金属矿山重金属污染废弃地土壤修复技术研究

郭维君L I蒋孝文\陈学军；杨明显\陈书文\覃世福I

（1.重庆地质矿产研究院，重庆400042 2重庆市国土资源和房屋管理局矿产地质与环境地质重点实验室，重庆400042 3.煤炭资源与安全开采 国家重点实验室重庆研究中心，重庆400042 4.桂林理工大学土木与建筑工程学院，广西桂林541004）

摘要重金属污染问题，目前已受到人们的重视，尤其对于矿山废弃地的重金属污染。重金属污染由于其隐蔽性、长期性、不可逆性很 难被生物降解，同时还能进入食物链危害人来健康。分析了重金属离子的赋存状态，总结了现阶段存在的重金属污染的物理、化学、生 物技术，并分析其优缺点。植物修复是一种很有潜力的修复技术，在大面积推广具有一定的适宜性，由于超富集植物还存在一定的缺 点，在筛选和运用方面还需做大量的工作。

关键词 金属矿山;重金属;土壤污染;修复技术;植物修复

中图分类号 X171. 4 文献标识码 A 文章编号 0517—6611（2010）22—11954—03

Research on S。ilR an ejiation Technology of Heavy M eta] pollution Abandoned Land 讥 MetalM 讥 e

GUO W ej\_ jun et al （ Chongqpg Jistimte ofGeo]ogy& M 讥era 1 Resource’s Chongq鸥400042 ）

Abstract people have started 10 ]oo殳 at heavymeial pollution especial heavy meial pollution 讥 abandonedmjie Eecause of its hidden na\_ lire ]ong\_ tem nauire itreversibili^ heavy me坦]s are difficult K> be degraded Heavyme坦]s can enter Qod chaji to hazatd hnan heal© The mode of occurrence of heavymeial jonswas anapzed The Physical chan ical biological techniques of heavy meials existed p current stage were sim up And tie ajvaniages anj disajvanteges were anapzed Phy ej iatjon is a p Km is jig ranediatjon technology and laige\_ scale

popularization has certa讥 suitebiliiy As hyPeracctmulaiorhave seme shorteem jigs a ]otofwor^ are stiilneeded be done ji selection anj application of hyPeracctmulaioj

Keywords Me^lm^ie Heavy meial Soil pol]utiou Remediation Phyormed iatjon

矿业废弃地是指因采矿活动所破坏和占用的、未经治理 盐以及络合态存在。重金属在土壤中迁移能力较弱主要与

而无法使用的土地。它主要包括排土场、尾矿、废石堆、采矿 区和塌陷区等⑴。排土场、废石堆、采矿区中的重金属通过 与周围环境的物理、化学作用及风力、地表水、地下水的搬运 作用而进入周围土壤，引起周围土壤肥力下降、农作物减产。 尾矿是经过冶炼而排出，一般呈酸性，含有大量的重金属离 子，在降雨溢流的情况下污染周围土壤,破坏附近地表、地下 水资源。最严重的是重金属被周围的农作物吸收而进入食 物链，危害人类健康。重金属污染具有以下三大特点:①隐 蔽性，往往重金属离子污染积累到一定程度才能表现出来。 ②长期性，据**A1**画宜的估算⑵进入土壤的重金属，通过植物 吸收使其在土壤中消失的时间：**A**耶口 **C**妫**100 aCvMnMo** 和**Z**伪**1 000**讣**Co Pb N**、**i C**环口 **10 000 9**③不可逆

性,矿物中的重金属离子进入环境需要经过氧化作用，因此 往往是一个不可逆过程。基于重金属以上特点及危害性，重 金属污染土壤的治理就成为世界研究的热点和难点[3^4] **O 1**重金属赋存状态及评价方法

重金属的赋存状态主要包括可交换态、碳酸盐结合态、 铁猛氧化物结合态、有机及硫化物结合态、残渣态等,也有人 将其归结为矿物态、吸附态、水溶态、络合态等。可交换态主 要通过离子交换和吸附而结合颗粒表面，可交换态具有流动 性易于迁移转化和吸收，对植物影响较大。一般可交换态约 为总量的**10%**。铁猛氧化物由于具有大的比表面对重金属 离子具有较大的吸附性,一般可利用性不高。有机态在氧化 的条件下容易溶出，对环境有一定的影响。残渣态一般不易 被植物吸收。以铅为例，土壤中水溶态很少，主要以难溶性

基金项目 广西自治区矿山地质环境治理项目（国土瓷源发r 20061 4

号）。

作者简介 郭维君（1983—）,男，湖南长沙人，硕士，工程师，从事地质 与环境方面的工作。

收稿日期 2010-04-19 他们的赋存状态有关。重金属污染评价方法主要有总量法、 环境地球化学法、实验模拟法、植物指示法。总量法用重金 属在环境中的总量来计算，其结果往往不准确[5] **O**环境地球 化学法主要分析矿渣和尾矿中的赋存状态，确定其赋存矿物 的抗风化能力。也有人将重金属评价方法分为地质累积指 数法、标准化方法、潜在生态危害指数法、植物指示法等。此 种评价方法主要在评价过程中考虑中考虑人为污染因素、地 质环境背景值、重金属的扰动情况、环境对重金属的敏感程 度等方面的因素。植物指示法是利用植物吸收重金属的量 来判断重金属污染程度或评价重金属的生物可利用性⑻。 由于生活在土壤中的植物会不同程度的吸收一部分重金属， 一般会随着土壤重金属含量的增加而相应增加，也就是植物 中的重金属含量与土壤中的含量呈正相关。植物指示法优 点是成本较低，缺点是由于植物吸收重金属受多种因素的影 响，其指示结果有一定的偏差，往往需要和其他评价方法相 结合使用。

**2**重金属对土壤及植物的影响

重金属对土壤的影响主要包括对土壤有机质积累的影 响、对土壤动物的影响及对土壤微生物的影响。有研究报 道,长期施用城市污泥后，由于重金属在土壤中积累，土壤微 生物的生物量下降戸T； 土壤重金属的积累可影响土壤微生 物的活性和有机碳、氮的分解[吩⑶**o** 土壤微生物是物质循 环的重要组成部分，土壤生物量下降及活性降低将引起有机 质积累。张明奎等通过研究重金属污染强度对土壤有机质 矿化动态变化的影响，结果表明:重金属的大量积累可减弱 有机物质的矿化速率，增加土壤有机质的积累;土壤中颗粒 态有机质及其占总有机碳的比例增加;微生物生物量碳下 降讯。重金属对土壤动物的影响方面，杨旭等认为动物富 集重金属主要与下列因素有关:①土壤特性,包括有机质的 量、田值等指标;②动物的空间分布;③动物的取食习性 等a。重金属积累主要对动物个体和群落结构有影响。主 要体现在土壤动物的个体数量和种类都减少,群落结构变简 单。重金属积累对植物的影响方面主要体现在对植物细胞 的破坏，主要体现在细胞膜透性改变、对酶的影响、扰乱呼吸 作用、对染色体的破坏等几个方面［16］ **O**

**3**重金属污染废弃地治理技术

矿山重金属污染废弃地治理又成为矿山复垦，广义的矿 山复垦是把矿山废弃地改造成可供利用的状态。我国目前 由于人多地少的矛盾突出，人们收入水平较低，考虑到修复 成本及经济效益的问题，主要为农业复垦。由于农业复垦存 在农作物生态安全性问题，必须对重金属污染进行治理。目 前重金属污染治理技术主要包括物理法、化学法、生物法，这 **3**种方法配合使用，效果更好。

**3. 1**物理法物理修复方法主要有换土和深耕翻土法、客 土稀释、玻璃化技术、工程去除、热处理法等。换土法能有 效去除土壤中的重金属,但是工程量大，二次处理也是需要 考虑的问题,一般适用于污染严重的集中土壤。深耕翻土 主要是将表层含重金属离子土翻到底部，由于重金属污染 大多集中于土壤表层，原理与客土稀释法相类似，一般适用 于污染较轻的地块，不适用于矿山尾矿区。玻璃化是利用电 极加热将污染的土壤熔化，冷却后形成比较稳定的玻璃态物 质，经过融化的玻璃态物质稳定性好，但是消耗了电能造成 成本较高。

**3.2**化学法 化学修复主要包括化学固定、化学淋洗、电动 修复等。化学淋洗主要是用含有某种配位体的溶液淋洗土 壤，配位体倾向于与重金属形成具有一定稳定常数的络合 物。日本用稀盐酸或**EDT**肖奄水清洗土壤重金属效果较好。 清洗**1**次可使耕层土壤镉含量降低**50%,**清洗**2**次使米镉减 少**80%,**对**FgZ**嗷果最好，**Mg N**效果较差—化学固定 主要是施加土壤改良剂来稳定重金属，一般添加碳酸盐、磷 酸盐、氧化物等，使之与重金属离子结合，降低其活性，施加 改良剂要具有针对性，同时应注意在一定的条件下重金属离 子的复活。运用电化学法可以回收重金属，由于其实用性较 差，因此存在一定的局限性。

**3.3**微生物修复法微生物对生物降解有促进作用，加速 自然界的物质循环，有些微生物能吸附一定量的重金属，日 本发现一种嗜重金属菌，能有效地吸收土壤中的重金属阴**o** 很多微生物在自然条件下,通过氧化一还原作用、甲基化作 用和脱桂作用等,参与自然界中重金属的转化，将重金属转 化为无毒或低毒的化合物形式⑴**o**目前很多利用微生物与 超富集植物联合使用，提高了超富集植物的富集效率，取得 了很好的效果。女口： **Whit**吨利用**Z**啲超积累植物结合植 物根际细菌的应用结果表明，重金属得到明显的活化，提高 了植物对**Z**啲吸取四。

**3 3**植物修复技术（**PWranqdiation）**由于物理、化学、微 生物等方法往往存在投资昂贵、流程复杂、存在二次污染以 及适用条件等原因，不能大面积的推广。植物修复技术由于 成本低、效果良好、不破坏环境等优点，正成为农业和环境科 学领域研究和开发的热点［2°^211 **o**植物修复技术广义上是指 利用植物提取、吸收、分解、转化或固定土壤、沉积物、污泥或 地表、地下水中有毒有害污染物技术的总称狭义的植 物修复技术主要指植物提取技术。目前主要运用超富集植 物对重金属植物进行吸收,以达到重金属去除的目的。超富 集植物主要由以下**3**个因素决定:①植物体内某种或多种金 属元素浓度大于一定的临界值；②植物地上部的重金属含 量高于根部;③在重金属污染的土壤上能良好生长,不发生 重金属中毒现象。表征超富集植物的富集能力主要有富集 系数**（BAC**芹口转移系数**（BTC）**。即:植物体内某种重金属元 素含量与土壤中同种重金属含量的比值;植物地上部分重金 属的量与植物根中该重金属的量的比值。富集系数与转移 系数越大,植物的吸附效果越好。植物修复技术可分为植物 提取、植物挥发、根际过滤和植物固定**4**种类型。植物挥发 主要针对有挥发性的重金属如**H**曙。目前运用最多的主要 为植物提取技术。目前已经发现超积累植物有**45**科**500**余 种，其中**73%**为**N**的超积累植物⑷。其他发现的超富集植 物有:鲁白、芥菜**（Pb**严、龙葵、球果禪菜**（Cd**严、鼠麴草 **（Mn）0］**、蟆蚣草**（As）0\**东南景天**（Zn）**〔**28］**等。超富集植物 的影响因素主要有土壤肥力、温度、湿度、当地气候等。植物 本身的因素包括:富集能力，生物量大小，目前很多超富集植 物植株普遍比较矮小，生物量低。有机化合物的影响，为了 克服超富集植物植株小，生长慢等的不足，在土壤中施加有 机化合物，阻挡重金属离子的沉淀，活化重金属离子,促进植 物的吸收。产生这种现象可能是:有些有机化合物能改善植 物的输送系统功能，有利于重金属的运输;有机化合物活化 重金属，使得流离态的重金属离子增多，增加了重金属离子 的浓度;增加了运送重金属离子的酶的数量，从而增加了吸 附重金属离子的数量。

植物修复在我国起步较晚，目前我国矿山废弃地的复 垦,主要停留在运用客土、排土、农林种植等阶段，很少考虑 到农业生态恢复风险性，因此，必须加快矿山土壤污染的治 理，实现经济、有效、安全、环保的复垦方法。目前植物修复 植物真正用于矿山复垦的较少,今后的工作中应考虑以下方 面:①筛选出生物量大、吸附能力强、能适应恶劣环境的超富 集植物。②筛选和培养具有对重金属具有排斥机制的农作 物、果树等植物，被认为是最有前途的方式。③改进采矿和 选矿、冶矿方法，尽量减少重金属离子向环境中的排放。

**4**结论

随着我国经济的发展，矿业发展很快，矿山开采产生的 废弃地越来越多,据统计，在**20**世纪末，中国每年因采矿造 成的废弃地面积达**3. 3**万 丽回沏，更加加剧了我国人口 多,耕地资源少的矛盾。重金属污染由于其独特的性质，对 环境及人体的危害很大，在我国现有国情的条件下，如何经 济、有效、环保的去除重金属离子成为技术人员需要解决的 问题。目前，我国在重金属的污染机制研究取得了很大的进 步，今年来在重金属修复技术方面也取得了很大的进展，不 断有新技术涌现,但在大面积推广方面还需要解决一些实际 问题,尤其我国这种发展中国家。重金属植物修复被认为是 一种很有潜力的修复技术，对于大面积的推广具有一定的适 宜性，由于目前超富集植物还存在一定的缺点，在筛选和吸附效果方面还需做大量的工作。

参考文献

1. 于瑞莲，胡恭任.采矿区土壤重金属污染生态修复研究进展[J.中国 矿业，201 17(22 40-43.
2. 丁园.重金属污染土壤的治理方法[J.环境与开发,2000(2 > 25-2&
3. 王庆仁,崔岩山，董艺婷.植物修复一 金属污染土壤整治有效途径 [J.生态学报,2001 (2> 326-331.
4. 骆永明.金属污染土壤的植物修复[J.土壤，1999(5 2 261—265.
5. 刘国东，丁晶.水环境中不确定性方法研究观状与展望[J.环境科学 进展，1996 4(4 2 46-53.
6. 刘敬勇.矿区土壤重金属污染及生态修复[J.中国矿业,2006 15(12> 66-69.
7. BROCKES P Q MG2WH S F Ef^ctsofmetel loxicj-収 on size of tie so"microbial biotas\* J. Journal of Soil Science 1934 35(2). 341 — 346
8. 蒋先军，骆永明,赵其国.重金属污染土壤的微生物学评价[J.土壤， 200Q 32(3 2 130-134.
9. 王秀丽,徐建民,姚槐应，等.重金属铜锌、镉、铅复合污染对土壤环境微 生物群落的影响[J.环境科学学报，2003 23(1)=22-27.
10. BERG E EKBCHM Q 333ERSIRCM R et al Reduc. tian of decanposi tian rates ogcote Pjie needle litter Jue 10 hea^meiapol]utioq j. W& ter Air and Soil Pollution 199i 59 165—177.
11. CDIKJTO M F DE SANK) A Y AUANIA et al Ef^cts of uiban hea^yme^l pollution on oiganic matter Jecanpositicn ji Quetrns wocd| J. EnviicmientelPoUuticxi 1995 89(12 81—87.
12. KAOPI^ HUAGNCQHSUZY Response ofmi\_crobial activities ji a

neutral Joamy soQ 10 heavy me 锻]s treated w i^b ioso J. Ch®no 耳)hei导

2006 64(0 63-7Q

1. VAA3^UE^MURREIA M MEUEI^S-GARDUNNO ,1 FRANCD- HERNANDEZ Q et al C and N m jieializaticn andmiciobial bicmassji heavyme^l contemplated soi| J. Euiopean Journal of Soil B jo]c^2006 42(22 89-9&
2. 章明奎，王丽平.重金属污染对土壤有机质积累的影响[J.应用生态 学报，2007 18(72 1479-1483.
3. 杨旭，向昌国,刘志霄.重金属污染对土壤动物的影响[中国农学 通报，2008 24(12)： 454-457.
4. 王英辉，祁士华，陈学军.金属矿山废弃地重金属污染的植物修复治 理技术[J.中国矿业,2006 15(10 2 67-71.
5. 王宏康.污染土壤修复技术介绍[J.环境保护，2000 5(4 2 61-72
6. KQOKA A ZAKHAROVA J BECHOFFM Microbial bianassand acr tjvi収 ji lead ccnan jiated soilj- J. APPlied and Em viicnmentalMicQ bQI弩 1999 65 (5 2 2256—2259.
7. KUNHO T SXEKI氐 NAGACKA K Chamcterizatjon of copper insistent bacteriaIconmun iiy ji i^izospheie of hShF copper ccnBn jiatej soil

[J. Eur JSoilBiol2001 *37：* 95—102

1. 沁T D 耳 帥叫 R D RA&CN L PhyQmnediatiQn[ Jj. Annu Rev plantPhysiolMo®iol 199^ 的 643 —66&
2. PulM IQ WASKQ C Phyioremediaticn of heavy metel,conwipated land by trees-a 氏vi門 J. Envirorment iWmatiQQ马 12003 *29i* 529—540
3. U巫FA Jittcduction 10 PhyDramedion[- R. Washfigm DC US EF$ 200Q

［23］ 沈振国，刘友良.超积累重金属植物研究进展［J.植物生理学通讯,

1998 34(2》133 — 139

［24］ 柯文山，陈議军,黄邦全，等.十字花科芸薑属5种植物对Pb的吸收 和富集［J.湖北大学学报:自然科学版,2004 26(3〉236—23&

［25］ 魏树和，周启星,王新,等.某铅锌矿坑口周围具有重金属超积累特征 植物的研究［J.环境污染治理技术与设备,2004 (3 > 33 -39.

［26］ 张慧智，刘云国，黄宝荣等.猛矿尾渣污染土壤上植物受重金属污染 状况调查［J.生态学杂志,2004 23(0 111-113.

［27］ 陈同斌，韦朝阳，黄泽春等.碎超富集植物蝦蚣草及其对碎的富集特 征［J.科学通报，2002 47(3〉207-21Q

［28］ 杨肖娥,龙新宪，倪吾钟,等.东南景天(Sedtm a］f闻iiH) 2—种新 的锌超积累植物［J.科学通报，2002 47(13)： 1003 —1006

［29］ UNEP Industry and enviiorment［ j. M讥幻§ Facts and Fd咛 1997

2Q 1—9

[30] GAO V WANG Y GE F Enviiamentelmanaganent and pollution canwl ffimjiej- q // proceed pg ResQiaticn andManag^nent ofM pej Land^ prjicples and Piactice Guang^ou FRQ 199^

**Ct**接第**11935**页)

**(2)**(氐频范围内**IA**弊解率随频率的增加而逐渐降低, 在低频条件下超声降解效果最好;大功率超声有利于**we** 解;变幅杆直径对**IA**懈解率的影响显著。变幅杆直径越 大,降解率越高;溶液初始田值增加**IA**弊解率降低，酸性 条件有利于**IA**弊解。

**(3**影响**IA**弊解率的各因素的显著性次序为:超声功 率〉溶液初始 旧值〉变幅杆直径〉超声频率。

**(4) IA**爼勺超声降解主要得益于空化泡气液界面上和本 体溶液内部与空化效应产生的强氧化剂耳**Q**及具有高度化 学活性的。**O**比**4**行自由基氧化反应。具体的作用机理还有 待于进一步研究。

**(5**超声降解水体中有机污染物，目前尚处于探索阶段, 要使其发展成为一项成熟的水处理技术，实现工业化，还有 许多问题亟待解决。如提高声能的利用效率,提高声解的速 率和程度，了解超声反应机理，避免有毒中间体或产物的产 生,而这些效果的获得在很大程度上与超声波反应器的合理 设计有关。另外，将超声降解与其他降解技术耦合，也具有 很大的发展潜力。

参考文献

1. 郭照冰，郑正，胡文勇，等.2 4二硝基酚的超声波及协同降解研究[J. 环境科学学报,2004 24(2)： 237-241.
2. 吴晓辉，周珊，陆晓华.高频超声降解造纸黑液的研究[J.工业水处 理，2006 24(10 1 36-3&
3. 赵德明，史慧祥,汪大筆.复频超声波氧化降解苯酚废水[J.化工学 报，2003 54(4 2 570-574.
4. 宁平，徐金球,黄东宾，等.超声辐射一活性污泥联合处理焦化废水 [J.环境科学，2006 24(3 2 65 -69.
5. GADMVt $ CHEUNG H M Effect of pressure tmipeiauiie and 田 cn 飪e scnochemical destruction of] \ trichQioefiane ji dilute aqueous sobtic^ J. UlttasQnicsSonochsnis写 2001 (8)： 103—109
6. DRIJVERSP van LANGENHOVE 耳 EECKERS M et al Decanpositicn of Phenol and trichJoioe^yiene bY tie ultrasound/^ Q /CuOPi°ces^ J. WatRes1999 33(5). 1187-1194.
7. MANLKAM S AN1RUDCHA B ? W astsvater treatnerxt a novel eneigy efficient hyd^d^anics cavi坦tjonal techniqu^ J. Ulttasc^ics Scnochem is\_ ©2005 Q 123-131.
8. TED K C XU Y R YANG C Scnochffn ical d^iadatjcn Qr txic hajogena ted oiganic ccmpounj^ j. Ultiascnics Scnochsnisti^2004 8 (3 )： 241 —

246

1. 李延盛，尹其光.超声化学[Mj •北京:科学出版社，1995.
2. 卞华松，张大年,赵一先.水污染物的超声波降解研究进展[J.环境 污染治理技术与设备，2000(1)： 56-64.
3. 姚海文，马金石，黄俊雄.有机化合物光谱鉴定[旳.北京:科学出版 社，1982 72
4. 张正行，冯芳，杭太俊.有机光谱分析[•北京:人民卫生出版社， 1995 55.