

DOI: 10.11779/CJGE201405019

# 黄土表面吸附结合水的类型和界限划分

王铁行, 李彦龙, 苏立君

(西安建筑科技大学土木工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 通过等温吸附法和热重分析法对黄土表面结合水的类型和界限进行了划分, 并针对结合水相关的物理力学性质进行了研究。试验结果表明, 黄土在相对湿度小于 0.59 的湿度环境下吸附水汽所形成的水为强结合水, 在相对湿度为 0.59~0.98 的湿度环境下吸附水汽所形成的水为弱结合水; 强结合水所对应的绝对含水率的界限为 0~2.70%, 弱结合水所对应的绝对含水率的界限为 2.70%~6.61%; 强结合水的热失重区间为 125℃~245℃, 弱结合水的热失重区间为 65℃~125℃。黄土的水合比重、结合水的密度均随着绝对含水率的增加而减小, 水合后黄土的体积、黄土所吸附的结合水的体积、结合水膜的厚度均随着绝对含水率的增加而增加。

**关键词:** 黄土; 结合水; 等温吸附法; 热重分析法; 相对湿度

中图分类号: TU444

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2014)05-0942-07

**作者简介:** 王铁行(1968-), 男, 陕西富平人, 博士(后), 教授, 博士生导师, 主要从事黄土、冻土工程设计理论和方法等方面的教学与科研工作。E-mail: wagnx@xauat.edu.cn。

## Types and boundaries of bound water on loess particle surface

WANG Tie-hang, LI Yan-long, Su Li-jun

(College of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** The objective of this study is to divide the types and boundaries of bound water on loess particle surface and to investigate their related physical and mechanical properties using the isothermal adsorption and thermogravimetric analyses. The results indicate that the water formed from the water vapor adsorbed on a loess particle with the relative humidity less than 0.59 is the strong bound water, and the water formed from the water vapor adsorbed on a loess particle with the relative humidity of 0.59 ~ 0.98 is the weak bound water. The absolute water content boundaries of the strong bound water and weak bound water are 0~2.70% and 2.70%~6.61% respectively. The thermo-gravimetric intervals of the strong bound water and weak bound water are 125℃~245℃ and 65℃~125℃ respectively. The hydrous specific gravity of hydrated loess and the density of the bound water decrease with the increase of the absolute water content. The volume of hydrated loess, volume of the bound water and thickness of the combined water film increase with the increase of the absolute water content.

**Key words:** loess; bound water; isothermal adsorption; thermogravimetric analysis; relative humidity

## 0 引言

黏土颗粒表面的负电荷和周围水分子偶极子、阳离子云等组成的双电层之内的水被称为结合水, 双电层之外的水被称为自由水<sup>[1]</sup>。结合水的物理力学性质的研究涉及到力学、水力学和相界面物理学等, 由于其特殊的物理力学性质, 使其成为岩土工程、环境工程、土壤物理学、油气井工程等学科研究的共同问题之一<sup>[2-5]</sup>。自 20 世纪 80 年代以来, 国内外的学者们针对结合水的水合作用机理、形成、迁移、变化规律以及其对土体的物理力学、物理化学性质的影响进行了相关的研究<sup>[6-11]</sup>, 并取得了相应的研究成果。

黄土作为一种以较少黏土矿物所构成的敏感性极强的特殊土, 其物理力学性质与其它类型的土有显著差异。黄土表面结合水的类型和界限、结合水膜的厚度、结合水的密度、结合水的脱水温度等问题均缺少定量的回答。鉴于结合水自身物理力学性质的特殊性和复杂性以及其对黄土体物理力学性质的重要影响, 有必要对黄土表面结合水的类型和界限进行划分, 并针对黄土表面结合水相关的物理力学性质进行研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51078309; 51278397)

收稿日期: 2013-10-08

# 1 试验方法和内容

## 1.1 试验方法

目前, 尚没有可以直接测定土体表面结合水的方法, 由于土颗粒的分散性、非刚性球体、与结合水之间存在吸力等性质致使其难以满足体积分数法、黏度法、声学法等方法的相关假定。综合对比各试验方法, 等温吸附法和热重分析法相结合的试验方法可以有效地就黄土表面结合水的相关性质进行研究。

在恒定温度下, 单位重量固体物质所吸附气体量随压力的变化称为等温吸附法。黄土中的黏土矿物能与水相互作用而吸附结合水, 等温吸附法可以测定干黄土在不同的相对湿度下吸附水汽达到平衡时的质量及其变化规律, 进而分析干黄土粉的水合历程。土颗粒自气相中吸附水汽, 气相的相对湿度是土颗粒周围结合水化学势能和吸力的根本枢纽。热重分析是一种测量待测样品的质量随着温度变化关系的热分析技术, 根据试验结果绘制出  $T-G$  曲线, 即样品失重量  $G$  与温度  $T$  的关系曲线。 $T-G$  曲线上的阶梯反映了样品质量在其所对应的温度区间内发生了变化, 该温度也称为阶梯温度, 阶梯温度可以作为鉴别样品发生物理变化或化学变化的定性依据。

## 1.2 试验内容

试验所用土样取自西安市南郊  $Q_3$  黄土层, 土样呈黄褐色, 其塑性指数为 16, 属于粉质黏土。据文献 [12] 知黏土矿物表面的结合水在  $200^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$  将完全脱去, 因此, 将风干黄土碾碎过  $0.074\text{ mm}$  筛, 取筛下土样在  $250^{\circ}\text{C}$  下烘至恒重。土样在  $250^{\circ}\text{C}$  时烘干失水计算所得的含水率定义为“绝对含水率”<sup>[9]</sup>以区别现行土工试验方法标准中根据土样在  $105^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$  烘干失水计算所得的含水率。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析黄土的矿物成分; 采用 X 射线荧光光谱分析仪 (XRF) 对黄土进行全量化学元素分析, 测得其主要元素的相对含量; 采用 BET 氮吸附法测定黄土比表面积。

试验时用分析天平称取  $10\text{ g}$  烘干土样放置在表面皿上, 将表面皿置于不同相对湿度 ( $\text{RH}=0.04\sim 1.0$ ) 的干燥器内, 对于  $\text{RH}=0.04\sim 0.98$  的湿度环境, 采用饱和盐溶液进行控制, 对于  $\text{RH}=1.0$  的湿度环境采用蒸馏水进行控制。并将干燥器放置在  $25^{\circ}\text{C}$  恒温箱内, 箱体内温度波动控制为  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。每  $24\text{ h}$  称重一次, 直至吸附水汽达到平衡。试验结果表明不同相对湿度环境下, 黄土吸附水汽达到平衡的时间为  $8\sim 10\text{ d}$ 。取在不同相对湿度环境下吸附平衡后的黄土做热重分析, 测试温度为  $27.5^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$  (试验时室温为  $27.5^{\circ}\text{C}$ ),

为了使结合水在对应温度区间内有效脱出, 试验时升温速率控制为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

采用比重瓶法测量水合后黄土的比重, 并把该比重定义为水合比重 (hydrous specific gravity)。试验时把在不同湿度环境下水合后的黄土置于  $50\text{ mL}$  比重瓶内, 称量瓶和土样的总质量, 向瓶内注入半瓶无水煤油, 并在 1 个大气负压下真空抽气  $1.5\text{ h}$ 。将抽气后的无水煤油注入装有试样悬液的长颈比重瓶内至刻度处, 将比重瓶放置于  $25^{\circ}\text{C}$  恒温水浴中  $30\text{ min}$ , 待瓶上部悬液澄清, 取出比重瓶, 擦干瓶外壁, 称量比重瓶、煤油和试样的总质量, 试验过程中各次称量均精确至  $0.0001\text{ g}$ 。

# 2 黄土的成分和比表面积

## 2.1 黄土的矿物及化学成分

黄土的矿物组成及化学成分分别如表 1, 2 所示。

表 1 黄土的矿物组成

Table 1 Mineral compositions of loess		
矿物	化学式	含量/%
方解石	$\text{CaCO}_3$	5.52
石英	$\text{SiO}_2$	69.94
伊利石	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}$	6.12
长石	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	15.14
蒙脱石	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	3.28

表 2 黄土的化学成分

Table 2 Chemical compositions of loess					
氧化物	含量/%	氧化物	含量/%	氧化物	含量/%
$\text{Na}_2\text{O}$	1.0500	$\text{TiO}_2$	0.7520	$\text{Rb}_2\text{O}$	0.0140
$\text{MgO}$	2.3480	$\text{V}_2\text{O}_5$	0.0170	$\text{SrO}$	0.0248
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14.9500	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.0140	$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.0025
$\text{SiO}_2$	55.0000	$\text{MnO}$	0.1150	$\text{ZrO}_2$	0.0318
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.0888	$\text{NiO}$	0.0050	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0.0020
$\text{SO}_3$	0.0710	$\text{CuO}$	0.0100	$\text{BaO}$	0.0730
$\text{K}_2\text{O}$	2.8990	$\text{ZnO}$	0.0124	$\text{Rb}_2\text{O}$	0.0140
$\text{CaO}$	4.6490	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5.8350		

从表 1 中可以看到试验所用的  $Q_3$  黄土的主要矿物成分为亲水性极弱或不亲水的石英、长石、方解石, 三者的总量为  $90.6\%$ , 其中石英的含量最高。黄土中的亲水性黏土矿物为伊利石和蒙脱石, 二者的含量分别为  $6.12\%$ ,  $3.28\%$ 。在该黄土中并未见到其它黏土矿物, 如高岭石、绿泥石等。矿物成分及含量与西安地区  $Q_3$  黄土的主要矿物及含量<sup>[13]</sup>是一致的。

从表 2 中可以看到, 黄土中  $\text{SiO}_2$  含量最高, 为  $55\%$ , 其次为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 。结合表 1 分析认为,  $\text{SiO}_2$  含量最高是由于黄土中含有大量的石英,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较高与黄土中所含的伊利石、长石和蒙脱石有关,  $\text{K}_2\text{O}$  含量较高为伊利石的特征。

## 2.2 黄土的比表面积

黏土矿物的比表面积的大小对其吸附能力有显著的影响, 比表面积越大则其吸附能力也越强。黄土的

BET 吸附等温线和脱附等温线见图 1。

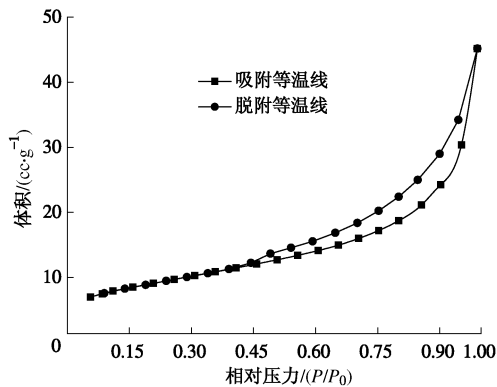


图 1 吸附等温线和脱附等温线 (N<sub>2</sub>)

Fig. 1 Adsorption isotherm and desorption isotherm (N<sub>2</sub>)

根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 提出的等温线分类<sup>[14]</sup>, 黄土的等温线与典型的 IV 型等温曲线较为吻合。IV 型等温曲线由介孔 (试验中测得黄土的平均孔径为 8.768 nm, 属于介孔 2~50 nm) 固体产生, 其典型特征是等温线的吸附分支与等温线的脱附分支不一致, 可以观察到迟滞回线, 在  $P/P_0$  较高区域以等温线的最终转而向上结束。其迟滞回线属于 H3 型, H3 型迟滞回线由片状颗粒材料如黏土吸附所产生, 且在较高压力区内没有表现出任何吸附限制。

从图 1 中可以看到, 在 0.05~0.35 范围内等温线基本呈线性变化, 据此可以由 BET 吸附理论计算出黄土的比表面积。BET 等温吸附式为

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_\infty C} + \frac{C-1}{V_\infty C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

式中,  $V$  为吸附气体的体积,  $P$  为被吸附气体的压力,  $P_0$  为试验温度下液体的饱和蒸汽压,  $V_\infty$  相当于在固体表面上铺满单分子层时被吸附气体在标准状态下的体积,  $C$  是与吸附热有关的常数。

对大多数吸附系统而言,  $P/P_0$  在 0.05~0.35 范围内,  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  对  $\frac{P}{P_0}$  作图都是直线, 其斜率为  $\frac{C-1}{V_\infty C}$ , 截距为  $\frac{1}{V_\infty C}$ , 这样从斜率和截距可求得单分子层吸附量为  $V_\infty = 1/(\text{斜率} + \text{截距})$ 。

假定吸附分子式密堆积, 固体的比表面积  $S$  为

$$S = \frac{V_\infty N_A}{22400} \cdot \frac{A}{m} \quad (2)$$

式中,  $N_A$  为 Avogadro 常数,  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ;  $m$  为吸附试验中所用土样的质量,  $m = 0.281$  g;  $A$  为氮气的分子截面积,  $A = 1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ 。据此计算出黄土的比表面积  $S = 31.96 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

由于黄土不是由单一矿物组成, 其吸附结合水的

能力主要是由其亲水黏土矿物决定, 非黏土矿物对其水合能力的影响很小。因此在下文中计算结合水膜厚度时, 有必要知道黄土中所包含的黏土矿物 (伊利石、蒙脱石) 的比表面积。

设黄土中所包含的方解石、石英、伊利石、长石、蒙脱石的比表面积分别为  $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5$ , 其相对含量分别为  $W_1, W_2, W_3, W_4, W_5$ , 则黄土的比表面积为

$$S = \sum_{i=1}^5 S_i W_i \quad (3)$$

对于粒径小于  $74 \mu\text{m}$  的上述矿物的比表面积分别为<sup>[5, 15-16]</sup>, 5.42, 6.82, 118.9, 4.25,  $576 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由此计算所得的黄土比表面积为  $31.88 \text{ m}^2/\text{g}$  与 BET 所测的黄土比表面积  $31.96 \text{ m}^2/\text{g}$  基本相等, 表明试验所用的黄土中各种矿物的比表面积按文献中取值与其实际值基本一致。因此, 计算黄土中黏土矿物的比表面积可以按文献[5,15,16]中所给出的比表面积取值, 黄土中参与吸附结合水的伊利石和蒙脱石的比表面积为  $S_0 = (S_3 \cdot W_3 + S_5 \cdot W_5) / (W_3 + W_5) = 278.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

### 3 黄土表面结合水的类型和界限划分

#### 3.1 等温吸附试验结果

图 2 为黄土吸附水蒸气的等温吸附线, 可以看出, 黄土的绝对含水率随着相对湿度的增加而不断地增加, 也就是黄土吸附水汽的总量随着相对湿度的增加而增加。从 Freundlich 吸附方程可以给出定性的解释, 其方程式为

$$q = mAc^{1/n} \quad (4)$$

式中,  $q$  为吸附量,  $c$  为平衡时溶液浓度,  $m$  为吸附剂的质量,  $A$  为分配系数,  $n$  为经验常数。对等温吸附试验而言, 式 (4) 中的变量仅为  $c$ , 而  $c$  随着 RH 的增加而增加, 吸附量  $q$  则随着  $c$  的增加而增加。

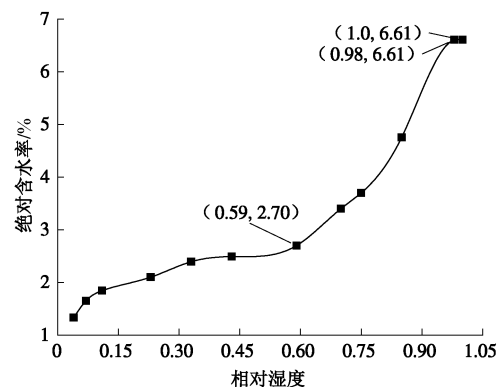


图 2 黄土吸附等温线 (H<sub>2</sub>O)

Fig. 2 Adsorption isotherm of loess (H<sub>2</sub>O)

黄土的吸附等温线上存在 2 个明显的拐点  $RH=0.59, 0.98$ , 所对应的绝对含水率分别为 2.70 % 和 6.61 %。据此可以把黄土的吸附等温线划分为 3 个区间:  $RH<0.59$ ,  $RH=0.59 \sim 0.98$ ,  $RH=0.98 \sim 1.0$ 。在  $RH=0.04 \sim 0.59$  这个湿度区间内, 其吸附等温线的变化较为平稳, 近似为线性变化, 该过程黏土矿物与水是以静电力相互作用为主的物理化学吸附。静电引力来自于黏土矿物表面的负电荷和周围水分子的偶极子、阳离子。在  $RH=0.59 \sim 0.98$  这个湿度区间内, 黄土的吸附等温线迅速上扬, 并与 BET 多分层吸附曲线较为吻合, 表明在该区间内黄土中的黏土矿物与水汽发生了多分子层吸附。黏土矿物与水分子之间的作用力是以 van der Waals 力为主, van der Waals 力是一种存在于土体原子尺度内的分子相互作用力, 该过程属于物理吸附。当  $RH>0.98$  时, 黄土基本不再吸附水汽, 说明在该湿度环境下, 黄土自气相中吸附水汽已达到平衡。

综上所述, 在上述 3 个不同的湿度区间内, 黄土的吸附等温线表现出不同的变化规律, 相对湿度 0.59, 0.98 为黄土吸附等温线上的 2 个特征湿度。黄土在这 3 个湿度区间中的吸附机制也不尽相同。

### 3.2 热重分析

图 3 为黄土在不同相对湿度下吸附水汽达到平衡后的黄土的  $T-G$  曲线。从图 3 中可以看到, 在  $RH$  为 0.33 和 0.59 的湿度环境下水合后的黄土的  $T-G$  曲线只存在 1 个明显的热失重温度变化区间  $125^{\circ}\text{C} \sim 245^{\circ}\text{C}$ ; 对于在  $RH$  为 0.85, 0.98 的湿度环境下水合后的黄土的  $T-G$  曲线, 存在 2 个明显的热失重温度变化区间  $65^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$  和  $125^{\circ}\text{C} \sim 245^{\circ}\text{C}$ 。由于篇幅限制, 只选取了上述 3 个湿度区间中的部分 TG 曲线。 $RH \leq 0.59$  时的所有  $T-G$  曲线均与  $RH=0.33, 0.59$  相类似, 只存在 1 个明显的热失重区间  $125^{\circ}\text{C} \sim 245^{\circ}\text{C}$ ; 对于  $0.59 < RH \leq 0.98$  时的  $T-G$  曲线均与  $RH=0.85, 0.98$  相类似, 存在 2 个明显的热失重区间  $65^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$  和  $125^{\circ}\text{C} \sim 245^{\circ}\text{C}$ 。 $RH=1.0$  的  $T-G$  曲线也明显地存在上述 2 个热失重区间, 当温度小于  $65^{\circ}\text{C}$  时, 与其它湿度环境下的  $T-G$  曲线相同, 其热失重量均非常小。据此可以把黄土的  $T-G$  曲线划分为 3 个温度区间  $125^{\circ}\text{C} \sim 245^{\circ}\text{C}$ ;  $65^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$ ,  $27.5^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$ 。

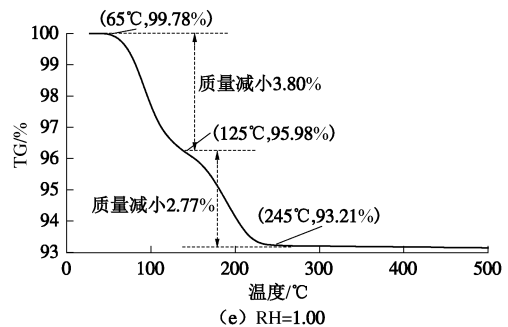
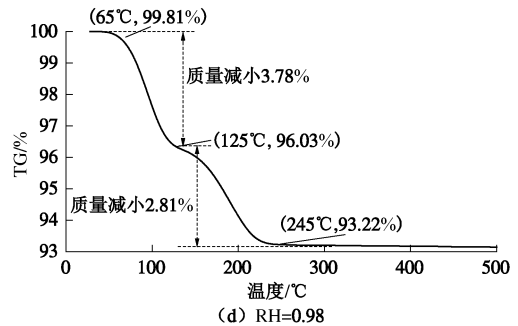
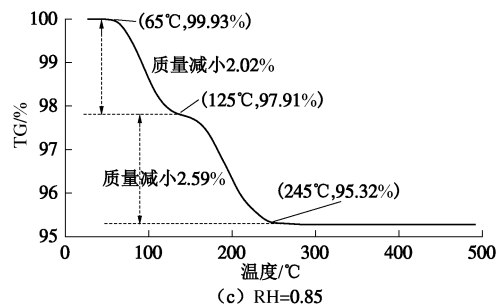
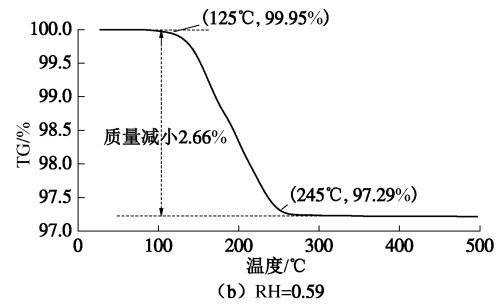
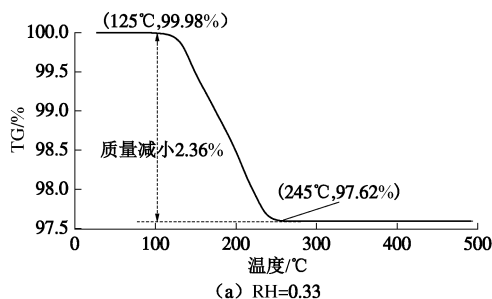


图 3 不同相对湿度下水合后黄土的热重曲线

Fig. 3 TG curves of loess under various relative humidities

### 3.3 黄土表面结合水的界限划分

如果把黄土在等温吸附试验中所划分的 3 个不同湿度区间内所吸附的水分别定义为强结合水、弱结合水和自由水, 并把热重试验中所划分的 3 个温度区间分别定义为强结合水、弱结合水和自由水的热失重区间, 则可以分别计算出干黄土粉在不同湿度环境下吸附结合水的量和水合后的黄土在不同温度区间内的热失重量, 计算结果见表 3。

从表 3 中可以看到, 在等温吸附试验中和热重分析试验中按上述假定计算所得的强结合水、弱结合水

是比较一致的,由此证明了上述假定的正确性。因此,可以把黄土在  $RH\leq 0.59$  的湿度环境下所吸附的水定义为强结合水,其热失重区间为  $125^{\circ}\text{C}\sim 245^{\circ}\text{C}$ ,绝对含水率为  $0\sim 2.70\%$ ;黄土在  $0.59<RH\leq 0.98$  的湿度环境下所吸附的水定义为弱结合水,其相应热失重区间为  $65^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ ,其绝对含水为  $2.70\%\sim 6.61\%$ ;当  $RH>0.98$  时,黄土所吸附的水为自由水。由于  $RH=0.98$  接近于自由水的饱和蒸汽压,所以在该湿度区间内黄土吸附水汽所形成的自由水的量非常有限,因此在等温吸附法中,  $RH=0.98$ , 1.0 时黄土的绝对含水率相等,均为  $6.61\%$ ;在热重分析中当温度小于  $65^{\circ}\text{C}$  时,  $RH=0.98$ , 1.0 的湿度环境下水合黄土的热失重量也仅为  $0.19\%$ 和  $0.22\%$ 。

表 3 热重分析结果与等温吸附结果

相对湿度	等温吸附结果			热重分析结果		
	强结合	弱结	结合	强结合水	弱结合水	结合
	水/%	合水/%	水/%	( $125^{\circ}\text{C}\sim 245^{\circ}\text{C}$ )/%	( $65^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ )/%	水/%
0.04	1.33	—	1.33	1.29	—	1.29
0.07	1.65	—	1.65	1.63	—	1.63
0.11	1.85	—	1.85	1.86	—	1.86
0.23	2.10	—	2.10	2.14	—	2.14
0.33	2.40	—	2.40	2.42	—	2.42
0.43	2.49	—	2.49	2.51	—	2.51
0.59	2.70	—	2.70	2.66	—	2.66
0.70	2.70	0.07	2.77	2.69	0.09	2.78
0.75	2.70	1.00	3.70	2.65	1.01	3.66
0.85	2.70	2.06	4.76	2.59	2.02	4.61
0.98	2.70	3.91	6.61	2.81	3.78	6.59
1.00	2.70	3.91	6.61	2.77	3.80	6.47

4 结合水的物理力学性质

由比重瓶法得到水合黄土的水合比重与含水率的关系(图4)。

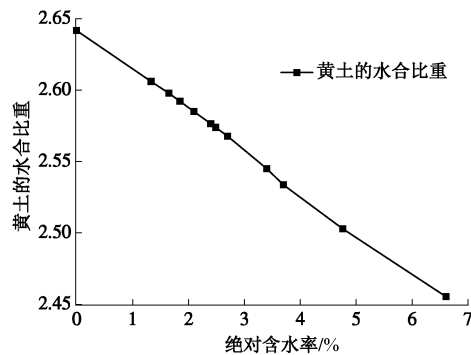


图 4 黄土水合比重与绝对含水率的关系

Fig. 4 Relationship between hydrous specific gravity of loess and absolute water content

从图4中可以看出,黄土的水合比重随着绝对含水率的增加而减小,黄土的水合比重之所以会随着绝

对含水率的增加而减小是由于黄土表面吸附结合水随着绝对含水率的增加而增加。水合后黄土的体积为

$$V_{hs}=m_{hs}/\rho_{hs} \quad , \quad (5)$$

式中,  $V_{hs}$  为水合黄土的体积,  $\rho_{hs}$  为黄土的水合比重,  $m_{hs}$  为水合后黄土的质量。其计算结果见图5,可以看到,水合后黄土的体积随着绝对含水率的增加而增加,二者为线性关系。水合后黄土体积增加主要是因为土颗粒周围包含有结合水。

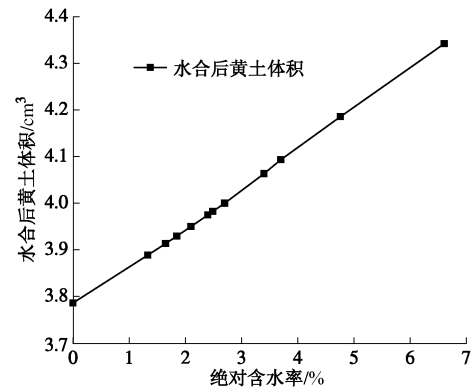


图 5 水合后黄土体积与绝对含水率的关系

Fig. 5 Relationship between volume of loess after hydration and absolute water content

结合水相关的物理力学指标的计算公式如下:

吸附结合水的体积为(忽略干黄土体积随含水率的变化)

$$V_{hw}=V_{hs}-V_s \quad , \quad (6)$$

式中,  $V_{hw}$  为结合水的体积,  $V_{hs}$  为水合黄土的体积,  $V_s$  为干黄土粉的体积,  $V_s=3.79\text{ cm}^3$ 。

结合水膜厚度为

$$h_w=V_{hw}/S_0 \quad , \quad (7)$$

式中,  $h_w$  为结合水膜厚度,  $V_{hw}$  为结合水的体积,  $S_0$  为黄土中黏土矿物的比表面积,  $S_0=278.4\text{ m}^2/\text{g}$ 。该处水膜厚度为假定厚度,其定义为:在既定的相对湿度下,脱水黏土矿物所吸附的水在矿物表面按照其表面积均匀分布时的最小厚度<sup>[5]</sup>。

结合水密度为

$$\rho_w=m_w/V_{hw} \quad , \quad (8)$$

式中,  $\rho_w$  为结合水的密度,  $V_{hw}$  为结合水的体积,  $m_w$  吸附结合水的质量,其值为

$$m_w=m_{hs}-m_s \quad , \quad (9)$$

式中,  $m_{hs}$  为水合后黄土的质量,  $m_s$  为干黄土粉的质量,  $m_s=10\text{ g}$ 。

图6~8为上述相关计算结果与绝对含水率之间的关系曲线。从图6,7中可以看出,吸附结合水体积和水膜厚度均随着绝对含水率的增加而增加,二者与绝对含水率均为线性关系。当绝对含水率为1.33%时,

水膜厚度为 3.61 Å, 是水分子直径 (2.77 Å) 的 1.3 倍, 当绝对含水率为 6.61% 时, 水膜厚度为 19.9 Å, 为水分子直径的 7.2 倍。

图 8 表明结合水的密度随着绝对含水率的增加而减小, 二者近似为线性关系。强结合水的平均密度为 1.30 g/cm<sup>3</sup>, 弱结合水的平均密度为 1.16 g/cm<sup>3</sup>。图 8 中, 绝对含水率为 6.61 % 时的结合水密度为 1.093 g/cm<sup>3</sup>, 大于 25℃ 时纯水的密度, 是由于图中该密度为绝对含水率 4.76%~6.61% 之间的平均密度。

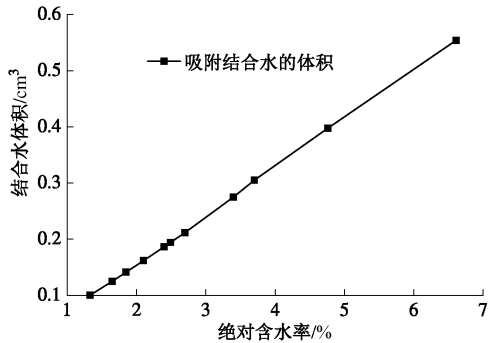


图 6 结合水体积与绝对含水率的关系

Fig. 6 Relationship between volume of bound water and absolute water content

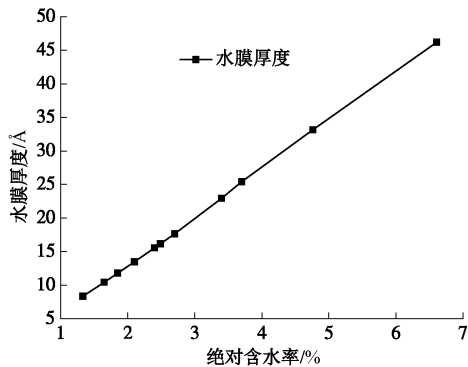


图 7 水膜厚度与绝对含水率的关系

Fig. 7 Relationship between thickness of water film and absolute water content

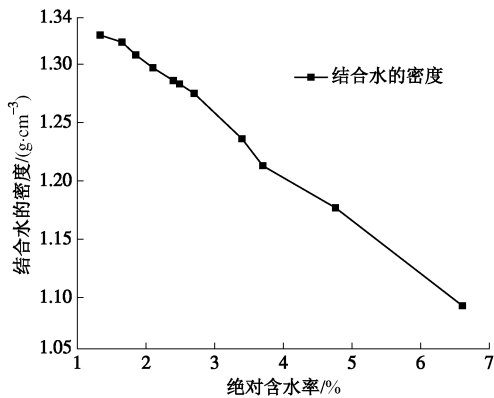


图 8 结合水密度与绝对含水率的关系

Fig. 8 Relationship between density of bound water and absolute water content

## 5 结 论

通过等温吸附法和热重分析法对黄土表面结合水的类型和界限进行了划分, 并针对结合水的相关物理力学性质进行了研究, 得到以下 3 点结论。

(1) 黄土在相对湿度小于 0.59 的湿度环境下吸附水汽所形成的水为强结合水, 黄土在相对湿度为 0.59~0.98 的湿度环境下吸附水汽所形成的水为弱结合水。

(2) 强结合水所对应的绝对含水率的界限为 0~2.70 %, 弱结合水所对应的绝对含水率的界限为 2.70%~6.61%。

(3) 强结合水的热失重区间为 125℃~245℃, 弱结合水的热失重区间为 65℃~125℃。黄土的水合比重、结合水的密度均随着绝对含水率的增加而减小; 水合后黄土的体积、吸附结合水的体积、结合水膜的厚度均随着绝对含水率的增加而增加。

## 参考文献:

- [1] 李广信. 高等土力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004. (LI Guang-xin. Advanced soil mechanics[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004. (in Chinese))
- [2] WU C C, HUANG C, LEE D J. Bound water content and water binding strength on sludge flocs[J]. Water Research, 1998, 32(3): 900 - 904.
- [3] WANG Wei-yun, LI Ai-min, ZHANG Xiao-min. DSC and SEM analysis on bound water characteristics in sewage sludge[J]. Advanced Materials Research, 2012, 347: 2085 - 2089.
- [4] WANG Y, LU S, REN T, et al. Bound water content of air-dry soils measured by thermal analysis[J]. Soil Science Society of America Journal, 2011, 75(2): 481 - 487.
- [5] 王平全. 黏土表面结合水定量分析及水合机制研究[D]. 成都: 西南石油学院, 2001. (WANG Ping-quan. The study for quantitative analysis of water on clays and their hydration mechanism[D]. Chengdu: Southwest Petroleum Institute, 2001. (in Chinese))
- [6] 李生林. 苏联对土中结合水研究的某些进展[J]. 水文地质工程地质, 1982(5): 52 - 55. (LI Sheng-lin. Some progress on the soil bond water in soviet[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1982(5): 52 - 55. (in Chinese))
- [7] 吴凤彩. 粘性土的吸附结合水测量和渗流的某些特点[J]. 岩土工程学报, 1984, 6(6): 84 - 93. (WU Feng-cai. Measurement of bound water and the character of filtrate in

- the clay[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1984, **6**(6): 84 - 93. (in Chinese))
- [8] 何俊, 肖树芳. 结合水对海积软土流变性质的影响[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2003, **33**(3): 204 - 207. (HE Jun, XIAO Shu-fang. Some influence of bound water on rheological properties of marine soft soils[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2003, **33**(3): 204 - 207. (in Chinese))
- [9] 刘清秉, 项伟, 崔德山. 离子土固化剂对膨胀土结合水影响机制研究[J]. 岩土工程学报, 2012, **34**(10): 1887 - 1895. (LIU Qing-bing, XIANG Wei, CUI De-shan. Effect of ionic soil stabilizer on bound water of expansive soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, **34**(10): 1887 - 1895. (in Chinese))
- [10] SINGH P N, WALLENDER W W. Effects of adsorbed water layer in predicting saturated hydraulic conductivity for clays with Kozeny-Carman equation[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2008, **134**(6): 829-836.
- [11] 张炳峰, 赵坚, 陶月赞. 饱水黏性土释水响应压力规律研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, **31**(增刊 1): 3203 - 3208. (ZHANG Bing-feng, ZHAO Jian, TAO Yue-zan. Law study of saturated clay discharge water response with pressure[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2012, **31**(S1): 3203 - 3208. (in Chinese))
- [12] 张乃娴. 黏土矿物的研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1990. (ZHANG Nai-xian. Research methods for clay minerals[M]. Beijing: Science Press, 1990. (in Chinese))
- [13] 张永双, 曲永新. 黄土高原马兰黄土黏土矿物的定量研究[J]. 地质论评, 2004, **50**(5): 530 - 537. (ZHANG Yong-shuang, QU Yong-xin. Quantitative research on clay mineral composition of the malan loess from the loess plateau in China[J]. Geological Review, 2004, **50**(5): 530 - 537. (in Chinese))
- [14] PIEROTTI R A, ROUQUEROL J. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, **57**(4): 603 - 619.
- [15] LIANG J W, FANG Y G, GU R G. Experiment and analysis of specific surface area of tiny-particle clay[J]. Science Technology and Engineering, 2009, **9**(9): 2371 - 2377.
- [16] 路长春, 陆现彩, 刘显东, 等. 基于探针气体吸附等温线的矿物岩石表征技术IV:比表面积的测定和应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, **2**(1): 28 - 34. (LU Chang-chun, LU Xian-cai, LIU Xian-dong, et al. The technique of surface characteristics of mineral material based on probe gas adsorption isotherm IV: Measurement and application of specific surface area[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, **2**(1): 28 - 34. (in Chinese))