

文章编号:1007-9629(2024)11-1011-11

微生物诱导碳酸钙沉积应用于混凝土表面防护研究进展

徐 晶^{1,2}, 郭坤宇^{1,2}, 陈 庆^{1,2,*}, 赵增丰³

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804; 2. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 3. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092)

摘要: 表面防护是提高混凝土耐久性的重要补充措施, 然而传统表面防护存在界面相容性差和环境不友好等问题. 近年来, 利用微生物诱导碳酸钙沉积(MCIP)对混凝土进行表面覆膜防护的方案能有效突破传统表面防护方法的局限性, 受到人们的广泛关注. 本文从应用于表面覆膜的 MICP 矿化机制出发, 讨论了几种常见的表面覆膜方法及其对混凝土耐久性和力学性能的影响, 分析了表面覆膜层的微观特性. 最后, 通过总结已有研究成果, 对混凝土微生物表面覆膜的未来研究方向进行了讨论和展望.

关键词: 混凝土; 微生物; 表面防护; 耐久性; 微观特性

中图分类号: TU5

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.11.006

A Review on Application of Microbial Induced Carbonate Precipitation for Concrete Surface Protection

XU Jing^{1,2}, GUO Kunyu^{1,2}, CHEN Qing^{1,2,*}, ZHAO Zengfeng³

(1. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Surface protection is an important supplementary strategy to improve the durability of concrete, but there are issues to be addressed for traditional way of surface protection, such as poor interface compatibility and environmentally unfriendly. In recent years, the schemes of using microbial induced carbonate precipitation (MICP) for surface coating protection of concrete can be break through in the limitations of traditional surface protection methods and has attracted wide attentions. The mineralization mechanisms of MICP for surface coating were first introduced. Then several common surface coating methods and their effects on the durability and mechanical properties of concrete were discussed. Moreover, the microscopic characteristics of the surface coating layer were analyzed. Finally, the future perspectives of microbial surface coating for surface protection of concrete were discussed based on a summary of the research outcomes to date.

Key words: concrete; microbial; surface protection; durability; microstructure

混凝土结构的耐久性问题通常始于材料的劣化. 虽然材料劣化在短期内不会立即产生安全问题, 但长期势必会对混凝土的整体结构造成危害^[1]. 表面处理作为阻止混凝土材料劣化的重要措施, 能有效

阻碍腐蚀性介质进入混凝土, 并具备良好的经济性, 故而受到人们青睐^[2]. 目前, 混凝土的表面防护技术涵盖了多种方式, 包括但不限于表面涂层^[3-4]、疏水性浸渍^[5-6]、表面堵孔处理^[7]和多功能表面处理等^[8]. 合

收稿日期: 2023-12-12; 修订日期: 2024-02-14

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2019YFC1906203); 国家自然科学基金资助项目(52122808); 中央高校基本科研业务费专项基金项目(2023-2-YB-02)

第一作者: 徐 晶(1984—), 男, 江西抚州人, 同济大学副研究员, 博士生导师, 博士. E-mail: nanonewman@126.com

通讯作者: 陈 庆(1983—), 男, 福建宁德人, 同济大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: 13585546170@163.com

理的混凝土表面防护体系应该具备良好的水密性、裂缝桥接能力、抗磨损及剥蚀性。常见的表面防护材料主要以有机成分为主,如环氧树脂、丙烯酸树脂、乳胶和沥青等。尽管有机材料能大幅提高混凝土的水密性,且防护层自身具有很强的耐腐蚀能力,但是如何解决有机体与混凝土之间天然的不相容性,提高抗老化性和耐候性,改善环境友好性,一直是众多研究者致力突破的方向。

近20年来,藉由微生物成岩现象所受到的启发,利用微生物矿化效应所获得的生物材料已逐步受到人们的关注。自然界中的微生物可通过代谢作用形成无机矿化物,如碳酸盐、磷酸盐等,并进行胶结,从而填充具有渗透性的孔隙。微生物诱导碳酸钙沉积(MICP)为当前研究和应用的主流,其中细菌在适当的环境和底物条件下诱导产生 CaCO_3 晶体沉积^[9-12]。生物矿化材料兼具无机材料的耐候性和有机材料的胶结性于一体,且反应条件温和,与基材的相容性较好^[13]。在土木、石油、地质和环境等工程等领域,MICP已被广泛用于地基和边坡加固、岩土修复、结构裂缝修补、扬尘抑制、重金属固结及有害离子去除^[13-19]。2008年,De Muynck等^[20]将该技术用于水泥基材料的表面处理,同时与传统表面处理材料如丙烯酸酯涂料、有机硅类防水剂和无机防水材料等的效果进行对比,认为MICP表面覆膜防护法能与传统表面处理手段相媲美。近年来涌现出了更多基于MICP的水泥基材料防护研究,例如利用MICP技术提升超高性能混凝土/钢筋界面结合^[21]、混凝土再生骨料的MICP表面处理^[22]和再生混凝土表面的MICP防护等^[23]。然而,目前尚未有文献对已有研究工作系统梳理,这不利于MICP在混凝土表面防护领域研究和应用的进一步发展。

基于此,本文综述了近年来运用MICP技术进行混凝土表面覆膜防护的相关研究,分别讨论应用于表面覆膜的MICP矿化机制、工艺要点、防护效果及微观特性,在此基础上简要阐述混凝土MICP表面覆膜技术的未来研究方向与潜在应用前景。

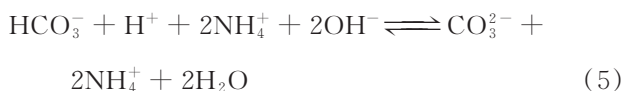
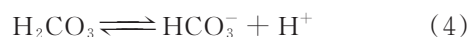
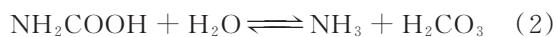
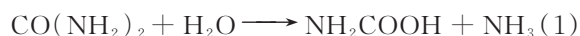
1 应用于表面覆膜的MICP矿化机制

文献表明,MICP技术所涵盖的菌种类别及相关矿化机制十分丰富。对于混凝土表面覆膜,目前MICP技术涉及的主要有脲酶催化型、有机碳氧化型及碳酸酐酶(CA)催化型这3种微生物矿化机制。

1.1 脲酶催化型

脲酶催化型微生物是最常见,应用也最为广泛的一类矿化菌。脲酶催化型矿化的作用机理为:首

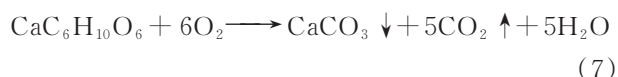
先,细菌产生脲酶(urease),催化尿素水解产生 NH_3 与 CO_2 ;然后, NH_3 与 CO_2 溶于水并形成 NH_4^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 等离子,导致环境pH值上升;最后, CO_3^{2-} 在碱性环境下与 Ca^{2+} 结合生成 CaCO_3 晶体沉积。反应式见式(1)~(6)^[9]。



在矿化过程中,菌体常充当沉积的成核位点,促进MICP矿化。针对表面覆膜,近年来运用最多的细菌当属具有高脲酶活性的巴氏生孢八叠球菌(*sporosarcina pasteurii*)^[13, 24-39]。该芽孢杆菌属的其他细菌诸如枯草芽孢杆菌(*bacillus subtilis*)和球形芽孢杆菌(*bacillus sphaericus*)也较常见^[33]。尽管菌种来源不尽相同,其脲解催化型MICP矿化机制完全一致。高脲酶活性及高 CaCO_3 产率是脲解催化型矿化的特点。

1.2 有机碳氧化型

有机碳氧化型微生物一般采用嗜碱好氧性碳酸盐矿化菌,通过对有机碳的分解生成 CO_2 。在碱性条件下, CO_2 与环境中的 Ca^{2+} 反应生成 CaCO_3 沉淀,矿化效率较高。以典型的有机碳化合物——乳酸钙为例,其被好氧性碳酸盐矿化菌氧化的发应式如式(7)所示^[40]。

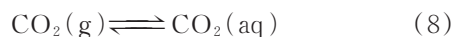


有机碳氧化型矿化菌最常见的是科氏芽孢杆菌(*bacillus cohnii*)^[41-43]。从已有的表面覆膜研究来看,有机碳氧化型微生物使用率不高,其中细菌培养类型和培养基组成对 CaCO_3 的晶体形态有显著影响。

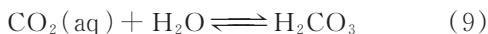
1.3 碳酸酐酶催化型

碳酸酐酶是一种以锌为活性中心的金属酶,其诱导 CaCO_3 沉积的矿化机制是催化水中 CO_2 的水解反应^[44]。一般来讲, CO_2 在碱性水环境中将缓慢水解,并与 Ca^{2+} 结合形成 CaCO_3 ,具体反应过程如式(8)~(12)所示。

首先,气态 CO_2 溶于水形成水合态 CO_2 :



随后,水合态 CO_2 与水反应生成 H_2CO_3 :



在水中, H_2CO_3 电离生成 H^+ 和 HCO_3^- :



在碱性条件下, HCO_3^- 进一步电离生成 CO_3^{2-} 和 H_2O :



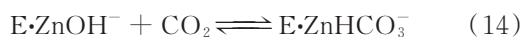
在 Ca^{2+} 存在时, 会与 CO_3^{2-} 反应生成 CaCO_3 沉淀:



上述反应中影响 CaCO_3 生成的限速步骤主要是 CO_2 与水反应生成 H_2CO_3 [45]. 当 CA 存在时, 可以加速上述反应的进行. 因此, CA 对 CO_2 水化反应的促进是微生物诱导 CaCO_3 沉淀的主导因素. 其具体机制为, CA 活性中心的 Zn^{2+} 与水分子结合, 降低其解离常数, 从 $\text{E} \cdot \text{ZnOH}_2$ 中脱质子生成 $\text{E} \cdot \text{ZnOH}^-$:



由于 $\text{E} \cdot \text{ZnOH}^-$ 中存在氢键, 可与溶液中的水合 CO_2 结合形成 $\text{E} \cdot \text{ZnHCO}_3^-$:



然后 $\text{E} \cdot \text{ZnHCO}_3^-$ 中的 HCO_3^- 离子被溶液中的水分子取代, 生成 $\text{E} \cdot \text{ZnOH}_2$ 和 HCO_3^- :



迄今, 仅有少量研究利用 CA 加速 CaCO_3 沉积并应用于水泥石的表面覆膜处理 [46]. 目前, 对于 CA 的研究仍主要集中在其 CO_2 捕捉能力和对石灰岩溶蚀驱动作用等方面. 鉴于 CA 催化型 MICP 矿化的高环境友好特性, 该途径在混凝土防护和修复方面的研究亟待拓展.

2 表面覆膜方法

为形成致密的生物 CaCO_3 表面覆膜层, 需要根据不同类型的微生物及营养物质情况采取合适的表面覆膜方法, 目前主要开发了浸渍、涂刷和固载等方法.

2.1 浸渍法

浸渍法通过将样品以全方位浸泡或仅待处理面浸泡的方式与菌液、营养物质及矿化组分接触, 在需要覆膜的部位创建 MICP 矿化反应环境, 从而产生 CaCO_3 表面覆膜. De Muynck 等 [43]、Nosouhian 等 [34] 和王剑云等 [36] 均采用全方位浸泡的方式将水泥石或混凝土试块浸泡在处于稳定期的菌液中, 过一段时间后 (如 24 h) 陆续添加尿素和钙源 (如 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 或 CaCl_2), 持续一段时间后 (如 15 d) 观察样品表面的覆膜情况. 徐晶等 [26, 42] 通过在棱柱形砂浆样品周围粘贴铝箔以形成容器的方式, 将样品上表面浸没在微生物

矿化液体组分中, 经 14 d 矿化后观察表面覆膜.

由于菌液及营养物质供给充足, 采用浸渍法产生的 CaCO_3 沉积层较厚. 但因为矿化主要靠重力作用形成, 易导致矿化层质地疏松, 黏结差, 且样品表面与菌液附着力不足时也会影响 CaCO_3 覆膜层的最终厚度及质量. 另外, 浸渍法在操作和矿化过程中液体组分易流失, 工程适用性较差.

2.2 涂刷法

涂刷法通过借用工具涂刷或直接喷涂的方式, 将覆膜所需的微生物及营养矿化物质附着在试块表面, 以期形成 CaCO_3 矿化层. 郭红仙等 [25, 29-30, 47] 采用分层涂刷菌液和胶结液 (不同比例的尿素和钙盐) 的方式在试块表面进行覆膜. 李翔等 [48] 采用喷涂覆膜法, 即将菌液和 CaCl_2 溶液间断性喷涂在混凝土试块表面后静置成膜. 朱飞龙等 [33] 则采用表面喷涂法研究了 MICP 对水泥砂浆表面缺陷的修复. 典型的涂刷法工艺流程如图 1 所示.

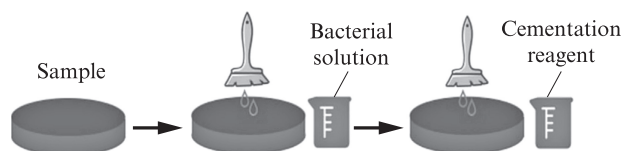


图1 涂刷法工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of brushing method [31]

涂刷法操作简便, 工程适用性强. 然而, 采用该法时营养物的供应量有限, 因此总体防护效果一般. 此外, 涂刷法针对立面的表面处理工艺仍有待优化.

2.3 固载法

固载法是指利用具有负载特性的介质将 MICP 矿化覆膜所需组分包覆其中, 随后涂敷在试块表面以获得稳定均匀的 CaCO_3 覆膜层, 其中负载介质多为含水凝胶类物质. 琼脂作为半固体培养基的重要组分, 常用作固载法的负载介质. Wang 等 [40] 和徐晶等 [25-26] 均采用底层涂刷浓缩菌液, 中层涂刷含尿素及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的琼脂半固体, 上层补刷浓缩菌液的方式进行砂浆试块表面覆膜处理. 琼脂为菌株生长、酶化和 CaCO_3 沉积创造了良好的微环境. 王剑云等 [36] 和王瑞兴等 [37] 系统对比了琼脂液浓度、菌株负载量和矿化组分浓度等因素对表面覆膜的影响. 任立夫等 [46] 配制了质量分数为 2% 的琼脂溶液, 认为当琼脂冷却至 50 °C 左右并具有一定黏性时能够有效固载菌株湿细胞, 操作示意图如图 2(a) 所示. 当需要观察表面沉积效果时, 需要用 60 °C 热水浸泡并冲洗, 以去除琼脂和其余残留物.

徐晶等 [27] 较早提出利用海藻酸钠作为 MICP 矿化覆膜的固载介质. 海藻酸是天然有机高分子, 其溶

液在pH为5~9时具有良好的生物相容性和传质性,常被用作微生物和酶的载体.海藻酸钠溶液经钙化后可形成定型化耐热凝胶或薄膜,同样能为细菌提供良好的矿化环境.王瑞兴等^[38]通过将高浓度菌株

湿细胞(2×10^{10} cell/mL)涂刷在试件表面,干燥后取质量分数为2%的海藻酸钠溶液涂抹于试件表面,同时定期滴加尿素和硝酸钙溶液并观察表面覆膜情况,具体操作如图2(b)所示.

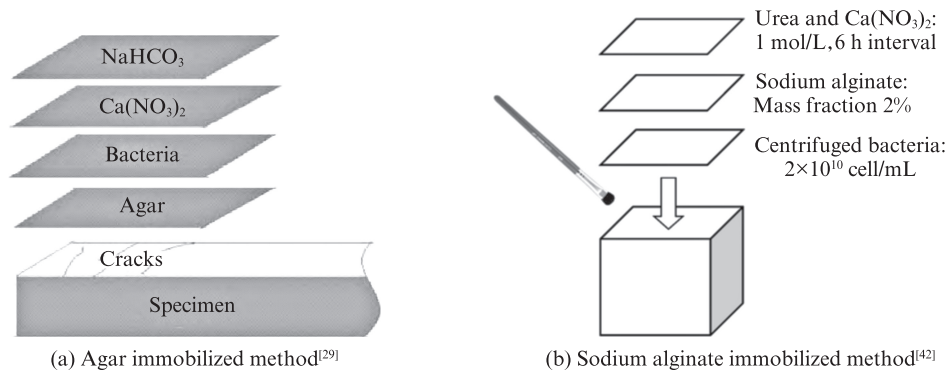


图2 固载法MICP表面覆膜工艺

Fig. 2 Surface coating with MICP by immobilization method

除上述2种主要载体外,李娜等^[47]还尝试了将聚氨酯、环氧树脂和硅藻土浆液作为固载介质,菌液和钙盐以2:3的质量比混合进行第2遍涂刷后,于室温下晾置7 d并观察覆膜效果.朱飞龙等^[33]提出水泥砂浆粉也可作为覆膜载体,MICP覆膜后可达到填充混凝土孔洞,修复裂缝的效果.

相比浸渍法和负载法,固载法的附着性好,具有很强的工程适用性.同时,载体介质能为菌株提供良好的环境,从而获得的 CaCO_3 矿化层较厚且致密.当然,固载法操作步骤较为繁琐,且需要负载介质,提高了潜在的应用成本.

3 MICP表面覆膜对混凝土耐久性的影响

研究普遍认为,采用MICP矿化覆膜对混凝土进行表面处理后,所形成的致密薄膜有效改善了材料的耐久性,包括吸水性、抗水渗透性,抗氯离子渗透性和抗碳化性能.

3.1 吸水性

由于水对混凝土劣化导致的耐久性问题至关重要,因此衡量混凝土表面处理后的吸水性能具有重要意义.目前来看,经MICP表面覆膜后混凝土的毛细吸水率下降10%~90%不等.De Muynck等^[43]采用微生物和 CaCl_2 处理了水灰比为0.6(质量比)的砂浆表面,发现样品168 h吸水量相比无处理的对照组下降了近80%,吸水改善效果接近于传统的硅烷和丙烯酸酯等表面密封材料.徐晶等^[27, 42]发现,经MICP表面覆膜后,混凝土的毛细吸水率比未覆膜样品降低50%以上.将混凝土表面进行碳化后再覆膜,毛细吸水系数下降达到70%.另外,采用不同钙源对

应吸水率的降低幅度也不同.然而,郭红仙等^[25]采用 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和乙酸钙等3种钙源进行表面覆膜处理以对比钙源的影响,发现与对照组(灭活菌)相比,经3种钙源MICP表面覆膜后样品的吸水率分别降低了10.7%、13.6%、11.5%,即3种钙盐对吸水率的变化影响不大,其原因可能为未采用高浓度菌株导致分解尿素能力有限,且未采用细菌固载材料,造成菌液无法在砂浆表面较好地附着.

在表面覆膜工艺方面,Wang等^[40]采用琼脂固载法覆膜,4 d后在水泥浆体试件表面形成了1层致密连续的方解石层,其厚度约为100.0 μm .从微观结构上看,由于琼脂为细菌生长和繁殖创造了良好的微环境,覆膜层中 CaCO_3 颗粒之间相互胶结,膜层不仅紧密地覆盖在表面,更有效填充了表面的毛细孔,从而限制了水的渗入.与未处理水泥浆体试样相比,其毛细吸水率最高降低了85%.徐晶等^[26]对比了液体浸渍和琼脂固载工艺,发现浸渍法的底物与营养成分供给充分,菌株矿化沉积环境优越,覆膜较厚(平均为15.4 μm),而固载法的膜层厚度为8.0 μm 左右.因此,浸渍法处理后毛细吸水系数相比基准下降更高,达到45%,而固载法为35%.王剑云等^[36]的研究结果表明,采用涂刷法可将菌株、营养物质和钙源固定在水泥石表面,逐渐原位矿化出颗粒相对细小的 CaCO_3 颗粒,所形成膜层的连续性、致密度和平整度均良好,试件吸水率可以从24%降低到6%.而王瑞兴等^[38]的另一研究显示,当采用琼脂或海藻酸钠固载时,载体能有效减少营养源的流失,并在较长时间内保证菌株胞内酶的活性,最终覆膜厚度相对涂刷法有所提高,约为100.0~120.0 μm ,吸水率下降幅度

高达75%~90%。

综上所述,经MICP表面覆膜后混凝土吸水性能有所改善,其中钙源种类对吸水性能影响的显著度与菌株和固载材料均相关。浸渍法和固载法均能有效提供矿化所需的物质,而固载法不仅可为菌株提供良好的矿化环境,还具备更高的操作便利度,所获得的覆膜晶粒堆叠紧密,与基体表面黏结较好,有利于达到更低的吸水率及更好的防护效果。

3.2 抗水渗透性能

混凝土的抗水渗透性是混凝土耐久性的基本特性,不仅代表混凝土在水压作用下抵抗水流透过的能力,更间接影响到混凝土耐腐蚀性能,因此高抗水渗透能力是评价表面处理的重要标准。徐晶等^[26-27]通过液体浸渍和琼脂固载法将混凝土试块进行MICP表面处理后,试块的抗水渗透能力分别提高了63%和81%;将混凝土表面先进行碳化再覆膜,混凝土的抗水渗透系数进一步提高了47%。王剑云等^[28]也认为混凝土经MICP表面覆膜后的抗水渗透性能有显著提高。综合已有文献,对混凝土表面进行MICP覆膜后,其抗水渗透系数提高40%~80%不等。一般而言,吸水性与混凝土孔隙特征及表面物理化学状态(如亲水性等)均密切相关,而抗水渗透性更多取决于混凝土的孔隙特征。因此,MICP覆膜处理能够提高混凝土抗水渗透性能,更多是由于改善了混凝土表层孔隙结构的结果。

3.3 抗氯离子渗透性能

氯离子是影响混凝土结构长期耐久性,尤其是钢筋锈蚀的主要侵蚀性介质之一。因此,阻碍氯离子的进入与扩散是提高结构耐久性的有效途径。De Muynck等^[43]对比了MICP表面覆膜与丙烯酸、硅酮和水玻璃等传统防水材料处理后混凝土的非稳态氯离子迁移系数(D_{nssm}),发现未经处理的高水灰比混凝土表现出更高的 D_{nssm} ,这归因于其较大的毛细孔隙体积和孔隙连通性。经诱导矿化后,混凝土的 D_{nssm} 大幅降低,主要归因于MICP表面覆膜带来的孔隙堵塞效应,而MICP表面覆膜提升抗氯离子渗透效果甚至可以媲美有机涂层材料。

Nosouhian等^[34]对比了基于枯草芽孢杆菌的MICP表面覆膜处理后混凝土试件的快速氯离子电通量,发现处理后的平均电通量下降了12.15%,他们认为抗氯离子渗透的增强可归因于MICP产生的方解石层。此外,Xu等^[35]的研究结果表明,经液体培养和半固体培养的MICP矿化覆膜使砂浆试样的抗氯离子渗透能力分别提高了6.2%和10.5%;在经碳化后的砂浆试样上再进行MICP矿化覆膜后,砂浆试

样的抗氯离子渗透能力又进一步提高了9.0%。他们认为这与碳化和MICP覆膜对混凝土表面的耦合作用有关:首先,碳化能够降低混凝土表层的pH值,这有利于微生物酶活性得以发挥,从而促进MICP的发生,生物沉积产生的方解石进一步降低表面孔隙率;其次,碳化会造成混凝土表面亲水性增强,而MICP覆膜会反过来提高混凝土表面憎水性,二者结合提高了混凝土抗氯离子渗透性能。

3.4 抗碳化性能

在城市和工业区,环境污染及温室气体效应导致CO₂浓度显著升高,由碳化引发的钢筋混凝土耐久性下降现象普遍存在。因此,有必要增强混凝土层的抗碳化性。De Muynck等^[43]发现,MICP矿化覆膜处理对混凝土的抗碳化性提升程度与丙烯酸涂层接近。Basheer等^[49]则认为,为了使MICP矿化覆膜对混凝土的抗碳化性提升达到常规密封胶的水平,覆膜厚度应至少为200.0 μm。Xu等^[42]同样发现,MICP矿化覆膜处理有助于提高砂浆的抗碳化能力,处理后碳化系数降至未处理试件的一半,但仍低于硅酮处理后的试件。

李沛豪等^[32]发现,经MICP矿化覆膜处理后混凝土的碳化系数明显减小,原因主要是矿化沉积CaCO₃层和生物膜降低了混凝土的透气性,不过钙源对碳化速度系数的变化影响不显著。

表1系统总结了文献中MICP表面覆膜工艺、机理及混凝土耐久性。

4 MICP表面覆膜对混凝土力学性能的影响

MICP表面覆膜对混凝土的强度一般没有显著影响。Mondal等^[50]较早探究了掺加MICP对混凝土力学性能的影响,发现当细菌浓度为10⁵ cell/mL时,混凝土的抗压强度增强效果最佳。Nosouhian等^[34]认为MICP表面覆膜能够通过改善混凝土的耐侵蚀性,从而间接提高混凝土强度。在硫酸盐侵蚀环境中,经MICP表面覆膜处理试件的90、210 d抗压强度分别比对照样平均提高约3.0%、6.5%。MICP表面覆膜处理在混凝土表面产生方解石层,降低了表面渗透性,部分阻止了硫酸盐侵蚀造成的混凝土强度损失。

5 MICP表面覆膜层的微观特性

MICP表面覆膜处理后,混凝土的表面成分、微观组织结构及形貌均会发生改变,这将对混凝土的各项性能产生显著影响。

5.1 表面覆膜层的厚度及色度

MICP表面覆膜层厚度通常采用光学显微镜直接

表 1 MICP 表面覆膜工艺、机理及混凝土耐久性

Table 1 Techniques and mechanisms of MICP surface coating and durability of concrete after treatment

Coating method	Mechanism	Strain type	Concentration of bacteria/ (cell·mL ⁻¹)	Treatment time	Durability of concrete after treatment				Ref.
					Water absorption	Water permeation resistance	Chloride permeation resistance	Carbonation resistance	
Immersing		<i>Sporosarcina pasteurii</i>	3.0×10^8	7 d	Decrease by 45%	Increase by 81%			[25]
	Hydrolysis by urease	<i>Bacillus sphaericus</i>	10^7	3 d immersing + 7 d drying	Reduction related to water-cement ratio				[42]
		<i>Bacillus subtilis</i>	4.9×10^5	28–210 d	Decrease by 12.14%		Increase by 12.51%		[33]
	Organic carbon oxidation	<i>Bacillus cohnii</i>	10^9	14 d	Decrease by 50%			Increase by 50%	[41]
Brushing			3.0×10^8	7 d	Decrease by 55.7%		Increase by 10.5%		[34]
	Hydrolysis by urease	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	10^9	48 h coating + 7 d drying	Decrease by 58.0%				[32]
			2.0×10^{10}	Brushing coatings till solidification	Decrease by 60%–85%				[39]
Immobilization	Agar	Hydrolysis by urease	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	3.0×10^8	7 d	Decrease by 35%			[25]
				3.0×10^8	7 d	Decrease by 35% / 70%	Increase by 24%		[26]
	Diatomaceous earth	Hydrolysis by urease	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	10^9	48 h coating + 7 d drying	Decrease by 58.0%			[32]
	Sodium alginate	Hydrolysis by urease	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	5.0×10^8	7 d	Decrease by 75%–90%			[38]
				2.0×10^{10}	Immobilization till solidification	Decrease by 15%			[36]
	Agar	Hydrolysis by carbonic anhydrase	CA	2.3×10^9	3 d brushing coatings + 4 d drying	Decrease by 86%			[46]

观测,如图 3 所示.不同研究所报道的覆膜层厚度(D)差异较大,从几 μm 到几百 μm 不等,具体取决于矿化组分和工艺^[25, 27-28, 37, 39].De Muynck 等^[43]观察到 MICP 表面覆膜处理后,混凝土表面大部分覆盖层厚度为 10.0~40.0 μm 的沉积层,通常有很大的 CaCO_3 晶体夹杂其中(最大可达 110.0 μm).Xu 等^[42]的研究表明,钙源类型对矿化膜层厚度的影响较大.乳酸钙诱导矿化膜的厚度为 100.0~140.0 μm ,而谷氨酸钙诱导矿化膜的厚度为 260.0~360.0 μm ,明显大于乳酸钙.这主要是由于采用谷氨酸钙时, Ca^{2+} 转变为 CaCO_3 的效率更高.王瑞兴等^[38]对比了浸渍法和喷涂法对覆膜厚度的影响,发现采用浸泡法所形成的 CaCO_3 膜层更厚,约 280.0~330.0 μm ,而喷涂法的矿化前体供应受限,

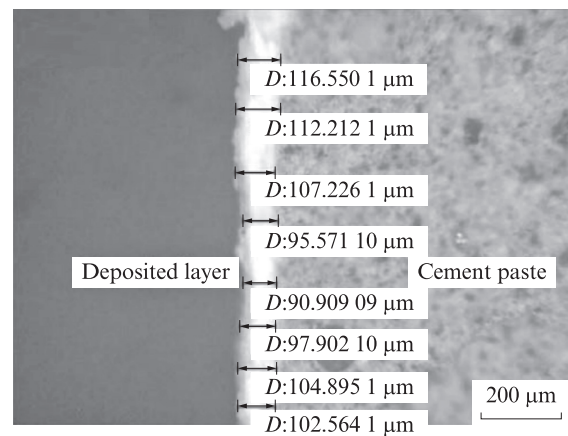


图 3 MICP 表面覆膜层厚度的光学显微分析
Fig. 3 Thickness of the MICP surface coating analyzed by optical microscope^[40]

形成的 CaCO_3 膜层较薄,约70.0~100.0 μm .徐晶等^[26]也发现浸渍法所得沉积产物的厚度是琼脂固载法的近2倍.这是因为浸渍法的底物与营养成分供给充分,菌株矿化沉积环境优越, CaCO_3 沉积量较多,覆膜更厚^[51].

在外观方面,De Muynck等^[43]的研究表明,经MICP表面覆膜的混凝土试块表面的色度有明显变化.

5.2 表面覆膜层的物相及成分

针对MICP表面覆膜层的EDS成分分析普遍发现,沉积层的元素为Ca、C及O,因此可确认为 CaCO_3 ^[34, 36, 39, 41].

De Muynck等^[24]发现,培养基中钙盐成分会影响 CaCO_3 初始形核,某些有机钙源会导致结晶倾向形成亚稳态的球霏石,而非稳定的方解石.李沛豪等^[32]发现,MICP表面覆膜层 CaCO_3 晶型与钙源有一定关系:当采用 CaCl_2 时,沉积晶体为方解石及球霏石的混合体;当采用醋酸钙时,沉积晶体主要为球霏石.在表面覆膜工艺方面,徐晶等^[26]研究发现,经琼脂固载处理后表面产生大量六面体状晶体,经XRD分析为以方解石为主.王瑞兴等^[38]分别采用了浸渍法、涂刷法以及固载法,发现7 d后水泥试件表面产生明显的连续白色沉积附着层,经XRD分析认为均为方解石.由此可见,覆膜工艺对 CaCO_3 晶型并无显著影响.王剑云等^[36]和崔福斋^[52]进一步分析了细菌活性和 Ca^{2+} 浓度对 CaCO_3 晶型的影响:当 Ca^{2+} 浓度及细菌活性均较高时,酶促反应使得 CaCO_3 晶粒生长完全,此时的晶型表现为稳定的方解石结构;若

细菌活性低,亚稳态球霏石会在生物大分子作用下稳定存在,而低细菌活性造成的酶促反应不足,无法使球霏石完全转变为方解石,故会同时存在方解石和球霏石2种晶体结构;当 Ca^{2+} 浓度较低时,细菌活性对 CaCO_3 晶型影响不大,主要为方解石.由此可见, CaCO_3 晶型可由细菌活性和 Ca^{2+} 浓度共同控制.

5.3 表面覆膜层的微观形貌和结构

已有研究表明,覆膜工艺、钙源类型、 Ca^{2+} 浓度和细菌活性均影响MICP表面覆膜后混凝土表面矿化层的微观结构特征.

在覆膜工艺方面,李娜等^[47]采用液体浸渍法进行表面覆膜,通过扫描电镜(SEM)观察到形成的矿化晶体多呈不规则球形,略显松散,黏结强度小;而采用琼脂固载时,可以使微生物附着在混凝土表面生长,生成的晶体多呈规则柱状聚集,晶粒紧密堆叠并均匀覆盖在表面.王瑞兴等^[38]也采用琼脂作为载体,发现当钙源和菌株均固载于这种多糖凝胶体系中时,由于体系黏度较高, CaCO_3 的结晶生长受到多向抑制而长大不完全,呈现出无定形态;并且微环境中的有机蛋白质大分子可调控 CaCO_3 生长,使其产生多级生长和相互聚集,从而形成较为规则的球形,且与菌株细胞分泌出的可溶性有机质和残余载体紧密胶结,平整度与致密度较高,如图4所示.同时,他们还对比了浸泡法覆膜,发现当菌株生长繁殖的营养供应充分时,矿化沉积速率快,易形成较大尺寸的不规则 CaCO_3 颗粒,直径最大达到100.0 μm 左右; CaCO_3 颗粒靠重力作用逐渐沉积于材料表面,颗粒之间以有机质胶黏,形成的 CaCO_3 膜相对最厚.

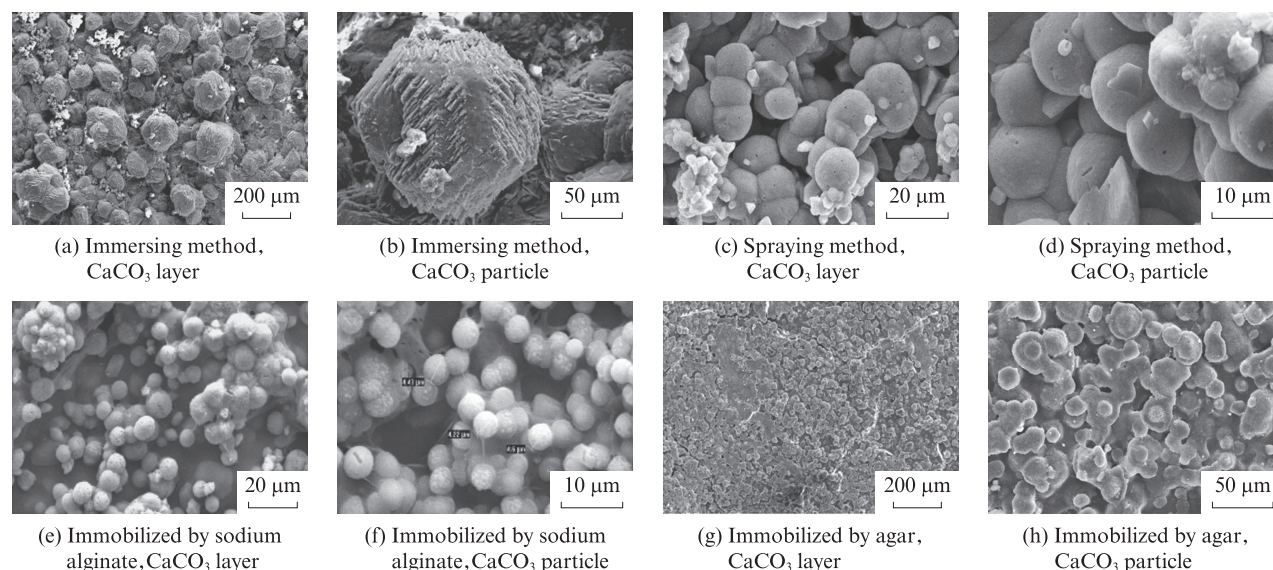


图4 不同MICP覆膜工艺形成的 CaCO_3 形貌

Fig. 4 Morphologies of CaCO_3 formed by different MICP surface coating techniques^[39]

王剑云等^[28]探究了海藻酸钠固载覆膜工艺,获得了由 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右的规则球形 CaCO_3 颗粒和多孔海藻酸钙凝胶网络组成的复合层(见图5),从侧面反映出海藻酸钠作为载体提供矿化环境的优越性.

在钙源类型方面,Xu等^[42]基于扫描电镜分析了乳酸钙和谷氨酸钙对 CaCO_3 矿化物形貌的影响,发现乳酸钙形成的晶体呈现出小于 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 的簇状片层,而谷氨酸钙形成的晶体呈 $3.0\sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒状矿物,如图6所示.

图7为不同钙源生物矿化层的SEM照片.由图7

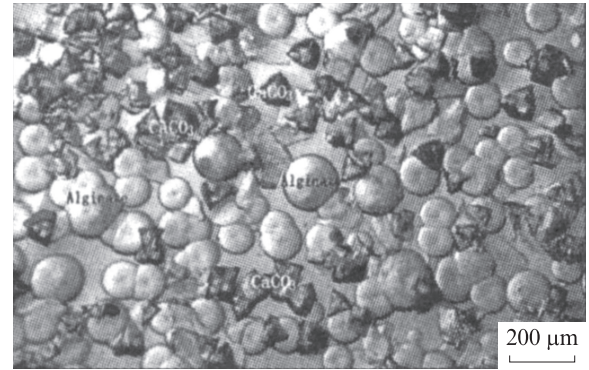
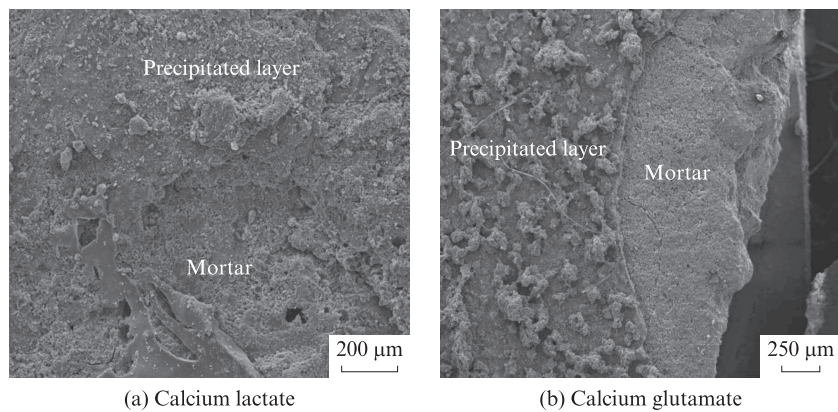


图5 海藻酸钠-菌复合层的荧光显微图

Fig. 5 Fluorescence micrograph of alginate-bacteria composite layer^[28]

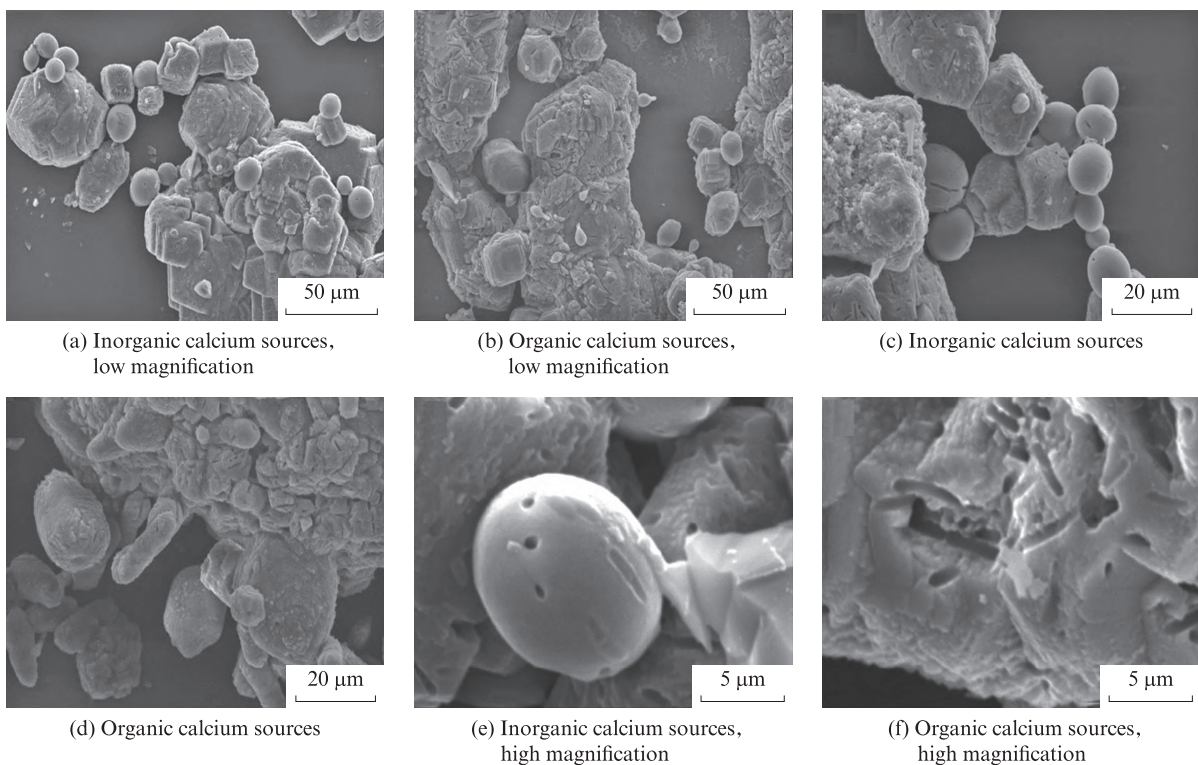


(a) Calcium lactate

(b) Calcium glutamate

图6 基于乳酸钙和谷氨酸钙形成MICP矿化层的微观形貌

Fig. 6 Micromorphology of MICP mineralized layer formed based on calcium lactate and calcium glutamate^[42]



(a) Inorganic calcium sources, low magnification

(b) Organic calcium sources, low magnification

(c) Inorganic calcium sources, high magnification

(d) Organic calcium sources, high magnification

(e) Inorganic calcium sources, high magnification

(f) Organic calcium sources, high magnification

图7 不同钙源生物矿化层SEM照片

Fig. 7 SEM images of precipitated minerals from different calcium source^[54]

可见:2种钙源环境下细菌诱导沉积得到的方解石在形貌上存在显著差异;无机钙源硝酸钙的沉积物形貌大多为球形及层片状颗粒,粒径尺寸小于 $50.0\text{ }\mu\text{m}$;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,推测是有机物作为晶体生长模板时,对产物晶体的形貌造成了显著的影响^[53]。

在 Ca^{2+} 浓度和细菌活性方面,王剑云等^[36]对比了初始浓度分别为 0.3 、 0.2 、 0.1 mol/L 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和尿素对 CaCO_3 形貌的影响,发现 CaCO_3 颗粒尺寸随着初始 Ca^{2+} 的浓度的减小而变小,且当浓度为 0.3 mol/L 时 CaCO_3 颗粒极不规则,呈团聚状;当 CaCl_2 浓度为 0.2 mol/L 时 CaCO_3 呈块状,而当 CaCl_2 浓度为 0.1 mol/L 时 CaCO_3 颗粒呈类球形,表面比较粗糙。结合5.2对 CaCO_3 晶型的分析,可认为主要原因是 Ca^{2+} 浓度会影响细菌的新陈代谢及后续的酶促反应,进而影响 CaCO_3 的晶型和形貌。当 Ca^{2+} 浓度较高且细菌活性较高时,酶促反应充分, CaCO_3 晶粒生长较完全,故形貌上呈现为尺寸较大的方解石颗粒;随着 Ca^{2+} 浓度的减小, CaCO_3 颗粒的尺寸也逐渐减小,并有从不规则形状转为规则块状和球状的趋势。此外,该研究还进行了初始细菌活性的对比,即将试块浸泡覆膜时分别采用稳定期和衰亡期的菌液,结果表明:在衰亡期菌液中,随着 Ca^{2+} 浓度的逐渐减小,球霏石型 CaCO_3 渐渐变少直至消失;而在稳定生长期菌液中仅存在方解石,无球霏石。值得注意的是,若细菌活性足够高,则 Ca^{2+} 浓度对 CaCO_3 晶型的影响可被掩盖。

6 结论和展望

目前,将MICP技术应用于混凝土防护及修复领域已有大量研究,混凝土的MICP表面覆膜技术具有绿色环保、可持续发展的特点,是科学可行的防护方法。本文分别从机理、工艺、性能及微观特性等方面,对MICP表面覆膜在混凝土中的研究和应用进行了梳理,目前仍有以下问题值得开展更深入的工作:

(1)碳酸酐酶催化型MICP能够加快对空气中 CO_2 的捕捉和固化,是目前极具应用前景的一种微生物矿化途径。然而,将碳酸酐酶催化型MICP应用在混凝土表面覆膜方面的研究甚少,选择与之匹配的工艺是关键,同时亟需开展相应的微观机制研究。

(2)浸渍法和涂刷法无法灵活有效地应用于实际工程中。固载法效果良好,颇具潜力,但工艺复杂,成本较高。因此,仍需要探讨实际工程中覆膜工艺的选取和优化。

(3)当前在MICP表面覆膜的效果评价方面,更多关注的是覆膜后混凝土耐久性,包括吸水、抗水渗透、抗氯离子渗透和抗碳化性能,而在色度变化、矿化层与混凝土基体之间的黏结强度等方面鲜有关关注,故混凝土表面覆膜层的物理化学特性及其与基体黏结强度仍有待进一步研究。

参考文献:

- [1] PAN X, SHI Z, SHI C, et al. A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms[J]. Construction and Building Materials, 2017, 132:578-590.
- [2] TITTARELLI F, MORICONI G. Comparison between surface and bulk hydrophobic treatment against corrosion of galvanized reinforcing steel in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(6):609-614.
- [3] ALMUSALLAM A A, KHAN F M, DULAIJAN S U, et al. Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability [J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(4/5):473-481.
- [4] DIAMANTI M V, BRENN A, BOLZONI F, et al. Effect of polymer modified cementitious coatings on water and chloride permeability in concrete[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49:720-728.
- [5] 李化建,易忠来,谢永江. 混凝土结构表面硅烷浸渍处理技术研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(2):120-125.
LI Huajian, YI Zhonglai, XIE Yongjiang. Progress of silane impregnating surface treatment technology of concrete structure [J]. Materials Review, 2012, 26(2):120-125. (in Chinese)
- [6] MCGETTIGAN E. Factors affecting the selection of water-repellent treatments[J]. APT Bull, 1995, 26(4):22-26.
- [7] DAI J G, AKIRA Y, WITTMANN F H, et al. Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments: The role of cracks[J]. Cement and Concrete Composites, 2010, 32(2):101-109.
- [8] WOO R S C, ZHU H G, CHOW M M K, et al. Barrier performance of silane-clay nanocomposite coatings on concrete structure[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(14):2828-2836.
- [9] CHUO S C, MOHAMED S F, SETAPAR S H M, et al. Insights into the current trends in the utilization of bacteria for microbially induced calcium carbonate precipitation[J]. Materials, 2020, 13(21):E4993.
- [10] SEIFAN M, BERENJIAN A. Microbially induced calcium carbonate precipitation: A widespread phenomenon in the biological world[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2019, 103(12):4693-4708.
- [11] SEIFAN M, SARABADANI Z, BERENJIAN A. Microbially induced calcium carbonate precipitation to design a new type of bio self-healing dental composite [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2020, 104(5):2029-2037.
- [12] ZHU X J, WANG J Y, DE BELIE N, et al. Complementing urea

- hydrolysis and nitrate reduction for improved microbially induced calcium carbonate precipitation[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2019, 103(21/22):8825-8838.
- [13] HODGES T M, LINGWALL B N. Case histories of full-scale microbial bio-cement application for surface erosion control proceedings of the geo-congress on biogeotechnics [C]// *Geo-Congress on Biogeotechnics*. Minneapolis:Biogeotechnics, 2020:9-19.
- [14] AL-SALLOUM Y, HADI S, ABBAS H, et al. Bio-induction and bioremediation of cementitious composites using microbial mineral precipitation—A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 154:857-876.
- [15] VIJAY K, MURMU M, DEO S V. Bacteria based self healing concrete—A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 152:1008-1014.
- [16] MUGWAR A J, HARBOTTLE M J. Toxicity effects on metal sequestration by microbially-induced carbonate precipitation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 314:237-248.
- [17] YAQOOB A A, PARVEEN T, UMAR K, et al. Role of nanomaterials in the treatment of wastewater: A review[J]. *Water*, 2020, 12(2):495.
- [18] ORTEGA-VILLAMAGUA E, GUDIÑO-GOMEZJURADO M, PALMA-CANDO A. Microbiologically induced carbonate precipitation in the restoration and conservation of cultural heritage materials[J]. *Molecules*, 2020, 25(23):E5499.
- [19] QIAN C X, ZHENG T W, ZHANG X, et al. Application of microbial self-healing concrete: Case study[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 290:123226.
- [20] DE MUYNCK W, DE BELIE N, VERSTRAETE W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(2):118-136.
- [21] ZHANG D, SHAHIN M A, YANG Y, et al. Effect of microbially induced calcite precipitation treatment on the bonding properties of steel fiber in ultra-high performance concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 50:104132.
- [22] MI T W, PENG L G, YU K Q, et al. Enhancement strategies for recycled brick aggregate concrete using MICP and EICP treatments[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 79:107909.
- [23] SERRANO-GONZÁLEZ L, MERINO-MALDONADO D, GUERRA-ROMERO M I, et al. Use of mixed microbial cultures to protect recycled concrete surfaces: A preliminary study[J]. *Materials*, 2021, 14(21):6545.
- [24] DE MUYNCK W, COX K, DE BELLE N, et al. Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22(5):875-885.
- [25] 郭红仙, 张越, 程晓辉, 等. 微生物诱导碳酸钙技术用于水泥基材料裂缝修复和表面覆膜[J]. *工业建筑*, 2015, 45(7):36-41, 53.
- GUO Hongxian, ZHANG Yue, CHENG Xiaohui, et al. Microbial induced calcium carbonate technology for crack repair and surface cladding of cementitious materials[J]. *Industrial Construction*, 2015, 45(7):36-41, 53. (in Chinese)
- [26] 徐晶, 王先志. 浸渍及固载法用于混凝土微生物表面处理对比研究[J]. *材料导报*, 2018, 32(24):4276-4280.
- XU Jing, WANG Xianzhi. Comparative study of impregnation and solid-loading methods for microbial surface treatment of concrete[J]. *Materials Review*, 2018, 32(24):4276-4280. (in Chinese)
- [27] 徐晶, 王先志. 碳化作用下混凝土的微生物表面处理[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(2):228-233.
- XU Jing, WANG Xianzhi. Microbial surface treatment of concrete under carbonation[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2019, 47(2):228-233. (in Chinese)
- [28] 王剑云, 钱春香, 王瑞兴, 等. 海藻酸钠固载菌株在水泥基材料表面防护中的应用研究[J]. *功能材料*, 2009, 40(2):348-351.
- WANG Jianyun, QIAN Chunxiang, WANG Ruixing, et al. Study on the application of sodium alginate-solidified bacterial strains in surface protection of cementitious materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2009, 40(2):348-351. (in Chinese)
- [29] QIAN C X, WANG J Y, WANG R X, et al. Corrosion protection of cement-based building materials by surface deposition of CaCO_3 by *Bacillus pasteurii*[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2009, 29(4):1273-1280.
- [30] 刘士雨, 俞缙, 韩亮, 等. 三合土表面微生物诱导碳酸钙沉淀耐水性试验研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2019, 38(8):1718-1728.
- LIU Shiyu, YU Jin, HAN Liang, et al. Experimental study on water resistance of microbial induced calcium carbonate precipitation on triclase surface[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2019, 38(8):1718-1728. (in Chinese)
- [31] LIU S Y, WANG R K, YU J, et al. Effectiveness of the anti-erosion of an MICP coating on the surfaces of ancient clay roof tiles[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 243:118202.
- [32] 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. Bacteria-induced calcium carbonate mineralization material and its application prospect[J]. *Journal of Building Materials*, 2009, 12(4):482-486. (in Chinese)
- [33] 朱飞龙, 李庚英, 杜虹, 等. 一种基于微生物沉积的水泥砂浆表面改性技术[J]. *功能材料*, 2013, 44(5):700-703, 708.
- ZHU Feilong, LI Gengying, DU Hong, et al. A microbial deposition-based surface modification technology for cement mortar[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(5):700-703, 708. (in Chinese)
- [34] NOSOUHIAN F, MOSTOFINEJAD D, HASHEMINEJAD H. Influence of biodeposition treatment on concrete durability in a sulphate environment[J]. *Biosystems Engineering*, 2015, 133:141-152.
- [35] XU J, WANG X Z, YAO W. Coupled effects of carbonation and bio-deposition in concrete surface treatment[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 104:103358.
- [36] 王剑云, 钱春香, 王瑞兴, 等. 菌液浸泡法在水泥基材料表面覆膜研究[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(7):1097-1102.

- WANG Jianyun, QIAN Chunxiang, WANG Ruixing, et al. Research on surface coating of cementitious materials by bacterial liquid immersion method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(7):1097-1102. (in Chinese)
- [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. Microbial deposition of calcium carbonate for repairing surface defects of cementitious materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(4):457-464. (in Chinese)
- [38] 王瑞兴, 钱春香. 琼脂固载微生物矿化修复水泥基材料表面缺陷[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(6):942-948.
- WANG Ruixing, QIAN Chunxiang. Agar-solidified microbial mineralization for repairing surface defects of cementitious materials[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(6):942-948. (in Chinese)
- [39] 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. Different processes for microbial deposition of calcium carbonate overlay on cementite surfaces[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(10):1378-1384. (in Chinese)
- [40] WANG R X, QIAN C X, WANG J Y. Bio-deposition of a calcite layer on cement-based materials by brushing with agar-immobilised bacteria[J]. Advances in Cement Research, 2011, 23(4):185-192.
- [41] SEIFAN M, SAMANI A K, BERENJIAN A. Bioconcrete: Next generation of self-healing concrete[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(6):2591-2602.
- [42] XU J, YAO W, JIANG Z W. Non-ureolytic bacterial carbonate precipitation as a surface treatment strategy on cementitious materials[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26(5):983-991.
- [43] DE MUYNCK W, DEBROUWER D, DE BELIE N, et al. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(7):1005-1014.
- [44] ZHENG T W, QIAN C X. Influencing factors and formation mechanism of CaCO_3 precipitation induced by microbial carbonic anhydrase[J]. Process Biochemistry, 2020, 91:271-281.
- [45] FARIDI S, SATYANARAYANA T. Novel alkalistable α -carbonic anhydrase from the polyextremophilic bacterium *Bacillus halodurans*: Characteristics and applicability in flue gas CO_2 sequestration[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(15):15236-15249.
- [46] 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. Microbial deposition of calcium carbonate by carbonic anhydrase for repairing surface cracks of cementitious materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(11):1389-1395. (in Chinese)
- [47] 李娜, 王丽娟, 李凯, 等. 基于微生物成因的混凝土缺陷修复技术研究[J]. 水利与建筑工程学报, 2017, 15(5):163-166.
- LI Na, WANG Lijuan, LI Kai, et al. Research on repair technology of concrete defects based on microbial genesis[J]. Journal of Water Resources and Architectural Engineering, 2017, 15(5):163-166. (in Chinese)
- [48] 李翔, 梁仕华. 利用微生物诱导碳酸钙沉淀技术修复混凝土表面缺陷的研究[J]. 安徽建筑, 2017, 24(4):252-254.
- LI Xiang, LIANG Shihua. Study on repairing concrete surface defects using microbe-induced calcium carbonate precipitation technology[J]. Anhui Architecture, 2017, 24(4):252-254. (in Chinese)
- [49] BASHEER P A M, BASHEER L, CLELAND D J, et al. Surface treatments for concrete: Assessment methods and reported performance[J]. Construction and Building Materials, 1997, 11(7/8):413-429.
- [50] MONDAL S, GHOSH A. Investigation into the optimal bacterial concentration for compressive strength enhancement of microbial concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 183:202-214.
- [51] ÖZHAN H B, YILDIRIM M, ÖGÜT H, et al. Repair of cracks in concrete with the microbial-induced calcite precipitation (MICP) method[J]. Slovak Journal of Civil Engineering, 2023, 31(4):1-8.
- [52] 崔福斋. 生物矿化[M]. 北京:清华大学出版社, 2007:4-5.
- CUI Fuzhai. Biomineralization[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007:4-5. (in Chinese)
- [53] 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. Investigation on ureolytic microbiologically-induced calcium carbonate precipitation[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(4):4001-4005. (in Chinese)