

微生物诱导形成的碳酸镁胶结松散颗粒研究

荣辉, 钱春香, 李龙志

东南大学材料科学与工程学院土木工程材料重点实验室, 南京 211189

摘要 微生物诱导形成的方解石可以把松散颗粒胶结成具有一定力学性能的整体, 该特性被广泛用于修复水泥基材料表面缺陷, 处理地基等领域。为探明微生物诱导形成的其他碳酸盐沉淀是否具有方解石相似特性, 本文对微生物诱导形成的碳酸镁胶结松散砂颗粒的效果进行研究。通过对未掺加微生物和掺加微生物的试样进行对比发现, 在采用相同成型工艺、相同注入次数下, 微生物诱导形成的碳酸镁同样具有胶结松散颗粒的作用; 本文采用 X 射线衍射和扫描电镜对微生物诱导形成的白色沉淀物进行分析, 结果表明, 微生物诱导形成的白色沉淀物为菱镁矿型碳酸镁, 呈针棒状; 经过力学性能测试, 微生物诱导形成的碳酸镁胶结松散砂颗粒砂柱(微生物砂柱)具有一定的抗压强度。

关键词 微生物; 碳酸镁; 菱镁矿; 微生物砂柱; 抗压强度

中图分类号 TU522.07

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.02.001

Loose Particles Cemented by Microbially Induced Magnesium Carbonate

RONG Hui, QIAN Chunxiang, LI Longzhi

Jiangsu Key Laboratory of Construction Material, School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China

Abstract Loose particles could be cemented by the microbial induced calcite into a bio-sandstone with a certain mechanical strength. This technique could be used to repair the surface defects in the cementitious materials and in the treatment of foundations. In order to determine whether other carbonate minerals induced by microbe have the similar properties as the calcite, loose particles were cemented by microbially induced magnesium carbonate. The samples with bacteria and without bacteria are compared, and it is shown that the microbially induced magnesium carbonate could also have the same cementation function while adopting the same molding process and the injection time. In addition, the microstructure of the microbially induced white precipitate, the bio-sandstone was analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy and was shown to be the magnesite with the morphology of needles. The mechanical test shows that the microbial induced magnesium carbonate cementation of unconsolidated sand particles in the form of sand column (bio-sandstone) has a certain compressive strength.

Keywords microbe; magnesium carbonate; magnesite; bio-sandstone; compressive strength

0 引言

方解石是地球上分布最为广阔天然矿材, 是石灰岩和大理岩的主要成分, 含量约占地球地壳重量的 4%, 是自然界成岩石造丘中形成的主要矿物。近年来, 研究者们发现自然

界很多微生物可以在细胞体外完成方解石的矿化形成, 并且经过长时间的累积和有机基质的作用, 可将其周围的疏松碎屑物质胶结成为坚硬的岩石(图 1)^[1]。Defrage 等^[2,3]分别对南太平洋 Tuamotu 群岛和中太平洋的现代叠层石进行研究,

收稿日期: 2012-10-25; 修回日期: 2012-12-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51072035); 教育部博士点基金项目(20090092110029); 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ_0145); 东南大学优秀博士学位论文基金项目(YBPY1208); 《科技导报》博士生创新研究资助计划项目(kjdb2011001)

作者简介: 荣辉, 博士研究生, 研究方向为材料微生物技术, 电子信箱: xiaozhuronghui@126.com; 钱春香(通信作者), 教授, 研究方向为绿色建筑材料, 电子信箱: cxqian@163.com

结果表明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。同时, Pedone 和 Folk^[4-5]也证实了犹他州大盐湖沉积物颗粒内及其间的文石胶结物中存在细菌及微细菌实体。基于上述启发, 国内外研究机构纷纷将微生物诱导形成的方解石用于胶结松散颗粒, 以期寻找新的胶结材料。

大量研究结果表明, 微生物诱导形成的方解石可以把松散颗粒胶结成具有一定强度的整体^[6-8], 且该特性被广泛用于各个领域, 如改善多孔材料力学性能和渗透性^[9-17], 修复水泥基材料缺陷^[18-22]。然而对于微生物诱导形成的其他碳酸盐矿物是否同样可以起胶结作用, 国内外却未见报道。因此, 本文采用与其他学者相同的微生物和底物溶液 2 种原材料及其他学者未采用的阳离子溶液(镁离子溶液)进行了试验研究, 以期查明形成的碳酸镁矿物是否同样具有胶结作用。

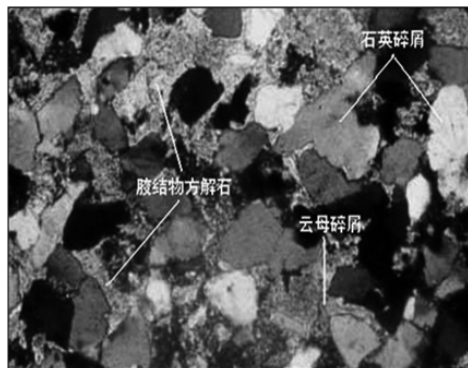


图 1 自然界中微生物矿化方解石胶结碎屑物质而形成的岩石

Fig. 1 Rocks crumbs cemented by bacterially precipitated calcite in nature

1 试验方法

1.1 原材料

微生物为巴氏芽孢杆菌, 来源于德国微生物保藏中心, 在 600nm 波长下吸光值为 1.7, 酶活性为 4.1mmol/(L·min)。微生物培养基为 1L 去离子水中加入 3g 蛋白胨和 5g 牛肉浸膏配制而成。将上述微生物按 2% 的接种量接种于高温灭菌后的培养基中, 然后在 37℃、170r/min 条件下振荡培养 24h 后取出制成所需菌液。溶液为尿素溶液和 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液的混合溶液, 其中尿素溶液浓度和 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液浓度均固定为 2mol/L。

骨料为粒径小于 300 μm 的石英砂, 采用质量分数为 10%、150 μm 以下粒径石英砂和质量分数为 90%、粒径为 150~300 μm 的石英砂进行级配。

1.2 样品制备

采用 60mL 塑料注射器为试模, 其内径为 3.0cm, 高为 11.0cm, 如图 2 所示。所有试验均在 (30 \pm 2)℃ 下进行。首先, 在注射器底部放入 0.5cm 厚的纱布; 然后放入砂粒, 使砂粒高度

达到 6.0cm, 用自来水冲洗几次, 以排除砂粒之间存在的气泡; 最后, 在砂粒顶部放入 1.0cm 厚纱布。成型 2 组试样, 一组试样是向松散砂粒中先后注入菌液和尿素、氯化镁混合溶液, 另一组试样作为对照组, 即向松散颗粒中仅注入尿素、氯化镁混合溶液。每组试样直径为 3.0cm, 高为 6.0cm。



图 2 利用微生物诱导形成碳酸镁胶结松散砂颗粒的试验

Fig. 2 Experimental apparatus for cementation of loose sands

掺加微生物试样采用的工艺: 首先用调节流速的蠕动泵连接注射器注射口(圆柱体底部), 然后以 5mL/min 的流速注入菌液, 注入完菌液后, 立即封堵注射口, 停滞 2h, 让更多微生物吸附在砂粒上。2h 后, 打开封堵口, 待菌液完全从砂柱中流出后, 紧接着以 10mL/min 的流速注入尿素/氯化镁混合溶液, 待注入完混合溶液后, 立即封堵注射口 6h, 以便砂中微生物与混合溶液充分发生反应。6h 后, 打开封堵口, 待混合溶液完全流出后, 再注入相同菌液, 循环往复, 按照相同的成型工艺方式注入 50 次, 50 次后脱模。

未掺加微生物试样采用的工艺: 蠕动泵以 10mL/min 的流速注入尿素/氯化镁溶液, 停滞 2h 后, 打开封堵口, 待混合溶液流出后, 再紧接着以相同流速注入上述混合溶液, 循环往复, 按上述成型工艺方式注入 50 次, 50 次后脱模。

1.3 力学性能测试

采用 SANS CMT 8502 微机控制电子万能试验机对脱模后的样品进行抗压强度测试, 加载速率为 1mm/min。

1.4 物相分析

向松散颗粒注入菌液和混合溶液后发现, 试模下方的烧杯中有白色沉淀形成。而在向松散颗粒仅注入混合溶液后, 烧杯中并没有发现白色沉淀形成。为研究白色沉淀物的成分及组成, 将烧杯中的白色沉淀物用去离子水清洗几遍, 再用酒精清洗直至把白色沉淀物表面含有的有机物去除干净为止, 烘干进行 X 射线衍射(XRD)物相分析。

1.5 微观结构分析

采用荷兰 FEI 公司生产的场发射扫描电镜, 探头为二次电子探头, 加速电压为 20kV。将烧杯中形成的白色沉淀物取出一小部分, 用去离子水和酒精各冲洗 3 遍, 以去除杂质影响。烘干后用玛瑙钵将白色物质研磨, 研磨时间较短且力度

较弱,以避免研磨对白色物质形貌产生影响。另外,从掺加微生物的砂柱中取小块试样,喷金处理后进行 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 胶结效果

松散颗粒中掺加微生物和未掺加微生物的胶结效果如图 3 所示。结果表明,经过相同浇注次数后,未掺加微生物的松散颗粒仍处于松散状态,而掺加微生物的松散颗粒在经过相同浇注次数后最终胶结形成砂柱。

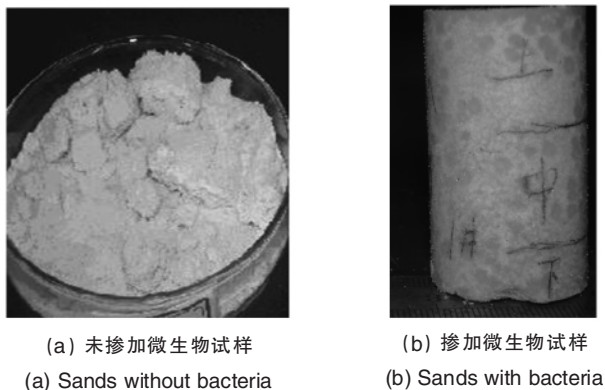


图 3 胶结效果
Fig. 3 Cementation effect

2.2 X 射线衍射分析

通过对烧杯中形成的白色沉淀物进行 XRD 物相分析(图 4),同时采用 MDI JADE 5.0 对 XRD 图谱进行物相检索发现,白色沉淀物为菱镁矿型碳酸镁。

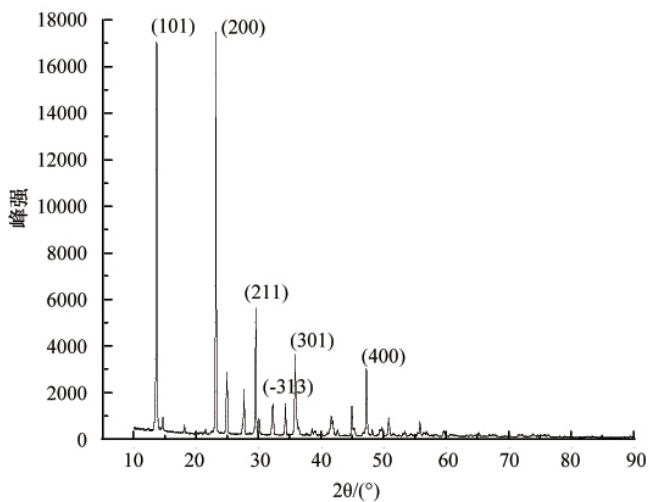
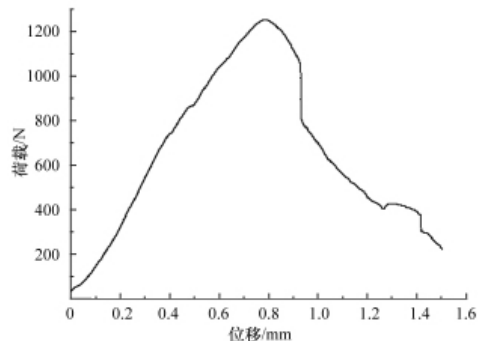


图 4 白色沉淀物质的 XRD 分析
Fig. 4 XRD analysis of white precipitation

2.3 力学性能测试

对利用微生物诱导形成的碳酸镁胶结而成的砂柱进行抗压强度测试。由图 5(a)可知,利用微生物诱导形成的碳酸镁胶结松散颗粒而成的砂柱,抗压强度为 1.9MPa。由样品破

坏形式(图 5(b))可以看出,砂柱顶部首先发生破坏,说明利用微生物诱导形成的碳酸镁胶结而成的砂柱内部结构不均匀,砂柱顶部是薄弱环节,有可能是砂柱内部不同位置处形成的碳酸镁含量不同而造成的。



(a) 微生物砂柱的荷载-位移曲线
(a) Load-deformation curve of bio-sandstone



(b) 微生物砂柱的破坏形式
(b) Failure modes of bio-sandstone

图 5 微生物砂柱的荷载-位移曲线和破坏形式
Fig. 5 Load-deformation curve and failure modes of the bio-sandstone

2.4 扫描电镜显微分析

对沉积在烧杯中的白色沉淀物质进行扫描电子显微镜分析(SEM)(图 6)和能谱分析(EDS)(图 7)。结果表明,该白色沉淀物中含有 Mg、C、O 3 种元素,进一步证明了微生物诱导形成的白色沉淀物质为菱镁矿型碳酸镁,呈针棒状。样品

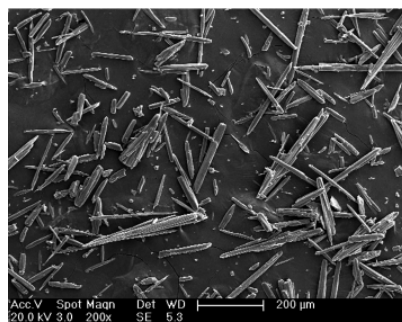


图 6 烧杯中白色沉淀物质的 SEM 形貌
Fig. 6 SEM morphology of white precipitation in breaker

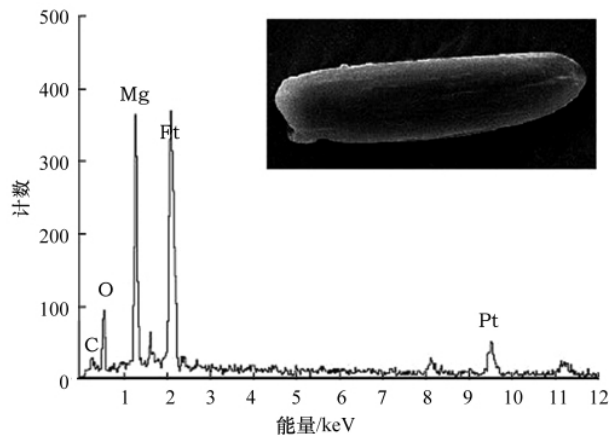


图7 烧杯中白色沉淀物质的 EDS 分析

Fig. 7 EDS analysis of white precipitation in breaker

砂柱的内部微观结构(图8)可以看出,砂柱内部的松散颗粒被微生物诱导形成的菱镁矿紧密地胶结在一起。

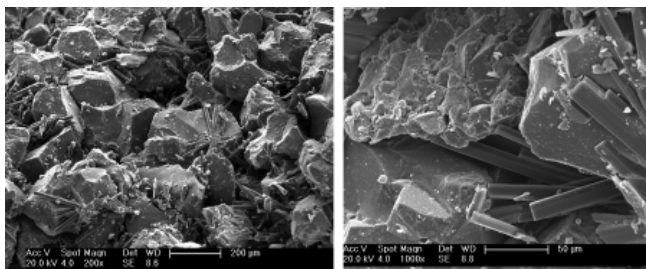


图8 微生物砂柱微观结构

Fig. 8 Microstructure of bio-sandstone

3 结论

(1) 微生物诱导形成的白色沉淀物可以把松散颗粒胶结成为整体,而未掺加微生物的对照试样则不能把松散颗粒胶结成为整体。

(2) X 射线衍射和能谱分析结果表明,微生物诱导形成的白色沉淀物为菱镁矿型碳酸镁。

(3) 扫描电镜分析和力学性能测试结果表明,微生物诱导形成的碳酸镁呈针棒状,而微生物砂柱正是依靠这些针棒状菱镁矿型碳酸镁把松散颗粒胶结成为整体,且具有一定的抗压强度。

参考文献 (References)

- [1] 王瑞兴. 碳酸盐矿化菌研究[D]. 南京: 东南大学, 2005.
Wang Ruixing. Study on carbonate-mineralization microbe [D]. Nanjing: Southeast University, 2005.
- [2] Defarge C. Kopara in Polynesian atolls: Early stages of formation of calcareous stromatolites[J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 89(1-2): 9-24.
- [3] Defarge C. Texture of microbial sediments revealed by cryoscanning electron microscopy[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1996, 66(5): 935-947.
- [4] Folk R L. SEM imaging of bacteria and nannobacteria in carbonate

- sediments and rocks[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1993, 63(5): 990-999.
- [5] Pedone V A, Folk R L. Formation of aragonite cement by nannobacteria in the Great Salt Lake, Utah[J]. *Geology*, 1996, 24(8): 743-765.
- [6] Rong H, Qian C X. Characterization of microbe cementitious materials[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(11): 1333-1338.
- [7] Rong H, Qian C X, Li L Z. Influence of molding process on mechanical properties of sandstone cemented by microbe cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 28(1): 238-243.
- [8] Rong H, Qian C X, Li L Z. Study on microstructure and properties of sandstone cemented by microbe cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2012(36): 687-694.
- [9] le Métayer-Levrel G, Castanier S, Oriol G, et al. Applications of bacterial carbonate genesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony[J]. *Sedimentary Geology*, 1999, 126(1-4): 25-34.
- [10] Nemati M, Voordouw G. Modification of porous media permeability, using calcium carbonate produced enzymatically in situ[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 33(6): 635-642.
- [11] DeJong J T, Fritzes M, Nüsslein K. Microbially induced cementation to control sand response to undrained shear[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2006, 132(11): 1381-1392.
- [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] Whiffin V S. Microbial CaCO₃ precipitation for the production of biocement[D]. Western Australia: Murdoch University, 2004.
- [14] 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.
- [15] 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(2): 139-153.
- [16] Ferris F G, Setheimer L G. Bacteriogenic mineral plugging: US Patent, 5143155[P]. 1992-09-01.
- [17] Nemati M, Greene E A, Voordouw G. Permeability profile modification using bacterially formed calcium carbonate: Comparison with enzymic option[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(2): 925-933.
- [18] de Muynck W, de Belien N, Verstraete W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2): 118-136.
- [19] de Muynck W, Verbeken K, de Belie N, et al. Influence of urea and calcium dosage on the effectiveness of bacterially induced carbonate precipitation on limestone[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2): 99-111.
- [20] de Muynck W, de Brouwer 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.
- [21] Qian C X, Wang J Y, Wang R X, et al. Corrosion protection of cement-based building materials by surface deposition of CaCO₃ by *Bacillus pasteurii*[J]. *Materials and Science Engineering: C*, 2009, 29(4): 1273-1280.
- [22] Ramachandran S K, Ramakrishan V, Bang S S. Remediation of concrete using micro-organisms[J]. *ACI Materials Journal*, 2001, 98(1): 3-9.

(责任编辑 张玉肖)