第41卷 第3期	中国岩溶	Vol. 41 No. 3
2022年6月	CARSOLOGICA SINICA	Jun. 2022

高旭波,潘振东,龚培俐,等. 微生物诱导碳酸盐岩沉淀过程及作用机理[J]. 中国岩溶, 2022, 41(3): 441-452. DOI: 10.11932/karst20220311

微生物诱导碳酸盐岩沉淀过程及作用机理

高旭波,潘振东,龚培俐,江 玉,李成城,李鸿煜 (中国地质大学(武汉)环境学院,湖北武汉430074)

摘 要:微生物诱导碳酸钙沉淀 (microbially induced calcium carbonate precipitation, MICP) 是一种在自然 界中广泛存在的生物矿化过程。由于 MICP 具有反应速度快、环境条件要求低、应用范围广、温室 气体减排效应显著等特点,在地质、土木、水利、环境多个领域中广泛推广应用。文章在分析国内 外相关研究成果的基础上,归纳整理出反硝化过程、硫酸盐还原作用、尿素分解作用等多种微生物 诱导下碳酸钙矿化途径和作用机制。以尿素分解菌为代表,重点讨论微生物诱导碳酸盐沉淀过程 中pH、温度、离子浓度等环境因素对生成矿物晶型晶貌等方面的影响,总结了 MICP 的环境应用机 制,即环境中的重金属元素通过替换作用替换矿化矿物中的 Ca²⁺或 CO₃²⁻从而被固定。MICP 作为一 种简单高效的地质环境过程,在生态环境修复领域具有广阔的应用前景。

关键词:微生物诱导矿化;碳酸钙沉淀;微生物作用机制;尿素分解菌;重金属固定;地质环境修复

中图分类号:X141;P593 文献标识码:A 文章编号:1001-4810(2022)03-0441-12 开放科学(资源服务)标识码(OSID):

0 引 言

当前,全球生态环境、地质环境形势十分严峻, 发展基于生物过程的地质环境修复技术是我国生态 环境保护和绿色可持续发展的迫切需求。对于环境 重金属修复,传统的物理和化学修复方法,如化学沉 淀法、氧化还原法和理化吸附法等得到了广泛的应 用。但传统的治理方法存在成本较高、能耗大、使 用大量化学药品等缺点。生物法作为一种仿生工程, 具有绿色环保的特点。其原理是微生物通过自身的 新陈代谢活动固定或降解环境中的污染物,与电化 学处理、离子交换、沉淀、反渗透、蒸发和吸附等物 理化学方法相比,生物修复方法具有成本更低,效率 更高等优点^[1-3]。其中,微生物诱导碳酸钙沉淀过程 已被证明可以有效地固定环境中的多种重金属,降 低土壤和水体中的重金属浓度^[4]。其主要作用过程 为,微生物通过新陈代谢活动,产生代谢产物 CO₃²⁻, 并且在环境适宜的条件下,与环境中 Ca²⁺相互作用 而形成了碳酸钙沉淀,在形成碳酸钙的过程中固定 环境中的重金属离子,微生物代谢过程包括:尿素分 解、氨基酸氨化、反硝化、异化硫酸盐菌的还原、光 合作用、甲烷氧化等^[5-9]。其中利用尿素还原菌分解 尿素而诱导碳酸盐钙沉淀这一途径因具有过程简单、 容易控制、短时间内就能产生大量的碳酸盐类沉淀 等特点,已被广泛用于重金属固定的研究中^[1-3]。近 年来,该领域研究涵盖了生物科学与无机化学、生物 物理学和材料科学等多个学科交叉,关于生物诱导 矿化的研究及其在各个领域应用十分引人注目^[10], 特别是生物诱导矿化作用为环境修复提供了一种新 的思路。

收稿日期: 2022-01-30

基金项目:国家自然科学基金项目:地下水系统中碳酸盐岩体系—砷相互作用研究(41877204);国家自然科学基金青年基金项目:人类活动影响下 富钙高氟地下水中氟—钙拮抗的环境生物地球化学过程研究(41902265)

第一作者简介:高旭波(1975—),男,研究员,长期从事岩溶及地下水水资源与水环境污染防治工作。Email: xubo.gao.cug@gmail.com; Gaoxb@cug.edu.cn。

1 微生物诱导下碳酸盐沉淀机制

碳酸钙的生物矿化主要有三种途径[6,11]:

(1)生物控制矿化过程(Biologically Controlled Mineralization (BCM)):所产生矿物的成核位置、组成成分以及矿物形态由微生物的代谢活动准确地控制,如原生动物和软体动物的贝壳或珊瑚礁等。

(2) 生物诱导矿化过程(Biologically Induced Mineralization (BIM)): 微生物的各种代谢途径产生的代谢产物与环境中存在的离子之间的相互作用而 生成间接沉淀, 如尿素分解菌水解环境中的尿素, 释 放大量 OH 以及 CO₃²⁻, OH 提供了可生成碳酸钙的 碱性环境, 释放的 CO₃²⁻与环境中存在的 Ca²⁺相结合 生成碳酸钙矿物。

(3)生物影响矿化(Biologically Mediated Mineralization (BMM)):该过程为有机基质与有机和/或无 机化合物相互作用,而不需要细胞外或细胞内的生 物活性。

其中,微生物诱导碳酸钙沉淀过程 (microbially induced calcium carbonate precipitation, MICP) 作为一 种主要的生物诱导矿化作用,在海水和沉积物、淡水 和土壤的各种环境中十分常见^[11]。由于 MICP 在自 然过程中的广泛存在和应用潜力,近年来受到了广 泛的关注。天然环境中尿素分解、氨基酸氨化、反 硝化、异化硫酸盐菌的还原作用、光合作用、甲烷氧 化等是主要的微生物代谢诱导矿化(MICP)作用。

1.1 反硝化作用

微生物通过反硝化过程产生碳酸钙的反应方程 式如下:

 $(CH_3COOH)_2Ca + NO_3^- \rightarrow CaCO_3 + N_2 + CO_2 + 3H_2O + OH^-$

在微生物反硝化作用过程中,有机物利用硝酸 根作为最终的电子受体发生氧化反应是 MICP 发生 的主要原因:硝酸根与氢离子反应消耗了环境中的 氢离子,生成了碳酸根,增加了液相中 CaCO,的饱和 指数 (SI),创造了有利于生物诱导 CaCO,沉淀的环 境条件,此时,环境中存在的 Ca²⁺将会在碱性条件下 与 CO₃²⁻相结合,生成碳酸钙矿物^[11]。

反硝化菌施氏假单胞菌(Pseudomonas stutzeri) 的模拟反应表明,反硝化细菌矿化生成碳酸钙的过 程分为两个阶段,即 NO₃⁻还原生成 NO₂⁻,以及 NO₂⁻ 进一步还原生成 N₂ (NO₃⁻→NO₂⁻→N₂)^[12]

 $CH_3COO^- + NO_3^- \rightarrow NO_2^- + CO_2 + HCO_3^- + H_2O \quad (2)$

 $CH_{3}COO^{-} + NO_{2}^{-} + H^{+} \rightarrow N_{2} + CO_{2} + HCO_{3}^{-} + H_{2}O$ (3)

在第一阶段中,硝酸根被还原成亚硝酸根的同时生成了碳酸氢根(Eq.2),生成的亚硝酸根在第二反应阶段再与氢离子反应生成氮气并且生成更多的碳酸氢根(Eq.3)。过程中第二反应阶段中消耗了H⁺,提高了环境中的pH,更有利于碳酸钙的形成,因此沉淀大多发生在第二阶段,概念模型如图1。



denitrification

1.2 硫酸盐还原

(1)

在富含有机物、钙和硫酸盐的厌氧环境中,硫酸盐还原菌 (SRB) 通过异化硫酸盐还原过程,可以诱导生成次生碳酸钙矿物图 2。该反应过程通常从石膏的溶解开始 (CaSO4·2H2O/CaSO4),释放大量游离态的 Ca²⁺(Eq. 4),环境中存在的 SRB 消耗有机物,反应生成硫化物和二氧化碳,使环境中 pH 升高,进而影响溶液饱和指数(SI, Eq. 5)。SRB 表面可以作为碳酸盐的成核位点,两个阶段的反应产物钙离子和碳酸根离子在细菌表面结合生成了碳酸钙 (Eq. 6)^[13-14]。概念模型如下:

 $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$ (4)

$$2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^{-}$$
(5)

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$$
(6)

此外,脱硫弧菌(Desulfovibrio)还可以通过溶解-沉淀和扩散等过程形成碳酸钙。细菌还原硫酸盐时, 石膏(CaSO₄)释放出的钙离子与重碳酸根发生反应, 生成方解石沉淀(Eq. 7)^[15]。





Fig. 2 Calcium carbonate precipitation induced by sulfate reduction

 $CaSO_4 + H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2S + S + O_2 \quad (7)$

1.3 光合作用

光合作用是在水环境中生物诱导矿化生成碳酸钙主要机理。在有氧环境中,蓝藻和微藻是水环境中主要的光合微生物,这些光合微生物利用水环境中的 CO₂(Eq. 8)合成自身所需的营养物质。光合微生物产生碳酸钙沉淀主要机理是 HCO₃⁻¹和 CO₃⁻²的平衡交换(Eq. 9),光合作用消耗 CO₂,促使 HCO₃⁻²的平衡交换(Eq. 9),光合作用消耗 CO₂,促使 HCO₃⁻²分解生成更多的 CO₃⁻²(Eq. 9)。同时 HCO₃⁻¹也可以通过细胞膜扩散,并经细胞质中碳酸酐酶 (CA) 催化分解成 CO₂ 以及 OH⁻,生成的 OH 通过细胞膜泵出细胞,导致 pH 升高。较高的 pH 进一步促进碳酸平衡向CO₃⁻²浓度增加的方向转移,有利于 CO₃⁻²与水环境中 Ca²⁺结合生成碳酸钙 (Eq. 11) (Eq. 12)^[6,16-17]。

$$CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2 \tag{8}$$

 $2\text{HCO}_{3}^{-} \rightarrow \text{CO}_{2} + \text{CO}_{3}^{2-} + \text{H}_{2}\text{O}$ (9)

$$\mathrm{CO}_3^{2-} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \to \mathrm{HCO}_3^- + \mathrm{OH}^- \tag{10}$$

$$Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$
(11)

$$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$
(12)

根据上述反应过程构建概念模型(图 3)^[17]。由 于水环境中呈现碱性,光合作用吸收碳发生在生物 体的同一侧,光合速率、水生化学和生物周围边界层



图 3 光合作用概念模型图



内的扩散作用决定了 CaCO3 过饱和水平和钙化速率。

在无氧条件下,反应的电子受体为硫化氢时,反 应过程中不产生氧气,而是生成了单质硫(Eq. 13), 反应过程中消耗 CO₂,从而影响了碳酸根与碳酸氢根 的平衡(Eq. 9),促进碳酸盐的沉淀(Eq. 11)。

 $CO_2 + 2H_2S + H_2O \rightarrow (CH_2O) + 2S + 2H_2O$ (13)

1.4 甲烷氧化

在海洋和淡水沉积物中,无论是氧化环境还是 还原环境,甲烷氧化菌都可以通过自身代谢过程诱 导生成碳酸盐矿物。

在好氧环境下,氧气和甲烷在细胞膜上将甲烷 转化为甲醇(Eq. 14),产生的甲醇转化为甲醛(Eq. 15),并在细胞内进一步转化为甲酸(Eq. 16),溶解的 甲酸处于平衡状态(Eq. 17),甲烷氧化菌再利用甲酸 脱氢酶将甲酸氧化为 CO₂(Eq18),在碱性条件下, CO₂转化为 CO₃²⁻并与环境中的 Ca²⁺结合形成碳酸盐 沉淀(Eq. 19)^[18-20]。

$\rm CH_4 + O_2 \rightarrow \rm CH_3OH + H_2O$	(14)
$CH_3OH \rightarrow CHOH$	(15)
$CHOH + H_2O \rightarrow HCOO^- + H^+$	(16)

$$HCOO^{-} + H_2O \rightarrow HCOOH + OH^{-}$$
(17)

$$HCOOH \rightarrow CO_2$$
 (18)

$$Ca^{2+} + CO_2 + 2OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$
(19)

在厌氧的环境下,产甲烷菌将二氧化碳和氢气 转化为甲烷,产生的甲烷以硫酸根离子为电子受体 氧化产生碳酸根离子,生成HS⁻以及HCO₃⁻(Eq. 20)。 生成的碳酸氢根与水环境中的Ca²⁺结合生成碳酸钙 沉淀及CO₂(Eq. 21),其概念模型如图 4^[21]。

$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O$$
(20)





Fig. 4 Conceptual model diagram of methane oxidation^[13]

$$Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$
(21)

1.5 尿素分解

相比于其它 MICP 机理, 尿素分解菌具有在短时间内产生高浓度碳酸钙的优势。在该过程中, 1 mol 尿素在尿素分解菌作用下水解成 1 mol 氨基甲酸和 1 mol 氨(Eq. 22), 氨基甲酸可以自发分解产生氨和碳酸(Eq.23)。反应中生成的氨发生水解, 生成 OH,

使水环境 pH 升高, 促使碳酸的水解平衡不断的向生 成碳酸根的方向移动(Eq. 24), 产生大量的碳酸根离 子, 与环境中存在的钙离子反应, 在过饱和状态下形 成碳酸钙沉淀(Eq.28)^[22]。此外, 细菌表面存在的负 离子有利于钙离子的吸附, 因此细胞表面以及其胞 外聚合物可以作为碳酸钙的沉淀位点(Eq. 29)^[11,23-24]。 尿素分解菌诱导生成碳酸钙沉淀示意如图 5。



图 5 尿素分解菌诱导生成碳酸钙概念模型图

Fig. 5 Conceptual model diagram of calcium carbonate induced by urea decomposing bacteria

$$CO(NH_{2})_{2} + H_{2} \rightarrow NH_{2}COOH + NH_{3}$$
(22)

$$NH_{2}COOH + H_{2}O \rightarrow NH_{2} + H_{2}CO_{3}$$
(23)

$$H_{2}CO_{3} \rightarrow HCO_{3}^{-} + H^{+}$$
(24)

$$NH_{3} + 2H_{2}O \rightarrow 2NH_{4}^{+} + 2OH^{-}$$
(25)

$$HCO_{3}^{-} + H^{+} + 2NH_{4}^{+} + 2OH^{-} \rightarrow CO_{3}^{2-} + 2NH_{4}^{+} + 2H_{2}O$$
(26)

$$Ca^{2+} + cell \rightarrow cell - Ca^{2+}$$
(27)

$$\operatorname{Cell} - \operatorname{Ca}^{2+} + \operatorname{CO}_{3}^{2-} \to \operatorname{cell} - \operatorname{Ca}\operatorname{CO}_{3}$$
(28)

2 尿素分解菌诱导碳酸盐沉淀的影响因素

如前所述, 微生物可以通过多种途径生成碳酸钙。其中, 尿素分解菌具有不依赖额外营养物质快速生成 CO₃²⁻的特点, 得到了广大科技工作者的广泛关注。利用尿素分解菌修复环境已成为了当前微生物地质环境领域广为应用的技术之一, 微生物矿化作用受到钙源、温度、pH 条件、离子浓度等多种关键因素的影响^[22]。

2.1 钙 源

微生物诱导沉淀的首要问题是生化沉积过程。 由于这个过程涉及到将可溶性钙源转化为不溶性碳 酸钙,因此钙源的类型至关重要。钙源不同,生物诱

导碳酸盐沉淀的形态,晶体尺寸、形貌以及沉积速率 等方面都会有所不同。Xu 等人^[25] 研究了两种不同 类型的钙源——乳酸钙和硝酸钙对尿素溶菌矿化沉 淀的影响,利用X射线衍射分析证实沉积的CaCO。 都为方解石,但通过动力学研究表明,在沉积速率方 面,有微生物参与的乳酸钙的沉淀速率是硝酸钙的 两倍以上。并且当钙源不同时, CaCO, 晶体尺寸和 形貌有所不同,硝酸钙沉积物为球形、层状颗粒,粒 径小于 50 µm, 乳酸钙沉积物多为不规则致密的块状 或菱形晶体, 粒径较大, 晶体表面印迹长 2~4 µm, 宽 0.7 μm。Achal 等^[26] 做了类似的研究, 他们分析了四 种不同的碳源(氯化钙、氧化钙、醋酸钙和硝酸钙) 对 MICP 过程中的影响,结果表明,当用氯化钙作为 碳源时,矿物主要晶型为方解石,但同时含有少量文 石和球霰石晶体。Amiri等^[27]认为以硝酸钙为钙源 时,生成的矿物晶型主要为文石而不是方解石,而以 氯化钙为钙源时,则生成的主要以方解石为主。

2.2 环境温度

温度是影响尿素分解菌诱导生物碳酸盐沉淀的 关键因素^[28-30]。尿素分解菌生成沉淀过程的最佳温 度主要取决于细菌生长和代谢的适宜温度,通常都 在 20~40 ℃ 之间^[31-34]。Armstrong 等^[28] 从岩石洞穴 中分离出四株尿素分解菌(*Sporosarcina pasteurii WJ-*4、 *Sporosarcina pasteurii fwzy14*、 *Sporosarcina pasteurii WJ-5*、 *Sporosarcina pasteurii fwzy14*),发现 在 25 ℃ 到 30 ℃ 范围内时, 脲酶活性最大。这一温 度范围在自然环境中是很常见的,这也意味着优化 的 MICP 工艺可以在自然环境中实现工程应用。

2.3 pH条件

微生物生长环境的 pH 不仅在诱导微生物形态 变化、激发其分泌酶、影响其稳定性等方面起着重 要作用,而且也影响着碳酸钙的沉淀过程。pH 通过 影响 HCO₃⁻、CO₃²⁻、NH₄⁺等离子浓度从而改变沉淀 速度,而沉淀速度直接决定了矿物晶体的大小,沉淀 速度越快晶体越小^[28]。虽然不同种类细菌的最佳活 性所需的 pH 各不相同,但尿素分解菌诱导碳酸盐沉 淀的最佳 pH 范围在中性到弱碱性之间,因此这也是 生成碳酸盐所需的 pH 条件^[32-33]。

2.4 离子浓度

在非生物环境碳酸钙生长过程中,阳离子的存 在可以改变碳酸钙的晶型、晶貌、晶体大小以及沉 淀量[35-37]。在生物成矿过程中亦存在类似的现象,如 尿素分解诱导碳酸钙沉淀的过程中,低浓度的镁离 子显著促进了文石的形成,提高了碳酸钙沉积率,且 晶粒的平均直径更大^[38]。高浓度的 Cr⁶⁺同样促进了 文石以及球霰石的生长,抑制方解石的生成^[34]。除 了 Mg²⁺、Cr⁶⁺之外, Andrew 等^[39] 发现 Sr 离子通过对 晶体生长位点的影响延缓了方解石的沉淀速率,进 而影响碳酸钙晶体的大小。此外, Ni²⁺浓度显著影响 着尿素分解菌诱导生成碳酸钙行为^[40],研究发现,在 加入 Ni²⁺后生物成因碳酸钙的沉淀量急剧增加, 溶液 中 Ni^{2+} 浓度为100 umol·L⁻¹时,沉淀量最高。随着 Ni²⁺浓度升高至 500 umol·L⁻¹ 时,碳酸钙沉淀量反而 大幅降低,当Ni²⁺浓度达到1mmol·L⁻¹时,则没有碳 酸钙沉淀生成。

3 MICP 的环境应用及作用机制

尿素分解菌通过分解尿素来诱导生成碳酸盐, 具有过程简单、容易控制、短时间内就能产生大量 碳酸盐类沉淀等特点,在环境修复领域已经得到了 广泛的关注。与传统的处理方法相比,该过程降低 了能源和材料消耗,副产物减少,提高了经济效益, 更具环保性的特点^[1,41]。在微生物诱导矿化沉淀的过 程中,环境中的重金属元素或直接与 CO₃²⁻反应形成 碳酸盐沉淀,或通过替换 CO₃²⁻达到固定的效果。已 有研究表明,在天然环境中,较高浓度的 HCO₃⁻会通 过竞争性吸附影响沉积物中重金属浓度^[42]。目前, 根据重金属被固定的过程以及形成的产物,可以将 重金属的固定过程分为两大类:共沉淀作用和置换 作用^[34,43]。

3.1 共沉淀作用

替换 Ca²⁺等阳离子型矿化示意图如图 6, 尿素分 解菌在脲酶的参与下分解尿素生成 CO₃²⁻、OH, 创 造了有利于碳酸盐沉淀的环境和条件。细菌细胞通 过其表面的负电荷吸附重金属阳离子 M。尿素分解 产生的 CO₃²⁻在微生物表面与被吸附的阳离子反应 生成矿物沉淀(M_xCa_{1-x})CO₃ 而被固定。

目前,该类型的重金属元素主要包括 Cd、Ni、Pb、 Zn、Cu等(表1)。从表1中数据可知,各重金属的最 高固定率分别可达97.15%、99%、98.80%、94.83% 以及97%,同时, MICP 过程所用微生物以芽孢杆菌 属居多,该类细菌水解尿素速率相比于其它细菌效 率更高。利用芽孢八叠球菌类细菌对 Cd 元素以及 Zn 元素的固定率分别达到了97.15% 以及94.83%。 Zhu等^[47]利用蜡样芽孢杆菌 NS4 固定某蓄电池厂工 业土壤中的 Ni²⁺,利用 MICP 过程使土壤中总镍含量 由900 mg·kg⁻¹降至38 mg·kg⁻¹。同时,Li等^[48]利用 分离出蜡样芽孢杆菌对水体中的 Ni 元素进行固定 实验,固定效率都在88%~99%之间,证明蜡样芽孢 杆菌对土壤以及水体中的 Ni 元素都具有较好的固 定效果。

与单菌株培养相比,混合菌体表现出更高的生 长速率、脲酶活性和对重金属的抗性,同时也具有相 当高的重金属生物修复能力。如 Kang 等^[50]利用绿 芽胞杆菌、沙棘绿杆菌、阴沟肠杆菌混合菌种进行 Cd 元素的固定试验,固定率达到了 85%,这可能是 在高重金属水平下,细菌细胞密度较高所导致的。

除细菌外,具有尿素分解能力的真菌同样可以 通过 MICP 过程来固定重金属元素。Qian 等^[52] 从污 泥中分离得到的真菌青霉菌(*Chrysogenum CS*1)对 Pb 的固定率达到了 98.8%。Dhami 等^[53] 从洞穴中分 离出的真菌 *Fusarium sp. UF*8.以及 *Aspergillus sp.*



图 6 阳离子型矿化过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of cationic mineralization process

表 1 尿素分解菌 MICP 固定阳离子型重金属表

Table 1	Cationic heavy	v metals fixed b	v urea decom	posing bac	cteria MICP
10010 1	Curronne neu i	inecars meeas	,	pooning out	

重金属类型	细菌名称	固定率/%	文献	
	贪铜菌属	80.10		
	芽孢杆菌属	72.64		
	芽孢杆菌属	76.70	[44]	
	芽孢杆菌属	73.40		
	贪铜菌属	53.30(土壤)		
	芽孢杆菌属	35.33(土壤)		
	芽孢杆菌属	42.54(土壤)		
Cd	芽孢杆菌属	53.80(土壤)		
	嗜根寡养单胞菌	71.30		
	孟氏假单胞菌	71.30	[45]	
	八叠球菌	97.15		
	蜡样芽胞杆菌	60.72	[46]	
	绿芽胞杆菌			
	沙棘绿杆菌	85.40	[45]	
	阴沟肠杆菌			
	蜡样芽胞杆菌	95.78(土壤)	[47]	
	球孢子孢菌	88~99		
Ni	巴氏芽孢八叠球菌UR53	88~99	F 403	
	巴氏芽孢八叠球菌UR31	88~99	[48]	
	蜡样芽胞杆菌UR41	88~99		
Pb _	芽孢杆菌	26	[49]	
	嗜根寡养单胞菌(A323)	96.25	[45]	
	孟氏假单胞菌(C113)	95.93		
	阴沟肠杆菌	60	[50]	
	蜡样芽孢杆菌	85	[51]	

续表 1			
重金属类型	细菌名称	固定率/%	文献
Pb	产黄青霉(真菌)	98.80	[52]
	镰刀菌(真菌)	48	[52]
	曲霉菌(真菌)	34	[33]
Zn	嗜根寡养单胞菌	63.91	
	孟氏假单胞菌	73.81	[45]
	八叠球菌	94.83	
Cu	考克氏菌	97	[54]
	考克氏菌	95(土壤)	
	巴氏芽孢杆菌	10	[55]
	贪铜菌	97.7	[56]

UF3,对 Pb的固定率分别为48%以及34%。

3.2 置换作用

水环境中的部分重金属元素可以形成络合阴离子,如亚砷酸根等,会以类质同像置换方式取代 CaCO₃中的 CO₃²⁻,使得重金属离子掺入矿物结构而 被固定(图 7)。

目前,通过该机制固定的重金属元素主要为As、 Cr等(表2)。Yamamura等^[62]利用芽孢杆菌探究了 As⁵⁺以及As³⁺的相互转化机制,认为尿素分解菌可用 于砷污染土壤的生物修复。Tripti等^[57]从高砷地区 分离出耐砷细菌地衣芽孢杆菌 *Bacillus licheniformis DAS-2*,探究了不同价态砷和初始浓度下砷的生物矿 化效率。Cr元素与As元素类似,在环境中通常以六 价以及三价的形态存在, Qian 等^[52]利用从污泥中分 离的产黄青霉菌来固定土壤中的六价铬, 固定率最 高可达到 95.30%。同步辐射检测表明, CrO₄²⁻主要是 通过置换作用占据了方解石中的 CO₃²⁻位置。

4 总 结

利用生物矿物修复土壤或水体重金属污染的生物矿化机理包括:生物控制矿化、生物介导矿化、生物诱导矿化。而微生物诱导矿化过程的成因机制包括细菌反硝化、硫酸盐还原、尿素分解等。利用尿素分解诱导矿物沉淀具有能够快速生成 CO₃²⁻,并且只依赖于一种酶——脲酶,不需要额外的营养素用来长期维持细菌活性的特点而受到科研人员的广泛



Fig. 7 Schematic diagram of heavy metal replacement mineralization process

表 2 MICP 固定阴离子型重金属表

	Table 2 Table of anionic	e heavy metals fixed by MICP	
(类)重金属类型	细菌名称	固定率	文献
As	地衣芽孢杆菌	100%(As ⁵⁺)初始浓度3 mmol·L ⁻¹ 60%(As ⁵⁺)初始浓度5 mmol·L ⁻¹ 35%(As ⁵⁺)初始浓度7 mmol·L ⁻¹ 100%(As ³⁺)初始浓度1 mmol·L ⁻¹ 95%(As ³⁺)初始浓度3 mmol·L ⁻¹ 58%(As ³⁺)初始浓度5 mmol·L ⁻¹	[57]
	芽孢八叠球菌	96.6%(土壤)	[58]
	地衣芽孢杆菌	生成1 053 mg/kg的固相(不加Mg) 生成1 381 mg/kg的固相(加Mg)	[59]
	产黄青霉菌(真菌)	95.30%	[52]
Cr	芽孢杆菌	98%	[60]
	表皮葡萄球菌	76.80%	[61]

关注。

微生物分解尿素诱导矿物沉淀过程很大程度上 受到环境因素的影响,如 pH、温度、离子浓度等,已 有大量研究表明通过控制(或改变)环境因素会对微 生物的生长、固体沉淀速率、矿物类型等多方面产 生影响。

在固定重金属方面,主要通过共沉淀或置换作 用达到固定重金属的目的。利用 MICP 过程修复环 境重金属对比传统的修复方法具有明显的优势,并 且对环境中常见的重金属污染元素,如砷、镉、铜等, 都有较好的固定转化率,因此利用 MICP 过程处理水 体或土壤中的重金属已经成为当下的研究热点。但 微生物的生长代谢受环境条件限制,因此在应用方 面,对环境条件要求较为严苛,所以在今后的研究里, 应更多的关注环境条件对于微生物生长代谢以及对 环境中重金属的转化率的影响,以便实现 MICP 修复 环境更广泛的应用。

参考文献

- Torres-Aravena álvaro Esteban, Duarte-Nass Carla, Azócar Laura, Mella-Herrera Rodrigo, Rivas Mariella, Jeison David. Can Microbially Induced Calcite Precipitation (MICP) through a Ureolytic Pathway Be Successfully Applied for Removing Heavy Metals from Wastewaters?[J]. Crystals, 2018, 8 (11): 438.
- [2] Anbu P, Kang C H, Shin Y J, So J S. Formations of calcium carbonate minerals by bacteria and its multiple applications[J].
 Springerplus, 2016, 5(1): 1-26.
- [3] 周威, 刘冬, 王延宁, Ankit Garg,林鹏. 基于MICP技术对污染淤 泥质土净化修复作用的研究分析[J]. 汕头大学学报:自然科学 版, 2020, 35(4): 63-68.

ZHOU Wei, LIU Dong, WANG Yanning, Ankit Garg, LIN Peng. Research and analysis on the purification and remediation of contaminated silty soil based on MICP technology[J]. Journal of Shantou University:Natural Science, 2020, 35(4): 63-68.

- [4] 许朝阳,张贺,杨贺,许宁. MICP技术对Mn Cr污染土壤的修复效果[J].扬州大学学报(自然科学版), 2020, 23(2): 73-78.
 XU Chaoyang, ZHANG He, YANG He, XU Ning. Effects of MICP technology on remediation of Mn and Cr contaminated soil[J]. Journal of Yangzhou University (Natural Science Edition), 2020, 23(2): 73-78.
- [5] Dupraz C, Reid R P, Braissant O, Decho A W,Norman R C,Visscher P T. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats[J]. Earth Science Reviews, 2009, 96(3): 141-162.
- [6] Castro-Alonso, Montaez-Hernandez L E, Sanchez-Muoz M A. Microbially Induced Calcium Carbonate Precipitation (MICP) and Its Potential in Bioconcrete: Microbiological and Molecular Concepts[J]. Frontiers in Materials, 2019, 6: 126.
- [7] 董发勤,代群威,饶瀚云,王富东,赵学钦,蒋忠诚,张强,李博文, Alexander I.Malov,Enrico Capezzuoli,Augusto Auler 黄龙与黄 石钙华微生物沉积作用比较研究[J].中国岩溶, 2021, 40(2): 264-272.

DONG Faqin, DAI Qunwei, RAO Hanyun, WANG Fudong, ZHAO Xueqin, JIANG Zhongcheng, ZHANG Qiang, LI Bowen, Alexander IMalov, Enrico Capezzuoli. Comparative study on microbial deposition of travertine between Huanglong and Huangshi[J]. Carsologica Sinica, 2021, 40(2): 264-272.

- [8] 陈筠, 施鹏超, 白文胜, 邬忠虎,杨恒. 微生物矿化作用对红黏 土的影响研究[J]. 中国岩溶, 2019, 38(7): 612-618.
 CHEN Jun, SHI Pengchao, BAI Wensheng, WU Zhonghu, YANG Heng. Study on the influence of microbial mineralization on red clay[J]. Carsologica Sinica, 2019, 38(7): 612-618.
- [9] 刘璐,李福春,李磊,张宠宏,吕杰杰. 细菌碳酸酐酶促进形成 的碳酸盐矿物[J]. 中国岩溶, 2017, 36(4): 433-440.
 LIU Lu, LI Fuchun, LI Lei, ZHANG Chonghong, LV Jiejie. Carbonate minerals formed by bacterial carbonic anhydrase[J]. Carbonate minerals formed by bacterial carbonic anhydrase[J].

449

sologica Sinica, 2017, 36(4): 433-440.

- [10] 朱纪康, 周杨, 王殿龙, 张家铭. 基于微生物诱导矿化的钙质砂 加固影响因素[J]. 地质科技情报, 2019, 38(6): 206-211. Zhu Jikang, Zhou Yang, Wang Dianlong, Zhang Jiaming. Influencing factors of calcareous sand reinforcement based on microbial-induced mineralization[J]. Geological Science and Technology Information, 2019, 38(6): 206-211.
- [11] Arias D, Cisternas L A, Rivas M. Biomineralization mediated by ureolytic bacteria applied to water treatment: A review[J]. Crystals, 2017, 7(11): 345.
- [12] Singh R, Yoon H, Sanford R A, Katz L,Fouke B W,Werth C J. Metabolism-induced CaCO3 biomineralization during reactive transport in a micromodel: Implications for porosity alteration[J]. Environmental science & technology, 2015, 49(20): 12094-12104.
- [13] Alshalif A F, Irwan J M, Othman N, et al. Isolation of sulphate reduction bacteria (SRB) to improve compress strength and water penetration of bio-concrete[C]//MATEC Web of Conferences. EDP Sciences, 2016, 47: 01016.
- [14] Reddy M S. Biomineralization of calcium carbonates and their engineered applications: a review [J]. Frontiers in microbiology, 2013, 4: 314.
- [15] Perito B, Mastromei G. Molecular basis of bacterial calcium carbonate precipitation.[J]. Progress in Molecular & Subcellular Biology, 2011, 52: 113.
- [16] Dhami N K, Reddy M S, Mukherjee A. Application of calcifying bacteria for remediation of stones and cultural heritages[J]. Frontiers in microbiology, 2014, 5: 304.
- [17] McConnaughey T A, Whelan J F. Calcification generates protons for nutrient and bicarbonate uptake[J]. Earth-Science Reviews, 1997, 42(1-2): 95-117.
- [18] Ersan Y C. Overlooked strategies in exploitation of microorganisms in the field of building materials[M]//Ecological Wisdom Inspired Restoration Engineering. Springer, Singapore, 2019: 19-45.
- [19] Ganendra G, De Muynck W, Ho A, Arvaniti E C, Hosseinkhani B, Ramos J A, Rahier H, Boon N. Formate oxidation-driven calcium carbonate precipitation by Methylocystis parvus OBBP[J].
 Applied and environmental microbiology, 2014, 80(15): 4659-4667.
- [20] Seifan M, Samani A K, Berenjian A. Bioconcrete: next generation of self-healing concrete[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2016, 100(6): 2591-2602.
- [21] Chen Y, Li Y L, Zhou G T, Li H, Lin Y T,Xiao X,Wang F P. Biomineralization mediated by anaerobic methane-consuming cell consortia[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 1-9.
- [22] 张海丽, 徐品品, 冷立健, 姚池,温志友,刘数华,周文广. 微生物 诱导碳酸钙沉积研究与应用[J]. 生物学杂志, 2020, 37(1): 86-91.
 ZHANG Haili, XU Pinpin, LENG Lijian, YAO Chi, WEN

Zhiyou, LIU Shuhua, ZHOU Wenguang. Microbial-induced cal-

cium carbonate deposition and its application[J]. Journal of Biology, 2020, 37(1): 86-91.

- [23] Achal V, Pan X. Characterization of urease and carbonic anhydrase producing bacteria and their role in calcite precipitation [J]. Current microbiology, 2011, 62(3): 894-902.
- [24] Achal V, Mukherjee A, Reddy M S. Characterization of two urease-producing and calcifying Bacillus spp. isolated from cement[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2010, 20(11): 1571-1576.
- [25] Xu J, Du Y L, Jiang Z W, She A M. Effects of calcium source on biochemical properties of microbial CaCO₃ precipitation[J].
 Frontiers in microbiology, 2015, 6: 1366.
- [26] Achal V, Pan X. Influence of calcium sources on microbially induced calcium carbonate precipitation by Bacillus sp. CR2[J].
 Applied biochemistry and biotechnology, 2014, 173(1): 307-317.
- [27] Amiri A, Bundur Z B. Use of corn-steep liquor as an alternative carbon source for biomineralization in cement-based materials and its impact on performance[J]. Construction and Building Materials, 2018, 165: 655-662.
- [28] Omoregie A I, Khoshdelnezamiha G, Senian N, N Senian, LeongOng D E,Nissom P M. Experimental optimisation of various cultural conditions on urease activity for isolated Sporosarcina pasteurii strains and evaluation of their biocement potentials[J]. Ecological Engineering, 2017, 109: 65-75.
- [29] 赵晓婉, 冯清鹏, 李杰, 彭劼. 不同温度下微生物诱导碳酸钙生成量的研究[J]. 工业建筑, 2019: 11.
 Zhao Xiaowan, Feng Qingpeng, Li Jie, Peng Jie. Microbial-induced calcium carbonate production at different temperatures[J]. Industrial Architecture, 2019: 11.
- [30] 孙潇昊, 缪林昌, 吴林玉, 王呈呈,陈润发. 低温条件微生物
 MICP 沉淀产率试验研究 [J]. 岩土工程学报, 2019, 41(6):
 1133-1138.

SUN Xiaohao, MIAO Linchang, WU Linyu, WANG Chengcheng, CHEN Runfa. Experimental Study on Microbial MICP Precipitation Yield at Low Temperature [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, 41(6): 1133-1138.

- [31] Gowthaman S, Iki T, Nakashima K, Koji E, Satoru K. Feasibility study for slope soil stabilization by microbial induced carbonate precipitation (MICP) using indigenous bacteria isolated from cold subarctic region[J]. SN applied sciences, 2019, 1(11): 1-16.
- [32] Kim G, Kim J, Youn H. Effect of temperature, pH, and reaction duration on microbially induced calcite precipitation[J]. Applied Sciences, 2018, 8(8): 1277.
- [33] Tang C S, Yin L, Jiang N, et al. Factors affecting the performance of microbial-induced carbonate precipitation (MICP) treated soil: a review[J]. Environmental Earth Sciences, 2020, 79(5): 1-23.
- [34] Yin Tingting,Lin Hai,Dong Yingbo,Li Bing,He Yinhai,Liu Chenjing,Chen Xi. A novel constructed carbonate-mineralized

- [35] Natsumi Kamiya,Hiroyuki Kagi,Fumiaki Tsunomori,Hiroshi Tsuno,Kenji Notsu. Effect of trace lanthanum ion on dissolution and crystal growth of calcium carbonate[J]. Journal of crystal growth, 2004, 267(3-4): 635-645.
- [36] Olderoy MO,Xie M L,Strand B L,Flaten E M,Sikorski P, Andreassen J P. Growth and nucleation of calcium carbonate vaterite crystals in presence of alginate[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(12): 5176-5183.
- [37] Astilleros J M, Fernández-Díaz L, Putnis A. The role of magnesium in the growth of calcite: An AFM study[J]. Chemical Geology, 2010, 271(1-2): 52-58.
- [38] Al Imran M, Shinmura M, Nakashima K, et al. Effects of various factors on carbonate particle growth using ureolytic bacteria[J]. Materials Transactions, 2018, 59(9): 1520-1527.
- [39] Mitchell A C, Ferris F G. The coprecipitation of Sr into calcite precipitates induced by bacterial ureolysis in artificial groundwater: temperature and kinetic dependence [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(17): 4199-4210.
- [40] Bachmeier K L, Williams A E, Warmington J R, et al. Urease activity in microbiologically-induced calcite precipitation[J]. Journal of biotechnology, 2002, 93(2): 171-181.
- [41] 陈敏洁, 李亚飞, 李博文, 姜晓茹,郑春丽. 微生物诱导碳酸钙 沉淀对土壤中 Pb 污染稳定化的效果研究[J]. NONFER-ROUS METALS ENGINEERING, 2020(12): 128-134.
 CHEN Minjie, LI Yafei, LI Bowen, JIANG Xiaoru, ZHENG Chunli. The effect of microbe-induced calcium carbonate precipitation on stabilization of Pb pollution in soil[J]. NONFER-ROUS METALS ENGINEERING, 2020(12): 128-134.
- [42] 李勇,高旭波,张鑫,罗文婷,胡钦红. 运城盆地高砷区地下水-沉积物中砷的地球化学特征研究[J]. 安全与环境工程, 2017, 24(5):68-74.

LI Yong, GAO Xubo, ZHANG Xin, LUO Wenting, HU Qinhong. Geochemical characteristics of arsenic in groundwater-sediment in high-arsenic area of Yuncheng Basin[J]. Safety and Environmental Engineering, 2017, 24(5): 68-74.

- [43] 王茂林, 吴世军, 杨永强, 陈繁荣. 微生物诱导碳酸盐沉淀及其 在固定重金属领域的应用进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(2): 206-214.
 WANG Maolin, WU Shijun, YANG Yongqiang, CHEN Fenghong. Microbial-induced carbonate precipitation and its application in the field of heavy metal fixation[J]. Environmental Science Research, 2018, 31(2): 206-214.
- [44] Zhao X, Wang M, Wang H, et al. Study on the remediation of Cd pollution by the biomineralization of urease-producing bacteria[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(2): 268.
- [45] Jalilvand Nasrin, Akhgar Abdolreza, Alikhani Hossein Ali, Rahmani Hadi, Asadi Rejali Farhad. Removal of heavy metals zinc,

lead, and cadmium by biomineralization of urease-producing bacteria isolated from Iranian mine calcareous soils[J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2020, 20(1): 206-219.

- [46] Zhao Yue, Yao Jun, Yuan Zhimin, Wang Tianqi, Zhang Yiyue, Wang Fei. Bioremediation of Cd by strain GZ-22 isolated from mine soil based on biosorption and microbially induced carbonate precipitation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(1): 372-380.
- [47] Zhu Xuejiao,Li Weila,Zhan Lu,Huang Minsheng,Zhang Qiuzhuo,Achal Varenyam. The large-scale process of microbial carbonate precipitation for nickel remediation from an industrial soil [J]. Environmental Pollution, 2016, 219: 149-155.
- [48] Li M, Cheng X, Guo H. Heavy metal removal by biomineralization of urease producing bacteria isolated from soil[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 76: 81-85.
- [49] Muthusamy Govarthanan,Kui-Jae Lee,Min Cho,Jae Su Kim,Seralathan Kamala-Kannan,Byung-Taek Oh. Significance of autochthonous Bacillus sp. KK1 on biomineralization of lead in mine tailings [J]. Chemosphere, 2013, 90(8): 2267-2272.
- [50] Kang C H, Oh S J, Shin Y J, Han S H, Nam I H, So J S . Bioremediation of lead by ureolytic bacteria isolated from soil at abandoned metal mines in South Korea[J]. Ecological Engineering, 2015, 74: 402-407.
- [51] Chen Z, Pan X, Chen H, et al. Biomineralization of Pb (II) into Pb-hydroxyapatite induced by Bacillus cereus 12-2 isolated from Lead –Zinc mine tailings[J]. Journal of hazardous materials, 2016, 301: 531-537.
- [52] Qian Xinyi,Fang Chaolin,Huang Minsheng,Achal Varenyam. Characterization of fungal-mediated carbonate precipitation in the biomineralization of chromate and lead from an aqueous solution and soil[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 164: 198-208.
- [53] Dhami N K, Quirin M E C, Mukherjee A. Carbonate biomineralization and heavy metal remediation by calcifying fungi isolated from karstic caves[J]. Ecological Engineering, 2017, 103: 106-117.
- [54] Achal V, Pan X, Zhang D. Remediation of copper-contaminated soil by Kocuria flava CR1, based on microbially induced calcite precipitation[J]. Ecological Engineering, 2011, 37(10): 1601-1605.
- [55] Duarte-Nass C, Rebolledo K, Valenzuela T, et al. Application of microbe-induced carbonate precipitation for copper removal from copper-enriched waters: Challenges to future industrial application [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 256: 109938.
- [56] 赵兴青, 成艳, 孙秀云, 王莲莲. 碳酸盐矿化菌固结重金属离子 Cu²⁺的研究[J]. 常州大学学报:自然科学版, 2018, 30(1): 15-21. ZHAO Xingqing, CHENG Yan, SUN Xiuyun, WANG Lianlian. Study on the Consolidation of Heavy Metal Ion Cu²⁺ by Carbonate Mineralizing Bacteria[J]. Journal of Changzhou University:Natural Science Edition, 2018, 30(1): 15-21.

- [57] Tripti K, Shardendu. pH modulates arsenic toxicity in Bacillus licheniformis DAS-2[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 130: 240-247.
- [58] Achal V, Pan X, Fu Q, Zhang D. Biomineralization based remediation of As (III) contaminated soil by Sporosarcina ginsengisoli[J]. Journal of hazardous materials, 2012, 201: 178-184.
- [59] Catelani T, Perito B, Bellucci F,Lee S, Fenter P, Newville M, Rimondi V,Pratesi G, Costagliola P. Arsenic uptake in bacterial calcite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 222: 642-654.
- [60] Kumari D, Mengmeng, Xiangliang, XY Qian. Effect of bacterial

treatment on Cr (VI) remediation from soil and subsequent plantation of Pisum sativum[J]. Ecological engineering, 2014, 73: 404-408.

- [61] He J, Chen X, Zhang Q,Achal Varenyam. More effective immobilization of divalent lead than hexavalent chromium through carbonate mineralization by Staphylococcus epidermidis HJ2[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2019, 140: 67-71.
- [62] Yamamura S, Ike M, Fujita M. Dissimilatory arsenate reduction by a facultative anaerobe, Bacillus sp. strain SF-1.[J]. Journal of Bioscience & Bioengineering, 2003, 96(5): 454-460.

Process and mechanism of microbial induced carbonate precipitation

GAO Xubo, PAN Zhendong, GONG Peili, JIANG Yu, LI Chengcheng, LI Hongyu (School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract At present, the global ecological environment and geological environment situation is very serious. For environmental heavy metal remediation, traditional physical and chemical remediation methods have been widely used, but the traditional remediation methods have disadvantages such as high cost, high energy consumption, and the use of a large number of chemicals. As a kind of bionic engineering, the principle of biological method is that microorganism fix or degrade pollutants in the environment by microbial metabolic activity.Compared with the traditional physical and chemical methods, biological repair method has lower cost, higher efficiency, and the advantages of green environmental protection, which has been repeatedly proved that can effectively reduce the concentration of heavy metals in the soil and water. Biological mineralization is a kind of biological method, and its main mechanisms include: (1) biologically controlled mineralization; (2) biologically mediated mineralization; (3) biologically induced mineralization, in which Microbially Induced Calcium Carbonate Precipitation (MICP) is one of the main biologically induced mineralization. It is very common in various environments of seawater and sediment, fresh water and soil, and it is a biological mineralization process that exists widely in nature. At the same time, the process has the characteristics of fast reaction speed, low requirements for environmental conditions, wide application range and significant greenhouse gas emission reduction effect, so that it has been widely concerned and popularized in many fields of geology, civil engineering, water conservancy and environment. The research in this field covers the intersection of biological science and inorganic chemistry, biophysics and materials science, etc. The research on biologically induced mineralization and its application in various fields are very remarkable, especially the biologically induced mineralization provides a new idea for environmental remediation. The microbial-induced precipitation of calcium carbonate has been proved for many times to effectively reduce the concentration of heavy metal elements in the environment, and its main action process is as follows: microorganisms produce metabolite CO32- through metabolic activities, and interact with Ca²⁺ in the environment to form calcium carbonate precipitation under appropriate environmental conditions, and fix heavy metal ions in the environment during the formation of calcium carbonate.

Based on the analysis of relevant research results at home and abroad, this paper summarizes the pathway and mechanism of calcium carbonate mineralization induced by various microorganisms, such as denitrification process, sulfate reduction and urea decomposition. In the process of mineralization induced by urea decomposing bacteria, urea is hydrolyzed into carbamate and ammonia under the action of urea decomposing bacteria, and then carbamate spontaneously decomposes to produce ammonia and carbonic acid. The ammonia generated in the reaction hydrolyzes and generates OH⁻, which increases the pH of the water environment and causes the hydrolysis balance of carbonic

acid to move towards the direction of generating carbonic acid, resulting in a large number of carbonic acid ions, which react with the calcium ions existing in the environment and form calcium carbonate precipitation in the supersaturated state. Compared with other MICP mechanisms, urea decomposition process has the advantage of not relying on additional nutrients and producing high concentration of calcium carbonate in a short period of time, so it has attracted more attention and research.

It is important to note that minerals induced by microbial mineralization are influenced by environmental factors. In this paper, represented by urea decomposers, the effects of environmental factors such as calcium source, ambient temperature, pH condition and ion concentration on minerals produced by MICP were discussed. The following conclusions are summarized :(1) calcium source affects the morphology, crystal size and morphology of carbonate precipitation and mineral deposition rate; (2) The optimum temperature for the formation and precipitation of urea decomposing bacteria mainly depends on the optimum temperature for bacterial growth and metabolism, which is usually between 20 °C and 40 °C; (3) pH influences the plasma concentrations of HCO_3^- , CO_3^{2-} and NH_4^+ to change the precipitation rate, which directly determines the size of mineral crystals; (4) The presence of other ions in the environment, such as Mg, Ni and Sr, will affect the formation of minerals.

Finally, the effects and mechanisms of MICP on reducing the concentration of heavy metal elements in various environments are summarized in this paper. Research show that the process of calcium carbonate induced by urea decomposition can effectively reduce the concentration of heavy metals in the environment, and the fixation rate of copper, cadmium, zinc and other elements is above 90%. The mechanism of action is mainly divided into two kinds, for the heavy metal element like Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} , they are fixed by forming precipitation directly with CO_3^{2-} or replacing calcium ions in calcium carbonate, while for As and Cr, they will form complex anions such as arsenate in water environment, and will be fixed by substituting carbonate ions from calcium carbonate into the solid. As a simple and efficient geological environment process, MICP has broad application prospects in the field of ecological environment remediation.

Key words microbial-induced mineralization, precipitation of calcium carbonate, generation mechanism of microorganisms, urea decomposing bacteria, fixation of heavy metal, remediation of geological environment

(编辑 张玲)