

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.003



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 石膏钙源微生物固化/稳定化锌污染粉土试验研究

汪平太<sup>1a</sup>, 邵光辉<sup>1a,1b</sup>, 杨智<sup>1a</sup>, 黄容聘<sup>1a,1b</sup>, 狄志强<sup>2</sup>, 程本杰<sup>1a</sup>, 王杰<sup>1a</sup>  
(1. 南京林业大学 a. 土木工程学院; b. 江苏省水土保持与生态修复重点实验室, 南京 210049;  
2. 江苏诚晖工程技术有限公司, 南京 210037)

**摘要:** 微生物固化/稳定化重金属污染土时, 反应速率过快和高浓度盐离子对细菌活性的抑制作用是阻碍单次搅拌工艺应用的关键问题。采用低溶解度的石膏(二水硫酸钙)作为钙源, 以钙盐掺量和锌污染浓度为控制变量, 进行微生物单次搅拌固化/稳定化锌污染粉土试验, 研究固化/稳定化锌污染粉土的强度、锌离子浸出浓度和形态的变化规律。试验结果表明, 锌污染浓度为 500 mg/kg 的污染粉土固化强度较处理前提高了 77.3%, 锌离子浸出浓度较处理前降低了 87.3%; 固化/稳定化后, 锌污染粉土强度大幅提升, 重金属锌迁移性明显降低; 固化/稳定化锌污染粉土中有碳酸钙、碳酸锌和碱式碳酸锌生成, 碳酸盐晶体聚集形成多孔簇状团聚体。研究表明, 基于石膏钙源的单次搅拌微生物矿化处理能够有效固化/稳定化锌污染粉土, 具有良好的应用潜力。

**关键词:** 污染土; 石膏; 锌污染; 微生物固化; 稳定化

中图分类号: X53; TU442 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2024)05-0127-08

## Experimental investigation on microbial solidification/stabilization of zinc-contaminated silt using gypsum calcium source

WANG Pingtai<sup>1a</sup>, SHAO Guanghui<sup>1a,1b</sup>, YANG Zhi<sup>1a</sup>, HUANG Rongpin<sup>1a,1b</sup>,  
DI Zhiqiang<sup>2</sup>, CHENG Benjie<sup>1a</sup>, WANG Jie<sup>1a</sup>

(1a. College of Civil Engineering; 1b. Jiangsu Province Key Laboratory of Soil and Water Conservation and Ecological Restoration, Nanjing Forestry University, Nanjing 210049, P. R. China; 2. Jiangsu Chenghui Engineering Technology Co., Ltd., Nanjing 210037, P. R. China)

**Abstract:** In the process of microbial solidification and stabilization of heavy metal contaminated soil, the rapid reaction rate and the inhibition of high concentration of salt ions on bacterial activity are the key problems that hinder the application of single stirring process. The solidification and stabilization tests of zinc-contaminated silt were carried out by using the single-stage microbial stirring method. In the tests, low-solubility gypsum (calcium sulfate dihydrate) was used as the calcium source for the microbially induced mineralization reaction, and the calcium salt content and zinc pollution concentration were adopted as the control variables to investigate the changes in soil strength, zinc ion leaching concentration and chemical forms. The results show that the

收稿日期: 2022-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(51578293)

作者简介: 汪平太(1995-), 男, 主要从事环境岩土和微生物岩土工程研究, E-mail: 545986373@qq.com。

邵光辉(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: gh\_shao@njfu.edu.cn。

Received: 2022-08-24

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51578293)

Author brief: WANG Pingtai (1995-), main research interests: environmental geotechnical engineering and microbial geotechnical engineering, E-mail: 545986373@qq.com.

SHAO Guanghui (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: gh\_shao@njfu.edu.cn.

solidification strength of 500 mg/kg zinc-contaminated silt is 77.3% higher than that of untreated zinc-contaminated silt. Meanwhile, the concentration of zinc ion leaching is 87.3% lower than that of untreated zinc-contaminated silt. After solidification and stabilization, the strength of zinc-contaminated silt dramatically improved and the migration of heavy metal zinc in soil significantly decreased. Calcium carbonate, zinc carbonate and basic zinc carbonate are formed in the solidified and stabilized zinc-contaminated silt, and carbonate crystals aggregate to form porous clusters. The single stirring method microbial mineralization treatment based on gypsum calcium source can effectively solidify and stabilize zinc-contaminated silt. This technique has potential application in solidifying/stabilizing zinc-contaminated silty soil site.

**Keywords:** contaminated soil; gypsum; zinc pollution; microbial solidification; stabilization

土壤污染防治和污染场地治理是当前经济社会发展和生态文明建设的重大需求。铅、锌、镉、铬等是工业污染场地重金属污染物的代表<sup>[1]</sup>。对污染场地进行再利用和工程建设时,需要对污染土进行固化/稳定化处理。物理或化学方法进行固化/稳定化处理是目前最常用的方法。微生物技术的发展,为重金属污染场地的修复处理提供了新途径。其中,微生物诱导碳酸盐沉淀(MICP)固化/稳定化重金属污染土技术因其独特的绿色环保特性而日益受到关注。

微生物固化/稳定化重金属污染土,一方面通过提升土体强度实现固化,另一方面通过将土体中不稳定的重金属离子转化为稳定的形态实现稳定化。研究表明,微生物诱导碳酸盐沉淀处理对于Cu、As、Sr、Pb和Cr等重金属污染物均有良好的稳定化效果<sup>[2-4]</sup>。黄小松等<sup>[5]</sup>发现巴氏芽孢杆菌可通过生物矿化和生物富集作用有效去除溶液中的Cd、Cr(Ⅲ)和Zn等重金属,对于稳定化重金属污染物具有工程应用潜力。Jiang等<sup>[6]</sup>发现,微生物通过非生物沉淀、生物沉淀和生物吸附固定重金属污染物。对于地基承载力不能满足工程建设要求的污染场地,单一稳定化处理污染土中的重金属并不能满足污染场地二次开发利用的需求。若对稳定化修复后的场地再次进行地基加固处理,则存在土体扰动造成污染物二次释放的风险。MICP技术用于固土提高其强度的研究也取得了长足进展,其固化松散土体的能力在地基加固领域也得到成功的应用<sup>[7]</sup>。一些学者将MICP技术用于同步解决重金属污染土固化和稳定化的双重问题,开展了有意义的尝试。李驰等<sup>[8]</sup>、费雅洁等<sup>[9]</sup>验证了微生物诱导碳酸盐沉淀固化/稳定化技术能够提高污染土体强度并有效降低重金属迁移性。但值得注意的是,因为微生物固化/稳定化重金属污染土的效果还受环境pH值、施工工艺、钙盐种类等多种因素影响<sup>[10]</sup>,所以在面对不同污染物类型和土质条件时,微生物固化/稳定化效果和工艺可控性问题仍需进一步研究。

MICP技术用于固化/稳定化处理重金属污染场地可以采用注浆法或就地搅拌工艺。其中注浆法工艺较烦琐、处理不均匀、注浆顶出液扩散污染或回收处理困难等瓶颈问题尚待解决。而就地搅拌法更便捷、处理更均匀。然而,微生物矿化反应速率过快<sup>[11]</sup>和高浓度盐离子对细菌活性的抑制作用<sup>[12]</sup>,一方面使可搅拌时长窗口难以匹配现场工艺要求,另一方面限制了一次可投入土体的钙盐总量,导致现场采用就地搅拌方法难以取得理想的效果。Gorospe等<sup>[10]</sup>研究了氯化钙、硫酸钙、醋酸钙、乳酸钙和硅酸钙等5种不同钙盐对巴氏芽孢杆菌脲酶活性的影响,发现硫酸钙作为钙盐时细菌的脲酶活性仅次于硅酸钙,高于其他钙盐,但硅酸钙溶解度过低,难以用于MICP反应过程,而硫酸钙作为MICP钙源具有很大的应用前景。二水硫酸钙(石膏)溶解度低于氯化钙的溶解度,高于碳酸钙的溶解度。以硫酸钙为钙源的微生物矿化反应体系中,硫酸钙不会快速生成大量的钙离子,一方面能够持续释放微生物矿化反应的钙离子,延长土体硬化时间,增强可搅拌性;另一方面能够弱化对微生物活性不利的高盐环境,便于一次性投入更多的钙盐,提高单次搅拌固土的强度,使得采用就地满堂搅拌工艺实现微生物固化/稳定化重金属污染场地的技术更具可应用性。

笔者基于石膏钙源并采用单次搅拌法来探究微生物固化/稳定化锌污染粉土的有效性,分析锌污染浓度、钙盐掺量对处理后锌污染粉土强度、胶结物生成量、污染物赋存形态与浸出量的影响规律,查明固化/稳定化后锌污染粉土中矿化胶结产物类型及其微观结构,为微生物固化/稳定化锌污染粉土技术的应用提供科学依据。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 菌种

巴氏芽孢杆菌(*Sporosarcina pasteurii*, DSMZ33)

来自德国菌种保藏中心,液体培养基组分见表1,余量为水。在振荡速度为135 r/min、恒温30℃的摇床中振荡培养12 h,菌液浓度 $OD_{600}$ 值约1.5,置入4℃冰箱中保藏待用。

表1 培养基组分

大豆蛋白胨	胰蛋白胨	NaCl	尿素
5.0	15.0	5.0	20.0

### 1.1.2 石膏与尿素

以石膏( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )作为微生物诱导矿化反应的钙盐,石膏为单晶针状颗粒粉末,粒径10~100  $\mu m$ ,尿素为分析纯,处理污染粉土时,钙盐与尿素的用量摩尔比为1:1。

### 1.1.3 锌污染粉土

六水硝酸锌分析纯晶体( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )作为锌污染源,将六水硝酸锌掺入海相吹填粉土,人工配置不同污染浓度的锌污染粉土。其中粉土液限

$\omega_L=26.3\%$ ,塑限 $\omega_P=18.5\%$ ,塑性指数 $I_p=7.8$ ,不均匀系数 $C_u=4.0$ ;制备1组未污染土对照样和3组不同浓度锌污染土试样,污染土中 $Zn^{2+}$ 含量分别为250、500、750 mg/kg。

### 1.2 试样制备

采用单次搅拌法制备试样,因石膏粉微溶于水,为防止其在尿素溶液中沉淀影响处理污染土的均匀性,故先将石膏粉与锌污染粉土搅拌。称取150 g 锌污染粉土,按照表2钙盐掺量(二水硫酸钙与粉土干质量之比)加入石膏粉并搅拌均匀,取400 mL 菌液,将尿素加入菌液制成混合菌液。考虑材料搅拌与制样过程中水分蒸发以及容器浸润损耗,为保证试样完全饱和,量取1.2倍土体孔隙体积(土样目标干密度为1.40  $g/cm^3$ )的混合菌液,与粉土混合搅拌均匀。采用分层击实法装入内径41.6 mm、高100 mm 的PVC 模具中,试样含水率为34.4%,25℃恒温养护7 d后拆模,养护过程中,进行保湿处理,保证试样始终处于饱和状态。

表2 试样参数

Table 2 Specimen parameters

试样组号	$Zn^{2+}$ 污染浓度/(mg/kg)	钙盐掺量/%	尿素浓度/(mol/L)
A1~A4	0	15.16、16.84、18.52、20.20	2.25、2.50、2.75、3.00
B1~B4	250	15.16、16.84、18.52、20.20	2.25、2.50、2.75、3.00
C1~C4	500	15.16、16.84、18.52、20.20	2.25、2.50、2.75、3.00
D1~D4	750	15.16、16.84、18.52、20.20	2.25、2.50、2.75、3.00

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 无侧限抗压强度试验

采用无侧限抗压强度仪测定试样的无侧限抗压强度,其荷载精度为 $\pm 0.5\%$ ,加载速率为1 mm/min。

### 1.3.2 污染物赋存形态测定

采用五步提取法<sup>[13]</sup>依次测定可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态锌含量。

### 1.3.3 固体废物毒性浸出试验

固体废物毒性浸出试验方法(TCLP)<sup>[14]</sup>用于检测固体介质或废弃物中的重金属,分析重金属的浸出性和迁移性。量取5.7 mL 冰醋酸(HAC)倒入装有500 mL 去离子水的1 L 容量瓶中,再定容至1 L 来制备提取液,溶液pH值在 $2.88 \pm 0.05$  范围内。取10 g 试样置于聚乙烯瓶中,按1:20的固液质量比,量取200 g 提取液,在转速预设(30 $\pm$ 2)r/min 的KYZ型全自动翻转式振荡装置上翻转振荡(18 $\pm$ 2)h,振荡结束后静置,使用孔径0.25  $\mu m$  的滤纸过滤取得清液,并用原子吸收分光光度计对重金属锌的浸出浓度进行测定。

### 1.3.4 微观测试

使用环境扫描电子显微镜(Quanta 200型)观察土样微观形貌,使用红外光谱仪(VERTEX 80V型)研究碳酸盐沉积物的官能团变化规律,使用X射线衍射仪(X-Pert3 Powder型)获得XRD图谱来分析土样的物相组分。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 固化强度

图1是微生物处理前后锌污染粉土的无侧限抗压强度。未经微生物处理的试样无侧限抗压强度为54 kPa,经微生物处理后,强度显著提升,且试样的无侧限抗压强度与钙盐掺量呈正相关。当钙盐掺量为20.20%时,锌污染浓度为250 mg/kg 试样的无侧限抗压强度较微生物处理前提高了89.1%。微生物处理能够有效固化锌污染粉土。同一钙盐掺量下,锌污染浓度越高,固化和稳定化后试样的无侧限抗压强度越低。以试验组中钙盐掺量最高的试样无侧限抗压强度变化为例,无锌污染的对照样A4的强度为116.69 kPa,而锌污染浓度为750 mg/kg 的试样D4强度为87.03 kPa,降幅达到

25.42%,可见微生物固化污染土的强度随着锌污染浓度的增加而下降,锌污染物对微生物固土强度有负面影响。

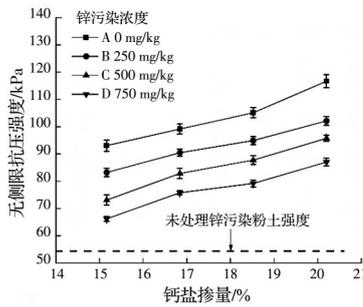


图 1 微生物处理锌污染粉土的无侧限抗压强度

Fig. 1 Unconfined compressive strength of microbial treated zinc-contaminated silt

### 2.2 锌的赋存形态

图2是经微生物处理后锌污染浓度粉土中的各形态锌含量占比,可以发现,随着钙盐掺量的增大,可交换态锌、有机结合态锌的含量占比呈下降趋势,而碳酸盐结合态锌、铁锰氧化物结合态锌和残渣态锌的含量占比呈上升趋势。可交换态锌具有较强的迁移性,容易受到周边环境中的pH值、离子浓度等影响,不稳定的可交换态锌含量减小,稳定的碳酸盐结合态锌含量增大,能够有效降低重金属锌的迁移性,降低场地中污染物锌的环境危害性。

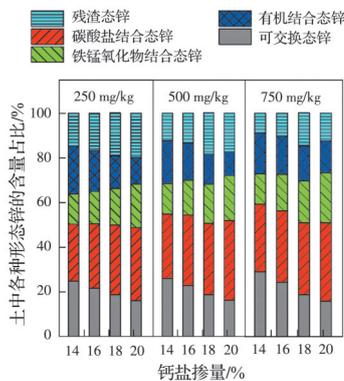


图 2 微生物处理锌污染粉土中的各形态锌含量占比

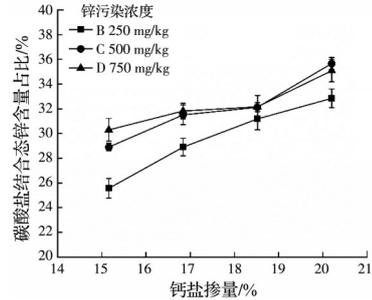
Fig. 2 Proportion of zinc content of various forms in microbial treated zinc-contaminated silt

碳酸盐结合态即重金属与碳酸盐原生或次生矿物相结合的化学状态。在碱性污染场地中,重金属被吸附在游离的碳酸盐表面或与碳酸根形成碳酸盐晶体。微生物固化和稳定化不同锌污染浓度粉土的碳酸盐结合态锌含量占比及占比增幅见图3,各赋存形态锌含量占比变化幅度 $\omega$ 的计算方法见式(1)。

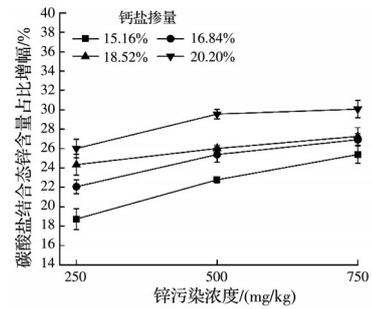
$$\omega = \frac{c_1 - c_0}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $c_1$ 为微生物固化和稳定化后污染土试样中的

赋存形态锌含量占比,%; $c_0$ 为未经微生物固化稳定化污染土试样中的赋存形态锌含量占比,%。



(a) 碳酸盐结合态锌含量占比



(b) 碳酸盐结合态锌含量占比增幅

图 3 碳酸盐结合态锌含量占比及占比增幅

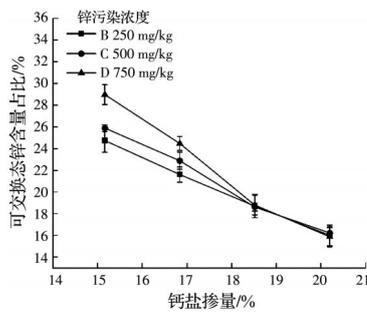
Fig. 3 Carbonate Zn content proportion and its increase rate

图3(a)表明不同锌污染浓度粉土试样中的碳酸盐结合态锌含量随着钙盐掺量的提高而增加。结合图3(b)可以发现,不同钙盐掺量的锌污染粉土在锌污染浓度为250~500 mg/kg时,随着锌污染浓度的提高,经微生物固化和稳定化后的碳酸盐结合态锌含量占比增幅也随之增加,表明在微生物诱导矿化反应过程中,污染土中增量的锌离子能够与脲酶催化尿素水解产生的 $\text{CO}_3^{2-}$ 有效结合生成碳酸锌,从而导致碳酸盐结合态锌含量占比随之提高。当不同钙盐掺量的锌污染粉土在锌污染浓度为500~750 mg/kg时,经微生物处理后的碳酸盐结合态锌含量占比增幅提升不大,这可能是因为此时锌污染粉土内的锌污染浓度较高,对微生物的活性和代谢过程产生了抑制,使得微生物分泌脲酶的效率降低,继而降低了土体中的脲酶水解尿素产生 $\text{CO}_3^{2-}$ 的效率,从而导致碳酸盐结合态锌含量占比增长幅度不大。

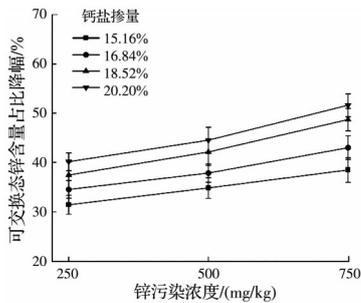
污染场地中的可交换态重金属迁移性强,容易被转化为其他形态重金属,导致环境和生态效应发生变化<sup>[15]</sup>,因此其对环境危害的潜在影响较大。

微生物处理锌污染浓度粉土试样的可交换态锌含量占比及占比降幅见图4。图4(a)表明不同锌污染浓度粉土中的可交换态锌含量随着钙盐掺量

增加而降低,这主要是因为土体中的硫酸钙与土体中加入的尿素是等摩尔的掺比关系,硫酸钙掺量越高,尿素浓度也越高,脲酶催化水解产生的 $\text{CO}_3^{2-}$ 数量越多, $\text{CO}_3^{2-}$ 结合 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 生成的碳酸盐产量越高。碳酸盐结合态等其他形态锌含量占比增加,从而使可交换态锌含量占比减少,表明微生物处理对污染粉土中的锌具有较好的稳定化效果。



(a) 可交换态锌含量占比



(b) 可交换态锌含量占比降幅

图4 可交换态锌含量占比及占比降幅

Fig. 4 Exchangeable Zn content proportion and its decrease rate

微生物处理锌污染粉土的可交换态锌含量占比降幅见图4(b),不同钙盐掺量的锌污染粉土经微生物固化/稳定化后,可交换态锌含量占比降幅整体变化趋势表现一致,随锌污染浓度的增加而下降,表明微生物处理对锌污染粉土的稳定化效果随锌污染浓度的增大而有所弱化。

### 2.3 锌的浸出浓度

微生物固化/稳定化锌污染粉土中锌离子的浸出浓度随钙盐掺量的变化见图5。3种不同锌污染浓度土的锌离子浸出浓度总体上变化趋势一致,浸出浓度随着钙盐掺量的增加而逐渐降低。在不同钙源掺量下,锌污染浓度越低,其浸出浓度越低。锌污染浓度为250、500、750 mg/kg的污染粉土均在钙盐掺量为20.2%时,锌离子浸出浓度降幅最大,分别降低了83.1%、87.3%和67.8%,可见巴氏芽孢杆菌对污染浓度在500 mg/kg以下的锌污染粉土稳定化效果较好,对于750 mg/kg的高浓度锌污染粉土的稳定化效果稍差。这可能是因为,过高浓度

锌污染土中 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度对于微生物的新陈代谢产生负面影响,从而导致微生物对于 $\text{Zn}^{2+}$ 的稳定效果不佳。《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)规定:按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)制备的浸出液中锌离子的浸出限值为100 mg/L。污染土中重金属的溶出浓度由重金属的化合物形式和环境酸碱度决定<sup>[16]</sup>。在浸出试验中提取液的pH值显著影响重金属浸出率,一般提取液的pH值越小,重金属浸出率越高<sup>[17]</sup>。试验根据TCLP法选择提取液pH值为 $2.88 \pm 0.05$ ,而《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)制备的提取液pH值为 $3.20 \pm 0.05$ ,大于TCLP法中的规定值。相比之下,TCLP法的浸提酸性条件更为严苛,在此条件下,经微生物固化和稳定化后的锌污染土TCLP浸出试验结果仍小于规范规定限值,表明微生物矿化处理能显著降低污染粉土中锌的迁移性。

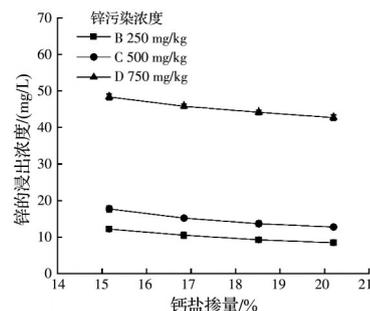


图5 微生物固化/稳定化锌污染粉土的锌离子浸出浓度

Fig. 5 Zinc ion leaching concentration in microbial-immobilized/stabilized zinc-contaminated silt

### 2.4 固化/稳定化机理

图6为微生物固化和稳定化锌污染粉土试样中矿化产物的扫描电镜图像(SEM)。锌污染粉土试样在微生物矿化作用后,土颗粒周围和孔隙内分布了大量分散的颗粒状碳酸钙晶体,这可能是由于作为微生物反应钙源的硫酸钙溶解性低,某时刻溶解在土体孔隙液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度有限,反应生成的碳酸钙晶体不能迅速集聚且生长较缓慢,从而晶体形态较小。存在于土颗粒孔隙间的碳酸钙晶体主要起着填充孔隙的作用,而包裹在相邻土颗粒的碳酸盐晶体集聚体则起着胶结土颗粒的作用,这部分碳酸钙晶体能够提高土颗粒之间的黏聚力,显著提高土体的强度。随着微生物诱导矿化反应的进行,由于污染土中 $\text{Zn}^{2+}$ 的存在,加快了孔隙液中 $\text{CO}_3^{2-}$ 的消耗,碳酸盐的生成量也迅速增多,改变了硫酸钙的溶解平衡,使硫酸钙水解反应向着释放 $\text{Ca}^{2+}$ 方向进行。随着碳酸盐的不断生成,分散的小块状、小

颗粒状碳酸钙晶体开始集聚,碳酸钙晶体逐渐转化为球状的球霰石。在室温条件下,球霰石会不断转化为胶结效果更好的方解石<sup>[18]</sup>。球霰石的生成与饱和度相关,当过饱和状态后,在溶解结晶平衡中,钙盐会持续向碳酸盐结晶方向移动,生成更多的碳酸盐晶体。可以发现由分散细小的碳酸盐晶体集聚形成的球霰石晶体之间存在较大孔隙,这些孔隙的存在可能是因为碳酸盐集聚过快而发生的集聚不均匀现象,但同时这些孔隙的存在也可能对吸附锌离子起作用。同时通过图 6(a),也可发现微生物固化/稳定化后的土中还有未溶解的硫酸钙残留,土体中的硫酸钙并没有完全反应,随着时间的延长、环境条件的变化,只要微生物代谢活性能力还存在,这些残留的硫酸钙依然有可能会继续溶解并参与矿化反应,因此,采用硫酸钙作为钙源具有提高微生物固化锌污染粉土长期强度的潜在作用。虽然通过理论分析推测,矿化反应可能在土体中生成了碳酸锌(ZnCO<sub>3</sub>)或碱式碳酸锌[Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>],但是从 SEM 图上难以分辨出碳酸锌或碱式碳酸锌存在的物相特征,主要是因为污染土孔隙溶液体系中 Zn<sup>2+</sup> 浓度远远低于 Ca<sup>2+</sup> 浓度,即使有碳酸锌或碱式碳酸锌产物,其生成量也很低,生成的碳酸锌或碱式碳酸锌也极有可能被碳酸钙包裹或共结晶,因此在 SEM 图中难以识别。

图 7 是经微生物固化/稳定化处理前后锌污染土的红外图谱。可以发现,固化和稳定化后的锌污

染土图谱中含有羟基—OH、烯烃 C=C、羰基 C—O、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 伸缩振动峰、CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 剪式振动峰和 CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 面外摇摆峰等官能团,而未处理锌污染土红外图谱没有 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 伸缩振动峰,表明微生物处理后的锌污染土中新生成了碳酸盐。不同锌污染浓度下的官能团吸收峰位置基本相同,在 3 200 cm<sup>-1</sup> 和 3 400 cm<sup>-1</sup> 附近有羟基—OH,这是因为铁锰氧化物溶于水会发生羟基化反应,形成带有一—OH 官能团结构的配位层,Zn<sup>2+</sup> 穿过铁锰氧化物结构的配位层,以共价键的方式固定在碳酸盐晶体上<sup>[19]</sup>,这些官能团可以作为阴阳离子的结合位点,微生物通过细胞膜上的官能团与重金属发生吸附、络合和离子交换等化学反应<sup>[20]</sup>,达到固化和稳定化重金属的作用。

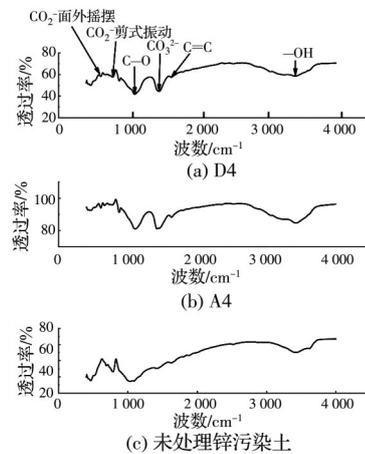


图 7 微生物固化/稳定化锌污染粉土的红外图谱

Fig. 7 Infrared spectra of microbial solidified/stabilized zinc-contaminated silt

微生物固化/稳定化锌污染粉土的 X 射线衍射 (XRD) 测试结果如图 8 所示。可以发现,天然粉土的成分组成主要为二氧化硅(SiO<sub>2</sub>),经微生物处理后的锌污染土成分组成为二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、碳酸钙

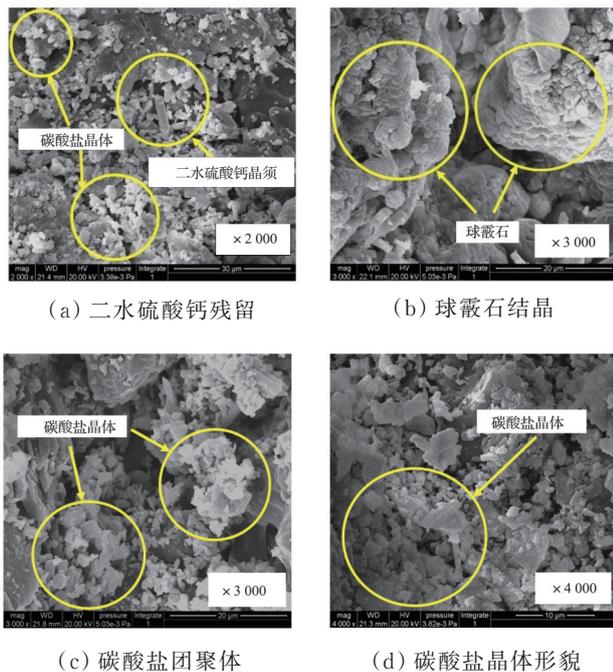


图 6 微生物固化/稳定化锌污染粉土的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of microbial solidified/stabilized zinc-contaminated silt

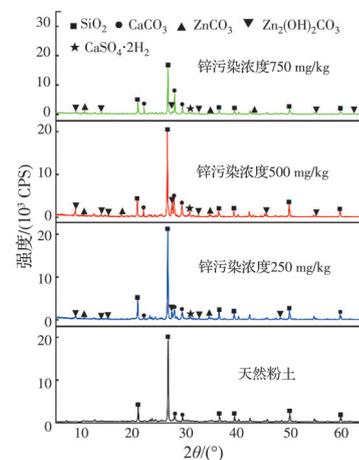


图 8 微生物固化/稳定化锌污染粉土的 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of microbial solidified/stabilized zinc-contaminated silt

(CaCO<sub>3</sub>)、碳酸锌(ZnCO<sub>3</sub>)、碱式碳酸锌(Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等。碳酸钙衍射峰峰高和半峰宽表明其生成量较多,碳酸锌和碱式碳酸锌等产物衍射峰较弱,显示其生成量有限。但是,对比可见,随着锌污染浓度提高,碳酸钙、碳酸锌和碱式碳酸锌等相应产物的衍射峰逐渐增强,这表明微生物诱导结晶的碳酸盐逐渐增多,这可能是由于Zn<sup>2+</sup>浓度的增加促进了硫酸钙的水解,使得反应向碳酸钙结晶方向进行。值得关注的是,虽然锌污染浓度的提高有利于碳酸钙生成,但是碳酸钙的结晶质量和对粉土的胶结贡献率均有所下降。

综上所述,锌污染粉土经微生物矿化作用后,Zn<sup>2+</sup>会以碳酸盐沉淀的形式固定在土中。微生物固化和稳定化锌污染粉土的主要矿化反应过程是:1)微生物产生的脲酶将孔隙液中的尿素分解产生CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>;2)CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>再与孔隙液中游离的Ca<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>结合形成碳酸盐沉淀。由于巴氏芽孢杆菌表面带负电荷,锌污染粉土中的Ca<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>在电荷吸引下会向细菌迁移,部分浸出到孔隙液中的Zn<sup>2+</sup>与CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>结合生成碳酸锌并附着在细菌上。值得注意的是,生成的碳酸盐的量和形态受多种因素影响,如Zn<sup>2+</sup>的浓度、钙盐的掺量、钙盐溶解度等。由于污染土中Zn<sup>2+</sup>含量较硫酸钙溶解产生的Ca<sup>2+</sup>少,因此,微生物矿化产物还是以方解石和球霏石为主,同时含有微量碳酸锌和碱式碳酸锌。Jalilvand等<sup>[21]</sup>认为,在微生物诱导矿化过程中,除了形成单独的金属碳酸盐相晶体固定Zn<sup>2+</sup>外,细菌细胞和细胞外聚合物(EPS)通过负电荷吸附重金属阳离子,金属阳离子与活性基团结合后析出也是稳定化重金属离子的方式。碳酸钙结晶胶结土颗粒实现了对锌污染粉土的固化,碳酸锌和碱式碳酸锌结晶实现了对锌污染物的稳定化。同时,碳酸钙晶簇的包裹作用,以及细菌细胞和细胞外聚合物(EPS)的吸附作用,强化了对污染粉土中锌污染物的稳定化效果。

### 3 结论

1)基于石膏钙源的微生物矿化处理能够有效固化锌污染粉土。固化后土体的强度较处理前有明显提升,锌污染浓度为250 mg/kg的粉土经固化后无侧限抗压强度可达102.12 kPa,强度提高了89.1%。锌污染粉土的碳酸盐生成量随钙盐掺量的提高而提高,且碳酸盐生成量与锌污染浓度正相关,微生物固化有效提高了锌污染粉土的强度。

2)经微生物矿化处理的锌污染粉土随着钙盐掺量提高,可交换态锌、有机结合态锌的含量占比均呈下降趋势,碳酸盐结合态锌、铁锰氧化物结合

态锌、残渣态锌的含量占比均呈上升趋势,钙盐掺量的提高有利于污染粉土中锌的稳定化。

3)经微生物固化/稳定化后的锌污染粉土中锌的浸出浓度与钙盐掺量呈负相关,与锌污染浓度呈正相关。对于锌污染浓度为500 mg/kg的粉土,锌的浸出浓度降低了87.3%,微生物矿化处理对于污染浓度小于500 mg/kg的粉土具有良好的稳定化效果。

4)经微生物处理后的锌污染粉土中新生成了碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)、碳酸锌(ZnCO<sub>3</sub>)、碱式碳酸锌(Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等碳酸盐类矿物。经微生物固化/稳定化后的锌污染粉土中,石膏为钙源生成的碳酸盐晶体尺寸小,聚集形成簇状团聚体,团聚体表面有大量孔隙,团聚体能够将部分重金属离子吸附于孔隙中,同时反应后的土样中还存在未反应的硫酸钙残留。

### 参考文献

- [1] 刘松玉. 污染场地测试评价与处理技术[J]. 岩土工程学报, 2018, 40(1): 1-37.  
LIU S Y. Geotechnical investigation and remediation for industrial contaminated sites [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, 40(1): 1-37. (in Chinese)
- [2] ACHAL V, PAN X L, FU Q L, et al. Biomineralization based remediation of As(III) contaminated soil by *Sporosarcina ginsengisoli* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 201/202: 178-184.
- [3] KANG C H, KWON Y J, SO J S. Bioremediation of heavy metals by using bacterial mixtures [J]. Ecological Engineering, 2016, 89: 64-69.
- [4] 许朝阳, 张贺, 杨贺, 等. MICP技术对Mn(II)、Cr(VI)污染土壤的修复效果[J]. 扬州大学学报(自然科学版), 2020, 23(2): 73-78.  
XU Z Y, ZHANG H, YANG H, et al. The remediation effect of MICP technology on Mn(II) and Cr(VI) contaminated soil [J]. Journal of Yangzhou University (Natural Science Edition), 2020, 23(2): 73-78. (in Chinese)
- [5] 黄小松, 章荣军, 崔明娟, 等. 巴氏芽孢杆菌生物修复重金属污染溶液试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2022, 44(3): 160-167.  
HUANG X S, ZHANG R J, CUI M J, et al. Experimental investigation on bioremediation of heavy metal contaminated solution by *Sporosarcina pasteurii* [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2022, 44(3): 160-167. (in Chinese)
- [6] JIANG N J, LIU R, DU Y J, et al. Microbial induced

- carbonate precipitation for immobilizing Pb contaminants: Toxic effects on bacterial activity and immobilization efficiency [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 672: 722-731.
- [7] 刘汉龙, 肖鹏, 肖杨, 等. 微生物岩土技术及其应用研究新进展[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2019, 41(1):1-14.  
LIU H L, XIAO P, XIAO Y, et al. State-of-the-art review of biogeotechnology and its engineering applications [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2019, 41(1): 1-14. (in Chinese)
- [8] 李驰, 田蕾, 董彩环, 等. MICP 技术联合多孔硅吸附材料对锌铅复合污染土固化/稳定化修复的试验研究[J]. *岩土力学*, 2022, 43(2): 307-316.  
LI C, TIAN L, DONG C H, et al. Experimental study on zinc-lead composite contaminated soil solidified/stabilized by MICP technology combined with porous silicon adsorption materials [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2022, 43(2): 307-316. (in Chinese)
- [9] 费雅洁, 康博, 孙献国, 等. 酸雨淋溶下 MICP 固化铅污染土的淋滤特性研究[J]. *工程地质学报*. 2023, 31(2):379-385.  
FEI Y J, KANG B, SUN X G, et al. Study on leaching characteristics of MICP solidified lead-contaminated under acid rain leaching condition [J]. *Journal of Engineering Geology*. 2023, 31(2):379-385.(in Chinese)
- [10] GOROSPE C M, HAN S H, KIM S G, et al. Effects of different calcium salts on calcium carbonate crystal formation by *Sporosarcina pasteurii* KCTC 3558 [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2013, 18(5): 903-908.
- [11] 徐望清, 郑俊杰, 崔明娟, 等. 引入脲酶抑制剂的微生物固化砂土试验研究[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2020, 48(10): 114-118.  
XU W Q, ZHENG J J, CUI M J, et al. Experimental study on microorganism solidifying sand with urease inhibitor [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2020, 48(10): 114-118. (in Chinese)
- [12] 孔繁浩, 赵志峰. 溶液环境下微生物诱导碳酸钙沉积影响因素研究[J]. *林业工程学报*, 2017, 2(4): 146-151.  
KONG F H, ZHAO Z F. Study on influencing factors of microbial induced calcite precipitation insolution environment [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2017, 2(4): 146-151. (in Chinese)
- [13] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [14] EPA. EPA SW-846: Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. Method 1311: Toxicity characteristic leaching procedure [S]. Washington DC: US EPA, 1992.
- [15] 王宏, 胡清, 许盛彬, 等. 建设用地安全再开发重金属污染风险阻控技术研究进展[J]. *环境工程*, 2022, 40(1): 224-230.  
WANG H, HU Q, XU S B, et al. Research progress of heavy metal pollution risk prevention and control technologies for safe redevelopment of construction land [J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(1): 224-230. (in Chinese)
- [16] 彭之晟, 曹智国, 章定文. 碳化作用对固化/稳定化污染土中铅的化学溶出特性的影响[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2022, 44(3): 195-202.  
PENG Z S, CAO Z G, ZHANG D W. Effect of carbonation on chemical dissolution characteristics of lead in solidified/stabilized contaminated soil [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2022, 44(3): 195-202. (in Chinese)
- [17] 岳聪, 汪群慧, 袁丽, 等. TCLP 法评价铅锌尾矿库土壤重金属污染: 浸提剂的选择及其与重金属形态的关系[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2015, 51(1): 109-115.  
YUE C, WANG Q H, YUAN L, et al. Assessment of heavy metal contaminated soils from the lead-zinc mine by toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2015, 51(1): 109-115. (in Chinese)
- [18] SONDI I, MATIJEVIĆ E. Homogeneous precipitation by enzyme-catalyzed reactions. 2. Strontium and Barium carbonates [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(6): 1322-1326.
- [19] 李鱼. 自然水体生物膜上铁、锰氧化物的形态及其吸附机理研究[M]. 长春: 吉林大学出版社, 2008.  
LI Y. Study on forms and adsorption mechanism of iron and manganese oxides on natural water biofilm [M]. Changchun: Jilin University Press, 2008. (in Chinese)
- [20] FEIN J B, MARTIN A M, WIGHTMAN P G. Metal adsorption onto bacterial surfaces: development of a predictive approach [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(23): 4267-4273.
- [21] JALILVAND N, AKHGAR A, ALIKHANI H A, et al. Removal of heavy metals zinc, lead, and cadmium by biomineralization of urease-producing bacteria isolated from Iranian Mine calcareous soils [J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2020, 20(1): 206-219.