

文章编号: 1000-7598 (2009) 07-1899-05

双电层理论与高庙子膨润土的体变特征

叶为民^{1,2}, 黄 伟¹, 陈 宝¹, 郁 陈¹, 王 驹³

(1. 同济大学 岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092;

2. 教育部城市环境与可持续发展联合研究中心, 上海 200092; 3. 北京核地质研究院, 北京 100029)

摘 要: 黏性土中土体颗粒(矿物颗粒)带有负电荷, 周围存在电场。在静电引力与布朗运动(热运动)作用下, 紧邻土体颗粒表面处静电引力最强, 水化离子和极性分子牢牢地被吸附在颗粒表面附近形成固定层。由固定层向外, 静电引力逐渐减小, 水化离子和极性分子的活动性逐渐增大, 形成扩散层。固定层和扩散层中的阳离子(反离子层)与土粒表面负电荷共同构成双电层。根据双电层理论, 当给定两个黏土片层之间的距离时, 渗透压力可以由两个片层中轴线处的离子浓度来求取。同样, 对于给定的渗透压力和中轴线处的离子浓度, 便可以确定两个片层之间的距离。采用渗析法吸力控制技术与压汞仪法(MIP)微观结构试验手段, 研究了低吸力范围内、自由膨胀条件下高压实高庙子膨润土的土水特性与体变特征, 同时采用双电层理论估算了高庙子膨润土水化过程中的自由膨胀量, 并将估算值与试验实测值进行了对比分析。在使用孔率计法试验结果求取试样孔隙比时考虑了压汞仪出力能力影响, 采用线性延伸方法估算了残余孔隙量。研究结果显示, 低吸力范围内, 由双电层理论, 估算的高压实高庙子膨润土的自由体积膨胀量与试验数据吻合较好, 但随着吸力的进一步减小, 两者之间的误差有增大的趋势, 文中对出现这一偏差的原因进行了分析探讨。

关 键 词: 双电层理论; 高庙子膨润土; 渗析法; 体变

中图分类号: TU 443

文献标识码: A

Diffuse double layer theory and volume change behavior of densely compacted Gaomiaozi bentonite

YE Wei-min^{1,2}, HUANG Wei¹, CHEN Bao¹, YU Chen¹, WANG Ju³

(1. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Center for Urban Environment and Sustainable Development, Ministry of Education, Shanghai 200092, China;

3. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: In clayey soil, soil particles generally possess negative ions, and form an electronic field nearby the particles. With the function of electronic attraction force and Brown (thermal) movement force, electronic attraction force is much stronger nearby the surface of soil particles, ions and polar molecules are closely attracted to particles surface that forms a close layer around the particle. Outside this layer, the electronic attraction force decreases as the distance increase from the surface of the particle, and they form a dissipative layer. Ions in the dissipative layer and negative ions in the soil particles surface form diffuse double layer. Based on diffuse double layer theory, when the distance between two clay planets is known, the seepage force can calculate using the ion concentration at the middle plane between two planets. In the same way, the ion concentration at the middle plane between two planets is known, the distance between two planets can be calculated. The soil water characteristics of densely compacted Gaomiaozi bentonite has been obtained using osmotic and vapor phase techniques under free swelling conditions. At the same time, the volume change behavior of Gaomiaozi bentonite under unconfined conditions has been calculated using diffuse double layer theory. Comparison between calculated results and test data has also made. Results show that there is a good consistence between calculated results and testing records for the volume change of densely compacted Gaomiaozi bentonite under low suction.

Key words: diffuse double layer theory; Gaomiaozi bentonite; osmotic technique; volume change behavior

1 前 言

土体颗粒(矿物颗粒)带有负电荷, 在其周围

存在电场, 见图 1(a)。作为极性分子的水分子和水溶液中的阳离子(如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等)一起被吸引在土颗粒附近, 并由于静电引力的差异, 土体颗

收稿日期: 2008-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(No. 40572161, No. 40772180); 国防科工委项目: THM 耦合条件下的膨润土缓冲性能研究(科工计[2007]831 号); 上海市地质工程重点学科资助。

第一作者简介: 叶为民, 男, 1963 年生, 博士后, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地质、非饱和土力学研究与教学工作。E-mail: ye_tju@tongji.edu.cn

粒周围阳离子呈现不均匀分布。越靠近土体颗粒表面, 静电吸引力越强, 阳离子的浓度也越大。随着距土粒表面距离的增加, 静电引力逐渐降低, 阳离子浓度也逐渐下降, 相反, 越靠近土体颗粒表面, 阴离子浓度越低。随着离开土颗粒表面距离的增加, 阴离子浓度逐渐增加, 直至达到正常浓度为止, 如图 1(b)所示。

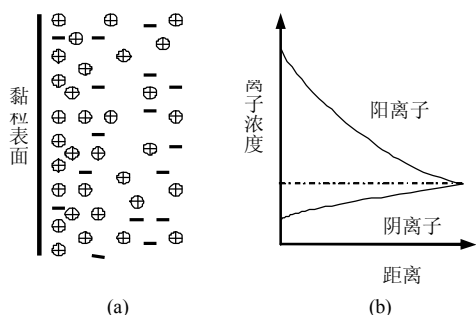


图 1 土体颗粒周围离子分布示意图
Fig.1 Schematic distribution of ions nearby soil particles

在静电引力与布朗运动(热运动)作用下, 紧邻土体颗粒表面处静电引力最强, 水化离子和极性分子牢牢的被吸附在颗粒表面附近形成固定层。由固定层向外, 静电引力逐渐减小, 水化离子和极性分子的活动性逐渐增大, 形成扩散层。固定层和扩散层中的阳离子(反离子层)与土粒表面负电荷共同构成双电层。

黏性土中黏粒之间是相互作用、相互影响的, 既存在排斥力, 也存在吸引力。排斥力是由于粒间(假设为两片平行的黏粒, 见图 2)中央处离子浓度高于水溶液正常离子浓度, 出现渗透压力, 即水分子向粒间渗透, 使土粒互相排斥。土粒间的吸引力主要来源于范德华力, 一个原子对之间的范德华吸引力一般是不大的, 随着原子对距离的增加而迅速衰减。而对于含有大量原子的土粒来说, 土粒间许多原子间吸引力的总和, 不仅能产生较大的吸引力, 且随距离增加的衰减也慢些。排斥力和吸引力是并存的, 当排斥能占优势时, 土粒间凝聚受阻, 土悬浮液则处于分散的稳定状态, 称为胶溶状态; 当吸引能占优势时, 水溶液电解质浓度高, 除极短距离出现排斥能外, 其他距离都不出现排斥能, 则土粒在悬浮液中以很快的速度发生凝聚, 并沉淀下来, 称之为胶凝状态。

据此, 众多学者根据黏性土粒结构特征, 从微观角度研究了黏土的一些宏观行为特征, 其中 Gouy-Chapman 双电层理论(Gouy^[1], 1910 年,

Chapman^[2], 1913 年)被认为是应用最广泛的解释黏土压缩性与基本颗粒-水-阳离子相互作用关系的理论^[3-8](Bolt, 1955 年、Bolt and Miller, 1955 年、Olson and Mesri, 1970 年、Mesri and Olson, 1971 年、Sridharan et al, 1982 年、Marcial et al, 2002 年)。根据该理论, 双电层之间的相互作用力决定于中轴线处的离子浓度, 由中间面的渗透压力给出(Bolt^[9], 1956 年), 即根据双电层理论, 当给定两个黏土片层之间的距离时, 渗透压力可以由两个片层中轴线处的离子浓度来求取。同样, 对于给定的渗透压力和中轴线处的离子浓度, 就可以确定两个片层之间的距离。而且, Warkentin et al^[10](1957 年), Bolt(1955 年, 1956 年)、Bolt and Miller(1955 年)和 Mitchell^[11](1993 年)均发现, 特定情况下从试验得出的黏土压缩性与理论预测相吻合。

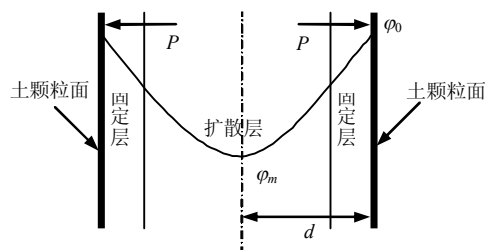


图 2 两平行黏粒间的双电层
Fig.2 Double layer formed by parallel soil particle-surfaces

基于这一理论, Van Olphen(1963 年)、Sridharan(1982 年)以及 Tripathy^[12](2004 年)先后提出了双电层模型与有关理论计算方法。Sridharan 采用该方法, 获得了各类土的固结压缩曲线。Tripathy 则计算出了各类膨胀性黏土在不同压实密度下的膨胀压力值。Marcial(2002 年)对多种饱和膨润土进行固结压缩试验以及吸力变化下的体积变形试验发现, 各类膨润土的压缩曲线以及吸力作用下的体积收缩曲线非常吻合, 但在高吸力范围内, 由于土颗粒表面的距离靠近, 此时颗粒间的排斥能小于吸引能, 土颗粒间的吸引力(比如范德华力)占主导。因此, 在高吸力范围内运用双电层理论计算自由膨胀是不适合的。基于该事实, Agus(2005 年)认为, 在低吸力范围内, 膨润土中的吸力等于外荷应力, 而在饱和土样压缩过程中外荷应力又是由土颗粒中的斥力平衡的, 即在低吸力范围内, 土中的吸力可以等同于土颗粒间的斥力(渗透压力)。

本次采用渗析法吸力控制技术与压汞仪法(MIP)微观结构试验手段, 试验研究了在低吸力范围内自由膨胀条件下, 高压实高庙子膨润土的土

水特性与体变特征，同时，采用双电层理论估算了高庙子膨润土水化过程中的自由膨胀量，并将估算值与试验实测值进行了对比分析。

2 双电层理论

Bolt (1956年) 根据土中存在的双电结构层特征，提出了相应的理论计算公式：

$$\left. \begin{aligned} p &= 2nkT(\cosh u - 1); \\ K &= \sqrt{\frac{8\pi\epsilon^2 v^2 n}{DkT}}; \quad e = G_s r_w Sd \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中： p 为土颗粒面之间的斥力； n 为中轴线处离子浓度； k 为波兹曼 (Boltzmann) 常数 (1.38×10^{-23} J/K)； T 为凯尔文绝对温度； $u = v\epsilon\phi_m / kT$ ， v 为离子价， ϵ 为基本电荷单位 (4.8×10^{-10} esu)； ϕ_m 为中轴线处的电位； K 为双电层系数； D 为电介常数； e 为孔隙比； G_s 为土的相对密度； r_w 为水的重度； S 为比表面积； d 为两个黏土晶 (片) 层之间距离的 1/2。

Van Olphen (1963 年)、Sridharan^[2] (1982 年) 以及 Tripathy^[3] (2004 年) 在此基础上进一步完善了双电层计算的理论方法：

$$\left. \begin{aligned} p &= 2nkT(\cosh u - 1); \\ -\left(\frac{dy}{d\xi}\right)_{x=0} &= \left(\frac{B}{S}\right)\sqrt{\frac{2\pi}{\epsilon nkT}}; \\ -\left(\frac{dy}{d\xi}\right)_{x=0} &= \sqrt{(2 \cosh z - 2 \cosh u)}; \\ \int_z^u \frac{dy}{\sqrt{(2 \cosh y - 2 \cosh u)}} &= -Kd \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中： x 为到黏土表面的距离； z 为无量纲黏土表面电位； ξ 为距离函数； B 为阳离子交换能力，其余各项指标的物理意义同式 (1)。

根据式 (2) 可以建立起 $u-Kd$ 关系。显然，运用双电层理论来估算土体的体积变形、膨胀力等，确定 $u-Kd$ 的关系是其中的关键。据此，本次研究基于双电层理论的估算方法，在试验获取高压实高庙子膨润土的低吸力段体变特征和基本物理化学参数的基础上，确定出 $u-Kd$ 的关系，进而获取了高庙子膨润土孔隙比随吸力变化的理论关系，预估了自由膨胀条件下高庙子膨润土的体变特征，并与实测数据进行了对比分析。

3 自由体积膨胀量的试验测定

为了定量地研究自由膨胀条件下高压实的高庙子膨润在土水化过程中的体变特征，采用孔率计

法实测了试样中孔隙比随吸力变化情况，吸力控制采用渗析法，试样的基本参数见表 1。

表 1 试样初始参数

Table 1 Initial characteristics of the specimen

初始含水率 /%	孔隙比	干密度 /(g/cm ³)	初始吸力 /MPa
12.13	0.150	17.0	95.8

3.1 渗析法

渗析技术测定非饱和土中吸力的基本原理是：采用半透膜将土样与聚乙二醇 (Polyethlen Glycol, 简称 PEG) 隔开，水分子通过半透膜在土样与 PEG 溶液间自由交换，而超过半渗透膜孔径的大分子量的 PEG 溶质分子无法通过。当土样中的吸力与 PEG 溶液中吸力不一致时，在吸力差的作用下水分子在半透膜的两侧移动，直到土样与溶液中的吸力达到平衡。通过称量土样重量的变化，求得对应吸力下的土样含水率。实际上，PEG 溶液的浓度决定了试样中的吸力大小，吸力平衡时 PEG 溶液所对应的吸力，即为此时半渗透膜中土样中的吸力。本次试验选定的吸力控制点，与其对应的 PEG 溶液 Brix 指数见表 2。

表 2 吸力控制点

Table 2 Brix and corresponding suction of PEG solution

Brix 含量/%	18.5	7.8	3.0
吸力/MPa	0.736	0.099	0.013

3.2 试验结果与分析

与吸力控制点所对应试样的实测水银累计注入体积随孔隙分布关系如图 3 所示。由图 3 中的高压实膨润土在不同吸力控制条件下水化后的水银累计注入体积随孔径分布曲线，可以求取试样中孔隙比随控制吸力的变化关系。考虑到试验采用的压汞仪自身的最大注入能力限制，试样中直径小于 7 nm 的孔隙无法被探测到，而高压实膨润土中存在着相当一部分孔径小于 7 nm 的孔隙。显然，该部分 (残余) 孔隙体积量的确定，对于准确求取膨润土的孔隙率与孔隙体积具有重要的意义。谭罗荣 (2002 年)^[13] 根据累计曲线，在其小孔径部分的斜率近乎不变的特点，提出将曲线进行线性延伸，确定土中的残余孔隙量，但线性延伸的范围则因土而异。对此，Saiyouri (2000 年)^[14] 曾通过对 FoCa7 膨润土的 X-衍射，认为蒙脱石晶层间的孔隙为膨润土中的最小一级的孔隙，且当晶层间不存在水分子时晶层间的孔隙达到最小，约为 1 nm。本文将实测的累计曲线

线性延伸至最小孔径 1 nm，求取残余孔隙量（图 4）。图 4 表明，水化过程的控制吸力越低，其延伸段的斜率越小，残余孔隙量修正值越小，反之，则越大。这主要是由于水化过程的控制吸力越低，膨润土中微细孔隙量相对越少，残余孔隙量也便越小。根据上述两点，求取试样修正后的孔隙比与控制吸力之间的关系如图 5 所示。

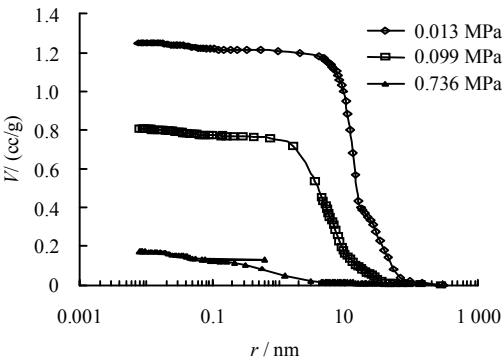


图 3 水银累计注入体积随孔径分布曲线（自由膨胀条件）
Fig.3 Accumulated volume of mercury intruded with pore size at different suction (unconfined)

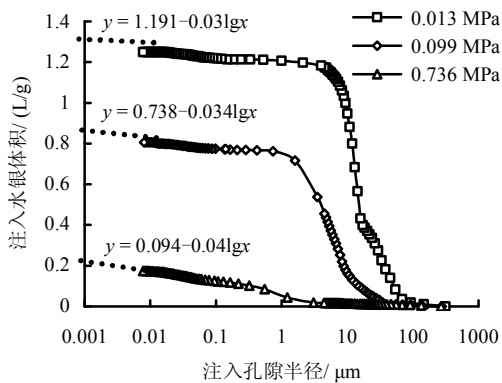


图 4 残余孔隙量计算
Fig.4 Calculation of residual pores

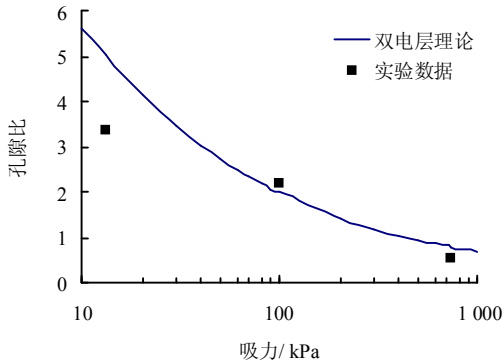


图 5 自由膨胀孔隙比-吸力（双电层理论和试验数据）
Fig.5 Relationship between e and s under free swelling conditions

从图 5 可以看出，低吸力范围内，由双电层理论估算的高压实高庙子膨润土的自由体积膨胀量与试验数据吻合较好，但随着吸力的进一步减小，两者之间的误差有增大的趋势。

4 自由体积膨胀量的理论计算

双电层理论计算式中参数较多，但归纳起来主要包括两类：各种物理化学常数（表 3）和与土的物理化学参数（表 4）。试验用高庙子膨润土的基本物理化学参数中，离子价 v 由各种离子浓度的加权平均获得，由于本次试验的研究对象为钠基膨润土，离子价更靠近 1，取为 1.44。本文双电层理论计算自由膨胀所考虑的是低吸力范围，其中轴线处离子的正常浓度以 $6.01 \times 10^{22} \text{ num/m}^3$ 较为适宜（Schanz, 2005 年）。

表 3 各种物理化学常数
Table 3 Physical and chemical parameters

$k / (\text{J/K})$	T / K	D	ε
1.38×10^{-23}	298	80.4	1.6×10^{-19}

表 4 高庙子钠基膨润土物理化学参数
Table 4 Physical and chemical parameters for Gaomiaozi bentonite

土的 相对 密度	S	B	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	v	n
	$/ (\text{m}^2/\text{g})$	$/ (\text{meq/g})$	$/ (\text{mol/g})$					$/ (\text{num/m}^3)$
2.66	570	0.76	0.347	0.229	0.005 6	0.115	1.44	6.01×10^{22}

如前所述，低吸力范围内土中的吸力可以等同于双电层斥力，因此选取吸力点为 13、99、736 kPa，由式（2）中第 1 式求得 u 值，而此 3 个吸力点所对应的孔隙比分别为 3.407、2.232 和 0.569。由式（1）中第 3 式求得 d 值。同时， K 值已知，因此求得 u 和 Kd 的值见表 5，两者之间的关系见图 6。 $u - Kd$ 的关系式为

$$u = 4.7 - 4.7 \lg(Kd) \tag{3}$$

表 5 u 和 Kd 值
Table 5 Values of u and Kd

e	Kd	P / kPa	u
3.407	1.108	13	4.000
2.232	0.726	99	5.998
0.569	0.185	736	8.000

将式（1）代入式（3），消去 u 和 Kd ，从而得到了高庙子膨润土在压实干密度（ 1.7 g/cm^3 ）下体积自由膨胀的理论计算式：

$$e = 10^{[1.5 - 0.2a \cosh(2.02p+1)]} \quad (4)$$

式中: e 为孔隙比; p 为双电层斥力 (吸力); acosh 为反双曲余弦函数。

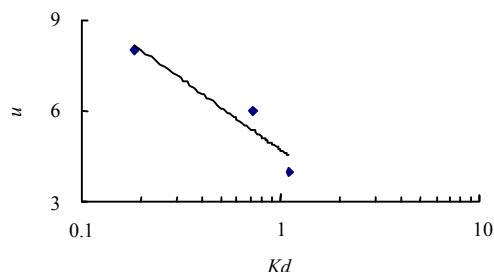


图6 u 和 Kd 拟合结果

Fig.6 Relationship between u and Kd

造成膨润土自由水化过程中, 体积变形量的理论值与实测值之间的差别原因很多 (Bolt 1956 年; Sridharan 和 Jayadeva 1982 年; Mitchell 1993 年; Marcial et al. 2002 年): ①没有发展完全的双电层; ②土的结构和构造与平行片层概念的偏离; ③近颗粒距离的表面水化作用力; ④张拉状态水的直接力学作用; ⑤黏土颗粒大小不一; ⑥电引力的存在; ⑦多化合价阳离子的存在; ⑧离子大小的影响; ⑨阴离子吸附; ⑩颗粒尺寸以及在高压缩应力下, 双电层理论不适用了。

本文误差的产生可能有以下几点原因: 实测值求取过程中, 经过残余孔隙量修正后, 仍有一部分孔隙量由于设备原因未能计入; 理论计算时将土颗粒假定为片状的平面, 而实际上土颗粒是不规则形状的; 两平行黏粒作用力计算时, 只计算黏粒间的排斥力, 忽略了黏粒间的吸引力; 两黏粒间的离子浓度采用的是经验值。另外, 随着水化 (自由膨胀) 过程中控制吸力的不断降低, 膨润土中平均孔径不断增大, 双电层理论的应用效果也会不断降低。

5 结 语

采用压汞仪法试验结果, 估算高压实膨润土试样膨胀量时, 可采用线性延伸法估算残余孔隙体积, 以保证所求膨润土的孔隙率或孔隙体积更为准确地反映其真实数值。

在自由膨胀条件下低吸力范围内, 由双电层理论估算的高压实高庙子膨润土的自由体积膨胀量与试验数据吻合较好, 但随着吸力的进一步减小, 两者之间的误差有增大的趋势。

实测过程中的残余孔隙量, 理论计算中的片状

土颗粒假定、两黏粒间的离子浓度经验取值和膨润土中平均孔径不断增大时, 双电层理论的适用性等均可造成计算值与试验值的误差。

参 考 文 献

- [1] GOUY G. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte[J]. *Année Physique*, Paris, 1910, (9): 457—468.
- [2] CHAPMAN D L. A contribution to the theory of electrocapillarity[J]. *Philosophical Magazine*, 1913, 25(6): 475—481.
- [3] BOLT G H. Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer[J]. *J. Colloid Sci.*, 1955, 10: 206.
- [4] BOLT G H, MILLER R D. Compression studies of illite suspensions[J]. *Soil Sci. Soc. Amer. Prec.*, 1955, 19: 285—288.
- [5] OLSON, MESRI R E OLSON, MESRI G. Mechanism controlling compressibility of clays[J]. *J. Soil Mech. Found. Eng. Div., ASCE*, 1970, 6 (11): 1863—1878.
- [6] MESRI, OLSON G MESRI, OLSON R E. Consolidation characteristics of montmorillonite[J]. *Geotechnique*, 1971, 21(4): 341—352.
- [7] SRIDHARAN. Double layer theory and compressibility of clays[J]. *Geotechnique*, 1982, 32(2): 133—144.
- [8] MARCIAL D, DELAGE P, CUI Y J. On the high stress compression of bentonites[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2002, 39: 812—820.
- [9] BOLT G H. Physical-chemical analysis of the compressibility of pure clay[J]. *Geotechnique*, 1956, 6(2): 86—93.
- [10] WARKENTIN B P, BOLT G H, MILLER R D. Swelling pressure of montmorillonite[J]. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1957, 21: 495—497.
- [11] MITCHELL J K. Fundamentals of soil behavior[M] (2nd Edition). [S.l.]: John Wiley & Sons, 1993.
- [12] RIPATHY S, SCHANZ T, SRIDHARAN A. Swelling pressures of compacted bentonites from diffuse double layer theory[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2004, 41: 437—450.
- [13] 谭罗荣. 岩土材料孔径分布测试结果的修正[J]. *岩土力学*, 2002, 23(3): 263—267.
TAN Luo-rong. Modification of measured results of pore size distribution for geomaterials[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2002, 23(3): 263—267.
- [14] SAIYOURI N, HICHER P Y, TESSIER D. Microstructural approach and transfer water modeling in highly compacted unsaturated swelling clays[J]. *Mechanics of Cohesive-Frictional Materials*, 2000, 5(1): 41—60.