

DOI: 10.11779/CJGE20230796

# 新型 EICP 注浆固化砂质黏性紫色土力学性能试验研究

黎桢君, 刘 鹏, 张 静, 汪时机\*, 李 贤, 梅立奎, 牛作鹏

(西南大学工程技术学院, 重庆 400715)

**摘 要:** 紫色土广泛分布于中国三峡库区, 受极端环境与气候影响, 土体结构和力学性能退化严重, 可采用生物矿化技术 (MICP/EICP) 进行加固处理, 然而紫色土呈砂质黏性, 渗透性弱, 传统方法的固化效果有限, 为此, 引入一种单相低 pH 负压注浆的新型 EICP 技术。通过表面硬度、无侧限抗压强度、碳酸钙含量、SEM 和 XRD 测试对比分析预拌合、单相低 pH 注浆、双相低 pH 负压注浆和单相低 pH 负压注浆法的固化效果, 结果表明: 50 g/L 脲酶浓度和 1.2 mol/L 胶结液浓度为 EICP 注浆固化紫色土的最适浓度; 单相低 pH 负压注浆法可使表面硬度增加 9.1%, 对无侧限抗压强度和刚度的提升达到 84.44%, 144.37%, 且能够明显提高碳酸钙含量和胶结均匀性, 在 4 种固化方法中效果最优。结果表明新型 EICP 单相低 pH 负压注浆法对砂质黏性紫色土力学性能的改善是有效的, 在细粒土加固方面具有潜在应用价值。  
**关键词:** 脲酶诱导碳酸钙沉积 (EICP); 脲酶浓度; 固化方法; 无侧限抗压强度; 胶结均匀性

中图分类号: TU411

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2024)11-2429-10

**作者简介:** 黎桢君(1992—), 男, 博士研究生, 主要从事土体裂隙损伤与微生物加固研究。E-mail: lianjun0756@swu.edu.cn。

## Experimental study on mechanical properties of sandy clayey purple soil cemented by a new EICP grouting method

LI Anjun, LIU Peng, ZHANG Jing, WANG Shiji, LI Xian, MEI Likui, NIU Zuopeng

(College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** The purple soil is widely distributed in the Three Gorges Reservoir area of China. Influenced by the extreme environmental and climatic conditions, its structure and mechanical properties deteriorate significantly. To address this issue, the use of the biomineralization technology (MICP and EICP) for reinforcement is considered. However, due to its sandy-clay nature and weak permeability, the conventional methods have limited effectiveness in cementation. Thus, a new EICP technology for one-phase-low-pH negative pressure grouting is introduced. Through various means such as surface hardness, unconfined compressive strength (UCS), calcium carbonate content, SEM and XRD tests, the solidification effects of pre-mixing, one-phase-low-pH grouting, two-phase-low-pH negative pressure grouting and one-phase-low-pH negative pressure grouting methods are compared and analyzed. The results show that the optimal concentrations for EICP grouting to solidify the purple soil are 50 g/L urease concentration and 1.2 mol/L cementitious solution concentration. The one-phase-low-pH negative pressure grouting method increases the surface hardness by 9.1%, achieving enhancements of 84.44% and 144.37% in the UCS and stiffness, respectively. The calcium carbonate content after one round of one-phase-low-pH negative pressure grouting is 3.09%, which is the highest among the 4 solidification methods. The UCS increases exponentially with the increase in the calcium carbonate content. The SEM analysis shows that the calcium carbonate crystals obtained by the one-phase-low-pH negative pressure grouting method have the most uniform distribution, with a substantial amount of contact cementation. The crystal types are calcite and vaterite. The results demonstrate that the new EICP technology for the one-phase-low-pH negative pressure grouting method effectively improves the mechanical properties of the sandy clayey purple soil, showing potential application value in the reinforcement of fine-grained soil.

**Key words:** enzyme-induced carbonate precipitation; urease concentration; cementation method; unconfined compressive strength; cementation uniformity

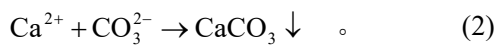
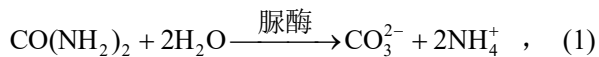
**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (11972311); 重庆市自然科学基金项目 (2022NSCQ-MSX2206); 西南大学创新研究 2035 先导计划 (SWU-XDPY22003); 西南大学实验技术研究项目 (SYJ2024014); 重庆市大学生创新创业训练计划项目 (S202310635104)

收稿日期: 2023-08-17

\*通信作者 (E-mail: shjwang@swu.edu.cn)

## 0 引言

微生物诱导碳酸钙沉积 (microbially induced carbonate precipitation, MICP) 技术因具有绿色环保、低能耗、反应可控的优势, 已成为近年来岩土工程领域最受关注的新型加固技术<sup>[1]</sup>, 广泛应用于地基处理<sup>[2-3]</sup>、裂隙修复<sup>[4]</sup>、抗液化<sup>[5]</sup>、侵蚀防治<sup>[6]</sup>及边坡加固<sup>[7]</sup>等方向。该技术利用微生物代谢产生的脲酶催化尿素产生碳酸盐离子, 然后与环境中的钙离子反应生成碳酸钙晶体, 实现胶结土颗粒和填充孔隙的作用, 从而提高土体强度和抗侵蚀性。



MICP 技术于 2004 年首次被 Whiffin<sup>[8]</sup>提出并应用于土体加固中, 至今已取得了丰富的研究成果, 尤其在砂土固化中效果显著<sup>[3]</sup>, 然而产酶细菌的尺寸、好氧性及提取工艺等因素限制了其在细粒土及深部土层处理中的应用, 与之相比, 脲酶诱导碳酸钙沉积 (enzyme induced calcite precipitation, EICP) 技术表现出更加突出的优势<sup>[9]</sup>。除了获取微生物中的脲酶外, EICP 技术还可以从常见植物 (如大豆、刀豆) 中直接提取脲酶<sup>[10]</sup>, 省去了细菌接种、培养、分离和提纯等复杂操作, 使处理过程具有成本低廉、便捷可控的特点。EICP 技术提取的游离脲酶单元约为 12 nm, 仅为微生物尺寸 (500~5000 nm) 的 1/417~1/42<sup>[11]</sup>, 可在土体小孔隙中运输, 不易造成堵塞。同时, EICP 技术不需要考虑细菌生长的需氧条件与生物间的竞争效应, 可避免外部环境对细菌代谢活动的影响<sup>[12]</sup>。近年来研究人员已验证了 EICP 固化砂土和黏性土的有效性<sup>[9, 13-14]</sup>。

土体的固化效果受到固化方法的重要影响<sup>[15]</sup>, 为此, 研究人员进行了一系列优化研究。Zhang 等<sup>[9]</sup>基于 EICP 技术对不同固化方法 (预拌合、分步注浆、平行注浆) 和注浆速率 (2, 5 mL/min) 的钙质砂胶结效果进行研究, 得出高速率平行注浆法的胶结更均匀, 强度提升较大。Cheng 等<sup>[16]</sup>提出了一种新型 MICP 单相低 pH 注浆法, 通过降低混合液的 pH 以降低脲酶活性, 从而延迟生物胶结进程, 避免固化前期的孔隙堵塞, 以提高胶结均匀性。Cui 等<sup>[17-18]</sup>采用单相低 pH 注浆法对砂样进行 EICP 处理, 试验验证了该方法能显著提高碳酸钙的转化效率、胶结均匀性以及无侧限抗压强度。由此可见, 单相低 pH 注浆法可克服孔隙堵塞问题, 同时大幅减小反应过程氨气的排放, 更具环保性, 在生物矿化技术中表现出极大的应用潜力。然而, 现目前对单相低 pH 注浆法固化低渗透性土体尤

其是黏性土的研究较少, 其适用性有待进一步验证。

紫色土是三峡库区重要的建设工程与农业用土资源。该地区复杂的地形特点与恶劣的气候条件导致紫色土侵蚀剧烈, 土体结构和力学特性严重退化, 诱发水土流失、干旱及滑坡等一系列环境地质灾害, 对地基、边坡与农田水利设施的安全造成巨大威胁<sup>[19]</sup>, 土体加固成为该地区灾害防治的重要手段。然而, 天然紫色土属于典型的细粒土, 呈砂质黏性, 渗透性弱<sup>[20]</sup>, 传统的固化方法对其力学性能改善有限。基于此, 本文提出一种新型 EICP 单相低 pH 负压注浆的固化方法, 开展基于响应面设计的钙化试验以确定处理液的最适浓度, 通过测定固化样的表面硬度、无侧限抗压强度、碳酸钙含量与分布、微观形态与矿化晶体结构, 探究预拌合、单相低 pH 注浆、双相低 pH 负压注浆和单相低 pH 负压注浆 4 种固化方法对砂质黏性紫色土的改善效果, 以期验证单相低 pH 负压注浆法的有效性。

## 1 试验材料

### 1.1 试验用土

试验用土取自重庆市北碚区水土保持基地某边坡上层紫色土 (29.8 N, 106.4 E; 海拔 274.0 m), 由中生代侏罗系中统紫色沉积岩 (沙溪庙组 J2s<sup>1</sup>) 发育形成。土体基本物理性质: 相对质量密度=2.69, 密度=1.68 g/cm<sup>3</sup>, 含水率=20.78%, 孔隙率=48.23%, 液限=34.3%, 塑限=19.5%, 塑性指数=14.8。采用激光粒度仪 (Mastersizer2000, 英国 Malvern) 测得紫色土的砂粒 (0.075~2 mm)、粉粒 (0.005~0.075 mm) 和黏粒 (<0.005 mm) 含量分别为 23.14%, 64.22%, 12.64%, 粒径分布见图 1。

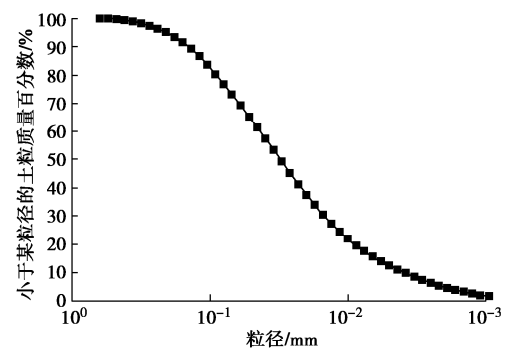


图 1 紫色土粒径分布曲线

Fig. 1 Grain-size distribution curve of purple soil

### 1.2 脲酶提取

黄豆为豆科大豆属草本植物, 是重要的粮食作物, 含有丰富的脲酶, 经济便利, 因此试验选用市售黄豆进行脲酶提取。采用高速粉碎机将干燥黄豆粉碎并过 100 目标准筛, 随后将粒径小于 0.15 mm 的黄豆粉与

蒸馏水混合, 配置不同浓度的豆粉溶液, 采用磁力搅拌机搅拌 30 min 得到均质悬浮液, 置于 4℃ 的冰箱中静置 24 h。使用离心机以 4000 r/min 对豆粉溶液离心 15 min, 得到的上层清液即为脲酶提取液。

1.3 脲酶活性

脲酶活性是指脲酶水解尿素的能力, 对碳酸钙的生成量有重要影响<sup>[10]</sup>。由于溶液电导率变化量与尿素水解量成正比, 因此可采用电导率法测试溶液单位时间的电导率变化值对脲酶活性进行评估。根据 Whiffin 等<sup>[21]</sup>提出的方法, 将 3 mL 待测脲酶提取液与 27 mL 浓度为 1.1 mol/L 的尿素溶液混合, 采用电导率仪 (DDB 303A) 监测其 10 min 内的电导率值, 控制环境温度为 20℃。为得到脲酶浓度对活性的影响, 分别配置浓度为 50, 75, 100, 125, 150 g/L 的 5 组脲酶溶液并进行活性测试, 脲酶活性与提取液浓度的关系见图 2。结果表明, 脲酶活性随着浓度的升高呈线性增长趋势, 得到的拟合公式为

$$y=0.07x+1.14 \quad (R^2=0.9865) \quad (3)$$

单位质量脲酶活性呈现出先降低后接近稳定的趋势, 说明随着浓度的增大, 脲酶提取效率降低, 脲酶浓度为 50 g/L 对应的提取效率最高。

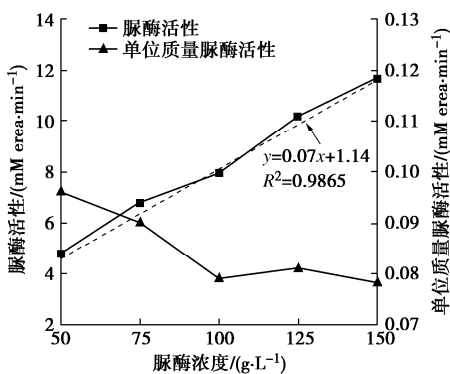


图 2 脲酶活性与提取液质量浓度的关系

Fig. 2 Relationship between urease activity and mass concentration of soybean powder

1.4 处理液最适浓度

处理液由脲酶提取液和胶结液混合而成, 其中胶结液为碳酸钙晶体的沉积提供钙源 (CaCl<sub>2</sub>) 和尿素 (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 试验中按等摩尔浓度的 CaCl<sub>2</sub> 和尿素配置。为揭示脲酶和胶结液浓度对碳酸钙产率的影响规律, 以确定砂质黏性紫色土固化处理液的最适浓度, 采用 Design-Expert 12 软件进行 2 因素 3 水平的中心组合设计 (central composite design, CCD), 脲酶和胶结液的浓度分别设置为 50, 100, 150 g/L 和 0.4, 0.8, 1.2 mol/L。将 10 mL 脲酶提取液和同体积的胶结液倒入玻璃试管中混合均匀, 在恒温水浴箱中反应 1 d, 温度设置为 30℃。待反应完成后, 将试管放入 80℃ 的恒温干燥箱中烘干 48 h, 随后采用蒸馏水对试管中的残

余物反复冲洗 5 次。通过酸洗法测量试管中的碳酸钙产量  $m_{\text{CaCO}_3}$ , 则碳酸钙产率  $R_{\text{CaCO}_3}$  为

$$R_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{C_{\text{cs}} V_{\text{cs}} M} \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $C_{\text{cs}}$  为胶结液浓度;  $V_{\text{cs}}$  为胶结液体积;  $M$  为碳酸钙的摩尔质量。响应面试验结果见表 1。

表 1 CCD 响应面试验结果

Table 1 Results of CCD response surface tests

编号	因素水平		结果	
	脲酶浓度 $C_{\text{us}}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	胶结液浓度 $C_{\text{cs}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	产钙量/ g	产钙率/ %
1	50 (-1)	0.4 (-1)	0.23	58
2	150 (1)	0.4 (-1)	0.32	80
3	50 (-1)	1.2 (1)	0.91	76
4	150 (1)	1.2 (1)	0.39	33
5	29.3 (-1.41)	0.8 (0)	0.51	64
6	170.7 (1.41)	0.8 (0)	0.45	57
7	100 (0)	0.2 (-1.41)	0.14	72
8	100 (0)	1.4 (1.41)	0.67	48
9	100 (0)	0.8 (0)	0.39	48
10	100 (0)	0.8 (0)	0.35	44
11	100 (0)	0.8 (0)	0.38	48
12	100 (0)	0.8 (0)	0.40	50
13	100 (0)	0.8 (0)	0.40	50

注: 括号中的数值为因素编码值。

对钙化试验得到的碳酸钙产率进行拟合分析, 得到的响应模型为

$$R_{\text{CaCO}_3} = 0.042C_{\text{us}} - 2.169C_{\text{cs}} - 0.813C_{\text{us}}C_{\text{cs}} + 0.003C_{\text{us}}^2 + 39.844C_{\text{cs}}^2 + 58.46 \quad (5)$$

模型的方差分析见表 2。结果表明, 响应模型极显著 ( $P < 0.0001$ ) 而失拟不显著 ( $P > 0.05$ ),  $R^2=0.9790$ ,  $R_{\text{adj}}^2=0.9640$ ,  $R_{\text{pre}}^2=0.9103$ , 且  $R_{\text{pre}}^2$  与  $R_{\text{adj}}^2$  基本吻合 ( $|R_{\text{adj}}^2-R_{\text{pre}}^2|=0.0537 < 0.2$ ), 表明模型的拟合度高, 预测值与试验值高度相关。 $C_{\text{us}}$  与  $C_{\text{cs}}$  的  $P$  值均小于 0.01, 表明脲酶浓度、胶结液浓度与碳酸钙产率均极显著相关, 相较之下, 胶结液浓度的影响更显著。

表 2 碳酸钙产率与处理液浓度回归模型的方差分析

Table 2 Variance analysis of regression model for calcium

carbonate production ratio and concentration of treatment solution

项	平方和	自由度	均方差	$F$	$P$
模型	2191.05	5	438.21	65.33	< 0.0001**
$C_{\text{us}}$	119.35	1	119.35	17.79	0.0039**
$C_{\text{cs}}$	495.20	1	495.20	73.82	< 0.0001**
$C_{\text{us}}C_{\text{cs}}$	1056.25	1	1056.25	157.47	< 0.0001**
$C_{\text{us}}^2$	305.33	1	305.33	45.52	0.0002**
$C_{\text{cs}}^2$	282.72	1	282.72	42.15	0.0003**
失拟项	22.95	3	7.65	1.28	0.3961

注: \*为显著,  $P < 0.05$ ; \*\*为极显著,  $P < 0.01$ 。

从图 3 可以看出, 当  $C_{\text{cs}}$  处于低水平时, 碳酸钙产率随  $C_{\text{us}}$  的增大而增大, 而当  $C_{\text{cs}}$  处于高水平时, 碳酸钙产率的变化趋势完全相反。碳酸钙产率随  $C_{\text{cs}}$  的变化规律呈现出相似的特征。当  $C_{\text{us}}$  越小且  $C_{\text{cs}}$  越大或

$C_{us}$  越大且  $C_{cs}$  越小时, 碳酸钙产率越高。当  $C_{us}$  和  $C_{cs}$  都最大时, 产钙率反而最小。因此, 不宜同时选用高浓度的脲酶和胶结液。

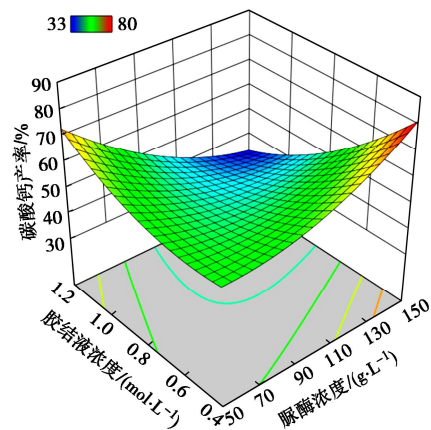


图 3 处理液浓度与碳酸钙产率的 3D 响应曲面

Fig. 3 3D response surface of concentration of treatment solution and production rate of calcium carbonate

基于 Design-Expert 12 的最优化功能, 以最大碳酸钙产率为目标, 分析得到最优处理液浓度分别为: 脲酶浓度 50 g/L、胶结液浓度 1.2 mol/L 和脲酶浓度 150 g/L、胶结液浓度 0.4 mol/L, 其中脲酶浓度 50 g/L、胶结液浓度 1.2 mol/L 的处理液可以达到 76% 的碳酸钙产率, 略低于后者, 但同体积处理液的碳酸钙产量为后者的 2.84 倍。同时, 当脲酶浓度为 50 g/L 时, 脲酶的提取效率较高, 脲酶活性 (4.6 mM urea/min) 为浓度 150 g/L 的 39.28%, 注浆过程中的生物胶结更缓慢, 可避免土体孔隙过早堵塞, 更有利于砂质黏性紫色土的注浆处理, 这与 Cheng 等<sup>[16]</sup>降低 pH 的目的相同。综上, 50 g/L 脲酶和 1.2 mol/L 胶结液浓度为 EICP 固化砂质黏性紫色土的最适处理液浓度。

2 试验方法

2.1 试样制备

为保证初始试样的均匀性, 制备重塑土样开展试验。将采集的原状土自然风干, 用木槌碾散后剔除杂质, 过 2 mm 筛, 与 56.52 mL 蒸馏水均匀拌合以达到 18% 的目标含水率, 装入密封袋中静置 48 h, 使土中

水分扩散均匀。根据目标干密度 (1.60 g/cm<sup>3</sup>) 与尺寸 (φ 50 mm×100 mm) 精准称取配置好的散土, 采用静压装置分 5 层均匀压实, 各层接触面进行刨毛处理, 随后烘干备用。

2.2 固化方案

为探究不同固化方法对紫色土力学性能的改善效果, 采用预拌合、单相低 pH 注浆、双相低 pH 负压注浆和单相低 pH 负压注浆 4 种方法对圆柱样开展 EICP 固化试验, 处理液浓度选用 50 g/L 脲酶和 1.2 mol/L 胶结液, 对照组不进行固化处理, 详细方案见表 3。

除 M1 外, 其余试验组每轮固化的注浆总量均为 120 mL (约 1.5 倍孔隙体积), 以保证试样达到饱和状态。M2 将 60 mL 脲酶溶液与 60 mL 胶结液混合均匀, 通过蠕动泵以 2 mL/min 的速率泵送至试样顶部, 自由渗透至土体内部孔隙。M3 先灌注脲酶液 60 mL, 静置 2 h 后再灌注胶结液 60 mL。M4 一次性灌注 60 mL 脲酶液和 60 mL 胶结液的混合液。其中, M2~M4 使用的脲酶溶液均通过 2 mol/L 盐酸将 pH 值调节至 5.0。M3 和 M4 增加了负压注浆工艺, 即采用真空泵对试样底部施加负压, 从而在试样上下两端形成较大的压力差, 使处理液从试样顶部吸入, 加速液体渗透。M0 为素土, 不进行固化处理。预拌合组处理液用量与素土试样的蒸馏水体积相同, 脲酶溶液与胶结液按 1:1 比例拌合。M1~M4 固化完成后用蒸馏水冲洗试样中的残余处理液数次。每种方案进行 3 次平行试验, 处理轮次均为 1 次, 室温下 (30±2℃) 养护 24 h, 试样固化完成后放入 60℃ 恒温干燥箱烘干至恒重。

2.3 固化装置

固化试验采用自制负压注浆装置与模具 (图 4) 进行。负压注浆装置 (图 4 (a)) 主要由真空泵、真空调压阀、PU 高压气管、注浆模具和阀门等部件组成, 可通过真空调压阀调节试样下端气压大小, 通过预试验发现压力值为 -80 kPa 时, 注浆稳定且效率最高。注浆模具 (图 4 (b)) 管体部分采用改性耐温透明亚克力材料加工而成, 上下盖体为 POM 材料, 各部分通过螺纹连接, 密封性良好。底部排液口设置 φ 3 mm 的不锈钢多孔网格, 利于液体均匀消散。为防止

表 3 EICP 固化方案

Table 3 EICP cementation solutions

试验编号	固化方法	固化液浓度	处理流程	负压灌注	处理轮次
M0	对照组	无	未固化	×	0
M1	预拌合	50 g/L 脲酶液+1.2 mol/L 胶结液	28.26 mL 脲酶液与 28.26 mL 胶结液拌合制样	×	1
M2	单相低 pH 注浆	50 g/L 脲酶液+1.2 mol/L 胶结液	60 mL 脲酶液与 60 mL 胶结液混合灌注	×	1
M3	双相低 pH 负压注浆	50 g/L 脲酶液+1.2 mol/L 胶结液	灌注 60 mL 脲酶液—静置 2 h—灌注 60 mL 胶结液	√	1
M4	单相低 pH 负压注浆	50 g/L 脲酶液+1.2 mol/L 胶结液	60 mL 脲酶液与 60 mL 胶结液混合灌注	√	1



试样发生注浆口的侵蚀破坏和排液口的颗粒流失, 上下表面分别垫置双层医用纱布。在固化模具上部设置一层外径为 50 mm、壁厚为 10 mm 的硅胶垫圈, 使其与试样顶面紧密贴合, 防止处理液从容器边缘渗流。

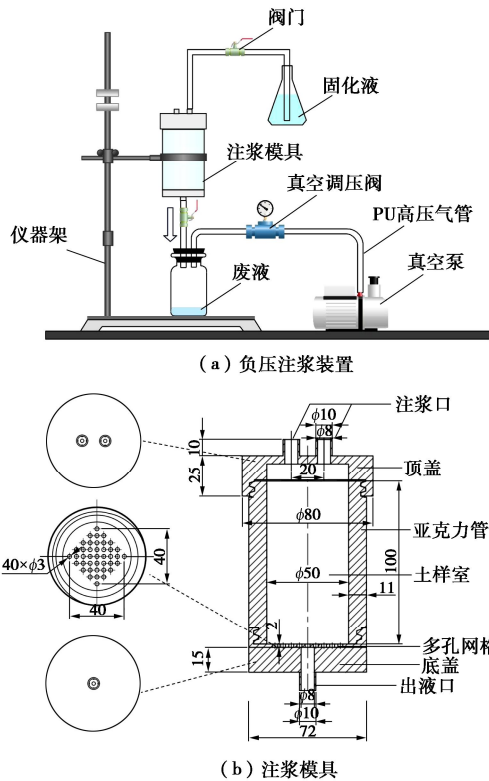


图 4 负压注浆装置及模具

Fig. 4 Negative pressure grouting devices and mold

## 2.4 表面硬度测试

采用数显式邵氏硬度计对固化试样进行硬度测试。测试时将压足平稳放置于试样顶部并贴合紧密, 随后垂直按压顶部滑杆使压针贯入试样表面, 稳定 1 s 时读数。每个试样测试 3 次, 取平均值, 测点均匀分布于试样上表面中部区域, 距边缘不小于 12 mm, 间距不小于 6 mm。

## 2.5 无侧限抗压强度测试

采用 MTS-E45 电子万能试验机 (量程 50 kN, 精度: 力值  $< \pm 0.5\%$ , 位移  $< \pm 0.5\%$ , 加载速率  $< \pm 0.2\%$ ), 加载速率设置为 1 mm/min, 施加轴向压力直至试样破坏, 采集全过程的应力应变曲线, 取峰值应力作为试样的无侧限抗压强度 UCS。同时, 采用割线弹性模量  $E_{50}$  评估固化试样的刚度特性<sup>[22]</sup>,

$$E_{50} = \delta\sigma_{50} / \delta\varepsilon_{50} \quad (6)$$

式中:  $\delta\sigma_{50}$  为 50% 峰值应力变化量;  $\delta\varepsilon_{50}$  为与 50% 峰值应力变化量对应的轴向应变。

## 2.6 碳酸钙含量测试

采用酸洗法测量固化样的碳酸钙含量。从进行完

无侧限抗压试验试样的上、中、下层切块取样 (各 20 g), 研磨充分后添加至垫有定量滤纸的玻璃漏斗中, 加入 2 mol/L 过量盐酸, 待无气泡产生时视为碳酸钙已充分溶解, 用蒸馏水反复冲洗、过滤后放入 105℃ 恒温干燥箱烘干至恒重。采用下式计算样品的碳酸钙含量  $C$ :

$$C = \frac{m_d - m_0}{m_d} \times 100\% \quad (7)$$

同时, 采用碳酸钙分布系数  $D$  评价胶结均匀性,

$$D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (8)$$

式中:  $m_d$ ,  $m_0$  分别为样品酸洗后和酸洗前的干燥质量;  $n$  为样本数量;  $C_i$  分别为上、中、下 3 个部分的碳酸钙含量;  $\bar{C}$  为试样碳酸钙含量平均值。

## 2.7 SEM 和 XRD 测试

SEM 测试采用荷兰 Phenom-World BV 公司生产的扫描电镜 (型号 Phenom pro), 工作电压为 15 kV。XRD 测试采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X 射线衍射仪 (型号 X'Pert3 Powder), 扫描步距为 0.01°, 扫描角度为 5° ~ 90°, 扫描速度为 10°/min, 工作电压为 40 kV。

# 3 结果与讨论

## 3.1 表面硬度

硬度是表征材料抗变形能力或抗刺穿能力的综合指标<sup>[23]</sup>, 可用于土体表面结构强度的评价, 由探针贯入土体的端头阻力反映。提高表面硬度有利于抵抗土体侵蚀, 防止水土流失<sup>[24]</sup>, 因此可将表面硬度作为紫色土固化效果的评价指标之一。不同固化方法处理试样的表面硬度结果见图 5。5 组试样的平均表面硬度大小为 M3(95.3) > M4(92.0) > M1(91.3) > M0(84.3) > M2(82.2)。与 M0 相比, M1, M3, M4 均有一定程度的提升, 分别增加了 8.3%, 13.0%, 9.1%, 说明双相低 pH 负压注浆对试样表面硬度的提升效果最好, 单相低 pH 负压注浆其次, 均具有明显的增强效果。湛文武等<sup>[23]</sup>认为碳酸钙含量决定了表面硬度的提高程度, 3.3 节的结果可以支撑这一推断。M3 的表面硬度高于 M4 的原因为双相低 pH 负压注浆形成的表层光滑硬壳可以有效抵抗探针贯入。M2 相较于 M0 略有减小, 表明单相低 pH 注浆对土体表面硬度没有提升效果。观察发现, M2 表面硬度较低的原因主要在于单相低 pH 注浆法容易造成土样顶部的碳酸钙沉淀呈絮状堆积, 形成结构松散、破碎的钙化层, 抗刺穿能力较差。

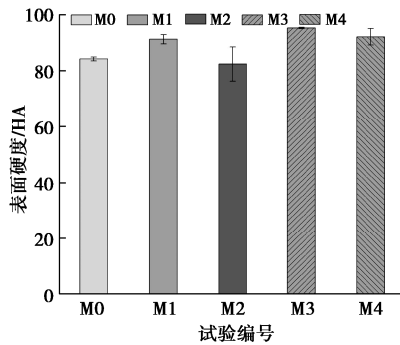


图5 表面硬度

Fig. 5 Surface hardness

### 3.2 UCS

各组试样在无侧限抗压试验中的典型破坏形态见图6。可以发现, M0 试样出现一条贯通的剪切裂隙, 局部有小块状土体脱落 (图6(a))。M1 试样存在明显的垂直主裂隙, 自下而上发育, 在中上部停止, 次裂隙较少, 基本无土块脱落 (图6(b))。M2 试样存在一条斜向主裂隙, 但贯通性较差, 中下部存在较多小裂隙, 底部有局部压碎现象 (图6(c))。M3 试样均为上部垂直裂隙, 在中部出现侧胀 (图6(d))。M4 试样在中部产生垂直主裂隙, 下部有少量细小斜裂隙, 破坏由中部压坏导致, 其余部分无脱落 (图6(e))。结果表明不同固化方法处理的试样破坏形式差异明显, 未固化试样表现出明显的剪切破坏形态, 而固化试样以压缩破坏形态为主, 这与 Arpajirakul 等<sup>[25]</sup>采用 MICP 固化天然黏土的破坏结果一致。固化试样均未产生贯通裂隙, 其中预拌合和单相低 pH 负压固化试样的破坏裂隙较少, 而单相低 pH 固化试样的破坏裂隙最多, 这是因为在无侧限压缩试验中, 固化试样沿胶结最弱的路径失效<sup>[26]</sup>, 固化方法会影响胶结程度从而决定试样的薄弱区域和范围, 最终导致不同的破坏形态。由此可以判断预拌合和单相低 pH 负压注浆固化样的胶结程度最高。

图7为各试验组的应力应变曲线。可以发现, 固化试样的应力应变发展呈脆性破坏特征, 相较于未加

固土, 其强度和刚度均有明显提升, 其中 M4 的固化效果最好。如图8所示, 各组固化试样的 UCS 大小顺序为  $M4 > M1 > M3 > M2$ , 分别为 1348.48, 1106.95, 1050.72, 814.47 kPa。 $E_{50}$  的大小顺序为  $M4 > M3 > M1 > M2$ , 分别达到 96.13, 82.03, 57.49, 55.31 MPa。单相低 pH 负压注浆固化试样具有最大的 UCS 和  $E_{50}$ , 与未加固试样相比, 强度和刚度平均增幅高达 84.44%, 144.37%, 效果十分显著, 已经达到或超过现有研究的固化效果, 例如: 沈泰宇等<sup>[27]</sup>对砂质黏性紫色土进行低水压灌浆处理, UCS 和  $E_{50}$  最高分别提升 77%, 331%; 邵光辉等<sup>[28]</sup>采用恒压柔性壁渗透注浆处理粉土, UCS 最高提升 61.8%; 彭劼等<sup>[29]</sup>采用高压注浆处理有机质黏土的 UCS 提升幅度为 47.3%~370.3%; Soon 等<sup>[30]</sup>对粉土进行高压灌浆处理, 提升 UCS 为 69%。值得注意的是, 本试验仅为 1 轮固化的结果, 可见单相低 pH 负压注浆法对于紫色土强度和刚度的提升仍有很大潜力。预拌合法对于 UCS 的提升效果较好, 为 51.4%。双相低 pH 负压注浆可使  $E_{50}$  提升 108.51%。而单相低 pH 注浆对 UCS 和  $E_{50}$  的提升最小, 分别为 11.40%, 40.6%, 固化效果有限。单相低 pH 负压注浆法展现出巨大优势的原因主要在于低脲酶活性为固化反应提供了较长的滞后期, 为处理液在黏性土中的顺利注入提供了先决条件<sup>[16]</sup>, 而施加的 -80 kPa 负压可促进处理液在试样内部快速渗流与均匀分布, 增加胶结均匀性, 同时起到真空预压的作用, 从而使土体强度与刚度进一步提高<sup>[14]</sup>。

### 3.3 碳酸钙含量与分布

固化试样的碳酸钙含量及上、中、下各层分布情况见图9。试验测得未固化紫色土的平均碳酸钙含量为 0.93%。各组固化试样的平均碳酸钙含量大小顺序为  $M4 (3.09\%) > M1 (2.84\%) > M3 (2.75\%) > M2 (1.41\%)$ 。M2 的碳酸钙含量最低, 而 M4 是其 1.14 倍。M3 的碳酸钙含量较低主要是因为双相法在灌注胶结液的过程中, 孔隙中部分脲酶被冲洗掉<sup>[17]</sup>。预拌合法的胶结效果仅次于单相低 pH 负压注浆法。

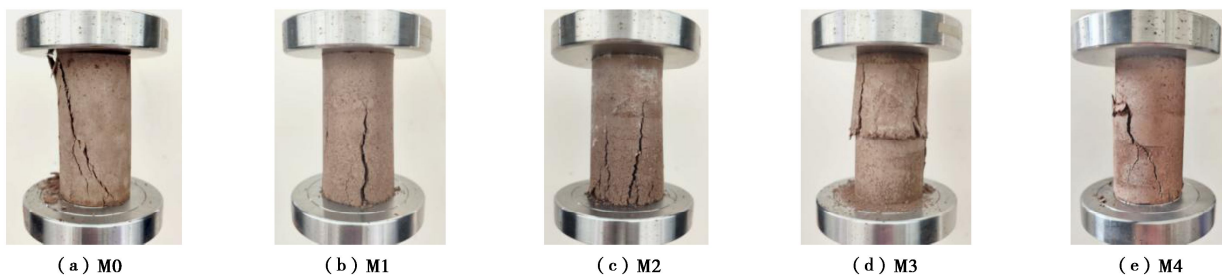


图6 典型破坏形态

Fig. 6 Typical failure patterns

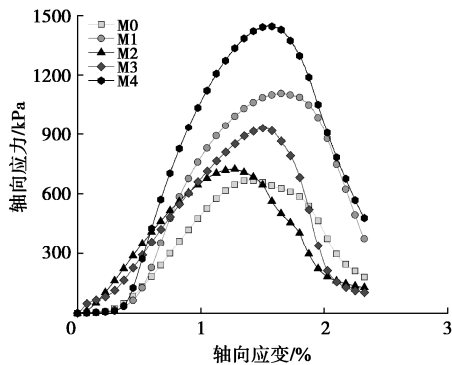
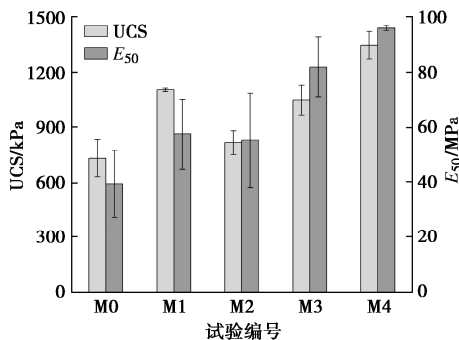


图 7 应力应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves

图 8 UCS 和  $E_{50}$ Fig. 8 UCS and  $E_{50}$ 

胶结均匀性是评估固化效果的另一个指标。从图 9 中的碳酸钙分布系数曲线可以看出, 预拌合法的胶结均匀性最好(碳酸钙分布系数最小), 这是因为该方法可以避免注浆过程中紫色土低渗透性引起的孔隙堵塞问题。单相低 pH 负压注浆法的胶结均匀性高于双相低 pH 负压注浆法, 而单相低 pH 注浆法的均匀性最差, 其碳酸钙几乎仅在试样中上部沉积, 说明单相低 pH 注浆法对紫色土的固化深度有限, 而负压工艺有助于提高胶结均匀性, 并使固化深度大幅提高。M3 和 M4 试样的中部碳酸钙含量最少, 受压破坏均从中部开始(图 6(d), (e)), 而 M1 和 M2 的下部含量最少, 受压破坏主要发生在下部(图 6(b), (c)), 由此说明碳酸钙的分布将对土体破坏形态造成影响。

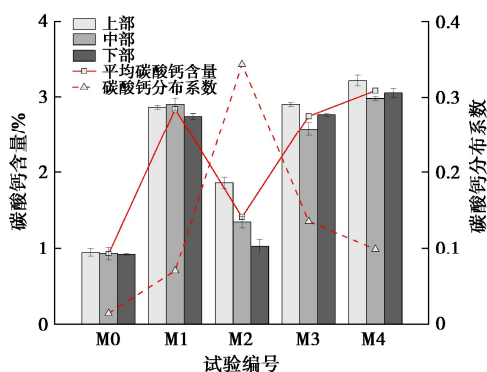


图 9 碳酸钙含量与分布

Fig. 9 Contents and distribution of calcium carbonate

图 10 给出了固化样 UCS 与碳酸钙含量的关系。由图可见, UCS 随着碳酸钙含量的增加近似指数增长, 与 Cui 等<sup>[1, 17-18]</sup>的结果相近, 而沈泰宇等<sup>[27]</sup>与 Lee 等<sup>[31]</sup>的研究结果呈线性关系, 这可能由 EICP 和 MICP 的矿化差异导致。在碳酸钙含量较小时, UCS 增长缓慢, 当碳酸钙含量超过 1.5% 以后, UCS 增速明显增加, 邵光辉等<sup>[28]</sup>采用 MICP 技术得到的粉土 UCS 增长规律与此相似, 并认为 MICP 注浆固化粉土存在敏感阈值, 当碳酸钙含量超过该阈值后才能有效提高土体强度。Soon 等<sup>[30]</sup>的结果显示碳酸钙含量在 2.5% 时达到峰值强度, 而本试验暂未达到峰值, 将在后续的研究中通过增加固化次数确定。忽略异常值的影响, 当碳酸钙含量由 2.74% (M3) 增加至 2.84% (M1) 时, UCS 无提高, 而当碳酸钙含量由 2.84% 增加至 3.09% (M4) 时, UCS 提高 241.53 kPa。Zhang 等<sup>[9]</sup>发现了类似的情况, 即同样的碳酸钙沉积量可能对应差别较大的 UCS。这样的结果可由碳酸钙晶体的有效沉积和胶结均匀性两个方面解释。根据碳酸钙分布和 SEM 分析结果, 单相低 pH 负压注浆法得到的碳酸钙有效沉积更充分, 且分布更均匀, 因此对 UCS 的提升更大。

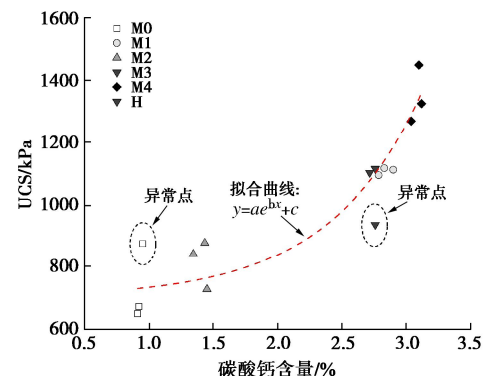


图 10 碳酸钙含量与 UCS 的关系

Fig. 10 Relationship between content of calcium carbonate and UCS

### 3.4 SEM 和 XRD 分析

图 11 为各固化方法处理试样的 SEM 图像。由图 11(a) ~ (e) 可见, M0 中存在大量尺寸各异的孔隙, M1~M4 均有碳酸钙晶体沉积, 对孔隙起到不同程度的填充作用。M4 的碳酸钙晶体分布多且均匀, 对孔隙的填充最明显, M1 的胶结效果仅次于 M4, 其大孔隙和微孔隙均大幅减小, 而 M2 和 M3 析出的碳酸钙晶体较少, 主要附着在土颗粒表面, 未起到明显的桥接作用, 依然可以观察到较多孔隙。结果可以与酸洗法测定的碳酸钙含量对应。由图 11(f) 发现 M4 试样在土颗粒表面、接触处及间隙处均有碳酸钙晶体沉积, Lin 等<sup>[32]</sup>将这些胶结形式总结为基质支撑、接触胶结及颗粒覆盖 3 类, 其中接触胶结是提高土体强度和刚度最有效的沉积类型, 且接触胶结点越多, 土体强度



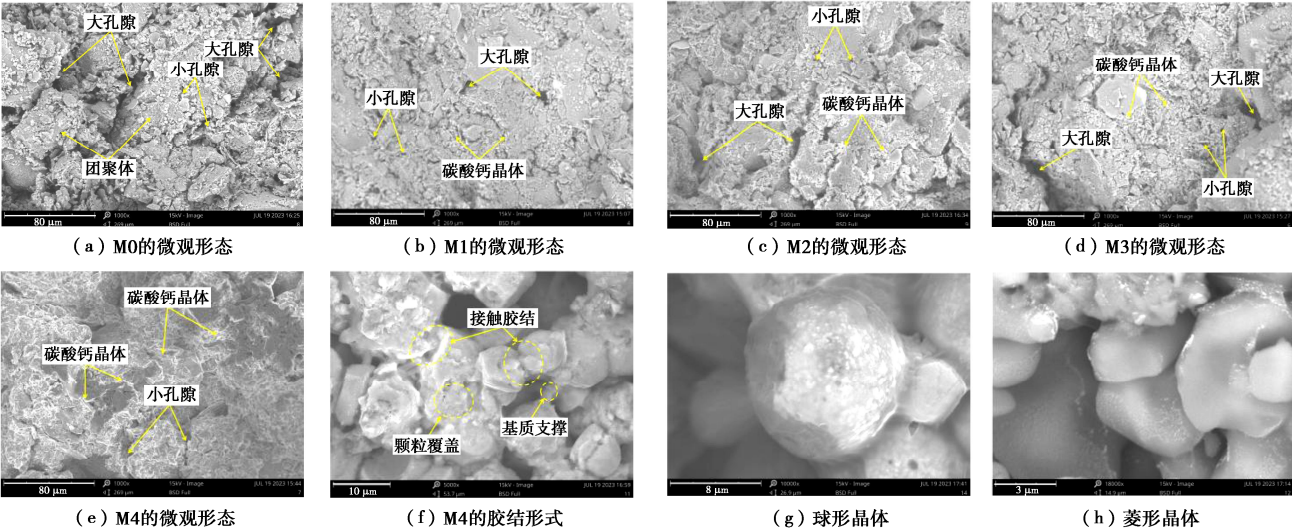


图 11 SEM 图像

Fig. 11 SEM images

和刚度越高。M4 存在大量接触胶结，在填充孔隙的同时起到有效黏结作用<sup>[10]</sup>，由此证明单相低 pH 负压注浆法的胶结是有效且充分的，可以大幅提高土体强度。此外，由图 11 (g) ~ (h) 发现，碳酸钙晶体存在球形和菱形两种形态，表面光滑，与已有研究观察晶体形态相似<sup>[12, 17-18]</sup>。图 12 为单相低 pH 负压注浆固化紫色土 (M4) 的 XRD 测试结果，可以发现样品中含有方解石与球霏石两种晶体类型。方解石晶体对应的衍射角  $2\theta$  主要为  $30.0^\circ$ ， $39.8^\circ$ ， $43.4^\circ$ ， $48.9^\circ$ ， $49.4^\circ$ ，晶面分别为 104，113，202，018，116，其中方解石 (104) 的衍射峰强度最高，而球霏石晶体所对应的衍射角  $2\theta$  主要为  $24.7^\circ$ ， $26.9^\circ$ ， $32.7^\circ$ ， $47.2^\circ$ ， $50.2^\circ$ ， $50.5^\circ$ ，晶面分别为 110，111，112，130，114，222，其中球霏石 (112) 的衍射峰强度最高。Li 等<sup>[33]</sup>采用大豆脲酶诱导沉积的方解石晶体结构与本文基本接近，而球霏石晶体较少，主要为 114 晶面，类似的结果也在 Cui 等<sup>[1]</sup>的研究中报道。

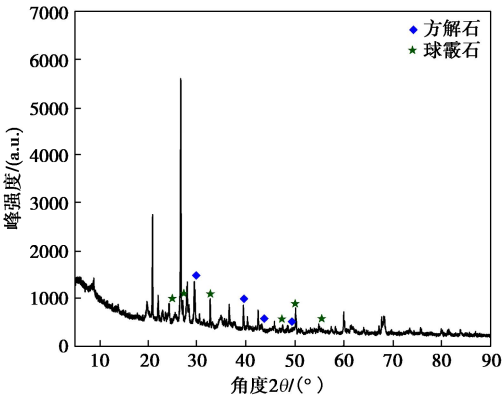


图 12 单相低 pH 负压注浆固化紫色土的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD patterns of purple soil cemented by one-phase-low-pH negative pressure grouting method

4 结 论

(1) 基于 CCD 响应面分析提出了碳酸钙产率与脲酶浓度、胶结液浓度的回归方程。脲酶浓度、胶结液浓度与碳酸钙产率均呈极显著相关，而胶结液浓度的影响更为显著。50 g/L 脲酶和 1.2 mol/L 胶结液为砂质黏性紫色土 EICP 固化试验的最适处理液浓度，对应的脲酶活性为 4.6 mM urea/min，碳酸钙产率为 76%。

(2) 新型 EICP 单相低 pH 负压注浆法 1 轮处理后试样的表面硬度提高 9.1%，仅次于双相低 pH 负压注浆法，而 UCS 和  $E_{50}$  分别提高 84.44%，144.37%，在 4 种固化方法中效果最优，且具备较大提升潜力。

(3) 单相低 pH 负压注浆 1 轮处理后的碳酸钙含量为 3.09%，在 4 中固化方法中含量最高。UCS 随碳酸钙含量的增加呈指数型增长。SEM 分析表明单相低 pH 负压注浆法得到的碳酸钙晶体分布最多且均匀，存在大量接触胶结，晶体类型为方解石与球霏石。

(4) 新型 EICP 单相低 pH 负压注浆法对砂质黏性紫色土力学性能的改善是有效的，为细粒土的生物加固提供了新的思路，后续将进一步探究土样经多轮灌浆处理后的水力和力学性能。

参考文献:

[1] CUI M J, LAI H J, WU S F, et al. Comparison of soil improvement methods using crude soybean enzyme, bacterial enzyme or bacteria-induced carbonate precipitation[J]. Géotechnique, 2024, 74(1): 18-26.

[2] VAN PAASSEN L A, GHOSE R, VAN DER LINDEN T J M, et al. Quantifying biomediated ground improvement by ureolysis:



- large-scale biogROUT experiment[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2010, **136**(12): 1721-1728.
- [3] DEJONG J, SOGA K, KAVAZANJIAN E, et al. Biogeochemical processes and geotechnical applications: progress, opportunities and challenges[J]. *Géotechnique*, 2013, **63**(4): 287-301.
- [4] LIU B, ZHU C, TANG C S, et al. Bio-remediation of desiccation cracking in clayey soils through microbially induced calcite precipitation (MICP)[J]. *Engineering Geology*, 2020, **264**: 105389.
- [5] MONTOYA B M, DEJONG J T, BOULANGER R W. Dynamic response of liquefiable sand improved by microbial-induced calcite precipitation[J]. *Géotechnique*, 2013, **63**(4): 302-312.
- [6] JIANG N J, SOGA K. The applicability of microbially induced calcite precipitation (MICP) for internal erosion control in gravel-sand mixtures[J]. *Géotechnique*, 2017, **67**(1): 42-55.
- [7] 邵光辉, 冯建挺, 赵志峰, 等. 微生物砂浆防护粉土坡面的强度与抗侵蚀性影响因素分析[J]. *农业工程学报*, 2017, **33**(11): 133-139. (SHAO Guanghui, FENG Jianting, ZHAO Zhifeng, et al. Influence factor analysis related to strength and anti-erosion stability of silt slope with microbial mortar protective covering[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2017, **33**(11): 133-139. (in Chinese))
- [8] WHIFFIN V S. Microbial  $\text{CaCO}_3$  Precipitation for the Production of Biocement[D]. Perth: Murdoch University, 2004.
- [9] ZHANG Q, YE W M, LIU Z R, et al. Influence of injection methods on calcareous sand cementation by EICP technique[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, **363**: 129724.
- [10] 张茜, 叶为民, 刘樟荣, 等. 基于生物诱导碳酸钙沉淀的土体固化研究进展[J]. *岩土力学*, 2022, **43**(2): 345-357. (ZHANG Qian, YE Weimin, LIU Zhangrong, et al. Advances in soil cementation by biologically induced calcium carbonate precipitation[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2022, **43**(2): 345-357. (in Chinese))
- [11] RAN D, KAWASAKI S. Effective use of plant-derived urease in the field of geoenvironmental/geotechnical engineering[J]. *Journal of Civil & Environmental Engineering*, 2016, **6**(1): 1000207.
- [12] WEN K J, LI Y, AMINI F, et al. Impact of bacteria and urease concentration on precipitation kinetics and crystal morphology of calcium carbonate[J]. *Acta Geotechnica*, 2020, **15**(1): 17-27.
- [13] HOANG T, ALLEMAN J, CETIN B, et al. Sand and silty-sand soil stabilization using bacterial enzyme-induced calcite precipitation (BEICP)[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2019, **56**(6): 808-822.
- [14] GAO Y F, HE J, TANG X Y, et al. Calcium carbonate precipitation catalyzed by soybean urease as an improvement method for fine-grained soil[J]. *Soils and Foundations*, 2019, **59**(5): 1631-1637.
- [15] TOBLER D J, MACLACHLAN E, PHOENIX V R. Microbially mediated plugging of porous media and the impact of differing injection strategies[J]. *Ecological Engineering*, 2012, **42**: 270-278.
- [16] CHENG L, SHAHIN M A, CHU J. Soil bio-cementation using a new one-phase low-pH injection method[J]. *Acta Geotechnica*, 2019, **14**(3): 615-626.
- [17] CUI M J, LAI H J, HOANG T, et al. One-phase-low-pH enzymeinduced carbonate precipitation (EICP) method for soil improvement[J]. *Acta Geotechnica*, 2021, **16**(2): 481-489.
- [18] CUI M J, LAI H J, HOANG T, et al. Modified one-phase-low-pH method for bacteria or enzyme-induced carbonate precipitation for soil improvement[J]. *Acta Geotechnica*, 2022, **17**(7): 2931-2941.
- [19] BAO Y H, GAO P, HE X B. The water-level fluctuation zone of Three Gorges Reservoir—a unique geomorphological unit[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, **150**: 14-24.
- [20] 梁广川, 汪时机, 李贤, 等. 砂质黏性紫色土渗透特性试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2018, **40**(增刊 2): 220-224. (LIANG Guangchuan, WANG Shiji, LI Xian, et al. Experimental study on permeability characteristics of sandy cohesive purple soil[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2018, **40**(S2): 220-224. (in Chinese))
- [21] 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.
- [22] STRÓŻYK J, TANKIEWICZ M. The elastic undrained modulus  $E_{u50}$  for stiff consolidated clays related to the concept of stress history and normalized soil properties[J]. *Studia Geotechnicaet Mechanica*, 2016, **38**(3): 67-72.
- [23] 谌文武, 张起勇, 刘宏伟, 等. 糯米浆温度对糯米灰浆加固遗址土的影响[J]. *岩石力学与工程学报*, 2017, **36**(增刊 2): 4244-4250. (CHEN Wenwu, ZHANG Qiyong, LIU

- Hongwei, et al. Effect of temperature of glutinous rice slurry on strengthening site soil with glutinous rice slurry[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2017, **36**(S2): 4244-4250. (in Chinese))
- [24] 李鑫浩, 曹文华, 牛 勇, 等. 黄泛平原区风沙土物理结皮硬度和厚度特征及其影响因素[J]. 水土保持通报, 2022, **42**(1): 63-68, 76. (LI Xinhao, CAO Wenhua, NIU Yong, et al. Characteristics and influencing factors of hardness and thickness of aeolian sandy soil crust at sandy area of Yellow River floodplain[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2022, **42**(1): 63-68, 76. (in Chinese))
- [25] ARPACIRAKUL S, PUNGRASMI W, LIKITLERSUANG S. Efficiency of microbially-induced calcite precipitation in natural clays for ground improvement[J]. Construction and Building Materials, 2021, **282**: 122722.
- [26] BU C M, WEN K J, LIU S H, et al. Development of bio-cemented constructional materials through microbial induced calcite precipitation[J]. Materials and Structures, 2018, **51**(1): 30.
- [27] 沈泰宇, 汪时机, 薛 乐, 等. 微生物沉积碳酸钙固化砂质黏性紫色土试验研究[J]. 岩土力学, 2019, **40**(8): 3115-3124. (SHEN Taiyu, WANG Shiji, XUE Le, et al. An experimental study of sandy clayey purple soil enhanced through microbial-induced calcite precipitation[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, **40**(8): 3115-3124. (in Chinese))
- [28] 邵光辉, 尤 婷, 赵志峰, 等. 微生物注浆固化粉土的微观结构与作用机理[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2017, **41**(2): 129-135. (SHAO Guanghui, YOU Ting, ZHAO Zhifeng, et al. Microstructure and mechanism of microbial cementation silt treated by bio-grouting[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2017, **41**(2): 129-135. (in Chinese))
- [29] 彭 劼, 温智力, 刘志明, 等. 微生物诱导碳酸钙沉积加固有机质黏土的试验研究[J]. 岩土工程学报, 2019, **41**(4): 733-740. (PENG Jie, WEN Zhili, LIU Zhiming, et al. Experimental research on MICP-treated organic clay[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, **41**(4): 733-740. (in Chinese))
- [30] SOON N W, LEE lee min, KHUN T C, et al. Factors affecting improvement in engineering properties of residual soil through microbial-induced calcite precipitation[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2014, **140**(5): 04014006.
- [31] LEE M L, NG W S, TANAKA Y. Stress-deformation and compressibility responses of bio-mediated residual soils[J]. Ecological Engineering, 2013, **60**: 142-149.
- [32] LIN H, SULEIMAN M T, BROWN D G, et al. Mechanical behavior of sands treated by microbially induced carbonate precipitation[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2016, **142**(2): 04015066.
- [33] LI M D, YANG Y J, ZHANG S A, et al. Effects of sorbitol and sucrose on soybean-urease induced calcium carbonate precipitate[J]. Biogeotechnics, 2023, **1**: 100052.