

微生物矿化抑制碱-硅酸反应的试验与机制探索

郑玉龙 林鸿儒 陆春华 王景全

Experimental and mechanism exploration of alkali-silica reaction inhibition by microbial mineralization

ZHENG Yulong, LIN Hongru, LU Chunhua, WANG Jingquan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240013.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Al₂O₃/环氧树脂-氰酸酯复合材料反应动力学及力学性能](#)

Reaction kinetics and mechanical properties of Al₂O₃/epoxy-cyanate ester composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 749–757 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190619.001>

[颗粒尺寸对B₄C增强铝基中子吸收材料界面反应与力学性能的影响](#)

Effects of particle size on interfacial reaction and mechanical properties of B₄C reinforced aluminum matrix neutron absorber materials

复合材料学报. 2019, 36(4): 927–937 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180416.005>

[活性MgO改性流化床炉底渣-硅灰复合材料的力学性能及产物](#)

Mechanical properties and reaction products of reactive MgO modified circulating fluidized bed combustion slag-silica fume composites

复合材料学报. 2018, 35(5): 1288–1297 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170808.002>

[AlB₂对高硅氧纤维/可瓷化酚醛树脂复合材料及其裂解产物力学性能的影响](#)

Effects of AlB₂ on mechanical properties of high silica fiber/ceramicizable phenolic resin composites and their pyrolysis products

复合材料学报. 2021, 38(1): 129–136 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200619.001>

[应变率和温度对耐碱玻璃纤维织物增强水泥基复合材料弯曲力学行为的影响](#)

Effects of strain rate and temperature on the flexural mechanical properties of alkali-resistant glass fabric reinforced cementitious matrix composite

复合材料学报. 2017, 34(3): 675–683 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160531.027>

[碱式硫酸镁形貌对碱式硫酸镁/聚丙烯复合材料力学性能的影响](#)

Effect of magnesium oxysulfate morphology on the mechanical properties of magnesium oxysulfate/polypropylene composites

复合材料学报. 2017, 34(7): 1517–1525 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161115.009>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

微生物矿化抑制碱-硅酸反应的试验与机制探索



分享本文

郑玉龙*, 林鸿儒, 陆春华, 王景全

(江苏大学 土木工程与力学学院, 镇江 212013)

摘要: 碱-硅酸反应 (ASR) 是混凝土中碱性孔隙溶液和骨料中反应性非结晶 SiO_2 之间的反应, 会导致混凝土膨胀和开裂及力学性能下降。本文基于巴氏芽孢杆菌微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 技术, 采用不同处理次数及方式 (表面处理潜在活性骨料及其制成的砂浆棒), 综合评价 MICP 对 ASR 的抑制规律与机制。结果表明: MICP 处理可以在骨料及砂浆棒表面形成具有黏附作用的致密 CaCO_3 层, 从而阻止碱性离子和水的入侵, 且抑制效果随处理次数的增多而变强; 与对照组相比, 处理砂浆棒时, 力学性能最大提升了 13.8%, 膨胀率下降了 35%; 处理骨料时, 由于表面 CaCO_3 层可同时阻隔孔隙溶液中已有及外部入侵的碱性离子与水分, 其力学性能提升了 25.3%, 膨胀率下降了 59.6%, 具有更好的抑制效果。微观结构和成分分析表明, 经 MICP 处理后骨料表面 Si 和 Na 原子比例分别下降了 69.6% 和 88.9%, 表明 ASR 凝胶显著减少。

关键词: MICP; 碱-硅酸反应; 锦屏砂岩; 力学性能; 膨胀率

中图分类号: TU528; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)08-4225-11

Experimental and mechanism exploration of alkali-silica reaction inhibition by microbial mineralization

ZHENG Yulong*, LIN Hongru, LU Chunhua, WANG Jingquan

(Faculty of Civil Engineering Mechanics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Alkali-silica reaction (ASR) is a reaction between alkaline pore solutions in concrete and reactive non-crystalline SiO_2 in aggregates, which leads to expansion and cracking of the concrete, and degradation of mechanical properties. In this study, based on the microbial induced calcium carbonate precipitation (MICP) technique of *Bacillus pasteurus*, various treatment frequencies and methods, including surface treatments of potentially active aggregates and mortar bars made by them, to comprehensively evaluate the inhibition law and mechanism of MICP on ASR. The results showed that the MICP treatment could form a dense CaCO_3 layer with adhesive effect on the surface of aggregates and mortar bars, thus preventing the intrusion of alkaline ions and water, and the inhibiting effect became stronger with the treatment numbers. Compared with the control group, the maximum increase in mechanical properties of 13.8%, and the decrease in expansion rate of 35% were observed when the mortar bars were treated. When treating the aggregate, the mechanical properties were improved by 25.3% and the expansion rate was reduced by 59.6% with a better inhibition effect, as the surface CaCO_3 layer could simultaneously block the alkaline ions and water existing in the pore solution and invading from outside. Microstructural and compositional analyses showed that the proportion of Si and Na atoms on the aggregate surface decreased by 69.6% and 88.9%, respectively, after treatment, indicating a significant reduction in the ASR gel.

收稿日期: 2023-10-20; 修回日期: 2023-12-23; 录用日期: 2024-01-05; 网络首发时间: 2024-01-15 20:49:46

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240013.001>

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52108147; 51878319); 江苏省博士后科研资助计划 (2020Z350); 江苏大学高层次人才基金 (20JG19)

National Natural Science Foundation of China (52108147; 51878319); Jiangsu Planned Projects for Postdoctoral Research Funds (2020Z350); Senior Talent Foundation of Jiangsu University (20JG19)

通信作者: 郑玉龙, 博士, 教授, 硕士生/留学博士生导师, 研究方向主要为混凝土结构耐久性及微生物矿化在建筑材料方面的应用

E-mail: zylcivil@ujs.edu.cn

引用格式: 郑玉龙, 林鸿儒, 陆春华, 等. 微生物矿化抑制碱-硅酸反应的试验与机制探索 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 4225-4235.

ZHENG Yulong, LIN Hongru, LU Chunhua, et al. Experimental and mechanism exploration of alkali-silica reaction inhibition by microbial mineralization[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 4225-4235(in Chinese).

Keywords: MICP; alkali-silica reaction; Jinping sandstone; mechanical properties; expansion rate

作为影响混凝土结构耐久性的常见因素之一，碱-硅酸反应 (ASR) 是骨料中某些矿物与混凝土孔隙溶液中碱羟基 (K^+ 、 Na^+ 、 OH^-) 之间的化学反应^[1]。在碱性溶液中，亚稳硅与碱反应形成的有害凝胶，具有亲水性和可膨胀性。当内部的膨胀应力达到一定程度时，混凝土便形成裂缝，从而很大程度上降低了构件的力学性能与使用寿命^[2]。碱活性骨料在世界各地广泛分布且曾被大量使用，已有多处桥梁、大坝、建筑物结构遭受 ASR 破坏^[3]。在使用碱活性骨料的混凝土结构中，一定环境条件下，骨料的活性水平越高，混凝土的膨胀破坏程度往往越大^[4]。

近年来，由于环保层面的严格管控等，混凝土骨料出现资源供应不足的趋势^[5-7]。同时由于经济和时效性等因素，在一些缺乏优质砂石骨料的特殊地区，无法避免使用有潜在碱活性的骨料浇筑混凝土结构。因此，探索抑制 ASR 的有效方法具有重要研究价值与意义。已有研究表明，粉煤灰和其他辅助胶凝材料 (SCMs) 可以影响混凝土内部离子的流动，降低内部的碱性和相对湿度，从而抑制 ASR 的发生^[8-9]。例如，Tapas 等^[10]研究表明，利用 25wt% 粉煤灰改性的混凝土具有良好的抗 ASR 反应性能。Abbas 等^[11]发现掺入 10wt% 和 40wt% 的甘蔗渣灰 (SBA) 时，砂浆棒膨胀率分别降低了 20% 和 40%。高鹏等^[12]研究表明，复掺废旧轮胎橡胶粉 (WRP) 和硅灰 (SF) 可以有效抑制 ASR。上述外掺方法对 ASR 有一定的抑制效果，然而有研究表明内掺 SCMs 会导致结构的早期强度低、抗开裂能力差等缺陷^[13-14]。

近年来，微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 技术受到了越来越多的关注，其在防腐与控制、地基改良、自修复生物建筑材料及再生骨料强化等方面有着广泛的研究^[15-22]。Liu 等^[23]探讨了 MICP 处理生物砖表面对其综合性能的影响，发现经 MICP 多次处理的生物砖抗侵蚀性能大幅度提升，且抗弯强度有小幅增长。花素珍等^[24]利用再生骨料固载混菌对混凝土进行自修复处理，表明矿化后再生骨料吸水率和压碎指标分别降低了 27% 和 20%，混凝土裂缝修复率达到 60% 以上，且抗压强度提高了 12.9%。Wang 等^[25]利用 MICP 处理再生骨料以改善其界面过渡区，发现再生骨料因 MICP 生成的 $CaCO_3$ 附着促使其质量增加了 12%，

吸水率降低了 33%。

综上所述，目前关于 MICP 对建筑材料在抗渗透性能、骨料界面增强及混凝土裂缝修复等方面的影响，已经开展了大量研究^[26-28]。对于碱活性骨料而言，MICP 可能会在活性骨料及由其制成的混凝土或砂浆表面形成 $CaCO_3$ 层，有可能会阻止碱性离子和水的入侵，从而贡献于 ASR 的抑制，这值得深入的探索。然而目前关于利用 MICP 抑制 ASR 的研究鲜有报道。

因此，本文利用 MICP 分别对潜在活性骨料 (锦屏砂岩) 及由其制成的砂浆棒进行表面矿化处理，以确定 MICP 不同的处理方式及次数对抑制 ASR 的影响规律。为进一步探讨 MICP 的作用机制，利用 SEM、EDS 及 XRD 等手段对不同处理次数的试件在碱激发后开展了微观分析。上述研究旨在为碱活性骨料在实际工程中的资源化利用，缓解混凝土砂石资源的紧张趋势提供一定的理论依据。

1 试验材料及方法

1.1 原材料的制备

本文采用细胞外形呈杆状的巴氏芽孢杆菌 (*Sporosarcina pasteurii* DSM 33) 开展微生物矿化作用。菌种购于中国普通微生物菌种保藏管理中心，以冻干粉状态保存于真空干燥的安瓿瓶内。液体培养基由 20 g/L 的酵母提取液、15 g/L 的 NH_4Cl 、0.1 mmol/L 的 $NiCl_2$ 、10 mol/L 的 NaOH 溶液和蒸馏水组成；配制后的培养基溶液 pH 值为 9.25 左右，为巴氏芽孢杆菌适宜的生长环境^[29]。处理砂浆棒时胶结液的组成为 1 mol/L 的尿素 (提供 CO_3^{2-}) 和 1 mol/L 的醋酸钙溶液 (提供 Ca^{2+})；处理活性骨料时，为达到更好的沉积效果，分别采用 2 mol/L。细菌培养完成后采用电导率法^[30]测得脲酶活性介于 20~25 U/mL。利用分光光度计测定细菌溶液在 600 nm 波长处光密度 (OD_{600}) 值为 4.0，换算相应细胞浓度为 5.68×10^8 cells/mL。

选取主要由微晶石英组成、根据砂浆棒快速法所得 28 天膨胀率为 0.28% 的锦屏砂岩作为研究对象。砂浆棒制作时骨料的粒度分布见表 1，水泥采用 P·O 42.5 级普通硅酸盐水泥。试件的具体配合比见表 2。

1.2 MICP 处理方法

对于处理砂浆棒表面的试件，本文利用原状

表 1 骨料粒度级配表
Table 1 Grain size distribution of aggregates used

Size/mm	2.5-5	1.25-2.5	0.63-1.25	0.315-0.63	0.16-0.315
Mass/wt%	10	25	25	25	15

表 2 试件砂浆配合比
Table 2 Design of mortar proportion for specimen

Cement/g	Water/g	Aggregate/g (Before MICP)	Size/(mm ³)	Purpose
450	225	1 350	40×40×160	Measuring mechanical properties
400	188	900	25.4×25.4×285	Measuring expansion rate

Notes: The total CaCO₃ deposition on the aggregate surface increased by approximately 1.9% per two treatments; MICP—Microbial induced calcium carbonate precipitation.

活性骨料分别制作表 2 所示砂浆棒试件，其处理方式如图 1(a) 中的 (1) 所示。首先将标准养护 1 天的试件表面残余水分擦拭干净，然后在试件的 6 个表面均匀喷淋细菌溶液，静置 15 min 后将试件置入胶结溶液中 24 h，以使其充分发生反应，以上步骤定义为一次处理。关于直接对活性骨料处理的方式 (图 1(a) 中的 (3))，将 MICP 溶液 (体积比为 1 : 1 的细菌及胶结溶液的混合液) 完全浸没骨料 24 h 定义为一次处理；为了在骨料表面形成均匀覆盖的 CaCO₃ 层，每次处理后，将骨料从容器中取出，随机重新混合并再次装入容器中开展下一次处理。参考相关研究对 MICP 生成 CaCO₃ 含

量的设置^[31-32]，并综合考虑其对处理效果的影响，本文设置如表 3 所示的处理次数。

处理完成后，为去除砂浆/骨料表面残留的溶液及未充分粘结的 CaCO₃ 沉淀，参照 Zhang 等^[33] 处理方法，用流水充分冲洗试样表面。

1.3 CaCO₃ 含量测定

如图 1(b) 所示，为评估 MICP 处理砂浆棒时在其表面生成 CaCO₃ 的效率，将 MICP 处理前及处理完成后的试件先后置于干燥环境中，测量恒定质量，CaCO₃ 沉积量可由下式求得：

$$S = \frac{S_1 - S_0}{S_0} \times 100\%$$

(1)

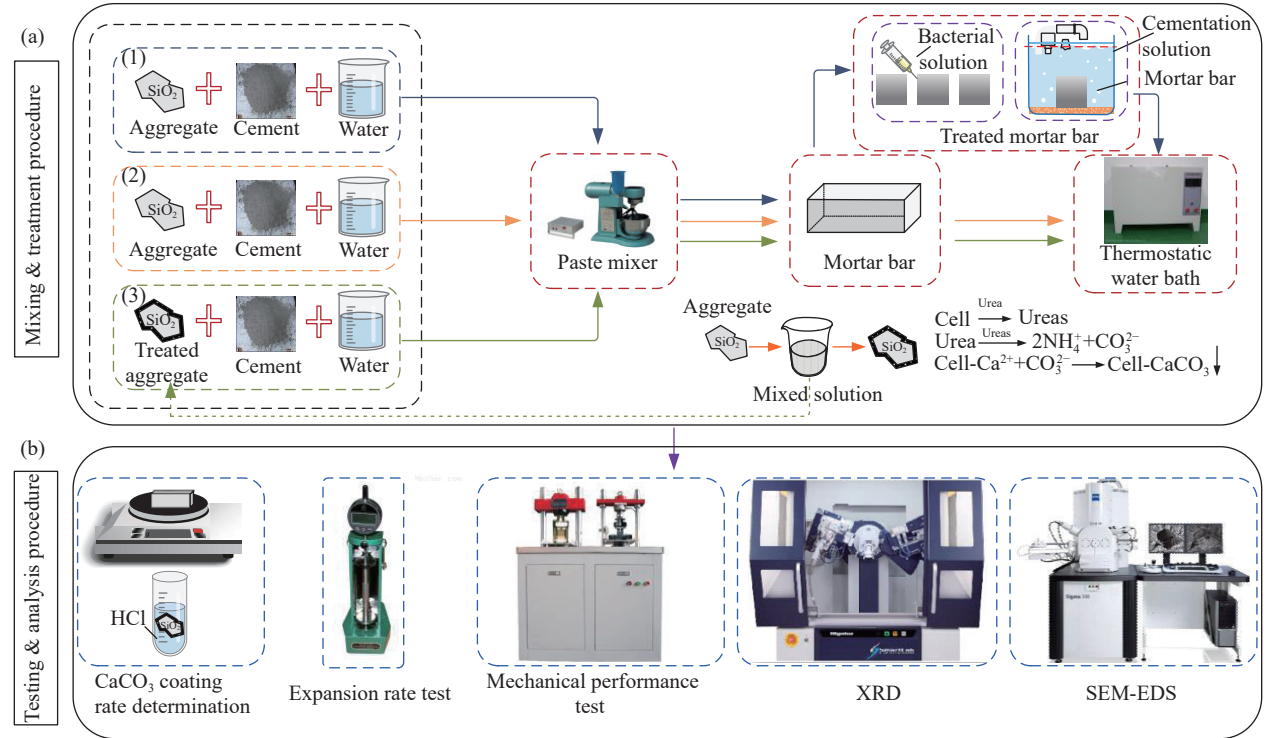


图 1 试件制作、测试和分析步骤示意图
Fig. 1 Schematic diagram of specimen preparing, testing and analysis procedure

表 3 试件参数
Table 3 Details of specimens

No.	Number of processes	MICP processing objects	Processing time point	Curing method	Content of analysis
Control	0	—	—		
B1	1	Mortar bars made from original reactive aggregates	After pouring	80℃ in 1 mol/L NaOH solution	Mechanical properties, expansion rate, microanalysis
B2	2				
B3	3				
A2	2	Reactive aggregates	Before pouring		
A4	4				
A6	6				

Notes: Control is the untreated standard group; B represents the MICP treatment of mortar bar surface; A represents the treatment of aggregate surface, and the number of processes represents the treatment times.

式中： S 为砂浆棒的 CaCO_3 沉积量占比 (%)； S_0 为试件初始质量 (g)； S_1 为试件处理后质量 (g)。

为评价 MICP 处理骨料时表面 CaCO_3 的沉积量，将处理后的骨料随机取出约 10 g，取样 3 次，在 80℃ 的烘箱中烘干至恒重。同时，由表 4 可知，锦屏砂岩骨料主要由 SiO_2 和 Al_2O_3 组成，与稀盐酸不反应或反应较慢。此外，根据前期验证试验，发现在短时间内将未处理骨料浸泡于稀盐酸溶液

中不会明显改变骨料质量。因此，用 1 mol/L 的稀盐酸溶解表面的 CaCO_3 涂层^[34-35]，并干燥 24 h 至恒重。最后由下式得到骨料表面 CaCO_3 沉积量：

$$M = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\%$$

式中： M 为骨料的 CaCO_3 沉积量占比 (%)； M_1 为 MICP 处理后的骨料质量 (g)； M_0 为酸洗去除 CaCO_3 涂层后的骨料质量 (g)。

表 4 锦屏砂岩的化学成分 (wt%)
Table 4 Chemical composition of Jinping sandstone (wt%)

Materials	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	Others
Jinping sandstone	63.62	16.55	7.93	4.41	2.81	2.49	2.19

1.4 力学性能及膨胀率测定

参照规范 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》^[36]，依据试验配比 (表 2) 制备尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的标准三联胶砂试件，用于测定力学性能。参照规范 DL/T 5151—2014《水工混凝土砂石骨料试验规程》^[37]，制备尺寸为 25.4 mm×25.4 mm×285 mm 的砂浆棒试件，放置于碱骨料养护箱中，注入由 NaOH (分析纯) 配制的 1 mol/L 碱激发溶液，并控制溶液温度为 80℃。分别于第 3、7、14 及 28 天利用比长仪测量试样长度，根据式 (3) 计算膨胀率。每次进行 3 组平行试验，结果取平均值。

$$\varepsilon_t = \frac{L_t - L_0}{L_0 - 2\Delta} \times 100\%$$

式中： ε_t 为砂浆棒试件第 t 天的膨胀率 (%)； L_t 为砂浆棒试件第 t 天的长度 (mm)； L_0 为砂浆棒试件的基准长度 (mm)； Δ 为膨胀测头的长度 (mm)。

1.5 微观试验

采用 BRUKER 生产 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析碱激发 28 天后骨料表面的物相组

成，在 20°~70° (2 θ) 范围内以 5°/min 的速度对样品进行扫描。同时，采用日立产 S-3400N 型扫描电镜 (SEM-EDS)，为保证电镜成像清晰且结果准确，试验选用表面平整的骨料，将其烘干后喷金处理。通过对碱性骨料显微观察以分析其在 MICP 处理后的形貌变化。采用 EDS 测试产物的元素组成，分析 MICP 抑制 ASR 的规律和机制。

2 MICP 抑制 ASR 的结果分析

2.1 MICP 处理砂浆棒抑制 ASR 的试验结果分析
2.1.1 MICP 处理次数对砂浆棒表面 CaCO_3 沉积量的影响

表 5 和图 2 分别展示了经 MICP 多次处理后砂浆棒表面的 CaCO_3 含量及其表观形貌。由图 2 可知，与未处理试件 Control 组相比，经 MICP 处理后，可以在试件表面清晰地观察到白色 CaCO_3 涂层，且涂层材料随着处理次数的增多变得更加致密；当处理 3 次时，试件表面几乎已被 CaCO_3 沉淀层完全覆盖。由此得出，浸泡法处理砂浆棒试件的 CaCO_3 含量应该与处理次数密切相关。由表 5

表 5 CaCO₃ 在砂浆棒表面的质量比

Table 5 Mass ratio of CaCO₃ on the surface of mortar bar

No.	Processing times	S ₀ /g	S ₁ /g	S ₂ /g	S/%
B1	1	601.86	617.45	15.59	2.59
B2	2	603.52	632.67	29.15	4.83
B3	3	601.31	644.84	43.53	7.24

Notes: S₀—Initial mass of specimen; S₁—Mass of specimen after treatment; S₂—Calculated content of CaCO₃; S—Percentage of CaCO₃ deposits in mortar bars. The data in the table are the average values obtained from three parallel specimens.

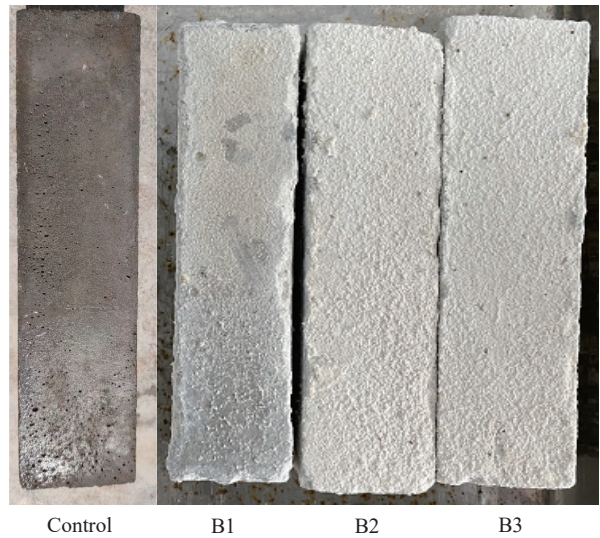


图 2 微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 处理后砂浆棒表面的 CaCO₃ 沉积

Fig. 2 CaCO₃ deposition on the surface of mortar bars after microbial induced calcium carbonate precipitation (MICP) treatment

可见，每次 MICP 处理将平均生成含量约为砂浆棒质量 2.4% 的 CaCO₃ 沉积。

2.1.2 MICP 处理砂浆棒对试件膨胀率及力学性能的影响

处理砂浆棒后碱激发时间与膨胀率之间的关系如图 3(a) 所示。由图可知，在碱激发前 3 天中，不同组别的膨胀率均略有增加且相差不大，这可

能是由于锦屏砂岩属于慢活性骨料^[38-39]，膨胀率在前 3 天受碱激发影响较小，此时的膨胀作用主要由高温养护引起。然而，随着碱激发时间的增加，砂浆棒膨胀率逐渐变大。28 天时，Control 组膨胀率约为 0.28%，而 MICP 处理 3 次的 B3 试件膨胀率仅为 0.182%。与 Control 组相比，B1、B2、B3 的膨胀率分别降低了约 3.2%、27.9% 和 35.0%。

试件的力学性能也出现了上述类似的变化趋势。如图 3(b) 和图 3(c) 所示，在碱激发 28 天后，Control 组的力学性能为最低，其抗压和抗折强度为 22.5 MPa 和 5.4 MPa，相比之下，经 MICP 处理的 B1、B2 和 B3 组抗压强度分别提升了约 1.8%、11.1% 和 13.8%，抗折强度分别增加了约 1.9%、13.0% 和 13.0%。

上述结果表明，MICP 浸泡处理砂浆棒可以有效抑制 ASR，且处理次数越多，抑制效果愈发明显。原因推测如下，经 MICP 处理的试件表面所附着的致密 CaCO₃ 层减少了外界碱性离子及水溶液的侵入，抑制了内部 ASR 凝胶的生成，从而减少了内部的膨胀损伤。但是，由于砂浆棒表面处理无法阻碍砂浆内部碱性溶液与活性骨料间的反应，且试件表面的 CaCO₃ 层随时间的推移可能会有一定程度的脱落，对于性能的提升可能存在一定的限度。因而，在后述章节中将探讨 MICP 直接处理活性骨料表面对抑制 ASR 程度的影响。

2.2 MICP 处理骨料抑制 ASR 的试验结果分析

2.2.1 MICP 处理次数对骨料表面 CaCO₃ 沉积量的影响

不同处理次数下骨料表面 CaCO₃ 沉积状况如表 6 和图 4 所示，随着新鲜 MICP 混合液的加入，骨料颗粒表面出现清晰可见的白色 CaCO₃ 涂层。随处理次数的增多，骨料表面的 CaCO₃ 沉积覆盖

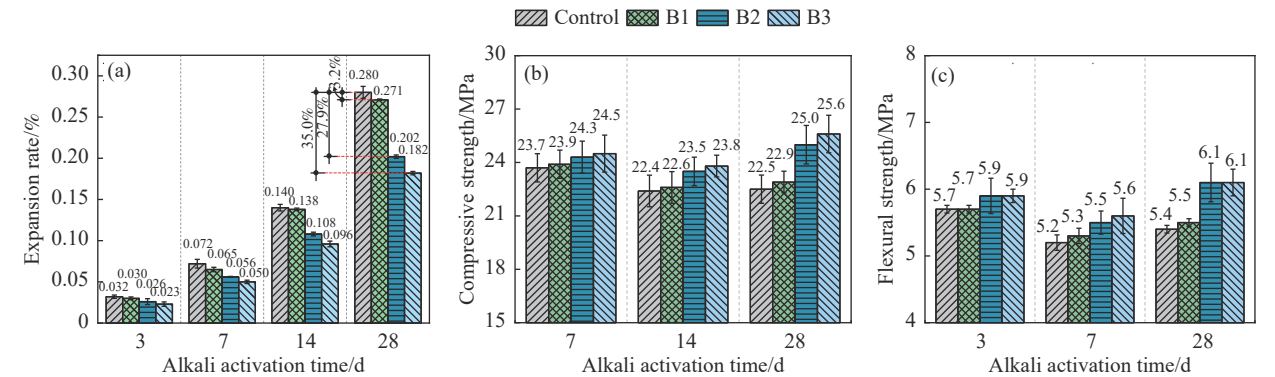


图 3 砂浆棒在 MICP 处理后的膨胀率及力学性能变化

Fig. 3 Variations in expansion rate and mechanical properties of mortar bars after MICP treatment

表 6 骨料表面 CaCO₃ 质量占比

Table 6 Mass proportion of CaCO₃ on the aggregate surface

No.	Processing times	M ₀ /g	M ₁ /g	M ₂ /g	M/%
A2	2	9.89	10.08	0.19	1.94
A4	4	9.70	10.06	0.36	3.80
A6	6	9.58	10.13	0.55	5.74

Notes: M₀—Mass of aggregate after acid washing; M₁—Mass of aggregate after MICP treatment; M₂—Calculated content of CaCO₃; M—Percentage of CaCO₃ deposited in the aggregate. The data in the table are the average values obtained from three parallel samples.

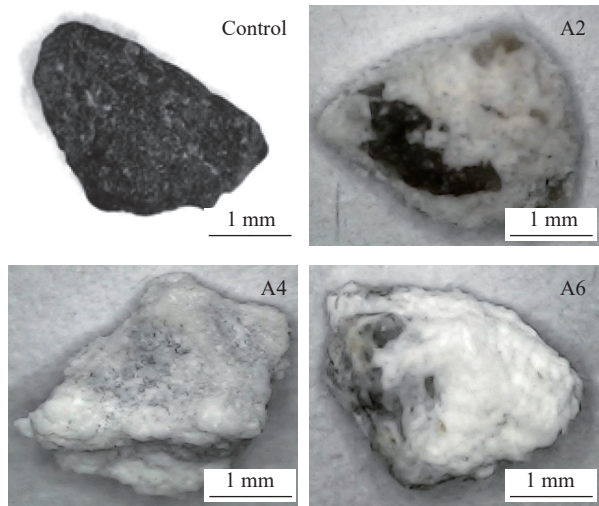


图 4 MICP 处理后骨料 (锦屏砂岩) 表面的 CaCO₃ 沉积

Fig. 4 CaCO₃ deposition on the aggregate (Jinping sandstone) surface after MICP treatment

范围逐渐扩大, 且厚度逐渐增加。从表 6 可以看出, CaCO₃ 的含量与处理次数成正比, 浸泡法每次处理形成的平均 CaCO₃ 含量约为骨料质量的 0.96%。

2.2.2 MICP 处理骨料对试件膨胀率及力学性能的影响

图 5(a) 给出了各组试件膨胀率与碱激发时间

的关系。由图可知各组变化趋势及相互之间的差异趋势与处理砂浆棒工况类似。碱激发前 3 天内, 膨胀率增长较慢且不同处理次数组别之间差距较小, 原因同样考虑为该时间段高温比 ASR 引起的膨胀更显著所致。随碱激发时间的推移, 膨胀率增长速率明显加快, 各组之间差异愈加明显。28 天时, A2、A4 和 A6 较 Control 组膨胀率分别下降了约 13.9%、43.6% 和 59.6%。

图 5(b) 和图 5(c) 展示了力学性能与碱激发天数之间的关系。由图可知, 相较 Control 组, MICP 的处理促使抗压与抗折强度有明显的提升, 且提升幅度与处理次数成正相关。28 天时, A6 组别抗压及抗折强度可达 28.2 MPa 及 6.7 MPa, 相比 Control 组分别提升了约 25.3% 和 24.1%。与本试验相比, Abbas 等^[1]研究表明含有 40wt% 甘蔗渣灰的砂浆试件, 使 ASR 膨胀率降低了 40%, 但抗压强度同样降低了 44.7%; 此外, 刘刚^[40]的研究表明, 掺入 30wt%Al₂O₃ 的混凝土试件, 使 ASR 膨胀率降低了 16.8%, 而抗压强度却降低了 37.3%。然而, 本文的 MICP 处理方式在更好抑制膨胀率的同时, 可以有效提升力学性能。

由上述试验结果可知, MICP 处理骨料与砂浆棒两种方式均表现出对 ASR 的抑制作用, 但随处理次数的增多, 两种方式的抑制效果不尽相同, 具体的数据对比及机制分析将在后续章节中详细探讨。

2.3 MICP 处理方式对 ASR 抑制效果的影响

分别通过对潜在活性骨料表面处理 (A 处理) 及砂浆棒表面处理 (B 处理) 探讨了 MICP 对 ASR 的抑制效果。图 6 为 CaCO₃ 含量对相对膨胀率及抗压强度增长率的影响。由图 6(a) 可知, 两种处理方式均可以有效抑制 ASR, 且 CaCO₃ 的沉积量

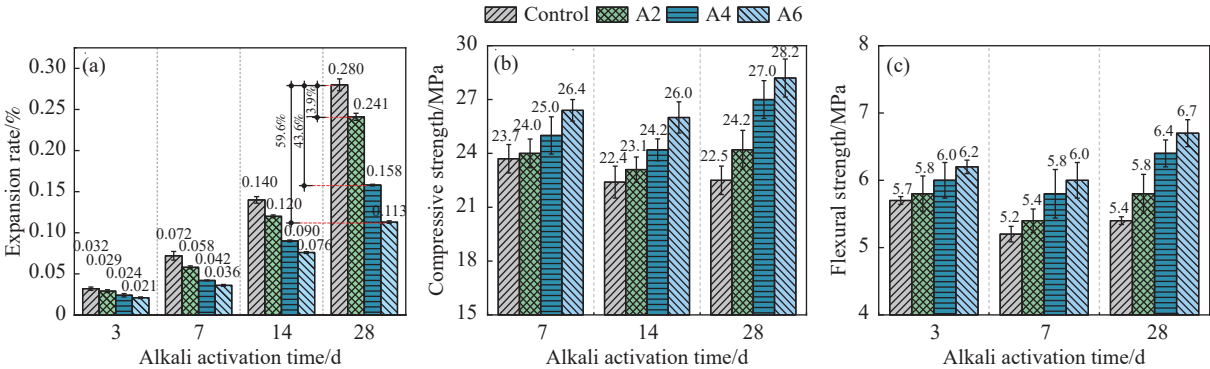


图 5 使用 MICP 处理骨料的砂浆棒膨胀率及力学性能变化

Fig. 5 Variations in expansion rate and mechanical properties of mortar bars with MICP-treated aggregates

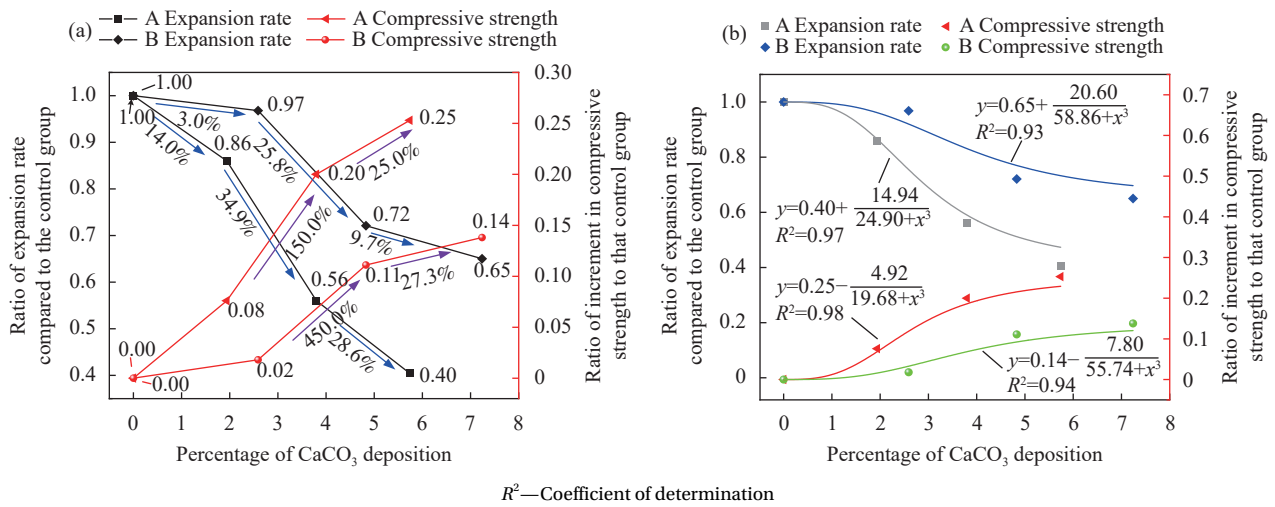


图6 不同处理方式及处理程度下 MICP 抑制碱-硅酸反应 (ASR) 的规律

Fig. 6 Rules of alkali-silica reaction (ASR) inhibition by MICP under different treatment methods and degrees

越多,抑制效果越好。为进一步探讨膨胀率及力学性能随 CaCO_3 含量变化的规律,图 6(b) 展示了数据的拟合关系。由图可知,砂浆的相对膨胀率与 CaCO_3 含量呈高度负相关,A 与 B 处理方式下相对膨胀率的拟合公式分别为式 (4) 与式 (5)。

$$\text{Exp. (A)} = 0.40 + \frac{14.94}{24.90 + (\text{CaC. (A)})^3}, R^2 = 0.97 \quad (4)$$

$$\text{Exp. (B)} = 0.65 + \frac{20.60}{58.86 + (\text{CaC. (B)})^3}, R^2 = 0.93 \quad (5)$$

式中: Exp.(A/B) 表示 A(B) 处理方式下试件的相对膨胀率(处理组与对照组膨胀率之比); CaC.(A/B) 表示 A(B) 处理方式下 CaCO_3 的沉积量占比; R^2 表示决定系数。

力学性能,如抗压强度增长率与 CaCO_3 含量呈高度正相关,A 处理与 B 处理方式下,抗压强度增长率拟合关系分别为式 (6) 和式 (7):

$$\text{Com. (A)} = 0.25 - \frac{4.92}{19.68 + (\text{CaC. (A)})^3}, R^2 = 0.98 \quad (6)$$

$$\text{Com. (B)} = 0.14 - \frac{7.80}{55.74 + (\text{CaC. (B)})^3}, R^2 = 0.94 \quad (7)$$

式中, Com.(A/B) 表示 A(B) 处理方式下试件的抗压强度增长率。

如图 6(b) 所示,对比 A 与 B 两种方式处理效果可知,在同等 CaCO_3 含量下,A 处理方式的抗压强度增长率曲线始终位于 B 的上方,且相对膨胀率始终在 B 的下方。这表明, MICP 直接处理骨料拥有更好的 ASR 抑制效果,相关机制探讨等将在第 3 章中展开。

3 微观分析及机制探讨

为探讨 MICP 抑制 ASR 的机制,开展了微观结构及成分分析。以未处理 (Control) 和处理 6 次 (A6) 骨料表面的 SEM 结果为例, Control 组骨料表面可以观察到不规则形状的凝胶产物,且部分产物已凝结成颗粒状,如图 7 所示。然而,经 MICP 处理 6 次后骨料表面表现出清晰的凝固和较小不规则形状的晶体簇。

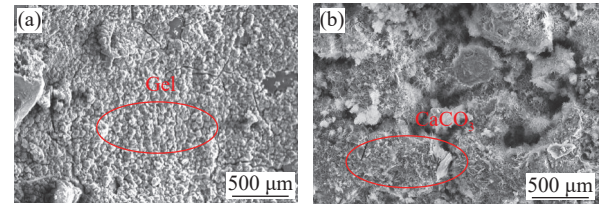


图7 碱激发 28 天时骨料表面 SEM 图像:

(a) 对照组; (b) 骨料处理 6 次

Fig. 7 SEM images of aggregate surface at 28 days of alkali activation:

(a) Control group; (b) Aggregate treated 6 times

通过 EDS 进一步表征了骨料表面的化学成分,如表 7 中分析结果所示,推测 EDS 光谱的 Si、Na 和 O 元素主要来自于 ASR 凝胶^[41-43]。同时,与文献^[12, 44] 研究结果类似,可以发现未处理骨料表面物质 XRD 图谱中没有明显的衍射峰。这是由于碱-硅酸凝胶为非晶态物质,没有明确的晶面^[45]。然而,经 MICP 处理的骨料表面,其 Ca 元素占比明显增加,且存在 C 和 O 元素,表征了骨料表面存在 CaCO_3 晶体。进一步从处理骨料表面的 XRD 图谱(图 8(b)) 可以证实表面的 CaCO_3 晶体以方解石和球霏石的形式存在^[46]。

值得注意的是,随着处理次数的增多(表 7

表 7 碱激发 28 天时骨料表面 EDS 元素的原子比例

Table 7 Atomic proportion of EDS elements on aggregate surface at 28 days of alkali activation

No.	K/at%	C/at%	O/at%	Na/at%	Al/at%	Si/at%	Au/at%	Ca/at%
Control	1.52	—	44.34	9.35	3.24	34.49	3.03	4.03
A2	—	10.74	37.01	5.79	1.91	27.21	0.71	15.63
A4	—	13.54	42.93	3.04	0.97	18.24	1.99	19.29
A6	—	18.70	44.46	1.04	0.63	10.48	1.17	23.52

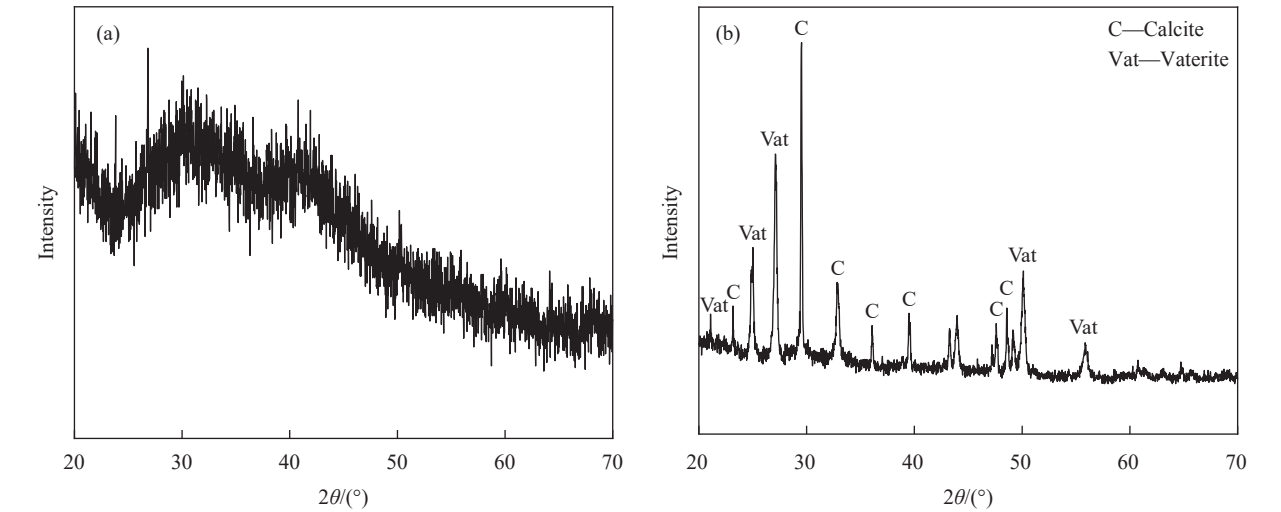


图 8 碱激发 28 天骨料表面 XRD 图谱: (a) 对照组; (b) 骨料处理 6 次
Fig. 8 XRD patterns of aggregate surface at 28 days of alkali activation: (a) Control group; (b) Aggregate treated 6 times

EDS 结果), Si 和 Na 元素原子比例分别从 34.49at% 和 9.35at% 减少至 10.48at% 和 1.04at%, Ca 元素原子比例从 4.03at% 增加至 23.52at%。这表明经 MICP 处理形成的 CaCO_3 层对 ASR 凝胶的形成产生了显著的抑制作用。另外, 关于本文中两种 MICP 处理方式之间抑制效果的区别, 推测机制为: 与经 MICP 处理后的骨料相比, 直接对砂浆棒表面处理时无法阻碍内部微孔溶液中碱性离子和水与骨料中活性 SiO_2 之间发生反应, 致使 MICP 处理砂浆棒的 ASR 抑制效果相较直接处理骨料不够显著, 如图 9 所示。

4 结论

本文探讨了微生物诱导碳酸钙沉淀 (MICP) 在不同处理方式及处理次数下抑制活性骨料碱-硅酸反应 (ASR) 的规律与机制, 主要结论如下:

(1) 碱激发的试验结果表明, 与 MICP 处理方式无关, MICP 处理的次数越多, 对 ASR 抑制的效果越好。直接处理活性骨料时, 随处理次数从 2 次增加至 6 次, 28 天抗压、抗折强度分别提升了约 16.5% 和 15.5%, 膨胀率降低了约 53.1%;

(2) 与 MICP 处理砂浆棒表面的方式相比,

MICP 直接处理骨料表面的抑制效果更优。当砂浆棒表面处理 3 次时 (CaCO_3 沉积量占比为 7.24%), 28 天抗压、抗折强度相比对照组分别提升了约 13.8%、13.0%, 膨胀率降低了 35%。当活性骨料处理 6 次时 (CaCO_3 沉积量占比为 5.74%), 抗压、抗折强度相比对照组分别提升了约 25.3%、24.1%, 膨胀率下降了 59.6%;

(3) 经 SEM、EDS 及 XRD 分析可知, 与对照

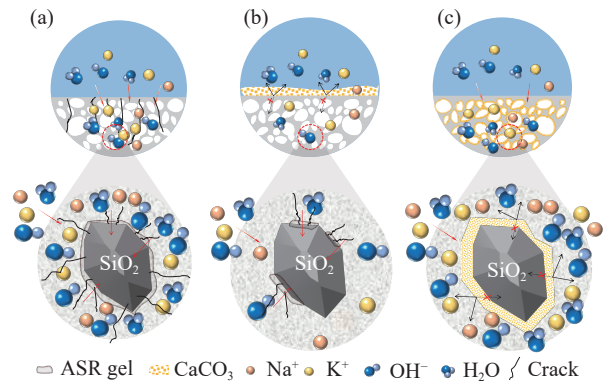


图 9 MICP 抑制 ASR 机制示意图:
(a) 对照组; (b) 砂浆处理 (B 方式); (c) 骨料处理 (A 方式)
Fig. 9 Schematic diagram of the mechanism of ASR inhibition by MICP:
(a) Control group; (b) Mortar treatment (Method B);
(c) Aggregate treatment (Method A)

组相比,对骨料进行 MICP 处理后其表面生成的 CaCO_3 晶体(方解石和球霏石)明显增多,导致 ASR 凝胶数量显著减少。直接对骨料进行处理时,其表面覆盖的 CaCO_3 紧密连接,可以有效阻断孔隙中已有及外部侵入的碱性离子和水分与活性 SiO_2 之间的反应,与处理砂浆棒时仅能阻隔外部离子相比,有更优的 ASR 抑制效果。

参考文献:

[1] AHMED H, ZAHEDI A, SANCHEZ L F M, et al. Condition assessment of ASR-affected reinforced concrete columns after nearly 20 years in service[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 347: 128570.

[2] 刘玮, 张玉, 李珠, 等. 膨胀珍珠岩内养护混凝土抗压强度增长机制及数学模型的建立 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(11): 5423-5435.

LIU Wei, ZHANG Yu, LI Zhu, et al. Growth mechanism of the compressive strength of expanded perlite internal curing concrete and establishment of mathematical model[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(11): 5423-5435(in Chinese).

[3] LU C H, BU S Z, ZHENG Y L, et al. Deterioration of concrete mechanical properties and fracture of steel bars caused by alkali-silica reaction: A review[J]. *Structures*, 2022, 35: 893-902.

[4] BARRETO SANTOS M, DE BRITO J, SANTOS SILVA A. A review on alkali-silica reaction evolution in recycled aggregate concrete[J]. *Materials*, 2020, 13(11): 2625.

[5] 李小伟, 曹旗. FRP 配筋海水珊瑚骨料混凝土材料及构件力学性能研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 926-941.

LI Xiaowei, CAO Qi. Research progress on mechanical properties of FRP reinforced seawater coral aggregate concrete materials and structural components[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 926-941(in Chinese).

[6] 王兴国, 姜茂林, 陈旭, 等. 不同预浸骨料-PVA 纤维对再生混凝土力学性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 1205-1214.

WANG Xingguo, JIANG Maolin, CHEN Xu, et al. Effect of different pre-soaked aggregate-PVA fiber on the mechanical properties of recycled aggregate concrete[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1205-1214(in Chinese).

[7] 鲍玖文, 李树国, 张鹏, 等. 再生粗骨料硅烷浸渍处理对混凝土介质传输性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2020, 37(10): 2602-2609.

BAO Jiuwen, LI Shuguo, ZHANG Peng, et al. Effect of recycled coarse aggregate after strengthening by silane impregnation on mass transport of concrete[J]. *Acta*

Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(10): 2602-2609(in Chinese).

[8] DE SOUZA D J, SANCHEZ L F M. Evaluating the efficiency of SCMs to avoid or mitigate ASR-induced expansion and deterioration through a multi-level assessment[J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 173: 107262.

[9] FANIJO E O, KASSEM E, IBRAHIM A. ASR mitigation using binary and ternary blends with waste glass powder[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 280: 122425.

[10] TAPAS M J, THOMAS P, VESSALAS K, et al. Comparative study of the efficacy of fly ash and reactive aggregate powders in mitigating alkali-silica reaction[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 63: 105571.

[11] ABBAS S, SHARIF A, AHMED A, et al. Prospective of sugar-cane bagasse ash for controlling the alkali-silica reaction in concrete incorporating reactive aggregates[J]. *Structural Concrete*, 2020, 21(2): 781-793.

[12] 高鹏, 王永博, 薛刚, 等. 橡胶粉和硅灰对碱硅酸反应的抑制作用 [J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(4): 429-436.

GAO Peng, WANG Yongbo, XUE Gang, et al. Influence of waste rubber powder, silica fume and binary blends with them on mitigating alkali-silica reaction (ASR) [J]. *Journal of Building Materials*, 2023, 26(4): 429-436(in Chinese).

[13] 万聪聪, 姜天华. 高性能地聚物混凝土早期收缩特性 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(2): 952-964.

WAN Congcong, JIANG Tianhua. Early shrinkage characteristics of high performance geopolymers concrete[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(2): 952-964(in Chinese).

[14] 胡明玉, 陈露璐, 郑江, 等. 粉煤灰和抛光渣抑制碱硅酸反应及其机理研究 [J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(4): 739-747.

HU Mingyu, CHEN Lulu, ZHENG Jiang, et al. Mechanism of fly ash and ceramic polishing powder on inhibition alkali-silica reaction[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(4): 739-747(in Chinese).

[15] KANWAL M, KHUSHNOOD R A, ADNAN F, et al. Assessment of the MICP potential and corrosion inhibition of steel bars by biofilm forming bacteria in corrosive environment[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 137: 104937.

[16] 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.

[17] 程晓辉, 麻强, 杨铭, 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. Dynamic response of liquefiable sand foundation improved by bio-grouting[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engi-*

- neering, 2013, 35(8): 1486-1495(in Chinese).
- [18] ARPAAJIRAKUL S, PUNGRASMI W, LIKITLERSUANG S. Efficiency of microbially-induced calcite precipitation in natural clays for ground improvement[J]. [Construction and Building Materials](#), 2021, 282: 122722.
- [19] 刘士雨, 俞缙, 刘文强, 等. 基于 MICP 的珊瑚砂砂浆裂缝自修复新型细菌载体 [J]. 建筑材料学报, 2021, 24(4): 687-693.
LIU Shiyu, YU Jin, LIU Wenqiang, et al. New bacterial carrier for the crack self-healing in coral sand mortar based on MICP[J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(4): 687-693(in Chinese).
- [20] 王剑云, 柯懿耘, 温建峰, 等. 微生物菌体对砂浆疏水性能的提升及机理分析 [J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(5): 1165-1173.
WANG Jianyun, KE Yiyun, WEN Jianfeng, et al. Application of microorganisms to improve hydrophobic properties of mortar and its mechanisms[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 51(5): 1165-1173(in Chinese).
- [21] 朱亚光, 戎丹萍, 徐培蓁, 等. 供氧剂浓度和浸泡位置对 MICP 再生骨料性能的影响 [J]. 材料导报, 2021, 35(4): 4074-4078, 4087.
ZHU Yaguang, RONG Danping, XU Peizhen, et al. Influence of oxygen supply agent concentration and soaking position on MICP recycled aggregate properties[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(4): 4074-4078, 4087(in Chinese).
- [22] ZHANG R, WANG J Y. Effect of regulating urease activity on the properties of bio-CaCO₃ precipitated on recycled aggregates[J]. [Construction and Building Materials](#), 2023, 403: 133119.
- [23] LIU S H, DU K, HUANG W, et al. Improvement of erosion-resistance of bio-bricks through fiber and multiple MICP treatments[J]. [Construction and Building Materials](#), 2021, 271: 121573.
- [24] 花素珍, 张家广, 高沛, 等. 增强再生骨料固载细菌的混凝土裂缝自修复性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(11): 6299-6310.
HUA Suzhen, ZHANG Jiaguang, GAO Pei, et al. Self-healing of concrete cracks by immobilizing non-axenic bacteria with enhanced recycled aggregates[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(11): 6299-6310(in Chinese).
- [25] WANG R X, JIN P, DING Z C, et al. Surface modification of recycled coarse aggregate based on microbial induced carbonate precipitation[J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2021, 328: 129537.
- [26] 张鹏, 郭得阳, 鲍玖文, 等. 基于微生物矿化作用的混凝土自愈合性能研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2): 544-554.
ZHANG Peng, GUO Deyang, BAO Jiuwen, et al. Self-healing performance of concrete based on microbial mineralization: A review[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(2): 544-554(in Chinese).
- [27] 徐培蓁, 陈发滨, 李泉荃, 等. 微生物矿化沉积对再生骨料界面过渡区的影响 [J]. 材料导报, 2020, 34(6): 6095-6099.
XU Peizhen, CHEN Fabin, LI Quanguan, et al. Effect of microbial mineralization deposition on interfacial transition zone of recycled aggregate[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(6): 6095-6099(in Chinese).
- [28] 李鍾奥, 陆春华, 成亮, 等. 扩散法用于微生物矿化修复混凝土竖向裂缝的试验研究 [J]. 材料导报, 2023, 37(13): 125-130.
LI Zhong'ao, LU Chunhua, CHENG Liang, et al. Experimental study on repairing vertical cracks of concrete by microbial mineralization with diffusion method[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(13): 125-130(in Chinese).
- [29] CHENG L, KOBAYASHI T, SHAHIN M A. Microbially induced calcite precipitation for production of "bio-bricks" treated at partial saturation condition[J]. [Construction and Building Materials](#), 2020, 231: 117095.
- [30] YANG Y, CHU J, XIAO Y, et al. Seepage control in sand using bioslurry[J]. [Construction and Building Materials](#), 2019, 212: 342-349.
- [31] ZHAO Y X, PENG L G, FENG Z Y, et al. Optimization of microbial induced carbonate precipitation treatment process to improve recycled fine aggregate[J]. [Cleaner Materials](#), 2021, 1: 100003.
- [32] LIU K W, OUYANG J Z, SUN D S, et al. Enhancement mechanism of different recycled fine aggregates by microbial induced carbonate precipitation[J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2022, 379: 134783.
- [33] ZHANG R, XIE D Z, WU K, et al. Optimization of sodium alginate aided bio-deposition treatment of recycled aggregates and its application in concrete[J]. [Cement and Concrete Composites](#), 2023, 139: 105031.
- [34] LI Z M, LIU H B, WANG F T, et al. Experimental study to improve the mechanical properties of graphite tailings sand through microbially induced calcium carbonate precipitation[J]. [Construction and Building Materials](#), 2023, 409: 134165.
- [35] ZHANG J K, SU P D, LI L. Microbial induced carbonate precipitation modified steel slag: Mechanical improvement and erosion resistance to sulfate attack[J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2023, 405: 136982.
- [36] 中国国家标准化管理委员会. 水泥砂浆强度试验方法 (ISO 法): GB/T 17671—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for the strength of cement mortar (ISO method): GB/T 17671—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2021(in Chinese).
- [37] 中国电力企业联合会. 水工混凝土砂石骨料试验规程: DL/T 5151—2014[S]. 北京: 中国电力出版社, 2014.
China Electricity Council. Code for testing aggregates of

hydraulic concrete: DL/T 5151—2014[S]. Beijing: China Electric Power Press, 2014(in Chinese).

[38] 杨黔, 蒋正武, 张兵兵, 等. 浅变质岩骨料碱活性特征及抑制措施 [J]. 建筑材料学报, 2019, 22(6): 941-948.

YANG Qian, JIANG Zhengwu, ZHANG Bingbing, et al. Alkali activity and inhibition of low-grade metamorphic rock aggregates[J]. Journal of Building Materials, 2019, 22(6): 941-948(in Chinese).

[39] 卢佳林, 邓敏, 莫立武. LiNO_3 抑制碱硅酸反应的效果及作用机理 [J]. 混凝土, 2012(9): 19-22, 29.

LU Jialin, DENG Min, MO Liwu. Effects of lithium nitrate on mitigating ASR expansion and its mechanism[J]. Concrete, 2012(9): 19-22, 29(in Chinese).

[40] 刘刚. 含铝物质对混凝土中碱-硅酸反应抑制作用的研究 [D]. 唐山: 河北联合大学, 2014.

LIU Gang. Effect of the substances containing aluminum on suppressing alkali-silica reaction in concrete[D]. Tangshan: Hebei United University, 2014(in Chinese).

[41] HAY R, OSTERTAG C P. New insights into the role of fly ash in mitigating alkali-silica reaction (ASR) in concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 144: 106440.

[42] KHAN M N N, SAHA A K, SARKER P K. Evaluation of the ASR of waste glass fine aggregate in alkali activated concrete by concrete prism tests[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 266: 121121.

[43] LIAUDAT J, CAROL I, LÓPEZ C M, et al. ASR expansions at the level of a single glass-cement paste interface: Experimental results and proposal of a reaction-expansion mechanism[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 218: 108-118.

[44] FANIJO E O, KOLAWOLE J T, ALMAKRAB A. Alkali-silica reaction (ASR) in concrete structures: Mechanisms, effects and evaluation test methods adopted in the United States[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2021, 15: e00563.

[45] LEEMANN A, SHI Z G, LINDGÅRD J. Characterization of amorphous and crystalline ASR products formed in concrete aggregates[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 137: 106190.

[46] YU X N, CHU J, WU S F, et al. Production of biocement using steel slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 383: 131365.