

国土资源部公益性行业科研专项项目资金资助出版

# 改性膨润土钝化修复 重金属污染土壤技术 研究与应用

GAIXING PENGGRUNTU DUNHUA XIUFU  
ZHONGJINSHU WURAN TURANG JISHU  
YANJIU YU YINGYONG

刘文华 等 著



中国环境出版社

# 改性膨润土钝化修复重金属污染土壤 技术研究与应用

刘文华 等 著

中国环境出版社·北京

## 图书在版编目 (CIP) 数据

改性膨润土钝化修复重金属污染土壤技术研究与应用/刘文华等著. —北京: 中国环境出版社, 2014.8

ISBN 978-7-5111-2038-0

I. ①改… II. ①刘… III. ①改性—膨润土—应用—土壤污染—重金属污染—污染控制 IV. ①X53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 175979 号

出版人 王新程  
责任编辑 刘 焱  
责任校对 尹 芳  
封面设计 彭 杉

---

出版发行 中国环境出版社  
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)  
网 址: <http://www.cesp.com.cn>  
电子邮箱: [bjgl@cesp.com.cn](mailto:bjgl@cesp.com.cn)  
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)  
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂  
经 销 各地新华书店  
版 次 2014 年 11 月第 1 版  
印 次 2014 年 11 月第 1 次印刷  
开 本 787×1092 1/16  
印 张 18.5  
字 数 360 千字  
定 价 56.00 元

---

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】  
如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

主要著者 刘文华 李媛媛 赵秋香 陈亚刚 冯 超  
参著人员 李海萍 朱霞萍 李锡坤 郑淑华 江海燕  
黄晓纯 李 榕 朱凰榕 董泳秀 曾宇斌  
杜钰婷

## 前 言

土壤是环境的重要组成部分，是人类赖以生存的自然环境和农业生产的重要载体。随着我国国民经济的高速发展以及城镇人口数量急剧增加，工农业和生活废弃物的大量排放，许多重金属通过多种途径进入土壤，造成土壤中相应重金属元素的富集。

重金属污染土壤的钝化固定修复以降低污染风险为目的，通过向土壤中加入钝化固定剂，以调节和改变重金属在土壤中的物理化学性质，使其产生吸附、络合、沉淀、离子交换和氧化还原等一系列反应，降低其在土壤环境中的生物有效性、可迁移性和毒性，从而减少重金属元素对动植物的胁迫作用，进而实现污染场地的再利用。

改性膨润土钝化修复重金属污染土壤技术具有钝化固定吸附能力强，稳定长效性好，实施方法简单，操作简便，对土壤结构破坏程度小、不产生二次污染等优点。同时，膨润土矿在我国分布广泛，资源储量充足，无毒无害，其与天然环境的共生性和协调性，使其既能治理污染，又能恢复环境、回归自然，简单易得，易于实现大规模工业生产，且成本低廉，作用效果明显，适合于大面积推广应用。

近年来，广东省地质实验测试中心（国土资源部广州矿产资源监督检测中心）承担了国土资源部公益性行业科研专项资助项目“典型工业区（珠三角乡镇工业区）重金属污染场地再利用技术与示范”（项目编号：201111016-2）、广东省财政地质专项项目“珠江三角洲农用地土壤重金属重度污染区现状控制与修复研究”（项目编号：2011208、2012205）等，筛选研制出对主要毒性重金属（Cd、Pb）具有强吸附钝化能力的巯基化改性膨润土等修复材料，经盆栽模拟试验和污染场地修复示范试验，结果显示，对比稳定钝化修复前后，施加巯基化改性膨润土修复材料能有效固定土壤中主要毒性重金属 Cd 和 Pb，污染场地

经修复后种植的敏感作物小白菜中 Cd 和 Pb 含量分别可降低 29.58%~61.26% 和 15.18%~43.33%，达到重大的减毒控制效果，部分小白菜中 Cd 含量可达无公害食品卫生标准，并能显著降低土壤中 Cd 和 Pb 的活性态含量，且有较好的固定钝化长效性，显示了极好的修复效果，可以实现污染场地的修复再利用。

本书简要介绍了土壤重金属污染的来源特点和危害性、重金属污染土壤的修复技术、改性膨润土修复重金属污染土壤技术现状，重点介绍了膨润土的改性制备方法与实验筛选及表征、改性膨润土材料吸附解吸重金属实验及机理、改性膨润土钝化修复重金属污染土壤盆栽模拟试验和污染场地修复示范试验等研究和应用方面的新进展。

本书是上述项目研究团队的集体成果，由项目负责人刘文华统稿、定稿，在此一并向参与项目各阶段研究的所有人员表示诚挚的谢意。

感谢国土资源部公益性行业科研专项资金资助（项目编号：201111016-2）和广东省财政地质专项项目资金资助（项目编号：2011208、2012205）。

由于作者水平有限，加之各种客观条件所限，书中不足之处在所难免，恳请各位读者批评指正。

刘文华

2014年3月

# 目 录

第 1 章 绪 论 .....	1
1.1 土壤重金属污染的来源、特点及危害性 .....	1
1.2 重金属污染土壤修复技术概述 .....	5
1.3 改性膨润土修复重金属污染土壤技术现状 .....	13
第 2 章 膨润土的改性制备方法与实验筛选及表征研究 .....	20
2.1 膨润土基本性质的测定 .....	20
2.2 膨润土改性方法 .....	22
2.3 膨润土材料大量制备工艺改进方法 .....	27
2.4 改性膨润土材料吸附重金属能力筛选实验 .....	28
2.5 改性膨润土材料的表征 .....	35
2.6 本章小结 .....	48
第 3 章 改性膨润土材料吸附解吸重金属实验及机理研究 .....	49
3.1 改性膨润土材料吸附解吸重金属实验研究 .....	49
3.2 巯基化膨润土材料对 Cd、Pb 的吸附解吸专题研究 .....	68
3.3 氨基化膨润土材料对 Cd 的吸附解吸专题研究 .....	79
3.4 改性膨润土材料对 $Hg^{2+}$ 、 $As^{3+}$ 的吸附解吸研究 .....	82
3.5 改性膨润土材料对 Cd、Pb 的吸附解吸机理 .....	95
3.6 巯基化膨润土-重金属复合体表征 .....	154
3.7 本章小结 .....	158
第 4 章 改性膨润土钝化修复重金属污染土壤盆栽模拟试验研究 .....	161
4.1 第一期盆栽模拟修复试验 .....	161
4.2 第二期盆栽模拟修复试验 .....	195
4.3 本章小结 .....	223
第 5 章 改性膨润土钝化修复重金属污染土壤场地示范修复试验研究 .....	225
5.1 第一期重金属污染场地示范修复试验 .....	225
5.2 第二期重金属污染场地示范修复试验 .....	249

5.3 重金属污染场地示范修复试验结论 .....	259
第 6 章 改性膨润土的环境风险及时效性评价 .....	260
6.1 细胞毒性试验——细胞 MTT 检测 .....	260
6.2 动物急性毒性试验 .....	265
6.3 改性膨润土钝化修复重金属污染土壤的时效性评价 .....	268
6.4 本章小结 .....	278
后 记 .....	280
参考文献 .....	281



# 第1章 绪论

土壤是环境的重要组成部分，是人类赖以生存的自然环境和农业生产的重要载体，不仅为人类生存提供所需的各种营养物质，而且还承担着环境中大约 90%来自各方面的污染物。含重金属污水的农田灌溉、污泥的农业利用、肥料农药的施用以及矿产资源的无序开采，使地球上的许多土壤被重金属污染。工业活动是导致我国土壤环境污染的主要原因之一，随着人类活动加剧和城市规模的扩大，由于历史上经济结构的不合理，许多城区的工业企业带来了严重的环境问题。采矿、冶炼、钢铁、石油、化工、医药等行业场地活动通常产生大量的废弃物，并通过大气、地表径流和地下水等地表地质作用的影响，使得许多工业企业场地及周边遭受严重污染。据统计，目前世界上许多国家存在大量的工业污染场地，特别是发达国家，由于工业高度发展，污染场地数量多、种类全。受重金属污染的场地，会造成土壤的理化及生物特性变异，对赖以生存的植物、动物等产生刺激和生理毒性，对生物数量及物种产生一定的选择及诱导作用，在改变土壤环境生态系统的同时，土壤中积累的重金属会通过食物链富集最终对人类的健康产生危害，还会对长期直接暴露于污染场地的居民产生较大的致癌风险，严重地威胁居民的身体健康。因此，研究场地重金属污染土壤修复就显得尤为必要。

## 1.1 土壤重金属污染的来源、特点及危害性

### 1.1.1 重金属的定义

重金属是指密度大于  $5.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  的金属元素，如镉、汞、铜、铅、锌、铁、钴、镍、钒、铌、钽、钛、锰、钨、钼、金、银等。部分重金属元素如铁、铜、锌、钴和镍是生物体必需的微量营养元素，是大量蛋白质的功能活性的重要影响因子，对生物体的生长发育至关重要。此外，部分重金属元素是生物体非必需的毒性元素，如镉、铅、汞和砷等，对生物体毒害作用很大。然而，即使是生命活动所需要的微量元素浓度过高也会产生毒害作用，甚至可使生物体致死。因此，超过一定浓度的所有重金属对生物体来说都有毒。

污染土壤的重金属主要是指具有显著生物毒性的镉 (Cd)、汞 (Hg)、铅 (Pb)、铬 (Cr) 和类金属砷 (As) 等生物毒性显著的重金属，此外还包括具有毒性的重金属锌 (Zn)、铜 (Cu)、钴 (Co)、镍 (Ni)、锡 (Sn)、钒 (V) 等。土壤中的重金属主要来自废水、农药、污泥和大气沉降等，如 Hg 主要来自含汞废水，Cd、Pb 污染主要来自冶炼排放和汽车废气沉降，As 则被大量用作杀虫剂、杀菌剂、杀鼠剂和除草剂。当前最引起人类关注的是 Cd、

Pb、Cr、As、Hg，被称为“五毒”。Cd、Pb、Cr、As、Hg 一旦进入土壤，将十分难以去除，它们通过金属氧化和基因毒性机制对生物产生毒害作用。

### 1.1.2 土壤重金属污染的来源

土壤重金属污染是指由于人类活动或自然活动引起的有害重金属元素在土壤中的含量超过土壤本身背景值，过量沉积而引起的含量过高，并积累到一定程度，破坏土壤的自然平衡状态，引起土壤质量恶化或衰退的现象。

土壤中重金属主要有自然来源和人为活动两种输入途径。在自然来源中，主要有土壤成土母质和成土过程对土壤重金属含量的影响，一般情况下含量比较低，不会对人体及生态系统造成危害。在各种人为活动引起的重金属输入环境途径中，主要包括工矿企业活动、农业生产、大气沉降、固体废弃物等来源引起的土壤重金属污染。

#### 1.1.2.1 金属矿山开采污染

采矿和冶炼业的迅速发展，推动了经济的快速发展，但矿区开采产生的大量粉尘、污水、废气、固体废弃物等污染物，往往含大量重金属，这些污染物的无序排放，造成矿区周边及下游区域土壤的重金属污染。

#### 1.1.2.2 污水灌溉污染

工矿企业的“三废”处理不完善，造成大量废水排放。由于农业生产条件的限制，许多地区采用污水灌溉农田，造成农田土壤重金属污染。目前，我国污灌的土地面积约 330 万  $\text{hm}^2$ ，有 64.8% 的面积遭受重金属污染。

#### 1.1.2.3 肥料、农药污染

某些肥料如磷肥在生产中的大量使用，会明显地增加土壤中的 Cd、Cu 等重金属元素含量；在其他农业生产活动中，如施用石灰、有机废物和污泥等也会大量增加农田土壤中 Cd 等重金属元素。个别农药在其组成中含有 Hg、As、Cd、Cr、Cu、Zn 等重金属，施用这些农药亦增加农田土壤中重金属元素污染。

#### 1.1.2.4 大气沉降污染

大气沉降污染的重金属主要来源于能源、运输、冶金和建筑材料生产过程中产生的气体和粉尘、汽车尾气排放和汽车轮胎磨损产生的大量含重金属的有害气体和粉尘，主要以 Pb、Cd、Cr、Co、Cu 等的污染为主，基本上是以气溶胶的形式进入大气，经过自然沉降和降水进入土壤。

#### 1.1.2.5 固体废弃物污染

含重金属的固体废弃物在堆放和处理过程中，由于日晒、雨淋、水洗等使得重金属极易移动，以辐射状、漏斗状向周围土壤扩散，造成土壤重金属污染。

### 1.1.3 土壤重金属污染的特点

土壤重金属污染具有污染物在土壤中移动性差、滞留时间长、隐蔽性强（既看不到，也闻不着，受到污染很难直接观察出来）、易累积不能被微生物降解等特点，这些特点决定了土壤重金属污染具有区别于大气环境污染和水体污染的特点。

土壤有害重金属积累到一定程度,不仅会影响土壤胶体的理化性能,影响土壤中细菌、酶和其他生物的存活,导致土壤退化,农作物产量和品质下降。而且还可以通过径流、淋失作用污染地表水和地下水,恶化水文环境。土壤污染造成有害物质在农作物中积累,并通过食物链进入人体,引发各种疾病,最终危害人体健康。土壤污染还直接影响土壤生态系统的结构和功能,最终将对生态安全构成威胁。

#### 1.1.4 土壤重金属污染的危害

重金属中特别是 Cd、Pb、Hg、As 等具有显著的生物毒性,众多研究表明其危害性是空前的。当大量的有毒金属进入土壤后,在物质循环和能量交换过程中分解,很难从土壤中迁出。重金属污染具有长期累积效应和交互作用,尽管土壤对重金属污染有重要的缓冲作用,但因重金属具有可迁移性差、不能降解等特点,使其逐渐对土壤的理化性质、土壤生产力产生明显不良影响,进而影响土壤生态结构和功能的稳定。重金属污染土壤后,首先是对土壤微生物的生理、生化性能及土壤理化性质产生影响,从而影响土壤微生物多样性,进而影响农作物产量和质量。另外,一些重金属离子能够抑制植物体内某些保护酶的活性,产生的大量活性氧自由基,而植物体内的自由基能损伤生物大分子(如蛋白质和核酸)而引起膜脂过氧化,造成植物重金属伤害。部分重金属通过植物进入食物链,并最终危害人类健康。大多数有毒重金属会在机体的肝脏等器官内累积,且半衰期长,很难排出体外,长期少量摄入可以产生慢性毒性反应,也可能有致畸、致变、致癌的潜在危害。有些重金属元素是人体代谢所必需的,一般不致造成对机体的危害,但过量摄入,便会对人体产生明显的毒害作用。例如锌(Zn),Zn是参与免疫功能的一种重要元素,但是大量的Zn能抑制吞噬细胞的活性和杀菌力,从而降低人体的免疫功能,使抵抗力减弱进而危害人类健康。因此,重金属是土壤污染中最重要的污染物质之一。

污染土壤中的重金属形态变化多端,一般而言,重金属在土壤中随土壤 Eh、pH、配位体不同而有不同的价态、化合态和结合态。重金属形态不同引起有效性和毒性的不同。重金属污染与其他有机化合物的污染不同,不少有机化合物可以通过自然界本身物理的、化学的或生物的净化,使有害性降低或解除。而重金属具有富集性,很难在环境中降解。污染元素一旦进入土壤,其在土壤中一般只能发生形态的转变和迁移,难以降解。且工业化程度越高的地区污染越严重,市区高于远郊及农村,地表高于地下。

##### 1.1.4.1 土壤重金属 Cd 污染的危害

Cd 是一种银白色的稀有金属,质地柔软,抗腐蚀、耐磨,富有延展性,稍加热易挥发。到目前为止,未发现单独的 Cd 矿,通常情况下 Cd 矿常在铅锌、铅铜锌矿中发现。另外,重金属 Cd 还有着很广泛的用途,主要应用于电镀、颜料、汽车及航空、印刷、油漆等行业。近年来大量的研究资料表明,无论是从毒性还是累积作用来看,Cd 都将是继 Pb、Hg 之后污染人类环境、威胁人类健康的第三个金属元素。正是因为重金属 Cd 应用范围广,消费方式多样化,这样就增加了重金属 Cd 对环境污染的机会,并造成了现在显著严重的 Cd 污染。

Cd 是毒性极强的元素。土壤中高浓度的 Cd 会破坏植物叶片叶绿素结构,降低叶片叶

绿素含量；同时影响作物对氮素的吸收和同化，使其根系生长受到抑制，影响植物生长发育，过高浓度的 Cd 含量能使植物发生死亡。因 Cd 毒性极强，绝大多数植物发生 Cd 中毒的临界浓度较低，大多数植物体内 Cd 含量一般不超过  $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

Cd 是人体非必需元素，在自然界中常以化合物状态存在，一般含量很低，在正常环境状态下不会影响人体健康，但当环境受到 Cd 污染后 Cd 可在生物体内富集，并通过食物链进入人体。Cd 被人体吸收后，在体内形成 Cd 蛋白，选择性地蓄积于肾、肝脏中，其中肾脏可吸收进入体内近 1/3 的 Cd，是 Cd 中毒的“靶器官”。Cd 中毒症状通常表现为肺障碍和肾功能不良，导致骨质疏松和软化，还会引起痛痛病，日本因 Cd 中毒曾出现痛痛病。长期过量吸收 Cd 主要损害肾小管及干扰肾脏近端肾小管对蛋白质的重吸收。同时，生物体内过量的 Cd 还会破坏 DNA 序列，引起基因突变甚至致癌，研究发现，生物体内过量 Cd 可引起肺癌、前列腺癌及肾癌。

#### 1.1.4.2 土壤重金属 Pb 污染的危害

Pb 是银白色的金属，易在空气中被氧化成灰黑色的氧化 Pb。金属 Pb 的重要用途是制造蓄电池。Pb 因能很好地阻挡 X 射线和放射性射线而常用作 X 射线透视诊断时的保护板。Pb 的最重要的有机化合物是四乙基铅，常用作汽油的防爆剂。

Pb 是植物非必需元素，Pb 主要被植物根系吸收和积累，并通过影响拮抗作用导致植物体内元素失调，造成营养胁迫，间接地影响植物的生长发育，Pb 能破坏叶肉中叶绿素结构，引起叶绿素含量下降，竞争性地取代某些酶活性中心的金属元素影响酶的正常活性，从而引起植物光合作用、呼吸作用、氮素代谢、核酸代谢等一系列生理生化过程的紊乱，危害作物的生长，降低作物产量。植物在种子萌发和幼苗生长时期最容易受到 Pb 的毒害。

通过食物链，Pb 被人体吸收后会抑制蛋白质的正常合成功能，危害人体中枢神经，造成精神错乱、呆滞、生殖功能障碍、贫血、高血压等慢性疾病；相比成年人，Pb 对儿童的危害最大，影响其智商和正常发育。Pb 随食品进入人体，尽管只有 5%~10% 被人体吸收，但长期摄入 Pb 可引起体内 Pb 蓄积。Pb 能影响孩子的智力发育，危害人的神经系统、心脏和呼吸系统。Pb 可能与心血管疾病有关，Pb 化合物可能导致血脂紊乱并影响动脉血压。Pb 可能具有致癌性，多年来学者研究其致突变、染色体断裂和致癌性方面，但结果仍然存在争议。国际癌症研究机构已经将 Pb 及其无机化合物列为可能的人类致癌物。

此外，Pb 亦可通过呼吸道等直接被人体吸收而危害人体健康，在蓄电池生产过程中会产生大量 Pb 烟、Pb 尘、含 Pb 废水和 Pb 固化物等有毒有害污染物，直接危害人体健康和生态环境，其中以 Pb 烟、Pb 尘对劳动者造成的危害最大。仅 2009 年我国大陆报告的职业性慢性 Pb 及其化合物中毒就多达 1 082 例，占有职业性慢性中毒例数的 56.59% (1 082/1 912)，位列职业性慢性中毒之首位。

#### 1.1.4.3 土壤重金属 Hg 污染的危害

Hg 是在常温、常压下唯一以液态存在的金属，为银白色闪亮的重质液体，化学性质稳定，不溶于酸也不溶于碱。熔点  $-38.87^\circ\text{C}$ ，沸点  $356.6^\circ\text{C}$ ，密度  $13.59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。Hg 是一种剧毒非必需元素，在常温下即可蒸发，Hg 蒸气有剧毒。一般 Hg 化合物的化合价是 +1 或 +2，+4 价的 Hg 化合物只有  $\text{HgF}_4$ ，Hg 的化合物也多有剧毒。Hg 在自然界中普遍存在，

一般动物植物中都含有微量的 Hg, 因此我们的食物中也存在微量的 Hg, Hg 可以通过排泄、毛发等代谢。

Hg 蒸气和 Hg 盐(除了一些溶解度极小的如 HgS)都是剧毒的, 口服、吸入或接触后可以导致脑和肝损伤, 故今天的温度计大多数使用酒精取代 Hg。Hg 可以在生物体内积累, 很容易被皮肤以及呼吸道和消化道吸收。水俣病是 Hg 中毒的一种。Hg 破坏中枢神经系统, 对口、黏膜和牙齿有不良影响。长时间暴露在高 Hg 环境中可以导致脑损伤和死亡。尽管 Hg 沸点很高, 但在室内温度下饱和的 Hg 蒸气已经达到了中毒剂量的数倍。

#### 1.1.4.4 土壤重金属 As 污染的危害

As 是一种以毒性而著名的类金属, 广泛分布于自然界中。地壳中的含量为  $2\sim 5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 为构成地壳元素的 20 位。As 主要以硫化物矿形式存在, 也以氧化物和少量的单质形态存在。As 有黄、灰、黑褐三种同素异形体。其中灰色晶体是最常见的单质形态, 脆而硬, 具有金属光泽(故 As 单质也称为金属 As), 易导热导电, 易被捣成粉末。熔点  $817^{\circ}\text{C}$  (28 个大气压), 加热到  $613^{\circ}\text{C}$ , 便可不经液态, 直接升华, 成为蒸气, As 蒸气具有一股难闻的大蒜臭味。As 的化合价+3 和+5。金属 As 易与氟和氧化合, 在加热情况亦与大多数金属和非金属发生反应。不溶于水, 溶于硝酸和王水, 也能溶解于强碱, 生成 As 酸盐。As 可区分为有机 As 及无机 As, 其中以无机 As 毒性强。另外有机 As 及无机 As 中又分别分为三价 As ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) 及五价 As ( $\text{NaAsO}_3$ ), 在生物体内 As 价数可互相转变。在土壤、水、矿物、植物中都能检测出微量的 As。在正常人体组织中也含有微量的 As。

单质 As 无毒性, As 化合物均有毒性。三价 As 比五价 As 毒性大, 约为 60 倍; 有机 As 与无机 As 毒性相似。人口服  $\text{As}_2\text{O}_3$  中毒剂量为  $5\sim 50\text{ mg}$ , 致死量为  $70\sim 180\text{ mg}$  (体重  $70\text{ kg}$  的人, 为  $0.76\sim 1.95\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 个别敏感者  $1\text{ mg}$  可中毒,  $20\text{ mg}$  可致死, 但也有口服  $10\text{ g}$  以上而获救者)。人吸入  $\text{As}_2\text{O}_3$  致死浓度为  $0.16\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  (吸入  $4\text{ h}$ ), 长期少量吸入或口服可产生慢性中毒。在含  $\text{AsH}_3$  为  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的空气中, 呼吸  $5\sim 10\text{ min}$ , 可发生致命性中毒。

## 1.2 重金属污染土壤修复技术概述

从根本上说, 重金属污染土壤修复的技术原理可概括为以下两点。

(1) 以降低污染风险为目的, 即通过改变污染物在土壤中的存在形态或同土壤的结合方式, 降低其在环境中的可迁移性与生物可利用性。

(2) 以削减污染物总量为目的, 即通过处理将有害物质从土壤中去掉, 以降低土壤中有害物质的总浓度。

基于这两种基本原理, 人们提出重金属污染土壤的修复方法可大致分为物理修复法、化学修复法和生物修复法及农业工程技术修复几大类。在修复实践中, 土壤中所发生的反应十分复杂, 每一种反应基本上均包含了物理、化学和生物学过程, 人们很难将物理、化学和生物修复截然分开, 因此, 上述分类只是一种相对的划分。近几年来, 随着各种技术的发展成熟, 针对复合重金属污染土壤更多地采用各种技术的联合修复。

## 1.2.1 物理修复法

物理修复法主要是指以物理手段为主体的移除、覆盖、稀释、热挥发等污染治理技术。主要包括物理分离法、新土置换法、固化稳定法、蒸气抽提法、空气喷射法、热解吸法以及电动力法等。物理修复法可以降低土壤中重金属含量，减少重金属对土壤上植物系统产生的毒害。

### 1.2.1.1 物理工程措施

物理工程措施主要包括排土、换土、去表土、客土和深耕翻土等措施。排土、换土、去表土、客土被认为是一种好方法，但是工程量大，并有污土的处理问题。客土和污土混合措施是一种比较常见的方法，利用一定量的无污客土与污土成比例混合，从而降低土壤中重金属的含量，减少客土需求量。深耕翻土即采用深耕，翻动上下土层，使得表层土壤中的重金属含量降低。深耕翻土用于轻度污染的土壤，而客土和换土则是用于重污染区的常见方法。目前，一些发达国家在土壤污染严重地区试行固化技术和挖土深埋包装技术。

### 1.2.1.2 电动修复法

电动修复是通过电流的作用，在电场的作用下，土壤中的重金属离子（如 Pb、Cd、Cr、Zn 等）和无机离子以电透渗和电迁移的方式向电极运输，然后进行集中收集处理。该方法特别适合于低渗透的黏土和淤泥土，可以控制污染物的流动方向。研究发现，土壤 pH、缓冲性能、土壤组分及污染金属种类会影响修复的效果。郑燊燊等模拟 Cd 污染土壤，在电场强度为  $1\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$  的条件下研究修复效果。结果表明，较低的 pH 值和较高的氧化还原电位都有利于 Cd 的解吸并加速修复过程。

### 1.2.1.3 其他物理修复方法

电热修复是利用高频电压产生电磁波，产生热能，对土壤进行加热，使污染物从土壤颗粒内解吸出来，加快一些易挥发性重金属从土壤中分离，从而达到修复的目的。该技术可以修复被 Hg 和 Se 等重金属污染的土壤。另外可把重金属污染区土壤置于高温高压下，形成玻璃态物质，从而达到从根本上消除土壤重金属污染的目的。玻璃化技术是将重金属污染的土壤置于高温高压条件下，形成玻璃态结构，使重金属固定于其中，从而稳定土壤中的重金属。该技术可以从根本上消除土壤中重金属的污染且去除速度快，但其技术工程量大、费用高，常用于重金属重污染区的抢救性修复。冰冻土壤修复是通过适当的管道布置，在地下以等距离的形式围绕已知的污染源垂直安放，然后将对环境无害的冰冻溶剂送入管道以冻结土壤中的水分，形成地下冻土屏障，防止土壤或地下水中的污染物扩散。在美国的田纳西州试验构筑“V”形结构的冰冻容器，容器为  $17\text{m}\times 17\text{m}\times 8.5\text{m}$ ，采用  $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的若丹明溶液为假想污染物。结果表明，对于饱和土壤层的铬酸盐 ( $400\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和三氯乙烯 ( $6\,000\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )，冰冻技术可形成有效的冰冻层。

物理修复法具有修复彻底、修复后土壤稳定的优点，但实施工程量大，投资费用高，同时修复过程中严重破坏土体结构，使土壤中营养元素流失，降低土壤肥力，并且对换出的污土要进行妥善处理，防止二次污染。因此，物理修复法只适合小面积重度污染土壤的



修复治理（如工矿企业周边极小部分严重污染土壤的修复治理），并不适宜大面积污染土壤的治理，尤其是大面积的农田重金属污染土壤。

## 1.2.2 化学修复法

化学修复法主要是以利用外来的或土壤自身物质之间的环境条件的变化引起的化学反应来进行污染修复治理的技术。主要包括化学淋洗法、氧化法、还原法以及稳定钝化技术等。

### 1.2.2.1 化学淋洗修复

化学淋洗修复是指借助能促进环境介质中污染物溶解或迁移作用的溶剂，如水、表面活性剂溶液或含有助溶剂的溶液，通过水力压头推动淋洗液，将其注入到被污染介质中，然后再把包含有重金属的液体从介质抽提出来，进行分离和污水处理。化学淋洗可分为原位淋洗和异位淋洗，原位化学淋洗/萃取技术适用于多孔隙、易渗透的土壤，如砂土、砂砾土壤、冲积土和滨海土等，而不适用于红壤、黄壤等质地较细的土壤；异位化学淋洗/萃取技术适用于土壤黏粒含量较低的土壤，将从污染场地挖掘出的污染土壤进行土粒分级后再进行萃取可以大大提高处理效率。当前，用于重金属污染土壤淋洗修复的淋洗剂主要有水、无机淋洗剂（酸和碱）、螯合剂、天然有机酸、活性剂、复合淋洗剂等。2007年加拿大魁北克运用酸洗的方法对城市污染土壤进行修复试验，效果明显，重金属Cu、Pb、Zn的去除率分别达到44%、60%、52%。1999—2001年，纽约新泽西港应用淋洗技术治理疏浚物取得了良好的效果，As、Cd、Pb、Zn、Hg的去除率分别达到了36%、61%、57%、53%、92%。

甘文君等以某电镀厂污染场地重污染区域土壤为研究对象，对土壤中重金属全量和各形态含量进行分析，并研究筛选高效土壤淋洗剂，比较其淋洗去除效果。结果表明，该土壤以Cr和Ni污染最为严重，土壤Cr和Ni含量分别达 $1\,564.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $679.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，土壤Cu、Zn和Pb含量分别为 $297.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $276.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $51.40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，Cu、Cr、Ni、Zn和Pb的有效态比例分别为41.77%、13.16%、28.08%、21.50%和31.18%。去离子水、盐酸、乙酸、草酸、柠檬酸和EDTA（乙二胺四乙酸）等6种淋洗剂中，去离子水对5种重金属提取量均较少；草酸对Cu、Cr、Ni和Zn去除效果较好，去除率分别为55.1%、24.8%、47.5%和29.3%；柠檬酸对Cu、Cr、Ni和Zn去除效果较好，去除率分别为26.3%、25.7%、33.0%和21.6%；EDTA对Cu、Ni、Zn和Pb去除效果较好，去除率分别为31.5%、28.9%、21.4%和30.6%。综合考虑淋洗剂的提取效果、水溶性以及操作难度和成本，建议采用柠檬酸作为淋洗剂，最佳液土比 $[V(\text{液}) : m(\text{土})]$ 为10 : 1，最佳淋洗时间为6 h。

联合不同的重金属污染土壤修复技术可以弥补单一措施的不足，其中植物提取联合化学淋洗技术就是有效的途径之一。黄细花等通过盆栽试验，在东南景天和玉米套种情况下，用不同浓度和种类的混合试剂对土壤进行化学淋洗，测定淋洗液中重金属含量、植物的吸收量以及土壤重金属的剩余量。结果表明，第1季用 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合试剂对套种系统淋洗，Zn、Cd的总去除量（植物提取量和淋洗量）最高，两季合计对Zn、Cd的总去除率

分别达到 6.0%、40.46%，大于单一植物提取。土壤测定结果表明，通过两季（约 9 个月）套种植物联合淋洗技术处理后，土壤重金属 Cd、Zn 和 Pb 的降低率分别达到 27.8%~44.6%、12.6%~16.5%和 3.6%~5.7%。用  $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的混合试剂对套种系统淋洗，会影响后季东南景天的生长，而且淋洗结束后用清水淋洗产生的淋出液浓度高于其他低浓度处理。在该套种+淋洗联合技术中，Zn、Cd 的去除主要靠植物提取，Pb 的去除主要靠淋洗，套种+淋洗不仅可加快土壤修复，而且可能解决 Zn/Cd/Pb 复合污染问题。

影响化学淋洗的因素主要有土壤质地、土壤有机质含量、土壤阳离子交换容量、污染物的种类及含量、污染物在土壤中存在形态、所选淋洗剂的种类、淋洗液的浓度、淋洗时间、淋洗液 pH、淋洗温度、淋洗液固比等。一般而言，化学淋洗技术更适合用于污染物集中于大粒级土壤的情况，砂砾、沙和细沙以及相似土壤组成中的污染物更容易处理，对于含有大于 25%黏粒的、土壤阳离子交换容量大的土壤不适宜采用此技术。就目前的修复技术而言，异位工程修复技术应用最广。原位修复技术因其技术难度较高，处理时间较长，目前主要处于实验室的研究阶段，在污染土壤中实地应用案例较少。淋洗工程修复技术虽具有彻底、稳定、处理速度快的优点，但实施工程量大、投资费用高，破坏土体结构，引起土壤肥力下降，并且还要对换出的污土进行堆放或处理。从发展的观点来看，并非长久之计。而原位修复技术虽对技术要求高、处理时间长，但从长远效果看，原位修复技术不会对土壤结构造成较大影响，且较为经济。

#### 1.2.2.2 化学稳定钝化修复

化学钝化修复技术以降低污染风险为目的，通过向土壤中加入稳定钝化剂，以调节和改变重金属在土壤中的物理化学性质，使其产生吸附、络合、沉淀、离子交换和氧化还原等一系列反应，降低重金属在土壤环境中的生物有效性、可迁移性和毒性，从而减少重金属元素对动植物的胁迫作用。化学钝化修复方法因投入低、修复快速、操作简单、土壤结构不受扰动等特点，适合大面积中低浓度污染土壤的修复，能更好地满足当前我国治理土壤中重金属污染的现状。目前，针对重金属污染土壤的修复，尤其是复合污染土壤的修复主要集中在化学钝化法。

研究表明，通过重金属在土壤中的总量并不能直接评估重金属在土壤中的环境效应，而重金属的迁移性、生物有效性和生物毒性与其在土壤中的化学形态密切相关。一般来说，土壤中重金属不同形态的生物可利用性大小为：水溶态>可交换态>碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态>有机物结合态>残渣态。化学稳定钝化修复技术主要通过向土壤中施加稳定钝化剂调节重金属从生物可利用性较大的形态向生物可利用性较小的形态转化，以降低重金属迁移性、生物有效性和生物毒性，实现稳定钝化修复目的。

化学钝化修复中用于固定和稳定的钝化剂种类较多，常用的钝化剂主要有无机钝化剂、有机钝化剂、无机-有机混合钝化剂三大类。

##### (1) 无机钝化剂

无机钝化剂主要包括：石灰、碳酸钙、粉煤灰等碱性物质，金属氧化物、羟基磷灰石、磷矿粉、磷酸氢钙等磷酸盐，天然、天然改性或人工合成的沸石、膨润土等矿物以及无机硅肥。在土壤中施加石灰石可提高土壤的 pH，增加土壤表面可变负电荷，增强吸附；或



形成金属碳酸盐沉淀,降低土壤中重金属的生物可利用性。Lombi 等用石灰处理污染土壤后,发现土壤中可交换态的 Zn 和 Cd 显著降低,而碳酸盐结合态的 Zn 和 Cd 分别增加了 2.8 倍和 2.1 倍。含磷材料修复土壤重金属污染,是化学钝化修复中一种研究较多的且极具有应用前景的新型方法。含磷物质不仅对 Pb 有很好的修复固定效果,对其他金属如 Cd、Cu 和 Zn 等也有一定的稳定化效果。林爱军等采用分级提取的方法研究了施加骨炭对污染土壤重金属的固定效果。结果表明,土壤施加  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  骨炭后水溶态、交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Pb 的浓度都显著下降,有机结合态 Pb 的浓度显著上升,表明骨炭可以吸附、固定土壤中的 Pb,改变 Pb 的化学形态,降低 Pb 的生物可利用性。同时,加入骨炭后土壤中水溶态和交换态 Cd 的浓度都显著下降,残渣态 Cd 的浓度明显上升。骨炭处理对土壤中 Cu 和 Zn 也有一定的固定效果。

黏土矿物是土壤的主要组分之一,其主要通过离子交换、专性吸附或共沉淀反应降低土壤中重金属活性,从而增强土壤的自净能力,以达到钝化修复目的。我国黏土矿物有着资源丰富、分布广泛、储量巨大、价格低廉等优势,将其应用于农田土壤重金属污染钝化修复,不仅可以为农田土壤重金属污染治理提供一条有效的途径,也有利于黏土矿物资源的综合利用。同时,黏土矿物用于重金属污染土壤的钝化修复,具有快速、廉价、易操作等优点,而且还可以改善土壤的团粒结构。梁学峰等以海泡石、膨润土和磷肥等作为钝化修复材料,考察其对土壤 Cd、Pb 污染的原位钝化修复效果。结果表明:钝化材料可不同程度地降低供试蔬菜可食部位 Cd、Pb 含量,其中以海泡石/磷肥复配效果最佳;同时可降低农田土壤中可交换态 Cd、Pb 含量,增加残渣态 Cd、Pb 含量。

## (2) 有机钝化剂

有机钝化剂包括农家肥、绿肥、草炭和作物秸秆等有机肥料。有机钝化剂对重金属污染土壤的治理,主要是通过形成不溶性金属-有机复合物、增加土壤阳离子交换量(CEC)、降低土壤中重金属的水溶态及可交换态含量,从而降低其生物有效性。

Van Herwijnen 等通过盆栽试验研究发现施用农家肥能显著降低淋洗液中 Cd 和 Zn 的浓度,最高可达 48%。朱佳文等采用室内培养实验方法,在 Pb 和 Zn 尾矿砂中添加油菜秸秆、芒草、水稻秸秆、石灰和磷酸一铵等钝化剂,并通过 DTPA 及 Tessier 连续提取 Pb、Zn、Cd 的化学形态,评价钝化剂对 Pb、Zn、Cd 的移动性和生物有效性的影响。结果表明,油菜秸秆、芒草、水稻秸秆、石灰和磷酸一铵均显著地降低了 Cd 的生物有效性及其迁移能力;磷酸一铵、油菜秸秆均能有效地降低尾矿砂中 Pb 的生物有效性及其迁移能力;油菜秸秆、芒草、水稻秸秆和磷酸一铵均能有效地降低尾矿砂中 Zn 的生物有效性及其迁移能力。尾矿砂中 DTPA 态 Cd、Zn 与交换态、碳酸盐结合态 Cd、Zn 极显著正相关,DTPA 态 Pb 与碳酸盐结合态 Pb 极显著正相关。从 Pb、Cd、Zn 生物有效态含量的减少方面考虑,油菜秸秆和磷酸一铵是较好的 Pb 和 Zn 尾矿砂原位钝化剂。

部分学者对施用有机肥改良重金属污染土壤持谨慎态度。由于农家肥、绿肥、草炭和作物秸秆等有机肥料成分十分复杂,其中可能部分含有一些可致土壤中重金属活性增强的物质,如有机肥腐化过程中产生的富里酸即可增加土壤中重金属的生物有效性。因此,在实际应用中采用有机钝化剂稳定污染土壤中重金属时需进行充分的前期研究。