

· 综述 ·

地质封存二氧化碳微生物转化研究进展

冯晓^{1,4}, 邓泽², 郭红光^{1,4*}, 公丽^{3,4}, 刘丁瑞^{1,4}, 冯玺阳^{1,4}

1 太原理工大学 安全与应急管理工程学院, 山西 太原 030024

2 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

3 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024

4 太原理工大学 原位改性采矿教育部重点实验室, 山西 太原 030024

冯晓, 邓泽, 郭红光, 公丽, 刘丁瑞, 冯玺阳. 地质封存二氧化碳微生物转化研究进展[J]. 生物工程学报, 2024, 40(9): 2884-2898.

FENG Xiao, DENG Ze, GUO Hongguang, GONG Li, LIU Dingrui, FENG Xiyang. Research advances of microbial transformation of CO₂ in geological sequestration[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2024, 40(9): 2884-2898.

摘要: 碳捕获、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)是实现我国“双碳”目标的重要手段, 微生物活动是CO₂地质封存过程中不可忽视的一部分。部分微生物可将封存CO₂转化为甲烷或有机酸以实现资源利用, 也可转化为碳酸盐实现长久固定, 这些微生物活动有助于实现CO₂的稳定封存与负碳排放。本文分析了深地封存CO₂可能涉及的微生物甲烷化、液化、矿化机理, 综述了各转化途径的研究进展。CO₂微生物甲烷化和液化技术能够将封存CO₂转化为甲烷或高值有机物, 实现资源再利用, 二者既能单独使用, 也可以耦联应用以扩大CO₂生物转化的应用范围。CO₂微生物矿化利用微生物诱导碳酸钙沉淀将CO₂转化为方解石, 是一种极具潜力的固定CO₂和限制CO₂逃逸技术。目前CO₂微生物转化仍处于起步探索阶段, 亟须从转化原理及影响因素、转化效率、经济性和环保性、工艺条件等方面开展深入研究, 建立健全CO₂地下原位生物转化理论技术体系, 并与CCUS结合建立“捕、输、驱、封、转、采”一体化技术体系, 助力CCUS的高值应用和我国“双碳”目标的实现。

关键词: CO₂地质封存; CO₂微生物转化; 生物甲烷化; 生物液化; 生物矿化

资助项目: 国家自然科学基金(U1810103, 51404163); 山西省重点研发计划(国际合作 201903D421088); 中国石油集团公司“十四五”前瞻性基础性技术攻关课题(2021DJ2302)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (U1810103, 51404163), the Key Research and Development Program of Shanxi Province (International Cooperation, 201903D421088), and the China National Petroleum Corporation's '14th Five-year' Forward-looking Basic Technology Research Project (2021DJ2302).

*Corresponding author. E-mail: guohg_tyut@163.com

Received: 2024-02-06; Accepted: 2024-04-28

Research advances of microbial transformation of CO₂ in geological sequestration

FENG Xiao^{1,4}, DENG Ze², GUO Hongguang^{1,4*}, GONG Li^{3,4}, LIU Dingrui^{1,4}, FENG Xiyang^{1,4}

1 College of Safety and Emergency Management Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

2 Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China

3 College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

4 Key Laboratory of *In-situ* Property-improving Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

Abstract: Carbon capture, utilization and storage is the vital technology for China to achieve the goals of carbon peaking and carbon neutrality. Microbial activities *in situ* are an indispensable part in the process of geological CO₂ sequestration. Some microorganisms can convert CO₂ into methane and organics as the resource for utilization or into carbonate to achieve long-term sequestration. These activities contribute to the stable storage of CO₂ and even negative carbon emission. This paper focuses on the processes of bio-methanation, bio-liquefaction, and bio-precipitation that may be involved in CO₂ sequestration in deep stratum and discusses the research progress in the bio-transformation pathways. Bio-methanation and bio-liquefaction can convert CO₂ into methane or high-value organic compounds to realize resource reuse. The two technologies can be used alone or coupled to expand the application range of CO₂ biotransformation. Bio-mineralization can convert CO₂ into calcite by microorganism-induced carbonate precipitation, being a technology of great potential in fixing CO₂ and limiting CO₂ escape. At present, this field is still in the infancy stage, and there is an urgent need to establish and improve the theoretical and technical systems of CO₂ *in-situ* biotransformation from transformation principle, influencing factors, conversion efficiency, economy, environmental protection, and technological conditions. Moreover, it can be combined with CCUS to establish a technical system integrating capture, transport, displace, storage, transfer, and exploit, so as to promote the value-added application of CCUS and the achievement of carbon peaking and carbon neutrality.

Keywords: geological CO₂ sequestration; microbial transformation of CO₂; bio-methanation; bio-liquefaction; bio-mineralization

自工业革命以来, 经济与科技飞速发展, 化石燃料广泛使用, 大气中二氧化碳含量显著增加, 对生态环境和人类生活产生了巨大影响。作为世界上最大的经济体之一, 我国面临着艰巨的 CO₂ 减排任务。“双碳”目标的提出极大促进了我国碳减排研究的深入发展, 近年来涌现

出多种减碳、除碳、负碳、绿碳技术。其中, 碳捕获、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)被认为是实现“双碳”目标的关键技术之一, 是我国实现碳中和的重要技术桥梁^[1]。

目前, CCUS 已经在国内外进行了大规模的示范工程和实践应用^[2], 且 800 m 以下的地层温

压条件就足以让 CO₂ 维持在超临界状态(温度超过 31.1 °C, 压力超过 7.38 MPa), 此时能够实现更大的封存量。据预测, 深部地下封存场地(如咸水层、石油天然气储层、不可开采煤层和采空区等)的 CO₂ 封存量可达 2.6×10⁴–2.1×10⁵ 亿 t^[3]。其中, 深部咸水层由于分布广、储气量大, 封存潜力巨大。油气藏和煤层则具备注入管路现成、成本较低等特点, 还可与 CO₂ 驱油技术(CO₂ enhanced oil recovery, CO₂-EOR)和 CO₂ 驱气技术(CO₂ enhanced gas recovery, CO₂-EGR)相结合以提高资源采出率, 增加经济效益。

微生物在自然界分布广泛, 在深部地层中同样发现了丰富的微生物菌群, 甚至在近 4 000 m 深的地下科学钻探中也分离出一株细菌 CCSDFL3900^[4]。因此, 微生物活动是封存过程中不可忽视的一部分。自养微生物作为深地生物圈(deep subsurface biosphere)的重要组成部分, 能够依靠自身的化能合成作用以及与其他微生物间的协同作用, 通过甲烷化、液化、矿化等多种途径转化被封存的 CO₂。由此形成的产物, 如甲烷、有机酸、碳酸钙等能够暂时或永久地实现“固碳”的效果。Tyne 等^[5]通过同位素标记发现, 在微生物的作用下, 美国的 Olla 油田在停止注入 CO₂ 29 年后, 有 13%–19% 的 CO₂ 转化为甲烷, 另有高达 74% 的 CO₂ 溶解在地下水中。这说明微生物反应能够促进 CO₂ 的原位转化, 有助于实现 CO₂ 的稳定封存。

本文总结分析了 CO₂ 微生物转化的国内外研究工作, 从生物甲烷化、生物液化、生物矿化等方面系统阐述了深地封存中 CO₂ 微生物转化的菌群基础、代谢机理、产物类型, 分析了当前研究的不足与未来发展趋势, 以期推动地质封存 CO₂ 微生物转化相关研究的进一步发展, 助力我国“双碳”目标的实现。

1 CO₂ 生物甲烷化研究进展

1.1 CO₂ 生物甲烷化的生化机理

CO₂ 生物甲烷化是在产甲烷菌的作用下将 CO₂ 转化为甲烷。经典的产甲烷菌代谢途径主要包括甲基营养型、乙酸营养型和 CO₂ 还原型(氢营养型) 3 种。CO₂ 生物甲烷化通过 CO₂ 还原型产甲烷途径实现, 具体过程见反应式(1)。在该途径中, CH₄ 和 H₂O 是由 H₂ 作为主要电子供体还原 CO₂ 产生的, 涉及多种一碳载体(如甲烷呋喃和四氢甲烷蝶呤)、金属辅酶、酶促反应(图 1)。首先, 在甲酰基呋喃脱氢酶(molybdopterin/tungstopterin-dependent formylmethanofuran dehydrogenase, Fmd 和 Fwd)的催化下, CO₂ 被还原固定, 导致甲酰基逐步转移并发生环合反应生成 methenyl-H₄MPT⁺。随后, 在辅酶 F₄₂₀H₂ 还原为辅酶 F₄₂₀ 的氢化物转移(hydride transfer)、Na⁺ 的跨膜转移以及辅酶 M 和辅酶 B 的连续作用下生成最终产物 CH₄。所生成的辅酶 B 异二硫化物(CoM-S-S-CoB)被还原, 并驱动铁氧化还原蛋白(ferredoxin)的放电性还原, 从而形成了循环通路, 持续实现 CO₂ 生物转化甲烷^[6]。



已报道的 CO₂ 还原型产甲烷菌有甲烷杆菌(*Methanobacterium*)、甲烷嗜热菌(*Methanothermus*)、甲烷球菌(*Methanococcus*)、甲烷八叠球菌(*Methanosarcina*)等^[7]。微生物反应的核心是酶促反应, 生物酶的活性是其中的关键因素。培养基组成、氧化还原电位、pH、温度等因素会对辅酶 F₄₂₀ 等生物酶的合成以及功能蛋白的表达产生影响, 从而影响 CO₂ 转化和甲烷生成效率。Yang 等^[8]通过添加蛋白胨、酵母浸膏、氯化铵等提高培养液中有机氮、无机氮以及微量元素的含量, 促进了宝力格油田产出水中 CO₂ 还原型产甲烷菌的生长代谢。较低的氧化还原

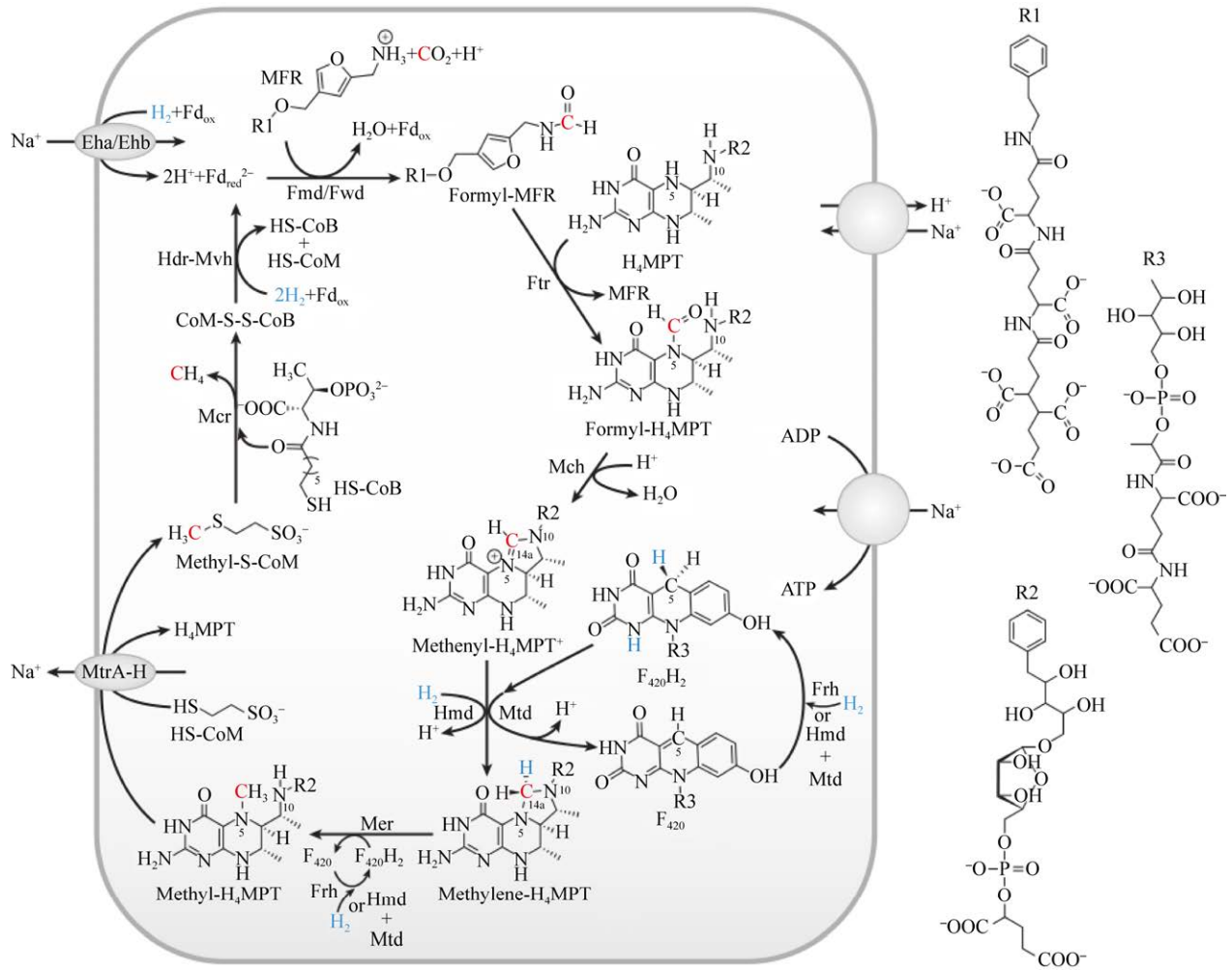


图1 CO_2 还原型产甲烷途径机理图^[6] HS-CoB: 辅酶 B; HS-CoM: 辅酶 M; Eha/Ehb: 能量转换[NiFe]-氢化酶 a 和 b; Fmd/Fwd: 依赖钼辅因子/钨辅因子的甲酰基呋喃脱氢酶; Frh: F_{420} 还原型[NiFe]-氢化酶; Ftr: 甲酰转移酶; Hdr-Mvh: 异二硫键还原酶-[NiFe]-氢化酶复合物; H_4MPT : 四氢甲蝶呤; Hmd: H_2 形成-亚甲基- H_4MPT 脱氢酶; Mch: 亚甲基- H_4MPT 环水解酶; Mcr: 甲烷辅酶 M 还原酶; Mer: 亚甲基-四氢甲蝶呤还原酶; MFR: 甲烷呋喃; Mtd: F_{420} 依赖型亚甲基- H_4MPT 脱氢酶; Mtr: 甲酰基转移酶

Figure 1 Overview of the CO_2 reduction methanogenic pathway^[6]. Abbreviations: HS-CoB, coenzyme B; HS-CoM: Coenzyme M; Eha/Ehb: Energy-converting [NiFe]-hydrogenases a and b; Fmd/Fwd: Molybdopterin/tungstopterin-dependent formylmethanofuran dehydrogenase; Frh: F_{420} -reducing [NiFe]-hydrogenase; Ftr: Formyltransferase; Hdr-Mvh: Heterodisulfide reductase-[NiFe]-hydrogenase; H_4MPT : Tetrahydromethanopterin; Hmd: H_2 -forming methylene- H_4MPT dehydrogenase; Mch: Methenyl- H_4MPT cyclohydrolase; Mcr: Methyl-coenzyme M reductase; Mer: Methylene-tetrahydromethanopterin reductase; MFR: Methanofuran; Mtd: F_{420} -dependent methylene- H_4MPT dehydrogenase; Mtr: Methyltransferase.

电位有利于产甲烷菌的生长代谢, 高电位会导致生物酶不可逆转地被氧化破坏, 菌群中温厌氧降解过程要求的氧化还原电位一般应低于

-380--300 mV, 而高温时则为-600--500 mV^[9]. Jee 等^[10]发现在-370--500 mV 的氧化还原电位范围内, 热自养甲烷杆菌(*Methanobacterium*

thermoautotrophicum)可达到最佳的生长速率和 CO₂ 转甲烷效率。酸碱度也是产甲烷的重要的环境因素, 酸碱度不但会通过改变细胞膜电荷来限制营养物质的摄入, 从而影响微生物的生长繁殖, 还可能会对产甲烷功能基因的表达产生影响, 厌氧环境中的 pH 还会通过影响氧化还原电位来影响细胞代谢, 与氧化还原电位呈负相关^[9,11]。Ban 等^[12]以 H₂/CO₂ 为底物研究了不同 pH 对于甲烷产量的影响, 发现在 pH 为 7.0 时产甲烷菌的代谢速率更快, 甲烷产量最高, 累计甲烷量达到了 20.8 mL, 而且随着 pH 的降低微生物产甲烷效果逐渐受抑制。温度则会导致产甲烷途径的转变, 张立国等^[13]发现 35 °C 时污泥中 CO₂ 还原型产甲烷菌的产气效率最高, 而乙酸型产甲烷菌在 20 °C、30 °C 时表现出了更强的适应性。类似地, Deng 等^[14]的研究结果显示, 低温(10 °C)和中温(20 °C和 30 °C)下, 产甲烷菌主要是乙酸营养型, 但在高温(45 °C)下, CO₂ 还原型占主导地位。这说明通过提供适宜培养条件可显著提高产甲烷菌的 CO₂ 转化效率, 而深地高温环境有利于 CO₂ 还原型产甲烷菌的生长, 这也为深地封存过程中 CO₂ 生物甲烷化提供了理论基础。

1.2 地层天然 CO₂ 生物甲烷化

在地球漫长的生命中, 湿地、稻田、热泉、海底沉积物、地下有机层等生境中一直发生着微生物产甲烷的代谢过程。其中, CO₂ 生物甲烷化是甲烷生成的重要途径(图 2)。由微生物作用产生的甲烷是现存天然气、煤层气等能源资源的重要组成部分, 目前已在中国、美国、日本、澳大利亚等多个国家的主要气田中勘探到生物成因甲烷。同位素组成表明, 某些气田生物气的占比甚至高于热成因气^[15]。已报道的含有 CO₂ 生物甲烷化形成生物气的气田有美国粉河盆地^[16]和中国淮北煤田^[17]、沁水盆地^[18]、

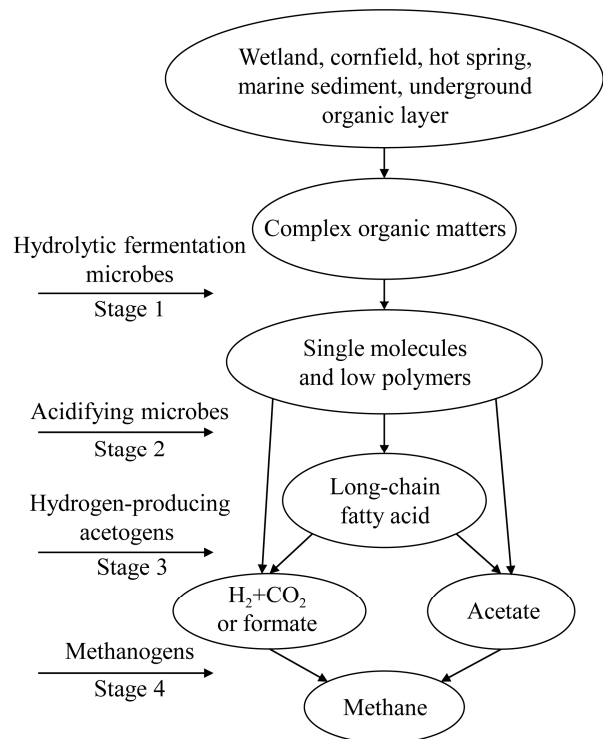


图 2 微生物厌氧发酵产甲烷四阶段理论示意图
Figure 2 Metabolic schematic of four stages of methane production via anaerobic fermentation.

洞庭盆地^[19]等。除 CH₄ 的碳、氢同位素组成特征外, 沁水盆地的溶解 CO₂ 和 CH₄ 碳同位素结果也都证明了其存在 CO₂ 还原型生物甲烷生成类型^[20]。另外, 在多个气田的产出水、储层固相中同样检测到了丰富的 CO₂ 还原型为主的产甲烷菌群^[18,21], 进一步证实了 CO₂ 还原型是地层生物甲烷生成的主要途径, 即地层中存在着将 CO₂ 转化为甲烷的“土著微生物”。多个盆地中 CO₂ 还原型甲烷的检出说明了部分原始地层具备 CO₂ 生物甲烷化的天然条件, 能够在无外源底物补充的条件下转化 CO₂, 避免了与功能菌群培养以及环境相容性相关的问题, 可作为 CCUS 原位生物转化的优选封存点。

1.3 封存过程中 CO₂ 生物甲烷化研究进展

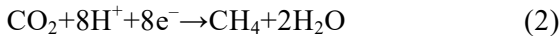
大量 CO₂ 由 CCUS 技术注入到地层后, 会吸附于储层孔隙或溶解在地下咸水层中, 为地

层 CO₂ 生物甲烷化提供了丰富的底物基础。一方面外源注入的 CO₂ 会刺激地层土著微生物, 加速生物甲烷生成; 另一方面可通过额外的人工提速, 实现大规模的 CO₂ 生物甲烷化, 将温室气体转化为清洁能源, 形成一个可持续的人工碳循环系统。为了探究封存过程中这种技术的现场可行性, 目前已从各种封存地质体中富集到了产氢菌和 CO₂ 还原型产甲烷菌, 并在实验室中发现了不同温度和 CO₂ 浓度条件下二者的共生合作, 实现了 CO₂ 生物转化甲烷。Maeda 等^[22]发现日本 Yabase 油田的本源微生物能够在高温高压下利用原油和 CO₂ 产生甲烷; CO₂ 的添加会加速生物甲烷的产生, 并且通过 ¹⁴C 示踪法发现石油生物降解和产甲烷的速度仅为 CO₂ 还原产甲烷的 1/1 000。Guo 等^[23-24]通过添加不同浓度的 NaHCO₃ 或顶空 CO₂ 来模拟煤层封存中的 CO₂, 发现千秋煤矿中的本源菌均可以使这些 CO₂ 转化为甲烷。Yang 等^[25]通过分子微生物学和碳同位素标记同样发现了油藏产出水中发酵细菌和 CO₂ 还原产甲烷菌能够在 55 °C 条件下以 NaH¹³CO₃ 为 CO₂ 供应源协同合作, 实现 CO₂ 生物甲烷化。

转化效率是封存 CO₂ 生物甲烷化的重要指标。目前普遍认为电子供应量和传递效率是 CO₂ 还原的关键因素, 也是封存 CO₂ 生物甲烷化的限速因子, 不但会影响功能酶基因的表达和不同菌种间的协同作用, 还会影响微生物捕获固定 CO₂ 的能力。氢气作为产甲烷过程中常见的电子供体, 可能来自产氢细菌对有机质的分解、深部地热活动, 或者地下水与岩石间的地球化学作用。然而, 氢气在深层地下环境中通常浓度较低。因此, 要实现储层中更大程度的 CO₂ 转化, 仅仅依靠天然途径供氢是十分缓慢的。直接向储层中外源注入氢气是一种常见手段, 而通过其他方式提供 CO₂ 转化所需电子同样是可供选择的方法, 如通过微生物电化学系

统(microbial electrosynthesis system, MES)能够实现直接提供电子还原 CO₂。在地下原位条件下, 向注入井筒内部填充石墨颗粒作为电极材料与地面的电源直接相连, 产甲烷菌可通过井筒表面的网状结构或缝隙, 利用来自电极的电子, 从而将 CO₂ 还原为甲烷^[26]。阳极上具有电化学活性的微生物, 如瘤胃解蛋白质菌(*Proteiniclasticum*)、栖热粪杆菌(*Coprothermobacter*)、佩特里单胞菌(*Petrimonas*)等, 能够对有机底物进行降解, 随后生成的电子和质子分别通过外电路和溶液持续地定向转移至阴极。CO₂ 还原型产甲烷菌从阴极表面直接获取电子还原 CO₂ 产甲烷(反应式 2), 或者将阴极上产氢菌通过电子和质子还原产生的氢气作为电子供体来转化 CO₂ 产生甲烷^[26]。通过该技术, 产甲烷菌可以在没有外源氢气注入的情况下, 利用储层中存在的降解发酵菌以及原生碳氢有机组分来生产甲烷。通过优化阴极材料和电压^[27-28]、外加无机铁化物^[29]等方式可以进一步增强电极析氢能力、生物相容性以及电子传递效率来提高 CO₂ 转化率和 CH₄ 生成率。此外, 深部地层含有丰富的天然含铁矿物, 如黄铁矿、赤铁矿、褐铁矿等, 这些不同形态和价态的天然铁化物可提供电子、促进电子传递和质子传递过程, 有助于产甲烷底物的降解和 CO₂ 转化。Ma 等^[30]在油藏产出水中添加零价铁(zero-valent iron, ZVI)作为替代电子供体, 同样可以将 CO₂ 还原为甲烷。Xia 等^[31]发现 FeCl₂ 或 FeS₂ 有利于细菌和产甲烷古菌之间的种间电子传递过程, 促进了 CO₂ 的生物甲烷化。Ambuchi 等^[32]认为纳米氧化铁(iron oxide nano particles, IONPs)能够作为产甲烷菌传递电子的通道, 推动 CO₂ 的还原转化。就实际应用而言, 转化率低还会带来产物纯度不高等问题, CO₂、H₂、NH₃、H₂S 等生物产生的其他气体会给后续采出气的提纯带来更大困难。因此,

提高转化率将是封存 CO₂ 生物甲烷化未来研究的核心, 通过系统分析电子源及传递效率中的限制因素及影响机制, 研发高效转化理论技术将有力推动封存 CO₂ 生物甲烷化的产业化发展。



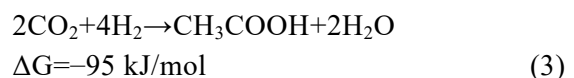
而在实际地质封存过程中, 除反应本身的限速因素外, CO₂ 生物甲烷化功能微生物的代谢还受到多种特定环境因素的影响。一方面, 微生物需耐受深地带来的高温、高压、高盐、贫营养等环境^[3]。另一方面, 超临界 CO₂ 对储层改性能够从水文地质特征、岩石力学性质、储层物性等方面影响微生物生存环境, 从而对甲烷化相关微生物功能产生影响。如超临界 CO₂ 对于储层碳氢组分的萃取活化作用, 会给微生物提供更多的代谢底物以促进其生长繁殖, 从而提高甲烷产量^[33], 随着萃取时间的延长, 萃取率会逐渐增大^[34]。此外, 微生物还需要克服高浓度超临界 CO₂ 对自身生长繁殖产生的威胁。超临界 CO₂ 具有一定杀菌作用, 能够改变细胞膜的通透性, 引起细胞质酸化和细胞渗透压改变, 从而导致细胞破裂和死亡。同时, CO₂ 会引起细胞内活性氮的积累, 抑制电子传递蛋白表达, 限制胞内电子的传递与输运。这不但会影响功能微生物的生长发育, 还会限制 CO₂ 的转化效率。但值得一提的是, 这种影响并不总是负面的。苏现波等^[33]模拟了煤储层原位条件下超临界态 CO₂ 对于生物甲烷生成的影响, 发现此时生物甲烷产量是常规厌氧发酵体系的 7.56 倍, CO₂ 的吨煤减少量可达 39.0 m³, 其中有 22.4 m³ 的 CO₂ 被转化为甲烷; 同时, 这种影响也并非不可逆, 随着在高浓度 CO₂ 中暴露时间的延长, 储层中的微生物数量、菌群结构的多样性、细胞的代谢生长都会逐渐恢复, 且细胞之间通过黏附作用形成的生物膜结构能够使细胞在超临界 CO₂ 环境下具有更强的耐受性。微

生物基因表达也会出现功能上的演替以适应高浓度 CO₂, 例如产甲烷途径可从乙酸型转换成 CO₂ 还原型。此外, 生物膜的形成能够增强 CO₂ 与储层之间的亲和性, 从而减少 CO₂ 进一步运移与泄漏。未来应进一步深入研究封存条件下超临界 CO₂ 与微生物的相互作用, 明确封存条件影响机制及微生物响应机理, 建立适宜的微生物系统, 增强菌群对封存生境的耐受性, 以改善封存 CO₂ 稳定性和生物甲烷化进程。类似地, 封存 CO₂ 原位生物液化和矿化过程也同样涉及上述与微生物代谢相关影响因素, 后文将不再赘述。

2 CO₂ 生物液化研究进展

2.1 CO₂ 生物液化机理

除转化为甲烷以外, 微生物同样可以利用 CO₂ 发酵产酸, 能够在减少碳排放的同时, 把温室气体转化为高价值的液相产物。这个过程主要是由同型产乙酸菌(homoacetogen)实现。同型产乙酸菌在自然界中的分布十分广泛, 如在活性污泥、淡水底泥、牛瘤胃、深层土壤中等。常见菌包括梭状芽孢杆菌属(*Clostridium*)、鼠孢菌属(*Sporomusa*)、梭杆菌属(*Fusobacterium*)、厌氧醋菌属(*Acetoanaerobium*)等。它们是一种既能异养代谢生长又能利用 H₂/CO₂ 进行自养生长的厌氧微生物, 主要通过乙酰辅酶 A (Wood-Ljungdahl 途径)进行 CO₂ 还原(反应式 3)。在甲酸脱氢酶、铁氧化还原蛋白、一氧化碳脱氢酶以及乙酰辅酶 A 等酶与蛋白的作用下, 这些微生物可将 CO₂ 转化为一系列含有高附加值的有机类物质, 如乙酸、甲醇、丙酮酸等(图 3)^[35]。生成的这些有机酸还能够作为包括乙酸型产甲烷在内的多种生物代谢活动的降解底物。



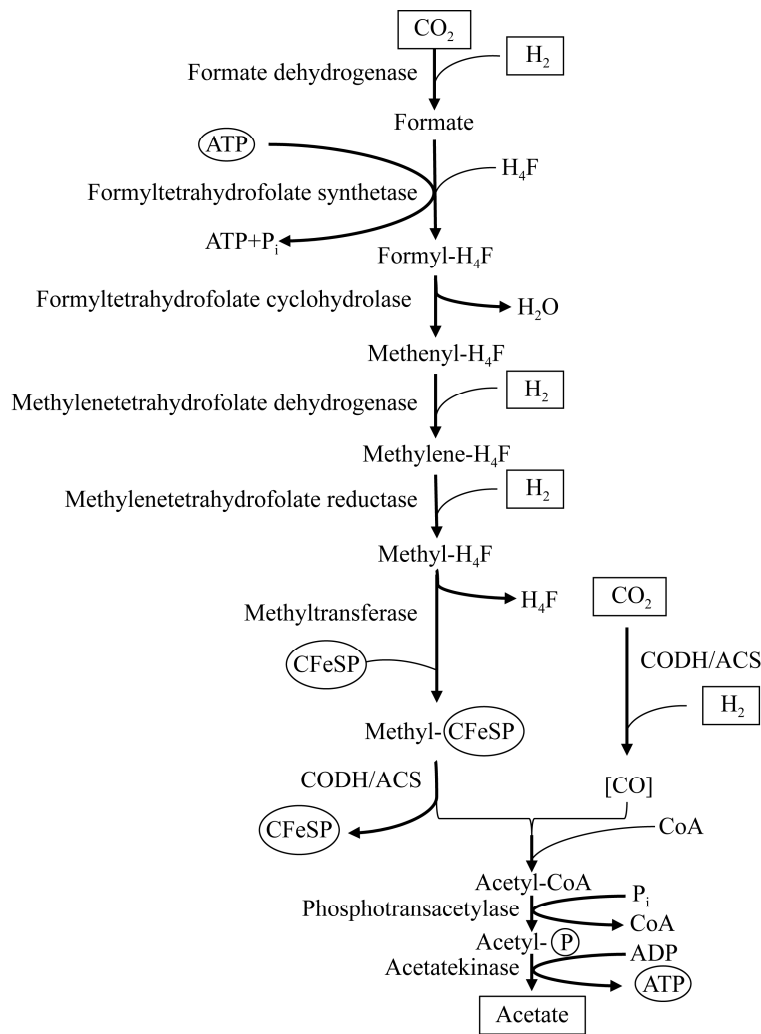


图3 CO_2 还原型产乙酸途径机理图^[35] CFeSP 为类铁硫蛋白, CODH/ACS 为一氧化碳脱氢酶/乙酰辅酶 A 合酶

Figure 3 Overview of the CO_2 reduction acetic pathway^[35]. CFeSP represents the corrinoid iron-sulfur protein and CODH/ACS represents the bifunctional CO dehydrogenase/acetyl-CoA synthase.

2.2 CO_2 生物液化研究进展

与 CO_2 甲烷化类似, CO_2 生物液化也受限于电子供应和电子传递。研究人员在替代电子供体和改善电子传递方面开展了丰富研究, 以提高 CO_2 液化的效率。刘崇等^[36]发现在同型产乙酸过程中, 电子既可以来自 H_2 , 又可以来自异养糖酵解过程中有机物的氧化, 添加 200 mg/L 葡萄糖作为代谢底物能够显著增强其利用 CO_2/H_2 产乙酸的能力, 产量可达 2.16 g/g 干细胞。Bayar

等^[37]通过添加零价铁来促进乙酸的生成, 当零价铁浓度为 50 g/L 和 75 g/L 时, 乙酸浓度最高可达 2 g/L, 同时伴有少量乙醇生成(125 mg/L)。Samanides 等^[38]发现使用 Mg^0 能够增强 H_2 作为电子供体的有效性, 使乙酸菌能够利用 CO_2 高效产酸。使用电化学方法同样能够通过电子供应和提高电子传递效率来促进 CO_2 还原产酸, 电子通过外电路由阳极基质降解提供, 同型产乙酸菌可直接从阴极吸收电子, 从而获得乙酸、

乙醇、异丙醇等高价产物^[39]。在此过程中,通过对阴极材料的形状、类型以及性能改进,能够进一步改善微生物的反应表面积并最大限度地减少传质限制,从而提高反应所需电子的传递效率,实现更高的产率。

目前 CO₂ 生物液化主要着眼于在地面发酵罐中的应用,而在地层原位的相关研究较少。碳氢同位素结果证实了美国粉河盆地深部中的部分乙酸盐由自养产乙酸菌发酵而成,这为封存地层的 CO₂ 原位微生物液化提供了现实依据^[40]。Ohtomo 等^[41]通过温压模拟实验发现,CO₂ 注入地层后将会优先刺激细菌进行同型产乙酸。而对于封存地层的原生矿物而言,CO₂ 的注入会促进磁铁矿等矿物中二价铁离子的溶出,从而进一步催化 CO₂ 还原为乙酸^[42]。然而,如何调控微生物来获得稳定产物以及累积的液体产物是否会导致地层酸化等需要深入探究。同时,地下抽采技术仍需持续改进以实现液体化学品的高效原位采出。此外,地层作为一种复杂的厌氧生境,潜在的多种生物代谢途径可能抑制同乙酰化的发生。例如,CO₂ 生物甲烷化的过程会和产乙酸竞争耗氢,而从吉布斯自由能角度考虑(反应式 1 和 3),转甲烷过程更易于发生。因此,对于一些以乙酸型产甲烷菌为主的地层,直接通过 CO₂ 还原转甲烷较为困难,将 CO₂ 生物液化与甲烷化进行耦联应用是一种 CO₂ 资源化利用的有效方式。通过将 CO₂ 生物液化当作一种中间媒介,能够把 CO₂ 还原成更易被乙酸型产甲烷菌利用的有机酸,从而进一步被转化为甲烷。由于气体抽采工艺更加成熟,在此过程中形成的生物甲烷较液体化学品而言更易被从地层中提取出来并进一步利用。由此,这种耦联技术既能保证 CO₂ 的高效转化,又能实现资源的有效开采利用,拓展了封存 CO₂ 生物甲烷化的应用范围。

3 CO₂ 生物矿化研究进展

3.1 CO₂ 生物矿化机理

CO₂ 生物矿化是指在微生物诱导作用下 CO₂ 溶解并与金属离子形成碳酸盐矿物的过程。微生物活动导致的 pH 升高会加速 CO₂ 溶解形成 CO₃²⁻,同时微生物具有负电官能团的细胞壁以及胞外聚合物能够吸引金属离子富集,从而以细胞作为晶体成核位点,CO₃²⁻进一步转化为碳酸盐矿物(图 4)。目前,CO₂ 生物矿化应用最为广泛的是产脲酶菌作用下的尿素水解途径。常见的产脲酶菌有巴氏芽孢杆菌(*Sporosarcina pasteurii*)、巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*)、枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)、球形芽孢杆菌(*Bacillus sphaericus*)等。在脲酶作用下,尿素被分解形成 NH₄⁺和 OH⁻从而提高溶液 pH,促进 CO₃²⁻的生成,最终在 Ca²⁺的存在下生成 CaCO₃。该途径底物成本低廉、反应速度快,能够短时间产生大量碳酸盐矿物^[44]。利用该方法可有效去除污水和土壤中的超标重金属^[45]、修补混凝土裂缝^[46]、修复破损文物^[47]。此外,碳酸酐酶途径也逐渐引起重视。该途径利用一种可以产碳酸酐酶(carbonic anhydrase, CA)的细菌来催化 CO₂ 水合,促进 HCO₃⁻的生成,且不会产生污染物质,对环境友好^[48]。而硫酸盐还原作为地下厌氧环境中广泛存在的硫循环过程,通过将 SO₄²⁻还原为 HS⁻使体系 pH 上升,同样能够促进碳酸盐矿物生成^[49]。

3.2 CO₂ 生物矿化研究进展

矿化封存是最为稳定的 CO₂ 地质封存方式,矿化后的 CO₂ 相对来说更难再次被释放。CO₂ 生物矿化为提高封存 CO₂ 的矿化效率提供了一条有效途径。微生物诱导 CO₂ 矿化反应条件易达到,生成的碳酸盐类矿物多为理化性质稳定的方解石,有利于持久固定 CO₂。Okayay 等^[44]对

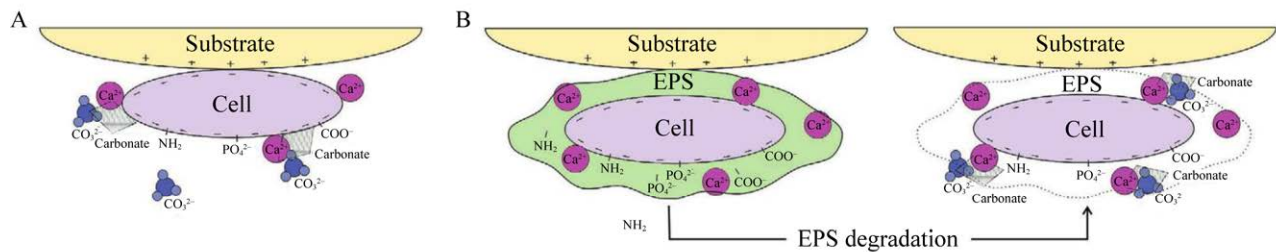


图 4 微生物诱导碳酸钙沉淀的方式^[43] A: 带有负电荷的细胞壁吸附钙离子, 碳酸盐在细胞表面沉淀. B: 胞外聚合物使局部 Ca^{2+} 浓度过饱和, 导致碳酸钙沉淀. EPS: 胞外聚合物

Figure 4 Mechanism of microbially induced calcium carbonate precipitation^[43]. A: Cell wall with negatively charged functional groups adsorbs Ca^{2+} and precipitation of carbonates on the cell surface. B: Extracellular polymeric substances supersaturated the local Ca^{2+} concentration, resulting in calcium carbonate precipitation. EPS: Extracellular polymeric substances.

15 种不同来源的脲酶细菌复合体进行了矿化实验, 发现 CO_2 固定率最高可达 86.4%。Mitchell 等^[50]利用 ^{13}C 同位素法, 在模拟地下咸水条件下检测到新生方解石中有 8.3%–37.0% 的碳来自于顶空 CO_2 , 且新生方解石含量随着顶空 CO_2 分压的增加而增加。Paul 等^[49]同样根据碳同位素结果证实了高盐度湖水中富集的硫酸盐还原菌诱导产生的碳酸盐矿物中约有 53% 的碳来自于顶空 CO_2 。

CO_2 迁移泄漏是地质封存主要的潜在风险之一, 尤其是井筒附近, 地层受人工干扰大、 CO_2 逃逸风险高。 CO_2 注入地下后, 相变的过程会产生超过储层破裂压力的膨胀压力, 从而导致井筒附近地层产生不同尺度的次生孔裂隙结构。同时, 超临界 CO_2 特有的扩散性和萃取活化能力, 也会导致井筒水泥和金属套管被腐蚀、储层中的有机和无机组分被溶解, 从而增加 CO_2 逃逸扩散的通道。研究显示, 微生物活动能够从两方面短时高效地限制 CO_2 逃逸, 这也是实现后续 CO_2 转化的基础。一方面, 微生物附着于储层基质和孔裂隙空间, 形成生物膜, 降低渗透率; 另一方面, 微生物诱导 CO_2 矿化可封堵孔裂隙, 导致储层孔隙发育和渗透

率下降。Mitchell 等^[51]发现在砂岩的流动反应器中接种希瓦氏菌(*Shewanella frigidimarina*)后, 岩石孔隙空间内有大量的生物膜生长和积累, 导致岩心渗透率下降 95% 以上。Phillips 等^[52]同样发现微生物生成的生物膜和碳酸钙能够使砂岩岩心渗透率下降 2–4 个数量级。利用 CO_2 生物矿化解决井筒附近扰动区的泄漏问题是由 Cunningham 等^[53]提出的, 其研究结果显示, 通过引入脲酶菌诱导较为稳定的方解石矿物生成, 能够实现 CO_2 泄漏路径的长期封闭。接着 Mitchell 等^[54]在超临界 CO_2 条件下进行了进一步尝试, 发现脲酶菌在 7.5 MPa 压力下仍能保持很好矿化效果, 所有可利用的钙都以方解石的形式沉淀下来。基于此, Kirkland 等^[55–56]开展了工业试验, 将巴氏芽孢杆菌和尿素-钙营养液通过井筒分别注入地下 698 m 和 305 m 处, 结果显示脲酶菌诱导的碳酸钙沉淀能够封闭井筒水泥附近的泄漏通道, 显著降低渗透率, 从而保持井筒完整性。此外, 将脲酶菌和产碳酸酐酶菌结合使用能够更好耐受高盐条件^[57], 增加碳酸盐矿物产率, 如球形芽孢杆菌和胶质芽孢杆菌混合培养的沉淀量是单独培养球形芽孢杆菌的 1.89 倍^[58]。而利用纯化酶或粗提酶液代替微生物

物菌株来实现诱导矿化也取得了一定的效果^[59]。然而,目前研究较多、矿化效果较好的尿素水解途径为好氧反应途径,而脲酶菌无法在封存地层的厌氧环境中进一步生长繁殖。虽然尿素水解反应并不依赖于细胞生长,可通过地面培养产生脲酶,再注入地下处理区进行矿化。但对于距离注入点较远的深部地层,此举无疑会增加封存成本和泄漏风险且技术上较难实现。未来研究可聚焦于地下广泛存在的厌氧矿化途径,如反硝化、反硫化等,这些功能菌群对于极端环境的适应能力更强,能够规避微生物厌氧增殖等核心问题,但矿化效果及菌群繁殖速率仍需进一步优化。

通过微生物矿化固定 CO₂、限制 CO₂ 逃逸相关研究目前仍处于起步阶段,在原位矿化机理及影响机制、微生物矿化提速技术方法及相关工艺参数方面还需要深入研究。实施工艺可参考微生物矿化应用较为成熟的混凝土修复领域^[60],例如可将微生物胶囊与井筒水泥预制拌合,在井筒建设时即形成具有自修复能力的生物混凝土;或通过监测泄漏点,定向喷涂菌-钙混合液进行修复等。而潜在封存地点中(尤其是油气藏和煤层),除了含有大量的有机碳源以及可降解大分子有机物的细菌外,还包含大量金属离子(如钙、镁、铁等),可作为矿化底物的有效补充,进一步提高了生物矿化的现实可行性和经济性。

4 总结与展望

CCUS 是实现我国“双碳”目标的重要技术手段,而 CO₂ 地质封存较其他技术具有更强的减排潜力,为了能够最大限度地实现 CO₂ 的捕获封存、转化固定以及资源化利用,探索低成本的 CO₂ 封存技术是当前必须要解决的难题。微生物可将封存 CO₂ 转化为甲烷或有机酸,也

可转化为碳酸盐实现长久固定。本文综述了深地封存 CO₂ 生物转化原理和研究进展,各转化途径原理和生化代谢机理较为清晰,相关研究结果证明微生物作用诱导的 CO₂ 转化均有助于“双碳”目标的实现。但目前该领域仍处于起步探索阶段,亟须建立健全 CO₂ 地下原位生物转化理论技术体系,从而保证功能菌群能够耐受封存储层与注入 CO₂ 联合作用下的极端环境并实现高效转化。

未来封存中 CO₂ 生物转化技术的研究与发展重点可从以下几个方面展开:(1) 转化原理及影响因素。室内实验及地面反应器 CO₂ 生物转化原理已比较清晰,但地下原位尤其是封存 CO₂ 后的转化原理还未明晰。各转化途径均受到储层物性和注入 CO₂ 的联合影响,既有提供反应底物、诱导转化的正面影响,同时也存在微生物毒性和反应空间有限等负面影响。其综合影响效果及变化规律是决定实施工艺参数的重要依据。(2) 转化效率。封存 CO₂ 的转化量和转化率是核心参数,提高转化效率可从高效菌群培育和人工提速技术研发两方面开展。微生物是转化的核心动力,高效菌群培育是提高转化效率的根本,可尝试扩大菌群来源、本源菌与外源菌相结合、富集培育与纯菌复配相结合、基因工程改造等方式提高菌群耐受性和转化能力。人工提速方法目前主要从电子供应和传递角度考虑,但电化学、添加金属固体等受限于储层实施难度,在应用方式上还需要革新。因而,增速新理论和新技术需持续开展攻关,切实提高储层原位 CO₂ 转化效率。(3) 经济性和环保性。生物技术大多是经济、环保的,但针对深部地层中反应复杂、可控性较差等特点,CO₂ 转化的经济性和环保性还需要细致分析,包括考虑碳排放权的经济效益、注入菌液和营养液对地下水环境的影响、采用废弃

物提供反应底物以降低技术应用成本等。(4) 工艺条件。目前研究主要集中在实验室基础理论阶段以及极少量工业试验, 未来亟待进行更大尺度的现场原位工程示范, 包括 CO₂ 源汇匹配的选址规划、集群管网排布设计、CO₂ 和菌液的注入方式、反应过程监测及调控、产物提取和分离等, 以揭示原位转化机制, 建立健全封存 CO₂ 生物转化技术体系。

尽管在封存过程中通过生物技术转化 CO₂ 仍有许多关键科学技术问题有待解决, 但该领域正在飞速发展, CO₂ 捕集、提纯、输运, 以及 CO₂ 驱油、驱气、驱热等地质封存的上游技术, 现已进入工程示范或现场应用阶段, 能够在能源高效利用和资源经济开采的同时为后续封存提供理论和技术支持。这些技术将成为地质封存中 CO₂ 微生物转化的重要支撑, 有望突破未来工业化应用面临的关键环节瓶颈。通过结合实验室数据、数值模拟、现场工程示范, 对 CO₂ 捕集与输运、CO₂ 注入、菌液注入、地下资源二次抽采等环节进行特定性分析, 科学地计算各环节介入的时间节点, 形成捕集-输运-注入-资源采收-封存-转化-二次开采的全链条科学技术体系。“捕、输、驱、封、转、采”的一体化工艺流程能够同步获得能源收益和负碳收益, 通过规模化和集群化能够实现收支平衡甚至盈利。通过深度结合理论探索与技术创新, 相信在不久的将来地质封存 CO₂ 微生物转化能够达到产业化应用, 为实现“双碳”目标提供技术支撑。

REFERENCES

- [1] LIU SQ, LIU T, ZHENG SJ, WANG R, SANG SX. Evaluation of carbon dioxide geological sequestration potential in coal mining area[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2023, 122: 103814.
- [2] 刘廷, 马鑫, 刁玉杰, 金晓琳, 付杰, 张成龙. 国内外 CO₂ 地质封存潜力评价方法研究现状[J]. *中国地质调查*, 2021, 8(4): 101-108.
- [3] LIU T, MA X, DIAO YJ, JIN XL, FU J, ZHANG CL. Research status of CO₂ geological storage potential evaluation methods at home and abroad[J]. *Geological Survey of China*, 2021, 8(4): 101-108 (in Chinese).
- [3] 李术艺, 冯旗, 董依然. 地质封存二氧化碳与深地微生物相互作用研究进展[J]. *微生物学报*, 2021, 61(6): 1632-1649.
- [4] LI SY, FENG Q, DONG YR. Interactions between geological sequestration of carbon dioxide and deep subsurface microorganisms[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2021, 61(6): 1632-1649 (in Chinese).
- [4] 王远亮, 李光玉, 东秀珠, 董海良, 杨克迁, 董志扬. 中国大陆科学钻探(CCS)微生物研究: 地下 3 900 米一株细菌的分离与鉴定[J]. *岩石学报*, 2005, 21(2): 540-544.
- [4] WANG YL, LI GY, DONG XZ, DONG HL, YANG KQ, DONG ZY. Microbiology research of the Chinese Continental Scientific Drilling: isolation and identification of one bacterial strain from a 3 900-meter-deep subsurface rocks[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(2): 540-544 (in Chinese).
- [5] TYNE RL, BARRY PH, LAWSON M, BYRNE DJ, WARR O, XIE H, HILLEGONDS DJ, FORMOLO M, SUMMERS ZM, SKINNER B, EILER JM, BALLENTINE CJ. Rapid microbial methanogenesis during CO₂ storage in hydrocarbon reservoirs[J]. *Nature*, 2021, 600: 670-674.
- [6] SHIMA S, HUANG GF, WAGNER T, ERMLER U. Structural basis of hydrogenotrophic methanogenesis[J]. *Annual Review of Microbiology*, 2020, 74: 713-733.
- [7] 牛建杰, 刘琦, 彭勃. 油藏地质封存中 CO₂ 生物转化 CH₄ 的资源化利用技术研究现状[J]. *现代化工*, 2020, 40(9): 30-34, 40.
- [7] NIU JJ, LIU Q, PENG B. Research status of technology for obtaining methane by biotransformation of CO₂ geologically stored in oil reservoirs[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(9): 30-34, 40 (in Chinese).
- [8] YANG GC, ZHOU L, MBADINGA SM, YOU J, YANG HZ, LIU JF, YANG SZ, GU JD, MU BZ. Activation of CO₂-reducing methanogens in oil reservoir after addition of nutrient[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2016, 122(6): 740-747.
- [9] 李刚, 杨立中, 欧阳峰. 厌氧消化过程控制因素及 pH 和 Eh 的影响分析[J]. *西南交通大学学报*, 2001,

- 36(5): 518-521.
- LI G, YANG LZ, OUYANG F. Control factors of anaerobic digestion and effect of pH and Eh[J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2001, 36(5): 518-521 (in Chinese).
- [10] JEE HS, NISHIO N, NAGAI S. Influence of redox potential on biomethanation of H₂ and CO₂ by *Methanobacterium thermoautotrophicum* in E_h-stat batch cultures[J]. Journal of General and Applied Microbiology, 1987, 33(5): 401-409.
- [11] [郭红光, 王飞, 李治刚. 微生物增产煤层气技术研究进展[J]. 微生物学通报, 2015, 42(3): 584-590.
- GUO HG, WANG F, LI ZG. Research progress of microbially enhanced coalbed methane[J]. Microbiology China, 2015, 42(3): 584-590 (in Chinese).
- [12] BAN QY, LI JZ, ZHANG LG, ZHANG YP, JHA AK. Phylogenetic diversity of methanogenic archaea and kinetics of methane production at slightly acidic conditions of an anaerobic sludge[J]. International Journal of Agriculture and Biology, 2013, 15(2): 347-351.
- [13] 张立国, 班巧英, 李建政. UASB 反应器中产甲烷菌对温度胁迫的响应[J]. 中国环境科学, 2016, 36(4): 1082-1086.
- ZHANG LG, BAN QY, LI JZ. Response of methanogens on temperature stress in an UASB reactor[J]. China Environmental Science, 2016, 36(4): 1082-1086 (in Chinese).
- [14] DENG YC, LIU PF, CONRAD R. Effect of temperature on the microbial community responsible for methane production in alkaline NamCo wetland soil[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2019, 132: 69-79.
- [15] STRAPOĆ D, MASTALERZ M, DAWSON K, MACALADY J, CALLAGHAN AV, WAWRIK B, TURICH C, ASHBY M. Biogeochemistry of microbial coal-bed methane[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2011, 39: 617-656.
- [16] FLORES RM, RICE CA, STRICKER GD, WARDEN A, ELLIS MS. Methanogenic pathways of coal-bed gas in the Powder River Basin, United States: the geologic factor[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 76(1/2): 52-75.
- [17] LI QG, JU YW, BAO Y, YAN ZF, LI XS, SUN Y. Composition, origin, and distribution of coalbed methane in the Huaibei Coalfield, China[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(2): 546-555.
- [18] GUO HG, YU ZS, THOMPSON IP, ZHANG HX. A contribution of hydrogenotrophic methanogenesis to the biogenic coal bed methane reserves of southern Qinshui Basin, China[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, 98(21): 9083-9093.
- [19] 钟洪洋, 张道勇, 肖明国, 徐耀辉. 洞庭盆地第四系极浅层天然气成因类型及地质意义[J]. 天然气地球科学, 2019, 30(3): 361-369.
- ZHONG HY, ZHANG DY, XIAO MG, XU YH. Genetic types and geological significance of natural gas from extremely shallow quaternary in Dongting Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2019, 30(3): 361-369 (in Chinese).
- [20] 李洋. 沁水盆地南部煤储层生物甲烷与微生物群落研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京)博士学位论文, 2020.
- LI Y. Study on biomethane and microbial community in coal reservoir of the southern Qinshui Basin[D]. Beijing: Doctoral Dissertation of China University of Geosciences, 2020 (in Chinese).
- [21] BARNHART EP, de LEÓN KB, RAMSAY BD, CUNNINGHAM AB, FIELDS MW. Investigation of coal-associated bacterial and archaeal populations from a diffusive microbial sampler (DMS)[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 115: 64-70.
- [22] MAEDA H, MIYAGAWA Y, IKARASHI M, MAYUMI D, MOCHIMARU H, YOSHIOKA H, SAKATA S, KOBAYASHI H, KAWAGUCHI H, SATO K. Research for microbial conversion of residual oil into methane in depleted oil fields to develop new EOR process[C]. Society of Petroleum Engineers-14th Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2010, 2010, 3: 1610-1619.
- [23] GUO HY, GAO ZX, XIA DP, YIN XJ, YU HF, JIA JB. Simulation study on the biological methanation of CO₂ sequestered in coal seams[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2019, 34: 171-179.
- [24] GUO HY, GAO ZX, XIA DP, YIN XJ, JIA JB, DOU YL. Biological methanation of coal in various atmospheres containing CO₂[J]. Fuel, 2019, 242: 334-342.
- [25] YANG GC, ZHOU L, MBADINGA S, GU JD, MU BZ. Bioconversion pathway of CO₂ in the presence of ethanol by methanogenic enrichments from production water of a high-temperature petroleum reservoir[J]. Energies, 2019, 12(5): 918.
- [26] SATO K, KAWAGUCHI H, KOBAYASHI H. Bio-electrochemical conversion of carbon dioxide to methane in geological storage reservoirs[J]. Energy

- Conversion and Management, 2013, 66: 343-350.
- [27] WANG L, HE ZW, GUO ZC, SANGEETHA T, YANG CX, GAO L, WANG AJ, LIU WZ. Microbial community development on different cathode metals in a bioelectrolysis enhanced methane production system[J]. Journal of Power Sources, 2019, 444: 227306.
- [28] GUO HG, CHEN C, LIANG WG, ZHANG YX, DUAN KX, ZHANG PP. Enhanced biomethane production from anthracite by application of an electric field[J]. International Journal of Coal Geology, 2020, 219: 103393.
- [29] XIAO LL, LIU FH, LIU JC, LI JJ, ZHANG YC, YU JF, WANG OM. Nano-Fe₃O₄ particles accelerating electromethanogenesis on an hour-long timescale in wetland soil[J]. Environmental Science: Nano, 2018, 5(2): 436-445.
- [30] MA L, ZHOU L, MBADINGA SM, GU JD, MU BZ. Accelerated CO₂ reduction to methane for energy by zero valent iron in oil reservoir production waters[J]. Energy, 2018, 147: 663-671.
- [31] XIA DP, HUANG S, GAO ZX, SU XB. Effect of different inorganic iron compounds on the biological methanation of CO₂ sequestered in coal seams[J]. Renewable Energy, 2021, 164: 948-955.
- [32] AMBUCHI JJ, ZHANG ZH, SHAN LL, LIANG DD, ZHANG P, FENG YJ. Response of anaerobic granular sludge to iron oxide nanoparticles and multi-wall carbon nanotubes during beet sugar industrial wastewater treatment[J]. Water Research, 2017, 117: 87-94.
- [33] 苏现波, 汪露飞, 赵伟仲, 夏大平, 周艺璇, 王乾. 超临界 CO₂ 参与下煤储层原位微生物甲烷化物理模拟研究[J]. 煤田地质与勘探, 2022, 50(3): 119-126.
- SU XB, WANG LF, ZHAO WZ, XIA DP, ZHOU YX, WANG Q. Physical simulation of *in situ* microbial methanation in coal reservoirs with the participation of supercritical CO₂[J]. Coal Geology & Exploration, 2022, 50(3): 119-126 (in Chinese).
- [34] FENG X, ZHANG ZZ, GUO HG, LI ZG, HUANG ZX, URYNOWICZ M. Enhancement of biogenic methane production from coal using supercritical CO₂[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2023, 201: 106023.
- [35] MÜLLER V. Energy conservation in acetogenic bacteria[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(11): 6345-6353.
- [36] 刘崇, 李建政, 张亚非, 张玉鹏, 尤立剑, 刘冬梅. *Blautia coccooides* GA-1 的传代培养及其同化 H₂/CO₂ 产乙酸特征[J]. 化工学报, 2016, 67(6): 2591-2597.
- LIU C, LI JZ, ZHANG YF, ZHANG YP, YOU LJ, LIU DM. Sub-culturing of novel *Blautia coccooides* GA-1 and acetate synthesis from H₂/CO₂ in subcultures[J]. CIESC Journal, 2016, 67(6): 2591-2597 (in Chinese).
- [37] BAYAR B, VEIGA MC, KENNES C. Bioproduction of acetic acid from carbon dioxide as single substrate and zero valent iron (ZVI) by clostridia[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2022, 58: 101915.
- [38] SAMANIDES CG, VYRIDES I. CO₂ conversion to volatile fatty acids by anaerobic granular sludge and Mg⁰[J]. Biochemical Engineering Journal, 2023, 191: 108799.
- [39] ARYAL N, AMMAM F, PATIL SA, PANT D. An overview of cathode materials for microbial electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide[J]. Green Chemistry, 2017, 19(24): 5748-5760.
- [40] VINSON DS, BLAIR NE, RITTER DJ, MARTINI AM, McINTOSH JC. Carbon mass balance, isotopic tracers of biogenic methane, and the role of acetate in coal beds: Powder River Basin (USA)[J]. Chemical Geology, 2019, 530: 119329.
- [41] OHTOMO Y, IJIRI A, IKEGAWA Y, TSUTSUMI M, IMACHI H, URAMOTO GI, HOSHINO T, MORONO Y, SAKAI S, SAITO Y, TANIKAWA W, HIROSE T, INAGAKI F. Biological CO₂ conversion to acetate in subsurface coal-sand formation using a high-pressure reactor system[J]. Frontiers in Microbiology, 2013, 4: 361.
- [42] LAMMERS LN, BROWN GE Jr, BIRD DK, THOMAS RB, JOHNSON NC, ROSENBAUER RJ, MAHER K. Sedimentary reservoir oxidation during geologic CO₂ sequestration[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 155: 30-46.
- [43] QIN W, WANG CY, MA YX, SHEN MJ, LI J, JIAO K, TAY FR, NIU LN. Microbe-mediated extracellular and intracellular mineralization: environmental, industrial, and biotechnological applications[J]. Advanced Materials, 2020, 32(22): e1907833.
- [44] OKYAY TO, NGUYEN HN, CASTRO SL, RODRIGUES DF. CO₂ sequestration by ureolytic microbial consortia through microbially-induced calcite precipitation[J]. The Science of the Total Environment, 2016, 572: 671-680.
- [45] ACHAL V, PAN XL, LEE DJ, KUMARI D, ZHANG DY. Remediation of Cr(VI) from chromium slag by biocementation[J]. Chemosphere, 2013, 93(7): 1352-1358.

- [46] INTARASOONTRON J, PUNGRASMI W, NUAKLONG P, JONGVIVATSAKUL P, LIKITLERSUANG S. Comparing performances of MICP bacterial vegetative cell and microencapsulated bacterial spore methods on concrete crack healing[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 302: 124227.
- [47] MU BG, GUI ZY, LU F, PETROPOULOS E, YU YJ. Microbial-induced carbonate precipitation improves physical and structural properties of Nanjing ancient city walls[J]. *Materials*, 2021, 14(19): 5665.
- [48] ZHENG TW. Bacteria-induced facile biotic calcium carbonate precipitation[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2021, 563: 126096.
- [49] PAUL VG, WRONKIEWICZ DJ, MORMILE MR. Impact of elevated CO₂ concentrations on carbonate mineral precipitation ability of sulfate-reducing bacteria and implications for CO₂ sequestration[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 78: 250-271.
- [50] MITCHELL AC, DIDERIKSEN K, SPANGLER LH, CUNNINGHAM AB, GERLACH R. Microbially enhanced carbon capture and storage by mineral-trapping and solubility-trapping[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(13): 5270-5276.
- [51] MITCHELL AC, PHILLIPS AJ, HIEBERT R, GERLACH R, SPANGLER LH, CUNNINGHAM AB. Biofilm enhanced geologic sequestration of supercritical CO₂[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2009, 3(1): 90-99.
- [52] PHILLIPS AJ, LAUCHNOR E, ELDRING JJ, ESPOSITO R, MITCHELL AC, GERLACH R, CUNNINGHAM AB, SPANGLER LH. Potential CO₂ leakage reduction through biofilm-induced calcium carbonate precipitation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 142-149.
- [53] CUNNINGHAM AB, GERLACH R, SPANGLER L, MITCHELL AC, PARKS S, PHILLIPS A. Reducing the risk of well bore leakage of CO₂ using engineered biomineralization barriers[J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 5178-5185.
- [54] MITCHELL AC, PHILLIPS A, SCHULTZ L, PARKS S, SPANGLER L, CUNNINGHAM AB, GERLACH R. Microbial CaCO₃ mineral formation and stability in an experimentally simulated high pressure saline aquifer with supercritical CO₂[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 15: 86-96.
- [55] KIRKLAND CM, AKYEL A, HIEBERT R, McCLOSKEY J, KIRKSEY J, CUNNINGHAM AB, GERLACH R, SPANGLER L, PHILLIPS AJ. Ureolysis-induced calcium carbonate precipitation (UICP) in the presence of CO₂-affected brine: a field demonstration[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 109: 103391.
- [56] KIRKLAND CM, THANE A, HIEBERT R, HYATT R, KIRKSEY J, CUNNINGHAM AB, GERLACH R, SPANGLER L, PHILLIPS AJ. Addressing wellbore integrity and thief zone permeability using microbially-induced calcium carbonate precipitation (MICP): a field demonstration[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 190: 107060.
- [57] BANSAL R, DHAMI NK, MUKHERJEE A, REDDY MS. Biocalcification by halophilic bacteria for remediation of concrete structures in marine environment[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2016, 43(11): 1497-1505.
- [58] HU YY, LIU WT, WANG WJ, JIA XL, XU LJ, CAO Q, SHEN JJ, HU XM. Biomineralization performance of *Bacillus sphaericus* under the action of *Bacillus mucilaginosus*[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020, 2020: 6483803.
- [59] CHEN YB, GAO YF, NG CWW, GUO HW. Bio-improved hydraulic properties of sand treated by soybean urease induced carbonate precipitation and its application part 1: water retention ability[J]. *Transportation Geotechnics*, 2021, 27: 100489.
- [60] 钱春香, 任立夫, 罗勉. 基于微生物诱导矿化的混凝土表面缺陷及裂缝修复技术研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(5): 619-631.
- QIAN CX, REN LF, LUO M. Development of concrete surface defects and cracks repair technology based on microbial-induced mineralization[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 43(5): 619-631 (in Chinese).

(本文责编 郝丽芳)