

# 基于 MICP 改性的广州南沙区水泥土的 强度及微观特征\*

李日升, 张澄博, 杨明, 王曦, 刘锋涛

中山大学地球科学与工程学院, 广东 珠海 519082

**摘要:** 利用微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP, microbial induced carbonate precipitation) 技术, 研究了改善广州南沙区水泥土强度的可行性。将巴氏芽孢杆菌菌液和尿素混合溶液制成菌液组水泥土试样, 与空白对照组、培养基组试样的无侧限抗压强度进行比较, 并通过离子浓度监测、XRD、SEM 和压汞实验研究了细菌对水泥土微观结构的影响, 探讨了强度改善的机理。实验结果表明: 菌液组水泥土在第 7 天、14 天、28 天的抗压强度分别比空白对照组高 91.3%、53.4%、45.3%, 改善幅度随养护时间增加而降低。菌液中的培养基和尿素对水泥土强度存在负面影响。巴氏芽孢杆菌在菌液组水泥土内部发生尿素水解反应并提供成核位置, 促使大量游离  $\text{Ca}^{2+}$  转为含钙矿物沉淀, 生成了更多的方解石和水化硅酸钙 (C-S-H), 减小了孔隙体积和孔径尺寸, 使水泥土内部颗粒联结和空间结构更紧密, 从而改善了水泥土的强度。

**关键词:** 水泥土; 微生物诱导碳酸钙沉淀; 尿素水解; 微观结构

**中图分类号:** TU411 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2022)04-0133-09

## Strength and microstructure characteristics of MICP-modified cement soil in Nansha District of Guangzhou

LI Risheng, ZHANG Chengbo, YANG Ming, WANG Xi, LIU Fengtao

School of Earth Sciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China

**Abstract:** The feasibility of using microbial induced carbonate precipitation (MICP) to improve the strength of cement soil in Nansha District of Guangzhou is studied. The unconfined compressive strength of the bacteria solution group cement soil, made by the mixed solution of bacteria solution and urea, is compared with the control group and the medium group. The effect of bacteria on the microstructure of cement soil is studied by ion concentration monitoring, XRD, SEM and mercury intrusion test, and the mechanism of strength improvement is discussed. The experimental results show that the compressive strength of 7 days, 14 days and 28 days in the bacteria solution group is 91.3%, 53.4% and 45.3% higher than that in the control group respectively, and the improvement range decreases with the increase of curing time. The medium and urea have negative effects on the strength of cement soil. *Sporosarcina pasteurii* hydrolyzes urea and provides nucleation site in the bacteria solution group cement soil, which promotes a large number of free  $\text{Ca}^{2+}$  to transform into calcium mineral precipitation, generates more calcite and hydrated calcium silicate (C-S-H), reduces the pore volume and pore size, makes the internal particle connection and spatial structure of cement soil more compact, thus

\* 收稿日期: 2021-05-12

录用日期: 2021-06-04

网络首发日期: 2022-01-26

基金项目: 广东省自然科学基金 (2018A030313897)

作者简介: 李日升 (1995年生), 男; 研究方向: 岩土工程; E-mail: lirsh6@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 张澄博 (1970年生), 男; 研究方向: 水文地质与工程地质; E-mail: eeszcb@mail.sysu.edu.cn

improving the strength of cement soil.

**Key words:** cement soil; MICP; urea hydrolysis; microstructure

广州南沙区位于珠江三角洲的几何中心,地貌为珠江三角洲冲积平原,广泛分布着多层软土<sup>[1]</sup>。近地表的第一层软土约 20 m 厚,压缩性大、承载力低,工程性质差<sup>[2]</sup>,是各类工程重点利用与加固处理的对象<sup>[3]</sup>。由于水泥搅拌法工期短、振动和噪音小,广州南沙区的工程项目常用水泥搅拌法进行地基处理。为缩短工期,往往需要提高水泥标号<sup>[4-5]</sup>或增加水泥掺量<sup>[6-7]</sup>以提高水泥土强度,这将增加工程成本且间接增多碳排放,不利于经济与环境的协调发展,有必要寻找新的绿色环保型的水泥土强度改善方法。

近年来,研究人员发现利用微生物活性可诱导生成碳酸钙矿物,从而改善材料性质,这种技术被称为微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP, microbial induced carbonate precipitation)。该技术能耗低,对环境友好,具有广阔的应用前景<sup>[8]</sup>。由于碳酸钙与水泥的水化产物有较好的相容性, MICP 用于修复水泥基材料的裂缝、提高水泥基材料的强度<sup>[9-10]</sup>,成为土木工程领域的研究热点。研究<sup>[11-12]</sup>发现,将细菌直接添加至水泥基材料,能有效地发生生物矿化作用改善强度。Achal 等<sup>[13]</sup>从水泥分离出菌株 *Bacillus* sp. CT-5,用该菌液代替水制作水泥砂浆试块,在含尿素的培养基溶液中养护 28 d 后,抗压强度比纯水泥砂浆高 36%。Bundur 等将巴氏芽孢杆菌菌液直接掺入水泥砂浆,发现 330 d 后的水泥砂浆中仍有部分细菌保持活细胞状态<sup>[14]</sup>,巴氏芽孢杆菌促进生成了大量碳酸钙,提高了水泥砂浆的抗压强度<sup>[15]</sup>。以上研究成果都表明添加细菌可以提高水泥基材料强度,但研究对象主要是混凝土(水泥+砂石)和水泥砂浆(水泥+砂),针对水泥土的研究尚不多见。水泥土由水泥和天然土壤组成,土壤的性质往往比砂、石复杂,土中含有的多种矿物成分可与水泥发生复杂的反应<sup>[16-17]</sup>,且对 MICP 效果存在一定影响<sup>[18-20]</sup>。MICP 技术对水泥土强度的影响,及其微观变化特征,是开展 MICP 改性水泥土研究的首要问题。

本文以广州南沙区水泥土为研究对象,选取巴氏芽孢杆菌(*Sporosarcina pasteurii*)为实验菌株,用直接掺入的方法制备微生物水泥土试样,同时设置对照组和培养基组,探究 MICP 改善水泥

土抗压强度的可能性。通过离子浓度监测、SEM、XRD、压汞分析等实验分析细菌对水泥土的化学成分、微观形貌、孔隙结构的影响。本研究为改善广州南沙区水泥土强度提供了新的方法和思路。

## 1 材料与试验方法

### 1.1 土样性质

广州南沙区属于珠江三角洲冲积平原(滨海沉积区),取样场地揭露的地层主要为:新生界第四系(Q)。第四系由人工填土层(Q<sub>4</sub><sup>ml</sup>)、海陆交互相淤泥、砂土(Q<sub>4</sub><sup>mc</sup>)等、冲洪积砂、土层(Q<sub>3+4</sub><sup>al+pl</sup>)组成,覆盖于基岩之上。海陆交互相层(Q<sub>4</sub><sup>mc</sup>)分为三个亚层,分别为淤泥、淤泥质土、淤泥质粉细砂。实验土样为广州南沙区万顷沙镇海陆交互相(Q<sub>4</sub><sup>mc</sup>)的淤泥质土。

土样含水率为 42.26%,天然密度为 1.61 g/cm<sup>3</sup>,颗粒密度为 2.58 g/cm<sup>3</sup>,孔隙比为 1.28,饱和度为 85%,有机质含量为 0.51%。土的塑限和液限分别为 17.09% 和 31.15%,塑性指数为 14.06,可塑性强,液性指数为 1.79。按《土的工程分类标准》(GB/T 50145-2007)分类,所用土样属于低液限黏土(CL)。利用 X 射线衍射分析计算土样的矿物组成,结果如表 1 所示。土样主要由石英和黏土矿物(伊利石、高岭石、绿泥石)组成,未识别出方解石的特征峰。

表 1 土样的矿物组成及比例

Table 1 Mineral composition and proportion of soil samples

矿物	石英	伊利石	高岭石	绿泥石	长石	黄铁矿
占比 / %	29.5	24.6	22.7	17.6	3.9	1.6

按《土工试验方法标准》(GB/T 50123-2019)测得土样的易溶盐总量、成分,结果见表 2。土样易溶盐主要为 Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>等离子,无 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>溶出。土样 pH 值为 7.56。

将土样自然风干后碾碎过 1 mm 的筛,用于制备水泥土。对过筛后土样进行激光粒度分析,粒径级配曲线如图 1 所示。土的粒径主要分布在 0~75 μm,黏粒和粉粒占 97%,不均匀系数 C<sub>u</sub> 为 4.9,曲率系数 C<sub>s</sub> 为 0.72,土样粒径均匀,级配不良。

表2 土样的易溶盐总量及成分

易溶盐总量	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
1 600	91.71	643.39	300.94	0	142.60	21.93

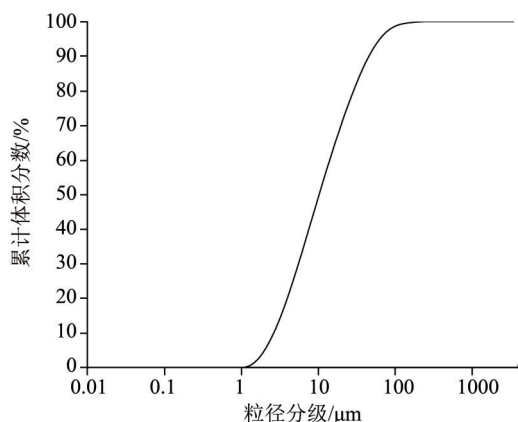


图1 取用土样的粒径分布曲线

Fig. 1 Particle size distribution curve of soil sample

## 1.2 菌液及培养基

巴氏芽孢杆菌 (*Sporosarcina pasteurii*) 是微生物自修复混凝土研究中常用的诱导碳酸钙沉淀的解脲细菌<sup>[14-15, 21-23]</sup>。巴氏芽孢杆菌具有较高的脲酶活性<sup>[24]</sup>, 能在混凝土环境 (pH=12.9) 下大量存活并保留较低的脲酶活性和不变的表面电荷<sup>[23]</sup>, 并可在混凝土中诱导生成大量碳酸钙沉淀, 改善内部结构和力学性质<sup>[14-15]</sup>。水泥土前期内部 pH 可达 12 以上<sup>[25]</sup>, 因此选用巴氏芽孢杆菌为试验菌株。

将购得的巴氏芽孢杆菌冻干细菌进行复活培养。液体培养基由 15 g 酪蛋白胨、5 g 大豆蛋白胨、5 g 氯化钠、20 g 尿素和 1 L 去离子水配制而成, pH 调节至 7.3。在接种巴氏芽孢杆菌前, 培养基在 121 °C 的条件下高温灭菌 15 min 后自然冷却, 获得无菌液体培养基。将巴氏芽孢杆菌按 1% 的接种量接种至无菌培养基, 在 30 °C 的恒温条件下静置培养 48 h, 获得巴氏芽孢杆菌菌液, 菌液浓度调整为 OD<sub>600</sub>=1.2。用 Whiffin 的方法<sup>[24]</sup> 测得菌液的脲酶活性为 11.4 mmol/ (L·min)。

## 1.3 水泥土制备与试验

采用普通硅酸盐水泥 P. O 42.5 型, 水泥的氧化物成分如表 3 所示。根据工程经验, 按土样的含水量为 45%, 水泥掺入比 (水泥与湿土的质量比) 取 15%, 水灰比 (水与掺入水泥的质量比) 取 1.5, 制作水泥土试样。参考 Achal 等<sup>[13]</sup> 和 Bundur 等<sup>[15]</sup> 的实验, 设置三组水泥土试样:

表3 P. O 42.5 型水泥氧化物成分

成分	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
含量/ %	55.60	23.80	4.70	4.30	3.90	2.30

①对照组: 由纯水配制水泥土。

②菌液组: 由等体积巴氏芽孢杆菌菌液和 40 g/L 尿素溶液组成的混合溶液代替纯水配制水泥土。

③培养基组: 由等体积无菌液体培养基和 40 g/L 尿素溶液组成的混合溶液代替纯水配制水泥土。

其中尿素溶液浓度设置为 40 g/L, 根据 Okwadha 和 Li 的研究成果该浓度是巴氏芽孢杆菌进行 MICP 的最佳尿素浓度<sup>[26]</sup>, 同时该浓度也便于工程中快速配制。另外, 本研究利用水泥成分中的氧化钙和土样溶出的游离钙离子作为 MICP 的钙源。已有研究证明水泥成分中的氧化钙可作为 MICP 的有效钙源<sup>[27-28]</sup>, 且考虑到额外钙源的添加可能对水泥土的强度造成较大影响, 不利于分析 MICP 对水泥土强度的影响, 因此不额外添加钙源。

分别将各组溶液、水泥和土倒入砂浆搅拌机搅拌均匀, 然后将水泥土装入边长为 25 mm 的立方体模具震动密实, 在 20 °C、湿度 95% 的条件下养护 24 h 后拆模, 继续置于水中养护至一定龄期。由于实际工程对工期要求较为严格, 工程师往往更关注水泥土的早期强度能否满足安全施工要求, 并通过早期强度推算 90 d 标准龄期的强度。将养护龄期设置为 7、14、28 d。其中各试验组的每个养护龄期含有 6 个试块, 每 6 个试块置于容积为 1.5 L 的密封盒中用 1 L 去离子水密封养护, 在养护期间监测养护溶液的 Ca<sup>2+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度, 达到养护龄期后将每个密封盒中的试块全部取出进行无侧限压缩试验, 取压缩破坏后的试块进行 XRD、SEM 和压汞分析等微观实验。

## 2 结果与分析

### 2.1 无侧限抗压强度

用 MTS EXCEED E45 电子万能试验机对水泥

土试块进行无侧限压缩实验,以 0.03 kN/s 的速率进行连续加荷,直至试块破坏,将测得的峰值强度定为试块的无侧限抗压强度。为减小误差,取同组 6 个试块的无侧限抗压强度平均值为该组的抗压强度。对照组、菌液组、培养基组在各养护龄期下的平均抗压强度,如图 2 所示。

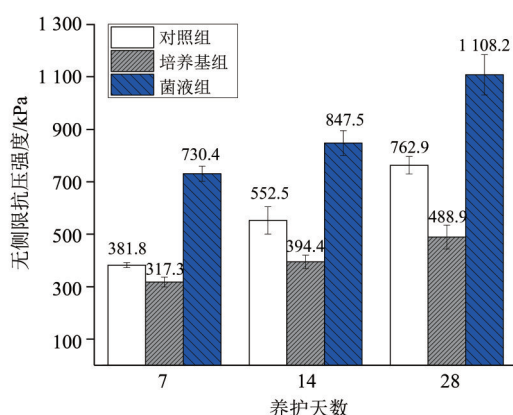


图 2 各组试样在养护 7、14、28 天时平均抗压强度

Fig. 2 The average compressive strength of each group of samples after curing for 7, 14 and 28 days

由图 2 可以看出,所有试验组的无侧限抗压强度均随养护龄期的增加而增加。其中菌液组的抗压强度明显比空白对照组的高,在 7、14、28 天的

养护龄期下分别比空白对照组强度高出 91.3%、53.4%、45.3%,改善的幅度随养护时间增加而减小。可以说明通过直接掺入细菌和尿素可大幅提高广州南沙区水泥土的强度。培养基组的抗压强度在各养护龄期均比空白对照组的强度低,在养护龄期为 7、14、28 天时比空白对照组低 16.9%、28.6%、35.9%,可见培养基和尿素对水泥土强度存在削弱作用。对比菌液组与培养基组的抗压强度,可发现在各养护龄期下菌液组的抗压强度均为培养基组的 2 倍以上,可以看出巴氏芽孢杆菌在水泥土强度改善中起重要的作用。

## 2.2 养护溶液的化学性质变化

养护溶液的化学性质与水泥土内部孔隙溶液的化学性质紧密相关,孔隙溶液的化学性质有助于解释宏观强度结果。因此,监测了菌液组与培养基组中养护溶液  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$  的浓度变化。监测频率为 1~14 天每天一次,14~28 天每两天一次,每次用带有 0.22  $\mu\text{m}$  一次性滤头的针筒采集 3 mL 经过滤的养护溶液装入离心管,在离子浓度测试前将样品放于 4  $^{\circ}\text{C}$  环境保存。使用 Dionex ICS-900 离子色谱仪,遵循 ASTM D6919-17<sup>[29]</sup> 的规定用离子色谱法测定采集水样中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度。菌液组与培养基组中养护溶液  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$  浓度如图 3 所示。

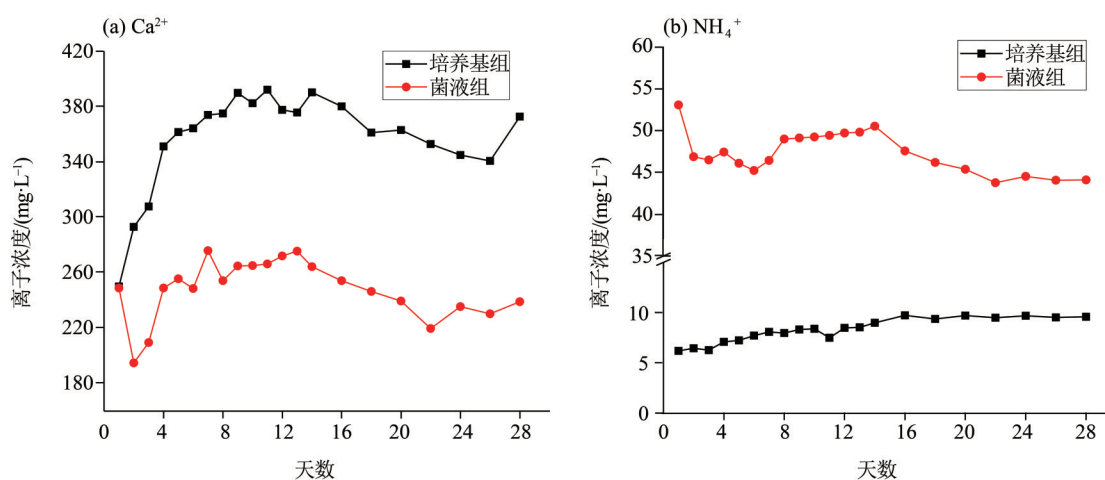


图 3 28 天内养护溶液的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$  离子浓度变化

Fig. 3 Changes of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  concentration in curing solution within 28 days

可以看出,菌液组和培养基组养护溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度总体上随养护龄期先增加后减小(图 3(a))。培养基组的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度在养护前期快速上升,在第 11 天达到最高值 392 mg/L,随后  $\text{Ca}^{2+}$  浓度缓慢下降。而菌液组的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度在养护 3 天内呈现下降

趋势,在第 4 天  $\text{Ca}^{2+}$  浓度回升到第 1 天的浓度水平,随后保持缓慢上升趋势,在第 13 天达到最高的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度 (275 mg/L),随后又缓慢下降。在相同养护龄期下,菌液组养护溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度均比培养基组低。除第 1 天以外,菌液组与培养基组的  $\text{Ca}^{2+}$

浓度相差 98 ~ 134 mg/L, 差异显著。因此可判定菌液组中低钙离子浓度是由于巴氏芽孢杆菌的存在使钙离子转变为沉淀产物, 降低了  $Ca^{2+}$  浓度。

菌液组和培养基组养护溶液中  $NH_4^+$  浓度的变化均较小(图 3(b)), 菌液组  $NH_4^+$  浓度呈缓慢减小的趋势, 培养基组  $NH_4^+$  浓度呈缓慢上升的趋势, 但菌液组  $NH_4^+$  浓度始终比培养基组高。在 28 d 内培养基组的  $NH_4^+$  浓度小于 10 mg/L, 而菌液组的  $NH_4^+$  浓度比培养基组的高 34 ~ 47 mg/L, 约为培养基组的 5 倍。可推测尿素在巴氏芽孢杆菌的作用下

被催化水解, 从而生成较多  $NH_4^+$  离子, 使菌液组养护溶液出现较高浓度的  $NH_4^+$  离子。

2.3 物相组成

为研究巴氏芽孢杆菌促使钙离子形成的难溶矿物类型, 对水泥土的物相组成进行分析。对菌液组与培养基组压缩破坏后的试块进行真空冻干处理, 取部分碎块用玛瑙研钵进行研磨, 采用日本理学 D-max 2500 进行 X 射线衍射分析 (XRD) 实验, 鉴定并计算物相组成。菌液组和培养基组试样的矿物成分鉴定结果, 如图 4 所示。

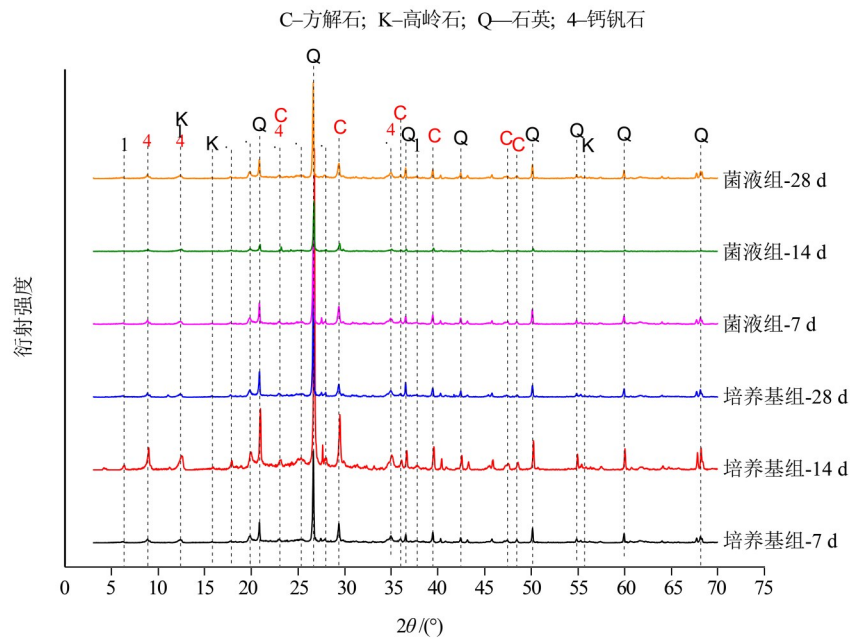


图4 培养基组与菌液组水泥土试样的矿物成分

Fig. 4 Mineral composition of cement soil samples of culture medium group and bacterial solution group

两组水泥土试样在各养护龄期中, 除了识别出石英、高岭石、伊利石、绿泥石等来自土样的原有矿物以外, 均识别出钙矾石和方解石的特征峰。在各养护龄期, 水泥土试块的矿物组成成分没有发生明显变化。说明巴氏芽孢杆菌的添加对水泥土的矿物组成类型无明显影响。对菌液组和培养基组试块养护第 7、28 天时矿物成分进行定量计算, 各矿物所占比例如表 4 所示。

由表 4 可以发现, 同一养护龄期下, 菌液组试块含有的方解石比例比培养基组大, 表明细菌的添加改变了水泥土中的矿物组成, 使水泥土内部生成了更多难溶的方解石, 导致养护溶液中游离的钙离子浓度降低。

2.4 微观结构分析

2.4.1 微观形貌 因 XRD 不能鉴定非晶形矿物, 利用 SEM 观察水泥土内部的矿物形貌特征以及空

表4 水泥土试样的矿物组成及占比

Table 4 Mineral composition and proportion of cement soil samples

试样	石英	伊利石	绿泥石	高岭石	方解石	钙矾石	%
培养基-7 d	31	24	12	10	13	2	
菌液组-7 d	32	26	11	9	14	1	
培养基-28 d	32	25	13	10	10	2	
菌液组-28 d	30	24	14	11	13	1	

间结构特点。取内部水泥土碎块进行喷金处理, 使用 SEM 对微观形貌进行观察。菌液组和培养基组的微观结构如图 5 所示。

在菌液组内部观察到菱形晶体, 颗粒较大, 尺寸在 9~13  $\mu m$  之间, 且观察到较多的水化硅酸钙 (C-S-H), 如图 5(a) 和图 5(c) 所示。图 5(a) 中, 菱形晶体表面存在一些孔洞,

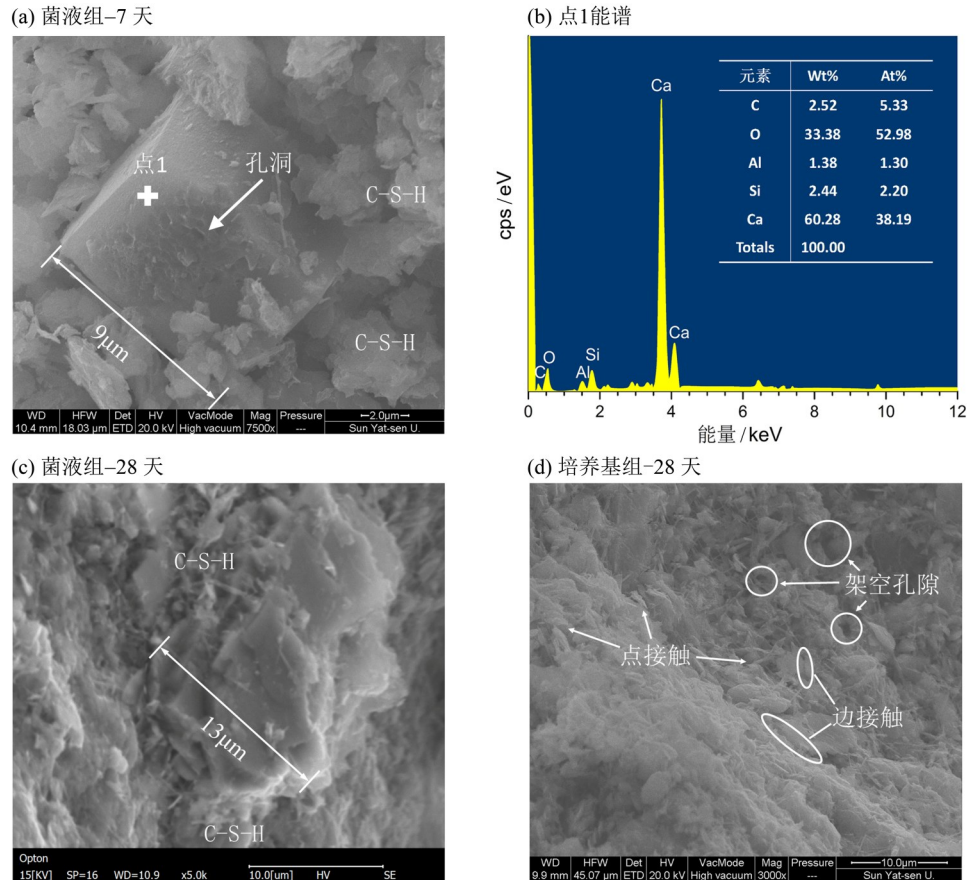


图5 菌液组和培养基组试块的微观形貌特征

Fig. 5 Microstructure of cement soil in bacterial solution group and culture medium group

这与其他学者观察到细菌在矿物表面留下的孔洞相似<sup>[11, 30-31]</sup>, 推测这些孔洞是巴氏芽孢杆菌留下的痕迹。对菱形晶体进行能谱分析, 结果如图5(b)所示, 晶体主要组成元素为C、O和Ca, 可以判断该菱形晶体为方解石。这说明微生物在水泥土中充当成核位点诱导生成了碳酸钙沉淀。在同一养护龄期中(如28 d), 菌液组的内部颗粒之间形成碳酸钙胶结连结, 结构变得更为密实, 如图5(c)所示。而培养基组内部颗粒的连结方式以点接触与边接触为主, 能观察到较多的架空孔隙, 如图5(d)所示。对比菌液组和培养基组的微观形貌, 表明巴氏芽孢杆菌改善了水泥土内部颗粒的连结情况, 使内部结构更紧密。

**2.4.2 孔隙结构** 为了进一步评价水泥土内部空间结构紧密程度, 进行了压汞测试。用压汞仪(麦克 AutoPore IV 9500)测定试块的孔隙结构特征。菌液组和培养基组水泥土试块在养护7、28 d后的孔隙结构特征, 如图6所示。

由图6(a)可以看出, 菌液组孔体积随养

护时间的增加而减小, 从第7天的0.502 mL/g减小到第28天的0.485 mL/g。同一养护龄期, 菌液组的孔体积均比培养基组的小, 这与SEM观察中菌液组结构更密实的结果相吻合。由图6(b)可以发现, 养护龄期为7天时菌液组出现概率最大的孔径(最可几孔径)比培养基组稍低, 分别为675 nm和681 nm; 当养护龄期为28天时, 菌液组的最可几孔径减小, 而培养基组的增大, 菌液组的最可几孔径明显小于培养基组, 两者差值为285 nm。这说明巴氏芽孢杆菌的添加减小了水泥土孔隙体积和孔径尺寸, 内部结构确实变得更密实。

### 3 讨论

#### 3.1 MICP改善广州南沙区水泥土强度的可行性

抗压强度结果表明, 菌液组水泥土的强度比空白对照组的高45.3%~91.3%, 因此MICP可以显著提高广州南沙区水泥土强度。尽管发现尿素和培养基的共同作用将使水泥土抗压强度降低16.9%~35.9%, 但菌液组水泥土中巴氏芽孢杆菌

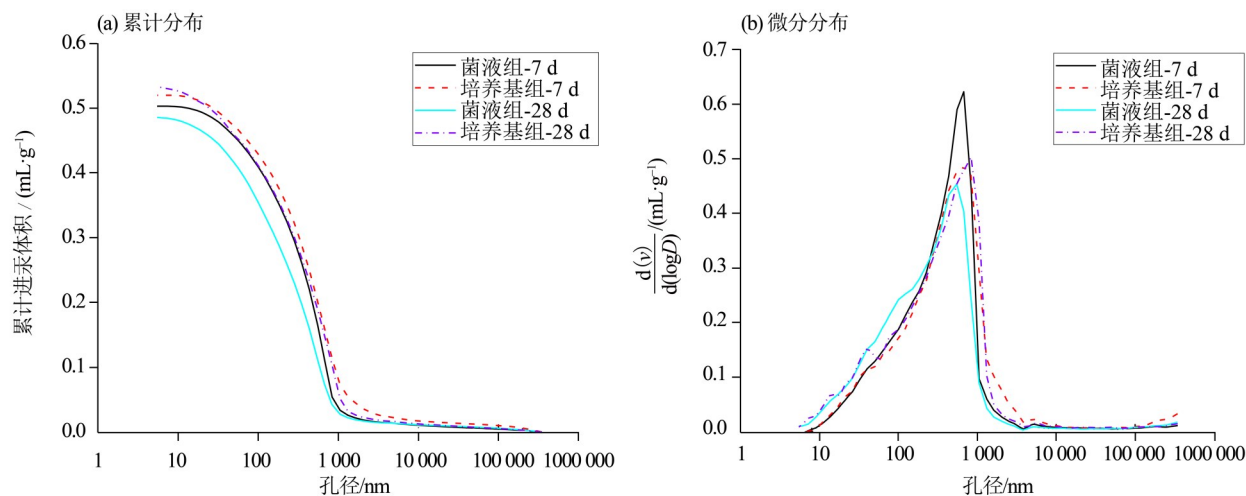


图6 菌液组和培养基组试块在养护第7、28天时的孔隙结构特征

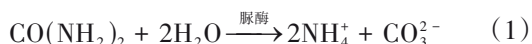
Fig. 6 Pore structure characteristics of bacterial solution group and culture medium group after curing for 7 and 28 days

对强度的改善作用大幅超过了培养基和尿素对强度造成的削弱作用。当培养基和尿素含量不同时,可能会对细菌活性和水泥土强度产生不同的影响<sup>[32]</sup>。而培养基和尿素的最佳浓度有待研究。

### 3.2 细菌改善水泥土强度的机制

菌液由无菌培养基培养而成,菌液组含有巴氏芽孢杆菌,培养基组不含巴氏芽孢杆菌,两者对比可分析巴氏芽孢杆菌对水泥土强度的影响。

分析菌液组和培养基组养护溶液中铵、钙离子浓度变化特征,从培养基组养护溶液中较低的 $\text{NH}_4^+$ 浓度推测土壤原有的微生物<sup>[33]</sup>具有较低脲酶活性,被培养基激活<sup>[34]</sup>,分解少量的尿素生成 $\text{NH}_4^+$ 。钙离子则来自于水泥中的氧化钙和土样的易溶盐。将培养基组养护溶液中的铵、钙离子浓度作为背景值,可知由于巴氏芽孢杆菌的存在,菌液组养护溶液中 $\text{NH}_4^+$ 浓度高了34~47 mg/L(约1.9~2.6 mol/L), $\text{Ca}^{2+}$ 浓度降低了98~134 mg/L(约2.5~3.4 mol/L)。结合XRD及SEM的观察结果,说明巴氏芽孢杆菌在水泥土中发生了基于尿素水解的MICP反应,反应式为



根据上述反应式,若尿素水解生成的碳酸根全部转为碳酸钙沉淀,则生成1.9~2.6 mol/L的 $\text{NH}_4^+$ ,理论上将使0.95~1.3 mol/L的 $\text{Ca}^{2+}$ 转为碳酸钙沉淀。实际的 $\text{Ca}^{2+}$ 减少量超过了理论消耗量的一倍,这说明菌液组养护溶液减少的 $\text{Ca}^{2+}$ ,除了部分被诱导生成碳酸钙沉淀以外,还有部分被诱导形成其他含钙矿物,如C-S-H等水泥的水化产物<sup>[35-36]</sup>。巴氏芽孢杆菌促进钙矿物生成的原因是

细菌表面呈负电性<sup>[37-38]</sup>,吸附了大量钙离子,提供了钙矿物沉淀的异相成核位点<sup>[35, 39]</sup>。

菌液组水泥土内部胶结物质较多(方解石、C-S-H等),使颗粒间的连结变得更紧密。由于内部孔隙被填充,减小了孔隙体积和孔径尺寸,改善了水泥土内部的微观结构,因此提高了水泥土的抗压强度。必须指出,菌液组含有的方解石比例仅比培养基组略高1~3个百分点,强度的改善作用可能主要由促进生成的水泥水化产物提供。细菌在水泥土中诱导生成的钙矿物类型及各矿物对强度改善的贡献仍有待进一步研究。

### 3.3 强度改善幅度的变化规律

从抗压强度试验结果可以看到,菌液组水泥土在第7天抗压强度改善幅度最大,改善幅度随着养护龄期的增加而减小,改善幅度呈现先大后小的规律,这与大多利用微生物改善水泥基材料强度的规律相似<sup>[11-12, 15, 40-41]</sup>。这种变化规律可从养护溶液中的离子浓度变化进行解释。养护期前3 d内 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度呈下降趋势,说明巴氏芽孢杆菌在水泥土养护初期促使大量 $\text{Ca}^{2+}$ 形成沉淀,使得前期强度改善幅度较大。在养护8 d后,菌液组养护溶液中钙离子的浓度变化与培养基组的变化相似,说明后期巴氏芽孢杆菌促进钙矿物沉淀的作用不明显,因此强度的改善幅度降低。这可能由于细菌受水泥土高碱性、低营养物质的影响,后期酶活性变低,尿素水解反应减缓,同时细菌无更多成核位置可提供,因此后期促进钙矿物生成的作用受限。MICP技术对于水泥土长期强度的影响有待进一步研究。

## 4 结 论

为提高广州南沙区水泥土的早期强度, 本文结合 MICP 技术制备了微生物水泥土, 研究了 MICP 提高水泥土无侧限抗压强度的可行性, 并从微观角度分析了细菌对水泥土抗压强度的影响, 得到的主要结论如下:

(1) MICP 技术可改善水泥土的早期强度。用等体积的巴氏芽孢杆菌菌液和 40 g/L 尿素混合溶液代替水制作微生物水泥土, 无需额外钙源和细菌保护载体的添加, 可使水泥土的第 7、14、28 天抗压强度提高 91.3%、53.4%、45.3%, 是一种绿色

高效的水泥土强度改善方法, 且强度的改善幅度呈先大后小的变化规律。

(2) 培养基和尿素成分将使水泥土强度降低 16.9%~35.9%, 巴氏芽孢杆菌是 MICP 水泥土强度提高的主要原因。

(3) 巴氏芽孢杆菌可在水泥土中进行尿素水解反应, 促进大量游离  $\text{Ca}^{2+}$  转为方解石和水化硅酸钙 (C-S-H) 等钙矿物沉淀。这些钙矿物沉淀使水泥土孔隙体积和孔径尺寸减小, 改善了内部颗粒的连结和空间结构, 从而显著地提高了水泥土的强度。

### 参考文献:

- [1] 周翠英, 牟春梅. 珠江三角洲软土分布及其结构类型划分[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2004, 43(6): 81-84.
- [2] 娄云雷, 李洪艺, 张碧龙, 等. 真空预压-电动条件下珠三角地区软土力学性质变化过程研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2015, 54(1): 64-69.
- [3] 张玉成, 杨光华, 胡海英, 等. 珠三角深厚软土地区浅基坑支护若干问题探讨[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(增刊1): 1-11.
- [4] 徐立胜, 陈忠, 张研. 水泥土搅拌法的室内试验研究[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2010, 38(4): 433-435.
- [5] 阮波, 阮庆, 田晓涛, 等. 淤泥质粉质黏土水泥土无侧限抗压强度影响因素的正交试验研究[J]. 铁道科学与工程学报, 2013, 10(6): 45-48.
- [6] 薛慧君, 申向东, 邹春霞, 等. 水泥土早期力学性能影响因素分析[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(8): 2056-2062.
- [7] 梁仁旺, 张明, 白晓红. 水泥土的力学性能试验研究[J]. 岩土力学, 2001(2): 211-213.
- [8] DEJONG J T, SOGA K, BANWARTS A, et al. Soil engineering in vivo: Harnessing natural biogeochemical systems for sustainable, multi-functional engineering solutions [J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2011, 8(54): 1-15.
- [9] 练继建, 高毛毛, 闫玥, 等. 基于 MICP 技术的自修复混凝土研究进展[J]. 南水北调与水利科技, 2019, 17(1): 164-177.
- [10] 王立成, 邹凯. 混凝土微生物自愈合技术研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1652-1662.
- [11] MAHESWARAN S, DASURU S S, MURTHY A R C, et al. Strength improvement studies using new type wild strain *Bacillus cereus* on cement mortar [J]. *Current Science*, 2014, 106(1): 50-57.
- [12] AMER A H, ABU B S, RAHMAN M, et al. Insight into the role of microbial calcium carbonate and the factors involved in self-healing concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 254: 119258.
- [13] ACHAL V, MUKHERJEE A, REDDY M, et al. Microbial concrete: Way to enhance the durability of building structures [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2011, 23(6): 730-734.
- [14] BUNDUR Z B, BAE S, KIRISITS M J, et al. Biomineralization in self-healing cement-based materials: Investigating the temporal evolution of microbial metabolic state and material porosity [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, 29(8): 04017079.
- [15] BUNDUR Z B, KIRISITS M J, FERRON R D. Biomineralized cement-based materials: Impact of inoculating vegetative bacterial cells on hydration and strength [J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 67: 237-245.
- [16] 储诚富. 水泥土搅拌法加固特殊软土的试验与应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2005.
- [17] HUNTER D. Lime-induced heave in sulfate-bearing clay soils [J]. *Journal of Geotechnical Engineering, American Society of Civil Engineers*, 1988, 114(2): 150-167.
- [18] MORTENSEN B M, HABER M J, DEJONG J T, et al. Effects of environmental factors on microbial induced calcium carbonate precipitation [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2011, 111(2): 338-349.
- [19] RODRIGUEZ-NAVARRO C, JROUNDI F, SCHIRO M, et al. Influence of substrate mineralogy on bacterial mineralization of calcium carbonate: Implications for stone

- conservation[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, 78(11): 4017-4029.
- [20] 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.
- [21] BUNDUR Z B, KIRISITS M J, FERRON R D. Use of pre-wetted lightweight fine expanded shale aggregates as internal nutrient reservoirs for microorganisms in bio-mineralized mortar[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 84: 167-174.
- [22] WILLIAMS S L, KIRISITS M J, FERRON R D. Optimization of growth medium for *Sporosarcina pasteurii* in bio-based cement pastes to mitigate delay in hydration kinetics[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2016, 43(4): 567-575.
- [23] WILLIAMS S L, KIRISITS M J, FERRON R D. Influence of concrete-related environmental stressors on biomineralizing bacteria used in self-healing concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 139: 611-618.
- [24] WHIFFIN V S. *Microbial CaCO<sub>3</sub> precipitation for the production of biocement*[D]. Perth: Murdoch University, 2004.
- [25] 车东日, 罗春泳, 沈水龙. 水泥混合上海黏土pH值和电导率与强度特性研究[J]. *岩土力学*, 2012, 33(12): 3611-3615.
- [26] OKWADHA G D O, LI J. Optimum conditions for microbial carbonate precipitation [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(9): 1143-1148.
- [27] ACHAL V, PAN X. Influence of calcium sources on microbially induced calcium carbonate precipitation by *Bacillus* sp. CR2 [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2014, 173(1): 307-317.
- [28] MONDAL S, GHOSH A. Investigation into the optimal bacterial concentration for compressive strength enhancement of microbial concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 183: 202-214.
- [29] ASTM. D6919-17, Standard test method for determination of dissolved alkali and alkaline earth cations and ammonium in water and wastewater by ion chromatography[S]. USA: ASTM, 2017.
- [30] DE MUYNCK W, DEBROUWER D, DE BELIE N, et al. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(7): 1005-1014.
- [31] LI M, ZHU X, MUKHERJEE A, et al. Biomineralization in metakaolin modified cement mortar to improve its strength with lowered cement content [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 178-184.
- [32] WANG L, JU S, CHU H, et al. Hydration process and microstructure evolution of low exothermic concrete produced with urea [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 248: 118640.
- [33] SANG S, DAI H, HU B X, et al. The study of hydrogeochemical environments and microbial communities along a groundwater salinity gradient in the Pearl River Delta, China [J]. *Water*, 2019, 11(4): 804.
- [34] GOMEZ M G, GRADY C M R, DEJONG J T, et al. Stimulation of native microorganisms for biocementation in samples recovered from field-scale treatment depths [J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2018, 144(1): 04017098.
- [35] CHAURASIA L, BISHT V, SINGH L P, et al. A novel approach of biomineralization for improving micro and macro-properties of concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 195: 340-351.
- [36] 王潇猛, 钱春香, 陈燕强, 等. 微生物矿化对C<sub>3</sub>S硬化浆体表层微观结构的影响 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2020, 50(6): 1023-1029.
- [37] FRANKEL R B, BAZYLINSKI D A. Biologically induced mineralization by bacteria [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 54(1): 95-114.
- [38] 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.
- [39] WANG Y, SOGA K, DEJONG J T, et al. Microscale visualization of microbial-induced calcium carbonate precipitation processes [J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2019, 145(9): 04019045.
- [40] ABDULKAREEM M, AYERONFE F, MAJID M Z A, et al. Evaluation of effects of multi-varied atmospheric curing conditions on compressive strength of bacterial (*Bacillus subtilis*) cement mortar [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 218: 1-7.
- [41] SAHOO K K, SATHYAN A K, KUMARI C, et al. Investigation of cement mortar incorporating *Bacillus sphaericus* [J]. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2016, 7(2): 91-105.