

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.04.003

常春英, 曹浩轩, 陶亮, 等. 固化/稳定化修复后土壤重金属稳定性及再活化研究进展. 土壤, 2021, 53(4): 682–691.

## 固化/稳定化修复后土壤重金属稳定性及再活化研究进展<sup>①</sup>

常春英<sup>1</sup>, 曹浩轩<sup>2</sup>, 陶亮<sup>3</sup>, 吕贻忠<sup>2\*</sup>, 董敏刚<sup>1</sup>

(1 广东省环境科学研究院, 广东省污染场地环境管理与修复重点实验室, 广州 510045; 2 中国农业大学土地科学与技术学院, 北京 100193; 3 广东省科学院生态环境与土壤研究所, 华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650)

**摘要:** 固化/稳定化技术是一种经济、有效、快捷的重金属污染主流修复技术, 随着我国以风险管控为主导策略的土壤污染防治工作的推进, 该技术正发挥着极其重要的作用。固化/稳定化技术处置后土壤中的重金属并未移除, 存在再活化的风险。本文对固化/稳定化技术特点、修复效果评估方法、评价标准等进行了系统总结, 概述了修复后重金属赋存形态、生物有效性、微观形态等特征, 着重阐述了冻融、水环境和酸雨淋溶 3 类环境胁迫下重金属的再活化行为和影响因素。在此基础上, 讨论了当前固化/稳定化修复后土壤和场地环境监管体系构建的现状、不足和发展需求, 提出需注重修复后重金属环境行为、再活化定量化等研究方向。

**关键词:** 土壤; 重金属; 固化/稳定化; 再活化; 风险管控

中图分类号: X53 文献标志码: A

### Advances on Heavy Metal Stability and Reactivation for Soil After Solidification/Stabilization Remediation

CHANG Chunying<sup>1</sup>, CAO Haoxuan<sup>2</sup>, TAO Liang<sup>3</sup>, LÜ Yizhong<sup>2\*</sup>, DONG Mingang<sup>1</sup>

(1 Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangdong Key Laboratory of Contaminated Environmental Management and Remediation, Guangzhou 510045, China; 2 College of Land Science and Technology, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 3 National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** Solidification/stabilization technology (SST) has been widely used to remediate the heavy-metal contaminated soils due to its economy, effectiveness and quickness. With the promotion of risk-based soil management and controlling policy in China, SST is becoming more and more important nowadays in soil remediation. Heavy metals are not removed from the contaminated soils after the treatment of SST, and there is still a risk of reactivation. In this paper, the characteristics of SST, the evaluation method on remediation effects, and the index of performance criteria were systematically summarized at first, and then the speciation, bioavailability and micromorphology of heavy metals were described after SST remediation. Furthermore, three typical environmental stresses, including freeze-thaw, water environment factors and acid rain leaching, were highlighted to discuss the activation behavior of heavy metals and the influencing factors. After that, the current management system, deficiency supervision and demand for the soil after remediation were discussed, and more attentions should be paid to the research of heavy metal environmental behavior and the quantitative prediction of reactivation.

**Key words:** Soil; Heavy metals; Solidification/stabilization; Reactivation; Risk management and control

土壤固化/稳定化技术因其具有修复周期短、达标能力强、作用对象广泛且易与其他修复技术联用等特征, 被广泛应用于国内外污染土壤的治理与修复工

程中<sup>[1-3]</sup>。根据美国超级基金修复报告统计, 在已开展的 1 447 个补救措施场地中, 有 460 个污染场地使用了固化/稳定化技术, 使用率高达 31.8%, 尤以

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1801403)、国家自然科学基金项目(41877038)和广东省珠江人才计划本土创新科研团队项目(2017BT01Z176)资助。

\* 通讯作者(yizhong.lv@gmail.com)

作者简介: 常春英(1983—), 女, 河北衡水人, 高级工程师, 主要从事土壤重金属污染与控制、土壤环境管理相关研究。E-mail: xiaochong1219@163.com

2012—2014年这3年为甚<sup>[4]</sup>。根据美国环境商务国际有限公司(EBI)发布的2019年《美国环境修复产业报告: 修复与产业服务》, 热修复、化学氧化和固化/稳定化仍是场地污染土壤修复的三大主流技术, 其中使用固化/稳定化修复的地块占比为18%, 而采用清挖实施场外处置的地块也有较大比例(占38%)采用固化/稳定化修复技术<sup>[5]</sup>。随着《中华人民共和国土壤污染防治法》<sup>[6]</sup>《土壤污染防治行动计划》<sup>[7]</sup>等的深入推进, 固化/稳定化技术作为污染土壤治理与修复的重要风险管控技术正发挥着极其重要的作用。目前针对固化/稳定化技术的研究主要涵盖药剂体系研发、修复机理及效果研究、评价方法及标准、相关装备研发及优化等, 形成了较为完善的技术和工程应用体系, 但针对固化/稳定化修复后重金属的稳定性, 以及因外界环境改变而导致重金属再活化及其调控机制的研究仍相对较少<sup>[8-9]</sup>。固化/稳定化修复后场地因污染物未彻底清除仍存在潜在风险, 可能对人居环境健康造成危害。本文在系统论述固化/稳定化处理技术、修复后重金属赋存特征、重金属再活化行为等的基础上, 针对固化/稳定化修复后重金属的环境行为及其机理、量化活化预测方法、异地处置与监管等方面提出展望, 以期对修复后场地的长期监管提供参考。

## 1 固化/稳定化技术及其应用概述

### 1.1 固化/稳定化技术

固化/稳定化修复技术, 是通过物理或化学手段将有毒有害物质固定起来或者将污染物转成化学性质不活泼的形态, 从而降低污染物毒害程度的一种修复技术<sup>[10-11]</sup>。实际应用中, 固化/稳定化修复技术分为固定化和稳定化两种技术, 二者常联合使用。前者是利用惰性基材(固化剂)与污染物完全混合生成结构完整、具有一定尺寸和机械强度的块状密实体(固化体)的工艺, 后者是利用化学添加剂改变介质中污染物的赋存状况或化学组成, 降低其毒性、溶解性和迁移性的工艺。在固化/稳定化修复工程中, 由于修复对象、修复需求等的不同, 使用的固化/稳定化材料差异较大。按照固化/稳定化材料性质和作用机理的差异, 分为有机材料、无机材料和有机无机复合材料三类<sup>[8,12]</sup>。有机材料分为有机黏结剂和有机添加剂, 分别通过黏结剂的固液态转变、添加剂的离子交换或络合作用固定或吸附土壤重金属。无机材料主要分为无机黏结剂、硅钙类材料、黏土矿物材料和磷酸盐类材料。其中无机黏结剂通过水泥水化反应形成固

化体; 硅钙类材料通过提高土壤 pH, 增加土壤表面负电荷, 促进对重金属阳离子吸附或形成重金属碳酸盐、硅酸盐沉淀, 以降低土壤重金属迁移性和生物有效性<sup>[13]</sup>; 黏土矿物材料比表面积大, 结构层带电荷, 通过吸附、配位和共沉淀作用减少土壤溶液中重金属离子浓度和活性; 磷酸盐类材料通过诱导重金属吸附、沉淀和共沉淀作用降低土壤重金属活性<sup>[14]</sup>。有机无机复合类材料包括零价 Fe、FeSO<sub>4</sub>、铁氧化物、锰氧化物等, 一方面通过表面吸附、共沉淀途径固定土壤中重金属, 另一方面通过氧化还原反应使土壤中一些变价重金属如 Cr<sup>6+</sup>、As<sup>3+</sup>氧化或还原为毒性和迁移性更小的 Cr<sup>3+</sup>、As<sup>5+</sup>。固化/稳定化修复技术主要应用于 As、Cd、Cr、Pb 等重金属污染的土壤修复中, 在多环芳烃和农药污染的土壤中也应用, 具有修复周期短、施工简单、成本低等优点, 其工程技术较为成熟。

### 1.2 修复效果评价方法及标准

固化/稳定化修复技术不能实质性销毁或去除污染物, 而是对污染物的暴露和迁移进行阻断, 污染物仍存在于介质中, 因此其修复后效果评估方法及其标准一直是该技术关注的热点<sup>[15-17]</sup>。表1为国内外常用的固化/稳定化修复效果评估试验方法及其适用情形, 根据最终的处置或再利用情景, 固化/稳定化技术的修复效果具有不同的评估试验方法。针对修复后产物用作原地填埋用土、卫生场填埋覆盖用土、公园绿地用土、河堤填充土等, 其修复效果多以浸出的重金属浓度为衡量指标; 针对修复后产物用作路基材料、路堤、河堤护岸材料、建筑骨料等情形的, 其修复效果评价在浸出浓度的基础上, 还要以无侧限抗压强度、抗渗透性、抗耐久性等物理性质作为额外的衡量指标。

表1中所述振荡浸出试验是固化/稳定化技术最常用的效果评价方法, 该方法可以指示特定场景下介质的浸出特性, 但不适用于大范围介质及其释放情景。2013年, 美国国家环境保护署提出了浸出环境评估框架(leaching environmental assessment framework, LEAF), LEAF方法包括多pH平行浸出试验(Method 1313)<sup>[35]</sup>、柱淋溶测试(Method 1314)<sup>[36]</sup>、半动态槽浸出试验(Method 1315)<sup>[37]</sup>和不同液固比平行浸出试验(Method 1316)4类。通常4类试验, 可以单独或联合判断固体废物更广泛的浸出特性。与传统浸出方法相比, LEAF方法不限于特定的处置情景, 考虑的处置和污染释放情景范围更广, 可满足实际管理过程中遇到的多种环境条件, 但该方法对填埋等释放情

表 1 国内外常用的固化/稳定化修复效果评价方法  
Table 1 Evaluation methods of remediation effects of solidification/stabilization

试验类别	评价方法	模拟应用场景
无侧限抗压强度试验	《Standard Test Methods for Compressive Strength of Molded Soil-Cement Cylinders》(ASTM D1633-17) <sup>[18]</sup> 《Testing hardened concert-Part 3: Compressive strength of test specimens》(BS EN 12390-3:2002) <sup>[19]</sup> 《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》(GB/T 50080—2016) <sup>[20]</sup>	模拟修复后固化体用于路基材料、路堤、河堤护岸材料、建筑骨料等场景
耐久性试验	《Standard Test Methods for Wetting and Drying Compacted Soil-Cement Mixtures》(ASTM D559) <sup>[21]</sup> 《Standard Test Methods for Freezing and Thawing Compacted Soil-Cement Mixtures》(ASTM D560) <sup>[22]</sup> 《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009) <sup>[23]</sup>	同上
渗透试验	《Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter》(ASTM D5084—00) <sup>[24]</sup> 《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009) <sup>[23]</sup> 中的抗水渗透试验方法	同上
振荡浸出试验	TCLP(Test Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure) <sup>[25]</sup> 《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007) <sup>[26]</sup> SPLP(Test Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure) <sup>[27]</sup> 《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007) <sup>[28]</sup> MEP(Test Method 1320: Multiple Extraction Procedure) <sup>[29]</sup> 《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010) <sup>[30]</sup> 《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》(GB 5086.1—1997) <sup>[31]</sup>	修复后产物进入填埋场, 模拟垃圾渗滤液对污染物的影响 模拟酸雨沉降对修复后产物中污染物的暴露和迁移 模拟修复后产物进入填埋场, 在多次酸雨沉降条件下其污染物的暴露和迁移 模拟固体废物在特定场景下受到地表水或地下水的浸沥, 其中的有害组分浸出而进入环境的过程
半动态浸出试验	《Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure》(ANSI/ANS 16.1-2003) <sup>[32]</sup>	模拟固化/稳定化在实际环境的长期浸出行为, 能预测污染物在土壤固化/稳定化处理后的潜在风险
动态浸出试验	《Standard Test Method for Leaching Solid Material in a Column Apparatus》ASTM D4874—95(2014) <sup>[33]</sup> 《Characterization of waste-Leaching behavior test-Upflow percolation test (under specified conditions)》(BS EN 14405:2017) <sup>[34]</sup>	同上

景的评估较少, 未考虑废弃物在长期环境影响下的浸出特征。由于该方法操作较为繁琐, 在国内已有的工程应用中鲜有报道。我国大多使用醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300—2007)<sup>[26]</sup>和硫酸硝酸法(HJ/T 299—2007)<sup>[28]</sup>对固化/稳定化效果进行评价。

除了各种试验测试方法外, 固化/稳定化修复效果评估还需采用国家或地方制定的验收标准以判断修复是否达标<sup>[39]</sup>。各国结合本土实际, 制定了不同毒性浸出评价标准, 如美国针对 TCLP(毒性特性浸出程序)试验制定的 40 CFR 261.24 标准<sup>[40]</sup>, 日本的《土

壤污染对策法》<sup>[41]</sup>以及我国的 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》<sup>[42]</sup>均规定了浸出液中危险成分浓度限值。同时, 固化/稳定化产物的物理性能及其评价标准也需根据其最终用途和接收地要求来确定, 如针对卫生填埋处理, 根据 GB50869—2007《生活垃圾卫生填埋处理技术规范》<sup>[43]</sup>填埋物需满足无侧限抗压强度 $\geq 50$  kPa 的要求; 针对公路路基, 根据 GJJ01—2007《城镇道路工程施工与质量验收规范》<sup>[44]</sup>, 城市快速路、主干路基层水泥稳定土类材料 7 d 无侧限抗压强度为 3.0~4.0 MPa, 底基

层为 1.5 ~ 2.5 MPa。表 2 列举了部分污染土壤固化/稳定化修复后案例的浸出评价方法和标准, 浸出毒性评价标准主要有《危险废物鉴别标准 浸出毒性

鉴别》<sup>[42]</sup>《污水综合排放标准》<sup>[45]</sup>《地表水环境质量标准》<sup>[46]</sup>《地下水质量标准》<sup>[47]</sup>和《生活垃圾填埋场污染控制标准》<sup>[48]</sup>等。

表 2 部分固化/稳定化修复案例评价方法和标准

Table 1 Evaluation methods and criteria in some cases of solidification/stabilization remediation

序号	工程实例	固化/稳定化产物去向	评价方法	评价标准
1	河池市某砷霜厂	安全填埋场填埋	水平振荡法	《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准 <sup>[45]</sup>
2	湖北十堰市某电镀厂	安全填埋场填埋	硫酸硝酸法	《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中IV类水体标准值 <sup>[46]</sup>
3	河池市某选矿厂	安全填埋场填埋	水平振荡法	《污水综合排放标准》(GB8978—1996)一级标准 <sup>[45]</sup>
4	某婴儿用纸尿裤企业	用于路基材料	硫酸硝酸法	《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)IV类水质标准 <sup>[47]</sup>
5	甘肃某化工厂泥堆堆放场地	安全填埋场填埋	硫酸硝酸法	《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007) <sup>[42]</sup>
6	四川某铬污染场地	原地阻隔填埋绿化	硫酸硝酸法	《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中IV类水体标准值 <sup>[46]</sup>
7	霞湾港沿程底泥	-	醋酸缓冲溶液法	《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008) <sup>[48]</sup>
8	无锡某电镀厂	原地阻隔填埋并绿化	硫酸硝酸法	《铬渣污染治理环境保护技术规范(暂行)》(HJ/T 301—2007) <sup>[49]</sup>
9	广州某金属品地块	原地阻隔填埋并绿化	硫酸硝酸法	《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)IV类水质标准 <sup>[47]</sup>
10	上海世博园原旧址	用于路基材料	醋酸缓冲溶液法	《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007) <sup>[42]</sup>
11	湖北某燃料厂	-	硫酸硝酸法	《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)IV类水质标准 <sup>[47]</sup>
12	广州某复合污染地块	原地阻隔填埋并绿化	硫酸硝酸法	《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)IV类水质标准 <sup>[47]</sup>

## 2 固化/稳定化修复后土壤重金属的赋存特征

### 2.1 重金属的赋存形态

固化/稳定化技术通过沉淀、吸附、络合等作用暂时降低重金属的暴露风险,或是通过氧化还原作用使变价金属转化为毒性和迁移性更小的价态,将土壤重金属由较为活跃形态(如可交换态、碳酸盐结合态或弱酸提取态)向较为稳定的形态(如铁锰氧化态、有机结合态、残渣态)转化。陈承峰<sup>[50]</sup>向污染底泥中添加 10% 铁基和 10% 水泥固化剂并养护 7 d 后,利用 Tessier 形态分析法测得污染底泥中 5 种重金属(Cu、Ni、Cd、As、Pb)在固化稳定化前后的变化,发现重金属形态都呈现活跃态向稳定态转化的现象。尹鹏<sup>[51]</sup>以自制碱白泥、脱硫灰渣为助剂的改性工业废渣作为钝化剂,使污染土壤中 Cd、Pb、Cu 的可交换态和碳酸盐结合态含量显著降低。Deng 和 Qian<sup>[52]</sup>以飞灰与偏高岭土和矾土水泥混合后的产物作为固化/稳定化药剂,探究了修复前后 Pb、Cd、Zn 形态变化,表明固化/稳定化后 Pb 和 Cd 的可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态含量减少,有机结合态和残渣态含量增加,而 Zn 主要转化为有机结合态和残渣态。Zhang 等<sup>[53]</sup>用巯基改性的纳米二氧化硅(SiO<sub>2</sub>-SH)对土壤中 Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>进行了钝化处理,发现重金属均从可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态向有机结合态和残渣态转化。

根据添加的固化/稳定剂不同,其修复机理也有一定区别,铁盐稳定剂(主要含 Fe<sup>2+</sup>)在酸性或中性条件下与氧气和水反应生成 Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 能将环境中 As<sup>3+</sup> 氧化成 As<sup>5+</sup>, 并与可溶性 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> 和 AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> 形成砷酸铁、五水合亚砷酸铁沉淀,使可交换态和碳酸盐结合态 As 减少,铁锰氧化态和残渣态 As 增加<sup>[47]</sup>。水泥能够提升土壤 pH, 并发生水化反应产生 Ca(OH)<sub>2</sub>、水化硅酸钙(CSH)和钙矾石,使土壤中游离重金属沉淀或被吸附包裹到矿物晶格中,进而降低可交换态和碳酸盐结合态重金属。石灰、粉煤灰等强碱性固化/稳定剂可提升土壤 pH, 通过物理吸附、化学沉淀、配位和氧化还原等方式,使重金属离子的化学形态由不稳定状态变为稳定状态。此外,土壤的 pH 上升会使黏土矿物表面的负电荷增加,进而高效吸附带正电的重金属离子<sup>[54]</sup>。王洪才<sup>[55]</sup>利用 30% 石膏和 15% 竹炭稳定化处理污染土壤,发现这两种稳定剂对 Cu、Ni 的稳定作用均体现为可交换态的降低,前者表现为碳酸盐结合态和铁锰氧化态的增加,后者表现为铁锰氧化态和有机结合态的增加。总之,不同固化/稳定剂对重金属的修复效果与固定机理不同,具有一定的特异性,工程应用中常用多种固化/稳定剂以增强对重金属复合污染的修复效果。

### 2.2 重金属的生物有效性

生物有效性也称生物可利用性,通过生物有效性的分析可以确切了解介质中重金属污染程度,预测重

金属对人体健康和生态环境造成的影响,分析方法主要有化学分析法和生物学方法<sup>[56]</sup>。化学分析法是以土壤重金属的形态分级来估算,以生物活性较大的重金属形态占总量的百分比来评估土壤重金属的生物有效性,一般来说当重金属可交换态和碳酸盐结合态占比越高时风险越高,土壤重金属离子越容易进入生物体内。从某种意义上来说,上述化学提取方法以及国内外评估修复效果的 TCLP、SPLP(合成沉降浸出程序)、MEP(多级提取程序)、醋酸缓冲溶液法、硫酸硝酸法等毒性浸出方法均为“化学有效性”的评估方法,其通过测定土壤修复前后“化学有效态”重金属的浓度变化,确定经过固化/稳定化修复后重金属的生物有效性变化。生物学方法以植物指示法和微生物指示法为代表,是评价土壤重金属生物有效性最直观的方法。植物指示法采用指示植物对重金属吸收量的大小来判断土壤中重金属生物有效性的高低,微生物指示法采用土壤微生物的生物量、ATP 含量、土壤代谢酶、土壤酶活性等来表征土壤重金属污染的生物学效应<sup>[57-58]</sup>。前者多选用黑麦幼苗作为指示植物,通过测定短期内土壤中被消耗的生物有效态元素含量以及植物体内重金属含量揭示生物有效性的高低;后者常以蚯蚓丰度及其体内重金属含量等作为土壤污染监测、特征描述和风险评估的工具<sup>[59-60]</sup>。Davies 等<sup>[61]</sup>研究了 Pb 污染土壤使用  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  稳定化修复前后蚯蚓的生物有效性,蚯蚓的产茧率半数效应浓度、28 d 体重损失半数效应浓度和 28 d 半致死浓度分别由修复前的  $(971\pm 633)$ 、 $(1\ 408\pm 198)$  和  $(4\ 379\pm 356)\text{mg/kg}$  变为修复后的  $(1\ 814\pm 613)$ 、 $(3\ 334\pm 731)$  和  $(5\ 203\pm 401)\text{mg/kg}$ 。González 等<sup>[62]</sup>通过测试蚯蚓的存活、生长、繁殖和生物累积等指标评估有机稳定剂(6% 堆肥)和无机稳定剂(8% 大理石污泥)对重金属污染土壤降低其生物有效性的效果,结果显示,无机处理没有显著降低重金属毒性,有机处理使重金属毒性显著增加,蚯蚓存活率由稳定前的 100% 降低为稳定后的 30%。

### 2.3 重金属的微观特征

国内外学者利用光谱和电镜技术,通过研究固化/稳定化药剂与重金属之间的相互作用及其复合物质的构象,解析了固化/稳定化的微观结构和修复机制,表明处理后土体紧密程度增加、孔隙减少,土体内部可形成完整骨架结构,其物理强度和重金属包裹能力增加,但总体上仍以定性分析为主。目前,常用的微观界面分析方法有 X 射线衍射法(XRD)、扫描电子显微镜法(SEM)和傅里叶变换红外光谱法(FTIR)等。原

奇<sup>[63]</sup>利用 SEM 探究了  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -水泥-生石灰固化后土壤的微观结构及形貌特征,发现固化土结构相对致密,水泥颗粒发生水化反应形成的水化产物与土壤颗粒之间呈现包裹、嵌套、胶结的结构形式,土壤颗粒多以点-点、点-面和面-面接触。张雪芹<sup>[64]</sup>通过 SEM 分析了水泥-碱渣固化后其产物的微观界面特征,发现经固化/稳定化后土体胶结性良好、土体孔隙密集,出现少量薄片状小颗粒结晶体,土体覆盖少量的纤维状水化硅酸钙以及片状水化铝酸钙,土体内部的比表面积大幅增加;XRD 试验也发现  $\text{CaCO}_3$ 、水化硅酸钙(CSH)和水化铝酸钙(CAH)等含量均有增加,证明了重金属离子化合物的进一步生成。Katsioti 等<sup>[65]</sup>采用膨润土-水泥混合物对重金属污泥进行了固化/稳定化修复处理并对其做了 XRD 分析,证实固化/稳定化产物主要为  $\text{Ca-Si-H}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和钙矾石、硅酸钙等。

## 3 固化/稳定化修复后土壤重金属的活化行为

### 3.1 重金属再活化影响因素

固化/稳定化修复后土壤重金属的迁移性和活性大幅降低,重金属形态更趋于稳定,这个过程涉及水泥基材料的固定作用、化学药剂的稳定化作用和有机物料的螯合作用等。图 1 为影响固化/稳定化产物的主要因素示意图。当固化/稳定化修复后土壤的环境发生改变,如土壤 pH、氧化还原电位(Eh)、土壤水分、孔隙度、黏土矿物等发生变化时,会打破原有固化/稳定化的平衡,使重金属重新活化<sup>[66]</sup>。各因素相互联系、相互影响,共同作用于固化/稳定化修复后的土壤,其中土壤 pH 和 Eh 是影响重金属活化的关键因素,土壤外来物质加入(微生物和植物根系分泌物)也可以通过酸化、改变氧化还原条件来促进重金属的活化。

**3.1.1 土壤 pH** 土壤 pH 可通过改变土体介质中重金属元素的吸附点位、配位性质、吸附表面的稳定性等方面来影响土壤中重金属的物理化学行为,它的升降强烈影响土壤胶体表面电荷的变化、有机质对重金属的吸附、络合或螯合作用<sup>[68]</sup>。一般土壤 pH 升高,重金属从离子交换态转变为不溶解态如碳酸盐结合态(As 除外),随着 pH 持续升高,当达到重金属离子的沉淀平衡常数( $K_{sp}$ )后,重金属离子就会与氢氧根离子结合沉淀为不溶性的氢氧化物;相反, pH 降低可导致碳酸盐和氢氧化物结合态的重金属溶解,土壤溶液  $\text{H}^+$  增加也导致土壤胶体表面吸附的重金属阳离子被  $\text{H}^+$  置换而释放出来。

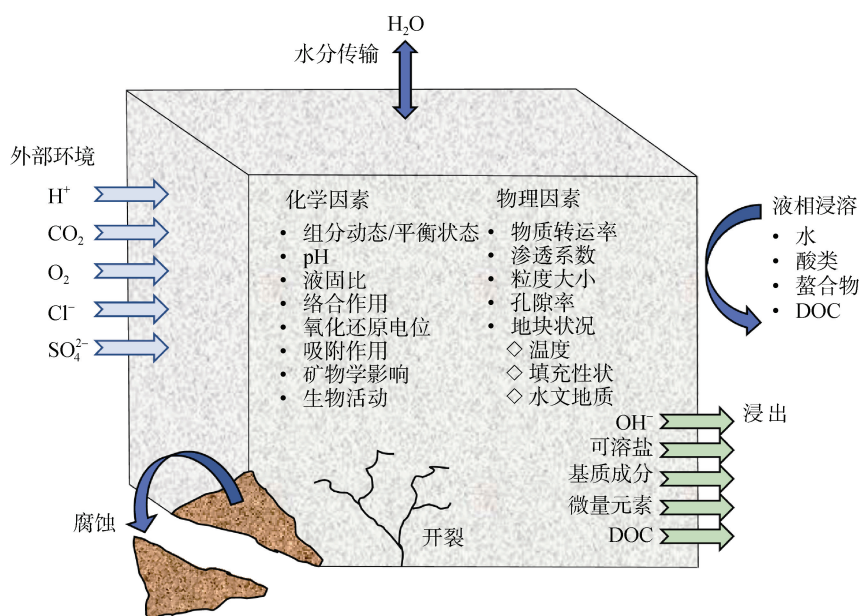


图1 影响固化/稳定化产物的内部和外部因素示意图<sup>[66-67]</sup>

Fig.1 Internal and external stresses influencing the performance of solidified/stabilized materials

**3.1.2 土壤 Eh** Eh代表土壤氧化性和还原性的相对程度，以 Eh 反映土壤所处氧化还原状态，其也是影响重金属活性的关键因素<sup>[69]</sup>。H<sup>+</sup> 是氧化还原反应过程中的重要反应物，Eh 发生改变时，土壤 pH 也随之变化，进而引发重金属化学行为的改变。同时，土壤中具有结合重金属能力的铁锰氧化物、硫化物、有机质等对氧化还原电位的变化极为敏感，高 Eh 有利于促使铁锰氧化物的形成和重金属离子的固定，低 Eh 促进铁锰氧化物溶解，促进重金属离子的释放，进而增强重金属离子的迁移性和生物有效性。此外，Eh 可通过硫化物的氧化还原反应影响重金属活性，氧化环境下重金属硫化物被氧化释放出重金属离子，还原条件下(-75 ~ 150 mV)，硫还原专性厌氧菌脱磷弧菌属(*Desulfovibrio*)通过厌氧呼吸生成 H<sub>2</sub>S，并与重金属阳离子结合生成硫化物沉淀，富氧环境时 S<sup>2-</sup> 被重新氧化为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 并产生 H<sup>+</sup> 使环境 pH 下降，增强重金属活性<sup>[70]</sup>。

**3.1.3 其他因素** 高分子量有机物易与重金属形成难溶性配合物或发生共沉淀，而可溶性有机物(DOM)如中低分子量的羧酸、氨基酸和富里酸容易与重金属形成可溶性的金属-DOM 配合物。厌氧条件下，高分子量有机物可以作为电子受体被微生物还原分解成 DOM，与之结合的重金属离子随其分解而释放，并与 DOM 结合生成可溶性络合物，提高重金属的迁移性和活性<sup>[71]</sup>。此外，硫酸盐侵蚀也能促进固化/稳定化后土壤重金属的重新活化，原因可能是硫

酸盐侵蚀导致土壤 pH 降低，土壤基质中的部分氢氧化钙和水化硅酸钙逐渐溶解，进而降低了土壤缓冲能力和孔隙度。

## 3.2 环境胁迫下重金属活化特性

**3.2.1 冻融** 冻融是作用在土壤的非生物应力，土壤中的游离水遇冷结成冰后发生体积膨胀，遇热后体积缩小，引起土体结构的破坏。冻融循环可以显著降低二氧化硅的地球化学和生态有效性，刺激硅质矿物和岩石的溶解，改变土壤基本理化性质，破坏稳定的土壤结构，增强土壤渗透性，使得土壤矿物颗粒内的金属离子溶出<sup>[72]</sup>。王漫莉<sup>[73]</sup>通过研究稳定化后土壤在长期冻融循环和干湿交替作用下的稳定性，发现冻融循环使土壤 As 浸出浓度增加，并将土壤 As 转化为离子交换态和碳酸盐结合态。杨洁等<sup>[74]</sup>通过考察不同状态下冻融与高温老化对固化/稳定化土壤中 As 的影响发现，反复冻融和高温老化可显著削弱固化效果，降低抗压强度，提升不稳定态 As 含量，提高 As 浸出浓度。

**3.2.2 水环境胁迫** 干湿交替和淹水是自然土壤经常遭受的水环境胁迫情形，干湿交替可通过改变固化/稳定化土体强度、结构及重金属离子化学稳定性等而改变修复效果；淹水会降低土壤氧含量和氧化还原电位，通过吸附-解吸、氧化-还原、有机-无机络合等方式改变土壤重金属的赋存状态<sup>[75-78]</sup>。查甫生等<sup>[79]</sup>研究了水泥固化 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 污染土在干湿交替作用下的强度特性和淋滤特性，结果表明固化后

土壤的无侧限抗压强度随干湿交替次数的增加而先增大后减小,且其淋滤液重金属浓度随着干湿交替次数的增加而不断增大。杨宾等<sup>[15]</sup>研究了淹水过程对土壤重金属及其形态的影响,发现 Eh 值随着淹水增加而降低, pH 向中性靠拢,重金属浸出浓度呈先增后降趋势,淹水结束后土壤重金属形态由弱酸提取态转化为相对稳定的形态。史开宇等<sup>[17]</sup>研究了淹水密闭条件对修复后土壤 Cr<sup>6+</sup>稳定性的影响,发现试样中 Cr<sup>6+</sup>浓度均有下降趋势。总体上,干湿交替可使得固化土无侧限抗压强度降低,水化产物的破碎分解导致被其吸附包裹的重金属离子重新溶解、浸出;淹水环境间接导致酸性土壤中游离态重金属沉淀或碱性土壤中吸附态重金属释放。

**3.2.3 酸雨淋溶** 酸雨淋溶是导致土壤重金属活化的又一个重要环境因子。长期酸雨淋溶会大大降低土壤 pH,使吸附在带负电荷土壤胶体上的重金属阳离子发生置换反应,进而阳离子从土壤胶体解吸到土壤溶液中。罗盈<sup>[80]</sup>在模拟酸雨对土壤 Cr、Cu、Cd 释放影响的试验中发现,各重金属累积淋失率随着酸雨 pH 降低而增加。刘馥雯等<sup>[81]</sup>通过模拟酸雨试验研究多硫化钙(CPS)稳定化处理土壤 Cr 的长期稳定性,发现稳定化处理土壤总 Cr 和 Cr<sup>6+</sup>的释放量远低于未稳定土壤,且增加稳定剂 CPS 的投放量有助于加快淋出液总 Cr 和 Cr<sup>6+</sup>浓度趋于稳定达到释放平衡并保持在安全范围内。Li 等<sup>[82]</sup>研究了模拟酸雨对广州市 8 种城市土壤 Cd、Pb、Cu、Zn 迁移及其形态转化的影响,发现淋出液中 Pb 和 Cd 的最高浓度分别超过了Ⅲ类和Ⅴ类地下水质量标准,模拟酸雨试验结束后土壤重金属形态均发生不同程度的变化。此外, Du 等<sup>[83]</sup>研究了不同 pH 条件下酸雨对水泥稳定 Pb 污染土壤的淋溶特性,其结果显示,强酸性(pH 2.0)浸出液可显著增强土壤中 Pb 和 Ca 浸出,并归因于水化产物的稳定性及其对土壤缓冲能力和结构的影响。

除极端环境外,修复后土壤在长期自然环境下其稳定性也会发生改变。有研究表明,固化污染土累积孔隙体积随风化时间逐渐增加,通过对比自然大气环境影响下磷矿粉、水泥和氧化铁固化 Pb 污染土的溶出特性,发现磷矿粉固定 Pb 效果最优,而水泥固化 Pb 污染土的 pH 降低最明显, Pb 的溶出风险最高。Antemir 等<sup>[84]</sup>对英国和美国的 8 个超级基金场地在修复后的 4 ~ 21 年的水泥基材料固化重金属废弃物进行调查发现,由于长期接触大气 CO<sub>2</sub>,固化污染废弃物中的水泥水化产物和重金属与 CO<sub>2</sub> 发生反应,生

成大量强膨胀性钙矾石和碳酸钙,导致固化体产生细小裂缝并影响固定效果。因此,长期自然或极端环境下,固化/稳定化后重金属有重新溶出再活化的现象。

#### 4 固化/稳定化修复后土壤的后期监管

固化/稳定化修复因其污染物未完全清除,地块风险仍然存在,在后续利用中仍需长期监管地块的使用以确保安全。美国、英国、荷兰、加拿大等国家均建立了污染场地修复后长期监管制度体系,构建了一套长期监测、跟踪、回顾性检查与评估及后期风险管理制度,并结合场地实际采取设备及工程运行与维护、长期监测、长期存档等制度,开展定期或不定期的回顾性检查,其中以美国超级基金的 5 年回顾政策最为完善并被广泛采用。我国污染场地再利用环境监管大多终止于通过“修复效果评估并验收”,关于后续实际建设与原修复假设条件的偏离以及风险是否有“反弹”等情况则尚未引起足够关注<sup>[85]</sup>。《中华人民共和国土壤污染防治法》<sup>[6]</sup>明确提出了后期监管的要求,生态环境部发布的 HJ 25.5—2018《污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则》<sup>[86]</sup>和 HJ 25.6—2019《污染地块地下水修复和风险管控技术导则》<sup>[87]</sup>中均提出针对实施风险管控的地块需开展后期环境监管,但后期监管的具体要求尚未明确<sup>[6, 86-87]</sup>。2020 年 12 月,广州市印发实施《污染地块修复后环境监管工作要点(试行)》<sup>[88]</sup>,针对采用风险管控措施(原地阻隔、固化/稳定化等)的地块提出以跟踪监测、现场检查等方式强化监管,首次实质性启动了污染场地后期监管,打通了污染场地全生命周期监管的最后一环。工程实际中,为管控固化/稳定化修复后场地土壤重金属的潜在风险,确保固化/稳定化修复效果的长期有效性,需对固化/稳定化产物进行有效的后期防护。具体措施包括:①建设保护系统(如在固化/稳定化产物上方覆土或铺设沥青层),防止固化/稳定化产物受到风化影响;②对固化/稳定化产物进行阻隔,避免敏感受体与其发生接触;③限制土地利用,避免对固化/稳定化产物造成破坏;④固化/稳定化产物用作建筑、路基等工程材料时,根据工程寿命设计维护时间;⑤固化/稳定化产物进行回填埋处理时,根据污染控制要求确定维护时间。在实际案例中最常用的防护措施为阻隔,通过铺设阻隔层阻断土壤介质中污染物迁移扩散途径,隔离污染介质与周围环境,该技术既避免人体直接接触污染物,还隔断了污染物通过水的迁移途径,有效限制

了污染物迁移。

## 5 展望

固化/稳定化技术作为一种经济高效的主流修复技术,非常依赖于对土壤、地下水等的使用限制,在修复后不仅需要测试其浸出毒性是否符合相关标准,还需根据其资源再利用方式进行后期风险控制,以规避对植物、动物的影响,确保修复效果的长期有效性。良好的固化/稳定化修复效果可持续上百年,但其间污染物也会缓慢释放,尤其是环境条件的改变会影响污染物质的浸出与释放。固化/稳定化修复后场地和土壤安全利用的相关问题不是“自然环境是否能导致污染物的释放”而是“以什么形式和什么速度发生”,因此,需对固化/稳定化修复后土壤重金属的环境归趋及其机理深入研究,探索建立固化/稳定化修复后土壤重金属再活化的定量化预测方法,并采取有效措施管控风险。此外,随着国家针对污染场地固化/稳定化修复后监测时间(土壤不低于1年,地下水近2年)要求的实施,针对珠三角等土地流转较快的城市将进一步催生污染土壤的异地处置,针对污染土壤场外的固化/稳定化及其后续监管必将是一个关乎技术、管理和各相关方密切衔接的系统课题。

### 参考文献:

- [1] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 重金属污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. 土壤通报, 2013, 44(6): 1531-1536.
- [2] Chen Q Y, Tyrer M, Hills C D, et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review[J]. Waste Management, 2009, 29(1): 390-403.
- [3] 李笑诺, 陈卫平, 吕斯丹. 国内外污染场地风险管控技术体系与模式研究进展[J]. 土壤学报, 2021:1-18.
- [4] US EPA. Superfund Remedy Report, 15th Edition[R]. Washington DC: Office of Land and Emergency, 2017.
- [5] US EBI. Environmental remediation industry report: Remediation & Industrial Services[R]. San Diego, CA, 2020. <https://ebionline.org/product/environmental-remediation-industry/>.
- [6] 中华人民共和国第十三届全国人民代表大会. 中华人民共和国土壤污染防治法[Z]. 北京: 中国法制出版社, 2018.
- [7] 中华人民共和国国务院. 土壤污染防治行动计划[Z]. 北京, 2016.
- [8] 徐婧婧, 赵科理, 叶正钱. 重金属污染土壤原位钝化修复材料的最新研究进展[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(7): 852-855.
- [9] Derakhshan Nejad Z, Jung M C, Kim K H. Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2018, 40(3): 927-953.
- [10] 张长波, 罗启仕, 付融冰, 等. 污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. 土壤, 2009, 41(1): 8-15.
- [11] 闫淑兰, 赵秀红, 罗启仕. 基于文献计量的重金属固化稳定化修复技术发展动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(2): 229-238.
- [12] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L, et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(12): 3269-3282.
- [13] 黄占斌, 李昉泽. 土壤重金属固化稳定化的环境材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2017, 36(11): 840-851.
- [14] Shi W Y, Shao H B, Li H, et al. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(1): 1-6.
- [15] 杨宾, 罗会龙, 刘士清, 等. 淹水对土壤重金属浸出行为的影响及机制[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 936-943.
- [16] 张勇. 生物炭协同土壤固化剂固化/稳定铬污染土的工程特性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
- [17] 史开宇, 王兴润, 范琴, 等. 不同还原药剂修复 Cr(VI)污染土壤的稳定性评估[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 473-479.
- [18] ASTM. Standard test methods for compressive strength of molded soil-cement cylinders: ASTM D1633-17[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017.
- [19] British Standards Institution. Testing hardened concrete: compressive strength of test specimens: BS EN 12390-3[S]. London: British Standards Institution, 2002.
- [20] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土拌合物性能试验方法标准: GB/T 50080—2016[S]. 北京: 中国建筑工业出版社.
- [21] ASTM. Standard test methods for wetting and drying compacted soil-cement mixtures: ASTM D559[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- [22] ASTM. Standard test methods for freezing and thawing compacted soil-cement mixtures: ASTM D560[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- [23] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082—2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社.
- [24] ASTM. Standard test methods for measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter: ASTM D5084—00[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2000.
- [25] US EPA. Test Method 1311: Toxicity characteristic leaching procedure[S]. Washington DC, 2003.
- [26] 中华人民共和国国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法: HJ/T 300—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [27] US EPA. Test Method 1312: Synthetic Precipitation Leaching Procedure[S]. Washington DC, 2003.



- [28] 中华人民共和国国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法: HJ/T 299—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [29] US EPA. Test Method 1320: Multiple Extraction Procedure[S]. Washington DC, 2003.
- [30] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法: HJ 557—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [31] 中华人民共和国国家环境保护局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法: GB 5086.1—1997[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [32] American Nuclear Society. Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term test procedure: ANSI/ANS 16.1— 2003[S]. USA: ANSI/ANS, 2003.
- [33] ASTM. Standard test method for leaching solid material in a column apparatus: ASTM D4874-95[S]. ASTM International, 2014.
- [34] British Standards Institution. Characterization of waste-Leaching behavior test—Up flow percolation test (under specified conditions): BS EN 14405:2017[S]. London: BSI Standards Publication.
- [35] US EPA. Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure[S]. Washington DC, 2013.
- [36] US EPA. Liquid-solid partitioning as a function of liquid-solid ratio for constituents in solid materials using an up-flow percolation column procedure[S]. Washington DC, 2013.
- [37] US EPA. Mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure[S]. Washington DC, 2013.
- [38] US EPA. Liquid-solid partitioning as a function of liquid-to-solid ratio in solid materials using a parallel batch procedure[S]. Washington DC, 2013.
- [39] 谷庆宝, 马福俊, 张倩, 等. 污染场地固化/稳定化修复的评价方法与标准[J]. 环境科学研究, 2017, 30(5): 755–764.
- [40] US EPA. 40 CFR 261.24: Toxicity Characteristic Leaching Procedure[S]. Washington DC, 2017.
- [41] 日本环境省. 土壤污染对策法[Z]. 东京, 2002.
- [42] 中华人民共和国国家环境保护总局. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB 5085.3—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [43] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 生活垃圾卫生填埋处理技术规范: GB 50869—2007[S]. 北京: 中国建筑工业出版社.
- [44] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 城镇道路工程施工与质量验收规范: CJJ01—2007[S]. 北京: 中国建筑工业出版社.
- [45] 中华人民共和国国家环境保护局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [46] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [47] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 地下水质量标准: GB/T 14848—2017[S]. 北京: 中国标准出版社.
- [48] 中华人民共和国环境保护部. 生活垃圾填埋场污染控制标准: GB 16889—2008[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [49] 中华人民共和国国家环境保护总局. 铬渣污染治理环境保护技术规范(暂行): HJ/T 301—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [50] 陈承峰. 河道底泥复合重金属污染固化稳定化修复技术研究[D]. 广州: 广州大学, 2019.
- [51] 尹鹏. 改性工业废渣对重金属污染土壤的稳定化修复研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [52] Deng F Q, Qian G R. MSWI fly ash based novel solidification/stabilization matrices for heavy metals[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2008, 23(6): 955–960.
- [53] Zhang L W, Shang Z B, Guo K X, et al. Speciation analysis and speciation transformation of heavy metal ions in passivation process with thiol-functionalized nano-silica[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 979–987.
- [54] Qin F, Shan X Q, Wei B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils[J]. Chemosphere, 2004, 57(4): 253–263.
- [55] 王洪才. 重金属污染土壤淋洗修复技术和固化/稳定化修复技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [56] 窦磊, 周永章, 高全洲, 等. 土壤环境中重金属生物有效性评价方法及其环境学意义[J]. 土壤通报, 2007, 38(3): 576–583.
- [57] 孟昭福, 张增强, 薛澄泽, 等. 替代黑麦幼苗测定土壤中重金属生物有效性的研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(5): 337–340.
- [58] 蒋先军, 骆永明, 赵其国. 重金属污染土壤的微生物学评价[J]. 土壤, 2000, 32(3): 130–134.
- [59] Pérès G, Vandenbulcke F, Guernion M, et al. Earthworm indicators as tools for soil monitoring, characterization and risk assessment. An example from the national Bioindicator programme (France)[J]. Pedobiologia, 2011, 54: S77–S87.
- [60] Langdon C J, Pearce T G, Meharg A A, et al. Interactions between earthworms and arsenic in the soil environment: A review[J]. Environmental Pollution, 2003, 124(3): 361–373.
- [61] Davies N A, Hodson M E, Black S. Changes in toxicity and bioavailability of lead in contaminated soils to the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny 1826) after bone meal amendments to the soil[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, 21(12): 2685–2691.
- [62] González V, Díez-Ortiz M, Simón M, et al. Assessing the impact of organic and inorganic amendments on the toxicity and bioavailability of a metal-contaminated soil to the earthworm *Eisenia andrei*[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(11): 8162–8171.
- [63] 原奇. 六价铬污染土的固化修复及稳定性研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2019.
- [64] 张雪芹. 干湿循环作用下碱渣固化重金属污染土的稳定性的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.

- [65] Katsioti M, Katsiotis N, Rouni G, et al. The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/ solidification of sewage sludge containing heavy metals[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2008, 30(10): 1013–1019.
- [66] Rahman I M M, Begum Z A, Sawai H. Chapter 6 Solidification/stabilization: A remedial option for metal-contaminated soils, in Hiroshi H, Ismail M M R, Mohammad A R edited *Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils* [M]. Springer, Japan, 2016: 125–146.
- [67] Kosson D, Garrabrants A. Leaching processes and evaluation tests for inorganic constituent release from cement-based matrices[M]//*Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*. Boca Raton: CRC Press, 2004: 229–280.
- [68] Nielsen K E, Irizar A, Nielsen L P, et al. *In situ* measurements reveal extremely low pH in soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, 115: 63–65.
- [69] Rinklebe J, Antić-Mladenović S, Frohne T, et al. Nickel in a serpentine-enriched Fluvisol: Redox affected dynamics and binding forms[J]. *Geoderma*, 2016, 263: 203–214.
- [70] 毛凌晨, 叶华. 氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(10): 1669–1676.
- [71] 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.
- [72] 杨爱武, 徐彩丽, 郎瑞卿, 等. 冻融循环作用下城市污泥固化土三维力学特性及其破坏准则[J]. *岩土力学*, 2021, 42(4): 963–975.
- [73] 王漫莉. 砷污染土壤稳定化修复后生物有效性和长期稳定性评估[D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
- [74] 杨洁, 钱赵秋, 王旌. 反复冻融与高温老化对砷污染土壤固化稳定化效果的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(11): 4844–4849.
- [75] Shaheen S M, Rinklebe J. Sugar beet factory lime affects the mobilization of Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, and Zn under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 186: 253–260.
- [76] Frohne T, Rinklebe J, Diaz-Bone R A, et al. Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony[J]. *Geoderma*, 2011, 160(3/4): 414–424.
- [77] Chuan M C, Shu G Y, Liu J C. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1996, 90(3/4): 543–556.
- [78] 汤家庆, 张绪, 黄国勇, 等. 水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响[J]. *环境科学*, 2021, 42(3): 1185–1190.
- [79] 查甫生, 刘晶晶, 许龙, 等. 水泥固化重金属污染土干湿循环特性试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2013, 35(7): 1246–1252.
- [80] 罗盈. 动态模拟酸雨对土壤中 Cr(VI)、Cu、Cd 的释放特性影响[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2016.
- [81] 刘馥雯, 罗启仕, 卢鑫, 等. 多硫化钙对铬污染土壤处理效果的长期稳定性研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(5): 1999–2007.
- [82] Li J H, Jia C J, Lu Y, et al. Multivariate analysis of heavy metal leaching from urban soils following simulated acid rain[J]. *Microchemical Journal*, 2015, 122: 89–95.
- [83] Du Y J, Wei M L, Reddy K R, et al. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 271: 131–140.
- [84] Antemir A, Hills C D, Carey P J, et al. Long-term performance of aged waste forms treated by stabilization/solidification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3): 65–73.
- [85] 钟重, 张弛, 冯一艘, 等. 中国污染土壤再利用的环境管理思路探讨[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(1): 115–120.
- [86] 中华人民共和国生态环境部. 污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则(试行): HJ 25.5—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [87] 中华人民共和国生态环境部. 污染地块地下水修复和风险管控技术导则: HJ 25.6—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
- [88] 广州市生态环境局办公室. 广州市污染地块修复后环境监管工作要点(试行)[Z]. 广州, 2020.