

黄土与其矿物颗粒表面水膜类型及其定量表征

刘佳婷, 付昱凯, 李同录, 赵晨曦, 李萍, 侯晓坤, 胡向阳

Types of water film on the surface of loess and related mineral particles and their quantitative characterization

LIU Jiating, FU Yukai, LI Tonglu, ZHAO Chenxi, LI Ping, HOU Xiaokun, and HU Xiangyang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202203049>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于核磁共振与氮吸附技术的黄土含盐量对结合水膜厚度的影响研究

An experimental study of the influence of loess salinity on combined water film thickness based on NMR and nitrogen adsorption technique

何攀, 许强, 刘佳良, 蒲川豪, 陈达, 赵宽耀 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 142-149

不同沉积环境下马兰黄土孔隙分布与土水特征的模式分析

Mode analysis of pore distribution and soil-water characteristic curve of Malan loess under different depositional environments

李同录, 张辉, 李萍, 康海伟, 葛书磊 水文地质工程地质. 2020, 47(3): 107-114

原状黄土土水特征滞后性研究

A study of hysteresis of soil and water characteristics of intact loess

康海伟, 李萍, 侯晓坤, 李同录, 夏增选, 张辉 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 76-83

黄土三趾马红土滑坡滑带土的长期强度影响因素研究

Experimental investigation of influencing factors on the long-term strength of sliding zones of the Loess-Hipparion laterite landslide

祝艳波, 刘振谦, 李文杰, 苗帅升, 李红飞, 兰恒星 水文地质工程地质. 2022, 49(2): 148-156

临夏盆地巴谢河流域晚更新世以来滑坡发育历史重建

Reconstruction of the landslide history since late Pleistocene of the Baxie River Catchment in Linxia Basin

侯圣山, 李昂, 陈亮, 王立朝, 刘艺璇, 朱玉晶, 王惠生 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 26-33

利用原子力显微镜探针刺入测试黏土颗粒水化膜厚度的试验研究

An experimental study of the measuring hydration film thickness of clay particles with atomic force microscope probe

郭永春, 屈智辉, 许福周, 周相贵 水文地质工程地质. 2021, 48(6): 105-112



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202203049

刘佳婷, 付昱凯, 李同录, 等. 黄土与其矿物颗粒表面水膜类型及其定量表征 [J]. 水文地质工程地质, 2022, 49(6): 105-113.
LIU Jiating, FU Yukai, LI Tonglu, *et al.* Types of water film on the surface of loess and related mineral particles and their quantitative characterization[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2022, 49(6): 105-113.

黄土与其矿物颗粒表面水膜类型及其定量表征

刘佳婷^{1,2}, 付昱凯^{1,2}, 李同录^{1,2}, 赵晨曦^{1,2}, 李萍^{1,2}, 侯晓坤³, 胡向阳⁴

(1. 长安大学地质工程与测绘学院, 陕西 西安 710054; 2. 黄土高原水循环与地质环境教育部野外科学观测研究站, 甘肃 正宁 745399; 3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029; 4. 中国电建集团西北勘测设计研究院有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要: 黏性土中细粒表面水膜是影响其物理力学性质的内在因素。经典土力学一般将土粒表面水膜分为强结合水和弱结合水, 即所谓双电层模型, 弱结合水的存在是土具有可塑性的原因, 强弱结合水的界限含水率为塑限, 该模型很好地解释了黏性土的稠度变化及其有关的物理力学行为。然而, 通过等温吸附试验发现, 土粒表面还存在吸附水膜, 对非饱和土高吸力段的物理力学特性有重要影响。为此, 本文将黄土颗粒表面水膜分为单层吸附水、多层吸附水、强结合水、弱结合水和自由水 5 种类型。取甘肃正宁 Q₂ 最顶层的 L₂ 黄土试样, 采用等温吸附和液限、塑限测试, 对该黄土样和其中的单矿物颗粒各水膜之间的界限含水率进行了定量表征, 并测试黄土试样的土水特征曲线(SWCC), 在 SWCC 上界定了这些界限含水率与基质吸力的关系。当水汽压很低时, 土粒表面的吸力来自水的偶极分子与颗粒表面离子间的静电引力, 形成单层吸附水, 水膜厚度为 1 个水分子直径; 离颗粒表面超出水分子直径的地方, 吸力来自范德华力, 水的偶极子相互靠拢呈定向排列, 形成了多层吸附水; 当土粒周围水分增加, 颗粒表面未平衡掉的分子引力又可吸引更多的极化水分子, 此时在吸附水的周围形成结合水, 结合水又分为强结合水和弱结合水; 吸附水和结合水膜以外的水为自由水。

关键词: 黄土; 矿物颗粒; 水膜类型; 界限含水率; 土水特征曲线(SWCC)

中图分类号: TU411.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2022)06-0105-09

Types of water film on the surface of loess and related mineral particles and their quantitative characterization

LIU Jiating^{1,2}, FU Yukai^{1,2}, LI Tonglu^{1,2}, ZHAO Chenxi^{1,2}, LI Ping^{1,2}, HOU Xiaokun³, HU Xiangyang⁴

(1. School of Geological Engineering and Surveying, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi 710054, China; 2. Water Cycle and Geological Environment Observation and Research Station for the Chinese Loess Plateau, Ministry of Education, Zhengning, Gansu 745399, China; 3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 4. Power China Northwest Survey and Design Institute Co. Ltd., Xi'an, Shaanxi 710065, China)

Abstract: The surface water film of fine particles in cohesive soil is an internal factor that affects the physical and mechanical properties of the soil. In the classical soil mechanics, the water film on the surface of soil particles is

收稿日期: 2022-03-21; 修订日期: 2022-05-09

投稿网址: www.swdzgcdz.com

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2022JM-167); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102262503); 国家自然科学基金项目(42072311; 42107188); 国家自然科学基金重大项目(41790442)

第一作者: 刘佳婷(1998-), 女, 硕士, 主要从事非饱和黄土微观机理研究。E-mail: 2020126108@chd.edu.cn

通讯作者: 付昱凯(1983-), 男, 博士, 讲师, 主要从事岩土力学与地质灾害研究。E-mail: fw@chd.edu.cn

generally divided into two layers: strong bound water and weak bound water, i. e., the so-called electric double layer model. The existence of weak bound water is the reason for the plasticity of soil, thus, the plastic limit is the boundary moisture content of strong bound water and weak bound water. The model perfectly explains the consistency change and related physical and mechanical behavior of cohesive soil. However, through the isothermal adsorption test, it is found that there is an adsorbed water film on the surface of the soil particles, which has an important impact on the physical and mechanical properties of the unsaturated soil in the high suction section. Therefore, this paper divides the water film on the surface of soil into five types: monolayer adsorbed water, multi-layer adsorbed water, strong bound water, weak bound water and free water. The L₂ loess specimen was taken from the topmost layer of Q₂ in Zhengning of Gansu Province and are used to conduct isothermal adsorption test, liquid limit test and plastic limit test, respectively, to achieve the internal minerals that make up the loess and quantitative characterization of the types of water film on the particle surface. The soil-water characteristic curves (SWCC) of the loess specimen are tested. Combined with the above test results, the relationship between these boundary moisture contents and the matrix suction is defined on the SWCC. When the water vapor pressure is very low, the suction on the surface of the soil particles comes from the electrostatic attraction between the dipole molecules of water and the ions on the surface of the particles, forming a single layer of the adsorbed water, and the thickness of the water film is one water molecule diameter. In the place beyond the water molecular diameter from the particle surface, the suction comes from the van der Waals force, and the dipoles of water are oriented toward each other, forming multi-layer adsorbed water. When the moisture around the soil particles increases, the unbalanced molecular attraction on the surface of the particles can attract more polarized water molecules, the bound water is formed around the adsorbed water, which is divided into strong bound water and weak bound water. The water outside the adsorbed water and the bound water film is free water.

Keywords: loess; mineral particles; water film types; boundary moisture content; soil-water characteristic curve (SWCC)

非饱和土是一个固-液-气三相体系,土-水相互作用是其物理力学性质的内在因素^[1]。土颗粒表面水与土颗粒间存在强烈的离子吸附力与范德华力^[2],这些力是引起土的持水性、吸力、渗透性、导电性、导热性及冰点发生变化的根源。

经典土力学将土粒表面的负电荷和周围偶极水分子、阳离子等组成的水膜称为结合水,结合水分为强结合水和弱结合水,即所谓的双电层,双电层之外的水被称为自由水^[3],一般认为强、弱结合水的界限含水率为塑限。但在一些文献中,对土粒周围的水膜类型也有其他不同的表述,如 Ning Lu 等^[4]把土颗粒周围的水都认为是吸附水,并分为紧密吸附和吸附膜 2 种类型,相当于上述的强结合水和弱结合水。曾立峰等^[5]根据孔隙水的性质将其分为收缩膜、吸附水和毛细水 3 种类型,由于表面张力的作用,水-气交界面会像张紧的弹性薄膜一样将接触点附近的颗粒聚拢在一起,作者所述的收缩膜属于毛细现象,这种划分在机理上不明确。近年来,核磁共振技术被用于测试土中吸附水的含水率,田慧会等^[6]将土中的水分分为吸

附水、毛细水和重力水,利用核磁共振方法测试了 3 种不同黏性土的吸附水含量,测得的含水率与塑限比较接近,其测试的吸附水相当于强结合水。何攀等^[7]基于核磁共振与氮吸附技术研究不同含盐量黄土试样的结合水膜厚度,得到土体内结合水含水率为 11.67% ~ 18.89%,该结果也与试样的塑限比较接近。Baker 等^[8]用吸力确定吸附水与毛细水的界限,认为孔隙水的最大张力即气化值为 80 ~ 400 kPa,大于气化值的吸力所对应的孔隙水为吸附水,他们所谓的吸附水包含了强、弱结合水。可见不同作者将结合水和吸附水的概念混用。王铁行等^[9]用等温吸附法和热重分析法确定了黄土强、弱结合水的界限含水率,强结合水含水率为 0% ~ 2.70%,弱结合水含水率为 2.70% ~ 6.61%,与液塑限所界定的强弱结合水差异非常大。由此可见,对土粒周围水膜类型认识不统一,不同的测试方法得出的界限含水率差异大。等温吸附法测得的是土粒表面所吸附空气中的水分含量,即使在湿度很高甚至饱和蒸汽压下,所吸附的水量也很小,因此等温吸附测试的水膜并非传统意义上的强、弱结合水,应

当将其单独作为吸附水膜划分出来,吸附水膜外围可以考虑结合水。

土粒周围的水膜是微观存在,目前通过直接的微观测量对其定量表征较难实现,一般通过常规物理试验测定,较为常见的测试方法有热重分析法、容量瓶法、等温吸附法、离子交换法^[10],目前利用这些方法测定的结果并没有明确界定吸附水和结合水。本文将黄土颗粒表面水膜分为单层吸附水、多层吸附水、强结合水、弱结合水和自由水等5种类型,取甘肃正宁黄土层中的第二层黄土试样(L₂),该层黄土属于Q₂离石黄土的最上面一层黄土。对黄土颗粒集合体和组成黄土的单矿物颗粒利用等温吸附法和液限、塑限试验,对水膜之间的界限含水率进行了定量表征,试验结果有助于揭示黄土土-水作用的本质。

1 土中水的类型

尽管传统土力学双电层理论很好地解释了黏土的一系列物理力学现象,但进一步分析土颗粒和水分子间的相互作用,发现这一划分比较粗糙。张一敏^[11]将强结合水中靠近土粒表面的部分定义为吸附水,吸附水包含单层吸附和多层吸附2类,吸附水之外才是强结合水和弱结合水。这种水膜类型划分与试验结果比较吻合,图1是其土颗粒和水分子间电分子力相互作用的概念模型^[11]。

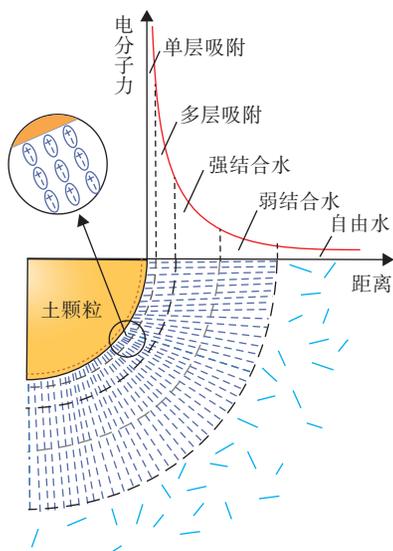


图1 土颗粒周围的水膜类型(改自张一敏^[11])
Fig. 1 Types of water film around a soil particle
(after Zhang Yimin^[11])

根据该模型,当干燥矿物颗粒与水分子接触时,在电场作用下颗粒表面会吸附极化水分子,颗粒表面

的能量中和表面的电荷。当相对水汽压很低时,在颗粒表面形成1层吸附水层,吸力的来源是水的偶极分子与颗粒表面离子之间的静电吸引,该引力作用半径为1个水分子直径。

离颗粒表面超出水分子直径的地方,被吸附的水分子层靠范德华力维持,水的偶极子以正极或负极靠拢吸着点而呈定向排列,这样就形成了多层吸附水分子。吸附水层的厚度随矿物成分或亲水性有所不同,吸附水的偶极分子失去其活动性,不能溶解盐类,不传递静水压力,丧失液体的特性,又称固态水^[12]。

当土粒周围水分增加,颗粒表面吸附水未平衡掉的分子引力又可吸引更多的极化水分子,此时在吸附水的周围形成结合水。结合水与颗粒表面的结合力比吸附水与颗粒表面的结合力弱。结合水的内层,即靠近吸附水的层受到的吸引力强,称强结合水,结合水外层受到的吸引力明显变弱,称弱结合水。吸附水与结合水属于薄膜水,当土颗粒继续被润湿到超过薄膜水时,土体中形成自由水。

单层吸附、多层吸附和强结合水的界限含水率可以通过等温吸附试验确定,强结合水、弱结合水和自由水的界限含水率分别为塑限和液限。

2 土粒薄膜水界限含水率的测定

2.1 试样准备

采取甘肃正宁L₂黄土试样,该层黄土结构和颗粒较为均匀,试验测得其基本物理指标为:比重2.70,天然密度1.59 g/cm³,含水率12.7%,干密度1.41 g/cm³,塑限16.3%,液限28.2%,塑性指数11.9。

黄土由各种原生矿物颗粒和次生胶结物构成,对该土样做X衍射分析,结果如图2所示,测得每种矿

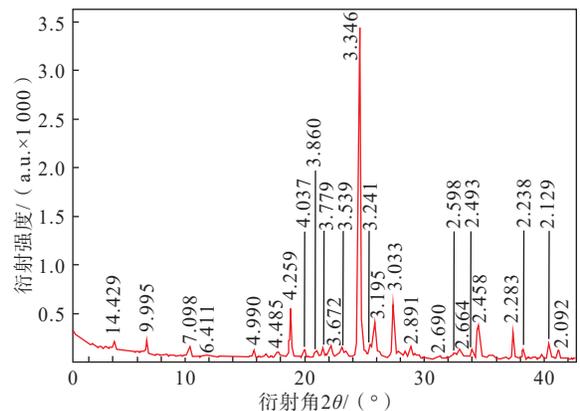


图2 黄土试样X射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the loess specimen

物含量如表 1 所示。可以看出,该黄土中的石英、长石、方解石总量为 79.7%,蒙脱石、伊利石、高岭石、绿泥石等黏土矿物含量分别为 7.8%、7.1%、2.9%、2.5%。

表 1 黄土及各矿物试样 X-射线衍射分析结果

Table 1 Results of X-ray diffraction analysis of loess and minerals

样品名称	矿物含量/%							
	石英	长石	方解石	白云石	蒙脱石	伊利石	高岭石	绿泥石
黄土	48.1	13.0	15.4	3.2	7.8	7.1	2.9	2.5
石英	93.2	/	3.0	/	/	3.8	/	/
长石	/	96.8	/	/	/	3.2	/	/
方解石	0.3	/	99.7	/	/	/	/	/
蒙脱石	9.2	/	/	/	90.8	/	/	/
伊利石	5.1	2.5	/	/	/	92.4	/	/
高岭石	/	6.2	/	/	/	2.3	91.5	/

为了研究单矿物对水分子的吸附能力,制备石英、长石、方解石、伊利石、蒙脱石、高岭石矿物粉末,分别对每种矿物进行 X 衍射分析,结果一并列于表 1 中,可见每种矿物的纯度达 90% 以上。

Skempton 等^[13]发现粒径 2 μm 以下土粒对土的性质影响显著,美国 ASTM 标准也将 2 μm 作为黏粒和粉粒的界线。为了进一步研究 <2 μm 和 >2 μm 颗粒的吸附特性,采用静水沉降法对矿物样品进行分选,对黄土试样及分选后的矿物做颗粒分析,其粒径分布曲线如图 3 所示,可见,矿物颗粒可明显分为 2 组,黄土与粗矿物颗粒的曲线比较吻合。

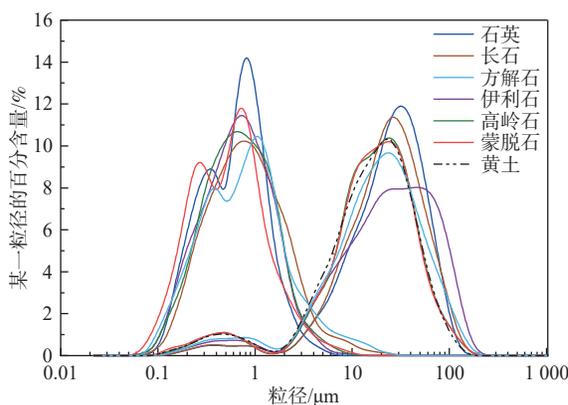


图 3 黄土及其矿物的粒径分布曲线

Fig. 3 Particle size distribution curve of loess and its minerals

2.2 试验方法

等温吸附法可测定样品在恒定温度、不同相对湿度下吸附水汽达到平衡时的质量^[14],通过吸附含水率与相对湿度关系曲线的形态分析,可确定单层与多层吸附及多层吸附与强结合水的界限含水率。

取 L₂ 黄土散土样和分选好的矿物样品,在 250 °C 下烘干,颗粒表面的薄膜水在 200 ~ 250 °C 下可以完全脱去^[15],因此认为该温度下烘干的土样不含薄膜水。试验时,先配置表 2 所列的 9 种过饱和溶液和蒸馏水,分别倒入保湿器的底部,在密封环境下它们具有不同的相对湿度。用分析天平快速称取 5 ~ 10 g 烘干后的黄土试样和矿物样品各 10 份,装入小铝盒中后分别放入 10 个不同相对湿度的保湿器中,并用涂有凡士林的盖子密封,密封 15 d 后,打开保湿器,快速称重,计算其含水率。前期试验表明,保湿器中密封 15 d,试样和周围空气中的水分能充分平衡。以含水率为纵坐标、相对湿度为横坐标作出等温吸附曲线。

表 2 不同过饱和溶液对应的相对湿度值

Table 2 Relative humidity of different supersaturated solutions

溶液	RH	溶液	RH
LiCl	0.12	KI	0.69
CH ₃ COOK	0.23	NaCl	0.75
MgCl ₂	0.33	KCl	0.85
K ₂ CO ₃	0.43	K ₂ SO ₄	0.96
NaBr	0.59	H ₂ O	1.00

除以上吸附试验外,对黄土和矿物试样都分别做了液限、塑限试验^[16]。

2.3 试验结果分析

图 4 是黄土的等温吸附曲线,该曲线与国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)划分的 II 型等温线形态吻合,II 型曲线的形态呈 S 型,通常代表单层吸附到多层吸附的过程^[17]。

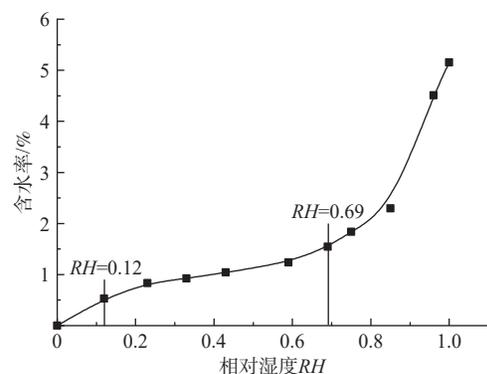


图 4 黄土等温吸附曲线

Fig. 4 Isothermal adsorption curve of loess soil

在图 4 曲线上,RH=0.12 处是第 1 个拐点,纵坐标为单层吸附水膜与多层吸附水膜的界限含水率;RH=0.69 处是第 2 个拐点,纵坐标对应多层吸附水膜与强

结合水的界限含水率。 $RH=0.12 \sim 0.69$ 之间, 多层吸附含水率随相对湿度线性缓慢增加, $RH>0.69$ 后, 含水率增速明显加快, 吸附水外围开始形成强结合水。

图 5 为石英、长石和方解石 2 种粒径 ($<2 \mu\text{m}$ 和 $>2 \mu\text{m}$) 矿物颗粒的等温吸附曲线。可以看出曲线形态都符合 IUPAC 的 II 型等温吸附线。

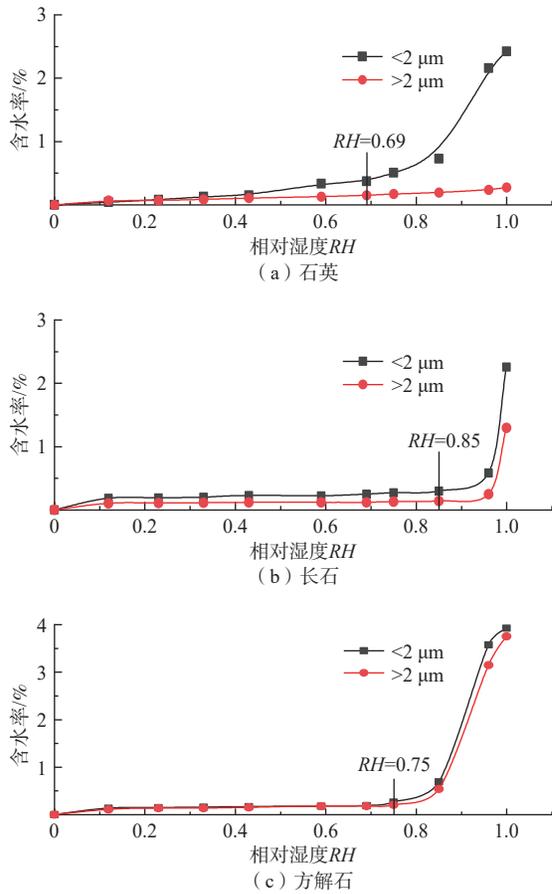


图 5 非黏土矿物的等温吸附曲线

Fig. 5 Isothermal adsorption curve of non-clay minerals

石英是不亲水的矿物, 可以看出, $>2 \mu\text{m}$ 的石英颗粒吸附能力很弱, 应只有单层吸附; $<2 \mu\text{m}$ 的石英颗粒曲线的第 1 个拐点出现在 $RH=0.69$ 处, 也属于单层吸附, 其颗粒小, 比表面积大, 单层吸附水的量比粗颗粒高。

长石和方解石等温吸附曲线在前半部分相似, $<2 \mu\text{m}$ 的颗粒吸附能力略高于 $>2 \mu\text{m}$ 的颗粒, 曲线的第 1 个拐点, 长石出现在 $RH=0.85$ 处, 方解石出现在 $RH=0.75$ 处, 和石英颗粒一样, 此处对应单层吸附。

图 6 为蒙脱石、伊利石和高岭石 3 种黏土矿物的等温吸附曲线, 从曲线可以看出, 蒙脱石的吸附能力远高于其他 2 种黏土矿物, 伊利石的吸附能力明显高于高岭石, 高岭石的吸附能力与非亲水的矿物石英、

长石和方解石相当。3 种黏土矿物从单层吸附到多层吸附过程的特征湿度均为 $RH=0.12$, 蒙脱石从多层吸附到强结合水的湿度分界点为 $RH=0.69$, 伊利石和高岭石则是在 $RH=0.75$ 后过渡为强结合水。蒙脱石 $<2 \mu\text{m}$ 的颗粒吸附能力明显高于 $>2 \mu\text{m}$ 的颗粒, 而伊利石和高岭石受粒径的影响不大, 伊利石的 2 条曲线上下交错, 高岭石的 2 条曲线很接近。整体来说, 各矿物 2 种粒径颗粒的等温吸附曲线形态一致, 曲线拐点处的相对湿度值也相同。

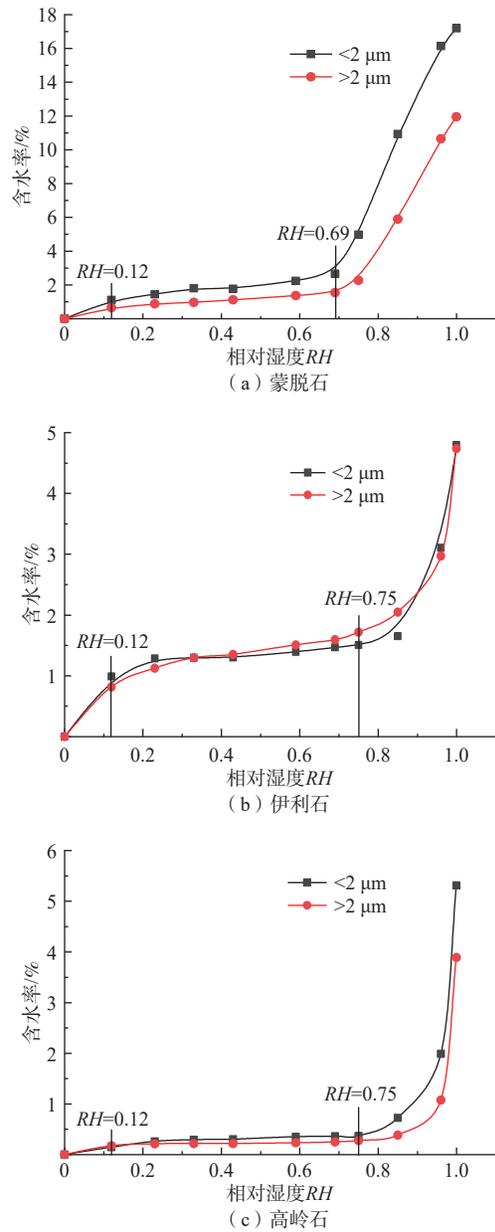


图 6 黏土矿物的等温吸附曲线

Fig. 6 Isothermal adsorption curve of clay minerals

图 7 将以上各种矿物粒径 $<2 \mu\text{m}$ 和 $>2 \mu\text{m}$ 的等温吸附曲线放在一起便于对比, 黄土颗粒粒径以 $>2 \mu\text{m}$

为主,放在图 7(b)中。从图 7 中不同矿物的吸附曲线都可以看出,黄土中的蒙脱石和伊利石是 2 种吸附能力最强的黏土矿物,石英、长石、方解石和高岭石都属于吸附能力弱的矿物,其中石英、长石、方解石只有单层吸附。结合表 1 可见,黄土中含量多的石英、长石、方解石,吸附能力很弱,对黄土中吸附水的贡献小。高岭石在黄土中含量少,吸附能力低,对黄土中吸附水的贡献也小;含量较少的蒙脱石和伊利石,吸附能力强,是黄土中吸附水的主要来源。

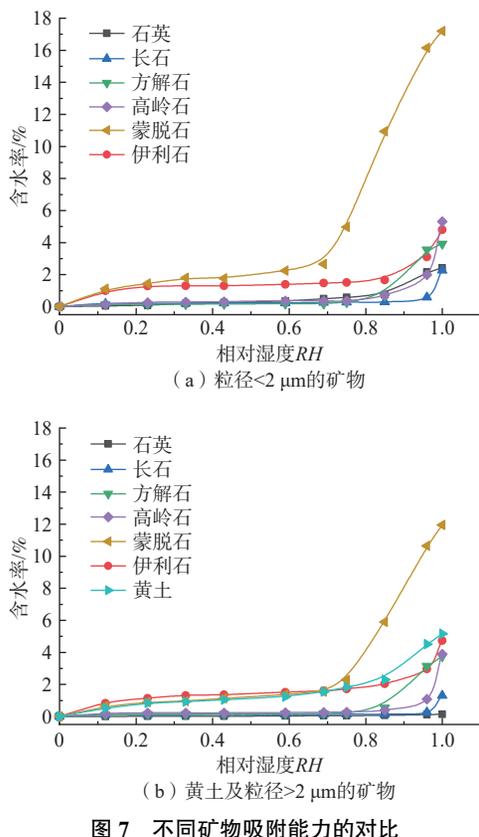


图 7 不同矿物吸附能力的对比

Fig. 7 Comparison of adsorption capacities of different minerals

将黄土中各类矿物的吸附水含水率按照黄土矿物含量比率换算成黄土中总的吸附水含水率,并与实测的黄土吸附水含水率比较,如图 8 所示,可以看出曲线比较接近,说明黄土试样与其中单矿物等温吸附试验结果比较一致。

将黄土和 3 种黏土矿物液限、塑限的测定结果列于表 3。石英、长石和方解石为无黏性矿物,没有塑性,未进行测定^[18]。

3 土粒表面水膜类型的定量表征

综合以上分析结果,可将黄土试样及其单一矿物的表面吸附水分子的界限含水率列于表 4 中,其中,

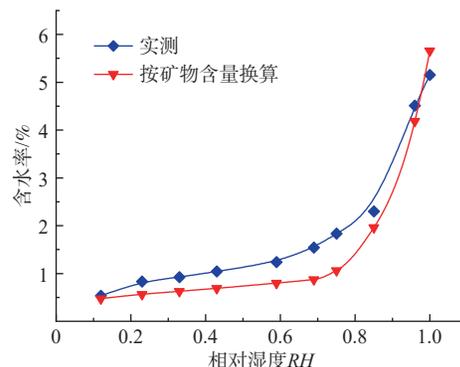


图 8 黄土实测吸附含水率与换算结果对比

Fig. 8 Comparison of the measured adsorption moisture content of loess soil with the conversion results

表 3 黄土试样及其黏土矿物的液限、塑限测定结果

Table 3 Liquid limit and plastic limit of the loess specimen and clay minerals

样品名称	塑限 w_p /%	液限 w_L /%
黄土	16.3	28.2
蒙脱石	25.8	80.1
伊利石	9.6	62.5
高岭石	6.6	39.3

单层吸附水到多层吸附水的界限含水率用 w_s 表示,多层吸附水到强结合水的界限含水率用 w_m 表示,强结合水到弱结合水的界限含水率为塑限 w_p 对应的含水率,弱结合水到自由水的界限含水率为液限 w_L 对应的含水率。

表 4 各水膜类型的界限含水率

Table 4 Boundary water contents of the water film

试样名称		w_s /%	w_m /%	w_p /%	w_L /%
黄土		0.53	1.55	16.3	28.2
石英	>2 μm	0.05	-	-	-
	<2 μm	0.49	-	-	-
长石	>2 μm	0.14	-	-	-
	<2 μm	0.30	-	-	-
方解石	>2 μm	0.21	-	-	-
	<2 μm	0.26	-	-	-
蒙脱石	>2 μm	0.65	1.54	25.8	80.1
	<2 μm	1.11	2.66	-	-
伊利石	>2 μm	0.81	1.71	9.6	62.5
	<2 μm	0.99	1.47	-	-
高岭石	>2 μm	0.17	0.28	6.6	39.3
	<2 μm	0.26	0.37	-	-

单层吸附含水率还可以通过经验公式来计算。Langmuir^[19] 最早提出固体对气体只有单分子层吸附,后来 Brunauer 等^[20] 认为气体分子在固体表面是多层吸附,并建立了一种多层吸附模型,命名为“BET 模型”,对于水汽分子的吸附,BET 模型的方程如下:

$$w = \frac{cw_m RH}{(1 - RH)(1 - RH + cRH)} \quad (1)$$

式中: w —— RH 对应的含水率;

RH ——相对湿度;

w_m ——单层吸附水含水率;

c ——和吸附材料有关的常数。

Likos 等^[21]认为, BET 模型的吸附曲线在相对湿度小于 40% 范围内基本呈线性变化, 因此将式(1)变为如下的形式:

$$\frac{RH}{w(1 - RH)} = \frac{c - 1}{w_m c} RH + \frac{1}{w_m c} \quad (2)$$

分别在黄土试样和其各矿物的等温吸附曲线上取相对湿度小于 40% 时对应的含水率数据, 以 RH 为横坐标, 以 $RH/[w(1 - RH)]$ 为纵坐标作图, 用直线拟合, 如图 9 所示, 其斜率为 $(c - 1)/(w_m c)$, 截距为 $1/(w_m c)$, 根据其斜率和截距可求得单层吸附水含水率为 w_m 值, 结果如表 5 中第 1 列数据。表 5 中第 2 列数据是通过等温吸附试验测定的单层吸附含水率, 与第 1 列中利用经验公式计算的数据进行对比。

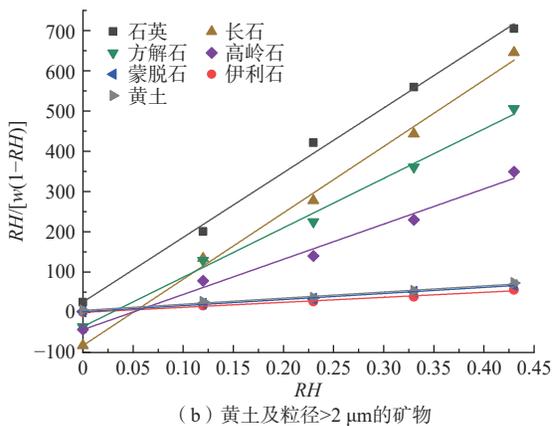
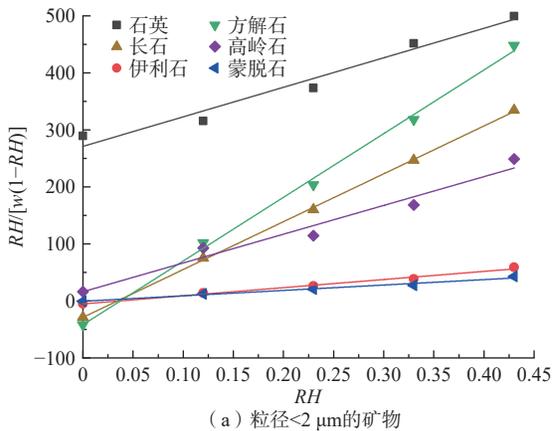


图 9 BET 模型的线性拟合

Fig. 9 Linear fit of the BET model

表 5 单层吸附含水率的试验值和经验公式计算值

Table 5 Experimental results of the single-layer adsorption moisture content and empirical formula calculation results

试样名称	BET计算值 $w_{s1}/\%$	试验值 $w_{s2}/\%$	$(w_{s1} - w_{s2})/\%$	$\frac{w_{s1} - w_{s2}}{w_{s2}}/\%$
黄土	0.638	0.531	0.107	20.2
石英	>2 μm	0.061	0.054	0.007
	<2 μm	0.337	0.493	-0.156
长石	>2 μm	0.098	0.143	-0.045
	<2 μm	0.223	0.296	-0.073
方解石	>2 μm	0.164	0.206	-0.042
	<2 μm	0.193	0.264	-0.071
蒙脱石	>2 μm	0.655	0.649	0.006
	<2 μm	1.061	1.109	-0.048
伊利石	>2 μm	0.805	0.813	-0.008
	<2 μm	0.728	0.988	-0.260
高岭石	>2 μm	0.120	0.175	-0.055
	<2 μm	0.192	0.261	-0.069

从表 5 中数据可以看出, 2 种方法得到的单层含水率结果有一定差异, 相对差值在 35% 之内, 其中非黏土矿物的差异总体偏大, 黏土矿物差异偏小, 黏土矿物中吸附能力最强的蒙脱石差异最小。由于吸附水含水量本来就很少, 很小的含水率变化就会引起很大的相对差值, 另外由于 BET 模型没有考虑不同矿物性质的差异, 并假定表面是均匀的, 这也导致其计算结果与试验结果有一定偏差。参考 BET 模型计算结果, 可见用等温吸附曲线上的拐点确定单层吸附含水率的方法是可行的。

4 界限含水率与基质吸力的关系

土颗粒与水的相互作用可通过基质吸力与含水率的关系, 即土-水特征曲线(SWCC)来反映^[22]。Kelvin 方程定义了湿度和吸力的物理关系, 高吸力段的土-水特征曲线可以利用 Kelvin 方程将等温吸附曲线的相对湿度换算成吸力获得^[23], Kelvin 方程如下:

$$u_a - u_w = -\frac{RT}{v_w} \ln RH \quad (3)$$

式中: $u_a - u_w$ ——基质吸力;

RH ——相对湿度;

T ——热力学温度, 取 296.16 K;

v_w ——气体摩尔体积, 为 0.018 m^3/kmol ;

R ——摩尔气体常数, 为 8.314 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

本次试验利用滤纸法测定了黄土试样的 SWCC, 其中高吸力段补充了图 4 等温吸附曲线转化的数据点, 获得全吸力段 SWCC, 如图 10 所示。图 10 中标出了界限含水率及其对应的基质吸力, 单层吸附水的吸

力大于 2×10^5 kPa, 多层吸附水的吸力范围为 $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ kPa; 强结合水的吸力范围为 $60 \sim 5 \times 10^4$ kPa; 弱结合水的吸力范围为 $15 \sim 60$ kPa, 自由水的吸力小于 15 kPa, 该阶段仍然存在基质吸力, 这是因为毛细水具有一定的表面张力。

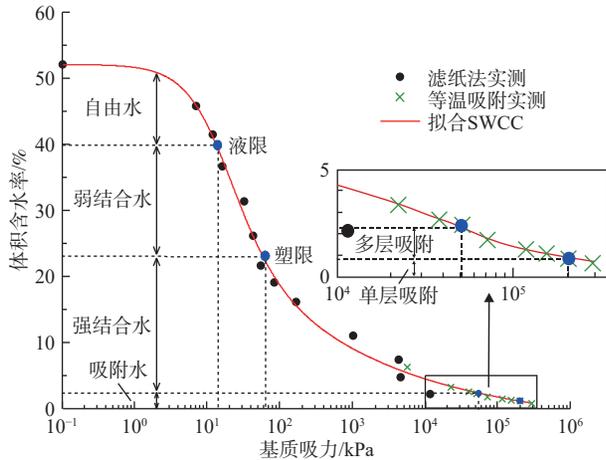


图 10 黄土试样 SWCC 上的各类水膜界限含水率

Fig. 10 Boundary moisture content of various types of water film on SWCC of the loess sample

5 结论

(1) 黄土中的吸附水主要是由蒙脱石和伊利石产生, 石英、长石、方解石和高岭石都属于非亲水矿物。

(2) 非亲水矿物石英、长石和方解石颗粒表面主要是单层吸附, 细小颗粒比表面积大, 吸附水量略高。

(3) 黄土颗粒表面水膜可分单层吸附水、多层吸附水、强结合水、弱结合水和自由水 5 种类型, 可用等温吸附试验和液限、塑限试验定量表征。

(4) 用界限含水率可以在 SWCC 上界定出不同水膜类型的吸力范围, 可由此确定各类水膜与土粒之间的作用力强弱。

参考文献 (References) :

- [1] 李强, 李同录, 乔志甜, 等. 非饱和土粒间毛细作用的微观不连续变形分析[J]. *工程地质学报*, 2021, 29(3): 834 - 842. [LI Qiang, LI Tonglu, QIAO Zhitian, et al. Microscopic discontinuity deformation analysis of capillary in unsaturated soil[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2021, 29(3): 834 - 842. (in Chinese with English abstract)]
- [2] 赵明华, 刘小平, 彭文祥. 水膜理论在非饱和土中吸力的应用研究[J]. *岩土力学*, 2007, 28(7): 1323 - 1327. [ZHAO Minghua, LIU Xiaoping, PENG

Wenxiang. Application of aqueous film theory to study of unsaturated soil's suction[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2007, 28(7): 1323 - 1327. (in Chinese with English abstract)]

- [3] 李广信. 高等土力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004. [LI Guangxin. *Advanced Soil Mechanics*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004. (in Chinese)]
- [4] LU N, ZHANG C. Soil sorptive potential: concept, theory, and verification[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2019, 145(4): 04019006.
- [5] 曾立峰, 邵龙潭, 牛庚, 等. 考虑孔隙水微观赋存形态的非饱和粉土有效应力方程及其验证[J/OL]. *水文地质工程地质*, (2022-03-09) [2022-03-21]. <https://kns.cnki.net/kns8/DefaultResult/Index?dbcode>. [ZENG Lifeng, SHAO Longtan, NIU Geng, et al. Effective Force Equation of Unsaturated Silt Soil Considering Microscopic Deposit Form of Pore Water and Its Verification[J/OL]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, (2022-03-09) [2022-03-21]. (in Chinese with English abstract)]
- [6] 田慧会, 韦昌富. 基于核磁共振技术的土体吸附水含量测试与分析[J]. *中国科学: 技术科学*, 2014, 44(3): 295 - 305. [TIAN Huihui, WEI Changfu. A NMR-based testing and analysis of adsorbed water content[J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2014, 44(3): 295 - 305. (in Chinese with English abstract)]
- [7] 何攀, 许强, 刘佳良, 等. 基于核磁共振与氮吸附技术的黄土含盐量对结合水膜厚度的影响研究[J]. *水文地质工程地质*, 2020, 47(5): 142 - 149. [HE Pan, XU Qiang, LIU Jialiang, et al. An experimental study of the influence of loess salinity on combined water film thickness based on NMR and nitrogen adsorption technique[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2020, 47(5): 142 - 149. (in Chinese with English abstract)]
- [8] BAKER R, FRYDMAN S. Unsaturated soil mechanics: critical review of physical foundations[J]. *Engineering Geology*, 2009, 106(1/2): 26 - 39.
- [9] 王铁行, 李彦龙, 苏立君. 黄土表面吸附结合水的类型和界限划分[J]. *岩土工程学报*, 2014, 36(5): 942 - 948. [WANG Tiehang, LI Yanlong, SU Lijun. Types and boundaries of bound water on loess particle surface[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2014, 36(5): 942 - 948. (in Chinese with English abstract)]
- [10] 袁建滨. 粘土中结合水特性及其测试方法研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012. [YUAN Jianbin. *The study for properties of bound water on clayey soils and their*

- quantitative methods[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (in Chinese with English abstract)]
- [11] 张一敏. 球团理论与工艺[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002. [ZHANG Yimin. Pellet theory and technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. (in Chinese)]
- [12] HABIBAGAH K. Temperature effect and the concept of effective void ratio[J]. *Indian Geotechnical Journal*, 1977, 7(1): 14 – 34.
- [13] SKEMPTION A W, NORTHEY R D. The sensitivity of clays[J]. *Géotechnique*, 1952, 3(1): 30 – 53.
- [14] 李亚斌. 黄土及相关黏土矿物吸附结合水的定量研究[D]. 西安:长安大学, 2018. [LI Yabin. Quantitative study on the adsorption bound water of loess and related clay minerals[D]. Xi'an: Changan University, 2018. (in Chinese with English abstract)]
- [15] 张乃娴. 粘土矿物研究方法[M]. 北京:科学出版社, 1990. [ZHANG Naixian. Research methods of clay minerals[M]. Beijing: Science Press, 1990. (in Chinese)]
- [16] 中华人民共和国水利部. 土工试验规程: SL 237—1999[S]. 北京:中国水利水电出版社, 1999. [Ministry of Water Resources of the People's Republic of China. Specification of soil test: SL 237—1999[S]. Beijing: China Water Power Press, 1999. (in Chinese)]
- [17] 李彦龙. 非饱和黄土结合水特性及水分迁移问题研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2015. [LI Yanlong. Bound water properties and moisture migration in unsaturated loess[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015. (in Chinese with English abstract)]
- [18] ZHOU B C, LU N. Correlation between atterberg limits and soil adsorptive water[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2021, 147(2): 04020162.
- [19] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1361 – 1403.
- [20] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309 – 319.
- [21] LIKOS W J, LU N. Water vapor sorption behaviour of smectite-kaolinite mixtures[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2002, 50(5): 553 – 561.
- [22] RIDLEY A M, DINEEN K, BURLAND J B, et al. Soil matrix suction: some examples of its measurement and application in geotechnical engineering[J]. *Géotechnique*, 2003, 53(2): 241 – 253.
- [23] 王竹溪. 热力学[M]. 北京:高等教育出版社, 1955. [WANG Zhuxi. Thermodynamics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1955. (in Chinese)]

编辑:张明霞