

海水环境下 MICP 加固珊瑚砂试验

彭 劼^{1,2}, 田艳梅^{1,2}, 杨建贵³

(1. 河海大学岩土力学与堤坝工程教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 江苏省岩土工程技术工程研究中心, 江苏 南京 210098; 3. 南京市水务工程建设管理中心, 江苏 南京 210017)

摘要:在模拟海水环境中使用尿素水解菌 ATCC11859(巴斯德芽孢杆菌)进行微生物诱导碳酸钙沉积(MICP)水溶液试验和浸泡法加固珊瑚砂砂柱试验,研究海水环境对微生物诱导碳酸钙沉积的加固效果。水溶液试验表明,海水环境会抑制 MICP 过程中碳酸钙的最终生成量;浸泡法试验进一步表明,试样在加固相同时间时,海水环境下加固试样的无侧限抗压强度低于淡水环境下加固的试样;随着时间的增长,砂柱试样在海水环境下的无侧限抗压强度不断增加。

关键词:微生物;碳酸钙沉积;珊瑚砂;海水环境;浸泡法;土体加固

中图分类号:TU411

文献标志码:A

文章编号:1006-7647(2019)01-0058-05

Experiments of coral sand reinforcement using MICP in seawater environment//PENG Jie^{1,2}, TIAN Yanmei^{1,2}, YANG Jiangu³ (1. Key Laboratory of Ministry of Education for Geomechanics and Embankment Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Jiangsu Research Center for Geotechnical Engineering Technology, Nanjing 210098, China; 3. Nanjing Water Affairs Engineering Construction Management Center, Nanjing 210017, China)

Abstract: In a simulated seawater environment, urea-hydrolyzate strain ATCC11859 (*Bacillus pasteurii*) was used to conduct microbial-induced calcium carbonate precipitation (MICP) aqueous solution tests and immersion method to reinforce sand column. The reinforcement effect of seawater environment on the microbial-induced calcium carbonate precipitation was investigated. The results of the aqueous solution experiments show that the seawater environment inhibits the final production of calcium carbonate during the MICP process. The immersion tests further show that the unconfined compressive strength of the strengthened specimens in seawater environment is lower than that in freshwater environment when specimens are reinforced for the same time. With the growth of time, the unconfined compressive strength of sand column samples in seawater environment is increasing.

Key words: microbial; carbonate precipitation; coral sand; simulated seawater environment; immersion method; soil reinforcement

珊瑚砂作为一种典型的钙质砂,其碳酸钙含量十分丰富,质量分数高达 90% 以上,是一种在海洋环境下由珊瑚碎屑和其他海洋生物碎屑沉积形成的特殊砂土,在我国南海海域分布十分广泛。珊瑚砂孔隙比高且单个颗粒内部多含有空隙,颗粒受压易破碎^[1-3],工程力学性能不佳。珊瑚砂作为天然地基多见于南海民用和民防工程,若其直接作为地基,则承载力较低,故一般需要处理。相较于污染大、能耗高的传统土体加固方法(如换填法、夯实法、压桩挤密、喷射注浆法、真空预压法等)中使用的化学建材易对环境产生不同程度的影响^[4-8],微生物诱导碳酸钙沉积(microbially induced calcite precipitation, MICP)技术无毒无污染,通过析出具有胶结作用的

碳酸钙沉淀,填充土颗粒空隙并胶结相邻土颗粒,使松散土体黏结成具有一定强度的固化体^[9-11],从而提高土体强度、抗渗、防冻和抗液化等性能;MICP 固化技术机理简单,高效快速,能有效避免施工过程中对砂土的扰动;MICP 的固化产物为性质稳定的难溶性碳酸盐,对特殊地区土壤的固化和具有特殊加固要求的土体改性具有良好的发展前景^[12-13]。

欧益希等^[16]首次利用珊瑚砂作为原材料进行微生物固化研究。张楠^[14]将菌种在不同温度、pH 值、NaCl 浓度下培养,通过测定脲酶活性来探讨 ATCC11859(巴斯德芽孢杆菌)的最适生长条件,并将该条件下培养的菌液用于珊瑚砂固化试验。随后,更多学者开始从胶结液成分、珊瑚砂性质、环境因素等

方面对珊瑚砂微生物固化体工程性质的影响进行研究。李捷^[15]研究了不同含水率条件下珊瑚砂固化体力学特性的差异,发现固化体受压后均呈脆性破坏,应力-应变曲线形态类似,主要为应变软化型。欧益希等^[16]对不同粒径的珊瑚砂进行了微生物固化对比试验,得到了适用于 MICP 技术的珊瑚砂最佳粒径范围为 0.25~0.5 mm,但其只针对单一粒径的珊瑚砂,不同级配对珊瑚砂固化效果的影响未涉及。李捷等^[17]研究了菌液脲酶活性对珊瑚砂微生物固化效果的影响,发现脲酶活性会影响碳酸钙的生成量,且固化的最佳菌液脲酶活性约为 1.5 mmol/(L·min)。刘汉龙等^[18]通过动三轴和 SEM 微观结构试验,研究了 MICP 胶结钙质砂的动力特性,结果表明 MICP 胶结作用能显著改善钙质砂的抗液化能力。

鉴于目前在海水环境条件下利用微生物处理珊瑚砂岛礁地基土的研究较少,本文采用尿素水解菌 ATCC11859,模拟了海水环境下的 MICP 水溶液试验,研究了海水环境对微生物诱导生成碳酸钙的影响,然后分别在淡水环境和海水环境下采用浸泡法对珊瑚砂进行加固处理,测定在两种环境下碳酸钙的生成量,最后结合无侧限抗压强度试验,对比分析淡水浸泡和海水浸泡对珊瑚砂加固效果的差异,以期对相关工程设计及研究提供参考。

1 试验材料

1.1 珊瑚砂

试验使用的珊瑚砂采集于南海某岛礁,密度为 2.75~2.85 g/cm³,混杂有碎石、贝壳、生物碎屑等杂质。将珊瑚砂洗净,放入 80℃ 的烘箱中烘至完全干燥,取出后进行颗粒分析,颗粒分布曲线见图 1。

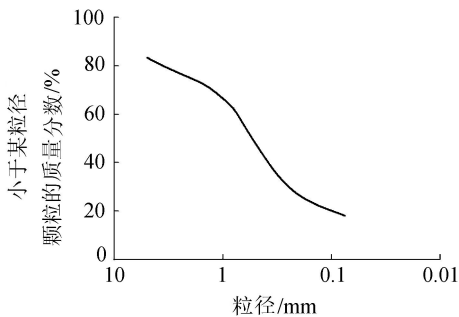


图 1 珊瑚砂试样颗粒分布曲线

1.2 微生物

试验采用尿素水解菌 ATCC11859。细菌活化后接种至液体培养基,培养基营养成分为(每 500 mL):10 g 酵母提取物,5 g NH₄Cl,5 mg MnSO₄·H₂O 及 12 mg NiCl₂·6H₂O,并用 1 mol/L 的 NaOH 将培养液 pH 值调节至 9.0。培养基在 121℃ 高压蒸汽下消毒 30 min,冷却至室温后,将微生物接种到培养

基,置于振荡培养箱中培养(振荡频率为 180 r/min,温度为 30℃),24 h 后取出进行吸光度测量和菌液脲酶活性测试。

2 试验方法

2.1 细菌浓度和活性的测定

吸光度采用可见光分光计测量,测量波长为 600 nm(OD600),主要用来表征细菌的浓度。菌液脲酶活性测试方法为:室温条件下,将 3 mL 培养好的待测菌液加入到 27 mL 尿素溶液中,细菌和尿素的混合液中尿素浓度为 1 mol/L,使用电导率仪监测 5 min 内的电导率变化,从而获得平均每分钟电导率变化值,试验中采用每分钟的电导率变化值来表征菌液的活性。

2.2 MICP 水溶液试验

为了研究海水环境对微生物诱导碳酸钙沉积效果的影响,模拟平均盐度为 3.5% 的海水环境和无盐的淡水环境。室温条件下,将 720 mL 胶结液(0.5 mol/L 氯化钙和 1.5 mol/L 尿素的混合溶液)和 80 mL 菌液充分混合,其中模拟海水环境的胶结液中含有 35 g/L 的氯化钠,将混合液置于磁力搅拌器上使其充分混合并发生反应。在试验过程中定期测定混合液中的游离钙离子浓度以保证钙源充足,若钙离子浓度较低则相应补充氯化钙。待反应完全结束后,测得生成的碳酸钙总质量。

2.3 浸泡法加固珊瑚砂砂柱试验

为了研究海水环境和淡水环境对 MICP 技术加固珊瑚砂效果的影响,采用 MICP 浸泡法加固砂柱。将砂样浸泡在两组胶结液中,各取浸泡 7 d、8 d 和 9 d 的试样为研究对象。浸泡法的试验模具采用土工布缝制。模具为圆柱形,底面内径 4.8 cm,高 10 cm。土工布厚度为 1.5 mm,单位面积质量为 200 g/m²。反应容器为 33 cm×28 cm×23 cm 的塑料箱,箱内配有 0.5 mol/L 氯化钙和 1.5 mol/L 尿素的混合溶液,溶液体积以没过试样并高出 1~2 cm 为准。浸泡法试验装置如图 2(a)所示。固化方法为:①将 266.3 g 干密度为 1.46 g/cm³ 左右的珊瑚砂采用分层压实法装入模具,试验前砂样在室温条件下自由滤水,静置 24 h。②调节蠕动泵以 12.15 mL/min 的恒定速率给试样缓慢灌入 80 mL 浓度为 0.05 mol/L 的 CaCl₂ 固定液,静置 5 h,再以同样速率灌入 80 mL 菌液,让细菌充分吸附在珊瑚砂颗粒上。试验前测定 OD600 为 0.714,5 min 电导率变化为 0.24 mS/cm。③灌入菌液后静置 5 h,将试样放入模拟海水环境和模拟淡水环境的胶结液反应容器中,用气泵连接发泡石,为反应过程中细菌生长繁殖提供氧气。④反应到达 7 d、8 d 和

9 d 时,取出试样,用去离子水将珊瑚砂砂柱孔隙间残留的钙离子冲洗干净,静置 24 h,随后放入 80℃ 恒温鼓风烘箱中烘干脱模,烘干后试样如图 2(b) 所示。

3 试验结果分析与讨论

3.1 MICP 水溶液试验

试验前测得菌液的吸光度 OD600 为 0.817, 5 min 电导率变化为 0.10 mS/cm。试验过程中碳酸钙生成量的变化如图 3 所示。试样 A 为胶结液含 3.5% NaCl 用以模拟海水环境,试样 B 为胶结液不含氯化钠用以模拟常规淡水环境。试验开始后,试样 A 和 B 的碳酸钙均迅速生成,试样 B 生成碳酸钙的速率略快于试样 A。60 h 至 210 h 期间,两组试样生成碳酸钙的速率均明显减缓,试样 A 的生成量趋于稳定,试样 B 的生成量仍在增加。210 h 时,测得试样 B 中的钙离子浓度达到临界值 0.05 mol/L,溶液中的 Ca^{2+} 浓度下降至无法和 CO_3^{2-} 离子合成碳酸钙沉淀,但此时碳酸钙生成量仍未稳定,需要补充钙源。试样 A 中加入 23.97 g 氯化钙和 38.92 g 尿素,试样 B 中加入 35.52 g 氯化钙和 57.66 g 尿素,保证补充钙源后两组试验中的钙离子浓度均达到初始浓度 0.45 mol/L。由于试样 B 中细菌持续分解尿素产生的 CO_3^{2-} 游离在溶液中,加入钙源后, Ca^{2+} 迅速被消耗而生成碳酸钙,故 210 h 的碳酸钙生成速率很快甚至超过试验初始阶段;试样 A 中钙离子浓度变化不大,推测其细菌活性很低。故而试样 B 中碳酸钙生成量迅速增加,试样 A 中碳酸钙生成量变化不大。至 330 h,两组试验的碳酸钙生成量均达到稳定值,试验至此结束,测得模拟淡水环境的试样 B 生成碳酸钙 61.6 g,模拟海水环境的试样 A 生成碳酸钙 24.8 g。

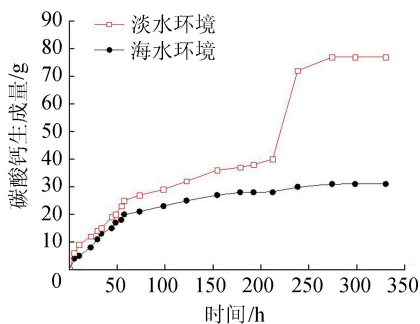
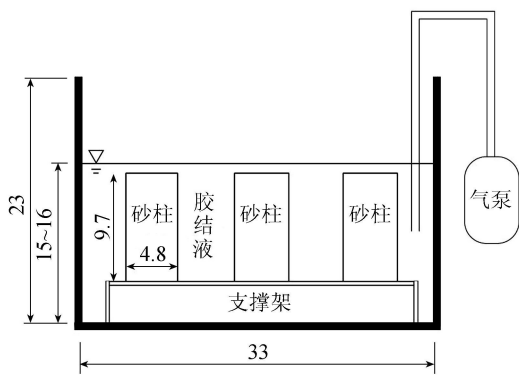


图 3 反应过程中两组水溶液中碳酸钙生成量

由上述分析可得,海水环境下仍能生成碳酸钙,但是在其他条件相同时,海水环境中生成的碳酸钙质量为 24.8 g,明显小于淡水环境中的 61.6 g,碳酸钙生成量低了 59.74%,即海水环境明显会抑制 MICP 过程中碳酸钙的最终生成量。

3.2 浸泡法加固珊瑚砂砂柱试验

在前述的浸泡法 MICP 加固砂柱试验中生成固化砂柱后,分别进行碳酸钙含量测定以及无侧限抗压强度试验。两种环境下生成的碳酸钙如图 4 所示。



(a) 浸泡法试验装置示意图(单位: cm)



(b) 加固后的试样

图 2 浸泡法试验装置示意图及加固后试样

2.4 碳酸钙生成量的测定

微生物诱导碳酸钙的生成量是鉴定固化效果的重要指标,Victoria 等^[19]认为微生物固化土体后试样内生成的碳酸钙超过 60 kg/m^3 即可显著改善土体的强度。由于珊瑚砂为典型的钙质砂,碳酸钙质量分数超过 90%,常规酸洗法会使整个砂柱都溶于稀盐酸,因此将固化后的砂柱质量与固化前的砂柱质量差作为碳酸钙生成量的值。

2.5 无侧限抗压强度试验

松散的珊瑚砂颗粒经 MICP 技术加固成具有一定强度的固化体,其强度来源主要是微生物诱导生成的碳酸钙与珊瑚砂颗粒胶结而成的结合体。理论上讲,相同试验条件下碳酸钙的生成量与固化体强度正相关。由于砂柱试样是将松散的珊瑚砂颗粒装在全柔性土工布模具中,且试样完全浸泡在胶结液中进行加固,故而取样时,直接将土工布拆除,再用去离子水冲洗干净,静置 2 h 后放入 80℃ 的烘箱中烘干,对烘干脱模的砂柱进行无侧限抗压强度试验,试件直径 4.5 cm,高 9.7 cm,加载为应变控制式,以 1.5 mm/min 的加载速率加载至试样破坏,取峰值应力作为该试样的无侧限抗压强度 q_u 。

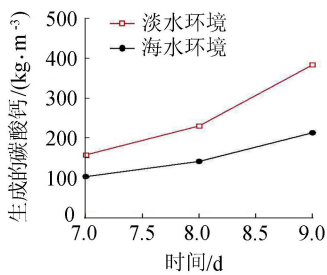


图4 珊瑚砂固化体中生成的碳酸钙

由图4中可以看出,各组试样内生成的碳酸钙均远超 60 kg/m^3 ,随着胶结时间的增加,珊瑚砂试样内生成的碳酸钙也随着增加。7 d时,淡水环境中微生物诱导生成的碳酸钙多于海水环境;8 d和9 d时,淡水环境与海水环境中生成的碳酸钙含量差距进一步增大。分析原因是:海水中的高盐分使微生物细胞膜皱缩,抑制了微生物的生长,且随时间的增加,微生物的活性进一步降低。

各试样无侧限抗压强度值如表1所示,由表1可知:相同浸泡时间下,淡水环境下加固的珊瑚砂试样的无侧限抗压强度高于海水环境下加固的珊瑚砂试样;相同环境下,海水和淡水环境中试样固化后的无侧限抗压强度均随浸泡时间的增长而增大。

表1 各试样无侧限抗压强度 kPa

浸泡环境	7 d 强度	8 d 强度	9 d 强度
海水	1 088	1 129	1 131
淡水	1 254	1 264	1 295

3.3 讨论

MICP 加固本质是通过微生物作用析出具有胶结作用的碳酸钙沉淀,填充土颗粒空隙并胶结相邻土颗粒,使松散土体黏结成具有一定强度的固化体。表2为各试样碳酸钙生成量与无侧限抗压强度的对比,可明显看出:在同一环境下,试样的无侧限抗压强度随碳酸钙生成量的增加而提高,但两者并非呈简单的线性关系,具体原因可能与浸泡法处理后试样中碳酸钙的分布及无侧限抗压强度试验的破坏机理有关。

表2 各试样碳酸钙生成量与抗压强度对比

浸泡环境	7 d		8 d		9 d	
	生成量/g	强度/kPa	生成量/g	强度/kPa	生成量/g	强度/kPa
淡水	28.54	1254	41.67	1264	69.37	1295
海水	18.67	1088	25.58	1129	38.57	1131

细菌死亡的基本机理为:试验过程中,巴斯德芽孢杆菌自身代谢产生的脲酶将尿素水解成 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} ,并运输到细胞膜外表面;同时因细菌细胞膜的特殊结构使膜表面带负电荷,使得溶液中的 Ca^{2+} 不断被吸附。在此过程中,大量的 CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 在细胞

膜表面相遇反应,生成细小的 CaCO_3 结晶,随着细胞膜表面晶体数量的不断增加,细胞逐渐被包裹,从而无法传输细菌代谢过程所需的营养物质,最终细胞死亡,反应停止。通过表2中海水环境相对淡水环境下各试样碳酸钙生成量和无侧限抗压强度的减小值可以发现:相同胶结时间时,海水环境会使试样的碳酸钙生成量和无侧限抗压强度均减小。由细胞生物学可知其原因为:①砂柱试验中,细菌表面带负电荷,会吸附带正电荷的钙离子并形成碳酸钙结晶核,碳酸钙逐渐增长,吸附在土颗粒表面形成包裹和搭桥,从而胶结土颗粒填充土体孔隙。②本文选用的ATCC11859的细胞膜类似于渗透膜,而海水环境下的NaCl浓度较高,会与微生物的细胞质间产生浓度差,致使微生物内部的水分外渗,造成细胞脱水、活性降低、甚至死亡,最终导致微生物诱导碳酸钙沉积的速率降低甚至停止。

由表2可知,MICP水溶液试验中,碳酸钙在海水环境下的生成量比淡水环境低;砂柱试验中,碳酸钙在海水环境下的生成量也低于淡水环境,与MICP水溶液试验结论一致。

4 结论

a. 通过MICP水溶液试验可得,相比淡水环境,海水环境对微生物诱导生成碳酸钙的量有明显的抑制作用。前210 h观测到海水环境中碳酸钙的生成量较少且生成碳酸钙的速度较慢,补充钙源后,淡水环境中的微生物迅速生成碳酸钙而海水环境中的碳酸钙生成量趋于稳定,海水环境中微生物的活性几乎已丧失而淡水环境中的微生物活性较高,试验接近300 h时,淡水环境中钙离子浓度也趋于稳定。

b. 通过砂柱试验可知,相同条件下,海水和淡水环境中试样固化后的无侧限抗压强度和碳酸钙生成量均随胶结时间的增长而增加。试样加固完成后,海水环境中试样的碳酸钙生成量少于淡水环境;海水环境中试样的无侧限抗压强度低于淡水环境,故海水环境会抑制MICP的加固效果,砂柱试验结果与MICP水溶液试验一致。

参考文献:

[1] 孙宗勋. 南沙群岛珊瑚砂工程性质研究[J]. 热带海洋, 2000, 19(2): 1-8. (SUN Zongxun. Engineering properties of coral sands in Nansha Islands[J]. Tropic Oceanology, 2000, 19(2): 1-8. (in Chinese))

[2] 朱长歧, 陈海洋, 孟庆山, 等. 钙质砂颗粒内孔隙的结构特征分析[J]. 岩土力学, 2014(7): 1831-1836. (ZHU Changqi, CHEN Haiyang, MENG Qingshan, et al. Microscopic characterization of intra-pore structures of

- calcareous sands [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2014 (7):1831-1836. (in Chinese))
- [3] 吕海波,汪稔. 钙质土破碎原因的细观分析初探[J]. *岩石力学与工程学报*, 2001,20(1): 890-892. (LÜ Haibo, WANG Ren. Preliminary mesoscopic analysis on factors of breakage in calcareous soil[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2001(1): 890-892. (in Chinese))
- [4] DEJONG J T, MORTENSEN B M, MARTINEZ B C, et al. Bio-mediated soil improvement [J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2):197-210.
- [5] SHERWOOD P T. Soil stabilization with cement and lime: state-of-the-art review [J]. *Tri State of the Art Review*, 1993(1):2013.
- [6] KAROL R H. *Chemical grouting and soil stabilization* [M]. 3rd Edition. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [7] 卜凡波,王海建,吴国强,等. 真空预压联合导电排水板电渗法加固海相吹填土现场试验[J]. *水利水电科技进展*, 2017, 37(4): 63-69. (BU Fanbo, WANG Haijian, WU Guoqiang, et al. Field tests on marine dredger fill reinforced by vacuum preloading combined with electro-osmosis using electric vertical drains [J]. *Advances in Science and Technology of Water Resources*, 2017, 37(4):63-69. (in Chinese))
- [8] 刘汉龙,费康,杨贵,等. 高聚物胶凝堆石料技术及其抗震性能[J]. *水利水电科技进展*, 2016, 36(1):60-65. (LIU Hanlong, FEI Kang, YANG Gui, et al. Use of polyurethane foam adhesive-reinforced rockfill material to improve seismic behavior of earth-rockfill dam [J]. *Advances in Science and Technology of Water Resources*, 2016, 36(1):60-65. (in Chinese))
- [9] CHU J, IVANOV V, STABNIKOV V, et al. Microbial method for construction of aquaculture pond in sand[J]. *Geotechnique*, 2013, 63 (10):871-875.
- [10] VICTORIA S W, LEON A V P, MARIEN P H. Microbial carbonate precipitation as a soil improvement technique [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2007, 24(5):417-423.
- [11] PAASSEN L A V. Bio-mediated ground improvement: from laboratory experiment to pilot applications [C]// HAN J, ALZAMORA D E. *Geo-Frontiers 2011: Advances in Geotechnical Engineering*. New York:ASCE, 2011: 4099-4108.
- [12] 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): 95-98.
- [13] PIRIYAKUL K, IAMCHATURAPATR J. Application of non-destructive testing for measurement of strength development of biocemented sand [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 747:121-124.
- [14] 张楠. 一株固化和珊瑚砂的巴斯德芽孢杆菌的特性研究 [J]. *化学与生物工程*, 2016, 33 (10): 23-26. (ZHANG Nan, FANG Xiangwei, LUO Sangyinba, et al. Characteristics of a bacillus pasteurii strain for cementation of coral sand [J]. *Chemistry and Bioengineering*, 2016,33 (10):23-26. (in Chinese))
- [15] 李捷. 含水率对珊瑚砂微生物固化体力学特性影响研究[J]. *工业建筑*, 2016, 46 (12): 93-97. (LI Jie. Influence of moisture content on mechanical properties of biocemented coral sand columns [J]. *Industrial Construction*, 2016,46(12):93-97. (in Chinese))
- [16] 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 Yixi, FANG Xiangwei, SHEN Chunni, et al. Influence of particle sizes of coral sand on biocementation [J]. *Journal of Water Resources and Architectural Engineering*, 2016, 14 (2): 35-39. (in Chinese))
- [17] 李捷,方祥位,张伟,等. 菌液脲酶活性对珊瑚砂微生物固化效果的影响[J]. *后勤工程学院学报*, 2016 (6): 88-91. (LI Jie, FANG Xiangwei, ZHANG Wei, et al. Influence of urease activity of bacteria liquid on coral sand biocementation [J]. *Journal of Logistical Engineering University*, 2016(6): 88-91. (in Chinese))
- [18] 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))
- [19] WHIFFIN V S. Microbial carbonate precipitation as a soil improvement technique [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2007, 24(5):417-423.

(收稿日期:2018-01-15 编辑:郑孝宇)

