



历史遗留矿区铅锌冶炼渣中重金属的动态淋溶释放规律

程凌云¹, 岳波^{1,✉}, 孟棒棒¹, 刘博^{1,2}, 贾琳琳^{1,3}

1. 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所, 北京 100012; 2. 昆明理工大学建筑工程学院, 昆明 650504; 3. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳 11016

摘 要 由于历史遗留等原因, 我国仍存在铅锌冶炼渣露天堆存的情况, 这些冶炼渣仍持续向环境中释放重金属离子, 造成周边生态环境的潜在风险。以西南地区某历史遗留矿区铅锌冶炼渣为研究对象, 检测了 2 种深度的冶炼渣的浸出毒性和重金属赋存形态分布, 并通过设置不同 pH 值 (3.00、4.25 和 5.00) 连续动态淋溶模拟试验, 探究冶炼渣中 Zn、As、Pb、Cu、Cd 和 Cr 等重金属的释放特征。结果表明: 1) Zn、As、Cu 和 Pb 浸出浓度较高, 而 Cr 和 Cd 浸出浓度很低, 其中 Pb 和 Zn 弱酸提取态占比较高, 风险更大; 2) 淋溶液 pH 越低, 冶炼渣酸碱中和能力越差, 其中 20 cm 处冶炼渣淋出液中 As 浓度更明显, 而 50 cm 处 Zn 和 Pb 浓度更明显, 淋溶液 pH=3.00 时显著促进两种冶炼渣中 Zn 和 Pb 的释放, 且累积释放量持续上升, 存在较大风险。

关键词 历史遗留铅锌冶炼渣; 重金属; 酸雨淋溶; 释放

铅和锌是我国优势矿产资源, 广泛应用于生活、航天、医疗等领域^[1]。2020 年, 全球 Pb、Zn 产量分别为 11.75×10^6 、 13.64×10^6 t, 其中我国 Pb、Zn 产量分别为 4.97×10^6 、 6.34×10^6 t, 占比分别为达 42.3%、46.5%^[2]。随着我国铅锌冶炼企业规模不断扩张, 铅锌冶炼产生的废渣对环境的影响日益严重, 截至 2020 年, 废渣累积储量高达 2×10^8 t^[3]。这些冶炼渣中含有 Pb、Zn、As 和 Cr 等具有高迁移性和高毒性的重金属^[4-5], 人体长期暴露会对大脑、肝脏等多个器官造成损害^[6-8], 因此目前已被定义为危险废物。然而, 西南地区由于早期铅锌冶炼工艺简单和冶炼渣管理不规范, 造成大量冶炼渣露天堆存。尽管经过多阶段治理和长期雨水淋溶, 这些冶炼渣的重金属含量已显著降低, 但降雨仍可能导致重金属浸出。因此, 对该区历史铅锌冶炼渣的研究至关重要。

铅锌冶炼渣露天堆放过程中, 雨水冲刷作用会促使冶炼渣颗粒中的有害重金属随颗粒转移到土壤中, 同时还有部分重金属以离子形态浸出, 进一步进入土壤和水体, 从而对环境造成潜在威胁。近年来, 国内外学者对雨水淋溶下, 铅锌冶炼渣中重金属的浸出规律与潜在环境风险进行了大量研究^[9-11]。阳安迪等^[12]模拟了铅锌冶炼废水中和渣的雨水静态浸出, Cd、Pb 和 Zn 浸出浓度分别远超出我国《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010) 限值的 12.8~86.0 倍、0.2~1.3 倍和 12.6~66.5 倍。王小燕等^[13]模拟了锌冶炼挥发窑渣的酸雨交替淋溶实验, 发现 pH=4.00 的模拟雨水促进整个淋溶期内 Pb 释放, 在淋溶 35~50 d 内促进 Cd、Cu 和 Zn 释放, 同时淋出液中 Cd 浓度较高, 且酸雨会促进铜的活化。MA 等^[14]研究表明铅锌冶炼渣浸出过程中 As 和 Cr 逐渐从相对稳定的残渣态转变为易释放的离子态。上述研究表明, 铅锌冶炼渣露天堆存过程中, 由于雨水淋溶与浸泡作用, 铅锌冶炼渣表面矿物溶解并随雨水进入土壤与地下水^[15-17], 且经过雨水淋溶能增强冶炼渣中重金属的释放能力。ZHANG 等^[17]发现某铅锌冶炼渣堆存场地土壤中 As、Cd、和 Pb 等含量平均值明显超过场地土壤风险筛选值, 地下水中 Zn、Cd、Pb 和 As 的平均浓度均超过相应的地下水 VI 类限值, 对土壤和地下水都造成污染。目前, 对铅锌冶炼渣的淋溶研究主要集中于新生成的冶炼渣, 对历史矿区的研究相对较少。然而, 这些历史遗留铅锌冶炼渣仍持续向环境释放污染物质^[18-20]。我国西南地区某历史

收稿日期: 2024-09-04 录用日期: 2024-11-03

第一作者: 程凌云 (2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为固体废物污染与防治, 1500439929@qq.com

✉通信作者: 岳波 (1980—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为固体废物污染与防治, yuebo@craes.org.cn

遗留铅锌冶炼渣场露天堆放的冶炼渣属于清朝时期使用韦氏炉旋窑提取锌后的剩余组分和燃煤灰渣组成的固体废物。由于早期煅烧冶炼工艺主要集中于锌的回收，且未考虑冶炼渣的无害化处理，导致大部分重金属仍残留在冶炼渣中，从而成为该历史遗留矿区重要的重金属污染源之一。

因此，以西南地区某铅锌冶炼厂历史遗留铅锌冶炼渣为研究对象，研究了冶炼渣重金属浸出毒性、特征污染物赋存形态分布，模拟了 3 种 pH 雨水的淋溶过程，并检测了淋出液中 Zn、As、Pb、Cu、Cd 和 Cr 等重金属的浓度，分析了冶炼渣中重金属的释放特征，为历史矿区铅锌冶炼渣的重金属污染风险管控提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

铅锌冶炼渣取自我国西南地区某铅锌冶炼厂历史遗留的露天渣场，在多个点位分别采取深度为 20 和 50 cm 冶炼渣，并于实验室内将两种深度的冶炼渣分别混合后进行烘干破碎等操作。如表 1 所示，X 射线荧光光谱分析表明，冶炼渣最主要的组成成分为 Fe_2O_3 和 SiO_2 ，20 cm 深处冶炼渣中含量分别为 38.04% 和 24.13%，50 cm 深处分别为 35.00% 和 26.00%。 ZnO 和 PbO 含量相对较少，20 cm 深处冶炼渣中分别占比 4.64% 和 1.86%，50 cm 深处分别占比 3.08% 和 2.20%。

表 1 铅锌冶炼渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of lead and zinc smelting slag

采样深度/cm	Fe_2O_3	SiO_2	BaO	Al_2O_3	CaO	SO_3	ZnO	PbO
20	38.04%	24.13%	10.20%	5.35%	3.19%	3.38%	4.64%	1.86%
50	35.00%	26.00%	10.90%	6.28%	3.37%	3.16%	3.08%	2.20%

1.2 实验方法

1) 毒性浸出试验。根据《固体废物 浸出毒性浸出方法水平振荡法》(HJ 557—2010)，将冶炼渣于 105 ℃ 烘干，将样品干重与纯水按液固比例 10:1 (质量比) 置于浸提瓶中混合均匀。接着，将浸提瓶放置在水平振荡器 (TP-12 型，湖南昊德仪器设备有限公司) 上，振荡频率设定为 (110 ± 10) 次 $\cdot \text{min}^{-1}$ 、振幅为 40 mm，在室温下震荡 8 h，然后静置 16 h 后取上清液，过 0.45 μm 滤膜转移至 50 mL 离心管，放置冷库中保存待测。为消除随机误差，每份样品均进行 3 组平行样品测试。

2) 重金属赋存形态提取试验。采用改进的连续提取法 (BCR)，首先称取 1.000 g 样品于 100 mL 离心管中，加入 0.11 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸提取液 40 mL，室温下以 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振幅振荡 16 h，然后以 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心 20 min，倾出上层清液于 50 mL 离心管中，保存于 4 ℃ 冰箱中待测。加入 20 mL 高纯水清洗残余物，振荡 15 min，离心 20 min，弃去清洗液。清洗步骤重复 2 次。然后向第一步提取后的残余物中加入 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 提取液 40 mL，振荡 16 h 后离心 20 min，倾出上层清液于 50 mL 离心管中，保存于 4 ℃ 冰箱中待测。用高纯水清洗 2 次残余物。接着向第二步提取后的残余物中缓慢加入 10 mL 30% 的 H_2O_2 ，并盖上表面皿，每隔 15 min 振荡 1 次，在室温下消解 1 h，水浴加热到 85 ℃ 消解 1 h，打开离心管盖子，95 ℃ 加热至溶液近干，再加入 10 mL H_2O_2 ，重复以上过程。第二次溶液蒸至近干并冷却后，加入 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4OAc 提取液 50 mL，室温下振荡 16 h 并进行离心分离，倾出上层清液于 50 mL 离心管中，保存于 4 ℃ 冰箱中待测。用高纯水清洗两次残余物。最后，将经过第三步提取后的 100 mL 离心管放至 95 ℃ 水浴锅中，蒸干后研磨成细小颗粒，取 0.1 g 残余物转移到消解管中，然后按照浓硝酸:氢氟酸:双氧水:浓盐酸为 4:1:1:1 的比例，加入 4 mL HNO_3 、1 mL HF 、1 mL H_2O_2 和 1 mL 盐酸，微波消解若干遍。消解完成后转移至赶酸仪上，180 ℃ 赶至剩最后一滴并移到 50 mL 容量瓶，用去离子水冲洗 n 遍消解管内壁后定容。每个步骤得到的液体均过 0.45 μm 滤膜。

3) 连续淋溶试验。连续动态淋溶实验柱内径为 5 cm，高度为 30 cm，淋溶柱顶部和底部分别设置圆形布水板和透水挡板。其中，布水板用于模拟均匀降水环境，以解决淋滤不均匀的问题，透水挡板则用于防止样品因水力作用而流失。在淋溶柱底部依次填入 2~4 mm 粒径的石英砂 (120 g) 和尼龙网垫层 (5 张)，以

增加承重。采用质量比 2:1 的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 配置淋溶液,淋溶实验持续时间为 20 d,模拟当地 5 a 降雨量,分为 10 次淋溶,淋溶速率为 $22.04 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$,单次淋溶控制在 2 d 内完成。根据当地气象局近十年(2013—2022 年)对当地降雨量及雨水 pH 的监测数据,确定单次单柱淋溶液体积为 1.06 L, pH 分别为 3.00、4.25 和 5.50。

1.3 分析方法

采用 X 射线荧光光谱分析 (ARL ADVANT XP+型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 分析化学组成,采用 X 射线衍射仪 (D8 Advance 型,德国 Bruker 公司) 分析冶炼渣的矿物组成,采用便携式 pH/ORP 计 (YHBJ-2662 型,上海雷磁科学仪器有限公司) 检测浸出液 pH 和氧化还原电位 (Eh),采用电导率 (EC) 测试仪 (AZ8362 型,中国台湾省衡欣科技股份有限公司) 检测浸出液 Ec,采用电感耦合等离子体质谱仪 (7500a 型,美国 Agilent 公司) 检测待测液重金属浓度。

2 结果与讨论

2.1 铅锌冶炼渣特征污染物及其赋存形态

1) 浸出毒性。根据《固体废物 浸出毒性浸出方法水平振荡法》(HJ 557—2010) 得到冶炼渣浸出毒性液,20 和 50 cm 深处冶炼渣浸出液 pH 分别为 6.93 和 7.03,接近中性,浸出液中 Cr、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 浓度见图 1,与之前对历史遗留铅锌冶炼渣浸出液研究结果相近^[21],均远低于《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007) 所规定限值。然而,其中 20 和 50 cm 深处冶炼渣浸出液中 Zn 浓度分别为 1563.37 和 $732.71 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,明显低于非历史铅锌冶炼渣^[22],这说明历史矿区铅锌冶炼渣长期受到雨水淋溶和冲刷,大部分 Zn 已经进入土壤和地下水等环境。根据《铅、锌工业污染物排放标准》

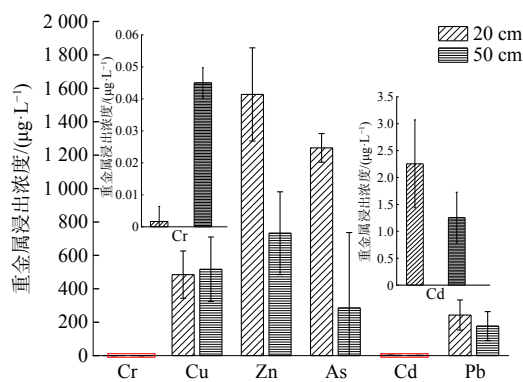


图1 铅锌冶炼渣重金属浸出浓度

Fig. 1 Lead and zinc smelting slag heavy metal leaching concentration

(2025466—2010), 20 cm 处冶炼渣浸出液中 As 浓度和 50 cm 处冶炼渣浸出液中 Cu 浓度超标,分别超出标准 2.48 和 0.03 倍,其他重金属均未超标。2 种深度冶炼渣中 Cr 和 Cd 远低于其他几种重金属,但是 Cd 和 Cr 具有很强的致癌与非致癌风险^[23-24],因此后续研究仍持续关注 Cu、Zn、As、Pb、Cd 和 Cr 这 6 种重金属。

2) 重金属赋存形态分布。BCR 连续提取法将 Pb、Zn、Cu、Cr、As 和 Cd 等重金属的赋存形态分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态 4 种,前 3 种形态具有迁移性,是环境有效态。两种取样深度的炼渣中重金属各形态占比如图 2 所示,由图可知,两种渣中重金属的弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣

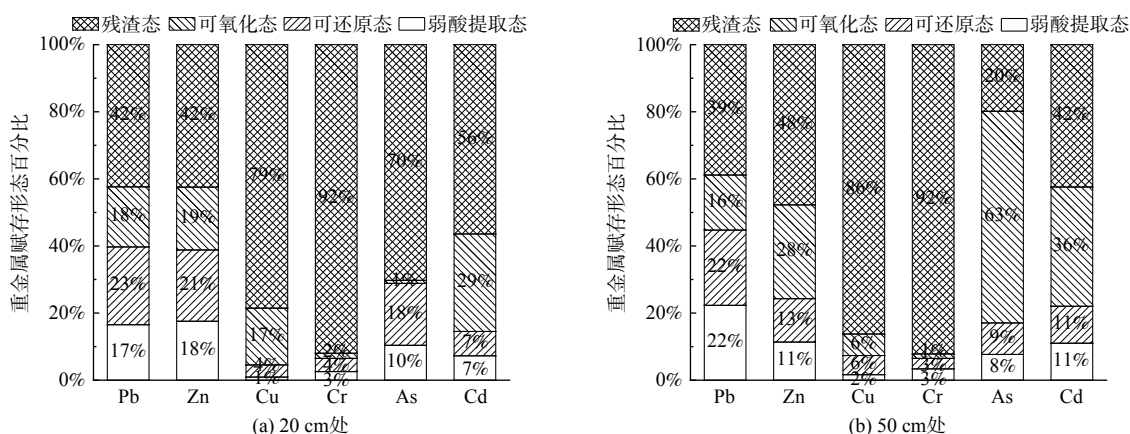


图2 不同取样深度处铅锌冶炼渣的重金属的赋存形态分布图

Fig. 2 Distribution of heavy metals in lead and zinc smelting slag at different sampling depths.

态重金属占比范围为 1%~18%、3%~23%、1%~36% 和 20%~92%，以残渣态为主，然而，50 cm 深处冶炼渣中 As 和 Cd 以可氧化态为主。Pb、Zn、Cu 和 Cd 的 4 种形态分布特征相似，以残渣态为主，环境有效态占比排序为 $Pb > Zn > Cu > Cr$ ，这与阳安迪等^[12]研究结果一致。其中冶炼渣弱酸提取态占比最高的是 Pb 和 Zn，Cu 和 Cr 占比最低，这与尹鑫等^[25]研究结果不一致，他们的研究中弱酸提取态 Pb 和 Zn 占比明显更低。这是因为本研究采用冶炼渣为清朝遗留矿区冶炼渣，露天堆存时间相对更久，在长期雨水淋溶下，部分可氧化态和可还原态逐渐转化为弱酸提取态^[26]，因此本研究中的历史遗留铅锌冶炼渣的 Pb 和 Zn 活性更强，环境风险较大。

为了验证上述结果，本研究分析了冶炼渣物相分析，其 XRD 谱图见图 3。由图可知，Pb 主要矿物相为方铅矿（PbS）和铅黄（PbO），属于残渣态，其中 20 cm 处冶炼渣的两者占比之和高于 50 cm 处冶炼渣，与 BCR 提取试验结果一致。Zn、Cu、Cr、Cd 和 As 均无明显独立晶相。其余矿物组成为石英（SiO₂）、橄榄石、钼长石、水钠镁矾、辉石、菱水碳铁镁石、磁铁矿等，其中橄榄石和辉石存在少量 Cr 元素。

2.2 铅锌冶炼渣淋出液的变化规律

1) 冶炼渣淋出液 pH、Ec 和 Eh 的变化。不同 pH 的模拟雨水淋溶过程中，淋出液 pH、Ec 和 Eh 分别见图 4(a)、(b) 和 (c)。由图 4(a) 可知，

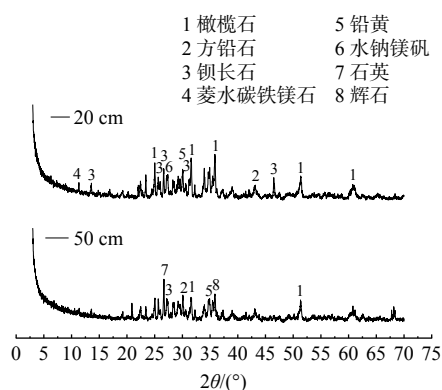


图3 铅锌冶炼渣 XRD 图谱分析

Fig. 3 XRD analysis of lead and zinc smelting slag

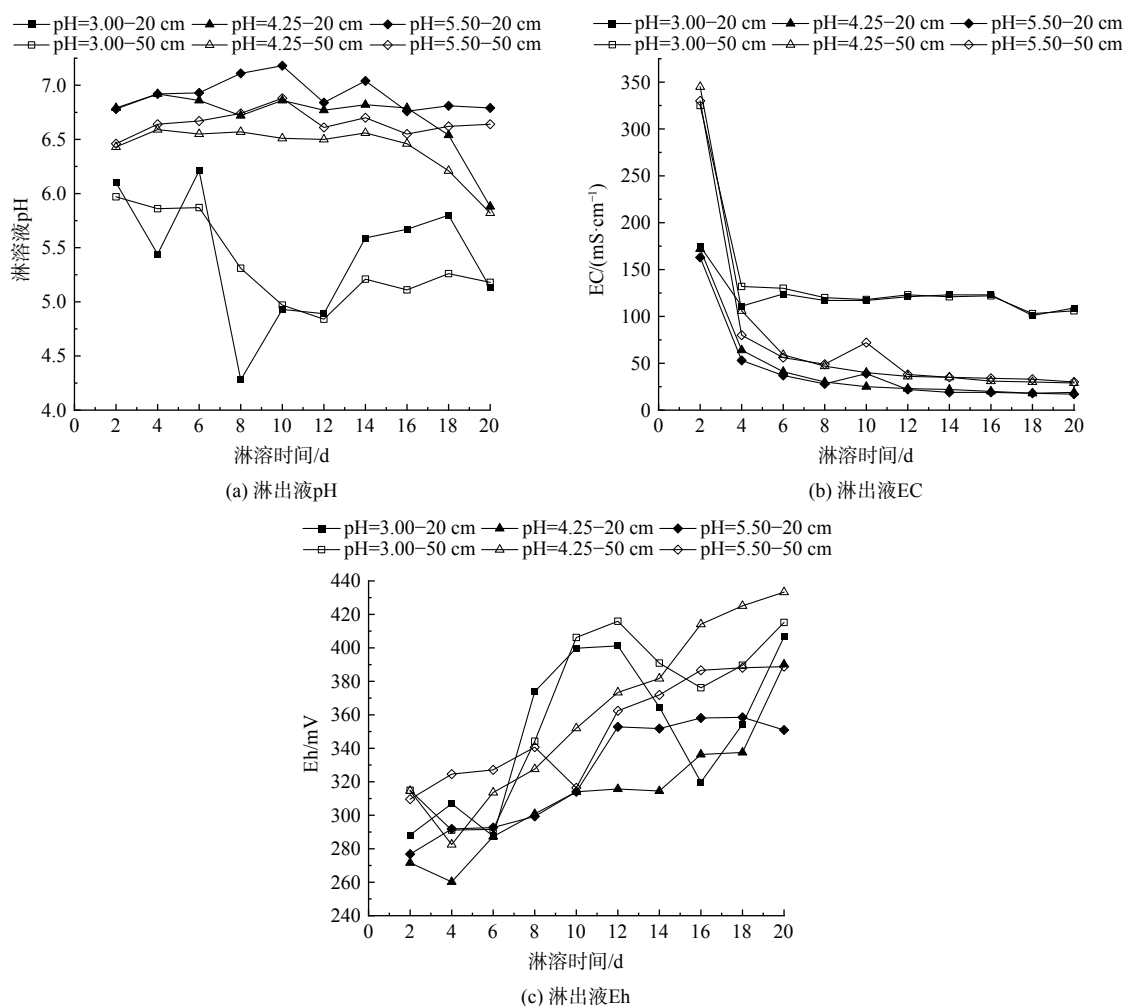


图4 不同 pH 模拟酸雨淋溶过程种淋溶液 pH、EC 和 Eh 变化

Fig. 4 Variation of pH, EC and Eh of the seeded leaching solution during simulated acid rain leaching at different pHs

在 pH=3.00 处理下, 淋出液 pH 值呈现先迅速下降后缓慢增高的趋势, 而 pH=5.5 和 4.25 处理下, 淋出液 pH 变化幅度较小, 整体呈现淋出液 pH 随初始淋溶液 pH 上升而上升的规律, 这与其他类似的试验结果相一致^[27]。这是因为冶炼渣表面碱性物质对模拟酸雨具有一定酸中和能力, 当环境中 H^+ 较少时, 能够使淋出液 pH 值保持在一定范围内。而强酸条件下淋溶液中的 H^+ 与冶炼渣表面的 CaO 、 Fe_2O_3 和 BaO 等物质快速反应, 淋溶前期缓冲物质越来越少, 逐渐超出冶炼渣的中和能力, 导致淋出液 pH 值发生剧烈变化; 淋溶后期, 废渣结构更加松散, 内部碱基离子逐渐释放, 故 pH 值有所上升。对比两种取样深度的冶炼渣淋出液 pH, 50 cm 处整体高于 20 cm, 这说明 50 cm 处冶炼渣酸碱中和能力更强。由图 3(b) 可知, 3 种 pH 处理下, 淋溶 2~4 d 内, 淋出液 EC 值迅速降低, 在随后的 4~20 d 内趋于平缓, 这与王小燕^[13] 和钱玲等^[27] 研究结果相似。这是因为在前两次淋溶时, 较高浓度的 H^+ 促进冶炼渣中矿物快速释放, 后期废渣中可交换离子量减少但内部仍缓慢释放, 故电导率下降并逐渐趋于稳定。此外, 淋溶液 pH 为 3.00 时, 整个淋溶过程中淋出液 EC 值均高于其他两种 pH 淋溶处理, 说明此时更易发生反应。由图 3(c) 可知, 所有淋出液 Eh 值为正且随淋溶时间呈现上升趋势, 表明模拟雨水淋出液呈氧化性且其氧化性随淋溶天数增加而增强。淋出液 Eh 值与模拟雨水中的硫酸、硝酸等氧化性物质有关, 随着冶炼渣淋溶次数增加, 冶炼渣中的 Fe_2O_3 、 CaO 等物质逐渐被反应, 溶出液中硫酸、硝酸等氧化性物质越来越多, 导致淋出液 Eh 值越来越高。

2) 冶炼渣淋出液中重金属浓度变化。2 种冶炼渣在不同 pH 淋溶下, 淋出液中各重金属浓度变化见图 5, 其中 (a)~(c) 为 20 cm 处冶炼渣淋溶结果, (d)~(f) 为 50 cm 处冶炼渣淋溶结果。根据我国《铅、锌工业污染物排放标准》(2025466—2010), 3 种 pH 淋溶下, 2 种冶炼渣淋出液中 Zn 浓度均存在超标情况, 分别超出标准 0.20~13.11 倍; 20 cm 处冶炼渣淋出液中 As 浓度均超标, 超出标准 0.11~5.78 倍。pH=3.00 下, 50 cm 处冶炼渣中 Pb 浓度均超出标准, 超标 1.11~4.02 倍。因此需要重点关注冶炼渣中 Zn、Pb 和 As 的淋溶结果。经分析可知, 在整个淋溶期内, 2 种冶炼渣淋出液中 Zn 浓度波动幅度最大, 2 种冶炼渣在淋溶第 2 d 时, 淋出液的 Zn 浓度达到峰值, 随后逐渐趋于平稳, 与王小燕等^[13] 研究结果一致。这是因为在淋溶初期, 冶炼渣表面物理吸附及非稳定态可溶性 Zn 快速淋出, 而淋溶后期淋出的 Zn 主要以化学态存在于冶炼渣中。As 和 Pb 浓度总体变化幅度较小, 其中 20 cm 处冶炼渣淋出液中 As 浓度呈现先缓慢上升后逐渐降低的趋势, 这可能是因为铅锌冶炼渣内部的 As 主要存在于如硅铝酸盐类等骨架结构稳定的矿物结构之中^[28], 而这些物质在这 3 种 pH 淋溶下难以溶解, 但是淋溶后期随着淋溶时间的增长, 冶炼渣长时间大面积与酸性淋溶液接触破坏了内部结构, As 逐渐被缓慢释放, 淋出量达到峰值后开始逐渐下降。20 cm As 整体浓度高于 50 cm 处冶炼渣, 而 50 cm 处冶炼渣淋出液中 Zn 和 Pb 浓度均高于 20 cm 处。这可能是因为该渣堆放过程中, 雨水冲刷与淋溶对 As 在纵向上的迁移影响较小, 大部分吸附在土壤胶体表面, 而 Pb、Zn 在雨水淋溶下的迁移能力更强, 表面的重金属溶解于雨水中并随之向下迁移。两种渣中 As 浸出浓度的差异可能是 As 价态导致的, 因此未来的工作应着重考虑不同价态对重金属迁移性的影响, 以全面评估重金属在环境中的行为。此外, 盐分也会促进土壤中 As 在垂直和水平距离上的迁移, 还需要关注铅锌冶炼渣的含盐量。2 种冶炼渣的淋出液中 Cr、Cu 和 Cd 浓度极低且受初始淋溶液 pH 变化较小, 浓度范围分别为 0~4.79、0~13.87 和 0~16.22 $\mu g \cdot L^{-1}$, 远低于王小燕等^[13] 的研究结果, 这与两种冶炼渣生产工艺有关。然而, 50 cm 处冶炼渣在淋溶第 14 d 时, Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 溶出浓度均显著降低, 随后重金属溶出浓度又上升并逐渐趋于平稳, 这可能是因为冶炼渣表层易溶重金属消耗殆尽之后, 酸与冶炼渣内部颗粒开始反应。也有可能是由于淋溶后期 Al 水解形成硅铝酸盐, 通过物理、化学吸附或离子交换等作用吸附重金属, 导致淋出液中重金属浓度降低^[29]。此外, pH=3.00 处理下, Zn 和 Pb 浓度显著高于 pH=4.25 和 pH=5.50 组, 明显促进冶炼渣中 Zn 和 Pb 的释放, 这与之前的研究结果相似^[30]。

3) 铅锌冶炼渣中重金属的累积释放量。2 种冶炼渣在不同 pH 淋溶下, 淋出液中各重金属浓度变化见图 6, 其中 (a)~(c) 为 20 cm 处冶炼渣中重金属淋溶累积释放量, (d)~(f) 为 50 cm 处冶炼渣中重金属淋溶累积释放量。由图 5 可知, 在整个淋溶期内, 2 种冶炼渣中 Zn 总累积释放量均最高, 20、50 cm 处范围分别为 74.82~345.23 和 194.18~445.79 $mg \cdot kg^{-1}$ 。pH=4.25 和 5.50 处理下, 整个淋溶期内, Zn 累积释放量较为平缓, 淋溶第 2 d 时, 20 cm 处冶炼渣的累积释放量就分别达到总累积释放量的 62.10% 和 69.00%, 50 cm 处则分别达到 58.21% 和 58.33%。而 pH=3.00 处理下, 20 和 50 cm 处冶炼渣分别在淋溶第 10 和 6 d 时, Zn 累积释放量才超过总累积释放量的一半, 且总累积释放量最高。这说明 pH=3.00 淋溶下, Zn 释放潜能更

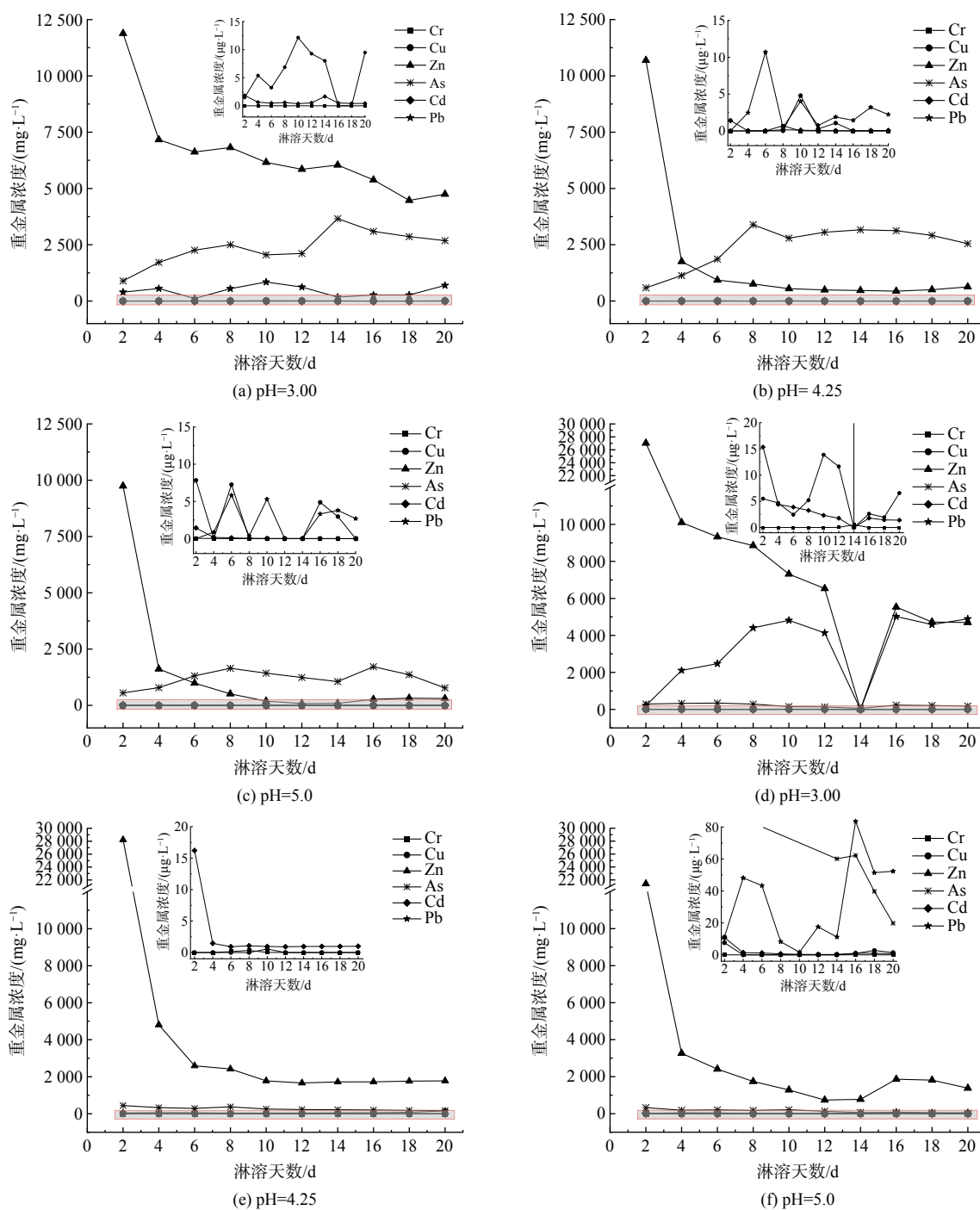


图 5 2 种深度冶炼渣中重金属在不同 pH 淋溶下所得淋出液中重金属浓度

Fig. 5 Concentration of heavy metals in leachate obtained from two deep smelting slags at different pH leaching

大, 存在更大潜在环境风险。2 种冶炼渣中 Pb 总累积释放量受初始淋溶液 pH 影响也较明显, 与上文浓度变化一致。3 种 pH 处理下, 2 种冶炼渣中 As 的累积释放总量上升幅度均较缓慢, 然而 20 cm 处冶炼渣中 As 的累积释放总量明显高于 50 cm 处冶炼渣, 说明淋溶液 pH 对冶炼渣中 As 的释放影响较小。然而, Cr、Cu 和 Cd 总累积释放量较低且相差不大, 环境风险较小。淋溶液 pH 对冶炼渣中重金属的释放行为不同, 这与 SHI 等^[31] 表明浸出液 pH 对重金属浸出行为的影响取决于重金属种类的结论一致。

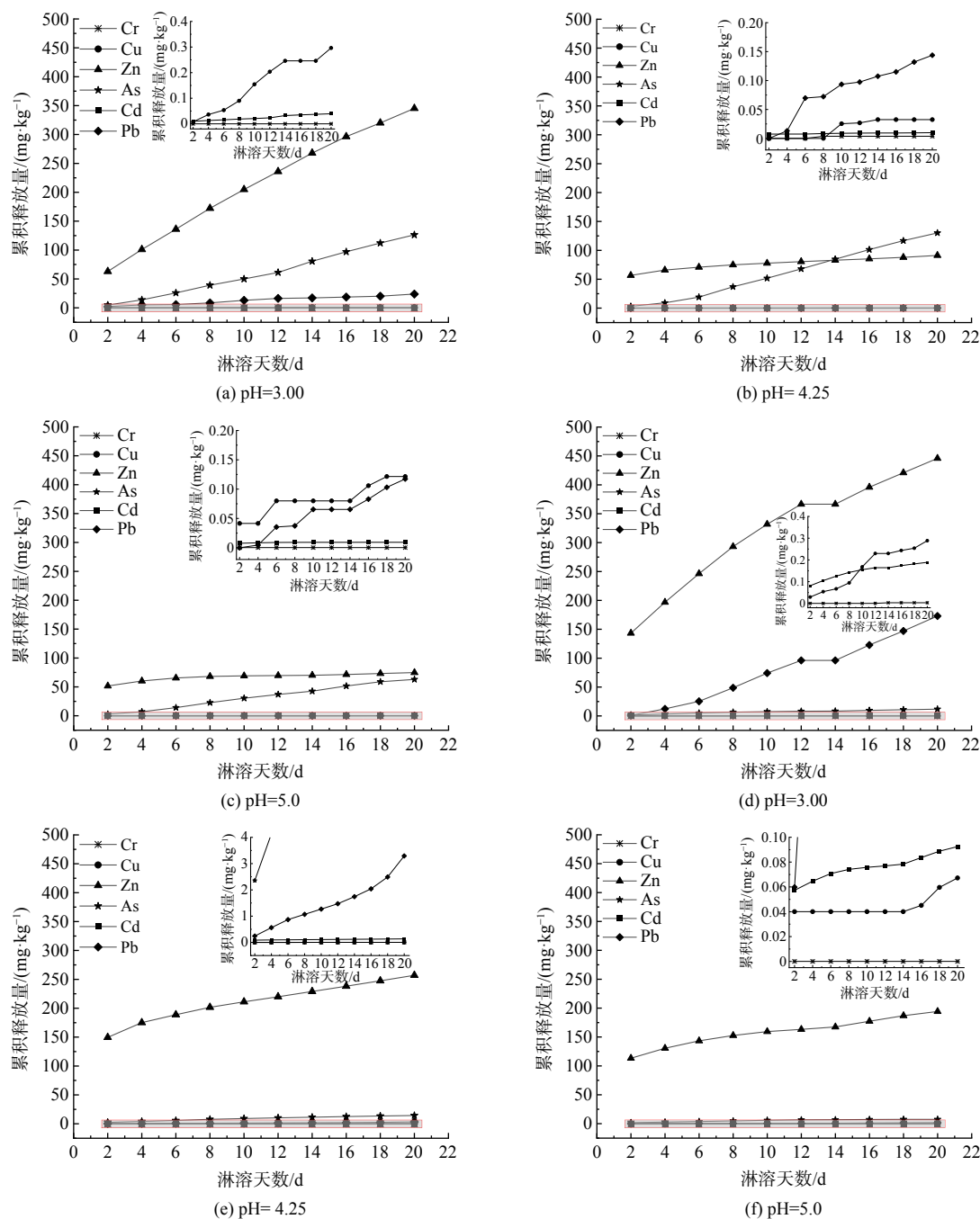


图6 2种深度冶炼渣中重金属在不同pH淋溶下的累积释放量

Fig. 6 Cumulative release of heavy metals in two deep smelting slags under different pH leaching

3 结论

1) 该历史矿区遗留铅锌冶炼渣浸出浓度最高的重金属是 Zn, 其次为 As、Cu 和 Pb, 而 Cr 和 Cd 远低于其他几种重金属。根据《铅、锌工业污染物排放标准》(2025466—2010), 20 cm 处冶炼渣浸出液中 As 浓度超出标准 2.48 倍, 50 cm 处冶炼渣浸出液中 Cu 超出标准 0.03 倍。2 种冶炼渣中 6 种重金属主要存在形态为残渣态, 其中 Pb 和 Zn 弱酸提取态占比较高, 风险更大, 而 As、Cd, Cu、Cr 占比均较低, 风险相对较低。

2) 铅锌冶炼渣对 pH=4.25 和 5.50 的淋溶液具有较强的酸碱中和能力, 而 pH=3.00 淋溶处理则超出冶

炼渣缓冲能力。淋出液中 Zn、As、Pb 浓度相对较高且超标情况相对严重, 超标部分分别超出标准 0.20~13.11 倍、1.11~4.02 倍和 0.11~5.78 倍, 而 Cd、Cr 和 Cu 浓度较低且均未超标, 其中 20 cm 处冶炼渣淋出液中 As 浓度明显更高, 而 50 cm 处 Zn 和 Pb 浓度明显更高。淋溶液 pH 对冶炼渣中 As 释放量影响不明显, 然而初始淋溶液 pH 越低, 2 种深度冶炼渣中 Zn 和 Pb 累积释放量越大, 其中 pH=3.00 淋溶时显著促进 2 种冶炼渣中 Zn 和 Pb 的释放, 且累积释放量持续上升, 存在较大风险。

参考文献

- [1] 王琳, 王楠. 高频燃烧红外吸收法测定铜铅锌多金属矿中的碳、硫[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(11): 1563-1568.
- [2] 张楠. 我国铜铅锌工业现状及发展趋势[J]. *硫酸工业*, 2021(4): 1-5.
- [3] 张朝波, 杨坤, 尹为波, 等. 微波强化中和铅锌冶炼渣干燥机制研究[J]. *中国有色冶金*, 2024, 53(1): 81-87.
- [4] NOWINSKA K. Mineralogical and chemical characteristics of slags from the pyrometallurgical extraction of zinc and lead[J]. *Minerals*, 2020, 10(4): 371.
- [5] 陈玲玲, 韩俊伟, 覃文庆, 等. 铅锌冶炼渣综合利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(3): 49-55.
- [6] 顾丝雨, 刘维, 韩俊伟, 等. 含锌冶炼渣综合利用现状及发展趋势[J]. *矿产综合利用*, 2022, 5(8): 1-8.
- [7] 钱丽丹, 黄海威, 任嗣利. 氧化铅锌矿浮选研究现状[J]. *有色金属: 选矿部分*, 2023(5): 42-50.
- [8] HADJI R, URIEN N, UHER E, et al. Contribution of aqueous and dietary uptakes to lead (Pb) bioaccumulation in *Gammarus pulex*: From multipathway modeling to in situ validation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 129: 257-263.
- [9] LUO Y, WANG Z, ZHANG Y D, et al. Vertical migration behavior simulation and prediction of Pb and Cd in co-contaminated soil around Pb-Zn smelting slag site[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469: 133990.
- [10] 袁艺宁, 杨志辉, 柴立元, 等. 铅锌冶炼厂渣堆场周边土壤铅污染特征[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(2): 129-133.
- [11] 郭佳雯, 廖敏, 谢晓梅, 等. 铅锌冶炼厂冶炼渣淋溶释放的铅在红壤中垂直迁移特征[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(8): 990-996+1009.
- [12] 阳安迪, 肖细元, 郭朝晖, 等. 模拟酸雨下铅锌冶炼废渣重金属的静态释放特征[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(12): 5755-5763.
- [13] 王小燕, 肖细元, 郭朝晖, 等. 模拟酸雨淋溶条件下锌冶炼废渣重金属释放特征[J]. *矿冶工程*, 2022, 42(6): 127-132.
- [14] MA Y Q, LI C C, YAN J, et al. The release analysis of As and Cr metals in lead-zinc smelting slag: Mineralogical analysis, bioavailability and leachability analysis[J]. *Environmental Research*, 2023, 229(15): 115751.
- [15] ZHANG H. Study on leaching mechanism and safety evaluation of lead and zinc contaminated soil[J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2019, 631(2): 022006.
- [16] ZHOU Z, PENG C, LIU X, et al. Pollution and risk assessments of heavy metal(loid)s in the soil around lead-zinc smelteries via data integration analysis[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(15): 9698.
- [17] ZHANG Y X, GUO Z H, XIE H M, et al. Impact of migration and prediction on heavy metals from soil to groundwater in an abandoned lead/zinc smelting site[J]. *Journal of Central South University*, 2024, 31(4): 1136-1148.
- [18] 钱凯, 郑诗礼, 张盈, 等. 铅锌冶炼废渣中重金属溶出研究[J]. *过程工程学报*, 2024, 24(1): 58-70.
- [19] 黄剑波, 姜登登, 温冰, 等. 基于蒙特卡罗模拟的铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属健康风险评估[J]. *环境科学*, 2023, 44(4): 2204-2214.
- [20] 万斯, 袁翠玉, 王兵, 等. 我国铅锌冶炼厂周边土壤重金属污染特征及成因[J]. *有色金属: 冶炼部分*, 2023(1): 49-56.
- [21] 李洪伟, 安俊菁, 袁红欣, 等. 历史遗留铅锌冶炼废渣的综合利用技术研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(S1): 661-665.
- [22] 方露, 黄萧. 基于铅锌冶炼渣碱激发材料固化铬渣的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(8): 2631-2639.
- [23] DE SOUZA-ARAÚJO J, HUSSEY N E, HAUSER-DAVIS R A, et al. Human risk assessment of toxic elements (As, Cd, Hg, Pb) in marine fish from the Amazon[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134575.
- [24] OGINAWATI K, SUSETYO S H, ROSALYN F A, et al. Risk analysis of inhaled hexavalent chromium (Cr⁶⁺) exposure on blacksmiths from industrial area[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 28(11): 14000-14008.
- [25] 尹鑫, 周广柱, 王翠珍, 等. 老海铅锌渣中重金属的赋存形态及环境风险评价[J]. *地球与环境*, 2016, 44(4): 478-483.
- [26] 黄祥, 吴怡, 彭晓曦, 等. 典型电解铅冶炼废渣重金属形态及环境效应研究[J]. *环境污染与防治*, 2022, 44(3): 342-349.
- [27] 钱玲, 李冰, 陈希, 等. 黄金尾砂重金属淋溶释放规律[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2020, 50(6): 1084-1089.
- [28] 石耀铭, 李东伟. 铅锌冶炼渣基胶凝材料固化电镀污泥研究[J]. *硅酸盐通报*, 2024, 43(8): 2961-2974.
- [29] VILAFRANCA J C, BERTON P, FERGUSON M, et al. Aluminosilicates-based nanosorbents for heavy metal removal – A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 474: 134552.
- [30] LI W, DENG Y, WANG H, et al. Potential risk, leaching behavior and mechanism of heavy metals from mine tailings under acid rain[J]. *Chemosphere*, 2023, 350: 140995.
- [31] SHI P, ZHANG Y, SUN Q F, et al. Eluviation and leaching of elements from broken fly-ash-based porous geopolymer[J]. *Materials*, 2021, 14(22): 6884.

(责任编辑: 陶雪)

Dynamic leaching and release patterns of heavy metals from lead and zinc smelting slags in historical mining areas

CHENG Lingyun¹, YUE Bo^{1,*}, MENG Bangbang¹, LIU Bo^{1,2}, JIA Linlin^{1,3}

1. Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China

*Corresponding author, E-mail: yuebo@craes.org.cn

Abstract Due to historical reasons, there are still instances of open storage of lead-zinc smelting slag in China. These slags continue to release heavy metal ions into the environment, posing potential risks to the surrounding ecological environment. This study focused on lead-zinc smelting slag from a historical mining area in Southwest China, analyzing the leaching toxicity and heavy metal speciation distribution of slag samples at two depths. Through continuous dynamic leaching simulation tests with varying pH values (3.00, 4.25, and 5.00), the release characteristics of heavy metals such as Zn, As, Pb, Cu, Cd, and Cr from the slag were investigated. The results showed that: 1) Zn, As, Cu and Pb leaching concentration was high, while Cr and Cd leaching concentration was very low, in which Pb and Zn weak acid extraction state accounted for a higher proportion, and the risk was greater; 2) The lower the pH of the leachate solution, the worse the ability of smelting slag acid-base neutralization, in which the concentration of As in the smelting slag leachate solution at 20 cm was more obvious, and the concentration of Zn and Pb at 50 cm was more obvious, and the concentration of Zn and Pb in the leachate solution at pH=3.00 significantly promoted the release of Zn and Pb in the two smelting slag, and the cumulative release continued to rise, and there was a greater risk. At pH=3.00, the release of Zn and Pb from the two smelting slags was significantly promoted, and the cumulative release continued to rise, which was a greater risk.

Keywords historical lead-zinc smelting slag; heavy metals; acid rain leaching; release