

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.078



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



MICP 协同氧化镁固化 Zn^{2+} 污染红黏土的效果 试验研究

宋宇, 成继春, 陈玉玲, 李嘉琦, 刘伟

(桂林理工大学土木工程学院; 广西岩土力学与工程重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:随着工业化进程的加快, Zn^{2+} 的污染问题日益严重, 对生态系统和工程结构的稳定性构成重大威胁。为了应对这一挑战, 研究 MICP (microbially induced carbonate precipitation) 协同氧化镁技术对 Zn^{2+} 污染红黏土的固化效果。采用无侧限抗压强度试验和直接剪切试验, 探讨在不同胶结液浓度、氧化镁掺量及 Zn^{2+} 浓度下固化土的无侧限抗压强度及抗剪强度指标变化规律; 通过离子赋存形态试验, 结合固化前后试样 pH 值的变化情况, 分析 MICP 协同氧化镁技术对 Zn^{2+} 的固化效果。结果表明: 氧化镁的掺入显著提高了 Zn^{2+} 污染红黏土的无侧限抗压强度和抗剪强度, 当氧化镁掺量为 5% 时, 利用率最高; 胶结液浓度为 1.0 mol/L 时, 抗压强度和抗剪强度最高; 固化试样的抗剪强度指标主要受氧化镁掺量的影响; 氧化镁的掺入能够提高土壤的 pH 值, 进而促进 MICP 过程中碳酸钙的沉淀, 加速 Zn^{2+} 从弱酸提取态向可还原态、可氧化态和残渣态转化。

关键词:微生物矿化; 氧化镁; 红黏土; 强度特性; 微生物诱导碳酸钙沉淀

中图分类号: TU411.3 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2026)03-0030-11

Effect of MICP synergized with magnesium oxide on solidification of Zn^{2+} contaminated red clay

SONG Yu, CHENG Jichun, CHEN Yuling, LI Jiaqi, LIU Wei

(School of Civil Engineering; Guangxi Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, P. R. China)

Abstract: As industrialization accelerates, the pollution problem of Zn^{2+} is becoming increasingly severe, posing a significant threat to the stability of ecosystems and engineering structures. To cope with this challenge, this study examines the solidification effect of MICP (Microbially Induced Carbonate Precipitation) synergized with magnesium oxide on Zn^{2+} contaminated red clay. The variation of unconfined compressive strength (UCS) and shear strength index of solidified soil under different concentrations of cementation solution, magnesium

收稿日期: 2024-06-17

基金项目: 国家自然科学基金(42262030); 广西岩溶动力学重大科技创新基地开放课题(KDL & Guangxi202303); 河南省科技研发计划联合基金(225200810005); 广西岩土力学与工程重点实验室开放课题(桂科岩 2023-XT-02)

作者简介: 宋宇(1981-), 女, 博士, 副教授, 主要从事微生物岩土研究, E-mail: songyu119@glut.edu.cn.

Received: 2024-06-17

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 42262030); Guangxi Key Science and Technology Innovation Base on Karst Dynamics (No. KDL & Guangxi202303); Henan Science and Technology R & D Program Joint Fund (No. 225200810005); Open Subjects of Guangxi Key Laboratory of Geotechnical Mechanics and Engineering (No. 2023-XT-02)

Author brief: SONG Yu (1981-), PhD, associate professor, main research interest: microbial geotechnics, E-mail: songyu119@glut.edu.cn.

oxide contents and Zn^{2+} concentrations were investigated by UCS tests and direct shear tests. The curing effect of MICP synergized with magnesium oxide technology on Zn^{2+} was analyzed by ion occurrence form test and pH value changes of samples before and after curing. The results show that the incorporation of magnesium oxide significantly improves the UCS and shear strength of Zn^{2+} contaminated red clay. When the content of magnesium oxide is 5%, the utilization rate is the highest. When the concentration of cementation solution is 1.0 mol/L, the UCS and shear strength are the highest. The shear strength index of solidified samples is mainly affected by the content of magnesium oxide. The incorporation of magnesium oxide facilitates calcium carbonate precipitation during MICP by increasing the pH value. This process accelerates the transformation of zinc ions from a weak acid-extractable state to reducible, oxidizable, and residual states.

Keywords: microbial mineralisation; magnesium oxide; red clay; strength characteristics; microbial induced carbonate precipitation (MICP)

随着社会的不断发展,工业化程度不断加快,土体重金属污染日益严重,每年造成的经济损失高达200亿元^[1]。目前,土壤重金属污染修复技术主要有固化/稳定化(S/S)、电动修复、淋洗处理、生物修复以及联合修复等典型技术^[2-7]。微生物诱导碳酸盐沉淀(microbial induced carbonate precipitation, MICP)是一种生物修复技术,该技术通过微生物代谢产生的酶促反应促进碳酸盐的形成,这些碳酸盐沉淀能吸附和固定土壤中的重金属离子,从而实现土壤重金属的有效修复。作为一种新兴的土壤改良技术,微生物诱导碳酸盐沉淀具有碳排放低、施工扰动小、环境适应能力强、无二次污染等优点^[8-9]。

MICP技术是一个复杂的生物化学反应过程,反应条件对加固效果影响较大。近年来,不少学者对MICP加固效果的影响因素进行了深入研究,研究表明:pH值、温度、菌液浓度、酶活性等因素对土体加固效果影响很大^[10-12]。Bachmeier等^[13]研究了pH值、镍离子、钙离子浓度等因素对细菌脲酶活性的影响。Cacchio等^[14]研究了在不同温度条件下微生物生成碳酸盐的能力。Okwadha等^[15]研究了微生物浓度对MICP加固效果的影响。李杰等^[16]研究了MICP固化铅污染土的强度与化学稳定性发现,MICP方法对铅离子的固化效果良好。江昭明等^[17]利用巴氏芽孢杆菌在不同pH值条件下进行MICP修复 Cd^{2+} ,结果表明,MICP主要把尾矿中的Cd从酸可溶态转化成可还原态和残渣态。MICP过程中的碳酸盐由胶结液中的钙离子和尿素分解的碳酸根离子结合而成,因此,胶结液浓度对MICP改良重金属污染土起关键性作用。

MICP过程中产生的氨气会降低土壤pH值,进一步抑制碳酸盐的生成^[18]。因此,可以通过在土体中添加碱性物质来提高pH值,从而提高MICP的固化效果。氧化镁是一种多孔的碱性材料,比表面积大,孔隙结构丰富,吸附力强。氧化镁的掺入不仅能提高土体的pH值,还能吸附更多微生物,为碳酸

钙的形成提供成核位点。同时,氧化镁与水反应产生的镁离子可以与MICP过程中产生的碳酸根离子结合,生成水合碳酸镁。吴尚彬等^[19]使用微生物-活性氧化镁技术固化红黏土,结果表明,无侧限抗压强度随着氧化镁含量、菌液浓度的增加而提高,随初始含水率的增加而降低;试验中生成的水合碳酸镁起到胶结土颗粒并充填土体孔隙的作用,可显著提升无侧限抗压强度。Zhao等^[20]利用活性氧化镁和巴氏芽孢杆菌固化黄土,结果表明,无侧限抗压强度随氧化镁含量的增加而增加。刘松玉等^[21]研究了氧化镁活性对碳化固化的影响,结果表明,碳化固化的效果与氧化镁活性关系密切,随着氧化镁活性的提高,试样碳化后的碳化度越高、碳化产物越多、孔隙体积越小、土体越密实。赖胜强等^[22]通过研究氧化镁基固化剂对铅离子的吸附效果发现,膨润土、硅藻土与氧化镁混合能有效提高对 Pb^{2+} 的吸附固化效果。Zha等^[23]利用氧化镁与微生物协同固化铅污染土,结果表明,添加氧化镁的土样无侧限抗压强度提高了2~6倍,表明氧化镁的掺入促进了镁方解石和白云石的形成,提高了重金属污染的固定效率。

笔者使用活性氧化镁协同MICP固化锌污染红黏土,以胶结液浓度、氧化镁掺量及 Zn^{2+} 浓度为变量,通过无侧限抗压强度试验、直接剪切试验以及离子赋存形态试验分析胶结液浓度和氧化镁掺量对 Zn^{2+} 污染红黏土固化的影响。

1 试验

1.1 试验材料

1.1.1 污染源

选用的 Zn^{2+} 污染源为西陇科学股份有限公司生产的六水合硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (分析纯)。六水合硝酸锌无色透明,无气味,易结晶,易溶于水,具有氧化性和腐蚀性。

1.1.2 红黏土

试验用土取自桂林市雁山区某建筑基坑。将

工地现场取回的红黏土铺到晾晒场风干,然后使用橡胶锤将土颗粒锤碎,最后使用2 mm的土工试验专用筛过筛并放进塑胶桶密封保存。通过室内土工试验得到的红黏土基本物理性能指标见表1。

表1 红黏土的基本物理性能指标

Table 1 Basic physical properties of red clay

液限	塑限	塑性指数	最优含水率	最大干密度	比重
$W_L/\%$	$W_p/\%$	数 I_p	$\omega/\%$	$\rho_d/(\text{g}/\text{cm}^3)$	G_s
57.75	32.31	25.44	30.78	1.54	2.74

1.1.3 菌种

巴氏生孢八叠球菌(*Sporosarcina pasteurii*, DSM33)来自中国普通微生物菌种保藏管理中心,菌种以冻干粉的状态真空干燥保藏于安瓿瓶内,需要进行细菌活化。液体培养基组分见表2,在振荡速度为180 r/min、恒温30℃的摇床中振荡培养48 h,再用无机盐将菌液稀释,放入4℃冰箱中保存备用。在扩培时测得的巴氏生孢八叠球菌生长曲线如图1所示。

表2 培养基成分

Table 2 Composition of nutrient media

酵母浸粉/g	硫酸铵/g	三羟甲基氨基甲烷/g	水/L
20.0	10.0	15.75	1

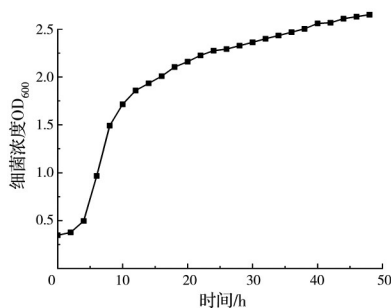


图1 巴氏生孢八叠球菌生长曲线

Fig. 1 Growth curve of *Sporosarcina pasteurii*

1.1.4 胶结液

以无水氯化钙(CaCl_2) (分析纯)作为微生物诱导碳酸钙沉淀中的钙源,无水氯化钙为白色粉末、颗粒或熔块,有强吸湿性。以尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (分析纯)作为氮源,尿素为无色结晶或白色结晶粉末。其中还需添加营养肉汤,为MICP反应过程中的微生物提供营养。

1.1.5 氧化镁

试验所用的氧化镁为活性氧化镁(轻烧氧化镁),由西陇科学股份有限公司生产。其外观呈白色、细粉末状,氧化镁含量为98.5%。

1.2 试验方案及试样制备

试验的变量分别为 Zn^{2+} 浓度、氧化镁掺量和胶结液浓度。根据陈学军等^[24]、Wang等^[25]的研究,

Zn^{2+} 浓度分别设置为0.05%、0.1%、0.5%、1.0% (Zn^{2+} 与干土质量比);氧化镁掺量分别设置为1%、2%、5%、10% (氧化镁与干土质量比);胶结液浓度分别为0、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5 mol/L (氯化钙与尿素摩尔比为1:1)。表3为试验方案。

表3 试验方案

Table 3 Test scheme

Zn^{2+} 浓度/%	氧化镁掺量/%	胶结液浓度/(mol/L)
0.05、0.1、0.5、1.0	1、2、5、10	0、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5

污染土的配置:将六水合硝酸锌溶于蒸馏水中,均匀地喷洒到过筛后的红黏土中,再放到养护箱中钝化14 d,最后放进40℃烘箱中烘干,过2 mm的土工试验专用筛后备用。无侧限试样的制备:先取制备好的污染土150 g,与1.5 g(1%)的氧化镁混合均匀,再按照30%含水率分别称取22.73 g的菌液和胶结液,倒入喷壶混合均匀,然后快速地将菌液和胶结液的混合液均匀喷洒到土里,最后按照1.4 g/cm³的干密度称取4份43.71 g的土,采用静压实法分4层装入内径39.1 mm、高80 mm的不锈钢模具中压实,且层与层之间要进行刨毛处理。土样脱模后放进恒温恒湿养护箱中养护7 d即可。直剪试样的制备同无侧限试样的制备流程类似,称取对应的污染土、氧化镁、菌液和胶结液,混合均匀后称取一份109.18 g的土,一次性倒入直剪模具(内径61.8 mm、高20 mm)压实,最后将环刀和土样一起取出,放进恒温恒湿养护箱养护7 d。

1.3 试验方法

1.3.1 无侧限抗压强度试验

试验采用深圳三思纵横科技股份有限公司生产的UTM5305型微机控制电子万能试验机。试验仪最大试验力为300 kN,最小试验力为1.2 kN,加载力控制速率精度小于0.05%,变形测量精度为0.1 mm,加载速率设置为1 mm/min。

1.3.2 直接剪切试验

试验使用的仪器是由南京土壤仪器厂生产的ZJ型应变控制式直剪仪。对试样分别施加100、200、300、400 kPa的垂直压力,剪切速度控制为0.8 mm/min,剪切位移为6 mm。抗剪强度的计算式为

$$\tau_f = c + \sigma \tan \varphi$$

式中: τ_f 为土的抗剪强度,kPa; c 为黏聚力,kPa; σ 为垂直压力,kPa; φ 为内摩擦角,(°)。

1.3.3 重金属赋存形态试验

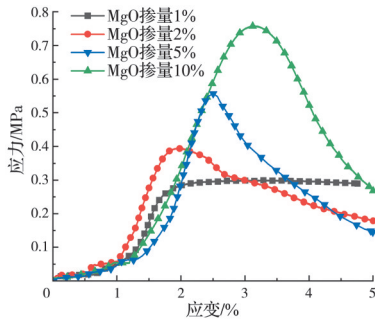
试验使用的仪器为美国ThermoFisher生产的iCAP 7600型电感耦合等离子体发射光谱仪,采用BCR法测定污染土样中重金属不同形态含量。该方法将土中重金属的赋存形态划分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态^[26]。

2 试验结果与讨论

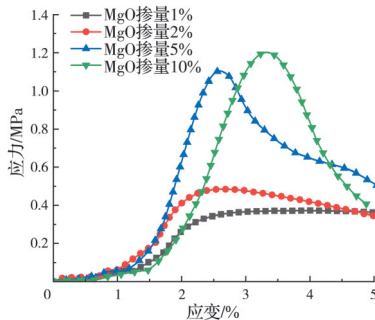
2.1 无侧限抗压强度试验结果

2.1.1 不同氧化镁掺量下试样的应力-应变曲线分析

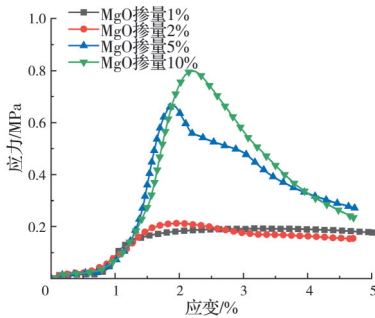
不同氧化镁掺量下固化 Zn²⁺污染红黏土的应力-应变曲线如图 2 所示,胶结液浓度为 1.0 mol/L,



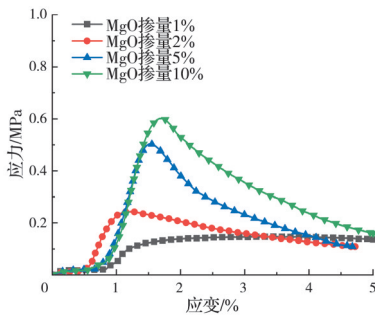
(a) Zn²⁺浓度为 0.05%



(b) Zn²⁺浓度为 0.1%



(c) Zn²⁺浓度为 0.5%



(d) Zn²⁺浓度为 1.0%

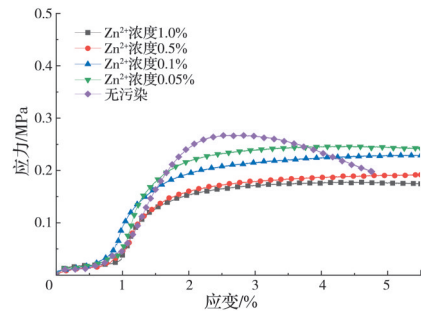
图 2 不同氧化镁掺量下固化 Zn²⁺污染红黏土的应力-应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of solidified Zn²⁺ contaminated red clay under different MgO contents

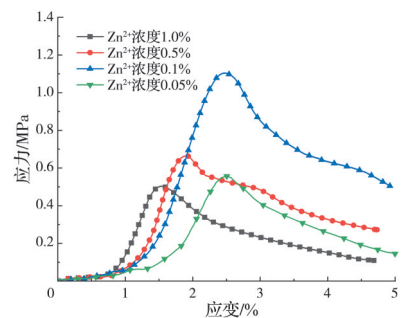
Zn²⁺浓度为 0.05%、0.1%、0.5%、1.0%,氧化镁掺量为 1%、2%、5%、10%。由图 2 可知,氧化镁掺量为 1% 时,在 4 种 Zn²⁺浓度下,随着应变的不断 增加,应力也不断增加,达到峰值后,随着应变的增 加,应力趋于稳定,即应力-应变曲线属于应变硬化 型;在氧化镁掺量为 2%、5%、10% 时,随着应变的 增加,应力不断增加,达到峰值后应力下降,即应力- 应变曲线属于应变软化型。随着氧化镁掺量的增 加,应力-应变曲线的峰值越明显,试验过程中应力 达到峰值后试样破坏越迅速。这主要归因于活性 氧化镁的吸水性以及其水化反应。由于活性氧化 镁的水化反应生成了氢氧化镁,不仅降低了试样中 的含水率,还在黏土矿物间形成了新的胶结物质, 增强了土体的脆性,从而导致试样的延展性降低, 破坏后应力骤降。

2.1.2 污染浓度对试样无侧限抗压强度的影响

图 3 为不同污染浓度下固化前后的 Zn²⁺污染红 黏土应力-应变曲线。其固化条件为 5% 氧化镁、 1.0 mol/L 胶结液。试样的应力-应变曲线存在 5 个 阶段:压密阶段、弹性阶段、屈服阶段、强化阶段、破 坏阶段。压密阶段:随着荷载的增加,试样开始发 生压密变形,主要表现为试样高度逐渐减小,孔隙 气体被排出,固体颗粒重新排列,内部结构逐渐紧



(a) 固化前



(b) 固化后

图 3 不同污染浓度下固化前后 Zn²⁺污染土的 应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of Zn²⁺ contaminated red clay before and after solidification under different pollution concentrations

密;弹性阶段:应力-应变曲线呈线性关系,表现为弹性变形,表明当施加的应力增加时固化土样发生弹性变形,但在去除应力后可以完全恢复原状,此阶段没有永久性形变;屈服阶段:应力-应变曲线接近一条直线,表示固化土样开始发生塑性变形,虽然固化土样会发生可逆的弹性变形,但也开始出现不可逆的塑性变形,屈服点在这个阶段被确定,标志着固化土样从弹性到塑性变形的转变;强化阶段:应力-应变曲线的斜率逐渐减小,表明应力的增长变得更加缓慢,固化土样在这个阶段逐渐接近峰值强度,标志着固化土样将要破坏;破坏阶段:应力-应变曲线呈下降趋势,表示固化土样已经达到其极限,已经发生破坏,此阶段应变继续增加,但应力开始下降,直至完全破坏。由图 3(a)可知,随着污染浓度从 0.05% 增加到 1.0%,试样的无侧限抗压强度逐渐降低,且 Zn^{2+} 的加入使得应力-应变曲线呈应变硬化型。 Zn^{2+} 的存在影响了土体颗粒间的结合力,使得土体的强度降低。此外, Zn^{2+} 还能改变土体的孔隙结构,导致土体密实度降低,从而影响其力学性能。因此,被重金属污染的地基必须进行加固处理。由图 3(b)可知,随着污染浓度的增加,处理后的试样无侧限抗压强度先增加后减小。 Zn^{2+} 浓度过高时,试样抗压强度越低,原因有二:一是高浓度的 Zn^{2+} 会使部分微生物失活,导致碳酸根生成量减少,从而影响 MICP 的效果;二是 Zn^{2+} 与土体内各种矿物成分、各类胶结物质发生物理吸附以及复杂的化学溶蚀反应,破坏土颗粒之间的胶结物质,使得土颗粒之间的胶结作用减弱^[27],从而降低试样的抗压强度。

2.1.3 胶结液浓度及氧化镁掺量对试样无侧限抗压强度的影响

无侧限抗压强度是固化/稳定化技术处理效果的重要评价指标,取应力的峰值作为试样的无侧限抗压强度。无侧限抗压强度试验选取的 Zn^{2+} 污染浓度分别为 0.05%、0.1%、0.5%、1.0%,探究不同胶结液浓度在氧化镁掺量为 1%、2%、5%、10% 时的无侧限抗压强度。不同污染浓度下无侧限抗压强度与胶结液浓度和氧化镁掺量的关系如图 4 所示。

由图 4 可知,在同一 Zn^{2+} 浓度和胶结液浓度下,试样的无侧限抗压强度随着氧化镁掺量的增加而增加。其中,氧化镁掺量为 1% 和 2% 时试样的无侧限抗压强度较低,在污染浓度为 0.1%、氧化镁掺量为 2%、胶结液浓度为 1.0 mol/L 时达到最高,为 0.486 MPa。氧化镁掺量为 5% 和 10% 时试样的无侧限抗压强度较高,但相较而言,氧化镁掺量为

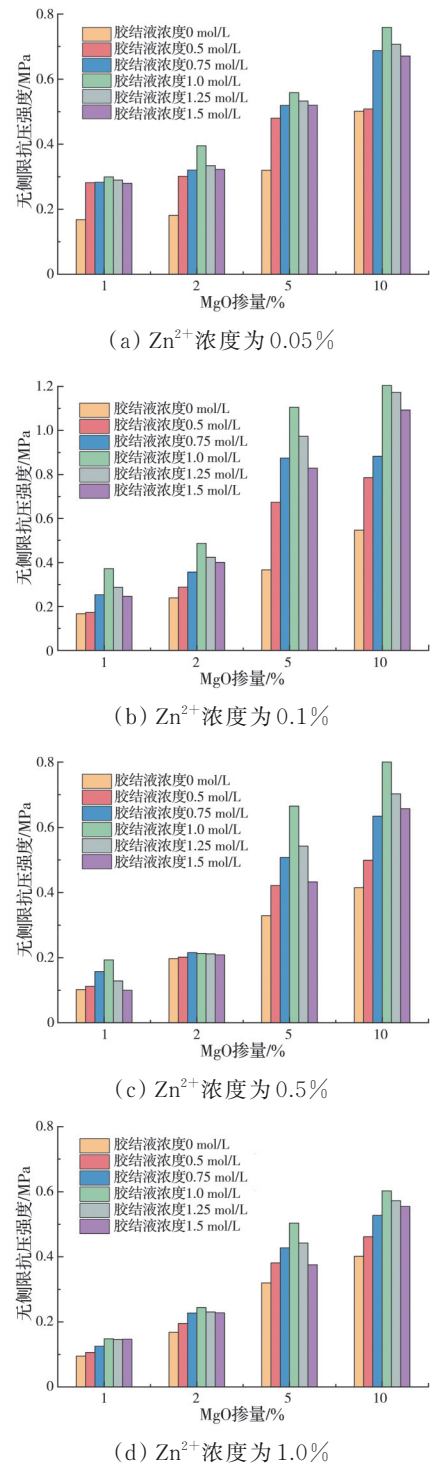


图 4 不同胶结液浓度及氧化镁掺量下固化 Zn^{2+} 污染红黏土的无侧限抗压强度

Fig. 4 Unconfined compressive strength of solidified Zn^{2+} contaminated red clay under different concentrations of cementation solution and MgO contents

10% 时,试样的无侧限抗压强度提升并不明显。在污染浓度为 0.05%、胶结液浓度为 1.0 mol/L 时,氧化镁掺量为 5% 试样的无侧限抗压强度为 0.559 MPa,而氧化镁掺量为 10% 试样的无侧限抗压强度为 0.759 MPa,试样强度提升了 35.85%;在胶结液浓度为 1.0 mol/L,污染浓度分别为 0.1%、0.5%、

1.0%时,相比氧化镁掺量为5%的试样,氧化镁掺量为10%的试样强度分别提升了8.98%、20.34%、19.63%。

氧化镁的掺入使土壤呈弱碱性,巴氏生孢八叠球菌适宜的生长环境也为弱碱性^[28],因此,适量掺入氧化镁可提高微生物的活性;同时,氧化镁与水反应,生成Mg(OH)₂,其中部分Mg²⁺与尿素分解产生的CO₃²⁻相结合,生成多种水合碳酸镁。这些水合碳酸镁具有良好的胶结作用,可使土颗粒之间联结效果更好,能够填充孔隙,提高土体的整体性,进而显著提高土体的抗压强度。氧化镁掺量为10%时,试样的无侧限抗压强度提升并不多,这是因为氧化镁掺量过多会降低土体含水率,影响细菌活性,从而降低MICP效果。

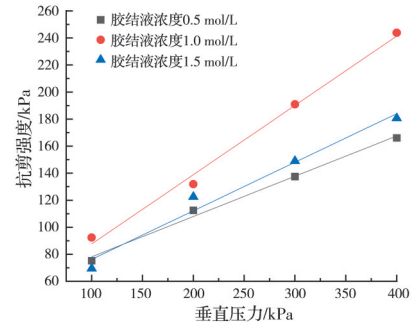
由图4还可知,试样的无侧限抗压强度随着胶结液浓度的增大呈先上升后下降的趋势。在相同Zn²⁺浓度和氧化镁掺量时,试样的无侧限抗压强度均在胶结液浓度为1.0 mol/L时达到最大。分析其原因,当胶结液浓度低于1.0 mol/L时,脲酶从尿素中分解的碳酸根离子较少,碳酸钙生成量过少,不能完全填充土体中的孔隙,从而影响试样的无侧限抗压强度;而当胶结液浓度超过1.0 mol/L时,钙离子会抑制脲酶活性^[29],影响MICP效果,从而导致试样的无侧限抗压强度提升较小。

2.2 直接剪切试验结果

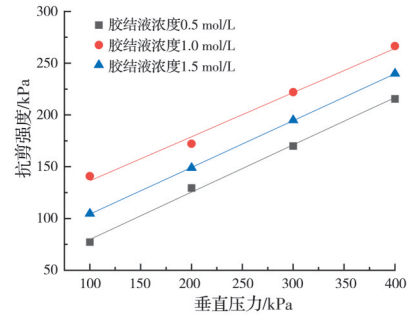
2.2.1 胶结液浓度对试样抗剪强度的影响

通过直剪试验得到不同污染浓度、氧化镁掺量及胶结液浓度(0.5、1.0、1.5 mol/L)下固化Zn²⁺污染红黏土的抗剪强度,图5和图6分别为污染浓度为0.1%和1.0%时的抗剪强度拟合曲线。

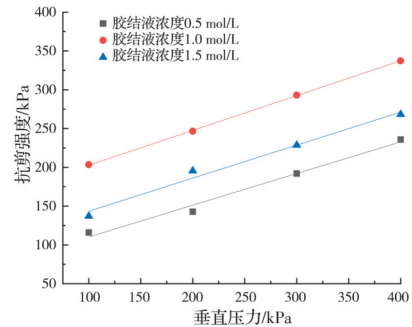
基于这2种污染浓度和4种氧化镁掺量,可以得到试样的抗剪强度与胶结液浓度的关系。从图5、图6中可以看出,每组试样的抗剪强度都随着垂直压力的增加而线性增长,这是因为垂直压力的增大直接导致土体内孔隙被压缩,土体更密实,土颗粒的接触更充分,从而提高了试样的抗剪强度。从图5、图6中还可以看出,当胶结液浓度为1.0 mol/L时,4种压力条件下试样的抗剪强度都最高,当胶结液浓度为1.5 mol/L时,试样的抗剪强度大多都大于胶结液浓度为0.5 mol/L的试样,只有较少部分存在两者接近或交叉的情况。因此,就胶结液浓度对试样抗剪强度的影响而言,1.0 mol/L优于0.5、1.5 mol/L。从图5(b)、(c)和图6(c)、(d)可以看出,拟合曲线接近平行,由抗剪强度计算公式可知,试样的内摩擦角几乎相等。



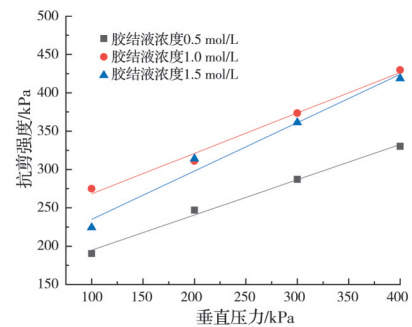
(a) 氧化镁掺量为1%



(b) 氧化镁掺量为2%



(c) 氧化镁掺量为5%



(d) 氧化镁掺量为10%

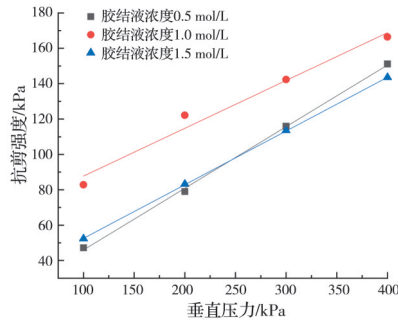
图5 不同固化剂掺量下0.1% Zn²⁺浓度时的抗剪强度拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves of shear strength at 0.1% Zn²⁺ concentration under different curing agent contents

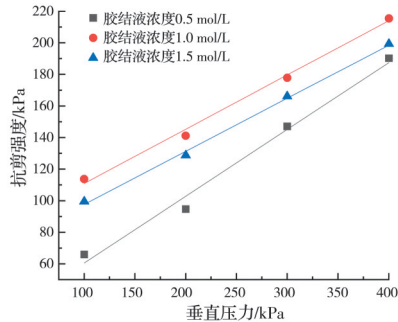
2.2.2 氧化镁掺量对试样抗剪强度的影响

胶结液浓度为1.0 mol/L时,4种Zn²⁺浓度下氧化镁掺量与固化Zn²⁺污染红黏土抗剪强度的关系如图7所示。

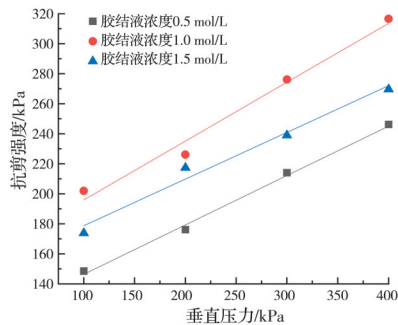
由图7可知,在污染浓度相同的条件下,随着氧



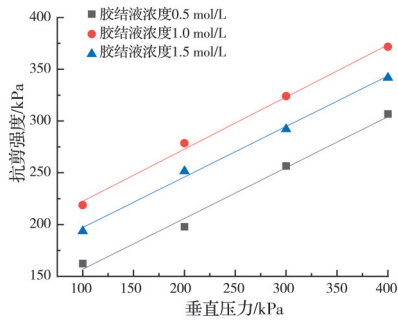
(a) 氧化镁掺量为 1%



(b) 氧化镁掺量为 2%



(c) 氧化镁掺量为 5%

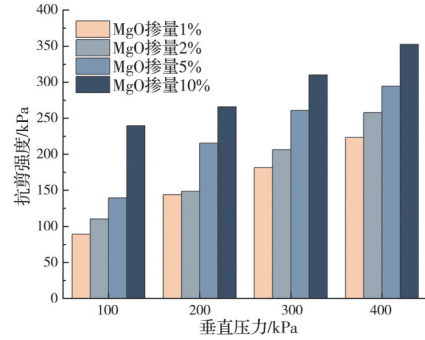


(d) 氧化镁掺量为 10%

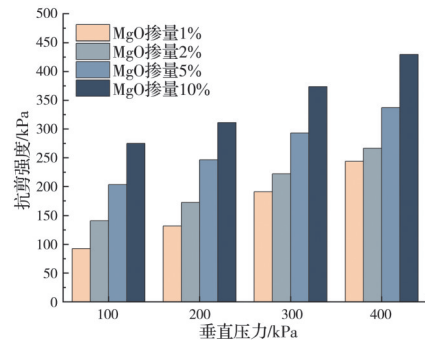
图 6 不同固化剂掺量下 1.0% Zn²⁺ 浓度时的抗剪强度拟合曲线

Fig. 6 Fitting curves of shear strength at 1.0% Zn²⁺ concentration under different curing agent contents

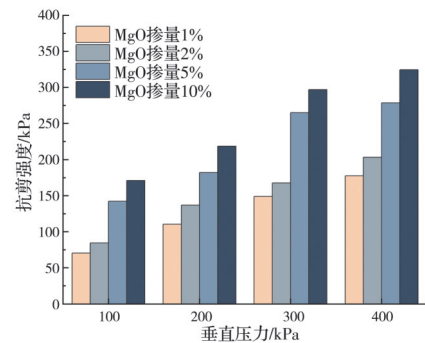
化镁掺量的增加,相同垂直压力下试样的抗剪强度逐渐提高。Zn²⁺污染浓度为 1.0%、垂直压力为 100 kPa 时,相比氧化镁掺量为 1% 的试样,氧化镁掺量为 2% 的试样抗剪强度提升了 20.12%,即氧化镁掺量增加 1%,试样的抗剪强度提升了 20.12%;相比氧化镁掺量为 1% 的试样,氧化镁掺量为 5% 的试



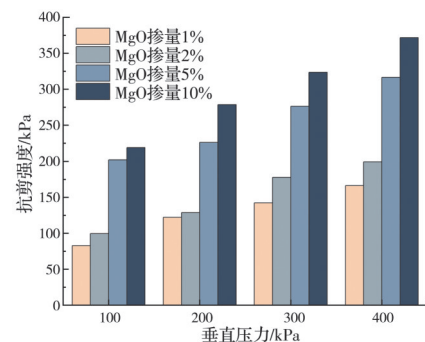
(a) Zn²⁺ 浓度为 0.05%



(b) Zn²⁺ 浓度为 0.1%



(c) Zn²⁺ 浓度为 0.5%



(d) Zn²⁺ 浓度为 1.0%

图 7 不同氧化镁掺量下固化 Zn²⁺ 污染红黏土的抗剪强度
Fig. 7 Shear strength of solidified Zn²⁺ contaminated red clay under different MgO contents

样抗剪强度提升了 143.84%,即氧化镁掺量增加 1%,抗剪强度平均提升了 35.96%;相比氧化镁掺量为 1% 的试样,氧化镁掺量为 10% 的试样抗剪强度提升了 164.15%,即氧化镁掺量增加 1%,抗剪强度平均提升了 18.24%。可以发现,在这 4 种垂直压

力下,相比氧化镁掺量为 1% 的试样,试样抗剪强度均在氧化镁掺量为 5% 时提升效率最高。

2.2.3 胶结液浓度及氧化镁掺量对抗剪指标的影响

Zn²⁺污染红黏土的黏聚力受胶结液浓度及氧化镁掺量的影响较大。在胶结液浓度及氧化镁掺量变化范围内,黏聚力最大差值达 204.49 kPa。其中,在胶结液浓度变化范围内,黏聚力最大差值为 88.4 kPa;在氧化镁掺量变化范围内,黏聚力最大差值为 179.16 kPa。可以看出,氧化镁掺量比胶结液浓度对 Zn²⁺污染红黏土黏聚力的影响更大。

从黏聚力随胶结液浓度及氧化镁掺量变化的热力图(图 8)可以明显看出,黏聚力随氧化镁掺量主要呈阶梯状变化,说明氧化镁掺量对 Zn²⁺污染红黏土的黏聚力影响显著,在同一胶结液浓度下,试样的黏聚力随氧化镁掺量的增加而增大。在低氧化镁掺量(1%~4%)及高氧化镁掺量(7%~10%)下,试样的黏聚力随氧化镁掺量的不同而变化不大;而在适量氧化镁掺量(4%~7%)下,尽管氧化镁掺量不同,但热力图中的等高线均较密集,说明此时氧化镁掺量对试样的黏聚力提升效果最好。

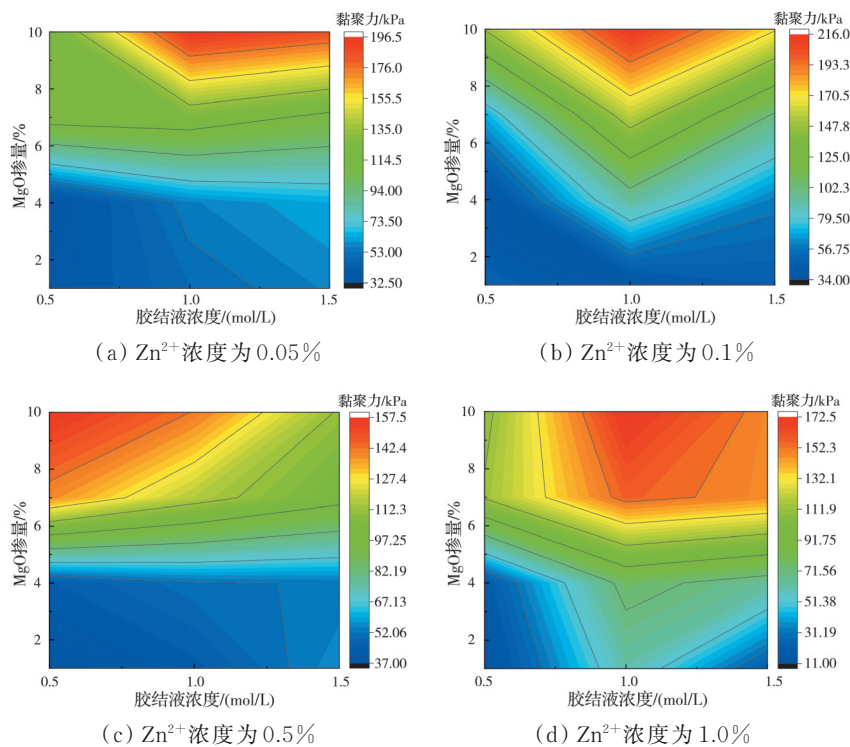


图 8 黏聚力随胶结液浓度及氧化镁掺量变化的关系曲线

Fig. 8 Relationship curves of cohesion with the concentrations of cementation solution and MgO contents

图 9 为不同污染浓度(0.1% 和 1.0%)和不同胶结液浓度(0.5 mol/L、1.0 mol/L 和 1.5 mol/L)下内摩擦角随氧化镁掺量的变化(其中氧化镁掺量为 0 时表示未处理污染土)。从图 9 可以看出,处理后污染土的内摩擦角均显著提高。污染浓度为 0.1% 时,内摩擦角最高增加 17.24°;污染浓度为 1.0% 时,内摩擦角最高增加 12.22°。随着氧化镁掺量的增加,内摩擦角总体呈上升趋势。主要原因是土体表面凹凸与胶结团聚体咬合及其滑动摩擦^[30]。

2.3 重金属赋存形态试验结果

图 10 为处理前后试样 pH 值的变化。Zn²⁺的赋存形态与 pH 值密切相关,在不同 pH 值条件下,Zn²⁺可以形成不同化合物^[31]。在低 pH 值(酸性环

境)下,Zn²⁺主要以游离态存在;在高 pH 值(碱性环境)下,会生成 Zn(OH)₂沉淀。由图 10 可知,处理前污染土 pH 值在 5.73~5.10 之间,属于酸性环境,Zn²⁺更多以可溶性离子形式存在,因此,弱酸提取态的 Zn²⁺更多;而处理后试样的 pH 值在 7.97~9.20 之间,在碱性环境下更有利于碳酸盐的形成。随氧化镁掺量的增加,试样的 pH 值逐渐上升。因此,氧化镁的掺入对 MICP 固化 Zn²⁺起到促进作用。

图 11 为固化试样 Zn²⁺的赋存形态分布图。弱酸提取态指重金属通过离子交换或溶解在弱酸中的形式,这种形态的重金属最容易受环境因子(如 pH 值)变化的影响,具有较高的生物可利用性;可还原态指重金属与铁锰氧化物结合的形式,在还原条件下容易释放出来,生物可利用性中等;可氧化态

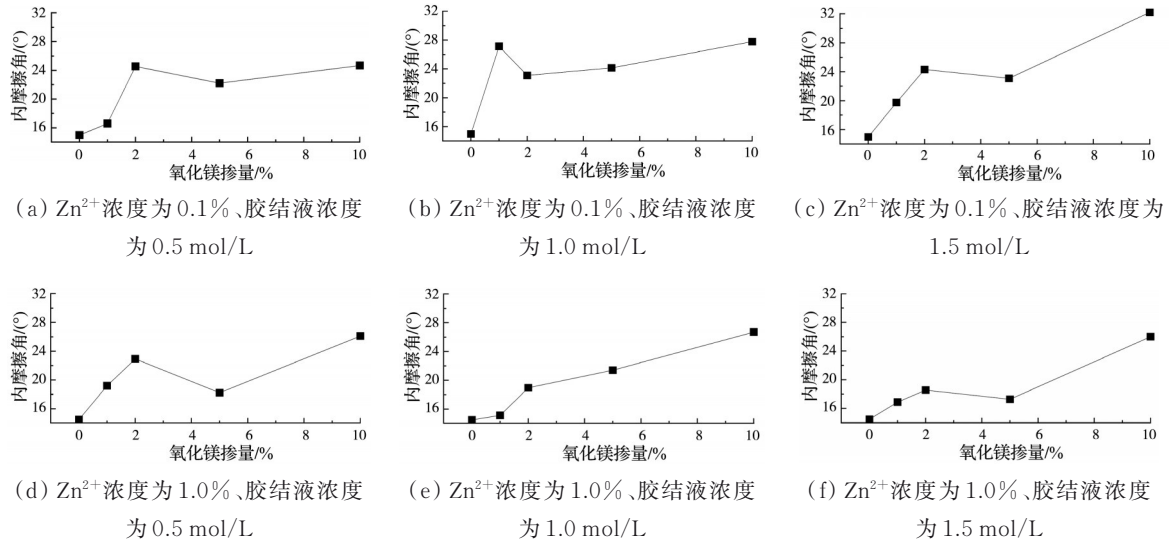
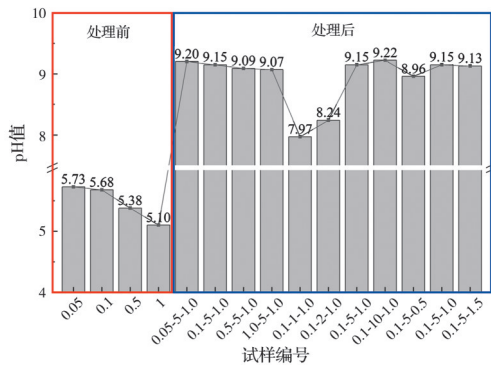


图 9 固化前后试样的内摩擦角

Fig. 9 Internal friction angles of samples before and after solidification

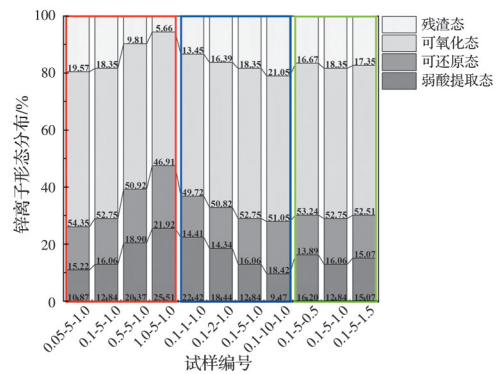


注: 试样编号第 1 位表示 Zn^{2+} 浓度、第 2 位表示氧化镁掺量、第 3 位表示胶结液浓度, 如 1.0-5-1.0 表示 Zn^{2+} 浓度为 1.0%, 氧化镁掺量为 5%, 胶结液浓度为 1.0 mol/L。

图 10 固化前后试样的 pH 值

Fig. 10 pH values of samples before and after solidification

指重金属与有机物和硫化物结合的形式, 在有机物分解或氧化条件下容易释放, 生物可利用性较低; 残渣态指重金属牢固结合在矿物晶格中或作为矿物组分存在, 生物可利用性最低, 通常在自然条件下不会释放^[32]。重金属的生态毒性主要体现在弱酸提取态, 这种形态的生物可利用性最高。从图 11 可以发现, 在相同固化条件下, 随着 Zn^{2+} 浓度的增加, 弱酸提取态占比也相应增加, 而可还原态、可氧化态与残渣态的占比则降低。在固化污染土的过程中, 微生物能够将 Zn^{2+} 转化为不易受环境因素影响的状态。在同种污染浓度下, 氧化镁掺量的增加使得土体中 Zn^{2+} 的弱酸提取态占比减少, 从 22.42% 降低至 9.47%, 而可还原态、可氧化态与残渣态的占比均增加, 说明在 MICP 反应过程中氧化镁对固定重金属起积极作用。只改变胶结液浓度时, 可以发现, 胶结液浓度为 1.0 mol/L 时 Zn^{2+} 的弱酸提取



注: 试样编号第 1 位表示 Zn^{2+} 浓度、第 2 位表示氧化镁掺量、第 3 位表示胶结液浓度, 如 1.0-5-1.0 表示 Zn^{2+} 浓度为 1.0%, 氧化镁掺量为 5%, 胶结液浓度为 1.0 mol/L。

图 11 固化试样 Zn^{2+} 的赋存形态分布图

Fig. 11 Occurrence form distribution of Zn^{2+} in solidified samples

态最低, 其次是胶结液浓度为 1.5 mol/L 时, 在胶结液浓度为 0.5 mol/L 时达到最大。在 MICP 反应过程中会产生碳酸根离子和氢氧根离子, 均与 Zn^{2+} 发生反应, 生成沉淀, 而 MICP 反应生成的碳酸钙也对 Zn^{2+} 起到包裹作用, 从而固定重金属^[33]。

3 结论及建议

通过无侧限抗压强度试验和直接剪切试验对 MICP 联合氧化镁固化 Zn^{2+} 污染红黏土的力学强度进行研究, 结合重金属赋存形态试验对固化土进行分析, 主要结论如下:

1) 胶结液浓度对固化土的无侧限抗压强度及抗剪强度影响明显。在同一氧化镁掺量和 Zn^{2+} 浓度下, 随着胶结液浓度的增加, 固化后试样的无侧限抗压强度和抗剪强度均呈先升高后降低的趋势,

胶结液浓度为1.0 mol/L时最大。

2)氧化镁掺量的增加可显著提升固化土的无侧限抗压强度和抗剪强度。在同一胶结液浓度和 Zn^{2+} 浓度下,固化土的无侧限抗压强度和抗剪强度均随氧化镁掺量的增加而增加,但掺量为5%时氧化镁的利用率最高。

3)固化后污染红黏土的黏聚力同时受氧化镁掺量和胶结液浓度的影响,但受氧化镁掺量的影响更大,黏聚力随氧化镁掺量的增加而增大。

4)氧化镁掺量的增加能有效降低 Zn^{2+} 的弱酸提取态,对MICP技术固化重金属有积极作用。胶结液浓度为1.0 mol/L时对 Zn^{2+} 的固化效果最好。

该研究仅针对 Zn^{2+} 污染红黏土,未涵盖其他重金属污染物,结果的普适性有限。研究主要关注短期固化效果,缺乏对长期稳定性和安全性的评估,并且只使用了单一微生物进行MICP反应,未探讨其他微生物的潜力。未来的研究应扩展至其他重金属污染物,以增强研究结果的普适性;需进行长期稳定性试验,以确保处理方法的持久性和安全性;还需探索其他微生物在 Zn^{2+} 污染土壤协同固化中的作用,寻找更高效的处理方法。

参考文献

- [1] 黄占斌,李昉泽.土壤重金属固化稳定化的环境材料研究进展[J].中国材料进展,2017,36(11):840-851.
Huang Z B, Li F Z. Research progress of environmental materials on solidification and stabilization of heavy metals in soil[J]. Materials China, 2017, 36(11): 840-851. (in Chinese)
- [2] 陈玥如,高文艳,陈虹任,等.场地重金属污染土壤固化及MICP技术研究进展[J].环境科学,2024,45(5):2939-2951.
Chen Y R, Gao W Y, Chen H R, et al. Research progress on solidification and MICP remediation of soils in heavy metal contaminated site[J]. Environmental Science, 2024, 45(5): 2939-2951. (in Chinese)
- [3] Shao Y Y, Yan T, Wang K, et al. Soil heavy metal lead pollution and its stabilization remediation technology[J]. Energy Reports, 2020, 6: 122-127.
- [4] Wang Y C, Li A, Cui C W. Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: mechanisms and applicability[J]. Chemosphere, 2021, 265: 129071.
- [5] Jankaite A, Vasarevičius S. Remediation technologies for soils contaminated with heavy metals[J]. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 2005, 13(2): 109-113.
- [6] Gavrilesco M. Enhancing phytoremediation of soils polluted with heavy metals[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2022, 74: 21-31.
- [7] Khalid S, Shahid M, Niazi N K, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 182: 247-268.
- [8] 刘汉龙,肖杨.微生物土力学原理与应用[M].北京:科学出版社,2022.
Liu H L, Xiao Y. Biocemented soils mechanical principles and applications[M]. Beijing: Science Press, 2022. (in Chinese)
- [9] 肖鹏.微生物温控加固钙质砂动力与液化特性研究[D].重庆:重庆大学,2020.
Xiao P. Study on dynamic and liquefaction characteristics of calcareous sand strengthened by microbial temperature control[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020. (in Chinese)
- [10] Lai H J, Ding X Z, Cui M J, et al. Mechanisms and influencing factors of biomineralization based heavy metal remediation: a review[J]. Biogeotechnics, 2023, 1(3): 100039.
- [11] 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.
- [12] 王欣文,苏超.产脲酶微生物矿化修复铜污染溶液效果研究[J].环境工程,2023,41(增刊2):651-655,639.
Wang X W, Su C. Mineralization effect of urease-producing microorganisms on copper in solution[J]. Environmental Engineering, 2023, 41(Sup 2): 651-655, 639. (in Chinese)
- [13] Bachmeier K L, Williams A E, Warmington J R, et al. Urease activity in microbiologically-induced calcite precipitation[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 93(2): 171-181.
- [14] Cacchio P, Ercole C, Cappuccio G, et al. Calcium carbonate precipitation by bacterial strains isolated from a limestone cave and from a loamy soil[J]. Geomicrobiology Journal, 2003, 20(2): 85-98.
- [15] Okwadha G D O, Li J. Optimum conditions for microbial carbonate precipitation[J]. Chemosphere, 2010, 81(9): 1143-1148.
- [16] 李杰,康博,查甫生.冻融循环作用下MICP固化铅污染土的强度与浸出特性研究[J].工程地质学报,2024,32(2):440-447.
Li J, Kang B, Zha F S. Strength and leaching characteristics of MICP-solidified lead-contaminated soils under the action of freeze-thaw cycles[J]. Journal of Engineering Geology, 2024, 32(2): 440-447. (in Chinese)
- [17] 江昭明,陈永贵,文子豪,等.pH值对MICP固化修复镉污染尾矿的影响研究[J].岩土工程学报,2025,47

- (1):38-47.
Jiang Z M, Chen Y G, Wen Z H, et al. Study on the effect of pH on MICP curing of cadmium contaminated tailings[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2025, 47(1):38-47.(in Chinese)
- [18] Gat D, Ronen Z, Tsesarsky M. Long-term sustainability of microbial-induced CaCO_3 precipitation in aqueous media[J]. Chemosphere, 2017, 184: 524-531.
- [19] 吴尚彬, 贾苍琴, 王贵和. 微生物-活性氧化镁固化红黏土试验研究[J]. 人民长江, 2022, 53(8): 167-172.
Wu S B, Jia C Q, Wang G H. Experimental study on microbial-active magnesia solidified red clay[J]. Yangtze River, 2022, 53(8): 167-172. (in Chinese)
- [20] 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, 2017, 24(1): 372-380.
- [21] 刘松玉, 李晨. 氧化镁活性对碳化固化效果影响研究[J]. 岩土工程学报, 2015, 37(1): 148-155.
Liu S Y, Li C. Influence of MgO activity on stabilization efficiency of carbonated mixing method[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2015, 37(1): 148-155. (in Chinese)
- [22] 赖胜强, 林亲铁, 项江欣, 等. 氧化镁基固化剂对铅离子的吸附作用及其影响因素[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7): 3859-3865.
Lai S Q, Lin Q T, Xiang J X, et al. Adsorption of Pb^{2+} on a magnesia-based curing agent and its influencing factors[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(7): 3859-3865. (in Chinese)
- [23] Zha F S, Chen S G, Kang B, et al. Synergistic solidification of lead-contaminated soil by magnesium oxide and microorganisms[J]. Chemosphere, 2022, 308: 136422.
- [24] 陈学军, 周兴, 宋宇, 等. 淋滤条件下 Zn^{2+} 污染对红黏土强度损伤特征试验研究[J]. 工程地质学报, 2017, 25(5): 1264-1269.
Chen X J, Zhou X, Song Y, et al. Experimental study on strength damage of red clay by Zn^{2+} pollution under leaching[J]. Journal of Engineering Geology, 2017, 25(5): 1264-1269. (in Chinese)
- [25] Wang J Q, Song Y, Dong S S, et al. Triaxial experimental study of zinc contaminated red clay under different temperature conditions[J]. Applied Sciences, 2022, 12(21): 10742.
- [26] Fernández E, Jiménez R, Lallena A M, et al. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils[J]. Environmental Pollution, 2004, 131(3): 355-364.
- [27] 毕鹏雁. 固化 Zn^{2+} 污染红黏土力学与微观特性研究[D]. 广西桂林: 桂林理工大学, 2021.
Bi P Y. Study on mechanical and microscopic characteristics of solidified Zn^{2+} polluted red clay[D]. Guilin, Guangxi: Guilin University of Technology, 2021. (in Chinese)
- [28] 刘汉龙, 赵常, 肖杨. 微生物矿化反应原理、沉积与破坏机制及理论: 研究进展与挑战[J]. 岩土工程学报, 2024, 46(7): 1347-1358.
Liu H L, Zhao C, Xiao Y. Reaction principles, deposition and failure mechanisms and theories of biomineralization: progress and challenges[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2024, 46(7): 1347-1358. (in Chinese)
- [29] Lai H J, Cui M J, Wu S F, et al. Retarding effect of concentration of cementation solution on biocementation of soil[J]. Acta Geotechnica, 2021, 16(5): 1457-1472.
- [30] 刘小军, 郜鑫, 潘超钊. MICP固化土遗址裂隙的剪切强度试验研究[J]. 土木工程学报, 2022, 55(4): 88-94, 108.
Liu X J, Gao X, Pan C F. Experimental study on shear strength of cracks in MICP solidified soil sites[J]. China Civil Engineering Journal, 2022, 55(4): 88-94, 108. (in Chinese)
- [31] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [32] Wen J, Yi Y J, Zeng G M. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 178: 63-69.
- [33] 许耀东, 章荣军, 黄小松, 等. MICP修复重金属污染溶液及矿化垃圾土试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2024, 46(5): 117-126.
Xu Y D, Zhang R J, Huang X S, et al. Experimental investigation on bioremediation of heavy metal contaminated solutions and aged refuse by MICP[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2024, 46(5): 117-126. (in Chinese)