

汤禹,付俊,陈安,等.改进灌注方式下MICP固化尾矿中重金属形态特征及风险评价[J].中国环境科学,2025,45(3):1385-1394.
Tang Y, Fu J, Chen A, et al. Speciation characteristics and risk evaluation of heavy metals solidified by MICP under improved perfusion methods [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1385-1394.

改进灌注方式下MICP固化尾矿中重金属形态特征及风险评价

汤禹^{1,2,3},付俊^{1,4,5},陈安^{1,2,3*},周罕^{1,4,5},张宇^{1,2,3},罗磊^{1,2,3} (1.昆明理工大学国土资源工程学院,云南昆明 650093; 2.自然资源部高原山地地质灾害预报预警与生态保护修复重点实验室,云南昆明 650093; 3.云南省高原山地地质灾害预报预警与生态保护修复重点实验室,云南昆明 650093; 4.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; 5.云南省岩土工程与地质灾害重点实验室,云南昆明 650051)

摘要: 探讨了改进灌注方式下微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)技术在固化重金属中的应用.以巴氏芽孢杆菌为脲酶工程菌,通过卵石充填铁丝网构建的直径0.5cm通道灌注方式修复工业固废尾矿,研究了尾矿中重金属迁移规律及MICP固化机理,并进行了风险评价.结果表明:MICP处理后,尾矿中Cu、Pb、Cd的迁移率(MF)显著降低,分别下降78.94%、61.88%、64.06%;碳酸钙生成填充了尾矿模型箱,显著提高了Cu、Pb、Cd的残渣态(76.43%~92.48%),Cu、Cd和Pb均从极高风险降低为中等风险,极大降低了尾矿的污染风险等级.改进灌注方式通过增加菌液扩散通道,提高了菌液与尾矿的接触效率,促进了碳酸钙的快速沉淀与固化,确保了尾矿中均匀渗透并避免固化不均.此研究为MICP技术在治理重金属污染中的工程应用提供了参考依据.

关键词: MICP; 重金属形态; 风险评价; 重金属污染

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)03-1385-10

Speciation characteristics and risk evaluation of heavy metals solidified by MICP under improved perfusion methods. TANG Yu^{1,2,3}, FU Jun^{1,4,5}, CHEN An^{1,2,3*}, ZHOU Han^{1,4,5}, ZHANG Yu^{1,2,3}, LUO Lei^{1,2,3} (1.Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2.Key Laboratory of Geohazard Forecast and Geocological Restoration in Plateau Mountainous Area, Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China, Kunming 650093, China; 3.Yunnan Key Laboratory of Geohazard Forecast and Geocological Restoration in Plateau Mountainous Area, Kunming 650093, China; 4.Kunming Prospecting Design Institute of China Nonferrous Metals Industry Co. Ltd, Kunming 650051, China; 5.Yunnan Provincial Key Laboratory of Geotechnical Engineering and Geological Hazards, Kunming 650051, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1385-1394

Abstract: This paper investigated the application of an improved perfusion method for microbial-induced calcium carbonate precipitation (MICP) technology in the solidification of heavy metals. *Bacillus pasteurii* was employed as the urease-engineered bacterium, and a 0.5cm diameter channel filled with pebbles and wire mesh was constructed to facilitate the injection treatment of industrial solid waste tailings. The migration behavior of heavy metals in the tailings was examined, the mechanisms of MICP solidification were analyzed, and a risk assessment was conducted. The results indicated that, following MICP treatment, the migration factors (MF) of Cu, Pb, and Cd in the tailings were significantly reduced by 78.94%, 61.88%, and 64.06%, respectively. Calcium carbonate precipitation was formed, filling the tailings model box and significantly increasing the residual fractions of Cu, Pb, and Cd (76.43%~92.48%). Consequently, the environmental risks of Cu, Pb, and Cd were reduced from very high to moderate levels, significantly lowering the pollution risk of the tailings. The improved perfusion method was shown to enhance the diffusion channels of the bacterial solution, increased its contact efficiency with the tailings, promoted rapid calcium carbonate precipitation and solidification, and ensured uniform penetration while avoiding uneven solidification. This study provides a valuable reference for the engineering application of MICP technology in heavy metal pollution remediation.

Key words: microbial-induced calcium carbonate precipitation (MICP); heavy metal morphology; risk assessment; heavy metal pollution

近年来,我国经济飞速发展,对于矿产资源需求急剧增长.虽然矿产资源对于社会发展和进步起到了很大的作用,但是伴随矿产开采的大量尾矿阻碍了经济可持续发展.未经处理的尾矿不但占用大量土地资源,大多数尾矿呈现酸性,其重金属会从残渣态转化为非残渣态,直接影响周围的土壤和地下水,

收稿日期: 2024-08-22

基金项目: 云南省院士专家工作站(202405AF140045);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);中国有色金属工业昆明勘察设计研究院有限公司科技创新项目(2019FGW01);《地质工程》教学案例库,云学位(2019)17号

* 责任作者, 正高级工程师, 373034075@qq.com

从而间接威胁周边动植物的健康^[1].因此治理污染尾矿具有巨大的社会、经济和环境效益.

微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)方法^[2]是一种用于治理重金属污染土的新型技术.该技术给拥有脲酶的微生物提供钙源和尿素,使微生物快速生成碳酸钙晶格包裹住土壤中的重金属离子,钙离子与重金属离子发生置换反应,而被碳酸钙包裹的微生物也会因为缺氧而死.与传统的物理化学技术相比,它对环境友好、没有二次污染,在治理重金属污染方面具有巨大潜力^[3].但是直接通过喷洒形式等 MICP 处理污染物效果并不理想,微生物生成的碳酸钙会堵住菌液下渗的通道^[4],从而影响菌液处理重金属的范围,所以 MICP 技术的应用效果在很大程度上依赖于灌注方式的选择.灌注方式不仅影响到微生物的分布和活动,还影响到碳酸钙的沉淀效率和均匀性.传统喷洒方式往往导致碳酸钙沉淀分布不均匀,菌液下渗效率低,进而影响重金属的固定效果.因此,合理的灌浆方式对 MICP 处理土体中重金属尤为重要^[5].研究表明,优化灌注方式,如格栅注浆^[6]、分层灌注、花管注浆^[7]等,可以提高碳酸钙的沉淀效率和均匀性,但这些方法的具体效果及其机制尚需进一步验证和优化.

尾矿的孔隙度、渗透性以及级配给 MICP 技术修复尾矿中重金属提供许多不确定因素.Xue^[8]等将菌液采用蠕动泵压入土柱中,发现菌液很难渗透至深层土壤;Zhu 等^[9]采用喷洒的方式有效治理了 0~7.5cm 深度的小区域污染土中 Ni,使 Ni 的可交换态从 400mg/kg 降低至 38mg/kg,Shi 等^[10]将菌液和土壤搅拌后充填进 40cm 高土柱,发现地下深度 0~25cm 处除主要以铁锰氧化态为主,在地下 35cm 处,残渣态和可交换态含量开始增加.不同的灌注方式会对微生物的活性产生影响,进而影响 MICP 的固化效果和速率^[11].灌浆方式在 MICP 修复技术中的优化具有重要意义,高效的灌注通道有利于微生物能扩散到整个污染场地,也能避免土中土体孔隙堵塞进而影响重金属的迁移与转化.本文采用的改进灌注方式有利于菌液和胶结液渗透至尾矿深部,通过增加菌液的扩散通道,改善了菌液与尾矿颗粒的接触效率,从而促进碳酸钙的快速沉淀和固化改进的通道设计确保菌液在尾矿中的渗透更加均匀,避免上层尾矿固化过多

而导致固化不均匀.

在 MICP 固化过程中,重金属的形态特征会发生显著变化^[12].重金属在土壤/尾矿中通常以多种形态存在,包括酸可溶态、可氧化态、可还原态和残渣态等.这些形态不仅决定了重金属的生物可利用性,还影响其迁移性和环境风险^[13].改进灌注方式可能会影响重金属在 MICP 固化过程中的形态转化规律,但目前关于这方面的研究较为有限.了解灌注方式对重金属形态变化的影响,对于评估 MICP 技术的长期稳定性和环境友好性至关重要.

重金属形态分布是评价重金属污染风险的重要指标之一^[14].MICP 技术在重金属污染尾矿修复中的应用虽然显示出良好的前景,但其环境风险评估尚不充分.因此,有必要对新型灌注方式下 MICP 固化重金属的环境风险进行系统评价,以确保该技术的安全应用.环境风险评估包括重金属在不同形态下的释放风险、生物毒性和潜在的生态影响等方面^[15].

针对传统 MICP 技术中灌注方式的局限性,本文采用卵石充填铁丝网构建的直径 0.5cm 通道的新型灌注方式,优化菌液的扩散路径,显著提高了碳酸钙的沉淀速度和均匀性,通过 MICP 修复尾矿中重金属试验,探究了 MICP 处理重金属机理、新型灌注方式处理后尾矿重金属总量、形态的空间分布、以及尾矿污染评价.借助重金属风险等级的定量评价,综合分析了 MICP 技术对尾矿中重金属迁移率(MF)的显著降低效果,以及碳酸钙沉淀对重金属形态转化(如残渣态显著增加)的影响,为理解 MICP 固化重金属的作用机制提供了新的数据支持.

1 材料与amp;方法

1.1 菌株、培养基和胶结液

巴氏芽孢杆菌(*Bacillus pasteurii*)由 15g 胰酪蛋白胨、5g 大豆蛋白胨、5g NaCl 和 5mL 2%(W/V)尿素组成的改良培养基培养,OD₆₀₀ 为 2.0~2.3.菌液活性为 0.8~1.0,用于后续浇灌修复重金属污染尾矿.选用尿素与氯化钙比为 1:1 制作胶结液,胶结液浓度为 1mmol/L.

1.2 尾矿来源与污染处理

试验用的尾矿来自云南大红山铜矿尾矿库,尾矿的主要化学成分如表 1.尾矿的主要物理参数见表 2.

表 1 尾矿主要化学成分

Table 1 Main chemical components of tailings

成分	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
含量(%)	1.34	9.02	5.54	8.62	10.17	18.95	44.59

表 2 尾矿主要重金属含量

Table 2 Main heavy metal content of tailings

成分	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	Hg	As
含量(mg/kg)	149	24	1	0.06	24	24	0.036	3.82

表 3 尾矿主要物理参数

Table 3 Main physical parameters of tailings

有效粒径	中间粒径	限制粒径	最大干密度	最优含水率	渗透系数
d ₁₀ (mm)	d ₃₀ (mm)	d ₆₀ (mm)	(g/cm ³)	(%)	(m/s)
0.006	0.046	0.095	1.95	6.9	6.197×10 ⁻⁵

根据表 2, ICP 测出原尾矿中 Cu、Pb 和 Cd 的含量都很少, 可以视为无污染, 所以添加了外源重金属。基于重金属化合物的稳定性与安全性, 本文采用硝酸镉、硝酸铜和硝酸铅溶液来制备重金属污染土: 根据最优含水率, 将称好的重金属化合物溶于去离子水中, 与干土放入搅拌器里充分搅拌制成 Cu 1500mg/kg、Pb 500mg/kg 和 Cd 500mg/kg 的重金属污染土。将受到重金属污染的尾矿分五次填埋进模型箱, 逐步堆高至 50cm, 保鲜膜封口钝化 15d^[16]。

1.3 试验方法

1.3.1 pH 值、毒性浸出和重金属形态 pH 值采用《固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法》称取 4g 土壤, 按 1:2.5 的固液比加入 10mL 去离子水, 振荡后离心取上清液测定土壤 pH 值。

毒性浸出采用 TCLP^[17]测定: 将 MICP 处理前后尾矿样在烘箱中 105°C 条件下烘干 24h 后过 2mm 筛网, 取 10g 尾矿按固液比 1:20 加入 200mL pH=2.8 的醋酸溶液。将装有提取液和烘干尾矿样的振荡瓶置于翻转振荡器中, 振荡 18h; 结束后静置取上清液在离心机中以 4000r/min 离心 20min, 过 0.45μm 滤膜后使用 ICP-OES 测定溶液中重金属浓度。

尾矿中重金属赋存形态由改进 BCR 法^[18]测定(图 1, 表 4)。重金属总量采用金属总量微波消解法测定。每个样品均设置两组平行样, 结果以平均值显示。改进 BCR 法将重金属形态分为: 酸可溶态(F1)、可

还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)。Cu、Pb 和 Cd 的所有形态均采用海光 GGX-910 火焰原子吸收分光光度计测定。

表 4 BCR 流程

Table 4 BCR Process

重金属形态	制作步骤
酸可溶态	使用 0.11mol/L 醋酸提取, 主要提取样品中与碳酸盐结合的重金属, 以及易被离子交换的部分
可氧化态	使用 0.5mol/L 羟胺盐酸在 pH 1.5 条件下提取, 主要与铁锰氧化物结合的重金属。这些金属在还原条件下容易释放。
可还原态	使用双氧水氧化, 随后用 1mol/L 乙酸铵提取。主要提取与有机物和硫化物结合的重金属
残渣态	经以上步骤后, 剩余的固体残渣通常使用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸溶进行消解, 提取残余态重金属。

1.3.2 重金属污染土的表征与分析 将 MICP 修复的重金属污染土用冻干机冷冻干燥 48h, 然后采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 X 射线衍射仪(XRD)表征。

1.3.3 重金属迁移因子(MF)与风险评价编码法(RAC) 重金属迁移因子^[19-20]被定义为评估土壤中重金属的迁移。重金属的 4 种形态中最稳定的是 F4, 难以发生迁移; F3 在强氧化条件下才会发生迁移; F2 在还原条件下容易被还原成 F1; F1 在偏酸性下易释放出来, 其计算公式如下:

$$MF = \frac{F1 + F2 + F3}{F1 + F2 + F3 + F4} \times 100\% \quad (1)$$

风险评价编码法^[21]是目前比较常用的评价重金属生物可利用性和生态风险的一种评价方法, 其计算公式如下:

$$RAC = \frac{F1}{F1 + F2 + F3 + F4} \times 100\% \quad (2)$$

表 5 风险评价编码等级划分表

Table 5 Risk Evaluation Coding Scale

阈值区间	风险等级
0<RAC<1	无风险
1<RAC<10	低风险
10<RAC<30	中等风险
30<RAC<50	高风险
50<RAC<100	极高风险

1.4 试验方案

本次预实验用尾矿分层填筑至 50cm 的亚克力圆柱体 φ=250mm 内, 灌注通道是用铁丝网编织而成,

由粒径 0.6~0.9cm 的卵石充填,每次用 100ml 的去离子水浇灌灌注通道 $\phi=50\text{mm}$,直至水完全浸润砂柱.

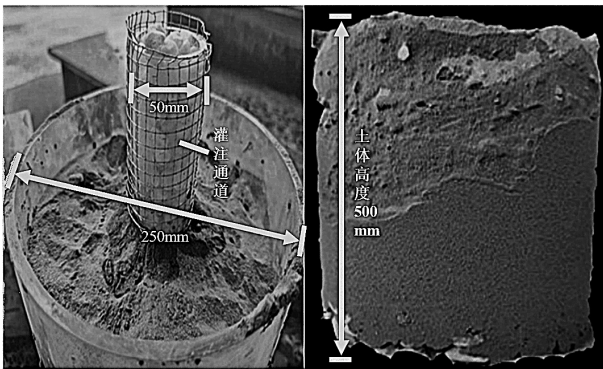


图 1 预实验

Fig.1 Pre-experimental

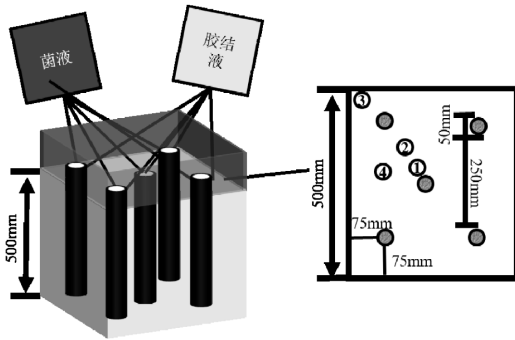


图 2 模型箱

Fig.2 Schematic diagram of the model box

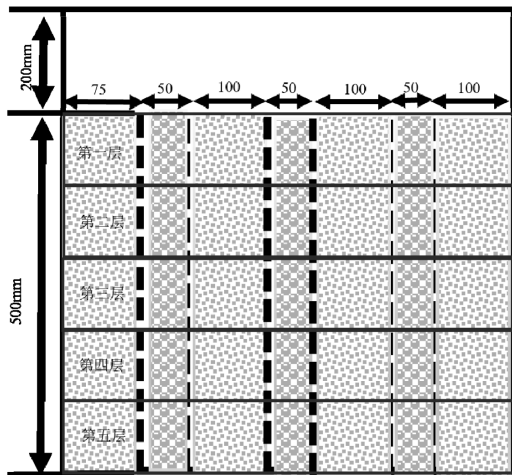


图 3 模型箱剖面

Fig.3 Sectional view of the model box

模型箱整体高 70cm、长 50cm、宽 50cm.将五个灌注通道布置在一个中心和四个拐角,每一个拐角的灌注通道距离边界 75mm,具体见图 3.根据预实

验结果,可以将菌液输送至模型箱底部达到覆盖整个模型箱场地效果.本次试验设定菌液与胶结液比为 1:5,每个桩每次先灌注 2.4L 菌液然后灌注 12L 胶结液,以 3mL/min 速率注入灌注通道,一共浇筑 7 次,每次间隔 24h,在第四次浇筑后,表层土体固化.灌注通道内径为 50mm,在模型箱里分布如图 3 所示.本试验将模型箱分为 5 层,每 10 厘米一层,每层设置 4 个监测点位.靠近灌注通道的为一号点位,中间桩与周边桩之间的中点为二号点位,贴近模型箱拐角的为三号点位,周边桩与周边桩之间的中点为四号点位(图 2 和图 3).

2 结果与分析

2.1 修复前后尾矿理化性质

图 4 表明经过 MICP 处理后的尾矿重金属的毒性浸出显著降低,其中 Cu 从 67.83mg/L 降到 7.17mg/L,Pb 从 15.37mg/L 降低到 2.07mg/L,Cd 从 23.67mg/L 降到 0.67mg/L.MICP 技术通过利用巴氏芽孢杆菌代谢作用生成碳酸钙,从而将溶解态的重金属离子转化为不溶性化合物,减少它们的生物可利用性和毒性.一方面,碳酸钙的生成,可以将重金属包裹限制其迁移^[22],另一方面,碳酸钙的生成,可以与尾矿中的重金属发生共沉淀,将重金属固定在沉淀中,降低其生物毒性^[18].

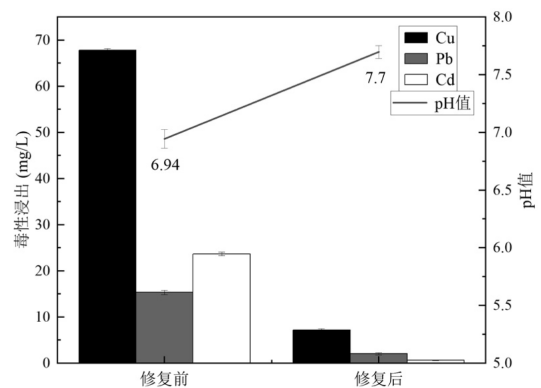


图 4 修复前后尾矿 pH 和毒性浸出对比

Fig.4 Comparison of tailings pH and toxicity leaching before and after remediation

pH 值的变化对于尾矿中重金属的浸出和迁移率具有显著影响.在 MIC 过程中,巴氏芽孢杆菌通过分解尿素生成氨(NH₃),会导致环境 pH 值上升.经过 MICP 技术处理的尾矿,pH 值从 6.94 提高到 7.70.一

方面,pH 值的增加,降低了尾矿中重金属的浸出;另一方面,7.7 的 pH 值不仅适合巴氏芽孢杆菌的生长^[23],也有利于脲酶分解尿素生成碳酸钙沉淀,进一步减少尾矿中重金属的浸出,提高尾矿的稳定性.此外, pH 的提升还改变了尾矿中氧化还原电位,这有利于重金属从可溶解态转变为不溶性形态,降低尾矿中重金属的毒性和迁移率^[24].

2.2 重金属总量的空间分布

由图 5 可知,随着尾矿深度增加,重金属浓度也随之升高,表明菌液与胶结液的扩散影响着重金属的迁移.

Cu 的平均浓度变化先从第一层的 427.24mg/kg 下降至最低 368.04mg/kg 然后逐渐增加至第五层最大 645.02mg/kg,一号点位在四个监测点位中浓度最低,而二号点位与三号点位浓度差别不大,四号点位浓度最高,这可能与灌注通道的距离有关.

而 Pb 和 Cd 也显示出类似的趋势,Pb 的浓度从第一层 470.47mg/kg 先下降至第二层最小值 417.93mg/kg 然后增加至第五层最大值 492.24mg/kg; Cd 的浓度则从第一层 341.07mg/kg 先下降至第二层 310.41mg/kg 然后升高到第五层 425.25mg/kg.与 Cu 在不同的是,Pb 在 417.93~492.24mg/kg,Cd 在 310.41~425.25mg/kg 之间变化较小,受菌液和胶结液的渗流作用影响较小,而 Cu 在 368.04~645.02mg/kg 变化较大,受菌液和胶结液影响较大.这些数据表明,菌液与胶结液促进了重金属的垂直迁移.在水平分布方面,重金属的浓度通常与灌注通道的距离呈正相关.

模型箱的 10~40cm 深度处,是菌液与胶结液冲刷最严重的区域,菌液和胶结液通常会先渗透至一定深度,然后再浸入土体.这一过程导致灌注通道周围的尾矿中,重金属浓度显著下降,尤其是靠近灌注通道的一号点位,Cu 和 Cd 的浓度最低分别为 229.29, 257.69mg/kg,明显低于其他点位.这表明菌液和胶结液在进入尾矿时,能够带走通道周围尾矿中的部分重金属部分原因是一号点位与灌注通道之间裂隙较大所以菌液和胶结液更容易通过^[25].二号点位处的重金属浓度分布也显示出特征性变化与三号点位相似,普遍高于一号点位,而低于四号点位;但在垂直方向上,金属浓度在 20~30cm 处最低,在 40~50cm 处重金属含量最高,说明模型箱底部重金属迁移率较低.菌液在到达一号点位 10cm 处一部分向下迁移

另一部分向二号点位 20~30cm 处渗流.三号点位位于模型箱边界,三号点位因距离灌注通道还有一定距离所以重金属含量高与一号点位,在垂直方向上 10~20cm 处金属总量较低.四号点位受三个灌注通道影响,水平上四号点位距离灌注通道最远,所以四号点位金属总量较高,但也略微受到桩的影响有少部分重金属离子发生迁移.

Lin 等^[26]认为在饱和土壤中 Cd 的流动性远大于 Cu.Tian 等^[27]认为 Cu、Pb 和 Cd 在顶层发生了解析,并且随着降雨会沉降到底部.总的来说,研究表明菌液与胶结液的灌注过程对尾矿中重金属的迁移有显著影响,且在不同的深度与水平距离上,表现出不同的分布规律.在模型箱底部,菌液与胶结液的浇灌还生成了碳酸钙,填充了尾矿孔隙,导致尾矿固结下沉,并阻止后续菌液的进一步下渗,从而影响上部土层中重金属的稳定性^[28].此外,重金属的迁移与其形态有关,重金属总量与酸可溶态成正相关,并取决于其自身化学性质、菌液渗流和尾矿因素的综合作用.

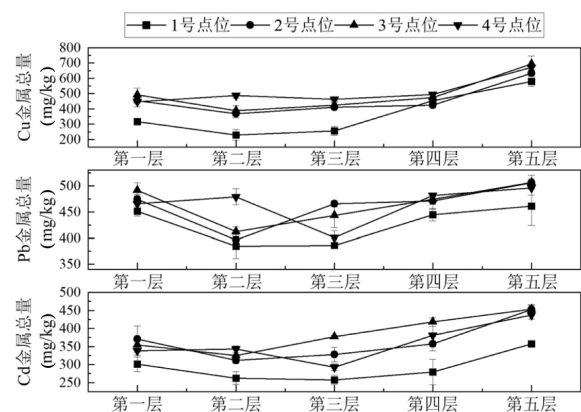


图 5 Cu、Pb 和 Cd 金属总量

Fig.5 Content of Cu、Pb and Cd

2.3 重金属形态空间分布

根据图 6~图 7 可知,尾矿经过 MICP 处理,重金属的残渣态比例显著增加,处理后的尾矿样品中 Cu、Pb 和 Cd 三种重金属形态主要以残渣态为主,占比高达 76%~92%.这种形态变化的主要原因在于 MICP 过程中生成的大量碳酸钙晶体有效地将重金属固化.这不仅减少了重金属的迁移性,还使其难以在未来的环境变化(如酸雨、还原环境)中被重新释放.与其他形态相比,残渣态的重金属在自然环境中保持稳定,减少了对尾矿、水体和生物体的长期威胁.

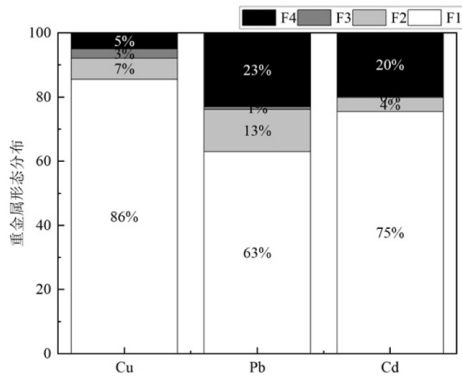


图6 未处理尾矿的重金属形态分布

Fig.6 Distribution of heavy metal forms in untreated tailings

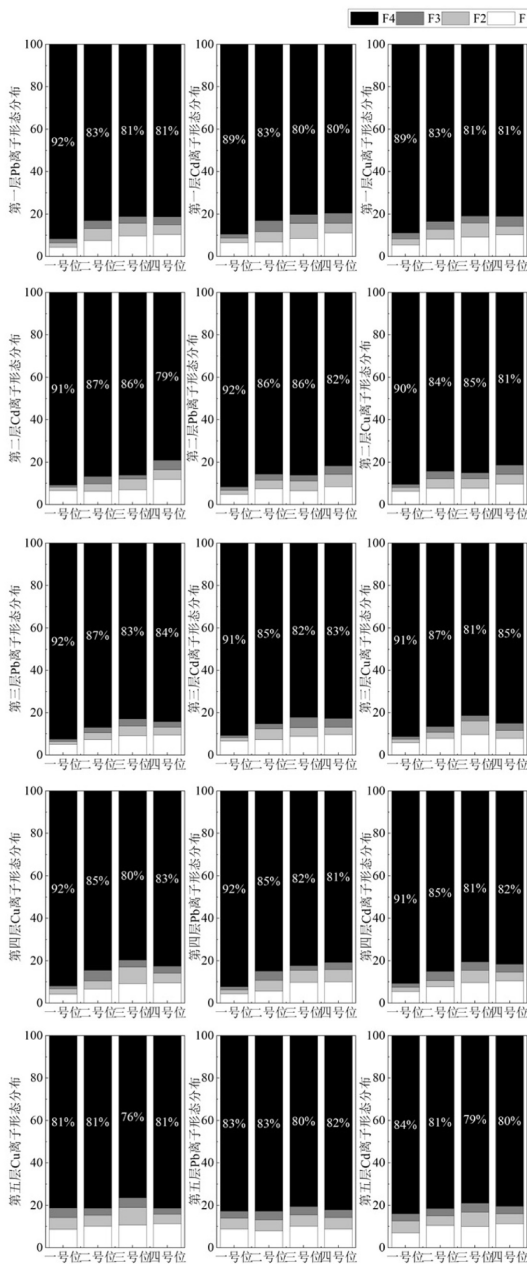


图7 第一层至第五层 Cu、Pb、Cd 金属形态分布

Fig.7 The BCR results of Cu, Pb and Cd metals in the layers

I-V

从点位上看,一号点位固化效果(81%~92%)优于其他点位,这是由于一号点位距离灌注通道最近,菌液和胶结液最先接触,是最容易生成大量碳酸钙的地方.三号点位位于模型箱边界,不利于菌液自然渗流,所以固化效果略差(76%~86%).从尾矿深度来看,0~40cm 深度的尾矿固化效果偏好,由于灌注通道的存在,菌液和胶结液可以渗透至模型箱底部,虽然菌液率先扩散至模型箱底部,但是在胶结液渗流过程中,0~40cm 的巴氏芽孢杆菌已经开始生成碳酸钙造成上部尾矿先固结,只有部分胶结液顺着灌注通道到达模型箱底部,降低了底部尾矿的固化效率,所以第五层尾矿的固化效果略低于前四层.根据 XRD 半定量分析也证实了这点,其中第一层碳酸钙含量在 49.3%,第二层碳酸钙含量在 55.2%,第三层处碳酸钙含量 50.4%,第四层碳酸钙含量 43.1%,第五层碳酸钙含量 20%.

在 MICP 矿化过程中,Cu²⁺、Pb²⁺和 Cd²⁺可以通过共沉淀^[29]、吸附^[30]等机制与碳酸钙晶体结合,进而转化为更加稳定的残渣态.共沉淀是指重金属离子在碳酸钙晶体生长过程中被包裹入晶格中,形成固体溶解体.而吸附则是重金属离子通过表面化学反应与碳酸钙颗粒结合.这些作用使得重金属从原本较为活跃形态(如酸可溶态、可氧化态)转变为化学性质更为稳定的残渣态,从而降低其在自然环境中的迁移和释放风险.

2.4 矿物沉淀的 XRD 和 FTIR 表征

采用 XRD 和 FTIR 对 MICP 修复前后的尾矿进行了表征,如图 8 所示.根据 XRD 结果,修复前的尾矿主要以石英、绿泥石和钠长石为主,修复后的尾矿增加了方解石的峰.石英和方解石晶体是每层点位的主要成分.相较于原尾矿,模型箱试验后方解石的衍射峰强度显著增加^[31],表明在一到五层 MICP 过程成功发生并污染土中生成了方解石^[28].由于第一层到第四层 CaCO₃ 含量高,所以一到四层 XRD 图谱中方解石衍射峰强度最高^[32].因尾矿环境复杂,不像水溶液环境可以生成碳酸盐沉淀,Cu、Pb 和 Cd 会与尾矿中的重金属发生反应生成 Cu₃(OH)₂V₂O₇、Pb₄BiVO₈、CdFe₂NbO₆ 等矿物,这些矿物有助于 Cu、Pb 和 Cd 向残渣态转化^[32].此外,FTIR 表征也证实了 XRD 分析结果.吸收峰值在 2513.43cm⁻¹、1419.95cm⁻¹、1796.21cm⁻¹ 和 996.15cm⁻¹ 在 MICP 组中,由碳酸根(CO₃²⁻)的对称拉伸振动引起的基团明显强于未修复污染土组,表明 MICP 修复过程中形成了方解

石晶体^[33-34].吸收峰值在 3166.61cm^{-1} 是由 $\nu(\text{-OH})$ 羟基和胺基 $\nu(\text{-NH})$ 的强烈拉伸振动形成的^[35].

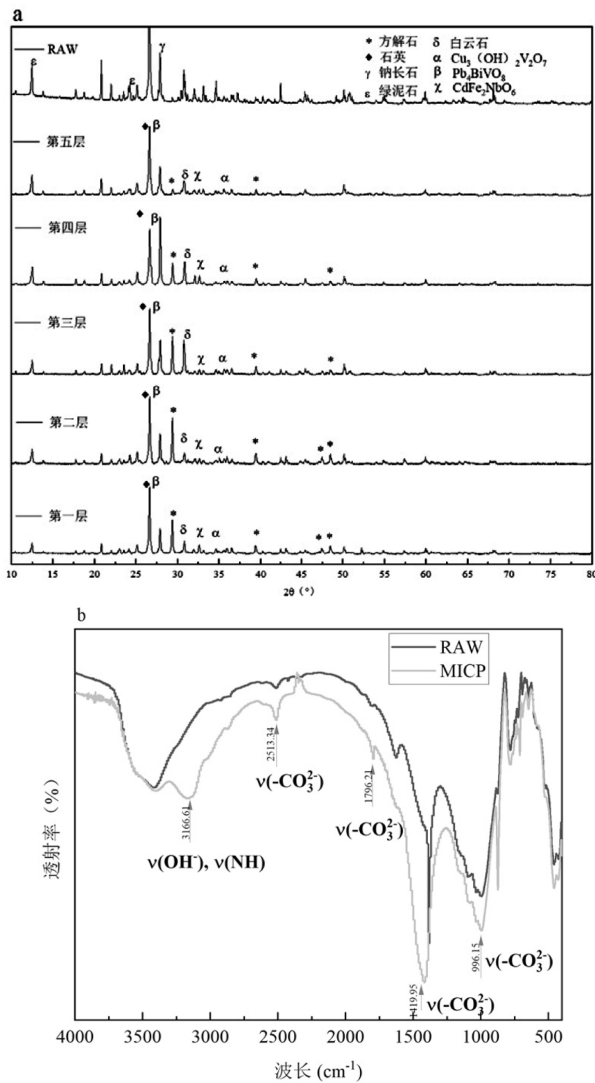


图 8 XRD 和 FTIR 谱图

Fig.8 XRD and FTIR spectra (a: XRD; b: FTIR)

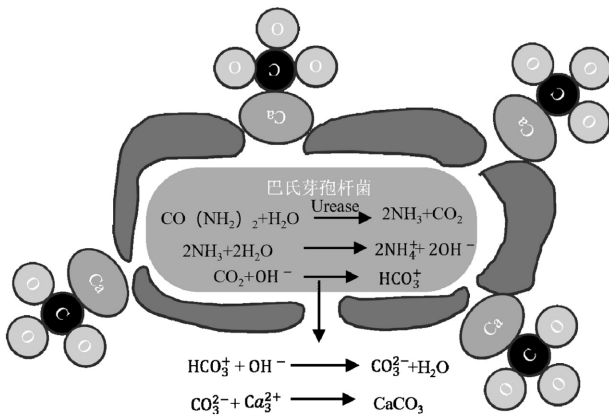


图 9 巴氏芽孢杆菌矿化机理

Fig.9 Diagram of the mineralisation mechanism of *Bacillus pasteurianus*

可以推断,巴氏芽孢杆菌通过脲酶将尿素分解成氨和碳酸氢根离子,生成的氨与水分子反应形成氢氧化铵,进一步解离成铵根离子和氢氧根离子,碳酸氢根离子与氢氧根离子反应生成碳酸根离子.然后,碳酸根离子与环境中的钙离子结合形成碳酸钙^[5-36](见图 9).

2.5 尾矿重金属污染风险评价

2.5.1 重金属迁移因子(MF)与风险评价编码法(RAC)

MF^[37]是用来衡量重金属在土壤中迁移性的一种指标.MF 值越高,说明重金属在土壤中的迁移性越强,反之,MF 值越低,说明重金属在土壤中的稳定性越强.这对于评估重金属污染的潜在风险和尾矿修复措施的有效性非常重要.一旦重金属进入尾矿,它们就会随着水的运动在多孔孔隙中迁移^[38].随着巴氏芽孢杆菌分解尿素尾矿中 NH_4^+ 等阳离子的增加,使尾矿中重金属迁移能力增强^[39].

重金属的生物毒性不仅和总量相关,其更大程度取决于重金属的存在形态^[40].可利用态占重金属总量的比值可较好反映模型箱潜在环境风险.

2.5.2 风险评价结果及分析

由图 10 可知,Cu 的 MF 最低 8.14%,最高 23.54%;Pd 的 MF 最低 7.52%,最高 19.51%;Cd 的 MF 最低 9.17%,最高 21.03%.Cu 的迁移系数表现出类似 Cd 的特性,在一号点位 0~40cm 处迁移较小,在五层和其他点位迁移率较大.尤其在深度 40~50cm 中变化较大,这可能是由于 Cu(F1 部分)和 Cd(F1 和 F2 部分)向下迁移,导致底土中可溶性部分的比例增加^[41].Pb 通常在尾矿中固定较好,特别是与有机质和氧化物结合,使其不易移动.整体而言,模型箱中重金属 MF 的平均值为 $\text{Cd}(16.08\%) > \text{Cu}(16.05\%) > \text{Pb}(15.14\%)$,MICP 有效的抑制重金属的迁移^[42].

依据土壤重金属 RAC 均值及风险评价等级划分标准,如图 11 所示,Cd 元素 RAC 均值占比达 8.48%,呈现低生态风险,各元素风险排序依次为: $\text{Cd}(8.48\%, \text{低风险}) > \text{Cu}(8.32\%, \text{低风险}) > \text{Pb}(7.79\%, \text{低风险})$. Cu、Pb 和 Cd 元素主要以残渣态为主,所占比例均大于 76.46%,进而叠加潜在可利用态占比分别为 89.26%、89.87%和 90.01%,可氧化态、可还原态和残渣态均不易释放到环境中,反映了它们迁移能力总体较弱.相比较而言,第五层三号点位 Cd、Cu 和四号点位 Cd、Cu 元素潜在可利用态分别为 9.99%、10.74%和 11.41%、11.38%,为主要生态风险

因子.主要是因为MISP过程中,重金属 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 被 Ca^{2+} 替代这导致重金属碳酸盐沉淀,从而将它们从生物可利用形式转变为非生物可利用形式^[43].Cd元素生态风险较高且可通过淋溶作用进入水体而发生迁移^[44],随着尾矿污染的持续存在,Cd和Cu元素极易迁移到地下水中,进而可能影响当地地下水水体环境.

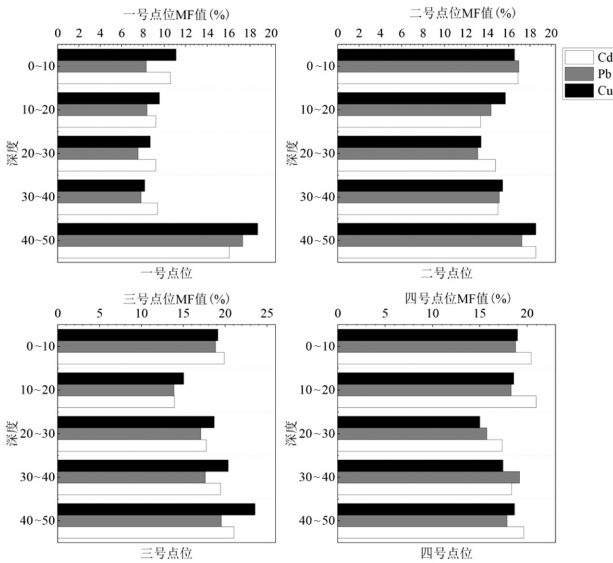


图10 一、二、三和四号点位 MF
Fig.10 MF of Points I, II, III and IV

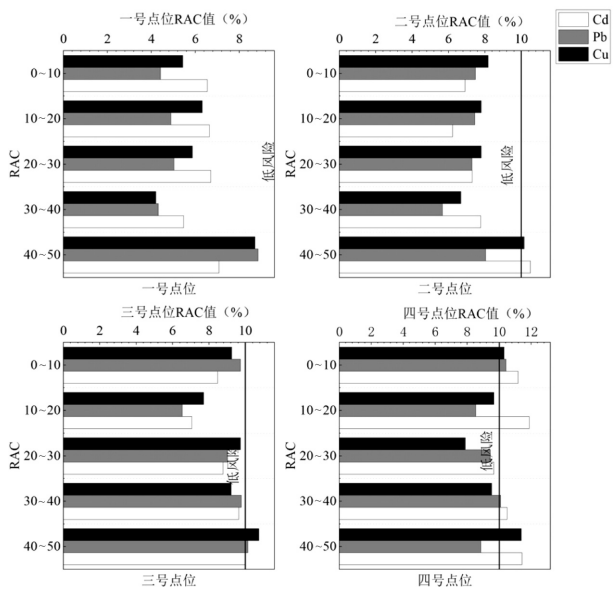


图11 一、二、三和四号点位 RAC图
Fig.11 RAC of Points I, II, III and IV

2.6 相关性分析

为进一步探究不同重金属形态与金属总量、深

度的相关性.进行Pearson相关系数分析,图12~图14表明灌注通道的存在并不会过多影响尾矿中金属总量的分布.

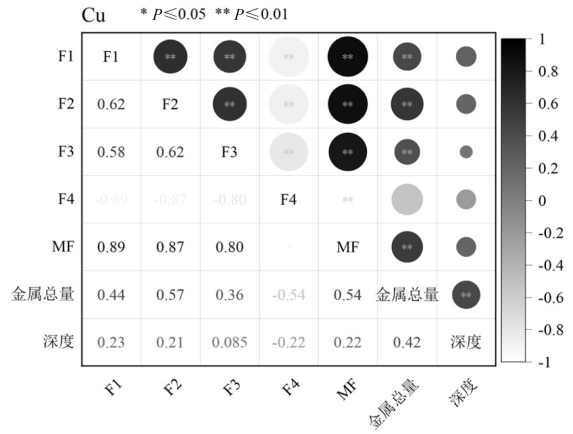


图12 Cu相关性
Fig.12 Cu correlation diagrams

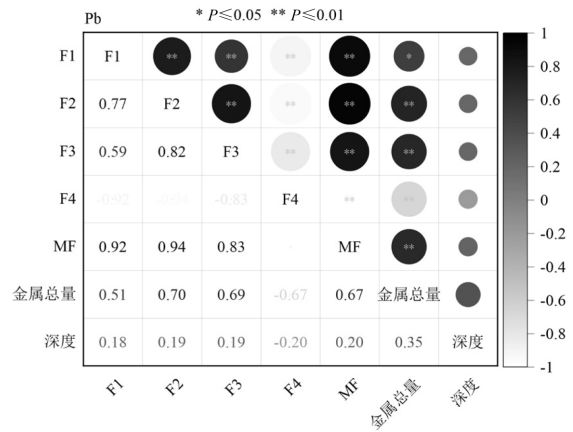


图13 Pb相关性
Fig.13 Pb correlation diagrams

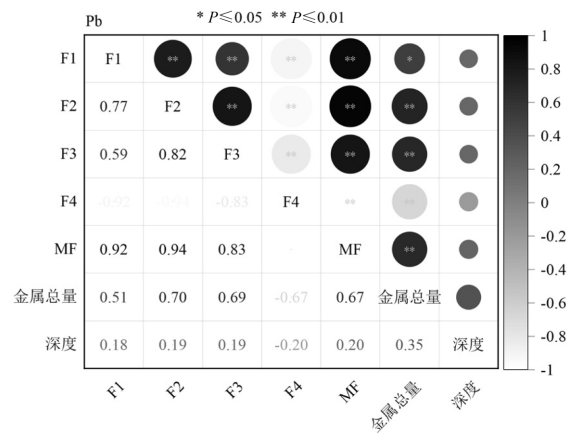


图14 Cd相关性
Fig.14 Cd correlation diagrams

Cu、Pb和Cd的F1、F2、F3呈显著相关性,因

为金属总量的变多,会抑制菌液的活性,所以向残渣态转化的效率会降低。Cu、Pb 和 Cd 的四种形态与深度无显著相关性,深度与 F4 呈负相关,是因为模型箱下部固结后菌液难以入渗,堆积在上部的菌液生成大量碳酸钙固化上部重金属,相较于 Cu 和 Cd 总量与深度呈显著水平,Pb 的总量受深度影响较小。根据 Cu、Pd 和 Cd 的总量与残渣态的相关性,说明重金属总量与残渣态成反比。

3 结论

3.1 灌注通道在 MICP 处理过程中起到了关键作用,通过其独特的结构和高渗透性,有效地扩展了菌液和胶结液的渗透范围。这一扩展使得 MICP 技术能够在更广泛的尾矿区域内发挥作用,提高了处理效率和效果。

3.2 通过 MICP 技术处理后,污染尾矿中的重金属 Cu、Pb 和 Cd 的风险显著降低。实验结果表明,经过 MICP 处理后,这些重金属的生物可利用性大大降低,风险评价也降至可控范围内,从而减少了对环境和生态系统的潜在危害。

3.3 在 MICP 处理过程中,菌液与胶结液的流动性对 Cu、Cd 离子的迁移具有显著影响。由于 Cu 离子和 Cd 离子具有较高的迁移率,菌液和胶结液在尾矿中的流动性可能导致 Cu、Cd 离子在尾矿中扩散得更远,从而增加地下水污染的风险。而 Pb 离子受到菌液和胶结液的影响较小,更有利于在尾矿中的固定。

参考文献:

- Jiang L, Sun H, Peng T, et al. Comprehensive evaluation of environmental availability, pollution level and leaching heavy metals behavior in non-ferrous metal tailings [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021,290:112639.
- 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 principle, deposition and failure mechanisms and theory of biomineralization: progress and challenges [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2024,46(7):1347-1358.
- Zhang X, Wang H, Wang Y, et al. Improved methods, properties, applications and prospects of microbial induced carbonate precipitation (MICP) treated soil: a review [J]. *Biogeotechnics*, 2024: 100123.
- Lim A, Atmaja P C, Rustiani S. Bio-mediated soil improvement of loose sand with fungus [J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2020,12(1):180-187.
- Song M, Ju T, Meng Y, et al. A review on the applications of microbially induced calcium carbonate precipitation in solid waste treatment and soil remediation [J]. *Chemosphere*, 2022,290:133229.
- 靳贵晓,张瑾璇,许凯,等.页岩填料 MICP-格栅灌浆胶结体超声波速分布特征 [J]. *地下空间与工程学报*, 2019,15(5):1353-1361.
Jin G X, Zhang J X, Xu K, et al. Ultrasonic velocity distribution characteristics of microbial induced calcite precipitated shale filler of the MICP-geogrids Model [J]. *Chinese Journal of Underground Space and Engineering*, 2019,15(5):1353-1361.
- 徐宏殷.微生物花管注浆砂土固化试验和仿真模拟研究 [D]. 天津:天津大学, 2022.
Xu H Y. Experimental and simulation research on microbial flower-tube grouting to solidify sand [D]. Tianjing: Tianjin University, 2022.
- Xue Z, Cheng W, Xie Y, et al. Investigating immobilization efficiency of Pb in solution and loess soil using bio-inspired carbonate precipitation [J]. *Environmental Pollution*, 2023,322:121218.
- Zhu X, Li W, 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.
- Shi J, Wu X, Zhao X, et al. Remediation of heavy metal-contaminated estuarine sediments by strengthening microbial in-situ mineralization [J]. *Applied Geochemistry*, 2024,169:106051.
- 钱春香,王明明,许燕波.土壤重金属污染现状及微生物修复技术研究进展 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2013,43(3):669-674.
Qian C X, Wang M M, Xu Y B. Current situation of soil contamination by heavy metals and research progress in bio-remediation technique [J]. *Southeast University(Natural Science Edition)*, 2013,43(3):669-674.
- Duan, Y., et al., Montmorillonite-coupled microbially induced carbonate precipitation (MICP) enhanced contaminant removal and carbon capture in cyanide tailings. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(5):113498.
- Shi W, Li T, Feng Y, et al. Source apportionment and risk assessment for available occurrence forms of heavy metals in Dongdahe Wetland sediments, southwest of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,815:152837.
- 余高,陈芬,张晓东,等.锰矿区周边农田土壤重金属污染特征、来源解析及风险评价 [J]. *环境科学*, 2023,44(8):4416-4428.
Yu G, Chen F, Zhang X D, et al. Pollution characteristics, source analysis, and risk assessment of heavy metals in the surrounding farmlands of manganese mining area [J]. *Environmental Science*, 2023,44(8):4416-4428.
- 薛喜成,陈菲.小峪河金矿区土壤、植被重金属污染研究 [J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2013,41(8):141-148.
Xue X C, Chen F. Heavy metal pollution on soil and vegetation in Xiaoyu gold mining area [J]. *Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition)*, 2013,41(8):141-148.
- Cuisinier O, Le Borgne T, Deneele D, et al. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization with lime and cement [J]. *Engineering Geology*, 2011,117(3):229-235.
- Chang E E, Chiang P C, Lu P H, et al. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods [J]. *Chemosphere*, 2001,45(1):91-99.
- 陈莉薇,陈海英,武君,等.利用 Tessier 五步法和改进 BCR 法分析铜尾矿中 Cu、Pb、Zn 赋存形态的对比研究 [J]. *安全与环境学报*, 2020, 20(2):735-740.
Chen L W, Chen H Y, Wu J, et al. Comparative study on the occurrence forms of Cu, Pb and Zn in copper tailings by Tessier five-step method and improved BCR method [J]. *Journal of Safety*

- and Environment, 2020,20(2):735-740.
- [19] Li C, Li M, Zeng J, et al. Migration and distribution characteristics of soil heavy metal(loid)s at a lead smelting site [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024,135:600-609.
- [20] Ahn Y, Yun H, Pandi K, et al. Heavy metal speciation with prediction model for heavy metal mobility and risk assessment in mine-affected soils [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020,27(3): 3213-3223.
- [21] 聂霄悍,雷学文,刘磊,等.堆存陈化中电解锰渣重金属形态及环境风险演化 [J]. 中国环境科学, 2024,44(1):242-250.
Nie X H, Lei X W, Liu L, et al. In-situ stacking and aging of electrolytic manganese residue: Speciation of heavy metals and environmental risk evolution [J]. China Environmental Science, 2024, 44(1):242-250.
- [22] Van Paassen L A, Harkes M P, Van Zwieten G A, et al. Scale up of BioGrout: A biological ground reinforcement method [M]. 2009: IOS Press.
- [23] Song M, Lan T, Meng Y, et al. Effect of microbially induced calcium carbonate precipitation treatment on the solidification and stabilization of municipal solid waste incineration fly ash (MSWI FA) - Based materials incorporated with metakaolin [J]. Chemosphere, 2022,308: 136089.
- [24] 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.
- [25] Liu X, Pan C, Feng L. Study on migration and diffusion law of MICP solution in fractured loess [J]. Biogeotechnics, 2024:p.100122.
- [26] Lin Q, Xu S. Co-transport of heavy metals in layered saturated soil: Characteristics and simulation [J]. Environmental Pollution, 2020,261: 114072.
- [27] Tian S, Liu Z, Mao Q, et al. Leaching characteristics and environmental impact of heavy metals in tailings under rainfall conditions: A case study of an ion-adsorption rare earth mining area [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2024,281:116642.
- [28] Li B. Geotechnical properties of biocement treated sand and clay [D]. Singapore: Nanyang Technological University, 2015.
- [29] Ning J J, Liu R, Du Y J. 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.
- [30] Lyu C, Qin Y, Chen T, et al. Microbial induced carbonate precipitation contributes to the fates of Cd and Se in Cd-contaminated seleniferous soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,423:126977.
- [31] Zeng Y, Chen Z, Lyu Q, 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.
- [32] Zeng, J., et al., Heterogeneous distributions of heavy metals in the soil-groundwater system empowers the knowledge of the pollution migration at a smelting site. Chemical Engineering Journal, 2023,454: 140307.
- [33] Achal V, Pan X, Fu Q, et al. Biomineralization based remediation of As (III) contaminated soil by *Sporosarcina ginsengisoli*. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012,201-202:178-184.
- [34] Qian X, Fang C, Huang M, et al. Characterization of fungal-mediated carbonate precipitation in the biomineralization of chromate and lead from an aqueous solution and soil [J]. Journal of Cleaner Production, 2017,164:198-208.
- [35] 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 [EB/OL]. 岩土工程学报. <https://link.cnki.net/urlid/32.1124.TU.20240314.1248.002>.
Jiang Z M, Chen Y G, Wen Z H, et al. Study on the effect of pH on MICP curing of cadmium contaminated tailings [EB/OL]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering.<https://link.cnki.net/urlid/32.1124.TU.20240314.1248.002>.
- [36] 韩智光.微生物加固砂土的抗液化性能多尺度试验研究 [D]. 北京:清华大学, 2019.
Han Z G. Multi scale experimental research on anti-liquefaction performance of liquefiable sands strengthened by microorganisms [D]. Beijing: Tsinghua University, 2019.
- [37] Li Q, Wang Y, Li Y, et al. Speciation of heavy metals in soils and their immobilization at micro-scale interfaces among diverse soil components [J]. Science of the Total Environment, 2022,825:153862.
- [38] Ji G, Huan C, Zeng Y, et al. Microbiologically induced calcite precipitation (MICP) in situ remediated heavy metal contamination in sludge nutrient soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,473: 134600.
- [39] 常道琴,宋乃平,岳健敏,等.干旱区重金属污染尾矿土 MICP 注浆修复效果 [J]. 生态学杂志, 2023,42(12):2864-2873.
Chang D Q, Song N P, Yue J M, et al. Remediation effect of MICP cementation on heavy metal contaminated tailings soil on an arid area [J]. Journal of Ecology, 2023,42(12):2864-2873.
- [40] 章强,郭晓明,原名扬,等.蚯蚓堆肥过程中重金属的迁移转化及影响因素 [J]. 中国环境科学, 2024,44(4):2166-2183.
Zhang Q, Guo X M, Yuan M Y, et al. Transport and transformation of heavy metals during earthworm composting process and the corresponding influencing factors [J].China Environmental Science, 2024,44(4):2166-2183.
- [41] Yang J, Guo Z, Jiang L, et al. Cadmium, lead and arsenic contamination in an abandoned nonferrous metal smelting site in southern China: Chemical speciation and mobility [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022,239:113617.
- [42] Li H, Yao J, Min N, et al. Comprehensive evaluation of metal(loid)s pollution risk and microbial activity characteristics in non-ferrous metal smelting contaminated site [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,344:130999.
- [43] Rajasekar A, Wilkinson S, Moy C K S. MICP as a potential sustainable technique to treat or entrap contaminants in the natural environment: A review [J]. Environmental Science and Ecotechnology, 2021,6:100096.
- [44] 杨帆,杨熙斌,黄小凤,等.卡房锡尾矿库重金属污染特征及生态风险评估 [J/OL]. 环境科学. <https://doi.org/10.13227/j.hjck.202401070>.
Yang F, Yang X B, Huang X F, et al. Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Kafang Tin Tailings Pond. Environmental Science. <https://doi.org/10.13227/j.hjck.202401070>.

作者简介: 汤禹(1999-),男,江苏淮安人,昆明理工大学硕士研究生,主要从事环境岩土方面研究.kanoty@163.com.