

УДК 691.32:666.97
DOI: <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2022-19-6-928-935>
EDN: VTDBAG
Научная статья



ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ БАКТЕРИАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ, ИНИЦИИРУЮЩИМИ ОТЛОЖЕНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ. ОБЗОР

Л. В. Ильина*, Л. Н. Тацки, К. С. Дьякова

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
(Сибстрин), г. Новосибирск, Россия

nsklika@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8520-4453>

stf@sibstrin.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0184-5489>

kseniya-perevalova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3412-555X>

*ответственный автор

АННОТАЦИЯ

Введение. Обработка поверхности играет важную роль в защите декоративного камня и бетона от воздействия вредных факторов внешней среды. Для защиты каменных поверхностей могут быть использованы биодобавки в виде карбонатогенных бактерий, продуктом жизнедеятельности которых является карбонат кальция.

Материалы и методы. Проведен подбор и анализ публикаций, содержащих в себе результаты исследований и экспериментов, позволяющих сделать выводы о целесообразности применения бактериальных растворов при поверхностной обработке.

Выводы. Образование слоя карбоната кальция на поверхности материала уменьшает газопроницаемость, снижает водопоглощение, повышая долговечность бетона.

Установлено, что поверхностная обработка цементного камня растворами, содержащими культуры уробактерий, упрочняет поверхностный слой камня, однако не восстанавливает его прочность. Важно, чтобы образованный слой карбоната кальция на поверхности материала не закупоривал его поры. Должно соблюдаться химическое и структурное сходство между обрабатываемым материалом и образующимися карбонатными соединениями. Дозировка мочевины и хлорида кальция должна соответствовать количеству бактериальных клеток, так как избышек компонентов питательной среды приводит к их накоплению в порах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: обработка поверхности, известняк, бетон, уробактерии, образование карбоната кальция (кальцита), газопроницаемость, водопоглощение, долговечность бетона.

Статья поступила в редакцию 21.09.2022; одобрена после рецензирования 10.11.2022; принята к публикации 19.12.2022.

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Прозрачность финансовой деятельности: авторы не имеют финансовой заинтересованности в представленных материалах и методах. Конфликт интересов отсутствует.

Для цитирования: Ильина Л. В., Тацки Л. Н., Дьякова К. С. Обработка поверхности материалов бактериальными растворами, иницирующими отложение карбоната кальция. Обзор // Вестник СибАДИ. 2022. Т.19, № 6 (88). С. 928-935. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2022-19-6-928-935>

© Ильина Л. В., Тацки Л. Н., Дьякова К. С., 2022



Контент доступен под лицензией
Creative Commons Attribution 4.0 License.

Original article
DOI: <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2022-19-6-928-935>
EDN: VTDBAG

TREATMENT OF MATERIAL SURFACES WITH BACTERIAL SOLUTIONS TO INITIATE THE DEPOSITION OF CALCIUM CARBONATE. REVIEW

Liliya V. Ilyina*, Lyudmila N. Tatski, Kseniya S. Dyakova
Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin)
Novosibirsk, Russia
nsklika@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8520-4453>
stf@sibstrin.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0184-5489>
kseiniya-perevalova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3412-555X>
*corresponding author

ABSTRACT.

Introduction. Surface treatment plays an important role in protecting decorative stone and concrete from the effects of harmful environmental factors. To protect stone surfaces, dietary supplements in the form of carbonatogenic bacteria, the product of which is calcium carbonate, can be used.

Materials and methods. The selection and analysis of publications containing the results of research and experiments, which allow to draw conclusions about the feasibility of using bacterial solutions for surface treatment, has been carried out.

Conclusions. The formation of a layer of calcium carbonate on the surface of the material reduces gas permeability, reduces water absorption, increasing the durability of concrete.

It was found that the surface treatment of cement stone with solutions containing cultures of urobacteria strengthens the surface layer of the stone, but does not restore its strength. It is important that the formed layer of calcium carbonate on the surface of the material does not clog its pores. The chemical and structural similarity between the processed material and the resulting carbonate compounds must be observed. The dosage of urea and calcium chloride should correspond to the number of bacterial cells, since excess components of the nutrient medium leads to their accumulation in the pores.

KEYWORDS: surface treatment, limestone, concrete, urobacteria, formation of calcium carbonate (calcite), gas permeability, water absorption, durability of concrete.

The article was submitted 21.09.2022; approved after reviewing 10.11.2022; accepted for publication 19.12.2022.

The authors have read and approved the final manuscript.

Financial transparency: the authors have no financial interest in the presented materials or methods. There is no conflict of interest.

For citation: Liliya V. Ilyina, Lyudmila N. Tatski, Kseniya S. Dyakova Treatment of material surfaces with bacterial solutions to initiate the deposition of calcium carbonate. Review. *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2022; 19 (6): 928-935. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2022-19-6-928-935>

© Ilyina L. V., Tatski L. N., Dyakova K. S., 2022



Content is available under the license
Creative Commons Attribution 4.0 License.

ВВЕДЕНИЕ

Способность карбонатогенных бактерий в процессе своей жизнедеятельности выделять карбонат кальция может быть использована для получения поверхностных защитных покрытий [1]. Авторы предлагают использовать процесс биоминерализации в качестве средства защиты и восстановления каменных поверхностей. При этом отмечается, что приобретаемая защита усиливается с возрастом.

В публикации [2] указывается, что образование кальцита (CaCO_3) некоторыми видами бактерий является обычным явлением. Карбонат кальция может образовывать поверхностное покрытие на каменных материалах (биоосаждение) или образовывать связующий материал для ремонта трещин (биоцементация) [1, 3].

На пористой поверхности известняка авторами [4] удалось получить способом биоосаждения слой CaCO_3 , толщиной до 500 мкм. Для получения защиты на поверхности песчаника использовали методы покрытия и погружения [5]. Установлено, что оба метода дают возможность получить слой толщиной 50–100 мкм, однако последний нецелесообразен по экологическим соображениям.

МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

При обработке поверхностных трещин их предварительно заполняют частицами наполнителя с бактериями, а затем вводят обрабатывающий реагент. Возможно введение частиц наполнителя с бактериями одновременно с реагентом в виде пасты [1, 4]. Эти методы уменьшают пористость трещин, что приводит к сокращению необходимого объема карбоната кальция для их залечивания. Глубина трещины, которую возможно закрывать таким способом, ограничена несколькими сантиметрами [4].

Авторы [1] поместили статуи из известняка в климатическую камеру ускорения старения. Установлено, что необработанные экземпляры имели поверхностные следы повреждений, а обработанные остались без изменения.

В 1990 г. получен европейский патент на обработку зданий из известняка, основанную на способности ряда бактерий осаждать карбонат кальция [6], и создано общество Calcite SA. Процесс заключается в опрыскивании обрабатываемой поверхности бактериальной суспензией. После этого культуру подкармливают ежедневно или раз в два дня специальной средой для образования поверхностного слоя CaCO_3 . Суточная частота кормления

оказалась пригодной для мелкозернистого известняка, а двухсуточная – для крупнозернистого известняка. Постепенно образующиеся минеральные частицы заполняют поры на поверхности и внедряются в структуру камня, обеспечивая его защиту от внешней среды с сохранением газопроницаемости [1].

ВЛИЯНИЕ БИОДОБАВОК НА ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

В статье [7] сравниваются свойства материалов на основе портландцемента при введении биодобавок в состав твердеющего цементного раствора или путём обработки поверхности уже затвердевшего раствора. Использовались уробактерии *Bacillus pasteurii*, *Bacillus subtilis* и *Bacillus sphaericus*. Культивация бактерий осуществлялась в питательных растворах различных составов. Оптимальной средой для бактерий является питательный раствор «Дика», состоящий: пептон – 3 г/л, карбомид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – 10 г/л и NaHCO_3 – 2 г/л. После 36 ч культивации в растворе «Дика» концентрация бактерий в растворе составила $(2-5) \cdot 10^7$ клеток/мл³.

Контрольными являлись образцы из портландцемента, затворённые водой и твердевшие 3, 7, 14 и 28 сут в воздушно-влажных условиях. Определялись пределы прочности при сжатии и изгибе. Часть образцов затворялась раствором «Дика» с введением бактерий *Bacillus subtilis* и *Bacillus sphaericus*. Установлено, что в возрасте 3 сут прочностные свойства цементных образцов при сжатии ниже, чем контрольных. Однако уже к 7 сут твердения прочностные свойства образцов с бактериями начинают превышать прочность контрольных, причём к возрасту 14–28 сут превышение составляет 30–50%. Открытая пористость снизилась при этом с 39,4 до 30,1% [7].

Улучшение физико-технических свойств цементного камня авторы [7] объясняют образованием карбоната кальция, при взаимодействии H_2CO_3 – продукта жизнедеятельности бактерий с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющимся при твердении цемента [8, 3].

Следующим этапом исследования было определение возможности улучшения свойств цементного камня путем обработки поверхности оболочек растворами, содержащими культуры бактерий *Bacillus subtilis* и *Bacillus sphaericus*. Образцы твердели 28 сут в воздушно-влажных условиях, а затем погружались в раствор, содержащий культуру бактерий. Использовались растворы следующего состава: раствор «Дика» (без NaHCO_3) с 20 г/л карбами-

да $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 5 г/л CaCl_2 (как источник Ca^{2+}). После 7 сут хранения в растворе образцы ополаскивались водой и испытывались. Установлено, что $R_{\text{сж}}$ и $R_{\text{изг}}$ образцов, дополнительно хранившихся в растворе «Дика», на 5–8% выше, чем контрольных, испытанных через 28 сут хранения в воздушно-влажных условиях. Хранение образцов в растворах, содержащих бактерии, выше чем контрольных на 12–18% при снижении капиллярной пористости цементного камня на 20–24%. Это авторы объясняют уплотнением поверхностного слоя цементного камня образовавшимся CaCO_3 .

Таким образом, поверхностная обработка цементного камня растворами, содержащими культуры уробактерий, уплотняет и упрочняет поверхностный слой за счёт заполнения пор кристаллами CaCO_3 .

Авторами [7] также изучалась возможность «залечивания» трещин и восстановления прочности цементного камня путем его обработки культурами бактерий. Для этого образцы-балочки 10x10x30 мм разламывались, поверхности разлома совмещались и фиксировались, после чего они помещались на 7–35 сут в питательный раствор, содержащий культуры бактерий. Установлено, что через 7–14

сут поверхности разлома образцов полностью зарастают, что чётко представлено на микрофотографиях (рисунок). Однако прочность образцов не восстанавливается и через 35 сут хранения в растворах с бактериями составляет всего 3–5% от прочности контрольных образцов 28-суточного возраста. Таким образом, поверхностная обработка цементного камня растворами, содержащими культуры бактерий, «залечивает» трещины, но не восстанавливает прочность цементного камня.

Ввиду ограниченного времени хранения растворов, содержащих культуры бактерий, предлагается использовать способность ряда видов бактерий образовывать споры, которые могут храниться длительное время и «оживать», попадая в благоприятные условия. Установлено, что сухие биодобавки на основе спор уробактерий по эффективности не уступают культурам живых бактерий [7].

Целью исследования [9] было повышение прочности и водостойкости гипсового камня за счёт осуществления процесса биоминерализации – осаждения карбоната кальция в порах под воздействием штамма уробактерий *Bacillus sphaericus*, помещённого в среду, содержащую мочевины и кальций.

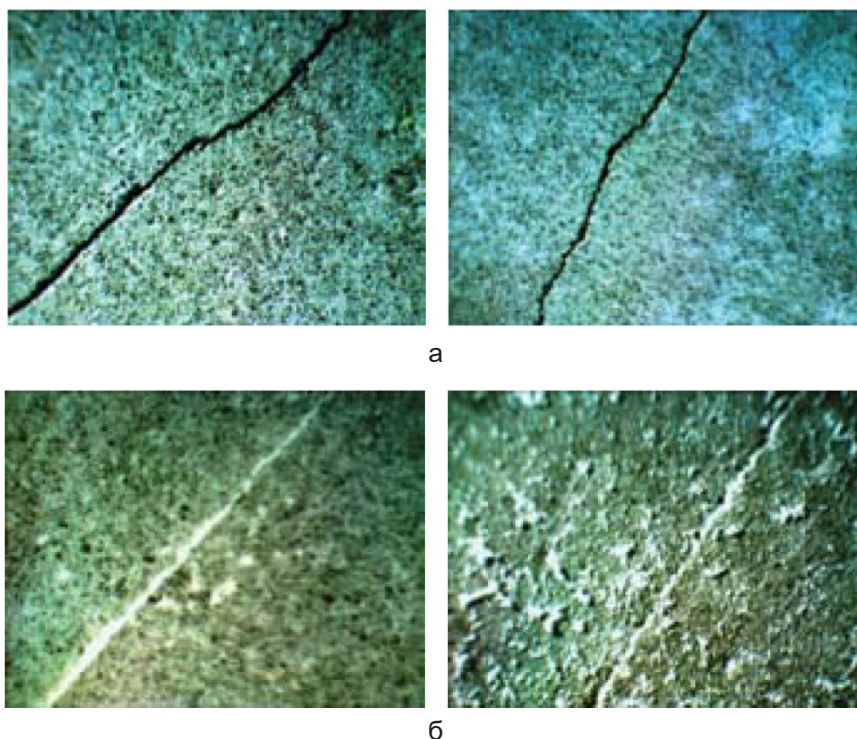
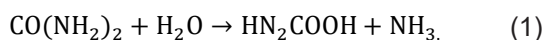


Рисунок – Поверхность разлома образцов [7]: а – исходные трещины; б – после обработки 14 сут раствором, содержащим культуру *B. Subtilis* [7]

Figure – Fracture surface of samples [7]: a) - initial cracks; b) after treatment for 14 days with a solution containing *B. Subtilis* culture [7]

Уробактерии вызывают осаждение CaCO_3 при гидролизе мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) на NH_3 и угольную кислоту (NH_2COOH) (1).



Аммиак, растворяясь в воде, повышает pH раствора, сдвигая при диссоциации угольной кислоты равновесие в сторону образования CO_3^{2-} . При наличии в растворе ионов Ca^{2+} они осаждаются в виде карбоната кальция (2).



Если указанные реакции происходят в затвердевшем гипсовом камне, то образующийся карбонат кальция оседает на стенках пор, понижая капиллярную пористость материала.

Образцы-балочки 10x10x30 мм твердили на воздухе 7 сут, а затем высушивались в течение 3 ч при температуре 60 °С. Контрольные образцы до испытания хранились в сухих условиях, а остальные погружались на 24 ч в растворы, содержащие различные добавки. После извлечения из раствора образцы промывались водой и сушились 3 ч при 60 °С. Определялись $R_{\text{сж}}$ и $R_{\text{изг}}$, капиллярная пористость, коэффициент водостойкости, микроструктура методом сканирующей электронной микроскопии.

Составы растворов были следующими:

1. Питательная среда и мочевина.
2. Питательная среда, мочевина и *Bacillus sphaericus*.
3. Питательная среда, мочевина и CaCl_2 .
4. Питательная среда, мочевина, CaCl_2 и *Bacillus sphaericus*.

Результаты испытания образцов показали следующее. Образцы составов 1–3 имеют физико-механические свойства, близкие к контрольному составу. Иные результаты продемонстрировал состав 4. Наличие в нём мочевины, CaCl_2 – источника ионов Ca^{2+} и бактерий привело к образованию микрокристаллов карбоната кальция, разместившихся в порах гипсового камня. В результате открытая пористость по сравнению с контрольными образцами уменьшалась в 2,25 раза, водостойкость повысилась в 1,82 раза, предел прочности при изгибе увеличился на 19%, при сжатии – на 10%. Таким образом, обработка гипсового камня водными растворами, содержащими уробактерии, мочевины и источник ионов Ca^{2+} , способствует улучшению физико-механических свойств за счёт осаждения в порах карбоната кальция. Информация может быть полезна при проведении реставрационных работ.

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНАТОГЕННЫХ БАКТЕРИЙ *MUCOSOCOCCUS XANTHUS*

Бактериальная биоминерализация карбоната кальция (карбонатогенез) приводит к образованию различных фаз CaCO_3 . Известны три безводные модификации (кальцит, ватерит и арагонит), причём наиболее распространены первые две из них. В работе [10] утверждается, что карбонатная фаза не зависит от штамма бактерий. Вид полиморфной модификации карбоната кальция и её продуктивность во многом зависят от минерального субстрата.

Кальцитовые субстраты благоприятствуют прикреплению к ним бактерий и образованию кальцита. Степень приращения бактерий к силикатным субстратам ниже, чем кальцитовым, в таких условиях образовывался ватерит. Таким образом, должно соблюдаться химическое и структурное сходство между подложкой и бактериальными образованиями.

При применении бактериальной обработки известняковых горных пород карбонатогенными бактериями, например, *B. diminuta* или *M. xanthus*, образуется так называемый «кальцитовый цемент». Это является основой для бактериального лечения строительных материалов [11]. Существенно, что лечение эффективно глубиной в несколько сантиметров, что полностью обеспечивает требуемую консервацию.

К. Родригес-Наварро с соавторами использовали бактерии *Mucosococcus xanthus* для создания слоя карбоната кальция глубиной до 500 мкм на поверхности пористого известняка без закупоривания пор. Установлено, что подобная обработка с точки зрения гидроизоляции аналогична часто применяемому покрытию этилсиликатами [12]. Испытания ультразвуком показали, что вновь образованные кристаллы CaCO_3 прочно прикреплены к исходному камню и представляют собой органо-минеральные композиты. Установлено, что *M. xanthus* способны индуцировать осаждение карбонатов, фосфатов и сульфатов в твёрдых и жидких средах. Недостаток бактерий *Bacillus* в том, что при образовании эндоспор (при изменении температуры, наличии питания и т.д.) может произойти неконтролируемый рост бактерий и образование биоплёнки [13].

Для развития бактерий *M. xanthus* необходим фосфор. Авторами [12] изготовлены две среды М-3 и М-3П, отличающиеся тем, что во второй из них содержался фосфатный буфер. Вследствие этого среда М-3П способна обеспечивать более высокую и продолжительную бактериальную активность и, как следствие, образование ромбоэдрических кристаллов кальция [12]. Вновь образованные карбонаты могут содержать некоторое количество органических молекул, про-

изведённых бактериями, эти органические молекулы могут укреплять кальцит, как, например, у иглокожих моллюсков, имеющих раковистый излом, типичный для твёрдых стёкол и металла.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ И ТИПА БАКТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРЫ НА МОРФОЛОГИЮ ОБРАЗУЮЩИХСЯ КРИСТАЛЛОВ

Целью исследования [14] являлось изучение влияния дозировки мочевины и хлорида кальция и зависящего от него количества образованного карбоната кальция, на эффективность обработки известняка с пористостью 15,8%. Образцы известняка погружали в растворы различного состава. Использованы микроорганизмы *Bacillus sphaericus*. Результаты сравнивались с экспериментами с этилсиликатами [15].

Установлено, что образцы, обработанные биоосаждением, показывали такое же водопоглощение и устойчивость к обработке ультразвуком, как образцы, обработанные этилсиликатом. Обработка поверхности последним даёт склонность к растрескиванию при высыхании [16, 17]. Для образцов из известняка обработка биоосаждением имеет преимущество из-за химической совместимости вновь образованного покрытия с матрицей. Этилсиликаты обладают способностью мигрировать внутрь камня, что безусловно является отрицательным моментом.

Авторы публикации [14] сделали следующие выводы. Дозировка мочевины и хлорида кальция должна соответствовать количеству бактериальных клеток, находящихся в камне. Дополнительное осаждение CaCO_3 будет значительно меньше по сравнению с вредными эффектами, связанными с накоплением солей и мочевины в порах известняка. Гидроизоляционный эффект увеличивается с увеличением количества кальция. Оптимальное количество кальция предварительно оценено обработкой погружением известняка в раствор, содержащий 20 г/л мочевины и 50 г/л хлорида кальция. Образцы, обработанные биоосаждением, имеют водопоглощение, близкое к величине для образцов, обработанных этилсиликатами [15].

Обработка поверхности играет большую роль в ограничении просачивания воды и различных вредных веществ в бетон. Известно множество покрытий для защиты поверхности бетона. Им свойственны следующие недостатки:

- 1) различный коэффициент теплового расширения основы и наносимого слоя;
- 2) разрушение с течением времени;
- 3) необходимость постоянного технического обслуживания.

Использование некоторых растворителей загрязняет окружающую среду [19]. В этой связи

предложен способ бактериальной минерализации с целью защиты строительного материала [6].

В публикации [18] для восстановления строительного раствора и бетона использовались чистые культуры *Bacillus sphaericus*, а также уреолетические смешанные культуры. Эффективность бактериальной обработки сравнивали с результатами, полученными при обработке поверхности акрилатами (3 варианта), комбинированными составами (3 варианта), проникающими герметиками (11 способов). Бактериальная обработка осуществлялась питательными средами из мочевины с хлоридом кальция или с уксусом (5 вариантов). Таким образом, выполнен большой объём экспериментов (27 вариантов). При этом показано, что тип бактериальной культуры и состав среды оказывают существенное влияние на морфологию образующихся кристаллов. В частности, установлено, что присутствие органических веществ, например, белка, в питательной среде изменяет морфологию кристаллов образующегося карбоната кальция. Разрушение бетона начинается с приповерхностных слоёв [20].

Использование чистой культуры бактерий привело к более выраженному снижению водопоглощения. Смешанные культуры дешевле, однако нанесённый слой в виде пасты имеет тенденцию к отслоению [18]. Образование слоя кальцита на поверхности уменьшает газопроницаемость, вместе с тем именно это свойство может рассматриваться как критерий долговечности бетона [21].

В [8] изучали влияние бактериального осаждения CaCO_3 на долговечность строительного раствора с различной пористостью, изменяющейся за счёт водоцементного отношения. Установлено, что осаждение карбоната на поверхности снижает водопоглощение в зависимости от пористости образцов, повышая морозостойкость. Результаты, полученные при обработке биоосаждением, аналогичны таковым при обычной обработке водоотталкивающими средствами.

В работе [22] рекомендуется наряду с эффектом от микробного осаждения карбонатов учитывать экономические показатели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ рассмотренных публикаций позволяет сделать следующие выводы:

- обработка поверхности известняка и бетона растворами, содержащими культуры бактерий, упрочняет поверхностный слой, не закупоривая поры, но не восстанавливает прочность основы;
- для прочного прикрепления образующегося карбоната кальция к основе необходимо химическое и структурное родство между основой и бактериальными образованиями;

- дозировка питательной среды должна соответствовать количеству бактериальных клеток, так как избыток мочевины и хлорида кальция приводит к их накоплению в порах материала;
- вновь образованные карбонаты кальция могут содержать некоторое количество органических молекул, произведённых бактериями, что способствует укреплению кальцита;
- образование слоя карбоната кальция на поверхности снижает водопоглощение и газопроницаемость, повышает морозостойкость бетона;
- несмотря на повышенную стоимость, рекомендуется использовать чистые бактериальные культуры, а не их смеси;
- основной полиморфной модификацией карбоната кальция должен быть кальцит.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. G. Le Metayer-Levrel, S. Castanier, G. Orialb, J.-F. Loubiere, J.-P. Perthuisot. Applications of bacterial carbonatogenesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony // *Sedimentary Geology*. 1999. Vol. 126(1-4). P. 25-34.
2. Boquet E., Boronat A., Ramos-Cormenzana A. Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a common phenomenon // *Nature*. 1973. Vol. 246. P. 527-529.
3. De Muynck W., De Belie N., Verstraete W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: a review // *Ecological Engineering*. 2010. Vol. 36. P. 118-136.
4. Minto J., Tan Q., Lunn R., Mountassir El G., Guo H., Cheng X. Microbial mortar – restoration of degraded marble structures with microbially induced carbonate precipitation // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 180. P. 44-54.
5. Wen Kun Zhu, Tao Mu, Youkui Zhang, Tao Duan, XueGang Luo. Coating of microbially produced calcium carbonate onto stone materials // *Science China Technological Sciences*. 2015. Vol. 58. P. 266-272.
6. Adolphe J.-P., Loubiere J.-F., Paradas J., Soleilhavoup F. Procédé de traitement biologique d'une surface artificielle // *European patent*. 1990. №9040097.0 (after French patent No. 8903517, 1989).
7. Сивков С. П., Логинова Т. В., Мырина А. К. Биодобавки для сухих строительных смесей // *Сухие строительные смеси*. 2017. № 5. С. 20–23.
8. De Muynck W., Debrouwer D., De Belie N., Verstraete W. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials // *Cem. Concr. Res.* 2008. Vol. 38(7). P. 1005-1014.
9. Улучшение свойств затвердевшего гипсового камня методами биотехнологии / Логинова Т. В., Мырина А. К., Сергеева Н. А., Карамаш А. О., Сивков С. П., Градова Н. Б. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. Т. 29, № 7 (166). С. 53–55.
10. Rodriguez-Navarro C., Fadwa J., Schiro M., Ruiz-Agudo E., Gonzalez-Muñoz M.T. Influence of substrate mineralogy on bacterial mineralization of calcium carbonate: implications for stone conservation // *Applied and Environmental Microbiology*. 2012. Vol. 78. P. 4017-4029.
11. Gonzalez Muñoz, M.T., Rodriguez-Navarro C., Jimenez-Lopez C., Rodriguez-Gallego M. Method and product for protecting and reinforcing construction and ornamental materials. WO 2008/009771 A1 (2008).
12. Rodriguez-Navarro C., Rodriguez-Gallego M., Ben Chekroun K., Gonzalez-Munoz M.T. Conservation of Ornamental Stone by *Myxococcus xanthus*-Induced Carbonate Biomineralization // *Appl. Environ. Microbiol.* 2003. Vol. 69 (4). P. 2182-2193.
13. Tiano P., Biagiotti L., Mastromei G. Bacterial bio-mediated calcite precipitation for monumental stones conservation: methods of evaluation. // *J. Microbiol. Method*. 1999. Vol. 36. P. 139-145.
14. De Muynck W., Verbeken K., De Belie N., Verstraete W. Influence of urea and calcium dosage on the effectiveness of bacterially induced carbonate precipitation on limestone // *Ecological Engineering*. 2010. Vol. 36. P. 99-111.
15. Dick J., De Windt W., De Graef B., Saveyn H., Van der Meeren P., De Belie N., Verstraete W. Bio-deposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by *Bacillus* species // *Biodegradation*. 2006. Vol. 17(4). P. 357-367.
16. Maravelaki-Kalaitzaki P., Kallithrakas-Kontos N., Agioutantis Z., Maurigiannakis S., Korakaki D. A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents // *Prog. Org. Coat*. 2008. Vol. 62(1). P. 49-60.
17. Moropoulou A., Kouloumbi N., Haralampopoulos G., Konstanti A., Michailidis P. Criteria and methodology for the evaluation of conservation interventions on treated porous stone susceptible to salt decay // *Prog. Org. Coat*. 2003. Vol. 48. P. 259-270.
18. De Muynck W., Cox K., De Belie N., Verstraete W. Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete. // *Constr. Build. Mater.* 2008. Vol. 22. (5). P. 857-885.
19. Perez J. L., Villegas R., Vale J. F., Bello M. A., Alcalde M. Effects of consolidant and water repellent treatments on the porosity and pore size distribution of limestone // *Preprints of International Colloquium on Methods of Evaluating Products For the Conservation of Porous Building Materials in Monuments, ICCROM*. 1995. P. 203-211.
20. Basheer L., Kropp J., Cleland D.J. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review // *Construction and Building Materials*. 2001. Vol. 15. P. 93-103.
21. RILEM. RILEM TC116-PCD. Permeability of concrete as a criterion of its durability // *Materials and Structures*. 1999. Vol. 32. P. 174-179.
22. Okwadha G, Li J. Optimum conditions for microbial carbonate precipitation // *Chemosphere*. 2010. Vol. 81. P. 1143-1148.

REFERENCES

1. Metayer-Levrel G. Le, Castanier S., Orialb G., Loubiere J.-F., Perthuisot J.-P. Applications of bacterial carbonatogenesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony. *Sedimentary Geology*. 1999; Vol. 126(1-4): 25-34.
2. Boquet E., Boronat A., Ramos-Cormenzana A. Production of calcite (calcium carbonate) crystals by

soil bacteria is a common phenomenon. *Nature*. 1973; Vol.246: 527-529.

3. De Muynck W., De Belie N., Verstraete W. Microbial carbonate precipitation in construction materials: a review. *Ecological Engineering*. 2010; Vol. 36: 118-136.

4. Minto J., Tan Q., Lunn R., Mountassir El G., Guo H., Cheng X. Microbial mortar – restoration of degraded marble structures with microbially induced carbonate precipitation. *Construction and Building Materials*. 2018; Vol. 180: 44-54.

5. Wen Kun Zhu, Tao Mu, Youkui Zhang, Tao Duan, XueGang Luo. Coating of microbially produced calcium carbonate onto stone materials. *Science China Technological Sciences*. 2015; Vol. 58: 266-272.

6. Adolphe J.-P., Loubiere J.-F., Paradas J., Soleil-havoup F. Procédé de traitement biologique d'une surface artificielle. *European patent*. 1990. №9040097.0 (after French patent No. 8903517, 1989).

7. Sivkov S. P., Loginova T. V., Mymrina A. K. Bioadditives for dry building mixes. *Suhie stroitel'nye smesi*. 2017; 5: 20-23. (in Russ.)

8. De Muynck, W., Debrouwer, D., De Belie, N., Verstraete, W. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials. *Cem. Concr. Res.* 2008; Vol. 38(7): 1005-1014.

9. Loginova T.V., Mymrina A.K., Sergeeva N.A., Karamash A.O., Sivkov S.P., Gradova N.B. Improving the properties of hardened gypsum stone by methods of biotechnology. *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii*. 2015; Vol. 29 No. 7 (166): 53-55. (in Russ.)

10. Rodriguez-Navarro C., Fadwa J., Schiro M., Ruiz-Agudo E., Gonzalez-Muñoz M.T. Influence of substrate mineralogy on bacterial mineralization of calcium carbonate: implications for stone conservation. *Applied and Environmental Microbiology*. 2012; Vol. 78: 4017-4029.

11. Gonzalez Muñoz M. T., Rodriguez-Navarro C., Jimenez-Lopez C., Rodriguez-Gallego M. Method and product for protecting and reinforcing construction and ornamental materials. WO 2008/009771 A1 (2008).

12. Rodriguez-Navarro C., Rodriguez-Gallego M., Ben Chekroun K., Gonzalez-Munoz M. T. Conservation of Ornamental Stone by *Myxococcus xanthus*-Induced Carbonate Biomineralization. *Appl. Environ. Microbiol.* 2003; Vol. 69 (4): 2182-2193.

13. Tiano P., Biagiotti L., Mastromei G. Bacterial bio-mediated calcite precipitation for monumental stones conservation: methods of evaluation. *J. Microbiol. Method.* 1999; Vol. 36: 139-145.

14. De Muynck W., Verbeken K., De Belie N., Verstraete W. Influence of urea and calcium dosage on the effectiveness of bacterially induced carbonate precipitation on limestone. *Ecological Engineering*. 2010; 36: 99-111.

15. Dick J., De Windt W., De Graef B., Saveyn H., Van der Meeren P., De Belie N., Verstraete W. Bio-deposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by *Bacillus* species. *Biodegradation*. 2006; Vol. 17(4): 357-367.

16. Maravelaki-Kalaitzaki P., Kallithrakas-Kontos N., Agioutantis Z., Maurigiannakis S., Korakaki D. A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents. *Prog. Org. Coat.* 2008; 62(1): 49-60.

17. Moropoulou A., Kouloumbi N., Haralampopoulos G., Konstanti A., Michailidis P. Criteria and methodology for the evaluation of conservation interventions on treated porous stone susceptible to salt decay. *Prog. Org. Coat.* 2003; Vol. 48: 259-270.

18. De Muynck W., Cox K., De Belie N., Verstraete W. Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete. *Constr. Build. Mater.* 2008; Vol. 22. (5): 857-885.

19. Perez J. L., Villegas R., Vale J. F., Bello M. A., Alcalde M. Effects of consolidant and water repellent treatments on the porosity and pore size distribution of limestone. *Preprints of International Colloquium on Methods of Evaluating Products For the Conservation of Porous Building Materials in Monuments, ICCROM*. 1995: 203-211.

20. Basheer L.; Kropp J.; Cleland D.J. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and Building Materials*. 2001; 15: 93-103.

21. RILEM. RILEM TC116-PCD. Permeability of concrete as a criterion of its durability. *Materials and Structures*. 1999; Vol. 32: 174-179.

22. Okwadha G, Li J. Optimum conditions for microbial carbonate precipitation. *Chemosphere*. 2010; Vol. 81: 1143-1148.

ВКЛАД СОАВТОРОВ

Ильина Л. В. Организация работы авторов, постановка задачи исследования, доработка и правка текста статьи.

Тацки Л. Н. Обзор предшествующих исследований, обработка полученных данных, систематизация материала.

Дьякова К. С. Обзор предшествующих исследований, подготовка материала для статьи.

COAUTHORS' CONTRIBUTION

Liliya V. Ilyina. Organization of the authors' work, setting the research problem, finalizing and editing the text of the article.

Lyudmila N. Tacki. Review of previous studies, processing of the data obtained, systematization of the material.

Kseniya S. Dyakova. Review of previous studies, preparation of material for the article.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ильина Лилия Владимировна – д-р техн. наук, проф., советник РААСН.

Тацки Людмила Николаевна – канд. техн. наук, доц.

Дьякова Ксения Сергеевна – аспирант.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Liliya V. Ilyina – Dr. of Sc., Councilor of Russian Academy of Architecture and Construction Sciences

Lyudmila N. Tatski – Cand. Of Sc., Associate Professor.

Kseniya S. Dyakova – Post graduate student.