



农业资源与环境学报

CSCD 核心期刊
中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

矿区土壤重金属污染修复技术研究进展

郭军康, 赵隽隽, 李怡凡, 刘洵, 刘甜, 牛育华, 李祥

引用本文:

郭军康, 赵隽隽, 李怡凡, 刘洵, 刘甜, 牛育华, 李祥. 矿区土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2023, 40(2): 249-260.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2022.0491>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

重金属污染农田原位钝化修复材料研究进展

吴霄霄, 曹榕彬, 米长虹, 林大松, 王天恕

农业资源与环境学报. 2019, 36(3): 253-263 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0101>

矿区复垦地土壤改良研究进展

赵鹏, 史兴萍, 尚卿, 谭菁, 王夕刚, 黄占斌

农业资源与环境学报. 2023, 40(1): 1-14 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0805>

土壤重金属污染修复植物处置技术进展

王敏捷, 盛光遥, 王锐

农业资源与环境学报. 2021, 38(2): 151-159 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0756>

锡矿山土壤重金属生态健康风险评价及重金属在优势植物的分布

白婧, 张文, 张思思, 向国红, 徐会娟, 郑玉, 张新, 段仁燕

农业资源与环境学报. 2021, 38(3): 411-421 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0783>

土壤pH对汞迁移转化的影响研究进展

窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 曾庆楠, 夏晴

农业资源与环境学报. 2019, 36(1): 1-8 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0231>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郭军康, 赵隽隽, 李怡凡, 等. 矿区土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. 农业资源与环境学报, 2023, 40(2): 249–260.

GUO J K, ZHAO J J, LI Y F, et al. Research progress on remediation technology for heavy metal-contaminated soil in mines[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2023, 40(2): 249–260.

矿区土壤重金属污染修复技术研究进展

郭军康¹, 赵隽隽¹, 李怡凡¹, 刘洵¹, 刘甜¹, 牛育华^{2,3}, 李祥¹

(1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710016; 2. 陕西科技大学化学与化工学院, 西安 710016; 3. 陕西省腐植酸农业生态修复工程技术研究中心, 西安 710016)

摘要:矿产资源是人类经济社会发展的重要物质基础,然而在矿产资源的开采过程中,重金属等污染物在土壤环境介质中迁移,最终对矿区生态环境和人体健康造成严重威胁。矿区地质地貌复杂、土壤理化性质变异性大、污染物迁移转化过程复杂、现有土壤污染修复不彻底等成为矿区土壤污染修复主要限制因素。本文通过分析近年来矿区土壤污染修复研究成果,系统提出了构建地形地貌修复基本理念,综述了原位提取、钝化、纳米材料、联合修复以及新理念五类矿区土壤重金属污染修复技术的研究现状和最新研究进展,归纳总结了现有技术的适用范围和优缺点,提出了矿区土壤污染修复技术的未来发展方向,旨在为矿区重金属污染土壤修复的研究与实践提供理论参考。

关键词:矿区土壤; 重金属污染; 修复技术; 研究进展

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2023)02-0249-12

doi: 10.13254/j.jare.2022.0491

Research progress on remediation technology for heavy metal-contaminated soil in mines

GUO Junkang¹, ZHAO Junjun¹, LI Yifan¹, LIU Xun¹, LIU Tian¹, NIU Yuhua^{2,3}, LI Xiang¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710016, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710016, China; 3. Shaanxi Province Humic Acid Agricultural Ecological Restoration Engineering Technology Research Center, Xi'an 710016, China)

Abstract: Mineral resources are considered significant material sources for economic and social development. However, during mining processes, various toxic pollutants, such as heavy metals, are released into the soil environment, which pose serious threats to the ecological environment and human health in mining areas. In addition, intricate geology, geomorphology, and changes in soil physicochemical properties, as well as complex processes comprising the migration and transformation of pollutants, complicate the remediation of soil environments. Given the lack of existing technology, such as inadequate soil remediation, we analyzed the recent achievements in the remediation of contaminated soils in mining areas and introduced the basic concept of land restoration. Moreover, we introduced the theoretical and experimental research status of five types of typical treatment technologies for heavy metals, including extraction, passivation, nanotechnology, combination, and new concept techniques in detail; subsequently, we also described the advantages and limitations of the application of existing remediation techniques. This study aims to provide directions for future research on soil pollution control, treatment technologies, and remediation practices in mining areas.

Keywords: mining soil; heavy metal pollution; remediation technology; research progress

收稿日期: 2022-07-26 录用日期: 2022-11-08

作者简介: 郭军康(1980—),男,陕西扶风人,博士,教授,主要研究方向为土壤重金属污染修复与尾矿资源化。E-mail: junkanguo@sust.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41977274); 陕西省科技创新团队项目(2022TD-09); 陕西省重点产业链项目(2022ZDLNY02-02)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41977274); Shaanxi Science and Technology Innovation Team Project(2022TD-09); Key Industrial Chain Project of Shaanxi Province(2022ZDLNY02-02)

矿产资源是自然资源的重要组成部分,是人类社会发展的重要物质基础。据2003年《中国的矿产资源政策》统计:我国92%以上的一次能源、80%的工业原材料、70%以上的农业生产资料来自矿产资源。然而,矿产资源的开发在促进社会发展的同时也带来了诸多生态环境问题,包括山体地质地貌破坏和植被退化等生态破坏问题以及大气、土壤和水体污染等环境污染问题^[1]。近年来,国家实施生态文明建设战略,在矿山修复领域投入了大量资金。据统计,截至2022年河南省投入了近13亿元进行三门峡市渑池县矿区修复;内蒙古自治区锡林郭勒盟到2021年累计投入15亿元开展区域矿山修复^[2-3]。据《中国矿产资源报告2021》统计,2020年全国新增矿山恢复治理面积4.16万hm²。其中,在建和生产矿山新增恢复治理面积1.11万hm²,占26.7%;废弃矿山新增恢复治理面积3.05万hm²,占73.3%。

我国矿产资源具有富矿少、品位低、伴生矿多的特点。因此,在矿产资源的开发、选矿和冶炼过程中会产生大量的废石、尾矿以及废渣等矿业固体废弃物。然而,目前矿业固废综合利用市场主体作用尚未发挥,尾矿等固废利用途径比较窄(绝大多数作为生产建筑材料的添加料),行业消纳能力有限,导致大量的固体废弃物自然堆放。这种处理方式不仅占用大量土地资源,而且经过长期的风化作用,容易导致多种伴生重金属等有害元素迁移进入土壤和水环境中,对环境造成二次污染,对区域粮食质量和人体健康造成严重威胁^[4]。

研究发现,矿区土壤重金属污染主要包括Pb、Cd、Cr、As、Hg、Cu、Mn和Zn等的污染,而Cd和Pb的污染尤为普遍且严重,许多地区土壤中重金属的含量是标准控制限值的十几倍甚至上百倍^[5]。土壤重金属污染本身具有滞后性、隐蔽性、积累性以及不可逆性等特点,而且伴生矿金属元素成分复杂,使得矿区土壤的重金属污染具有污染程度高、多金属复合污染突出等特点,导致矿区土壤重金属修复难度和成本增加。矿区重金属污染土壤修复是矿山生态环境治理的重要组成部分,也是近年矿山生态环境治理研究的重点。本文对近年来国内外矿区土壤重金属最新修复技术及研究进展进行归纳总结,旨在为我国矿山重金属污染土壤修复的理论研究和应用实践提供科学参考。

1 矿区土壤重金属修复工程基础

采矿过程会造成矿山地质地貌的破坏和裸露,长

期的自然侵蚀会导致采空塌陷、地面沉降、地裂缝、山体滑坡等地质灾害^[6]。对受损矿山开展地质地貌修复是矿区土壤修复的基础。首先,回填整平是矿区土壤修复的必要条件,在回填整治过程中实现生态恢复和污染土壤修复的目的。其次,矿山开采造成的边坡矿岩土体性质改变与应力变形,导致边坡失稳,需要通过边坡固定技术消除地质隐患^[7]。目前的加固技术有工程加固和植物加固。传统工程加固技术普遍采用削坡整形,设置挡墙、防护网、钢筋水泥框格,安装抗滑桩、锚杆、锚索,以及压力灌浆、喷浆等方法^[8]。在初期,人工加固技术可以快速、有效地减轻坡面的不稳定性和侵蚀,但由于岩石、混凝土、钢筋会自然风化,其防护强度会逐渐降低且不利于植被恢复^[9]。而植物加固技术不仅可以预防自然灾害,而且能绿化矿山边坡,有效改善矿山生态环境^[10]。现阶段植物加固技术主要有工程种植或平铺草皮草籽护坡、液压喷播植草技术、土工网植草技术、浆砌片石骨架植草技术、植物纤维毯护坡技术、行栽香根草护坡技术等^[11]。植物加固技术的力学效应主要来自植物根系,主要包括植物浅层散生根系对周围土体的加筋作用、深层主直根系对土体的锚固作用和水平根系对周围土体的牵引作用等3个方面^[12-13]。典型矿山土壤污染修复的地质地貌工程基础如图1所示。

2 矿区土壤重金属修复技术

金属和非金属矿产资源的开发以及伴随而来的尾矿和废石的大量堆积是矿区土壤污染物的主要源头。现有矿区土壤污染修复工程技术主要有隔离法、换土法、客土法等。换土法和客土法的本质是用从异地移来的质地较好或肥力较高或有害物质含量低的壤土、沙壤土或者人工土来代替原生土,实现污染土壤和未污染土壤置换,从而达到修复目的^[14]。隔离法则是将重金属污染土壤与周围土壤进行隔离,减少重金属向周围环境的迁移、扩散或者渗透^[15]。但这些工程技术措施成本高,只适合在重金属污染面积较小的地区应用,不适用于大规模矿区。现有矿区土壤修复技术主要分为五类:提取修复技术、钝化或固化稳定化修复技术、纳米材料修复技术、联合修复新技术以及新理念修复技术,这些技术的特点、适用范围、发展方向等详见表1。

2.1 提取修复技术研究进展

2.1.1 电动修复技术

污染物在电场作用下,在土壤等环境介质中实现

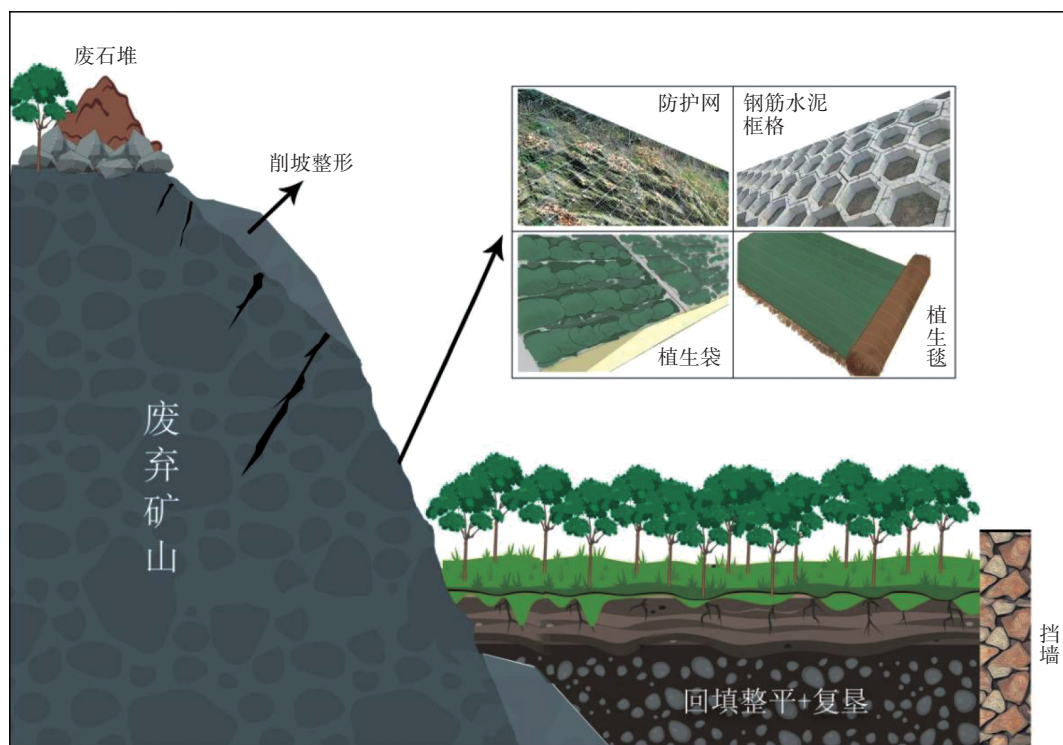


图1 典型矿山土壤污染修复的地质地貌工程基础切面图

Figure 1 Sectional drawing of geological and geomorphological engineering foundation of soil pollution remediation in typical mines

迁移、分离,这种通过外加电场实现污染物去除的方式称为电动修复技术(Electrokinetic remediation)^[38]。近年来电动修复理论与技术有了新的进展,一些新的电动修复助剂,如有机酸、无机酸、络合剂、螯合剂等不断被报道可以有效提升土壤电动修复效率,同时这些修复助剂具有环境友好的特性^[16-17,39]。陈敏洁等^[40]报道了一种新型电解液($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 皂素)对矿区Th污染土壤进行强化电动修复,结果显示Th的去除率达到59.94%。张宇等^[41]发现将络合剂腐植酸用于电动修复后,铅锌矿区土壤中的Pb、Cd、Cu、Zn的去除率分别达到65.04%、94.92%、89.88%、91.05%。还有研究表明pH值影响土壤中重金属离子的吸附-解吸和沉淀-溶解,因此土壤的pH值是影响电动修复效果的重要环境因素之一^[42]。

2.1.2 淋洗修复技术

将污染土壤中污染物通过淋洗的方式转移到淋洗液中,实现污染物从土壤中去掉的修复方式称为淋洗修复技术(Leaching technology)^[18]。淋洗修复技术的关键是淋洗剂的选择,目前主要有无机淋洗剂、螯合剂和表面活性剂^[43]。于兵等^[44]利用低分子量有机酸修复重金属污染土壤,发现对于重金属Cu、Cd、Pb,修复效果最好的淋洗剂是柠檬酸,最佳淋洗浓度分别

为 1.0 、 0.4 、 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;而对于重金属Zn,最佳淋洗剂是醋酸,最佳淋洗浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为了快速有效地从土壤中提取重金属,前人研究了不同淋洗液配方。Zhang等^[45]构建了复合洗涤体系($20.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸发酵液与皂苷溶液,其体积比为10:3)用于矿区Pb污染土壤的修复,结果显示土壤中的Pb含量降低了56.20%。还有研究发现,不同淋洗剂对重金属污染物的去除效果具有显著差异。朱光旭等^[46]分别用蒸馏水、草酸、柠檬酸、乙酸、硝酸和EDTA等淋洗剂修复矿区多金属复合污染土壤,结果发现去除率差异很大,其中, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的EDTA是最适合的高效淋洗剂。另外,研究还发现轻质土和沙质土的淋洗效果比较好^[47]。所以土壤容重和质地对淋洗效率具有重要影响。

2.1.3 植物提取

利用植物吸收污染土壤中的重金属使其转移到地上部积累,通过收割植物地上部从而去除污染物的过程被称为植物提取(Phytoextraction)^[48]。植物提取具有修复彻底、太阳能驱动、无二次污染、景观适宜性强等优势。李俊凯等^[49]对南京市铅锌矿采场土壤优势植物进行分析,发现菊芋、野菊、垂序商陆、爵床、马唐、山莴苣、龙葵和狗尾草具有富集性,对重金属污

表1 矿区土壤重金属修复技术

Table 1 Remediation technologies for heavy metals in mine soils

技术类型 Type	概述 Overview	修复技术 Repair technology	技术特点 Technical characteristics	适用范围 Scope of application	技术评价 Technical evaluation	发展方向 Development direction	参考文献 Reference
提取修复技术	通过电动力学、淋洗剂以及生物作用将重金属从矿区土壤中分离并提取出来	电动修复	对矿区重金属污染土壤施加电场,使重金属向电极方向移动,从而迁移出土体	对于低渗透性土壤尤其具有优势,适用于饱和与不饱和土壤	在重金属的迁移方面有明显的优势,但电极极化易导致二次污染,高耗能也是实际修复过程中的限制因素	开发化学稳定、导电性好且经济的电极材料;探究实际的电极配置(电极角度、距离、电解质等)以提高效率;探索环境友好型电池;加强电解质的回收利用研究	[16-17]
		淋洗修复	通过化学试剂的解吸、整合、溶解或络合等物理化学作用将矿区土壤中重金属转移到淋洗液中并提取出来	其可用于大面积重度污染土壤的治理,尤其是在轻质土和砂质土中效果较好,但对渗透系数很低的土壤效果不好	修复效率高且可以原位修复,但淋洗液会留在土壤里污染土壤和地下水,造成二次污染,不适用于农田修复	研究环境友好型淋洗液,开展循环利用,减少对土壤结构的损害	[18-19]
		植物提取	某些重金属超积累和富集植物通过根系吸收重金属并将其转移到植物地上部分	适用于大范围且重金属污染程度中等或者较轻的土壤	可原位修复、无二次污染、美观且有利于矿区植被恢复,但存在耗时长、受季节影响、植物对重金属具有专一性、生物量小的缺点	继续筛选超积累植物或生物量大的富集植物;开发基因工程植物;研究环境友好且高效的天然整合物	[20-22]
		植物挥发	利用植物根系吸收可挥发性重金属,将其转化为气态物质挥发到大气中	主要针对Hg、As等重金属元素	可原位修复,美观且有利于矿区植被恢复,除了植物修复的普遍缺点,还存在远距离迁移和再沉积的潜在风险	气体挥发到大气中易引发二次污染,因此要妥善处置植物挥发产生的有害气体;研究植物促进重金属从土壤释放到大气中的机理	[23]
钝化修复技术	通过改变矿区土壤中重金属的形态达到降低重金属的迁移性或生物有效性的目的	玻璃化修复	矿区土壤通过高温高压处理降低重金属的迁移性	土壤中必须有足够的单价碱性阳离子(Na^+ 和 K^+)存在,不适用于有机质含量高和水分含量高的土壤	能做到土壤中污染物的永久固定,但应用成本过高,而且不适用于农田修复	需要探索清洁能源;玻璃化后的产物利用需要进一步研究	[24-25]
		化学钝化修复	施加化学试剂改变土壤中重金属的生物有效性	被广泛用于各类危险废物场地的处理,适用于土壤为碱性且自然环境较为稳定的场地	可原位修复、成本低、效率高,但土壤中会有螯合物等物质残留,容易出现二次污染与修复不彻底的问题。对于大范围场地,不能保证钝化剂和污染土壤充分混合,修复效果不能持续	钝化材料对重金属的长效固定以及化学钝化剂和土壤的均匀混合问题还需进一步研究	[26-28]
		微生物固定	微生物通过自身理化性质改变矿区土壤中重金属的生物有效性	适用于重金属污染程度中等或者较轻的土壤	微生物自身有繁殖快、种类多和数量大的特点,微生物修复易实施且无二次污染,但受环境影响大且微生物活动范围有限	继续筛选对重金属耐受的微生物;研究对重金属耐受的基因工程菌;加大对产电微生物重金属矿化的研究	[29-30]
		植物根际固定	某些植物通过自身根际的一些特殊物质将矿区土壤中重金属转化为相对无害的形态	适合一些轻污染场地,否则要与化学钝化剂联用	无二次污染、美观且具有生态效益,但耗时长而且效率低	继续筛选能稳定土壤重金属、对重金属耐受性强的植物;加强对土壤改良剂的研究	[31-32]
纳米材料修复技术	吸附或固定矿区土壤中重金属	纳米材料修复	利用其自身吸附量大的优势吸附矿区土壤中的重金属	可用于酸性土壤,用于去除土壤重金属离子、同时去除极性污染物和非极性污染物	粒径小、比表面积大、活性强,但性质不稳定、易聚集,造成二次污染而且纳米材料容易老化、氧化	易团聚和氧化等不稳定的问题有待解决;实际中的应用还有待进一步验证;探究对环境的影响	[33-34]
新理念修复技术	利用以废治污、生理调控等新理念或新方法修复矿区土壤或缓解重金属胁迫	以废治污	通过将废弃物制成吸附材料吸附矿区土壤中的重金属达到一举两得的目的	理论上普遍适用于各种污染场地	不仅治理矿区重金属污染土壤,而且有效解决固废堆积问题	在废弃物改性、资源化方法上还有待探索;降低废弃物制成材料的成本	[35]
		生理调控	通过添加植物调节剂缓解重金属对植物生长的胁迫,降低植物对重金属的吸收	用于矿区附近的重金属污染农田	此方法可以缓解重金属对植物的胁迫,降低作物对重金属的吸收,实现污染农田安全利用	植物能否普遍适用还有待研究;植物同时对多种重金属离子的抗性还需研究	[36-37]

染土壤有良好的修复效果。Ren等^[50]从贵州省锰矿区的废渣堆里筛选出苔藓优势种 *Bryum atrovirens*, 其不仅能富集 Cd, 还对 Mn 有很强的积累能力。超积累植物 (Hyperaccumulator) 的筛选是植物提取的关键^[22]。1977 年“超积累植物”的概念被首次提出, 其通常表现出 5 个主要特征: 高生长率、高吸收、高转运、高积累和对一种或多种特定污染物的高耐受性^[21, 51-52]。近年来国内外报道了多种对不同重金属具有富集作用的植物种质资源。目前国际上已有 721 种植物被鉴定为超积累植物^[53], 在这些物种中, 大多数被确定为 Ni (523)、Cu (53)、Mn (42) 和 Zn (20) 的超积累植物。例如, 东南景天是 Cd 和 Zn 的超积累植物, 其地上部积累的 Zn 含量可达 $5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 的含量可达 $1.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[54-55]。此外, 具有重金属超积累特征的植物还有 As 的超积累植物蜈蚣草^[56]、大叶井口边草^[57], Cd 的超积累植物龙葵^[58]、蔓长春花^[59]、宝山堇菜^[60], Cu 的超积累植物鸭拓草^[61], Mn 的超积累植物商陆^[62], Pb 的超积累植物羽叶鬼针草^[63], Pb、Zn 的超积累植物聚合草^[64], Cd、Zn 的超积累植物伴矿景天^[65]等。

重金属在土壤溶液中的溶解度影响修复植物提取效率^[66]。如果重金属溶解性差, 植物就难以从土壤溶液中吸收并转移重金属到体内。研究发现, 在种植超积累植物的同时添加某些可以活化土壤重金属的物质 (生物炭、有机肥料、化学物质等), 能提高植物提取重金属的效率^[67-68]。有研究表明粪肥能提高矿区污染土壤中生物可利用的 As 含量, 达到促进植物提取效果的作用^[69]。Yu 等^[70]在采矿土和尾矿土中施加 EDTA, 结果显示蓼属植物下毛竹 (*Polygonum pubescens* Blume) 叶片、茎和根中 Mn 的含量提高。还有研究表明天然植物螯合剂可以替代外来化学物质, 其环境友好且高效的特点会在今后植物提取中发挥重要作用^[71]。

生物量的大小直接影响修复效果和修复效率。杨树和柳树等木本植物虽然不是超积累植物, 但其生物量大, 能从土壤中吸收转移一定量的重金属^[72]。Lebrun 等^[73]发现杨树比柳树的生物量更高, 特别是地上部分 (即叶和茎), 能有效地吸收土壤中的 Pb。然而, 植物修复生长周期长、易受季节与土壤理化性质影响, 且重金属会影响修复植物生长, 这些均是限制植物提取修复技术在矿区土壤污染修复中推广的重要原因。此外, 修复后含重金属植物残体的安全处理也是限制植物修复技术大范围推广的因素之一。

2.1.4 植物挥发

植物将重金属 Hg、As 通过叶面系统释放到大气中, 将重金属转化为危害较小的挥发物的过程被称为植物挥发 (Phytovolatilization)^[23]。Guarino 等^[74]发现芦竹可以通过蒸腾作用将 75% 的 As 以挥发态的形式释放到大气中。Moreno 等^[75]在新西兰一个废弃的矿区土壤上使用耐 Hg 芥菜从土壤中提取 Hg, 并通过植物-微生物联合作用增加 Hg 的挥发。植物挥发不仅对土壤污染物去除具有一定作用, 而且对于区域和大尺度可挥发性重金属迁移转化和长距离传输研究具有重要研究价值, 对污染物溯源和气候变化的环境影响同样具有很重要的参考价值。

2.2 钝化修复技术研究进展

2.2.1 玻璃化技术

将受污染的矿区土壤置于高温高压的环境下, 待土壤冷却后形成玻璃体物质的技术被称为玻璃化技术 (Vitrification)。根据能源在玻璃化技术中的作用, 玻璃化技术主要分为热玻璃化 (使用微波辐射或天然气等外部热量来加热含有受污染土壤)、电玻璃化 (通过污染现场的石墨电极施加高压电压产生热量) 和等离子体玻璃化 (通过放电诱导气体等离子体实现高温加热)^[24-25]。Navarro 等^[76]利用太阳能技术将矿区土壤玻璃化, 浸出试验表明, 在最高温度 (1 250~1 350 ℃) 处理的土样中 Fe、Mn、Ni、Cu 和 Zn 可以被固定, 阻止了重金属的迁移, 而且形成的玻璃类物质结构稳定, 很难被分解。虽然玻璃化技术实现了土壤重金属的永久固定, 但玻璃化作用对土壤结构和性质的破坏具有不可逆性, 经过处理的土壤不能再用于农业生产。

2.2.2 化学钝化

向重金属污染土壤中施加各种能够降低重金属活性的稳定剂, 利用吸附、沉淀、氧化还原、络合等作用, 使重金属由活性向稳定化形态转化, 以降低重金属的迁移和生物可利用性的修复技术被称为化学钝化 (Chemical immobilization)。化学钝化的关键是钝化材料的选择, 现阶段钝化材料主要有各类含磷物质、黏土矿物、生物炭、氧化物、有机物等^[77]。刘行等^[78]对铅锌冶炼废渣施加草酸 (浓度为 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 与低品位磷矿粉复合物, 使 Pb、Cd 的含量分别降低了 90.67%、99.64%。近年来, 一些新的大容量吸附材料, 如生物质炭和改性生物质炭基材料被研制出来用于土壤污染修复, 李伟亚等^[79]发现生物炭可以使土壤中酸溶态和可还原态重金属 Mn、Pb、Cr 向可氧化态和

残渣态转化,而且生物炭含量越高,修复效果越好。EDTA、生物炭等改良剂可有效降低土壤中重金属的可迁移性,促进重度污染场地的植被生长以及生态系统恢复^[80-82]。综上所述,化学钝化修复是一种效率高、成本低的技术,所以,一直以来被国内外广泛应用在各种工矿场地。

2.2.3 植物根际固定

利用植物根系分泌物及根系凋落物固定土壤重金属的过程被称为植物根际固定(Phytostabilization)^[83]。通常植物根部的重金属富集系数较高、转运系数较低,重金属被根系吸收积累或吸附在根系表面,也可通过根系分泌物在根际中被固定^[84]。根系分泌物影响重金属离子的溶解度、迁移性和植物有效性^[85]。小麦植株分泌的草酸、苹果酸、柠檬酸等有机酸会阻止 Cd^{2+} 进入根部^[86]。Pan等^[87]发现牛筋草、剑叶凤尾蕨在固定Pb和Zn方面有很大的潜力。Sruthi等^[88]研究揭示了*Bruguiera cylindrica* (L.) Blume在重金属Cu的植物稳定方面的潜在作用。植物固定过程的关键是植物本身特性和施加的土壤改良剂种类^[89]。当向污染土壤施加一定的有机残留物后,土壤的酸碱度和营养结构会改变,致使黑麦草对重金属的稳定速率提高^[90]。综上所述,植物固定适用于重金属提取效果不好的矿区污染土壤,同时要对修复效果进行监测以防土壤理化性质变化导致修复效果变差。

2.2.4 微生物修复

目前很多微生物能利用自身特点通过价态转化、生物吸附以及胞外聚合物沉淀来固定重金属^[91]。Zhao等^[92]从矿区铜污染土壤中分离出细菌*Rahnella* sp.,其通过诱导磷酸盐使土壤中的Cu沉淀,DTPA-Cu含量降低75.8%。韩建均等^[93]用硫酸盐还原菌原位修复Cr(VI)污染土壤,土壤浸出液中Cr(VI)浓度降幅为97.53%。一些抗Hg细菌具有抗Hg操纵子,汞周质转运蛋白*merP*将周质空间的 Hg^{2+} 运输至汞转运蛋白*merT*,*merT*再将 Hg^{2+} 转运到细胞质,随后由*merA*编码的汞还原酶将 Hg^{2+} 还原为 $\text{Hg}(0)$, $\text{Hg}(0)$ 被动扩散出细胞^[94]。还有一些铁氧化细菌将S或Fe作为电子供体通过协同微生物群落对重金属进行自养生物还原。如氧化亚铁硫杆菌通过氧化 Fe^{2+} 产生施威特曼石和黄钾铁矾等矿物,这些矿物对重金属离子有较强的吸附或共沉淀作用,是较为理想的吸附材料^[95-96]。研究发现,微生物燃料电池产生的生物电可以通过生物电反应器直接促进微生物对重金属的还原,实现重金属矿物固定^[97]。这预示着未来土壤污染修复的研究趋

向于微观分子层面的机制探究和技术研发。

2.3 纳米材料修复技术研究进展

近几年,随着环境分子学的飞速发展,一些新的纳米材料由于具有粒径小、比表面积大、表面活性和还原能力强等特点,在环境修复过程中显现出明显的优势:纳米材料不仅可以提高土壤肥力,还可以有效控制土壤中温室气体的排放,对缓解气候变化起到一定作用;具有官能团的纳米材料有较高的pH值,能促进重金属在土壤中的有效固定,是一种很有前景的原位修复新材料^[98]。杨放等^[99]以硫铁矿区受重金属复合污染的土壤为研究对象,发现纳米羟基磷灰石能提高土壤的pH值,而且1%的纳米羟基磷灰石可以降低土壤中可交换态Zn和Cd。杨士等^[100]发现添加生物炭负载氧化石墨烯(BGO)复合材料提高了稀土矿区土壤的pH值和有机质含量,而且BGO能够显著增强土壤中重金属迁移行为的阻控效果。目前报道的用于矿区土壤修复的纳米材料以及所吸附的重金属见表2。除此之外,近几年研究的生物纳米材料(利用特定植物、细菌、藻类等产生的纳米颗粒)也可以有效去除土壤中的重金属^[106]。Yue等^[107]采用铁还原菌*Acidiphilium cryptum* JF-5和硫酸盐还原菌*Desulfovibrio vulgaris miyazaki* SRB生物合成的纳米FeS洗涤液去除矿区污染土壤中的As和U,去除率分别达到12%和1.59%。

2.4 联合修复技术研究进展

每种修复技术有自身的优势,但同样存在相应的不足。对于矿区复杂环境下多重金属复合污染土壤而言,单一修复技术具有难以逾越的技术障碍。多种修复技术协同耦合已被证明可以有效去除受污染土壤中的重金属元素。例如电动-淋洗修复技术中电动修复可以提高土壤中重金属的迁移性,而淋洗技术

表2 矿区土壤修复纳米材料及所吸附重金属

Table 2 Remediation nanomaterials and adsorption of heavy metals in mine soils

材料名称 Material name	重金属 Heavy metal	去除率 Removal rate	参考文献 Reference
MnFe_2O_4	Cu、Pb、Zn、As	93.6%、69.2%、57.0%、99.7%	[101]
空气稳定型纳米零价铁 (A-nZVI)	As	74.7%	[102]
嵌入纳米零价铁的生物炭	As	93%	[103]
水热碳-多壁碳纳米管	Cd	26.3%	[104]
羟基磷灰石-分级多孔生物炭(HA-HPB)	Pb、Cd	92.9%、87.8%	[105]

可以增强重金属的解吸,这种联合修复技术具有去除效率高、成本低的优势。虽然植物修复过程周期较长,但植物-化学联合修复技术通过化学试剂可以改变重金属的形态,有助于植物提取或固定重金属^[108]。电动-植物联合修复技术中电动修复可以提高土壤中重金属的迁移性,也有助于修复植物对重金属的吸收和固定。

微生物在联合修复中具有重要的作用。Teng等^[109]将nZVI(纳米零价铁)、碳、 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 和 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 制成磷酸功能化的铁基纳米材料,并联合磷酸盐溶解菌(*Leclercia adecarboxylata*)修复矿区Pb污染土壤,纳米材料不仅为磷酸盐溶解菌提供生存条件,还为钝化Pb提供磷源,同时防止直接添加磷酸盐造成二次污染。除此之外,微生物和植物之间的联用对土壤环境基本没有负面影响,是一种很有发展前景的技术。微生物可以促进植物在重金属胁迫的环境下生长,以增加植物的生物量,提高植物对重金属的固定和吸收^[110]。Rangel等^[111]发现根瘤菌能促进银合欢在Zn、Cd污染矿区土壤中生长,且豆科植物与根瘤菌的共生体可以起到稳定土壤中重金属的作用。Upadhyay等^[112]筛选出的枯草芽孢杆菌MNU16表现出显著的促进植物生长特性,且对高浓度Cr具有抗性。丛枝菌根真菌(AMF)和外生菌根真菌(EMF)是土壤生态系统中植物根系与微生物形成的互惠共生体,也是应对污染胁迫的典型微生物。Sun等^[113]发现外生菌根真菌有助于马尾松的生长,接种后马尾松的高度、树冠宽度和地径等均显著高于未接种处理,而且在接种后的植物根系中观察到Pb、Zn、Cd、Cu、Mn被固定,说明植物根系中重金属的迁移性降低。据统计,AMF能与地球上90%以上的陆生维管植物根系建立共生关系,形成“菌根”结构^[114]。有研究发现AMF与紫花苜蓿联合修复技术改善了矿区土壤的理化性状,提高了土壤生产力^[115]。因此,为了避免单一修复方法的负面影响,基于多学科交叉的联合修复技术已经成为矿区复杂环境土壤污染修复的趋势。

2.5 新理念修复技术研究进展

随着人们对固体废弃物资源化研究的深入,“以废治污”的修复理念已经成为修复技术研究的新热点。用废弃物治理矿区重金属污染土壤,可以在解决土壤重金属污染的同时,使固体废弃物得到资源化利用,降低其对人类生存环境的威胁。Wang等^[116]的研究表明,富铝饮用水处理残留物(Al-WTR)对Cu和Pb有固定效果,两种改性Al-WTR(Fe/Mn-Al-WTR

和P-Al-WTR)可降低污染采矿土壤中Cu和Pb的生物有效性以及黑麦草对其的吸收速率。Penido等^[117]发现,向锌矿区土壤中施加污泥基生物炭和木材生物炭的混合物可降低重金属Cd、Pb、Zn的生物有效性,进而促进植物的生长。任杰^[118]利用市政污泥制作的污泥水热碳除了可以提高土壤养分,还有利于土壤中Cd、Cr、Zn、Cu的稳定。

传统土壤污染修复研究主要关注土壤中污染物迁移和稳定过程。近年来,一些新的研究发现人为调控可以降低植物对污染物的主动吸收,对于受污染土壤安全利用具有非常重要的意义。Jia等^[119]对Cd胁迫的菘蓝施加NaHS,其释放的 H_2S 气体改变了细胞壁成分的含量,抑制了 Cd^{2+} 的跨膜运动,诱导了金属硫蛋白的合成并降低了细胞内Cd的毒性,促进Cd在根中的积累,减少Cd从根到地上部的运输,实现了污染物在植物根系固定,达到降低地上部可食部分重金属累积的目的。王小红等^[120]通过对Cd胁迫的番茄施加外源植物调节剂,提高番茄中SOD、POD、APX、GR 4种抗氧化酶的活性,以缓解Cd对番茄的毒害作用。Ogunkunle等^[121]发现,在豇豆植物叶面施用纳米 TiO_2 显著提高了Cd胁迫后的叶绿素b和总叶绿素含量,缓解重金属对植物的毒害作用。

3 存在问题与展望

本文通过对矿区土壤重金属污染修复研究与技术进行分析,总结出以下三个问题:①矿区地质地貌复杂,土壤理化性质变异性大,相关基础研究薄弱,导致复杂环境下污染物跨介质迁移转化过程依然不清晰,进而影响矿区土壤污染修复效率;②矿区土壤污染修复研究学科交叉性不强,现有修复技术创新性不够,对矿区土壤污染修复的精准性不高;③现有矿区土壤污染钝化等修复技术只能暂时改变重金属元素赋存形态,无法彻底解决土壤中重金属累积问题。

针对上述问题,为进一步提升矿区土壤污染修复研究水平,解决应用技术瓶颈,本文提出以下四点展望:①通过加强矿区生态恢复与环境修复学科交叉研究,集成地质学、生物学、材料科学以及环境科学与工程多学科交叉研究,形成矿区土壤污染修复立体治理理论体系;②建立基于农林废弃物等固废的土壤污染修复新材料技术体系,研制高效土壤重金属污染修复材料,开展“以废治污”协同技术集成和应用研究;③加强土壤重金属污染修复新技术研究,瞄准土壤重金属污染钝化修复不彻底、植物提取修复周期长的技

术瓶颈,开展绿色、低成本土壤污染修复新技术和产品的研发,并在实际修复项目中进行验证和推广;④结合“双碳”战略将矿区土壤污染修复与碳封存、碳固定联系起来,开展基于固体废弃物的纳米修复新材料研究,开展减污降碳协同修复,为矿区土壤修复提供理论和技术支撑。

参考文献:

- [1] 晏闻博,柳丹,彭丹莉,等. 重金属矿山生态治理与环境修复技术进展[J]. 浙江农林大学学报, 2015, 32(3): 467-477. YAN W B, LIU D, PENG D L, et al. Technology advances of ecological restoration and environmental remediation of heavy metal mines[J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2015, 32(3): 467-477.
- [2] 王丁,牛少杰. 加快产业转型 沿黄城市三门峡以生态引领高质量发展[N]. 经济参考报, 2022-09-13(5版). WANG D, NIU S J. Accelerate industrial transformation, Sanmenxia, a city along Yellow River, leads high-quality development with ecology[N]. *Economic Information Daily*, 2022-09-13(5th Edition).
- [3] 来苏香. 锡林郭勒盟:奏响生态优先 绿色发展协奏曲[J]. 内蒙古人大, 2022(3): 25-28. LAI S X. Xilin Gol League: Playing the concerto of ecological priority and green development[J]. *The People's Congress of Inner Mongolia*, 2022(3): 25-28.
- [4] 水新芳,赵元艺,王强. 矿山重金属污染土壤修复技术进展及展望[J]. 地质论评, 2021, 67(3): 752-766. SHUI X F, ZHAO Y Y, WANG Q. Progress and prospect of remediation technology of heavy-metal-contaminated soil in mines[J]. *Geological Review*, 2021, 67(3): 752-766.
- [5] 刘宏波. 全国矿区周边土壤重金属浓度变化分析与风险评价[D]. 赣州:江西理工大学, 2022. LIU H B. Concentration changes and risk assessment of soil heavy metals in the mining surrounding areas of China[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [6] SHAO L. Geological disaster prevention and control and resource protection in mineral resource exploitation region[J]. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 2019, 14(2): 142-146.
- [7] SUN X, HO C H, LI C, et al. Inclination effect of coal mine strata on the stability of loess land slope under the condition of underground mining[J]. *Natural Hazards*, 2020, 104(1): 833-852.
- [8] 段鑫,徐连满,李云昊,等. 矿山环境治理与修复[C]//2019中国环境科学学会科学技术年会论文集(第一卷). 北京:中国环境科学学会, 2019: 5. DUAN X, XU L M, LI Y H, et al. Mine environmental governance and restoration[C]//Proceedings of the 2019 annual conference of the Chinese Society for Environmental Sciences (Volume 1). Beijing: Chinese Society for Environmental Sciences, 2019: 5.
- [9] 乔欧盟,陈璋. 矿区不同类型生态护坡工程植物多样性对环境因子的响应[J]. 应用生态学报, 2022, 33(3): 742-748. QIAO O M, CHEN Z. Plant diversity on different types of slope ecological engineering and its responses to environmental factors in mining areas[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2022, 33(3): 742-748.
- [10] 金一鸣. 矿山废弃地工程绿化技术模式生态修复效益研究[D]. 北京:北京林业大学, 2015. JIN Y M. Study on ecological restoration benefit evaluation of engineering revegetation model in mining waste-land: Take Huangyuan quarry as the example[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2015.
- [11] 龚飞龙. 植物护坡技术在金矿尾矿坝边坡工程中的应用研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2021. GONG F L. Application study of ecological slope protection technology in slope engineering of gold mine tailings dam[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2021.
- [12] 付江涛,李光莹,虎啸天,等. 植物固土护坡效应的研究现状及发展趋势[J]. 工程地质学报, 2014, 22(6): 1135-1146. FU J T, LI G Y, HU X T, et al. Research status and development tendency of vegetation effects to soil reinforcement and slope stabilization[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2014, 22(6): 1135-1146.
- [13] 李绍才,孙海龙,杨志荣,等. 护坡植物根系与岩体相互作用的力学特性[J]. 岩石力学与工程学报, 2006(10): 2051-2057. LI S C, SUN H L, YANG Z R, et al. Mechanical characteristics of interaction between roots system of plants and rock for rock slope protection[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2006(10): 2051-2057.
- [14] 侯李云,曾希柏,张杨珠. 客土改良技术及其在砷污染土壤修复中的应用展望[J]. 中国生态农业学报, 2015, 23(1): 20-26. HOU L Y, ZENG X B, ZHANG Y Z. Application and outlook of alien earth soil-improving technology in arsenic-contaminated soil remediation[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2015, 23(1): 20-26.
- [15] 高文谦,陈玉福. 铅污染土壤修复技术研究进展及发展趋势[J]. 有色金属, 2011, 63(1): 131-136. GAO W Q, CHEN Y F. Research progress and development trend of remediation of lead-contaminated soil[J]. *Nonferrous Metals*, 2011, 63(1): 131-136.
- [16] WANG Y, LI A, CUI C. Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: Mechanisms and applicability[J]. *Chemosphere*, 2020, 265: 129071.
- [17] 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. Electrokinetic remediation of an electroplating contaminated soil with different enhancing electrolytes[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(5): 1458-1465.
- [18] GUO G, ZHOU Q, MA L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2006, 116(1): 513-528.
- [19] FANG F, CUI S, ZHANG Q K, et al. Research on leaching rehabilitation of heavy metal contaminated soil[C]//IOP conference series: Earth and environmental science. IOP Publishing, 2019, 358(2): 022037.
- [20] FENG C, CHEN Y, ZHANG S R, et al. Removal of lead, zinc and cadmium from contaminated soils with two plant extracts: Mechanism and potential risks[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 187: 109829.
- [21] CHEN L, LIU J, HU W, et al. Vanadium in soil-plant system: Source, fate, toxicity, and bioremediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124200.
- [22] MCGRATH S P, ZHAO F J. Phytoextraction of metals and metalloids

- from contaminated soils[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2003, 14(3):277-282.
- [23] BHAT S A, BASHIR O, HAQ S A U, et al. Phytoremediation of heavy metals in soil and water: An eco-friendly, sustainable and multidisciplinary approach[J]. *Chemosphere*, 2022, 303:134788.
- [24] QAYYUM S, KHAN I, MENG K, et al. A review on remediation technologies for heavy metals contaminated soil[J]. *Central Asian Journal of Environmental Science and Technology Innovation*, 2020, 1(1):21-29.
- [25] LI C T, LEE W J, HUANG K L, et al. Vitrification of chromium electroplating sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(8):2950-2956.
- [26] 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.
- [27] SESHADRI B, BOLAN N S, CHOPPALA G, et al. Potential value of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bio-availability of mixed heavy metal contaminants in shooting range soil [J]. *Chemosphere*, 2017, 184:197-206.
- [28] 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. Advances on heavy metal stability and re-activation for soil after solidification/stabilization remediation[J]. *Soils*, 2021, 53(4):682-691.
- [29] LI C, ZHOU K, QIN W, et al. A review on heavy metals contamination in soil: Effects, sources, and remediation techniques[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2019, 28(4):380-394.
- [30] ZHANG H, YUAN X, XIONG T, et al. Bioremediation of co-contaminated soil with heavy metals and pesticides: Influence factors, mechanisms and evaluation methods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398:125657.
- [31] YADAV K K, GUPTA N, KUMAR A, et al. Mechanistic understanding and holistic approach of phytoremediation: A review on application and future prospects[J]. *Ecological Engineering*, 2018, 120:274-298.
- [32] KUSHWAHA A, RANI R, KUMAR S, et al. Heavy metal detoxification and tolerance mechanisms in plants: Implications for phytoremediation[J]. *Environmental Reviews*, 2015, 24(1):39-51.
- [33] ZHANG Y, ZHANG Y, AKAKURU O U, et al. Research progress and mechanism of nanomaterials-mediated in-situ remediation of cadmium-contaminated soil: A critical review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 104:351-364.
- [34] HUANG W, LIU Z, ZHOU C, et al. Enhancement of soil ecological self-repair using a polymer composite material[J]. *Catena*, 2020, 188:104443.
- [35] XING J, LI L, LI G, et al. Feasibility of sludge-based biochar for soil remediation: Characteristics and safety performance of heavy metals influenced by pyrolysis temperatures[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 180:457-465.
- [36] WEI T, LI X, YASHIR N, et al. Effect of exogenous silicon and methyl jasmonate on the alleviation of cadmium-induced phytotoxicity in tomato plants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021:1-11.
- [37] JIA H L, WANG X H, WEI T, et al. Exogenous salicylic acid regulates cell wall polysaccharides synthesis and pectin methylation to reduce Cd accumulation of tomato[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 207:111550.
- [38] ACAR Y B, ALSHAWABKEH A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(13):2638-2647.
- [39] FIGUEROA A, CAMESELLE C, GOUVEIA S, et al. Electrokinetic treatment of an agricultural soil contaminated with heavy metals[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2016, 51(9):691-700.
- [40] 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[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(3):36-42, 50. CHEN M J, LIU X F, LI B W, et al. Electric remediation of radioactive thorium contamination soil around mining area with auxiliary re-agents[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(3):36-42, 50.
- [41] 张宇, 王宜莹, 宋明芮, 等. 腐植酸强化电动修复铅锌矿区复合重金属污染农田土的实验研究[J]. *广东化工*, 2016, 43(9):19-21. ZHANG Y, WANG Y Y, SONG M R, et al. Research on humic acid enhanced electrokinetic remediation of multi-metals contaminated farmland soil in the lead/zinc mining areas[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(9):19-21.
- [42] OTTOSEN L M, PEDERSEN A J, RIBEIRO A B, et al. Case study on the strategy and application of enhancement solutions to improve remediation of soils contaminated with Cu, Pb and Zn by means of electrodialysis[J]. *Engineering Geology*, 2005, 77(3/4):317-329.
- [43] 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 等. 砷污染土壤复合淋洗修复技术研究[J]. *环境科学*, 2016, 37(3):1147-1155. CHEN X F, LI X M, CHEN C, et al. Mixture leaching remediation technology of arsenic contaminated soil[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(3):1147-1155.
- [44] 于兵, 门明新, 刘霏珈, 等. 有机酸对重金属污染土壤的淋洗效果[J]. *江苏农业科学*, 2018, 46(13):284-287. YU B, MEN M X, LIU P J, et al. Leaching effect of organic acids on heavy metal contaminated soil[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2018, 46(13):284-287.
- [45] ZHANG H, WANG Z, GAO Y. Compound washing remediation and response surface analysis of lead-contaminated soil in mining area by fermentation broth and saponin[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(7):6899-6908.
- [46] 朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 等. 淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9):3690-3696. ZHU G X, GUO Q J, YANG J X, et al. Research on the effect and technique of remediation for multi-metal contaminated tailing soils[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9):3690-3696.
- [47] 卜庆国, 李朝晖, 张姣, 等. 不同修复措施对砷污染土壤处理效果及土壤理化性质的影响[J]. *安徽农业科学*, 2019, 47(6):85-87. BU Q G, LI Z H, ZHANG J, et al. Effects of different remediation measures on treatment effect and soil physical and chemical properties of arsenic contaminated soil[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2019, 47(6):85-87.

- [48] MARQUES A P G C, RANGEL A O S S, CASTRO P M L. Remediation of heavy metal contaminated soils: Phytoremediation as a potentially promising clean-up technology[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, 39(8):622-654.
- [49] 李俊凯, 张丹, 周培, 等. 南京市铅锌矿采场土壤重金属污染评价及优势植物重金属富集特征[J]. 环境科学, 2018, 39(8):3845-3853. LI J K, ZHANG D, ZHOU P, et al. Assessment of heavy metal pollution in soil and its bioaccumulation by dominant plants in a lead-zinc mining area, Nanjing[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(8):3845-3853.
- [50] REN J, LIU F, LUO Y, et al. The pioneering role of bryophytes in ecological restoration of manganese waste residue areas, southwestern China[J]. *Journal of Chemistry*, 2021, 2021:9969253.
- [51] BROOKS R R, LEE J, REEVES R D, et al. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1977, 7:49-57.
- [52] 沈振国, 刘友良. 重金属超量积累植物研究进展[J]. 植物生理学通讯, 1998(2):133-139. SHEN Z G, LIU Y L. Research progress on heavy metal excess accumulation plants[J]. *Plant Physiology Communications*, 1998(2):133-139.
- [53] REEVES R D, BAKER A J M, JAFFRE T, et al. A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements[J]. *New Phytologist*, 2018, 218(2):407-411.
- [54] 杨肖娥, 龙新宪, 倪吾钟, 等. 东南景天(*Sedum alfredii* H)——一种新的锌超积累植物[J]. 科学通报, 2002, 47(13):1003-1006. YANG X E, LONG X X, NI W Z, et al. *Sedum alfredii* H: A new zinc superaccumulation plant[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(13):1003-1006.
- [55] 熊愈辉, 杨肖娥, 叶正钱, 等. 东南景天对镉、铅的生长反应与积累特性比较[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2004, 32(6):101-106. XIONG Y H, YANG X E, YE Z Q, et al. Comparing the characteristics of growth response and accumulation of cadmium and lead by *Sedum alfredii* Hance[J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2004, 32(6):101-106.
- [56] 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春, 等. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征[J]. 科学通报, 2002, 47(3):207-210. CHEN J B, WEI C Y, HUANG Z Q, et al. Arsenic super-enriched centipede grass and its enrichment characteristics on arsenic[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(3):207-210.
- [57] 韦朝阳, 陈同斌, 黄泽春, 等. 大叶井口边草——一种新发现的富集砷的植物[J]. 生态学报, 2002, 22(5):777-778. WEI C Y, CHEN T B, HUANG Z C, et al. Cretan brake(*Pteris cretica* L.): An arsenic-accumulating plant[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(5):777-778.
- [58] 魏树和, 周启星, 王新. 超积累植物龙葵及其对镉的富集特征[J]. 环境科学, 2005, 26(3):167-171. WEI S H, ZHOU Q X, WANG X. Cadmium-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. and its accumulating characteristics[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(3):167-171.
- [59] 周杰良, 葛大兵, 李树战, 等. 藤本植物中具镉超积累特征植物的筛选[J]. 林业科学研究, 2016, 29(4):515-520. ZHOU J L, GE D B, LI S Z, et al. Selection for Cd-hyperaccumulator plant from 25 Lianas species[J]. *Forest Research*, 2016, 29(4):515-520.
- [60] 刘威, 束文圣, 蓝崇钰. 宝山堇菜(*Viola baoshanensis*)——一种新的镉超富集植物[J]. 科学通报, 2003, 48(19):2046-2049. LIU W, SHU W S, LAN C Y. *Viola baoshanensis*: A new cadmium hyperaccumulator[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(19):2046-2049.
- [61] 束文圣, 杨开颜, 张志权, 等. 湖北铜绿山古铜矿冶炼渣植被与优势植物的重金属含量研究[J]. 应用与环境生物学报, 2001, 7(1):7-12. SHU W S, YANG K Y, YANG Z Q, et al. Flora and heavy metals in dominant plants growing on an ancient copper spoil heap on Tonglushan in Hubei Province, China[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2001, 7(1):7-12.
- [62] 薛生国, 陈英旭, 林琦, 等. 中国首次发现的锰超积累植物——商陆[J]. 生态学报, 2003, 23(5):935-937. XUE S G, CHEN Y X, LIN Q, et al. *Phytolacca acinosa* Roxb. (Phytolaccaceae): A new manganese hyperaccumulator plant from southern China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23(5):935-937.
- [63] 聂俊华, 刘秀梅, 王庆仁. Pb(铅)富集植物品种的筛选[J]. 农业工程学报, 2004, 20(4):255-258. NIE J H, LIU X M, WANG Q R. Screening out of Pb hypertolerant plant species[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2004, 20(4):255-258.
- [64] 张增强, 李荣华, 沈锋, 等. 利用超富集植物聚合草修复重金属污染土壤或水体的方法:105689376A[P]. 2016-06-22. ZHANG Z Q, LI R H, SHEN F, et al. Method for remediating heavy metallic contaminated soil or water body by using super-enriched plant polymer grass:105689376A[P]. 2016-06-22.
- [65] 李娜, 吴龙华, 骆永明, 等. 收获方式对污染土壤上伴矿景天镉吸收性的影响[J]. 土壤学报, 2009, 46(4):725-728. LI N, WU L H, LUO Y M, et al. Effects of harvesting way of *Sedum plumbizincicola* on its zinc and cadmium uptake in a mixed heavy metal contaminated soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(4):725-728.
- [66] SHEORAN V, SHEORAN A S, POONIA P. Factors affecting phytoextraction: A review[J]. *Pedosphere*, 2016, 26(2):148-166.
- [67] EVANGELOU M W H, EBEL M, SCHAEFFER A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil: Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(6):989-1003.
- [68] JIANG M, LIU S, LI Y, et al. EDTA-facilitated toxic tolerance, absorption and translocation and phytoremediation of lead by dwarf bamboos[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 170:502-512.
- [69] MENSAH A K, SHAHEEN S M, RINKLEBE J, et al. Phytoavailability and uptake of arsenic in ryegrass affected by various amendments in soil of an abandoned gold mining site[J]. *Environmental Research*, 2022, 214:113729.
- [70] YU F, LI Y, LI F, et al. The effects of EDTA on plant growth and manganese(Mn) accumulation in *Polygonum pubescens* Blume cultured in unexplored soil, mining soil and tailing soil from the Pingle Mn mine, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 173:235-242.
- [71] HAN R, DAI H, TWARDOWSKA I, et al. Aqueous extracts from the selected hyperaccumulators used as soil additives significantly improve accumulation capacity of *Solanum nigrum* L. for Cd and Pb[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394:122553.
- [72] LIU L, LI W, SONG W, et al. Remediation techniques for heavy met-

- al-contaminated soils: Principles and applicability[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633:206–219.
- [73] LEBRUN M, MIARD F, NANDILLON R, et al. Influence of biochar particle size and concentration on Pb and As availability in contaminated mining soil and phytoremediation potential of poplar assessed in a mesocosm experiment[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2021, 232(1):3.
- [74] GUARINO F, MIRANDA A, CASTIGLIONE S, et al. Arsenic phyto-volatilization and epigenetic modifications in *Arundo donax* L. assisted by a PGPR consortium[J]. *Chemosphere*, 2020, 251:126310.
- [75] MORENO F N, ANDERSON C W N, STEWART R B, et al. Mercury volatilisation and phytoextraction from base-metal mine tailings[J]. *Environmental pollution*, 2005, 136(2):341–352.
- [76] NAVARRO A, CARDELLACH E, CANADAS I, et al. Solar thermal vitrification of mining contaminated soils[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 119:65–74.
- [77] MAHAR A, PING W, RONGHUA L I, et al. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: A review[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(4):555–568.
- [78] 刘行, 吴永贵, 罗有发, 等. 不同类型有机酸-磷矿粉复合物对土法炼锌废渣中重金属的固定作用[J]. *地球与环境*, 2020, 48(2):258–267. LIU X, WU Y G, LUO Y F, et al. Effects of different organic acid-phosphate rock powder composites on the immobilization of heavy metals in waste slags of indigenous smelting zinc[J]. *Earth and Environment*, 2020, 48(2):258–267.
- [79] 李伟亚, 刘希灵, 李志贤, 等. 生物炭对湘潭锰矿区土壤重金属的固化效应[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(7):1306–1312. LI W Y, LIU X L, LI Z X, et al. Research on curing effect of biochar on heavy metals in soil of manganese ore[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(7):1306–1312.
- [80] RUTTENS A, MENCH M, COLPAERT J V, et al. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(2):524–532.
- [81] NAJEEB U, AHMAD W, ZIA M H, et al. Enhancing the lead phytostabilization in wetland plant *Juncus effusus* L. through somaclonal manipulation and EDTA enrichment[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10:S3310–S3317.
- [82] PRAPAGDEE S, PIYATIRATTIVORAKUL S, PETSOM A, et al. Application of biochar for enhancing cadmium and zinc phytostabilization in *Vigna radiata* L. cultivation[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, 225(12):2233.
- [83] MENDEZ M O, MAIER R M. Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments: An emerging remediation technology[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, 116(3):278–283.
- [84] BOLAN N S, PARK J H, ROBINSON B, et al. Phytostabilization: A green approach to contaminant containment[J]. *Advances in Agronomy*, 2011, 112:145–204.
- [85] COLZI I, ARNETOLI M, GALLO A, et al. Copper tolerance strategies involving the root cell wall pectins in *Silene paradoxa* L[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2012, 78:91–98.
- [86] KUSHWAHA A, RANI R, KUMAR S, et al. Heavy metal detoxification and tolerance mechanisms in plants: Implications for phytoremediation[J]. *Environmental Reviews*, 2015, 24(1):39–51.
- [87] PAN P, LEI M, QIAO P, et al. Potential of indigenous plant species for phytoremediation of metal(loid)-contaminated soil in the Baoshan mining area, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(23):23583–23592.
- [88] SRUTHI P, PUTHUR J T. Characterization of physiochemical and anatomical features associated with enhanced phytostabilization of copper in *Bruguiera cylindrica* (L.) Blume[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2019, 21(14):1423–1441.
- [89] SHACKIRA A M, PUTHUR J T. Phytostabilization of heavy metals: Understanding of principles and practices[M]//SRIVASTAVA S, SRIVASTAVA A, SUPRASANNA P. Plant-metal interactions. Cham: Springer, 2019:263–282.
- [90] ALVARENGA P, GONCALVES A P, FERNANDES R M, et al. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) Effects on soil chemical characteristics[J]. *Chemosphere*, 2009, 74(10):1292–1300.
- [91] GARBISU C, ALKORTA I. Basic concepts on heavy metal soil bioremediation[J]. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2003, 3(1):58–66.
- [92] ZHAO X, DO H T, ZHOU Y, et al. Rahnella sp. LRP3 induces phosphate precipitation of Cu(II) and its role in copper-contaminated soil remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368:133–140.
- [93] 韩建均, 柴陆军, 张娟, 等. 硫酸盐还原菌原位修复六价铬污染土壤[J]. *化工环保*, 2020, 40(6):613–618. HAN J J, CHAI L J, ZHANG J, et al. In-situ remediation of hexavalent chromic-contaminated soil with sulfate-reducing bacteria[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2020, 40(6):613–618.
- [94] CHEN S C, LIN W H, CHIEN C C, et al. Development of a two-stage biotransformation system for mercury-contaminated soil remediation[J]. *Chemosphere*, 2018, 200:266–273.
- [95] ZHU J, GAN M, ZHANG D, et al. The nature of Schwertmannite and jarosite mediated by two strains of *Acidithiobacillus ferrooxidans* with different ferrous oxidation ability[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33(5):2679–2685.
- [96] BURTON E D, BUSH R T, SULLIVAN L A, et al. Schwertmannite transformation to goethite via the Fe(II) pathway: Reaction rates and implications for iron-sulfide formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(18):4551–4564.
- [97] WU Y, JING X, GAO C, et al. Recent advances in microbial electrochemical system for soil bioremediation[J]. *Chemosphere*, 2018, 211:156–163.
- [98] 崔岩山, 王鹏飞, 琚宜文. 纳米材料在土壤重金属污染修复中的应用[J]. *地球科学*, 2018, 43(5):1737–1745. CUI Y S, WANG P F, JU Y W. Progress of applications of nanomaterials in soil heavy metal remediation[J]. *Earth Science*, 2018, 43(5):1737–1745.
- [99] 杨放, 毛志强, 李阳, 等. 纳米羟基磷灰石修复硫铁矿区镉锌复合污染土壤的效果研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2020, 29(5):1216–1223. YANG F, MAO Z Q, LI Y, et al. Effect assessment of

- nano-hydroxyapatite for remediation of Cd and Zn contaminated soil in pyrite areas[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2020, 29(5):1216-1223.
- [100] 杨士, 刘祖文, 龙焙, 等. 生物炭负载氧化石墨烯对离子型稀土矿区土壤中重金属的阻控效应[J]. *环境科学*, 2022, 43(3):1567-1576. YANG S, LIU Z W, LONG B, et al. Effect of controlling heavy metals in soil of rare earth mining area by biochar supported graphene oxide[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(3):1567-1576.
- [101] 李元杰, 李林, 刘永茂, 等. 铅锌矿区土壤重金属污染 MnFe_2O_4 纳米微粒修复技术研究[J]. *干旱区资源与环境*, 2019, 33(1):101-105. LI Y J, LI L, LIU Y M, et al. Remediation of lead-zinc polymetallic mine contaminated soils by MnFe_2O_4 micro-particles [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 2019, 33(1):101-105.
- [102] 黎亮. NZVI对石门雄黄矿区重度As污染土壤的钝化修复效果研究[D]. 长沙:湖南师范大学, 2020. LI L. Effect of nanoscale zero-valent iron on immobilization of arsenic in severely contaminated soil from Shimen realgar mine[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2020.
- [103] FAN J, CHEN X, XU Z, et al. One-pot synthesis of nZVI-embedded biochar for remediation of two mining arsenic-contaminated soils: Arsenic immobilization associated with iron transformation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398:122901.
- [104] ZHOU G, JIA X, ZHANG X, et al. Multi-walled carbon nanotube-modified hydrothermal carbon: A potent carbon material for efficient remediation of cadmium-contaminated soil in coal gangue piling site [J]. *Chemosphere*, 2022, 307:135605.
- [105] WU W, LIU Z, AZEEM M, et al. Hydroxyapatite tailored hierarchical porous biochar composite immobilized Cd(II) and Pb(II) and mitigated their hazardous effects in contaminated water and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022:129330.
- [106] QIN H, HU T, ZHAI Y, et al. The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258:113777.
- [107] YUE T, LIU J, YANG Y, et al. Feasibility of cleaning As-and U-containing soil of a gold mine by using biologically nano-sized FeS_2 : Implications for soil remediation technology[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23:101775.
- [108] LIU S H, ZENG G M, NIU Q Y, et al. Bioremediation mechanisms of combined pollution of PAHs and heavy metals by bacteria and fungi: A mini review[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 224:25-33.
- [109] TENG Z D, ZHAO X, YUAN J J, et al. Phosphate functionalized iron based nanomaterials coupled with phosphate solubilizing bacteria as an efficient remediation system to enhance lead passivation in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419:126433.
- [110] WANG J F, LI W L, AHMAD I, et al. Biomining of Cd^{2+} and inhibition on rhizobacterial Cd mobilization function by *Bacillus Cereus* to improve safety of maize grains[J]. *Chemosphere*, 2021, 283:131095.
- [111] RANGEL W M, THIJS S, JANSSEN J, et al. Native rhizobia from Zn mining soil promote the growth of *Leucaena leucocephala* on contaminated soil[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2017, 19(2):142-156.
- [112] UPADHYAY N, VISHWAKARMAK, SINGH J, et al. Tolerance and reduction of chromium(VI) by *Bacillus* sp. MNU16 isolated from contaminated coal mining soil[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2017, 8:778.
- [113] SUN Y J, YU P Y, CHEN J Z, et al. Effects of slippery Jack (*Suillus luteus*) on the heavy metal accumulation and soil properties of masson's pine (*Pinus massoniana* Lamb) in a mining area of China[J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2020, 18(2):3741-3755.
- [114] 罗巧玉, 王晓娟, 林双双, 等. AM真菌对重金属污染土壤生物修复的应用与机理[J]. *生态学报*, 2013, 33(13):3898-3906. LUO Q Y, WANG X J, LIN S S, et al. Mechanism and application of bioremediation to heavy metal polluted soil using arbuscular mycorrhizal fungi[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33(13):3898-3906.
- [115] 田超, 李倩, 许庆方, 等. 矿区土接种AMF和根瘤菌对紫花苜蓿及土壤氮磷的影响[J]. *山西农业科学*, 2020, 48(4):580-583, 587. TIAN C, LI Q, XU Q F, et al. Effects of AMF and rhizobium inoculation on the nitrogen and phosphorus of alfalfa and soil in mining areas[J]. *Journal of Shanxi Agricultural Sciences*, 2020, 48(4):580-583, 587.
- [116] WANG Q, SHAHEEN S M, JIANG Y, et al. Fe/Mn- and P-modified drinking water treatment residuals reduced Cu and Pb phytoavailability and uptake in a mining soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403:123628.
- [117] PENIDO E S, MARTINS G C, MENDES T B M, et al. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 172:326-333.
- [118] 任杰. 市政污泥水热生物炭对土壤性质及其中重金属的作用研究[D]. 长沙:湖南大学, 2018. REN J. Effect of municipal sewage sludge hydrochar on soil properties and soil heavy metals[D]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [119] JIA H, WANG X, SHI C, et al. Hydrogen sulfide decreases Cd translocation from root to shoot through increasing Cd accumulation in cell wall and decreasing Cd^{2+} influx in *Isatis indigotica*[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2020, 155:605-612.
- [120] 王小红, 郭军康, 贾红磊, 等. 外源水杨酸缓解镉对番茄毒害作用的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(12):2705-2714. WANG X C, GUO J K, JIA H L, et al. The effect of exogenous salicylic acid on alleviating cadmium toxicity in tomato plants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(12):2705-2714.
- [121] OGUNKUNLE C O, ODULAJA D A, AKANDE F O, et al. Cadmium toxicity in cowpea plant: Effect of foliar intervention of nano-TiO₂ on tissue Cd bioaccumulation, stress enzymes and potential dietary health risk[J]. *Journal of Biotechnology*, 2020, 310:54-61.