

文章编号:1007-9629(2026)01-0104-09

基于热力学模型的固化土配合比参数优化与宏微观响应分析

葛津宇^{1,2}, 徐菲^{1,*}, 韩雪松¹, 钱文勋¹, 孟星宇^{1,2}

(1.南京水利科学研究所,江苏南京 210029; 2.河海大学水利水电学院,江苏南京 210024)

摘要:通过构建固化土的化学热力学模型,系统预测了含水率、固化剂掺量及掺入方式(内掺与外掺)对固化土矿物组成的影响,并基于预测结果确定了关键配合比参数,制备了相应试样。通过无侧限抗压强度测试、X射线衍射分析与²⁹Si核磁共振谱图表征,系统揭示了固化土宏微观性能对配合比参数的响应机制。结果表明:所建立的热力学模型能够可靠预测不同配合比条件下固化土矿物组成的演化趋势;固化剂掺量对固化土矿物组成影响显著,而对含水率的影响相对较小;固化剂对固化土强度的提升效应主要取决于以下4个因素,即反应产物的总量、产物的 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 、水化铝硅酸盐凝胶在整体胶凝体系中的占比,以及所有胶凝产物的平均链长。

关键词:固化土;热力学模型;配合比参数;固化机制;定量分析

中图分类号:TU526

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2026.01.011

Mix Proportion Parameter Optimization and Macro-Microscopic Response Analysis of Stabilized Soil Based on Thermodynamic Model

GE Jinyu^{1,2}, XU Fei^{1,*}, HAN Xuesong¹, QIAN Wenxun¹, MENG Xingyu^{1,2}

(1. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China;

2. College of Water Conservancy and Hydropower, Hohai University, Nanjing 210024, China)

Abstract: A chemical thermodynamic model to predict the mineral composition of stabilized soil under varying water contents, stabilizer dosages, and incorporation methods (internal and external mixing) was established. Based on the simulation results, key mix proportion parameters were identified and used to prepare representative samples. The macroscopic compressive strength, XRD patterns, and ²⁹Si NMR spectra were analyzed to investigate the response mechanisms of the mix proportion parameters. The results demonstrate that the thermodynamic model reliably predicts the evolution of mineral phases in stabilized soil. The stabilizer dosage significantly influences the formation of reaction products, while water content has a relatively minor effect. The strength development is primarily governed by the total amount of reaction products, the $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ ratio, the proportion of hydrated aluminosilicate gel in the cementitious system, and the mean chain length of all gel phases. These factors should be incorporated into thermodynamic simulations to improve the accuracy of mix proportion design.

Key words: stabilized soil; thermodynamic model; mix proportion parameter; stabilization mechanism; quantified analysis

收稿日期:2025-02-03;修订日期:2025-06-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52109161,52379130);中国博士后科学基金项目(2021M691630);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(Y424001)

第一作者:葛津宇(1998—),男,江苏徐州人,博士生。E-mail:jyge@nhri.cn

通讯作者:徐菲(1989—),男,江苏江阴人,南京水利科学研究所高级工程师,硕士生导师,博士。E-mail:fxu@nhri.cn

固化技术是实现淤泥资源化利用的重要手段^[1-2],已有研究^[3]多通过控制固化剂掺量、初始含水率等核心配合比参数以保证固化土性能的均匀性。然而,即便在相同配合比下,不同区域甚至同一区域的固化淤泥土,其抗压强度等工程性能仍会因淤泥原材料本身性能的波动而存在显著差异^[4]。这种差异性主要源于淤泥的液塑限、颗粒组成、可交换阳离子总量、有机质含量等物理化学特性的变化^[4-5],显著增加了基于经验试错的配合比设计难度。

固化土的工程性能本质上受其组成矿物的种类与含量控制^[6]。因此,建立固化土中矿物组成的预测方法,将有助于优化配合比设计流程,并有效应对淤泥原材料的高变异性。类似地,水泥基材料领域在面对高异质性工业废料资源化利用时,广泛采用热力学模拟方法,实现对掺复杂组分胶凝材料微观结构及耐久性的有效预测^[7]。基于 Cemdata18 等热力学数据库^[8],该手段可准确评估胶凝材料初始组分对水化产物形成的影响^[9]、不同环境下材料的耐久性演化^[10]、混凝土孔隙结构特征^[11]以及水化产物的长期演变规律^[12]。鉴于固化土与水泥基材料在反应机理上具有一定同源性,将热力学平衡理论拓展并用于固化土强度与矿物组成的预测具有可行性。

基于此,本研究拟通过补充淤泥中关键矿物的热力学参数,构建适用于固化土体系的化学热力学预测模型,实现对反应产物的定量预估;结合典型配合比下固化土的力学性能测试与微观结构表征,验证模型可靠性,并揭示配合比参数与固化土宏-微观性能之间的响应机制。研究成果将为变异淤泥原料下的固化剂优选与配合比精准设计提供理论依据,支撑淤泥资源化过程中性能的稳定控制。

1 试验

首先基于淤泥土的矿物组成(质量分数,文中涉及的组成、含量、水灰比等除特别注明外均为质量分数或质量比)及 Cemdata18 热力学数据库^[8],构建适用于固化土体系的热力学模型,模拟不同固化剂掺量(内掺与外掺)及含水率条件下反应产物的演化规律。随后,依据模拟结果优化配合比并制备固化土试样,通过无侧限抗压强度试验、X射线衍射(XRD)

和²⁹Si核磁共振(²⁹Si NMR)等手段,系统表征试样的宏观力学性能与微观结构特征。通过对比模型预测与试验结果,评估热力学模型在产物组成与性能预测方面的准确性与适用性。进一步以微观测试结果为依据,深入解析固化土的反应机制,揭示产物特性与宏观力学行为之间的内在关联,为热力学模型边界条件的修正及基于矿物组分的配合比优化方法提供理论支撑。

1.1 原材料

以清淤淤泥为原料土,经干燥、球磨并过 75 μm 筛后,采用 XRD-Rietveld 全谱拟合法定量分析其矿物组成,结果作为热力学模型的输入参数。原料土矿物组成的 XRD 定量结果如图 1 所示,其主要矿物组成为石英、蒙脱石、钠长石、碳酸钙,相对含量分别为 38%、20%、24%、18%。

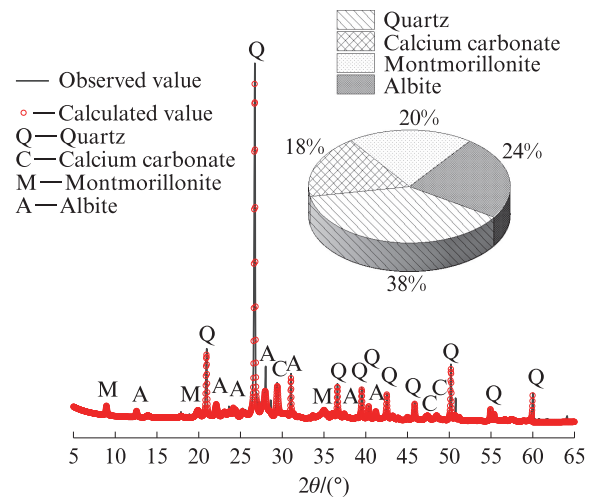


图1 原料土矿物组成的 XRD 定量结果

Fig. 1 XRD quantitative result of raw soil mineral phases

固化剂由水泥与无机盐型碱性激发剂复配而成,热力学模型的反应体系涵盖水泥水化产物及碱-土激发反应产物^[13]。水泥采用海螺牌 P·O 42.5 N 普通硅酸盐水泥;无机盐型碱性激发剂购自南京瑞迪高新技术有限公司,主要成分为 NaOH 与 NaAlO₂,呈黄白色颗粒状,水溶性良好。通过 X 射线荧光光谱(XRF)分析水泥与激发剂的化学组成,结果列于表 1。激发剂掺量按供应方推荐设定为水泥质量的 0.8%。

表 1 水泥和碱激发剂的化学组成

Table 1 Chemical compositions (by mass) of cement and activator

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Residue mass
Cement	24.63	5.93	4.97	54.66	2.28	2.22	0.93	0.01	4.89
Activator		29.14						70.86	

Unit: %

1.2 热力学模型

采用GEMS热力学模拟平台^[14],基于Gibbs自由能最小化原理,构建用于预测固化土体系矿物相演化的热力学模型。根据热力学第二定律,在恒温恒压封闭体系中,化学反应达到动态平衡时,系统的Gibbs自由能($\Delta_r G^0$)趋于极小值,此时各物相浓度分布即为稳定构型。模型通过量化各物相(包括晶体矿物与溶解离子)的标准摩尔生成Gibbs自由能($\Delta_f G^0$),构建由非独立组分构成的多相反应体系,其 $\Delta_r G^0$ 按式(1)计算。

$$\Delta_r G^0 = \sum \Delta_f G^0_{\text{products}} - \sum \Delta_f G^0_{\text{reactants}} = \sum_i \sum_j x_{j,i} u_{j,i} \quad (1)$$

式中: $\sum \Delta_f G^0_{\text{products}}$ 、 $\sum \Delta_f G^0_{\text{reactants}}$ 分别为产物、反应物的标准摩尔生成Gibbs自由能之和; $x_{j,i}$ 及 $u_{j,i}$ 分别为第*i*个物相中第*j*个非独立组分的摩尔分数及化学势,化学势为 $\Delta_f G^0$ 对于该组分的偏微分。判定 $\Delta_r G^0$ 是否达到最小的充分必要条件为:由 $x_{j,i}$ 及 $u_{j,i}$ 所组成的矢量矩阵是否满足Karpov-Kuhn-Tucker条件^[15]。该模型适用于固-液-气多相共存体系,能够模拟矿物在溶液中的溶解-沉淀行为,处理非理想溶液与多相交相互作用下的化学平衡问题,可靠预测多相共存条件下的稳定相组成。

本研究预测一系列固化剂掺量(内外掺)、含水率下,固化土反应产物的演化规律,用以指导配合比参数的优化。根据固化土的相关报道^[4,16],确定模拟方案如表2所示。此后,需根据室内试验对典型配合

比下固化土矿物成分的特征结果,进一步完善模型边界条件,完成热力学模型的修正。

表2 热力学模拟方案

Water content(by mass)/%	Soil stabilizer content(by mass)/%
30	10-30(internal mixing)
30	10-30(external mixing)
20-50	20

模型构建时,定义反应环境为293.15 K、101.325 kPa。由于各类型水化产物和土壤矿物的碱-土激发反应产物均存在结晶沉淀的可能性^[17],因此本研究通过控制反应物与反应产物的类型,对模型预测边界进行额外约束,具体为:反应物为水泥熟料矿物、NaOH、NaAlO₂、钠长石、碳酸钙、蒙脱石和石英;反应产物为水化硅酸钙(C-S-H)凝胶、钙矾石(Aft)、Ca(OH)₂、晶型改变的粘土矿物、钙基沸石、钠基沸石^[18-19]等水泥水化与土壤矿物碱激发产物。此外,由于反应体系具备较为丰富的可交换Na⁺,可与水化产物协同结晶,生成含Na⁺的C-S-H相,即C-N-S-H相。因此以C-N-S-H体系替代托勃莫来石等单一C-S-H体系,作为主要水化产物的模型^[20]。

反应体系所涉物相的热力学数据来源于Cemdata18数据库^[8],黏土矿物的热力学数据由Tardy等^[21]提出的层状铝硅酸盐 $\Delta_f G^0$ 估算方法求得。以典型钠基蒙脱石(Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O₁₀(OH)₂)为例,其 $\Delta_f G^0$ 计算过程如表3所示。

表3 钠基蒙脱石的 $\Delta_f G^0$ 估算方法

Table 3 Estimation of $\Delta_f G^0$ value of Na-montmorillonite

Component	Mole number	Unit molar $\Delta_f G^0$ /(kcal·mol ⁻¹)	Weighted calculation result of $\Delta_f G^0$ /(kcal·mol ⁻¹)
Na ⁺	0.330	-62.6	-20.7
Al ₂ O ₃	1.165	-382.4	-445.5
SiO ₂	3.670	-204.6	-750.9
OH ⁻	2.000	-37.6	-75.2
Na _{0.33} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂	1.000		-1281.8

1.3 宏微观测试

1.3.1 样品制备

依据热力学模拟所得的配合比参数(固化剂掺量分别为土质量的16%、19%、22%和25%,含水率取各配比对应的最优含水率,具体设计依据见第2节),称取干土、固化剂及用水。采用机械搅拌机将物料充分混合均匀。需说明的是,固化剂中的碱性激发剂需预先溶解于水,形成均质溶液后再投入干料中二次搅拌,以确保混合物整体均匀性。试样为 $\phi 50 \times 50$ mm的圆柱体,压实度统一控制为95%,以

保证不同试样在反应初期具有相近的颗粒接触几率与反应起点。养护条件设定为温度20℃、相对湿度大于等于95%。试样在成型1d后脱模,并继续置于该环境中养护至90d龄期。

为精确控制压实度,参照GB/T 50123—2019《土工试验方法标准》对拌和后1h内的混合料进行室内击实试验。测得固化剂掺量为16%、19%、22%、25%时,对应的最优含水率分别为35.8%、36.9%、37.6%、38.4%,最大干密度分别为1.51、1.47、1.43、1.40 g/cm⁻³。

1.3.2 无侧限抗压强度试验

无侧限抗压强度试验依据标准 GB/T 50123—2019 执行。试验采用长春市朝阳试验仪器有限公司生产的电子万能材料试验机,控制加载速率为 1 mm/min。强度测试结束后,为保留样品微观结构并终止水化反应,选取试件芯部碎块进行冻干处理^[22]。具体步骤为:将样品置于液氮中急速冷冻 10 min,随后转移至上海叶拓 YTLG-12A 型冷冻干燥机中,在 -70 °C、真空条件下持续干燥 48 h。最终,将冻干样品研磨至粒径不大于 75 μm,供后续微观测试使用。

1.3.3 微观试验

碱-土体系 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 是影响其力学性能的关键参数。已有研究表明,碱-土激发反应可生成具有不同 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 的沸石类产物^[23],但该结论在水泥-碱-土复合体系中的适用性仍需验证。为此,本研究联合采用 XRD 与 ²⁹Si NMR 技术,系统表征固化土样品的物相组成与微观结构特征,以验证热力学模型的预测准确性,并为模型边界条件的优化提供依据。

XRD 测试使用日本理学 Rigaku SmartLab-9kW 衍射仪,配备 Cu 靶 K α 射线(电压 40 kV,电流 30 mA),

扫描范围 5°~60°(步长 0.02°,扫描速度 2°/min)。²⁹Si NMR 测试采用瑞士 Bruker Avance NEO 600 型核磁共振谱仪,使用 7 mm 固体转子,以四甲基硅烷(TMS)为外标(化学位移 -9.8 ppm),设置共振频率 79.49 MHz,采用单脉冲序列(90°脉宽 5.6 μs,功率 150 W),延迟时间 10 s,转速 5 kHz,累计扫描 1 024 次。

需说明的是,在单纯碱-土体系中观察到的“沸石相”实为类沸石前驱体(具有短程有序结构的 C-N-A-S-H 凝胶相)在碱性环境中经长期脱水缩聚所形成的产物^[13,16,19,23]。该类前驱体在实验室条件下难以精确表征,但通过比对低结晶度相的弥散衍射峰与标准 PDF 卡片中沸石矿物的峰位及相对强度,仍可推断其最终可能形成的沸石类型。为便于表述与分析,本文统一以相应沸石矿物名称指代其类沸石前驱体。

2 基于热力学模型的配合比参数优化

为实现固化土配合比参数的科学优化,本研究基于 Gibbs 自由能最小化热力学模型,系统模拟了不同固化剂掺量与含水率条件下固化土矿物成分的演化规律,结果如图 2 所示。

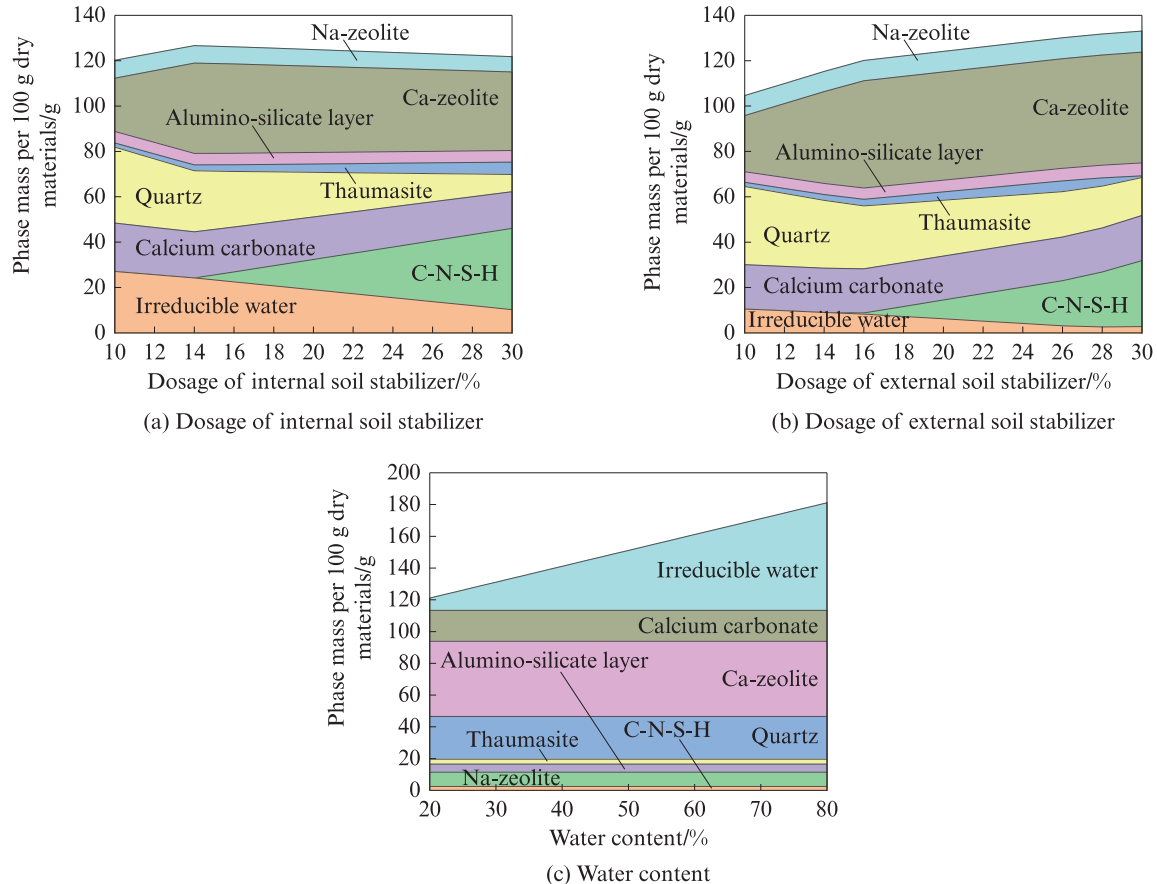


图2 固化土矿物成分的演化规律

Fig. 2 Evolution law of mineral compositions of stabilized soil

由图2可见:(1)无论采用内掺法或外掺法,各类反应产物的生成量均随固化剂掺量的增加而持续增长。当固化剂掺量低于16%干土重时,体系中以钙基沸石为主要反应产物^[17,23],石英含量则相应减少;此阶段,固化剂中的碱性介质促使黏土矿物发生晶型转变,形成结构重构的铝硅酸盐层。当掺量超过16%干土重时,以C-N-S-H为代表的胶凝物质含量开始显著提升^[20]。体系中钙基沸石的生成主要源于黏土矿物与固化剂水解产生的 Ca^{2+} 之间的离子交换反应,而石膏则是反应体系达到平衡时硫元素的主要赋存形态。(2)含水率的变化并未对矿物相组成产生显著影响,仅引起各产物含量在小范围内波动。

基于以上结果,本研究以C-N-S-H生成量出现显著增长的临界点为依据,将固化剂掺量的最小优化值确定为16%干土质量。同时,参照JTG/T 233—2011《水泥土配合比设计规程》中关于水泥掺量(7%~25%)的规定,将25%干土重设定为固化剂掺量的优化上限。鉴于含水率对矿物成分影响微弱,试验统一采用各配比的最优含水率进行制备。

为验证上述优化方案的有效性,本研究采用外掺法配制了固化剂掺量分别为16%、19%、22%和25%的固化土样品,并开展宏-微观测试。样品按“土体+固化剂掺量”规则命名,如掺量16%的样品记为S16。

3 宏微观响应分析与热力学模型验证

3.1 强度发展规律与热力学预测的对应性分析

通过无侧限抗压强度试验得到样品S16、S19、S22、S25固化土的应力-应变曲线,如图3所示。

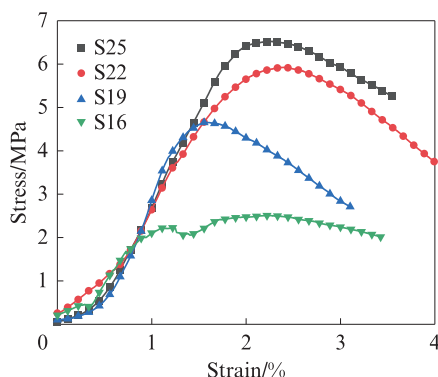


图3 固化土样品的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of stabilized soil samples

由图3可见:(1)固化土的无侧限抗压强度随固化剂掺量增加呈逐步提升趋势。该强度演化规律与热力学模型预测的反应产物总量增长趋势高度吻合,印证了模型在宏观性能预测方面的有效性。(2)

当固化剂掺量由16%增至19%时,强度固化土出现跃升,增幅达77.2%。这一阶段恰好对应热力学模型中C-N-S-H胶凝物质含量的显著增长区,进一步佐证了该模型在识别关键胶结相生成阈值方面的准确性。(4)随着固化剂掺量继续提高,强度增长显著放缓。掺量从22%提升至25%时,强度增幅仅为7.9%,表明胶凝物质对固化土宏观强度的贡献已呈现边际递减效应,二者之间并非简单的线性关系。该现象揭示出当前热力学模型的局限:尽管其可较好地预测产物生成趋势,但在量化胶凝相与宏观力学性能关联方面仍需完善,有必要引入微观结构参数以修正模型边界条件。

为此,本研究进一步对S16~S25系列样品开展微观测试,旨在从矿物组成、胶凝结构及聚合度等角度,系统揭示反应产物与强度性能之间的内在关联,为提升热力学模型的预测精度与适用性提供微观依据。

3.2 矿物组成表征与模型对比

图4展示了原料土及S16、S19、S22、S25系列固化土样品的XRD图谱。由图4可见:(1)在 $28^\circ \sim 34^\circ$ 范围内存在连续的宽化衍射峰,这与文献[19]中结晶度较差的片状硅酸盐及C-N-S-H等非晶相产物的特征相符,表明体系中生成了大量无定形凝胶。(2)固化土中新生成了水钙沸石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)^[23]、十字钙沸石($\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^[16]等钙基沸石,以及八面沸石($\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)^[24]等钠基沸石。这些产物类型与热力学模拟的预测结果完全匹配,验证了模型在产物种类识别方面的可靠性。值得注意的是,上述沸石相均为经典碱激发体系^[23-24]中的典型产物,说明本研究所采用的水泥-碱-土复合体系,其反应路径与产物类型在本质上与单纯碱-土体系具有同源性^[17];水泥组分的引入主要改变了矿物的生成倾向,促使反应更优先地形成钙基产物。基于该结论,建议在后续热力学模拟中,将水钙沸石、钠沸石、八面沸石、十字钙沸石、方沸石和片沸石等已知碱激发产物^[13]纳入边界约束条件,以提升模型的完备性。

反应产物的 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 是调控固化土力学性能的关键因素^[25]。 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 升高虽可能形成结构更复杂、硬度更高的晶体,但也往往伴随凝胶孔隙率增加,从而潜在地劣化微观力学性能。对比图4中各样品衍射峰强度可知,S25样品中高 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 产物(如水钙沸石、十字钙沸石)的信号强于其他样品。这归因于其高固化剂掺量显著强化了碱激发反应,促使蒙脱石中高聚合度的Si—O—Si及Si—O—Al结构解

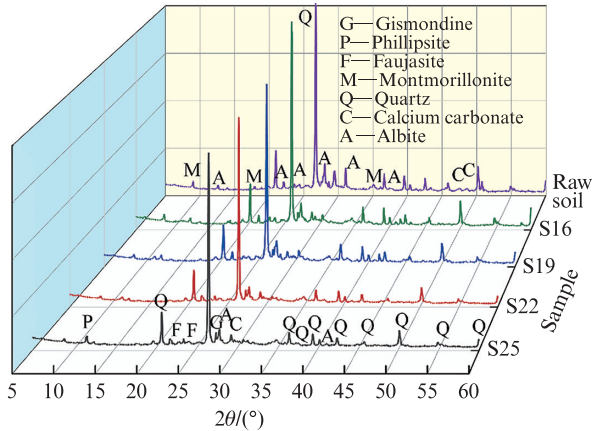


图4 固化土的XRD图谱
Fig. 4 XRD patterns of stabilized soil samples

离,向孔隙液释放出大量低聚合态的Si—O和Al—O基团,从而为高Al/Si比沸石的生成提供了充分的物质基础^[13]。然而,过量生成高Al/Si比沸石相易加剧孔隙网络的扩展,这正是导致强度增长出现边际效应递减(如前文掺量从22%增至25%时强度仅提升7.9%)的重要原因。该现象进一步凸显了对热力学模型中沸石相进行细化分类与约束的必要性。

由图4还可见,从样品S16到S25,新生反应产物的衍射峰强度呈系统性递增,而黏土矿物的衍射信号强度与锐度则逐级弱化。这一动态演变表明:随

着孔隙液OH⁻浓度升高,部分黏土矿物发生晶格重构,转变为变形态铝硅酸盐层;另一部分则经历溶解-再聚合反应,转化为新生矿物相。水泥水化产物与碱激发产物共同构成了固化土强度增长的化学基础,其含量的提升直接贡献于宏观强度的发展。尤为重要的是,上述产物含量变化与黏土矿物的演变规律,均与热力学模拟的预测高度一致,从实验层面有力地印证了模型构建的合理性与预测能力。

3.3 反应产物聚合态分析与力学响应关联

图5为固化土样品S16、S19、S22、S25的²⁹Si NMR分峰拟合图谱,其中不同化学位移值Qⁿ(n=0、1、2、3、4)对应着硅氧键的不同键合形式。位于δ=-71左右的共振峰归属于Q⁰硅氧四面体,主要来源于硅酸盐水泥熟料中的矿物C₃S和C₂S^[17]。在δ=-75、δ=-79左右的峰对应Q¹硅氧四面体中的2种形态(Q¹_a与Q¹_b),其表示二聚体或高聚体中直链末端的硅氧四面体,可认为是短链C-N-S-H结构^[13]。δ=-82、δ=-85左右的峰对应2种长链中间的Q²硅氧四面体结构,其中Q²(mAl)表示铝取代的C-N-A-S-H结构,Q²为纯净的C-N-S-H长链结构^[17]。化学位移δ=-93、δ=-94左右的峰分别对应为Q³硅氧四面体的2种化学形态(Q³_a与Q³_b),代表矿物为蒙脱石等黏土矿物。δ=-108左右的峰对应Q⁴硅氧四面体,

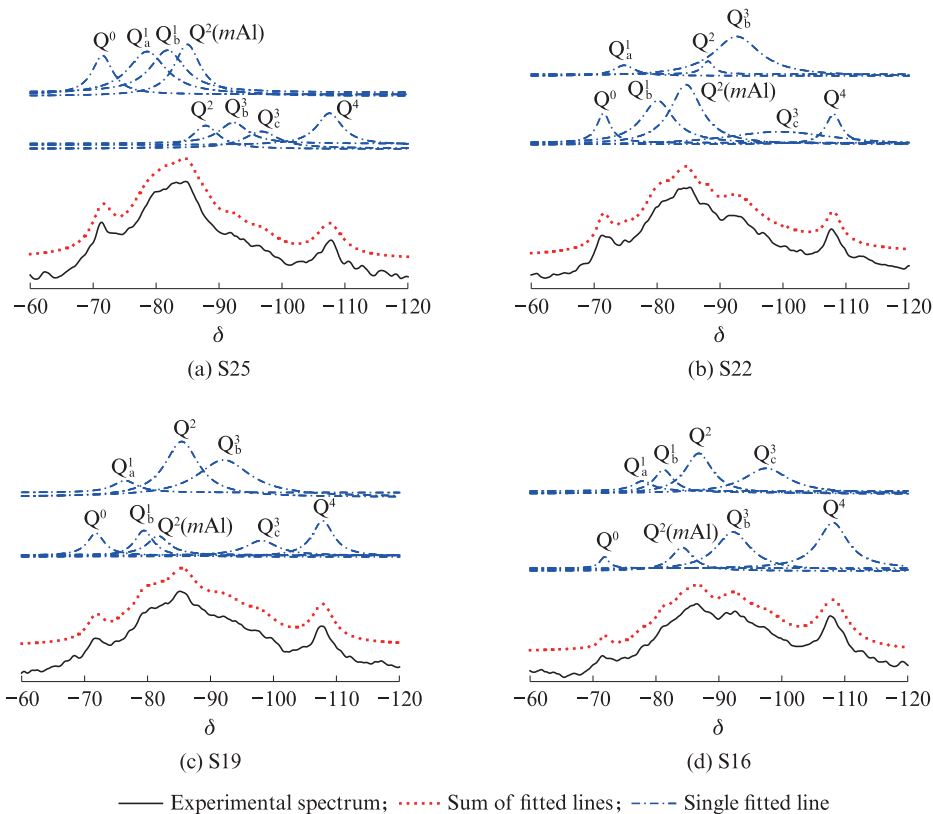


图5 固化土样品²⁹Si NMR分峰拟合后谱图
Fig. 5 Deconvolution results of ²⁹Si NMR spectra for stabilized soil samples

主要为未反应的石英^[13,26]。

通过量化²⁹Si NMR谱图中各Qⁿ峰的累积强度 $I(Q^n)$ 反映各硅氧结构的相对含量,采用平均链长^[28] $(L_{MC}=2 \times (1+I(Q^2)/I(Q^1)))$ 表征化学反应产物的硅链长度,相关计算结果列于表4。由表4可知,样品S25中Q⁰的相对含量显著高于其他样品,归因于其体系内过高的OH⁻浓度抑制了固化剂完全水化^[27],这是固化剂掺量从20%增至25%时固化土强度未显著提升的微观机理之一。值得注意的是,四组样品中反应产物的相对含量 $I(Q_a^1)+I(Q_b^1)+I(Q^2(mAl))+I(Q^2)$ 呈S25(64.28%)>S22(47.20%)>S19(46.94%)>S16(37.41%)的梯度分布,表明反应产物总含量与固化剂掺量成正相关,此趋势与热力学模型计算结果一致,验证了热力学模型的可靠性。由表4可知,样品S25、S22中包含大量的C-N-A-S-H结构凝胶,相关研究^[13]认为其可显著增强固化土的强度。热力学模型定义边界约束时认为C-N-A-S-H在平衡态下均可结晶沉淀为沸石相,虽然这具有理论合理性^[13,17],但核磁试验结果表明C-N-A-S-H也可能维持亚稳态结构而不完全晶化^[20,27],并且C-N-A-S-H凝胶含量会影响固化土强度,因此后续模型需将其作为独立相进行模拟。

表4 分峰拟合后固化土样品各Qⁿ结构的相对含量
Table 4 Relative content of different Qⁿ structure of stabilized soil samples after peak fitting

Sample	$I(Q^n)/\%$								L_{MC}
	Q ⁰	Q _a ¹	Q _b ¹	Q ² (mAl)	Q ²	Q _b ³	Q _c ³	Q ⁴	
S25	10.3	20.6	18.3	17.4	8.0	7.9	7.4	10.2	3.3
S22	5.4	2.9	17.6	24.7	2.0	23.8	17.2	6.4	4.6
S19	5.8	4.4	7.8	6.4	28.4	28.4	7.2	11.7	7.7
S16	1.7	3.2	7.4	8.5	18.3	21.4	17.9	21.7	7.0

由表4可知,样品S25、S22、S19、S16的平均链长分别为3.3、4.6、7.7、7.0。S25样品中明显缩短的链长揭示了高掺量固化剂体系的独特反应机制——强碱性条件加速了固化剂及土壤矿物中高聚合度基团的解聚,导致孔隙液中低聚体浓度增大,从而易形成Q¹主导的短链结构^[13]。这种低聚合度的凝胶网强度较差,使得样品S25在凝胶总量占优的情况下,其强度提升幅度仍低于预期^[29],这从微观结构层面解释了固化土宏观力学响应的非线性变化规律。

4 固化反应机制与热力学模型适用性分析

对本研究涉及的固化土体系而言,其性能发展

遵循“溶解-结晶”这一基本物理化学规律,具体表现为水泥水化反应与土壤矿物碱激发反应的共同作用。水泥水化遵循水泥化学的普遍规律,其熟料矿物水化生成AFt、C-S-H、水化铝酸钙(C-A-H)和Ca(OH)₂等产物,填充土体孔隙并形成胶结网络,从而提升土体强度与稳定性。碱-土激发反应则是在高浓度OH⁻作用下,黏土矿物中的铝硅酸盐高聚体被解聚为低聚体,进而重新聚合生成新的特定产物,进一步填充孔隙、提高土体密实度与强度。

基于上述固化机制可知,固化土的本质是土颗粒与固化材料及其反应产物之间的相互作用,其强度主要来源于胶结与填充效应。反应产物的种类与含量是决定土体强度的关键,而热力学模型能够对此进行有效预测。本研究证实,该模型可为配合比参数设计提供可靠依据。

微观分析进一步揭示,反应产物的结构特征对胶结与填充效果具有显著影响。C-N-A-S-H凝胶因具有含Al—O基团的空间配位结构,其网络骨架较C-N-S-H更为致密,弹性模量也更高^[13];该凝胶在胶结体系中占比的提升,有助于增强固化土的整体力学性能。然而,现有热力学模型尚无法区分C-N-A-S-H与C-N-S-H的相对比例,因此建议在后续模型开发中将C-N-A-S-H作为独立相纳入建模体系。此外,反应产物的 $n(Al)/n(Si)$ 同样是影响强度的重要因素^[25]。较高的 $n(Al)/n(Si)$ 可能形成结构更复杂、刚性更强的晶体,提升局部硬度;但过高的 $n(Al)/n(Si)$ 也会引起凝胶孔隙率上升,削弱微观结构完整性,导致宏观强度降低。因此,在后续热力学模型的输入参数中,有必要将钙基沸石、钠基沸石等细化为水钙沸石、钠沸石、八面沸石、十字钙沸石、方沸石及片沸石等典型碱-土反应产物,以提高模型预测的分辨率。反应产物的平均链长亦是决定土体强度的因素之一^[29],但其随反应龄期动态演化^[30]。由于热力学模型主要反映固化土在长龄期、反应趋近平衡时的物相组成,建议在配合比参数优化时,以物相的长龄期参数作为设计基准。

5 结论

(1)基于Gibbs自由能最小化准则的热力学模型能够有效预测固化土体系中矿物组成的演化规律。固化剂掺量对固化土矿物组成影响显著,使各类反应产物的生成量随其增加而增加;而含水率对矿物相的影响较弱,仅使产物含量出现小幅波动。热力学模型为固化土配合比参数的优化提供了可靠技术支撑。

(2)固化土无侧限抗压强度随固化剂掺量增加呈先快速上升后趋于平缓的趋势。固化剂掺量从16%增至19%时,固化土抗压强度提升77.2%,主要因固化剂水化及土壤矿物碱激发反应生成的大量含Na⁺的C-S-H(C-N-S-H)、类沸石前躯体(C-N-A-S-H)胶凝相与高硬度沸石矿物协同胶结所致;但当掺量从22%增至25%时,固化土强度仅增7.9%。固化剂掺量过高致其水化反应不完全、短链结构产物占比上升,且高 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 沸石相生成加剧体系孔隙网络扩展,三者共同削弱宏观强度提升效应。

(3)本研究固化土的主要沸石产物为水钙沸石、十字钙沸石和八面沸石,与热力学模型预测一致。但该模型存在两方面的局限:一是未区分C-N-A-S-H结构凝胶与沸石相;二是未将沸石产物细化为水钙沸石、钠沸石、八面沸石、十字钙沸石、方沸石以及片沸石等可能的碱激发反应产物。此外,胶凝产物的平均链长对固化土强度具有显著影响,但其随龄期动态演化,配合比参数优化时建议以物相长龄期参数为基准。

参考文献:

- [1] 程书凯,游啸,陈旭勇,等.陶砂对石灰石-煅烧黏土-水泥砂浆性能的影响[J].建筑材料学报,2024,27(1):16-22.
CHENG Shukai, YOU Xiao, CHEN Xuyong, et al. Effect of ceramsite sand on properties of limestone-calcined clay-cement mortar[J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(1):16-22. (in Chinese)
- [2] 苏文轩,宁宝宽,刘剑平,等.水泥与碱激发材料协同固化氯盐渍土的机理研究[J].建筑材料学报,2025,28(1):26-32,41.
SU Wenxuan, NING Baokuan, LIU Jianping, et al. Mechanism study of chlorine saline soil synergistically solidified by cement and alkali-activated materials[J]. Journal of Building Materials, 2025, 28(1):26-32, 41. (in Chinese)
- [3] 丁建文,万星,冯旭松,等.高含水率疏浚淤泥固化土的压缩模型[J].东南大学学报(自然科学版),2019,49(2):369-374.
DING Jianwen, WAN Xing, FENG Xusong, et al. Compression model for solidified soil of dredged clays with high water content [J]. Journal of Southeast University (Natural Science), 2019, 49(2):369-374. (in Chinese)
- [4] LIU L, ZHOU A N, DENG Y F, et al. Strength performance of cement/slag-based stabilized soft clays[J]. Construction and Building Materials, 2019, 211:909-918.
- [5] 葛津宇,韦华,徐菲,等.CSH-蒙脱石界面能对水泥固化蒙脱土抗压强度的影响[J].硅酸盐通报,2023,42(3):827-836.
GE Jinyu, WEI Hua, XU Fei, et al. Influence of CSH-montmorillonite interface energy on compressive strength of cement-stabilized montmorillonite clay[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(3):827-836. (in Chinese)
- [6] 史江伟,朱浩,陈永辉,等.无机填料对水泥固化泥炭土强度的影响[J].建筑材料学报,2024,27(5):439-445.
SHI Jiangwei, ZHU Hao, CHEN Yonghui, et al. Effect of inorganic filler on strength of cement-stabilized peat[J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(5):439-445. (in Chinese)
- [7] LOTHENBACH B, ZAJAC M. Application of thermodynamic modelling to hydrated cements [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 123:105779.
- [8] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 115:472-506.
- [9] BOLTE G, ZAJAC M, SKOCEK J, et al. Development of composite cements characterized by low environmental footprint [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 226:503-514.
- [10] KE X, BERNAL S A, PROVVIS J L, et al. Thermodynamic modelling of phase evolution in alkali-activated slag cements exposed to carbon dioxide[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 136:106158.
- [11] ZAJAC M, SKOCEK J, ADU-AMANKWAH S, et al. Impact of microstructure on the performance of composite cements: Why higher total porosity can result in higher strength[J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 90:178-192.
- [12] LOTHENBACH B, RENTSCH D, WIELAND E. Hydration of a silica fume blended low-alkali shotcrete cement[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2014, 70/71:3-16.
- [13] 徐菲,葛津宇,韦华,等.水泥固化土火山灰反应产物的结构特性[J].浙江大学学报(工学版),2025,59(1):167-176.
XU Fei, GE Jinyu, WEI Hua, et al. Structural characteristics of pozzolanic reaction products of cemented soil [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2025, 59(1):167-176. (in Chinese)
- [14] SMITH B, GSCHWEND B. Paul scherrer institut scientific report 2003. Volume IV: Nuclear Energy and Safety [M]. Switzerland:Paul Scherrer Institute, 2004:109-122.
- [15] WAGNER T, KULIK D A, HINGERL F F, et al. Gem-selector geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models[J]. Canadian Mineralogist, 2012, 50(5):1173-1195.
- [16] KHALIFA A Z, CIZER Ö, PONTIKES Y, et al. Advances in alkali-activation of clay minerals [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 132:106050.
- [17] SKIBSTED J, SNELLINGS R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 124:105799.
- [18] PAPA E, MEDRI V, AMARI S, et al. Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 171(10):76-84.
- [19] MYERS R J, BERNAL S A, PROVVIS J L. A thermodynamic model for C-(N-) A-S-H gel: CNASH-ss. Derivation and validation [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 66:27-47.
- [20] TARDY Y, DUPLAY J. A method of estimating the Gibbs free

- energies of formation of hydrated and dehydrated clay minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(8):3007-3029.
- [21] 柴寿喜, 韩文峰, 王沛, 等. 用冻干法制备微结构测试用土样的试验研究[J]. *煤田地质与勘探*, 2005(2):46-48.
CHAI Shouxi, HAN Wenfeng, WANG Pei, et al. Experiment on artificially- prepared clay samples by freeze drying for SEM[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2005(2):46-48. (in Chinese)
- [22] MARSH A, HEATH A, PATUREAU P, et al. Phase formation behaviour in alkali activation of clay mixtures[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 175:10-21.
- [23] 葛津宇, 徐菲, 韩迅, 等. 水泥固化高岭土物相分布的热力学模型预测研究[J]. *岩土工程学报*, 2025, 47(10):2127-2135. .
GE Jinyu, XU Fei, HAN Xun, et al. Thermodynamic model for predicting mineral phase distribution in cement-stabilized kaolinite systems[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2025, 47(10):2127-2135. (in Chinese)
- [24] GARCÍA-LODEIRO I, CHERFA N, ZIBOUCHE F, et al. The role of aluminium in alkali-activated bentonites[J]. *Materials and Structures*, 2015, 48(3):585-597.
- [25] WANG J W, HU Z L, CHEN Y, et al. Effect of Ca/Si and Al/Si on micromechanical properties of C(-A)-S-H[J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 157:106811.
- [26] 钱文勋, 蔡跃波. 活性激发时粉煤灰硅氧、铝氧多面体结构的变化[J]. *建筑材料学报*, 2009, 12(3):281-284.
QIAN Wenxun, CAI Yuebo. Variation of silicon-oxide polyhedron and aluminum-oxide polyhedron structure in activated fly ash[J]. *Journal of Building Materials*, 2009, 12(3):281-284. (in Chinese)
- [27] 徐菲, 韦华, 钱文勋, 等. 水泥土组成矿物的热重-热力学模拟联用分析[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(4):424-433.
XU Fei, WEI Hua, QIAN Wenxun, et al. Compositional minerals of cemented soil by combined thermogravimetry and thermodynamic modelling [J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(4):424-433. (in Chinese)
- [28] MARTINI F, TONELLI M, GEPPI M, et al. Hydration of MgO/SiO₂ and Portland cement mixtures: A structural investigation of the hydrated phases by means of X-ray diffraction and solid state NMR spectroscopy [J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 102:60-67.
- [29] WANG J W, GAO C, TANG J H, et al. The multi-scale mechanical properties of calcium-silicate-hydrate[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 140:105097.
- [30] 潘钢华, 鲍丙峰, 王宇东. 碳化过程中C-S-H平均链长演变规律[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(3):430-435.
PAN Ganghua, BAO Bingfeng, WANG Yudong. Evolution law of average chain length of C-S-H during the carbonation process [J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19(3):430-435. (in Chinese)