

DOI : 10.11779/CJGE201711003

水化学环境对湛江组黏土结构强度的影响研究

张先伟¹, 孔令伟¹, 陈成¹, 李魁魁², 刘岩²

(1. 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; 2. 吉林大学建设工程学院, 吉林 长春 130026)

摘要:为研究水化学环境对湛江组黏土结构强度的影响, 收集湛江地区地下水水文地质资料, 并通过钻孔取水进行化学分析, 分析该区地下水的化学环境与影响因素; 利用离心过滤法提取土中水溶液, 调查土中溶液的化学成分与特性; 在此基础上, 采用选择溶解法去除土中胶结物质, 利用扫描电子显微镜与能谱分析, 对比分析去除胶结物质前后的微观结构变化。研究表明: 湛江地区的地下水与湛江组黏土中水溶液的化学构成与比例含量基本一致, 水化学类型为 Cl-Na 型, 表现出偏酸性与富含铁离子的特征, 水中大量的铁为土颗粒的联结提供了胶结物质, 酸性环境促使游离氧化铁产生胶结效果进而提高土的结构强度。最后, 提出了考虑地下水环境影响的湛江组黏土结构强度的形成机理, 研究表明湛江组黏土较强的结构性源于开放式的絮凝结构加上颗粒间的强胶结作用。

关键词: 湛江组黏土; 结构强度; 机理; 水化学; 微观结构; 游离氧化铁

中图分类号: TU446 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2017)11-1967-09

作者简介: 张先伟(1982-), 男, 黑龙江龙江人, 博士, 副研究员, 从事岩土工程科研方面的工作。E-mail: xwzhang@whrsm.ac.cn。

Effects of hydrochemistry on structural strength of Zhanjiang formation clay

ZHANG Xian-wei¹, KONG Ling-wei¹, CHEN Cheng¹, LI Kui-kui², LIU Yan²

(1. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 2. Construction Engineering College, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: The principal purpose of the present work is to investigate the effects of hydrochemistry on the structural strength of Zhanjiang formation clay. Several hydrogeological data and chemical composition of groundwater by drilling are collected and analyzed to evaluate the chemical environment of groundwater in Zhanjiang area. The water solution in soils is extracted by using the centrifugal filter method to measure its chemical composition. Furthermore, changes of microstructure before and after removing the cementing material are studied using the scanning electron microscopy and energy spectrum analysis. The results show that the water solution in Zhanjiang formation clay has chemical compositions and relative content similar to the groundwater with the chemical types of Cl-Na, showing acidic and iron-rich characteristics. The high content of iron can provide cementing materials, and free iron oxides further produce a strong bond between soil particles in the acidic environment. According to the results, an effect mechanism of hydrochemistry on the structural strength of Zhanjiang formation clay is proposed. The strong structural characteristic is caused by an open flocculation structure and the bond between the particles.

Key words: Zhanjiang formation clay; structural strength; mechanism; hydrochemistry; microstructure; free iron oxide

0 引言

土的结构性是指土中颗粒或颗粒集合体以及它们之间孔隙的大小、形状、排列组合及联结等综合特征^[1]。沈珠江指出, 土的结构性模型的建立将成为21世纪土力学的核心问题^[2]。这是因为从微观结构角度研究土的力学性质是一种“寻根溯源”的方法, 不仅可以解释宏观工程现象, 还可以掌握土体变形与强度特性的本质因素, 进而获取表述合理的本构关系。然而, 长久以来, 土的结构性研究多集中于土的骨架和孔隙的几何特征以及它们的联结特征^[3-5], 却较少关注土中溶

液的物化特性对结构产生的影响。事实上, 天然饱和黏土可以认为是一种“两相材料”, 其力学行为除了受控于固态土颗粒的矿物和化学成分、微观结构形态与特征, 还与液态水的性质密切相关。工程实践表明, 土所处的水环境以及土-水化学作用会对土体工程产生重要的影响^[6-8]。虽然已有很多学者对水-岩的化学作用进行大量研究^[6], 但土-水化学作用的研究相对滞

基金项目: 国家自然科学基金项目(41672293; 41402277); 2016年中国科学院大学生创新实践训练计划项目
收稿日期: 2016-09-01

后,由于土体赋存的水环境复杂,水化学的影响差异较大,甚至表现出相反的规律。如Moore等^[7]对英国南部某泥岩滑坡开展长期的地下水和滑带土强度的监测,发现地下水化学浓度高的季节内,土体残余强度较高,滑坡活动性差^[7];而Musso等对意大利西北部的滑带土研究表明,水化学变化诱发的脱钙作用会导致土体残余强度降低^[8]。究其原因,是人们对于水化学环境对土的力学行为影响机理存有阙疑。另一方面,目前广泛采用的研究方法是,以重塑土为研究对象,通过添加不同浓度的化学成分进而评价土的力学特性^[9-10],但这种方法得到的研究结果不足以解释天然状态下水化学环境对土体原始结构强度的贡献与控制。这是因为,实验室创造的短暂的水化学环境变异并不能代替天然土体形成和经历的整个地质历史进程。因此,有必要选择天然沉积黏土为研究对象,调查地下水的化学特性及其对结构强度影响,这对于深入认知土的结构性的形成机理具有重要的意义。

广东省西南部广泛分布的湛江组黏土是一种强结构性黏土,天然状态下表现出较高的强度,固结不排水有效黏聚力 c'_{cu} 为75.6 kPa^[5];个别试样的无侧限抗压强度 q_u 甚至高达500 kPa以上^[11],而充分扰动后强度减小十几至数十千帕。因此,该类土常作为一种天然的研究土结构性的理想材料。笔者^[1, 11-12]前期研究表明,湛江组黏土特殊的微观结构特征与胶结效应对其力学行为有显著影响。同时,也发现湛江组黏土中含有大量的水溶性铁离子,水溶液的这些化学成分对土骨架的胶结效果同样发挥着重要的贡献作用^[5]。

为了进一步探寻水化学环境对湛江组黏土结构强度的影响,本文通过收集湛江地区地下水水文地质资料,并通过钻孔取水进行水质分析,从宏观上分析湛江组黏土水文地质赋存环境;实验室内提取土中溶液,调查土溶液的化学成分与特性;在此基础上,去除溶液水中的胶结成分,比较去除前后微观结构变化,从微观上解释土-水的化学作用对结构强度的影响机理。

1 研究方法

1.1 地下水化学分析

收集1985年以来湛江组黏土分布区的水文地质数据与研究文献^[14~23];收集近年来湛江地区的水质分析报告;现场钻孔取水,依据《地下水环境监测技术规范 HJ/T 164—2004》提供的化学方法进行水质分析,得到共计158组的地下水水化学分析数据(以孔计算),部分研究点地理位置见图1。地下水取样点涵盖整个雷州半岛,以湛江市主城区霞山区为研究重点,湛江市周边县市也布置了取样点。湛江组黏土层位厚

度为3~249 m,这一深度范围的地下水属于浅层水,微承压水,中层和深部承压水。考虑到当地建筑基础的深度范围,地下水研究深度主要为0~30 m,主要以浅层水和微承压水为主。

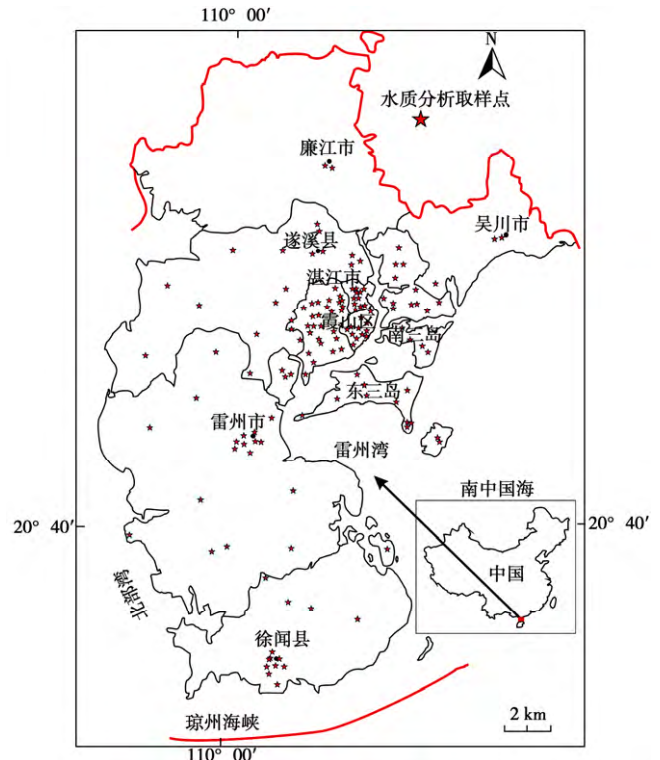


图1 地下水取水地点

Fig. 1 Selected site of groundwater samples

1.2 土溶液化学分析

为了更直接对土中溶液进行化学特性研究,在湛江市霞山区南柳河东南侧,在进行钻孔取水进行化学分析同时,利用薄壁取土器取原状土样(取样最大深度32.0 m),根据《土工试验规程》^[24]得到基本物理力学指标。土中溶液的提取过程如下:首先,将原状土样用木锤和木碾捣碎,然后装入离心试管,利用上海安亭科学仪器厂生产的LXJ-IIB型离心机在转速5000转/min下离心作用15 min,密封后静置1周使溶液中土颗粒进一步沉淀,取得试管上部离心作用出来的水溶液,利用瑞士万通生产的761型离子色谱仪定量分析 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 与 SO_4^{2-} 等阴离子含量;利用等离子体原子发射光谱仪定量分析水溶液中金属阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、TFe(全铁)、 K^+ 与 Na^+ ; pH测量采用FG2-FiveGo™ pH计,利用电位法原理测量。需要说明的是,所用土样含水率普遍达到50%以上,采用大容量的多管离心机离心作用一次即可获取供化学分析的水溶液100 mL。

1.3 土溶液中的胶结物质去除试验与微观结构试验

前期研究发现,湛江组黏土中的游离态氧化铁作为一种胶结成分,对其结构强度重要影响,为了进一

步评价该机理, 采用选择溶解法去除游离氧化铁, 比较去除前后微观聚集体的微观结构特征, 试验过程见图2。首先, 依照Mehra等^[25]提出的方法配置连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠 (DCB) 溶液, 将300 g原状样浸泡在DCB溶液用保鲜膜密封后放置3个月充分反应达到去除游离氧化铁的目的。然后, 将DCB溶液去除前后的土样按水土比1:5配置悬液, 通过超声波分散后通过定性滤纸 (Whatman grade NO.4, 过滤孔径为20~25 μm) 过滤, 过滤出的土水溶液通过真空冷冻升华干燥法提取粉末试样^[26]。最后, 通过Quanta 250型扫描电子显微镜观察土颗粒聚集体的微观结构, 装样时利用滴管将过滤后土样滴至玻璃片上, 其上放置另一玻璃片相互错动使土颗粒分散, 通过红外线灯烘烤干燥, 干燥的土样撒在双面胶带上, 用手指轻弹样品台四周使粉料均匀向胶面四周移动, 用纸板轻刮颗粒使之与胶面粘实, 并用洗耳球将未粘在胶面上土粉吹走, 开始进行SEM试验。试验的同时选择不同微区进行能谱分析 (EDS), 调查土颗粒间胶结物质的化

学成分。

2 湛江组黏土的基本性质

湛江组黏土的基本物理与力学指标及矿物组成见表1~3。分析可知, 所取试样的基本性质随深度增加, 孔隙比略有减小, 强度指标略有增大。湛江组黏土的一个显著特点是具有不良物理性质和良好力学特性指标的异常组合, 表现在孔隙比大于1.3, 液限较高, 超过63%, 富含黏土颗粒 (粒径<0.002 mm的黏粒含量接近40%); 但另一方面, 压缩性较低, 强度较高, 其中无侧限抗压强度最大可达190 kPa, 固结不排水有效黏聚力最大可达87.65 kPa。该类土的另一个特点是结构破坏前后力学性质差异显著, 应力超过结构屈服应力后, 力学性能迅速劣化。如图3所示, 天然湛江组黏土的压缩曲线表现出明显的“三段”型; 而重塑土的压缩曲线几乎为一条直线, 抗变形能力降低。图4也表明, 在小于5%应变范围内, 湛江组黏土的应力

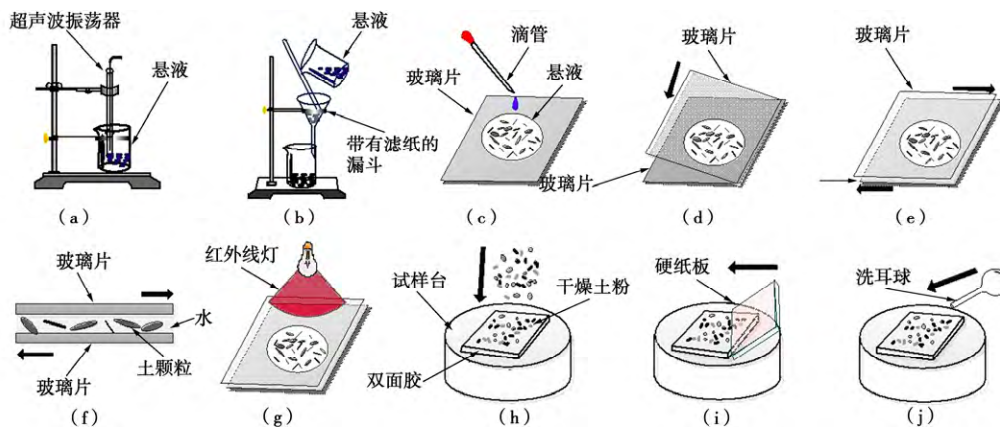


图 2 去除游离氧化铁与微观试验过程

Fig. 2 Experimental procedures of removing free iron oxide from soils and scanning electron microscopy

表 1 湛江组黏土的物理性质指标平均值

Table 1 Physical average indexes of Zhanjiang formation clay

埋深 /m	含水率 w/%	天然密度 $\rho /(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	干密度 $\rho_d /(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	颗粒相对密度 G_s	孔隙比 e	液限 $w_L /%$	塑限 $w_p /%$	饱和度 $S_r /%$	液性指数 I_L	塑性指数 I_p	活动度 A
9~11	52.75	1.65	1.05	2.68	1.50	63.20	33.27	97.94	0.65	29.93	0.98
14~16	50.04	1.67	1.10	2.68	1.43	64.26	32.25	96.69	0.56	32.01	0.82
28~32	45.12	1.69	1.19	2.68	1.30	66.83	29.57	98.62	0.42	37.26	0.93

表 2 湛江组黏土的力学性质指标平均值

Table 2 Mechanical average indexes of Zhanjiang formation clay

埋深 /m	结构屈服应力 σ_k / kPa	压缩系数 $a_{1-2} / \text{MPa}^{-1}$	无侧限抗压强度 q_u / kPa	灵敏度 S_t	慢剪试验剪强度指标				三轴固结不排水剪强度指标			
					c_d / kPa	$\varphi_d / (^\circ)$	c_r / kPa	$\varphi_r / (^\circ)$	c_{cu} / kPa	$\varphi_{cu} / (^\circ)$	c'_{cu} / kPa	$\varphi'_{cu} / (^\circ)$
9~11	370~500	0.55	161	6.8	—	—	—	—	—	—	—	—
14~16	400~600	0.27	175	7.0	56.54	10.07	12.73	11.13	67.2	10.20	75.60	12.86
28~32	500~700	0.26	190	7.8	—	—	—	—	87.65	11.69	91.25	13.68

注: c_r, φ_r 为慢剪残余强度指标。

表3 湛江组黏土的矿物组成

Table 3 Mineral composition of Zhanjiang formation clay

埋深/m	矿物相对含量/%										
	Qtz	Ill	Mnt	Kln	Chl	Mnt-Chl	Chl-Srp	Kfs	Mn-Cal	Py	Hem
9~11	44.62	17.82	5.93	17.89	—	3.55	—	5.45	—	3.65	2.00
14~16	41.91	18.06	8.17	15.30	—	—	5.10	4.04	0.77	3.62	3.02
28~32	38.84	18.23	7.45	17.89	1.41	—	5.75	4.31	—	3.05	3.05

注：Qtz:石英、Ill:伊利石、Mnt:蒙脱石、Kln:高岭石、Chl:绿泥石、Mnt-Chl:蒙脱石-绿泥石、Chl-Srp:绿泥石-蛇纹石、Kfs:钾长石、Mn-Cal:锰方解石、Py:黄铁矿、Hem:赤铁矿。

—应变曲线具有明显的峰值，一旦应力超过结构屈服压力，曲线迅速下降；而重塑土的曲线基本为一条平滑的曲线，轴向应力一般不超过22 kPa。另外，该类土含有超过46%的黏土矿物，含有一定量的赤铁矿与黄铁矿，有机质含量较低，为0.52%，易溶盐含量也较低，为0.48%，交换阳离子量为20.44 meq/100g，颗粒总表面积较高，为138 m²/g，其中外表面积41.36 m²/g。根据以往研究，认为湛江组黏土属一种高灵敏的强胶结结构性黏土。

3 湛江组黏土的水化学环境

3.1 地下水化学分析结果

湛江组黏土所属的地下水化学分析结果见表4，限于篇幅 本文只给出了典型的地下水化学分析结果。该区的浅层地下水埋深为0.25~5.6 m，河流谷地、台地间低洼处和海积平原的水位埋深<2 m，台地地区>2 m。一般来说，地下水阴离子变化与地形、径流有关，阳离子变化与岩性有关^[15]。虽然表4中不同地区的地下水化学成分有所差别，但整体而言，水化学类型多为Cl-Na型，次为Cl-Ca型和ClHCO₃-Na型，且表现为丘陵台地区（如地势较高的硃洲岛）的ClHCO₃-Na型向滨海平原地区（如霞山区）的Cl-Na型转化，地下水变化交替条件减弱，矿化度降低，pH值由高变低的趋势，即水平分带明显，这反映了本区地下水化学成分系溶滤含水介质和离子交换作用形成，同时与地下水的循环交替条件强弱有密切关系。比较浅层水与深层水化学成分可以看出，随着深度增加，Na⁺、K⁺、TFe、HCO₃⁻含量明显增加，SO₄²⁻明显降低，Cl⁻略有减小。另外，没有发现该区地下水在枯水期与丰水期的化学成分有明显差异。

进一步分析可以发现，除个别试验点（如东海岛）受沿海水影响，水质表现为“咸水”以外，湛江地区的地下水表现出两个典型特点。一是富含大量铁离子，1990年的霞山区中心水厂地下水的全铁含量甚至高达11.5 mg/L。根据《地下水水质标准（DZ/T 0290—2015）》^[27]，铁离子含量超过2.0 mg/L为V类水质；水文工程地质领域也将全铁含量大于0.3 mg/L定为含铁地下水^[20]。从表5的统计分析可以看出，湛江组黏土所属的地下水环境普遍为含铁地下水，且铁离子含量明显超标。研究发现湛江地区的原生地质环境中，自地表至地下100余米，从基岩及其风化层至松散层中普遍有铁的化合物，尤其是湛江组黏土中，普遍夹有层厚几至几十厘米的铁皮层和呈星点状分布的黄铁矿（FeS₂）和结核状的赤铁矿（Fe₂O₃），这些矿物为地下水提供了丰富的铁质来源。另外，霞山区有大量的

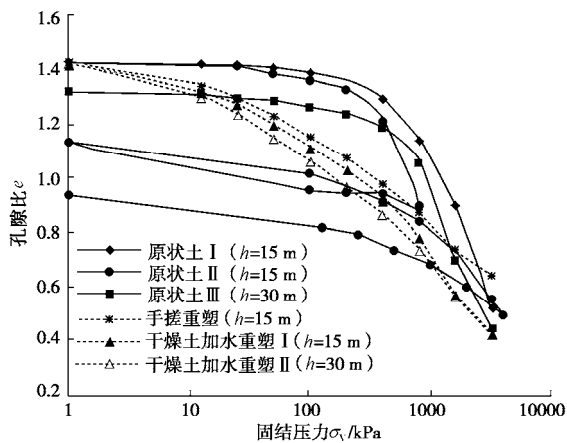


图3 湛江组黏土的压缩曲线

Fig. 3 Compression curves of Zhanjiang formation clay

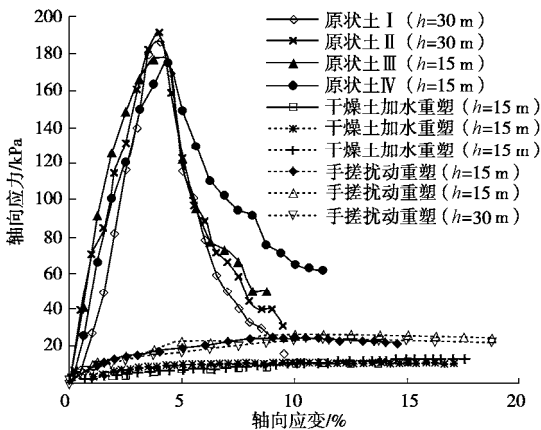


图4 湛江组黏土的无侧限抗压强度曲线

Fig. 4 Curves of unconfined compression strength tests on Zhanjiang formation clay

表 4 地下水化学分析结果
Table 4 Results of chemical analysis of groundwater

地点	地区	测试年份	阳离子(mg/L)						阴离子(mg/L)					pH	地下水埋深/m	备注
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	TFe	NH4 ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻			
南柳河 [#]	霞山区	2011	20.96	4.4	22.17	37.74	4.5	1.00	45.38	110.0	18.12	0	0.05	5.8	1.5	浅层水
南柳河 [#]	霞山区	2011	21.02	5.6	25.3	45.3	5.6	0.8	40.3	58.9	42.2	0	0.05	5.7	1.5	深层水
东兴石油化工厂	霞山区	2011	42.56	19.16	10	29.8	4.3	1.0	46.48	140	38.43	0	0.058	4.5	2.0	浅层水
滨海大道	霞山区	2011	4.85	2.43	8.37	25.16	4.68	7	22.69	20	45.28	0	0.3	4.2	1.5	浅层水
中纺粮油	霞山区	2011	74.2	15.8	35	68	2.0	0.2	77	75	230	0	0.5	6.9	1.2	浅层水
世纪名门	霞山区	2011	7.21	11.75	10.53	7.76	4.2	0	19.36	100	76.25	0	0.02	6.2	1.3	浅层水
农垦中心医院	霞山区	2012	—	6.62	—	—	—	0.04	33.22	48	90.2	—	—	6.6	2.5	浅层水
第四中学	霞山区	2014	—	5.37	—	—	—	0.04	19.5	28	25.4	—	—	5.7	0.8	浅层水
人民大道东	霞山区	2015	15.31	14.74	3.76	9.37	7.4	0.28	36.8	72	50.8	0	0.002	6.0	1.0	浅层水
中心水厂	霞山区	1990	3.7	2.18	合计	12.1	11.5	0.25	12.5	14.2	20.34	—	—	5.7	—	浅层水 (丰水期)
中心水厂	霞山区	1990	3.34	2.03	合计	10.6	11	0.3	12.03	20.8	20.28	—	—	6	—	浅层水(枯水期)
化工厂	霞山区	1990	2.67	2.43	合计	9.53	2.3	0.08	6.65	17.6	14.75	—	—	5.3	—	浅层水 (枯水期)
化工厂	霞山区	1990	5.34	5.67	合计	28.56	2.4	0.75	5.56	9.61	86.64	—	—	6.4	—	深层水 (枯水期)
赤坎水厂	赤坎区	1990	4.01	5.67	合计	9.95	5	0.17	5.47	12.81	40.56	—	—	6	—	浅层水 (枯水期)
赤坎水厂	赤坎区	1990	4.01	4.05	合计	19.7	8.28	0.25	4.38	11.21	66.36	—	—	6	—	深层水 (枯水期)
税务局	赤坎区	2008	—	6.83	—	—	—	0.48	—	70	73.2	—	—	6.1	1.6	浅层水
龙头镇	坡头区	2012	5.3	7.8	16.9	32.3	5.0	0.9	40.0	52.3	66.3	0	0.03	5.8	2.3	浅层水
白沙镇	雷州市	2009	6.6	2.3	13.6	30.3	6.5	0.35	35.6	32	45.3	0	0.02	5.2	0.9	浅层水
某工地	雷州市	2016	—	2.43	—	—	—	0.7	22.39	—	45.1	—	—	6.8	1.5	浅层水
东三镇	东海岛	2012	405.0	873.9	11769	6744	0.9	0	14528	2500	61	0	0	6.8	0.3	地表水 (海水)
纸产业基地	东海岛	2010	—	5.16	—	—	—	3	39.2	32	34.77	—	—	4.9	1.8	浅层水
海一方度假村	徐闻县	2010	—	7.64	—	—	—	1.44	—	40	25.2	—	—	5.6	1.0	浅层水
汽车站	徐闻县	2014	5.6	4.6	12.3	30.2	7.1	0.02	44.5	20.3	87.3	0	0.02	5.2	1.3	浅层水
华润水泥公司	遂溪县	2012	—	0.8	—	—	—	0.04	16.63	90	36.6	—	—	6.3	1.7	浅层水
中山路	遂溪县	2015	42.56	19.16	10	29.8	2.3	1	46.48	140	38.43	0	0.058	4.5	1.0	浅层水
某住宅楼	硇洲岛	2009	25.3	12.55	15.6	33.3	5.6	0.2	57.12	70	122	0	0	6.5	1.4	浅层水
中心小学	下洋镇	2014	38.3	5.11	—	—	—	0	54.68	20	90.7	—	—	4.6	0.7	浅层水

注：[#]与原状样取样点为同一位置。

化工、工业、机械制造等厂区，各种含铁工业废渣即废水不断排放，人为增加了地下水铁质来源。

该区地下水环境的另一个特点是具有偏酸性。根据表6的统计，地下水呈酸性的比例超过了80%，酸性较强的地下水多分布在霞山区，pH最低为4.2。这种酸性环境有利于铁的化合物的溶解和在水中的积累。如

水中的CO₂、HCO₃⁻、SO₄²⁻及微量H₂S等，对岩土层和工业废渣中的含铁化合物通过不同的酸化反应不断溶解，使水中铁的化合物达到客观的浓度。因此，酸性环境也是导致地下水铁含量高的一个原因。

3.2 土溶液的化学分析结果

湛江组黏土离心过滤后得到的土溶液的阴阳离

子成分见表7与表8，利用电位法测得土溶液pH值为4.8~6.5，平均值为5.6。与表4对比可知，虽然采用不同化学测试方法，但土溶液与地下水化学构成及比例含量基本一致（除测得Na⁺含量相对较高外），湛江组黏土中溶液为Cl-Na型，仍表现出酸性与富含铁离子的特征。

表5 地下水铁离子含量统计分析结果

Table 5 Statistical analysis of iron-ion contents of groundwater

地区	统计个数	变化范围	铁离子含量/(mg·L ⁻¹)			数据来源
			其中各区间比例/%			
			0~微	微~0.3	>0.3	
湛江市	13	0.0~7.5	23	46	31	文献 [18]
坡头区	10	0.0~11.0	10	50	40	
南三岛	3	0.14~0.18	—	100	—	
东海岛	2	0.0~0.34	50	—	50	
太平镇	5	0.03~10.0	20	40	40	
湛江市	32	0.2~11.5	3	12	85	实测
雷州市	8	0~12.0	5	30	65	
徐闻县	7	0.5~11.0	0	0	100	
遂溪县	9	0.3~10.0	0	22	78	

表6 地下水pH值统计分析结果

Table 6 Statistical analysis of pH values of groundwater

地区	统计个数	变化范围	pH值			数据来源
			其中各区间比例/%			
			强酸性 pH<5.0	弱酸性 5.0~6.4	中性 6.5~8.0	
平原区	55	3.0~6.54	36.4	50	13.6	文献 [18]
台地区	16	3.94~7.12	49.9	31.3	18.8	
湛江市	32	4.2~8.0	46.9	43.8	9.3	实测
雷州市	8	4.3~6.8	48.5	50.0	12.5	
徐闻县	7	4.3~7.1	28.6	57.1	14.3	
遂溪县	9	4.4~6.8	22.2	66.7	11.1	

表7 湛江组黏土溶液中的阴离子含量

Table 7 Anion of water in Zhanjiang formation clay

编号	阴离子/(mg·L ⁻¹)				
	H ₂ PO ₄ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1	痕量	痕量	12.3	0.001	9.0
2	痕量	痕量	13.4	0.002	9.8

表8 湛江组黏土溶液中的金属阳离子

Table 8 Metal cation of water in Zhanjiang formation clay

编号	阳离子含量/(mg·L ⁻¹)					
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	TFe	K ⁺	Na ⁺
1	5.38	5.04	1.0	2.7	10.1	43.5
2	5.60	6.14	1.1	2.4	12.2	45.2

3.3 土溶液铁离子对微观结构影响

针对湛江组黏土溶液富含铁的显著特征，为评价

这种化学成分对其结构强度的影响，测试去除Fe前后微观结构，结果如图5所示。研究表明，湛江组黏土的Fe主要以游离氧化铁的形式发挥胶结作用，进而影响土颗粒的聚集特性，因此，本研究重点关注去除游离氧化铁前后的颗粒聚集体的结构特性。

天然状态的湛江组黏土的结构单元体是由一些片层单片堆叠而成的大小与形态不一的黏土畴和少量的粒状碎屑物，这些黏土畴又以边—面，边—边为主的接触形式构成典型的开放式絮凝结构（图5（a））。从图5（b）、（c）可以看到，这些黏土畴彼此黏聚形成相对体积较大的颗粒聚集体，聚集体呈无明显方向性分布。去除游离氧化铁后，这些黏土畴失去胶结而分散，还原成多个片状的，直径数微米的黏土矿物，根据X射线衍射分析结果（表3），这些矿物单片可能是伊利石和高岭石。未处理和经DCB溶液处理的土的微观结构变化证明了游离氧化铁可以与矿物形成稳定的团聚体，降低了分散性。

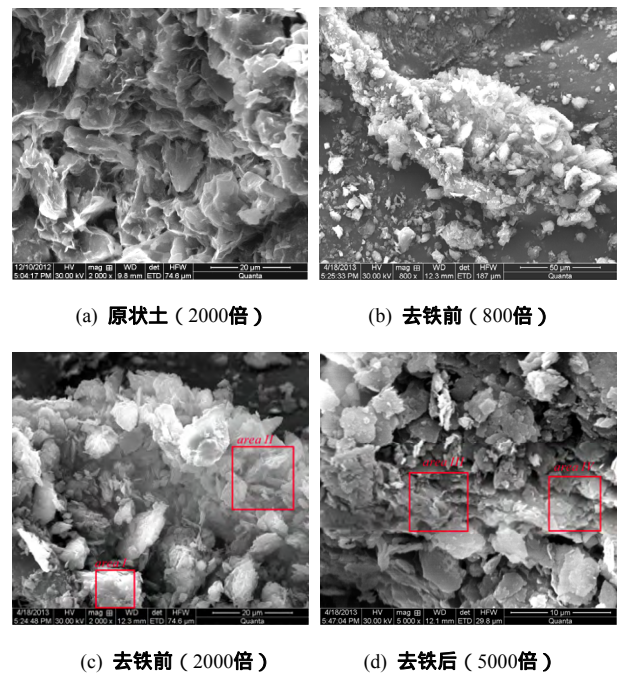


图5 湛江组黏土的微观结构照片

Fig. 5 Microstructural pictures of Zhanjiang formation clay

为了了解Fe元素在土中的作用形式与机理，在进行SEM试验的同时对微观介质表面的部分区域进行了EDS测试，结果见表9。湛江组黏土的基质成分元素O与Si的相对含量最高，其次为Al与Fe，其他元素含量相对较小。去除Fe前，湛江组黏土两个测试区域的Fe的含量分别为3.67%与5.03%，反映出湛江黏土中Fe元素分布不均匀，这是由于测试区I选择的是聚集体表明，而测试区II选择的是颗粒接触区，这反映出湛江组黏土中的Fe作为胶结物质，除了在颗粒聚集体外表面起到包壳作用，更多的是联结颗粒，发挥“桥”的

作用; 而去除Fe后, 除了Fe明显减低, 其他成分元素相对含量未见有明显变化。仅是Fe含量较少, 却导致图5(d)中团聚体的分散, 胶结效果的弱化, 这再次说明湛江组黏土的Fe对结构强度具有重要的贡献作用。

需要说明的是, EDS检测到的Au与Pd并不是土中物质, 是制样时为了获得更清晰的SEM图像采用Au-Pd镀膜技术带入的, 鉴于表9中所列数据皆为相对含量, Au与Pd的加入并不会影响能谱的分析结果。

表 9 湛江组黏土能谱分析结果

Table 9 Results of EDS tests of Zhanjiang formation clay

元素	相对含量/%			
	去铁前, 见图 5(c)		去铁后, 见图 5(d)	
	Area I	Area II	Area III	Area IV
C	1.92	2.12	2.10	2.26
O	55.52	57.23	54.57	56.63
Na	0.67	0.56	0.72	0.97
Mg	0.87	0.48	0.98	0.94
Al	8.97	8.54	7.87	7.29
Si	21.64	20.42	24.21	23.59
S	0.36	—	—	0.36
K	2.96	1.96	2.77	2.45
Ca	0.32	—	—	—
Ti	0.59	1.25	1.20	0.94
Fe	3.67	5.03	2.29	2.52
Pd	0.38	0.40	0.73	0.56
Au	2.13	2.01	2.56	1.49

4 水化学环境对结构强度的影响机理

地下水环境是地质环境中重要的地质营力, 地下水与岩土介质发生长期作用, 不仅影响水、土的组分, 也影响着它们的性状。据前述分析可知, 湛江组黏土溶液的化学成分与所处的地下水化学特性基本一致, 可以认为宏观层次上, 地下水赋存环境下土体表现出的力学性状其实是微观层次上土溶液对结构特性影响的最终体现。张信贵也指出^[28], 水环境变化不足以破坏矿物颗粒内部结晶力, 土体性质的可变性更多体现在微观结构上。因此, 本文针对湛江组黏土水化学环境具有偏酸性和富含铁元素的两个特点, 从微观角度对阐述水化学环境对结构强度的影响。

湛江地区的地下水含有大量的铁, 土中的铁又多以游离氧化铁形式存在(含量约为5%)^[5]。如图6所示, 根据土壤胶体理论^[29], 黏土矿物单片或黏土畴在酸性条件下, 它的边、棱、角带有正电荷, 面上带有负电荷, 在静电作用下相互吸引凝结; 在水溶液提供

的酸性环境下, 游离氧化铁带有正电荷, 以凝胶“焊点”的赋存状态以“桥”的形式形成联结牢固的胶质联结, 使湛江组黏土的结构成为一个基本上由边—面—角联结的空间网架系统(图5(a)), 这种网架系统具有较高的强度和空间稳定性。同时, 湛江组黏土特有的酸性环境会使土粒扩散双电层受到抑制易于凝聚, 且还可以利用其带正电的边、角与带负电的基面的静电吸引力进一步加强粒间联结力。

另一方面, 从去除游离氧化铁前后的SEM照片也可以看出。天然状态下, 湛江组黏土扁平状的片堆单元并没有在沉积过程以及上覆荷重作用下形成定向程度高的紊流结构, 而是呈现出定向度不高的絮凝机构, 这正是由于颗粒间的游离氧化铁“焊点”的存在, 开放式的絮凝结构加上颗粒间的强胶结作用使湛江组黏土在具有较高的孔隙比的同时又有良好的力学性质。一旦土—水系统中的铁被去除, 胶结作用被破坏, 絮凝结构变得分散(图5(d)), 土的结构强度迅速降低。然而, 不管颗粒胶结多么牢固, 絮凝结构本身决定其必然为亚稳态结构, 一旦外力超过胶结“焊点”强度, 这种胶结键被破坏, 使亚稳态结构崩溃产生脆性破坏而不能恢复, 土的高灵敏特性凸显, 出现图4中原状土的无侧限抗压强度曲线表现出应变软化, 图3中固结压力超过结构屈服压力后孔隙比急剧下降的现象。因此, 该区的水化学环境为湛江组黏土提供了颗粒联结的胶结物质, 是使其具有显著结构性的必要条件。

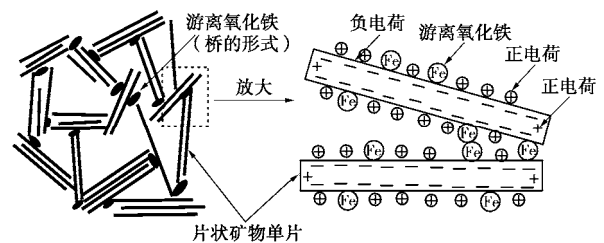


图 6 湛江组黏土微观结构示意图

Fig. 6 Sketch for microstructure of Zhanjiang formation clay

本文仅是以湛江组黏土为研究对象, 对于其他地区, 具有不同矿物组成和水化学特性的土体, 水化学环境对其结构强度的影响机理仍需进一步探索。

5 结 论

(1) 湛江地区的地下水化学类型多为Cl-Na型, 次为Cl-Ca型和 $\text{ClHCO}_3\text{-Na}$ 型, 受地貌地形影响, 有明显水平分带性, 具有偏酸性和富含铁离子的特点。

(2) 湛江组黏土溶液的pH平均值为5.6, 其化学构成及比例含量与所属的地下水基本一致, 表现出偏酸性与富含铁离子的特征。

(3) 湛江组黏土较差的物理特性和较优的力学特性的异常组合, 较强的结构性源于开放式的絮凝结构加上颗粒间的强胶结作用。

(4) 湛江地下水大量的铁为湛江组黏土的颗粒联结提供胶结物质, 偏酸的水环境导致游离氧化铁具有强胶结特性, 这些因素是使其具有强结构性的必要条件。

致 谢: 文中部分湛江地区地下水水质数据由国家地质资料数据中心提供; 部分钻孔水质数据由广东省湛江地质工程勘察院提供。特此致谢。

参考文献:

- [1] 张先伟, 孔令伟, 王 静. 针对黏性土胶结特征的 SEM-EDS 试验研究[J]. 岩土力学, 2013, 34(增刊 2): 195 – 203. (ZHANG Xian-wei, KONG Ling-wei, WANG Jing. Experimental study of SEM-EDS for cementation bond characteristics of Zhanjiang clay[J]. Rock and Soil Mechanics, 2013, 34(S2):195 – 203. (in Chinese))
- [2] 沈珠江. 土体结构性的数学模型——21 世纪土力学的核心问题[J]. 岩土工程学报, 1996, 18(1): 95 – 97. (SHEN Zhu-jiang. Mathematic model of structural soil—The key problem for soil mechanics in 21st century[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1996, 18(1): 95 – 97. (in Chinese))
- [3] JIANG M J, YU H S, HARRIS D. Bond rolling resistance and its effect on yielding of bonded granulates by DEM analyses[J]. International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, 2006, 30(7): 723 – 761.
- [4] MITCHELL J K, SOGA K. Fundamentals of soil behavior[M]. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005.
- [5] 张先伟, 孔令伟. 氧化铁胶体与黏土矿物的交互作用及其对黏土土性影响[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(1): 65 – 74. (ZHANG Xian-wei, KONG Ling-wei. Interaction between iron oxide colloids and clay minerals and its effect on properties of clay[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(1): 65 – 74. (in Chinese))
- [6] 汤连生, 王思敬, 张鹏程, 等. 水—岩化学作用与地质灾害方法[J]. 中国地质灾害与防治学报, 1999, 10(3): 61 – 69. (TANG Lian-sheng, WANG Si-jing, ZHANG Peng-cheng, et al. Mechanical properties of rock and soil influenced by hydrochemical action and geological hazard control[J]. The Chinese Journal of Geological Hazard and Control, 1999, 10(3): 61 – 69. (in Chinese))
- [7] MOORE R, BRUNSDEN D. Physico-chemical effects on the behaviour of a coastal mudslide[J]. Géotechnique, 1996, 46(2): 259 – 278.
- [8] MUSSO G, CHIGHINI S, ROMERO E. Mechanical sensitivity to hydrochemical processes of Monastero Bormida clay [J]. Water Resources Research, 2008, 44(5): 1 – 20.
- [9] 王 军, 曹 平, 赵延林, 等. 水土化学作用对土体抗剪强度的影响[J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2010, 41(1): 245 – 250. (WANG Jun, CAO Ping, ZHAO Yan-lin, et al. Influence of chemical action of water-soil on soil shear strength[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(1): 245 – 250. (in Chinese))
- [10] WEN B P, HE L. Influence of lixiviation by irrigation water on residual shear strength of weathered red mudstone in Northwest China: Implication for its role in landslides' reactivation[J]. Engineering Geology, 2012, 151: 56 – 63.
- [11] 罗鸿禧, 陈守义. 湛江灰色黏土的工程地质性质[J]. 水文地质工程地质, 1981, 25(5): 1 – 5. (LUO Hong-xi, CHEN Shou-yi. Engineering geological properties of Zhanjiang gray clay[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1981, 25(5): 1 – 5. (in Chinese))
- [12] ZHANG X W, KONG L W, LI J. An investigation of alternations in Zhanjiang clay properties due to atmospheric oxidation[J]. Géotechnique. 2014, 64(12): 1003 – 1009.
- [13] HJ/T 164—2004 地下水环境监测技术规范[S]. 2004. (HJ/T 164 — 2004 Technical specifications for environmental monitoring of groundwater[S]. 2004. (in Chinese))
- [14] 广东省地质局, 广东省地质矿产局水文工程地质一大队. 湛江地质系列图: 1:10 万中层承压水水文地质图[R]. 广州: 广东省地质局, 1985. (Guangdong Geological Bureau, First Hydrogeology and Engineering Geology Team of Guangdong Geological and Mineral Bureau. Serial geological maps of Zhanjiang city: 1:100000 hydrological geological map of medium layer confined water[R]. Guangzhou: Guangdong Geological Bureau, 1985. (in Chinese))
- [15] 广东省地质局, 广东省地质矿产局水文工程地质一大队. 湛江地质系列图: 1:10 万浅层水水文地质图[R]. 广州: 广东省地质局, 1985. (Guangdong Geological Bureau, First Hydrogeology and Engineering Geology Team of Guangdong Geological and Mineral Bureau. Serial geological maps of Zhanjiang city: 1:100000 hydrological geological map of shallow layer water [R]. Guangzhou: Guangdong Geological Bureau, 1985. (in Chinese))
- [16] 广东省地质局, 广东省地质矿产局水文工程地质一大队.

- 湛江地质系列图: 1 10 万工程地质图[R]. 广州: 广东省地质局, 1985. (Guangdong Geological Bureau. First Hydrogeology and Engineering Geology Team of Guangdong Geological and Mineral Bureau. Serial geological maps of Zhanjiang city: 1 100000 engineering geological map[R]. Guangzhou: Guangdong Geological Bureau, 1985. (in Chinese))
- [17] 广东省地质局, 广东省地质矿产局水文工程地质一大队. 雷州半岛 1 20 万区域水文地质普查报告[R]. 广州: 广东省地质局, 1981. (Guangdong Geological Bureau. First Hydrogeology and Engineering Geology team of Guangdong Geological and Mineral Bureau, 1 200000 regional hydrogeological survey report of Leizhou Peninsula[R]. Guangzhou: Guangdong Geological Bureau, 1981. (in Chinese))
- [18] 广东省地质矿产局. 广东省湛江市经济开发区工程地质勘查报告[R]. 广州: 广东省地质矿产局, 1986. (Guangdong Geological and Mineral Bureau. Engineering geological survey report of economic development zone of Zhanjiang in Guangdong Province[R]. Guangzhou: Guangdong Geological and Mineral Bureau, 1986. (in Chinese))
- [19] 广东省地质矿产局. 广东省湛江市地质环境监测报告(1986-1990) [R]. 广州: 广东省地质矿产局, 1990. (Guangdong Geological and Mineral Bureau. Geological environment monitoring report of Zhanjiang city, Guangdong Province during 1986-1990[R]. Guangzhou: Guangdong Geological and Mineral Bureau, 1990. (in Chinese))
- [20] 广东省地质矿产局. 湛江市 2000 年地下水资源及环境地质问题预测研究报告[R]. 广州: 广东省地质矿产局, 2000. (Guangdong Geological and Mineral Bureau. Report on the prediction of groundwater resources and environmental geological problems in Zhanjiang city in 2000[R]. Guangzhou: Guangdong Geological and Mineral Bureau, 2000. (in Chinese))
- [21] 广东省地质矿产局. 湛江市地下水污染调查研究报告[R]. 广州: 广东省地质矿产局, 1986. (Guangdong Geological and Mineral Bureau. Investigation report on groundwater pollution in Zhanjiang city[R]. Guangzhou: Guangdong Geological and Mineral Bureau, 1986. (in Chinese))
- [22] 刘南发. 湛江市高铁锰地下水成因分析及利用对策探讨[J]. 西部探矿工程, 2004, 16(11): 217-217. (LIU Nan-fa. Analysis and utilization on the causes of high iron and manganese of the groundwater in Zhanjiang city[J]. West-China Exploration Engineering, 2004, 16(11): 217-217. (in Chinese))
- [23] 罗树文, 张林生. 湛江市环境地质问题及其防治对策[J]. 地质灾害与环境保护, 2006, 17(3): 10-13. (LUO Shu-wen, ZHANG Lin-sheng. Environgeology issue of Zhanjiang city and its prevention counter measures[J]. Journal of Geological Hazards and Environment Preservation, 2006, 17(3): 10-13. (in Chinese))
- [24] SL237—1999 土工试验规程[S]. 1999. (SL237—1999 Standard for soil test method[S]. 1999. (in Chinese))
- [25] MEHRA O P, JACKSON M L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate[J]. Clays Clay Miner, 1960, 7(1): 317-329.
- [26] ZHANG X W, KONG L W, CUI X L, et al. The occurrence characteristics of free iron oxides in soil microstructure: Evidence from XRD and SEM and EDS[J]. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2016, 75: 1493-1503.
- [27] DZ/T 0290—2015 地下水水质标准[S]. 2015. (DZ/T 0290—2015 Standard for groundwater quality[S]. 2015. (in Chinese))
- [28] 张信贵. 城市区域水土作用分析与土的结构强度研究[D]. 南宁: 广西大学, 2002. (ZHANG Xin-gui. Water-soil acting analysis and soil's structural strength research in city environment[D]. Nanjing: Guangxi University, 2002. (in Chinese))
- [29] 熊毅, 陈家坊. 土壤胶体: III 胶体的性质[M]. 北京: 科学出版社, 1990. (XIONG Yi, CHEN Jia-fang. Soil colloids (III) [M]. Beijing: Science Press, 1990. (in Chinese))