

# Research on Remediation of Heavy Metal Soil Pollution in Manganese Mining Areas of Hunan

Xiaoxian Hu, Bozhi Ren\*

School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan  
Email: 850050828@qq.com, \*564975554@qq.com

Received: Mar. 26<sup>th</sup>, 2016; accepted: Apr. 10<sup>th</sup>, 2016; published: Apr. 19<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

The heavy metal pollution of metal mining and the surrounding soil has become one of the serious environmental problems. During the long-term mining process of manganese, the soil in the manganese mining areas of Hunan was seriously damaged, and led to the degradation of the ecosystem. In this paper, the present situation of resource exploitation in Hunan manganese mine is summarized, and the restoration of heavy metal contaminated soil at home and abroad is summarized: physical remediation, chemical remediation, microbial remediation, phytoremediation, etc., and the combination remediation technology is emphatically introduced. The paper also points out the progress, advantages, disadvantages and the existing problems of these measures and the chelating agent and microbe and plants combined remediation is prospected. It points out that it is not only can save repair costs, but also can reduce the biotoxicity and environmental risk.

## Keywords

Manganese Mine, Heavy Metal Polluted Soil, Remediation Practice

---

# 湖南锰矿区土壤重金属污染修复研究

胡晓先, 任伯帜\*

湖南科技大学土木工程学院, 湖南 湘潭  
Email: 850050828@qq.com, \*564975554@qq.com

---

\*通讯作者。

收稿日期: 2016年3月26日; 录用日期: 2016年4月10日; 发布日期: 2016年4月19日

## 摘要

金属矿区及周边土壤重金属污染已成为严重的环境问题之一。湖南锰矿区在开采过程中土壤遭受严重破坏, 并且导致生态系统退化。本文结合当今湖南锰矿区的资源开采现状, 总结了国内外对重金属污染土壤的修复研究, 全面介绍了当前的各种修复措施: 物理修复、化学修复、微生物修复以及植物修复等, 并着重介绍了联合修复技术, 同时指出了各项措施的进展、优缺点、存在的问题, 对螯合剂-微生物-植物联合修复进行了展望, 指出了其不仅能够节约修复成本, 又能够降低生物毒性以及环境风险性。

## 关键词

锰矿区, 重金属污染土壤, 修复技术

## 1. 引言

在自然界中, 锰作为一种过渡金属, 通常以各种化合物的形式存在[1], 如软锰矿( $MnO_2$ )、水锰矿( $Mn_2O_3$ )、菱锰矿( $MnCO_3$ )、硫锰矿( $MnS$ )等。锰矿的韧性极佳[2], 全球生产的锰大约 90%用于钢铁工业, 此外锰的化合物还广泛应用在化工、电子、电池、有色冶金、农业等部门。我国是锰储备量大国, 大约处于世界锰资源储量的第六位[3]。湖南则是著名的“锰矿之乡”, 锰资源含量十分丰富, 迄今为止已经有百年的开采历史。根据湖南省国土资源厅的统计报告[4], 湖南省锰矿现查明资源储备量为 1.48 亿 t, 国内位居第 4, 保有资源储备量为 1.03 亿 t, 国内位居第 2, 占全国总保有储备量的 18%。保有储备量主要分布于宁乡棠甘山、湘潭县、永州东湘桥、桃江响涛园、邵阳双清区[5], 详图见图 1。

根据勘探资料报告[6], 湖南锰矿的类型分为: 碳酸锰矿、热液改造型锰矿和氧化锰矿, 主要以碳酸锰矿石为主, 占总储量的 79.53%。锰污染主要来源于: ① 矿山开采等, 当矿区进行开采时, 矿井水呈酸性, 能够加速锰的溶解, 随着矿井水的流动, 锰也会随着移动到土壤中及土壤的植物中造成污染; ② 工业废水电解锰工业中的粗滤和洗涤工艺分离出来的矿渣中含有大量的锰及其他重金属离子, 随着冲洗液排出场外后, 将会进一步污染周围的水源及土壤[7]。而且在经历长期开采之后, 遗留了一系列的问题: 山体滑坡、河流污染、矿物暴露地表、采矿区中空、废渣成山等[8][9]。

随着经济的发展和矿藏的开采, 不仅对地表生态系统造成了严重的破坏, 同时也对人类的生存和发展造成了威胁。谢荣秀等[10]通过实验发现湖南锰矿区土壤中的重金属中的 Mn、Cd、Pb 的含量范围均超标, 分别是湖南省土壤背景值的 8.7、2.9 和 21.5 倍。其中大部分矿区土壤中的 Mn、Pb、Cd 含量与国家土壤环境质量三级标准(GB 15618-2008)相比, 已经超过了其标准警戒值。闫文德等[11]综合分析了湘潭锰矿矿渣废弃地与普通土壤重金属的对比, 发现废弃地土壤重金属含量的顺序是:  $Mn > Pb > Zn > Cu > Co > Ni > Cd$ , 其中锰平均含量高达 2180 mg/kg, 是对照土壤锰含量的四倍多; 土壤中的镉平均含量为 22.89 mg/kg, 是对照土壤镉的五倍; 土壤中的铅平均含量为 775.11 mg/kg, 是对照土壤铅的四倍; 其他重金属与对照区土壤中重金属基本持平。综上所述可以看出 Mn、Cd、Pb 对废弃地土壤影响较大。

基于此, 本文将对矿山重金属污染土壤的危害进行阐述, 并对近年来国内外对于重金属土壤污染修复技术的原理、优缺点进行简述, 突出多种修复技术对于锰矿区污染物的处理, 同时在此基础上着重阐述植物修复技术以及联合修复技术。

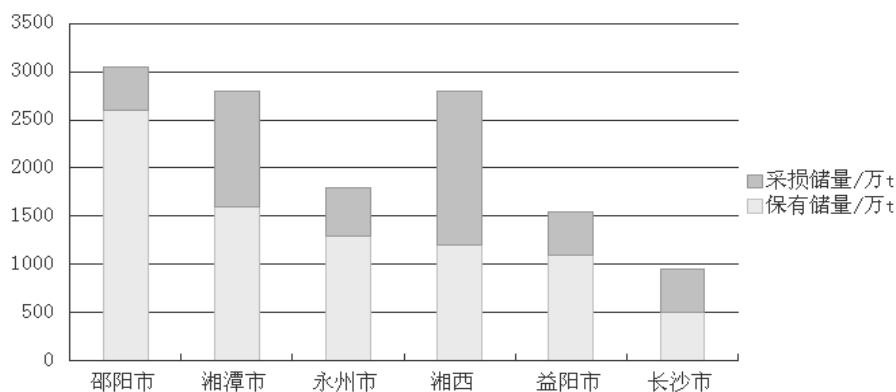


Figure 1. The partitions constitute of mining area resources reserve in Hunan province  
图 1. 湖南省矿区资源储备分区构成

## 2. 锰矿区矿山重金属污染土壤危害

### 2.1. 对植物的危害

砷对作物的毒害,在于阻碍作物中水分输送,从根部向地上部分的水分供给受到抑制[12]; Lamoreaux 等[13]通过对不同材料进行对比实验,证明了重金属铬不仅对植物蒸腾作用的影响也十分明显,还能够引起禾苗缺水。在低浓度毒物的刺激下,细胞膨胀,气孔阻力减小,蒸腾加速。当污染浓度超过一定值后,气孔阻力增加或气孔关闭,蒸腾强度降低。Mn 虽然是植物生长发育的重要微量元素,但当超过 30 mg/kg 时,高浓度的 Mn 能够引起植物叶片坏死和生物量降低[14]。

总之,锰矿区土壤中的重金属对于植物的直接伤害包括重金属对植物细胞质膜透性、水分代谢、光合作用、呼吸作用、碳水化合物代谢、氮素代谢、核酸代谢、植物激素等生理生化过程。对于植物的间接伤害包括种子萌发、营养性生长、植物发育的影响[15]。

### 2.2. 对土壤动物的危害

随着 Mn、Cd、Pb、Cu 等金属在土壤中的富集,对土壤动物的繁衍生存造成了严重威胁,但是土壤动物在不同的个体大小、生理阶段、体重或者尺寸对于重金属的富集量都不相同,随之产生的毒性也不同。重金属污染还能造成酶活性的改变,使组织细胞的微结构遭到破坏,影响 DNA 的修复能力。王振中[16]和郭永灿[17]分别用电子显微镜和光学显微镜观察到重金属污染对蚯蚓细胞为结构、体壁及胃肠道粘膜会产生严重的损坏,会减弱蚯蚓同工酶和脂酶活性,影响机体的正常生理功能,进而导致病变。

### 2.3. 对土壤酶的危害

土壤酶是土壤中产生专一生物化学反应的生物催化剂,是反映土壤肥力的一个敏感性指标,土壤酶一般吸附在土壤胶体表面或呈复合体存在,部分存在于土壤溶液中,而以测定各种酶的活性来表征。由于环境污染对于土壤酶活性影响较大,易受土壤物理、化学性质及生物活性的影响,可在一定程度上反映出土壤的环境状况。Lebedeva [18]发现质量分数为 20 mg/kg 的 Cd 不会引起脲酶活性明显降低,而 80~100 mg/kg 的 Pb 和 100~150 mg/kg 的 Zn 则使脲酶活性显著降低。而锰矿区 Cd 的平均浓度为 22.89 mg/kg, Pb 和 Zn 分别为 775.11 mg/kg 和 302.4 mg/kg,可以看出它们必将严重抑制土壤酶的活性。

### 2.4. 对人体健康的危害

虽然 Mn、Hg、Cu 等金属是人体所必需的微量元素,但是当超过一定限度也可同样出现致病性。当

人体过量摄入过量的 Mn 时会引起类帕金森氏综合征, 同时影响肝脏、生殖系统和心血管系统的正常功能。曾锡莲等[19]通过对湘潭锰矿区空气、土壤、水质和食物中锰元素进行实验调查发现: 湘潭锰矿儿童发锰上限  $15.84 \cdot 10^{-6} \sim 16.24 \cdot 10^{-6}$ , 高于国内正常发锰上限的 0.657 倍, 高于湖南医科大学附属二院儿童发锰正常值的 3.86 倍。锰区降尘比国家规定高 4.85 倍, 土壤比非锰区高 9.74 倍, 大米比非锰区高 0.75 倍。

### 3. 锰矿土壤重金属污染修复

#### 3.1. 物理修复技术

物理修复包括电热修复、电动修复、玻璃化技术法、隔离法、客土和换土法、稀释法等修复技术。大多数物理分离修复技术都有费用低廉、设备简单、可持续高产出等优点, 但是其分离修复技术的可行性在具体分离过程中, 要考虑各种因素的影响。导致并且不能够较好的解决土壤结构破坏、土壤肥力下降以及土壤生物活性等问题。

其中电热与电动修复是最常用的方法。电热修复技术是利用某些重金属在高温状态下迅速挥发的特性, 用高频电压加热土, 使重金属受热挥发离开土壤或者辐射(如无线电波加热)已达到修复土壤重金属污染的目的[20]。包括低温原位加热修复技术、高温原位加热修复技术和原位电磁波加热技术等。但是, 土壤本身在高温加热的同时也造成了严重的破坏。电动修复技术的原理类似于电池, 重金属离子在通电的情况下进行定向移动, 从而达到从土壤中去的目的[21]。电动修复技术是一门新的经济适用的土壤修复技术, 并不搅动土层, 可以回收镉、砷、镉、汞等多种重金属元素, 具有二次污染少、后处理方便、经济效益高等一系列优点, 但是这种技术对于土壤环境的具体要求比较高, 所以难大规模、广泛的应用。

#### 3.2. 化学修复技术

化学修复就是向土壤中投加改良剂, 土壤的酸碱性、氧化还原条件受到其改变, 进而对重金属的氧化还原、吸附或沉淀作用产生影响, 最终使重金属的污染程度降低, 减轻对生态环境的危害。常用的改良剂有石灰、硅酸盐、碳酸钙、沸石和促进还原作用的有机质等。天然沸石对重金属 Ni 和 Pb 具有很强的吸附能力[22]。对于受到重金属污染的酸性土壤, 使用石灰等碱性物质能够降低重金属的溶解性, 改良土壤 pH 值。Turner [23]等研究表明: 在低石灰水平下, OH<sup>-</sup>与土壤中有有机物质的羟基反应使其带负电, 土壤则可变电荷增加。刘云国、黄宝荣等[24]对永州尾砂进行了采集, 通过选取不同的萃取剂 EDTA、CA、CAR、OA 对土壤中重金属进行萃取实验, 发现 EDTA 能够对于 Pb 和 Cd 具有强的萃取能力, 降低了土壤颗粒的表面张力, 进而提高重金属的处理效率。

在土壤中添加重金属螯合剂如 EDTA 来淋洗土壤得到了广泛的关注[25] [26]。因为一般来说, 土壤中的重金属存在于土壤溶液中的相对较少, 因此在土壤中添加重金属螯合剂会使土壤中的重金属易于流动和吸收。在被重金属污染的土壤中施加含硫物质, 能够将土壤中的 Hg、Cd 形成 HgS、CdS 沉淀[27]。可欣等[28]通过室内模拟实验表明, EDTA 对重金属污染土壤去除率最大的条件是  $\text{pH} = 7.1$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其对 Pb、Cd、Zn、Cu 的去除率分别为 34.78%、89.14%、45.14%、14.96%。Julia 等[29]认为  $5.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 与  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 能明显增加 Pb 的淋洗效果。周启星等[30]发现 Zn 和 Cd 具有相似的化学性质和地球化学行为, Zn 具有拮抗植物吸收 Cd 的作用。向 Cd 污染土壤中加入适量的 Zn 可以减少植物对 Cd 的吸收积累。

化学修复措施实际上在土壤上进行的修复技术, 具有相对比较简单可用、成本低等优点, 在修复土壤的基础上还可以提高土壤肥力。但是问题根本在于: 重金属只是形态发生了改变, 其金属离子仍保留在土壤中, 随着环境条件的改变, 容易再度活化导致“二次污染”。Mashi [31]研究表明酸雨就会打破这

个平衡, 进而造成二次污染。因此, 在实际应用此方法处理污染土壤时, 必须综合考虑环境因素。

### 3.3. 微生物修复技术

在修复重金属污染土壤方面, 微生物具有独特的作用。微生物修复的机理是利用微生物的生命代谢活动, 对他们进行固定、转移或转化来使其完全无害化, 从而使受污染的土壤环境受到改善甚至恢复到原始状态。此方法具有对环境影响小、效率高、投资小等特点, 是一项比较廉价的绿色治理方法[32]。微生物对重金属的影响主要体现在以下方面: 溶解和沉淀作用; 氧化还原作用; 生物吸附和富集作用; 菌根真菌与土壤重金属的生物有效性关系。

1949年, Ruchhofs [33]首次提出了微生物吸附的概念, 它在研究活性污泥去除废水当中污染物时发现, 活性污泥内的微生物可以去除废水当中的 Pu (聚氨基甲酸酯简称聚氨酯), 主要是因为大量的微生物对 Pu 具有一定的吸附能力。微生物吸附又分为细胞表面吸附、胞外吸附以及胞内吸附。近年来, 国内外科工作者开展了吸附锰微生物的筛选与利用的科研工作。Xue 等[34]从湘潭锰矿分离获得一株沙雷氏菌属抗锰菌株, 展示了较好的富集性能。李会东等[35]从湘潭锰污染土壤中分离到 7 种真菌和 8 种细菌, 通过耐锰性能实验筛选除了真菌 3 种和细菌 3 种, 其中的一株根际微生物, 其最高耐锰浓度高达 600mmol/L。

### 3.4. 植物修复技术

植物修复技术(Phytoremediation)是 20 世纪 90 年代初发展起来的通过生物技术来治理污染土壤的一种措施。综合运用现代生物技术, 使土壤质量得以改善和提高, 并使土壤的有害污染物得到去除。具有成本低、适用于大规模修复、效果好、不产生二次污染等优点, 受到人们的日益重视, 成为土壤修复研究的热点。植物修复技术是利用超富集植物的提取作用来去清除污染物的一种环境治理技术。植物修复技术根据修复的过程和机理可分为植物吸收技术、根际过滤技术、植物挥发技术和植物固定技术等[36]。

#### 3.4.1. 植物吸收

植物吸收即植物萃取(Phytoextraction), 是指利用一些特殊植物的根系对受污染土壤中所含的有毒有害物质进行吸收, 并将其转移到植物体内上部, 随着收割茎叶并进行集中处理, 达到降低或去除土壤重金属污染的目的[37]。该技术最适合污染程度比较低且浅层的土壤修复。目前已发现有 400 多种能够超累计各种重金属的植物, 可以累积 Co、Cr、Cu、Pb 等重金属, 有些还能同时积累多种重金属。骆永明[38]发现印度芥菜不仅能在含 Pb 500 mg/kg、Cu 250 mg/kg 或 Zn 500 mg/kg 的污染土壤上能够正常的生长, 还能够同时积累相当浓度的 Cr、Cd、Ni、Se 等重金属。唐清畅等[39]在对湘潭锰矿尾渣的商陆根际和非根际土壤酶活性的研究表明, 商陆是锰污染土壤植物修复的理想植物, 不仅可以增强土壤中酶的活性, 影响大小分别为蔗糖酶 > 脲酶 > 脱氢酶 > 酸性磷酸酶 > 过氧化氢酶, 还能使当地的土壤环境得到有效的改善。

李韵诗等[40]在湘潭锰矿区的采样研究表明, 在野外调查了 40 中本土植物, 其中铁扫帚、革命草、葛藤、蓼、黄荆和狗牙根等植物具备锰含量高、积累系数与转移系数大的特点, 能够作为锰矿废弃地植被的修复植物。杨胜香等[41]采集了湘西花垣县锰矿区的土壤样本, 对记录的 76 中植物进行了实验研究, 发现了油茶和芒萁叶、茎重金属含量较高可以用于修复污染区价值较高的土壤。

#### 3.4.2. 植物挥发

植物挥发是指植物的根系来吸收金属并将其转化为可挥发形态, 会发到大气中来降低土壤污染。目前这种方法只适用于可挥发的污染物, 应用范围比较小而且会对环境造成一定影响, 主要研究最多的是 Hg 和 Se。Rugh [42]等研究结果表明, 当植物被注入来源于细菌中的 Hg 抗性基因时, 能在有毒的汞浓度

条件下正常生长, 并且能将存在于土壤中的汞还原成挥发态的单质 Hg。Se 在植物的作用下产生挥发态的硒, 湿地上的某些植物可清除土壤中挥发态占 20%~25%, 单质含量则占 75%。水稻、大麦、花椰菜以及一些水生植物等也有较好的吸收和挥发硒的能力。这说明可以通过构建人工湿地将含硒的农业和工业废水来得到处理净化。林杨等[43]采用了人工湿地技术对湘潭锰矿区的污染土壤进行了实验, 筛选出了紫叶美人蕉、菖蒲、苕麻、夹竹桃等 9 种植物对土壤中的重金属具有较好的拦截作用, 其对锰吸附的能力顺序为: 紫叶美人蕉 > 再力花 > 苕麻 > 梭鱼草 > 香蒲 > 水葱 > 德国鸢尾 > 夹竹桃 > 芦苇, 能够为其他类型湿地修复起到指导作用。

### 3.4.3. 植物固定

植物稳定的机理是利用植物的根系的作用来降低重金属的活性, 降低土壤 pH 值, 进而减少其在土壤的有效态, 或利用一些植物促进土壤中重金属转化为低毒形态, 防止进入食物链, 从而减少其对环境的危害。Cotter Howells 和 Caporn 等研究指出[44], 铅在磷酸盐的催化下能够在剪股颖属根际形成磷氯铅矿, 从而达到消除污染的影响。虽然此方法具有技能遏制受污染土壤的侵蚀, 又能通过植物根系来吸收重金属来增强对污染物的固定, 但是此方法较为受到环境条件的改变所影响且没有根本去除土壤的重金属。

植物修复技术是国内外普遍认为经济有效的重金属污染修复技术, 但是对于湖南锰矿区污染严重的尾矿地区, 重金属浓度过高将会抑制植物的生长, 所以需要进行土壤的修复, 并配合其他修复措施一起进行。

## 3.5. 联合修复技术

### 3.5.1. 螯合剂-菌根联合修复技术

菌根是土壤中真菌菌丝与高等植物营养根系形成的一种联合体。由于植物根际能够分泌大量的氨基酸, 能够与金属元素形成整合物, 并且还降低了土壤根际的 pH 值, 所以才能使灌木植物等可以使土壤中的养分聚集, 改变其空间异质性的分布。在污染的土壤中添加螯合剂可以使土壤活化, 而菌根又能够促进植物的生长, 使植物的耐性增强。二者相互联合可以优势互补, 进一步强化植物对重金属土壤的修复。

常见的螯合剂包括 CDTA、EDTA、肥料、柠檬酸等。李剑敏[45]等通过盆栽实验表明 EDTA 能够溶解土壤中的 Pb, 当土壤中的重金属 Pb 含量高达 2000 mg/kg 时, 添加 3 mmol/kg 的 EDTA 能够促进土壤中的 Pb 溶解, 促使芥菜中的 Pb 向地上部运输, 即当添加 EDTA 处理后, 在促进芥菜对于土壤 Pb 的吸收的同时, 还提高了土壤中有效态 Pb 的浓度。

### 3.5.2. 动物-植物联合修复技术

虽然植物修复技术具有成本低、适用于大规模的修复、效果好、不产生二次污染等优点, 但是植物的富集量相对而言比较低, 修复的时间也较长。动物修复技术中多为蚯蚓和鼠类, 虽能够提高土壤的活性, 但是单独使用效果不明显, 所以常将两者相结合对重金属土壤进行联合修复, 二者相辅相成, 能够有效的修复复合污染的土壤。田伟莉[46]等对重金属复合土壤采用了动植物联合修复的方法, 在选用白三叶、黑麦草作为植物修复的基础上投放蚯蚓, 经历了一年半的试验, 土壤镉、铅、铜的含量分别降低了 92.3%, 24.7%, 42.0%, 动植物联合修复对于镉、铅、铜的修复效果分别比起单独效果高 11.5%, 5.0%, 7.2%, 证明了动植物联合修复是完全可行的。成杰民等[47]研究了蚯蚓-菌根相互作用对土壤、植物系统中 Cd 的迁移转化作用, 结果表明蚯蚓增加了黑麦草根部分 Cd 的积累, 菌根促进了 Cd 从黑麦草根部分向地上部转移, 二者具有协同作用。

### 3.5.3. 微生物-植物修复技术

植物与微生物的联合修复,特别是植物根系与根际微生物的联合作用,这种强化植物修复技术利用土壤微生物与植物的共存关系,充分发挥各自优势,进一步提高了植物修复效果,此方法已经在实验室和小规模的修复中取得了良好效果,逐渐成为国内外研究的热点。吴佳等[48]通过对蜈蚣草-微生物联合修复土壤 As 污染的研究,发现 *Comamonas* sp. Ts37 和 *Delftia* sp. Ts41 能显著减少闭蓄态砷的质量分数,菌根菌能显著提高土壤有效砷含量,接种丛枝菌根(Arbuscular Mycorrhiza, AM)可提高植物地上部生物量,还能增加地上部对 As 的吸收量。Masciandao [49]认为投加根系微生物橄榄废物堆肥与植物共同作用修复重金属污染土壤具有可行性,不仅能提高植物耐性,且有利于橄榄加工厂的绿色生产。

陈秀华等[50]通过实验在 Cu 污染土壤中的紫云英接种 AM 真菌,并进行了不同土壤 Cu 的对比试验,实验结果表明在接种了 AM 真菌在高浓度 Cu 污染土壤中的植株根系较发达,表明 AM 真菌能够降低重金属的毒害作用,增加紫云英的抗性。江春玉等[51]经过对土壤样品进行筛选,提取出一株对碳酸镉,碳酸铅活化能力最强的铅镉抗性细菌 WS34,利用盆栽试验对比了 EDTA、WS34 以及 WS34 和 EDTA 符合三种处理下的油菜和印度芥菜生长以及富集铅镉能力的影响,实验表明菌株 WS34 能够促进实验植物生长以及铅镉积累量,油菜和印度芥菜中的铅镉积累量比对照增加 13.9%~32.9%和 9.0%~46.4%,其干重比对照增加 18.0%~23.6%和 21.4%~76.3%。

## 4. 讨论和展望

由于湖南锰矿区重金属污染土壤的修复是一个错综复杂的过程,目前单独的物理化学修复技术会导致土壤生物活性下降、土壤肥力下降和土壤结构破坏等,并且物理修复、化学修复和生物修复方法大多都只是针对同一类型的污染物,会受到环境等各种因素的制约,导致修复效果降低,对于湖南锰矿区复合污染的土壤,必须针对当地的具体情况将几种修复技术相结合,形成一个技术体系,达到优势互补。

近年来,微生物和植物的联合修复对重金属污染土壤修复的重要性越来越受到国内外学者的关注,植物-微生物联合修复的关键在于对菌根真菌的筛选和能够与其共生的植物的选择,使得两者能更加有效的相互匹配。植物-微生物联合修复成为提高重金属污染土壤修复能力的新研究领域。

同时,利用化学螯合剂如 EDTA 等强化植物修复也被证实是一种高效的修复措施,但也存在潜在的风险,必须合理控制浓度以防其抑制植物的生长发育。因此可以在植物-微生物的基础上添加合适的化学螯合剂,使其共同强化修复重金属污染土壤,以达到节约修复成本、降低生物毒性和环境风险性的目的。湖南锰矿地区重金属污染不仅仅受到锰污染,还伴有其他重金属如 Cd、Pb、Cu、Zn 等重金属,因此应当采用具有锰含量高、积累系数与转移系数大的特点的湖南本土植物如铁扫帚、蓼、葛藤、黄荆、革命草、翦股颖和狗牙根等,且在此基础上合理添加螯合剂和采用微生物强化植物修复措施以减轻污染,此法具有实际应用的广阔前景和深入研究的重要价值。

## 基金项目

湖南科技大学研究生创新基金项目(S140014)。

## 参考文献 (References)

- [1] 何振立,周启星,谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [2] 王箴. 化工词典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [3] 王运敏. 我国金属矿产资源开发循环经济的发展方向[J]. 金属矿山, 2005, 351(9): 1-22.
- [4] 湖南省国土资源厅. 2012 年湖南省矿产资源年报[R]. 长沙, 2013.
- [5] 肖诚,崔先万,罗为艾. 湖南锰业的发展现状与对策研究[J]. 中国锰业, 2014, 32(3): 5-8.

- [6] 洪世琨. 我国锰矿资源开采现状与可持续发展研究[J]. 中国锰业, 2011, 29(3): 13-16.
- [7] 王星敏, 徐龙君, 李虹. 锰矿产资源绿色开发及安全管理对策[J]. 资源开发与市场, 2010, 26(7): 633-636.
- [8] 杨金燕, 杨锴, 田丽燕, 等. 我国矿山生态环境现状及治理措施[J]. 环境科学与技术, 2012(S2): 182-188.
- [9] 杨苏才, 南忠仁, 曾静静. 土壤重金属污染现状及治理途径研究进展[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(3): 549-552.
- [10] 谢荣秀, 田大伦, 方晰. 湘潭锰矿废弃地土壤重金属污染及其评价[J]. 中南林学院学报, 2005, 25(2): 38-41.
- [11] 闫文德, 田大伦. 湘潭锰矿废弃地土壤酶活性与重金属含量的关系[J]. 中南林学院学报, 2006, 26(3): 1-4.
- [12] Morris, H.E. (1927) Injury to Growing Crops Caused by the Application of Arsenical Compounds to the Soil. *Journal of Agricultural Research*, **34**, 59-78.
- [13] Lamoreaux, R.J. and Chaney, W.R. (1977) Growth and Water Movement in Silver Maple Seedlings Affected by Cadmium. *Journal of Environmental Quality*, **6**, 201-205. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq1977.00472425000600020021x>
- [14] Li, D.L., He, F., Ma, C.Z. and Tian, C. (2000) Effects of Arsenic on Biological Activity of Soils and Its Toxicity to Selected-Vegetables. *Agro-Environmental Protection*, **19**, 148-151.
- [15] 张玉秀, 李林峰, 柴团耀, 林单, 张红梅. 锰对植物毒害及植物耐锰机理研究进展[J]. 植物学报, 2010, 45(4): 506-520.
- [16] 王振中, 张友梅, 胡觉莲, 郑云有, 胡朝阳, 郭永灿, 赖勤, 颜亨梅, 邓继福. 土壤重金属污染对蚯蚓 (*Opisthopora*) 影响的研究[J]. 环境科学学报, 1994, 8(2): 236-243.
- [17] 郭永灿, 张友梅. 重金属对蚯蚓的毒性毒理研究[J]. 应用与环境生物学报, 1996, 5(1): 132-140.
- [18] Lebedeval, L.A., Lebedev, S.N. and Edemskaya, N.L. (1995) The Effect of Heavy Metals and Lime on Urease Activity Podzalic Soil. *Moscow University Soil Science Bulletin*, **50**, 68-71.
- [19] 曾锡莲, 阳富强. 湖南省湘潭锰矿 69 名儿童发锰含量的调查报告[J]. 广东微量元素科学, 1995, 2(4): 32-35.
- [20] 高彦波, 蔡飞, 谭德远, 翟鹏辉, 郭宏凯. 土壤重金属污染及修复研究简述[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(16): 93-95.
- [21] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤学报, 2004, 35(3): 366-370.
- [22] 宋和付, 夏畅斌, 何湘柱, 陈安国, 黄念东. 天然沸石对 Pb 和 Ni 离子的吸附作用研究[J]. 矿产与地质, 2000, 14(4): 276-278.
- [23] Turner, J.S. and Robison, N.J. (1995) Cyanobacterial Metallothioneins: Biochemistry and Molecular Genetics. *Journal of Industrial Microbiology*, **14**, 119-125.
- [24] 刘云国, 黄宝荣, 练湘津, 张慧智, 李欣. 重金属污染土壤化学萃取修复技术影响因素分析[J]. 湖南大学学报 (自然科学版), 2005, 32(1): 95-98.
- [25] Kim, C.S. and Ong, S.K. (2000) Effects of Amorphous Iron on Extraction of Lead-Contaminated Soil with EDTA. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, **4**, 16-23. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2000\)4:1\(16\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2000)4:1(16))
- [26] Lim, T.T., Chui, P.C. and Goh, K.H. (2005) Process Evaluation for Optimization of EDTA Use and Recovery for Heavy Metal Removal from a Contaminated Soil. *Chemosphere*, **58**, 1031-1040. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.046>
- [27] 张秋芳. 土壤重金属污染治理方法概述[J]. 福建农业大学学报, 2000, 15(S1): 200-203.
- [28] 可欣, 李培军, 张昀, 孙铁珩. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报, 2007, 18(3): 601-606.
- [29] Julia, M., Guy, M. and Jean-François, B. (2009) Amphoteric Surfactants for PAH and Lead Polluted-Soil Treatment Using Flotation. *Water, Air, and Soil Pollution*, **197**, 381-393. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-008-9819-4>
- [30] 周启星, 吴燕玉, 熊先哲. 重金属 Cd-Zn 对水稻的复合污染和生态效应[J]. 应用生态学报, 1994, 5(4): 438-441.
- [31] Mashi, S.A. and Alhassan, M.M. (2006) Effects of Wastewater Discharge on Heavy Metals Pollution in Fadama Soils in Kano City, Nigeria. *Biomedical and Environmental Sciences*, **20**, 70-77.
- [32] 徐龙君, 袁智. 土壤重金属污染及修复技术[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 67-69.
- [33] Kotrba, P., Mackova, M. and Macek, T. (2011) Microbial Biosorption of Metals. Springer Science+Business Media B. V., Dordrecht, 320.
- [34] Xue, S.G., Lei, J., Zhou, X.H., Ma, Y.M., Zhou, X.Y. and He, Z.X. (2011) Biological Characteristics of a Manganese Resistant Microorganism. *Proceedings of 2011 International Symposium on Water Resource and Environmental Protection (ISWREP 2011)*, **4**, 3013-3016.



- [35] 李会东, 李志贤, 陈章, 向言词, 严明理. 锰污染土壤根际微生物分离及耐  $Mn^{2+}$  特性[J]. 环境工程学报, 2014, 8(11): 5022-5026.
- [36] 张丛, 夏立江. 污染土壤生物修复技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [37] 袁敏, 铁柏清, 唐美珍. 土壤重金属污染的植物修复及其组合技术的应用[J]. 中南林学院学报, 2005, 25(1): 81-85.
- [38] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展, 2009, 21(Z1): 558-565.
- [39] 唐清畅, 李小明, 杨麒, 刘精今, 曾光明, 杨永林. 锰矿尾渣污染土壤商陆根际和非根际土壤酶活性[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5): 886-890.
- [40] 李韵诗, 石润, 吴晓芙. 湘潭锰矿区本土先锋植物耐受与积累锰的特性分析[J]. 广西林业科学, 2015, 44(1): 26-30.
- [41] 杨胜香, 袁志忠, 李朝阳, 龙华, 唐文杰. 湘西花垣矿区土壤重金属污染及其生物有效性[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1718-1724.
- [42] Rugh, C.L. and Reeves, R.D. (1999) Proceeding of Extended Abstract of 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Element. *Nature Biotechnology*, **141**, 32-33.
- [43] 林杨, 王德明, 文仕知. 湘潭锰矿重金属污染湿地修复研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(5): 132-137.
- [44] Cotter Howells, J.D. and Caporn, S. (1996) Remediation of Contaminated Land by Formation of Heavy Metal Phosphate. *Applied Geochemistry*, **11**, 335-342. [http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00042-9](http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927(95)00042-9)
- [45] 李剑敏, 杨劲松, 杨晓英, 孙梅华, 吕伟明. EDTA 对铅污染土壤上芥菜生长及铅积累特性的影响[J]. 土壤通报, 2007, 38(6): 1178-1181.
- [46] 田伟莉, 柳丹, 吴家森, 王立江, 陈昆柏. 动植物联合修复技术在重金属复合污染土壤修复中的应用[J]. 水土保持学报, 2013, 27(5): 188-192.
- [47] 成杰民, 俞协治, 黄铭洪. 蚯蚓-菌根相互作用对土壤-植物系统中 Cd 迁移转化的影响[J]. 环境科学学报, 2007, 27(2): 228-234.
- [48] 吴佳, 谢明吉, 杨倩. 砷污染微生物修复的进展研究[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 817-824.
- [49] Masciandao, G., Schoebitz, M., Borie, F., Caravaca, F. and Roldán, A. (2014) Inoculation with Arbuscular Mycorrhizal Fungi and Addition of Composted Olive-Mill Waste Enhance Plant Establishment and Soil Properties in the Regeneration of a Heavy Metal-Polluted Environment. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 7403-7412. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-2696-z>
- [50] 陈秀华, 赵斌.  $Cu^{2+}$  污染土壤接种 AM 真菌对紫云英生长的影响[J]. 菌物学报, 2006, 25(3): 416-424.
- [51] 江春玉, 盛下放, 何琳燕, 马海艳, 孙乐妮, 张艳峰. 一株铅镉抗性菌株 WS34 的生物学特性及其对植物修复铅镉污染土壤的强化作用[J]. 环境科学学报, 2008, 28(10): 1961-1969.