

黏土结合水分类及测试方法研究综述

张锐¹, 申炯宁¹, 杨相展², 肖宇鹏¹, 周世杰¹, 成先阳¹

(1.长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114; 2.创辉达设计股份有限公司, 湖南 长沙 410029)

摘要:黏土中的结合水对黏土的工程特性具有显著影响,结合水及其性质对土体力学性质的影响是特殊土工程问题研究的重点。为进一步深入研究土中结合水性质及其对土体力学性质的影响,该文从黏土中结合水的概念、分类、性质和结合水含量测试方法等方面进行综述。综合分析表明:由于不同黏土中结合水的水合机制等因素不同、对结合水形态划分探究不足,结合水的分类方式尚未有统一的划分和界定方法;结合水重要指标之一是结合水密度,但结合水密度并非固定不变,确定其准确值的方法有待进一步研究;当前结合水测定方法存在一定局限性,对比各类测试方法认为:等温吸附法、热分析法测得的结合水含量相对准确,建议采用多种测量方法联合测定结合水含量以获得更精准、严谨的结果。

关键词:道路工程;结合水;综述;黏土;测量方法

中图分类号: U416.1+2 **文献标志码:** A

黏土的工程性质及其变化对中国基础工程建设具有显著影响。结合水因双电层效应在黏土中大量存在,是影响黏土压缩变形、流变特性的主要原因,受温度、荷载等外界条件影响会发生形态上的改变,导致土体的工程特性发生变化^[1]。黏土中水的主要存在形式是结合水^[2],结合水含量及性质变化直接影响建筑地基稳固程度、钻井液性能稳定性等。受外界条件影响时,用作路基填料易产生工后沉降、边坡失稳等问题;用作地基土时易出现地基沉降等危害^[3-7]。研究黏土中结合水性质对黏土特性的影响,对于中国公路、铁路、水利和建筑工程等领域的发展建设具有一定借鉴意义。

对黏土中结合水的研究主要有三大方面:结合水理论及其分类;土中结合水的性质;土中结合水含量测试方法。其中,关于结合水形态划分的研究较少,缺少统一的土中结合水划分和界定方法,且已有形态划分方法难以指导工程实践;土中结合水密度并非定值,在 $0.995\sim 1.872\text{ g/cm}^3$ 范围内波动,其性质受温度影响,部分弱结合水在温度影响下会向自由水转化;土中结合水含量的测试方法种类繁多,但测量精度不一,又因结合水形成过程复杂、易受外界因素影响,各方法所得测试结果也不尽相同。早期中国对土体工程性质的研究往往关注于其整体性质、宏观变化,较少研究其内在机理,从微观层面上分析,结合水的变化影响着黏土

的工程特性。因此,有必要对近年来关于黏土中结合水的研究进行梳理与总结,将实际工程问题中技术人员极少考虑到土中水的含量、形态及其性质进行综述、分析。为此,该文对国内外常用的结合水分类方法、性质机理和测试方法进行了归纳和对比,期望该文的整理能为黏土研究提供一定的参考。

1 结合水理论及其分类

国内外大多基于双电层理论开展土中结合水方面的研究,该节将基于结合水的双电层理论进而对土中结合水的分类进行综述。土中结合水的分类方式多种多样,观点也不尽相同,该节将详细总结现阶段结合水的各种分类形式。

1.1 结合水的双电层理论

目前存在的双电层理论模型主要有3种^[8], Helmholtz在研究物质与电荷的分布状态时提出了Helmholtz模型。随后,Gouy和Chapman对其进行了修正,引进了扩散层这一概念。Stern以前二者为基础于1924年提出进一步修正模型,即经典的扩散双电层模型。

土颗粒表面通常带负电,水分子和水化阳离子受到表面电荷电场的作用,向颗粒周围聚集。紧靠土颗粒表面的极性水分子和水化阳离子受静电引力最大,

收稿日期:2022-04-14

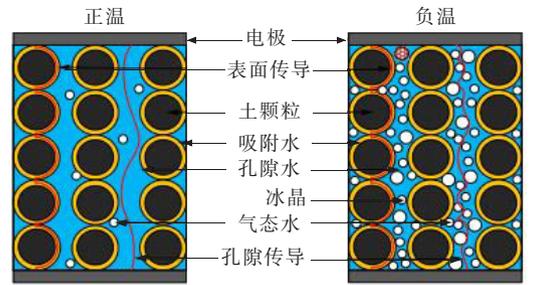
基金资助:国家自然科学基金资助项目(编号:51978085);海南省地方标准制修订项目(编号:2021-Z043);湖南省交通运输地方标准制修订项目(编号:B202102)

作者简介:张锐,男,博士,教授。E-mail:zr_csust@163.com

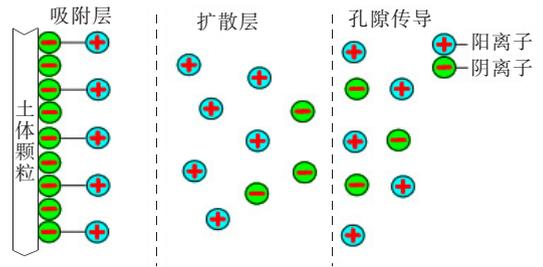
被牢牢吸附在颗粒表面上形成固定层,又称强结合水层。弱结合水是紧靠强结合水外围的一层水膜,水分子和水化阳离子受静电引力较小,又称扩散层。由于黏土颗粒吸附的极性水分子和水化阳离子与其表面负电荷的电位相反,被称为反离子。因此又将固定层和扩散层合称为反离子层,固定层、扩散层与土粒表面负电荷一起构成双电层^[9-10]。

双电层理论应用于土力学领域的时间较早、范围较广。早在 1956 年, Bolt^[11] 等对压实膨润土的膨胀力和膨胀变形随外部溶液浓度增大而减小这一现象就以双电层理论作出了解释。一方面, 双电层理论常被运用于解释化学溶液影响黏土特性。张芹^[12] 在研究孔隙溶液对粉质黏土界限含水率影响时发现阳离子价位越高的溶液对其界限含水率影响越大, 这是由于高价阳离子更易被土粒表面吸引进入固定层, 使得热力学电位降低, 双电层厚度减小, 降低了土颗粒的持水能力, 导致粉质黏土液限降低; 李善梅^[13] 发现传统的扩散层理论只适用于当桂林红黏土的 pH 值范围在 1~7 条件下的可塑性分析, 基于双电层的形式和性质不变这一特点定性分析可变电荷黏土的液塑限, 推导出可变电荷扩散层厚度计算公式, 便于定性分析其稠度变化; 陈永贵^[14] 研究黏性土渗透性能受溶液浓度变化影响时用双电层理论结合土粒微观结构解释, 认为溶液浓度增加导致扩散双电层压缩, 颗粒间孔隙增大, 最终使得黏土渗透性增大; 于海浩^[15] 采用不同浓度氯化钠溶液控制膨胀土试验的初始含水率进行浸水膨胀试验, 初始含水率不同的土样其土颗粒中双电层形成程度不同, 当初始含水率小于 10% 时, 通过核磁共振试验得出土中只存在强结合水, 并未形成均匀的双电层, 此时溶液中的阳离子被吸附于固定层中, 增加了土颗粒表面电荷数, 导致 Donnan 渗透压增加, 膨胀力随之增强; 当初始含水率大于 10% 时, 由于土颗粒表面紧紧附着着足够多的水分子, 电荷数不再发生改变, Donnan 渗透压随着溶液浓度增加而降低, 膨胀力因此下降。一方面, 双电层理论常被运用于解释冻土中土-水关系, 罗豪良结合前人研究^[16-17] 分析未冻水含量与电导率关系时, 梳理出冻土导电机理如图 1 所示, 清楚地解释了正、负温条件下冻土中电传导方式的不同。其中孔隙电导率是指土颗粒中孔隙水的电流传导, 表面电导率发生在土-水界面的双电层中, 如图 1(b) 所示。正温条件下, 两种传导方式均受孔隙液盐浓度影响; 而负温条件下, 孔隙中产生的冰晶影响着孔隙电导率, 表面电导率由于双电层理论(表面存在水膜), 其电

导率下降速率略慢于前者。靳潇^[18] 结合双电层理论首先计算出扩散层中离子浓度随距离的变化关系式, 继而代入不同盐类水溶液冻结温度的计算式中推导出冻土中未冻水含量理论公式: $W_u = CT^{-0.5} + C_0$, 适用温度为 -2~22 °C。通过该公式能定量地描述土壤类型、含盐量等因素对未冻水的影响。



(a) 土体电导路径示意图(正温、负温)



(b) 土水界面双电层结构示意图

图 1 土体的导电路径示意图^[16]

双电层影响着黏土的渗透性、可塑性及膨胀性等。双电层的存在会对极性液体产生电滞阻力, 阻碍流体流动, 从而影响水相渗流。此外, 双电层厚度减小导致土颗粒间孔隙增大, 最终表现为土体渗透性增强; 双电层的厚度影响着黏土膨胀性与可塑性, 当双电层厚度降低时, 膨润土的膨胀率下降; 其扩散层越厚, 弱结合水的含量越多, 塑性指数越大, 土的可塑性越强。

1.2 结合水的分类

土中结合水方面的研究基于双电层理论模型(图 2)展开^[19-20], 在黏土颗粒表面, 阳离子紧紧地吸附在黏土颗粒上以中和颗粒表面的负电荷, 由此形成双电层, 结合水的厚度与双电层有关。由于土颗粒表面的引力作用, 结合水的结构和性质与自由水相比存在显著差异。目前国内外学者对于结合水的分类主要有两种观点, 一种是将双电层中固定层及扩散层内的水分分别视为强、弱结合水; 其中强结合水具有密度大、冰点低以及固相的特征; 弱结合水的性质受其与土颗粒表面距离影响, 离土颗粒越近受到的引力越大, 其水分子和水化离子排列越紧密, 不受引力作用时则过渡到自

由水;另一种是将扩散层内的水划分为吸附结合水和渗透结合水。吸附结合水具有一定的黏滞性和抗剪强度,且具有密度大于 1 g/cm^3 的特征,当外部压力和温度增大到一定值时可逐步向自由水转化;渗透结合水则因所受引力较小而密度不变。

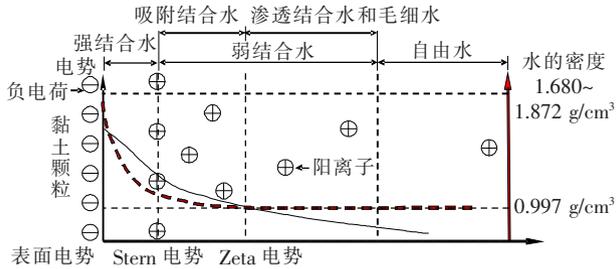


图2 土中结合水分类^[19-20]

邵玉娴^[21]对弱结合水含量的变化进行细分,认为渗透结合水的减少量对试验结果并无影响,在容量瓶试验中将结合水含量的变化视为次定向吸附结合水含量的变化;张锐^[2]根据结合水的性质定义了一种新的划分方式,通过容量瓶法测定土中吸附结合水含量,提出并论证高液限土压实度标准可控制在JTG D30—2015《公路路基设计规范》标准值之下。如图2所示,强结合水紧靠土颗粒表面,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上才有可能去除,紧靠强结合水外层的部分水称为吸附结合水,这部分水密度大于 1 g/cm^3 ,具有一定的黏滞性和抗剪强度,只有当压力大于 3 MPa 时才能从土中排出,在一定条件下具有近似固体的性质。

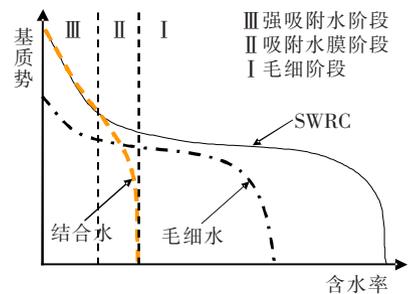
刘清秉^[22]以热重分析法、等温吸附法及红外光谱法联合分析膨胀土中结合水,将土中结合水分为强结合水、“过渡”结合水和弱结合水,将 $120\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间脱去的水界定为强结合水, $55\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间脱去的水界定为弱结合水,“过渡”结合水是指在 $80\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内脱去水的部分结合水,因其性质偏强结合水范围,而随着相对湿度增大,水膜不断增厚,便向弱结合水过渡,因而将其定义为“过渡”结合水。

目前学术界对结合水的分类问题尚未达成统一的说法,随着对结合水的研究进一步深入,学者们注意到结合水不能简单地划分为两类,为更加准确地描述结合水的性质,根据结合水的不同特性提出了多种分类方式和名称,如刘清秉定义结合水中还存在“过渡”结合水,其性质偏向强结合水,能向弱结合水转化;李邦武^[23]提出弱结合水中存在的部分吸附结合水有近似固体的性质。结合水形成过程复杂,其含量受各方面因素共同影响,且不同类型黏土物质组成及结构均不

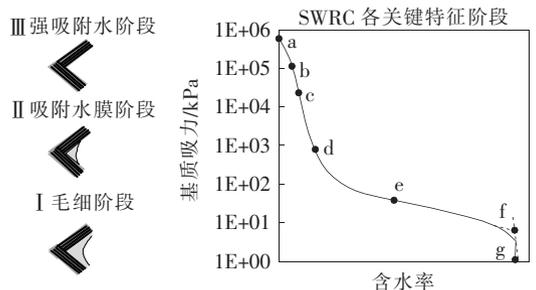
相同,其结合水机制也会存在差异,上述各分类标准是因为学者们对于各种黏土中结合水的性质及定义不同,为了更好地解释不同黏土在不同条件下结合水性质的差异而提出。

2 结合水的性质

结合水重要性质之一是结合水密度($0.995\sim 1.872\text{ g/cm}^3$)^[24]。以往对结合水密度的研究未将吸附作用与毛细作用二者区分,Lu N^[25]提出SWRC (Soil Water Retention Curve)模型,如图3(a)所示,分离了毛细作用和吸附作用,如图3(b)所示,已知3种保水机制,由III到I依次是强吸附水阶段、吸附水膜阶段和毛细阶段。当基质吸力较高时,水分子通过吸附作用紧紧吸附在土壤颗粒表面或可交换阳离子周围;在第二种情况下,土壤颗粒表面一些连续水膜相互连接,处于吸附作用与毛细作用相互作用的状态;毛细现象发生在基质吸力较低时,这3种机制并非独立存在。通过该模型否定了吸附作用和毛细作用是两个独立影响水分密度的机制的理论。Zhang C^[20]指出吸附作用倾向于增加土中水的密度,毛细作用反之。并将吸附作用进一步细分为多层吸附、离子水化、表面水化及层间阳离子水化,指出多层吸附是由土颗粒和水分子之



(a) 土壤水分保持曲线



a—最大基质吸力;b—矿物结构依赖性吸附阶段;c—毛细作用结束;d—吸附作用结束;e—毛细管区孔隙分布;f—进气吸力;g—饱和含水量

(b) 土壤水分保持机制

图3 模型示意图^[20,25]

间的范德华力引起的,能在水膜中产生压缩压力,导致土中水密度增加;表面水化及离子水化都能降低土中水分的自由能,从而增大土中水密度;层间阳离子水化作用对土中水分自由能降低程度低于阳离子水化作用。

由于土中水密度不是定值,如何测定土中水密度成为一个研究方向。Lu N^[26] 定义土壤吸附势 SSP (Soil Sorptive Potential) 这一概念,包括范德华力、双电层斥力以及表面、阳离子水合作用,对土壤水分密度进行预测和测定;Zhang C^[27] 基于土壤固有特性及 SSP 随粒子或阳离子到土粒表面的距离减小呈非线性衰减,构建了一个迭代算法,已知 SSP、SWRC、SSA (Specific Surface Area) 及 SWD (Soil Water Density) 中任意两个数值可求得其余二者,通过试验量化 SSP 后,据 SSP 能够估算土中水密度。

结合水性质受温度影响显著,结合前人研究猜想温度影响结合水性质从而影响土体变形^[28-30]。采用差热法测试黏土在-40~20℃温度范围内的相变,随着温度降低,冻土中部分结合水转化为冰,发生相变^[31]。这种温度效应的根本原因在于结合水形态的变化,随着温度升高,土颗粒中水分子活性升高,吸附能力减弱,结合水含量因而减小,从而使得结合水膜变薄,黏土颗粒之间作用力减弱,土样变形增大^[32]。基于试验手段,对黏土水化过程的微观机制进行定性观察和定量表征的难度巨大,部分学者采用分子动力学模拟研究黏土矿物水化微观动力学机制^[33-34]。在不同温度下对水合钠蒙脱土进行分子动力学模拟拉脱试验,发现升温使水分子活性增加,导致层间水分子数量增加、层间距增大,分子间范德华力减小,水分子之间的连接力减小^[35],推测升温使得水分子与土颗粒间的吸附力降低,土中类固相结合水、蠕变结合水会逐渐发生形态上的转变。为研究在等压升温情况下温度和压力对层间水分子和阳离子扩散的影响及其相互作用,进行分子动力学模拟后发现高温促进水分子向晶层间扩散,其中,温度对水分子的扩散影响远大于对阳离子的扩散影响^[36]。由于阳离子水合物的尺寸随着温度的升高而减小,从而导致自由水分子的数量增加,因此水分子和阳离子的扩散随着温度升高而增加^[37],其中,阳离子直径越小,其水合物越大,在水中迁移率越低,阳离子流动性随之降低^[38]。

结合水密度并非定值,关于结合水密度的精准测定学术界仍未达成共识。由于结合水的特殊性质,已有部分研究者考虑了温度影响下结合水性质变化对土

体变形的影响,但少有研究将其与黏土压缩特性相联系。分子动力学模拟试验往往聚焦于土中水分子及阳离子的扩散行为等,对黏土中结合水性质变化的研究较少。

3 结合水的测量方法

结合水测量方法有:加压排水法、离心机法、吸湿法、X射线法、等温吸附法、容量瓶法、热分析法、理论公式法、红外光谱法、离子交换法、核磁共振法等。其中部分测量方法目前已不常用,下文将目前应用较广的测试方法分为吸湿检测方法、脱湿检测方法、无损检测方法进行叙述。

3.1 吸湿检测方法

吸湿检测法包括等温吸附法、容量瓶法,通过测量土颗粒吸收空气中或者溶液中的水分后质量或体积等物理性质的变化来测定土颗粒中结合水含量的变化。其中等温吸附法应用较多,但吸附过程较缓慢,试验条件要求严格,温度与湿度难以控制恒定;容量瓶法步骤简单,试验设备简易,缺点是试验时间较长,结果相对不精准。

3.1.1 等温吸附法

将土样烘干至其重量不再发生改变后将其放在不同的水气平衡压强下,土样会吸收空气中的水分,当吸附平衡时,土样吸附的水分的重量即土样增加的重量,这种方法称之为等温吸附法。Langmuir^[39] 定义等温吸附法中固体对吸附质的吸附是单层吸附,在此基础上,Brunauer、Emmett 和 Teller 提出多分子层吸附理论,建立了目前应用最为广泛的 BET 吸附理论。

王平全^[40] 采用该法划分了结合水的界限,将 P/P_s (相对水气平衡压) = 0.9 这一点划分为强弱结合水的界线点;将 $P/P_s = 0.98$ 划分为弱结合水与自由水之间的界线点。自此使用等温吸附法测量结合水的含量与划分结合水的界限在中国得到了广泛运用。吴谦^[41] 研究结合水对软土次固结特性的影响时采用等温吸附法测定软土中结合水的含量,并根据吸附等温线确定了相对湿度为 0.90 时为强弱结合水的界限,相对湿度为 0.98 时为弱结合水与自由水的界限;Li S^[42] 使用等温吸附法对青岛黏土进行了结合水类型的界限划分,认为当 P/P_s (相对水气平衡压) 小于 0.9 时,黏土主要形成强结合水,同时,毛细作用也可能发生; P/P_s (相对水气平衡压) 大于 0.9 时,吸附水含量急剧增长,意味着此时弱结合水开始形成,验证了结合

水界限划分的正确性;王铁行、李彦龙^[43-44]采用等温吸附法对黄土中结合水类型进行划分,黄土在相对湿度 $RH < 0.59$ 的湿度环境下吸附水气形成的水称为强结合水,在 $RH = 0.59 \sim 0.98$ 的湿度环境下吸附水气所形成的水为弱结合水;在 $RH < 0.11$ 时,黄土吸附水气形成强结合水,在 $RH = 0.11 \sim 0.75$ 时,黄土吸附水气形成弱结合水;当 $RH > 0.75$ 时,黄土土样中会发生毛细冷凝并形成自由水。使用等温吸附法测试结合水含量时,不同土样、不同湿度区间测得的等温吸附曲线均不相同。

等温吸附法可以定量测量黏土中结合水含量以及确定结合水类型的界限,应用较多,但其吸附过程缓慢、试验条件要求严格,环境温度与湿度难以控制,且在试验过程中水分子大部分吸附在土样表面,并非均匀分布,难以测定准确的吸附结合水含量。在温度不同时,等温吸附法测得的结合水含量不同,宋玉品^[45]选取了不同深度的黄土令其分别在 20、25、30 °C 条件下等温吸附结合水,得出在 20 °C 时土样吸附结合水含量最大,在 30 °C 时土样吸附结合水含量最小;陈琼^[46]研究不同干燥方法影响吸附结合水机理时对土样采用了两种不同的干燥方法:① 传统的烘干法,烘干法使样品体积收缩,改变了其微观孔隙结构;② 真空冷冻干燥法,利用液氮使土样中的液态水变成非结晶态冰,不产生体积膨胀,然后在真空低温条件下让冰升华排出,使样品干燥。结果发现真空冷冻升华干燥方法可以更多地排出黏土中的结合水,更好保持黏土孔隙原状结构,提升了试验的准确性。

3.1.2 容量瓶法

吴凤彩^[47]提出了一种全新的测量结合水含量的方法——容量瓶法,该方法步骤简单,试验设备简易,土样在容量瓶中与水充分接触,易测得较为准确的吸附结合水含量,一经提出就得到了广泛的推广和应用,张锐^[48]等应用该法对高液限土进行了一系列试验并总结其原理如图 4 所示。容量瓶法的原理如下:将一定体积 V_0 的蒸馏水注入经校准过含有已知质量 m_s 土样的容量瓶中,容量瓶中自由水转化为结合水后水土混合物的体积减少量为 ΔV ,即:

$$\Delta V = \frac{\rho_g - \rho_{wt}}{\rho_g \rho_{wt}} m_s \omega_g \quad (1)$$

结合水含量 ω_g 计算式如下:

$$\omega_g = \frac{\rho_g \rho_{wt}}{\rho_g - \rho_{wt}} \cdot \frac{\Delta V}{m_s} \quad (2)$$

式中: ρ_g 为结合水密度; ρ_{wt} 为自由水密度,取 1.0

g/cm^3 。

张锐^[49]等采用容量瓶法测量高液限土以及黏土质砂的吸附结合水含量,对比得出高液限土相较于黏土质砂吸附结合水含量较多,且验证了高液限土吸附结合水含量与塑限的相关性,认为容量瓶法适用于测定高液限土结合水含量。为探讨合适的高液限土结合水含量测试方法,选取了两种常见的测试方法即等温吸附法与容量瓶法进行对照试验,结果表明:等温吸附法测得的试验结果低于容量瓶法。这是由于等温吸附试验中的土样于水气中吸附的水分子仅被吸附在黏土试样的表面;容量瓶法中的土样于液态水中吸附水分子,相比之下吸附结合水更充分。

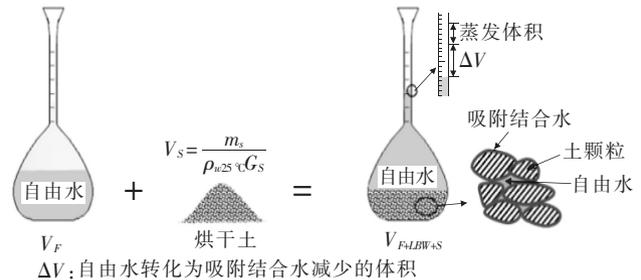


图 4 容量瓶法原理图^[48]

容量瓶法的缺点是所需试验时间较长,精度不高。邵玉娟^[1]采用该法在不同温度条件下测量 3 种黏土的吸附结合水量,得出 3 种土的吸附结合水量随着温度的升高而降低。因此在使用容量瓶法做试验时,为求结果精准还应控制温度的恒定。部分学者认为容量瓶法的一个不足是计算式中的吸附结合水密度使用的是部分典型黏土矿物吸附水的平均密度 1.3 g/cm^3 ,而非试验黏土结合水密度的精确值,因此准确性不能保证。张锐^[50]等对海南高液限粉土和长沙砂性土进行一维固结试验时,假设结合水密度分别为 1.2、1.3、1.4 g/cm^3 ,计算得出当假设结合水密度为 1.3 g/cm^3 时,两种土样在修正孔隙比下压缩性一致,从宏观上说明结合水的密度为 1.3 g/cm^3 。随后通过热重分析法结合容量瓶法测定了 4 种细粒土的吸附结合水含量及密度,验证了从宏观角度将结合水密度看作 1.3 g/cm^3 进行试验、计算的可行性。

等温吸附法应用较广,在不同相对湿度下结合水形成形式不同、在不同温度条件下所测的结合水含量也会发生变化,使用该方法测定结合水含量时应严格控制外界条件;容量瓶法受温度影响较大,试验时应严格控制温度恒定,且该法所得结果精度较低,虽然将结合水密度从宏观上考虑为 1.3 g/cm^3 经试验验证是可

行的,但仍存在其他客观因素,如容量瓶分度为 0.05 mL,而黏土中结合水的含量可能远低于其分度值,从而导致试验结果不精确。

3.2 脱湿检测方法

热分析法属于脱湿检测方法,由于它通过加热的方式脱去黏土中结合水的特点,将其归类至脱湿检测方法这一类。热分析法中比较常用的方法即热重分析法,根据土颗粒在受热情况下连续称重所得数据绘制热重分析曲线来测量结合水含量,该方法获得的试验数据精准,但随机性大,且热重分析仪价格昂贵,难以广泛应用于工程实践。

目前比较常用的热分析技术有:DSC(Differential Scanning Calorimeters),全称差示扫描量法;DTA(Differential Thermal Analysis),差热分析法;TGA(Thermogravimetric Analyzers),热重分析法。其中热重分析法被广泛使用以定量测量黏土强弱结合水含量。采用热天平进行热分析时,热天平在受热情况下连续称重,仪器根据热失重的数量绘制出失重(G)与温度(T)的关系,从而得到热重分析的 TG 曲线。

王平全^[51]提出用热失重法来确定黏土中水的存在形式,对其进行了分类,并得出结论:在 25~75 °C 的失水为范德华力作用下的自由水,75~120 °C 的失水为氢键力作用下的松散吸附结合水,120~230 °C 的失水为氢键力和静电引力作用下的紧密吸附水;谢刚^[52]等对定量黏土粉进行热失重分析,由于 TG 曲线不能准确地对结合水进行定量分析,于是求出其 DTG 曲线(即 TG 曲线对时间的一阶微商)以定量分析黏土结合水的类型,并指出电解质对黏土结合水的热分析有很大影响,建议在使用热重分析法定量研究黏土结合水时应去除电解质;肖桂元^[8]为避免电解质对热分析法的干扰,在去除桂林重塑土中有机质与电解质后对其进行热分析,分析在 Na^+ 影响下土中结合水变化得出,由于 Na^+ 浓度增加,土样吸附能力增强,造成温度界限升高,结合水含量降低,导致土的可塑性降低。热重分析法获得的试验数据精准,操作简单,用时短,适用于定性、定量分析黏土中结合水。热重分析法的缺点也很明显,其测试的试样只能在 1 g 左右,随机性大;热重分析仪价格昂贵,难以广泛应用于工程实践;且该法不能测定所有黏土矿物的结合水。如李亚斌^[53]对不同粒径蒙脱石、钠-蒙脱石与伊利石进行热失重分析时,导致伊利石的 TG 曲线变化不明显,不能绘制出其 TG-DTG 曲线。

3.3 无损检测方法

无损检测法是指在不破坏黏土原有物理性质的情况下测量或计算黏土中结合水含量的方法,比较常见的方法如液塑限法、红外光谱法及核磁共振法。液塑限法是学者们对多种土样、数据以及文献进行整合分析后得出的经验公式,计算出的结果并不准确;红外光谱法只能定性区分强弱结合水,较少有人采用该方法;核磁共振法可以准确地分析黏土含水情况,不会对试样造成破坏,但是其价格昂贵且操作较复杂,并未被广泛使用。

3.3.1 液塑限法

李文平^[54]等在吴凤彩研究基础上,采用容量瓶法测量多组土样的 w_g (吸附结合水含量),在对比各组土样的 w_p (黏性土塑限)后,得到一个经验公式,即 $w_g = 0.885w_p$ 。

袁建滨^[55]假定黏土颗粒为一扁平的长方体来进行数学计算,推导出黏土表面强结合水含量的理论计算公式为 $w_g = A_s t \rho_w$ 。式中: A_s 为颗粒的外比表面积; t 为强结合水厚度; ρ_w 为强结合水的平均密度。

由于理论公式仅考虑了黏土矿物的外比表面积,所以用该方法得出的结合水含量相较于容量瓶法等方法测得的值要小。Robinson^[56]综合各文献结果总结了吸湿含水量 w_h 与比表面积 S_a 之间的关系: $w_h = S_a / 35.7$ 。王旭东、何俊^[57-58]等在实际计算中采用塑限、液限分别对应强弱结合水的含量。

3.3.2 红外光谱法

红外光谱法定性测定结合水的原理为:在水分子中氢、氧原子沿着相互联结的化学键振动,若辐射的频率与原子振动频率相等,且满足方向条件的要求,辐射就能被吸收,通过测定辐射频率即可得出水分子中化学键的变化,推导水分子与黏土矿物如何相互作用。王平全^[59]采用了该方法结合离子交换法^[60]对土中结合水进行定性分析,分别得出水分子的振动频率、交换阳离子的量随水气平衡压变化曲线,各曲线均存在两个明显的拐点,分别是 $P/P_s = 0.9$ 、 $P/P_s = 0.98$,与采用等温吸附法及热重分析所得出试验曲线图上两个明显的拐点相符合,互证了试验所获得的强结合水、弱结合水与自由水之间界线点的结论的正确性。

3.3.3 核磁共振法

具有自旋磁矩的质子群受均匀磁场与射频磁场的作用,宏观磁化矢量偏转并失去平衡,在射频停止后,测得质子群恢复至平衡状态的过程中核磁信号随时间变化的曲线,简称为 FID。曲线上的第一个点即初始

磁信号与试样中水分含量成正比,因此能根据 FID 来确定土样含水量^[61],此外,通过傅里叶转换还可以得到土样中孔隙水的 T_2 (横向弛豫时间)时间分布曲线,曲线下方的峰面积(无量纲)代表对应 T_2 范围内的含水量^[62-63]。

田慧会等^[64]在不同吸力条件下分别对脱湿土样、冻融土样进行了核磁共振法测试,测得其 FID,初步判定组分相同、含量不同的土样其吸附水与毛细水的 T_2 界限均为 5.8 ms。随后在升温、降温条件下对土样分别进行试验,结果验证了最大 $T_2 = 5.8$ ms 为吸附水和毛细水的界限点,并提出根据毛细水与吸附水含量随温度变化的差异性以确定界限 T_2 值要相对准确快速。何攀^[65]考虑到核磁共振法无损检测的优点,采用该法测定结合水饱和度 S_{wr} ,采用 BET 氮吸附法理论模型测定比表面积 A ,最终根据前人研究得出的结合水膜厚度公式求取不同含盐量黄土试样的结合水膜厚度,提高了结果的精确性。核磁共振法的优点是可以快速、准确、无损地分析黏土含水情况^[66],不会对试样造成破坏,适用于定量测量;何攀^[67]在研究结合水含量对重塑黄土抗剪强度影响时采用该法直接测量不同含水率的试样中结合水含量,得到各含水率试样的 T_2 弛豫曲线图,发现核磁信号峰值与峰面积随着试样含水率的增加而增大,通过对图中波峰面积进行计算可得出各试样中结合水的占比,从而分析出含水率与结合水含量之间的关系。此外,张世民^[68]指出除了定性、定量测量土中结合水含量之外,土样不同剖面处孔

隙的大小也能通过核磁共振的剖面成像技术得到,该技术还可用于渗流引起的土颗粒迁移问题的研究。核磁共振法的缺点是价格昂贵且操作较复杂,并未被广泛使用。

综上所述测量方法的原理、优缺点见表 1。由表 1 可知,试验较为常用的是等温吸附法、容量瓶法以及热重分析法。其中,等温吸附法和热重分析法在描述土-水相互作用方面具有优势;理论公式法更常用于实际工程中为方便计算节省时间的情况;容量瓶法受外界因素影响最大,且计算时结合水密度不是准确值而采用的是结合水平均密度,容量瓶自身精度较低,与热分析法、核磁共振法相比结果不够精准;等温吸附法在严格控制外界影响因素的情况下,如上文所提及的烘干方法等,测试结果相对可靠。莫燕坤^[69]综合中国对黏土中结合水含量的测量研究指出单种测试方法所测得的结合水含量并不准确,并总结了不同测量方法获得的结合水含量对比: w_g (理论公式法) $<w_g$ (等温吸附法) $\approx w_g$ (热分析法) $<w_g$ (容量瓶法)。目前学者们一般采用多种方式联合测量结合水含量,通过多种方法多次测量,对比结果来得出结论,使得结果更科学严谨,虽然测量黏土结合水含量的方法多种多样,但结合水形成过程复杂、受外界因素影响较大,且各种测试方法均存在一定局限性,仅凭单种测试方法获得的测量结果并不精确,测定结合水含量的方法需要更细致、科学、系统的研究,快速精准地测量黏土中结合水含量是未来致力于解决的方向。

表 1 国内外主要结合水试验方法及优缺点

试验方法	试验原理	优缺点
等温吸附法 ^[40]	不同湿度环境下土颗粒的吸附量	试验设备简易,易操作,但试验时间较长且容易受外界因素的影响
容量瓶法 ^[47]	基于吸附结合水的平均密度约为 1.3 g/cm^3	试验设备简易,操作简单,但试验时间较长,精确度不高,试验假设有待验证
热失重法 ^[51]	基于结合水与自由水热性质的差异	试验操作简单,但试验影响因素较多,不同初始含水率下试验结果并不统一
液塑限法 ^[53-55]	基于经验公式	可快速计算出结合水含量,准确度不高
红外光谱法 ^[59]	可通过辐射频率测定水分子中化学键的变化	操作繁琐,使用率极低
核磁共振法 ^[61-62]	结合水、自由水核磁共振弛豫时间不同	试验对试件无损伤,但测量准确度不够,具有较大的误差性

4 结论与展望

该文总结了关于黏土中结合水领域的相关文献,

通过对黏土中结合水的分类、性质、测试方法深入分析,揭示了结合水分类方法及测试方法方面存在的一些问题,提出了未来通过对黏土中结合水的深入研究解决相关工程问题的展望,结论如下:

(1) 双电层与结合水的形成有关,土中的双电层影响黏土渗透特性,双电层厚度的变化直接影响黏土工程性质;在结合水类型的划分方面,目前接受度最广的是将结合水分为强弱结合水或吸附结合水与渗透结合水两类,由于现阶段对结合水的研究不足且不同黏土中结合水的水合机制存在差异,因此划分及界定方式不尽相同。对土中结合水的性质进行研究、细分及进一步探索从而提出一个统一的分类方法是一个可行的研究方向。

(2) 密度是结合水的一项重要指标($0.995 \sim 1.872 \text{ g/cm}^3$),但土中水的密度并非恒定值,水合作用机制中吸附作用会增加土中水密度,毛细作用会降低土中水密度,但尚未得出一个能精准测量土中水密度的方法。为此提出一个统一的结合水密度试验或预测方法有待深入研究。

(3) 将结合水的测试方法对比表明:容量瓶法受外界温度、湿度影响最大,当黏土中结合水含量过小时,容量瓶的精度难以测出其准确值,测试结果相对不精确;等温吸附法在严格控制外界条件的情况下所测结果相对可靠;热分析法并不能测定所有黏土矿物的结合水,且需考虑到在加热过程中结合水的转化问题。由于结合水形成过程复杂以及测试方法的局限性,单种测试方法并非完全准确,更科学严谨的测定方式是联合多种结合水测试方法进行综合对比、分析,土中结合水含量测试有待更系统、完善的研究。

(4) 结合水性质及其对土体力学性质的影响是特殊土工程问题中有待深入研究的关键科学问题。在中国南方地区,黏土往往承受温度、荷载的长期作用而产生变形,在温度、荷载对黏土变形的影响机制研究现状方面,较少涉及温度与荷载耦合作用对结合水形态的影响。研究温度或荷载作用下黏土结合水形态变化对路基变形的影响机制,以解决特殊土工程问题是未来需要开展的工作。

参考文献:

- [1] 邵玉娟,施斌,刘春,等.黏性土水理性质温度效应研究[J].岩土工程学报,2011,33(10):1 576—1 582.
- [2] 张锐,肖宇鹏,刘闯,等.考虑吸附结合水影响的高液限土路基压实度控制标准[J].中国公路学报,2020,33(1):32—40,50.
- [3] ZHAO C Y, LENG W M, ZHENG G Y. Calculation and Analysis for the Time-Dependency of Settlement of the Single-Driven Pile in Double-Layered Soft Clay[J]. Applied Clay Science, 2013, 79: 8—12.
- [4] 杨光华,李俊,贾恺,等.改进的地基沉降计算的工程方法[J].岩石力学与工程学报,2017,36(A2):4 229—4 234.
- [5] CUI Z D, TANG Y Q. Land Subsidence and Pore Structure of Soils Caused by the High-Rise Building Group through Centrifuge Model Test[J]. Engineering Geology, 2010, 113(1—4): 44—52.
- [6] 王平全.黏土表面结合水定量分析及水合机制研究[D].成都:西南石油学院,2001.
- [7] 《中国公路学报》编辑部.中国路基工程学术综述[J].中国公路学报,2021,34(3):1—49.
- [8] 肖桂元,朱杰茹,徐光黎,等.NaCl溶液引起红黏土界限含水率变化的试验研究[J].中南大学学报(自然科学版),2021,52(9):3 314—3 321.
- [9] 袁聚云.土质学与土力学[M].北京:人民交通出版社,2009.
- [10] MITCHELL J K, SOGA A K. Fundamentals of Soil Behavior[M]. Third Edition. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [11] BOLT G H. Analysis of the Validity of the Gouy-Chapman Theory of the Electric Double Layer[J]. Journal of Colloid Science, 1955, 10(2): 206—218.
- [12] 张芹,颜荣涛,韦昌富,等.孔隙溶液对粉质黏土界限含水率的影响[J].岩土力学,2015,36(S1):558—562,608.
- [13] 李善梅,刘之葵,蒙剑坪. pH 值对桂林红黏土界限含水率的影响及其机理分析[J].岩土工程学报,2017,39(10):1 814—1 822.
- [14] 陈永贵,雷宏楠,贺勇,等.膨润土—红黏土混合土对NaCl溶液的渗透试验研究[J].中南大学学报(自然科学版),2018,49(4):910—915.
- [15] 于海浩,孙德安,韦昌富,等.氯化钠溶液饱和不同初始含水率膨润土的膨胀特性[J].岩土工程学报,2019,41(3):595—600.
- [16] 罗豪良,滕继东,张升,等.冻土未冻水含量与电导率的关系研究[J].岩石力学与工程学报,2021,40(5):1 068—1 079.
- [17] REVIL A. Effective Conductivity and Permittivity of Unsaturated Porous Materials in the Frequency Range 1 mHz~1 GHz[J]. Water Resources Research, 2013, 49(1):306—327.
- [18] 靳潇,杨文,孟宪红,等.基于双电层模型冻土中未冻水含量理论推演及应用[J].岩土力学,2019,40(4):1 449—1 456.
- [19] ZHANG S Q, PEI H F. Determining the Bound Water

- Content of Montmorillonite from Molecular Simulations [J]. *Engineering Geology*, 2021, 294: 106353. 1—106353, 13.
- [20] ZHANG C, LU N. What is the Range of Soil Water Density? Critical Reviews with a Unified Model[J]. *Reviews of Geophysics*, 2018, 56(3): 532—562.
- [21] 邵玉娴. 粘性土工程性质的温度效应试验研究[D]. 南京: 南京大学, 2011.
- [22] 刘清秉, 项伟, 崔德山. 离子土固化剂对膨胀土结合水影响机制研究[J]. *岩土工程学报*, 2012, 34(10): 1 887—1 895.
- [23] 李邦武, 吴梦丽, 刘闯, 等. 吸附结合水对高液限土固结特性的影响[J]. *公路与汽运*, 2020(6): 69—72, 75.
- [24] KHORSHIDI M, LU N, KHORSHIDI A. Intrinsic Relationship between Matric Potential and Cation Hydration [J]. *Vadose Zone Journal*, 2016, 15(11): 1.
- [25] LU N. Generalized Soil Water Retention Equation for Adsorption and Capillarity[J]. *Journal of Geotechnical & Geoenvironmental Engineering*, 2016, 142(10): 04016051(1—13).
- [26] LU N, ZHANG C. Soil Sorptive Potential: Concept, Theory, and Verification[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2018, 145(4): 04019006. 1—04019006, 13.
- [27] ZHANG C, LU N. Soil Sorptive Potential: Its Determination and Predicting Soil Water Density[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2020, 146(1): 04019118.
- [28] 杨岁桥, 王宁宁, 张虎. 高温冻土的蠕变特性试验及蠕变模型研究[J]. *冰川冻土*, 2020, 42(3): 834—842.
- [29] 魏天宇, 胡大伟, 周辉, 等. 实时高温及加卸载作用下非饱和压实膨润土气渗与变形特性研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2022, 41(3): 587—595.
- [30] KELISHADI H, MOSADDEGHI M R, AYOUBI S, et al. Effect of Temperature on Soil Structural Stability as Characterized by High Energy Moisture Characteristic Method[J]. *Catena*, 2018, 170: 290—304.
- [31] MIRONOV V L, KARAVAYSKIY A Y, LUKIN Y I, et al. Joint Studies of Water Phase Transitions in Na-Bentonite Clay by Calorimetric and Dielectric Methods[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2018, 153: 172—180.
- [32] YAO C Q, WEI C F, MA T T, et al. Experimental Investigation on the Influence of Thermochemical Effect on the Pore-Water Status in Expansive Soil[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2021, 21(6): 1—11.
- [33] LOGANATHAN N, YAZAYDIN A O, BOWERS G M, et al. Molecular Dynamics Study of CO₂ and H₂O Intercalation in Smectite Clays: Effect of Temperature and Pressure on Interlayer Structure and Dynamics in Hectorite[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(44): 24 527—24 540.
- [34] YANG Y F, QIAO R, WANG Y F, et al. Swelling Pressure of Montmorillonite with Multiple Water Layers at Elevated Temperatures and Water Pressures: A Molecular Dynamics Study[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 201: 105 924.
- [35] HONG W B, MENG J, LI C D, et al. Effects of Temperature on Structural Properties of Hydrated Montmorillonite Experimental Study and Molecular Dynamics Simulation[J]. *Advances in Civil Engineering*, 2020, 2 020(3): 1—11.
- [36] CAMARA M, XU J F, WANG X P, et al. Molecular Dynamics Simulation of Hydrated Na-Montmorillonite with Inorganic Salts Addition at High Temperature and High Pressure[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 146: 206—215.
- [37] ZHENG Y, A zaoui. Temperature Effects on the Diffusion of Water and Monovalent Counterions in the Hydrated Montmorillonite[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2013, 392(23): 5 994—6 001.
- [38] 张亚云, 陈勉, 邓亚, 等. 温压条件下蒙脱石水化的分子动力学模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10): 1 489—1 498.
- [39] LANGMUIR I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9): 1 361—1 403.
- [40] 王平全. 用等温吸附法确定粘土表面吸附结合水界限[J]. *西南石油学院学报*, 2005, 27(6): 57—61.
- [41] 吴谦. 软粘土的结合水对其次固结和长期强度的影响及机理研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [42] LI S, WANG C M, ZHANG X W, et al. Classification and Characterization of Bound Water in Marine Mucky Silty Clay[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(5): 1—11.
- [43] 王铁行, 李彦龙, 苏立君, 等. 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.
- [44] 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.
- [45] 宋玉品. 黄土中结合水对其物理力学特性影响的研究 [D]. 西安: 长安大学, 2018.
- [46] 陈琼. 黏土吸附结合水动力学模型及机理研究 [D]. 武

- 汉:中国地质大学,2013.
- [47] 吴凤彩. 粘性土的吸附结合水测量和渗流的某些特点[J]. 岩土工程学报,1984,6(6):84-93.
- [48] 张锐,吴梦丽,刘闯,等. 结合水对高液限土固结压缩特性的试验研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版),2019,16(4):48-56.
- [49] 张锐,肖宇鹏,刘闯. 海南高液限土结合水试验研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版),2019,16(1):10-16.
- [50] 张锐,肖宇鹏,吴梦丽,等. 细粒土吸附结合水含量的测定及工程应用(英文)[J]. 中南大学学报(英文版),2021,28(5):1 555-1 569.
- [51] 王平全,陈地奎. 用热失重法确定水合粘土水分含量及存在形式[J]. 西南石油学院学报,2006,28(1):52-55.
- [52] 谢刚,邓明毅,张龙. 黏土结合水的热分析定量研究方法[J]. 钻井液与完井液,2013,30(6):1-4.
- [53] 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.
- [54] 李文平,王柏荣. 煤矿区深部粘性土吸附结合水含量测定及其意义[J]. 水文地质工程地质,1995,22(3):31-34.
- [55] 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.
- [56] ROBINSON D A, COOPER J D, GARDNER C. Modelling the Relative Permittivity of Soils Using Soil Hygroscopic Water Content[J]. Journal of Hydrology, 2002, 255(1-4):39-49.
- [57] 王旭东,肖树芳,房后国. 天津海积软土结合水固结分析[J]. 工程地质学报,2002,10(4):390-394.
- [58] 何俊,肖树芳. 结合水对海积软土流变性质的影响[J]. 吉林大学学报(地科版),2003,33(2):204-207.
- [59] 王平全,谭敬明,程地奎. 用红外光谱法确定粘土表面结合水界限[J]. 西南石油学院学报,2001,23(2):53-55.
- [60] 王平全. 用离子交换法确定粘土表面结合水界限[J]. 西南石油学院学报(自然科学版),2000,22(1):59-61.
- [61] BLACK P B, TICE A R. Comparison of Soil Freezing Curve and Soil Water Curve Data for Windsor Sandy Loam[J]. Water Resources Research, 2010, 25(10): 2 205-2 010.
- [62] GAO S Q, CHAPMAN W G, HOUSE W. Application of Low Field NMR T₂ Measurements to Clathrate Hydrates[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2009, 197(2): 208-212.
- [63] BIRD N, PRESTON A R, RANDALL E W, et al. Measurement of the Size Distribution of Water-Filled Pores at Different Matric Potentials by Stray Field Nuclear Magnetic Resonance[J]. European Journal of Soil Science, 2005, 56(1):135-143.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] 苏俊霖,董汶鑫,冯杰,等. 黏土表面结合水的低场核磁共振定量研究[J]. 钻井液与完井液,2018,35(1):8-12.
- [67] 何攀,许强,刘佳良,等. 基于核磁共振技术的结合水含量对重塑黄土抗剪强度影响试验研究[J]. 山地学报,2020,38(4):571-580.
- [68] 张世民,孙银锁,章丽莎,等. 核磁共振技术在非冻结土体孔隙分析中的应用[J]. 人民长江,2019,50(11):183-188.
- [69] 莫燕坤,刘观仕,牟智,等. 黏土中结合水含量测试方法研究进展[J]. 土工基础,2021,35(3):393-399.