

DOI: 10.11779/CJGE201901013

离子固化剂改性蒙脱土吸附水特性及持水模型研究

黄伟¹, 刘清秉², 项伟¹, 张云龙¹, 王臻华¹, DAO Minh Huan¹

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

摘要: 采用不同浓度离子固化剂对天然钙蒙脱土进行改性处理, 开展素土与改性土在相对湿度 (P/P_0) 0.01~0.95 区间的水汽等温吸-脱附试验, 通过持水速率曲线、晶层 d_{001} 演化曲线及红外光谱特征峰解析蒙脱土吸附水进程中主控因素的演化规律, 据此提出水合状态变化的界限相对湿度区间, 在此基础上, 分别从阳离子水化能和晶层表面水合能角度, 建立了离子固化剂改性蒙脱土微观持水方程。试验结果表明: 对于钙蒙脱土, 在 $0 < P/P_0 < 0.15 \sim 0.2$, 阳离子与水分子结合形成单层“水化壳”; 在 $0.15 \sim 0.2 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.5$, 阳离子形成 2 层“水化壳”; 当 $0.45 \sim 0.5 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$, 晶层基面进一步吸附水分子形成 2 层完整水化膜。在极高吸力段 ($\psi > 200$ MPa), 蒙脱土持水能力只受控于层间阳离子水化作用, 而在中高吸力段 ($15 \text{ MPa} < \psi < 200 \text{ MPa}$), 晶层基面与水之间的分子作用力是影响蒙脱土表面水合能及持水性状的主要因素。在特定吸力范围内, 离子固化剂通过改变相应的物化性质参数 (阳离子交换量、比表面积) 从而弱化蒙脱土持水能力。基于微观水合机制所构建的持水方程能够很好预测本次试验及文献报道的数据结果, 不同吸力段的持水模型可量化表征离子固化剂对蒙脱土吸附水性状的调控机理。

关键词: 离子固化剂; 阳离子; 晶层基面; 水合机制; 吸附水; 持水模型

中图分类号: TU443

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 4548(2019)01 - 0121 - 10

作者简介: 黄伟(1990 -), 男, 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。

Water adsorption characteristics and water retention model for montmorillonite modified by ionic soil stabilizer

HUANG Wei¹, LIU Qing-bing², XIANG Wei¹, ZHANG Yun-long¹, WANG Zhen-hua¹, DAO Minh Huan¹

(1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Three Gorges Research Center for Geo-hazard, Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The natural montmorillonite is modified by the ionic soil stabilizer (ISS) with different concentrations and the isothermal water vapor adsorption tests are conducted for both the raw and modified soils under the relative humidity (P/P_0) ranging from 0.01 to 0.95. The evolution of the dominated factors in the process of hydration of montmorillonite is interpreted by combining the analyses of variation of d_{001} with P/P_0 , water retention velocity curves and results of infrared spectroscopy (IR). Finally, the boundary values of P/P_0 in hydration sequences are proposed, and the water retention equations are derived through hydration energy of cations and surface of minerals, respectively. The results show that for the calcium montmorillonite, the exchangeable cations interact with water molecules to form monolayer of hydration shell at the range of $0 < P/P_0 < 0.15 \sim 0.2$ firstly and then form bilayer at $0.15 \sim 0.2 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.5$, followed by hydration on basal surface of crystal layer at $0.45 \sim 0.5 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ to form the integrated bilayer water film. The water retention capacity is dominated by the hydratability of interlamellar cations merely at extremely high suction range ($\psi > 200$ MPa), and mainly influenced by the Van der Waals force between basal surface and water molecules when suction is lower ($15 < \psi < 200$ MPa). At a certain suction range, ISS weakens the water retention capacity of montmorillonite by changing the specific physic-chemical parameters. The derived water retention equations can accurately predict the test results and also provide a quantitative insight into the mechanism of action by ISS.

Key words: ionic soil stabilizer; cation; basal surface of crystal layer; hydration mechanism; adsorption water; water retention model

0 引言

膨胀土具有吸水膨胀、失水收缩的特性, 该类土

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572286, 41672297, 41202199);
湖北省自然科学基金项目(2015CFB247)

收稿日期: 2017 - 11 - 07

*通讯作者 (E-mail: liuqingbing_1357@163.com)

体内部富含的蒙脱石、伊蒙混层类黏土矿物构成了其亲水、膨胀的物质基础。一般认为,膨胀性黏土在水化过程中先后经历“晶层膨胀”及“渗透膨胀”两个阶段^[1-2]。首先,水分子进入矿物层间,撑开C轴间距引起晶格扩张膨胀;随着吸水量增加,晶层及颗粒表面吸附的水化阳离子逐渐向外扩散,形成双电层结构,此时土体内部孔隙(晶层)溶液与外部浸润水的浓度差异将形成“渗透力”,驱动水分子在土粒表面持续吸附,进一步撑开颗粒间距促使体积膨胀。从吸附水机制来看,两种膨胀阶段实际上源自黏土结合水状态的不断演化,即水分子受黏土矿物多种“水化活性中心”影响(如层间阳离子水化、晶层基面吸附、静电场作用等^[3-5]),在矿物层间及颗粒表面形成一定取向排列且能量差异的结合水膜,随着强、弱结合水转化及水膜厚度增加,从晶层到颗粒之间,水合楔力不断增大,从而导致体积膨胀发展。关于黏土水合-膨胀机制,学者们已开展了一定的研究工作:如Kelley等^[6]采用加热升温的方式分析黏土水合过程,提出结合水可分为层间水以及矿物侧边断键结合水;库里契斯基^[7]、王平全^[8]分析了蒙脱土的水汽等温吸附过程,提出相对湿度超过0.9时,水分形态将从强结合水向弱结合水转变。此外,Cases等^[9-10]、Berend等^[11]系统研究了不同阳离子型蒙脱土的水汽吸附特征,分析了黏土表面水化及层间膨胀随相对湿度的演化规律。

在土壤学和非饱和土研究领域,黏土吸附水能力常采用含水率与吸力关系曲线,即水分特征(持水)曲线进行表征。土体内部吸力受控于水分形态和土水作用方式,在低吸力段,孔隙水为毛细水,吸力由毛细作用产生^[12-14]。而在高吸力区,水分形态为结合水,吸力则由土水间短程吸附作用形成^[15]。有学者尝试从吸附热力学角度对结合水阶段的持水性状进行分析,其中Silva等^[16]、Hatch等^[17]基于BET吸附理论构建了高吸力段持水方程,在此基础上,Woodruff等^[18]、Revil等^[19]认为高吸力段主要持水方式是阳离子水化,提出采用阳离子交换量(CEC)归一化的BET方程来统一描述蒙脱土持水曲线。然而,黏土水合过程牵涉多种物化作用,并不严格服从BET多层物理吸附模式,导致上述模型应用于不同性质黏土时,会出现明显误差^[20-21]。本质上,吸力势是土中水相对纯水的自由能变化量,因此从黏土矿物与极性水分子相互作用的能量角度解析“吸力势-吸附水量”关系,可从根本上揭示持水性能的变化机理。

由于膨胀土在吸附水过程中产生强烈的膨胀变形并诱发一系列工程问题,国内外学者先后提出了多种处置手段。其中,应用较普遍方法是掺加石灰、水泥类胶凝材料进行化学改良^[22-24],该类材料的作用机理

主要包括两方面:通过 Ca^{2+} 离子置换黏土表面的一价阳离子减小结合水厚度以及通过胶凝产物提高颗粒联结强度。大量研究和实践表明,在变化的水质环境下,强水化离子可与 Ca^{2+} 发生可逆交换,从而导致黏土水合-膨胀势得以恢复,此外无机材料与黏土拌和困难,胶凝产物强度低,耐久性差,经历多次干湿循环后,常出现加固失效^[25]。为克服传统材料的弊端,近年来,新型改良剂的研发逐渐兴起,如高分子固化剂^[26]、生物酶活性剂^[27]以及离子固化剂等,其中离子固化剂(简称ISS)作为一种调控黏土表面水化性质的改性材料,受到研究人员的广泛关注。Petry等^[28]、Rauch等^[29]比较分析了ISS处理不同类型黏性土的效果,建议根据土质类型选择最佳配比量;汪益敏等^[30]、刘清秉等^[31]等研究表明ISS可显著降低膨胀土的胀缩势并增强土粒结构的稳定性;Katz等^[32]认为ISS改变了Na蒙脱土晶层结构且去除了其层间水合阳离子;刘清秉等^[33]从黏土表面水合的物化作用角度,定性分析了ISS对膨胀土吸持不同形态水分的影响机制。

综上所述,ISS能有效抑制黏土水化膨胀势,将其应用于膨胀土治理具有良好的前景。然而,现有研究多侧重于ISS改性前后土体宏观性质指标的比较,在机理方面,仍局限于黏土矿物表面物化参数及结合水含量的变化分析,如何将微观水化机制与宏观持水特征进行定量关联,尚缺少明确认识。鉴于此,本文从黏土膨胀的根源出发,即从表面水合能量的角度,对蒙脱土吸附水状态进行解析,并尝试建立ISS改性蒙脱土在不同水合阶段及不同吸力范围的水分特征曲线模型,对ISS改性黏土的机理进行量化表征。相关研究结果可为膨胀土性质调控及离子固化剂改良特殊土的理论与实践提供一些有益参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本次试验土样为天然希腊蒙脱土(记为GMT),XRD试验表明,土中蒙脱石矿物含量达95%以上,含少量白云石及石英,见图1。采用X射线荧光分析(XRF)测得主要化学成分: SiO_2 , 57.99%; Al_2O_3 , 17.92%; Fe_2O_3 , 4.65%; MgO , 4.12%; CaO , 3.86%; Na_2O , 0.59%; K_2O , 0.45%。利用 BaCl_2 缓冲液法测定GMT的阳离子交换容量(CEC)为0.73 meq/g,通过等离子发射光谱法(ICP-OES)对交换出的阳离子成分进行测试,结果表明层间可交换阳离子主要为 Ca^{2+} ,为钙基蒙脱土。

试验采用的ISS材料为课题组自主研发的离子型黏土固化剂^[34],首先将ISS原液与蒸馏水按照1:50,

1 : 100 (体积比) 两种浓度进行稀释, 取 200 mL ISS 稀释液加入 100 g 天然风干的 GMT 土样, 充分搅拌后密封静置 24 h。之后采用蒸馏水对改性土进行洗盐, 以去除其中未参与反应的残余 ISS 成分, 利用高速离心机进行固液分离, 重复多次, 直至离心清液的电导率与素 GMT (未添加 ISS) 溶液一致。将洗盐后 ISS 改性土调至膏状, 进行液氮冷冻风干处理, 得到松散粉末样备用, 根据 ISS 掺加浓度, 分别将两种改性土样记为 GMT-1 : 50、GMT-1 : 100。此外, 制备 GMT 素土的冷冻风干样品 (记为 GMT-0), 进行比较分析。

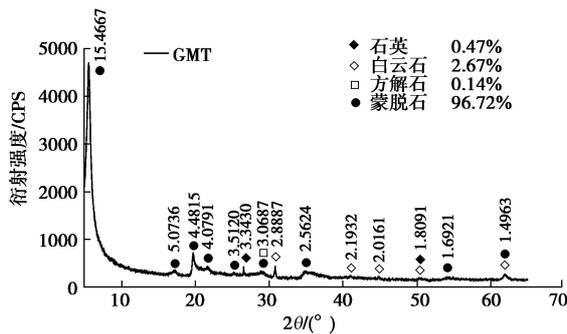


图 1 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra

1.2 试验方法

分别取一定量的 GMT-0、GMT-1 : 100 与 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 ($0 < P/P_0 < 0.95$) 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 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。此外, 对于 GMT-0, 在 $0 < P/P_0 < 0.95$ 范围内, 分别选取若干个吸附平衡样品开展 XRD 试验, 用来分析蒙脱石晶层 d_{001} 间距随相对湿度的变化规律。为保证平衡样品在上 XRD 测试台之前不发生水合状态变化, 在平衡完成后, 将样品置于密封塑料盒中进行保存。

2 改性蒙脱土吸附水特性及水合机制

2.1 蒙脱土水合机制

素土与改性蒙脱土的水汽等温吸—脱附曲线见图 2。由图 2 可见, 素土在吸附和脱附过程的持水量均高于改性蒙脱土, 表明 ISS 降低了蒙脱土的吸附水能力。为进一步分析 ISS 对蒙脱石吸附水性质的影响机制, 首先对素蒙脱土的水化历程进行解析。

蒙脱土等温吸—脱附曲线描述了吸附量与相对湿度 (吸附势能^[35]) 之间的关系, 其中隐含土—水结合

能力在不同湿度区间内的递进变化信息。对比吸、脱附曲线, 不难发现随相对湿度增加, 脱附曲线形态呈现“波折”式变化, 反之吸附曲线则更为“渐进平缓”, 表明蒙脱土在脱水过程中, 水合状态和结合水能量的转变更为清晰明确, 基于此, 这里采用脱附分支开展分析。

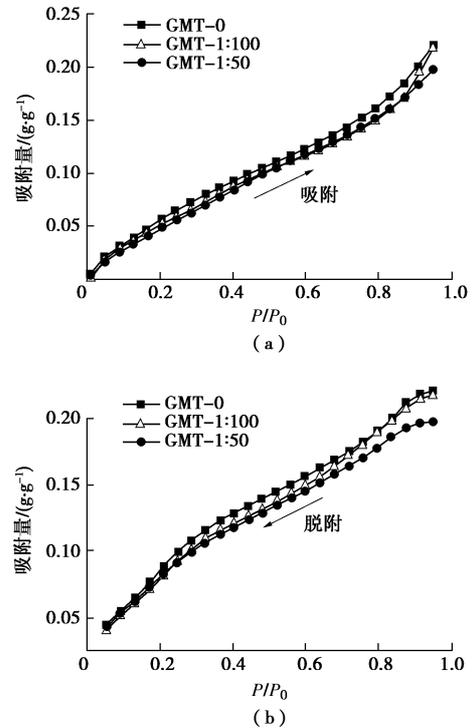


图 2 素土与 ISS 改性蒙脱土等温吸—脱附曲线
Fig. 2 Water vapor isotherms of raw and modified montmorillonites

图 3 为脱附分支吸附量对 P/P_0 的一阶导数, 即水汽吸附速率曲线, 该曲线反映了蒙脱土对水分子吸附能量状态的变化规律^[35], 暗示了土水作用方式的改变, 即水分子以一种新的赋存形式和能量状态与黏土结合时, 持水曲线速率将呈现出拐点变化。由图 3 可见, GMT-0 曲线存在明显的两个峰值, 分别为 0.15~0.2 与 0.8~0.9, 两个峰之间的界限 (曲线谷) 在 0.45~0.5 之间。

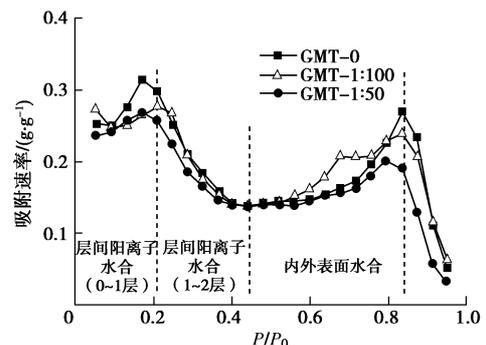


图 3 ISS 改性蒙脱土脱附速率曲线
Fig. 3 Curves of water desorption velocity of montmorillonites

如前所述,水分子可与黏土矿物表面多种活性中心相互作用(阳离子与晶层基面),不同活性位置的水合能态势必存在差异。研究表明^[9-11, 18-19],层间可交换阳离子水化是促使黏土吸附水的主要驱动力,阳离子水合能显著高于晶层基面表面水合能,据此分析,脱附过程中,水分子应首先从作用能量较弱的晶层基面脱去,继而为阳离子的“去水合”效应。结合图3,吸附能量峰值0.15~0.2对应于阳离子的水化,峰值0.80~0.90则为晶层基面的吸附,两者的界限为0.45~0.50,即为离子水化与晶层基面吸附的界限。

为了进一步验证上述水合机制,将脱附速率曲线与XRD试验结果进行关联分析。图4为GMT-0晶层间距 d_{001} 随相对水汽分压 P/P_0 变化关系曲线,同时引用了相关文献报道^[10, 21, 37-38]的Ca基蒙脱土XRD数据。可以看到,本次试验曲线与文献报道结果在整体趋势上是一致的,吸附至 $P/P_0 \approx 0.2$ 时,GMT-0与各Ca蒙脱土晶层扩展至约一层水分子层厚度($\Delta d = 2.7 \text{ \AA}$),表明蒙脱土水合伊始便进入层间吸附,随着水合历程的持续,在 $P/P_0 \approx 0.45$ 时,各试样晶层扩展约为两层水分子层厚度($\Delta d = 5.4 \text{ \AA}$),随后至 $P/P_0 \approx 0.9$,晶层厚度保持恒定,不再扩展。

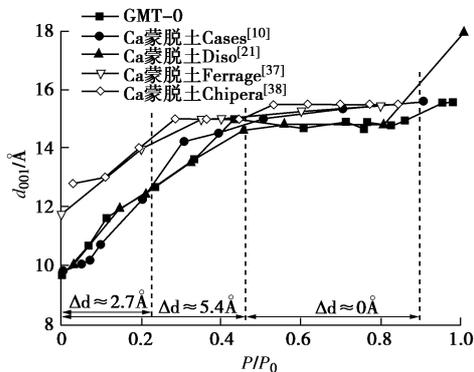


图4 GMT-0及Ca基蒙脱土 d_{001} 变化曲线

Fig. 4 Variation of d_{001} under different relative humidities for GMT-0 and Ca-montmorillonites

前文提到阳离子的水合能力高于晶层基面,因此水合作用开始时水分子便进入层间并与层间阳离子结合形成阳离子“水化壳”,此时水分子进入层间的驱动力由阳离子水合能提供,在 $0 < P/P_0 < 0.15 \sim 0.2$ 时,层间形成一层离子“水化壳”,层间距扩展至 2.7 \AA ,随后在 $0.15 \sim 0.2 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.5$ 阶段,阳离子进一步水化形成第2层“水化壳”,层间相应扩展至 5.4 \AA 。而在 $0.45 \sim 0.5 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$ 范围内,层间距保持相对恒定,表明了水分子吸附于黏土矿物的内外表面,此时水分子主要吸附于层间基面上或填充于水合阳离子之间的空隙,直至与离子“水化壳”共同构成完整的2层水分子膜,显然,在这一阶段,并不引起层间扩

展。同时由于 Ca^{2+} 对层间较强的束缚力,造成晶层不能随着水化的进行而不断扩展,故而直至 $P/P_0 \approx 0.9$,晶层间距始终维持在两层水厚度。

在红外光谱试验中,不同吸附能量状态水分子的O-H键轴会反映出特定的振动规律,据此可进一步分析吸附水形态变化。图5为文献[8]报道的Ca蒙脱土不同相对湿度条件下平衡样品的红外光谱曲线,一般认为 3400 cm^{-1} 峰值对应于蒙脱土层间吸附水的伸缩振动,在 1600 cm^{-1} 附近对应于弱吸附水的弯曲振动^[39]。可以看到, $0 < P/P_0 < 0.3$ 时,仅出现 3400 cm^{-1} 吸收峰,对应于层间阳离子水合形成的水化壳;当 $P/P_0 > 0.9$ 时,则开始出现 1600 cm^{-1} 吸收峰,表明矿物基面吸附水向另一种能态更低的水分转化,此相对湿度值则为水合形态转变的界限值。显然,红外光谱试验结果,进一步定性验证了前文推断的水合机制。

综上所述,对于二价 Ca^{2+} 蒙脱土,当 $0 < P/P_0 < 0.15 \sim 0.2$,层间阳离子水化形成单层离子“水化壳”,当 $0.15 \sim 0.2 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.5$,形成2层离子“水化壳”;在 $0.45 \sim 0.5 < P/P_0 < 0.8 \sim 0.9$,水分子主要吸附于晶层基面;当 $P/P_0 > 0.8 \sim 0.9$ 时,则可能发生外表面水分子的多层吸附(水汽的凝结)而形成能量更低的弱结合水。

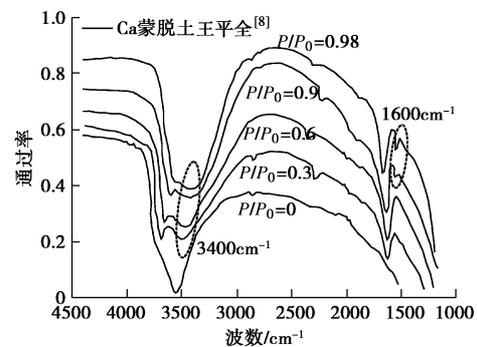


图5 不同 P/P_0 下Ca基蒙脱土红外光谱

Fig. 5 IR spectra under different relative humidities for Ca-montmorillonite

2.2 ISS对蒙脱土吸附水性质的影响机制

根据2.1节的分析结果,ISS改性蒙脱土的持水曲线亦可采用 $P/P_0 = 0.15 \sim 0.2, 0.45 \sim 0.5, 0.8 \sim 0.9$ 作为水分赋存状态的界限(见图3)。在 $0 < P/P_0 < 0.9$ 阶段,GMT-1:50与GMT-1:100的吸附水量均相较于GMT-0低。如前所述, $P/P_0 < 0.9$ 时,蒙脱土的水合主要受层间阳离子与晶层基面所控制,暗示了ISS主要是通过影响蒙脱土可交换阳离子与晶层基面性质来调控其水合-持水能力。图6为ISS改性前后蒙脱土表面物化参数值的对比,可以看到,除 Mg^{2+} 外,其余类型可交换阳离子含量在改性后均有所降低,阳离子交换

容量 (CEC) 和可测定的盐基总量均同样降低, 表明在阳离子水合阶段, ISS 通过降低蒙脱土阳离子水化能, 从而减小了其吸持水含量。从 ISS 自身结构和作用机理上看, 其对阳离子性质的改变应源自以下两个方面: ①作为一种含 16~18 个碳原子有机烃链的大分子化合物, ISS 易将部分阳离子包裹固定, 使其不易与水以及其它可交换性阳离子发生作用, 导致阳离子交换量降低; ②ISS 的磺酸基为其亲水部分, 易与黏土矿物晶层中吸附阳离子的活性位置发生相互作用, 占据交换性阳离子所在位置并将其挤出, 使其成为游离态阳离子, 进一步降低可水化阳离子数量^[40]。

黏土矿物的比表面积值是反映其表面吸附水能力的重要指标, 从图 6 可见, ISS 改性后蒙脱土的比表面积明显降低, 表明 ISS 作用下蒙脱土晶层连接更加紧密, 黏土颗粒变得更加团聚, 晶层表面水合能显著弱化。

综上所述, 结合 2.1 节分析结果, ISS 对蒙脱土吸附水性状的影响机制表现为: $0 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.50$, ISS 降低了交换性阳离子的含量, 减少了阳离子水化 (从单层水化壳到双层水化壳) 而吸持的结合水含量; 在 $0.45 \sim 0.50 < P/P_0 < 0.80 \sim 0.90$ 阶段, ISS 改变了晶层基面性质, 降低其比表面积, 减少了矿物晶层表面吸附的结合水量 5%~10%。

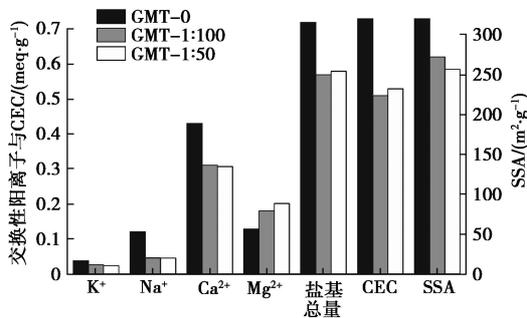


图 6 改性蒙脱土微观参数直方图

Fig. 6 Micro-parameters of montmorillonites

3 改性蒙脱土微观持水曲线方程

相对水汽分压 P/P_0 与基质吸力 ψ 之间的关系可通过 Kelvin 方程表示:

$$\psi = \frac{RT}{V_w} \times \ln(P/P_0) \quad (1)$$

式中 R 为通用气体常数, 取 $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为热力学温度; V_w 为水的摩尔体积 ($V_w = 1.8068 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{mol}$)。

根据式 (1) 可以计算出各水合阶段所对应的吸力范围, 进而将水蒸气等温吸-脱附曲线换算为吸力与含水率关系曲线, 也即持水特征曲线。

如前所述, ISS 通过调控交换性阳离子与晶层水

化表面积等微观性质来改性蒙脱土的吸持水能力。为进一步验证上述推断, 本节尝试从阳离子水化、黏土晶层表面水合的角度, 以可交换量阳离子性质参数以及比表面积参数为主控因素构建改性蒙脱土在不同吸力范围及不同水合阶段的持水曲线模型, 从而对 ISS 作用机理进行定量化解析。同样, 考虑到蒙脱土在脱附过程中水化状态及持水机制的递进规律更为显著^[9-11, 18-19], 在模型推导中均采用蒙脱土的脱附分支曲线进行分析验证。

3.1 极高吸力段微观持水模型

在 $0 < P/P_0 < 0.15 \sim 0.2$ 阶段, $\psi > 200 \text{MPa}$, 为极高吸力段, 蒙脱土的持水方式仅为单一的阳离子水合。从能量角度看, 土体的基质势或基质吸力是土中水相对于自由状态水的单位自由能变化量^[41], 可表示为

$$\psi = \frac{\partial G}{\partial V} \quad (2)$$

式中, V 为土中水的体积, G 为土中水的 Gibbs 自由能。相对于自由状态水分子, 黏土吸持的水分可能受内外多种能量作用而产生自由能改变, 从而导致基质势变化。内部作用如黏土矿物对水分子的范德华引力、静电引力、阳离子水化力、表面吸附力等, 外部因素包括温度或压力做功等。

由于蒙脱土在等温脱附过程中, 没有任何体积功, 加之在恒温条件下进行, 也没有热力功, 因此能量变化主要源于内部吸附力做功。蒙脱土在 $0 < P/P_0 < 0.15 \sim 0.2$ 范围内的持水方式为单一阳离子水合, 由阳离子控制水分子吸附能的变化, 从而引起吸力势改变。基于此, 下面从阳离子与水分子偶极子相互作用角度, 推导 $\psi > 200 \text{MPa}$ 段, 基质吸力与含水率之间的关系模型。层间阳离子形成的静电场对单个水分子偶极子的作用能 U_N 为^[36]

$$U_N = \frac{zeP \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_i^2} \quad (3)$$

式中 z 为阳离子化合价; e 为单个电子电量, 取 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$; P 为水分子偶极矩, 取 $6.172 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$; θ 为水分子与离子吸附角度, 一般取 0 ; ϵ_0 真空电容率, 取 $8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$; ϵ_r 为层间介电常数; r_i 为阳离子水合半径, 取值见表 1。

表 1 阳离子水化参数

离子类型	水化数	水化壳层数	水合半径/nm
Li ⁺	5	1	0.273
Na ⁺	4	1	0.235
K ⁺	3	1	0.273
Ca ²⁺	12	2	0.239
Mg ²⁺	12	2	0.205

层间阳离子对水分子的总吸附能则为

$$G = U_N N_t \quad (4)$$

式中, N_t 为水分子总数, 可表示为

$$N_t = \frac{V}{V_w} N_A \quad (5)$$

式中, N_A 阿伏伽德罗常数, V 为水的体积。

将式(4)两边同时对阳离子吸附水的体积 V 求导, 联合式(2)、(5), 可以得到

$$\psi = U_N \frac{N_A}{V_w} \quad (6)$$

将式(3)代入式(6), 则有

$$\psi = \frac{zeP \cos \theta N_A}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r_i^2 V_w} \quad (7)$$

将式(7)中的常量参数值代入后, 可进一步得到

$$\psi = \frac{2.97 \times 10^{-10} z}{r_i^2 \epsilon_r} \quad (8)$$

至此, 对于特定类型的阳离子蒙脱土, 在化合价 z 和水合半径 r_i 已知的条件下, 当确定了层间介电常数 ϵ_r 值, 便可根据式(8)预测其基质吸力值。由于晶层介质是水, 因此层间介电常数实际上受晶层持水量所控制, 当晶层绝对干燥时, ϵ_r 等于真空相对介电常数 1, 反之, 当晶层里充满大量自由水时, ϵ_r 则等于液态水介电常数 80。因此可见, ϵ_r 是连接基质吸力与含水率之间的纽带。

为了建立 ϵ_r 与含水率 w 之间的关系, 首先将式(8)与式(1)等同, 根据蒙脱土的实测持水曲线(脱附分支)数据来反算某含水率下对应的 ϵ_r 值。此外, 考虑到阳离子数量对层间含量水的影响, 将含水率对 CEC 进行归一化处理, 采用“当量”阳离子吸附水分子数 n_c 来表征 ($n_c = w/M_w/CEC$, M_w 为水的摩尔质量), 进而分析 ϵ_r 与 n_c 之间的规律。

采用以上方法, 对相关文献报道^[9-11, 42-44]的 K、Na、Ca 蒙脱土持水曲线(脱附分支)数据进行分析, 结果如图 7 所示。可以看到, 在极高吸力段, 数据点重合, 并不受阳离子类型的影响, ϵ_r 与 n_c 之间服从统一的且近似线性的变化规律, 而在较低吸力段, 数据则逐渐离散, 原因是此阶段内持水机制已不仅仅是阳离子水合。

对图 7 中极高吸力段的数据进行线性拟合, 可得到

$$\epsilon_r = 4.1n_c + 9.7 = 0.229w/CEC + 9.7 \quad (9)$$

进一步将式(9)代入式(8)后, 最终得到 $\psi - w$ 的关系为

$$\psi = \frac{2.97 \times 10^{-10} z}{r_i^2 \left(\frac{0.23w}{CEC} + 9.7 \right)} \quad (10)$$

式(10)即为阳离子持水阶段(极高吸力段)的土水特征曲线方程。

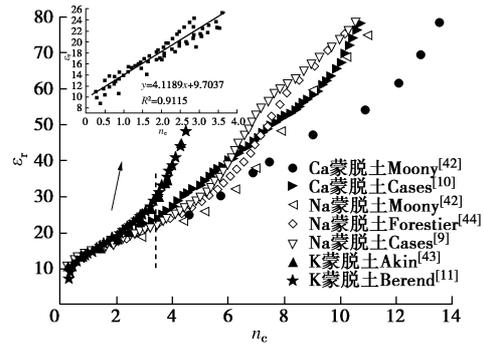
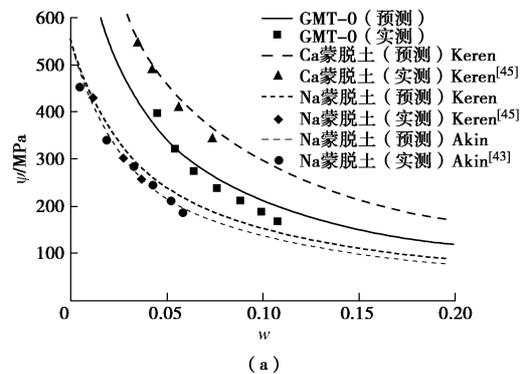


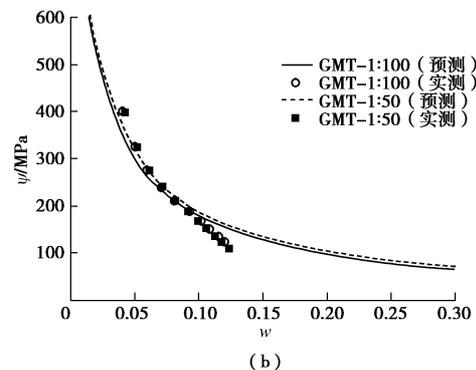
图 7 ϵ_r 与 n_c 关系曲线图

Fig. 7 Relationship between ϵ_r and n_c

由于上述方程是基于大量文献报道中蒙脱土的相关试验数据反算得到, 为了验证其有效性, 采用该式对本次蒙脱土水汽吸附试验结果(图 2(b))以及其它相关文献报道^[43, 45]中蒙脱土数据进行验算, 如图 8(a)所示。由于本次试验所采用的蒙脱土并非只含单一层间阳离子, 需要考虑多种离子共同作用下的综合离子半径与化合价。水化过程中, 各单个金属阳离子易与水分子相互作用形成氢键, 这一强烈的水化作用致使每个层间阳离子的水化都是相对独立的。基于这样的考虑, 按照图 6 中所示各离子含量进行加权平均计算综合离子半径与化合价等参数。可以看到, 所提出的持水曲线方程能够很好地预测极高吸力段的持水特征曲线, 反过来, 如果已知蒙脱土的持水特征曲线, 亦可利用式(10)预测蒙脱土的 CEC 以及其自身的相关性质参数。



(a)



(b)

图 8 极高吸力段 $\psi - w$ 的预测结果与实测值对比

Fig. 8 Comparison between predicted and measured $\psi - w$ curves at extremely high suction range

采用式 (10) 对 ISS 改性蒙脱土进行预测, 如图 8 (b) 所示, 可以看到, 在极高吸力段, 式 (10) 的计算结果与实测曲线具有很好的吻合度。表明以层间阳离子性质参数为核心的持水方程能够有效描述改性蒙脱土在极高吸力段的持水特征。这一结果, 一方面充分证明了在极高吸力段, ISS 对蒙脱土持水性状的改变主要源于对层间可交换阳离子的影响, 另一方面, 则从量化角度揭示了改性蒙脱土的阳离子性质参数, 如阳离子交换量、离子化合价、离子水化半径如何影响持水曲线的变化规律。

3.2 中高吸力段微观持水模型

将 $0.15 \sim 0.20 < P/P_0 < 0.80 \sim 0.90$ 阶段定义为中高吸力段 ($15 \text{ MPa} < \psi < 200 \text{ MPa}$), 根据 2.1 节分析, 当 $0.15 \sim 0.20 < P/P_0 < 0.80 \sim 0.90$ 时, 阳离子已水化形成一层完整的“水化壳”, 并逐渐向 2 层离子水化壳及晶面 (外表面) 吸附的多层水化过渡。从水合形式上, 可将这一阶段看成黏土单片上吸附的水分子由单层向多层的转化 (水分子膜厚度增加), 从土水作用方式上, 可将其简化为水分子膜与极性板 (晶层基面) 之间的分子极化吸引。基于此, 以下尝试从极性板与水分子膜界面之间的分子作用力 (范德华力) 角度推导中高吸力段基质势与含水率之间的关系模型。

极性板上吸附的水膜厚度 h 与吸力 ψ 的关系可表示为^[46-47]

$$\psi = \frac{A_{svl}}{6\pi h^3}, \quad (11)$$

式中, A_{svl} 为固体以液体为介质吸附气体的 Hamaker 常数。

关于 A_{svl} 值, Hamaker^[46] 指出其并非某一固定值, 而是与平板与吸附质本身的原子数量密切相关, 对于未改性的 GMT-0, 其 A_{svl} 值取 Tuller^[48] 的建议值, 即 $-6 \times 10^{-20} \text{ J}$, 而对于改性后的 GMT-1 : 100 与 GMT-1 : 50, 由于其表面覆盖有 ISS, 增大了平板的原子数量, 故而按照添加 ISS 溶液的浓度分别等差暂取 $-8 \times 10^{-20} \text{ J}$ 与 $-10 \times 10^{-20} \text{ J}$, 并且在后续的分析中进行验证。

蒙脱土表面吸附水的质量 w 与比表面积 SSA 以及吸附水厚度 h 相关, 可表示为

$$w = SSAh\rho_w, \quad (12)$$

式中, ρ_w 为吸附水膜的密度, 取 1.3 g/cm^3 ^[7]。

将式 (12) 变化后代入式 (11), 则有

$$\psi = \frac{A_{svl}}{6\pi(w/SSA/\rho_w)^3}. \quad (13)$$

式 (13) 即为中高吸力段持水曲线方程, 该式能够量化表征比表面积对吸力势的影响。图 9 为采用式 (13) 对本次蒙脱土水汽脱附试验 (图 2 (b)) 的预

测结果, 可以看到该方程能够很好地预测中高吸力段的持水特征曲线。注意到, 当 $0 < \psi < 15 \text{ MPa}$ 时, 预测结果开始出现偏差, 表明此时蒙脱土吸附水机制已经开始向更低的能量状态转变, 如水分子之间的极化吸附、水汽凝结等, 这一结果与前面的分析一致。同样, 基于式 (13) 对改性蒙脱土持水曲线的有效预测, 清晰地揭示了在中高吸力段 ISS 对晶层表面水合能的影响机制, 即 ISS 改性后蒙脱土比表面积降低, 同等吸力势下持水量将减少。

需要指出的是, 尽管在 $0.15 \sim 0.20 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.50$ 阶段, 蒙脱土的水合机制为阳离子形成第 2 层“水化壳”, 但由于此时阳离子已经以“水合离子”状态存在, 且逐渐脱离黏土基面向层间扩散, 因此, 在受力形态上, 阳离子第 2 层水化壳与晶层之间的吸附力将占据主导, 阳离子自身水合能的影响则相对较小, 不同于第 1 层水化壳。

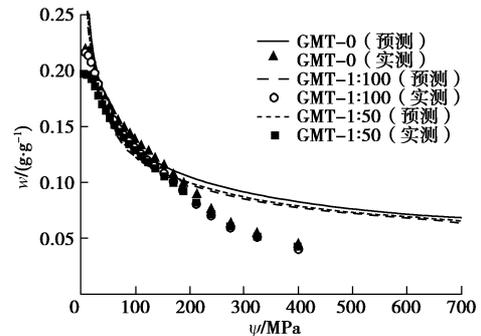
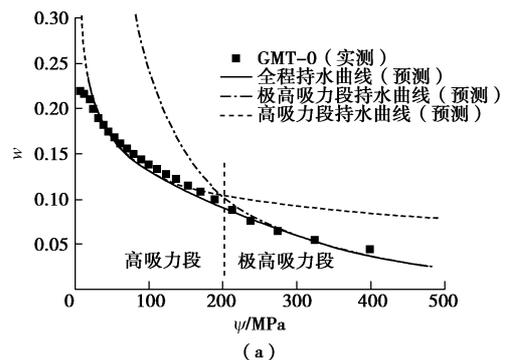


图 9 中高吸力段 $\psi - w$ 的预测结果与实测值对比

Fig. 9 Comparison between predicted and measured $\psi - w$ curves at medium-high suction range

3.3 全程高吸力段持水曲线预测

3.1 节与 3.2 节针对不同阶段的水化机理, 推导并验算了相应的持水曲线方程, 将式 (10)、(13) 进行组合, 可得到蒙脱土在高吸力段 ($0 < P/P_0 < 0.90$) 的全程持水曲线方程, 如图 10 所示。可见, 该模型可准确预测全程 ($\psi > 15 \text{ MPa}$) 实测持水数据, 能够将微观水化参数与宏观持水特征进行定量关联, 充分验证了蒙脱土水合机制及 ISS 改性机理的分析结论。



(a)

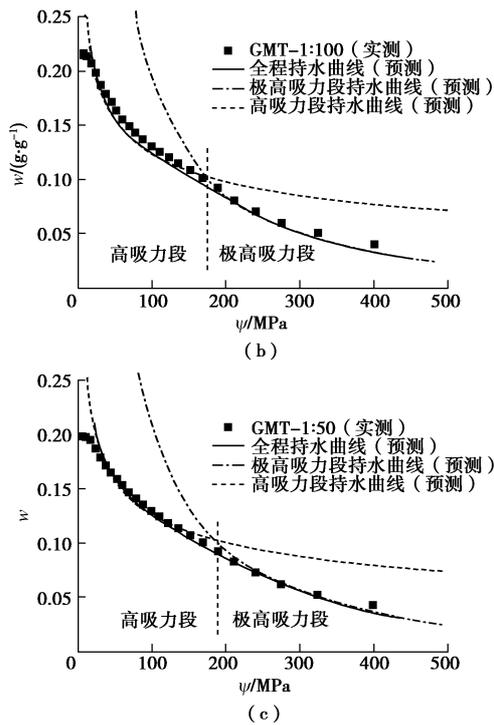


图 10 全程 $\psi - w$ 的预测结果与实测值对比

Fig. 10 Comparison between predicted and measured $\psi - w$ curves at whole suction range

4 结 论

基于改性前后蒙脱土的水蒸气吸脱附试验、XRD 试验、阳离子交换试验，并结合国内外文献中相关结果，对 ISS 改性蒙脱土吸附水特性及微观持水模型展开分析，得到以下 3 点结论。

(1) $0 < P/P_0 < 0.15 \sim 0.20$ 阶段，水分子以 1 层“水化壳”的形式吸附于层间阳离子周围，水合能受阳离子自身性质参数调控。 $0.15 \sim 0.20 < P/P_0 < 0.45 \sim 0.50$ 阶段，水分子以 2 层“水化壳”的形式吸附于层间阳离子周围，该层水分子主要受晶层基面的极性吸附作用，阳离子自身水化能的影响将弱化；当 $0.45 < P/P_0 < 0.90$ ，水分子吸附于晶层基面位置，持水特征受晶层表面水合能影响。

(2) ISS 可降低蒙脱土的水合与持水能力，在极高吸力段，通过降低层间阳离子与水分子相互作用能（降低 CEC 等）改性蒙脱土，而在中高吸力段则通过降低蒙脱土表面水合能（降低比表面积）以减少对水分子的吸附。

(3) 分别从阳离子、晶层基面与水分子相互作用的能量角度推导极高吸力段 ($\psi > 200$ MPa) 与中高吸力段 ($15 \text{ MPa} < \psi < 200$ MPa) 的持水曲线方程。组合的全程方程能够对改性前后蒙脱土的持水曲线进行很好的预测，且能够量化描述蒙脱土水化微观参数与

宏观持水性状的内在关联。

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. 膨胀土膨胀机理及微观膨胀模型研究[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. (in Chinese))
- [3] DEVINEAU K, BIHANNIC I, MICHOT L, et al. In situ neutron diffraction analysis of the influence of geometric confinement on crystalline swelling of montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2006, **31**(1/2): 76 - 84.
- [4] LAIRD D A. Influence of layer charge on swelling of smectites [J]. Applied Clay Science, 2006, **34**(1/2/3/4): 74 - 87.
- [5] FABRICE S, OLIVIER B, JEANMARC D, et al. Determination of the driving force for the hydration of the swelling clays from computation of the hydration energy of the interlayer cations and the clay layer[J]. J Phys Chem C, 2008, **111**(35): 13170 - 13176.
- [6] KELLEY W P, JENNY H, BROWN S M. Hydration of minerals and soil colloids in relation to crystal structure[J]. Soil Science, 1936, **41**(4): 259 - 274.
- [7] 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]. LI Sheng-lin, tran. Beijing: Geological Press, 1982. (in Chinese))
- [8] 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))
- [9] CASES J M, BEREND I, BESSON G, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonit 1: the sodium-exchanged form[J]. Langmuir, 1992, **8**(11): 2730 - 2739.
- [10] CASES J M, BEREND I, FRANCOIS M, et al. 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.
- [11] 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.
- [12] DUECK A. Laboratory results from hydro-mechanical tests on a water unsaturated bentonite[J]. *Engineering Geology*, 2008, **97**(1/2): 15 - 24.
- [13] BACHMANN J, VAN D P R R. A review on recent developments in soil water retention theory: interfacial tension and temperature effects[J]. *Journal of Plant Nutrition & Soil Science*, 2002, **165**(4): 468 - 478.
- [14] PETERSEN L W, MOLDRUP P, JACOBSEN O H, et al. Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties[J]. *Soil Science*, 1996, **161**(1): 9 - 21.
- [15] FRYDMAN S, BAKER R. Theoretical soil-water characteristic curves based on adsorption, cavitation, and a double porosity model[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2009, **9**(6): 250 - 257.
- [16] SILVA O, GRIFOLL J. A soil-water retention function that includes the hyper-dry region through the BET adsorption isotherm[J]. *Water Resources Research*, 2007, **43**(11): 398 - 408.
- [17] HATCH C D, WIESE J S, CRANE C C, et al. Water adsorption on clay minerals as a function of relative humidity: application of BET and Freundlich adsorption models[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2012, **28**(3): 1790.
- [18] WOODRUFF W, REVIL A. CEC-normalized clay-water sorption isotherm[J]. *Water Resources Research*, 2011, **47**: W11502.
- [19] REVIL A, LU N. Unified water isotherms for clayey porous materials[J]. *Water Resources Research*, 2013, **49**(9): 5685 - 5699.
- [20] MOONEY R W, KEENAN A G, WOOD L A. Adsorption of water vapor by montmorillonite. I. Heat of desorption and application of BET theory[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, **74**(6): 1367 - 1374.
- [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.
- [22] 陈善雄, 孔令伟, 郭爱国. 膨胀土工程特性及其石灰改性试验研究[J]. *岩土力学*, 2002, **23**(增刊 1): 9 - 12. (CHEN Shan-xiong, KONG Ling-wei, GUO Ai-guo. Experimental research on engineering properties of expansive soil and lime stabilized soil[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2002, **23**(S1): 9 - 12. (in Chinese))
- [23] AL-MUKHTAR M, LASLEDJ A, ALCOVER J F. Behaviour and mineralogy changes in lime-treated expansive soil at 50°C[J]. *Applied Clay Science*, 2010, **50**(2): 199 - 203.
- [24] CHEW S H, KAMRUZZAMAN A H M, LEE F H. Physicochemical and engineering behavior of cement treated clays[J]. *Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering*, 2004, **130**(7): 696 - 706.
- [25] RAO S M, REDDY B V V, MUTTHARAM M. The impact of cyclic wetting and drying on the swelling behaviour of stabilized expansive soils[J]. *Engineering Geology*, 2001, **60**(1/2/3/4): 223 - 233.
- [26] YAZDANDOUST F, YASROBI S S. Effect of cyclic wetting and drying on swelling behavior of polymer-stabilized expansive clays[J]. *Applied Clay Science*, 2010, **50**(4): 461 - 468.
- [27] SCHOLEN D E. Stabilizer mechanisms in nonstandard stabilizers[C]// 6th International Conference on Low Volume Roads. Minneapolis, 1995.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 汪益敏, 张丽娟, 苏卫国, 等. ISS 加固土的试验研究[J]. *公路*, 2001(7): 39 - 43. (WANG Yi-min, ZHANG Li-juan, SU Wei-guo, et al. Experimental study of stabilizing soil by adapting ISS[J]. *Highway*, 2001(7): 39 - 43. (in Chinese))
- [31] 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. (in Chinese))
- [32] KATZ L, RAUCH A, LILJESTRAND H, et al. Mechanisms of soil stabilization with liquid ionic stabilizer[J]. *Transportation Research Record*, 2001, **1757**(1): 50 - 57.
- [33] 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. (in Chinese))
- [34] 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. (in Chinese))
- [35] KHORSHIDI M, LU N. Intrinsic relation between soil water retention and cation exchange capacity[J]. *Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering*, 2016, **143**(4): 4016119.
- [36] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and surface forces[M]. 3rd ed. Amsterdam: Academic Press, 1992: 59 - 65.
- [37] FERRAGE E, 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.
- [38] 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.
- [39] 须藤俊男. 黏土矿物学[M]. 严寿鹤, 等, 译. 北京: 地质出版社, 1981. (SUDO T. Clay minerals[M]. YAN Shou-he, et al, trans. Beijing: Geological Press, 1981. (in Chinese))
- [40] 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. (in Chinese))
- [41] NITAO J J, BEAR J. Potentials and their role in transport in porous media[J]. *Water Resources Research*, 1996, **32**(2): 225 - 250.
- [42] MOONEY R W, KEENAN A G, WOOD L A. Adsorption of water vapor by montmorillonite: II effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by x-ray diffraction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, **74**(6).
- [43] AKIN I D. Clay surface properties by water vapor sorption methods[D]. Madison: University of Wisconsin-Madison, 2014.
- [44] FORESTIER L L, MULLER F, VILLIERAS F, et al. Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue[J]. *Applied Clay Science*, 2010, **48**(1): 18 - 25.
- [45] KEREN R. Water vapor isotherms and heat of immersion of na/ca-montmorillonite systems: i homoionic clay[J]. *Clays & Clay Minerals*, 1975, **23**(3): 193 - 200.
- [46] HAMAKER H C. The London—van der Waals attraction between spherical particles[J]. *Physica*, 1937, **4**(10): 1058 - 1072.
- [47] TULLER M, OR D, DUDLEY L M. Adsorption and capillary condensation in porous media: liquid retention and interfacial configurations in angular pores[J]. *Water Resources Research*, 1999, **35**(7): 1949 - 1964.
- [48] TULLER M, OR D. Water films and scaling of soil characteristic curves at low water contents[J]. *Water Resources Research*, 2005, **41**(W09403): 319 - 335.