

DOI: 10.11779/CJGE2020S1050

微生物诱导矿化风沙土的紫外侵蚀微观试验研究

高 瑜^{1, 2}, 姚 德¹, 韩宏伟², 李 驰^{*2}

(1. 内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古工业大学土木工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 基于微生物诱导矿化 (MICP) 技术, 以乌兰布和沙漠风沙土为岩土基质, 对基于 MICP 技术诱导矿化风沙土的紫外侵蚀特性进行微观试验研究。模拟乌兰布和沙漠地区的冬季紫外照射量, 且将乌兰布和沙漠地区冬季室外紫外照射总的有效时间等同于室内紫外照射总有效时间, 确定室内紫外侵蚀试验的紫外照射时间, 并运用微观电镜扫描和核磁共振技术, 在相同的紫外照射强度下, 研究矿化风沙土试件的孔隙特征随照射时间延长的变化规律。结果表明: 经过紫外照射后, 微观电镜扫描显示 MICP 矿化试件在紫外长时间照射下, 碳酸钙晶体出现孔洞, 此现象证明了紫外的长期照射侵蚀弱化了碳酸钙的性能。当紫外侵蚀试验中照射时长为 1046 h 时, MICP 矿化风沙土材料孔隙度变化率为 23.6%; 在核磁共振试验中, 照射前试件的 T_2 图谱呈多峰型, 孔隙分布不均匀; 试件的孔隙度随照射时间的延长而增大; 随照射时间的增加, 孔隙不断发育扩展, 大孔隙逐渐减少, 中孔隙逐渐增多, 而小孔隙逐渐发育并与中型孔隙连接, 大孔隙虽有残留, 但大部分都转化为中型孔隙, 材料的抗紫外侵蚀能力逐渐降低; 孔隙主要分布在 0.1~8 μm , 以半径为 1 μm 的小孔隙为主。微生物矿化风沙土的紫外侵蚀研究为该技术在沙漠原位微生物覆膜的应用推广提供了基础研究和试验依据。

关键词: 生物岩土工程; 微生物诱导矿化; 紫外侵蚀; 微观孔隙; 核磁共振 (NMR)

中图分类号: TU444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2020)S1-0254-05

作者简介: 高 瑜(1984—), 女, 讲师, 主要从事生物岩土工程方面的科研工作。E-mail: yuyu_183@126.com。

Micro-experiment on MICP-treated Aeolian sandy soil under ultraviolet erosion environment

GAO Yu^{1, 2}, YAO De¹, HAN Hong-wei², LI Chi²

(1. Chemical Engineering Institute, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Civil Engineering Institute, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Based on the MICP technology and the aeolian sandy soil of Ulan Buh desert as geotechnical substrate materials, the ultraviolet erosion characteristics of mineralization aeolian sandy soil induced by MICP are studied. In addition, the total effective time of outdoor ultraviolet irradiation in winter in Ulan Buh desert area is equal to the total effective time of indoor ultraviolet irradiation, and the ultraviolet irradiation time of indoor UV-erosion tests is determined. Through the scanning electron microscopy and nuclear magnetic resonance technology, the pore characteristics of the mineralization samples are analyzed with the irradiation period under the same ultraviolet radiation intensity. The results show that after UV-erosion, the microscopic electron microscope scanning indicates that the MICP-mineralized specimen has pores in the calcium carbonate crystal under the ultraviolet erosion for a long time, which proves that the long-term irradiation erosion of ultraviolet weakens the property of calcium carbonate. When the ultraviolet erosion time is 1046 h, the porosity rate of MICP-mineralized aeolian sandy soil is 23.6%. In the nuclear magnetic resonance (NMR) tests, the T_2 spectra of the specimens before ultraviolet erosion have multiple peaks and the pore distribution is uneven. The porosity of the specimen increases with the increase of irradiation time. With the increase of irradiation time, the pores are developed and expanded constantly, the large pores were decrease and the medium-sized pores increase. However, the small pores gradually develop and connect with the medium-sized ones, although there are residual macropores, most of them are converted into medium-sized ones, and the ultraviolet erosion resistance of mineralization materials gradually decreases.

The pores of the three specimens are mostly distributed in the range of 0.1~8 μm , and the radius of small pores is mainly 1 μm . The study of ultraviolet erosion of bio-mineralization Aeolian sandy soil in the laboratory

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51668050, 51968057); 内蒙自然科学基金项目 (2019MS05072, 2019MS05075); 内蒙古自治区重大科技计划项目 (2019ZD002)

收稿日期: 2020-06-03

*通信作者 (E-mail: tjdxlch2003@126.com)

may provide a basic research and favorable experimental basis for the application of this technique in the in-situ microbial crust of desert.

Key words: bio-geotechnical engineering; microbial-induced calcite precipitation; ultraviolet radiation; microscopic pore; NMR; aeolian sandy soil

0 引言

微生物诱导矿化 (microbial induced calcite precipitation, 简称 MICP) 技术在国内外土木工程领域得到了广泛的应用。MICP 技术前期主要集中在多孔材料的修复改善, 岩土工程中在粗颗粒砂土中的应用成为该技术的研究热点^[1-2]。目前随着该技术的逐渐推广, 在粉细沙中也取得了很好的研究成果, 改善土体的结构, 课题组多年来致力于研究沙漠风沙土风蚀机理及加固特性, 利用 MICP 技术矿化风沙土, 使生成的碳酸钙作为黏结剂填充于松散的砂颗粒间^[3-5], 对风沙土的矿化性能进行了研究, 并将该技术应用于乌兰布和沙漠现场覆膜取得了较大的突破, 能够很好地阻止并降低沙漠土壤的风蚀^[6]。内蒙古沙漠地区气候恶劣干燥, 昼夜温差较大, 紫外线强。岩土材料受到高低温、干湿、冻融、紫外线的交替循环作用后, 材料内部结构发生变化。呼和浩特市的紫外线照射具有明显的季节性变化: 夏季最强, 冬季最弱^[7]。在紫外线抗老化的研究上, 学者们主要集中在研究紫外线照射对沥青抗紫外线老化的影响性能研究^[8-9], 但是对矿化风沙土材料的紫外侵蚀微观的检测研究甚少。

本研究中基于 MICP 技术以乌兰布和沙漠原位微生物覆膜为工程应用背景, 室内试验模拟乌兰布和沙漠地区的紫外线照射量, 将 MICP 矿化风沙土试件进行紫外线照射研究, 并运用 SEM 电镜扫描和微观孔隙核磁共振测试手段, 从微观孔隙特征角度阐述 MICP 试件在相同紫外照射强度下微观孔隙随照射周期的变化规律, 并评价矿化材料的抗紫外侵蚀性能。

1 试验材料

1.1 岩土基质

试验中所用岩土基质材料来自内蒙古自治区境内乌兰布和沙漠风沙土。该风沙土天然密度为 1.615 g/cm^3 , 土粒相对密度为 2.64, 颗粒中值粒径 (d_{50}) 为 0.17 mm, 粒径小于 0.25 mm 的土颗粒占总质量的 91.7%, 属于级配不良的细砂土, 见图 1。

1.2 菌株及胶结营养液

本次所用菌种购于美国菌种保藏中心的巴氏芽孢杆菌 (*Sporosarcina pasteurii*) (ATCC11859)。液体培养基的主要成分有酵母粉, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Tris buffer, Agar 等。巴氏芽孢杆菌在新陈代谢过程中会产生脲

酶, 利用脲酶可以将尿素分解, 形成碳酸根离子, 且溶液中含有一定浓度钙离子。胶结营养液主要为 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、Urea, 为细菌的生长繁殖提供营养物质, 菌种的详细使用方法及胶结营养液的使用参考文献 [5~7]。

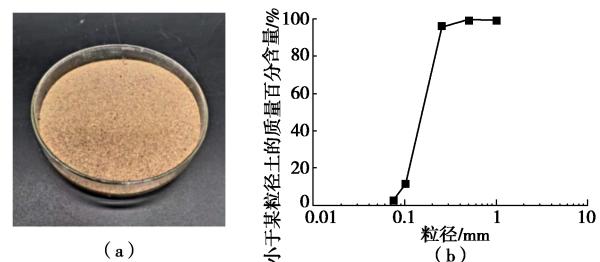


图 1 风沙土及颗粒级配曲线
Fig. 1 Aeolian sandy soil grading curve

2 试验方法

2.1 试验装置及风沙土矿化试件的制备

试验利用土工模具固定试样, 采用浸泡法使胶结营养液自由渗透至试样中, 使营养液与脲酶发生反应, 在细菌周围形成具有胶凝作用的碳酸钙结晶, 提高风砂土的强度^[5-7], 利用 MICP 技术形成“矿化风沙土试件”(以下简称“矿化试件”), 见图 2。图 2 (a) 是在扫描电镜下松散的风沙土, 可以从图 2 (b) 中清晰的看到砂土颗粒表面被生成的碳酸钙覆盖, 颗粒与颗粒被碳酸钙胶结生成了矿化试件, 尺寸为 2 cm (H) \times 4 cm (D), 见图 2 (c), (d)。

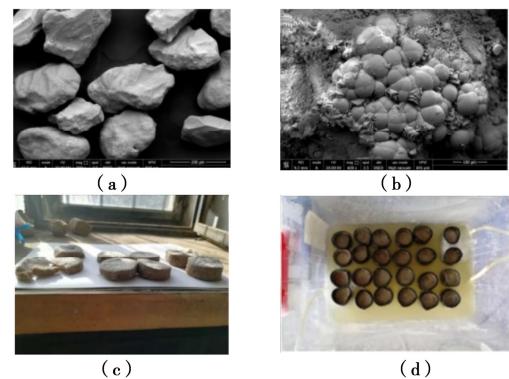


图 2 矿化试件
Fig. 2 Mineralized specimens

2.2 自制室内紫外侵蚀试验箱

紫外侵蚀箱的箱体结构示意图, 见图 3 (a), 箱体尺寸为 1 m (L) \times 1 m (W) \times 1.8 m (H), 紫外线箱内由不锈钢架、UVA340 紫外灯管 (直径 38 mm,

表 1 呼和浩特地区基本气象资料
Table 1 Basic meteorological data for Hohhot

地区	纬度		气温/℃			日照时长 /h	太阳年照 射量 /(MJ·m ⁻²)	太阳照射 强度 /(MJ·m ⁻²)	紫外线年照 射量 /(MJ·m ⁻²)	紫外线照 射强度 /(MJ·m ⁻²)
	北纬	东经	一月	七月	平均					
呼和浩特	381.27	11.52	-9.9	25	8.2	2636.7	6054.5	191.98	381.27	11.52

呼和浩特 381.27 11.52 -9.9 25 8.2 2636.7 6054.5 191.98 381.27 11.52
总长 1200 mm, 功率 40 W, 图 3 (b))、不锈钢板、温度传感器、鼓风机等组成, 利用紫外线测量照度仪(图 3 (c))照射, 照射温度≤50℃ (紫外线 UVA 波段具有很强的穿透力, 长时间接触会对皮肤造成伤害。) 箱体内外 50 mm 厚的双层铁皮, 中间填充岩棉保温材料可有效的降低紫外线的穿透力。

紫外线测量照度仪 (UV-340A 型) (见图 3 (c)) 的技术性能参数如下: 光谱范围: 290~390 nm; 紫外强度范围: 0~19990 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; 采样时间 0.3 s。

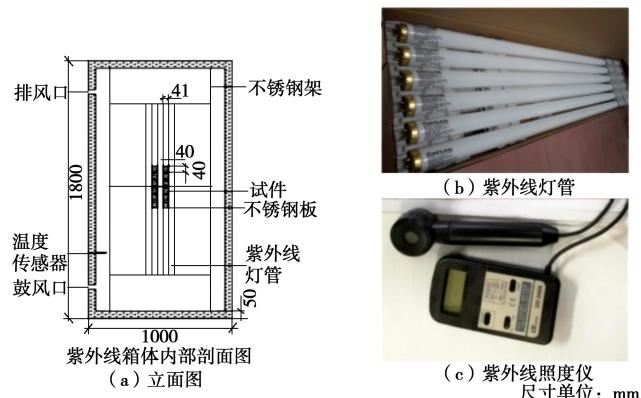


图 3 紫外线箱示意图

Fig. 3 Schematic diagram of ultraviolet box

2.3 室内试验中紫外线照射量的确定

根据《中国气象年鉴》^[10]呼和浩特的基本气象资料, 见表 1, 由于乌兰布和沙漠地区日照强度大, 太阳照射的年照射总量要比同纬度地区高出 10% 以上, 由此推算出乌兰布和沙漠地区的年太阳照射量为 $6054.5 \times (1+10\%) = 6659.95 \text{ MJ/m}^2$, 并根据参考文献 [8] 计算出的到达地面上的紫外线照射总量约为太阳总照射的 5%~7%。本试验取 6% 计算自然紫外线年照射总量, 则乌兰布和沙漠地区的紫外线年照射总量约为 400 MJ/m^2 ; 在天文学上认为冬季 (12 月份一次年 2 月) 紫外照射最弱, 试验中由于灯管功率, 照射时的温度, 照射时长等多重因素的考虑, 所以在试验初期只模拟冬季紫外线照射总量, 乌兰布和沙漠地区冬季紫外线照射量约为 64 MJ/m^2 。

本试验采用的是将室外乌兰布和沙漠地区冬季室外紫外线照射总的有效时间等同于室内紫外线照射总有效时间, 即能量等效的原则: 实验室紫外线照射强度×室内照射时间=自然紫外线照射强度×室外照射

时间; 通过紫外线照度仪测得箱内平均紫外线照射强度为 17 W/m^2 , 箱内 1 h 的紫外线照射强度为 $17 \times 3600 = 61200 \text{ J/m}^2$, 紫外线照射侵蚀时长为 23 h/d, 箱体内每天的紫外线照射量为 $61200 \times 23 = 1407600 \text{ J/m}^2 = 1.4076 \text{ MJ/m}^2$, 所以室内模拟情况下, 乌兰布和沙漠地区冬季的室内照射时间为 45.5 d, 试件实际的照射时间为 43.5 d, 即 1045.7 h。(为延长灯管的使用寿命, 灯管每 8 h 冷却 20 min 后继续使用)。根据照射量和照射时长, 试验时选择设置 15 个侵蚀周期, 按照能量照射总量相等的原则换算成的室内紫外线照射时长, 见表 2, 每 69.7 h (约 3 d) 为一个照射周期。

2.4 核磁共振试验

核磁共振技术 (NMR) 的原理是利用多孔介质的物质孔隙内流体中的氢原子的核磁共振信号与其孔隙大小成正比的特性, 实现对物质微观孔隙结构的分析, 试验前试件需在去离子水中饱和 24 h。试验所用仪器型号 MacroMR12-150H-1 的纽迈核磁共振分析系统, 共振频率为 12.534 MHz, 磁体温度控制在 32.00±0.02℃, 探头线圈直径 70 mm, 射频功率 300W, 分析矿化试件经历紫外线侵蚀后每个的 T_2 谱、孔径分布和孔隙度的变化。

表 2 室内紫外线照射时长

Table 2 Indoor ultraviolet radiation time

周期	室内照射时长 /h	紫外线照射总量 /(MJ·m ⁻²)
1	69.7	4.27
3	209	12.8
5	348.67	21.33
7	488.13	28.87
10	697	42.67
15	1046	64

3 试验结果与分析

3.1 紫外侵蚀后矿化试件的微观形貌变化

经过不同周期的紫外侵蚀后, 矿化风沙土试件宏观上无明显剥落现象, 故从试件表面取少许块体利用电镜扫描 (SEM) 试验观察试件表面微观变化。经过 15 个周期的紫外侵蚀后矿化试件的微观电镜扫描图, 见图 4。

由图 4 (a) 可以清晰的看出, 矿化后的试件颗粒表面被生成的碳酸钙覆盖, 碳酸钙的存在增强了砂粒间的密实度, 填充了粒间孔隙, 很好的改善了砂土

的内部结构;但在图 4 (b) 中可以看到 MICP 矿化试件在紫外线长时间照射下, 碳酸钙晶体上出现多孔现象, 此现象证明了紫外线的长期照射侵蚀弱化了碳酸钙的性能。

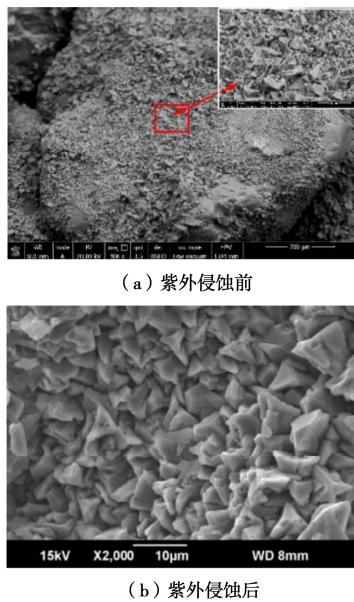


图 4 SEM 图

Fig. 4 Diagram of SEM

3.2 紫外侵蚀后矿化试件的孔隙度变化

孔隙度是在核磁共振试验中利用标定曲线计算得到, 是对饱水测量数据的计算结果, 分析试件照射前后孔隙度随照射周期的变化规律, 孔隙度越大, 试件内部孔隙多, 材料越松散。矿化试件在紫外线照射后孔隙度变化见图 5。

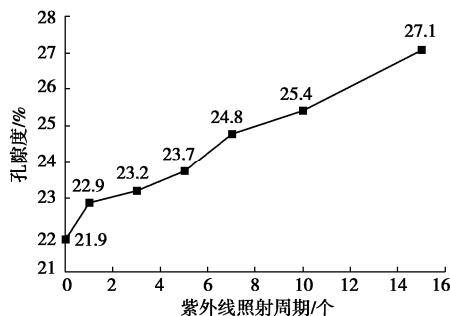


图 5 紫外线照射后试件孔隙度的变化图

Fig. 5 Change of porosity of specimens after UV-irradiated

由图 5 可知, 矿化风沙土试件经历 15 次不同周期的紫外线侵蚀后, 孔隙度随照射周期的增加而逐渐增加, 整体曲线较缓, 每个周期照射后相对于上一周期的孔隙度平均以 4% 的速度增加。试件由 0~15 个照射周期的孔隙度变化率分别为 4.59%, 6%, 8.53%, 13.14%, 16.1%, 23.6%。紫外照射前期从 0 至第 5 周期时, 孔隙度增加较慢, 从第 7 个周期开始, 孔隙度矿化试件损伤老化, 碳酸钙晶体出现孔洞, 随着照射

周期的延长, 风沙土矿化试件的抗紫外侵蚀能力在逐渐的减弱。

3.3 紫外侵蚀后矿化试件的 T_2 谱与孔径分布

本次试验采用核磁共振试验研究试件经历紫外侵蚀后在饱和状态下矿化试件内部结构的微观变化, 考察不同 T_2 谱变化规律, 并结合 T_2 谱分布曲线从微观角度分析孔隙半径与孔隙分布, 见图 6。 T_2 谱是试件内部不同大小孔隙内水的信号的叠加, 经过复杂的数学拟合而得到的。 T_2 谱的分布反映试件内部孔隙的分布, 不同的谱峰对应不同的孔径类型, 峰的数量可以表示各类型孔径的连通性, 谱图中的面积与试件中的孔隙含量成正比, 孔径分布是指材料中各种类型的孔的孔径按数量或是体积计算的百分率。

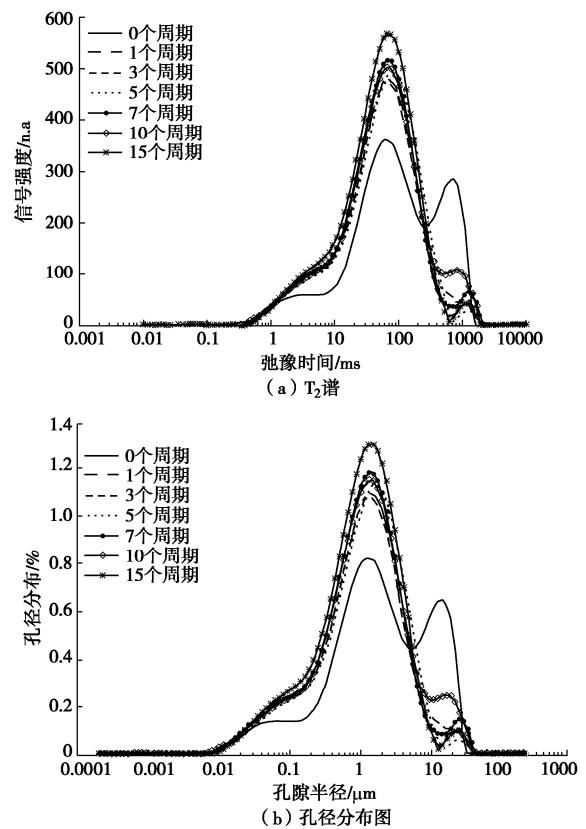


图 6 核磁信号图

Fig. 6 Diagram of nuclear magnetic signal of specimens after UV-irradiated

从图 6 中可清楚看到, 矿化试件在紫外侵蚀前, 试件内部的孔隙分布不均匀, 有大有小, 经过紫外侵蚀后矿化试件在不同周期内 T_2 谱曲线的变化趋势相似, 所含的孔类型基本一致, 孔径半径分布在 0.1~8 μm 的最多。随着照射周期的增加, T_2 图谱的面积逐渐增大, 中型孔隙增多, 到 15 个周期时面积最大, 中型孔隙含量最多, 试件的孔隙度从初始 22% 达到最大 27.1%。

试件经历不同周期的紫外侵蚀后矿化风沙土试件

的 T_2 谱图和孔径分布图均有所变化, 均呈多峰型。未经紫外线侵蚀的试件 T_2 谱图出现为 3 个弛豫峰, 3 个弛豫峰对应的孔隙半径范围 $0.005\sim0.095\text{ }\mu\text{m}$, $0.123\sim7.022\text{ }\mu\text{m}$, $9.283\sim24.657\text{ }\mu\text{m}$, 其中主峰值分布在 65 ms 左右。经过紫外侵蚀后, 试件的 T_2 谱图的主峰值没变, 第 1 个弛豫峰变大, 但变化的最少, 即大孔隙明显减少, 小孔隙含量增多; 第 2 个弛豫峰要明显远高于未经侵蚀的, 也就是说未经紫外侵蚀的试件中小孔隙含量少, 经过紫外侵蚀后, 小孔隙含量增多, 在弛豫时间为 $10\sim70\text{ ms}$ 时这种类型的孔径面积较大, 且此类型孔隙含量增多; 第 3 个弛豫峰明显的随照射周期的增加而减小, 孔隙不断发育扩展, 中型孔隙越来越多, 大孔隙逐渐减少, 而小孔隙逐渐发育和中型孔隙连接, 分化状况减小, 随着照射周期的增加, 试件中大孔隙虽有残留, 但大部分都转化为中型孔隙。

4 结 论

研究中从微观角度分析了经历不同周期的紫外线侵蚀后试件的孔隙结构变化, 得出以下结论:

(1) 从 SEM 微观形貌上观察, 经过紫外侵蚀后风沙土矿化试件被损伤老化, 碳酸钙晶体上产生多孔现象。

(2) 通过核磁共振技术分析得出, 经过紫外侵蚀后矿化风沙土试件的微观孔隙度随照射周期(时长)的增加而逐渐地增大, 15 个周期(照射时长 1046 h)紫外侵蚀后的试件的孔隙度增加了 23.6% , 抗紫外线侵蚀能力在逐渐地减弱。

(3) 随着紫外侵蚀周期(时长)的增加, 孔隙结构持续劣化, 孔径分布逐渐增大, 孔隙半径的范围变化较小多分布在 $0.1\sim8\text{ }\mu\text{m}$, 且以半径为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的小孔隙为主; 孔隙不断发育扩展, 中型孔隙越来越多, 大孔隙逐渐减少, 而小孔隙逐渐发育与中型孔隙连接, 分化状况减小。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] DEJONY JT, FRITAGES MB, NUSSLEIN K. Microbially induced cementation to control sand response to undrained shear[J]. Journal of Geotechnical and Environmental Engineering, 2006, **132**(11): 1381 - 1392.
- [3] 李 驰, 刘世慧, 周团结, 等. 微生物矿化风沙土强度及孔隙特性的试验研究[J]. 力学与实践, 2017, **39**(2): 165 - 171, 184. (LI Chi, LIU Shi-hui, ZHOU Tuan-jie, et al. A study on strength and porosity properties for MICP-treated Aeolian sandy soil[J]. Mechanics and Practice, 2017, **39**(2): 165 - 171, 184. (in Chinese))
- [4] LI Chi DE Yao, LIU Shi-hui, et al. Improvement of geomechanical properties of bio-remediated Aeolian sand[J]. Geomicro Biology Journal, 2017, **35**(2): 132 - 140.
- [5] 高 瑜, 姚 德, 秦 聪, 等. 盐蚀环境下微生物矿化岩土材料的冻融特性研究[J]. 防灾减灾工程学报, 2018, **38**(5): 787 - 794. (GAO Yu, YAO De, QIN Xiao, et al. Study on freeze-thaw properties for microbial materials in salt corrosion environment[J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2018, **38**(5): 787 - 794. (in Chinese))
- [6] 李 驰, 王 硕, 王燕星, 等. 沙漠微生物矿化覆膜及其稳定性的现场试验研究[J]. 岩土力学, 2019, **40**(4): 1292 - 1298. (LI Chi, WANG Shuo, WANG Yan-xing, et al. Field experimental study on stability of bio-mineralization crust in the desert[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, **40**(4): 1292 - 1298. (in Chinese))
- [7] 谷新波, 王 佳, 张 军. 呼和浩特市紫外线照射强度变化特征及相关因子分析[J]. 内蒙古气象, 2007(2): 27 - 29. (GU Xin-bo, WANG Jia, ZHANG Jun. Variation characteristics and correlation factor analysis of ultraviolet radiation intensity in Hohhot[J]. Inner Mongolia Meteorology, 2007(2): 27 - 29. (in Chinese))
- [8] 赵大勇. 基于灰色关联分析的沥青混合料紫外线老化影响因素研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015: 24 - 27. (ZHAO Da-yong. The Influence Factors of Ultraviolet Aging of Asphalt Mixture Based on Grey Correlation Analysis[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture Technology, 2015: 24 - 27. (in Chinese))
- [9] 梁止水, 吴智仁, 杨才干, 等. 硅砂岩固结体防水抗蚀及紫外耐久性能研究[J]. 人民黄河, 2016, **38**(6): 46 - 48(54). (LIANG Zhi-shui, WU Zhi-ren, YANG Cai-qian. Experimental study on affecting factors about sorting effect of the improved sediment sorting device[J]. Yellow River. 2016, **38**(6): 46 - 48(54). (in Chinese))
- [10] 毛耀顺. 中国气象年鉴 2001[M]. 北京: 气象出版社, 2001. (MAO Yao-shun. China Meteorological Yearbook 2001[M]. Beijing: Meteorological Publishing House, 2001. (in Chinese))

(编校: 黄贤沙)