

场地铬污染的微生物治理及资源化实验

化天赐, 李 艳, 黎晏彰, 鲁安怀, 丁竑瑞, 王长秋, 姬 翔

(北京大学地球与空间科学学院造山带与地壳演化教育部重点实验室, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京 100091)

摘 要: 中国是世界最大的铬资源消耗和铬污染排放国, 每年产生万吨级的高毒性六价铬铬渣。现有修复技术存在易氧化“返黄”、含铁添加剂污染等难题, 无法实现铬污染的长效治理与资源化再利用。本工作对实际铬污染场地土壤开展了碱性条件下的微生物矿化实验, 探讨了矿化产物的稳定性、可回收性与反应机理。结果表明, 该方法能高效还原铬渣中的六价铬和三价铁产生含三价铬的矿化物。与空气充分接触长达 60 d 后, 矿化产物仍未出现再氧化和再分解等现象, 且具有弱磁性, 具备磁选回收潜力。本工作为解决场地铬污染与铬资源回收再利用问题提供了一种低成本、高效率的原位、长效治理方案。

关键词: 铬污染; 微生物; 生物矿化; 长期稳定; 资源回收

中图分类号: X53; X17 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3115-07

网络出版时间: 2024-08-09



中国是世界上最大的铬矿消耗国, 年消耗量已超一千多万吨, 占全球铬矿产量的 50% (质量分数) 以上^[1], 每年向环境中排放 20~30 万 t 的铬渣, 导致中国铬渣产生量和堆存量居世界首位^[2-3]。与此形成鲜明对比的是, 我国铬矿资源极度匮乏, 仅占世界储量的 0.2% (质量分数), 全国铬矿石年产量不到 20 万 t, 对外依存度接近 100%^[4]。

铬渣中约有 6% (质量分数) 的铬^[5], 其中三价铬 (Cr^{3+}) 含量为 51 000~59 000 mg/kg^[6], 六价铬 (Cr^{6+}) 为 1 130~8 500 mg/kg^[7]。 Cr^{3+} 在长期的堆放过程中, 会被 O_2 ^[8]、含锰矿物^[9]和 H_2O_2 ^[10]等氧化剂氧化为 Cr^{6+} 。 Cr^{6+} 的毒性约是 Cr^{3+} 的 100 倍, 有显著的致癌作用^[11], 并且具有高溶解性、高迁移性, 很容易随着雨水浸出、进入场地土壤和地下水^[12], 严重危害人类健康和环境安全。因此, 多种技术如化学还原法^[13]、电化学法^[14]以及生物法^[15]等, 通过将 Cr^{6+} 转化为毒性小、难溶的 Cr^{3+} , 实现 Cr 污染的原位修复。目前铬污染场地的主要修复产物包括 Cr^{3+} 的氧化物和氢氧化物^[16]、无定形铁铬化合物^[17]、铁氧化物表面络合物^[18]及有机金属络合物等^[19]。这些产物均呈亚稳态, 随着环境中 pH 值和氧化还原电位值的变化, 它们很容易被再次氧化成 Cr^{6+} 。在许

多 Cr 污染已得到处理的地区, Cr^{3+} 会被再次氧化为 Cr^{6+} , 产生所谓的“返黄”现象^[20]。铬污染治理中出现的“返黄”现象已严重造成“反复治理反复污染”的循环治理现状, 并导致了极大的人力、财力和资源的浪费。在以往铬污染场地原位修复中, 以硫酸亚铁为主的铁系还原稳定固化剂使用频率最高^[21], 导致铬污染场地土壤同时含有过量的 Fe^{3+} 。

在酸性条件下, Cr^{6+} 更容易被还原^[22], 但 Cr^{3+} 固体也会因其高溶解度而被迅速氧化^[23]。在碱性条件下, Cr^{6+} 的氧化还原电位从 1.33 V 下降至 -0.13 V (标准氢电极的电极电势为零), 还原难度增加^[22]; 铁载体还会促进可溶性有机 Cr^{3+} 络合物的形成, 并催化 Cr^{3+} 的氧化^[24]。面对酸碱两难的情况以及新增铬渣 pH 值在 7~11 的现状^[25], 本工作采用在实验室驯化获得的耐铬微生物——希瓦氏菌(*Shewanella oneidensis* MR-1, S. MR-1)修复碱性铬污染土壤。通过利用 S. MR-1 的生长代谢还原 Cr^{6+} 并消耗有机质, 抑制有机- Cr^{3+} 络合物的生成并形成稳定的铬沉淀物。进一步探讨了铬矿化产物的长期稳定性和可回收性, 为铬污染场地长效治理并回收铬资源提供一种低成本的原位治理方案。

收稿日期: 2024-02-28。 修订日期: 2024-05-16。

基金项目: 国家自然科学基金项目(92351302); 国家重点研发计划项目(2019YFC1805900)。

第一作者: 化天赐(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 李 艳(1982—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-02-28. Revised date: 2024-05-16.

First author: HUA Tianci (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 2201110684@stu.pku.edu.cn

Correspondent author: LI Yan (1982—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liyan-pku@pku.edu.cn

1 实验

1.1 微生物矿化实验

在河南某铬污染场地取 0~0.5 m 表层铬污染土壤样品, 将土壤在冷冻干燥机中冷冻干燥。检测铬污染土壤酸碱度, 总 Cr、总 Fe 浓度。分别取 2 次 40 g 铬污染土壤置于 2 瓶 100 mL 血清瓶中。

将 *S. MR-1* 置于低浓度 Cr^{6+} 的 LB 培养基中培养, 进入对数生长期后按 10% (质量分数) 的接种量添加到更高浓度的含 Cr^{6+} 培养基中培养。将耐 Cr^{6+} 的 *S. MR-1* 置于弱碱性的含高浓度 Cr^{6+} 培养基中培养, 进入对数生长期后按 10% 的接种量添加到更碱的含高浓度 Cr^{6+} 培养基中培养。通过长期驯化, 获得了对高 Cr 浓度(500 mg/L)和碱性(pH=11)环境具有耐受性的 *S. MR-1*。将驯化后的 *S. MR-1* 按 1% (质量分数) 的接种量接入 500 mL LB 培养基中, 繁殖 12 h 后制备成 40 mL 的静息细胞液。

向其中 1 瓶有铬污染土壤的血清瓶中加入 40 mL 静息细胞液。另一瓶加入 40 mL 去离子水。土壤中自带的有机质作为电子供体, 塞上血清瓶塞, 放在户外静置反应 7 d。每隔 24 h 在手套箱中用移液器吸取 0.5 mL 反应液放入离心管中, 在离心机中离心 (8 000 r/min, 5 min), 取上清液分别检测 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 以及 Fe^{2+} 的浓度。

1.2 产物稳定性实验

为防止治理产物溶解释放 Cr^{3+} , 并被氧化剂氧化为 Cr^{6+} , 对反应体系及反应产物进行了长达 60 d 的稳定性研究。在微生物治理铬污染土壤 7 d 后, 取下血清瓶塞, 将反应体系暴露在户外空气环境中。每隔 24 h 取上清液分别检测 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的浓度。

在微生物治理铬污染土壤 7 d 后, 将治理后的土壤冷冻干燥, 摊平暴露在空气环境下。60 d 后, 将土壤放入冷冻干燥机中冷冻干燥, 研磨过 400 目筛(孔径 38 μm), 对治理土壤的元素价态和产物磁性进行表征。

1.3 实验仪器

采用英国 Axis Supra 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析治理前后土壤 Cr 元素价态变化, 测试条件: 激发源为单色化 Al K_α X 射线(1 486.71 eV), 能谱扫描范围为 0~1 200 eV, 宽幅扫描间距为 1 eV, 窄幅扫描间距为 0.1 eV, 能谱采用 C 1s (248.8 eV) 进行校正, 分峰拟合采用 Gauss/Laurents 方程最小均方差 Shirley 消背底方法。采用美国 Prodigy7 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)检测 Cr、Fe 浓度。

测试条件: 功率 1.1 kW, 泵速 1.2 mL/min, 进样时间 40 s, 读数时间 30 s。采用美国 Quanta 200F 型场发射环境扫描电子显微镜-能谱(SEM-EDS)观察微生物形貌和表面元素。测试条件: 样品表面喷金镀膜。测试时, 加速电压为 10 kV, 高真空模式。采用日本 JEM-2100F 型场发射高分辨透射电子显微镜-能谱(TEM-EDS)进行显微结构观察。测试条件: 加速电压为 200 kV, 能谱能量分辨率为 130.8 eV, 放大倍数为 50~1 500 000 倍; 采用日本 UV-2700 型紫外可见分光光度计(UV-Vis)测量 Cr^{6+} 和 Fe^{2+} 浓度。测试条件: 光源为卤素灯和氙灯, 波长为 185~1 400 nm, 分辨率为 0.1 nm; 采用美国 Lakeshore 8604 型振动样品磁强计(VSM)测量产物的磁性。测试条件: 磁场分辨率为 1 mOe (1 mOe=1/4 π A/m), 测量速率为每秒 100 个数据点。

2 结果与讨论

2.1 *S. MR-1* 促进铬污染土壤 Cr^{6+} 与 Fe^{3+} 的还原

对土壤性质进行分析, 铬污染土壤含水率与气候相关, 由表 1 可知, 此时含水率约为 30% (质量分数)。土壤呈碱性, pH=8.5, 总 Cr 含量约为 240 mg/kg, 土壤中含有大量 Fe (约 5 000 mg/kg)。土壤有机质满足微生物的生长代谢需求, 因此未额外添加碳源。

表 1 铬污染场地土壤性质
Table 1 Soil properties of Cr pollution sites

Sample	Mass fraction of water in soil/%	pH value	Total amount of Cr/(mg·kg ⁻¹)	Total amount of Fe/(mg·kg ⁻¹)
1	33	8.9	233.5	4 711.3
2	36	8.3	244.6	5 384.5
3	31	8.5	242.2	5 193.0
4	26	8.6	238.1	5 207.4

在未添加 *S. MR-1* 与添加 *S. MR-1* 的体系中, Fe^{3+} 以固体沉淀的形式存在, 监测 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 3 种离子的质量浓度随反应时间的变化(见图 1)。对于未添加 *S. MR-1* 的对照组(CK), 其 Cr^{6+} 质量浓度始终在 230 mg/L 上下浮动, 同时未检测到低价态 Fe^{2+} 的产生。而在添加 *S. MR-1* 的实验组中, 观察到溶液中的 Cr^{6+} 质量浓度迅速降低, 4 d 后其浓度低于检测限。在第 0 d, 约 20 mg/L 的 Cr^{3+} 从土壤中溶出, 随着反应的进行, 1 d 后的溶液中 Cr^{3+} 质量浓度达到峰值(约 90 mg/L), 随后再迅速降低, 并在反应的第 5 d 之后低于检测限。在实验组的前 3 d, 未检测到 Fe^{2+} 的存在, 仅在几乎完全还原 Cr^{6+} 的第 4 d, 才观察到少量 Fe^{2+} , 之后随着反应进行, 其浓度持续增加, 在第 7 d 时达 300 mg/L。

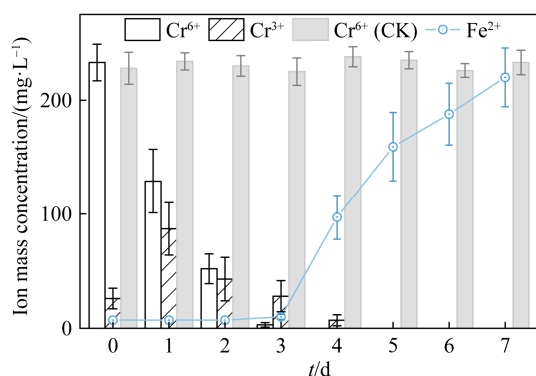


图 1 实验组 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 与对照组(CK) Cr^{6+} 质量浓度随时间的变化

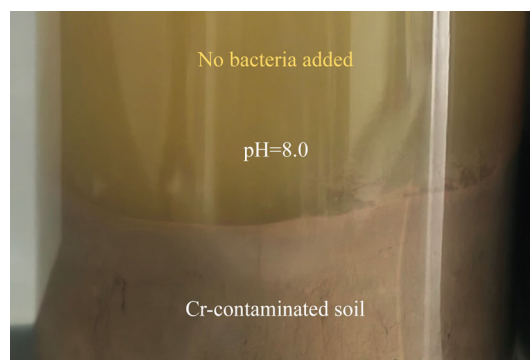
Fig. 1 Variation of Cr^{6+} , Cr^{3+} , and Fe^{2+} mass concentrations in the experimental group and variation of Cr^{6+} in the control check (CK)

反应体系中的 Fe 源自铬污染土壤本体中的 Fe。与未添加 *S. MR-1* 的对照组相比, 在土壤中加入菌液后, Cr^{6+} 和 Fe^{3+} 被还原为 Cr^{3+} 和 Fe^{2+} 。实验组溶液中 Cr^{3+} 质量浓度在第 2 d 开始减少直至低于检测限, 并且溶液 Cr^{6+} 的还原量大于 Cr^{3+} 的检出量, 说明从反应初期开始, 离子形态的 Cr^{3+} 被持续固定。需要指出的是, 由于还原性的 Fe^{2+} 无法与大量氧化性的 Cr^{6+} 共存^[26], Fe^{2+} 只有在 Cr^{6+} 几乎被完全还原时才出现。

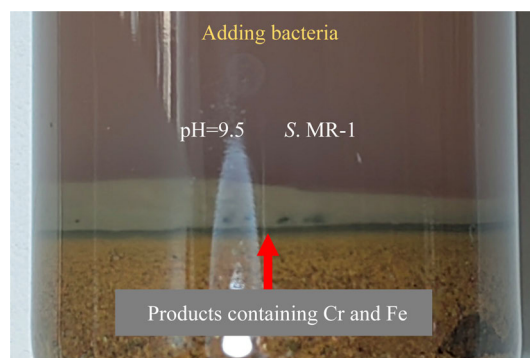
2.2 铬污染土壤修复效果

经过 7 d 反应后, 对照组上部悬浊液中呈现黄色, 即溶解了铬污染土中的 Cr^{6+} , 其 $\text{pH}=8.0$, 下部为褐色的铬污染土壤(见图 2a)。在实验组中(见图 2b), 上部悬浊液为暗红色的 *S. MR-1* 菌液, $\text{pH}=9.5$, 底部为褐色的铬污染土壤。而在液体与土壤之间, 可明显观察到存在一层黑色沉淀物。黑色沉淀层固体从悬浊液中分离后进行了冷冻干燥处理, 用于后续稳定性和磁性表征。

进一步测试了反应前后土壤铬元素的 XPS 谱(见图 3), 其中灰色曲线为实验获得的曲线; 绿色和黄色曲线为拟合曲线。结果显示, 在治理前的铬污染土壤 XPS 谱中出现了 4 个峰。其中峰位在 588.7 eV 和 579.5 eV 左右的峰分别属于 $\text{Cr}^{6+} 2p_{1/2}$ 和 $\text{Cr}^{6+} 2p_{3/2}$; 而峰位在 586.6 eV 和 576.5 eV 左右的峰分别属于 $\text{Cr}^{3+} 2p_{1/2}$ 和 $\text{Cr}^{3+} 2p_{3/2}$ ^[27]。这说明在铬污染土壤中同时存在 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} , 根据 $\text{Cr}^{6+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cr}^{3+} 2p_{3/2}$ 的峰面积对比, Cr^{6+} 的含量大概是 Cr^{3+} 的 2 倍。然而, 经过微生物治理后, 只观察到 2 个峰, 分别属于 $\text{Cr}^{3+} 2p_{1/2}$ 和 $\text{Cr}^{3+} 2p_{3/2}$, 这表明土壤中全部的 Cr^{6+} 经过 7 d 的反应后, 都被还原为 Cr^{3+} 。



(a) Control group with no bacteria added



(b) Experimental group with bacteria added

图 2 对照组与实验组对比

Fig. 2 Comparison between control group and experimental group

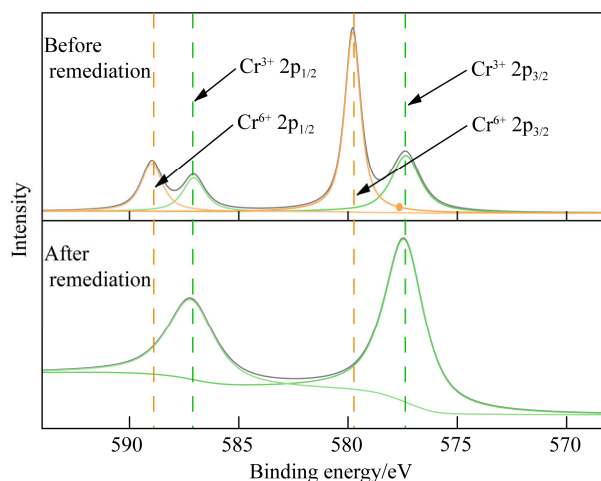


图 3 铬污染土壤治理前后 Cr 的 XPS 谱

Fig. 3 Cr XPS spectra of Cr-contaminated soil before and after *S. MR-1* treatment

2.3 固体产物的稳定性与可回收性

微生物修复具有成本低、无 2 次污染、环境友好等优点, 但产物稳定性较差, 因此对 *S. MR-1* 合成的产物长期稳定性进行研究^[21]。实验组运行 7 d 后, 将反应体系暴露在空气中, 每隔一段时间取反应液, 检测 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 的浓度, 结果如图 4 所示。

在长达 60 d 的监测时间内, 只观察到少量 Cr^{3+} 呈周期性被释放到溶液中, 随后发生再沉淀导致质量浓度下降。整个过程中无 Cr^{6+} 形成, 说明 Cr^{3+} 的氧化过程被抑制。在整个反应过程中, Cr^{6+} 和总 Cr 的质量浓度始终低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 所允许的最高质量浓度(Cr^{6+} 质量浓度最高不超过 0.5 mg/L; 总 Cr 质量浓度最高不超过 1.5 mg/L), 这说明 S. MR-1 治理铬污染土壤获得的固体产物在结构上具有长效稳定性。

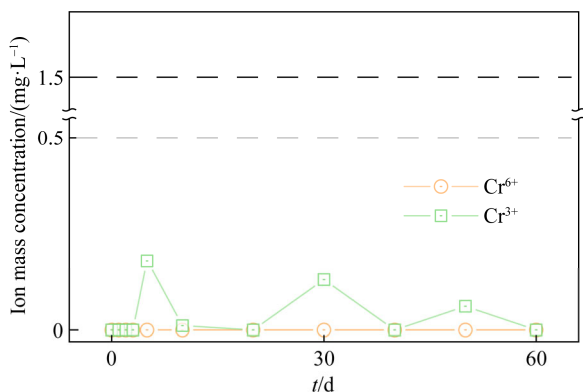


图 4 治理后土壤释放到溶液中 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 的质量浓度随时间的变化(灰色与黑色虚线分别是《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)允许的最高 Cr^{6+} 和总 Cr 质量浓度)

Fig. 4 Changes in the mass concentrations of Cr^{6+} and Cr^{3+} released from soil into solution over time after treatment (Gray and black dashed lines represent the maximum Cr^{6+} and total Cr mass concentrations allowed by the Comprehensive Wastewater Discharge Standard (GB 8978—1996), respectively)

实验组运行 7 d 后, 将铬污染土壤冷冻干燥, 并在空气中暴露 60 d, 再检测其 Cr 元素的 XPS 谱, 结果如图 5 所示。拟合分析显示, 固体样品中仅出

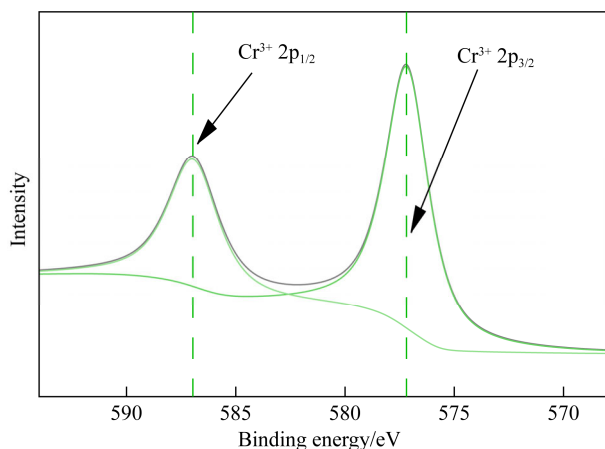


图 5 治理的土壤暴露在空气中 60 d 后 Cr 的 XPS 谱

Fig. 5 Cr XPS spectra of treated soil exposed to air for 60 d

现了位于 586.6 eV 和 576.5 eV、分别对应 $\text{Cr}^{3+} 2p_{1/2}$ 和 $\text{Cr}^{3+} 2p_{3/2}$ 的峰, 表明在该期间土壤中的 Cr^{3+} 没有被氧化成 Cr^{6+} , 证明了 S. MR-1 治理铬污染土壤所得的产物在元素价态上具有稳定性。

将黑色沉淀层干燥和制样, 然后利用 VSM 获取磁化曲线(见图 6)。结果表明, 微生物合成的产物具有磁性, 其饱和磁化强度为 0.02 emu/g (1 emu/g = 1 T)。通常, 磁选回收具有处理量大、回收率高、成本低等优点^[28], 但要求被回收产物具有一定磁性。本工作在 S. MR-1 介导的铬污染土壤中形成的产物具有一定磁性, 并且由于在测量过程中, 不可避免掺入土壤杂质, 导致测量的磁性强度低于实际强度, 因此可对其进行磁选处理与回收利用。

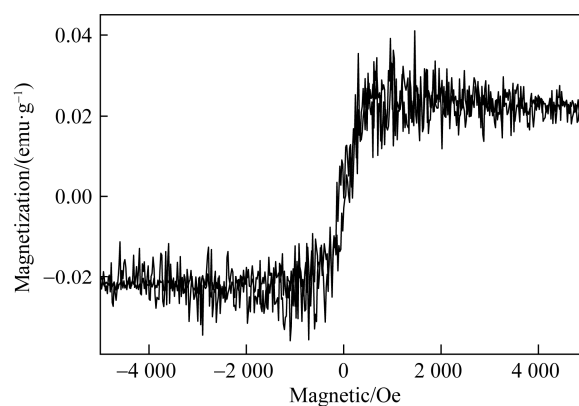


图 6 铬污染土壤治理后产物磁化曲线图

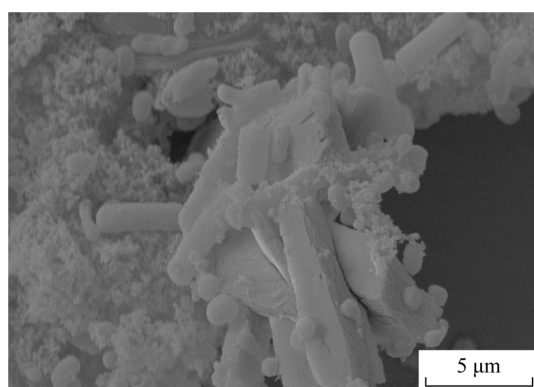
Fig. 6 Magnetization curve of product after Cr-contaminated soil treatment

2.4 S. MR-1 修复铬污染土壤机理讨论

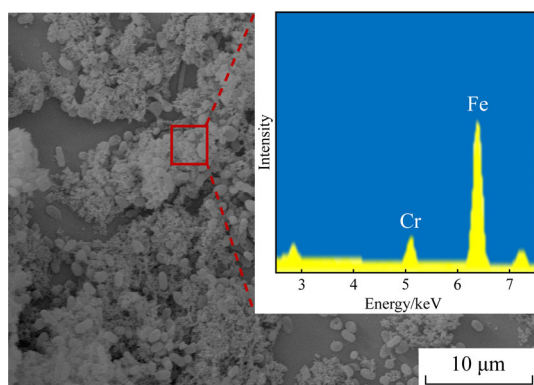
为了深入了解 S. MR-1 治理铬污染土壤的机制, 运用 SEM-EDS (见图 7a 和图 7b) 和 TEM-EDS (见图 7c) 观察黑色沉淀物。结果直观显示了土壤中含有大量棒状 S. MR-1, 长度在 2~3 μm , 其附着在土壤表面或聚集成团。土壤中的有机质作为 S. MR-1 的电子供体被消耗, 而且有研究证明有机质可以作为电子穿梭体, 促进 S. MR-1 的电子传递效率^[29]。在微生物细胞内外均发现大量含有 Cr、Fe 的纳米尺寸矿物相, 暗示着微生物协同 Fe 还原 Cr^{6+} 并诱导和控制 Cr^{3+} 形成稳定矿物的过程。

上述实验结果表明, S. MR-1 介导的铬污染土壤矿化治理过程可分为 3 个阶段: 1) S. MR-1 分解土壤有机质, 产生 OH^- , 营造碱性环境, 将获得的电子传递给溶液和土壤中的 Cr^{6+} 和 Fe^{3+} , 生成 Cr^{3+} 和 Fe^{2+} ; 2) 微生物抑制 Cr^{3+} 与有机质的结合, 与环境进行离子交换, Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Fe^{2+} 被吸附在细胞表

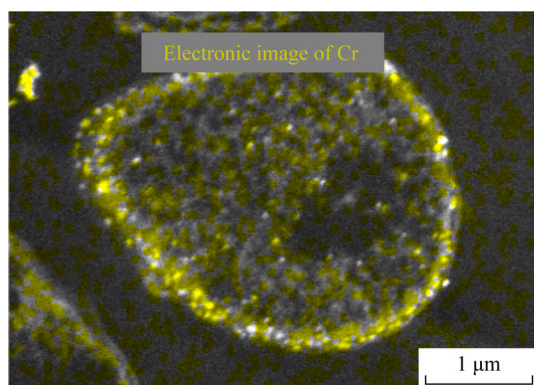
面或进入细胞体内, 在微生物的控制下形成稳定矿物, 属于微生物控制矿化机制; 微生物分泌胞外聚合物(EPS)调节周围环境, 使其达到矿物沉淀条件, 诱导 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 矿化, 属于微生物诱导矿化机制。在溶液中生成的矿物, 由于密度大于水, 沉积到溶液底部, 形成黑色矿层。3) *S. MR-1* 持续分解土壤中的有机质, 还原过量的 Fe^{3+} 产生 Fe^{2+} , 维持还原环境。



(a) SEM of microbial



(b) SEM-EDS of products



(c) TEM-EDS of products

图 7 治理后土壤 SEM-EDS 和 TEM-EDS 照片

Fig. 7 SEM-EDS and TEM-EDS maps of soil after treatment

3 结论

依据现有铬污染场地含有大量铁的现象, 引入

异化金属还原菌 *S. MR-1*。向场地中加入的微生物利用土壤有机质产生利于成矿的碱性环境, 在极短的时间内将全部 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} , 部分 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 并控制和诱导 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在胞内外形成稳定相。由微生物治理产生的产物在长时间的氧化条件下仍能维持其结构与元素价态的稳定性, 没有向环境中释放 Cr 离子。此外, 产物具有一定的磁性, 为后续的资源化利用提供了一种低成本的回收方案。本方法突破原有微生物原位修复技术存在的治理周期长、不耐高铬浓度、产物稳定性差等应用限制, 解决铬污染场地产物不稳定、易返黄的瓶颈问题, 为不同污染程度的地表水、地下水、土壤等单一或复杂环境下铬污染的治理提供了一种经济有效的解决方案, 并为低成本的铬资源回收建立理论基础。

参考文献:

- [1] 张泽南, 张照志, 潘昭帅, 等. 全球铬矿石资源国对中国供应安全度分析[J]. 中国矿业, 2019, 28(10): 69–76.
ZHANG Zenan, ZHANG Zhaozhi, PAN Zhaoshuai, et al. China Min Mag, 2019, 28(10): 6976.
- [2] 蒋子文, 全学军, 李纲, 等. 铬渣资源化利用研究进展[J]. 无机盐工业, 2023, 55(2): 26–35.
JIANG Ziwen, QUAN Xuejun, LI Gang, et al. Inorg Chem Ind, 2023, 55(2): 26–35.
- [3] 刘松玉, 刘宜昭, 赵洁丽, 等. 裂隙岩体含水层六价铬污染的修复[J]. 岩土工程学报, 2020, 42(3): 413–420.
LIU Songyu, LIU Yizhao, ZHAO Jieli, et al. Chin J Geotech Eng, 2020, 42(3): 413–420.
- [4] 张照志, 潘昭帅, 车东, 等. 中国铬矿资源特征及 2021–2035 年铬供需形势分析[J/OL]. 中国地质, 2023: 1–23. (2023–02–20). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20230217.1623.004.html>.
ZHANG Zhaozhi, PAN Zhaoshuai, CHE Dong, et al. Geol China, 2023: 1–23. (2023–02–20). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20230217.1623.004.html>.
- [5] DERMATAS D, CHRYSOCHOOU M, MOON D H, et al. Ettringite-induced heave in chromite ore processing residue (COPR) upon ferrous sulfate treatment[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(18): 5786–5792.
- [6] MO X F, ZHOU J, LIN L, et al. Extraction of Cr^{6+} from chromite ore processing residue via hydrothermal-assisted phase transformation[J]. Chin Chemical Lett, 2020, 31(7): 1956–1960.
- [7] DU Y G, CHRYSOCHOOU M. Chemistry and leaching behavior of chromite ore processing residue from the soda ash process[J]. Environ Eng Sci, 2018, 35(11): 1185–1193.
- [8] SCHROEDER D C, LEE G F. Potential transformations of chromium in natural waters[J]. Water Air Soil Pollut, 1975, 4(3): 355–365.
- [9] Bartlett R, James B. Behavior of chromium in soils: III. Oxidation[R]. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, 1979, 8(1): 31–35.
- [10] ROCK M L, JAMES B R, HELZ G R. Hydrogen peroxide effects on chromium oxidation state and solubility in four diverse,

- chromium-enriched soils[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(20): 4054–4059.
- [11] PRASAD A, MISHRA S. Hexavalent chromium (VI): Environment pollutant and health hazard[J]. J Environ Res Dev, 2009, 2: 386–392.
- [12] LIU Z B, ZHENG J Y, LIU W Z, et al. Identification of the key host phases of Cr in fresh chromite ore processing residue (COPR)[J]. Sci Total Environ, 2020, 703: 135075.
- [13] PAN C, TROYER L D, CATALANO J G, et al. Dynamics of chromium (VI) removal from drinking water by iron electrocoagulation[J]. Environ Sci Technol, 2016, 50(24): 13502–13510.
- [14] 李敏, 孙照明, 马聪, 等. 以牺牲阳极强化的电化学联用方法修复铬污染土壤[J]. 环境工程, 2020, 38(9): 224–230.
LI Min, SUN Zhaoming, MA Cong, et al. Environ Eng, 2020, 38(9): 224–230.
- [15] 施国静, 吴效俭, 王莹莹. 细菌六价铬还原及吸附机制研究进展[J]. 微生物学报, 2022, 62(11): 4287–4304.
SHI Guojing, WU Xiaojian, WANG Yingying. Acta Microbiol Sin, 2022, 62(11): 4287–4304.
- [16] DAI R N, LIU J, YU C Y, et al. A comparative study of oxidation of Cr(VI) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite)[J]. Chemosphere, 2009, 76(4): 536–541.
- [17] GERTH J. Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54(2): 363–371.
- [18] 廖立兵. 铬酸根离子在羟基铁离子–蒙脱石体系中的吸附行为研究[J]. 地球科学, 2002, 27(5): 584.
LIAO Libing. Earth Sci, 2002, 27(5): 584.
- [19] KAUPENJOHANN M, WILCKE W. Heavy metal release from a serpentine soil using a pH-stat technique[J]. Soil Sci Soc Am J, 1995, 59(4): 1027–1031.
- [20] LIU W Z, LI J, ZHENG J Y, et al. Different pathways for Cr(III) oxidation: Implications for Cr(VI) reoccurrence in reduced chromite ore processing residue[J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(19): 11971–11979.
- [21] 韩伟, 赵瑞峰, 石一辰, 等. 铬污染场地原位修复技术应用现状与展望[J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(4): 1486–1496.
HAN Wei, ZHAO Ruifeng, SHI Yichen, et al. J Environ Eng Technol, 2023, 13(4): 1486–1496.
- [22] 宁星. 高碱性环境下铬污染土壤修复技术研究[J]. 中国新技术新产品, 2023(22): 123–125.
NING Xing. N Technol N Prod China, 2023(22): 123–125.
- [23] PAN C, LIU H, CATALANO J G, et al. Rates of Cr(VI) generation from $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ solids upon reaction with manganese oxide[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(21): 12416–12423.
- [24] ZHANG D L, LIU X L, DING Y F, et al. Enhanced oxidation of Cr(III)-Fe(III) hydroxides by oxygen in dark and alkaline environments: Roles of Fe/Cr ratio and siderophore[J]. Environ Sci Technol, 2023, 57(35): 13172–13181.
- [25] SU C M, LUDWIG R D. Treatment of hexavalent chromium in chromite ore processing solid waste using a mixed reductant solution of ferrous sulfate and sodium dithionite[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(16): 6208–6216.
- [26] HORI M, SHOZUGAWA K, MATSUO M. Reduction process of Cr(VI) by Fe(II) and humic acid analyzed using high time resolution XAFS analysis[J]. J Hazard Mater, 2015, 285: 140–147.
- [27] BOURSICQUOT S, MULLET M, EHRHARDT J J. XPS study of the reaction of chromium (VI) with mackinawite (FeS)[J]. Surf Interface Anal, 2002, 34(1): 293–297.
- [28] 张冰倩, 林周越, 方利强, 等. 磁选机的研究与应用现状[J]. 云南冶金, 2017, 46(5): 13–17.
ZHANG Bingqian, LIN Zhouyue, FANG Liqiang, et al. Yunnan Metall, 2017, 46(5): 13–17.
- [29] HU S W, WU Y D, LI F B, et al. Fulvic acid-mediated interfacial reactions on exposed hematite facets during dissimilatory iron reduction[J]. Langmuir, 2021, 37(20): 6139–6150.

Microbial Remediation and Resource Utilization for Chromium Pollution in Sites

HUA Tianci, LI Yan, LI Yanzhang, LU Anhuai, DING Hongrui, WANG Changqiu, JI Xiang

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education, Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100091, China)

Extended Abstract

Introduction In China, thousands of tons of highly toxic hexavalent Cr slags are produced annually. The existing remediation technologies face challenges due to the facile oxidation, “re-yellowing” effects, and contamination from iron additives, hindering the achievement of sustained governance and resource recycling for Cr pollution. This study conducted microbial mineralization experiments on soil at actual Cr-contaminated sites, delving into the stability, recyclability, and reaction mechanisms of mineralization products. The results indicate that this method can efficiently reduce Cr^{6+} and Fe^{3+} in Cr slag to form precipitates. After 60 d extensive air exposure, the mineralized products exhibited little reoxidation or re-decomposition, and demonstrated weak magnetism, indicating a potential for recovery by magnetic separation. This paper was to investigate a low-cost, efficient *in-situ*, and long-term governance solution for treatment of Cr pollution on-site and facilitation of the recovery and reuse of Cr resources.

Methods Cr-contaminated soil samples were collected in Henan province, China. The pH value, total Cr, and total Fe concentrations of the soil were measured. *Shewanella oneidensis* MR-1 (S. MR-1) was cultured and acclimated to high concentrations of Cr^{6+} and alkaline conditions to enhance its reduction capabilities. In the microbial reduction experiments, S. MR-1 was added into Cr-contaminated soil at different concentrations of Cr^{6+} , Cr^{3+} , and Fe^{2+} .

The microbial morphology and surface elemental composition of the samples were determined by scanning electron microscopy

with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The microstructure of the samples was analyzed by transmission electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (TEM-EDS). The concentrations of Cr^{6+} and Fe^{2+} were measured by ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis). The magnetic properties of the reaction products were characterized by vibrating sample Magnetometry (VSM). The Cr valence states before and after remediation were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The concentrations of Cr and Fe were determined by inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP).

Results and discussion The results show that *S. MR-1* significantly reduces Cr^{6+} in the contaminated soil and the Cr^{6+} concentration decreases to detectable limits for 4 d treatment. Concurrently, the concentration of Cr^{3+} initially increases and then stabilizes, indicating the formation of stable Cr precipitates. The Fe^{2+} concentration increases after most of Cr^{6+} reduces, showing the simultaneous reduction of Fe^{3+} in the soil.

Based on the evaluation of the stability of the remediation products for 60 d, the treated soil has a minimal release of Cr^{3+} and no reoxidation to Cr^{6+} , even when exposed to environmental conditions. This stability is attributed to the formation of stable mineral phases, which are confirmed by VSM and XPS.

The microbial reduction process results in the consumption of soil organic matter, which favors preventing the formation of soluble Cr^{3+} complexes that can be reoxidized. The mineralization control process of Cr-contaminated soil mediated by *S. MR-1* can be divided into three stages, *i.e.*, *S. MR-1* decomposes soil organic matter, produces OH^- , creates an alkaline environment, and transfers the obtained electrons to the solution and Cr^{6+} and Fe^{3+} in the soil, generating Cr^{3+} and Fe^{2+} ; Microorganisms inhibit the binding of Cr^{3+} with organic matter, engage in ion exchange with the environment, and Fe^{3+} , Cr^{3+} , and Fe^{2+} are adsorbed on the cell surface or enter the cell body, forming stable minerals under the control of microorganisms, which belongs to the microbial-controlled mineralization mechanism. Microbial secretion of extracellular polymeric substances (EPS) regulates the surrounding environment to achieve mineral precipitation conditions, inducing the mineralization of Cr^{3+} , Fe^{3+} , and Fe^{2+} , which belongs to the microbial-induced mineralization mechanism. The minerals generated in the solution due to their higher density than water deposit at the bottom of the solution, forming a black mineral layer; and *S. MR-1* continuously decomposes organic matter in the soil, reducing excess Fe^{3+} to produce Fe^{2+} and maintaining a reducing environment.

Conclusions This study introduced the use of the dissimilatory metal-reducing bacterium *S. MR-1* for the treatment of substantial iron in the existing Cr-contaminated sites. The introduced microorganisms utilized soil organic matters to generate an alkaline environment favorable for mineralization. Within a short time frame, they reduced all Cr^{6+} to Cr^{3+} and some Fe^{3+} to Fe^{2+} , thereby facilitating the controlled formation of stable phases of Cr^{3+} , Fe^{3+} , and Fe^{2+} , intracellularly and extracellularly. The microbial treatment products exhibited the structural and valence state stability under prolonged oxidative conditions, preventing the release of Cr ions into the environment. Also, the product had a degree of magnetism, offering a cost-effective solution for subsequent resource recovery. This method could overcome the limitations of conventional microbial in-situ remediation technologies (*i.e.*, extended treatment durations, intolerance to high Cr concentrations, and poor product stability). This work could address the challenge of unstable and easily re-oxidized products at Cr-contaminated sites, providing an economically viable solution for Cr pollution remediation in diverse environments, *i.e.*, surface water, groundwater, and soil with varying pollution levels. Moreover, this work could give a basic foundation for low-cost Cr resource recovery.

Keywords chromium pollution; microorganisms; biomineralization; long-term stability; resource recycle