

DOI: 10.16285/j.rsm.2017.2400

离子固化剂改性蒙脱土水合-孔隙关联演化机制

黄伟¹, 项伟¹, 刘清秉², DAO Minh-huan¹, 王臻华¹, 张云龙¹

(1. 中国地质大学(武汉) 工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉) 教育部长江三峡库区地质灾害研究中心, 湖北 武汉 430074)

摘要: 以天然钙蒙脱土为研究对象, 采用不同浓度的离子固化剂对其进行改性处理, 开展素土与改性蒙脱土在相对湿度 (P/P_0) 0~0.95 区间的水汽等温吸-脱附试验, 通过吸附速率曲线、晶层间距 d_{001} 值变化曲线分析蒙脱土水合机制, 并采用蒙脱土孔隙比变化曲线关联分析水合-孔隙演化规律, 提出不同尺度孔隙吸附水的界限相对湿度区间。在此基础上, 基于 X 射线衍射(XRD)、氮气吸附以及压汞试验对离子固化剂改性蒙脱土水合过程的孔隙分布特征进行验证分析。试验结果表明: 对于钙蒙脱土, $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ 时, 为层间阳离子水合作用阶段, 伴随着微孔(层间)扩展; $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 时, 为蒙脱土矿物内外表面(晶层基面)吸附作用阶段, 水分主要吸附于蒙脱土叠聚体间的介孔; $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 时, 黏土颗粒表面持续吸附弱结合水, 此时大孔内逐渐充填水分。离子固化剂通过改变蒙脱土的微观物理化学性质(阳离子与晶层基面)调控其吸附水特性, 进而影响不同尺度孔隙的吸附水过程。

关键词: 水合机制; 孔隙结构; 关联演化机制; 离子固化剂; 蒙脱土

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2018) 10-3631-10

Associated evolutionary mechanism of hydration-pore for montmorillonite modified by ionic soil stabilizer

HUANG Wei¹, XIANG Wei¹, LIU Qing-bing², DAO Minh-huan¹, WANG Zhen-hua¹, ZHANG Yun-long¹

(1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Three Gorges Research Center for Geo-hazard of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: Natural montmorillonite was studied by adapting ionic soil stabilizer (ISS) with different concentrations. The water vapor isothermal adsorption experiment was conducted on both raw and modified samples in the range of relative humidity (P/P_0) from 0 to 0.95. By analyzing water adsorption velocity curves derived from adsorption results and d_{001} variation with P/P_0 , montmorillonite hydration mechanism was defined and association analysis of hydration-pore was implemented through void ratio variation with P/P_0 that display the boundary relative humidity for pores in different scales adsorbing water. In addition, associated evolutionary mechanism of hydration-pore for montmorillonites conducted by ISS was indicated by different pore size analysis methods such as X ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption and mercury injection test. The results show that, for calcium montmorillonite, the cations interact with water molecules firstly at the range of $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$, accompanying with the expansion of micropores (interlamellar space). Followed by hydration on the internal and external surfaces of minerals at the range of $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$, water mainly adsorbs into the inter-particular mesopores. With further hydration sequence when $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$, weak adsorbed water gets into macropores sostenuto. Ionic soil stabilizer regulates the characteristics of adsorbed water by changing the physico-chemical parameters (cations and basal surface of crystal layer) to influence the hydration processes of pores.

Keywords: hydration mechanism; pore structure; associated evolution mechanism; ionic soil stabilizer; montmorillonite

1 引言

蒙脱土具强烈的亲水性, 该特性与其膨胀-收缩

性质有着密切联系。一般认为, 蒙脱土水化膨胀过程可分为两个阶段, 分别为晶层膨胀与渗透膨胀^[1-2]。首先, 水分子进入层间, 引起层间阳离子水

收稿日期: 2017-12-01

基金项目: 国家自然科学基金(No. 41672297)。

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (41672297).

第一作者简介: 黄伟, 男, 1990年生, 博士研究生, 主要从事黏土物化性质及特殊土改良方面的研究工作。E-mail: 22huangwei@163.com

通讯作者: 项伟, 男, 1953年生, 博士, 教授, 主要从事大型水利水电工程地质、软弱夹层、岩土性质、地质灾害防治、遥感监测和环境地质工程的教学与科研工作。E-mail: xiangwei@cug.edu.cn

化与晶层基面吸附,致使晶层沿C轴扩展,一直延续至晶层间距不超过3层水分子的厚度^[3]。随着水合历程进行,水化阳离子扩散至液相中,由于液相与外部浸润水的浓度差异产生渗透力,驱动水分子持续在土粒表面吸附,进一步撑开颗粒间距促使体积膨胀。因此,在水化膨胀过程中,伴随着土颗粒内部(晶层内、晶层间)以及土颗粒间孔隙结构的不断演化。

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)将多孔材料的孔隙结构划分为微孔(<2 nm)、介孔(2~50 nm)与大孔(>50 nm)3种类型,对于具层状硅酸盐矿物的蒙脱土而言,微孔主要分布于矿物晶层内部,Cases^[3-4]、Berend^[5]等采用XRD与水汽吸附方法系统研究了不同阳离子型蒙脱土晶层结构(微孔)特征;介孔尺度的孔径,常采用气体吸附方法进行研究,Dollimore^[6]、Hu^[7]等采用氮气吸附方法分别基于DH与BJH孔径分布模型分析多孔材料的介孔孔径分布;关于黏土的介孔研究,Salles等^[8-9]提出其主要分布于黏土矿物叠聚体间;大孔的孔径分布,通常采用压汞法^[10]进行探究,黏土团聚土粒间的孔隙,通常属于大孔范畴^[8-9]。

蒙脱土吸水膨胀过程,伴随着晶层水化扩张以及黏土叠聚体(或团聚体)结构的不断调整,水合机制与孔隙结构演变密切相关。然而已有研究中较少能够将两者进行全程关联分析,如Cases^[3-4]、Berend^[5]等开展了蒙脱土水化过程中层间结构的变化规律,但是其聚焦的尺度仅限于微孔。而Salles等^[8-9]借助热学方法研究了蒙脱土不同水化阶段所对应的孔隙水类型,但其吸附水特性并未清晰表述。

岩土工程中,为抑制膨胀土(富含蒙脱石矿物)吸水膨胀诱发的一系列工程问题,国内外学者提出了多种处置方法,其中通过离子固化剂(ISS)调控黏土矿物表面水化性质而加固土壤的新型改良方法受到广泛关注^[11-12]。Petry^[13]、Rauch^[14]、刘清秉^[12]等对离子固化剂加固黏性土展开应用研究与分析,评价了力学、变形等工程特性改性效果。Katz^[15]、刘清秉^[16]等从离子固化剂调控黏土表面水化性质的角度分析了ISS与黏土矿物的相互作用机制。

研究已表明,采用离子固化剂加固膨胀性黏土具有良好的应用前景。然而已有研究多侧重于改性前后黏土宏观指标的比较分析,如何厘清膨胀过程的两大关键要素:即吸附水与孔隙结构的发展变化规律,还有待深入研究。基于此,本文从黏土水合-孔隙关联演化的角度,探究改性前后蒙脱土的吸附水特性及微观孔隙结构分布变化规律,进一步揭示

离子固化剂对膨胀土性质的调控机制,为膨胀土改良及特殊土治理的研究和实践提供一些有益的参考。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

本文研究所用土样为天然希腊蒙脱土,记为GMT,X射线衍射(XRD)试验结果显示其主要成分为蒙脱石矿物,含量高于95%,另含少量白云石及石英。X射线荧光分析(XRF)得到该天然蒙脱土化学组成为SiO₂(57.99%)、Al₂O₃(17.92%)、Fe₂O₃(4.65%)、MgO(4.12%)、CaO(3.86%)、Na₂O(0.59%)、K₂O(0.45%)。采用BaCl₂缓冲液交换法滴定测得GMT阳离子交换容量(CEC)为73 cmol/kg,通过离子色谱方法(ICP-OES)对BaCl₂所交换出阳离子种类和含量进行分析测试,结果表明,交换性阳离子主要为Ca²⁺,GMT为钙基蒙脱土。

改性蒙脱土材料为课题组自主研发的离子型黏土固化剂^[17],主要成分为棉籽油基磺化油。首先将ISS原液与去离子水分别按体积比1:50与1:100,得到ISS溶液;然后称取100 g天然风干蒙脱土与200 mL ISS溶液混合,充分搅拌后密闭静置24 h;之后对改性蒙脱土充分洗盐,去除其中多余的ISS,采用高速离心机分离固液,一般重复4次,使分离后的上层清液电导率与素蒙脱土(未改性处理)保持一致;将洗盐过后的改性土调至膏状,加入液氮进行冷冻风干处理,得到松散块状样备用,分别对应记为GMT-1:50与GMT-1:100。与此同时,素蒙脱土采用同样的样品处理方法进行制备,记为GMT-0。

当然,上述样品制备方法是为满足改性机制研究而针对性地设置,在实际工程中,考虑到现场实际工况,改良工艺应当有所调整。例如在黏土含量较低的黏土地区,可采用喷洒ISS溶液的方式进行土体固化;而如果黏土含量较高,则可以将黏土与ISS溶液进行充分拌合,借助相关工具压实成黏土砖块,再进行回铺,从而达到固化土壤的目的。

2.2 试验方法

分别取一定量GMT-0、GMT-1:100、GMT-1:50样品,装入Autosorb-iQ全自动水汽吸附分析仪,在105 °C条件下进行真空烘干2 h的预处理后,开展水汽吸脱附试验。该吸附仪通过高精度相对湿度传感器对水汽分压 P/P_0 ($0 < P/P_0 < 0.98$)进行连续动态控制,可精确测定样品在某 P/P_0 时的吸-脱附含量。试验过程中,将样品管置于恒温水浴中以控制

环境温度为(20 ±1)℃。另取上述 3 种样品，装入 ASAP2460 孔径分析仪，按照相同条件预处理后，进行氮气吸脱附试验。从上述 3 种松散块状样中，分别取直径 5 mm 左右粒状样品，经相同条件预处理后装入 AutoPore IV 9500 孔径分析仪中，进行压汞试验。

利用饱和盐溶液控制相对湿度的原理制作不同相对湿度(0<P/P₀<0.97)的保湿缸，将若干 GMT-0 样品置于保湿缸，待吸附平衡后开展 XRD 试验测定蒙脱土晶层间距 d₀₀₁ 值随相对湿度的变化规律。

3 改性土不同尺度孔隙吸附水特性

采用 Autosorb-IQ 水汽吸附仪测试得到 GMT-0、GMT-1:100 与 GMT-1:50 样品的水蒸气等温吸-脱附曲线，见图 1。图中吸附分支与脱附分支均显示改性蒙脱土吸附水量低于素土，可以预见伴随而来，由于吸水膨胀而导致的微观结构演化亦会存在差异。为探究清楚改性蒙脱土不同尺度孔隙中的吸附水特性，需要首先对素土的吸附水特性与微观结构展开关联分析，探讨不同尺度孔隙吸附的结合水类型与特性。

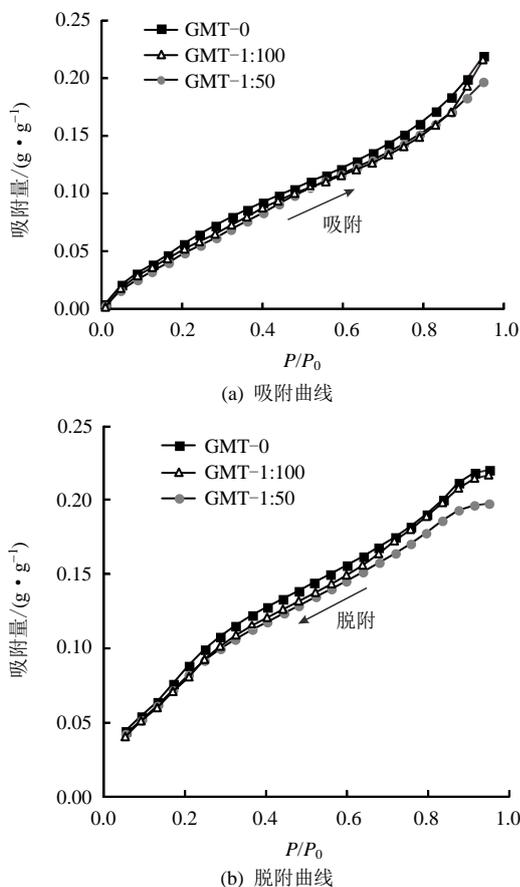


图 1 素土与 ISS 改性蒙脱土等温吸-脱附曲线
Fig.1 Water vapor isotherms of raw and modified montmorillonites

3.1 蒙脱土不同尺度孔隙吸附水特性

从图 1 可见，蒙脱土的等温吸-脱附曲线暗含吸附速率变化的拐点信息，因此，可借助吸附量对相对湿度一阶求导得到吸附速率的变化特征曲线，进而分析吸附水赋存能量状态信息^[18]，从而反映其吸附水特性。蒙脱土吸附过程中，水分子进入层间造成晶层膨胀，需要克服阳离子对上下晶层的吸引力做功，使得水分子的能量赋存状态复杂。相反地，在脱附水分子的持水过程中，水分子从层间脱去不需要考虑晶层的内部受力，相较于吸附过程，水分子的能量赋存状态更为简单清晰，因此，在研究吸附水的赋存能量时采用吸-脱附曲线(脱附分支)作为分析基础。

图 2 为吸附量对相对湿度一阶导(吸附速率)与相对湿度的关系，其中峰值代表了某种赋存能量状态下的吸附水，暗含了土中水分子的赋存状态以及水合机制。大量研究表明^[3-5, 19-20]，脱附过程中，水分子先由赋存能量低的吸附位脱去，然后逐步向高能级的发展，而前面已经提到，蒙脱土中的“水化活性中心”主要由阳离子与晶层基面组成，因此，在脱附初期(高相对湿度)，脱去的水分主要为黏土矿物内外表面所吸附的赋存能量较低水，而随着脱附进程的进一步进行(相对湿度降低)，赋存能量高的水分子则逐渐从阳离子吸附位脱去，这一过程能量状态的变化对应于图 2 中吸附速率曲线的峰值转变，两个峰之间的界限(曲线谷)在 0.45~0.55 之间。据此推测，0<P/P₀<0.45~0.55 阶段，为阳离子的水合阶段，0.45~0.55<P/P₀<0.8~0.9 阶段，为晶层内外表面水合阶段，而当 P/P₀>0.8~0.9，水分子持续在内外表面吸附，吸附水能量急剧降低，出现另一种赋存状态的吸附水。

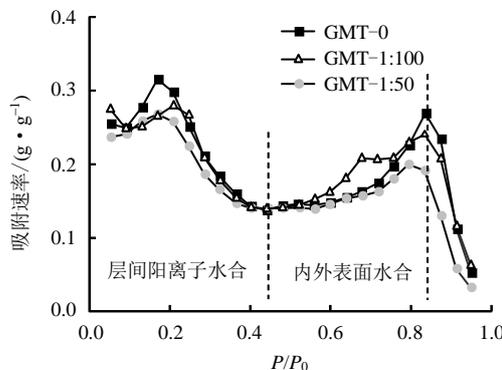


图 2 蒙脱土吸附速率曲线
Fig.2 Water desorption velocity curves of montmorillonites

为验证上述推测，利用 XRD 测试方法研究水合过程中层间距 d₀₀₁ 值随相对湿度的变化规律，进

一步论证上述的水合作用机制。图 3 为 GMT-0 样品 d_{001} 值随相对湿度变化规律曲线, 同时引用了相关文献报道^[3, 21-23]中钙基蒙脱土 XRD 相关数据。可以看到, 本次试验的数据与大量文献报道中的测试结果在变化规律上保持一致, 由开始至 $P/P_0 \approx 0.5$, 晶层扩展约为 2 层水分子层的厚度 ($\Delta d = 5.4 \text{ \AA}$), 而后至 $P/P_0 \approx 0.9$, 晶层并未出现明显的扩展, 保持在 15.4 \AA 。前文所推测的阳离子与晶层内外表面水合阶段的界限为 $0.45 \sim 0.55$, 即 $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ 阶段, 为阳离子水化阶段, 对二价阳离子类型蒙脱土 (如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 而言, 在 XRD 测试结果上表现为形成 2 层离子水化壳^[24], 致使晶层扩展大约两层水分子层的厚度; 而在 $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 阶段, 为晶层内外表面水合阶段, 此时水分子主要吸附于表面或填充于水化阳离子之间的空隙, 同时由于 Ca^{2+} 离子对上下晶层的吸引力作用, 致使晶层在这一阶段不再扩展, 因此, 所测的 d_{001} 值不再增加。

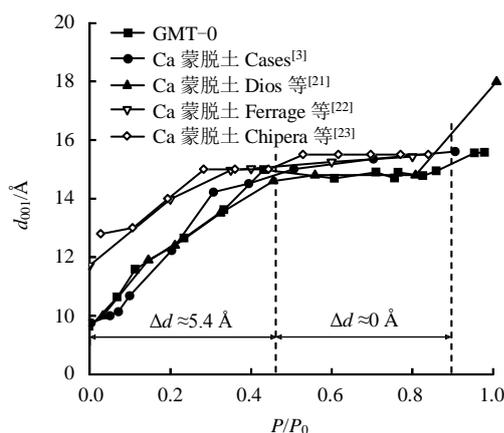


图 3 GMT-0 及 Ca 基蒙脱土 d_{001} 变化曲线

Fig.3 Curves of d_{001} for GMT-0 and Ca-montmorillonites

至此, 关于蒙脱土中吸附水特性的认识已然清晰, 即水合或持水过程中, $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ 时, 为层间阳离子水合作用阶段; $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 时, 为晶层基面 (矿物内外表面) 吸附作用阶段; 而 $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 时, 水分子持续吸附于矿物内外表面, 为更低赋存能量状态 (弱结合水^[25]) 吸附阶段。

蒙脱土水合过程中, 发生晶层膨胀与渗透膨胀, 致使土样的宏观体积发生膨胀, 在这一过程中水分子由于进入不同尺度孔隙而造成孔隙结构不断演化, 可以认为, 孔隙结构变化与宏观体积膨胀联动。由于在水化历程中蒙脱土的孔隙是不断演变的, 通过去除某一水合阶段孔隙中吸附水, 进而直接测定孔隙结构往往存在较大难度, 因此, 本文通过测量

不同相对湿度下平衡样品宏观体积, 并利用蒙脱土颗粒相对密度换算相应孔隙比的方式对孔隙结构的演化规律进行探究。具体试验方法为: 将 GMT-0 样品制成若干个干密度为 1.2 g/cm^3 的压实环刀样 (环刀体积 20 cm^3), 经饱和处理后, 分别置于保湿缸中进行平衡, 连续 7 d 称重质量变化不超过 0.01 g 即认为达到平衡, 与此同时采用游标卡尺测定试样尺寸得到蒙脱土体积, 依据蒙脱土颗粒相对密度换算得到孔隙比随相对湿度变化规律。

图 4(a) 为 GMT-0 环刀样品孔隙比 e 随相对湿度的变化曲线。其中实测蒙脱土压实环刀样饱和后的初始总体积为 21.05 cm^3 , 蒙脱土干重为 24 g , 颗粒相对密度为 2.75 , 换算后初始孔隙比为 1.41 。图 4(b) 为压实环刀样孔隙比对相对湿度一阶导数随相对湿度的变化关系曲线。可以看到, 蒙脱土样品的孔隙体积随相对湿度的变化存在明显的界限点, 分别为 $P/P_0 \approx 0.55$ 以及 $P/P_0 \approx 0.85$, 而这两个界限点又与前文水合机制的界限相吻合。具体而言, $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ 阶段, 水分子吸附于层间阳离子, 发生晶层膨胀, 晶层间距大约扩展 5.4 \AA , 对于宏观孔隙体积而言其影响较弱^[25], 因而在这一阶段孔隙体积并未发生明显的变化, 参考前文中依据孔径的孔隙分类方法, 认为此时主要为微孔吸附水阶段; $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 阶段, 水分子持续进入层间吸附于晶层基面, 或是晶层外表面。对钙基蒙脱土而言, 晶层外表面主要为多个单位晶层结构 (2:1 型结构) 叠聚而成, 即通常所说的“叠聚体”外表面。此时, 吸附于外表面的水分子开始逐渐填充各“叠聚体”之间的孔隙, 而该尺度的孔隙通常为介孔孔隙^[8-9], 因此, 这里认为 $0.45 \sim 0.55$ 为介孔孔隙吸附水的起始界限。对应地, 在图 4(b) 中 $P/P_0 \approx 0.55$ 处出现的峰值, 表明此时吸附水分子的孔隙结构发生了转变, 也即水分子开始填充于蒙脱土试样的介孔孔隙。而当 $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 时, 水分子持续吸附于晶层内外表面, 部分水化阳离子开始脱离晶层进入液相, 扩散形成黏土胶粒的水化离子层, 土颗粒内部孔隙 (晶层或介孔) 溶液与外界浸润水由于浓度差异造成渗透力, 驱动水分子楔入土颗粒间孔隙, 撑开土颗粒间距, 造成试样体积膨胀, 因此, 图 4 中孔隙体积在界限 $P/P_0 \approx 0.85$ 后显著增加。同时由于水分子楔入土颗粒间的孔隙需要克服颗粒间的相互吸引力做功, 造成这一过程中吸附水能量的耗散, 因而造成在 $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 后赋存能量状态的急剧降低 (见图 2)。故而认为当 $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 时, 颗粒间距增加, 孔隙增大, 水分子主要吸附于颗粒间的孔隙, 也即

大孔隙^[8-9]。

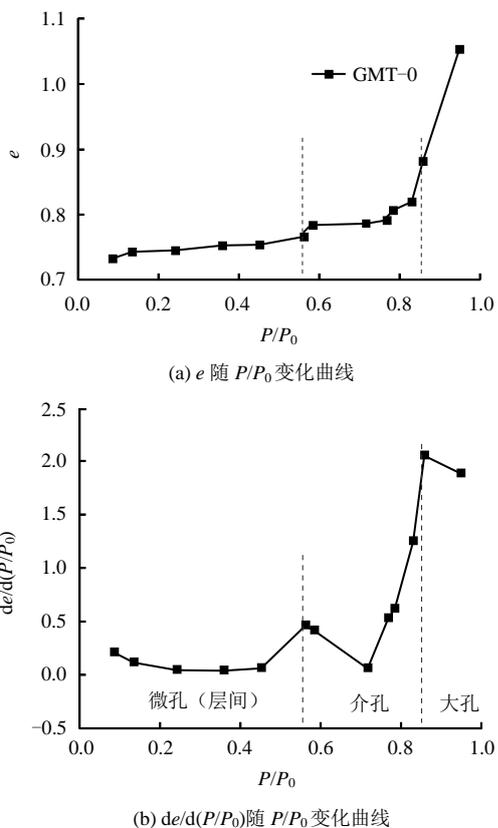


图 4 蒙脱土压实样孔隙结构变化规律
Fig.4 Variation of void ratio for compacted montmorillonite

需要指出的是，上述提出的界限相对湿度区间界定不同尺度孔隙类型吸附水是指某一尺度孔隙在相应水化阶段吸附对应结合水。因为膨胀性黏土水化过程中伴随着孔隙结构的不断演化，水化过程与孔隙演变是相互作用，互馈影响，孔隙类型决定了吸附水特性，反之，吸附水过程伴随着孔隙演变，故而提出采用表征水化历程的界限相对湿度区间来界定不同尺度孔隙吸附水的进程。

另外，上述关于“进入某一尺度孔隙吸附水阶段”是指水分子主要吸附于该尺度孔隙结构，其前一阶段吸水过程其实并未停止，如在 $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 阶段，水分子持续吸附于层间的晶层基面，微孔吸附水也并未停止。同样地，进入大孔吸附水阶段，相比于 $P/P_0 = 0.85$ 平衡样品，液限含水率状态下的 d_{001} 值也由 15 \AA 扩展为 19.3 \AA ，表明微孔孔隙在该阶段同样吸附水。

综上所述，对于二价阳离子类型蒙脱土（如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ），当 $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ 时，层间阳离子水化，发生晶层膨胀，微孔（层间）孔隙内吸附水；当 $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 时，晶层基面吸附

水分子，介孔孔隙内吸附水；而当 $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 时，水分子持续吸附于晶层内外表面，形成弱结合水，发生渗透膨胀，大孔隙内吸附水。基于以上水合-孔隙关联分析结论，图 5 给出了蒙脱土水化过程中不同尺度孔隙吸附水的概化示意图。

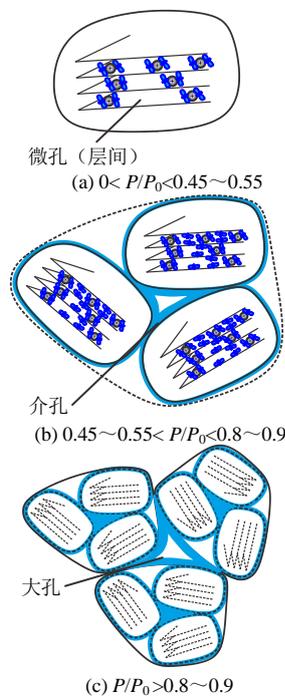


图 5 不同尺度孔隙吸附水概化示意图
Fig.5 Conceptual illustration of hydration for pores in different scales

3.2 ISS 对蒙脱土不同尺度孔隙吸附水的影响机制

根据 3.1 节蒙脱土吸附水特性与孔隙结构特征的关联分析结果，ISS 改性蒙脱土的微观孔隙结构演化特征亦可依据水汽吸附速率曲线峰值的转变划分孔隙结构的演化过程（见图 2），因此，以 P/P_0 为 $0.45 \sim 0.55$ 和 $0.8 \sim 0.9$ 作为划分孔隙的界限。如前所述，蒙脱土的吸附水特性与其微观孔隙结构是联动演化的，ISS 通过调控蒙脱土水合-持水能力的方式影响其微观孔隙结构，因此，本节从 ISS-吸附水-孔隙结构三者关联的角度分析离子固化剂对蒙脱土微观孔隙结构吸附水机制的影响。

如前所述， P/P_0 在 $0.45 \sim 0.55$ 和 $0.8 \sim 0.9$ 是划分孔隙的界限区间，故而改性蒙脱土水化过程中， $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ 时，为微孔吸附水阶段， $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 时，为介孔吸附水阶段，而当 $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 时，为大孔吸附水阶段。在微孔（层间）吸附水阶段（ $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ ），水分子主要吸附于层间阳离子，比较图 1 中这一阶段吸附水量，表明 ISS 改性蒙脱土微孔中的吸附水量要低于素蒙脱土，暗示了 ISS 通过减少阳离子与水分子的相互

作用而调控微孔吸附水量。图6为改性蒙脱土与素土的阳离子含量变化直方图,可以看到改性后的各阳离子含量(除 Mg^{2+} 外)均有所降低,由此计算得到的盐基总量与阳离子交换容量(CEC)也降低,揭示了改性蒙脱土在微孔吸附水阶段吸附水量降低的内在原因。

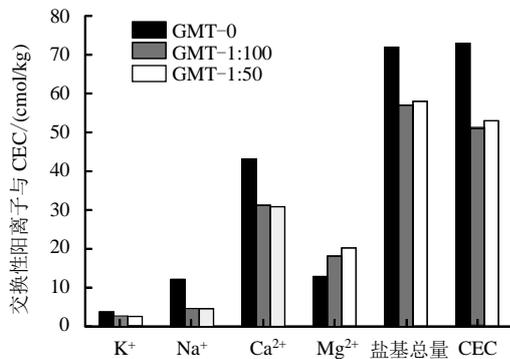


图6 改性蒙脱土阳离子含量变化直方图
Fig.6 Parameters of cations for montmorillonites

当进入介孔吸附水阶段 ($0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$), 水分子吸附于晶层内外表面, 同样地, ISS 改性蒙脱土吸附水量低于素蒙脱土 (见图1)。根据前文所述的水合机制, 这一阶段主要为晶层基面吸附水作用, 显然, 比表面积 (SSA) 是衡量晶层表面吸附水能力的重要指标, 由图7可见, ISS 改性后蒙脱土外比表面积 (SSA_{ext})、内比表面积 (SSA_{int})、总比表面积 (SSA_{total}) 降低, 表明黏土矿物晶层更加紧密, 黏土颗粒变得更加团聚, 因此, 改性土介孔吸附水量降低。

随着水合作用历程进一步发展, 进入大孔吸附水阶段 ($P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$), 水分子持续吸附于晶层内外表面, 部分水化阳离子由此进入液相, 发生渗透膨胀, 当吸附水量达到土样液限状态时, 黏土颗粒得到充分分散, 形成完整的扩散双电层结构^[26], 此时黏土颗粒间大孔得到充分充填, 而比较改性前后蒙脱土的液限含水率 W_L (见图7), 不难发现, 该状态下改性蒙脱土大孔孔隙吸附水量低于素土。原因在于, 发生持续吸附的内外表面减小, 进入液相的水化阳离子含量降低, 故而改性蒙脱土大孔孔隙吸附水量减少。

综上所述, ISS 通过调控阳离子的水化与晶层基面的吸附影响微观孔隙吸附水机制, 具体而言, $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ 时, 微孔 (层间) 吸附水阶段, ISS 通过调控阳离子的水合性质 (如 CEC) 影响该微孔孔隙内的结合水量; $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 时, 介孔吸附水阶段, ISS 通过调控晶层基面吸附

性质 (如 SSA) 影响该尺度孔隙内结合水量; 而 $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 时, 大孔吸附水阶段, 其中的吸附水量受阳离子与晶层表面性质的综合影响, ISS 致使蒙脱土晶层更加紧密、黏土颗粒更加团聚而减少吸附水量。

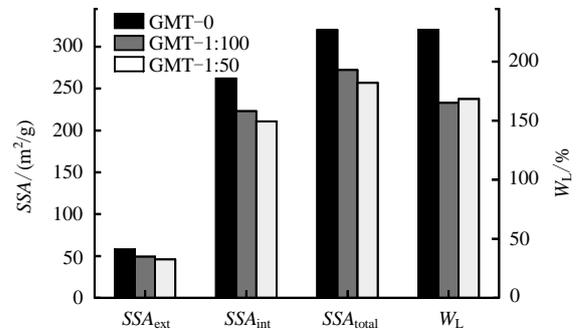


图7 改性蒙脱土比表面积与液限变化直方图
Fig.7 SSA and liquid limit of montmorillonites

4 改性蒙脱土水合-孔隙演化机制

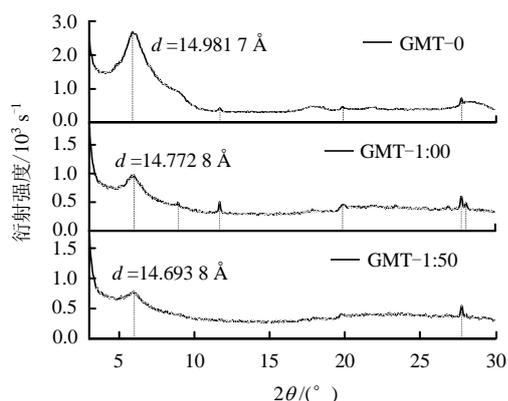
4.1 改性蒙脱土水合过程中微孔结构特征

蒙脱土属层状硅酸盐矿物, 其晶层结构决定了蒙脱土微孔主要分布于层间结构, 并且随水合历程进行而扩展。对于层间结构, 通常采用 XRD 试验进行探究。前文已经论述, $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ 为微孔水合阶段, 因此, 选取了在 $P/P_0 = 0.43$ 条件下吸附平衡的改性蒙脱土开展 XRD 试验, 测量该水合状态下改性蒙脱土微孔 (层间) 的结构特征, 见图8(a)。蒙脱土晶层间距 d_{001} 值在经过 ISS 改性后略微降低, 由 14.9817 \AA 减小到 14.6948 \AA , 表明改性蒙脱土的微孔 (层间) 孔隙相较于素土减小, 其微孔结构在阳离子水化过程中扩展受限。为进一步证明蒙脱土的微孔结构膨胀性能在 ISS 作用后受到抑制, 采用乙二醇 (EG) 饱和和蒸汽条件下平衡的蒙脱土样品开展层间距 d_{001} 值测试, 见图8(b), 可以看到, 经改性后蒙脱土的 d_{001} 值由 17.2062 \AA 降低到 16.6827 \AA , 晶层间距明显降低, 验证了改性蒙脱土微孔结构膨胀性能受到抑制这一观点。因此, 综合图8(a)、8(b)的试验结果, 可以认为在 $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ 水合阶段, 改性蒙脱土微孔吸附水量低于素蒙脱土, 与此同时微孔 (层间) 孔隙尺寸低于素土。

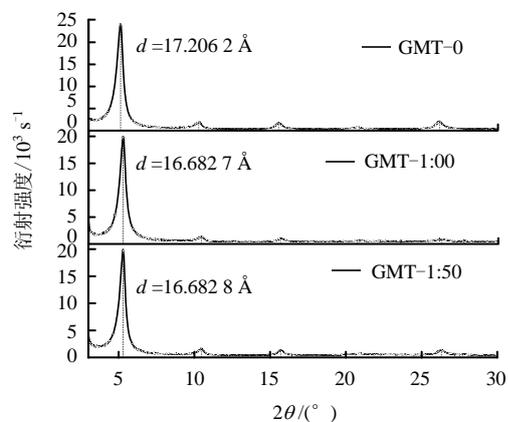
4.2 改性蒙脱土水合过程中介孔结构特征

随着水化历程进行, 当 $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 时, 水分子开始吸附于晶层的内外表面, 该阶段主要对应于介孔孔径吸附水阶段。从水合形式上看, 可以认为该阶段是水分子与晶层基面的物理吸附, 通过分子间作用力完成, 使得利用 D-H 孔径模型^[6]

分析蒙脱土介孔孔径特征成为可能。鉴于脱附曲线在表征各水合作用阶段更为清晰，这里采用脱附分支分析蒙脱土的介孔孔径分布特征，见图 9。前文给出的界限值 0.45~0.55 以及 0.8~0.9 所对应的孔径大小见图 9，该范围出现的峰值代表了对应蒙脱土样的优势介孔孔径，可以看到，改性蒙脱土的介孔半径分别为 6.0 nm (GMT-1:50) 与 7.5 nm (GMT-1:100)，相较于素蒙脱土的优势介孔半径 (7.6 nm) 降低，而对应的孔隙体积也明显降低，表明改性黏土颗粒更加团聚。



(a) 改性蒙脱土晶层间距 ($P/P_0=0.43$ 平衡)



(b) 改性蒙脱土晶层间距 (EG 饱和蒸汽平衡)

图 8 改性蒙脱土晶层间距 d_{001} 值
Fig.8 Interlayer spacing(d_{001}) for montmorillonites

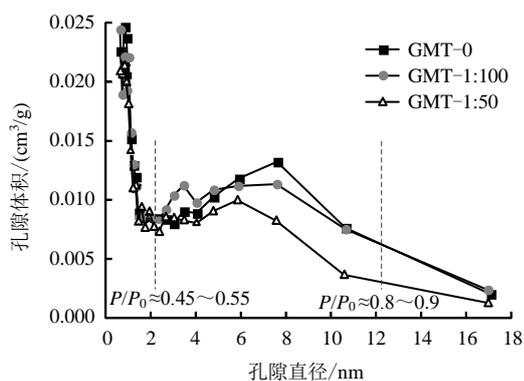
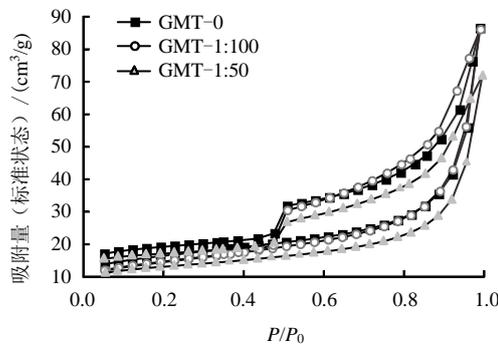


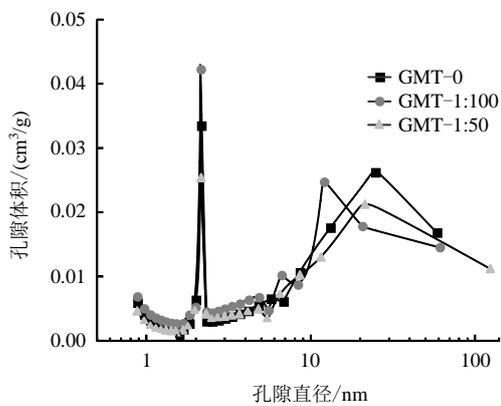
图 9 改性蒙脱土孔径分布曲线 (H_2O)
Fig.9 Pore size distribution of montmorillonites (H_2O)

介孔孔径的量测^[6-7]，多采用氮气吸附法，因为氮气分子是一种非极性分子，与吸附材料只发生物理吸附。考虑到在液限状态下蒙脱土矿物充分水化，各类型孔隙已经得到了充分充填，故而采用该含水率状态下液氮冷冻风干而得的松散块状样品开展氮气吸附试验，用以验证改性蒙脱土的介孔孔径变化规律，氮气吸附曲线见图 10(a)，并且基于 D-H 孔径模型分析介孔孔径分布特征 (见图 10(b))。孔径分布分析结果表明，10~30 nm 之间存在蒙脱土的优势介孔孔径，并且改性蒙脱土介孔半径相较于素土降低，其对应的孔隙体积变小，与水汽吸附的分析结果 (见图 9) 一致，验证了改性蒙脱土由于黏土颗粒更加团聚，介孔孔隙半径降低，所对应的体积变小这一论述。

需要指出的是，本文并未对氮气吸附结果中小于 4 nm 的孔径进行讨论，而图 10(b)中却明显地给出了 2 nm 附近的优势孔径。关于这个峰值出现的原因，Groen 等^[27]指出，由于内部孔道的连通性，孔型的多样性，孔径的分散等原因会在该位置处产生“假峰”，并且各试样假峰的位置一致 (见图 10(b))，所以本文并未对其进行论述。



(a) 氮气吸附曲线



(b) 介孔孔径分布曲线

图 10 氮气吸附试验结果
Fig.10 Results of nitrogen adsorption

4.3 改性蒙脱土水合过程中大孔结构特征

当 $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 时, 蒙脱土进一步水化进入到 大孔吸附水阶段, 发生渗透膨胀, 吸附水转变为 能量更低的弱结合水, 而当吸附水量达到液限的含 水率时, 颗粒间距增大, 水的双电层得到充分扩 散^[28-29], 土中各类型孔隙也得到充分扩展, 此时扩 散双电层弱结合水水膜的厚度亦反映出了颗粒间 的距离, 可“平均化”表征孔隙尺寸大小。至于水膜的 厚度, 可依据吸附于土颗粒表面弱结合水的吸附量 W_{ext} 与其外比表面积 SSA_{ext} (见图 7) 表示为^[28]

$$h = \frac{W_{ext}}{SSA_{ext} \times \rho_w} \quad (1)$$

式中: ρ_w 为吸附水密度, 取 1 g/cm^3 。土颗粒表面 弱结合水的吸附量 W_{ext} 按照下式计算:

$$W_{ext} = W_L - W_{0.9} \quad (2)$$

式中: W_L 为蒙脱土液限含水率, $W_{0.9}$ 为 $P/P_0=0.9$ 吸附平衡时蒙脱土吸附量。

据式 (1) 计算得到改性蒙脱土各试样的弱结合 水膜厚度 h 见表 1。表中结果表明, 改性蒙脱土发 生渗透膨胀程度减小, 吸附的弱结合水膜厚度降低, 弱结合水量减少。

表 1 改性蒙脱土弱结合水膜厚度
Table 1 Thickness of weak adsorption water
for montmorillonites

编号	GMT-0	GMT-1:100	GMT-1:50
h/nm	35.78	29.61	32.68

此外, 采用压汞试验^[30]进一步对大孔分布特征 进行验证分析 (见图 11), 在开展试验之前先对液 限状态的改性蒙脱土样品进行冷冻风干处理, 以保 证孔隙不发生转变。图中试样的孔径分布曲线呈现 双峰形态, 表明蒙脱土试样内部存在两种优势大孔 孔径, 改性蒙脱土大孔孔径相较于未改性土由 $9\ 062 \text{ nm}$ 偏移至 $7\ 248 \text{ nm}$ (GMT-1:100) 与 $6\ 583 \text{ nm}$ (GMT-1:50), 以及由 $2\ 543 \text{ nm}$ 偏移至 $1\ 624 \text{ nm}$ (GMT-1:100) 与 $2\ 509 \text{ nm}$ (GMT-1:50), 大孔的 变化规律与改性前后微孔、介孔的改变趋势是一致。 且对应的孔隙体积也明显变小, 说明在 ISS 作用下, 蒙脱土水化膨胀程度减弱, 土颗粒间的大孔孔隙发 育受限, 该状态下孔隙内吸附的弱结合水量降低。

综上所述, 改性蒙脱土水化过程中吸附水特性 与微观孔隙结构特征有着密不可分的关联演化机 制, 当土中水吸附于蒙脱土矿物层间阳离子时, 晶

层膨胀, 微孔扩展, 并由于 CEC 降低引起水化阳离 子数量减少, 而导致该状态下吸附水含量低于素蒙 脱土, 微孔孔径也因此降低; 当土中水吸附于蒙脱 土矿物内外表面 (晶层基面) 时, 晶层厚度保持恒 定, 水分子开始逐渐填充土中介孔, 较之于素土, SSA 的降低导致了晶层基面发生的吸附作用减少, 进而吸附的结合水量减少, 伴随着介孔孔径与体积 的降低; 当水分子持续在黏土颗粒表面吸附时, 土 中水赋存能量降低, 水分子开始吸附于土中大孔, 在 CEC 与 SSA 降低的综合影响下, 改性蒙脱土所 吸附的弱结合水量减少, 据此计算的弱结合水膜厚 度减薄, 大孔孔径与体积降低。

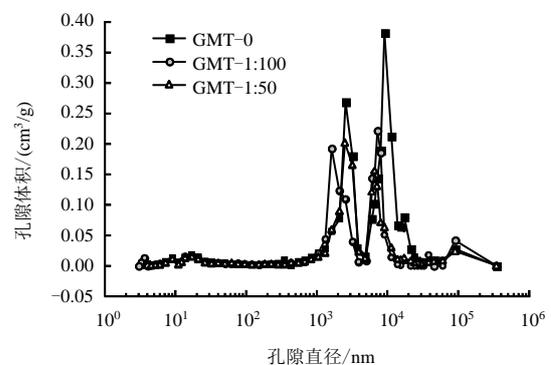


图 11 改性蒙脱土孔径分布曲线 (压汞)
Fig.11 Pore size distribution of montmorillonites
(mercury intrusion)

更进一步地, 在上述蒙脱土水合-孔隙关联演化 机制的基础上, 可借助黏土高吸力段微观持水模型 建立以不同尺度孔隙为内核的黏土持水曲线方程, 据此, 基于非饱和土理论推导包含孔隙结构特征在 内的非饱和强度公式, 相关结论对于非饱和黏土地 区工程地质问题的解决具有很好的借鉴意义。

5 结 论

基于改性前后蒙脱土的水蒸气与氮气吸-脱附 试验、压汞试验、XRD 试验、阳离子交换试验以及 界限含水率试验, 并结合国内外文献相关研究结果, 对 ISS 改性蒙脱土持水特性与微观结构展开关联分 析, 得到以下结论:

(1) $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.55$ 时, 为层间阳离子水合 作用阶段, 晶层膨胀, 伴随着微孔 (层间) 扩展; $0.45 \sim 0.55 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 时, 为蒙脱土矿物内外表 面 (晶层基面) 吸附作用阶段, 水分子开始吸附于 土中介孔; $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 时, 黏土颗粒表面持续吸 附弱结合水, 发生渗透膨胀, 颗粒间距由于水分子

渗透力作用扩展, 此时大孔内吸附结合水。

(2) 离子固化剂通过调控土中吸附水特性与含量影响土中微观结构特征, 在层间阳离子水合作用阶段, ISS 主要通过降低层间阳离子与水的相互作用(减少 CEC)影响微孔(层间)结构; 在矿物内外表面吸附作用阶段, ISS 主要通过降低表面水合能(降低 SSA)影响介孔结构; 在渗透膨胀阶段, 蒙脱土吸附弱结合水量受离子水化作用与表面结合能综合影响, 由此大孔结构随之变化。

(3) 分别对不同水合作用阶段的孔隙结构特征进行探究, 微孔、介孔和大孔孔径及体积由于离子固化剂对吸附水的调控而减小, 由此, 蒙脱土矿物晶层更加紧密, 黏土颗粒更加团聚。

参 考 文 献

- [1] HENSEN E J M, SMIT B. Why clays swell[J]. **Journal of Physical Chemistry B**, 2002, 106(49): 12664—12667.
- [2] 贾景超. 膨胀土膨胀机理及细观膨胀模型研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
JIA Jing-chao. Study on the swelling mechanism and mesomechanical swelling model of expansive soil[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [3] CASES J M. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms[J]. **Clays & Clay Minerals**, 1997, 45(1): 8—22.
- [4] CASES J M, BEREND I, BESSON G, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 1. The sodium-exchanged form[J]. **Langmuir**, 1992, 8(11): 2730—2739.
- [5] BEREND I, CASES J M, FRANCOIS M, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ -exchanged forms[J]. **Clays & Clay Minerals**, 1995, 43(3): 324—336.
- [6] DOLLIMORE D, HEAL G R. Pore-size distribution in typical adsorbent systems[J]. **Journal of Colloid & Interface Science**, 1970, 33(4): 508—519.
- [7] HU J, TANG S, ZHANG S. Investigation of pore structure and fractal characteristics of the lower silurian Longmaxi shales in western Hunan and Hubei provinces in China[J]. **Journal of Natural Gas Science & Engineering**, 2016, 28(6): 522—535.
- [8] SALLES F, BEURROIES I, BILDSTEIN O, et al. A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid Na-montmorillonite[J]. **Applied Clay Science**, 2008, 39(3—4): 186—201.
- [9] SALLES F, BILDSTEIN O, DOUILLARD J M, et al. On the cation dependence of interlamellar and interparticular water and swelling in smectite clays[J]. **Langmuir**, 2010, 26(7): 5028—5037.
- [10] WASHBURN E W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material[J]. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 1921, 7(4): 115.
- [11] 崔德山. 离子土壤固化剂对武汉红色黏土结合水作用机理研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2009.
CUI De-shan. Research on the reaction mechanism of adsorbed water in red clay of Wuhan with ionic soil stabilizer[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2009.
- [12] 刘清秉, 项伟, 张伟锋, 等. 离子土壤固化剂改性膨胀土的试验研究[J]. **岩土力学**, 2009, 30(8): 2286—2290.
LIU Qing-bing, XIANG Wei, ZHANG Wei-feng, et al. Experimental study of ionic soil stabilizer-improves expansive soil[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2009, 30(8): 2286—2290.
- [13] PETRY T, DAS B. Evaluation of chemical modifiers and stabilizers for chemically active soils—clays[J]. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, 2001, 1757(1): 43—49.
- [14] RAUCH A, HARMON J, KATZ L, et al. Measured effects of liquid soil stabilizers on engineering properties of clay[J]. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, 2002, 1787(1): 33—41.
- [15] KATZ L, RAUCH A, LILJESTRAND H, et al. Mechanisms of soil stabilization with liquid ionic stabilizer[J]. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, 2001, 1757(1): 50—57.
- [16] 刘清秉, 项伟, 崔德山, 等. 离子土固化剂改良膨胀土的机理研究[J]. **岩土工程学报**, 2011, 33(4): 648—654.
LIU Qing-bing, XIANG Wei, CUI De-shan, et al.

- Mechanism of expansive soil improved by ionic soil stabilizer[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2011, 33(4): 648—654.
- [17] 雷雯. 新型土壤固化剂的制备及应用[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2014.
- LEI Wen. Development and application of a new ionic soil stabilizer[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2014.
- [18] KHORSHIDI M, LU N, AKIN I D, et al. Intrinsic relationship between specific surface area and soil water retention[J]. **Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering**, 2016, 143(1): 4016078.
- [19] REVIL A, LU N. Unified water isotherms for clayey porous materials[J]. **Water Resources Research**, 2013, 49(9): 5685—5699.
- [20] WOODRUFF W, REVIL A. CEC-normalized clay-water sorption isotherm[J]. **Water Resources Research**, 2011, 47(11): 5685—5699.
- [21] DIOS C G, HUERTAS F J, ROMERO T E, et al. Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites. Heats of adsorption and desorption[J]. **Journal of Colloid & Interface Science**, 1997, 185(2): 343—354.
- [22] FERRAGE, LANSON E, SAKHAROV B, et al. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties[J]. **American Mineralogist**, 2005, 90(8—9): 1358—1374.
- [23] CHIPERA S J, CAREY J W, BISH D L. Controlled-humidity XRD analyses: Application to the study of smectite expansion/contraction[J]. **Advances in X-Ray Analysis**, 1997, 39: 713—722.
- [24] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and surface forces[M]. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [25] 库里契茨基. 土中结合水译文集[M]. 李生林译. 北京: 地质出版社, 1982.
- CURRYCHISIKI. The soil bound water[M]. Translated by LI Sheng-lin. Beijing: Geological Press, 1982.
- [26] OLPHEN V H, HSU, HO P. An introduction to clay colloid chemistry[J]. **Soil Science**, 1963, 97(4): 290.
- [27] GROEN J C, PEFFER L A A, PÉREZ-RAMÍREZ J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis[J]. **Microporous & Mesoporous Materials**, 2003, 60(1—3): 1—17.
- [28] DOLINAR B, MACUH B. Determining the thickness of adsorbed water layers on the external surfaces of clay minerals based on the engineering properties of soils[J]. **Applied Clay Science**, 2016, 123(35): 279—284.
- [29] 崔德山, 项伟, 曹李靖, 等. ISS减小红色黏土结合水膜的试验研究[J]. 岩土工程学报, 2010, 32(6): 944—949.
- CUI De-shan, XIANG Wei, CAO Li-jing, et al. Experimental study on reducing thickness of adsorbed water layer for red clay particles treated by ionic soil stabilizer[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2010, 32(6): 944—949.
- [30] 陈波, 孙德安, 高游, 等. 上海软黏土的孔径分布试验研究[J]. 岩土力学, 2017, 38(9): 2523—2530.
- CHEN Bo, SUN De-an, GAO You, et al. Experimental study of pore-size distribution of Shanghai soft clay[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2017, 38(9): 2523—2530.