

基于核磁共振技术的土体吸附水含量测试与分析

田慧会, 韦昌富*

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, 武汉 430071

* E-mail: cfwei@whrsm.ac.cn

收稿日期: 2013-11-04; 接受日期: 2014-01-07

国家重点基础研究发展计划(“973”计划): 构筑物与冻土地基热、力耦合作用的动力学过程(批准号: 2012CB026102)和国家自然科学基金(批准号: 41102199, 51239010)资助项目

摘要 吸附水含量随温度的变化是研究黏性土温度效应的核心问题. 本文基于核磁共振技术能同时探测土体水分含量与分布, 结合毛细水与吸附水在土体中作用的不同吸力范围、冰点值及含量随温度变化的差异性, 提出了一种能快速无损测试土体吸附水含量的方法, 并通过此方法测得 3 种不同土质试样吸附水含量随干密度和温度的变化. 实验结果表明: 室温下, 随着干密度的增加, 试样中吸附水含量降低, 这主要是因为干密度的增加导致了土颗粒间距变小, 土颗粒表面的一些扩散双电层出现重叠; 未冻土中, 吸附水含量随温度的变化趋势同时受土质和温度范围的影响, 黏粒含量为 70% 试样的吸附水含量随温度的升高而升高, 而黏粒含量为 50% 和 30% 试样的吸附水变化分两个阶段, 0°C 以上, 吸附水含量随着温度的升高而升高, 0°C 以下, 试样中的吸附水含量随温度的升高而降低, 且黏粒含量为 50% 试样变化趋势更明显, 但整体上 3 个试样的吸附水含量随温度的变化很小; 在冻融循环升温路径的 -3.2°C 以下, 冻土中未冻水主要为吸附水, 双对数坐标下吸附水含量 S_w 与温度 $(T_m - T)$ 的比例系数 k 的范围为 -0.867 ~ -0.744, 这与理论值 -1/3 存在较大差异, 认为这主要是由试样孔径、土颗粒表面粗糙度和静电力等诸多复杂因素导致.

关键词
核磁共振
吸附水
干密度
温度

1 引言

土体孔隙中的水, 按其存在的状态、性质和流动的方式可分为吸附水、毛细水与重力水 3 类^[1,2]. 吸附水作为与土颗粒表面直接接触的一类孔隙水, 其含量及变化会对土体尤其是黏性土体的各种工程力学特性产生重要的影响. 例如, Jaeger 等人^[3]在利用核磁共振技术探测恒温下壤土膨胀过程时发现吸附水会影响土体的工程力学和物理化学性质. 研究表明^[4]对于土水间物理化学作用较显著的黏性土, 吸附水

在土体中的含量是 3 类孔隙水中最高的, 当饱和度在 70 以下时, 吸附作用将是土水作用的主要形式. 鉴于吸附水在较大饱和度范围内对土体工程力学和物理化学特性的重要影响, 那么对土体中吸附水的含量及其变化的研究工作就具有非常重要的理论和实践意义.

大量的实验数据表明^[5-7]黏性土的热特性与土颗粒表面的吸附水含量随温度的变化存在很大联系. 例如, 邵玉娟^[8]通过对黏性土的渗透、剪切、膨胀及水理试验的研究发现吸附水膜厚度的变化会影响黏

引用格式: 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. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 295-305
Tian H H, Wei C F. A NMR-based testing and analysis of adsorbed water content (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 295-305, doi: 10.1360/092013-1133

性土界限含水量和渗透性, 同时也是黏性土热膨胀性差异的重要原因, 最后总结得出黏性土强度的热硬化和热软化内在机理与吸附水膜厚度随温度的变化存在联系. Baldi 等人^[6], Campanella 和 Mitchell^[7]的研究结果表明黏性土的热膨胀与土颗粒表面吸附水含量随温度的变化有关. 负温下冻土中未冻水(一定温度下, 未冻水主要为吸附水)含量对冻土的物理化学性质、水理与力学性质也有极大的影响^[9,10]. 例如, 在较低含水量下, 土体中液态水的迁移主要为薄膜迁移, 因此土颗粒表面薄膜水厚度会很大程度的影响冻土的渗透系数及冻胀过程^[11].

通过以上讨论可知, 在岩土工程中, 温度是影响土体吸附水含量的一个重要因素. 关于土颗粒表面吸附水含量随温度变化的理论研究, 诸多学者给出了不同的结论. Lambe^[12]提出吸附水膜随着温度的增加而降低, 但 Yong 等人^[13]的结论却相反. Morin 和 Silva^[14]给出了吸附水膜厚度的理论计算公式, 认为这一厚度与温度的平方根成正比, 并由此得出吸附水膜的厚度会随温度的增加而增加的结论. Mitchell^[15]基于 Gouy-Chapman 双电层的理论公式总结出双电层随温度的变化很可能由介电常数随温度变化的影响平衡掉了, 即土中吸附水的含量基本不受温度的影响. 总体上冻土中土颗粒表面吸附水随温度变化的分析主要借鉴了基于范德华力的半无限平板模型. 但由于土体结构及各种物理化学作用的复杂多变, 以上模型往往只能定性的描述吸附水含量随温度的变化趋势, 为了定量确定土体中吸附水含量随温度的变化, 吸附水的直接测量显得十分必要.

目前关于岩土体吸附水的直接测量方法主要有 X 射线衍射法、加压排水法、离心机法、吸湿法、容量瓶法、电化学法、离子交换法、核磁共振法和热重分析法^[8,16]. 但这些方法大部分是以单分散、刚性、球形的稀分散体系为基础建立的, 实际应用起来很不方便, 其中有些方法对试样具有破坏性, 测量结果不准确且比较费时^[8]. 目前国内应用较多的土粒吸附水测量法是吴凤彩^[16]介绍的容量瓶法, 此方法实验设备和步骤简单, 适用于大多数实验室中土粒吸附水含量的测试, 但此方法耗时较长, 且只能测量散土颗粒吸附水含量, 即不能考虑干密度对土体吸附水含量的影响. 同时, 该方法包含一个假设, 即吸附水的平均容重为 1.3, 这一假设未必与实际相符.

为了测定岩土体中吸附水的含量, 进而研究吸

附水随温度的变化规律, 一种能快速无损准确的确定吸附水含量的实验方法显得十分必要.

质子核磁共振技术是一项研究单位体积中质子(即氢核)含量与分布的快速、无损探测技术. 由于水中 1H 的核磁信号较强, 且水广泛存在于大自然中, 目前基于 1H 探测的核磁共振技术已广泛应用于医学、地质找水、岩土工程、食品和生物分析等领域^[17-19]. 核磁共振技术在岩土工程中的应用主要集中在岩石孔径分布和吸附水含量的测试^[20-22], 具体方法为联合 T_2 曲线和压汞曲线换算岩石孔径分布及通过离心方法确定吸附水 T_2 截止值进而测定吸附水含量. 但核磁共振技术在土体中的应用并不多. 主要是因为相比岩石, 作为岩石风化产物的土体, 其内部土水间物理化学作用更加活跃, 土体结构更加复杂多变, 而压汞和离心法都会很大程度的损坏土体结构, 从而使能够成功应用于岩石的孔径分布和吸附水含量的测试方法并不适用于土体.

为了克服压汞和离心法对土体结构的破坏, 本文尝试利用核磁共振技术, 并联合基于轴平移技术的吸力测试方法, 测试了 3 种不同土样在脱湿过程中各吸力下和升降温冻结与融化过程中各温度下的 T_2 时间分布. 利用土体孔隙中吸附水与毛细水的吸力作用范围、冻结温度以及质量含量随温度变化的差异确定了土样吸附水与毛细水界限横向弛豫时间 T_2 值, 从而获得并分析了实验土样吸附水含量随干密度和温度的变化规律. 相比岩石中的离心法和压汞法, 本文中脱湿及升降温过程对土样内部结构的影响要小的多. 本文基于获得的实验结果做了相关分析, 为从微观角度研究土体的水力学性质的温度效应提供参考数据, 同时本文中的测试原理和过程也为核磁共振技术在土体领域中的应用提供具有借鉴性的操作方法和分析思路.

2 核磁共振理论背景

核磁共振是指具有自旋磁矩的质子群在均匀磁场(主磁场)与射频磁场的作用下, 宏观磁化矢量发生偏转, 失去平衡, 当射频停止后质子群从非平衡态恢复到平衡状态的过程. 质子群从非平衡态恢复到平衡态的过程中核磁信号开始自由衰减, 此过程中核磁信号随时间的变化曲线简称为 FID 曲线. FID 曲线包含了大量有关孔隙介质中水分含量与分布的信息.

首先 FID 曲线上的第一个点也即初始核磁信号与试样中的水分含量成正比^[23]. 因此 FID 的初始点能用于确定土样含水量, 目前已有大量实验验证了此方法的可行性及精度^[24,25]. 同时 FID 曲线的形状与多孔介质中孔隙水横向弛豫时间(T_2)有关, 通过傅里叶转换, 可以得到土样中孔隙水的 T_2 时间分布曲线, 曲线下方的峰面积(无量纲)代表对应 T_2 范围内的含水量^[26,27]. 土样中孔隙水的 T_2 可以表示为^[28]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{\rho_2 S}{V} + \frac{1}{T_{2D}}, \quad (1)$$

其中 T_{2B} 在一个足够大的容器中测得的孔隙流体的 T_2 弛豫时间; T_{2S} 为表面弛豫引起的孔隙流体的 T_2 弛豫时间; T_{2D} 为梯度磁场下扩散引起的孔隙流体的 T_2 弛豫时间.

对于液态水, 相比 T_{2S} 和 T_{2D} , T_{2B} 很大, 因此 $1/T_{2B}$ 对 T_2 的影响可以忽略, 同时假设材料满足快速扩散的条件, $1/T_{2D}$ 对 T_2 的影响也可以忽略不计, 事实上, 对于多孔介质中的孔隙水, 以上两个条件是可以满足的^[28,29]. 则土体中孔隙水的 T_2 值与其所处的土体内部孔隙结构直接相关, 即

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S}{V}, \quad (2)$$

其中 ρ_2 为横向弛豫率, 与土颗粒的表面的物理化学

性质有关^[28], S 和 V 分别为水分所处孔隙的表面积与体积. 假设土体中孔隙形状为柱形, 则(2)式又可简写为

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \frac{2}{R}. \quad (3)$$

(3)式表明孔隙水 T_2 值与孔隙半径 R 成正比, 表明吸附水或小孔隙中水的 T_2 值比大孔隙中水的 T_2 值小, 基于此理论, 土样的 T_2 时间分布曲线就能反应岩土介质中孔隙水分布^[3,29]. 而曲线下方的峰面积(等价于初始核磁信号)代表对应 T_2 范围内的含水量, 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.

3 实验方法与过程

3.1 实验设备

该实验主要采用了由苏州纽迈公司研制的型号为 PQ-001 的 MiniNMR 核磁共振分析仪(图 1)与压力板仪. 核磁共振分析仪主要由永磁体、试样管、射频系统、温控系统和数据采集分析系统组成. 永久磁场强度为 0.52 T (特斯拉), 为了保证主磁场的均匀性与稳定性, 磁体温度维持在 $32 \pm 0.01^\circ\text{C}$, 试样管的有效测试区域为 $60 \text{ mm} \times \Phi 60 \text{ mm}$, 本实验核磁测试系统接收机死时间为 $70 \mu\text{s}$. 有关压力板仪的介绍详见文献[30].

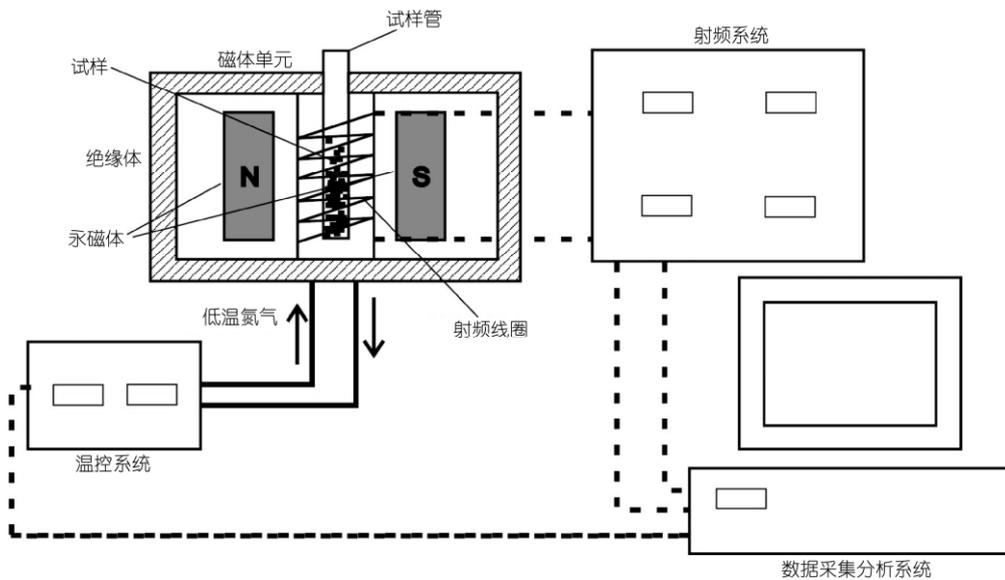


图 1 可控温核磁共振测试系统

3.2 实验步骤及过程

实验采用取自黄河三角洲的砂粒和黏粒, 按 30%黏 70%砂(A)、50%黏 50%砂(B)和 70%黏 30%砂(C)配制了 3 种土质并添加去离子蒸馏水(自制)至初始含水量 15%, 制得一组脱湿试样和一组冻融试样. 为了排除铁磁物质对主磁场均匀性的影响, 这里采用规格为 20 mm× Φ 45 mm 的聚四氟乙烯环刀取代传统的不锈钢环刀制样. 利用千斤顶压制 3 种干密度为 1.6, 1.7 和 1.8g/cm³ 土样, 脱湿试样编号分别为 A6, A7, A8 和 B6, B7, B8, 冻融试样为 A7-1, B7-1 和 C7-1.

把制备好的环刀样装入饱和器, 同进气值为 300 kPa 的陶土板一起利用抽真空法饱和 4 小时, 然后放入水中浸泡 24 小时以上. 将饱和好的试样从饱和器中取出, 一一称量并放入核磁共振仪试样管中进行核磁实验, 然后将脱湿试样快速放置于压力板仪内安放好的饱和陶土板上, 为了保证脱湿过程中试样水力路径的连续性, 要确保环刀样的底部与陶土板接触良好. 密封压力锅, 施加设定的吸力, 出水平衡后(平衡时间一般为 4 小时到 5 天左右), 开锅取出试样, 快速称重并放入核磁共振仪试样管中进行核磁实验, 然后取出试样重新放入锅内的陶土板上, 密封压力锅施加下一级吸力. 重复上述步骤, 直至实验完成. 本实验设计施加的吸力序列为 0 kPa→10 kPa→20 kPa→30 kPa→80 kPa→120 kPa→170 kPa→220 kPa→280 kPa. 对于冻融试样, 做完饱和状态的核磁实验后, 放入冷浴中从 7.5°C 开始降温至-20°C 左右然后升温, 本试验降(升)温步长为 0.3~1°C, 每级温度平衡时间约为 4~10 小时. 每级温度平衡后取出试样, 迅速放入核磁试样管中进行实验. 在冻土核磁实验过程中采用了与试样温度相当的低温氮气冲刷试样管中的试样, 以减小核磁实验过程中试样融化对实验结果的影响. 每次核磁实验结束后立即取出试样放入冷浴中施加下一级温度. 重复上述步骤, 直至实验完成. 本核磁实验采用 CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill)序列测得 FID 曲线, 其中采样重复时间为 100 ms, 回波数为 10000, 半回波时间为 120 μ s. 最后将所有试样的 FID 曲线进行反演(由苏州纽迈公司提供的基于逐步迭代寻优算法的反演软件)得出试样在各级吸力和温度下的 T_2 时间分布数据, 并绘制 T_2 分布曲线, 用于吸附水与毛细水界限横向弛豫时间 T_2 值的确定.

4 实验结果与分析

4.1 吸附水与毛细水界限 T_2 值的确定

在非饱和土中, 以自由水的势能作为参考, 土体孔隙水的热力学势能可用土体总吸力来量化, 吸附水的吸力比毛细水大, 即热力学势能比毛细水小. Lu 和 Likos^[31]曾指出在非饱和土中毛细水的吸力范围为 0~100 kPa, 吸附水与牢固吸附水(即吸附水)的吸力范围为 100~10⁶ kPa. Baker 和 Frydman^[4]通过对大量脱吸湿实验的结果以及各类不排水剪切力学实验中出现的最大负压现象的总结分析得出, 尽管纯水中水分子能承受的最大张力为 160 MPa, 但由于土体中气核或各类杂质的存在, 导致孔隙水的最大张力也即气化值只能在 80~400 kPa(粒径越小气化值越大, 例如砂土为 80 kPa, 黏土可达 400 kPa)之间. 即土体中存在的一些气核和杂质使得孔隙水气化的现象过早的在较小的吸力下出现, 而在大于土体气化值的吸力下存在的孔隙水基本为吸附水. 基于以上结论, 我们可以认为在脱湿实验中, 大于气化值(80~400 kPa 左右)下仍赋存于土样中的孔隙水基本为吸附水. 由于 T_2 值反应了孔隙水在试样中的赋存位置, 即大孔隙水具有较大的 T_2 值, 小孔隙水和束缚水具有较小 T_2 值, 因此这里将气化值条件下的非饱和试样中 T_2 分布曲线上最大 T_2 值作为毛细水与吸附水的界限值. 这里首先给出了脱湿实验中 6 个试样在各吸力下的 T_2 分布曲线(图 2).

从图 2 中可看出在 80 kPa 以前, 试样中峰面积(即含水量)与 T_2 分布曲线的峰形变化较大. 尤其是峰形的变化, 最大 T_2 值随着吸力的增加迅速左移, 对应 $T_2=10\sim110$ ms 范围的最右端峰消失, T_2 分布曲线从饱和状态的 3 个峰变为 80 kPa 下的 2 个峰, 由于 T_2 值与孔隙孔径成正比, 我们可以认为土样中较大孔隙中的水分在 80 kPa 被排出. 80 kPa 以后, 随着吸力的进一步增加, 各试样 T_2 分布曲线峰面积与峰形的变化不大, 尤其是最大 T_2 值变化很小, 基本不变. 根据图 2 中 80 kPa 时土样 T_2 分布曲线, 同时参考核磁信号幅值与 T_2 的原始散点数据(用于绘制 T_2 分布曲线), 确定 80 kPa 时土样最大 T_2 值为 5.8 ms. 这里我们认为在 80 kPa 以后, 试样中存在的孔隙水全部为吸附水, 峰面积(也即含水量)与峰形的变化开始变得缓慢的原因是此范围内试样的排水方式为薄膜流动. 因此认为对 A, B 两组土样, 吸附水与毛细水的 T_2 界

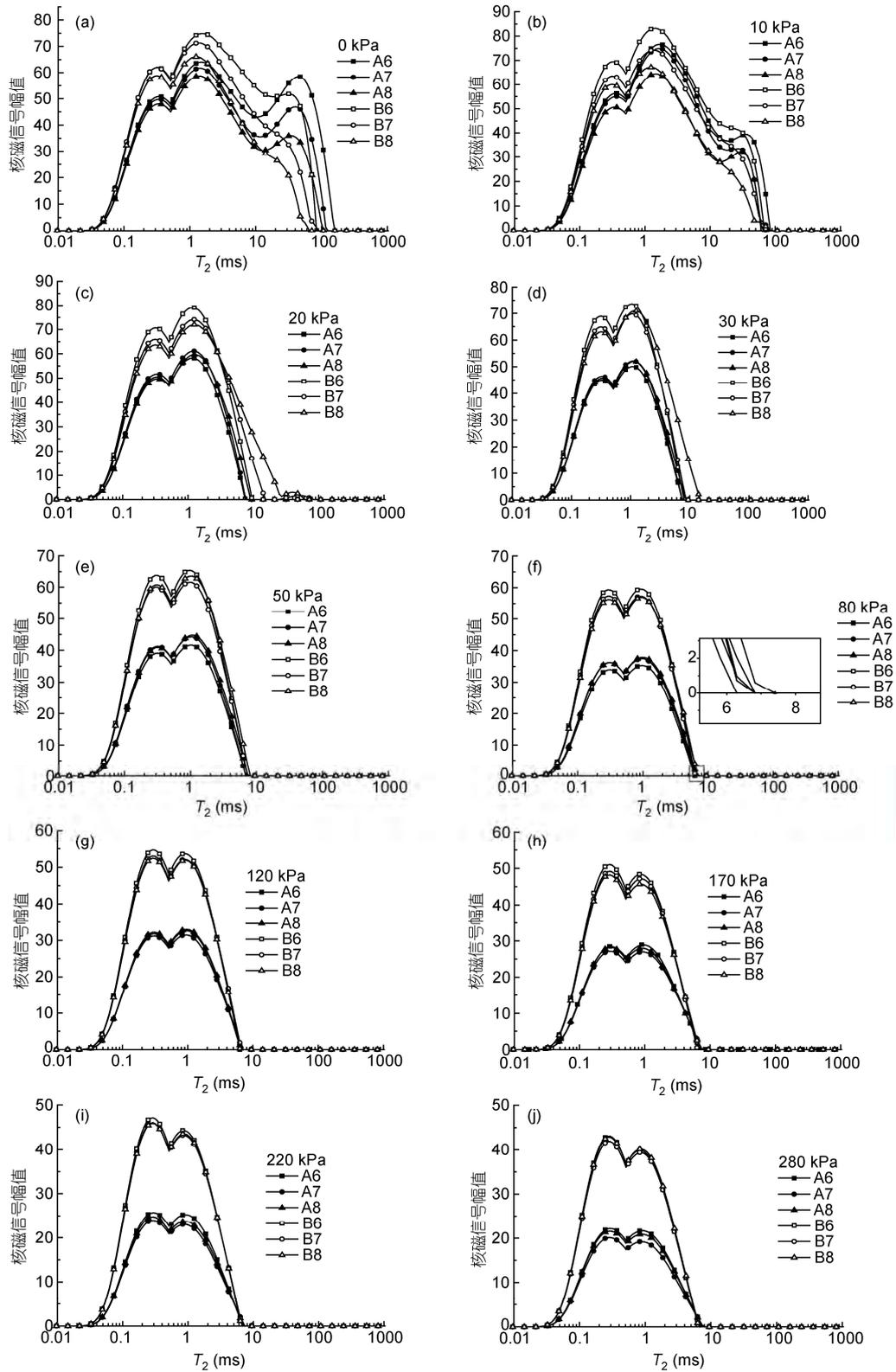


图2 A, B 两组初始含水量为 15% 的试样在吸力 0~280 kPa (a)~(j) 下的 T_2 分布曲线 (Y 轴核磁信号幅值为无量纲量)

限值初步定为 80 kPa 时试样 T_2 分布曲线的最大 T_2 , 即 5.8 ms. 该实验结果表明对于组分相同, 含量不同的两种土样, 吸附水与毛细水的 T_2 界限值是一致的. 这主要是因为 A, B 两种土的成分相同, 横向弛豫率 ρ_2 (因为 ρ_2 只与土颗粒表面的带电离子等表面特性有关) 基本一致. 因此对于 A, B 两种土, T_2 与孔隙半径的关系完全一样, 吸附水与毛细水的 T_2 界限值也一致. 为了进一步验证该结果的准确性, 下面将从土样中吸附水与毛细水含量随温度变化的差异确定吸附水与毛细水的 T_2 界限值.

目前已有众多试验结果表明吸附水含量会随温度的变化而变化^[8,13]. 在本实验中, 试样中总含水量恒定不变, 因此吸附水含量与毛细水含量的变化一定是相对立的. 为了验证上述吸附水与毛细水 T_2 界限值的准确性, 我们基于土体中吸附水与毛细水含量随温度变化的对立性以及核磁共振 T_2 分布曲线的峰面积与 T_2 值又能恰好分别反应含水量和试样中孔隙水的类别, 结合试样在不同温度下的 T_2 分布曲线, 获得了吸附水与毛细水 T_2 界限值. 这里首先给出了试样 A7-1 在冻结前的 T_2 分布曲线随温度的变化, 如图 3.

从图 3 中可看出随着温度的降低, 试样 T_2 分布曲线左端和中间两峰的峰面积增大, 而最右端峰的峰面积降低, 即左端和中间两峰范围内所有 T_2 值的核磁信号幅值随着温度的降低而升高, 而最右端峰范围内所有 T_2 值的核磁信号幅值随着温度的降低而降低. 进一步观察发现对于图中所有温度值, T_2 分布曲线上核磁信号幅值随温度变化的 T_2 转折点基本是一致的, 在 5.8 ms 左右, 因此确定转折点 $T_2=5.8$ ms. 在 $T_2=5.8$ ms 的左边, 即 $T_2=0.01\sim 5.8$ ms 的峰面积随

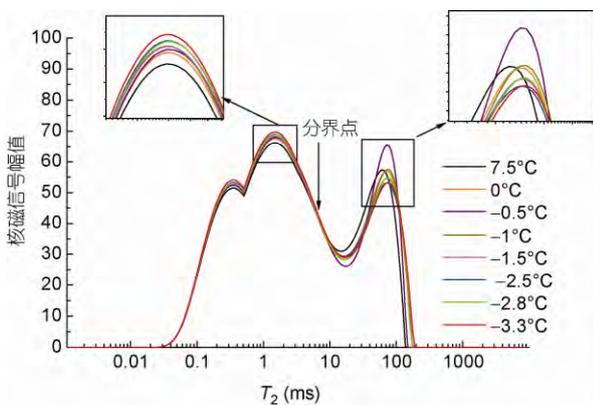


图 3 试样 A7-1 冻结前的 T_2 分布曲线

温度的降低而升高, 而在 $T_2=5.8$ ms 的右边, 即 $T_2=5.8\sim 1000$ ms 范围内的峰面积随温度的降低而降低. 由于 T_2 分布曲线的峰面积反应了对应 T_2 范围的含水量, 这意味着 5.8 ms 是个临界点, 即左右两端不同 T_2 值范围对应试样中两种类型的孔隙水, 因此其含量会有不同的温度效应. 而吸附水与毛细水正是具有不同物理性质的两类孔隙水, 且诸多试验^[8,13]也表明吸附水含量会随着温度的变化而变化. 因此认为在 T_2 分布曲线上 5.8 ms 应该是 A7-1 土样中吸附水与毛细水的 T_2 界限值, B7-1 和 C7-1 试样的实验结果与 A7-1 土样一致, 这里不再复述.

基于核磁共振技术, 吸附水与毛细水冰点的差异也是区分两者的一种方法. 由于吸附水的热力学势能比毛细水的热力学势能低, 理论上在土样降温过程中, 毛细水较吸附水先结冰, 在毛细水完全转化为冰后吸附水才开始结冰. 为了再次验证吸附水与毛细水的 T_2 界限值为 5.8 ms 的准确性, 这里基于当试样在吸附水与毛细水冰点的界限值(也即土中吸附水最大冰点值)时, 土中只存在吸附水的思想, 将此温度下土样 T_2 分布曲线的最大 T_2 值作为毛细水与吸附水的 T_2 界限值.

Razumova^[1]曾指出弱结合水的冰点在 $-1.5\sim -4^\circ\text{C}$, Jaeger 等人^[3]在利用核磁共振探讨壤土膨胀性时将 -5°C 以下的液态水归为结合水(从此土中萃取出溶液冻结温度为 -4°C). 由上述实验结果可知, 土体中吸附水的最大冰点值与土质, 土中孔隙水溶液等有关. 为了确定本实验土样吸附水的最大冰点值, 这里选择升温路径下(为了消除冻结过程中滞回效应对实验结果的影响)试样开始融化时各温度点的 T_2 分布曲线进行分析. 通过对 A7-1 试样 T_2 分布曲线峰面积随温度变化的研究发现, 在升温路径下, 从 -2.2°C 开始, 试样 T_2 分布曲线的峰面积与冻结前一致, 因此本实验认为试样中孔隙水在 -2.2°C 完全融化, 图 4 给出了温度在 -2.2°C 以下 A7-1 试样的 T_2 分布曲线.

从图 4 中可看出, 在升温路径下, 当试样温度高于 -3.2°C 时, 随着温度的升高试样中水分含量与分布变化较大, 而当温度低于 -3.2°C 时, 随着温度的降低, 试样 T_2 分布曲线峰面积及最大 T_2 值变化很慢, 基本维持在 5.8 ms 左右. 事实上当冻土中未冻水全部为吸附水时, 未冻水含量随温度的变化很小^[10], 因此可以认为 -3.2°C 是实验土样吸附水与毛细水冰点的界限值, 从而在 -3.2°C 以后, 土样中未冻水含量随

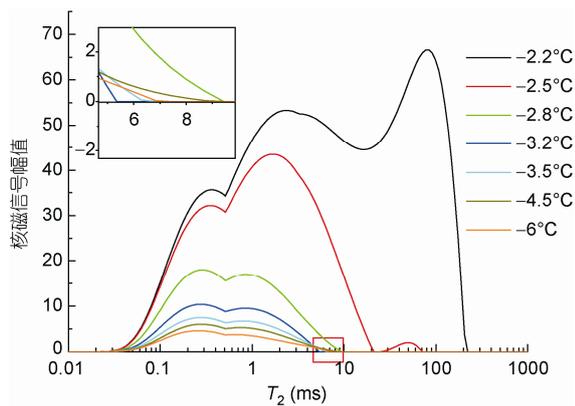
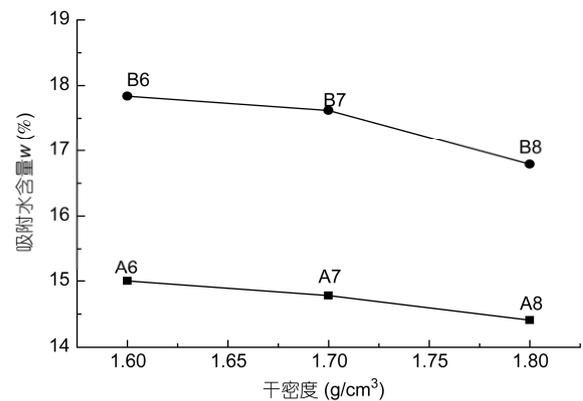
图4 试样 A7-1 融化过程中的 T_2 分布曲线

图5 A, B 两组试样不同干密度的吸附水含量

温度的变化很小,使得土样峰面积及最大 T_2 值几乎不变. 于是确定 -3.2°C 下 T_2 分布曲线最大 T_2 值也即 5.8 ms 为吸附水与毛细水的 T_2 界限值,这与前面讨论的结果是一致的,即在 T_2 分布曲线上 $T_2=5.8\text{ ms}$ 就是吸附水与毛细水的界限值. 类似的, B7-1 和 C7-1 试样的界限值 T_2 与 A7-1 土样一致,这里不再复述.

综上所述,根据吸附水与毛细水在非饱和土中吸力作用范围、冻结温度以及含量随温度变化的差异确定了土样吸附水的最大 $T_2=5.8\text{ ms}$. 通过对比分析发现,虽然根据以上3种方法都可以确定吸附水的界限 T_2 值,但根据毛细水与吸附水含量随温度变化的差异确定界限 T_2 值相对准确快速,因为一方面脱湿与降温冻结实验比较耗时,另一方面界限 T_2 值的准确性受温度梯度和吸力步的影响较大. 下面就基于毛细水与吸附水界限 $T_2=5.8\text{ ms}$ 的结论,分析试样中吸附水含量随温度和干密度的变化规律.

4.2 吸附水随温度及干密度的变化分析

由于 T_2 分布曲线上的峰面积代表含水量,本文中吸附水占土中孔隙水比例的计算方法为 $T_2<5.8\text{ ms}$ 范围内峰面积与整个 T_2 曲线峰面积的比值,这一比值与土中总含水量的乘积就是试样中的吸附水含量. 基于上述吸附水含量的计算方法,得出了土样 A6, A7, A8 和 B6, B7, B8 在室温下的吸附水含量如图 5.

图 5 给出了 A, B 两组不同干密度试样吸附水含量的实验结果,对比图 5 中同一干密度下 A, B 两组试样的吸附水含量可以发现黏粒含量较高的 B 组试样含有更多的吸附水. 这是一个预料中的结果,因为黏粒比表面和表面带电量都比砂粒大,因此扩散双

电层表面积与厚度较大,所以干密度相同的条件下黏粒含量越高的土体,吸附水含量越高.

从图 5 中可以看出对于同一土质的试样,吸附水含量随着干密度的升高而降低,尤其是在干密度和黏粒含量较大的情况下,这种趋势更加明显. 这主要是因为随着试样干密度的增加,土颗粒间距变小,土颗粒表面的一些扩散双电层出现重叠,导致试样吸附水含量降低,且干密度和黏粒含量越大,扩散双电层的重叠效应越大.

总体而言,本实验中土样的吸附水含量(14%~18%)比吴凤彩^[16]的实验结果(15%~26%)略小. 基于以上关于干密度及土质对吸附水含量影响的分析,我们认为土质与干密度是造成这两种实验结果差异的主要原因. 首先吴凤彩^[16]采用的实验土样是昆山黏土与小浪底壤土,黏粒含量比 A, B 两组试样的黏质砂土高,因此黏粒含量较大的昆山黏土与小浪底壤土吸附水含量更高;另外吴凤彩^[16]测试的是散土颗粒的吸附水含量,而本实验的试样都是具有较大干密度的环刀样,上述的实验分析结果已经表明干密度的增加会减小土样吸附水含量,因此同一土质散粒状态下的吸附水含量会比环刀样高. 因此,我们认为排除土质与干密度的影响,两种实验方法的结果基本是一致的,证明通过本实验方法得出的土样吸附水含量是可信的.

为了研究土体中吸附水含量随温度的变化,图 6 给出了 3 种不同土质的试样在降温路径下,未冻结前试样中吸附水含量随温度的变化情况.

对比图 6 中 3 个试样的实验结果,首先可以发现试样中吸附水含量随黏粒含量的增加而变大,这与

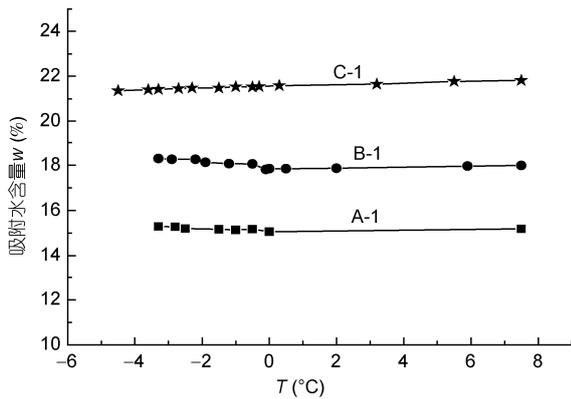


图 6 A, B 和 C 三组不同土质试样吸附水含量随温度的变化

图 5 的分析结果一致. 比较各试样吸附水含量随温度的变化可以得出, 试样吸附水含量随温度的变化并不一定是单调的. 对于黏粒含量最大的试样 C-1, 在整个实验温度范围内, 吸附水含量随着温度的增加而升高, 但总体并未发生很大的变化. 而对于黏粒含量稍小的试样 A 和 B, 吸附水的变化趋势比较相似, 基本可分为两个阶段: 0°C 以上, 吸附水含量随着温度的升高而升高; 0°C 以下, 试样中的吸附水含量随温度的升高而降低, 且黏粒含量较高的 B 试样吸附水含量降低的趋势更明显. 但整体来说 3 个试样吸附水含量随温度的变化并不明显, 这与 Mitchell^[15]基于 Gouy-Chapman 双电层理论公式得出的结论是一致的. 为了对比分析, 这里给出了邵玉娟^[8]利用容量瓶法测得的吸附水含量随温度的变化结果见图 7.

图 7 中吸附水的变化趋势与本实验中相同温度范围的结果不太一致, 在正温范围内, 所有试样的吸附水含量随温度的升高而降低, 且降低程度较大. 我们认为导致两组实验结果不太一致的原因很可能与容量瓶法的基本假设即吸附水的平均容重为 1.3 有关. 因为处于结合水膜不同位置的吸附水的容重和结合水膜的厚度都会随温度的变化而变化, 因此吸附水的平均容重很可能也发生了改变, 那么基于吸附水的平均容重为 1.3 的容量瓶法得到的实验结果很可能会存在偏差.

综上所述, 我们认为在土体冻结前吸附水含量随温度的变化规律受土质、温度范围等因素的影响. 但总体来说 3 个试样的吸附水含量并未发生很大的变化, 这与 Mitchell^[15]基于 Gouy-Chapman 双电层理论公式的分析结果是一致的.

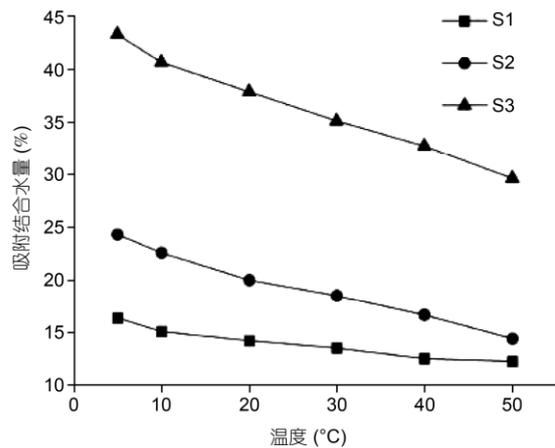
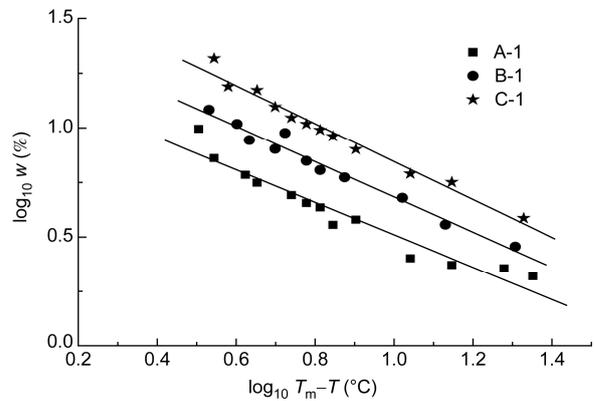


图 7 3 种土吸附结合水量随温度的变化曲线^[9]

为了探讨负温下冻结土样中吸附水含量随温度的变化规律, 图 8 给出了 A7-1, B7-1 和 C7-1 三个试样在 -3.2°C 下未冻水含量也即吸附水含量(w)与温度($T_m - T$)在双对数坐标下的线性拟合结果, 其中 $T_m = 273.15$ K, T 为试样温度. 从拟合结果可看出, 吸附水含量(w)与温度($T_m - T$)在双对数坐标下的线性关系比较明显.

鉴于吸附水主要为吸附于土粒表面的薄膜水, 许多学者^[10,32]曾基于分子力, 也即范德华力对土粒



土样编号	拟合参数		R^2 (相关系数)
	k	m	
A7-1	-0.744	1.254	0.933
B7-1	-0.807	1.491	0.974
C7-1	-0.867	1.713	0.974

图 8 负温下冻结土样中吸附水含量(w)与温度($T_m - T$)的对数值的线性拟合

表面液态水自由能的影响, 给出了半无限平板表面薄膜水厚度随温度变化的理论公式

$$d^3 = -\frac{A}{6\pi\rho_i q} \left(\frac{T_m}{T_m - T} \right), \quad (4)$$

其中 d 为未冻水膜厚度, A 为哈梅克常数, ρ_i 为冰的密度, q 为冰水转变过程中的潜热, T_m 为纯水的冰点, 也即 273.15 K.

(4)式两边同时取对数得

$$\log_{10} d = \frac{1}{3} \log_{10} \left[-\frac{A}{6\pi\rho_i q} \left(\frac{T_m}{T_m - T} \right) \right], \quad (5)$$

显然由(5)式可得出

$$\log_{10} d \propto -\frac{1}{3} \log_{10} (T_m - T). \quad (6)$$

因为未冻水膜的厚度实际上代表了未冻水膜的含量, 因此理论上

$$\log_{10} W \propto -\frac{1}{3} \log_{10} (T_m - T). \quad (7)$$

显然 $-1/3$ 与本实验拟合结果 k 的范围 $-0.867 \sim -0.744$ 差别较大. Ishizaki 等人^[32]也曾通过核磁共振技术获得负温下不同粒径玻璃珠表面去离子薄膜水厚度, 发现在双对数坐标下薄膜水厚度 d 与温度 $(T_m - T)$ 的比例系数 k 的范围为 -0.64 (平均孔径为 119 Å) ~ -0.47 (平均孔径为 495 Å), 即比例系数 k 随试样孔径的增大而增大, 且整体上与理论值相差较大, 只有大孔径试样的比例系数 (-0.47) 与理论值 $(-1/3)$ 相对比较接近, 因此 Ishizaki 等人^[32]认为 k 具有孔径效应. 本实验中 3 种土质的颗粒粒径比 Ishizaki 等人^[32]实验中的玻璃珠粒径小, 且都是压实样, 因此可以推测本实验试样中的孔径比玻璃珠试样的孔径小, 而实验拟合的比例系数 k 比 Ishizaki 等人^[32]的结果小, 且黏粒含量越大, 比例系数 k 越小, 这符合 Ishizaki 等人^[32]的结论, 即比例系数 k 随试样孔径的增大而增大. 这也间接地证明了本文提出的基于核磁共振技术测试土体吸附水含量的合理性.

除孔径对比例系数 k 的影响外, Beaglehole 和 Wilson^[33]在类似的实验中还发现玻璃珠表面的粗糙程度也会影响薄膜水的厚度. 事实上 Philip^[34]早在 1978 年就给出了固体颗粒吸附势与表面粗糙程度的理论公式, Tuller 等人^[35]通过引入与表面吸附势等价的分离压力得出, 在孔隙介质中影响吸附薄膜水性

质的分离压力可分为 4 个部分: 范德华分子间力、静电力、固体颗粒表面水分子结构变化产生的作用以及在非离子溶液中, 薄膜水层中溶质与溶剂浓度不均匀引起的作用, 这些作用的变化比较复杂, 微小的改变必然会影响负温下冻土中土颗粒表面薄膜水厚度即吸附薄膜水含量. 因此通过以上讨论可以得出, 利用理论公式直接计算土体中吸附水含量是不可取的, 事实上 Dash 等人^[36]也曾明确指出土体的结构和化学性质太复杂, 利用理论计算出冻土中未冻水含量随温度的变化曲线是几乎不可能的. 这从侧面证明了本文提出的一种快速无损准确的确定吸附水含量的重要性.

综上所述, 负温下冻结土样中吸附水含量 (w) 与温度 $(T_m - T)$ 在双对数坐标下具有很好的线性关系, 这与范德华平板模型是一致的. 但本实验结果中的吸附水含量 (w) 与温度 $(T_m - T)$ 在双对数坐标下比例系数 $(-0.867 \sim -0.744)$ 与模型理论值 $(-1/3)$ 存在差异, 且黏粒含量越大, 试样的比例系数 k 越小, 这与 Ishizaki 等人^[32]的结论一致, 这间接地证明了本文提出的吸附水测试方法的合理性. 通过类似实验结果与理论的讨论我们认为试样孔径、土颗粒与玻璃珠表面粗糙度和静电力等诸多复杂因素是造成上述实验中比例系数与理论值差异的原因. 同时也得出利用理论公式直接计算土体中吸附水含量是不可取的, 证明了本文提出的吸附水测试方法的重要性.

5 结论

本文结合毛细水与吸附水在土体中作用的吸力范围、冰点值及含量随温度变化的差异, 提出了基于核磁共振技术的土体吸附水含量的测试方法. 并得出根据毛细水与吸附水含量随温度变化的差异确定界限 T_2 值要相对准确快速. 通过此方法本文分析了温度和干密度对试样吸附水含量的影响并得出如下结论.

吸附水含量随着黏粒含量的增加而增加. 随着干密度的升高, 所有试样吸附水含量会降低, 尤其是在干密度和黏粒含量较大的情况下, 吸附水含量降低的现象比较突出.

未冻土中吸附水含量随温度的变化趋势并不唯一, 而是受土质和温度范围的影响.

本实验中冻土吸附水含量 (w) 与温度 $(T_m - T)$ 在双

对数坐标下具有很好的线性关系, 但比例系数 k 随试样孔径的增大而增大. 对比分析前人类似的实验结果和理论, 我们认为土样孔径、土颗粒表面粗糙度和

静电力等复杂因素是造成上述实验中比例系数与理论值差异的原因, 得出利用理论公式直接计算土体中吸附水含量是不可取的.

参考文献

- 1 Razumova L A. Basic principles governing the organization of soil moisture observations. 1965
- 2 唐大雄, 刘佑荣, 张文殊, 等. 工程岩土学. 北京: 地质出版社, 1999
- 3 Jaeger F, Bowe S, Vanas H, et al. Evaluation of ^1H NMR relaxometry for the assessment of pore-size distribution in soil samples. *Eur J Soil Sci*, 2009, 60: 1052–1064
- 4 Baker R, Frydman S. Unsaturated soil mechanics critical review of physical foundations. *Eng Geol*, 2009, 106: 26–39
- 5 白冰, 赵成刚. 温度对黏性土介质力学特性的影响. *岩土力学*, 2003, 24: 533–537
- 6 Baldi G, Hueckel T, Pellegrini. Thermal volume changes of the mineral-water system in low-porosity clay soils. *Can Geotech J*, 1988, 25: 807–825
- 7 Campananella R G, Mitchell J K. Influence of temperature variations on soil behavior. *J Soil Mech Fdn Eng ASCE*, 1968, 94: 709–734
- 8 邵玉娟. 黏性土工程性质的温度效应试验研究. 博士学位论文. 南京: 南京大学, 2011
- 9 翁家杰, 周希圣, 陈明雄, 等. 冻结土体的水分迁移和固结作用. *地下工程与隧道*, 1999, 1: 2–8
- 10 Watanabe K, Mizoguchi M. Amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution. *Cold Reg Sci Technol*, 2002, 34: 103–110
- 11 Azmatch T F, Sego D C, Arenson L U, et al. Using soil freezing characteristic curve to estimate the hydraulic conductivity function of partially frozen soils. *Cold Reg Sci Technol*, 2012, 83-84: 103–109
- 12 Lambe T W. The structure of compacted clay. *J Soil Mech Fdn Eng ASCE*, 1960, 125: 682–706
- 13 Yong R T, Taylor L O, Warkentin B P. Swelling pressures of sodium montmorillonite at depressed temperature. In: *Proceeding of the 11th National Conference on Clays and Clay Minerals*. Ottawa, 1962. 268–281
- 14 Morin R, Silva A J. The effects of high pressure and high temperature on some physical properties of ocean sediments. *J Geophys Res*, 1984, 89: 511–526
- 15 Mitchell J K. *Fundamentals of Soil Behavior*. New York: John Wiley, 1993
- 16 吴凤彩. 黏性土的吸附结合水测量和渗流的某些特点. *岩土工程学报*, 1984, 6: 84–93
- 17 都洋, 陈晓飞, 张玉龙, 等. 用 NMR 法验证在冻土中 TDR 标定曲线的可靠性. *冰川冻土*, 2004, 26: 788–794
- 18 Kleinberg R L, Flaum C, Straley C, et al. Seafloor nuclear magnetic resonance assay of methane hydrate in sediment and rock. *J Geophys Res*, 2003, 108: 2137–2150
- 19 金永君, 艾延宝. 核磁共振技术及应用. *物理与工程*, 2002, 12: 47–50
- 20 李海波, 朱巨义, 郭和坤. 核磁共振 T_2 谱换算孔隙半径分布方法研究. *波谱学杂志*, 2008, 25: 273–280
- 21 何雨丹, 毛志强, 肖立志, 等. 核磁共振 T_2 分布评价岩石孔隙分布的改进方法. *地球物理学报*, 2005, 48: 373–378
- 22 周宇, 郭和坤, 魏国齐, 等. 火山岩束缚水饱和度核磁共振测量方法. *科技导报*, 2011, 29: 24–27
- 23 Ishizaki T, Maruyama M, Furukawa Y, et al. Premelting of ice in porous silica glass. *J Cryst Growth*, 1996, 163: 455–460
- 24 泰斯 A R, 奥利丰特 J L, 朱元林, 等. 用脉冲核磁共振法及物理解吸试验测定的冻土中冰和未冻水之间的关系. *冰川冻土*, 1983, 5: 37–46
- 25 Black P B, Tice A R. Comparison of soil freezing curve and soil water curve data for windsor sandy loam. *Water Resour Res*, 1989, 25: 2205–2210
- 26 Gao S Q, Chapman G, House W. Application of low field NMR T_2 measurements to clathrate hydrates. *J Magn Reson*, 2009, 197: 208–212
- 27 Bird N R A, Preston A R, Randall E W, et al. Measurement of the size distribution of water-filled pores at different matric potentials by stray field nuclear magnetic resonance. *Eur J Soil Sci*, 2005, 56: 135–143
- 28 Coates G R, Xiao L L, Prammer M G. *NMR Logging Principles and Application*. Houston: Halliburton Energy Services Publication, 1999
- 29 Jaeger F, Shchegolikhina A, As H V, et al. Proton NMR relaxometry as a useful tool to evaluate swelling processes in peat soils. *Open Magn Reson J*, 2010, 3: 27–45
- 30 伊盼盼, 牛圣宽, 韦昌富, 等. 非饱和和重塑黏土在不同击实条件下的土水特征曲线试验研究. *中国农村水利水电*, 2011, 9: 82–85
- 31 Lu N, Likos W J. *Unsaturated Soil Mechanics*. New York: John Wiley, 2004

- 32 Ishizaki T, Maruyama M, Furukawa Y, et al. Premelting of ice in porous silica glass. *J Cryst Growth*, 1996, 163: 455–460
- 33 Beaglehole D, Wilson P. Extrinsic premelting at ice-glass interface. *J Phys Chem*, 1994, 98: 8096–8100
- 34 Philip J R. Adsorption and capillary condensation on rough surfaces. *J Phys Chem*, 1978, 82: 1379–1385
- 35 Tuller M, Or D, Dudley L M. Adsorption and capillary condensation in porous media: Liquid retention and interfacial configurations in angular pores. *Water Resour Res*, 1999, 35: 1949–1964
- 36 Dash J G, Fu H, Wettlaufer J S. The premelting of ice and its environmental consequences. *Rep Prog Phys*, 1995, 85: 155–167

A NMR-based testing and analysis of adsorbed water content

TIAN HuiHui & WEI ChangFu

State Key Laboratory Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China

The variation of adsorbed water content is the core issue in study of temperature effect of clay. The water content and distribution in soil is detected by NMR technique, combined with the difference of suction, freezing point and variation with temperature of capillary and water, a fast, nondestructive method is developed which can be used to determine the adsorbed water content of the soil. The variation of adsorbed water content with temperature and dry density is determined by the method. The result indicates that at room temperature, the adsorbed water of samples decreases with the increasing dry density. This is mainly due to the reducing space of soil particles during the increase of dry density and the overlapping of electric double layer. For unfrozen soil, the adsorbed water content is affected by soil constitutes and temperature. The adsorbed water content of the sample with a clay fraction of 70% increases with increasing temperature. But for samples with clay fraction of 30% and 50%, adsorbed water content increases with increasing temperature above 0°C and decreases with the increasing temperature below 0°C and the trend is especially obvious for sample with a clay fraction of 50%. Overall, the adsorbed water of three samples changes few with the variation of temperature. In warm path during a freezing-thawing cycle, unfrozen water in frozen sample is adsorbed water below -3.2°C and linear scaling factor k between adsorbed water content (S_w) and temperature ($T_m - T$) changes between -0.867~-0.744 which has a big difference from the theoretical value (-1/3). We think the difference is mainly caused by the roughness of pore size, roughness of soil particles, electric force and some other complex factors.

NMR, adsorbed water, dry density, temperature

doi: 10.1360/092013-1133