

DOI: 10.11779/CJGE201807013

高吸力段黏土水合机制及微观持水模型研究

黄伟¹, 刘清秉^{*2}, 项伟^{1,2}, 郎林智¹, 崔德山¹, 王菁莪²

(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: 采用水汽吸附法测定3种蒙脱土在高吸力段的持水特征曲线, 基于X射线衍射及BET吸附理论架构, 提出了两类水合概化模型并建立了阳离子交换量、比表面积等参数的计算方法。基于极低相对湿度范围段($RH<0.15$)持水能力只受控于层间阳离子水合的机理认识, 通过阳离子与水分子相互作用能量方程, 推导了极高吸力下($\psi>250\text{ MPa}$)持水曲线微观参数模型。研究表明: 层间阳离子水合能力的差异会导致蒙脱土吸附起始阶段呈现不同趋势, 对于低水合能阳离子交换土, 水分子首先吸附于黏土颗粒外表面, 之后随相对湿度增加逐渐进入层间吸附, 反之, 则直接进入层间离子水合阶段; 基于BET曲线计算的阳离子交换量、比表面积值与实测值之间吻合较好, 构建的持水模型能够对文献报道数据进行有效预测, 该模型可量化表征阳离子交换量、化合价、离子半径等微观参数对吸力势的影响程度。

关键词: 高吸力; 水汽吸附法; 阳离子交换量; BET理论; 水合机制; 持水模型

中图分类号: TU443 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2018)07-1268-09

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。

Hydration mechanism and microscopic water retention model of clay at high suction range

HUANG Wei¹, LIU Qing-bing², XIANG Wei^{1,2}, LANG Lin-zhi¹, CUI De-shan¹, WANG Jing-e²

(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 water retention curves of three montmorillonites are measured using the water vapor adsorption method at the high suction range. Two generalized hydration models and corresponding methods to predict the cation exchange capacity (CEC) and specific surface area (SSA) are proposed based on the XRD results and BET theory. Moreover, the microscopic water retention model at extremely high suction range ($\psi>250\text{ MPa}$) is derived from interaction energy between cation and water molecule dipole given that the retention capacity is affected merely by the interlayer cation hydration when RH is below 0.15. The results show that the hydration sequence of montmorillonite depends on the hydration energy of interlayer cation. For the cation with low hydration energy, the water absorbs firstly on external surface of clay tactoids followed by absorption into interlayer. Otherwise, the water absorbs directly within interlayer space. The predicted values of CEC and SSA agree well with the measured ones, and the derived microscopic model, taking into account of the effect of CEC, cation valence and radius on the suction potential, can predict the suction value accurately upon comparison with the reported data in literatures.

Key words: high suction; water vapor adsorption; cation exchange capacity; BET adsorption theory; hydration mechanism; water retention model

0 引言

膨润土等高塑性黏土富含蒙脱石类黏土矿物, 具有强烈的亲水性和持水能力, 吸力可达数百兆帕以上。深层地质处置工程所用膨润土一般初始干密度高, 含水率低, 并且由于其低渗透性及核衰变产生的热能作用, 土体在长时间内处于高吸力状态^[1]。因此, 了解高吸力条件下土水特性是预测该类土强度、体变及构建水-力模型的基础。

针对“持水”和“水合”问题, 国内外学者开展了大量研究工作。在持水特性方面: 孙文静等^[2]探讨了吸力路径、初始孔隙比、应力历史及土结构对持水特性的影响; Ye等^[3]、Tang等^[4]、Jacinto等^[5]研究了

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: 2017-05-18

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

膨润土持水曲线的温度效应。在水合机制方面, Sposito 等^[6]指出, 在极低相对湿度(极高吸力)时, 黏土表面未形成统一的水分子膜, 而是呈“岛状”分布; Cases 等^[7-8]、Berend 等^[9]系统研究了不同类型阳离子蒙脱土的水化曲线, 分析了黏土外表面及层间水合随相对湿度的演化规律。

尽管学者们基于不同的研究视角对黏土的持水性状提出了诸多有价值见解, 但能够将宏观持水特征与微观水合机制进行关联分析则相对较少。在这一方面, Silva 等^[10]、Hatch 等^[11]尝试将 BET 吸附理论应用于高吸力黏土持水模型的构建, 然而 Mooney 等^[12]、Dios 等^[13]、Khorshidi 等^[14]研究表明, BET 模型对于高膨胀性黏土并不适用, 尤其在单层水分子吸附阶段($0.05 < RH < 0.35$), BET 曲线并不服从线性规律, 因而无法测算比表面积。Woodruff 等^[15]、Revil 等^[16]认为, 造成 BET 理论应用偏差的原因在于忽视了层间离子水合作用, 因此提出了阳离子交换量(CEC)归一化的 BET 概化模型, Akin^[17]采用该概化模型对 CEC 值相同但阳离子类型不同的蒙脱土持水曲线进行归一后, 却发现存在明显误差。总体上, 产生上述研究结论矛盾的原因, 在于对不同吸力范围内持水特性的机理因素尚缺乏清晰认识。鉴于此, 在前人已有成果基础上, 本文以天然蒙脱土和单一离子交换蒙脱土为对象, 进一步开展高吸力下蒙脱土水土作用机制研究, 分析层间阳离子对水合进程的影响规律, 从水合形态的演化角度提出 BET 方程的应用方法, 并尝试建立阳离子水合阶段的持水曲线微观参数模型。相关结果可为调控和利用水合粘土特殊物化性质及力学性质的理论研究和工程实践提供有益参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

所用天然蒙脱土为寿光蒙脱土(记为 SMT), XRD 表明, 土中蒙脱石矿物含量达 90%以上, 含少量石英杂质。采用 X 射线荧光分析(XRF)测得主要化学成分为: SiO₂, 61.52%; Al₂O₃, 16.62%; Fe₂O₃, 4.73%; MgO, 5.45%; CaO, 2.73%; Na₂O, 0.13%; K₂O, 0.11%。采用 BaCl₂缓冲液法测定其阳离子交换量(CEC), 并利用 ICP-OES 光谱仪对可交换阳离子成分进行分析, 结果如表 1 所示。可以看到, SMT 的层间交换阳离子以 Ca²⁺、Mg²⁺为主。取 3 g SMT 分别与 1 mol/L 的 NaCl 溶液及 0.5 mol/L 的 CaCl₂ 溶液进行充分离子交换反应, 以制备纯 Na 基及 Ca 基蒙脱土(分别记为 Na-SMT 和 Ca-SMT), 详细制样步骤可参考 Morodome 等^[18]。

表 1 CEC 和交换性阳离子分量

Table 1 CEC and exchangeable cation content (meq·g⁻¹)

交换阳离子含量	SMT
阳离子交换总量(CEC)	0.9300
K ⁺ 分量	0.0210
Na ⁺ 分量	0.0694
Ca ²⁺ 分量	0.6610
Mg ²⁺ 分量	0.1886
盐基总量	0.9399

1.2 试验方法

取一定量 SMT、Na-SMT、Ca-SMT 膏体状试样, 采用液氮进行冷冻风干处理, 得到松散粉末样, 之后装入 F-Sorb3400 吸附仪, 在 105℃条件下进行真空烘干 2 h 的预处理后, 开展 N₂ 吸附试验, 基于多点 BET 法对 $0.05 < P/P_0 < 0.35$ 段 N₂ 吸附数据进行拟合, 从而计算出 3 种土样的外比表面积, 分别为 68 m²/g(SMT), 76 m²/g(Na-SMT), 66 m²/g(Ca-SMT)。

采用 Autosorb-iQ 全自动气体吸附分析仪开展水汽吸脱附试验, 该仪器通过高精度相对湿度传感器对水汽分压 P/P_0 ($0 < P/P_0 < 0.98$) 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。样品的制作方法和前处理步骤与 N₂ 吸附试验相同, 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℃ ± 1℃。此外, 对于 Na-SMT 和 Ca-SMT, 在 $0 < P/P_0 < 0.98$ 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。

2 高吸力下持水特征及水合机制分析

2.1 蒙脱土持水特征曲线

相对水汽分压 P/P_0 (或相对湿度 RH)与吸力之间的关系可以采用 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 J/(mol·K); T 为热力学温度; V_w 为水的摩尔体积 ($V_w = 1.81 \times 10^{-5}$ m³/mol)。

根据式(1)可得到 3 种蒙脱土含水率随吸力变化曲线, 即持水特征曲线, 如图 1 所示。可以看到, SMT 与 Ca-SMT 的持水曲线变化趋势比较接近, 而 Na-SMT 与两者之间的差异较显著。3 种土样在物质成分上的区别是层间阳离子类型不同, 其中, SMT 的阳离子是 Ca²⁺基(见表 1), 与 Ca-SMT 相似。由此可见, 层间阳离子对持水状态有重要影响。Na-SMT 在 RH<0.8(吸附分支)及 RH<0.6(脱附分支)的持水量要低于 SMT 与 Ca-SMT, 而当相对湿度超过以上两个界限值后, Na-SMT 持水量则高于后两者。产生上述现象的

原因可能在于，不同吸力范围内，阳离子对黏土持水的影响方式不同。在高吸力段，阳离子自身水合是主要持水因素，由于 Na^+ 的水化半径、水合能及水分子配位数均小于 Ca^{2+} ，导致 Na-SMT 的持水量较低；随着阳离子水化的进行，晶层间距被打开， Ca^{2+} 因其附加尺寸和化合价高(电荷强)，使之与层间产生更强的吸附力而束缚晶层，导致水分子在层间吸附受到限制（一般情况下层间最多吸附 3 层水分子^[8]）。反之， Na^+ 与层间作用力弱，晶层可逐渐扩张直至完全分散，使得水分子能够持续进入层间。因此，在较低吸力段(相对湿度高)，Na-SMT 的持水量反而更高。

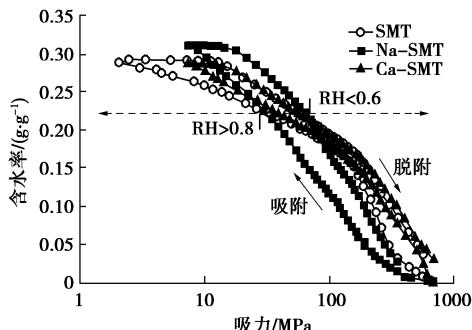


图 1 蒙脱土持水特征曲线 (20°C)

Fig. 1 Water retention curves of montmorillonites (20°C)

此外，可以看到 3 种土样的持水曲线均存在吸脱附滞后现象。文献[14, 17]报道的粉末状 Na 基、Ca 基膨润土的滞回效应与本次试验结果基本一致。有部分文献所采用的是“压实结构”的 Ca 基膨润土，如文献[2]，因此其测得的曲线滞回效应很不明显，而被近似认为是重合的。

3 种土样中，Na-SMT 的滞回环最大，Ca-SMT 最小，表明层间阳离子是产生吸、脱附状态差异的主要原因。在吸附过程中，土样初始含水率低，晶层间距小，阳离子对上下晶层的吸附力强，反之，在脱附过程，土样初始持水量高，层间距已充分扩张，阳离子与层间相互作用力很弱。正是由于吸、脱附阶段晶层内部受力状态的不对等，导致了水分子在阳离子、层间内表面等位置上的吸、脱附是不可逆的。其中吸附过程中阳离子水合以及晶层扩张所需能量更高，表现为同等吸力势变化条件下，土样持水量更低，从而引起吸、脱附曲线出现回滞现象。遵循这一思路，当阳离子对晶层束缚作用力越强(如 Ca^{2+})，水合过程中层间距变化越小，则吸、脱附阶段的层间受力状态差异则越小，回滞效应便越不明显，如 Ca-SMT。

2.2 高吸力段蒙脱土水合机制

图 2, 3 分别为吸湿过程中 Na-SMT、Ca-SMT 的 d_{001} 间距随相对湿度变化曲线，并引用了相关文献的报道结果^[8, 13, 19]，以进行比较分析。可以看到，本次试验曲线的整体趋势与已有研究是比较一致的。Na

蒙脱土的层间距随 RH 增加呈阶梯状变化，台阶之间的层间距差值约等于单层水分子直径 (2.7 \AA)，表明层间“步进式”地形成 1 层、2 层及 3 层以上水分子层，这一规律已被大量研究所证实^[7, 9, 13]。与 Na 蒙脱土不同，Ca 蒙脱土从吸附一开始，层间距就快速增大，当 RH 在 $0.25\sim0.45$ 范围时，层间已接近分布 2 层水合物 ($d_{001} \approx 15 \text{ \AA}$)，相对湿度进一步增加时，由于 Ca^{2+} 与晶层间较强的束缚力，使层间距始终维持在 2 层水分子厚度。Ca 蒙脱土的层间水合特征，进一步解释了在较高吸力范围其持水量大于 Na 蒙脱土，在较低吸力段持水量较 Na 蒙脱土反而更小的原因。

比较图 2, 3，可以发现不同蒙脱土的水合次序是不一致的。Na 蒙脱土在吸附起始阶段，层间距没有变化，当 $0 < \text{RH} < 0.15$ ， $\Delta d \approx 0 \text{ \AA}$ ，表明水分子仅在颗粒外表面吸附而未进入层间；对于 Ca 蒙脱土，在吸附初始阶段层间距连续快速增大，说明土样开始即进入层间水合状态。层间阳离子类型决定了蒙脱土的起始水合形式，具体来说，水分子进入层间的驱动力是阳离子水合作用，受离子半径、化合价及水化半径等因素影响，不同阳离子的结合水能力存在差异，一般为： Ca^{2+} (1580 kJ/mol) $>$ Na^+ (397 kJ/mol) $>$ K^+ (314 kJ/mol)^[20]。因此，对于 Ca 蒙脱土，由于 Ca^{2+} 很强的水合能，使得水分子开始便被吸入层间；反之， Na^+ 水合能低，吸附开始时，不能提供足够驱动力使水分子进入层间，而是首先在黏土颗粒的外表面吸附。

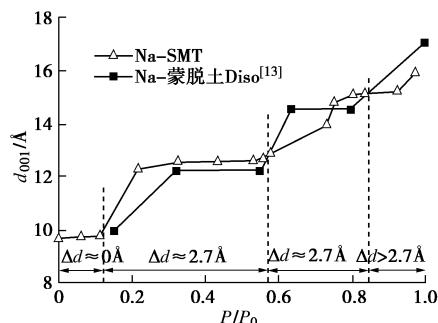


图 2 Na 蒙脱土 d_{001} 变化曲线

Fig. 2 Variation of d_{001} space with RH for Na montmorillonites

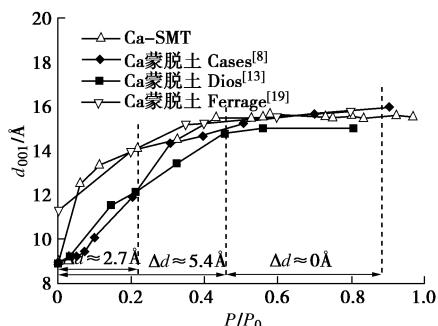


图 3 Ca 蒙脱土 d_{001} 变化曲线

Fig. 3 Variation of d_{001} space with RH for Ca montmorillonites

观察图 2, 3，可发现一个共同规律：进入层间吸

附时, d_{001} 曲线首先出现明显陡增, 之后层间距在一定 RH 范围内, 维持在恒定值。这一规律可能暗示了层间的水合次序, 即阳离子水合及内表面水合的先后。如前所述, 阳离子水合是驱动水分子进入层间的主要能量, 水分子首先被吸附在阳离子周围, 并逐渐形成离子“水化壳”, 在此过程中, 晶层间距被撑开, 对应于 d_{001} 曲线的陡增。当阳离子水合完成后, 水分子只吸附于层间基面位置或填充水合离子的空隙, 直至与离子“水化壳”共同构成完整的单水分子层 (Ca^{2+} 为双水分子层), 显然, 在后一阶段, 层间距将保持不变。

综上所述, 对于高吸力段蒙脱土的水合机制, 可得到如下两点认识: ①阳离子水合能决定了吸附起始阶段是处于外表面水合还是直接进入层间水合; ②在层间水合时, 首先发生的是阳离子水合并伴随着层间距逐渐扩张, 之后水分子在晶层内表面位置吸附, 层间距保持稳定。

3 基于水合机制的 BET 模型应用探讨

3.1 基于 BET 曲线计算黏土表面物化参数的方法

固体表面的多层吸附通常采用 BET 方程分析描述, 其推导有两个基本条件: ①固体表面性质均匀, 即表面吸附位的能量分布均一; ②除第一层吸附热外, 其余各层的吸附热等于吸附质的液化热。方程式为

$$\frac{P}{v(P_0-P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

式中 P/P_0 为相对湿度; v 为标准状态气体吸附量; v_m 为单层分子吸附量; c 为吸附常数, 反映固体表面对第一层分子的吸附能。根据式(2), 若吸附曲线满足 BET 方程, 则以 $P/[v(P_0-P)]$ 对 P/P_0 作图可得到直线关系, 一般认为, 在 $0.05 < P/P_0 < 0.35$, 数据点能很好地拟合成直线^[21]。

图 4 为 Na-SMT 和 Cases 等^[7]的 Na 蒙脱土 BET 计算结果。可以看到, 数据点在 $0.05 < P/P_0 < 0.35$ 区段并非连续直线。产生这一现象的原因, 可能在于蒙脱土的吸附机制发生了变化, 根据 2.2 节的分析, Na 蒙脱土在此 P/P_0 范围, 吸附位置将从初始外表面转至晶层内部, 显然, 其吸附过程不满足 BET 方程要求在性质均一的固定表面上进行吸附的假定条件。

如图 4 所示, 两种 Na 蒙脱土的 BET 曲线形态非常一致, 在初始 $0.05 < P/P_0 < 0.1$ 段为直线, 之后呈不规则曲线变化, 当 P/P_0 增加至某一值后, 再次呈现近似线性的上扬趋势。BET 曲线在不同 P/P_0 范围内的变化特征, 暗示了蒙脱土吸附状态和水合机制的演化过程。将图 4 的 BET 曲线形态进行概化, 并与 2.2 节建立的水合机制进行关联, 如图 5 所示, 可以看到两者之间存在很好的对应关系, 具体来说: ①开始阶段

($P/P_0 < 0.1 \sim 0.2$), 水分子在黏土颗粒外表面吸附, 由于外表面吸附能量分布均匀, BET 曲线呈直线; ②外表面吸附完成后, 水分子进入层间发生阳离子水合, 由于吸附位、吸附能量发生变化, 导致 BET 数据点发生弯曲; ③阳离子水合完成后, 水分子开始在晶层基面位置吸附, 并逐渐形成完整的单层直至多层水分子。由于阳离子水合后, 层间已形成较连续的离子“水化壳”, 晶层内表面能量分布较均匀, 使得 BET 曲线再次呈现近似直线上扬。

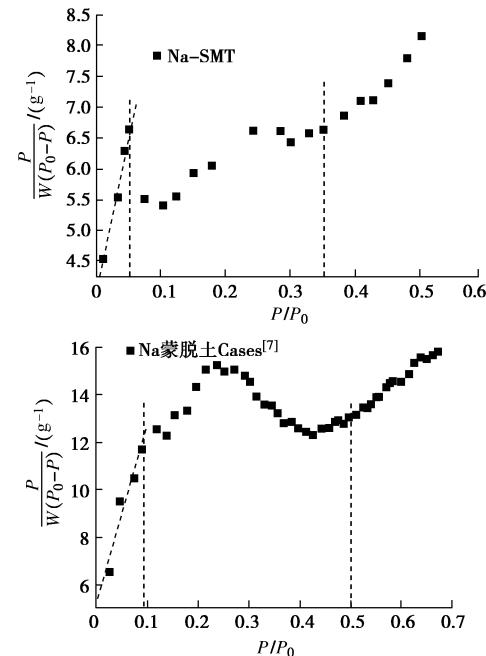


图 4 Na 蒙脱土 BET 计算曲线

Fig. 4 BET curves of Na montmorillonites

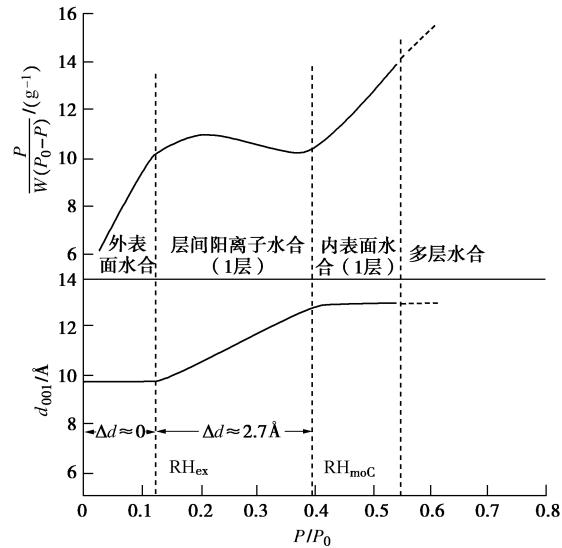


图 5 Na 蒙脱土 BET 概化曲线

Fig. 5 Generalized BET curves and hydration process for Na montmorillonites

据上分析, 从 BET 曲线中可提取不同水合阶段的界限点, 如图 5 所示, BET 曲线从直线向曲线转变的

交点对应着外表面吸附完成的界限相对湿度，记为 RH_{ex} ；BET 曲线再次转变为近似直线上扬的起始点对应着阳离子水合完成的界限相对湿度，记为 RH_{moC} 。

基于以上界限 RH 及吸附曲线，则可分别计算出外比表面积和 CEC，具体如下：

(1) 在 $0 < RH < RH_{ex}$ 段，外表面吸附服从 BET 方程，对吸附数据进行 BET 拟合，根据式(2)计算外表面单层吸附量 v_m (g/g)，进而得到外比表面积

$$A_{ext} = \frac{v_m N a_m}{M_w}, \quad (3)$$

式中，N 为阿伏伽德罗常数； a_m 为单个水分子所占面积，取 0.108 nm^2 ； M_w 为水的摩尔质量 (18 g/mol)。需要指出的是， RH_{ex} 表征的仅是外表面吸附完成的界限湿度，并不代表此时恰好形成单层水分子，因此， RH_{ex} 时刻的吸附量 $W_{RH_{ex}}$ 不一定等于 v_m 。

(2) 根据 RH_{moC} ，可得到阳离子水合完成时的吸附量 $W_{RH_{moC}}$ ，则阳离子水含量 W_{moC} 为

$$W_{moC} = W_{RH_{moC}} - W_{RH_{ex}}. \quad (4)$$

设单个阳离子的水化数为 n ，离子化合价为 z ，则 CEC 的表达式为

$$CEC = \frac{W_{moC} z}{M_w n}. \quad (5)$$

其中阳离子的水化数 n 可采用 Israelachvili^[22]建议的水化参数表进行取值，见表 2。

表 2 阳离子水化参数

Table 2 Hydration number and radius of cations

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

采用同样方法，对 Ca 蒙脱土的 BET 曲线进行分析，见图 6、7。如 2.2 节所述， Ca^{2+} 因其较强的水合能，使水分子一开始便进入层间并围绕阳离子吸附，并逐渐形成 1 层至 2 层离子水化壳。由于水分子吸附位恒定、层间阳离子的吸附能分布均一，因此，BET 曲线在初始阶段表现为直线，见图 6。随着 Ca^{2+} 水合完成，水分子开始在晶层内、外表面吸附，由于吸附位发生变化，且 Ca^{2+} 吸附热与晶层表面吸附热不一致，导致 BET 曲线偏离初始直线，以新的变化斜率呈近似线性发展，并逐渐弯曲上扬。

基于此，当 BET 初始直线段的斜率开始发生转变的临界点可作为层间阳离子水合阶段的完成时刻，此时界限相对湿度记为 RH_{biC} ，见图 7。注意到在 $0 < RH < 0.05$ 范围，BET 曲线有弯曲现象，这可能是水分子刚进入干燥晶层时吸附能量的不稳定所致。由此，将式(5)中的 W_{moC} 替换为 RH_{biC} 时刻的吸附量 $W_{RH_{biC}}$ ，

便可计算出 Ca 蒙脱土的 CEC 值，由于 Ca^{2+} 水合完成时形成 2 层水化壳，因此水化数 n 取 12，见表 2。

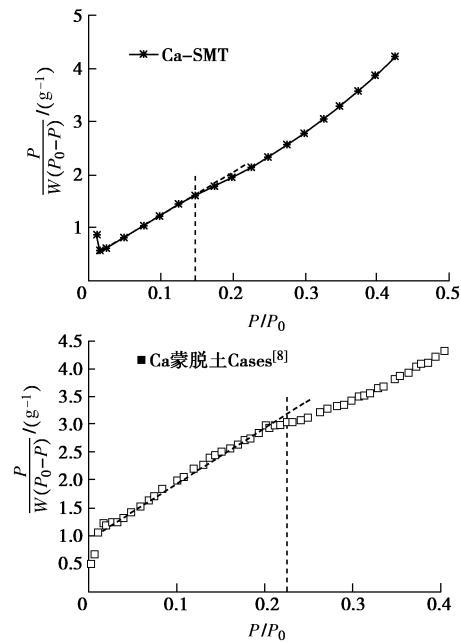


图 6 Ca 蒙脱土 BET 曲线

Fig. 6 BET curves of Ca montmorillonites

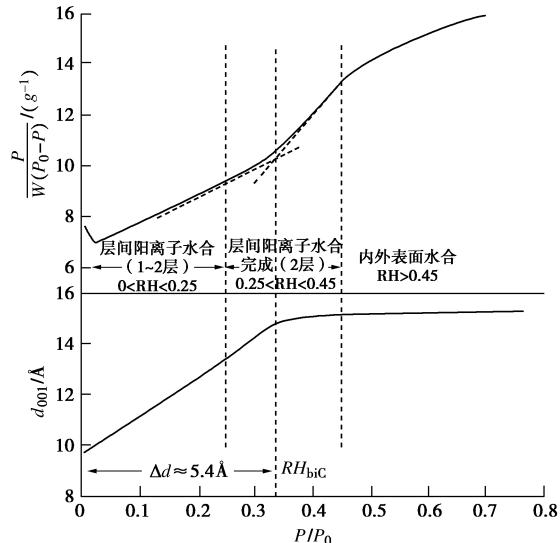


图 7 Ca 蒙脱土 BET 概化曲线

Fig. 7 Generalized BET curves and hydration process for Ca montmorillonites

此外，对 $0 < RH < RH_{biC}$ 范围的直线段进行拟合，根据式(2)可计算出 v_m 值。由于此 RH 范围是处于阳离子水合阶段，水分子类似于在一个由阳离子构成的“吸附面”上进行吸附，因此 v_m 表征的也应是阳离子形成完整水化壳时的吸附量。同样，将式(5)中的 W_{moC} 替换为 v_m ，也可计算得到 Ca 蒙脱土的 CEC 值。

3.2 BET 计算方法的验证

采用 3.1 节的方法，对本次试验以及相关文献报道^[7-9, 13, 23-24]的蒙脱土吸附数据进行分析，并根据式(3)～(5)计算出外比表面积 A_{ext} 、CEC 等参数值，

通过将参数计算值与实测值进行比较, 以检验方法的合理性。其中, 文献报道的外比表面积值, 均采用 N_2 吸附法测得, CEC 采用的是 Ba^{2+} 、 NH_4^+ 交换法。具体计算过程见图 8, 9。

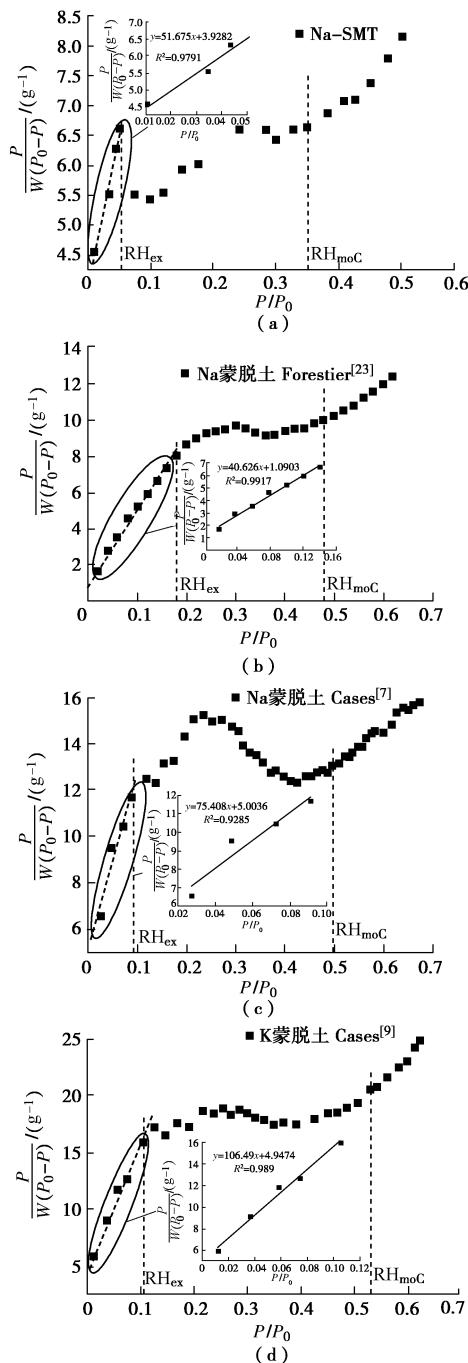


图 8 Na、K 蒙脱土 BET 计算曲线

Fig. 8 Calculated curves of Na and K montmorillonites based on BET

可以看到, 文献报道的 Na、Ca 蒙脱土吸附 BET 曲线, 均符合图 5, 7 的变化形态, 其中 K 蒙脱土的 BET 曲线与 Na 蒙脱土类似, 可采用同样的方法进行计算, 见图 8 (d)。将理论计算结果与实测值进行比较, 发现两者间具有很好的吻合度, 见图 10, 最大误差不超过 10%, 证明了该计算方法的合理性及有效性。

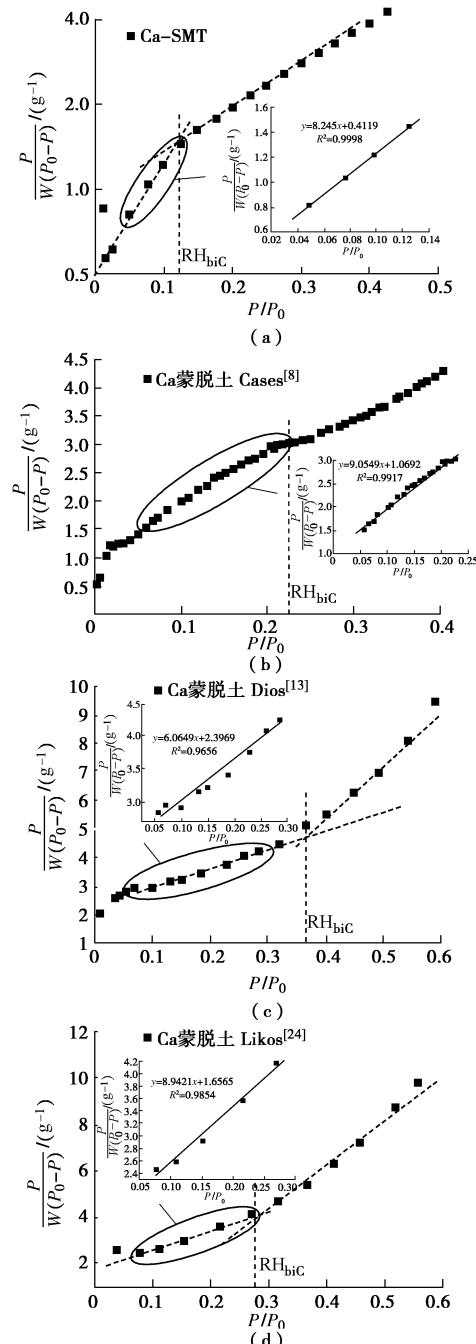
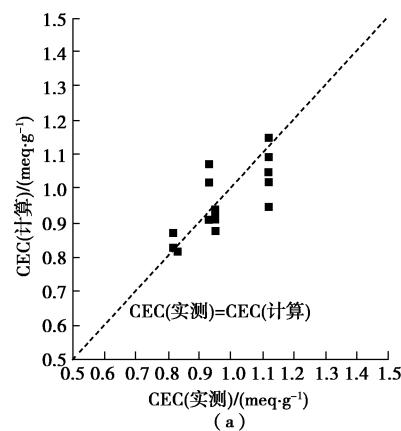


图 9 Ca 蒙脱土吸附 BET 曲线

Fig. 9 Calculated curves of Ca-montmorillonites based on BET



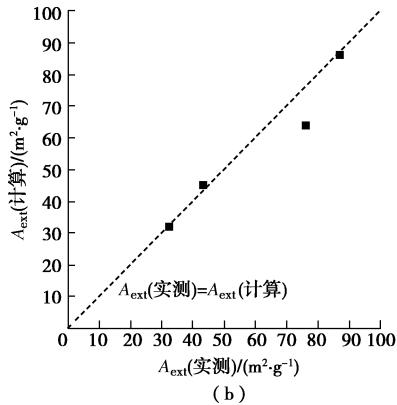


图 10 计算值与实测值对比

Fig. 10 Comparison between measured and calculated values

4 极高吸力下蒙脱土持水曲线方程

如前所述, 受阳离子水合能的影响, 蒙脱土在吸附起始阶段, 可能处于外表面水合或层间水合两种状态。反之, 在脱附的最后阶段, 蒙脱土的脱水状态却未必如此。大量研究已表明^[7-9, 15-16], 脱附时, 水分子首先从能量最弱的外表面脱去, 继而开始层间脱水, 由于层间阳离子具有极强的持水能力, 只有达到极高吸力时, 阳离子所持有的水分才逐渐脱失。因此, 在持水曲线(脱附分支)的末端($RH<0.15$), 蒙脱土的持水方式仅为单一的阳离子持水。

从能量角度分析, 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^[25], 可表示为

$$\psi = \frac{\partial G}{\partial V} , \quad (6)$$

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。前面提到, 在脱附最后阶段, 蒙脱土持水机制仅为单一阳离子持水, 故此阶段引起吸力势改变的主控因素是阳离子对水分子吸附能的变化。基于此, 下面尝试从阳离子与水分子偶极子相互作用角度, 推导极高吸力段($RH<0.15$), 基质吸力与含水率之间的关系模型, 即土水曲线模型。

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^[22]

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

式中 z 为阳离子化合价; e 为单个电子电量, 取 1.602×10^{-19} C; P 为水分子偶极矩, 取 6.172×10^{-30} C·m; θ 为水分子与离子吸附角度, 一般取 0; ϵ_0 为真空电容率, 取 8.85×10^{-12} 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 2。

层间阳离子对水分子的总吸附能则为

$$G = U_N N_t , \quad (8)$$

式中, N_t 为水分子总数, 可表示为

$$N_t = \frac{V}{V_w} N_A , \quad (9)$$

其中, N_A 为阿伏伽德罗常数; V 为水的体积。

将式(8)两边同时对阳离子吸附水的体积 V 求导, 联合式(6)、(9), 可以得到

$$\psi = U_N \frac{N_A}{V_w} . \quad (10)$$

将式(7)代入式(10), 则有

$$\psi = \frac{zeP\cos\theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_i^2} \cdot \frac{N_A}{V_w} . \quad (11)$$

将式(11)中的常量参数值代入后, 可进一步得到

$$\psi = \frac{2.97 \times 10^{-10} z}{r_i^2 \epsilon_r} . \quad (12)$$

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(12)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(12)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水量的影响, 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, 对本次试验(图 1)以及相关文献报道^[7-8, 23, 26]的 Na、Ca 蒙脱土持水曲线(脱附分支)数据进行分析, 结果如图 11 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 11 中极高吸力段的数据进行线性拟合, 可得到

$$\varepsilon_r = 3.3n_c + 10.6 = 0.183w/\text{CEC} + 10.6 \quad (13)$$

进一步将式(13)代入式(12)后, 最终得到 $\psi - w$ 的关系为

$$\psi = \frac{2.97 \times 10^{-10} z}{r_i^2 \left(\frac{0.18w}{\text{CEC}} + 10.6 \right)} \quad (14)$$

式(14)即为阳离子持水阶段(极高吸力段)的土水特征曲线方程, 可以看到, 式(14)能够量化表征 CEC 及阳离子自身性质参数, 如化合价、水合半径对吸力势的影响。

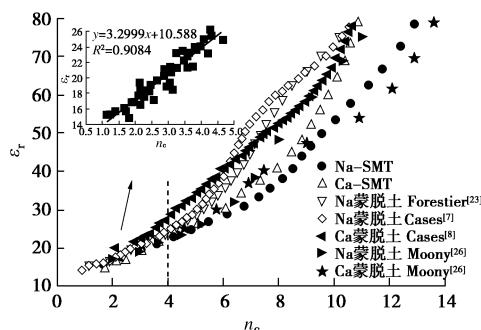


图 11 ε_r 与 n_c 关系曲线图

Fig. 11 Relationship between ε_r and n_c

由于该方程式是基于 7 组持水曲线的数据进行反算得到的, 为了验证其有效性, 采用该式对其他研究者报道的 Na、Ca 蒙脱土^[17, 27]持水曲线数据进行进一步验算, 结果如图 12 所示。可以看到, 该方程式能够

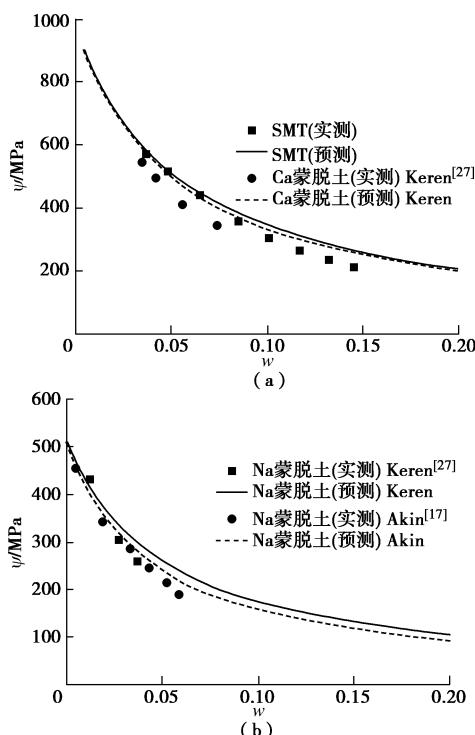


图 12 $\psi - w$ 的预测结果与实测值对比

Fig. 12 Comparison between predicted $\psi - w$ curves and measured ones

很好地预测不同阳离子类型蒙脱土在极高吸力段($\psi > 200$ MPa)的持水特征曲线。反过来, 对于单一阳离子交换蒙脱土, 如果已经测得其高吸力段的持水特征曲线, 那么采用式(14)对曲线进行拟合, 则可以得到其 CEC 值。

5 结 论

基于不同阳离子交换蒙脱土的水汽吸脱附试验及 XRD 试验, 并结合国内外文献结果, 对高吸力段蒙脱土的水合机制和持水模型展开分析, 得到以下 3 点结论。

(1) 在吸附起始阶段, 层间阳离子的水合能决定了蒙脱土是处于外表面吸附还是层间吸附。在层间吸附阶段, 首先发生的是阳离子水合, 之后是晶层内表面位置水合。

(2) 吸附 BET 曲线的变化特征与水合机制之间存在很好的关联性, 可提取出不同水合阶段的界限相对湿度值。本文据此建立了阳离子交换量及外比表面积等物化参数的计算方法, 通过与实测结果进行比较, 证明了该方法的合理性和有效性。

(3) 从阳离子与水分子相互作用的能量角度, 推导了极高吸力段($\psi > 200$ MPa)持水曲线方程。该方程能够对不同阳离子类型蒙脱土的持水曲线进行很好的预测, 并且可量化表征阳离子交换量、化合价、离子半径等微观参数对吸力势的影响程度。

参考文献:

- [1] LLORET A, VILLAR M V. Advances on the knowledge of the thermo-hydro-mechanical behaviour of heavily compacted “FEBEX” bentonite[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2007, 32(8): 701 – 715.
- [2] 孙文静, 孙德安, 刘仕卿, 等. 高吸力下高庙子钙基膨润土的土水-力学特性[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(2): 346 – 353. (SUN Wen-jing, SUN De-an, LIU Shi-qing, et al. Hydro-mechanical behaviour of GMZ Ca-bentonite at high suctions[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(2): 346 – 353. (in Chinese))
- [3] YE W M, WAN M, CHEN B, et al. Effect of temperature on soil-water characteristics and hysteresis of compacted Gaomiaozi bentonite[J]. J Cent South Univ Technol, 2009, 16: 821 – 826.
- [4] TANG A M, CUI Y J. Controlling suction by vapour equilibrium technique at different temperatures, application to the determination of the water retention properties of MX80 clay[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2005, 42(1):

- 287 – 296.
- [5] JACINTO A C, VILLAR M V, GÓMEZ-ESPINA R, et al. Adaptation of the van Genuchten expression to the effects of temperature and density for compacted bentonites[J]. *Applied Clay Science*, 2009, **42**(3/4): 575 – 582.
- [6] SPOSITO G, PROST R. Structure of water adsorbed on smectites[J]. *Chemical Reviews*, 1982, **82**(6): 553 – 573.
- [7] CASES J M, BEREND I, BESSON G, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite 1: the sodium-exchanged form[J]. *Langmuir*, 1992, **8**(11): 2730 – 2739.
- [8] CASES J M. 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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 – 354.
- [14] KHORSHIDI M, LU N, AKIN I D, et al. Intrinsic relationship between specific surface area and soil water retention[J]. *Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering*, 2016, **143**(1): 04016078.
- [15] WOODRUFF W F, REVIL A. CEC-normalized clay-water sorption isotherm[J]. *Water Resour Res*, 2011, **47**: 553 – 561.
- [16] REVIL A, LU N. Unified water isotherms for clayey porous materials[J]. *Water Resources Research*, 2013, **49**(9): 5685 – 5699.
- [17] AKIN I D. Clay surface properties by water vapor sorption methods[D]. Madison: University of Wisconsin-Madison, 2014.
- [18] MORODOME S, KAWAMURA K. Swelling behavior of Na- and Ca-montmorillonite up to 150°C by in situ X-ray diffraction experiments[J]. *Clays & Clay Minerals*, 2009, **57**(2): 150 – 160.
- [19] FERRAGE, 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.
- [20] BOHN H L, MCNEAL B L. *Soil chemistry*[M]. 2nd ed. New York: JohnWiley, 1985.
- [21] 近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 李国希, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005. (KONDO S, ISHIKAWA T, ABE I. *Adsorption science*[M]. LI Guo-xi, tran. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese))
- [22] ISRAELACHVILI J N. *Intermolecular and surface forces*[M]. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [23] 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.
- [24] LIKOS W J, LU N. Pore-scale analysis of bulk volume change from crystalline interlayer swelling in Na^+ - and Ca^{2+} -smectite[J]. *Clays & Clay Minerals*, 2006, **54**(4): 515 – 528.
- [24] NITAO J J, BEAR J. Potentials and their role in transport in porous media[J]. *Water Resource Res*, 1996, **32**(2): 225 – 250.
- [25] 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): 1367 – 1374.
- [26] 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.