

DOI: 10.16285/j.rsm.2023.0992

EICP 修复重金属污染土的环境耐久性研究

边汉亮^{1,2}, 吉培瑞¹, 王俊岭³, 张旭钢⁴, 徐向春^{1,2}

(1. 河南大学 土木建筑学院, 河南 开封 475004; 2. 河南大学 开封市特殊土改性与修复工程技术研究中心, 河南 开封 475004;
3. 机械工业第四设计研究院有限公司, 河南 洛阳 471003; 4. 中建八局第二建设有限公司, 山东 济南 250014)

摘 要: 为探究脲酶诱导碳酸钙沉淀 (enzyme induced carbonate precipitation, EICP) 技术修复重金属污染土的环境耐久性, 分别对 EICP 修复后的锌、铅污染土进行酸液浸泡、冻融试验和雨淋试验, 探讨了 EICP 修复锌、铅污染土在不同环境条件下的耐久性及其影响规律。结果表明, 在不同浓度、不同类型酸液条件下, EICP 修复后的锌、铅污染土中可交换态和碳酸盐结合态的重金属离子浸出量随 pH 值降低, 碳酸盐结合态含量降低, 可交换态含量逐渐增加, 且硫酸环境下的稳定性大于硝酸环境下的稳定性; 随着冻融循环次数的增加, EICP 修复后的锌、铅污染土中可交换态离子浸出量增加, 碳酸盐结合态含量减少; 在大雨条件下, Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 主要在前 20 min 内进行释放, 并由上往下迁移; 经 EICP 修复重金属污染土在酸液、冻融循环和雨淋条件下具有良好的耐久性。

关 键 词: 锌、铅污染土; 脲酶诱导碳酸钙沉淀 (EICP); 酸液浸泡; 冻融试验; 雨淋试验

中图分类号: X 53

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2023) 10-2779-10

Study on the environmental durability of heavy metal contaminated soil remediated by enzyme induced carbonate precipitation

BIAN Han-liang^{1,2}, JI Pei-rui¹, WANG Jun-ling³, ZHANG Xu-gang⁴, XU Xiang-chun^{1,2}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China; 2. Kaifeng Technology Research Center of Engineering on Soil Modification and Restoration, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China; 3. Seivic Engineering Corporation, Luoyang, Henan 471003, China; 4. The Second Construction Limited Company of China Construction Eighth Engineering Division, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract: To explore the environmental durability of heavy metal contaminated soil remediated by enzyme induced carbonate precipitation (EICP) technology, acid soaking, freeze-thaw tests, and rainfall tests were carried out on the zinc and lead contaminated soil after EICP remediation, respectively. The durability and influence of the zinc and lead contaminated soil remediated by EICP technique under different environmental conditions and the corresponding influence regularity were discussed in this paper. The results showed that under different concentrations and types of acid solutions, the leaching amount of heavy metal ions in exchangeable and carbonate bound forms in the zinc and lead contaminated soil after EICP remediation decreased with pH value, with the content of ions in carbonate bound forms decreasing and the content of ions in exchangeable forms gradually increasing. It was also found that the stability in sulfuric acid solution was greater than that in nitric acid solution. As the number of freeze-thaw cycles increased, the leaching amount of exchangeable ions in the zinc and lead contaminated soil remediated by EICP technique increased, while the content of ions in the carbonate bound form reduced. Under the condition of heavy rain, Zn^{2+} and Pb^{2+} were mainly released within the first 20 minutes and migrated from top to bottom. All the results demonstrate that the heavy metal contaminated soil remediated by EICP technology has a good durability under acid soaking, freeze-thaw cycles, and heavy rain.

Keywords: zinc and lead contaminated soil; enzyme induced carbonate precipitation (EICP); acid soaking; freeze-thaw test; rainfall test

1 引 言

重金属是指密度大于 5 g/cm^3 的金属, 约有 45

种, 其中常见的重金属元素包括锌 (Zn)、铅 (Pb)、镉 (Cd)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、汞 (Hg) 等^[1]。土壤重金属污染是影响生态系统和人类健康的世界性

收稿日期: 2023-07-08

录用日期: 2023-08-28

基金项目: 河南省科技攻关项目 (No.222102320355); 河南省科技研发计划联合基金 (No.225200810005); 河南省研究生教育改革与质量提升工程项目 (No.YJS2021JD13); 黄河水利委员会黄河水利科学研究院开放基金项目 (No.LYRCER202102)。

This work was supported by the Key Research and Development Project of Henan Province (Science and Technology Research Project)(222102320355), the Joint Fund of the Technical R&D Program of Henan Province(225200810005), the Graduate Education Reform and Quality Improvement Project of Henan Province(YJS2021JD13) and the Open Fund Project of the Yellow River Water Conservancy Research Institute of the Yellow River Water Conservancy Commission(LYRCER202102).

第一作者简介: 边汉亮, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 主要从事环境岩土工程方面的研究。E-mail: bian2000@126.com

通讯作者: 徐向春, 男, 1988 年生, 博士, 讲师, 主要从事岩土工程方面的研究。E-mail: xxc_geo@foxmail.com

问题,除了罕见的地质原因外,重金属污染物还通过大气沉降、固体废物、电子工业、采矿、化石燃料消耗、农业化学品使用和灌溉等活动无意中引入土壤^[2-5]。我国重金属污染土分布较广泛,其中,河南省内包括焦作、新乡、商丘、开封等地存在不同程度的锌、铅污染^[6]。

土壤重金属污染具有隐蔽性、积累性、不可降解性、难治理性等特点^[7],土中的重金属会随着食物链进入人体,给人体带来伤害,如 Pb、Zn 等会给人体带来不可逆的伤害^[8-10]。因此,对重金属污染土的处理势在必行。目前常用的重金属污染土原位、异位修复技术包括固化/稳定化、电动提取、土壤冲洗和植物修复等^[11]。但这些修复技术普遍存在投资成本高、修复周期长、修复效果不稳定等问题,在修复过程中会破坏原有的土质结构,所加入的固化剂很可能会对环境造成二次污染^[12-13]。土壤中的微生物虽不能降解和破坏重金属,但可以通过影响重金属的化学或物理性质,改变重金属在土壤中的迁移转化^[14],且具有修复简单、环境友好和费用低廉的特点,在污染土修复中逐渐得到推广应用^[15]。

微生物诱导碳酸钙沉淀 (microbially induced calcite precipitation, MICP)^[16]和植物脲酶促碳酸钙沉淀 (enzymatically induced carbonate precipitation, EICP)^[17-18]技术通过尿素分解来获得,与离子结合形成的碳酸钙沉淀,达到土体处理^[19-22]、砖石建筑修复^[23-25]、沙尘抑制^[17, 26]、污染土修复^[27]等效果。Achal 等^[28]将尿素分解细菌与 Pb 污染的土壤混合以触发 MICP,发现对铅离子去除率达 83%。王新花等^[29]采用 MICP 处理铅污染,测得 Pb²⁺去除率达到 97%以上。但由于 MICP 所需微生物在筛选、培养驯化、接种使用过程中较为繁琐。边汉亮等^[30]采用 EICP 技术对重金属污染土进行修复试验研究,对 Zn²⁺污染土处理 3 次后,使得可交换态 Zn²⁺减少了 83.75%,为重金属污染土修复提供了新思路。许朝阳等^[31]采用巴氏芽孢杆菌,对修复后的铜、铅重金属污染土进行硝酸型酸雨模拟试验发现,可交换态铜、铅含量平均增加了 27.2%和 23.6%;在冻融循环下,可交换态重金属含量仅有小幅增加。王瑶等^[32]通过毒性特征浸出试验 (TCLP) 发现,长期冻融循环作用会增加固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土 Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺的浸出浓度。李敏等^[33]模拟了干湿循环、长期浸水、高温、冻融循环环境,以浸出毒性指标评价了固化土体的环境效应,结合微观形态及重金属形态分析评价了其失稳机制,表明无机材料固化重金属污染土的应用需要考虑环境的影

响。虽然 EICP 技术修复重金属污染土有明显的处理效果,但当 EICP 修复后的土体受到酸雨、冻融、雨淋等不利环境的影响时,土体是否会出现可逆,导致土壤中重金属离子的增加需要进一步研究。

基于此,本文对 EICP 修复后的土体分别进行耐酸、冻融循环以及雨淋试验,研究土体在不同酸性溶液、不同冻融循环次数、不同雨淋时间下重金属离子的迁移转化规律,为后续研究提供理论支持。

2 试验材料及方法

2.1 试验材料

(1) 本次试验以厦门 ISO 标准砂 (99.7%石英) 为研究对象进行污染土的制备和修复,其基本参数如表 1 所示。

表 1 标准砂基本参数

Table 1 Basic geotechnical parameters of standard sand

土体 类型	中值粒径 D_{50}/mm	不均匀 系数 C_u	曲率 系数 C_c	土粒相 对密度 G_s	pH	最小干密度 $/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	最大干密度 $/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
厦门标 准砂	0.64	7.27	0.55	2.65	6.5	1.54	1.87

(2) 大豆脲酶溶液:市场上购买的非转基因大豆用破碎机打碎加冰,经搅拌、静置、离心、过滤得到大豆脲酶。

(3) 反应液:尿素和 CaCl₂ 混合溶液。

(4) 模拟重金属溶液:按照设计重金属离子含量,用电子天平精确称取不同质量的 Pb(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂,用去离子水定容至 500 mL 保存备用。

2.2 污染土制备

污染土采用在标准砂土内分别均匀掺入重金属溶液制得,具体制备方法如下所述:

(1) 含 Zn²⁺污染土的制备:称取 11.423 g 的 Zn(NO₃)₂ 溶于 500 mL 的去离子水中,用磁力搅拌器充分搅拌后,从中取 100 mL 溶液掺入 500 g 的烘干砂土中,充分搅拌均匀,制成 Zn²⁺总含量为 1 000 mg/kg 的污染土,放置 30 d 使其风干备用。

(2) 含 Pb²⁺污染土的制备:称取 4 g 的 Pb(NO₃)₂ 溶于 500 mL 的去离子水中,用磁力搅拌器充分搅拌后,从中取 100 mL 溶液掺入 500 g 的烘干砂土中,充分搅拌均匀,制成 Pb²⁺总含量为 1 000 mg/kg 的污染土,放置 30 d 使其风干备用。

2.3 土壤重金属污染土的修复

常见的注浆方法有:注射法、表面渗滤法和预混法。本试验采用注射法将 EICP 溶液滴注于污染土试件 (内径为 39 mm、高度为 80 mm) 内部,采

用蠕动泵将砂柱试件与 EICP 溶液连接进行污染土修复试验 (见图 1)。具体操作如下:



图 1 砂柱滴注试验

Fig.1 Drip injection test for sand column

(1) 将 PVC 圆柱形模具底部隔一层纱布放在透水石上, 将称取的 150 g 砂土分层压实装入模具内, 在分层处刮毛, 避免上下层之间存在明显冷缝; 然后, 在砂土顶部铺一层土工布并塞上带孔橡胶塞, 每个空白对照组 (不含重金属离子) 和试验组 (含重金属离子污染土) 均设置 3 个平行试样。

(2) 利用蠕动泵以 2 mL/min 的速率将 40 mL EICP 溶液滴注于污染土试样内部, 每次滴注完后静置 8 h, 确保脲酶和反应液充分在试样内部反应。

(3) 采用 Tessier 提出的连续提取法^[34], 对修复前、后污染土进行重金属各形态分析。

2.4 稳定性研究

目前还没有针对重金属污染土的专门试验规范, 在试验过程中参考了文献[32]的试验方法。

2.4.1 耐酸试验研究

(1) 不同酸溶液中重金属浸出量

硫酸溶液中浸泡: 分别取经 EICP 技术修复 3 次后的锌、铅污染土 50 g 放入烧杯中, 然后在对应的烧杯中倒入 200 mL 不同 pH 值 (2、3、4、5) 的硫酸溶液, 设置 3 组平行试样, 总浸泡时间设定为 50 d, 分别在 5、10、20、35、50 d 时对烧杯中的溶液进行提取。经稀释、定容后, 利用原子分光光度计检测溶液中重金属离子的浸出量。

硝酸溶液中浸泡: 分别取经 EICP 技术修复 3 次后的锌、铅污染土 50 g 放入烧杯中, 然后在对应的烧杯中倒入 200 mL 不同 pH 值 (2、3、4、5) 的硝酸溶液, 设置 3 组平行试样, 与硫酸溶液相同, 测定溶液中重金属离子的浸出量。

(2) 酸液浸泡后修复污染土中各形态含量
将经硝酸溶液和硫酸溶液浸泡 50 d 的土体经过

滤后取出, 待水分完全蒸发后再用 Tessier 五步提取法对土体中各形态重金属含量进行提取, 随后利用原子分光光度计对提取液中重金属各形态含量进行测定。

2.4.2 冻融试验研究

将人工制备的离子浓度均为 1 000 mg/kg 的锌、铅污染土, 利用 EICP 技术进行 3 次修复后放至于直径为 8 cm、高度为 5 cm 的密闭的铝盒容器内, 放置之前在铝盒内部铺一层保鲜膜, 防止在冻融循环过程中出现水分散失, 将铝盒放入冻融循环机中进行 1、3、5、7、15、20、30 次的冻融循环试验。

冻融循环是先将试样浸水, 放置于 -15 °C 的条件下冷冻 12 h, 然后在常温下进行融化, 以此为一个循环周期。在 1、3、5、7、15、20、30 个冻融循环周期时, 分别对锌、铅污染土中重金属各形态的含量进行测定, 以此探究不同冻融循环次数下, 经 EICP 技术修复后锌、铅污染土中重金属不同形态离子的浸出规律。

2.4.3 耐雨淋试验研究

据资料显示, 开封市年平均降雨量为 700 mm, 本试验模拟降雨强度为大雨, 设定降雨强度为 15 mm/h^[35]。试验所用耐雨淋装置 (见图 2) 由笔者所在课题组团队研发定制。

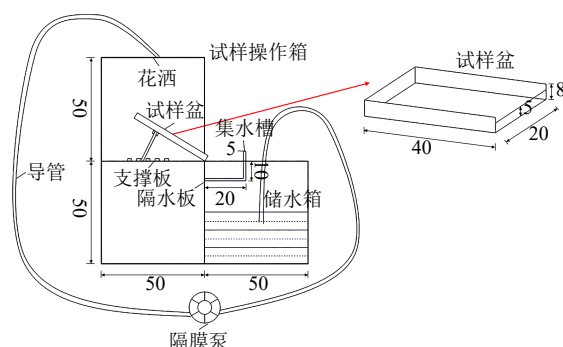


图 2 雨淋装置示意图 (单位: cm)

Fig.2 Schematic diagram of the rainfall test apparatus (unit: cm)

(1) 污染土装模

将人工制备的锌、铅污染土装入模具内, 在制样时需控制试样的密实度, 以确保后续的修复效果。根据制样容器尺寸, 控制填入土体一定的质量来保证每组土体密度相同。

(2) 污染土雨淋试验

将养护完成后的污染土试样盆放入试样操作箱内用支撑板支撑固定住。然后, 调节隔膜泵控制雨速为 15 mm/h 用来模拟降雨量, 同时从集水槽中,

每隔 10 min 收集记录 1 次, 共记录 1 h 内经受雨淋冲刷后的含重金属离子的污染水。最后, 采用原子分光光度计分别检测经雨淋过后试样盆上、中、下部位的锌、铅污染土中各形态重金属离子的含量, 并将收集到的淋滤液 (污染水) 用原子分光光度计进行检测。

3 结果与分析

3.1 耐酸试验结果

观察浸泡后的溶液发现, 浸泡后的锌和铅污染酸溶液无明显颜色变化, 但在浸泡过程中, 土颗粒周围可以明显看到有气泡产生, 且浸泡 50 d 后的土颗粒与浸泡前相比土变得更加松散。由此可知, 在酸溶液浸泡过程中会发生一系列化学反应, 并且伴随少量二氧化碳气体产生。

3.1.1 酸性溶液中锌、铅总的离子浸出量结果

经 EICP 技术修复后, 锌、铅污染土在不同 pH 值的硝酸溶液中浸泡后, 总的离子浸出量随时间变化规律如图 3、4 所示。锌、铅污染土在不同 pH 值的硫酸溶液中浸泡后, 总的离子浸出量随时间变化规律如图 5、6 所示。

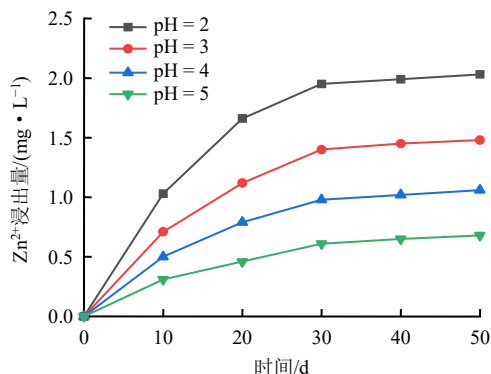


图 3 不同浸泡时间下硝酸溶液中锌离子浸出量变化情况
Fig.3 Variation of the leaching amount of Zn^{2+} in nitric acid solution over soaking time

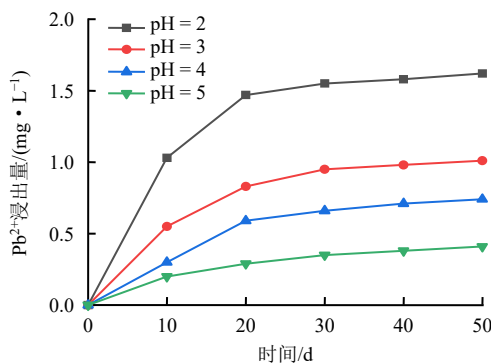


图 4 不同浸泡时间下硝酸溶液中铅离子浸出量变化情况
Fig.4 Variation of the leaching amount of Pb^{2+} in nitric acid solution over soaking time

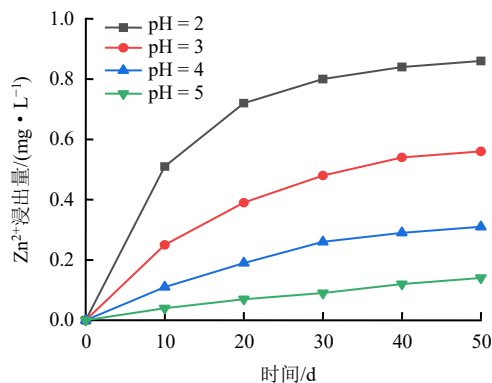


图 5 不同浸泡时间下硫酸溶液中离子浸出量变化情况
Fig.5 Variation of the leaching amount of Zn^{2+} in sulfuric acid solution over soaking time

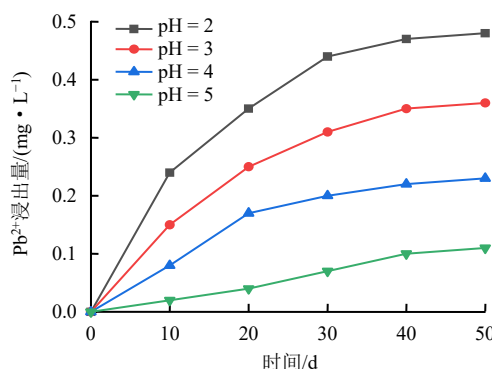


图 6 不同浸泡时间下硫酸溶液中铅离子浸出量变化情况
Fig.6 Variation of the leaching amount of Pb^{2+} in sulfuric acid solution over soaking time

在硝酸溶液中, 当 pH = 2 时, 修复后的锌、铅污染土浸泡 50 d 后的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 浸出量分别为 2.03 mg/L 和 1.62 mg/L, 占浸泡前 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 总量的 2.03% 和 1.62%; 当 pH = 5 时, 修复后的锌、铅污染土浸泡 50 d 后的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 浸出量分别为 0.68 mg/L 和 0.41 mg/L, 占浸泡前 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 总量的 0.68% 和 0.41%。在硫酸溶液中, 当 pH = 2 时, 修复后的锌、铅污染土浸泡 50 d 后的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 浸出量分别为 0.86 mg/L 和 0.48 mg/L, 占浸泡前 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 总量的 0.86% 和 0.48%; 当 pH = 5 时, 修复后的锌、铅污染土浸泡 50 d 后的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 浸出量分别为 0.14 mg/L 和 0.11 mg/L, 占浸泡前 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 总量的 0.14% 和 0.11%。

由此可知, 经 EICP 技术修复后的锌、铅污染土分别在硝酸溶液和硫酸溶液中浸泡后, 污染土中的部分 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 会释放到酸性溶液中, 且 pH 值越小, 离子浸出量越多。在低 pH 值的条件下, 酸性溶液中的氢离子会与土壤颗粒中的重金属阳离子进行竞争吸附, 导致金属离子从土壤颗粒中解离并进入溶液中^[36], 低 pH 值会破坏土壤中金属离子与

颗粒之间的结合力,使其更容易被溶解并移出土壤。试验结果显示, 锌、铅污染土在硫酸溶液中的浸出量要小于在硝酸溶液中的浸出量, 从酸溶液的络合能力及氧化还原性质分析出发, 原因可能是由于硫酸的络合能力较低且缺乏强氧化性。锌和铅污染土在硫酸溶液中的金属离子浸出量通常要小于在硝酸溶液中的浸出量。同时随着时间的增加, 总的离子浸出量先增大, 30 d 后基本趋于稳定。

3.1.2 可交换态和碳酸盐结合态金属离子浸出结果

分别对酸性溶液浸泡 50 d 后污染土中各形态离子含量进行测定, 5 种形态中, 铁锰氧化物结合态、有机质及硫化物结合态以及残渣态变化甚微, 而可交换态和碳酸盐结合态含量变化较为明显, 所以主要对可交换态和碳酸盐结合态重金属含量进行测定分析。

图 7、8 分别是修复后的锌、铅污染土用 pH = 2、3、4、5 的硝酸溶液浸泡 50 d 后, 污染土中可交换态和碳酸盐结合态含量与不同 pH 的硝酸溶液之间的关系。图 9、10 分别为修复后的锌、铅污染土用 pH = 2、3、4、5 的硫酸溶液浸泡 50 d 后, 污染土中可交换态和碳酸盐结合态含量与不同 pH 值的硫酸溶液之间的关系。

由图 7、8 可知, 在硝酸溶液浸泡前, 污染土中 Zn^{2+} 可交换态和碳酸盐结合态含量分别为 91.39 mg/kg 和 386.89 mg/kg, Pb^{2+} 可交换态和碳酸盐结合态含量分别为 20.84 mg/kg 和 432.02 mg/kg。当 pH = 2 时, Zn^{2+} 可交换态含量增加到 107.84 mg/kg, 增加了 18.0%, Zn^{2+} 碳酸盐结合态含量减少到 326.15 mg/kg, 减少了 15.7%; 而 Pb^{2+} 可交换态含量增加到 24.36 mg/kg, 增加了 16.9%, Pb^{2+} 碳酸盐结

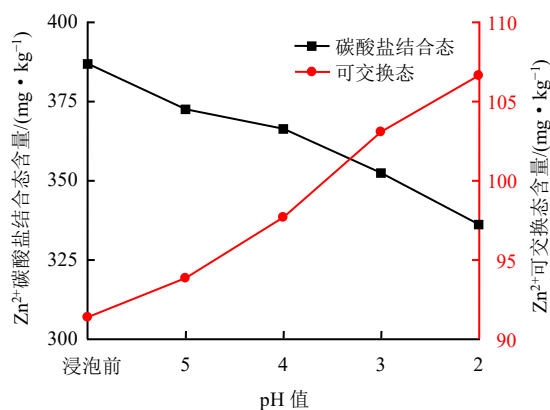


图 7 不同 pH 值硝酸溶液浸泡锌污染土的不同形态离子含量变化情况

Fig.7 Variations of the contents of different ions in zinc-contaminated soil soaked in nitric acid solution at different pH values

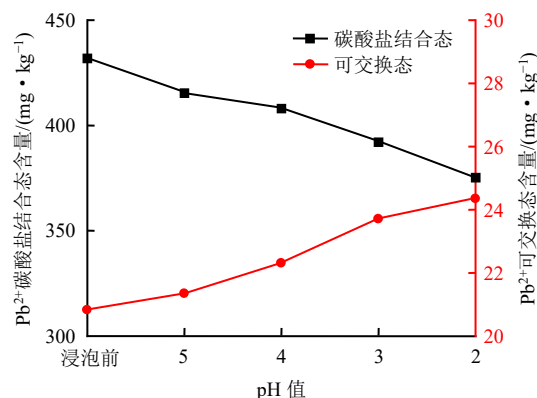


图 8 不同 pH 值硝酸溶液浸泡铅污染土的不同形态离子含量变化情况

Fig.8 Variations of the contents of different ions in lead-contaminated soil soaked in nitric acid solution at different pH values

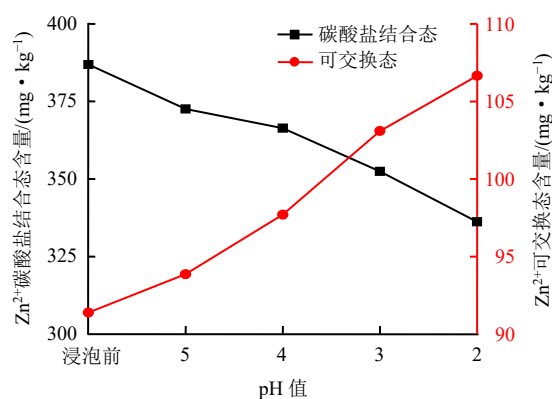


图 9 不同 pH 值硫酸溶液浸泡锌污染土的不同形态离子含量变化情况

Fig.9 Variations of the contents of different ions in zinc-contaminated soil soaked in sulfuric acid solution at different pH values

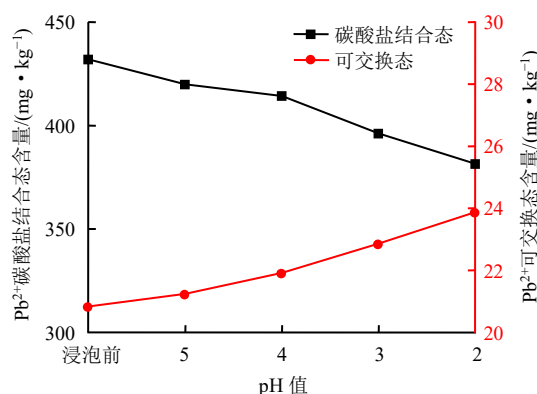


图 10 不同 pH 值硫酸溶液浸泡铅污染土的不同形态离子含量变化情况

Fig.10 Variations of the contents of different ions in lead-contaminated soil soaked in sulfuric acid solution at different pH values

合态含量减少到 375.43 mg/kg, 减少了 13.1%。

由图 9、10 可知, 在硫酸溶液浸泡前, 污染土

中 Zn^{2+} 可交换态和碳酸盐结合态含量分别为 91.39 mg/kg 和 386.89 mg/kg, Pb^{2+} 可交换态和碳酸盐结合态含量分别为 20.84 mg/kg 和 432.02 mg/kg。当 $\text{pH}=2$ 时, Zn^{2+} 可交换态含量增加到 106.65 mg/kg, 增加了 16.7%, Zn^{2+} 碳酸盐结合态含量减少到 336.21 mg/kg, 减少了 13.1%; 而 Pb^{2+} 可交换态含量增加到 23.88 mg/kg, 增加了 14.6%, Pb^{2+} 碳酸盐结合态含量减少到 381.47 mg/kg, 减少了 11.7%。

综上所述, 在酸性溶液的浸泡下, 污染土中可交换态和碳酸盐结合态的浸出量主要取决于酸性溶液的 pH 值, 随着 pH 值的降低 (酸性逐渐增大), 锌、铅污染土中碳酸盐结合态含量都逐渐下降, 可交换态的含量都呈逐渐增加趋势, 且在硫酸中的浸出量小于在硝酸中的浸出量, 这表明, 在硫酸中的稳定性大于在硝酸环境下的稳定性。酸性条件下浸泡后, 不同形态离子变化结论与许朝阳等^[31]结论相似。

3.2 冻融试验结果

为研究土体在寒冷条件下的环境稳定性, 对 EICP 技术修复 3 次后的锌、铅污染土进行冻融循环试验, 测试重金属不同形态的变化量, 进而评价 EICP 矿化技术处理后的锌、铅污染土在冻融循环条件下的稳定性。

图 11、12 记录了污染土中 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 可交换态、碳酸盐结合态与冻融循环次数之间的变化值。由表可知, 经冻融循环后的锌、铅污染土可交换态的增加量和碳酸盐结合态的减少量相对较为明显。与冻融前相比, 冻融 30 次后 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 可交换态含量分别增加了 8.4%、6.5%, 碳酸盐结合态含量分别减少了 10.24%、8.72%。

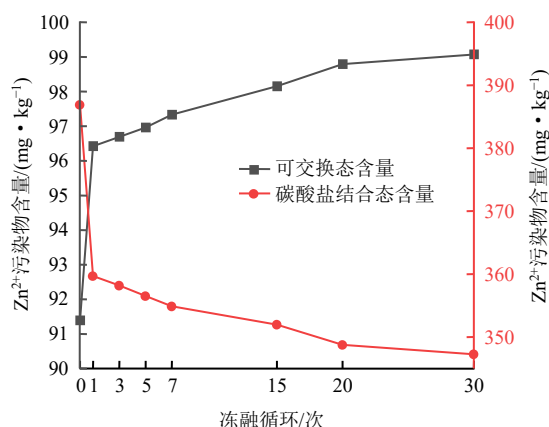


图 11 Zn^{2+} 污染物含量与冻融循环次数的关系
Fig.11 Relationship between the content of Zn^{2+} contaminant and the number of freeze-thaw cycles

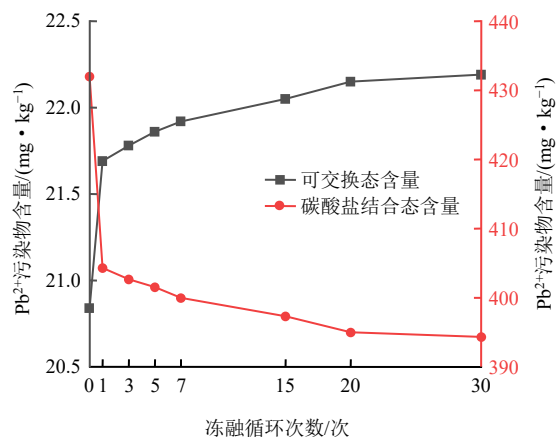


图 12 Pb^{2+} 污染物含量与冻融循环次数的关系
Fig.12 Relationship between the content of Pb^{2+} contaminant and the number of freeze-thaw cycles

综上所述, 经冻融循环后, 锌、铅污染土中的可交换态含量增加, 碳酸盐结合态含量的减少, 残渣态含量变化不明显。分析其原因, 在冻融作用下, 存在于土体中的游离水, 遇冷冻结成冰后, 会出现体积膨胀的现象, 再次遇热后体积又会收缩, 土体在经连续的膨胀、收缩后, 经 EICP 技术矿化后的土颗粒间的团聚体会被破坏。同时, 在修复过程中生成的碳酸盐晶体也可能在冻融循环过程中发生破裂, 导致污染土中被固定的重金属被重新释放出来。冻融试验结果与许朝阳^[31]、王瑶^[32]等研究结论相似。

3.3 耐雨淋试验结果

铅污染土经雨淋侵蚀后, 每隔 10 min 记录淋滤液中的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 随时间的浸出量的关系。

3.3.1 淋滤液中锌、铅离子浸出量结果

由图 13、14 可以看出, EICP 技术修复前、后的锌、铅污染土经雨淋侵蚀后, 淋滤液中检测出的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 含量随时间的延长, 整体曲线都呈现出逐渐降低的趋势。其中, 对于未经 EICP 技术修复的锌、铅污染土在雨淋的侵蚀下, 在前 20 min 内, 都出现曲线急剧下降, 淋滤液中的 Zn^{2+} 含量从 87.35 mg/L 下降到 31.16 mg/L, 降低了 64.33%, Pb^{2+} 含量从 68.36 mg/L 下降到 30.6 mg/L, 降低了 55.24%。而在 20~60 min 内, 曲线逐渐趋于稳定, 淋滤液中 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的含量变化相对较小。对于经 EICP 技术修复后的锌、铅污染土在雨淋的侵蚀下, 在前 20 min 内, 淋滤液中重金属离子的含量变化相对较大, Zn^{2+} 含量从 22.5 mg/L 降低到 16.12 mg/L, 降低了 28.4%, Pb^{2+} 含量从 13.46 mg/L 降低到 10.18 mg/L, 降低了 24.4%。而在 20~60 min 内, 淋滤液中 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的含量变化甚微, 曲线整体都

呈现出先缓慢下降, 后趋于稳定的现象。

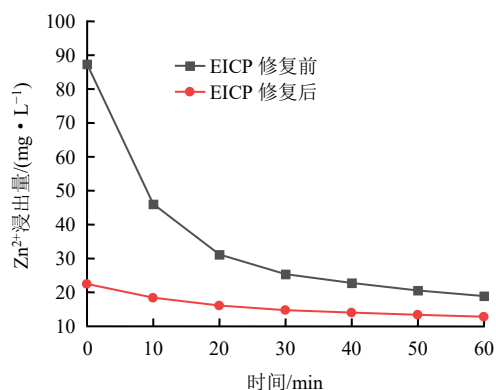


图 13 EICP 修复前后 Zn^{2+} 浸出量与雨淋时间的关系

Fig.13 Relationship between the leaching amount of Zn^{2+} and raining time before and after EICP remediation

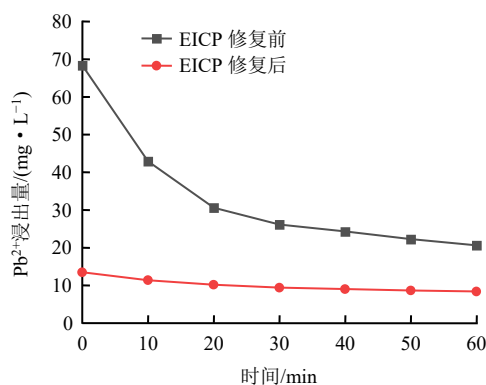


图 14 EICP 修复前后 Pb^{2+} 浸出量与雨淋时间的关系

Fig.14 Relationship between the leaching amount of Pb^{2+} and raining time before and after EICP remediation

综上所述, 锌、铅污染土在雨淋的作用下, 污染土中的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 主要在前 20 min 内进行释放, 并且经 EICP 技术修复后的锌、铅污染土在雨淋冲刷后离子的浸出量要小于未经 EICP 修复的锌、铅污染土。这进一步证明了 EICP 技术在修复污染土的过程中能够固定污染土中的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} , 降低其迁移性, 达到修复的目的。

3.3.2 不同淋雨位置锌、铅各形态含量结果

图 15、16 分别表示经 EICP 修复前、后锌污染土上、中、下部位中 Zn^{2+} 各形态含量变化情况。图 17、18 分别表示经 EICP 修复前、后铅污染土上、中、下部位中 Pb^{2+} 各形态含量变化情况。

由图可知, EICP 技术修复前、后的污染土在雨淋作用下, 锌、铅污染土上、中、下部位中 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的 5 种形态总含量均小于最初配制的 1 000 mg/kg。因为在雨淋冲刷下, 有部分离子被雨水冲出, 从而导致离子总量有所减少。其次, 锌、

铅污染土上部含量相对最少, 中部次之, 下部含量相对最多。表明在雨淋的作用下, 污染土中的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 会由上向下迁移, 最终积累在土层最下部。同时, 经 EICP 技术修复前、后的污染土不同部位 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的 5 种形态中, 经雨淋侵蚀后变化最大的是可交换态和碳酸盐结合态。

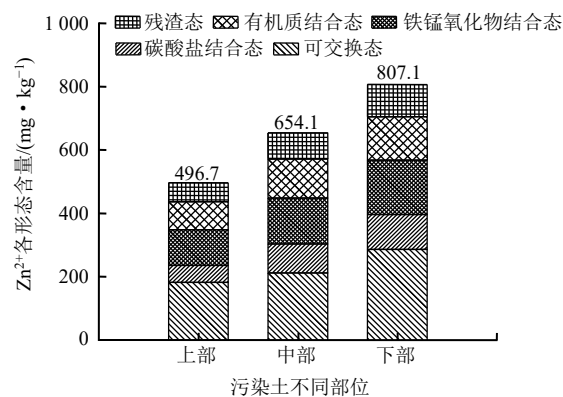


图 15 修复前污染土中不同部位 Zn^{2+} 含量

Fig.15 Content of Zn^{2+} in different parts of contaminated soil before remediation

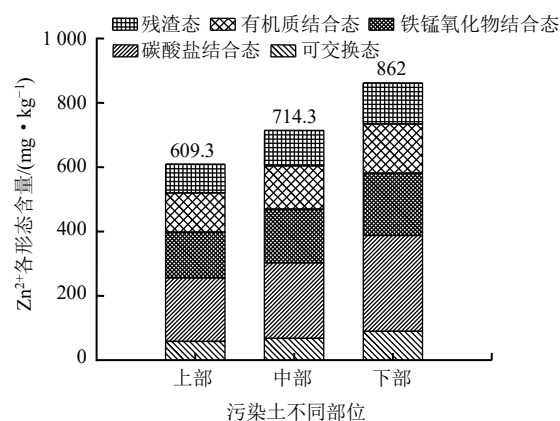


图 16 修复后污染土中不同部位 Zn^{2+} 含量

Fig.16 Content of Zn^{2+} in different parts of contaminated soil after remediation

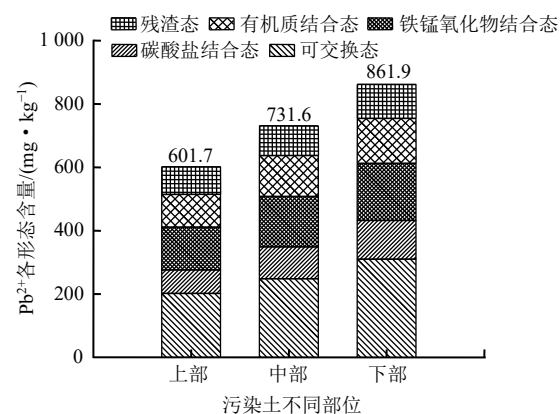


图 17 修复前污染土中不同部位 Pb^{2+} 含量

Fig.17 Content of Pb^{2+} in different parts of contaminated soil before remediation

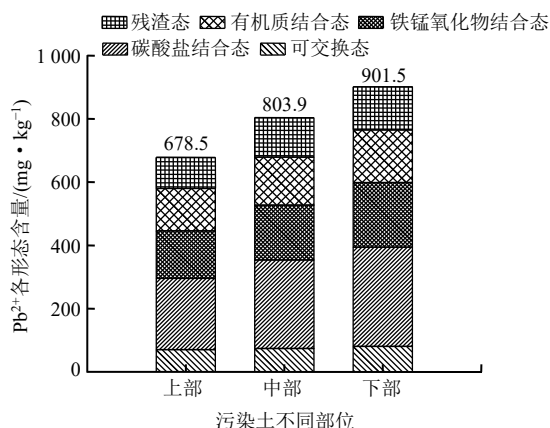


图 18 修复后污染土中不同部位 Pb^{2+} 含量

Fig.18 Content of Pb^{2+} in different parts of contaminated soil after remediation

4 结 论

(1) 在硝酸和硫酸溶液的浸泡下, 经 EICP 技术修复后的锌、铅污染土中的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 随着酸溶液 pH 值的增大, 离子总浸出量先增大、后趋于稳定; 在相同的 pH 值下, Zn^{2+} 的浸出量略高于 Pb^{2+} 的浸出量, 且锌、铅污染土在硫酸溶液中的稳定性大于硝酸溶液中的稳定性。

(2) 经 EICP 技术修复后的锌、铅污染土在冻融循环的作用下, 锌、铅污染土中可交换态含量随冻融循环次数的增加逐渐增加, 碳酸盐结合态随冻融循环次数增加降低。

(3) 在模拟大雨雨淋的作用下, 锌、铅污染土中的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 主要在前 20 min 内进行释放, 经 EICP 技术修复后的锌、铅污染土的浸出量要小于未经修复的污染土。在雨淋作用下, 污染土中的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 会由上往下迁移, 重金属离子更多的积累于中下层土层中。

(4) 经 EICP 技术修复后的锌、铅污染土中 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 的 5 种形态含量中最最多的是碳酸盐结合态, 可交换态含量最少, 未经 EICP 技术修复的刚好相反。表明经 EICP 技术修复后的污染土在雨淋的作用下, 稳定性更好。

参 考 文 献

[1] 李军, 梁永平, 邹胜章, 等. 微生物在地下水污染修复中的应用研究进展[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(5): 638-643.
LI Jun, LIANG Yong-ping, ZOU Sheng-zhang, et al.

Research progress on application of microorganisms in groundwater pollution remediation[J]. **Environmental Pollution & Control**, 2021, 43(5): 638-643.

[2] 李新民, 刘桀佳. 农田土壤重金属污染快速检测及修复方法研究[J]. 环境科学与管理, 2021, 46(2): 128-133.
LI Xin-min, LIU Jie-jia. Rapid detection and remediation of heavy metal pollution in farmland soil[J]. **Environmental Science and Management**, 2021, 46(2): 128-133.

[3] 曾思燕, 于昊辰, 马静, 等. 中国耕地表层土壤重金属污染状况评判及休耕空间权衡[J]. 土壤学报, 2022, 59(4): 1036-1047.
ZENG Si-yan, YU Hao-chen, MA Jing, et al. Identifying the status of heavy metal pollution of cultivated land for tradeoff spatial fallow in China[J]. **Acta Pedologica Sinica**, 2022, 59(4): 1036-1047.

[4] 宋伟, 陈百明, 刘琳. 中国耕地土壤重金属污染概况[J]. 水土保持研究, 2013, 20(2): 293-298.
SONG Wei, CHEN Bai-ming, LIU Lin. Soil heavy metal pollution of cultivated land in China[J]. **Research of Soil and Water Conservation**, 2013, 20(2): 293-298.

[5] 陈文轩, 李茜, 王珍, 等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2822-2833.
CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, et al. Spatial distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in arable land soils of China[J]. **Environmental Science**, 2020, 41(6): 2822-2833.

[6] DUAN Q, LEE J, LIU Y, et al. Distribution of heavy metal pollution in surface soil samples in China: a graphical review[J]. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 2016, 97: 303-309.

[7] 严小菊, 崔小爱, 王戎, 等. 土壤重金属的治理方法和研究展望[J]. 环境与发展, 2019, 31(11): 254, 256.
YAN Xiao-ju, CUI Xiao-ai, WANG Yu, et al. Treatment methods and research prospects of heavy metals in soil[J]. **Environment and Development**, 2019, 31(11): 254, 256.

[8] NEEDLEMAN, HERBERT L. The future challenge of lead toxicity[J]. **Environmental Health Perspectives**, 1990, 89: 85-89.

[9] NASEEM R, TAHIR S S. Removal of Pb(II) from

- aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent[J]. **Water Research**, 2001, 35(16): 3982-3986.
- [10] 乔洪涛. *N*-十二酰基乙二胺三乙酸钠 (LED3A) 淋洗重金属污染土壤的行为研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.
- QIAO Hong-tao. Washing heavy metals from contaminated soil by sodium *N*-lauroyl ethylenediamine triacetate (LED3A)[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2017.
- [11] 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.
- [12] 史作然, 单广波, 杨丽, 等. 土壤重金属污染修复技术综述[J]. 当代化工, 2020, 49(8): 1812-1815.
- SHI Zuo-ran, SHAN Guang-bo, YANG Li, et al. Remediation technology of heavy metal contaminated soil[J]. **Contemporary Chemical Industry**, 2020, 49(8): 1812-1815.
- [13] 刘磊, 肖艳波. 土壤重金属污染治理与修复方法研究进展[J]. 长春工程学院学报(自然科学版), 2009, 10(3): 73-78.
- LIU Lei, XIAO Yan-bo. Advance in the study on recovery and remediation of heavy metals pollution in soil[J]. **Journal of Changchun Institute of Engineering (Natural Science Edition)**, 2009, 10(3): 73-78.
- [14] WANG C Y, HE S J, ZOU Y M, et al. Quantitative evaluation of in-situ bioremediation of compound pollution of oil and heavy metal in sediments from the Bohai Sea, China[J]. **Marine Pollution Bulletin**, 2020, 150: 110787.
- [15] VERMA S, KUILA A. Bioremediation of heavy metals by microbial process[J]. **Environmental Technology & Innovation**, 2019, 14: 100369.
- [16] 刘汉龙, 肖鹏, 肖杨, 等. 微生物岩土技术及其应用研究新进展[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(1): 1-14.
- LIU Han-long, XIAO Peng, XIAO Yang, et al. State-of-the-art review of biogeotechnology and its engineering applications[J]. **Journal of Civil and Environmental Engineering**, 2019, 41(1): 1-14.
- [17] HAMDAN N, KAVAZANJIAN JR E. Enzyme-induced carbonate mineral precipitation for fugitive dust control[J]. **Géotechnique**, 2016, 66(7): 546-555.
- [18] 崔猛, 符晓, 郑俊杰, 等. 黄豆脲酶诱导碳酸钙沉淀多变量试验研究[J]. 岩土力学, 2022, 43(11): 3027-3035.
- CUI Meng, FU Xiao, ZHENG Jun-jie, et al. Multivariate experimental study on soybean urease induced calcium carbonate precipitation[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2022, 43(11): 3027-3035.
- [19] DEJONG J T, FRITZGES M B, NÜSSLEIN K. Microbially induced cementation to control sand response to undrained shear[J]. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 2006, 132(11): 1381-1392.
- [20] MONTOYA B M, DE JONG J T. Stress-strain behavior of sands cemented by microbially induced calcite precipitation[J]. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 2015, 141(6): 04015019.
- [21] 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 Qian, YE Wei-min, LIU Zhang-rong, et al. Advances in soil cementation by biologically induced calcium carbonate precipitation[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2022, 43(2): 345-357.
- [22] 曹光辉, 刘士雨, 蔡燕燕, 等. 靶向激活产脲酶微生物联合酶诱导碳酸盐沉淀加固陆域吹填海砂试验研究[J]. 岩土力学, 2022, 43(8): 2241-2252.
- CAO Guang-hui, LIU Shi-yu, CAI Yan-yan, et al. Experimental study on solidification of land reclamation sea sand by EICP combined with targeting activation of microbes producing urease[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2022, 43(8): 2241-2252.
- [23] SUN X, MIAO L, WANG C. Glucose addition improves the bio-remediation efficiency for crack repair[J]. **Materials and Structures**, 2019, 52: 1-18.
- [24] LIU X, KOESTLER R J, WARSCHEID T, et al. Microbial deterioration and sustainable conservation of stone monuments and buildings[J]. **Nature Sustainability**, 2020, 3(12): 991-1004.
- [25] SALIFU E, MACLACHLAN E, IYER K R, et al. Application of microbially induced calcite precipitation in

- erosion mitigation and stabilisation of sandy soil foreshore slopes: a preliminary investigation[J]. **Engineering Geology**, 2016, 201: 96-105.
- [26] MIAO L, WU L, SUN X, et al. Method for solidifying desert sands with enzyme-catalysed mineralization[J]. **Land Degradation & Development**, 2020, 31(11): 1317-1324.
- [27] 王茂林, 吴世军, 杨永强, 等. 微生物诱导碳酸盐沉淀及其在固定重金属领域的应用进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(2): 206-214.
- WANG Mao-lin, WU Shi-jun, YANG Yong-qiang, et al. Microbial induced carbonate precipitation and its application for immobilization of heavy metals: a review[J]. **Research of Environmental Science**, 2018, 31(2): 206-214.
- [28] ACHAL V, PAN X, ZHANG D, et al. Bioremediation of Pb-contaminated soil based on microbially induced calcite precipitation[J]. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, 2012, 22(2): 244-247.
- [29] 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 Xin-hua, ZHAO Chen-xi, PAN Xiang-liang. Bioremediation of Pb-pollution based on microbially induced calcite precipitation[J]. **Earth and Environment**, 2015, 43(1): 80-85.
- [30] 边汉亮, 张旭钢, 韩一, 等. 大豆脲酶对 Zn^{2+} 污染土的修复试验研究[J]. 工业建筑, 2022, 52(11): 67-70, 66.
- BIAN Han-liang, ZHANG Xu-gang, HAN Yi, et al. Remediation tests of Zn^{2+} contaminated soil by soybean urease[J]. **Industrial Construction**, 2022, 52(11): 67-70, 66.
- [31] 许朝阳, 杨贺, 黄建璋, 等. 生物修复 Cu^{2+} , Pb^{2+} 污染土的稳定性[J]. 工业建筑, 2018, 48(7): 33-37.
- XU Chao-yang, YANG He, HUANG Jian-zhang, et al. Stability of bioremediated soil contaminated by Cu^{2+} or Pb^{2+} [J]. **Industrial Construction**, 2018, 48(7): 33-37.
- [32] 王瑶, 杨忠平, 周杨, 等. 长期冻融循环下固化铅锌镉复合重金属污染土抗剪强度及浸出特征研究[J]. 中国环境科学, 2022, 42(7): 3276-3284.
- WANG Yao, YANG Zhong-ping, ZHOU Yang, et al. Shear strength and leaching characteristics of solidified lead-zinc-cadmium composite heavy metal contaminated soil under long-term freeze-thaw cycles[J]. **China Environmental Science**, 2022, 42(7): 3276-3284.
- [33] 李敏, 张然然, 田冰雪. 无机材料固化镉铅镍污染土的环境效应及失稳机制[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2022: 1-10. DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.022.
- LI Min, ZHANG Ran-ran, TIAN Bing-xue. Environmental effects and instability mechanism of cadmium, lead and nickel contaminated soil solidified by inorganic materials[J]. **Journal of Civil and Environmental Engineering**, 2022: 1-10. DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.022.
- [34] 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 Li-wei, CHEN Hai-ying, WU Jun, et al. Comparative study on speciation of Cu, Pb and Zn from mining tailings via Tessier 5-step sequential extraction and improved BCR method[J]. **Safety and Environment Journal**, 2020, 20(2): 735-740.
- [35] 靳春香. 河南省 1986—2015 年降雨侵蚀力时空分布变化特征分析[J]. 河南水利与南水北调, 2019, 48(10): 63-65.
- JIN Chun-xiang. Analysis of the characteristics of temporal and spatial distribution of rainfall erosive force in Henan Province from 1986 to 2015[J]. **Henan Water Resources and South-to-North Water Diversion**, 2019, 48(10): 63-65.
- [36] 廖柏寒, 李长生. 土壤对酸沉降缓冲机制探讨[J]. 环境科学, 1989, 10(1): 30-34, 96.
- LIAO Bo-han, LI Chang-sheng. Buffering mechanism of soil for acidic precipitation[J]. **Environmental Science**, 1989, 10(1): 30-34, 96.