

文章编号:0253-9950(2012)03-0148-09

植物和动电修复铀污染土壤的研究现状

万芹方¹, 邓大超², 柏云², 夏传琴^{1,3,*}

1. 四川大学 原子核科学技术研究所, 四川 成都 610064;

2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900; 3. 四川大学 化学学院, 四川 成都 610064

摘要:核工业的发展, 导致重金属铀的排放和扩散, 造成了地表局部土壤的污染, 对社会和环境造成了一定的影响。由于铀的特殊性和土壤成分的复杂性, 如何修复铀污染的土壤成为了一个难题。本文在已有研究基础上, 对土壤中铀的形态特征、植物修复和动电修复的概念、国内外的研究进展、制约因素、优势和局限性、未来的发展趋势、两者的互补性进行了讨论, 提出未来的发展方向是使植物修复和动电修复相结合, 植物修复用于大面积、中低浓度铀污染土壤的修复, 动电修复应用于较高浓度、环境恶劣、深层的铀污染, 两者的结合将有望成为解决这一难题的希望。

关键词:重金属铀; 植物修复; 螯合剂; 动电修复

中图分类号:X591 **文献标志码:**A

Phytoremediation and Electrokinetic Remediation of Uranium Contaminated Soils: A Review

WAN Qin-fang¹, DENG Da-chao², BAI Yun², XIA Chuan-qin^{1,3,*}

1. Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

3. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract: With the development of the nuclear industry, heavy metal uranium emissions and diffusion induced uranium contamination of local surface soils, which has taken some impact on society and environment. Due to the special particularities of uranium and the complexity of components in soil, how to remedy U-contaminated soils becomes an interesting problem in recent years. On the basis of present the domestic and foreign researches, this paper reviews the uranium speciation characteristics in soils, the concept of phytoremediation and electrokinetic remediation, current international research. Restricting factors, advantages and limitations, and the future trends, complementary were discussed too. Phytoremediation is fit for large-scale and low-level uranium contaminated soils, while electrokinetic remediation can be used for higher uranium concentration, bad environment and deep uranium contaminated soils. Combining phytoremediation and electrokinetic remediation is good

收稿日期:2011-05-25; 修订日期:2011-11-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10776021)

作者简介:万芹方(1986—),男,湖北荆州人,硕士研究生,核能与核技术工程专业

* 通信联系人:夏传琴(1968—),女,副教授,博导, E-mail:xiachqin@163.com

for remediation of soil contaminated with uranium. The combination of the two technologies may bring some hopes to solve this problem.

Key words: heavy metal uranium; phytoremediation; chelator; electrokinetic remediation

铀污染土壤的途径主要包括3个方面。第一,贫铀弹试验和使用。如英国和美国进行贫铀弹的试验,导致45 t和70 t贫铀物质进入环境^[1]。第一次海湾战争中(1990—1991年)^[2],英国和美国共使用了321 t贫铀武器;波黑冲突中(1994—1995年),北约在空袭中使用了3 t贫铀炸弹;1999年科索沃战争,北约又使用了10 t贫铀武器;2003年伊拉克战争,多国部队使用了170~1700 t贫铀弹。第二,核武器生产与试验。美国能源部因生产核武器而污染的土地估计为 $3.0 \times 10^7 \sim 8.0 \times 10^7 \text{ m}^3$,被污染的水体 $1.8 \times 10^9 \sim 4.7 \times 10^9 \text{ m}^3$ ^[3]。美国内华达州的地下核武器试验释放了 $5.68 \times 10^{13} \text{ Bq}$ 的铀^[4]。第三,来自于铀尾矿废渣。Abdelouas^[5]在2006年指出全球累计因铀矿开采而产生的铀尾矿废渣的体积估计达到了 $9.38 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。由于铀尾矿库生态系统不稳定,铀随雨水和扬尘扩散,造成周边土壤和水体被铀污染,黄建兵^[6]对安徽省某退役铀矿调查表明:尾渣掩埋坑周围土壤样品中的放射性核素²³⁸U的含量均高于正常值。熊正为^[7]指出铀尾矿和废石中混杂有少量的铀矿物,在雨水冲刷和化学风化作用下,放射性核素及有害、有毒核素不断淋浸析出,会进一步扩大其污染范围。文献^[8]研究发现云南某铀矿退役铀矿山附近溪流底泥和土壤中²³⁸U的污染深度达到40~90 cm,污染距离达790~800 m。另外,从事铀有关的核工业生产和研究机构也会导致周边土壤环境的污染。例如:铀矿井通风尾气中含有大量铀矿尘和气溶胶等放射性有害物,这些放射性尾气由于干湿沉积、重力沉降会对排风口周边土壤造成一定程度的污染^[9]。

铀是毒性很强的重金属元素之一,其毒性表现在重金属毒性和衰变放射性毒性^[10-12]。铀主要发射能量较低的 α 射线($E(^{235}\text{U})=4.679 \text{ MeV}$, $E(^{238}\text{U})=4.270 \text{ MeV}$ ^[2]),其最主要的毒性是它的化学毒性和内辐射,常暴露在被铀污染的环境中会增加人患癌的风险^[11,13]。为解决这个难题,人们提出了很多方法,例如:客土法、原位覆盖法、土壤气体抽取法、吸附固定法、氧化法、生物还原法、络合物浸取法等^[11,14-19]。这些传统的物理、化学和生物修复方法^[10-11]的最大弊端是价格昂贵,

污染物去除不彻底,易导致二次污染。土壤成分的复杂性和被污染土壤的大面积,限制了其实际应用。近些年发展起来的植物修复和动电修复凭借其特点,有望成为解决这一难题的有效方法。

1 铀在土壤中分布的一般规律

Reddy等^[20]指出大约95%的放射性核素污染物都存在于表层土壤,例如:⁶⁰Co、⁹⁰Sr、⁹⁰Y、¹⁰⁶Ru、¹³⁷Cs、¹⁴⁴Ce、¹⁴⁷Pm、²³⁸⁻²⁴⁰Pu、²²⁶Ra等。单独的放射性核素在土壤中以不同的形式存在,这与土壤的组分有关。约8%~30%(质量分数,下同)的放射性核素处于可交换态(交换吸附在粘土矿物、氢氧化铁、氢氧化锰或者腐殖酸等成分上),2%~10%的放射性核素处于水溶态,60%~85%的放射性核素处于牢固的结合态(碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、硫化物结合态、残留态)^[21]。

铀在土壤中以吸附态(在土壤微粒和孔隙水中)、复合态、沉淀态、可交换态存在,而这些存在形态对于土壤中铀的迁移会产生很大的影响。在土壤中,铀最典型的存在形式是氧化态;在水溶液中,则主要以碳酸氢氧铀酰配合物的形式存在^[21]。铀在土壤中的迁移率和垂直输送取决于土壤的性质,例如:pH、氧化还原电位、配位阴离子的浓度、土壤的孔隙率、土壤微粒的尺寸和吸附性质以及有效水的数量^[21-22]。土壤对铀的吸附保持能力主要依赖于吸附、化学吸收作用、离子交换或者联合机制^[23]。土壤任何性质的变动将会改变吸附机制,从而影响到铀在土壤中的迁移。

配位作用和氧化还原反应控制着环境中铀的迁移^[24],铀可以+3、+4、+5、+6价氧化态存在。在水溶液中则只有U(IV)和U(VI)是稳定的。土壤中铀的初级生物和非生物过程的转变是氧化数减少的反应,溶解态的U(VI)转变为非溶解态U(IV)^[20]。进一步的生物和非生物过程则会使环境中的铀和无机或者有机配体形成配合物。

绝大多数的土壤pH为4.0~7.5,U(VI)主要以水解形式存在,也就是铀酰以+6价氧化态存在^[25]。在温和的还原环境下,U(IV)是稳定的,UO₂的溶解可能会受U(VI)的影响^[26]。在自

自然界大多数还原条件下,溶解 U(III)会很容易的氧化为 U(IV)^[27]。

2 植物修复

2.1 植物修复概念

植物修复是指利用植物固定、提取、降解或转化土壤中的污染物^[28]。植物修复主要类型包括^[12,28]植物提取(phytoextraction)、植物固定(phytostabilization)、植物降解/植物转化(phytodegradation/phytotransformation)、植物挥发(phytovolatilization)和根际滤除(rhizofiltration)(植物根系从废水中吸收污染物或污染物在植物根系的影响下沉淀在根围外表面,从而达到消除污染的目的)。

其中运用最广泛的是植物提取,寻找理想的超富集植物是这一技术得以应用的基础和关键,所以早期研究的焦点在寻找超富集植物。超富集植物^[29-31]的界定可考虑以下 3 个主要因素:(1)植物富集污染物的量是普通植物的 100 倍以上;(2)植物上部富集污染物的含量高于根部;(3)对污染物的耐性大,污染浓度较高的情况下也不出现明显的毒害症状。由于各种重金属在地壳中的丰度及在土壤和植物中的背景值存在较大差异,因此,不同重金属其超富集植物富集浓度界限也有所不同。对于铀的超富集植物一般认为植物干重含铀量达到 1 000 mg/kg 以上。

理想的超富集植物^[32-36]还应该满足:(1)生长快速;(2)生物量大;(3)根系发达;(4)易于收割;(5)可同时富集多种重金属。

2.2 植物修复铀污染土壤的研究进展

铀的物理化学性质比较特殊,没有与之类似的营养元素,不是植物必需或有益的元素,但是许多植物,如印度芥菜、向日葵、贝母、亚麻等会吸收铀,这表明通过植物吸收来修复铀污染土壤的可能性。铀可以被植物富集已经有很多文献报道^[37-40],铀通常富集在植物根部。利用向日葵和浮游植物的根际滤除处理被放射性核素(U、Pu、Sr、Cs)污染的水体已经得到了应用^[41],世界上有些环境公司也已开始使用植物修复技术处理环境问题^[42]。

(1) 利用植物去除土壤中的重金属铀

1969 年,Whitehead 等^[43]记录了一种生长在含铀场地的禾本科植物,其含铀的浓度达 25 mg/kg;Ebbs 等^[44]研究了豌豆、印度芥菜、芜

青、红甜菜、苜蓿、野豌豆、毛苕子、小冠花、宽叶菜豆、燕麦、玉米在 310 mg/kg 的含铀土壤中的生长,通过控制 pH 值,发现土壤的 pH 值对豌豆富集铀的影响较大,在 pH=5 时,豌豆上部富集铀的浓度最大,甜菜和小冠花的上部对铀的富集浓度分别达到了 2.8 mg/kg 和 3.5 mg/kg; Saric 等^[45]研究了铀矿场地附近的豆类、卷心菜、莴苣、玉米、洋葱、土豆、菠菜和向日葵,指出不同植物种类对铀的富集存在很大差异,蔬菜比玉米和向日葵铀含量高,植物的地上部分比植物的茎块、种子富集更多的铀,植物不同部位铀的含量也存在较大差异,老叶子比新叶子富集更多的铀;文献^[46]报道了利用风滚草对美国新墨西哥州南部干旱环境中的贫铀污染进行植物提取修复,结果表明,不同植物对铀的富集能力呈现巨大差异;Shahandeh 等^[47]发现向日葵可以富集铀,上部富集铀的浓度为 5.8 mg/kg,根部达 635 mg/kg。

Ramaswami 等^[48]研究了向日葵、箭舌豌豆、毛苕子、刺柏、印度芥菜、矮菜豆在溶液、沙土、有机质土中对铀的富集,结果表明,植物在溶液、沙土、富含有机质土壤中对铀的提取效率依次减少,表明土壤有机质可以吸附铀,降低铀的生物有效性,而植物在溶液培养下的行为不同于土壤,应区别看待;Viehweger 等^[49]发现芥属植物在自然生长状况下富集铀,地上部分达到 35 mg/kg,根部达到 17 mg/kg,上部的生物富集系数(bioconcentration factors, BFS)达到 1.2,根部的 BFS 达到 0.6,而在溶液中培养,则其地上部分富集铀的浓度是土壤中培养的 10 倍,而根部富集浓度则是土壤中培养的 100 倍;Černe 等^[50]研究了铀矿床附近生长的芦苇对铀的富集作用,叶子干重的铀比活度为(8.6±8) mBq/g,茎秆为(2.4±2) mBq/g,铀矿场地铀的比活度为(1.38±0.28) Bq/g。

Chang 等^[51]在实验中发现印度芥菜地上部分铀含量为 600 mg/kg 左右,具有较好的积累效果。罗马尼亚 Crucea 矿区冷杉比周围其他植物能更好的富集铀,水生植物块根芹、水马齿、浮萍和莫丝草对铀具有显著的积累能力,而毒芹却抑制了铀的吸收^[52];Shahandeh 等^[53]研究了种植在铀浓度为 100 mg/kg 土壤中的 34 种植物,发现向日葵和印度芥菜比其他植物富集更多的铀,上部铀含量分别达到 21.8 mg/kg 和 24.6 mg/kg,而小麦和黑麦草富集效果最差,分别为 3.2 mg/kg 和 3.8 mg/kg。

唐丽等^[54]采用土壤盆栽试验,以十字花科、锦葵科、菊科共10种植物为研究材料,在100 mg/kg铀浓度土壤中培养55 d后,发现特选榨菜地上部分铀含量最高(1 115 mg/kg干重),艾蒿地上部分铀提取量最大(每盆1 113 μg);泡青菜和特选榨菜地上部分铀含量高于根部,转移系数(translocation factors, TFS)、生物富集系数BFS均大于1,这两种植物地上部分均有较高的铀提取量,适合作为铀超富集植物;徐俊等^[55]发现在含铀100 mg/kg的土壤条件下,菠菜表现出比小白菜和冬苋菜更好的富集能力,菠菜上部铀含量为232 mg/kg,根部铀含量达433 mg/kg。

很多植物都可以吸收铀,大部分铀都集中在植物根部,植物上部富集的较少。

(2) 植物联合螯合剂/土壤改良剂修复铀污染的土壤

植物富集金属的过程是依靠植物的根系从土壤孔隙水中吸收的。为增强金属的溶解性,发现超富集植物会向根围释放有机酸来降低根围附近的pH值^[56]。螯合剂被应用于植物修复的原理也是如此,螯合剂可以与金属形成水溶性金属有机配合物^[57],使被铁锰化合物吸附的重金属解吸而进入土壤溶液中,还会使碳酸根金属盐溶解,直至金属离子、水溶性金属化合物和不溶的金属化合物三者达到平衡。故螯合剂可以提高重金属的生物有效性,利于植物吸收。

Ebbs等^[58]发现添加螯合剂柠檬酸可以大幅度提高植物上部对铀的富集量;Duquène等^[59]用可以降解的螯合剂(柠檬酸、柠檬酸铵和柠檬酸混合物、乙二胺二琥珀酸(EDDS)和NTA)强化印度芥菜和黑麦草对铀等的提取,发现加入螯合剂可以增加铀在土壤水溶液中的浓度,相比于空白组,铀的浓度增加了18倍。添加EDDS使印度芥菜上部铀富集浓度增加了19倍;Vandenhove等^[60]研究用黑麦草和印度芥菜修复取自核燃料生产场地的铀污染土壤,一种未作任何处理,比活度为317 Bq/kg,另一种用碳酸氢盐淋洗过,比活度为69 Bq/kg,年去除率小于0.1%,而在收获前一星期加柠檬酸(25 mmol/kg)之后,对铀的提取量增加了500倍,使年去除率达2%~5%,用15~200 a可将土壤恢复至正常水平。

Chang等^[51]施加柠檬酸后发现印度芥菜叶部累积的铀可达2 000 mg/kg,油菜根部则高达3 500 mg/kg;Huang等^[61]发现在乙酸、柠檬酸和

苹果酸中,柠檬酸诱导植物富集铀的效果最佳。在浓度为750 mg/kg铀污染土壤中施加柠檬酸后,印度芥菜和大白菜上部铀浓度从低于5 mg/kg增加到5 000 mg/kg,这是已报道的最高植物上部铀浓度;Shahandeh等^[47]研究表明,向日葵和印度芥菜中的铀积累量随土壤污染率、螯合剂类别和浓度以及土壤类型的变化而变化。施加草酸和柠檬酸显著提高了铀在植物嫩枝中的积累量。20 mmol/kg柠檬酸使酸性土壤的pH低于5.0,并使嫩枝铀积累量提高150倍,达1 400 mg/kg。而反式-1,2-环己二胺四乙酸(CDTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙基三胺五乙酸(DTPA)和N-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)对铀在植物嫩枝的积累几乎没影响。

柠檬酸可以显著提高某些植物对铀的吸收量,通过螯合作用和降低植物根系周围的pH值等方式使有机结合态、碳酸盐结合态以及铁锰结合态的铀部分分解和解吸,进入溶液,成为游离态的铀酰离子等从而被植物所吸收,并使铀从植物根部向上部转移,进而提高铀的生物有效性^[62]。

(3) 植物联合微生物修复铀污染的土壤

文献^[63]发现菌根真菌AMF(arbuscular mycorrhizal fungi)可减少铀从植物根部向上部转移;Chen等^[64]研究了蜈蚣草联合3种不同的丛枝菌根真菌(AMF)对土壤中铀(111 mg/kg)的富集,在菌根真菌*G. mosseae*的作用下蜈蚣草根部的铀浓度达到了最大1 574 mg/kg;Rufyikiri等^[65]通过实验证明AMF能促进铀迁移至植物的根系,但AMF的结构对U有强烈的吸附作用,因而限制了U从植物根部向上部的转移。

AMF对植物富集铀促进作用不大,特别是铀浓度高时,甚至还会抑制植物富集铀。

(4) 含磷肥料对植物修复的作用

Rufyikiri等^[66]研究了含磷肥料(磷浓度不大于500 mg/kg)对地下三叶草和大麦生物量和铀的提取量的影响,发现在pH=5和7时,随着磷浓度的增加,土壤中水溶性铀和醋酸铵的含量明显降低。两种植物在加入磷浓度为100 mg/kg时,生物量达到最大,但随着磷浓度的增加,TFS却逐渐减少。磷肥有利于抑制铀通过植物向生物圈扩散;Vera Tomé等^[40]研究了向日葵幼苗和芸苔在不同pH值、有无磷酸盐、添加螯合剂EDTA或柠檬酸的条件下,对U和²²⁶Ra的提取性能的差异,结果表明,磷酸盐的加入降低了向日葵对铀

的吸收和向上迁移,磷酸盐使芸苔根部对铀的富集更稳定,阻挠了重金属向上迁移。

含磷肥料会影响植物对铀的吸收、富集,主要是因为磷酸根会与铀形成配合物或者沉淀,使其生物可用度降低,从而影响到植物对铀的富集。

2.3 展望

(1) 寻找和筛选更多的本土铀富集植物特别是野生(超)富集植物,最好是生物量大、生长快、适应性强的植物,提高修复效率。

(2) 将基因技术应用于植物修复,找出控制植物对重金属富集和耐性的关键基因,将这些基因复制到一些高产的植物。

(3) 研究超富集植物的修复机理、植物超常吸收铀的机理、加入螯合剂后植物对铀超富集的生理生化反应和耐性机制,铀在植物中转移和保存的过程化学形态和分布的变化。

植物修复适用于大范围、中低浓度的浅层铀污染土壤的修复,对于环境恶劣、高浓度、深层及透水性很差的铀污染土壤则效果不佳,而动电修复则以其自身的优点,能在此条件下修复铀污染的土壤,可与植物修复搭配解决几乎所有类型的铀污染土壤的修复。

3 动电修复铀污染的土壤

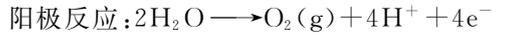
3.1 原理

动电修复重金属污染土壤的基本原理是在受污染土壤的区域插入正、负电极并施加微弱直流电流(约几个 mA/cm^2),土壤空隙水或额外补充的流体可作为传导的介质,从而使在正、负电极之间的土壤区域形成电场,污染物则会在电场产生的各种动电效应下沿电场方向定向迁移,带正电的离子会向阴极移动,带负电的离子则向阳极移动。到达电极区的污染物再通过其他方法(电镀、沉淀/共沉淀、抽出、离子交换树脂等)被固定、集中处理或分离。实验还证明非离子物质也会随着电渗而发生迁移^[67-68]。

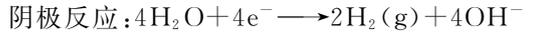
动电修复过程中几种主要的动电效应有:电渗、电迁移、电泳、扩散^[67-68]。

动电修复的主要目的是通过对土壤施加电场,使土壤中的重金属物质通过电渗、电迁移、电泳等方式迁移至电极附近,得以收集和处理。

文献^[67-69]表明在动电修复过程中最主要的电极反应是水的电解:



$$E_0 = -1.229 \text{ V}$$



$$E_0 = -0.828 \text{ V}$$

由于阳极产生 H^+ ,阴极产生 OH^- ,因此阳极附近的 pH 值会减小到 2,而阴极附近的 pH 值会增大到 12。阴极和阳极产生的 OH^- 和 H^+ 由于电迁移和扩散进入土壤溶液,在动电修复的最初阶段会使土壤的 pH 值发生动态改变。另外, OH^- 和 H^+ 各自朝着相反的电极方向迁移,由于在土壤中 H^+ 迁移的速度约是 OH^- 的 1.76 倍^[70],所以最开始,酸会占主导,直到酸迁移到离阴极不远的区域遇到碱,发生中和反应生成水。碱性迁移带会使土壤中的重金属形成氢氧化物沉淀,降低了金属离子的转移能力,酸性迁移带则使重金属的氢氧化物和碳酸化物溶解。化学过程会受土壤成分和加入到电极的电解液影响,有些土壤的缓冲能力很大,导致土壤的阳极附近的 pH 值并没有减少,因为土壤中存在大量的碳酸盐化合物,而阴极附近的 pH 则上升的很快,且迁移的也很迅速^[69]。

动电处理过程中阳极应该选用惰性电极如石墨、铂、金、银等,在实际应用中多选用高品质的石墨电极,阴极可以用普通的金属电极^[70-71]。

动电修复重金属污染的土壤的地球化学过程主要有^[21]:(1) pH 梯度和土壤的缓冲能力的相互作用;(2) 土壤微粒表面 zeta 电位的改变;(3) 重金属从土壤微粒表面的吸附和解吸;(4) 配位络合作用;(5) 氧化还原反应;(6) 上述反应的相互交互作用。

3.2 技术优缺点

3.2.1 优势^[21] 与其他技术相比,动电技术在土壤(地下水)污染修复方面有其独特的优势:(1) 对现有景观、建筑和结构等的影响最小,不破坏原有的自然环境,能够在进行环境修复的同时,最大限度地保护原有的生态环境;(2) 与酸浸技术不同,动电技术改变土壤中原有成分的 pH 使金属离子活化,这样土壤本身的结构不会遭到破坏,该过程不受土壤低渗透性的影响;(3) 与化学方法不同,动电技术使金属离子完全被去除,而不是通过向土壤中引入新的物质与金属离子结合产生沉淀物得以固定;(4) 对于不能原位修复的现场,可以采用异位修复的方法;(5) 非常适合作为一项现场修复技术,安装和操作容易,不受深度限

制,对饱和土(土体孔隙被水充满的土)和非饱和土都有效;(6)较适合水力传导性较低特别是粘土含量高的土壤;(7)对有机和无机污染物都有效;(8)与化学清洗法、化学还原法相比,动电修复具有成本低、耗费人工少、接触毒害物质少、经济效益高等优点。

3.2.2 限制因素 动电技术在应用上也存在一些限制因素,具体限制因素如下:需要导电性的孔隙流体来活化污染物;埋藏的地基、碎石、大块金属氧化物、大石块等会降低处理效果;金属电极电解过程中发生溶解,产生腐蚀性物质,因此电极需采用惰性物质如碳、石墨、铂等;土壤含水量低于10%的场地,修复效果大大降低;在非饱和带,水的引入会将污染物冲洗出电场影响区域,埋藏的金属或绝缘物质会引起土壤中电流的变化;当目标污染物的浓度相对于背景值较低时,处理效率降低,此时需要进一步评估下列影响因素:非传导性孔隙流体传质的影响,大量水运动(电渗析引起)可能导致非传导性流体出现传质现象;介质不均匀的影响,如埋藏的地基、石块等;地下水位及河流变化的影响;土壤中特定的丰度较高离子的影响。

3.3 动电修复铀的进展

动电修复铀的报道不是很多, Kim 等^[72]报道在高岭土的介质中醋酸由于可以缓冲氢氧根离子因而可以阻止铀在阴极区的沉淀,而柠檬酸却不能帮助从高岭土中去除铀。 Xu 等^[73]研究了用碳纤维管作电极材料来动电吸附水中的六价铀,在电势为 $-0.9 \sim -0.45$ V 时,水中的六价铀质量浓度会从 100 mg/L 降低到 100 μ g/L。 Kornilovich 等^[74]研究了用增强试剂乙酸、氨基三乙酸、EDTA 对土壤中铀修复的影响,发现其可以改变土壤电极中的 pH 而使铀不被沉积在电极附近从而影响其对铀的修复效率。

在场地修复实践中,动电修复技术通常有以下几种应用方式:(1)原位修复,直接将电极插入受污染土壤,污染修复过程对现场的影响最小;(2)序批修复,污染土壤被输送至修复设备分批处理;(3)动电栅修复,受污染土壤中依次排列一系列电极用于去除地下水中的离子态污染物。无论电极如何配置,人们总是倾向于使用原位修复法。

3.4 动电修复铀污染土壤的展望

在使用动电修复前,场地背景调查是必要

的,具体指如下 3 个方面。(1)场地导电性调查。描述现场导电性,埋藏的金属或绝缘物质会引起土壤导电性的变化,进而改变电压梯度。因此,调查现场地下是否有高导电性沉积物非常重要。(2)水质化学分析。分析不饱和土壤孔隙水的成分(溶解的阴、阳离子及污染物浓度),测量孔隙水的导电性和 pH,估计污染物弥散系数。(3)土壤化学分析。确定土壤的化学性质和缓冲能力。该技术对渗透性差和酸碱缓冲能力较低的粘性土中重金属的去除效果最好。同时还需对以下几个方面进行深入的研究:(1)土壤孔隙水中铀的形态研究;(2)各种形态的铀在外加电场的作用下在土壤中的迁移行为;(3)动电修复铀的动力学过程控制;(4)提高动电修复铀污染土壤的效率,更有效的电极排布,更有效的强化方式,使其能尽快的应用于环境实际治理。

4 总 结

目前对于铀金属的治理日趋受到关注,植物修复适合于大面积、中低浓度、浅层铀污染土壤的修复,虽修复周期较长,但成本最低、环境友好、公众易接受;动电修复适合于铀浓度高于背景值、较深层土壤的修复。植物修复和动电修复联合,将可以使修复效率更高、成本更低、易于实现,是修复铀的有效方法。但是植物修复和动电修复也还存在许多技术难题,需要更深入的研究。

参考文献:

- [1] Handley-Sidhu S, Keith-Roach M J, Lloyd J R, et al. A Review of the Environmental Corrosion, Fate and Bioavailability of Munitions Grade Depleted Uranium[J]. *Sci Total Environ*, 2010, 408(23): 5 690-5 700.
- [2] Bleise A, Danesi P R, Burkart W. Properties, Use and Health Effects of Depleted Uranium(DU): A General Overview[J]. *J Environ Radioact*, 2003, 64: 93-112.
- [3] Gier R, Stille P. Energy, Waste and the Environment: A Geochemical Perspective[M]. Geological Society of London, 2004: 7-23.
- [4] Hu Q H, Weng J Q, Wang J S. Sources of Anthropogenic Radionuclides in the Environment: A Review[J]. *J Environ Radioact*, 2010, 101(6): 426-

- 437.
- [5] Abdelouas A. Uranium Mill Tailings: Geochemistry, Mineralogy, and Environmental Impact[J]. *Elements*, 2006, 2(6): 335-341.
- [6] 黄建兵. 铀矿环境放射性现状调查[J]. *辐射防护通讯*, 2000, 20(6): 29-32.
- [7] 熊正为, 彭福全, 王志勇. 铀尾矿库区地下水铀污染研究[J]. *湘潭师范学院学报(自然科学版)*, 2009, 31(1): 120-123.
- [8] 徐乐昌. 铀矿开采对环境的放射性影响——以退役的云南某铀矿为例[C]. 北京: 第二次全国天然辐射照射与控制研讨会, 2005: 203-209.
- [9] 李香梅, 王汉青, 周星火, 等. 铀矿井排风口尾气对周边农田土壤放射性污染的预测[J]. *安全与环境学报*, 2007, 7(1): 29-31.
- [10] Abdelouas A, Lutze W, Nuttall H E. Uranium Contamination in the Subsurface: Characterization and Remediation [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1999, 38(1): 433-473.
- [11] Gavrilesco M, Pavel L V, Cretescu I. Characterization and Remediation of Soils Contaminated With Uranium[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 163: 475-510.
- [12] Vandenhove H, Cuypers A, Van Hees M, et al. Oxidative Stress Reactions Induced in Beans (*Phaseolus Vulgaris*) Following Exposure to Uranium[J]. *Plant Physiol Biochem*, 2006, 44: 795-805.
- [13] Carvalho I G, Cidu R, Fanfani L, et al. Environmental Impact of Uranium Mining and Ore Processing in the Lagoa Real District, Bahia, Brazil[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 8 646-8 652.
- [14] Brewster M D, Passmore R J. Use of Electrochemical Iron Generation for Removing Heavy Metals From Contaminated Groundwater[J]. *Environ Progress*, 1994, 13(2): 143-148.
- [15] Lageman R. Electroreclamation: Applications in the Netherlands[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 13: 2 648-2 650.
- [16] AbdEl-Sabour M F. Remediation and Bioremediation of Uranium Contaminated Soils[J]. *EJEAF-Che*, 2007, 6(5): 2 009-2 023.
- [17] Kauffman J W, Laughlin W C, Baldwin R A. Microbiological Treatment of Uranium Mine Waters[J]. *Environ Sci Technol*, 1986, 20(3): 243-248.
- [18] Knox A S, Kaplan D I, Adriano D C, et al. Apatite and Phillipsite as Sequestering Agents for Metals and Radionuclides[J]. *J Environ Qual*, 2003, 32(2): 515-525.
- [19] Laperche V, Logan T J, Gaddam P, et al. Effect of Apatite Amendments on Plant Uptake of Lead From Contaminated Soil[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(10): 2 745-2 753.
- [20] Reddy K R, Cameselle C. Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater[M]. Printed in the United States of America, 2009: 127-128.
- [21] Cappuyens V, Swennen R, Verhulst J. Assessment of Acid Neutralizing Capacity and Potential Mobilization of Trace Metals From Land-Disposed Dredged Sediments[J]. *Sci Total Environ*, 2004, 333: 233-247.
- [22] Bibler J P, Marson D B. Behavior of Mercury, Lead, Cesium, and Uranyl Ions on Four SRS Soils (U): WSR-RP-92-326[R/OL]. Westinghouse Savannah River Company Savannah River Site, 1992. <http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/7064035-hwmdrD/7064035.PDF>.
- [23] Allard B, Olofsson U, Torstenfelt B, et al. Sorption of Actinides in Well-Defined Oxidation States on Geologic Media[J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1982, 11: 775-782.
- [24] Langmuir D. Uranium Solution-Mineral Equilibria at Low Temperature With Applications to Sedimentary Ore-Deposits[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42: 547-569.
- [25] Campbell M D, Biddle K T. Frontier Areas and Exploration Techniques Frontier Uranium Exploration in the South-Central U. S. [M]. Houston Geological Society, 1977: 3-44.
- [26] Ulrich K U, Singh A, Schofield E J, et al. Dissolution of Biogenic and Synthetic UO_2 Under Varied Reducing Conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(15): 5 600-5 606.
- [27] Ciavatta L, Ferri D, Grenthe I, et al. The First Acidification Step of the Tris(Carbonato)Dioxourantantate(V) Ion, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ [J]. *J Inorg Chem*, 1981, 20: 463-467.
- [28] Salt D E, Smith R D, Raskin I. Phytoremediation[J]. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*, 1998, 49(1): 643-668.
- [29] Brooks R R. Copper and Cobalt Uptake by *Hammanniastrum* Species [J]. *Plant Soil*, 1977 (48): 541-544.
- [30] Baker A J M, Brooks R R. Terrestrial Higher Plants Which Hyperaccumulate Metal Elements; A Review of Their Distribution, Ecology, and Phyto-

- chemistry[J]. *Biorecovery*, 1989, 1: 81-126.
- [31] Reeves R D. Tropical Hyperaccumulators of Metals and Their Potential for Phytoextraction[J]. *Plant Soil*, 2003, 249: 57-65.
- [32] Reeves R D. NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences[M]. New York: Springer, 2006: 25-52.
- [33] Lasat M M. Phytoextraction of Toxic Metals: A Review of Biological Mechanisms[J]. *J Environ Qual*, 2002, 31: 109-120.
- [34] McGrath S P, Zhao J, Lombi E. Phytoremediation of Metals, Metalloids and Radionuclides[J]. *Adv Agron*, 2002, 75: 1-56.
- [35] McGrath S P, Shen Z G, Zhao F J. Heavy metal Uptake and Chemical Changes in the Rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* Grown in Contaminated Soils[J]. *Plant Soil*, 1997, 188: 153-159.
- [36] McGrath S P, Zhao F J, Lombi E. Plant and Rhizosphere Processes Involved in Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils[J]. *Plant Soil*, 2001, 232: 207-214.
- [37] Huang J W, Blaylock M J, Kapulnik Y, et al. Phytoremediation of Uranium-Contaminated Soils: Role of Organic Acids in Triggering Uranium hyper Accumulation in Plants[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2 004-2 008.
- [38] Shahandeh H, Hossner L R. Role of Soil Properties in Phytoaccumulation of Uranium[J]. *Water Air Soil Poll*, 2002, 141: 165-180.
- [39] Chao J H, Lee H P, Chiu C Y. Measurement of ^{224}Ra Uptake in a Fern Actively Accumulating Radium[J]. *Chemosphere*, 2006, 62: 1 656-1 664.
- [40] Vera Tomé F, Blanco Rodríguez P, Lozano J C. The Ability of *Helianthus Annuus* L and *Brassica Juncea* to Uptake and Translocate Natural Uranium and ^{226}Ra Under Different Milieu Conditions[J]. *Chemosphere*, 2009, 74: 293-300.
- [41] Vera Tomé F, Blanco Rodríguez P, Lozano J C. Elimination of Natural Uranium and ^{226}Ra From Contaminated Waters by Rhizofiltration Using *Helianthus Annuus* L[J]. *Sci Total Environ*, 2008, 393: 351-357.
- [42] 唐世荣. 污染环境植物修复的原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 145-147.
- [43] Whitehead N E, Brooks R R. Aquatic Bryophytes as Indicators of Uranium Mineralization[J]. *The Bryologist*, 1969, 72(4): 501-507.
- [44] Ebbs S D, Brady D J, Kochian L V. Role of Uranium Speciation in the Uptake and Translocation of Uranium by Plants[J]. *J E Bot*, 1998, 49: 1 183-1 190.
- [45] Saric M R, Stojanovic M, Babic M. Uranium in Plant Species Grown on Natural Barren Soil[J]. *J Plant Nutrition*, 1995, 18(7): 1 509-1 518.
- [46] Ulmer-Scholle D. Tumbleweeds Good for Uranium Clean Up[C]// Ann Cairns. Geological Society of America 116th Annual Meeting. Denver, 2004: 120-125.
- [47] Shahandeh H, Hossner L R. Enhancement of Uranium Phytoaccumulation From Contaminated Soils[J]. *Soil Science*, 2002, 167(4): 269-280.
- [48] Ramaswami A, Carr P, Burkhardt M. Plant-Uptake of Uranium: Hydroponic and Soil System Studies[J]. *Int J Phytoremediation*, 2001, 3(2): 189-201.
- [49] Viehweger K, Geipel G. Uranium Accumulation and Tolerance in *Arabidopsis Halleri* Under Native Versus Hydroponic Conditions[J]. *Environ Exp Bot*, 2010, 69(1): 39-46.
- [50] Černe M, Smodiš B, Štok M. Uptake of Radionuclides by a Common Reed (*Phragmites Australis* (Cav) Trin ex Steud) Grown in the Vicinity of the Former Uranium Mine at Žirovski vrh[J]. *Nucl Eng Des*, 2011, 241: 1 282-1 286.
- [51] Chang P, Kim K W, Yoshida S, et al. Uranium Accumulation of Crop Plants Enhanced by Citric Acid[J]. *Environ Geochem Health*, 2005, 27(5-6): 529-538.
- [52] 张学礼, 王尔奇. 环境中铀污染的植物修复[J]. *铀矿冶*, 2008, 27(1): 44-49.
- [53] Shahandeh H, Hossner L R. Role of Soil Properties in Phytoaccumulation of Uranium[J]. *Water Air Soil Poll*, 2002, 141: 165-180.
- [54] 唐丽, 柏云, 邓大超, 等. 修复铀污染土壤超积累植物的筛选及积累特征研究[J]. *核技术*, 2009, 32(2): 136-141.
- [55] 徐俊, 龚永兵, 张倩慈, 等. 三种植物对铀耐性及土壤中铀吸收积累差异的研究[J]. *化学研究与应用*, 21(3): 322-326.
- [56] 郑雪玲, 朱琨. 螯合剂在植物修复重金属污染土壤中的应用[J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(8): 106-109.
- [57] Hansen A M, Leckie J O, Mandelli E F, et al. Study of Copper(II) Association With Dissolved Organic Matter in Surface Waters of Three Mexican

- Coastal Lagoons[J]. *Environ Sci Tech*, 1990, 24 (5): 683-688.
- [58] Ebbs S D, Brady D J, Kochian L V. Role of Uranium Speciation in the Uptake and Translocation of Uranium by Plants [J]. *J Exp Bot*, 1998, 49: 1 183-1 190.
- [59] Duquène L, Tack F, Meers E, et al. Effect of Biodegradable Amendments on Uranium Solubility in Contaminated Soils [J]. *Sci Total Environ*, 2008, 391: 26-33.
- [60] Vandenhove H, Van Hees M. Phytoextraction for Clean-Up of Low-Level Uranium Contaminated Soil Evaluated [J]. *J Environ Radio*, 2004, 72: 41-45.
- [61] Huang J W, Blaylock M J, Kapulnik Y, et al. Phytoremediation of Uranium-Contaminated Soils: Role of Organic Avids in Triggering Uranium Hyperaccumulation in Plants [J]. *Environ Sci Technol*, 1998b, 32(13): 2 004-2 008.
- [62] Evangelou M W, Ebel M, Schaeffer A. Chelate Assisted Phytoextraction of Heavy Metals From Soil: Effect, Mechanism, Toxicity, and Fate of Chelating Agents [J]. *Chemosphere*, 2007, 68 (6): 989-1 003.
- [63] Hervé Dupré de Boulois H, Delvaux B, Declerck S. Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Root Uptake and Translocation of Radio Caesium [J]. *Environ Pollu*, 2005, 134(3): 515-524.
- [64] Chen B D, Zhu Y G, Smith F A. Effects of Arbuscular Mycorrhizal Inoculation on Uranium and Arsenic Accumulation by Chinese Brake Fern (*Pteris Vittata* L) From a Uranium Mining-Impacted Soil [J]. *Chemosphere*, 2006, 62: 1 464-1 473.
- [65] Rufyikiri G, Huysmans L, Wannijn J, et al. Arbuscular Mycorrhizal Fungi Can Decrease the Uptake of Uranium by Subterranean Clover Grown at High Levels of Uranium in Soil [J]. *Environ Pollu*, 2004, 130: 427-436.
- [66] Rufyikiri G, Thiry Y, Declerck S. Contribution of hyphae and Roots to Ranium Uptake and Translocation by Arbuscular Mycorrhizal Carrot Roots Under Root Organ Culture Conditions [J]. *New Phytologist*, 2003, 158: 391-399.
- [67] 易清风, 李东艳. 环境电化学研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2006: 122-134.
- [68] Acar Y B, Alshawabkeh A. Principles of Electrokinetic Remediation [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(13): 2 638-2 647.
- [69] 张锡辉. 水环境修复工程学原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 223-226.
- [70] Alshawabkeh A N, Bricka M. Basics and Applications of Electrokinetic Remediation [M] // Wise D L, Trantolo D J, Cichon E J, et al. Remediation Engineering of Contaminated Soils. New York: Marcel Dekker, Inc, 2000: 95-111.
- [71] Virkutyte J, Sillanpaa M, Latostenmaa P. Electrokinetic Soil Remediation-Critical Overview [J]. *Sci Total Environ*, 2002, 289: 97-121.
- [72] Kim K H, Kim S O, Lee C W, et al. Electrokinetic Processing for the Removal of Radionuclides in Soils [J]. *Sep Sci Technol*, 2003, 38(10): 2 137-2 163.
- [73] Xu Y, Zondlo J W, Finklea H O, et al. Electro-sorption of Uranium on Carbon Fibers as a Means of Environmental Remediation [J]. *Fuel Processing Tech*, 2000, 68: 189-208.
- [74] Kornilovich B, Mishchuk N, Abbruzzese K, et al. Enhanced Electrokinetic Remediation of Metals-Contaminated Clay [J]. *Colloids Surf, A*, 2005, 265: 114-123.