

DOI: 10.11779/CJGE201601013

黏性土几种比表面积测试方法的比较

吕海波^{1,2}, 钱立义¹, 常红帅¹, 刘丽², 赵艳林^{1,2}

(1. 桂林理工大学广西岩土力学与工程重点实验室, 广西 桂林 541004; 2. 广西大学土木建筑工程学院, 广西 南宁 530004)

摘 要: 比表面积是黏性土重要的物理化学指标, 选择合适的测试方法是正确获得这一参数的前提。采用亚甲基蓝 (Methylene Blue) 吸附法、乙二醇乙醚 (Ethylene Glycol Monoethyl Ether) 吸附法、甘油 (Glycerin) 吸附法以及风干含水率经验公式对 5 种黏土的比表面积进行试验测定及估算, 试验结果表明: 对于不含蒙脱石的土样, 各种方法测试结果较为一致, 偏差较小; 但对于含蒙脱石的土样, EGME 法的试验结果比其他方法偏小较多。通过 X 衍射对各种吸附液饱和后的蒙脱石土样进行试验后发现, 风干状态下蒙脱石的晶层间距 $d_{001}=15.6 \text{ \AA}$, 而经 EGME 法、甘油法、MB 法饱和后 d_{001} 分别变为 15.9 \AA , 17.5 \AA , 19.0 \AA , 蒙脱石的晶层在甘油及 MB 饱和后扩展明显, 便于吸附分子进入晶层内表面, 因此分子覆盖效果更好。统计分析表明, 土的比表面积反映了土中各亲水性黏土矿物组分及相对比例的综合影响, 因此比表面积与液限、塑性指数及活性等物性指标具有相关性, 可用幂函数形式来拟合, 而黏粒含量不能反映黏土矿物类型对比表面积的影响, 因此当统计试样的黏粒中同时含有膨胀性和非膨胀性矿物时, 比表面积与黏粒含量相关性较差。

关键词: 黏性土; 比表面积; 甘油法; 亚甲基蓝法; 乙二醇乙醚法; 风干含水率法; 晶层

中图分类号: TU443 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2016)01-0124-08

作者简介: 吕海波(1973-), 男, 广西玉林人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事特殊土的工程性质研究。E-mail: lhb@glut.edu.cn。

Comparison of several methods for determining specific surface area of clayey soils

LÜ Hai-bo^{1,2}, QIAN Li-yi¹, CHANG Hong-shuai¹, LIU Li², ZHAO Yan-lin^{1,2}

(1. Guangxi Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2. College of Civil Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The specific surface area (SSA) is an important physical and chemical indicator of clayey soils, and choosing the appropriate test method is the premise to obtain the correct parameters. The SSAs of 5 different clayey soils are determined by the following three methods: methylene blue (MB) method, ethylene glycol monoethyl ether (EGME) adsorption method, and glycerin adsorption method, and are estimated by the empirical formula, air-dried moisture content method. The experimental results show that, for the non-swelling clay, the SSA calculated by the above 4 methods are approximately the same, while for the soil samples containing montmorillonite, the SSAs measured by the EGME method are smaller than those by other methods. After montmorillonite soil samples are saturated with different adsorption solutions, the soil samples are analyzed through X-ray diffraction experiments. It is found that the spacing of air-dried montmorillonite crystal layer $d_{001}=15.6 \text{ \AA}$, while that saturated by EGME, glycerol and MB is changed to 15.9 \AA , 17.5 \AA , 19.0 \AA , respectively. The montmorillonite crystal layer saturated in glycerol or MB is obviously expanded, which is facilitative for adsorbed molecules to enter the surface of the crystal layer, and the molecules also cover the layer better. The statistics of the existing research results indicate that the SSA reflects the composite effects of composition of various hydrophilic clay minerals and the relative proportions. Therefore, the SSA is correlated with the liquid limit, plasticity index and activity and other physical indicators, and it is available to fit them in the form of a power function. If the soils contain swelling clay minerals, poor correlation between the SSA and the clay fraction will be found because the effects of type of clay minerals cannot be reflected by the clay fraction.

Key words: clayey soil; specific surface area; glycerin method; MB method; EGME method; air-dried moisture content method; crystal layer

0 引 言

比表面积(S_{SA})是单位质量颗粒所具有的表面积,

基金项目: 国家自然科学基金项目(51169005, 41272358); 广西自然科学基金创新研究团队项目(2012GXNSFGA060001)

收稿日期: 2015-01-08

*通讯作者

是表征黏性土物理化学特征的重要指标^[1]。某些具有扩展晶层的黏土矿物,除了晶体外部具有表面外,晶层内部也存在可发生物理化学作用的表面,称为内表面,总表面积为内表面积和外表面积之和。黏性土的许多工程特性与比表面积相关,如胀缩性、冻胀性、分散性等,因此准确地测定土体比表面积是相当必要的。

比表面积的测定和估算常用的方法有吸附法、压汞法、经验公式法等等。其中吸附法采用较多,它将吸附介质以单层分子的形式覆盖在颗粒表面,然后根据吸附介质的质量—面积关系换算出颗粒的表面积。根据吸附介质形态的不同,可分为气体吸附和液体吸附,气体吸附常用的介质有氮气和水蒸汽,液体吸附常用的介质有乙二醇(EG)、乙二醇乙醚(EGME)、亚甲基蓝(MB)等;压汞法是假设土中孔隙为圆柱形分布,通过压力将汞分级压入土中孔隙,根据压力与孔径的关系换算出各级孔隙体积,进而估算表面积;经验法则建立常规试验下容易获得的物性指标与比表面积的经验关系,是一种较为简便的方法。

Dyal 等^[2]发现,氮气不会渗透到膨胀性黏土矿物的晶层之间,因此氮气吸附法不能测定膨胀性黏土的内表面积。邓永锋等^[3]认为氮气吸附法在冻干过程中改变了土体的孔径和结构,氮气难以进入内部孔径,导致内表面不易测得。Carter 等^[4]、周芳琴等^[5]比较了 EGME 法和乙二醇吸附法,认为更易挥发的 EGME 替代乙二醇测定比表面积的结果可靠且高效。Santamarina 等^[6]、Daniels 等^[7]、Arnepalli 等^[8]比较了气体吸附法、压汞法、EGME 法和 MB 法后发现,气体吸附法和压汞法测得的比表面积比 EGME 法和 MB 法低,他们认为这是由于土样在干燥状态下内表面受到抑制,从而降低了测试值。Tuller 等^[9]提出了简单的经验方法——SWCC 法,然而它不适合测定比表面积较小的土壤。谭罗荣等^[10]通过统计大量的膨胀土试验资料,认为在相对湿度为 65%下测得的风干含水率与比表面积具有良好的相关性,并提出了经验估算公式。

根据前人研究可知,气体吸附法和压汞法没有在水饱和状态下测试导致结果偏小,且要通过较为复杂

的模型换算,会造成误差;经验法简单易用,但要通过其他直接测试方法得出准确试验结果才能建立,且应用有局限性;液体吸附法使土样在饱和下进行测试,如果这种液体以水为溶剂(如 MB 法),则接近土的实际工作状态,但其他极性分子溶液为主体(如 EGME 和甘油法)则有一定的差别。另一方面,尽管大多数研究者均认为液体吸附法比气体吸附更适合具有高内表面积的土,但在解释液体吸附剂在内表面的扩散作用仅是定性描述,没有从矿物结构的角度进行更深入的解释。

为了更好地了解各种比表面积测试方法的特点及适用性,本文以 5 种黏性土为研究对象,比较了甘油法、MB、EGME 3 种液体吸附法以及风干含水率法的测试结果,并利用 X 衍射试验对蒙脱石晶层在不同液体下的扩展情况进行分析,尝试从矿物内部结构揭示不同比表面积测试方法的差异,并在此基础上对比表面积与其他物性指标的相关性进行探讨。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

本次试验土样共 5 种,分别为市售蒙脱土、市售伊利—高岭土、市售高岭土、混合土 1(质量 1:1 伊利土—高岭土和高岭土混合),混合土 2(质量 1:1 蒙脱石土和高岭土混合)。所有土样过 0.25 mm 筛。土样液塑限、颗粒分析、比重(G_s)、以及自由膨胀率等物性试验依据《土工实验方法标准(GB/T50123—1999)》^[11]。活性(A)=塑性指数(I_p)/<0.002 mm 黏粒含量(C_F)。试验结果见表 1。

1.2 试验方法

本次实验在 25℃恒温室中操作,分别使用 4 种测定方法测比表面积:①MB 吸附法;②EGME 吸附法;③甘油法;④风干含水率法。

(1) 亚甲基蓝吸附法(MB 法)^[3, 12-13]
亚甲基蓝(MB)吸附法测定土体比表面积的试验原理是已知每个亚甲基蓝分子的质量以及其覆盖在土颗粒表面的面积,测定土颗粒表面吸附亚甲基蓝的质量,便可以计算出黏土的比表面积。配置 10 g/L 亚

表 1 土样的基本物理性质和矿物组成

Table 1 Characteristics and mineralogical composition of soils

土样 编号	土样名称	液限 w_L	塑限 w_p	塑性 指数 I_p	黏粒含量 ($<2\ \mu\text{m}$)/%	活性 A	比重 G_s	自由膨胀 率 δ_{ef} /%	主要矿物成分
#1	蒙脱土	275.1	45.5	229.6	79.6	2.88	2.66	805	蒙脱石
#2	伊利—高岭土	85.0	26.9	58.1	35.0	1.66	2.61	30	高岭石、伊利石混合
#3	高岭土	40.4	25.8	14.6	49.3	0.30	2.60	5	高岭石
#4	混合土 1	56.5	23.6	32.9	52.5	0.63	2.63	21	土样 2 和 3 混合
#5	混合土 2	146.7	29.2	117.5	67.4	1.74	2.60	293	土样 1 和 3 混合

甲基蓝溶液。然后将 30 g 烘干后的土样加到 500 mL 蒸馏水中,将混合悬液用机械搅拌器以 600 r/min 的转速搅拌 5 min。然后将配好的亚甲基蓝溶液逐滴加到悬液中。每次加入 5 mL 亚甲基蓝溶液后,混合液继续以 400 r/min 转速搅拌 1 min,然后用直径约 8 mm 玻璃棒蘸取一滴溶液放到滤纸上,液滴在滤纸上形成蓝色环状圆点(图 1),如果没有出现明显的淡蓝色光晕包裹着蓝色圆点,继续滴加 MB 溶液,如果在滤纸上形成一个包围深蓝色部分宽约 1 mm 的稳定蓝晕(图 2),停止滴加,如果淡蓝色光晕消失,再加入 MB 溶液直到光晕持续 5 min 为止。对于膨胀性黏土,可考虑每次滴加 20 mL 亚甲基蓝溶液。土体比表面积计算公式为

$$S_{SA} = \frac{1}{319.87} C_{MB} V N_A A_{MB} \frac{1}{m_s} \quad (1)$$

式中 C_{MB} 为亚甲基蓝溶液浓度,等于 10 g/L; V 为吸附的 MB 溶液的体积; N_A 为阿伏伽德罗常数,为 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; A_{MB} 为一个 MB 分子覆盖的面积,为 130 \AA^2 ; m_s 为试验取用干土样的质量,取 30 g; 319.87 是 MB 分子的摩尔质量。

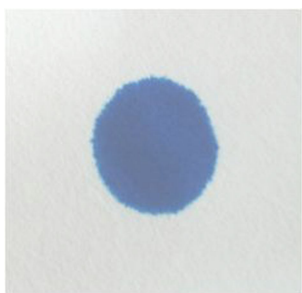


图 1 滴定过程中只有蓝色点

Fig. 1 Only blue point in titration process

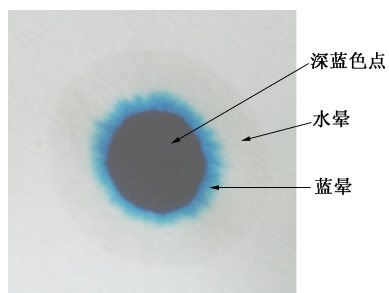


图 2 滴定终点判定

Fig. 2 Judgment of end point

(2) 乙二醇乙醚吸附法(EGME 法)^[5]

用精度为 0.0001 g 的分析天平称取 1 g 左右的风干土样,平铺于铝盒。然后放在盛有 P_2O_5 的真空干燥器内。抽真空后放置约 12 h 之后,称重,如此反复操作至恒重,计算出干土重 ΔW_1 。用移液管将 3 mL 乙二醇乙醚液体均匀滴加到干燥恒重的土样上,润湿后置于密闭干燥器中平衡约 4 h。将盛有乙二醇乙醚液润

湿土样的铝盒放置在另一个预先放入约 250 g 无水氯化钙的真空干燥器内。抽真空静置 12 h 后,取出铝盒,称重。重复操作直至恒重(前后两次所称重量相差小于 0.0005 g),与未吸附前比较,得出吸附 EGME 总质量 ΔW_2 ,通过下式计算出土样吸附乙二醇乙醚量:

$$S_{SA} (\text{m}^2/\text{g}) = \frac{\Delta W_2}{0.000286 \times \Delta W_1} \quad (2)$$

式中,0.000286 为换算系数,指每平方米表面需乙二醇乙醚为 0.000286 g。

(3) 甘油法^[14]

总表面甘油吸附量的测定:称风干土样 0.2~0.3 g 平铺在已知重量铝盒(m_0)中,在 $110 \pm 1^\circ\text{C}$ 烘箱里烘干至恒重,得到铝盒和干土质量 m_1 。加入 10 mL 2% 甘油溶液,使之湿润。放至饱和甘油蒸汽烘箱里,烘干至恒重,称得铝盒、干土样和吸附甘油总重量 m_2 。外表面甘油吸附量的测定:另取 1 g 左右风干土样放到离心管中,加入 10 mL 1N 三乙胺氯化物,以 3000 r/min 离心 3 min,依次用三乙胺氯化物溶液处理 3 次,蒸馏水 1 次,丙酮 3 次,得到的土样风干研磨。称取风干土样 0.2~0.3 g 平铺在已知质量铝盒(m_3)中,烘干至恒重,得到铝盒和干土质量 m_4 。加入 10 mL 2% 甘油溶液,使之完全湿润。放至饱和甘油蒸汽烘箱里,烘干至恒重,称得铝盒、干土样和吸附甘油总质量 m_5 后通过下列公式计算。

总表面甘油吸附量:

$$G_{\text{总}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (3)$$

外表面甘油吸附量:

$$G_{\text{外}} = \frac{m_5 - m_4}{m_4 - m_3} \times 100\% \quad (4)$$

比表面积计算:

$$S_{\text{外}} = G_{\text{外}} \times 17.65 \quad (5)$$

$$S_{\text{内}} = (G_{\text{总}} - G_{\text{外}}) \times 35.3 \quad (6)$$

$$S_{\text{总}} = S_{\text{外}} + S_{\text{内}} \quad (7)$$

式中,17.65 为土颗粒外表面吸附 1% 的甘油所相当的表面积,35.3 为土颗粒内表面吸附 1% 的甘油所相当的表面积。

(4) 风干含水率法^[10, 15]

经过烘干的土样可以吸附空气中的水分,使之形成包裹在颗粒表面的结合水膜,因此从物理本质而言,干土的吸湿是与分子吸附过程是相似的。因此,谭罗荣^[15]提出,可利用相对湿度为 65% 条件下平衡后的风干含水率来估算土体比表面积,其计算公式为

$$S_b = 44.366 w_f - 12.93 \quad (8)$$

式中, S_b 是土体比表面积, w_f 是相对湿度为 65% 时经平衡后吸湿含水率。

表 2 不同方法测定各土样的比表面积的结果

Table 2 SSAs of investigated soils measured by different methods					
土样 编号	土样 名称	MB吸附法 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	EGME吸附法 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	甘油吸附法 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	风干含水率法 $/(S_b \cdot m^2 \cdot g^{-1})$
#1	蒙脱土	831.9	501.0	862.4	827.2
#2	伊利—高岭土	53.0	52.2	62.3	93.6
#3	高岭土	34.7	21.4	28.9	26.4
#4	混合土 1	44.9	37.9	31.1	57.5
#5	混合土 2	415.9	243.5	431.9	430.2

1.3 X 射线衍射试验

先将蒙脱土风干, 然后分别用MB溶液、EGME、甘油充分饱和72 h后进行X射线衍射分析, 观察晶层间距的变化规律。试验仪器为PANalytical B.V.公司生产的X’Pert PRO X射线衍射仪, 试验条件: 射线管电流 40 mA, 射线管电压40 kV。该仪器的扫描角度分为高低两个范围, 低角度扫描范围为1° ~10°, 高角度扫描范围为5° ~40°, 由于黏土矿物的晶面间距 d_{001} 往往出现在低角度, 因此试验时结合仪器条件对土样进行高低两个角度的扫描。

2 结果和讨论

2.1 不同测试方法所得结果的比较

表2给出了4种方法的测试结果, 图3给出了各种方法之间结果的相互关系。表2数据表明, 甘油法和MB法测得的比表面积差异不大, 而EGME法测得的比表面积普遍偏小, 对不含蒙脱石的#2, #3, #4土样, 测试结果尚可以接受, 但对于#1和#5土样, 低估值超过40%, 出现了较大的偏差。风干含水率法是一个经验的方法, 它建立的样本是膨胀土, 因此对于含有蒙脱石矿物的#1和#5土样, 估算结果较为一致, 但对于其他土样误差就大一些, 特别是#2和#4土样, 这也说明了经验法的局限性。而从图3可见, 甘油法、MB法与风干含水率法测试结果之间的相关系数达到0.95以上, 表明这3种方法在反映比表面积的规律上是一致的。而EGME法与其他方法相比, 当土中含有膨胀性较大的蒙脱石时, 结果偏离1:1直线较大, 可见对于本次试验的蒙脱土试样, EGME法的适用性存在着一定的疑问。

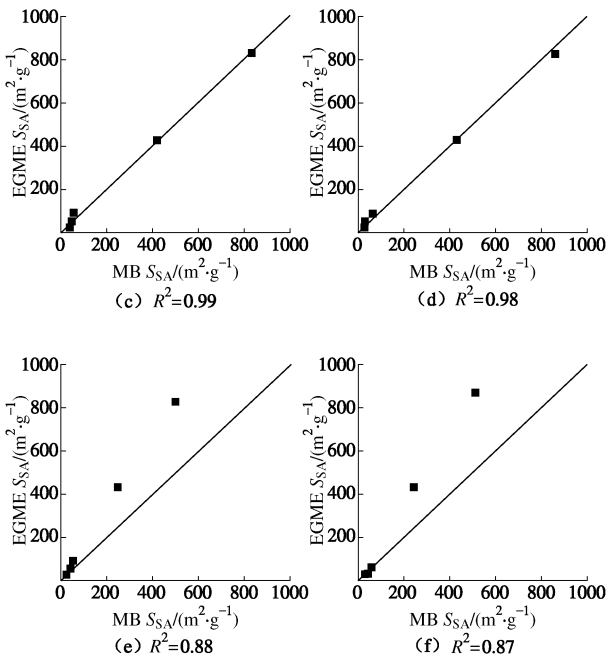
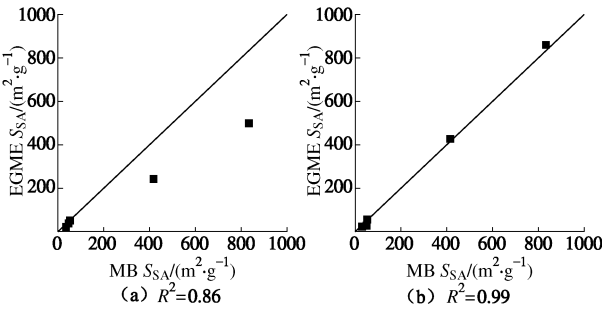


图 3 各种测定比表面积方法之间的关系

Fig. 3 Relationship among SSA determination methods

对于液体吸附法, 测试结果所产生的偏差主要源于两个方面: 理论假设及测试对象的适用程度。液体吸附法测试比表面积基于以下假设: 极性分子以最大尺寸的面单层吸附在土颗粒表面, 然而在试验中这一假设并不总是成立, 如亚甲基蓝分子是棱柱体形的, 尺寸为17 Å×7.6 Å×3.25 Å, 最大尺寸的面覆盖了土颗粒表面面积大约130 Å², 如果这个分子倾斜(65° ~ 70°)时, 覆盖面积将是66 Å², 降低了约50%, 其他的吸附分子在形状和尺寸上与亚甲基蓝分子有所不同, 但情况类似, 因此理论假设的误差是难以消除的^[16]。另一方面, 对于具有内表面的黏土矿物, 在干燥状态下晶层闭合, 极性气体分子难以进入, 当在水或其他液态极性分子进入晶层间后, 晶层扩展从而容纳更多的极性分子。研究表明, 当蒙脱石晶层间存在三层水分子时, 晶面间距可从9.6 Å增大到18.5 Å, 而亚甲基蓝、甘油、乙二醇乙醚分子的直径均大于水分子, 如果能顺利进入到晶层间, 将有可能产生更大的扩展, 但不同的极性分子吸附液是否适用于蒙脱石, 目前尚有一定的争议。Yukselen 等^[17]发现在蒙脱土中, 利用



MB 法比 EGME 法得到的比表面积更大,他们认为这可能是 MB 法是在水饱和状态下进行,亚甲基蓝离子比乙二醇乙醚分子更能进入到蒙脱石内层,而 Arnepalli 等^[8]则认为假设亚甲基蓝分子以最大面积覆盖颗粒表面使其比乙二醇乙醚法过高地估计了比表面积,EGME 法仍是经济最可靠的方法。周芳琴等^[5]用 EGME 法和甘油法对皂土、伊利石和高岭石进行测试后发现,两种方法所得结果相差不大,而对比本次试验结果,甘油法与 MB 法相近,与 EGME 法相差较大。可见,对于不同吸附介质的适用性目前尚存在一定的争议性,各家也没有成熟的理论来支持,但不可否认的是,所有的研究认为蒙脱石类矿物的晶层可扩展是试验结果存在差异的主要原因,因此笔者认为直接测试晶层的扩展将能给出明确的结果。

2.2 晶层扩展试验结果

用 MB、EGME、甘油分别饱和和处理蒙脱土后进行 X 衍射分析,结果见图 4, 5。由试验结果可知,风干蒙脱土样 d_{001} 约为 15.6 Å, 甘油、MB 饱和后均分别扩展为 17.5 Å、19.0 Å, 但 EGME 饱和后为 15.9 Å, 与风干土样相比,几乎没有发生晶层扩展。低角度和高角度 X 射线衍射测得的晶层间距数值微有不同,但不影响总体。根据蒙脱石的晶体结构,晶层间完全脱水后的厚度为 9.6 Å, 由于水分子的直径为 3 Å 左右,因此风干蒙脱石层间存在 2 个水分子层,当土被饱和后,水分子层可增至 3 层,此时晶面间距 d_{001} 为 18.5 Å。在 MB 法中,土处于水饱和状态,MB 分子尺寸又比水分子尺寸大,因此 d_{001} 要略大于 18.5 Å,这也表明晶层得到了较好的扩展,有利于 MB 分子的进入。与 MB 法不同,甘油法和 EGME 法测试前土样为完全干燥,并没有水的参与,对晶层的扩展取决于吸附液本身的楔入能力。从试验结果来看,甘油比 EGME 的扩展作用更明显,甘油分子更容易进入层间,从而增加了层间面积的可测性。

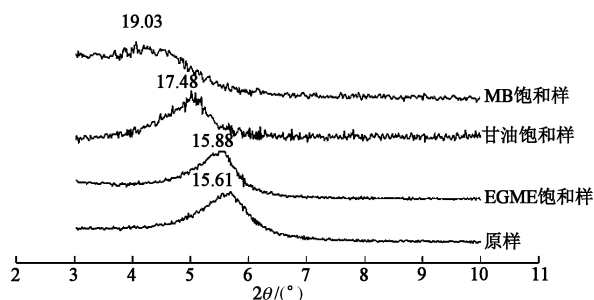


图 4 不同试剂处理过的蒙脱石土的低角度 X 衍射图

Fig. 4 Low angle X-ray diffraction image of montmorillonite treated by different reagents

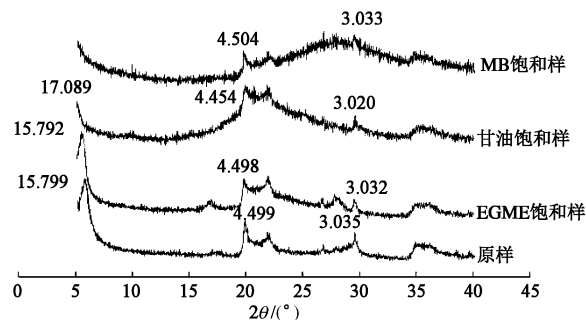


图 5 不同试剂处理过的蒙脱石土的高角度 X 衍射图

Fig. 5 High angle X-ray diffraction image of montmorillonite treated by different reagents

周芳琴等^[5]用 EGME 法对不同阳离子饱和后高岭土、皂土的试验结果表明:土中交换阳离子的表面电荷密度及类型对测试结果的影响很大,具有膨胀性晶格的土吸附钾离子后甚至会发生矿物变性。由于 MB 法及甘油法也是利用阳离子交换及极性分子吸附机制,因此也存在同样问题。晶层扩展比较试验只是提供了一种事后评测的手段,更好的作法应该是事先了解土中交换阳离子的类型及含量,然后根据土体工作状态选择测试方法。但这需要就土中交换阳离子对各种比表面积测试法的影响进行全面研究,这是将要开展的工作。

2.3 比表面积与其他物性指标的关系

土常规的物理性指标有液塑限、颗分、比重等,如果是胀缩性土,则还包括自由膨胀率、胀缩总率等。这些指标中,液塑限反映土的黏性塑性特征,与土中矿物组分及粒度有密切关系;对于黏性土,颗分特征主要关注黏粒 ($<2 \mu\text{m}$) 部分;土的活性指标则是反映了塑性指标和粒度的比值;土的比表面积主要反映了土中各亲水性黏土矿物组分及相对比例。可见物性指标主要与矿物种类及颗粒几何尺寸有关,它们之间可能存在某种程度上的联系,因此分析比表面积与其他物性指标的关系有助于深化对土性的认识并建立相应的换算关系。

根据本研究亚甲基蓝法测试结果及 Arnepalli^[8]、Yukselen 等^[18]、Matej 等^[19]、Locat 等^[20]文献中收集到的共计 65 个样本,分别对比表面积与液限、塑性指数、活性与黏粒含量的关系进行统计分析,所得结果见图 6~9。

可见,液限、塑性指数及活性均随着比表面积增加而增加,它们之间可用幂函数关系来拟合。在所有关系中,液限与比表面积相关性最高 ($R^2=0.75$),塑性指数与活性相关系数分别为 0.67, 0.66, 黏粒含量 CF 与比表面积则无相关性,相关系数仅为 0.17。

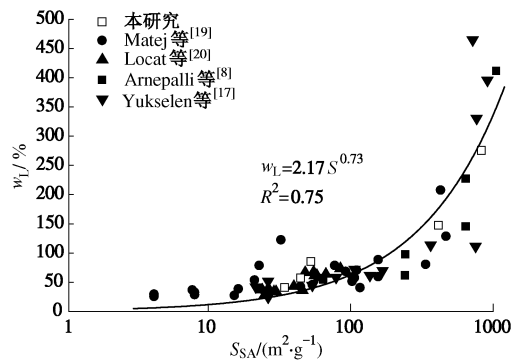


图 6 比表面积与液限之间的关系

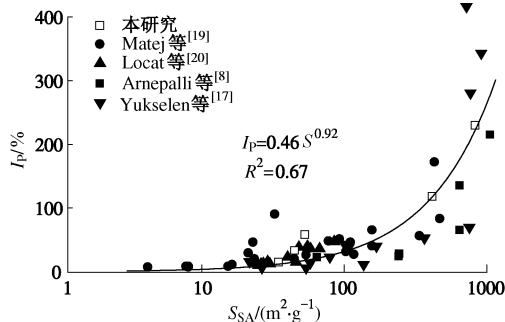
Fig. 6 Relationship between SSA and w_L of soils

图 7 比表面积与塑性指数之间的关系

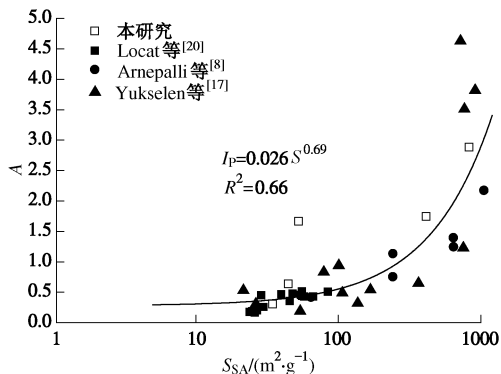
Fig. 7 Relationship between S_{SA} and I_p of soils

图 8 比表面积和活性之间的关系

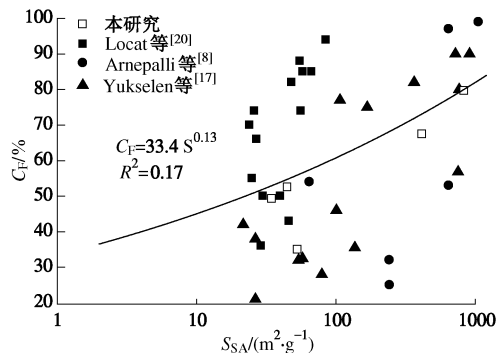
Fig. 8 Relationship between S_{SA} and A of soils

图 9 比表面积与黏粒含量之间的关系

Fig. 9 Relationship between S_{SA} and C_F of soils

Bojana 等^[21-22]曾就比表面积、黏粒含量与 Atterberg 界限之间的关系进行研究,认为对于非膨胀性土,液限取决于比表面积和黏粒含量,他对钙蒙脱

石、高岭石以及它们的与砂的混合土进行研究,建立了相应的表达式。而对于具有层间扩展性的膨胀土,Bojana 认为需要增加反映晶层间水含量的公式项,该项与矿物、交换阳离子类型以及孔隙水的化学成分有关。可见,不论土中是否具有膨胀性矿物,比表面积与 Atterberg 界限之间的相关性是明确的,但由于黏粒含量不能区分膨胀性和非膨胀性矿物的影响,因此当统计样本中两种矿物都含有时,黏粒含量与比表面积的相关性较差;而对于活性指标,计算中虽然也包含黏粒含量,但通过塑性指数与之相比,可部分消除上述影响,因此活性与比表面积仍具有较好的相关性。

3 结 论

(1)黏性土的比表面积确定需要根据土中矿物类型选择合适测试方法。对于高岭土,亚甲基蓝法、乙二醇乙醚法、甘油法所测得的比表面积差别不大;对于含蒙脱石的土,乙二醇乙醚法比亚甲基蓝法和甘油法的结果偏低,对于纯蒙脱石土,偏低值最大可超过 40%。通过 X 衍射对各种吸附液饱和后的蒙脱石土样进行试验后发现,风干状态下蒙脱石的晶层间距 $d_{001}=15.6 \text{ \AA}$,乙二醇乙醚法、甘油法、亚甲基蓝法分别变为 15.9 \AA , 17.5 \AA , 19.0 \AA ,蒙脱石晶层在甘油及亚甲基蓝溶液饱和后晶层扩展明显,便于吸附分子进入晶层内表面,分子覆盖更为充分,测得的比表面积更大。风干含水率法作为经验方法,目前对具有膨胀性矿物的土较为适合,可作为比表面积直接测定方法的补充。

(2)3 种吸附方法中,乙二醇乙醚法和甘油法需要的土样少、便于批量进行,但操作复杂,需要长时间的平衡;亚甲基蓝需要土样量相对较大,操作简便,试验时间短,且测定时土样处于水饱和状态,具有与实际工作状态接近的优点。

(3)土的比表面积反映了土中各亲水性黏土矿物组分及相对比例的影响,研究表明,比表面积与液限、塑性指数及活性具有相关性,可通过幂函数形式来拟合;由于黏粒为几何尺寸的特征,不能区分黏土矿物的类型,因此当统计试样的黏粒中同时含有膨胀性和非膨胀性矿物时,比表面积与黏粒含量相关性较差。

参考文献:

- [1] PETERSEN L W, MOLDRUP P, JACOBSEN O H, et al. Relations between specific area and soil physical and chemical properties[J]. Soil Science, 1996, **161**(1): 9 - 21.
- [2] DYAL R S, HENDRICKS S B. Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index[J]. Soil Science, 1950, **49**:

- 421 - 432.
- [3] 邓永锋, 谢永贵, 王怡红, 等. 几种黏性土比表面积测试技术及对比[C]// 第十四届中国科协年会第21会场: 山区高速公路技术创新论坛论文集. 北京: 中国学术期刊电子杂志出版社, 2012. (DENG Yong-feng, XIE Yong-gui, WANG Yihong, et al. Measurement technology of specific surface area[C]// Proceedings of the 14th Annual Meeting of China Association for Science and Technology, 21st parallel sessions: Technology Innovation of Mountain Road Forum. Beijing: China Academic Journal Electronic Publishing House, 2012. (in Chinese))
- [4] CARTER D L, HEILMAN M D, GONZALEZ C L. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals[J]. *Soil Science*, 1965, **100**(5): 356 - 360.
- [5] 周芳琴, 罗鸿禧. 乙二醇乙醚法测定土壤的比表面积[J]. *岩土工程学报*, 1984, **6**(5): 92 - 95. (ZHOU Fang-qin, LUO Hong-xi. Measurement of soil SSA by glycol ether[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 1984, **6**(5): 92 - 95. (in Chinese))
- [6] SANTAMARINA J C, KLEIN K A, WANG Y H, et al. Specific surface: determination and relevance[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2002, **39**: 233 - 241.
- [7] DANIELS J L, INYANH H I, BROCHU Jr M. Specific surface area of barrier mixtures at various outgas temperature[J]. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 2004, **130**(8): 867 - 872.
- [8] ARNEPALLI D N, SHANTHAKUMAR S, RAO B Hanumantha, et al. Comparison of methods for determining specific-surface area of fine-grained soils[J]. *Geotechnical and Geological Engineering*, 2008, **26**: 121 - 132.
- [9] TULLER M, OR D. Water films and scaling of soil characteristic curves at low water contents[J]. *Water Resources Research*, 2005, **41**(9): 319 - 335.
- [10] 谭罗荣, 张梅英, 邵梧敏, 等. 风干含水率 W65 用作膨胀土判别分类指标的可行性研究[J]. *工程地质学报*, 1994, **2**(1): 15 - 26. (TAN Luo-rong, ZHANG Mei-ying, SHAO Wu-min, et al. The practicability research on use of air drymoisture content W65 as identification index of the swelling soil[J]. *Journal of Engineering Geology*, 1994, **2**(1): 15 - 26. (in Chinese))
- [11] GB/ T50123—1999 土工实验方法标准[S]. 1999. (GB/ T50123—1999 Standard for soil test method[S]. 1999. (in Chinese))
- [12] GB/T14684—201 建设用砂[S]. 2012. GB/T14684—201 建设用砂[S]. 2012. (GB/T14684 — 201 Sand for Construction[S]. 2012. (in Chinese))
- [13] EN933—9 Tests for geometrical properties of aggregates-part 9: assessment of fines-methylene blue test[S]. 2009.
- [14] SDS 01—79 土工试验规程[S]. 北京: 水利出版社, 1981. (SDS 01—79 Specification of soil test[S]. Beijing: China Water & Power Press, 1981. (in Chinese))
- [15] 谭罗荣, 孔令伟. 特殊岩土工程土质学[M]. 北京: 科学出版社, 2006. (TAN Luo-rong KONG Ling-wei. *Geotechnical engineering behavior of special rock and soil*[M]. Beijing: Science Press, 2006. (in Chinese))
- [16] THENG B K G, RISTORI G G, SANTI C A, et al. An improved method for the determining the specific surface areas of topsoils with varied organic matter content, texture and clay mineral composition[J]. *European Journal of Soil Science*, 1999, **50**: 309 - 316.
- [17] YUKSELEN Y, KAYA A. Comparison of methods for determining specific surface area of soils[J]. *Journal of Geotechnical And Geoenvironmental Engineering*, ASCE, 2006, **132**(7): 931 - 936.
- [18] YELIZ Y, ABIDIN K. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils[J]. *Engineering Geology*, 2008, **102**: 38 - 45.
- [19] MATEJ M, ALENKA M, ANA M, et al. A comparison of methods used to characterize the soil specific surface area of clays[J]. *Applied Clay Science*, 2013(83/84): 144 - 152.
- [20] LOCAT J, LEFEBVRE G, BALLIVY G. Mineralogy, chemistry, and physical properties interrelationships of some sensitive clays from eastern Canada[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 1984, **21**: 530 - 540.
- [21] BOJANA D, STANISLAV S. Atterberg limits in relation to other properties of fine-grained soils[J]. *ACTA Geotechnica Slovenica*, 2013, **10**(2): 4 - 13.
- [22] BOJANA D, LUDVIK T. Liquid limit and specific surface of clay particles[J]. *Geotechnical Testing Journal*, 2004, **27**(6): 580 - 584.