

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2014.S1.001

填海区水化学场变异对细粒土细观结构的影响

刘汉民^{1,2}, 周东¹, 袁海波¹, 吴恒¹

(1. 广西大学土木建筑工程学院, 南宁 530004; 2. 台州学院建筑工程学院, 浙江台州 318000)

摘要:根据物质之间的物理化学反应和平衡的基本原理,分析了赋存环境变化下地下水溶液中的化学组分与土颗粒之间胶结物以及土颗粒中矿物成分的水土相互作用反应;以及细颗粒土的双电层理论和土颗粒之间胶结作用力学机制分析了土颗粒之间的相互作用。海相沉积的细颗粒土是一种结构性土,结构性细颗粒土的细观结构是决定土体结构强度和工程特性的主要因素之一。填海环境下海相沉积的细颗粒土的赋存环境将会发生改变,地下水化学场将发生变异,地下水的pH值和化学组分的成分和浓度将发生改变。赋存环境变化下,在水土相互作用反应形成新的平衡过程中土体的细观结构将会发生改变,进而影响土体的结构强度和工程特性。

关键词:填海;结构性细颗粒土;细观结构;水土相互作用;胶结物

中图分类号:TU46 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2014)S1-0001-04

Impact on Groundwater Chemical Composition Variation to Fine Particle Soil meso-structure in Coastal Reclamation Area

Liu Hanmin^{1,2}, Zhou Dong¹, Yuan Haibo¹, Wu Heng¹

(1. College of Civil and Architectural Engineering, Guangxi University, Nanning, 530004, China;

2. College of Civil Engineering and Architecture, Taizhou University, Taizhou 318000, China)

Abstract: In this paper, on the basis of the basic principle of the physical and chemical reaction on material, water-soil interaction of material between groundwater chemical composition and cements and mineral composition of soil is analyzed. Based on the electric double layer theory of fine particles soil and mechanical mechanism of soil particles cementation, interaction is analyzed between the soil particles. Marine deposit fine particles soil environment will change in coastal reclamation. Groundwater chemical composition and concentration will change. Groundwater PH value will change. Marine deposit fine particles soil is a structured soil. Structural fine particles soil meso-structure is one of the main factors which dominate soil structure strength and engineering properties. The soil meso-structure will change when water-soil interaction response takes place in coastal reclamation. Soil structure strength and engineering properties will be impacted.

Key words: coastal reclamation, structural fine particles soil, meso-structure, water-soil interaction, cements

随着中国经济持续快速的发展,工业及城市化进程加速,本就稀缺的土地资源变得越来越稀缺珍贵,近年来在沿海岸线的近海区域进行了大量的填海造地^[1-3]、港口码头等大型工程活动,这一类大型的工程活动对其所赋存的地质环境产生了巨大的扰动影响^[4]。

中国海岸线近海区域分布着大量的细颗粒土沉积物。海相沉积的细颗粒土是一种结构性土^[5-6]。土是天然的三相(固相、液相和气相)碎散堆积物。结构性细颗粒土的三相组成中,土体的固相主要是由固体矿物颗粒和胶结物构成的,土体的固相物质构成土的骨架,其矿物成分及其组成、大小是决定土体的物理力学性质和工程特性的重要因素。胶结

物主要由氢氧化物、盐类物质、二氧化硅、倍半氧化物以及有机质等组成。土体的细观结构是指基本土颗粒之间的相对位置、接触状态、胶结物及胶结状态、颗粒之间的排列、空隙的大小与形状^[7-9]。天然的海相沉积结构性细颗粒土的结构强度和工程性质很大程度取决于土颗粒之间的联结强度。土颗粒的联结可分为胶结联结、接触联结、同相联结和链条联结。土颗粒之间的胶结物的胶结强度是土颗粒联结强度的重要组成部分。而在自然环境中,大多数盐类物质胶结物可以与水溶液中的化学组分发生反应,胶结物的化学成分及对土颗粒的胶结作用的大小与地下水中的化学组分有着极其密切的关系。

收稿日期:2014-05-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51178124)

作者简介:刘汉民(1981-),男,博士研究生,主要从事岩土工程和环境地质研究,(E-mail)liuhanmin81@163.com。

周东(通信作者),男,博士,教授,博士生导师,(E-mail)zhd516@163.com。

海相沉积的细颗粒土体中的液相物质,一般来说主要是由水和溶解在水中的化学组分组成。填海环境下土体的赋存环境发生变化,地下水化学场也随之发生变化,土体中的固相物质与土空隙中的溶液将发生一系列的物理化学相互作用,如土颗粒表面的双电层体系的变化、离子交换吸附、细颗粒土中粘粒的聚沉与稳定、触变与陈化等^[10],直至达到新的物理化学平衡状态。在形成新的物理化学平衡过程中,土颗粒表面的双电层体系的改变、土颗粒矿物成分以及胶结物的溶蚀或重结晶作用等将改变土体的细观结构,进而影响土体的力学性质和工程特性。

1 海相沉积结构性细颗粒土中固相物质与地下水化学组分

1.1 固相物质

海相沉积的结构性细颗粒土体中固相物质主要由固体矿物颗粒和胶结物 2 部分组成,其中固体矿物颗粒主要由粘土矿物颗粒组成。海相沉积的结构性细颗粒土中的粘土矿物颗粒是控制其细观结构和工程特性的主要因素之一,主要由高岭石、蒙脱石、伊利石等组成^[11]。胶结物主要由氢氧化物、盐类物质、二氧化硅、倍半氧化物以及有机质等组成^[9-12]。

高岭石的晶格结构是由一个四面体片和一个八面体片重复堆叠而成,结构的单位层之间为氧-氢氧或氢氧-氢氧相联结,单位层与单位层之间除了分子键之外,还有氢键,提供了较强的联结力。高岭石的晶体结构特点决定了高岭石与水的物理化学相互作用性质较弱的特点,因此含高岭石矿物较多的细颗粒土工程性质相对比较稳定,不易因外界条件变化而发生变化。

蒙脱石的晶格结构是由 2 个四面体晶片中间夹一个八面体晶片堆叠而成,结构的单位层间没有氢键,联结力很弱,易被具有氢键的强极化水分子楔入而分开。蒙脱石的晶体化学结构特点决定了蒙脱石具有很大的亲水性、吸附性和离子交换容量,与水表现了很强的物理化学相互作用特点,因此含蒙脱石矿物较多的细颗粒土工程性质具有含水量大、压缩性高、强度低、吸水膨胀、失水收缩以及高塑性等特点,其性质易随外界条件的变化而发生变化。

伊利石的晶格化学结构与蒙脱石相似,但在单位层之间嵌有带正电荷的 K^+ ,单位层间联结介于高岭石和蒙脱石之间。伊利石的晶体化学结构介于高岭石和蒙脱石之间的特点,也使伊利石的表现出来的亲水性能、吸附性能和离子交换性能以及膨胀性和压缩性介于高岭石和蒙脱石之间。

胶结物中主要氢氧化物有 $Al(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 或 $Fe(OH)_2$ 等,氧化物有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等,盐类物质有难溶盐 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、易溶盐 $CaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 等, SiO_2 以及有机质等物质。

1.2 地下水中的化学组分

在常态下,土体中液相物质主要由水和溶解在水中的各种化学组分组成,而溶解在水中的化学组分以离子或化合物的形式存在于水中。结构性细颗粒土中的粘土矿物颗粒体积小,粒径小于 0.002 mm,有着很大的比表面积,颗粒的

表面具有很强的与水相互作用的能力。

海相沉积的结构性细颗粒土地下水中的化学组分主要有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 以及一些溶于水的化合物等^[13-14]。

2 结构性细颗粒土的细观结构

土体的细观结构是指基本土颗粒之间的相对位置、接触状态、胶结物及胶结状态、颗粒之间的排列、空隙的大小与形状。土体细观结构与宏观结构、微观结构研究的重点差异在于土体的宏观结构重点研究土层的赋存状态及不同性状土体在空间上的相对位置,微观结构重点研究基本颗粒内部的晶体结构、矿物成分、形态以及相互作用^[7]。前苏联土力学研究者对土进行过这样的加载试验,即当在土样上施加每平方厘米数吨,甚至数十吨的荷载压力时,粘性土矿物晶体并未出现明显的裂痕。由此可以推得,粘性土的力学性质上的差异并不主要由单体矿物成分引起的,而是取决于矿物晶体的集合体,尤其是基本颗粒之间的联结接触形式^[15]。根据 Osipov 的研究和归纳,在自然界中结构性细颗粒土的细观结构形式主要有蜂窝结构、基质状结构、骨架状结构、层流状结构、紊流状结构、磁畴状结构、海绵状结构和假球状结构。颗粒之间的联结是指颗粒之间的相互作用和结合的性质,它是决定土的力学性质的主要因素之一。Osipov、吴恒等认为,只有颗粒之间的作用力的性质才能反映颗粒之间联结的本质。高国瑞^[16]认为,在一般情况下,决定天然粘性土结构强度和工程特性的主要因素是基本颗粒之间的联结。他将土颗粒之间的联结分为胶结联结、接触联结、同相联结和链条联结。因此,结构性细颗粒土的细观结构是决定土体结构强度和工程特性的主要因素之一。

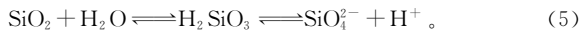
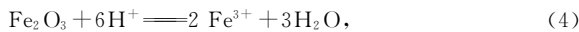
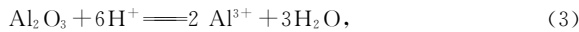
3 地下水中化学组分与固相物质的相互作用

海相沉积结构性细颗粒土与地下水及地下水溶液中的化学组分形成一个土-水-电解质系统。填海环境下地下水化学场的赋存环境发生变化^[4],地下水溶液中的 pH 值和化学组分成分和浓度随之发生变化,地下水溶液中的化学组分将与胶结物以及固体矿物颗粒发生一系列的物理化学反应,直至形成新的物理化学平衡。在形成新的物理化学平衡过程中,土颗粒表面的双电层体系的改变、胶结物的溶蚀或重结晶等将改变土体的细观结构,进而影响土体的力学性质和工程特性。基于物质间的物理化学相互作用和平衡原理,地下水-土-电解质系统中水土相互作用主要有酸-碱作用、离子交换吸附作用、沉淀-溶解作用等相互作用。

3.1 酸-碱作用

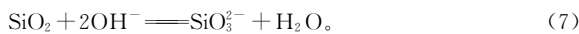
当地下水中的 pH 值发生变化时,pH 值减少时即地下水溶液的酸性增强时,氢离子 H^+ 的浓度增大,地下水溶液呈酸性时,土体中的一部分难溶盐如 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$,一部分氧化物如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ,以及 SiO_2 等会发生缓慢的化学反应,直至达到新的化学平衡。其反应的离子方程式为





地下水的酸性增强时,土体中 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等胶结物部分被反应,析出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} , 土体中的矿物颗粒之间的胶结物被溶蚀之后,矿物颗粒之间的胶结联结将被改变,从而影响改变土体微观结构,进而影响土体的力学性质。地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 浓度增加,进而促使粘土矿物颗粒表面发生阳离子交换,由地下水中的浓度大的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} , 置换出粘土矿物,尤其是伊利石中的 Na^+ 、 K^+ 等离子。土体中的金属阳离子含量均有所减少,土体的双电层结构将发生改变,从而进一步影响土体的力学性质。

当地下水中的 pH 值增加时即地下水溶液的碱性增强时,氢氧根离子 OH^- 的浓度增大,地下水溶液呈碱性时,土体的 Al_2O_3 、 SiO_2 等胶结物将会发生缓慢的化学反应,直至达到新的化学平衡。其反应的离子方程式为



地下水的碱性增强时,土体中的 Al_2O_3 、 SiO_2 等胶结物部分被反应,析出 AlO_2^- 和 SiO_3^{2-} , 土体中矿物颗粒之间的胶结物被溶蚀之后,矿物颗粒之间的胶结联结将发生改变,从而应土体的微观结构,进而影响土体的力学性质。

3.2 离子交换吸附作用

海相沉积的结构性细颗粒土、地下水及地下水中的化学组分形成的水-土-电解质系统中,细土颗粒与地下水溶液发生离子交换吸附作用,离子交换吸附将改变细颗粒土中粘土矿物颗粒表面状态,随着粘土矿物颗粒表面状态的变化,将改变土体的力学性质和工程特性。

水-土-电解质系统中离子交换吸附的特征就是地下水溶液中所消失的离子被与地下水溶液相互作用的粘土矿物颗粒表面上离解出来的其它离子所替换。离子交换吸附是粘土矿物颗粒与地下水溶液相互作用的结果,离子交换吸附作用的强弱取决于粘土矿物颗粒和地下水溶液 2 方面的因素。粘土矿物颗粒矿物成分中主要有高岭石、蒙脱石和伊利石。在这 3 类矿物成分中,蒙脱石的交换吸附能力最大,伊利石的交换吸附能力中等,高岭石的离子交换能力最小。3 类粘土矿物的晶体结构和离子交换容量性质^[14,17] 如表 1 所示。

表 1 粘土矿物的晶体结构和离子交换容量性质

矿物名称	四面体晶 层阳离子	八面体晶 层阳离子	交换容量 (meg/100 g)	结构	
				层间键	同晶置换
高岭石	Si_4	Al_4	3~15	O—H 氢键	少量
蒙脱石	Si_8	$\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.6}$	80~150	O—O 分子键	Mg 置换 Al, 静电荷 0.66/晶胞
伊利石	$(\text{Al}, \text{Si})_8$	$(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_{4-6}$	10~40	K^+ 离子键	有些 Al 置换 Si 层间由 K 平衡

地下水溶液中的 pH 值将影响粘土矿物颗粒离子发生基的离解程度,也就是影响粘土矿物颗粒表面的双电层中的扩散层的厚度,从而影响离子交换吸附的强弱。地下水溶液中的电解质的浓度越大,离子交换吸附的能力也就增高。地下水溶液中不同的电解质离子的交换能力强弱是不同的。阳离子的交换能力强弱依次为: $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{H}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ 。

3.3 沉淀-溶解作用

海相沉积的结构性细颗粒土的水土系统中的土颗粒矿物成分和胶结物,会因赋存环境的变化和地下水溶液离子浓度的改变而发生沉淀和溶解反应。许多的风化产物都具有两性性质,在粘土矿物颗粒表面的氧化铝是两性的,当在低 pH 值的地下水溶液环境下表现为正电性,当在高 pH 值的地下水溶液环境下表现为负电性。低 pH 值环境下会引起土颗粒中带正电荷的表面与带负电荷的表面相互作用,从而导致土颗粒从悬液状态中产生絮凝而沉淀下来,高 pH 值环境下使地下水溶液的悬液稳定或使粘土颗粒分散^[14]。因此,地下水系统中的含铝矿物会因地下水环境的 pH 值变化发生沉淀和溶解。一些两性性质的风化产物往往是粘土矿物颗粒之间的胶结物的组成部分,随着地下水环境的改变,而发生沉淀和溶解反应,这将影响土颗粒之间的胶结联结,从而

影响土体的微观结构。

5 海相沉积结构性细颗粒土水土相互作用的力学机理

填海环境下地下水化学场发生变化,水土之间将形成新的物理化学平衡,土颗粒之间的粒间作用力也随之发生变化,随之改变土体的微观结构,进而影响土体的力学性质和工程特性。粒间作用力的变化主要有由地下水化学组分变异引起的双电层变化带来粒间作用力变化和地下水化学组分变异引起的土颗粒矿物成分以及胶结物的溶蚀或重结晶、离子交换吸附、沉淀而引起的粒间作用力的变化。

海相沉积的细颗粒土、地下水及地下水中的化学组分这一混合体形成一个水-土-电解质系统,在这一系统中细颗粒土中的粘土矿物颗粒带有负电荷,吸附在粘土矿物颗粒表面的金属离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 等阳离子带有正电荷。水-土-电解质系统中,土的 2 部分(粘土矿物颗粒与地下水)在接触面上形成一个双电层体系。双电层体系^[14] 如图 1 所示,其中, I—I 层是粘土矿物颗粒表面的带负电荷层; II—II 层是不活动的离子层; III—III 层是扩散层; IV—IV 层是地下水的游离溶液。

在粘土矿物颗粒表面上有一个电荷层 I—I, 这层电荷与粘土矿物颗粒的内部紧密地连接在一起,这些电荷是由构

成粘土矿物颗粒表层离子所具有的游离的、非饱和的原子价所形成的,粘土矿物颗粒表面带有负电荷。如果我们把双电层体系看作一电容器,这一层就是电容器的内层。

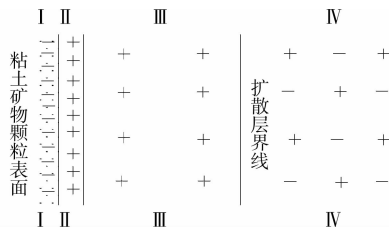


图 1 粘土矿物颗粒表面双电层体系示意图

在粘土矿物颗粒表面,与粘土矿物颗粒表面直接接触的是一层带有相反电荷的离子层 II-II。该层由于静电引力作用而紧紧贴在粘土矿物颗粒表面上,并与粘土矿物颗粒表面的电荷层 I-I 相似,是不活动的。单靠 II-II 层的电荷是不足以中和粘土矿物颗粒表面 I-I 层的电荷,在远离粘土矿物颗粒表面 I-I 层而又紧挨着 II-II 层的水-土-电解质系统内部,还有一层与 II-II 层同号电荷所组成的离子层 III-III。III-III 层离子离 I-I 层的距离远于 II-II 层,所以与粘土矿物颗粒表面 I-I 层的连接的强度也较弱,因而具有一定的活动性,而距离 I-I 层接触面越远则该活动性也越强。热运动总是竭力地破坏 III-III 层离子的排列,使离子离开接触面。某些动态平衡的出现就是静电引力和热运动这两种相反作用力的结果。III-III 层离子在粘土矿物颗粒表面形成活动的离子圈,随着距离粘土矿物颗粒表面的距离增加,离子圈中的离子密度而降低。III-III 层称之为扩散层,它和 II-II 层共同形成了电容器的外层。I-I 层和 II-II 层是双电层体系的不活动部分,III-III 层是双电层体系的活动部分。活动的 III-III 层的离子电荷中和了双电层内层 I-I 层的未被 II-II 层中和而余下来的那一部分的电荷。扩散层 III-III 层的厚度取决于一系列的条件,同时在水-土-电解质系统的物理化学环境发生变化时其厚度很容易发生变化。特别是当溶于地下水中的电解质浓度发生变化时,该层厚度更易发生变化。

海相沉积结构性细颗粒土颗粒之间的胶结物对土的力学性质和稳定性起着重要的作用。胶结作用是由胶结物质的沉降而产生的化学粘合作用。颗粒之间的胶结物的胶结作用加强了土颗粒接触点的结构强度,土颗粒之间的胶结联结作用力是使土体具有结构强度的主要因素之一。在地下水-土-电解质系统中,土颗粒之间的胶结物的成分变化和胶结作用的强弱变化直接影响土体的微观结构,进而影响到土体的结构强度和工程特性。

土颗粒之间胶结物胶结强度取决于胶结物质本身、土颗粒本身和胶结物与土颗粒之间接触面强度。当土颗粒胶结联结发生破坏时,这 3 种强度的强度最小者起控制作用,也就是说强度最薄弱之处最先破坏。假设土颗粒为半径是 r 的球体,土颗粒之间有胶结物质胶结,两颗土粒之间的胶结强度可用图 2 所示的力学模型来描述^[14,18]。

当胶结物本身发生破坏时,胶结联结力为

$$F_1 = \sigma_1 A_1 = \pi \sigma_1 r_1^2, \quad (8)$$

式中: σ_1 是胶结材料的抗拉强度; r_1 是胶结物破坏面半径。

当土颗粒本身发生破坏时,胶结联结力为

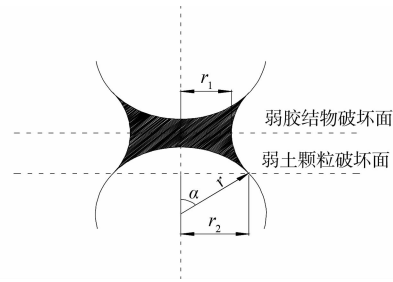


图 2 土颗粒胶结联结力学模型示意图

$$F_2 = \sigma_2 A_2 = \pi \sigma_2 r_2^2 = \pi \sigma_2 r^2 \sin^2 \alpha, \quad (9)$$

式中: σ_2 是土颗粒的抗拉强度; r_2 是胶结物与土颗粒接触面半径。

当胶结物与土颗粒接触面发生破坏时,胶结联结力为

$$F_3 = \sigma_3 A_3 = \sigma_3 \times \frac{\sin \alpha}{a} \times 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha), \quad (10)$$

式中: σ_3 是胶结物与土颗粒接触面的接触抗拉强度; r 是土颗粒半径; a 是胶结物与土颗粒接触面外边缘和土颗粒圆心连线与两颗土粒中心点连线的夹角。

结构性粘土土体横截面上每单位面积上的胶结抗拉强度 σ_T 为

$$\sigma_T = Fk \left(\frac{1}{1+e} \right) \frac{n}{\sum_{i=1}^n A_i}, \quad (11)$$

式中: F 是为胶结联结力 F_1 、 F_2 、 F_3 中的最小值; k 是颗粒的平均配位数; e 是孔隙比; n 是与 σ_T 方向成直角处理想破裂面上的土颗粒数目; A_i 是第 i 颗粒的总表面积。

4 结 论

1) 海相沉积结构性细颗粒土的微观结构是决定土体结构强度和工程特性的主要因素之一。

2) 海相沉积结构性细颗粒土、地下水及地下水溶液中的化学组分形成一个水-土-电解质系统,填海环境下地下水溶液中的化学组分或浓度将发生变化,地下水溶液中的化学组分将与结构性细颗粒土粘土矿物颗粒以及胶结物发生反应,直至形成新的物理化学平衡。

3) 基于物质间的物理化学相互作用和平衡原理,地下水-土-电解质系统中水土相互作用主要有酸-碱作用、离子交换吸附作用、沉淀-溶解作用等相互作用。

4) 填海环境下地下水的化学场发生变化时,在形成新的化学平衡的过程中,土颗粒之间的粒间作用力也随之发生变化。粒间作用力的变化主要有由地下水化学组分变异引起的双电层变化带来粒间作用力变化和地下水化学组分变异引起的土颗粒矿物成分以及胶结物的溶蚀或重结晶、离子交换、吸附、沉淀而引起的粒间作用力的变化。

5) 海相沉积结构性细颗粒土颗粒之间的胶结物对土的力学性质和稳定性起着重要的作用。颗粒之间的胶结物的胶结作用加强了土颗粒接触点的结构强度,土颗粒之间的胶结联结作用力是使土体具有结构强度的主要因素之一。

(下转第 8 页)