

磷酸钙玻璃作为土壤和尾矿中重金属离子的固化剂

郑章宏, 袁宇兴, 汤 裕, 卢安贤

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)



卢安贤

摘 要: 利用传统熔体冷却法制备了磷酸钙玻璃(CPG), 研究了该玻璃对土壤和铅锌矿尾矿中 Pb 和 Cd 离子的固化行为。结果表明, 4 种不同组分的 CPG 对降低 Pb 和 Cd 离子浓度都有较好效果, 与 Cd 离子相比, Pb 离子浓度降低幅度更大; CPG 中的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比及 CPG 在溶液中的溶解度直接影响其对重金属离子的固化效果。当 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比为 4 : 6 时, CPG 对被污染土壤和铅锌矿尾矿中的 Pb 和 Cd 离子固化率达到最高。由于对 Pb 离子的固化属溶解沉淀机制, 而对 Cd 离子的固化则为表面吸附与络合作用, 因此, Pb 离子的固化比 Cd 离子的固化对 pH 值更敏感。研究发现, 用 CPG 溶液固化被污染土壤和铅锌矿尾矿中 Pb 离子的最佳 pH 值为 4, 最大固化率分别为 70.12% 和 69.05%; 固化 Cd 离子的最佳 pH 值为 5, 其最大固化率分别为 58.22% 和 52.74%。

关键词: 磷酸钙玻璃; 重金属离子; pH 值; $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比; 固化率

中图分类号: TB32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)06-0463-06

Calcium Phosphate Glass as Curing Agent for Heavy Metal Ions in Soil and Tailings

ZHENG Zhanghong, YUAN Yuxing, TANG Yu, LU Anxian

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Calcium phosphate glasses (CPGs) have been prepared by the conventional melting quenching method. The immobilizing behavior and effects of CPG solution on Pb and Cd ions in contaminated soils and lead zinc mine tailings have been studied. The results showed that four CPG solutions with different $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio have excellent effects on reducing the concentration of Pb and Cd ions. Compared with the immobilizing Cd ions, the CPG solutions have better effects when it was used to immobilize Pb ions in both contaminated soils and lead zinc mine tailings. The immobilizing effect on heavy metal ions depends directly on the $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ mole ratio and solubility of CPG solution. When the $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio of CPG is 4 : 6, the highest immobilization rate of Pb and Cd ions in the solution was observed. pH value has more obvious effects on the immobilization of Pb ions than that of Cd ions. The possible reason is that the former belongs to the mechanism of dissolution and precipitation, but the later is attributed to the surface absorption and complexation mechanism. The optimum pH value for immobilizing Pb ion in contaminated soil and lead zinc mine tailings with CPG solution is 4, and the maximum immobilization rates are 70.12% and 69.05%; while for Cd, the optimum pH value is 5, and the maximum immobilization rates are 58.22% and 52.74%, respectively.

Key words: Calcium phosphate glass; heavy metal ions; pH value; $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio; immobilization rate

1 前 言

土壤、水域和空气中存在的铅(Pb)和镉(Cd)等重金属离子对人类、动物和植物都有极大的危害^[1]。如何固化这些重金属离子,使其危害降到最低,一直是社会科

学、环境科学和材料科学工作者关注和研究的重大课题。

由于磷酸盐能与 Pb 和 Cd 等离子形成稳定的金属磷酸盐化合物,且形成的化合物在酸性和碱性环境条件下都具有较低的溶解度和较高的化学稳定性,因而是处理土壤中 Pb 和 Cd 等重金属离子的有效材料之一^[2,3],广泛受到国内外学者的关注。

国内外相关领域的技术开发和研究主要集中在利用磷酸盐来固化污染土壤中的重金属离子。Ma 等^[4]研究了主要成分为磷酸钙的磷灰石与污染土壤中的铅离子间的相互作用,其通过形成磷酸铅化合物来降低铅在污染土

收稿日期: 2017-03-14

基金项目: 长沙市科技计划重大专项项目(Kq1703014)

第一作者: 郑章宏,男,1992年生,硕士研究生

通讯作者: 卢安贤,男,1960年生,教授,博士生导师,Email:

axlu@mail.csu.edu.cn(A. X. Lu)

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.06.08

壤中的活性。Zhang 等^[5-7]的研究表明,用羟基磷灰石可以将污染土壤中的碳酸铅或硫化铅转化为化学性质更为稳定的磷氯铅矿(pyromorphite, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, $\text{X} = \text{OH}^-$ 、 Cl^- 或 F^-)。Ryan 等^[8-10]利用可提供磷酸根离子的合成羟基磷灰石与 Pb 离子、Cd 离子反应,形成金属磷酸盐,并研究了铅磷酸盐的形成过程和机理。Lambert 等^[11-13]的研究表明,利用骨粉处理含重金属离子的土壤,可使可溶性的 Pb、Cd 和 Zn 离子浓度显著降低,其中可溶性铅含量减少 53% 以上,而可溶性 Cd 含量减少约 40% ~ 47%。Thawornchaisit^[14]使用含磷酸盐的肥料(如三聚磷酸盐、磷酸二氢盐和磷灰石)对土壤进行处理,发现含磷酸盐的肥料可显著降低重污染土壤中可溶性镉的含量。现有研究已经证实,在较宽的 pH 值范围内,磷酸盐物质能与可溶性 Pb 和 Cd 离子化合,转化成类似 $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{M} = \text{Pb}$, Cd , $\text{X} = \text{Cl}^-$ 、 F^- 、 OH^-) 的难溶矿物^[15, 16]。而 Nriagu^[17]的研究则证实,在酸性至中性 pH 范围内, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 的溶解度是磷酸铅物质大类中最低的。Cao 等^[2]研究了 pH 值对 Pb 和 Cd 离子固化效果的影响,发现与碱性条件($\text{pH} > 8.6$)相比,磷酸盐物质在酸性条件下($\text{pH} < 4.2$)对 Pb 和 Cd 离子有更好的固化效果。以上研究表明, pH 值是影响污染土壤中可溶性 Pb 和 Cd 离子固化效果的一个关键因素。

尽管关于污染土壤中 Pb 和 Cd 离子固化技术及其机制方面的研究报道很多,但应用磷酸钙玻璃(CPG)处理污染土壤中重金属离子的相关报道十分罕见。在众多应用于固化重金属离子的磷酸盐材料中,与易溶磷酸盐相比,磷灰石的溶解度较低,释放的磷酸根离子较少,因此,在短时间内,能结合、固化的 Pb 和 Cd 离子也就较少^[4, 8]。而当高溶解度材料(如磷酸)应用于污染土壤修复时,会造成污染土壤和地下水中富营养化的潜在危害^[9]。因此,能提供足够磷酸根并且有适当溶解度的 CPG 在固化 Pb 和 Cd 离子中很有前景。一方面,CPG 可以精确控制 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比率,充分利用合适的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比对重金属离子进行固化;另一方面,基于玻璃的性质,CPG 具有三维网络结构,当玻璃中的 Ca^{2+} 被土壤中的 Pb^{2+} 所取代时,它比由磷酸盐矿物与可溶性 Pb 离子形成的普通沉淀物更稳定。本工作研究了不同 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比的 CPG 制备技术,着重研究不同 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比例的 CPG 对不同 pH 值的被污染土壤和铅锌矿尾矿溶液中 Pb、Cd 离子的固化效果。

2 实验过程

2.1 试样准备

本文所研究的待处理材料包括被污染的土壤以及铅

锌矿尾矿,被污染土壤为取自吉首市湖南三立集团冶炼厂周边农田表层 20 cm 处的试样,铅锌矿尾矿由黄砂坪铅锌矿提供。将被污染土壤和铅锌矿尾矿试样在 120 °C 下恒温干燥,用刚玉研钵研磨,通过孔径小于 75 μm 的筛网过筛后备用。

2.2 试样物相、水溶液 pH 值及 Pb/Cd 含量的测定

使用 X 射线衍射仪(D/max-RB 型)测定烘干、通过孔径小于 75 μm 的筛网过筛后的被污染土壤和铅锌矿尾矿粉末试样的 XRD 谱(Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线,扫描速率为 $8(^{\circ})/\text{min}$,范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$),对照 PCPDS 卡,确定各试样的物相组成。

用 pH 酸度计测定被污染土壤和铅锌矿尾矿水溶液试样的 pH 值。用重铬酸钾容量法,测定被污染土壤和铅锌矿尾矿中的有机质(organic materials, OM)含量。

根据传统三角图直线相交点法确定粘粒、粉粒、砂粒 3 个粒级矿物的含量^[18]。

由 X 射线荧光光谱法(XRF)测定试样中的 Pb 和 Cd 的含量。

2.3 CPG 固化剂制备

以纯度为 99.9%(质量百分数,下同)的分析纯 CaCO_3 和纯度为 99.9%的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料,制备组成为 $x \text{CaO} - (1-x) \text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 的 CPG。按照不同 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比(3 : 7、4 : 6、5 : 5 和 6 : 4)设计玻璃化学组成(依序分别标记为 CPG1、CPG2、CPG3 和 CPG4),将氧化物换算成对应原料用量,准确称量后经研磨、混合而制得均匀的配合料。将配合料置于刚玉坩埚中,在 400 °C 温度下预热 2 h,待 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 完全分解后,以 5 °C/min 的升温速率加热到 1200 °C,保温 2 h,制得磷酸钙玻璃熔体。将玻璃熔体倒入黄铜模具中,在空气中快速骤冷,得到固态 CPG。将所得磷酸钙玻璃破碎并球磨 12 h,通过孔径小于 75 μm 的筛网得到过筛后的玻璃粉末。

2.4 Pb/Cd 离子固化试验与固化率测定

在 5 g 被污染土壤中加入 5 g 玻璃粉,混合后,配成固/液比为 1 : 10 的溶液(10 g 混合固体粉末,90 g 去离子水),根据玻璃中不同的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比(3 : 7、4 : 6、5 : 5、6 : 4),将上述试样编号为 SCPG1、SCPG2、SCPG3、SCPG4。在 5 g 铅锌矿尾矿中加入 5 g 玻璃粉,混合后,配成固/液比为 1 : 10 的溶液(10 g 混合固体粉末,90 g 去离子水),根据玻璃中不同的 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比(3 : 7、4 : 6、5 : 5、6 : 4),将上述铅锌尾矿试样编号为 TCPG1、TCPG2、TCPG3、TCPG4。将不同编号的固/液混合料在旋转搅拌器上搅拌 24 h,用盐酸和氢氧化钠调节溶液的 pH 值,将其通过 0.45 μm 孔径的聚四氟

乙烯(PVDF)膜过滤。通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度,同时检测滤渣是否产生新相。 Pb 和 Cd 离子的固化率由式(1)计算:

$$\text{Pb 和 Cd 离子固化率} = (C_1 - C_2) / C_2 \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_1 是试样未经磷酸钙玻璃处理时的 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 浓度, C_2 是试样经 CPG 处理后的 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 浓度。为了确保准确性,每个数据重复 3 次并计算其算术平均值。

3 结果与讨论

3.1 试样物相、水溶液 pH 值及 Pb/Cd 含量分析

图 1 为被污染土壤和铅锌矿尾矿粉末试样的 XRD 谱。被污染土壤和铅锌矿尾矿水溶液试样的 pH 值、有机质含量、矿物组成及 Pb 与 Cd 平均含量列于表 1。

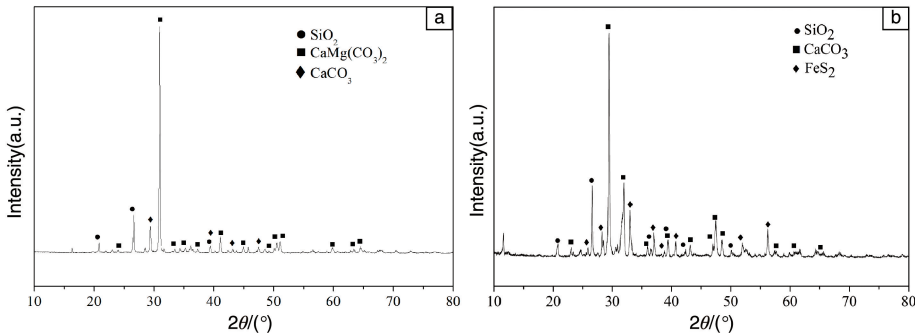


图 1 被污染土壤(a)和铅锌矿尾矿(b)的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of contaminated soils (a) and lead zinc mine tailings (b)

表 1 被污染土壤及铅锌矿尾矿的矿物组成及 Pb 和 Cd 含量

Table 1 Mineral composition and Pb,Cd concentration of contaminated soils and lead zinc mine tailings

	pH	OM	Silt	Clay	Sand	Total Pb	Total Cd
		(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(mg/kg)	(mg/kg)
Soils	6.37	1.54	20.75	16.87	62.38	160.57	85.62
Tailings	6.71	3.84	14.37	28.24	57.39	105.6	63.44

3.2 CaO/P₂O₅比例对 Pb²⁺或 Cd²⁺固化率的影响

当 pH 为 3 时,不同 CaO/P₂O₅配比的 CPG 玻璃对 Pb 和 Cd 离子固化率的影响如图 2 所示。由图 2 可知,在 pH 值为 3 时,用 CPG 处理被污染土壤与铅锌矿尾矿,对 Pb 和 Cd 离子都有一定固化作用。其中,CPG2 固化 Pb 和 Cd 离子的效果最好(固化率在 50% 以上),其次是 CPG1(固化率约 50%),CPG3、CPG4 对 Pb 和 Cd 离子的固化率相对较低(约 35%~45%)。

CPG1、CPG2、CPG3、CPG4 玻璃中 CaO/P₂O₅摩尔比分别为 3 : 7、4 : 6、5 : 5、6 : 4,4 种玻璃含 P₂O₅的质量百分数依序分别为 87.8%、82.2%、75.5%、67.3%。4 种玻璃结构中的非桥氧数 x /桥氧数 y 依序分别为 1.43/2.57、

由图 1 可知,被污染土壤的主要矿物分别是石英 SiO_2 、方解石 CaCO_3 和白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$,而铅锌矿尾矿主要含石英 SiO_2 、方解石 CaCO_3 和黄铁矿 FeS_2 等物相。在试样中没有检测到含 Pb、Cd 离子的相,这可能是由于其相对含量较低(质量分数<5%)且以非晶态形式存在。

由表 1 可知,按传统三角图直线相交点法计算,被污染土壤中砂粒、粘粒、粉粒 3 个粒级矿物的质量分数分别为 62.38%、16.87%和 20.75%,水溶液的 pH 值为 6.37,有机质含量为 1.54%,Pb 和 Cd 的平均含量分别为 160.57 和 85.62 mg/kg。铅锌矿尾矿中砂粒、粘粒、粉粒 3 个粒级矿物的质量分数分别为 57.39%、14.37%、28.24%,水溶液的 pH 值为 6.71,有机质含量为 3.84%,Pb 和 Cd 的平均含量分别为 105.6 和 63.44 mg/kg。

1.67/2.33、2.00/2.00、3.50/1.50。显然,CPG 玻璃对 Pb 和 Cd 离子的固化依赖于 P-O-Pb 或 P-O-Cd 键的形成,对 Pb 和 Cd 离子的固化率则依赖于玻璃结构中 $[\text{PO}_4]$ 四面体的含量、 $[\text{PO}_4]$ 四面体的聚合程度及 $[\text{PO}_4]$ 四面体中活性氧离子的含量。 $[\text{PO}_4]$ 四面体的聚合程度越高,单个 $[\text{PO}_4]$ 四面体中的活性氧越少。例如,1 个孤立的 $[\text{PO}_4]$ 四面体有 3 个活性氧可与 Pb 和 Cd 离子键合;由 2 个 $[\text{PO}_4]$ 四面体聚合而成的双 $[\text{PO}_4]$ 四面体聚合结构中,能与 Pb 和 Cd 离子键合的活性氧是 4 个,即聚合体中单个 $[\text{PO}_4]$ 四面体仅有 2 个活性氧。玻璃结构中 $[\text{PO}_4]$ 四面体及 $[\text{PO}_4]$ 四面体中活性氧离子越多,则能结合的 Pb 和 Cd 离子越多,固化率也就越高。

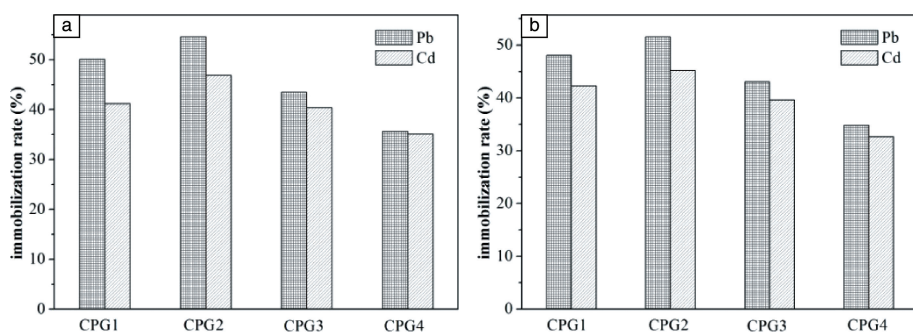


图2 pH值为3时不同CaO/P₂O₅比CPG玻璃对被污染土壤(a)和铅锌矿尾矿(b)中Pb/Cd离子的固化率

Fig. 2 The effects of the CPG glasses with different CaO/P₂O₅ ratio on the immobilization rate of Pb and Cd ions in contaminated soils (a) and lead zinc mine tailings (b)

磷酸钙玻璃是一种水溶性材料。玻璃遇水溶解后,溶液中存在Ca²⁺、孤立[PO₄]⁻四面体、有限聚合[PO₄]⁻四面体(几个[PO₄]⁻四面体聚合在一起)、HO⁻等离子。从组成配比可知,CPG2、CPG3、CPG4中P₂O₅含量逐步减少,意味着引入的[PO₄]⁻四面体数量也依序逐步减少。尽管4种玻璃结构中单个[PO₄]⁻四面体中的非桥氧数 x (活性氧离子O²⁻)依序逐步增加,但由于总[PO₄]⁻四面体数量小,因而总的效果是能与Pb和Cd离子结合的P-O⁻依序减少。因此,随着CaO/P₂O₅摩尔比的增加,P₂O₅含量减少,对Pb和Cd离子的固化率呈现逐步降低趋势。CPG2、CPG3、CPG4玻璃中,随着CaO/P₂O₅摩尔比的增加,Ca²⁺浓度(或含量)也逐步增加。这些Ca²⁺因静电作用而围绕在[PO₄]⁻四面体周围。一方面,Pb²⁺、Cd²⁺要与P-O⁻成键,需克服因较多Ca²⁺存在而产生的空间障碍;另一方面,较多Ca²⁺围绕在[PO₄]⁻四面体周围必然对Pb²⁺、Cd²⁺与P-O⁻的成键产生竞争。因此,随着CaO/P₂O₅摩尔比的增加,玻璃对Pb²⁺、Cd²⁺的固化作用减弱,呈现固化率逐步降低的趋势。

与CPG2玻璃相比,CPG1玻璃中CaO/P₂O₅摩尔比更低,P₂O₅含量更高。可是,CPG1玻璃对Pb和Cd离子的固化率却低于CPG2玻璃。可能的原因是,由于CPG1玻璃中的桥氧数 y 高于CPG2玻璃,玻璃网络结构比CPG2玻璃更完整。玻璃遇水溶解后,溶液中存在相对较多的有限聚合[PO₄]⁻四面体,P-O-P键相对较多,而带活性氧的P-O⁻键相对较少,因而对Pb²⁺、Cd²⁺的固化作用也相对较弱。

3.3 pH值对Pb²⁺或Cd²⁺离子固化率的影响

图3为不同pH值条件下用CPG2玻璃处理被污染土壤和铅锌矿尾矿后的Pb和Cd离子固化率。如图3a所示,当用CPG2玻璃处理被污染土壤(试样SCPG2)和铅锌矿尾矿(试样TCPG2)时,随pH值的增加,Pb离子的固化率呈现先增加后降低趋势。当pH值从2增加到4

时,Pb离子的固化率随pH值的增加而增加。当pH值为4时,两试样中的Pb离子固化率达最大值,分别为70.12%(试样SCPG2)和69.05%(试样TCPG2)。此后,随pH值的增加,两试样中的Pb离子固化率逐步降低。当pH为6时,Pb离子固化率<10%,这一数值明显低于pH为2时的Pb离子固化率(约45%)。由于CPG玻璃中磷酸根的溶出对固化试样中的Pb离子起主要作用,而玻璃在不同pH值下的溶解度是不同的。一般而言,CPG玻璃在酸性较强的条件下更容易水解和释放出更多自由移动的磷酸根离子。因此,pH为2时的Pb离子固化率明显高于pH为6时的Pb离子固化率。

Pb离子的固化机制是形成类似于磷氯铅矿(pyromorphite)的沉淀物^[19,20],其化学式通式为Pb₅(PO₄)₃X(X=OH⁻、Cl⁻或F⁻)。尽管在酸性条件下CPG玻璃更易于溶解,但在低pH值的酸性条件下,并不容易形成Pb₅(PO₄)₃OH沉淀物,其形成主要发生在pH值为4左右的溶液中。因此,在pH低于4时,Pb₅(PO₄)₃OH沉淀物随pH的增加而增加。当pH增加到4时,CPG玻璃的溶解速率以及Pb₅(PO₄)₃OH的沉淀速率都相对较快,CPG对Pb离子的固化效果最好。而当pH值较高时,CPG玻璃的溶解度相对较低,溶出的磷酸根离子有限,对Pb离子的固化作用减弱。因此,当pH值从4增加到6时,Pb离子固化率随pH值增加而逐步降低。此外,被污染土壤和铅锌矿尾矿中都含有一定量粘土和有机物类吸附性较强的物质。作者认为,这些物质对Pb离子会产生吸附作用,导致参与Pb₅(PO₄)₃OH沉淀物生成的Pb离子减少。由于铅锌矿尾矿的粘土和有机物含量比被污染土壤更高,当用CPG玻璃固化Pb离子时,铅锌矿尾矿试样中Pb离子的固化率稍低于被污染土壤试样中Pb离子的固化率。

图3b给出了不同pH值条件下用CPG2玻璃处理被污染土壤和铅锌矿尾矿后的Cd离子固化率。对比图3a

可以看出, pH 值对被污染土壤和铅锌矿尾矿中 Cd 离子固化率的影响与图 3a 所示的规律相类似, Cd 离子固化率也是随 pH 值增加呈现出先增加后降低趋势。当 pH=5 时, 两试样中的 Cd 离子固化率达最大值, 分别为 58.22% (试样 SCPG2) 和 52.74% (试样 TCPG2)。两试样中的 Cd 离子最大固化率明显低于 Pb 离子的最大固化率。在较低 pH 值条件下, 与 CPG2 玻璃固化 Pb 离子相比, 用 CPG2 玻璃固化 Cd 离子的固化率略低; 而当 pH>5 时, Cd 离子的固化率明显高于 Pb 离子的固化率。产生这种现象的主要原因是磷酸盐的溶解沉淀是固化

Pb 离子的主要机制, 而表面络合和吸附是稳定 Cd 离子的主要机制^[9, 21, 22]。在较低 pH 值条件下, Cd 离子易于从污染土壤和铅锌矿尾矿中释放, 但难以形成 $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4$ 类难溶化合物, 而 Pb 离子容易形成磷酸盐沉淀物^[23, 24]。在较高 pH 值 (pH>5) 条件下, CPG 玻璃有相对较低的溶解度, 磷酸盐沉淀物的生成量也就较少。而表面络合和吸附作用受 pH 的影响较小, 因而表现出较强的 Cd 离子固化效果。需要说明的是, 有关络合和吸附作用对重金属离子固化效果的影响, 还有待进一步深入的研究。

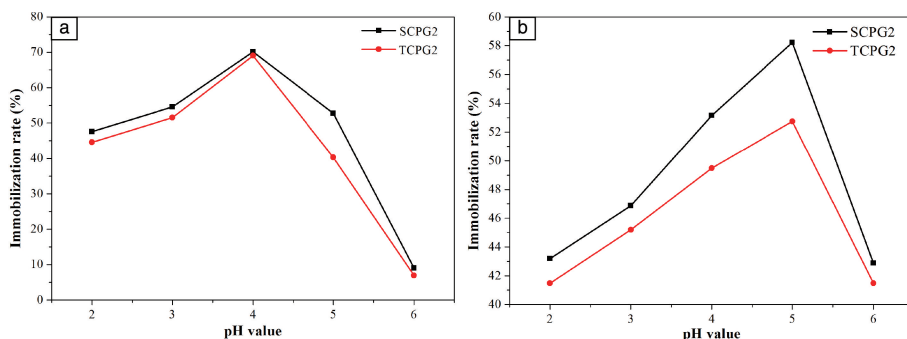


图3 不同 pH 值条件下用 CPG2 玻璃处理被污染土壤和铅锌矿尾矿后的离子固化率: (a) Pb 离子固化率, (b) Cd 离子固化率

Fig. 3 Immobilization rate after using CPG2 glass to treat contaminated soils and lead zinc mine tailings under different pH value: (a) immobilization rate of Pb ions, (b) immobilization rate of Cd ions

4 结 论

(1) 被污染土壤和铅锌矿尾矿经四种不同 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 成分配比的 CPG 处理后, 其可溶性 Pb 和 Cd 离子浓度显著减少, CPG 对 Pb 离子的固化效果比对 Cd 离子的固化效果好。

(2) 在 pH 值恒定的情况下, 当 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比为 4:6 时, CPG 对被污染土壤和铅锌矿尾矿中的 Pb 和 Cd 离子固化率最高。

(3) 用 CPG 溶液固化被污染土壤和铅锌矿尾矿中 Pb 离子的最佳 pH 值为 4, 其最大固化率分别为 70.12% 和 69.05%; 用 CPG 溶液固化被污染土壤和铅锌矿尾矿中 Cd 离子的最佳 pH 值为 5, 其最大固化率分别为 58.22% 和 52.74%。

(4) 用磷酸盐玻璃固化土壤及水质中的重金属离子, 是一条值得深入开发研究的新技术途径。

参考文献 References

- [1] Misra V, Chaturvedi P K. *Environmental Monitoring & Assessment* [J], 2007, 133(1-3): 169-176.
- [2] Cao X, Ma L Q, Singh S P, et al. *Environmental Pollution* [J], 2008, 152(1): 184-192.
- [3] Waterlot C, Pruvot C, Ciesielski H, et al. *Ecological Engineering* [J], 2011, 37(7): 1081-1093.
- [4] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. *Environmental Science & Technology* [J], 1995, 29(4): 1118-1126.
- [5] Zhang P, Ryan J A, Yang J. *Environmental Science & Technology* [J], 1998, 32(32): 2763-2768.
- [6] Zhang P, Ryan J A. *Environmental Science & Technology* [J], 1999, 33(4): 625-630.
- [7] Xu X, Zheng G, Li S, et al. *Environmental Earth Sciences* [J], 2015, 73(4): 1-7.
- [8] Ryan J A, Zhang P, Hesterberg D, et al. *Environmental Science & Technology* [J], 2001, 35(18): 3798-3803.
- [9] Chen S, Xu M, Ma Y, et al. *Ecotoxicology & Environmental Safety* [J], 2007, 67(2): 278-285.
- [10] Zhang Z, Li M, Chen W, et al. *Environmental Pollution* [J], 2010, 158(2): 514-519.
- [11] Lambert M, Pierzinski G, Erickson L, et al. *Issues in Environmental Science & Technology* [J], 1997: 91-102.
- [12] Cheung C W, Porter J F, McKay G. *Water Research* [J], 2001, 35(3): 605-612.
- [13] Sneddon I R, Orueetxebarria M, Hodson M E, et al. *Environmental Pollution* [J], 2006, 144(3): 816-825.
- [14] Mignardi S, Corami A, Ferrini V. *Chemosphere* [J], 2012, 86(4): 354-360.

[15] Thawornchaisit U, Polprasert C. *Hazard Materials*[J], 2009, 165(1-3): 1109-1113.

[16] And M A, Madsen H E L. *Journal of Chemical & Engineering Data* [J], 2001, 46(1): 113-116.

[17] Nriagu J O. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*[J], 1974, 38(6): 887-898.

[18] Nelson D W, Sommers L E, Sparks D L, *et al. Methods of Soil Analysis Part—Chemical Methods*[J], 1982: 961-1010.

[19] Flis J, Manecki M, Bajda T. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*[J], 2011, 75(7): 1858-1868.

[20] Shashkova I L, Rat'Ko A I, Kitikova N V. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*[J], 1999, 160(3): 207-215.

[21] Chen X B, Wright J V, Conca J L, *et al. Environmental Science & Technology*[J], 1997, 31(3): 624-631.

[22] Raicevic S, Kaludjerovicradoicic T, Zouboulis A I. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2005, 117(1): 41-53.

[23] Mavropoulos E, Rocha N C C D, Moreira J C, *et al. Journal of the Brazilian Chemical Society*[J], 2005, 16(1): 62-68.

[24] Chrysochoou M, Dermatas D, Grubb D G. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2007, 144(1-2): 1-14.

(编辑 张雨明 惠 琼)