

化学腐蚀下岩土体力学特性变化的定量描述

崔强¹, 冯夏庭^{1,2}, 程昌炳², 杨成祥¹

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004;

2. 中国科学院 武汉岩土力学研究所岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071)

摘 要: 运用化学动力学理论和岩土体微观结构研究相结合的方法定量研究化学腐蚀作用下岩土介质的力学特性的劣化行为。通过试验, 得出黏土在酸性条件下, 其无侧限抗压强度及针铁矿质量分数随腐蚀时间变化的规律。基于量子化学和结构化学理论, 通过试验和计算得出红黏土胶结本质及微观结构模型参数, 并建立该黏土无侧限抗压强度与针铁矿质量之间的定量关系。对针铁矿在酸性条件下的溶解反应进行化学动力学分析, 得出该反应动力学各主要参数。结合红黏土微观研究结果, 建立了岩土体无侧限抗压强度随时间变化的数学模型。编制程序, 对贵州红黏土在酸液腐蚀作用下, 其无侧限抗压强度随时间动态变化过程进行计算。结果表明, 与试验规律吻合较好。

关键词: 化学腐蚀; 红黏土; 针铁矿; 化学动力学; 氢键; 无侧限抗压强度

中图分类号: TP 18 文献标识码: A 文章编号: 1005-3026(2008)12-1778-04

Quantitative Study on Deterioration of Mechanical Properties of Soilmass Under Chemical Corrosion

CUI Qiang¹, FENG Xia-ting^{1,2}, CHENG Chang-bing², YANG Cheng-xiang¹

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. State Key Lab. of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China. Correspondent: CUI Qiang, E-mail: everjrl@126.com)

Abstract: A new quantitative method is presented to describe the deterioration of mechanical properties of soilmass under chemical corrosion. The aim is to analyze the chemical corrosion effect on the environment medium on the basis of chemical kinetics in combination with the microstructural study on soilmass. Leaching tests were conducted and a conclusion was drawn that the change of unconfined compressive strength of clay taken from Guizhou is relevant to the goethite content of clay. Based on the analyses of electrical, magnetic and quantum chemical properties of minerals of clay, the type and numbers of cementation bonds between kaolin and goethite were determined. Analyzing kinetically of the chemical reaction between goethite and hydrochloride, the primary parameters, such as kinetic reaction rate order were obtained. Then, a mathematic model was developed to describe the time-dependent unconfined compressive strength of clay under chemical corrosion. And the numerical simulation results indicated that with the increasing corrosion time, the unconfined compressive strength of clay decreases then become stable finally.

Key words: chemical corrosion; red clay; goethite; chemical kinetics; hydrogen bond; unconfined compressive strength

赋存于自然界的岩土体受到水化学作用, 物理力学特性会发生改变。如边坡工程中的土质胶结物在酸雨淋漓下发生溶解, 引起土体滑坡; 高放

核废料处置库长期在 THMC (热-渗流-力学-化学) 耦合作用下, 围岩体物理力学特性发生变化, 引起核素泄漏, 造成严重后果等。为避免化学

收稿日期: 2008-07-14

基金项目: 国家自然科学基金国际合作重大项目(40172098); 国家自然科学基金资助项目(10472130)。

作者简介: 崔强(1981-), 男, 甘肃天水人, 东北大学博士研究生; 冯夏庭(1964-), 男, 安徽潜山人, 东北大学教授, 博士生导师; 程昌炳(1941-), 男, 湖北嘉鱼人, 中国科学院武汉岩土力学研究所研究员。

行为造成的地质灾害给人类带来的生命安全和财产损失, 准确及时地对其发生发展进行定量化描述是非常有必要的。

多年前已有学者注意到水中某些离子对岩石的物理化学作用会改变岩石物理力学特性^[1-3]。近些年随着深部岩石工程的日益增多, 越来越多的国内外学者对化学腐蚀作用引起的岩石力学特性变化开始关注。Hutchinson 等⁴用 HCL, H₂SO₄ 等溶液模拟酸雨, 对石灰石的腐蚀作用进行了研究; 冯夏庭, 李宁等^[5-7]对不同化学溶液作用下砂岩、花岗岩、灰岩的力学特性进行了系统的试验研究及分析, 建立了峰值前化学损伤本构模型和损伤演化变量。上述研究主要就化学腐蚀作用对岩石宏观物理力学特性的影响进行定性或半定量描述, 而对化学腐蚀过程中由于岩石微观结构变化引起的岩石物理力学特性劣化行为进行定量化研究的工作尚显缺乏。

本文提出采用化学动力学理论和岩土体微观结构研究相结合的思路, 对由于化学腐蚀作用引起的土体力学特性变化, 进行定量化研究, 对岩土体力学参数随时间的变化进行预测。

1 量化模型的建立

赋存于自然界的岩土体, 难免会受到环境变化的影响。当岩土体中某些活性矿物与环境中的化学物质相互作用时, 则改变了原有岩土体的材料属性, 进而影响其物理化学特征。本研究认为化学作用对岩土体物理力学特性的劣化是由于化学作用使得岩土体中的某些连接关系被破坏或者削弱。然而化学作用是具有时间效应的, 即化学动力学过程, 将岩土体物理力学参数的弱化与化学作用时间联系起来, 即可以建立定量描述化学作用下岩土体力学特性变化的宏观模型。

$$\delta = \xi(\Delta m) \quad (1)$$

其中, δ 为岩土体物理力学参数(如强度、变形、孔隙率等), Δm 为某活性矿物化学过程中的损耗。

式(1)中化学损耗参数 Δm 可用化学动力学方程表述为

$$\Delta m = \zeta(t) \quad (2)$$

其中, t 为时间。

联立式(1), 式(2)得

$$\delta = \xi[\zeta(t)] \quad (3)$$

式(3)为化学行为过程中岩土介质物理力学特性随时间变化的数学模型。其中, ζ 表示的函数关系式可由化学动力学方程确立。而 ξ 表示的函数关

系式可从土体微观结构特征出发, 得出土体宏观力学特征与组成矿物质量损耗之间的制约关系。

2 岩土体力学强度试验研究

样品取自贵州红黏土。由 X 射线衍射分析和差热分析可知, 该土以铁质胶结为主, 其主要胶结物为针铁矿(αFeOOH), 各组成矿物质量分数详见表 1。

表 1 样品矿物成分
Table 1 Mineral composition of clay

矿物名称	w/ %
铝蛭石	30
伊利石	10
高岭土	37
三水铝石	7
针铁矿	16

为了研究酸性条件下土样无侧限抗压强度随腐蚀时间的变化关系, 将圆柱形土样($\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$)置于自行研制的淋滤试验装置中, 用 0.1 mol/L 的盐酸溶液淋滤 81 d, 测定不同时刻土样中针铁矿质量分数及无侧限抗压强度, 试验结果见表 2。

表 2 土体无侧限抗压强度及针铁矿质量分数随时间的变化

Table 2 Time-dependent unconfined compressive strength and goethite content of clay

t/ h	w/ %	无侧限抗压强度/ kPa
0	15.8	48.40
1.68 × 10 ²	9.22	35.60
3.36 × 10 ²	7.24	24.13
8.40 × 10 ²	4.93	14.95
1.81 × 10 ³	3.62	6.50

从表 2 可以看出, 胶结土无侧限抗压强度与针铁矿质量分数随化学腐蚀时间变化而降低。说明该黏土在酸性条件下的力学性质劣化与其胶结物针铁矿的含量是密切相关的, 并且具有时间效应。

3 岩土介质微观结构研究

岩土体微观组成结构决定其宏观物理力学特征。近年来, 作者通过试验、计算, 对贵州红黏土微观结构进行了研究^[8-9], 发现该黏土主要以针铁矿与高岭土胶结为主。通过穆斯堡尔谱、电子能谱等实验测试手段, 得出两者之间的胶结本质是高岭土与针铁矿之间形成了氢键, 氢键力为它们之间的胶结力, 如图 1 所示。

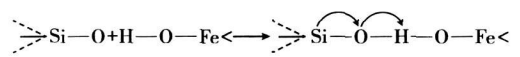


图 1 高岭土与针铁矿成键示意图

Fig. 1 Schematic of hydrogen bond formed between goethite and kaolin

3.1 岩土体微观结构模型及参数

试验分析表明,一个针铁矿晶胞与一个高岭土之间可等效为以 1.5 根氢键相连,约 20 个针铁矿晶胞组合成一个针铁矿团粒与一个高岭土片胶结,该组合单位可视为一个胶结单元。

通过电镜试验可知,针铁矿晶胞与高岭土之间是沿针铁矿轴线方向不同形式的线接触,其接触方式可分为三种(详见图 2):未接触,不完全接触,完全接触。而针铁矿轴线方向与它的晶胞 *b* 方向一致,由文献[10]知,针铁矿晶胞常数 *a*, *b*, *c* 分别为 4.65×10^{-10} , 9.24×10^{-10} , 2.97×10^{-10} 。假设针铁矿与高岭土之间的接触都为不完全接触,即接触长度为 $1 \mu\text{m}$,则每个胶结单元中含针铁矿晶胞数为 1.08×10^3 ,含氢键个数为 $N = 1.5 \times 1.08 \times 10^3 = 1620$ 。

土体中总胶结单元数 *n* 可表示为

$$n = \frac{0.25 \times M}{20 \times m} \quad (4)$$

其中, *M* 为土中所含针铁矿质量, *m* 为单个针铁矿晶胞质量(由文献[10]知 $m = 6.11 \times 10^{-14} \text{g}$)。

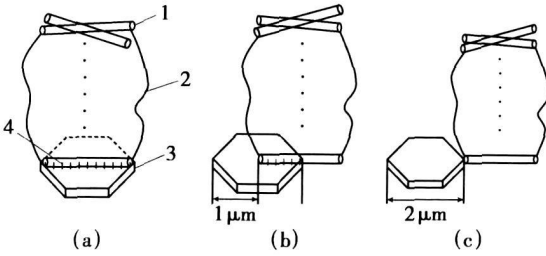


图 2 针铁矿与高岭土线接触示意图

Fig. 2 Schematic of liner contact between goethite and kaolin

(a) 一完全接触; (b) 一不完全接触; (c) 一未接触。

1—针铁矿单晶; 2—针铁矿团粒; 3—高岭土片; 4—氢键。

当土体受力时,由胶结单元串联而成的胶结柱(见图 3)承受外界压力,即宏观上表现出的土体抗压强度。高度为 *H* 的土样中,每根胶结柱所含胶结单元数 *p* 为

$$p = \frac{H}{h} \quad (5)$$

其中, *H* 为土样高度, *h* 为胶结单元轴线高度。由电镜试验^[7]得出, $h = 2.1 \mu\text{m}$ (忽略氢键高度)。

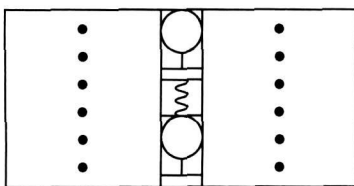


图 3 胶结柱结构示意图

Fig. 3 Schematic of cementation pillar

土体中胶结柱个数 n' 可用式(6)计算得到:

$$n' = \frac{n}{p} \quad (6)$$

其中, *n* 为总胶结单元数; *p* 为单根胶结柱所含单元数。

3.2 岩土体力学强度计算

由前面的分析可知,当土体轴线方向受力时, n' 根胶结柱同时抵抗外力,且胶结柱中每个胶结单元内力相等,所以单根胶结柱受力可认为是单个胶结单元的受力。

由文献[8]知,氢键能约为 25kJ/mol ,氢键键长为 $2.76 \times 10^{-10} \text{m}$,则一根氢键所产生的作用力 *f* 为 $1.5 \times 10^{-10} \text{N}$ 。

综合式(4)~式(6)可得出以针铁矿胶结为主的土样中,由胶结氢键产生的总应力 σ 为

$$\sigma = \frac{1620 f M h}{80 H m S} \quad (7)$$

其中, *f* 为单根氢键力, *M* 为土中针铁矿质量, *h* 为胶结单元轴线高度, *H* 为土样高度, *m* 为单个针铁矿晶胞质量, *S* 为土体横截面积。

σ 为土体单位面积上,由于微观结构特征变化所产生的抵抗外力的反作用力,即岩土体无侧限抗压强度。式(7)即为以针铁矿胶结为主的贵州红黏土无侧限抗压强度与针铁矿质量之间的定量关系。

4 针铁矿酸化动力学研究

以针铁矿胶结为主的红黏土,在酸性环境下,黏土中的针铁矿与酸发生反应,生成游离态的 Fe^{3+} ,影响土体微观结构特征,从而导致土体力学特性发生变化:



由化学动力学理论可知,针铁矿消耗的化学反应速率可表示为

$$R = -\frac{d[\text{FeOOH}]}{dt} = k[\text{FeOOH}]^\alpha \times [\text{H}^+]^\beta \quad (9)$$

其中, *R* 为针铁矿化学反应速率, $[\text{FeOOH}]$ 为针铁矿浓度, $[\text{H}^+]$ 为氢离子浓度, α , β 分别为针铁矿和氢离子的反应级数, *k* 为化学反应速率常数。

通过分析化学试验测得针铁矿与盐酸反应的动力学常数见表 3。

表 3 针铁矿与盐酸反应化学动力学常数
Table 3 Chemical kinetic parameters for reaction between goethite and chlorhydric acid

<i>t</i> /°C	α	β	<i>k</i> /($\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)
25	0.5	2.5	1.07×10^{-5}

采用四阶龙格—库塔法编制化学反应动力学计算程序, 给定反应物初始浓度, 可计算出任意时刻反应物与生成物的质量。

5 化学腐蚀作用下红黏土力学强度预测

以贵州红黏土在酸性环境下的化学溶蚀过程为例, 研究由于化学作用, 岩土体无侧限抗压强度随腐蚀时间动态变化过程。假设圆柱形土样 ($\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$) 受 0.1 mol/L 盐酸溶液的腐蚀, 其针铁矿质量及土样无侧限抗压强度随时间的变化关系可通过上述建立的模型求得, 结果见图 4, 图 5。

由图 4 可以看出, 土体在酸液腐蚀下, 其主要组成矿物针铁矿与酸发生化学反应, 含量逐渐减少。当反应达到平衡时, 针铁矿质量趋近于一个常数。

通过建立的预测模型能够较好地反映贵州红黏土在酸性环境下, 其无侧限抗压强度随时间变化的动态过程, 计算结果与试验结果吻合较好, 见图 5。

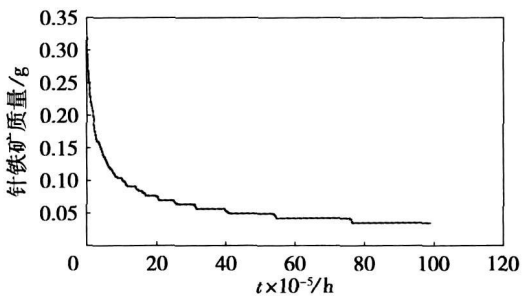


图 4 土样中针铁矿质量随时间变化关系

Fig. 4 Computation result of time-dependent goethite mass under chemical corrosion

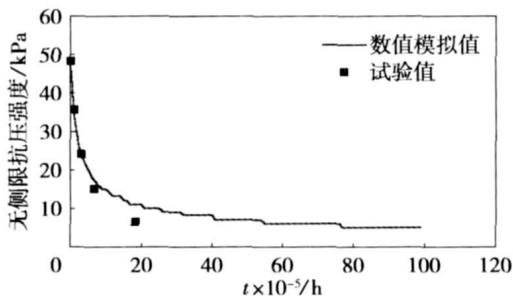


图 5 土体无侧限抗压强度随时间变化关系

Fig. 5 Time dependent compressive strength of soil mass under chemical corrosion

6 结 论

本文基于岩土体微观结构研究和化学动力学理论, 建立了以针铁矿胶结为主的红黏土在酸性

条件下, 其无侧限抗压强度随时间变化的数学模型。采用数值方法对贵州红黏土在酸雨淋滤条件下, 土体无侧限抗压强度随时间动态变化过程进行计算。结果表明, 酸性条件下, 该黏土无侧限抗压强度随腐蚀时间变化而降低, 最终趋于稳定。该方法可以进一步推广, 运用于化学作用引起的岩土地质灾害长期预测的工程问题, 为定量研究工程中由于化学因素引起的岩土体长期稳定性问题提供了有力的依据和崭新的思路。

参考文献:

- [1] Logan J M, Blackwell M I. The influence of chemically active on frictional behavior of sandstone[J]. *EOS, Trans AM Geophys Union*, 1983, 64(2): 835—837.
- [2] Feucht L J, Logan J M. Effects of chemically active solutions on shearing behavior of sandstone[J]. *Tectonophysics*, 1990, 175(1/2/3): 159—178.
- [3] Dunning J, Douglas B, Miller M, et al. The role of the chemical environment in frictional deformation, stress corrosion cracking and communion[J]. *Pure and Applied Geophysics*, 1994, 143(1/2/3): 151—178.
- [4] Hutchinson A, Johnson J B. Stone degradation due to wet deposition of pollutants[J]. *Corrosion Sciences*, 1993, 34: 1881—1898.
- [5] Feng X T, Li S J, Chen S L. Effect of water chemical corrosion on strength and cracking characteristics of rocks—a review[J]. *Key Engineering Materials*, 2004, 261/262/263: 1355—1360.
- [6] Feng X T, Chen S L, Li S J. Effects of water chemistry microcracking and compressive strength of granite[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2001, 38(4): 557—568.
- [7] Li N, Zhu Y, Su B et al. A chemical damage model of sandstone in acid solution[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2003, 40(2): 243—249.
- [8] 程昌炳, 刘少军, 王远发, 等. 胶结土的黏聚力微观研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 1999, 18(3): 322—326. (Cheng Chang-bing, Liu Shao-jun, Wang Yuan-fa et al. Microscopic study on cohesion of a cemented soil[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 1999, 18(3): 322—326.)
- [9] 程昌炳, 陈琼, 刘少军, 等. 土中胶结强度的微观研究[J]. *华中农业大学学报*, 1998, 17(2): 143—149. (Cheng Chang-bing, Chen Qiong, Liu Shao-jun, et al. Microscopic study on cementation strength in soils[J]. *Journal of Huazhong Agriculture University*, 1998, 17(2): 143—149.)
- [10] 周公度. 无机结构化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 400—403. (Zhou Gong-du. *Inorganic structural chemistry* [M]. Beijing: Science Press, 1984: 400—403.)