

DOI:10.13869/j.cnki.rswc.2024.06.009.

邵新航, 李晓丽, 王海军, 等. MICP 固化松散砒砂岩抗水蚀机理研究[J]. 水土保持研究, 2024, 31(6): 261-270.

Shao Xinhang, Li Xiaoli, Wang Haijun, et al. Study on the Mechanism of Resistance to Water Erosion of Loose Pisha Sandstone Solidified by Microorganisms[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2024, 31(6): 261-270.

MICP 固化松散砒砂岩抗水蚀机理研究

邵新航, 李晓丽, 王海军, 刘迅滔, 冯焯钧

(内蒙古农业大学 水利与土木建筑工程学院, 呼和浩特 010018)

摘要: [目的] 探究 MICP 固化松散砒砂岩效果, 为减少砒砂岩区水土流失提供解决方案与理论依据。[方法] 从宏观尺度(贯入强度、降雨侵蚀等)探究菌液浓度和固化频次对 MICP 固化砒砂岩对力学性能及其抗水蚀性能的影响, 并在微观尺度(X 射线衍射、扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱、热分析)解释了砒砂岩固化土的抗水蚀机理。[结果] 相同固化次数下菌液浓度(OD_{600})为 0.8 时固化效果最好, 其强度相较于其他浓度可提升 20%~50%; 在最佳菌液浓度 0.8 时, 固化频次为 5 次时砒砂岩即可获得很好的强度以及抗水蚀性, 总雨蚀损失量可降至固化前的 10%。菌液浓度 0.8 时碳酸钙含量生成最多, 且多为菱形块状的方解石相, 分布更加密集, 随着固化次数的增加, 胶结及填充效果更好。[结论] 细菌及其胞外聚合物(EPS)在 MICP 中作为成核位点, 参与碳酸钙的定位以及生长, 并提高了碳酸钙的稳定性; EPS 与碳酸钙以及砒砂岩中的矿物形成分子间氢键, 增强了碳酸钙的胶结性能, 且进一步提高了砒砂岩的强度以及抗水蚀性。

关键词: 松散砒砂岩; 表层固化; MICP; 抗水蚀性

中图分类号: TU472; S157

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2024)06-0261-10

Study on the Mechanism of Resistance to Water Erosion of Loose Pisha Sandstone Solidified by Microorganisms

Shao Xinhang, Li Xiaoli, Wang Haijun, Liu Xuntao, Feng Chaojun

(College of Water Resources and Civil Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: [Objective] The aims of this study are to explore the effect of MICP solidified loose Pisha sandstone, and to provide solutions and theoretical basis for reducing soil erosion in Pisha sandstone area. [Methods] The effects of the bacterial solution concentration and curing frequency on the mechanical properties of MICP-cured Pisha sandstone and its resistance to water erosion were investigated at the macro-scale (penetration strength, rainfall erosion, etc), and the mechanism of water erosion resistance of Pisha sandstone-cured soil was revealed at the micro-scale (X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermal analysis). [Results] For the same curing time, when the concentration of the bacterial liquid (OD_{600}) was 0.8, the curing effect was the best, and its strength was increased by 20%~50% compared to the other concentrations. When the optimal concentration of the bacterial liquid was 0.8 and the curing frequency was five times, the Pisha sandstone attained a good strength and water erosion resistance, and the total rain erosion soil loss was reduced to 10% of the amount before curing. When the bacterial liquid concentration was 0.8, the calcium carbonate content was the greatest, and most of the calcite phase occurred as rhombic blocks and were more densely distributed. With increase of curing time, the cementation and filling effects improved. [Conclusion] The bacteria and their extracellular polymeric substances (EPS) in the

收稿日期: 2024-01-10

修回日期: 2024-01-31

资助项目: 国家自然科学基金“鄂尔多斯松散砒砂岩微生物固化及抗水蚀机理研究”(42067017)

第一作者: 邵新航(1998—), 男, 山东日照人, 硕士研究生, 研究方向为微生物岩土技术。E-mail: shaoxinhang@163.com

通信作者: 李晓丽(1969—), 女, 内蒙古赤峰人, 博士, 教授, 主要从事岩土环境工程及水工结构工程研究。E-mail: nd-llx@163.com

<http://stbcyj.paperonce.org>

MICP acted as nucleation sites, were involved in calcium carbonate localization and growth and development, and improved the stability of the calcium carbonate. The EPS, organic matter, calcium carbonate, and Pisha sandstone minerals involved in the formation of the intermolecular hydrogen bonds and other functional groups enhanced the cementation capacity of the calcium carbonate and further improved the strength of the Pisha sandstone and its resistance to water erosion.

Keywords: loose Pisha sandstone; surface curing; MICP; resistance to water erosion

砒砂岩是一种松散的砂岩,其分布较为广泛,主要分布在黄河流域、黄土高原北部的晋陕蒙地区及其邻近的鄂尔多斯高原部分地区,其中裸露的砒砂岩区占总面积的 70% 以上。不同颜色砒砂岩矿物组成相似,均以石英、长石、蒙脱石、云母石等为主。其中所含的膨胀性胶结矿物包括蒙脱石、高岭石等,具有遇水体积膨胀丧失胶结性的特性^[1]。水力侵蚀是砒砂岩区危害最严重的土壤侵蚀类型之一。砒砂岩区属温带季风性气候,降雨多集中在夏季,由于该地区气候特征以及砒砂岩遇水溃散特性,造成了严重的水土流失,对当地的农业以及交通的发展产生了严重影响^[2]。

在长期的砒砂岩治理过程中,不同学者采取了不同的措施,主要有砒砂岩区土质固化、砒砂岩资源化利用等几种方式。如梁止水等^[3]采用 W-OH 有机固化剂固化砒砂岩;毕慈芬等^[4]采用沙棘柔性坝,利用植物根系固结砒砂岩;耿凯强^[5]等以砒砂岩为材料制备水泥土;赵晓泽等^[6]为进一步提高砒砂岩水泥土的力学性能,通过碱激发制备砒砂岩地聚物水泥复合土。使用有机固化剂和水泥等化学方法对当地的生态影响较大,易造成生态环境污染,而生物防治措施虽具备一定防风固沙能力,但其对土壤肥力、水分等条件要求较高,且生态较为单一,效果并不稳定^[7]。近些年来,微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)作为一种新兴的技术开始应用于土体改良^[8]。微生物诱导碳酸钙沉淀技术利用产脲酶菌这一类微生物,通过其自身代谢产出脲酶分解尿素产生碳酸根离子,之后与钙离子相结合生成具有胶结性能的碳酸钙晶体^[9]。MICP 已经在砂土固化领域有了较好的发展,并逐步应用到地基加固^[10]、重金属处理等^[11]方面,其相较于其他方法具有土体扰动小、节能减排和二次污染小等优点,有益于生态环保以及可持续性发展。

MICP 技术在实验室多采用浸泡法进行固化, MICP 浸泡固化在砒砂岩上也已取得显著效果^[12],但此方法在室外环境应用难度较大,若要实现室外应用,采用滴灌、喷洒等简单易行的表面处理方式就显得尤为重要。针对砒砂岩小颗粒占比多且遇水溃散的特性,合适的固化速度尤为重要,控制固化速度的一个最重要因素就是菌液浓度,且菌液对固化产物、固化效果也起着不可

忽视的调控作用。本文以鄂尔多斯砒砂岩区的红色砒砂岩为研究对象,从菌液浓度以及固化次数出发,对其进行 MICP 表面改良固化处理,并通过固化层性能试验、降雨侵蚀试验以及微观试验来探究 MICP 改良砒砂岩的表层固化效果及机理。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 砒砂岩 砒砂岩为取自内蒙古鄂尔多斯地区的红色砒砂岩,将所取土样敲碎碾压自然风干后过 2.36 mm 筛去掉较大石子等备用。砒砂岩不均匀系数 C_u 为 3.1, 曲率系数 C_c 为 0.9, 以小粒径为主, 颗粒粒径小于 0.1 mm 的砒砂岩颗粒占比 80% 以上, 其天然含水率为 2.70%~8.83%, 密度为 1.125~1.421 g/cm³。根据《土的工程分类标准》(GB/T50145—2007), 将砒砂岩分为砂类土, 级配不良砂。

1.1.2 细菌 试验研究采用的菌种是巴氏芽孢八叠球菌, 菌株编号 CGMCC1.3687, 采购自中国普通微生物菌种保藏管理中心。细菌培养选用 LB 培养基, 培养基成分为: 蛋白胨 10 g, 酵母提取物 5 g, NaCl 10 g, 配置溶液至 1 L, pH=7.3。将菌种母液以 1:100 体积比接种至培养基中, 在 30 ℃ 环境下以 170 r/min 振荡培养。连续培养 24 h, 用紫外分光光度计测菌液浓度, 并将菌液稀释到 OD₆₀₀=0.4, 0.6, 0.8, 1.0 备用。

1.1.3 胶结液 在微生物固化试验中, 需要胶结液提供 MICP 过程中所需要的尿素以及钙源。为达到更好固化效果且参考已有研究^[12-13], 设计预试验, 结果显示在相同情况下 1 mol/L 浓度的胶结液固化速度适中且效果较好, 故本试验选用浓度为 1 M 的胶结液, 其成分为无水氯化钙 CaCl₂ 1 mol/L (110.98 g/L) 和尿素 CO(NH₂)₂ 1 mol/L (60.06 g/L)。

1.1.4 固化及雨蚀模具 本试验采用的砒砂岩固化模具为内径 50 mm、高度 110 mm 的 PVC 圆管(沿圆直径对半剖开, 以便脱模), 为模拟砒砂岩土体中横向的透水效果, 在模具表面每隔 10 mm 开 2 mm 小孔, 以便液体渗出, 并用无纺布覆盖圆管内表面, 防止砒砂岩漏出, 固化圆管如图 1A 所示; 降雨侵蚀槽为内尺寸 4 000 mm×100 mm×80 mm 的 PVC 盒, 底部

每隔 10 mm 开 5 mm 小孔。在盒内底部覆盖无纺布以防砒砂岩漏出,如图 1B 所示。

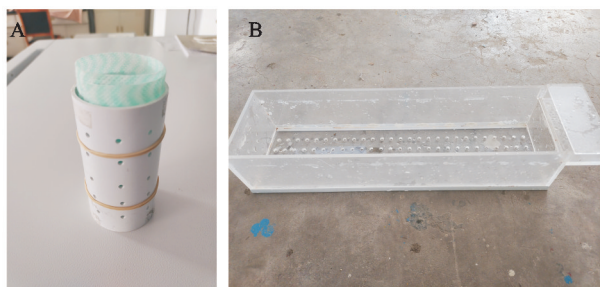


图 1 固化圆管及降雨侵蚀槽

Fig. 1 Solidification and rain erosion mold

1.2 试验方法

1.2.1 试样装模 根据土工试验方法标准(GB/T 50123—2019)密度试验方法,测定砒砂岩自然堆积条件下干密度为 $1.125 \sim 1.421 \text{ g/cm}^3$ 。本试验控制装入砒砂岩密度为 1.30 g/cm^3 。

1.2.2 固化试验 试验使用固化圆筒并采用分步表面灌注的方法,使用蠕动泵以 6 ml/min 的速度将液体从试样顶端滴入。试验组菌液与胶结液体积比为 $1:1$,灌完菌液 12 h 后灌入胶结液,12 h 后重复灌注操作,灌注 1 次菌液 1 次胶结液为固化 1 次,以此类推;对照组采用蒸馏水处理。为确定灌注液体用量,在试验前取试样用蒸馏水进行预灌注,当灌注 80 ml 时砒砂岩已被浸透,试样底部有液体渗出,故确定菌液和胶结液分别每次的灌注量为 40 ml。固化处理 1,3,5,7 次,养护温度为 30°C 。试验组以 $J_{04}, J_{06}, J_{08}, J_{10}$ 代表菌液浓度, G_1, G_3, G_5, G_7 代表固化次数,共设置 16 个试验组,每组设置 3 个平行试块。

1.2.3 固化层性能测试 将固化后的砒砂岩试样泡入清水中,经过 24 h 后取出未崩解部分即为试块固化层。通过螺旋测厚仪测量固化层最薄部分,将此厚度即定义为固化厚度。使用艾德堡 HLD 数显推拉力计对饱水后和烘干后的固化层分别进行干、湿强度测定。

1.2.4 人工模拟降雨试验 使用降雨侵蚀槽对松散砒砂岩进行相同表层固化处理,固化次数 1,3,5,7 次,每个固化次数下 3 个平行试块。人工模拟降雨试验在内蒙古农业大学水力学实验室进行。试验仪器为 DIK-6000 型人工降雨模拟器。降雨器通过控制进水量和频率控制雨强、雨滴直径以及降雨均匀度,经测定其降雨均匀度系数大于 0.85,雨强误差为 $\pm 10\%$ 。

根据研究区当地水文站的气象记录^[2]确定人工模拟降雨雨强为 100 mm/h ,降雨时间 60 min(属于暴雨级别);根据临界坡度以及对砒砂岩性质的研究,设计坡度为 30° ^[2]。试验开始前 10 min 接一个水沙样,之后每隔 5 min 换一个水沙样,试验结束后对水

沙样称重记录并烘干后再次称重。模拟降雨前后使用 SC900 土壤紧实度仪器检测试块贯入强度,每个试块选取 4 个点记录最大贯入强度,并计算平均贯入强度。试验过程中记录坡面产流时间、开始沟蚀时间以及表面土壤崩解时间。

1.2.5 微观试验 为分析固化后的主要矿物组成以及固化产物,取破碎后的试样研磨,采用 XRD 对其进行成分测定。所用 XRD 设备为日本理学 Ultima IV 组合型多功能水平 X 射线衍射仪,用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射进行分析。

利用场发射扫描电子显微镜(SEM)研究固化试样、固化产物的微观形貌,使用美国 Quanta 250 FEG 型场发射扫描电子显微镜。

采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)进一步分析固化产物的官能团并研究固化产物与砒砂岩之间的相互作用,试验仪器为美国 PerkinElmer 公司的红外光谱仪。

同步热分析技术可以在程序温度控制下进一步研究试样矿物的组成以及含量,试验采用 PerkinElmer STA6000 同步热分析仪。

2 结果与分析

2.1 固化层性能测试结果

不同菌液浓度下固化层厚度变化如图 2A 所示,浸泡后完全溃散组的厚度记为 0。由图可知当菌液浓度为 0.8 时固化层达到最厚,为 3.22 cm,相比其他组厚度分别提升了 29.84%,18.82%,66.84%。计算不同时间段增长厚度与固化层厚度的比值作为厚度增长率,不同浓度的增长率变化如图 2B 所示。由图可以看出,蒸馏水处理的对照组未形成固化层;试验组固化 1—3 次是固化层厚度增长最快阶段,固化至 5 次后固化层厚度基本成形,固化 5—7 次厚度增长最小。且随着浓度增加,固化 5—7 次的厚度增长占比越小。固化 5 次时每组的厚度均能达到 75%以上。

不同菌液浓度下固化层干燥状态下的平均贯入力如图 3A 所示。与固化层厚度变化相同,试块均在细菌浓度 0.8 时出现最大平均贯入力;而不同的是贯入力最快增长出现在固化 3—5 次。以贯入力增长量与固化层最大平均贯入力的比值作为强度增长率,不同浓度的强度增长率如图 3B 所示。由图可知,不同浓度的菌液均在固化 3—5 次强度增长更快,而随着菌液浓度的升高,试块前期增长速度更快而后期则更为缓慢。当固化 5 次时各组均能达到最高强度的 75%以上。

图 4 为饱水后各组固化层的平均贯入力以及贯入力损失量。饱水后固化层不会溃散但强度明显降低,强度的损失在 55%~70%,最大损失率为 68.3%。随着固

化次数的增加,强度损失有一定的减缓,表明微生物固

化对砒砂岩密实度提升与抗水蚀性有较好的提升。

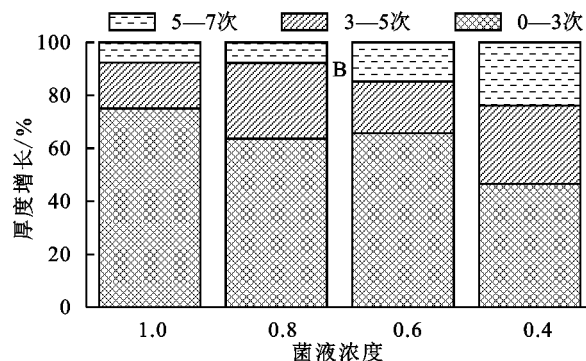
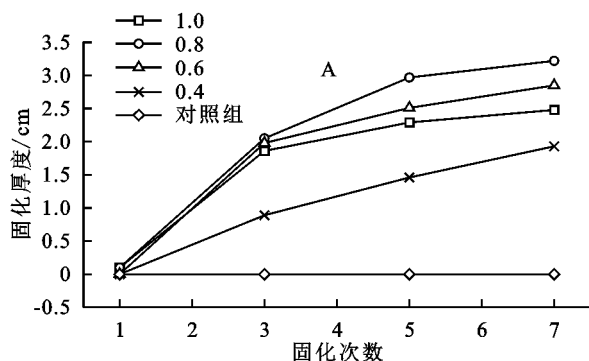


图2 不同菌液浓度下固化层厚度及厚度增长

Fig. 2 Thickness of solidified layer and its thickness increase under different concentration of bacterial solution

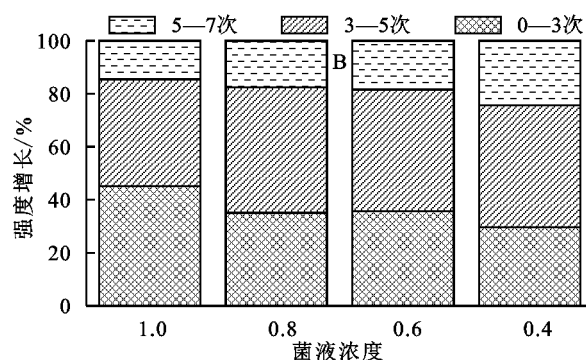
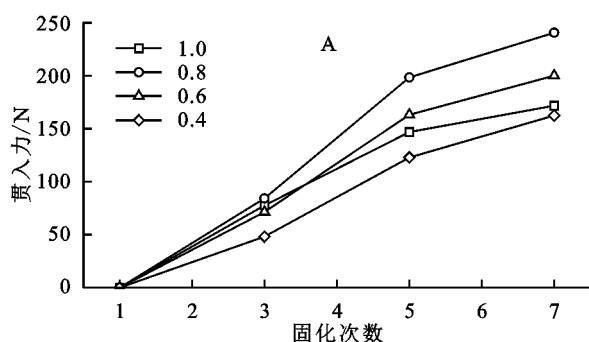


图3 不同菌液浓度下固化层干燥贯入力及强度增长

Fig. 3 Dry penetration force and strength increased of solidified layer under different concentration of bacterial solution

2.2 人工模拟降雨侵蚀试验

根据固化试验分析知,菌液浓度为0.8时固化效果更好,所以选用0.8浓度的菌液固化砒砂岩,来进行模拟降雨试验。因试块侵蚀变化主要发生在前30 min,所以取前30 min数据进行分析。表1记录了不同固化试块产生径流以及产生沟蚀、崩解的时间节点。

以降雨后砒砂岩的流失量作为侵蚀度,绘制不同固化次数侵蚀量柱状图,如图5所示。从图中可以看出固化5次、7次的砒砂岩试块仅在前10 min有少量的土壤损失,此时为表面浮土被雨水冲刷下,15 min之后侵蚀量下滑至1 g以下,且表面一直未出现沟蚀现象,此时试块基本不会被雨水侵蚀。而固化1、3次的试块在10~20 min时已经发生了沟蚀现象,侵蚀量有较大提升;在15~20 min固化1次试样产生了土壤崩解现象,在表面形成坑洞,导致土壤大量流失;并且在20~30 min时,两组试块都已经形成了稳定的质量损失。固化5次和7次的试样产流时间要明显早于1、3次,主要是由于MICP处理提升了土壤的密实性,5、7次试样表面渗透性以及孔隙率要明显小于1、3次。在0~10 min,固化1、3次的试样承受的大部分雨水先是渗入到土体中,当土壤含水量到一定程度后才开始在表面产生径流,且表面水土流失开始加剧。

图6为固化试样雨蚀前后的贯入强度。同2.1结论

相近,在固化3—5次,固化强度和密实度有明显提升,而5—7次强度略有提升但提升幅度较小,固化7次较5次平均贯入强度提升13.18%,最大贯入强度提升19.88%。雨蚀后,试块贯入强度有一定损失,固化5次和7次的雨蚀平均贯入强度损失率在38.7%和35.5%,最大贯入强度损失率为35.8%和32.2%。

2.3 固化层矿物组成分析

为了分析砒砂岩固化前后矿物组成变化以及菌液浓度、固化次数对砒砂岩固化的影响,对原状砒砂岩和固化砒砂岩进行XRD物相分析,分析结果如图7所示。微生物固化主要产物均为碳酸钙,经物相检索后,图谱中 2θ 在 29.40° , 35.96° , 43.14° , 47.12° , 47.49° , 48.51° , 56.55° , 57.40° , 60.67° , 64.68° 出现明显衍射峰,这些对应方解石晶型;同时 2θ 角 32.77° , 42.76° , 43.85° , 49.19° 出现明显的衍射峰,对应球霏石晶型,由此可知,试块固化层中MICP诱导产生的碳酸钙晶相既有方解石又存在球霏石。从图中可以看到经过MICP固化试样的石英的衍射峰(20.86° , 36.54° , 39.46° , 67.74°)和蒙脱石的衍射峰(5.9° , 19.80°)其强度有明显减弱,说明在固化过程中蒙脱石以及部分石英发生了溶蚀现象,由结晶态转变为了无定形态^[12]。蒙脱石的溶蚀和碳酸钙的生成是砒砂岩抗水蚀性提高的主要因素。

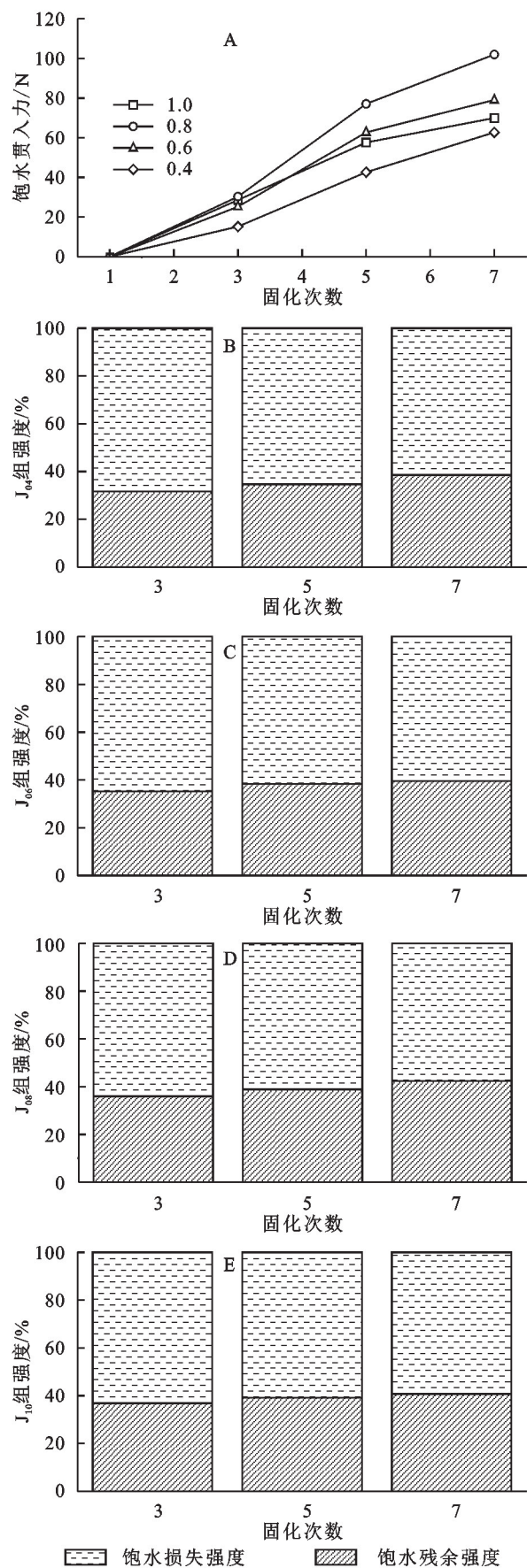


图 4 饱水后固化层贯入力以及强度损失量
Fig. 4 Penetration force and strength loss of solidified layer after filling with water

表 1 不同固化次数试块降雨侵蚀的特殊时间节点
Table 1 Special time node of rainfall erosion of test blocks with different curing times

固化次数	产流时间/min	沟蚀时间/min	崩解时间/min
1	13'27"	14'20"	16'11"
3	9'35"	18'41"	—
5	1'13"	—	—
7	59"	—	—

注:“—”代表未发生此现象。

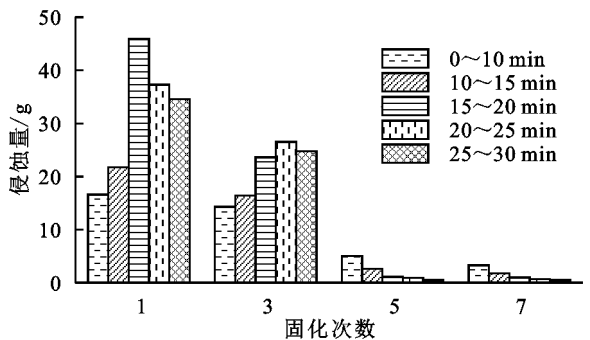


图 5 不同固化次数试块降雨侵蚀量
Fig. 5 Rainfall erosion in different curing times test block

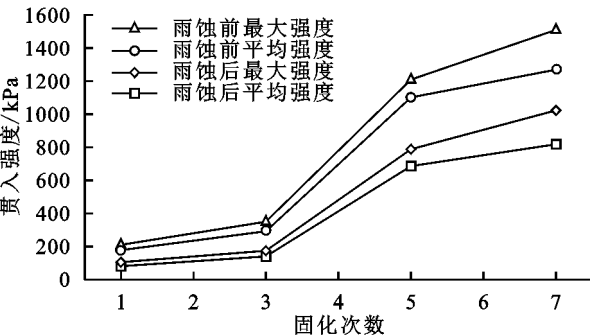
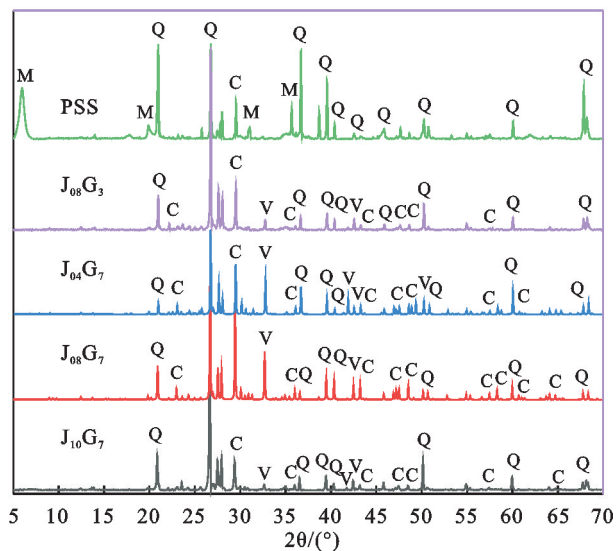


图 6 雨蚀前后试块贯入强度
Fig. 6 Penetration strength of test block before and after rain erosion

通过图中 $J_{08}G_3$ 与 $J_{08}G_7$ 组对比发现,随着固化次数的增加,球霏石以及方解石晶相都有较好发展,这直接影响了砒砂岩的密实度,这也是固化 3 次之后固化厚度以及强度快速增长的原因之一;对比不同浓度的 $J_{04}G_7$, $J_{08}G_7$, $J_{10}G_7$ 组,菌液浓度为 0.8 时碳酸钙晶体发育最为良好且方解石相占主要地位,低浓度时球霏石相较更多,而高浓度时方解石和球霏石的发育都会有一定的抑制,碳酸钙的衍射峰强度较其他浓度组更低。这主要是因为较高浓度的菌液会有较高的脲酶活性,导致尿素分解过快,形成碳酸根的过饱和溶液;而较低的菌液浓度又会使碳酸根浓度不足。这两种情况均会对碳酸钙晶体的生长造成影响,从 XRD 图谱结果来看,低浓度菌液会趋使碳酸钙晶体向球霏石相转化,但高浓度菌液会对碳酸钙晶体发育造成一定限制。有研究表明球霏石相较方解石相,其密度

更低、稳定性以及力学性能更差^[14],这直接影响了试样的力学性质以及抗水蚀性。



注:Q 为石英;C 为方解石;M 为蒙脱石;V 为球霏石。

图 7 不同菌液浓度、固化次数下试块 XRD 对比

Fig. 7 XRD comparison of test blocks with different bacterial solution concentration and curing times

2.4 基于 SEM 的微观形貌分析

SEM 技术作为一种高分辨率微观形貌分析的手段,可以更好的观察分析微生物的固化产物以及试块的固化效果。如图 8A,B 所示,菌液浓度为 0.8 时,砒砂岩颗粒表面形成了大量的块状以及菱形方块状方解石晶体,其覆盖在砒砂岩颗粒上以及填充在颗粒之间,作为胶结物质起着传递应力的骨架作用;未被菱形晶体覆盖部分还存在着一些片层状、鳞片状的碳酸钙晶体,它粘连在颗粒表面,增加了颗粒的粗糙度,并作为土颗粒吸附细菌之后的二次成核位点,为块状晶体的生成创造了环境。同时在图 8C 中可以清楚地看到在晶体上的孔洞,这是细菌溶解后留下的痕迹,这证实了碳酸钙以细菌作为成核位点,且也可以作为细菌的吸附位点为后续碳酸钙的生成作为铺垫。

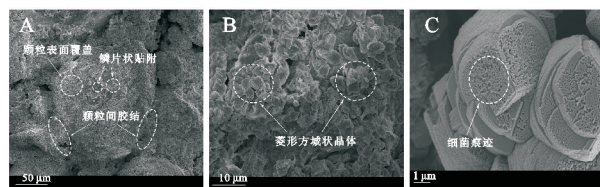


图 8 J08G7 组 SEM 图像

Fig. 8 SEM image of J08G7 group

可以从图 9A 中明显看出,相较 J08G7 组,J08G3 组碳酸钙晶体覆盖程度要低一些,此时碳酸钙生成量较少,并不能达到很好的胶结效果。比较不同菌液浓度固化下的颗粒表面,在高浓度(1.0)时(图 9B),碳酸钙的覆盖率明显低于浓度 0.8 的固化组,且形成的颗

粒都较小,晶体形状开始趋向于不规则块状;在低浓度(0.4)时(图 9C),碳酸钙的覆盖率较高,但除了块状的方解石以外,球形和块状的团簇体明显增多,晶体形状趋向于球形和无规则状。这与 XRD 分析的结果类似,在菌液浓度高时,过饱和的碳酸根离子会对碳酸钙晶体的生长有一定抑制效果,使其颗粒表面覆盖率降低、晶体颗粒尺寸减小;而低浓度的菌液会使碳酸钙向球霏石相发展,同时团聚体增多,但单个晶体颗粒尺寸也会减小。球霏石相形态趋向于球状,见图 9D,其密度与尺寸相较方解石较小。

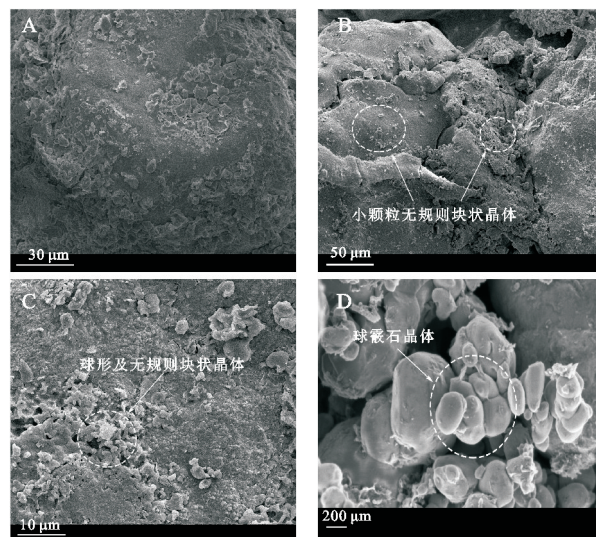


图 9 J08G3, J10G7, J04G7 及球霏石 SEM 图

Fig. 9 SEM images of J08G3, J10G7, J04G7 groups and vaterite

2.5 基于红外光谱的固化层官能团分析

FTIR 被广泛应用于鉴定功能基团,可以通过砒砂岩以及改良固化试样的 FTIR 来对不同菌液浓度下固化产物的官能团以及固化产物与砒砂岩之间的相互作用进行研究。图 10 为不同菌液浓度固化砒砂岩的 FTIR 对比图。如图所示,在 3 700~3 300/cm 的振动峰均为羟基的伸缩振动峰,不同的是,尖锐部分为结晶水、层间水等未形成氢键羟基的伸缩振动,而当出现分子内或分子间氢键时,振动峰会向低频移动且谱带变宽^[15],通过对比可以发现固化处理后的宽化羟基振动峰增强,这反映了 MICP 在试样中形成了分子间氢键。在 1 430~1 400/cm, 874~872/cm, 712/cm 处的峰为 CO_3^{2-} 基团的反对称伸缩振动、板外弯曲振动和板内弯曲振动,这是典型的方解石红外光谱特征峰^[16]。1 430~1 400/cm 处的峰相比方解石标准峰图出现了红移现象,推测主要是由于与羟基形成氢键导致了 C-O 化学键键长增长、电子云密度降低,使其伸缩振动减弱,峰图向低频移动。砒砂岩经固化后在 1 799~1 797/cm 处出现 C-O 键振动峰,其出现的主要原因为碳酸钙与-COOH 基团发生键合,形成的酯羰基

中 C-O 键的伸缩振动^[17]。在 2 512/cm 处的振动峰同样也为 CO_3^{2-} 基团 C-O 的伸缩振动峰,但在砒砂岩红外谱图中并没有出现,这有两种解释:一是 2 512/cm 处振动峰为 1 798/cm, 712/cm 处的合频;二是由于生物碳酸钙的原因,在生物物质碳酸钙的红外谱图中同样也找到了此处振动峰^[18]。1 100~1 000/cm, 778/cm, 694/cm, 466/cm 处的峰为 Si-O-Si 的不对称伸缩振动、对称伸缩振动、不对称变形振动、对称变角振动峰。其中 1 100~1 000/cm 处的振动峰有轻微红移,其主要也是由于细菌胞外聚合物(EPS)中的羟基和羧基与石英中 Si-O 形成氢键或新的键合作用所导致的^[19]。正是 EPS 与诱导产生的碳酸钙及砒砂岩原生矿物之间形成的氢键和其他键合作用,使生成的碳酸钙具有胶结作用,让砒砂岩颗粒之间胶结更为紧密,且具有更好的力学性能以及稳定性,不会轻易被侵蚀。

为了进一步分析生物物质碳酸钙,取微生物诱导生成的碳酸钙沉淀进行 FTIR 分析并与固化试样做对比,对比如图 11 所示。从图谱中可以发现,除了上述的 CO_3^{2-} 基团的振动峰,在 1 083/cm, 743/cm 处还发现了 CO_3^{2-} 基团的对称收缩振动,这两处的峰被认为是典型的球霏石红外光谱特征^[20],在固化试样的谱图中可能是被 Si-O 和 CO_3^{2-} 基团振动峰所掩盖。化学法生成的球霏石具有显著的不稳定性,在自然环境中会以较快速度向其他相转变,而微生物诱导生成的

球霏石却能较为稳定的存在,这主要是由于胞外聚合物(EPS)与之形成的氢键以及 -COOH 和 -NH₂ 基团与钙离子的螯合作用,它们促进了球霏石的稳定性,并延缓了其向方解石的转变^[21]。这进一步证明了 MICP 中细菌对提高碳酸钙以及固化试样的稳定性有非常关键的作用。图 10, 11 中,在 3 000~2 800/cm 处振动峰包括了脂肪族、脂质、糖类的 C-H 伸缩振动和脂肪族的 C-C 振动^[22],在 1 034~1 033/cm 还存在多糖 C-O 键的拉伸振动,但在图中和 Si-O 振动重合或被其掩盖。这些都是菌液中有有机质参与反应的证明。

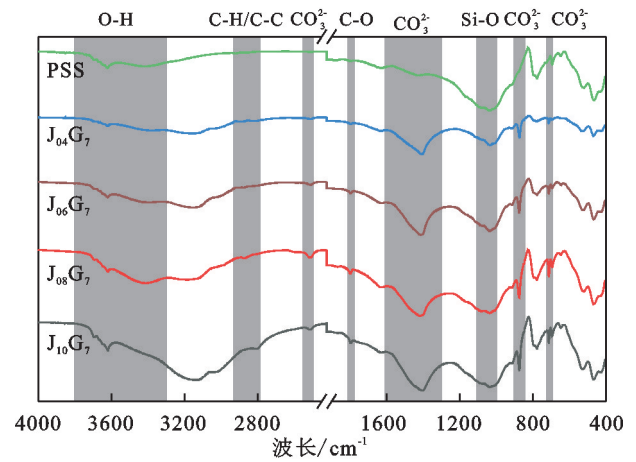


图 10 不同菌液浓度下试样红外图谱对比

Fig. 10 Comparison of infrared spectra of samples under different bacterial concentrations

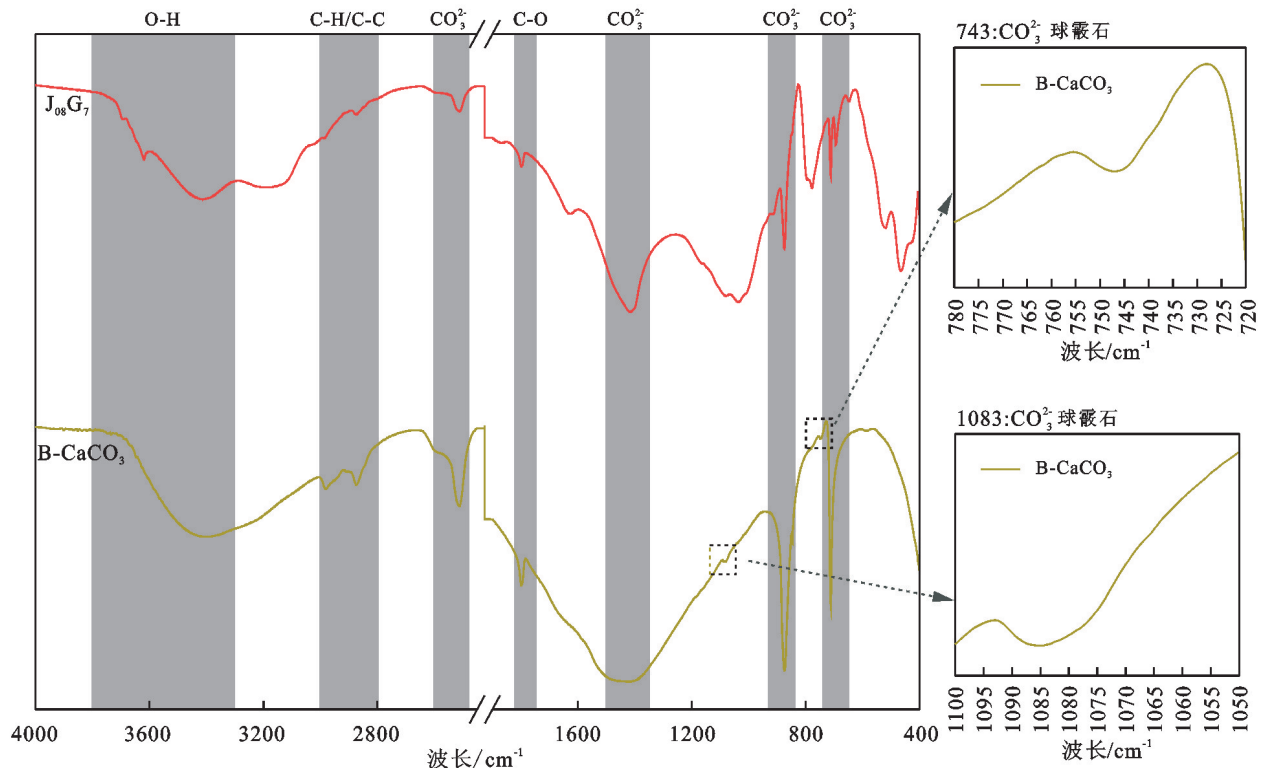


图 11 微生物诱导碳酸钙红外图谱对比

Fig. 11 Comparison of infrared spectra of microbially induced calcium carbonate

2.6 基于热解作用下固化层矿物含量分析

通过热解作用进一步分析固化产物的矿物组成及含量,图 12A—D 是不同浓度下组固化层 TG,DTG 及 DTA 曲线。如图所示,经过 MICP 处理后,砒砂岩固化层中碳酸钙含量有明显提升,仅从 650~900 °C 的方解石失重分析就可得出,菌液浓度 0.8 处理的试样方解石含量最高,这也是 J₀₈ 组力学性能以及耐水蚀最好的主要原因,其次为 J₀₆,J₁₀ 以及 J₀₄ 组。在相同固化次数下不同浓度处理试样固化层曲线对比如图 12E—F 所示,还可以发现菌液浓度越高,5 次和 7 次固化的差别越小,0.8 浓度其增幅在 5% 以下。

观察热流曲线,在 400~600 °C 有明显的吸热峰,但 TG 曲线上只在 550~650 °C 有结晶不良碳酸钙分解的失重台阶,这是因为在 400~500 °C 时高温使球霏石向方解石转化,而此过程并不涉及质量损失;650 °C 之后的第 2 个吸热峰是方解石分解的过程。从图 12A—D 中可以明显看出,菌液浓度在 0.8 时,第一个吸热峰明显小于其

他三组,这也证明了在菌液浓度 0.8 时,方解石的占比比其他浓度的更高。从 TG 曲线可以得知原状砒砂岩中方解石的分解温度为 691 °C,而 J₀₄G₇,J₀₆G₇,J₀₈G₇,J₁₀G₇ 组中方解石的分解温度分别为 715,718,741,724 °C,相比砒砂岩中方解石其分解温度分别提高了 24,27,50,33 °C,且随着方解石含量的增多,分解温度逐渐提升,相同固化次数情况下菌液浓度 0.8 时稳定性最好。这一现象有两种解释:一是在细菌诱导碳酸钙晶体生成的过程中,细菌胞外聚合物(EPS)和代谢产生的生物大分子如氨基酸或氨基酸残基等也作为“添加剂”参与了反应,它们嵌入到晶体中,改变了晶相的相对自由能,提高了晶体的热稳定性^[23];二是细菌胞外聚合物中的羟基(-OH)和羧基(-COOH)与 C-O 产生了分子间氢键,从而增强了热稳定性^[12]。MICP 生成的碳酸钙越多,细菌参与的活动就越多,碳酸钙与 EPS 的结合程度就越高,其稳定性就会增强,故经 0.8 菌液浓度处理的试块具有更好的稳定性。

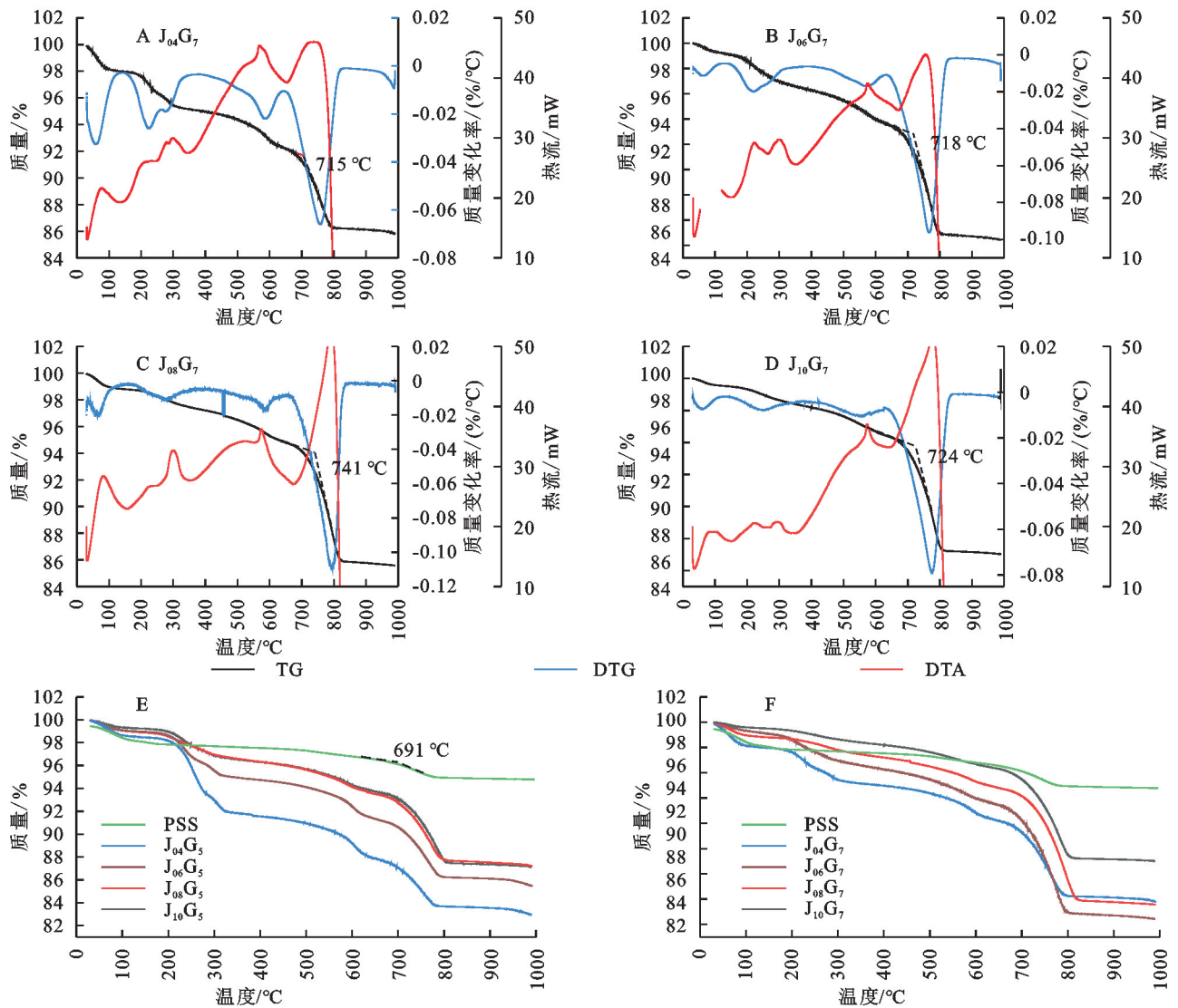


图 12 不同菌液浓度下试样固化层的同步热分析

Fig. 12 Simultaneous thermal analysis of solidified layers of samples under different bacterial concentrations

3 结论

(1) 砒砂岩的微生物表层固化可以分为 3 个阶段: 前 3 次固化为初步固结阶段, 此时固化层初步形成, 具有一定的厚度, 但强度较低; 3—5 次为固结强化阶段, 此时固化层厚度以及强度都有较大增长; 5—7 次为固化稳定阶段, 在此阶段固化层的强度、厚度略有提升, 但增长速度较为缓慢。

(2) 菌液浓度为 0.8 时砒砂岩固化效果最好, 随着固化次数的增加, 强度损失以及雨蚀损失量减少, 固化 5 次时已经有了很好的抗水蚀性以及强度。

(3) 经菌液浓度为 0.8 处理后, 砒砂岩试块碳酸钙含量最多, 且多为菱形块状的方解石相, 其分布更加密集, 胶结及填充效果更好。在低浓度菌液(0.4)时, 生成的碳酸钙晶体会趋向于球霏石相, 球霏石的占比有所增加, 晶体形状趋向于不规则团簇状和球形; 在高浓度菌液(1.0)时, 过饱和的碳酸钙浓度会抑制到碳酸钙晶体的生长, 使其晶体颗粒尺寸减小, 晶体形状趋向于不规则块状。

(4) 细菌以及 EPS 在 MICP 过程中有着不可忽视的作用。细菌及 EPS 在 MICP 中作为成核位点, 参与碳酸钙的定位以及发育, 并提高了碳酸钙的力学性能、稳定性; EPS 同碳酸钙以及砒砂岩中矿物形成分子间氢键等, 增强了碳酸钙的胶结能力, 进一步提高了砒砂岩的强度以及抗水蚀性。

参考文献(References):

- [1] 董晶亮, 陈磊伟, 郑福焱, 等. 砒砂岩的结构组成研究[J]. 华东交通大学学报, 2022, 39(5): 10-19.
Dong J L, Chen L W, Zheng F Y, et al. Study on the structural composition of pisha sandstone[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2022, 39(5): 10-19.
- [2] 张赢, 李晓丽, 常平, 等. 不同密度砒砂岩风化物坡面水蚀机理试验研究[J]. 排灌机械工程学报, 2021, 39(1): 75-80, 88.
Zhang Y, Li X L, Chang P, et al. Experiments on water erosion mechanism of weathered Pisha sandstone slope with different densities[J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2021, 39(1): 75-80, 88.
- [3] 梁止水, 吴智仁, 杨才千, 等. 基于 W-OH 的砒砂岩抗蚀促生理理研究[J]. 水利学报, 2016, 47(9): 1160-1166.
Liang Z S, Wu Z R, Yang C Q, et al. Mechanism of erosion resistance and vegetation promotion by W-OH in Pisha sandstone[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2016, 47(9): 1160-1166.
- [4] 毕慈芬, 王富贵, 李学勇. 砒砂岩区沙棘植物柔性坝野外试验研究综述[J]. 中国水土保持, 2022(4): 46-52.
Bi C F, Wang F G, Li X Y. Field test of seabuckthorn plant flexible dam in arsenic sandstone area[J]. Soil and Water Conservation in China, 2022(4): 46-52.
- [5] 耿凯强, 李晓丽. 冻融循环下红色砒砂岩水泥土力学性能试验研究[J]. 排灌机械工程学报, 2021, 39(6): 643-648.
Geng K Q, Li X L. Experimental study on mechanical properties of red Pisha-sandstone cement soil under freeze-thaw cycles[J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2021, 39(6): 643-648.
- [6] 赵晓泽, 李晓丽, 申向东, 等. 基于 SHPB 的砒砂岩地聚物水泥复合土动态力学特性[J]. 农业工程学报, 2021, 37(17): 310-316.
Zhao X Z, Li X L, Shen X D, et al. Dynamic mechanical properties of Pisha sandstone geopolymer cement composite soil using SHPB[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2021, 37(17): 310-316.
- [7] 包雪源, 杨振奇, 郭建英, 等. 黄河流域砒砂岩区典型水土保持植被生长特征及限制因素研究[J]. 西北林学院学报, 2023, 38(1): 50-57.
Bao X Y, Yang Z Q, Guo J Y, et al. Growth characteristics and limiting factors of typical soil and water conservation vegetation in the feldspathic sandstone region of the Yellow River[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2023, 38(1): 50-57.
- [8] Al-Salloum Y, Abbas H, Sheikh Q I, et al. Effect of some biotic factors on microbially-induced calcite precipitation in cement mortar[J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2017, 24(2): 286-294.
- [9] Hammes F, Boon N, de Villiers J, et al. Strain-specific ureolytic microbial calcium carbonate precipitation[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(8): 4901-4909.
- [10] Keykha H A, Asadi A, Zareian M. Environmental factors affecting the compressive strength of microbiologically induced calcite precipitation-treated soil [J]. Geomicrobiology Journal, 2017, 34(10): 889-894.
- [11] 陈玥如, 高文艳, 陈虹任, 等. 场地重金属污染土壤固化及 MICP 技术研究进展[J]. 环境科学, 2024, 45(5): 2939-2951.
Chen Y R, Gao W Y, Chen H R, et al. Research progress on solidification and MICP remediation of soils in heavy metal contaminated site [J]. Environmental Science, 2024, 45(5): 2939-2951.
- [12] Feng Z J, Li X L. Microbially induced calcite precipitation and synergistic mineralization cementation mechanism of Pisha sandstone components[J]. The Science of the Total Environment, 2023, 866: 161348.
- [13] 尹黎阳, 唐朝生, 谢约翰, 等. 微生物矿化作用改善岩土材料性能的影响因素[J]. 岩土力学, 2019, 40(7): 2525-2546.
Yin L Y, Tang C S, Xie Y H, et al. Factors affecting

- improvement in engineering properties of geomaterials by microbial-induced calcite precipitation[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2019, 40(7): 2525-2546.
- [14] 周惠. 脲酶驱动不同晶型碳酸钙微纳米颗粒的制备[D]. 辽宁大连: 大连理工大学, 2021.
Zhou H. Urease-Driven Preparation of Calcium Carbonate Micro-Nanoparticles with Different Polymorphs [D]. Dalian, Liaoning: Dalian University of Technology, 2021.
- [15] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Weng S F. Fourier Transform Infrared Spectrum Analysis [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [16] 陈慧佳, 张慧卿, 冯莹, 等. 海洋产脲酶细菌的筛选及诱导形成碳酸钙矿物的特征[J]. *现代地质*, 2022, 36(1): 212-220.
Chen H J, Zhang H Q, Feng Y, et al. Screening of marine urease-producing bacteria and characterization of their produced calcium carbonate minerals [J]. *Geoscience*, 2022, 36(1): 212-220.
- [17] 代娟娟, 张玥. “一步法”合成改性纳米碳酸钙及表征[J]. *现代化工*, 2011, 31(S1): 228-231.
Dai J J, Zhang Y. One-step synthesis and characterization of modification CaCO_3 nanoparticles by one-step method[J]. *Modern Chemical Industry*, 2011, 31(S1): 228-231.
- [18] 夏静芬, 钱国英, 陈亮, 等. 珍珠粉和贝壳粉的化学成分和结构特征分析[J]. *化学研究与应用*, 2010, 22(11): 1467-1471.
Xia J F, Qian G Y, Chen L, et al. Analysis of chemical composition and structure characteristics of pearl and conch powders [J]. *Chemical Research and Application*, 2010, 22(11): 1467-1471.
- [19] Zhan Q W, Yu X N, Pan Z H, et al. Microbial-induced synthesis of calcite based on carbon dioxide capture and its cementing mechanism [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278: 123398.
- [20] Saraya M E, Abdel Latif, Rokbaa H H. Preparation of vaterite calcium carbonate in the form of spherical nano-size particles with the aid of polycarboxylate superplasticizer as a capping agent [J]. *Science and Education*, 2016, 4(2): 44-51.
- [21] Luo J, Kong F T, Ma X S. Role of aspartic acid in the synthesis of spherical vaterite by the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2$ reaction[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(2): 728-736.
- [22] Pei Y Y, An Q D, Xiao Z Y, et al. Biomass-based carbon beads with a tailored hierarchical structure and surface chemistry for efficient batch and column uptake of methylene blue[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(4): 2867-2887.
- [23] 钟佳佳. 生物大分子调控磷酸钙/碳酸钙的生长及其结晶[D]. 上海: 复旦大学, 2014.
Zhong J J. Growth and Crystallization of Calcium Phosphate and Calcium Carbonate Mediated by Biomacromolecules[D]. Shanghai: Fudan University, 2014.

(上接第 260 页)

- [24] Giardina C P, Ryan M G. Evidence that decomposition rates of organic carbon in mineral soil do not vary with temperature[J]. *Nature*, 2000, 404(6780): 858-861.
- [25] 陈光水, 杨玉盛, 刘乐中, 等. 森林地下碳分配(TBCA)研究进展[J]. *亚热带资源与环境学报*, 2007, (01): 34-42.
Chen G S, Yang Y S, Liu L Z, et al. Research review on total belowground carbon allocation in forest ecosystems[J]. *Journal of Subtropical Resources and Environment*, 2007, (01): 34-42.
- [26] 王佳丽, 黄贤金, 陆汝成, 等. 区域生态系统服务对土地利用变化的脆弱性评估: 以江苏省环太湖地区碳储量为例[J]. *自然资源学报*, 2010, 25(4): 556-563.
Wang J L, Huang X J, Lu R C, et al. Assessment on the vulnerability of ecosystem services to land use change: A case study of carbon stock of Taihu Lake district in Jiangsu Province [J]. *Journal of Natural Resources*, 2010, 25(4): 556-563.
- [27] 王思远, 张增祥, 周全斌, 等. 基于遥感与 GIS 技术的土地利用时空特征研究[J]. *遥感学报*, 2002, (03): 223-228.
Wang S Y, Zhang Z X, Zhou Q B, et al. Study on spatial-temporal features of land use/land cover change based on technologies of RS and GIS [J]. *Journal of Remote Sensing*, 2002, (03): 223-228.
- [28] Chuai X W, Huang X J, Lai L, et al. Land use structure optimization based on carbon storage in several regional terrestrial ecosystems across China[J]. *Environmental Science & Policy*, 2013, 25: 50-61.
- [29] Lin B Q, Li J L. Transformation of China's energy structure under environmental governance constraints: A peak value analysis of coal and carbon dioxide[J]. *Social Sciences in China*, 2015, 9: 84-107.
- [30] Wu Y Z, Shen J H, Zhang X L, et al. The impact of urbanization on carbon emissions in developing countries: A Chinese study based on the U-Kaya method [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 135: 589-603.