

DOI: 10.11779/CJGE20240732

水泥固化高岭土物相分布的热力学模型预测研究

葛津宇^{1,2}, 徐菲^{*1}, 韩迅¹, 韩雪松¹, 钱文勋¹, 李怀森¹

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

摘要: 针对水泥固化土(水泥土)物相分布的定量分析, 探索提出基于化学热力学模型的新方法。采用物相成分相对简单的商用高岭土, 制备不同水泥掺量、胶浆比, 以及不同剂量 NaOH/KOH 激发的水泥土样品, 并通过 X 射线衍射(XRD)与 ²⁹Si-核磁共振(²⁹Si-NMR)技术对样品的物相分布进行定性和定量表征。基于化学热力学模拟软件 GEMS 和数据库 Cemdata18 构建水泥土热力学模型, 模拟不同水泥掺量和碱激发条件下水泥土的物相成分演化, 并对分析模拟结果与微观表征结果。研究表明: 热力学模型能可靠预测不同配比下水泥土体系的物相分布演化规律; 水泥和外掺碱对土体中高聚合度基团存在不同程度的“溶解-聚合”效应, 并且碱的种类对黏土矿物的解聚及聚合产物的种类与结构特性有显著影响。

关键词: 热力学; 水泥土; 物相预测; 溶解-聚合; 定量分析

中图分类号: TU411

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2025)10-2127-09

作者简介: 葛津宇(1998—), 男, 博士研究生, 主要从事水泥黏土复合材料的研究工作。E-mail: jyge@nhri.cn。

Thermodynamic model for predicting mineral phase distribution in cement-stabilized kaolinite

GE Jinyu^{1,2}, XU Fei¹, HAN Xun¹, HAN Xuesong¹, QIAN Wenxun¹, LI Huaissen¹

(1. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China; 2. College of Water Conservancy and Hydropower, Hohai University, Nanjing 210024, China)

Abstract: In this study, a new method based on a chemical thermodynamic model is proposed to quantitatively predict the phase distribution in cemented soil. Commercial kaolinite with simple phase composition is selected, and a series of cemented kaolinite samples are prepared by adjusting cement content, binder-water ratio, and NaOH/KOH doses. The samples are then characterized qualitatively and quantitatively using X-ray diffraction (XRD) and ²⁹Si-nuclear magnetic resonance (²⁹Si-NMR) techniques, respectively. Then, a thermodynamic model of cemented kaolinite is constructed using the GEMS software and the chemical thermodynamic database Cemdata18, simulating the evolution of mineral distribution in cemented kaolinite under different cement contents and alkali activation conditions. The simulation results are compared and analyzed with the micro-characterization results. The research indicates that the thermodynamic model can reliably predict the mineral distribution evolution in cemented kaolinite. Meanwhile, cement and alkalis have varying magnitude of "dissolution-polymerization" effects on the high polymerization chemical groups in soil, and the type of alkali significantly affects the depolymerization of clay minerals and the type and structural characteristics of the polymerization products.

Key words: thermodynamic; cemented soil; phase prediction; dissolution-polymerization; quantitative analysis

0 引言

组成矿物的种类及含量是决定水泥固化土(水泥土)工程性能关键因素^[1-2]。对水泥土的矿物成分进行快速可靠的定量分析, 对指导新型固化剂的开发以及

揭示反应体系微观作用机制至关重要。然而, 在实际操作中, 准确定量水泥土的矿物成分尚面临较大挑战。

传统定量分析技术, 如 ²⁹Si-核磁共振(²⁹Si-NMR)和 X 射线全谱拟合(XRD-Rietveld)等, 往往存在重

基金项目: 国家自然科学基金项目(52109161, 52309161); 中国博士后科学基金项目(2021M691630); 江苏省自然科学基金项目(BK20230120) This work was supported by Program of National Natural Science Foundation of China (Grant Nos.52109161, 52309161), the Chinese Postdoctoral Science Foundation Program (Grant No.2021M691630), Provincial Natural Science Foundation of Jiangsu (Grant No. BK20230120).

收稿日期(Received): 2024-07-24

修回日期(Revised): 2025-03-23

接受日期(Accepted): 2025-03-26

网络出版日期(Online): 2025-03-27

*通信作者(E-mail: fxu@nhri.cn)

叠特征谱峰难以区分、无定型和微量产物鉴别精度不足,以及计算收敛受主观影响较大等问题^[3-5]。此外,面向长龄期服役的水泥土样品,基于试验检测的定量分析技术还需投入较高的养护时间成本。因此,开发更高效的水泥土物相定量分析和预测技术尤为重要。

近些年,水泥化学的相关研究^[6]表明,基于完备热力学数据库的热力学模拟方法能克服传统定量分析技术的不足,可靠地表征乃至预测水泥基材料体系中晶态及非晶态、主要及次要组成物相的分布^[7]。虽然热力学模拟法在水泥土领域鲜有应用,但考虑到水泥土微观性能提升的化学动力学机制与水泥混凝土基本一致^[4],该方法在水泥土体系应同样具备较为突出的应用前景。

基于上述背景,本文引入化学热力学模型和水泥化学热力学数据库 Cemdata18,以组成物相仅含高岭石与石英的商用高岭土为研究对象,探索构建水泥土的热力学模型。通过控制水泥掺量、胶水比、外掺碱的种类和剂量,制备水泥土样品,并联合 XRD 与 ²⁹Si-NMR 技术对矿物成分进行定性定量表征。基于 XRD 定性表征结果作为模型边界条件,预测水泥土物相分布随原材料配比参数的演化模式,并对比分析预测结果与 ²⁹Si-NMR 定量结果,验证所建立水泥土物相预测模型的准确性,分析偏差来源。

1 研究方案

1.1 模型软件与计算原理

采用地球化学软件 GEMS^[8],基于热力学平衡原理 Gibbs 自由能最小化准则,构建水泥土的热力学模型。Gibbs 自由能最小化准则的核心原理在于:对于恒温恒压的反应体系,反应体系的 Gibbs 自由能 ($\Delta_r G^0$) 最小时化学反应达到平衡状态,此时的物相浓度即是平衡浓度^[9](核心假设)。

热力学模型的数据基础为反应体系组成物相(离子、矿物等)的标准摩尔 Gibbs 生成自由能 ($\Delta_f G^0$)。反应体系的任意组成物相均由 1 个或多个非独立组分(DC)构成,并根据式(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 $\Delta_f G^0$ 之和; $x_{j,i}$ 及 $u_{j,i}$ 分别为第 i 个物相中第 j 个 DC 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^[10]。

1.2 模拟方案

为预测不同水泥掺量、碱的种类和剂量下水泥土的组成物相,根据《水泥土配合比设计规程: JGJ/T 233—2011》相关规定,设置水泥掺量范围为 7.5%~25%,同时将水泥与水的质量比(胶水比)固定为 0.25,以确保样品中水泥及黏土矿物在反应过程中可充分溶解。此外,由于常用碱性外加剂在水解时通常释放 OH⁻以及碱金属离子,因此根据 Khalifa 等^[11]的报道,选取 NaOH 与 KOH 作为外掺碱,并设置相对广泛的剂量范围 0.1~10 mol/L。模拟方案如表 1 所示。

表 1 热力学模拟方案

Table 1 Program for thermodynamic modelling

胶水比	水泥掺量	NaOH/KOH 浓度	备注
	7.5%~25%	—	普通水泥土
0.25	7.5%	0.1~10 mol/L	碱改性水泥土
	25%	0.1~10 mol/L	

1.3 原材料与微观试验方案

(1) 原材料

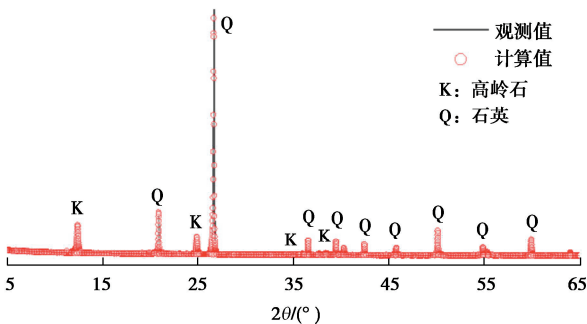
原材料为去离子水、P·O 42.5 普通硅酸盐水泥、300 目商用高岭土、分析纯级 NaOH 及 KOH。由于水泥熟料与黏土矿物均具备水化能力,因此根据《水泥密度测定方法: GB/T 208—2014》,采用无水煤油为分散剂,测得水泥的密度为 3.03 g/cm³,高岭土的密度为 2.60 g/cm³。

水泥的化学成分由 X 射线荧光分析(XRF)测得,结果如表 2 所示。高岭土的矿物成分为 73%的高岭石和 27%的石英,根据《土工试验方法标准: GB/T 50123—2019》采用 XRD 技术鉴别,并进一步联合 XRD 全谱拟合法与 ²⁹Si-NMR 技术进行成分定量,结果如图 1(a),(b)所示。需指出,图 1(b)中 ²⁹Si-NMR 的峰型分解表明,高岭土的 Si-O 基团聚合形态仅含 Q³和 Q⁴,分别代表高岭石^[11]和石英^[12],说明高岭土中基本不存在其他硅酸盐和铝硅酸盐相。

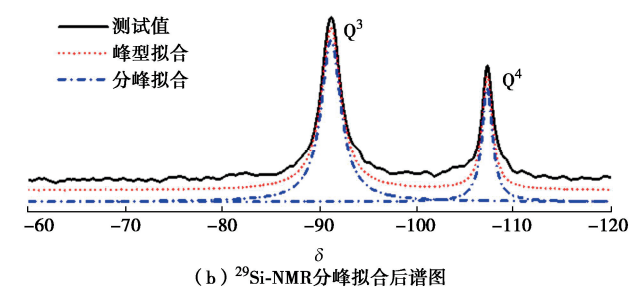
表 2 水泥化学成分

Table 2 Chemical composition of cement 单位: %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
21.97	5.48	3.45	65.40	1.30	1.71	0.65	0.01



(a) XRD谱图



(b) ²⁹Si-NMR分峰拟合后谱图

图 1 高岭土成分的定量分析

Fig. 1 Quantitative analysis of kaolinite

(2) 配合比

根据表 1 的模拟方案, 在给定的水泥掺量及碱溶液浓度范围内, 按梯度选取代表性配合比制备水泥土样品进行矿物成分的 XRD 定性分析, 并以“土体+水泥掺量+碱的类型和掺量”的方式命名, 如: 水泥掺量 7.5%、NaOH 掺量 1 mol/L 的水泥土记为 S7.5N1。样品配合比及命名如表 3 所示。

表 3 水泥土样品配合比及命名

Table 3 Mixture proportion and naming for cement-stabilized soils

样品种类	命名	水泥掺量	碱
普通水泥土	S7.5	7.5%	—
	S15	15%	
	S25	25%	
碱改性水泥土	S7.5N1	7.5%	1 mol/L NaOH
	S7.5N3		3 mol/L NaOH
	S7.5N8		8 mol/L NaOH
	S7.5K1		1 mol/L KOH
	S7.5K3		3 mol/L KOH
	S7.5K8		8 mol/L KOH
	S25N1	25%	1 mol/L NaOH
	S25N3		3 mol/L NaOH
	S25N8		8 mol/L NaOH
	S25K1		1 mol/L KOH
	S25K3		3 mol/L KOH
	S25K8		8 mol/L KOH

进一步选取部分样品进行 ²⁹Si-NMR 测试, 根据样品核磁图谱中 Si-O 基团不同化学聚合态 Qⁿ 的峰型分解结果, 定量对应矿物的相对含量。对于普通水泥土体系, 选取样品 S7.5、S15 以及 S25。对于碱改性水泥土体系, 由于 Feng 等^[13]指出, OH⁻浓度 8~10 mol/L 下黏土矿物的化学活性易被激发, 因此水泥和外掺碱溶解释放 OH⁻的叠加效应, 选取样品 S7.5N8、S7.5K8、S25N8 以及 S25K8 进行 ²⁹Si-NMR 测试。

(3) 样品制备

根据表 3 所述配合比, 采用 JJ-5 型水泥胶砂搅拌机拌和原材料。对于碱改性水泥土样品, 需预先将 NaOH/KOH 溶于水, 并待溶液降至室温后再加入干料中搅拌。样品成型模具为单孔体积 20 mm×20 mm

×20 mm 的六联钢模。

在原材料称取和样品成型方面, 由于水泥土是典型的多相体系, 为尽量确保不同反应物间可充分接触并发生物质交换, 同时考虑样品压制成型的实际情况, 因此在实际成型时根据原材料密度和模具体积的 97% 称取高岭土、水泥和溶液, 并将全部拌合物以静压法压入模具。

样品的养护条件为 20℃、RH 95%、龄期 90 d。养护至预定龄期后, 采用冷冻干燥法中止水化, 随后研磨过 300 目筛, 以进行 XRD 及 ²⁹Si-NMR 测试。

1.4 微观测试方法

(1) XRD 测试

XRD 测试设备为日本理学 Rigaku SmartLab-9Kw 衍射仪, 测试参数为 Cu 靶 K_α 线, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描速率为 2°/min, 扫描范围为 5°~60°, 步长 0.02°。

(2) ²⁹Si-NMR 测试

²⁹Si-NMR 测试设备为 Bruker 公司的 Avance NEO 600 型核磁共振谱仪, 固体样品转子直径 7 mm, 共振频率 79.49 MHz, 并以四甲基硅烷为 ²⁹Si 化学位移值标样, 化学位移值为 -9.8。测试采用单脉冲序列采样, 对应 90° 的脉冲宽度为 5.6 μs, 脉冲能量 150 W, 对应 90° 的延迟时间 D1 为 10 s。转子旋转速度为 5 kHz, 扫描次数 1024 次。

基于 XRD 的矿物成分定性分析结果, 对获取的 ²⁹Si-NMR 图谱进行峰型分解, 得到样品 Si-O 基团的 Qⁿ (n=0, 1, 2, 3, 4) 累积强度 I (Qⁿ), 以此定量样品中组成矿物的相对含量。Qⁿ 的相关解译如表 4 所示。

表 4 ²⁹Si-NMR 的图谱解译

Table 4 ²⁹Si-NMR spectra interpretation

Q ⁿ	化学位移	化学基团	代表矿物
Q ⁰	-66~-73	孤立的硅氧四面体	C ₃ S、C ₂ S
Q ¹	-73~-82	二聚体中的硅氧四面体	—
Q ²	-82~-88	长链中的硅氧四面体	M-(A)-S-H
Q ³	-88~-98	层中的硅氧四面体	高岭石 ^[11]
Q ⁴	-98~-129	网状结构中的硅氧四面体	石英 ^[12]

2 微观物相的定性定量与半定量表征

2.1 普通水泥土体系

图 2 为水泥掺量对普通水泥土 XRD 衍射特征的影响。图中表明, 普通水泥土的主要晶相化学反应产物为 Ca(OH)₂ 与钙十字沸石 (Ca[AlSi₃O₈]₂·6H₂O), 同时谱图中存在连续且弥散的衍射峰, 由非晶相的水泥水化产物和沸石前驱体^[14]产生, 包括 M-S-H、M-A-S-H、M-A-H (M=Na, K, Ca)。钙十字沸石是碱激发

黏土矿物相关研究^[12]常见的激发产物,说明水泥对土体矿物存在激发效应。由于沸石相的生成条件较为苛刻,需要铝硅酸盐在碱性环境中经长龄期的脱水聚合,方可形成具备一定三维网络结构特征的晶体结构^[15],因此水泥系固化土中沸石相的结晶度较差,具体表现为 XRD 谱图中峰型不尖锐。此外,沸石相在未以晶体结构析出时,多以非晶相的沸石前驱体结构存在。因此钙十字沸石的生成一方面表明反应体系中存在大量的沸石前驱体,另一方面表明反应体系中的 Si-O 基团和 Al-O 基团间存在聚合趋势。

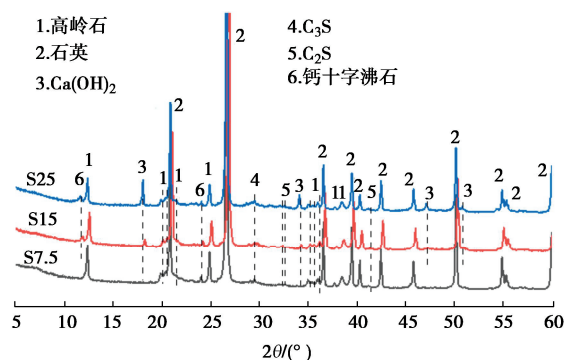


图2 水泥掺量对水泥土 XRD 衍射特征的影响

Fig. 2 Influence of cement mass fraction on XRD diffraction characteristics of cemented soils

对样品 S7.5、S15 和 S25 的 ²⁹Si-NMR 解译结果如图 3 所示。为使拟合图谱与原图最大程度匹配,本研究根据 TONELLI 等^[16]、BROUGH 等^[17]对 Si-O 基团的聚合形态分类,将 Q¹ 区域分解为 Q^{1a} 与 Q^{1b},化学位移分别为-75, -79 左右,将 Q² 区域分解为 Q^{2(I)} 和 Q^{2(II)},Q^{2(II)} 的化学位移为-85 左右,Q^{2(I)} 的化学位移在 Q^{2(II)} 与 Q¹ 位移之间。

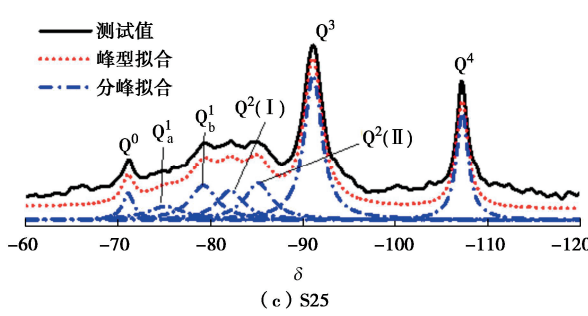
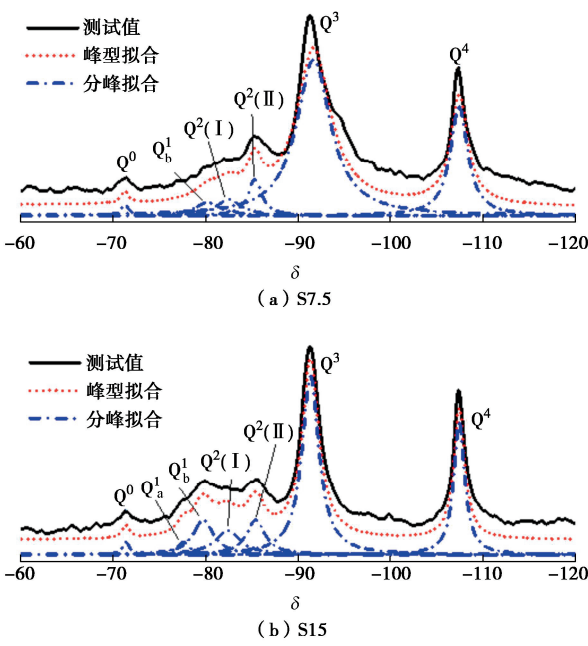


图3 不同水泥掺量水泥土试样 ²⁹Si-NMR 分峰拟合后谱图

Fig. 3 Deconvolution demonstration of ²⁹Si-NMR spectra for cemented soil samples with different cement addition

基于分峰拟合结果计算各 Qⁿ 结构的相对含量 I (Qⁿ), 结果如表 5 所示。

表5 分峰拟合后不同水泥掺量试样各 Qⁿ 结构的相对含量

Table 5 Relative content of different silicon sites of samples with different cement additions obtained from deconvolution demonstration of ²⁹Si-NMR spectra

样品编号	相对含量 I/%						
	Q ⁰	Q ^{1a}	Q ^{1b}	Q ^{2(I)}	Q ^{2(II)}	Q ³	Q ⁴
S7.5	1.0	0.0	4.1	4.6	6.0	62.0	22.3
S15	1.3	2.4	10.4	8.9	9.6	45.5	21.9
S25	4.2	6.6	12.6	10.5	13.3	35.4	17.5

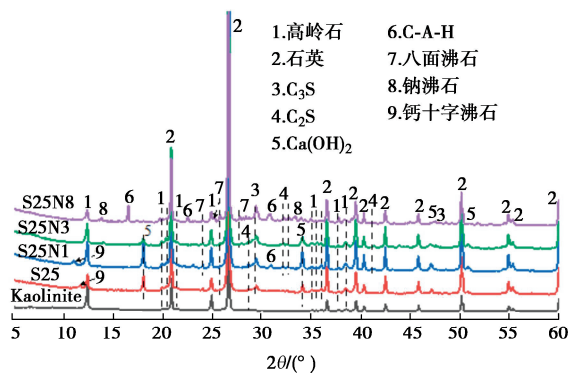
基于 XRD 与 ²⁹Si-NMR 谱解译结果可知,样品 S7.5、S15 以及 S25 中水泥熟料矿物的相对含量 I (Q⁰) 分别为 1.0%, 1.3%, 4.2%; 化学反应产物 Q¹+Q² 的相对含量 I (Q^{1a}) + I (Q^{1b}) + I (Q^{2(I)}) + I (Q^{2(II)}) 分别为 14.7%, 31.3%, 43.0%; 高岭石 Q³ 的相对含量分别为 62.0%, 45.5%, 35.4%; 石英 Q⁴ 相对含量分别为 22.3%, 21.9%, 17.5%。

2.2 碱改性水泥土体系

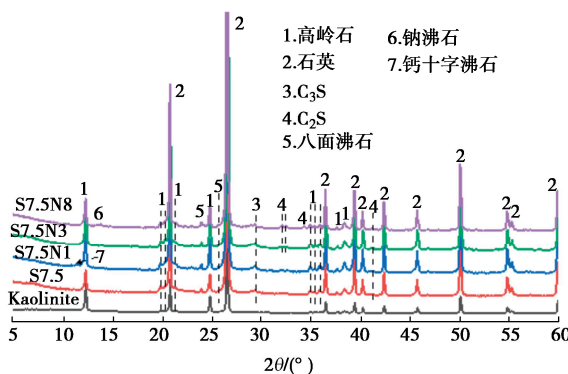
图 4 为水泥掺量 25%, 7.5% 时, 碱种类及掺量对水泥土 XRD 衍射特征的影响。结果表明, 无定型产物产生的连续衍射峰是改性水泥土反应产物的主要衍射特征, 并且水泥掺量 25% 时, 样品中还产生显著的 Ca(OH)₂ 衍射峰。掺入 NaOH 后, 水泥土中新生成了 C-A-H、八面沸石 (Na(AlSi₅O₁₂)·4H₂O) 和钠沸石 (Na₂Al₂Si₃O₁₀·2H₂O)。掺入 KOH 后, 在其对体系铝硅相化学基团聚合度与液相环境 K⁺ 浓度共同提升的作用下, 水泥土中的高岭石出现伊利石化现象。

由图 4 可知, 高岭石的衍射峰强度随着掺入碱的增多呈下降趋势, 此现象归因于体系内的碱-土激发反应持续增强。伴随碱掺量由 0 提升至 8 mol/L, 由 NaOH 激发的水泥土中沸石相产物逐渐由低 Al/Si 比的八面沸石 (Al/Si=0.2) 和钙十字沸石 (Al/Si=0.33) 演化为 C-A-H 以及高 Al/Si 比的钠沸石 (Al/Si=0.66), 由 KOH 改性的水泥土中未能生成高 Al/Si 比的沸石和

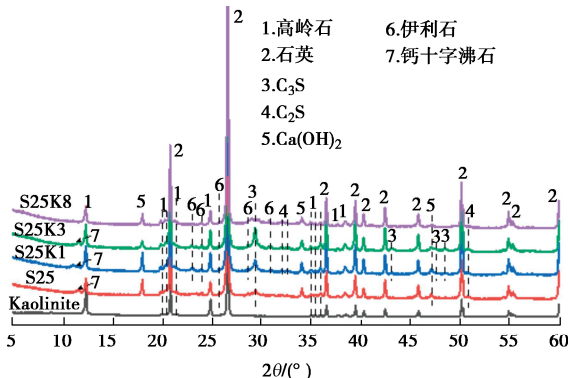
C-A-H, 这表明水泥土中 Al-O 基团在高浓度 Na^+ 作用下, 更倾向与阳离子聚合为 M-A-H 以及高 Al/Si 比的 M-A-S-H 结构。



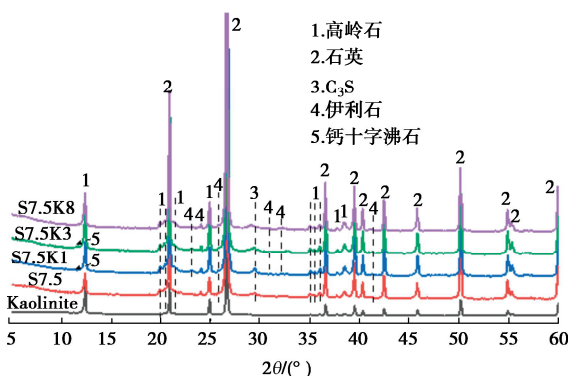
(a) NaOH 掺量对 25% 水泥掺量水泥土 XRD 衍射特征的影响



(b) NaOH 掺量对 7.5% 水泥掺量水泥土 XRD 衍射特征的影响



(c) KOH 掺量对 25% 水泥掺量水泥土 XRD 衍射特征的影响



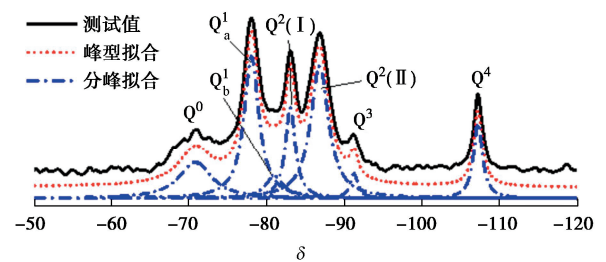
(d) KOH 掺量对 7.5% 水泥掺量水泥土 XRD 衍射特征的影响

图 4 碱种类与掺量对水泥土 XRD 衍射特征的影响

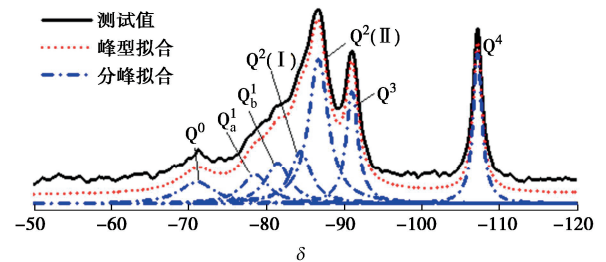
Fig. 4 Influence of alkali type and dosage on XRD diffraction characteristics of cemented soils

水泥掺量 25% 的样品中, Ca(OH)_2 的衍射峰强度随碱的掺量增加呈先增后降的趋势。低碱掺量下, Ca(OH)_2 衍射强度的增加归因于适当提升的碱度对水泥水化的加速效应^[18]。Rong 等^[19]指出, 固液比相同时, 高岭石的离子交换能力与溶液碱度呈正比。因此, 继续掺入 NaOH 所导致的 Ca(OH)_2 衍射强度降低的原因在于, 液相环境的高浓度 OH 提升了高岭石的离子交换能力, 增加高岭石对熟料水化产生 Ca^{2+} 的吸收, 抑制 Ca(OH)_2 的结晶。

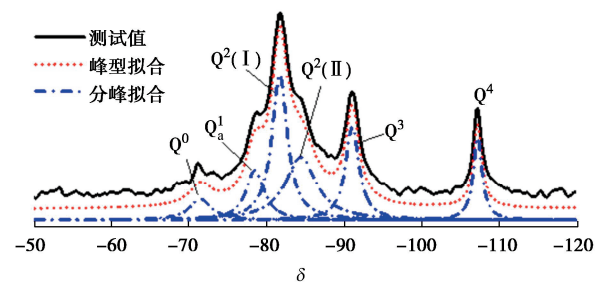
采用与普通水泥土体系相同的分峰方式, 将样品 S7.5N8、S7.5K8、S25N8 以及 S25K8 的 ^{29}Si -NMR 谱分为 Q^0 、 Q_a^1 、 Q_b^1 、 Q^2 (I)、 Q^2 (II)、 Q^3 以及 Q^4 峰, 结果如图 5 所示。



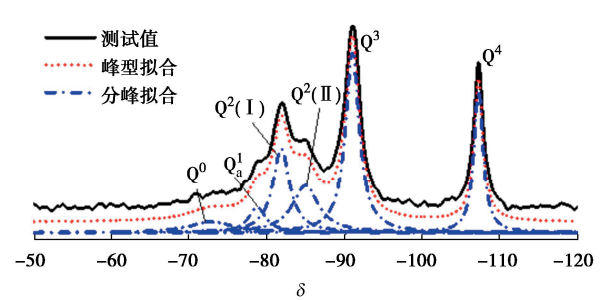
(a) S25N8



(b) S7.5N8



(c) S25K8



(d) S7.5K8

图 5 碱激发水泥土试样 ^{29}Si -NMR 分峰拟合后谱图

Fig. 5 Deconvolution demonstration of ^{29}Si -NMR spectra for alkali-activated cemented soil samples

以拟合结果计算各 Q^n 结构的相对含量 $I(Q^n)$ ，相关结果汇总于表 6。

表 6 分峰拟合后碱激发水泥土试样各 Q^n 结构的相对含量
Table 6 Relative content of different silicon sites of alkali-activated cemented soil samples obtained from deconvolution demonstration of ^{29}Si -NMR spectra

样品 编号	相对含量 $I/\%$						
	Q^0	Q_a^1	Q_b^1	$Q^2(I)$	$Q^2(II)$	Q^3	Q^4
S25N8	14.5	27.2	5.1	11.7	30.3	2.5	8.6
S7.5N8	6.5	8.5	10.8	11.9	31.3	16.4	14.6
S25K8	5.9	12.0	0.0	29.9	25.3	17.0	9.8
S7.5K8	5.5	5.9	0.0	19.4	16.5	34.8	17.9

基于 XRD 与 ^{29}Si -NMR 谱解译结果可知，样品 S25N8、S7.5N8、S25K8 以及 S7.5K8 中水泥熟料矿物的相对含量 $I(Q^0)$ 分别为 14.5%，6.5%，5.9%，5.5%，均显著高于同水泥掺量下普通水泥土样品，表明体系内较高的 OH^- 浓度会一定程度的抑制熟料矿物的水化。样品化学反应产物 Q^1+Q^2 的相对含量 $I(Q_a^1)+I(Q_b^1)+I(Q^2(I))+I(Q^2(II))$ 分别为 74.3%，62.5%，67.2%，41.8%，高岭石 Q^3 的相对含量分别为 2.5%，16.4%，17.0%，34.8%，石英 Q^4 相对含量分别为 8.6%，14.6%，9.8%，17.9%。相较于同水泥掺量下普通水泥土样品，碱改性样品的化学反应产物相对含量均显著提升，未解聚矿物 (Q^3+Q^4) 的相对含量显著降低，进一步印证了碱的掺入对碱-土激发系列反应具有增强效应。值得注意的是，NaOH 改性水泥土样品中 $I(Q^3)+I(Q^4)$ 与 $I(Q^0)$ 值均显著高于 KOH 改性的样品，说明 NaOH 对黏土矿物的解聚能力以及抑制水泥熟料水解效果均强于 KOH。

3 热力学模型的建立与分析

3.1 热力学数据

反应体系所涉及物相的热力学数据由水泥化学热力学数据库 Cemdata18^[6]提供。模型定义时，首先认为常温常压下，各类型水化产物和土体矿物的碱-土激发反应产物均存在结晶的可能。因此基于 XRD 定性表征结果预设标准实验室条件下水泥土体系的反应物包括水泥熟料矿物、高岭石和石英，化学反应产物为 M-S-H、M-A-H、M-A-S-H、AFt、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、Na 沸石、钙十字沸石、X 型沸石等。需要指出，由于 Cemdata18 不含八面沸石，故而以低 Al/Si 比的 X 型沸石近似替代。

由于 Cemdata18 数据库针对不同反应模式和温度压力，涵盖多种子集与矿物。为确保模型计算的可靠性，选取数据库子集普通硅酸盐水泥和碱激发

胶凝材料，同时额外设置约束，确保针铁矿等常温常压下难以生成的物质不出现于计算结果之中。

3.2 模型分析

(1) 普通水泥土体系

针对普通水泥土体系，模拟水泥掺量对胶水比 0.25 的水泥土矿物成分的影响，结果如图 6 所示。

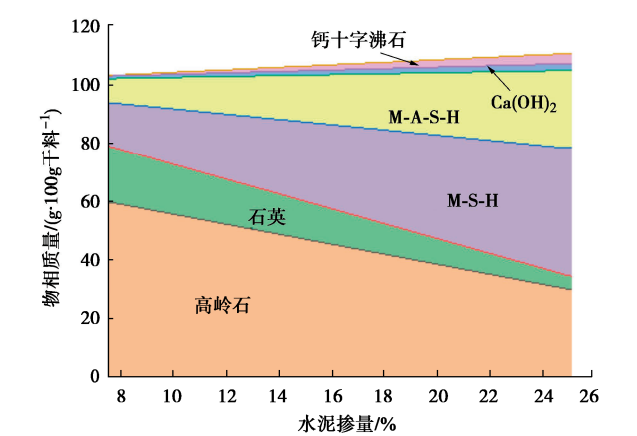


图 6 水泥掺量影响水泥土矿物成分的热力学计算结果
Fig. 6 Thermodynamic calculation on influence of cement addition on mineralogy of cemented soil

模拟结果表明，水泥土中各类型反应产物为 M-S-H、M-A-S-H 凝胶、钙十字沸石与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，与 XRD 表征结果一致。由图中预测结果可知，水泥掺量分别为 7.5%，15%，25% 时，反应产物总量占所有硅相物质的比例分别为 23.5%，43.8%，68.7%，高岭石含量分别为 58.0%，44.2%，27.2%，石英含量分别为 18.5%，12.0%，4.1%。相较于微观定量结果，所给出预测值中产物总量更高，未反应物相含量偏低，且不存在 C_3S 、 C_2S 等活性物质，这应由于当前热力学模型仅局限于反应平衡时物相分布的计算。

由图 6 可知，当水泥掺量提升了 17.5%，体系中黏土矿物含量降低了 45.3%，M-A-S-H 与 M-S-H 总含量提升了 41.0%，可以推断出水泥对黏土矿物的激发效应为典型的“溶解-聚合”化学动力学类型：水泥熟料矿物水解产生 OH^- 与 Ca^{2+} ，黏土矿物晶体边缘的高聚合度化学基团 Si-O-Si、Si-O-Al 的共价键在 OH^- 作用下断裂，将低聚合度的短链、二聚体甚至单体结构释放到液相环境中，当这些低聚体浓度达到一定标准后开始聚合，并为平衡库伦静电力与 Ca^{2+} 等阳离子反应，最终重新生成新的硅（铝）酸盐结构产物。

(2) 碱改性水泥土体系

分别模拟水泥掺量 25%，7.5% 下，掺入 0.1~10 mol/L NaOH/KOH 对水泥土矿物成分的影响，结果如图 7 所示。

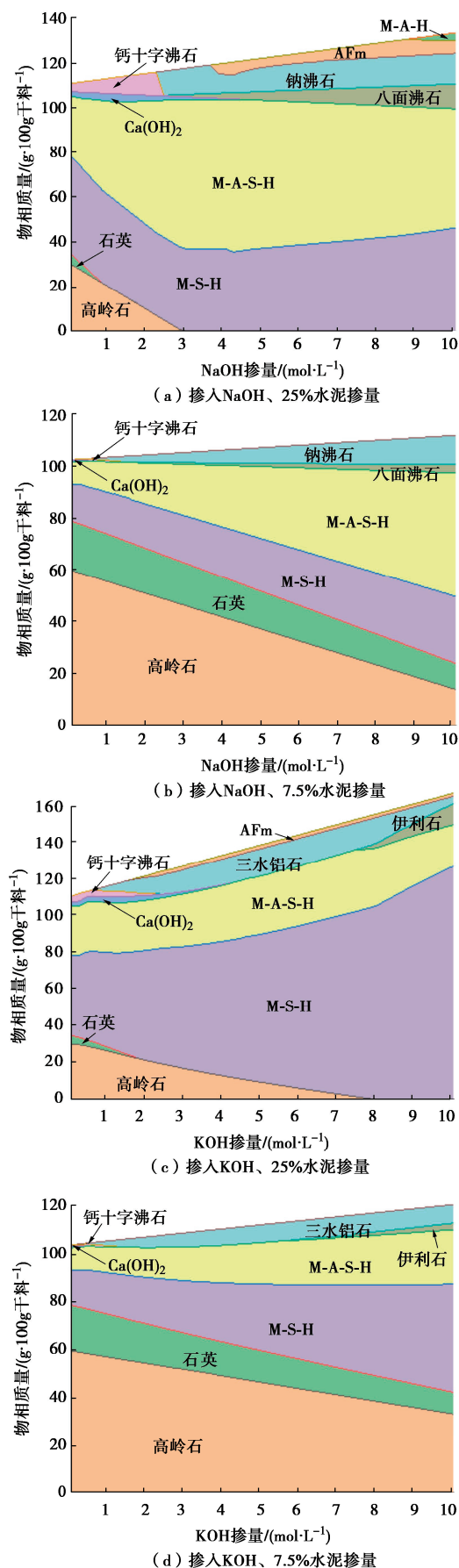


图 7 碱种类与掺量影响水泥土矿物成分的热力学计算结果

Fig. 7 Thermodynamic calculation on influence of alkali type and dosage on mineralogy of cemented soils

图 7 所示的热力学模拟结果中, 在 8 mol/L 的碱掺量条件下, 水泥掺量 25% 时黏土矿物均全部溶解, 水泥掺量 7.5% 时, 由 NaOH 激发的水泥土中黏土矿物含量为 29.8%, KOH 激发的则为 41.9%。上述预测均低于微观定量结果, 原因是土体矿物的碱-土激发反应是一个相对缓慢且贯穿整个反应阶段的过程, 微观测试时样品龄期较短, 导致反应产物偏少, 进一步说明了热力学模拟为预测水泥土在超长龄期下的物相分布提供了有效手段。此外, 图 7 所示的模拟结果一致表明, 随着碱掺量的增加, 反应产物的总体含量显著提高。特别是 NaOH 相较于 KOH 展现出更强的解聚黏土矿物的能力, 这与 XRD 和 ^{29}Si -NMR 的表征结果相一致。这些发现进一步强调了液相环境中 OH 浓度的增加能够促进体系中“溶解-聚合”效应的增强, 并且 Na^+ 具备更高的反应活性。

外掺碱的碱金属离子种类不仅对黏土矿物的解聚效果具有显著的调控作用, 而且可决定生成产物的种类与结构特性。如图 7 所示, 在 NaOH 作用下的水泥土体系中, 生成的化学产物为 M-S-H 凝胶、M-A-S-H 凝胶、钙十字沸石、钠沸石、八面沸石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、AFm 相以及 M-A-H; 而在 KOH 作用下的体系中, 生成的化学产物则为 M-S-H 凝胶、M-A-S-H 凝胶、钙十字沸石、三水铝石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、AFm 相以及伊利石, 其中三水铝石 (化学式为 $\text{Al}(\text{OH})_3$) 是一种典型的铝氢氧化物矿物。模拟结果与微观定性分析基本一致, 但 XRD 分析未能检测到热力学计算预测的某些相。具体来说, 7.5% 水泥掺量的水泥土体系中预测存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 25% 水泥掺量的体系中预测存在 AFm 相, 以及由 KOH 激发的体系中存在三水铝石。这些差异可能由以下因素导致: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量较少, XRD 技术对含量低于 3% 的物相鉴别能力不足; AFm 相具有复杂的微观结构, 并且其衍射峰与其他产物的峰重叠, 增加了 XRD 表征的难度; 三水铝石晶体尺寸极小, 且在样品中主要以非晶态形式存在, 导致其在 XRD 图谱上的衍射峰难以识别。

由 NaOH 激发的水泥土, 形成的主要化学反应产物为 M-A-S-H 结构。这一现象的主要原因在于 Na^+ 的高反应活性, 不仅显著提高了黏土矿物的解聚程度, 还维持了低聚合度硅酸盐和铝酸盐的释放速率在一个基本平衡状态^[20]。这种平衡状态有助于 M-A-S-H 结构生成。观察图 7 (a) 可以发现, 随着碱浓度的增加, 在黏土矿物完全溶解的情况下, 体系中 M-S-H 的相对含量逐渐提升, M-A-S-H 的相对含量则出现倒缩。上述现象可以推断出在高浓度 NaOH 的作用下, 化学反应产物的 Al/Si 比有所提升, 反映在沸石相的模拟结果上为低碱性环境下主要生成钙十字沸石, 高碱性环

境下主要为钠沸石,这一趋势与 XRD 表征结果相吻合。

由 KOH 改性水泥土体系的热力学模拟计算结果总体存在如下规律:生成的主要化学反应产物为 M-S-H 结构;体系中存在铝氢氧化物三水铝石;在高碱性环境下高岭石发生了伊利石化现象。这些现象的产生可以归因于在碱性环境中, K^+ 易进入基体平衡电荷,导致液相环境中 $(AlO_4)^5-$ 浓度升高,为三水铝石的生成提供条件。同时,由于 K^+ 解聚能力相对较弱且离子半径较大,容易造成高岭石产生分层溶解,解聚为 K-S-H “残余”片层,这是反应体系中 M-S-H 结构物含量较高的原因。至于高岭石的伊利石化现象,其机制被认为是原位的“溶解-再结晶”过程^[21]。在这个过程中,高岭石溶解产生的铝硅酸盐“残片”充当了“模板”,在 K^+ 的影响下,这些“残片”在其构成的局域环境中重新聚合形成 2:1 型层状矿物伊利石。

4 结 论

本文以高岭土制备普通水泥土和 NaOH/KOH 改性的水泥土,并通过 XRD 和 ^{29}Si -NMR 技术对样品进行了定性定量表征。同时,基于 Gibbs 自由能最小化准则,通过 GEMS 软件开发水泥土的热力学模型,并通过与微观实验数据的对比分析,验证了模型对水泥土物相分布预测的可靠性。主要得到以下 3 点结论。

(1)构建的热力学模型能可靠预测不同配合比下水泥土体系的物相分布演化规律,预测结果与传统定性定量表征结果保持了良好的一致性,同时热力学模型在定量含量较低的矿物和无定型矿物时优势更加突出。

(2)试验和模型分析结果表明水泥对土体中的高聚合度基团具有“溶解-聚合”效应,添加外源碱可显著增强该效应,主要体现在反应产物种类和含量的显著增加。同时外掺碱的种类对黏土矿物的解聚效果及生成产物的种类与结构特性具有显著影响。

(3)NaOH 相较于 KOH 展现出更强的解聚能力和抑制水泥熟料水解的效果。NaOH 激发的水泥土中,主要形成 M-A-S-H 结构的化学反应产物,并且随着碱浓度的增加,体系中 M-S-H 的相对含量以及铝硅酸盐的 Al/Si 比均逐渐提升。KOH 激发的水泥土中,主要生成 M-S-H 结构,Al-O 基团多参与生成三水铝石,且高岭石在高碱性环境下易产生伊利石化现象。

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: 徐菲和葛津宇设计研究内容,徐菲和钱文勋提供研究指导,葛津宇、韩迅、韩雪松、李

怀森完成计算分析,葛津宇和韩迅参与论文的写作和修改。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。This study was designed by XU Fei and Ge Jinyu and supervised by XU Fei and QIAN Wenxun. The numerical analyses were conducted by GE Jinyu, HAN Xun, HAN Xuesong and LI Huaissen. The manuscript was drafted and revised by GE Jinyu and HAN Xun. All the authors have read the last version of manuscript and consented for submission.

参考文献:

- [1] 王 曼, 杨俊杰, 武亚磊, 等. 水泥固化海相软土劣化深度快速预测方法[J]. 岩土工程学报, 2024, 46(7): 1549-1555. (WANG Man, YANG Junjie, WU Yalei, et al. A rapid prediction method for deterioration depth of cement-solidified marine soft soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2024, 46(7): 1549-1555. (in Chinese))
- [2] 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))
- [3] 于海浩, 孙德安, 韦昌富, 等. 氯化钠溶液饱和和不同初始含水率膨润土的膨胀特性[J]. 岩土工程学报, 2019, 41(3): 595-600. (YU Haihao, SUN Dean, WEI Changfu, et al. Swelling characteristics of bentonite with different initial water contents saturated by NaCl solution[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, 41(3): 595-600. (in Chinese))
- [4] CHRYSOCHOOU M. Investigation of the mineral dissolution rate and strength development in stabilized soils using quantitative X-ray diffraction[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26(2): 288-295.
- [5] 申嘉荣, 徐千军. 建筑材料微观结构的人工识别研究[J]. 水利发展研究, 2023, 23(10): 72-79. (SHEN Jiarong, XU Qianjun. Research of artificial identification of microstructure of building materials[J]. Water Resources Development Research, 2023, 23(10): 72-79. (in Chinese))
- [6] 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.
- [7] KE X Y, 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.
- [8] KULIK D, BERNER U, CURTI E. Modelling chemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI code, PSI Scientific Report[J]. *Nuclear Energy and Safety*, 2004, IV: 109-122.
- [9] LOTHENBACH B, ZAJAC M. Application of thermodynamic modelling to hydrated cements[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, **123**: 105779.
- [10] WAGNER T, KULIK D A, HINGERL F F, et al. Gem-selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models[J]. *Canadian Mineralogist*, 2012, **50**(5): 1173-1195.
- [11] KHALIFA A Z, CIZER Ö, PONTIKES Y, et al. Advances in alkali-activation of clay minerals[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, **132**: 106050.
- [12] 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.
- [13] FENG B, LIU H Y, LI Y L, et al. AFM measurements of Hofmeister effects on clay mineral particle interaction forces[J]. *Applied Clay Science*, 2020, **186**: 105443.
- [14] 叶家元, 李国豪, 史迪, 等. 矿渣/偏高岭土复合前驱体原位转化沸石的影响因素研究[J]. *材料导报*, 2023, **37**(21): 177-184. (YE Jiayuan, LI Guohao, SHI Di, et al. In-situ fabrication of zeolite using alkali-activated slag-metakaolin as precursors[J]. *Materials Reports*, 2023, **37**(21): 177-184. (in Chinese))
- [15] 邓永锋, 吴子龙, 刘松玉, 等. 地聚合物对水泥固化土强度的影响及其机理分析[J]. *岩土工程学报*, 2016, **38**(3): 446-453. (DENG Yongfeng, WU Zilong, LIU Songyu, et al. Influence of geopolymer on strength of cement-stabilized soils and its mechanism[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2016, **38**(3): 446-453. (in Chinese))
- [16] TONELLI M, MARTINI F, CALUCCI L, et al. Structural characterization of magnesium silicate hydrate: towards the design of eco-sustainable cements[J]. *Dalton Transactions*, 2016, **45**(8): 3294-3304.
- [17] BROUGH A R, DOBSON C M, RICHARDSON I G, et al. Application of selective ^{29}Si isotopic enrichment to studies of the structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77**(2): 593-596.
- [18] XU F, WEI H, QIAN W X, et al. Composite alkaline activator on cemented soil: Multiple tests and mechanism analyses[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, **188**: 433-443.
- [19] RONG Y Q, YAN W J, WANG Z D, et al. An electroactive montmorillonite/polypyrrole ion exchange film: Ultrahigh uptake capacity and ion selectivity for rapid removal of lead ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **437**: 129366.
- [20] WANG H, FENG Q M, LIU K. The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process[J]. *Applied Clay Science*, 2016, **132**: 273-280.
- [21] LI S Y, HE H P, TAO Q, et al. Kaolinization of 2: 1 type clay minerals with different swelling properties[J]. *American Mineralogist*, 2020, **105**(5): 687-696.