

韩伟, 赵瑞锋, 石一辰, 等. 铬污染场地原位修复技术应用现状与展望 [J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(4): 1486-1496.

HAN W, ZHAO R F, SHI Y C, et al. Status and prospect of *in-situ* remediation technologies applied in hexavalent chromium contaminated sites [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(4): 1486-1496.

## 铬污染场地原位修复技术应用现状与展望

韩伟, 赵瑞锋, 石一辰, 刘婉蓉\*, 王玉晶, 聂晶磊

生态环境部固体废物与化学品管理技术中心

**摘要** 六价铬 Cr(VI) 是一种来源广泛的重金属污染物, 因其形态、价态多样, 地球化学反应过程极其复杂, 同时国内 Cr(VI) 污染场地众多, 对其修复具有很大的挑战性。原位修复因不开挖土方、对环境干扰小等诸多优势逐渐成为污染场地修复策略的主流。综述了国内外 Cr(VI) 不同类型原位修复技术研究进展, 在结合大量原位修复工程案例的基础上重点分析了原位生物、原位化学修复技术与不同注入方式的应用效果。阐明了不同类型原位修复技术的适用地层条件、适用浓度范围、影响半径、修复工期、修复介质、药剂类型及用量与施加方式等关键参数。针对复杂的 Cr(VI) 污染场地, 建立精准的污染场地概念模型, 选取高效适宜的修复药剂和注入方式或者修复工艺组合, 是确保修复效果的关键。通过分析现有 Cr(VI) 不同原位修复技术在实际应用中的优缺点, 探索其在不同场景的适用性, 同时对技术发展方向进行了展望。

**关键词** 六价铬; 原位修复; 注入; 还原药剂材料; 污染地块; 土壤; 地下水

中图分类号: X53 文章编号: 1674-991X(2023)04-1486-11 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20221240

## Status and prospect of *in-situ* remediation technologies applied in hexavalent chromium contaminated sites

HAN Wei, ZHAO Ruifeng, SHI Yichen, LIU Wanrong\*, WANG Yujing, NIE Jinglei

Solid Waste and Chemicals Management Center, Ministry of Ecology and Environment

**Abstract** Hexavalent chromium Cr(VI) is a typical heavy metal pollutant with a wide range of sources. Due to its diverse forms and valence states, the geo-chemical reaction process is extremely complicated. There are lots of Cr(VI) contaminated plots in China and the remediation of Cr(VI) contaminated sites is very challenging. *In-situ* remediation has gradually become the mainstream of remediation strategies for contaminated sites due to many advantages such as no excavation and less environmental interference. The latest research progress of different *in-situ* remediation technologies for Cr(VI) was reviewed. Based on a large number of *in-situ* remediation engineering cases at home and abroad, the application effects of *in-situ* biological, *in-situ* chemical and other remediation technologies and different injection methods were analyzed. The key parameters of different types of *in-situ* remediation technologies including applicable geological conditions, applicable concentration range, influence radius, remediation duration, remediation medium, agent type and dosage, and injection method were clarified. It played a key role to establish a precise contamination field concept model, and choose efficient chemicals and the best injection method or remediation process combinations for complex contaminated sites. The advantages and disadvantages of different *in-situ* remediation technologies of Cr(VI) were compared in examples, and their different applicable scenarios were explored. At the same time, the future development direction of technologies was prospected.

**Key words** hexavalent chromium; *in-situ* remediation; injection; reduction agents and materials; contaminated site; soil; groundwater

铬是自然界中广泛存在的一种元素, 以三价铬 [Cr(III)] 和六价铬 [Cr(VI)] 为常见价态<sup>[1]</sup>, 其中 Cr(VI) 是易溶于水且毒性很强的铬元素形态, 受到

生态环境部门重点关注<sup>[2-4]</sup>。由于 Cr(VI) 具有强氧化性, 致突变、致癌和致畸效应强, 而被许多国家列为优先控制污染物, 2014 年美国国家环境保护局 (US

收稿日期: 2022-12-11

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1806001, 2018YFC1800202)

作者简介: 韩伟 (1984—), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事重金属污染防治, 污染场地调查、风险评估与修复, hanv@163.com

\* 通信作者: 刘婉蓉 (1985—), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事污染场地调查、风险评估与修复, liuwanrong@meesc.cn

EPA)将 Cr(VI)的可接受污染浓度设为 10 μg/L, 公众健康目标值更低, 为 0.02 μg/L<sup>[5]</sup>。环境中 Cr(VI)的主要来源是人类活动与地质作用<sup>[6-7]</sup>, 其中人类活动主要包括铬化工、电镀、化学制造、印刷、制革与冶金等<sup>[8-9]</sup>。随着社会工业化和城市化进程的不断加快, 我国土壤和地下水的 Cr(VI)污染问题逐渐凸显<sup>[10-11]</sup>, Cr(VI)污染土地面积占污染土地总面积的 5.1%<sup>[12]</sup>。

污染场地的修复模式主要有原位和异位修复 2 种。传统的修复技术以异位修复为主, 其需要搬运土壤并抽取地下水, 土方开挖、转运工作量较大, 对岩土环境破坏程度大, 开挖的污染土壤或抽取的地下水需要二次处理才能去除其中污染物, 其流程复杂、成本高。近年来, 污染场地的原位修复由于无须进行土方开挖和转运, 对环境扰动小, 修复成本低, 而且减少了异位处理土方贮存占地的弊端, 得到广泛应用<sup>[13-14]</sup>。尤其对于保存历史遗留构筑物的污染场地和局部受到污染的在产企业用地的修复, 原位修复技术具有优势。根据 US EPA 超级基金报告, 原位修复技术的运用比例逐年增多<sup>[2]</sup>。

通过检索 ACS online、RSC publishing、Springer、Elsevier science、Wiley online、US EPA、中国知网等权威数据库和网站, 调研了国内外 1998—2022 年的现场中试及以上规模的 Cr(VI)污染场地原位修复工程案例, 对其实施情况进行了分析, 梳理了原位修复技术在不同类型 Cr(VI)污染场地的应用特点, 同时总结了不同类型原位修复技术存在的问题和不足, 并对 Cr(VI)原位修复技术的发展方向进行了展望, 以期对 Cr(VI)污染场地的原位修复提供参考。

## 1 Cr(VI)污染场地原位修复机理

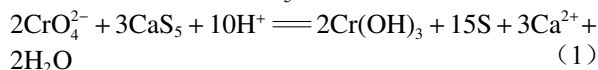
铬污染场地的复杂性与铬的多价态多形态属性直接相关<sup>[15-16]</sup>, 在不同的氧化还原及 pH 条件下, 进入环境中的铬呈现出不同的赋存形态。Cr(VI)主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  形态存在, Cr(III) 在酸性条件下以  $\text{Cr}^{3+}$  形态存在, 在中性与碱性条件主要以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  与  $\text{Cr}(\text{OH})_5^{2-}$  形态存在<sup>[1]</sup>, 将高毒的 Cr(VI) 转化为低毒且较稳定的 Cr(III) 是实现 Cr(VI) 污染场地修复的关键。

### 1.1 化学还原修复机理

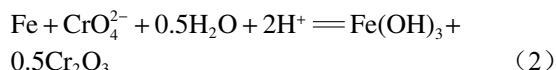
化学还原修复 Cr(VI) 污染场地的机理是通过原位注入等手段促使还原剂与地下环境中的 Cr(VI) 充分接触反应并将其还原为 Cr(III) 的过程。Cr(VI) 污染场地修复涉及的还原剂包括二氧化硫、硫化氢、连二亚硫酸钠、硫酸亚铁铵、亚硫酸氢钠、硫酸亚铁、多硫化钙、零价铁、有机质以及具有

缓释作用的重金属修复聚合物<sup>[17-27]</sup>。其中, 在已有报道的实际应用中使用频次最高的还原剂为硫酸亚铁和多硫化钙。不同类型化学还原剂的 Cr(VI) 还原机理反应式<sup>[20,23,28]</sup> 如下。

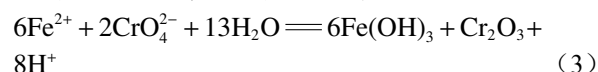
硫系还原剂, 以  $\text{CaS}_5$  为例:



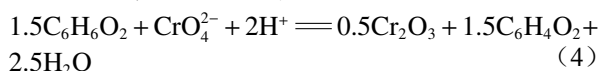
纳米材料, 以零价铁为例:



铁系还原剂, 以亚铁盐为例:



有机物, 以氢醌为例:

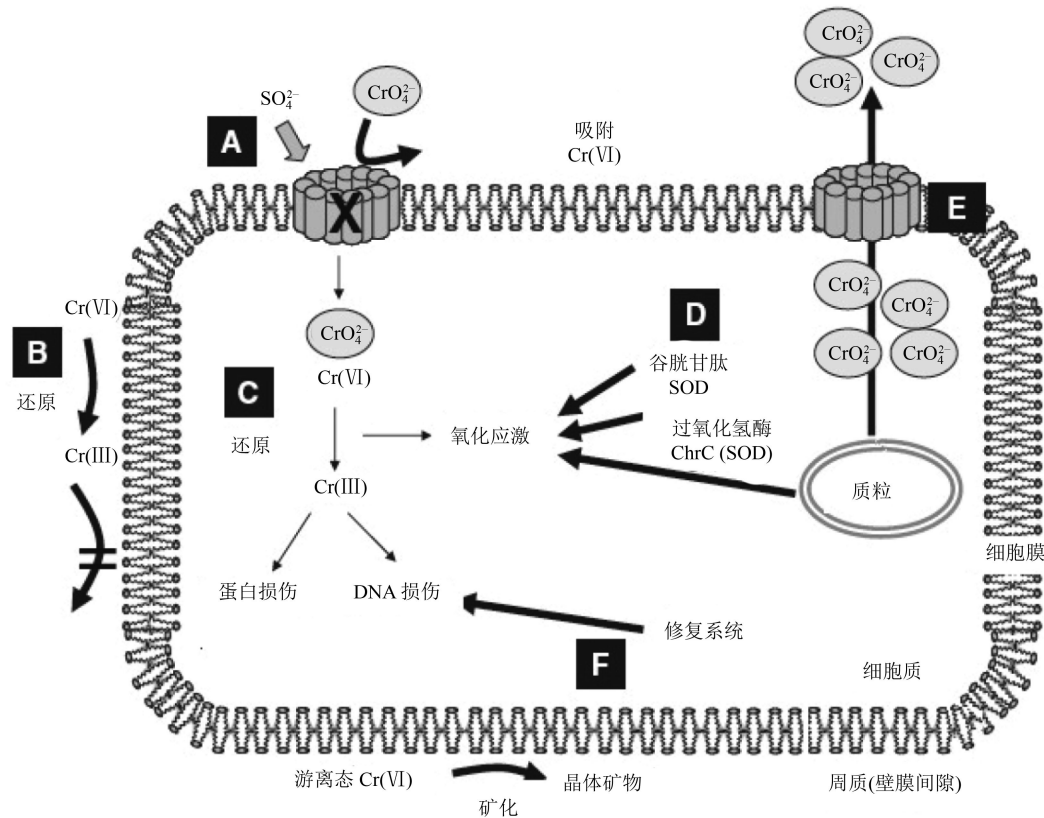


### 1.2 微生物修复机理

原位微生物修复 Cr(VI) 技术是通过注入井等方式将外源微生物(生物强化)或营养物质(生物刺激)原位注入至待修复含水层, 利用外源或土著耐铬微生物的胞内和胞外作用将 Cr(VI) 还原成 Cr(III), 使 Cr(III) 主要以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀或络合态存在, 从而降低了铬的毒性、流动性和生物有效性<sup>[29-31]</sup>。能够解毒修复 Cr(VI) 的生物包括细菌、真菌、酵母、藻类以及植物等<sup>[32-34]</sup>, 其中微生物对 Cr(VI) 的解毒途径与机制见图 1。微生物主要通过 3 种机理修复铬污染: 生物还原, 生物吸附和生物矿化<sup>[35-37]</sup>。生物还原是指在微生物的作用下, 水溶性 Cr(VI) 被还原, 转化为较稳定的 Cr(III) 沉淀的过程<sup>[38]</sup>。微生物对 Cr(VI) 的还原是利用功能酶直接催化还原或其他微生物产生具有还原性的中间产物进行间接还原, 许多细菌物种如枯草芽孢杆菌能够对 Cr(VI) 进行直接酶还原<sup>[31]</sup>。生物吸附是通过微生物本身及其产生的代谢产物等大分子基团为铬渣中 Cr(VI) 提供结合位点形成络合物或螯合物, 该法能够迅速吸附 Cr(VI) 并有效控制污染的进一步扩散<sup>[36-37,39]</sup>。而生物矿化是指在微生物的作用下土壤中游离态的 Cr(VI) 与碳酸根、磷酸钙或铁锰等结合, 产生稳定的晶体矿物的现象, 有效地固化土壤中游离态的 Cr(VI)<sup>[37]</sup>。在以上 3 种机制中, 生物还原起主导作用。

## 2 Cr(VI)污染场地原位修复技术

根据所使用药剂与修复材料的类型, Cr(VI) 污染场地原位修复技术类型主要有原位化学、原位生物、原位化学与生物联合修复技术以及渗透反应墙 (PRB), 实现上述原位修复的主要手段包括注入井注



A—Cr(VI) 利用染色体介导的硫酸盐摄取途径进入细胞, 发生突变时, 减少运移; B—细胞外还原和吸附; C—细胞内 Cr(VI) 还原产生氧化应激, 损伤蛋白质和 DNA; D—解毒酶抑制氧化应激, 最大限度地减少 Cr(VI) 的毒性; E—质粒编码转运蛋白可能将铬酸盐从细胞质中排出; F—DNA 修复系统保护受损细胞。

图 1 耐铬微生物细胞对 Cr(VI) 的解毒途径与机制示意<sup>[30-31]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of detoxification pathways and mechanisms of Cr(VI) by chromium-resistant microbial cells

入、直推式注入、高压旋喷、浅层旋挖搅拌以及 PRB 等<sup>[17,40-41]</sup>(图 2)。其中注入井是通过固定井向

土壤及地下水污染区域注入药剂, 使得化学还原和生物药剂在地下扩散并与土壤及地下水的 Cr(VI) 接

药剂与材料	原位修复实现方式	原位工艺特点	研究重点与发展方向
可溶性化学还原药剂: 亚铁盐、石硫合剂、乙醇.....	垂直注入井/抽注循环	原位化学技术反应快, 适合高浓度, 药剂残留问题; 原位微生物技术反应慢, 稳定持久, 适合中低浓度; 适宜各种土层, 影响半径大	绿色低碳持久长效性还原药剂的研发与应用
微生物菌剂, 营养物质: 耐痔筛选菌、糖蜜、乳酸盐.....	高压旋喷 直推式注入	适宜非岩性土层条件、高浓度场景; 水土共治, 反应快, 工期短; 影响半径小, 深度受限	适用于多场景精准智能化多功能注入装备的制造与升级
难溶性物料, 纳米颗粒: 零价铁、黄原胶、负载型合成材料.....	渗透反应墙	无法清除污染源; 结合水文地质, 需精准设计; 工期长, 维护成本高	低渗透地层物料高性能传输扩散工艺开发与应用
吸附反应性稳定化材料: 活性炭、沸石、零价铁.....	其他: 浅层旋挖搅拌、原位淋洗、水平井、自然衰减	配合其他铬原位工艺 适合浅层污染土壤修复	药剂地下环境扩散范围与衰减残留变化实时探测技术研发与应用

图 2 Cr(VI) 原位修复药剂材料、工艺特点及发展方向

Fig.2 Agent materials, process characteristics and development directions of Cr(VI) *in-situ* remediation

触反应的方法<sup>[3,42]</sup>。直推式注入是通过注入设备将Cr(VI)修复药剂以一定压力通过管道注入预定深度土壤及地下水层中的注入方法<sup>[3,43]</sup>。高压旋喷式注入是通过高压旋转的喷嘴将Cr(VI)修复药剂喷入土壤及地下水层,利用高压水流对土体进行切割搅拌,并与地下水混合扩散的注入方法<sup>[3,44]</sup>,采用高压旋喷主要受水文地质条件的限制。PRB是通过在受污染地下水流经的途径上建造由反应介质组成的反应格栅,通过反应介质的吸附、沉淀、氧化还原和生物降解等作用去除地下水中的Cr(VI)<sup>[3,45]</sup>。化学还原药剂和微生物菌剂等修复药剂材料可通过以上所述方式在原位条件下与土壤和地下水中Cr(VI)的充分接触和反应,实现降低Cr(VI)的浓度,减轻或消除其对环境的影响。

### 3 Cr(VI)污染场地原位修复应用工程及特点

#### 3.1 国内外Cr(VI)原位修复案例总体情况

表1和表2分别汇总收集了1998—2022年国内外公开的32个Cr(VI)污染场地原位修复应用工程的实施情况,17个国内案例全部在2010年后实施,15个国外案例分布在欧美发达国家和地区。在使用的药剂类型方面,使用化学还原药剂的案例为24个,使用生物药剂的案例为5个,联合运用2种类型药剂的案例为3个,化学还原药剂使用频次高于其他类型药剂(图3)。在原位修复技术工艺类型方面,注入井使用频次最高,为13个,其次为PRB、高压旋喷、直推式注入,数量分别为6、5和4个,使用联合处理工艺以及其他原位工艺的案例各2个(图4)。在修复环境介质类型方面,32个案例中,单一地下水修复案例为20个,土壤修复案例7个,涉及水土共治的案例为5个。根据历年Cr(VI)污染场地原位修复案例实施情况,国内外Cr(VI)原位修复工程数量逐年显著增多,近5年国内实施的案例数量占了90%以上(图5)。

综上,Cr(VI)污染场地原位修复实际案例涉及的药剂类别、技术类型以及环境介质多样,但总体可分为基于消除污染源的原位化学和原位生物修复技术、基于风险管控的PRB技术以及适用于浅层土层的其他技术。

#### 3.2 原位化学修复案例及特点

国内外Cr(VI)污染场地原位化学修复工程案例显示,常用的化学还原药剂包括 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaS}_x$ 、纳米零价铁等其中的一种或几种混合药剂,混合药剂的处理效果明显优于单一化学药剂的处理效果<sup>[22]</sup>,但是可溶性化学还原药剂应用居多。原位注

入方式国内的应用案例以高压旋喷法居多,国外的实践案例以注入井法居多(表1、表2),这可能与注入工艺特点差异、修复工期的要求、修复场地差异性有关系。根据表1中案例,在实际项目执行中,注入井的实际影响半径一般为2~8 m,高压旋喷和直推式注入的影响半径一般小于2 m,注入井工艺的修复工期明显长于高压旋喷。结合图6,国内实施原位修复的铬污染场地污染程度[地下水中Cr(VI)浓度一般为几十到几千mg/L,修复深度一般大于10 m]明显高于国外的污染场地[地下水中Cr(VI)浓度一般为几到几十mg/L,修复深度一般在10 m以内]。国外原位修复铬的工程项目修复工期和运行检测时间明显较长,少则半年多则长达数年<sup>[62-63]</sup>。

使用可溶性化学还原药剂见效快<sup>[22]</sup>,可处理高浓度Cr(VI)污染场地的修复,相比其他类型药剂和材料应用案例较多,而且可适合多种注入方式。但是需要关注化学还原药剂残留引发的潜在二次污染问题,化学药剂的使用会导致地下水水质相关指标的变化,例如酸碱度、硫酸盐以及铁盐等。因此,药剂引入对地下水的长期影响问题不可忽视,对残留的过量药剂的实时检测就显得尤为重要。鉴于粒径、密度等属性,零价铁等还原性纳米材料的溶解、混匀、注入和传输效果受限,这也是需要突破解决的问题,此外,还原性纳米材料的价格也明显高于常规溶解性还原化学药剂的价格。

针对Cr(VI)污染严重、水文地质条件复杂且渗透性差的污染场地,原位化学处理后的长期监测也是不可忽视的一环,因为药剂的长期稳定性差或者失效、土壤颗粒内部包覆态Cr(VI)的释放、地质中氧化物质(例如锰氧化物等)对Cr(III)的重新氧化,都可能造成Cr(VI)的重新释放,造成“反弹”和“返溶”现象<sup>[54,66]</sup>。因此,即便是化学修复后的复杂Cr(VI)场地仍需要长期监测。鉴于大型污染场地的水位地质条件和污染情况的复杂性,分层注入和分层监测往往是确保修复效果的关键选择,以此规避或减弱土层异质性对Cr(VI)污染场地原位修复效果的不利影响。

#### 3.3 原位微生物修复案例及特点

目前国外原位微生物修复铬污染场地的工程案例以原位生物刺激类型居多,注入的营养助剂包括糖蜜、葡萄糖、乳化植物油、乙醇、维生素C、氮磷营养素等<sup>[67-68]</sup>。细菌活性的增加将迅速利用地下水中的溶解氧和其他电子受体,产生厌氧条件,并导致Cr(VI)还原为Cr(III)<sup>[60-61]</sup>。糖蜜是水溶性碳基质,为含水层中的原生细菌提供电子供体和碳源。

表 1 国内 Cr(VI) 原位修复典型案例汇总

Table 1 Summaries of Cr(VI) in-situ remediation cases at home

类型	项目所在地	规模	岩性	修复介质	原始浓度	修复方式及关键参数	药剂与材料	修复时间	修复效果与存在的问题
化学+微生物	重庆 <sup>[46]</sup>	中试, 修复深度 20 m	填土层、泥岩层、砂岩层	土壤	0.30~1.61 mg/kg	场地中部注入井, 下游外侧高压旋喷联合工艺	还原药剂、稳定剂	3 d	Cr(VI)浓度<0.3 mg/kg
	山东 <sup>[47]</sup>	中试	粉土和粉黏土	土壤	最高浓度4.570 mg/kg	原位注入、化学还原	多硫化钙	60 d	Cr(VI)浓度<9 mg/kg, 去除效果明显, 达标准
原位化学	天津 <sup>[44]</sup>	586 m <sup>2</sup> , 污染深度 2~6 m, 土方量为 4 282 m <sup>3</sup> ; 地下水修复范围为 1 765 m <sup>2</sup>	粉黏土层, 渗透性较差	土壤	17.1~26.8 mg/kg	高压旋喷技术, 有效半径可达 1.4 m	硫酸亚铁		Cr(VI)浓度<2.4 mg/kg
	重庆 <sup>[48]</sup>	修复面积为 12.246 m <sup>2</sup> , 修复土方量为 16 150.5 m <sup>3</sup> , 回填土 20 m 以下	土壤	土壤	最高浓度 1.61 mg/kg	加压注入井+高压旋喷, 影响半径分别为 2.5 和 1 m	还原剂与稳定剂		修复后 Cr(VI)浓度<0.25 mg/kg
	南方某地 <sup>[49]</sup>	长 15 m, 宽 12 m, 深 4 m, 720 m <sup>3</sup>	土壤	土壤	污染深度为 3~12 m, 试验区浓度为 273~1 540 mg/kg	原位淋洗与水平井	清水、硫酸亚铁	10 批次	Cr(VI)去除率为 93.6%~98.1%, 浓度为 17.4~29 mg/kg
	湖南 <sup>[50]</sup>	20 m <sup>2</sup> (4 m×5 m), 最深污染深度为 地下 1~6 m	土壤	土壤	1 060~1 540 mg/kg	高压旋喷注射: 3% 药剂投加比, 注射压力 10 MPa, 影响半径 0.5 m, 提升速率 10 cm/min	硫酸亚铁+稳定剂	7 d	Cr(VI)浓度<0.5 mg/kg, Cr(VI)浸出浓度<0.004 mg/L
国内某地 <sup>[42]</sup>	山东 <sup>[51]</sup>	21 900 m <sup>2</sup> , 最深污染深度 48 m	填土层、强风化闪长岩层	地下水	0.12~25 900 mg/L	注入井原位化学还原	硫酸亚铁	400 d	150 d 后 Cr(VI)浓度降至 0.1 mg/L, 第 250~400 天一直稳定在 0.1 mg/L 以下, 中间出现反弹
	北京 <sup>[43]</sup>	中试规模	地下水	地下水	40~160 mg/L	注入井, 影响半径 2~4 m	柠檬酸+多硫化钙	20 d	下游 Cr(VI)去除率接近 100%, 两侧去除率优于两侧修复效果
化学+微生物	西北某地区 <sup>[1]</sup>	6 m×6 m	地下水	地下水	1.93 mg/L	直推式注入: GP 钻机加压泵注入 300 L 5 mg/L 的纳米零价铁, 影响半径 3 m	零价铁	26 d	Cr(VI)浓度为 0.001 mg/L, 去除率大于 99%
	山东 <sup>[47]</sup>	注射区域面积 20 m×10 m, 修复深度为 17 m	黄土、砾砂、粉黏土、粉砂、圆砾	土壤和地下水	地下水: 12.15 mg/L; 土壤: 100.51 mg/kg	锚固旋喷钻机原位注入, 压力 30 MPa, 钻杆提升速度小于 0.14 m/min, 药剂注入量 250 L/m, 药剂影响扩散半径 0.75 m, 钻孔间距 1.3 m	石硫合剂		地下水 Cr(VI)浓度<0.01 mg/L, 修复后土壤 Cr(VI)浓度平均值为 2.7 mg/kg
原位微生物	江苏 <sup>[52]</sup>	中试	粉土和粉黏土	土壤	土壤最高浓度 2 730 mg/kg	原位注入、生物化学还原	还原剂、生物营养剂	60 d	土壤 Cr(VI)浓度<70 mg/kg, 去除效果明显, 达标准
	山东 <sup>[53]</sup>	600 m <sup>2</sup> , 修复深度 8 m	粉黏土、黏粉土、砂土	地下水	土壤: 200~500 mg/L; 地下水: 390~456 mg/L	注入井, 井间距 5 m	还原剂(多硫化钙)、渗透剂、营养剂(乳酸乙酯、微生物调节剂)	37 d	下游地下水 Cr(VI)浓度明显下降, 观测井最高去除率为 94%~95%。两侧及上游区域修复效果差
PRB (物化)	湖南 <sup>[54]</sup>	500 m <sup>2</sup> , 修复深度 24 m	杂填土、粉黏土、淤泥质粉黏土	地下水	土壤 60~890 mg/L; 地下水: 2.0~12 mg/L	高压旋喷, 影响半径 0.8~1.0 m	硫酸亚铁+自制生物药剂	7 d	Cr(VI)还原率为 97.33%~98.96%, 土壤和地下水 Cr(VI)浓度为未检出。局部土壤承载力下降, 地面下沉
	河南 <sup>[45]</sup>	中试	砂卵石、基岩裂隙	地下水	1 000~2 000 mg/L	原位生物刺激+地下水循环井(抽注结合)	乙醇	52 d	修复后 Cr(VI)浓度<0.1 mg/L
PRB (物化)	湖南 <sup>[55]</sup>	600 m <sup>2</sup> , 修复深度 8 m	松散岩类孔隙和基岩裂隙	地下水	0.08~323.24 mg/L	PRB: 长 50 m, 宽 2 m, 深 20 m	填料: 零价铁、陶瓷、活性炭	6 个月	运行 24 周, Cr(VI)浓度均低于修复目标限值 0.1 mg/L, 25 周开始, Cr(VI)浓度超过目标限值, 更换吸附填料
	河南 <sup>[45]</sup>	中试	0~8 m 和 12~15 m 岩性为粉黏土至黏土; 8~12 m 为中细砂	地下水	4~32.4 mg/L	PRB: 长 15 m, 宽 2.8 m, 深 12 m	填料: 铸铁、活性炭、河沙	10 个月	墙体内部 Cr(VI)无检出, 去除效果明显; 下游浓度由西向东呈高、低、高、低变化, 浓度为 4~20 mg/L
湖南 <sup>[56]</sup>	240 m <sup>2</sup>	回填层、黏土层、砂土层、砾石层	地下水	27.29~242.65 mg/L	PRB: 长 27 m, 宽 3.4 m, 深 15 m	填料: 零价铁、砾石、细砂	6 个月(该时间为示范周期, 非修复时间)	6 个月(该时间为示范周期, 非修复时间)	填料区 Cr(VI)去除率为 69%~100%, 下游监测井 D1、D2 和 D3 的 Cr(VI)浓度分别为 16.54~84.75, 26.94~96.71 和 3.65~130.27 mg/L, 有消减未达标

表 2 国外 Cr(VI) 原位修复典型案例汇总  
Table 2 Summaries of Cr(VI) *in-situ* remediation cases abroad

类型	项目所在地	规模	岩性	修复介质	原始浓度	修复方式及关键参数	药剂与材料	修复时间	修复效果与存在的问题
原位化学	美国内华达州 <sup>[57]</sup>	污染深度8~10 m	粉土、粉砂、砂粉	地下水	0.012~0.029 mg/L	原位化学还原; 组井注入, 分层监测。影响半径5~6 m	多硫化钙	2月	Cr(VI)去除率为67%~99%
	奥地利 <sup>[58]</sup>	约1 000 m <sup>2</sup>	砾石、细砂、粉黏土	地下水	0.2~2 mg/L	上游建注入井	连二亚硫酸钠	240 d	Cr(VI)浓度从2 mg/L降低至0.1 mg/L以下, 但是停止注入后出现反弹
	美国南卡罗来纳州 <sup>[22]</sup>	修复深度5 m		地下水	5~52 mg/L	Geoprobe直推式注入; 影响半径1.75~2.5 m	连二亚硫酸钠+硫酸亚铁	40 d	影响半径范围内地下水Cr(VI)未检出
	美国南卡罗来纳州 <sup>[61]</sup>	150 m <sup>2</sup> ; 修复深度3.0~4.5 m		地下水	4.8~7.4 mg/L	Geoprobe直推式注入, 注入压力0.20 MPa	硫酸亚铁+连二亚硫酸钠	120 d	120 d后检测, 地下水中Cr(VI)浓度<0.01 mg/L, 修复797 d后土壤中仍有检出, 平均浓度为0.382 mg/kg
	意大利东北部 <sup>[59]</sup>			地下水	4 500 μg/L	自然衰减		6 a	自然衰减6 a后无检出。但是再经过由于锰的氧化作用5 a后出现反弹。地下水Cr(VI)浓度达到1 560 μg/L
	英国肖菲尔德 <sup>[19]</sup>	中试25 m <sup>2</sup> , 113 m <sup>3</sup> , 修复深度1.5~6 m	土壤和地下水	土壤和地下水	土壤: 148 mg/kg; 地下水: 7.42 mg/L	地下水循环井, 抽提处理后回注	多硫化钙	23 d	土壤中Cr(VI)降低了86%, 地下水去除率接近100%
	英国肖菲尔德 <sup>[19]</sup>	中试24 m <sup>2</sup> , 230 m <sup>3</sup> , 深度0.4~9.6 m	土壤和地下水	土壤和地下水	土壤: 354 mg/kg; 地下水: 0.835 mg/L	直推式注入, 影响半径1 m	多硫化钙	21 d	Cr(VI)去除率接近100%
	英国肖菲尔德 <sup>[19]</sup>	中试25 m <sup>2</sup> , 250 m <sup>3</sup> , 深度0~10 m	土壤和地下水	土壤和地下水	土壤: 342 mg/kg; 地下水: 143 μg/L	高压旋喷	多硫化钙	18 d	土壤修复效果好, Cr(VI)去除率100%
	瑞士图恩 <sup>[60]</sup>	30 m <sup>2</sup> , 深度7 m, 污染羽长度250 m	河流冲击砂层	地下水	2.5~4 mg/L	原位生物刺激; 注入井注入, 分批回歇式注入	糖蜜	1 a	注入2个月, Cr(VI)浓度降低至为0.005~0.5 mg/L, 停止注药后稳定
	原位生物	美国内华达州 <sup>[52]</sup>	最深18 m	粉土、粉砂、砂粉	地下水	11 mg/L	原位生物还原刺激; 组井注入, 分层监测, 注入压力0.12 MPa。影响半径5~6 m	碳源: 糖粒, 糖蜜, 糖业废水; 氮磷助剂: 磷酸二氢钠, 尿素, 碳酸氢钠	2月, 3批次注药
美国华盛顿 <sup>[29]</sup>		30 m×30 m, 修复深度15.84 m	0~12.2 m粗砂, 以下为粉土、粉黏土	地下水	10 mg/L	循环井原位生物刺激; 注入井注入, 下游设置抽提井(不连续抽提)。影响半径5 m	甘油、聚乳酸	1 a	地下水Cr(VI)未检出, 注药3 a后依然稳定
比利时法兰德斯 <sup>[61]</sup>		中试规模8~12 m		地下水	最高浓度80 000 μg/L	注入井, 原位生物刺激	糖蜜和乳酸盐	410 d	修复后Cr(VI)浓度低于50 μg/L
瑞士图恩 <sup>[62]</sup>			高渗透地层, 碳酸盐砾石含水层	地下水	4 mg/L	PRB, 单桩直径1.3 m, 修复深度13 m	铁屑、砾石	2 a	运行2 a内大部分Cr(VI)绕流PRB, 下游无修复效果
PRB	瑞士维利绍 <sup>[63]</sup>	中试规模, 12~23 m		地下水	0~2.5 mg/L	PRB, 填充桩直径1.3 m	零价铁	4 a	双排桩可有效治理下游地下水Cr(VI), 单排桩修复效果差
	美国北卡罗来纳州 <sup>[64-66]</sup>			地下水	5 mg/L	PRB, 反应墙长45.7 m, 深7.3 m, 厚0.6 m	零价纳米铁	2 a	修复后Cr(VI)浓度降至未检出

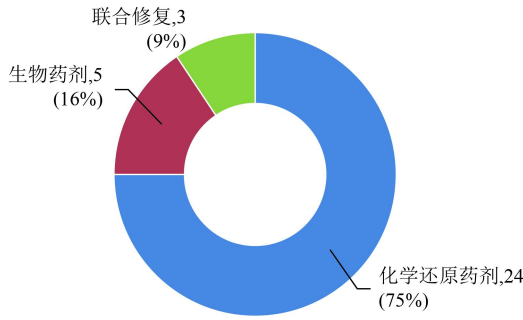


图 3 不同类型药剂使用频次对比

Fig.3 Comparison of the use frequency of different chemicals

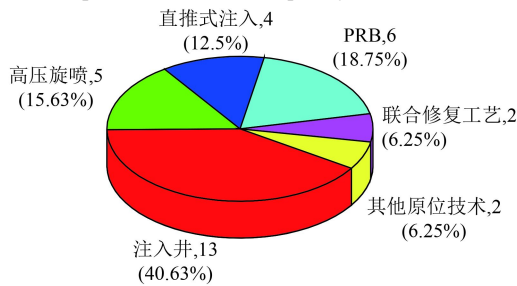


图 4 不同原位修复技术使用数量对比

Fig.4 Comparison of application of Cr(VI) in-situ remediation technologies

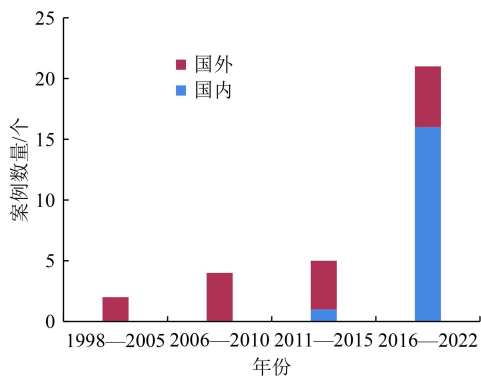


图 5 不同年份 Cr(VI) 原位修复工程案例数量变化

Fig.5 Variation of in-situ remediation cases for Cr(VI) in different years

糖蜜的优点在于它是低成本的替代品(食品级),易处理和使用的。然而,糖蜜的半衰期也较短,会改变地下水的 pH,并且可能需要根据地下水条件进行多次注射<sup>[52]</sup>。

添加的碳源等营养助剂除了能促进微生物的繁殖生长外,还能作为电子供体促进 Cr(VI) 的还原过程。现有实际案例表明,原位微生物修复的地下水 Cr(VI) 浓度普遍较低,一般为低于 50 mg/L<sup>[29,52,61]</sup>,这与微生物对 Cr(VI) 的耐受范围有关。原位微生物还原修复的场地深度一般小于 10 m,营养助剂注入的方式以注入井为主,其影响半径往往小于 5 m,在修复过程中需要多次注入营养助剂<sup>[60,68]</sup>,以满足微生物的长期持久性修复,同时需要较长的修复工期(表 1、

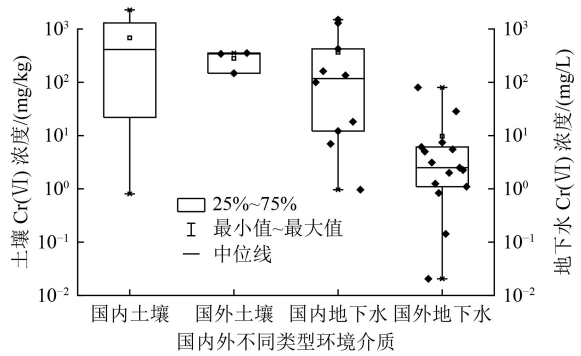


图 6 不同原位修复案例中 Cr(VI) 浓度污染水平

Fig.6 Contamination level of Cr(VI) in different in-situ remediation cases

表 2)。

微生物修复法的优点在于低能耗、低成本。相比化学法不会出现反弹弊端(表 1),因此修复效果更为稳定,能够实现持续修复,同时化学药剂残留少,对土壤成分和结构影响较小。原位微生物修复方法存在的问题是应用场景受限,待处理场地的 Cr(VI) 浓度不能过高,同时需要适合微生物生存的场地环境条件(盐度、酸碱度、水分、营养元素等条件),修复时间相对较长<sup>[60-61]</sup>。筛选出耐受高浓度 Cr(VI) 的强还原菌是改进此项工艺的关键,旨在扩大应用范围和适用场景,同时缩短工期并增强去除效果。因此,筛选高效且适用范围广的菌剂,改善菌剂地下传输条件,优化微生物修复技术与其他修复技术的联合工艺是将来工作重点。总体上来讲,原位微生物还原修复是一种绿色的具有很好发展前景的 Cr(VI) 污染场地修复技术。

### 3.4 可渗透反应格栅修复案例及特点

在国外 PRB 常被用作 Cr(VI) 污染场地的管控技术。目前国内将 PRB 应用于 Cr(VI) 污染场地修复的项目多集中在中试或示范工程尺度,缺乏相应的大规模工程实践案例(表 1、表 2)。PRB 填料中常用的反应介质主要有零价金属、羟基氧化铁、铁屑、双金属、氢氧化亚铁、连二亚硫酸盐、沸石、活性炭、核桃壳、陶粒等,所用的辅料主要有石英砂、砂砾等。

PRB 对 Cr(VI) 污染场地地下水治理有一定的成效,尤其是墙体 Cr(VI) 去除明显,甚至低于检出限<sup>[45,56]</sup>,但是由于现场实施规模小,再加上场地复杂以及中试区域所在的开放式环境等因素,墙体下游地下水中的 Cr(VI) 仍存在去除不稳定甚至反弹的现象。此外,针对具有高渗透地层的 Cr(VI) 污染场地,应谨慎使用 PRB 技术或者需要经过缜密设计再使用。例如瑞士某个污染场地建成 PRB 运行 2 年后,上下游地下水 Cr(VI) 浓度基本无变化,后经同位素

示踪研究发现, 由于 PRB 区渗透性比周边地层渗透性差, 上游地下水经过 PRB 区时出现“绕流”致使 PRB 修复 Cr(VI) 失效<sup>[62]</sup>。因此, 在全面掌握场地水文地质条件、摸清污染物分布特征和地下水化学特性的基础上进行精准设计与科学安装是确保 PRB 有效处理地下水 Cr(VI) 的关键所在。作为环境风险管控工程措施, 相比原位修复工艺, PRB 运行工期长, 且其技术本身并不能消除污染源, 只在设计合理、运行规范的情况下, 可有效管控下游区域环境风险。因此, 建议 PRB 与除源修复工艺联用, 实现铬污染场地的有效治理。

### 3.5 不同介质修复效果对比

根据表 1 和表 2, 目前基于现场的 Cr(VI) 污染场地原位修复项目所关注的环境介质多为地下水。基于现有应用案例统计, 单一修复地下水、单一修复土壤以及水土共治的案例数占比分别为 62%、22% 和 16%(图 7)。原位修复前后或修复上下游地下水中 Cr(VI) 浓度的对比及去除情况往往是衡量修复效果的关键指标。目前在同时修复污染土壤和地下水方面, 相比其他原位技术, 高压旋喷工艺表现出较好的修复效果, 尤其是针对粉黏土等复杂地层, Cr(VI) 的去除率接近 100%, 这可能主要归因于高压旋喷法能够实现包气带土壤与修复药剂的充分接触。因注入的是液体或浆液需要借助地下水流场动力实现修复介质与药剂的接触混合, 而注入井、循环井与直推式注入等原位注入方式, 往往更适用于含水层的修复(表 1、表 2)。尽管对包气带的修复范围受限, 但注入井工艺既可适用于复杂的泥岩、砂岩等弱风化地层<sup>[51]</sup>, 也可适用于黏土、粉土与砂土等岩性的饱和带。相比之下, 高压旋喷与直推式注入仅适用于土壤层, 但在包气带与饱和带皆可运用。因此, 在进行原位修复前, 摸清复杂的水文地质条件以及透镜体的分布对工艺选择和优化尤为关键。根据表 2, 有研究采取注入井化学还原, 经过 797 d 的修复后, 地下

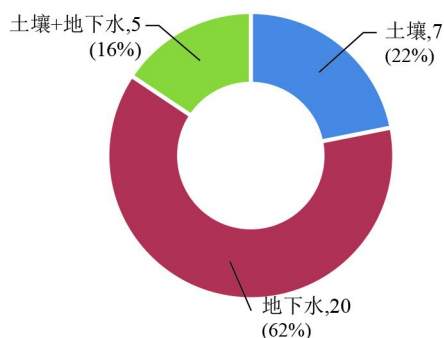


图 7 Cr(VI) 原位修复技术在不同环境介质中的应用情况  
Fig.7 Application of Cr(VI) *in-situ* remediation technologies in different environmental matrices

水中 Cr(VI) 未检出, 但是 3.7~4.3 m 深度土壤中的 Cr(VI) 残留浓度仍达到 0.38 mg/kg<sup>[21]</sup>。类似地, 国内某场地经过修复后尽管 Cr(VI) 去除效果明显, 但土壤中的 Cr(VI) 仍未达标。固相介质的强吸附性以及长时间污染的老化过程, 致使 Cr(VI) 难以短时间内从含水层土壤中彻底释放。因此, 相对地下水, 原位注入式修复 Cr(VI) 污染土壤介质相对较困难, 需要更持久的修复工期或更强的修复力度。

## 4 结论与展望

原位修复逐渐成为污染场地修复技术的主流, 针对 Cr(VI) 污染场地, 原位化学和原位生物修复技术优势明显。近 20 多年来, Cr(VI) 污染场地原位修复案例数量逐年增多, 其中直推式注入、注入井和高压旋喷是 Cr(VI) 原位修复技术的主要应用方式。注入井适合可溶性较强药剂的注入, 影响半径大。根据国内外实际工程应用, 国外污染场地 Cr(VI) 浓度相对国内较低, 修复工期长; 原位微生物修复相对应用多, 且以原位刺激类型为主, 相比原位化学修复, 其修复周期更长; 从不同介质修复效果看, 地下水原位修复较土壤原位修复应用多且效果好; PRB 宜与其他修复技术联合运用; 精准设计、合理的运行以及长期的跟踪监测制度是确保原位 Cr(VI) 修复有效的关键。

根据目前 Cr(VI) 污染场地原位修复技术实际工程应用情况, 结合存在的问题与不足, 建议在将来的工作中从以下几个方面加强研究。

(1) 精准刻画污染场地概念模型, 摸清场地污染水文地质条件是确保修复铬污染场地成功的必要条件; 重点分析铬来源与成因, 启动修复实施需结合具体的水文地质条件因地制宜进行设计, 同时可借助自然衰减作用以减少过度治理。

(2) 研发高效绿色的修复药剂, 包括微生物营养助剂、高效菌剂以及具还原性效果、成本低、修复效果稳定持久的化学药剂(高效缓释剂等)是确保原位修复过程有效的前提条件。

(3) 对于复杂条件容易出现拖尾或反弹现象的污染场地, 使用强化修复技术或不同修复技术的综合运用是确保修复彻底的有效措施。电化学与还原技术、化学还原与微生物、水力抽提与化学强化以及修复(还原性除源)与管控手段相结合是铬污染场地原位修复的技术发展方向。

(4) 加强实验室研发、设备研制、工艺设计与工程现场实际需求衔接。开展基于现场条件的中小试并优化工艺参数, 开发高效的注入工艺和地下物料

传输设备,建立优化传质模型,开展物料传质和修复过程模拟,确保修复药剂和 Cr(VI) 充分接触和反应,改善地下环境中物料的传输条件和影响范围,可有效指导实际修复工程。

### 参考文献

- [ 1 ] TANG X, HUANG Y, LI Y, et al. Study on detoxification and removal mechanisms of hexavalent chromium by microorganisms[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208: 111699.
- [ 2 ] US EPA. Superfund remedy report 16th edition: EPA-542-R-20-001[R]. Washington DC: Office of Land and Emergency Management, 2020.
- [ 3 ] 生态环境部土壤生态环境司,生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心,生态环境部南京环境科学研究所. 地下水污染风险管控与修复技术手册[M]. 北京: 中国环境出版集团, 2021.
- [ 4 ] 倪碧珩, 施维林, 陈洁, 等. 某电镀厂地块重金属污染特征与健康风险空间分布评价[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12(3): 878-885.
- NI B H, SHI W L, CHEN J, et al. Pollution characteristics and spatial distribution evaluation of the health risk of heavy metals in an electroplating plant site[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, 12(3): 878-885.
- [ 5 ] SUN H, BROCATO J, COSTA M. Oral chromium exposure and toxicity[J]. *Current Environmental Health Reports*, 2015, 2(3): 295-303.
- [ 6 ] TASSI E, GRIFONI M, BARDELLI F, et al. Evidence for the natural origins of anomalously high chromium levels in soils of the *Cecina* Valley (Italy)[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2018, 20(6): 965-976.
- [ 7 ] PATERNOSTER M, RIZZO G, SINISI R, et al. Natural hexavalent chromium in the pollino massif groundwater (southern Apennines, Italy): occurrence, geochemistry and preliminary remediation tests by means of innovative adsorbent nanomaterials[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 106(3): 421-427.
- [ 8 ] 王兴润, 李磊, 颜湘华, 等. 铬污染场地修复技术进展[J]. *环境工程*, 2020, 38(6): 1-8.
- WANG X R, LI L, YAN X H, et al. Progress in remediation of chromium-contaminated sites[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(6): 1-8.
- [ 9 ] 陈志良, 周建民, 蒋晓璐, 等. 典型电镀污染场地重金属污染特征与环境风险评价[J]. *环境工程技术学报*, 2014, 4(1): 80-85.
- CHEN Z L, ZHOU J M, JIANG X L, et al. Pollution characteristics and environmental risk assessment of heavy metals in typical electroplating contaminated site[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2014, 4(1): 80-85.
- [ 10 ] WANG X R, LI L, YAN X H, et al. Processes of chromium (VI) migration and transformation in chromate production site: a case study from the middle of China[J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127282.
- [ 11 ] 周建军, 马宏瑞, 朱超, 等. 制革污泥铬的形态与危险废物识别方法[J]. *化工进展*, 2017, 36(4): 1476-1481.
- ZHOU J J, MA H R, ZHU C, et al. Cr speciation and hazardous waste identification in tannery sludge[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(4): 1476-1481.
- [ 12 ] XIA S P, SONG Z L, JEYAKUMAR P, et al. Characteristics and applications of biochar for remediating Cr(VI)-contaminated soils and wastewater[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42(6): 1543-1567.
- [ 13 ] 孟凡生, 王业耀, 李莉. PRB去除模拟地下水中六价铬的反应特性[J]. *环境工程技术学报*, 2013, 3(2): 92-97.
- MENG F S, WANG Y Y, LI L. Reactivity characteristics of hexavalent chromium removed by PRB in simulated ground water[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2013, 3(2): 92-97.
- [ 14 ] KANTAR C, CETIN Z, DEMIRAY H. *In situ* stabilization of chromium(VI) in polluted soils using organic ligands: the role of galacturonic, glucuronic and alginic acids[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3): 287-293.
- [ 15 ] TAKENO N. Intercomparison of thermodynamic databases[R]. Tsukuba: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005: 153-155.
- [ 16 ] FARMER J G, THOMAS R P, GRAHAM M C, et al. Chromium speciation and fractionation in ground and surface waters in the vicinity of chromite ore processing residue disposal sites[J]. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, 2002, 4(2): 235-243.
- [ 17 ] 中关村中环地下水污染防治与修复产业联盟. 污染地下水原位注入修复技术指南: T/GIA 002—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [ 18 ] THORNTON E C, AMONETTE J E. Hydrogen sulfide gas treatment of Cr(VI)-contaminated sediment samples from a plating-waste disposal Site Implications for *in situ* remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(22): 4096-4101.
- [ 19 ] CLAIR E. *In situ* deliverability trials using calcium polysulphide to treat chromium contamination at Shawfield[R]. Glasgow: TDP Bulletin, 2013.
- [ 20 ] JAMES B R. Peer reviewed: the challenge of remediating chromium-contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(6): 248A-251A.
- [ 21 ] LUDWIG R D, SU C M, LEE T R, et al. *In situ* chemical reduction of Cr(VI) in groundwater using a combination of ferrous sulfate and sodium dithionite: a field investigation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15): 5299-5305.
- [ 22 ] SU C M, LUDWIG R D. Treatment of hexavalent chromium in chromite ore processing solid waste using a mixed reductant solution of ferrous sulfate and sodium dithionite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6208-6216.
- [ 23 ] PAN C, LIU H, CATALANO J G, et al. Rates of Cr(VI) generation from  $Cr_xFe_{1-x}(OH)_3$  solids upon reaction with manganese oxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12416-12423.
- [ 24 ] PAN C, TROYER L D, CATALANO J G, et al. Dynamics of chromium(VI) removal from drinking water by iron

- electrocoagulation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(24): 13502-13510.
- [25] LIN Y, CAI W, TIAN X, et al. Polyacrylonitrile/FeCl<sub>2</sub> composite nanofibers, fabricated by electrospinning, exhibited excellent performance for Cr-removal from Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>-containing solutions in one step[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 991-997.
- [26] 刘美丽, 牛其建, 俞洋洋, 等. 碳基材料负载纳米零价铁去除六价铬的研究进展[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(3): 768-779.
- LIU M L, NIU Q J, YU Y Y, et al. Progress in removal of hexavalent chromium by carbon-based materials loaded with nano zero-valent iron[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(3): 768-779.
- [27] RIVERO-HUGUET M, MARSHALL W D. Reduction of hexavalent chromium mediated by micron- and nano-scale zero-valent metallic particles[J]. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*, 2009, 11(5): 1072-1079.
- [28] SEAMAN J C, BERTSCH P M, SCHWALLIE L. *In situ* Cr(VI) reduction within coarse-textured, oxide-coated soil and aquifer systems using Fe(II) solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(6): 938-944.
- [29] FAYBISHENKO B, HAZEN T C, LONG P E, et al. *In situ* long-term reductive bioimmobilization of Cr(VI) in groundwater using hydrogen release compound[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8478-8485.
- [30] RAMÍREZ-DÍAZ M I, DÍAZ-PÉREZ C, VARGAS E, et al. Mechanisms of bacterial resistance to chromium compounds[J]. *BioMetals*, 2008, 21(3): 321-332.
- [31] SUKLA L B, PRADHAN N, PANDA S, et al. *Environmental microbial biotechnology*[M]. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [32] JOBBY R, JHA P, YADAV A K, et al. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium (Cr(VI)): a comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 255-266.
- [33] AHMAD W A, VENIL C K, NKHALAMBAYAUSI CHIRWA E M, et al. Bacterial reduction of Cr(VI): operational challenges and feasibility[J]. *Current Pollution Reports*, 2021, 7(2): 115-127.
- [34] TANG R B, SHEN L H, YANG L, et al. Killing two birds with one stone: biomineralized bacteria tolerate adverse environments and absorb hexavalent chromium[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(18): 15385-15395.
- [35] XIA S P, SONG Z L, JEYAKUMAR P, et al. A critical review on bioremediation technologies for Cr(VI)-contaminated soils and wastewater[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 49(12): 1027-1078.
- [36] SINGH P, ITANKAR N, PATIL Y. Biomangement of hexavalent chromium: current trends and promising perspectives[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 279: 111547.
- [37] 闫潇, 王建雷, 张明江, 等. 微生物修复返溶铬污染场地的研究进展[J]. *生物工程学报*, 2021, 37(10): 3591-3603.
- YAN X, WANG J L, ZHANG M J, et al. Advances in microbial remediation of the re-dissolved chromium contaminated sites[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2021, 37(10): 3591-3603.
- [38] 施国静, 吴效俭, 王莹莹. 细菌六价铬还原及吸附机制研究进展[J]. *微生物学报*, 2022, 62(11): 4287-4304.
- SHI G J, WU X J, WANG Y Y. Mechanism of bacterial reduction and biosorption of hexavalent chromium[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2022, 62(11): 4287-4304.
- [39] 夏险, 李明顺, 武士娟, 等. 微生物铬转化和抗性机制与生物修复研究进展[J]. *微生物学通报*, 2017, 44(7): 1668-1675.
- XIA X, LI M S, WU S J, et al. Research progress in microbial chromium-transformation and resistance and bioremediation[J]. *Microbiology China*, 2017, 44(7): 1668-1675.
- [40] JACOBS J A. *In situ* remediation of heavy metals in groundwater[J]. *Encyclopedia of Water*, 2005, 1: 1-5.
- [41] 王泓泉. 污染地下水可渗透反应墙(PRB)技术研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2): 251-259.
- WANG H Q. Study on permeable reactive barrier technology for the remediation of polluted groundwater[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(2): 251-259.
- [42] 李慧芳, 陈文芳, 陈磊磊, 等. 原位化学修复技术在某Cr(VI)污染场地地下水应用研究[J]. *水资源与水工程学报*, 2022, 33(3): 81-88.
- LI H F, CHEN W F, CHEN L L, et al. Application of *in situ* chemical remediation technology to groundwater in a Cr(VI) contaminated site[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2022, 33(3): 81-88.
- [43] 王隼, 魏文侠, 王琳玲, 等. 纳米铁原位注入技术对六价铬污染地下水的修复[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(2): 521-526.
- WANG D, WEI W X, WANG L L, et al. Remediation of chromium (VI) contaminated groundwater by *in situ* injection of nanoscale zero valent iron[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(2): 521-526.
- [44] 邱沙, 宋景鹏, 陈志国, 等. 原位化学还原技术修复铬污染土壤及其工程应用[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(4): 131-139.
- QIU S, SONG J P, CHEN Z G, et al. Remediation of chromium contaminated soil by *in situ* chemical reduction technology and its engineering application[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(4): 131-139.
- [45] 李敬杰, 蔡五田, 吕永高, 等. 中试尺度下连续式可渗透反应墙修复Cr(VI)污染地下水效果评估[J]. *环境工程*, 2022, 40(2): 162-167.
- LI J J, CAI W T, LÜ Y G, et al. Effect evaluation of Cr(VI) contaminated groundwater remediation by permeable reactive wall in pilot scale[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(2): 162-167.
- [46] 曹俊, 申源源, 张建, 等. 原位修复某大理深六价铬污染土壤的中试研究[J]. *环境工程*, 2019, 37: 921-926.
- CAO J, SHEN Y Y, ZHANG J, et al. Pilot-scale study on *in-situ* remediation of a heavily buried hexavalent chromium contaminated soil[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37: 921-926.
- [47] 车玉翠. 不同铬修复技术中试应用研究[J]. *检验检疫学刊*, 2020, 30(3): 114-116.
- CHE Y C. Pilot study on different remediation technologies of

- chromium[J]. *Journal of Inspection and Quarantine*, 2020, 30(3): 114-116.
- [48] 刘益风, 李洁, 申源源, 等. 重庆某六价铬污染场地土壤修复工程案例[J]. *广州化工*, 2019, 47(12): 111-114.  
LIU Y F, LI J, SHEN Y Y, et al. Soil remediation engineering instances of a hexavalent chromium contaminated site in Chongqing[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, 47(12): 111-114.
- [49] 王廷涛, 郭贝, 赵志辉. 铬污染土壤原位修复技术试验研究[J]. *中国环保产业*, 2021(1): 61-64.  
WANG T T, GUO B, ZHAO Z H. Experimental study of the technology for *in-situ* remediation of chromium-contaminated soil[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2021(1): 61-64.
- [50] 邵乐, 刘晓月, 史学峰, 等. 原位还原稳定化—高压旋喷注射技术修复铬污染场地中试研究[J]. *环境科学导刊*, 2018, 37(4): 54-57.  
SHAO L, LIU X Y, SHI X F, et al. Remediation of chromic-contaminated site by *in situ* reduction and stabilization-high pressure jet injection technology at pilot-scale studies[J]. *Environmental Science Survey*, 2018, 37(4): 54-57.
- [51] 刘松玉, 刘宜昭, 赵洁丽, 等. 裂隙岩体含水层六价铬污染的修复[J]. *岩土工程学报*, 2020, 42(3): 413-420.  
LIU S Y, LIU Y Z, ZHAO J L, et al. Remediation of fractured rock aquifers contaminated by hexavalent chromium[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2020, 42(3): 413-420.
- [52] 张建荣, 李娟, 许伟. 原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3684-3689.  
ZHANG J R, LI J, XU W. Research on the application of *in-situ* biological stabilization solidification technology in chromium contaminated site management[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9): 3684-3689.
- [53] 余定坤, 尹炳奎. 高压旋喷在某铬污染场地原位修复中的应用研究[J]. *广东化工*, 2020, 47(10): 106.  
YU D K, YIN B K. Study on application of high pressure jet grouting to *in-situ* repair of a chromium contaminated site[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(10): 106.
- [54] SONG X, WANG Q, JIN P, et al. Enhanced biostimulation coupled with a dynamic groundwater recirculation system for Cr(VI) removal from groundwater: a field-scale study[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 772: 145495.
- [55] 邓江兰, 朱泽民, 叶明强. 某铬污染场地地下水可渗透反应墙技术(PRB)修复中试应用[J]. *湖南有色金属*, 2021, 37(5): 57-60.  
DENG J L, ZHU Z M, YE M Q. Pilot application of PRB remediation of groundwater in a chromium contaminated site[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2021, 37(5): 57-60.
- [56] WANG Q, SONG X, WEI C L, et al. *in situ* remediation of Cr(VI) contaminated groundwater by ZVI-PRB and the corresponding indigenous microbial community responses: a field-scale study[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 805: 150260.
- [57] *In-situ* chromium treatability study results report Nevada environmental response trust site Henderson, Nevada[R]. Nevada: Tetra Tech, inc, 2018.
- [58] SEDLAZECK K P, VOLLPRECHT D, MÜLLER P, et al. Impact of an *in situ* Cr(VI)-contaminated site remediation on the groundwater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(13): 14465-14475.
- [59] SLEJKO F F, PETRINI R, LUTMAN A, et al. Chromium isotopes tracking the resurgence of hexavalent chromium contamination in a past-contaminated area in the Friuli Venezia Giulia Region, northern Italy[J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2019, 55(1): 56-69.
- [60] NAZAROVA T, ALESSI D S, JANSSEN D J, et al. *In situ* biostimulation of Cr(VI) reduction in a fast-flowing oxic aquifer[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, 4(11): 2018-2030.
- [61] VANBROEKHOVEN K, VERMOORTELE Y, DIELS L, et al. Stimulation of *in situ* bioprecipitation for the removal of hexavalent chromium from contaminated groundwater[C]//IMWA Symposium 2007: Water in Mining Environments. Italy: Cagliari R Cidu & F. Frau (Eds), 2007.
- [62] WANNER C, ZINK S, EGGENBERGER U, et al. Unraveling the partial failure of a permeable reactive barrier using a multi-tracer experiment and Cr isotope measurements[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 37: 125-133.
- [63] FLURY B, EGGENBERGER U, MÄDER U. First results of operating and monitoring an innovative design of a permeable reactive barrier for the remediation of chromate contaminated groundwater[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(4): 687-696.
- [64] USCG. *In situ* permeable reactive barrier for treatment of contaminated groundwater at the US Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina [R]. Elizabeth City, NC: US Coast Guard Support Center, 1998.
- [65] PULS R W, BLOWES D W, GILLHAM R W. Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U. S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 68(1/2): 109-124.
- [66] BUTLER E C, CHEN L X, HANSEL C M, et al. Biological versus mineralogical chromium reduction: potential for reoxidation by Manganese oxide[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2015, 17(11): 1930-1940.
- [67] WEN C Y, SHENG H, REN L M, et al. Study on the removal of hexavalent chromium from contaminated groundwater using emulsified vegetable oil[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 109: 599-608.
- [68] ZHANG P, van NOSTRAND J D, HE Z L, et al. A slow-release substrate stimulates groundwater microbial communities for long-term *in situ* Cr(VI) reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(21): 12922-12931. □