

重金属淋滤影响因素分析

纪东如¹, 李亚君², 黄杰良¹, 季东楼¹

¹桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林

²桂林理工大学机械与控制工程学院, 广西 桂林

收稿日期: 2023年2月28日; 录用日期: 2023年3月31日; 发布日期: 2023年4月7日

摘要

土壤重金属污染具有隐蔽性、累积性、长期性。模拟实验是揭示土壤重金属活化迁移规律和机理的有效方法。本文通过总结前人研究成果发现, 土壤的理化性质主要是通过影响土壤中重金属的赋存形态进而对重金属的迁移能力产生影响。同时, 各重金属的化学性质对重金属迁移也存在重要的影响, 不同的金属呈现出不同的迁移规律。通过对各重金属累积淋出曲线进行拟合, 双常数方程(Freundlich修正式)、抛物线方程和修正Elovich方程对土壤中重金属累积释放拟合结果较好, 而一级动力学方程则稍差。

关键词

土壤, 淋溶, 重金属, 释放, 动力学

Analysis of Factors Influencing Heavy Metal Leaching

Dongru Ji¹, Yajun Li², Jieliang Huang¹, Donglou Ji¹

¹College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

²College of Mechanical and Control Engineering, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

Received: Feb. 28th, 2023; accepted: Mar. 31st, 2023; published: Apr. 7th, 2023

Abstract

Heavy metal pollution in soil has the characteristics of concealment, accumulation and long-term. Simulation experiment is an effective method to reveal the law and mechanism of heavy metal activation and migration in soil. Through summarizing the previous research results, this paper found that the physical and chemical properties of soil mainly affect the transport capacity of heavy metals by affecting the occurrence forms of heavy metals in soil. At the same time, the physical and chemical properties of heavy metals also have an important impact on the migration of

heavy metals, and different metals show different leaching laws. Through fitting the cumulative leaching curve of heavy metals, the fitting results of the modified Elovich equation, parabolic equation and two-constant equation for the leaching process of heavy metals in soil are good, while the first-order kinetic equation is slightly poor.

Keywords

Soil, Eluviation, Heavy Metals, Release, Dynamics

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

土壤是地球生态系统的重要组成部分，它处于岩石圈、水圈、生物圈、大气圈的过渡带，亦是不同圈层相互作用的重要场所；土壤是人类生产生活中极其宝贵的资源，具有同化和代谢外界污染物的能力；同时土壤也十分脆弱，是人类活动的直接承受对象，容易被人类活动所损害。土壤环境化学就是研究污染物在土壤中的分布、吸附-解析、转化，进而掌握其中的规律，为日后防治土壤污染提供理论依托。为了使土壤始终处于适合人类生存的良好状态，保护土壤环境是每个人的使命，也是环境化学研究的关键问题之一。随着人类社会的高速发展，土壤重金属污染日益增加，国内外学者也逐渐重视土壤重金属污染，并着力解决土壤重金属污染[1]。因此，国内外众多科学家开展了很多相关模拟实验，模拟实验是揭示土壤重金属活化迁移规律和机理的有效方法。

2. 柱淋滤实验国内外研究现状

淋溶试验是研究土壤中重金属迁移的最重要的方法[2]-[7]。淋滤实验的类型包括四种：分批浸出、柱淋滤、生物淋滤和现场浓度估定计方法[8]。土柱淋滤模拟实验是研究土壤中重金属迁移转化特征的主要方法。目前一些学者对重金属灰尘、尾矿、粉煤灰等环境介质中的淋滤释放特征开展了相关的实验研究，周赛军[9]等通过对锑矿废渣中重金属的淋溶研究发现淋滤初期锑矿废渣颗粒表面重金属快速解析溶解进入淋出液中，废渣中的部分碳酸盐矿物发生溶解，淋滤液中的阳离子(如： H^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等)置换废渣中的重金属；淋滤后期，废渣中的金属化合物表面被破坏，吸附点位损失，重金属进一步融化。其次，废渣中矿物发生氧化，使残余态的重金属进一步释放。柳山[10]等人以大冶市周围农用地土壤为研究对象，研究发现在酸性淋滤液作用下，上层土壤中重金属逐渐解析释放，随着淋滤液向下运动，中、下层则主要以吸附为主，使得中、下层重金属含量增大。因此，酸性淋滤液对浅层 0~20 cm 土壤中重金属淋滤作用显著。Huang [11]等人发现重金属在铅锌矿尾矿上的吸附-解析特征主要与重金属的浓度和化学性质、重金属化合物的溶解度、尾矿的矿物学性质以及尾矿的酸碱度有关。Shuyu Liu [12]等 pH 值影响氧化态和锰氧化态 Pb，而有机结合态 Pb 不受影响。Pb 从水中迁移至土壤，并转化为更稳定的锰氧化态和有机结合态，生物利用度和迁移率降低。

3. 土壤理化性质对重金属淋出的影响

土壤的理化性质主要有土壤类型、土壤氧化还原电位、重金属的种类、浓度及存在形态等等。Mouni [13]等采用土柱实验对阿尔及利亚 Amizour-Bejaia 矿区土壤中的 Pb 和 Zn 进行研究。实验表明单一金属

元素柱在 $\text{pH} = 7$ 的条件下，样品对 Zn 和 Pb 的最大吸附量分别为 7.0 g/kg 和 11.3 g/kg ，该结果远超相似条件下的对照实验结果。样品对 Pb 的吸附能力与 Zn 相比更强，这与土壤样品的理化性质密切相关。

3.1. 土壤类型

土壤类型影响土壤颗粒对重金属离子的吸附。综合目前国内外研究学者做过的土柱吸附实验来看，土壤质地越黏，重金属的迁移能力越差。Lindsey [2] 等以砂土和砂壤土为研究对象探索恒定水流条件下 Pb、Cu、Zn、Ni 的迁移情况。实验结果表明，沙土淋出液中 Cu 的淋出浓度明显高于砂壤土，这可能是因为沙土中粘土含量较低导致土壤与重金属结合能力变差，从而抑制重金属的活性。刘兆昌[14]等通过对不同性质土壤的重金属迁移情况进行研究，研究发现砂土对重金属离子的吸附能力最差，亚粘土吸附能力较强。郑顺安[15]等人采集全国 22 种典型土壤进行柱状淋滤实验，实验表明土壤中 Hg 淋失率最高的是贵州黄壤，最低是吉林黑土。综上所述，土壤类型是影响重金属离子吸附 - 解吸的重要因素。

3.2. 土壤氧化还原电位

土壤氧化还原电位主要通过影响重金属化学性质，进而影响重金属的形态，改变重金属离子的活性和有效性。C. N. Reddy [16] 等人研究的发现，土壤中的可溶性 Pb 与土壤的 Eh 呈负相关关系，这可能是因为在氧化环境下土壤中的 Pb 与铁锰氢氧化物结合，产生难溶的沉淀，导致 Pb 的可溶性降低。Khalid [17] 等指出水溶性 Cr 含量随着土壤悬浮物的氧化还原电位的增大而增大。土壤的 Eh 直接影响多价态重金属如 Hg, Cr 的形态，进而对其的吸附量产生较大影响。

3.3. 土壤有机质含量

土壤中有机质的含量影响土壤对重金属的吸附能力[18]。据实验表明，土壤有机质含量越高，土壤对重金属吸附能力越强。溶解性有机质通过与水体、土壤和沉积物中的金属离子氧化物之间的离子交换吸附、络合等一系列物理化学反应，影响金属离子在土壤中的吸附与解吸，从而影响重金属的最终归宿[19]。Yuan 等[20]通过实验得出土壤有机质的含量减少 5.1 g/kg ，土壤对 Zn 的吸附量就下降 28%。张蕊[21]利用动态土柱淋滤实验探索 Cr^{6+} 转化的影响因素。实验发现，土壤中有机质含量与淋出液 Cr^{6+} 浓度呈负相关，但当有机质含量增至某个程度时， Cr^{6+} 含量不再减小，这说明有机质对 Cr^{6+} 转化为 Cr^{3+} 有一定的作用。

4. pH 值对重金属淋出的影响

pH 值是影响土壤中重金属的赋存形态、吸附量和迁移能力重要因素。重金属在土壤中多以离子形式存在，土壤溶液的 pH 值越低， H^+ 越多，重金属离子的解吸量越大，活动性越强[22] [23] [24]。通常情况下，土壤溶液 pH 值升高，重金属会与土壤中 Mg、Fe、Ca 等化合产生沉淀，降低重金属在土壤中的迁移能力。当 $\text{pH} > 6.0$ 时，土壤中重金属离子发生水解，生成氢氧化物沉淀，使重金属离子溶解度降低，迁移速率减慢。同时 pH 值也是改变重金属吸附 - 解吸平衡的主要因素。一般来说 pH 值升高，土壤颗粒对重金属的吸附力增强，重金属的迁移能力变弱，反之则增强。Zhang [25] 等通过动态吸附和解吸土柱实验研究了铬在蔬菜基地土壤中的迁移和转化。研究指出 pH 值对 Cr^{6+} 的吸附能力影响较大，在酸性较强的条件下， Cr^{6+} 吸附能力最大。张佳圆[26]等使用不同 pH 值的淋滤液对粉煤灰进行模拟实验，淋出液中 Cr 浓度随着 pH 值的升高呈先增再减趋势，在 pH 值为 10 时达到最大值。Zn 和 Ni 的浓度随着 pH 的升高先减后增。随着 pH 值增大 Pb 的浓度先减后增。

但对部分主要以阴离子状态存在的重金属元素来说，土壤溶液 pH 值越低，此类重金属的吸附量越大。如 As，As 主要通过阴离子交换而被土壤颗粒专性吸附。当土壤溶液 pH 值升高时，有利于 As 从土壤中解析出来。

5. 主要重金属在土壤中的迁移与转化

5.1. Pb

Pb 在土壤中主要以 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 PbCO_3 和 PbSO_4 固体形式存在。土壤中的 Pb^{2+} 还可以置换黏土矿物表面的 Ca^{2+} ，使得土壤中的 Pb 迁移能力较差。绝大多数的 Pb 盐均难溶于水，Pb 化合物容易被水体中颗粒物吸附，因此土壤溶液中可溶性 Pb 含量较低。在酸性条件下，溶液中的 Pb 主要存在形式为水溶态的 PbSO_4 和 Pb^{2+} ，碱性条件下主要存在形式为水溶态的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})^-$ 及 PbOH^+ ，随着碱性增强， $\text{Pb}(\text{OH})^-$ 浓度显著增加，因此水体中的 Pb 主要以颗粒物形式进行迁移[27]。李昌朕对 Pb 的吸附能力进行静态吸附实验和土柱淋滤实验，实验得出当 $\text{pH} < 6.5$ 时，随着 pH 的增大，吸附率逐渐增加，增大到一定程度后，吸附率基本达到最高点，保持稳定而不随 pH 变化；而当 $\text{pH} > 8$ 时，吸附率随 pH 值增大而减小[6]。另外，Pb 在水体中还受氧化还原条件影响，在绝大多数水体中，Pb 均以稳定的氧化物形态存在[28]。

5.2. Zn、Cd

外源可溶态 Zn 进入土壤后，迅速发生固液相再分配，以自由离子态(Zn^{2+})、有机络(螯)合态、胶体吸附态及晶格固定等形态存在于不同土壤组分中。各种形态的 Zn 之间可以互相转化。各种形态的 Zn 在理化性质不同的土壤中含量存在明显差异，在酸性土壤中，交换态 Zn 含量较高，无定形铁结合态较低；在中性土壤中，无定形铁结合态 Zn 和紧结有机态 Zn 含量较高；在石灰性土壤中碳酸结合态 Zn、无定形铁结合态 Zn 和松结有机态的 Zn 含量较高。

土壤中 Cd 主要以 CdCO_3 、 $\text{Cd}(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 形式存在，其中以 CdCO_3 为主。在酸性土壤中，Cd 的可交换态含量一般可占全量的 30%。淋滤液的氧化性也是 Cd 解析的重要因素，淋滤液的氧化性越强，土壤对 Cd 的吸附力越弱。

Huang 等[29]利用土柱模拟实验对砂土和粘土进行，研究表明 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附量与 pH 值呈正相关，土壤颗粒对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附量随淋滤液 pH 值增加而增大。 H^+ 与土壤颗粒表面的-OH 基团发生质子化作用，促使易解析态的 Zn、Cd 快速解吸[30]。部分专性吸附态 Zn、Cd 与 H^+ 发生置换反应[31] [32]，亦使得部分专性吸附态 Zn、Cd 快速释放。其机理为：



式中 S-O- 代表矿物边面羟基化的键合点位(如 Fe-O-、Al-O-)， M^+ 表示金属离子。

5.3. As、Sb

在土壤中，As、Sb 主要与铁、铝水合氧化物以胶体结合形式存在，水溶态含量较低。通过 As、Sb 的迁移实验研究发现以+3 价(AsO_3^{3-} 、 SbO_3^{3-})和+5 (AsO_4^{3-} 、 SbO_4^{3-})价的 As、Sb 容易被土壤中的带正电的胶体吸附[33]。同时，+3 价(AsO_3^{3-} 、 SbO_3^{3-})和+5 (AsO_4^{3-} 、 SbO_4^{3-})价的 As、Sb 也还容易与土壤中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 化合产生难溶化合物。因此，As、Sb 的释放主要与土壤中的铁氧化物有关，土壤溶液中 H^+ 使得铁氧化物还原溶解，将矿物中的 As^{5+} 、 Sb^{5+} 还原为有移动性强的 As^{3+} 、 Sb^{3+} ，使得 As、Sb 不断释放[34]。其次，As、Sb 的释放还与土壤中 PO_4^{3-} 有关，土壤中 PO_4^{3-} 与 AsO_4^{3-} 、 SbO_4^{3-} 具有相似的化学性质。在同一体系中， PO_4^{3-} 存在较强的竞争吸附作用，与 AsO_4^{3-} 、 SbO_4^{3-} 竞争土壤表面吸附点位，促进 As、Sb 解析。蔡永兵[35]等以广西茶山锑矿尾矿砂为研究对象，实验得出，淋滤液的 pH 值也是影响 As、Sb 析出的重要因素，尤其是对 As 的影响最为明显，淋滤前 120 min，Sb 的淋出浓度高于 As，且 Sb 可以持续大量释放，Sb 的淋出质量浓度始终高于 100 $\mu\text{g/L}$ ，淋滤 120 min 后，3 组连续淋滤实验组淋出液 Sb、As 浓度均出现下降。

5.4. Hg

Hg 在自然界含量很少。含 Hg 废水进入自然水体后, Hg 常以 Hg 原子、Hg⁺价、Hg²⁺价和 HgO 形式存在, 水溶态的 Hg 容易被水体中的颗粒物吸附, 天然水中各种胶体结合成絮状物悬浮于水中或者沉积在底泥之中[36]。同时, 土壤中黏土矿物和有机物对 Hg 具有极强的吸附力, Hg 化合物在土壤后 95%以上会被土壤迅速固定, 故 Hg 容易在土壤表面累积[37]。在酸性环境下, 土壤中的易交换态的 Hg 遇到弱酸甚至水淋洗都能释放出来, Hg 的释放速率主要由淋溶液在土柱中竖直移动速率决定, 与实验用土量、土柱高度、外源重金属添加量和土壤容重有关[38]。同时在 H⁺的作用下, 土壤中的碳酸盐态、有机结合态等 Hg 缓慢地从土壤矿物中解析出来[39]。

5.5. Cr

与 Cd 和 Hg 有所不同, Cr³⁺是人体必需的微量元素, 但 Cr³⁺摄入过量也同样会对人体产生危害, 而 Cr⁶⁺则是对人体有严重危害作用。在 pH 值较小的环境下, Cr³⁺容易与腐殖质结合生成稳定的配合物, 当 pH > 4 时, Cr³⁺逐渐沉淀。当土壤溶液接近中性时, Cr³⁺则会完全沉淀。在强碱环境下, Cr³⁺在氧化条件下容易被氧化成 Cr⁶⁺, 而在酸性条件下, Cr⁶⁺容易被土壤溶液中的还原物质(Fe²⁺、硫化物等)还原成 Cr³⁺。土壤溶液 pH 值是影响土壤颗粒对 Cr⁶⁺吸附力的重要因素, 在酸性较强的环境下, 土壤颗粒对 Cr⁶⁺吸附力最大。解吸实验的结果表明, 土壤中 Cr⁶⁺比 Cr³⁺更容易从样品土壤中解析出来, 但若淋滤液是强酸溶液, Cr⁶⁺析出时间较长。

综上所述, 不同的元素在土壤中迁移转化存在明显差异性。Pb、Cu、Hg 等活性较弱的金属元素在酸性较强的环境下迁移活性较强, 而 Zn、Cr 在酸性甚至水的淋洗下也出现解析迁移。As、Sb 等主要以阴离子官能团形式存在, 土壤溶液 pH 值升高时, 有利于 As、Sb 从土壤中解析出来。RS A [40]等人以铅锌矿为研究对象, 研究发现 Mn、Zn 的淋出率远高于其他的重金属的淋出率, 各重金属的竖直迁移率从大到小为 Zn > Mn > Cu > Pb > Cd > As。

6. 动力学方程的特点

一级动力学方程、修正 Elovich 方程、抛物线方程和双常数方程等都是较为常见的模拟重金属释放规律的数学模型[41]。一级动力学方程常用来描述扩散机制单一的过程[42], 修正 Elovich 方程是经验式, 它常用来描述了一系列反应机制的过程, 该方程适用于活化能变化较大反应过程[43], 而对于单一反应机制的过程不太适合。抛物线方程适合描述由多个扩散机制控制的过程[44], 双常数速率方程(又称为 Freundlich 修正式)是一经验式, 它适合于反应过程较复杂的动力学方程, 可较好地描述能量分布不均匀过程[41]。张斯宇[45]等人以湖南省西北部某铅锌矿尾矿进行模拟实验, 实验结果表明各重金属累积释放量先陡增后缓降, 并利用常见的数学模型对累积释放过程进行拟合发现, 除一级动力学方程外, 修正的 Elovich 方程、双常数速率方程(Freundlich 修正式)、抛物线扩散方程对土壤中重金属淋滤过程拟合结果均较好, 说明模拟淋溶条件下土壤中重金属释放过程不是简单的一级反应, 而是一个由多因素综合控制的过程。

7. 几点认识

对于重金属在环境中的迁移、转化规律的研究, 前人研究多利用模拟淋滤实验测定重金属元素淋出规律的方法。综上, 可以得出以下认识:

(1) 土壤的理化性质是影响重金属的迁移能力的因素。质地黏性越大、有机质含量越高的土壤对重金属的吸附能力越强; 在一般情况下, 还原条件下容易产生难溶的硫化物沉淀, 而氧化条件下溶解态和交

换态的含量增加。

(2) pH 值大小直接影响重金属的迁移能力。一般情况下淋滤液 pH 越小, 土壤中的重金属的活化能越强, 重金属的析出量越大。但对部分主要以阴离子状态存在的重金属元素来说恰恰相反。

(3) 修正的 Elovich 方程、双常数速率方程(Freundlich 修正式)、抛物线扩散方程能够较好地拟合多因素影响, 反应复杂的过程, 除一级动力学方程外, 其他三个方程对土壤中重金属淋滤过程拟合结果均较好, 说明模拟淋溶条件下土壤中重金属释放过程不是简单的一级反应, 而是一个由多因素综合控制的过程。

(4) 样品的理化条件与重金属的性质等影响因素导致重金属元素淋出速率出现差异。但 Pb、Zn、Cd、Cr 等重金属元素的淋出率总体上依旧呈现由高到低的趋势。淋滤的不断进行, 重金属元素的淋出量不断增加, 势必会威胁到人类健康。

基金项目

国家自然科学基金(40563001)。

参考文献

- [1] 张丽华, 朱志良, 郑承松, 等. 模拟酸雨对三明地区受重金属污染土壤的淋滤过程研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 151-155.
- [2] Gove, L., Cooke, C.M., Nicholson, F.A. and Beck, A.J. (2001) Movement of Water and Heavy Metals (Zn, Cu, Pb and Ni) through Sand and Sandy Loam Amended with Biosolids under Steady-State Hydrological Conditions. *Bioresource Technology*, **78**, 171-179. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00004-9)
- [3] 郑顺安, 陈春, 郑向群, 等. 模拟降雨条件下 22 种典型土壤镉的淋溶特征及影响因子分析[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 867-873.
- [4] 上官宇先, 秦晓鹏, 赵冬安, 等. 利用大型土柱自然淋溶条件下研究土壤重金属的迁移及形态转化[J]. 环境科学研究, 2015, 28(7): 1015-1024.
- [5] 刘继东, 任杰, 陈娟, 等. 酸雨淋溶条件下赤泥中重金属在土壤中的迁移特性及其潜在危害[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 76-84.
- [6] 李昌朕. 重金属离子铅在土壤中的纵向迁移规律研究[D]: [硕士学位论文]. 淄博: 山东理工大学, 2014.
- [7] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 56-64.
- [8] 金肇岩. 煤中砷、汞的淋滤迁移规律研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2011.
- [9] 周赛军, 王余心, 邓新平, 等. 锡矿废渣模拟酸雨淋溶重金属 Sb、As、Hg 淋溶释放规律[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2022, 44(3): 168-176.
- [10] 柳山, 向珏贻, 李燕妮, 等. 模拟酸雨入渗对土壤重金属释放规律的研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(5): 132-139.
- [11] Huang, Z., Jiang, L., Wu, P., Dang, Z., Zhu, N., Liu, Z. and Luo, H. (2020) Leaching Characteristics of Heavy Metals in Tailings and Their Simultaneous Immobilization with Triethylenetetramine Functioned Montmorillonite (TETA-Mt) against Simulated Acid Rain. *Environmental Pollution*, **266**, Article ID: 115236. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115236>
- [12] Liu, S., Min, X., Xiang, M., Wang, J., Tang, L. and Liu, L. (2022) Nanoanalysis of the Leaching Process Simulation of Pb in Agricultural Soil. *Environmental Pollution*, **306**, Article ID: 119402. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119402>
- [13] Mouni, L., Belkhiri, L., Bouzaza, A. and Bollinger, J. -C. (2016) Chemical Associations and Sorption Capacity of Pb and Zn: Column Experiments on a Polluted Soil from the Amizour Mining District (Algeria). *Environmental Earth Sciences*, **75**, Article No. 96. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4854-0>
- [14] 刘兆昌, 聂永丰, 张兰生, 等. 重金属污染物在下包气带饱水条件下迁移转化的研究[J]. 环境科学学报, 1990, 10(2): 160-172.
- [15] 郑顺安, 周玮, 薛颖昊, 等. 模拟降雨条件下典型土壤汞淋溶风险研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(9):

- 3489-3496.
- [16] Reddy, C.N., Jugsujinda, A. and Patrick, W.H. (1976) System for Growing Plants under Controlled Redox Potential-PH Conditions 1. *Agronomy Journal*, **68**, 987-989. <https://doi.org/10.2134/agronj1976.00021962006800060038x>
- [17] Khalid, R.A., Gambrell, R.P. and Patrick Jr., W.H., (1981) Chemical Availability of Cadmium in Mississippi River Sediment. *Journal of Environmental Quality*, **10**, 523-528. <https://doi.org/10.2134/jeq1981.00472425001000040021x>
- [18] Bradl, H.B. (2004) Adsorption of Heavy Metal Ions on Soils and Soils Constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- [19] 陈子扬, 孙孝龙. 土壤中有机质与重金属关系的研究进展[J]. 环境与发展, 2017, 29(8): 141-142.
- [20] Yuan, G. and Lavkulich, L.M. (1997) Sorption Behavior of Copper, Zinc, and Cadmium in Response to Simulated Changes in Soil Properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **28**, 571-587. <https://doi.org/10.1080/00103629709369812>
- [21] 张蕊. 六价铬在土壤中迁移转化影响因素研究及风险评价[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [22] Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C. and Condron, L.M. (1999) Solubility, Sorption and Desorption of Native and Added Cadmium in Relation to Properties of Soils in New Zealand. *European Journal of Soil Science*, **50**, 127-137. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1999.00221.x>
- [23] 曹胜, 周卫军, 罗思颖, 等. 酸碱度调节剂对稻田土壤中有效态镉的影响研究[J]. 中国农学通报, 2017, 33(30): 97-102.
- [24] 王宏康. 土壤中若干有毒元素的环境质量基准研究[J]. 农业环境科学学报, 1993(4): 162-165.
- [25] Zhang, X.W., Tong, J.X., Hu, B.X. and Wei, W.S. (2018) Adsorption and Desorption for Dynamics Transport of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) in Soil Column. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**, 459-468. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0263-0>
- [26] 张佳圆, 吴文涛, 魏勇, 刘桂建. 不同 pH 淋滤条件下飞灰中铬、锌、镍、铅的环境效应[J]. 地球环境学报, 2019, 10(3): 299-306.
- [27] 龚勋. 典型西部粉煤灰中重金属元素淋滤特性研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2010.
- [28] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 杨金英. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 102-107.
- [29] Huang, S., Zhang, R., Zhang, J. and Pan, R. (2009) Effects of pH and Soil Texture on the Adsorption and Transport of Cd in Soils. *Science in China Series E: Technological Sciences*, **52**, 3293-3299. <https://doi.org/10.1007/s11431-009-0348-1>
- [30] Sauvé, S., McBride, M. and Hendershot, W. (1998) Lead Phosphate Solubility in Water and Soil Suspensions. *Environmental Science & Technology*, **32**, 388-393. <https://doi.org/10.1021/es970245k>
- [31] 王代长, 蒋新, 卞永荣, 等. 模拟酸雨条件下 Cd²⁺在土壤及其矿物表面的解吸动力学特征[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 117-122.
- [32] Guo, X., Zhang, B., Wang, Q., Li, Z. and Tian, Q. (2021) Recovery of Zinc and Lead from Copper Smelting Slags by Chlorination Roasting. *JOM*, **73**, 1861-1870. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04680-4>
- [33] Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussière, B. and Bouzahzah, H. (2019) Determination of the Available Acid-Generating Potential of Waste Rock, Part II: Waste Management Involvement. *Applied Geochemistry*, **100**, 316-325. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.010>
- [34] Zhang, S.H., Zhu, N.W., Mao, F.L., et al. (2021) A Novel Strategy for Harmlessness and Reduction of Copper Smelting Slags by Alkali Disaggregation of Fayalite (Fe_2SiO_4) Coupling with Acid Leaching. *Journal of Hazardous Materials*, **402**, Article ID: 123791. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123791>
- [35] 蔡永兵, 张竞博, 索改弟, 等. 广西茶山锑矿尾矿砂中重金属淋滤释放的关键影响因素研究[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(10): 1219-1224.
- [36] Yin, Y., Allen, H.E., Li, Y., et al. (1996) Adsorption of Mercury(II) by Soil: Effects of pH, Chloride, and Organic Matter. *Journal of Environmental Quality*, **25**, 837-844. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040027x>
- [37] Schuster, E. (1991) The Behavior of Mercury in the Soil with Special Emphasis on Complexation and Adsorption Processes—A Review of the Literature. *Water, Air, & Soil Pollution*, **56**, 667-680. <https://doi.org/10.1007/BF00342308>
- [38] Finžgar, N. and Leštan, D. (2007) Multi-Step Leaching of Pb and Zn Contaminated Soils with EDTA. *Chemosphere*, **66**, 824-832. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.029>
- [39] Lestan, D. and Finzgar, N. (2007) Leaching of Pb Contaminated Soil using Ozone/UV Treatment of EDTA Extractants. *Separation Science and Technology*, **42**, 1575-1584. <https://doi.org/10.1080/01496390701290367>

-
- [40] Sun, R., Gao, Y. and Yang, Y. (2021) Leaching of Heavy Metals From Lead-Zinc Mine Tailings and the Subsequent Migration and Transformation Characteristics in Paddy Soil. *Chemosphere*, **291**, Article ID: 132792.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132792>
 - [41] 赵振华, 蒋新, 郎印海, 等. 几种低分子量有机酸对红壤中 DDTs 类物质释放动力学的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1665-1670.
 - [42] Kandpal, G., Srivastava, P.C. and Ram, B. (2005) Kinetics of Desorption of Heavy Metals from Polluted Soils: Influence of Soil Type and Metal Source. *Water, Air, & Soil Pollution*, **161**, 353-363.
<https://doi.org/10.1007/s11270-005-5548-0>
 - [43] Jalali, M. and Khanlari, Z.V. (2008) Effect of Aging Process on the Fractionation of Heavy Metals in Some Calcareous Soils of Iran. *Geoderma*, **143**, 26-40. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.10.002>
 - [44] 黎晓霞, 张珞平, 蔡河山. 草酸作用下海洋疏浚物中 Cr 的释放动力学研究[J]. 工业安全与环保, 2012, 38(3): 55-58.
 - [45] 张斯宇, 何绪文, 李焱, 等. 铅锌矿区土壤重金属的淋溶试验研究[J]. 矿业科学学报, 2018, 3(4): 406-416.