

DOI: 10.11779/CJGE20231051

pH 值对 MICP 固化修复镉污染尾矿的影响研究

江昭明¹, 陈永贵^{*1}, 文子豪¹, 付俊^{1,2}, 周罕²

(1. 同济大学土木工程学院地下建筑与工程系, 上海 200092; 2. 中国有色金属工业昆明勘察设计研究院有限公司, 云南 昆明 650051)

摘要: 微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 方法是一种生态友好、可持续的污染土固化与修复技术, 而对于 MICP 在不同土壤 pH 值环境下处理重金属污染土影响的研究较少。利用巴氏芽孢杆菌 ATCC 11859 分别在 pH 值为 5, 7, 9, 11 条件下进行了 MICP 修复 Cd 溶液试验、Cd 污染尾矿固化修复试验。结果表明, 水溶液修复试验中, 在 pH 为 5~11 范围内均能有效钝化 Cd²⁺, 当 pH 值为 9 时对 Cd²⁺钝化效果最佳; 尾矿固化试验中, 酸性淋溶液会加快尾矿中的 Cd²⁺浸出, MICP 主要将尾矿中 Cd 的酸可溶态转化为可还原态和残渣态, 且钝化效果与碳酸盐生成率呈正相关关系。通过对生物矿化沉淀的 FTIR、XRD、XPS 和 SEM-EDS 分析表征, 揭示了 MICP 钝化重金属和固化尾矿的机理: MICP 通过生物吸附和碳酸钙的吸附、离子交换、共沉淀等作用完成对重金属离子的钝化, 通过覆膜作用、黏结作用和桥接作用增大土颗粒内摩擦角和土粒间的黏聚力。

关键词: 微生物诱导碳酸钙沉淀; pH 值; 固化修复污染土; 镉; 微观机理

中图分类号: TU41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2025)01-0038-10

作者简介: 江昭明(1998—), 男, 硕士研究生, 主要从事微生物环境地质方面的研究工作。E-mail: jzm66@tongji.edu.cn。

Effects of pH on MICP curing of cadmium-contaminated tailings

JIANG Zhaoming¹, CHEN Yonggui¹, WEN Zihao¹, FU Jun^{1,2}, ZHOU Han²

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Kunming Prospecting Design Institute of China Nonferrous Metals Industry Co., Ltd., Kunming 650051, China)

Abstract: The microbial induced calcium carbonate precipitation (MICP) method is regarded as an environmentally sustainable approach for the solidification and remediation of contaminated soils. However, there are limited researches dedicated to understanding the impact of pH on the MICP treatment of heavy metals. In this study, the MICP remediation experiments involving cadmium (Cd) solution and Cd-contaminated tailings using *Sporosarcina pasteurii* ATCC 11859 at varying pH levels of 5, 7, 9, and 11 are conducted. The results indicate that in the aqueous solution tests, the effective immobilization of Cd²⁺ occurs across the pH range of 5 to 11. The optimal immobilization of Cd²⁺ is observed at a pH of 9. In contrast, during the consolidation and remediation tests on tailings, the introduction of acidic drenching solutions expedites the leaching of Cd²⁺ from the tailings. In this context, the MICP primarily transforms the acid-soluble fraction of Cd within the tailings into reducible and residual states. Importantly, the effectiveness of this passivation process exhibits a positive correlation with the rate of carbonate generation. The analytical characterization through FTIR, XRD, XPS and SEM-EDS of biomineralization precipitation offers insights into the mechanisms underlying the fixation of heavy metals by the MICP and the solidification of tailings. The MICP accomplishes the immobilization of heavy metal ions through a combination of biosorption and calcium carbonate adsorption, ion exchange and co-precipitation processes. Furthermore, the MICP enhances the friction angle of soil particles and promotes cohesion among them through coating, bonding and bridging effects.

Key words: microbial-induced calcite precipitation; pH; solidification and remediation of contaminated soil; Cd; micro-mechanism

0 引言

中国尾矿库数量众多, 分布广泛, 妥善解决尾矿库潜在的环境风险问题对生态文明建设具有重要意义。为解决尾矿污染问题, 2016 年, 中国制定了《土壤污染防治行动计划》, 计划到 2030 年使全国 95% 受

污染土地能够安全使用; 到 21 世纪中叶, 土壤生态系

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42125701); 上海市科技创新行动计划项目 (22DZ2201200); 云南省万人计划产业技术领军人才科技项目(云发改人事(2019)274 号); 中铝国际重点科研项目 (CJ2021JS-06)

收稿日期: 2023-10-25

*通信作者 (E-mail: cyg@tongji.edu.cn)

统实现良性循环, 土壤环境质量得到全面改善。中国共产党的二十大报告提出, 要加强土壤污染源头防控, 推进生态优先、节约集约、绿色低碳发展。微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)方法是一种生态友好、可持续的生物改良技术^[1]。微生物繁殖速度很快, 诱导生成的碳酸钙沉淀一方面可以填充尾矿中的孔隙, 促进矿物胶结, 降低尾矿透气透水性; 另一方面, 细菌和碳酸钙均具有吸附和包裹特定价态重金属离子能力, 可以钝化游离于尾矿废水中的重金属离子。MICP有着固化尾矿表层、减轻重金属污染和尾矿再利用技术优势。

已有研究证实, MICP在低温条件(10°C)、农田土壤、污染淤泥工况下均对Cd有良好的去除效果^[2-4]。实际上, MICP在工程实践中会受到多种因素制约, 特别是pH值对其产生重要影响。对矿化菌而言, 环境pH值影响其直接能源物质ATP的合成难度。Lauchnor等^[5]研究了pH为5~10范围内产脲酶菌的水解尿素速率, 结果显示pH为9左右尿素水解速率最高; Yi等^[6]研究表明巴氏芽孢杆菌在pH为7~9范围内生长速率和脲酶活性较酸性和强碱环境表现更好; Dong等^[7]也发现了pH>9时细菌生长受到抑制, 说明细菌适宜环境pH范围可能为7~9。

此外, pH对矿化产物稳定性也有重要影响。Zehner等^[8]采用扫描电镜和光学显微镜观察了溶液中MICP反应过程, 发现pH值变化趋势和碳酸钙生成速率及晶型具有明显相关性, pH值较低时成核点位较多; 不仅如此, 重金属在不同pH环境下活跃程度也各不相同。Zhao等^[9]在pH为2~7范围内利用MICP技术去除10 mg/L的Cd²⁺, 发现pH为6条件下Cd²⁺去除率最高。同时, pH也会影响MICP加固土体效果, Sun等^[10]使用矿化菌对pH为5~8范围内土石混合物进行固化, 表明pH为6时胶结效果最佳。

显然, 水溶液和土壤中MICP反应最佳pH值与细菌最佳生长环境pH值并不一致。目前, 对于MICP最佳pH值尚不统一, 还有一些固化试验结果表明碱性环境下土体强度更高^[11-12]。并且, 有关pH值对MICP固化重金属污染土影响规律的研究鲜见报道, 因此针对pH值对MICP处理重金属污染土的影响开展试验研究具有重要理论意义和工程价值。

为此, 本文分别在pH为5, 7, 9, 11条件下进行了MICP修复Cd溶液试验、Cd污染尾矿加固试验, 并对生物矿化沉淀进行FTIR、XRD、XPS和SEM-EDS表征分析, 以揭示MICP去除重金属和固化尾矿的相关机制, 为MICP用于重金属尾矿治理提供依据。

1 试验材料

1.1 细菌的培养生长

试验用MICP矿化菌为巴氏芽孢杆菌(*Sporosarcina pasteurii*, ATCC 11859), 购自上海微生物保藏中心。使用灭菌后的液体CASO培养基(尿素20 g/L, 酪蛋白胨15 g/L, 大豆蛋白胨5 g/L, 氯化钠5 g/L)对菌种进行扩大培养, 尿素需溶解后过0.22 μm滤膜加入培养基中。细菌在30°C、180 rpm条件下振荡培养24 h后于4°C下冷藏保存。以600 nm波长下样品的光密度表征细菌数量; 测量1 mL菌液与1.11 mol/L 9 mL尿素的混合液5 min内电导率的变化值, 乘以稀释倍数(10)和11.11换算值以表征细菌脲酶活性。细菌生理生化特性见图1。

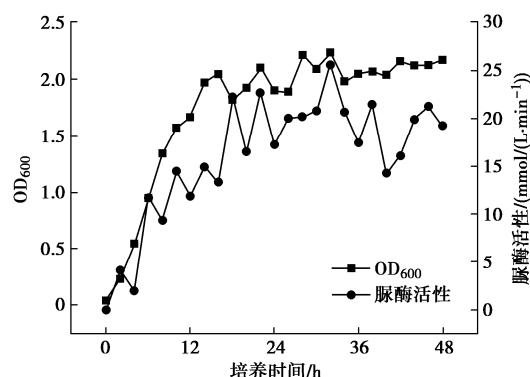


图1 巴氏芽孢杆菌生长曲线及脲酶活性

Fig. 1 Growth curves and urease activities of *Sporosarcina pasteurii*

1.2 营养盐溶液配制

重金属盐溶液: 向去离子水中加入1.8 g尿素和3.33 g氯化钙制得胶结液, 在此基础上加入适量镉标准溶液制得Cd²⁺浓度为100 mg/L 30 mL的重金属盐溶液。化学药品纯度为分析纯(下同)。

微生物修复Cd污染溶液: 在100 mL离心管中将30 mL处于生长对数期的菌液和30 mL重金属盐溶液均匀混合, 盖上盖子并用封口膜密封。混合完成后Cd²⁺质量浓度为50 mg/L, 胶结液浓度为0.5 mol/L。

1.3 试验用砂

试验尾矿砂样取自云南省玉溪市大红山龙都尾矿库, 取样深度为0.5 m, pH值为9.0(土水比为1:2.5), Ec值为0.18 mS/cm, Eh值为-96.18 mV。105°C条件下在烘箱中烘干6 h后过2 mm筛网获得试验用砂。尾砂颗粒级配曲线如图2所示, 可知尾砂不均匀系数C_u为3.46, 曲率系数C_c为0.98, 级配不良, 归类为细粒土^[13]。使用X射线荧光光谱仪对尾砂样进行化学

成分分析,结果见表1。

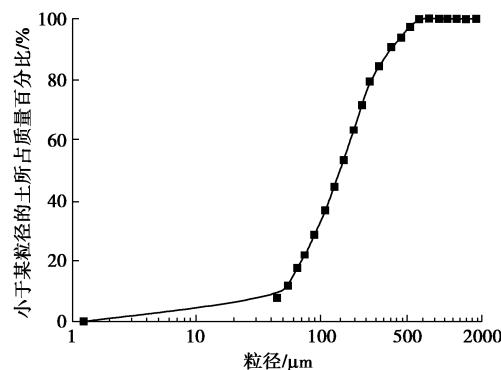


图2 尾矿砂颗粒级配曲线

Fig. 2 Grain-size distribution curves of tailings sand

表1 尾矿砂主要化学成分

Table 1 Main components of tailings sand (%)

K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
1.42	1.73	5.02	5.55	5.72	15.07	19.95	43.85

2 试验方法

2.1 MICP 修复 Cd 污染溶液试验

试验设置 pH 值为 5, 7, 9, 11 四种工况, 使用 20% 的稀盐酸和 2.5 mol/L 的氢氧化钠溶液分别调节混合前重金属盐溶液和菌液 pH 值。分别将各工况下装有菌液和 Cd 污染溶液的混合液的离心管置于恒温水浴振荡器中, 于 30°C 条件下往复振荡 48 h 后, 测定溶液 pH 值和 Cd²⁺浓度。pH 值由 PHS-3E 型 pH 计测定, Cd²⁺浓度由电感耦合等离子体光发射光谱法 (ICP-OES) 测定。每个影响因素设置不加 Cd²⁺的对照组, 每个工况设立 3 组平行试验, 取平均值作为最终测试结果。试验流程见图 3。以重金属去除率 C 表征修复效果, 计算过程如下:

$$C = (C_0 - C_i) / C_0 \quad (1)$$

式中: C 为 Cd²⁺去除率; C₀ 为初始 Cd²⁺浓度, 即 50 mg/L; C_i 为生物修复后污染溶液中 Cd²⁺浓度。

2.2 MICP 固化修复 Cd 污染尾矿试验

(1) 采用尾矿砂样制备镉污染尾矿砂。按最优含水率 16% 制备污染土, 尾矿中 Cd 浓度为 400 mg/kg。

(2) 装填尾矿砂柱。将 Cd 污染尾砂装填入内径为 48.5 mm 的 PVC 管中, 每次装样 300 g, 试样高度为 100 mm。分别在尾矿砂柱底部和顶部铺上两层 200 目纱布, 并塞上带孔橡皮塞, 试验装置如图 4 所示。

(3) 通过灌浆对污染尾矿砂样进行连续固化^[14]。首先利用蠕动泵以 0.5 mL/min 将 100 mL 菌液灌入尾矿砂中, 保证细菌附着在砂颗粒上; 而后以相同流速灌入 10 mL 固定液 (0.1 mol/L 氯化钙溶液) 中和细菌

表面负电荷, 防止其被后续溶液冲刷掉; 最后以 0.5 mL/min 灌入胶结液 18 h 左右, 控制适当流速保证液体顺利下渗。胶结液 pH 值分别为 5, 7, 9, 11。每日按上述步骤灌入, 隔日更改灌入方向, 对尾矿进行双向连续固化, 重复 12 d 后完成固化。

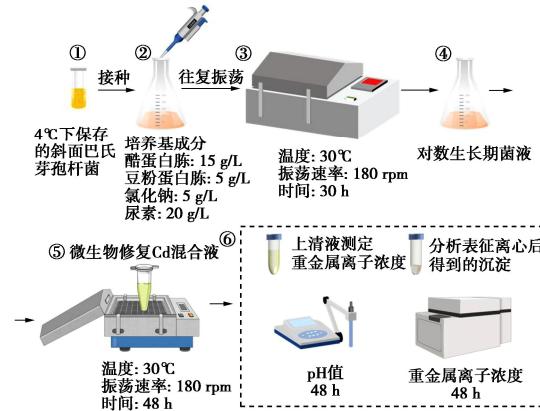


图3 MICP 钝化 Cd²⁺试验示意图

Fig. 3 Schematic diagram of Cd²⁺ fixation tests by MICP

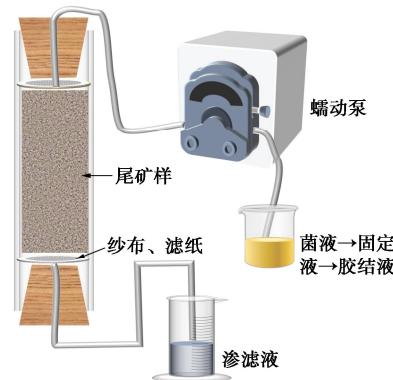


图4 MICP 固化与修复含 Cd 尾砂示意图

Fig. 4 Schematic diagram of MICP curing and remediation of Cd-containing tailing sand

2.3 浸出毒性测试

采用毒性特征沥滤方法 (TCLP) 测定 MICP 处理前后尾矿中 Cd 污染物的可迁移浸出量: 尾矿样在烘箱中 105°C 条件下烘干 24 h 后过 2 mm 筛网, 取 10 g 烘干土按液固比 20:1 加入 200 mL 提取液至 250 mL 锥形瓶中混合均匀。根据前述可知尾矿样 pH 值大于 5, 故提取液为 pH=2.8 的冰乙酸溶液。将装有提取液和烘干尾矿样的锥形瓶置于恒温水浴振荡器中, 在 25°C 下以 200 r/min 振荡速率往复振荡 (18±2) h; 取上清液在离心机中以 4000 r/min 转速离心 20 min, 过 0.45 μm 滤膜后使用 ICP-OES 测定溶液中 Cd²⁺浓度。

2.4 碳酸盐生成率的测定

碳酸钙含量越高, 土体抗压强度越大; 同时碳酸钙也有着吸附、共沉淀重金属的作用。因此, 试验中对固化后碳酸盐沉淀 (金属碳酸盐、碳酸钙) 生成率

进行测定, 具体步骤如下: 首先, 将固化后含 Cd 尾矿样置于烘箱中 105°C 烘干至恒重, 记为 m_1 ; 而后用 20%稀盐酸浸泡洗涤样品至无气泡产生, 用 0.45 μm 滤膜抽滤掉多余稀盐酸, 再用去离子水反复冲洗样品至可溶盐完全洗净。将样品重新放入烘箱中 105°C 烘干至恒重, 记为 m_2 。其中, m_1 和 m_2 实际测量时均减去盛放样品容器的质量, 碳酸盐生成率按下式计算:

$$\text{碳酸盐生成率}(\%) = \frac{(m_2 - m_1)}{m_2} \times 100\% \quad (2)$$

2.5 重金属赋存形态的测定

设计未经淋溶的原状尾矿组、MICP 处理组 (灌浆 12 次, OD₆₀₀ 为 1.5 左右, 胶结液 pH 值为 7, 浓度为 0.5 mol/L) 及蒸馏水对照组, 对照组蒸馏水用量与 MICP 组相同。使用 BCR 形态顺序提取法分析尾矿中 Cd 的赋存形态, 其中包括酸可溶态 (F1)、可还原态 (F2), 可氧化态 (F3) 和残渣态 (F4) 部分^[15], 具体步骤如图 5 所示。使用湿法消解体系 (HCl-HNO₃-HF-HClO₄) 提取尾矿中的总 Cd, 上清液中 Cd²⁺浓度通过 ICP-OES 进行测定。

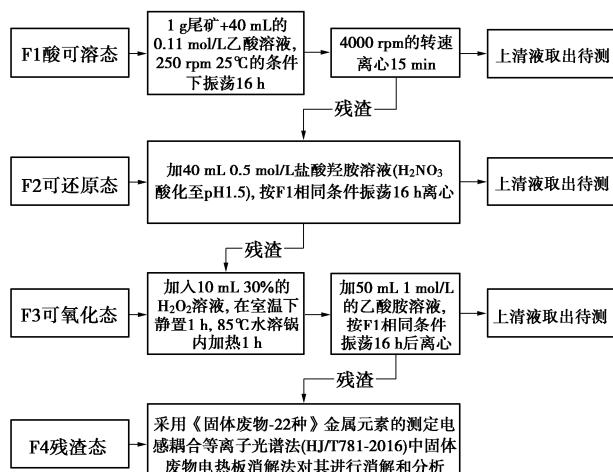


图 5 BCR 提取步骤

Fig. 5 Extraction steps by BCR

2.6 生物矿化沉淀的分析表征

为揭示 MICP 钝化 Cd²⁺机理, 取 pH 值为 9 工况下 48 h 后微生物修复 Cd 溶液及未添加 Cd²⁺的对照组溶液, 经 4000 r/min 离心 20 min 后得到生物矿化沉淀。沉淀物经冷冻干燥处理并研磨成粉末, 使用 0.075 mm 筛网进行筛分后上机测试。采用扫描电子显微镜 (Zeiss Sigma 300) 对生物沉淀进行形貌拍摄和能谱点扫 (SEM-EDS)。使用 X 射线衍射仪 (Bruker D2 PHASER, XRD) 的铜靶对矿化沉淀进行物相分析, 扫描范围为 5° ~ 80°, 步长为 0.02°, 使用 MDI Jade 6.5 软件对测试结果进行处理。使用傅里叶变换红外吸收光谱仪 (Thermo Scientific Nicolet iS20, FTIR) 对生物沉淀中主要功能基团进行分析, 扫描波数范围为

400~4000 cm^{-1} 。使用 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Scientific K-Alpha, XPS) 对样品进行表面成分测试, 利用结合能为 284.80 eV 的 C 1s 峰进行校准。

为进一步探究 MICP 技术中关键产物碳酸钙对重金属离子的钝化效果, 排除细菌吸附、培养基有机成分吸附反应等影响, 采用烘干后纯度为 99.5%、150 目的天然方解石吸附 Cd²⁺。取 1 g 天然方解石粉末添加至 pH 值为 9 的 60 mL 重金属盐溶液中, 其余条件与 MICP 处理组相同, 使用 XRD 和 SEM-EDS 分析表征碳酸钙吸附 Cd²⁺产物。

为揭示 MICP 固化污染尾砂机理, 取 pH 值为 9 时固化完成后的尾砂, 经冷冻干燥后进行 SEM 测试, 观察 MICP 诱导产生的碳酸钙在砂粒间的分布形式。

3 试验结果

3.1 MICP 修复 Cd 溶液试验

溶液初始 pH 值对 Cd²⁺去除效果具有显著影响, 如图 6 所示。重金属去除率随着溶液初始 pH 值的升高呈现增大后减小的趋势。pH 值影响金属盐沉淀的溶解度和细菌细胞壁上化学基团的电离^[16-17]。在偏酸性环境中, 细菌生长缓慢, 脲酶水解尿素生成的 CO₃²⁻很快被溶液中 H⁺所中和, 碳酸钙生成量较少; 同时 H⁺会与 Cd²⁺竞争碳酸钙吸附点位^[18], 重金属去除率较低; 在碱性环境中, 细菌生长较快, 脲酶活性高, 碳酸钙生成量大, 利于细菌和碳酸钙吸附、包裹重金属^[5]。但 pH>9 时细菌生长受到抑制^[19]。当 pH 值为 9 时, Cd²⁺去除率达到峰值 97.43%。MICP 反应终态 pH 值升高的原因是细菌对外界变化有一定的反应延迟, 溶液呈中性后细菌脲酶保持较高活性, 继续水解尿素产生 OH⁻, 细菌死亡后核酸及蛋白质释放到溶液中也会使得 pH 上升^[19]。

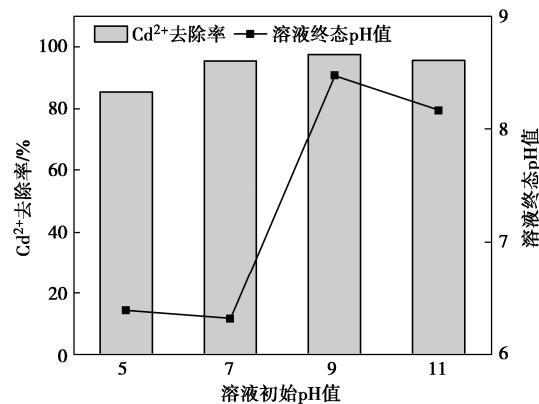


图 6 溶液 pH 值对 MICP 钝化 Cd²⁺的影响

Fig. 6 Effects of pH on immobilization of Cd²⁺ by MICP

3.2 MICP 固化修复 Cd 尾矿试验

不同初始胶结液 pH 值下固化后尾矿 Cd²⁺浸出浓度及碳酸盐生成率如图 7 所示。可以看出, 修复后尾矿 Cd²⁺浸出浓度随着胶结液 pH 由图 7 值增大先降低

后升高, pH 值为 9 时达到最低值 13.423 mg/L, 相比于未经 MICP 处理尾矿 Cd^{2+} 浸出浓度的 21.005 mg/L 降低了 36.1%。对比可知, pH 为 5 时 Cd^{2+} 浸出浓度甚至高于未经处理的对照组, 说明酸性溶液加快了重金属从尾矿中浸出。此外, 生物矿化在低 pH 值条件下受到抑制, 因为水解尿素产生的 CO_3^{2-} 很快被 H^+ 所中和生成 H_2O , 碳酸盐生成量减少; 另一方面, H_2O 和 H^+ 占据了细胞膜上的吸附位点, EPS 由于静电排斥作用而阻碍了 Cd^{2+} 的吸附, 导致金属结合位点减少^[20]。

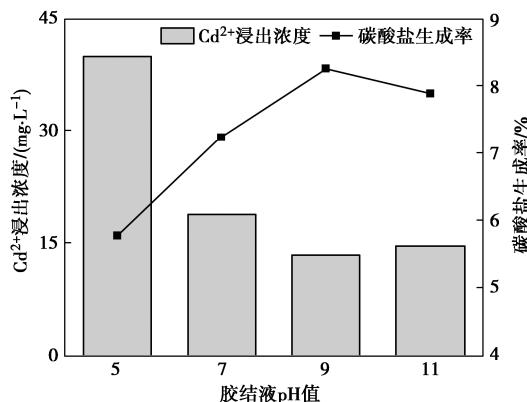


图 7 胶结液 pH 值对固化与修复尾矿的影响

Fig. 7 Effects of cementation solution pH on curing and remediation of tailings

修复后尾矿碳酸盐生成率随着胶结液 pH 值增大而增大, pH 值为 9 时碳酸盐生成率达到峰值 8.26%。与本研究得出的结论类似, Feng 等^[21]发现当 pH 值在 8~9.5 范围内碳酸钙产量随着 pH 值的增加而增加。而 pH 值范围为 9.5~12 时, 碳酸钙产量随着 pH 值的增加而降低。Keykha 等^[22]在 pH 值为 5, 6, 8, 9 条件下使用巴氏芽孢杆菌对粉质黏土进行固化, 结果表明碳酸钙含量和单轴抗压强度随 pH 值的增加而增大。

从生物角度出发, 碱性环境有利于激发脲酶活性, 碳酸钙生成速率较快, 电化学吸引力和金属吸附能力得到增强^[17]。此外, 细菌直接能源物质 ATP 的合成需要质子浓度差或适量尿素以增加膜电位, pH 值可以直接或间接影响细菌在土壤中的吸附, 从而影响了细菌诱导产生的碳酸钙在土壤中的空间分布。从矿物沉积角度考虑, pH 值的变化改变了尾矿孔隙溶液中 NH_3 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的浓度, 碱性环境下上述离子能稳定存在于溶液中, 增大了碳酸钙的生成速率和生成量。

3.3 重金属赋存形态分析

图 8 展示了未经淋溶尾矿、蒸馏水淋溶及 MICP 处理后尾矿中 Cd 稳定化形态。可以看出, 蒸馏水淋溶后 Cd 的 F1 降低了 1.55%, F4 增加了 1.59%, Cd 的各形态含量变化不大。而 MICP 处理后尾矿中 Cd 的 F1 从 46.26% 下降至 7.50%, F2 从 1.13% 增大至

11.01%, F3 从 0.02% 增大至 0.04%, F4 从 52.59% 增大至 81.46%, 说明 MICP 主要将酸可溶态金属转化为可还原态和残渣态。类似地, Zeng 等^[4]使用 MICP 处理含重金属污泥后 Cd 的残渣态增加了 81.77%。细菌胞外聚合物对金属离子具有吸附和螯合作用, 碳酸钙也能吸附和包裹封装重金属, 降低了 Cd 的可迁移性。

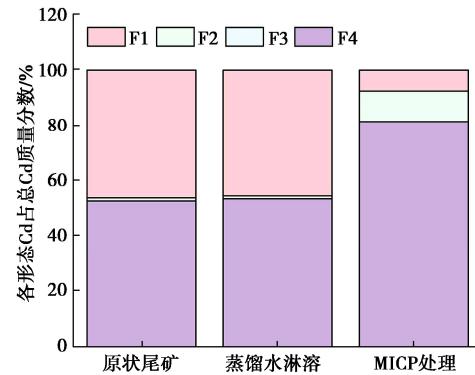


图 8 不同工况下 BCR 提取尾矿中不同形态重金属 Cd 含量

Fig. 8 Contents of different forms of heavy metals Cd in tailings extracted by BCR under different working conditions

4 分析与讨论

4.1 矿化沉淀的官能团分析

通过傅里叶红外光谱确定生物修复重金属溶液生成的沉淀中官能团, 结果见图 9。图 9 中位于 711, 872, 1081, 1801, 2513 cm^{-1} 的吸收峰是由碳酸基团 $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ 偏振形成^[23-25], 为最稳定的菱形六面体-方解石的红外吸收特征^[26]。沉淀中位于 711 cm^{-1} 峰为 CO_3^{2-} 的 C-O 键合, 872, 1081 cm^{-1} 的吸收峰为 C-C 键合^[27]。位于 2800~3000 cm^{-1} 处的弱吸收峰是由多糖、氨基酸和烷基化合物中烷基 $\nu(-\text{CH})$ 的振动所引起的^[28], 位于 3000~3700 cm^{-1} 范围的宽频吸收峰是由 $\nu(-\text{OH})$ 羟基和氨基 $\nu(-\text{NH})$ 的强烈拉伸振动形成的^[27], 出现在 1404 cm^{-1} 的尖锐吸收峰可以归类为羧酸盐中羧基 $\nu(-\text{COOH})$ 的对称偏振。Qian 等^[25]研究发现细菌表面的羧基存在于包括多糖、蛋白质和糖蛋白的生物大分子中, 它可以作为金属吸附和矿化过程的主要结合位点。此外, 在 MICP 过程中羧基可以与 Ca^{2+} 结合成为方解石成核位点^[29], 说明重金属的生物矿化过程中也存在生物吸附作用。Ma 等^[30]研究表明巴氏芽孢杆菌表面负电荷较多, 细菌生物膜上的磷酸基团、碳酸基团可以吸附游离的 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 等金属阳离子。Sheng 等^[31]认为细菌表面官能团对金属离子的吸附是 MICP 的第一步, 然后才是在细菌表面生成碳酸盐沉淀。由图 9 也可以发现, MICP-Cd 沉淀相比于 MICP 沉淀的羧基、羟基和亚氨基峰变得更为尖锐, 说明生物官能团可能参与了 Cd^{2+} 的去除。结合图 8 猜

测可还原态 (F2) 的增加与生物吸附有关, 强酸环境细菌死亡会重新释放固定的 Cd^{2+} , 这部分 Cd^{2+} 为可还原态 Cd 主要组成部分^[25]。

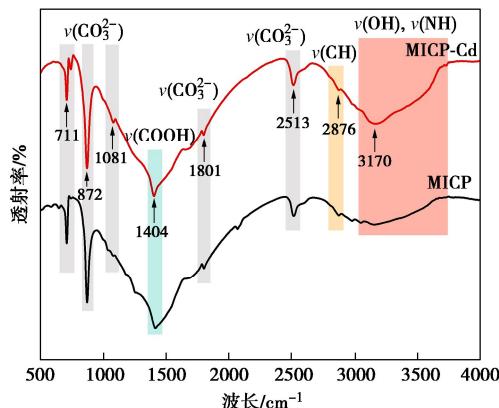


图 9 Cd^{2+} 为 0mg/L 和 50mg/L 时生物沉淀 FTIR 谱图

Fig. 9 FTIR spectra of bioprecipitation at Cd^{2+} of 0 and 50 mg/L

4.2 矿化沉淀的物相分析

图 10 展示了温度为 30°C 时不同 pH 值下生物钝化 Cd^{2+} 沉淀的矿物成分, 结果表明球霰石含量随着 pH 值上升而不断减小。酸性条件下碳酸钙易发生溶解, 表面吸附的 Cd^{2+} 重新释放到溶液中; 而偏碱性环境有利于激发脲酶活性, 促进碳酸钙的生成^[14]。此外, 溶液中 NH_3 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 在碱性环境下处于稳定状态, 碳酸钙生成速率增大^[32]。此时单个碳酸钙晶体尺寸较小, 球霰石容易再溶解重新生成方解石。但 pH 值达到 11 时脲酶活性较大, 尿素快速水解产生 CO_3^{2-} , 通过直接与 CO_3^{2-} 结合及离子交换生成的碳酸镉很快被后续生成的碳酸钙所包裹封装。此外, XRD 检出限较低, 可能漏检沉淀表面少量碳酸镉。因此在 pH 值为 5 和 11 条件下生物矿化沉淀表面未能检测到碳酸镉。方解石吸附结果说明碳酸钙能有效吸附碳酸镉。

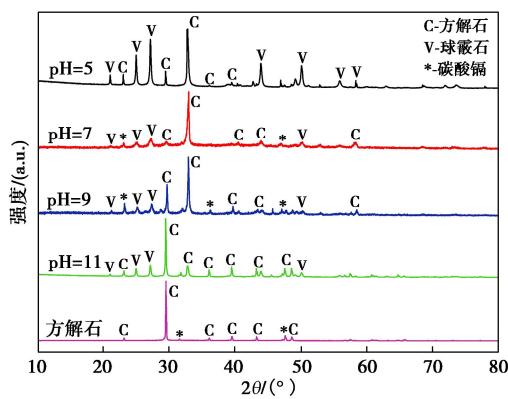


图 10 不同溶液 pH 值下生物矿化沉淀 XRD 谱图

Fig. 10 XRD spectra of biomineralization precipitation at different pH values of solution

成亮等^[33]分析了在 pH 值为 8 和 9 情况下巴氏芽孢杆菌诱导生成碳酸钙的形态。SEM 图像表明, pH 值为 8 时, 碳酸钙形状主要为球形; pH 值为 9 时, 出

现了方形和花瓣形的碳酸钙。Feng 等^[21]、Lü 等^[34]也发现随着 pH 值升高球霰石含量逐渐降低, 方解石含量不断增大, 且反应液初始 pH 值对碳酸钙晶体的平均尺寸影响不大。相较于球霰石的球形结构, 方解石的台阶状表面可以快速吸附 Cd^{2+} 形成外延层 (图 14 (c)), 限制已生长在方解石表面的碳酸镉的溶解^[35], 有利于重金属钝化的长期有效性。

4.3 矿化沉淀的表面成分分析

MICP 修复 Cd^{2+} 溶液后沉淀的 XPS 全谱图如图 11 所示。可以看出, 沉淀表面成分中除 Ca、C、O 外还存在 N、Cl 元素, 结合 FTIR 分析中出现的羧基 ν (-COOH), 说明细菌分泌的有机物参与了生物沉淀的组成。进一步验证了 MICP 钝化重金属过程可能发生在细菌胞外聚合物 (EPS) 上。

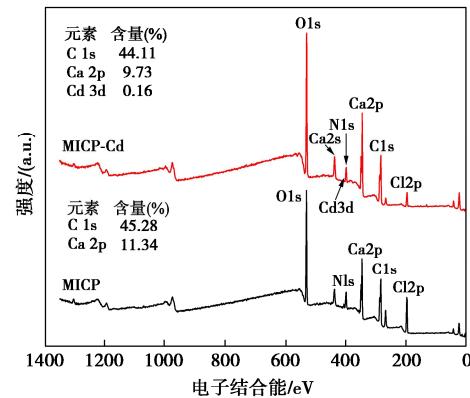


图 11 生物矿化沉淀 XPS 全谱图

Fig. 11 Full XPS spectra of biomineralisation precipitation

碳酸钙中与 Ca^{2+} 结合的 CO_3^{2-} 可能为二价金属离子的吸附提供重要的活性位点, 针对生物沉淀吸附金属离子后 C 1s 光谱变化解释 MICP 钝化金属离子机制。如图 12 所示, C 1s 峰含 C-C、C-O 和 CO_3^{2-} 三个峰^[36]。生物矿化过程中加入 Cd^{2+} 后, C-C、C-O 和 CO_3^{2-} 三个峰强度逐渐降低, 在 $\text{Ca} 2\text{p}_{3/2}$ 峰中也出现了相同现象, 说明 Cd^{2+} 极大程度地影响了 MICP 矿化沉淀的过程。由图 12 也可以看出 $\text{Ca} 2\text{p}_{3/2}$ 朝着结合能更大的方向移动, 表明沉淀表面结构发生变化, 结合 C 1s 峰的变化可知是离子间的置换反应^[37]。因此, MICP 对于 Cd^{2+} 的去除机制中包含吸附和离子交换作用。

沉淀的表面成分中还检测到了 $\text{Cd} 3\text{d}$ 峰, 结合精细窄扫描图和金属的俄歇谱峰进行进一步分析, 结果如图 13 所示。结果显示 $\text{Cd} 3\text{d}$ 分峰后存在 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 CdCO_3 两个峰, 证实了 MICP 过程中 Cd^{2+} 的钝化形式包括碱化沉淀 ($\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$) 和碳酸钙中 Ca^{2+} 点位的替代、 CO_3^{2-} 直接结合 ($\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{CdCO}_3$)。说明 MICP 钝化 Cd^{2+} 过程中包含吸附、螯合和共沉淀作用, 这部分钝化的 Cd^{2+} 为残渣态 Cd 的主要组成部分^[3-4], 能有效减小 Cd 的生物毒性。

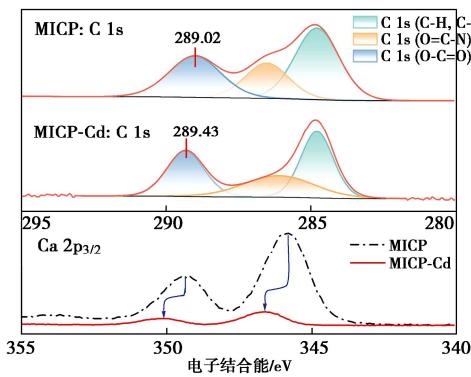


图 12 生物钝化 Cd^{2+} 沉淀 C 1s 和 Ca 2p 精细窄扫描图谱

Fig. 12 Bioimmobilized Cd^{2+} precipitates fine narrow scanning

profiles of C 1s and Ca 2p

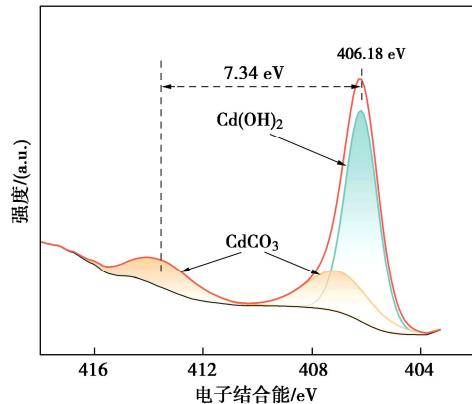


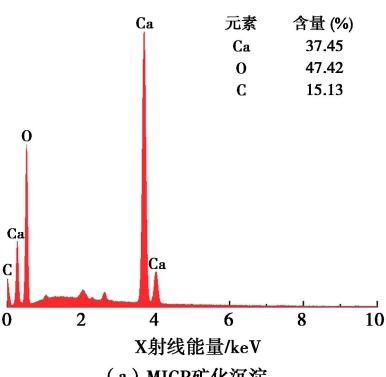
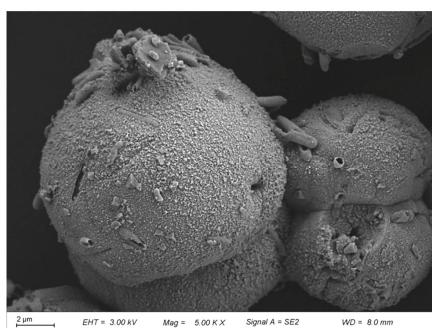
图 13 生物钝化 Cd^{2+} 沉淀 Cd 3D 精细窄扫描图谱

Fig. 13 Biological immobilization of Cd^{2+} for precipitation of Cd

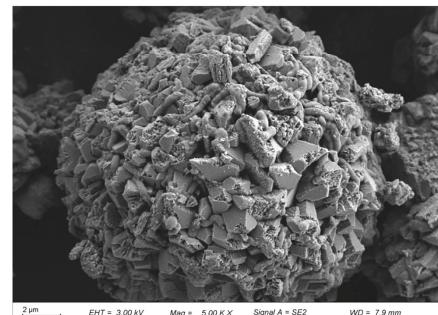
3D fine narrow scanning profiles

4.4 矿化沉淀的形貌及元素组成分析

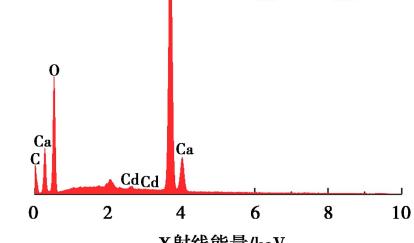
加入 Cd^{2+} 前后的 MICP 矿化沉淀 SEM 图像如图 14 所示。未添加 Cd^{2+} 溶液中生成的沉淀表面较为光滑，添加 Cd^{2+} 后生物矿化沉淀表面更为破碎粗糙。一方面，加入 Cd^{2+} 后细菌生长繁殖活动受到抑制，在未完成矿化前便失活凋亡。另一方面， Cd^{2+} 离子半径（6 和 8 配位对应半径分别为 0.95\AA 和 1.10\AA ）接近于 Ca^{2+} （6 和 8 配位对应半径为 1.00 , 1.12\AA ）， Cd^{2+} 可以占据 Ca^{2+} 的结晶位^[29]，晶体不均匀生长导致整体结构破碎。而最终形成的沉淀晶体大小相近，可能是先前细菌凋亡后其他细菌继续依附在沉淀上，持续的矿化反应产生的沉淀包裹了原来的含重金属聚集体。



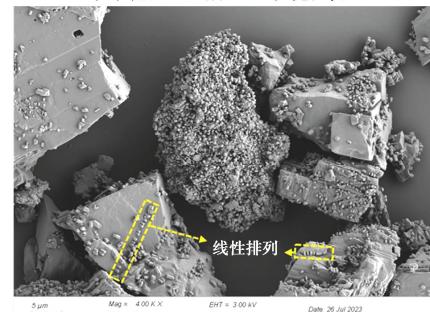
(a) MICP 矿化沉淀



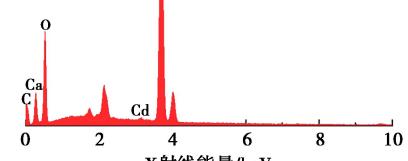
元素	含量 (%)
Ca	44.11
O	41.92
C	12.35
Cd	1.62



(b) 加入 Cd^{2+} 后 MICP 矿化沉淀



元素	含量 (%)
Ca	46.28
O	42.80
C	10.07
Cd	0.84



(c) 天然方解石吸附 Cd^{2+} 沉淀

图 14 生物矿化沉淀 SEM-EDS 谱图

Fig. 14 SEM-EDS spectra of biomineralization precipitation

固化后尾矿样微观形貌如图15所示。DeJong等^[38]通过SEM对碳酸钙和砂粒连接处观察发现碳酸钙沉淀存在两种极端分布状态:一种是碳酸钙存在于土颗粒相互接触点处,能有效胶结土颗粒,提升土体强度;另一种在土颗粒周围形成等厚的壳体,对土体强度的提升没有任何作用。之后DeJong等^[39-40]进一步揭示了碳酸钙更为常见的真实分布状态:存在于土颗粒相互接触点附近。

Cui等^[41]则将MICP中生成的碳酸钙分为两类:胶结砂粒的有效碳酸钙和沉淀在砂粒表面不发挥胶结作用的无效碳酸钙。张茜等^[42]依据碳酸钙与土颗粒之间关系,将胶结作用形式分成覆膜、黏结和桥接作用3类。本研究中分析固化后尾矿SEM图像可以归类到其中。①覆膜作用:碳酸钙晶簇尺寸较小,大部分生成于土颗粒表面,未起到连接土颗粒的作用,如图15(a)所示。②黏结作用:碳酸钙主要沉积于土颗粒接触点处,生成量较小,土体强度较低,如图15(b)所示。③桥接作用:在覆膜和黏结作用基础上,碳酸钙晶簇尺寸随着MICP反应的持续进行而增大,进一步填充相邻土颗粒间的缝隙,如图15(c)所示。

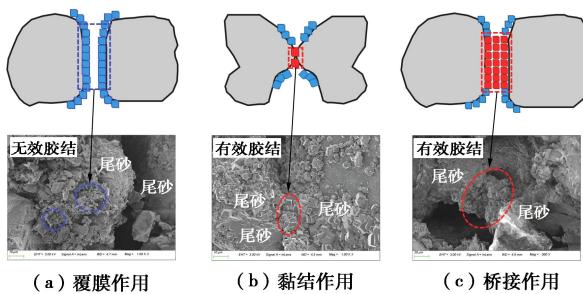


图15 MICP 固化机制示意图^[41-42]

Fig. 15 Schematic diagram of MICP-curing mechanism^[41-42]

胶结形式中的覆膜作用未连接土颗粒,属于无效胶结;黏结作用下土颗粒得到连接,属于有效胶结,但连接处碳酸钙生成量较小,土体“结构”不稳定;桥接作用下碳酸钙分布情况为DeJong等^[38]提出的最优分布,土体固化效果最好。虽然覆膜作用属于无效胶结,但沉积在土颗粒表面的碳酸钙减小了土颗粒间的孔隙,菱形方解石矿物增大了土颗粒表面粗糙度,从而提高了摩擦角;而有效胶结则是连接了松散土颗粒,增大了土体的黏聚力。3种胶结形式均能起到固化土体的作用。从去除土中重金属角度出发, MICP 主要依靠碳酸钙的吸附、离子交换、共沉淀等作用完成对重金属离子的钝化,3种胶结形式均能发挥钝化机制。相对于生成于土颗粒接触附近的黏结和桥接作用,覆膜作用使得碳酸钙与土颗粒有更大的接触面积,对于提升重金属去除率和钝化重金属的长期稳定性均有促进作用。

5 结 论

本文使用巴氏芽孢杆菌,在pH为5,7,9,11的环境下进行了MICP修复Cd溶液试验、固化Cd污染尾矿试验。结合生物矿化沉淀的FTIR、XRD、XPS和SEM-EDS表征分析,得到如下4点结论。

(1) MICP修复Cd溶液试验中,巴氏芽孢杆菌在pH为5~11范围内均能有效钝化Cd²⁺,其中pH为9时对Cd²⁺钝化效果最佳。随着pH值的升高,球霰石含量逐渐降低而方解石含量不断增大。

(2) 酸性淋溶液会加快尾矿中的Cd²⁺的浸出,MICP主要将尾矿中Cd的酸可溶态转化为可还原态和残渣态,且钝化效果与碳酸盐生成率呈正相关关系。

(3) 揭示了MICP钝化重金属机理:MICP矿化反应发生在EPS上,主要通过EPS和碳酸钙的吸附、离子交换和共沉淀作用完成对Cd²⁺的钝化,并验证了钝化产物Cd(OH)₂和CdCO₃的生成。

(4) 阐明了MICP固化土体机制:MICP通过覆膜作用增大了土颗粒的内摩擦角,利用黏结作用和桥接作用增强了土粒间的黏聚力。

本研究可为不同污染土酸碱环境下MICP技术钝化重金属和固化土体效果提供参考。考虑到实际工程中存在酸雨等不利因素,而MICP技术在酸性条件下微生物活性、碳酸钙稳定性均有所降低,该技术实际应用受到挑战。为此应进一步驯化筛选耐酸的矿化菌,并结合其他外加剂(如石灰石、生物炭)增强MICP在酸性环境下的固化与修复污染土效果。

参考文献:

- [1] TIWARI N, SATYAM N, SHARMA M. Micro-mechanical performance evaluation of expansive soil biotreated with indigenous bacteria using MICP method[J]. *Scientific Reports*, 2021, **11**(1): 10324.
- [2] KUMARI D, PAN X L, LEE D J, et al. Immobilization of cadmium in soil by microbially induced carbonate precipitation with *Exiguobacterium undae* at low temperature[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, **94**: 98-102.
- [3] LIAO Z S, WU S J, XIE H, et al. Effect of phosphate on cadmium immobilized by microbial-induced carbonate precipitation: Mobilization or immobilization?[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, **443**: 130242.
- [4] ZENG Y, CHEN Z Z, LYU Q Y, et al. Microbiologically induced calcite precipitation for *in situ* stabilization of heavy metals contributes to land application of sewage sludge[J].

- Journal of Hazardous Materials, 2023, **441**: 129866.
- [5] LAUCHNOR E G, TOPP D M, PARKER A E, et al. Whole cell kinetics of ureolysis by *Sporosarcina pasteurii*[J]. Journal of Applied Microbiology, 2015, **118**(6): 1321-1332.
- [6] YI H H, ZHENG T W, JIA Z R, et al. Study on the influencing factors and mechanism of calcium carbonate precipitation induced by urease bacteria[J]. Journal of Crystal Growth, 2021, **564**: 126113.
- [7] DONG Y R, GAO Z Q, WANG D, et al. Optimization of growth conditions and biological cementation effect of *Sporosarcina pasteurii*[J]. Construction and Building Materials, 2023, **395**: 132288.
- [8] ZEHNER J, RØYNE A, SIKORSKI P. Calcite seed-assisted microbial induced carbonate precipitation (MICP)[J]. PLoS One, 2021, **16**(2): e0240763.
- [9] ZHAO Y, YAO J, YUAN Z M, et al. Bioremediation of Cd by strain GZ-22 isolated from mine soil based on biosorption and microbially induced carbonate precipitation[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, **24**(1): 372-380.
- [10] SUN Y S, LV J G, TUO Y, et al. Experimental study on the influence of different factors on the mechanical properties of a soil-rock mixture solidified by micro-organisms[J]. Materials, 2022, **15**(20): 7394.
- [11] TANG C S, YIN L Y, JIANG N J, et al. Factors affecting the performance of microbial-induced carbonate precipitation (MICP) treated soil: a review[J]. Environmental Earth Sciences, 2020, **79**(5): 94.
- [12] LIU J, LI G, LI X A. Geotechnical engineering properties of soils solidified by microbially induced CaCO_3 precipitation (MICP)[J]. Advances in Civil Engineering, 2021, **2021**: 6683930.
- [13] 公路土工试验规程: JTG 3430—2020[S]. 北京: 人民交通出版社, 2020. (Test Methods of Soils for Highway Engineering: JTG 3430—2020[S]. Beijing: China Communications Press, 2020. (in Chinese))
- [14] 孙潇昊, 缪林昌, 童天志, 等. 砂土微生物固化过程中尿素的影响研究[J]. 岩土工程学报, 2018, **40**(5): 939-944. (SUN Xiaohao, MIAO Linchang, TONG Tianzhi, et al. Effect of methods of adding urea in culture media on sand solidification tests[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, **40**(5): 939-944. (in Chinese))
- [15] WU J Z, LI Z T, HUANG D, et al. A novel calcium-based magnetic biochar is effective in stabilization of arsenic and cadmium co-contamination in aerobic soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **387**: 122010.
- [16] RATHI M, YOGALAKSHMI K N. *Brevundimonas diminuta* MYS6 associated *Helianthus annuus* L for enhanced copper phytoremediation[J]. Chemosphere, 2021, **263**: 128195.
- [17] ALI A, LI M, SU J F, et al. *Brevundimonas diminuta* isolated from mines polluted soil immobilized cadmium (Cd^{2+}) and zinc (Zn^{2+}) through calcium carbonate precipitation: Microscopic and spectroscopic investigations[J]. The Science of the Total Environment, 2022, **813**: 152668.
- [18] FAN Y R, ZHENG C L, HUO A D, et al. Investigating the binding properties between antimony(V) and dissolved organic matter (DOM) under different pH conditions during the soil sorption process using fluorescence and FTIR spectroscopy[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **181**: 34-42.
- [19] ZHENG T W, QIAN C X. Influencing factors and formation mechanism of CaCO_3 precipitation induced by microbial carbonic anhydrase[J]. Process Biochemistry, 2020, **91**: 271-281.
- [20] HAN L J, LI J S, XUE Q, et al. Bacterial-induced mineralization (BIM) for soil solidification and heavy metal stabilization: a critical review[J]. Science of the Total Environment, 2020, **746**: 140967.
- [21] FENG Z Y, ZHAO Y X, ZENG W L, et al. Using microbial carbonate precipitation to improve the properties of recycled fine aggregate and mortar[J]. Construction and Building Materials, 2020, **230**: 116949.
- [22] KEYKHA H A, ASADI A, ZAREIAN M. Environmental factors affecting the compressive strength of microbiologically induced calcite precipitation-treated soil[J]. Geomicrobiology Journal, 2017, **34**(10): 889-894.
- [23] ACHAL V, PAN X L, FU Q L, et al. Biominerization based remediation of As(III) contaminated soil by *Sporosarcina ginsengisoli*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **201**: 178-184.
- [24] CHONG K Y, CHIA C H, ZAKARIA S. Polymorphs calcium carbonate on temperature reaction[C]// AIP Conference Proceedings. Selangor, Malaysia: AIP Publishing LLC, 2014: 52-56.
- [25] QIAN X Y, FANG C L, HUANG M S, et al. Characterization of fungal-mediated carbonate precipitation in the biominerization of chromate and lead from an aqueous solution and soil[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, **164**:

- 198-208.
- [26] 曾 勇, 陈泽智, 杜亚玲, 等. 产脲酶菌株 *Sporosarcina ureilytica* ML-2 诱导方解石沉淀矿化 Pb(II)、Cd(II) 和 Cr(VI) 研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(5): 148-159. (ZENG Yong, CHEN Zezhi, DU Yaling, et al. The mineralization study of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) by induced calcite precipitation by urease producing strain *Sporosarcina ureilytica* ML-2[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(5): 148-159. (in Chinese))
- [27] ZHU X J, LI W L, ZHAN L, et al. The large-scale process of microbial carbonate precipitation for nickel remediation from an industrial soil[J]. Environmental Pollution, 2016, 219: 149-155.
- [28] OLIVEIRA R C, HAMMER P, GUIBAL E, et al. Characterization of metal-biomass interactions in the lanthanum(III) biosorption on *Sargassum* sp using SEM/EDX, FTIR, and XPS: Preliminary studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239: 381-391.
- [29] WANG M L, WU S J, GUO J N, et al. Immobilization of cadmium by hydroxyapatite converted from microbial precipitated calcite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 684-693.
- [30] MA L, PANG A P, LUO Y S, et al. Beneficial factors for biomineratization by ureolytic bacterium *Sporosarcina pasteurii*[J]. Microbial Cell Factories, 2020, 19(1): 12.
- [31] SHENG M P, PENG D H, LUO S H, et al. Micro-dynamic process of cadmium removal by microbial induced carbonate precipitation[J]. Environmental Pollution, 2022, 308: 119585.
- [32] HAN Y S, HADIKO G, FUJI M, et al. Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 289(1): 269-274.
- [33] 成 亮, 钱春香, 王瑞兴, 等. 碳酸岩矿化菌诱导碳酸钙晶体形成机理研究[J]. 化学学报, 2007, 65(19): 2133-2138. (CHENG Liang, QIAN Chunxiang, WANG Ruixing, et al. Study on the mechanism of calcium carbonate formation induced by carbonate-mineralization microbe[J]. *Acta chimica sinica*, 2007, 65(19): 2133-2138. (in Chinese))
- [34] LÜ C, TANG C S, ZHU C, et al. Environmental dependence of microbially induced calcium carbonate crystal precipitations: experimental evidence and insights[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2022, 148(7): 04022050.
- [35] CHADA V G R, HAUSNER D B, STRONGIN D R, et al. Divalent Cd and Pb uptake on calcite $\{10\bar{1}4\}$ cleavage faces: an XPS and AFM study[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 288(2): 350-360.
- [36] ZHOU X L, LIU W Z, ZHANG J, et al. Biogenic calcium carbonate with hierarchical organic-inorganic composite structure enhancing the removal of Pb(II) from wastewater[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(41): 35785-35793.
- [37] GODELITSAS A, ASTILLEROS J M, HALLAM K, et al. Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(15): 3351-3360.
- [38] DEJONG J, MORTENSEN B M, MARTINEZ B C, et al. Bio-mediated soil improvement[J]. Ecological Engineering, 2010, 36(2): 197-210.
- [39] DEJONG J T, FRITZGES M B, NÜSSLEIN K. Microbially induced cementation to control sand response to undrained shear[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2006, 132(11): 1381-1392.
- [40] DEJONG J T, SOGA K, KAVAZANJIAN E, et al. Biogeochemical processes and geotechnical applications: progress, opportunities and challenges[J]. Géotechnique, 2013, 63(4): 287-301.
- [41] CUI M J, ZHENG J J, ZHANG R J, et al. Influence of cementation level on the strength behaviour of bio-cemented sand[J]. Acta Geotechnica, 2017, 12(5): 971-986.
- [42] 张 茜, 叶为民, 刘樟荣, 等. 基于生物诱导碳酸钙沉淀的土体固化研究进展[J]. 岩土力学, 2022, 43(2): 345-357. (ZHANG Qian, YE Weimin, LIU Zhangrong, et al. Advances in soil cementation by biologically induced calcium carbonate precipitation[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2022, 43(2): 345-357. (in Chinese))