文章编号:1674-2974(2026)03-0099-09 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2026028

干湿循环下膨胀土纳米尺度微观结构演化的小角中子散射研究

张超[1],宜小磊[1],苟凌云[1],柯于斌[2,3],郭帅成[1†]
(1. 湖南大学 土木工程学院,湖南 长沙 410082;
2. 散裂中子源科学中心,广东 东莞 523800;
3. 中国科学院高能物理研究所,北京 100049)

摘 要:干湿循环过程中膨胀土纳米尺度微观结构演化会显著影响其宏观水力特性.囿于测试范围和精度,现有试验方法难以定量表征膨胀土纳米尺度微观结构演化.本文首次尝试采用小角中子散射技术来定量表征干湿循环过程中膨胀土纳米尺度微观结构演化.结果表明,膨胀土微观结构孔径分布在2~100 nm范围内,呈现出双峰特性,分别对应亚堆叠体间孔和颗粒间孔.对于整个干湿循环,两类微观结构的总体应变在脱湿和增湿过程中分别增大约11%和减小约10%.其中,亚堆叠体间孔变化主导了该探测范围微观结构体积变化.中子散射测试结果与等温吸附物理模型对比分析表明亚堆叠体间孔体积变形的潜在物理诱因为外部吸附作用.本研究揭示干湿循环影响土体渗透、膨胀及抗剪性能的微观机理,为膨胀土微观结构调控及改良提供依据.

关键词:小角中子散射;膨胀土;纳米尺度微观结构;干湿循环;土-水相互作用
中图分类号:TU511.3 **文献标志码**:A

Small-angle neutron scattering study of nanoscale microstructural evolution of expansive clay under drying-wetting cycling

ZHANG Chao[1], YI Xiaolei[1], GOU Lingyun[1], KE Yubin[2,3], GUO Shuaicheng[1†]
(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523800, China;
3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The evolution of nanoscale microstructure of expansive clay during drying-wetting cycling significantly affects their macroscopic hydro-mechanical properties. Due to limitations in testing scope and accuracy, the existing test methods are difficult to quantitatively characterize the nanoscale microstructural evolution of expansive clay. In this paper, the first attempt is made to quantitatively characterize the nanoscale microstructural evolution of expansive clay during drying-wetting cycling using small-angle neutron scattering technique. The results show that the microstructural pore size distribution of expansive clay exhibits bimodal characteristics in the

* **收稿日期**:2025-01-12
基金项目:国家重点研发计划项目(2024YFC3809000),National Key R&D Program Project of China (2024YFC3809000);国家自然科学基金资助项目(52078208,52090083),National Natural Science Foundation of China (52078208,52090083)
作者简介:张超(1990—),男,河南新乡人,湖南大学教授,博士
† 通信联系人,E-mail: scguo@hnu.edu.cn

range of 2~100 nm, corresponding to inter-sub-stack pores and inter-particle pores, respectively. For the whole drying-wetting cycling, the overall volumetric strain of these two types of microstructures increases by about 11% and decreases by about 10% during drying and wetting process. Among them, the inter-sub-stack pore variations dominate the microstructure volume changes in this detection range. Comparative analysis of the neutron scattering test results and the isothermal adsorption physical model shows that the potential physical inducement of the volume deformation inter-sub-stack pores is external adsorption. This study reveals the microscopic mechanisms by which drying-wetting cycling affects the hydraulic conductivity, swelling, and shear strength of soils, providing a theoretical basis for the regulation and improvement of expansive soil microstructure.

Key words: small-angle neutron scattering; expansive clay; nanoscale microstructure; drying-wetting cycling; soil-water interaction

天然土体受降雨、蒸发等气候因素影响,普遍经历干湿循环过程.此过程中,土体的微观结构会产生显著变化,进而影响其宏观水-力特性,如渗透系数[1]、膨胀力[2]、抗剪强度[3]和体积变形[4]等.现有研究表明膨胀土微观结构变化主要受微观尺度的土-水相互作用影响,如双电层作用、范德华力作用、阳离子水化和表面羟基水化等[5-7].定量表征膨胀土纳米尺度微观结构演化,对深入理解微观尺度土水力学行为至关重要,是膨胀土区域工程地质灾害防治、垃圾填埋场和核废料地下处置工程长期服役性能评价等工程场景中的核心科学问题.

近半个世纪以来,众多学者围绕如何表征膨胀土微观结构开展了大量的研究工作[8-14].其中,定量表征土体微观结构的试验方法主要分为侵入性测量法和非侵入性测量法.侵入性测量法主要包括压汞法(mercury intrusion porosimetry, MIP)[8]和氮气吸附法(nitrogen adsorption, NA)[9].然而,这些技术需提前对土体进行冷冻干燥处理,使其微观结构发生变化[10],从而影响观测结果[11].非侵入性测量法主要包括纳米计算机断层扫描(nano-computed tomography, Nano-CT)和微米计算机断层扫描(micro-computed tomographyy, Micro-CT)技术.这些技术探测的孔隙尺寸通常大于50 nm[12].但相关研究[4]表明在脱湿过程中,膨胀土中孔径小于50 nm的孔隙体积占比可增至87%,不容忽视.扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)[13]和透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)[14]等非侵入性测量法虽可探测50 nm以下范围,但仅能提供局部区域图像信息[15],难以定量表征.因此,囿于测试范围与测试精度,上述方法均难以定量表征膨胀土纳米尺度微观结构的演化特征.

与上述测试方法相比,小角中子散射(small-angle neutron scattering, SANS)是一种新型的非侵入性测量法.该方法利用中子束在基质相和孔隙相之间的散射谱来探测约1~100 nm范围内的微观结构.文献[16]利用SANS研究了温度效应对多孔二氧化钛微观结构影响,发现随着温度逐渐升高,二氧化钛微观结构分形特性消失,并且其双峰孔径分布(pore size distribution, PSD)均向大孔方向移动.文献[17]利用SANS技术解析了聚合物与离子液体混合而成的杂化材料的多尺度结构.文献[18]利用SANS技术研究了高强度低合金钢中纳米尺度相间沉淀物的尺寸分布.在岩土工程领域中,SANS主要已成功应用于页岩纳米尺度结构的各向异性表征[19],纳米孔流体与岩石基质相互作用[20]和高水力压力下纳米孔的闭合程度演化[21].这些研究主要探讨页岩纳米尺度结构对流体储存和迁移的影响,而对自然环境下(如干湿循环)微观结构演变及其与流体相互作用的耦合研究较少.目前,利用SANS技术开展膨胀土微观结构探测研究的报道较少,尤其缺乏高吸力段试验条件下的相关研究.

本文旨在探索利用SANS技术定量表征膨胀土纳米尺度微观结构.选取了一种天然高膨胀性黏土,开展了在相对湿度为11%~75%的干湿循环下纳米尺度微观结构演化研究.初步获取了膨胀土微观结构主要类型和分布规律,可为后续土体微观结构研究提供参考.

1　样品制备及试验方法

1.1　样品制备

本文以一种选自中国贵州的天然黏土为研究对象. 该土样液限、塑性指数和比重分别为78%、34和2.68[22]. 根据Holtz等[23]的土体膨胀性分类标准,该黏土属于高膨胀性土. 此外,通过X射线荧光(X-ray fluorescence,XRF)技术对该黏土固相基质的化学成分进行了定量表征,结果如表1所示. XRF测试结果表明,该土样化学成分主要为SiO_2(61.34%)和Al_2O_3(20.83%).

表1　天然黏土样品化学成分

Tab.1　Chemical compositions of the natural clay samples　　%

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	TiO_2	Na_2O	CaO	P_2O_5	MnO
成分含量(质量分数)	61.34	20.83	7.99	5.91	2.24	1.05	0.15	0.13	0.09	0.08

SANS试验样品的制备过程如下. 首先,将土样在105 ℃下烘干24 h,移除土体内部残余水分. 然后,研磨并采用0.075 mm筛网进行筛分. 过筛后,取约8.4 g干土按照目标干密度1.4 g/cm^{3}压实成厚度和直径分别为2.0 mm和61.8 mm的土饼样品. 该样品厚度满足SANS试验对材料厚度的测试要求(≤2 mm). 将土饼样品置于真空缸中抽气饱和24 h. 随后,通过蒸汽平衡技术(vapor equilibrium technique,VET)将饱和土饼样品进行干湿循环试验[24]. 其中,相对湿度(relative humidity,RH)通过不同类型的饱和盐溶液控制. 本研究选取的相对湿度分别为75%、33%和11%,对应的基质吸力分别为40、153和304 MPa[25]. 样品平衡标准为总质量变化率小于0.001 g/(24 h)[26]. 本试验总计制备了5个黏土样品,其中3个为脱湿样品,2个为增湿样品. 具体而言,首先,取3个饱和试样在相对湿度为11%的环境中进行脱湿平衡,其余2个饱和试样则分别在相对湿度75%和33%的环境中进行脱湿平衡;将在相对湿度为11%的环境中平衡后的2个试样分别增湿到相对湿度为33%和75%,以实现干湿循环. 随后,将制备的5个样品进行密封,防止水分蒸发.

1.2　试验方法

1.2.1　水蒸气等温吸附测试

通过Vsorp Enhanced型水蒸气吸附分析仪对该天然黏土进行水蒸气等温吸附测试,该仪器可控制的相对湿度和温度范围分别为1%~95%和15~40 ℃,相应精度分别为±0.5%和±0.1 ℃. 在测试中,首先,将约1.0 g研磨筛分后的样品粉末置于测试杯中. 然后,逐渐将样品室内部相对湿度从95%降低至1%进行水分脱附试验. 之后,再逐渐提高相对湿度进行水分吸附试验. 样品平衡标准为1 h内样品质量变化小于总质量的0.000 1%. 脱湿和增湿路径的水蒸气等温脱附和吸附试验均在25 ℃下进行,试验结果如图1所示.

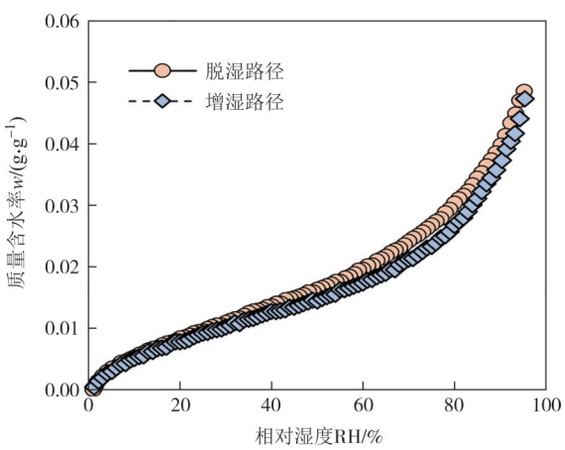


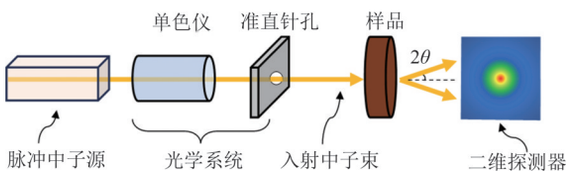
图1　所选天然黏土样品水蒸气等温吸附曲线

Fig.1　Vapor sorption isotherm curves of natural clay samples

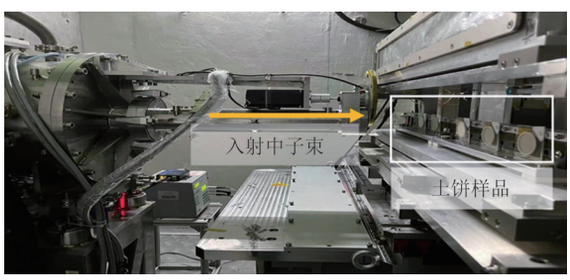
1.2.2　小角中子散射测试

本研究SANS试验依托于中国散裂中子源(China Spallation Neutron Source,CSNS)的小角中子散射谱仪[27]. 该谱仪由脉冲中子源(即散裂中子源)、中子光学系统和探测器三部分组成,如图2所示. 其中,脉冲中子源利用脉冲质子轰击重金属靶获得初始的脉冲中子束. 随后,初始中子束通过单色器和准直针孔等中子光学系统产生单色的入射中子束. 该入射中子束照射到样品后被散射,其散射信号被有效面积为1 000 mm×1 020 mm的^{3}He管二维探测器记录. 试验中,样品到探测器的距离为2 m,相应散射矢量$\boldsymbol{Q}$的范围约为0.006~0.7 Å^{-1}. 其中,散射矢量$\boldsymbol{Q}$是描述入射中子束和散射中子束之间方向差的物理量. 根据经典的布拉格方程,散射矢量$\boldsymbol{Q}$值大小与实际空间中尺度$\boldsymbol{D}$存在$\boldsymbol{Q}=2\pi/\boldsymbol{D}$的对应关系,即$\boldsymbol{Q}$值越小,相应实际空间尺度$\boldsymbol{D}$越大[28]. 因此,在本研究中散射矢量$\boldsymbol{Q}$对应的实际空间中探测尺度范围约为1~100 nm. 之后,采用CSNS数据处理程序将试样原始的二维散射谱转化为一维散射曲线,即$I(\boldsymbol{Q})$曲线,如图

3所示.由图3可知,散射强度I随着散射矢量Q的增加呈现幂律衰减模式.并且,在高Q区域,随着相对湿度逐渐增加,散射强度I也逐渐增加.



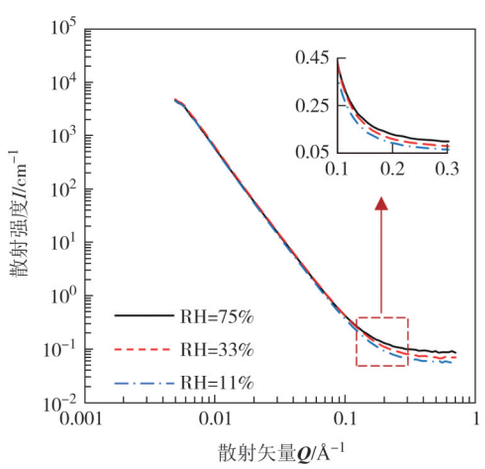
(a)概念示意图



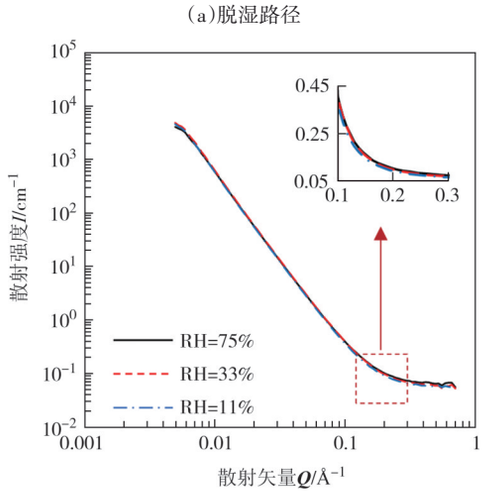
(b)实物图

图2 中国散裂中子源SANS实验装置

Fig.2 SANS experimental apparatus of CSNS



(a)脱湿路径



(b)增湿路径

图3 SANS谱

Fig.3 SANS spectrum

由于$I(Q)$曲线直接反映的是微观结构在倒易空间的相关信息[28-29],所以需借助合适的散射物理模型来进一步解读其在实际空间中的微观结构特性,如孔径分布(PSD).本文采用SANS中经典的散射物理模型以分析其在干燥和湿润过程中微观结构演化,如式(1)所示[21]:

$$I(Q) = N_T \int P(r)\,\Delta\rho^2 \left[V(r)\right]^2 F(Q,r)\mathrm{d}r \tag{1}$$

式中:N_T为孔隙密度数量;$P(r)$为孔隙的概率密度函数(probability density function,PDF);$\Delta\rho=\rho_m-\rho_p$是样品基质散射长度密度ρ_m和孔隙相散射长度密度ρ_p之差;$V(r)$为孔隙体积;$F(Q,r)$为孔隙形状因子;r为孔隙尺寸.该模型假设散射强度完全由固体基质相和孔隙相之间的散射差异决定,而忽略了低Q范围内孔隙间连通性的影响.现有研究表明,孔隙连通性与孔隙的几何形貌密切相关[30].鉴于本研究的核心目标是定量表征膨胀土在干湿循环过程中的纳米孔体积演化,而非直接探讨孔隙形貌特征的影响.因此,该模型假设是可被采纳的,也与Neil等[21]所使用方法一致.在式(1)中,散射长度密度的计算方法是将给定体积V_0内所有原子的原子核散射长度b_i相加,然后除以V_0,如式(2)所示:

$$\rho = \sum_i b_i / V_0 \tag{2}$$

结合式(2)与表1中所列的化学成分,计算得到该土样固体基质相的散射长度密度ρ_m为4.62×10^{-10} cm^{-2}.孔隙相的散射长度密度ρ_p可以近似为0[21,28].需要指出的是,散射长度密度仅由物质成分决定,与孔隙概率密度、颗粒尺寸及形状无关,反映材料成分与中子波的相互作用能力.本文采用Irena软件进行反演分析[31].具体流程如下:首先,通过Irena软件中background parameters工具扣除试样原始散射信号中非相干散射本底;其次,设定孔隙的形状因子和拟合范围;随后,输入按式(2)计算的样品固体基质相和孔隙相的散射长度密度差值$\Delta\rho=\rho_m-\rho_p$.最后,基于最大熵法对式(1)中N_T和$P(r)$进行迭代优化,使计算散射强度数值收敛于试验数据.该反演结果与试验数据的对比表明,该模型在捕捉小角中子散射试验数据方面展现出优异的性能.

鉴于散射强度I的原始误差会在反演计算中传播,可通过以下步骤评估结果可靠性:首先,以样品散射强度的原始误差作为附加"噪声"构建数据集;然后,对数据集中每组数据按上述方法进行反演计算;最后,计算孔径分布的平均值及相应误差,并以误差棒形式表示(图4).由于最大误差仅为7.49×

10^{-6},所以误差棒的可视化效果较不明显.这一结果表明,式(1)所示的散射物理模型在反演小角中子散射试验数据时计算误差小,反演结果具有较高的可靠性.

2　结果与讨论

2.1　纳米尺度微观结构

该黏土在不同相对湿度下的纳米尺度微观结构孔径分布曲线如图4所示.结果表明,不论脱湿路径还是增湿路径,孔径分布曲线在2~100 nm范围内均呈现出双峰构型.该结果中特征峰的位置与Gates[32]试验结果基本吻合,其均方根误差(root mean square error,RMSE)为0.77.在该构型中,第一个峰(即峰Ⅰ,灰色阴影区域)的主导尺寸约为4 nm.该孔隙尺寸与Tessier[6]及Likos等[24]通过SEM和TEM试验识别的7层或8层黏土晶片形成的亚堆叠体间孔主导尺寸基本吻合.因此,本研究将峰Ⅰ对应微观结构类型识别为亚堆叠体间孔,如图5中区域Ⅰ所示.此外,Quirk等[33]研究表明,在较大尺度范围内,亚堆叠体可以组合形成“准晶体”(即颗粒).这些准晶体会排列形成“网格壁”,即颗粒间孔.本试验观察到的第二个峰(即峰Ⅱ)主导孔隙尺寸约为9 nm,与Lloret等[8]及Sasanian等[34]通过MIP试验确定的颗粒间孔主导尺寸基本一致.因此,峰Ⅱ可被识别为颗粒间孔,如图5中区域Ⅱ所示.需要指出的是,与颗粒间孔微观结构的形成不同,膨胀土颗粒内部亚堆叠体间孔的形成与其主要矿物成分中蒙脱石电荷密度相关[5].由于蒙脱石自身较低的电荷密度,层间的静电引力相对较弱,导致晶片不能紧密且有序地堆叠,从而容易出现位置的偏移和旋转,进而产生无序的亚堆叠体.当其组装形成较大尺寸的准晶体时,局部区域的亚堆叠体易形成亚堆叠位错,使得在更大尺度上出现亚堆叠体间孔隙.

图4表明随着相对湿度的降低,PSD曲线幅值也逐渐降低.PSD曲线幅值变化反映了相应尺度范围内孔隙体积变化.因此,可通过对PSD曲线积分来定量分析其纳米尺度微观结构体积的演化规律.计算结果表明,对于脱湿路径(RH=75%~11%),两类微观结构(2~100 nm)总体积出现显著收缩,相应总体应变约为11%.此外,亚堆叠体间孔(即峰Ⅰ)和颗粒间

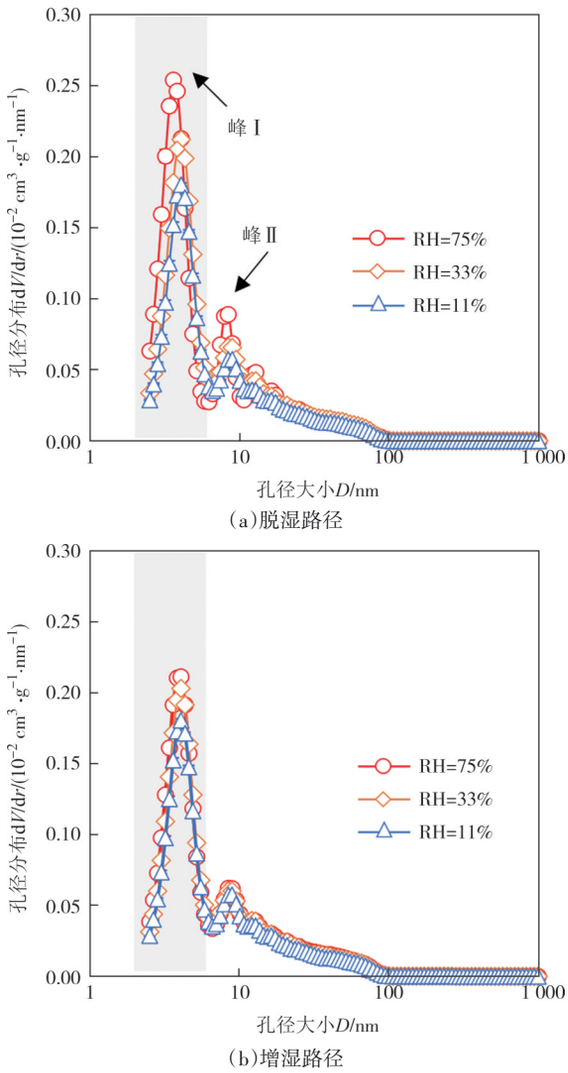


图4　孔径分布曲线

Fig.4　Pore size distributions curves

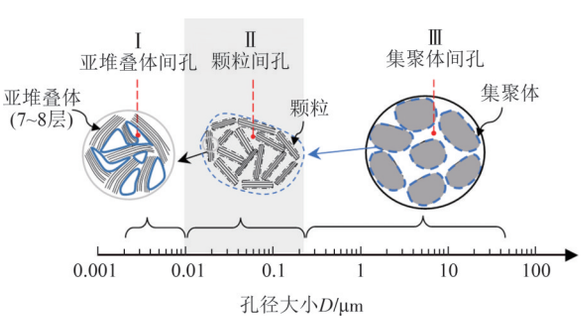


图5　膨胀土孔隙微观结构示意图

Fig.5　Schematic diagram of pore microstructure of expansive clay

孔(即峰Ⅱ)各自相应体积占总体积的比例分别约为24%和76%.相比之下,在增湿路径(RH=11%~75%)中,该黏土两类微观结构(2~100 nm)总体积发生膨胀,相应总体应变约为10%.该土体微观结构较低的总体应变可能源于其高吸力段(40~304 MPa)宏

观的微小体积变形.上述两类微观结构在增湿过程中的体积占比与脱湿过程基本一致.值得注意的是,亚堆叠体间孔体积虽占比较低,但其在脱湿和增湿路径下孔隙体积变化分别是颗粒间孔的约1.2倍和3.6倍.因此,在高吸力试验条件下,该膨胀土纳米尺度微观结构孔隙体积变化主要源于颗粒内部的亚堆叠体间孔.

图6进一步描述了干湿循环过程中亚堆叠体间孔体积随吸力的变化规律.由图6可知,随着吸力s逐渐减小至153 MPa和40 MPa时(增湿路径),亚堆叠体间孔体积变形略小于脱湿路径,表现出不可恢复特征.这一现象表明亚堆叠体间孔在干湿循环过程中产生微小的塑性变形.该变形行为可能源自水化过程中的黏土晶片自身横向弯折和纵向收缩变形[32].

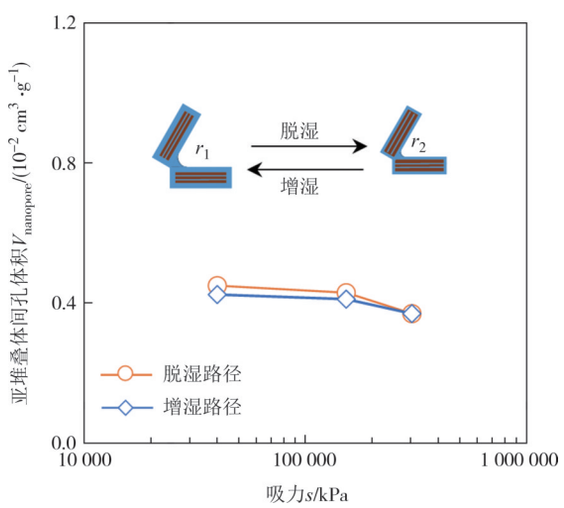


图6 不同水力路径下亚堆叠体间孔体积

Fig.6 Inter sub-stack pore volume under different hydraulic paths

2.2 纳米尺度微观结构演化机理

土-水相互作用机理是控制土体水-力行为的潜在物理机制.其中,相互作用的能量大小可通过等温吸附线量化[35].因此,本节结合土-水相互作用理论和土体等温吸附物理模型,进一步阐释纳米尺度微观结构演化的潜在物理诱因.需要注意的是,由于在高吸力试验条件下,亚堆叠体间孔为该膨胀土体积变化的主导微观结构,所以本节中微观结构演化主要围绕亚堆叠体间孔展开.

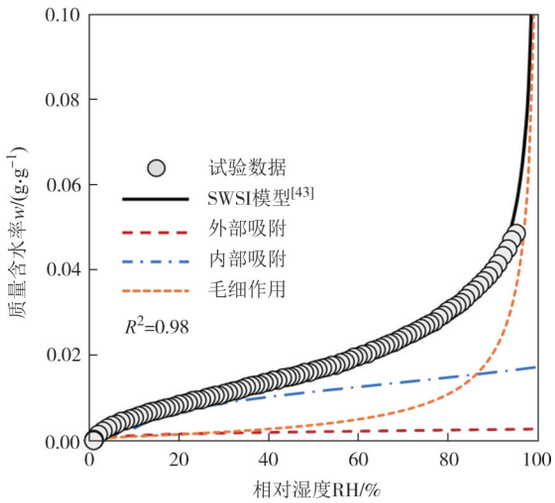
最近研究表明,土-水相互作用机制可分为吸附作用和毛细作用[36-42].这里采用Hu等[43]提出的土体等温吸附(soil water sorption isotherm,SWSI)物理模型来解耦上述两种不同的土-水相互作用机制.此外,该模型针对膨胀土中存在的两种不同能量的表面,将吸附作用进一步细分为内部吸附作用和外部吸附作用,如式(3)所示:

$$w(\mathrm{RH})=\underbrace{\frac{w_{\mathrm{m,int}}kc_{\mathrm{int}}\mathrm{RH}\exp(\mathrm{RH})}{\left[1-k(\mathrm{RH}-\mathrm{RH}_0)\right]\left[1-k(\mathrm{RH}-\mathrm{RH}_0)+kc_{\mathrm{int}}(\mathrm{RH}-\mathrm{RH}_0)\right]}}_{\text{内部吸附作用}}+\underbrace{\frac{w_{\mathrm{m,ext}}c_{\mathrm{ext}}(\mathrm{RH}-\mathrm{RH}_0)}{1+c_{\mathrm{ext}}\left[\exp(\mathrm{RH}-1)\right]}}_{\text{外部吸附作用}}+\underbrace{w_{\mathrm{cs}}\left\{\frac{1}{2}\mathrm{erfc}\left[\frac{\ln(\ln\mathrm{RH}/\ln\mathrm{RH}_{\mathrm{median}})}{\sqrt{2\sigma}}\right]\right\}}_{\text{毛细作用}} \tag{3}$$

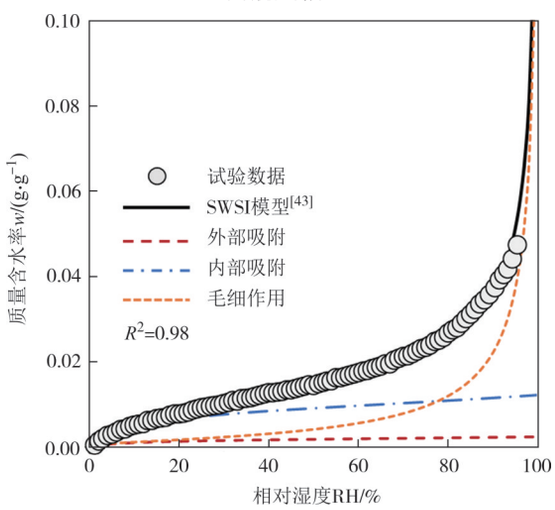
式中:w为质量含水量;$w_{\mathrm{m,int}}$和$w_{\mathrm{m,ext}}$分别表示内部表面和外部表面单层吸附含水量;w_{cs}为毛细最大含水量;c_{ext}与c_{int}分别为反映水分子与黏土固体基质外表面和内表面相互作用强度的物理参数,其数值越大,固体基质表面对水分子的吸附能力越强;$\mathrm{RH}_{\mathrm{median}}$表示与土样平均孔径大小相关的RH;$\mathrm{RH}_0$为内表面吸附的起始相对湿度;$k$是量化内表面吸附中第二层及以上吸附层的吸附热低于液化热现象的物理参数,取值范围为0~1.对于内部吸附,每额外吸附一层都需要消耗部分吸附热来克服层间的能量壁垒,以扩展内部空间;σ表示孔径自然对数分布的标准差;erfc(·)为互补误差函数.

图7展示了该模型在脱湿和增湿路径下的拟合结果.由图7可知,该模型在捕捉等温吸附试验数据方面展现出优异的性能,其中决定系数R^2高达0.98,对应的SWSI模型拟合参数如表2所示.图7表明在本研究中的相对湿度(RH=11%~75%)范围内,吸附作用占据主导.根据Hu等[43]的SWSI模型,内部吸附作用主要发生在亚堆叠体内部的晶层之间(<2 nm),而外部吸附作用则主要发生在亚堆叠体之间.为便于比较外部吸附水含量和亚堆叠体间孔体积变化,需通过土壤水密度将单位质量下外部吸附水质量(单位为g/g)转化为单位质量下外部吸附水体积(单位为$\mathrm{cm^3/g}$).值得注意的是,由于土壤吸附势的影响[39],土壤吸附水密度显著高于自由水密度(即0.997 $\mathrm{g/cm^3}$).因此,根据土壤水密度的最新研究成果[44],本文将该膨胀土的吸附水密度取值为1.4 $\mathrm{g/cm^3}$.

图8为不同水力路径和相对湿度下亚堆叠体间孔体积和外部吸附水体积之间的相关关系.其中,V_{nanopore}与$V_{\mathrm{ex-adsorption}}$分别为SANS测量得到的亚堆叠体间孔体积和SWSI模型识别的外部吸附水体积.该结



(a)脱湿路径

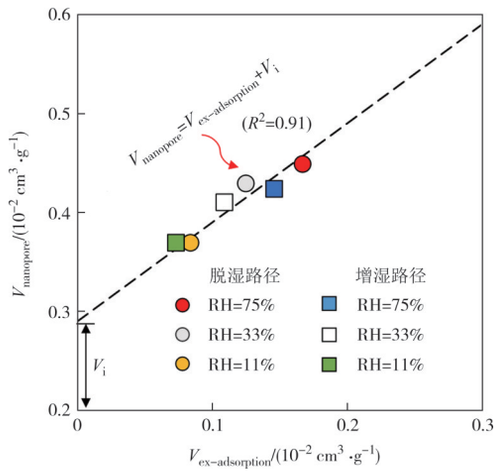


(b)增湿路径

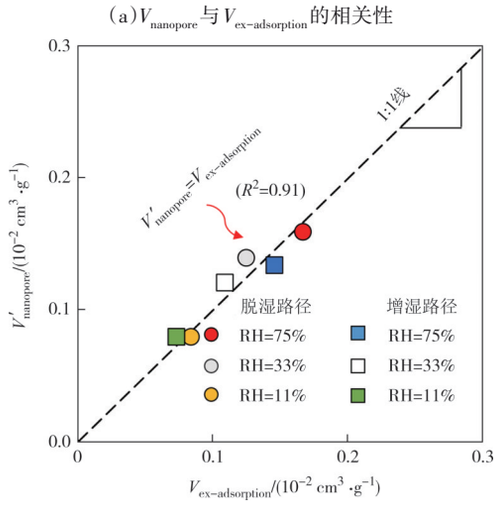
图 7　SWSI[43]模型拟合结果

Fig.7　Fitted results of SWSI model[43]

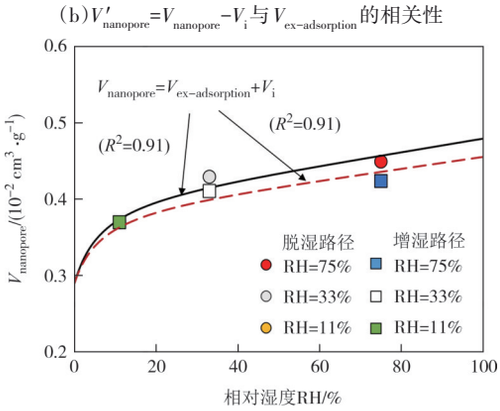
果表明,$V_{nanopore}$与$V_{ex-adsorption}$之间呈高度线性相关,其决定系数R^2高达0.91,如图8(a)所示. 该相关性意味着亚堆叠体间孔体积的收缩和膨胀与外部吸附水体积的减少和增加成正比. 此外,当外部吸附水体积逐渐降低到零时,亚堆叠体间孔体积趋近于一个固定值(V_i). 该固定值为干燥状态下亚堆叠体间孔的固有体积,其幅值与纳米尺度内黏土晶片间的范德华力与双电层斥力大小相关. 根据图8(a)所示的相关关系,可确定本研究中该黏土亚堆叠体间孔的固有体积V_i=0.002 9 cm³/g.



(a)$V_{nanopore}$与$V_{ex-adsorption}$的相关性



(b)$V'_{nanopore}=V_{nanopore}-V_i$与$V_{ex-adsorption}$的相关性



(c)$V_{nanopore}$随相对湿度RH的变化

图 8　不同水力路径和相对湿度下亚堆叠体间孔体积和外部吸附水体积之间的相关关系

Fig.8　Correlation between inter sub-stack pore volume and external adsorbed water volume under different hydraulic paths and relative humidities

表 2　SWSI模型[43]拟合参数

Tab.2　Fitted parameters for SWSI model [43]

模型参数	$w_{m,ext}$/(g·g⁻¹)	$w_{m,int}$/(g·g⁻¹)	w_{cs}/(g·g⁻¹)	c_{ext}	c_{int}	RH_0/%	RH_{median}/%	k	σ
脱湿路径	0.001 74	0.011 65	0.400 00	15.0	20.0	6.00	99.85	0.40	2.60
增湿路径	0.001 52	0.008 51	0.400 00	15.0	50.0	6.00	99.83	0.35	2.60

根据上述分析,可采用亚堆叠体间孔相对体积,即 $V'_{\text{nanopore}} = V_{\text{nanopore}}V_0$,来进一步阐释亚堆叠体间孔体积与外部吸附水体积的相关关系.由图8(b)可知,亚堆叠体间孔相对体积与外部吸附水体积之间基本满足1∶1线性关系.该结果表明,亚堆叠体间孔相对体积的变化基本等于干燥或润湿过程中外部吸附水体积的变化.因此,在高吸力段,控制亚堆叠体间孔微观结构演化的潜在物理诱因为土-水相互作用机制中的外部吸附作用.因此,可借助SWSI模型中外部吸附含水量随相对湿度变化的函数关系来实现对亚堆叠体间孔微观结构体积变化的预测,结果如图8(c)所示.

3 结 论

本文利用小角中子散射(SANS)试验技术定量表征了干湿循环过程中一种天然高膨胀性黏土微观结构演化,识别了其在2~100 nm范围内的主要微观结构类型,并分析了其分布的演化规律.结合土-水相互作用机理和等温吸附物理模型(SWSI),定量解读了纳米尺度范围内微观结构演化的潜在物理诱因,主要结论如下:

1)在脱湿和增湿路径上,该膨胀土在2~100 nm范围均呈现双峰分布特征,表明其存在两类不同的微观结构:亚堆叠体间孔和颗粒间孔.

2)在脱湿路径上,两类微观结构总体积发生显著收缩,总体应变高达约11%;在增湿路径上,两类微观结构总体积发生显著膨胀,总体应变高达约10%.在干湿循环过程中,亚堆叠体间孔体积变化程度均显著高于颗粒间孔.因此,亚堆叠体间孔是该尺度范围内体积变化中占据主导地位的微观结构.

3)亚堆叠体间孔相对体积变化与SWSI模型所识别的外部吸附水体积变化基本吻合.因此,在高吸力段内控制亚堆叠体间孔体积变化的潜在物理诱因为土-水相互作用机制中的外部吸附作用.

本研究揭示了干湿循环影响土体渗透、膨胀及抗剪性能的微观机理,可为膨胀土微观结构调控及改良提供依据.

参考文献

[1] TULLER M, OR D. Hydraulic functions for swelling soils: pore scale considerations[J]. Journal of Hydrology, 2003, 272(1-4): 50-71.

[2] TESSIER D, DARDAINE M, BEAUMONT A, et al. Swelling pressure and microstructure of an activated swelling clay with temperature[J]. Clay Minerals, 1998, 33(2): 255-267.

[3] LAN T, ZHANG R, YANG B Y, et al. Influence of swelling on shear strength of expansive soil and slope stability[J]. Frontiers in Earth Science, 2022, 10: 849046.

[4] NOWAMOOZ H, MASROURI F. Relationships between soil fabric and suction cycles in compacted swelling soils[J]. Engineering Geology, 2010, 114(3-4): 444-455.

[5] LIANG L Y, RINALDI R, SCHOBER H. Neutron applications in earth, energy and environmental sciences[M]. Boston, MA: Springer US, 2009.

[6] TESSIER D. Soil colloids and their associations in aggregates[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.

[7] HENSEN E J M, SMIT B. Why clays swell[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(49): 12664-12667.

[8] LLORET A, VILLAR M V, SÁNCHEZ M, et al. Mechanical behaviour of heavily compacted bentonite under high suction changes[J]. Géotechnique, 2003, 53(1): 27-40.

[9] KUILA U, PRASAD M. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales[J]. Geophysical Prospecting, 2013, 61(2): 341-362.

[10] DEIRIEH A, CHANG I Y, WHITTAKER M L, et al. Particle arrangements in clay slurries: the case against the honeycomb structure[J]. Applied Clay Science, 2018, 152: 166-172.

[11] BIRMPILIS G, HALL S A, LAGES S, et al. Monitoring of the nano-structure response of natural clay under mechanical perturbation using small angle X-ray scattering and digital image correlation[J]. Acta Geotechnica, 2019, 14(6): 1965-1975.

[12] MA L, DOWEY P J, RUTTER E, et al. A novel upscaling procedure for characterising heterogeneous shale porosity from nanometer-to millimetre-scale in 3D[J]. Energy, 2019, 181: 1285-1297.

[13] BASMA A A, AL-HOMOUD A S, HUSEIN MALKAWI A I, et al. Swelling-shrinkage behavior of natural expansive clays[J]. Applied Clay Science, 1996, 11(2-4): 211-227.

[14] HETZEL F, TESSIER D, JAUNET A M, et al. The microstructure of three Na^+ smectites: the importance of particle geometry on dehydration and rehydration[J]. Clays and Clay Minerals, 1994, 42(3): 242-248.

[15] TANG C S, CHENG Q, GONG X P, et al. Investigation on microstructure evolution of clayey soils: a review focusing on wetting/drying process[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2023, 15(1): 269-284.

[16] PATRA A K, RAMANATHAN S, SEN D, et al. SANS study of fractal microstructure and pore morphology in porous titania[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 397(1-2): 300-305.

[17] LI X, ZOU R K, LIU Z, et al. Deciphering the superior thermoelectric property of post-treatment-free PEDOT: PSS/IL hybrid by X-ray and neutron scattering characterization[J]. NPJ Flexible Electronics, 2022, 6: 6.

[18] WANG Y Q, CLARK S J, JANIK V, et al. Investigating nano-precipitation in a V-containing HSLA steel using small angle

neutron scattering[J]. Acta Materialia,2018,145: 84-96.

[19] ZHANG R, LIU S M, HE L L, et al. Characterizing anisotropic pore structure and its impact on gas storage and transport in coalbed methane and shale gas reservoirs[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(3): 3161-3172.

[20] LIU S M, ZHANG R. Anisotropic pore structure of shale and gas injection-induced nanopore alteration: a small-angle neutron scattering study[J]. International Journal of Coal Geology, 2020, 219:103384.

[21] NEIL C W, HJELM R P, HAWLEY M E, et al. Small-angle neutron scattering (SANS) characterization of clay-and carbonate-rich shale at elevated pressures[J]. Energy & Fuels, 2020,34(7): 8178-8185.

[22] 康长平, 廖义玲, 易庆波, 等. 贵州红黏土液塑限的差异及对工程性质的影响[C]//2011年全国工程地质学术年会论文集. 西宁: 工程地质学报, 2011: 270-276.
KANG C P, LIAO Y L, YI Q B, et.al. The difference of the liquid limit and plastic limit of the red clay in Guizhou and the impact on the engineering properties[C]// Proceedings of the 2011 National Academic Annual Conference on Engineering Geology. Xining: Journal of Engineering Geology, 2011: 261-267. (in Chinese)

[23] HOLTZ W G, GIBBS H J. Engineering properties of expansive clays[J]. Transactions of the American Society of Civil Engineers, 1956, 121(1): 641-663.

[24] LIKOS W J, LU N. Pore-scale analysis of bulk volume change from crystalline interlayer swelling in Na^{+}-and Ca^{2+}-smectite[J]. Clays and Clay Minerals, 2006, 54(4): 515-528.

[25] GREENSPAN L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry, 1977, 81A(1): 89-96.

[26] 孙文静,孙德安. 非饱和土力学试验技术[M]. 北京:中国水利水电出版社,2018.

[27] KE Y B, HE C Y, ZHENG H B, et al. The time-of-flight small-angle neutron spectrometer at China spallation neutron source[J]. Neutron News, 2018, 29(2): 14-17.

[28] JIN L X, ROTHER G, COLE D R, et al. Characterization of deep weathering and nanoporosity development in shale:a neutron study [J]. American Mineralogist,2011,96(4):498-512.

[29] ALLEN A J, THOMAS J J, JENNINGS H M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement [J]. Nature Materials,2007,6(4):311-316.

[30] XU Z P, LIN M, JIANG W B, et al. Pore-morphology-based pore structure characterization for various porous media[J]. Chemical Engineering Science,2023,280:118982.

[31] ILAVSKY J, JEMIAN P R. Irena and Indra SAXS data analysis macros, including maximum entropy [J]. Journal of Applied Crystallography, 2008, 42(2): 347-353.

[32] GATES W P. The role of intraparticle slit pores in porosity development of sodium montmorillonite gels[J]. Applied Clay Science,2024,253:107354.

[33] QUIRK J P, AYLMORE L A G. Domains and quasi-crystalline regions in clay systems [J]. Soil Science Society of America Journal, 1971, 35(4): 652-654.

[34] SASANIAN S, NEWSON T A. Use of mercury intrusion porosimetry for microstructural investigation of reconstituted clays at high water contents [J]. Engineering Geology, 2013, 158: 15-22.

[35] ZHANG C, LU N. Augmented brunauer-emmett-teller equation for water adsorption on soils[J]. Vadose Zone Journal, 2019, 18(1): 1-12.

[36] LU N, KHORSHIDI M. Mechanisms for soil-water retention and hysteresis at high suction range[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering,2015,141(8):04015032.

[37] DONG Y, LU N, FOX P J. Drying-induced consolidation in soil [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2020,146(9):04020092.

[38] ZHANG C, GOU L Y, HU S J, et al. A thermodynamic formulation of water potential in soil[J]. Water Resources Research, 2022, 58(9): e2022WR032369.

[39] LU N, ZHANG C. Soil sorptive potential: concept, theory, and verification[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering,2019,145(4):04019006.

[40] LU N. Generalized soil water retention equation for adsorption and capillarity[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering,2016,142(10):04016051.

[41] ZHANG C, LU N. Unified effective stress equation for soil[J]. Journal of Engineering Mechanics,2020,146(2):04019135.

[42] ZHANG C, HU S J, QIU Z M, et al. A poroelasticity theory for soil incorporating adsorption and capillarity[J]. Géotechnique, 2024,74(12):1186-1203.

[43] HU S J, ZHANG C. A sorption isotherm model for soil incorporating external and internal surface adsorption, and capillarity [J]. Canadian Geotechnical Journal, 2023, 60(8): 1103-1116.

[44] ZHANG C, LU N. What is the range of soil water density? Critical reviews with a unified model[J]. Reviews of Geophysics, 2018, 56(3): 532-562.