

DOI: 10.11779/CJGE20240426

基于响应面法优化 EICP 溶液配比固化红层泥岩 填料试验研究

余云燕, 郭秋月, 崔文豪, 丁小刚, 杜乾中, 祁国斌

(兰州交通大学土木工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘 要: 为探究脲酶诱导碳酸钙沉淀 (EICP) 技术固化红层泥岩填料的效果和作用机理, 从大豆中提取脲酶, 采用响应面法构建模型对 EICP 溶液配比进行优化研究; 通过无侧限抗压强度试验、膨胀试验、渗透试验及干湿循环下裂隙发育试验检测优化配比下 EICP 溶液的固化效果; 结合 XRD、核磁共振和扫描电镜试验阐释其固化机理。结果表明: 优化后工艺参数胶酶比为 1.5 : 1、脲酶浓度为 100 g/L 和胶结液浓度为 1.4 mol/L; 优化配比下试样的无侧限抗压强度较素土提高了 55.21%, 自由膨胀率和无荷膨胀率分别下降了 25.10%, 45.65%, 饱和渗透系数降低了 90.54%, 干湿循环后红层泥岩填料试样的裂隙大大减少; 固化后红层泥岩填料中碳酸钙含量明显增加, 生成的碳酸钙起到孔隙填充及胶结土颗粒的作用, 降低了试样的大、中孔隙数量。研究成果为 EICP 技术在红层泥岩填料的工程应用提供参考。

关键词: 红层泥岩填料; EICP 技术; 响应面法; 微观分析

中图分类号: TU446

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2025)11-2416-09

作者简介: 余云燕(1968—), 女, 博士, 教授, 主要从事岩土力学、土与结构耦合动力学方面的研究工作。E-mail: yuyunyan@mail.lzjtu.cn。

Experimental study on optimizing ratio of EICP solution to reinforce red mudstone filler based on response surface method

YU Yunyan, GUO Qiuyue, CUI Wenhao, DING Xiaogang, DU Qianzhong, QI Guobin

(School of Civil Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In order to explore the effects and mechanisms of the urease-induced calcium carbonate precipitation (EICP) technology on the solidification of red mudstone fillers, urease is extracted from soybean, and the ratio of EICP solution is optimized by the response surface method. The curing effects of EICP solution under the optimized ratio are tested through the unconfined compressive strength tests, expansion tests, permeability tests and crack development tests under wetting-drying cycles. The curing mechanism is explained by using the XRD, NMR and SEM tests. The results show that the optimized process parameters are as follows: the ratio of gum to enzyme is 1.5 : 1, the concentration of urease is 100 g/L and the concentration of cementing solution is 1.4 mol/L. The unconfined compressive strength of the sample under the optimized ratio is 55.21% higher than that of the plain soil. The free expansion rate and the loadless expansion rate decrease by 25.10% and 45.65%, respectively. The saturated permeability coefficient is reduced by 90.54%. The cracks of red mudstone filler samples are greatly reduced after wetting-drying cycles. The content of calcium carbonate in the red mudstone filler increases significantly after curing, and the generated calcium carbonate plays the role of pore filling and cementing soil particles, reducing the number of large and medium pores in the samples. The research results provide a reference for the engineering applications of the EICP technology in red mudstone filler.

Key words: red mudstone filler; enzymatically induced carbonate calcium precipitation technology; response surface method; microscopic analysis

基金项目: 甘肃省科技计划资助项目 (21YF5GA050); 甘肃省教育厅产业支撑计划项目 (2021CYZC-28) This work was supported by the Science and Technology Project of Gansu Province (Grant No.21YF5GA050), and Industrial Support Project of Education Department of Gansu Province (Grant No. 2021CYZC-28).

收稿日期(Received): 2024-05-07

修回日期(Revised): 2024-09-10

接受日期(Accepted): 2024-10-12

网络出版日期(Online): 2024-10-13

0 引 言

红层泥岩在中国分布广泛, 总面积超 80 万 km², 甘肃红层泥岩分布面积约 7.956 km²。随着西部大开发和“一带一路”建设的深入推进, 甘肃地区的基础设施建设均穿越红层区域, 而该地区的红层泥岩易风化、水稳定性差, 遇水后强度迅速降低。传统改良方法会引起一定的环境问题, 因此, 从环保理念出发, 采用新型生物技术对其强度、膨胀和渗透等方面进行改良研究, 这对提升其应用价值十分必要。

近年来, 人们基于微生物诱导碳酸钙沉积 (MICP) 技术^[1-2], 提出了脲酶诱导碳酸钙沉积 (EICP) 技术, 其在岩土体加固^[3]、污染物治理^[4]、防风固沙^[5]等多个领域的应用都有所突破。Hoang 等^[6]用 EICP 和 MICP 固化土体, 在碳酸钙含量相近情况下, EICP 固化后的土体无侧限抗压强度提升幅度更大。王欢等^[7]将 EICP 技术应用于膨胀土, 改良土的自由膨胀率、无荷膨胀率明显降低, 大豆脲酶产生的沉淀物能提高土体密实性和黏结强度。Nemati 等^[8]应用 EICP 技术改善土体孔隙度, EICP 处理后土体渗透率与未处理土体相比总体降低了 98%。EICP 技术研究大多应用于砂土等粗粒土, 近年来部分学者对黄土、膨胀土进行相关研究, 而对于红层泥岩等特殊土, 目前鲜有文献报道。

EICP 溶液的组成配比, 直接关系到碳酸钙的生成速率、生成量及土体固化效果, 但多数学者对 EICP 溶液配比的研究为单因素分析, 此方法不能考虑到各组成部分之间的交互作用, 具有一定局限性。响应面法是通过建立计算精度较高的回归模型, 并进行定性分析, 展示出影响因素及其交互作用的影响规律, 能够较准确地优化各因素水平的关系配比。目前, 响应面法在 MICP 技术的应用已有一定研究^[9], 将其应用于 EICP 技术固化红层泥岩填料具有一定的可行性。

现有 EICP 固化土体技术研究中, 所采用的处理方法主要包括预混合法、渗透注浆法和喷洒法^[10]。预混合法可制备碳酸钙分布较为均匀的试样, 但固化效果较差; 渗透注浆法易出现试样长度范围内碳酸钙沉淀分布不均匀现象, 适用于渗透系数较大的粗粒土; 喷洒法用于加强土体表面。为保证室内试样固化均匀性, 文中采用预混合法进行试验。

基于此, 以 EICP 溶液改良红层泥岩填料为研究对象, 考虑脲酶浓度、胶结液浓度以及胶酶比 3 个因素对其产生的影响, 通过单因素试验得出各因素的影响规律, 再利用 Design-Expert 软件进行响应面分析得到不同参数组对碳酸钙生成量的影响和优化配比。优

化后的浓度配比通过预混合法固化红层泥岩填料, 再结合强度、膨胀、渗透等试验对改良土体的固化效果进行分析, 最后通过 XRD、核磁共振和扫描电镜试验分析固化红层泥岩的微观作用机制, 以期 EICP 固化技术在红层泥岩填料的工程应用提供一定参考。

1 红层泥岩填料基本物理性质

试验土样取自兰州地区某公路试验段, 将取回的全风化红层泥岩人工破碎, 并过 2 mm 土工筛, 根据规程^[11]进行土工试验, 结果见表 1。

表 1 红层泥岩填料的物性指标

Table 1 Physical indexes of red mudstone filler						
天然含水率/%	最大干密度/(g·cm ⁻³)	最优含水率/%	塑限/%	液限/%	塑性指数	自由膨胀率/%
8.8	1.966	14.2	14.8	34.8	19.9	38.5

2 试验材料与试验方案

2.1 脲酶提取

本文所用大豆为市售大豆, 产地为东北。将大豆放入烘箱 40℃烘 6 h 进行彻底烘干, 再粉碎大豆, 过 100 目筛, 过完筛的豆粉放入冰箱低温干燥密封保存备用。

称取目标豆粉浓度溶液的过筛豆粉, 加入超纯水, 使用磁力搅拌器搅拌豆粉溶液 30 min, 使豆粉与水混合均匀, 低温静置 1 h 后, 使用离心机对溶液进行离心处理, 设置转速 3500 r/min, 温度 4℃, 离心 15 min, 离心结束后, 切勿晃动, 取上清液, 所得溶液即为脲酶溶液, 低温保存备用。前期预试验表明, 脲酶活性随时间的增长而降低, 所以文中采用现制脲酶进行试验研究。文献^[12]表明脲酶浓度与脲酶活性呈线性相关, 因此文中使用的脲酶浓度代指脲酶活性。

2.2 试验方案

根据以往研究选择氯化钙与尿素的物质的量比为 1:1^[13]。对配制 EICP 溶液的 3 个因素进行单因素试管试验, 参数分别选择: 胶酶比 (胶结液与脲酶液的体积比 3:1, 2.5:1, 2:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5)、脲酶浓度 (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 g/L)、胶结液浓度 (0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2 mol/L)。确定各因素优化范围, 为响应面试验作准备。通过试管试验直观地反映碳酸钙的沉淀量及沉淀效率。试验过程中, 恒定试管试验溶液体积为 20 mL, 每组单因素做 3 次平行试验, 控制反应温度为 25±2℃, 由于在预试验中发现胶结液与脲酶在试管中的混合反应速率快, 24 h 后碳酸钙沉淀将不再发生明显变化, 故反应时间取 24 h。

得到优化配比后,采用预混合法将配制好的胶结液(尿素/氯化钙混合液)及脲酶溶液作为水源以最优含水率喷洒到红层泥岩填料中,拌合均匀。

3 EICP 溶液配比优化试验

3.1 单因素试验及试验结果

通过试管试验,分析不同胶酶比、脲酶质量浓度及胶结液浓度对碳酸钙生成量的影响。

在胶结液浓度为 1 mol/L,脲酶浓度为 100 g/L 的条件下,胶酶比由 3:1 到 1:2.5,试验结果如图 1 所示。由图 1 可知,当胶酶比由 3:1 降低到 2:1 时,碳酸钙的生成量呈现上升趋势,并在胶酶比为 2:1 时达到最大,这是由于胶结液中钙离子浓度过高会抑制脲酶活性,从而碳酸钙晶体生成量较低;而随着胶结液占比的逐渐减小钙离子含量降低,碳酸钙晶体生成量亦有所减少。因此,最佳胶酶比为 2:1。

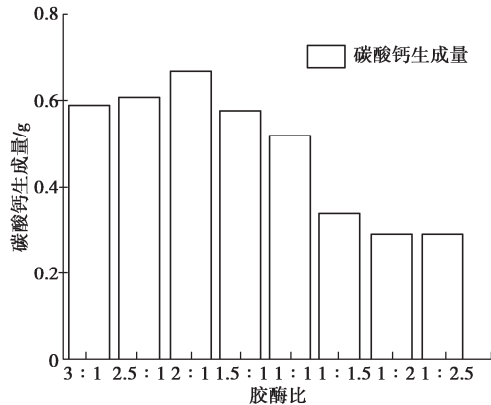


图 1 不同胶酶比下碳酸钙生成量

Fig. 1 Production of calcium carbonate at different gum enzyme ratios

在胶结液浓度为 1 mol/L,胶酶比为 1:1 的条件下,脲酶质量浓度从 20 g/L 增加到 160 g/L,试验结果如图 2 所示。由图 2 可知,在脲酶质量浓度为 20~100 g/L 时,碳酸钙的生成量随着脲酶质量浓度的增大而增大,大于 100 g/L 后碳酸钙生成量处于一个趋于稳定的动态变化,脲酶质量浓度为 120 g/L 碳酸钙生成量有所下降,经重复试验验证,结果无误,处于合理的动态变化之内。原因是:脲酶质量浓度与脲酶活性有密切的关系,随着脲酶质量浓度的提高,脲酶质量溶液的总活性也跟着提高,而其单位质量的大豆脲酶活性则有所降低。因此最佳脲酶质量浓度为 100 g/L 豆粉溶液。

在脲酶质量浓度为 100 g/L,胶酶比为 1:1 的条件下,胶结液浓度从 0.25 mol/L 增加到 2.00 mol/L,试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知,随着胶结液浓度的上升碳酸钙生成

量也呈上升趋势,且胶结液浓度大于 1.5 mol/L 时,胶结液浓度越高碳酸钙生成量上升趋势减缓,这是由于胶结液浓度的增加(即钙离子浓度增加)抑制了酶的活性。仅通过碳酸钙生成量无法直接判断其最优胶结液浓度,辅以碳酸钙产率进行判断。碳酸钙产率通过酸洗法^[14]进行计算。胶结液浓度为 0.5 mol/L 时,碳酸钙产率高,经重复试验验证结果无误。由图 3 可知,适当增大胶结液浓度,碳酸钙产率会增大,但胶结液浓度超过最适宜浓度时,脲酶的作用会受到限制,碳酸钙产率减小,此与吴林玉等^[13]研究结果一致。综上,选取 1 mol/L 碳酸钙生成量及碳酸钙产率均较高的胶结液浓度为最佳胶结液浓度。

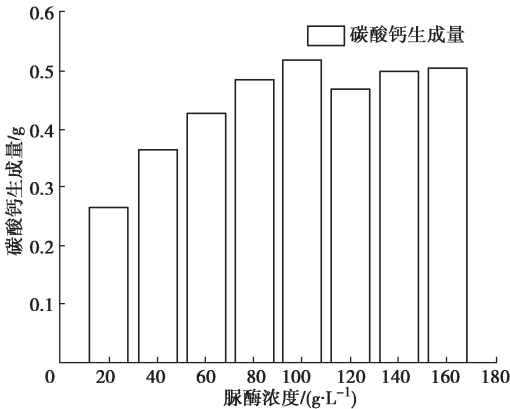


图 2 不同脲酶质量浓度碳酸钙生成量

Fig. 2 Production of calcium carbonate at different urease concentrations

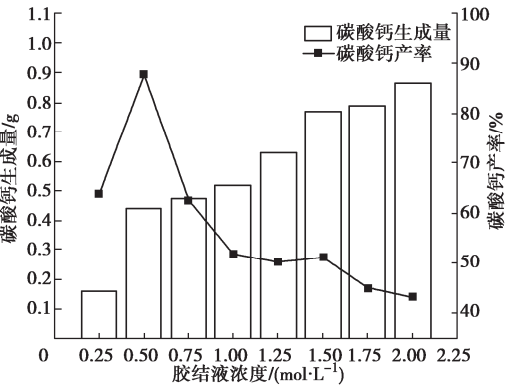


图 3 不同胶结液浓度碳酸钙生成量及产率

Fig. 3 Production and yield of calcium carbonate at different cementing solution concentrations

3.2 Box-Behnken 试验与响应面分析

(1) Box-Behnken 试验设计

通过单因素试验,对胶酶比、脲酶浓度及胶结液浓度对碳酸钙生成量的影响进行了初步优选。针对单因素试验优选后的范围值,设计三因素三水平的 Box-Behnken 试验,以胶酶比(A)、脲酶浓度(B)及胶结液浓度(C)为试验的 3 个主要因素,因素水平设置如表 2 响应面因素分析设计表所列。

表 2 响应面因素分析设计表
Table 2 Design of response surface factor analysis

水平	<i>A</i>	<i>B</i> /(g·L ⁻¹)	<i>C</i> /(mol·L ⁻¹)
-1	1.5 : 1	80	0.5
0	2 : 1	100	1.0
1	2.5 : 1	120	1.5

根据软件 Design-Expert 生成的 Box-Behnken 试验设计表进行试验, 以 *A*, *B*, *C* 为试验因素, 以碳酸钙生成量 (*Y*) 为响应值, 进行 17 组试验, 其中 5 组参数重复试验用于处理试验误差, 试验结果如表 3 Box-Behnken 试验及结果。

表 3 Box-Behnken 试验及结果
Table 3 Box-Behnken tests and results

No.	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>Y</i> /g
1	1.5	80	1.0	0.46
2	2.5	80	1.0	0.43
3	1.5	120	1.0	0.54
4	2.5	120	1.0	0.40
5	1.5	100	0.5	0.16
6	2.5	100	0.5	0.26
7	1.5	100	1.5	0.72
8	2.5	100	1.5	0.68
9	2	80	0.5	0.23
10	2	120	0.5	0.15
11	2	80	1.5	0.57
12	2	120	1.5	0.70
13	2	100	1.0	0.57
14	2	100	1.0	0.55
15	2	100	1.0	0.60
16	2	100	1.0	0.54
17	2	100	1.0	0.57

(2) 数学模型拟合及数据分析

通过利用 Design-expert 12 软件评估 3 个影响因素对碳酸钙生成量的影响, 并确定它们之间交互作用的相对强弱, 得到影响因素与其响应值之间的二次多项式回归方程:

$$Y = -0.014A + 0.013B + 0.23C - 0.028AB - 0.035AC + 0.053BC - 0.033A^2 - 0.078B^2 - 0.078C^2 + 0.57 \quad (1)$$

回归方程中的系数大小代表各因素对响应值的影响能力。试验方差分析结果见表 4。

由表 4 可知, 通过分析二次回归模型的拟合度和显著性, 模型 $P < 0.0001$ 表示模型具有统计学显著性。由方差来源一次项 *A*, *B*, *C* 对应的 *P* 值来看, $P_B > P_A > P_C$, 表明 *C* 项最显著, *C* 对脲酶矿化的碳酸钙生成量的影响最大, 而 *A* 的影响比 *B* 的影响更大。决定系数 $R^2 = 0.9816$, 模型调整决定系数 $R^2_{adj} = 0.9578$, 均接近于 1, 表明该模型预测性良好、拟合度高; 失拟项的 *P* 值为 0.0820 (> 0.05), 影响不显著, 表明该模型能够很好的预测试验结果。综上所述, 可用回归方程模型初步预测分析脲酶固化的碳酸钙生成量大小。

表 4 回归方程方差分析结果
Table 4 Results of regression equation analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值	显著性
模型	0.5185	9	0.0576	41.38	<0.0001	显著
<i>A</i>	0.0015	1	0.0015	1.09	0.3319	
<i>B</i>	0.0012	1	0.0012	0.8979	0.3749	
<i>C</i>	0.4371	1	0.4371	313.99	<0.0001	
<i>AB</i>	0.0030	1	0.0030	2.17	0.1840	
<i>AC</i>	0.0049	1	0.0049	3.52	0.1028	
<i>BC</i>	0.0110	1	0.0110	7.92	0.0260	
<i>A</i> ²	0.0046	1	0.0046	3.29	0.1124	
<i>B</i> ²	0.0240	1	0.0240	17.24	0.0043	
<i>C</i> ²	0.0256	1	0.0256	18.40	0.0036	
残差	0.0097	7	0.0014			
失拟项	0.0076	3	0.0025	4.80	0.0820	不显著
纯误差	0.0021	4	0.0005			
总和	0.5282	16				

(3) 响应面结果分析

利用 Design-Expert 12 软件进行多元拟合得出响应面图和对应的等高线图, 如图 4~6 所示。固定其他因素水平值观察各因素间的交互作用对碳酸钙生成量的影响结果。等高线的形状和曲面图中的陡峭程度可以反映出 2 个因素之间的交互作用对响应值影响的显著情况。

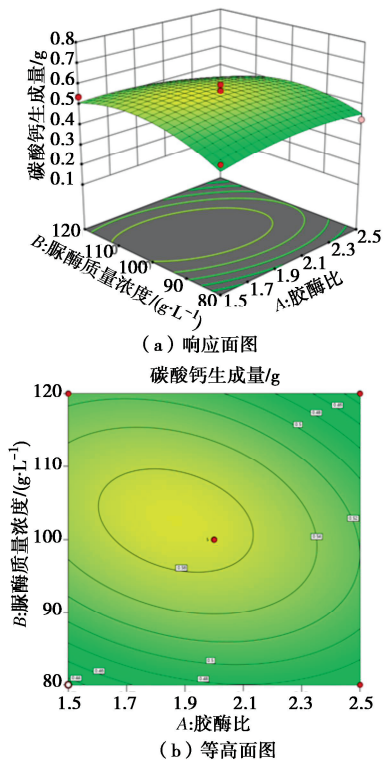


图 4 胶酶比和脲酶质量浓度对碳酸钙生成量影响的响应面和等高面图
Fig. 4 Response surface and contour map of effects of gum enzyme ratio and urease concentration on calcium carbonate production

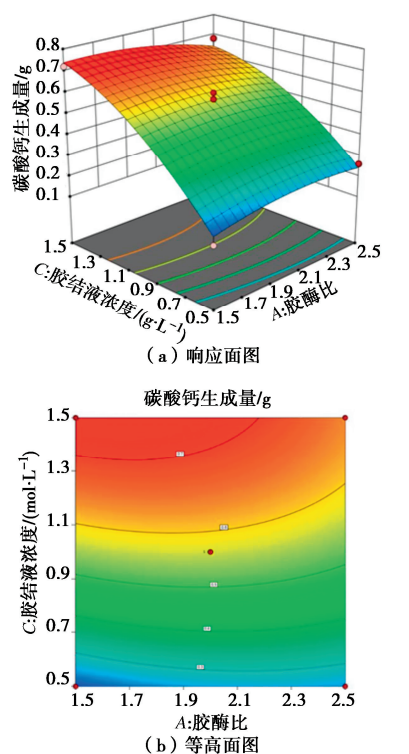


图 5 胶酶比与胶结液浓度对碳酸钙生成量影响的响应面和等高面图

Fig. 5 Response surface and contour map of effect of gum enzyme ratio and cementing solution concentration on calcium carbonate production

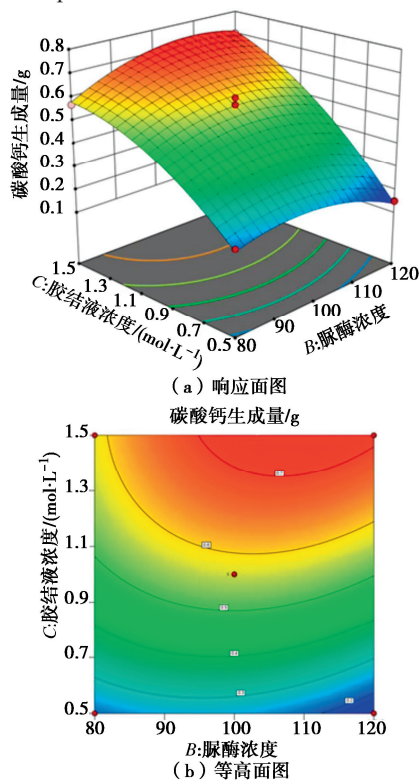


图 6 脲酶质量浓度与胶结液浓度对碳酸钙生成量影响的响应面和等高面图

Fig. 6 Response surface and contour map of effect of urease concentration and cementing solution concentration on calcium carbonate production

(4) EICP 溶液最优配比的确定与验证

通过 Design-expert 12 软件进行的响应面分析显示, EICP 溶液最优配比工艺参数为胶酶比 1.501 : 1, 脲酶浓度 104.314 g/L, 胶结液浓度 1.401 mol/L。此条件下预测碳酸钙生成量为 0.726 g。为验证模型方程的可靠性并考虑实际操作, 将提取条件调整为胶酶比为 1.5 : 1, 脲酶质量浓度为 100 g/L, 胶结液浓度为 1.4 mol/L。在此条件下进行验证性试验并重复验证 3 次, 3 次所得结果分别为 0.7, 0.75, 0.73 g, 平均值为 0.74 g, 与理论值 0.726 g 相比, 相对偏差为 1.89%, 与响应面模型预测拟合效果较好, 证明该模型准确可靠, 所得 EICP 溶液最优配比结果可行, 具有一定参考价值。

4 优化 EICP 溶液固化红层泥岩填料改良效果分析

4.1 试验方案

为进一步验证并分析基于响应面试验所得 EICP 溶液优化配比的可靠性, EICP 溶液优化后对于红层泥岩填料的改良效果, 选取一组以往学者的研究配比^[15]进行对比试验, 设置 3 组试验, 分别命名为素土、配比 1 和优化配比, 具体添加处理液如表 5 不同所示。

表 5 不同处理液配方

Table 5 Different treatment liquid formulations			
试验组	胶酶比	豆粉质量浓度/ (g·L ⁻¹)	胶结液浓度/ (mol·L ⁻¹)
素土	0 : 0	0	0
配比 1	1 : 1	100	0.75
优化配比	1.5 : 1	100	1.40

根据红层泥岩填料最优含水率以处理液为水源喷洒拌合均匀, 通过无侧限抗压强度试验、膨胀试验、渗透试验等验证优化配比下 EICP 溶液的处治效果, 结合 XRD 试验以及核磁共振试验对处理液的改良效果及改良机理进行分析验证。将试验用土在烘箱中 105℃烘干 24 h。配制胶结液, 再将胶结液与酶液按比例混合, 搅拌均匀后快速喷洒到烘干冷却后的红层泥岩填料中, 配制最优含水率为 14.2% 的红层泥岩填料, 控制最大干密度为 1.966 g/cm³, 压实度为 95%。制样完成后, 保鲜膜包裹, 完全密封, 于标准养护箱内养护 7 d。处理液是胶结液与脲酶溶液的混合液, 与相同体积的水制备的试样含水率存在一定差异, 因此, 需对混合液养护处理后的红层泥岩填料进行实际含水率测定, 判断是否满足试验要求。

4.2 无侧限抗压强度试验

对固化后的试样按照规程^[11]进行无侧限抗压强度试验, 试验结果见表 6。

表 6 无侧限抗压强度试验结果
Table 6 Results of unconfined compressive strength tests

试验组	峰值强度/MPa	残余强度/MPa
素土	0.96	0.64
配比 1	1.36	0.34
优化配比	1.49	0.83

由表 6 可知,素土的无侧限抗压强度为 0.96 MPa, 配比 1 及优化配比试样的无侧限抗压强度相较于素土试样的无侧限抗压强度分别提高了 41.67%, 55.21%, 表明 EICP 技术对红层泥岩填料有固化效果。优化后的浓度配比抗压强度相较于配比 1 提高了 13.54%, 表明优化配比的固化效果更加显著。脲酶固化后的红层泥岩填料试样在试样达到屈服以后, 应力应变曲线下降速率大于素土的红层泥岩填料试样, 配比 1 的残余强度低于素土组, 而优化配比对试样残余强度有增强作用。

4.3 膨胀特性试验

(1) 自由膨胀率

根据规程^[11]进行自由膨胀率试验, 为尽量不破坏 EICP 溶液胶结生成的碳酸钙晶体, 保证自由膨胀率测定的准确性, 将红层泥岩填料过 0.5 mm 筛再按拌合法配制土样。每组土样做 2 次平行试验, 且 2 次结果相对误差控制在 1%以内, 得到脲酶的固化对自由膨胀率的影响, 试验结果如表 7 不同处理液下土样的自由膨胀率。由表 7 不同处理液下土样的自由膨胀率可知, 配比 1 对红层泥岩填料膨胀性的抑制作用弱于优化配比。红层泥岩填料素土自由膨胀率为 39%, 经脲酶固化后其自由膨胀率相对于素土降低了 25.1%。

表 7 不同处理液下土样的自由膨胀率
Table 7 Free expansion rate of soil samples under different treatment solutions

试验组	素土	配比 1	优化配比
自由膨胀率/%	39	15.5	13.8

(2) 无荷膨胀率

根据规程^[11]进行无荷膨胀试验, 得到无荷膨胀率随时间变化情况如图 7 所示。经 EICP 固化后的试样优化配比和配比 1 无荷膨胀率分别减少了 45.65%, 22.53%, 未经脲酶处理的红层泥岩填料膨胀性增加速率在 1500 min 后明显趋于稳定, 而经过脲酶矿化后的红层泥岩填料优化配比和配比 1 在试验开始后 700 min 左右开始趋于稳定。

膨胀特性试验结果表明, 脲酶固化作用大大降低红层泥岩填料的膨胀性, 是由于生成的碳酸钙晶体一部分填充了试样孔隙, 另一部分附着到土颗粒表面, 生成“土颗粒-碳酸钙”胶结体, 共同阻隔土颗粒与水

的接触, 使其亲水性减弱, 有效降低其膨胀潜势, 从而达到抑制路基上拱病害的目的。

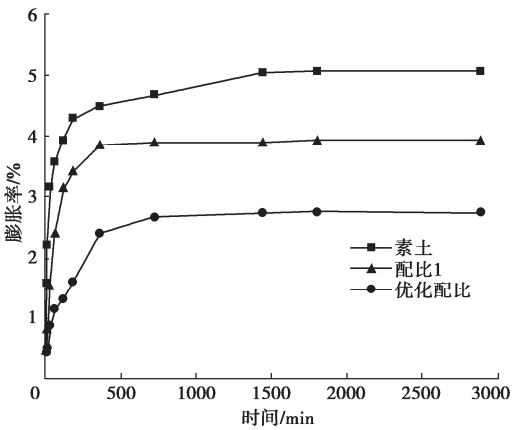


图 7 不同处理液下土样的无荷膨胀率
Fig. 7 Loadless expansion rates of soil samples under different treatment solutions

4.4 干湿循环下 EICP 溶液改良土裂隙发育分析

干湿循环后的裂隙发育试验采用常规的先湿后干的循环方法, 试样尺寸为 $\Phi=61.8\text{ mm}$, $h=20\text{ mm}$ 的环刀试样, 先将制好的试样采用真空饱和法饱和 24 h, 然后置于 45℃ (根据近年来兰州地表温度分布情况确定) 的环境箱中脱湿 24 h, 此为 1 次干湿循环, 如此反复 5 次循环。通过预试验, 配比 1 和优化配比下的 EICP 溶液处理的红层泥岩填料试样裂隙发展情况相似, 文中主要分析优化配比和素土下的土样裂隙发育情况, 如图 8、9 所示。

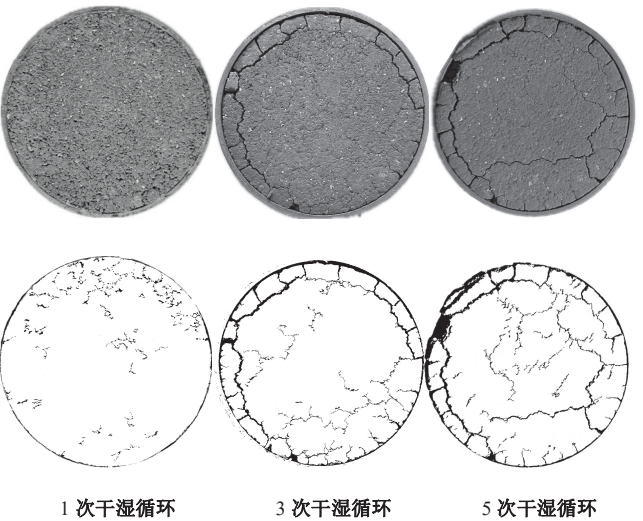


图 8 红层泥岩填料 1, 3, 5 次干湿循环后的裂隙灰度化照片和对应的二值化图像

Fig. 8 Photos and corresponding binarized images of fracture graying after 1, 3 and 5 wetting-drying cycles of red mudstone filler

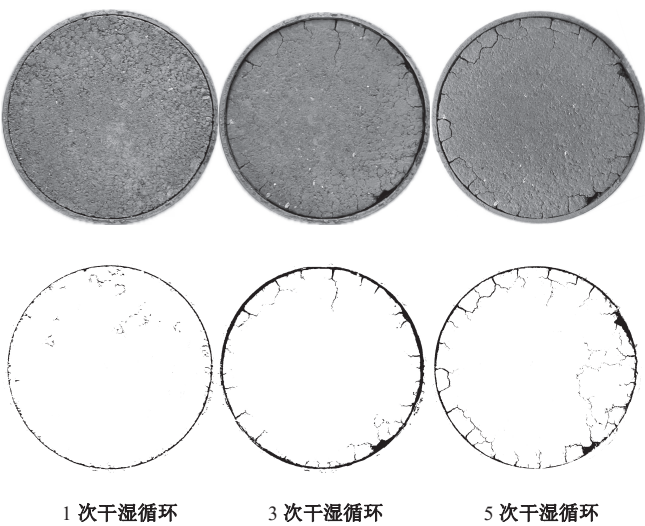


图9 EICP 溶液改良后红层泥岩填料 1, 3, 5 次干湿循环后的裂隙灰度化照片和对应的二值化图像

Fig. 9 Photos and corresponding binarized images of fissure graying after 1, 3 and 5 wetting-drying cycles of red mudstone filler modified by EICP solution

由图 8, 9 可知, 干湿循环后试样的裂缝由外向里扩张, 红层泥岩填料试样在第 1 次干湿循环后出现许多细小且均匀的裂隙, 无明显大裂隙产生; 第 3 次循环后, 裂隙扩张, 有主裂缝产生, 且试样外边界裂隙相互贯通, 有土颗粒掉落, 试样内部分布有细小均匀裂隙; 第 5 次干湿循环后, 试样内部裂隙扩张并延伸, 裂隙明显。EICP 溶液改良土试样在第 1 次干湿循环后, 无明显裂隙产生; 在第 3 次干湿循环后, 出现多条明显但短小均匀的裂隙, 主、次裂隙均有拓宽, 其余区域也有细小裂隙分布; 5 次干湿循环后, 裂隙进一步增多, 裂隙扩张并相互连接。相较于素土, EICP 溶液改良过后的试样联结紧密, 试样表面孔隙明显减少, 裂隙数量减少, 且无大裂缝形成。此外, 素土发育的裂隙较为顺直, 裂隙以“T”型和“Y”型交叉为主, 将试样分割成四边形或五边形, EICP 溶液处理后的试样发育的裂隙多成“Y”型裂隙, 裂隙数量明显减少, 且裂隙宽度也较小, 由此说明 EICP 溶液的掺入对红层泥岩填料的裂隙发育有一定的抑制作用, 提高了其防渗阻滞性能。

4.5 渗透试验

根据尿素水解原理, 脲酶改良红层泥岩填料会在土壤中生成碳酸钙沉淀填充土壤孔隙, 进而改变红层泥岩填料的渗透性。按照规程^[1]通过变水头饱和和渗透试验来测量 EICP 溶液改良前后红层泥岩填料的渗透系数变化。制样完成后采用真空饱和法对试样进行饱和, 测得素土、配比 1 及优化配比试样渗透系数分别为 1.05×10^{-8} , 1.76×10^{-9} , 9.93×10^{-10} cm/s。由此也

说明经过 EICP 溶液固化的试样对渗透性都有很好的抑制作用, 配比 1 及优化配比相较于素土渗透系数分别下降了 83.24%, 90.54%, 优化配比下的 EICP 溶液固化后的红层泥岩填料试样渗透系数下降了两个数量级。

脲酶改良在红层泥岩填料中生成的碳酸钙沉淀填充土壤的孔隙, 加强土体颗粒之间的连接, 降低红层泥岩填料的渗透系数, 提高其抵抗雨水侵蚀的能力。

4.6 微观分析

(1) XRD 试验

经 XRD 试验得到素土土样的主要成分是石英、伊利石及方解石, 添加 EICP 溶液固化后的土样主要成分未发生变化, 但方解石的衍射强度明显增大, 说明土样中 CaCO_3 含量增多, 由此也验证了 EICP 技术脲酶诱导产生碳酸钙沉淀的事实, 且这些碳酸钙主要以方解石晶体的形式存在。

不同配比下衍射图谱大致相同, 但通过对不同配比固化后的红层泥岩填料试样的 XRD 图谱进行分析发现, 各配比下方解石所对应的波峰峰值强度有所不同。通过软件对 XRD 衍射图谱进行方解石含量的定量分析, 探究不同配比下方解石的形成情况。具体占比情况如表 8 所示。

表 8 不同处理液下方解石含量

Table 8 Calcite contents under different treatment solutions			
试验组	素土/%	配比 1/%	优化配比/%
方解石占比	13.00	13.90	14.60

通过表 8 可以看出, 通过 EICP 溶液固化后的红层泥岩填料方解石含量有所增长, 不同配比下方解石生成量有所不同, 优化配比下方解石生成量高于配比 1, 从微观角度验证了碳酸钙的生成量在很大程度上影响了改良土的性质。

(2) 核磁共振试验

通过开展核磁共振试验, 得到处理前后红层泥岩填料的 T_2 分布曲线, 如图 10 所示。由不同配比下的 T_2 谱可以看出, T_2 图谱一般呈现多峰态分布, 通常表现为一个主峰伴随着一个次峰或两个次峰, 经过脲酶固化后的红层泥岩填料 T_2 图谱的主峰和次峰信号幅值减小, 整体面积减小。在相同含水率、干密度、压实度下, 改良后的红层泥岩填料的 T_2 分布曲线最小弛豫时间变化不明显, 而最大弛豫时间均向左移减小。优化配比下的弛豫时间相较于配比 1 与素土组降低幅度更大。

根据孔隙分布图, 对试样孔隙大小进行划分, $T_2 \leq 6.82$ ms 为微小孔隙, $6.82 < T_2 \leq 155.22$ ms 为中孔隙, $155.22 \text{ ms} < T_2$ 为大孔隙。表 9 对不同处理液的红层泥岩填料 T_2 曲线面积进行定量分析, 相较于添加纯

水的红层泥岩填料(即素土组), 配比 1 及优化配比比素土总孔隙分别减少了 19.25%, 20.63%。从 3 个峰所占比可以看出, 配比 1 和优化配比固化后的红层泥岩填料中孔和大孔隙的占比分别降低了 54.99%, 57.39%, 72.22%, 77.78%, 碳酸钙沉淀填充中、大孔隙, 而微小孔隙占比增加, 优化配比对中、大孔隙的填充效果更好。

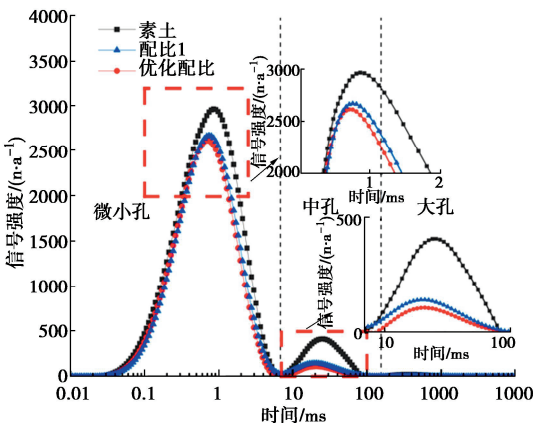


图 10 处理前后红层泥岩填料 T_2 分布曲线

Fig. 10 T_2 distribution curves of red mudstone filler before and after treatment

表 9 不同处理液下红层泥岩填料的 T_2 谱面积

Table 9 T_2 spectral areas of red mudstone filler under different treatment solutions					
试验组	T_2 谱总面积	微小孔隙占比/%	中孔隙占比/%	大孔隙占比/%	总孔隙面积减少比例/%
素土	112099.66	92.13	7.51	0.36	—
配比 1	90525.02	96.52	3.38	0.1	19.25
优化配比	88971.97	96.72	3.20	0.08	20.63

综上所述, 核磁共振试验能较好地反映出 EICP 技术改良前后对红层泥岩填料微观结构的影响。从孔隙分布范围、孔隙总面积等角度验证了优化配比对红层泥岩填料微观孔隙改善效果更好。

(3) 扫描电镜试验

扫描电镜试验得到 EICP 改良前后红层泥岩填料的 SEM 图, 如图 11 所示。因配比 1 与优化配比下扫描电镜试验结果区别不大, 仅对素土和优化配比下的微观形态进行分析。由图 11 可知, 改良后试样曝光强度大于改良前, 表明改良后试样导电性更弱, 符合碳酸钙晶体导电性差的特点; 脲酶改良后生成的碳酸钙晶体填充了土颗粒间的孔隙, 附着在土颗粒表面, 生成“土颗粒-碳酸钙”胶结体, 使改良后试样孔隙率降低、整体性更好。

4.7 EICP 固化红层泥岩填料作用机制分析

从宏观角度分析, EICP 生成的碳酸钙晶体堆积,

包裹土颗粒, 填充孔隙, 使得红层泥岩填料土颗粒“机械”地连接形成一个整体, 从而提高土体强度, 降低膨胀性、渗透性及抑制裂隙发展。

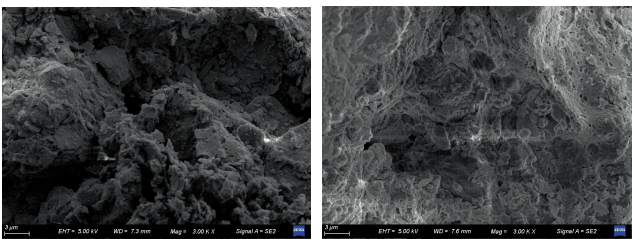
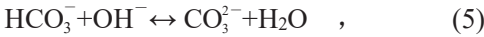
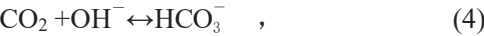


图 11 EICP 改良前后红层泥岩填料的 SEM 图 (3000 倍)

Fig. 11 SEM images of red mudstone filler before and after EICP improvement (3000 times)

从微观角度分析, 验证了脲酶固化作用的机理。通过脲酶催化尿素水解得到碳酸根离子 (CO_3^{2-}), 碳酸根离子与游离的钙离子 (Ca^{2+}) 结合形成碳酸根晶体。具体反应式如下:



通过碳酸钙晶体的沉积, 将离散的土颗粒进行粘结、包裹和对孔隙的填充, 从而改良土体。

5 结 论

(1) 通过三因素三水平的响应面试验, 各因素对碳酸钙晶体生成量的影响程度为: 胶结液浓度 > 脲酶浓度 > 脲酶质量浓度。响应面优化法得到的优化配比为脲酶比 1.5 : 1, 脲酶质量浓度 100 g/L, 胶结液浓度 1.4 mol/L。

(2) 宏观上, 改良后试样无侧限抗压强度相较于素土试样的无侧限抗压强度提高了 55.21%, 自由膨胀率和无荷膨胀率分别下降了 25.10%, 45.65%, 渗透性最终降低了两个数量级, 经历 5 次干湿循环, EICP 溶液改良后的试样裂隙抑制效果明显。

(3) 微观上, 经过脲酶固化的红层泥岩填料, 方解石生成量明显增加; 试样孔隙明显减少, 优化配比总孔隙面积相较于素土减少了 20.63%; 且碳酸钙晶体生成后的作用方式主要是胶结与填充。

利益冲突声明/Conflict of Interests: 所有作者声明不存在利益冲突。All authors disclose no relevant conflict of interest.

作者贡献/Authors' Contributions: 余云燕参与试验设计; 郭秋月完成试验操作与论文写作; 余云燕、崔文豪、丁小刚、杜乾

中参与论文修改;祁国斌参与试验操作。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。The study was designed by YU Yunyan. The experimental operation was completed by GUO Qiuyue, and the manuscript was drafted by GUO Qiuyue. The manuscript was revised by YU Yunyan, CUI Wenhao, DING Xiaogang and DU Qianzhong. The experimental operation was participated by QI Guobin. All the authors have read the last version of paper and consented for submission.

参考文献:

- [1] 刘汉龙, 赵 常, 肖 杨. 微生物矿化反应原理、沉积与破坏机制及理论: 研究进展与挑战[J]. 岩土工程学报, 2024, **46**(7): 1347-1358. (LIU Hanlong, ZHAO Chang, XIAO Yang. Reaction principles, deposition and failure mechanisms and theories of biomineralization: progress and challenges[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2024, **46**(7): 1347-1358. (in Chinese))
- [2] PACHECO V L, BRAGAGNOLO L, REGINATTO C, et al. Microbially induced calcite precipitation (MICP): review from an engineering perspective[J]. Geotechnical and Geological Engineering, 2022, **40**(5): 2379-2396.
- [3] XU K, HUANG M, ZHEN J J, et al. Field implementation of enzyme-induced carbonate precipitation technology for reinforcing a bedding layer beneath an underground cable duct[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2023, **15**(4): 1011-1022.
- [4] LI W L, ZHANG Y H, ACHAL V. Mechanisms of cadmium retention on enzyme-induced carbonate precipitation (EICP) of Ca/Mg: Nucleation, chemisorption, and co-precipitation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, **10**(3): 107507.
- [5] 吴 敏, 高玉峰, 何 稼, 等. 大豆脲酶诱导碳酸钙沉积与黄原胶联合防风固沙室内试验研究[J]. 岩土工程学报, 2020, **42**(10): 1914-1921. (WU Min, GAO Yufeng, HE Jia, et al. Laboratory study on use of soybean urease-induced calcium carbonate precipitation with xanthan gum for stabilization of desert sand against wind erosion[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, **42**(10): 1914-1921. (in Chinese))
- [6] HOANG T, ALLEMAN J, CETIN B, et al. Engineering properties of biocementation coarse- and fine-grained sand catalyzed by bacterial cells and bacterial enzyme[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2020, **32**(4): 04020030.
- [7] 王 欢, 张佳伟, 郭合家. EICP 改良膨胀土的物理力学性质试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2024, **46**(5): 109-116. (WANG Huan, ZHANG Jia-wei, GUO He-jia. Experimental study on physical and mechanical properties of expansive soil improved by EICP[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2024, **46**(5): 109-116. (in Chinese))
- [8] NEMATI M, VOORDOUW G. Modification of porous media permeability, using calcium carbonate produced enzymatically in situ[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, **33**(5): 635-642.
- [9] DONG Y R, GAO Z Q, WANG D, et al. Optimization of growth conditions and biological cementation effect of *Sporosarcina pasteurii*[J]. Construction and Building Materials, 2023, **395**: 132288.
- [10] ARAB M G, ALSODI R, ALMAJED A, et al. State-of-the-art review of enzyme-induced calcite precipitation (EICP) for ground improvement: applications and prospects[J]. Geosciences, 2021, **11**(12): 492.
- [11] 公路土工试验规程: JTG 3430—2020[S]. 北京: 人民交通出版社, 2020. (Test Methods of Soils for Highway Engineering: JTG 3430—2020[S]. Beijing: China Communications Press, 2020. (in Chinese))
- [12] 崔 猛, 符 晓, 郑俊杰, 等. 黄豆脲酶诱导碳酸钙沉淀多变量试验研究[J]. 岩土力学, 2022, **43**(11): 3027-3035. (CUI Meng, FU Xiao, ZHENG Junjie, et al. Multivariate experimental study on soybean urease induced calcium carbonate precipitation[J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, **43**(11): 3027-3035. (in Chinese))
- [13] 吴林玉, 缪林昌, 孙潇昊, 等. 植物源脲酶诱导碳酸钙固化砂土试验研究[J]. 岩土工程学报, 2020, **42**(4): 714-720. (WU Linyu, MIAO Linchang, SUN Xiaohao, et al. Experimental study on sand solidification using plant-derived urease-induced calcium carbonate precipitation[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, **42**(4): 714-720. (in Chinese))
- [14] NEUPANE D, YASUHARA H, KINOSHITA N, et al. Applicability of enzymatic calcium carbonate precipitation as a soil-strengthening technique[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2013, **139**(12): 2201-2211.
- [15] MEHMOOD M, GUO Y C, WANG L, et al. Influence of enzyme induced carbonate precipitation (EICP) on the engineering characteristics of expansive soil[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2024, **49**(10): 14101-14116.