

微生物矿化的 工程应用基础

钱春香 王瑞兴 詹其伟 著

The Basis of Microbial Mineralization
Applied in Engineering



科学出版社

微生物矿化的工程应用基础

钱春香 王瑞兴 詹其伟 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统、详细地介绍了微生物矿化在人造土木工程材料制备中的功能原理、调控机制与工程应用。全书共五章，主要包括：自然界的微生物矿化现象与原理，微生物无机矿物的胶凝性特征与胶结机理，基于生物矿化的自修复智能混凝土、微生物水泥和重金属钝化材料的研究与制备。本书将自然界自发的微生物矿化原理，通过调控、改进并应用于人造土木工程材料的制备过程，以提升土木工程材料的节能、环保和生态性能。

本书内容丰富、题材新颖，可供土木工程材料学科高校师生与科技人员参考阅读。

图书在版编目(CIP) 数据

微生物矿化的工程应用基础/钱春香，王瑞兴，詹其伟著. —北京：科学出版社，2015.6

ISBN 978-7-03-044665-7

I. ①微… II. ①钱…②王…③詹… III. ①微生物-矿化作用-研究
IV. ①Q93

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 124616 号

责任编辑：李涪汁 周 丹 / 责任校对：鲁 素

责任印制：肖 兴 / 封面设计：许 瑞

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

北京盛源印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 6 月第 一 版 开本：787×1092 1/16

2015 年 6 月第一次印刷 印张：19 插页：1

字数：420 000

定价：99.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

序 言

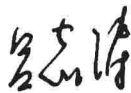
微生物矿化现象广泛存在于自然界的岩石形成过程中，而岩石是最早使用的土木工程材料之一，尝试将自然界自发的微生物矿化原理，通过调控、改进并应用于人造土木工程材料的制备过程，研究自修复智能混凝土、微生物水泥和重金属钝化材料，以提升土木工程材料的节能、环保和生态性能，是有益的大胆创新。

该书涵盖材料、生物、化学、土木、环境、岩土等多学科领域，探明了多类微生物矿化成岩机制，提出了不同应用环境中的微生物酶活调控技术，揭示了微生物无机矿化产物具有胶凝性的典型特征与胶结机理，分析了微生物矿化胶结松散砂粒微观结构和性能演变规律，实现了不同尺度的微生物水泥胶结体并对其性能进行了预测，形成了基于微生物矿化的混凝土表面缺陷与裂缝被动修复技术，建立了微生物对混凝土裂缝的自感知和自修复系统，开发了基于微生物矿化的重金属离子钝化剂，并成功应用于耕作土壤和岩土环境的重金属离子污染治理。相关工作属于学科交叉创新的典范，具有重要的理论和现实意义。

东南大学材料科学与工程学院从 21 世纪初开始，在国际上较早开展了微生物矿化技术和理论在土木工程领域的应用研究，相关成果得到了国内外同行的肯定。编写组成员在东南大学特聘教授、东南大学绿色建材研究所所长、东南大学微生物土木建筑与环境材料研究生创新平台负责人钱春香教授的领导下，对多项国家自然科学基金项目、教育部新世纪优秀人才项目、教育部博士点基金项目、江苏省 333 工程科技领军人才项目、江苏省科技支撑计划项目、江苏省自然科学基金重点项目、南京市科技计划项目的研究成果进行了总结与凝炼，这本著作正是该团队众多科研人员的智慧结晶。

该书内容丰富、题材新颖，不仅是学科交叉最新科研成果的展示，更是一本可供高校师生与科技人员参考的高水平专业读物，我很高兴看到此书的出版，特为之序。

中国工程院院士



2015 年 1 月

前 言

地球史研究表明,微生物可能是地球上最早出现的一种生物,目前已成为无所不在、种类繁多的生物,它们广泛参与了自然界的成矿过程,包括碳酸盐、磷酸盐等矿物。而岩石是最早使用的土木工程材料,但目前用量最大的是硅酸盐水泥混凝土。虽然从水泥水化到混凝土形成的条件很温和,但硅酸盐水泥熟料需要高温烧制。相比而言,微生物参与的矿物形成和胶结过程的条件很温和。如何将此自然界的原理,通过人工调控应用于人造土木工程材料的制备,以提升土木工程材料制备过程的节能性和使用过程的生态性,这正是本团队十几年来开展的工作。

本团队在多项国家自然科学基金项目、教育部新世纪优秀人才项目、教育部博士点基金项目、江苏省 333 工程科技领军人才项目、江苏省科技支撑计划项目、江苏省自然科学基金重点项目、南京市科技计划项目等的资助下,对矿化微生物的优选培育、矿化胶结机制、矿化调控技术及应用基础开展了大量研究,通过微生物矿化诱导形成碳酸盐或磷酸盐矿物,制备出能耗更低、生态性更好的新型微生物水泥,并对其在胶砂固土、混凝土表面缺陷与裂缝的被动修复、混凝土裂缝自修复以及重金属离子钝化等方面的应用性能开展了研究。本书是对本团队十多年来研究工作的总结。

全书共 5 章。

第 1 章:介绍了自然界中的微生物矿化现象与机理,分析了微生物矿化技术特点与应用前景,概述了微生物矿化技术在土木和环境工程领域的国内外应用研究现状。

第 2 章:揭示了松散砂颗粒间的微生物矿化和胶结机理,研究了微生物水泥的胶结工艺,探明了微生物水泥胶砂固土过程中的微观结构和性能演变规律,建立了考虑微生物浓度分布的胶结体性能预测数学模型,实现了不同尺度的砂体胶结。

第 3 章:研究了矿化微生物在混凝土环境中的驯化培育,探明了菌液各组分在矿化沉积过程中的核心作用,实现了对矿化产物晶型、形貌、尺寸、矿化速率的有效调控,比较了多种工艺方法修复混凝土表面缺陷和裂缝效果。

第 4 章:分别阐明了基于脲酶水解尿素诱导、内部碳酸根来源、外部碳酸根来源的微生物矿化自修复混凝土裂缝机理,研究分析了微生物自修复剂用量、修复环境条件、裂缝产生龄期、裂缝宽度等对自修复效果的影响。

第 5 章:探明了重金属离子矿化过程的酶催化机制,揭示了重金属矿化产物的钝化特性与矿化条件,研究了微生物钝化剂制备工艺和存储条件,并开展了不同微生物钝化剂对废弃尾矿土壤、农田耕作土壤和污染水体的修复试验,以及植物种植试验。

本书撰写分工如下:第 1 章——钱春香、王瑞兴、王欣、任立夫、詹其伟;第 2 章——钱春香、荣辉、李龙志、李丽、陆旺杰;第 3 章——钱春香、王瑞兴、成亮、王剑云;第 4 章——钱春香、任立夫、罗勉、李瑞阳、潘庆峰;第 5 章——钱春香、詹其伟、王明明、许燕波、陆兆文、吴森。全书由东南大学钱春香、王瑞兴和詹其

伟负责审阅、统稿，并对各章节做了部分整理和修改。参编人员均为钱春香指导的博士或硕士研究生，编写的内容均为其在东南大学攻读学位期间所开展的工作。

感谢国家自然科学基金委员会、省部市科技和人才计划以及东南大学“985工程”对本书研究工作的资助，特别感谢吕志涛院士对作者研究工作的长期指导和关心，并为本书作序鼓励。

由于微生物矿化技术在工程中的应用研究起步较晚，涉及的学科知识较多，尚有许多问题有待进一步研究，加之作者水平有限，书中难免存在不足之处，敬请读者批评指正。

钱春香

2015年1月

目 录

序言

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 自然界的微生物矿化现象与机理	1
1.1.1 生物矿物的分布与特征	1
1.1.2 微生物在自然界成岩成矿中的作用	2
1.1.3 微生物在自然界中的矿化形成机制	4
1.2 微生物水泥与砂土稳定研究进展	6
1.2.1 砂土中的微生物水泥胶结机理	7
1.2.2 微生物水泥稳固砂土应用研究现状	9
1.3 混凝土中微生物矿化技术研究进展	13
1.3.1 微生物诱导矿化修复防护混凝土表面缺陷及裂缝机理	14
1.3.2 基于微生物矿化的混凝土表面覆膜防护	15
1.3.3 基于微生物矿化的混凝土裂缝被动修复	18
1.3.4 基于微生物矿化的裂缝自修复效果评价表征方法	20
1.3.5 基于微生物矿化的混凝土裂缝自修复	22
1.4 重金属离子原位生物矿化研究进展	24
1.4.1 重金属污染现状及传统治理方法	24
1.4.2 重金属离子原位生物矿化技术研究进展	27
参考文献	29
第 2 章 基于生物矿化的砂土胶结	41
2.1 引言	41
2.2 微生物胶结松散砂颗粒机理	41
2.2.1 松散砂粒间的微生物矿化机理	41
2.2.2 松散砂粒间的微生物胶结机理	50
2.3 微生物胶结砂体微观结构演化	62
2.3.1 XCT 研究微生物水泥胶结砂体微观结构演变	62
2.3.2 微生物水泥胶结砂体微观结构和性能演变	72
2.4 不同尺度微生物胶结砂体性能	76
2.4.1 半米高微生物水泥胶结砂体制备	76
2.4.2 0.5m×0.5m×0.5m 尺寸的微生物水泥胶结体制备	89
2.5 微生物胶结过程的数学模型	94
2.5.1 模型的建立	94

2.5.2	边界条件及参数	97
2.5.3	数值计算结果及其对比分析	98
2.5.4	工艺参数及材料参数对微生物水泥胶结效果影响的数值分析	103
2.5.5	微生物水泥胶结松散砂粒材料和工艺参数设计方法	107
2.6	微生物胶结其他颗粒	110
2.6.1	微生物胶结土	110
2.6.2	微生物胶结尾砂	112
	参考文献	114
第3章	基于生物矿化的混凝土表面缺陷与裂缝被动修复	117
3.1	引言	117
3.2	矿化微生物酶活性与沉积过程调控	118
3.2.1	碳酸盐矿化菌产脲酶机制与酶活测定	118
3.2.2	矿化微生物的产脲工艺条件与控制	122
3.2.3	矿化微生物沉积碳酸钙结晶动力学研究	126
3.2.4	矿化微生物沉积碳酸钙的晶型与形貌调控	130
3.2.5	矿化微生物沉积碳酸钙速率调控	145
3.3	混凝土表面缺陷的生物矿化被动修复	148
3.3.1	混凝土表面缺陷修复用防护层的性能要求	149
3.3.2	菌液浸泡矿化修复混凝土表面缺陷	150
3.3.3	菌液喷涂矿化修复混凝土表面缺陷	153
3.3.4	海藻酸钠固载微生物涂刷矿化修复混凝土表面缺陷	160
3.3.5	琼脂固载微生物涂刷矿化修复混凝土表面缺陷	164
3.4	混凝土裂缝的生物矿化被动修复	176
3.4.1	表面涂抹闭合式修复混凝土微裂缝	176
3.4.2	固载微生物灌浆修复混凝土裂缝	179
3.4.3	微生物胶结基材修复混凝土裂缝	184
	参考文献	190
第4章	基于生物矿化的混凝土自修复	193
4.1	引言	193
4.2	自修复机理	194
4.2.1	基于脲酶水解尿素诱导的自修复机理	194
4.2.2	基于内部碳酸根来源的自修复机理	195
4.2.3	基于外部碳酸根来源的自修复机理	201
4.3	裂缝自修复效果及表征	207
4.3.1	微生物诱导矿化自修复混凝土裂缝概述	207
4.3.2	混凝土裂缝制作方法	209
4.3.3	渗透系数和面积自修复率表征方法评价	212
4.3.4	裂缝宽度自修复率表征方法	216

4.3.5	CT 表征裂缝自修复效果	218
4.3.6	实际工程中的微生物自修复裂缝表征方法	220
4.4	不同条件下裂缝自修复	221
4.4.1	不同条件下裂缝自修复概述	221
4.4.2	自修复剂组分配比及用量	221
4.4.3	不同养护条件下自修复效果	225
4.4.4	不同温度下自修复效果	227
4.4.5	不同盐度下自修复效果	228
4.4.6	不同 pH 环境下自修复效果	229
4.4.7	不同供氧条件下自修复效果	230
4.4.8	不同开裂龄期下自修复效果	231
4.4.9	不同裂缝宽度下自修复效果	233
	参考文献	237
第 5 章	基于生物矿化的重金属离子钝化	239
5.1	引言	239
5.2	重金属离子对微生物生长的影响	239
5.2.1	重金属离子对碳酸盐矿化菌生长的影响	239
5.2.2	重金属离子对磷酸盐矿化菌生长的影响	240
5.3	重金属离子矿化过程中的酶催化	241
5.3.1	重金属离子矿化过程中脲酶的催化	241
5.3.2	重金属离子矿化过程中磷酸酶的催化	246
5.4	重金属矿化物特性及其形成	255
5.4.1	碳酸盐矿化物特性及其形成	255
5.4.2	磷酸盐矿化物的特性及其形成	267
5.5	微生物钝化剂的制备与施用方法	271
5.5.1	碳酸盐微生物钝化剂的制备与施用方法	271
5.5.2	磷酸盐微生物钝化剂的施用方法	277
5.6	微生物钝化剂的实地应用	280
5.6.1	矿山开采尾矿治理实例	280
5.6.2	农用田土壤治理实例	282
5.6.3	水体修复实例	289
	参考文献	291

第 1 章 绪 论

1.1 自然界的微生物矿化现象与机理

1.1.1 生物矿物的分布与特征

生物矿化作用是一种很普遍的自然现象，几乎每一种生物都能合成矿物。近年来，研究者们对生物矿化产物的多样性和生物矿化过程的认识有了惊人的增长。漫长的地质时代，有机体形成的矿物大大改变了生物圈的物理、化学特性，生物矿化对沉积环境做出了重大的贡献。研究发现碳酸钙几乎构筑了广阔的大陆边缘^[1,2]。

经过 20 亿年物竞天择的优化，生物体结构几乎是完美的，许多类型的有机体在其细胞和组织位置形成沉积矿物，并且此过程在细胞的生命活动中不断得以精确重复。这些细胞包括从细菌、海藻、原生物到骨的成骨细胞。矿物可能存在于细胞的封闭泡囊膜内、细菌细胞壁的黏液内或孕育在细胞外空间的生物聚合物内。

至今，人类已经在生物中发现了 60 多种不同的生物矿物，表 1-1 列出了部分这些矿物的分布。

表 1-1 生物矿物的种类及其分布

矿物	无核原生物	原球藻	真菌	动物	植物
方解石	+	+		+	+
文石	+	+		+	+
球霏石		+		+	+
水合方解石	+			+	
水合碳酸盐		+		+	
碳酸磷灰石	+	+	+	+	
钙镁磷酸盐				+	
透钙磷石				+	
萤石				+	
水草酸钙石		+	+	+	+
草酸钙石			+	+	
石膏				+	+
天青石		+			
重晶石		+			
蛋白石		+		+	+
磁铁矿	+			+	
针铁矿				+	
铁高岭土	+		+	+	+
黄铁矿	+				
细晶磷灰石				+	

注：+ 表示生物在该矿物中有分布

这些矿物的分布具有三个显著的特点：①近三分之二是钙矿；②几乎三分之二含水或羟基；③四分之一是胶体材料。

生物矿化往往能形成有序排列的、结构非常优异的天然有机—无机复合材料。如软体动物的贝壳珍珠层，它是由定向排列的文石小板片及少量有机质（质量百分含量＜5%）组成层状结构^[3,4]，其力学性能优越，同时具有硬度大及韧性高的特点，破裂韧度比相应的无机成因文石大2~3个数量级^[5]；海胆骨针由方解石单晶组成，但不像无机成因方解石单晶那样极易沿解理面裂开，力学性能独特^[6]。在火成岩和变质岩中，磁铁矿是一种普遍的矿物，必须在高温高压下才能形成。然而，利用某些细菌却能在常温常压环境下简易合成得到磁铁矿及其他矿物，充分发挥其生物诱导矿化作用。生物诱导矿化是有机体的生物活性和周围物理环境之间的相互作用，这一矿化过程往往由生物体新陈代谢的终产物如 CO_3^{2-} 、 H^+ 、 NH_4^+ 和包围细胞外环境中的离子的互作用所引发。与自然界中形成的一般矿物相比，生物矿物具有如下特征：

（1）结构的高度有序使得生物矿物具有极高的强度和良好的断裂韧性。细胞分泌的有机机制与无机晶体（如羟磷灰石和碳酸钙）间复杂的相互作用而形成的高级自组装结构，这种高度有序的组装使占质量95%的矿物得以紧密堆积，从而显示出优良的力学性质和理化性质。

（2）生物矿物一般具有确定的晶体取向。例如趋磁细菌中的磁小体（magnetosome）常沿细菌长轴呈链状排列，尽管在不同种类的细胞中磁小体皆有自己的特征，但在某一特定的细胞种类中，磁小体的粒径、结晶形态及在细胞内的排列都是一致的，这样晶体链就提供了一个足够强的永磁矩使细菌在地磁场中取向。

（3）矿物质与有机质的相互作用。有机基质与矿物质之间存在着多种复杂的相互作用和多种形式的结合，使得基质大分子的微观结构发生改变，这更有利于形成高度有序的生物矿物，从而使生物矿化产物显示出优异的物理、化学和生物性能。

（4）矿物质在整个生物代谢过程中形成，并参与代谢过程。

生物矿物的发现为制造高级复合材料提供了新的思路和途径^[7-10]。

1.1.2 微生物在自然界成岩成矿中的作用

地球史研究表明，微生物可能是地球上最早出现的一种生物，其种类繁多、分布广泛、生长繁殖快、代谢能力强、遗传稳定性差，已成为地球上无所不在、种类众多的巨大生物量^[11]。自地球历史早期微生物便广泛的存在于地球表面环境^[12,13]，生存并分布于所有潮湿的沉积物表面及内部（深度可达几千米），与其他生物相互竞争与合作，广泛的参与自然界的成岩成矿过程^[14,15]。如上所述，其中近三分之二是钙矿，并且相当一部分具有胶结功能。微生物通过其自身的生命活动，与周围环境介质之间不断循环发生着矿化作用，再经过漫长时期的累积，最终将自然界中沉积的疏松碎屑物质胶结形成坚硬的岩石，如图1-1所示，微生物参与矿化形成的方解石在自然界成岩过程中起了胶结的作用。一般来讲，微生物的矿化作用既不局限于微生物的特殊种类，也不限于微生物的一定数量，几乎所有微生物的代谢产物对地质环境都有影响，是自然界沉积变化、成岩作用和一些沉积矿床的作用者或主要参与者^[16,17]。

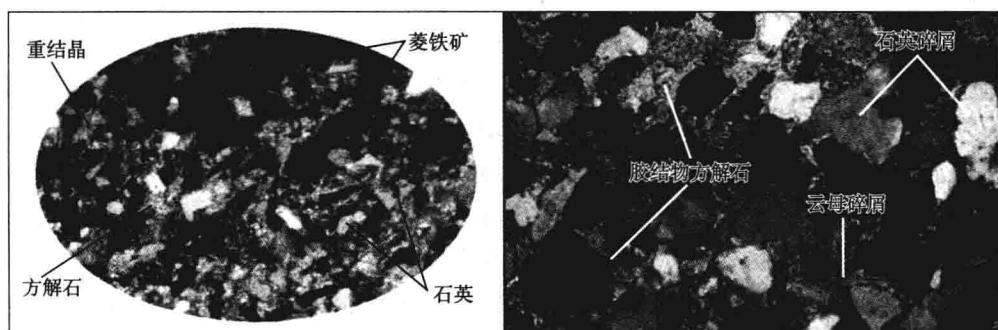


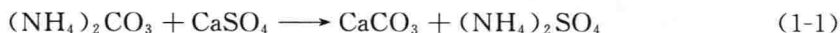
图 1-1 自然界中微生物矿化形成方解石胶结成岩^[18]

参与自然界成岩成矿的微生物类型多样, 包括光合原核生物 (蓝细菌)、真核微体藻类、化学自养或异养微生物等^[19]。由于大部分微生物不具钙质骨骼, 且只有部分微生物可以被钙化并保存为化石, 因此, 对地史中微生物碳酸盐岩中的微生物类群的识别较为困难。在前寒武纪大量碳酸盐叠层石中, 主要在一些硅质岩中发现球状或丝状微生物化石^[20-22]。从显生宙开始, 在许多微生物碳酸盐岩中发现大量钙化微生物化石^[16,23-25]。Curtis 指出, 许多常见的沉积岩类在埋藏成岩作用过程中因微生物的作用而有重要变化, 有时微生物的影响十分显著, 如形成结核。在早期压实作用阶段快速凝聚的结核, 通常由方解石 (CaCO_3) 组成。结核中还常可发现未被压缩的、保存极完好的化石, 甚至这些化石的软体构造都可保存下来。这表明, 有机质的分解有助于局部微生物的活动, 而微生物活动的产物引起胶结物的沉淀。他还指出, 对于许多成岩环境来说, 不能以超温和超压为由排除微生物的存在, 可以肯定, 在深度浅得多的地方, 沉积物中必然伴随有微生物的活动。

同时, 微生物也是海底矿化沉积重要的化学和地质的作用者, 其数量众多, 生物作用多样, 分布又极广泛, 因而能够长时期有效地与周围环境之间发生反应。例如, 微生物通过自身的生命活动可使环境中有机物腐解而产生一种稳定的物质——腐殖质; 在碱性环境中, 当有钙盐出现时, 细菌能促使钙的沉淀。由此, 某些学者认为海洋中的微生物是促进海洋沉积物中碳酸钙沉淀的主要力量^[26]。Defrage^[27,28]等分别对南太平洋 Tuamotu 群岛和中太平洋的现代叠层石进行了研究, 指出其形成及钙化过程为水体盐度、钙离子和镁离子的浓度变化及细菌的生命活动综合效应的结果。Pedone 和 Folk^[29,30]通过扫描电镜观察发现, 犹他州大盐湖沉积物粒内及其间的文石胶结物中有细菌及微细菌实体存在, 而细菌的菌壁在其生活过程中, 对钙、镁离子具很强的吸附性, 因此碳酸盐矿物能以细菌体作为结晶核心而结晶。此外, 在现代喀斯特洞穴黑暗环境中, 也发现有菌、藻类成因的叠层石和凝块石存在, 说明在无光的条件下, 微生物群也可促使碳酸钙沉淀^[31]。

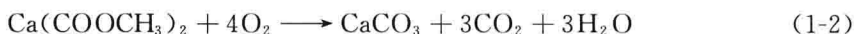
微生物矿化成岩作用的研究, 首先是从碳酸盐岩开始的。碳酸盐岩多为生物作用的产物, 已成为共识, 这一理念被称为“索比原理”, 该现象遍布于全球各种环境中, 而且在地球表层环境中, 从 38 亿年以来对由不稳定的方解石、文石和白云石所组成的碳

酸盐岩贡献最大的毋庸置疑是微生物作用。学者们研究了微生物成因沉积构造叠层石和核形石、树枝石和凝块石,以及各种钙质藻的成岩等。Murray 和 Irvine 等首先研究了碳酸钙的沉淀问题。他们认为碳酸钙的沉淀是由于碳酸铵及硫酸钙的作用所产生的^[26]:

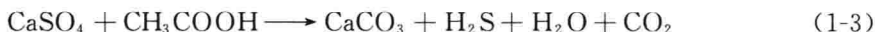


碳酸铵来自于二氧化碳,而这两种化合物是微生物分解含氮有机物质而产生的。Nadson 发现,微生物所产生的铵来自蛋白质物质,如此即促进了在某些湖中的碳酸钙沉淀。起主要作用的微生物是:普通变形杆菌、蕈状杆菌、白色放线菌等。铵的产生使海水的 pH 增加,如此即促进碳酸钙的沉淀。通过蛋白质物质除铵外, Nadson 还发现某些微生物能够将硝酸盐还原成氮或铵,使水变成碱性,有利于碳酸钙及碳酸镁的沉淀及石灰石与白云石的形成。

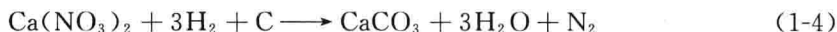
Berkeley 认为在海水中碳酸钙的沉淀主要是由于细菌对有机钙盐的氧化作用:



Nadson 认为,硫酸盐细菌的还原作用,也能造成碳酸盐的沉淀:



Drew 认为,海中碳酸钙的沉淀是由于脱氮细菌所造成,其中作为作用物的氢与碳系来自有机物在厌氧情况下氧化作用:



综上所述,对微生物参与碳酸盐矿化的机制,虽然以上许多学者有多种认识,但主要是微生物的作用这一点却达成了共识^[26]。Vasconcelos 等^[32]研究了缺氧条件下微生物参与白云岩沉淀和成岩作用,表明原先认识的现代白云岩的形成环境,如根据对巴哈马安德罗斯岛潮上白云石结壳的研究,应当重新来评估白云石沉淀过程中微生物媒介的重要性。Reid 等^[33]对现代海洋叠层石在生长、成层和岩化过程中微生物的作用进行了研究,指出现代海洋叠层石的生长代表了一种沉积和间歇蓝细菌席岩化的动态平衡。Frederik 等^[34]研究了 pH 和钙代谢在微生物碳酸盐沉淀过程中的关键作用,认为微生物的钙代谢是特定沉淀条件下的一种不可避免的事件,活性钙代谢可能造成独特的沉淀条件,而且碳酸钙沉淀在化学上利于细菌生存和扩散。Gautret 等^[35]研究现代泻湖微生物岩中碳酸钙沉淀的生物化学控制,强调由蓝菌鞘腐烂释放出的二羧基的天门冬氨酸和谷氨酸含量在碳酸钙形成过程中的重要性,超细泥晶的原地沉淀是一种具有高度选择性的过程,微生物岩建造中的蓝菌种群的生物亲和力是控制原地沉淀的碳酸钙生物化学差别的主要因素之一^[36]。

1.1.3 微生物在自然界中的矿化形成机制

自然界中微生物的活动及其代谢作用,一方面能改变矿化的物理和化学环境,促进金属元素的迁移和富集;另一方面,微生物机体及其生命活动可吸附和吸收成矿元素,并在有利成矿部位直接沉淀和聚集成矿。20 世纪 70 年代中期以后,大量的文献报道了微生物在沉积成岩和成矿过程中的作用。微生物对许多矿物和岩石的形成都具有较大影响,如碳酸盐、氧化物、磷酸盐、硫化物、硅酸盐等矿物,叠层石、核形石、树枝石、

凝块石等岩石以及某些鲕粒、团粒、球粒和泥晶^[37-39]。由于微生物对形成岩石的影响, Burne 等^[40]提出了微生物岩 (microbiolite) 的概念, 以描述由微生物的生长和生理活动而产生的生物沉积岩^[31]。

碳酸盐的微生物成矿过程的研究一直是微生物成矿作用研究的热点。研究认为微生物对碳酸盐矿物的影响既可以影响碳酸盐沉淀的地球化学条件, 也可以作用碳酸盐矿物沉淀的晶核^[41]。Jones^[42]研究了微生物的钙化、捕获和黏结碎屑对碳酸盐新晶体生长的作用, 认为钙化微生物直接对洞穴堆积物起了贡献。微生物充当碳酸钙沉淀的核心位置, 在许多情况下控制了形成晶体的类型。在碳酸钙的沉淀中微生物通过其新陈代谢作用起了直接的和主动的作用。相反, Golubic^[43]认为碳酸钙的沉淀主要是受环境要素的控制 (如和碳酸盐有关的饱和度), 而微生物只是起到一个被动的作用。在这种情况下, 微生物只是方解石沉淀于其上的底物, 并没有起直接的作用。Merz^[44]发现只有在和方解石沉淀有关的水溶液过饱和的情况下, 蓝细菌的钙化作用才发生。丝状或纤维状微生物通常能黏结和捕获碎屑颗粒, Jones 等^[45]通过实验证明了这一特性, 并用于解释洞穴沉淀^[31,46]。

1. 矿化形成过程

在微生物矿化形成碳酸盐岩过程中, 无论是微生物对沉积物的捕捉、黏附还是原地碳酸盐的沉淀, 起关键作用的是微生物胞外聚合物 (Extracellular Poly-meric Substances, EPS)、微生物膜及微生物席, 它们是微生物碳酸盐岩形成的生物基础^[47]。EPS 主要聚集于细胞外, 形成一种具有黏结性的基质, 使得微生物附着于基底之上, 能够提供物理和化学保护作用。微生物膜是由生存于 EPS 中的一薄层细菌群落 (几十至几百微米厚) 组成, 附着于需水环境的基底。微生物膜在合适的生态条件下继续生长而形成较厚的、较明显的层而被定义为微生物席 (一般为毫米级), 微生物席通常可以覆盖较大的沉积面和捕捉微晶沉积物, 较厚的微生物席也可捕捉较大的沉积颗粒^[48]。微生物通过对沉积颗粒的捕捉与黏附、自身的钙化以及碳酸盐的原地沉淀, 在埋藏、压实、岩化等成岩作用下, 最终形成微生物碳酸盐岩^[16]。

2. 矿化形成条件

微生物的微观形态及微生物碳酸盐岩的生长状态可能受到多种因素的影响 (如生物作用、沉积环境等)^[47]。Reid^[49]通过对现代海洋中形成的叠层石及其微生物进行研究, 认为现代海洋中叠层石的生长是沉积作用和间歇性的微生物席成岩动力平衡共同作用的结果。Riding^[50]通过对前寒武纪叠层石的研究, 认为海水的饱和状态和微生物的进化一起对微生物碳酸盐岩的影响起着重要的作用。微生物不仅自身对微生物碳酸盐岩的生长具有一定的控制作用, 而且由其生命活动引起的水体环境中物理化学条件的变化及在沉积物表面生长或死亡后发生的钙化作用都对微生物碳酸盐岩的形成产生很大影响。微生物及其群落的微观形态主要由微生物内部遗传基因、微生物之间的竞争、太阳照射、沉积环境及成岩过程等因素影响^[25,51]; 而微生物碳酸盐岩的宏观形态和巨型构造主要由沉积环境的水动力条件、碎屑沉积物的沉积等有关^[16,52]。

综上所述,微生物矿化的一个重要特点是以其新陈代谢的多样性而成为地球上无所不在且无与伦比的巨大生物量,促使科学家不断重新审视它们在地球中的地位和作用^[53],并认为微生物世界是“生物学中沉睡的巨人”^[54,55]，“巨人”的苏醒正在给予人类更多的启发,“学习自然、模拟自然”，如何将自然界数十亿年前已经存在的微生物矿化作用为人类所用,为人类造福,正是本书作者和众多研究者们一直致力研究的方向,亦是本书撰写的初衷。

1.2 微生物水泥与砂土稳定研究进展

随着人口的急剧增加和城市化进程的加快,国内外对土木基础设施的需求量空前增长,尤其在中国,城市基础设施建设面临着严重的供给不足问题。而在土木工程建设过程中,不可避免的会遇到一些不能满足工程需求的不良土体,此时必须对土体进行加固处理。目前大部分地基加固方法是利用机械能或人造材料对土体进行物理化学改性,但在机械施工及材料生产过程中均需要消耗大量的能源^[56]。其中,基于水泥、石灰或化学浆材的灌浆技术是一种极为常用的地基加固方法,它是将浆液灌入土体的孔隙或者与土体强制搅拌混合,从而达到增强土体强度,降低其渗透性的目的^[57]。但水泥、石灰等传统的胶凝材料能改变土体的 pH,使土体呈碱性并形成一定范围的侵蚀环境,对地下水 and 周围植被均会造成不良的影响^[58]。而且水泥生产过程中会排放大量的温室气体,每生产 1 吨水泥熟料,因燃煤和石灰石分解会排放出 1 吨 CO₂,其存在的能耗高、污染环境等缺点势必会对生态环境构成严重的威胁。对于化学灌浆材料而言,除了水玻璃(Na₂SiO₃)外,所有化学浆材(环氧树脂类、丙烯酸盐类、酚醛树脂类、聚氨酯类等)都是有毒的^[59]。因此,长期以来国内外研究者力图通过技术创新寻找到环保经济的新型胶凝材料,从而开发出一种可持续发展的土体加固新技术。

正如前文所述,微生物矿化是自然界中普遍存在的一种现象,自然界中的某些微生物能够利用自身的新陈代谢活动生成多种矿物结晶。微生物研究者利用一些特定的微生物(如产脲酶的 *Bacteria B*),通过为之提供丰富的钙离子及氮源的营养盐,快速析出具有优异胶结作用的方解石型碳酸钙结晶,这一微生物成矿作用常被称为微生物诱导方解石沉积(MICP)技术^[60]。该技术最早应用于多孔介质材料的堵漏^[61,62],随后推广应用到修复石质材料 and 水泥基材料的表面裂缝缺陷中^[63,64],而关于土体加固的研究起步稍晚。

2004 年澳大利亚默多克大学的 Whiffin 博士^[65]率先提出采用微生物沉淀碳酸钙技术胶结松散砂颗粒,以提高砂土的强度和刚度等宏观力学性质。2005 年 Mitchell 等^[66]明确提出了微生物改性岩土体的广泛应用价值及潜力,与此同时,美国国家科学研究委员会(NRC)将微生物岩土工程技术确立为 21 世纪的一项重要研究课题^[67]。随后在国内外掀起了研究 MICP 加固土体的热潮,并发展了一种新型的原位灌浆技术,即通过向原位砂土中灌注菌液以及胶结溶液(如 urea-CaCl₂ 的营养液),使微生物诱导形成的碳酸钙沉积在砂土颗粒间,从而将松散砂颗粒胶结成为整体,通常将上述矿化过程中灌注的菌液和胶结溶液称为微生物水泥(biocement)^[65,68]。

由于微生物水泥与传统胶结材料（水泥、石灰、水玻璃、环氧树脂、石膏等）相比，具有黏性低、反应速率可调控、渗透性强、晶体尺寸和胶结强度可调控，环境污染少，价格相对低廉等优势，在过去十年间，国内外研究机构对微生物水泥及其稳固砂土开展了大量的室内实验研究和尝试性的现场应用研究。

1.2.1 砂土中的微生物水泥胶结机理

1. MICP 矿化作用

微生物诱导方解石沉积（MICP）是自然界广泛存在的一种生物诱导矿化作用，其中碳酸钙的析出主要依赖于微生物新陈代谢活动产生的二氧化碳、碱性条件以及环境中存在的钙离子，而与参与的微生物种类关系不大，因此不同代谢类型的微生物便可形成不同的 MICP 方式。目前可供选择的 MICP 方式主要有：尿素水解、反硝化作用、三价铁还原和硫酸盐还原，但鉴于尿素水解机理简单，反应过程容易控制，而且在短时间内能够产生大量的碳酸根，因此基于尿素水解的 MICP 一直作为主流的碳酸钙生物矿化技术被广泛应用^[69]。

尿素水解的 MICP 大都基于一种高产脲酶的芽孢杆菌 *Bacteria B*，它是一种土壤中富含的嗜碱性细菌，具有较强的环境适应性，能以尿素为能源，通过自身新陈代谢活动产生大量的高活性脲酶，从而将尿素水解生成铵根离子（ NH_4^+ ）和碳酸根离子（ CO_3^{2-} ）。由于该细菌细胞外层结构中含有氨基酸和多糖的有机基质，当周围环境中含有一定浓度的钙离子（ Ca^{2+} ）时，有机基质中带有负电荷的水可溶有机大分子便会不断吸附溶液中的钙离子，使其聚集在细菌细胞表面。同时扩散到细胞内部的尿素分子在细菌产生的脲酶作用下不断分解出 CO_3^{2-} ，并运输到细胞表面，从而以细胞为晶核，在细菌周围析出碳酸钙结晶。随着碳酸钙晶体数量不断增多，细胞逐渐被包裹，使得细菌代谢活动所需的营养物质难以传输利用，最后导致细菌逐渐死亡，以上反应示意图如图 1-2 所示^[69]，从图中还可以看出碳酸钙晶体表面存在一些孔洞，这是菌体被冲洗后遗留下来的痕迹，也验证了微生物在 MICP 过程中充当了晶核作用。

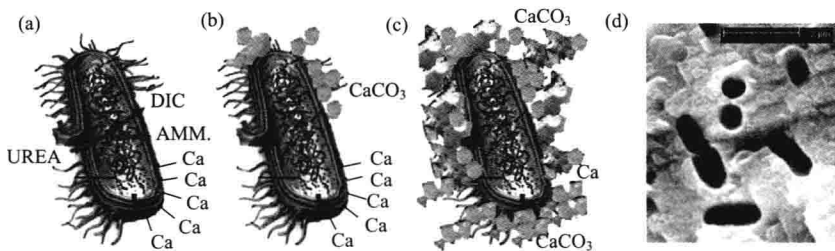


图 1-2 微生物诱导形成方解石结晶示意图

在整个生物化学反应过程中，*Bacteria B* 起到两个最核心的作用，一是为尿素水解提供脲酶，二是为碳酸钙晶体的形成提供晶核。由于上述过程中脲酶水解尿素产生了铵根离子，使得环境 pH 升高，脲酶表现出对尿素更高的活性和更强的亲和力，这也促进

了碳酸钙晶体的形成。而且在整个生物矿化过程中，*Bacteria B* 基本不产生毒性物质或其他副产物，细菌细胞间也不会发生聚集，保证其具有一个较高的细胞比表面积，这些优势都使得 *Bacteria B* 具备了实际应用的能力^[60]。

2. 微生物水泥胶砂作用机理

利用 MICP 技术通过向砂土中灌注菌液和胶结溶液（微生物水泥），可在砂土中快速形成方解石沉积，并将松散砂颗粒胶结成为整体，如图 1-3 所示^[70]。这是由于微生物细胞和土颗粒间的物理化学性质使得带负电荷的细菌细胞吸附到砂颗粒表面，当孔隙环境中含有一定浓度营养盐（urea-CaCl₂ 营养液）时，在微生物矿化作用下，便会在砂颗粒之间以及颗粒表面形成胶结物质——方解石。矿化沉积的方解石晶体在松散颗粒之间充当桥梁作用，进而将砂土胶结成为具有一定力学性能的整体，微生物水泥胶结松散砂颗粒的示意图如图 1-4^[71] 所示。

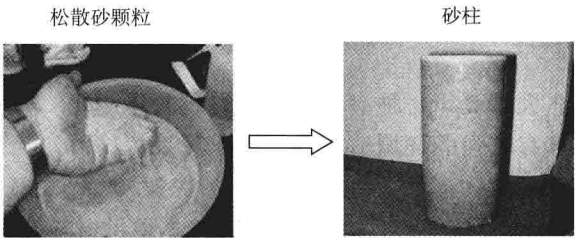


图 1-3 松散砂颗粒胶结成为砂柱

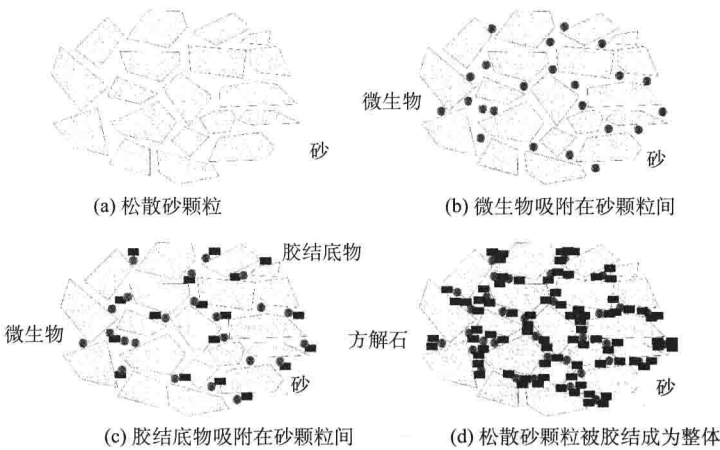


图 1-4 微生物水泥胶结砂土示意图

微生物诱导形成的方解石在土颗粒孔隙中有两种极端分布状态，一种是在土颗粒周围形成等厚度的方解石，此时土颗粒之间的胶结作用相对较弱，对土体性质的改善并不明显；另一种是仅仅在土颗粒相互接触的位置形成方解石，这种分布使得方解石全部用于土颗粒间的胶结，对土体工程性质的提高非常有利。但这两种分布状态均是不切实际的，DeJong 等^[56]通过 SEM 和 CT 图像揭示了方解石在砂土颗粒中的真实分布是介于