

基于生物诱导碳酸钙沉淀的土体固化研究进展

张 茜¹, 叶为民^{1,2}, 刘樟荣¹, 王 琮^{1,2}, 陈永贵^{1,2}

(1. 同济大学 地下建筑与工程系, 上海 200092; 2. 同济大学 岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 基于微生物或脲酶诱导碳酸钙沉淀 (MICP/EICP) 的土体固化技术是近年来岩土和地质工程领域的研究热点之一。在系统回顾基于生物诱导碳酸钙沉淀的土体固化技术发展历程的基础上, 重点阐述了 MICP/EICP 固化机制、土体孔隙结构、菌液和脲酶性质、胶凝液性质和固化方式等方面对碳酸钙特性影响的研究进展。研究结果表明: 土体孔隙越小, 越不利于微生物或脲酶入渗, 固化均匀性越差; 土颗粒接触点越多, 可为碳酸钙提供的沉积点位越多, 碳酸钙与土颗粒间的黏结和桥接作用越强, 固化效果越好; 一定菌液或脲酶浓度或脲酶活性范围内, 碳酸钙的生成速率和生成总量随浓度及活性的增大而增大, 但过高的浓度或活性易导致碳酸钙生成速率过快, 从而在土体注入端发生堵塞; 低浓度胶凝液得到的碳酸钙晶体更小, 在土体中的分布更均匀; 采用合适的注浆饱和度可提高具有黏结作用的碳酸钙的占比; 采用多层交替注入或单相低 pH 值注入可提高碳酸钙在试样中分布的均匀性。基于碳酸钙沉淀特性的影响因素, 提高固化土体的均匀性, 验证其耐久性, 室内试验结果在现场尺度的适应性和改进方案应该成为以后研究的重点。

关 键 词: 微生物诱导碳酸钙沉淀; 脲酶诱导碳酸钙沉淀; 碳酸钙特性; 脲酶; 固化机制

中图分类号: TU 441

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2022) 02-0345-13

Advances in soil cementation by biologically induced calcium carbonate precipitation

ZHANG Qian¹, YE Wei-min^{1,2}, LIU Zhang-rong¹, WANG Qiong^{1,2}, CHEN Yong-gui^{1,2}

(1. Department of Geotechnical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Soil cementation technology based on microbially or enzyme induced calcium carbonate precipitation (MICP/EICP) is one of the hot topics in the field of geotechnical and geological engineering in recent years. In this study, a systematic review was performed on this technology, focusing on advances in the cementation mechanisms of MICP/EICP and the influence of soil pore structures, properties of bacterium, urease and cementation solution, and cementation methods on characteristics of calcium carbonate (CaCO_3). The results indicate that the smaller the soil pores are, the more difficult the infiltration of microorganisms or urease is and the worse the cementation uniformity is. More contact points among soil particles will produce more deposition points for CaCO_3 , resulting in stronger bonding and bridging effects and better cementation effects. The generation rate and total amount of CaCO_3 increase as the concentration of bacterium or urease and the activity of urease increase in a certain range. However, too high concentration or activity will induce a too high generation rate of CaCO_3 , resulting in clogging near the injection end. The calcium carbonate crystals obtained from low concentration cementation solution are relatively small and evenly distributed in the soil. The use of appropriate grouting saturation can increase the proportion of CaCO_3 with bonding effect. Multilayer alternating injection or one-phase low pH injection can improve the distribution uniformity of CaCO_3 in the sample. Based on influencing factors of CaCO_3 precipitation characteristics, the improvement of cemented soil uniformity, durability verification, and the adaptability and improvement scheme of applying the laboratory test results to the field scale should be the focus points of the future research.

Keywords: microbially induced calcium carbonate precipitation (MICP); enzyme induced calcium carbonate precipitation (EICP); calcium carbonate characteristics; urease; cementation mechanism

收稿日期: 2021-08-07

修回日期: 2021-10-19

基金项目: 国家重点研发计划 (No. 2019YFC1509900); 国家自然科学基金 (No. 42030714, No. 41807237)。

This work was supported by the National Key R&D Program of China (2019YFC1509900) and the National Natural Science Foundation of China (42030714, 41807237).

第一作者简介: 张茜, 女, 1987 年生, 博士研究生, 主要从事生物固化土体、非饱和土工程地质等方面的研究。E-mail: zhangqian1205@tongji.edu.cn

通讯作者: 叶为民, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地质、非饱和土力学等方面的研究。E-mail: ye_tju@tongji.edu.cn

1 引言

在当前全球气候变暖的大背景下,各国积极采取了一系列措施以减少 CO₂ 等温室气体的排放。我国也做出了 2030 年实现碳达峰,2060 年实现碳中和的承诺。传统的以水泥基材料为基础的土体注浆加固技术,需要消耗大量的水泥,而水泥的生产过程会产生大量的 CO₂,不利于我国碳减排目标的达成。生物固化 (biocementation) 或生物矿化 (biomineralization) 是一种新型环保的岩土体处理技术,它是由生物体通过生物大分子的调控生成无机矿物的过程。可以在利用生物诱导生成的碳酸盐达到土体加固目的的同时,实现生物固碳。

实际上,生物固化现象在地球上的多种环境中普遍存在且异常活跃。水环境中的蓝藻 (cyanobacteria) 和海藻 (algae) 可通过光合作用消耗 CO₂,生成碳酸钙结晶^[1-4]。在近地表的地层中,许多微生物活动在碳酸盐的矿物形成和碳酸盐岩沉积中起着重要作用^[5],包括尿素水解细菌、反硝化菌、硫酸盐还原菌、铁盐还原菌等^[2]。其中,由于尿素水解细菌在自然界分布广泛、水解机制简单、反应过程容易控制、短时间内可产生大量 CO₃²⁻等原因,基于尿素水解细菌的微生物诱导碳酸钙沉淀 (microbially induced carbonate precipitation, MICP) 技术研究非常广泛^[6]。在岩土工程和地质工程领域具有巨大的应用前景,涉及的领域包括地基加固^[7-12]、裂缝修复和覆膜^[13-16]、土壤重金属治理^[17-18]、改善基础抗渗性、提高土体抗液化能力^[19-21]、提高边坡稳定性、土体抗风蚀处理^[22]、土石质古迹的修复^[23-25]、滨海海岸侵蚀防护^[26-27]等等。

2004 年,Whiffin^[4]首次提出利用 MICP 技术进行土体固化改良。其原理是通过微生物催化水解尿素得到的碳酸根离子与土体中的钙离子结合生成的碳酸钙沉淀,将土颗粒包裹、黏结或填充孔隙,从而达到固化土体的目的。随后,国内外众多学者开展了相应的室内试验研究,从微生物种类、脲酶活性、胶凝液性质、土体基本性质、固化方式等方面,分析了各种因素对固化土体的固化均匀性、渗透性、强度、剪切波速等方面的影响。2010 年,Visser & Smit Hanab 和 Volker Staal en Funderingen 两家公司与荷兰代尔夫特理工大学合作,首次尝试将 MICP 技术应用于现场砾石井眼的加固^[28]。尽管目前 MICP 在土体固化方面的研究较多,但尿素水解细菌昂贵的价格,细菌接种、培养、分离、提纯一系列复杂的操作,以及注入菌液后的微生物生态安全

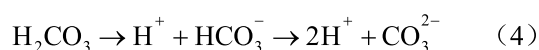
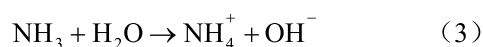
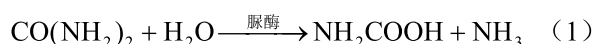
监测等问题,限制了 MICP 技术在现场大规模应用^[29]。

近年来,一些学者研究直接利用脲酶进行土体固化^[30-39],即脲酶诱导碳酸钙沉淀 (enzyme induced carbonate precipitation, EICP) 固化土体技术。脲酶可从微生物或多种常见植物中提取^[29]。EICP 直接使用脲酶,无需为保证细菌的生长和活性提供营养液,省去了细菌培养及细菌代谢产出脲酶的过程,避免了外部环境对细菌分裂和生长的影响^[40],也不存在与其他微生物的竞争效应。而且在整个生物化学过程中无需消耗氧气,可对深部土体进行固化处理^[41]。

本文针对基于生物诱导碳酸钙沉淀的 MICP/EICP 土体固化机制,以及待加固土体孔隙结构、菌液与脲酶性质、胶凝液性质与固化方式等影响因素,重点从微观机制分析角度,系统回顾与总结相关研究成果,分析展望存在的问题,以期为进一步深入开展相关研究,特别是基于 MICP 或 EICP 的土体固化技术及应用研究提供参考。

2 MICP/EICP 固化机制

MICP 固化土体首先是将目标微生物注入到土体中,微生物附着在土颗粒表面后继续生长、繁殖 (见图 1(a))。由于微生物代谢产生的胞外聚合物含有多重负离子基团,使得微生物细胞表面通常带有负电荷,可以将土体孔隙胶凝液中的 Ca²⁺吸附,使其聚集在细胞外表面。同时,微生物代谢产生的脲酶将尿素水解为 NH₄⁺和 CO₃²⁻,CO₃²⁻与 Ca²⁺结合生成碳酸钙沉淀,反应式如下:



碳酸钙沉淀逐渐增多、聚集,将土颗粒胶结成具有一定结构性的整体,最终实现土体固化。在此过程中,微生物的作用来自三方面^[6]:①代谢产出脲酶,将尿素水解,得到 CO₃²⁻;②吸附胶凝液中的 Ca²⁺,使其聚集在细胞外表面;③微生物细胞作为碳酸钙结晶的晶核。

EICP 固化土体过程和机制与 MICP 类似,但 EICP 直接利用微生物代谢产生的脲酶或植物提取的脲酶,省去了微生物在土体中生长、繁殖、代谢产出脲酶的过程。

MICP与EICP固化土体中生成的碳酸钙晶型主要为方解石 (calcite)、文石 (aragonite) 和球霏石 (vaterite)。实践表明, 随着生物化学反应的进行, 生成的碳酸钙逐渐将微生物包裹, 微生物缺氧死亡, 不再产生脲酶。而土体中的脲酶也会逐渐失去活性, 不再产生碳酸钙^[40]。

一般而言, 土体中生成的碳酸钙越多, 土体强度越高, 但固化体的强度也与碳酸钙在土体中的分布和胶结作用形式有关^[42]。根据碳酸钙与土颗粒之间的关系, 可以将其胶结作用形式分为3类(见图1(b)):
①覆膜作用, 碳酸钙覆盖在颗粒表面, 仅起到增大颗粒体积和表面积的作用, 未与其他土颗粒接触;
②黏结作用, 碳酸钙主要在颗粒接触点附近沉积、聚集, 将相接触的土颗粒黏结;
③桥接作用, 碳酸钙在相邻但不接触的颗粒间沉积、聚集、生长, 直至将颗粒连接。这3种碳酸钙胶结形式都可以降低土体孔隙率和渗透性, 但土体结构性和强度的提高主要依靠发挥黏结作用和桥接作用的碳酸钙。

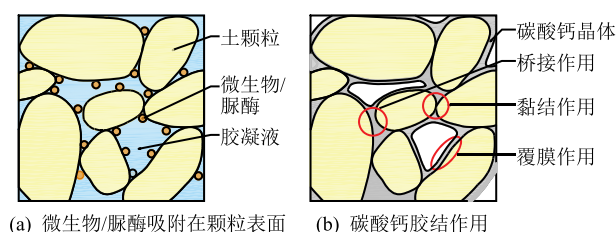


图1 MICP/EICP 固化土体机制示意图

Fig.1 Sketch of soil particle cementation mechanism by MICP or EICP

由上述 MICP/EICP 固化土体的过程和机制可知, 为达到良好的土体固化效果, 首先需保证菌液或脲酶溶液能够顺利渗入到土体各处^[43]。其次, 菌液(或脲酶溶液)与胶凝液混合反应生成的碳酸钙能够有效地将散体状土体胶结成具有一定强度的整体。土体孔隙结构, 菌液、脲酶与胶凝液的性质, 以及固化方式等因素均可通过影响土体内部碳酸钙的生成量、大小、晶型和分布, 从而最终影响固化体宏观的物理力学特征^[12, 44]。

3 土体孔隙结构

工程实践中, 土体的颗粒粒径、级配、密实度等差异直接影响到土体的孔隙结构。土体孔隙与微生物或脲酶分子之间的几何相容性对土体的固化效果将产生显著影响^[43]。研究表明, 细菌大小基本在 500~5 000 nm^[5, 29], 植物源脲酶约 12 nm^[45]。对于 MICP 来说, 虽然发挥作用的是微生物代谢产生的脲

酶, 但实际注入的是菌液, 细菌的大小也需关注^[12]。同时, 土体中生成的碳酸钙晶体与土颗粒之间的相对大小关系也将影响固化效果^[46]。

颗粒级配相同, 初始密实度不同的土体, 其孔隙体积虽然不同, 但起主导作用的主要是孔喉大小和颗粒间的接触关系。尽管初始密实度较高的试样内部孔隙体积较小, 可储存的反应混合液更少, 在固化相同次数后, 产生的碳酸钙总量比初始密实度较低的试样低, 但由于土体内颗粒接触点多, 有效胶结性碳酸钙占比高, 因而无侧限抗压强度更高, 固化效果更好^[47]。同理, 颗粒级配良好的土体, 粗细颗粒分布较为均匀, 可为碳酸钙的生成提供更多的沉积点位, 生成有效的起黏结作用和桥接作用的碳酸钙晶体更多, 分布更为均匀, 结构性和固化效果更好^[48]。

对于粒径小于 0.075 mm 的细粒土, 土体孔隙孔喉过小, 限制了微生物的运移^[5], 使其无法进入土体细小孔隙和土体深部, 反应液及生成的碳酸钙容易在试样上部累积, 碳酸钙生成总量极低, 难以胶结成整体, 试样固化效果差^[46, 49]。对于细砂和中砂 (0.075 mm < 粒径 d ≤ 0.5 mm), 土体孔隙可使微生物或脲酶顺利通过, 颗粒接触点多, 土体中生成的起黏结和桥接作用的碳酸钙较多, 固化效果较好。欧益希等^[49]通过对比 5 组初始干密度相近, 但粒径不同的钙质砂 MICP 固化结果, 得出中砂粒组固化效果最好。崔明娟等^[50]对 3 组初始孔隙率相近但粒径范围不同的砂土进行 MICP 固化, 结果表明, 细、中砂混合粒组碳酸钙含量比其他两组高出 11.2%~15.3%, 无侧限抗压强度是其他两组的 5~6 倍。对于粗砂 (0.5 mm < d ≤ 2 mm), 颗粒接触点少, 碳酸钙晶体多在颗粒表面生成, 起到覆膜作用的碳酸较多, 而黏结和桥接作用的有效碳酸钙较少, 试样固化效果较差。对于大于 2 mm 的砾粒土体, 土颗粒与碳酸钙晶体之间的相对大小关系对固化效果的影响更为明显。MICP 或 EICP 生成的碳酸钙晶体大小约为 2~150 μm, 对于粒径过大的颗粒, 粒间孔隙较大, 晶体颗粒相对太小, 生成的碳酸钙多在颗粒表面起覆膜作用, 无法有效地将土颗粒胶结。且颗粒间接触点有限, 需要更多的时间才能形成有效胶结的碳酸钙晶体^[51]。颗粒越大, 试样固化效果越差^[46, 49], 而胶结后的土体在较小外力作用下即可发生解体^[46]。

4 菌液与脲酶性质

菌液与脲酶性质对碳酸钙特性的影响主要表现

在碳酸钙的生成量、生成速率和晶体类型等方面,其性质主要是菌液浓度、脲酶浓度、活性和种类等。目前,国内外 MICP 固化土体方面的研究多使用巴氏芽孢杆菌 (*Sporosarcina pasteurii*, 旧称 *Bacillus pasteurii*) 作为尿素水解细菌。它是自然界土壤中一种常见的嗜碱性需氧细菌,具有细胞不聚集、比表面积高、产出的脲酶活性高等优点^[43]。一般采用菌液在 600 nm 波长处的吸光值 OD_{600} 表征溶液中细菌的浓度^[40]。脲酶活性是指脲酶催化水解尿素的能力。EICP 中脲酶的来源十分广泛,可利用细胞破碎技术从尿素水解细菌中提取脲酶。在一些常见的植物中脲酶的含量也很丰富,例如豆类、瓜类植物,南瓜属、松科植物等^[29]。在目前 EICP 固化土体的研究中多使用刀豆 (*Canavalia ensiformis*/Jack bean) 脲酶或黄豆 (soybean) 脲酶。

尿素水解细菌会随着时间的逐渐衰亡,不再代谢产生脲酶。溶液中既有的脲酶活性也会随时间逐渐降低^[4, 44, 52-53]。因而土体中碳酸钙的最终生成量除了与胶凝液浓度有关外,还与菌液或脲酶溶液的浓度以及脲酶活性有关。菌液或脲酶浓度越高,或者脲酶活性越高,单位体积溶液中催化水解尿素产生的碳酸根离子越多,因而碳酸钙生成量越高^[37, 40, 54]。同时随着水解反应发生,溶液 pH 值逐渐增大,促进了碳酸钙的快速生成,但最终其生成量趋于稳定^[40]。较高的菌液浓度、脲酶浓度或脲酶活性可在较短的时间内将胶凝液中的尿素完全水解,使得碳酸钙产出率较高,甚至接近 100%^[37]。但过高的菌液浓度、脲酶浓度或脲酶活性会导致碳酸钙生成速率过快,使其在注入端积累,不利于碳酸钙在土体中的均匀分布,导致固化体整体强度不高。另外, EICP 比 MICP 诱导生成的碳酸钙速率更快,达到碳酸钙生成量稳定所需的时间更短 (见图 2)^[40]。

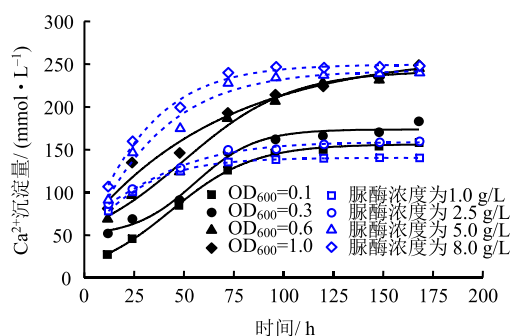


图 2 Ca^{2+} 沉淀量与菌液及脲酶浓度的关系^[40]

Fig.2 Precipitated Ca^{2+} concentration at different initial bacteria concentrations and urease concentrations^[40]

另一方面,脲酶浓度和种类影响到碳酸钙的晶

型和形态,并与反应时间有关,碳酸钙晶体会随时间变化呈现出不同的形态,甚至发生晶体相变。Wen 等^[40]对 4 种不同浓度的菌液 (巴氏芽孢杆菌) 和 4 种不同浓度的脲酶诱导生成的碳酸钙在不同的时间进行了扫描电子显微镜 (SEM) 分析 (见图 3)。结果表明,脲酶诱导生成的碳酸钙晶体主要是方解石,少部分为球霏石。而微生物诱导形成的碳酸钙晶体先为球霏石,随后逐渐转变为方解石。在 Cui 等^[55]利用巴氏芽孢杆菌诱导生成的碳酸钙晶型中也观察到了方解石和球霏石。然而,在 Sondi 等^[56]开展的 EICP 研究中,含有巴氏芽孢杆菌脲酶的反应液诱导生成了由大约 20 nm 晶体构成的球霏石 (见图 4(a)、4(b))。将球霏石干燥,并在干燥器中放置两个月后,逐渐转化为方解石 (见图 4(c)、4(d))。降低反应液中巴氏芽孢杆菌脲酶的浓度 (从 0.5 mg/cm^3 降到 0.15 mg/cm^3),保持其他溶质浓度不变,则只有方解石生成 (见图 4(e)、4(f))。若使用刀豆脲酶,则主要析出方解石,并以螺旋生长的菱形形式出现 (见图 4(g)),合并并在孪晶结构中。在其光滑晶面上可以清楚地观察到微台阶 (见图 4(h)),说明方解石在生长过程中受到了干扰。此外,对比图 3 中 MICP 和 EICP 诱导产生的碳酸钙晶体, MICP 诱导产生的晶体颗粒更大,更适宜于固化粗粒土, EICP 诱导产

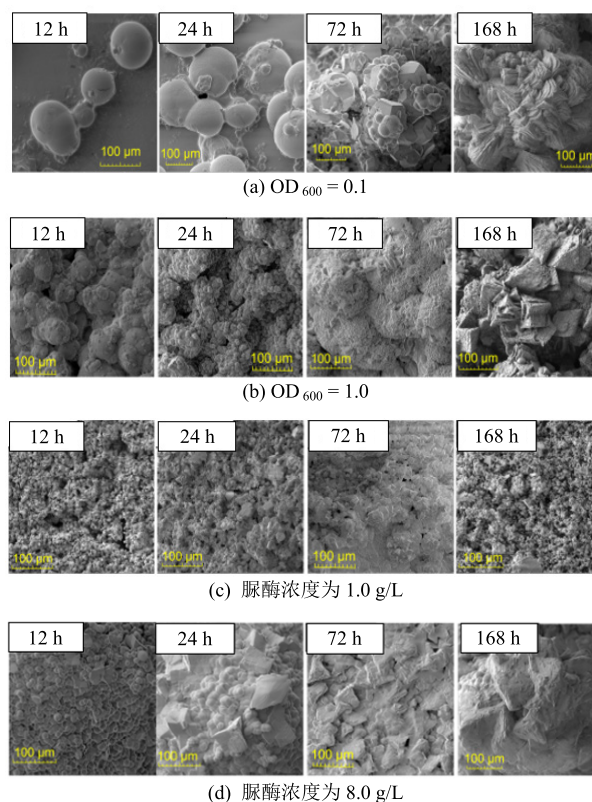


图 3 不同菌液浓度和脲酶浓度条件下碳酸钙晶体 SEM 图像^[40]
Fig.3 SEM images of $CaCO_3$ crystals at different bacteria concentrations and urease concentrations^[40]

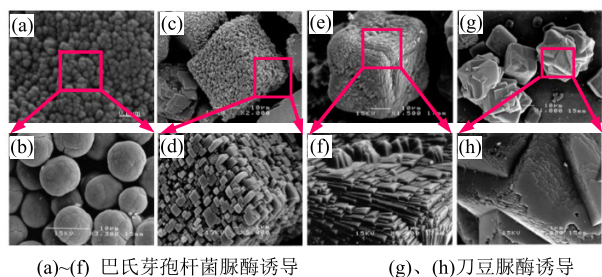


图4 巴氏芽孢杆菌脲酶诱导和刀豆脲酶诱导生成的碳酸钙晶体 SEM 图像^[56]

Fig.4 SEM images of CaCO_3 crystals induced by *Sporosarcina pasteurii* ureases and *Canavalia ensiformis* ureases^[56]

生的晶体颗粒更小，更适宜于固化细粒土。

实际上，脲酶种类对碳酸钙晶型影响的原因与脲酶蛋白表面的物理化学性质和氨基酸构成有关。脲酶在固液界面与无机相相互作用，从而影响碳酸钙晶体结构的成核和生长。对比分析巴氏芽孢杆菌脲酶和刀豆脲酶蛋白质氨基酸序列，巴氏芽孢杆菌脲酶蛋白比刀豆脲酶带的负电荷更多，含有更多的天冬氨酸（Asp）残基，更有利于球霏石的形成^[57]。蛋白质中富含羧基，这是由丰富的酸性氨基酸残基（主要是天冬氨酸 Asp 和谷氨酸 Glu）引起的，是控制生物矿化结构最有效的因素^[56]。研究表明，天冬氨酸和谷氨酸的羧基表现为 Ca^{2+} 结合位点^[56]。因此，巴氏芽孢杆菌脲酶和刀豆脲酶中酸性氨基酸含量及分布的特异性，是造成这两者诱导生成的碳酸钙晶型及形态的差异的原因之一。

5 胶凝液性质

MICP/EICP 中使用的胶凝液一般为一定浓度的尿素和钙盐的混合溶液。部分学者在研究中考虑到实际应用环境，会将胶凝液配成含有特殊离子成分的混合溶液^[58-59]。胶凝液的浓度、盐度、离子成分和钙盐种类对 MICP/EICP 固化土体中碳酸钙的生成量、晶型、晶体大小和空间分布产生影响。

5.1 胶凝液浓度和盐度

在菌液浓度或脲酶活性一定的前提下，碳酸钙生成量随胶凝液浓度的增大而增多，但高浓度胶凝液会抑制脲酶活性或者微生物的生长而导致碳酸钙的生成量降低^[34]。Al Qabany 等^[60]研究表明，使用较低浓度的胶凝液可产生更小的碳酸钙晶体（0.25 mol/L 胶凝液产生 3~5 μm 的碳酸钙晶体），在土体中的空间分布更为均匀。随着胶凝液浓度增大，碳酸钙晶体增大（1 mol/L 浓度的胶凝液中产生的碳酸钙晶体可达 35 μm ），在土体中的空间分布均匀性降低。崔明娟等^[61]分析了 3 种化学处理方式对砂土固化效果的

影响，3 种化学处理方式分别采用高浓度（1.0 mol/L）、低浓度（0.5 mol/L）、高/低浓度结合（1.0 mol/L+0.5 mol/L）的胶凝液注入，每种方式注入次数不同以获得相同的碳酸钙理论生成量。试验结果表明，3 种方式对碳酸钙的实际生成量的影响并不显著，但采用高/低浓度相结合的方式，可以在注入次数较少的条件下获得相对较高的无侧限抗压强度。但是试验中高浓度胶凝液的注入间隔是低浓度的两倍，而反应时间对碳酸钙的产量及分布也会产生影响。

胶凝液的盐度通过影响微生物生长或脲酶活性来影响 MICP 或 EICP 的固化效果。欧益希等^[58]将 NaCl 与胶凝液混合，模拟海水环境不同盐度（15‰、25‰、35‰、45‰）对微生物固化钙质砂的影响。固化后试样无侧限抗压强度均大于 2 MPa，但随着盐度的增加，无侧限抗压强度逐渐降低，说明胶凝液盐度对尿素水解细菌或脲酶活性产生了抑制作用，也可能对这两者皆有影响。事实上，细菌对渗透压的抵抗力是有一定限度的，在高渗溶液中（如高盐溶液）细胞失水收缩，而水分是微生物生理生化反应所必需的，因此，细菌的生长繁殖在高渗溶液中受到抑制^[62]。对于淡水环境的尿素水解细菌，高盐度溶液产生的高渗透压抑制了菌体的生长繁殖、脲酶的产出^[63]以及脲酶活性^[64]，从而影响了 MICP 固化效果。需注意的是，在文中仅研究了 NaCl 对微生物固化效果的影响^[58]，试验中没有考虑海水中其他离子成分的影响。而 Mg^{2+} 是海水中含量第 2 的金属离子，能抑制方解石的成核和结晶，促进亚稳态文石相的形成^[65-66]。金结平等^[59]比较了人工海水体系中 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 4 种重金属离子对海洋微生物脲酶和植物刀豆脲酶的抑制作用（见图 5）。试验结果表明，在同一离子浓度水平下，4 种重金属离子对脲酶的抑制作用依次为 $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ ，重金属离子对脲酶的抑制率随其浓度的

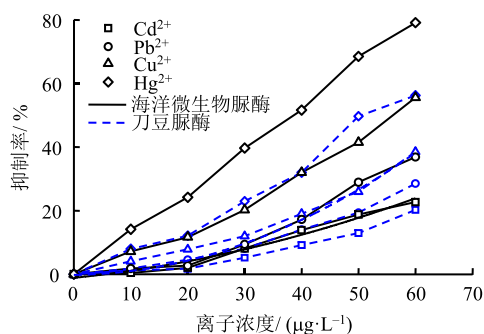


图5 4种重金属离子对海洋微生物脲酶和刀豆脲酶的抑制效应^[59]

Fig.5 Inhibitory effect of four kinds of heavy metal ions on the marine microbial ureases and *Canavalia ensiformis* ureases^[59]

增大逐渐增加。比较发现,海洋微生物脲酶对这 4 种重金属离子具有更强的敏感性,即同一重金属离子浓度下,海洋微生物脲酶的抑制效应大于刀豆脲酶。

5.2 钙盐

通常条件下, MICP 或 EICP 的胶凝液大多采用 CaCl_2 作为钙盐。而实际上,诱导生成的碳酸钙的晶型和形态与钙离子的来源有关(见表 1)。

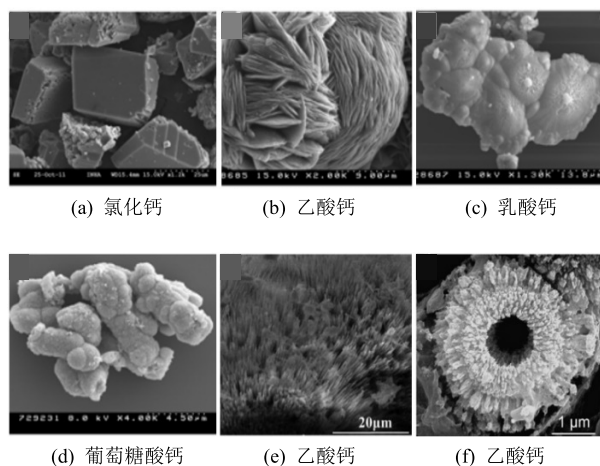
Gorospe 等^[67]分析了不同钙盐对 MICP 碳酸钙晶型及大小的影响。使用氯化钙和乙酸钙(*calcium acetate*)得到的晶型分别是菱形方解石(见图 6(a))和层状球霏石(见图 6(b))。使用乳酸钙(*calcium lactate*)和葡萄糖酸钙(*calcium gluconate*)生成的是球形的球霏石(见图 6(c)、6(d))。使用乳酸钙生成的碳酸钙晶体最大,其次是乙酸钙和氯化钙,葡萄糖酸钙生成的晶体最小。Rodriguez-Navarro 等^[68]利用黄色黏球菌(*myxococcus xanthus*)作为菌种,乙酸钙作为钙盐,同样得到了球形球霏石。乙酸钙、乳酸钙和葡萄糖酸钙是有机钙盐,有机物的存在会促进球霏石的生成及其稳定性,随着反应进行,球霏石纳米颗粒在微生物细胞周围定向聚集排列,使微生物结合到球霏石结构中,导致其高度不溶性结构,从而提高球霏石的稳定性^[68](见图 6(f))。但在 Zhang 等^[69]试验中得到了不同的结果,使用乙酸钙生成的碳酸钙晶体主要是文石(见图 6(e)),用氯化钙和硝酸钙生成的主要是方解石。另外,使用这 3 种钙盐固化后砂体的干密度基本相同,但单轴抗压强度差距较大,使用乙酸钙得到的固化砂体的单轴抗压强度最高,其次是氯化钙,硝酸钙得到的固化砂体的单轴抗压强度最低。Liu 等^[70]得到了与 Zhang 等^[69]相近的试验结果,该试验用乙酸提取钙质砂中的钙离子作为钙源,可以认为钙盐为乙酸钙,得到的碳酸钙晶体是文石。对比试验用的是氯化钙,得到的是方解石,用乙酸钙固化砂体的单轴抗压强度比用相同浓度的氯化钙略高。但文中并未设计平行试验,而且试验中的固化对象是钙质砂,钙质砂有形状不规则、多内孔隙等特点,相同粒组、相同级配的砂体的差异性可能较大,因而无法证明是否是钙质砂本身的特点造成了试验结果在小范围内的差异性。Zhang 等^[69]通过分析固化后试样的孔径分布,发现乙酸钙作为钙盐比氯化钙和硝酸钙作为钙盐得到的固化体内部孔径分布更为均匀。这是由于乙酸钙作为钙盐得到的是文石,比其他两种钙盐得到的方解石晶体颗粒更小,因而在试样中的分布更为均匀,这可能是导致固化体强度更高的原因。碳酸

晶型对固化体强度影响的内在机制,还需进一步研究。

总体而言,利用无机钙盐得到为方解石,利用有机钙盐得到多为球霏石,也可能为文石。

表 1 不同钙盐条件下微生物诱导生成碳酸钙晶型
Table 1 Crystal structures of microbially induced CaCO_3 at different calcium salt conditions

钙盐	钙盐浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	脲酶来源	碳酸钙晶型	参考文献
氯化钙	0.250 0	巴氏芽孢杆菌	先生成球形球霏石,后转化为菱形方解石	[40]
	0.050 0			[67]
	0.500 0	巴氏芽孢杆菌	菱形方解石	[69]
	1.000 0			[70]
	0.500 0			[71]
	0.320 0	球形芽孢杆菌	菱形方解石	[72]
乙酸钙	0.050 0	巴氏芽孢杆菌	层状球霏石	[67]
	0.052 5	黄色黏球菌	球状球霏石	[68]
	0.500 0			[69]
	1.000 0	巴氏芽孢杆菌	主要为针状文石	[70]
	0.500 0			[71]
	0.320 0	球形芽孢杆菌	球形球霏石	[72]
乳酸钙	0.050 0	巴氏芽孢杆菌	球形球霏石	[67]
葡萄糖酸钙	0.050 0	巴氏芽孢杆菌	球形球霏石	[67]
硝酸钙	0.500 0	巴氏芽孢杆菌	表面粗糙的方解石	[69, 71]



注:图 6(f) 为球霏石横切面图,空核为细菌位置。

图 6 不同钙盐条件下碳酸钙晶体 SEM 图像^[67-69]

Fig.6 SEM images of CaCO_3 crystals at different calcium salt conditions^[67-69]

6 固化方式

固化方式主要影响的是 MICP/EICP 固化土体中碳酸钙的分布。目前,室内试验中的固化方式主要有浸泡法、预先拌合法、单相注入法和分步注入法 4 种。

浸泡法^[40, 54, 73]: 首先将试样与脲酶,或与菌液

及其营养液混合均匀,然后将混合后的试样用土工布包裹固定,置入一定浓度的胶凝液中浸泡一定时间,依靠扩散作用胶凝液渗入到试样内部。一般不会再更新胶凝液,由于试样外表面首先接触到胶凝液,而且固化装置(见图 7(a))中水动力很弱,容易在试样外表面形成碳酸钙致密层,影响胶凝液的后续入渗。碳酸钙生成量取决于胶凝液的浓度及在扩散作用下渗入试样内部的胶凝液的转化率,得到的试样强度较低,而且消耗的胶凝液量大。

预先拌合法^[30, 74]:将菌液或脲酶与砂土预先混合,随后间隔一定的时间多次灌注胶凝液,或一次性将菌液(或脲酶)与胶凝液的混合液与砂土直接拌合(见图 7(b))。得到的固化体相对均匀,但缺点是不会再有菌液或脲酶溶液注入,碳酸钙生成量取决于砂土中细菌的寿命及脲酶的活性,得到的固化体强度较低,不适用于现场土体的固化。

单相注入法^[75]:将菌液(或脲酶溶液)与胶凝液混合后,以一定速率注入到砂土试样,反应一段时间后,再以相同速率注入混合液,以此重复多次(见图 7(b))。由于混合液会立即发生生物化学反应,因而在注入端积累的碳酸钙较多,容易发生堵塞,固化后试样的均匀性相对较差。Tobler 等^[75]利用背散射电子(BSE)图像清楚地观察到注入端试样孔隙几乎被方解石填满,而其他部分孔隙率依然很高(见图 8)。

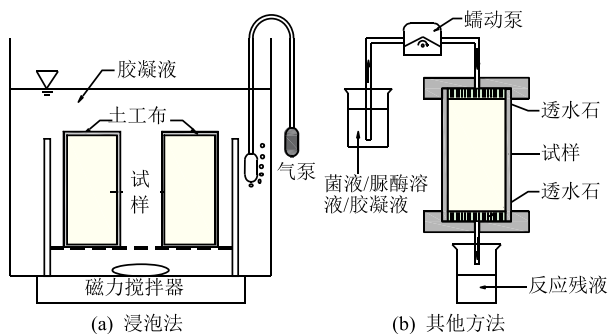
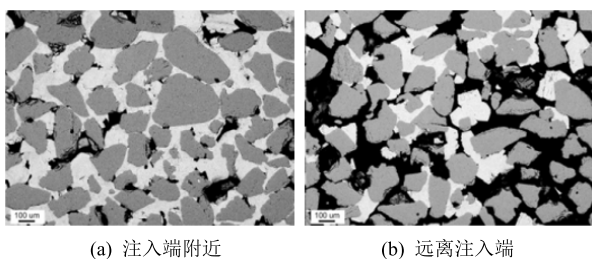


图 7 固化装置示意图^[54]

Fig.7 Sketch of soil cementation devices^[54]



(a) 注入端附近

(b) 远离注入端

图 8 单相注入法孔隙填充 BSE 图像^[75]

Fig.8 BSE images of pore space filling using the one-phase injection method^[75]

分步注入法^[75-78]:将菌液或脲酶溶液与胶凝液分开注入。许多文献中使用这种方法,具体步骤略有不同:①先注入菌液或脲酶溶液,注入完毕后紧接着注入胶凝液;②注入菌液或脲酶溶液后,静置一定时间,促进菌体或脲酶在体系中扩散,使其吸附在土体颗粒表面,然后再注入胶凝液;③连续注入菌液或脲酶溶液一定时间,使菌体或脲酶在体系中均匀分布,然后注入胶凝液;④注入菌液或脲酶溶液后接着注入低浓度的 CaCl_2 溶液,促进菌体或脲酶在土体颗粒上的吸附,然后注入胶凝液。以上几种分步注入法在单次反应一定时间后,再重复注入多次,皆可使用如图 7(b)所示的固化装置。分步注入法生成的碳酸钙沉淀在试样中的分布相对于单相注入法更为均匀,但胶凝液的后续注入会将先前土体中的脲酶菌或脲酶冲走,从而降低碳酸钙的生成量和转化效率^[55]。

另外,还有一些学者通过试验优化上述几种注入方式。Cheng 等^[76]利用分步注入法开展多层交替注入(见图 9(a)),利用微型贯入仪测试试样固化后的局部强度,结果表明分 4 层注入得到的固化砂体在整体上强度一致(见图 9(b))。若层数过多,注入端附近砂体会过滤菌液,使得菌体细胞在上部累积,

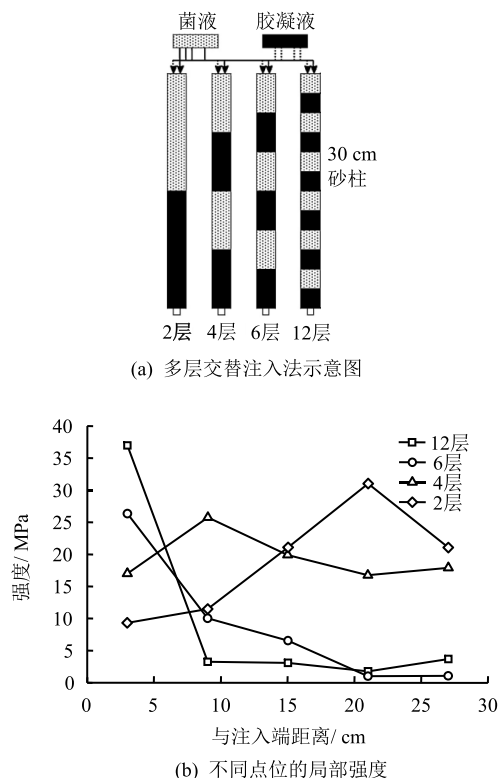


图 9 多层交替注入法及注入层数对试样不同高度处局部强度的影响^[76]

Fig.9 Sketch of multilayer alternating injection method and influence of the injection layer on local strength at different heights along the column length^[76]

从而形成致密层,影响后续溶液的注入,继而影响试样的均匀性和强度。另外发现,分6层注入时,碳酸钙的生成量沿注入路径逐渐增多,但在试样底部测得的强度与中、上部相差不大。结合 SEM 图像分析,试样上部为非饱和状态,碳酸钙主要在颗粒间的弯液面中生成,因此,上部生成的起黏结和桥接作用的碳酸钙占比高,有利于试样强度提高,而下部试样为饱和状态,部分碳酸钙在颗粒表面生成,对试样强度的提高作用不大。

Cheng 等^[79]研究发现,将菌液和 CaCl_2 (1 mol/L) 溶液混合会发生生物絮凝,但降低溶液的 pH 值会降低生物絮凝的含量,有利于菌液渗入到土体深部并避免在土体表面发生堵塞。Cui 等^[55]用单相低 pH 注入法得到了固化相对均匀的试样。试验发现,对 MICP 和 EICP 两种方法固化后的试样,碳酸钙生成量基本一致,但 EICP 固化试样比 MICP 固化试样的无侧限抗压强度要大得多。根据 SEM 图像分析,单相低 pH 法中 EICP 产生的碳酸钙晶体是菱形的方解石,而 MICP 得到的是方解石和球霏石,而且 EICP 产生的碳酸钙晶体更小,数目更多,因而土颗粒的固化胶结点更多,固化体强度更高(见图 10)。

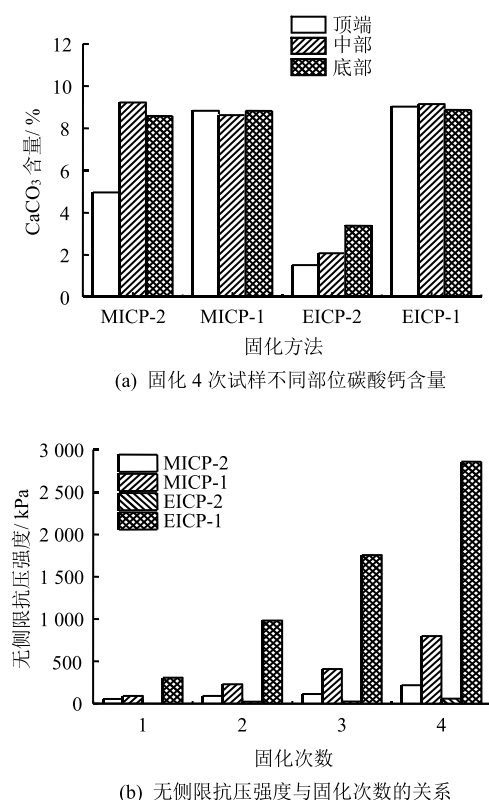


图 10 单相低 pH 注入法 (MICP-1、EICP-1) 与两相分步注入法 (MICP-2、EICP-2) 固化结果对比^[55]

Fig.10 Comparison of cementation results between the one-phase low pH injection method (MICP-1, EICP-1) and two-phase staged injection method (MICP-2, EICP-2)^[55]

Cheng 等^[80]研究了注浆饱和度对固化硅砂力学特性的影响。室内试验结果(见图 11)表明:当碳酸钙生成量相近时,注浆饱和度较低条件下得到的固化砂体的无侧限抗压强度更高。注浆饱和度较低时得到的碳酸钙生成量比饱和度 100% 时少,但却可以达到相近的无侧限抗压强度。说明 MICP 固化后试样的强度并不完全取决于碳酸钙晶体的总量,与碳酸钙晶体在试样中分布的位置和作用效果也有很大关系。对于部分饱和试样,溶液主要吸附在颗粒间连接处,因而碳酸钙晶体也多生成在颗粒间的接触点处,起到黏结作用,因而试样结构性好,强度高。

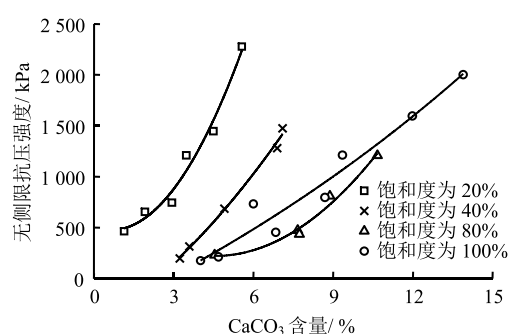


图 11 不同注浆饱和度条件下无侧限抗压强度与 CaCO_3 含量的关系^[80]

Fig.11 Relationship between unconfined compressive strength and CaCO_3 content under different solution saturations^[80]

7 结论与展望

本文归纳总结了影响 MICP 和 EICP 固化效果的关键因素,从微观角度分析了土体孔隙结构、菌液和脲酶性质、胶凝液性质和固化方式 4 个方面对固化土体中碳酸钙特性的影响,可以得到以下结论:

(1) 土体孔隙与微生物或脲酶分子之间的几何相容性以及土颗粒和碳酸钙晶体之间的相对大小关系对土体的固化效果具有显著影响。土体孔隙越小,越不利于微生物或脲酶入渗,影响到土体固化的深度和均匀性。脲酶比微生物小,更容易渗入到小孔隙,运移距离远。因此, EICP 比 MICP 更适宜于细粒土及土体深部的处理。土颗粒接触点越多,可为碳酸钙提供的沉积点位越多,固化效果越好。对于颗粒接触点少的粗颗粒土,需更多的碳酸钙才能起到对土颗粒的有效胶结作用,而 MICP 诱导生成的碳酸钙颗粒较大,更适宜于粗颗粒土的固化处理。

(2) 一定范围内,菌液或脲酶浓度或脲酶活性较低时,碳酸钙的生成速率和生成总量随浓度及活性的增大而增大。当浓度或活性较高时,碳酸钙最

终生成总量取决于胶凝液的浓度。过高的浓度或活性导致碳酸钙生成速率过快, 容易在土体注入端发生堵塞。脲酶蛋白中酸性氨基酸含量及分布的特异性是造成碳酸钙晶型差异的原因之一。利用植物源脲酶的 EICP 诱导生成的主要是方解石, 利用微生物脲酶的 EICP 或 MICP 诱导生成的先为球霏石, 随后逐渐转变为方解石。

(3) 低浓度胶凝液中生成的碳酸钙晶体比高浓度胶凝液中生成的更小, 在土体中的分布更为均匀。高浓度的胶凝液和重金属离子会抑制微生物的生长繁殖和脲酶活性, 使得碳酸钙的转化效率降低。此外, 无机钙胶凝液得到的是方解石, 有机钙胶凝液得到的多为球霏石或文石, 而方解石的热力学性质最为稳定。

(4) 目前 MICP 或 EICP 试验中的固化方式主要有预先拌合法、浸泡法、单相注入法和分步注入法。预先拌合法不适宜于现场原状土体的加固, 浸泡法对土体强度的提高十分有限。相对于单相注入法, 分步注入法生成的碳酸钙更为均匀, 得到的固化试样强度更高, 但会造成反应液的浪费。采用多层交替注入或单相低 pH 注入的方式, 可提高试样中碳酸钙分布的均匀性。固化时采用合适的注浆饱和度, 诱导碳酸钙在土体颗粒间的弯液面处聚集, 使其发挥黏结作用, 有利于在减少反应液消耗的同时提高固化土体的结构性和强度。

总体而言, MICP 和 EICP 技术在改善岩土体的物理力学性能方面具有广阔的应用前景。在岩土材料加固改良方面, 例如基础的加固和抗渗性提高、土抗液化能力的提高等, 需进一步开展的研究包括:

(1) 提高 MICP/EICP 固化体均匀性的技术与工法。

(2) 固化体的长期强度、特别是在特殊环境条件下的耐久性。

(3) 既有室内试验结果在现场尺度的适用性及改进方案。在岩土工程应用方面, 例如边坡潜在滑动面加固、土体抗风蚀处理、滨海海岸侵蚀防护等, 应研究如何依照设计定点、定范围、定深度的改良土体的水力力学特性。

参 考 文 献

[1] 余振兴. 南海岛礁陆域高盐环境珊瑚砂微生物固化技术[D]. 厦门: 华侨大学, 2019.
YU Zhen-xing. Microbial solidification technology of coral sand in high salt environment in south island reef[D]. Xiamen: Huaqiao University, 2019.

[2] 刘汉龙, 肖鹏, 肖杨, 等. 微生物岩土技术及其应用研究新进展[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2019, 41(1): 1-14.
LIU Han-long, XIAO Peng, XIAO Yang, et al. State-of-the-art review of biogeotechnology and its engineering applications[J]. **Journal of Civil and Environmental Engineering**, 2019, 41(1): 1-14.

[3] RIDING R. Cyanobacterial calcification, carbon dioxide concentrating mechanisms, and Proterozoic Cambrian changes in atmospheric composition[J]. **Geobiology**, 2006, 4(4): 299-316.

[4] WHIFFIN V S. Microbial CaCO_3 precipitation for the production of biocement[D]. Perth: Murdoch University, 2004.

[5] VAN PAASSEN L A. Biogrout, ground improvement by microbial induced carbonate precipitation[D]. Delft: Delft University of Technology, 2009.

[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 Chun-xiang, WANG An-hui, WANG Xin. Advances of soil improvement with bio-grouting[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2015, 36(6): 1537-1548.

[7] 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.

[8] AL-SALLOUM Y, HADI S, ABBAS H, et al. Bio-induction and bioremediation of cementitious composites using microbial mineral precipitation: a review[J]. **Construction and Building Materials**, 2017, 154: 857-876.

[9] IVANOV V, CHU J. Applications of microorganisms to geotechnical engineering for bioclogging and biocementation of soil in situ[J]. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 2008, 7: 139-153.

[10] UMAR M, KASSIM K A, PING CHIET K T. Biological process of soil improvement in civil engineering: a review[J]. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, 2016, 8(5): 767-774.

[11] MARTINEZ B C, DEJONG J T, GINN T R, et al. Experimental optimization of microbial-induced carbonate precipitation for soil improvement[J]. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 2013,

- 139(4): 587-598.
- [12] DEJONG J T, MORTENSEN B M, MARTINEZ B C, et al. Bio-mediated soil improvement[J]. **Ecological Engineering**, 2010, 36(2): 197-210.
- [13] QIAN C, WANG R, CHENG L, et al. Theory of Microbial carbonate precipitation and its application in restoration of cement-based materials defects[J]. **Chinese Journal of Chemistry**, 2010, 28(5): 847-857.
- [14] RUAN S, QIU J, WENG Y, et al. The use of microbial induced carbonate precipitation in healing cracks within reactive magnesia cement-based blends[J]. **Cement and Concrete Research**, 2019, 115: 176-188.
- [15] CHOI S G, WANG K, WEN Z, et al. Mortar crack repair using microbial induced calcite precipitation method[J]. **Cement and Concrete Composites**, 2017, 83: 209-221.
- [16] SON H M, KIM H Y, PARK S M, et al. Ureolytic/non-ureolytic bacteria co-cultured self-healing agent for cementitious materials crack repair[J]. **Materials**, 2018, 11(5): 782.
- [17] MWANDIRA W, NAKASHIMA K, KAWASAKI S. Bioremediation of lead-contaminated mine waste by *Pararhodobacter* sp. based on the microbially induced calcium carbonate precipitation technique and its effects on strength of coarse and fine grained sand[J]. **Ecological Engineering**, 2017, 109: 57-64.
- [18] KANG C H, OH S J, SHIN Y, et al. Bioremediation of lead by ureolytic bacteria isolated from soil at abandoned metal mines in South Korea[J]. **Ecological Engineering**, 2015, 74: 402-407.
- [19] SIMATUPANG M, OKAMURA M. Liquefaction resistance of sand remediated with carbonate precipitation at different degrees of saturation during curing[J]. **Soils and Foundations**, 2017, 57(4): 619-631.
- [20] 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.
- [21] MONTOYA B M, DEJONG J T, BOULANGER R W. Dynamic response of liquefiable sand improved by microbial-induced calcite precipitation[J]. **Géotechnique**, 2013, 63(4): 302-312.
- [22] WANG Z, ZHANG N, DING J, et al. Experimental study on wind erosion resistance and strength of sands treated with microbial-induced calcium carbonate precipitation[J]. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2018(6): 3463298.
- [23] 李沛豪, 屈文俊. 细菌诱导矿化保护历史建筑遗产的机制及效果[J]. **硅酸盐学报**, 2009, 37(4): 497-505.
- LI Pei-hao, QU Wen-jun. Mechanism and performance of remediation for historic buildings by bacterially induced mineralization[J]. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, 2009, 37(4): 497-505.
- [24] 谭谦. 微生物用于石质文物破损修复的试验研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
- TAN Qian. Research on marble relics repairment by microbially induced carbonate precipitation technology[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [25] 韩亮. 夯土微生物覆膜抗侵蚀效果与机制研究[D]. 厦门: 华侨大学, 2018.
- HAN Liang. Study on the erosion resistance effect and mechanism of deposition on the rammed earth surface[D]. Xiamen: Huaqiao University, 2018.
- [26] SALIFU E, MACLACHLAN E, IYER K R, et al. Application of microbially induced calcite precipitation in erosion mitigation and stabilisation of sandy soil foreshore slopes: a preliminary investigation[J]. **Engineering Geology**, 2016, 201: 96-105.
- [27] LIU K W, JIANG N J, QIN J D, et al. An experimental study of mitigating coastal sand dune erosion by microbial-and enzymatic-induced carbonate precipitation[J]. **Acta Geotechnica**, 2021, 16: 467-480.
- [28] VAN PAASSEN L A. Bio-mediated ground improvement: from laboratory experiment to pilot applications[C]// *Geo-Frontiers: Advances in Geotechnical Engineering*. Dallas: ASCE, 2011: 4099-4108.
- [29] RAN D, KAWASAKI S. Effective use of plant-derived urease in the field of geoenvironmental/geotechnical engineering[J]. **Journal of Civil & Environmental Engineering**, 2016, 6(1): 1-13.
- [30] YASUHARA H, NEUPANE D, HAYASHI K, et al. Experiments and predictions of physical properties of sand cemented by enzymatically-induced carbonate precipitation[J]. **Soils and Foundations**, 2012, 52(3): 539-549.

- [31] JAVADI N, KHODADADI T H, HAMDAN N, et al. EICP treatment of soil by using urease enzyme extracted from watermelon seeds[C]//Proceedings of IFCEE 2018. Orlando: ASCE, 2018: 115-124.
- [32] 刘阳, 高玉峰, 何稼, 等. 大豆脲酶诱导碳酸钙沉积技术的防风固沙试验研究[J]. 河南科学, 2019, 37(11): 1784-1789.
- LIU Yang, GAO Yu-feng, HE Jia, et al. Experimental study on the wind break and sand fixation effect using soybean urease induced calcium carbonate precipitation[J]. **Henan Science**, 2019, 37(11): 1784-1789.
- [33] GAO Y, HE J, TANG X, et al. Calcium carbonate precipitation catalyzed by soybean urease as an improvement method for fine-grained soil[J]. **Soils and Foundations**, 2019, 59(5): 1631-1637.
- [34] 吴林玉, 缪林昌, 孙满昊, 等. 植物源脲酶诱导碳酸钙固化砂土试验研究[J]. 岩土工程学报, 2020, 45(4): 714-720.
- WU Lin-yu, MIAO Lin-chang, SUN Xiao-hao, et al. Experimental study on sand solidification using plant-derived urease-induced calcium carbonate precipitation[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2020, 45(4): 714-720.
- [35] HE J, GAO Y, GU Z, et al. Characterization of crude bacterial urease for CaCO_3 precipitation and cementation of silty sand[J]. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2020, 32(5): 04020071.
- [36] NEUPANE D, YASUHARA H, KINOSHITA N, et al. Applicability of enzymatic calcium carbonate precipitation as a soil-strengthening technique[J]. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 2013, 139(12): 2201-2211.
- [37] AHENKORAH I, RAHMAN M M, KARIM M R, et al. Optimization of enzyme induced carbonate precipitation (EICP) as a ground improvement technique[C]// Geo-Congress 2020. Minneapolis: [s. n.], 2020.
- [38] DILRUKSHI R A N, NAKASHIMA K, KAWASAKI S. Soil improvement using plant-derived urease-induced calcium carbonate precipitation[J]. **Soils and Foundations**, 2018, 58(4): 894-910.
- [39] ALMAJED A, TIRKOLAEI H K, KAVAZANJIAN E, et al. Enzyme induced biocementated sand with high strength at low carbonate content[J]. **Scientific Reports**, 2019, 9(1): 1135.
- [40] WEN K, LI Y, AMINI F, et al. Impact of bacteria and urease concentration on precipitation kinetics and crystal morphology of calcium carbonate[J]. **Acta Geotechnica**, 2019, 15(1): 17-27.
- [41] HAMED KHODADADI T, KAVAZANJIAN E, VAN PAASSEN L, et al. Bio-grout materials: a review[C]// Grouting 2017. Hawaii: [s. n.], 2017.
- [42] LIN H, SULEIMAN M T, BROWN D G. Investigation of pore-scale CaCO_3 distributions and their effects on stiffness and permeability of sands treated by microbially induced carbonate precipitation (MICP)[J]. **Soils and Foundations**, 2020, 60(4): 944-961.
- [43] DEJONG J T, FRITZGES M B, NÜSSEIN K. Microbially induced cementation to control sand response to undrained shear[J]. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 2006, 132(11): 1381-1392.
- [44] KIM D H, MAHABADI N, JANG J, et al. Assessing the kinetics and pore-scale characteristics of biological calcium carbonate precipitation in porous media using a microfluidic chip experiment[J]. **Water Resources Research**, 2020, 56(2): 2019WR025420.
- [45] BLAKELEY R L, ZERNER B. Jack bean urease: the first nickel enzyme[J]. **Journal of Molecular Catalysis**, 1984, 23: 263-292.
- [46] REBATA-LANDA V. Microbial activity in sediment: effects on soil behavior[D]. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2007.
- [47] ROWSHANBAKHT K, KHAMEHCHIYAN M, SAJEDI R H, et al. Effect of injected bacterial suspension volume and relative density on carbonate precipitation resulting from microbial treatment[J]. **Ecological Engineering**, 2016, 89: 49-55.
- [48] 梁仕华, 曾伟华, 龚星, 等. 颗粒级配对微生物固化砂土力学性能的影响[J]. 人民长江, 2020, 51(2): 179-183.
- LIANG Shi-hua, ZENG Wei-hua, GONG Xing, et al. Influence of particle gradation on mechanical properties of MICP-treated sand[J]. **Yangtze River**, 2020, 51(2): 179-183.
- [49] 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 biocementation[J]. **Journal of Water Resources and Architectural Engineering**, 2016, 14(2): 35-39.
- [50] 崔明娟, 郑俊杰, 章荣军, 等. 化学处理方式对微生物固化砂土强度影响研究[J]. **岩土力学**, 2015, 36(增刊 1): 392-396.
- CUI Ming-juan, ZHENG Jun-jie, ZHANG Rong-jun, et al. Study of effect of chemical treatment on strength of bio-cemented sand[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2015, 36(Suppl.1): 392-396.
- [51] 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.
- [52] VAN WIJNGAARDEN W K, VAN PAASSEN L A, VERMOLEN F J, et al. A reactive transport model for biogrout compared to experimental data[J]. **Transport in Porous Media**, 2015, 111(3): 627-648.
- [53] MINTO J M, LUNN R J, EL MOUNTASSIR G. Development of a reactive transport model for field - scale simulation of microbially induced carbonate precipitation[J]. **Water Resources Research**, 2019, 55(8): 7229-7245.
- [54] ZHAO Q, LI L, LI C, et al. Factors affecting improvement of engineering properties of MICP-treated soil catalyzed by bacteria and urease[J]. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2014, 26(12): 04014094.
- [55] CUI M J, LAI H J, HOANG T, et al. One-phase-low-pH enzyme induced carbonate precipitation (EICP) method for soil improvement[J]. **Acta Geotechnica**, 2021, 16: 481-489.
- [56] SONDI I, SALOPEK-SONDI B. Influence of the primary structure of enzymes on the formation of CaCO_3 polymorphs: a comparison of plant (*Canavalia ensiformis*) and Bacterial (*Bacillus pasteurii*) ureases[J]. **Langmuir**, 2005, 21(19): 8876-8882.
- [57] TONG H, MA W, WANG 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.
- [58] 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.
- [59] 金结平, 张风丽. 重金属离子对海洋微生物脲酶活性影响的研究[J]. **基因组学与应用生物学**, 2018, 37(8): 3407-3413.
- JIN Jie-ping, ZHANG Feng-li. Effects of heavy metal ions on marine microbial urease activity[J]. **Genomics and Applied Biology**, 2018, 37(8): 3407-3413.
- [60] AL QABANY A, SOGA K. Effect of chemical treatment used in MICP on engineering properties of cemented soils[J]. **Géotechnique**, 2013, 63(4): 331-339.
- [61] 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(Suppl.2): 397-402.
- [62] 陈燕飞. 渗透压对细菌的影响[J]. **太原师范学院学报(自然科学版)**, 2012, 11(1): 136-139.
- CHEN Yan-fei. Osmosis for the influence of bacteria[J]. **Journal of Taiyuan Normal University (Natural Science Edition)**, 2012, 11(1): 136-139.
- [63] 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.
- [64] FRANKENBERGER JR W T, BINGHAM F T. Influence of salinity on soil enzyme activities[J]. **Soil Science Society of America Journal**, 1982, 46(6): 1173-1177.
- [65] SUN W, JAYARAMAN S, CHEN W, et al. Nucleation of metastable aragonite CaCO_3 in seawater[J]. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 2015, 112(11): 3199-3204.
- [66] 解晶晶, 邹朝勇, 傅正义. 无定形碳酸钙的稳定性和结晶转化过程研究进展[J]. **中国材料进展**, 2020, 39(4): 261-268, 260.
- XIE Jing-jing, ZOU Zhao-yong, FU Zheng-yi. Research progress on the stability and crystallization pathway of amorphous calcium carbonate[J]. **Materials China**, 2020, 39(4): 261-268, 260.

- [67] GOROSPE C M, HAN S H, KIM S G, et al. Effects of different calcium salts on calcium carbonate crystal formation by *Sporosarcina pasteurii* KCTC 3558[J]. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, 2013, 18(5): 903-908.
- [68] RODRIGUEZ-NAVARRO C, JIMENEZ-LOPEZ C, RODRIGUEZ-NAVARRO A, et al. Bacterially mediated mineralization of vaterite[J]. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2007, 71(5): 1197-1213.
- [69] ZHANG Y, GUO H X, CHENG X H. Influences of calcium sources on microbially induced carbonate precipitation in porous media[J]. **Materials Research Innovations**, 2014, 18(Suppl.2): 79-84.
- [70] 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**, 2017, 77(4): 1781-1791.
- [71] ZHANG Y, GUO H X, CHENG X H. Role of calcium sources in the strength and microstructure of microbial mortar[J]. **Construction and Building Materials**, 2015, 77: 160-167.
- [72] DE MUYNCK W, COX K, BELIE N D, et al. Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete[J]. **Construction and Building Materials**, 2008, 22(5): 875-885.
- [73] ZHAO Q, LI L, LI C, et al. A full contact flexible mold for preparing samples based on microbial-induced calcite precipitation technology[J]. **Geotechnical Testing Journal**, 2014, 37(5): 917-921.
- [74] 郭红仙, 李东润, 马瑞男, 等. MICP拌和固化钙质砂—维固结试验[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2019, 59(8): 593-600.
- GUO Hong-xian, LI Dong-run, MA Rui-nan, et al. Oedometer test of calcareous sands solidified using the MICP mixing method[J]. **Journal of Tsinghua University (Science and Technology)**, 2019, 59(8): 593-600.
- [75] TOBLER D J, MACLACHLAN E, PHOENIX V R. Microbially mediated plugging of porous media and the impact of differing injection strategies[J]. **Ecological Engineering**, 2012, 42: 270-278.
- [76] CHENG L, CORD-RUWISCH R. In situ soil cementation with ureolytic bacteria by surface percolation[J]. **Ecological Engineering**, 2012, 42: 64-72.
- [77] HOANG T, ALLEMAN J, CETIN B, et al. Sand and silty-sand soil stabilization using bacterial enzyme-induced calcite precipitation (BEICP)[J]. **Canadian Geotechnical Journal**, 2019, 56(6): 808-822.
- [78] WHIFFIN V S, VAN PAASSEN L A, HARKES M P. Microbial carbonate precipitation as a soil improvement technique[J]. **Geomicrobiology Journal**, 2007, 24(5): 417-423.
- [79] CHENG L, SHAHIN M A, CHU J. Soil bio-cementation using a new one-phase low-pH injection method[J]. **Acta Geotechnica**, 2018, 14(3): 615-626.
- [80] CHENG L, CORD-RUWISCH R, SHAHIN M A. Cementation of sand soil by microbially induced calcite precipitation at various degrees of saturation[J]. **Canadian Geotechnical Journal**, 2013, 50(1): 81-90.

上接第 344 页

- [19] LIN D, HU L, BRADFORD S A, et al. Pore-network modeling of colloid transport and retention considering surface deposition, hydrodynamic bridging, and straining[J]. **Journal of Hydrology**, 2021, 603: 127020.
- [20] BRADFORD S A, TORKZABAN S, WIEGMANN A. Pore-scale simulations to determine the applied hydrodynamic torque and colloid immobilization[J]. **Vadose Zone Journal**, 2011, 10(1): 252-261.
- [21] LIN D, HU L, BRADFORD S A, et al. Simulation of colloid transport and retention using a pore - network model with roughness and chemical heterogeneity on pore surfaces[J]. **Water Resources Research**, 2021, 57(2): e2020WR028571.
- [22] EINSTEIN A. On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular-kinetic theory of heat[J]. **Annalen der Physik**, 1905, 17: 549-560.
- [23] BRADFORD S A, SIMUNEK J, BETTAHAR M, et al. Significance of straining in colloid deposition: evidence and implications[J]. **Water Resources Research**, 2006, 42(12): W12S15.