

饱冰粘土界面状态初探

Primary Study on Interface Conditions of Ice-Saturated Clay

徐学祖 王家澄

(中国科学院兰州冰川冻土研究所冻土工程国家重点实验室)

E. M. 丘维林 IU. P. 列别钦科

(原苏联国立莫斯科大学地质系冻土教研室客座教授)

提 要 观察表明, 某一负温下, 粘土颗粒外围未冻水膜的形态和厚度随土类和含盐量而变。在 -1.5°C 的温度条件下, 无盐蒙脱土颗粒外围有一层厚度均匀的未冻水膜, 而无盐高岭土颗粒外围几乎看不见未冻水膜。土中含有 0.1 mol NaCl 溶液后, 无论蒙脱土还是高岭土颗粒外围均有一层厚度不等的未冻水膜; 内蒙粘土在温度分别为 -5 和 -11°C 及盐溶液浓度分别为 0.5 和 1.0 mol 可见未冻水膜。饱冰粘土颗粒外围未冻水膜并非总是沿颗粒外围均匀分布, 在盐溶液作用下可分为三种形态: 平整形、弯曲形和弥散形, 这与粘土颗粒在盐溶液作用下产生絮凝有关。

关键词 饱冰 粘土 界面

冻土中颗粒、未冻水、冰和汽的界面状态及其变化规律是冻土物理学的重要组成部分, 在一定条件下形成的界面形态是其中各种力综合作用的结果。它的研究不但对揭示冻土中水的相变及其结构、冻土中水分迁移等具有重要意义, 而且对了解冻土物理力学性质的变化规律具有指导意义。

多年来, 各国学者对冻土中颗粒、未冻水、冰和汽的接触界面问题进行过许多讨论。例如, Ershov (1979)在其专著《冻土中水的相成分》中曾提到, Ananian(1970)指出土颗粒外围水分子键能随其间的距离增大呈指数规律减小, Doctovalov(1973)提出水的结构随与土表面的距离变化, 分出三个带: 束缚水活化能带、非束缚水活化能带和冻结水活化能带。Anderson等(1973)提出矿物骨架外围水的多层性, 即矿物骨架和冰表面附近的未冻水为无序带, 两个无序带间的未冻水处于高有序带等。但由于研究手段的限制, 使研究难于深入。

中、苏学者合作, 在莫斯科和兰州, 利用扫描电子显微镜对不同类型饱冰粘土在不同温度和含盐浓度条件下, 对颗粒外围的孔隙中存在的未冻水膜的形态进行了观察。

1 样品制备

本次试验共采用三种粘土: 高岭粘土、蒙脱粘土(取自苏联)和内蒙多矿物粘土(取

自中国), 其物理性质列于表 1。

把高岭粘土、蒙脱粘土和内蒙粘土分别与蒸馏水和不同浓度 NaCl 溶液拌合呈糊状, 放入冷冻箱内, 在 $-10\sim-15^{\circ}\text{C}$ 温度下使其快速冻结, 然后样品移入恒温箱内在试验要求的温度下恒温 48 h(试验的温度和浓度条件见表 2)。然后将恒温土样用刀劈开,

表 1 粘土的物理性质

土名	颗粒成分 (%)			液限 (%)	塑限 (%)	比重 (g/cm^3)	比表面积 (m^2/g)
	>0.05	0.05—0.002	<0.002				
高岭土	0.5	44.7	54.8	51.0	31.0	2.64	30
蒙脱土	0.3	46.2	53.5	114.0	44.0	2.45	560
内蒙粘土	2.1	50.8	47.1	32.8	20.4	2.73	28

表 2 不同温度和浓度条件下未冻水膜形态

土名	试样号	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	浓度 (mol)	未冻水膜形态
高岭粘土	G-01	-1.5	0	未见
	G-02	-1.5	0.1	平整
蒙脱粘土	M-01	-1.5	0	平整
	M-02	-1.5	0.1	弯曲、弥散
内蒙粘土	N-01	-11	0	未见
	N-02	-11	0.1	未见
	N-03	-11	0.5	未见
	N-04	-11	1.0	平整
	N-05	-5	0	未见
	N-06	-5	0.1	平整
	N-07	-5	0.5	平整
	N-08	-3	0	未见
	N-09	-3	0.1	平整

在新鲜断面上细心涂上一薄层与土样温度相同的有机玻璃溶液, 再把该试样放回恒温箱中, 继续恒温 1—2 d, 待样品上的复制膜干后, 即可从箱中取出样品, 小心地从土样上取下复制膜, 并用自来水和毛刷洗去沾在膜上的土粒, 待膜风干并完成上电镜前的处理后, 即可上镜观察。

2 结果和分析

不同温度和浓度条件下所制样品的分析结果见表 2。由表 2 可知, 利用扫描电镜并非在各种条件下都能观测到冻结粘土颗粒外围的未冻水膜, 例如, -1.5°C 不含盐的高

岭粘土和温度低于 -3°C 不含盐的内蒙粘土均未观察到未冻水膜, 所能观察到的水膜厚度均已达到微米级。这个事实一方面说明利用扫描电镜观察冻土中的未冻水膜具有一定的局限性, 即未冻水膜厚度要达到微米级; 另一方面说明冻土中未冻水膜厚度是很不均匀的。例如, 根据计算内蒙粘土在所列条件下, 未冻水膜的平均厚度均小于 100 \AA , 而扫描电镜却找到了几微米厚的水膜。这么厚的水膜是不可能用双电层理论来解释的。根据 Olphen (1977) 所列资料, 随电解质浓度增高, 双电层厚度显著缩减(表 3)。一种可能的解释是随电解质浓度增高, 冰点下降, 导致未冻水膜厚度增大。

从已观察到的情况, 可将冻结粘土颗粒外围的未冻水膜形态分为三种类型: 平整形、弯曲形和弥散形(照片 1—8, 其中 T 为温度; C 为含盐浓度)。由照片可见, 平整形水膜是指颗粒外围较均匀的白色条带, 厚度变化很小。弯曲形水膜指颗粒外围水膜厚度变化很大, 这可能与颗粒表面电荷分布不均匀有关。弥散形水膜指颗粒外围水膜(白色条带)与冰(黑色)相嵌。

在这三种形态中, 只有蒙脱土中能全部观察到, 而在高岭土和多矿物内蒙粘土中只观察到平整形一种形态, 特别是内蒙粘土要在电解质浓度较高的条件下才能看到, 这个事实说明, 颗粒外围未冻水膜形态与矿物颗粒表面能有关。直观地看, 与比表面积有关, 比表面积大则可能出现比较复杂的形态。

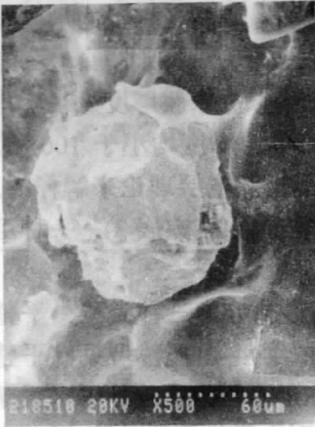
表 3 表面电势恒定时双电层厚度近似值与电解质浓度的关系

反号离子浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	双电层厚度 (\AA)	
	一价离子	二价离子
0.001	1 000	500
1.0	100	50
100	10	5

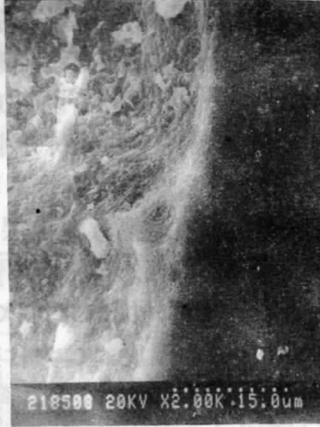


照片 1 高岭粘土($T=-1.5^{\circ}\text{C}$ $C=0.1\text{mol}$)

照片 2 蒙脱粘土($T=-1.5^{\circ}\text{C}$ $C=0$)



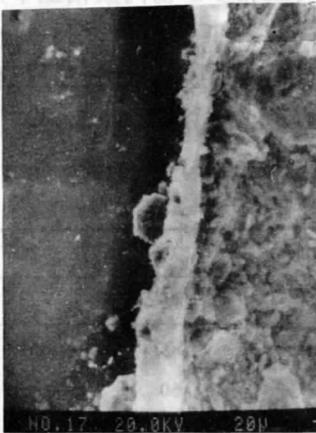
照片 3 蒙脱粘土($T=-1.5^{\circ}\text{C}$
 $C=0.1\text{mol}$)



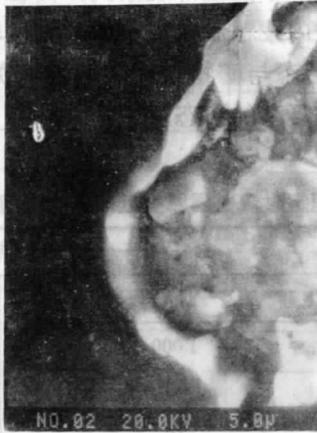
照片 4 蒙脱粘土($T=-1.5^{\circ}\text{C}$
 $C=0$)



照片 5 内蒙粘土($T=-11^{\circ}\text{C}$
 $C=1.0\text{mol}$)



照片 6 内蒙粘土($T=-5^{\circ}\text{C}$
 $C=0.5\text{mol}$)



照片 7 内蒙粘土($T=-5^{\circ}\text{C}$
 $C=0.1\text{mol}$)



照片 8 内蒙粘土($T=-3^{\circ}\text{C}$
 $C=0.1\text{mol}$)

综上所述,用扫描电镜对冻土颗粒外围未冻水膜形态进行了初步探索,观察表明,蒙脱矿物颗粒外围可能出现三种未冻水膜形态:平整、弯曲和弥散。高岭矿物及表面能小的多矿物颗粒外围未冻水膜为平整形。

扫描电镜只能观察大厚度(微米级)的未冻水膜形态,估计是存在于孔隙中的未冻水形态,对分析颗粒之间的未冻水膜形态,尚须进一步摸索或寻找其他手段。

参 考 文 献

- Anderson D M, and Morgenstern N R, 1973. Physics, chemistry and mechanics of frozen ground: a review, Proceedings of 2nd International conference on permafrost, 257—288
- Ershov A D, *et al.*, 1979. Water phase composition of frozen soils, Publishing House of Moscow University, 189
- Olphen H V, 1977. An introduction to clay colloid chemistry, A Wiley-Interscience publication, 281