

DOI: 10.11779/CJGE20230431

砂颗粒矿物成分对 MICP 过程的影响及机理

刘 浩¹, 唐朝生^{*1,2}, 吕 超¹, 章君政¹, 潘晓华¹, 王宝军¹

(1. 南京大学地球科学与工程学院, 江苏南京 210023; 2. 南京大学(苏州)高新技术研究院, 江苏苏州 215123)

摘要: 微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)是一种绿色环保的新型土体加固技术, 具有广泛的应用前景。为了研究砂颗粒矿物成分对 MICP 过程的影响, 分别选用石英砂和钙质砂为代表性研究对象, 利用环氧树脂胶结固化后打磨制样片, 再在配置好的菌液和胶结液中对样片表面进行 MICP 处理, 结合 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)以及超声震荡试验定量分析了碳酸钙产量、矿物晶型、晶貌及界面胶结特性。结果表明: ①钙质砂颗粒比石英砂颗粒更利于微生物诱导生成碳酸钙, 平均单位面积碳酸钙生成量前者约为后者的 5 倍; ②两种砂颗粒表面生成的碳酸钙主要为球霰石和方解石, 钙质砂界面能更低, 诱导生成更多的方解石; ③石英砂表面生成的碳酸钙主要为较大的球形颗粒, 而钙质砂表面的碳酸钙形貌主要为板片状; ④微生物在钙质砂颗粒上诱导生成的碳酸钙呈现更高的界面胶结强度, 经超声波震荡后, 石英砂颗粒上碳酸钙的质量损失率约为钙质砂的 10 倍。在此基础上, 运用微生物学、晶体化学、结晶矿物学等其他相关学科的理论, 系统分析了石英砂和钙质砂对 MICP 过程及效果的影响机理, 取得了新的认识, 对优化 MICP 技术在岩土工程中的应用有重要意义。

关键词: MICP; 微生物矿化; 钙质砂; 石英砂; 晶貌晶型; 矿物成分

中图分类号: TU441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2024)09-1956-09

作者简介: 刘 浩(1999—), 男, 博士研究生, 主要从事微生物岩土工程方面的研究工作。E-mail: liuhao@smail.nju.edu.cn。

Effects and mechanisms of mineral composition of sand on MICP process

LIU Hao¹, TANG Chaosheng^{1,2}, LÜ Chao¹, ZHANG Junzheng¹, PAN Xiaohua¹, WANG Baojun¹

(1. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Nanjing University (Suzhou) High-tech Institute, Suzhou 215123, China)

Abstract: The microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP) is a new environmentally friendly stabilization technique for soils with broad application prospects. To investigate the effect of mineral composition of sand particles on the MICP process, the quartz sand and calcareous sand are chosen as the representative materials. The sand particles are bound with epoxy resin to create samples, which are subsequently subjected to the MICP treatment by immersing them in prepared bacterial and cementation solutions. The calcium carbonate production, mineral phases, crystal morphology and interfacial cementation characteristics are quantitatively analyzed using the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and ultrasonic tests. The results indicate: (1) The calcareous sand particles are more conducive to the MICP, with an average calcium carbonate generation per unit area that is about 5 times that of the quartz sand particles. (2) The calcium carbonate precipitated on the surfaces of both sand particles mainly consists of vaterite and calcite, with the calcareous sand inducing a higher proportion of calcite precipitation because of its lower interfacial energy. (3) The calcium carbonate precipitated on the surface of the quartz sand is predominantly composed of larger spherical particles, while the morphology of calcium carbonate on the surface of the calcareous sand is predominantly plate-like. (4) The microbially induced calcium carbonate on the calcareous sand particles exhibits higher interfacial cementation strength. After subjecting the samples to ultrasonic agitation, the mass loss rate of the calcium carbonate on the quartz sand is about 10 times that on the calcareous sand. Based on these findings, the theories from the disciplines such as microbiology, crystal chemistry and mineralogy are employed to systematically analyze the mechanisms through which quartz sand and calcareous sand affect the MICP process and its outcomes. This study provides new insights and is of significant importance for optimizing the application of the MICP in

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(41925012); 国家自然科学基金重点项目(42230710); 江苏省自然科学基金项目(BK20211087)

收稿日期: 2023-05-17

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

geotechnical engineering.

Key words: MICP; microbial mineralization; calcareous sand; quartz sand; crystal polymorph and morphology; mineral composition

0 引言

全球人口膨胀与高速城市化使得土地资源短缺这一问题愈发严重, 各类基础设施、交通道路的建设需要面临更加复杂的工程地质环境。然而, 某些土体的水、力学性质往往无法满足工程建设的需求, 即便是性质较好、应用广泛的砂土, 由于其易液化的特性, 也可能会在外部荷载作用下诱发路基沉陷、边坡失稳、海岸侵蚀等工程问题^[1]。因此, 有必要对其进行改良, 使其满足工程要求。传统的土体改良方法主要有两种: 一种是物理加固法(例如强夯法、预压固结法、振冲法等), 通常需要大型设备, 施工周期较长, 成本较高; 另一种是化学加固法, 比如利用水泥等化学试剂进行灌浆处理, 但通常存在环境问题, 如水泥生产伴随着大量温室气体的排放^[2]。随着中国“双碳”目标的提出, 急需一种快速高效、绿色环保的土体改良技术, 以满足工程建设领域的高质量发展。

近年来, 微生物介导的土体改良方法因其绿色环保、经济高效等优点受到了学者们的关注。其中, 微生物诱导碳酸钙沉淀(microbiologically induced calcium carbonate precipitation, 简称 MICP)技术适用范围广、环境耐受性好, 在提高土体强度、改善其渗透和液化特性等方面已经有了许多成功的应用^[1, 3-5]。MICP 技术利用产脲酶菌催化尿素水解产生碳酸根离子(CO_3^{2-}), CO_3^{2-} 与加入的钙离子(Ca^{2+})结合沉淀, 在孔隙内部和砂颗粒表面生成碳酸钙晶体, 从而实现土体水、力学特性的改良^[6]。

在 MICP 技术研究中, 探究影响 MICP 处理效果的因素一直是重点。众多研究表明, 调整 MICP 的技术参数, 例如采用不同类型的微生物^[7-8]、配方比例^[4, 9]和反应条件^[10-11]等, 可以获得较好的碳酸钙胶结效果。除此以外, 研究发现土体的矿物成分对微生物诱导碳酸钙沉淀也有重要影响。如 Van Paassen^[4]研究指出, 经过 MICP 处理后, 石英砂颗粒间形成了大量球形晶体, 球形晶体有明显的层圈结构, 而钙质砂颗粒表面则被较小的菱形晶体覆盖, 分布更加广泛。Dyer 等^[12]对石英砂与钙质砂分别进行 MICP 处理, 扫描电镜观察发现, 相比石英砂, 钙质砂中生成的碳酸钙含量更多, 在砂颗粒表面分布更加广泛, 并在同等处理方式下有不同的强度失效模式。Montoya^[13]对 5 种不同的砂土(分别富含石英、方解石、长石和氧化铁)进行 MICP 处理, 测量胶结完成后的样品的剪切波速, 结

果表明, 在富含方解石的砂土中碳酸钙的生成速率最快。然而, 需要指出的是, 虽然这些研究都发现了微生物矿化过程在石英砂和钙质砂中具有不同的效应, 但主要停留在现象描述或定性分析阶段, 其背后的机理尤其是砂颗粒矿物成分是如何影响微生物诱导碳酸钙结晶过程, 目前学界对此并不十分清楚, 严重制约了 MICP 技术的推广应用。

为探究砂颗粒矿物成分对微生物矿化过程的影响, 本文分别选用石英砂和钙质砂作为研究对象并进行 MICP 处理, 采用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)探究了微生物诱导生成碳酸钙晶体的微观结构和形貌特征, 采用超声震荡法评估了碳酸钙的胶结特性, 基于微生物学、晶体化学、结晶矿物学等其他相关学科的理论, 系统分析了石英砂和钙质砂对 MICP 过程及效果的影响机理, 取得了新的认识, 对优化 MICP 在岩土工程中的应用有重要意义。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本研究的试验材料为石英砂和钙质砂。石英砂为常见河砂, 其成分经 XRD 测定主要为石英。钙质砂取自南海岛礁, 主要由珊瑚、贝类等海洋生物残骸组成, 其成分经 XRD 测定主要为高镁方解石和文石。上述砂样经筛分后, 选 2~5 mm 粒径范围的颗粒洗净烘干备用。

研究选用巴氏芽孢八叠球菌(*Sporosarcina pasteurii*, ATCC 11859)作为试验用菌, 该菌具有高脲酶活性, 环境耐受性好等优点, 是 MICP 技术常用的菌种。试验采用 YE-NH₄ 液体培养基, 主要成分包括 20 g/L 酵母提取物、10 g/L 硫酸铵和 15.73 g/L 三羟甲基氨基甲烷(Tris-base)。培养基需在 121℃下灭菌 20 min。随后将母菌注入冷却的培养基完成接种, 并置于 30℃、转速 200 r/min 的培养箱中震荡培养 24 h。利用紫外分光光度计测定培养结束的菌液在波长 600 nm 处的吸光度(OD600 值)以表征细菌密度。通过电导率测定细菌的平均脲酶活性。本试验用菌的 OD600 值和脲酶活性分别为 1.22, 14.22 mM/min。

胶结液为 MICP 提供碳源和钙源, 试验采用的胶结液为 0.1 mol/L 氯化钙和 0.1 mol/L 尿素混合溶液。

1.2 试样制备

将两种砂颗粒分别填入硅胶模具中(7 cm×4 cm

$\times 4 \text{ cm}$), 然后注入 E-51 型环氧树脂, 在真空饱和缸中抽真空消泡 25 min, 随后取出, 放在室温条件下让其自然凝固。脱模后切片打磨, 暴露出砂颗粒剖面, 形成 7 cm \times 4 cm 的样片, 如图 1 所示, 分别为环氧树脂样片(图 1(a))、钙质砂样片(图 1(b))和石英砂样片(图 1(c))。

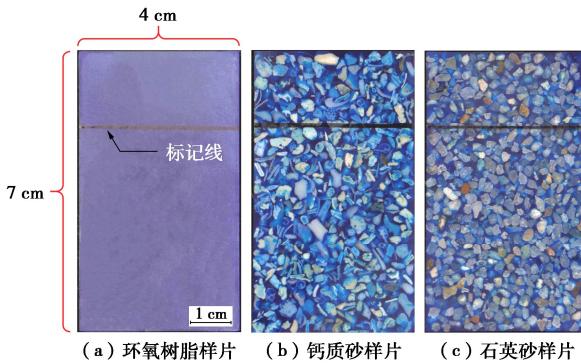


图 1 试验样片照片

Fig. 1 Photos of test specimens

1.3 MICP 水溶液反应

将 36 mL 菌液和 324 mL 胶结液分别倒入烧杯中, 搅拌混合后, 立即将清洗后的纯环氧树脂片、钙质砂样片和石英砂样片按照相同的高度悬挂在烧杯溶液中进行 MICP 反应(图 2), 控制室温为 25 °C, 反应时间为 24 h。反应结束后, 取出各组样片, 对反应区产生的碳酸钙用去离子水和酒精进行润洗, 以去除表面多余的有机物和盐分, 然后置于 40 °C 的烘箱中干燥 24 h。对于每种样片, 分别开展了 4 组平行试验。

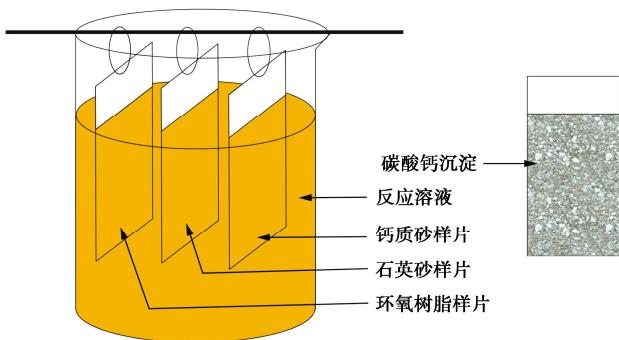


图 2 反应装置示意图

Fig. 2 Diagram of reaction devices

1.4 碳酸钙生成量计算

样片碳酸钙生成量可以通过称量反应前后样片质量的差来得到。由于不同样片都是用相同的环氧树脂固化而成, 且试验条件和 MICP 反应环境相同, 可以假设同一组试验中各样片单位面积环氧树脂表面的碳酸钙生成量相同。为了比较不同砂颗粒成分对碳酸钙生成量的影响, 本次试验按式(1)计算单位面积砂颗

粒上碳酸钙的生成量 S (g/m^2):

$$S = \left(M_s - \frac{(A_s - a_s)}{A_e} \cdot M_e \right) / a_s \quad (1)$$

式中: M_s 为钙质砂或石英砂样片上碳酸钙的生成量 (g); M_e 为纯环氧树脂片上碳酸钙生成量 (g); A_e 为纯环氧树脂片反应区面积 (m^2); A_s 为钙质砂或石英砂样片反应区面积 (m^2); a_s 为钙质砂或石英砂样片反应区砂颗粒的面积 (m^2)。

为了获取式(1)中砂颗粒及环氧树脂对应的面积, 采用数字图像处理技术对样片反应区图像进行二值化分割(大津法)和识别, 提取砂颗粒区域和环氧树脂区域(图 3), 然后计算对应的面积。

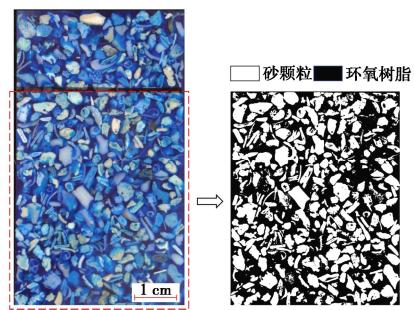


图 3 图像处理

Fig. 3 Picture processing

1.5 碳酸钙晶体微观测试

采用 X 射线衍射(XRD, 理学 D-MAX Rapid II 型)分析生成的矿物晶型。将样片表面的碳酸钙全部刮下, 在玛瑙研钵中研磨成粉末, 过 0.075 mm 筛, 用钼靶管在 2θ ($5^\circ \sim 45^\circ$, 步长为 0.04°) 的范围内进行 XRD 分析, 矿相鉴定通过 MDI Jade 软件以及晶体学开放数据库进行比对。此外, 利用绝热法对各矿物相进行半定量分析, 其原理是各晶型的含量与其衍射强度成正比, 因此可以根据参考强度比值计算各相的质量分数^[11, 14]。MICP 生成的碳酸钙中常见的矿物晶型为方解石和球霰石, 用以下公式计算各晶型的质量百分比:

$$w_c = \frac{I_c}{I_c + \frac{R_c}{R_v} \times I_v} \times 100\% \quad , \quad (2)$$

$$w_v = \frac{I_v}{I_v + \frac{R_v}{R_c} \times I_c} \times 100\% \quad . \quad (3)$$

式中: w_c , w_v 分别为方解石和球霰石的质量百分数 (%) ; I_c , I_v 分别为方解石峰和球霰石峰的最大衍射峰的强度; $R_c=3.13$, $R_v=1.14$ 为参考强度^[15]。

用环氧树脂样片表面碳酸钙各晶型的质量百分比进行标定, 计算得到砂颗粒表面碳酸钙中各晶型的质

量百分比:

$$w_{cs} = \frac{M_s \cdot w_{ct} - \frac{M_e}{A_e} (A_s - a_s) \cdot w_{ce}}{S \cdot a_s}, \quad (4)$$

$$w_{vs} = \frac{M_s \cdot w_{vt} - \frac{M_e}{A_e} (A_s - a_s) \cdot w_{ve}}{S \cdot a_s}. \quad (5)$$

式中: w_{cs} , w_{vs} 分别为砂颗粒表面方解石和球霰石的质量百分数 (%) ; w_{ct} , w_{vt} 分别为砂颗粒样片表面方解石和球霰石的质量百分数 (%) ; w_{ce} , w_{ve} 分别为环氧树脂样片表面方解石和球霰石的质量百分数 (%) 。

为了进一步分析生成的碳酸钙形貌, 利用扫描电子显微镜 (SEM, 日立 SU-1510 型) 对钙质砂和石英砂颗粒表面生成的碳酸钙粉末进行了观察。

1.6 超声震荡试验

为了评价不同基底样片上生成碳酸钙的胶结特性, 开展了超声震荡试验^[11]。方法如下: 在室温下将各组样片放在自来水中, 利用超声波浴清洗 5 min, 超声频率为 40 kHz, 取出后用去离子水润洗, 置于 40 °C 的烘箱中干燥 24 h, 如此进行 2 轮的超声震荡试验, 记录最终样片上碳酸钙的剩余质量。理论上, 界面胶结强度越高, 样片上残留的碳酸钙越多。利用环氧树脂面积标定, 计算得到砂颗粒表面碳酸钙损失的质量, 除以砂颗粒表面初始生成的碳酸钙质量, 即可获得砂颗粒表面碳酸钙的质量损失率。

2 结果和讨论

通过上述试验, 获得了两种砂颗粒成分对样片表面的碳酸钙生成量、晶型、晶貌以及胶结特性的影响, 下面将对相关结果进行分析。

2.1 碳酸钙生成量

图 4 给出了 4 组样品在 MICP 溶液中反应 24 h 后, 单位面积砂颗粒上碳酸钙的生成量。石英砂颗粒上单位面积碳酸钙生成量为 12.94~19.53 g/m², 平均值为 16.04 g/m², 而钙质砂颗粒表面单位面积碳酸钙生成量为 59.72~111.89 g/m², 平均值为 85.28 g/m², 后者约为前者的 5 倍。由此可见, 不同基底成分对 MICP 生成的碳酸钙总量有显著影响, 相比于石英砂, 钙质砂更利于碳酸钙在其表面沉淀。有学者在采用 MICP 固化石英砂和钙质砂柱时, 也得到了类似的结果^[4, 12-13]。

通常情况下, 碳酸钙的生成量与细菌数量密切相关, 砂柱试验结果表明, 增加细菌量能促进生成更多的碳酸钙^[2]。这主要是因为细菌细胞壁表面以及胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, 简称 EPS)

带有一些负电荷基团 (如羧基、磷酸基), 这些负电荷基团吸附溶液中带正电的钙离子, 使得钙离子在细菌表面富集^[16-17]。同时, 尿素是在细菌胞内由脲酶催化水解, 释放出的碳酸根离子迁移到细菌胞外, 从而在细菌周围形成一个碳酸钙过饱和的微环境, 促进沉淀。另一方面, 有机结构可以为碳酸钙沉淀提供成核模板, 降低成核能垒^[17], 故普遍认为在 MICP 过程中细菌可以作为碳酸钙的成核位点^[18]。

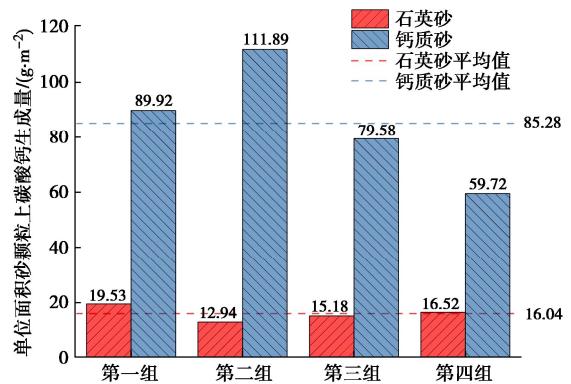


图 4 单位面积砂颗粒上碳酸钙生成量

Fig. 4 Masses of calcium carbonate per unit area of sand particles

因此, 细菌在砂颗粒表面的吸附数量直接影响砂颗粒表面碳酸钙的生成量。为了了解钙质砂与石英砂对细菌的吸附能力差异, 需要比较这两种矿物与细菌的相互作用能量。学者们常用 DLVO (derjaguin-landau-verwey-overbeek) 理论来解释细菌和矿物表面相互作用的能量 (ϕ_T)^[19-20], 它是静电相互作用 (ϕ_{EDL}) 和范德华力相互作用 (ϕ_{VDW}) 之和, 计算公式如下^[21-22]:

$$\phi_{EDL} = \pi \varepsilon_0 \varepsilon a \left\{ 2 \psi_b \psi_s \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] + (\psi_b^2 + \psi_s^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa h)] \right\}, \quad (6)$$

$$\phi_{VDW} = -\frac{Aa}{6h} \left[1 + \frac{14h}{\lambda} \right]^{-1}, \quad (7)$$

$$\phi_T = \phi_{EDL} + \phi_{VDW}. \quad (8)$$

式中: ε_0 为真空介电常数 (F/m); ε 为水的相对介电常数; a 为细菌半径 (m); ψ_b , ψ_s 分别为矿物细菌和矿物表面电势 (V); κ 为德拜长度的倒数 (m⁻¹); h 为细菌与矿物表面之间的距离 (m); A 为哈梅克常数 (J); λ 为电介质的特征波长 (m)。

水的相对介电常数 ε 取 80, 假设细菌半径 a 为 0.5 μm, 利用 Zeta 电势仪 (NanoBrook 90Plus) 测定在 0.1 mol/L 胶结液中石英砂和钙质砂 Zeta 电势分别为 -3.24, 9.01 mV, 分别作为石英砂和钙质砂的 ψ_s , 菌液在去离子水中的 Zeta 电势为 -36.52 mV, 作为 ψ_b ,

0.1 mol/L 氯化钙溶液离子强度为 0.27 mol/L。哈梅克常数 A 由接触角测定^[23], 对于石英砂-细菌相互作用和钙质砂-细菌相互作用体系, 基于文献资料, A 分别取值为 4.83×10^{-22} , $8.86 \times 10^{-22} \text{ J}$ ^[24-27], λ 假设为 100 nm^[20]。

根据式(6)~(8)计算细菌与砂颗粒表面相互作用的能量 ϕ_r 与距离 h 之间的关系, 结果如图 5 所示。相互作用能量小于 0, 表明范德华力大于静电斥力, 因此在本文试验条件下, 细菌会倾向于吸附在砂颗粒表面, 但相比于石英砂, 钙质砂表面与细菌相互作用的能量更低, 更利于细菌吸附。正因为如此, 钙质砂颗粒表面有更多的细菌作为成核位点, 并在界面提供更多的碳酸钙过饱和环境, 诱导更多的碳酸钙沉淀(图 4)。

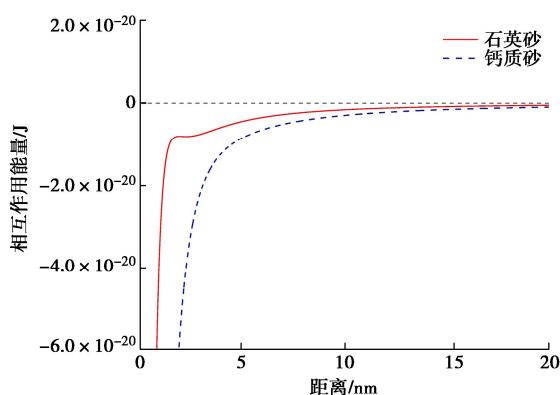


图 5 细菌与砂颗粒相互作用的 DLVO 曲线

Fig. 5 DLVO energy profiles of bacteria-sand interactions

除了矿物与细菌的相互作用能量, 矿物界面能的差异也是造成两种矿物上碳酸钙沉淀量差异的重要原因。吸附在砂颗粒表面的细菌会在周围形成一个碳酸钙过饱和的微环境, 根据 CNT 经典成核理论, 矿物界面可以作为碳酸钙异相成核的基底, 且界面能越低, 成核速率越高, 在相同的时间内将生成更多的碳酸钙^[28-29]。由于晶体化学结构的相似性, 以碳酸钙为主要成分的钙质砂作为碳酸钙异相成核模板的界面能远低于以二氧化硅为主要成分的石英砂。Lioliou 等^[30]的试验直接证明了这点, 在碳酸钙过饱和体系中, 加入方解石种子的碳酸钙沉淀速率远大于加入石英种子的。因此, 吸附在砂颗粒表面的细菌所提供的碳酸钙过饱和体系会促使细菌周围砂颗粒表面形成碳酸钙的成核位点, 尤其是对于钙质砂颗粒, 将沉淀更多的碳酸钙, 并且钙质砂表面吸附了更多细菌, 进一步促进了此过程。

图 6(a), (b) 分别总结了石英砂和钙质砂颗粒表面由上述两种机制影响的 MICP 过程。首先, 细菌吸附在砂颗粒表面, 而后细菌产生的脲酶水解尿素, 营造了一个碳酸钙过饱和的溶液环境, 从而引发碳酸

钙异相成核并开始生长。在此过程中, 与石英砂相比, 钙质砂与细菌相互作用的能量更低, 因此更多的细菌吸附在钙质砂颗粒表面。此外, 由于以碳酸钙为主要成分的钙质砂相比石英砂界面能更低, 更利于作为碳酸钙异相成核的位点。因此, 相较于石英砂, 钙质砂表面具有更多的成核位点和更高的成核速率, 促使更多的碳酸钙生成。

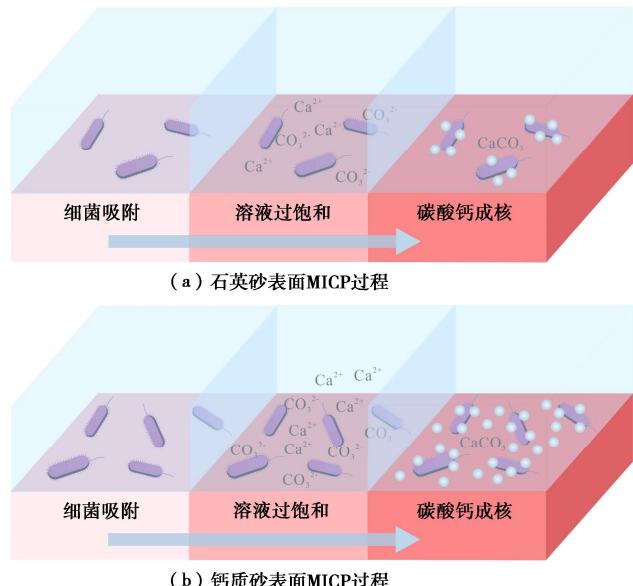


图 6 砂颗粒表面的 MICP 过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of MICP process on surface of sand particles

2.2 碳酸钙晶型

图 7 为石英砂和钙质砂样片上碳酸钙的 XRD 分析结果, 两种砂颗粒样片上生成的碳酸钙主要为球霰石与方解石两种晶型, 但以钙质砂为基底生成的碳酸钙出现了更多的方解石峰, 且峰的强度明显高于石英砂为基底的样片。利用式(4), (5) 计算得到砂颗粒表面碳酸钙各晶型选择情况, 如图 8 所示。在石英砂颗粒表面生成的碳酸钙几乎全都为亚稳定的球霰石, 占比达 96%, 而在钙质砂颗粒上生成的碳酸钙主要为球霰石, 占比为 85.8%, 但仍有 14.2% 的方解石, 说明钙质砂颗粒能促进生成更多的方解石。

无水碳酸钙的晶型有 3 种, 按照热力学稳定性从低到高分别为球霰石、文石和方解石, 而两种砂颗粒表面沉淀的碳酸钙只有球霰石和方解石两种晶型。这主要是受温度条件控制, 在 14°C~30°C 的环境中, 作为碳酸钙各晶型前体的无定形碳酸钙 (ACC) 将转化为球霰石和方解石^[32]。很多学者的研究也证实了这一点, 在接近室温条件且无添加剂的情况下合成的碳酸钙为球霰石和方解石^[33]。Chang 等^[31]认为温度是影响碳酸钙晶型选择最关键的因素。本次试验的 MICP 反

应条件为室温环境, 因此生成的碳酸钙为球霰石和方解石两种晶型(图7, 8)。

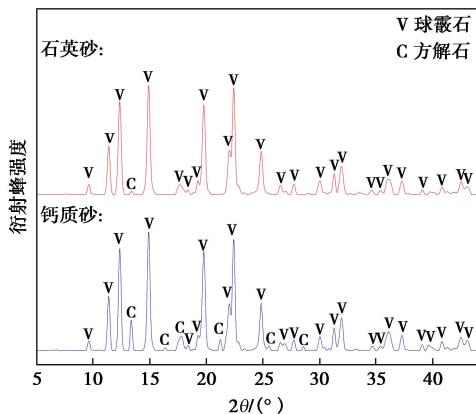


图7 砂颗粒表面碳酸钙的XRD分析图谱

Fig. 7 XRD analysis of calcium carbonate on surface of sand particles

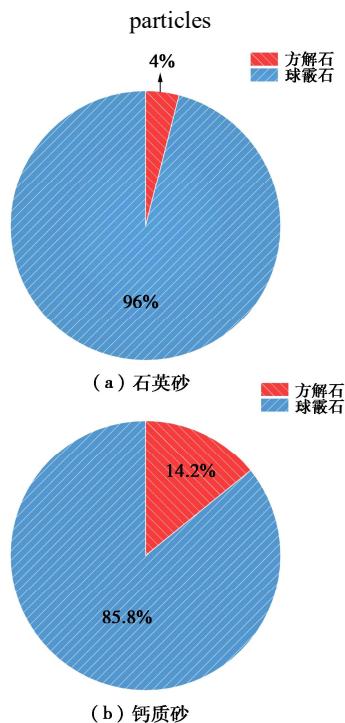


图8 砂颗粒表面碳酸钙晶型选择

Fig. 8 Selection of polymorphs of calcium carbonate precipitated on surface of sands

需要指出的是, 球霰石是碳酸钙的亚稳态晶型, 在自然界中并不多见, 因为形成的碳酸钙遵循奥斯特瓦尔德熟化过程, 亚稳定的球霰石会通过溶解重结晶的方式形成更加稳定的方解石^[34]。本试验中两种砂颗粒表面的碳酸钙都以球霰石为主, 这是因为奥斯特瓦尔德熟化过程会被有机质抑制^[11]。有机分子可以吸附在球霰石晶体上, 从而抑制球霰石的溶解^[35]。此外, 已有报道显示, 有机质表面的酸性官能团(例如羧基)可以络合溶液中的钙离子, 由于立体化学结构和球霰石更加匹配从而易作为有机模板促进球霰石的沉淀^[36-37]。主要由肽聚糖、磷壁酸等组成的革兰氏阳性菌细胞壁

表面有很多酸性官能团, 而EPS中富含着多糖、蛋白质、多肽等有机大分子, 利于球霰石的生成, 因此两种样片中球霰石都是主要晶型。Lü等^[11]也在MICP水溶液反应过程中发现: 0.1 mol/L胶结液的试验条件下相比更高的胶结液浓度生成了更多的球霰石, 并且在碳酸钙表面观察到更多的细菌印记, 进一步佐证了上述分析。

相比石英砂, 钙质砂表面生成了更多的方解石, 这是由于钙质砂与生成的碳酸钙具有结构或化学的相似性, 其成核界面能低于石英砂颗粒, 较低的界面能可以导致更多的碳酸钙矿物相形成^[29]。尽管有大量有机质作为动力学抑制剂, 在热力学控制下, 碳酸钙基底可以生成更稳定的方解石。而石英砂与碳酸钙不存在结构或化学上的相似性, 其诱导异相成核的能力较弱, 更易受动力学而非热力学的控制, 加上有机质的影响, 奥斯特瓦尔德规则控制着碳酸钙的生成, 所以更倾向形成亚稳定的球霰石^[38]。需要强调的是, 微生物矿化过程十分复杂, 涉及微生物学、晶体化学、矿物学等多学科交叉, 尤其是微生物-矿化产物-基底之间的相互作用方式与机制, 仍需要更加细致深入的研究。

2.3 碳酸钙晶貌

SEM结果显示, 石英砂颗粒表面生成的碳酸钙粒径相对较大, 多为球形碳酸钙以及边缘附着有极少量菱面体颗粒(图9(a))。钙质砂颗粒表面生成的碳酸钙多为均质的板状碳酸钙以及较多的菱面体颗粒(图9(b)), 薄板难以区分明显的碳酸钙颗粒, 类似包裹在颗粒表面的一层碳酸钙膜, 与Dyer等^[12]的观察结果相似。此外, 钙质砂表面生成的碳酸钙可以观察到大量黑色印记, 这是细菌死亡后留下的孔洞, 也表明钙质砂表面吸附了更多的细菌。

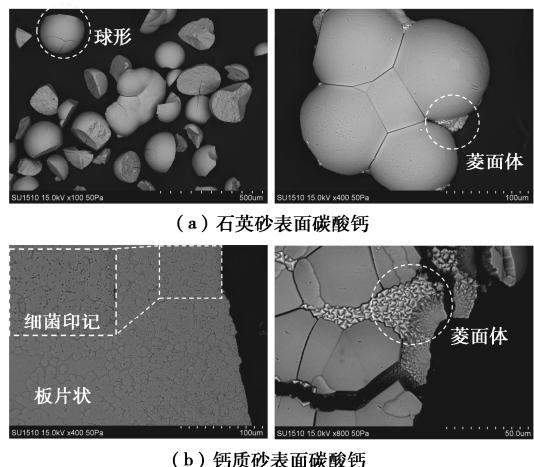


图9 扫描电镜下碳酸钙的形貌

Fig. 9 Morphologies of calcium carbonate under SEM

在两种砂颗粒表面上都出现了菱面体颗粒, 这是方解石的典型形貌^[11]。但两种砂颗粒表面碳酸钙的主

要形貌有显著差别, 这可以归因于成核位点数量的差异。石英砂表面成核位点数量少, 碳酸钙倾向于在有限的晶核上生长, 单晶生长空间并不受限, 且生成的矿物主要为以球体形式析出的球霰石, 球霰石一般以球体的形式析出, 所以在石英砂颗粒表面的碳酸钙为尺寸较大的球形颗粒。而钙质砂表面板片状碳酸钙是由于其表面成核位点数量更多, 单个晶体生长空间受到限制, 两个晶体在接触时将停止生长, 并相互融合, 导致单晶形貌不如石英砂样品明显。

2.4 胶结特性

图 10 为第二、三和四组样片进行的两轮超声震荡后砂颗粒表面碳酸钙的质量损失率。石英砂上碳酸钙的质量损失率平均值为 73.75%, 钙质砂上质量损失率平均值为 6.84%, 前者约为后者的 10 倍, 说明微生物在钙质砂颗粒上诱导生成的碳酸钙呈现更高的界面胶结强度。

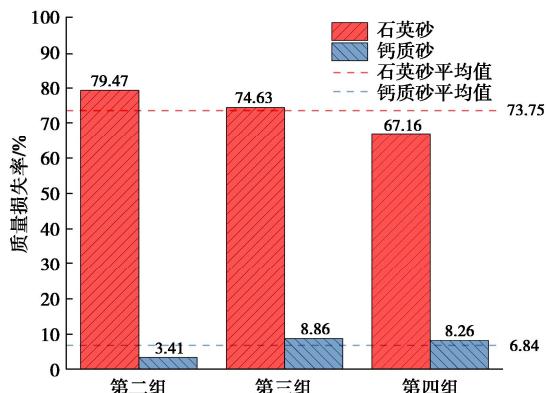


图 10 超声震荡后碳酸钙质量损失率

Fig. 10 Mass loss rates of calcium carbonate after ultrasonic tests

两种砂颗粒表面碳酸钙胶结特性呈现如此大的差异, 归结起来主要有以下 3 方面的原因。

(1) 晶型因素。Lü 等^[11]研究发现由于方解石是热力学上最稳定的碳酸钙晶型, 所以方解石的胶结性能要优于球霰石。这可以部分解释本文结果: 在钙质砂表面生成了更多的方解石, 所以有更高的胶结强度。

(2) 晶貌因素: 从图 9 中碳酸钙形貌可以明显观察到, 石英砂表面碳酸钙颗粒尺寸更大, 相同面积上的界面胶结失效将导致更大体积/质量的碳酸钙脱落。此外, 相比于钙质砂表面的板片状碳酸钙颗粒, 石英砂表面与球形碳酸钙颗粒之间的有效接触面积相对较小, 在荷载作用下更容易脱落。

(3) 有机质含量因素。Rong 等^[39]认为 MICP 生成的碳酸钙是通过有机质与石英砂颗粒形成氢键达到胶结效果, MICP 胶结钙质砂还未有类似的机理研究, 但碳酸钙与有机质间也可以形成氢键^[40], 而钙质砂表

面吸附了更多的细菌, 碳酸钙与基底之间有更多的有机质起连接作用, 故而有更强的胶结特性。

总而言之, 界面胶结特性是 MICP 技术固土机理研究的重要内容, 也是评价土样承载能力的重要依据^[18]。然而, 目前学界关于这方面的研究进展比较缓慢, 今后有必要从界面微观力学作用机制角度开展更细致深入的研究工作。

3 结 论

通过一系列试验探究了钙质砂和石英砂矿物成分对 MICP 过程的影响, 结合微生物学、晶体化学、结晶矿物学等其他相关学科的理论, 系统分析了试验现象背后的机理, 主要得到以下 4 点结论。

(1) 钙质砂颗粒比石英砂颗粒更利于微生物诱导生成碳酸钙。这主要是因为: 相比于石英砂, 钙质砂表面与细菌相互作用能量更低, 更利于细菌吸附; 以碳酸钙为主要成分的钙质砂作为碳酸钙异相成核基底的界面能远低于以二氧化硅为主要成分的石英砂, 碳酸钙成核点位和成核速率增加。

(2) 两种砂颗粒表面生成的碳酸钙以球霰石为主, 且有少量方解石, 这主要受环境温度和奥斯特瓦尔德规则控制。相比于石英砂, 钙质砂颗粒表面能生成更多的方解石, 这是因为钙质砂与生成的碳酸钙具有结构或化学的相似性, 其成核界面能低于石英砂颗粒。

(3) 微生物在不同矿物基底上诱导生成的碳酸钙晶型晶貌存在差异: 石英砂表面生成的碳酸钙晶体为较大的球形, 而钙质砂表面生成的碳酸钙晶体主要呈板片状。这可以归因于两种基底对应的成核位点数量不同, 从而对晶核生长的限制作用呈现差异。

(4) 微生物在钙质砂颗粒上诱导生成的碳酸钙呈现的界面胶结强度远高于石英砂, 这主要与碳酸钙晶型、晶貌以及表面有机质含量有关。总体上, 方解石的胶结性能要优于球霰石。

参 考 文 献:

- [1] 程晓辉, 麻 强, 杨 钻, 等. 微生物灌浆加固液化砂土地基的动力反应研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(8): 1486-1495. (CHENG Xiaohui, MA Qiang, YANG Zuan, et al. Dynamic response of liquefiable sand foundation improved by bio-grouting[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(8): 1486-1495. (in Chinese))
- [2] 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(北京), 2014. (ZHAO Qian.

- Experimental Study on Soil Improvement Using Microbial induced Calcite Precipitation (MICP)[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2014. (in Chinese))
- [3] 董博文, 刘士雨, 俞 缙, 等. 基于微生物诱导碳酸钙沉淀的天然海水加固钙质砂效果评价[J]. 岩土力学, 2021, 42(4): 1104-1114. (DONG Bowen, LIU Shiyu, YU Jin, et al. Evaluation of the effect of natural seawater strengthening calcareous sand based on MICP[J]. Rock and Soil Mechanics, 2021, 42(4): 1104-1114. (in Chinese))
- [4] VAN PAASSEN L. BiogROUT, Ground Improvement by Microbial Induced Carbonate Precipitation[D]. Netherlands: Delft University of Technology, 2009.
- [5] 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 Hanlong, 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))
- [6] 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 Chunxiang, WANG Anhui, WANG Xin. Advances of soil improvement with bio-grouting[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, 36(6): 1537-1548. (in Chinese))
- [7] 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): 1291-1298. (LI Chi, WANG Shuo, WANG Yanxing, et al. Field experimental study on stability of bio-mineralization crust in the desert[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, 40(4): 1291-1298. (in Chinese))
- [8] 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 Hanlong, et al. Research advances in biogeotechnologies[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, 38(4): 643-653. (in Chinese))
- [9] 刘士雨, 俞 缙, 曾伟龙, 等. 微生物诱导碳酸钙沉淀修复三合土裂缝效果研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2020, 39(1): 191-204. (LIU Shiyu, YU Jin, ZENG Weilong, et al. Repair effect of tabia cracks with microbially induced carbonate precipitation[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2020, 39(1): 191-204. (in Chinese))
- [10] 孙潇昊, 缪林昌, 吴林玉, 等. 低温条件微生物 MICP 沉淀产率试验研究 [J]. 岩土工程学报, 2019, 41(6): 1133-1138. (SUN Xiaohao, MIAO Linchang, WU Linyu, et al. Experimental study on precipitation rate of MICP under low temperatures[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, 41(6): 1133-1138. (in Chinese))
- [11] LÜ C, TANG C S, ZHU C, et al. Environmental dependence of microbially induced calcium carbonate crystal precipitations: experimental evidence and insights[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2022, 148(7): 04022050.
- [12] DYER M, VIGANOTTI M. Oligotrophic and eutrophic MICP treatment for silica and carbonate sands[J]. Bioinspired Biomimetic and Nanobiomaterials, 2017, 6(3): 168-183.
- [13] MONTOYA B M. Bio-Mediated Soil Improvement and the Effect of Cementation on the Behavior, Improvement, and Performance of Sand[D]. Davis: University of California, 2012.
- [14] CHUNG F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures: II Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures[J]. Journal of Applied Crystallography, 1974, 7(6): 526-531.
- [15] DOWNS R T, HALL-WALLACE M. The American mineralogist crystal structure database[J]. American Mineralogist, 2003, 88(1): 247-250.
- [16] SEIFAN M, BERENJIAN A. Application of microbially induced calcium carbonate precipitation in designing bio self-healing concrete[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2018, 34(11): 115-168.
- [17] GÖRGEN S, BENZERARA K, SKOURI-PANET F, et al. The diversity of molecular mechanisms of carbonate biomineratization by bacteria[J]. Discover Materials, 2020, 1(1): 1-20.
- [18] DEJONG J T, MORTENSEN B M, MARTINEZ B C, et al. Bio-mediated soil improvement[J]. Ecological Engineering, 2010, 36(2): 197-210.
- [19] ZHONG H, LIU G S, JIANG Y B, et al. Transport of bacteria in porous media and its enhancement by surfactants for bioaugmentation: a review[J]. Biotechnology Advances, 2017, 35(4): 490-504.
- [20] LIU Y, ZHANG C, HILPERT M, et al. Transport of Cryptosporidium parvum oocysts in a silicon micromodel[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(3): 1471-1479.
- [21] HOGG R, HEALY T W, FUERSTENAU D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions[J]. Transactions of The Faraday Society, 1966, 62: 1638-1651.
- [22] GREGORY J. Approximate expressions for retarded van der waals interaction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 83(1): 138-145.

- [23] LIU Y, KUHLENSCHMIDT M S, KUHLENSCHMIDT T B, et al. Composition and conformation of cryptosporidium parvum oocyst wall surface macromolecules and their Effect on Adhesion Kinetics of oocysts on quartz surface[J]. *Biomacromolecules*, 2010, **11**(8): 2109-2115.
- [24] SHARMA P K, HANUMANTHA RAO K. Analysis of different approaches for evaluation of surface energy of microbial cells by contact angle goniometry[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, **98**(3): 341-463.
- [25] VAN OSS C J. Acid-base interfacial interactions in aqueous media[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, **78**: 1-49.
- [26] JANCZUK B, ZDZIENNICKA A. A study on the components of surface free energy of quartz from contact angle measurements[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, **29**(13): 3559-3564.
- [27] HOLYSZ L, CHIBOWSKI E. Surface free energy components of calcium carbonate and their changes due to radiofrequency electric field treatment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, **164**(1): 245-251.
- [28] YOREO J D, VEKILOV P G. Principles of crystal nucleation and growth[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2003, **54**: 57-93.
- [29] 邬冠群. 造岩矿物表面性质对碳酸钙矿物成核生长过程影响研究[D]. 南京: 南京大学, 2021. (WU Guanqun. The Effect of Surface Properties of Rock-forming Minerals on Nucleation and Growth of Calcium Carbonates[D]. Nanjing: Nanjing University, 2021. (in Chinese))
- [30] LIOLIOU M G, PARASKEVA C A, KOUTSOUKOS P G, et al. Heterogeneous nucleation and growth of calcium carbonate on calcite and quartz[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **308**(2): 421-428.
- [31] CHANG R, KIM S, LEE S, et al. Calcium carbonate precipitation for CO₂ storage and utilization: a review of the carbonate crystallization and polymorphism[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2017, **5**: 1-12 .
- [32] OGINO T, SUZUKI T, SAWADA K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, **51**(10): 2757-2767.
- [33] CHEN J, XIANG L. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures[J]. *Powder Technology*, 2009, **189**(1): 64-69.
- [34] ZHANG W, JU Y, ZONG Y, et al. In situ real-time study on dynamics of microbially induced calcium carbonate precipitation at a single-cell level[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, **52**(16): 9266-9276.
- [35] KONOPACKA-LYSKAWA D. Synthesis methods and favorable conditions for spherical vaterite precipitation: a review[J]. *Crystals*, 2019, **9**(4): 223.
- [36] TONG H, MA W T, WANG L L, et al. Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via a l-aspartic acid inducing process[J]. *Biomaterials*, 2004, **25**(17): 3923-3929.
- [37] SONDI I, SALOPEK-SONDI B. Influence of the primary structure of enzymes on the formation of CaCO₂ polymorphs: a comparison of plant (*Canavalia ensiformis*) and bacterial (*Bacillus pasteurii*) ureases[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(19): 8876-8882.
- [38] RODRIGUEZ-NAVARRO C, JROUNDI F, SCHIRO M, et al. Influence of substrate mineralogy on bacterial mineralization of calcium carbonate: implications for stone conservation[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2012, **78**(11): 4017-4029.
- [39] RONG H, QIAN C X. Binding functions of microbe cement[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, **17**(3): 334-340.
- [40] SUN T, HAO W T, LI J R, et al. Preservation properties of in situ modified CaCO₃-chitosan composite coatings[J]. *Food Chemistry*, 2015, **183**: 217-226.