赵玉岩，姜伟明，臧利斌，等•重金属污染土壤修复的Pb2+钝化产物稳定性.吉林大学学报(地球科学版),2020, 50(3)：75- 882. doi： 10.13278/j.cnki.jjuese.20190062.

Zhao Yuyan, Jiang Weiming, Zang Libin, et al. Stability of Pb2+ Passivation Products for Heavy Metal Contaminated Soil Remediation. Journal of Jilin University (Earth Science Edition) , 2020, 50 (3) 875—882. doi： 10. 13278/j. cnki. ijuese.

20190062.

重金属污染土壤修复的**Pb2**+钝化产物稳定性

赵玉岩，姜伟明，臧利斌，孙 文，汤肖丹

吉林大学地球探测科学与技术学院，长春130026

摘要**：**自然状态下土壤中重金属元素是否稳定存在是重金属污染固化修复技术中的核心问题。本文 以常见重金属离子Pb2+为例，分析土壤中重金属离子与常见离子基团结合的稳定性。将第一性原理应用 于Pb的存在形态和稳定性的分析，计算了 PbCO3、PbSO八PbCl、Pb3 (PO4)2 JPbA12 O4和Pb3 Fe2 (PO4)4 的自由能、能带和态密度。首先推断Pb2+和CO32-、SO<2-、Cl-、POJ-等土壤中常见阴离子的结合稳定 性，再判断加入金属阳离子AF+和Fe3+对体系稳定性的影响。结果表明：铅化合物自由能从高到低趋势 为PbCl、PbAl O八PbCO3、PbSO八Pb (PO4)2, Pb3 Fe2 (PO4 )，其相应的结构稳定性顺序从大到小为 Pb3 Fe： (PO)、Pb3 (PO02、PbSO八PbCOs、PbAl O八PbCl。通过对能带和态密度的分析，首先确定了 SO42-和PO43-的引入能够增强含Pb体系的稳定性，进一步加入金属阳离子Fe3+会使体系更稳定。推测 SO/- JPO43-为治理Pb2+污染合适的官能团，应选择容易释放SO/- JPO43-的物质作为合适的钝化剂。 在实际应用中可选择磷酸二氢钠、无水硫酸钠、脱硫石膏等作为钝化剂。

关键词:Pb2+ ;第一性原理；自由能；能带结构；态密度；稳定性

doi：10.13278/j.cnki.jjuese.20190062 中图分类号：P594 文献标志码:A

Stability of Pb2+ Passivation Products for Heavy Metal  
Contaminated Soil Remediation

Zhao Yuyan**,** Jiang Weiming**,** Zang Libin,Sun Wen,Tang Xiaodan

College of GeoExplorabion Science and Technology , Jilin UniversiLy , Changchun 130026**,** China

**Abstract:** The heavy metal elements in soil under natural conditions is a core concern in the solidification remediation of heavy metal pollution. Taking the common heavy metal Pb**2+** as an example**,**

收稿日期**：**2019-06-28

作者简介：赵玉岩(1981—)，男，教授，博士，主要从事地球化学方面的研究，E-mail：zhaoyuyan@jlueducn

通信作者：汤肖丹(1985—)，女，副教授，博士 ,主要从事计算地球化学方面的研究,E-mail: tangxiaodan@ jlu.edu.cn

基金项目**：**国家重点研发计划项目(2016 YFC06 006 06 )；吉林省生态环境厅环保科研项目(吉环科字第2019-12 号)；中 国地质科学院基本科研业务费项目(AS2016P02)

Supported by National Key R&D Program of China (2016 YFCO6OO6O6) , Environmental Protection Research Project of

Jilin Province Department of Ecology and Environment (Jihuan Kezi No. 2019-12) and Basic Scientific Research Service

Expenses Project of Chinese Academy of Geological Sciences (AS2016P02)

the authors calculated the binding stability of heavy metals with i on groups i n soil through applying the first principle to the analysis. The free energy, energy band, and density of states of PbCO3 , PbSO4 , PbCl2 , Pb3 (PO4 )2 , PbAl2 O4, and Pb3 Fe2 (PO4 )4 were calculated. The binding stability of Pb2+ with anions in soil such as CO/— , SO42- , Cl\_ and PO43- was deduced firstly, and then the influence of adding metal cations of Al3+ and Fe3+ on the stability. The results show that the trend of free energy of lead compounds is Pb3 Fe2 (PO4 )4 V Pb3 (PO4 )2 V PbSO4 V PbCO3 V PbAl2 O4 V PbCl2, and the corresponding order of structural stability is PbCl2 V PbAl2 O4 V PbCO3 V PbSO4 V Pb3 (PO4 ) V Pb3Fe2 (PO4)4. Through the analysis of energy band and density of states, it is considered that the introduction of SO42- and PO43- can enhance the stability of the lead-containing system, and further addition of the metal cation Fe3+ will make the system more stable. It is suggested that SO42- and PO43- are suitable functional groups for the treatment of Pb2+ pollution, and the substances easily to release SO42- and PO43- should be selected as the appropriate passivator. In future work, sodium dihydrogen phosphate, sodium sulfate and desulfurized gypsum can be used as passivators in field experiments.

**Key words**: Pb2 + ； first principle； free energy；

0引言

土壤中重金属污染物因其不能降解、可迁移性 差、易通过食物链危害人类健康等特点, 被视为环境 主要污染物［1\在污染土壤中加入改良剂，将其中 的重金属元素由生物有效态转变为残渣态, 限制重 金属离子迁移 , 实现原位修复 , 是农业面源重金属污 染修复的理论最优方案［2］。 在改良剂的技术研发过 程中,需要明确掌握常温常压土壤环境下重金属元 素的稳定化合物形态及其可行的转化途径。 目前, 土壤中铅的形态分析,主要采用置换、提取、制备、观 测的实验手段，如通过X射线衍射（XRD）、红外法 观测到部分含铅化合物的稳定态,发现磷酸类物质 和含硫物质能作为铅的稳定剂［3-4］。理论上，观察到 铅的稳定形态并不能代表其稳定程度。 另外,含铅 化合物沉淀条件与土壤化学自然状态也不尽相同, 含铅化合物稳定程度问题无法利用传统化学理论从 根本上 解决。 利用量子地球化学工具, 计算 CO32-、SO『-、Cl-、PO厂、Al+、Fe+ 等常见离子 与Pb2+结合的稳定性可以解决上述问题。但目前 对于各种含铅化合物的能量稳定性强弱开展的理论 研究还较少。

量子化学第一性原理计算已经大量用于材料学 中材料性质的计算［5-9］，如通过计算物质的光电性 质［10］,指导设计合成功能性强的光电材料。在地学 研究领域,第一性原理可用来预测内地核的成分与 结构⑴〕，第一性原理和热力学可结合对矿物进行建 模［12-13］。对于铅污染原位修复的钝化剂研究，现都 处于对钝化剂成分及其效率进行实验的阶段”遡, bandstructure； densityofstates； stability

而通过理论计算，找寻最优钝化剂的研究较少。 本 文针对土壤中污染Pb2+展开一系列理论研究,将第 一性原理计算引入含铅体系计算，以了解各种官能 团和Pb2+结合的稳定性，旨在寻找适合做含Pb2+ 土壤污染钝化剂的官能团，以设计更加合理的钝化 剂，达到原位修复污染土壤的目的。

1计算原理与方法

根据原子核和电子相互作用的原理及其基本运 动规律，运用量子力学原理，经过一些近似处理后直 接求解薛定谔方程的算法，称为第一性原理。 第一 性原理包括两大类，以Hartree-Fock自洽场计算为 基础的从头算（ab initio）和密度泛函理论（DFT）计 算。本文采用的VASP软件的第一性原理计算是 运用密度泛函理论计算。 在常温常压下，决定体系 稳定性的是吉布斯自由能*G,G = U + PV-TS*，其 中焓*H*=*U*+*PV*,即卩*G = H — TS；T*为热学温度； *S*为熵。因为*H、T、S*均为状态函数，所以*G*为状 态函数。通过VASP计算自由能，一般很难确定其 *S*,高温高压下会改变晶体的结构和基本性质，导致 很难算出高温高压下的自由能。 在晶体达到热力学 相变点之前晶体结构基本保持不变，而本文计算的 几种化合物都为含铅类盐和氧化物，热力学相变点 *T*>578 K［19］。晶体结构在热力学温度*T = 0* K和 *T* = 298 K（常温）基本一致。本文采用*T* = 0 K计 算出来的性质推导到*T* = 298 K下是合理的。在等 温、等压的封闭体系内，不作非体积功的前提下，任 何自发反应总是朝着*G*减小的方向进行。因此，可 通过第一性原理计算出铅化合物的自由能大小，由此来判断4种简单铅化合物的稳定性强弱。

计算过程采用 的软件为 VASP 程序包［20］和

Materials Studio中的CATSEP板块，投影方法为 投影缀加波法［21］,函数为PBE交换关联能泛函［22］。 铅是N族元素，对它进行3d电子轨道的+ U处理 来修正密度泛函理论对强关联体系能带计算的误 差。 对于所有体系，在计算参数设定中计算精度选 项都设定为精准计算。 弛豫计算过程中原子之间作 用力的收敛精度为0.01 eV/nm,能量的收敛精度为 10-4eV*。*在优化过程中，核优化步数为999,在自 洽计算中各个体系的核运动步数都设定为0。 计算 中展开宽度值取0.05 eV。各体系的计算均是在进 行收敛性测试之后进行， 其中截断能和布里渊区位 置点(*K*点)的参数设置根据计算体系的不同采取 对应的数值*,K*点的选取采用Monkhorst-Pack方 法。 由于结构优化部分和能量计算部分对精度有不 同的要求，计算时先对平面波截断能进行等差数列 取值优化，确定平面截断能为500 eV。*K*点选取过 程中，优化时应选择精度合适、计算时长适中的*K* 点，计算态密度时应尽可能选择最大计算上限的*K* 点，而计算能带时应选择高对称*K*点。基于此选取 方案，优化过程中 PbCO3.PbSO4.PbQ2. Pb Al O4 采取 9X9X9,Pb3 (PO4)2、Pb3Fe2 (PO4)4 采取 7 X 7X 7；计算 态密度 时，PbCOs、PbSO』、PbCl、 PbAl2O4采取 11X11X11,Pb3 (PO4)2采取 9X9X 9,Pb3Fe2(PO』)4采取7X7X7；计算能带时，对于 PbCO3、PbSO4、PbC12、PbAlO4,是沿指定的 3 个 方向均匀设置20个*K*点切割，对于Pb3 (PO4)、 Pb3Fe2 (PO4),是沿指定的3个方向均匀设置10 个*K*点切割。对于投影缀加波的贋势采取选择 PAW \_PBE,选取关联函数为广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA),其表 达式为

*严A* Qo ()］ = b ［*p* ()，!*p* ()］ d *r*。

式中：*e* ［()］为交换能；*p*()为电子密度; !*p*()为电子密度梯度；*r*为空间位置。

2结果与讨论

**2.1**晶体结构的选择与优化

从晶体学开放数据库(crystallography open database)得到 PbCO3、PbSO八PbCl2、Pb3 (PO4)2、 PbAg 和Pb3 Fe2 (PO』)4 6种铅化合物的实验晶 体结构(图1)，先基于4 种阴离子基团结合的铅化 合物PbCO3.PbSO4.Pbd2和Pb (PO』)2探讨各阴 离子基团与铅结合的稳定性，进一步结合土壤中各 种离子都存在的地质实况，引入2 种金属阳离子 A13+、Fe3+形成复杂铅化合物来探讨加入常见金属 阳离子能否加强体系稳定性。

表1 是6 种含铅化合物优化后所得的晶胞结构 参 数 ， 几何优化得到的理论晶胞参数与实验数 值［23-28］非常接近，二者的相对误差范围为0〜 0.3％，表明理论计算的结果与实验室的理想结果保 持一致。优化后晶胞中分子的键长、键角和实验数

PbCL, PbCO, Pbsq

PbjPOJ, PbAlQ Pb,Fe2(PO4)4

图 1 PbC12、PbCO3、PbSO八Pb3 (PO4)2S PbAUO4和 Pb3Fe2(PO4)4 的晶胞结构

Fig.1 Cell structure of PbCl2 , PbCO3, PbSO4, Pb3(PO4)2, PbAl2O4 and Pb3Fe2(PO4 )

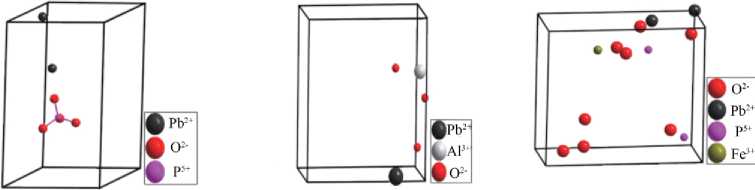
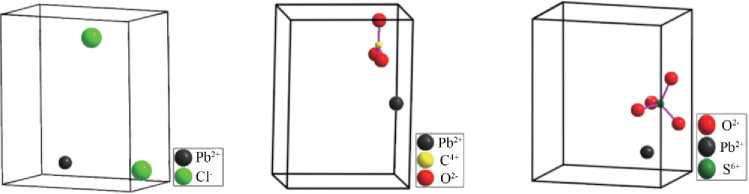


表 1 PbCl2、PbCO3、PbSQ、Pb3(PQ)2、PbA12Q和 Pb3Fe2(PO4)4 的晶胞参数

Table 1 Relative cell parameters of PbCl , PbCO3, PbSO4, Pb3 (PO4 ) , PbAl O4 and Pb3 Fe2 (PO4 )

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 晶轴长/nm | | | 轴角/（°） | | |
| *a* | *b c* | | *a* | *0* | *Y* |
| PbCl | 0.76190 | 0.90430 | 0.45336 | 90 | 90 | 90 |
| PbCO3 | 0.51660 | 0.84680 | 0.61460 | 90 | 90 | 90 |
| PbSO4 | 0.85160 | 0.53990 | 0.69890 | 90 | 90 | 90 |
| Pb3 (PO4) | 1.37860 | 0.56560 | 0.94 00 | 90 | 10 | 90 |
| PbAlO4 | 0.84580 | 0.9 340 | 0.50700 | 90 | 90 | 90 |
| Pb3Fe2(PO4)4 | 0.90065 | 0.90574 | 0.93057 | 90 | 116.88 | 90 |

值的偏差在1.0％以内**，**优化后的各阴离子基团在晶 格中保持其原本的结构**，**各阴离子基团保留其原本 的性质**，**说明所采用的计算方法是合理的**。 2．2** 自由 能 自由能大小和化合物稳定性成反比例**，**因而可 以用吉布斯自由能来判断化合物常温常压状态下的 稳定状态**，**确定反应进行的方向**。**通过第一性原理 软件VASP的计算出常温常压下PbCO3、PbSO八

PbCl、Pb3 （PO』）、PbAl O4 和 Pb3Fe （PO4**）**4 的能 量体系（表2**）。**由表2可知，铅化合物自由能从高 到低的趋势为PbCl、PbAl O八PbCO3、PbSO八 Pb3 （POQ2**、**PbsFe （PO4**）**4，体系的结构稳定性与自 由能大小成反比**，**得出铅化合物的结构稳定性顺序 从大到小为Pb3 Fez （PO』）、Pb3 （PO』）、PbSO八 PbCO3**、**PbAlO八 PbCl**。**

**2.3**能带结构和态密度

本文计算6种含铅化合物的能带结构**，**从中推 断相应化合物的成键方式及类型和导电性强弱**。** 采 用上面结构优化所得到的几何参数**，**利用平面波超 软赝势计算得到6种铅化合物沿布里渊区高对称点 方向的能带结构，如图2所示，取费米能级（*E*f）作 为能量零点**。**从图2可以看出**：**PbCO3、PbSO**八** PbCl和Pb3（PO4**）**的能隙宽都在3 eV左右，属于 导电性比较差的半导体范畴**。**上述4种化合物的费 米能级更靠近价带顶**，**晶体中导带起伏均较大**，**都是 P型半导体**。**晶体中空穴占主导地位，在改性过程 中更易表现为吸引和接受电子**。** 这4 种化合物形成 的能带较窄**，**这些能带的本征态是由局域于某个格点 的原子轨道组成**，**表示能带上的电子局域性非常强**，** 有效质量较大**。** PbCO3 **、**PbSO4**、**PbCl **、**Pb3 **（**PO4**）** 的 导带的带宽在*r\_x*的方向比较大，就是晶体中布 里渊区中心到四边形面心的方向带宽比较大**，**表明 在这四种晶体中*r^x*的方向导电性比较强，活泼 载流子较多**，**在改性过程中可以更多地考虑和关注**。** 为验证加入常见金属阳离子如Al3+、Fe3+后两含铅 化合物体系的稳定性是否增强，引入PbAl O4和 PbsFe （PO4**）**这2个含铅体系*。*加入金属阳离子 之后的含铅体系的能隙宽都大幅减小**，**导电性显著 增强**。**而在PbAlO』中费米能级更靠近导带，改变 性质可使其成为N型半导体，呈现更多金属的性 质**。** Pb3 Fe **（**PO4 **）**4 中费米能级靠近价 带，还是P型半导体，而且两个化合晶体中都是导

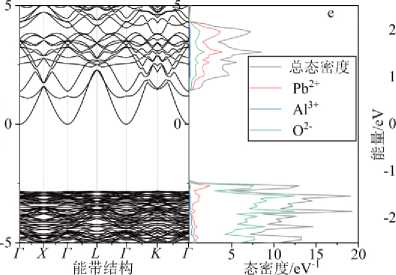
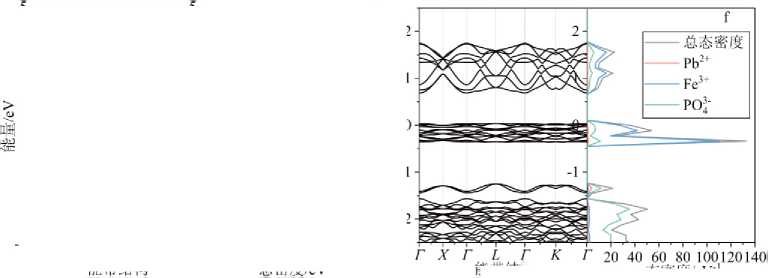
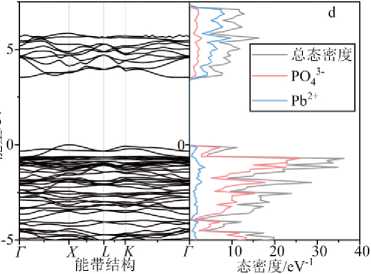
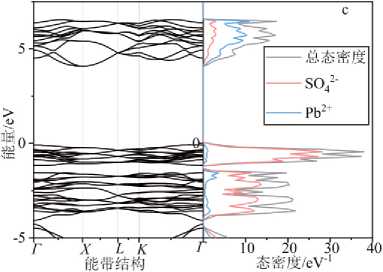
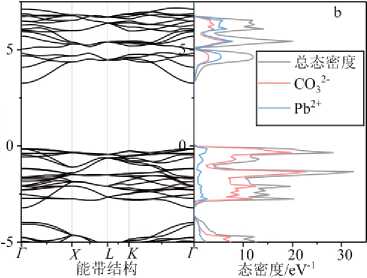
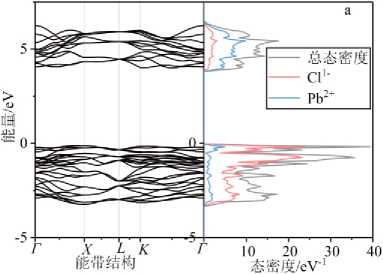
表 2 PbCl、PbCOs、PbSO“、Pb3 (PO“)2、PbAl O4 和 PbsFe： (PO“)的能量参数

Table 2 Energy parameters of PbCl , PbCO3, PbSO4, Pb3 (PO4 ) , PbAl O4 and Pb3 Fe (PO4 )

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 晶 胞 名 称 | 晶胞中分子数 | 费米能级/eV | 晶胞体积/nm3 | 自由能/(J/mol) |
| PbCl | 4 | 1.5686 | 0.31 36 | — 42.872 391 13 |
| PbCO3 | 4 | 1.9950 | 0.6886 | -138.8453 934 |
| PbSO4 | 4 | 2.507 6 | 0.3134 | -145.03564784 |
| Pb3 (PO4) | 2 | 3.3459 | 0.35853 | -171.800 636 28 |
| PbAl O4 | 2 | 2.457 8 | 0.19799 | -96.8 59 668 |
| Pb3Fe2(PO4)4 | 2 | 3. 18 | 0.67710 | -345.0 156003 |

带起伏较大**，**这两个化合晶体中电子迁移或传输占 主导地位**，**在改性过程中更易表现为失去电子**。** Pb3Fe (PO4**)**4对比于Pb3 (PO4**)**导电能力大幅度 增强，反映出体系更加稳定，也能说明加入Fe3+能 使含铅的体系更加稳定**。**

电子态密度可以反映出晶体内部Pbz+和阴离 子结合的程度**，**可以用来推断这些化合物潜在的结 构稳定性，了解Pbz+和阴离子基团在晶胞中态密度 的占比，推断其贡献程度**。**图2中态密度是能带结 构的另一种可视化结果**，**整个能量区间中态密度分 布图在导带部分和价带部分都出现局域尖峰**；**说明

在导 带 和 价 带 区 域**，** PbCO3**、**PbSO4**、**PbCl **、** Pb3(PO4)、PbAlO4 和 PbsFe (PO4**)**受 p 轨道影 响最大，s轨道其次，d轨道影响比较小**。**在态密度 出现尖峰的区域电子也比较密集**，**相应的能带比较 窄**，**符合观察到的能带规律**。** 为更加直观地分析讨 论 Pbz+ 和 CO32-、SO42-、Cl-、PO43-等各阴离子 基团对整个体系的贡献与影响，在图2中分别绘制 各体系的总态密度以及Pbz+和各阴离子基团的态 密度**。**从态密度分布图结合能带结构图(图2a**—**d**)** 可以看出：PbSO4的弥散性明显大于PbCO3**、** PbCl**、**Pb3(PO4),说明Pbz+与SO42-的相互作用

能带结构

态密度/eV'

0 eV表示的就是其对应的费米能级，其中横坐标的*r*是Gamma点即布里渊区中心，*X*是四边形面心*丄* 是六角形面心，*K*是连接两个六角 形面的边的中心。

图 2 PbCl2 (a) sPbCO3 (b) sPbSO4 (c) sPb3 (PO4)2 (d) s PbAg(e)和 PbsFe： (PO< ) (f)的能带结构和态密度分布图

Fig.2 Band structure and density of states of PbCl2 ( a ), PbCO3 ( b ), PbSO4 ( c ), Pb3 ( PO4 )2 ( d ), PbAl2 O4 ( e) and

Pb3Fe2(PO4)4(f)

更强；导带部分Pb2+影响偏大，在价带部分CO32-、 SO42-、C -等各阴离子基团在晶体中的占比更大。 根据态密度的原始数据计算得出，PbCO3、PbSO4、 PbC12、Pb3 (PO4)2的态密度分布中*,*CO32-为 62.00%、SO42-为 59.40%、C1-为 47.32%、PO43-为 53.99％，显示在这些体系中都是阴离子占主体，说 明含铅体系的稳定性中阴离子起主导作用。而 PbAI2 O4和Pb3Fe2(PO4)4中体系的弥散性减小，体 系金属性增加。PbA12 O4中态密度占比分别是 A13+ (5.29%)、Pb2+ (13.61%)、O2- (47.87%),可以 看出O2-占主要部分,该化合物的自由能较高，说明 简单的金属氧化物并不够稳定。Pb3 Fe2 (PO4)4中 态 密 度 占 比 分 别 为 PO43- (55.18%)、 Pb2+ (9.79%)、Fe3+ (12.33%),PO43-占体系中大部分， 而且在价带部分PO43-起主导作用。由以上对态密 度的分析可知，在含铅体系中，阴离子基团SO42、 PO43-贡献明显优于其他阴离子基团，引入的两个 带阳离子的含铅体系，说明在含铅体系中加入Fe3+ 可以使体系更稳定。 表明通过对化合物的自由能、 能带和态密度的计算可以很好地确定Pb2+与常见 离子结合的稳定性。推测SO42-、PO43-为治理 Pb2+污染合适的官能团，Fe3+能增加稳定性，但是 大量加入也会造成污染；所以选择能够容易释放 SO42-、PO43-的物质作为合适的钝化剂。

3实际应用

根据计算的内容确定SO42-、PO43-为治理 Pb2+污染合适的官能团。实际应用中选择钝化剂 时应考虑工艺成熟，容易释放SO42-、PO43-的物 质，故应优先考虑磷酸二氢钠(Na2HPO4 • 12 H 2 O )、无水硫酸钠(N a 2 S O 4)等作为钝化剂；对于 大面积的重金属面源污染，还需要考虑治理成本问 题，因此脱硫石膏(主要为二水硫酸钙CaSO4 • 2H2O,质量分数＞93%)也可考虑作为铅污染钝化剂。

为了验证以上3种钝化剂治理Pb2+污染的效 果，采用 无污染的东北天然黑土壤， 添加能释放 Pb2+的化合物制作铅污染土壤进行实验。向无污 染的土壤中添加铅污染管控值(500 mg／kg)3 倍的 PbC12。将PbC12溶于水后，均匀地浇灌到无污染的 原土壤中。 为了缩短实验时长，将添加了污染物的 土壤放置恒温恒湿培养箱中进行老化处理， 老化时 长为40 d。测量自制的污染土壤中Pb2+初始质量 分数为1432.5 mg／kg。

分别往自制污染土壤中添加需治理土壤质量 2%的磷酸二氢钠(西陇化工分析纯AR)、无水硫酸 钠(西陇化工分析纯AR)、脱硫石膏(山东锐晟化 工，纯度93%)。 每天均匀搅拌一次，在治理3 、7、 15 d后测量土壤中有效态铅质量分数。测定方法 详见文献［29］。 测量结果见表3。

表 3 添加钝化剂治理后活动态铅质量分数

Table 3 Active lead content after passivation treatment

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| mg／kg | | | |
| 时间/d | 磷酸二氢钠 | 无水硫酸钠 | 脱硫石膏 |
| 0 | 1432.5 | 1432.5 | 1432.5 |
| 3 | 1148.15 | 1187.3 | 1288.55 |
| 7 | 1052.4 | 1109.75 | 1201.05 |
| 15 | 962.3 | 1051.35 | 1152.75 |

从表3 中可以看出：3 种钝化剂都对自制污染 土壤中的Pb2+有一定的治理效果，在15 d就能使 其中有效态铅质量分数降低20%〜33%；其中磷酸 二氢钠的效果最佳，无水硫酸钠的效果其次，脱硫石 膏的效果再次之。验证了 SO42-、PO43-可作为治 理Pb2+污染钝化剂有效的官能团。

4结论和建议

1. 根据第一性原理计算得到6 个含铅化合物自 由能从高到低的趋势为 PbC2、PbA2O4、PbCO3、 PbSO4、Pb3 (PO4)2、Pb3 Fe2 (PO4 )4，体系的结构稳 定性与自由能的大小成反比，得出铅化合物的结构 稳定 性 的 顺 序 从 大 到 小 为 Pb3 Fe2 (PO4)4、 Pb3(PO4)2、PbSO4、PbCO3、PbA2O4、PbC2。
2. 由 能 带 和 态 密 度 得 到 PbCO3 、 PbSO4、 PbC12、Pb3(PO4)2是P型半导体，导带价带受p轨 道影响最大。 晶体中空穴占主导地位，在改性过程 中更易表现为吸引和接受电子。PbA12 O4是N型 半导体，Pb3Fe2(PO4)4是P型半导体，而且两个化 合晶体中都是导带起伏较大，这两个化合晶体中电 子迁移或传输占主导地位，在改性过程中更易表现 为 失 去 电 子 。
3. 在含铅体系中，阴离子基团SO42、PO43-能 明显增加体系稳定性，加入阳离子Fe3+后，能进一 步增加体系的稳定性。
4. 对于含铅污染土壤可以选用在常温常压下比 较容易释放SO42-、PO』3-基团的物质作为钝化剂 来治理，如磷酸二氢钠(NazHPO』• 2H2O)、无水硫 酸钠(NaSOQ等，如需大面积治理可以选用成本较 低的脱硫石膏。

参考文献(References):

1. 蔡美芳，李开明，谢丹平，等.我国耕地土壤重金属污染

现状与防治对策研究[J1环境科学与技术，2014,37 (增刊2)：223－230.

Cai Meifang, Li Kaiming, Xie Danping, et al. The Status and Protection Strategy of Farmland Soils Polluted by Heavy Metals [J]. Environmental Science ＆ Technoogy,2014,37(Sup.2)：223－230.

1. 赵乾程,杨欣,曹田,等.土壤重金属污染原位钝化修复 及效果评价进展研究[J]环境科学与管理，2016,41 (12)：98－102.

Zhao Qiancheng, Yang Xin, Cao Tian, et al. Advances in Research on in Situ Immobilization of Heavy Metal n Contaminated Soil and Its Effect Evaluation [J]. Envronmental Scence and Management, 2016, 41 (12)：98－102.

1. ChaudhryS A, KhanT A, AlI.AdsorptveRemoval ofPb(II) and Zn(II) from Water onto Manganese Oxide-Coated Sand： Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Studies [ J]. Egyptian Journal of Basic and AppliedSciences, 2016, 3(3)： 287-300．
2. Gu X, Evans L J. Modelling the Adsorption of Cd((I), Cu(**I**), Ni(**I**),Pb(**I**),andZn(**I**)ontoFithianI**l**ite [J] JournalofCo**l**oid ＆ Interface Science, 2007, 307
3. ：317-325．
4. Esteve A, Rouhani M D, Esteve D. First Principle Calculation of Oxygen Adsorption on a (100)Silicon Surface： First Stages of the Thermal Oxidation[J]． ComputationalMaterialsScience, 1998,10(1／2／3／4)： 94-98．
5. Xue Wenhui, Yu You, Zhao Yuna, et al．First Principles Calculationsofthe Electronic, Dynamical, and Thermodynamic Properties of the Rocksalt Sc*X* ***(X =*** N, P, As, Sb) [J]. Computational Materials Science, 2009,45(4)： 1025-1030．
6. 邓胜华，姜志林.F,Na共掺杂P型ZnO的第一性原理 研究[J]物理学报，2014,63(7):291-296.

DengShenghua,JiangZhilin First-principlesStudyon P—Type ZnO Codoped with F and Na[J]. Acta Physica Sinica,2014,63(7)：291-296

1. GuoJianxin, Fu Hui, ZouGuodong,etal Theoretical Interpretation on Lead Adsorption Behavior of New Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides[J] JournalofA**l**oysandCompounds,2016,

684： 504-509

1. ColinetC, TedenacJC FirstPrinciplesCalculationsof the Stability of the T2 and D88 Phases in the V-Si-B System[J] Intermeta**l**ics, 2014, 50：108-116．
2. Vi**l**asecaS A, DuboisJ M, Gaudry E, etal．Lead AdsorptiononthePseudo-10-FoldSurfaceoftheAl13 CO4Complex Meta**l**icA**l**oy： AFirstPrincipleStudy [J] InternationalJournalof Quantum Chemistry, 2013, 113(6)：840-846．
3. 崔航,段振豪,张志刚．通过第一性原理预测内地核的 成分与结构[J]岩石学报，2010,26(4)1322-1328.

CuiHang, DuanZhenhao, ZhangZhigang Prediction oftheCompositionandStructureoftheEarth'sInner Corefrom the First Principle Calculation[J] Acta PetrologicaSinica, 2010,26(4)： 1322-1328

1. 卫清，段振豪，毛世德.HzO-OZVNaCl体系石英溶解 度模型(适用于高达1 000 °C、15 GPa的高温高压环 境 )[J ] 岩 石 学 报 , 2012 ,28 (8 )：2656-2666

Wei Qing, Duan Zhenhao, Mao Shide A Thermodynamic ModelofQuartzSolubilityin H2O- CO2-NaClSystemsupto1000 C and15 GPa[J] ActaPetrologicaSinica,2012,28(8)：2656-2666

1. 刘善琪,李永兵,石耀霖 高温高压下黄铁矿热力学性

质的第一性原理研究[J]岩石学报，2018 , 34 (6)： 1813-1818

Liu Shanqi, Li Yongbing, Shi Yaolin. First-Principles Study of Thermodynamic Properties of Pyrite Under HighPressureandTemperature[J] ActaPetrologica Sinica，2018，34 (6)：1813-1818

1. 史力争，陈惠康，吴川，等 赤泥及其复合钝化剂对土 壤铅、镉和砷的稳定效应[J]中国科学院大学学报， 201835(5)：617-626

Shi Lizheng， Chen Huikang， Wu Chuan，et al E**f**ectsofRed Mud and the Combinations on Lead， Cadmium and Arsenic Availabilityin Contaminated Soil[J] JournalofUniversityofChineseAcademyof Sciences，2018，35(5)：617-626

1. 黎大荣，吴丽香，宁晓君，等 不同钝化剂对土壤有效 态铅和镉含量的影响环境保护科学,2013 , 39
2. ：46-49

Li Darong, Wu Lixiang, Ning Xiaojun, et al. Effects of Di**f**erent Passivating Agents on Contents of Available Lead and Cadmium in Soil [J ] EnvironmentalProtection Science，2013，39(3)：46- 49

1. 王林，徐应明，孙国红，等 海泡石和磷酸盐对镉铅污 染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J]生态环

Ma**t**er，1996，54 (16):11169-11186．

境学报,012,1(2):314-320.

Wang Lin, Xu Yingming,Sun Guohong, et al. Effect [21]

and Mechanism of Immobilization of Paddy Soil Contaminated by Cadmium and Lead Using Sepiolite and Phosphate [ J ]. Ecology and Environmental [22]

Sciences,2012,2122):314-320．

1. 赵勇胜,杨元元,高鹏龙,等．多孔介质中热蒸汽的迁

移特性及其修复氯苯污染土壤的效果[J].吉林大学[23] 学报2地球科学版),2019,4925):1431-1437

Zhao Yongsheng, Yang Yuanyuan, Gao Penglong, et al Migration Characteristcs of Steam and Its [24] Remediation to Chlorobenzene Contaminated Soil[J]. JournalofJilin University 2EarthScienceEdition), 2019, 49 25): 1431-1437

1. 李悦铭,康春莉,张迎新, 等 溶解性有机质对冻融作 用下污染土壤中重金属Pb的溶出释放规律[J]吉林 大学学报2地球科学版),2013,4323):945-953

Li Yueming, Kang Chunli, Zhang Yingxin, et al. Dissolved Organic Matter Effect on Pb Leaching and Release in the Pb Contaminated Soil Dealt with Freeze Thaw Action[J]. Journal of Jilin University (Earth ScienceEdition)，2013，4323):945-953.

1. 杨洪利,陈芳,张丹,等.1,2,4-苯三甲酸与2,2-联吡 啶构筑的银2 I )和镉(H )配合物的合成、晶体结构、 热稳定性及荧光性质[ ].无机化学学报,2019,35 (9):1579-1585.

Yang Hongli, Chen Fang, Zhang Dan, et al. Syntheses，Crystal Structures，Thermal Stabilities and Fluorescence Properties of Silver ( I ) and Cadmium ( *H* ) Complexes Based on 1, 2, 4- Benzenetricarboxylic Acid and 2, 2‘-Bipyridine [ J ]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2019 35(9): 1579-1585．

1. Kresse G, Furthmuller J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set [J ]．Phys Rev B Condens

Blochl P E. Projector Augmented-Wave Method[J].

Phys Rev B Condens Ma**t**er，1994，50(24): 17953- 17979．

Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized

Gradient Approximation Made Simple[J]．Physical Review Le **t**ers，1996，77(18) :3865-3868．

Colby M Y，LacosteLJB．TheCrystalStructureof Cerussite [J ]． Zeitschrift fur Krista**l**ographie- Crysta**l**ine Materials，1933 84(1):99-309．

ShalK．DieVerfeinerungDerKrista**l**strukturen Von PbCl2 (Cotunnit )， BaCl2， PbSO4 ( Anglesit) and BaSO4(Baryt) [J] Contributionsto Mineralogy ＆ Petrology，19639 (2):111-132．

1. Lumbreras M，ProtasJ，JebbariS，etal．Structure and Ionic Conductivity of Mixed Lead Halides PbC—Br(1\_ *£*). II [ J]. Solid State Ionics, 1986 , 20
2. :295-304．
3. Angel R J， Bismayer U， Marsha**l** W G． Renormalization of the Phase Transition in Lead Phosphate，Pb3(PO4)2，by HighPressure:Structure [J] ActaCrysta**l**ographica，2001，55(6):896-901．
4. Malakho A P，Morozov V A，Pokholok K V，etal．

Layered Ordering of Vacancies of Lead Iron

PhosphatePb3Fe2 (PO4)4[J] Solid State Sciences， 2005，7(4):397-404．

1. MarshR E，BernalI．MoreSpace-GroupChanges[J]．

Acta Crysta**l**ographica: Section B: Structural

Science，1995 51 (3):300-307．

1. 土壤质量有效态铅和镉的测定原子吸收法:GB/T 23739 — 2009[S]北京：中国标准出版社,2009.

Soil Quality-Analysis of Available Lead and Cadmium

Contents in Soils-Atomic Absorption Spectrometry :

GB/T 23739 — 2009[S]. Beijing： Standards Press of

China2009