

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2025.022



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



# 豆酶基生物矿化技术防治铅锌尾矿 重金属污染的效果

赖汉江<sup>1a</sup>, 裴嘉龙<sup>1a</sup>, 崔明娟<sup>1b</sup>, 谢明星<sup>2</sup>, 徐望清<sup>3</sup>, 施伟韬<sup>4</sup>,  
张耀星<sup>5</sup>, 麻岩<sup>6</sup>, 郭川伟<sup>5</sup>

(1. 福州大学 a. 紫金地质与矿业学院; b. 土木工程学院, 福州 350108; 2. 太原理工大学土木工程学院, 太原 030024; 3. 湖北文理学院 土木工程与建筑学院, 湖北 襄阳 441053; 4. 泉州市华泰建设工程有限公司, 福建 泉州 362000; 5. 中铁十八局集团有限公司, 天津 300222; 6. 福建省三明市翼宏建设工程有限公司, 福建 三明 365400)

**摘要:** 重金属污染是人类面临的最严峻的环境问题之一, 其中重金属尾矿是重金属污染的主要来源之一。基于酶诱导碳酸盐沉积的生物矿化技术是一种新兴的重金属污染修复技术, 具备高效、绿色、环境友好等优势。采用从黄豆粉中自提取的豆酶液对铅锌尾矿进行处理, 通过重金属耐受性测试、重金属污染液修复试验及铅锌尾矿矿化试验, 结合 ICP、XRD 及 SEM-EDS 测试分析, 研究豆酶基生物矿化技术防治铅锌尾矿重金属污染的效果。结果表明:  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  均会导致豆酶活性降低, 但  $Pb^{2+}$  对豆酶活性的影响具有时效性, 而  $Zn^{2+}$  的影响是即时的; 豆酶可通过蛋白质络合作用和诱导碳酸钙沉积的方式有效去除溶液中超过 99% 的  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ ; 同时, 豆酶诱导沉积的碳酸钙晶体包裹尾矿, 可降低 70% 的重金属浸出量。

**关键词:** 重金属污染; 酶诱导碳酸盐沉积; 铅锌尾矿; 豆酶; 污染防治

中图分类号: X753 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2026)03-0058-09

## Prevention of heavy metal contamination of lead-zinc tailings through soybean urease-based biomineralization

LAI Hanjiang<sup>1a</sup>, PEI Jialong<sup>1a</sup>, CUI Mingjuan<sup>1b</sup>, XIE Mingxing<sup>2</sup>, XU Wangqing<sup>3</sup>,  
SHI Weitao<sup>4</sup>, ZHANG Yaoxing<sup>5</sup>, MA Yan<sup>6</sup>, GUO Chuanwei<sup>5</sup>

(1a. Zijin School of Geology and Mining; 1b. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China; 2. College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, Hubei, P. R. China; 4. Quanzhou Huatai Construction Engineering Co., LTD., Quanzhou 362000, Fujian, P. R. China; 5. China Railway 18th Bureau Group Co., LTD., Tianjin 300222, P. R. China; 6. Fujian Sanming Yihong Construction Engineering Co., LTD., Sanming 365400, Fujian, P. R. China)

收稿日期: 2024-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(42477160、52178319、52108307、51708243); 福建省自然科学基金(2022J05020、2022J05127)

作者简介: 赖汉江(1987-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事生物岩土理论基础与技术研究, E-mail: laihj@fzu.edu.cn.

崔明娟(通信作者), 女, 副研究员, E-mail: cuimj@fzu.edu.cn.

Received: 2024-10-10

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (Nos. 42477160, 52178319, 52108307, 51708243); Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Nos. 2022J05020, 2022J05127)

**Author brief:** LAI Hanjiang (1987-), professor, doctoral supervisor, main research interest: basic theory and technology development of bio-geotechnics, E-mail: laihj@fzu.edu.cn.

CUI Mingjuan (corresponding author), associate professor, E-mail: cuimj@fzu.edu.cn.

**Abstract:** Heavy metal contamination is one of the most prominent environmental issues worldwide, and heavy metal tailings are one of the main sources of such contamination. Biomineralization based on enzyme-induced carbonate precipitation (EICP), as a promising technique for the remediation of heavy metals, has many advantages such as high efficiency, greenness and environmental friendliness. In this study, soybean urease solution self-extracted from soybean powder was used to treat lead-zinc tailings. Heavy metal tolerance test, contaminated solution remediation test and lead-zinc tailings biomineralization test, as well as ICP, XRD and SEM-EDS analyses, were conducted to study the prevention of heavy metal contamination of lead-zinc tailings through soybean urease-based biomineralization. The test results showed that both  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  reduced the activity of soybean urease, and the effect of  $Pb^{2+}$  on urease activity was time-dependent, whereas the effect of  $Zn^{2+}$  was immediate. Soybean urease could effectively remove more than 99% of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  in solution by forming protein complexes and inducing calcium carbonate precipitation. Meanwhile, the calcium carbonate precipitated by the soybean urease could encapsulate the tailings, reducing the amount of heavy metals leached by 70%.

**Keywords:** heavy metal contamination; enzyme-induced carbonate precipitation; lead-zinc tailings; soybean urease; contamination prevention

重金属污染是人类面临的最严峻的环境问题之一,其中重金属尾矿是重金属污染的主要来源之一,对农田和地下水造成了严重的污染<sup>[1-2]</sup>。自然环境下,重金属极难被生物降解,反而在食物链的生物放大作用下成百上千倍地富集,最后进入人体;而在人体内,重金属与蛋白质及酶发生强烈的相互作用,使其失活,或在某些器官中累积,造成慢性中毒<sup>[2-3]</sup>。重金属污染治理一直是环境科学领域研究的热点之一。然而,传统物理和化学治理重金属的方法(如沉淀、吸附和化学还原方法等)存在成本高、处理效率低、形成二次污染等问题<sup>[4-5]</sup>。

生物矿化技术是环境岩土工程领域一种新兴的重金属污染修复技术。该技术基于产脲酶菌(Microbial Induced Carbonate Precipitation, MICP)或脲酶(Enzyme Induced Carbonate Precipitation, EICP)水解尿素机制,将溶解态重金属离子转化为不溶性矿物,实现对重金属污染的修复<sup>[3]</sup>。目前,已有大量学者采用包括碳酸盐矿化菌<sup>[6-7]</sup>、肠杆菌<sup>[8]</sup>、巴氏芽孢杆菌<sup>[9-10]</sup>、海洋细菌哈维氏弧菌<sup>[11]</sup>、芽孢杆菌<sup>[12]</sup>等不同细菌对重金属污染进行MICP修复。成亮等<sup>[6]</sup>研究发现,碳酸盐矿化菌通过催化水解尿素生成 $CO_3^{2-}$ ,并与 $Cd^{2+}$ 结合,生成 $CdCO_3$ 沉淀来降解 $Cd^{2+}$ 污染。李哲等<sup>[7]</sup>发现,碳酸盐矿化菌能通过菌体细胞吸附、生物矿化和化学沉淀多种方式去除溶液中的 $Cu^{2+}$ 。Hu等<sup>[12]</sup>利用芽孢杆菌*B. intermedia* TSBOI对 $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 进行修复,认为细菌产生的脲酶是其能够持续修复重金属的关键。近年来,也有学者采用植物酶对重金属污染进行EICP修复。边汉亮等<sup>[13-14]</sup>研究发现,基于大豆脲酶的林ICP技术能有效稳定污染土中的 $Pb^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 。Bian等<sup>[15]</sup>研究发现,在 $Ca^{2+}$ 浓度为0.5 mol/L时,经过4次修复后,大豆脲酶对 $Zn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 和Cr(VI)的固

定率分别达到99.99%、86.38%和75.18%。王寅等<sup>[16]</sup>研究发现,黄豆酶能高效固定垃圾焚烧飞灰中的多种重金属,且固定效果优于MICP技术。整体而言,既有研究主要关注生物矿化技术修复重金属污染的可行性及效果,而鲜有关于产脲酶菌或脲酶对重金属耐受性以及反应底物配比对重金属修复效果影响的研究。

与基于产脲酶菌的MICP技术相比,基于脲酶的林ICP技术具备无生物安全风险、无需考虑是否有氧、更适合细粒土处理等优点;同时,采用自提取豆酶液进行重金属污染修复还兼具成本低、原料易获取的优势<sup>[17-18]</sup>。笔者采用自提取豆酶液对铅、锌重金属污染进行处理,并着重研究豆酶对 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 的耐受性以及反应底物配比对重金属污染修复的效果,结合XRD、SEM-EDS对反应产物的微观检测,探讨豆酶基生物矿化技术防治铅、锌尾矿重金属污染的效果。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

试验用豆酶液采用含2.5 g/L二水硫酸钙( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )的溶剂从市售生黄豆粉中自提取获得,其过程为:配制含2.5 g/L的二水硫酸钙( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )溶剂;按固液比1:10向溶剂中加入豆粉,使用磁力搅拌器以500 r/min的转速持续搅拌30 min;在4℃条件下将豆粉悬浊液静置12 h;取上清液在4℃条件下以10 000 r/min离心15 min,离心后的溶液即为试验用豆酶液。

试验用尾矿为铅锌矿尾矿( $G_s=2.72$ ,  $e_{max}=0.77$ ,  $e_{min}=0.28$ ),级配曲线如图1所示。尾矿中铅(Pb)、锌(Zn)含量分别为462.6、338.3 mg/kg。

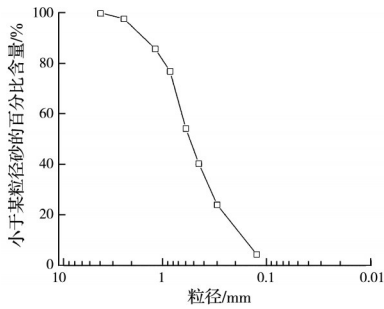


图1 尾矿颗粒级配曲线

Fig. 1 Grading curve of tailings

## 1.2 试验方案

### 1.2.1 豆酶耐受 $Pb^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 试验

为研究豆酶对  $Pb^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  的耐受性,配制含不同  $Pb^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  浓度的豆酶液,测定其脲酶活性随时间的变化。试验过程为:分别配制含不同浓度  $Pb^{2+}$  (0、0.5、1、2、3、4、5、6、7 mmol/L) 和  $Zn^{2+}$  (0、0.3、0.6、0.9、1.2、1.5、1.8、2.1 mmol/L) 的溶液,并使用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液将其 pH 值调至与豆酶液的 pH 值一致 ( $6.5 \pm 0.1$ ); 分别将含  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的溶液与豆酶液以 1:3 体积比混合;将含  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的豆酶液放置在 4 °C 条件下,并在不同时间取样进行脲酶活性测试。

### 1.2.2 豆酶矿化 $Pb^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 试验

为研究反应底物配比对基于豆酶液 EICP 技术矿化  $Pb^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  效果的影响,采用不同反应底物配比溶液分别与含  $Pb^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  的溶液混合,配制反应液,开展溶液试验。试验方案见表 1,试验过程为:根据表 1 分别配制含不同  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  浓度的重金属溶液,并将其与豆酶液按 1:3 体积比混合,配制反应液<sup>[8, 12]</sup>;将反应液放置在室温 ( $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ) 条件下,并监测其 pH 值随时间的变化;静置 24 h 后,取上清液测定其  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  浓度,并计算重金属离子去除率;将沉积物冲洗、烘干后进行微观测试。

### 1.2.3 豆酶矿化铅锌尾矿试验

为研究豆酶基生物矿化技术修复和防治重金

表 1 重金属污染液配制参数

Table 1 Parameters for preparation of heavy metal contaminated solutions

重金属	反应底物条件	重金属浓度/(mmol/L)	尿素浓度/(mol/L)	氯化钙浓度/(mol/L)
Pb	A	3.0	0	0
	B	3.0	0.5	0
	C	3.0	0.5	0.5
Zn	A	1.5	0	0
	B	1.5	0.5	0
	C	1.5	0.5	0.5

注:反应底物条件 A、B、C 分别指代反应底物中无尿素和钙源、仅含尿素以及含尿素和钙源 3 种情况。

属尾矿的效果,用内径 50 mm、高度 130 mm 的亚克力管作为注浆模具,制备直径 50 mm、高度 100 mm 的尾矿砂柱。通过对砂柱进行多次注浆,并测试矿化后浸出液中的重金属浓度及砂柱强度,分析豆酶在重金属尾矿修复中的能力。

试验过程为:1)称取适量尾矿砂,制作直径 50 mm、高度 100 mm 的尾矿砂砂柱;2)将豆酶液与 2.0 mol/L 胶结液(尿素+氯化钙)以 3:1 比例混合至 100 mL,注入模具中养护 24 h(使用去离子水进行相同的试验,作为对照组);3)重复步骤 2)至预定注浆次数,取排出的注浆液进行 ICP 测试,检测浸出液的重金属浓度;4)达到预定注浆次数(1~5 次)后进行无侧限抗压强度及碳酸钙含量测试;5)进行微观测试分析。

## 1.3 测试方法

### 1.3.1 豆酶液脲酶活性测试

豆酶的活性采用电导率法测试。具体操作过程为<sup>[19]</sup>:取 1 mL 待测液与 9 mL 浓度为 1.11 mol/L 的尿素溶液混合;在室温 ( $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ) 条件下用电导率仪测量混合溶液的电导率,电导率变化率相对稳定时,根据电导率变化计算脲酶活性,计算公式为

$$A_U = 11.1kX/t$$

式中: $A_U$  为脲酶活性, mmol/(L·min); $k$  为脲酶液的稀释倍数; $X$  为电导率变化值, mS/cm; $t$  为时间, min。

### 1.3.2 重金属去除率测试

通过电感耦合等离子光谱(ICP)测试分析矿化后溶液中的重金属浓度,并计算分析重金属的去除率,具体步骤为:矿化反应进行 24 h 后,取上清液,进行离心、稀释、调 pH 值和 0.45  $\mu\text{m}$  过滤处理;取处理后的样品溶液进行 ICP 测试,分析反应后上清液中  $Pb^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  的浓度;计算去除效率,公式为

$$\rho = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\%$$

式中: $\rho$  为重金属离子去除率; $\rho_0$  为重金属离子初始浓度; $\rho$  为处理后的重金属离子浓度。

### 1.3.3 无侧限抗压强度试验和碳酸钙含量测试

待砂柱达到预定处理次数后,用自来水对其进行冲洗以去除残留的化学物质,而后立即拆模,进行无侧限抗压强度试验,加载速率取 1.0 mm/min,取峰值应力为砂柱的无侧限抗压强度。

待完成无侧限抗压强度试验后,收集试样碎块,在 65 °C 下烘干至恒重,根据矿化前后砂柱的总质量变化计算碳酸钙总含量。同时,从砂柱上中下 3 部分各取一定质量的试样,加入 2.0 mol/L 盐酸充分酸洗,而后进行多次水洗,再烘干至恒重,根据酸洗前后的质量变化计算各部分的碳酸钙含量。

### 1.3.4 产物微观分析

X射线衍射(XRD)测试:将溶液试验中的沉积物和矿化砂柱烘干(65℃)至恒重,取样进行研磨并过200目筛,然后进行XRD测试,以分析沉积物的晶体类型及结晶度。

扫描电镜(SEM)测试和能谱(EDS)分析:取上述烘干的沉积物及矿化砂柱,喷金处理约3 min后进行SEM-EDS测试,以分析沉积物微观形态特征及其所含元素情况。

## 2 试验结果与讨论

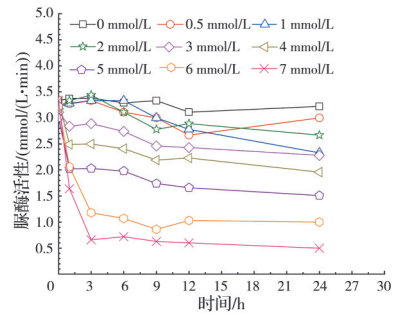
### 2.1 豆酶耐受 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 特性

图2为不同 $Pb^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 浓度条件下豆酶液脲酶活性随时间的变化规律。由图2可见, $Pb^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 均会导致豆酶液脲酶活性降低,且浓度越高,豆酶液脲酶活性降低幅度越大。原因是:豆酶是一种蛋白酶,其携带的官能团(羟基、羧基等)和表面的活性位点(硫醇、咪唑基等)能与重金属离子吸附,影响豆酶的催化水解功能<sup>[15, 20-21]</sup>。另一方面, $Pb^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 引起豆酶液脲酶活性降低的规律不尽相同。如图2(a)所示,不同 $Pb^{2+}$ 浓度条件下,豆酶液脲酶活性随时间的增长逐渐降低;在24 h时,豆酶液脲酶活性与 $Pb^{2+}$ 浓度呈线性关系(图2(b)),但初始时( $t=0$ ,即豆酶液与含重金属离子液混合时)不同 $Pb^{2+}$ 浓度条件下豆酶液脲酶活性基本相等,即 $Pb^{2+}$ 对豆酶液脲酶活性的影响具有时效性。 $Zn^{2+}$ 的影响如图2(c)、(d)所示,豆酶液脲酶活性在 $t=0$ 时即已降低,而后不同 $Zn^{2+}$ 浓度条件下豆酶液脲酶活性随时间的增长均保持相对稳定,即 $Zn^{2+}$ 对豆酶液的脲酶活性的影响是即时的<sup>[22]</sup>。

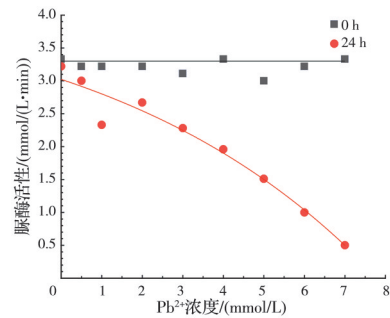
### 2.2 豆酶矿化重金属 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$

#### 2.2.1 溶液pH值

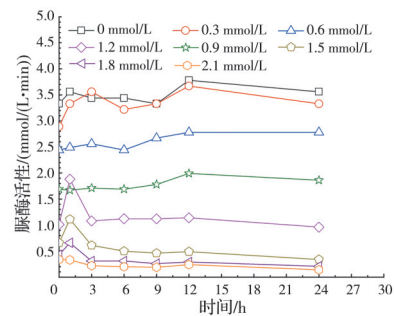
图3所示为不同反应底物条件下豆酶矿化 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 过程中溶液pH值的变化。相同反应底物条件下,豆酶矿化 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 过程中溶液的pH值及其随时间的变化规律基本一致。反应底物不含尿素和钙源(A)条件下,试验过程中溶液的pH值基本稳定在5.6左右,即溶液中 $H^+$ 浓度无明显变化。反应底物含尿素而无钙源(B)条件下,初始时溶液的pH值从5.8快速上升至9.1,而后缓慢增长,最后稳定在9.6左右。反应底物同时含尿素和钙源(C)条件下,试验过程中溶液pH值的变化规律与B条件下相似,最终稳定在8.0左右。B和C条件下,溶液的pH值前期快速增长是由于豆酶水解尿素产生的 $NH_3$ 在水中水解产生大量 $OH^-$ 。



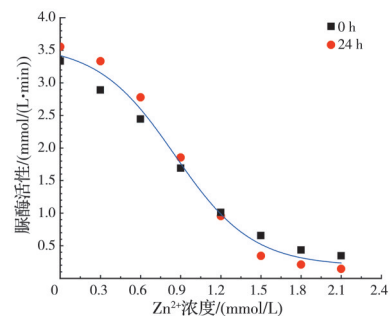
(a) 不同 $Pb^{2+}$ 浓度下豆酶液脲酶活性变化



(b)  $Pb^{2+}$ 对豆酶液脲酶活性的影响



(c) 不同 $Zn^{2+}$ 浓度下豆酶液脲酶活性变化



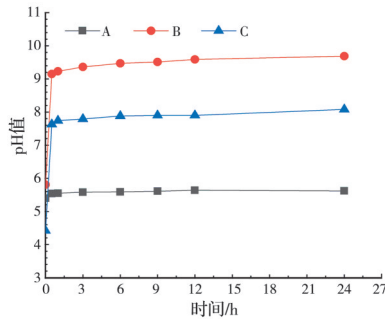
(d)  $Zn^{2+}$ 对豆酶液脲酶活性的影响

图2  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 对豆酶液脲酶活性的影响

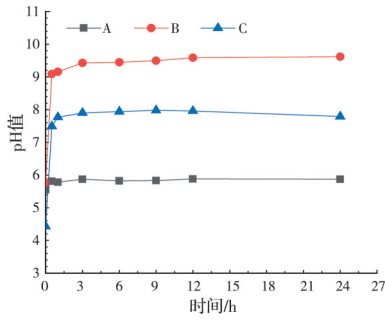
Fig. 2 Effects of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  on urease activity of soybean urease solution

#### 2.2.2 重金属去除率

图4为不同反应底物条件下豆酶一次矿化 $Pb^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 的去除率。从图4可看出,不同反应底物条件下豆酶均能去除溶液中的 $Pb^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 。A条件(不含尿素和钙源)下, $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 的去除率分别为92.3%和48.2%,即仅豆酶液也能去除溶液中游离的 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ ,这可能与豆酶液中的有机分子(如脲酶蛋白、氨基酸等)对重金属离子的吸附或络合作



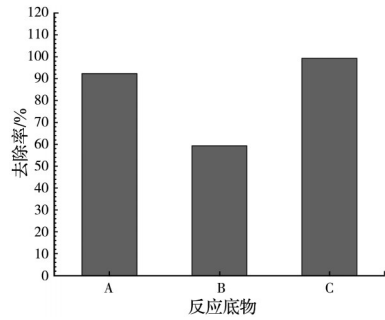
(a) Pb<sup>2+</sup>矿化过程的pH值变化



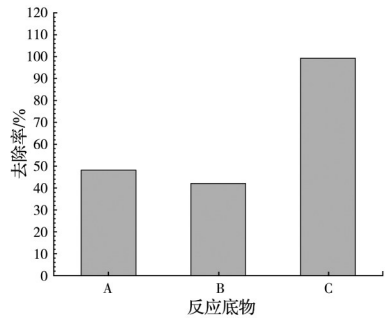
(b) Zn<sup>2+</sup>矿化过程的pH值变化

图3 生物矿化Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>过程中的pH值变化  
Fig. 3 Variations in pH during biomineralization of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>

用相关<sup>[23]</sup>。然而,B条件(反应底物中含尿素)下,Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的去除率仅59.3%和42.0%,这可能是豆酶水解尿素生成的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>将部分Pb<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>转化成了配位化合物[Pb(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>和[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>,该化合物溶于水但不会与豆酶发生吸附或络合作用<sup>[24]</sup>,



(a) 不同底物条件下Pb<sup>2+</sup>去除率



(b) 不同底物条件下Zn<sup>2+</sup>去除率

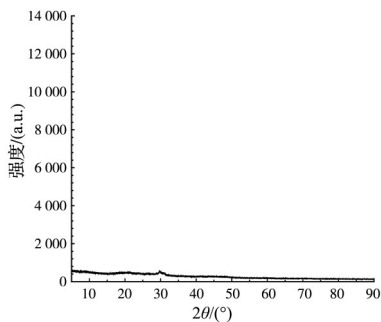
图4 重金属去除率

Fig. 4 Heavy metal removal rates

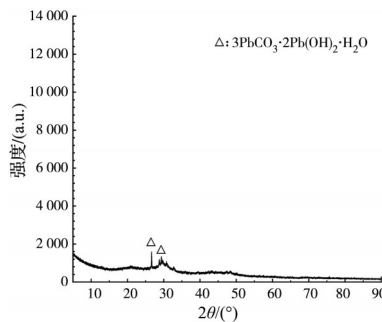
使得重金属离子去除率较低。C条件(反应底物中同时含尿素和钙源)下,Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的去除率均超过99%,该现象可能与Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>在豆酶诱导碳酸钙沉积过程中发生共沉淀作用有关<sup>[25]</sup>。

2.2.3 沉积物微观分析

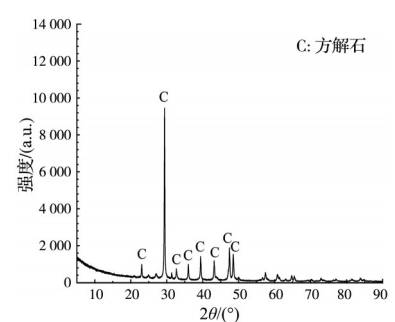
图5为沉积物XRD测试结果。由图5可见,各



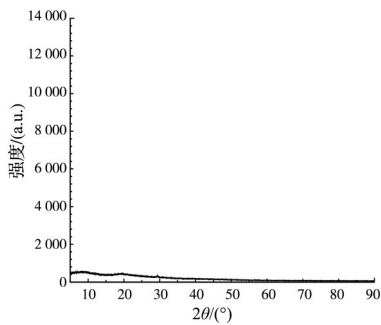
(a) A条件下Pb<sup>2+</sup>沉积物



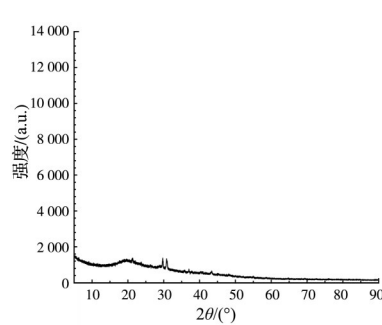
(b) B条件下Pb<sup>2+</sup>沉积物



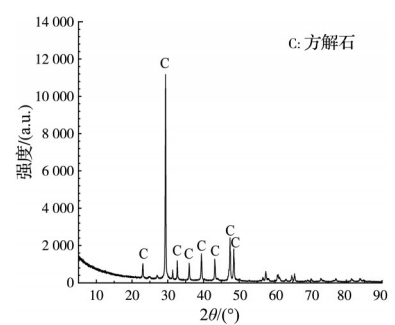
(c) C条件下Pb<sup>2+</sup>沉积物



(d) A条件下Zn<sup>2+</sup>沉积物



(e) B条件下Zn<sup>2+</sup>沉积物



(f) C条件下Zn<sup>2+</sup>沉积物

图5 沉积物XRD结果

Fig. 5 XRD results of sediments

反应底物条件下的沉积物中,除B条件下 $Pb^{2+}$ 的沉积物中检测出结晶度极低(约1600 a. u.,如图5(b)所示)的 $3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot H_2O$ 外,其余工况中均未检测出相应的重金属。原因可能是 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 的浓度较低,导致其相应的沉积物产量少,结晶过程中溶液中相应晶体的饱和度低,最终导致其结晶度也较低。同时,在C条件下, $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 工况均检测出结晶度达10 000 a. u.的方解石,这与反应底物中

钙离子浓度高、碳酸钙晶体产量大、结晶过程中饱和度高密切相关。

图6为沉积物的SEM-EDS分析结果。由图6可见,A、B条件下沉积物晶体的形状并不规则,而C条件下沉积物晶体主要呈球形。尽管如此,EDS测试结果显示,各条件下沉积物中均检测到相应的重金属元素,但计数数目相对较低,表明其含量相对较低。

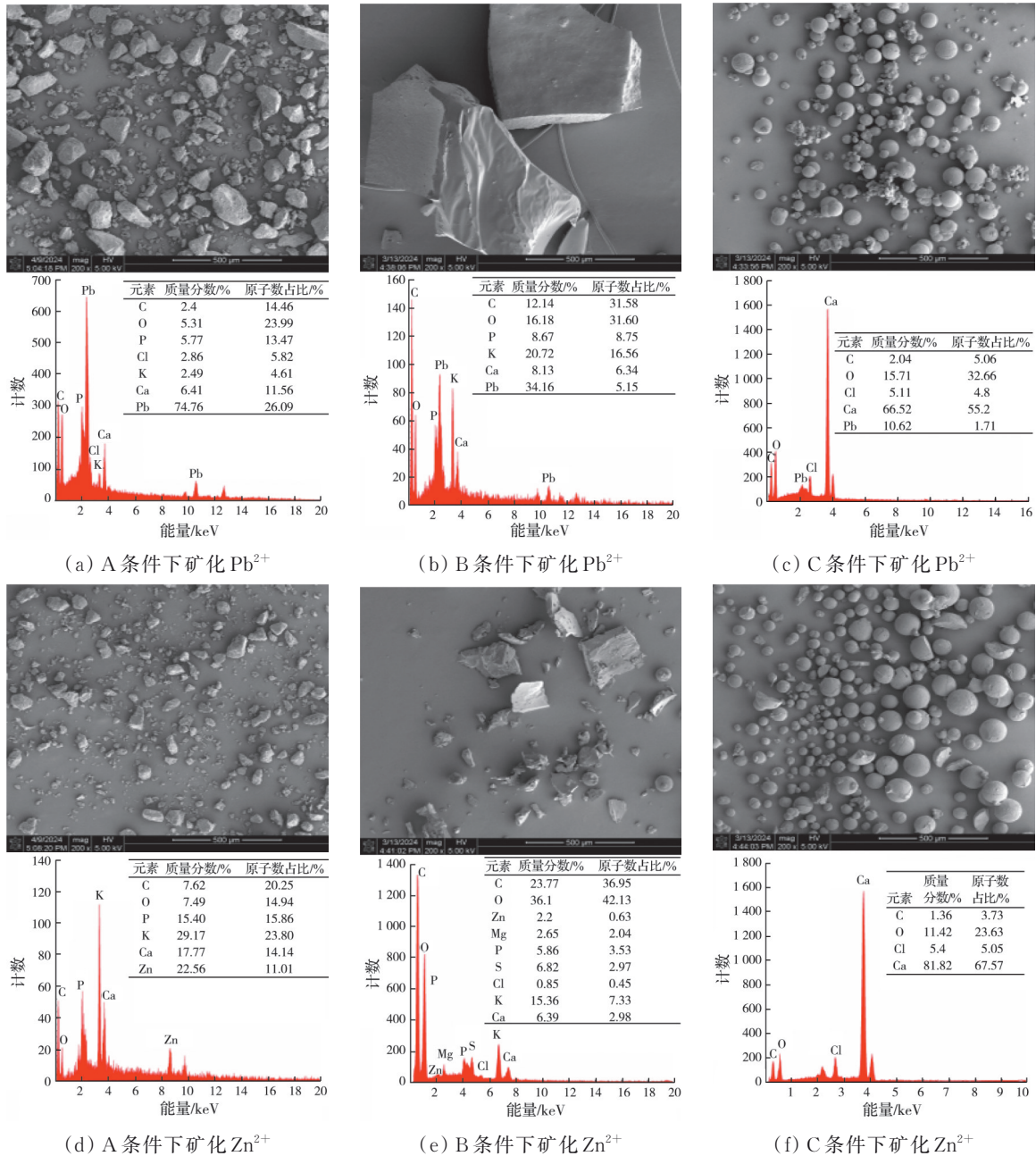


图6 沉积物SEM-EDS分析结果  
Fig. 6 SEM-EDS results of sediments

### 2.3 豆酶矿化铅锌尾矿

#### 2.3.1 重金属离子浸出

图7为反应底物C条件下经豆酶矿化处理后铅锌尾矿的重金属浸出浓度。试验结果显示,相比未

矿化处理工况,在反应底物C条件下,经豆酶矿化处理后铅锌尾矿中重金属浸出浓度明显降低,如经一次矿化处理尾矿的Pb和Zn浸出浓度比未处理时分别降低了72.55%和81.73%。其原因是:豆酶诱导

沉积碳酸钙包裹尾矿砂,形成一隔绝尾矿与外部溶液的外壳,有效减少甚至避免了可交换态重金属的溶解,从而降低了重金属浸出浓度。

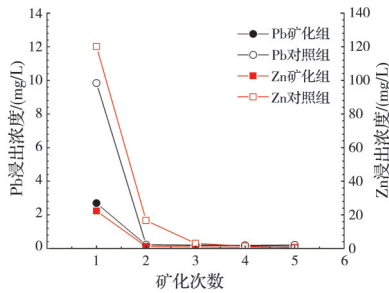


图 7 重金属浸出浓度

Fig. 7 Leaching concentrations of heavy metals

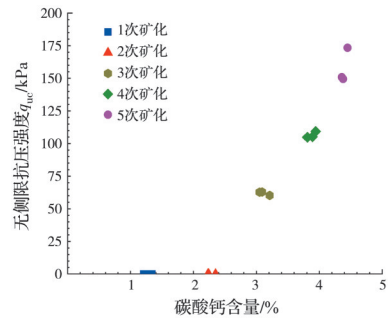
2.3.2 碳酸钙含量与无侧限抗压强度

图 8 所示为豆酶矿化尾矿砂柱的无侧限抗压强度和碳酸钙含量。其中,经 1 次和 2 次矿化处理的砂柱在拆模时即已破坏,其强度记为 0 kPa。如图 8(a) 所示,矿化尾矿砂柱的无侧限抗压强度与碳酸钙含量呈明显正相关趋势。经 5 次矿化处理后,砂柱的整体碳酸钙含量约 4.45%、无侧限抗压强度最高达 173.33 kPa。

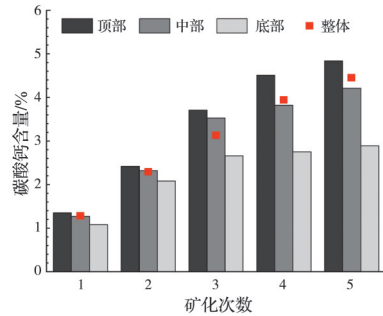
图 8(b) 为矿化砂柱中碳酸钙的分布。从图中可看出,经 1 次和 2 次矿化处理的砂柱中碳酸钙含量沿砂柱高度方向分布相对均匀。随着处理次数的增加,砂柱中部及顶部的碳酸钙含量增长明显比底部快,导致砂柱中部及顶部的碳酸钙含量明显高于底部,出现明显不均匀分布现象。该现象与注浆过程中出现的生物堵塞有关。试验采用的自提取豆酶液浊度较高(即存在较多杂质),而尾矿砂粒径较小,因此在注浆过程出现了明显的生物堵塞现象。该现象导致注入的脲酶分子聚集在靠近注浆口区域,进而导致该区域诱导沉积更多碳酸钙晶体,并随处理次数的增加变得更显著<sup>[26]</sup>。

2.3.3 微观结构特征

图 9 为矿化前后砂柱的 SEM 和 XRD 测试结果。SEM 结果显示,矿化砂柱中有大量球形和菱形晶体附着于尾矿砂表面,同时有少部分晶体颗粒填充于尾矿孔隙中。XRD 测试结果显示,上述球形和菱形晶体主要为方解石,与溶液试验的结果一致(图 5)。此外,图 9(a) 显示,豆酶诱导沉积的碳酸钙在尾矿砂表面形成一层较致密的外壳,该外壳能有效减少尾矿颗粒与外部溶液的接触,从而减少甚至避免可交换态重金属的溶解。该现象是经矿化处理尾矿的重金属离子浸出浓度降低的一个重要原因。同时,从图 9(a) 还可看出,在研究的处理次数



(a) 无侧限抗压强度与碳酸钙含量的关系

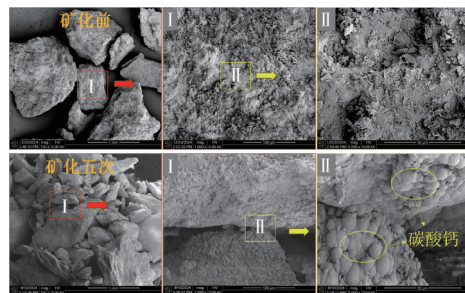


(b) 碳酸钙含量与分布

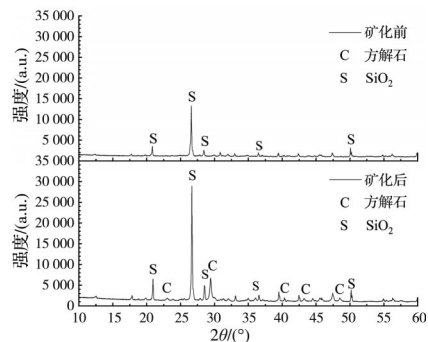
图 8 无侧限抗压强度与碳酸钙含量

Fig. 8 Unconfined compressive strength and calcium carbonate content

范围内,豆酶诱导沉积的碳酸钙晶体主要填充于孔隙之间,而沉积在颗粒间起胶结作用的碳酸钙晶体较少。这是矿化尾矿强度相对较低的一个重要原因<sup>[27]</sup>。



(a) 矿化前(上)、后(下)SEM图



(b) 矿化前后 XRD 结果

图 9 尾矿矿化前后 SEM、XRD 结果

Fig. 9 SEM and XRD results of tailings before and after mineralization

### 3 结论

采用从黄豆粉中自提取的豆酶液诱导碳酸钙沉积对铅锌尾矿进行处理,通过重金属耐受性试验、重金属溶液修复试验、铅锌尾矿矿化试验以及相关宏微观试验与测试,对豆酶基生物矿化技术修复和防治重金属污染的效果进行分析。得到以下主要结论:

1)  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 会导致豆酶活性降低,且该影响随  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  浓度的增大而增强,但  $Pb^{2+}$  对豆酶活性的影响具有时效性,而  $Zn^{2+}$  的影响则是即时的。

2) 反应底物对豆酶基生物矿化技术处理  $Pb^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  的效果有显著影响;豆酶液直接通过蛋白质络合作用降解溶液中的  $Pb^{2+}$  和  $Zn^{2+}$ ,但降解率相对较低,尤其是对于  $Zn^{2+}$ ;采用仅含尿素的反应底物会降低豆酶液处理  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的去除率;采用含尿素和钙源的反应底物则可通过与碳酸钙晶体的共沉积作用显著提高  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的去除率(超过99%)。

3) 采用含尿素和钙源反应底物,豆酶基生物矿化技术能有效提高铅锌尾矿的无侧限抗压强度,并显著降低  $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  的浸出浓度,该现象与豆酶诱导沉积碳酸钙晶体的胶结和包裹作用密切相关。

### 参考文献

[1] 杜延军,金飞,刘松玉,等. 重金属工业污染场地固化/稳定处理研究进展[J]. 岩土力学, 2011, 32(1): 116-124.  
Du Y J, Jin F, Liu S Y, et al. Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(1): 116-124. (in Chinese)

[2] 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 W X, Li Q, Wang Z, et al. Spatial distribution characteristics and pollution evaluation of heavy metals in arable land soil of China[J]. Environmental Science, 2020, 41(6): 2822-2833. (in Chinese)

[3] 沈禄,吴蓉蓉,徐汝悦,等. 基于MICP的水体重金属微生物修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2023, 46(3): 9-22.  
Shen L, Wu R R, Xu R Y, et al. Bio-remediation of waters polluted by heavy metals using MICP technology: a review[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 46(3): 9-22. (in Chinese)

[4] 陈玥如,高文艳,陈虹任,等. 场地重金属污染土壤固化及MICP技术研究进展[J]. 环境科学, 2024, 45(5): 2939-2951.  
Chen Y R, Gao W Y, Chen H R, et al. Research

progress on solidification and MICP remediation of soils in heavy metal contaminated site[J]. Environmental Science, 2024, 45(5): 2939-2951. (in Chinese)

[5] 许耀东,章荣军,黄小松,等. MICP修复重金属污染溶液及矿化垃圾土试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2024, 46(5): 117-126.  
Xu Y D, Zhang R J, Huang X S, et al. Experimental investigation on bioremediation of heavy metal contaminated solutions and aged refuse by MICP[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2024, 46(5): 117-126. (in Chinese)

[6] 成亮,钱春香,王瑞兴,等. 碳酸盐矿化菌株A固结土壤  $Cd^{2+}$  的生物矿化过程[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(增刊1): 215-221.  
Cheng L, Qian C X, Wang R X, et al. Bioremediation process of  $Cd^{2+}$  removal from soil by bacteria a biomineralization[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(Sup 1): 215-221. (in Chinese)

[7] 李哲,张欢,张秀芳,等. 一株碳酸盐矿化菌的分离鉴定及其对Cu的固定作用[J]. 环境科学学报, 2017, 37(10): 3687-3695.  
Li Z, Zhang H, Zhang X F, et al. Isolation and identification of *Achromobacter xylosoxidans* LAX2 for Cu immobilization[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(10): 3687-3695. (in Chinese)

[8] Mitra S, Pramanik K, Sarkar A, et al. Bioaccumulation of cadmium by *Enterobacter* sp. and enhancement of rice seedling growth under cadmium stress[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 156: 183-196.

[9] 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: 121218.

[10] 黄小松,章荣军,崔明娟,等. 巴氏芽孢杆菌生物修复重金属污染溶液试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2022, 44(3): 160-167.  
Huang X S, Zhang R J, Cui M J, et al. Experimental investigation on bioremediation of heavy metal contaminated solution by *Sporosarcina pasteurii*[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2022, 44(3): 160-167. (in Chinese)

[11] Jarwar Mali, Del Buey P, Sanz-Montero M E, et al. Coprecipitation of Cd, Cr, Pb, Zn, and carbonates using vibrio harveyi strain isolated from Mediterranean Sea sediment[J]. Minerals, 2023, 13(5): 627.

[12] Hu X S, Yu C H, Shi J S, et al. Biomineralization mechanism and remediation of Cu, Pb and Zn by indigenous ureolytic bacteria *B. intermedia* TSBOI[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 436: 140508.

[13] 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 H L, Zhang X G, Han Y, et al. Remediation tests of  $Zn^{2+}$  contaminated soil by soybean urease[J]. *Industrial Construction*, 2022, 52(11): 67-70, 66. (in Chinese)
- [14] 边汉亮, 吉培瑞, 王俊岭, 等. EICP 修复重金属污染土的环境耐久性研究[J]. *岩土力学*, 2023, 44(10): 2779-2788.
- Bian H L, Ji P R, Wang J L, et al. Study on the environmental durability of heavy metal contaminated soil remediated by enzyme induced carbonate precipitation[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2023, 44(10): 2779-2788. (in Chinese)
- [15] Bian Y, Chen Y B, Zhan L T, et al. Effects of enzyme-induced carbonate precipitation technique on multiple heavy metals immobilization and unconfined compressive strength improvement of contaminated sand[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 947: 174409.
- [16] 王寅, 林枫, 陈萍, 等. EICP 稳定化生活垃圾焚烧飞灰试验研究[J]. *环境科学学报*, 2024, 44(8): 416-425.
- Wang Y, Lin F, Chen P, et al. Experimental study on EICP stabilization of MSW incineration fly ash[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024, 44(8): 416-425. (in Chinese)
- [17] Li S, Huang M, Cui M J, et al. Thermal conductivity enhancement of backfill material and soil using enzyme-induced carbonate precipitation (EICP)[J]. *Acta Geotechnica*, 2023, 18(11): 6143-6158.
- [18] 吴林玉, 缪林昌, 孙潇昊, 等. 植物源脲酶诱导碳酸钙固化砂土试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2020, 42(4): 714-720.
- Wu L Y, Miao L C, Sun X H, et al. Experimental study on sand solidification using plant-derived urease-induced calcium carbonate precipitation[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2020, 42(4): 714-720. (in Chinese)
- [19] Lai H J, Cui M J, Wu S F, et al. Extraction of crude soybean urease using ethanol and its effect on soil cementation[J]. *Soils and Foundations*, 2023, 63(3): 101300.
- [20] 叶慧敏, 苏昱, 李月, 等. 重金属与蛋白质相互作用的研究进展[J]. *环境生态学*, 2023, 5(4): 88-92, 106.
- Ye H M, Su Y, Li Y, et al. Research progress in the interaction between heavy metals and proteins[J]. *Environmental Ecology*, 2023, 5(4): 88-92, 106. (in Chinese)
- [21] Aponte H, Meli P, Butler B, et al. Meta-analysis of heavy metal effects on soil enzyme activities[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 737: 139744.
- [22] 杨志新, 刘树庆. Cd、Zn、Pb 单因素及复合污染对土壤酶活性的影响[J]. *土壤与环境*, 2000, 9(1): 15-18.
- Yang Z X, Liu S Q. Effects of single element and compound pollution of Cd, Zn and Pb on soil enzyme activities[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2000, 9(1): 15-18. (in Chinese)
- [23] Liu D G, Li Z H, Li W, et al. Adsorption behavior of heavy metal ions from aqueous solution by soy protein hollow microspheres[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(32): 11036-11044.
- [24] Harris D C, Lucy C A. Quantitative chemical analysis [M]. 9th ed. W. H. Freeman & Company, 2016.
- [25] Jin B B, Wang S, Lei Y Z, et al. Green and effective remediation of heavy metals contaminated water using  $CaCO_3$  vaterite synthesized through biomineralization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 353: 120136.
- [26] 赖汉江, 刘润明, 陈志波, 等. 粒径效应对大豆粗脲酶固化砂土效果的影响[J]. *岩土力学*, 2024, 45(增刊 1): 25-32.
- Lai H J, Liu R M, Chen Z B, et al. Effect of grain size on biocementation of sand using crude soybean urease[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2024, 45(Sup 1): 25-32. (in Chinese)
- [27] Lai H J, Ding X Z, Cui M J, et al. Factors affecting the effectiveness of biocementation of soil[J]. *Biogeotechnics*, 2024, 2(3): 100087.

(编辑 胡英奎)