

DOI:10.13409/j.cnki.jdpme.20211224002

# 脲酶抑制剂对 EICP 防风固沙效果的影响研究\*

范广才, 缪林昌, 孙潇昊, 王恒星, 吴林玉

(东南大学岩土工程研究所, 江苏 南京 210096)

**摘要:** 植物源脲酶诱导碳酸钙沉积(EICP)的固化技术因其环境友好且经济高效,能够在荒漠风积沙表面形成固化层,起到防风固沙作用,逐渐被应用于土地荒漠化和沙化治理。然而,碳酸钙在土体表面的快速沉积,产生孔喉效应,使碳酸钙积淀在土体表面,造成固化深度浅、固化效果不均匀。为此,使用脲酶抑制剂延缓尿素水解,实现对碳酸钙沉淀生成速率的调控,进而优化土体表面固化效果,提高其防风固沙能力。结果表明,NBPT的添加能有效延缓尿素水解速率,降低初期碳酸钙的生成速率,但不影响碳酸钙最终生成量。NBPT的抑制效果与浓度、混合时间关系密切,浓度越高,混合时间越短,其抑制效果就越好。与未处理试样相比,无论是否添加NBPT,经EICP处理的试样抗风蚀性均明显提高。向EICP溶液中添加NBPT能有效改善土体固化层表面强度、厚度和碳酸钙分布,浓度为0.1 g/L固化效果最佳。SEM和XRD试验结果显示,添加NBPT后,碳酸钙晶体形貌多为球状和针簇状,而这种针簇状晶体之间的相互交织与嵌套可提高EICP固化效果。

**关键词:** EICP; 脲酶抑制剂; 固化层; 防风固沙

**中图分类号:** TU502 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2132(2022)05-1019-09

## Effects Researches of Urease Inhibitor on Wind-breaking and Sand-fixation of EICP

FAN Guangcai, MIAO Linchang, SUN Xiaohao, WANG Hengxing, WU Linyu  
(Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** The solidification technology of enzyme-induced carbonate precipitation (EICP) has been gradually applied to land desertification control because it is environmentally friendly and cost-effective. It can form a curing layer on the surface of desert aeolian sand for wind-breaking and sand-fixation. However, the rapid deposition of calcium carbonate on the soil surface produces a pore throat effect, making it to be accumulated on soil surface, causes shallow solidification depth and uneven solidification effect. To this end, the urease inhibitor was used to delay urea hydrolysis and control the formation rate of  $\text{CaCO}_3$ , to further optimize the surface solidification effect of soil and improve its ability of wind-breaking and sand-fixation. Results show that the addition of NBPT could effectively delay the hydrolysis rate of urea and reduce the initial formation rate of  $\text{CaCO}_3$ , but did not affect the final formation amount of  $\text{CaCO}_3$ . The inhibitory effect of NBPT was strongly related to concentration and mixing time. The higher the concentration, the shorter the mixing time was, the better the inhibitory

\* 收稿日期:2021-12-24;修回日期:2022-04-18

基金项目:国家自然科学基金项目(52173248)、宁夏科技项目(2020BFG02014)、宁夏交通运输厅科技项目(202000173)资助

作者简介:范广才(1996—),男,硕士研究生。主要从事微生物岩土工程研究。E-mail: 2811464567@qq.com

effect would be. Compared with untreated samples, the wind erosion resistance of the samples treated by EICP was significantly improved whether NBPT was added or not. Adding NBPT to the EICP solution could effectively improve the surface strength, thickness, and calcium carbonate distribution of the soil curing layer. The solidification effect was the best when the concentration of NBPT was 0.1 g/L. SEM and XRD results show that with NBPT addition, the morphology of calcium carbonate crystals was mostly spherical and needle cluster, and the interweaving and nesting of needle cluster crystals could improve the solidification effect of EICP.

**Keywords:** EICP; urease inhibitor; curing layer; wind-breaking and sand-fixation

## 引言

目前,全球土地荒漠化现象日益加剧,对人类的生存环境造成非常不利的影 响。据估计,全球约 40% 以上的陆地面积及 30% 以上人口受此影响<sup>[1-2]</sup>。根据《联合国防治荒漠化公约》,荒漠化是指“包括气候变化和人类活动在内的各种因素所造成的干旱、半干旱和亚湿润干旱地区的土地退化”<sup>[3]</sup>。其中,中国是世界荒漠化和沙化最严重的国家之一,其分布范围广、危害大,影响深远。

现阶段国内多采用工程固沙、植物固沙、化学固沙等手段来解决土地荒漠化和沙化问题<sup>[4]</sup>。考虑到传统固沙手段的缺陷,快速高效、环境友好型的防风固沙技术愈来愈受到国内外研究者的重视。为此,基于微生物诱导碳酸钙沉淀(Microbially Induced Carbonate Precipitation,简称MICP)或植物源脲酶诱导碳酸钙沉积(Enzyme Induced Carbonate Precipitation,简称EICP)的固化技术因其具有易控制、快速高效和节能减排等优点,逐渐成为近期固沙技术的首选。二者均利用脲酶催化尿素水解,快速而高效地生成碳酸钙沉淀,填充并胶结岩土材料<sup>[5]</sup>,进而应用于诸多工程中<sup>[6-10]</sup>。

相比于MICP,EICP技术直接使用植物脲酶分解尿素,应用较为简便。已有研究证明,利用EICP技术在沙层表面形成一个壳状保护层(即固化层),能够有效防风固沙。基于此,Y. Gao等<sup>[11]</sup>考虑现场条件和经济成本等方面的影响,确定应用于现场的最佳胶凝液浓度为 0.2 mol/L,喷洒量为 4 L/m<sup>2</sup>。L. Miao等<sup>[12]</sup>则发现经EICP固化的沙土具有良好的保水性能,这为沙漠植被的种植与恢复创造了有利条件。此外,诸如聚丙烯酰胺(PAM)、黄原胶、瓜尔胶、海藻酸钠(SA)和聚乙烯乙酸酯(PVAc)等环境友好型化学固沙材料与EICP相结合同样显著提

高其防风固沙能力<sup>[13-17]</sup>。

一般情况下EICP的反应较快,在利用其固化时,碳酸钙在土体表面的快速沉积易导致土体固化深度浅、固化效果不均匀,从而影响其长期防风固沙效果。脲酶抑制剂可以有效抑制脲酶活性,进而对EICP的反应速率进行调控。目前,常见的脲酶抑制剂主要分为竞争性、混合性和非竞争性三类<sup>[18]</sup>。相比于其他两种抑制剂,竞争性抑制剂通过阻止酶与底物结合而达到抑制效果,并不消耗底物,在高温等特定的环境下能够解除抑制效果<sup>[19]</sup>,利于EICP反应速率的调控。其中,竞争性抑制剂正丁基硫代磷酸三胺(简称NBPT)是最有效的脲酶抑制剂之一,其高效无毒,能有效减缓尿素水解速率,提高氮肥利用率,且在自然状态下可以降解为氨和磷,为植物的生长提供肥料<sup>[20]</sup>。

调控脲酶活性有利于控制碳酸钙沉淀的生成速率,有效改善土体固化效果的均匀性,提高土体固化层深度,增强其防风固沙能力。为此,本文选用NBPT作为脲酶活性的调控剂,先通过尿素水解速率测试和钙化试验研究NBPT对EICP反应的影响,然后根据沙盘试验,对固化后的试样分别进行风蚀、表面强度、厚度、碳酸钙含量和微观测试,探究了NBPT对EICP防风固沙效果的影响。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

结合相关研究<sup>[21]</sup>,大豆中含有丰富的脲酶,因此试验采用市售的大豆作为脲酶来源,并通过植物脲酶提取的方式得到大豆脲酶溶液,浓度为 100 g/L;胶凝液中含有 0.5 mol/L 的尿素与 0.5 mol/L 醋酸钙<sup>[17,22]</sup>;NBPT购自河南神雨生物科技公司,试验浓度控制在 0~1 g/L。

试验所用风积沙取自宁夏腾格里沙漠,主要矿

物成分为石英和长石,基本性质见表1。通过筛分法得到该沙主要由粒径为0.1~0.25 mm的细沙组成,级配不良,粒径分布曲线如图1所示。

表1 风积沙的基本性质

Table 1 Basic properties of aeolian sand

$w/\%$	$G_s$	$\rho_{\max}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_{\min}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$e$	pH
2.68	2.60	1.697	1.346	1.4	0.858	9.46

注: $w$ 为天然含水率; $G_s$ 为比重; $\rho_{\max}$ 为最大密度; $\rho_{\min}$ 为最小密度; $\rho$ 为天然密度; $e$ 为天然孔隙比;pH为酸碱度

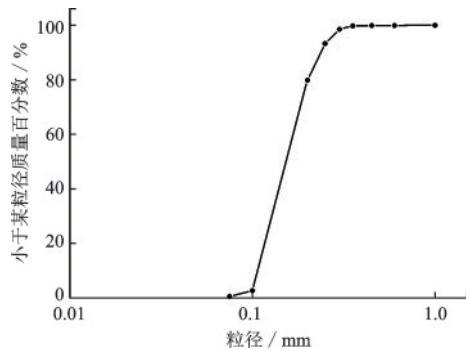


图1 风积沙的颗粒级配曲线

Fig.1 Particle size distribution curve of aeolian sand

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 尿素水解速率测试

配置不同浓度的NBPT溶液,然后将NBPT溶液与100 g/L的脲酶原溶液按照1:1的体积进行混合,得到改进的脲酶溶液。其中,NBPT浓度控制为0、0.000 1、0.001、0.01、0.1、1 g/L。

进行尿素水解速率测试时,将15 mL脲酶溶液与15 mL浓度为0.5 mol/L的尿素溶液混合,并置于25℃的水浴中,通过使用电导率仪监测每分钟的电导率变化,总共测试10 min。由于尿素水解量与溶液电导率变化量成正比,根据V.S.Whiffin<sup>[23]</sup>提出的1 mS/min的电导率变化对应11.11 mM/min的尿素水解量,得到脲酶提取液每分钟尿素水解量,并用该值来表示尿素水解速率。

### 1.2.2 钙化试验

取15 mL脲酶溶液与等体积浓度为0.5 mol/L的胶凝液混合于离心管中,并置于25℃的水浴中进行反应。控制不同的反应时间,将反应后得到的沉淀物过滤并干燥,然后利用稀盐酸浸泡的方法(酸洗法)测试碳酸钙的生成量<sup>[21]</sup>,碳酸钙实际生成量与理论生成量的比值即为碳酸钙产率。

### 1.2.3 沙盘固沙试验

固化试样的制备。称取2 000 g的风积沙装入规格为16×24×4 cm的沙盘中,并将表面整平。分别称取改进后的脲酶溶液和胶凝液各60 mL倒入加压式喷壶中,稍加振荡后,将混合溶液均匀喷洒在沙盘表面,置于室温下分别固化2、4、6天。

#### (1)风蚀测试

将制备好的试样放置在自制的风洞装置内进行了室内风蚀试验。风洞总长1.5 m,由动力段和测试段组成(图2)。动力部分为风机,通过电压调节器调节风速,可控制在0~20 m/s。测试段长1.0 m,宽0.4 m,高0.3 m,用于测试沙盘试样风蚀情况。在试验过程中,控制每个试样在5、10、15、20 m/s的不同风速下吹蚀3 min,用电子天平测量失沙的质量,获得试样的失沙量。

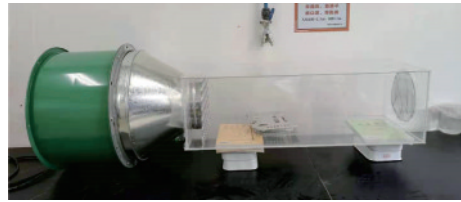


图2 简易风洞装置示意

Fig.2 Schematic diagram of the simple wind tunnel device

#### (2)固化层表面强度测试

利用土壤硬度计(WJSD-750-I,韦度电子)测试沙盘试样的表面强度。测试时保持硬度计插入方向与土样表面垂直,控制尖端按1 cm/s的速度插入沙盘试样表面,直至刺入深度为20 mm时停止,读取硬度计数据,即为固化层表面强度。每个沙盘试样中选取六个测试点,取平均值来表征该试样固化层的表面强度。

#### (3)固化层厚度测量

在每个沙盘试样中随机选取10个测试点,使用游标卡尺对其厚度进行测量,取平均值来表征该试样固化层的厚度。

#### (4)碳酸钙含量测试

自固化层上部向下每隔5 mm作为一个测点进行取样,即深度0~5、5~10、10~15、15~20、20~25 mm处,称取质量为 $m_1$ ,将其浸泡稀盐酸中反应,直至无气泡产生,再用去离子水冲洗,将其置于烘箱中烘干至恒重,称取质量为 $m_2$ 。沙样酸洗前后的质量差 $m_1-m_2$ 为固化层含有碳酸钙的质量,而 $m_1-m_2$ 与 $m_1$ 之比即为该试样的碳酸钙含量。

#### (5)微观分析

对 EICP 固化后的试样进行 SEM 扫描,所用的仪器是型号为 FEI Inspect F50 的扫描电子显微镜。根据微观扫描图,对比 EICP 添加 NBPT 前后沙颗粒、孔隙结构及碳酸钙晶体形貌的变化。同时,采用型号为 D8-Discover 的 X 射线衍射仪对相关数据进行采集,并使用 MDI Jade6.0 软件测定不同衍射角的不同强度(即峰位),从而进行晶体鉴定与分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 尿素水解速率

EICP 技术中脲酶催化尿素水解的关键在于脲酶活性区的两个 Ni 原子,分别吸引尿素分子中的 O 原子和氨基中的 N 原子与之结合形成 Ni-O 和 Ni-N 配位体;NBPT 同样会与脲酶活性区的 Ni 原子结合,其分子中的 S 原子和氨基中的 N 原子与两个 Ni 原子结合形成 Ni-S 和 Ni-N,另一个氨基与氨基甲酸桥中的 O 原子形成 H-O,进而形成配位体,减少脲酶与尿素结合的可能性,抑制尿素水解,进而降低 EICP 的反应速率<sup>[24-25]</sup>。尿素和 NBPT 的分子结构式如图 3 所示。

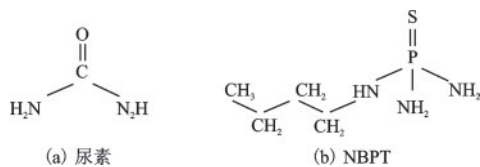


图 3 尿素与 NBPT 的分子结构式

Fig.3 Molecular structure formula of urea and NBPT

#### 2.1.1 NBPT 混合时间、浓度对尿素水解的影响

NBPT 与脲酶结合需要一定的时间,才能发挥抑制性。因此对 NBPT 与脲酶不同混合时间下的尿素水解速率进行测试,结果如图 4 所示。

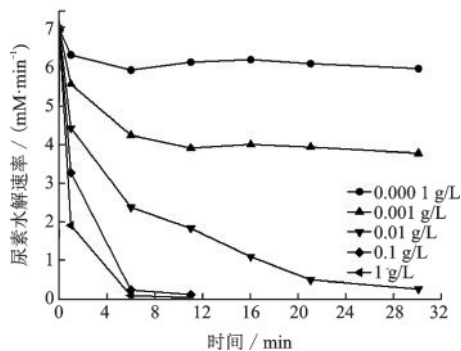


图 4 NBPT 与脲酶不同混合时间下的尿素水解速率

Fig.4 Urea hydrolysis rate under different mixing time of NBPT and urease

由图 4 可以发现,向脲酶溶液中添加 NBPT 后尿素水解速率开始下降,并随着二者混合时间的延长,尿素水解速率逐渐达到稳定,这表明 NBPT 与脲酶混合一段时间后才发挥出良好的抑制效果。当 NBPT 浓度为 0.1~1 g/L 时,尿素水解速率在 6 min 左右基本趋于稳定。随着 NBPT 浓度的降低,尿素水解速率达到稳定所需的时间越长,但基本上在 20 min 时趋于平稳。因此,在后续的研究中,为充分发挥 NBPT 的抑制作用,NBPT 与脲酶的混合时间最小控制在 20 min。

同时可以发现,随着 NBPT 浓度的增加,尿素水解速率的下降幅度越大,当 NBPT 浓度在 0.01 g/L 时尿素水解速率已处于较低水平。由此可见,NBPT 的添加对尿素水解速率影响显著,且随着 NBPT 浓度的提高,其尿素水解速率降低。这是因为 NBPT 作为竞争型的脲酶抑制剂,随着浓度的增大,更多的 NBPT 与脲酶结合形成复合物,减少了大量尿素与脲酶接触,进而起到抑制尿素水解的作用。

#### 2.1.2 长时间下的尿素水解

随着 EICP 反应的推进,其溶液环境会不断发生改变,此时可能会影响到 NBPT 的作用效果。因此在试验 2.1.1 的基础上,继续延长测试时间,研究 NBPT 作用下的长时间的尿素水解过程,测试结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出,随着测试时间的延长,添加 0~0.001 g/L NBPT 试样的尿素水解速率逐渐降低,在 8 h 内基本完全水解。这是因为在尿素总量不变的情况下,前期尿素水解迅速,溶液中尿素浓度随着其不断水解而降低,直至尿素完全水解导致尿素水解速率逐渐降低至 0。

添加 0.01~1 g/L NBPT 试样的尿素水解速率前期均发生不同程度的提升,且随着时间的延长,其提升幅度越大。这是由于 NBPT 作为竞争型脲

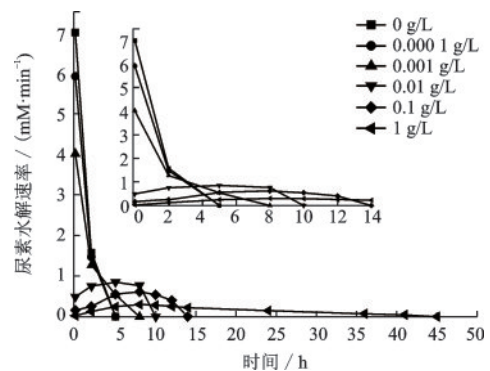


图 5 长时间下的尿素水解

Fig.5 Urea hydrolysis under long time

酶抑制剂不会破坏脲酶本身的结构,溶液中未被NBPT结合的脲酶依然可以与尿素结合发生催化反应,生成的 $\text{NH}_3$ 会使溶液的pH升高,如图6所示。一般而言,NBPT在正常环境下易发生缓慢的降解现象,在尿素总量不变的情况下,前期尿素水解缓慢,尿素浓度影响较小,而溶液pH的升高加剧了NBPT的降解<sup>[26]</sup>,因此尿素水解速率有所提升。然而,随着溶液中尿素不断水解,添加0.01~1 g/L NBPT试样分别在10、14、45 h降低至0,说明此时溶液中的尿素已基本完全水解。

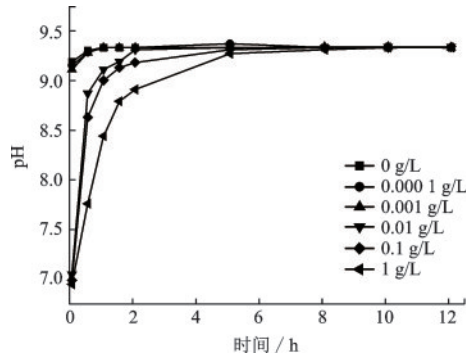


图6 长时间下的pH

Fig.6 pH value under long time

## 2.2 钙化试验

EICP固化的关键是生成具有胶结性的碳酸钙沉淀。因此进行钙化试验,测试不同浓度NBPT对EICP碳酸钙沉淀生成的影响,不同时间的测试结果如图7所示。

从图中7可知,添加NBPT后碳酸钙的生成速率明显降低,并且随着NBPT浓度的增大,碳酸钙的生成速率越低。这是由于NBPT可以抑制脲酶活性,降低了尿素催化水解的速率,进而延缓了

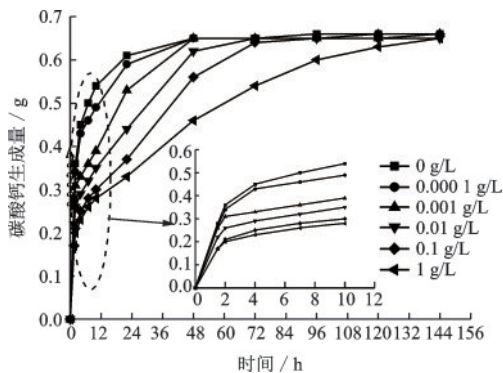


图7 不同NBPT浓度下的钙化试验

Fig.7 Precipitation experiments at different NBPT concentrations

EICP中碳酸钙的生成速率。

随着反应时间的延长,添加NBPT的试样在反应6天后的碳酸钙生成量均达到0.65 g左右。这是由于NBPT具有抑制脲酶活性的能力,反应初期脲酶活性较低,因此碳酸钙的生成速率较低;随着反应的进行,溶液环境的改变,影响了NBPT的抑制能力,尿素水解速率逐渐回升,致使尿素完全水解,最终碳酸钙达到较高的水平。

这说明了NBPT的添加仅影响EICP初期的碳酸钙生成速率,对最终的碳酸钙生成量没有影响。因此,添加NBPT可以控制初期碳酸钙生成速率,有利于缓解EICP反应速率过快导致的碳酸钙在土体表面的快速沉积,具有改善细粒土固化深度、固化效果不均匀等问题的潜能。

## 2.3 沙盘固沙试验

EICP生成的碳酸钙可以将沙盘表面的风积沙胶结成整体,形成一层具有强度的固化层,从而起到防风固沙的作用。

### 2.3.1 风蚀测试

为研究NBPT对EICP固沙抗风蚀性能的影响,分别对不同试样进行了风蚀测试,结果见表2。

可以发现,在风力作用下,未处理试样均出现失沙现象,并且随着风蚀速率的增大,沙盘的失沙情况越严重。这是由于风速增大后,气流对表面的作用力增大,沙颗粒越易运动,沙盘失沙量越大。

对于EICP处理的试样,无论是否添加NBPT,试样表面均保存完整,未出现破坏状况,抗风蚀性能良好。这是因为EICP能够生成具有胶结性的碳酸钙,其在风积沙颗粒之间的孔隙起到填充和胶结的作用,使沙盘表面形成一层具有强度的固化层,从而起到抵抗风力侵蚀的能力。

表2 不同试样在不同风速下吹蚀3 min的失沙量

Table2 Sediment loss of different samples under different wind speeds for 3min 单位:g

试样	风速/( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )			
	5	10	15	20
未处理	460.8	1 066.1	1 530.34	1 683.28
0	0.02	0.05	0.04	0.56
0.000 1	0	0.04	0.10	0.38
NBPT浓 度/( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.001	0	0.05	0.09
	0.01	0	0.03	0.07
	0.1	0	0.01	0.05
	1	0	0	0.02

### 2.3.2 固化层表面强度、厚度与碳酸钙含量

固化层的强度和厚度可以反映其抵抗外力破坏的能力和固化效果。为此,对固化层的表面强度以及厚度进行测试。

从图8可知,添加0~1 g/L NBPT后试样固化层的表面强度随着固化天数的延长而逐渐提高。其中,经处理的试样在2天时的表面强度相对较低,约200 kPa;固化4天时试样的表面强度大幅度提高,最高达574 kPa;固化6天时试样的表面强度提升幅度减小,最高达681 kPa。

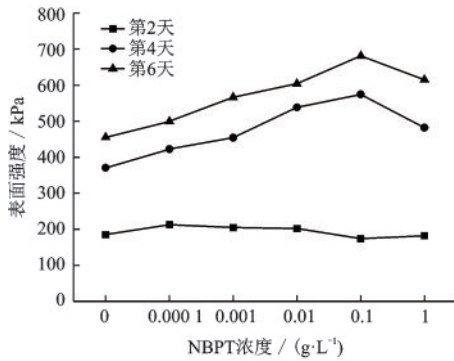


图8 不同NBPT浓度下固化层表面强度

Fig.8 Surface strength of curing layer under different NBPT concentrations

结合图9发现,经处理的试样在2天时仍然含有一定的水分,试样内部并未完全干燥,水的润滑作用导致沙粒间的啮合力降低<sup>[27]</sup>,表面强度也减小;随着固化天数的延长,试样因自然蒸发使含水率逐渐减少,表面强度也随之提高,侧面说明表面强度与试样固化后的干燥情况有关,即固化天数越长,试样越干燥,其表面强度就越高。

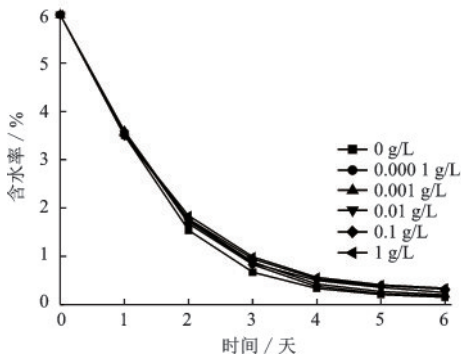


图9 不同NBPT浓度下试样含水率随时间的变化

Fig.9 Variation of water content with time under different NBPT concentrations

图10为固化6天时不同试样的固化层强度与厚度。从图10中可知,固化层的表面强度与厚度具有明显的相关性,当固化层厚度越大时,具有越高的表面强度。这是由于固化层厚度越大,固化层的整体结构性就越好,抵御外力刺入的能力也越强,因此进行表面强度测试时,具有较高的强度。

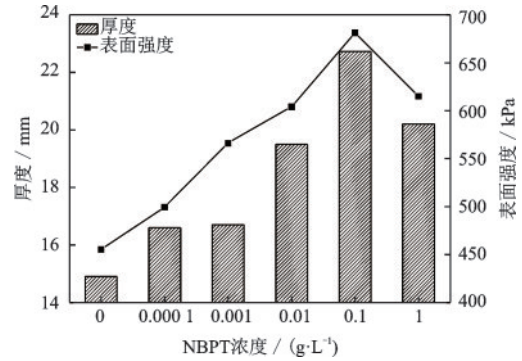


图10 固化6天时表面强度与厚度

Fig.10 Surface strength and thickness at 6 days of curing

同时可以发现,NBPT的添加能有效提高固化层的表面强度和厚度,具体表现为固化层的表面强度与厚度随着NBPT浓度的提高而先增大后减小。当NBPT浓度为0.1 g/L时,固化层表面强度与厚度均达到最大,分别提高了49.6%和52.5%,此时的固化效果最好。从经济上来看,要想达到相同的固化效果,需要0.75 mol/L胶凝液,此时每100 m<sup>2</sup>的成本增加了175元;但在原有的基础上施加0.1 g/L NBPT后,每100 m<sup>2</sup>的成本仅增加9.6元,成本大幅缩减。然而,固化层能形成的关键在于EICP生成具有胶结性的碳酸钙,碳酸钙的含量及分布对固化层具有一定的影响。

图11显示了不同NBPT浓度下碳酸钙含量。

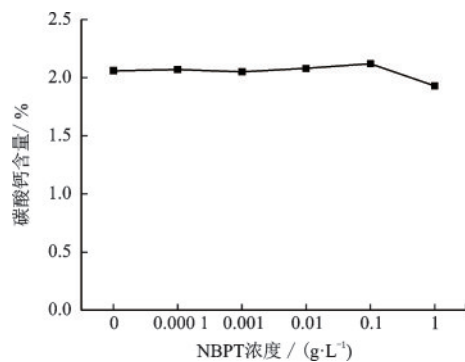


图11 不同NBPT浓度下碳酸钙含量

Fig.11 Calcium carbonate content under different NBPT concentrations

可以发现,除1 g/L NBPT 试样的碳酸钙含量有所降低外,NBPT 的添加并不影响固化层的碳酸钙含量,这与钙化试验得到的结果基本一致。而1 g/L NBPT 试样的固化层碳酸钙含量降低主要在于试样在4天之后含水率较低,溶液环境的消失使EICP反应无法继续进行,降低了碳酸钙生成量。

同时,测试了固化6天时不同沙盘固化层不同位置(即深度0~5、5~10、10~15、15~20、20~25 mm)处的碳酸钙含量。测试结果如图12所示。

从图12中可以看出,当未添加NBPT或添加量较少时,碳酸钙主要分布在风积沙浅层表面,即0~10 mm处;随着NBPT浓度的升高,碳酸钙可以在10~20 mm较深的位置处沉积,分布更加均匀,尤其NBPT浓度高于0.1 g/L时。这说明NBPT的添加可以改变碳酸钙在固化层中的分布,提高土体固化效果的均匀性。

结合图11和图12发现,碳酸钙含量及分布影响着固化层的厚度,而固化层厚度的改变对其表面强度产生显著影响。其原因是NBPT可以抑制脲酶的活性,延缓尿素的水解,进而阻碍碳酸钙在土体表面发生快速沉积,更有利于EICP溶液的下渗,使其碳酸钙沉积于较深的位置,最终提高了固化层的表面强度与厚度,进一步改善了风积沙固化层的固化效果。而1 g/L NBPT试样的固化层表面强度与厚度有所降低,主要在于碳酸钙生成量的降低。

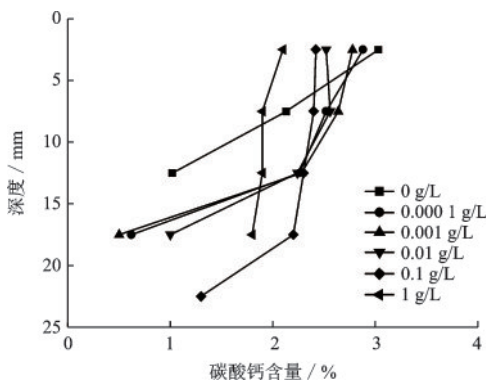


图12 不同位置处碳酸钙含量分布

Fig.12 Calcium carbonate content distribution at different locations

### 2.3.3 微观分析

SEM测试从微观角度对比了EICP添加NBPT后沙颗粒、孔隙结构及碳酸钙晶体形貌的变化,如图13所示。

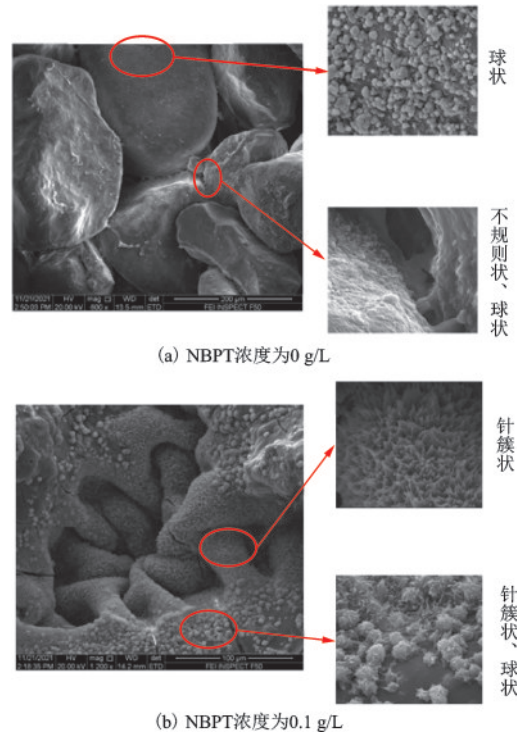


图13 固化试样的SEM图像

Fig.13 SEM images of the solidified sample

由图13可以看出,沙颗粒表面有大量碳酸钙晶体生成,能有效填充孔隙;同时,沙颗粒之间也被碳酸钙胶结,粒间孔隙被填充与封堵,进一步起到填充与胶结作用。图13(a)显示,EICP固化试样生成的碳酸钙晶体形貌多近似球形或球状聚集体、不规则状;添加NBPT后,碳酸钙晶体形貌发生了变化(图13(b)),多为球状和针簇状。

方解石、文石和球霏石是碳酸钙常见的无水结晶形式<sup>[28]</sup>。一般而言,碳酸钙的结晶过程是由无定形碳酸钙转化为球霏石,最后生成稳定的方解石<sup>[29]</sup>。在EICP反应过程中,醋酸钙中的羧基(-COOH)通过对钙离子的吸附来诱导碳酸钙晶体以球状的形式结晶<sup>[30]</sup>。从图14中可以发现,EICP固化试样碳酸钙晶体均由方解石和球霏石构成,但添加NBPT的试样球霏石含量明显增多。这说明NBPT的加入有效延缓了尿素水解速率,降低碳酸钙的生成速率,抑制碳酸钙晶体的生长速率,使球霏石含量增多;同时碳酸钙晶体结构扭曲,促使碳酸钙以针簇状的形式结晶<sup>[31]</sup>。这种针簇状晶体之间的相互交织与嵌套的结构形式,更好地连接风积沙颗粒,增强了沙颗粒间的填充与胶结作用,有利于EICP试样固化强度的提高,这就是添加NBPT后固化效果改善的原因<sup>[32]</sup>。

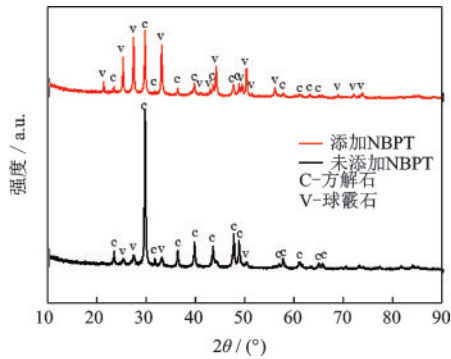


图 14 固化试样的 XRD 图谱

Fig.14 XRD spectra of the solidified sample

### 3 结 论

通过尿素水解速率测试、钙化试验和沙盘试验研究了NBPT对EICP防风固沙效果的影响。所得结论如下:

(1)NBPT作为竞争性抑制剂能有效延缓尿素水解速率,降低EICP初期碳酸钙的生成速率,但不影响最终碳酸钙生成量。其中,浓度越高,抑制效果越好,与脲酶混合时间也越短。

(2)未处理试样在风力作用下失沙量随着风速的增加而增加;无论是否添加NBPT,经EICP处理后的试样的抗风蚀性能均明显提高。

(3)向EICP溶液中添加NBPT能有效提高土体固化层表面强度、厚度并改善碳酸钙分布的均匀性。其中,NBPT浓度为0.1 g/L时,固化层表面强度与厚度分别提高了49.6%和52.5%,碳酸钙分布更均匀,固化效果最佳。

(4)从微观角度观察,添加NBPT后的试样碳酸钙晶体形貌发生了变化,多为球状和针簇状,而针簇状晶体之间的相互交织与嵌套可提高EICP固化效果。

#### 参考文献:

[1] Huang J, Zhang G, Zhang Y, et al. Global desertification vulnerability to climate change and human activities [J]. *Land Degradation & Development*, 2020, 31(11): 1380-1391.

[2] Huang J, Yu H, Guan X, et al. Accelerated dryland expansion under climate change [J]. *Nature Climate Change*, 2015, 6(2): 166-171.

[3] Henry N, Le H. Climate change, drought and desertification[J]. *Journal of Arid Environments*, 1996, 34(2):

133-185.

[4] 吴正. 中国沙漠及其治理[M]. 北京: 科学出版社, 2009.

Wu Z. Desert and its control in China[M]. Beijing: Science Press, 2009.(in Chinese)

[5] 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): 1000207.

[6] Mahawish A, Bouazza A, Gates W P. Unconfined compressive strength and visualization of the microstructure of coarse sand subjected to different biocementation levels[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2019, 145(8): 04019033.

[7] 袁杰, 陈歆, 何虹霖, 等. 微生物矿化作用下混凝土裂缝修复与性能补偿[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2020, 50(2): 642-647.

Yuan J, Chen X, He H L, et al. Repair and rejuvenation of cracked concrete by microbologically - induced calcite-precipitation[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2020, 50(2): 642-647. (in Chinese)

[8] 岳建伟, 李嘉乐, 刘东鹭, 等. MICP技术对遗址土开裂抑制作用的试验探究[J]. *防灾减灾工程学报*, 2021, 41(3): 455-462.

Yue J W, Li J L, Liu D L, et al. Study on crack prevention of earthen sites using MICP technology[J]. *Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering*, 2021, 41(3): 455-462.(in Chinese)

[9] 许燕波, 钱春香, 陆兆文. 微生物矿化修复重金属污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(7): 2763-2768.

Xu Y B, Qian C X, Lu Z W. Remediation of heavy metal contaminated soils by bacteria biomineralization [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(7): 2763-2768.(in Chinese)

[10] 蒋耀东. 微生物及活性酶诱导碳酸钙沉淀新型抑尘剂试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.

Jiang Y D. Research on new dust-depressor of calcite precipitation induced by microbe and enzyme[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.(in Chinese)

[11] Gao Y, Meng H, He J. Field trial on use of soybean crude extract for carbonate precipitation and wind erosion control of sandy soil[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(11): 3320-3333.

[12] Miao L, Wu L, Sun X. Enzyme-catalysed mineralisation experiment study to solidify desert sands[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 10611.

[13] Miao L, Wu L, Sun X, et al. Method for solidifying desert sands with enzyme-catalysed mineralization [J]. *Land Degradation & Development*, 2020, 31(11): 1317-1324.

- [14] 吴敏, 高玉峰, 何稼, 等. 大豆脲酶诱导碳酸钙沉积与黄原胶联合防风固沙室内试验研究[J]. 岩土工程学报, 2020, 42(10): 1914-1921.  
Wu M, Gao Y F, He J, et al. Laboratory study on use of soybean urease-induced calcium carbonate precipitation with xanthan gum for stabilization of desert sand against wind erosion[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, 42(10): 1914-1921.(in Chinese)
- [15] Hamdan N, Zhao Z, Mujica M, et al. Hydrogel-assisted enzyme-induced carbonate mineral precipitation[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2016, 28(10): 04016089.
- [16] Almajed A, Lemboye K, Mohamed G A, et al. Mitigating wind erosion of sand using biopolymer-assisted EICP technique[J]. Soils and Foundations, 2020, 60(2): 1-15.
- [17] Sun X, Miao L, Yuan J, et al. Application of enzymatic calcification for dust control and rainfall erosion resistance improvement[J]. Science of The Total Environment, 2020, 759(14): 143468.
- [18] Isaac A, Mizanur R M, Rajibul K M, et al. A review of enzyme induced carbonate precipitation (EICP): the role of enzyme kinetics [J]. Sustainable Chemistry, 2021, 2(1): 92-114.
- [19] Wang H X, Miao L C, Sun X H, et al. Experimental study of enzyme-Induced carbonate precipitation for high temperature applications by controlling enzyme activity [J]. Geomicrobiology Journal, 2022, 39(6): 502-514.
- [20] Liu G, Yang Z, Du J, et al. Adding NBPT to urea increases N use efficiency of maize and decreases the abundance of N-cycling soil microbes under reduced fertilizer-N rate on the North China Plain[J]. PloS One, 2020, 15(10): 0240925.
- [21] 吴林玉, 缪林昌, 孙潇昊, 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, 42(4): 1-7.  
Wu L Y, Miao L C, Sun X H, et al. Experimental study on sand solidification using plant-derived urease-induced calcium carbonate precipitation [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, 42(4): 1-7. (in Chinese)
- [22] Almajed A, Tirkolaei H K, Kavazanjian E. Baseline investigation on enzyme-induced calcium carbonate precipitation[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering., 2018, 144(11): 4018081.
- [23] Whiffin V S. Microbial CaCO<sub>3</sub> precipitation for the production of biocement[D]. Perth: Murdoch University, 2004.
- [24] Manunza B, Deiana S, Pintore M, et al. The binding mechanism of urea, hydroxamic acid and N-(N-butyl)-phosphoric triamide to the urease active site. A comparative molecular dynamics study[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1999, 31(5): 789-796.
- [25] Cantarella H, Otto R, Soares J R, et al. Agronomic efficiency of NBPT as a urease inhibitor: A review [J]. Journal of Advanced Research, 2018, 13: 19-27.
- [26] 李涛, 石元亮, 李学文, 等. NBPT在土壤中的降解及其影响因子[J]. 生态学杂志, 2006, 25(9): 1082-1086.  
Li T, Shi Y L, Li X W, et al. Degradation and its affecting factors of NBPT in soil [J]. Chinese Journal of Ecology, 2006, 25(9): 1082-1086.(in Chinese)
- [27] 贾聿卿, 李志农, 金昌宁. 风积沙路基回弹模量与压实度、含水量的关系研究[J]. 新疆农业大学学报, 2010, 33(1): 88-94.  
Jia Y Q, Li Z N, Jin C N. Study on relations between rebound modules, compactedness and moisture content of aeolian sand roadbed [J]. Journal of Xinjiang Agricultural University, 2010, 33(1): 88-94.(in Chinese)
- [28] Seo K, Han C, Wee J, et al. Synthesis of calcium carbonate in a pure ethanol and aqueous ethanol solution as the solvent [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 276(3/4): 680-687.
- [29] 李云钊, 宋兴福, 孙玉柱, 等. 反应-萃取-结晶过程制备碳酸钙的晶型转变与结晶机理 [J]. 化工学报, 2015, 66(10): 4007-4015.  
Li Y Z, Song X F, Sun Y Z, et al. Polymorph transformation and formation mechanism of calcium carbonate during reactive extraction-crystallization process [J]. CIESC Journal, 2015, 66(10): 4007-4015.(in Chinese)
- [30] 刘旭杰, 高永华, 冯庆玲. 不同化学官能团对无机相碳酸钙晶体的调控 [J]. 复合材料学报, 2012, 29(1): 21-27.  
Liu X J, Gao Y H, Feng Q L. Regulation of different functional groups on inorganic phase of calcium carbonate crystal [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(1): 21-27.(in Chinese)
- [31] Sousa M, Bertran C A. New methodology based on static light scattering measurements for evaluation of inhibitors for in bulk CaCO<sub>3</sub> crystallization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 420(8): 57-64.
- [32] 张越. 微生物用于砂土胶凝和混凝土裂缝修复的试验研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.  
Zhang Y. Research on sand cementation and concrete cracks repairment by microbially induced carbonate precipitation technology [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.(in Chinese)

(本文责编: 池营营)