第 54 卷第 3 期
2026 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 3
March，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250720

锰离子在低钙固碳胶凝材料中的固溶倾向及对其碳化性能的影响

武琦翔，王祚麟，王雨晗，李根深，刘松辉，管学茂，王心昊，刘彤景，朱建平

(河南理工大学材料科学与工程学院，河南 焦作 454003)

摘　要：全球水泥工业的碳排放问题日趋严峻，冶金固废中重金属离子的迁移与积累也带来潜在环境风险。本工作以锰渣等典型固废中所含的锰 (Mn) 离子为研究对象，综合运用第一性原理计算与多尺度实验方法，系统探讨了 Mn 离子在低钙固碳胶凝材料 (LCCB) 中的固溶倾向及对其碳化硬化性能和碳化活性的作用机制。结果表明，Mn 离子在 LCCB 各矿物相中倾向于取代 Ca 位点。适量 Mn 离子可显著提升材料的碳化硬化性能，在最优掺量下，碳化 8 h 后试样的抗压强度较空白组提高 80.70%，孔隙率降至 20.29%，$CaCO_3$ 生成量增加 47.42%，方解石含量及其热稳定性提高，碳化反应放热增强。机理分析表明，Mn 离子的掺杂降低了 Ca　O 键的总键序密度，削弱了晶格对 Ca^{2+}的束缚，从而促进其溶出并加快碳化反应进程。本工作为含锰固废在高性能固碳材料中的资源化利用提供了理论依据与技术参考。

关键词：锰离子；低钙固碳胶凝材料；固溶倾向；碳化硬化性能和碳化活性
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)03–0957–13
网络出版时间：2026–02–10



全球水泥行业是主要的工业碳排放源之一，其生产过程中的高能耗与巨大 CO_2 排放量对气候变化构成严峻挑战[1–3]。据统计，该行业贡献了工业总排放量的 26%以上，占全球排放总量的 7%[4–6]。与此同时，冶金、化工等行业产生的大量固体废弃物长期堆积，不仅侵占土地资源，其中所含的重金属离子还容易通过雨水淋溶作用发生迁移和扩散，导致严重的土壤与水体污染问题[7–9]。因此，开发能够同时减少碳排放和消纳固废的新型绿色建筑材料，已成为实现行业可持续发展的重要途径。

由硅灰石(CS)、硅钙石(C_3S_2)等低钙矿物为主要组分的低钙固碳胶凝材料(LCCB)，由于其烧结温度通常低于 1300 ℃，该材料在生产中表现出显著的节能与低碳排放优势[10–12]。此外，LCCB 还能够通过碳酸化养护过程有效固化 CO_2，具备优良的碳封存能力[13–15]。近年来，研究显示利用电石渣、矿业尾矿等富钙硅工业固废，可成功合成固碳胶凝材料[15–16]。Liu 等[15]用废混凝土细粉和电石渣制备材料，最佳配比下碳化后强度达 109.0 MPa。Tan 等[16]设计的 C_2S-CS 体系，用尾矿一步合成，实现了 129 MPa 的抗压强度和 217 kg/t 的 CO_2 封存。Wang 等[17]利用赤泥等固废制备材料，掺入 5%赤泥时碳化强度最优。Pei 等[18]用矿业尾矿制备熟料，优化工艺后碳化强度超 100 MPa，并能有效封存 CO_2。这一进展表明，以固废为主要原料制备 LCCB 具备良好可行性，不仅有助于减少对天然矿产资源的依赖，也为大规模固废的高值化资源利用提供了新途径。

然而，利用成分复杂的固废制备 LCCB 会引入多种杂质离子，它们通过固溶作用影响矿物相的结构与性能[19–21]，其中，锰渣等固废中广泛存在的 Mn 离子已被证实能够显著影响多种硅酸盐材料的力学性能[22–23]。因此，探究锰离子在 LCCB 材料结构演变与碳化行为中的作用机制具有重要研究价值。目前已经有学者围绕 Mn 离子在水泥基材料中的存在形式与作用机制开展了多角度研究。Tao 等[24]通过第一性原理计算与实验揭示了 Mn 在普通硅酸盐水泥熟料中优先掺杂于 C_4AF 相并取代 Fe 位点的倾向。Wu 等[25]在硫铝酸盐水泥体系中证实了 Mn 倾向于取代 Fe 进入 C_4AF。Wang 等[26]从宏观性能角度出发，通过实验探讨了可溶性 Mn^{2+}对低水胶比

收稿日期：2025–09–29。　修订日期：2025–10–13。
基金项目：国家自然科学基金(52472025)。
第一作者：武琦翔(1995　)，男，博士研究生。
通信作者：朱建平(1978　)，男，博士，教授。

Received date: 2025–09–29.　**Revised date:** 2025–10–13.
First author: WU Qixiang (1995–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 512740415@qq.com
Correspondent author: ZHU Jianping (1978–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: jianpingzhu@hpu.edu.cn

水泥基复合材料水化过程的影响。Li 等[27]基于原子尺度模拟，指出 Mn 掺杂对 C_4AF 早期水化反应具有延缓作用。但是关于 Mn 离子对 LCCB 材料结构演变与碳化行为的作用机制仍不明确，是当前含锰固废基 LCCB 材料理性设计与性能优化亟待解决的重要问题。

本工作以典型固废锰渣中含有的 Mn 离子为研究对象，重点探讨 Mn 离子在 LCCB 中的固溶行为及其对材料碳化过程的潜在影响机制。采用密度泛函理论 (DFT) 计算与多尺度实验方法相结合的方式，系统分析 Mn 离子在 LCCB 中的掺杂特性，并揭示其在矿物相中的固溶倾向与相关机理，进一步阐明 Mn 离子掺杂对 LCCB 早期碳化行为、$CaCO_3$ 晶型稳定性以及微观结构演变的影响规律，进而为提升材料力学性能与 CO_2 封存能力提供可能的新途径，该工作有望为基于 Mn 离子掺杂策略的低碳水泥基材料设计与固废资源化利用提供理论支撑。

1 实验

1.1 材料制备

LCCB 的矿物组成设计比例为：α-CS 65%、C_3S_2 20%、C_2AS 15%，该配比通过鲍格公式计算确定[28–29]。实验采用分析纯试剂 $CaCO_3$、SiO_2 (500 目) 和 Al_2O_3 (天津鸿雁化学试剂厂)，按上述矿物比例混合，保持 $CaCO_3$、SiO_2 和 Al_2O_3 总质量为 200 g。在此基础上，分别添加质量分数为 0%(质量分数)、0.15%、0.25%和 0.50%的 MnO_2 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司)，相应样品标记为样品 S_0、样品 S_1、样品 S_2 和样品 S_3，具体配比见表 1。将干燥后的试样置于马弗炉中，以 5 ℃/min 的升温速率从室温升至 300 ℃，再以 10 ℃/min 的速率继续升温至 900 ℃，并在该温度下保温 30 min。随后以 10 ℃/min 的速率升温至 1280 ℃，保温 120 min，最后快速冷却至室温。

表 1 制备 LCCB 熟料样品所用原料质量/g

Table 1 Mass(*m*) of raw materials used to prepare LCCB clinker samples ***m*/g**

Samples No.	$CaCO_3$	SiO_2	Al_2O_3	MnO_2
S_0	126.66	65.29	8.05	0.00
S_1	126.66	65.29	8.05	0.30
S_2	126.66	65.29	8.05	0.50
S_3	126.66	65.29	8.05	1.00

图 1 为 LCCB 空白组熟料对应的 Rietveld 全谱拟合曲线。由图 1 可见，布拉格峰位(Bragg positions)从上向下对应的分别为 Si (PDF 98-000-0396)、C_2AS (PDF 98-000-0226)、C_3S_2 (PDF 98-000-3045) 和 CS (PDF 98-000-3110) 的衍射峰。R_{wp} 值为 7.71%，R_p 值为 4.81%，保证了熟料的煅烧品质。

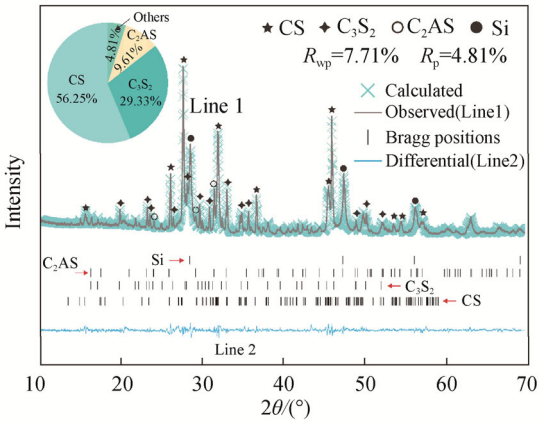


图 1 LCCB 空白组熟料的 Rietveld 精修图

Fig. 1 Rietveld refinement plot of the blank LCCB clinker

1.2 碳化养护条件

将烧制好的熟料研磨后过 200 目筛，按 0.1 的水灰比加水混合 10 min，随后在 4 MPa 压力下将混合物压制成边长为 2 mm 的立方体试块，将压制好的立方体试块放入碳化反应釜中，在 CO_2 纯度为 99.9%、压力为 0.3 MPa 的碳化条件下进行 8 h 碳化处理[29]。

1.3 样品表征

1.3.1 微观形貌 采用配备能量色散光谱仪 (EDS) 与背散射电子 (BSE) 探测器的 Merlin Compact 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行微观形貌观察。用于 SEM 与 BSE 分析的样品取自碳化试块表层以下 3 mm 处，而 EDS 分析所用样品则取自熟料中心。所有用于 EDS 及 BSE 分析的样品均经环氧树脂镶嵌、固化并抛光处理。随后，连同用于 SEM 测试的样品一并实施喷金处理，然后开展测试。SEM 测试在 SE2 信号下进行，选用 10 kV 的测试电压。BSE 测试则在 AsB 信号下采用高电流 (High Current)模式，测试电压为 20 kV。

1.3.2 物相分析 采用 Smart-lab 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析，生产厂家为日本株式会社理学，测试电流和电压分别为 150 mA 和 40 kV。将熟料及碳化后的样品破碎后过 200 目筛，并以 Si 粉作为内标物，按样品与内标物质量比 3 : 1 的比例制备测试样品。扫描范围设置为 10°~70° (2θ)，扫描速率 5(°)/min，测试步长 0.02°。使用里特沃尔德(Rietveld)方法对测试数据进行定量分析。

1.3.3　热分析　　通过热重分析仪 (TGA，STA8000 Frontier) 对碳化后样品中的 $CaCO_3$ 进行测定，在氮气氛围中以 10 ℃/min 的升温速率从 50 ℃升温至 1000 ℃。选择 500~850℃作为 $CaCO_3$ 的分解区间[15]，根据式(1)计算 CO_2 吸收量[15]。

$$M_{CO_2}=\frac{M_{500℃}-M_{850℃}}{M_{850℃}}\times 100\% \tag{1}$$

式中：$m(CO_2)$为样品的 CO_2 吸收量；$m_{500\ ℃}$为样品在 500 ℃煅烧后的质量；$m_{850℃}$ 为样品在 850 ℃煅烧后的质量。

1.3.4　碳化反应热　　为确保碳化反应热测试条件与试块养护环境的一致性，采用压力可控的密封反应系统，如图 2 所示。将 7.5 g LCCB 熟料与 0.75 mL 去离子水混合后置于玻璃安瓿瓶中，通过改装瓶盖连接 CO_2 气路系统，使瓶内压力在整个反应过程中稳定维持于 0.3 MPa[13]。测试时将安瓿瓶置于恒温环境中的保温棉内固定，采用热电偶紧贴瓶壁监测温度变化。

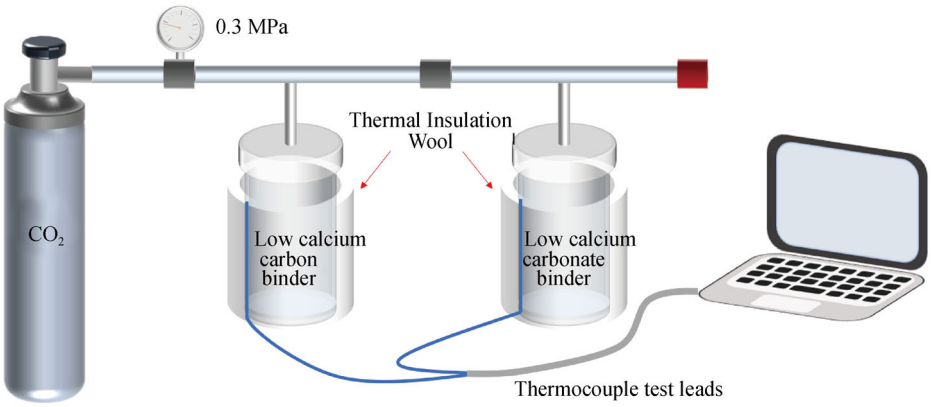


图 2　碳化反应热测试装置

Fig. 2　Carbonation reaction calorimetry device

1.3.5　强度测试　　采用 WDW-200 型国产自动压力试验机，以 0.5 mm/min 的恒定加载速率对不同 Mn 离子浓度碳化样品的抗压强度进行测试，每组样品质量测量 3 次，最终结果以平均值和标准偏差表示。

1.3.6　孔隙率测试　　使用苏州纽迈分析仪器股份有限公司制造的 MesoMR12-060V 型低场核磁共振 (LF NMR) 分析仪对碳化后的样品的孔隙率进行测试，工作频率为 12 MHz。采用 CPMG 脉冲序列测定横向磁化强度衰减，横向弛豫时间(T_2)的测量范围设定为 0.001~10 000.000 ms。磁体与探头组合系统温度恒定维持在(32.00±0.01)℃。测试前将样品加工为直径 20 mm 的圆柱体，经 24 h 真空浸水饱和处理后用于 LF NMR 测试。

1.4　模型建立

硅灰石 (CS, $CaO·SiO_2$) 具有独特的链状硅酸盐结构，其化学组成为 48.3%(质量分数)的 CaO 和 51.7%的 SiO_2，是目前已知二氧化硅含量最高的硅酸钙矿物[30]，该矿物存在 3 种晶型，包括三斜晶型、单斜晶型及高温变体，其中，三斜晶型硅灰石表现出最优的碳酸化反应活性[31]。晶体学参数显示其晶胞尺寸为 a = 6.84 Å，b = 11.87 Å，c = 19.63 Å，空间群为 $C2/c$，晶轴夹角为 $\alpha=\beta=90.68°$，$\gamma=90.00°$[32]。

斜硅钙石 (C_3S_2, $3CaO·2SiO_2$) 的晶体结构以孤立的硅氧阴离子基团为特征，由 2 个[SiO_4]四面体通过共顶角氧连接而成，其空间群为 $P2_1/a$[33]。

钙铝黄长石 (C_2AS, $2CaO·Al_2O_3·SiO_2$) 属于四方晶系，典型晶体形态为板状或短柱状，空间群为 $P\bar{4}_21m$ [34]。

本工作采用第一性原理计算，具体参数见表 2。图 3 为 LCCB 体系中 3 种矿物的晶体结构示意图。为减少周期性边界条件下原子间相互作用的影响，对 C_3S_2 和 C_2AS 晶胞分别进行了 1×2×1 和 2×1×2 的超胞扩胞处理。更多相关结构参数见表 3。

2　结果与讨论

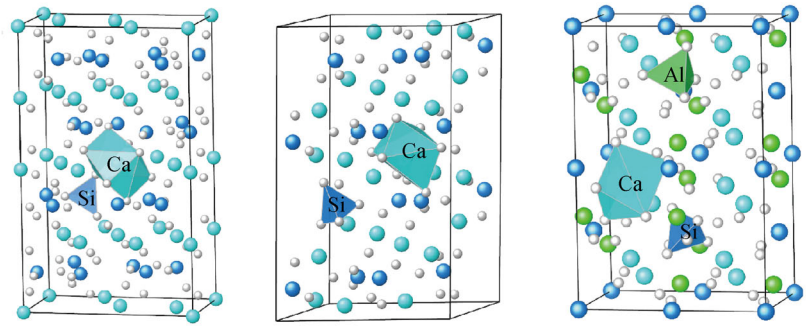
2.1　Mn 离子在 LCCB 中的固溶倾向

2.1.1　元素分布　　图 4 为 Ca、Si、Al 的元素分布及 Mn (黄色) 与上述三种元素的叠加分布。由图 4a~图 4c 可见，Ca 与 Si 的分布区域高度重合，这是由于 CS、C_3S_2 和 C_2AS 矿物均含有这 2 种元素。

表 2 计算模拟参数

Table 2 Computational simulation parameters

Category	Parameter/Setting	Value or method
Software	Simulation platform	CASTEP (Materials studio)
Electronic interaction	Exchange-correlation functional	GGA-PBE
Energy cutoff	Plane-wave basis Set	500 eV
Convergence criteria	Energy tolerance	10^{-4} eV/atom
Convergence criteria	Force tolerance	0.01 eV/Å
k-point sampling	Geometry optimization	Mesh density: 0.04
k-point sampling	PDOS calculations	Mesh density: 0.02



(a) CS (b) C_3S_2 (c) C_2AS

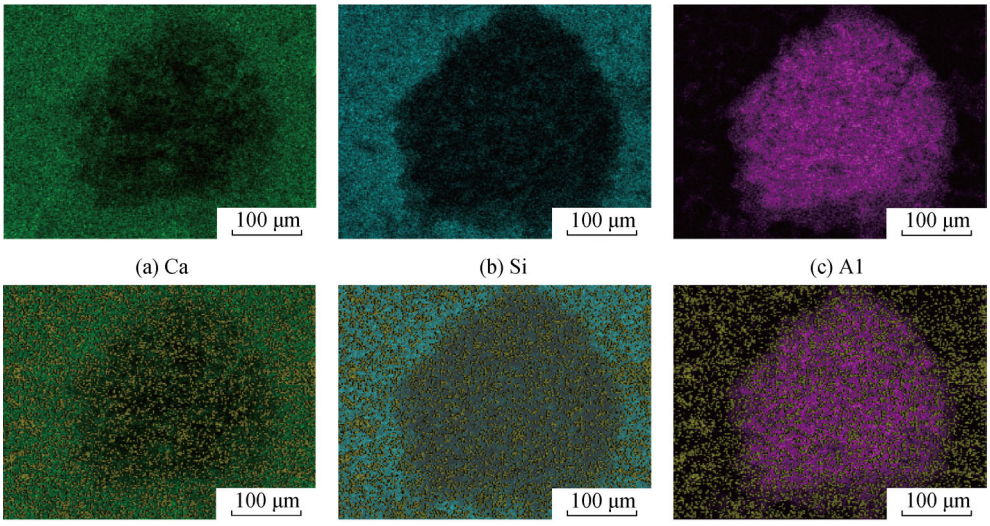
图 3 CS (1×1×1)、C_3S_2 (1×2×1)、C_2AS (2×1×2)的晶胞示意图

Fig. 3 Crystal cell diagrams of CS (1 × 1 × 1), C_3S_2 (1 × 2 × 1), C_2AS (2 × 1 × 2)

表 3 结构参数及几何优化后的体积与实验数据的对比

Table 3 Comparison of structural parameters and optimized volumes with experimental data

Phase	Space group	Supercells	*a*/Å	*b*/Å	*c*/Å	*α*/(°)	*β*/(°)	*γ*/(°)	Volume/Å^3
CS(Calculation)	*C*2/*c*	1 × 1 × 1	6.90	11.98	19.76	90.00	90.67	90.00	1632.650 9
CS(Experiment)	*C*2/*c*	1 × 1 × 1	6.84	11.87	19.63	90.68	90.68	90.00	1592.048 6
C_3S_2(Calculation)	$P2_1/a$	1 × 2 × 1	10.66	17.96	7.92	90.00	119.32	90.00	1321.048 6
C_3S_2(Experiment)	$P2_1/a$	1 × 2 × 1	10.60	17.84	7.89	90.00	119.60	90.00	1492.030 0
C_2AS(Calculation)	$P\bar{4}2_1m$	2 × 1 × 2	15.35	7.67	10.36	90.00	90.00	90.00	1219.860 3
C_2AS(Experiment)	$P\bar{4}2_1m$	2 × 1 × 2	15.37	7.69	10.13	90.00	90.00	90.00	1197.318 4



(a) Ca (b) Si (c) A1

(d) Mn and Ca overlap (e) Mn and Si overlap (f) Mn and Al overlap

图 4 Ca、Si、Al 的元素分布及 Mn(黄色)与上述 3 种元素的叠加分布

Fig. 4 Elemental distribution of Ca, Si, and Al, and overlay of Mn (yellow) with the aforementioned three elements

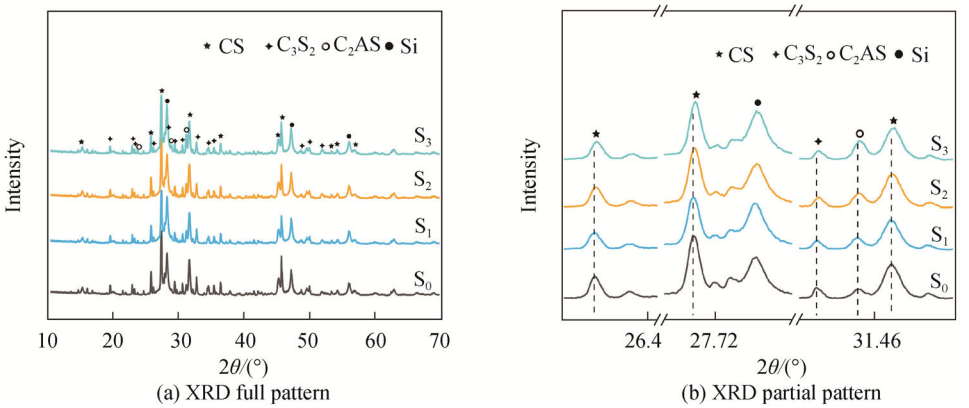
Al 元素的分布与 Ca、Si 既存在互补关系，又存在部分重叠区域，这主要源于 Al 是 C_2AS 的特征组成元素，其分布区域反映了 C_2AS 矿物的空间分布。由图 4d ~图 4f 可见，Mn 的分布区域与 3 种元素均存在显著重叠，表明 Mn 存在于 LCCB 的所有 3 种矿物相中。然而，从 EDS 的角度无法确定 Mn 离子的准确取代位点。

2.1.2　物相分析　　图 5 为不同 Mn 离子掺量对应 LCCB 样品的 XRD 谱及局部放大图。由图 5a 可见，与样品 S_0 相比，所有掺杂样品中均未出现新的衍射峰，表明 Mn 离子的引入未导致新物相生成，掺杂组与空白组的 XRD 谱高度一致，说明 Mn 掺杂未改变 LCCB 的基本晶体结构，且掺杂样品的煅烧质量保持良好。基于离子半径差异，Mn 离子的固溶倾向可通过衍射峰位偏移进行表征。图 5b 为图 5a 中特征衍射区的放大显示，由图 5b 可见，CS、C_3S_2 和 C_2AS 相的主要衍射峰均发生系统性向右偏移，表明 Mn 离子成功固溶到这 3 种矿物晶格中，该结果与 EDS 元素分析结论相互印证。根据离子取代晶体学规律，当较小离子取代较大离子时，晶格收缩会导致衍射峰向高角度方向偏移[35]。参考表 4 中离子半径数据，峰位偏移特征表明 Mn 离子主要通过取代 Ca 位点进入 LCCB 中。为定量验证这一机制，采用 Rietveld 精修方法对样品 S_0、样品 S_1、样品 S_2 和样品 S_3 的 XRD 数据进行分析，所得晶胞参数见表 5。由图 5 可知，随着 Mn 离子掺量增加，各矿物相晶胞体积整体呈现减小趋势，这一定量证据直接证实了 Mn 掺杂引起晶格收缩，从晶体结构层面证明了 Mn 离子取代 Ca 离子进入 LCCB 中的固溶倾向。

表 4　离子种类、配位数及离子半径

Table 4　Ion types, coordination numbers and ionic radii

Ion types	Coordination numbers	Radius/pm
Mn^{4+}	6	53
Ca^{2+}	6	100
Al^{3+}	4	39
Si^{4+}	4	26



(a) XRD full pattern　　(b) XRD partial pattern

图 5　不同 Mn 离子掺量对应 LCCB 样品的 XRD 谱及局部放大图

Fig. 5　XRD patterns and corresponding enlarged views of LCCB samples with different Mn ion doping concentrations

表 5　不同 Mn 离子掺量下 CS、C_3S_2 和 C_2AS 的晶胞参数

Table 5　Unit cell parameters of CS, C_3S_2, and C_2AS corresponding to different Mn ion doping concentrations

Phase	Space group	a/Å	b/Å	c/Å	α/(°)	β/(°)	γ/(°)	Volume/Å^3	R_{wp}*/%	R_p*/%
Pure-CS	$C2/c$	6.898 02	11.944 81	19.768 86	90.400	90.104	90.037	1628.865 9	7.71	4.81
S_1-CS	$C2/c$	6.898 80	11.941 95	19.768 50	90.412	90.127	90.003	1628.630 3	9.68	5.31
S_2-CS	$C2/c$	6.862 31	11.887 81	19.674 11	90.383	90.115	90.024	1604.971 4	10.37	5.41
S_3-CS	$C2/c$	6.852 69	11.866 39	19.637 28	89.562	90.109	89.995	1596.838 7	9.08	5.39
Pure-C_3S_2	$P2_1/a$	10.657 46	8.970 01	7.935 23	90.000	119.582	90.000	758.588 3	7.71	4.81
S_1-C_3S_2	$P2_1/a$	10.652 62	8.967 02	7.935 49	90.000	119.606	90.000	758.015 9	9.68	5.31
S_2-C_3S_2	$P2_1/a$	10.599 17	8.923 25	7.896 27	90.000	119.602	90.000	746.821 7	10.37	5.41
S_3-C_3S_2	$P2_1/a$	10.581 93	8.908 67	7.883 26	90.000	119.596	90.000	743.162 2	9.08	5.39
Pure-C_2AS	$P\bar{4}2_1m$	7.754 59	7.754 59	5.096 94	90.000	90.000	90.000	306.497 7	7.71	4.81
S_1-C_2AS	$P\bar{4}2_1m$	7.685 00	7.685 00	5.063 60	90.000	90.000	90.000	299.052 3	9.68	5.31
S_2-C_2AS	$P\bar{4}2_1m$	7.756 49	7.756 49	5.047 14	90.000	90.000	90.000	303.651 8	10.37	5.41
S_3-C_2AS	$P\bar{4}2_1m$	7.738 38	7.738 38	5.047 47	90.000	90.000	90.000	302.255 2	9.08	5.39

R_{wp}* is weighted profile R-factor; R_p* is Pattern R-factor.

2.1.3 缺陷形成能 确定 Mn 离子在 LCCB 中的准确取代位点后，采用第一性原理计算方法研究其固溶机制。缺陷形成能(E_f)是表征缺陷形成难易程度的关键物理量，其数值直接反映了杂质掺杂过程的可行性。采用式(2)计算缺陷形成能，为进一步考虑取代引起的净电荷效应，引入价带顶能量 E_{VBM} 和费米能级 E_F 对电荷进行修正。

$$E_f = \frac{1}{n}[E_t - E_0 - \mu_{Mn} + n\mu_X + q(E_{VBM} + E_F)] \quad (2)$$

式中：E_t 和 E_0 分别为 Mn 掺杂前后晶胞的总能量；μ_{Mn} 和 μ_X 分别为 Mn 与被取代离子 X (X = Ca、Si 或 Al) 的化学势；n 为发生取代的原子数目；q 为掺杂晶胞中的净电子数。

图 6 为基于第一性原理计算得到的 Mn 离子在不同取代位点对应最低的缺陷形成能，其不同位点对应的数值如表 6 所示。由图 6 可见，Mn 取代 Ca 位点所对应的缺陷形成能数值相对较低且差异较小，Mn 离子倾向于通过取代 Ca 位点进入 LCCB 中，其原因在于该取代路径所需克服的能垒较低，因而在能量上更易发生。

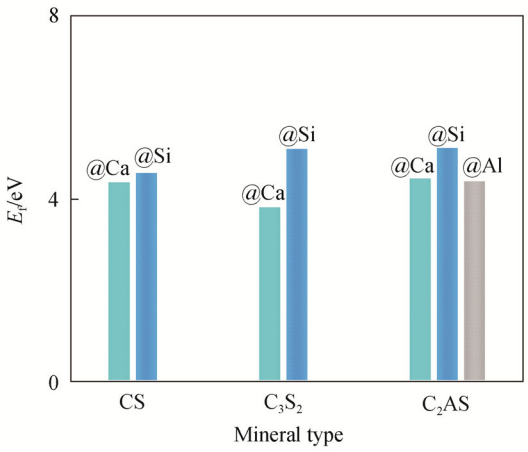


图 6 Mn 掺杂 LCCB 的缺陷形成能

Fig. 6 Defect formation energies of Mn-doped LCCB

2.1.4 分态密度 为进一步揭示 Mn 离子的固溶机理，同样利用第一性原理对 Mn 离子掺杂前后费米能级附近的分态密度 (PDOS) 进行了计算，分态密度能反映出某个原子轨道上态密度的贡献情况，对于成键信息的判断有着重要作用。

图 7 为 α-CS、C_3S_2 和 C_2AS 3 种矿物相在引入 Mn 掺杂前后于费米能级附近的电子结构特征对比。计算结果表明，在未掺杂的初始结构中，Ca—O 键主要表现为离子键性质，其成键作用主要来源于 Ca 3d 轨道与 O 2p 轨道之间的相互作用；而 Si—O 和 Al—O 键则由于 Si/Al 的 3s、3p 轨道与 O 2p 轨道发生杂化，呈现出较强的共价特性。与取代 Si 位点相比，当 Mn 占据 Ca 位时，在 –8 eV 至 0 的能量范围内可观察到明显增强的 Mn—O 轨道重叠效应，这一结果说明，Mn 倾向于占据 Ca 位并表现出更稳定的掺杂状态[36]。

表 6 修正后的缺陷形成能计算结果

Table 6 Results of modified defect formation energy

Clinker phases	Doping sites	E_f/eV	Chosen E_f/eV
CS	Ca1	4.525 15	4.369 30
	Ca2	4.606 78	
	Ca3	4.369 30	
	Ca4	4.528 61	
	Ca5	4.475 84	
	Si1	4.987 76	4.582 03
	Si2	4.582 03	
	Si3	4.955 02	
C_3S_2	Ca1	3.816 98	3.816 98
	Ca2	4.206 77	
	Ca3	4.276 80	
	Si1	5.106 74	5.106 74
	Si2	14.56 08	
C_2AS	Ca	4.441 99	4.441 99
	Si	5.125 05	5.125 05
	Al	4.325 84	4.325 84

2.1.5 键长键级 通过分析离子取代前后键序 (BO) 和键长 (BL) 的分布变化，能够很好地反映离子取代的效率与位点偏好。图 8 为 Mn 离子掺杂前后 α-CS、C_3S_2 和 C_2AS 的 BO-BL 分布图。由图 8 可以看出，经由 Ca 位点取代后形成的 Mn—O 键的键序与键长分布区域，与原本 Ca—O 键的分布区域 (图中浅灰色区域) 高度吻合，表明 Mn 离子在取代后形成了与原有 Ca—O 键性质相近的化学环境[29]，这一结果说明，在 LCCB 材料中，Mn 离子更容易进入 Ca 位点，这种选择性取代行为对材料局域结构、电子性质以及最终的电化学性能具有重要影响。

2.2 碳化硬化及碳化活性研究

Mn 离子以离子取代的方式进入 LCCB 中时，由于离子半径的差异，势必会改变材料的晶体结构与局域电子环境，从而影响其碳化反应活性与碳化硬化性能[28–29]。基于此，在明确 Mn 离子具体占位情况的基础上，进一步研究了 Mn 离子掺杂对 LCCB 碳化硬化性能与碳化活性的影响机制。

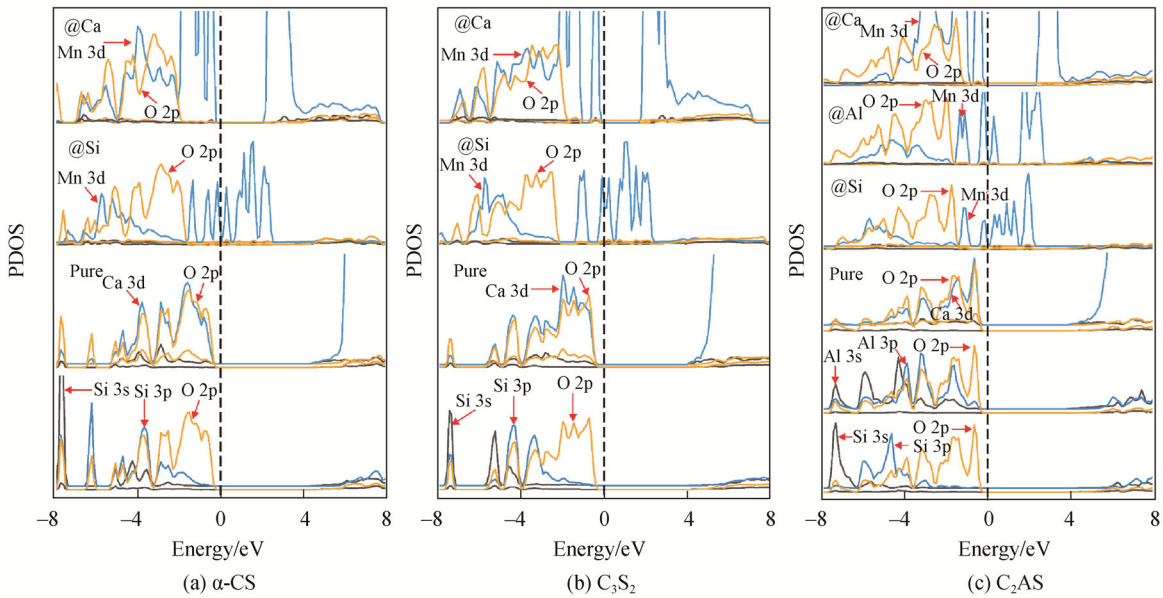


图 7　Mn 离子掺杂前后 LCCB 的 Partial density of states (PDOS) 图

Fig. 7　Partial density of states (PDOS) of LCCB before and after Mn ion doping

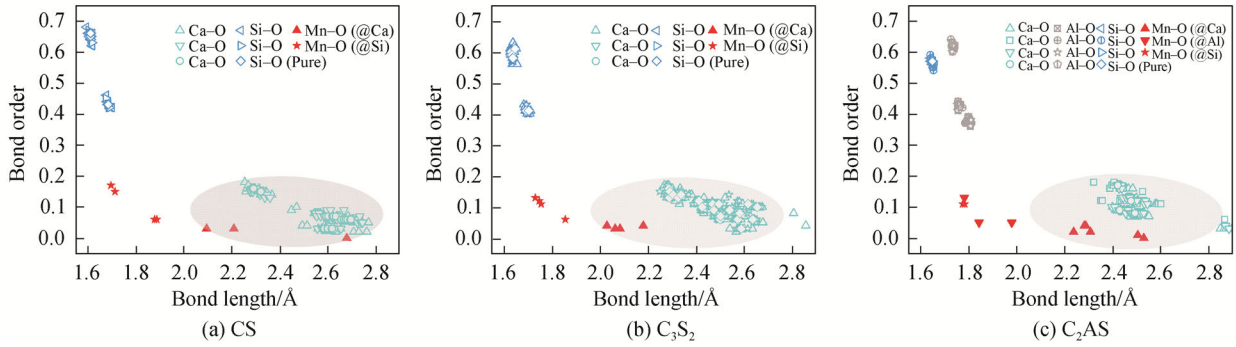


图 8　Mn 离子掺杂前后 α-CS、C_3S_2 和 C_2AS 的 BO-BL 分布图

Fig. 8　BO–BL distribution diagrams of α-CS, C_3S_2 and C_2AS before and after Mn ion doping

2.2.1　强度测试　　图 9 为不同 Mn 离子掺量的 LCCB 碳化 8h 对应的抗压强度及 T_2 分布图。由图 9a 可见，与样品 S_0 相比，掺杂组样品 S_1、样品 S_2 和样品 S_3 的抗压强度均显著提升，增幅分别为 14.05%、80.70%和 40.46%。孔隙率在 S_2 掺量下达到最低值 (20.29%)，其变化趋势与抗压强度呈现出良好的负相关性。由图 9b 可见，所有样品均呈现典型的双峰孔隙结构。信号主峰主要位于 $T_2 \approx 10$ ms 附近的毛细孔区域，同时在 $T_2 < 1$ ms 处存在 1 个较强的凝胶孔次级峰，表明材料孔隙

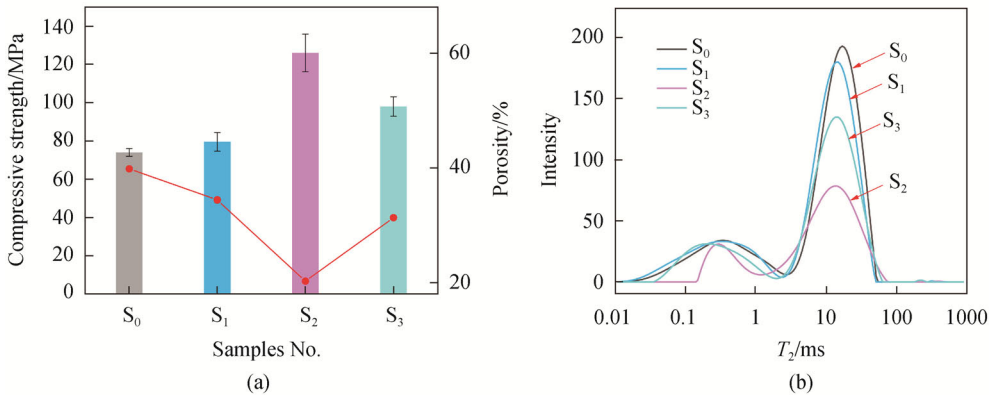


图 9　不同 Mn 离子掺量的 LCCB 碳化 8h 对应的抗压强度及 T_2 分布图

Fig. 9　Compressive strength and T_2 distribution of LCCB after 8 hours of carbonation with different Mn ion doping amounts

结构主要由毛细孔和凝胶孔构成。$T_2 \approx 10$ ms 处的峰强度可反映毛细孔数量，其变化趋势与孔隙率及抗压强度的结果相互印证，进一步从微观尺度揭示了 Mn 掺杂对孔隙结构的优化机制与宏观性能的增强效应。

2.2.2 物相分析 基于上述抗压强度与孔隙结构的变化规律，为进一步从物相组成层面揭示其内在机制，接下来通过 XRD 分析探究 Mn 离子掺杂对碳化产物含量的影响规律。

图 10 碳化 8 h 后原始及 Mn 掺杂 LCCB 样品的 XRD 谱与物相组成精修结果。由图 10a 可见，与图 5 相比，多了方解石和球霰石的衍射峰，这说明碳化后 $CaCO_3$ 的晶型以方解石和球霰石为主。利用 Rietveld 精修方法对掺杂了内标的碳化样品进行定量分析。由图 10b 可见，掺量组同空白组相比，$CaCO_3$ 的含量在逐渐增加，这表明 Mn 离子的掺杂促进了更多碳化产物的生成，并且有利于促进方解石的生成。$CaCO_3$ 形成的网络状骨架结构，是碳化基体具备良好抗压性能的关键[37]，而方解石含量的稳定增加，可以呈现层状堆叠，进而形成机械结合和层状堆叠，使得微观结构更加致密[38]，这也同抗压强度有着很好地对应。随着 Mn 离子掺量增加，非晶相含量逐渐减少。这归因于 Mn 离子的掺杂使得无定型碳酸钙(ACC)向更稳定的方解石晶型进行转换，致使其含量减少。

2.2.3 热重分析 图 11 为不同 Mn 离子掺量下样品的 TG–DTG 曲线。500~850℃温度区间为 $CaCO_3$ 的分解过程。由图 11 可见，通过计算该区间的 CO_2 质量损失率可知，所有掺杂组的 CO_2 损失率均高于空白组，其中，S_2 组尤为显著，其 $CaCO_3$ 分解导致的 CO_2 损失率较空白组提高了 47.42%，表明 Mn 离子掺杂有效促进了碳酸钙的生成。DTG 曲线显示，在 600 ℃以下出现的分解峰应归属于热稳定性较低的球霰石或无定形碳酸钙 (ACC) 的分解，而高于 600 ℃的分解峰则来源于方解石的分解。与空白组相比，各掺杂组的方解石分解峰均向更高温度移动，说明 Mn 离子掺杂不仅提高了 $CaCO_3$ 的生成量，还增强了方解石晶型的热稳定性。

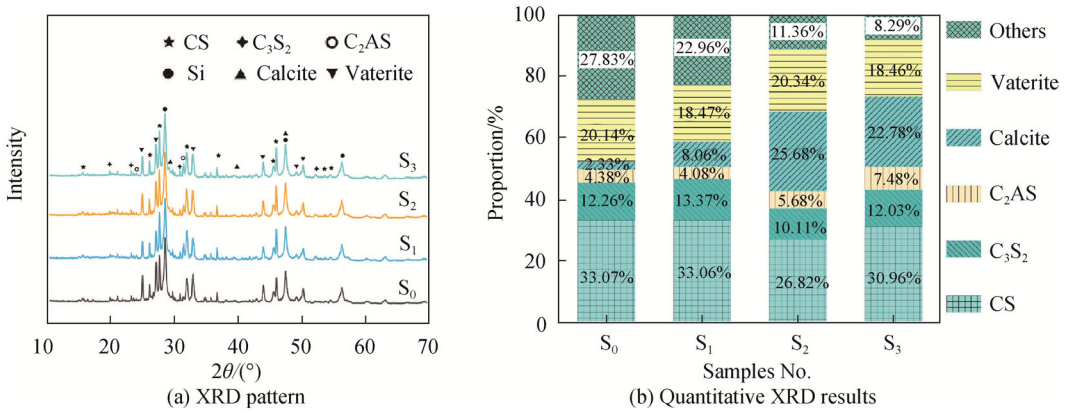


图 10 碳化 8 h 后原始及 Mn 掺杂 LCCB 样品的 XRD 谱与物相组成精修结果

Fig. 10 XRD patterns and refined phase composition results of pristine and Mn-doped LCCB samples after 8 hours of carbonation

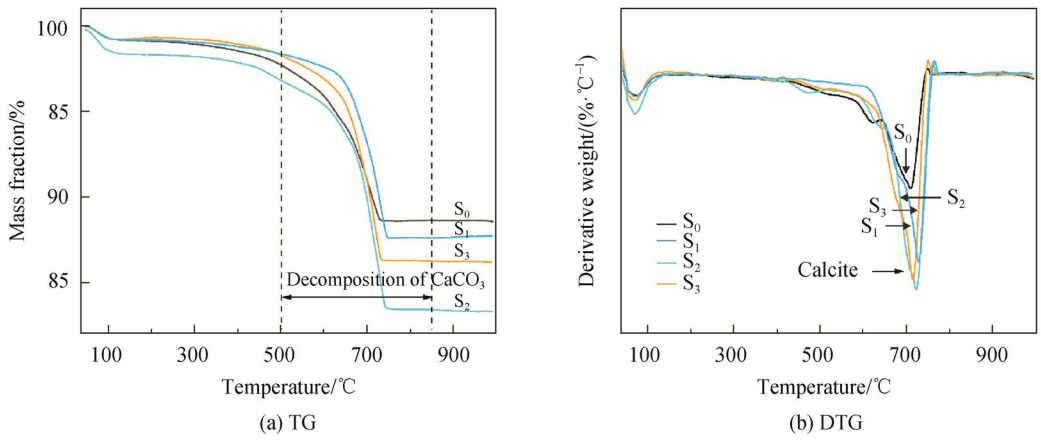


图 11 不同 Mn 掺量的 LCCB 碳化 8h 后的 TG–DTG 曲线

Fig. 11 TG–DTG curves of LCCB with different Mn doping amounts after 8 hours of carbonation

2.2.4　微观形貌　　图 12 为不同 Mn 离子掺量的 LCCB 碳化 8 h 后的微观形貌。由图 12 a~图 12d 可见，样品 S_0 和样品 S_1 组样品结构相对疏松，表面覆盖有大量麻球状及少量层状物质；而 S_2 和 S_3 组样品表面则以层状物质为主，孔隙数量明显减少，结构更为密实。

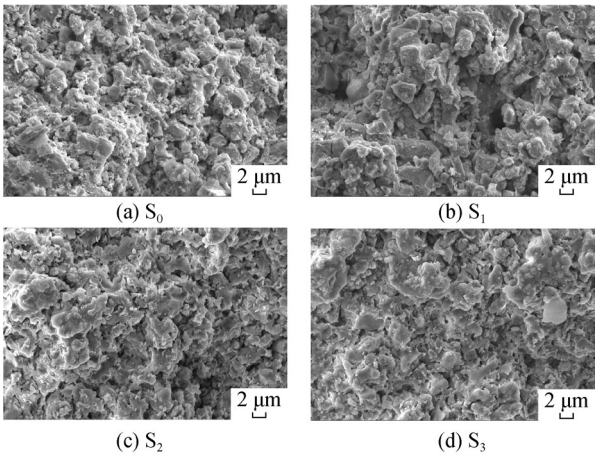


图 12　不同 Mn 离子掺量的 LCCB 碳化 8 h 后的微观形貌

Fig. 12　Micro-morphology of LCCB with different Mn ion doping amounts after 8 h of carbonation

图 13 为不同 Mn 离子掺量的 LCCB 碳化 8 h 后放大 10 000 倍的微观形貌。由图 13 可见，样品 S_0 和样品 S_1 表面及孔隙中主要存在球霰石和少量方解石；而在 S_2 和 S_3 组中，样品表面及孔隙内则分布有大量呈现层状堆叠结构的方解石，该形貌特征与 XRD 物相分析结果一致。方解石晶体通过微机械结合与层状堆叠形成的致密结构，对提升 LCCB 材料的宏观力学性能做出了显著贡献[38]。

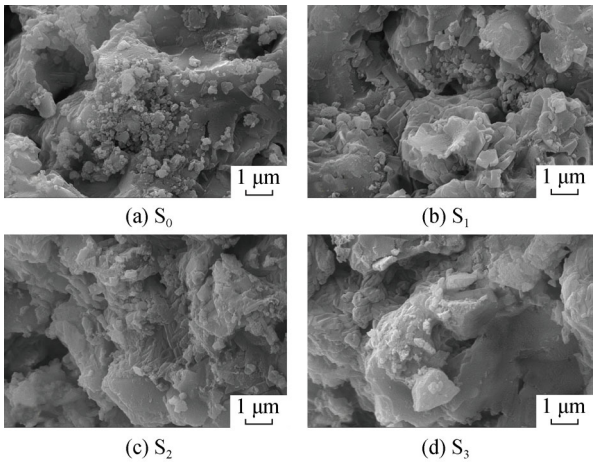


图 13　不同 Mn 离子掺量的 LCCB 碳化 8 h 后的微观形貌

Fig. 13　Micro-morphology of LCCB with different Mn ion doping amounts after 8 h of carbonation

2.2.5　BSE 测试　　为进一步揭示反应产物与非晶相的空间分布关系及孔隙填充机制，本研究采用 BSE 对样品的微观区域元素分布进行观测，BSE 图像基于原子序数灰度差异，能够清晰区分不同相区，从而直观展示未反应矿物、非晶相、碳酸钙以及孔隙之间的微观结构分布关系。

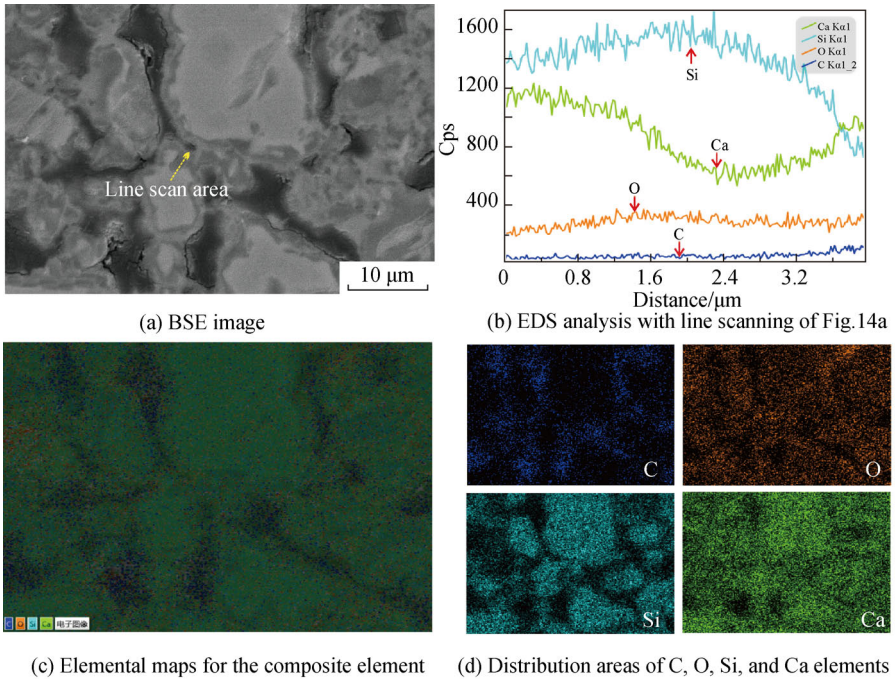
图 14 为碳化 8 h 后 S_2 对应掺量的 LCCB 的 BSE 与 EDS 能谱。由图 14a 可见，最暗区域对应孔隙；稍暗区域为非晶相；最亮区域为未反应矿物；亮度介于非晶相与未反应矿物之间的区域则对应 $CaCO_3$。为进一步验证该判断，对图 14a 中黄色箭头标识区域进行了 EDS 线扫描分析，结果如图 14b 所示。线扫描数据显示，沿扫描路径，Ca 元素信号强度先降低后升高，而 Si 元素信号强度则先升高后降低，这一结果表明，非晶相包裹在未反应矿物表面，而 $CaCO_3$ 填充于孔隙中，从而形成致密的微观结构。图 14c 符合元素的元素分布图，其中 C、O、Si 和 Ca 的元素分布区域如图 14d 所示。C、O、Si 和 Ca 的元素分布区域也进一步验证了最暗区域对应孔隙；稍暗区域为非晶相；最亮区域为未反应矿物；亮度介于非晶相与未反应矿物之间的区域则对应 $CaCO_3$ 的判断。

2.2.6　碳化反应热　　碳化反应热是反映碳化过程动力学特征的关键热力学参数，能够直观体现碳化反应的速率与累积放热量，有助于评估离子掺杂对碳化过程的促进或抑制效应[13]。

图 15 为不同 Mn 离子掺量下持续 100 min 碳化反应热曲线与相对累计放热量。由图 15a 可见，所有样品均在 10 min 附近达到放热峰值，并在 100 min 后逐渐趋于平稳，表明碳化反应主要发生于早期阶段。与样品 S_0 相比，各掺杂组对应的放热峰值均更高，其中，样品 S_2 的升温速率最大，表明该条件下 LCCB 的碳化活性最高。为进一步从相对量级上评估 Mn 离子掺杂对 LCCB 碳化反应程度的影响，对图 15a 中温升曲线进行积分处理，得到相对累积放热随时间变化关系，如图 15b 所示。由图 15b 可见，各样品相对累积放热大小依次为：样品 S_2、样品 S_3、样品 S_1、样品 S_0，该结果表明，Mn 离子掺杂显著增强了 LCCB 的碳化反应热效应，体现出更高的反应程度，说明 Mn 离子的掺杂促使碳化反应进行得更彻底。

2.2.7　总键序密度　　为阐明 Mn 离子掺杂提升 LCCB 碳化反应速率的微观机理，引入了总键序密度 (TBOD) 作为关键的理论参量。TBOD 综合反映了晶体中特定化学键的强度(以键序表征)与晶体体

积的变化，其数值降低直接指示键合强度的减弱与离子析出倾向的增强[39]。基于 DFT 计算，通过比较 Mn 离子掺杂前后 LCCB 中具有碳化活性的矿物相(如 CS 与 C_3S_2) 中 Ca—O 键的 TBOD 变化，其具体数值如表 7 所示。由表 7 可知，Mn 离子的掺杂可以有效降低 Ca—O 键的总键序密度，从而削弱晶格对 Ca^{2+}的束缚，促进其溶出并最终加速碳化反应进程。

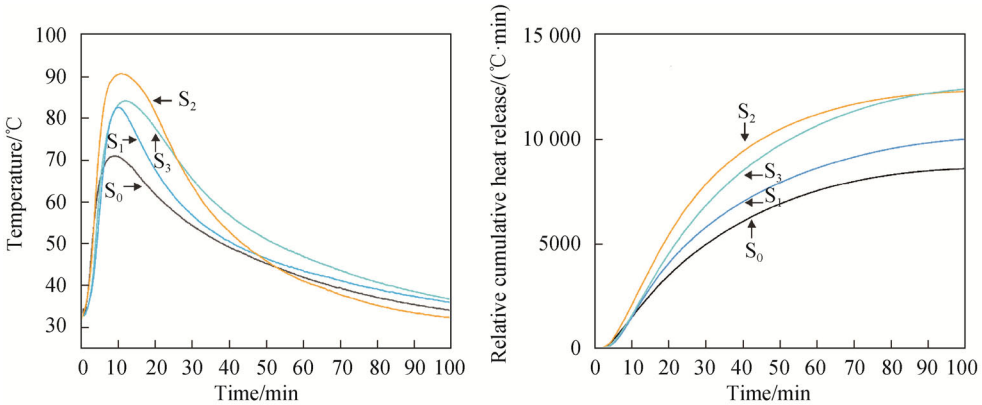


(a) BSE image (b) EDS analysis with line scanning of Fig.14a

(c) Elemental maps for the composite element (d) Distribution areas of C, O, Si, and Ca elements

图 14 碳化 8 h 后 S_2 对应掺量的 LCCB 的 BSE 与 EDS 能谱

Fig. 14 BSE images and corresponding EDS spectra of LCCB with the dosage corresponding to S_2 after 8 hours of carbonation



(a) Carbonation temperature rise curve (b) Relative cumulative heat release

图 15 不同 Mn 离子掺量下持续 100 min 碳化反应热曲线与相对累计放热量

Fig. 15 Heat flow curves and cumulative heat release during 100 min carbonation reaction under different Mn ion doping amounts

表 7 CS 和 C_3S_2 在不同掺杂方案下的 Ca—O 键平均键序(BO)、总键序(TBO)、体积、总键序密度(TBOD)及归一化 TBOD 的计算结果

Table 7 Calculated average bond orders (BO) of Ca—O bonds, total bond order (TBO), volume, total bond order density (TBOD), and normalized TBOD of CS and C_3S_2 with different doping schemes

Minerals	Dopants	Doping site	BO (Ca—O)	TBO	Volume/Å^3	TBOD	Normalized TBOD
CS	Mn	Ca	0.080 050	14.57	1630.302 1	0.008 94	0.960 26
CS	Pure	Ca	0.079 167	15.20	1632.650 9	0.009 31	1.000 00
C_3S_2	Mn	Ca	0.098 860	15.62	1320.246 8	0.011 83	0.957 89
C_3S_2	Pure	Ca	0.102 000	16.32	1321.048 6	0.012 35	1.000 00

3　结论

1)　Mn 离子在 LCCB 中倾向于占据 Ca 位点，其根本原因在于该取代路径的缺陷形成能最低，且取代后形成的 Mn—O 键在化学环境上与原有的 Ca—O 键高度相似，同时保持了相似的轨道杂化特征。

2)　Mn 离子掺杂可以显著提成 LCCB 的碳化硬化性能，其抗压强度较空白组最高提升了 80.70%，这是因为 Mn 掺杂促进了更大量的 $CaCO_3$ 生成，尤其是热力学更稳定、易于层状堆叠的方解石晶型，形成了致密的网络状骨架结构。

3)　Mn 掺杂显著增强了 LCCB 的碳化反应活性，这可归因于 Mn 离子的掺杂使得 Ca 离子更易于溶出并与 CO_2 反应，从而加速了碳化反应动力学进程。

参考文献:

[1] 张程, 刘松辉, 畅祥祥, 等. 固碳低钙胶凝材料碳化硬化性能的研究进展[J]. 功能材料, 2021, 52(12): 12036–12042.
ZHANG Cheng, LIU Songhui, CHANG Xiangxaing, et al. J Funct Mater, 2021, 52(12): 12036–12042.

[2] 张云子, 王亚丽, 裴天蕊, 等. 低钙熟料体系中 γ-C_2S 与 β-C_2S 的共生调控及碳化机理[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(5): 1225–1235.
ZHANG Yunzi, WANG Yali, PEI Tianrui, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(5): 1225–1235.

[3] LABARAN Y H, MATHUR V S, MUHAMMAD S U, et al. Carbon footprint management: A review of construction industry[J]. Clean Eng Technol, 2022, 9: 100531.

[4] TAN C, YU X, GUAN Y R. A technology-driven pathway to net-zero carbon emissions for China's cement industry[J]. Appl Energy, 2022, 325: 119804.

[5] LI C, LI J Q, REN Q, et al. Durability of concrete coupled with life cycle assessment: Review and perspective[J]. Cem Concr Compos, 2023, 139: 105041.

[6] GUO Y Y, LUO L, LIU T T, et al. A review of low-carbon technologies and projects for the global cement industry[J]. J Environ Sci, 2024, 136: 682–697.

[7] WU Y G, YU X Y, HU S Y, et al. Experimental study of the effects of stacking modes on the spontaneous combustion of coal gangue[J]. Process Saf Environ Prot, 2019, 123: 39–47.

[8] BOZKURT S, MORENO L, NERETNIEKS I. Long-term processes in waste deposits[J]. Sci Total Environ, 2000, 250(1/3): 101–121.

[9] AJORLOO M, GHODRAT M, SCOTT J, et al. Heavy metals removal/stabilization from municipal solid waste incineration fly ash: A review and recent trends[J]. J Mater Cycles Waste Manag, 2022, 24(5): 1693–1717.

[10] ZHU J P, MA D, LIU S H, et al. The influence of nano-SiO_2 on the carbonation properties of low calcium CO_2 sequestration binder and its mechanism[J]. Constr Build Mater, 2024, 416: 135124.

[11] 刘志超, 王发洲, 胡曙光. 固碳胶凝材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(5): 1234–1245.
LIU Zhichao, WANG Fazhou, HU Shuguang. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(5): 1234–1245.

[12] ZHU J P, CAO J Y, WANG H L, et al. Probe into the substitution preference of zinc ions and the mechanism of its influence on the carbonation properties of Low Calcium Carbonatable Binder[J]. Constr Build Mater, 2025, 489: 142123.

[13] LIU S H, ZHANG L, XUAN D X, et al. Enhanced carbonation reactivity of wollastonite by rapid cooling process: Towards an ultra-low calcium CO_2 sequestration binder[J]. Constr Build Mater, 2021, 299: 124336.

[14] CHANG X X, LIU S H, ZHANG C, et al. Carbonation-hardening properties and ITZ microstructure of low-calcium CO_2 sequestration binder mortar[J]. Constr Build Mater, 2022, 336: 127589.

[15] LIU S H, RONG P J, ZHANG C, et al. Preparation and carbonation hardening of low calcium CO_2 sequestration materials from waste concrete powder and calcium carbide slag[J]. Cem Concr Compos, 2023, 141: 105151.

[16] TAN N, WEI C B, YANG F M, et al. Design of C_2S–CS low-calcium system for synergistic improvement of CO_2 sequestration capacity and mechanical properties[J]. J Clean Prod, 2024, 481: 144091.

[17] WANG S M, ZOU F B, LUO H Y. An all solid waste CO_2 sequestration material consist of multiple calcium silicate clinkers by carbide slag, copper tailing and red mud: Clinker crystal transformation and carbonation hardening properties[J]. Constr Build Mater, 2024, 450: 138534.

[18] PEI T R, ZHENG Y, WANG Y L, et al. Utilization of copper tailings in the preparation of low-calcium Portland cement clinker and carbonation-hardening mechanism[J]. Constr Build Mater, 2024, 457: 139362.

[19] ZHU J P, WU Q X, GUAN X M, et al. Substitution preference of chromium ions in the clinker phase of ordinary Portland cement[J]. New J Chem, 2023, 47(2): 563–570.

[20] ZHU J P, YANG K, CHEN Y, et al. Revealing the substitution preference of zinc in ordinary Portland cement clinker phases: A study from experiments and DFT calculations[J]. J Hazard Mater, 2021, 409: 124504.

[21] ZHU J P, CHEN Y, ZHANG L, et al. Revealing the doping mechanism of barium in sulfoaluminate cement clinker phases[J]. J Clean Prod, 2021, 295: 126405.

[22] 辛鑫, 谭泽馨, 赵俊学, 等. 硅锰渣一步法制备微晶铸石的热处理工艺及性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1677–1684.
XIN Xin, TAN Zexin, ZHAO Junxue, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1677–1684.

[23] WU Z H, FENG Z, PU S Y, et al. Mechanical properties and environmental characteristics of the synergistic preparation of cementitious materials using electrolytic manganese residue, steel slag, and blast furnace slag[J]. Constr Build Mater, 2024, 411: 134480.

[24] TAO Y, ZHANG W Q, SHANG D C, et al. Comprehending the occupying preference of manganese substitution in crystalline cement clinker phases: A theoretical study[J]. Cem Concr Res, 2018, 109: 19–29.

[25] WU Q X, ZHAO R Q, SUN Y Y, et al. Revealing the mechanism of manganese doping in sulphoaluminate cement clinker[J]. J Mol Struct, 2024, 1301: 137305.

[26] WANG J N, CHEN F X, YU R, et al. Effect of heavy metal (Mn, Pb and Cr) on the properties and hydration in low water/binder cement-based composites (LW/B-CC)[J]. Constr Build Mater, 2023, 386: 131567.

[27] LI N, KANG Y K, ZHI X, et al. Insight the essential role of manganese impurity to the initial hydration of Mn-doped C_4AF at the atomic level[J]. J Am Ceram Soc, 2025, 108(6): e20399.
[28] WU Q X, LI G S, LIU S H, et al. Solid solution tendency of copper ions in low calcium carbonate binder and effect on its carbonation activity and hardening properties[J]. Constr Build Mater, 2025, 477: 141330.
[29] WU Q X, LI G S, CAO J Y, et al. Impact of chromium ion solid solution behavior on carbonation reactivity and hardening characteristics in low calcium carbonatable binder[J]. J Build Eng, 2025, 113: 114068.
[30] WESSELSKY A, JENSEN O M. Synthesis of pure Portland cement phases[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(11): 973–980.
[31] ZHANG L, SUN L Y, GUAN X M, et al. Insight into carbonation reactivity of polycrystalline CS by DFT simulation[J]. Constr Build Mater, 2023, 401: 133008.
[32] SERYOTKIN Y V, SOKOL E V, KOKH S N. Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context[J]. Lithos, 2012, 134: 75–90.
[33] KUSACHI I, HENMI C, KAWAHARA A, et al. The structure of rankinite[J]. Mineral J, 1975, 8(1): 38–47.
[34] SWAINSON I P, DOVE M T, SCHMAHL W W, et al. Neutron powder diffraction study of the åkermanite-gehlenite solid solution series[J]. Phys Chem Miner, 1992, 19(3): 185–195.
[35] ZHAO R Q, ZHANG L, FAN G X, et al. Probing the exact form and doping preference of magnesium in ordinary Portland cement clinker phases: A study from experiments and DFT simulations[J]. Cem Concr Res, 2021, 144: 106420.
[36] LI Y J, AI H Q, LO K H, et al. Insight into adsorption mechanism of water on tricalcium silicate from first-principles calculations[J]. Cem Concr Res, 2022, 152: 106684.
[37] ZHANG Z P, et al. New insights into the carbonation behavior of C_3S_2: Elucidating the role of silica gel in the mechanical strength of carbonated matrix[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2025, 13(33): 13261–13273.
[38] WANG D, XIONG C, LI W Z, et al. Growth of calcium carbonate induced by accelerated carbonation of tricalcium silicate[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2020, 8(39): 14718–14731.
[39] TAO Y, MU Y D, ZHANG W Q, et al. Screening out reactivity-promoting candidates for γ-Ca_2SiO_4 carbonation by first-principles calculations[J]. Front Mater, 2020, 7: 299.

Solid Solution Tendency of Manganese Ions in Low Calcium Carbonatable Binder and Their Impact on Carbonation Performance

WU Qixiang, *WANG Zuolin*, *WANG Yuhan*, *LI Genshen*, *LIU Songhui*, *GUAN Xuemao*, *WANG Xinhao*, *LIU Tongjing*, *ZHU Jianping*
(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, Henan, China)

Extended Abstract

Introduction The global cement industry is a major source of CO_2 emissions, making its green transition an urgent priority. Utilizing industrial solid waste to prepare low calcium carbonatable binder (LCCB) is considered as a promising approach that can simultaneously achieve solid waste valorization and CO_2 sequestration. However, some impurity ions commonly appeared in solid waste, such as Mn ions from manganese slag, can dissolve into the mineral phases of LCCB, affecting its structure and carbonation behavior. The mechanisms underlying these effects remain unclear, hindering the optimization of material performance. This study was to clarify the solid solution behavior of Mn ions in LCCB and their mechanism of action during the carbonation process. The doping behavior of Mn ions in the main mineral phases was analyzed and their influence on the carbonation reactivity and microstructural evolution of the material was discussed *via* combining density functional theory calculations with experimental validation. This work could provide a theoretical basis for the design of high-performance LCCB materials based on manganese-containing solid waste.

Methods LCCB clinker was synthesized with analytical-grade chemicals. To investigate the doping effect of Mn ions, MnO_2 was incorporated at varying levels (*i.e.*, 0%(in mass), 0.15%, 0.25%, and 0.50%). The raw mixtures were calcined at 1280 ℃ for 120 min, followed by rapid cooling. The resulting clinker was ground and subsequently compacted at 4 MPa to form the specimens, which were then subjected to carbonation curing in 0.3 MPa CO_2 (99.9% purity) for 8 h. The microstructural morphology and elemental distribution were determined by scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) and backscattered electron (BSE) detection analysis. The phase composition was characterized by X-ray diffraction (XRD) coupled with Rietveld refinement. The CO_2 uptake was determined by thermogravimetric analysis (TGA), while the carbonation reactivity was assessed by isothermal calorimetry. The pore structure was characterized by low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR). The compressive strength was measured on a WDW-200 testing machine at a constant loading rate of 0.5 mm/min. Furthermore, the crystal models of CS, C_3S_2, and C_2AS were constructed based on the first-principles calculations to investigate the doping behavior of Mn ions.

Results and discussion This study reveals that Mn ion doping significantly enhances the carbonation hardening performance of LCCB *via* reducing the total bond order density of Ca—O bonds. Mn ions preferentially occupy Ca sites in LCCB, primarily because this substitution pathway has the lowest defect formation energy, and the resulting Mn-O bonds exhibit a chemical environment that is

highly similar to the original Ca—O bonds, while maintaining analogous orbital hybridization characteristics. At an MnO_2 doping level of 0.5%, the material properties are improved. After 8-h carbonation, the compressive strength is increased by 80.70%, compared to the blank group, and the porosity is decreased to 20.29%. Mn doping promotes the formation of more $CaCO_3$, and its content is increased by 47.42% relative to the blank group, significantly increasing the proportion and thermal stability of calcite. The carbonation reaction calorimetry analysis shows that the exothermic peak and cumulative heat release in the doped system both increase, indicating a higher degree of reaction. The aforementioned enhancement effects are mainly attributed to the reduction in the total bond order density of Ca—O bonds due to Mn doping, which weakens the lattice's restraint on Ca^{2+}, thereby promoting its dissolution and accelerating the carbonation reaction process. The microstructural analysis demonstrates that Mn doping leads to carbonation products dominated by layered calcite, forming a dense network-like skeleton. Meanwhile, unreacted mineral phases are encapsulated by amorphous phases, and $CaCO_3$ effectively fills pores, collectively contributing to the improvement in mechanical properties. This research provides a theoretical basis for the high-value utilization of manganese-containing solid waste in low-carbon cementitious materials.

Conclusions The results indicated that Mn ion doping and its promoting effect on carbonation performance could be highly significant, especially at the optimal doping level (*i.e.*, 0.5%). Under this condition, the carbonated samples exhibited a compressive strength increase of 80.70%, a porosity reduction of 20.29%, and a CO_2 uptake enhancement of 47.42%, compared to the blank group. Mn ions could substitute Ca sites and dissolve into various mineral phases of LCCB, inducing a lattice contraction and a rightward shift in diffraction peaks. This could weaken the total bond order density of Ca—O bonds, facilitating Ca^{2+} dissolution and accelerating the carbonation reaction process. Furthermore, doping could promote the formation of calcite with a higher thermal stability, whose layered stacking structure significantly improved the material densification and mechanical properties. This study could provide a theoretical basis and technical pathway for the resource utilization of manganese-containing solid waste in high-performance, low-carbon cementitious materials, having an important value for promoting the green transition of the cement industry.

Keywords manganese ions; low calcium carbonatable binder; solid solution tendency; carbonation hardening properties and carbonation activity