

DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.201910002

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

何攀, 许强, 刘佳良, 蒲川豪, 陈达, 赵宽耀

(地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室(成都理工大学), 四川 成都 610059)

摘要: 结合水膜是一种结合水, 对深层黄土渗透与物理力学性质有重要影响, 而水膜厚度是其中最为关键的参数。因黄土结构的特殊性及其微观性, 结合水膜厚度一般不能通过实验手段直接测得, 因此文章基于核磁共振技术与氮吸附试验展开重塑黄土孔隙溶液中含盐量对结合水膜厚度的影响研究。试验结果表明: (1) 结合水与自由水的热力学性质不同, 低温冻融试验显示黄土内结合水冰点约为 $-3.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而自由水的冰点则要高于结合水冰点; 同时两者在 T_2 弛豫时间上的表现也不相同, 通过核磁共振试验分析得到了两者的横向弛豫时间界限- T_2 截止值为 1.65 ms 。(2) 黄土中结合水膜厚度与土体孔隙溶液内含盐量呈线性负相关, 随着含盐量的增加, 结合水含量降低, 结合水膜厚度不断减小。黄土中含盐量的增加导致结合水膜变薄, 水膜厚度的减小又会导致结合水抗剪强度降低, 深层黄土渗透性增强。本次试验首次将核磁共振技术与氮吸附法相结合, 应用于黄土含盐量与结合水膜厚度关系研究中, 试验方法对试样无损伤, 且测试快速便捷, 具有较高的可靠性, 为研究盐渍土中水的赋存状态提供了新思路。

关键词: 核磁共振; 氮吸附法; 黄土; 含盐量; 结合水; 水膜; T_2 截止值

中图分类号: P642.13⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2020)05-0142-08

An experimental study of the influence of loess salinity on combined water film thickness based on NMR and nitrogen adsorption technique

HE Pan, XU Qiang, LIU Jialiang, PU Chuanhao, CHEN Da, ZHAO Kuanyao

(The State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection (Chengdu University of Technology), Chengdu, Sichuan 610059, China)

Abstract: Bound water film is a kind of binding water, which has an important influence on the permeability and mechanical properties of deep layer loess. Its thickness is an extremely critical factor, and the saturation of the binding water and specific surface area are particularly important parameters in the calculation of water film thickness. In this paper, a new testing approaches for calculating parameters of water film thickness is attempted. Based on the analysis of freezing point of the bound and free water by the NMR technology, a reliable time limit of free and bound water relaxation is obtained, and the bound water saturation in pore fluid samples with different NaCl contents is calculated. The test results show that (1) the combined water and free water have different thermodynamic properties. The low-temperature freezing-thawing test shows that the freezing point of loess internal bound water is about $-3.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, while the freezing point of free water is higher. Meanwhile, the relaxation time of the two in the T_2 relaxation curve is also different, and the relaxation time

收稿日期: 2019-10-03; 修订日期: 2020-02-24

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(41790445); 国家自然科学基金重点项目(41630640)

第一作者: 何攀(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为岩土体稳定性及工程环境效应。E-mail: 502751270@qq.com

通讯作者: 许强(1968-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事地质灾害预测评价及防治处理方面的教学与研究工作。

E-mail: xq@cdut.edu.cn

limit (T2 cut-off value) is 1.65 ms. (2) The thickness of water film in loess is negatively correlated with the salt content in pore solution of soil. With the increasing salt content, the content of bound water decreases and the thickness of bound water film also decreases, leading to the decrease of the shear strength of the bound water and the increase of the permeability of the deep layer of loess. In this paper, the Nuclear Magnetic Resonance technology combined with nitrogen adsorption method is used for the first time to study the relationship between salt content and the film thickness of bound water. This method has no damage to the samples, and the test is faster and more convenient with higher reliability, providing a new idea for the microscopic study of water occurrence in saline soil.

Keywords: nuclear magnetic resonance (NMR); nitrogen adsorption; loess; saltiness; bonding water; water film; T2 cutoff value

我国盐渍土总面积约 $3.6 \times 10^5 \text{ km}^2$, 占全国可利用土地面积的 4.88%^[1], 土壤盐渍化是气候、水文地质、环境地质及人类活动共同导致的土壤灾害性变化^[2]。盐渍化现象在地质灾害多发的黄土区域^[3]普遍存在, 它会导致土壤中盐分聚集, 黄土内部微观结构发生改变从而影响结合水膜的性质。而结合水膜对黄土工程与灾害有着重要影响, 已有学者对含盐量与结合水膜进行了相关研究^[4-5], 但由于试验仪器与方法的限制, 这些研究往往在试验便捷性与准确性方面存在较大局限性, 因此利用新方法研究黄土含盐量对结合水膜厚度的影响具有重要的理论和实践意义。

在水-固相体系中存在一种表面现象, 离固体表面近的水与固体表面存在强烈的范德华力与离子吸附力, 会有一层“水”直接紧贴于固相表面, 其性质与液相水显著不同, 这种“水”被称为结合水膜^[6]。结合水膜本身物理性质很特殊, 当结合水膜存在于结构复杂的黄土孔隙中时, 其表现出的性质就更为繁复, 因此, 结合水膜的变化还影响着土体本身的某些物理力学性质。当土体含水量极低时, 结合水膜的存在影响着黄土的深层渗透^[7]; 陈琼等^[8-10]在研究中发现黄土的吸附特性及结合水吸附量对其力学特性乃至黄土边坡稳定性具有重要影响。在以往的研究中, 结合水膜的厚度一直都是极其关键的参数, 因为几乎所有的结合水膜性质都与其厚度有关^[7,11], 影响水膜厚度的因素也有很多, 如温度、毛管压力和盐浓度等^[12-13]。

由于黄土颗粒本身的分散性, 结合水膜厚度一般不能直接测得, 基本都是采用间接的参数测定, 从而算出结合水膜厚度, 其中结合水含量是最为关键的参数。早期测试结合水含量的方法主要有 X 射线衍射法、加压排水法、离心机等^[14-17], 这些方法在对岩石的结合水饱和度的测试中表现良好, 但对于结构复杂且极易被破坏的土体来说就显得不太适用。吴凤彩^[15]为

了测定天然黏性土的吸附结合水量, 提出运用容量瓶法进行结合水测试; 谢刚等^[16]运用热重分析法定量地测量了黏土矿物中强结合水、弱结合水与自由水的失重拐点。本文从不破坏土体、快速有效的测试角度出发, 借助核磁共振技术对黄土中吸附水含量进行测量。

1 实验基本原理

结合水膜厚度作为土体内相当微观的参数, 并不能通过试验直接测得, 需对试样的其他参数进行测定, 从而估算结合水膜厚度。有多种方法可用来估算结合水膜^[14,18], 为简化过程, 本文直接应用向阳等^[11]基于土壤学中土壤颗粒表面结合水膜厚度的理论公式推导得出的结合水膜厚度估算方程, 见式(1):

$$h = \frac{7\ 142\phi S_{wi}}{A\rho} \quad (1)$$

式中: h ——结合水膜厚度/ $\times 10^{-1} \text{ nm}$;

ϕ ——孔隙率/%;

S_{wi} ——结合水饱和度/%;

A ——土样的比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$;

ρ ——土样的干密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 。

在综合分析前人所做工作后, 为确保试验参数获取的准确性, 采用核磁共振技术在无损伤试样情况下测定结合水饱和度 S_{wi} , 采用 BET 氮吸附法理论模型测定比表面积 A , 最终根据式(1)求取不同含盐量黄土试样的结合水膜厚度。

1.1 核磁共振技术

核磁共振技术是一种无损、安全、快速的检测手段, 其信号响应直接来自样品中的赋存流体, 因此利用该技术对土样中赋存流体特性进行评价具有较强优势。核磁共振可分为纵向弛豫时间 T1 和横向弛豫时间 T2。多孔材料在核磁共振中的 T2 时间分布曲线反映岩土介质中的孔隙水分布, 每个峰代表一定范围内

孔径中的水信号,峰面积代表水分含量,和此范围孔径所占比例,而 T2 截止值是区分自由水与结合水的临界弛豫时间值。田慧会等^[18]利用自由水与结合水的吸力范围的差异及其含量随温度的变化,获取 T2 截止值;还有学者^[17,20]将饱和样品置入高速离心机内,由于结合水与土颗粒间强烈的范德华力与电力作用仍会留在土体内,而自由水则被甩出,再通过核磁共振扫描得到 T2 截止值,但这种方法对样品有较明显的损伤,且无法保证全部自由水都被甩出,从而导致试验结果可能偏大。应用核磁共振低温控制系统获取岩土介质的 T2 截止值明显更准确,也更为可靠。

核磁就是原子核自旋产生的磁场,在主磁场与射频磁场中给低能的氢质子提供能量,氢质子获得能量进入高能状态,产生共振,即核磁共振,在这个过程中核磁共振信号随时间改变的曲线称为 FID 曲线。FID 曲线包含了样品孔隙水分布及其含量等信息^[12],T2 是横向弛豫时间,将 FID 曲线通过傅里叶转换就可以得到信号幅值随时间变化的曲线。土样的 T2 时间分布曲线能反映岩土介质中孔隙水分布,曲线下方的峰面积对应孔隙内的含水量,因此核磁共振技术能测量岩土介质中的各类孔隙水的含量^[18],其中可动流体赋存于大孔隙中,而束缚流体赋存于小孔隙中,T2 截止值即为束缚流体与可动流体的弛豫时间界限。

本文应用核磁共振低温冻融循环系统对试样进行不同温度序列的冷冻,在升温序列中不断扫描试样,获取了试样在不同温度梯度下的 T2 弛豫曲线,然后根据吸附水与自由水冰点不同的特性,分析得到结合水与自由水的信号界限,即 T2 截止值。

1.2 BET 氮吸附法

黄土的比表面积是指单位质量的黄土颗粒所具有的总表面积。基于固体对气体的吸附理论,本文应用 Brunauer、Emmett 和 Teller 三人共同提出的 BET 多层吸附理论测定计算土样的比表面积,其理论方程见式(2)^[21]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

式中: P ——吸附质分压/kPa;

P_0 ——吸附剂饱和蒸汽压/kPa;

V ——被吸附气体体积/ cm^3 ;

V_m ——单层饱和吸附体积/ cm^3 ;

C ——与样品吸附能力相关的常数。

由于氮气的易获得性与较好的可逆吸附特性,在所有测定比表面积的气体吸附方法中,BET 氮气吸附

法是最经典也是最为方便快捷的测试方式。该理论建立了被吸附气体体积 V 与单分子层饱和吸附体积 V_m 之间的关系,与物质实际吸附过程更加接近,分析结果更为可靠,已有学者对该方法的准确性进行了较为全面的探讨^[22-24],国内外也将 BET 多层吸附理论作为比表面积测定的标准测试理论。

2 实验方法与过程

2.1 试样制备

试验土样取自陕西省延安市顾屯流域原生黄土,对其进行一系列物理力学试验,获得试验黄土基本物理力学指标(表1),配制试样与水 1:5 稀释液,使用离子色谱仪测得试验黄土阴离子背景值(表2),使用马尔文粒度分析仪获取其颗粒级配曲线(图1)。

表1 试验黄土基本物理力学指标

Table 1 Basic physical index of test loess

土粒比重 G_s	塑限 $W_p/\%$	液限 $W_L/\%$	塑性指数 I_p	试样干密度 $\rho_d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	试样孔隙率 $\phi/\%$
2.68	16.9	31.2	14.3	1.2	55.2

表2 试验黄土原始阴离子含量

Table 2 Content of anion in the original loess

阴离子	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	F^-
含量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	4.338	2.111	2.961	2.590

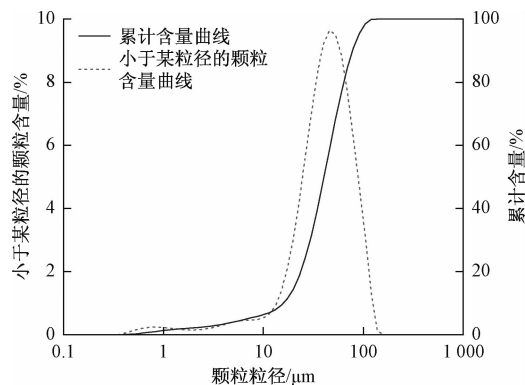


图1 土样颗粒级配曲线

Fig. 1 Grain grading curve of soil sample

根据表2,试验黄土中原始阴离子含量较少,相比较试验条件中的无机盐浓度,可认为原始试验黄土中基本不含无机盐。由于取样地点原生黄土背景值中氯盐含量较其他无机盐多,故使用分析纯氯化钠固体来配置不同含盐量的试样,试样模具为直径 25 mm、高 60 mm 的聚四氟乙烯冻融试验管。唐大雄等^[4]和邢鲜丽等^[25]认为当土体含水量接近液限时,结合水才会发育完整,为保证试样内结合水充分发育,控制各试样

含水量略低于土样液限,配备试验所用重塑土样含水量为 27.5%。通过控制土颗粒质量与试样体积相同来控制每组试样的干密度 (1.2 g/cm^3) 一致。常温下 NaCl 在水中的溶解度为 36 g/100 g 水,其饱和溶液浓度为 6.16 mol/L,因此本文采用压样法制取 7 个不同 NaCl 含量孔隙溶液的试样,分别为:0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 mol/L。

2.2 试验过程

比表面积的测定选用精微高博生产的 JW-BK112 基础型比表面积分析仪,其测试范围为 $0.0005 \text{ m}^2/\text{g}$ 至无上限,误差小于 $\pm 1.0\%$,可实时、准确测量氮气的饱和蒸汽压。将试样在 150°C 高温真空条件下处理 1 h 后,放入分析仪测试位中通入纯度高于 99.99% 的氮气,测定试样在 -195.8°C 温度下 3 组和 4 组 P/P_0 对应的氮气多层吸附量 V 。为减小误差,设置 3 组 0.2 g 相同的烘干黄土试样,分别测定试样在不同 P/P_0 条件下的氮气吸附量,试验数据采用经典 BET 法计算处理,试验黄土的比表面积值取 3 次计算结果平均值。

结合水饱和度的测定采用纽迈科技生产的 MacroMR12-150H-I 大口径核磁共振分析与成像系统,其主要组成部分有:永磁体、试样管、射频系统、温控系统和数据采集分析系统。本试验选用直径 25 mm、高 60 mm 的低温冻融线圈,采用 CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 射频率列,设定回波次数 25 000,等待时间 TW 2 500 ms,对试样 T2 截止值进行测定。

核磁共振低温控制系统具有自动采集数据功能,线圈腔内温度到达目标温度后,在设定的等待时间后该系统会自动对样品进行 CPMG 序列下的 FID 信号采集,直到所有设定的温度序列采集完毕。因此,将配备完成的 0 mol/L NaCl 含量试样静置 48 h 后,置入冻融温控线圈内,在低温冻融实验专用软件内将温度序列设为 $-10, -6.5, -5.4, -4.5, -3.9, -3.3, -2.5, -1.9, -1.3, -0.6, -0.5, -0.4, -0.3, -0.2, -0.1, 0, 1^\circ\text{C}$ 的升温序列,将等待时间设为 1 h,启动系统,使其自动获取冻融试样的 T2 弛豫曲线。待上述过程完成后,手动测定静置 48 h 后的 7 组不同含盐量试样在常温下的 T2 弛豫曲线。

3 试验结果与计算

3.1 比表面积的确定

通过多点 BET 氮吸附试验测得 3 组黄土试样的等温吸附线,可以得到不同压力 P 下的氮气吸附量值 V ,根据 BET 多层吸附理论公式(2),计算得到试样的

$1/[V(P_0/P - 1)]$ 与 P/P_0 ,将两者作图得到比表面曲线(图 2)。

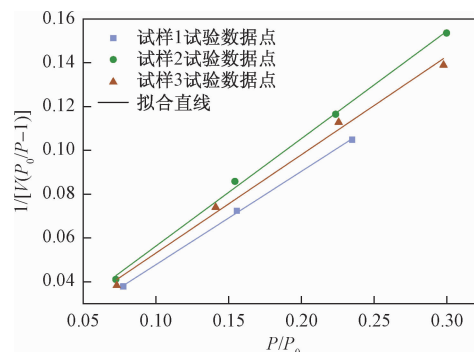


图2 试样 BET 比表面曲线

Fig. 2 Specific surface curve of BET for each salt content sample

根据式(2)可知,将 $1/[V(P_0/P - 1)]$ 作为因变量, P/P_0 作为自变量,那么 $1/(V_m \cdot C)$ 为直线截距, $(C - 1)/(V_m \cdot C)$ 为斜率,结合图 2 拟合所得截距 a 、斜率 b ,可得公式(3)、(4)。

$$V_m = \frac{1}{b \cdot C} \quad (3)$$

$$V_m = \frac{C - 1}{a \cdot C} \quad (4)$$

联合式(3)、(4)可得式(5)^[24]:

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad (5)$$

$$S_g = 4.36 \times \frac{V_m}{W} \quad (6)$$

式中: S_g ——比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$;

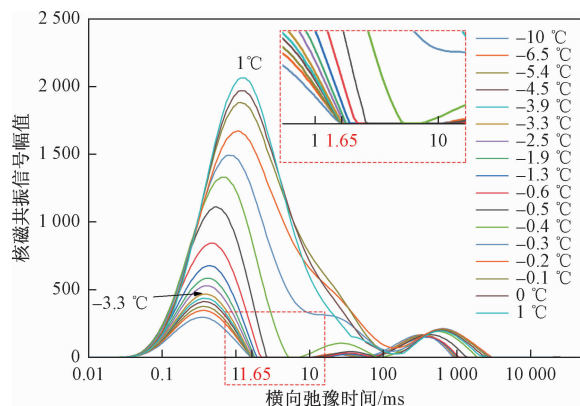
W ——被测样品质量/g。

根据每个被吸附的氮分子的截面积,可求出被测样品的比表面积,计算公式见式(6),结合式(5)求解 BET 氮吸附试验黄土试样比表面积分别为 8.76, 9.54, 10.11 m^2/g ,取平均值为 9.47 m^2/g ,与前人试验^[7]结果接近。

3.2 T2 截止值的确定

利用核磁共振低温冻融循环控制系统测得了孔隙溶液中 NaCl 含量为 0 mol/L 的试样在升温序列下的 FID 信号曲线,通过控制系统自带的反演功能将所有 FID 曲线反演得到了不同温度下试样的 T2 弛豫时间分布曲线(图 3)。

基于结合水与自由水的冰点不同的特点,通过逐步升高温度,冰点低的结合水会先于冰点高的自由水融化,随着温度的升高,结合水先解冻,此时的核磁共

图3 试样在 $-10 \sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 T_2 弛豫曲线Fig.3 T_2 relaxation curve of sample in $-10 \sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}$

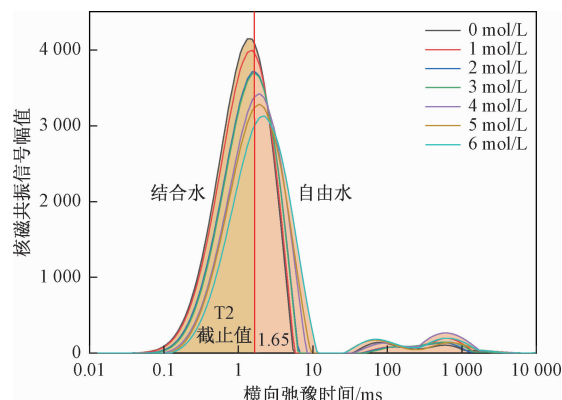
振信号变强,但弛豫时间不会变化。而当自由水开始融化时,弛豫时间会逐步右移,那么结合水在横轴的交点的弛豫时间便是 T_2 截止值^[17]。根据图3曲线特征,可将整个升温序列可分为两个阶段。第一阶段为 $-10 \sim -3.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,该期间 T_2 弛豫曲线中信号值变化不大,第一个信号波峰的横轴回落点一致,均为 1.65 ms 。Razumova^[5]认为自由水的冰点在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,弱结合水的冰点一般在 $-1 \sim -4\text{ }^{\circ}\text{C}$;Jaeger等^[26]认为强结合水的冰点更低,由于核磁共振试验仅对液态水产生核磁信号,对固态水无信号,因此,可以认为 $-10 \sim -3.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间试样内未冻水含量几乎不变,而少量解冻的水具有相似的热力学特性。由此推测此阶段内核磁共振信号均来源于结合水。

第二阶段为 $-3.3 \sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度升高至 $-3.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, T_2 弛豫曲线中第一个信号波峰在横轴上的回落点(1.65 ms)开始向右移动,说明此时试样内有与阶段一热力学性质不同的水开始逐步解冻。随着温度继续升高到自由水的冰点 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,大部分孔隙水已解冻, $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时完全解冻。此外,核磁信号峰值也大幅增大,表明土体中在阶段二解冻的水含量多于阶段一解冻的水含量。 T_2 弛豫曲线随温度的变化情况与Razumova、Jager的认识基本一致,综合两阶段分析,可推断出试验黄土弱结合水冰点约 $-3.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,强结合水冰点小于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,试样结合水与自由水的 T_2 截止值为阶段一中信号在横轴上的交点值 1.65 ms 。

3.3 溶液中NaCl浓度对结合水含量的影响

图4为常温下测得的 $0 \sim 6\text{ mol/L}$ NaCl含量试样的 T_2 弛豫曲线,可以清楚地看到随着含盐量的增加, T_2 弛豫曲线整体向右移动,核磁信号强度也在不断衰减。由于 T_2 弛豫曲线与横轴围成的峰面积代表了不

同赋存状态的水相对含量, T_2 截止值左侧峰面积代表了结合水的相对含量,右侧峰面积代表了自由水的含量,因此,随着含盐量的增加,土体内部水的赋存状态发生了改变。

图4 $0 \sim 6\text{ mol/L}$ 含盐量试样在常温下的 T_2 弛豫曲线Fig.4 T_2 relaxation curve of the sample of salt content of $0 \sim 6\text{ mol/L}$ under at normal temperature

通过作图软件分别绘制弛豫时间 $0.01 \sim 1.65\text{ ms}$ 与 $1.65 \sim 1.00 \times 10^4\text{ ms}$ 的 T_2 弛豫曲线与横轴所围成的多边形,然后计算获取结合水和自由水的峰面积(无量纲),如表3所示。

表3 各试样不同弛豫时间区间内相对峰面积

Table 3 Peak area in different relaxation time intervals of each sample

孔隙溶液 NaCl 浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1 ~ 1.65 ms 峰面积	1.65 ~ 1.00 × 10 ⁴ ms 峰面积	结合水 含量/%	结合水饱 和度 $S_{wi}/\%$
0	225 024	135 463	18.89	37.3
1	211 188	140 764	18.15	35.9
2	179 951	146 213	16.69	33.0
3	175 837	145 760	16.53	32.7
4	144 180	174 150	13.70	27.1
5	137 103	170 265	13.49	26.7
6	117 232	186 510	11.67	23.1

结合水含量为结合水质量与土颗粒质量的比值,结合水饱和度为试样内结合水体积与孔隙体积的比值。根据结合水含量比例以及黄土孔隙率计算得到结合水饱和度(表3),各含盐量试样中的结合水含量与结合水饱和度如图5所示。试验结果中土体内结合水含量($11.67\% \sim 18.89\%$)与王铁行等^[14]基于等温吸附法测得的结合水含量 6.61% ($RH = 1.0$)相比偏大,笔者分析认为这是由于两次试验的试验条件不同导致的。传统认为强结合水与弱结合水的界限含水量为塑限,当土体含水量接近液限,弱结合水才会发育完整^[4,26]。等温吸附法是将黄土置于不同湿度下的水蒸

气中进行吸附结合水的含量测试,但相对于本文试验土体的接近饱和的含水量条件,无疑是本次试验中结合水发育更加完全,所以试验结果值要高于等温吸附法测得的试验数值。

试验结果比吴凤彩^[15]基于容量瓶法测得的试验结果(15%~26%)略小,吴凤彩的试验土样为黏土与壤土,本次试验黄土的黏粒含量较少(3.99%),由于黏土矿物具有较高的比表面积与活性,还能与水发生水合反应,其表面形成的结合水膜更厚。排除矿物成分等其他因素影响,两种试验手段得出的结果相近。因此,利用核磁共振技术获取黄土中结合水含量是可行的,且相较于前人的试验手段更便捷,同时在测试过程中人为干扰小,影响因素少,试验精度高于传统测试手段。

结合水含量与结合水饱和度随着试样内含盐量的增大而减小,这与钱勇先^[27]基于 Gouy-Stern 双电层扩散理论计算出来的趋势是相同的,黄土颗粒表面的阴离子会与水中的阳离子形成双电层,也就是固定层与扩散层,分别对应结合水中的强结合水与弱结合水。唐大雄^[4]认为,当水溶液中的钠离子浓度增大,溶液与土颗粒间的热力学电位和电动电位越高,钠离子对扩散层中的钠离子的排斥作用也就越大,扩散层中的离子被迫进入固定层,扩散层受到压缩变薄,因此弱结合水含量相应减小,与本文认知一致。

3.4 不同含盐量试样的结合水膜厚度

由试验黄土基本物理指标(表 1),计算得到其孔隙率为 55.20%,结合水含量和结合水饱和度(表 3),根据向阳提出的水膜厚度计算公式(式 2),计算得到不同含盐量黄土试样对应的结合水膜厚度(表 4)。

Tetsu^[28]认为多孔介质中结合水膜厚度一般为 1~20 nm;Lu Ning^[19]提出使用等温吸附法,应用 Halsey 方程求得土体孔隙内的水膜厚度为 48.8 Å (Å=0.1 nm)。与本文计算结果 80.2~129.4 Å 为同一个数量级;王铁行在文献[14]中求得含水量约为 7%时,水膜厚度约为 45 Å,略小于本次试验结果。前文中分析了等温吸附法与本文试验方法的不同,排除试验方法与含水率的影响,文中估算的水膜厚度与前人研究基本接近,说明试验结果具有一定的可靠性。对试验测得的结合水膜厚度与含盐量进行线性拟合(图 6),得到线性拟合方程:

$$h = -8.27C + 131.73, R^2 = 0.96 \tag{7}$$

式中: h ——结合水膜厚度/ $\times 10^{-1}$ nm;
 C ——孔隙溶液中 NaCl 浓度/(mol·L⁻¹),取值范围为 0~6.16 mol/L。

表 4 结合水膜厚度计算关键参数
Table 4 Key parameters of water film thickness calculation

参数	孔隙溶液 NaCl 含量/(mol·L ⁻¹)						
	0	1	2	3	4	5	6
结合水含量 $W_{wi}/\%$	18.89	18.15	16.69	16.53	13.70	13.50	11.67
结合水饱和度 $S_{wi}/\%$	37.3	35.9	33.0	32.7	27.1	26.7	23.1
比表面积 $A/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	9.47	9.47	9.47	9.47	9.47	9.47	9.47
孔隙率 $\phi/\%$	55.2	55.2	55.2	55.2	55.2	55.2	55.2
干密度 $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
结合水膜厚度 $h/\times 0.1\text{ nm}$	129.4	124.3	114.5	113.5	93.97	92.6	80.2

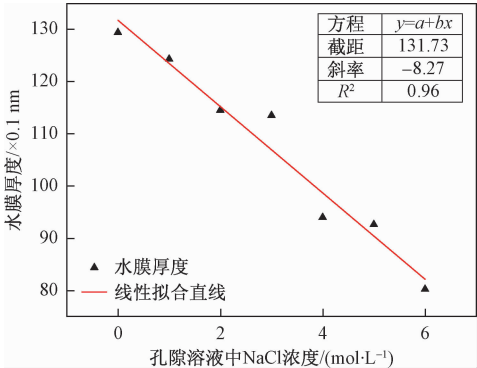


图 6 常温下结合水膜厚度与溶液中 NaCl 含量的关系
Fig. 6 Relationship between combined water film thickness and NaCl content in solution under normal temperature

由式(7)可知, R^2 为 0.96,结合水膜厚度与含盐量线性拟合相关性较好,结合水膜厚度又与结合水含量呈正相关,因此,试验黄土中结合水含量与土体内孔隙溶液含盐量呈负相关,随着土体内孔隙溶液含盐量的增加,结合水含量降低,结合水膜厚度不断减小。由于本试验设置的试样含盐量浓度梯度从 0 至 NaCl 基本饱和,NaCl 浓度达到最大 6.16 mol/L 时,水膜厚度出现最小值。因此,式(7)可以代表常温下的试验黄土结合水膜厚度与含盐量的相关关系。

黄土地区地表水多是通过非饱和运移的方式补给到地下水位,而深层黄土内部含水量通常很低,且常年基本不会变化^[29]。前文指出,当黄土中含水量极低时,土体中液态水主要以结合水膜的形式发生迁移^[7];唐大雄等^[4]指出在细粒土中,主要是结合水在运动,水力梯度必须先克服结合水的抗剪强度后才能使水在土中渗透流动,因此,结合水膜越厚,土渗透性越差。本文试验结果得到黄土中含盐量与结合水膜厚度呈线性负相关,随着土体中含盐量增加,结合水膜变薄,水力梯度需要克服的结合水抗剪强度降低,深层黄土的渗透性会因此增强,而深层黄土的渗透性指示了包气带内非饱和运移速率,这对于黄土地区的地下水

补给速度的估算有着重要作用。

4 结论

(1)结合水与自由水有着不同的热力学性质,低温冻融试验显示试验黄土内结合水冰点约为 $-3.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,而自由水的冰点则要高于结合水的冰点。两者在核磁共振中的弛豫时间也不相同,前者的弛豫时间要短于后者,通过试验分析得到了两者的弛豫时间界限 T_2 截止值为 1.65 ms ,并由此计算得到了不同含盐量黄土内的结合水含量。结合水含量与土壤含盐量呈负线性相关关系。

(2)黄土中结合水膜厚度与土体孔隙溶液内含盐量呈线性负相关,随着含盐量的增加,结合水含量降低,结合水膜厚度不断减小。黄土中含盐量的增加导致结合水膜变薄,结合水膜厚度的减小又会导致结合水抗剪强度降低,从而提高深层黄土渗透性,因此,黄土内含盐量与其深层渗透性呈正相关。

本文试验效果较好,且与前人研究成果相互印证,因此,本文基于核磁共振技术的低温冻融试验与 BET 氮吸附试验的联合方法,可为盐渍土中水赋存状态的微观研究提供新的思路。

参考文献(References):

- [1] 李建国,濮励杰,朱明,等. 土壤盐渍化研究现状及未来研究热点[J]. 地理学报, 2012, 67(9): 1233-1245. [LI J G, PU L J, ZHU M, et al. The present situation and hot issues in the salt-affected soil research [J]. Journal of Geographical Sciences, 2012, 67(9): 1233-1245. (in Chinese)]
- [2] 武丹,贾科利,张晓东,等. 基于异质 SVM 神经网络的土壤盐渍化灾害预测模型[J]. 水文地质工程地质, 2018, 45(5): 143-149. [WU D, JIA K L, ZHANG X D, et al. Soil salinization disaster prediction model based on heterogeneous SVM neural network [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2018, 45(5): 143-149. (in Chinese)]
- [3] 许强,魏勇,彭大雷,等. 泾阳南塬蒋刘 4# 滑坡特征及成因机制[J]. 水文地质工程地质, 2018, 45(1): 123-130. [XU Q, WEI Y, PENG D L, et al. Characteristics and failure mechanism of the Jiangliu 4# landslide in the southern tableland in Jingyang County [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2018, 45(1): 123-130. (in Chinese)]
- [4] 唐大雄,刘佑荣,张文殊,等. 工程岩土学[M]. 2 版. 北京:地质出版社, 1999: 22-37. [TANG D X, LIU Y R, ZHANG W S, et al. Rock and soil engineering [M]. 2nd ed. Beijing: Geological Publishing House, 1999: 22-37. (in Chinese)]
- [5] 贺承祖,华明琪. 油气藏中水膜的厚度[J]. 石油勘探与开发, 1998(2): 91-93. [HE C Z, HUA M Q. The thickness of water film in a reservoir [J]. Petroleum Exploration and Development, 1998(2): 91-93. (in Chinese)]
- [6] 赵明华,刘小平,彭文祥. 水膜理论在非饱和土中吸力的应用研究[J]. 岩土力学, 2007, 28(7): 1323-1327. [ZHAO M H, LIU X P, PENG W X. Application of aqueous film theory to study of unsaturated soil's suction [J]. Rock and Soil Mechanics, 2007, 28(7): 1323-1327. (in Chinese)]
- [7] 明心凯. 陕西渭北黄土孔隙喉及水膜流动特性研究[D]. 西安:长安大学, 2018. [MING X K. Study on the characteristics of loess pore throat and water film flow in Weibei of Shaanxi Province [D]. Xi'an: Chang'an University, 2018. (in Chinese)]
- [8] 陈琼,项伟,崔德山,等. 黄土坡滑坡滑带土氮气与水蒸气吸附试验研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(4): 691-696. [CHEN Q, XIANG W, CUI D S, et al. Adsorption of nitrogen and water vapor by sliding zone soils of Huangtupo landslide [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(4): 691-696. (in Chinese)]
- [9] 杨琴. 黏土固结过程中结合水对黏滞系数影响研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(6): 92-96. [YANG Q. A study on influence of bound water on viscosity coefficient of clays during consolidation [J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(6): 92-96. (in Chinese)]
- [10] 王伟明,卢双舫,田伟超,等. 吸附水膜厚度确定致密油储层物性下限新方法——以辽河油田大民屯凹陷为例[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(1): 135-140. [WANG W M, LU S F, TIAN W C, et al. A new method to determine porosity and permeability cutoffs of tight oil reservoirs by using thickness of adsorption water film: A case study from the Damintun Sag, Liaohe oilfield [J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(1): 135-140. (in Chinese)]
- [11] 向阳,向丹,羊裔常,等. 致密砂岩气藏水驱动态采收率及水膜厚度研究[J]. 成都理工学院学报, 1999, 26(4): 389-391. [XIANG Y, XIANG D, YANG Y C, et al. Study of gas recovery and water film thickness in water drive for tight sandstone gas

- recovery [J]. Journal of Chengdu University of Technology, 1999, 26(4): 389–391. (in Chinese)
- [12] MORIN R, SILVA A J. The effects of high pressure and high temperature on some physical properties of ocean sediments [J]. Journal of Geophysical Research, 1984, 89(B1): 511.
- [13] GEE M L, HEALY T W, WHITE L E. Hydrophobicity effects in the condensation of water films on quartz [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1990, 140(2): 450–465.
- [14] 王铁行, 李彦龙, 苏立君. 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. [WANG T H, LI Y L, SU L J. Types and boundaries of bound water on loess particle surface[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(5): 942–948. (in Chinese)]
- [15] 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. [WU F C. Some characteristics of adsorption-bonded water measurement and seepage of clay soil [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1984, 6(6): 84–93. (in Chinese)]
- [16] 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. [XIE G, DENG M Y, ZHANG L. A study on the influence of electrolytes on clay bound water [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2013, 30(6): 1–4. (in Chinese)]
- [17] 李海波, 朱巨义, 郭和坤. 核磁共振 T2 谱换算孔隙半径分布方法研究[J]. 波谱学杂志, 2008, 25(2): 273–280. [LI H B, ZHU J Y, GUO H K. Methods for calculating pore radius distribution in rock from NMR T2 spectra [J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2008, 25(2): 273–280. (in Chinese)]
- [18] 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. [TIAN H H, WEI C F. A NMR-based testing and analysis of adsorbed water content [J]. Scientia Sinica: Technologica, 2014, 44(3): 295–305. (in Chinese)]
- [19] NING LU, WILLIAM J LIKOS. Unsaturated soil mechanics[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2004: 67–92.
- [20] 何雨丹, 毛志强, 肖立志, 等. 核磁共振 T2 分布评价岩石孔径分布的改进方法[J]. 地球物理学报, 2005, 48(2): 373–378. [HE Y D, MAO Z Q, XIAO L Z, et al. An improved method of using NMR T2 distribution to evaluate pore size distribution [J]. Chinese Journal of Geophysics, 2005, 48(2): 373–378. (in Chinese)]
- [21] PICKETT G. Modification of the Brunauer—Emmett—Teller theory of multimolecular adsorption [J]. Journal of the American Chemical Society, 1945, 67(11): 1958–1962.
- [22] ISHIZAKI T, MARUYAMA M, FURUKAWA Y, et al. Premelting of ice in porous silica glass [J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 163(4): 455–460.
- [23] YONG R T, TAYLOR L O, WARKENTIN B P. Swelling pressures of sodium montmorillonite at depressed temperature [J]. Clays and Clay Minerals, 1962, 11(1): 268–281.
- [24] 彭人勇, 周萍华, 王廷吉, 等. BET 氮气吸附法测粉体比表面积误差探讨 [J]. 非金属矿, 2001, 24(1): 7–8. [PENG R Y, ZHOU P H, WANG T J, et al. Discussion on the error of measuring specific surface area of powder by BET nitrogen adsorption method [J]. Non-Metallic Mines, 2001, 24(1): 7–8. (in Chinese)]
- [25] 邢鲜丽, 李同录, 李萍, 等. 黄土抗剪强度与含水率的变化规律 [J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(3): 53–59. [XING X L, LI T L, LI P, et al. Variation regularities of loess shear strength with the moisture content [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2014, 41(3): 53–59. (in Chinese)]
- [26] JAEGER F, BOWE S, VANAS H, et al. Evaluation of ^1H NMR relaxometry for the assessment of pore-size distribution in soil samples [J]. European Journal of Soil Science, 2009, 60(6): 1052–1064.
- [27] 钱勇先. 油藏条件下平面双电层的特性研究 [J]. 江汉石油学院学报, 1996, 18(3): 41–46. [QIAN Y X. Properties of a planar electric double layer under reservoir conditions of oil reservoir [J]. Journal of Jiangnan Petroleum Institute, 1996(3): 41–46. (in Chinese)]
- [28] TOKUNAGA T K. Physicochemical controls on adsorbed water film thickness unsaturated geological media [J]. Water Resources Research, 2011, 47: W08514.
- [29] CHENG L D, LIU W Z, LI Z, et al. Study of soil water movement and groundwater recharge for the loess tableland using environmental tracers [J]. Transactions of the ASABE, 2014, 57(1): 23–30.