

DOI: 10.11779/CJGE201710009

# pH值对桂林红黏土界限含水率的影响及其机理分析

李善梅<sup>1, 2</sup>, 刘之葵<sup>\*1, 2</sup>, 蒙剑坪<sup>1, 2</sup>

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

**摘要:** 液塑限是影响黏土抗渗透、抗冲切、抗冲刷、抗侵蚀、抗剪切的重要因素之一。为研究红黏土的界限含水率的影响因素及其作用机理, 对不同 pH 值溶液作用下红黏土的液塑限进行测试。试验结果表明, 酸性溶液中, 随着 pH 值的减小, 红黏土塑限降低, 液限与塑性指数则先降低后增大; 碱性溶液中, 随 pH 值的增大, 塑限、液限均表现为先减小后增大, 塑性指数表现为折线变化。经分析表明, 传统的扩散层厚度影响因素及双电层理论均不适用于分析不同 pH 值条件下的桂林红黏土稠度界限。根据相同土的液塑限对应电势一定的原则, 在双电层模型的基础上, 提出双电层结构模型定性分析红黏土稠度界限的方法。基于传统双电层理论, 考虑多种成分溶液作用下, 推导了适合桂林红黏土在酸碱液作用下的扩散层厚度计算公式, 弥补常规扩散层厚度计算公式仅适用于对称电解质溶液作用的恒定电荷黏土的不足。

**关键词:** 液塑限; 双电层; 扩散层厚度; 红黏土; 桂林

**中图分类号:** TU442; P642      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-4548(2017)10-1814-09

**作者简介:** 李善梅(1983-), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事岩土工程方面的研究。E-mail: 63719794@qq.com。

## Effect of pH value on boundary water content of red clay in Guilin and its mechanism

LI Shan-mei<sup>1, 2</sup>, LIU Zhi-kui<sup>1, 2</sup>, MENG Jian-ping<sup>1, 2</sup>

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Mechanics and Geotechnical Engineering, Guilin 541004, China)

**Abstract:** The liquid and plastic limits are the important factors to reflect the penetration resistance, anti-erosion and anti-shear of soils. The liquid ad plastic limits of the red clay in Guilin soaked in the acid and alkali solutions are tested to study its influencing factors and mechanism of boundary water content. The test results show that the plastic limit decreases and the liquid limit or plastic index decreases and then increases with the decrease of pH value in the acid solution. The liquid limit or plastic limit decreases and then increases, and the plasticity index exhibits change of fold line with the increase of pH value when soaked in the alkaline solution. It is shown that the influencing factors of the traditional diffusion layer thickness and the electric double layer theory are not applicable to the analysis of the consistency limits of Guilin red clay with different pH values. It is assumed that the liquid or plastic limit of the same soil has the determined potential. The qualitative analysis method on the consistency of red clay is proposed based on the double layer model. The formula for calculating the diffusion layer thickness of the red clay in Guilin soaked in the acid and alkali solutions is derived by considering the effects of various components of solution based on the traditional double layer theory. The new formula can make up for the deficiency that the conventional one is only applicable to the problem of the constant charge clay in the action of the symmetric electrolyte solution.

**Key words:** liquid and plastic limit; electric double layer; thickness of diffusion layer; red clay; Guilin

## 0 引言

红黏土在中国广泛分布, 具有黏粒含量高、液塑限高、孔隙比大等特点。液塑性是黏土最基本的物理性质指标之一, 反映土的入渗、抗冲、抗蚀、抗剪等情况<sup>[1]</sup>, 国内外不少岩土工作者研究了红黏土的液塑性。谭罗荣等<sup>[2]</sup>对贵阳红黏土扰动失水再恢复后试验,

发现红黏土的液塑限产生较大变化。朱要强<sup>[3]</sup>对比搓

基金项目: 国家自然科学基金项目(51169004); 广西自然科学基金创新团队项目(2012GXNSFGA06001); 广西岩土力学与工程重点实验室基金项目(2015-A-01)

收稿日期: 2016-07-07

\*通讯作者(E-mail: liuzhikui@126.com)

条法与联合测定法测试液、塑限值, 认为未经长期训练的人用搓条法得出的液塑限误差较大。夏小兵<sup>[4]</sup>得出灵山红黏土与云南、桂林、湖南、江西、四川红黏土液塑限相近。固硫渣掺量的增加, 塑性指数增大, 塑限先增大后减小, 液限无明显变化。莫百金等<sup>[5]</sup>通过掺入级配良好的砂砾改良红黏土液塑性, 随着砂砾掺入比增大, 液限、塑限均降低, 确定了符合路堤填筑规范要求的最佳掺入比。刘之葵等<sup>[6]</sup>研究发现随水泥含量与养护时间增长, 水泥红黏土液限略增大, 塑限明显提高, 塑性指数减小。红黏土“除铁”后, 液限、塑限明显降低<sup>[7]</sup>。Abdallah 等<sup>[8]</sup>研究表明黏土的液限与有机质含量存在正相关性。高岭土的塑性指数与黏粒吸附的阳离子有关<sup>[9]</sup>。酸污染后, 红黏土液塑限均降低, 且随酸浓度的增大, 液塑限减小; 污染时间对液塑性也有明显影响<sup>[10]</sup>; 随碱液浓度的增大, 红黏土液塑限、塑性指数均增大; 随污染时间的增长, 液塑限降低, 塑性指数影响不大<sup>[11]</sup>。目前关于红黏土液塑性的研究大部分集中在不同外部环境作用下液塑性变化规律的总结, 其影响因素以及机理鲜有报道。

桂林酸雨频率为 81%, 月平均 pH 值范围为 3.84~5.38<sup>[12]</sup>。1983 年, 桂林第二造纸厂发生岩溶塌陷, 检测发现该厂排放污水 pH 值小于 2<sup>[13]</sup>。化肥溶于水后表现出碱性, 耕地长期受到碱溶液污染。同时, 随着城市化进程的推进, 部分耕地成为建筑用地。桂林是典型红黏土地区, 土体中铝铁氧化物含量高, 在酸性或碱性环境下易发生一系列化学反应, 从而改变红黏土的物质成分及其工程特性<sup>[14~15]</sup>, 对地基基础工程带来不利影响。为研究桂林红黏土在酸性及碱性环境下液塑性的变化及其机理, 将红黏土试样在不同 pH 值的溶液中充分浸泡后分别进行液塑限试验。研究红黏土在酸性、碱性环境下的液塑限, 正确判断污染红黏土的稠度界限, 准确定义红黏土的工程分类, 提高地基承载力及抗剪强度的估算值, 对红黏土的理论研究及相关岩土工程问题的指导均有一定参考价值。

## 1 pH 值对红黏土液塑限的影响试验

红黏土试样来自桂林理工大学雁山校区, 本试验采用的是扰动样, 取样深度为地表以下 2~4 m。

### (1) 配置不同 pH 值溶液

利用蒸馏水、盐酸、氢氧化钠分别配置 pH 值为 0, 0.5, 1, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14 的溶液各 1L。土样风干并过 0.5 mm 筛, 称取 12 份过筛土样 250 g, 分别放入不同 pH 值的溶液中, 用玻璃棒充分搅拌, 浸泡 1 周, 浸泡过程中, 利用高精度 pH 试纸测试溶液 pH 值。pH 值随时间变化结果, 如图 1。

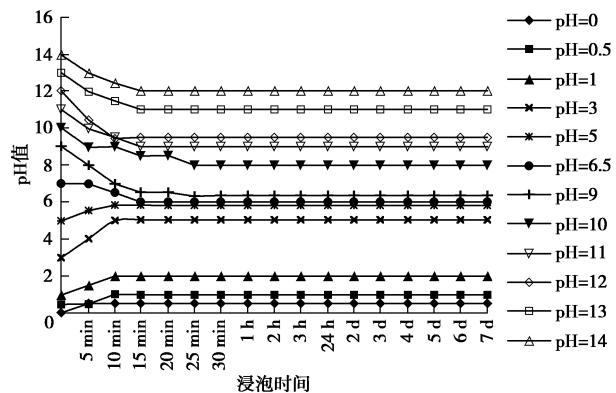


图 1 浸泡红黏土后溶液的 pH 值与时间的关系

Fig. 1 Relationship between pH values and time of solutions after being soaked by red clay

由图 1 可知, 浸泡红黏土后, 酸、碱溶液的 pH 值随时间发生变化, 但是很快趋于平稳, 稳定时间约 15 min。浸泡红黏土后, 酸、碱性溶液的 pH 值均发生不同程度的改变, 酸性溶液 pH 值上升, 碱性溶液 pH 值下降, 其结果如图 2。

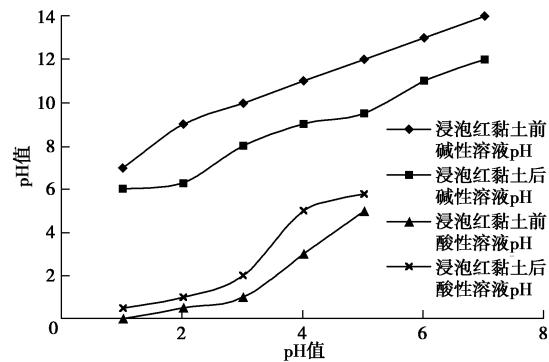


图 2 浸泡红黏土前后酸碱溶液 pH 值对照图

Fig. 2 Comparison of pH values of acid and alkali solutions before and after being soaked by red clay

### (2) 液塑限试验

将以上 12 份土样放入烘箱, 调至 105°C 将土样烘干, 研磨, 过 0.5 mm 筛。每份土样称取 200 g, 按土工试验方法标准 (GB/T50123—1999) 的要求, 采用液塑性联合测定法, 测试不同 pH 值条件下桂林红黏土的界限含水率。不同 pH 值条件下, 红黏土的界限含水率及塑性指数如图 3。

图 3 表明: ①酸、碱溶液对塑限的影响。不同浓度的酸、碱液均使红黏土塑限降低。随着酸性溶液浓度的增大, 桂林红黏土的塑限降低, 当 pH 值为 0 时, 塑限降低最多, 降幅达 31.68%; 随着碱性溶液浓度的增大, 红黏土塑限先降低后增大, 低浓度增大明显, 高浓度影响较小。②酸、碱溶液对液限的影响。不同浓度的酸碱液均使红黏土液限降低。随着酸、碱性溶液浓度的增大, 液限均呈现先降低后增大的趋势。在

pH值为1的酸性溶液与pH值为12的碱性溶液中,液限降低最多,分别降低32.39%,26.92%。③酸、碱溶液对塑性指数的影响。除pH值为10的氢氧化钠溶液使红黏土塑性指数升高外,不同浓度的酸碱溶液均使其降低。随着溶液浓度的增大,酸性、碱性溶液对塑性指数的影响均一致:随浓度增大,塑性指数先减小后增大。在pH值为1的酸性溶液与pH值为12的碱性溶液中,塑性指数降低最多,分别降低40.57%,42.87%。

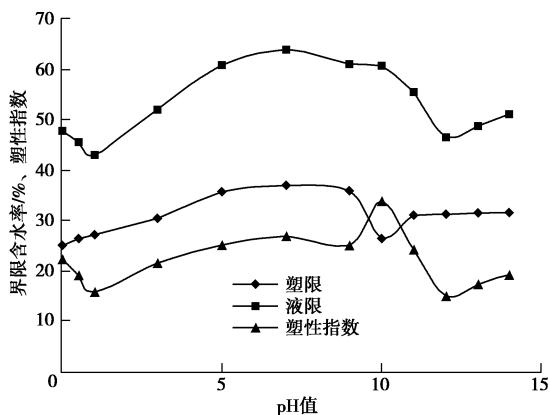


图3 不同pH值条件下红黏土界限含水率与塑性指数关系

Fig. 3 Moisture contents and plasticity indices of red clay soaked in solutions with different pH values

## 2 试验结果机理分析

### 2.1 水土化学作用分析

X衍射试验结果可知桂林红黏土矿物成分为:高岭石56.59%、三水铝石11.44%、针铁矿15.61%、石英12.45%<sup>[16-17]</sup>。根据光谱分析结果,桂林红黏土矿物中各种氧化物含量如表1所示。

桂林红黏土颗粒中含有大量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>及其水合物,其中,游离Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量达到78 g/kg,超过总Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的1/3<sup>[18]</sup>。游离Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等电pH值为7.1,游离Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等电pH值为8.1<sup>[18]</sup>,可以根据环境的pH值表现出带正电荷或者带负电荷。

游离Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为两性氧化物,可同时与酸性或碱性溶液反应。酸性溶液中发生如下反应:

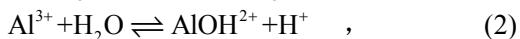
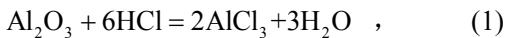
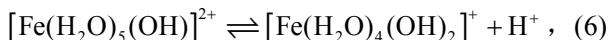
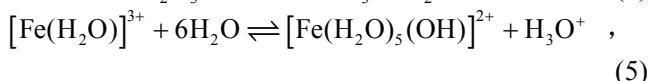
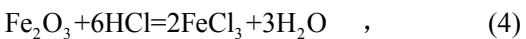


表1 桂林红黏土中氧化物含量

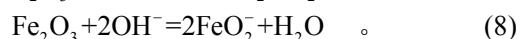
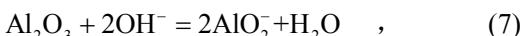
Table 1 Oxide contents of red clay in Guilin

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%
32.343	1.644	22.001	1.063	0.281	0.039	0.108	0.128	35.237	2.281

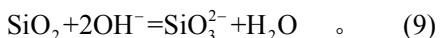
注:试验单位:桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室,X射线荧光光谱试验室,2016年1月。



游离Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在碱性溶液中发生如下反应:



SiO<sub>2</sub>化学性质稳定,不与盐酸反应。同时,游离SiO<sub>2</sub>呈絮凝状,有较大的比表面积,吸附能力强。SiO<sub>2</sub>的等电pH值为2,在2<pH<6的范围内带少量负电荷<sup>[18]</sup>。当溶液中H<sup>+</sup>浓度较高时,即pH<2时,一部分H<sup>+</sup>被负电荷黏土颗粒吸附进入双电层,另一部分被吸附能力强的游离SiO<sub>2</sub>吸附,而使SiO<sub>2</sub>表现为正电性。SiO<sub>2</sub>可与碱性溶液发生化学反应。SiO<sub>2</sub>与NaOH溶液发生以下反应,表现出负电性:



桂林红黏土属于可变电荷土壤的范畴。可变电荷土壤吸附阳离子不取决于净阴离子,而取决于阴离子;可变电荷土壤吸附阴离子不取决于净阳离子,而取决于阳离子<sup>[19]</sup>。可以推断桂林红黏土中可能同时存在正、负双电层结构,笔者曾对比分析0.1 mol/L NaCl溶液浸泡红黏土前后Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>的含量,发现桂林红黏土同时吸附Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>。由于Cl<sup>-</sup>不发生专性吸附与配位吸附,说明红黏土中正负双电层同时存在。当pH<2时,红黏土中游离氧化物均带正电荷;当2<pH<7.1时,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>带正电, SiO<sub>2</sub>带少量负电;当7.1<pH<8.1时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>带正电, SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>带负电; pH>8.1时,红黏土中游离氧化物均带负电荷。综上所述,当pH<8.1时,红黏土中形成正负双电层共存体系;当pH>8.1时,红黏土矿物及其游离氧化物均带负电,形成表面电势增大的负双电层结构。

### 2.2 传统方法分析pH值对红黏土可塑性影响

#### (1) 基于传统的扩散层理论分析

塑限与液限是表征黏土工程性质的两个重要指标,塑性指数的大小取决于液限与塑限之差,反映了黏土可塑性的强弱。黏土可塑性的强弱取决于土粒外围扩散层弱结合水。扩散层愈厚,弱结合水含量愈多,I<sub>P</sub>愈大,土的可塑性愈强。因此,影响扩散层的因素即为影响黏土可塑性的因素,包括黏土的矿物成分、



颗粒形状和大小、溶液的化学成分、浓度和pH值<sup>[20]</sup>。根据传统的黏土可塑性影响因素理论可知:①黏土的可塑性受矿物自身性质的影响。层状结构矿物才具有塑性;黏土颗粒越小、分散度越高、比表面积越大、亲水性越强,其扩散层越厚,可塑性越高;有机质含量与黏土的可塑性成正比例关系。②溶液化学成分。溶液中可被选择吸附的离子浓度越大,热力学电位越高,扩散层越厚;反之,扩散层越薄。③反号离子化学成分和浓度决定扩散层的厚度和结合水的数量。黏土的可塑性与反号离子价位、浓度成反比例关系。高价离子或同价离子中水合离子半径小的离子使扩散层变薄,结合水的数量减少,可塑性降低;反号离子浓度增大,扩散层变薄,可塑性减弱。④溶液的pH值与黏粒矿物的等电pH值之差越大,热力学电位和电动电位越高,土的可塑性越强。

在本次试验中,选用的红黏土均取自同一地方,黏土矿物成分、粒度形状和大小均认为一致,故仅分析在不同pH值溶液作用下,溶液的化学成分、浓度和pH值对桂林红黏土可塑性的影响。

a) 溶液化学成分和浓度的影响。红黏土中氧化物与酸性溶液反应后,溶液中主要含有 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al(OH)}^{2+}$ 、 $\text{Al(OH)}_2^+$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ 等。谢尔诺夫研究结果表明,土壤对各种形态的铝离子和氢离子吸附能力的顺序是: $\text{Al(OH)}^{2+}>\text{Al(OH)}_2^+>\text{Al}^{3+}>\text{H}^+$ <sup>[20]</sup>。根据黏粒选择性吸附的原理,铁、铝水合离子优先被红黏土吸附。可选择性离子浓度随pH值的降低而增加,但塑性指数并非连续增大,而是先降低后增加。这一现象可解释为:黏土矿物带负电,游离氧化物与 $\text{H}^+$ 反应生成的铁、铝水合离子部分被负电荷吸附,热力学电位降低,扩散层变薄,塑性指数降低;随着 $\text{H}^+$ 浓度的增加,可选择性吸附离子浓度增大,热力学电位增加,扩散层增厚,塑性指数增大。红黏土与碱性溶液反应后,溶液中存在 $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{FeO}^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 等。随着 $\text{OH}^-$ 浓度的增大,可选择吸附离子浓度增大,热力学电位增大,但塑性指数变化无规律,与理论规律相悖。

b) 溶液中反号离子成分和浓度对可塑性的影响。酸碱溶液浸泡的红黏土孔隙中,反号离子分别为 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ ,其浓度随着酸碱溶液浓度的增大而增大,即与作用前酸碱溶液中 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 浓度成正比例关系。在此用 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 浓度表征溶液中反号浓度。反号离子浓度、塑性指数的关系如图4。

由图4可知:当 $1 < \text{pH} < 7$ 时,塑性指数均随着离子浓度的降低而增大,符合塑性指数与离子浓度成反比例关系的规律;当 $\text{pH} < 1$ 时,塑性指数与离子浓度成正相关,与上述规律相悖。碱性溶液中,随着pH

值的增大,反号离子浓度增大,塑性指数未呈减小的趋势,而是表现为折线变化。综上所述,当 $\text{pH} < 1$ 及 $\text{pH} > 7$ 时,桂林红黏土的塑性指数与离子浓度变化缺乏负相关性,与传统理论的塑性指数随反号离子浓度增加而减小的规律不符。

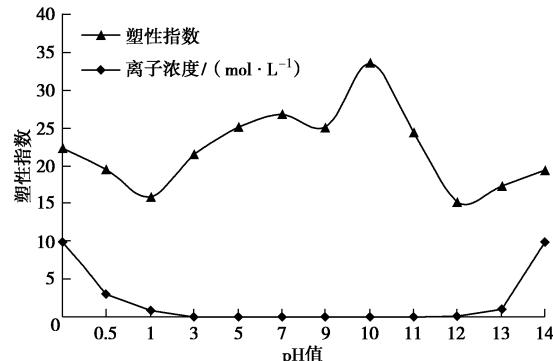


图4 不同pH值条件下塑性指数与离子浓度对照图

Fig. 4 Comparison of plasticity index and ion concentration under different pH values

桂林红黏土的净电荷零点为3.5<sup>[21]</sup>,即等电pH值为3.5。为方便表述,以下将溶液pH值与黏土矿物的等电pH值的差值简称为pH差值。计算各溶液与红黏土pH差值,结果如图5。

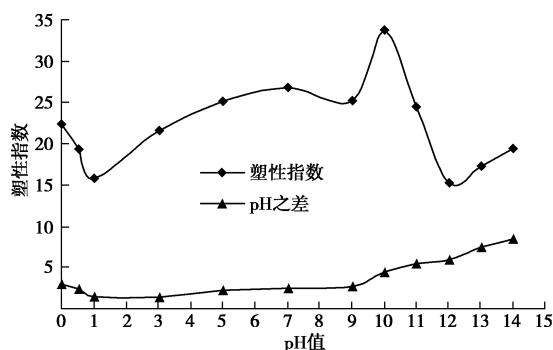


图5 塑性指数与pH值差值对照图

Fig. 5 Comparison of plasticity index and difference of pH values of solutions and zero net charge of red clay

由图5可知:当 $\text{pH} < 1$ 时,随pH值的增大,pH差值减小,塑性指数减小;当 $1 < \text{pH} < 7$ 时,随pH值的增大,pH差值增大,塑性指数增大;当 $\text{pH} > 7$ 时,随pH值增大,pH差值增大,塑性指数变化无明显规律。可见:当溶液 $\text{pH} < 7$ 时,pH差值与塑性指数成正比例关系,满足塑性指数随pH差值增大而增大的规律;当 $\text{pH} > 7$ 时,溶液pH值对塑性指数的影响不符合pH差值与塑性指数成正比例关系的规律。

综上所述,传统的扩散层理论仅能解释 $1 < \text{pH} < 7$ 条件下的桂林红黏土的可塑性的变化规律,不适用于 $\text{pH} > 1$ 或 $\text{pH} > 7$ 条件下桂林红黏土可塑性的分析。桂林

红黏土富含大量游离的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ ，导致桂林红黏土在不同的pH值环境中表现出不同的电性，红黏土表面所带电荷量以及电势的大小和符号也随之改变，增加桂林红黏土的复杂性以及分析难度。

### (2) 基于双电层理论的电动电势分析

由于永久负电荷产生于矿物生成过程，不受介质pH值和电解质浓度的影响。在酸性条件下，土壤所带正电荷增多，其中，部分正电荷被黏土矿物中永久负电荷吸附，另一部分以胶体形式吸附于土壤表面，使红黏土带正。由于桂林红黏土中正、负双电层结构共存，其表面电性受溶液pH值的影响。

由Gouy-Chapman扩散双电层理论可知，可变电荷体系的表面电荷密度 $\sigma_v$ 可由下式计算<sup>[22]</sup>：

$$\sigma_v = \left( \frac{2c \epsilon RT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh[1.15z(pH_0 - pH)] \quad (10)$$

式中  $Z$ 为平衡离子的价数； $\epsilon$ 为介电常数； $T$ 为温度； $R$ 为Boltzmann常数； $C$ 为离子浓度； $pH$ 为溶液的pH值； $pH_0$ 为黏土等电pH值； $\sinh$ 为双曲正弦函数， $\sinh(x) = (\exp(x) - \exp(-x))/2.0$ 。

表面电荷密度受电解质溶液浓度、pH值等因素的影响。浓度越大，pH值与 $pH_0$ 值相差越大，表面电荷密度越大。

恒电荷表面电荷密度 $\sigma_p$ ：

$$\sigma_p = \left( \frac{2c \epsilon RT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh\left(\frac{zF\varphi_0}{2RT}\right) \quad (11)$$

土壤表面总电荷密度 $\sigma$ <sup>[17]</sup>：

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_v \quad (12)$$

黏土颗粒电动电势 $\zeta$ <sup>[18]</sup>：

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon k} \quad (13)$$

双电层厚度 $1/k$ ：

$$k = \left( \frac{2e^2 N_A c z^2}{\epsilon RT} \right)^{1/2} \quad (14)$$

式中， $e$ 为电位电荷， $N_A$ 为阿佛加得罗常数。

将式(10)、(11)、(12)、(14)代入式(13)中得式(15)：

$$\zeta = \frac{RT}{z} (\pi N_A)^{-1/2} \left\{ \sinh[1.15z(pH_0 - pH)] + \sinh \frac{zF\varphi_0}{2RT} \right\} \quad (15)$$

式(15)可知，由Gouy-Chapman双电层理论推导出的电动电位正相关于pH值与 $pH_0$ 值差值、电荷价位。电动电位增大，扩散层增厚，塑性指数增大；反之，塑性指数减小。试验溶液由HCl与NaOH配置，溶液中离子价位均为1；溶液与红黏土反应，由于选择性吸附作用，反应生成的金属离子难以进入溶液中，故

认为试验过程中，溶液中离子价位相等。由图5可知，酸性条件下，桂林红黏土塑性指数随着pH与 $pH_0$ 差值成正相关关系，与式(15)相符；碱性条件下，随着pH与 $pH_0$ 差值增大，塑性指数呈折线发展，其规律不符合式(15)。

传统扩散层理论以及双电层理论均难以解释在不同pH值下，桂林红黏土液塑限的变化规律，因为传统理论是建立在均质、单一土体及溶液基础上，难以普遍用于分析复杂的自然条件下形成的土体。

## 3 分析 pH 值对桂林红黏土界限含水率影响机理的新方法

### 3.1 双电层结构模型定性分析

桂林红黏土的双电层结构随外界环境的改变而变化，无论pH值如何变化，桂林红黏土的双电层结构的性质和形式不会发生根本的改变。现利用双电层结构的特点，分析不同pH值条件下桂林红黏土液、塑限的变化。

Stern-Gouy Chapman双电层理论认为，扩散双电层可分为两层，一层为紧靠固体表面的Stern层，包括内Stern层与外Stern层。内Stern层是与固体表面直接连接的未水化的反号离子层；外Stern层是由水化反号离子组成，与扩散层相连，界面为Stern面，Stern面的位置取决于吸附离子的大小。另一层为扩散外层，由水化反号离子组成。固-液相之间存在一个滑动面，如图6。

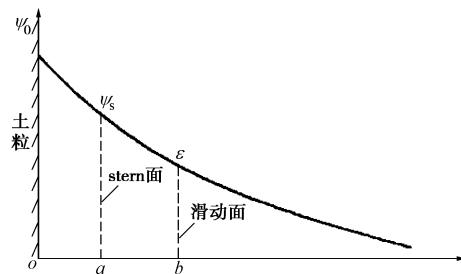


图 6 双电层结构示意图

Fig. 6 Schematic diagram of double electric layer structure

水分子依结合能的强弱排列在黏土颗粒周围，结合能越强，离黏粒越近，越难失去水分子，脱水温度也随之升高。试验表明，25℃~70℃脱去结合能力较弱的结合水与自由水，70℃~120℃脱去弱结合水，120℃~200℃脱去强结合水，100℃~120℃脱去结合水的比重比较少<sup>[23]</sup>。在此，笔者认为100℃~120℃脱去的是滑动面以内的弱结合水。标准土的含水率试验是在105℃~110℃条件下烘干，根据以上分析，所有弱结合水和未接触颗粒间的自由水均已烘干，但强结合水仍与土粒结合成一个整体，不被破坏。根据液塑

限的性质可知, 液限对应的含水率应该包含所有弱结合水与部分自由水, 塑限对应含水率仅占弱结合水的一部分。由于试验烘干温度一定, 即失水后某一稠度状态扩散层与土颗粒之间的结合能不变。假设土体均匀, 每个土颗粒外围被结合水均匀包裹, 可以推测在双电层结构中, 液限为电势为零的点到 Stern 界面内的含水率, 即为扩散层的含水率, 对应图 7 中 d 点; 塑限为扩散层中某一电势(使红黏土有塑性的临界点)的点到 stern 界面内的含水率, 假设使桂林红黏土具有塑限的电势为  $\varepsilon_1$ , 姑且称之为塑限电位, 对应图 7 中 c 点。塑限指数的大小取决于液塑限之差, 可见, 塑性指数小于扩散层内含水率, 塑性指数并非完全取决于扩散层的厚度。双电层结构与界限含水率的关系如图 7。

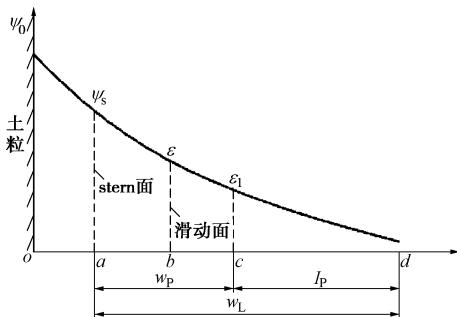


图 7 双电层结构与液塑性关系

Fig. 7 Relationship between structure of double electric layer and liquid or plastic limit

改变溶液的pH值不会改变双电层的结构, 但是会改变其性状, 从而导致黏土的工程地质性能发生变化。以下分析所指的pH值为溶液与红黏土作用稳定后的pH值。

### (1) 红黏土与酸性溶液作用

红黏土在酸性溶液中可能发生方程(1)~(6)的化学反应。

a)  $3.5 < \text{pH} < 6$  的条件。溶液中  $\text{H}^+$  含量较少, 与红黏土中部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  发生反应。溶液中离子浓度增大, 在渗透压力的作用下, 更多的阳离子进入 Stern 层, 电位曲线随 pH 值减小而下降, c, d 点左移, 液限、塑限、塑性指数减小。

b)  $2 < \text{pH} < 3.5$  的条件。由于桂林红黏土的等电 pH 值为 3.5, 当  $\text{pH} < 3.5$ , 红黏土中同时存在正、负双电层结构。由于负双电层由永久电荷产生, 不受 pH 值的影响, 假设红黏土中的负双电层结构已稳定, 故仅分析正双电层结构的影响。当  $2 < \text{pH} < 3.5$  时, 形成较小  $\psi_s$  的正电荷双电层结构, 反号离子为  $\text{Cl}^-$ , 电动电位  $\varepsilon$  减小, c, d 点分别左移至  $c_1$ ,  $d_1$  点, 塑限、液限均比原状土

降低。双电层结构如图 8 所示。

c)  $0.5 < \text{pH} < 2$  时, 红黏土与酸的作用同上分析。 $\text{pH} < 2$  时,  $\text{SiO}_2$  带正电, 红黏土中正电荷双电层结构中  $\psi_s$  明显增大, 同时, 由于离子浓度增大,  $\varphi_s$  增大,  $\varepsilon$  减小, 但由于阴离子浓度增大, 扩散层受到压缩,  $c_1$ ,  $d_1$  点分别左移至  $c_2$ ,  $d_2$  点, 红黏土综合表现为塑限、液限降低。如图 8。

d)  $\text{pH} \leq 0.5$  时,  $\text{H}^+$  浓度增大, 扩散层外侧的  $\text{Cl}^-$  受到溶液中  $\text{H}^+$  的影响, 削弱了正电荷双电层的吸引, 且随着与土粒距离的增大,  $\text{H}^+$  对  $\text{Cl}^-$  的作用增强, 导致电势在扩散层外层降低的速度减小,  $d_2$  点右移  $d_3$ , 液限增大; 同时, 溶液中的  $\text{Cl}^-$  浓度增加, 在渗透压力的作用下,  $c_2$  右移至  $c_3$ , 塑限降低, 塑性指数增大。双电层结构如图 8 所示。

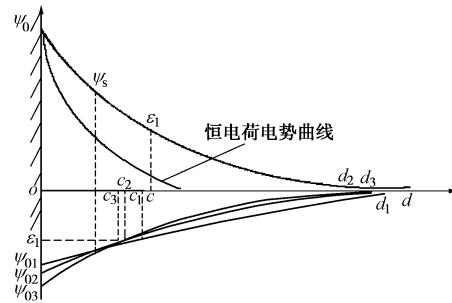


图 8 酸性条件下桂林红黏土液塑限示意图

Fig. 8 Schematic diagram of liquid or plastic limit of red clay of Guilin under acidic condition

### (2) 红黏土与碱性溶液作用

在碱性环境中,  $\text{OH}^-$  与游离的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生反应, 如方程(7)~(9), 带负电。在碱性环境中, 由于选择性吸附作用, 土颗粒表面负电荷增多, 电势增大。

a)  $6 < \text{pH} < 8$  时, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的等电 pH 值为 8.1 左右, 在  $\text{pH}=8$  时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不带电或带少量正电荷,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  带负电, 土颗粒表现负电荷增多,  $\psi_0$  增大, 电解质溶液中阳离子浓度增大,  $\varepsilon$  减小, c 点左移至  $c_1$ , 塑限减小, 电势曲线下降比较快, 扩散层厚度变薄, d 点左移  $d_1$ , 液限减小。双电层结构如图 9 所示。

b)  $8 < \text{pH} < 9.5$ , 游离  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  均带负电,  $\psi_0$ ,  $\psi_s$ ,  $\varepsilon$  明显增大, 电位曲线上升, c 点右移至  $c_2$ , 塑限增大, 溶液浓度增大, 扩散层厚度变薄, d 点左移至  $d_2$ , 液限减小。双电层结构如图 9 所示。

c)  $\text{pH} \geq 9.5$ , 反应同上。由于  $\text{OH}^-$  浓度较大, 溶液中  $\text{OH}^-$  对双电层中反号离子  $\text{Na}^+$  的静电作用, 削弱了固定层对  $\text{Na}^+$  的吸附作用, 降低扩散层中电位曲线的下降速度,  $d_2$  右移至  $d_3$ , 液限增大, 塑性指数增大。双电层结构如图 9 所示。

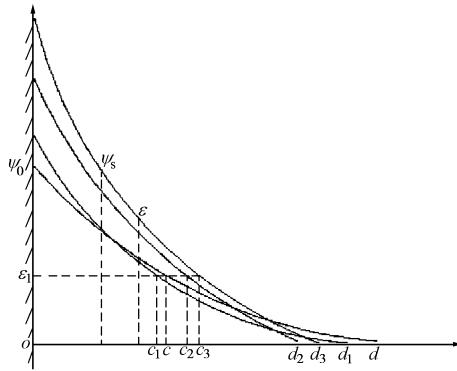


图 9 碱性条件下桂林红黏土液塑限示意图

Fig. 9 Schematic diagram of liquid or plastic limit of red clay in Guilin under alkali condition

以上基于双电层结构模型分析桂林红黏土在酸、碱性环境中液塑限的影响。该模型中，利用塑限、液限的电势恒定的原理，适用于可变电荷黏土的液塑限的定性分析。结合以上分析可知：桂林红黏土塑限受表面电势与溶液中反号离子浓度的共同作用，表面电势越大，反号离子浓度越大，塑限越小，反之，塑限越大；液限主要影响因素是溶液浓度与离子类型，反号离子浓度越大，液限越小，反之，液限越大；溶液中同号离子的存在会削弱反号离子的影响，使液限增大。扩散层的厚度，即塑性指数由表面电势、溶液中正、反号离子的类型和浓度共同决定。

### 3.2 可变电荷黏土扩散层厚度计算理论

常规的扩散层厚度计算公式是基于溶液中仅有一种对称型电解质推导所得，无法解释化学成分复杂的桂林红黏土扩散层厚度变化。现基于传统的扩散层厚度计算公式，考虑多成分溶液，推导可变电荷扩散层厚度计算公式。采用Gouy-Chapman双电层理论假设：①质点表面是无限大的平面，表面电荷分布均匀；②扩散层中的反离子是点电荷，并按Boltzmann公式分布；③溶剂的介电常数到处相同。

设粒子表面电势为 $\varphi_0$ ，扩散层某点出的电势为 $\varphi$ ，第*i*种阴离子的价位和浓度分别为 $y_i$ ， $b_i$ ，第*j*种阳离子的价位和浓度分别为 $z_j$ ， $c_j$ ； $n^+$ 为阳离子总数， $n^-$ 为阴离子总数， $n_i^+$ 为第*i*种阳离子数， $n_i^-$ 为第*i*种阴离子数， $n_{0i}$ 为溶液中第*i*种离子的单位体积内离子数， $e$ 是电荷电位， $R$ 为Boltzmann常数。在土粒周围阴阳离子数量的分布表达式如下：

$$\left. \begin{aligned} n^- &= \sum_i n_i^- = \sum_i n_{0i} \exp\left(\frac{-y_i e \varphi}{RT}\right) \\ n^+ &= \sum_j n_j^+ = \sum_j n_{0j} \exp\left(\frac{-z_j e \varphi}{RT}\right) \end{aligned} \right\} . \quad (16)$$

土粒周围离子浓度分布见图10。

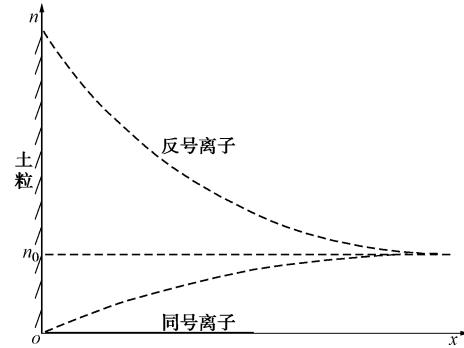


图 10 土粒表面同号离子、反号离子浓度分布图

Fig. 10 Distribution of soil particle surface with same number ion and counter ion concentration

在距离土粒表面 $x$ 处的单位体积内电荷密度 $\rho$ 为  

$$\rho = \sum_i z_i e n_i$$

$$= \sum_j z_j e n_{0j} \exp\left(\frac{-z_j e \varphi}{RT}\right) - \sum_i y_i e n_{0i} \exp\left(\frac{-y_i e \varphi}{RT}\right) . \quad (17)$$

由电化学的poisson方程得

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} . \quad (18)$$

由于假设离子只在 $x$ 方向扩散，所以

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0; \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad \text{即} \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} . \quad (19)$$

式(17)代入式(19)得

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \left[ \sum_i y_i n_{0i} \exp\left(\frac{-y_i e \varphi}{RT}\right) - \sum_j z_j n_{0j} \exp\left(\frac{-z_j e \varphi}{RT}\right) \right] , \quad (20)$$

当 $x$ 为扩散层的最外层时， $\varphi \rightarrow 0$ ，上式可以简化为  

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \left[ \sum_i y_i n_{0i} \left( 1 - \frac{y_i e \varphi}{RT} \right) - \sum_j z_j n_{0j} \left( 1 - \frac{z_j e \varphi}{RT} \right) \right] . \quad (21)$$

由于土粒呈电中性，应满足

$$\sum_j z_j e n_{0j} - \sum_i y_i e n_{0i} = 0 . \quad (22)$$

所以式(21)可简化为

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon R T} \left( \sum_j z_j^2 n_{0j} - \sum_i y_i^2 n_{0i} \right) \varphi = \kappa^2 \varphi , \quad (23)$$

扩散层的厚度 $1/k$ 应该是

$$k^{-1} = \left[ \frac{4\pi e^2}{\varepsilon R T} \left( \sum_j z_j^2 n_{0j} - \sum_i y_i^2 n_{0i} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} . \quad (24)$$

假设阳离子为反号离子，用下标 $f$ 表示；阴离子为同号离子，用下标 $t$ 表示，则式(24)改为

$$k^{-1} = \left[ \frac{4\pi e^2}{\varepsilon R T} \left( \sum_j z_f^2 n_{f0j} - \sum_i y_t^2 n_{t0i} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} . \quad (25)$$

由式(25)可知, 可变电荷体系中扩散层的厚度同时受到溶液中反号、同号离子的价位与浓度的影响。与反号离子的浓度、价位呈负相关关系, 与同号离子的价位与浓度呈正相关关系。试验结果表明: ①在酸性溶液中, 随着pH值的减小, 反号离子 $\text{Cl}^-$ 浓度增大, 塑性指数降低; 当pH值减小到一定值时, 溶液中 $\text{H}^+$ 增加, 即同号离子增加, 塑性指数增加; ②在碱性溶液中, 随着pH值的增大, 反号离子( $\text{Na}^+$ )增大, 塑性指数降低; 当pH值增大到一定值时, 溶液中 $\text{OH}^-$ 增加, 即同号离子增加, 塑性指数增加。试验结果与式(25)吻合。

## 4 结 论

本文通过开展液塑性试验, 研究桂林红黏土分别在酸性、碱性条件下的稠度界限, 得到以下结论:

(1) 酸碱溶液使红黏土的液限、塑限降低。酸性溶液中, 随着pH值的减小, 红黏土塑限降低, 液限与塑性指数则先降低后增大; 碱性溶液中, 随pH值的增大, 塑限、液限均表现为先减小后增大, 塑性指数表现为折线变化。

(2) 桂林红黏土塑限受表面电势与溶液中反号离子浓度的共同作用, 表面电势越大, 反号离子浓度与价位越大, 塑限越小; 液限主要影响因素是溶液浓度与离子类型, 反号离子浓度与价位越大, 液限越小; 同号离子的存在会削弱反号离子的影响。

(3) 传统的扩散层理论及双电层理论难以用于分析不同pH值作用下桂林红黏土的液塑限变化规律。

(4) 根据液、塑限的性质, 假设同一类土液限、塑限所对应电势恒定, 基于双电层理论, 提出利用双电层结构定性分析桂林红黏土塑限、液限的模型。

(5) 基于传统的双电层理论, 考虑多成分溶液作用, 提出了适合桂林红黏土扩散层厚度计算公式, 并结合本次试验进行可行性验证, 可供类似的红黏土液塑性分析借鉴。

## 参考文献:

- [1] 庄雅婷, 黄炎和, 林金石, 等. 崩岗红土层土壤液塑限特性及影响因素研究[J]. 水土保持研究, 2014, 21(3): 208 - 216. (ZHUAN Ya-ting, HUANG Yan-he, LIN Jin-shi, et al. Study on plastic limit characteristics and influencing factors of soil fluid in the post-collapse red soil layer[J]. Research on Soil and Water Conservation, 2014, 21(3):208 - 216. (in Chinese))
- [2] 谭罗荣, 孔令伟. 某类红黏土的基本特性与微观结构模型[J]. 岩土工程学报, 2001, 23(4): 458 - 262. (TAN Luo-rong, KONG Ling-wei. Fundamental property and microstructure model of red clay[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2001, 23(4): 458 - 262. (in Chinese))
- [3] 朱要强. 贵州红黏土工程分类及土质研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2008. (ZHU Yao-qiang. Classification and soil quality of red clay in Guizhou[D]. Guiyang: Guizhou University, 2008. (in Chinese))
- [4] 夏小兵. 海口灵山红黏土工程特性研究[D]. 海口: 海南大学, 2010. (XIA Xiao-bing. Study on engineering properties of red clay in Lingshan of Haikou[D]. Haikou: Hainan University, 2010. (in Chinese))
- [5] 莫百金, 李跃军. 砂砾改良高液限红黏土的试验研究[J]. 公路, 2008(8): 226 - 229. (MO Bai-jin, LI Yue-jun. Experimental study on improving high liquid limit red clay with sand and gravel[J]. Highway, 2008(8): 226 - 229. (in Chinese))
- [6] 刘之葵, 邱晓娟, 雷轶. 水泥改良桂林红黏土的试验研究[J]. 公路工程, 2016, 41(1): 6 - 9,19. (LIU Zhi-kui, QIU Xiao-juan, LEI Yi. Experimental study on cement modified red clay in Guilin[J]. Highway Engineering, 2016, 41(1): 6 - 9,19. (in Chinese))
- [7] 王继庄. 游离氧化铁对红黏土工程特性的影响[J]. 岩土工程学报, 1983, 5(1): 147 - 156. (WANG Ji-zhuang. Effect of free iron oxide on the engineering properties of red clay[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1983, 5(1): 147 - 156. (in Chinese))
- [8] ABDALLAH I H M, AHMED S A, OSAMA T A S. Effects of organic matter on the physical and the physicochemical properties of an illitic soil[J]. Applied Clay Science, 1999, 14(5): 257 - 278.
- [9] TONE K, KAMORI M, SHIBASAKI Y. Adsorbed cations and water film thickness on the kaolinitic clay surface[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1993, 101(12): 1395 - 1399.
- [10] 伯桐震. 酸污染红土的宏微观特性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012. (BAI Tong-zhen. Study on the macro and micro characteristics of acid contaminated red soil[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2012. (in Chinese))
- [11] 任礼强. 碱污染红土的宏微观特性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014. (REN Li-qiang. Study on the macro and micro characteristics of alkalinity contaminated red soil[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2014. (in Chinese))
- [12] 钱建平, 张力, 迟占东, 等. 桂林市酸雨的时空分布及

- [J]. 地球科学进展, 2012, 27(增刊 1): 390 - 392. (QIAN Jian-ping, ZHANG Li, CHI Zhan-dong, et al. Temporal and spatial distribution of acid rain and mercury pollution in Guilin City[J]. Advances in Earth Sciences, 2012, 27(S1): 390 - 392. (in Chinese))
- [13] 刘之葵, 梁金城. 岩溶区溶洞及土洞对建筑地基的影响 [M]. 北京: 地质出版社, 2006: 39. (LIU Zhi-kui, LIANG Jin-cheng. Influence of karst cave and soil cave in karst area on building foundation[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 39. (in Chinese))
- [14] 孙重初. 酸液对红黏土物理力学性质的影响[J]. 岩土工程学报, 1989, 11(4): 89 - 93. (SUN Chong-chu. The impact of physical and mechanical properties on red clay caused by acid solution[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1989, 11(4): 89 - 93. (in Chinese))
- [15] 顾季威. 酸碱废液侵蚀地基土对工程质量的影响[J]. 岩土工程学报, 1988, 10(4): 72 - 78. (GU Ji-wei. The impact of project quality because of the foundation soil erosion of acid waste liquid[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1988, 10(4): 72 - 78. (in Chinese))
- [16] 孙德安, 高游, 刘文捷, 等. 红黏土的土水特性及其孔隙分布[J]. 岩土工程学报, 2015, 37(2): 351 - 356. (SUN De-an, GAO You, LIU Wen-jie, et al. Soil water characteristics and pore distribution[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2015, 37(2): 351 - 356. (in Chinese))
- [17] 吕海波, 曾召田, 尹国强, 等. 广西红黏土矿物成分分析 [J]. 工程地质学报, 2012, 20(5): 651 - 656. (LÜ Hai-bo, ZENG Zhao-tian, YIN Guo-qiang, et al. Analysis of mineral composition of red clay in Guangxi[J]. Journal of Engineering Geology, 2012, 20(5): 651 - 656. (in Chinese))
- [18] 于天仁. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 16 - 22. (YU Tian-ren. Electrochemistry of variable charge soils[M]. Beijing: Science Press, 1993: 16 - 22. (in Chinese))
- [19] 张效年, 将能慧, 邵宗臣, 等. 土壤电化学性质的研究——红壤对离子的吸附特点与其电荷性质的关系[J]. 土壤学报, 1979, 16(2): 145 - 156. (ZHANG Xiao-nian, JIANG Neng-hui, SHAO Zong-chen, et al. Studies on electrochemical properties of soils—adsorption of ions by red soils in relation to the electric charge of the soil[J]. Actapedologica Sinica, 1979, 16(2): 145 - 156. (in Chinese))
- [20] 唐大雄. 工程岩土学[M]. 北京: 地质出版社, 1999: 35 - 36. (TANG Da-xiong. Engineering rock and soil science[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1999: 35 - 36. (in Chinese))
- [21] 赵安珍, 张效年. 氧化铝对红壤正、负电荷的影响[J]. 土壤学报, 1992, 29(4): 392 - 400. (ZHAO An-zhen, ZHANG Xiao-nian. Effect of alumina on the positive and negative charge of red soil[J]. Journal of Soil Science, 1992, 29(4): 392 - 400. (in Chinese))
- [22] 陈宗淇. 胶体化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984. (CHENG Zong-qi. Colloid chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1984. (in Chinese))
- [23] 袁建滨. 黏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 Jian-bing. Study on the characteristics and test methods of water in clay[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (in Chinese))