doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.017

耐氰碳酸盐矿化菌的筛选及原位固化氰化尾渣研究

王维大,武永明,李硕,王哲,姜庆宏,郑春丽

(内蒙古科技大学 能源与环境学院,包头 014010)

摘要:从某含氰金矿尾渣中分离筛选得到一株高效矿化菌,经16S rDNA鉴定为芽孢杆菌(*Bacillus. sp*),将其命名为JK-2。进行了JK-2诱导碳酸钙沉淀固化含氰金矿尾渣中重金属的研究,考察微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)过程后尾渣的固化效果及对重金属的固定率,同时利用SEM、XRD、FT-IR等表征分析MICP过程的产物。结果表明:JK-2能有效固化金矿尾渣,随着黏结液浓度的增加,固化后固化体的无侧限抗压强度增大,最高可达0.72 MPa。此外,固定金矿尾渣中易迁移态的重金属铅向碳酸盐结合态转化;尾渣中铅、铬的固定率分别达88.7%、63.5%;SEM显示固化后有大量的晶体形成,FT-IR图谱显示,固化产物中有CO_3^{2-}存在,经XRD测定,固化产物主要为方解石和球霰石。

关键词:产脲酶菌;MICP;金矿尾渣;氰化物;重金属

中图分类号:TF831,X758 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2020)09-0088-09

Screening of Cyanide-resistant Carbonate Mineralizing Bacteria and Study on Its Solidifying Effect of Cyanide Tail Residue

WANG Wei-da, WU Yong-ming, LI Shuo, WANG Zhe,
JIANG Qing-hong, ZHENG Chun-li

(School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology,
Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: One highly efficient mineralized bacterium was isolated and screened from tailing slag of cyanide-bearing gold mine, which was identified as *bacillus. sp* by 16S rDNA and named JK-2. Heavy metals in gold tailings were solidified by JK-2 induced precipitation of calcium carbonate. Solidification effect of tailings after MICP process and heavy metal fixation rate were investigated. Products of MICP process were analyzed by SEM, XRD, FT-IR and other characterization methods. The results show that JK-2 can effectively solidify gold mine tailings, and unconfined compressive strength of cured body rises with increase of binder concentration, which the highest is up to 0.72 MPa. Lead in fixed gold tailings is transformed into carbonate binding state. Fixed rate of Pb and Cr in tailings is 88.7% and 63.5% respectively. SEM shows that a large number of crystals are formed after curing, and FT-IR spectrum shows that CO_3^{2-} exists in solidified products. According to XRD, solidification products are mainly calcite and spherical aragonite.

Key words: urease bacteria; MICP; gold tailings; cyanide; heavy metals

收稿日期:2020-03-02

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1802904);内蒙古自然科学基金青年基金资助项目(2020MS05047);内蒙古科技大学创新基金项目(2016QDL-B08)

作者简介:王维大(1984-),男,河北人,博士,副教授;**通信作者**:郑春丽(1979-),女,内蒙古人,博士,教授

我国金矿资源十分丰富，随着行业需求的增大，金矿的勘察和开采力度相继增大，致使尾渣过多堆积存放，从而引发一系列的环境问题[1]。氰化工艺因其具有操作简单、浸出率高、成本低廉等优势，被广泛应用于矿物中黄金的浸出，从而形成大量的氰化尾渣。在 2017 年国家修订出台的《固体废物鉴别标准—通则》(GB 34330—2017)将氰化尾渣列入危险废物的名单。目前我国尾矿渣主要以地表堆存(干排法)为主，不仅含有大量易迁移态重金属及氰化物，且矿石经选冶后颗粒较细，遇风极易形成粉尘，污染环境[2]。为防止尾矿渣中具有潜在毒性的重金属、氰化物经大风和雨水冲刷作用迁移进入土壤和地下水中，目前往往在干排时在尾渣浆中加入一定量的固化剂，形成尾渣固化体[3-4]。传统的尾渣固化方法往往通过添加一系列污染性较强的物质(水泥、丙烯酰胺、聚氨酯等)进行灌浆来加固尾渣，这些物质在一定程度上具有较高毒性和增容性，可能产生二次污染[5-7]。因此寻求一种有效固化含氰尾矿渣同时又能稳定重金属的技术迫在眉睫。

近年来，利用微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)的方法来固化松散颗粒的技术受到国内外学者的追捧。这项技术是将产脲酶微生物注射到松散颗粒间隙，然后诱导产生碳酸钙晶体的过程[8-9]，这些晶体填充到颗粒间隙且通过自身黏结力将松散颗粒胶结在一起，同时可将重金属固定在其形成的碳酸钙晶格中，降低渗透性的同时防止了重金属的迁移[10-11]。JAWAD 等[12]通过 1 mol/L 尿素和 1 mol/L 的氯化钙混合溶液进行 MICP 固化干燥纯硅砂(d=0.1 mm)试验，测试了固化试样无侧限抗压强度，结果显示无侧限抗压强度在 2.8～3.2 MPa；在 QABANY 等[13]研究 MICP 对沙子的固化试验中，经处理后试样的无侧限抗压强度范围为 0.5～1.7 MPa；李成杰等[14]从活性污泥中筛选分离出一株芽孢杆菌，通过 MICP 法对 Pb^{2+} 的固定率高达 90%以上。该方法同传统化学修复法相比具有经济环保、机理简单、快速高效且对环境耐受性好等优势，能达到科学固化金矿尾渣的目的[15]。

本文以含氰金矿尾渣为菌种来源，进行了脲酶活性菌株的筛选，研究了该菌固化含氰金矿尾渣及对重金属的稳定效果，通过 SEM、XRD、FT-IR 等表征分析了 MICP 固化前后的金矿尾渣，探讨了 JK-2 固化含氰金矿尾渣及重金属稳定的可行性，旨在为微生物固化含氰金矿尾渣同时稳定重金属方面提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　试验材料

1.1.1　菌株来源

尾渣样品来源于内蒙古包头某金矿尾渣堆，pH=8.05，于 4 ℃保存在无菌封闭袋中备用，金矿尾渣铅、铬以及氰化物含量分别为(mg/kg)：铅 371、铬 172、总氰 37.84、游离氰 3.61。

1.1.2　培养基成分

富集培养基：酵母浸粉 10 g/L、胰蛋白胨 10 g/L、氯化钠 5 g/L、$(NH_4)_2SO_4$ 2.12 g/L、K_2HPO_4 2.12 g/L、去离子水 1 L，调整 pH 为 6.5。

分离培养基：琼脂 15 g/L、胰蛋白胨 10 g/L、葡萄糖 1 g/L、氯化钠 5 g/L、0.2%的酚红溶液 4 mL/L、$(NH_4)_2SO_4$ 2.12 g/L、K_2HPO_4 2.12 g/L、去离子水 1 L，调整 pH 为 6.5。

纯化培养基：与富集培养基成分一致[16]。

1.1.3　黏结液的配制

试验所用黏结液为氯化铵(10 g/L)、碳酸氢钠(2.12 g/L)、尿素(60 g/L)、氯化钙(111 g/L)、胰蛋白胨(10 g/L)、牛肉膏(3 g/L)的混合液，配制黏结液时先不加氯化钙和尿素(防止钙离子沉淀和尿素受热分解)，而后在 121 ℃高温高压灭菌锅中灭菌 20 min(钙离子浓度 1.0 mol/L、尿素浓度 1.0 mol/L)。

尿素、葡萄糖及氯化钙的灭菌方法：将所需质量的尿素、葡萄糖及氯化钙分别溶于少量去离子水中，经 G6 玻璃砂芯漏斗过滤，待灭菌的培养基冷却后，将滤液加入到以上培养基中。

1.2　试验方法

1.2.1　产脲酶菌的筛选

称取 1 g 金矿尾渣，加入 100 mL 无菌生理盐水中搅拌制成悬浊液，静置 1 min，取 1 mL 悬浊液加入 99 mL 的富集培养基培养 24 h，再取 1 mL 培养液用无菌水稀释至不同倍数，分别涂布在分离培养基倾倒的平板上置于 32 ℃恒温培养 24～48 h，挑取培养基周围变红的菌落重复划线培养，置于 32 ℃、120 r/min 培养 24 h，得到的微生物即为产脲酶菌。

1.2.2　产脲酶菌的鉴定

观察菌株的形态特征，之后采用 16S rDNA 序列分析法进行菌种鉴定[17]。将测定的序列用 BLAST 与 GenBank 中已知的 16S rDNA 序列进行同源性比较。若 16S rDNA 序列同源性大于 98%，则认为属于同一个种。选取属内同源性较高的序列进行遗传距离计算，并用 MEGA-X 软件构建系统

进化树。

1.2.3　产脲酶菌的耐氰试验

将处于稳定生长期的菌液以1%的接种量分别接种至初始含 CN^- 浓度为0、10、20、30 mg/L 的100 mL 富集液体培养基中，置于32 ℃、120 r/min 恒温培养48 h，定时测定 OD_{600} 值(OD_{600} 是指在波长为600 nm 的分光光度计下测定的细菌菌液浓度)。

1.2.4　尾渣中的MICP试验

在实验室进行产脲酶微生物固化金尾渣模拟试验，试验模具主体采用两端开口的PVC管(Φ60 mm×110 mm)，为防止尾渣下漏及保证浆液的渗透能力，底部用医用棉及纱布整平封口，然后将尾渣加入该模具中，振动压实至尾渣柱的高度为70 mm处。

试验通过蠕动泵注浆，浆液自由渗透经尾渣流出渗滤液至锥形瓶中。每处理一次尾渣需加注一次菌液，将30 mL 菌液缓慢地注入至每个尾渣柱中，因随着试验进行尾渣逐渐固结，其渗透性降低，故通过蠕动泵控制流量，菌液加注完成后，静置2 h。菌液注射时间控制在30 min左右(流量1 mL/min)。每隔一天处理一次，共处理10次。所用菌液 OD_{600} 为1.5左右。每处理一次尾渣加注一次黏结液，处理周期与菌液相同。待菌液加注完2 h后，再注入30 mL 黏结液($CaCl_2$ 1.0 mol/L、尿素1.0 mol/L)。黏结液注射时间控制在90 min左右(流量0.56 mL/min)。试验装置如图1所示。

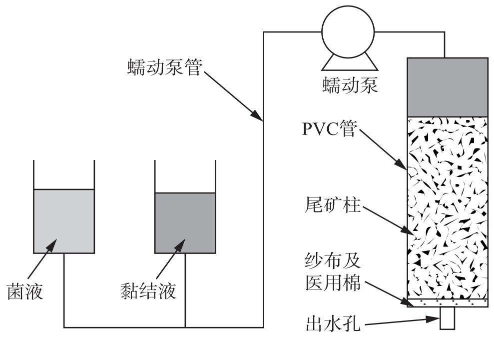

图1　固化试验模拟装置图

Fig. 1　Diagram of simulation device for curing experiment

1.2.5　pH及脲酶活性测定

为研究该菌的产脲酶能力，将细菌接种于含2%尿素的富集培养基中，置于32 ℃、120 r/min 恒温培养96 h。每间隔6 h取5 mL 样品进行pH和脲酶活性的测定。通常，脲酶活性可由尿素分解后氨氮浓度间接测定。

1.2.6　菌液和黏结液浓度对 $CaCO_3$ 产率的影响

通过设置四组试验分析菌液和黏结液浓度对 $CaCO_3$ 产率的影响，其中，A组：菌液 OD_{600} =0.8、黏结液浓度0.5 mol/L；B组：菌液 OD_{600} =0.8、黏结液浓度1.0 mol/L；C组：菌液 OD_{600} =1.5、黏结液浓度0.5 mol/L；D组：菌液 OD_{600} =1.5、黏结液浓度1.0 mol/L。将5 mL 不同浓度的菌液分别加入到200 mL 含尿素和氯化钙的混合溶液中(两者浓度比为1)。置于32 ℃、120 r/min 条件下恒温培养10 d，每隔2 d取样，通过中和滴定法测定 $CaCO_3$ 的生成量，计算 $CaCO_3$ 的产率。

1.2.7　尾渣中重金属的浸出试验

以铅、铬为研究对象，通过设置两组试验对比尾渣中铅、铬的浸出率，A组通过投加菌液和黏结液(尿素、Ca^{2+})对尾渣进行固化；B组只投加菌液和尿素。试验修复时长12 d，每隔2 d取样测定尾渣浸出液中铅、铬含量。将10 g固化前后尾渣分别加入装有200 mL 去离子水的锥形瓶中，振荡3 h后静置15 min，取30 mL 上清液于离心管中，在4 000 r/min 条件下离心5 min，取上清液通过火焰原子吸收法测定铅、铬的浓度，计算浸出率。

2　试验仪器及测定方法

pH由pHS-3C型pH计测定；OD_{600} 采用UV180G型比例双光束紫外可见分光光度计测定；浸出液中铅、铬含量采用AA800型火焰原子吸收分光光度计测定；培养基中铵根浓度采用纳氏试剂分光光度法测定；$CaCO_3$ 含量通过GB T 19281—2003碳酸钙分析法测定；尾渣的微观结构采用QUANTA40003040701型环境扫描电子显微镜分析；无侧限抗压强度采用C45.305型电子万能试验机测定；采用D8 ADVANCE型X射线衍射仪分析尾渣固化前后的晶体结构；采用BRUKER TENSOR型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析尾渣固化前后的官能团。

3　结果与分析

3.1　菌株形态及发育树

所采用的细菌是从某含氰金矿尾渣中筛选出能产脲酶的5株菌，经过多次筛选纯化后，挑取长势最好的菌株进行16s RNA序列测序的方法鉴定。在固体培养基上可见外形相同、表面光滑、边缘齐整的白色菌落，表明筛出的菌株为单一菌株，并命名为JK-2。图2为菌株JK-2的SEM形貌。从图2可以

看出，细菌呈短杆状且其两端光滑。图 3 为 JK-2 构建 16S rDNA 序列系统发育树，从图 3 可知 JK-2 同 *bacillus strain* 亲缘性较近，登陆 NCBI 比对后两者相似性达 98%以上，可以初步判断菌株 JK-2 为芽孢杆菌属。

3.2　pH 及脲酶活性的测定

图 4 记录了 96 h 溶液体系中尿素水解过程中 pH 和脲酶活性的变化。在尿素水解过程中，脲酶活性不断增加，NH_3-N 含量在 60 h 内从 6.59 mg/L 增长到 61.28 mg/L。此外，pH 的变化趋势与脲酶活性的趋势基本一致，随着脲酶活性的增加，pH 从初始值 6.52 增加到 8.64 左右。pH 的升高是由于产脲酶菌将尿素水解成铵和碳酸氢根[18-19]。随着时间的推移，两者都趋于稳定，这可能是营养物质的消耗和细菌死亡导致的[20]。微生物产脲酶能力是生物矿化过程中的关键因素，决定了系统环境的 pH[21-22]。pH 则直接影响环境系统中重金属的生物活性，较高的 pH 有利于重金属的稳定性[23]。结果表明，该菌株具有较好的解脲酶活性。

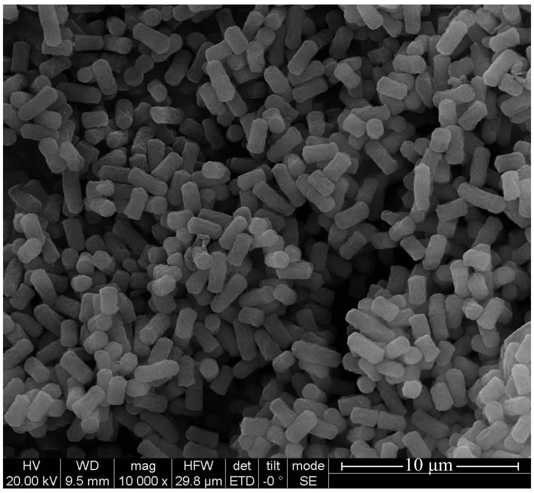

图 2　菌株 JK-2 的 SEM 形貌

Fig. 2　SEM morphology of strain JK-2

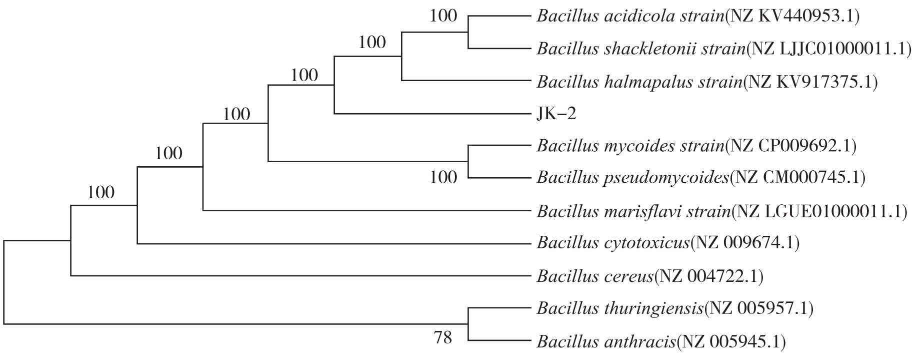

图 3　菌株 JK-2 的 16S rDNA 系统发育树

Fig. 3　The 16S rDNA phylogenetic tree of strain JK-2

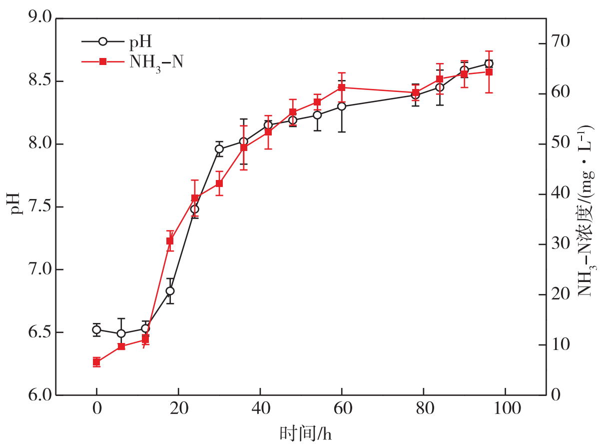

图 4　溶液中 pH 及氨氮浓度变化

Fig. 4　Change of pH value and ammonia nitrogen concentrations in solution

3.3　菌株氰化物耐受的测定

由图 5 可知，当 CN^- 的初始浓度为 10 mg/L 时，接菌后 6 h 内细菌生长曲线表现平缓，此时细菌细胞对含氰环境有一段适应时期，并不立刻生长繁殖，该时期统称为停滞期；在 6～24 h 这段时间，细菌生长曲线上升趋势明显，细菌处于对数生长期，该时期细菌已经对含氰环境具有一定耐性且可能产生了大量的降氰酶，细菌利用有机物以及降氰酶水解 CN^- 产生的碳、氮养分繁殖迅速[24]；而在之后的 24 h 中生长曲线呈下降趋势，此时细菌细胞数量开始减少，可能是养分不足、代谢产物过多及其他因素导致的。随着 CN^- 浓度的增大，菌液浓度不断下降，且细菌生长停滞期的时间也会延长，表明过高的 CN^- 会抑制菌株 JK-2 的生长。此外，菌株 JK-2 在 30 mg/L CN^-

浓度下生长良好,说明该菌对该 CN^- 浓度范围具有较高适应性,因此该菌适用于含氰尾渣的生物修复。由于对数期细菌细胞处于生理活性最佳时期,因此本试验选用18 h培养物作为接种材料。

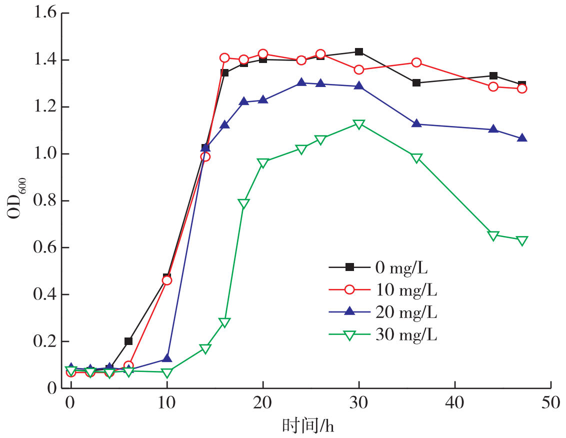

图5 CN^-浓度对细菌生长的影响

Fig.5 Effects of CN^- concentrations on bacterial growth

3.4 细菌和黏结液浓度对 $CaCO_3$ 产率的影响

由图6可知,通过对比A、B或C、D两组在不同时间内 $CaCO_3$ 产率的变化,可以发现,随着黏结液浓度的升高,$CaCO_3$ 的产率逐渐增加;同理,通过对比A、C或B、D两组,发现随着菌液浓度的升高,$CaCO_3$ 的产率也在逐渐增加。此外,通过对比B、C两组,发现前四天C组的 $CaCO_3$ 产率明显高于B组,之后增加平缓趋于稳定;而在四天之后,B组的 $CaCO_3$ 产率快速增大且高于C组,这是由于C组初始接种浓度大,相较于B组细菌适应性强、繁殖迅速、产脲酶活性强,之后由于尿素和钙源的不足导致 $CaCO_3$ 产率的降低。综上,适当地增加菌液浓度(保持在对数生长期)以及黏结液浓度可以有效提高MICP过程中 $CaCO_3$ 的产率。

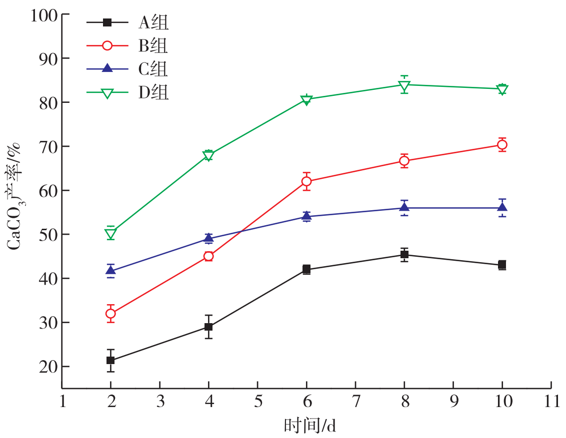

图6 不同浓度菌液和黏结液对 $CaCO_3$ 产率的影响

Fig.6 Effects of concentrations of bacterial liquid and bond liquid on yield of $CaCO_3$

3.5 固化尾渣中重金属的浸出试验结果

从图7可以看出,两组试验铅、铬的固定率随固化时间的增加而增大,10 d后达到峰值,A组铅、铬的固定率分别为88.73%、63.58%,B组的固定率分别为72.30%、59.82%。结合3.2节中细菌的pH及脲酶活性变化进行分析,当接菌培养基及黏结液注入尾渣时,细菌有一段适应时期,而后快速增长繁殖,产生大量脲酶分解尿素提高pH,生成的 OH^- 和 CO_3^{2-} 结合重金属沉淀或同 Ca^{2+} 共沉淀。

此外,A组铅的固定率明显高于B组,结合3.2节中pH的变化及细菌对 Pb^{2+} 的吸附作用进行分析,由于pH对环境体系中重金属离子的溶解—沉淀、吸附—解吸等反应具有重要影响,土壤呈酸性时,可迁移态铅增多;当土壤呈碱性时,铅的可溶性及移动性降低。因此,B组中铅的固定可归因于:一方面,当细菌降解土壤中尿素产生的 NH_4^+ 水解时,致使pH升高呈碱性,从而降低铅的可溶性;另一方面,细菌本身对 Pb^{2+} 有一定吸附性,使得浸出液中铅含量降低。A组基于MICP技术对铅的修复更具优势,因为被细菌吸附的 Pb^{2+} 在细菌死亡后会脱落,重新进入到环境中,而通过MICP技术共沉淀的铅,不会因为细菌的死亡而再次进入环境中,因此A组铅的固定率高于B组。由此可见,Ca^{2+} 在MICP技术固定铅的进程中起重要作用[25-26]。而B组中铬的固定率未明显增加,说明铬的降低可能与细菌本身的生物还原作用有关,且有研究表明,等价金属

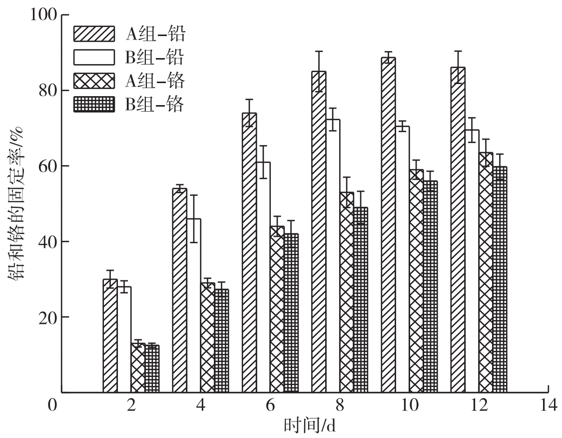

图7 MICP过程中尾渣重金属的固定率

Fig.7 Fixation rate of heavy metals in tailings during MICP process

离子相比于异价重金属离子在晶体生长过程更容易掺入[27]。

3.6　无侧限抗压强度测试

为检验经 MICP 法固化后尾渣的硬度及碳酸钙分布均匀程度，通过无侧限抗压强度试验对固化尾渣的抗压强度进行测试。固化试样的破坏形式为压脆性破坏，试验前期应力随变形量的增加而增大，应力达到一个峰值后迅速下降，试样发生脆性破坏，记录此时数据即为最大抗压强度（设置 3 组平行样）。表 1 为不同黏结液浓度和不同固化时间尾渣柱试样的无侧限抗压强度数据。由表 1 可知，经生物处理后的尾渣柱强度有所提高。当处理时间一定时，随着黏结液浓度的增大，无侧限抗压强度增加，最大达到 0.72 MPa；当黏结液浓度一定时，随着处理时间的延长，无侧限抗压强度也增加。此外，未注射黏结液的尾渣柱无内聚力，试验数据显示为 0。在李萌等[28]利用 MICP 法对砂柱进行灌浆处理试验中，测得砂柱单轴抗压强度在 0.2～2.4 MPa，相对而言，本文的研究结果较低，这可能是试验环境、研究对象及粒径大小等因素引起的。

3.7　SEM 表征

为确认经 MICP 固化金矿尾渣前后的表面形貌，对处理前后的样品进行了 SEM 分析，结果如图 8 所示。由图 8 可见，对照组中样品颗粒呈离散状态分布，而在生物处理后样品中发现颗粒之间有明显的晶体沉积现象，这一点与李多[29]观察到的现象相似。EDS 分析显示，钙和碳的质量百分比分别为 40.47%和 10.74%。这些晶体分布在尾渣颗粒的间隙中，通过自身的黏结力将松散颗粒固结成一个整体，充当尾渣的“骨架”，提高了尾渣的整体结构性能和承载能力，大大降低了孔隙率和渗透性。

表 1　不同条件下固化尾渣的无侧限抗压强度

Table 1　Unconfined compressive strength of solidified tailings under different conditions

黏结液浓度/(mol·L⁻¹)	处理时间/d	无侧限抗压强度/MPa	平均值/MPa
0	5	0	0
	10	0	
0.5	5	0.21	0.195
		0.18	
	10	0.49	0.525
		0.56	
1.0	5	0.39	0.415
		0.44	
	10	0.75	0.720
		0.69	

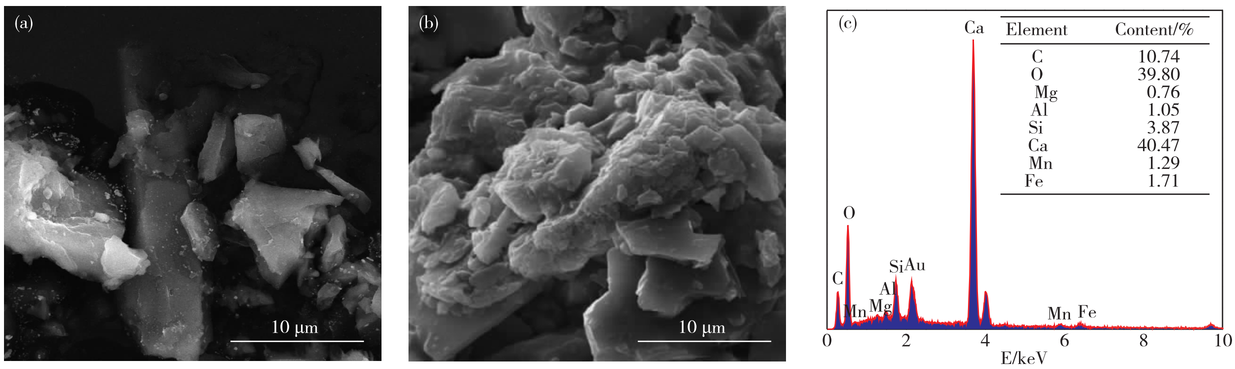

图 8　金矿尾渣(a)和固化尾渣(b)的 SEM 形貌及固化尾渣能谱图(c)

Fig. 8　SEM microstructures of gold mine tailings (a), solidifying tailings (b), and EDS diagram of solidified tailings (c)

3.8　傅里叶红外光谱分析

红外光谱能提供许多官能团的信息，确定部分乃至全部分子类型及结构[30]。通过对比图 9 中 MICP 处理前后尾渣的红外光谱图可知，1 408.6、871.4 cm^{-1}两处的吸收峰有显著变化，相比与原矿的吸收峰强度大，分别是 C—O 反对称伸缩振动峰、CO_3^{2-} 面外变形振动峰，以上两个峰可能为球霰石和方解石晶型的吸收峰。此外，结合 XRD 谱中碳酸盐的结晶也可说明这一点[31-32]。

3.9　XRD 分析

由图 10 可知，金矿尾渣主要为石英 SiO_2，经 MICP 固化后尾渣除了含有石英以外，还有明显的方解石型和球霰石型 $CaCO_3$ 形成。此外，经固化后尾渣中出现了白铅矿，其形成过程可能包含两个方面：一是 Pb^{2+} 与 MICP 过程中产生的碳酸根离子结合沉淀；二是 Pb^{2+} 同矿化产物 $CaCO_3$ 中钙离子发生离子置换或是进入 $CaCO_3$ 结晶的缝隙中而形成共沉淀[33]。

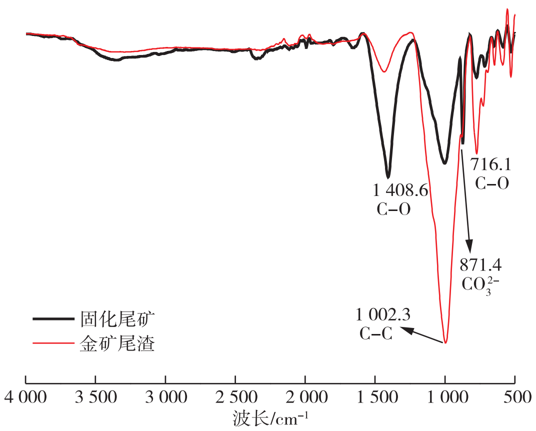

图 9　尾渣固化前后的 FT-IR 谱

Fig. 9　FT-IR spectras of tailings before and after curing

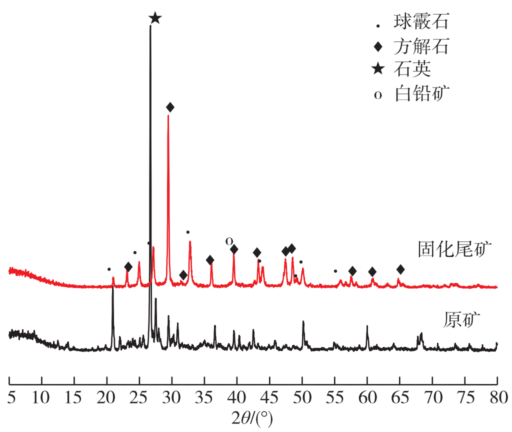

图 10　尾渣处理前后 XRD 谱

Fig. 10　XRD patterns of tailings before and after treatment

4　结论

1)从含氰金矿尾渣中分离纯化出一株产脲酶菌株,命名为 JK-2,初步鉴定为芽孢杆菌,该菌培养 96 h 后,培养液 pH 从 6.52 上升至 8.64,具有较强的解脲酶能力,此外,该菌能耐受 30 mg/L 的 CN^-,远高于含氰尾渣中的 CN^-,因此将其用于含氰金矿尾渣的微生物固化是可行的。

2)MICP 固化含氰金矿尾渣可促进铅和铬由可交换态向稳定结合态的转化,经 10 d 处理后,尾渣中铅、铬的固定率分别达到 88.73%、63.58%,从而降低了生物可利用度,减少环境危害。

3)MICP 固化尾渣的 SEM 显示松散的尾渣颗粒通过碳酸钙的自身黏结力胶结在一块,能够提高尾渣的无侧限抗压强度,最大达 0.72 MPa,一定程度上能有效抵抗风蚀,减少扬尘。通过 FT-IR 及 XRD 图谱分析,细菌固化尾渣的产物中存在 CO_3^{2-},且主要物质为 $CaCO_3$ 和 $PbCO_3$。

参考文献

[1] KIVENTERÄ J, LANCELLOTTI I, CATAURO M, et al. Alkali activation as new option for gold mine tailings inertization[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 187: 76-84.

[2] 苏静. 尾矿及其建筑材料的重金属迁移固化的研究[D]. 北京:北京交通大学,2017.
SU J. Study on heavy metal migration and solidification of tailings and construction materials [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2017.

[3] DEMIR T A, IŞIKLI B, SELIM M, et al. Nickel exposure and its effects [J]. Biometals, 2005, 18(1): 7-13.

[4] AKAR T, TUNALI S. Biosorption performance of Botrytis cinerea fungal by-products for removal of Cd(Ⅱ) and Cu(Ⅱ) ions from aqueous solutions[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(11): 1099-1109.

[5] CAYAN D R, BROMIRSKI P D, HAYHOE K, et al. Climate change projections of sea level extremes along the California coast[J]. Climatic Change, 2008, 87(1): 57-73.

[6] KAROL R H. Chemical Grouting and Soil Stabilization[M]. Boca Raton: CRC Press, 2003.

[7] 赵茜. 微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)固化土壤试验研究[D]. 北京:中国地质大学,2014.
ZHAO Q. Experimental study on microbe induced calcium carbonate precipitation(MICP) in solidified soil[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014.

[8] 梁仕华,牛九格,房采杏,等. 营养液钙源对微生物固化砂土效果影响的试验研究[J]. 防灾减灾工程学报,2018,38(5):781-786.
LIANG S H, NIU J G, FANG C X, et al. Experimental study on the effect of nutrient solution calcium sources on bio-cemented sand[J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2018, 38(5): 781-786.

[9] 金炜枫,张力友,程泽海,等. 微生物超声波振动注浆法加固饱和砂土的研究[J]. 科技通报,2016,32(5):177-179.
JIN W F, ZHANG L Y, CHENG Z H, et al. Study on reinforcement of saturated sandy soil by ultrasonic vibration grouting [J]. Report of Science and Technology, 2016, 32(5): 177-179.

[10] WHIFFIN V S, PAASSEN L A V, HARKES M P. Microbial carbonate precipitation as a soil improvement

technique[J]. Geomicrobiology Journal,2007,24(5):417-423.

[11] 陈万春,加藤喜久雄,陈中笑,等.碳酸钙形成过程中重金属离子的配分问题研究(1)--理论基础和试验方法[J].人工晶体学报,2004,29(2):102-117.
CHEN W C,KATO K,CHEN Z X,et al. Study on heavy metals partitioning in carbonate calcium formation(1):Theoretic background and experimental methods[J]. Journal of Synthetic Crystals,2004,29(2):102-117.

[12] JAWAD F,ZHENG J J. Improving poorly graded fine sand with microbial induced calcite precipitation[J]. Current Journal of Applied Science & Technology,2016,17(2):1-9.

[13] QABANY A A,SOGA K. Effect of chemical treatment used in micp on engineering properties ofcemented soils[J]. Geotechnique,2013,63(4):331-339.

[14] 李成杰.产脲酶菌诱导碳酸钙沉积及对重金属 Cd^{2+}/Pb^{2+} 的去除研究[D].武汉:武汉科技大学,2018.
LI C J. Calcium carbonate deposition induced by urease producing bacteria and removal of heavy metal Cd^{2+}/Pb^{2+} were studied[D]. Wuhan:Wuhan University of Science and Technology,2018.

[15] 柴志伟,俞炎良.金属矿山选矿尾矿及废水处理关键技术分析[J].世界有色金属,2018(6):99,101.
CHAI Z W,YU Y L. Analysis on the key technologies of metal mine dressing tailings and wastewater treatment[J]. World Nonferrous Metal,2018(6):99,101.

[16] 王继勇,陈加立,杨子陆,等.一株产脲酶菌株的分离及其对 Cd^{2+} 的去除研究[J].环境科学学报,2017,37(8):2911-2917.
WANG J Y,CHEN J L,YANG Z L,et al. Isolation of one urease producing strain and its removal of Cd^{2+}[J]. Journal of Environmental Science,2017,37(8):2911-2917.

[17] MARCHESI J R,SATO T,WEIGHTMAN A J,et al. Design and evaluation of useful bacterium-specific PCR primers that amplify genes coding for bacterial 16S rRNA[J]. Applied Environmental Microbiology,1998,64(2):795-799.

[18] ACHAL V,PAN X L. Characterization of urease and carbonic anhydrase producing bacteria and their role in calcite precipitation[J]. Current Microbiology,2011,62(3):894-902.

[19] 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.

[20] WANG L F,SONDI I I,MATIJEVIC E. Preparation of uniform needle-like aragonite particles by homogeneous precipitation[J]. Journal of Colloid & Interface Science,1999,218(2):545-553.

[21] ACHAL V,MUKHERJEE A,BASU P C,et al. Strain improvement of *Sporosarcina pasteurii for* enhanced urease and calcite production[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology,2009,36(7):981-988.

[22] ACHAL V, MUKHERJEE A, REDDY M S. Biocalcification by *Sporosarcina pasteurii* using corn steep liquor as the nutrient source[J]. Industrial Biotechnology,2010,6(3):170-174.

[23] HUANG R Q,GAO S F,WANG W L,et al. Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian province,southeast China[J]. Science of the Total Environment,2006,368(2/3):531-541.

[24] 徐艳声,张灼,李秀梅.氰污染环境中细菌质粒的研究[J].云南大学学报(自然科学版),1997,10(4):48-50,55.
XU Y S,ZHANG Z,LI X M,et al. Study on bacterial plasmids in cyanide polluted environment[J]. Journal of Yunnan University(Natural Science Edition),1997,10(4):48-50,55.

[25] 刘磊,宋文成.微生物吸附重金属离子机理研究进展[J].安徽农业科学,2018,46(5):15-17.
LIU L,SONG W C. Progress in the mechanism of microbial adsorption of heavy metal ions[J]. Anhui Agricultural Sciences,2018,46(5):15-17.

[26] 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. Lead bioremediation based on microbe induced calcium carbonate precipitation(MICP)[J]. Earth and Environment,2015,43(1):80-85.

[27] HE J,CHEN X Y,ZHANG Q Z,et al. More effective immobilization of divalent lead than hexavalent chromium through carbonate mineralization by *Staphylococcus epidermidis* HJ2[J]. International Biodeterioration & Biodegradation,2019,140:67-71.

[28] 李萌,郭红仙,程晓辉,等.土壤中产脲酶细菌的分离及对砂土固化效果的室内试验[J].工业建筑,2015,48(7):8-12.
LI M,GUO H X,CHENG X H,et al. Isolation of urease bacteria from soil and laboratory test of its curing effect on sandy soil[J]. Industrial Architecture,

2015,48(7):8-12.

[29] 李多.微生物诱导碳酸钙沉淀固化沙漠风积砂的研究[D].陕西咸阳:西北农林科技大学,2018.
LI D. Study on microorganism induced calcium carbonate precipitation to solidify eolian sand in desert [D]. Xianyang: Northwest Agriculture & Forestry University,2018.

[30] 胡海详.矿物加工试验理论与方法[M].北京:冶金工业出版社,2012.
HU H X. Experimental theory and method of mineral processing [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.

[31] BEECH I,HANJAGSIT L,KALAJI M,et al. Chemical and structural characterization of exopolymers produced by *Pseudomonas sp*. NCIMB 2021 in continuous culture[J]. Microbiology,1999,145(6):1491-1497.

[32] 王敏,赵兴青,汤鼎,等.混合菌株诱导碳酸钙沉淀修复Cd污染水[J].环境工程学报,2019,13(7):1541-1549.
WANG M, ZHAO X Q, TANG D, et al. The mixed strain induced calcium carbonate precipitation to repair Cd contaminated water [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2019,13(7):1541-1549.

[33] 夏威夷.新型羟基磷灰石基固化剂修复铅锌镉复合污染土的机理与应用研究[D].南京:东南大学,2018.
XIA W Y. Immobilization mechanisms and field evaluation of a new hydroxyapatite based binder for solidification and stabilization of heavy metal contaminated site soil[D]. Nanjing:Southeast University,2018.

(上接第68页)

[16] 田勇攀,潘晓林,于海燕,等. $Na_4Ca_3(AlO_2)_{10}$ 的合成和浸出行为[J].过程工程学报,2016,16(2):228-232.
TIAN Y P, PAN X L, YU H Y, et al. Synthesis and leaching behavior of $Na_4Ca_3(AlO_2)_{10}$[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2016, 16(2): 228-232.

[17] 张迪,于海燕,潘晓林,等.氧化铝赋存形式对低钙烧结熟料矿相转化的影响[J].中国有色金属学报,2015,25(12):3497-3504.
ZHANG D, YU H Y, PAN X L, et al. Effect of alumina existing formation on mineralogical transformation of sintered clinker with low lime dosage[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2015,25(12):3497-3504.

[18] 潘晓林,于海燕,毕诗文,等.一种利用硅酸二钙碱法合成硅酸钙的方法:CN107857276B[P]. 2019-09-10.
PAN X L, YU H Y, BI S W, et al. A method of preparing calcium silicate by alkali-thermal synthesis fromdicalcium silicate:CN107857276B[P]. 2019-09-10.