第 49 卷第 2 期
2021 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 2
February，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200372

综 合 评 述

混凝土微生物自修复材料的研究进展

徐建妙，泮佳佳，程 峰，王远山，贾东旭，柳志强

(浙江工业大学生物工程学院，杭州 310014)

摘 要：混凝土裂缝会影响建筑美观并破坏其结构安全性，一种新型混凝土微生物自修复材料可利用生物矿化菌特有的矿化代谢机制智能化修复混凝土裂缝，实现混凝土材料的自感知与自愈合，弥补传统混凝土的裂缝修复效果差、修复成本高、修复环保压力大等缺点。针对这一环境友好型材料，运用 CiteSpace 和知识图谱技术对国内外近十年来研究进展进行文献计量分析，讨论其发展脉络、总体演变态势与前沿热点。最后结合系列应用成果，对混凝土微生物自修复材料的进一步发展提出了建议。

关键词：混凝土；自修复；生物矿化；可视化分析
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)02–0429–12
网络出版时间：2021–01–12



Research Progress of Concrete Microbial Self-healing Material

XU Jianmiao, *PAN Jiajia*, *CHENG Feng*, *WANG Yuanshan*, *JIA Dongxu*, *LIU Zhiqiang*
(College of Biotechnology and Bioengineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Concrete cracks will affect the building appearance and the structural safety. A novel type of concrete microbial self-healing material with the unique mineralization metabolic mechanism of bio-mineralizing bacteria can be used to repair concrete cracks intelligently and obtain the self-awareness and self-healing of concrete materials. This novel concrete microbial self-healing material can replace the conventional concrete with some disadvantages like poor repairing effect, high cost and even heavy environmental pressure. Recent development on the overall evolution, frontier hotspots and applications of this environment-friendly material by CiteSpace and knowledge map technology was represented.

Keywords: concrete; self-healing; biomineralization; visualization analysis

混凝土因其抗压性能和耐久性能优良而成为应用最广泛的建筑工程材料之一。然而，混凝土在硬化过程中水分的散失会形成干缩裂缝，水化过程中温度变化引起的胀缩现象会形成温度裂缝，外力撞击与荷载过大会导致荷载变形裂缝，以及地基施工质量存在差异会导致接茬缝的形成。De Rooij 等指出混凝土中的 0.05~0.10 mm 裂缝可由混凝土本身填充[1]，如裂缝过大则需要人为干预进行裂缝修复。裂缝是水分、氯离子等侵蚀性物质的入侵通道，而此类物质可诱发混凝土基质腐蚀，加速老化，影响建筑物结构完整性与安全性，显著缩短其服役寿命。尤其是一些水利工程等特殊应用，此类物质侵蚀造成的破坏力尤为显著。因此，不定期的检查和维护不可避免，人力与物力耗费甚重。据统计，在欧洲大约有一半的建筑预算是用于修复工作[2]。Van Breugel 曾于 2007 年曾指出：“提高建筑物的寿命将毫无疑问会减少人类活动对生物圈所产生的影响”[3]。

目前进行裂缝修复的方法包括结构补强法、外观修补法、裂缝灌浆法等。上述方法虽在一定程度上能填补裂缝，但在实施过程中暴露出工艺要求高、操作复杂、成本高昂、破坏混凝土结构

收稿日期：2020–05–27。　修订日期：2020–06–26。
基金项目：浙江省钱江人才 D 类项目(2017D26)。
第一作者：徐建妙(1982—)，男，博士，高级工程师。
通信作者：柳志强(1976—)，男，教授。

Received: 2020–05–27.　**Revised:** 2020–06–26.
First author: XU Jianmiao(1982–), male, Ph.D., Senior Engineer.
E-mail: xujianmiao@zjut.edu.cn
Corresponding author: LIU Zhiqiang(1976–), male, Professor.
E-mail: microliu@zjut.edu.cn

和功能等缺点。因此，开发对混凝土内部结构实行自诊断、自调节、自修复的智能混凝土已成为发展趋势。早在 1989 年，Chung 利用短切碳纤维初步实现混凝土材料的智能化，即实现混凝土的自修复[4]。经过众多学者多年潜心研究，共提出 5 种混凝土智能化方式，即结晶沉淀法[5]、渗透沉淀法[6–7]、纤维法[8–10]、微生物诱导碳酸盐沉淀技术(Microbial Induced Carbonate Precipitation，简称 MICP)[11–12]、形状记忆合金法(shape memory alloys，简称 SMA)[13–14]，其中 MICP 的智能化优势最为明显。

MICP 最初由 Ramachandran 等提出应用于混凝土样本的裂缝修复[15]。它是利用微生物自身的新陈代谢形成碳酸根离子，在环境中存在钙离子的情况下，析出碳酸钙结晶而实现生物矿化。相对于化学愈合剂，MICP 形成的碳酸钙沉淀与混凝土基质具有较好的相容性，且其原位修复特性使得该方法更为经济环保和智能化。因此，基于 MICP 而生的混凝土微生物自修复材料成为建筑与生物交叉领域的新兴探究材料。

CiteSpace 软件是专门为探测科学文献中的新趋势和突变而设计的。为了进一步了解以生物矿化为基础的混凝土微生物自修复材料的发展趋势并证实其广阔的发展前景，本文借助科学计量学软件 CiteSpace 检测和可视化近 10 a 来混凝土修复领域的研究热点，同时进一步分析生物矿化在混凝土自修复领域的研究进展，并以可视化聚类视图呈现其研究热度。本文有以下 3 个亮点：

1) 通过软件分析 2010 年—2019 年间发表的相关论文来揭示最近 3 年内出现的最新研究趋势。

2) 使用基于引文索引的扩展来构建数据集，这比用预定义的关键字列表定义快速增长的字段更有力。

3) 根据 CiteSpace 计算的指标来识别探究新趋势使得分析可以用新的数据重复，并且可以由不同的分析人员验证。

1 生物矿化在混凝土修复领域的地位

1.1 混凝土修复领域研究数据说明

以更具有影响力的 WoS 核心库(Web of Science)为数据来源，在主题模式下进行检索，分别以混凝土(concrete)和修复(healing)为主题词，限制时间区间为 2010 年—2019 年，删去重复或不可下载的文献后，由此所得的文献数量为 1 048 篇。将 1 048 篇文献数据以“全纪录与引用的参考文献”为记录内容，以纯文本为文件格式进行下载并保存，作为本研究的样本。利用 CiteSpace 对 1 048 篇文献的关键词进行量化分析，同时进行知识结构的可视化网络分析，以达到通过一定时期内相关研究成果中关键词出现的频率来判断研究主体对其关注程度的目的。CiteSpace 将每个关键词以节点的形式呈现于可视化网络图上，近 10 a 来对应关键词所累计出现的频次与数量可从节点年轮的大小与颜色深浅体现。此外，节点标签与关键词的字体大小反映的是对应关键词的引用频次高低，字体越大则表明该关键词引用频次越高，而各节点之间的连线代表着共现强度。在此基础上，采用 Log-likelihood rate(LLR)算法对所有关键词进行聚类，分析聚类后得出的聚类标签与关键词爆发点，从而证实生物矿化在混凝土生物修复中的地位愈来愈高。

1.2 关键词频次分析

表 1 是 2010 年—2019 年混凝土修复中频次大于 90 的关键词，这些关键词反映了混凝土修复领域的研究热点。除了“混凝土”为搜索关键词外、“自修复”反映了修复方式由被动修复向主动修复转变，“胶结材料”和“细菌”代表着修复剂主体由化学材料转变为以微生物为代表的生物类材料，剩余的热点关键词则是常用混凝土性能测定指标。

表 1 混凝土修复研究领域关键词频次排名

Table 1 Frequency ranking of keywords in the field of concrete healing

Keyword	Year	Frequence[1)]	Centrality[2)]
Concrete	2010	467	0.01
Self-healing	2010	334	0.04
Permeability	2010	170	0.03
Crack	2010	169	0.10
Bacteria	2010	130	0.16
Behavior	2012	124	0.00
Composite	2010	113	0.05
Cementitious material	2011	99	0.01

Note: 1) represents research fever; 2) means the keyword is on the center of the clustered field.

1.3 关键词突发性检验

突发是指一个变量的值在短期内发生了至少 1 次较大变化，而主题突变是指在某一主题领域中随着某一事件的发生在短时间内引起关注度改变的主题变化情况[16]。关键词作为主题领域的最小代表单元，分析关键词的变化可以从侧面动态地了解其所代表研究主题的发展情况[17]。

图 1 为混凝土修复关键词突发性检验图。由图 1 可知，2010 年—2019 年间突现强度较高的 36 个

关键词，体现了混凝土修复领域的热点问题。其中2014 年之前突现强度高的都指向各类化学愈合剂，而之后热度研究转向“自愈合”。值得注意的是最新的 5 个关键词(“生物矿化”、“胶囊”、“混合物”、“胶结剂”和“裂缝修复”)反映国内外近年来较为突出的研究主题为混凝土修复方式和愈合剂类型的转变，由被动修复转向主动智能修复，由化学材料转变为生物材料，这与关键词频次分析结果一致。

1.4　关键词聚类分析

通过 CiteSpace 的 LLR 算法对混凝土修复中关系紧密的关键词进行聚类，给每个关键词 1 个值，同一聚类中值最大的当选为该类别的代表，给它打上相应的标签，共产生 14 个聚类，如图 2 所示。所得聚类模块值(Q 值)为 0.739(一般认为 Q>0.3 意味着聚类结构显著)，聚类平均轮廓值(Mean Silhouette，简称 S 值)为 0.6891(一般认为 S>0.5 聚类类就是合理的)，说明该聚类视图的聚类结构显著，聚类合理。由图 2 可知，WoS 核心库中生物矿化和混凝土建筑交叉领域的研究可归纳为如下几个方面(按研究热点排序)：Ⅰ愈合效果；Ⅱ有利有弊；Ⅲ所处环境；Ⅳ胶凝材料；Ⅴ干湿循环；Ⅵ使用现状；Ⅶ：定量测验；Ⅷ：早期；Ⅸ：尿素分解菌；Ⅹ：机械性能；Ⅺ：微裂缝愈合模型(；Ⅻ：自修复分子晶体；ⅰ：霜、盐侵蚀；ⅱ：连续损伤应答。

Top 36 Keywords with the Strongest Citation Bursts

Keywords	Year	Strength	Begin	End	2010 - 2019
Precipitation	2010	2.7373	2010	2012	
Carbonation	2010	3.0772	2010	2015	
Induction heating	2010	2.6639	2010	2014	
Chemical	2010	5.4001	2010	2014	
Healing	2010	3.0907	2010	2013	
Porous asphalt concrete	2010	3.2934	2010	2013	
Crack width	2010	2.8597	2011	2013	
Release	2010	6.5945	2011	2015	
Crackes concrete	2010	3.0986	2011	2014	
Fatigue	2010	2.436	2011	2013	
Toughened epoxy composite	2010	3.6163	2011	2014	
Fatigue crack	2010	3.2882	2011	2015	
Adhesive	2010	3.2882	2011	2015	
Retardation	2010	3.6163	2011	2014	
Pva ecc	2010	2.4984	2011	2012	
System	2010	3.2626	2012	2014	
Water permeability	2010	4.4737	2012	2015	
Steel wool	2010	2.4087	2012	2013	
Further hydration	2010	2.4087	2012	2013	
Asphalt concrete	2010	3.2344	2013	2014	
Repair	2010	2.8908	2013	2015	
High volume	2010	2.929	2013	2014	
Cementation	2010	2.6496	2014	2015	
Diffusion	2010	2.9873	2014	2016	
Autogenous healing	2010	3.7367	2014	2016	
Growth	2010	2.5919	2015	2016	
Simulation	2010	2.5855	2015	2017	
Calcite	2010	2.5011	2015	2016	
Polyurethane	2010	3.0249	2015	2016	
Continued hydration	2010	3.4582	2015	2016	
Efficiency	2010	3.1436	2016	2017	
Biomineralization	2010	2.5386	2017	2019	
Capsule	2010	2.597	2017	2019	
Mixture	2010	2.6548	2017	2019	
Binder	2010	3.554	2017	2019	
Crack healing	2010	2.8454	2017	2019	

图 1　混凝土修复领域关键词突发性检验

Fig. 1　Burst detection of keywords in the field of concrete healing

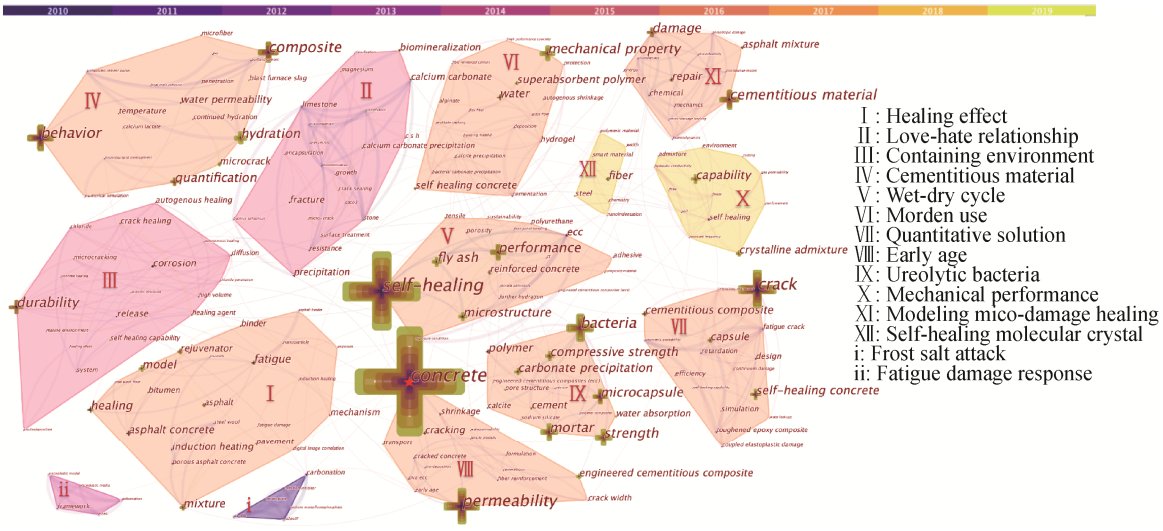


图 2　混凝土修复领域的关键词聚类视图

Fig. 2　Keyword view clustering in the field of concrete healing

将聚类色块和年份轴相对应，可以发现 2017 年后的聚类圈所占比例高达 71.4%且囊括绝大部分热点关键词。其中，显著性较高的关键词大部分出现在聚类圈Ⅴ(干湿循环)、Ⅶ(定量测验)和Ⅸ(尿素分解菌)，包括“细菌”、“微胶囊”和“自修复混凝土”等。此外，聚类圈Ⅱ首次提及生物矿化，其聚类标签为“有利有弊”说明随着生物技术的不断发展与各学科领域的合作交流，建筑领域的学者对

微生物的认知产生了巨大变化，即由生物酸腐蚀混凝土转向利用矿化菌实现混凝土自修复。上述结果表明，国内外的混凝土修复领域处于转型阶段，且以细菌作为生物愈合剂添加至混凝土材料中逐渐成为新兴领域并不断向前发展。

在生物类愈合剂中，尿素分解菌等矿化微生物已经取得部分系列成果。学者通过对这些生物矿化菌的试验研究确定：

(1) 矿化微生物的添加最高可有效修复 1 mm 以下的初期裂缝，开裂时间延长，其愈合率降低，超过 60 d 的裂缝很难愈合。

(2) 矿化微生物进行混凝土裂缝修复的最佳方式为水固化，且矿化菌的添加能提高混凝土抗压强度并降低渗水性。

(3) 生物矿化沉淀物的多晶型选择不是菌株特异性的，而受底物性质的强烈影响，即细菌附着在不同矿物基质上的能力不同。例如，钙质基质的存在促进了方解石细菌的外延生长，而球状球霰石形成在硅酸盐衬底上。

鉴于微生物矿化在混凝土修复方面的巨大潜力，混凝土微生物自修复材料内含的矿化微生物的矿化机理与应用成为一项新兴研究领域，对其研究热点的分析显得尤为重要。

2 混凝土微生物自修复材料的研究热点分析

为探究混凝土微生物自修复材料的研究热点，即了解近年来生物矿化在混凝土修复领域取得的系列成果，对近 10 a 来混凝土领域中生物矿化的研究进展进行检测和可视化，旨在阐明应用于混凝土修复领域的矿化菌的典型代谢机制，为混凝土微生物自修复材料的发展提供参考。

与上述分析方法一致，以更具有影响力的 WoS 核心库的主题模式下进行检索，以混凝土和生物矿化为主题词，限制时间区间为 2010 年—2019 年，删去重复或不可下载的文献后，由此所得的文献数量为 108 篇，利用 CiteSpace 对其进行数据分析。

2.1 混凝土微生物自修复材料的发展脉络

对收集的 108 篇有效文献进行时间统计(如图 3)，发现生物矿化在混凝土领域的研究数量呈稳步上升趋势。108 篇的数据量反映出将生物矿化作用应用于混凝土修复领域困难重重，需要解决的问题较多，但是也取得略微的成果。结合聚类时区图(如图 4)可以简单划分混凝土微生物自修复材料的演变历程。

2.1.1 萌芽阶段(2010 年—2012 年) 该阶段发文量共 18 篇，占比 16.7%。混凝土材料的诞生以 19 世纪波特兰水泥的出现为标志并快速发展，对混凝土日益增加的需求量促使资源的有限性与地球生态系统的安全性之间的矛盾愈发尖锐，对矿化微生物与混凝土的结合奠定了萌芽基础。由图 4 可知，学者于该阶段首次提出将“矿化微生物”和“混凝土”两者相结合，为混凝土材料领域开辟了新的研究方向。

2.1.2 拓展阶段(2013 年—2016 年) 拓展阶段累计发文量达 35 篇，占比 32.4%。由图 3 可知，2013 年—2015 年的发文量与萌发阶段的发文量处于持平状态，但于 2016 年呈现较为明显的增加趋势。拓展阶段的研究视角是基于混凝土机械性能、水泥复合材料、表面修复方式以及微观测试方式(如 X 射线衍射)等混凝土基础指标和将矿化生物应用于混凝土的储备技术。这些基础探究越深入，对混凝土微生物自修复材料的发展的促进作用越大。这一点可以从 2016 年的发文量有较为明显的增加可以体现。

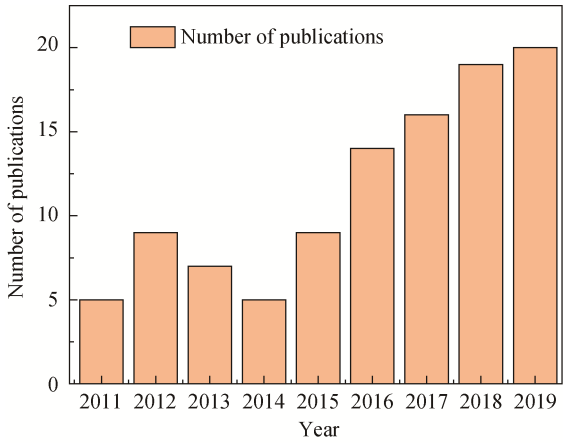


图 3 生物矿化与混凝土交叉领域的发文情况

Fig. 3 Number of publications in the intersection of biomineralization and concrete

2.1.3 发展阶段(2017 年—2019 年)

水泥混凝土行业属于高能耗和高排放产业，随着 2016 年 11 月 4 日《巴黎协定》正式生效，环保风暴席卷全球，低碳经济的探讨热度方兴未艾，国际环境条约缔约国的队伍不断扩大，因此加快全球混凝土行业转型升级，实现低碳经济的进程势在必行[18]。在这一低碳大背景下，2017 年之前的所取得的多元化研究方法与较为全面的基础性能指标便为混凝土微生物自修复材料的实践探索提供了强有力的保证。因此，2017 年—2019 年是混凝土微生物自修复材料的研究快速发展时期，发文量达 55 篇，占

比 50.9%。值得注意的是 2017 年和 2018 年主要集中于对矿化微生物的探究，包括矿化菌株的矿化机制、与混凝土的兼容性等。在取得一系列成果后，2019 年其探究热点聚焦于将矿化微生物与混凝土结合的实践，借助新兴生物技术促进绿色混凝土产业的健康发展。

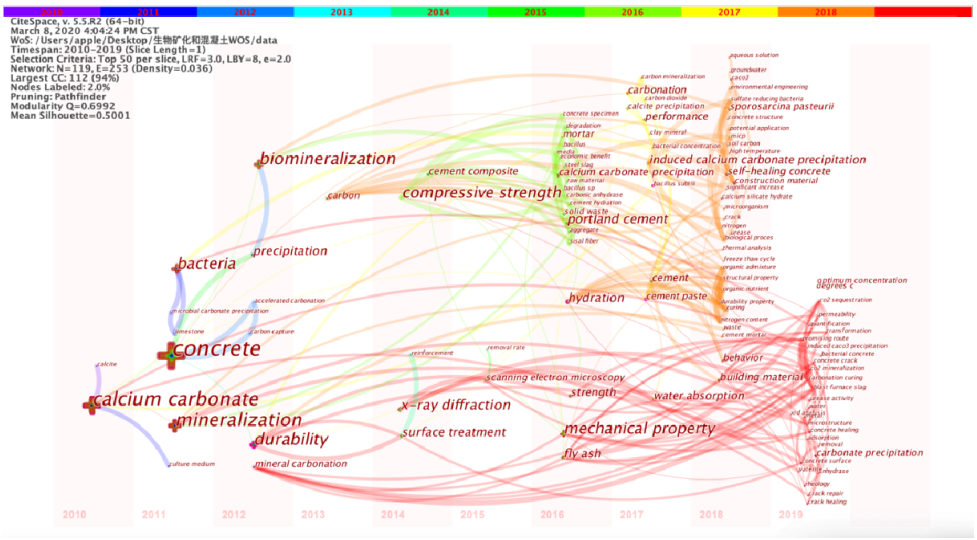


图 4　生物矿化与混凝土交叉领域的聚类时区图

Fig. 4　Clustering time zone map of the intersection of biomineralization and concrete

2.2　混凝土微生物自修复材料的总体发展趋势

2.2.1　被引机构和国家分布　　混凝土微生物自修复材料研究的 108 篇文献主要来自中国、美国、印度等 12 个国家，如图 5 所示。近年来，以浙江大学和东南大学为代表的中国和以普渡大学和哥伦比亚大学为代表的美国成为混凝土微生物自修复材料研究的主力军，其发文总数分别占到了总量的 38.7% 和 13.3%。以塔帕大学为代表的印度的发文量亦不断增加，近 3 年其发文占比达 12%。此外，同济大学、根特大学、代尔夫特大学亦在该领域做出较多贡献。如同济大学的徐晶指出钙源种类与脲酶矿化菌诱导矿化沉淀的 3 个过程无关，但有机钙源可通过为菌体提供营养从而提高其矿化效能[19]，降低初始钙离子浓度有利于增强矿化菌的非脲酶代谢作用，提高对有机钙源的转化率而增强矿化作用[20]；根特大学的 Wang J Y 与 Belie N D 等指出利用硅藻土作为载体可显著提高矿化菌的存活率，能够实现 0.15~0.17 mm 范围内裂缝的完全自修复[21]。Belie N D 还证实微生物生物质层的存在会降低胶结材料的渗透性能，从而增加混凝土抗碳化、抗氯化物迁移及抗冻融的能力[22]。由此可见，各国对智能混凝土的关注度不断增加，形成了“大中心聚集、小中心扩散”的分布模式，且各高校和国家合作正在进一步加深。

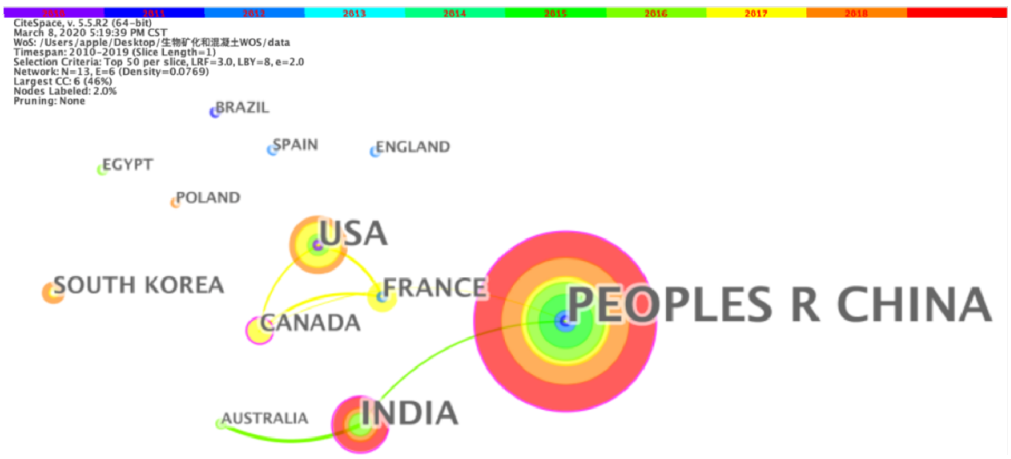


图 5　生物矿化与混凝土交叉领域研究国家

Fig. 5　Research countries in the intersection of biomineralization and concrete

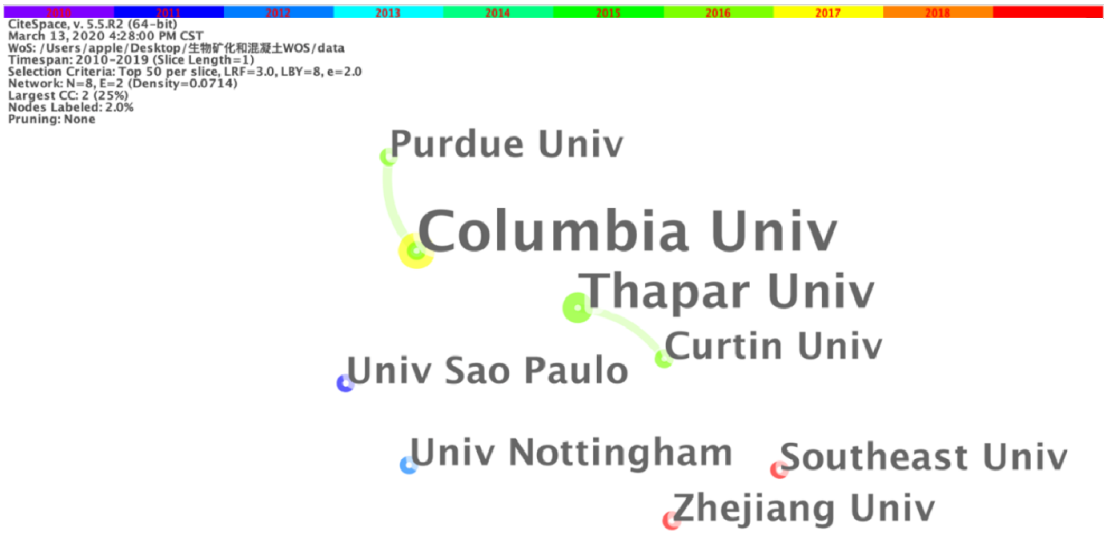


图 6 生物矿化与混凝土交叉领域研究核心机构

Fig. 6 Core research institutions in the intersection of biomineralization and concrete

2.2.2 学科领域发展 图 7 显示了由学科类别组成的网络。该图经过网络规模的简化，保留了最显著的连接。由图 7 可知，最常见的分类是材料科学，它有最大的圆圈，其次是工程学。结合表 2

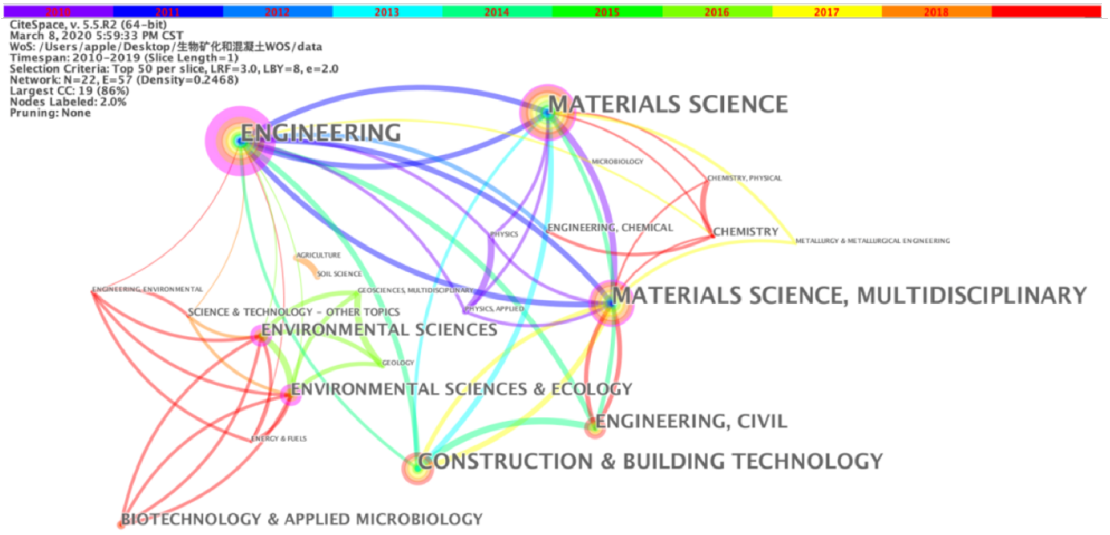


图 7 生物矿化与混凝土交叉领域的学科分布

Fig. 7 Disciplinary map of the intersection of biomineralization and concrete

列出的生物矿化与混凝土交叉领域学科分布情况，可以看出工程学和材料科学等建筑相关领域是前期探究主流，而近期环境科学、生物技术与应用微生物学等与环保相关的学科崭露头角。此外，工程学和环境科学这一类别的一些引用环呈红色，说明这个学科的论文数量迅速增加。虽然生物类别的论文相对较少，但具有较高参考价值。生物类学科的出现说明混凝土行业势必向更为绿色的方向发展，且生物矿化领域学科交叉性丰富，各领域研究者应开展更多的合作，共同促进生物矿化与混凝土修复更好地融合，助力混凝土微生物自修复材料的快速发展。

表 2 生物矿化与混凝土交叉领域学科分布情况

Table 2 Disciplinary distributions in the intersection of biomineralization and concrete

Frequence[1)]	Centrality[2)]	Category
46	0.15	Material Science
45	0.84	Engineering
31	0.00	Construction & Building Technology
13	0.21	Environmental Sciences
11	0.00	Biotechnology & Applied Microbiology
5	0.05	Chemistry

Note: 1) represents research fever; 2) means the keyword is on the center of the clustered field.

2.2.3　被引作者和论文　对高被引作者和论文的选取标准因检索者而异。本文认定历年被引频次最高的前 50 篇论文作为高被引论文，对应的作者为核心作者。利用 CiteSpace 对 2010 年—2019 年间共 108 篇文献进行共被引分析确定具有高被引作者和文献。图 8 为被引作者网络图，由图 8 可知大部分作者倾向于相对稳定的合作集群，每个集群通常包含两个或更多的核心作者。其中，混凝土微生物自修复材料最具代表性的作者是 Willem De Muynck[23]，共发表了 27 篇相关文章，其中被引频次最高的文章为《Microbial carbonate precipitation in construction materials：A review》，该文献探讨了矿化沉淀物的晶形影响因素并分析最具有应用优势的脲酶菌的优劣。Navdeep K Dhami[24]、朱婷婷[25]、Adrienne J,Phillips[26]和 Mostafa Seifan[27]阐述矿化菌的不同矿化机制，包括光合作用、硫酸盐还原、氨化作用、尿素分解、硝酸盐还原以及有机酸转化为碳酸钙。根据上述高被引文献内容，本文对典型矿化菌群落进行归类汇总并阐述其具体代谢机制，其结果如表 3 所示。

作为另一名具有爆发点的被引作者 Carlos Rodriguez-Navarro[28]，其 burst 值高达 2.80。他在《Influence of Substrate Mineralogy on Bacterial Mineralization of Calcium Carbonate Implications for Stone Conservation》中证实异养细菌在细菌碳酸钙矿化中的多晶型选择不是菌株特异性的，而是受底物性质的强烈影响。将生物矿化菌应用在混凝土领域处于兴起阶段，因此该篇文章近年来被交叉领域的学者广泛引用。

Varenyam Achal[29]、Wasim Khaliq[30]、George D O，Okwadha[31]和徐晶[32–33]等多位学者在寻找高效矿化菌、裂缝修复方式和矿化菌的应用方面都做出较大贡献，且 Van Tittelboom 指出由矿化菌实现裂缝自主愈合机制的大规模应用是可能的[34]。

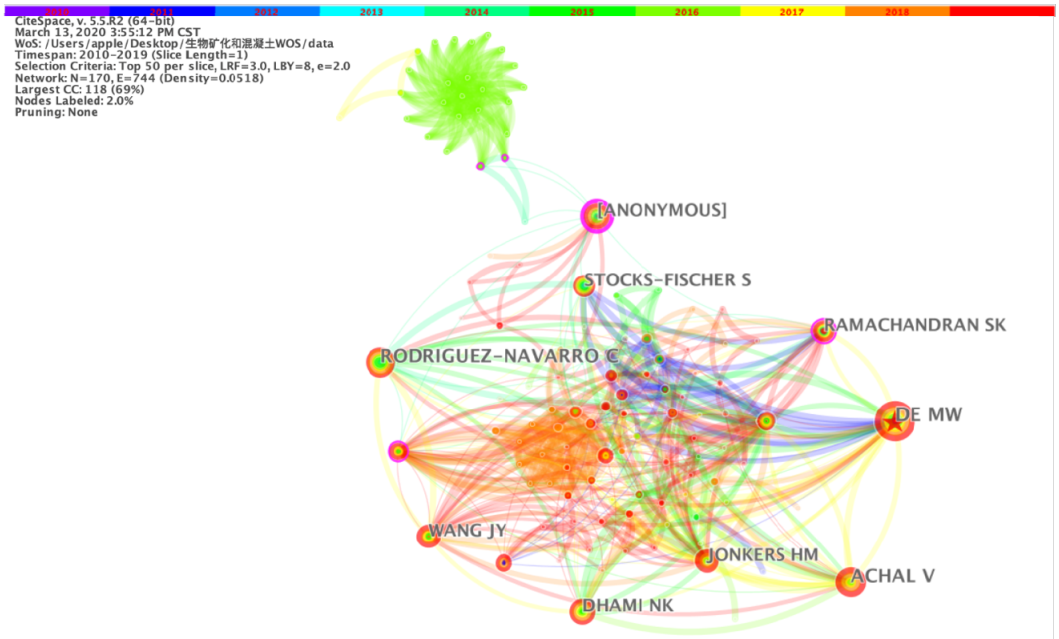


图 8　生物矿化与混凝土交叉领域研究被引作者

Fig. 8　Cited authors in the intersection of biomineralization and concrete

2.3　研究热点

关键词作为主题领域的最小代表单元，分析关键词的变化可以从侧面动态地了解其所代表研究主题的发展情况[17]。表 4 为 2010 年—2019 年混凝土微生物自修复材料中频次大于 10 的关键词，这些关键词反映了该交叉领域的研究热点。除了“混凝土”和“生物矿化”为搜索关键词外、“碳酸钙”和“细菌”反映了修复剂主体逐渐转向以微生物为代表的生物类材料。剩余未呈现在表格中的热点关键词可从关键词共现网络(如图 9 和图 10)中查看，其是常用混凝土性能测定指标。

图 11 为通过 CiteSpace 的 LLR 算法得到的生物矿化与混凝土交叉领域的关键词聚类视图。由图 11 可知，所得 Q 值为 0.459 9，S 值为 0.545 9，说明该聚类视图的聚类结构显著，聚类合理，能够进行研究热点分析。

表 3 诱导碳酸钙沉淀的不同微生物及其代谢机制

Table 3 Different microorganisms of inducing calcium carbonate precipitation and their metabolic mechanisms

Mechanism of precipitation			Microorganism	Metabolic mechanism
Autotrophic pathways		Non-methylotrophic methanogenesis	*Methanogenic archaea*[35]	$CO_2+4H_2\rightarrow CH_4+2H_2O$ $CH_4+SO_4^{2-}\rightarrow HCO_3^-+HS^-+H_2O$ $Ca^{2+}+2HCO_3^-\rightarrow CaCO_3+CO_2+H_2O$
		Photosynthesis	*Chlorella vulgaris*[36–37]	$CO_2+H_2O \xrightarrow{\text{Oxygenic Photosynthesis}} (CH_2O)+O_2$ $CO_2+2H_2S+H_2O \xrightarrow{\text{Anoxygenic Photosynthesis}} (CH_2O)+2S+2H_2O$ $2HCO_3^-\rightarrow CO_3^{2-}+CO_2+H_2O$ $CO_3^{2-}+H_2O\rightarrow HCO_3^-+OH^-$
Heterotrophic pathways	Assimilation	Ammonification	*Myxococcus xanthus*[38–40]	Amino acid$+O_2\rightarrow NH_3+CO_2+H_2O$ $NH_3+H_2O\rightarrow NH_4^++OH^-$ $OH^-+CO_2\rightarrow HCO_3^-$ $HCO_3^- \xrightarrow{\text{Alkaline condition}} CO_3^{2-}+H^+$ $Ca^{2+}+CO_3^{2-}\rightarrow CaCO_3$
		Ureolysis	*Sporosarcina ginsengisoli*[41–42] *Bacillus cereus*[43] *Bacillus sphaericus*[44–45]	$CO(NH_2)_2+H_2O \xrightarrow{\text{Microorganism}} NH_2COOH+NH_3$ $NH_2COOH+H_2O\rightarrow NH_3+H_2CO_3$ $2NH_3+2H_2O\rightarrow 2NH_4^++2OH^-$ $2OH^-+H_2CO_3\rightarrow CO_3^{2-}+2H_2O$ $Ca^{2+}+\text{Cell}\rightarrow \text{Cell-}Ca^{2+}$ $\text{Cell-}Ca^{2+}+CO_3^{2-}\rightarrow \text{Cell-}CaCO_3$
	Dissimilation	Denitrification	*Pseudomonas denitrificans*[46] *Diaphorobacter nitroreducens*[47]	Organic compound$+a NO_3^-+bH^+ \xrightarrow{\text{Denitrification}}$ $cCO_2+dH_2O+eN_2$ $CO_2+2OH^-\rightarrow CO_3^{2-}+H_2O$ $Ca^{2+}+CO_3^{2-}\rightarrow CaCO_3$
		Sulfate reduction	*Desulfovibrio* sp.[48]	$CaSO_4+2(CH_2O)\rightarrow CaS+2CO_2+2H_2O$ $CaCO_3+2H_2O\rightarrow Ca(OH)_2+H_2S$ $CO_2+H_2O\rightarrow H_2CO_3$ $Ca(OH)_2+2H_2CO_3\rightarrow CaCO_3+2H_2O$
		Bacterial metabolic conversion of organic acid	*Pseudomonas*[49] *Bacillus pumilus*[50] *Micrococcus* sp.[51]	$CaC_6H_{10}O_6+6O_2 \xrightarrow{\text{Metabolism Conversion}} CaCO_3+5CO_2+5H_2O$
		Respiration	Carbonate-mineralization microbe[52–53]	Organic matter$+O_2+H_2O \xrightarrow{\text{Enzyme}} CO_2+H_2O+\text{Energy}$ $CO_2+H_2O\rightarrow H_2CO_3$ $Ca(OH)_2+2H_2CO_3\rightarrow CaCO_3+2H_2O$

表 4 生物矿化与混凝土交叉领域关键词频次排名

Table 4 Ranking of keywords in the intersection of biomineralization and concrete

Keyword	Year	Frequency[1)]	Centrality[2)]
Concrete	2011	42	0.35
Mineralization	2011	21	0.20
Calcium carbonate	2011	15	0.20
Durability	2012	15	0.14
Biomineralization	2012	15	0.16
Bacteria	2011	14	0.21

Note:1) represents research fever;2) means the keyword is on the center of the clustered field.

由图 11 可知，WoS 核心库中生物矿化和混凝土建筑交叉领域的研究可归纳为如下几个方面(按研究热点排序)：Ⅰ：脲酶辅助碳酸钙矿化；Ⅱ：基于工业固体废物的加气混凝土：生物修复效率、Ⅳ：天然纤维增强水泥复合材料、Ⅴ：低氮环境、Ⅵ：目前的挑战。聚类圈排序表明领域研究热点趋势，聚类圈Ⅰ为脲酶辅助碳酸钙沉淀，聚类圈Ⅵ中更多的指向其他矿化菌。这一结果不仅证实生物矿化在混凝土裂缝修复中的应用研究成为近年来混凝土建筑科学领域的热点，还表明脲酶矿化菌在混凝土领域的应用成熟于其他矿化菌(如硫酸盐还原菌)并取得一定的成果，这与被引频次最高的文献所述的内容刚好契合。此外，聚类圈Ⅵ指出未来我们将聚焦于寻找更多高效矿化菌并进行工程应用。结合聚类色块与时间轴，生物矿化在混凝土建筑领域的系列热点领域在 2015 年之后。碍于混凝土微生物自修复材料的研究基础较为薄弱，该新兴领域需要更多的学者加入推动其更好地发展。

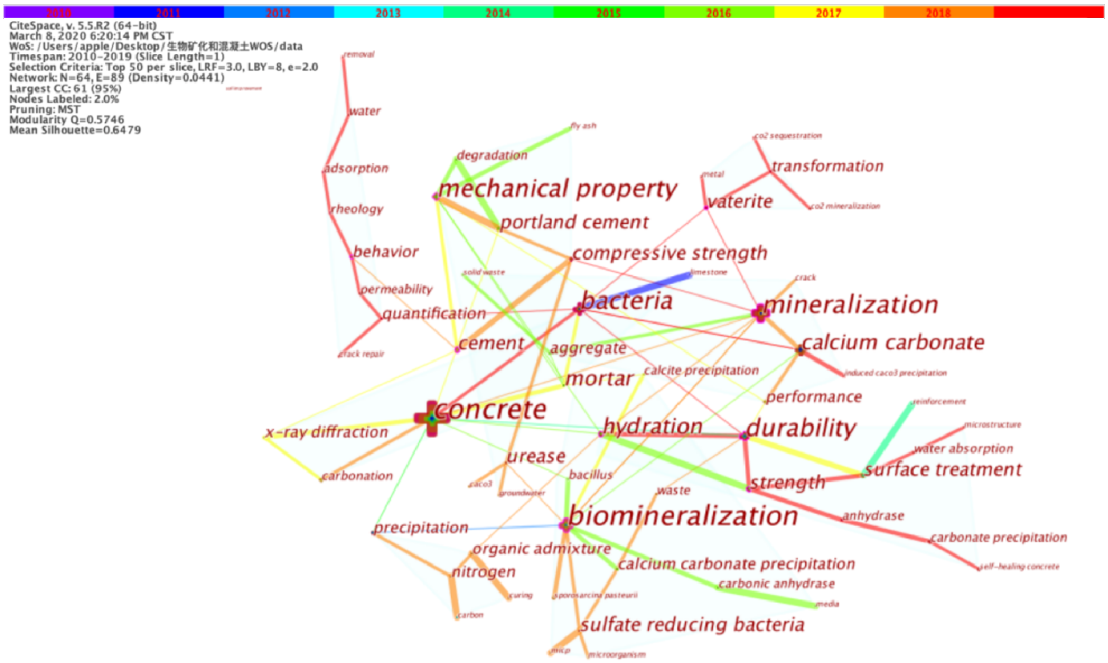


图 9　关键词共现中介中心性网络

Fig. 9　Keyword co-occurrence Betweenness centrality network

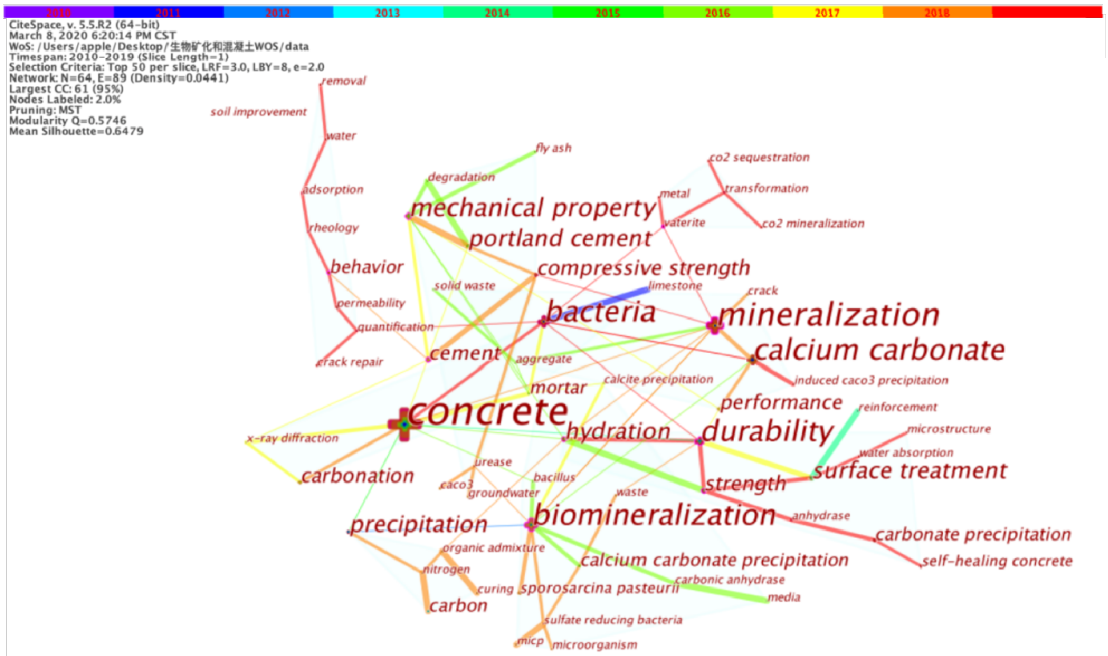


图 10　关键词共现频次网络

Fig. 10　Keyword co-occurrence frequency network

3　结论与展望

1998 年，丹麦首次提出绿色混凝土，旨在通过减少工程建设施工中水泥的使用量，实现丹麦于 1997 年签署的《京都议定书》内容，即 5 a 内丹麦的 CO_2 排放量由 2%降低至 1.5%。随着研究不断深入，学者发现以化学方式开发的替代性胶凝材料或骨料去替换混凝土，从而降低混凝土使用量，实现碳排放量的降低较为局限。生物矿化菌在混凝土领域的广阔应用前景为混凝土行业绿色化开辟了新的发展路径。利用科学计量学软件 CiteSpace 分析近十年的相关文献得出混凝土微生物自修复材料的主题演变趋势，结果显示微生物矿化菌的高效性、多样性和修复效率是研究热点。此外，经综合分析矿化

菌成核位点与具体代谢机制，含有脲酶的细菌在短时间内可以形成大量的脲酶且矿化效果优于其他矿化菌，因此利用脲酶实现碳酸钙沉淀被更多的应用于保护历史建筑等各个行业中。

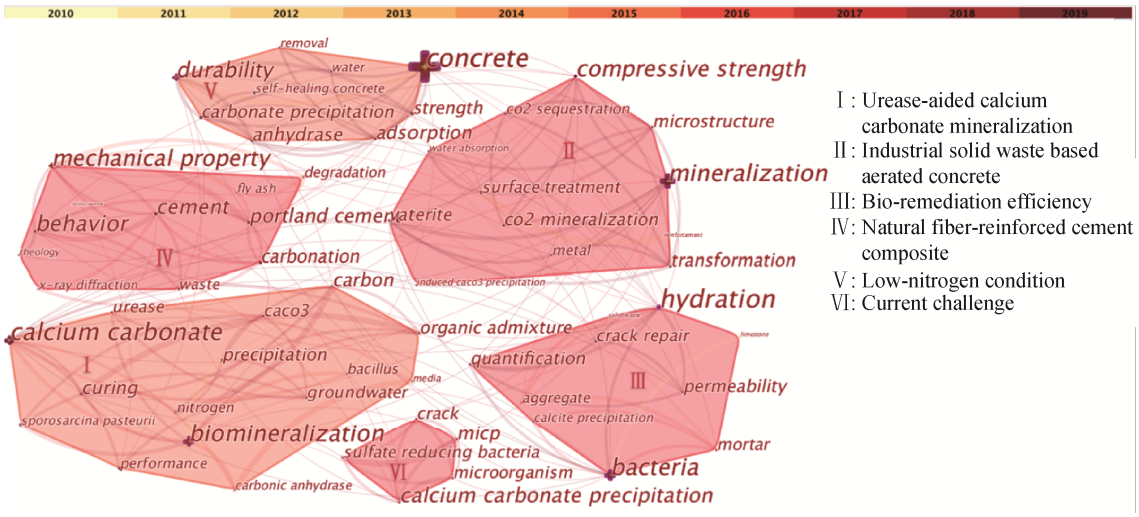


图 11 生物矿化与混凝土交叉领域的关键词聚类视图

Fig. 11 Keyword view clustering of the intersection of biomineralization and concrete

在国际环保政策的助力下，矿化菌的应用已有重要成果，但环境因素的区域性亦会导致相同的矿化菌的修复效果依旧存在差异。此外，微生物自修复修复技术还未完全成熟，混凝土生物自修复材料的普及程度亦有待加强，因此目前混凝土微生物材料仅为实验室水平，还未大规模实施。主要原因如下[54–55]：

1) 混凝土微生物自修复材料的菌种选择有待优化。考虑到混凝土内部为高碱环境，目前应用较多的为较强矿化活性的嗜碱菌或者较强存活能力的芽孢杆菌。因芽孢可存活 10 a 乃至更长时间，加之裂缝的形成利于进入的氧气和水分对芽孢的萌发效能，所以芽孢优异的抗逆性会显著提高了矿化菌在混凝土基质中的存活率，从而增强了修复效能。此外，由于混凝土基质内部为微氧或厌氧环境，因此好氧菌的矿化能力不如厌氧脲酶矿化菌的强。随着服役年限的增加，部分营养物质会逐渐流失，这不利于微生物进行矿化作用实现裂缝的自修复。因此，需要寻找在无氧或有氧环境下都具有较强耐碱性和矿化能力的优质菌种，并需提高芽孢的萌发效率和利用混凝土基质进行矿化过程的能力。利用生命力顽强的真菌制备生物自修复剂有可能实现上述目的。

2) 混凝土微生物自修复材料的微生物载体有待进一步探究。为了提高微生物在混凝土基质中较为恶劣的存活环境，除了选择较为优质的菌种外，较为合适的微生物载体亦是一个提高微生物存活率的方式。在混凝土微生物自修复材料的使用过程中，微生物长期稳定地存活于载体中，当载体感触到混凝土基质出现微裂缝时便破裂释放出矿化菌，进行微裂缝的自修复。Jonkers[56]指出将矿化菌固载在陶粒上会延长矿化菌的矿化性能 6 个月以上，但这远远无法满足实际工程应用。因此，迫切需要寻找稳定性高、弹性适宜、抗渗水性能优异且与混凝土基质兼容性好的优良微生物载体，以提高矿化菌的持久生物活性。

3) 混凝土微生物自修复材料的材料分布均匀性和使用剂量还存在问题。若自修复材料营养物质含量越高，材料分布越均匀，则其修复性能可能越强，但这可能会提高混凝土成本，同时不利于混凝土基质的稳定性。若自修复材料含量过低，则与微裂缝匹配效率不够快而引起最终修复效果大打折扣。此外，随着服役年限的增加，菌剂中的营养成分会逐渐流失，这不利于菌剂的修复效果。因此，如何平衡微生物自修复材料制备成本与不同混凝土建筑使用剂量的分配、减少营养物质的流失速率是需要进一步量化的问题。

4) 混凝土微生物自修复材料与混凝土基质兼容性问题还有待解决。微生物自修复材料自身的强度、耐久性以及与混凝土基质是否匹配是影响该材料是否能够实际应用的基础指标。若该材料自身强度较低，耐久性较差会引起部分自修复菌剂的流失而造成无法在初期对微裂缝进行修复，从而影响最终的修复效果。此外，兼容性较差的微生物自修

复材料会引起混凝土基质机械性能显著降低，这不利于混凝土建筑的安全性。因此，还需要对微生物自修复材料在兼容性上的衰变规律进行补充。

5) 混凝土微生物自修复材料缺乏应用标准。一种新型材料的制备与应用需要一套完整的评估指标对其进行评定，但目前的探究关注点局限于短期内的矿化性能，还未构建完善的裂缝修复评价体系和长期矿化性能的预判指标来快速判定修复效能、环境友好性，从而无法准确判定该材料是否为适宜的自修复材料。

距离混凝土微生物自修复材料成为高效、环保、经济的完善技术还需要大量的实验探索，这需要微生物学家、土木工程师、遗迹保护学者、环境学家、地质学家和化学家等各学科专家协同研究，推动这一交叉领域创新发展，让混凝土微生物自修复材料这一新型环境友好的科研成果走入土木建筑、水利电力与交通运输行业，实现混凝土行业绿色化的梦想蓝图。

参考文献:

[1] DE ROOIJ M, VAN TITTELBOOM K, DE BELIE N, et al. Self-healing Phenomena in Cement-based Materials[M]. Spring, 2013: 217–239.

[2] CAILLEUX E, POLLET V. Investigations on the development of self-healing properties in protective coatings for concrete and repair mortars[C]//2nd Int. Conf. on Self Healing Materials, Chicago, American, 2009: 1–4.

[3] VAN BREUGEL K. Is there a market for self-healing cement-based materials[C]//1st Int Conference on Self-Healing Materials, Noordwijk, Netherland, 2007: 1–10.

[4] 赵成功, 牛涌. 仿生智能混凝土在实际工程中的运用[J]. 城市建设理论研究(电子版), 2014(36): 9974–9975.
ZHAO Chenggong, NIU Yong. Theoret Res Urban Cconstr (in Chinese), 2014(36): 9974–9975.

[5] HUANG H, YE G, DAMIDOT D. Characterization and quantification of self-healing behaviors of microcracks due to further hydration in cement paste[J]. Cem Concr Res, 2013, 52(10): 71–81.

[6] LUO M, QIAN C X, LI R Y. Factors affecting crack repairing capacity of bacteria-based self-healing concrete[J]. Constr Build Mater, 2015, 87: 1–7.

[7] ROIG-FLORES M, PIRRITANO F, SERNA P, et al. Effect of crystalline admixtures on the self-healing capability of early-age concrete studied by means of permeability and crack closing tests[J]. Constr Build Mater, 2016, 114: 447–457.

[8] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794–797.

[9] KESSLER M R, SOTTOS N R, WHITE S R. Self-healing structural composite materials[J]. Compos Part A Appl Sci Manuf, 2003, 34(8): 743–753.

[10] BLAISZIK B J, KRAMER S L, OLUGEBEFOLA SC, et al. Selfhealing polymers and composites[J]. Annu Rev Mater Res, 2010, 40: 179–211.

[11] JONKERS H M, THIJSSEN A, MUYZER G, et al. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete[J]. Ecol Eng, 2010, 36(2): 230–235.

[12] STOCKS-FISHER S, GALINAT J K, BANG S S. Microbiological precipitation of $CaCO_3$[J]. Soil Biol Biochem, 1999, 31(11): 1563–1571.

[13] CUI D, PING G. Rehabilitation of concrete beam by using martensitic shape memory alloy strands[J]. Adv Mater Res, 2011, 243: 5527–5530.

[14] SHIN M, ANDRAWES B. Emergency repair of severely damaged reinforced concrete columns using active confinement with shape memory alloys[J]. Smart Mater Struct, 2011, 20(6): 065018.

[15] RAMACHANDRAN S K, RAMAKRISHNAN V, BANG S S. Remediation of concrete using microorganisms[J]. ACI Mater J, 2001, 98(1): 3–9.

[16] 李勇, 安新颖, 赵迎光. 结合知识组织体系的突发主题监测研究[J]. 情报理论与实践, 2013(5): 120–123.
LI Yong, AN Xinyin, ZHAO Yingguang. Inform Studies: Theory Appl (in Chinese), 2013(5): 120–123.

[17] 王梦婷. 基于突变检测的主题突变分析研究[J]. 情报科学, 2016, 34(12): 36–39.
WANG Mengting. Inform Sci (in Chinese), 2016, 34(12): 36–39.

[18] 边永民. 《美墨加协定》构建的贸易与环境保护规则[J]. 经贸法律评论, 2019(4): 27–44.
BIAN Yongmin. Busin Econ Law Rev (in Chinese), 2019(4): 27–44.

[19] 徐晶, 杜雅莉, 白慧莉. 脲解型微生物诱导碳酸钙沉积研究[J]. 功能材料, 2016, 47(4): 4001–4005.
XU Jing, DU Yali, BAI Huili. J Funct Mater (in Chinese), 2016, 47(4): 4001–4005.

[20] 徐晶, 姚武. 微生物非脲解作用诱导碳酸钙沉积研究[J]. 同济大学学报 (自然科学版), 2013, 41(10): 1542–1546.
XU Jing, YAO Wu. J Tongji Univ (Nat Sci) (in Chinese), 2013, 41(10): 1542–1546.

[21] WANG J Y, BELIE N D, VERSTRAETE W. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete[J]. J Ind Microbiol Biotechnol, 2012, 39(4): 567–577.

[22] WILLEM D M, DIETER D, NELE D B, et al. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(7): 1005–1014.

[23] MUYNCK W D, BELIE N D, VERSTRAETE W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review[J]. Ecol Eng, 2010, 36(2): 118–136.

[24] DHAMI N K, REDDY M S, MUKHERJEE A. Biomineralization of calcium carbonates and their engineered applications: a review[J]. Front Microbiol, 2013, 4(314): 314.

[25] TINGTING Z, MARIA D. Carbonate Precipitation through microbial activities in natural environment, and their potential in biotechnology: a review[J]. Front Bioeng Biotech, 2016. doi:10.3389/fbioe.2016.00004.

[26] PHILLIPS A J, GERLACH R, LAUCHNOR E, et al. Engineered applications of ureolytic biomineralization: a review[J]. Biofouling, 2013, 29(6): 715–733.

[27] SEIFAN M, SAMANI A K, BERENJIAN A. Bioconcrete: next generation of self-healing concrete[J]. Appl Microbiol Biot, 2016, 100(6): 2591–2602.

[28] RODRIGUEZ-NAVARRO C, JROUNDI F, SCHIRO M, et al. Influence of substrate mineralogy on bacterial mineralization of calcium carbonate: implications for stone conservation[J]. Appl Environ Microb, 2012, 78(11): 4017–4029.

[29] ACHAL V, MUKHERJEE A, REDDY M S. Microbial, concrete: way

to eenhance the durability of building structures[J]. J Mater Civil Eng, 2010, 23(6): 730–734.

[30] KHALIQ W, EHSAN M B. Crack healing in concrete using various bio influenced self-healing techniques[J]. Constr Build Mater, 2016, 102: 349–357.

[31] OKWADHA G D O, LI J. Optimum conditions for microbial carbonate precipitation[J]. Chemosphere, 2010, 81(9): 1143–1148.

[32] XU J, WANG X Z, WANG B B. Biochemical process of ureolysis-based microbial $CaCO_3$ precipitation and its application in self-healing concrete [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2018, 102(7): 3121–3132.

[33] XU J, WANG X Z. Self-healing of concrete cracks by use of bacteria-containing low alkali cementitious material[J]. Constr Build Mater, 2018, 167(10): 1–14.

[34] VAN TITTELBOOM K, WANG J, ARAUJO M, et al. Comparison of different approaches for self-healing concrete in a large-scale lab test[J]. Constr Build Mater, 2016, 107: 125–137.

[35] CASTANIER S, GAËLE LE MÉTAYER-LEVREL, PERTHUISOT J P. Ca-Carbonates Precipitation and Limestone Genesis-the Microbiogeologist Point of View[J]. Sediment Geol, 1999, 126(1-4): 9–23.

[36] RAMANAN R, KANNAN K, DESHKAR A, et al. Enhanced algal CO_2 sequestration through calcite deposition by Chlorella sp. and Spirulina platensis in a mini-raceway pond[J]. Bioresource Technol, 2010, 101(8): 2616–2622.

[37] WANG X, FENG Y, LIU J, et al. Sequestration of CO_2 discharged from anode by algal cathode in microbial carbon capture cells (MCCs)[J]. Biosens Bioelectron, 2010, 25(12): 2639–2643.

[38] ETTENAUER J, PIÑAR G, STERFLINGER K, et al. Molecular monitoring of the microbial dynamics occurring on historical limestone buildings during and after the in situ application of different bio-consolidation treatments[J]. Sci Total Environ, 2011, 409(24): 5337–5352.

[39] JROUNDI F, ANTONIA FERNÁNDEZ-VIVAS, RODRIGUEZ-NAVARRO C, et al. Bioconservation of deteriorated monumental calcarenite stone and identification of bacteria with carbonatogenic activity[J]. Microb Ecol, 2010, 60(1): 39–54.

[40] RODRIGUEZ-NAVARRO C, RODRIGUEZ-GALLEGO M, BEN CHEKROUN K, et al. Conservation of ornamental stone by *Myxococcus xanthus*-induced carbonate biomineralization[J]. Appl Environ Microbiol, 2003, 69(4): 2182–2193.

[41] ACHAL V, PAN X, FU Q, et al. Biomineralization based remediation of As(Ⅲ) contaminated soil by Sporosarcina ginsengisoli[J]. J Hazard Mater, 2012, 201–202: 178–184.

[42] GAT D, TSESARSKY M, SHAMIR D, et al. Accelerated microbialinduced $CaCO_3$ precipitation in a defined coculture of ureolytic and non-ureolytic bacteria[J]. Biogeosciences, 2014, 11(10): 2561–2569.

[43] KUMARI D, LI M, PAN X, et al. Effect of bacterial treatment on Cr(VI) remediation from soil and subsequent plantation of Pisum sativum[J]. Ecol Eng, 2014, 73: 404–408.

[44] SEIFAN M, EBRAHIMINEZHAD A, GHASEMI Y, et al. Amine-modified magnetic iron oxide nanoparticle as a promising carrier for application in bio self-healing concrete[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2018, 102(1): 175–184.

[45] SEIFAN M, SARMAH A K, SAMANI A K, et al. Mechanical properties of bio self-healing concrete containing immobilized bacteria with iron oxide nanoparticles[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2018, 102(10): 4489–-4498.

[46] KARATAS I. Microbiological improvement of the physical properties of soils[M]. Dissertations & Theses Gradworks, 2008.

[47] ERŞAN Y Ç, BELIE N, BOON N. Microbially induced $CaCO_3$ precipitation through denitrification: an optimization study in minimal nutrient environment[J]. Biochem Eng J, 2015, 101: 108–118.

[48] BRAISSANT O, DECHO A W, DUPRAZ C, et al. Exopolymeric substances of sulfate-reducing bacteria: interactions with calcium at alkaline pH and implication for formation of carbonate minerals[J]. Geobiology, 2007, 5(4): 401–411.

[49] ZAMARREÑO D V, INKPEN R, MAY E. Carbonate crystals precipitated by freshwater bacteria and their use as a limestone consolidant[J]. Appl Environ Microbiol, 2009, 75(18): 5981–5990.

[50] DASKALAKIS M I, RIGAS F, BAKOLAS A, et al. Vaterite bio-precipitation induced by Bacillus pumilusisolated from a solutional cave in Paiania, Athens, Greece[J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2015, 99: 73–84.

[51] TIANO P, BIAGIOTTI L, MASTROMEI G. Bacterial bio-mediated calcite precipitation for monumental stones conservation: methods of evaluation[J]. J Microbiol Methods, 1999, 36(1/2): 139–145.

[52] 成亮, 钱春香, 王瑞兴, 等. 碳酸岩矿化菌诱导碳酸钙晶体形成机理研究[J]. 化学学报, 2007, 065(19): 2133–2138.
CHEN Liang, QIAN Chunxiang, WANG Ruixing, et al. Acta Chim Sin (in Chinese), 2007, 065(19): 2133–2138.

[53] KUNAMINENI V, MEENA M, SHIRISH V D. Bacteria based self healing concrete – A review[J]. Constr Build Mater, 2017, 152: 1008–1014.

[54] 郑雨丰, 何亮, 凌天清. 微生物自修复混凝土的研究进展[J]. 西部交通科技, 2019(10): 1–3+6.
ZHENG Yufeng, HE Liang, LING Tianqing. Western Chin Commun Sci Technol (in Chinese), 2019(10): 1–3+6.

[55] 王雪, 翟颠颠, 郭远臣, 等. 混凝土内置微生物自修复材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(5): 1605–1608.
WANG Xue, ZHAI Diandian, GUO Yuanchen, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 36(5): 1605–1608.

[56] JONKERS H M. Bacterial-based self-healing concrete[J]. Heron, 2011, 56(1/2): 1–12.