

基于微生物矿化作用的混凝土自愈合性能研究进展

张 鹏¹, 郭得阳¹, 鲍玖文¹, 寇海磊², 薛善彬¹, 赵铁军¹

(1. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 中国海洋大学工程学院, 山东 青岛 266100)

摘 要: 混凝土材料在实际服役阶段常常受到力学和环境因素的耦合作用, 因“湿-热-化学-力”复杂应力使其内部较易产生微裂缝, 有利于水分及腐蚀性离子的侵入, 从而加速了钢筋混凝土结构耐久性劣化过程。为了延缓严酷环境下混凝土力学及耐久性能劣化过程, 目前学者们通过微生物矿化技术对混凝土裂缝自愈合机理展开了大量研究。基于混凝土自愈合机理, 针对微生物愈合的实现方式及其对耐久性的影响, 对矿化作用下水泥基材料微生物自愈合研究进行了总结和讨论, 最后综述了不同类型微生物诱导碳酸钙沉淀技术在水泥基材料中的应用。

关键词: 混凝土; 矿化作用; 微生物; 自愈合; 耐久性

中图分类号: TU528.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0544-11

网络出版时间: 2022-01-20



Self-Healing Performance of Concrete Based on Microbial Mineralization: A Review

ZHANG Peng¹, GUO Deyang¹, BAO Jiuwen¹, KOU Hailei², XUE Shanbin¹, ZHAO Tiejun¹

(1. Department of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, China;

2. College of Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China)

Abstract: Concrete materials in service are often affected by the coupling action of mechanical and environmental factors. Microcracks inside concrete occur due to the complex stress induced by the combined action of moisture, heat, chemistry and mechanics, promoting the ingress process of water and aggressive ions and further accelerating the durability degradation process of reinforced concrete structures. In order to delay the deterioration of mechanical properties and durability of concrete under severe environments, the self-healing mechanisms of crack within concrete crack through the microbial mineralization technology were investigated. Based on the mechanism of self-healing concrete and regarded the realization mode of microbial healing and its influence on durability of concrete, recent studies on the microbial self-healing of cement-based materials under mineralization were summarized. Finally, the application of different types of microbial-induced calcium carbonate precipitation technology in cement-based materials was represented.

Keywords: concrete; mineralization; microbe; self-healing; durability

混凝土材料因其良好的性能已经被广泛运用到现代土木工程领域。在服役过程中混凝土开裂是不可避免的。产生的裂缝或者微裂缝为氯离子等有害离子的侵入提供了通道, 从而影响钢筋混凝土结构耐久性。针对此, 通常采用维护或修补混凝土裂缝来提升钢筋混凝土结构承载能力和耐久性能^[1]。目前, 裂缝修补常采用的传统方法主要有裂缝表面处

理法、填充法和化学灌浆法等手段, 但这些传统修补方法主要针对表层混凝土裂缝, 很难对混凝土内部损伤或开裂进行有效修复, 且修补材料易对环境造成一定的污染^[2], 结构维护方法操作复杂、成本高、施工周期长, 不利于实际工程应用^[3]。在特定的环境下, 混凝土中某些微小裂缝会由于熟料发生二次水化反应生成新的水化产物而自动愈合^[4]; 若在

收稿日期: 2021-03-23。 修订日期: 2021-04-14。

基金项目: 国家自然科学基金(51922052, 51778309, 51908307, U1706222); 山东省“双一流”建设工程-土木。

第一作者: 张 鹏(1981—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 鲍玖文(1989—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-03-23. Revised date: 2021-04-14.

First author: ZHANG Peng (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: peng.zhang@qut.edu.cn

Correspondent author: BAO Jiuwen (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: baojiuwen@qut.edu.cn

混凝土中预先加入化学修复剂也能实现裂缝的自愈合^[5-7],但其缺点是修复能力有限、无法满足持续修复的工程服役要求。然而,混凝土微生物自愈合技术是通过引入微生物使其新陈代谢产生具有胶结作用的矿化产物来实现裂缝愈合。起初,针对石油开采中油层周围的岩石裂缝,采用微生物来实现其愈合作用,例如:Gollapudi^[8]发现将某些厌氧细菌跟砂混合后可以胶结砂粒,并证实了碳酸钙(CaCO_3)的沉积是由于微生物活动引起的。Hill 等^[9]将微生物和供微生物生长繁殖的营养物质填充到破碎的岩石中,发现微生物诱导矿化沉积物质能够有效填充破碎岩石之间的缝隙,而且这种填充作用能够提高岩体的抗渗性能。Levrel 等^[10]将微生物诱导碳酸钙沉淀技术应用在保护历史遗产石灰石和再生建筑物中,后来逐渐将此技术应用于修补混凝土材料。通过将微生物固载在水泥石上使其作为混凝土组成的一部分真正实现混凝土微生物自愈合^[11]。

为此,随着微生物在混凝土中应用的发展,微生物矿化作用已成为一种新型的开裂混凝土自愈合技术,得到了土木工程材料领域学者的广泛关注。基于水泥基材料自愈合机理,对微生物矿化作用下混凝土自愈合机理进行介绍,从微生物愈合的实现方式、对耐久性的影响以及不同类型微生物技术的应用等方面,总结并讨论了目前国内外关于混凝土微生物自愈合技术方面所取得的研究成果,并对以后研究工作进行了讨论和展望。

1 微生物矿化水泥基材料自愈合机理及实现方式

如同生物体在受到损伤后的自我修复机制,水泥基材料的自愈合是指材料自身对裂缝的愈合能力。一般来说,水泥基材料通过水泥颗粒水化反应或空气中二氧化碳进入到裂缝内部与混凝土基体发生化学反应生成碳酸钙沉淀来实现,但这种自然自愈合过程发展较为缓慢且愈合能力有限。为了提高自愈合能力,通常采用在水泥基材料的传统组分中添加含修复剂的微胶囊或玻璃管形成智能仿生自愈合神经系统^[12-13],当裂缝出现后胶囊或玻璃管破裂,释放自修复剂来实现裂缝的愈合。不同于以上物理化学作用方式,水泥基材料的微生物自愈合是当材料发生开裂后,水分和氧气通过裂缝进入材料内部,激活预先添加的休眠微生物发生新陈代谢活动生成矿化沉淀,实现愈合裂缝的目的^[14]。裂缝的自愈合过程不仅阻断了外界有害离子的侵入通道,

而且通过愈合产物的填充作用也可一定程度上恢复其力学性能。

1.1 微生物诱导碳酸钙沉积(MICP)自愈合机理

微生物矿化作用是指在一定的物理化学条件及有机物质的控制和影响下,自然界中某些微生物可将溶液中游离离子转化为固相矿物过程^[15]。Boquet 等^[16]指出:在合适的环境条件下大多数微生物都具有成矿性。利用微生物矿化作用沉积出的碳酸钙沉淀由于具有良好的胶凝性质,可以用来愈合混凝土由于荷载或者环境条件引起的表面或者内部微裂缝^[17-18]。根据有机质在生物矿化过程中的作用,可将微生物矿化作用分为诱导矿化和控制矿化^[19]。前者矿物的形成取决于微生物营造的环境,产物主要是由微生物活动或新陈代谢的产物组成;后者则通过微生物细胞决定矿物产生形态,高度控制矿物颗粒的成核与生长过程^[20]。目前针对混凝土微生物自愈合的研究主要从微生物诱导矿化展开,由于其受矿化环境的影响较大导致认清微生物诱导矿化愈合混凝土的机理较难。

微生物诱导碳酸钙沉积(MICP)是利用矿化作用愈合混凝土裂缝最常见的一种形式。利用自身生理活动提供有利于碳酸钙沉淀的碱性环境,通过自养和异养两种方式生成碳酸钙沉淀。光合生物诱导碳酸钙沉积被认为是自然界中最常见的自养型诱导碳酸钙沉淀形式,如藻类微生物(如蓝藻)通过呼吸作用将体内的葡萄糖分解并生成二氧化碳,然后反应生成碳酸,随后碳酸电离出碳酸氢根(HCO_3^-)和氢离子(H^+),在富钙离子条件下与钙离子结合生成 CaCO_3 沉淀^[21]。除此之外,产甲烷作用、不产氧型光合作用也是自养型诱导碳酸钙沉淀的常见形式^[22-25]。微生物异养型诱导碳酸钙沉淀主要包括硫循环和氮循环两大类^[25],其中硫酸盐异化还原是一种异养型硫循环诱导碳酸钙沉淀的形式,通过某类硫酸盐还原菌能够还原硫酸盐生成硫化氢(H_2S)并释放 HCO_3^- ,其代谢过程导致 pH 值上升,在富钙环境下生成 CaCO_3 沉淀^[26]。异养型氮循环诱导 CaCO_3 沉淀主要包括反硝化作用和脲解作用以及有机化合物的代谢转换等^[25, 27-29]。

反硝化型 MICP 发生在微生物利用 NO_3^- 代替 O_2 作为电子受体氧化有机物的过程中。在 Ca^{2+} 充足的情况下, NO_3^- 还原会导致 CaCO_3 沉淀^[30]。Zhu 等^[31]指出硝化还原作用能在无氧条件下进行且不产生对环境有害的氨气,硝酸盐还原菌还可以抑制钢筋腐蚀并使裂缝愈合。脲酶催化型 MICP 具有反

应速度快、修复产物生成量大等优势。通过微生物产生的脲酶催化尿素水解生成碳酸,从而释放更多的碳酸盐离子,导致溶液中的 pH 值升高,进而碳酸盐离子在碱性环境下可以与溶液中游离的 Ca^{2+} 发生大量反应生成 CaCO_3 沉淀^[32–34]。细菌一方面生成脲酶将尿素分解产生 CO_3^{2-} , 另一方面,细菌细胞壁外带有大量负电官能团(羧基、羟基、胺基、酰胺基等),吸引带正电荷的 Ca^{2+} 等金属阳离子,直到晶体前体浓度增大到利于核化沉积。同时细菌细胞壁为沉淀生成提供成核位点^[35],可以概括为 4 个阶段: 1) 细菌细胞壁吸引带正电的 Ca^{2+} ; 2) CaCO_3 沉淀出现并包裹住细胞; 3) CaCO_3 完全包裹住细菌; 4) 细菌的印迹出现在沉淀上^[11]。有机化合物的代谢转换产生 CaCO_3 沉淀主要依赖于巴氏芽孢杆菌或科氏芽孢杆菌等好氧细菌对有机化合物的氧化作用^[25],生成 CaCO_3 沉淀的同时释放出的二氧化碳,继续与水泥基体中氢氧化钙发生反应生产更多沉淀,其中有些有机化合物作为碳源构成生物愈合剂并不会对胶凝材料的预期强度产生负面影响^[36]。

1.2 微生物矿化作用愈合水泥基材料的实现方式

MICP 技术利用微生物的反应过程可产生结晶和非结晶的无机化合物,这些化合物在砂土、岩石以及混凝土等材料中可以起到胶结和填充的作用,该技术在混凝土中的应用主要有 3 种方式^[2]: 1) 将具有矿化作用的菌液以及胶结液(尿素溶液、钙离子溶液以及供细菌生长的营养液)采用喷涂、固载涂刷或直接浸泡的方式使其分布在有裂缝的混凝土表面,最终产生 CaCO_3 晶体覆膜降低混凝土表面渗透性; 2) 将菌液、胶结液以及一些介质采用微生物灌浆的方法注入到带裂缝混凝土的内部,从而在生物活动的作用下产生具有胶结能力的沉淀起到修复裂缝的目的; 3) 将微生物、营养物质以及矿化所需要的底物预埋在混凝土中,混凝土的高碱性使细菌处于休眠的孢子状态,而混凝土开裂后水分和氧气进入裂缝刺激细菌开始恢复正常生理活动,从而形成沉淀愈合裂缝。前两种方法未经过处理直接将微生物用于沉淀的形成,属于直接作用下的被动修复方式; 第三种方法将细菌和其他物质预埋在混凝土中,实现了真正意义上的自愈合,但由于混凝土持续水化导致细菌生存空间的减小以及内部的高碱性环境会对细菌的存活带来十分不利的影响,因此需要通过添加封装的生物制剂实现其自愈合过程。

1.2.1 直接作用下的被动修复方式 在提供适宜表面环境的前提下,通过表面涂刷或者浸泡的方式

可在混凝土裂缝表面沉积得到致密的 CaCO_3 膜层^[21]。王瑞兴等^[37–38]采用将试件直接浸泡在菌液和修复液中的方法在试件表面形成了 CaCO_3 沉淀,并通过浸泡、喷涂、固载涂刷等多种工艺进行了微生物覆膜表面缺陷研究,一方面发现颗粒大小不均、表面较不平整; 另一方面,不同工艺的覆膜技术均可沉积出 CaCO_3 沉淀。浸泡法覆膜厚度可达 280~330 μm 。固载涂刷的覆膜防护效果最为显著,试件覆膜后毛细吸水系数可降低 90% 左右。喷涂法工艺较为简单,但细菌和营养物质极易从试件表面流失,防护效果不如其他几种工艺。Qian 等^[39]将试件浸泡于菌液和营养液环境中,利用微生物的酶化作用成功在试件表面形成了一层致密的 CaCO_3 矿物膜,通过吸水试验证实了 CaCO_3 覆膜大大提高了水泥试件的表面抗渗性。Fan 等^[40]将在高温下表面发生破坏的混凝土浸没于大豆脲酶和尿素-氯化钙的混合溶液中,一层完整连续的白色沉淀物覆盖在混凝土表面,通过 SEM、EDS、XRD 等分析发现,修复后的产物为高纯方解石型 CaCO_3 且其晶体呈现出不同的形貌特征。Muynck 等^[41]先将砂浆样品在细菌培养液中浸泡 24 h,随后将样品浸入不同成分的溶液中进行修复,经修复后试件的吸水率和氯离子迁移速率最高可降低 30% 和 40%,同时对冻融的抵抗力也有所增加。任立夫等^[42]利用琼脂作为载体,采用涂刷的方法将菌株和营养物质涂刷在水泥石表面,形成了连续密实的沉淀膜层,当裂缝宽度小于 100 μm 时,微生物覆膜可大大降低毛细吸水系数。若将具有矿化能力的细菌与营养物质和砂混合在一起并提供适宜的矿化微环境,细菌矿化作用能产生具有胶黏性质的产物。Zhong 等^[43]将细菌、营养物质和砂等填充材料混合后一起压入花岗岩裂缝中,提高了其抗压强度。此外,将这项技术也应用到混凝土裂缝愈合研究中,发现 10% 硅灰与 90% 砂的组合可获得了更高的抗压强度与抗渗性。Ramakrishnan 等^[44]采用类似的方法对混凝土裂缝进行修复,同样提高了添加细菌组的抗压强度和刚度。

微生物灌浆法是将菌液以及矿化反应所需要的底物通过灌浆的方法灌注到裂缝处,从而生成 CaCO_3 沉淀达到裂缝修复的目的。Wu 等^[45]采用了一种新的单相注入方法,将细菌溶液和胶结液同时注入玻璃管道中,并成功在管壁内部沉积出了 CaCO_3 晶体,不同管道尺寸条件下生成 CaCO_3 的平均质量几乎相同,但由于沿流动路径反应物浓度的

降低, 在远离注射点处沉淀的 CaCO_3 较少。贾强等^[46]采用直接灌浆方法将菌液和胶结溶液(营养盐和钙源溶液的混合溶液)直接灌注到混凝土裂缝中, 发现直接灌浆法仅适用于宽度小于 0.5 mm 的裂缝; 对于宽度较大的裂缝, CaCO_3 沉淀无法很好地在裂缝内实现“架桥作用”, 影响其封堵效果。陈晓瀚^[47]、袁杰等^[48]、Tittelboom 等^[49]采用同样灌浆方法处理裂缝取得了较好效果。

1.2.2 固封自愈合方式 为提高水泥基材料的自愈合能力, 通常在材料中置入脆性容器、胶囊或者多孔物质来盛放修复剂方式进行自愈合过程^[50]。Dry^[51]、刘承超等^[52]和匡亚川等^[53]利用内置管状载体的固封自愈合方式取得了良好的修复效果。White 等^[54]选用微胶囊当作修复剂的载体, 破裂后修复液流出与催化剂相遇发生聚合反应愈合裂缝。实质上, 随着修复龄期的增加, 水泥基体的进一步水化导致其内部细菌生存空间减小, 微生物数量会大幅度衰减从而导致矿化能力下降, 但通过在添加到混凝土混合物中之前将孢子封装或固定在保护性基质中, 可将细菌的有效修复作用延长至 6 个月, 可有效解决细菌孢子丧失生存能力的问题^[55-56]。

陶粒、膨胀珍珠岩、硅藻土等多孔材料都可以用来充当微生物的固封载体^[57-59]。徐晶等^[57]将微生物及有机营养组分负载到陶粒上并掺入混凝土, 开裂后经 28 d 养护实现了最大宽度为 0.51 mm 裂缝的修复, 评价了修复组分对混凝土基体的影响并优选了陶粒掺量。研究发现: 随着陶粒掺量的提高, 混凝土抗压强度先略微上升然后下降, 最佳陶粒掺量为占骨料总体积的 55%。Wang 等^[59]利用硅藻土固载细菌防止混凝土内部高 pH 值对细菌活性的影响, 经固载后的细菌在水泥浆中的溶脲活性明显高于未经固载的细菌, 硅藻土对细菌有很好的保护作用。王文花等^[60]采用膨胀珍珠岩固载好氧嗜碱微生物 *Bacteria.H1*, 愈合裂缝的最大宽度可达 0.72 mm, 且其以球形和棱柱体形式存在的 CaCO_3 晶体为主, 养护 7 d 后其渗水系数比普通混凝土降低了 72.28%。显然, 混凝土中修复组分以及封装物质的添加会对混凝土基体性能产生一定的影响。Erşan 等^[61]通过球形芽孢杆菌和硝基还原透明杆菌及其各自的营养物质相结合, 研究了几种常用的细菌保护方法对砂浆凝结时间和抗压强度的影响, 对含细菌营养物质样品的凝结时间影响较大, 含球形芽孢杆菌样品抗压强度下降幅度约达 68%。Jonkers 等^[62]通过分别添加不同的有机基质作为微生物生

长代谢的营养源, 发现掺入微生物以及氨基酸类有机质不会影响混凝土强度, 但聚丙烯酸和柠檬酸的掺入会显著降低强度。

在化学自愈合中, 不同研究人员针对固封愈合中载体或微胶囊的数量、尺寸以及裂缝与胶囊的相遇概率进行了研究^[63-65], 可为微生物自愈合中载体的选择提供一定的借鉴。针对不同载体对水泥基材料裂缝愈合的影响也开展了进一步研究, 李珠等^[66]分别对利用膨胀珍珠岩(EP)固载、膨胀黏性土(EC)固载和直接掺入 3 种方式制备微生物自修复混凝土, 在相同的愈合时间内利用 EP 固载的试件裂纹修复效果最好, 最大裂缝愈合宽度为 0.79 mm, 明显大于利用 EC 固载 0.45 mm 的最大愈合宽度。Liu 等^[67]利用再生骨料作为细菌载体增强其自愈能力, 同时与硅藻土固载、膨胀珍珠岩固载以及直接引入细菌 3 种方法进行比较, 再生骨料固载愈合宽度(0.28 mm)与膨胀珍珠岩固载(0.32 mm)均大于硅藻土固载(0.14 mm)和直接引入方式的愈合宽度。钱春香等^[68]利用低碱硫铝酸钙水泥(CSA)作为细菌载体, 将微生物孢子、营养物质和低碱载体通过挤压组装成一个整体制备自修复颗粒, 发现 CSA 是孢子良好的载体可减少营养物质对混凝土的负面影响。此外, 还可以通过对聚丙烯纤维进行改性, 为聚丙烯纤维提供带正电荷的膜层, 大大提高了细菌附着量从而提高了自愈合效率^[69]。

固封载体的存在避免了微生物与水泥基体的直接接触, 同时为其在材料内部的生长提供了一定的空间, 提高了有效细菌的数量和活性。目前大量试验已经证实: 经固载封装后养护至一定时间的试件内部微生物仍具有一定的活性。李珠等^[58]利用膨胀珍珠岩作为载体固载细菌发现在养护 28 d 后细菌仍具有活性, 最大裂缝修复宽度可达 0.56 mm。Wiktor 等^[70]采用轻骨料作为固封载体, 利用耗氧量来评价微生物活性发现: 未掺加微生物的砂浆中未探测到明显的氧气消耗而掺加微生物的砂浆中氧气消耗量为 $4.14 \times 10^{-2} \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 证实了细菌在掺入砂浆 56 d 后仍均有一定活性。Jonkers^[71]利用多孔膨胀黏土颗粒作为固封载体保护细菌, 发现在掺入混凝土 6 个月后细菌仍然保持活性, 没有观察到生存能力的损失, 可见经固载处理后细菌在混凝土内部的生存潜力得到进一步激发。但是, 关于内掺细菌在混凝土内部长期作用下的活性研究鲜有报道, 特别是针对混凝土结构服役较长时间内部微生物活性及其矿化作用方面研究仍需进一步开展。

综上所述,在固封自愈合方式中载体的选择也是困扰研究人员的重要议题。如前所述载体的加入会对水泥基材料的性能产生影响,因此在保证自愈合效果最大化的基础上同时避免微胶囊以及各种自修复载体对材料本身带来的不利影响是此方法需要解决的一个重要问题。

1.3 钙源对修复产物的影响

在微生物修复过程中需要提供外加的钙源来提供矿化作用所需的钙离子,研究发现: CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液提供钙源对愈合效率影响差异较小。李沛豪等^[72]通过分别使用 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 作为 Ca^{2+} 来源进行微生物沉积碳酸钙研究发现:钙源为 CaCl_2 时沉积晶体为方解石及球文石的混合体;钙源为 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 时,沉积晶体主要为球文石。但考虑氯离子会腐蚀混凝土内部钢筋,所以通常采用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 作

为替代钙源^[49]。徐晶等^[73]研究了不同钙源种类对脲解型微生物诱导碳酸钙沉积的生物-化学过程的影响,并采用 SEM 和 XRD 对沉积产物进行了分析,有机钙源和无机钙源沉淀物质均为 CaCO_3 ,属于方解石晶型;无机钙源(硝酸钙)的沉积物形貌大多为球形及层片状颗粒,有机钙源(乳酸钙)的沉积物则是不规则六面体及类球状颗粒,且颗粒尺寸更大,两种钙源所获得的方解石晶体沉积物在形貌上存在显著差异。Qian 等^[39]研究了不同 Ca^{2+} 浓度对混凝土自愈合的影响,发现不同钙离子浓度下沉积物均以方解石型碳酸钙为主;在尿素前添加 Ca^{2+} 可提高产率,使沉积层发挥最佳的保护作用。同样,郝小虎等^[74]研究了 Ca^{2+} 浓度对微生物矿化改性再生骨料性能的影响,指出高浓度的 Ca^{2+} 会影响脲酶活性从而影响碳酸钙的沉积。现将不同微生物、不同钙源对微生物被动修复的影响总结见表 1。

表 1 钙源对微生物被动修复过程的影响

Table 1 Influence of calcium ion source on microbial passive repair process

Bacterial species	Calcium ion source	Main conclusion	Author
B. sphaericus LMG 222 57	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CaCl_2	There is no obvious difference between $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and CaCl_2 as calcium sources	Muynck ^[49]
A bacterium containing urease enzyme	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	The bacteria formation of calcite from calcium acetate	Singh ^[75]
Sporosarcina pasteurii (ATCC 11859)	CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	When CaCl_2 as calcium source, the crystal is a mixture of calcite and spheroaragonite, when $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, the crystal deposition is mainly spheroaragonite	Li ^[72]
Sporosarcina pasteurii (ATCC 11859)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	There are significant differences in the morphology of calcite crystal deposits obtained from the two calcium sources	Xu ^[73]
Bacillus pasteurii	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CaCl_2	The reaction speed of the bacterial liquid is fast when urea is added in advance	Zhao ^[76]
Bacteria.U1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Calcium ion concentration can affect urease activity so affect calcium carbonate production	Hao ^[74]

以上学者利用喷涂、灌浆等直接法和通过添加封装载体的方式将微生物技术运用到水泥基材料自修复中。微生物愈合混凝土裂缝是一个复杂的生物化学过程,其受多种因素的影响。直接作用方式的细菌容易受到外界环境的干扰而丧失愈合能力,且无法深入材料内部进行修复,而添加封装载体会对材料本身造成一定的影响,微生物由于存在于保护载体中如何保证其存活率以及高效触发微生物使其发挥作用也是影响裂缝愈合的一个重要因素。

2 微生物自愈合的评价及对传输性能的影响

2.1 混凝土微生物自愈合评价

混凝土表面裂缝修复宽度是评价自愈合最直接

的指标。目前普遍采用高速相机拍摄、显微镜观察等来确定裂缝的愈合宽度^[77–78]。Wiktor 等^[70]利用膨胀黏土颗粒作为保护载体,在裂缝宽度测量的基础上对愈合龄期为 20、40、70 d 和 100 d 的试件愈合率进行了分析,结果表明:当初始裂缝宽度相同时,掺入微生物的砂浆裂缝愈合率较对照组略有提高,且裂缝愈合率随着修复龄期的增加而提高。Rong 等^[79]利用裂缝面积修复率对自愈合效果进行定量表征:采用 Image J 软件对裂缝图像进行处理,通过设置灰度值将裂缝区域与非裂缝区域分开,然后计算裂缝区域的像素数从而得到不同愈合龄期下的裂缝面积,此方法提高了裂缝表面填充修复表征的准确性。

修复前后渗透系数的变化也是表征微生物自修复效果的一个重要手段,Rong 等^[79]通过裂缝试件渗

透率测试发现: 当细菌浓度为 10^9 cells/mL 时抗渗率降低可以达到 86.52%。同样 Wang 等^[80]研究得到了一致结论, 主要原因是由于通过生成的碳酸钙沉淀可填充空隙堵塞孔隙的连通性, 从而提高其抗渗性能和强度^[81-84]。Ramakrishnan^[85]等利用尿素-氯化钙作为底物, 探究了不同类型培养基和细菌浓度条件对水泥基材料耐久性的影响, 利用 SEM 和 XRD 等微观测试方法对修复产物进行评价证实并观测到了方解石的沉积过程。

2.2 微生物自愈合对吸水性的影响

试件吸水率能够反映水泥基质中孔隙率及其连通性。由于细菌的存在以及沉积产物的产生, 水泥基材料中的孔隙被填充, 孔隙之间的连接被阻碍。Reddy 等^[86]利用好氧嗜碱型枯草芽孢杆菌在混凝土中诱导出碳酸钙沉淀, 显著降低了其吸水率, 细菌形成的方解石晶体起到堵塞孔隙、破坏孔隙连通性的作用, 这与 Durga 等^[87]研究结论一致。Muynck 等^[41]研究发现: 经细菌和钙源处理的不同水灰比砂浆试件, 与未经处理的试件相比, 细菌基混凝土其吸水率明显降低了约 65%~90%, 且这种降低作用随水灰比和钙离子浓度的增加而增加, 这是由于细菌产生的碳酸钙沉淀在物理上阻碍了水的渗透从而导致其吸水率下降。Parashar 等^[88]和 Mohammed 等^[89]研究发现: 添加细菌的试件吸水率最大降低分别为 18.30% 和 25%。Chahal 等^[83]将 3 种不同浓度的细菌 (10^3 、 10^5 和 10^7 cells/mL) 加入到掺有粉煤灰的混凝土中研究其吸水性能: 当掺加细菌浓度为 10^5 cells/mL 时, 与对照组相比其吸水率降低了 4 倍, 其主要原因是细菌在混凝土试件表面和孔隙内部沉积了一层碳酸钙沉淀可以密封其他密封剂无法通过的孔隙、空隙和微裂缝, 从而减少了水分的侵入, 降低了吸水率和渗透性。Xu 等^[90]研究了细菌混凝土和非细菌混凝土在愈合前后吸水量随时间的变化, 发现其微生物试件的吸水量降低高达 95%。开裂试件经养护愈合后吸水量都呈现出不同程度的下降趋势, 掺加微生物组与非生物对照组相比毛细吸水量更低, 与未开裂试件吸水量接近, 这说明微生物及其沉积产物对开裂试件的吸水量有明显的降低作用。

2.3 微生物自愈合对氯离子渗透性的影响

氯离子对钢筋的腐蚀是导致混凝土结构劣化的主要原因之一。氯离子进入混凝土的速率取决于混凝土内部的孔隙结构。针对微生物矿化作用对氯离子渗透性的影响已开展了较多研究, Chahal 等^[91]在混凝土中加入质量分数为 10% 的硅粉和芽孢杆

菌, 氯离子迁移速率被大大降低, 由于巴氏芽孢杆菌通过直接参与碳酸钙沉淀过程导致了方解石沉积在混凝土中。与普通水泥基复合材料相比, 细菌增强型水泥基复合材料的抗氯离子迁移能力提高 85%~90%^[92], 这是因为细菌的引入导致方解石沉积在试件孔洞中使混凝土的平均孔径减小, 而细菌混凝土颗粒间良好的堆积密度显著提高了混凝土抗氯盐侵蚀能力; 在添加了细菌的粉煤灰混凝土中氯离子渗透性降低了近 8 倍^[84]。Achal 等^[93]研究了芽孢杆菌对胶凝材料耐久性和裂缝修复的影响, 发现芽孢杆菌的矿化作用使砂浆试样的孔隙率降低了 50% 以上, 混凝土氯离子渗透性由中等变为极低等级, 这种现象主要是由于含有细菌的样品所发生 MICP 反应导致微观结构致密的结果, 引起毛细孔的减少和堵塞, 同时 MICP 对界面过渡区的改善作用也是导致氯离子渗透性降低的原因之一, 这与 Bhaskar 等^[94]和 Parastegari 等^[95]的结论一致。此外他们还观察到在空气含量较高的情况下细菌基混凝土有着更优异的表现, 产生这种现象的原因是: 混凝土中的空隙抑制了游离离子的移动, 保护混凝土免受诸如氯化物等腐蚀剂的侵害; 在水泥膏体介质中, 空气空隙可以保护细菌不受恶劣环境的影响, 因此细菌在沉淀碳酸钙方面表现出更好的性能。Muynck 等^[41]将砂浆样品浸泡在修复液中利用氯离子电迁移法发现其迁移率降低了 10%~40%, 并指出氯离子非稳态扩散系数 D_{nssm} 和表面处理的有效性受水灰比的影响, 微生物和钙源的组合导致氯化物迁移系数降低, 但用不同的钙源(醋酸钙或氯化钙)处理的 D_{nssm} 之间没有显著差异。经生物处理的试件抗氯离子迁移能力与丙烯酸、防水硅烷和硅酮等化学涂层处理类似, 并且大于硅烷/硅氧烷混合物的情况。

通过裂缝的愈合水泥基材料与外界物质交流的通道被打断, 有害离子无法深入材料内部从而避免了钢筋锈蚀提高了结构的耐久性。以上学者利用吸水性和氯离子渗透性来评价微生物愈合对耐久性的影响, 发现经微生物作用后试件的吸水性和氯离子渗透性均有不同程度的下降, 在以后的研究中如何提高愈合产物的产量, 运用更加丰富的耐久性指标是量化混凝土微生物愈合的研究重点。

3 不同类型 MICP 在水泥基材料中的应用

3.1 微生物自养型 MICP 的应用

甲烷氧化和无氧/有氧光合作用是常见的几种

微生物自养型碳酸钙沉淀的形式,但目前微生物自养型碳酸钙沉淀形式极少应用到混凝土微生物自愈合中。Zhu 等^[96]利用聚球藻属 PCC8806 的有氧光合作用制备微生物混凝土,发现其中约有 38% 的方解石沉淀。有氧光合作用(如藻类)主要通过光中获取能量使用二氧化碳作为碳源,可在营养贫乏的培养基中生长,有利于混凝土孔隙或裂缝的修复。某些细菌通过利用对混凝土有害的硫酸盐进行新陈代谢,最终沉淀出方解石,而无氧光合作用利用 H_2S 来抵抗生物硫化物的腐蚀,可应用于硫化氢含量高的混凝土结构中。但是,目前甲烷氧化和无氧光合作用还鲜有应用于混凝土微生物自愈合中。

3.2 微生物异养型 MICP 的应用

3.2.1 脲酶分解型 MICP 由于脲酶型 MICP 具有反应速度快、菌株耐受性好等优点,已经成为混凝土微生物自愈合中最常用的机制^[3, 97–98]。Choi 等^[99]利用脲酶反应将含有巴氏芽孢杆菌和尿素- $CaCl_2$ 的胶结溶液应用于预裂试样中,在用胶结溶液处理开裂试件 21 次,裂缝宽度为 0.15~1.64 mm 的试样渗透性均有所降低。钱春香等^[37]基于脲酶反应机理在砂粒之间矿化沉积出碳酸钙,最终将砂粒紧密胶结在裂缝内,修复后其 28 d 抗压强度较修复前提高了 76%。李沛豪等^[72]利用脲酶反应将试块直接浸泡在配制好的胶结溶液中,通过测量不同矿化时间的碳

化速度系数来表征细菌矿化对混凝土抗碳化性能的影响,发现混凝土碳化速度系数随水灰比的增大而增大,同时随着水泥强度的增加而减小,与未经微生物矿化处理的试件相比,经过微生物作用的试件碳化系数明显减小,提高了其抗碳化能力。

pH 值影响细菌产生的脲酶(主要成分为蛋白质)活性,从而影响混凝土微生物自愈合的效果,而且某些具有矿化能力的细菌在一定的 pH 值下才会诱导碳酸钙的生成。Peckman 等^[26]发现正是由于某类硫酸盐还原菌的代谢过程导致了 pH 值的升高才诱导方解石沉积。Jonkers 等^[55]研究发现大多数杆菌属的脲解细菌作为碳酸钙类矿物的生物制剂时,主要是基于尿素分解成氨和二氧化碳来形成碳酸钙,该反应引起 pH 值从中性增加到碱性范围,从而形成碳酸氢盐和碳酸盐离子,与现有的钙离子沉淀形成碳酸钙。王瑞兴等^[100]发现由于菌株生长繁殖过程中发生了酶化作用, pH 值由 7.0 升至 9.0 左右,此时引入 Ca^{2+} 形成球形方解石;将环境 pH 值由 9.0 调低至 8.0,再引入 Ca^{2+} ,依然生成了方解石沉淀,但是两种方解石的形貌有很大区别。Gollapudi 等^[8]研究了 pH 值对矿化作用的影响,得出微生物矿化作用诱导碳酸钙沉淀的最佳 pH 值约为 8.5。现将微生物自愈合过程中 pH 值与脲酶活性的变化进行总结,如表 2。

表 2 微生物自愈合过程中 pH 值与脲酶活性变化

Table 2 Change of pH value and urease activity during the self-healing process of microorganisms

Bacterial species	Test method	Changes in pH value or urease activity	Optimum pH	Author
Bacteria-Bacillus pasteurii ATCC 6453	NL Baroid pH meter	The pH change during bacterial growth was 8.2–9.4	8.5	Gollapudi ^[8]
S. pasteurii	Conductivity	Urease activity increased in the pH range of 6.0–7.0 and decreased in the pH range of 7.0–9.0	7.0	Whiffin ^[101]
Sporosarcina pasteurii ATCC 11859	Conductivity	Urease activity was not inhibited at 6.0–8.0 and was only 20% of the initial value when the urease activity was greater than 12.0	8.8	Zhang ^[102]
Domesticated alkali-resistant bacillus	PHS-3C(A) precision acidity meter	The pH value of the bacterial solution increased continuously for 24 h, and then the pH value increased to about 8.3, showing a weak alkalinity		Qian ^[103]

3.2.2 反硝化型 MICP 若在混凝土中采取保护措施,一些硝酸盐还原细菌可在混凝土中存活并产生碳酸钙沉淀,例如:铜绿假单胞菌、硝基还原黄杆菌等。Paassen 等^[104]利用从土壤分离得到的反硝化细菌处理松散砂粒,在这个过程中有机化合物(如乙酸盐)被氧化产生碳酸盐离子,而硝酸盐则被还原为氮气且过程中没有产生副产物(氨气),最终成功胶结出具有一定力学性能的砂柱。Erşan 等^[61]研究了 6 种理论上可行的固载细菌保护方法(硅藻土、中高岭土、膨胀黏土、颗粒活性炭、沸石和空气夹带)对硝化还原菌以及脲解细菌的影响,结果发现:所

有含有脲解细菌的组合均显示砂浆的初凝和终凝时间有所增加;在含反硝化细菌的混合物中,只有含硅藻土的混合物在两种凝固时间上有所下降。同时,进一步利用一种特殊的培养物活性致密反硝化核(ACDC)作为保护载体,开展了裂缝愈合方面相关研究^[105],在无额外保护作用下将由 70%生物量和 30%无机盐组成的 ACDC 颗粒添加到砂浆中,观察在水中浸泡 28 d 后裂纹表面的矿物形成,发现最大裂缝修复宽度可达 0.5 mm,初始裂缝宽度小于 0.2 mm 时裂缝愈合率较高,甚至能达到 100%,但裂缝宽度大于 0.3 mm 时的愈合效果较差。

3.2.3 有机物转换型 MICP 细菌利用其生命活动可以将某些有机物进行转化同时生成碳酸钙沉淀, 主要是由于细菌生命活动产生的水和二氧化碳与混凝土基质中氧化钙之间的反应有助于增加自愈, 与尿素分解途径相比, 这种代谢转化更加可持续^[30]。但是生产方解石需要高浓度的钙源, 这可能导致高水平的盐在混凝土基体中积累, 因此需要优化钙源的浓度, 以降低成本, 防止盐形成, 获得最大的碳酸钙产量。Tziviloglou 等^[36]选择乳酸钙(CaL)、乙酸钙(CaA)和葡萄糖酸钠(NaG) 3 种不同的有机化合物作为愈合剂, 通过对其耗氧量以及抗压强度的检测发现: 微生物耗氧量在 CaL 和 CaA 中较多, 但在 NaG 中表现不佳; 强度测试表明有机化合物(CaL 和 CaA)都可以作为生物愈合剂的一部分, 而不会预期对胶凝材料的强度产生负面影响相反有提高作用。

由于 MICP 机理的多样性, 不同 MICP 机理在混凝土自愈合中的应用已经成为当前研究的重点。以上学者等分别描述了微生物自养型、异养型 MICP 在水泥基材料中的应用, 尽管微生物自养型 MICP 应用较少, 但其可以利用一些对混凝土有害的物质进行新陈代谢, 微生物异养型 MICP 应用较为广泛。减小外界环境对其不利影响提高其裂缝愈合能力是以后研究的一个重点, 但目前基于微生物矿化作用在实际工程中实现了自愈合过程的应用仍较少。Davies 等^[106]对混凝土自愈合进行了现场试验, 为了证明正在研究的自修复技术可以在大规模应用中使用, 采用了 4 种自愈合方式(微胶囊、细菌、形状记忆聚合物、矿物修复剂)以及 5 种修复方案, 微生物组采用液压千斤顶在混凝土面板表面产生 0.5 mm 的裂缝, 然后将裂缝暴露在自然环境中 6 个月, 发现面板的自愈合效果得到显著改善。Qian 等^[107]对微生物自愈混凝土在船闸工程中的工程应用进行了研究, 他们将生产的微生物自愈混凝土应用于船闸侧墙 60 d 后观察到混凝土裂缝完全愈合, 并对裂缝进行了有效封堵, 有望在水工环境混凝土裂缝自愈合中得到广泛应用。以上实际工程的应用也进一步说明了 MICP 技术在混凝土裂缝自愈合实际工程应用中具有较好发展前景。

4 结语与展望

利用微生物诱导碳酸钙沉淀可有效愈合裂缝及提升混凝土性能, 其修复过程与周围环境相协调, 与混凝土基体的相容性极佳, 但关于微生物混凝土

的工程实践应用还非常有限, 且仍有以下问题亟待解决:

1) 微生物的生存是其在混凝土中发挥功效的基础, 保证微生物在混凝土恶劣环境中的存活率是微生物自愈合混凝土技术最大的问题和难点。亟待寻求一种既能保证微生物的存活又能迅速触发微生物使其发挥作用的有效解决措施。

2) 采用表面涂刷或者灌浆等微生物直接应用方法无法长时间保持细菌胞内酶的活性达到持续修复的目的, 而微生物固载内掺法反应速度较慢、操作难度大、成本高, 且会对混凝土基体强度等方面产生不良影响。如何优选微生物在混凝土中的作用方式还需进一步深入研究。

3) 目前针对微生物矿化对混凝土耐久性的影响多从毛细吸水和氯离子侵蚀等方面展开, 评价指标较为单一且不系统, 有待于深入研究其他耐久性评价指标并形成统一标准。

4) 从目前的研究来看, 某种程度上微生物矿化作用修复能力有限, 仅能修复宽度较小且深度较浅的裂缝, 且修复产物碳酸钙在裂缝总体积中占比较小, 如何提高修复产物的产量并深入裂缝内部从而达到更好的愈合效果, 对不同细菌在不同环境下的适用性等问题仍需深入研究。

总体来说, 混凝土微生物自愈合技术作为一种新型的混凝土修复技术具有绿色环保、可持续修复等优点。将生物科学与传统建筑材料相结合的裂缝处理方式对推动混凝土工程发展具有一定实际意义。

参考文献:

- [1] 金伟良. 混凝土结构耐久性[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [2] 杨博. 微生物作用下混凝土裂缝愈合与性能补偿研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
YANG Bo. Research on concrete crack healing and performance compensation under microorganism action(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [3] 王昶力. 微生物修复混凝土裂缝的试验研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
WANG Changli. Experimental study on microbial remediation of concrete cracks(in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [4] DE BELIE N, GRUYAERT E, AL-TABBAA A, et al. A review of self-healing concrete for damage management of structures[J]. Adv Mater Interfaces, 2018, 5(17): 1800074.
- [5] SISOMPHON K, COPUROGLU O, KOENDERS E A B. Self-healing of surface cracks in mortars with expansive additive and crystalline additive[J]. Cem Concr Compos, 2012, 34(4): 566-574.
- [6] 杨海涛, 刘娟红, 纪洪广, 等. 利用优化的水渗透试验研究 SAPs 的

- 裂缝愈合机理[J]. 材料导报, 2020, 34(8): 8188–8193.
- YANG Haitao, LIU Juanhong, JI Hongguang, et al. Mater Rep(in Chinese), 2020, 34(8): 8188–8193.
- [7] AHN T H, KISHI T. Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various mineral admixtures[J]. J Adv Concr Technol, 2010, 8(2): 171–186.
- [8] GOLLAPUDI U K, KNUTSON C L, BANG S S, et al. A new method for controlling leaching through permeable channels[J]. Chemosphere, 1995, 30(4): 695–705.
- [9] HILL D D, SLEEP B E. Effects of biofilm growth on flow and transport through a glass parallel plate fracture[J]. J Contam Hydrol, 2002, 56(3/4): 227–246.
- [10] MÉTAYER-LEVREL G L, CASTANIER S, ORIAL G, et al. Applications of bacterial carbonatogenesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony[J]. Sediment Geol, 1999, 126(1): 25–34.
- [11] JONKERS H M. Self Healing Concrete: A Biological Approach[M]. The Netherlands: Springer, 2007: 195–204.
- [12] LV L, GUO P, LIU G, et al. Light induced self-healing in concrete using novel cementitious capsules containing UV curable adhesive[J]. Cem Concr Compos, 2020, 105: 103445.
- [13] VAN MULLEM T, ANGLANI G, DUDEK M, et al. Addressing the need for standardization of test methods for self-healing concrete: an inter-laboratory study on concrete with macrocapsules[J]. Sci Technol Adv Mater, 2020, 21(1): 661–682.
- [14] SOYSAL A, MILLA J, KING G M, et al. Evaluating the self-healing efficiency of hydrogel-encapsulated bacteria in concrete[J]. Transport Res Rec, 2020, 2674(6): 113–123.
- [15] 贾蓉芬. 微生物矿化[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [16] BOQUET E, BORONAT A, RAMOS-CORMENZANA A. Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon[J]. Nature, 1973, 246(5434): 527–529.
- [17] REDDY S, RAO M, APARNA P, et al. Performance of standard grade bacterial (*Bacillus subtilis*) concrete[J]. J Asian Civ Eng, 2010, 3(1): 43–55.
- [18] 徐晶. 基于微生物矿化沉积的混凝土裂缝修复研究进展[J]. 浙江大学学报(工学版), 2012, 46(11): 2020–2027.
- XU Jing. J Zhejiang Univ (Eng Sci)(in Chinese), 2012, 46(11): 2020–2027.
- [19] 王立成, 邹凯. 混凝土微生物自愈合技术研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1652–1662.
- WANG Licheng, ZOU Kai. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1652–1662.
- [20] BAZYLINSKI D A, TRANKEL R B, KONHAUSER K O. Modes of biomineralization of magnetite by microbes[J]. Geomicrobiol, 2007, 24(6): 465–475.
- [21] 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 Chunxiang, REN Lifu, LUO Mian. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(5): 619–631.
- [22] KNITTEL K, BOETIUS A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process[J]. Annu Rev Microbiol, 2009, 63(1): 311–334.
- [23] ALOISI G, BOULOUBASSI I, HEIJS S, et al. CH₄-consuming microorganisms and the formation of carbonate crusts at cold seeps[J]. Earth Planet Sc Lett, 2002, 203(1): 195–203.
- [24] ZHU T, DITTRICH M. Carbonate precipitation through microbial activities in natural environment and their potential in biotechnology: a review[J]. Front Bioeng Biotech, 2016(4): 1–21.
- [25] MONDAL S, GHOSH A D. Review on microbial induced calcite precipitation mechanisms leading to bacterial selection for microbial concrete[J]. Constr Build Mater, 2019, 225: 67–75.
- [26] PECKMAN J, PAUL J, THIEL V. Bacterially mediated formation of diagenetic aragonite and native sulphur in Zechstein carbonates (Upper Permian, Central Germany)[J]. Sediment Geol, 1999, 126(1): 205–222.
- [27] ERŞAN Y C, VERBRUGGEN H, GRAEVE I D, et al. Nitrate reducing CaCO₃ precipitating bacteria survive in mortar and inhibit steel corrosion[J]. Cem Concr Res, 2016, 83: 19–30.
- [28] DOUGLAS S, BEVERIDGE T J. Mineral formation by bacteria in natural microbial communities[J]. FEMS Microbiol Ecol, 1998, 26(2): 79–88.
- [29] BAEUERLEIN E. Biomineralization of unicellular organisms: an unusual membrane biochemistry for the production of inorganic nano and microstructures[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 34(6): 614–641.
- [30] MOSTAFA S, SEIFAN A K, AYDIN B. Bioconcrete: next generation of self-healing concrete[J]. Appl Microbiol Biot, 2016, 100(6): 2591–2602.
- [31] ZHU Y, WU M, GAO N, et al. Removal of antimonate from wastewater by dissimilatory bacterial reduction: role of the coexisting sulfate[J]. J Hazard Mater, 2018, 341: 36–45.
- [32] QABANY A A, SOGA K, SANTAMARINA C. Factors affecting efficiency of microbially induced calcite precipitation[J]. J Geotech Geoenviron, 2012, 138(8): 992–1001.
- [33] QABANY A A, SOGA K. Effect of chemical treatment used in MICP on engineering properties of cemented soils[J]. Geotech, 2013, 63(4): 331–339.
- [34] TOBLER D J, MACLACHLAN E, PHOENIX V R. Microbially mediated plugging of porous media and the impact of differing injection strategies[J]. Ecol Eng, 2012, 42: 270–278.
- [35] MUYNCK W D, BELIE N D, VERSTRAETE W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: a review[J]. Ecol Eng, 2010, 6(2): 118–136.
- [36] Tziviloglou E, Wiktor V, Jonkers H M, et al. Selection of nutrient used in biogenic healing agent for cementitious materials[J]. Front Mater, 2017(4): 15.
- [37] 王瑞兴, 钱春香. 微生物沉积碳酸钙修复水泥基材料表面缺陷[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(4): 457–464.
- WANG Ruixing, QIAN Chunxiang. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(4): 457–464.
- [38] 王瑞兴, 钱春香, 王剑云, 等. 水泥石表面微生物沉积碳酸钙覆膜的不同工艺[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(10): 1378–1384.
- WANG Ruixing, QIAN Chunxiang, WANG Jianyun, et al. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(10): 1378–1384.
- [39] QIAN C, WANG J, WANG R, et al. Corrosion protection of cement-based building materials by surface deposition of CaCO₃ by *bacillus pasteurii*[J]. Mat Sci Eng C, 2009, 29(4): 1273–1280.
- [40] FAN Y, DU H, WEI H. Characteristics of soybean urease mineralized calcium carbonate and repair of concrete surface damage[J]. J Wuhan Univ Technol, 2021, 36(1): 70–76.
- [41] MUYNCK W D, DEBROUWER D, BELIE N D, et al. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(7): 1005–1014.
- [42] 任立夫, 钱春香. 碳酸酐酶微生物沉积碳酸钙修复水泥基材料表面裂缝[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(11): 1389–1395.

- REN Lifu, QIAN Chunxiang. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(11): 1389–1395.
- [43] ZHONG L, ISLAM M R. A new microbial plugging process and its impact on fracture remediation[A]. // Proc. of Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference[C]. Dallas, America, 1995: 703–715.
- [44] RAMAKRISHNAN V, BANG S S, DEO K S. A novel technique for repairing cracks in high performance concrete using bacteria[C] //Proc. International Conference on High Performance High Strength Concrete. Perth, Australia, 1998: 597–618.
- [45] WU C, CHU J, WU S, et al. Microbially induced calcite precipitation along a circular flow channel under a constant flow condition[J]. Acta Geotech, 2019, 14(17/18): 673–683.
- [46] 贾强, 姜欢, 张鑫. 微生物沉积碳酸钙封堵混凝土裂缝的试验研究[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(4): 663–666.
- JIA Qiang, JIANG Huan, ZHANG Xin. J Build Mater(in Chinese), 2018, 21(4): 663–666.
- [47] 陈晓瀚. 微生物灌浆封堵混凝土竖向裂缝的试验研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2015.
- CHEN Xiaohan. Experimental study of microbial perfusion slurry vertical cracks in the concrete block (in Chinese, dissertation). Jinan: Shandong Jianzhu University, 2015.
- [48] 袁杰, 陈歆, 何虹霖, 等. 微生物矿化作用下混凝土裂缝修复与性能补偿[J]. 吉林大学学报(工学版), 2020, 50(2): 641–647.
- YUAN Jie, CHEN Xin, HE Hongxin, et al. J Jilin Univ(in Chinese), 2020, 50(2): 641–647.
- [49] TITTELBOOM K V, BELIE N D, MUYNCK W D, et al. Use of bacteria to repair cracks in concrete[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(1): 157–166.
- [50] 孙道胜, 陈远远, 王爱国, 等. 自愈合和自修复混凝土的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(11): 132–136.
- SUN Daosheng, CHEN Yuanyuan, WANG Aiguo, et al. Mater Rep(in Chinese), 2014, 28(11): 132–136.
- [51] DRY C. Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials[J]. Compos Struct, 1996, 35(3): 263–269.
- [52] 刘承超, 罗素蓉, 谢昌顺. 自修复混凝土中内置玻璃短管对混凝土力学性能的影响[J]. 福州大学学报, 2005(S1): 151–155.
- LIU Chengchao, LUO Surong, XIE Changshun. J Fuzhou Univ(in Chinese), 2005(S1): 151–155.
- [53] 匡亚川, 欧进萍. 内置纤维胶液管钢筋混凝土梁裂缝自愈合行为试验和分析[J]. 土木工程学报, 2005, 38(4): 53–59.
- KUANG Yachuan, OU Jinping. Chin Civ Eng J(in Chinese), 2005, 38(4): 53–59.
- [54] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Auto-nomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794–797.
- [55] JONKERS H M, THIJSSSEN 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.
- [56] JONKERS H M. Bacterial-based self-healing concrete[J]. Heron, 2011, 56(1/2): 1–12.
- [57] 徐晶, 王彬彬. 陶粒负载微生物的混凝土开裂自修复研究[J]. 材料导报, 2018, 31(14): 127–131.
- XU Jing, WANG Binbin. Mater Rep(in Chinese), 2018, 31(14): 127–131.
- [58] 李珠, 冯涛, 周梦君, 等. 基于科式芽孢杆菌矿化沉积的混凝土裂缝自修复性能试验研究[J]. 混凝土, 2017(6): 5–8.
- LI Zhu, FENG Tao, ZHOU Mengjun, et al. Concrete(in Chinese), 2017(6): 5–8.
- [59] WANG J Y, DE BELIE N, VERSTRAETE W. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete[J]. J Ind Microbiol Biot, 2012, 39(4): 567–577.
- [60] 王文花, 李珠, 张家广, 等. 微生物矿化修复混凝土裂缝抗渗水性试验研究[J]. 混凝土, 2020, 365(3): 34–37.
- WANG Wenhua, LI Zhu, ZHANG Jianguang, et al. Concrete(in Chinese), 2020, 365(3): 34–37.
- [61] ERŞAN Y C, SILVA F B D, BOON N, et al. Screening of bacteria and concrete compatible protection materials[J]. Constr Build Mater, 2015, 88: 196–203.
- [62] JONKERS H M, SCHLANGEN E. Crack repair by concrete-immobilized bacteria[A]. // SCHMETS A J M, Van der ZWAAG S. Eds. Proc. of First International Conference on Self Healing Materials[C]. The Netherlands, Noordwijk, 2007: 7.
- [63] HUANG H, YE G. Simulation of self-healing by further hydration in cementitious materials[J]. Cem Concr Compos, 2004, 26(8): 460–468.
- [64] FANG X, PAN Z, CHEN A. Analytical models to estimate efficiency of capsule-based self-healing cementitious materials considering effect of capsule shell thickness[J]. Constr Build Mater, 2021, 274: 121999.
- [65] LV Z, CHEN H. Analytical models for determining the dosage of capsules embedded in self-healing materials[J]. Comp Mater Sci, 2013, 68(1): 81–89.
- [66] ZHANG J, LIU Y, FENG T, et al. Immobilizing bacteria in expanded perlite for the crack self-healing in concrete[J]. Constr Build Mater, 2017, 148: 610–617.
- [67] LIU C, XU X, LV Z, et al. Self-healing of concrete cracks by immobilizing microorganisms in recycled aggregate[J]. J Adv Concr Technol, 2020, 18(4): 168–178.
- [68] SU Y, ZHENG T, QIAN C. Application potential of bacillus megaterium encapsulated by low alkaline sulphoaluminate cement in self-healing concrete[J]. Constr Build Mater, 2021, 273: 121740.
- [69] SU Y, QIAN C, ZHENG T, et al. A prepared easily bio-carrier based on chitosan modified polypropylene fibers[J]. Biochem Eng J, 2021, 165: 107824.
- [70] WIKTOR V, JONKERS H M. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete[J]. Cem Concr Compos, 2011, 33(7): 763–770.
- [71] JONKERS H M. Bacterial-based self-healing concrete[J]. Heron, 2011, 56(1/2): 1–12.
- [72] 李沛豪, 屈文俊. 细菌诱导碳酸钙矿化材料及其应用前景[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(4): 482–486.
- LI Peihao, QU Wenjun. J Build Mater(in Chinese), 2009, 12(4): 482–486.
- [73] 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): 1–5.
- XU Jing, DU Yali, BAI Huili. J Funct Mater(in Chinese), 2016, 47(4): 1–5.
- [74] 郝小虎, 张家广, 李珠, 等. 钙离子对微生物矿化改性再生骨料性能的影响研究[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(9): 84–87.
- HAO Xiaohu, ZHANG Jianguang, LI Zhu, et al. New Build Mater(in Chinese), 2019, 46(9): 84–87.
- [75] SIDDIQUE R, SINGH K, SINGH M, et al. Properties of bacterial rice husk ash concrete[J]. Constr Build Mater, 2016, 121: 112–119.
- [76] 赵程程. 微生物诱导碳酸钙沉积修复混凝土裂缝的试验研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2015.

- ZHAO chengcheng. The experimental study on microbial induced carbonate precipitation to repair concrete cracks(in Chinese, dissertation). Jinan: Shandong Jianzhu University, 2015.
- [77] KAUR N P, MAJHI S, DHAMI N K, et al. Healing fine cracks in concrete with bacterial cement for an advanced non-destructive monitoring[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 242: 118151.
- [78] TZIVILOGLOU E, PAN Z, JONKERS H M, et al. Bio-based self-healing mortar: An experimental and numerical study[J]. *J Adv Concr Technol*, 2017, 15(9): 536–543.
- [79] RONG H, WEI G, MA G, et al. Influence of bacterial concentration on crack self-healing of cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 244: 118372.
- [80] WANG J, SOENS H, VERSTRAETE W, et al. Self-healing concrete by use of microencapsulated bacterial spores[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 56: 139–152.
- [81] ISWARYA N, ADALARASAN R. Experimental investigation on strength and durability of light weight bacterial concrete[J]. *Mater Today: Proc*, 2020, 22: 2808–2813.
- [82] JAFARNIA M S, SARYAZDI M K, MOSHTAGHIOUN S M. Use of bacteria for repairing cracks and improving properties of concrete containing limestone powder and natural zeolite[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 242: 118059.
- [83] JENA S, BASA B, PANDA K C, et al. Impact of bacillus subtilis bacterium on the properties of concrete[J]. *Mater Today: Proc*, 2020, 32: 651–656.
- [84] CHAHAL N, SIDDIQUE R, RAJOR A. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of fly ash concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 28(1): 351–356.
- [85] RAMAKRISHNAN V, PANCHALAN R K, BANG S S, et al. Improvement of concrete durability by bacterial mineral precipitation[C]//*Proc. ICF*. 2005, 11: 357–367.
- [86] REDDY V S, KUMAR J K S, RAO S M V, et al. Studies on permeability of self-healing built-in bacteria concrete[J]. *Int J Rec Tech Eng*, 2013, 1(6): 119–125.
- [87] DURGA C S S, RUBEN N, CHAND M S R, et al. Performance studies on rate of self healing in bio concrete[J]. *Mater Today: Proc*, 2020, 27: 158–162.
- [88] PARASHAR A K, GUPTA N, KISHORE K, et al. An experimental investigation on mechanical properties of calcined clay concrete embedded with bacillus subtilis[J]. *Mater Today: Proc*, 2019, 19(5): 1–6.
- [89] MOHAMMED H, ORTONEDA-PEDROLA M, NAKOUTI I, et al. Experimental characterisation of non-encapsulated bio-based concrete with self-healing capacity[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 256: 119411.
- [90] XU J, WANG X. Self-healing of concrete cracks by use of bacteria-containing low alkali cementitious material[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 167: 1–14.
- [91] CHAHAL N, SIDDIQUE R, RAJOR A. Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of concrete incorporating silica fume[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 37(1): 645–651.
- [92] RAO M V S, REDDY V S, SASIKALA C. Performance of microbial concrete developed using bacillus subtilus JC3[J]. *J Inst Eng (India): Series A*, 2017, 98(4): 501–510.
- [93] ACHAL V, MUKERJEE A, REDDY M S. Biogenic treatment improves the durability and remediates the cracks of concrete structures[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 48(19): 1–5.
- [94] BHASKAR S, HOSSAIN K M A, LACHEMI M, et al. Effect of self-healing on strength and durability of zeolite-immobilized bacterial cementitious mortar composites[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 82: 23–33.
- [95] PARASTEGARI N, MOSTOFINEJAD D, POURSIINA D. Use of bacteria to improve electrical resistivity and chloride penetration of air-entrained concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 210: 588–595.
- [96] ZHU T, PAULO C, MERROUN M L, et al. Potential application of biomineralization by *Synechococcus* PCC8806 for concrete restoration[J]. *Ecol Eng*, 2015, 82: 459–468.
- [97] NEMATI M, GREENE E A, VOORDOUW G. Permeability profile modification using bacterially formed calcium carbonate: comparison with enzymic option[J]. *Process Biochem*, 2005, 40(2): 925–933.
- [98] 程晓辉, 麻强, 杨钻, 等. 微生物灌浆加固液化砂土地基的动力反应研究[J]. *岩土工程学报*, 2013, 35(8): 1486–1495.
- CHENG Xiaohui, MA Qiang, YANG Zuan, et al. *J Chin Geotech Eng (in Chinese)*, 2013, 35(8): 1486–1495.
- [99] CHOI S, WANG K, WEN Z, et al. Mortar crack repair using microbial induced calcite precipitation method[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 83: 209–221.
- [100] 王瑞兴, 钱春香, 王剑云. 微生物沉积碳酸钙研究[J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2005, 35(S1): 191–195.
- WANG Ruixing, QIAN Chunxiang, WANG Jianyun. *J Southeast Univ (in Chinese)*, 2005, 35(S1): 191–195.
- [101] WHIFFIN V S. Microbial CaCO_3 precipitation for the production of biocement[D]. Western Australia: Murdoch University, 2004.
- [102] 张越. 微生物用于砂土胶凝和混凝土裂缝修复的试验研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- Zhang Yue. Research on sand cementation and concrete cracks repairment by microbially induced carbonate precipitation technology (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [103] 钱春香, 罗勉, 潘庆峰, 等. 自修复混凝土中微生物矿化方解石的形成机理[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(5): 52–58.
- QIAN Chunxiang, LUO Mian, PAN Qingfeng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(5): 52–58.
- [104] PAASSEN L A V, DAZA C M, STAAL M, ET AL. Potential soil reinforcement by biological denitrification[J]. *Ecol Eng*, 2010, 36(2): 168–175.
- [105] ERŞAN Y C, GRUYAERT E, LOUIS G, et al. Self-protected nitrate reducing culture for intrinsic repair of concrete cracks[J]. *Front Microbiol*, 2015(6): 1–15.
- [106] DAVIES R, TEALL O, PILEGIS M, et al. Large scale application of self-healing concrete: design, construction, and testing[J]. *Front Mater*, 2018(5): 51.
- [107] QIAN C, ZHENG T, RUI Y. Living concrete with self-healing function on cracks attributed to inclusion of microorganisms: Theory, technology and engineering applications—A review[J]. *Sci China Technol Sci*, 2021, 64(10): 2067–2083.