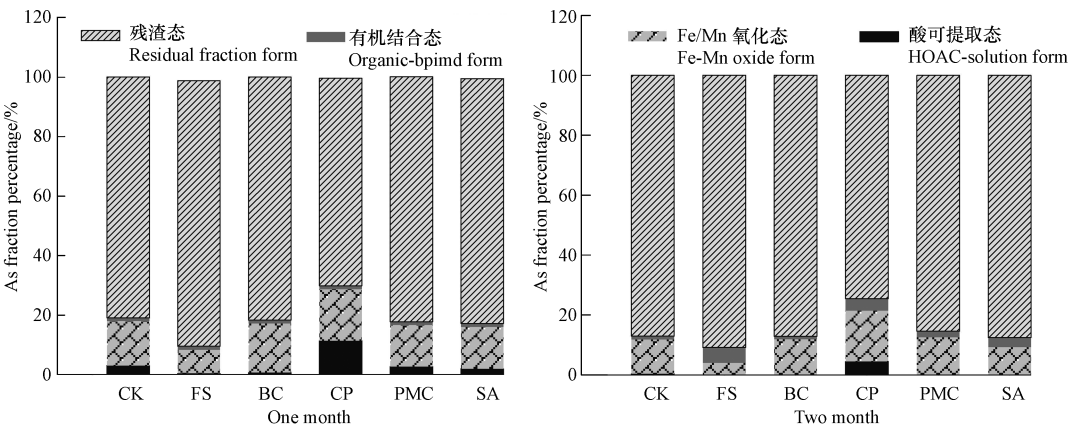


图 1 培养 1 和 2 个月后不同改良剂对污染土壤 As 形态分布的影响

Fig.1 Effect of different amendments on the fractionation of As in contaminated soil after 1 month and 2 months incubation

添加硫酸亚铁处理显著地降低了土壤酸可提取态和 Fe/Mn 氧化态 As 的比例,而显著地提高了有机结合态和残渣态 As 的比例.与对照处理相比,土壤酸可提取态和 Fe/Mn 氧化态 As 分别降低了 86.65%和 45.37%(培养 1 个月),90.96%和 65.03%(培养 2 个月);有机结合态和残渣态 As 分别提高了 134.66%和 14.65%(培养 1 个月),364.10%和 5.29%(培养 2 个月),说明亚铁盐将土壤中部分易溶态 As 转化成了难溶态 As.铁固定土壤中 As 的机理主要有以下 3 种:(1) 亚铁盐加入土壤后,生成铁氧化物或氢氧化物,吸附土壤中的 As,随之其表面的 OH⁻、OH₂等基团被 As 取代,生成非晶态的砷酸铁沉淀或难溶的次级氧化态矿物^[5,17-19];(2) 土壤 As 直接与游离铁离子反应生成难溶性铁砷化合物^[20];(3) 亚铁盐的加入影响了土壤 pH 值,从而影响 As 的形态和土壤胶体的表面电荷^[21-22],有利于 As 的稳定化.

添加骨炭和生物调理剂处理均显著地降低了土壤中的酸可提取态 As 的含量($P<0.05$).与对照处理相比,添加骨炭和生物调理剂处理分别导致土壤酸可提取态 As 降低 76.88%和 34.19%(培养 1 个月),

82.45%和 90.36%(培养 2 个月).骨炭处理能有效地降低土壤中 As 的移动性,这与许多研究报道一致^[23].生物调理剂处理也出现类似的趋势,土壤中的 As 从酸可提取态向有机结合态的转化,这可能是 pH 值的升高,并且生物调理剂含有丰富的有机质,这些有机质中包含有大量的络合基团,此络合基团很容易与土壤中的有效态重金属络合,从而降低土壤中重金属的生物有效性.添加堆肥处理对土壤有效 As 的影响不大,可能原因是实验所用堆肥为腐熟后的堆肥,其所含的有机质已经分解为腐植酸,导致土壤 pH 下降.

2.3 不同改良剂处理对土壤 As 生物可给性的影响

采用 SBET 方法测定了对照与不同改良剂处理培养 1 和 2 个月后土壤中的生物可给性 As 含量(表 4).如表 4 所示,培养 1 个月后,除磷酸二氢钙处理外,其他处理均显著性地降低了 As 的生物可给性含量($P<0.05$),而磷酸二氢钙处理显著地提高了 As 的生物可给性含量.培养 2 个月后,添加硫酸亚铁、骨炭、堆肥和生物调理剂处理可导致 As 的生物可给性含量分别比对照降低 90.76%、3.51%、3.13%和 3.51%;而添加磷酸二氢钙处理导致 As 的生物可给性含量从对照的 $21.10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 升高到 $38.28\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,比对照提高 1.81 倍.说明不同的改良剂对土壤 As 的生物可给性影响不一样,其中硫酸亚铁处理对 As 的固定效果最好,这是因为 Fe 和 As 存在着强亲和力,能与 As 生成难溶沉淀,从而降低 As 的生物可给性^[5,17-22].

表 4 添加不同改良剂对生物可给性 As 含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的影响
Table 4 Effect of different amendments addition on the bio-accessible As content in soil

处理 Treatment	1 个月 One month/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	2 个月 Two month/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
CK	25.33±0.37 ^a	21.10±0.25 ^a
FS	4.68±0.02 ^e	1.95±0.01 ^d
BC	24.17±0.21 ^b	20.36±0.24 ^a
CP	28.45±0.32 ^d	38.28±0.18 ^b
PMC	24.82±0.22 ^b	20.44±0.24 ^a
SA	23.12±0.31 ^c	20.36±0.23 ^a

注:同列不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$).In the same column different lowercase letters indicate significant different amendments treatment ($P<0.05$).

3 结论 (Conclusion)

- (1)除堆肥和磷酸二氢钙处理外,土壤添加硫酸亚铁、骨炭和生物调理剂均显著地提高土壤的 pH 值.其中,骨炭和生物调理剂处理提高土壤 pH 幅度最大,硫酸亚铁次之.
- (2)BCR 分级提取法发现,添加磷酸二氢钙显著地提高了土壤 As 的移动性,而添加硫酸亚铁、骨炭、生物调理剂和堆肥却显著地降低了土壤 As 的移动性,其中硫酸亚铁处理对 As 的移动性影响最大.
- (3)硫酸亚铁显著地降低了土壤 As 的生物可给性.与对照处理相比,土壤 As 的生物可给性含量降低了 90.76%.

参考文献 (References)

[1] 赵其国. 发展与创新现代土壤科学[J]. 土壤学报, 2003, 40 (3): 321-327.
ZHAO Q G. Development and innovation of modern science [J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40 (3): 321-327(in Chinese).

[2] SMITH E, NAIDU R, ALSTON A M. Arsenic in the soil environment: A review [J]. Advance in Agronomy, 1998, 64: 149-195.

[3] 孟紫强主编. 环境毒理学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000, 146-157.
MENG Z Q. Environmental toxicology [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2000, 146-157(in Chinese).

[4] 黄益宗, 郝晓伟. 赤泥、骨炭和石灰对玉米吸收积累 As、Pb 和 Zn 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 456-462.
HUANG Y Z, HAO X W. Effect of red mud, bone char and lime on uptake and accumulate of As, Pb and Zn by maize(*Zea mays*) planted in contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(3): 456-462(in Chinese).

[5] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments — A review [J]. Waste Management, 2008, 28(1): 215-225.

- [6] ZHOU Y F, HAYNES R J. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes; Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(11): 909-977.
- [7] 孙晓铤, 黄益宗, 伍文, 等. 改良剂对土壤 Pb、Zn 赋存形态的影响[J]. *环境化学*, 2013, 32(5): 881-885.
SUN X H, HUANG Y Z, WU W, et al. Effect of several amendments on fractionation of Pb、Zn in contaminated soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(5): 881-885 (in Chinese).
- [8] 高卫国, 黄益宗, 雷鸣. 添加堆肥和赤泥对土壤生物有效性 Cd、Zn 的影响[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(1): 78-82.
GAO W G, HUANG Y Z, LEI M. Effects of compost and red mud addition on bioavailability of Cd and Zn in soil [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(1): 78-82 (in Chinese).
- [9] HUANG Y Z, HAO X W. Effect of red mud addition on the fractionation and bio-accessibility of Pb, Zn and As in combined contaminated soil [J]. *Chemistry and Ecology*, 2012, 28(1): 37-48.
- [10] MIRETZKY P, CIRELLI A F. Remediation of arsenic-contaminated soils by iron amendments; a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40: 93-115.
- [11] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
LU R K. Soil chemical analysis[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000 (in Chinese).
- [12] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2(3): 228-233.
- [13] KIM J W, KIM K W, LEE J U, et al. Assessment of As and Heavy metal cotamination in the vicinity of duckum Au-Ag mine, Korea [J]. *Environ Geochem Health*, 2002, 24(3): 215-227.
- [14] 杜彩艳, 祖艳群, 李元. pH 和有机质对土壤中镉和锌生物有效性影响研究[J]. *云南农业大学学报*, 2005, 20(4): 539-543.
DU C Y, ZU Y Q, LI Y. Effect of pH and organic matter on the bioavailability Cd and Zn in soil [J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2005, 20(4): 539-543 (in Chinese).
- [15] GARAU G, CASTALDI P, SANTONA L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil [J]. *Geoderma*, 2007, 142(1/2): 47-57.
- [16] 孙晓铤, 黄益宗, 肖可青, 等. 磷矿粉、骨炭和油菜秸秆对重金属复合污染土壤细菌和古菌数量的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(3): 565-571.
SUN X H, HUANG Y Z, XIAO K Q, et al. Effects of phosphate rock, bone char and rape straw on quantity of bacteria and archaea in soils combined pollution by heavy metals [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 565-571 (in Chinese).
- [17] 赵慧敏. 铁盐、生石灰对砷污染土壤固定、稳定化处理技术研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京)硕士学位论文, 2010.
ZHAO H M. Study on solidification/stabilization technology of arsenic contaminated soils using molysite and quicklime [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2010 (in Chinese).
- [18] ZHAO H S, STANFORTH R. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite [J]. *Environmental Science and technology*, 2001, 35(24): 4753-4757.
- [19] LOU L, ZHANG S Z, SHAN X Q, et al. Arsenate sorption on two Chinese red soils evaluated using macroscopic measurements and EXAFS spectroscopy [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(12): 3118-3124.
- [20] 韦璐阳. 钙、镁、铁对土壤砷污染的治理研究[D]. 南宁: 广西大学硕士学位论文, 2005.
WEI L Y. Study on prevention and control of arsenic toxicity by Ca, Mg and Fe [D]. Nanning: Guangxi University, 2005 (in Chinese).
- [21] Jackson B P, Miller W P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species forms iron oxides [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(5): 1616-1622.
- [22] Bolan N, Mahimairaja S, Kunhikrishnan A, et al. Sorption-bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable charge soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 725-732.
- [23] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 等. 赤泥和骨炭对酸性土壤 As 化学形态及其生物可给性的影响[J]. *环境化学*, 2010, 29(3): 383-387.
HAO X W, HUANG Y Z, CUI Y S, et al. Effects of red mud and bone char addition in fraction and bio-accessibility of arsenic in contaminated soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(3): 383-387 (in Chinese).