

目 次

基于时间序列分解的京津冀区域PM _{2.5} 和O ₃ 空间分布特征	姚青, 丁净, 杨旭, 蔡子颖, 韩素芹	(2487)
基于随机森林的北京城区臭氧敏感性分析	周红, 王鸣, 柴文轩, 赵昕	(2497)
基于随机森林模型的四川盆地臭氧污染预测	杨晓彤, 康平, 王安怡, 臧增亮, 刘浪	(2507)
海口市臭氧浓度统计预报模型的构建与效果评估	符传博, 林建兴, 唐家翔, 丹利	(2516)
京津冀地区2015~2020年臭氧浓度时空分布特征及其健康效益评估	高冉, 李琴, 车飞, 张艳平, 祖永刚, 刘芬	(2525)
2022年北京市城区PM _{2.5} 水溶性离子含量及其变化特征	陈圆圆, 崔迪, 赵泽熙, 常森, 景宽, 沈秀娥, 刘保献	(2537)
郑州市冬春季PM _{2.5} 中金属元素污染特征、来源及健康风险评估	陶杰, 闫慧姣, 徐艺斐, 荆海涛	(2548)
淄博市供暖前后PM _{2.5} 中多环芳烃及其衍生物污染特征、来源及健康风险	孙港立, 吴丽萍, 徐勃, 高玉宗, 赵雪艳, 姬亚芹, 杨文	(2558)
西安市采暖季过渡期高时间分辨率细颗粒物组分特征及来源解析	李萌津, 张勇, 张倩, 田杰, 李丽, 刘卉昆, 冉伟康, 王启元	(2571)
天津冬季两个典型污染过程高浓度无机气溶胶成因及来源分析	卢苗苗, 韩素芹, 刘可欣, 唐晓, 孔磊, 丁净, 樊文雁, 王自发	(2581)
基于空间尺度效应的山东省PM _{2.5} 浓度时空变化及空间分异地理探测	徐勇, 韦梦新, 邹滨, 郭振东, 李沈鑫	(2596)
我国典型化工行业VOCs排放特征及其对臭氧生成潜势	武婷, 崔焱文, 肖威德, 翟增秀, 韩萌	(2613)
廊坊秋季大气污染过程中VOCs二次气溶胶生成潜势及来源分析	张敬巧, 刘铮, 丁文文, 朱瑶, 曹婷, 凌德印, 王淑兰, 王宏亮	(2622)
景观格局对河流水质影响的尺度效应 Meta 分析	王玉仓, 杜晶晶, 张禹, 吴昊, 胡敏娟, 陈丁江	(2631)
白洋淀夏季汛期入淀河流水体溶解性有机物的光谱特征及来源	孟佳靖, 宴红, 陈哲, 周石磊, 底怡玲, 武辰彬, 王晨光, 张家丰, 崔建升	(2640)
北京市丰台区永定河以东浅层地下水水化学演变规律及成因分析	胡昱欣, 周瑞静, 宋炜, 杨全合, 王鑫茹	(2651)
庐庐断裂带(安徽段)浅层地下水水化学特征、控制因素及水质评价	刘海, 魏伟, 宋阳, 徐洁, 管政亭, 黄健敏, 赵国红	(2665)
农药施用对兴凯湖水中农药残留的影响及其风险评价	王蔚青, 徐雄, 刘权震, 林利华, 吕婧, 王东红	(2678)
黄河兰州段河岸带土壤中微生物与耐药基因的赋存特征	韦程宸, 魏枫沂, 夏慧, 黄魁	(2686)
基于多源数据的巢湖蓝藻水华时空分布及驱动因素分析	金晓龙, 邓学良, 戴睿, 徐倩倩, 吴月, 范裕祥	(2694)
再生水构建水环境中沉水植物附着细菌群落特征	贺赞, 李雪梅, 李宏权, 魏琳琳, 姜春晖, 姜大伟, 李魁晚	(2707)
水位波动和植被恢复对三峡水库消落带土壤原核微生物群落结构的交互影响	梅渝, 黄平, 王鹏, 朱凯	(2715)
银川市典型湖泊沉积物细菌群落结构及其对重金属的响应关系	蒙俊杰, 刘双羽, 邱小琼, 周娟娟	(2727)
热水解时间对污泥厌氧消化系统微生物群落结构影响分析	张含, 张涵, 王佳伟, 高金华, 文洋, 李相昆, 任征然	(2741)
市政污水中吗啡来源辨析	邵雪婷, 赵悦彤, 蒋冰, 裴伟, 李彦莹, 谭冬芹, 王德高	(2748)
滦河流域生态环境动态遥感评价	李艳翠, 袁金国, 刘博涵, 郭豪	(2757)
黄河流域生态系统服务价值时空演化及影响因素	王奕洪, 孙学堂	(2767)
基于贝叶斯网络的生态系统服务权衡协同关系强度及其空间格局优化:以汾河流域为例	蔡进, 危小建, 江平, 梁玉琦	(2780)
贵州高原典型喀斯特县域生境质量时空演变及定量归因	李月, 冯霞, 吴路华, 罗光杰, 罗红芬	(2793)
2000~2021年黄土高原生态分区NEP时空变化及其驱动因子	周怡婷, 严俊霞, 刘菊, 王瑛	(2806)
基于SSP-RCP情景的黄土高原土地变化模拟及草原碳储量	崔伟, 董燕, 张露尹, 王荣臻	(2817)
京津冀城市群建设用地扩张多情景模拟及其对生态系统碳储量的影响	武爱彬, 陈辅国, 赵艳霞, 秦彦杰, 刘欣, 郭小平	(2828)
西南岩溶区土地利用变化对团聚体稳定性及其有机碳的影响	江可, 贾亚男, 杨琰, 陈坚淇, 禹朴家	(2840)
不同土地利用方式下土壤有机质分子组成变化的整合分析	黄世威, 赵一锴, 朱馨雨, 刘贺雷, 刘姣姣, 陈稍, 陈佳永, 张阿凤	(2848)
基于改进麻雀搜索算法优化BP神经网络的土壤有机质空间分布预测	胡志瑞, 赵万伏, 宋根先, 王芳, 林妍敏	(2859)
不同有机物料施用对菜地磷累积和转化的影响	孙凯, 崔玉涛, 李顺晋, 魏冰丽, 王媛, 杨宏博, 王孝忠, 张伟	(2871)
集约化柑橘种植抑制土壤磷循环微生物活性	周连吴, 曾全超, 梅唐英泽, 汪明霞, 谭文峰	(2881)
控释掺混肥对麦玉米轮作体系作物产量和温室气体排放的影响	高玮, 王学霞, 谢建治, 陈延华, 倪小会, 王甲辰, 董艳芳, 李子双, 曹兵	(2891)
生物炭对黄绵土中NO ₃ -N运移过程影响及模拟	白一茹, 刘旭, 张钰涵, 张睿媛, 马艳, 王幼奇	(2905)
中国农田土壤重金属污染分析与评价	杨雳, 白宗旭, 薄文浩, 林静, 杨俱佳, 陈涛	(2913)
城市土壤和地表灰尘重金属污染研究进展与展望	王晓雨, 刘恩峰, 杨祥梦, 王碧莲, 林锦阔, 颜梦霞, 毕世杰	(2926)
场地重金属污染土壤固化及MICP技术研究进展	陈玥如, 高文艳, 陈虹任, 薛生国, 吴川	(2939)
黄河流域山东段近河道煤矿区土壤重金属污染特征及源解析	戴文婷, 张晖, 吴霞, 钟鸣, 段桂兰, 董霁红, 张培培, 樊洪明	(2952)
拒马河流域河流沉积物与土壤重金属含量及风险评价	韩双宝, 袁磊, 张秋霞, 郑焰, 李甫成	(2962)
银川市黄河滩区土壤重金属污染特征、生态风险评估及来源解析	于路加, 马海军, 王翠平	(2971)
基于源导向和蒙特卡罗模型的广东省某城市土壤重金属健康风险评估	陈莲, 邹子航, 张培珍, 王雨茜, 王振江, 林森, 唐翠明, 罗国庆, 钟建武, 李智毅, 王圆	(2983)
西南典型碳酸盐岩高地背景区农田重金属化学形态、影响因素及回归模型	唐瑞玲, 徐进力, 刘彬, 杜雪苗, 顾雪, 于林松, 毕婧	(2995)
贵州省水田土壤-水稻Hg含量特征与安全种植区划	韦美溜, 周浪, 黄燕玲, 庞瑞, 王佛鹏, 宋波	(3005)
柠檬酸辅助甜高粱对南方典型母质土壤的镉修复效应	刘梦宇, 罗绪锋, 辜娇峰, 易轩韬, 周航, 曾鹏, 廖柏寒	(3016)
改性酒糟生物炭对紫色土壤镉形态及水稻吸收镉的影响	肖乃川, 王子芳, 杨文娜, 谢永红, 代文才, 高明	(3027)
生物炭对四环素和铜复合污染土壤生菜生长及污染物累积的影响	郑晨格, 裴欢欢, 张亚珊, 李嘉欣, 刘奋武, 乔星星, 秦俊梅	(3037)
基于Meta分析的蚯蚓堆肥对堆肥质量和重金属的影响效应	姜继韶, 侯睿, 崔慧林, 闫广轩, 刘栋	(3047)
微塑料对土壤N ₂ O排放及氮素转化的影响研究进展	刘一戈, 杨安琪, 陈舒欣, 牛英奕, 卢瑛, 李博	(3059)
土地利用对洱海罗时江小流域土壤微塑料污染的影响	戴柳云, 侯磊, 王化, 符立松, 王艳霞, 李晓琳, 王万宾, 梁启斌	(3069)
养殖海湾淤泥质海岸沉积物微塑料污染特征	宋可心, 贺金成, 李昌文, 解思琦, 刘宝堃, 黄伟, 冯志华	(3078)
聚乙烷微塑料对盐渍化土壤微生物群落的影响	李志超, 李哲, 李嘉晨, 屈忠义, 杨文煊, 李卫平	(3088)
鄱阳湖候鸟栖息地微塑料表面细菌群落结构特征与生态风险预测	俞锦丽, 赵俊凯, 罗思琦, 朱颖婷, 张文慧, 胡启武, 刘淑丽	(3098)
粤闽浙沿海重点城市道路交通节能减排路径	徐艺诺, 翁大维, 王硕, 胡喜生, 王占永, 张园园, 张兰怡	(3107)
电动重卡替代柴油重卡的全生命周期碳减排效益分析	徐圆圆, 龚德鸿, 黄正光, 杨浪	(3119)

场地重金属污染土壤固化及MICP技术研究进展

陈玥如¹, 高文艳¹, 陈虹任¹, 薛生国^{1,2}, 吴川^{1,2*}

(1. 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083; 2. 国家重金属污染防治工程技术研究中心, 长沙 410083)

摘要: 冶炼场地土壤重金属污染是亟待解决的重要环境问题. 固化修复技术因其修复时间少、成本低、处理效率高已成为污染场地重金属修复的主流技术之一. 总结了近10年来有关固化修复场地重金属污染的最新研究进展, 从重金属固化修复机制入手, 对比分析了不同固化方式[无机材料固化、有机材料固化、机械球磨和微生物诱导碳酸盐成矿(MICP)]的优缺点及其适用范围. 随后, 根据文献计量学分析所呈现的研究重点及发展趋势, 从MICP在重金属修复中的应用、MICP复合材料在污染场地中的应用和MICP技术应用的影响因素这3个方面对微生物诱导碳酸盐沉淀技术固化场地重金属污染的应用前景及限制因素进行了总结和阐述. 最后提出了土壤固化研究的前景和挑战, 以期为场地土壤固化技术的未来发展提供借鉴参考.

关键词: 重金属; 土壤修复; 固化技术; 污染场地; 微生物诱导碳酸盐成矿(MICP)

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)05-2939-13 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202305138

Research Progress on Solidification and MICP Remediation of Soils in Heavy Metal Contaminated Site

CHEN Yue-ru¹, GAO Wen-yan¹, CHEN Hong-ren¹, XUE Sheng-guo^{1,2}, WU Chuan^{1,2*}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Chinese National Engineering Research Center for Control & Treatment of Heavy Metal Pollution, Changsha 410083, China)

Abstract: Heavy metal pollution in soils of smelting sites is an important environmental problem to be solved urgently. Solidification technology has become one of the mainstream technologies for heavy metal remediation in contaminated sites owing to its shorter remediation time, low cost, and high treatment efficiency. On the basis of summarizing the latest research progress on the remediation of heavy metal pollution in sites by solidification in the past 10 years, this study focused on the mechanisms of solidification technology and analyzed the advantages and disadvantages of different mechanisms (mechanism of inorganic materials, mechanism of organic materials, mechanism of mechanical ball milling, and mechanism of microbial-induced carbonate mineralization (MICP)) and their scope of application. Then, according to the research focus and development trend presented by CiteSpace, the application prospects and limiting factors of MICP technology for the solidification and remediation of heavy metal pollution in sites were summarized from three aspects: the application of MICP in multi-metal remediation, the application of MICP composites in contaminated sites, and the influencing factors of MICP technology application. Finally, the prospects and challenges in solidification technology were put forward in order to provide reference for the future development.

Key words: heavy metals; soil remediation; solidification; contaminated site; microbial induced carbonate mineralization (MICP)

在能源利用过程中, 重金属以炉渣、尾矿或烟气等形式进入到大氣、水和土壤, 造成各种环境污染; 而土壤是重金属污染物的最终载体^[1]. 在过去几十年里, 工业化程度不断加深使得土壤污染日益严重. 《2014年全国土壤污染状况调查公报》显示, 中国超过16.1%的土壤受到污染; 其中, 无机重金属超标点位达到82.8%, 工业废弃地超标点位占34.9%^[2]. 重金属污染土壤每年造成的经济损失达200亿元^[3], 还引发血铅超标、汞中毒、镉大米等群体事件^[4], 威胁我国经济的可持续发展以及人民的身体健康.

自“十三五”以来, 国家不断重视土壤修复技术的发展. 习近平总书记曾多次强调“强化土壤污染管控和修复, 有效防范风险, 让老百姓吃得放心、住得安心”^[5]. 自《土壤污染防治行动》颁布之后, 相关政策、重大专项都随之展开, 场地重金属土壤污染修复技术也在不断发展. 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^[6]. 其中, 固化技术操作简单、成本较低, 是现行的主流风险管控技术^[7]. 因此, 本文聚焦污染场地重金属修复中的固化技术, 对其研究现状进行分析、整理并阐明固化技术的机制, 并结合文献计量学分析对研究较热的MICP固化技术进行归纳总结, 以期为污染场地重金属修复提供借鉴.

1 污染场地重金属污染固化修复技术研究现状

1.1 固化修复技术研究现状

固化/稳定化技术于20世纪七八十年代从国外引入. 在借鉴国外土壤固化技术的基础上, 针对我

收稿日期: 2023-05-15; 修订日期: 2023-07-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(42177392); 湖南省研究生科研创新项目(CX20230347); 中南大学研究生自主探索创新项目(2023ZZTS0276); 国家重点研发计划项目(2019YFC1803601)

作者简介: 陈玥如(1999~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染场地修复, E-mail: yuchen21@csu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: wuchuan@csu.edu.cn

国土壤污染实际情况,开展了相关的固化研究^[8].固化/稳定化技术是指将污染土壤与水泥等胶凝材料或稳定化药剂相混合,通过形成晶格结构或化学键等,将土壤中污染物捕获或者固定在固体结构中,从而降低有害组分的移动性或浸出性的过程.二者不同点在于,固化通过采用结构完整的整块固体将污染物密封起来以降低其物理有效性,而稳定化则降低了污染物的化学有效性^[9].然而,有学者指出,化学稳定法是一种暂时的土壤修复技术,而植物修复的效率较低、周期较长,对于污染严重的小型场地,覆盖和填埋也可以处理,但只有固化和玻璃化是最后的修复方法^[10].固化技术操作简单,对污染物能同时起到稳定和包封作用,渗透性低,大大降低暴露途径,长期环境安全性比稳定化高.

常用的固化技术包括水泥固化、石灰/火山灰固化、塑性材料固化、有机聚合物固化和自胶结固化等^[11].场地固化常用的是传统的水泥基材料^[12].水泥固化对Pb、Cd和As等重金属污染的修复效率可以达到98%左右^[13];每立方米污染土的固化成本平均为520美元(包括材料、钻孔及搅拌等支出)^[10].对于此类固化技术,其最大的优势在于原材料易得、廉价,处理过程简单.因此,在美国229个超级基金场地修复项目中,固化修复占比达到22%^[14,15].固化工程的平均作业时间约为1.1个月,远少于其他处理技术^[10,16].值得注意的是,固化材料的添加量需结合场地污染情况与环境条件等具体情况确定.

按照处理位置的不同可分为原位固化和异位固化.原位固化是指不移动土体,在原地向被污染土壤中加入固化材料,用相应的机械设备搅拌土体扩散药剂,将土壤变成固体块.异位固化则将污染土壤从现场移除,运输到处理设施处,并在机械中与固化材料混合,从而形成密实固体,将污染物包裹起来.相比较而言,原位固化适合大面积污染的土壤修复;异位固化增加运输成本,相对昂贵,更适用于危险固废的处理^[16].

虽然固化技术应用较广,但也存在一定局限性.从污染物去向来看,固化技术并未破坏或去除污染,只将其“微封装”起来.从土地利用来看,传统固化修复虽然增强了土体的力学性能,但修复后的场地用途将受到限制,需要关注其使用场景.从长期环境变化来看,若固块体的完整性受到自然风化和不受控制的机械扰动的破坏,捕获的污染物可能会再次成为可移动的游离态.实地固化结果显示,传统的水泥固化虽然会产生开裂,但其固化效果仍然可以在较长时间内保持稳定^[7].相比于其他修复方式,固化技术虽然存在一些限制,但其修复时

间短、处理效率高、经济成本较低,是场地修复中的较好选择.

1.2 基于文献计量学分析场地污染固化技术

利用美国汤森路透公司(Thomson Reuters) Web of Science (WOS)数据库,检索时间段为2010年1月1日至2022年12月31日,检索时间2023年2月16日,以主题词 Topic = (heavy metal soil) and (solidification or immobilization not stabilization) and (contaminated site)作为检索式,在WOS TM核心合集数据库中检索文献共272篇.利用CiteSpace软件^[17]和Origin 2022软件,对近13年间发表的相关文献进行计量分析.结果如图1所示.

由图1(a)可知,近13年里,关于该领域的发文量可分为两个阶段.第一阶段为2010~2015年,这期间年度发文量增长缓慢.2016年,国家颁布“土十条”,更多研究者重视场地重金属修复问题并深入探索,对场地重金属固化修复的研究不断增多.因此,固化修复领域进入快速发展阶段.相较于2010~2015年,平均年度发文量增加456%.

为进一步明确场地重金属固化领域的研究重点及其发展趋势,对找到的文献进行关键词聚类分析[图1(b)]和时间线分析[图1(c)].如图1(b)所示,聚类结果结构清晰,稳定性较高($Q > 0.5$ 且 $S > 0.7$),其中颜色代表分类,高密度聚类区域共显示11个标签.结果显示,近年来学者们对于绿色修复方法、实验场景和材料的作用及长效性关注较多.图1(c)是关键词时间线谱图,也称作关键词历史热度分析,展示了每个类别中关键词的发展情况,从中可以看出场地重金属固化修复研究的发展历程.综合图1可得到以下结论:①现有研究强调进行现场实验(标签2、9),寻找室外环境下的固化结果.自然条件复杂多变,不利于长期数据的采集,因此研究者开展了模拟加速老化(标签1)实验以探究固化技术的长期效果.②镉大米(标签8)事件和重金属生物可利用度(标签4)不断被提及,表明重金属污染对生物的影响仍是研究者关注的热点.③生物修复(标签3、6、15)被引入该领域,其中脲酶(标签6)在微生物诱导碳酸盐成矿(microbial induced carbonate mineralization, MICP)中起到重要作用,利用其生成的碳酸盐固化重金属.微生物修复较传统修复技术更加绿色环保,因此被持续关注且研究热度较高.

文献检索发现,场地重金属修复领域的综述类文献偏向对所有修复技术的对比^[18],或只对某类修复材料进行总结^[18],尚未对该领域固化技术进行归纳,对固化技术机制的整理也存在缺漏.因此,本文从重金属污染场地固化修复技术入手,分析固化

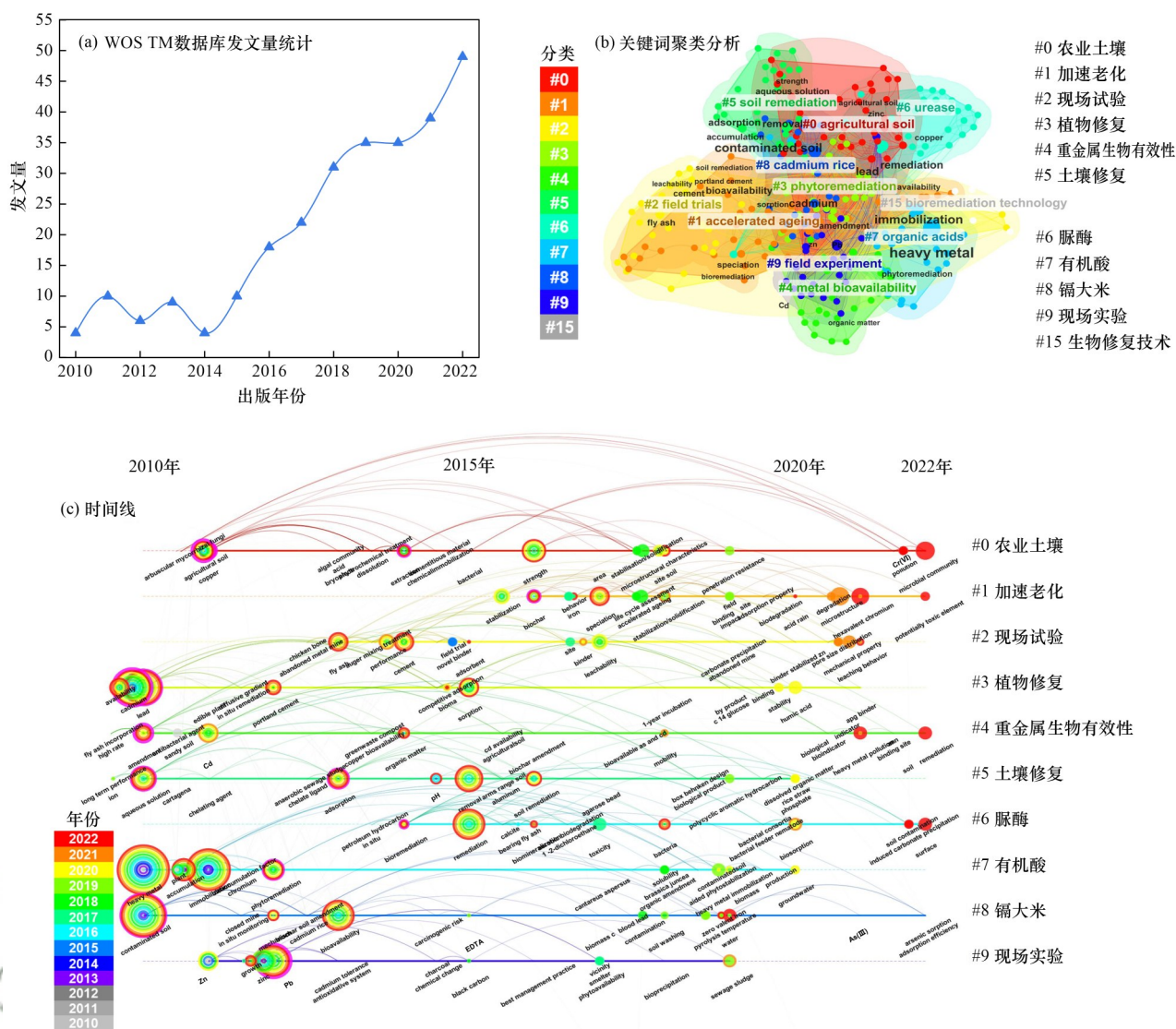


图1 2010~2022年污染场地重金属固化修复文献分析

Fig. 1 Literature analysis of heavy metal solidification remediation in contaminated sites from 2010 to 2022

机制类型, 并对当前研究中的热点技术——MICP的应用进行整理总结, 旨在为固化技术的未来发展提供参考。

2 重金属固化修复机制

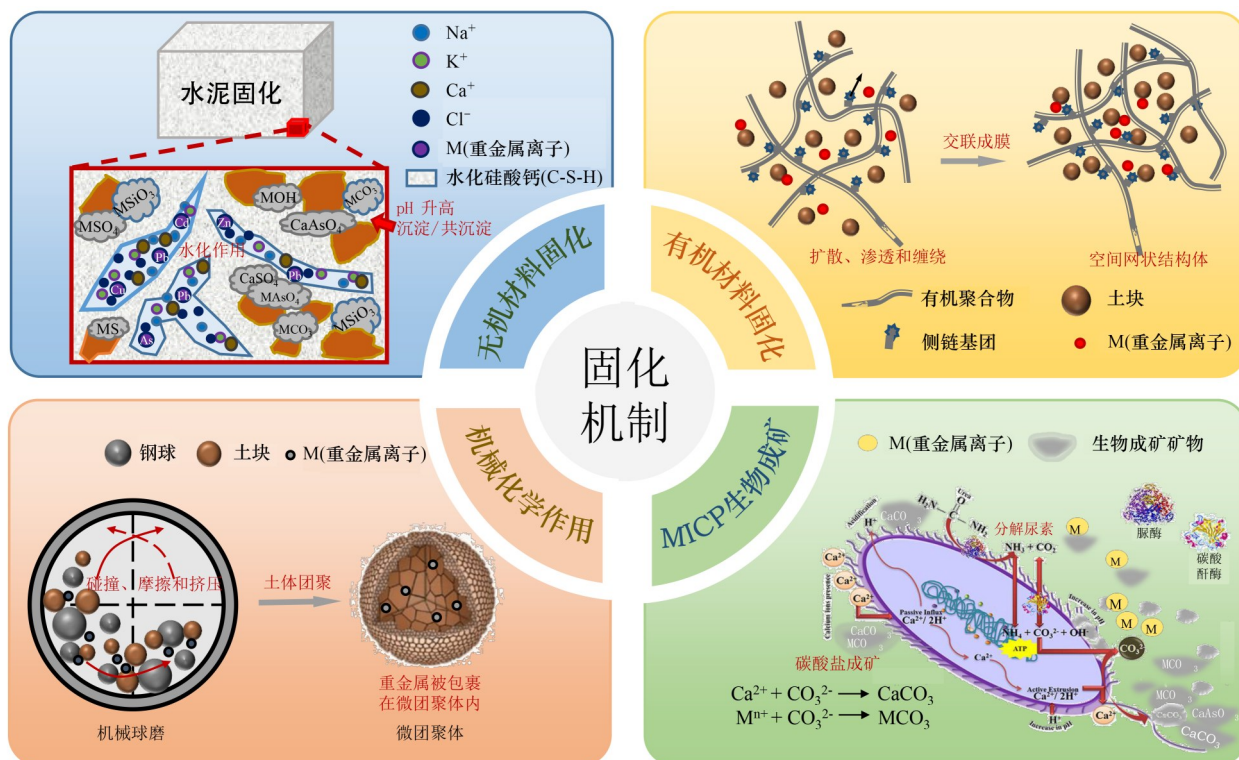
常用于场地土壤重金属污染修复的固化技术包括水泥固化、石灰固化和有机聚合物固化等。微生物固化技术因其节能环保、运行成本低等优点也被应用于到场地重金属污染修复中^[19,20]。各类固化修复机制如图2所示。

2.1 无机材料固化

2.1.1 水化反应

水泥类凝胶材料固化重金属的实质是利用水泥水化反应, 通过水泥中主要熟料矿物(C_2S 、 C_3A 、 C_4AF)与水反应生成水化硅酸钙(calcium silicate hydrate, C—S—H), 在水化结束后胶结土壤颗

粒^[25]。C—S—H是一种固体凝胶, 由数个孤立四面体存在的硅酸盐阴离子连接成二聚物及多聚物。它通过对土壤进行物理包封从而包裹重金属离子实现固定, 降低重金属离子的有效性及可迁移性^[8,26]。普通硅酸盐水泥(OPC)是最常用的水泥基固化剂, 然而, 其在水化过程中会大量放热, 产生大量的能源消耗和碳排放。为了减少环境压力, 使用一些辅助性凝胶材料替代部分水泥^[27]。辅助性凝胶材料需要有较高的含钙量, 才能在水化过程中直接或间接形成凝胶产物。在固化重金属污染过程中, 本着“经济节能”“以废制废”等原则, 工业副产品成为辅助性凝胶材料的首要选择, 包括磨碎的高炉矿渣、电石渣和活性氧化镁水泥等工业废渣^[28]。张发文等^[29]用矿渣基改性剂提高了Cr、Zn、Cu和Pb等重金属的残渣态, 降低潜在的环境风险。席永慧等^[30]用生石灰、粉煤灰和海泡石替代等量水泥, 结果显示, 以



改自文献[21~24]

图2 重金属固化机制

Fig. 2 Mechanisms of heavy metal solidification

上水泥基复合固化剂不仅降低了重金属的浸出毒性,还显著提高了固化产物的强度。

其中,富镁水泥因其生产温度低,且经碳化反应可实现碳封存,具有较高的应用价值,是当前水泥基固化材料的研究热点之一。磷酸镁水泥(MPC)基材料不仅可以通过物理方式包裹污染重金属,还可以通过化学键将重金属固定,即氧化镁与磷酸盐桥接生成鸟粪石或K-鸟粪石结构,重金属参与其中并形成相应的盐类,从而提高化学稳定性,增强重金属的包封固定^[31]。

除了水泥基材料外,具有与水化反应机制相似的多固废地聚物凝胶材料也成为固化材料的新型绿色可选方案^[32]。地聚物是一种以天然矿物、固体废弃物和人工硅铝化合物等为原材料,通过强碱作用和晶格重构等聚合作用所形成的具有三维网状结构的新型胶凝材料^[33]。相较于普通硅酸盐水泥,其水化产物中含有大量与一些构成地壳物质相似的化合物——含硅铝链的“无机聚合物”。地聚物水泥除了有优良的结构致密性和良好的力学性能外,其优势还在于:生产过程绿色环保,无须高温煅烧,也不含NO₂等有害气体,碳排放量也非常低^[34]。Zhou等^[35]用赤泥、偏高岭土和烟气脱硫石膏组成的绿色多固废地聚物(RMM)具有良好的砷保持能力,其通过离子交换将钙矾石中的SO₄²⁻替换为AsO₄³⁻,形

成Ca-As和Fe-As沉淀,协同铝硅酸盐凝胶进行物理包封,有效抑制砷的释放。

2.1.2 沉淀/共沉淀

在水化反应产物中,不可避免地会生成氢氧化钙等碱性物质,使得反应环境的pH值升高。绝大部分重金属是阳离子,其氢氧化物和碳酸盐结合态的溶解性较低,在碱性环境中会以沉淀或共沉淀的方式从游离态中脱除,并长期保持稳定^[36]。因此,使用水泥、石灰等材料固化污染土壤时,重金属离子先沉淀再被包封。在低碳磷酸镁水泥中,还会生成相应的磷酸盐结合态沉淀。

不同重金属的沉淀产物不尽相同。Pb主要以PbSiO₃、Pb₂Al₂O₅和CaPbO₃等沉淀的形式被固定,在碳化作用下会生成新的PbCO₃物质沉淀。此外,CaCO₃的含量增加和含硅凝胶的形成促使Pb以更稳定的形式固化在晶格中^[37]。溶解态Pb(II)在水泥水化过程中产生的Pb(OH)₂、PbSO₄和PbS沉淀对Pb的固化起关键作用^[38]。Cu、Zn和Cd等重金属的沉淀方式与Pb类似。但As是阴离子,在碱性环境中多以AsO₃³⁻离子存在,因此,类金属As多以复盐形成共沉淀。Ca(OH)₂及Mg(OH)₂与AsO₃³⁻发生反应生成含砷复盐沉淀,Na₂SO₄与Na₃AsO₄反应生成低溶解度含砷复盐类沉淀^[39]。

虽然pH升高有利于金属盐的沉淀,但对于场

地土壤修复来说不是一个好的选择. 若后续进行生态化处理, 较高的碱性环境破坏土壤生物的群落结构, 动植物都较难生存.

2.2 有机材料固化

高分子有机材料固化剂因可以胶结土粒和固化土壤, 从而被引入土壤修复领域. 常用的高聚物类固化剂包括聚丙烯酰胺、聚醋酸乙烯酯和聚氨酯等, 其固化原理是利用了高聚物“交联形成立体结构包裹和胶结土颗粒, 或者利用表面活性剂改变土粒表面亲水性”的性质^[40]. 对于不同性质的土质, 高分子材料选材及作用机制不尽相同. 高分子聚合物主要从两方面发挥作用^[41]. 一方面是改善黏土颗粒表面的亲水性: 高分子长链疏水结构及支链与末端具有的较多活性基团, 使其能够与土颗粒表面发生相互作用, 减薄双电层厚度, 降低电势, 从而促进土壤颗粒间的聚集、凝结. 另一方面是通过材料较强的粘结能力而使颗粒连结: 高分子链上亲水基团朝向土颗粒, 而主链的疏水基团朝向外; 疏水性的长链之间通过扩散、渗透和缠绕在土颗粒表面及空隙内形成网状膜结构, 增强了土颗粒间的连结, 最终使整个土体成为一个牢固的空间网状结构体, 起到稳定固化土体及重金属的作用. 高分子侧链上的基团可以和土壤颗粒表面的重金属发生反应, 同时被交联的网膜结构牢牢包裹, 实现重金属的固定. 此外, 不同高分子材料的固化机制略有不同, 如聚醋酸乙烯酯型高分子链上的羧基与土壤硅酸盐表面羟基形成氢键, 氢键的强作用使得结构更加稳定. 沈玉文等^[42]发明了一种温敏性复合高分子固化剂, 不仅可以实现 Pb、Cd、Cr 的靶向固定, 而且可以通过高温加热回收固化剂, 同时从土壤中去重金属, 并通过化学操作实现该材料的重复利用. 不足之处是, 该发明只适用于土壤的异位修复, 操作复杂.

有机类固化材料比水泥和石灰等无机类作用效果好, 也更加环保, 但其成本也相对较高. 因此, 在实际工程应用中, 会在无机材料或矿物盐类材料中掺混有机高分子材料, 提高固化效果, 同时降低成本^[43]. 卢再亮^[44]使用这种复合型土壤修复剂实现了对 Cu(II)、Zn(II)、Cr(II) 和 Ni(II) 等二价重金属离子的有效固化. 贺勇等^[45]使用红黏土和海因环氧树脂修复尾矿砂, 尾矿砂颗粒被海因环氧树脂聚合形成的三维网络结构胶结在一起, 形成连通的整体, 固化体表面生成的胶结物包裹表层砂土颗粒, 并充填于颗粒孔隙, 形成致密的团聚体, 使得阶梯状结构逐步密实, 降低孔隙之间的连通性.

2.3 机械球磨

机械球磨也叫机械化学, 因其操作简单, 效率高. 机械化学技术通过球磨机等设备, 将污染土壤通过碰撞、挤压、剪切和摩擦等作用改变其内部结构和晶相. 在高强度机械力的作用下物料颗粒会变细, 达到微米级别甚至是纳米级别^[46]. 而根据 Rumpf 经典理论, 颗粒在处于微米级别时, 容易在范德华力与颗粒间静电力的作用下形成团聚体^[23]. 土壤颗粒形成的团聚体可以对重金属离子实现包裹作用, 从而降低重金属的浸出浓度与迁移, 实现重金属固化处理. Montinaro 等^[47]实验表明, 原本松散的土壤颗粒经过 6 h 的机械球磨作用后, 土壤颗粒形成了致密的团聚体, 起到了包裹 Cr(VI) 的作用, 与其浸出减少的实验结果相吻合; 同时, 对 Cd、Pb 和 Zn 的固化结果与 Cr 相同, 且随着机械处理时间延长, 固化效率也随之提高. Mallampati 等^[48,49]通过将污染土与 Ca/CaO 混合并在磁性研磨机中处理 6 h, 将约 98%~100% 的 As、Cd、Cr 和 Pb 固定在云母/纤维石土壤中.

相较于传统固化技术, 机械化学技术只需要简单的设备而不需要添加额外的反应物, 就可以使得重金属实现固化, 且可以将重金属固定在晶体晶格中更稳定地固化. 然而, 机械力化学修复技术虽然在修复金属污染土壤方面具有很大的应用前景, 但其耗能较高且为异位修复, 不适用于面积较大的污染地块的处理, 因此在实际工程应用中采用较少.

2.4 MICP 生物成矿

微生物修复技术具有生长繁殖快、代谢强、体积小和比表面积大等特点. 微生物成矿是利用成矿微生物的地球化学作用形成矿物资源, 在医疗、环境等领域都具有可观的发展潜力^[50]. 在污染场地重金属修复领域, 一些微生物通过其代谢作用, 改变重金属的物理或化学性质, 影响重金属的迁移和转化. 其原理包括吸附、胞内积累、胞外络合、沉淀、氧化还原反应和生物成矿等^[51].

MICP 是自然界广泛存在的一种生物诱导成矿作用, 在海水、温泉和洞穴中时有发生^[52]. 碳酸盐成矿微生物可以利用它们在生长、繁殖过程中产生的酶促特性, 改变周围环境, 例如产生 CO_3^{2-} 或 NH_4^+ , 使局部环境 pH 升高, 有利于与 Ca(II)、Mg(II)、Cu(II) 和 Ba(II) 等重金属离子形成碳酸盐类沉淀^[53]. 区别于其他生物成矿, MICP 过程产生的碳酸钙矿物可以填充土壤孔隙、胶结岩土材料, 其功能类似于水泥, 因此也被称为“生物水泥”.

根据不同细菌的作用机制不同, MICP 反应主要包含 6 种反应类型: 光合作用、尿素分解、脱氨作

用、氨化作用、硫酸盐还原和甲烷氧化^[24]. 尿素分解反应因机制简单、产生碳酸盐量较大, 经常被应用于场地重金属污染修复. 常用的尿素分解细菌包括巴氏芽孢杆菌、巨大芽孢杆菌等. 以上微生物中含有可以将尿素分解的酶, 称之为脲酶. 在脲酶催化作用下, 尿素的共价键被破坏, 其碳源经转化被分解为 CO_3^{2-} . 因此, 脲酶活性在一定程度上决定了产生碳酸盐的速率, 影响污染场地中重金属的固化效率. 巴氏芽孢杆菌(*Sporosarcina pasteurii*)是目前研究中脲酶活性最高的细菌, 脲酶活性可达到 $40\sim 130 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[54]. 该菌通过产生脲酶将尿素水解成 CO_3^{2-} 和 NH_4^+ ; 同时, 该过程伴随局部环境中 pH 升高, 为 $\text{Ca}(\text{II})$ 和 CO_3^{2-} 之间形成稳定的碳酸盐晶体(即方解石)创造了碱性环境^[55]. 细菌蛋白等电点较低, 表面呈负电性, 会吸引周围环境中游离的带正电荷的金属阳离子到菌体附近, 从而与 CO_3^{2-} 生成碳酸盐沉淀. 在实际土壤环境中, Ca 含量较高, 因此生成的方解石较多^[54]; 阳离子或阴离子还能通过同晶置换反应分别占据方解石中 $\text{Ca}(\text{II})$ 和 CO_3^{2-} 的位置, 从而实现重金属的固定化^[56]. 以上沉淀会充填在土体孔隙中, 起到胶结土颗粒、提高土体强度和硬度、降低土体孔隙比和渗透性的作用.

MICP 固化重金属主要是由于生成碳酸盐类沉淀, 环境 pH 升高也产生了部分氢氧化物沉淀, 更稳定的固化则由重金属离子进入矿物晶格而发生. Li 等^[56]的研究结果表明镍和钴被固化生成方解石, 铅和锌为文石, 铜和镉则沉淀为球霏石. 当 $\text{Ca}(\text{II})$ 存在溶液中时, 重金属盐随 CaCO_3 一同沉淀, 即共沉淀. Kim 等^[57]的研究表明, 微生物在形成方解石的同时可以与 $\text{Sr}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 等金属离子作用, 通过共沉淀将以上离子固定在碳酸钙晶体的晶格中. Chen 等^[58]从铅锌尾矿中分离出 *Bacillus cereus* 12-2, 可以诱导 $\text{Pb}(\text{II})$ 阶段性地生物矿化成棒状 $\text{Ca}_{25}\text{Pb}_{7.5}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 纳米晶体. 刘睿^[59]经过实验与地球化学模拟综合分析, 提出了 Pb 的理想化多层沉淀结构模型. Juillot 等^[60]研究发现含 As 的尾矿渗滤液在流经石灰岩层之后形成了多种砷酸钙矿物, 因此 AsO_4^{3-} 可以替换方解石矿物中的 CO_3^{2-} .

当前, MICP 诱导重金属固化机制的研究还不够深入. Liu 等^[61]总结发现 MICP 存在细胞内和细胞外两方面沉淀机制, $\text{Ca}(\text{II})$ 可以通过细胞膜进入细胞内, 并在囊泡内被诱导成矿^[62]. 菌体表面的各种基团也可以对重金属进行吸附, 因此 Sheng 等^[63]研究了一种新的耐镉解脲细菌 DL-1(*Pseudochrobactrum* sp.)对 Cd 固化的 5 种协同作用, 包括共沉淀、沉淀吸附、细胞表面晶体沉淀、细胞内积累和细胞外化

学吸附, 其中沉淀吸附、共沉淀和细胞表面晶体沉淀的占比总和超过 80%. 但该研究还有待进一步探讨.

以上研究表明细菌对重金属的详细固化机制等研究还需进一步深入探索.

3 冶炼场地复合污染土壤 MICP 固化修复技术的应用

3.1 MICP 在重金属修复中的应用

MICP 技术从岩土力学领域应用到重金属修复领域, 研究者们对细菌的活性、产碳酸量及最佳生长条件等都进行了研究, 并成功对多类重金属的去除起到显著作用. 其中, 由于 Pb、Zn、Cd 和 As 兼具有污染浓度高、毒性强及去除难度大等特点, 成为修复研究的重点所在(表 1).

王新花等^[64]研究结果表明, 产脲酶菌(*Pseudomonas stutzeri*)对 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{II})$ 的去除率可达到 99%; 且溶液的 pH 值升高至 9.3 左右, 证实菌将尿素水解; SEM 与 EDX 分析也证明碳酸铅矿物的生成. 李成杰^[65]对 Pb 的研究结果与王新花等^[64]一致, 但去除浓度略有不同, 这与菌种、环境因素和投加浓度等因素相关. Jalilvand 等^[66]对不同种类的解脲酶菌进行测试, 结果表明巴氏芽孢杆菌的脲酶活性最高, 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的沉淀量最大; 在同一离子浓度下($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{Pb}(\text{II})$ 的固定效率最高; 其沉淀矿物为相应的重金属碳酸盐. Li 等^[56]在 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 的单金属体系水溶液($2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯盐)中加入不同种类的优势解脲酶菌悬浮液, 发现其对重金属的固定效率均在 89% 以上, 对 Pb 和 Cd 甚至可以完全去除. Mugwar 等^[53]对 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的溶液体系研究得出的结论与上述相仿. 重金属的去除率与其生物毒性相关, Pb 和 Zn 的去除效果较好, 而 Cd 和 Cu 等重金属会使细菌失活, 相同浓度下去除率低. 对于类金属元素 As, 有研究表明^[67], 砷酸盐可以替代方解石中的 CO_3^{2-} , 表明 As 可能通过碳酸盐沉淀而被固化. 有研究者提出^[68], 细菌可以促进强砷-方解石复合物沉淀产生方解石, 进而导致 As 迁移率降低. 这种使金属转化为不溶性和化学惰性的固化形式, 也可应用于从水溶液中去金属. 除了过渡态金属离子, MICP 技术还可以实现 Sr、U 等放射性元素的固化^[69,70].

MICP 技术对重金属去除确有成效, 但土壤环境比水溶液实验更加复杂. 因此, 有研究者采用人工污染土, 或直接使用矿区污染土壤的方式, 对土壤体系下 MICP 固化重金属进行了研究. 土壤体系较水环

境增加了很多不确定性，如：土壤孔隙度、土质类型、含水率等；土壤中重金属浓度也对细菌有毒害作用. Xue 等^[71]通过试管实验与 Pb 污染黄土土柱实验证实，土柱实验的固化效率等于或小于试管实验，且随土柱深度降低；巴氏芽孢杆菌中的脲酶是微米级，相较于酶诱导碳酸盐沉淀 (enzyme-induced carbonate precipitation, EICP) 技术的纳米级脲酶相比，难以渗透到深层，从而影响深层的固化效率. 杨子陆^[72]研究了产脲酶菌在人工镉污染土壤中 (10 mg·kg⁻¹) 的固化效率；随着实验的进行，土壤中 pH 由 7.6 升至 8.8 左右，可交换态镉的固化率也达到 40%；当增加菌液投加次数后，Cd 的固化率可达到 90%. 由此可知，多次投加菌液在一定程度上增强了产脲酶菌的生长代谢能力. Achal 等^[73]利用 *Sporosarcina ginsengisoli* CR5 修复污染土壤中的 As，在添加 500 mg·kg⁻¹ As(Ⅲ) 的土壤中，这种解脲细菌显著地将土壤可交换部分中的 As 含量降低到 0.88 mg·kg⁻¹.

地层结构的组成并非是单一矿物，场地中的重

金属污染具有复杂性，常是多种重金属共同污染. 所以，研究者将目光聚焦在多重金属共存体系下的 MICP 技术修复结果. 在 Pb、Zn、Cu、Cd、As 和 Mn 等多金属共存的土壤中，产脲酶菌的加入使得原土中可交换态重金属减少，碳酸盐结合态显著升高，铁锰氧化物与残余态的重金属形态也有小幅升高^[74]. 李红昌^[75]的研究显示，经 MICP 技术修复后，所有离子态重金属的去除率可达到 70% 以上；李柯轲^[76]研究的去除率则达到了 99%. 不同研究者使用的受污染土壤中初始重金属含量不同，重金属种类也有差异，实验条件设置等皆有差异，因此不能一概而论. 多金属在土壤中的沉淀情况更加复杂，重金属盐可能以 Cu₂(OH)₂CO₃、ZnCO₃、MnO₂ 和 PbCO₃ 的形式存在^[75]，也有可能产生共沉淀产物，如钙镉离子生成共沉淀产物 Ca_{0.67}Cd_{0.33}CO₃. 此外，也可能在 XRD 中未发现除碳酸钙以外的碳酸矿物盐^[76]，其原因可能是由于碳酸钙沉淀量大，将少量的重金属碳酸盐包裹其中，使得检出困难.

表 1 MICP 修复重金属污染的应用¹⁾
Table1 Applications of MICP in heavy metal remediation

碳酸盐成矿菌类型	污染来源	实验类型	修复重金属类型及其含量/mg·kg ⁻¹	沉淀产物	去除机制	去除效率/%	文献
<i>Sporosarcina pasteurii</i>	人工污染水溶液	实验室研究	Pb: 1 035 Zn: 33 Cd: 34 Cu: 6.4	方解石和文石	与晶体共沉淀被包封, 碳酸钙矿物吸附和非生物因素	Pb: ≥97 Zn: 63~99 Cd: 83~99 Cu: 30~50	[50]
<i>Sporosarcina pasteurii</i>	人工污染水溶液	实验室研究	Pb: 0~10 360	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ 和 Pb(OH) ₂	沉淀形成顺序假设: PbCl ₂ →(PbCl) ₂ CO ₃ →(PbCO ₃)→CaCO ₃ 或 Pb(OH) ₂ →Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ →(PbCO ₃)→CaCO ₃	≤95	[77]
<i>Sporosarcina pasteurii</i> , <i>Stenotrophomonas rhizophila</i> (A323), <i>Variovorax boronicummulans</i> (C113)	人工污染水溶液	实验室研究	Pb: 414 Cd: 225 Zn: 131	PdCO ₃ , CdCO ₃ 和 ZnCO ₃	碳酸盐沉淀	Pb: 95~99 Cd: 73~96 Zn: 64~96	[66]
<i>Pseudomonas stutzeri</i>	人工污染水溶液	实验室研究	Pb: 10	PdCO ₃	碳酸钙矿物共沉淀	≥97	[64]
一种革兰氏阳性菌	选矿区污染土壤	现场实验	可交换态:As: 14, Pb: 4.9, Cd: 0.64, Zn: 33, Cu: 13	—	—	As: 83 Pb: 71 Cd: 51 Zn: 50Cu: 74	[78]
高效产脲酶菌 UR-2	人工污染土壤	土壤实验	Cd: 0.1~1.2	CdCO ₃	细胞壁吸附, CdCO ₃ 和 CaCO ₃ 晶格掺杂共结晶	40~68	[72]
<i>Sporosarcina pasteurii</i>	金属尾矿库污染土	土壤实验	Pb: 106 Zn: 457 Mn: 599 Cu: 551	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ , ZnCO ₃ , MnO ₂ 和 PbCO ₃	多层沉淀矿物假设	Pb: 70~80 Zn: 1.3~86 Cu: 67~93 Mn: ≥90	[75]
<i>Sporosarcina pasteurii</i>	人工污染土壤	土柱实验	Cu: 1 600 Cd: 1 600 Pb: 16 00	—	细胞壁吸附和碳酸盐矿物沉积	Cu: ≥94 Cd: ≥82 Pb: ≥99	[76]
<i>Sporosarcina pasteurii</i>	天然气厂区周边土壤	土壤实验	Pb: 342, Zn: 235, Cd: 6.8	—	碳酸盐结合态沉淀和取代晶格中的 Ca(Ⅱ)	Pb: 33~86 Zn: 21~66 Cd: 13~30	[74]

1) “—”表示文献中未描述该部分内容

3.2 MICP复合材料在污染场地中的应用

为了提高 MICP 技术的去除效率,近些年来,有研究者选用一些材料辅助 MICP 技术进行共同修复(表 2).复合材料可以为细菌提供一定缓冲作用,减小重金属对细菌的毒害作用,提高重金属的固化稳定化效果.

较常见的复合材料包括生物炭、多孔硅和层状矿物等.生物炭吸附容量大,是研究应用中较为常用的吸附材料之一.董彩环^[79]的研究发现,当生物炭的掺入量到 10% 作用时达到吸附饱和状态,不同类型和不同热解温度生成的生物炭与 MICP 联合使用的效果也有差异,较之单独加菌,其固定率可提高 30% 左右.李硕^[80]的研究结果显示,低温热解的生物炭有助于菌株生长,促进碳酸盐沉淀的生成;共同作用可实现 84% 的固化效率,碳酸盐结合态显著增高.多孔硅具有纳米结构,其表面官能团或可与重金属进行化学吸附.将该材料与生物炭在同一掺比下研究时,其效果略优于生物炭;当两种材料与菌液联合使用时,含量在 $4.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Pb 或 Zn 的去除率可达到 70% 左右,较单 MICP 使用时去除率增加 40%~50%^[81].层状矿物具有价格

低廉和结构特殊的优势,可以更好地粘附细菌,进而去除重金属.相较于白云石和水滑石等矿物, MICP 复合蒙脱石可有效增强菌的脲酶活性,提高碳酸钙的沉淀量,将固化效率提高 21%~30%^[82].相较于黏土矿物和碱激发材料,生石灰可以提供 MICP 胶结液中的 Ca.有研究结果表明^[83], MICP 和 CaO 协同作用产生了大量(1.5%)亚微米方解石颗粒,能更稳定地固化 Pb、Cu、Cd、Cr 等重金属离子(固化率为 78%~97%),且固化效果具有长期性. Zha 等^[84]将氧化镁作为添加剂,在 20% 的添加量下,与产脲酶菌一起加入土壤中;其结果显示,氧化镁的加入使 Ca 浓度提高, Pb 的固化率达到 96%,同时提高了土体固化强度;通过测试分析,沉淀矿物已从方解石转为白云石,矿物结构更加稳定,且耐酸性侵蚀.以上研究所选取的复合材料大多兼具吸附重金属的能力,或有助于细菌的生长代谢.

MICP 复合材料进一步降低污染场地土壤中可交换态重金属含量,生成的矿物稳定性更高,对重金属的固化能力更强.同时,生成的矿物胶结土体颗粒,减小空隙,提高土体强度.

表 2 MICP 复合材料修复重金属的应用
Table2 Applications of MICP composites in heavy metal remediation

修复材料	污染来源	实验类型	修复重金属类型及其含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	MICP 固化效率/%	MICP 复合材料固化效率/%	沉淀产物	文献
<i>Lysinibacillus strain</i> (KWS-1)+ 生物炭	土壤实验	尾矿堆周边土	Pb: 300, Cr: 270	Pb: 37, Cr: 90	Pb: 57, Cr: 84	方解石和球霏石	[80]
<i>Sporosarcina pasteurii</i> + 生物炭/多孔硅	土壤实验	矿区污染土壤	Pb: 7.6, Zn: 8.0	Pb: 21, Zn: 26	Pb: 74, Zn: 73	方解石和球霏石	[81]
<i>Bacillus pasteurii</i> + 蒙脱石	土壤实验	氰化尾矿土壤	Pb: 300, Cu: 102, Cr: 258, Zn: 101	Pb: 67, Cu: 30, Cr: 68, Zn: 41	Pb: 89, Cu: 61, Cr: 87, Zn: 43	方解石和球霏石	[82]
<i>Lysinibacillus fusiformis</i> + 氧化钙	土壤实验	铜镍尾矿土壤	Cu: 601, Ni: 961, Pb: 32, Cr: 799	Cu: 5, Ni: 17, Pb: 40, Cr: 3	Cu: 79, Ni: 78, Pb: 89, Cr: 98	亚微米方解石	[83]
<i>Sporosarcina pasteurii</i> + 氧化镁	土壤实验	人工污染土壤	Pb: 0~20 000	2~7.5	96~98	方解石,文石,镁方解石,白云石和菱镁矿	[84]

3.3 MICP 技术应用的影响因素

尽管 MICP 在理论及场地污染土壤实践中都表明其对重金属的高效固化能力,但其在工程应用上仍处于早期研究阶段.限制其大规模应用的因素有很多,包括细菌的生长繁殖、应用方式、污染场地场调情况及长期固化效果监测等.

在微生物诱导 MICP 过程中,脲酶的活性直接影响产生碳酸根离子的生成速率.在自然界中,众多种属微生物体内均有脲酶,但不同类型的细菌的脲酶活性不同.普遍认为巴氏芽孢杆菌和巨大芽孢杆菌的脲酶活性最高^[52].此外,培养温度、环境和

pH 等也直接影响细菌及酶活性、成矿速度和晶体类型.大多数研究者认为 30 ℃ 是培养巴氏芽孢杆菌的最佳温度,且在 pH = 9 左右时,脲酶的活性最强.胶结液作为 MICP 技术中必要的化学原料,主要由钙源离子和尿素组成.钙源离子有氯化钙、乙酸钙和硝酸钙等;在实验室研究中^[85],不同钙源离子可能会对成矿产物产生影响.此外,钙离子浓度对重金属去除也有关系, Fang 等^[86]在研究对镉离子固化时发现,当增加钙离子浓度后,平板上细菌菌落数随之增加,表明钙离子的加入缓解了重金属对菌的胁迫.尿素是解脲酶菌产生碳酸根离子的重要来源,

但须控制尿素浓度, 浓度过高则会杀死细菌; 朱纪康等^[87]的研究认为, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的胶结液浓度是最佳浓度, 更有助于细菌的成矿及胶结作用. 研究者对胶结液浓度并没有统一的定论, 在实际的应用过程中, 建议根据具体情况进行模拟以确定最佳生化反应条件.

注浆方式是 MICP 工程应用过程中必须考虑的因素, 这决定了修复后土壤的均匀程度及在垂直尺度上对重金属的固化效率. 解脲酶菌诱导碳酸盐成矿, 矿物也会填充土壤孔隙, 降低土壤渗透性^[88]. 然而, 尿素水解速率和反应物供应速率之间的不平衡可能是整个土壤中碳酸钙分布不均匀的原因^[89]. 若注浆只停留在表面而反应速率过快时, 将会使得上层土壤孔隙减小后带菌浆液难以向下渗透, 从而对下层土体中重金属的固化效果大大降低. Xie 等^[90]在一维土柱实验下探究深度与铜离子的固定率, 其研究结果发现, 在浅层部分, 铜离子固定率高, 而随着深度增加, 土壤 pH 降低, 铜离子固定效率低. Soon 等^[91]建议在注浆时要给予一定的注浆压力, 强化灌浆深度, 使成矿矿物分布更加均匀.

污染场地的土体性质及重金属来源分布也对 MICP 固化重金属效果有直接影响. 南北方土壤结构有差异, 土质中含钙量也不同. 虽然在实验室中, 通常使用外加钙源离子, 但应用在工程中, 若可以利用土壤中游离态的钙离子作为钙源来源, 就能大大降低应用成本. 场地土壤中高含量的重金属环境对细菌生长繁殖的毒性作用, 以及不同重金属相互之间可能存在的协同和(或)拮抗作用, 均限制了 MICP 技术的实际应用. Lyu 等^[92]通过诱导本土产脲酶菌产生碳酸根离子以固定可溶性的 $\text{Cd}(\text{II})$, 却使土壤中 Se 的生物利用度提高. 虽然 Se 不一定对植物或人体造成危害, 但这表明在 MICP 技术应用过程中可能存在一定的风险. Proudfoot 等^[93]的实验进一步证明, MICP 技术对多金属污染的去除效果存在差异, 他们将 MICP 溶液涂在废弃矿山的岩石上, 经分析, 样品表面全部生成了方解石, 虽然 Cd、Zn 和 Pb 的浸出浓度均有所降低, 但一些样本中, Cu 和 As 的浸出浓度有所升高.

对 MICP 技术及其复合材料的应用还需要更多长期数据监测. 在较长时间尺度及自然条件下, 微生物及成矿矿物是否可以抵抗复杂多变的环境变化, 如: 四季温差、干旱交替和冬春冻融等. 许多研究者都模拟了自然条件并进行固化长期性效果的探究, 其结果显示, 自然条件会使得部分固化矿物再分解, 重金属浸出升高^[74, 79].

生物成矿是绿色低碳环保理念下未来工程应用

的前景技术, MICP 机制简单, 操作方便, 或可成为场地重金属污染修复的重要技术. 但从实验室走向工程应用实践仍有很长的路.

4 展望

(1) 场地重金属的固化效果包括短期和长期监测两部分. 短期内修复效果可以达到相关标准要求, 但在现场试验中, 随着修复时间延长, 自然界的水文现象、生物降解等都将使修复地块的重金属固化率变化. 因此, 需要研究对固化修复技术的长期监测方法及编制相关的检测标准.

(2) 多种固化材料被应用在场址修复项目中, 对重金属固化效率较高. 然而, 不同场址涉及到的污染状况、土层质地、地质结构等不尽相同, 使得材料的复配与投加量等需多次试验验证. 因此未来固化材料应更加关注材料的适用范围及可推广性.

(3) MICP 不仅诱导重金属成矿, 还胶结加固土体, 进一步阻断重金属的暴露途径. 在诱导多金属成矿过程中涉及到沉淀顺序、共沉淀机制、晶格替换和成矿晶型结构等, 以及不同重金属相互之间可能存在的协同和(或)拮抗作用, 目前的机制只集中于单金属研究, 未来需要深入探究多金属共存体系下的 MICP 成矿机制.

(4) MICP 技术所使用的材料环保、对环境无毒害, 是未来工程应用的理想选择. 但在工程应用中, 要考虑增强碳酸盐成矿微生物对高浓度重金属污染的抗性、增大与本土微生物的竞争优势及提高该技术的经济性.

5 结论

场地重金属污染占用土地资源, 还通过水土迁移扩散污染地下水及周边地区. 固化修复技术不仅降低了重金属的迁移, 还进一步对其沉淀或包封, 降低了其污染地下水及周围环境的风险, 并应用在许多场址修复案例中. 无机材料固化在实际工程中应用较多, 但会限制修复后土地的使用用途. 有机材料在水体、大气的重金属污染修复中应用较多, 在场址修复中多与凝胶材料混合使用以提高固化效率、降低修复成本. 机械球磨的机械化学作用难以人为控制, 且修复过程大量耗电, 并不适用于大规模的场址修复. MICP 固化技术既降低了重金属的可迁移性, 又改善土体结构、增强其力学强度, 且经济环保, 在重金属固化领域有巨大的应用前景, 但当前现场试验研究还较少, 真正推广到污染地块修复中还需持续探索和优化.

参考文献:

- [1] Shao Y Y, Yan T, Wang K, *et al.* Soil heavy metal lead pollution and its stabilization remediation technology [J]. *Energy Reports*, 2020, **6**(S8): 122-127.
- [2] 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 北京: 环境保护部和国土资源部, 2014.
- [3] 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.
- [4] Xu D M, Fu R B, Wang J X, *et al.* Chemical stabilization remediation for heavy metals in contaminated soils on the latest decade: available stabilizing materials and associated evaluation methods—A critical review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **321**, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128730.
- [5] 骆永明, 滕应. 中国土壤污染与修复科技研究进展和展望[J]. *土壤学报*, 2020, **57**(5): 1137-1142.
Luo Y M, Teng Y. Research progresses and prospects on soil pollution and remediation in China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, **57**(5): 1137-1142.
- [6] Palansooriya K N, Shaheen S M, Chen S S, *et al.* Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: a critical review [J]. *Environment International*, 2020, **134**, doi: 10.1016/j.envint.2019.105046.
- [7] 侯德义, 张凯凯, 王刘炜, 等. 工业场地重金属污染土壤治理现状与展望[J]. *环境保护*, 2021, **49**(20): 8-15.
Hou D Y, Zhang K K, Wang L W, *et al.* Current status and prospect for the remediation of heavy metal contaminated industrial sites [J]. *Environmental Protection*, 2021, **49**(20): 8-15.
- [8] Chen Q Y, Tyrer M, Hills C D, *et al.* Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review [J]. *Waste Management*, 2009, **29**(1): 390-403.
- [9] HJ 1282-2023. 污染土壤修复工程技术规范 固化/稳定化[S].
- [10] Liu L W, Li W, Song W P, *et al.* Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: principles and applicability [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **633**: 206-219.
- [11] 陈鑫, 俞峰, 洪哲明, 等. 新型GS固化土与水泥土的力学特性对比研究[J]. *工程地质学报*, 2022, **30**(4): 1111-1121.
Chen X, Yu F, Hong Z M, *et al.* A comparable study on mechanical properties of soils stabilized by GS agent and cement [J]. *Journal of Engineering Geology*, 2022, **30**(4): 1111-1121.
- [12] 宋云, 尉黎, 王海见. 我国重金属污染土壤修复技术的发展现状 & 选择策略[J]. *环境保护*, 2014, **42**(9): 32-36.
Song Y, Wei L, Wang H J. Present situation and screening strategies of remediation technology for heavy metal contaminated soil in China [J]. *Environmental Protection*, 2014, **42**(9): 32-36.
- [13] 吕浩阳, 费杨, 王爱勤, 等. 甘肃白银东大沟铅锌镉复合污染场地水泥固化稳定化原位修复[J]. *环境科学*, 2017, **38**(9): 3897-3906.
Lv H Y, Fei Y, Wang A Q, *et al.* Effects and mechanisms of in-situ cement solidification/ stabilization on a Pb-, Zn-, and Cd-contaminated site at Baiyin, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(9): 3897-3906.
- [14] 赵述华, 陈志良, 张太平, 等. 重金属污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. *土壤通报*, 2013, **44**(6): 1531-1536.
Zhao S H, Chen Z L, Zhang T P, *et al.* Advances in solidification/ stabilization technology treatment of heavy metals in contaminated soils [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, **44**(6): 1531-1536.
- [15] 郝汉舟, 陈同斌, 靳孟贵, 等. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. *应用生态学报*, 2011, **22**(3): 816-824.
Hao H Z, Chen T B, Jin M G, *et al.* Recent advance in solidification/stabilization technology for the remediation of heavy metals contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, **22**(3): 816-824.
- [16] Nejad Z D, Jung M C, Kim K H. Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, **40**(3): 927-953.
- [17] Chen C M, Song M. Visualizing a field of research: a methodology of systematic scientometric reviews [J]. *PLoS One*, 2019, **14**(10), doi: 10.1371/journal.pone.0223994.
- [18] 王泓博, 苟文贤, 吴玉清, 等. 重金属污染土壤修复研究进展原理与技术[J]. *生态学杂志*, 2021, **40**(8): 2277-2288.
Wang H B, Gou W X, Wu Y Q, *et al.* Progress in remediation technologies of heavy metals contaminated soil: principles and technologies [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2021, **40**(8): 2277-2288.
- [19] Wang L W, Rinklebe J, Tack F M G, *et al.* A review of green remediation strategies for heavy metal contaminated soil [J]. *Soil Use and Management*, 2021, **37**(4): 936-963.
- [20] 刘颖. 微生物在重金属污染土壤修复中的作用研究[J]. *化工设计通讯*, 2021, **47**(10): 196-197.
Liu Y. Study on the role of microorganisms in the remediation of heavy metal contaminated soil [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2021, **47**(10): 196-197.
- [21] Liu Q, Wang X N, Gao M, *et al.* Heavy metal leaching behaviour and long-term environmental risk assessment of cement-solidified municipal solid waste incineration fly ash in sanitary landfill [J]. *Chemosphere*, 2022, **300**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.13457.
- [22] 陈军, 顾琳琳, 王振, 等. 新型高分子聚合物固化高含水率淤泥的早期强度试验研究[A]. 见: 2021年全国工程地质学术年会论文集[C]. 青岛: 中国地质学会, 2021.
- [23] Dong D, Zhang Y S, Shan M Y, *et al.* Application of mechanochemical technology for removal/solidification pollutant and preparation/recycling energy storage materials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **348**, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131351.
- [24] Song M Z, Ju T Y, 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**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.133229.
- [25] Huang X Q, Zhou M, Hou H B, *et al.* Properties and mechanism of mine tailings solidified and filled with fluorgypsum-based binder material [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2012, **27**(3): 465-470.
- [26] 董伟袆, 周旻, 汪韦兴, 等. 固化稳定化技术在重金属污染土壤修复中的应用与问题探讨[A]. 见: 2018中国环境科学学会科学技术年论文集(第三卷)[C]. 合肥: 中国环境科学学会, 2018. 3185-3191.
- [27] Contessi S, Calgaro L, Dalconi M C, *et al.* Stabilization of lead contaminated soil with traditional and alternative binders [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **382**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120990.
- [28] 廖月清, 陈明, 李凤果, 等. 国内固化剂修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *应用化工*, 2021, **50**(5): 1355-1360.
Liao Y Q, Chen M, Li F G, *et al.* Research progress on remediation of heavy metal contaminated soil with curing agent in

- China[J]. Applied Chemical Industry, 2021, **50**(5): 1355-1360.
- [29] 张发文, 董明坤, 陈辰慧, 等. 矿渣基改性剂对城市污泥重金属稳定化[J]. 环境科学, 2021, **42**(7): 3430-3441.
- Zhang F W, Dong M K, Chen C H, *et al.* Stabilization of heavy metals in municipal sludge using a slag-based modifying agent[J]. Environmental Science, 2021, **42**(7): 3430-3441.
- [30] 席永慧, 任天琪, 殷乐, 等. 水泥基复合固化剂对镉和锌混合污染土的固化试验研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2022, **50**(11): 1620-1627.
- Xi Y H, Ren T Q, Yin L, *et al.* Utilization of cement-based composite curing agent for solidification/stabilization of soil contaminated by dual ionic Cd^{2+} and Zn^{2+} [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2022, **50**(11): 1620-1627.
- [31] Zhang Q S, Cao X, Ma R, *et al.* Solid waste-based magnesium phosphate cements: Preparation, performance and solidification/stabilization mechanism [J]. Construction and Building Materials, 2021, **297**, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123761.
- [32] Zhang Q S, Cao X, Sun S C, *et al.* Lead zinc slag-based geopolymers: demonstration of heavy metal solidification mechanism from the new perspectives of electronegativity and ion potential [J]. Environmental Pollution, 2022, **293**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118509.
- [33] 罗忠涛, 刘垒, 康少杰, 等. 地聚合物固化/稳定有毒重金属及作用机理研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2018, **32**(6): 1834-1841.
- Luo Z T, Liu L, Kang S J, *et al.* Research progress on immobilization/stabilization of toxic heavy metals by geopolymers [J]. Materials Reports, 2018, **32**(6): 1834-1841.
- [34] 万聪聪, 姜天华. 高性能地聚物混凝土早期收缩特性[J]. 复合材料学报, 2024, **41**(2): 952-964.
- Wan C C, Jiang T H. Early shrinkage characteristics of high performance geopolymer concrete [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, **41**(2): 952-964.
- [35] Zhou X, Zhang T, Wan S, *et al.* Immobilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash with red mud-coal gangue [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2020, **22**(6): 1953-1964.
- [36] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, **5**(7): 1441-1453.
- Cao X D, Wei X X, Dai G L, *et al.* Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: a review [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, **5**(7): 1441-1453.
- [37] 沈晨, 曹智国, 章定文. 水泥固化铅污染土的碳化机理及碳化度评价[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2021, **51**(1): 129-137.
- Shen C, Cao Z G, Zhang D W. Carbonation mechanism and carbonation degree evaluation on cement-stabilized lead-contaminated clay [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2021, **51**(1): 129-137.
- [38] 蓝俊康, 王焰新. 利用复合水泥固化 Pb^{2+} 的机理探讨[J]. 硅酸盐通报, 2005, **24**(4): 10-15.
- Lan J K, Wang Y X. Mechanisms of Pb^{2+} solidified by composite cement [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2005, **24**(4): 10-15.
- [39] 鄢琪慧, 倪文, 高巍, 等. 矿渣-钢渣基胶凝材料固砷机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, **50**(7): 1544-1550.
- Yan Q H, Ni W, Gao W, *et al.* Mechanism for solidification of arsenic with blast furnace slag-steel slag based cementitious materials [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2019, **50**(7): 1544-1550.
- [40] 刘瑾, 白玉霞, 宋泽卓, 等. OPS 型固化剂改良砂土工程特性试验研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2019, **49**(3): 495-501.
- Liu J, Bai Y X, Song Z Z, *et al.* Experimental study on engineering properties of sand reinforced by OPS soil stabilizer [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2019, **49**(3): 495-501.
- [41] 刘瑾. 新型高分子土壤稳定剂的研制及其应用研究[D]. 南京: 南京大学, 2011.
- Liu J. Experimental study on development and application of polymer soil stabilizers[D]. Nanjing: Nanjing University, 2011.
- [42] 沈玉文, 林海涛, 范文静, 等. 一种温敏凝胶型重金属固化剂/重金属污染土壤固化修复方法及固化剂回收方法[P]. 中国专利: CN 201910134330.2, 2019-05-17.
- [43] 任俊, 殷鹏, 王威振, 等. 不同类型脱水药剂对底泥固化效果和理化性质的影响[J]. 环境科学, 2022, **43**(7): 3672-3681.
- Ren J, Yin P, Wang W Z, *et al.* Influence of different types of dewatering agents on the solidification effect and physical and chemical properties of sediment [J]. Environmental Science, 2022, **43**(7): 3672-3681.
- [44] 卢再亮. 一种重金属污染土壤修复剂及其制备方法及应用方法[P]. 中国专利: CN 201911420579.6, 2020-05-05.
- [45] 贺勇, 蒋文强, 陈科平, 等. 海因环氧树脂复合黏土-尾矿砂固化体强度特性及微观机制[J]. 中国有色金属学报, 2022, **32**(11): 3528-3540.
- He Y, Jiang W Q, Chen K P, *et al.* Strength characteristics and micro-mechanism of hydantoin epoxy resin composite clay tailings sand solidified body [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, **32**(11): 3528-3540.
- [46] 许维通, 苑文仪, 李培中, 等. 机械球磨固化修复六价铬污染土壤[J]. 环境科学与技术, 2019, **42**(4): 155-160.
- Xu W T, Yuan W Y, Li P Z, *et al.* Solidification and remediation of hexavalent chromium spiked soil using mechanical ball milling treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **42**(4): 155-160.
- [47] Montinaro S, Concas A, Pisu M, *et al.* Immobilization of heavy metals in contaminated soils through ball milling with and without additives [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **142**(3): 271-284.
- [48] Mallampati S R, Mitoma Y, Okuda T, *et al.* Total immobilization of soil heavy metals with nano-Fe/Ca/CaO dispersion mixtures [J]. Environmental Chemistry Letters, 2013, **11**(2): 119-125.
- [49] Mallampati S R, Mitoma Y, Okuda T, *et al.* Solidification and immobilization of heavy metals in soil using with nano-metallic Ca/CaO dispersion mixture [J]. E3S Web of Conferences, 2013, **1**, doi: 10.1051/e3sconf/20130135002.
- [50] Song P P, Xu D, Yue J Y, *et al.* Recent advances in soil remediation technology for heavy metal contaminated sites: a critical review [J]. Science of the Total Environment, 2022, **838**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.156417.
- [51] 吴川, 罗雨轩, 薛生国, 等. 铁/锰氧化菌诱导土壤重金属生物成矿研究进展[J]. 土壤学报, 2023, **60**(4): 953-968.
- Wu C, Luo Y X, Xue S G, *et al.* Research progress of heavy metal biomineralization induced by iron and manganese-oxidizing bacteria in soils [J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, **60**(4): 953-968.
- [52] 张茜, 叶为民, 刘樟荣, 等. 基于生物诱导碳酸钙沉淀的土体固化研究进展[J]. 岩土力学, 2022, **43**(2): 345-357.

- Zhang Q, Ye W M, Liu Z R, *et al.* Advances in soil cementation by biologically induced calcium carbonate precipitation [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2022, **43**(2): 345-357.
- [53] Mugwar A J, Harbottle M J. Toxicity effects on metal sequestration by microbially-induced carbonate precipitation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **314**: 237-248.
- [54] 裴迪, 刘志明, 胡碧茹, 等. 巴氏芽孢杆菌矿化作用机理及应用研究进展[J]. *生物化学与生物物理进展*, 2020, **47**(6): 467-482.
- Pei D, Liu Z M, Hu B R, *et al.* Progress on mineralization mechanism and application research of *Sporosarcina pasteurii* [J]. *Progress in Biochemistry and Biophysics*, 2020, **47**(6): 467-482.
- [55] Zeng Y, Chen Z Z, Du Y L, *et al.* Microbiologically induced calcite precipitation technology for mineralizing lead and cadmium in landfill leachate [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **296**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113199.
- [56] Li M, Cheng X H, Guo H X. Heavy metal removal by biomineralization of urease producing bacteria isolated from soil [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, **76**: 81-85.
- [57] Kim Y, Kwon S, Roh Y. Corrigendum: Effect of divalent cations (Cu, Zn, Pb, Cd, and Sr) on microbially induced calcium carbonate precipitation and mineralogical properties [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, **12**, doi: 10.3389/fmicb.2021.721478.
- [58] Chen Z, Pan X H, Chen H, *et al.* Biomineralization of Pb(II) into Pb-hydroxyapatite induced by *Bacillus cereus* 12-2 isolated from Lead - Zinc mine tailings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **301**: 531-537.
- [59] 刘睿. 微生物诱导碳酸盐沉淀修复铅污染土试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- Liu R. Laboratorial experiments on remi-adation of lead-contaminated soil with MICP method [D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [60] Juillot F, Ildefonse P, Morin G, *et al.* Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control [J]. *Applied Geochemistry*, 1999, **14**(8): 1031-1048.
- [61] Liu Y, Ali A, Su J F, *et al.* Microbial-induced calcium carbonate precipitation: influencing factors, nucleation pathways, and application in waste water remediation [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, **860**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160439.
- [62] Qin W, Wang C Y, Ma Y X, *et al.* Microbe-mediated extracellular and intracellular mineralization: environmental, industrial, and biotechnological applications [J]. *Advanced Materials*, 2022, **34**(6), doi: 10.1002/adma.202109924.
- [63] Sheng M P, Peng D H, Luo S H, *et al.* Micro-dynamic process of cadmium removal by microbial induced carbonate precipitation [J]. *Environmental Pollution*, 2022, **308**, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119585.
- [64] 王新花, 赵晨曦, 潘响亮. 基于微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)的铅污染生物修复[J]. *地球与环境*, 2015, **43**(1): 80-85.
- Wang X H, Zhao C X, Pan X L. Bioremediation of Pb-pollution based on microbially induced calcite precipitation [J]. *Earth and Environment*, 2015, **43**(1): 80-85.
- [65] 李成杰. 产脲酶菌诱导碳酸钙沉积及对重金属 Cd²⁺/Pb²⁺ 的去除研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.
- Li C J. Bioremediation of Cd²⁺/Pb²⁺ and calcium carbonate precipitation induced by urease producing bacteria [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2018.
- [66] 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.
- [67] Li Q W, Csetenyi L, Gadd G M. Biomineralization of metal carbonates by *Neurospora crassa* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(24): 14409-14416.
- [68] Gadd G M. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation [J]. *Microbiology*, 2010, **156**(Pt 3): 609-643.
- [69] Fujita Y, Taylor J L, Wendt L M, *et al.* Evaluating the potential of native ureolytic microbes to remediate a ⁹⁰Sr contaminated environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(19): 7652-7658.
- [70] Niu Q J, Li C G, Liu Z Z, *et al.* Solidification of uranium mill tailings by MBS-MICP and environmental implications [J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2022, **54**(10): 3631-3640.
- [71] Xue Z F, Cheng W C, Xie Y X, *et al.* Investigating immobilization efficiency of Pb in solution and loess soil using bio-inspired carbonate precipitation [J]. *Environmental Pollution*, 2023, **322**, doi: 10.1016/j.envpol.2023.121218.
- [72] 杨子陆. 产脲酶菌株的筛选鉴定及其在 Cd 污染治理中的应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- Yang Z L. The isolation and identification of Urease-producing bacteri and its application on the remediation of Cd contamination [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [73] 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.
- [74] Liu P, Zhang Y, Tang Q, *et al.* Bioremediation of metal-contaminated soils by microbially-induced carbonate precipitation and its effects on ecotoxicity and long-term stability [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2021, **166**, doi: 10.1016/j.bej.2020.107856.
- [75] 李红昌. 微生物诱导碳酸钙沉淀固化金属尾矿砂 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
- Li H C. Microbial Induction of carbonate precipitation to solidify tailings [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020.
- [76] 李轲轲. 基于 MICP 的巴氏生孢八叠球菌修复重金属污染土体的试验及机理研究 [D]. 宁波: 宁波大学, 2020.
- Li K K. The Experiment and mechanism study of remediation of heavy metal contaminated soil by *Sporosarcina Pasteurii* based on MICP [D]. Ningbo: Ningbo University, 2020.
- [77] 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.
- [78] 许燕波, 钱春香, 陆兆文. 微生物矿化修复重金属污染土壤 [J]. *环境工程学报*, 2013, **7**(7): 2763-2768.
- Xu Y B, Qian C X, Lu Z W. Remediation of heavy metal contaminated soils by bacteria biomineralization [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, **7**(7): 2763-2768.
- [79] 董彩环. 基于 MICP 技术典型矿区重金属污染土固化/稳定化的试验研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2021.
- Dong C H. Experimental study on solidification/stabilization of heavy metal contaminated soils in typical mining areas based on MICP technology [D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2021.
- [80] 李硕. 生物炭协同微生物诱导碳酸钙沉淀修复重金属污染土壤 [D]. 呼和浩特: 内蒙古科技大学, 2020.

- Li S. Remediation of heavy metal contaminated soil by biochar coupled MICP [D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2020.
- [81] 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.
- [82] 段耀庭. 层状矿物协同微生物矿化固化氰化尾渣及稳定性研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古科技大学, 2021.
- Duan Y T. Study of gold tailings treatment and stabilization by microbial mineralization combined with stratified minerals [D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2021.
- [83] He Z F, Xu Y T, Wang W Y, *et al.* Synergistic mechanism and application of microbially induced carbonate precipitation (MICP) and inorganic additives for passivation of heavy metals in copper-nickel tailings [J]. Chemosphere, 2023, **311**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136981.
- [84] 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**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136422.
- [85] Xu J, Du Y L, Jiang Z W, *et al.* Effects of calcium source on biochemical properties of microbial CaCO_3 precipitation [J]. Frontiers in Microbiology, 2015, **6**, doi: 10.3389/fmicb.2015.01366.
- [86] Fang L Y, Niu Q J, Cheng L, *et al.* Ca-mediated alleviation of Cd^{2+} induced toxicity and improved Cd^{2+} biomineralization by *Sporosarcina pasteurii* [J]. Science of the Total Environment, 2021, **787**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147627.
- [87] 朱纪康, 周杨, 王殿龙, 等. 基于微生物诱导矿化的钙质砂加固影响因素[J]. 地质科技情报, 2019, **38**(6): 206-211.
- Zhu J K, Zhou Y, Wang D L, *et al.* Affecting factors for calcareous sand reinforcement based on microbial induced mineralization [J]. Geological Science and Technology Information, 2019, **38**(6): 206-211.
- [88] Chen M J, Li Y F, Jiang X R, *et al.* Study on soil physical structure after the bioremediation of Pb pollution using microbial-induced carbonate precipitation methodology [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **411**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125103.
- [89] Tang C S, Yin L Y, Jiang N J, *et al.* Factors affecting the performance of microbial-induced carbonate precipitation (MICP) treated soil: a review[J]. Environmental Earth Sciences, 2020, **79**(5), doi: 10.1007/s12665-020-8840-9.
- [90] Xie Y X, Cheng W C, Wang L, *et al.* Immobilizing copper in loess soil using microbial-induced carbonate precipitation: insights from test tube experiments and one-dimensional soil columns [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, **444**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.130417.
- [91] Soon N W, Lee L M, Khun T C, *et al.* Factors affecting improvement in engineering properties of residual soil through microbial-induced calcite precipitation [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2014, **140**(5), doi: 10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001089.
- [92] Lyu C H, Qin Y J, 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**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126977.
- [93] Proudfoot D, Brooks L, Gammons C H, *et al.* Investigating the potential for microbially induced carbonate precipitation to treat mine waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **424**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127490.

CONTENTS

Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Time Series Decomposition	YAO Qing, DING Jing, YANG Xu, <i>et al.</i>	(2487)
Ozone Sensitivity Analysis in Urban Beijing Based on Random Forest	ZHOU Hong, WANG Ming, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i>	(2497)
Prediction of Ozone Pollution in Sichuan Basin Based on Random Forest Model	YANG Xiao-tong, KANG Ping, WANG An-yi, <i>et al.</i>	(2507)
Establishment and Effective Evaluation of Haikou Ozone Concentration Statistical Prediction Model	FU Chuan-bo, LIN Jian-xing, TANG Jia-xiang, <i>et al.</i>	(2516)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Ozone Concentration and Health Benefit Assessment in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 2015 to 2020	GAO Ran, LI Qin, CHE Fei, <i>et al.</i>	(2525)
Water-soluble Inorganic Ion Content of PM _{2.5} and Its Change Characteristics in Urban Area of Beijing in 2022	CHEN Yuan-yuan, CUI Di, ZHAO Ze-xi, <i>et al.</i>	(2537)
Pollution Characteristics, Source, and Health Risk Assessment of Metal Elements in PM _{2.5} Between Winter and Spring in Zhengzhou	TAO Jie, YAN Hui-jiao, XU Yi-fei, <i>et al.</i>	(2548)
Characteristics, Sources Apportionment, and Health Risks of PM _{2.5} -bound PAHs and Their Derivatives Before and After Heating in Zibo City	SUN Gang-li, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i>	(2558)
Components Characteristic and Source Apportionment of Fine Particulate Matter in Transition Period of Heating Season in Xi'an with High Time Resolution	LI Meng-jin, ZHANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i>	(2571)
Source and Cause Analysis of High Concentration of Inorganic Aerosol During Two Typical Pollution Processes in Winter over Tianjin	LU Miao-miao, HAN Su-qin, LIU Ke-xin, <i>et al.</i>	(2581)
Spatial-temporal Variation and Spatial Differentiation Geographic Detection of PM _{2.5} Concentration in the Shandong Province Based on Spatial Scale Effect	XU Yong, WEI Meng-xin, ZOU Bin, <i>et al.</i>	(2596)
Characteristics of VOCs Emissions and Ozone Formation Potential for Typical Chemicals Industry Sources in China	WU Ting, CUI Huan-wen, XIAO Xian-de, <i>et al.</i>	(2613)
Formation Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources of Volatile Organic Compounds During an Air Pollution Episode in Autumn, Langfang	ZHANG Jing-qiao, LIU Zheng, DING Wen-wen, <i>et al.</i>	(2622)
Scale Effects of Landscape Pattern on Impacts of River Water Quality: A Meta-analysis	WANG Yu-cang, DU Jing-jing, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(2631)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter in Inflow Rivers of Baiyangdian Lake Water in Summer Flood Season	MENG Jia-jing, DOU Hong, CHEN Zhe, <i>et al.</i>	(2640)
Analysis on Hydrochemical Evolution of Shallow Groundwater East of Yongding River in Fengtai District, Beijing	HU Yu-xin, ZHOU Rui-jing, SONG Wei, <i>et al.</i>	(2651)
Hydrochemical Characteristics, Controlling Factors and Water Quality Evaluation of Shallow Groundwater in Tan-Lu Fault Zone (Anhui Section)	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i>	(2665)
Effects of Pesticides Use on Pesticides Residues and Its Environmental Risk Assessment in Xingkai Lake (China)	WANG Wei-qing, XU Xiong, LIU Quan-zhen, <i>et al.</i>	(2678)
Characteristics of Microorganisms and Antibiotic Resistance Genes of the Riparian Soil in the Lanzhou Section of the Yellow River	WEI Cheng-chen, WEI Feng-yi, XIA Hui, <i>et al.</i>	(2686)
Analysis of the Spatiotemporal Distribution of Algal Blooms and Its Driving Factors in Chaohu Lake Based on Multi-source Datasets	JIN Xiao-long, DENG Xue-liang, DAI Rui, <i>et al.</i>	(2694)
Characteristics of Epiphytic Bacterial Community on Submerged Macrophytes in Water Environment Supplemented with Reclaimed Water	HE Yun, LI Xue-mei, LI Hong-quan, <i>et al.</i>	(2707)
Effects of Water Level Fluctuations and Vegetation Restoration on Soil Prokaryotic Microbial Community Structure in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	MEI Yu, HUANG Ping, WANG Peng, <i>et al.</i>	(2715)
Bacterial Community Structure of Typical Lake Sediments in Yinchuan City and Its Response to Heavy Metals	MENG Jun-jie, LIU Shuang-yu, QIU Xiao-cong, <i>et al.</i>	(2727)
Effect of Thermal Hydrolysis Pretreatment Time on Microbial Community Structure in Sludge Anaerobic Digestion System	ZHANG Han, ZHANG Han, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(2741)
Source Apportionment of Morphine in Wastewater	SHAO Xue-ting, ZHAO Yue-tong, JIANG Bing, <i>et al.</i>	(2748)
Ecological Environment Dynamical Evaluation of Hutuo River Basin Using Remote Sensing	LI Yan-cui, YUAN Jin-guo, LIU Bo-han, <i>et al.</i>	(2757)
Spatiotemporal Evolution and Influencing Factors of Ecosystem Service Value in the Yellow River Basin	WANG Yi-qi, SUN Xue-ying	(2767)
Ecosystem Service Trade-off Synergy Strength and Spatial Pattern Optimization Based on Bayesian Network: A Case Study of the Fenhe River Basin	CAI Jin, WEI Xiao-jian, JIANG Ping, <i>et al.</i>	(2780)
Spatial-temporal Evolution and Quantitative Attribution of Habitat Quality in Typical Karst Counties of Guizhou Plateau	LI Yue, FENG Xia, WU Lu-hua, <i>et al.</i>	(2793)
Spatio-temporal Variation in NEP in Ecological Zoning on the Loess Plateau and Its Driving Factors from 2000 to 2021	ZHOU Yi-ting, YAN Jun-xia, LIU Ju, <i>et al.</i>	(2806)
Land Change Simulation and Grassland Carbon Storage in the Loess Plateau Based on SSP-RCP Scenarios	CUI Xie, DONG Yan, ZHANG Lu-yin, <i>et al.</i>	(2817)
Multi-scenario Simulation of Construction Land Expansion and Its Impact on Ecosystem Carbon Storage in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration	WU Ai-bin, CHEN Fu-guo, ZHAO Yan-xia, <i>et al.</i>	(2828)
Effects of Land Use Change on Soil Aggregate Stability and Soil Aggregate Organic Carbon in Karst Area of Southwest China	JIANG Ke, JIA Ya-nan, YANG Yan, <i>et al.</i>	(2840)
Integrated Analysis of Soil Organic Matter Molecular Composition Changes Under Different Land Uses	HUANG Shi-wei, ZHAO Yi-kai, ZHU Xin-yu, <i>et al.</i>	(2848)
Prediction Spatial Distribution of Soil Organic Matter Based on Improved BP Neural Network with Optimized Sparrow Search Algorithm	HU Zhi-rui, ZHAO Wan-fu, SONG Yin-xian, <i>et al.</i>	(2859)
Effects of Application of Different Organic Materials on Phosphorus Accumulation and Transformation in Vegetable Fields	SUN Kai, CUI Yu-tao, LI Shun-jin, <i>et al.</i>	(2871)
Intensive Citrus Cultivation Suppresses Soil Phosphorus Cycling Microbial Activity	ZHOU Lian-hao, ZENG Quan-chao, MEI Tang-ying-ze, <i>et al.</i>	(2881)
Effects of Controlled-release Blended Fertilizer on Crop Yield and Greenhouse Gas Emissions in Wheat-maize Rotation System	GAO Wei, WANG Xue-xia, XIE Jian-zhi, <i>et al.</i>	(2891)
Effect of Biochar on NO ₃ ⁻ -N Transport in Loessial Soil and Its Simulation	BAI Yi-ru, LIU Xu, ZHANG Yu-han, <i>et al.</i>	(2905)
Analysis and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil in China: A Meta-analysis	YANG Li, BAI Zong-xu, BO Wen-hao, <i>et al.</i>	(2913)
Critical Review on Heavy Metal Contamination in Urban Soil and Surface Dust	WANG Xiao-yu, LIU En-feng, YANG Xiang-meng, <i>et al.</i>	(2926)
Research Progress on Solidification and MICP Remediation of Soils in Heavy Metal Contaminated Site	CHEN Yue-ru, GAO Wen-yan, CHEN Hong-ren, <i>et al.</i>	(2939)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Soil Heavy Metal in Coal Mine Area near the Yellow River in Shandong	DAI Wen-ting, ZHANG Hui, WU Xia, <i>et al.</i>	(2952)
Heavy Metal Content and Risk Assessment of Sediments and Soils in the Juma River Basin	HAN Shuang-bao, YUAN Lei, ZHANG Qiu-xia, <i>et al.</i>	(2962)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in the Yellow River Floodplain of Yinchuan City	YU Lu-jia, MA Hai-jun, WANG Cui-ping	(2971)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soils of a City in Guangdong Province Based on Source Oriented and Monte Carlo Models	CHEN Lian, ZOU Zi-hang, ZHANG Pei-zhen, <i>et al.</i>	(2983)
Chemical Speciation, Influencing Factors, and Regression Model of Heavy Metals in Farmland of Typical Carbonate Area with High Geological Background, Southwest China	TANG Rui-ling, XU Jin-li, LIU Bin, <i>et al.</i>	(2995)
Hg Content Characteristics and Safe Planting Zoning of Paddy Soil and Rice in Guizhou Province	WEI Mei-liu, ZHOU Lang, HUANG Yan-ling, <i>et al.</i>	(3005)
Cadmium Phytoremediation Effect of Sweet Sorghum Assisted with Citric Acid on Typical Parent Soil in Southern China	LIU Meng-yu, LUO Xu-feng, GU Jiao-feng, <i>et al.</i>	(3016)
Effects of Modified Distillers' Grains Biochar on Cadmium Forms in Purple Soil and Cadmium Uptake by Rice	XIAO Nai-chuan, WANG Zi-fang, YANG Wen-na, <i>et al.</i>	(3027)
Effects of Biochar on Growth and Pollutant Accumulation of Lettuce in Soil Co-contaminated with Tetracycline and Copper	ZHENG Chen-ge, PEI Huan-huan, ZHANG Ya-shan, <i>et al.</i>	(3037)
Effects of Vermicomposting on Compost Quality and Heavy Metals: A Meta-analysis	JIANG Ji-shao, HOU Rui, CUI Hui-lin, <i>et al.</i>	(3047)
Advances in the Effects of Microplastics on Soil N ₂ O Emissions and Nitrogen Transformation	LIU Yi-ge, YANG An-qi, CHEN Shu-xin, <i>et al.</i>	(3059)
Effects of Land Use Patterns on Soil Microplastic Pollution in the Luoshijiang Sub-watershed of Erhai Lake Basin	DAI Liu-yun, HOU Lei, WANG Hua, <i>et al.</i>	(3069)
Characteristics of Microplastic Pollution in Sediment of Silty Coast in Culture Bay	SONG Ke-xin, HE Jin-cheng, LI Chang-wen, <i>et al.</i>	(3078)
Effect of Polyethylene Microplastics on the Microbial Community of Saline Soils	WANG Zhi-chao, LI Zhe, LI Jia-chen, <i>et al.</i>	(3088)
Characterization of Microplastic Surface Bacterial Community Structure and Prediction of Ecological Risk in Poyang Lake, China	YU Jin-li, ZHAO Jun-kai, LUO Si-qi, <i>et al.</i>	(3098)
Energy-saving and Emission Reduction Path for Road Traffic in Key Coastal Cities of Guangdong, Fujian and Zhejiang	XU Yi-nuo, WENG Da-wei, WANG Shuo, <i>et al.</i>	(3107)
Life Cycle Carbon Reduction Benefits of Electric Heavy-duty Truck to Replace Diesel Heavy-duty Truck	XU Yuan-yuan, GONG De-hong, HUANG Zheng-guang, <i>et al.</i>	(3119)