

DOI: 10.16788/j.hddz.32-1865/P.2023.12.013

引文格式: 申汝佳, 黄海波, 谢恩平, 程婷婷, 李华玲, 刘建坤. 2024. 土壤改进剂在重金属污染修复中的应用研究进展[J]. 华东地质, 45(3): 281-301. (SHEN R J, HUANG H B, XIE E P, CHENG T T, LI H L, LIU J K. 2024. A review of the application of stabilization remediation in heavy metal contaminated soil[J]. East China Geology, 45(3): 281-301.)

土壤改进剂在重金属污染修复中的应用研究进展

申汝佳, 黄海波, 谢恩平, 程婷婷, 李华玲, 刘建坤

(中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏 南京 210016)

摘要: 自然和人为活动排放到环境中的重金属可能对人类健康、生态环境、经济和社会发展产生有害影响, 因此重金属污染土壤的修复近年来备受关注。在重金属污染土壤的几种修复技术(物理修复、化学修复和生物修复)中, 利用土壤改进剂的金属稳定技术受到了相当大的关注, 是一种很有前景的土壤化学修复方法。文章综述了近年来国内外土壤改进剂在修复重金属污染土壤方面的研究进展, 包括黏土矿物、含磷材料、金属和金属氧化物等无机材料, 有机质、城市固体废物和生物炭等有机材料, 以及一些有机、无机材料联合施用在重金属污染土壤修复中的应用。这些改进剂通过吸附、络合、沉淀和氧化还原等多种修复过程, 有效地降低了土壤中重金属的生物有效性。最后, 文章展望了今后的研究方向: 应继续加强改进剂的基础理论研究, 明确化学稳定过程和重金属修复机制, 以促进该领域的发展, 为重金属在污染土壤中的稳定修复研究和实践提供有价值的参考。

关键词: 重金属污染修复; 土壤改进剂; 稳定材料; 无机材料; 有机材料

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 2096-1871(2024)03-281-21

土壤污染是一种土地退化类型, 工业和生活垃圾的不当处置、工业运行期间的泄漏、农药的过度使用以及采矿和冶炼作业等均可造成土壤污染(Egerić et al., 2019)。近年来, 世界各地由于重金属超标而导致的污染土壤面积大约为 2 000 万英亩(Piatak et al., 2015)。我国土壤生态和环境污染的形势并不乐观, 根据国土资源部和环境保护部联合发布的《全国土壤污染调查公报》, 我国 82.8% 的污染土壤受到砷、镉、铜、铅和汞等有毒元素的污染(全国土壤污染调查公报, 2014)。由于有毒元素污染导致土地退化加剧, 污染土壤对人类健康的危害越来越大(Wang J X et al., 2022)。在自然条件下, 土壤中有毒元素残留可通过食物链进行营养转移, 并对人类健康构成潜在风险(陈毓逵等, 2023; 陶春军等, 2023)。因此, 开发和优化土壤修复技术是保障人类健康和粮食安全的迫切需要。

目前, 针对重金属污染的现象, 物理修复(土壤替代、土壤隔离、玻璃化和电动修复)、化学修复(固定化、包封和土壤淋洗)和生物修复(植物修复、植物稳定、植物提取和微生物辅助植物修复等)等技术被广泛研究, 旨在对受污染土地进行无害环境和具有成本效益的补救。然而, 传统的物理修复技术既昂贵又有局部二次污染的风险, 生物修复技术也存在时间跨度较长的问题(武翼飞和陈国光, 2022; 张洁等, 2022)。化学修复技术具有效率高、投资相对较少和处理简单等优点, 是一种有效、经济、适用于低中度污染土壤的修复方法。

目前广泛应用的化学修复技术之一是采用土壤改进剂(无机和有机)进行原位固化(边归国, 2023)。根据作用机制, 土壤改进剂可分为固定剂和稳定剂两种。固定剂是将被污染的土壤包裹在具有高度结构完整性的整体固化体中, 以固定污染物并

* 收稿日期: 2023-12-25 修订日期: 2024-03-18 责任编辑: 袁静

基金项目: 中国地质调查局“第四系覆盖区区域地质调查(编号: DD20230002)”项目资助。

第一作者简介: 申汝佳, 1996年生, 女, 助理工程师, 硕士, 主要从事纳米多孔材料合成与环境修复应用研究工作。Email: Rujia1996@outlook.com。

通信作者简介: 刘建坤, 1983年生, 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事地质实验测试研究工作。Email: 86068910@163.com。

降低其浸出率。稳定剂则是通过不同的作用机制,如沉淀、络合、吸附或离子交换等,降低土壤中重金属的溶解性和流动性。土壤改进剂的加入虽然不能消除土壤中的重金属污染,但可改变其在土壤中的赋存形态,还可降低可提取态重金属的含量,从而降低土壤重金属对环境 and 人类健康的风险。

根据其物理、化学性质,土壤改进剂又可分为无机修复材料、有机修复材料、现代修复材料和复合修复材料等。然而,早期的研究大多是基于稳定的材料,对其潜在的机制、影响因素和评估方法没有深入研究(杜芸等, 2023)。表 1 总结了近年来各类材料在土壤修复中的应用,这些研究评估了不同土壤改进剂对污染土壤中重金属的稳定作用。当土壤 pH 值或含氧阴离子浓度较高时,施用石灰等碱性物质可以提高土壤的 pH 值,使水溶性重金属更容易形成氢氧化物或碳酸盐结合的沉淀,从而降低重金属在土壤中的流动性。

黏土等矿物材料则可以通过离子交换作用将重金属固定在土壤中。有机修复材料含有多种官能团(如羧基、羟基和胺基等),这些活性基团可以作为络合重金属的配体,与重金属形成稳定的配合物和螯合物,从而固定重金属。本文对使用土壤改进剂修复土壤重金属污染的研究进行了梳理,通过收集相关资料,对有机、无机、现代和复合四类修复材料做了较系统地介绍,旨在回顾各种用于土壤重金属污染修复的改进剂材料,总结稳定土壤重金属的修复机制,讨论重金属稳定修复的局限性和未来潜在的研究方向。

1 无机修复材料

无机修复材料可应用于不同类型的重金属污染场地,主要通过吸附、化学沉淀和层间离子交换等机制实现对重金属污染土壤的修复。本文重

表 1 各类材料在土壤修复中的应用
Table 1 Application of various materials in soil remediation

固定材料	种类	金属离子	修复机理	修复效果	参考文献
水泥	石灰石煅烧黏土水泥	Zn	形成水合物 $Zn(OH)_2$ 、 Zn_2SiO_4 、 $CaZn(SiO_4)$ (H_2O)	淋溶液中 Zn 的含量均 < 临界调节限值 (100 mg/L)	(Wu et al., 2023)
	钙矾石和硅酸钙水合物	Pb	形成水合物、沉淀	pH 值为 11.4 和 10.2 时, 浸出液浓度分别为 2.3 $\mu g/L$ 和 4.4 $\mu g/L$	(Liu Y K et al., 2023)
石灰粉煤灰	$Ca(OH)_2$ 和 KH_2PO_4 改性粉煤灰	Cu	提高 pH 值, 形成水合物、沉淀, 官能团的络合作用	$CaCl_2$ 可萃取的 Cu 降低了 13.5%~75%	(Cui et al., 2023)
	粉煤灰	Cd	以硅酸盐、磷酸盐和氢氧化物的形式沉淀	植物有效性降低 60%, 重金属扩散通量减少 84%	(Gu et al., 2011)
	粉煤灰	Sb、As	吸附, 提高 pH 值	Sb 的最高固定率为 87.7%, As 的最高固定率为 85.9%	(Ouyang et al., 2023)
	石灰窑粉尘	Fe、Ni、Cu、Cd、Hg	吸附	10% 改进剂稳定效率为 100%	(Vandyck et al., 2023)
	煤气化渣	Cd、As	Cd 静电吸引和沉淀吸附, As 铁(氢)氧化物络合吸附	Cd、As 的生物可利用度分别降低了 41%、35%	(Zhou C Z et al., 2023)
	矿渣	Cd、Cu、Zn	吸附	水稻组织中 Cd、Cu 和 Zn 的浓度分别降低了 82.6%~92.9%、88.4%~95.6% 和 67.4%~81.4%	(Ning et al., 2016)
黏土矿物	膨润土	Cd、Pb	离子交换, 内球配位吸附	Cd、Pb 的可交换部分分别减少了 11.1%~42.5% 和 20.3%~49.3%	(Sun et al., 2015)

续表 1

固定材料	种类	金属离子	修复机理	修复效果	参考文献
磷酸盐类	高岭土	Zn	矿物边缘的离子/阳离子交换	可交换 Zn 下降了 76%~99%	(Vejvodová et al., 2020)
	海泡石、凹凸棒石或蒙脱石	Cr	调控共存元素对 Cd 的拮抗或协同作用	渗滤液中总 Cr 含量分别降低了 21.2%、29.2% 和 17.6%	(Zhang et al., 2020)
	海泡石	Cd、Pb	吸附, 提高 pH 值	菠菜根系的 Cd 和 Pb 浓度分别降低了 12.6%~51.0% 和 11.5%~46.0%	(Sun et al., 2016)
	巯基硅烷修饰坡缕石	Cd	形成化学共价键	土体 DTPA-Cd 和 EXE-Cd 分别降低了 34.9%~49.7%、49.4%~84.8%	(Zhang Y et al., 2023)
	铁负载凹凸棒石	Cd	形成化学共价键	植物中 Cd 的含量下降了 89.3%	(Zhang J Q et al., 2023)
	蒙脱土和外多糖改性高岭石	U	静电吸引	吸附能力分别提高了 650% 和 60%	(Zhang H M et al., 2023)
	蒙脱土复合磷酸锆	Cd	内球配位吸附	Cd 的吸附容量为 275.6 mg/g	(Zhang H J et al., 2023)
	羧酸酯聚合物接枝蒙脱土	Cd	吸附	吸附量从 19.55 mg/g 提高到 63.49 mg/g	(Zeng Z L et al., 2023)
	磷酸、磷酸二氢钾	Pb	不溶性磷酸铅的沉淀	水溶性、植物利用度和生物可利用度分别降低了 72%~100%、15%~86% 和 28%~92%	(Cao et al., 2009; Yuan et al., 2016)
	草酸活化磷矿、过磷	Pb	沉淀, 提高 pH 值	Pb 的浓度 < 5 mg/L	(Huang G Y et al., 2016)
金属氧化物	羟基磷灰石	Pb	吸附	最大吸附能力为 500 mg/g	(Hashimoto and Sato, 2007)
	赤泥、磷灰石及其复合材料	Pb、Cd、Zn、Ni	吸附	Pb、Cd、Zn 和 Ni 的生物可利用组分分别下降到 80.2%、88.6%、81.5% 和 47.3%	(Shin and Kim, 2016)
	磷灰石纳米颗粒	Pb	表面吸附	可浸出 Pb 下降至 3%	(Liu and Zhao, 2013)
	羧甲基纤维素改性磷酸盐	Cu、As、Zn、Cd、Ni	离子交换、静电吸附、沉淀	As 的钝化率分别为 23.5% 和 11.1%	(Ma et al., 2023)
	聚氨基聚醚亚膦酸盐双六亚甲基三胺五亚甲基膦酸	Pb、Cu	还原、吸附	Cd 和 Pb 的最佳去除效率分别为 84% 和 41 %	(Peng et al., 2021)
	Fe/Mn 改性 WTR	Pb、Cu	增加 pH 值, 官能团相互作用	黑麦草对 Pb 和 Cu 的吸收降低了 60% 和 45%	(Wang et al., 2021)
	铁锰氧化物	Zn	化学键合	吸附容量为 64.52 mg/g	(Chon et al., 2018)
	无定形氧化锰	As、Zn、Cd、Pb	表面吸附	Cd 和 Zn 的含量分别降低了 64% 和 77%	(Micháľková et al., 2016)
	Fe 和 Zr-Fe 氧化物、红泥	Pb	沉淀	可萃取 Pb 降低了 83%	(Almaroai et al., 2014)

续表 1

固定材料	种类	金属离子	修复机理	修复效果	参考文献
纳米材料	鼠李糖脂包裹硫化零价铁	Pb、Cd、As	离子交换、表面络合、吸附、共沉淀、化学吸附和氧化还原	Pb、Cd和As的稳定效率分别达到89%、72%和63%	(Song et al., 2023)
	醋渣负载纳米零价铁	Cr	降低氧化还原电位	六价铬和总铬固定效率分别为100%和92%	(Pei et al., 2020)
	硫化纳米级零价铁	Cd	含硫和含氧官能团	DTPA可萃取Cd下降了95.3%和94.3%	(Xue et al., 2023)
	生物炭负载纳米零价铁	Pb、Cd	吸附沉淀、吸附还原沉淀	Cd的固定化率为49.2%	(Qian et al., 2022)
有机质	竹柳衍生生物炭	Cd、As	吸附	Cd的吸附容量为4.5 mg/kg, As的吸附容量为97.1 mg/kg	(Meng et al., 2023)
	污泥堆肥	Cu	离子络合后吸附	Cu的固定效率为85%	(Wan et al., 2022)
	腐殖酸	Cu	络合作用	淋洗量降低了62.5%, 去除率为37.5%	(Wang L N et al., 2023)
现代修复材料	掺镁羟基磷灰石/壳聚糖	Cu、Cd	离子交换、静电吸附和表面络合	Cu和Cd的最大去除量分别为133.5 mg/g和131.8 mg/g	(Sun et al., 2022)
	埃洛石纳米管HNT和生物炭复合材料	Pb、Cu、Zn、Ni	含氧官能团	Pb的去除率为99%、Cu的去除率为95%、Cd的去除率为2.5%、Ni的去除率为81%	(Hassan et al., 2021)
	多孔纤维素/壳聚糖复合微球	Cd	沉淀、螯合作用	Cd的最大吸附量为110.3 mg/g	(Li et al., 2022)
	生物炭负载钙铁层状双氢氧化物	Cu、Pb、Zn、Cd	沉淀、离子交换、络合和 π 键相互作用	Cd、Pb、Zn和Cu的最大吸附量分别为24.6 mg/g、241 mg/g、57.6 mg/g和39.4 mg/g	(Liang et al., 2023)
	Mn/Al层状双氧化物蟹壳生物炭	Cu、Cd	沉淀、络合、离子交换	Cu和Cd的钝化率分别为74.8%和50.8%	(Lin et al., 2023)
	氧化铁-木质素复合材料	Pb、Cd	吸附结合、降低相变	Cd和Pb的浸出率分别降低了58.9%和78.2%	(Liu et al., 2022)
复合修复材料	水泥+石灰+粉煤灰	Pb	矿物晶格结合	固定效率提高了80.5%	(Yang Z P et al., 2023)
	有机-水合铁	Cd、As		生物有效度下降了57.8%	(Xu et al., 2023)
	市政污泥+生黏土	Pb	氧化	绿豆中的Pb积累量为83.4%	(Zhang T et al., 2023)
	生物炭+堆肥	-	固碳, 改善土壤理化性质	-	(Qian et al., 2023)
	生物炭+堆肥	有机污染物	吸附	修复效率提高了66%~95%	(Tran et al., 2023)
	石灰+蘑菇残渣70%硝基复合肥+石灰+锯末	Cd	协同效应	可食用部分的Cd含量最高下降了37.3%	(Wang H Y et al., 2023)
	石灰+有机肥	Cd	协同效应	混合改良剂显著降低了土壤镉的生物利用度	(Ran et al., 2023)
	石灰+有机肥+磷酸钙镁肥				
	石灰+有机肥+海泡石				
	石灰+有机肥+磷酸钙镁肥+海泡石				
	二氧化锰基复合改良剂钙镁磷肥基复合改良剂	Cd	吸附/特异吸附、共沉淀和表面络合作用	Cd的有效含量降低了28.6%	(Tong et al., 2023)

点总结 5 种无机材料(水泥、石灰与粉煤灰、黏土矿物、磷酸盐和金属氧化物)的修复效果和修复机制,为场地修复材料的选择提供机理层面的参考。

1.1 水泥

水泥是一种传统的无机水硬性胶凝材料,以普通的硅酸盐水泥为例,主要由水泥熟料、活性材料、石膏及其他材料组成,其类型及主要组成见表 2。

表 2 一般水泥的主要种类及组成
Table 2 Main types and composition of cement

种类	组成
普通硅酸盐水泥	硅酸盐水泥熟料, 6%~20%混合材料, 适量石膏
硅酸盐水泥(波特兰水泥)	水泥熟料, 0%~5%石灰石或粒化高炉矿渣, 适量石膏
矿渣硅酸盐水泥	硅酸盐水泥熟料, 20%~70%粒化高炉矿渣和适量石膏
火山灰质硅酸盐水泥	硅酸盐水泥熟料, 20%~40%火山灰质混合材料和适量石膏
粉煤灰硅酸盐水泥	硅酸盐水泥熟料, 20%~40%粉煤灰和适量石膏
复合硅酸盐水泥	硅酸盐水泥熟料, 20%~50%两种或两种以上规定的混合材料和适量石膏

水泥基材料用于土壤修复的研究较早,由于其材料、添加剂以及相关设备的价格相对较低,操作相对简单,已经在世界范围内广泛使用 50 余年。针对选定污染土壤的高性能固化/稳定工艺,常使用不同比例组合而成的普通硅酸盐水泥和铝酸钙水泥。水化反应是其应用于固化稳定化技术的主要机理,主要是水泥熟料中的硅酸三钙($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$),硅酸二钙($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$),铝酸三钙($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)和铁铝酸四钙($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)等成分经过水化后形成水化硅酸盐凝胶。研究表明,Sb 的固定化主要与其包裹在硅酸钙水合物结构中有关,Cr、Pb、Ni、Co、Zn 和 Tl 的固定化则受洗脱液的 pH 值及其在钙矾石结构中的掺入影响,而 Se、Cu、Ba 和 V 的固定化机制主要是物理封装(Calgaro et al., 2021)。此外,水泥固化修复的机理还包括吸附、化学掺入(表面络合、沉淀、共沉淀和二元化)以及微观或宏观包裹。化学形态分析表明,煅烧黏土水泥施用后,50% 重金属的生物可利用相(酸溶相和可还原相)可转化为难溶相(氧化相和残留相);XRD 和 SEM-EDS 分析表明,不

溶性 Ca_3SiO_5 、 $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形成是固定 Pb、Zn 和 Cd 的原因(Reddy et al., 2020)。

虽然使用水泥基材料作为改进剂的操作过程简单,但是易受物理和化学降解过程的影响,主要表现为处理后固化体增容明显,具有较多的毛细孔,受酸雨、碳化等外界作用的影响较大。为改善固化体的物理性质,降低固化后的废物渗漏损失,提高固化体的质量,有时需掺入适宜的添加剂,如活性氧化铝、黏土和碳酸钠等,或者与其他材料联合使用,以实现更好的固化效果和环境效益。

1.2 石灰和粉煤灰

石灰类材料主要是指钙、镁的碳酸盐、氧化物以及氢氧化物。除了常用的石灰材料外,一些生物废料比如蛋壳、贝壳和牡蛎壳等也被认为是石灰质材料。研究表明,这些材料的石灰化作用成功地使重金属在土壤中固定,通过增加土壤中的负电荷,使金属以氢氧化物的形式沉淀。然而,石灰处理污染土壤有其局限性,如农用石灰石溶解度低,在强酸性土壤中会被包裹而失效。此外,它也可能导致大量逸散粉尘的产生,如果在土壤中添加高比例的石灰,会使土壤 pH 值升高,可能不利于植物生长。因此,在待修复土壤酸度较高时,常使用石灰材料来处理,或者将其与其他材料复合使用。Shanableh 等(2001)单独使用石灰、石灰与水泥、石灰与火山灰添加剂等 16 种组合,来修复浓度为 5 000 mg/kg 的 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 污染土壤,随着特定添加剂或添加剂组合用量的增加,金属浸出率降低,其中石灰与水泥结合比单独使用石灰或石灰与火山灰结合更能减少金属浸出。Alpaslan 等(2002)根据美国环保署制定的毒性表征浸出程序(TCLP),对不同添加剂(石灰、活性炭、黏土、沸石、沙子和水泥)与人工污染(加标)土壤样品的混合物进行了多次浸出实验,结果表明石灰和水泥在铅的固定化方面非常有效,在 1:21 的石灰:土壤比例下,铅固定效率为 88%;在 1:15 的水泥:土壤比例下,铅固定效率可达 99%。

粉煤灰是煤燃烧产生的最常见的一种副产物,主要由球形玻璃颗粒、二氧化硅、氧化铝、铁和氧化钙以及一些其他元素(S、Cl、Cr、Cd、Zn、As、Se、Br 和 Pb)等组成,同时混有铁铝硅酸盐矿物在燃烧过程中形成的非晶混合物,具有持水量大、

容重低和植物养分丰富等重要理化性质,主要以物理吸附、化学沉淀和提高土壤 pH 值 3 种作用形式来修复土壤中的重金属污染。由于粉煤灰颗粒(煤胞)的尺寸小,比表面积可以达到 $2\,500\sim 4\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine 方法测量),因此具有很强的吸附能力,常用于吸附硫化物、氮氧化物和气态的有机物,如甲苯蒸气等。此外,也用于去除废水中的几种重金属离子和无机阴离子(Dermatas and Meng, 2003)。盆栽试验表明,施用粉煤灰(20 g/kg 和 40 g/kg)使土壤 pH 值从 4.0 提高到 5.0 ~ 6.4,使重金属的植物有效性降低至少 60%,进一步抑制了水稻对金属的吸收(Liu et al., 2018)。在改性处理中,粉煤灰的活性金属主要以硅酸盐、磷酸盐和氢氧化物的形式沉积,修复后重金属从土壤到溶液的扩散通量减少了 84% 以上(Gu et al., 2011)。

但是,粉煤灰含有重金属污染物以及多氯联苯、多环芳烃等有机污染物,可能对水生生态系统和土壤生态系统造成不利影响,因此其使用本身具有一定的环境风险。

1.3 黏土矿物

黏土矿物广泛存在于世界各地的岩石和土壤中,是一种在二维空间延展的含水网层骨架水合铝硅酸盐,这种结构赋予了其良好的阳离子交换性、吸附性、分散性、膨胀和收缩性等性能,这在修复重金属污染土壤的过程中得到了充分展现。典型的黏土矿物包括蒙脱石、蛭石、高岭土、累托石、云母、叶腊石、埃洛石和蛇纹石等。在土壤重金属修复中,关于蒙脱石及以蒙脱石为主要成分的膨润土、沸石和坡缕石,还有以坡缕石为主要成分的海泡石和凹凸棒等的研究较多(表 3)。研究发现,在所有情况下,改性膨润土都能有效地减少土壤中 Cu^{2+} 的释放,且未经膨润土处理的土壤释放 Cu^{2+} 的表观水浓度比经膨润土处理的土壤高 113% ~ 1 160%(Ling et al., 2007)。富坡缕石、富铁蒙脱石和天然坡缕石/富铁蒙脱黏土对金属离子的截留效率均较高,顺序为 Pb (55% ~ 70%) > Zn (45% ~ 55%) > Cu (0% ~ 45%)(Kypridou and Argyraki, 2021)。

黏土矿物通常具有由硅氧四面体和铝(镁或铁)氧八面体组成的层状结构,它们以各种形式相互连接。这些结构层由可交换的无机阳离子组成,一些氧原子电子暴露在晶体表面。研究表明,黏

土矿物这种特殊的层状结构导致其具有较大的比表面积以及自身表面的可变电荷和永久电荷,因而具有较高的离子交换能力(Fijalkowska et al., 2019)。Shi 等(2013)发现在同一测量时间内,当沸石添加量较小时(20 mg/kg),阳离子交换容量是调节 Pb 浸出行为的主要因素。同时,金属离子可以进入黏土矿物层进行离子交换,形成稳定的配合物,降低对土壤环境的污染风险。使用简单的 Na 改性处理的 Ca-蒙脱土对露天铅锌矿进行修复,改性后的材料对 As、Mn、Pb 和 Zn 的修复性能分别提高了 27.27%、10.53%、18.19% 和 30.91%,其主要途径是阳离子交换、络合和沉淀(Wang G F et al., 2023)。同时,矿物材料自身的晶状结构也会影响其吸附效果,特别是链状、层状和架状结构的黏土矿物材料处理效果更强(Shao et al., 2023)。另外,矿物晶格内的外球络合、内球络合、晶格扩散和同构取代,也可能是黏土矿物固定重金属的重要机制(Darmawan and Wada, 2002)。

黏土矿物还具有成本低廉、不易改变土壤结构、可增强土壤自净能力等优势。因此,为了达到最佳的修复效果,有必要在考虑环境、社会和经济效益的同时,选择合适的黏土矿物类型。在传统黏土矿物的基础上,放大黏土矿物的优势,如提高其阳离子交换和表面吸附能力等,这在重金属污染土壤修复研究中将成为重要的方向。

1.4 磷酸盐类物质

在重金属污染的场地修复中,以磷酸盐类物质作为修复改进剂已有几十年的研究和应用。根据其溶解度的不同,用于土壤修复的磷酸盐类物质可分为易溶性(如磷酸、磷酸二氢钾)、微溶性(如磷酸钙、磷酸二氢钙)和不溶性(如磷灰岩、羟基磷灰石)。可溶性物质反应快,但酸性强,容易导致土壤酸化和富营养化。磷酸盐修复重金属的作用机理主要包括络合作用、共沉淀作用和离子交换作用。

磷酸盐类物质在铅污染土壤的修复上显现了一定的优越性,既能最大限度地降低生态毒理学风险,又能大大缩短修复时间,提高成本效率。与结晶羟基磷灰石相比,较差结晶羟基磷灰石在较宽 pH 值范围的溶液中具有更大的除 Pb 能力(Hashimoto and Sato, 2007)。除了 Pb 之外,磷酸盐类化合物对 Zn、Cu 和 Cd 的修复可能是由于共

表 3 常见的黏土矿物化学性质特征
Table 3 Chemical properties of common clay minerals

名称	化学成分	结构特征	性质	化学式
蒙脱石	含 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 和 OH^- 的硅酸盐	中间为铝氧八面体, 上下为硅氧四面体的三层片状结构	高离子交换性、强吸附性、吸水膨胀性、多孔结构	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
海泡石	富镁硅酸盐黏土	3条辉石式单链构成的 2:1 结构带和连续的硅氧四面体层	高离子交换性、强吸附性、分散性、多孔结构	$(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_8)\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
沸石	碱金属及碱土金属铝硅酸盐	硅氧四面体、铝氧八面体骨架晶格结构	高离子交换性、表面电负性、催化性、强吸附性	$\text{Am Bp O}_2\text{p} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
高岭土	硅铝酸盐	1:1型层状硅氧四面体和铝氢氧八面体	吸附性, 可塑性, 电绝缘性	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
凹凸棒	含有不定量的 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的水富镁铝硅酸盐	具有链层状结构的呈毛发状或纤维状的集合体	高离子交换性、吸附性、吸水膨胀性、多孔结构	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

沉淀和表面络合机制 (Hwang et al., 2008), 可以与 Pb 形成稳定的磷氯铅矿类物质 ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, 其中 $\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 、 Br 或 OH)。在自然环境中, 磷氯铅矿类物质在 pH 值和 Eh 值的广泛范围内高度不溶。

磷酸盐类物质在土壤中使用量的增加, 可能会导致进入水体的磷元素的增加, 进而出现水富营养化现象。同时, 磷酸盐类修复改进剂还会引起氧阴离子的溶出和水体污染现象。有的研究以羧甲基纤维素为稳定剂合成了一类新的磷灰石纳米颗粒, 以提高磷酸盐在土壤中的分散速率, 同时又不会向环境中引入大量的可溶性磷酸盐; 该纳米颗粒能够有效地将 Pb 污染土壤中可浸出的 Pb 含量从 66% 降低到 10% (Liu and Zhao, 2013)。

但是, 磷酸盐类固化稳定剂也存在一些缺陷——其固化稳定化效果受到目标重金属以及土壤性质的影响, 具有一定的选择性, 典型情况为磷酸盐类物质不适用于 As 污染的土壤修复。 PO_4^{3-} 与 AsO_4^{3-} 具有一定的化学相似性, 土壤中磷的加入可能会提高附近砷的流动性和生物可利用度, 导致植物对 As 的吸收增加。有研究表明, 相对于未经处理的垃圾填埋场的土壤重金属浓度, 添加磷酸盐后渗滤液中 Cd、Cu、Co、Fe、Mn、Pb 和 Zn 的浓度有所降低 (对 Mn 和 Zn 的固定最有效), 而 As、Cr 和 Ni 的浓度则增加了 (Hafsteinsdóttir et

al., 2014)。

1.5 金属氧化物

金属氧化物是天然存在的土壤成分。这些风化产物以离散晶体、混合凝胶以及吸附于其他颗粒表面的形式存在于土壤中。虽然金属的氧化物、氢氧化物 (为了简洁, 都被称为氧化物) 只占总固相的一小部分, 但它们的高吸附能力往往控制着金属污染物的位置、流动性和生物可利用度 (Gasparatos, 2013)。铁、锰、铝的氧化物比表面积大, 在土壤 pH 条件下溶解度较低, 并且能够与金属结合, 因此富铁、锰、铝的材料可能适合处理被有毒金属污染的土壤。土壤中的天然铁和锰化合物可能呈现出各种各样的大小和形状: 结核、结块、球体、条状、纺锤状和涂层等。它们可以通过特定的吸附、共沉淀和形成内球配合物来强结合金属, 将重金属吸附到其晶体结构中, 或将高活性和毒性的高价金属离子还原为稳定的低毒性低价金属离子。研究指出, 随着水铁矿用量的增加, 土壤的 CaCl_2 提取液中 As 和 Cd 的有效态比例逐渐减小 (McBride and Martínez, 2000), 并有效地减缓了大麦中 Cd 的累积。Ko 等 (2005) 田间试验表明, 铁氧化物 (赤铁矿、磁赤铁矿和磁铁矿) 和氢氧化物 (针铁矿和纤铁矿) 可减小土壤重金属和类金属的有效性 (如 Pb 和 As), 从而降低了重金属在土壤

孔隙水中的分配,进而有效地减缓了重金属向作物的转移风险。铁、锰、铝氧化物中 OH-OH 基团之间的距离与许多金属阳离子和阴离子的配位多面体相匹配,它们可以被吸附在不同的表面位置。

金属氧化物虽然含量丰富,但天然的金属氧化物大多与重金属共存于矿物中,直接利用存在较大风险。因此,合理利用工业生产剩余废物废渣,对其进行改性复配,是利用金属氧化物的可行途径。Huang 等(2016)采用海藻酸钠改性纳米零价铁(NZVI)修复 Cd 污染河流沉积物,结果表明土壤 Cd 的生物可利用度降低,残留态 Cd 比例从 15.49% 增加到 57.28%,这主要是因为表面氧化物层提供了络合活性位点,如金属有机骨架材料(MOF)负载的纳米零价铁(MOF-NZVI)能够将土壤中的 Cd 从弱酸可提取态和可还原态转化为氧化态和残留态,从而有效降低了土壤中 Cd 的毒性。MOF-NZVI 与 Cd 的主要反应机理是络合吸附, Cd 的稳定是通过形成 FeO-Cd-OH 等化合物实现的(Chen et al., 2022)。

2 有机修复材料

2.1 有机质

有机质修复材料有多种形式,如动物粪便、生物固体、城乡固体废物和腐植酸等。它们不仅是有效肥料,而且其高有机质含量对重金属具有明显的修复作用(陈臻等, 2023)。土壤有机质通过两种方式影响固定化修复效果:(1)针对固定修复,可溶性有机质(DOM)在溶于土壤前,通过提高土壤阳离子交换容量(CEC)形成不溶性金属-有机配合物,从而降低重金属的生物可利用度;(2)针对淋洗修复,可溶性有机质在土壤中溶解后,在浸出液中积累,与重金属发生反应,形成可溶金属络合物,增加金属的流动性,有利于淋出(Chirenje and Ma, 1999; Hsu and Lo, 2000)。例如,DOM 的施用提高了 Cd 酸溶组分比例,同时使 Cd 残留组分的数量减少了 1%~7%(Min et al., 2021)。

研究表明,蚯蚓堆肥对水葫芦的生物可利用度和部分重金属的浸出性有显著的降低作用(Singh and Kalamdhad, 2013)。盆栽试验进一步证明,蚯蚓堆肥对土壤中 Pb^{2+} 的迁移起到了减缓作用,

降低了芹菜、白菜食用部位的铅含量和土壤中铅的生物有效性(Wang F et al., 2022)。施用蚯蚓堆肥后,可提取 Cd 百分比分别下降 5.2%~6.8% 和 7.9%~12.1%,降低了重金属的威胁,同时降低了 Cd 的生物有效性,提高了土壤生化指标的性能(Wang et al., 2018)。同样,与对照尾矿相比,城市固体废物和废蘑菇堆肥显著提高了黑麦草茎部和根部生物量产量,同时降低了 DTPA 可提取的 Cd 和 Zn 含量(Yang et al., 2013)。生活垃圾堆肥多通过静电相互作用固定金属离子,通过释放阳离子(如 Ca^{2+} 和 K^{+})进行离子交换(Lima et al., 2022)。

腐植酸(HA)是一种含有羟基、羧基和氨基等多种活性官能团的有机物质(OM),已被广泛用作降低植物体内铅和镉积累的有效土壤改进剂(Wang L N et al., 2023)。在重金属污染土壤修复中,腐植酸与生物炭(BC)多复合使用。研究者在 pH 值为 5.88 的水稻土中,分别以 1% 和 3% 的剂量添加了铅石源腐植酸(L-HA)和竹柳源生物炭(BWB),其中 L-HA3 使可交换性 Cd 降低了 48.75%, BWB3 降低了 46.89% 的可交换 As 和 27.06% 的残留 As(Meng et al., 2023)。Clemente and Bernal 等(2006)从成熟堆肥(HAC)和商品泥炭(HAP)中分离出腐植酸并分别添加到酸性土壤中(pH 值 3.4, 966 mg/kg Zn 和 9 229 mg/kg Pb 作为主要污染物)。两种腐植酸在酸性土壤中,都引起了显著的锌和铅的固定作用(增加了残留部分的比例,只能用王水提取)。

考虑到有机肥可能含有重金属,过量施用可能加剧重金属污染,因此,在使用有机肥修复污染土壤前应进行风险评估。

2.2 生物炭

生物炭是一种稳定的、结构精细的多孔碳质产物,由有机物在有限或厌氧条件下热解而成。来自农业和工业的植物残余物、木屑、泥炭、动物粪便和其他富含纤维素的生物质废物已被用作生物炭形成的原料。近年来,生物炭逐渐成为一种用于重金属污染修复的热门材料。表 4 给出了一些以不同生物质为碳源制备的生物炭材料在土壤修复中的应用实例。通常,生物炭的 pH 值随着热解温度的升高而升高,这使得生物炭具有高阳离子交换能力(Campos et al., 2021);同时,生物炭的

掺入能够提高土壤 pH 值, 增强酸性土壤对金属离子的非静电吸附, 从而降低了有害元素对植物的活性和有效性。

生物炭的特点之一是比表面积大, 对重金属

的吸收能力高, 其对重金属的表面吸附已在扫描电镜下多次得到证实(Zhou P F et al., 2023b)。这种吸附可能是由于重金属与生物炭中存在的不同官能团(如羧基、酚基、羰基和羟基, 以及环芳香

表 4 不同碳源生物炭的修复实例

Table 4 Examples of remediation of biological carbon from different carbon sources

原料	碳化温度/℃	生物质类型	老化量和时间	土壤类型	金属离子浓度	去除率	参考文献
农作物	700 ± 50	大豆壳	10%, 90 天	农业土壤	Pb 1 945 mg/kg	95%	(Ahmad et al., 2016)
		辣椒茎	2.5%, 45 天	农业土壤	Pb 1 445 mg/kg	65%	(Igalavithana et al., 2019)
	500 ± 50	玉米秸秆	30 t/ha, 3 个月	稻田土	Cd 2.04 mg/kg	50.4%	(Zhang et al., 2019)
		玉米秸秆	2%, 30 天	耕地土	Cd 2 mg/kg	91%	(Gao et al., 2019)
		稻壳	1%~5%, 10 天	田土	Hg 1 000 mg/kg	> 94%	(O'Connor et al., 2018)
		稻草	40 t/ha, 4 个月	稻田土	Cr 432.8 mg/kg	22.3%	(Zhou et al., 2019)
		甘蔗渣	1.5%, 4 个月	农业土壤	Cd 50 mg/kg; Cr 50 mg/kg	Cd 40.4% Cr 48.1%~49.6%	(Bashir et al., 2018)
		山核桃壳	30 t/ha, 6 个月	稻田土	Cd 2.04 mg/kg	53.6%	(Zhang et al., 2019)
		蔬菜渣	5%, 45 天	农业土壤	Pb 1 445 mg/kg	87%	(Igalavithana et al., 2019)
		甘蔗渣	60 t/ha, 24 个月	休耕地土	Cu 100 mg/kg	28%	(Gonzaga et al., 2020)
		甘蔗渣	60 t/ha, 6 个月	休耕地土	Cu 100 mg/kg	41%	(Gonzaga et al., 2018)
		稻草	3%, 30 天	稻田土	As 120 mg/kg	234.5%	(Wang N et al., 2017)
		小麦秸秆	0 t/ha~40 t/ha, 3 年	农场土	Cd 1.78 和 3.81 mg/kg; Pb 118和230 mg/kg	Cd 16%~20% Pb 24%~67%	(Sui et al., 2018)
		小麦秸秆	0 t/ha~40 t/ha, 2年	农场土	Cd 0.9 mg/kg	57%~86%	(Chen et al., 2016)
		玉米秆、花生壳和稻壳	0%~4%, 3 年	农场土	Cd 3.98 mg/kg	28.5%~59.4%	(He et al., 2017)
		稻草	0 t/ha ~20 t/ha, 2 年	农场土	Cd 0.85 mg/kg	8.6%~50.2%	(Sui et al., 2020)
		小麦秸秆	0 t/ha ~40 t/ha, 5 年	农场土	Cd 22.65 mg/kg; Pb 621.23 mg/kg	Cd 7.5%~23.3% Pb 3.7%~19.8%	(Cui et al., 2016)
		稻草	1%~3%, 96 天	稻田土	As 212 mg/kg; Cd 10.8 mg/kg	As 26%~49% Cd 49%~68%	(Yin et al., 2017)
	300 ± 50	大豆秸秆	3%, 6 天	农业土壤	Cd 1.36 mg/kg	65.7%	(Li Y F et al., 2018)
		小麦秸秆	72 t/ha, 118 天	农场土	Hg 129 mg/kg	26%	(Xing et al., 2019)
		坚果壳	5%, 24 个月	沉积淋溶土	Cu 338 mg/kg	68%	(Moore et al., 2018)

续表 4

原料	碳化温度/℃	生物质类型	老化量和时间	土壤类型	金属离子浓度	去除率	参考文献	
木质生 物质	700 ± 50	杨树枝	5%，1 天	菜园土	Pb 434 μg/g; Zn 353 μg/g,	Pb 46.56% Zn 24.46%	(Wang N et al., 2017)	
		橡树	0%~4%，3 年	农场土	Cd 11 mg/kg; Zn 298 mg/kg	Cd 40%~66% Zn 48%~77%	(Eugene et al., 2018)	
	500 ± 50	杨树	0%~3%，2 年	农场土	Cd 6.65 mg/kg ~ 11.0 mg/kg; Pb 1 124 mg/kg ~ 1 148 mg/kg; Zn 1 151 mg/kg ~ 1 852 mg/kg	Cd 75% Pb 86% Zn 92%	(Karer et al., 2018)	
		300 ± 50	洋麻	4%，2 年	农场土	Pb 2 050 mg/kg; Zn 495 mg/kg; Cu 654 mg/kg; Cd 0.705 mg/kg;	Pb 34.8%~63.8% Zn 116%~21% Cu 22.6%~37.2% Cd 15%~20.1%	(Han et al., 2020; He E K et al., 2019; He L Z et al., 2019)
			杨树枝	5%，1 天	菜园土	Pb 434 mg/kg; Zn 353 mg/kg,	Pb< 3% Zn< 5%	(Wang H et al., 2017)
有机废物	700 ± 50	污泥	5%，17 周	稻田土	Hg 2.1 mg/kg和Hg 65.3 mg/kg	67% 和 29%	(Zhang et al., 2019)	
		鸡粪	5%，14 天	矿山土壤	Cu 1 805 mg/kg	79%	(Park et al., 2011)	
	500 ± 50	污泥	5%，77 天	黏土质地， 碱性pH值和 高有机质含量	Ni 1 000 mg/kg	88%	(Méndez et al., 2014)	
		污泥	30 t/ha，6 个月	休耕地土	Cu 100 mg/kg	14.2%	(Gonzaga et al., 2018)	
		鸡粪	5%，14 天	沉积淋溶土	Cu 800 mg/kg	73%	(Meier et al., 2017)	
300 ± 50	污泥	3%，6 天	农业土壤	As 98.7 mg/kg	11.7%~28.5%	(Li G et al., 2018)		

结构和芳香 C-O 基团)的络合作用(Tang Y Q et al., 2023b)。生物炭表面的官能团可以与金属离子形成表面配合物,通过非静电机制增加对金属离子的吸附(Jiang et al., 2012)。从甘蔗垃圾、椰子壳、旧瓦楞纸板包装和鸡毛等生物固体废弃物中提取的含石墨烯生物炭(Fang et al., 2020),其理化性质(如表面积、孔体积、表面官能团、热稳定性、电子转移能力和催化活性)与原料生物炭相比有很大改善。

生物炭还可以降低土壤中重金属的流动性,改变它们的氧化还原状态(Jing et al., 2020)。事实上,生物炭是一种还原剂,但其电化学性能取决于温度和各种氧化还原活性矿物的浓度(Boostani et al., 2019; Van Poucke et al., 2018)。因此,当添加到土壤中时,它们会与植物根系、土壤有机质和微

生物相互作用,形成有机矿物-生物炭复合物(Yao et al., 2023),从而改变根际土壤微生态以提高植物生物量。此外,生物炭含有特定的营养物质,当施用于土壤时,可以释放有益元素,增加有机质含量、提高土壤肥力和作物产量。Tripti 等(2023)发现在 Cd 污染土壤中,生物炭施加至田间容量 50% 的条件下,能够大大提高种子萌发数量、植物生物特征(茎和根生物量、器官长度)和生理参数(光合色素、脯氨酸、丙二醛和相对含水量)。生物炭施用后能最大限度地提高 Cd 在根系的积累和向地上部分的微量转移,降低有害离子的危害,大大提高了使用油菜籽植物对 Cd 和干旱胁迫土壤进行可持续生物修复的效率。生物炭与功能菌株的复合使用表明,菌株能够调节生物炭表面微环境,而生物炭的组成和多孔结构不仅为菌株

提供了营养元素,同时保护和促进了菌株的代谢。生物炭吸附还可以减少有效磷的损失,这有助于菌株可持续有效地固定铅。二者协同作用不仅能有效降低金属离子的迁移率和生物可利用度,还能提高修复的可持续性(Zhou Y C et al., 2023)。

生物炭对金属离子污染土壤的修复效果,受土壤性质和环境条件的影响,在实际施用时必须充分考虑土壤的固有条件。Zuo等(2023)通过老化与修复试验、Cd有效性试验和淋溶柱试验,研究了小麦秸秆生物炭处理3种典型Cd污染土壤(酸性、中性和盐碱土壤)中Cd的宿命及其驱动机制,结果表明小麦秸秆生物炭对Cd污染土壤的修复性能是有条件的,其在中性土壤和盐碱土壤中的修复效果较好。

生物炭的应用虽然可以在一定程度上减少土壤重金属污染,但也存在一定的危害和弊端(Nazeer et al., 2023),如施用超过阈值后,可能会影响土壤动物的生长、繁殖和死亡(Tang H et al., 2023)。Lebrun等(2021)报道,增加生物炭的剂量可以提高土壤pH值和Pb的固定,从而促进植物生长。然而,当施用量达到3%时,更大的剂量并没有进一步带来效果的提升。生物炭原料(如秸秆)可能含有重金属,一旦加工用作土壤修复材料,会造成土壤二次污染(Sivaranjanee et al., 2023)。其次,在热解制备过程中,原料中的重金属也可能进入烟气,因此对制备过程中释放的废气进行适当的处理和净化是一项关键任务。目前,对生物炭在土壤中的应用研究大多基于室内试验,然而生物炭在土壤中的作用涉及一个缓慢的降解过程,它们的理化性质和生态环境效益可能随时间而变化。因此,未来还需要进行更长期、更大规模的实地研究。

3 现代修复材料

近年来,纳米材料、天然高分子材料和功能性复合材料等新材料被用于修复土壤重金属污染。在修复污染土壤时,这些材料具有特定的表面结构和组成,使其在较低的施用量下取得优异的修复效果。

纳米矿物材料由于其粒度小、比表面积大、表面活性强和还原性高等优点,在修复环境中受

到越来越多的关注和研究。在重金属污染土壤修复中,纳米材料的应用类型主要包括矿物纳米材料、聚合类纳米材料、碳基纳米材料和金属类纳米材料等(Wang Q et al., 2023)。以纳米零价铁(NZVI)为例,因粒径变小,比表面积变大,表面能增强,纳米零价铁获得了较强的还原性,也获得了较强的反应活性和吸附性能(Zeng G M et al., 2023)。因其优秀的还原性,纳米零价铁及一些含铁的纳米矿物材料多应用于处理Cr(VI)污染土壤(Di Palma et al., 2015; Shariatmadari et al., 2009)。Cd和As具有明显不同的金属性质,用传统的单一钝化材料修复污染土壤,并不能很好地稳定Cd和As。Xu等(2023)报道了细菌细胞或腐植酸改性的有机-水合铁复合材料可以在污染土壤中实现Cd和As的稳定:有机水合铁改性后Cd的生物有效含量下降到35.3%,As的生物有效含量从29.4%下降到12.4%。此外,也有不同的纳米黏土矿物材料,对照普通材料都具有更强的吸附性。研究表明,纳米二氧化钛可以促进可氧化态Cr向残渣态转化,以及弱酸提取态Pb向可氧化态转化,也可抑制土壤中Cd的毒性,增加大豆对Cd的积累,促进植物修复(Rasheed et al., 2019)。目前,纳米材料已经得到大量的研究且取得一定进展,但仍需在探究新的纳米材料与改性方法上努力,例如通过改性提高纳米材料在土壤中的传输与扩散能力,增强与土壤的作用,提高固定化效率。

Yang J等(2023)认为具有可生物降解性和低毒性的天然高分子材料作为重金属离子的吸附剂具有优势。壳聚糖(CS)因其分子链中含有大量可提供丰富的活性位的氨基和羟基,常用来与其他物质结合制备功能性复合材料,以提高修复效果。使用壳聚糖交联凹凸棒土(ATP)、膨润土(BT)和羟基磷灰石(HAP)复合材料(CS@ATP、CS@BT和CS@HAP)稳定后,土壤的孔隙度、pH值、阳离子交换容量(CEC)和土壤有机质(SOM)增加,土壤肥力得到改善,对钒污染土壤具有良好的修复效果。

上述结果表明,新型材料对重金属污染土壤的治理是有效的。然而,由于新材料的合成难度大、种类少,研究人员不仅应把重点放在促进新材料的开发上,还应考虑用新材料处理污染土壤的成本。

4 复合修复材料

将特定的稳定材料应用于单一重金属可能具有积极的修复效果,但很难找到一种能够限制所有重金属活性的材料。因此,对重金属污染土壤改进剂的研究不再局限于单一的稳定材料,而是倾向于多种稳定剂的组合。不同稳定材料的组合形成了一种新的理想措施,每种材料的优势相互补充,以适应广泛的补救需求。此外,复合材料施用已被证明比单一材料具有更强的重金属固定能力,无机-无机复合、有机-有机复合和无机-有机复合是最常用的复合施用方法。

最常用的无机-无机复合材料多是由黏土矿物混合组成。Reddy and Chavali(2023)研制了一种新型的碱活性黏结剂,该黏结剂由磨碎的粒状高炉矿渣(GGBS)和氧化镁组成,通过固化/稳定化技术修复铜污染土壤;通过 XRD 分析发现有 CuO 生成,表明铜的溶解度降低。工业污染场地的修复中,大型的水泥土垂直防渗墙被广泛应用。考虑到垂直防渗墙的质量和成本, Liu Y Z 等(2023)制备了固化剂掺量为 20% (多孔碳、矿渣粉和膨润土的掺量分别为 8%、8% 和 4%) 的改性水泥土垂直防渗墙,在满足导水率要求的前提下,改良后的水泥土垂直防渗墙可以阻隔 50 mmol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、100 mmol/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 10 mmol/L 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

有机-有机复合施用通常是利用生物炭和堆肥的协同作用,增加官能团的数量,进而通过吸附、离子交换和络合等过程钝化土壤中的重金属。TRAN 的研究表明,生物炭堆肥能够固碳、改善土壤理化性质、提高土壤含水率和减少高盐胁迫等,有助于实现温带农业土壤的长期可持续管理。生物炭-堆肥在重金属或有机污染物污染的土壤中往往比单独使用生物炭或堆肥表现更好。与未处理土壤相比,生物炭复合堆肥对污染土壤重金属的修复效率提高了 66% ~ 95%(Tran et al., 2023)。此外,在共堆肥过程中,生物炭的各种特定官能团和大比表面积能够对持久性污染物(例如农药、多氯联苯(PCBs))和新出现的有机污染物(例如微塑料、邻苯二甲酸酯(PAEs))进行极好的吸附。

无机-有机复合稳定材料综合了无机材料改

变土壤 pH 值和有机材料提高贫瘠土壤肥力的优点,有利于土壤重金属的修复。在 Cd 的修复中,无机-有机复合改良剂能显著提高弱碱性土壤中 Cd 的钝化效率(Tong et al., 2023; 房彬等, 2023)。沸石、生物炭和二者组合处理使 Cd、Pb、As 和 W 的总生物有效毒性分别从 335.5 降低到 182.9、250.5 和 143.4,表明组合使用是土壤修复的最佳改进剂(Zheng et al., 2020)。生物炭与零价铁(ZVI)、纳米氧化铁的组合也有所探究。例如,与单独施用相比,复合处理(生物炭与纳米氧化铁)(Zhou Y et al., 2023)有利于降低甜瓜各部位的镉含量,从而大大降低了甜瓜的食用风险;土壤中添加 5% 的生物炭、10% 的 ZVI、2% 的生物炭+1% 的 ZVI 和 5% 的生物炭+10% 的 ZVI,均降低了 Cu、Ni 和 Cr 的生物有效性(Li et al., 2023)。

5 结论

本文系统地总结了无机修复材料、有机修复材料、现代修复材料和复合修复材料在土壤重金属污染中的修复应用。他们修复重金属污染土壤主要通过氧化还原、螯合或沉淀等一系列化学反应来降低土壤环境中重金属的流动性和生物有效性。无机修复材料可以降低重金属的有效组分或改变其氧化还原状态,从而有效地降低多金属污染土壤中重金属的迁移性、生物可利用度和毒性。但无机修复材料往往会改变土壤的性质和结构,对土壤生态系统造成不利影响。有机修复材料来源广泛,在一定程度上可以提高土壤肥力,促进作物生长。但有机修复材料的来源可能含有重金属,具有二次污染的风险。现代修复材料一般是通过传统材料进行改性或复合多种材料得到的,其优势是能提高固定效率。但新材料的合成难度大、种类少,在设计开发时应主要考虑使用成本。因此,单一材料的使用都具有一定的局限性,不同稳定材料组合使用的复合修复技术能够使每种材料的优势相互补充,以适应广泛的补救需求,可作为今后的重点研究方向。

随着世界范围内土壤重金属污染面积的增加,迫切需要寻找可行的修复方法。大量研究和实践表明,土壤重金属稳定技术可以更好地固定重金

属,降低其活性和环境风险,但在该技术应用于实践之前,仍有几个问题需要深入研究。

(1)土壤pH值、有机质和土壤改进剂的种类及剂量、重金属的种类和污染程度以及植物类型等均是影响稳定剂对重金属污染土壤修复作用的变量。在设计修复方案以及选择修复材料时,应充分考虑这些因素的影响。

(2)目前较少有某一改良剂、修复机制或施用量能够做到有效去除所有类型土壤中的所有重金属。因此,开发高效、经济、环保,并能稳定多种重金属污染物的新材料是今后的研究方向。同时,复合重金属污染土壤还可以考虑不同稳定剂的组合。

(3)继续加强基础理论研究,明确化学稳定过程和重金属修复机制至关重要。此外,随着时间的推移,土壤中的重金属可能会重新释放,重新具有生物可利用性。然而,大多数关于重金属稳定性的调查都集中在短期的实验室试验上,缺乏长期的实地监测数据。因此,需要进行大量长期的田间试验来评价土壤重金属修复效果的稳定性。

(4)更重要的是,迫切需要建立一套基于土壤理化性质、重金属形态和生物活性的重金属稳定修复综合评价体系。此外,应根据预期的修复用途和目的,考虑当地情况,为不同地点、不同类型和不同污染程度的土壤制定修复标准。

References

- Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. 2014. National soil pollution survey Bulletin[J]. China Environmental Protection Industry, (5): 10-11 (in Chinese)
- AHMAD M, OK Y S, KIM B Y, AHN J H, LEE Y H, ZHANG M, MOON D H, AL-WABEL M I, LEE S S. 2016. Impact of soybean stover- and pine needle-derived biochars on Pb and As mobility, microbial community, and carbon stability in a contaminated agricultural soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 166: 131-139.
- ALMAROAI Y A, VITHANAGE M, RAJAPAKSHA A U, LEE S S, DOU X M, LEE Y H, SUNG J K, OK Y S. 2014. Natural and synthesised iron-rich amendments for As and Pb immobilisation in agricultural soil[J]. *Chemistry and Ecology*, 30(3): 267-279.
- ALPASLAN B, YUKSELEN M A. 2002. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 133(1): 253-263.
- BASHIR S, HUSSAIN Q, AKMAL M, RIAZ M, HU H Q, IJAZ S S, IQBAL M, ABRO S, MEHMOOD S, AHMAD M. 2018. Sugarcane bagasse-derived biochar reduces the cadmium and chromium bioavailability to mash bean and enhances the microbial activity in contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 18(3): 874-886.
- BIAN G G. 2023. Current status and prospects of environmental supervision technical specifications for soil pollution remediation[J]. *Journal of Qinghai Environment*, 33(3): 110-115 (in Chinese with English abstract).
- BOOSTANI H R, NAJAFI-GHIRI M, HARDIE A G, KHALILI D. 2019. Comparison of Pb stabilization in a contaminated calcareous soil by application of vermicompost and sheep manure and their biochars produced at two temperatures[J]. *Applied Geochemistry*, 102: 121-128.
- CALGARO L, CONTESSI S, BONETTO A, BADETTI E, FERRARI G, ARTIOLI G, MARCOMINI A. 2021. Calcium aluminate cement as an alternative to ordinary Portland cement for the remediation of heavy metals contaminated soil: mechanisms and performance[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 21(4): 1755-1768.
- CAMPOS P, KNICKER H, LÓPEZ R, De la ROSA J M. 2021. Application of biochar produced from crop residues on trace elements contaminated soils: effects on soil properties, enzymatic activities and brassica rapa growth[J]. *Agronomy*, 11(7): 1394.
- CAO X D, WAHBI A, MA L N, LI B, YANG Y L. 2009. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3): 555-564.
- CHEN D, GUO H, LI R Y, LI L Q, PAN G X, CHANG A, JOSEPH S. 2016. Low uptake affinity cultivars with biochar to tackle Cd-tainted rice - A field study over four rice seasons in Hunan, China[J]. *Science of the Total Environment*, 541: 1489-1498.
- CHEN Y Q, SHU H S, HONG H F, REN D T, WANG J. 2023. Study on the influence of lead-zinc tailings on farmland pollution in downstream areas[J]. *Journal of Agricultural Catastrophology*, 13(8): 289-291 (in Chinese with English abstract).
- CHEN Z, ZENG C Y, ZHANG Y H. 2023. Application of humic acid in soil pollution prevention and remediation technology[J]. *Humic Acid*, (4): 1-6,57 (in Chinese with English abstract).
- CHEN Z X, ZHANG Z C, WANG P, LIU T Y. 2022. Pivotal roles of nanoscale zerovalent iron supported on metal-or-

- ganic framework material in cadmium (II) migration and transformation in soil[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 57(5): 430-440.
- CHIRENJE T, MA L Q. 1999. Effects of acidification on metal mobility in a papermill-ash amended soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 28(3): 760-766.
- CHON C M, CHO D W, NAM I H, KIM J G, SONG H. 2018. Fabrication of Fe/Mn oxide composite adsorbents for adsorptive removal of zinc and phosphate[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 18(3): 946-956.
- CLEMENTE R, BERNAL M P. 2006. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids[J]. *Chemosphere*, 64(8): 1264-1273.
- CUI L Q, PAN G X, LI L Q, BIAN R J, LIU X Y, YAN J L, QUAN G X, DING C, CHEN T M, LIU Y, LIU Y M, YIN C T, WEI C P, YANG Y G, HUSSAIN Q. 2016. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment[J]. *Ecological Engineering*, 93: 1-8.
- CUI H B, SHENG X, HU S J, LI S, ZHANG S W, ZHOU J. 2023. Impacts of modified fly ash on soil available lead and copper and their accumulation by ryegrass[J]. *Agronomy*, 13(9): 2194.
- DARMAWAN, WADA S I. 2002. Effect of clay mineralogy on the feasibility of electrokinetic soil decontamination technology[J]. *Applied Clay Science*, 20(6): 283-293.
- DERMATAS D, MENG X G. 2003. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils[J]. *Engineering Geology*, 70(3-4): 377-394.
- DI PALMA L, GUEYE M T, PETRUCCI E. 2015. Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: a comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 281: 70-76.
- DU Y, ZHANG Y Y, ZHANG J F, YANG Q, LIU B Y. 2023. Study on the stakeholder issues in the treatment and restoration of polluted sites[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 41(8): 123-129 (in Chinese with English abstract).
- EGENE C E, VAN POUCKE R, OK Y S, MEERS E, TACK F M G. 2018. Impact of organic amendments (biochar, compost and peat) on Cd and Zn mobility and solubility in contaminated soil of the Campine region after three years[J]. *Science of the Total Environment*, 626: 195-202.
- EGERIĆ M, SMIČIKLAS I, DOJČINOVIĆ B, SIKIRIĆ B, JOVIĆ M, ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ M, ČAKMAK D. 2019. Interactions of acidic soil near copper mining and smelting complex and waste-derived alkaline additives[J]. *Geoderma*, 352: 241-250.
- FANG Z, GAO Y R, BOLAN N, SHAHEEN S M, XU S, WU X L, XU X Y, HU H Y, LIN J H, ZHANG F B, LI J H, RINKLEBE J, WANG H L. 2020. Conversion of biological solid waste to graphene-containing biochar for water remediation: a critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 390: 124611.
- FANG B, LI S F, LIU J K, XUE E J, MA J, LU M. 2023. In-situ immobilization remediation effect of biochar and bentonite on Cr-polluted soil[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 16(11): 40-42 (in Chinese with English abstract).
- FIJALKOWSKA G, WIŚNIEWSKA M, SZEWCZUK-KARPISZ K. 2019. The structure of electrical double layer formed on the kaolinite surface in the mixed system of cationic polyacrylamide and lead(II) ions[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 55(6): 1339-1349.
- GAO X, PENG Y T, ZHOU Y Y, ADEEL M, CHEN Q. 2019. Effects of magnesium ferrite biochar on the cadmium passivation in acidic soil and bioavailability for pakoi (*Brassica chinensis* L.)[J]. *Journal of Environmental Management*, 251: 109610.
- GASPARATOS D. 2013. Sequestration of heavy metals from soil with Fe-Mn concretions and nodules[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 11(1): 1-9.
- GONZAGA M I S, DE ALMEIDA SILVA MATIAS M I, ANDRADE K R, DE JESUS A N, DA COSTA CUNHA G, DE ANDRADE R S, DE JESUS SANTOS J C. 2020. Aged biochar changed copper availability and distribution among soil fractions and influenced corn seed germination in a copper-contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 240: 124828.
- GONZAGA M I S, MACKOWIAK C, DE ALMEIDA A Q, WISNIEWSKI A, DE SOUZA D F, DA SILVA LIMA I, DE JESUS A N. 2018. Assessing biochar applications and repeated *Brassica juncea* L. production cycles to remediate Cu contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 201: 278-285.
- GU H H, QIU H, TIAN T, ZHAN S S, DENG T H B, CHANEY R L, WANG S Z, TANG Y T, MOREL J L, QIU R L. 2011. Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil[J]. *Chemosphere*, 83(9): 1234-1240.
- HAFSTEINSDÓTTIR E G, FRYIRS K A, STARK S C, GORE D B. 2014. Remediation of metal-contaminated soil in polar environments: phosphate fixation at casey station, East Antarctica[J]. *Applied Geochemistry*, 51: 33-43.
- HAN L F, SUN K, YANG Y, XIA X H, LI F B, YANG Z F, XING B S. 2020. Biochar's stability and effect on the con-

- tent, composition and turnover of soil organic carbon[J]. *Geoderma*, 364: 114184.
- HASHIMOTO Y, SATO T. 2007. Removal of aqueous lead by poorly-crystalline hydroxyapatites[J]. *Chemosphere*, 69(11): 1775-1782.
- HASSAN M, LIU Y J, NAIDU R, DU J H, QI F J, DONNE S W, ISLAM M M. 2021. Mesoporous biopolymer architecture enhanced the adsorption and selectivity of aqueous heavy-metal ions[J]. *Acs Omega*, 6(23): 15316-15331.
- HE T Y, MENG J, CHEN W F, LIU Z Q, CAO T, CHENG X Y, HUANG Y W, YANG X. 2017. Effects of biochar on cadmium accumulation in rice and cadmium fractions of soil: a three-year pot experiment[J]. *BioResources*, 12(1): 622-642.
- HE E K, YANG Y X, XU Z B, QIU H, YANG F, PEIJNENBURG W J G M, ZHANG W H, QIU R L, WANG S Z. 2019. Two years of aging influences the distribution and lability of metal(loid)s in a contaminated soil amended with different biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 673: 245-253.
- HE L Z, ZHONG H, LIU G X, DAI Z M, BROOKES P C, XU J M. 2019. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: mechanisms, potential risks and applications in China[J]. *Environmental Pollution*, 252: 846-855.
- HU S J H, LO S L. 2000. Characterization and extractability of copper, manganese, and zinc in swine manure composts[J]. *Journal of Environmental Quality*, 29(2): 447-453.
- HUANG G Y, SU X J, RIZWAN M S, ZHU Y F, HU H Q. 2016. Chemical immobilization of Pb, Cu, and Cd by phosphate materials and calcium carbonate in contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(16): 16845-16856.
- HUANG D L, XUE W J, ZENG G M, WAN J, CHEN G M, HUANG C, ZHANG C, CHENG M, XU P. 2016. Immobilization of Cd in river sediments by sodium alginate modified nanoscale zero-valent iron: Impact on enzyme activities and microbial community diversity[J]. *Water Research*, 106: 15-25.
- HWANG A, JI W, KWEON B, KHIM J. 2008. The physico-chemical properties and leaching behaviors of phosphatic clay for immobilizing heavy metals[J]. *Chemosphere*, 70(6): 1141-1145.
- IGALAVITHANA A D, KWON E E, VITHANAGE M, RINKLEBE J, MOON D H, MEERS E, TSANG D C W, OK Y S. 2019. Soil lead immobilization by biochars in short-term laboratory incubation studies[J]. *Environment International*, 127: 190-198.
- JIANG T Y, JIANG J, XU R K, LI Z. 2012. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar[J]. *Chemosphere*, 89(3): 249-256.
- JING F, CHEN X M, WEN X, LIU W, HU S M, YANG Z J, GUO B L, LUO Y, YU Q X, XU Y L. 2020. Biochar effects on soil chemical properties and mobilization of cadmium (Cd) and lead (Pb) in paddy soil[J]. *Soil Use and Management*, 36(2): 320-327.
- KARER J, ZEHETNER F, DUNST G, FESSL J, WAGNER M, PUSCHENREITER M, STAPKĚVIČA M, FRIESL-HANL W, SOJA G. 2018. Immobilisation of metals in a contaminated soil with biochar-compost mixtures and inorganic additives: 2-year greenhouse and field experiments[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(3): 2506-2516.
- KO I, CHANG Y Y, LEE C H, KIM K W. 2005. Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1/3): 1-13.
- KYPRITIDOU Z, ARGYRAKI A. 2021. Geochemical interactions in the trace element-soil-clay system of treated contaminated soils by Fe-rich clays[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(7): 2483-2503.
- LEBRUN M, MIARD F, NANDILLON R, MORABITO D, BOURGERIE S. 2021. Biochar application rate: improving soil fertility and *Linum usitatissimum* growth on an arsenic and lead contaminated technosol[J]. *International Journal of Environmental Research*, 15(1): 125-134.
- LI Y F, HU S D, CHEN J H, MÜLLER K, LI Y C, FU W J, LIN Z W, WANG H L. 2018. Effects of biochar application in forest ecosystems on soil properties and greenhouse gas emissions: a review[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 18(2): 546-563.
- LI G, KHAN S, IBRAHIM M, SUN T R, TANG J F, COTNER J B, XU Y Y. 2018. Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 348: 100-108.
- LI B, LI M, ZHANG P P, PAN Y F, HUANG Z H, XIAO H N. 2022. Remediation of Cd (II) ions in aqueous and soil phases using novel porous cellulose/chitosan composite spheres loaded with zero-valent iron nanoparticles[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 173: 105210.
- LI Q, YIN J, WU L L, LI S L, CHEN L. 2023. Effects of biochar and zero valent iron on the bioavailability and potential toxicity of heavy metals in contaminated soil at the field scale[J]. *Science of the Total Environment*, 897: 165386.
- LIANG X, SU Y L, WANG X N, LIANG C T, TANG C J,

- WEI J Y, LIU K H, MA J M, YU F M, LI Y. 2023. Insights into the heavy metal adsorption and immobilization mechanisms of CaFe-layered double hydroxide corn straw biochar: synthesis and application in a combined heavy metal-contaminated environment[J]. *Chemosphere*, 313: 137467.
- LIMA J Z, DA SILVA E F, PATINHA C, RODRIGUES V G S. 2022. Sorption and post-sorption performances of Cd, Pb and Zn onto peat, compost and biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 321: 115968.
- LIN P C, LIU H, YIN H, ZHU M H, LUO H Y, DANG Z. 2023. Remediation performance and mechanisms of Cu and Cd contaminated water and soil using Mn/Al-layered double oxide-loaded biochar[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 125: 593-602.
- LING W T, SHEN Q, GAO Y Z, GU X H, YANG Z P. 2007. Use of bentonite to control the release of copper from contaminated soils[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 45(8): 618-623.
- LIU Y Z, LU Y, LIU S Y. 2023. Study on chemical compatibility of amended cement-soil vertical cutoff wall permeated with heavy metal solutions[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 44(2): 497-506. (in Chinese with English abstract)
- LIU Q J, LUO J Y, TANG J P, CHEN Z L, CHEN Z W, LIN Q T. 2022. Remediation of cadmium and lead contaminated soils using Fe-OM based materials[J]. *Chemosphere*, 307: 135853.
- LIU Y K, MOLINARI S, DALCONI M C, VALENTINI L, BELLOTTO M P, FERRARI G, PELLAY R, RILIEVO G, VIANELLO F, SALVIULO G, CHEN Q S, ARTIOLI G. 2023. Mechanistic insights into Pb and sulfates retention in ordinary portland cement and aluminous cement: assessing the contributions from binders and solid waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 458: 131849.
- LIU J J, ZHA F S, XU L, DENG Y F, CHU C F. 2018. Engineering properties of heavy metal contaminated soil solidified/stabilized with high calcium fly ash and soda residue[C]//Proceedings of GeoShanghai 2018 International Conference: Geoenvironment and Geohazard. GSIC 2018. Springer, Singapore, 442-449.
- LIU R Q, ZHAO D Y. 2013. Synthesis and characterization of a new class of stabilized apatite nanoparticles and applying the particles to in situ Pb immobilization in a fire-range soil[J]. *Chemosphere*, 91(5): 594-601.
- MA M Y, XU X Q, HA Z H, SU Q M K, LV C Y, LI J, DU D Y, CHI R. 2023. Deep insight on mechanism and contribution of arsenic removal and heavy metals remediation by mechanical activation phosphogypsum[J]. *Environmental Pollution*, 336: 122258.
- MCBRIDE M B, MARTÍNEZ C E. 2000. Copper phytotoxicity in a contaminated soil: remediation tests with adsorptive materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 34(20): 4386-4391.
- MEIER S, CURAQUEO G, KHAN N, BOLAN N, CEA M, EUGENIA G M, CORNEJO P, OK Y S, BORIE F. 2017. Chicken-manure-derived biochar reduced bioavailability of copper in a contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 17(3): 741-750.
- MÉNDEZ A, PAZ-FERREIRO J, ARAUJO F, GASCÓ G. 2014. Biochar from pyrolysis of deinking paper sludge and its use in the treatment of a nickel polluted soil[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107: 46-52.
- MENG F D, HUANG Q X, CAI Y B, XIAO L, WANG T, LI X L, WU W G, YUAN G D. 2023. A comparative assessment of humic acid and biochar altering cadmium and arsenic fractions in a paddy soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 23(2): 845-855.
- MICHÁLKOVÁ Z, KOMÁREK M, VÍTKOVÁ M, ŘEČÍNSKÁ M, ETTLER V. 2016. Stability, transformations and stabilizing potential of an amorphous manganese oxide and its surface-modified form in contaminated soils[J]. *Applied Geochemistry*, 75: 125-136.
- MIN T, LUO T, CHEN L L, LU W D, WANG Y, CHENG L Y, RU S B, LI J H. 2021. Effect of dissolved organic matter on the phytoremediation of Cd-contaminated soil by cotton[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 226: 112842.
- MOORE F, GONZÁLEZ M E, KHAN N, CURAQUEO G, SANCHEZ-MONEDERO M, RILLING J, MORALES E, PANICHINI M, MUTIS A, JORQUERA M, MEJIAS J, HIRZEL J, MEIER S. 2018. Copper immobilization by biochar and microbial community abundance in metal-contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 616-617: 960-969.
- NAZEER M, KHAN M J, MUHAMMAD D, KHAN A. 2023. Biochar application stabilized the heavy metals in coal mined soil[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 103(2): 297-304.
- NING D F, LIANG Y C, SONG A L, DUAN A W, LIU Z D. 2016. In situ stabilization of heavy metals in multiple-metal contaminated paddy soil using different steel slag-based silicon fertilizer[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(23): 23638-23647.
- O'CONNOR D, PENG T Y, ZHANG J L, TSANG D C W, ALESSI D S, SHEN Z T, BOLAN N S, HOU D Y. 2018. Biochar application for the remediation of heavy metal pol-

- luted land: a review of in situ field trials[J]. *Science of the Total Environment*, 619-620: 815-826.
- OUYANG J D, LUO G F, HAN Z W, XIAO H, YANG M. 2023. Release mechanism and stabilization effect of Sb and As: A case study of the antimony mine in karst area, southwestern China[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 32(2): 1743-1754.
- PARK J H, CHOPPALA G K, BOLAN N S, CHUNG J W, CHUASAVATHI T. 2011. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals[J]. *Plant and Soil*, 348(1-2): 439-451.
- PEI G P, ZHU Y E, WEN J G, PEI Y X, LI H. 2020. Vinegar residue supported nanoscale zero-valent iron: Remediation of hexavalent chromium in soil[J]. *Environmental Pollution*, 256: 113407.
- PENG Y X, ZHANG S R, ZHONG Q M, WANG G Y, FENG C, XU X X, PU Y L, GUO X. 2021. Removal of heavy metals from abandoned smelter contaminated soil with polyphosphonic acid: two-objective optimization based on washing efficiency and risk assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 421: 129882.
- PIATAK N M, PARSONS M B, SEAL R R. 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: a review[J]. *Applied Geochemistry*, 57: 236-266.
- QIAN W, LIANG J Y, ZHANG W X, HUANG S T, DIAO Z H. 2022. A porous biochar supported nanoscale zero-valent iron material highly efficient for the simultaneous remediation of cadmium and lead contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 113: 231-241.
- QIAN S X, ZHOU X R, FU Y K, SONG B, YAN H C, CHEN Z X, SUN Q, YE H Y, QIN L, LAI C. 2023. Biochar-compost as a new option for soil improvement: application in various problem soils[J]. *Science of the Total Environment*, 870: 162024.
- RAN H Z, GUO Z H, SHI L, FENG W L, XIAO X Y. 2023. Cadmium bioavailability in agricultural soil after mixed amendments combined with rice-rapeseed cropping: a five-season field experiment[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 23(11): 3879-3890.
- RASHEED T, ADEEL M, NABEEL F, BILAL M, IQBAL H M N. 2019. TiO₂/SiO₂ decorated carbon nanostructured materials as a multifunctional platform for emerging pollutants removal[J]. *Science of the Total Environment*, 688: 299-311.
- REDDY A S, CHAVALI R V P. 2023. Solidification/stabilization of copper-contaminated soil using magnesia-activated blast furnace slag[J]. *Innovative Infrastructure Solutions*, 8(2): 79.
- REDDY V A, SOLANKI C H, KUMAR S, REDDY K R, DU Y J. 2020. Pb-Zn smelter residue (LZSR) stabilized using low-carbon, low-cost limestone-calcined clay cement: leachability, chemical speciation, strength, and microstructure[J]. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 24(4): 4020054.
- SHANABLEH A, ABU-ZER M O. 2001. Lime-based immobilization and leaching of Cr, Cd, Pb, and Ni as soil contaminants[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 26: 69-79.
- SHAO X, YU J, CHANG J H, HUANG Z, JIANG Y Y, DENG S W. 2023. Effect of vermiculite modified with nano-iron-based material on stabilization of lead in lead contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(35): 83821-83833.
- SHARIATMADARI N, WENG C H, DARYAEE H. 2009. Enhancement of hexavalent chromium [Cr(VI)] remediation from clayey soils by electrokinetics coupled with a nano-sized zero-valent iron barrier[J]. *Environmental Engineering Science*, 26(6): 1071-1079.
- SHI W Y, LI H, DU S, WANG K B, SHAO H B. 2013. Immobilization of lead by application of zeolite: Leaching column and rhizobox incubation studies[J]. *Applied Clay Science*, 85: 103-108.
- SHIN W, KIM Y K. 2016. Stabilization of heavy metal contaminated marine sediments with red mud and apatite composite[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 16(2): 726-735.
- SINGH J, KALAMDHAD A S. 2013. Reduction of bioavailability and leachability of heavy metals during vermicomposting of water hyacinth[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(12): 8974-8985.
- SIVARANJANEE R, KUMAR P S, RANGASAMY G. 2023. A critical review on biochar for environmental applications[J]. *Carbon Letters*, 33(5): 1407-1432.
- SONG H H, LIANG W Y, LUO K L, WANG G H, LI Q N, JI X W, WAN J, SHAO X C, GONG K L, ZHANG W, PENG C. 2023. Simultaneous stabilization of Pb, Cd, and As in soil by rhamnolipid coated sulfidated nano zero-valent iron: effects and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 443: 130259.
- SUI F F, WANG J B, ZUO J, JOSEPH S, MUNROE P, DROSOS M, LI L Q, PAN G X. 2020. Effect of amendment of biochar supplemented with Si on Cd mobility and rice uptake over three rice growing seasons in an acidic Cd-tainted paddy from central South China[J]. *Science of the Total Environment*, 709: 136101.
- SUI F F, ZUO J, CHEN D, LI L Q, PAN G X, CROWLEY D E. 2018. Biochar effects on uptake of cadmium and lead by

- wheat in relation to annual precipitation: a 3-year field study[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(4): 3368-3377.
- SUN Y B, LI Y, XU Y M, LIANG X F, WANG L. 2015. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 105-106: 200-206.
- SUN Y B, ZHAO D, XU Y M, WANG L, LIANG X F, SHEN Y. 2016. Effects of sepiolite on stabilization remediation of heavy metal-contaminated soil and its ecological evaluation[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(1): 85-92.
- SUN L G, ZHOU G Z, YANG R C, LI Y M, TENG S C, ZHANG L Y, YU P P. 2022. Synthesis of novel magnesium-doped hydroxyapatite/chitosan nanomaterial and mechanisms for enhanced stabilization of heavy metals in soil[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(9): 3601-3620.
- TANG H, CHEN M, WU P, FAHEEM M, FENG Q W, LEE X Q, WANG S S, WANG B. 2023. Engineered biochar effects on soil physicochemical properties and biota communities: a critical review[J]. *Chemosphere*, 311: 137025.
- TANG Y Q, WANG C, HOLM P E, HANSEN H C B, BRANDT K K. 2023. Impacts of biochar materials on copper speciation, bioavailability, and toxicity in chromated copper arsenate polluted soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 459: 132067.
- TAO C J, LI M H, MA M H, ZHANG X R, DU G Q, LIANG H X. 2023. Ecological risk assessment of heavy metals in soil-rice in a typical selenium-rich area of southern Anhui province[J]. *East China Geology*, 44(2): 160-171 (in Chinese with English abstract).
- TONG F, HUANG Q, LIU L Z, FAN G P, SHI G L, LU X, GAO Y. 2023. Interactive effects of inorganic-organic compounds on passivation of cadmium in weakly alkaline soil[J]. *Agronomy*, 13(10): 2647.
- TRAN H T, BOLAN N S, LIN C, BINH Q A, NGUYEN M K, LUU T A, LE V G, PHAM C Q, HOANG H G, VO D V N. 2023. Succession of biochar addition for soil amendment and contaminants remediation during co-composting: a state of art review[J]. *Journal of Environmental Management*, 342: 118191.
- TRIPTI, KUMAR A, MALEVA M, BORISOVA G, RAJKUMAR M. 2023. Amaranthus biochar-based microbial cell composites for alleviation of drought and cadmium stress: A novel bioremediation approach[J]. *Plants*, 12(10): 1973.
- VAN POUCKE R, AINSWORTH J, MAESELE M, OK Y S, MEERS E, TACK F M G. 2018. Chemical stabilization of Cd-contaminated soil using biochar[J]. *Applied Geochemistry*, 88: 122-130.
- VANDYCK M M, ARTHUR E K, GIKUNOO E, AGYEMANG F O, KOOMSON B, FOLI G, BAAH D S. 2023. Use of limekiln dust in the stabilization of heavy metals in Ghanaian gold oxide ore mine tailings[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(6): 711-719.
- VEJVODOVÁ K, DRÁBEK O, ASH C, TEJNECKÝ V, NĚMEČEK K, BORŮVKA L. 2020. Effect of clay on the fractions of potentially toxic elements in contaminated soil[J]. *Soil and Water Research*, 16(1): 1-10.
- WAN J P, ZENG Y F, WANG M, DONG B, XU Z X. 2022. New mechanism of FA in composted sludge inducing Cu fixation on Albite in open-pit mine soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 116: 142-150.
- WANG G F, CAO W S, LIANG G C, XIANG J, CHEN Y L, LIU H Y. 2023. Leaching behavior of heavy metals from Pb-Zn tailings and remediation by Ca- or Na-montmorillonite[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(2): 101.
- WANG J X, FU H Y, XU D M, MU Z Q, FU R B. 2022. The remediation mechanisms and effects of chemical amendments for heavy metals in contaminated soils: a review of literature[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 31(5): 4511-4522.
- WANG H Y, GAO Z, LI X, DUAN Z Q. 2023. Cadmium accumulation and immobilization by *Artemisia selengensis* under different compound amendments in cadmium-contaminated soil[J]. *Agronomy*, 13(4): 1011.
- WANG F, MIAO L J, WANG Y F, ZHANG M Y, ZHANG H J, DING Y, ZHU W Q. 2022. Using cow dung and mineral vermireactors to produce vermicompost for use as a soil amendment to slow Pb²⁺ migration[J]. *Applied Soil Ecology*, 170: 104299.
- WANG Q, SHAHEEN S M, JIANG Y H, LI R H, SLANÝ M, ABDELRAHMAN H, KWON E, BOLAN N, RINKLEBE J, ZHANG Z Q. 2021. 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*, 403: 123628.
- WANG L N, WEI J, YANG L, CHEN Y, WANG M J, XIAO L, YUAN G D. 2023. Enhancing soil remediation of copper-contaminated soil through washing with a soluble humic substance and chemical reductant[J]. *Agronomy*, 13(7): 1754.
- WANG Q, WEN J, YANG L S, CUI H S, ZENG T J, HUANG J. 2023. Exploration on the role of different iron species in the remediation of As and Cd co-contamination by sewage

- sludge biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(13): 39154-39168.
- WANG H, XIA W, LU P. 2017. Study on adsorption characteristics of biochar on heavy metals in soil[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(6): 1867-1873.
- WANG Y, XU Y A, LI D, TANG B C, MAN S L, JIA Y F, XU H. 2018. Vermicompost and biochar as bio-conditioners to immobilize heavy metal and improve soil fertility on cadmium contaminated soil under acid rain stress[J]. *Science of the Total Environment*, 621: 1057-1065.
- WANG N, XUE X M, JUHASZ A L, CHANG Z Z, LI H B. 2017. Biochar increases arsenic release from an anaerobic paddy soil due to enhanced microbial reduction of iron and arsenic[J]. *Environmental Pollution*, 220: 514-522.
- WU Y F, CHEN G G. 2022. Assessment on soil conservation service based on InVEST model—a case study of Yindingge mining area[J]. *East China Geology*, 43(2): 184-195 (in Chinese with English abstract).
- WU H L, SONG H, SUN X P, BI Y Z, FU S J, YANG N. 2023. Geo-environmental properties and microstructural characteristics of sustainable limestone calcined clay cement (LC3) binder treated Zn-contaminated soils[J]. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 24(10): 898-911.
- XING Y, WANG J X, XIA J C, LIU Z M, ZHANG Y H, DU Y, WEI W L. 2019. A pilot study on using biochars as sustainable amendments to inhibit rice uptake of Hg from a historically polluted soil in a Karst region of China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170: 18-24.
- XU Z L, NIE N, LIU K Y, LI Q, CUI H J, DU H H. 2023. Analog soil organo-ferrihydrite composites as suitable amendments for cadmium and arsenic stabilization in co-contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 877: 162929.
- XUE W J, WEN S Q, ZHU Y L, GAO Y, WANG R Z, XU Y Q. 2023. Immobilization of cadmium in river sediments using sulfidized nanoscale zero-valent iron synthesized with different iron precursors: performance and mechanism[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 23(9): 3550-3566.
- YANG S X, CAO J B, HU W Y, ZHANG X J, DUAN C. 2013. An evaluation of the effectiveness of novel industrial by-products and organic wastes on heavy metal immobilization in Pb-Zn mine tailings[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(11): 2059-2067.
- YANG J, JIN C H, LI J, GAO X H, WANG Y L, WANG J S, TENG Y G. 2023 Remediation of vanadium contaminated soils in a waste smelter by eco-friendly chitosan@mineral composites[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 32: 103291.
- YANG Z P, ZHANG K S, LI X Y, REN S P, LI P. 2023. The effects of long-term freezing-thawing on the strength properties and the chemical stability of compound solidified/stabilized lead-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(13): 38185-38201.
- YAO S X, ZHOU B B, DUAN M L, CAO T, WEN Z Q, CHEN X P, WANG H, WANG M, CHENG W, ZHU H Y, YANG Q, LI Y J. 2023. Combination of biochar and trichoderma harzianum can improve the phytoremediation efficiency of Brassica juncea and the rhizosphere micro-ecology in cadmium and arsenic contaminated soil[J]. *Plants*, 12(16): 2939.
- YIN D X, WANG X, PENG B, TAN C Y, MA L Q. 2017. Effect of biochar and Fe-biochar on Cd and As mobility and transfer in soil-rice system[J]. *Chemosphere*, 186: 928-937.
- YUAN Z M, ZHAO Y, GUO Z W, YAO J. 2016. Chemical and ecotoxicological assessment of multiple heavy metal-contaminated soil treated by phosphate addition[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(11): 403.
- ZENG G M, HE Y, WANG F, LUO H, LIANG D, WANG J, HUANG J S, YU C Y, JIN L B, SUN D. 2023. Toxicity of nanoscale zero-valent iron to soil microorganisms and related defense mechanisms: a review[J]. *Toxics*, 11(6): 514.
- ZENG Z L, YU C, LIAO R P, CAI X Q, CHEN Z H, YU Z K, WU Z X. 2023. Preparation and characterization of sodium polyacrylate grafted montmorillonite nanocomposite for the adsorption of cadmium ions from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 656: 130389.
- ZHANG H J, DONG X B, YANG H M. 2023. Montmorillonite-mediated electron distribution of zirconium phosphate for accelerating remediation of cadmium-contaminated water and soil[J]. *Applied Clay Science*, 236: 106883.
- ZHANG H M, LARSON S, BALLARD J, NIE J, ZHANG Q Q, KAZERY J A, DASARI S, PRADHAN N, DAI Q L, OLAFUYI O M, ZHU X C, MA Y H, HAN F X. 2023. Interaction of exopolysaccharide with clay minerals and their effects on U(VI) adsorption[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 23(11): 4002-4016.
- ZHANG T, LI Q, YANG X, ZHENG D M, DENG H L, ZENG Z J, YU J H, WANG Q Z, SHI Y F, WANG S L, PI K W, GERSON A R. 2023. Pb contaminated soil from a lead-acid battery plant immobilized by municipal sludge and raw clay[J]. *Environmental Technology*, 45(14): 2796-2808.
- ZHANG M, SHAN S D, CHEN Y G, WANG F, YANG D Y, REN J K, LU H Y, PING L F, CHAI Y J. 2019. Biochar reduces cadmium accumulation in rice grains in a tungsten mining area-field experiment: effects of biochar type and

- dosage, rice variety, and pollution level[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(1): 43-52.
- ZHANG J Q, WANG Z, LUO Y, JIA W J, WANG Z Y, CHENG Q Q, ZHANG Z L, FENG X Y, ZENG Q P. 2023. A preparation method of Fe(II/III)loaded attapulgite-biochar to passivate Cd(II) in soil[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 32(8): 1012-1032.
- ZHANG J, CHEN G G, WANG S X, NIU X N, SHUAI S, CHEN S, YU J J, CAO X Q. 2022. Distribution status and restoration suggestions on shelter forests in sandy shoreline of Fujian Province[J]. *East China Geology*, 43(1): 72-78. (in Chinese with English abstract).
- ZHANG D D, XU Y Q, LI X F, WANG L N, HE X W, MA Y, ZOU D X. 2020. The immobilization effect of natural mineral materials on Cr(VI) remediation in water and soil[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(8): 2832.
- ZHANG Y, XU Y M, LIANG X F, WANG L, SUN Y B, HUANG Q Q, QIN X. 2023. Ionomer analysis reveals the mechanism of mercaptosilane-modified palygorskite on reducing Cd transport from soil to wheat[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(43): 98091-98105.
- ZHENG X J, CHEN M, WANG J F, LIU Y, LIAO Y Q, LIU Y C. 2020. Assessment of zeolite, biochar, and their combination for stabilization of multimetal-contaminated soil[J]. *ACS Omega*, 5(42): 27374-27382.
- ZHOU P F, ADEEL M, GUO M L, GE L, SHAKOOR N, LI M S, LI Y B, WANG G Y, RUI Y K. 2023. Characterisation of biochar produced from two types of chestnut shells for use in remediation of cadmium- and lead-contaminated soil[J]. *Crop & Pasture Science*, 74(1-2): 147-156.
- ZHOU J M, CHEN H L, TAO Y L, THRING R W, MAO J L. 2019. Biochar amendment of chromium-polluted paddy soil suppresses greenhouse gas emissions and decreases chromium uptake by rice grain[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 19(4): 1756-1766.
- ZHOU C Z, WANG J H, WANG Q, LENG Z, GENG Y, SUN S R, HOU H. 2023. Simultaneous adsorption of Cd and As by a novel coal gasification slag based composite: characterization and application in soil remediation[J]. *Science of the Total Environment*, 882: 163374.
- ZHOU Y C, ZHAO X Q, JIANG Y, DING C C, LIU J G, ZHU C. 2023. Synergistic remediation of lead pollution by biochar combined with phosphate solubilizing bacteria[J]. *Science of the Total Environment*, 861: 160469.
- ZHOU Y, ZOU Z K, WANG M F, WANG Y Q, LI J L, QIU L Z, CHENG Y X, DAI Z Y. 2023. Biochar and nano-ferric oxide synergistically alleviate cadmium toxicity of muskmelon[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(20): 57945-57959.
- ZUO W G, WANG S J, ZHOU Y X, MA S, YIN W Q, SHAN Y H, WANG X Z. 2023. Conditional remediation performance of wheat straw biochar on three typical Cd-contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 863: 160998.

附中文参考文献

- 环境保护部, 国土资源部. 2014. 全国土壤污染状况调查公报[J]. *中国环保产业*, (5): 10-11.
- 边归国. 2023. 土壤污染修复环境监理技术规范的现状与展望[J]. *青海环境*, 33(3): 110-115.
- 陈毓迢, 舒红锁, 洪荷芳, 任典挺, 王江. 2023. 铅锌尾矿对下游区域农田污染的影响研究[J]. *农业灾害研究*, 13(8): 289-291.
- 陈臻, 曾翠云, 张永合. 2023. 腐植酸在土壤污染防治修复技术中的应用[J]. *腐植酸*, (4): 1-6, 57.
- 杜芸, 张岩岩, 张家峰, 杨青, 刘碧云. 2023. 污染场地治理修复中的利益主体问题研究[J]. *中国资源综合利用*, 41(8): 123-129.
- 房彬, 李书锋, 刘建阔, 薛二军, 马劲, 路明. 2023. 生物炭组配膨润土对铬污染土壤原位钝化修复效果[J]. *再生资源与循环经济*, 16(11): 40-42.
- 刘宜昭, 陆阳, 刘松玉. 2023. 重金属作用下改性水泥系隔离墙化学相容性研究[J]. *岩土力学*, 44(2): 497-506.
- 陶春军, 李明辉, 马明海, 张笑蓉, 杜国强, 梁红霞. 2023. 皖南某典型富硒区土壤-水稻重金属生态风险评估[J]. *华东地质*, 44(2): 160-171.
- 武翼飞, 陈国光. 2022. 基于 InVEST 模型的矿区土壤保持功能评估——以银顶格矿区为例[J]. *华东地质*, 43(2): 184-195.
- 张洁, 陈国光, 王尚晓, 牛晓楠, 帅爽, 陈思, 于俊杰, 曹新晴. 2022. 福建省沿海砂质岸线防护林分布特征及生态修复探讨[J]. *华东地质*, 43(1): 72-78.

A review of the application of stabilization remediation in heavy metal contaminated soil

SHEN Rujia, HUANG Haibo, XIE Enping, CHENG Tingting, LI Hualing, LIU Jiankun
(*Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing 210016, Jiangsu, China*)

Abstract: Heavy metals discharged into the environment by natural and human activities may have harmful consequences on human health, ecological environment, economy and society, so the remediation of the soil contaminated with heavy metal has attracted much attention in recent years. Among several techniques for remediation of heavy metal-contaminated soil (physical remediation, chemical remediation and biological remediation), the metal stabilization technology using soil improvers has received considerable attention and is a promising method for soil remediation. In this paper, the research progress of soil improvers in remediation of heavy metal-contaminated soil in recent years was reviewed, including inorganic materials such as clay minerals, phosphorus-containing materials, metals and metal oxides, organic materials such as organic matter, municipal solid waste and biochar, and some combined application of organic and inorganic materials in remediation of heavy metal-contaminated soil. These improvers effectively reduce the bioavailability of heavy metals in soil through various repair processes such as adsorption, complexation, precipitation and REDOX. Finally, the prospect of future research is put forward, and the basic theoretical research should be strengthened to clarify the chemical stabilization process and heavy metal repair mechanism, so as to broaden the development of this field. It provides a valuable reference for the study and practice of the stability of heavy metals in polluted soil.

Key words: heavy metal pollution; soil remediation; stabilization materials; inorganic materials; organic materials