

粉煤灰修复土壤重金属污染研究进展

吕晓立^{1,2}, 刘景涛^{1*}, 刘俊建¹, 李海军³, 崔海炜¹, 朱亮¹ (1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北石家庄 050061; 2. 河北省、中国地质调查局地下水污染机理与修复重点实验室, 河北石家庄 050061)

摘要 就粉煤灰固定重金属的作用机理、修复效果以及风险评价进行了总结, 并对粉煤灰修复土壤重金属研究的发展趋势进行了展望。

关键词 土壤重金属污染; 粉煤灰; 修复

中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)13-0007-04

Study Progress on Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils with Fly Ash

LÜ Xiao-li^{1,2}, LIU Jing-tao¹, LIU Jun-jian¹ et al (1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang, Hebei 050061; 2. Hebei and China Geological Survey Key Laboratory of Groundwater Remediation, Shijiazhuang, Hebei 050061)

Abstract The paper summarized the mechanisms, repairing effects and risk assessment, and pointed out the development trend of the study on remediation of heavy metal contaminated soils by fly ash.

Key words Heavy metal pollution of soil; Fly ash; Remediation

随着工农业的迅速发展, 矿山开采、金属冶金、化工、煤燃烧、汽车尾气排放、固体废弃物淋滤、工业污水回灌、农药化肥施用以及大气沉降等, 导致土壤重金属污染日益严重^[1-6]。进入土壤中的重金属不仅能抑制植物生长, 而且能通过食物链传递与富集, 最终危害人体健康^[7-8]。同时, 重金属可能向下迁移污染地下水^[9-10]。21世纪发生于日本的“骨痛病”就是土壤重金属污染进入食物链引起隔中毒的典型案例。目前, 我国遭受不同程度污染的耕地面积已接近 $2 \times 10^7 \text{ hm}^2$, 约占耕地面积的 20%^[11]。

重金属污染土壤具有隐蔽性、长期性、不可降解和不可逆性特点^[2]。土壤重金属污染与防治是国内外研究的热点和难点^[4,12-13]。目前, 重金属污染土壤修复方法主要有物理修复、化学修复和生物修复等^[14]。物理修复工程费用较高, 适合于小面积重污染土壤的治理; 生物修复方法费用低、不破坏土壤肥力结构, 但耗时长, 见效慢; 化学修复方法较多, 其中, 施加改良剂修复土壤重金属污染是一种经济、实用、有效的原位化学处理方法。加入土壤改良剂改变土壤的理化性质, 通过对重金属的吸附、络合、沉淀或共沉淀等作用改变重金属在土壤中的存在形态, 降低其在环境中的迁移性和生物有效性, 达到修复土壤污染的目的^[15]。目前常用的改良剂包括石灰、磷酸盐和工业废物(炉熔渣、高炉矿渣粉)等^[16-18]。

粉煤灰作为改良剂修复土壤重金属污染技术成熟且已被广泛应用^[19]。粉煤灰加入土壤后, 可以改善土体结构, 增强土壤微生物活性, 提高土壤持水性能, 改善土壤营养状况, 为作物生长创造良好的土壤环境^[20-21]。粉煤灰资源丰富、价格低廉, 适用于大面积土壤污染修复, 但粉煤灰本身重金

属含量较高^[22-23], 直接添加可能只会暂时降低有效态重金属含量, 而远期可能又会释放更多的重金属^[24]。笔者从粉煤灰钝化重金属的作用机理、修复效果以及风险评价等方面, 对该领域的研究现状和存在问题进行综述, 并对其应用前景进行展望, 以期粉煤灰作为改良剂应用于土壤重金属污染修复提供参考。

1 粉煤灰钝化土壤重金属的作用机理

粉煤灰是煤粉经高温燃烧后形成的一种人工火山灰质混合材料。粉煤灰为碱性物质, 其化学组成主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和未燃烧完全的碳^[25-27]。粉煤灰钝化重金属机理复杂, 其通过对重金属的吸附、沉淀(共沉淀)、络合作用来降低重金属在土壤中的迁移性和生物有效性^[4]。基于重金属在土壤表面的不同结合强度, 将土壤中的重金属划分为水溶态、离子可交换态、碳酸盐和铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态 5 种形态^[28-31]。其中, 水溶态和离子交换态为有效态, 可被作物吸收^[32-33]。粉煤灰加入污染土壤后, 显著降低重金属有效态浓度, 促使重金属向残渣态转化, 其中铅最为明显^[34-36]。

1.1 吸附作用 粉煤灰比表面积大、多孔、有一定的活性基团, 具有强吸附能力, 其组分中未燃烧的碳也具有较强的吸附作用^[37-39]。研究表明, 粉煤灰对土壤中的 Pb、Cu、Zn 和 Cd 均有较强的吸附性能^[25,40-42]。

(1) 粉煤灰对重金属的吸附以离子交换吸附为主, 吸附容量受 pH 影响较大。Jha 等^[35]通过测定粉煤灰在吸附 Cd 过程中, 溶液中 Na^+ 浓度的变化, 证实 Cd 的吸附主要是与 Na 进行离子交换, 吸附曲线符合 Langmuir 公式; 其他研究也得到相同结论^[34,43-45]。由于 H^+ 与重金属阳离子的竞争吸附, 粉煤灰对重金属阳离子的吸附性能随 pH 升高而增强; 但也受矿物沉淀和溶解的影响, 某些情况下存在最高吸附 pH^[44,46]。

(2) 相对于红泥、石灰等其他改良剂, 粉煤灰对重金属的吸附容量较大。Apak 等^[47]通过研究粉煤灰和红泥对重金属的吸附性能, 结果表明, 粉煤灰对 Cd、Cu 和 Pb 的饱和吸附容

基金项目 中国地质调查局地质调查项目 (DD20160308); 中国地质科学院基本科研业务费项目 (YYWF201629, SK201502, YYWF201727)。

作者简介 吕晓立(1978—), 女, 河北石家庄人, 助理研究员, 硕士, 从事土壤与地下水污染修复研究。* 通讯作者, 副研究员, 从事污染水文地质研究。

收稿日期 2018-01-16; 修回日期 2018-01-25

量分别约为 200、190 和 450 mg/g;而生产铝土矿产生的红泥对三者的吸附容量为 60、70 和 160 mg/g。

(3) 粉煤灰粒度越小,比表面积越大,其对重金属的吸附容量越大^[48]。Zhang 等^[49]研究表明,燃烧市政废物的炉底灰对 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的吸附性能,随着吸附剂粒径的减小和接触时间的延长而增加。周岩梅等^[50]研究表明,表面积及孔径分布是影响吸附不可忽视的重要因素,微孔和中孔较多的生物质电厂灰,单位表面积的体积饱和和吸附量较高。

(4) 重金属在粉煤灰上的吸附,除离子交换外,还有化学沉淀、螯合、进入矿物晶格等多种机理共同作用。研究表明,重金属在粉煤灰上的吸附不完全遵守 Langmuir 公式,而 Freundlich 公式或其他等温吸附公式的拟合更好^[44,51]。粉煤灰中含量不高的碳表面存在羟基、羧基等含氧官能团,具有较强的离子交换吸附性能,可吸附重金属^[27]。Kalmykova 等^[46]研究发现,粉煤灰对重金属的吸附,随着灰分氧化钙含量升高而增强,这可能与 Cd 和 Ca 交换,并进入矿物晶格有关。Sturchio 等^[52]研究表明,方解石钝化 Pb 污染土壤是通过 Pb 与 Ca 的置换反应达到吸附钝化的目的。

(5) 粉煤灰对土壤重金属的吸附是一个扩散过程。土壤中重金属以各种结合态为主,而水溶性离子只占一小部分。因此,在添加修复剂吸附重金属,以及植物对重金属的吸收过程中,重金属在各形态之间的转化可能需要较长时间。重金属在土壤颗粒外表面的吸附很快达到吸附平衡,而向黏土矿物晶格内部吸附位的扩散则需要很长时间^[53-54]。Selim^[55]将重金属在土壤中的表观动态吸附过程分为 4 个步骤:离子在液相溶液的扩散;固液界面的膜扩散;颗粒内部的微孔扩散以及在孔壁上的扩散;吸附剂颗粒间的弥散。Bruemmer 等^[56]研究表明,重金属在粉煤灰沸石上的吸附分为快速表面吸附和慢速扩散过程,慢速扩散过程可持续几十天至几百天。王春峰等^[26]研究表明,不同重金属离子在改性粉煤灰上吸附速率的控制因素不同,液膜扩散控制 Cu(II) 和 Zn(II) 在粉煤灰合成 NaA 型沸石上的吸附速率,颗粒扩散控制 Cr(VI) 离子的吸附速率。

1.2 表面络合及表面沉淀机制 土壤矿物和铁铝氧化物可吸附重金属离子,通过表面络合及表面沉淀机制形成氢氧化物沉淀^[57]。吸附密度低时形成单核、单配位基和双配位基内圈络合物,吸附密度高时形成多核束和表面沉淀^[7]。通常络合作用主要发生在重金属离子浓度低的条件下,而当浓度较高时,吸附作用占主导地位^[27]。向土壤中施加粉煤灰,粉煤灰中的铁氧化物与土壤中重金属结合生成铁锰结合态,碱性物质 CaO、MgO 等有利于重金属生成铁锰结合态和残渣态。改性粉煤灰中生成类似沸石物质,含有大量的三维晶体结构,具有较强的离子交换能力,能够通过离子交换吸附和专属吸附将土壤中的重金属与层状硅酸盐相结合。同时,有机物可促使重金属以硫化物的形式沉淀,有机物中的腐殖酸能与重金属离子形成络合或螯合物以降低其活性^[2,7]。

1.3 沉淀作用 沉淀作用是粉煤灰钝化土壤重金属的主要机理,尤其是在重金属含量较高的矿区土壤中。粉煤灰为碱

性物质,含有大量的无机矿物 SiO₂ 和 Al₂O₃,加入粉煤灰后,土壤 pH 升高,促使土壤中 Pb、Cu、Zn 和 Cd 等重金属形成氢氧化物或共沉淀。Moon 等^[42]研究表明,由于生成沉淀 (Pb₂SiO₄) 以及火山灰反应,粉煤灰能有效钝化污染土体中的 Pb 离子。Kumpiene 等^[25]研究指出,粉煤灰基于其硅铝铁酸盐成分具有碱性和强吸附性,能中和酸性土体中的 pH,在用于酸性土体修复时可达良好的钝化效果;Su 等^[41]研究表明,利用粉煤灰钝化污泥,污泥中 Zn 的滤出量显著减少;Ciccù 等^[58]研究指出,碱性粉煤灰能显著降低土壤中 Zn 的滤出率,达 99.7%;Iyer 等^[59]、Xenidis 等^[60]研究表明,高碱性的粉煤灰能中和土体中的酸性物质并防止污染物的扩散。

2 粉煤灰钝化土壤重金属的效果

粉煤灰对土壤重金属污染有较好的钝化效果。在美国超级金资助项目中,水泥、石灰和粉煤灰等无机材料的应用广泛,占项目数的 94%^[19]。粉煤灰钝化土壤重金属污染效果受 pH、温度、粒径大小、灰分碳含量、灰分氧化钙含量以及重金属污染程度等因素综合影响。原状粉煤灰在应用中存在吸附容量有限、吸附性能不佳等缺陷。粉煤灰主要成分是 SiO₂ 和 Al₂O₃,含量分别为 50.30% 和 23.20%,结构类似高岭石,粉煤灰的化学组分和结构使粉煤灰具备改性物质基础,改性粉煤灰吸附性能提高。研究表明,改性粉煤灰具有类沸石结构,其比表面积和孔隙率是原状粉煤灰的 3.5 倍,其改性生成的铝硅酸盐和硅酸盐类具有较强的离子交换性能^[61]。粉煤灰改性大大增加了其吸附容量,且改性粉煤灰的强碱性及其所含铁氧化物有利于土壤中重金属沉淀^[39]。王春峰等^[26]研究表明,粉煤灰合成 NaA 型沸石对重金属 Cu(II)、Cr(VI) 和 Zn(VI) 离子的静态饱和吸附量分别为 82.30、65.96 和 47.78 mg/g。粉煤灰对重金属的吸附性能随灰分中 CaO 含量升高而增强。吴幼权^[48]指出粉煤灰中 CaO 的含量对废水中重金属的处理效果影响较大,在粉煤灰中加入石灰对其改性可以提高粉煤灰的吸附性能。王白雪^[39]研究表明,在粉煤灰中加入石灰 (CaO),其化学吸附作用增强,且在高 pH 环境下重金属形成难溶化合物,使得粉煤灰对重金属的钝化效果更好。冯婷婷^[62]研究表明,NaOH 改性粉煤灰对污泥中 Pb、Cu、Cd 的钝化效果良好,可与污泥中的重金属发生离子交换吸附,同时改性粉煤灰的强碱性有利于污泥中重金属沉淀。

在重金属污染土壤中,Pb 易被土壤颗粒吸附,在土壤中滞留能力较强;而 Cd 的迁移性较强^[62]。Chirenje 等^[34]研究表明,粉煤灰对重金属的吸附能力由大到小依次为 Pb²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺。石灰对重金属的吸附能力由大到小依次为 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺。粉煤灰和石灰对重金属 Pb 均有较好的吸附性能,粉煤灰对 Cd 的吸附性能较差,而石灰对 Cd 的吸附性能较好(图 1)。张向军^[63]研究表明,在 Cd、Pb、Cr 污染土壤中加入石灰、粉煤灰,石灰是重金属 Cd 钝化的主导因素;随着粉煤灰、石灰量的增加,对 Pb 的钝化效果更好;而在 6 价 Cr 的钝化作用过程中,粉煤灰的吸附性能是主要因素。

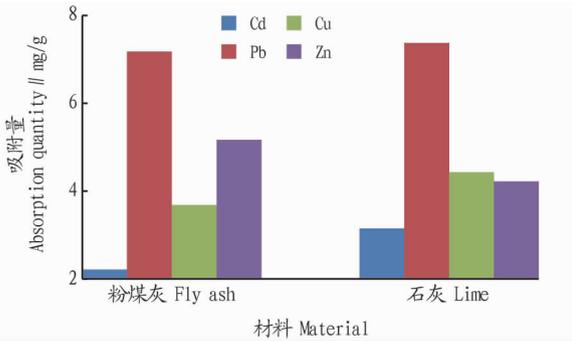


图1 粉煤灰、石灰对水溶液中重金属的饱和吸附量^[34]

Fig. 1 The adsorption of heavy metals in aqueous solution by fly ash and lime

3 环境风险分析

粉煤灰作为改良剂修复土壤重金属污染,仅是降低重金属的生物有效形态含量,不能减少土壤中重金属总量^[4,12];而粉煤灰本身含有重金属^[22-23],因此不同程度地存在重金属钝化效果不稳定或新引入重金属污染等问题。在复合污染土壤中,可能存在钝化一种重金属的同时会活化其他重金属。因此,粉煤灰修复土壤重金属污染可能存在较大的环境风险。

研究表明,粉煤灰作为改良剂施加到土壤中,不会造成重金属污染。张清敏等^[24]研究表明,粉煤灰中 Pb、Cd 的有效态含量极低,强结合态的 Pb、Cd 含量远低于土壤环境质量标准(GB 15618—1995)^[64]的限定值,将其加入农田不会造成污染。张子武等^[65]研究表明,小麦、玉米等农作物对粉煤灰中的重金属富集含量远低于国家粮食卫生标准的规定值。但粉煤灰本身重金属含量较高^[22-23],直接添加可能只会暂时降低有效态重金属含量,而在远期又会有更多的重金属释放,长此以往会不会造成二次环境污染,是粉煤灰作为改良剂修复土壤重金属污染在环境领域引起关注的新课题^[63,66]。张儒^[67]研究表明,粉煤灰中含有多种重金属元素,未经处理的粉煤灰易溶出其中的重金属和 As,而经混凝土固化后的粉煤灰溶出重金属和 As 的量降低了 2~3 个数量级。汤蕾^[23]研究表明,未处理的粉煤灰中重金属会淋滤溶出,用 FeSO₄ 处理后的粉煤灰中重金属的迁移率明显减小。上述研究均表明,在短期内,将定量粉煤灰施加到土壤中不会造成污染;但长期以来,随着粉煤灰用量的增加,在某些条件下重金属是否会溶出释放,造成二次污染,尚未进行相关方面的研究。

粉煤灰在钝化重金属的同时可能会活化其他重金属。Seoane 等^[68]研究表明,粉煤灰比石灰具有更为持久的酸性中和能力,但在碱性环境下,土体 pH 的增加可能会使 3 价 Cr 转化成 6 价 Cr 以及 5 价 As 转化成 3 价 As,转化后生成的物质移动性和毒性更强。张鸿龄等^[69]研究表明,粉煤灰对污泥中的 Cd、Pb 等重金属具有钝化效果,但对 Cu、Zn 却促进其向有效态转化。

粉煤灰作为改良剂修复重金属污染的长期稳定性问题是该领域研究的薄弱环节。粉煤灰钝化的重金属是否会随

着植物长期生长或者外界条件的变化被重新活化,目前几乎无相关研究,更鲜见粉煤灰修复土壤重金属污染稳定性长期监测研究。而这些研究对于土壤重金属污染的修复实践具有重要意义。

4 展望

粉煤灰作为改良剂修复土壤重金属污染已经取得了较好的效果,但当外界环境条件发生改变时,重金属的生物有效性可能发生改变。同时,粉煤灰本身含有重金属,长期使用粉煤灰钝化重金属是否会造成重金属富集,远期是否会有更多的重金属释放,通过食物链威胁人类健康,仍存在不确定性。因此,需加强粉煤灰修复土壤重金属污染的风险分析和评价,深入研究并长期监测粉煤灰钝化重金属的稳定性。

粉煤灰钝化重金属机理复杂,需要深入开展不同类型的粉煤灰对土壤重金属的吸附研究,探索其对重金属的吸附机理,有效区分和评价吸附过程中离子交换、矿物沉淀、专属吸附、络合作用等各反应机理。探索各项土壤环境因素对其影响机制,评价其钝化效果,为粉煤灰应用于原位土壤重金属污染修复提供科学依据。

参考文献

- [1] 黄沅清,杨元龙,薛伟. 重金属污染场地物理化学修复技术研究与应用进展[J]. 广州化学,2017,42(6):54-61.
- [2] 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.
- [3] 杨倩,付庆灵,胡红青,等. 黄棕壤中铅镉复合污染对黄苣生长和品质的影响[J]. 华中农业大学学报(自然科学版),2006,25(4):389-392.
- [4] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报,2013,32(3):409-417.
- [5] LI Z Y, MA Z W, VAN DER KUIJP T J, et al. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment[J]. Science of the total environment, 2014, 468/469: 843-853.
- [6] ISLAM M S, AHMED M K, RAKNUZZAMAN M, et al. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country[J]. Ecological indicators, 2015, 48: 282-291.
- [7] 胡克伟,关连珠. 改良剂原位修复重金属污染土壤研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2007(4): 1-5.
- [8] 朱雅兰,李明,黄巧云. 草木灰污泥联合施用对 Cd 污染土壤中 Cd 形态变化的影响[J]. 华中农业大学学报, 2010, 29(4): 447-451.
- [9] CALA V, CASES M A, WALTER I. Biomass production and heavy metal content of *Rosmarinus officinalis* grown on organic waste-amended soil[J]. J Arid Environ, 2005, 62: 401-412.
- [10] 郭观林,周启星,李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2005, 16(10): 1990-1996.
- [11] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [12] 朱庆祥. 生物炭对 Pb、Cd 污染土壤的修复试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [13] MAHAR A, WANG P, LI R H, et al. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: A review[J]. Pedosphere, 2015, 25(4): 555-568.
- [14] DAGHAN H, OZTURK M. Soil remediation and plants[M]. San Diego: Academic Press, 2015: 287-312.
- [15] MCGOWEN S L, BASTA N T, BROWN G O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil[J]. Journal of environmental quality, 2001, 30(2): 493-500.
- [16] 岳平. 添加化学改良剂对海南岛砖红壤中铅的化学形态与转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(5): 1791-1795.
- [17] 王碧玲, 谢正苗. 磷对铅、锌和镉在土壤固相-液相-植物系统中迁移转化的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3225-3229.
- [18] DUCHESNE J, LAFOREST G. Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders[J]. Cement and concrete research, 2004, 34(7): 1173-1177.
- [19] EPA. Technology performance review: Selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation (EPA EPA/600/R-09/

- 148) [M]. Washington: EPA, 2009.
- [20] JALA S, GOYAL D. Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production: A review [J]. *Bioresource technology*, 2006, 97(9): 1136 - 1147.
- [21] 王娟, 熊又升, 张志毅, 等. 粉煤灰在土壤改良和污染治理中研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(30): 14811 - 14813.
- [22] NARODOSLAWSKY M, OBERNBERGER I. From waste to raw material - the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals [J]. *Journal of hazardous materials*, 1996, 50(2/3): 157 - 168.
- [23] 汤蕾. 粉煤灰中重金属淋滤特性试验及其处理方法的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [24] 张清敏, 胡国臣, 王忠, 等. 粉煤灰中重金属 Pb, Cd 的有效态研究 [J]. *农业环境保护*, 2000, 19(6): 350 - 351.
- [25] KUMPIENIEN J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review [J]. *Waste management*, 2008, 28: 215 - 225.
- [26] 王春峰, 李健生, 王连军, 等. 粉煤灰合成 NaA 型沸石对重金属离子的吸附动力学 [J]. *中国环境科学*, 2009, 29(1): 36 - 41.
- [27] 许龙. 重金属污染土的固化修复及长期稳定性研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- [28] 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.
- [29] HUANG Q Y, CHEN W L, GUO X J. Chemical fractionation of copper, zinc, and cadmium in two Chinese soils as influenced by rhizobia [J]. *Commun Soil Sci Plant*, 2004, 35(7/8): 947 - 960.
- [30] 杨忠芳, 陈岳龙, 钱鏊, 等. 土壤 pH 对镉存在形态影响的模拟实验研究 [J]. *地学前缘*, 2005, 12(1): 252 - 260.
- [31] 黄冠星, 孙继朝, 张玉玺, 等. 珠江三角洲典型区水土中铅的分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2010, 23(2): 137 - 143.
- [32] ADRIANO D C. Trace Elements in terrestrial environments, biogeochemistry, bioavailability and risks of metals [M]. 2nd ed. New York: Springer, 2001.
- [33] 崔红标, 吴求刚, 张雪, 等. 粉煤灰对污染土壤中铜镉的稳定化 [J]. *土壤*, 2016, 48(5): 971 - 977.
- [34] CHIRENJE T, MA L Q, LU L P. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fume dust [J]. *Water, air, and soil pollution*, 2006, 171: 301 - 314.
- [35] JHA V K, MATSUDA M, MIYAKE M. Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ [J]. *Journal of hazardous materials*, 2008, 160(1): 148 - 153.
- [36] 李念, 李荣华, 冯静, 等. 粉煤灰改良重金属污染农田的修复效果植物甄别 [J]. *农业工程学报*, 2015, 31(16): 213 - 219.
- [37] 熊厚峰, 林天建, 李宁. 岩土工程化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [38] QIAO X C, POON C S, CHEESEMAN C R. Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases [J]. *Journal of hazardous materials*, 2007, 139: 238 - 243.
- [39] 王白雪. 改性粉煤灰钝化污泥重金属及其应用研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [40] CICCURI R, GHIANI M, SERCI A, et al. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes [J]. *Minerals engineering*, 2003, 16(3): 187 - 192.
- [41] SU D C, WONG J W C. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge [J]. *Environment international*, 2004, 29(7): 895 - 900.
- [42] MOON D H, DERMATAS D. Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions [J]. *Journal of hazardous materials*, 2007, 141(2): 388 - 394.
- [43] RICOUP P, LECUYER I, CLOIREC P L. Influence of pH on removal of heavy metallic cations by fly ash in aqueous solution [J]. *Environmental technology letters*, 1998, 19(10): 1005 - 1016.
- [44] 周利民, 金解云, 王一平, 等. Cd²⁺ 和 Ni²⁺ 在粉煤灰上的吸附特性 [J]. *燃料化学学报*, 2008, 36(5): 557 - 562.
- [45] WU X W, MA H W, ZHANG L T, et al. Adsorption properties and mechanism of mesoporous adsorbents prepared with fly ash for removal of Cu (II) in aqueous solution [J]. *Applied surface science*, 2012, 261: 902 - 907.
- [46] KALMYKOVA Y, STRÖMVALL A M, STEENARI B M. Alternative materials for adsorption of heavy metals and petroleum hydrocarbons from contaminated leachates [J]. *Environmental technology*, 2008, 29(1): 111 - 122.
- [47] APAK R, TÜTEM E, HÜGÜL M, et al. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes) [J]. *Water research*, 1998, 32(2): 430 - 440.
- [48] 吴幼权. 粉煤灰改性及其吸附性能研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2006.
- [49] ZHANG H Y, ZHENG Y, HU H T, et al. Use of municipal solid waste incineration bottom ash in adsorption of heavy metals [C] // Proceedings of 2011 International Conference on Advanced Materials and Computer Science (ICAMCS 2011 Part2). Chengdu, China: Intelligent Information Technology Application Association, 2011: 474 - 476.
- [50] 周岩梅, 张琼, 孙素霞, 等. 敌草隆在市售草木灰及生物质电厂灰上的吸附特性研究 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32(7): 1612 - 1619.
- [51] 段丽娟. 农田污染土壤重金属铜、镉污染的修复研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2011.
- [52] STURCHIO N C, CHIARELLO R P, CHENG L, et al. Lead adsorption at the calcite-water interface: Synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies [J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1997, 61(2): 251 - 263.
- [53] JARDINE P M, SPARKS D L. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system: I. Kinetics [J]. *Soil science society of America journal*, 1984, 48(1): 39 - 45.
- [54] SPARKS D L. *Environmental soil chemistry* [M]. New York: Academic Press, 1995.
- [55] SELIM H M. Competitive sorption and transport of heavy metals in soils and geological media [M]. Boca Raton, USA: CRC Press, 2012.
- [56] BRUEMMER G W, GERTH J, TILLER K G. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals [J]. *Journal of soil science*, 1988, 39(1): 37 - 52.
- [57] SCHEINOST A C, FORD R G, SPARKS D L. The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica: A DRS study [J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1999, 63(19/20): 3193 - 3203.
- [58] CICCURI R, GHIANI M, SERCI A, et al. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes [J]. *Minerals engineering*, 2003, 16(3): 187 - 192.
- [59] IYER R S, SCOTT J A. Power station fly ash - a review of value-added utilization outside of the construction industry [J]. *Resources, conservation and recycling*, 2001, 31: 217 - 228.
- [60] XENIDIS A, MYLONA E, PASPALLARIS I. Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes [J]. *Waste management*, 2002, 22(6): 631 - 641.
- [61] MONDRAGON F, RINCON F, SIERRA L, et al. New perspectives of coal ash utilization: Synthesis of zeolite material [J]. *Fuel*, 1990, 69: 4781 - 4786.
- [62] 冯婷婷. 改性粉煤灰钝化城市污泥中的重金属及其在农业上的应用研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2009.
- [63] 张向军. 石灰、粉煤灰处理 Cd、Pb、Cr 污染土壤的试验研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- [64] 国家环境保护局南京环境科学研究所等. 土壤环境质量标准: GB 15618—1995 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [65] 张子武, 孙克刚, 孙克振, 等. 粉煤灰中重金属元素在小麦、玉米各器官的富集情况 [J]. *河南农业科学*, 2000, 29(3): 15 - 16.
- [66] SITARZ-PALCZAK E, JKALEMBKIEWICZ J. Study of remediation of soil contaminated with heavy metals by coal fly ash [J]. *Journal of environmental protection*, 2012, 3: 1373 - 1383.
- [67] 张儒. 粉煤灰微观性形态组成及重金属溶出研究 [J]. *山西建筑*, 2013, 39(12): 96 - 97.
- [68] SEOANE S, LEIROS M C. Acidification-neutralization processes in a lignite mine spoil amended with fly ash or limestone [J]. *Journal of environmental quality*, 2001, 30(4): 1420 - 1431.
- [69] 张鸿龄, 孙丽娜, 孙铁珩. 粉煤灰对钝化污泥重金属有效性影响 [J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2008, 27(6): 944 - 946.