

石灰固化黄土的比表面积和离子交换能力研究*

严旭德¹, 张帆宇^{1,2}, 梁收运^{1,2}, 吴万炯¹, 张嘉轩¹

(1. 兰州大学 土木工程与力学学院, 甘肃 兰州 730000;

2. 西部灾害与环境力学教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 为了研究在相同养护时间下不同掺入比生石灰固化黄土的比表面积(SSA)和离子交换能力(CEC)的变化规律,用亚甲基蓝吸附法测定了养护7d固化黄土的比表面积和阳离子交换能力,根据比表面积和粘土的含量计算固化黄土的活动性和分类值。结果显示随着生石灰掺入量的增加,固化黄土的比表面积、离子交换能力、活性指数和分类值逐渐降低,在掺入比为5%时SSA和CEC出现了转折点。对其比表面积和阳离子交换能力、活性指数相互关系进行讨论。结果揭示加固黄土中聚粒的形成以及大孔隙的增加降低了天然黄土的比表面积和阳离子交换能力,优势孔径和孔隙率的变化特点可能是SSA和CEC在掺入比为5%时出现转折点的原因。

关键词: 固化黄土; 比表面积; 阳离子交换能力; 活性; 分类值

中图分类号: TU411.99 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2014)05-0149-06

Characteristics of Special Surface Area and Cation Exchange Capacity of Lime-stabilized Loess

YAN Xude¹, ZHANG Fanyu^{1,2}, LIANG Shouyun^{1,2}, WU Wanjiong¹, ZHANG Jiaxuan¹

(1. School of Civil Engineering and Mechanics, Lanzhou University, Lanzhou 730000 China;

2. Key Laboratory of Mechanics on Disaster and Environment in Western China of Ministry of Education, Lanzhou 730000, China)

Abstract: In order to study the change rule of specific surface area (SSA) and cation exchange capacity (CEC) of different mixing ratio of lime-stabilized loess in the same curing time, the methylene blue spot method is used to test specific surface area and cation exchange capacity of the solidified loess in 7 days curing, calculating the activity and classification value of the stabilized loess according to the specific surface area and clay content. The results show that specific surface area, ion exchange capacity, active index and classification value of the stabilized loess gradually reduce with the increment of quicklime mixing ratio, when the mixing ratio is 5% SSA and CEC show a turning point. The relation of specific surface area, cation exchange capacity and active index has been discussed. These results reveal that the formation of poly particle and increase of the macropore in the stabilized loess reduce the specific surface area and cation exchange capacity of natural loess. The advantages in pore size and the changes in porosity may be the reasons why SSA and CEC show a turning point with a mixing ratio of 5%.

Key words: stabilited loess; specific surface area; cation exchange capacity; activity; classification value

* 收稿日期: 2014-02-13

基金项目: 兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(Lzujbky-2013-m01, lzujbky-2013-117)

作者简介: 严旭德(1988年生),男;研究方向:黄土固化与地质灾害;通信作者:张帆宇;E-mail: zhangfy@lzu.edu.cn

比表面积和阳离子交换能力是细粒土重要的物理化学性质。比表面积是颗粒表面积与其质量的比值,决定着许多材料的物理、力学和化学性质,如材料的物理吸附、热损耗、膨胀和收缩等^[1-2]。已有研究表明,比表面积对细粒土的基本物理力学水理性质也起着控制性作用^[1,3]。研究显示,比表面积与细粒土的颗粒分布曲线和液塑限等基本物理性质存在明显的联系,同时也与土的粘土矿物的类型和含量密切相关^[1,4]。因此,比表面积成为了理解细粒土力学与水理性质的一个重要指标。阳离子交换能力是岩土材料的另一个重要指数,土的阳离子交换能力是对土吸附阳离子的能力的估计,有研究显示阳离子交换能力和土的无侧向抗压强度成线性关系,在土和粘土矿物的研究中具有现实意义^[5-6]。阳离子交换能力与比表面积同样有很高的相关性,因此比表面积和阳离子交换能力可以预测细粒土的工程性质^[7-8]。

生石灰是土固化的常用材料之一。大量研究已发现,生石灰的加入不但改变了土的最优含水率和最大干密度,还使土的孔隙和矿物成分发生了明显改变,从而显著改善了土的抗压、抗剪、抗冻融和抗渗透的能力^[9-13]。然而,当前缺少石灰固化土物理化学性质的系统研究,但这对理解固化土物理力学行为及其固化机理具有重要的意义。

本文研究不同掺入比生石灰固化黄土物理化学性质的变化。通过亚甲基蓝吸附法测定了不同掺入比固化黄土的比表面积和阳离子交换能力。通过试验结果分析,对生石灰固化黄土进行分类和其活动性的计算。同时对不同掺入比固化土的比表面积与阳离子交换能力和活动性变化规律及其之间的关系进行讨论。

1 材料和方法

1.1 材料

为研究生石灰固化黄土的物理化学性质,选用兰州九州台马兰黄土。该地黄土地层层序齐全,厚度逾 30 m,综合反映了黄土高原的环境变化特征^[14],具有典型代表意义。图 1 为试验黄土的颗粒分布曲线,从图中可以看出九州台马兰黄土以粉粒为主,小于 0.002 mm 的粘土约占 2.8%。试验土的 SSA (m^2/g) 为 29.97、CEC (cmol/kg) 为 4.01、液限 (%) 为 28.25、塑性指数 11.79,该黄土为典型的低塑性土。

目前石灰固化材料主要有生石灰和熟石灰。生石灰在与水消解过程中放出的热使得化学反应更

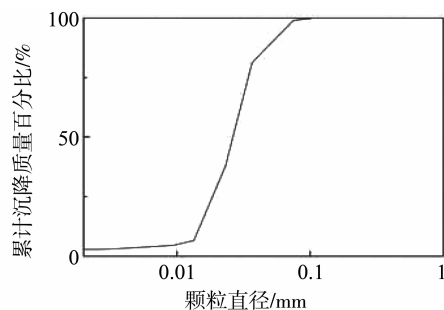


图 1 颗粒大小分布曲线

Fig. 1 The curve of grain size distribution

快,同时刚消结的石灰其活性和溶解度较高,鉴于上述原因本次研究选用生石灰。生石灰采用天津市光复精细化工研究所生产的瓶装生石灰粉末,生石灰(灼烧后)含量大于 98.0%,具体参数见表 1。

表 1 石灰杂质最高含量

Table 1 The impurity highest content in lime

石灰杂质	$w/\%$
澄清度试验	合格
硝酸盐 (NO_3)	0.004
重金属 (以 Pb 计)	0.005
乙酸不溶物	0.05
铁 (Fe)	0.015
碱金属及镁 (MgO)	0.5
氯化物 (Cl)	0.003
硫酸盐 (SO_4)	0.1
氨沉淀物	0.2

1.2 试样制备

黄土在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘 24 h 后过 0.5 mm 的筛,加水搅拌使其含水率为最优含水率 (约 15%)。为了使含水率更加均匀,将土装入塑料袋后密封,在室温下保养 36 h。加入生石灰配成掺入比 (如掺入比为 3% 则生石灰质量:干土质量 = 3:100) 分别是 1%、3%、5%、7%、9% 和 15% 的混合土样,为了研究方便将天然黄土的生石灰掺入比认为是 0%。在铺有塑料薄膜尺寸为 200 mm \times 200 mm \times 200 mm 的立方体铁盒中将混合黄土分 5 层进行夯实,使试样的干密度约 1.5 g/cm^3 。密封后在室内保养 7 d。在养护的开始掺入比 15% 的试样放出大量的热 (在容器表面不能长时间触摸),9% 有一定的热量,养护 7 d 以后 15% 试样在密封口出现了约 1 cm 的鼓胀,9% 稍微有点鼓胀,而其它生石灰掺入比试样膨胀不明显。

1.3 测试方法

1.3.1 比表面测定 比表面的测定主要有 3 种方法^[4]：气体吸附法（如氮吸附法）、分子吸附法（如乙二醇乙醚法、亚甲基蓝法等）和 X 射线衍射法。氮吸附法只有在试样是干燥时才能测定试样的比表面积，但是某些矿物的小孔隙和裂缝在干燥条件下是闭合的，因此被吸附的气体不能被试样的内部表面所吸收而导致比表面积测定值偏小，同时氮吸附法、X 射线衍射法相当昂贵和费时^[2,4]。亚甲基蓝滴定法不需要特殊的设备，操作简单等优点而比其他方法更优越^[8]。根据欧盟标准^[2]对不同掺入比生石灰固化黄土进行比表面积测定。

1.3.2 离子交换能力测试 阳离子交换能力测定主要有 4 种方法：常规 $\text{NH}_4\text{-Na}$ 交换法、亚甲基蓝与亚甲基蓝容量法、焦磷酸钠法和亚甲基蓝滴定法^[6]。其中亚甲基蓝滴定法简单、速度快、精确，不需要太多设备就可以快速测定阳离子交换能力^[15]。本次试验采用简化的亚甲基蓝滴定法^[16]对不同掺入比生石灰固化黄土进行阳离子交换能力的测定。

1.3.3 活性指数的计算及土的分类 进行黄土类型划分是一项非常重要的基础工作，合理地进行黄土分类是认识和利用黄土进行黄土力学特性改良的前提^[17]。在我国土的分类主要依据土的颗粒级配、塑性、堆积年代、沉积年代等特性对土进行分类^[18]，在上述分类要素中土的物理化学性质并没有考虑。相关学者提出了一种以活性指数和粘土含量为指标的评价方法。在该评价方法中土的活性指数土中含有小于 $2\ \mu\text{m}$ 的颗粒时，100 g 土所消耗的亚甲基蓝的质量。活性指数随着蒙脱石含量的增加而升高，相反若含有活性差的粘土颗粒土的活性指数将降低。因此活性可以很好的反映土（特别是粘土颗粒）的持水能力。活性指数 (A_{CB}) 为^[4]

$$A_{\text{CB}} = 100V_B/C_2$$

其中， A_{CB} 为活性指数， V_B 为 100 g 土所用的亚基蓝的量， C_2 为粘土的含量 ($< 2\ \mu\text{m}$ 颗粒的含量)。

Chiappone 等^[4]简化了前人依据土的活性指数和粘土含量对土分类方法，得到简化分类图 (图 2)。

2 试验结果

2.1 生石灰浓度对比表面的影响

固化黄土比表面积随掺入量的变化见图 3，从图中可以看出在黄土中掺入一定比例的生石灰比表

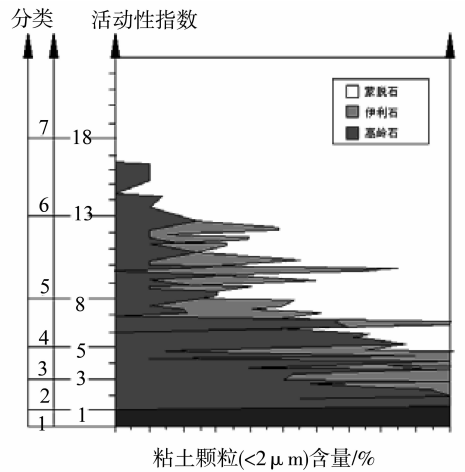


图 2 土的岩性活性分类图

Fig. 2 The soils classification chart of lithology and activity 分类: 1 无粘粒土; 2 含混杂粘粒的土; 3 含少量活性粘粒的土; 4 含适量活性粘粒的土; 5 含活性粘粒的土; 6 含高活性粘粒的土; 7 含有毒粘土的土

面积有明显降低，而且随着掺入比的增加，固化黄土的比表面积逐渐减小。从变化趋势可以看出，当掺入比从 0% ~ 5%，比表面积变化幅度较大，当掺入比大于 5%，比表面积变化幅度不显著。

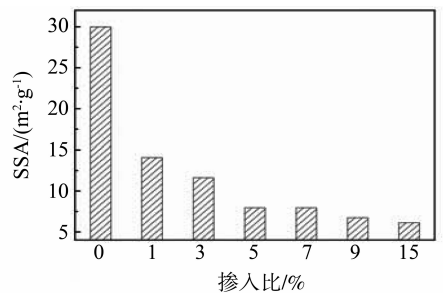


图 3 SSA 和掺入比的关系

Fig. 3 The relationship of SSA and mixing ratio

2.2 生石灰浓度对离子交换能力的影响

固化黄土阳离子交换能力随掺入量的变化见图 4，从图中可以看出在黄土中掺入一定比例的生石灰后，固化黄土的阳离子交换能力明显降低，而且随着掺入比的增加，固化黄土的阳离子交换能力逐渐减小。从变化趋势可以看出，当掺入比从 0% 到 5%，固化黄土的阳离子交换能力变化幅度较大，当掺入大于 5%，变化幅度较小。

2.3 生石灰浓度对活动性的影响

根据活性指数计算公式对固化黄土的活动性进行评价，评价结果见图 5。从试验结果看出黄土中掺入一定比例的生石灰后，固化黄土的活动性指

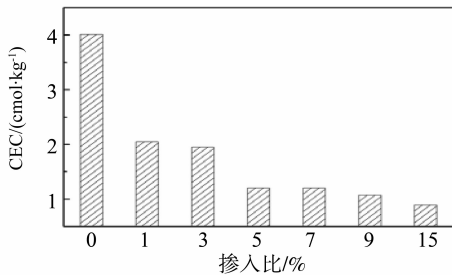
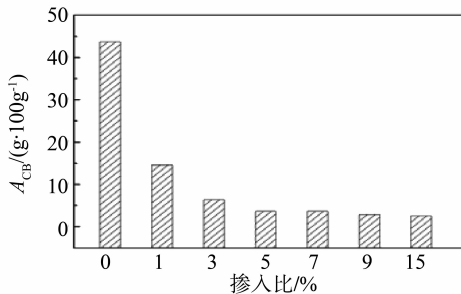


图 4 CEC 和掺入比的关系

Fig. 4 The relationship of CEC and mixing ratio

数均有明显降低, 而且随着掺入比的增加, 固化黄土的活动性指数逐渐减小。从变化趋势可以看出: 当掺入比从 0% ~ 5%, 固化黄土的活动性指数变化幅度较大, 当掺入比从 5% ~ 15%, 其活动性指数基本在一条水平线上, 变化幅度很小。

图 5 A_{CB}和掺入比的关系Fig. 5 The relationship of A_{CB} and mixing ratio

3 结果分析和讨论

3.1 化学性质间的关系

从阳离子交换能力和比表面积随掺入比的变化趋势可以看出二者有密切的关系, 相关研究发现阳离子交换能力与比表面积之间呈线性关系^[19]。不同生石灰掺入比固化黄土阳离子交换能力随比表面积的变化见图 6。从图中可以看出阳离子交换能力随比表面积的增加而增加, 对变化趋势分析发现两者之间为线性递增关系, 本次研究结果与相关结论一致。

从活动性指数和比表面积随掺入比的变化趋势可以看出, 活动性指数与比表面积有密切的关系。图 7 是不同生石灰掺入比固化黄土活动性指数和比表面积的关系。从图中可以看出活动性指数随比表面积的增加而增加, 两者呈线性递增关系。

3.2 聚粒对物理化学性质的影响

CaO 在遇水消解时产生 Ca(OH)₂ 在水的作用下进一步离解为 Ca²⁺ 和 OH⁻, 离解产生的高价

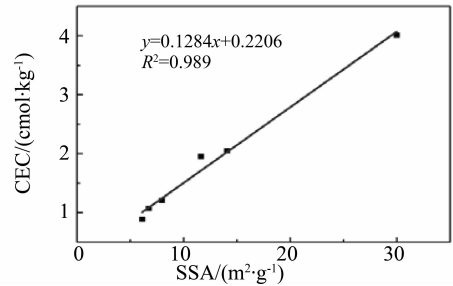
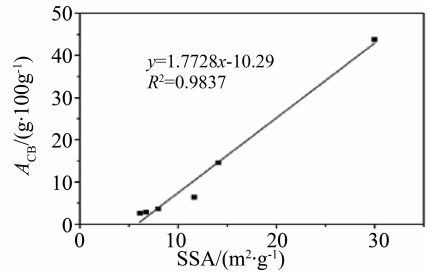


图 6 SSA 与 CEC 的关系

Fig. 6 The relationship of CEC and SSA

图 7 SSA 与 A_{CB}的关系Fig. 7 The relationship of A_{CB} and SSA

Ca²⁺ 很容易置换粘土颗粒所吸附的低价 K⁺、Na⁺ 等离子, 使土颗粒的双电层变薄, 改变了土的带电状态, 表面吸附二价阳离子的粘土由于颗粒间的吸引使小颗粒聚集在一起形成大颗粒^[20,21]。在进行离子交换反应的后期, 土中的一些活性成分, 如活性氧化硅、活性氧化铝在石灰碱性条件的激发下从土中解离, 并在水的参与下和 Ca(OH)₂ 反应, 生成含水的硅酸钙和铝酸钙物质, 这种凝胶物质具有水硬性, 能够在固体与水二相环境下发生硬化, 在土的团粒外围形成一层稳定的保护膜, 具有很强的粘结力, 把土团粒胶结起来。同时绝大部分饱和 Ca(OH)₂ 在灰土中自行结晶形成 Ca(OH)₂ · nH₂O。Ca(OH)₂ · nH₂O 晶体同样会把土粒胶结成整体形成聚粒^[20]。

用比重计法对 50 g 不同掺入比固化黄土试样做颗分试验, 发现固化黄土的沉降速度远比为天然黄土快。在试验过程中发现, 即使掺入比 0% 较 5% 提前 1 min 开始, 然而在 8 min 后 5% 颗粒沉降量远远大于掺入比为 0%。过 0.075 mm 筛发现掺入比为 5% 中大于 0.075 mm 的聚粒占 27% 而 0% 只占 0.68%。将掺入比为 5% 固化黄土 50 g 的放入 0.075 mm 的筛子进行水洗, 在用手碾压后大于 0.075 mm 的聚粒由于结构的破坏被冲走, 该现象说明固化黄土中形成聚粒结构很容易被破坏。

由于颗分曲线不能反映时间与沉降量的关系，为了更好地分析不同掺入比固化黄土的沉降特征及聚粒的形成，本文用不同掺入比固化黄土的颗粒沉降质量百分比与时间的关系曲线（图 8）。从图中可以看出在短短的 5 min 以后固化土的颗粒沉降质量占总质量的 90% 左右，在 5 min 后随着时间的增加沉降质量百分比基本没有变化。这也可以证明固化黄土中有大量的聚粒形成。

综上所述固化黄土中聚粒的形成是比表面积和阳离子交换能力降低的主要原因。

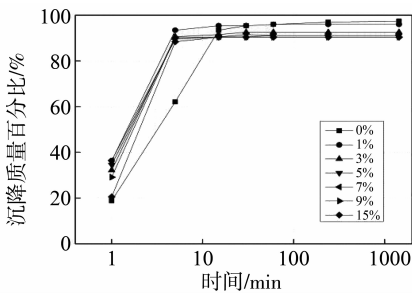


图 8 不同时间固化黄土沉降特征

Fig. 8 Sedimentation characteristic for stabilized loess with time

3.3 结构对物理化学性质的影响

研究发现孔隙的分布与比表面积有密切的关系^[22]。比表面积越大，孔径分布越窄，小孔径和微孔越多，平均孔径越小。相关研究发现不同孔径大小对比表面积的贡献也不同^[23]。在 SSA 较小时，大于 0.02 μm 的贡献是三者之中最大的，0 ~ 0.005 μm 微孔的贡献率很小。但 SSA 逐渐增大时，0.005 ~ 0.02 μm 孔径贡献率逐渐增大，大于 0.02 μm 的贡献率逐渐减小，当 SSA 达到一定值时，其贡献率基本为零。

固化黄土中聚粒的形成改变了黄土的微观结构，如孔隙的分布特征^[13,22]。Metelková 等^[13]通过压汞试验对养护不同周期掺入比为 1%、2%、4%、8% 固化黄土的孔隙分布特征进行了研究，发现由于聚粒的形成随着 CaO 掺入量的增加大孔隙增加，而对中孔隙和粗大孔隙的影响不大。养护时间为 7 天时，随着掺入量的增加优势孔径和孔隙率都增大，掺入比为 1%、2%、4%、8% 的优势孔径分别为 0.0894、0.0894、0.1571、0.1796 μm，孔隙率分别为 33.5%、34.5%、38.0%、38.7%，两者增加幅度都变小。固化黄土优势孔径的值都大于 0.02 μm，比表面积和优势孔径的关系符合已有研究。

结合孔隙分布特征对比表面积的影响可以得出

随着 CaO 掺入比的增大固化黄土中优势孔径的增大也是比表面积减小的因素之一。从优势孔径和孔隙率的变化趋势可以看出在掺入比大于 4% 时，优势孔径和孔隙率变化幅度很小，这可能是固化黄土的比表面积和阳离子交换能力在 CaO 掺入比为 5% 时出现转折的主要原因。

3.4 固化土的分类评价

以试验结果为基础，依据活性指数和粘土的含量（小于 2 μm 颗粒的含量）的简化分类方法对固化黄土进行分类（图 9），当分类值较低时说明土是稳定的（无膨胀性，较高的抗剪强度），而分类值高时说明在水存在时土的性质也许会改变^[4]。从图 9 可以看出分类值随着掺入比的增加逐渐降低，当掺入比在 5% ~ 15% 时分类值在 3 左右。加固黄土分类值的减小说明在黄土中掺入 CaO 提高了黄土在遇水时的稳定性同时减小膨胀性。

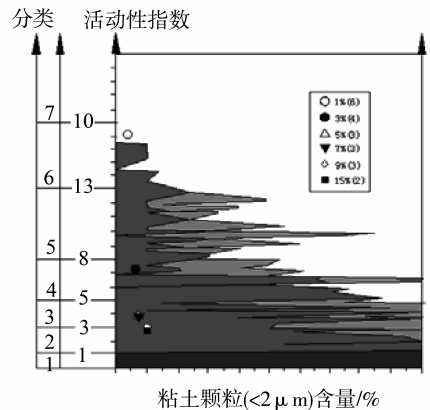


图 9 固化黄土分类图

Fig. 9 The classification figure of stabilized loess

分类：1 无粘性土；2 含混杂粘粒的土；3 含少量活性粘粒的土；4 含适量活性粘粒的土；5 含活性粘粒的土；6 含高活性粘粒的土；7 含有毒粘土的土

4 结论

1) 在一定含水量的黄土中掺入生石灰会发生一系列的反应从而产生大量的热以及出现膨胀。随着掺入比的增加产生的热量和膨胀量逐渐增加。

2) 粘土颗粒所吸附低价 K^+ 、 Na^+ 等离子被 Ca^{2+} 的置换形成表面吸附二价阳离子的粘土颗粒，固化黄土的养护过程中产生 $Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ 晶体以及含水逐渐形成的硅酸钙和铝酸钙物质，以上物质的形成使土粒聚集形成聚粒。固化黄土中聚粒的形成从根本上减小了比表面积和离子交换能力。

3) 固化黄土的比表面积、阳离子交换能力以及活性指数随着掺入比的增加逐渐减小。当掺入

比从 0% ~ 5%, 固化黄土的比表面积、阳离子交换能力以及活动性指数变化幅度较大, 当掺入比从 5% ~ 15%, 固化黄土的比表面积、阳离子交换能力以及活动性指数变化幅度较小。可见固化黄土性质变化趋势在掺入比为 5% 发生转折。

4) 固化黄土中聚粒优势孔径的增大也是比表面积和离子交换能力随 CaO 掺入量增大而减小的原因之一, 优势孔径和空隙率随 CaO 掺入量增大变化幅度的变小可能是固化黄土在 CaO 掺入量为 5% 时发生转折的原因。

5) 对固化黄土的离子交换能力、活动性指数随比表面积变化规律分别进行分析, 得出比表面积和离子交换能力、活动性指数之间分别呈线性递增关系。分类值随着掺入比的增加逐渐降低, 结果表明在黄土中掺入 CaO 可以提高黄土的稳定性。

参考文献:

- [1] SANTAMARINA J C, KLEIN K A, WANG Y H, et al. Specific surface; determination and relevance[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2002, 39(1): 233 - 241.
- [2] CARTER D L, MORTLAND M M, KEMPER W D, et al. Specific surface[M]. KLUTE A ed. Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods. Madison; Soil Science Society of America, 1986: 413 - 423.
- [3] CERATO A B, LUTENEGGERL A J. Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (egme) method[J]. Geotechnical Testing Journal, 2002, 25(3): 315 - 323.
- [4] CHIAPPONE A, MARELLO S, SCAVIA C, et al. Clay mineral characterization through the methylene blue test; comparison with other experimental techniques and applications of the method[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2004, 41(6): 1168 - 1178.
- [5] BACHE B W. The measurement of cation exchange capacity of soils[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1976, 27(3): 273 - 280.
- [6] WANG M K, WANG S L, WANG W M. Rapid estimation of cation-exchange capacities of soils and clays with methylene blue exchange[J]. Soil Science Society of America Journal, 1996, 60(1): 138 - 141.
- [7] LIU S T, CAO W D, GAO X C, et al. Experimental study on soil stabilized with firming agent and lime[C]// GeoHunan International Conference: Challenges and Recent Advances in Pavement Technologies and Transportation Geotechnics, 2009.
- [8] ARNEPALLI D N, SHANTHAKUMAR S, RAO B H, et al. Comparison of methods for determining specific-surface area of fine-grained soils[J]. Geotechnical and Geological Engineering, 2008, 26(2): 121 - 132.
- [9] 张洪亮, 高辉, 胡长顺. 压实石灰黄土压缩特性试验研究[J]. 中南公路工程, 2005, 30(2): 45 - 47.
- [10] BRANDI H. Alteration of soil parameters by stabilization with lime [C]//Proceedings of the 10th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Stockholm, 1981.
- [11] MCCALLISTER L D, PETRY T M. Leach tests on lime-treated clays[J]. Geotechnical testing journal, 1992, 15(2): 106 - 114.
- [12] 徐实, 杨有海, 耿焯, 等. 石灰改性黄土的强度特性试验研究[J]. 兰州交通大学学报, 2006, 25(6): 97 - 100.
- [13] METELKOVÁ Z, BOHÁ Č J, P Ř IKRYL R, et al. Maturation of loess treated with variable lime admixture: Pore space textural evolution and related phase changes [J]. Applied Clay Science, 2012, 61: 37 - 43.
- [14] 李保雄, 牛永红, 苗天德. 兰州马兰黄土的物理力学特性[J]. 岩土力学, 2007, 28(6): 1077 - 1082.
- [15] SOON Y K. A rapid method for cation exchange capacity estimation of mineral soils using methylene blue adsorption[J]. Canadian Journal of Soil Science, 1988, 68(1): 165 - 169.
- [16] SAVANT N K. Simplified methylene blue method for rapid determination of cation exchange capacity of mineral soils[J]. Communications in Soil Science & Plant Analysis, 1994, 25(19/20): 3357 - 3364.
- [17] 井彦林, 仵彦卿, 曹广祝, 等. 基于数据挖掘技术的黄土分类问题研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(24): 4545 - 4551.
- [18] 唐大雄, 刘佑荣, 张文殊, 等. 工程岩土学[M]. 北京: 地质出版社, 1999: 112 - 114.
- [19] ERSAHIN S, GUNAL H, KUTLU T, et al. Estimating specific surface area and cation exchange capacity in soils using fractal dimension of particle-size distribution [J]. Geoderma, 2006, 136(3): 588 - 597.
- [20] 汪文莉, 曾宪伟, 索旭方. 生石灰改良黏性土的作用机理[J]. 山西交通科技, 2003(5): 16 - 17.
- [21] 杨志强, 郭见扬. 石灰处理土的物理力学性质及其微观机理的研究[J]. 岩土力学, 1991, 12(3): 11 - 23.
- [22] LE RUNIGO B, CUISINIER O, CUI Y J, et al. Impact of initial state on the fabric and permeability of a lime-treated silt under long-term leaching [J]. Canadian Geotechnical Journal, 2009, 46(11): 1243 - 1257.
- [23] 刘煜, 孟令县. 多孔氧化钙钙孔结构特征的数学描述与分析[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(7): 145 - 149.