

文章编号: 2097-096X(2025)02-0163-10

仿岩溶碳酸氢钙对酸性环境的响应及改性分散土的研究

郭弘东^{1,2}, 樊恒辉^{1,2}, 文纪翔^{1,2}, 郭昊炜^{1,2}, 鞠鹏^{1,2}, 武智鹏^{1,2}

(1. 西北农林科技大学 水利与建筑工程学院, 陕西 杨凌 712100;

2. 西北农林科技大学 岩土工程研究所/特殊岩土博物馆, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 为提高仿岩溶碳酸氢钙对分散土的改性效果, 通过控制反应的初始 pH 进行溶液指标测定试验, 并开展分散性判别试验、团聚体水稳性试验及机理分析试验, 研究酸性环境对制备仿岩溶碳酸氢钙的影响, 评价仿岩溶碳酸氢钙加入分散土的改性效果, 阐明酸性环境优化仿岩溶碳酸氢钙改性分散土的作用机理。结果表明: (1) 随着溶液环境由中性 (pH=7.00) 向酸性 (pH=6.00) 转变, 生成的仿岩溶碳酸氢钙的钙离子浓度由 $26.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $37.30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 增加了 42.91%。(2) 中性环境下生成的溶液与分散土的质量比为 2.5:1 时, 分散土改性为非分散土, 其大于 0.25 mm 团聚体含量为 19.54%, 团聚体平均质量直径为 0.210 mm; 酸性环境下生成的溶液完全改性所需的质量比降至 1.5:1, 改性土大于 0.25 mm 团聚体含量为 23.47%, 团聚体平均质量直径为 0.247 mm, 两项指标分别提升了 3.93% 和 17.62%, 溶液用量降低 40%。(3) 酸性环境下制备的仿岩溶碳酸氢钙的浓度增加, 更多的 H^+ 和 Ca^{2+} 作用于分散土, 进一步降低其分散性。在实际工程中可在酸性溶液环境下制备反应液, 以获得改性效果更佳的仿岩溶碳酸氢钙。

关键词: 分散土; 岩溶系统; 团聚体; 酸碱度; 机制**中图分类号:** TU411**文献标识码:** A**doi:** 10.13244/j.cnki.jiwhr.20240092

1 研究背景

分散土具有遇水易分散的工程特性, 其抗水蚀能力低, 水稳性差^[1]。相对于非分散土, 分散土的特殊性表现为在低含盐量水的作用下, 内部的黏聚力大部分甚至全部消失, 且伴随着土中团聚结构的破坏^[2], 土体逐渐丧失其原有强度, 对建筑物的安全产生严重威胁。工程中多采用化学改性降低土体分散性^[3], 一般选用石灰、粉煤灰等材料对分散土进行处理^[4]。但在实际工程中, 传统改性材料在生产和应用中, 会对生态环境产生影响。

基于岩溶反应原理^[5], 樊恒辉等^[6]提出仿岩溶碳酸氢钙加固改良土体技术 (Calcium Bicarbonate Formed by Pseudo-Karstification, 简称 CFPK), 通过在高压条件下使碳酸钙经岩溶作用生成碳酸氢钙 (式 1), 与土体充分混和并反应生成碳酸钙, 从而降低土体分散性。整个制备及改性过程无有害物质产生, 且能耗较低, 不会对环境造成污染。但是, 现有中性水溶液条件下制备的 CFPK 溶液浓度较低, 在改性应用时需要较大的溶液用量, 因此需要提高 CFPK 溶液的浓度以减少溶液用量。研究表明, 当反应 pH 在 4.00~7.00 之间时, 岩溶系统中的碳酸钙溶解程度较高^[7]。因此本研究拟采取适当添加酸溶液的方式, 形成酸性环境以促进 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ 之间的反应, 通过提高溶液浓度从而增强 CFPK 的改性效果。但当改性溶液的 pH 过低时, 会对土体产生一定的腐蚀作用^[8]。将初始 pH 控制在 6.00~7.00 时, 既能避免 pH 过高导致碳酸钙溶解度下降, 又能减少 pH 过低对土样的影响。为方便试验操作并精确控制初始条件, 使溶液初始 pH 处于弱酸性及中性范围内, 本文将溶液制备时的初始 pH 设定

收稿日期: 2024-06-02; 网络首发时间: 2024-11-07

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/10.1788.TV.20241106.1405.001>

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52079116)

作者简介: 郭弘东 (1998-), 硕士生, 主要从事特殊土的改良技术的研究。E-mail: ytguohongdong@nwfufu.edu.cn

通信作者: 樊恒辉 (1973-), 博士, 研究员, 主要从事特殊土的工程性质、土质化学加固原理与技术和环境岩土工程等研究。E-mail: yt07@nwsuaf.edu.cn

在 6.00、6.50 和 7.00，避免过度的酸碱反应对溶液制备及改性土产生不利影响。



本文分别以 CFPK 和分散土为改性材料和改性对象，通过溶液指标测定试验、分散性判别试验、团聚体水稳性试验和机理分析试验等，探究不同初始 pH 对 CFPK 生成的影响，评价 CFPK 改性分散土的效果，从而揭示酸性环境对 CFPK 生成及改性效果的作用机理。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料 试验所用土样取自陕西省杨凌区某施工工地。将土样风干后碾散，向其中掺入干土质量 0.16% 的碳酸钠进行分散化处理，经针孔试验、泥球崩解试验和泥柱水蚀试验对其进行判别，发现分散化处理后的土样属于分散土。参照《土工试验方法标准》(GB/T 50123—2019)，开展相关试验测定土样的基本性质，如表 1 所示。

表 1 试验用土的基本性质
Table 1 Basic physical properties of soil sample

颗粒相对密度	液限 /%	塑限 /%	塑性指数	最大干密度 /(g/cm ³)	最优含水率 /%	颗粒组成/%		
						砂粒	粉粒	黏粒
2.71	29.3	17.6	11.7	1.76	16.5	1.0	69.4	29.6

试验所用 CFPK 溶液的制备方法为：将一定质量的重质碳酸钙粉末放入 15 °C 的反应釜中，同时加入一定体积的纯水。抽出反应釜中的空气，并通入高压 CO₂ 气体，控制压力为 3 MPa，然后密封装置并控制内部桨叶搅拌 2 h，以保证 CO₂-H₂O-CaCO₃ 三者充分接触并反应。停止搅拌后，经过 12 h 形成 CFPK 溶液^[9]。

为探究不同初始 pH 条件下 CFPK 溶液相关指标的变化情况，需调节溶液初始酸碱度。考虑到盐酸(氯化氢水溶液)作为一种强酸，能够在溶液中完全电离，发生酸碱中和反应后生成可溶性盐和水，并迅速降低溶液 pH 值，从而达到调节酸碱度的目的。因此，本文采用盐酸进行溶液初始 pH 调节。

按照一定的液固比将制备好的 CFPK 溶液与分散土均匀混合，静置在通风处使其自然风干并磨细过 2 mm 土工筛，以备试验使用。上述液固比的定义为 CFPK 溶液的质量与干土质量的比值，本文采用的液固比为 0.5:1、1.5:1 和 2.5:1。

2.2 试验方法 (1)溶液指标测定试验：为探究不同初始 pH 对 CFPK 浓度的影响，参考已有研究结论^[10]，采用 1 mol/L 的盐酸溶液和 1 mol/L 的氢氧化钠溶液将反应釜中的纯水 pH 分别调节为 6.00、6.50 和 7.00，每隔 1 h 测定制备过程中溶液的 pH、电导率和钙离子浓度的变化(图 1)，探究酸性环境对制备 CFPK 的影响。(2)分散性判别试验：由于土的分散机制较为复杂，采用单一试验无法准确判别其分散性，参照《分散性土研究》^[11]、《非饱和土试验方法标准》(T/CECS 1337—2023)和专利“一种利用泥柱水蚀试验判别分散土的试验装置”^[11]，分别开展针孔试验、泥球崩解试验和泥柱水蚀试验，通过以上 3 种试验综合判别土样分散性(图 2)。出于工程安全考虑，以 3 种试验中最不利的情况作为综合判别结果。



图 1 溶液指标测定试验

Fig.1 Solution index determination tests

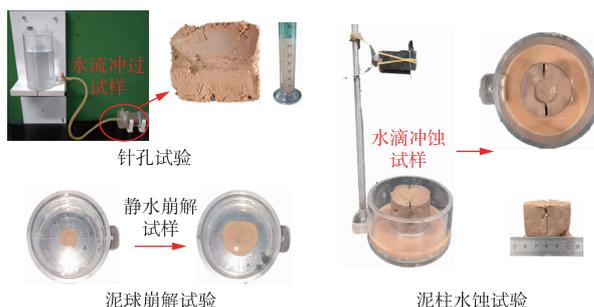


图 2 分散性判别试验

Fig.2 Discrimination tests of soil dispersibility

(3)团聚体水稳性试验：本文参照 Elliot 提出的土壤团聚体干筛法和湿筛法^[12]，开展团聚体水稳性试验，采用土样经历干筛法、湿筛法后粒径大于 0.25 mm 团聚体含量 ($R_{0.25}$) 和平均质量直径 (Mean Weight Diameter, 简称为 MWD)^[13] 评价改性前后土样的团聚体水稳性 (式 (2) 和式 (3))。两项指标的值越大，代表土样的团聚体水稳性越好。

$$R_{0.25} = \frac{M_{T>0.25}}{M_T} \times 100\% \quad (2)$$

$$MWD = \sum_{i=1}^n x_i \times w_i \quad (3)$$

式中： $M_{T>0.25}$ 为干筛后大于 0.25 mm 团聚体的质量，g； M_T 为干筛后团聚体的总质量，g； x_i 为 i 粒径团聚体的平均直径，mm，由所用套筛确定； w_i 为 i 粒径团聚体的质量百分比，%。

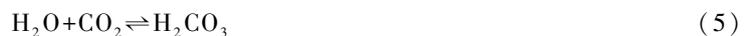
(4)机理分析试验：通过对土样开展酸碱度试验 (采用 PHS-3C 型精密 pH 计)、孔隙水钙离子测定试验 (采用 EDTA 滴定法)、交换性钠离子百分比试验 (采用 ZA3000 型原子吸收光谱仪)^[14]、碳酸钙含量测定试验 (酸洗法)^[15] 和扫描电镜试验 (S-4800 场发射扫描电子显微镜)，从而阐明 CFPK 改性分散土的作用机理。

3 试验结果与分析

3.1 溶液指标测定试验

3.1.1 溶液 pH 图 3 为不同初始 pH 条件下 CFPK 溶液 pH 随反应时间的变化曲线。从图中可以看出，随着反应时间的延长，溶液 pH 整体呈下降趋势。当初始 pH 为 6.00，溶液 pH 先稍微升高后逐渐降低，在 6 h 时基本稳定，在 12 h 时稳定至 6.18；当初始 pH 为 6.50 时，溶液 pH 逐渐降低，在 6 h 时基本稳定，在 12 h 时稳定至 6.27；当初始 pH 为 7.00 时，溶液的 pH 先逐渐降低，溶液 pH 稳定时间在 6 h 左右，在 12 h 时为 6.38。

出现上述现象的原因如下：在酸性环境下，溶液中游离的 H^+ 快速与 $CaCO_3$ 发生化学反应 (式 (4))，导致 H^+ 浓度降低，溶液 pH 短暂升高，当反应达到 1 h 后，釜内过量的 CO_2 在高压作用下溶于水生成 H_2CO_3 (式 (5))，并逐步电离出 H^+ 使溶液 pH 不断下降 (式 (6) 和 (7))。



3.1.2 溶液电导率 图 4 为不同初始 pH 条件下 CFPK 溶液电导率随反应时间的变化曲线。从图中可以

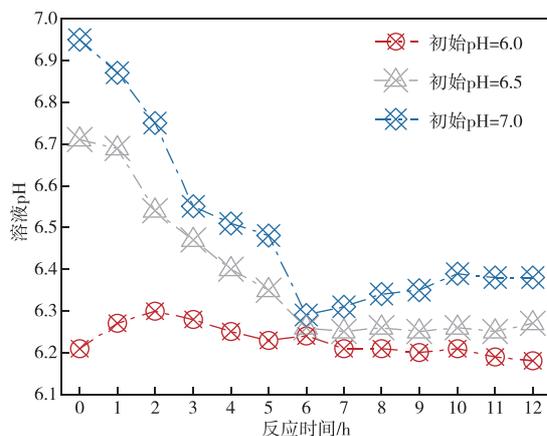


图 3 溶液 pH 随反应时间变化情况

Fig.3 Changes in pH of solutions with reaction time

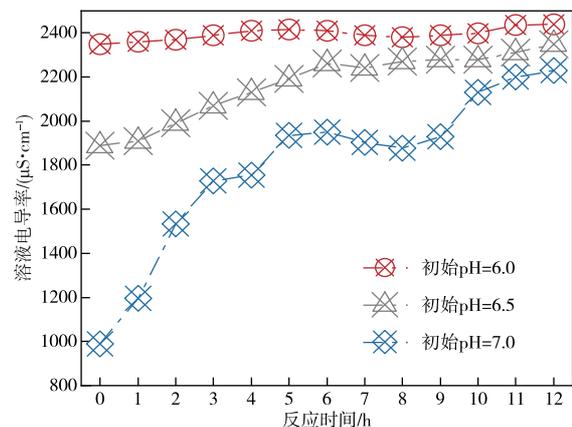


图 4 溶液电导率随反应时间变化情况

Fig.4 Changes in conductivity of solutions with reaction time

看出,随着反应时间的延长,溶液的电导率呈增大趋势。当初始 pH 为 6.00 时,在 0~12 h 内溶液电导率值变化不大,最终在 12 h 稳定至 $2440 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;当初始 pH 为 6.50 时,溶液电导率随反应的进行而逐渐增大,在 6 h 后基本稳定,在 12 h 时稳定至 $2350 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;当初始 pH 为 7.00 时,随着岩溶反应的进行,溶液的电导率整体呈增大趋势,在 6~8 h 短暂减小,在 12 h 稳定至 $2230 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

出现上述现象的原因如下:在酸性环境下(初始 pH 为 6.00 与 6.50),溶液中原有的 H^+ 能够与 CaCO_3 迅速发生反应(式(4)),使得溶液在反应初期具有较高的电导率;在中性环境下(初始 pH 为 7.00), CO_2 溶于水生成 H_2CO_3 ,促进 CaCO_3 的溶解,溶液电导率在 1 h 后明显增大。

3.1.3 溶液钙离子浓度 图 5 为不同初始 pH 条件下 CFPK 溶液钙离子浓度随反应时间的变化曲线。从图中可以看出,随着反应时间的延长,溶液的钙离子浓度呈增大趋势。当初始 pH 为 6.00 时,溶液钙离子浓度由 $23.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高至 $37.30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;当初始 pH 为 6.50 时,溶液钙离子浓度由 $16.60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高至 $32.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;当初始 pH 为 7.00 时,溶液钙离子浓度由 $8.35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高至 $26.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在反应初期,中性环境下碳酸钙的溶蚀程度较轻,而酸性环境下溶蚀程度显著增强,溶液钙离子浓度初值明显增大,但上述变化对岩溶反应的影响较为有限,即不同环境下钙离子浓度增长值差别较小,因此溶液最终钙离子浓度主要受初值影响。与中性环境相比,酸性环境能够在温度、压强一定的情况下进一步溶解碳酸钙,最终使得溶液钙离子浓度提高。

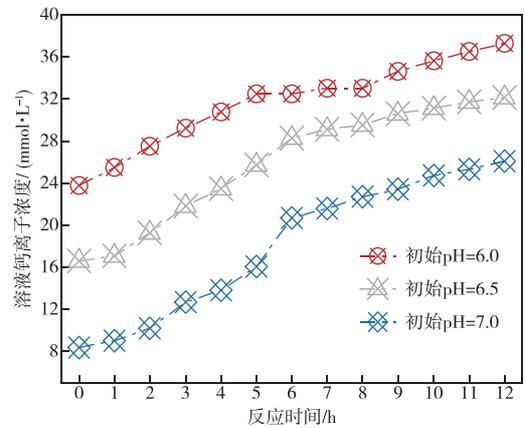


图 5 溶液钙离子浓度随反应时间变化情况

Fig.5 Changes in calcium concentration of solutions with reaction time

在常温常压下制备的碳酸氢钙溶液的钙离子浓度约为 $1.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (溶液初始 pH 为 7.00)。当温度为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压强为 3 MPa 条件下 CFPK 溶液的钙离子浓度为 $26.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (溶液初始 pH 为 7.00), 约为常温常压条件下溶液的 20 多倍; 初始 pH 降低至 6.50 和 6.00 时, 溶液钙离子浓度分别为 $32.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $37.30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 约为常温常压条件下溶液的 30 多倍, 与初始 pH 为 7.00 相比钙离子浓度提升了 22.99%~42.91%, 因此降低初始 pH 能进一步提升 CFPK 溶液钙离子浓度。

从上述结果可以看出, CFPK 的制备过程受溶液初始 pH 的影响较大^[16], 将分成 2 种情况对上述现象进行讨论:

(1) 在中性环境下。即初始 pH 为 7.00 时, CO_2 溶于水生成 H_2CO_3 后开始溶解碳酸钙(式(8)), 使溶液中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 含量增多(式(9)), 随着反应的进行, 溶液 pH 逐渐降低, 电导率与钙离子浓度逐渐提高。



(2) 在酸性环境下。即初始 pH 为 6.00 和 6.50 时, 溶液中含有一定量的 H^+ , 在与碳酸钙充分接触后能够快速发生反应, 使溶液在反应初期 pH 稍微升高, 并具有较高的电导率和钙离子浓度。当溶液中游离的 H^+ 大量消耗后, CO_2 溶于水生成 H_2CO_3 , 溶液的 pH、电导率和钙离子浓度逐渐趋于稳定。

3.2 分散性判别试验 本文以分散性判别试验中最不利的情况作为综合判别结果, 如表 2 所示。取土样 0、1、2、9 共 4 种典型土样, 对比分析初始 pH 以及液固比(用量)对 CFPK 改性效果的影响, 试样照片如图 6、图 7 和图 8 所示。

从表 2 可以看出, 当溶液初始 pH 为 7.00 时, 仅在液固比增至 2.5:1 时, 分散土改性为非分散土(土样 9); 当初始 pH 为 6.50 时, 随着液固比的提高, 土样由分散土逐渐转变为过渡土并最终改性为非分散土; 当初始 pH 为 6.00 时, 在液固比为 0.5:1 时为分散土(土样 1), 增至 1.5:1 时已改性为非分散土(土样 2)。

表 2 CFPK 改性分散土的试验结果

Table 2 Dispersivity test results of dispersive soil modified by CFPK

土样编号	溶液初始 pH	液固比	针孔试验	泥球崩解试验	泥柱水蚀试验	综合判别
0	纯水对照-6.89	2.5 : 1	分散土	分散土	分散土	分散土
1	6.00	0.5 : 1	过渡土	过渡土	分散土	分散土
2	6.00	1.5 : 1	非分散土	非分散土	非分散土	非分散土
3	6.00	2.5 : 1	非分散土	非分散土	非分散土	非分散土
4	6.50	0.5 : 1	过渡土	过渡土	分散土	分散土
5	6.50	1.5 : 1	过渡土	过渡土	过渡土	过渡土
6	6.50	2.5 : 1	非分散土	非分散土	非分散土	非分散土
7	7.00	0.5 : 1	分散土	分散土	分散土	分散土
8	7.00	1.5 : 1	过渡土	过渡土 </td <td>分散土</td> <td>分散土</td>	分散土	分散土
9	7.00	2.5 : 1	非分散土	非分散土	非分散土	非分散土

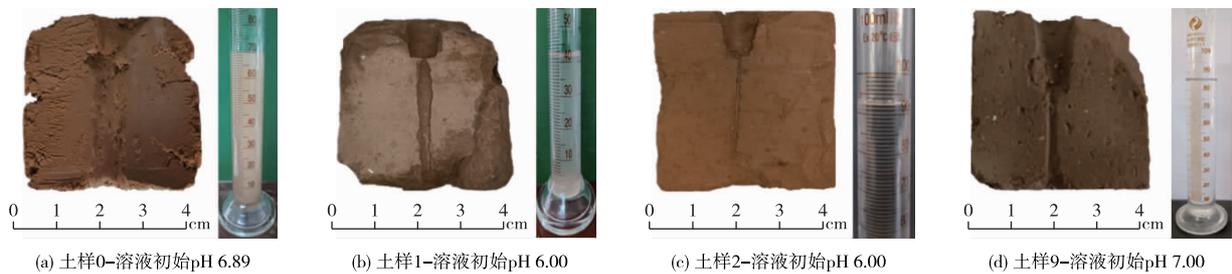


图 6 针孔试验典型试样

Fig.6 Typical soil samples of the pinhole test

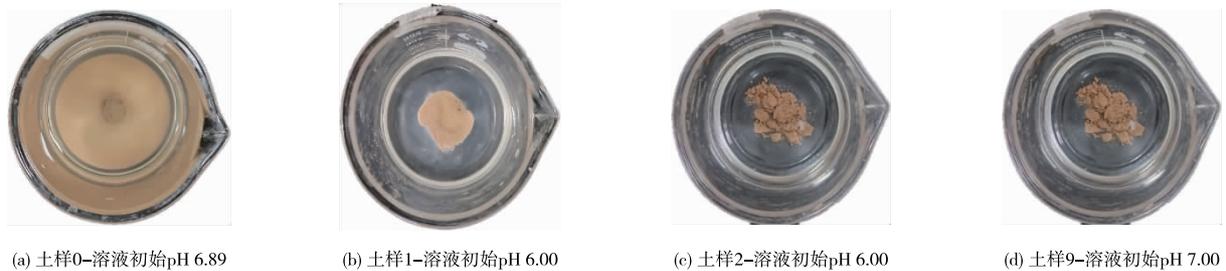


图 7 泥球崩解试验典型试样

Fig.7 Typical soil samples of the mud ball test

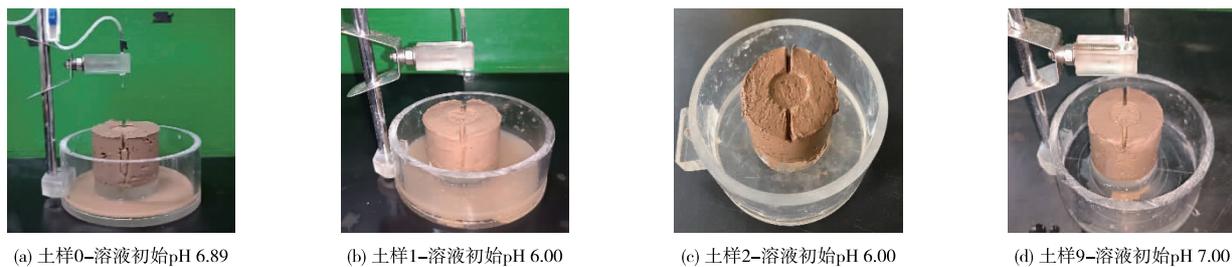


图 8 泥柱水蚀试验典型试样

Fig.8 Typical soil samples of the mud column test

从图 6、图 7 和图 8 可以看出，纯水处理后土样仍为分散土(土样 0)；经 CFPK(初始 pH 为 6.00)

改性后逐步由分散土(土样 1)转变为非分散土(土样 2);而初始 pH 为 7.00 时完全改性为非分散土(土样 9)的液固比需升至 2.5:1,且其针孔试样水稳性、泥球试样团聚程度以及泥柱试样抗冲蚀性仍弱于土样 2。

因此,CFPK 的改性效果随着初始 pH 的降低和液固比的提高而增强。当初始 pH 为 6.50 及 7.00 时,CFPK 溶液完全消除土体分散性的液固比为 2.5:1;当初始 pH 为 6.00 时,液固比为 1.5:1 即可完全消除分散性,溶液用量降低了 40%。

3.3 团聚体水稳性试验 表 3 是干湿筛后不同土样的 $R_{0.25}$ 和 MWD ,从表 3 可以看出,对比土样 0 ($R_{0.25}=3.86\%$),CFPK 能够显著提高土体中大于 0.25 mm 团聚体的含量,经 CFPK 改性后土体的 $R_{0.25}$ 明显大于未处理的分散土(土样 3 $R_{0.25}=24.82\%$)。

这是因为在干湿筛过程中,水流对土体产生破坏作用,经 CFPK 改性的土样与分散土相比具有更强的水稳性,因此大于 0.25 mm 团聚体的流失量显著下降,使得改性土的 $R_{0.25}$ 远大于分散土。与土样 9(初始 pH 为 7.00、液固比为 2.5:1)相比,土样 2(初始 pH 为 6.00、液固比=1.5:1)的 $R_{0.25}$ 由 19.54% 增大至 23.47%,该项指标提升了 3.93%,可以看出酸性环境下生成的 CFPK 在用量较少的情况下能进一步增大土样的 $R_{0.25}$ 。

从表 3 还可以看出,随着溶液初始 pH 的降低和液固比的提高,土样的 MWD 逐渐增加。对比土样 0($MWD=0.066$ mm),经 CFPK 改性后土样整体的团聚体平均质量直径提高(土样 3 的 $MWD=0.275$ mm)。

这是因为 CFPK 与土样反应后,分散的土颗粒在 CFPK 的作用下逐渐形成团聚体,更好的团聚结构使得土体对外力破坏的抵抗能力提高,在经历干湿筛后团聚结构破坏程度较轻,使得改性土的 MWD 远大于分散土。与土样 9 相比,土样 2 的 MWD 由 0.210 mm 增大至 0.247 mm,该项指标提升了 17.62%,这表明酸性环境下生成的 CFPK 在用量较少的情况下能进一步增大土体的 MWD 。

根据团聚体水稳性试验结果,土中的团聚结构随 CFPK 的加入得到改善,土体水稳性提高。酸性环境下生成的 CFPK 具有更好的改性效果,能够使改性土的团聚程度进一步提高,从而有效增强分散土的团聚体水稳性。

表 3 土样的 $R_{0.25}$ 和 MWD
Table 3 $R_{0.25}$ and MWD of dispersive soil samples

土样编号	溶液初始 pH	液固比	$R_{0.25}/\%$	MWD/mm
0	纯水对照-6.89	2.5 : 1	3.86	0.066
1	6.00	0.5 : 1	15.43	0.179
2	6.00	1.5 : 1	23.47	0.247
3	6.00	2.5 : 1	24.82	0.275
4	6.50	0.5 : 1	11.36	0.174
5	6.50	1.5 : 1	16.58	0.211
6	6.50	2.5 : 1	22.01	0.262
7	7.00	0.5 : 1	10.72	0.154
8	7.00	1.5 : 1	17.00	0.185
9	7.00	2.5 : 1	19.54	0.210

3.4 机理分析试验

3.4.1 酸碱度试验 酸碱度决定了土颗粒表面的电荷特性,与分散性具有正相关性^[17],土体碱性越高,分散性越强。将不同土样按照 1:5 土水比混合,测定悬液 pH 值,试验结果如图 9 所示。

从图 9 可以看出,随着 CFPK 溶液初始 pH 的降低和液固比的提高,土样的 pH 逐渐减小。对比土样 0(pH=9.51),CFPK 能够显著降低土体的 pH(土样 3 的 pH=8.15)。在液固比 0.5:1 条件下,CFPK 降低土样 pH 的效果较为有限,而在液固比 1.5:1 和 2.5:1 条件下,CFPK 能够显著降低土样 pH。这是

因为 CFPK 溶液呈弱酸性，随着溶液用量的增大，能够有效降低土体碱性。与土样 0 相比(pH 为 9.51)，土样 2 和土样 9 的 pH 分别减至 8.23 和 8.39，这是因为降低溶液初始 pH 后，CFPK 中的 H^+ 浓度提高，降低土体碱性的作用增强，从而使得土样 pH 进一步下降。根据酸碱度试验，酸性环境下生成的 CFPK 降低土体碱性的效果有所提升。

3.4.2 孔隙水钙离子测定试验 取含水率达到液限的土样静置 24 h，使孔隙水离子与双电层离子达到平衡，使用离心机提取土样孔隙液，采用 EDTA 法测定其钙离子浓度，分析不同初始 pH 的 CFPK 对于分散土孔隙液中钙离子浓度的影响，试验结果如图 10 所示。

从图 10 可以看出，随着 CFPK 溶液初始 pH 的降低和液固比的提高，土样的钙离子浓度增加。对比土样 0(钙离子浓度 $1.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)，CFPK 能够显著提高土体的钙离子浓度(土样 3 的钙离子浓度 $3.90 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。这是因为分散土孔隙液中的钙离子较少，因此整体浓度较低。CFPK 溶液中含有大量的钙离子，在进入土体孔隙液后，使得土样的钙离子浓度逐渐升高。与土样 0 相比(钙离子浓度为 $1.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)，土样 2 和土样 9 的钙离子浓度分别增至 $3.80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，这是因为降低水溶液初始 pH 后，CFPK 溶液中的钙离子浓度提高，更多的游离态钙离子进入土体孔隙液中，使得土样的钙离子浓度提高。根据钙离子浓度测定试验，酸性环境下生成的 CFPK 提高土体钙离子浓度的效果有所提升。

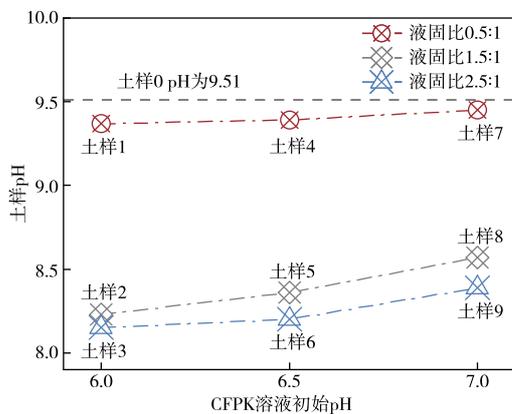


图 9 土样 pH 变化曲线

Fig.9 Soil samples pH variation curves

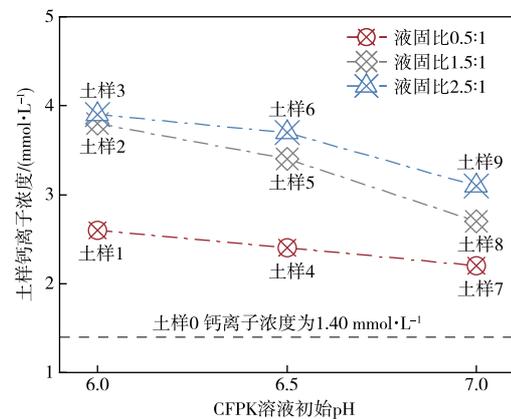


图 10 土样钙离子浓度变化曲线

Fig.10 Soil samples calcium ion concentration variation curves

3.4.3 交换性钠离子百分比试验 交换性钠离子百分比为土体吸附的交换性钠离子与阳离子交换量的比值，用以描述土颗粒对 Na^+ 的吸附作用。通常情况下，其比值越高，分散性越强^[18]。不同土样的测试结果如图 11 所示。

从图 11 可以看出，随着 CFPK 溶液初始 pH 的降低和液固比的提高，土样的交换性钠百分比减小。对比土样 0(交换性钠百分比 = 17.13%)，CFPK 能够有效降低分散土的交换性钠百分比(土样 3 的交换性钠百分比 = 5.46%)。这是因为分散土经 CFPK 改性后 Ca^{2+} 含量有所增加，大量的 Ca^{2+} 与吸附在土颗粒表面的 Na^+ 发生置换反应，同时 CFPK 使得土体的碱性变弱， Na^+ 的赋存环境进一步受到影响，最终导致土样的交换性钠百分比降低，土体的分散性得到抑制。与土样 0 相比(交换性钠百分比为 17.13%)，土样 2 和土样 9 的交换性钠百分比分别降至 6.87% 和 8.34%，这是因为降低初始 pH 后，CFPK 溶液的 pH 进一步下降，并能产生更多的 Ca^{2+} ，因此其改性后土样的交换性钠百分比进一步降低。根据交换性钠离子百分比试验，酸性环境下生成的 CFPK 降低土体交换性钠含量的效果有所提升。

3.4.4 碳酸钙含量测定试验 利用酸洗法测定土样碳酸钙含量，土样 0 的碳酸钙含量为 26.01 g/kg ，将土样 1—土样 9 的碳酸钙含量减去土样 0 的碳酸钙含量，即可得到 9 种土样的碳酸钙生成量，结果如图 12 所示。

从图 12 可以看出，当初始 pH 为 6.00 时，3 种土样的碳酸钙生成量分别为 1.70 g/kg (土样 1)、 5.54 g/kg (土样 2)和 10.40 g/kg (土样 3)；当初始 pH 为 6.50 时，3 种土样的碳酸钙生成量分别为

1.50 g/kg(土样 4)、4.11 g/kg(土样 5)和 8.65 g/kg(土样 6); 当初始 pH 为 7.00 时, 3 种土样的碳酸钙生成量分别为 1.18 g/kg(土样 7)、2.39 g/kg(土样 8)和 5.98 g/kg(土样 9)。

在相同液固比条件下, 随着初始 pH 的降低, CFPK 溶液在土样中的碳酸钙生成量逐渐增加, 对比结果为: CFPK-初始 pH7.00 < CFPK-初始 pH6.50 < CFPK-初始 pH6.00, 即酸性环境下制备的 CFPK 的碳酸钙生成量多于中性环境下制备的 CFPK。这是因为酸性环境下制备的 CFPK 溶液的浓度更高, 更多的碳酸氢钙分解生成碳酸钙, 使土中碳酸钙生成量提高。

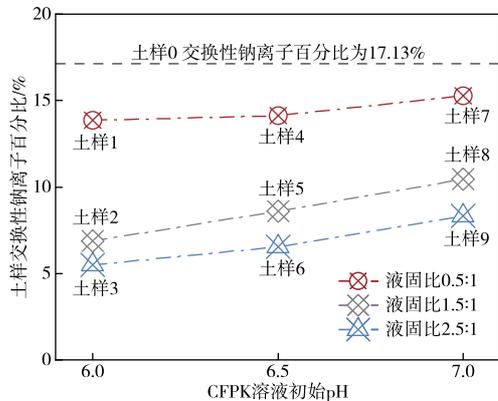


图 11 土样交换性钠百分比变化曲线

Fig.11 Soil samples exchangeable sodium percentage variation curves

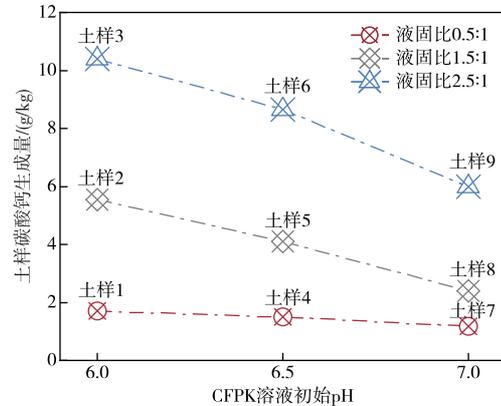


图 12 土样碳酸钙生成量变化曲线

Fig.12 Soil samples calcium carbonate generation quantity variation curves

3.4.5 扫描电镜试验 扫描电镜试验结果如图 13 所示。由图 13(a)可知, 分散土内部呈现多孔隙状的架空结构, 各单元体间孔隙较为细小, 颗粒的排列无明显的定向性, 粒间联结性较差, 叠片体占有一定的比例, 整体的团聚程度较低^[19]; 由图 13(b)可知, 经 CFPK(初始 pH 为 6.00)改性后, 土颗粒间孔隙逐渐减少, 能够观察到胶结物质对土体结构的包裹与填充, 当显示倍数放大后, 可以观察到 CFPK 生成的碳酸钙附着或填充在土颗粒间的孔隙, 形成整体性较好的团聚结构。这表明 CFPK 加入土体后能够生成碳酸钙胶结物质, 改善土体的微观结构^[20]。

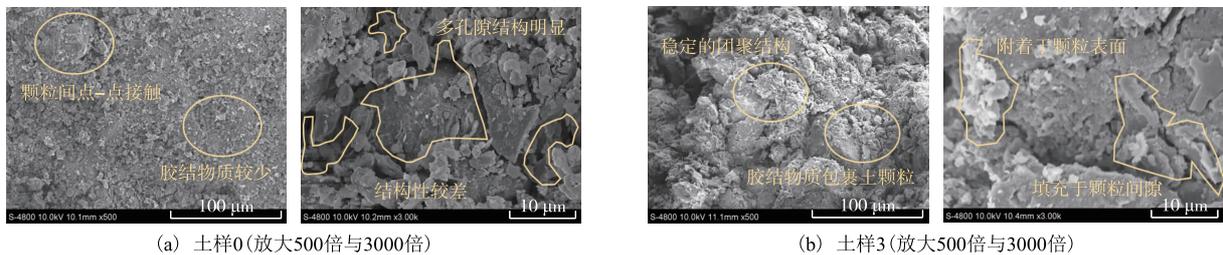


图 13 扫描电镜试验结果

Fig.13 Results of scanning electron microscopy test

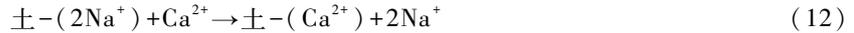
3.5 讨论 综合上述试验结果, 酸性环境优化 CFPK 改性分散土的作用机理主要有以下 3 点:

(1) 黏土颗粒表面暴露出的羟基具有较强的分解趋势(式(10)), 在碱性环境下, H^+ 进入土体孔隙水溶液的趋势增大, 颗粒的有效负电荷增多, 双电层厚度增加, 土颗粒间排斥力升高, 土体产生分散性。与中性环境下生成的 CFPK 相比, 酸性环境下生成的 CFPK 含有更多游离的 H^+ , 能够进一步降低土体碱性, 抑制土中羟基分解, 并使黏土矿物边缘的氧化铝表现为正电性(式(11)), 通过降低双电层厚度使土体絮凝。

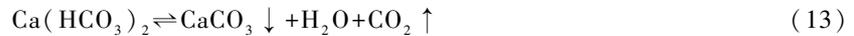


(2) 分散土中含有大量的交换性 Na^+ , 使得土颗粒间双电层厚度增加, 吸引力小于排斥力, 土体

产生分散。与中性环境下生成的 CFPK 相比,酸性环境下生成的 CFPK 含有更多游离的 Ca^{2+} ,与土颗粒表面的交换性 Na^+ 发生置换反应(式(12)),同时有效降低土体碱性,从而减弱土颗粒对 Na^+ 的吸附能力,因此土体交换性 Na^+ 含量下降,双电层厚度变薄,使土体分散性降低。



(3)分散土内部呈架空孔隙结构,颗粒间的胶结物质较少,土体粘结力较低,因此遇水易分散。酸性环境下生成的 CFPK 溶液中含有更多的碳酸氢钙,在土中分解生成碳酸钙(式(13))^[6],填充于颗粒间孔隙,促进了土中团聚体的形成,从而降低土体分散性。



4 结论

(1)随着溶液初始 pH 的降低,岩溶反应平衡后仿岩溶碳酸氢钙溶液钙离子浓度升高。当溶液初始 pH=6.00 时,溶液最终的钙离子浓度达到 $37.30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,高于初始 pH=7.00 条件下的 $26.10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液钙离子浓度提升了 42.91%。因此酸性环境能够提高 CFPK 溶液的钙离子浓度,建议制备仿岩溶碳酸氢钙溶液时采用酸性的水溶液。

(2)CFPK 掺入分散土,能够有效降低土体分散性。当制备水溶液的初始 pH 为 7.00 时,完全消除土样分散性的液固比为 2.5:1;当制备水溶液的初始 pH 为 6.00 时,液固比为 1.5:1 即可完全消除土样分散性,在提升改性效果的同时溶液用量减少了 40%。因此在实际工程中,可采用酸性环境制备的仿岩溶碳酸氢钙溶液对分散土进行改性,在节省用量的同时能保证良好的改性效果。

(3)与中性环境下生成的 CFPK 相比,酸性环境生成的 CFPK 溶液能够在一定范围内进一步降低土体碱性,通过提高土体中钙离子含量,减少分散土的交换性钠百分比,并生成碳酸钙胶结物质,促进团聚结构的形成,使分散土的团聚体稳定性指标 $R_{0.25}$ 和 MWD 分别提升了 3.93% 和 17.62%,土体团聚体水稳性提高,分散性明显降低。

参 考 文 献:

- [1] 樊恒辉,孔令伟.分散性土研究[M].北京:中国水利水电出版社,2012.(FAN Henghui, KONG Lingwei. Study of Dispersive Clay[M]. Beijing: China Water & Power Press, 2012. (in Chinese))
- [2] 邢义川,宋建正,曹国利,等.特殊土渠基与渠坡的稳定[J].中国水利水电科学研究院学报,2011,9(2):81-87.(XING Yichuan, SONG Jianzheng, CAO Guoli, et al. On the stability of the canal foundation and slope[J]. Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2011, 9(2): 81-87. (in Chinese))
- [3] 樊恒辉,张路,杨秀娟,等.分散性土及工程应用的研究进展[J].水利与建筑工程学报,2019,17(3):10-21.(FAN Henghui, ZHANG Lu, YANG Xiujuan, et al. Advances in research and engineering applications of dispersive soil[J]. Journal of Water Resources and Architectural Engineering, 2019, 17(3): 10-21. (in Chinese))
- [4] 赵高文,樊恒辉,陈华,等.基于黏性土分散机制的分散性土化学改性研究[J].岩土力学,2013,34(S2):210-213,228.(ZHAO Gaowen, FAN Henghui, CHEN Hua, et al. Study of chemical modification of dispersive clay based on mechanism of dispersivity of cohesive soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2013, 34(S2): 210-213, 228. (in Chinese))
- [5] 曹建华,蒋忠诚,袁道先,等.岩溶动力系统与全球变化研究进展[J].中国地质,2017,44(5):874-900.(CAO Jianhua, JIANG Zhongcheng, YUAN Daoxian, et al. The progress in the study of the Karst dynamic system and global changes in the past 30 Years[J]. Geology in China, 2017, 44(5): 874-900. (in Chinese))
- [6] 高策,杨秀娟,邱维钊,等.仿岩溶碳酸氢钙改性分散性土的试验研究[J].岩土工程学报,2021,43(8):1565-1572.(GAO Ce, YANG Xiujuan, QIU Weizhao, et al. Stabilized dispersive soil with Calcium Bicarbonate formed by Pseudo-Karstification[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2021, 43(8):

- 1565-1572. (in Chinese))
- [7] 刘再华, DREYBRODT W, 韩军, 等. $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 岩溶系统的平衡化学及其分析[J]. 中国岩溶, 2005, 24(1): 3-16. (LIU Zaihua, DREYBRODT W, HAN Jun, et al. Equilibrium chemistry of the $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system and discussions[J]. *Carsologica Sinica*, 2005, 24(1): 3-16. (in Chinese))
- [8] 余佳辉, 樊恒辉, 张路, 等. 库水环境变化对分散性土工程性质的影响[J]. 人民黄河, 2018, 40(9): 139-143, 147. (YU Jiahui, FAN Henghui, ZHANG Lu, et al. Influence of water environment on engineering properties of dispersive Clay[J]. *Yellow River*, 2018, 40(9): 139-143, 147. (in Chinese))
- [9] 蔡东廷, 樊恒辉, 李星瑶, 等. 仿岩溶碳酸氢钙加固风积沙的试验研究[J]. 水资源与水工程学报, 2023, 34(4): 191-198. (CAI Dongting, FAN Henghui, LI Xingyao, et al. Reinforcement of aeolian Sand with Calcium bicarbonate formed by pseudo-karstification[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2023, 34(4): 191-198. (in Chinese))
- [10] 李永新, 方宾. 作图法求算碳酸钙水溶液的溶解度及 pH 值[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 1999, 22(1): 84-85. (LI Yongxing, FANG Bin. Calculating the soluble point and pH in Calcium carbonate water by drawing figure[J]. *Journal of Anhui Normal University(Natural Science)*, 1999, 22(1): 84-85. (in Chinese))
- [11] 樊恒辉, 李星瑶, 任冠洲, 等. 一种利用泥柱水蚀试验判别分散土的试验装置: ZL202320715105. X[P]. 2023-12-15. (FAN Henghui, LI Xingyao, REN Guanzhou, et al. An experimental device for identifying dispersive soils using the mud column test: ZL202320715105. X[P]. 2023-12-15. (in Chinese))
- [12] ELLIOTT E. Aggregate structure and Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in native and cultivated soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1986, 50(3): 627-633.
- [13] 殷金忠, 唐蛟, 潘飞飞, 等. 城市近郊土地利用变化对土壤团聚体及其结合有机碳的影响[J]. 土壤, 2024, 56(1): 49-55. (YIN Jinzhong, TANG Jiao, PAN Feifei, et al. Effects of land use changes on soil aggregates and associated organic Carbon in urban suburbs[J]. *Soils*, 2024, 56(1): 49-55. (in Chinese))
- [14] 邱维钊, 杨秀娟, 陶然, 等. 仿岩溶碳酸氢钙改良膨胀土试验研究[J]. 长江科学院院报, 2022, 39(5): 106-111. (QIU Weizhao, YANG Xiujuan, TAO Ran, et al. Experimental study on expansive soil improvement by Calcium Bicarbonate formed by Pseudo - Karstification [J]. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 2022, 39(5): 106-111. (in Chinese))
- [15] 赵茜. 微生物诱导碳酸钙沉淀(MICP)固化土壤实验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2014. (ZHAO Qian. Experimental Study on Soil Improvement Using Microbial Induced Calcite Precipitation (MICP)[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014. (in Chinese))
- [16] 王志奎. 碳酸钙与稀盐酸的反应过程探讨[J]. 中学化学教学参考, 1988, 13(3): 13-14. (WANG Zhikui. Discussion on the reaction process between Calcium carbonate and dilute hydrochloric acid[J]. *Secondary School Chemistry Teaching Reference*, 1988, 13(3): 13-14. (in Chinese))
- [17] FAN Henghui, KONG Lingwei. Empirical equation for evaluating the dispersivity of cohesive soil[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2013, 50(9): 989-994.
- [18] RAJAN K, NATARAJAN A, THILAGAM V K, et al. Clay dispersion induced by changes in some soil properties in undulating salt-affected landscapes of southern Karnataka, India[J]. *Current Science*, 2016, 110(5): 874-883.
- [19] 樊恒辉, 路立娜, 李洪良, 等. 不同介质环境条件下黏性土的分散性及其微观结构[J]. 水力发电学报, 2013, 32(4): 193-198. (FAN Henghui, LU Lina, LI Hongliang, et al. Dispersion and microstructure of clayey soil in different medium environments[J]. *Journal of Hydroelectric engineering*, 2013, 32(4): 193-198. (in Chinese))
- [20] 赵卫全, 张银峰, 李娜, 等. 微生物改良膨胀土的胀缩性及耐水性试验研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报(中英文), 2023, 21(4): 350-359. (ZHAO WeiQuan, ZHANG Yinfeng, LI Na, et al. Experimental study on swelling-shrinkage and water resistance of microbial modified expansive soil[J]. *Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research*, 2023, 21(4): 350-359. (in Chinese))

(下转第 183 页)

(上接第 172 页)

Study on the response of Calcium bicarbonate formed by pseudo-karstification to acidic environment and modified dispersive soil

GUO Hongdong^{1,2}, FAN Henghui^{1,2}, WEN Jixiang^{1,2}, GUO Haowei^{1,2},
JU Peng^{1,2}, WU Zhipeng^{1,2}

(1. College of Water Resources and Architectural Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China;
2. Institute of Geotechnical Engineering/Museum of Problematic Rock and Soil, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: To enhance the modification effect of Calcium Bicarbonate Formed by Pseudo-Karstification (CFPK) on dispersive soil, solution index determination tests, dispersibility discrimination tests, aggregate water stability tests, and mechanism analysis tests were conducted by controlling the initial pH of the reaction, in order to investigate the influence of acidic environment on the preparation of CFPK, evaluate the modification effect of CFPK on dispersive soil, and clarify the mechanism of how acidic environment optimizes the CFPK modification of dispersive soil. The results show that: (1) As the solution environment changes from neutral (pH = 7.00) to acidic (pH = 6.00), the calcium ion concentration of CFPK increases from 26.10 mmol · L⁻¹ to 37.30 mmol · L⁻¹ with a 42.91% increase. (2) Under neutral conditions, the mass ratio of the generated solution to dispersive soil required for complete modification is 2.5:1, resulting in a content of aggregates larger than 0.25 mm of 19.54% and a mean weight diameter of 0.210 mm. Under acidic conditions, the required mass ratio is reduced to 1.5:1, with a content of aggregates larger than 0.25 mm of 23.47% and a mean weight diameter of 0.247 mm, representing increases of 3.93% and 17.62% respectively, while the solution usage is reduced by 40%. (3) The increased concentration of CFPK prepared under acidic conditions, with more H⁺ and Ca²⁺ acting on the dispersive soil, further reduces its dispersibility. In practical engineering, the reaction liquid can be prepared under acidic solution conditions to obtain CFPK with better modification effects.

Keywords: dispersive soil; karst system; soil aggregate; pH; mechanisms

(责任编辑: 王学风)