

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.03.003

王喆, 蔡敬怡, 侯士田, 等. 地球化学工程技术修复农田土壤重金属污染研究进展. 土壤, 2020, 52(3): 445–450.

地球化学工程技术修复农田土壤重金属污染研究进展^①

王喆^{1,2}, 蔡敬怡¹, 侯士田^{1,3}, 朱晓华¹, 袁欣¹, 赵奕然¹, 刘久臣¹, 李航¹,
孙倩¹, 张隆隆¹, 谭科艳^{1*}

(1 中国地质科学院国家地质实验测试中心, 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037; 2 同济大学土木工程学院, 上海 200092;
3 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 随着我国农田土壤重金属污染的加剧, 传统的物理、化学和生物修复方法不能完全满足农田土壤修复的要求, 亟待寻找高效稳定、成本低廉且无二次污染的农田土壤修复技术。地球化学工程技术即是遵循这一理念的修复技术之一。本文就地球化学工程技术在农田土壤修复中的应用现状与阶段性成果进行了回顾, 着重概述了地球化学材料固定与钝化, 地球化学工程阻隔, 地球化学转化、吸收与浓集以及地球化学自然降解与衰减等 4 类技术在土壤修复中的研究进展和实践成果。并在此基础上讨论了应用地球化学工程技术进行农田土壤修复的优势和不足, 展望了地球化学工程技术修复农田土壤的应用前景和发展趋势, 提出注重多种修复技术的联合使用、开发功能化纳米材料与磁性纳米复合材料进行修复及加快土壤修复理论成果转化的研究方向。

关键词: 地球化学工程; 重金属; 环境修复; 农田土壤

中图分类号: X53 文献标志码: A

Advances in Geochemical Engineering Technology for Remediation of Farmland Soil Contaminated by Heavy Metals: A Review

WANG Zhe^{1,2}, CAI Jingyi^{1,3}, HOU Shitian^{1,3}, ZHU Xiaohua¹, YUAN Xin¹, ZHAO Yiran¹, LIU Jiuchen¹, LI Hang¹, SUN Qian¹, ZHANG Long Long¹, TAN Keyan^{1*}

(1 Chinese Academy of Geological Sciences, National Research Center for Geoanalysis, Key Laboratory of Eco-geochemistry, Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China; 2 College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3 School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: With the aggravation of heavy metal pollution in farmland soils in China, traditional methods of remediation such as physical, chemical and biological methods are insufficient to completely meet the requirements of remediation. It is urgent to develop a technology that is efficient, stable, low-cost and has no secondary pollution. This paper reviewed the application and progress of geochemical engineering technology in remediating contaminated farmland soil, highlighted the fixation and deactivation of geochemical materials, geochemical engineering barriers, geochemical transformation-absorption-concentration and natural attenuation, meanwhile, the advantages, disadvantages and the development trend of this technology were also discussed and prospected. And It is Suggested that attentions should be paid to the combination of various remediation technologies, the preparation of functionalized nanomaterials and magnetic nanocomposites, and the acceleration of theoretical achievements in soil remediation to practical application.

Key words: Geochemical engineering; Heavy metals; Remediation; Farmland soil

公元前 218 年, 著名的迦太基王国主帅汉尼拔将军为了征服罗马, 命令士兵将酸液注入石灰岩以开辟阿尔卑斯山通道, 地球化学工程技术便由此而来^[1]。

近代的地球化学工程技术在 1990 年由荷兰的 Schuiling 教授提出, 其开创性地指出“将地球化学作用施于改造环境”, 主要涵义是利用自然的地球化

①基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目(YYWF201722, YYWF201617)和自然资源部生态地球化学重点实验室开放基金项目(ZSDHJJ201803)资助。

* 通讯作者(tankeyan2017@163.com)

作者简介: 王喆(1987—), 男, 天津人, 博士研究生, 主要从事环境修复和环境地质研究。E-mail: 495953116@qq.com

学作用,尽可能地不干扰自然界,依据元素地球化学循环来去除有关的污染元素^[2]。近些年,随着人们深入研究和发 展,地球化学工程修复技术在理论上发展为应用地球化学原理,通过人工制造的某些地球化学作用或利用地球化学原理制造的产品以实现环境污染治理与管理的途径、方法和技术^[3]。实施地球化学工程修复的过程是地质过程的一类^[4],这种自然条件下的反应过程本身就是治理污染的一种手段^[5]。

当前我国经济快速发展带来了诸多的农田土壤重金属污染问题^[6-7]。自 2016 年国家颁发“土十条”以来,农田土壤重金属污染得到政府和学界前所未有的重视^[8]。目前对农田土壤重金属多采用化学固化、化学淋洗、植物修复和电动修复等方法^[9-10],存在效果不稳定、易产生二次污染、造价高等劣势。亟待开发高效稳定、成本低廉且无二次污染的新型农田土壤修复技术^[11]。

由于地球化学工程技术模拟自然界的各种自清洁作用,技术原理上属于地学原理,可以就地取材改善人类生存环境,使用材料为天然的、环境友好的,不会带来二次污染,适宜目前我国农田土壤的修复^[12]。近些年,欧洲发达国家相继提倡可持续修复(sustainable remediation),美国则更多地提倡绿色修复(green remediation),要求土壤修复过程尽量利用或模拟自然过程,修复结果满足环境友好、绿色环保、无二次污染的要求,强调修复的可持续性,这些与地球化学工程技术进行修复的理念不谋而合^[13-14]。与此同时,地表环境变化过程及效应、人类活动与地球环境相互作用机理与调控等研究内容相继由国家自然科学基金委列入“十三五”重点支持项目。基于此,有必要对目前国内外应用地球化学工程技术进行修复的现状作一梳理。

本文就地球化学工程技术在农田土壤修复中的应用现状与阶段性成果做一回顾,着重概述地球化学材料固定和钝化,地球化学工程阻隔,地球化学转化、吸收和浓集及地球化学自然降解和衰减在土壤修复中的实践,在此基础上讨论了地球化学工程技术进行农田土壤修复的优势和不足,最后对地球化学工程技术进行农田土壤修复的应用前景和发展趋势进行了展望。

1 地球化学工程技术修复研究进展

地球化学工程技术修复农田土壤重金属污染主要包括 3 种方式:一是降低土壤中重金属总的含量,包括重金属单质、各种重金属化合物和重金属盐等;

二是降低土壤重金属的生物有效性和生物可利用性,阻断其进入生物链;三是降低土壤中重金属的活动性和迁移性^[15]。有的技术对降低重金属总量效果显著,有的则对降低重金属生物有效性效果显著,还有的则是显著阻断重金属的迁移^[16]。

1.1 地球化学材料固定和钝化

地球化学材料是指自然界中天然存在的或略加改性得到的一类矿物材料。在土壤修复中添加地球化学材料,可以调整土壤地球化学属性,调节土壤 pH,吸附、固定土壤中游离的重金属。学者们应用基于硅酸盐^[17]、磷酸盐^[18]和碳酸盐^[19]的地球化学材料修复重金属污染土壤,取得了显著效果。Yin 等^[20]利用天然海泡石作固定剂,对 Cd 污染水稻土进行大规模原位修复,发现天然海泡石显著降低水稻土中 Cd 的生物有效性,降低糙米、稻壳、稻草和水稻根系中 Cd 含量分别为 54.7%~73.7%、44.0%~62.5%、26.5%~67.2% 和 36.7%~46.7%。Wu 等^[21]在湖南南部某矿区农田土壤施用石灰石和海泡石进行为期 3 a 的试验研究,发现降低土壤中 Pb 和 Cd 可交换态含量如下:第一季 Pb 为 97.6%~99.8%,Cd 为 88.3%~98.9%;第二季 Pb 为 80.7%~97.7%,Cd 为 28.3%~88.0%;第三季 Pb 为 32.6%~97.7%,Cd 为 8.3%~71.4%。谭科艳等^[22]在江西某 Pb、Cd 污染农田土壤中施用凹凸棒土、海泡石等地球化学材料进行修复,发现施用 6 个月可降低土壤中可迁移态 Pb 达 50%~60%。陈燕芳^[23]在安徽铜陵重金属污染土壤区,以天然黏土矿物膨润土和凹凸棒石为主要修复材料,配合添加有机肥和过磷酸钙等辅助材料进行重金属修复研究,发现修复后土壤种植的蔬菜中重金属含量达到食品中污染物限量的标准。刘斯文等^[24]对江西某离子型稀土矿山污染土壤进行地球化学工程原位修复,施加天然沸石并配加熟石灰和凹凸棒土,大幅提高了土壤 pH,显著固定了重金属与铵氮,并建立了 900 m² 的修复工程示范区。

地球化学材料不仅可以吸附固定重金属,有些材料还可增加土壤肥力。Liang 等^[25]组合施用磷酸盐岩尾矿材料和重磷酸钙固定土壤中重金属,显著减少了污染土壤中 Pb 和 Cu 的淋溶,渗滤液中 Pb 和 Cu 分别减少了 71.2% 和 34.8%,同时增加了土壤中磷含量和土壤肥力。施尧等^[26]运用重过磷酸钙和磷灰石矿尾料钝化修复 Pb、Cu、Zn 复合污染土壤,采用毒性浸出实验(TCLP)和水提取实验评价修复效果,毒性浸出实验提取液由冰醋酸和 NaOH 配制,按水土比 20:1 在(30±2) r/min 的速度下振荡提取(18±2)

h,最终发现毒性提取态 Pb 和 Cu 降低 15%~70% 和 10%~18%,水提取态 Pb 和 Cu 降低 16%~43% 和 46%~58%。Xu 等^[27]在某 Cu、Cd 污染农田土壤中施加磷灰石和石灰进行原位修复,显著降低了土壤中 Cu、Cd 的可交换态含量,增加了土壤中磷元素的含量,提高了土壤肥力。Sun 等^[28]应用膨润土固定土壤中 Cd 和 Pb,发现种植的水稻叶片中过氧化物酶(POD)活性和根系中超氧化物歧化酶(SOD)活性显著提高 0.18 倍~0.34 倍和 2.19 倍~2.46 倍,水稻幼苗根系可溶性蛋白(SP)含量增加 0.06 倍~2.20 倍,且使土壤中可交换态 Cd 降低了 11.1%~42.5%,可交换态 Pb 降低了 20.3%~49.3%。

农田土壤施加地球化学材料可有效固定重金属,降低重金属离子的活动性和迁移性,这些地球化学材料可以是天然的,也可以是利用地球化学原理制造的材料,如纤维素^[29]、生物质炭^[30]、赤泥^[31]等。Trakal 等^[32]利用多种不同的生物质炭固化土壤中 Pb 和 Cd,生物质炭主要通过吸附和离子交换等作用与重金属实现较强结合,使土壤中 Pb 和 Cd 迁移性和生物有效性显著降低。

另一方面,还可在施用前对天然地球化学材料进行简单的改性和改良。丁振亮等^[33]利用草酸改性磷灰石修复 Pb 和 Zn 复合污染土壤,将土壤中重金属污染水平从 120 mg/kg 降至 15 mg/kg,改性方式简单且操作简便,取得显著效果。需要注意的是,对天然地球化学材料进行改性或改良,须保证不掺入其他污染元素或物质。

近年来,应用环境友好型纳米材料修复重金属污染土壤成为国内外关注的热点。由于纳米材料具有极大的比表面积、超强的反应活性和优良的催化性能,使其能够弥补传统地球化学材料的部分缺陷,可以高效固定和去除重金属^[34-35]。

1.2 地球化学工程阻隔

地球化学工程阻隔是指应用地球化学技术阻隔污染,改善土壤环境质量,主要包括建立地球化学障和地球化学工程屏障等^[36]。刘斯文等^[24]应用原位地球化学障对江西某稀土矿区污染土壤进行原位修复,在边坡面上铺撒 0.5~0.7 cm 厚的天然沸石粉末,用于建立地球化学障,避免矿山内部的重金属和铵氮向已修复的土壤水平迁移,显著阻隔了 La(镧)、Ce(铈)、Eu(铕)等稀土元素和 NO_3^- 、 NH_4^+ 的迁移。

设置地球化学工程屏障不仅可从物理上阻断重金属迁移,还可通过屏障内吸附作用和离子交换反应固定重金属^[37]。Zhang 等^[38]设置 3 层地球化学工程屏

障系统阻隔 U(铀)、Cs(铯)和 Sr(锶)迁移污染,充分运用当地黏土矿物和天然沸石作为屏障内材料,有效吸附、固定重金属。Zhang 等^[38]对一个使用 18 a 的矿山地球化学屏障研究发现,其可显著降低 As、Ni、Cr 和 Pb 的活动性和迁移性,且发现 As 主要固定在铝硅酸盐残余相中。

对于低放废物的深地处置,往往将工程屏障与地球化学屏障相结合^[39]。地球化学工程屏障主要是指针对场址地层岩性的不利因素,通过采用天然矿物材料或化学添加剂改良岩土对核素的吸附固定能力,从而在场址地下水的运动途径上形成新的屏障,确保土壤和环境安全^[40-41]。连会青和武强^[42]根据地球化学障原理,进行了人工工程地球化学屏障应用于广东大亚湾放射性废物处置的试验研究,针对当地“酸性-氧化”的水土条件进行了一系列静态模拟试验和动态淋滤柱模拟试验,发现工程地球化学屏障对阻滞核素迁移非常有效,不仅能显著改善土体的地球化学条件,而且能降低土体的渗透性能,验证了人工工程地球化学屏障是一项经济、简便、实用的工程技术。李宽良等^[43]还提出,可在不同地段采用多重的屏障设计来固定不同的核素。

此外,诸多以地球化学材料为核心层的工程阻隔措施广泛应用于废矿场、废土场和矿山复垦区^[44],如在德国某煤炭废土场应用黏土基质和漂积黏土层有效阻隔了污染物的迁移和扩散^[45]。

1.3 地球化学转化、吸收与浓集

重金属的地球化学转化与吸收是表生演化地质作用的一部分,并服从地质作用规律和生物地球化学规律^[46]。通过地球化学转化作用可以将土壤中 As 转化为臭葱石,使之失去活性和生物有效性^[3]。生贺等^[47]研究在细砂中加入乳化植物油促进土著微生物异化铁还原作用, Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 同时耦合去除 Cr^{6+} , 反应 14 d 后 Cr^{6+} 被完全去除,反应 28 d 后总 Cr 被完全去除,最终土壤中生成的 Cr^{3+} 以 Fe-Cr 无定形态沉淀存在。

赵越等^[48]从贵州某矿区重金属污染土壤中筛选碳酸盐矿化菌,发现其可通过吸附并诱导沉淀,引发矿化作用去除 Cd^{2+} ,最高矿化浓集率可达 45.14%,且矿化效果稳定。Wu 等^[49]进行了脱氮硫杆菌(*Thiobacillus denitrificans*)对 Sr 矿化的修复研究,发现脱氮硫杆菌对 Sr^{2+} 的去除率达到 82%。通过这种生物地球化学作用的模拟,可以将分散的土壤重金属重新聚集、浓集,形成小规模、高度富集的“人工矿床”,甚至可以通过采矿方式提取、回收重金属^[3]。

陈明等^[50]利用电力来模拟低温热液成矿作用过程和物理化学条件,将分散于土壤中的 Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、As、Cd、Ni 等重金属进行活化、定向迁移、沉淀浓集和采集分离,将重金属彻底与土壤分离。其模拟条件控制在:常压、富氧、无气相、温度约 30~100℃,可处理的重金属包括低温矿物(辰砂、辉锑矿、雌黄、雄黄、碲化物、辉银矿、黝铜矿、黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、方铅矿、闪锌矿、白铁矿、石英、石髓、蛋白石、方解石、白云石、高岭石、沸石、冰长石、天青石、石膏、重晶石、明矾石、冰洲石和萤石)中的重金属及可能与他们形成类质同像的重金属。

1.4 地球化学自然降解和衰减

地球化学自然降解和自然衰减是基于表生地质作用规律和地球化学原理的一种自然规律。从长时间尺度的地质作用和地球化学规律来看,任何持久性污染物(包括重金属和有机物)的最后结局都是分散和稀释,任何物质和元素终究都将进入地球化学循环。所以,稀释应当被认为是一种实际的、不可避免的最终解决方法^[51]。特别地,对低风险、难去除的污染物应当首先尝试采用自然降解和衰减方式进行修复。

地球化学自然降解和衰减具体来讲主要由自然发生的物理、化学和生物作用组成,包括稀释、扩散、挥发、吸附、生物稳定、生物降解以及放射性衰减等。这种方法对土壤和地下水 As 的修复具有显著成本效益。Fe、Al 和 Mn 的氢氧化物、黏土和硫化物矿物以及天然有机物质通常可以固定 As,微生物活性可以催化 As 形态的转化或介导氧化还原反应从而影响 As 的迁移,部分植物可将 As 从污染的土壤和地下水中转移到它们的组织,这些过程都不同程度地使土壤和地下水中 As 降解和衰减^[52]。有学者在印度某废弃金矿区进行自然衰减修复监控,观测到重金属自然衰减率分别为: Pb(86.6%), Cr(56.6%), Ni(53.3%), Co(50%), Cu(50%), Zn(50%), Sr(46.6%) 和 As (36.6%), 并预测出污染羽中污染物的迁移^[53]。

利用地球化学自然降解规律进行土壤修复须加强原位监测,可通过施打原位监测井、建立区域观测站等方式进行监测。须通过对衰减能力的评估与长期自然衰减监控效果的评估,结合水文地质条件、水化学研究及同位素技术分析污染物自然衰减过程中化学物质挥发、微生物降解和吸附等作用,研发低耗能、高效率的强化自然衰减技术^[54]。Hafeznezami 等^[55]指出,在应用地球化学自然衰减方法减轻自然系统中污染时,须重点考虑环境中 pH、氧化还原电位、竞

争离子和土壤本身物理化学性质等地球化学参数的重要性。地球化学自然降解方法具有绿色环保、不产生二次污染的优势,是一种较为经济和有效的方法,可以实现土壤修复的成本效益最大化。

2 地球化学工程技术修复的优势与不足

从地球化学工程技术的角度出发,选择地球化学材料修复重金属有两点优势。一是基于地学原理和地球化学规律选择的修复材料在表生地球化学环境中较好的稳定性,不会出现人造矿物或人造钝化剂容易分解的现象。例如,某些人造钝化剂在实验室条件下有很高的去除效果和很好的稳定性,但在中试和实际大田试验中却在短期内分解,导致修复的失败。地球化学材料往往选择来自表生环境中稳定的天然矿物,不同于人造的无机或有机修复剂,不会出现分解、破坏或失去活性等现象。二是地球化学材料具有稳定的长期效用。很多地区使用生石灰和硫化物作为钝化剂修复土壤和地下水重金属污染,认为重金属和生石灰反应可生成重金属氢氧化物沉淀或硫化物沉淀,这种修复见效快,可解决短期问题,但忽略了表生地球化学作用和地球化学循环。重金属氢氧化物沉淀或硫化物沉淀并不稳定,在雨水尤其酸雨的冲刷、淋滤下,极易重新释放重金属,发生退化现象^[3]。所以,基于地球化学工程技术选择地球化学材料须充分考虑表生地球化学规律,使得修复工作的进行具有科学性、全面性和系统性。

由于地球化学工程技术模拟自然界的各种自清洁作用,其技术原理属于地学原理,可以就地取材改善人类生存环境,使用的地球化学材料均为天然、环境友好的,不会带来二次污染,适宜目前我国大面积污染农田土壤的修复。应当优先将地球化学自然过程和天然地球化学材料应用于农田土壤重金属的转化和去除,探索提升这些转化的速率和这些自然方法的效率的地球化学工程技术。

目前,应用生物地球化学循环规律处理污染物的研究较少,由于技术方法的局限,占总数 99% 以上的微生物至今尚不能培养,对微生物尤其是未培养的微生物在地球化学元素循环中的基础性作用仍知之甚少。可结合对地球化学自然过程和天然物料的基础知识,开发新的地球化学-生物工程技术实施修复。

3 展望

农田土壤污染是目前我国亟待解决的环境难题。且土壤环境十分复杂,土壤中重金属的修复受到多重

因素制约,已有的修复技术方法或多或少都有一些缺陷或应用障碍,开发新的技术方法迫在眉睫,未来或许可以从以下几个方面进行探索。

1)注意多种修复技术的联合使用,这种联合修复可在一定程度上克服单一修复技术的缺点,其中一种技术对另一种技术起到促进或辅助作用,以便提高修复效率,降低修复成本。不同技术的联合使用,取长补短,优势互补,是未来农田土壤重金属修复的最重要方向之一。例如地球化学生物技术,不仅发挥了地球化学材料的吸附固定作用,还增加了微生物的降解能力,使修复效率倍增。联合修复尤其对土壤中多种重金属复合污染、重金属-有机复合污染效果显著。还可结合农艺措施进行修复,如淹水可明显降低水稻中Cd积累,结合水分管理与增施钙镁磷肥等措施可显著降低土壤有效态Cd含量和稻米对Cd的积累。

2)可开发并应用功能化纳米材料和磁性纳米复合材料处理土壤重金属污染。功能化纳米材料是指在材料上修饰或接枝新的官能团,增强材料与重金属离子的反应。功能化纳米材料可以在分子、原子水平上展开化学反应,化学反应速率大大提高,可以快速、大量地处理重金属污染物。磁性纳米复合材料则巧妙地解决了修复完成后将重金属污染物提取出来的问题。通过施加磁场可以将磁性纳米颗粒吸出土壤作统一处理,这些磁性纳米颗粒络合、吸附了大量的重金属离子。

3)加快土壤修复理论创新到现场应用的成果转化。当前多数高效且稳定的土壤修复技术多停留在实验室小试阶段,不能满足现场中试乃至大田实验的要求,需加快修复技术到现场应用的成果转化速度。

参考文献:

- [1] 张翠,赵善浩.坎尼之战——汉尼拔创造的传奇经典[J].军事史林,2017(7):46-50.
- [2] Schuiling R D. Geochemical engineering: Some thoughts on a new research field[J]. Applied Geochemistry, 1990, 5(3): 251-262.
- [3] 陈明,刘晓端,王蕊,等.发扬地学学科优势,形成具有国土资源部门特色的土壤修复理论与技术体系[J].地质通报,2016,35(8):1217-1222.
- [4] van Gaans P F M. The role of modelling in geochemical engineering—A (re)view[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, 62(1): 41-55.
- [5] Vriend S P, Zijlstra H J P. Geochemical Engineering: Current applications and future trends - Preface[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, 62(1/2/3): Vii-Viii.
- [6] 环境保护部和自然资源部.全国土壤污染状况调查公报[J].中国环保产业,2014(5):10-11.
- [7] 骆永明,滕应.我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略[J].中国科学院院刊,2018,33(2):145-152.
- [8] 张桃林.科学认识和防治耕地土壤重金属污染[J].土壤,2015,47(3):435-439.
- [9] 郭书海,吴波,胡清,等.污染土壤修复技术预测[J].环境工程学报,2017,11(6):3797-3804.
- [10] Tang X, Li Q, Wu M, et al. Review of remediation practices regarding cadmium-enriched farmland soil with particular reference to China[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 181: 646-662.
- [11] 刘晓端.创新地球化学工程技术,修复受污染的水土环境[N].中国国土资源报,2014-04-10(5).
- [12] Heberling F, Bosbach D, Eckhardt J, et al. Reactivity of the calcite—water-interface, from molecular scale processes to geochemical engineering[J]. Applied Geochemistry, 2014, 45: 158-190.
- [13] Hou D Y, Al-Tabbaa A. Sustainability: a new imperative in contaminated land remediation[J]. Environmental Science & Policy, 2014, 39: 25-34.
- [14] 谷庆宝,侯德义,伍斌,等.污染场地绿色可持续修复理念、工程实践及对我国的启示[J].环境工程学报,2015,9(8):4061-4068.
- [15] 胡红青,黄益宗,黄巧云,等.农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J].植物营养与肥料学报,2017,23(6):1676-1685.
- [16] 徐建明,孟俊,刘杏梅,等.我国农田土壤重金属污染防治与粮食安全保障[J].中国科学院院刊,2018,33(2):153-159.
- [17] Tahervand S, Jalali M. Sorption and desorption of potentially toxic metals (Cd, Cu, Ni and Zn) by soil amended with bentonite, calcite and zeolite as a function of pH[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 181: 148-159.
- [18] Khan F, Khan M J, Samad A, et al. *In-situ* stabilization of heavy metals in agriculture soils irrigated with untreated wastewater[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 159: 1-7.
- [19] Masindi V, Gitari M W, Tutu H, et al. Passive remediation of acid mine drainage using cryptocrystalline magnesite: a batch experimental and geochemical modelling approach[J]. Water SA, 2015, 41(5): 677-682.
- [20] Yin X L, Xu Y M, Huang R, et al. Remediation mechanisms for Cd-contaminated soil using natural sepiolite at the field scale[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2017, 19(12): 1563-1570.
- [21] Wu Y J, Zhou H, Zou Z J, et al. A three-year *in situ* study on the persistence of a combined amendment (limestone+sepiolite) for remedying paddy soil polluted with heavy metals[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 130(130): 163-170.
- [22] 谭科艳,王喆,蔡敬怡,等.地球化学工程技术修复江西某Pb超标耕地的应用[J].地球学报,2017,38(6):953-960.
- [23] 陈燕芳.地球化学工程技术修复重金属污染土壤的试验研究[D].北京:中国地质科学院,2010.

- [24] 刘斯文, 黄园英, 韩子金, 等. 离子型稀土矿山土壤生态修复研究与实践[J]. 环境工程, 2015, 33(11): 160–165.
- [25] Liang Y, Wang X C, Cao X D, et al. Immobilization of Pb, Cu, and Zn in a multi-metal contaminated soil amended with triple superphosphate fertilizer and phosphate rock tailing[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 356–360: 1716–1718.
- [26] 施尧, 曹心德, 魏晓欣, 等. 含磷材料钝化修复重金属 Pb、Cu、Zn 复合污染土壤[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2011, 29(3): 62–68.
- [27] Xu L, Cui H B, Zheng X B, et al. Changes in the heavy metal distributions in whole soil and aggregates affected by the application of alkaline materials and phytoremediation[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(65): 41033–41042.
- [28] Sun Y B, Li Y, Xu Y M, et al. *In situ* stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 105: 200–206.
- [29] Tursi A, Beneduci A, Chidichimo F, et al. Remediation of hydrocarbons polluted water by hydrophobic functionalized cellulose[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 530–539.
- [30] de O Pinto T, García A C, Guedes J D N, et al. Assessment of the use of natural materials for the remediation of cadmium soil contamination[J]. *PLoS One*, 2016, 11(6): e0157547.
- [31] Zhou R, Liu X C, Luo L, et al. Remediation of Cu, Pb, Zn and Cd-contaminated agricultural soil using a combined red mud and compost amendment[J]. *International Biodegradation & Biodegradation*, 2017, 118: 73–81.
- [32] Trakal L, Bingol D, Pohorely M, et al. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: engineering implications[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 442–451.
- [33] 丁振亮, 赵玲, 续晓云, 等. 改性天然磷灰石促进 Pb/Zn 复合污染土壤的稳定化修复[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1049–1056.
- [34] Tran H N, van Viet P, Chao H P. Surfactant modified zeolite as amphiphilic and dual-electronic adsorbent for removal of cationic and oxyanionic metal ions and organic compounds[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 147: 55–63.
- [35] Su H J, Fang Z Q, Tsang P K E, et al. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by biochar-supported zero-valent iron nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 533–540.
- [36] Huang T, Li D W, Liu K X, et al. Heavy metal removal from MSWI fly ash by electrokinetic remediation coupled with a permeable activated charcoal reactive barrier[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 15412.
- [37] Liu Y Y, Mou H Y, Chen L Q, et al. Cr(VI)-contaminated groundwater remediation with simulated permeable reactive barrier (PRB) filled with natural pyrite as reactive material: Environmental factors and effectiveness[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 298: 83–90.
- [38] Zhang P C, Ni S J, Qiu K H, et al. Geochemical study of engineering shield of uranium, strontium and cesium at a very low level waste disposal site[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 781–784: 2029–2035.
- [39] Mata C, Do N Guimaraes L, Ledesma A, et al. A hydro-geochemical analysis of the saturation process with salt water of a bentonite crushed granite rock mixture in an engineered nuclear barrier[J]. *Engineering Geology*, 2005, 81(3): 227–245.
- [40] 康厚军, 张东, 李宽良, 等. 含铈极低放废物处置的地球化学工程屏障研究[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(4): 225–230.
- [41] 张东. 铈在地下水中化学形态及地球化学工程屏障研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2005.
- [42] 连会青, 武强. 大亚湾废物处置场中工程地球化学屏障的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(5): 563–568.
- [43] 李宽良, 李书绅, 赵英杰, 等. 核废物处置地球化学工程屏障研究[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2004, 31(2): 183–189.
- [44] Zhang Q, Ghanem H, Branam T D, et al. Geochemical characterization of engineered coal-combustion byproducts (CCBS): Occurrence and mobility of trace elements, implications for interactions with acidic and ambient groundwater[J]. *Fuel*, 2016, 177: 304–314.
- [45] Willscher S, Schaum M, Goldammer J, et al. Geochemical and microbial conditions of a lignite coal spoil and overburden area in Middle Germany and environmental impact decades after remediation[J]. *Mining Meets Water—Conflicts and Solutions*, 2016: 693–698.
- [46] Campbell K M, Gallegos T J, Landa E R. Biogeochemical aspects of uranium mineralization, mining, milling, and remediation[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 57: 206–235.
- [47] 生贺, 于锦秋, 刘登峰, 等. 乳化植物油强化地下水中 Cr(VI)的生物地球化学还原研究[J]. 中国环境科学, 2015, 35(6): 1693–1699.
- [48] 赵越, 姚俊, 王天齐, 等. 碳酸盐矿化菌的筛选与其吸附和矿化 Cd^{2+} 的特性[J]. 中国环境科学, 2016, 36(12): 3800–3806.
- [49] Wu Q Q, Dai Q W, Han L B. Study on strontium mineralization by *thiobacillus denitrificans* for remediation[J]. *Acta Geologica Sinica-english Edition*, 2017, 91: 291–292.
- [50] 陈明, 孙春美, 王蕊, 等. 热液成矿作用理论应用于重金属污染土壤修复及其验证[C]//中国地质学会 2015 学术年会论文集. 西安, 2015: 88–91.
- [51] 吴传璧. 地球化学工程学——21 世纪的环保产业[M]. 北京: 地质出版社, 2001: 411–414.
- [52] Wang S L, Mulligan C N. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(3): 459–470.
- [53] Krishna A K, Mohan K R, Murthy N N. Monitored natural attenuation as a remediation tool for heavy metal contamination in soils in an abandoned gold mine area[J]. *Current Science*, 2010, 99(5): 628–635.
- [54] 席北斗, 李娟, 汪洋, 等. 京津冀地区地下水污染防治现状、问题及科技发展对策[J]. 环境科学研究, 2019, 32(1): 1–9.
- [55] Hafeznezami S, Zimmer-Faust A G, Jun D, et al. Remediation of groundwater contaminated with arsenic through enhanced natural attenuation: Batch and column studies[J]. *Water Research*, 2017, 122: 545–556.