

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.10.018

重金属污染土壤修复原理与技术

张益硕^{1,2}, 周仲魁^{1,2}, 杨顺景^{1,2}, 李蕊³, 李龙祥⁴, 李荆瑜^{1,2}, 樊小磊^{1,2,5}

- (1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013;
2. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 南昌 330013;
3. 浙江理工大学 生命科学与医药学院, 杭州 310018;
4. 浙江万里学院 生物与环境学院, 浙江 宁波 315100;
5. 江西省地质局, 南昌 330013)

摘要: 重金属污染会导致土壤生态结构、功能、理化性质发生改变, 极大地减少农作物产量, 危害生态环境和人体健康, 已经成为全球主要的环境污染之一。为修复土壤重金属污染, 开发了数种土壤修复技术。探讨了各种修复技术的原理、优缺点、适用性, 提出了未来土壤重金属污染的研究方向应该是联合修复技术。

关键词: 土壤修复; 重金属污染; 原理; 技术

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)10-0124-11

Principles and Technologies for Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil

ZHANG Yi-shuo^{1,2}, ZHOU Zhong-kui^{1,2}, YANG Shun-jing^{1,2}, LI Rui³, LI Long-xiang⁴,
LI Jing-yu^{1,2}, FAN Xiao-lei^{1,2,5}

- (1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
2. School of Water Resource and Environmental, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
3. College of Life Sciences and Medicine, Zhejiang Sci-tech University, Hangzhou 310018, China;
4. School of Biology and Environment, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, Zhejiang, China;
5. Jiangxi Bureau of Geology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Heavy metal pollution can lead to changes in ecological structure, function, and physicochemical properties of soil, greatly reduce crop yields, harm ecological environment and human health, and has become one of the major global environmental pollutants in the world. In order to repair soil heavy metal pollution, several soil remediation technologies have been developed. The principles, advantages and disadvantages, applicability and technical feasibility of various remediation technologies were discussed. The combined remediation technologies should be the key research direction of concern for solving soil heavy metal pollution problem in the future.

Key words: soil remediation; heavy metal pollution; principle; technology

收稿日期: 2022-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41662024); 江西省重点研发计划重点项目(20212BBG71011);

东华理工大学研究生创新基金资助项目(YC2020-S503)

作者简介: 张益硕(1998-), 男, 硕士研究生; 通信作者: 周仲魁(1980-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师

随着城市化和工业化不断推进,大量土壤已受到或正面临着重金属的污染,土壤生态环境受到严重影响,已经成为环境污染治理的重点研究对象^[1-2]。土壤重金属污染是指由于自然因素或人类生产活动的影响,导致土壤中 Ni、Cu、Cd、Cr、Hg、Zn、Pb、As、U 等含量明显高于自然背景值,造成土壤品质恶化和损害生态环境的现象^[3]。据估计,我国耕地约有一千万公顷(1.5 亿亩)受到重金属污染,造成了巨大的经济损失^[4]。国外,美国土壤遭受了严重的重金属污染,污染面积约为六十万公顷;在欧洲土壤污染监测点中,约 50 万个监测点受到重度污染^[5-6]。选矿废液、采矿废水、固体废弃物和尾矿的堆放、土壤施肥、化石能源的使用、工农业活动等成为土壤重金属污染的主要来源^[7]。重金属以元素或化合态形式破坏土壤环境的生态平衡^[5]。

由于重金属具有潜在危险性、持久性、非生物降解性和生物富集性等特点,当其浓度过高时,会导致土壤质量改变、农作物产量减少,甚至会通过食物链进入人体,最终危害人类的身体健康^[8]。当过量重金属被人体吸收富集后,会诱发各种病症,如镉超标会引起肾损伤、骨质疏松、肿瘤等;铅过量会导致中枢神经的严重损害,甚至引发致癌、致畸、致突变的风险,对人类的身体健康产生巨大的危害^[9-10]。当土壤受到外源重金属污染时,土壤微生物种群的活性和生物量等会受到一定程度的影响,从而影响土壤的肥力^[11]。

土壤重金属污染修复技术通过阻止污染物的迁移、减少重金属污染的总浓度、降低生物对重金属的富集作用等,实现土壤环境的修复。可分为物理、化学、生物及联合修复方式,以上技术均有各自的优势与劣势,因此,在进行实施土壤修复之前,需要对已成熟的土壤修复技术进行对比,以便采用最适宜的土壤修复技术^[12]。本文对传统修复技术、改良技术、新型修复技术进行了综述,为土壤修复提供一定的理论指导。

1 重金属在土壤中的形态

重金属在土壤中的形态决定了其危害程度及迁移转化效率。因此,土壤中重金属的总量并不是有效评价其生态效应和环境行为的唯一标准。重金属的形态可以通过沉降、凝聚、溶解、吸附与解吸附、沉淀或共沉淀等发生改变,并成为决定土壤生态环境的关键因素^[13]。

根据顺序化学提取技术可将土壤中重金属分为

水溶态、碳酸盐结合态、可交换态、有机物结合态、铁锰氧化态、残渣态等存在形式^[14]。其中水溶态与可交换态毒性较强且较为活跃;残渣态毒性较弱且相对稳定;铁锰氧化态、碳酸盐结合态、有机物结合态通常不具有生物可利用性,但是当土壤 pH、Eh(氧化还原电位)、重金属类型、有机物浓度、碳酸盐总量等发生变化后,其中的重金属会释放,成为活跃态,对生物构成毒性威胁^[15]。因此,在土壤修复中不应只关注重金属总浓度,其存在状态也应得到重视与研究。

2 物理修复技术

2.1 热处理技术

热处理技术指通过对土壤进行加热并升温的物理修复方法。具有均质、相对渗透性、非饱和、包含易挥发重金属的土壤一般采用热处理技术进行修复^[16]。姚高扬^[17]采用热处理技术对土壤中的汞污染进行修复后,汞含量降至 1.44 mg/kg,低于《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)三级标准规定的 1.5 mg/kg。热处理技术用于土壤修复工艺设备简单、耗时短、修复效果好,但能耗大、适用范围小、破坏土壤本底环境的特点限制了该技术的应用。HUANG 等^[18]发现,热处理温度过高会导致土壤分解,破坏土壤微生态环境,降低土壤有机质,进而引起土壤理化性质的改变。

2.2 客土和换土修复技术

客土和换土即把重金属污染严重超标的土移除,并采用未污染的土壤填埋与代替。换土、客土与深耕翻土等方式构成了客土与换土修复技术。深耕翻土将表面受重金属污染的土层翻到底部,适用于轻度污染土壤;针对污染较严重的土壤,宜采用异地客土的修复技术。虽然以上修复技术修复效果好、效率高等,但却存在耗费人力物力、投资较高、损害土壤原有肥力等问题。因此,该技术一般只适用于土壤污染面积较小的情况^[19]。

2.3 玻璃化修复技术

将受重金属污染的土壤加热到 2 000 ℃左右并溶化,经过快速冷却形成稳定的玻璃态物质,称为玻璃化修复技术^[20]。其修复机理为,重金属离子会与玻璃态的非晶态网格发生化学结合并被捕获,形成惰性物质,使其成为具有低浸出率与孔隙率的玻璃化材料,从而去除土壤中的重金属^[21]。玻璃化修复技术对于温度的控制通常较为严格,对土壤加热将增加其修复成本,利用太阳能加热可以显著节约修

复的成本,加入活性炭、纳米材料、生物炭、粉煤灰等可以提高玻璃化修复的效率。NAVARRO等^[22]利用太阳能加热对尾矿土壤进行玻璃化修复,节约了修复成本。玻璃化修复技术适用于高污染、污染面积小、含水率较低的土壤,并具有修复效率高、时间短、产物稳定、适用范围广等优势,但高温处理会导致易挥发性重金属的扩散,造成大气环境污染。高温也会导致土壤原有生态功能的破坏。因此,使用该技术时需慎重考虑。

3 化学修复

3.1 土壤淋洗技术

土壤淋洗技术^[23]广义上分为原位淋洗技术与异位淋洗技术,如图1^[24]所示,原位淋洗具有经济性、彻底性、时间短等优点,异位淋洗适应于面积广、污染严重的重金属污染土壤,但需要运输道路与场地支持该技术的应用^[24]。常用的土壤淋洗剂主要有盐、氯化镁、活性剂、螯合剂、氧化剂、还原剂等。

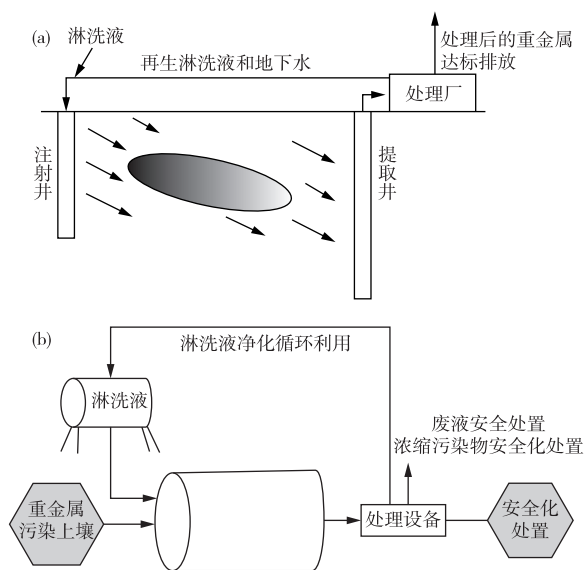


图1 原位淋洗技术(a)^[24]和异位淋洗技术(b)^[24]

Fig.1 In situ elution technique(a)^[24] and ectopic elution technique(b)^[24]

淋洗机理大体可分为络合、离子交换、酸解等,具体过程:土壤中的重金属污染物被酸所溶解并形成溶解态的金属络合物,降低其与土壤的黏附性和表面张力,使重金属转化为可溶形态并从土壤中去。高国龙等^[25]发现,重金属种类、存在形态、pH、淋洗剂浓度、淋洗时长、淋洗剂类型、有机质、阳离子交换量、土壤质量等对重金属的淋洗去除效果具有重要的影响。因此,淋洗过程要特

别注意工艺条件、土壤性质、重金属性质等。PETERS^[26]通过化学淋洗试验发现:铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态、可交换态最易通过化学淋洗修复技术去除。薛清华等^[27]采用柠檬酸、DTPA(二乙基三胺五乙酸)与EDTA(乙二胺四乙酸)对土壤中Cd与Pb进行混合淋洗修复,经过三级淋洗后,Cd与Pb的淋洗率可以分别达到61.4%和72.5%。邢宇等^[28]采用柠檬酸对由Cu、Pb、Cd所造成的复合污染土壤进行淋洗试验,达到了较好的去除效果,三者去除率分别为89.37%、72.11%、86.39%。贾俊峰等^[29]采用十二烷基硫酸钠、柠檬酸、酒石酸、乙二胺四乙酸、KI、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液对铜仁市某矿区汞污染土壤进行淋洗去除,结果表明, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对有效态汞的去除较明显,其含量降为原来的61.54%,淋洗剂的后处理采用 Na_2S ,处理后淋洗液满足GB 8978—1996《污水综合排放标准》,避免了淋洗剂对环境的二次污染。

土壤淋洗修复技术具有修复效率高、时间短、去除较彻底等优点,但淋洗剂也可能造成土壤理化性质的改变及周围生态环境的二次污染,且淋洗剂分离复杂,对于不可提取的重金属,淋洗修复技术达不到修复效果。因此,经济性、可生物降解、无二次污染、去除率较高的绿色淋洗剂具有较好的研究前景。

3.2 化学固定

固化/稳定化(Solidification/Stabilization)技术,简称为S/S土壤修复技术,具有修复周期短、成本低、工艺简单、有效、低风险等优势,因而被人们广泛应用于重金属污染土壤的修复^[30]。S/S技术是指向受重金属污染的土壤中适量添加固化/稳定剂,在离子交换、沉淀或共沉淀、吸附等反应的条件下,重金属在土壤中的存在形态发生改变,减少了土壤中的重金属的迁移性、浸出性、生物有效性,阻止重金属对生态环境的危害^[31],其中稳定化一般利用化学药剂钝化土壤中重金属污染物,减少其生物有效性;固化即采用高结构、完整性的固体对重金属进行封存,从而减少重金属的释放与流动^[32]。

常见的固化材料有黏土矿物、生物炭、石灰类改良剂、磷酸盐、金属氧化物、有机肥料等,固化材料的选择对重金属污染土壤的固化修复起着决定性作用。土壤固化/稳定化效果受化学因素与物理因素双重影响,具体如图2^[33]所示。周坤渊等^[34]研究了碱性废渣对重金属的稳定化机理,如图3^[34]所示。

固化剂与污染土壤的充分接触是固化成功的关

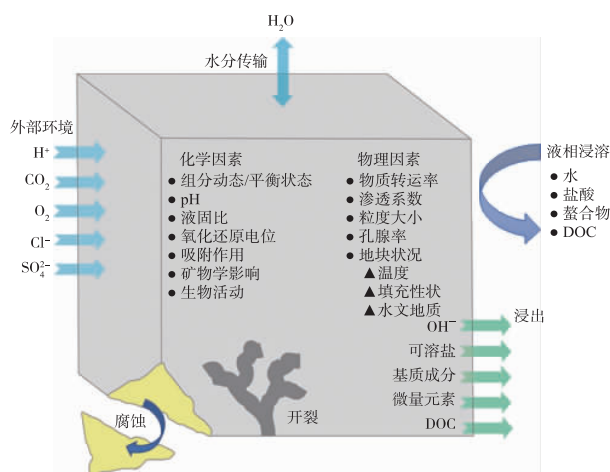


图 2 影响固化/稳定化产物的内部和外部因素示意图^[33]

Fig. 2 Schematic diagram of internal and external factors affecting curing/stabilization products^[33]

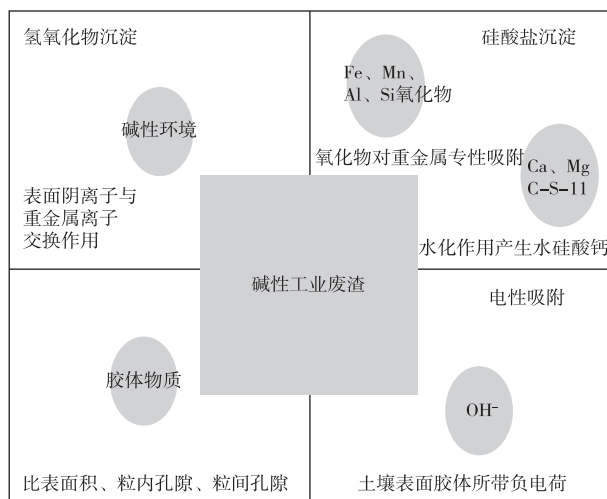


图 3 碱性工业废渣修复机理图^[34]

Fig. 3 Alkaline industrial waste remediation mechanism diagram^[34]

键。LIU 等^[35]采用搅拌的方式使两者混匀,使土壤达到了较好的固化效果。YE 等^[36]研究了硅藻土对铜、铅、镉的固化效果,结果发现:硅藻土使铜、铅、镉的迁移性分别降低了 26.3%、43.5%、12.7%。ZHANG 等^[37]采用 $\text{SiO}_2\text{-SH}$ (巯基改性的纳米二氧化硅)对土壤中铜、锌、镍进行稳定化修复,发现重金属在钝化剂的作用下由活跃态转为有机结合态和残渣态。WANG 等^[38]采用水泥对 Cu、Zn、Cd 和 Pb 进行了长时间的修复,水泥固化降低了重金属的浸出浓度,并符合英国《私人供水条例》中的浸出标准。陈承峰^[39]采用 10%水泥与 10%铁基固化剂对污染

底泥进行固化处理,并采用 Tessier 法对固化/稳定化前后重金属形态进行研究,发现重金属往稳定态转化。DENG 等^[40]采用矾土水泥、偏高岭土与飞灰作为混合固化剂对 Zn、Cd、Pb 进行修复,发现重金属往有机结合态和残渣态进行转变。

化学固化法具有成本低、适用广、施工简单等优点,适用于污染面积大、中度或轻度重金属污染的土壤,但该技术对污染物很难彻底清除,可能导致周围环境存在潜在风险,并对人居环境产生不利的影响。

3.3 电动修复技术

电动修复技术(Electrokinetic remediation),简称 EK,是指在重金属污染土壤的两侧施加直流电压,驱动土壤重金属活化,并通过电泳、电渗流、电迁移使土壤中重金属离子迁移到电极两端,从而修复土壤污染。电动修复原理装置图如图 4^[41]所示。侯隽等^[42]研究发现,离子迁移是电动修复的主要修复原理。通常,结晶效应、脱水作用、电极腐蚀、“聚焦”效应、热效应^[43]等是影响电动修复效应的主要因素,具体关系如图 5^[41]所示,在实际应用中要注意不良效应对修复效果的干扰。除了上述不良效应外,土壤理化性质、电场强度、电解液、材料等对电动修复效果也有影响^[44]。此外,化学活化剂与电动修复联合使用,可以提升修复效率。樊广萍等^[45]对传统电动修复技术进行改进,通过在阴极加入柠檬酸,并用硝酸控制 $\text{pH}=3.5$,改进后土壤中六价铬的去除效果得到显著提升,去除率最高为 93.3%。通过对文献的调研^[46-49],酒石酸、乙酸、乳酸、柠檬酸、二乙三胺五乙酸、亚硝基三乙酸、乙二胺四己酸、已二胺二琥珀酸等化学活化剂均可以对电动修复产生促进作用。TANG 等^[50]通过在电动修复过程中添加生物表面活性剂,使污泥中的有毒重金属得到了较好的去除,降低了重金属的生物有效性。原因是表面活性剂使电导率与电渗流强度得到提升,进而提高了修复效果。

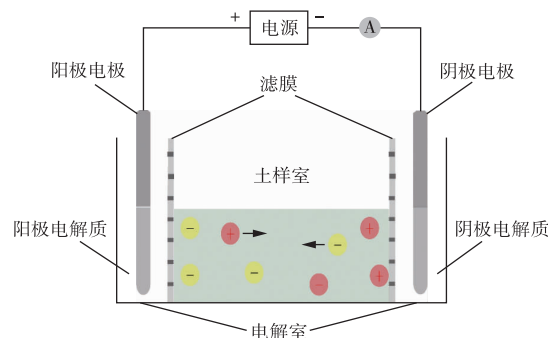
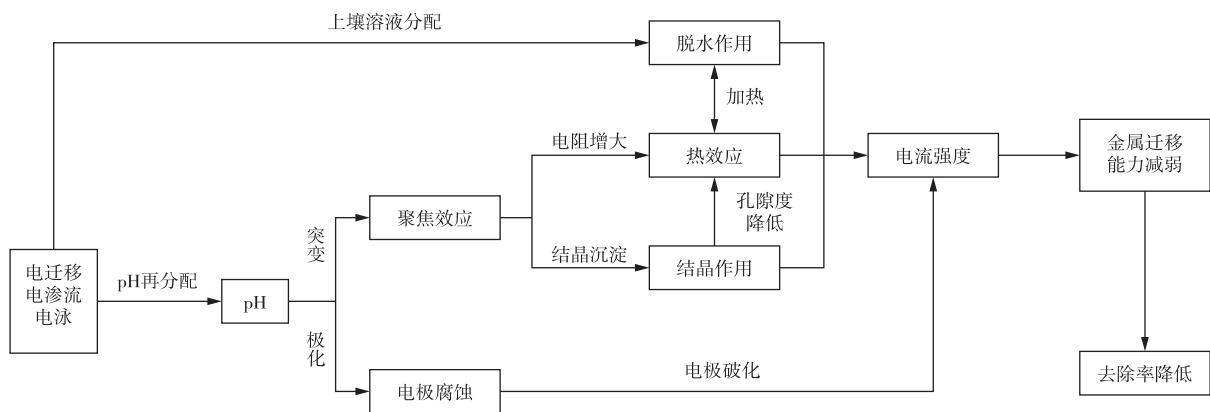


图 4 电动修复装置^[41]

Fig. 4 Electric restoration device^[41]

图5 电动过程中不良效应关系图^[41]Fig. 5 Diagram of relationship between adverse effects in electric process^[41]

对低渗透性重金属污染的去除适合采用电动修复,具有二次污染小、设备简单、去除效率高等优点,但其使用范围有限、修复成本高、引起土壤理化性质改变的缺点,限制了该技术的应用与发展,可以通过与其它类型修复技术联合使用克服上述不足。

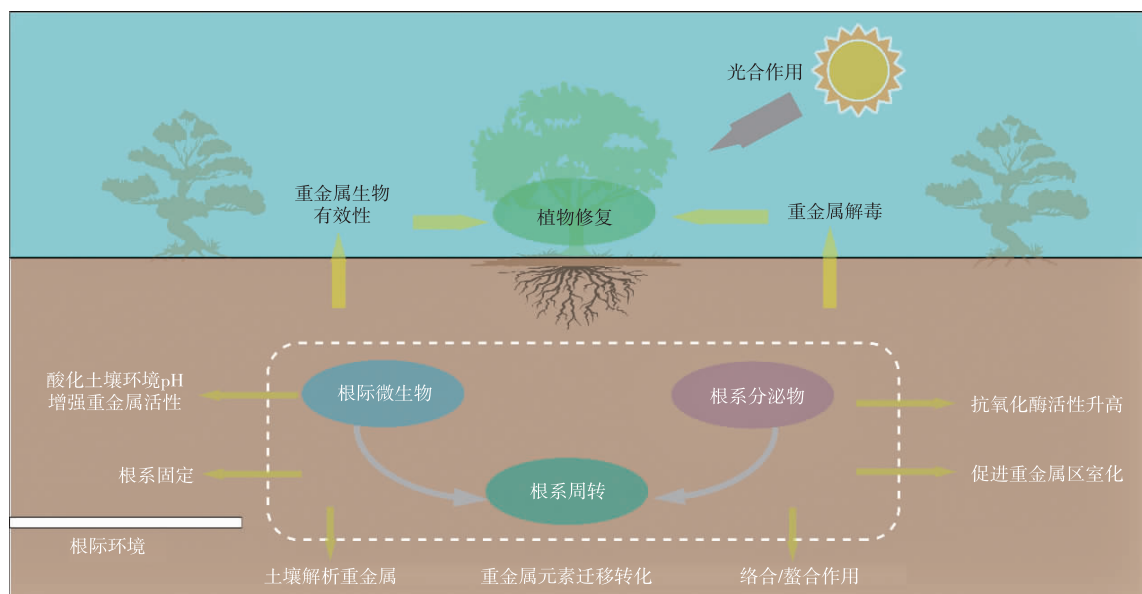
4 生物修复技术

4.1 植物修复

植物修复是指利用植物固定、植物稳定、植物提取、植物挥发等机制修复土壤重金属污染^[51]。植物修复具有操作简单、绿色环保、经济、公众接受度高等优点,适用于扩散性、具有细粒结构、污染面积较广的污染土壤。修复原理如图6^[52]所示。植物通常通过根系稳定与吸收进行转运、修复土壤重金属污染。

ZHANG等^[53]研究了碱蓬提取Mn、Pb和Cd

后土壤理化性质的改变,结果表明,碱蓬对重金属具有较好的耐受性,会引起土壤pH与过氧化氢酶活性的变化。聂发辉^[54]采用商陆对Cd污染的土壤进行修复,结果表明,商陆可以作为Cd的超积累植物。杨启良等^[55]发现土壤水肥状况及植物对水肥的利用率显著影响植物修复的效果,因此需要加强水肥调控技术的研究。HE等^[56]研究了蓖麻对Cd与Zn的提取机理,结果表明,植物细胞壁羟基、氨基、羧基、酰胺基是植物吸取重金属的关键结合位点。PAVEL等^[57]向被污染的土壤中添加赤泥,发现赤泥可以与芒草联合修复,使土壤中重金属趋于稳定化,进而增强植物的修复效果。GRZEGÓRSKA等^[58]研究了拟南芥和烟草对汞的修复过程,结果发现,植物改变了汞的价态,降低汞的毒性,并将其从表面挥发出来。

图6 植物修复原理^[52]Fig. 6 Principle of phytoremediation^[52]

虽然植物修复具有较多优点,但也存在生物量小、修复时间较长、对深度污染土壤无法修复等不足,限制了其应用与商业化,也不适合重金属污染较严重的土壤的修复。后期应着重研究其修复机理,运用基因工程与分子生物学技术提高其修复效果,并进行田间试验,不能只局限于实验室盆栽试验。

4.2 微生物修复

挥发、浸出、沉淀、氧化还原、吸附固定等是微生物吸附重金属的主要机制。叶文玲等^[59]发现,微生物可以通过代谢作用将部分重金属离子进行沉淀,增加了重金属的稳定性。气候、水文地质条件、污染物种类与浓度、微生物种类等会显著影响微生物的修复效果。WANG 等^[60]研究了砷、镉对微生物种群的影响,研究发现重金属会降低微生物酶的活性并对测试微生物产生毒性作用。HASSAN 等^[61]研究了微生物对土壤中重金属的去除机理,结果表明,微生物通过释放胞内酶与重金属络合、隔离、沉淀进而去除金属污染,并发现微生物对不同种类的重金属具有不同的去除率,如选用垃圾填埋场附近分离的真菌对 As、Mn、Cr 和 Cu 进行吸附试验,四种重金属的去除率分别为 77%、71%、60%、52%。许燕波等^[62]研究了碳酸盐矿化菌固定重金属的过程,碳酸盐矿化菌通过代谢产生酶,进而分解尿素生成碳酸根离子,提高了重金属的稳定性,明显减少了土壤中 Cu、Zn、Pb、Cd、As 的交换态浓度。杨雍康等^[63]研究表明,微生物对污染土壤的修复机制有 2 种类型,分别为:1)微生物通过吸附土壤中的重金属而减少污染土壤的危害,2)微生物通过释放有机酸及植物所需的营养物质进而加强植物修复的作用。因此,未来需重点关注微生物与植物联合修复。

微生物修复是一种具有生态友好和成本效益的方法,具有环境友好、成本低、节能、公众接受高等优点。但也存在很多问题,如受环境条件、微生物多样性等的阻碍。为了提高微生物对土壤中重金属的修复效率,一方面可以通过外加营养元素或采用基因工程的技术方法进行改良,另一方面可以通过寻找抗重金属胁迫的优势菌种或采用联合修复的方式提高修复效率,如物理-化学-生物或植物-微生物等联合修复方式。

4.3 动物修复

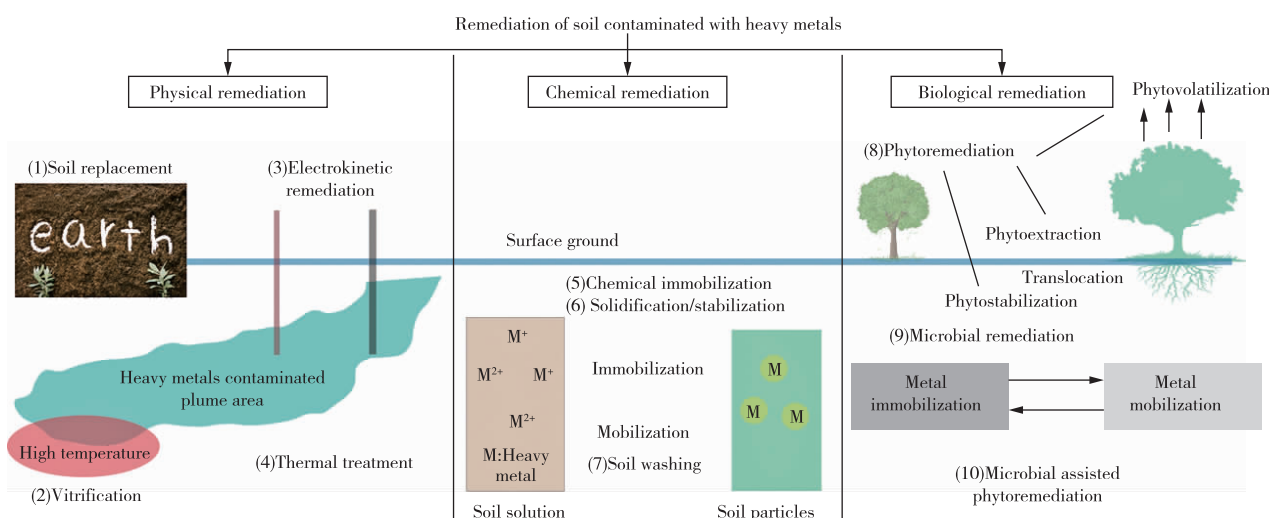
利用土壤中的动物对重金属进行富集和转化,之后收集土壤动物进行后续处理,从而修复土壤重金属污染^[64]。郭永灿等^[65]发现蜘蛛、蚯蚓对土壤中重金属具有一定的富集与耐受能力,通过毒性毒理研究可知,土壤中重金属浓度越高,修复动物体内重金属浓度也相应提升。单一的土壤动物对重金属修复能力有限,但动物联合修复技术可以使土壤动物发挥“催化剂”的作用。李法云等^[66]论述了蚯蚓在土壤修复中所发挥的作用,其能增加微生物向污染土壤的迁移速度,从而增强了土壤修复的效果,起到类似“催化剂”的作用。

目前国内对土壤动物修复的研究文献较少,但对土壤动物的环境检测研究相对较多,未来应采用动物修复辅助已经成熟的土壤修复技术,使修复的速率和效率得到提升。因此,土壤动物修复有待进一步研究与发展。

5 联合修复技术

与单一技术相比,联合修复技术(如土壤改良剂-微生物联合修复、微生物-植物联合修复等多种修复方法联合使用)可以使土壤微生物群落更加多样化、改善植物根剂效应,强化土壤重金属的修复效果。沈生元等^[67]研究了 AM 真菌接种后的蚯蚓对玉米修复砷污染土壤的影响,结果表明:与单一修复相比,AM 真菌与蚯蚓联合修复能显著降低土壤中砷的含量,显著提升玉米对重金属污染土壤的修复效率。董盼盼等^[68]研究了生物炭-植物联合修复对土壤重金属的分布效应,结果表明:添加生物炭对盐地的碱蓬和芦苇的生长产生了促进作用,生物炭的添加促进了植物对重金属的吸收和固定作用。杜传宝等^[69]研究了添加纳米羟基磷灰石对微生物的影响,以及对重金属污染的修复效果,结果显示:纳米羟基磷灰石使重金属残渣态含量显著提高,并增加了土壤微生物多样性,表明羟基磷灰石可以与微生物联合使用,改良重金属土壤修复效果。目前常用土壤重金属修复技术见图 7^[70]。

从以上可以得出,土壤重金属联合修复技术的效果更好,潜在经济效益更高,但目前往往只关注单一修复技术的研究,未来需要进一步研究联合修复对土壤中重金属去除的机理与效果。

图7 土壤重金属污染修复技术^[70]Fig. 7 Soil heavy metal pollution remediation techniques^[70]

6 结论与展望

农田土壤不合理的利用与矿物冶炼导致土壤受到重金属污染,其逐渐成为全球性问题,向人类健康与生态系统带来诸多挑战。因此,为解决土壤重金属污染问题,未来应加强联合修复技术的研究与应用,并开发新型土壤修复技术。当前,土壤修复只限于实验室试验,实际应用研究较少,未来还应注意修复技术的实际应用。

参考文献

- [1] 董敏刚,彭梓濠,常春英,等.南方典型镉污染地区土壤-农产品镉含量与人群健康风险评估[J].有色金属(冶炼部分),2022(1):133-138.
DONG M G, PENG Z H, CHANG C Y, et al. Concentrations of Cd in soil and corresponding crop and vegetable and population health risk assessment from a typical Cd-contaminated area in South China[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2022(1): 133-138.
- [2] 高柏,高杨,蒋文波,等.铀矿区放射性污染土壤修复技术研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2021(8): 28-36.
GAO B, GAO Y, JIANG W B, et al. Research progress on remediation technology of radioactive contaminated soil in uranium mining area[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(8): 28-36.
- [3] ADOR I C, VALE C, CATARINO F. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in sediments between roots of the Tagus Estuary Salt Marshes, Portugal [J].

Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1996, 42 (3): 393-403.

- [4] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等.《全国土壤污染状况调查公报》探析[J].农业环境科学学报,2017,36(9): 1689-1692.
CHEN N C, ZHENG Y J, HE X F, et al. Analysis of the Report on the National General Survey of Soil Contamination [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(9): 1689-1692.
- [5] KHALID S, SHAHID M, NIAZI N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 182: 247-268.
- [6] MAHAR A, WANG P, ALI A, et al. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils; a review [J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2016, 126: 111-121.
- [7] 周连碧,王琼,杨越晴.典型金属矿区污染土壤生态修复研究与实践进展[J].有色金属(冶炼部分),2021(3): 10-18.
ZHOU L B, WANG Q, YANG Y Q. Progress in research and practice of ecological restoration of contaminated soil in typical metal mining areas [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(3): 10-18.
- [8] 于艺彬,李亦然,高柏,等.重金属土壤清洗技术研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2021(3): 129-137.
YU Y B, LI Y R, GAO B, et al. Research progress of heavy metal bearing soil cleaning technology [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2021(3): 129-137.

- [9] 张益硕,周仲魁,王丝雨,等. STAC 改性有机膨润土去除水体中 U(VI)试验[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(1): 127-132.
ZHANG Y S,ZHOU Z K,WANG S Y,et al. Study on removal of U(VI) from water bodies by STAC modified bentonite [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(1):127-132.
- [10] 阮玉龙,李向东,黎廷宇,等. 喀斯特地区农田土壤重金属污染及其对人体健康的危害[J]. 地球与环境,2015, 43(1):92-97.
RUAN Y L,LI X D,LI T Y,et al. Heavy metal pollution of farmland soil in karst area and its harm to human health[J]. Earth and environment,2015,43(1): 92-97.
- [11] 王妍. 我国有色金属工业土壤重金属污染防治的现状与对策[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(3):1-9.
WANG Y. Status and countermeasures on soil heavy metals pollution control in nonferrous metals industry in China [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(3):1-9.
- [12] 李武江,朱四喜. 某矿区农田土壤重金属分布特征与生态风险评估[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(3): 93-101.
LI W J,ZHU S X. Spatial distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in farmland soil of a mining area[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(3):93-101.
- [13] BROWN G, FOSTER A L, OSTAERGREN J D. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,1999,96(7):3388-3395.
- [14] TESSIER A, CAMPBELL P, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [15] ANTONIADIS V, LEVIZOU E, SHAHEEN S M, et al. Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation: a review [J]. Earth-Science Reviews, 2017, 171: 621-645.
- [16] KHAN F I, HUSAIN T, HEJAZI R. An overview and analysis of site remediation technologies[J]. Journal of Environmental Management,2004,71(2):95-122.
- [17] 姚高扬. 热解析-低温等离子体处理含汞土壤实验研究[D]. 南昌:东华理工大学,2017.
YAO G Y. Experimental study on treatment of mercury containing soil by thermal analysis low temperature plasma [D]. Nanchang: East China University of Technology,2017.
- [18] HUANG Y T, HSEU Z Y, HSI H C. Influences of thermal decontamination on mercury removal, soil properties, and repartitioning of coexisting heavy metals[J]. Chemosphere,2011,84(9):1244-1249.
- [19] YAO Z T, LI J H, XIE H H, et al. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals[J]. Procedia Environmental Sciences,2012,16: 722-729.
- [20] NAVARRO A, CARDELLACH E, CAÑADAS I, et al. Solar thermal vitrification of mining contaminated soils[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013,119:65-74.
- [21] MALLAMPATI S R, MITOMA Y, OKUDA T, et al. Dynamic immobilization of simulated radionuclide ^{133}Cs in soil by thermal treatment/vitrification with nanometallic Ca/CaO composites [J]. Journal of Environmental Radioactivity,2015,139:118-124.
- [22] NAVARRO-BLASCO I, DURAN A, SIRERA R, et al. Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices[J]. Journal of Hazardous Materials,2013,260:89-103.
- [23] 沈威,高柏,章艳红,等. 化学淋洗法对铀污染土壤的修复效果研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(11): 81-86.
SHEN W, GAO B, ZHANG Y H, et al. Study on remediation effect of uranium contaminated soil by chemical elution [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2019(11):81-86.
- [24] 张致林,郑永红,张治国,等. 矿山重金属污染土壤化学淋洗技术研究进展[J]. 淮南职业技术学院学报,2021, 21(6):150-152.
ZHANG Z L, ZHENG Y H, ZHANG Z G, et al. Research progress on chemical leaching technology of mine heavy metal contaminated soil [J]. Journal of Huainan Vocational and Technical College, 2021, 21(6):150-152.
- [25] 高国龙,张望,周连碧,等. 重金属污染土壤化学淋洗技术进展[J]. 有色金属工程,2013,3(1):49-52.
GAO G L, ZHANG W, ZHOU L B, et al. Progress in chemical leaching technology of heavy metal contaminated soil[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2013,3(1):49-52.
- [26] PETERS R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999,66(1/2):151-210.
- [27] 薛清华,黄凤莲,梁芳,等. EDTA/DTPA 与柠檬酸混

- 合连续淋洗土壤中镉铅及其对土壤肥力的影响[J]. 矿冶工程, 2019, 39(5): 74-78.
- XUE Q H, HUANG F L, LIANG F, et al. Continuous leaching of cadmium and lead in soil by EDTA/DTPA and citric acid and its effect on soil fertility[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2019, 39(5): 74-78.
- [28] 邢宇, 党志, 孙贝丽, 等. 柠檬酸淋洗去除电子垃圾污染土壤中的重金属[J]. 化工环保, 2014, 34(2): 110-113.
- XING Y, DANG Z, SUN B L, et al. Removal of heavy metals from e-waste contaminated soil by citric acid leaching[J]. Chemical Environmental Protection, 2014, 34(2): 110-113.
- [29] 贾俊峰, 黄阳, 刘方, 等. 汞矿区汞污染土壤的淋洗修复[J]. 化工环保, 2018, 38(2): 231-235.
- JIA J F, HUANG Y, LIU F, et al. Leaching remediation of mercury contaminated soil in mercury mining area[J]. Chemical Environmental Protection, 2018, 38(2): 231-235.
- [30] 王维大, 武永明, 李硕, 等. 耐氰碳酸盐矿化菌的筛选及原位固化氰化尾渣研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(9): 88-96.
- WANG W D, WU Y M, LI S, et al. Screening of cyanide-resistant carbonate mineralizing bacteria and study on its solidifying effect of cyanide tail residue[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(9): 88-96.
- [31] 韦岩松, 周爱素, 林光德. 添加黄土对含镉冶炼废渣水泥固化效果的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(11): 75-78.
- WEI Y S, ZHOU A S, LIN G D. Effect of loess addition on cement solidification of cadmium-bearing waste residue [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(11): 75-78.
- [32] 王泓博, 苟文贤, 吴玉清, 等. 重金属污染土壤修复研究进展: 原理与技术[J]. 生态学杂志, 2021, 40(8): 2277-2288.
- WANG H B, GOU W X, WU Y Q, et al. Research progress on remediation of heavy metal contaminated soil: principle and technology[J]. Journal of Ecology, 2021, 40(8): 2277-2288.
- [33] 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[J]. 土壤, 2021, 53(4): 682-691.
- CHANG C Y, CAO H X, TAO L, et al. Research progress on stability and reactivation of heavy metals in soil after solidification/stabilization remediation [J]. Soil, 2021, 53(4): 682-691.
- [34] 周坤渊, 刘仕翔, 罗泽娇. 常见碱性工业废渣稳定化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2021, 28(6): 174-181.
- ZHOU K Y, LIU S X, LUO Z J. Research progress on stabilization and remediation of heavy metal contaminated soil by common alkaline industrial waste residue [J]. Safety and Environmental Engineering, 2021, 28(6): 174-181.
- [35] LIU L, LI W, SONG W, et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: principles and applicability[J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 206-219.
- [36] YE X X, KANG S H, WANG H M, et al. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 289: 210-218.
- [37] 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.
- [38] WANG F, WANG H L, AL-TABBAA A. Leachability and heavy metal speciation of 17-year old stabilised/solidified contaminated site soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 144-151.
- [39] 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.
- CHEN C F. Study on solidification and stabilization remediation technology of composite heavy metal pollution in river sediment[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2019.
- [40] DENG F Q, QIAN G R. MSWI fly ash based novel solidification/stabilization matrices for heavy metals[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition), 2008, 23(6): 955-960.
- [41] 赵鹏, 肖保华. 电动修复技术去除土壤重金属污染研究进展[J/OL]. 地球与环境: 1-11[2022-04-20]. DOI: 10. 14050/j. cnki. 1672-9250. 2022. 50. 016.
- ZHAO P, XIAO B H. Research progress on removal of heavy metal pollution in soil by electrokinetic remediation technology [J/OL]. Earth and Environment: 1-11 [2022-04-20]. DOI: 10. 14050/j. cnki. 1672-9250. 2022. 50. 016.
- [42] 侯隽, 樊丽, 周明远, 等. 电动及其联用技术修复复合污染土壤的研究现状[J]. 环境工程, 2017, 35(7): 185-189.
- HOU J, FAN L, ZHOU M Y, et al. Research status of electrokinetic and its combined technology for

- remediation of compound polluted soil [J]. Environmental Engineering, 2017, 35(7): 185-189.
- [43] WEN D D, FU R B, LI Q. Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123345. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123345.
- [44] 陈敏洁, 刘雪峰, 李博文, 等. 辅助试剂强化电动修复矿区周边土壤中放射性钍污染的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(3): 36-42.
- CHEN M J, LIU X F, LI B W, et al. Electric remediation of radioactive thorium contamination soil around mining area with auxiliary reagents [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(3): 36-42.
- [45] 樊广萍, 朱海燕, 郝秀珍, 等. 不同的增强试剂对重金属污染场地土壤的电动修复影响[J]. 中国环境科学, 2015, 35(5): 1458-1465.
- FAN G P, ZHU H Y, HAO X Z, et al. Effects of different enhancers on electrokinetic remediation of heavy metal contaminated site soil [J]. China Environmental Science, 2015, 35(5): 1458-1465.
- [46] GIANNIS A, NIKOLAOU A, PENTARI D, et al. Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2009, 117(12): 3379-3386.
- [47] HANAY O, HASAR H, KOCER N N. Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169 (1/2/3): 703-710.
- [48] 曾宪坤. 联合修复技术在工业遗留污染场地治理中的应用[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(12): 92-95.
- ZENG X K. Application of joint restoration technology in treatment of industrial remaining polluted sites [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(12): 92-95.
- [49] 史天成, 高柏, 蒋文波, 等. 超声辅助柠檬酸化学淋洗复合污染土壤的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(10): 102-110.
- SHI T C, GAO B, JIANG W B, et al. Study on ultrasonic assisted citric acid chemical elution of compound contaminated soil [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(10): 102-110.
- [50] TANG J, HE J G, TANG H J, et al. Heavy metal removal effectiveness, flow direction and speciation variations in the sludge during the biosurfactant-enhanced electrokinetic remediation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 246: 116918. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116918.
- [51] 孙丽欣, 杨娟, 陈秋华, 等. AMF 添加与植物组合方式对黑麦草生长和铀富集效果的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(1): 108-117.
- SUN L X, YANG J, CHEN Q H, et al. Research on Effects of AMF addition and plants combinations on growth and uranium enrichment of *Lolium perenne* [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(1): 108-117.
- [52] 莫思琪, 曹旖旎, 谭倩. 根系分泌物在重金属污染土壤生态修复中的作用机制研究进展[J]. 生态学杂志, 2022, 41(2): 382-392.
- MO S Q, CAO Y L, TAN Q. Research progress on action mechanism of root exudates in ecological remediation of heavy metal contaminated soil [J]. Journal of Ecology, 2022, 41(2): 382-392.
- [53] ZHANG X, LI M, YANG H H, et al. Physiological responses of *Suaeda glauca* and *Arabidopsis thaliana* in phytoremediation of heavy metals [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 223: 132-139.
- [54] 聂光辉. 镉超富集植物商陆及其富集效应[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 303-306.
- NIE F H. *Phytolacca phytolacca* and its enrichment effect [J]. Ecological Environment, 2006, 15 (2): 303-306.
- [55] 杨启良, 武振中, 陈金陵, 等. 植物修复重金属污染土壤的研究现状及其水肥调控技术展望[J]. 生态环境学报, 2015, 24(6): 1075-1084.
- YANG Q L, WU Z Z, CHEN J L, et al. Research status of phytoremediation of heavy metal contaminated soil and prospect of water and fertilizer regulation technology [J]. Journal of Ecological Environment, 2015, 24(6): 1075-1084.
- [56] HE C Q, ZHAO Y P, WANG F F, et al. Phytoremediation of soil heavy metals (Cd and Zn) by castor seedlings: tolerance, accumulation and subcellular distribution [J]. Chemosphere, 2020, 252: 126471. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126471.
- [57] PAVEL P B, PUSCHENREITER M, WENZEL W W, et al. Aided phytostabilization using *Miscanthus sinensis* × *giganteus* on heavy metal-contaminated soils [J]. Science of the Total Environment, 2014, 479-480: 125-131.
- [58] GRZEGAÓRSKA, RYBARCZYK P, ROGALA A, et al. Phytoremediation: from environment cleaning to energy generation: current status and future perspectives [J]. Energies MDPI, 2020, 13(11): 1-43.

- [59] 叶文玲,周于杰,晏士玮,等.微生物成矿技术在环境砷污染治理中的应用研究进展[J].土壤学报,2021,58(4):862-875.
YE W L, ZHOU Y J, YAN S W, et al. Research progress on the application of microbial mineralization technology in the treatment of environmental arsenic pollution[J]. Journal of Soil, 2021, 58(4): 862-875.
- [60] WANG Y P, SHI J Y, LIN Q, et al. Heavy metal availability and impact on activity of soil microorganisms along a Cu/Zn contamination gradient[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(7): 848-853.
- [61] HASSAN A, PARIATAMBY A, OSSAI I C, et al. Bioaugmentation assisted mycoremediation of heavy metal and/metalloid landfill contaminated soil using consortia of filamentous fungi [J]. Biochemical Engineering Journal, 2020, 157: 107550. DOI: 10.1016/j.bej.2020.107550.
- [62] 许燕波,钱春香,陆兆文.微生物矿化修复重金属污染土壤[J].环境工程学报,2013,7(7):2763-2768.
XU Y B, QIAN C X, LU Z W. Remediation of heavy metal contaminated soil by microbial mineralization[J]. Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(7): 2763-2768.
- [63] 杨雍康,药栋,李博,等.微生物群落在修复重金属污染土壤过程中的作用[J].江苏农业学报,2020,36(5):1322-1331.
YANG Y K, YAO D, LI B, et al. Role of microbial community in the remediation of heavy metal contaminated soil [J]. Jiangsu Agricultural Journal, 2020, 36(5): 1322-1331.
- [64] 李青,周连碧,祝怡斌.矿山土壤重金属污染修复技术综述[J].有色金属工程,2013,3(2):56-59.
LI Q, ZHOU L B, ZHU Y B. Review on remediation technology of heavy metal pollution in mine soil[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2013, 3(2): 56-59.
- [65] 郭永灿,王振中,张友梅,等.重金属对蚯蚓的毒性毒理研究[J].应用与环境生物学报,1996,2(2):132-1405.
GUO Y C, WANG Z Z, ZHANG Y M, et al. Studies on toxicity and toxicology of heavy metals to earthworms in polluted soils [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 1996, 2(2): 132-140.
- [66] 李法云,臧树良,罗义.污染土壤生物修复技术研究[J].生态学杂志,2003,22(1):35-39.
LI F Y, ZANG S L, LUO Y. Study on bioremediation technology of polluted soil [J]. Journal of Ecology, 2003, 22(1): 35-39.
- [67] 沈生元,肖艳平,尹睿,等. AM 真菌与蚯蚓对玉米修复砷污染农田土壤的影响[J].江苏农业学报,2011,27(3):523-530.
SHEN S Y, XIAO Y P, YIN R, et al. Effects of AM fungi and earthworms on remediation of arsenic contaminated farmland soil by maize [J]. Jiangsu Agricultural Journal, 2011, 27(3): 523-530.
- [68] 董盼盼,张振明,张明祥.生物炭-植物联合修复对土壤重金属 Pb、Cd 分布效应[J].环境科学学报,2022,42(1):280-286.
DONG P P, ZHANG Z M, ZHANG M X. Effect of biochar phytoremediation on the distribution of heavy metals Pb and Cd in soil [J]. Journal of environmental science, 2022, 42(1): 280-286.
- [69] 杜传宝,赵海燕,胡锋,等.纳米羟基磷灰石对重金属污染土壤的修复及其对微生物群落结构的影响[J].江苏农业学报,2010,26(4):745-749.
DU C B, ZHAO H Y, HU F, et al. Remediation of heavy metal contaminated soil by nano hydroxyapatite and its effect on microbial community structure [J]. Jiangsu Agricultural Journal, 2010, 26(4): 745-749.
- [70] 李琳丽,黄小凤,赵丹,等.汞矿区土壤重金属迁移转化及治理技术研究综述[J].有色金属工程,2022,12(2):128-137.
LI L L, HUANG X F, ZHAO D, et al. Review of research on migration, transformation and treatment technology of soil heavy metals in mercury mining area [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(2): 128-137.