

DOI: 10.11779/CJGE202010019

模拟海水环境下 MICP 固化钙质砂的力学特性

李昊, 唐朝生*, 刘博, 吕超, 程青, 施斌

(南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 钙质砂广泛分布于近海大陆架、海岸带及大洋岛礁, 具有低强度和易破碎的特点, 且长期受风浪侵蚀。为了改善钙质砂的力学特性, 提出了基于微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 固化技术, 并在模拟海水环境中开展了一系列固化试验, 测试了试样的无侧限抗压强度, 同时与淡水环境下获得的试验结果进行了对比分析。此外, 试验通过设置不同尿素浓度 (0.25, 0.5, 1.0 和 1.5 mol/L) 的胶结液, 探究了尿素浓度对 MICP 固化钙质砂力学性能的影响及机理。研究表明: ①MICP 技术能够适用海洋环境, 且对钙质砂的加固效果比淡水环境更佳, 在海水环境中固化后试样的无侧限抗压强度相比淡水环境得到了成倍提高; ②海水的弱碱性环境对提升脲酶菌活性和 MICP 固化效果具有积极作用; ③尿素浓度对 MICP 的固化效果有重要影响, 试样的无侧限抗压强度随尿素浓度的增加呈先增加后减小趋势, 本次试验发现最优尿素浓度为 1.0 mol/L; ④MICP 固化试样的无侧限抗压强度与微生物诱导生成的碳酸盐含量呈正相关关系。
关键词: 海水环境; MICP; 钙质砂; 力学特性; 碳酸盐含量; 尿素浓度

中图分类号: TU441

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2020)10-1931-09

作者简介: 李昊 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事微生物地质工程研究工作。E-mail: lihao0531@smail.nju.edu.cn。

Mechanical behavior of MICP-cemented calcareous sand in simulated seawater environment

LI Hao, TANG Chao-sheng, LIU Bo, LÜ Chao, CHENG Qing, SHI Bin

(School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The calcareous sand is widely distributed in offshore continental shelves, coastal zones and oceanic reefs. It has the characteristics of low strength and fragility and has been eroded by wind and waves for long time. In order to improve the mechanical properties of the calcareous sand, a microbial-induced calcium carbonate precipitation (MICP) method is proposed, a series of cementing processes are reproduced in simulated seawater environment, and the unconfined compressive strength of the specimens is tested. At the same time, the results are compared with those obtained in fresh water environment. In addition, the effect and mechanism of urea concentration on the mechanical properties of MICP-treated calcareous sand are investigated by setting cementing solutions with different urea concentrations (0.25, 0.5, 1.0 and 1.5 mol/L). The results show that: (1) The MICP technology can be applied to marine environment, the reinforcement effect of the calcareous sand is better than that of fresh water environment, and the unconfined compressive strength of specimens after solidification in seawater is doubled compared with that in fresh water environment. (2) The alkaline environment of seawater has a positive effect on the activity of urea bacteria and the cementing effect of MICP. (3) The urea concentration has an important impact on the cementing effect of MICP, and the unconfined compressive strength of the specimen first increases and then decreases with the increase of urea concentration. It is found that the optimal urea concentration is 1.0 mol/L. (4) The unconfined compressive strength of MICP-treated specimens is positively correlated with the content of microbial-induced calcium carbonate.

Key words: seawater environment; microbial-induced calcium carbonate precipitation; calcareous sand; mechanical behavior; carbonate content; urea concentration

0 引言

钙质砂广泛分布于低纬度地区的大陆架与海岸带, 如加勒比海、红海和中国南海等^[1]。它主要由珊瑚、贝壳等死去海洋生物的骨骼或外壳碎屑沉积形成, 碳酸钙含量超过 80%。在海岸工程、岛礁开发等相关

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (41925012); 国家自然科学基金项目 (41902271, 41772280, 41572246); 江苏省自然科学基金项目 (BK20171228, BK20170394); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (2018-2022)

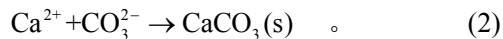
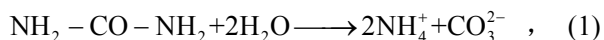
收稿日期: 2019-10-08

*通信作者 (E-mail: tangchaosheng@nju.edu.cn)

基础设施建设过程中,不可避免地会遇到钙质砂地基。国内学者对钙质砂及其力学特性开展了大量研究:陈海洋等^[2]运用数字图像处理技术对钙质砂颗粒的形状特征和分型特性进行了归纳总结;蒋明镜等^[3]基于SEM图片分析了连通内孔隙在不同粒径、不同形状钙质砂颗粒中的分布规律;刘崇权等^[4]通过一系列压缩试验、固结剪切试验及直剪试验初步探究了钙质砂的压缩和剪切特性,发现钙质砂的压缩性远高于石英砂;李彦彬等^[5]通过侧限压缩试验,分析了颗粒破碎与钙质砂压缩特性的关系,同时发现颗粒破碎率和压缩性与碳酸钙含量正相关;孙吉主等^[6]通过循环三轴试验,探讨了钙质砂颗粒内孔隙与各向异性对液化特性的影响。综上,由于钙质砂具有较高的孔隙率和压缩性,且钙质砂颗粒在外部荷载作用下容易破碎而发生较大的变形,其地基承载力低,工程性质相对较差^[7-15]。

如1968年伊朗Lavan近海石油平台打桩过程中,单桩受重力作用在钙质砂地层中自由下沉约15 m;20世纪80年代末,澳大利亚西北部大陆架的North Rankin 'A'平台施工时也遇到了类似问题,尽管在钙质砂地层中埋置了多根大直径桩,其整体强度始终无法满足设计承载力要求,后续的调整和补救措施造成了巨大的经济损失^[16]。近些年来,中国加大了南海岛礁的建设力度,钙质砂被大量用于各类基础设施建设,为了提高工程结构的安全性和稳定性,有必要对钙质砂进行适当的加固处理,改善其强度、压缩性和耐久性^[17-18]。传统的地基加固方法主要是采用水泥、石灰和胶凝高分子材料等进行灌浆及搅拌处理,虽然能取得较好的加固效果,但存在高能耗、高排放和污染环境等问题^[19-20]。如每生产1 t水泥熟料可产生0.753 t CO₂^[21],这与中国当前正在大力推行节能减排和低碳环保的经济社会建设理念相悖。因此,探索与海洋环境相协调的绿色可持续的钙质砂加固方法越来越受到学界和工程界的重视。

近年来,微生物诱导碳酸钙沉积(microbial induced calcium carbonate precipitation,简称MICP)作为一种新兴的生态友好型土体加固技术受到了岩土工程领域的青睐^[22-31]。MICP过程主要由产脲酶细菌、钙离子和尿素通过一系列生物化学反应完成。该过程包括两个步骤,如下式所示:第一步,产脲酶细菌(如巴氏芽孢八叠球菌, *Sporosarcinapasteurii*)产生的脲酶催化尿素水解成铵根(NH₄⁺)和碳酸根(CO₃²⁻)离子;第二步,碳酸根离子与溶液中游离的钙离子结合、沉淀生成碳酸钙晶体^[32-33],充填砂土孔隙并对土颗粒进行胶结。



研究表明,MICP技术能够有效降低砂土的渗透性,提高其无侧限抗压强度、抗剪强度等力学性能^[34-40]。然而,目前大多数研究都是在淡水环境下针对石英砂进行MICP固化试验,有关海水环境下MICP固化钙质砂的报道尚不多见。国内方祥位等^[41-44]围绕微生物固化珊瑚砂的影响因素和力学特性较早开展了一系列试验,结合三轴压缩试验构建了固化体损伤本构模型;刘汉龙等^[45]通过动三轴试验分析了MICP胶结钙质砂的动力特性,发现MICP技术可以显著提升钙质砂抗液化能力;马瑞男等^[46]利用微生物拌合固化方法显著降低了吹填钙质砂的渗透系数,并提升了砂土体抗渗透变形的能力。然而,上述研究未从岛礁实际环境出发,论证海水环境下MICP固化钙质砂的可行性。针对这一问题,Cheng等^[47]提出利用人造海水中原有钙离子作为MICP过程的单一钙源固化砂土,但由于海水中天然钙离子浓度极低,微生物矿化效率受到显著限制,经过100次海水冲洗处理后砂柱的无侧限抗压强度才达到250 kPa;欧益希等^[48]和彭劫等^[49]研究了NaCl盐溶液对MICP固化珊瑚砂力学性质的影响,虽然溶液盐度与海水接近,但无机盐分子种类单一,且未调节溶液的pH值。

为此,本文依据现实中海水的盐度、主要成分及pH值,配置了人造海水模拟海洋环境,采用浸泡法对钙质砂进行了MICP固化处理,通过开展无侧限抗压强度试验,研究了MICP固化试样的力学特性,对比分析了海水、淡水环境及尿素浓度对MICP固化效果的影响,探讨了微生物-钙质砂的相互作用机制。研究成果对海岸带开发、岛礁建设、岸坡防护等工程具有借鉴意义。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

(1) 钙质砂

本试验所用钙质砂取自中国南海某岛礁,经酸洗法测得碳酸钙含量为95.1%。试验前将钙质砂过2 mm筛,经过颗分试验得到 d_{10} , d_{30} 和 d_{60} 分别为0.1, 0.2和0.35 mm,不均匀系数 C_u 为3.5,曲率系数 C_c 为1.14,为级配不良砂。

(2) 菌液、胶结液及人造海水

试验所用菌株为巴氏芽孢八叠球菌(*Sporosarcinapasteurii*, ATCC 11859),该细菌在新陈代谢过程中产生的脲酶能够高效水解尿素分子^[50]。试验采用ATCC 1376 NH₄-YE液体培养基,每升(L)包含20 g酵母提取物(yeast extract)、10 g (NH₄)₂SO₄以及15.73 g

三羟甲基氨基甲烷 (tris-base, pH=9.0)。上述菌株和培养基构成试验所用菌液, 在 30℃ 恒温摇箱中以 180 转/min 的速度震荡培养, 24 h 后采用分光光度计测得细菌溶液的 OD₆₀₀ 值 (600 nm 波长下溶液的吸光度, 用以表征细菌浓度, 每单位 OD₆₀₀ 值约 8.59×10^7 个细菌) 为 0.794, 同时用电导率仪测定其尿素酶活性约为 1.35 mmol/(L·min)。

胶结液由 CaCl₂ (0.5 mol/L)、营养肉汤 (3.0 g/L) 和不同浓度的尿素组成, 主要用于为 MICP 过程提供钙源和 CO₃²⁻, 以及为微生物新陈代谢、生长增殖提供所需的养分。

参考 ASTM D1141-98 (2013) 海水代用品标准, 同时结合南海水质环境参数, 配置盐度为 35‰, pH 为 8.2 的人造海水模拟海洋环境, 成分包括 NaCl (24.53 g/L), Na₂SO₄ (4.09 g/L), CaCl₂ (1.16 g/L), MgCl₂ (5.20 g/L), KCl (0.695 g/L), NaHCO₃ (0.201 g/L), KBr (0.101 g/L) 和 H₃BO₃ (0.027 g/L)。

1.2 试验方法

(1) 模具及试样制备

试验所用制样模具为厚度 1 mm、高 74 mm、直径 37 mm 的多孔塑料软管, 孔径和间距均为 5 mm (图 1 (a))。制样时, 称取一定质量的钙质砂装入模具中, 并在管壁外包裹两层 200 目纱布避免漏砂, 控制砂柱干密度 1.26 g/cm³。在模具底部和顶部分别放置一块透水石, 并在透水石与砂柱之间放置一张滤纸, 目的是使后续浸泡过程中菌液和胶结液能快速进入砂柱内部, 同时防止砂颗粒流失 (图 1 (b))。

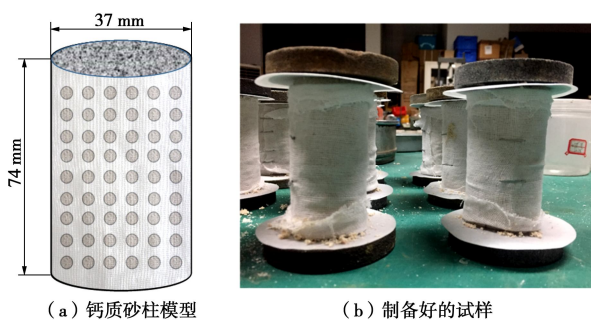


图 1 无侧限抗压强度试验砂柱模型及试样

Fig. 1 Molds and specimens for unconfined compression strength tests

以往的 MICP 研究主要是采用压力注浆的方式将菌液和胶结液分批次注入试样中, 为便于批量处理, 本研究提出采用浸泡法进行 MICP 胶结试验, 具体步骤如下: 将制备好的砂柱完全浸没在菌液中, 静置 30 min, 直至砂柱中不再冒出气泡, 然后将其取出分别装入圆柱形广口养护瓶中, 再倒入 750 mL 预设成分

的胶结液浸没试样。在 30℃ 恒温条件下养护 7 d 后, 取出试样在室温下风干 15 d 直至试样质量不再变化^[51]。为保证上下胶结固化均匀, 将试样倒置后重复上述步骤, 共进行两轮固化获得完整砂柱^[52]。浸泡养护完成后, 使用去离子水清洗试样残余盐分, 自然风干待用。

试样共分为 5 组, 按 S0~S4 编号。其中 S0 为淡水固化环境, 作为对照组。S1~S4 采用人造海水模拟海洋环境进行 MICP 固化, 胶结液中 CaCl₂ 浓度均为 0.5 mol/L, 但对应不同的尿素浓度, 分别为 0.25, 0.50, 1.00 和 1.50 mol/L。每组试样制备 3 个平行样。

(2) 碳酸钙含量测定

对于石英砂而言, MICP 过程所诱导生成的碳酸钙含量测试方法很多, 常用的有滴定法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、X 射线衍射 TOPAS 软件分析法、热重分析法、ASTM 标准方法和酸洗法等^[53]。这些方法都假定固化后试样中的碳酸钙完全是由 MICP 过程生成的。然而, 钙质砂的主要成分也是碳酸钙, 上述方法均无法适用。本研究采用称重法, 即通过获得风干状态下砂柱固化后质量 (M_2) 与砂柱初始质量 (M_1) 差值来计算微生物诱导生成的碳酸钙含量 (C):

$$C = \frac{M_2 - M_1}{M_2} \times 100\% \quad (3)$$

(3) 无侧限抗压强度试验

为了分析 MICP 固化钙质砂柱的力学性能, 对拆模后的试样上进行了无侧限抗压强度试验, 轴向应变加载速率为 1 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 无侧限抗压强度分析

通过无侧限抗压强度试验, 得到了各组 MICP 固化钙质砂柱的典型应力-应变关系曲线, 如图 2 所示。所有试验的轴向应力在到达峰值后均迅速减小到 0, 表现出明显的脆性破坏特征。但无论在淡水环境还是海水环境中, MICP 技术都能够有效地将松散的钙质砂颗粒胶结起来, 形成具有一定承载力的整体, 表现出良好的加固效果。

(1) 尿素浓度对 MICP 固化效果的影响

图 3 给出了各组试样无侧限抗压强度随尿素浓度的变化关系。从图 3 中可以看出, 随着尿素浓度的增大, 模拟海水试样的平均无侧限抗压强度呈先增加后减少趋势, 在尿素浓度为 1.0 mol/L 时达到峰值 1452.7 kPa。

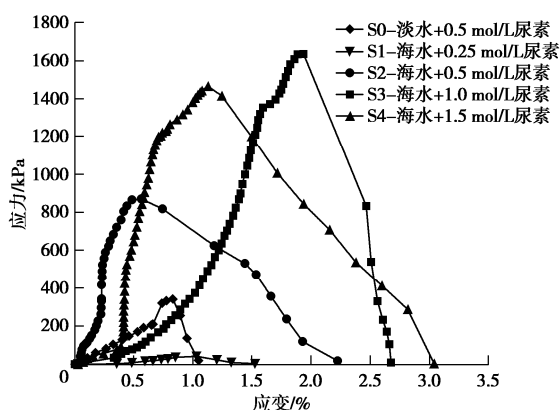


图2 5组试样的应力-应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of five sand samples

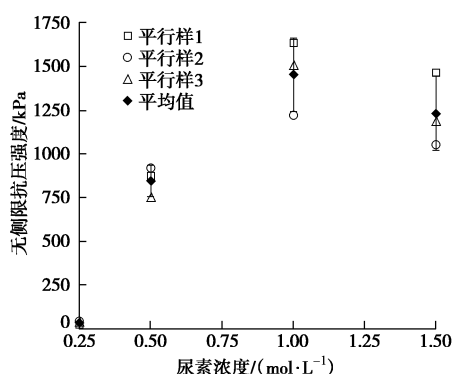


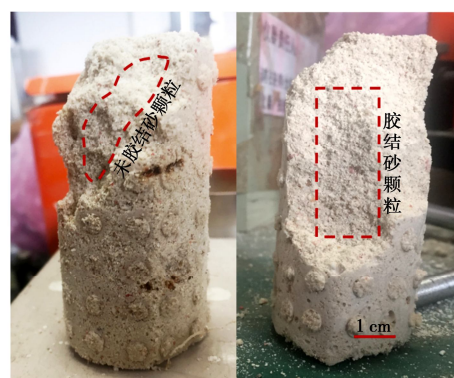
图3 模拟海水环境下不同尿素浓度的无侧限抗压强度

Fig. 3 Unconfined compressive strengths under seawater with different urea concentrations

尿素是 MICP 过程的主要原料, 尿素浓度的增加可以增大式 (1) 生化反应速率, 有利于促进产物 (CO_3^{2-}) 生成, 同时尿素增多可以刺激细菌脲酶活性升高^[54], 从而提高尿素水解和碳酸钙结晶效率。受上述因素控制, 在一定范围内 MICP 试样的固化效果和力学强度随着尿素浓度的增加不断提高。赵茜发现, 当尿素浓度超过 0.6 mol/L 时, 脲酶活性接近峰值并趋于平稳, 浓度高于 1.6 mol/L 时, 脲酶活性开始下降^[54]。本试验中, 尿素浓度为 1.5 mol/L 的试样强度低于尿素浓度 1.0 mol/L 的试样, 此时溶液中过高的盐度开始抑制细菌细胞的新陈代谢和生理活性, 进而阻碍脲酶的产生, 间接降低 MICP 固化效果。

试验中发现, 尿素浓度为 0.25 mol/L 的试样固化效果不佳, 砂柱表面形成一层 3~8 mm 厚的硬化壳, 内部仍为松散砂颗粒 (图 4), 平均无侧限抗压强度仅 34.8 kPa, 而尿素浓度较高的试样固化效果均比较理想, 整体上比较完整。这主要是因为尿素浓度较低时, MICP 过程所需的原料有限, 且脲酶活性较低, 反应速率不高, 不利于固化, 同时砂柱的 MICP 固化过程是随溶液中离子由外向内逐渐顺浓度梯度扩散进行的, 外部表层胶结固化后, 硬化壳孔隙减少, 渗透性

降低^[55], 此时砂柱内外的浓度差若不足以使足量尿素进入内部, 便可见低尿素浓度试样的“流砂心”现象, 即内部为未胶结的松散砂颗粒。随着尿素浓度的增加, 脲酶活性趋好^[54], 一方面反应物增多, 反应速率和反应产物增加, 另一方面, 试样内外浓度差变大, 外部离子顺浓度梯度更易渗入砂柱内部^[56], 与附着在试样内部砂颗粒上的细菌完成 MICP 过程, 即通过促进细菌生化反应和增大砂柱内部胶结液渗透梯度两个途径共同提升固化效果。对于尿素浓度为 1.5 mol/L 试样 (S4), 受到高盐度抑制的脲酶限制了反应速率, 但是高浓度梯度可以使砂柱外部的溶质有效扩散到砂柱内部, 从而对内部的砂颗粒进行胶结, 但相对于试样 S3, 其强度有少许下降。



(a) S1-尿素浓度0.25 mol/L (b) S3-尿素浓度1.0 mol/L

图4 无侧限抗压试验后 0.25 与 1.0 mol/L 尿素浓度试样对比

Fig. 4 Comparison of unconfined compressive strengths under urea concentrations of 0.25 and 1.0 mol/L

(2) 海水固化环境对 MICP 固化效果的影响

图 2 的结果表明, 胶结液相同 (0.5 mol/L 尿素和氯化钙溶液)、固化环境不同的两组试样 S0 与 S2, 强度有明显差别。处于海水环境的 S2 组试样平均无侧限抗压强度为 845.4 kPa, 是淡水环境 S0 组试样平均值的 2.66 倍, 海水组试样最低强度为 745.8 kPa, 是淡水组强度最高试样的 2.18 倍, 可见海水环境下 MICP 技术的固化效果显著优于淡水环境 (图 5), 这一结论与 Cheng 等^[57]通过海水冲洗胶结石英砂的结果一致。

这种差异主要与固化环境中的 pH 值有关。MICP 过程常用的产脲酶细菌大多适宜在偏碱性环境中进行生理活动^[58], Stocks-Fischer 等^[59]通过对比不同 pH 值溶液中的细菌脲酶, 发现其活性随着 pH 值增加而逐渐增强, 在 pH 7.5~9.0 之间到达峰值; 黄琰等^[60]发现在 pH=8.0 和 9.0 时 MICP 生成的碳酸钙含量远高于在 pH=7.0 环境中固化的试样。相比 pH≈7.0 的淡水环境, 热带海水的 pH 值 (8.2) 更加接近产脲酶细菌最适宜条件, 在模拟海水环境中细菌脲酶的初始活性

更高, 细菌的生长、繁殖及新陈代谢更强。养护初期尿素被脲酶水解后产生的 CO_3^{2-} 水解能力强于 NH_4^+ , 使得溶液碱性不断上升, 淡水环境溶液 pH 最高达到 7.7 (养护 2.5 d 后) [52], 依然低于海水环境的初始 pH 值。

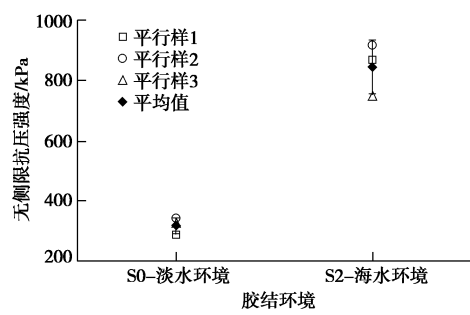


图 5 不同胶结环境无侧限抗压强度对比
Fig. 5 Comparison of unconfined compressive strengths in different cementing environments

养护中后期由于 MICP 过程 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 结合生成 CaCO_3 会消耗大量 CO_3^{2-} , 而持续增多、鲜有消耗的 NH_4^+ 却不断水解析出 H^+ 降低溶液 pH, 淡水溶液逐渐转为弱酸性 (养护 7 d 后 $\text{pH}=6.8$) [52], 海水溶液依然处于偏碱性适宜 pH 环境中, 因而固化效果更好。此外, 海水自带 35‰ 盐浓度使得外部溶液与砂柱内部的浓度梯度比淡水环境更大, 试样内外物质的流通与交换更容易, 胶结更加均匀。

2.2 碳酸盐沉淀含量

作为 MICP 生化反应过程的主要产物, 碳酸钙以细菌细胞为起点不断生长、扩散, 逐渐将砂颗粒包裹、粘结在一起[61]。因此, 产脲酶细菌诱导沉积的碳酸钙含量是衡量 MICP 胶结固化效果的重要指标[51]。由于模拟海水自带少量 Mg^{2+} 会与尿素水解产物 CO_3^{2-} 结合生成具有胶结能力的碳酸镁 (MgCO_3) 沉淀[57], 因此对于 S1~S4 试验组, 称重法计算的为碳酸镁与碳酸钙两种碳酸盐沉淀混合物质量。5 组试样新生成碳酸盐沉淀含量计算结果见表 1。

模拟海水环境 4 组试样的平均碳酸盐含量随尿素浓度的增加先升高后降低, 最低值为尿素浓度 0.25 mol/L 试样的 6.97%, 最高值为尿素浓度 1.0 mol/L 试样的 27.95%, 这主要受脲酶活性及浓度梯度影响。固化效果最差的 S1 组试样碳酸盐含量是最低的, 效果最好的 S3 组试样碳酸盐含量也最高。当尿素浓度超过 1.0 mol/L 时, 细胞活性受到高盐度影响, 生化反应速率开始下降, 此时碳酸盐产量也开始降低。

淡水对照试验组 S0 的碳酸盐含量也明显低于海水组 S2, 二者平均值相差 5.23%, 除了不同固化环境不同初始 pH 值所致脲酶活性区别, 海水中自带的 Mg^{2+}

被微生物利用后也会增加碳酸盐沉淀产量。碳酸盐含量的差异最终体现在了固化效果、试样强度上, 如图 6 和图 7 统计了不同试样无侧限抗压强度与对应碳酸盐含量结果, 其中强度随尿素浓度增加的变化趋势与碳酸盐含量变化趋势一致 (图 6), 且整体上随着碳酸盐沉淀含量的增加而单调增加 (图 7)。通常情况下, 微生物诱导生成的碳酸盐含量越多, 被沉淀粘结的颗粒、填充的孔隙也越多, MICP 试样胶结越均匀, 固化效果越好[62-63]。由此可见, 固化环境、尿素浓度与碳酸盐含量和最终的固化效果均有紧密联系[57]。

表 1 不同试样碳酸盐沉淀含量

Table 1 Carbonate precipitation content in different samples					
碳酸盐含量/%	淡水环境		海水环境		
	S0	S1	S2	S3	S4
平行样 1	17.25	6.97	23.57	27.95	27.51
平行样 2	19.36	10.11	24.26	26.13	25.42
平行样 3	17.94	—	22.39	26.84	26.28
平均值	18.18	8.54	23.41	26.97	26.40

注: S1-平行样 3 未完成固化,无碳酸盐含量及无侧限抗压强度数据。

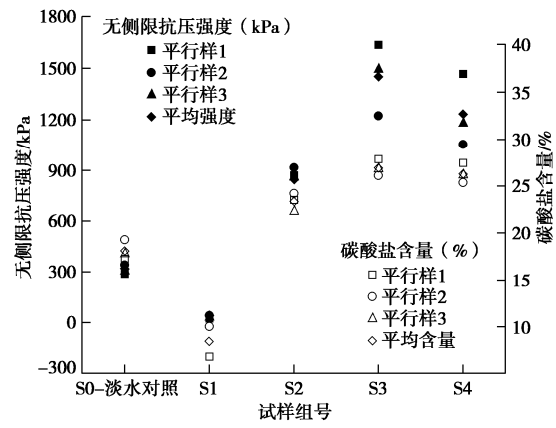


图 6 不同试样的碳酸盐含量与无侧限抗压强度
Fig. 6 Carbonate contents and unconfined compressive strengths of different specimens

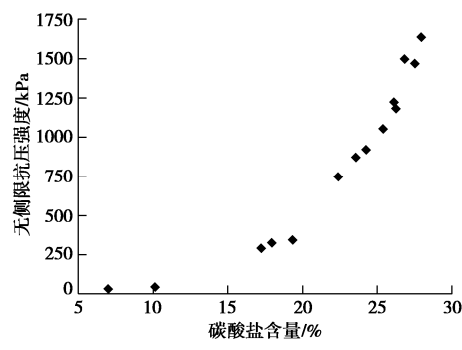


图 7 不同碳酸盐含量对应的无侧限抗压强度
Fig. 7 Unconfined compressive strengths corresponding to different carbonate contents

3 结 论

本文在模拟海水环境条件下对 MICP 技术固化钙质砂的力学特性开展了试验研究,探讨了尿素浓度对微生物诱导碳酸盐含量及固化效果的影响,同时对比分析了淡水环境固化结果,得出如下主要结论:

(1) MICP 技术能够适用海水环境,对钙质砂进行加固处理。微生物诱导沉积的碳酸盐将松散的砂颗粒胶结成块,显著提高砂土的整体性和力学性质,为岛礁地基处理、沙丘抗侵蚀、海岸带加固与防护等提供了一种绿色可持续的解决方案,具有重要推荐价值。

(2) 同淡水环境相比, MICP 的技术性能在模拟海水环境中能得到更好的发挥,海水试样的无侧限抗压强度达到淡水试样的 2.66 倍。这主要是因为海水的弱碱性环境对脲酶菌的新陈代谢及 MICP 效率起到了促进作用。此外,海水中自带的镁离子也可以提供额外的碳酸盐沉淀,改善胶结效果。

(3) 尿素浓度对 MICP 的固化效果有重要影响,试样的无侧限抗压强度随尿素浓度的增加呈先增加后减小趋势,对于本文的试验条件,最优尿素浓度为 1.0 mol/L。合适的尿素浓度能在脲酶活性和微生物诱导碳酸盐产量两方面取得理想的平衡,使 MICP 的固化效果达到最优。

(4) 无论是淡水环境还是模拟海水环境,试样的无侧限抗压强度都与 MICP 过程新生成的碳酸盐含量呈正相关关系。

本文的研究结果表明 MICP 技术对海洋环境具有较好的适应性,而且该技术的施工工艺相对简单,可为中国岛礁建设和海洋工程服务。尽管如此,该技术离实际应用仍然还有较长的距离,尤其在固化深度、固化微观机理、固化效果的时空可控性、复杂海洋环境的耐久性、原位处理工艺等方面需要开展深入研究。

致 谢: 衷心感谢中国科学院武汉岩土力学研究所汪稔研究员为本次研究提供的钙质砂。

参考文献:

[1] ALBA J L, AUDIBERT J M. Pile design in calcareous and carbonaceous granular materials, an historic overview[C]// The Second International Conference on Engineering for Calcareous Sediments, 1999, Manama: 29 - 44.

[2] 陈海洋, 汪 稔, 李建国, 等. 钙质砂颗粒的形状分析[J]. 岩土力学, 2005, **26**(9): 1389 - 1392. (CHEN Hai-yang, WANG Ren, LI Jian-guo, et al. Grain shape analysis of calcareous soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2005, **26**(9):

1389 - 1392. (in Chinese))

- [3] 蒋明镜, 吴 迪, 曹 培, 等. 基于 SEM 图片的钙质砂连通孔隙分析[J]. 岩土工程学报, 2017, **39**(增刊 1): 1 - 5. (JIANG Ming-jing, WU Di, CAO Pei, et al. Connected inner pore analysis of calcareous sands using SEM[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2017, **39**(S1): 1 - 5. (in Chinese))
- [4] 刘崇权, 汪 稔. 钙质砂物理力学性质初探[J]. 岩土力学, 1998, **19**(1): 32 - 37, 44. (LIU Chong-quan, WANG Ren. Preliminary research on physical and mechanical properties of calcareous sand[J]. Rock and Soil Mechanics, 1998, **19**(1): 32 - 37, 44. (in Chinese))
- [5] 李彦彬, 李 飒, 刘小龙, 等. 颗粒破碎对钙质砂压缩特性影响的试验研究[J]. 工程地质学报, 2020, **28**(2): 352 - 359. (LI Yan-bin, LI Sa, LIU Xiao-long, et al. Study on effect of particle breakage on compression properties of calcareous sands with oedometer tests[J]. Journal of Engineering Geology, 2020, **28**(2): 352 - 359. (in Chinese))
- [6] 孙吉主, 黄明利, 汪 稔. 内孔隙与各向异性对钙质砂液化特性的影响[J]. 岩土力学, 2002, **23**(2): 166 - 169. (SUN Ji-zhu, HUANG Ming-li, WANG Ren. Influence of inner pore and anisotropy on liquefaction characteristics of calcareous sand[J]. Rock and Soil Mechanics, 2002, **23**(2): 166 - 169. (in Chinese))
- [7] 孙吉主, 汪 稔. 钙质砂的颗粒破碎和剪胀特性的围压效应[J]. 岩石力学与工程学报, 2004, **23**(4): 641 - 644. (SUN Ji-zhu, WANG Ren. Influence of confining pressure on particle breakage and shear expansion of calcareous sand[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2004, **23**(4): 641 - 644. (in Chinese))
- [8] 张丙树, 顾 凯, 李金文, 等. 钙质砂破碎过程及其微观机制试验研究[J]. 工程地质学报, 2019, **28**(4): 725 - 733. (ZHANG Bing-shu, GU Kai, LI Jin-wen, et al. Study on crushing process of calcareous sand and its microscopic mechanism[J]. Journal of Engineering Geology, 2019, **28**(4): 725 - 733. (in Chinese))
- [9] OHNO S, OCHIAI H, YASUFUKU N. Estimation of pile settlement in calcareous sands[C]// The Second International Conference on Engineering for Calcareous Sediments, 1999, Manama: 1 - 6.
- [10] 虞海珍, 汪 稔. 钙质砂动强度试验研究[J]. 岩土力学, 1999, **20**(4): 6 - 11. (YU Hai-zhen, WANG Ren. The cyclic strength test research on calcareous sand[J]. Rock and Soil Mechanics, 1999, **20**(4): 6 - 11. (in Chinese))
- [11] 朱长歧, 周 斌, 刘海峰. 天然胶结钙质土强度及微观结

- 构研究. 岩土力学, 2014, **35**(6): 1655 - 1663. (ZHU Chang-qi, ZHOU Bin, LIU Hai-feng. Investigation on strength and microstructure of naturally cemented calcareous soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2014, **35**(6): 1655 - 1663. (in Chinese))
- [12] 张家铭. 钙质砂基本力学性质及颗粒破碎影响研究[D]. 武汉: 中国科学院研究生院(武汉岩土力学研究所), 2004. (ZHANG Jia-ming. Study on the Fundamental Mechanical Characteristics of Calcareous Sand and the Influence of Particle Breakage[D]. Wuhan: Institute of Rock & Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2004. (in Chinese))
- [13] 吴京平, 褚 瑶. 颗粒破碎对钙质砂变形及强度特性的影响[J]. 岩土工程学报, 1997, **19**(5): 51 - 57. (WU Jing-ping, CHU Yao. Influence of particle breakage on deformation and strength properties of calcareous sands[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1997, **19**(5): 51 - 57. (in Chinese))
- [14] 王新志. 南沙群岛珊瑚礁工程地质特性及大型工程建设可行性研究[D]. 武汉: 中国科学院研究生院(武汉岩土力学研究所), 2008. (WANG Xin-zhi. Study on Engineering Geological Properties of Coral Reefs and Feasibility of Large Project Construction on Nansha Islands[D]. Wuhan: Institute of Rock & Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2008. (in Chinese))
- [15] 孙宗勋. 南沙群岛珊瑚砂工程性质研究[J]. 热带海洋学报, 2000, **19**(2): 1 - 8. (SUN Zong-xun. Engineering properties of coral sands in Nansha Islands[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2000, **19**(2): 1 - 8. (in Chinese))
- [16] WANG X Z, JIAO Y Y, WANG R, et al. Engineering characteristics of the calcareous sand in Nansha Islands, South China Sea[J]. Engineering Geology, 2011, **120**(1/2/3/4): 40 - 47.
- [17] MURFF J D. Pile Capacity in calcareous sands: state of the art[J]. Journal of Waterway, Port, Coastal and Ocean Engineering, 1987, **113**(5): 490 - 507.
- [18] MCCLELLAND B. Calcareous sediments: an engineering enigma[C]// Proc Int Cong On Calcareous Sediments, 1988, Perth: 777 - 784.
- [19] 樊恒辉, 高建恩, 吴普特. 土壤固化剂研究现状与展望[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2006, **34**(2): 141 - 146. (FAN Heng-hui, GAO Jian-en, WU Pu-te. Prospect of researches on soil stabilizer[J]. Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition), 2006, **34**(2): 141 - 146. (in Chinese))
- [20] 宋 云, 李培中, 郝润琴. 中国土壤固化/稳定化技术应用现状及建议[J]. 环境保护, 2015, **43**(15): 28 - 33. (SONG Yun, LI Pei-zhong, HAO Run-qin. Analysis on the application status and advice of solidification/stabilization in China[J]. Environmental Protection, 2015, **43**(15): 28 - 33. (in Chinese))
- [21] 王灵秀, 王雅明, 郝庆军, 等. 水泥行业熟料生产 CO₂ 排放调查研究[J]. 中国建材科技, 2010(增刊 2): 96 - 99. (WANG Ling-xiu, WANG Ya-ming, HAO Qing-jun, et al. Survey and research on CO₂ emissions in clinker production of cement industry[J]. China Building Materials Science & Technology, 2010(S2): 96 - 99. (in Chinese))
- [22] 钱春香, 王安辉, 王 欣. 微生物灌浆加固土体研究进展[J]. 岩土力学, 2015, **36**(6): 1537 - 1548. (QIAN Chun-xiang, WANG An-hui, WANG Xin. Advances of soil improvement with bio-grouting[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, **36**(6): 1537 - 1548. (in Chinese))
- [23] 荣 辉, 钱春香. 微生物水泥基材料特征[J]. 科学通报, 2012, **57**(9): 770 - 775. (RONG Hui, QIAN Chun-xiang. Characterization of microbe cementitious materials[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, **57**(9): 770 - 775. (in Chinese))
- [24] 刘 璐, 沈 扬, 刘汉龙, 等. 微生物胶结在防治堤坝破坏中的应用研究[J]. 岩土力学, 2016, **37**(12): 3410 - 3416. (LIU Lu, SHEN Yang, LIU Han-long, et al. Application of bio-cement in erosion control of levees[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, **37**(12): 3410 - 3416. (in Chinese))
- [25] 崔明娟, 郑俊杰, 赖汉江. 颗粒粒径对微生物固化砂土强度影响的试验研究[J]. 岩土力学, 2016, **37**(增刊 2): 397 - 402. (CUI Ming-juan, ZHENG Jun-jie, LAI Han-jiang. Experimental study of effect of particle size on strength of bio-cemented sand[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, **37**(S2): 397 - 402. (in Chinese))
- [26] 邵光辉, 冯建挺, 赵志峰, 等. 微生物砂浆防护粉土坡面的强度与抗侵蚀性影响因素分析[J]. 农业工程学报, 2017, **33**(11): 141 - 147. (SHAO Guang-hui, FENG Jian-ting, ZHAO Zhi-feng, et al. Influence factor analysis related to strength and anti-erosion stability of silt slope with microbial mortar protective covering[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, **33**(11): 141 - 147. (in Chinese))
- [27] DEJONG J T, SOGA K, KAVAZANJIAN E, et al. Biogeochemical processes and geotechnical applications: Progress, opportunities and challenges[J]. Géotechnique, 2013, **63**(4): 287 - 301.
- [28] MARTINEZ B C, DEJONG J T, GINN J, et al. Experimental optimization of microbial-induced carbonate precipitation for

- soil improvement[J]. Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering, 2013, **139**(4): 587 – 598.
- [29] QABANY A A, SOGA K, SANTAMARINA C. Factors affecting efficiency of microbially induced calcite precipitation[J]. Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering, 2012, **138**(8): 992 – 1001.
- [30] 何稼, 楚剑, 刘汉龙, 等. 微生物岩土技术的研究进展[J]. 岩土工程学报, 2016, **38**(4): 643 – 653. (HE Jia, CHU Jian, LIU Han-long, et al. Research advances in biogeotechnologies[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, **38**(4): 643 – 653. (in Chinese))
- [31] 李明东, LIN Li, 张振东, 等. 微生物矿化碳酸钙改良土体的进展、展望与工程应用技术设计[J]. 土木工程学报, 2016, **49**(10): 80 – 87. (LI Ming-dong, LIN Li, ZHANG Zhen-dong, et al. Review, outlook and application technology design on soil improvement by microbial induced calcium carbonate precipitation[J]. China Civil Engineering Journal, 2016, **49**(10): 80 – 87. (in Chinese))
- [32] FERRIS F G, HALLBECK L, KENNEDY C B, et al. Geochemistry of acidic Rio Tinto headwaters and role of bacteria in solid phase metal partitioning[J]. Chemical Geology, 2004, **212**(3/4): 291 – 300.
- [33] DEJONG J T, MORTENSEN B M, MARTINEZ B C, et al. Bio-mediated soil improvement[J]. Ecological Engineering, 2010, **36**(2): 197 – 210.
- [34] 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.
- [35] PAASSEN V L A. Bio-mediated ground improvement: from laboratory experiment to pilot applications[C]// Geo-Frontiers Congress 2011, 2011, Dallas: 4099 – 4108.
- [36] CHU J, STABNIKOV V, IVANOV V. Microbially induced calcium carbonate precipitation on surface or in the bulk of soil[J]. Geomicrobiology Journal, 2012, **29**(6): 544 – 549.
- [37] GOMEZ M G, MARTINEZ B C, DEJONG J T, et al. Field-scale bio-cementation tests to improve sands[J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers Ground Improvement, 2014, **168**(3): 1 – 11.
- [38] JIANG N J, SOGA K. The applicability of microbially induced calcite precipitation (MICP) for internal erosion control in gravel-sand mixtures[J]. Géotechnique, 2016, **67**(1): 42 – 55.
- [39] JIANG N J, SOGA K, KUO M. Microbially induced carbonate precipitation for seepage-induced internal erosion control in sand-clay mixtures[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2016, **143**(3): 04016100.
- [40] LIU L, LIU H, XIAO Y, et al. Biocementation of calcareous sand using soluble calcium derived from calcareous sand[J]. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2018, **77**: 1781 – 1791.
- [41] 方祥位, 申春妮, 楚剑, 等. 微生物沉积碳酸钙固化珊瑚砂的试验研究[J]. 岩土力学, 2015, **36**(10): 2773 – 2779. (FANG Xiang-wei, SHEN Chun-ni, CHU Jian, et al. An experimental study of coral sand enhanced through microbially-induced precipitation of calcium carbonate[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, **36**(10): 2773 – 2779. (in Chinese))
- [42] 李捷, 方祥位, 申春妮, 等. 含水率对珊瑚砂微生物固化体力学特性影响研究[J]. 工业建筑, 2016, **46**(12): 93 – 97. (LI Jie, FANG Xiang-wei, SHEN Chun-ni, et al. Influence of moisture content on mechanical properties of biocemented coral sand columns[J]. Industrial Construction, 2016, **46**(12): 93 – 97. (in Chinese))
- [43] 方祥位, 李晶鑫, 李捷, 等. 珊瑚砂微生物固化体单轴损伤本构模型[J]. 地下空间与工程学报, 2018, **14**(5): 93 – 98. (FANG Xiang-wei, LI Jing-xin, LI Jie, et al. Damage constitutive model of biocemented coral sand columns under unconfined compression[J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2018, **14**(5): 93 – 98. (in Chinese))
- [44] 方祥位, 李晶鑫, 李捷, 等. 珊瑚砂微生物固化体三轴压缩试验及损伤本构模型研究[J]. 岩土力学, 2018, **39**(增刊 1): 10 – 17. (FANG Xiang-wei, LI Jing-xin, LI Jie, et al. Study of triaxial compression test and damage constitutive model of biocemented coral sand columns[J]. Rock and Soil Mechanics, 2018, **39**(S1): 10 – 17. (in Chinese))
- [45] 刘汉龙, 肖鹏, 肖杨, 等. MICP 胶结钙质砂动力特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2018, **40**(1): 38 – 45. (LIU Han-long, XIAO Peng, XIAO Yang, et al. Dynamic behaviors of MICP-treated calcareous sand in cyclic tests[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, **40**(1): 38 – 45. (in Chinese))
- [46] 马瑞男, 郭红仙, 程晓辉, 等. 微生物拌和加固钙质砂渗透特性试验研究[J]. 岩土力学, 2018, **39**(增刊 2): 217 – 223. (MA Rui-nan, GUO Hong-xian, CHENG Xiao-hui, et al. Permeability experiment study of calcareous sand treated by microbially induced carbonate precipitation using mixing methods[J]. Rock and Soil Mechanics, 2018, **39**(S2): 217 – 223. (in Chinese))
- [47] CHENG L, SHAHIN M, CORDRUWISCH R, et al. Soil stabilisation by microbial-induced calcite precipitation (MICP): investigation into some physical and environmental

- aspects[C]// 7th International Congress on Environmental Geotechnics, 2014, Melbourne.
- [48] 欧益希, 方祥位, 张楠, 等. 溶液盐度对微生物固化珊瑚砂的影响[J]. 后勤工程学院学报, 2016, **32**(1): 78 - 82. (OU Yi-xi, FANG Xiang-wei, ZHANG Nan, et al. Influence of solution salinity on microbial biocementation of coral sand[J]. Journal of Logistical Engineering University, 2016, **32**(1): 78 - 82. (in Chinese))
- [49] 彭劫, 田艳梅, 杨建贵. 海水环境下 MICP 加固珊瑚砂试验[J]. 水利水电科技进展, 2019, **39**(1): 62 - 66. (PENG Jie, TIAN Yan-mei, YANG Jian-gui. Experiments of coral sand reinforcement using MICP in seawater environment[J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2019, **39**(1): 62 - 66. (in Chinese))
- [50] 吴洋, 练继建, 闫玥, 等. 巴氏芽孢八叠球菌及相关微生物的生物矿化的分子机理与应用[J]. 中国生物工程杂志, 2017, **37**(8): 96 - 103. (WU Yang, LIAN Ji-jian, YAN Yue, et al. Mechanism and applications of bio-mineralization induced by *sporosarcinapasteurii* and related microorganisms[J]. China Biotechnology, 2017, **37**(8): 96 - 103. (in Chinese))
- [51] 谢约翰, 唐朝生, 尹黎阳, 等. 纤维加筋微生物固化砂土的力学特性[J]. 岩土工程学报, 2019, **41**(4): 675 - 682. (XIE Yue-han, TANG Chao-sheng, YIN Li-yang, et al. Mechanical behavior of microbial-induced calcite precipitation (MICP)-treated soil with fiber reinforcement[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, **41**(4): 675 - 682. (in Chinese))
- [52] 尹黎阳. 基于微生物诱导碳酸钙沉淀技术 (MICP) 固化钙质砂的力学性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2019. (YIN Li-yang. Experimental Study on the Mechanical Behavior of Fiber Reinforcement Calcareous Sand Cemented by MICP Technology[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019. (in Chinese))
- [53] CHOI S G, PARK S S, WU S, et al. Methods for calcium carbonate content measurement of biocemented soils[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, **29**(11): 06017015.
- [54] 赵茜. 微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 固化土壤实验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2014. (ZHAO Qian. Experimental Study on Soil Improvement Using Microbial Induced Calcite Precipitation (MICP)[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014. (in Chinese))
- [55] 欧益希, 方祥位, 申春妮, 等. 颗粒粒径对微生物固化珊瑚砂的影响[J]. 水利与建筑工程学报, 2016, **14**(2): 35 - 39. (OU Yi-xi, FANG Xiang-wei, SHEN Chun-ni, et al. Influence of particle sizes of coral sand on bio-cementation[J]. Journal of Water Resources and Architectural Engineering, 2016, **14**(2): 35 - 39. (in Chinese))
- [56] BARIYANGA J. Concentration Gradient[M]// BINDER M D, HIROKAWA N, WINDHORST U, ed. Encyclopedia of Neuroscience, Berlin: Springer, 2009.
- [57] CHENG L, SHAHIN M A, CORD-RUWISCH R. Bio-cementation of sandy soil using microbially induced carbonate precipitation for marine environments[J]. Géotechnique, 2014, **64**(12): 1010 - 1013.
- [58] 尹黎阳, 唐朝生, 谢约翰, 等. 微生物矿化作用改善岩土材料性能的影响因素[J]. 岩土力学, 2019, **40**(7): 2525 - 2546. (YIN Li-yang, TANG Chao-sheng, XIE Yue-han, et al. Factors affecting improvement in engineering properties of geomaterials by microbial-induced calcite precipitation[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, **40**(7): 2525 - 2546. (in Chinese))
- [59] STOCKS-FISCHER S, GALINAT J K, BANG S. Microbiological precipitation of CaCO_3 [J]. Soil Biology & Biochemistry, 1999, **31**(11): 1563 - 1571.
- [60] 黄琰, 罗学刚, 杜菲. 微生物诱导方解石沉积加固的影响因素[J]. 西南科技大学学报, 2009, **24**(3): 87 - 93. (HUANG Yan, LUO Xue-gang, DU Fei. Studies on the effect factor of microbiologically induced calcite precipitation[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2009, **24**(3): 87 - 93. (in Chinese))
- [61] FERRIS F G, FYFE W S, BEVERIDGE T J. Bacteria as nucleation sites for authigenic minerals in a metal-contaminated lake sediment[J]. Chemical Geology, 1987, **63**(3): 225 - 232.
- [62] FENG K, MONTOYA B M. Influence of confinement and cementation level on the behavior of microbial-induced calcite precipitated sands under monotonic drained loading[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2016, **142**(1): 04015057.
- [63] CHOI S G, JIAN C, BROWN R C, et al. Sustainable biocement production via microbially-induced calcium carbonate precipitation: use of limestone and acetic acid derived from pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. ACS Sustainable Chemistry, 2017, **5**(6): 5183 - 5190.