

# 铅锌冶炼场地重金属污染土壤修复技术研究进展

黎红娟<sup>1</sup> 刘宇<sup>2</sup>

(1. 湖南水口山有色金属集团有限公司, 湖南 衡阳 421200; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

**[摘要]** 铅锌冶炼活动是造成土壤重金属污染的重要来源之一,我国铅锌冶炼场地土壤重金属污染形势日益严峻,严重威胁着人类的健康与安全,亟待治理修复。本文首先分析了我国铅锌冶炼场地土壤的污染现状和污染特征,然后探讨了物理化学修复法、生物修复法、联合修复法等常用重金属污染土壤修复技术的原理、优缺点及适用性,最后提出联合修复技术是未来铅锌冶炼场地土壤重金属污染治理修复的主要研究方向。在污染土壤修复治理过程中,要结合场地土壤污染的程度、范围和特征,有针对性地选择修复技术,需要继续加强修复技术的基础创新,探索多种修复技术协同高效治理模式,提高修复技术的效率和适应性。

**[关键词]** 铅锌冶炼场地; 重金属污染; 土壤修复; 物理方法; 化学技术; 生物技术

**[中图分类号]** X758 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2023)06-0081-05

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.06.015

## 0 前言

随着我国对外开放的不断深化以及世界经济全球化的迅速发展,我国经济实力、科技实力显著提升,产业结构优化升级持续加快,尤其在国家“退二进三”等政策实施后,一大批设备陈旧、技术落后的铅锌冶炼企业搬迁或关闭,遗留了大量的铅锌冶炼场地。这些铅锌冶炼地块中遗留的废弃污染物在雨水冲刷作用下释放出铅、镉等有毒重金属,它们随径流或以渗透等方式进入周边土壤和地表水,甚至扩散到地下水中。这些有毒重金属不仅会改变土壤的理化性质,影响土壤的有效利用性,还会经由食物或水进入人体,给人类的身体健康带来巨大的安全隐患<sup>[1-2]</sup>。因此,铅锌冶炼场地土壤重金属污染问题已成为建设美丽中国不可忽视的环境问题之一。本文综述了我国铅锌冶炼场地土壤重金属污染现状、污染特征及常用重

金属污染土壤修复技术的原理和优缺点,以期为我国铅锌冶炼场地重金属污染土壤的治理修复提供一定的参考依据。

## 1 铅锌冶炼场地土壤污染现状

我国铅锌矿资源储量丰富,《中国矿产资源报告(2022)》指出,截至2021年底,我国铅矿储量为2 040.81万t,锌矿储量为4 422.90万t<sup>[3]</sup>。同时我国也是世界上重要的铅锌矿生产大国之一,2021年我国铅锌矿生产总量约为620万t,占世界总产量的33.32%<sup>[4]</sup>。铅锌矿的开采与冶炼在促进地区经济发展的同时也给周边的土壤环境带来了严重影响。我国各省市均存在不同程度的土壤重金属污染,重金属污染在空间分布上呈现南方地区高于北方地区、东部地区高于西部地区的特点,且工业企业相对集中的长江中下游地区的土壤重金属污染尤为明显<sup>[5-6]</sup>。据统计,我国大约有2 500 hm<sup>2</sup>农田土壤受到重金属污染,超过1 200万t粮食中重金属含量检测超标,直接经济损失达200亿元以上,其中因铅锌冶炼造成的污染占了较大比例<sup>[7-8]</sup>。研究表明,我国铅锌冶炼场地土壤中铅锌含量较高,其中铅的最高浓度甚至达到310 000 mg/kg以上,重金属污染主要集中在表层0~100 cm土壤中,且在空间分布上

**[收稿日期]** 2023-07-20

**[作者简介]** 黎红娟(1996—),女,本科,助理工程师,主要从事企业环保管理等工作。

**[引用格式]** 黎红娟,刘宇. 铅锌冶炼场地重金属污染土壤修复技术研究进展[J]. 绿色矿冶,2023,39(6):81-85.

差异较明显,距离冶炼遗留场地越近,污染越严重<sup>[9]</sup>。

## 2 铅锌冶炼场地土壤重金属污染特征

首先,我国铅锌矿产资源多为贫矿、伴生矿或共生矿,含有铅、锌、铜等多种重金属,加之冶炼工艺较为简单,重金属回收利用率较低,导致铅锌冶炼场地土壤受到的污染多为重金属复合污染。研究表明,铅锌冶炼场地及周边土壤中经常出现严重的铅、锌、铜、镉等重金属复合污染,有时还存在不同程度的汞、铬、镍等重金属复合污染<sup>[10-12]</sup>。

其次,铅锌冶炼场地重金属会通过多种途径或方式进入土壤中,引起土壤重金属污染。铅锌矿冶炼过程中会产生废水、废气和废渣等废弃污染物,这些废弃物中的重金属会通过废水渗漏、污水灌溉、大气沉降、废渣淋滤等方式进入土壤中,污染冶炼场地及周边的土壤。有研究结果表明,场地污染以表层污染为主,污染范围较大,但污染浓度整体较低<sup>[13-15]</sup>。

最后,铅锌冶炼场地土壤 pH 值多呈微酸性,重金属可溶态含量较高,在土壤中的迁移能力较强,容易被植物吸收固定,对人体健康具有较高的安全隐患<sup>[16-17]</sup>。

## 3 铅锌冶炼场地土壤重金属污染修复技术

我国目前存在大量的铅锌冶炼污染场地,不同场地土壤重金属治理采用的修复技术也不尽相同,根据反应特性,可分为物理方法、化学技术和生物技术。在污染土壤修复治理过程中要结合场地土壤污染的程度、范围和特征,有针对性地选择修复技术。铅锌冶炼场地土壤中重金属常采用以下修复技术进行修复治理。

### 3.1 物理化学修复方法

#### 3.1.1 客土/换土法

客土/换土法是污染土壤修复中常采用的工程措施之一,主要利用干净、无污染的土壤将原有的污染土壤进行全部或部分替换,降低原有土壤中污染物浓度,包括客土法、换土法和深层翻土法等。客土法是将其他地方质地较好、无污染的土壤覆盖在原有污染土壤上方,并保证有足够的厚度以满足植物的生长需求,避免植物根系接触污染土层;换土法是

将原有污染土壤转运到其他地方进行安全处置,并在原来挖空区填入干净土壤的方法;深层翻土法则利用机械设备将原有上层污染土壤和深层干净土壤进行置换,以降低上层土壤中污染物浓度<sup>[18]</sup>。客土/换土法修复效果较好,但施工工程量较大,人力物力成本较高,会破坏土壤原有结构,一般只适用于小范围污染土壤的治理。

#### 3.1.2 热处理技术

热处理技术是指对土壤进行加热处理,使土壤中易挥发的有毒有害重金属(如汞等)转化为气态,然后通过气体回收吸附装置去除重金属的方法。该技术工艺设备简单、修复效果较好,但能耗高、适用范围小,若温度过高还会改变土壤理化性质,一般只适用小面积汞等挥发性重金属污染土壤的治理。

#### 3.1.3 电动修复技术

电动修复技术是将直流电场加到污染土壤两端,通过电场力的作用使得土壤中的重金属离子活化并做电渗、电泳和扩散等运动,向电极两端富集,然后通过共沉淀、离子交换等方式达到去除重金属的目的。电动修复效果受土壤 pH 值、电极材料、电解时间、电解质等多种因素的影响,工程实施操作复杂、成本较高,目前多用于实验室研究或小尺度污染土壤的修复和治理。

#### 3.1.4 固化/稳定化技术

固化/稳定化技术是向土壤中添加固化/稳定化药剂,通过物理或化学作用减弱重金属离子的流动性,从而降低土壤中重金属的污染风险,可分为固定化和稳定化两个方面<sup>[5]</sup>。固定化过程为物理过程,通过添加的固定化药剂将重金属包裹固定下来,削弱重金属的迁移能力;稳定化过程主要发生化学反应,通过吸附、沉淀和交换等化学作用将重金属转换成稳定、低毒性的物质,降低重金属的生物有效性。在实际污染场地土壤修复过程中,常将两种技术联合使用以达到更好的修复效果。常用的固化/稳定化药剂主要有水泥、石灰、硫酸亚铁、磷酸盐等。该技术修复所需时间较短、操作简单、成本较低、修复效果较好,可用于较大面积重金属污染土壤的修复与治理,但该方法难以将重金属完全去除,存在一定的潜在风险。

#### 3.1.5 化学淋洗技术

化学淋洗技术是采用淋洗剂将土壤中吸附的重金属离子通过淋洗、络合、溶解或螯合等作用提取出

来,达到重金属与土壤分离的目的。常用的淋洗剂包括无机酸(如 HCl、HNO<sub>3</sub> 等)、有机酸(如柠檬酸、草酸等)、螯合剂(如 EDTA、EDDS 等)和生物表面活性剂等。Xin K 等<sup>[19]</sup>采用柠檬酸修复某铅锌冶炼场地土壤时发现,当 pH 值为 5 时,柠檬酸对镉、铅和锌的去除率分别为 91.3%、11.1% 和 39.2%。该技术修复效果较好、所需时间短、治理范围较广<sup>[20]</sup>,但需要消耗大量的淋洗剂,不仅成本较高,还会产生难以处理的淋洗废液,可能会引起二次污染。目前,研究经济、可降解、去除率高、无二次污染的新型淋洗剂是推动该技术创新应用的关键突破点。

### 3.2 生物修复方法

#### 3.2.1 植物修复技术

植物修复技术是一种绿色环保的处理方法,在污染场地土壤上种植合适的植物,利用植物的提取、吸收、固定、分解和转化等作用,将土壤中重金属分离出来,从而达到降低土壤重金属浓度、改善土壤理化性质的目的。根据修复原理的不同,植物修复技术又可分为植物提取技术、植物挥发技术和植物固定技术。

植物提取技术主要是利用重金属超富集植物将土壤中的重金属吸收并转运至地上部分,然后对植物的地上部分进行安全处理以去除土壤中的重金属。目前已发现的超富集植物约有 500 多种,其中镉和锌的超富集植物有天蓝遏蓝菜、东南景天、龙葵等,铅的超富集植物有黑麦草、羽叶鬼针草等,砷的超富集植物有蜈蚣草等<sup>[21]</sup>。这些植物大多都生长在矿区和冶炼区的周边土壤中,虽然具有较好的修复效果,但是由于植物生长缓慢,修复所需时间较长。

植物挥发技术是利用植物的根系作用将土壤中的重金属吸附并转化为气态物质,挥发到空气中,常用于汞等挥发性重金属的治理。Meagher R B 等<sup>[22]</sup>研究表明拟南芥和烟草可以将土壤中的汞转化为气态释放到空气中。该技术适用于治理汞等挥发性重金属污染的土壤,但气态物质直接进入大气中,可能会引发二次污染。

植物固定技术是通过植物根系分泌物与重金属发生吸附、络合或氧化还原等反应固定重金属,限制重金属在土壤中的迁移,如东方香蒲对铅和镉的固定能力较好。植物固定技术可以改变重金属的价态,将其转化为毒性较低的价态,降低重金属的生物有效性,但并未减少土壤中重金属的含量,重金属仍

然残留在土壤中,存在一定的污染风险。

植物修复技术具有成本低、美化环境、不产生二次污染等特点,对表层土壤中重金属的修复效果较好,但修复周期长,难以对深层污染土壤进行修复,且单种植物很难修复冶炼场地土壤多种重金属的复合污染,因此,寻找富集种类多、能力强的超富集植物或研究不同种超富集植物组合修复效果是今后植物修复技术的研究重点。

#### 3.2.2 微生物修复技术

微生物修复技术是通过微生物的生理代谢活动富集、吸附和转化土壤中的重金属,降低土壤中重金属的浓度和活性,或将重金属转化为无毒或低毒的物质,实现污染场地土壤中重金属的治理。Hassan A 等<sup>[23]</sup>的研究发现,微生物通过细胞分泌的特异性物质与重金属离子发生络合、吸附、沉淀等作用去除重金属,且微生物对不同重金属的去除率存在差异。邓平等<sup>[24]</sup>从东南景天中分离出内生细菌 R1,其分泌的苹果酸、柠檬酸、乙酸等有机酸可溶解 ZnO 和 CdO,将菌株 R1 接种到锌镉污染土壤中,可促进东南景天的生长和提高东南景天对锌、镉的吸附能力。微生物修复技术具有环境友好、投入资金较低、节约能耗、无污染等特点,但也存在一定的不足,微生物的生长需要适宜的环境条件,只能对特定重金属进行识别和吸收,而且微生物生长缓慢,修复周期相对较长,难以大面积的推广与运用。

### 3.3 联合修复技术

目前单一的土壤修复技术大多都存在一定的局限性,有学者研究发现将两种或两种以上的修复技术联合使用可以达到更好地修复效果<sup>[25]</sup>。与单一的修复技术相比,联合修复技术(如土壤改良剂-植物联合修复、植物-微生物联合修复等)可以同时发挥多种修复技术的优势,提高修复效率,尤其是对铅锌冶炼场地重金属污染土壤具有较好的修复效果。杜志敏等<sup>[26]</sup>研究了石灰、磷灰石和蒙脱石等土壤改良剂对黑麦草去除某冶炼厂周边土壤中重金属镉、铜效果的影响,结果发现,添加一定量的石灰、磷灰石和蒙脱石均能有效地提高黑麦草对镉、铜的去除效率,尤其是当石灰的添加比例为 0.4% 时,更有利于黑麦草的生长,可增强黑麦草对土壤中重金属镉、铜的吸收能力,达到更好的修复效果。刘智峰<sup>[20]</sup>以根际促生菌 RC6b 为修复微生物,选取紫花苜蓿和东南景天作为修复植物,对陕西某铅锌冶炼区污染

土壤进行植物-微生物联合修复,结果表明,根际促生菌 RC6b 能明显改善紫花苜蓿和东南景天根际土壤环境,提高紫花苜蓿和东南景天对铅、镉、锌的吸收量,强化去除效果。从上述分析可以看出,联合修复技术不仅可以弥补传统单一修复技术的不足之处,提升修复效果,还可以节省成本、不产生二次污染,并且种植植物可以带来一定的经济效益,有较好地发展前景,是未来铅锌冶炼场地重金属污染土壤治理修复的主要研究方向。

## 4 结束语

铅锌冶炼活动是造成土壤重金属污染的重要来源之一,我国铅锌冶炼遗留场地土壤重金属污染问题日益突出,严重威胁着当地居民的健康与安全,制约着当地经济的发展,迫切需要开展土壤生态修复治理工作,降低土壤中重金属的污染风险。虽然我国铅锌冶炼场地重金属污染土壤修复技术经过不断的实践已经取得一定的成果,但还是需要继续加强修复技术的基础创新,探索多种修复技术协同高效的治理模式,因地制宜,提高修复技术的效率和适应性,以期达到更好地修复效果。

### [参考文献]

[1] 周文安. 铅冶炼厂搬迁遗留场地土壤和地下水污染状况分析与评价[J]. 大众科技, 2021, 23(4): 25-28.

[2] 雷国建, 文波, 李栋, 等. 某矿业企业遗留重金属污染场地污染调查与风险评估[J]. 湖南有色金属, 2021, 37(1): 63-66, 76.

[3] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告(2022)[R]. 北京: 地质出版社, 2022: 1-39.

[4] GARSIDE M. Statista Dossier on the global mining industry[R]. Statista, 2022.

[5] 秦顺超. 某废弃铅锌冶炼场地铅镉污染土壤固化/稳定化修复实验研究[D]. 中国地质大学(北京), 2019.

[6] LIU Xiaoyang, SHI Huading, BAI Zhongke, et al. Heavy metal concentrations of soils near the large opencast coal mine pits in China [J]. Chemosphere, 2020, 244: 125360.

[7] 曹书苗. 放线菌强化植物修复土壤铅镉污染的效应及机理[D]. 西安: 长安大学, 2016.

[8] HU Hui, JIN Qian, KAVAN Philip. A study of heavy metal pollution in china: current status, pollution-control policies and countermeasures [J]. Sustainability, 2014, 6(9): 5820-5838.

[9] KAI L, ELISA G, ANDREA C, et al. Contamination and human health risk of lead in soils around lead/zinc smelting areas in China[J]. Environmental Science Pollution Research, 2016, 23(13): 13128-13136.

[10] 雷鸣, 曾敏, 郑袁明, 等. 湖南采矿区和冶炼区水稻土重金属污染及其潜在风险评价[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1212-1220.

[11] 李强, 何连生, 王耀锋, 等. 中国冶炼行业场地土壤污染特征及分布情况[J]. 生态环境学报, 2021, 30(3): 586-595.

[12] 李强, 曹莹, 何连生, 等. 典型冶炼行业场地土壤重金属空间分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2021, 42(12): 5930-5937.

[13] 他维媛, 康桢, 孟昭君, 等. 秦岭典型停产关闭锌冶炼企业场地土壤重金属污染特征研究[J]. 生态环境学报, 2021, 30(7): 1513-1521.

[14] 冯康宏, 范缙, HUI L U S, 等. 基于生物可给性的某冶炼厂土壤重金属健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2021, 41(1): 442-450.

[15] 黄天龙, 张丹, 王鑫羽, 等. 锌冶炼企业场地及其周边土壤污染途径分析[J]. 甘肃冶金, 2022, 44(3): 70-73.

[16] 付欢欢, 马友华, 吴文革, 等. 铜陵矿区与农田土壤重金属污染现状研究[J]. 农学学报, 2014, 4(6): 36-40.

[17] 桂娟, 常海伟, 和君强, 等. 中南有色金属冶炼场地与周边土壤重金属污染概况及稳定化修复技术研究进展[J]. 中国农学通报, 2022, 38(27): 86-93.

[18] 张益硕, 周仲魁, 杨顺景, 等. 重金属污染土壤修复原理与技术[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(10): 124-134.

[19] KE Xin, ZHANG Jie F, ZHOU Yan, et al. Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching[J]. Chemosphere, 2020, 255(1): 74-78.

[20] 邓江兰, 叶明强, 朱泽民, 等. 铬污染场地修复淋洗工艺应用[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(3): 57-60.

[21] 刘智峰. 陕西凤县铅锌冶炼区土壤重金属污染特征及根际促生菌强化植物修复研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2019.

[22] MEAGHER R B. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2000, 3(2): 153-162.

[23] HASSAN A, PARIATAMBY A, OSSAI I C, et al. Bioaugmentation assisted mycoremediation of heavy metal and/metalloid landfill contaminated soil using consortia of filamentous fungi[J]. Biochemical Engineering Journal, 2020, 157(5): 107550.

[24] 邓平香, 张馨, 龙新宪. 产酸内生菌荧光假单胞菌 R1

- 对东南景天生长和吸收、积累土壤中重金属锌镉的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 5245 - 5254.
- [25] HOU Siyu, WU Bin, LUO Yao, et al. Impacts of a novel strain QY-1 allied with chromium immobilizing materials on chromium availability and soil biochemical properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382(10): 121093.
- [26] 杜志敏, 郝建设, 周静, 等. 四种改良剂对铜和镉复合污染土壤的田间原位修复研究[J]. 土壤学报, 2012, 49(3): 508 - 517.

## Research Progress on Heavy Metal Contaminated Soil Remediation Technology at Lead and Zinc Smelting Sites

LI Hongjuan, LIU Yu

**Abstract:** Lead and zinc smelting activities are one of the important sources of soil heavy metal pollution. The situation of heavy metal pollution in the soil of lead and zinc smelting sites in China is becoming increasingly serious, which seriously threatens human health and safety, and needs to be treated and repaired urgently. At first, the pollution status and pollution characteristics of soil pollution in lead and zinc smelting sites in China were analyzed. Then, the principles, advantages, disadvantages and applicability of several commonly used heavy metal contaminated soil remediation technologies were discussed, including physical and chemical repair method, bioremediation and combined repair method. Finally, the joint remediation technology was proposed as the main research direction of soil heavy metal pollution control and remediation in lead and zinc smelting sites in the future. In the process of contaminated soil remediation and treatment, it is necessary to combine the degree, scope and characteristics of site soil pollution, select remediation technologies in a targeted manner, and continue to strengthen the basic innovation of remediation technologies, and explore a variety of remediation technologies to cooperate with efficient governance models to improve the efficiency and adaptability of remediation technologies.

**Key words:** lead and zinc smelting sites; heavy metal pollution; soil remediation techniques; physical repair method; chemical repair method; bioremediation method