

基于工艺矿物学的河南某冶炼厂周边土壤污染分析及修复建议

孙景敏^{1,2}, 黄业豪^{1,2}, 徐靖^{1,2}, 周娇花^{1,2}, 耿彬^{1,2}, 豆金辉^{1,2}, 李荣改^{1,2}, 王誉树^{1,2}, 李翠芬^{1,2}, 张雨田^{1,2}

1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;
2. 河南省矿物加工与生物选矿工程技术研究中心, 河南 郑州 450012

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0146-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.019

摘要 以河南某冶炼厂周围 Pb 污染土壤为研究对象, 基于工艺矿物学, 采用离子色谱仪、XRD、EDS、SEM 等分析测试手段对其进行了分析研究, 研究表明: 土壤样品中铅主要以 $PbCO_3$ 的形式存在, 其次是 $Pb_5(PO_4)_3Cl_2$ 和 $PbSO_4$, 另外还含有少量的 PbS; 土壤样品颗粒之间相互黏结呈絮团状聚体, 颗粒之间界面并不分明, 各颗粒表面污浊, 样品中偶见立方体结构的方铅矿、斜方体结构或块状的白铅矿等含 Pb 矿物, 另外污染物 Pb 元素也分布于菱铁矿和褐铁矿中; 该研究提出了将物料分离技术应用于重金属污染土壤修复领域的新思路。

关键词 重金属; 污染土壤; 工艺矿物学; 修复建议

引言

土壤重金属污染主要来源为能源矿产、化工及冶金等领域, 伴随着我国工业进程的快速发展, 带来了许多的环境污染问题, 其中土壤重金属污染问题是一个倍受关注的热点^[1-3]。据不完全统计, 目前我国受重金属污染土壤面积约 2 000 万 hm^2 , 占全国可耕地总面积的 1/5, 导致我国粮食减产约 1 000 万 t/年, 受重金属污染粮食约 1 200 万 t/年, 直接造成经济损失可达 200 亿元/年^[4-6]。目前, 多数学者一般都是对重金属的形态^[7-8]、分布特征^[9-10]等进行研究, 很少涉及重金属污染物特征方面的研究。工艺矿物学是一门以研究矿物处理和矿物原料加工过程为主要内容的学科, 并为矿物的分离提供理论依据^[11-12]。因此, 基于工艺矿物学对重金属污染土壤进行分析研究, 对重金属污染土壤修复新方法、新思路的提出具有重要意义。

河南某冶炼厂为大型冶炼厂, 主要产品为铅、锌、银、金和硫酸。对于土壤表层(30~40 cm)的重金属元素主要来自于人类活动^[13], 而冶炼厂周边的重金属污染物主要来源于冶炼厂的工业“三废”^[14], 对于远离废

水、废渣污染源的区域, 则污染来源主要为废气^[15]。

1 研究方法

用美国戴安公司 ICS-2000 离子色谱仪对重金属含量进行分析; 用日本理学 X 射线衍射仪 D/max-2500PC 对样品进行 XRD 分析, 以确定样品的衍射分析图谱; 用析宇仪器公司的 XY-1500A 型超声乳化分散仪对样品进行超声分散后, 选择标准筛对样品进行湿式筛析; 用 ZEISS MERLIN Compact 型扫描电镜进行镜下显微分析, 以确定重金属污染土壤的形貌特征; 用 BRUKER XFlash 6/60 型能谱仪进行主要 EDS 能谱分析, 以确定铅污染物的元素组成和矿物类型。

2 样品基本性质分析

2.1 样品主要重金属元素分析

取样点位于该冶炼厂东南部林地内, 距离烟囱 500~2 000 m, 以 50 m 为梯度网格格式取样, 多点采样混合, 取样方式为土壤取样器钻取, 取样深度为 20 cm。对样品进行了八种主要重金属的分析(分析方法参照

收稿日期: 2019-05-16

基金项目: 河南省地质矿产勘查开发局 2018—2020 年度局财政规划项目(豫地矿科研[2018]10 号)

作者简介: 孙景敏(1978-), 男, 吉林省吉林市人, 硕士, 工程师, 主要从事矿产综合利用研究工作。

通信作者: 黄业豪(1990-), 男, 河南商丘人, 硕士, 助理工程师, 主要从事矿产资源综合利用研究工作。

GB/T 17135—1997、GB/T 17136—1997、GB/T 17138—1997、GB/T 17141—1997),分析结果见表 1,样品中 Pb、Cd 含量分别为 $2\,290\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $9.30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,已经超过《GB 15618—1995》的三级标准,其它重金属含量均未超标。

表 1 土壤样品重金属成分分析结果

Table 1 The heavy metal analysis results of the sample

Elemental composition	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	As	Cr	Ni
Content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	105	2 290	199	8.30	0.902	10.50	67.90	38.80

2.2 样品矿物种类分析

将土壤样品混匀缩分后,取 10 g 土壤样品用三头研磨机磨细至 -200 目,对样品进行 XRD 分析,衍射分析图谱见图 1。由图 1 可知,土壤样品中主要矿物成分为石英、斜长石、云母、绿泥石、钾长石、白云石、方解石,但未检测到含铅矿物的衍射峰。

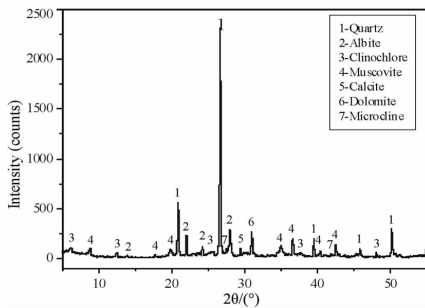


图 1 土壤样品 XRD 图谱
Fig. 1 XRD of the soil sample

2.3 样品物相分析

对土壤样品进行铅的物相分析,铅主要以 PbCO_3 的形式存在,占 53.82%,其次是 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_2$ 和 PbSO_4 ,分别占 20.55% 和 15.66%,另外还含有少量的 PbS,占 6.36%。这是由于铅冶炼厂的烟气中主要为单体型铅颗粒,由于比表面积小、活性高,容易与 SO_2 形成以 PbSO_4 ,并且还会与 S 形成方形 PbS, PbSO_4 受到含碳酸水溶液作用而形成次生产物 PbCO_3 。

表 2 铅物相分析结果

Table 2 Lead element chemical phase analysis

Chemical phase	PbSO_4	PbCO_3	PbS	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_2$	Others	Total
Content/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	320	1 100	130	420	74	2 044
Distribution/%	15.66	53.82	6.36	20.55	3.62	100.00

2.4 粒度分布

将土壤样品配制成质量浓度 20% 的泥浆,对其进行超声分散,然后选择标准筛进行湿式筛析,筛析结果见表 2。由表 2 可知,土壤主要以 -0.038 5 mm 粒级

存在,占 49.49%,粒度较细;从各级别含量分析,Pb 在各级别含量基本相当、变化不大,没有明显的富集,说明铅粒度分布较为均匀,主要原因可能是细颗粒、微细粒级含铅污染物均匀分散的吸附在土壤颗粒表面;因此对土壤进行分级处理以达到去除 Pb 污染物的方法是行不通的。

表 3 样品粒度筛析

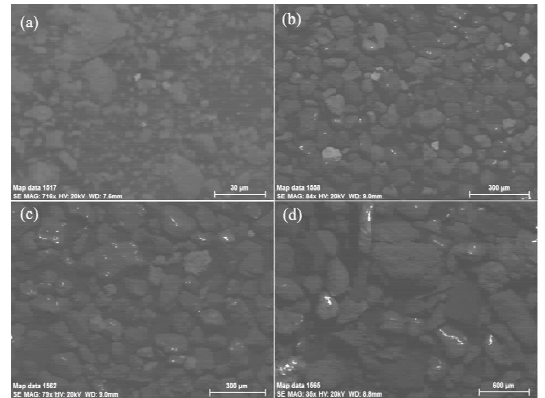
Table 3 The analysis results of particle size of the sample

Size fraction /mm	Productivity /%	Pb Content / $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	Content /%	Cumulative /%
+0.125	8.49	2 193	9.56	9.56
-0.125 +0.075	16.26	2 105	17.57	27.13
-0.075 +0.045	13.10	1 777	11.95	39.08
-0.045 +0.038 5	12.66	1 561	10.15	49.22
-0.038 5	49.49	1 999	50.78	100.00
Total	100.00	1 948	100.00	-

3 样品镜下微观分析

3.1 微观形貌分析

为了探明土壤颗粒及 Pb 污染物的微观形貌,以及 Pb 污染物的元素组成,选择扫描电镜对其进行分析,土壤颗粒微观形貌分析见图 2。



(a) the original sample of soil; (b) the heavy parts after washing; (c) the second heavy parts after washing; (d) the light parts after washing

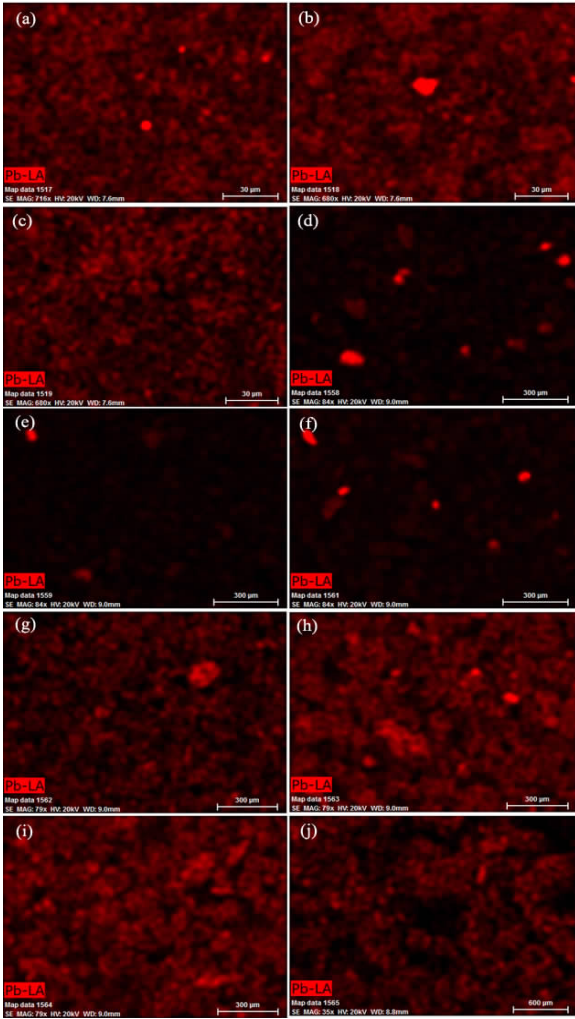
图 2 样品区域显微形貌图

Fig. 2 The area micro-structure of the sample

由图 2 可知,土壤样品颗粒之间相互黏结呈絮团状聚体,颗粒之间界面并不分明,各颗粒表面污浊,主要以细颗粒为主,粒度分布相对均匀;土壤样品经淘洗后,土壤颗粒之间界面分明、独立存在,颗粒表面较为干净,但并不光滑;样品中偶见方形、球形颗粒。

3.2 EDS 面扫描分析

为了进一步分析 Pb 元素的分布特征,对土壤原样品、淘洗后重部分样品、淘洗后次重部分样品、淘洗后轻部分样品分别进行了不同界面的 EDS 面扫描,EDS 面扫描结果见图 3。



(a) ~ (c) the original sample of soil; (d) ~ (f) the heavy parts after washing; (g) ~ (i) the second heavy parts after washing; (j) the light parts after washing

图 3 土壤样品 EDS 面扫描能谱图

Fig. 3 The EDS surface scan of the soil sample

由图 3 中(a) ~ (c)可知,在面扫描背景曝光较强

的条件下才能偶见球形、方形含铅物质;由图 3 中(d) ~ (f)可知,土壤样品经淘洗后,重部分样品中 Pb 元素分布非常集中,主要以球形、方形、不规则形等零散分布,说明淘洗可以去除灰尘状等细粒级、微细粒级含铅污染物;由图 3 中(g) ~ (i)可知,土壤样品经淘洗后,次重部分样品中 Pb 元素分布相对分散,主要以星点状、絮团状分布,偶见球形、方形含铅物质;由图 3 中(j)可知,土壤样品经淘洗后,轻重部分样品中没有发现球形、方形或不规则形等含铅物质。

结合以上 EDS 面扫描分析、粒度筛析及铅物相分析,Pb 污染物主要为烟气粉尘^[14-15],由于其粒度小、比表面积大,因此活性极高,并吸附在土壤颗粒表面,促使土壤颗粒表面表现污浊,另外,面扫描可见方形晶型,说明含有方铅矿,面扫描可见球形,说明含有铅单体,面扫描可见其它形状晶型,说明有 PbCO₃ 和 PbSO₄ 存在,这与物相分析结果也是一致的。

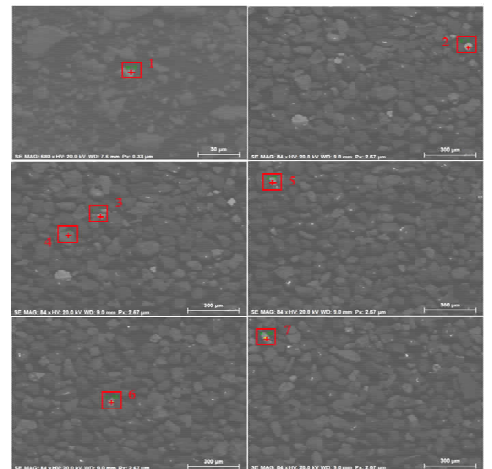


图 4 EDS 能谱成分分析取点图

Fig. 4 The point of the EDS analysis

表 4 EDS 点能谱成分分析结果

Table 4 The EDS point scan of the soil sample

Number	Series	Elemental composition/%										
		Pb	O	C	S	Fe	Mg	Ca	Si	Al	Zn	As
1	Norm	12.09	44.07	12.83		23.86		0.86	4.99	1.31		
	Atom	1.28	60.46	23.45		9.38		0.47	3.90	1.07		
	Error	0.39	4.63	1.51		0.64		0.05	0.23	0.09		
2	Norm	90.95			9.05							
	Atom	60.88			39.12							
	Error	2.48			0.32							
3	Norm	67.31	23.13	6.59		1.72						
	Atom	13.64	60.71	23.04		1.31						
	Error	1.65	2.12	0.69		0.06						
4	Norm	9.04	31.32			54.03		0.58	1.84			0.53
	Atom	1.41	63.22			31.25		0.47	2.12			1.32
	Error	0.29	3.19			1.34		0.04	0.10			0.05
5	Norm	84.30			7.91	1.15	1.87	4.76				
	Atom	46.77			28.37	2.37	8.83	13.66				
	Error	2.48			0.30	0.06	0.13	0.17				
6	Norm	71.04	21.85	6.01				0.80		0.29		
	Atom	15.31	60.97	22.34				0.90		0.49		
	Error	1.93	2.29	0.73				0.05		0.04		
7	Norm	75.33	16.72	4.59		2.22			1.15			
	Atom	19.43	55.86	20.41		2.12			2.18			
	Error	2.12	1.88	0.61		0.08			0.07			

3.3 EDS 点能谱分析

根据图4和表4分析结果可知:1#点为菱面体结构,该单体以菱铁矿(FeCO_3)为主的颗粒,Pb分布于菱铁矿中;2#点为立方体结构,该单体以方铅矿(PbS)为主的颗粒;3#点为斜方体结构,该单体以白铅矿(PbCO_3)为主的颗粒;4#点为块状土状结构,该单体以褐铁矿(Fe_2O_3)为主的颗粒,Pb分布于褐铁矿中,并嵌布少量Ca、Si、Zn、As等元素;5#点为立方体结构,该单体以方铅矿(PbS)为主的颗粒;6#、7#点均为块状颗粒,是以白铅矿(PbCO_3)为主的颗粒。

综上,EDS点能谱分析结果表明:重金属污染土壤样品中,存在方铅矿、白铅矿等含Pb矿物,另外污染物Pb元素也分布于菱铁矿和褐铁矿中。

4 修复建议

随着国内外对土壤重金属污染修复方法研究的不断深入,各种修复方法应运而生,主要包括物理修复法、电动修复法、固化/稳定化修复法、土壤淋洗法、生物修复法、浮选修复法等^[16-17]。物理修复法是一种较为成熟的技术,但其耗能大,投资大,而限制其应用范围;生物法因其投资小,二次污染小而受到广泛关注,但其修复周期较长,并且对特种植物或微生物的培育技术要求较高;电动修复技术最大的问题是对土壤的特性要求很高,很难实现大面积应用;固化/稳定化技术虽然工艺简单,但该技术对土壤破坏严重,并且存在潜在风险;土壤淋洗法具有修复时间短、效率高等特点,但此类方法对黏性土壤处理效果较差;浮选法则属于化学修复方法的一种,能永久去除土壤中的重金属,并因其设备简单成熟、分离时间短而具有广阔的应用前景^[18-21]。

该冶炼厂周围重金属污染土壤样品中Pb含量为 $2\ 290\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这与铅选厂的尾矿品位相当。另外,土壤样品中铅的物相主要以 PbCO_3 为主,并且含有 PbSO_4 和 PbS ,三者合计超过75%,这与EDS点能谱分析结果也是一致的,可以尝试通过浮选分离技术实现Pb污染物与洁净土壤的分离,并且国外有诸多学者^[20-25]也做过这方面的研究工作;EDS面扫描结果显示,土壤样品经淘洗后,视野内出现多个亮红色颗粒,说明淘洗可以使Pb有所富集,因此,采用重选分离技术实现Pb污染物与洁净土壤的分离也是可行的,但是土壤粒度组成较细,泥浆粘度较大,并且存在部分灰土状含铅污染物,这对重选分离技术提出了更高的要求。

5 结论

(1)样品中Pb含量为 $2\ 290\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,已经超过《GB 15618—1995》的三级标准;土壤样品中铅主要以 PbCO_3 的形式存在,其次是 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_2$ 和 PbSO_4 ,另

外还含有少量的 PbS ;细颗粒、微细级含铅污染物均匀分散的吸附在土壤颗粒表面。

(2)土壤样品颗粒之间相互黏结呈絮团状聚体,颗粒之间界面并不分明,各颗粒表面污浊,样品中偶见方形、球形颗粒;重金属污染土壤样品中,存在立方体结构的方铅矿、斜方体结构或块状的白铅矿等含Pb矿物,另外污染物Pb元素也分布于菱铁矿和褐铁矿中。

(3)可进一步开展重选或浮选方面的技术研究,实现Pb污染物与洁净土壤的分离。

参考文献:

- [1] 朱岗辉,汪成,李璐,等.湘潭金石锰矿周边土壤污染特征及生态风险评估[J].安徽农业科学,2018(34):48-52.
- [2] 杨志英,张建珠,李春苑,等.土壤重金属污染及其修复技术研究现状[J].绿色科技,2018(22):62-63,65.
- [3] 曾祥福.重金属污染土壤治理技术应用现状与展望[J].环境与发展,2018,30(11):60-62.
- [4] 冯昕悦,王红,王昱璇,等.土壤重金属污染修复研究进展[J].化工管理,2018(31):83-85.
- [5] 张小胖,罗贤冬.农用地土壤有效态重金属污染修复技术研究思路及方案建议[J].世界有色金属,2018(13):219-220,222.
- [6] 赵玉林,王晓,武倩倩.我国土壤重金属污染现状与治理方法[J].中国资源综合利用,2014,32(3):55-57.
- [7] 周言凤,苏庆平.土壤重金属形态分析研究综述[J].广东化工,2018,45(22):84-85.
- [8] 刘劲松,胡俊良,张鲲,等.柿竹园矿区及周边农田土壤重金属形态分布与生物有效性研究[J].金属矿山,2018(11):155-160.
- [9] 孙全平.拉萨市典型区域农田土壤重金属空间分布及生态风险评估[J].北方园艺,2018(22):124-129.
- [10] 姚世厅,李玉倩,王德利,等.北京万庄金矿区土壤重金属分布特征及污染评价[J].中国矿业,2018,27(S2):59-65.
- [11] 孙景敏,黄业豪,王守敬,等.小秦岭地区某含钨砷金矿工艺矿物学及综合利用试验研究[J].矿产保护与利用,2018(4):74-78.
- [12] 徐寒冰,李茂林,黄业豪.广东某铅锌矿工艺矿物学研究[J].矿产综合利用,2017(1):76-80.
- [13] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS - based approach to identify heavy metal sources in soils[J]. Environmental pollution, 2001, 114(3):313-324.
- [14] 曹莹莹,张莎娜,谭长银,等.中南大型有色金属冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征研究[J].土壤,2015,47(1):94-99.
- [15] 成永霞,赵宗生,王亚洲,等.河南省某铅冶炼厂附近农田土壤重金属污染特征[J].土壤通报,2014,45(6):1505-1510.
- [16] 冯静.铅锌厂周边农田重金属污染土壤的化学淋洗修复及其应用潜力初探[D].杨凌:西北农林科技大学,2015.
- [17] 李德刚.土壤重金属污染治理行业研究报告[D].成都:西南财经大学,2014.
- [18] 蒋委红.赣南脐橙园土壤重金属形态分析与污染评价[D].赣州:赣南师范学院,2013.
- [19] 孙慧超.应用泡沫浮选法分离土壤中重金属研究[D].北京:中国地质大学(北京),2011.
- [20] Mulligan CN, Wang S. Remediation of a heavy metal - contaminated soil by a rhamnolipid foam[J]. Eng geol, 2006(85):75-81.
- [21] Loser C, Zehndorf A, Hoffmann P, et al. Remediation of heavy metal polluted sediment by suspension and solid - bed leaching: estimate of metal removal efficiency[J]. Chemosphere, 2007(66):1699-705.
- [22] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, et al. Metal - contaminated soils:

remediation practices and treatment technologies[J]. Pract period hazard toxic radioact waste manag, 2008(12):188-209.

- [23] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, et al. Soil washing for metal removal; a review of physical/chemical technologies and field applications [J]. J hazard mater, 2008(152):1-31.

[24] Lestan D, Luo CL, Li XD. The use of chelating agents in the remediation of metalcontaminated soils; a review [J]. Environ pollut, 2008(153):3-13.

[25] Peng JF, Song YH, Yuan P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment[J]. J hazard mater, 2009(161):633-40.

Suggestion for Remediation and Analysis on the Contaminated Soil Around a Smelter in Henan Province Based on Process Mineralogy

SUN Jingmin^{1,2}, HUANG Yehao^{1,2}, XU Jing^{1,2}, ZHOU Jiaohua^{1,2}, GENG Bin^{1,2}, DOU Jinhui^{1,2}, LI Ronggai^{1,2}, WANG Yushu^{1,2}, LI Cuifen^{1,2}, ZHANG Yutian^{1,2}

1. Henan Province Rock & Minerals Testing Center, Zhengzhou 450012, China;

2. Mineral Processing and Bioengineering Technology Research Center of Henan Province, Zhengzhou 450012, China

Abstract: The study takes a Pb contaminated soil around a smelter in Henan Province as the object. ICP, XRD, EDS, SEM, and other analysis methods were conducted based on process mineralogy. The study results shows that the lead of the soil exists mainly in form of $PbCO_3$, $Pb_5(PO_4)_3Cl_2$ and $PbSO_4$, it also contains a small amount of PbS. The micro-structure of soil exhibits that the soil particles adhere to each other as flocculent aggregates, the interface between particles is not clear, and the surface of each particle is dirty. The cubic galena and orthorhombic or massive cerussite are occasionally found in the samples, besides, the Pb is also distributed in siderite and limonite. In this study, a new idea of applying material separation technology to remediation of heavy metal contaminated soil is put forward.

Key words: heavy metal; polluted soil; process mineralogy; suggestion for remediation

引用格式:孙景敏,黄业豪,徐靖,周娇花,耿彬,豆金辉,李荣改,王誉树,李翠芬,张雨田.基于工艺矿物学的河南某冶炼厂周边土壤污染分析及修复建议[J].矿产保护与利用,2020,40(2):146-150.

Sun JM, Huang YH, Xu J, Zhou JH, Geng B, Dou JH, Li RG, Wang YS, Li CF and Zhang YT. Suggestion for remediation and analysis on the contaminated soil around a smelter in Henan province based on process mineralogy[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 146-150.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn