

钙源对大豆脲酶固化黄土强度和水稳定性的影响

马渊博¹, 董旭光^{1,2}, 胡倩倩¹, 黄德昭¹

(1. 宁夏大学 土木与水利工程学院, 宁夏 银川 750021; 2. 宁夏大学 宁夏土木工程防震减灾工程技术研究中心, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 黄土高原地区水土流失严重、抗侵蚀能力弱等问题, 主要在于黄土强度低、水稳定性差。大豆脲酶诱导碳酸钙沉积是一种绿色、低碳的生物固土技术, 钙源是影响大豆脲酶固化土力学和水力特性的重要因素。选用氯化钙、醋酸钙和硝酸钙 3 种钙源制备胶结液处理黄土, 并设置对照组以对比分析其固化效果。开展不同钙源固化黄土的系列宏观试验, 厘清不同胶结液浓度和养护周期固化黄土的强度和破坏特征、崩解演化过程、碳酸钙含量、矿物组分和微观形态等宏观指标的发展规律及其联系。结果表明: 硝酸钙固化土无侧限抗压强度最高可达 1 857.24 kPa, 较对照组提高约 1.91 倍; 氯化钙固化土抗崩解性最佳, 崩解时间最多可延长近 3.52 倍。固化土抗压强度和崩解时间与碳酸钙含量分别呈线性和指数关系。大豆脲酶诱导生成的方解石晶体通过胶结、填充和包裹等方式重塑了黄土微观结构, 提高了颗粒密实度与整体性, 从而显著提升了黄土强度和水稳定性。研究可为大豆脲酶固化黄土优选合适钙源提供有力支持。

关 键 词: 黄土; 大豆脲酶; 钙源; 碳酸钙; 微观结构

中图分类号: TU444

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598(2026)03-0939-12

Effects of calcium sources on the strength and water stability of loess solidified by soybean urease

MA Yuan-bo¹, DONG Xu-guang^{1,2}, HU Qian-qian¹, HUANG De-zhao¹

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China;

2. Ningxia Center for Research on Earthquake Protection and Disaster Mitigation in Civil Engineering, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China)

Abstract: The issues of severe soil and water loss and weak erosion resistance in the Loess Plateau region are primarily attributed to the low strength and poor water stability of loess. Soybean urease-induced calcium carbonate deposition is a green and low-carbon biological soil stabilization technology, in which the calcium source critically influences the mechanical and hydraulic properties of the solidified soil. Three calcium sources, calcium chloride, calcium acetate, and calcium nitrate, were selected to prepare cementation solutions for treating loess, with a control group established for comparative analysis of the solidification effects. A series of macro- and micro-tests were conducted on the loess solidified with different calcium sources to clarify the development patterns and interrelationships among macro- and micro-indicators, including strength, failure characteristics, disintegration evolution, calcium carbonate content (CCC), mineral composition, and micromorphology, under varying cementation solution concentrations and curing periods. The results demonstrate that the unconfined compressive strength (UCS) of calcium nitrate-solidified soil reached 1 857.24 kPa, approximately 1.91 times higher than that of the control group. The calcium chloride-solidified soil exhibited the best disintegration resistance, with disintegration time extended by up to nearly 3.52 times. The UCS and disintegration time of the solidified soil showed linear and exponential relationships with CCC, respectively. The calcite crystals induced by soybean urease reshape the microstructure of loess through cementation, filling, and encapsulation, enhancing particle compactness and overall integrity, thereby significantly improving the strength and water stability of loess. This study provides robust support for selecting the optimal calcium source in soybean urease-solidified loess.

Keywords: loess; soybean urease; calcium source; calcium carbonate; microstructure

收稿日期: 2025-03-26

录用日期: 2025-06-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.52368050, No.51968061); 宁夏自然科学基金项目 (No.2025AAC030153)。

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (52368050, 51968061) and the Natural Science Foundation of Ningxia Province (2025AAC030153).

第一作者简介: 马渊博, 男, 1997 年生, 博士研究生, 主要从事微生物固化黄土方面的研究。E-mail: ybma1367@163.com

通信作者: 董旭光, 男, 1987 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事冻土及环境岩土相关的教学及研究工作。E-mail: dxguang568@163.com

1 引言

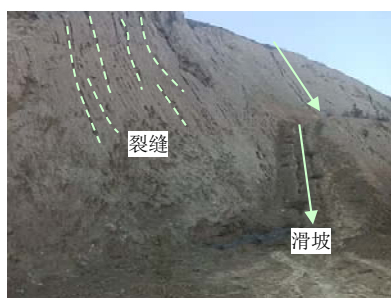
近年来,随着全球气候变化,黄土高原局部地区常遭受暴雨侵袭,导致地质灾害频发,严重影响当地居民生产生活^[1]。降雨致灾与黄土自身特性息息相关,通常认为黄土是一种大孔隙、弱胶结、低强度和结构疏松的黄色风成非饱和沉积物,所以其遇水极易崩解,水稳定性较差^[2],降雨会加剧黄土劣化,致使结构强度下降。因此,在雨水入渗和外荷载等作用下,容易诱发黄土产生一系列工程灾害,例如:水土流失、地基塌陷和边坡失稳(见图 1)等。为此,研究人员采用水泥^[3]和石灰^[4]等传统材料、纤维^[5]及其他固化材料改善黄土的力学和水力特性,然而这些材料通常伴随高能耗和低效率,且存在危害环境的风险。此外,过度使用化学固化剂可能导致土壤二次污染。



(a) 冲沟侵蚀



(b) 落水洞



(c) 滑坡

图 1 黄土特殊灾害

Fig.1 Loess-specific geohazards

微生物诱导碳酸钙沉积 (microbially induced calcium carbonate precipitation, 简称 MICP) 和酶诱导碳酸钙沉积 (enzyme-induced calcium carbonate precipitation, 简称 EICP) 技术是作用过程可调控、环境污染少和低能耗的新型土工稳固技术^[6], 原理是利用脲酶催化环境中的尿素水解生成 CO_3^{2-} , 与游离的 Ca^{2+} 结合生成碳酸钙沉淀, 通过胶结、填充和包裹土工材料^[7], 改善岩土体的力学和水力行为, 是传统固化材料的优良替代者。当前, 两种技术在岩土和地质工程中呈现出较大的应用潜力, 例如: 地基处理^[8]、土体防渗^[9], 水土侵蚀控制^[10]和重金属污染土修复^[11]等领域。相较基于细菌的 MICP 技术, EICP 技术不仅操作简洁, 且植物脲酶尺寸远小于细菌细胞, 可迁移至细小粉粒^[12], 有助于提高微生物矿化加固土体的均匀性, 在过去的几十年间, 其被广泛应用于土体改良。粗大豆脲酶诱导碳酸钙沉积 (crude soybean urease-induced calcium carbonate precipitation, 简称 SICP) 技术作为 EICP 技术的一种, 得益于突出的经济和环境优势受到较多关注^[13-14]。研究人员通过优化大豆脲酶的提取工艺^[15-16], 辅助其他材料^[12, 17]提高 SICP 技术固化土的均匀性和效果, 拓展应用范围提高其环境适用性, 推动了该技术的发展。然而, 对 SICP 技术潜在影响因素研究较少, 极大程度限制了其工程应用前景。

钙源是微生物矿化技术中胶结液的重要组成部分, 其对固化土的宏微观性能具有重要影响。据报道, 氯化钙由于成本低^[18]成为多数研究人员优先选择的钙源, 但需关注 Cl^- 引起的有害影响, 例如: 腐蚀钢筋。为消除此负面效应, 研究人员采用醋酸钙代替氯化钙。相较氯化钙, 醋酸钙稳定沙表面强度更大, 固化层更厚更稳定^[19]。此外, 使用醋酸钙可减少氨排放、减轻环境污染^[20]。硝酸钙作为传统钙源之一, 也被应用于 SICP 技术中。Weng 等^[21]研究发现钙源会影响大豆脲酶活性, 其中, 硝酸钙的抑制作用远大于氯化钙和醋酸钙。钙源还会影响碳酸钙沉淀量, 以及碳酸钙晶体结构和大小^[22], 但其潜在机制尚不清楚。一些生物钙源也被用于微生物矿化反应中, 例如: 牡蛎壳、扇贝壳和蛋壳等。相比之下, 牡蛎壳固化效果最佳^[18], 鸡蛋壳减少氨排放更具优势^[23]。相较传统钙源, 生物钙源更加经济和环保, 但其矿化效率相对较低, 事先需将其溶解在酸溶液中。实际应用时, 需综合考虑成本和环境等因素, 以及不同钙源对各种土体的适用性。对于黄土工程而言, 黄土的高水敏感性和低强度是需首要解决的问题, 董旭光等^[24]研究表明大豆脲酶可显

著提高黄土强度,但关于不同钙源对大豆脲酶固化黄土矿化效果的影响及环境适应性的研究仍然有限。因此,选择合适钙源固化黄土有助于绿色、可持续的生物改良方法在黄土区大规模推广应用。

鉴于此,应用 SICP 技术固化黄土,选用氯化钙、醋酸钙和硝酸钙作钙源,开展不同胶结液浓度和养护周期下固化黄土的系列宏微观试验,分析不同钙源固化黄土的强度特性和抗崩解性,探讨抗压强度和崩解时间与碳酸钙含量的关系,尝试揭示其微观机制,并比选大豆脲酶固化黄土的最优钙源。研究对于将 SICP 技术应用于黄土高原地区水土流失防治和侵蚀控制具有重要的现实意义。

2 材料与方法

2.1 黄土的物理特性

试验黄土取自宁夏固原市西吉县某村庄,取回的土置于室外自然风干,去除里面的植物根系和其他杂物。图 2 给出了黄土的颗粒级配曲线,由图 2 知, $D_{60} = 0.130\ 0\ \text{mm}$, $D_{30} = 0.030\ 0\ \text{mm}$, $D_{10} = 0.009\ 3\ \text{mm}$ (D_{10} 、 D_{30} 、 D_{60} 分别为粒径分布曲线上小于某粒径的土粒含量分别为 10%、30%和 60%时所对应的粒径),不均匀系数 $C_u = 13.98$,曲率系数 $C_c = 0.74$ 。黄土砂粒 ($0.075\ \text{mm} < d \leq 2.000\ \text{mm}$, d 为粒径)、粉粒 ($0.005\ \text{mm} \leq d \leq 0.075\ \text{mm}$) 和黏粒 ($d < 0.005\ \text{mm}$) 含量分别为 48.93%、45.81%和 5.26%。黄土主要物理指标如表 1 所示。

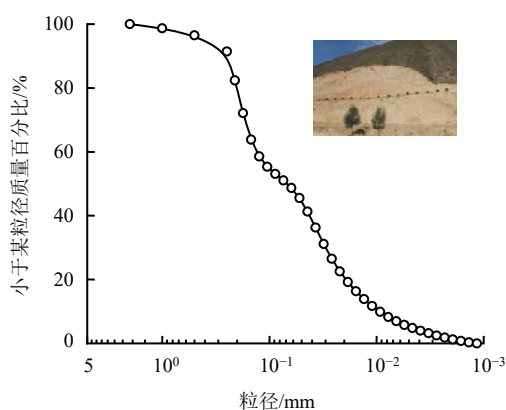


图 2 黄土颗粒级配曲线

Fig.2 Particle gradation curve of loess

表 1 黄土基本物理性质

Table 1 Basic physical properties of loess

天然含水率 /%	最优含水率 /%	最大干密度 /(g · cm ⁻³)	相对 密度	液限 /%	塑限 /%	塑性指数
8.36	16.6	1.79	2.67	29.77	12.65	17.12

2.2 大豆脲酶溶液和胶结液

根据董旭光^[24]、吴敏^[25]等研究,当豆粉浓度为 40 g/L 时提取的大豆脲酶溶液不仅可以达到较优的矿化效果而且能实现经济性的平衡,因此,选择豆粉浓度为 40 g/L 时提取大豆脲酶溶液。参考 Whiffin 等^[26]给出的计算方法,即 1 S/(m · s)的电导率变化对应 111 mol/(m³ · s)的尿素水解量,得到脲酶每分钟水解尿素量,测得所用大豆脲酶溶液活性约为 0.109 mol/(m³ · s)。采用等摩尔浓度的尿素和钙源溶液按体积比为 1:1 配制胶结液,其中,所用钙源分别为氯化钙、醋酸钙和硝酸钙。

2.3 试验方案与土样制备

试验土样均采用拌合法制备,即将大豆脲酶和胶结液与黄土直接拌合,加入大豆脲酶和胶结液的量即认为是固化土含水率。具体步骤为:取一定量黄土,碾碎后过 2 mm 筛,控制土样含水率为最优含水率,按体积比 1:1 加入大豆脲酶和胶结液,搅拌均匀后装入塑料袋闷料 2 h,随后开始制样,控制温度为 25 °C,对照组加入等量纯净水。根据 Lai 等^[27]研究,崩解试验土样尺寸取直径为 61.8 mm,高为 20.0 mm,养护周期为 28 d;无侧限抗压强度试验土样尺寸为直径 39.1 mm,高 80.0 mm,养护周期分别为 3、7、14、28 d,详细制样流程见图 3。为模拟实际环境条件,土样均置于室内自然养护,具体试验方案如表 2 所示。

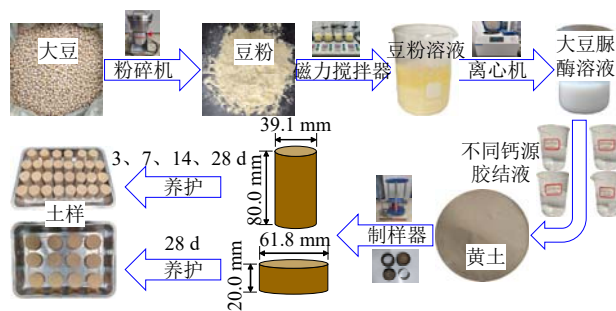


图 3 制样流程

Fig.3 Sample preparation process

表 2 试验方案

Table 2 Test scheme

组别	钙源种类	压实度	含水率/%	胶结液浓度 /(mol · L ⁻¹)	养护周期/d
D0	—	0.92	16.6	—	3, 7, 14, 28
L1	氯化钙	0.92	16.6	1.0	3, 7, 14, 28
L2	氯化钙	0.92	16.6	2.0	3, 7, 14, 28
C1	醋酸钙	0.92	16.6	1.0	3, 7, 14, 28
C2	醋酸钙	0.92	16.6	2.0	3, 7, 14, 28
X1	硝酸钙	0.92	16.6	1.0	3, 7, 14, 28
X2	硝酸钙	0.92	16.6	2.0	3, 7, 14, 28

2.4 力学特性

采用 TSZ-1 型应变控制式三轴仪开展土样无侧限抗压强度试验, 加载速率为 1.0 mm/min, 取土样破坏后应力峰值对应的强度为无侧限抗压强度, 每组土样共测试 3 次, 取其均值作为土样最终无侧限抗压强度。

通过酸洗法测试土样碳酸钙含量, 测试过程如下: ①取无侧限抗压强度试验结束后土样碎块于 105 °C 下烘干, 称取质量为 M_1 的烘干土块于烧杯中; ②向其中加入足量 1 mol/L 盐酸, 待土块溶解成散体、无气泡产生且溶液仍为酸性时则视碳酸钙完全反应; ③向酸洗后的土块中多次加入去离子水冲洗以去除其他残留化学物质, 之后在 105 °C 下烘干至恒重, 称量此时土样质量, 记为 M_2 , 则土样中碳酸钙含量 CCC 可通过下式计算:

$$CCC = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \times 100\% \quad (1)$$

2.5 崩解特性

图 4 给出了崩解试验装置示意图, 该装置由透明亚克力桶、浮筒、金属丝网组成。试验时, 将养护好的土样放在金属丝网上, 金属丝网挂在浮筒下, 手持浮筒颈部, 迅速将土样浸入亚克力桶, 通过拍摄崩解图片、测记崩解时间和崩解过程中浮筒齐水面处刻度瞬间稳定读数来分析黄土崩解特性。其中, 黄土崩解率 A 按下式计算:

$$A_t = \frac{H_t - H_0}{H_e - H_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_t 为土样在 t 时刻的崩解率; H_t 为 t 时刻浮筒齐水面处瞬间稳定读数; H_0 为试验开始时浮筒齐水面处瞬间稳定读数; H_e 为试验结束时浮筒齐水面处瞬间稳定读数。

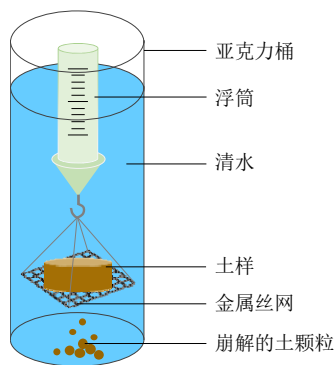


图 4 崩解试验装置示意图

Fig.4 Schematic diagram of disintegration test apparatus

2.6 XRD 和 SEM-EDX

取固化和未固化土样, 烘干后分别对其开展 X 射线衍射 (X-ray diffraction, 简称 XRD) 和扫描电子显微镜-能量色散 X 射线光谱 (scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy, 简称 SEM-EDX) 试验, 分析大豆脲酶固化前后黄土矿物成分和微观结构变化, 以揭示大豆脲酶固化黄土的反应机制。SEM 试验加速电压为 10 kV。XRD 试验扫描角度在 10°~80° 之间, 扫描速度为 5°/min。

3 结果与分析

3.1 力学特性

3.1.1 含水率变化

图 5 给出了各组土样含水率随养护周期的变化曲线。由图 5 可知, 随着养护周期增加, 土样含水率迅速降低, 之后随养护周期增加趋于稳定。养护 3 d 时, 除 X2 组外, 其余各组含水率均低于 2%; 整体来看, 固化土含水率均大于对照组, 表明其在室内自然养护条件下失水速率较低, 具有一定的保水能力。养护 28 d 时, 所有土样的含水率保持在 0.5%~1.0%, 此时, 土样结构较稳定。

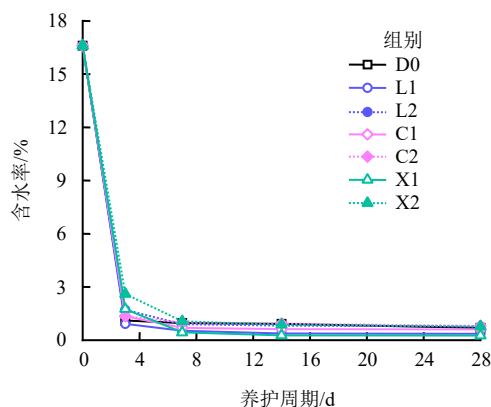


图 5 含水率随养护周期变化

Fig.5 Variation of the water content with the curing age

3.1.2 无侧限抗压强度

表 3 给出了不同养护周期下各组土样的平均无侧限抗压强度。由表 3 可知, 养护周期相同时, L2、C2 和 X2 组无侧限抗压强度均分别大于 L1、C1 和 X1 组。整体上, 固化土无侧限抗压强度较对照组均有不同程度增长。

图 6 给出了土样无侧限抗压强度随养护周期的变化曲线。由图 6 知, 随着养护周期增加, 土样无侧限抗压强度均呈现增加趋势, 但增长趋势略有不同, 表明钙源种类对其有一定影响。当养护周期小

表3 不同养护周期下平均无侧限抗压强度
Table 3 Average UCS under different curing ages

组别	土样平均无侧限抗压强度/kPa			
	3 d	7 d	14 d	28 d
D0	649.36	731.86	845.27	973.66
L1	896.96	1 051.48	1 277.87	1 562.26
L2	978.95	1 235.23	1 499.63	1 749.08
C1	914.55	1 241.16	1 400.51	1 529.74
C2	1 038.74	1 309.31	1 452.38	1 633.49
X1	954.78	1 196.39	1 386.89	1 549.90
X2	980.27	1 215.82	1 582.06	1 857.24

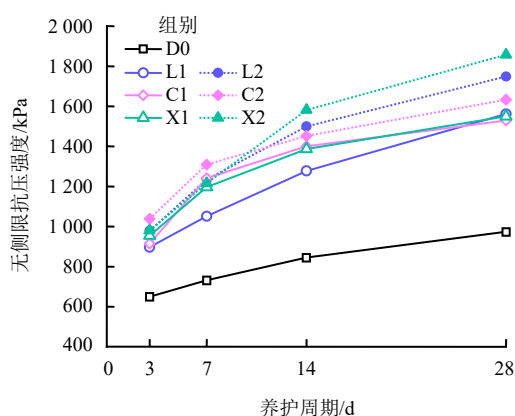


图6 无侧限抗压强度随养护周期变化
Fig.6 Variation of UCS with the curing age

于7 d时, 醋酸钙固化土无侧限抗压强度增长速率最快, 硝酸钙居中, 氯化钙最小; 当养护周期大于7 d 小于14 d时, 硝酸钙固化土无侧限抗压强度增长速率最快, 氯化钙居中, 醋酸钙最小; 当养护周期大于14 d时, 氯化钙固化土无侧限抗压强度增长速率最快, 硝酸钙居中, 醋酸钙最小。此外, 不同养护周期的固化土无侧限抗压强度均大于对照组, 整体上, 固化土无侧限抗压强度较对照组提高约2倍, 表明大豆脲酶诱导生成的碳酸钙沉淀会改变黄土微观结构, 从而显著提高黄土强度。

3.1.3 应力-应变曲线

以养护周期14 d为例, 绘制了各组土样的应力-应变曲线, 如图7所示。由图7可知, 各组土样应力-应变曲线变化趋势相近, 随着应变增加, 应力均呈现先线性增大到峰值, 后随应变继续增加, 应力急剧降低, 直至压裂破坏, 表现出明显脆性破坏特征。土样轴向压缩过程可粗略分为线性和破坏两个阶段。

3.1.4 破坏特征分析

图8给出了代表组土样在不同养护周期下的典型破坏模式, 在轴向受压变形过程中, 主要分为以下3种: ①顶部和底部压裂破坏, 如图8(a)和8(d)

所示; ②剪切破坏, 沿剪切带出现明显斜裂缝, 如图8(c)和8(e)所示; ③轴向压裂破坏, 轴向多处出现不同方向裂缝, 如图8(b)和8(f)所示。

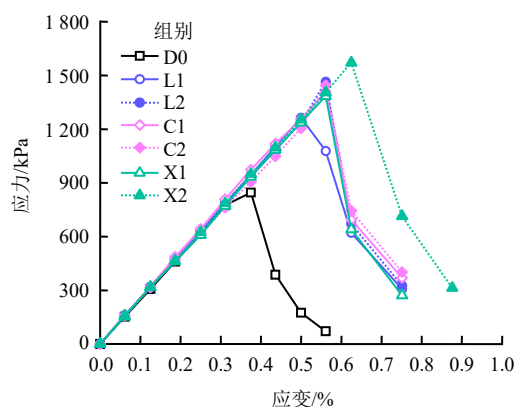


图7 应力-应变曲线
Fig.7 Stress-strain curves

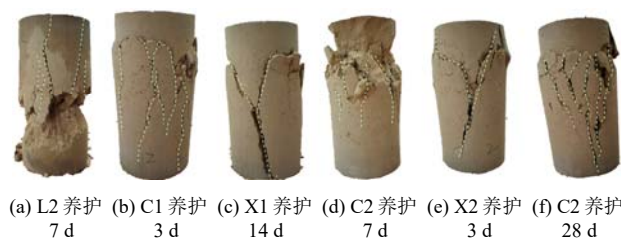


图8 典型破坏特征
Fig.8 Typical failure characteristics

压裂破坏是土样顶部、底部或轴向分层面处出现局部破坏或失稳的一种破坏形式。可能原因包括: ①制样时由于分层压实, 致使层与层接触面较其他部位不够密实, 局部出现受力薄弱区, 在受到轴向荷载时薄弱区会先于其他部位破坏或失稳; ②土样上下底面不够平整, 在轴向受荷变形时出现应力集中, 迅速达到屈服极限, 无法继续承受荷载, 整体失稳或破坏。剪切破坏是由剪应力所引起的破坏, 根据摩尔-库仑破坏准则, 当土样剪应力大于抗剪强度时会出现破坏或失稳。可能原因是土样局部区域固化不均匀, 碳酸钙含量较低, 黏聚力较小, 在持续剪切应力下, 发生塑性流动, 最终破坏。

3.2 崩解特性

3.2.1 崩解过程

图9给出了各组土样崩解过程主要时刻图片。由图9可知, 土样浸水后, 在高基质吸力下快速吸水并伴随大量气泡析出^[28]。随后, 孔隙水压力增大导致表层饱和和土体剥落沉降, 水体变浑浊, 土样透明度降低。随时间推移, 土样原结构改变并呈黏性状态^[29], 孔隙内空气被水稳定取代, 气泡减少至消

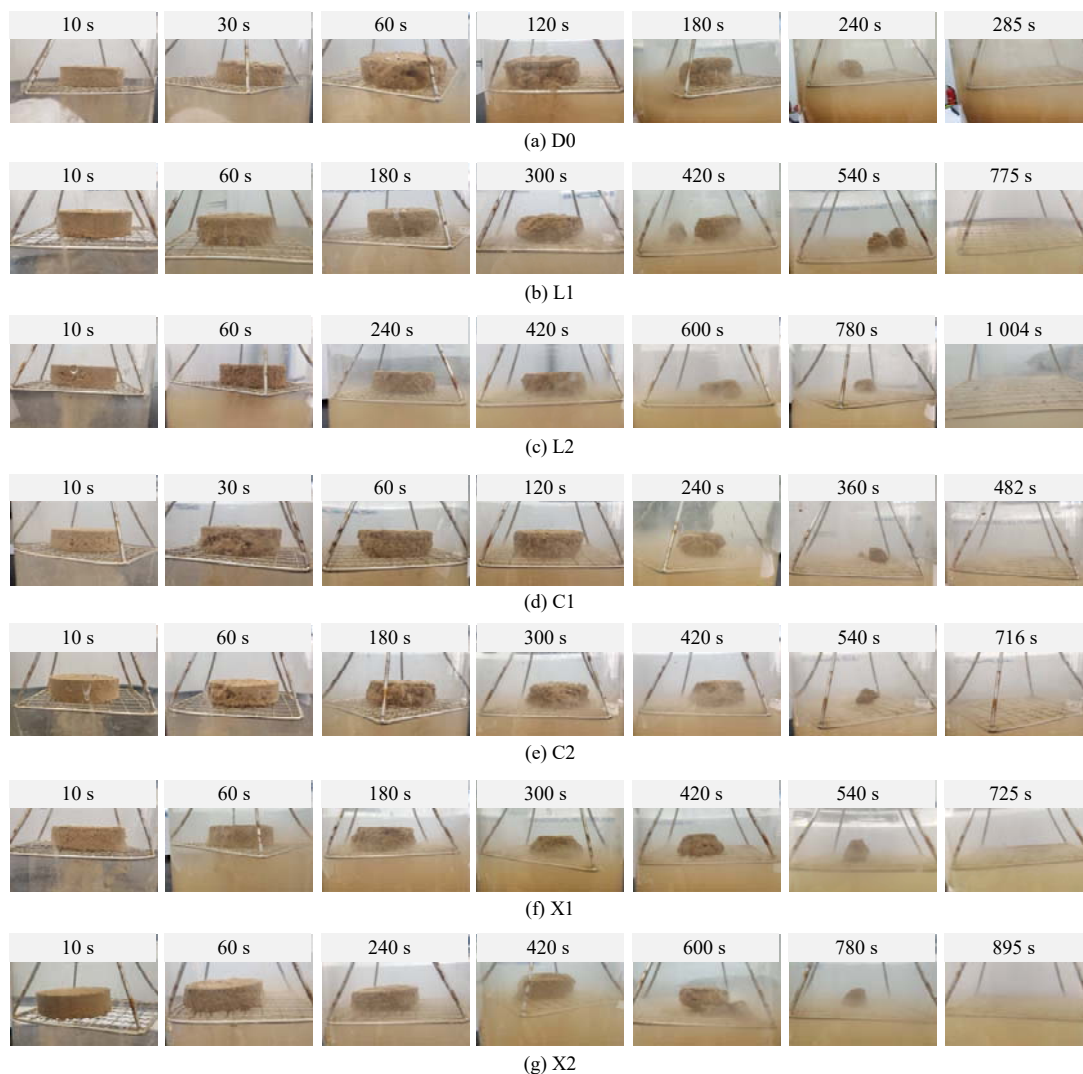


图9 崩解过程

Fig.9 Disintegration process

失。最终，土样由外向内饱和并层层剥落，穿过金属丝网沉入桶底，水体持续浑浊，直至完全崩解。

未固化土浸水后，表面出现少量孔洞和裂隙，形成水分优势入渗通道。水分侵入促使气体排出，引发表层颗粒剥落。随后，入渗通道增多加速崩解与软化，导致大量颗粒快速剥落。最终，水分快速入渗使孔隙水压剧增。在气体逸出、水压及重力共同作用下，土样分裂成块并由外向内快速崩解^[2]。崩解过程可划分为浸泡、软化和沉降3阶段。

固化土浸水后，经历短暂吸水冒泡和稳定期。随后，表层软化并出现微裂隙，水分入渗加速，进而土样沿裂隙脱落分散，伴随裂隙扩展。之后裂隙增多增大并形成孔洞，水分快速渗透导致崩解速率增大、块状剥落至完全崩解。因此，相较于未固化土，固化土崩解速率更小、时间更长。其机制在于大豆脲酶固化增强了颗粒胶结与密实度，填充了土体孔隙，降低水分入渗速率，崩解过程可划分为短

暂稳定、软化过渡、裂隙发育和快速崩解4阶段。

3.2.2 崩解率随时间变化

崩解率是描述土体崩解量与崩解时间关系的重要指标。图10给出了各组土样崩解率随崩解时间

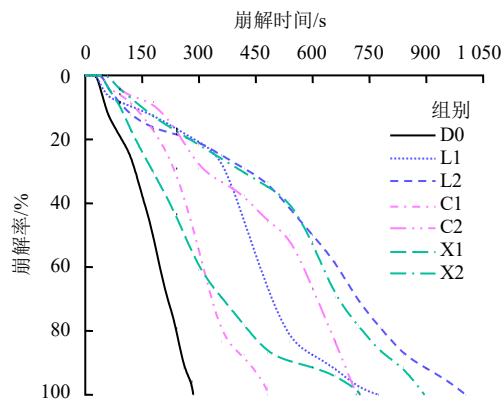


图10 崩解率随崩解时间变化

Fig.10 Variation of disintegration rate with disintegration time

的变化曲线, 曲线斜率可反映土体崩解快慢程度, 斜率越大崩解速率越大, 崩解越快; 斜率越小崩解速率越小, 崩解越慢。由图 10 知, 较对照组, 固化土曲线更缓, 且高浓度胶结液固化土更显著, 表明其斜率更低, 崩解速率更小, 崩解更慢, 抗崩解性更强。相同胶结液浓度下, L1、C1 和 X1 组中, X1 组斜率最大, 随时间推移, C1 组崩解速率增大并先于 X1 组崩解, L1 组最慢; 对于 L2、C2 和 X2 组, 尽管 C2 组在前 270 s 崩解缓慢, 但随时间推移, C2 组崩解速率增大并最先崩解, 其次是 X2 组, L2 组最慢。

3.2.3 崩解时间

崩解时间可直观反映土体由于浸水而发生崩解散体的性能, 崩解时间越长, 抗崩解性越强; 崩解时间越短, 抗崩解性越弱。图 11 给出了各组土样最终崩解时间。由图 11 可知, 固化土崩解时长均大于对照组, 且高浓度胶结液固化土更显著。其中, D0 组崩解时间为 285 s, L2、C2 和 X2 组依次为 1 004、716、895 s, 分别为 D0 组的 3.52、2.51、3.14 倍。整体上, 氯化钙固化土崩解时间最长, 表明其抗崩解性最强, 其次是硝酸钙, 醋酸钙最弱。

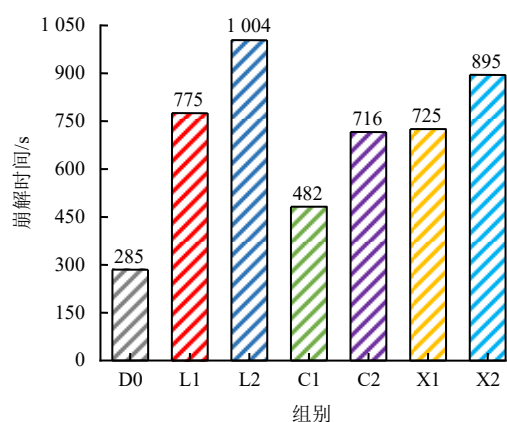


图 11 崩解时间

Fig.11 Disintegration time

3.3 碳酸钙含量及其与强度和抗崩解性的关系

3.3.1 碳酸钙含量

图 12 给出了各组土样的碳酸钙含量。由图 12 可知, D0 组碳酸钙含量最低, 可能是黄土本身含钙类物质的量。对于固化土, L2、C2 和 X2 组碳酸钙含量均分别大于 L1、C1 和 X1 组, 表明胶结液浓度直接影响固化土碳酸钙生成量; 同时, 也与 L2、C2 和 X2 组无侧限抗压强度和抗崩解性均分别大于 L1、C1 和 X1 组一致。

3.3.2 碳酸钙含量与无侧限抗压强度的关系

图 13 给出了土样固化 28 d 无侧限抗压强度与

碳酸钙含量的关系曲线。由图 13 可知, 土样无侧限抗压强度 UCS 与碳酸钙含量 CCC 呈现显著的线性正相关关系, 具体为: $UCS = 1\,348.78CCC + 720.73$, 决定系数 $R^2 = 0.972\,4$ 。随着土样中碳酸钙生成量增加, 无侧限抗压强度线性增大, 表明无侧限抗压强度增大主要受碳酸钙含量控制。

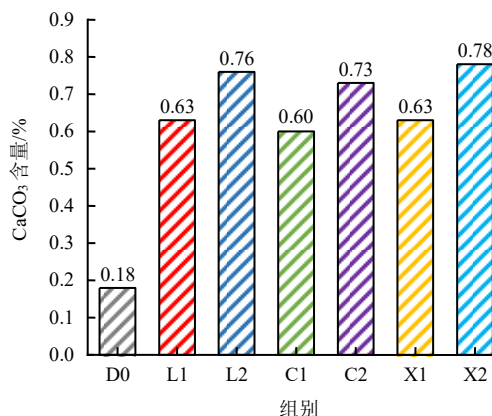


图 12 碳酸钙含量

Fig.12 Calcium carbonate content

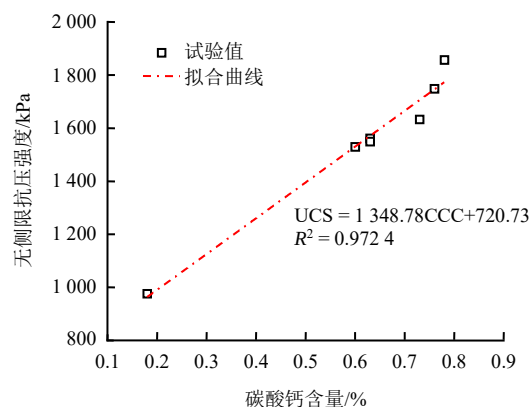


图 13 无侧限抗压强度与碳酸钙含量关系

Fig.13 Relationship between UCS and calcium carbonate content

3.3.3 碳酸钙含量与崩解时间的关系

图 14 给出了土样崩解时间 t 与碳酸钙含量 CCC 的关系曲线。由图 14 可知, 土样崩解时间与碳酸钙含量呈现显著的指数正相关关系, 具体为: $t = 93.81\exp(2.76CCC) + 127.79$, 决定系数 $R^2 = 0.822\,3$ 。随着土样中碳酸钙生成量增加, 崩解时间非线性增加, 表明崩解时间延长主要受碳酸钙含量控制。

3.4 XRD 分析

图 15 给出了 D0、L2、C2 和 X2 组土样固化 28 d 的 XRD 图谱, 4 组 XRD 曲线非常相似, 仅衍射峰高度略有不同。当衍射峰角度 2θ 在 $25^\circ \sim 30^\circ$ 时, L2、C2 和 X2 组衍射峰高度明显大于 D0 组, 即固

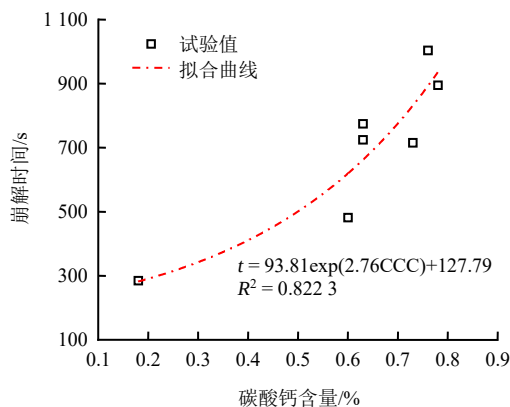


图 14 崩解时间与碳酸钙含量的关系

Fig.14 Relationship between disintegration time and calcium carbonate content

化土中生成了碳酸钙沉淀。由图 15 知, 4 组土样主要矿物成分均为二氧化硅, 区别在于 L2、C2 和 X2 组生成了方解石晶体, 表明方解石是大豆脲酶诱导碳酸钙提高黄土强度和抗崩解性的主要原因。研究显示碳酸钙晶型包括方解石、球霏石和文石等, 其中方解石最稳定^[21, 30]。稳定的方解石与黄土颗粒间的微观作用会进一步提高固化土强度和抗崩解性。

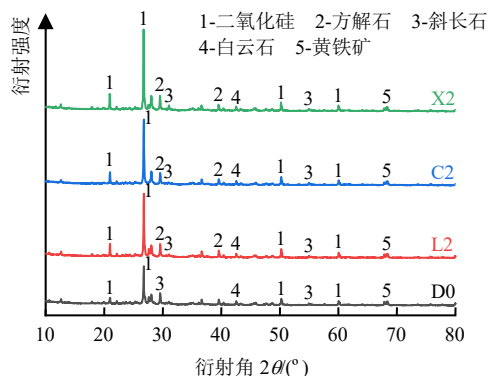


图 15 土样 XRD 谱

Fig.15 XRD spectrum of soil samples

3.5 SEM-EDX 及微观参数定量分析

3.5.1 SEM-EDX 试验结果

图 16 给出了 D0、L2、C2 和 X2 组土样固化 28 d 的 SEM-EDX 图, 图中显示黄土颗粒大小不一, 表面相对粗糙, 孔隙分布较广。对于未固化土, 如图 16(a)所示, 颗粒错落有致, 轮廓较分明, 局部伴有较大孔隙。对于固化土, 如图 16(b)~16(d)所示, 观察到碳酸钙通过“黏附”、“桥接”和“填充孔隙”方式作用于黄土颗粒, 一是通过粗砂粒提供的成核位点, 附着或聚集在粗砂粒表面形成颗粒簇, 伴随

新生成的碳酸钙晶体不断生长, 包裹粗砂粒同时胶结周围细小黏粒, 堆积形成颗粒团聚体; 二是填充颗粒表面或粒间孔隙以改善颗粒微观形态和分布。因此, 碳酸钙通过胶结、填充和包裹等系列方式提高颗粒密实度和整体稳定性, 从而显著提升黄土抗压强度和抗崩解性。然而, 在 SEM 图中仍可看到颗粒间明显的孔隙, 原因是早期沉积的碳酸钙主要用于填充黄土颗粒表面孔隙^[15], 而非粒间孔隙。

根据 EDX 表征结果, 固化土中 C、O 和 Ca 原子含量显著增加, 进一步证实大豆脲酶诱导生成的矿化晶体主要由碳酸钙沉淀物组成。需要指出的是, 不同钙源固化土中生成的碳酸钙晶体形态略有差异, 大小和沉积位置基本相同。由图 16(b)和 16(d)可知, L2 和 X2 组碳酸钙晶体为较小不规则块状结构, 而 C2 组碳酸钙晶体为较小不规则块状和条状结构, 如图 16(c)所示。

3.5.2 微观参数定量分析

采用 ImageJ 软件分别对未固化和固化黄土的 SEM 图像进行二次处理, 划分图像中土颗粒和孔隙边界, 得到各组土样孔隙相关参数, 从而定量分析固化黄土的微观结构。

图 17 给出了 D0、L2、C2 和 X2 组土样固化 28 d 的整体孔隙率。由图 17 可知, 相较未固化土, 固化土的整体孔隙率明显减小, 其中 X2 组降幅最大, L2 组居中, C2 组最小, 整体孔隙率降幅在 13.16%~22.81%。进一步解释碳酸钙有效填充黄土孔隙, 提高颗粒密实度, 从而增强土样抵抗轴向荷载的变形能力。

图 18 给出了 D0、L2、C2 和 X2 组土样固化 28 d 的平均孔隙面积。由图 18 知, 相较未固化土, 固化土的平均孔隙面积明显减小, 其中 L2 组降幅最大, X2 组居中, C2 组最小, 平均孔隙面积降幅在 21.93%~51.16%。表明固化土内部大孔隙逐渐转化为中、小孔隙, 颗粒排列更紧密。氯化钙固化土优良的抗崩解性可能与其较小的平均孔隙面积有关, 遇水侵蚀时致密的孔隙结构可减缓水分渗透, 维持土体短期稳定, 降低灾害风险。

4 讨 论

4.1 不同钙源生物矿化提高黄土强度机制

根据固化土微观测试结果 (见图 15、16), 初步给出了大豆脲酶诱导碳酸钙固化黄土潜在微观作用机制, 如图 19 所示。黄土中加入大豆脲酶和胶结液后, 大豆脲酶催化尿素水解生成 CO_3^{2-} , 与 Ca^{2+} 结合生成碳酸钙沉淀, 胶结周围黏土颗粒, 提升其

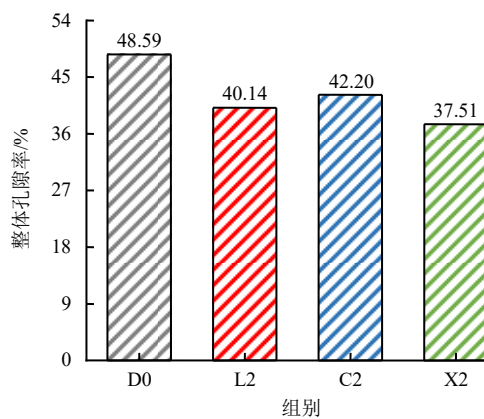
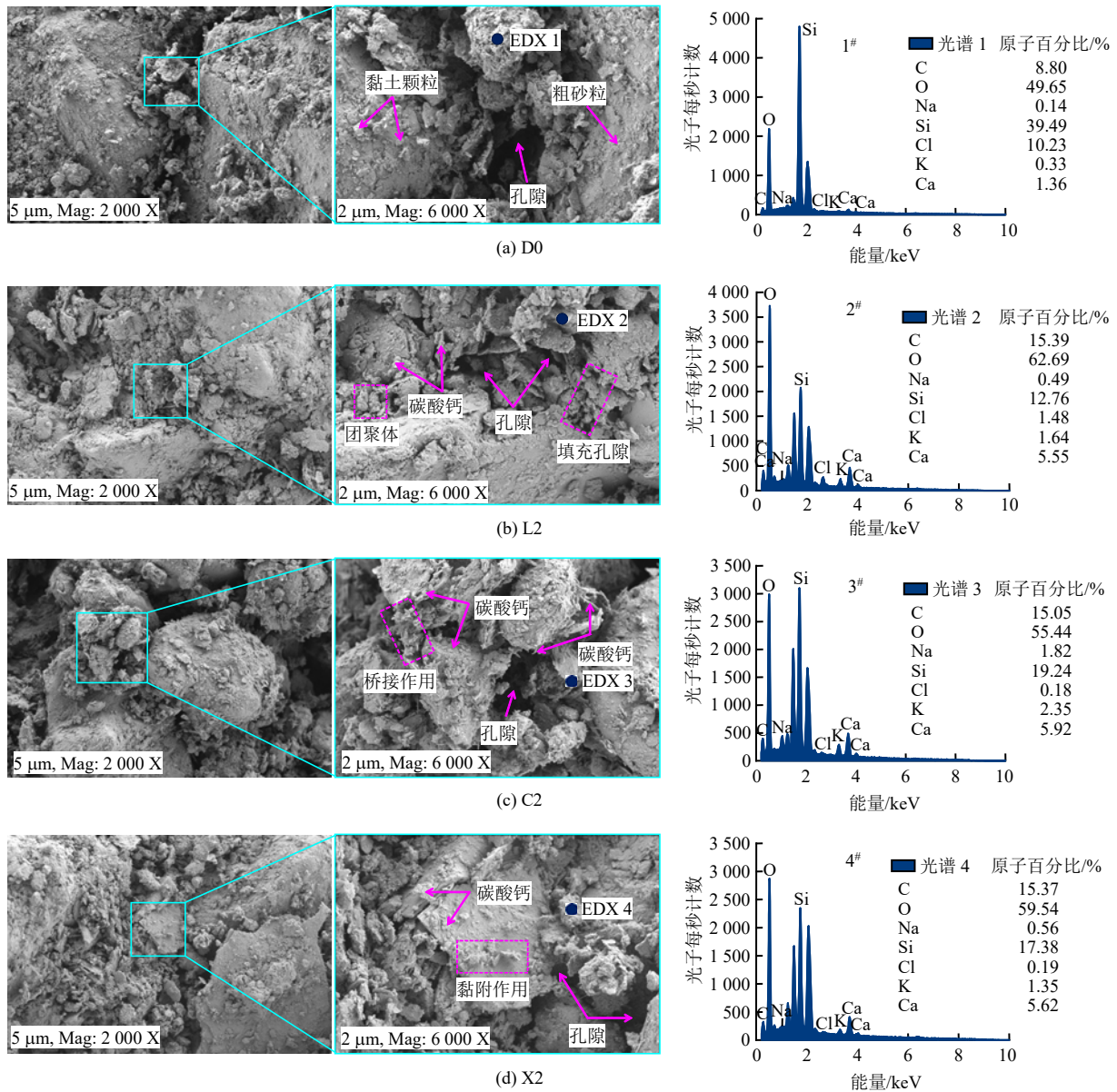


图 17 整体孔隙率
Fig.17 Overall porosity

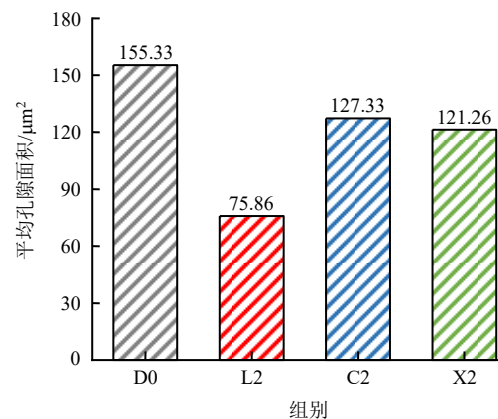


图 18 平均孔隙面积
Fig.18 Average pore area

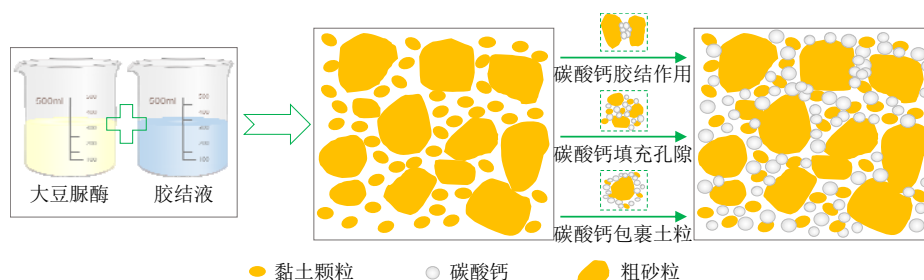


图 19 土样生物矿化机制

Fig.19 Soil sample biomineralization mechanism

局部整体稳定性；填充颗粒表面和粒间孔隙增强土体密实度。此外，土颗粒本身也可作为碳酸钙成核位点^[6]，促进碳酸钙在颗粒表面聚集和附着，碳酸钙数量增加会包裹颗粒形成较大团聚体。因此，碳酸钙通过胶结、填充和包裹等方式改变了黄土微观结构，从而显著提高了黄土强度。值得注意的是，固化土无侧限抗压强度（见表 3）与碳酸钙含量（见图 12）线性相关，相同胶结液浓度下，硝酸钙固化土碳酸钙含量最高，14 d 后强度也最大，氯化钙居中，醋酸钙最小。此外，前 3 d 固化土强度提高主要归因于含水率降低，3 d 后主要是因为其微观结构发生变化。

4.2 不同钙源生物矿化延缓黄土崩解机制

以往研究主要从两方面解释黄土的崩解机制，一是水非均匀渗入土体基质裂缝和孔隙导致孔隙水应力集中，破坏颗粒静力平衡，诱发崩解^[28-29]；二是可溶性胶结材料溶解迫使孔隙气体逃逸，土体黏聚力丧失，结构失稳崩解^[2]。崩解试验表明，大豆脲酶可显著提高黄土抗崩解性，其潜在机制包括：①碳酸钙填充孔隙减小孔喉尺寸及孔体积，延缓水分入渗，减慢崩解速率；②碳酸钙包裹部分土粒，避免其快速溶于水中；③碳酸钙胶结土粒增强土体结合强度，抵抗气体外逸产生的斥力，延长崩解时间。因此，固化土抗崩解性提升主要取决于碳酸钙含量和分布。相同胶结液浓度下，氯化钙固化土抗崩解性最好，硝酸钙居中，醋酸钙最小。然而，氯化钙固化土碳酸钙含量却低于硝酸钙固化土，可能原因是氯化钙固化土中生成的碳酸钙更稳定及氯盐溶解度低于硝酸盐，故其崩解速率更慢，崩解时间更长。

4.3 不同钙源对碳酸钙晶型的影响分析

研究表明不同钙源固化土碳酸钙晶型存在差异，但其影响机制尚不明确。崔猛等^[22]发现氯化钙、醋酸钙和硝酸钙固化砂土中生成方解石、球霏石和文石的混合晶型；然而，Wu 等^[19]指出氯化钙与醋酸钙固化沙土中仅有方解石，可能原因包括：①受

大豆脲酶溶液中有有机物干扰^[21]；②3 种钙源类型及水解能力不同。此外，在海水基大豆脲酶矿化环境下，氯化钙固化钙质砂中生成的碳酸钙以方解石和文石共存^[15]，表明海水离子成分可调控碳酸钙晶型。与之相比，采用氯化钙固化花岗岩残积土时，碳酸钙晶型为方解石和球霏石混合物^[27]，凸显出土体矿物成分对晶型选择的关键影响。进一步地，在醋酸钙固化沙中添加可溶性多糖后，球霏石占比增加而方解石锐减^[17]，证实有机添加剂通过空间位阻效应抑制方解石成核。综上所述，碳酸钙晶型受钙源水解特性、土体类型、矿化环境和人工干预材料等因素影响。一般地，固化土碳酸钙晶型以方解石为主，球霏石和文石为辅。

4.4 不同钙源的环境风险分析

氯化钙、醋酸钙和硝酸钙的环境风险主要体现在 Cl^- 、 CH_3COO^- 和 NO_3^- 对土壤、地下水和周围环境的影响。氯化钙溶解度高且反应速度快，但高浓度的 Cl^- 可能导致土壤盐渍化，破坏土体结构并降低农业生产力；同时， Cl^- 会对地下钢筋混凝土结构和金属管道产生腐蚀性影响^[18]。醋酸钙的环境风险较低，因 CH_3COO^- 在土壤中被微生物菌落降解。对于硝酸钙，由于 NO_3^- 本身就是常见污染物，易溶于水且迁移性强，地下水中硝酸盐超标会威胁水质安全。此外， NO_3^- 经淋溶或径流进入地表水中，会造成水体富营养化^[31]，刺激藻类过度生长，降低生物多样性。另外，在厌氧条件下 NO_3^- 会被还原成强温室气体 N_2O ，可能加剧气候变暖^[32]。还需指出，过量施入 NO_3^- 会导致植物营养失衡，对根系造成毒性胁迫。综上所述，醋酸钙的环境风险最低，氯化钙居中，硝酸钙最高，实际应用时需综合工程目标、成本和现场生态环境敏感性等因素，并实施有效的风险管理策略。

5 结 论

选用氯化钙、醋酸钙和硝酸钙作钙源，通过一系列宏观试验研究了不同胶结液浓度和养护周期

下3种钙源固化黄土的强度特性和抗崩解性,并揭示了其潜在微观作用机制,主要结论如下:

(1) 3种钙源固化土强度显著提高,且高浓度胶结液固化土强度更大。养护28 d时,2.0 mol/L硝酸钙固化土无侧限抗压强度可达1 857.24 kPa,较对照组提高约1.91倍。固化土强度从大到小依次为:硝酸钙>氯化钙>醋酸钙。

(2) 3种钙源固化土抗崩解性显著增强,且高浓度胶结液固化土效果更好。2.0 mol/L氯化钙固化土崩解时间为1 004 s,较对照组延长约3.52倍。固化土抗崩解性从强到弱依次为:氯化钙>硝酸钙>醋酸钙。

(3) 土样抗压强度和崩解时间与碳酸钙含量分别呈线性和指数关系。3种钙源固化土碳酸钙晶型均为方解石,氯化钙和硝酸钙固化土中碳酸钙为不规则块状,醋酸钙固化土中碳酸钙为不规则块状和条状。碳酸钙通过胶结、填充和包裹等方式改变了黄土微观孔隙结构和形态,提高了黄土强度和水稳定性。

(4) 对于黄土工程而言,仅考虑提高其强度,建议选择硝酸钙;就水土流失防治和边坡侵蚀控制,建议选择氯化钙;而从绿色环保角度来讲,过量使用硝酸钙可能导致环境和地下水污染,综合来看,工程应用时推荐氯化钙作钙源。

参考文献

- [1] LIN G, LAN H X, LI P, et al. Role of rainfall temporal distribution on effective infiltration in the loess slope and prediction model[J]. **Engineering Geology**, 2024, 335: 107541.
- [2] JIANG R, WANG J D, XIAO T, et al. Effect of sisal fibers on the disintegration characteristics of sisal fiber-amended loess[J]. **Construction and Building Materials**, 2024, 453: 139032.
- [3] YANGSUKKASEM N, SUEBSUK J, KAMPALA A, et al. Durability against cyclic wetting-drying of cement-stabilized loess subgrade for railway in tropical semi-arid regions[J]. **Construction and Building Materials**, 2024, 455: 139123.
- [4] GUO J, JIA L, WEI Z Q, et al. Mechanical properties and engineering applications of low-dosage cement/lime-stabilized loess improved with nano-MgO and nan-SiO₂[J]. **Transportation Geotechnics**, 2024, 49: 101450.
- [5] XU J, WU Z P, CHEN H, et al. Influence of dry-wet cycles on the strength behavior of basalt-fiber reinforced loess[J]. **Engineering Geology**, 2022, 302: 106645.
- [6] 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 Han-long, 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.
- [7] 朱锐, 邢玮, 郭万里, 等. 微生物加固渠基粉土的冻融特性及微观机理研究[J]. **岩土工程学报**, 2025, 47(2): 376-387.
ZHU Rui, XING Wei, GUO Wan-li, et al. Freeze-thaw performance and micro-mechanism of canal foundation silt treated by MICP[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2025, 47(2): 376-387.
- [8] 肖鹏, 刘汉龙, 史金权, 等. 微生物加固钙质砂地基动力响应特性研究[J]. **岩土工程学报**, 2023, 45(6): 1303-1313.
XIAO Peng, LIU Han-long, SHI Jin-quan, et al. Dynamic responses of calcareous foundation reinforced by microbially induced calcite precipitation[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2023, 45(6): 1303-1313.
- [9] 张宇, 何想, 路梓铭, 等. 微生物-膨润土联合矿化防渗模型试验研究[J]. **岩土力学**, 2023, 44(8): 2337-2349.
ZHANG Yu, HE Xiang, LU Hua-ming, et al. Experimental study on sand anti-seepage by microorganism-bentonite combined mineralization[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2023, 44(8): 2337-2349.
- [10] CHENG Y J, TANG C S, PAN X H, et al. Application of microbial induced carbonate precipitation for loess surface erosion control[J]. **Engineering Geology**, 2021, 294: 106387.
- [11] XIE Y X, CHENG W C, WANG L, et al. Immobilizing copper in loess soil using microbial-induced carbonate precipitation: insights from test tube experiments and one-dimensional soil columns[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2023, 444: 130417.
- [12] 吴林玉, 缪林昌, 孙潇昊. 聚丙烯酰胺对酶诱导碳酸盐沉淀固沙效果影响[J]. **岩土力学**, 2025, 46(5): 1573-1580.
WU Lin-yu, MIAO Lin-chang, SUN Xiao-hao. Effect of polyacrylamide on sand solidification using enzyme-induced carbonate precipitation[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2025, 46(5): 1573-1580.
- [13] LIU Y, GAO Y F, ZHOU Y D, et al. Evaluation of enzyme-induced carbonate precipitation using crude soybean urease during soil percolation[J]. **Acta Geotechnica**, 2024, 19(3): 1571-1580.
- [14] 缪林昌, 王恒星, 孙潇昊, 等. 生物矿化固沙长效性分

- 析[J]. 岩土力学, 2024, 45(11): 3212-3220.
- MIAO Lin-chang, WANG Heng-xing, SUN Xiao-hao, et al. Long-term effect analysis of bio-mineralization for sand fixation[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2024, 45(11): 3212-3220.
- [15] CUI M J, ZHOU J N, LAI H J, et al. Seawater-based soybean urease for calcareous sand biomineralization[J]. **Acta Geotechnica**, 2024, 19(10): 6643-6659.
- [16] LAI H J, LIU H, CUI M J, et al. Inorganic flocculant-based soybean urease extraction and its effect on biomineralization[J]. **Journal of Cleaner Production**, 2024, 460: 142539.
- [17] 亓永帅, 高玉峰, 何稼, 等. 可溶性大豆多糖对大豆脲酶诱导碳酸钙沉积固化风积沙效果的影响研究[J]. 岩土工程学报, 2024, 46(4): 823-832.
- QI Yong-shuai, GAO Yu-feng, HE Jia, et al. Effects of soluble soybean polysaccharides on solidifying aeolian sand by soybean urease-induced carbonate precipitation[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2024, 46(4): 823-832.
- [18] XU X C, GUO H X, LI M, et al. Bio-cementation improvement via CaCO_3 cementation pattern and crystal polymorph: a review[J]. **Construction and Building Materials**, 2021, 297: 123478.
- [19] WU L Y, MIAO L C, SUN X H, et al. Effect of calcium sources on enzyme-induced carbonate precipitation to solidify desert aeolian sand[J]. **Journal of Environmental Management**, 2024, 366: 121687.
- [20] XIANG J C, QIU J P, WANG Y G, et al. Calcium acetate as calcium source used to biocement for improving performance and reducing ammonia emission[J]. **Journal of Cleaner Production**, 2022, 348: 131286.
- [21] WENG Y J, ZHENG J J, LAI H J, et al. Biomineralization of soil with crude soybean urease using different calcium salts[J]. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, 2024, 16(5): 1788-1798.
- [22] 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 Jun-jie, et al. Multivariate experimental study on soybean urease induced calcium carbonate precipitation[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2022, 43(11): 3027-3035.
- [23] YAN Z, NAKASHIMA K, TAKANO C, et al. Feasibility study of enhancing enzyme-induced carbonate precipitation with eggshell waste for sand solidification[J]. **Biogeotechnics**, 2024, 2(4): 100108.
- [24] 董旭光, 方礼鑫, 马渊博, 等. 大豆脲酶诱导碳酸钙固化黄土的强度试验研究[J]. 地震工程学报, 2024, 46(5): 1009-1020.
- DONG Xu-guang, FANG Li-xin, MA Yuan-bo, et al. Experimental study on the strength of loess solidified by soybean urease-induced calcium carbonate precipitation[J]. **China Earthquake Engineering Journal**, 2024, 46(5): 1009-1020.
- [25] 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 Yu-feng, 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.
- [26] WHIFFIN V S, VAN PAASSEN L A, HARKES M P. Microbial carbonate precipitation as a soil improvement technique[J]. **Geomicrobiology Journal**, 2007, 24(5): 417-423.
- [27] LAI H J, DING X Z, CUI M J, et al. Premix-spray biomineralization method for anti-disintegration improvement of granite residual soil[J]. **Acta Geotechnica**, 2024, 20(3): 1-15.
- [28] HUO B Y, HUANG Q B, KANG X S, et al. Experimental study on the disintegration characteristics of undisturbed loess under rainfall-induced leaching[J]. **Catena**, 2023, 233: 107482.
- [29] LI S, WANG J D, HAN K, et al. Promoting effect and microscopic mechanism of train-induced vibration on loess disintegration[J]. **Engineering Geology**, 2024, 336: 107559.
- [30] 曹光辉, 刘士雨, 蔡燕燕, 等. 靶向激活产脲酶微生物联合酶诱导碳酸盐沉淀加固陆域吹填海砂试验研究[J]. 岩土力学, 2022, 43(8): 2241-2252.
- CAO Guang-hui, LIU Shi-yu, CAI Yan-yan, et al. Experimental study on solidification of land reclamation sea sand by EICP combined with targeting activation of microbes producing urease[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2022, 43(8): 2241-2252.
- [31] HOU C X, WANG Y, SU J F, et al. Simultaneous removal of nitrate, copper, carbamazepine, and calcium from micropolluted water by fulvic acid through promotion of denitrification and microbial-induced calcium precipitation: performance and mechanism[J]. **Bioresource Technology**, 2025, 415: 131695.
- [32] LIU X Y, XU G J, PEI T T, et al. Microplastic diversity stimulates N_2O emission during NO_3^- -N transformation by altering microbial interaction and electron consumption in eutrophic water[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2025, 489: 137594.