

膨润土微观结构 SEM 观察中的表观孔隙率

何 俊 施建勇

(河海大学岩土工程研究所,江苏 南京 210098)

摘要 对膨润土微观结构 SEM 观察时出现的表观孔隙率与宏观孔隙率不一致的问题进行了分析,讨论了 SEM 观察时冻干法对饱和膨润土微观结构的影响,得到表观孔隙率与宏观孔隙率之间的关系式,证实了膨润土中存在粒间孔隙和粒内孔隙,且 2 种类型的孔隙可以通过 SEM 的试验方法区分开.随着干密度的变化,粒内孔隙的孔隙比保持不变.根据 SEM 分析得到的粒内孔隙比与已有结果很接近.表观孔隙率与宏观孔隙率不一致主要是由于 SEM 照片没有反映出膨润土的粒内孔隙造成的.

关键词 膨润土 SEM 表观孔隙率 粒内孔隙 粒间孔隙

中图分类号 P642 **文献标识码** A **文章编号** 1000-1980(2007)02-0220-05

在采用 SEM(扫描电子显微镜)对黏土的微观结构进行观察时,会遇到表观孔隙率与宏观孔隙率不相等的问题,即对 SEM 照片根据阈值进行二值化处理以后得到孔隙所占的像素数目与整个图像所占的像素数目之比(表观孔隙率)与通过常规方法得到的孔隙率(宏观孔隙率)不相等.笔者在对膨润土的微观结构用 SEM 进行观察时,得到的表观孔隙率与宏观孔隙率之间也存在差别.本文对 2 种孔隙率之间存在差别的原因进行了探讨,采用 SEM 方法观察膨润土微观结构的特点,从微观角度研究水和溶质在膨润土中的运移.

1 膨润土的微观结构模型

膨润土在环境岩土工程中有很多应用,如将膨润土用于大坝的防渗处理,将膨润土和膨润土与砂或黏土的混合料作为高放废物填埋处理的填料,膨润土和土工布等复合在一起制作成人工合成黏土衬垫用于防渗等^[1].关于膨润土的微观结构,已有较多研究.饱和膨润土的微观结构模型可以用图 1 表示^[2-3],即膨润土中存在蒙脱石颗粒(及其他黏土颗粒和非黏土颗粒)和胶体 2 种颗粒,粒内孔隙(interparticle pore)和粒间孔隙(intraparticle pore or interlayer pore)2 种孔隙.蒙脱石颗粒(水化固体,hydrated solid)与粒内孔隙相关,粒内孔隙存在于蒙脱石颗粒当中,胶体(Gel)与粒间孔隙相关,粒间孔隙存在于胶体当中,或称粒间孔隙中由胶体填充.胶体(Gel)是单个的蒙脱石片.根据扩散双电层理论,随着与蒙脱石片距离的增加,依次存在的是 Stern 层、扩散层,扩散层和扩散层中存在结合水,扩散层以外存在自由水.存在于胶体中的自由水即为扩散层以外的自由水.蒙脱石颗粒中存在的粒内孔隙中只有结合水,没有自由水.

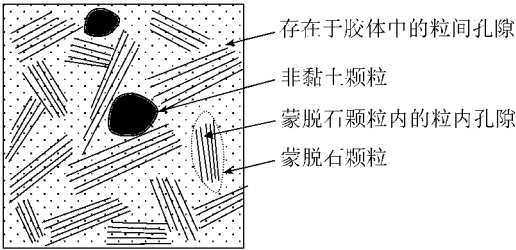


图 1 饱和膨润土的微观结构模型

Fig.1 Microstructure model of saturated bentonite

Lloret 等^[4]总结了采用压汞法、扫描电子显微镜观察以及宏观力学试验方法对膨润土中微观结构的研究成果,认为膨润土中存在双重结构:不受密度影响的微观孔隙(粒内孔隙)和受密度影响的粒间孔隙.当干密度改变时,粒间孔隙的大小和数量发生变化,但是粒内孔隙的大小和数量保持不变.Lloret 等^[4]还对粒内孔隙和粒间孔隙进行了划分:大于 0.13 μm 的为粒间孔隙,小于 0.13 μm 的为粒内孔隙;不同密度下,粒内孔隙的孔隙比为 0.46 左右.

Lloret 等^[4]总结了采用压汞法、扫描电子显微镜观察以及宏观力学试验方法对膨润土中微观结构的研究成果,认为膨润土中存在双重结构:不受密度影响的微观孔隙(粒内孔隙)和受密度影响的粒间孔隙.当干密度改变时,粒间孔隙的大小和数量发生变化,但是粒内孔隙的大小和数量保持不变.Lloret 等^[4]还对粒内孔隙和粒间孔隙进行了划分:大于 0.13 μm 的为粒间孔隙,小于 0.13 μm 的为粒内孔隙;不同密度下,粒内孔隙的孔隙比为 0.46 左右.

2 膨润土微观结构的 SEM 观察

对不同密度下钠膨润土采用 SEM 观察微观结构.土样的基本指标如表 1 所示.试验土样中蒙脱石含量约为 80.3% ,相对密度为 2.83.

采用 SEM 观察微观结构时,首先需要 对饱和土样进行干燥处理.试验采用冻干法干燥土样.典型微观结构照片如图 2 所示.可以看出,随着干密度的增加,孔隙率的减少,土样逐渐变得密实.

表 1 试验土样的孔隙率
Table 1 Porosity of test samples

土样 编号	干密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	宏观 孔隙率	表观孔隙率 (从 SEM 照片得到)		表观孔隙 率(用式 (7)计算)	D_v	D_s
			范围	均值			
1	0.412	0.854	0.750 ~ 0.781	0.765	0.787	1.857	1.276
2	0.552	0.805	0.691 ~ 0.722	0.707	0.715	1.842	1.280
3	0.662	0.766	0.612 ~ 0.699	0.667	0.658	1.828	1.274
4	0.772	0.727	0.537 ~ 0.597	0.574	0.601	1.779	1.304

注:从 SEM 照片得到的表观孔隙率有多个值,表示的是对多张微观结构照片处理得到的结果; D_v 和 D_s 分别为土样的孔隙分布分维的平均值和孔隙表面分维的平均值.

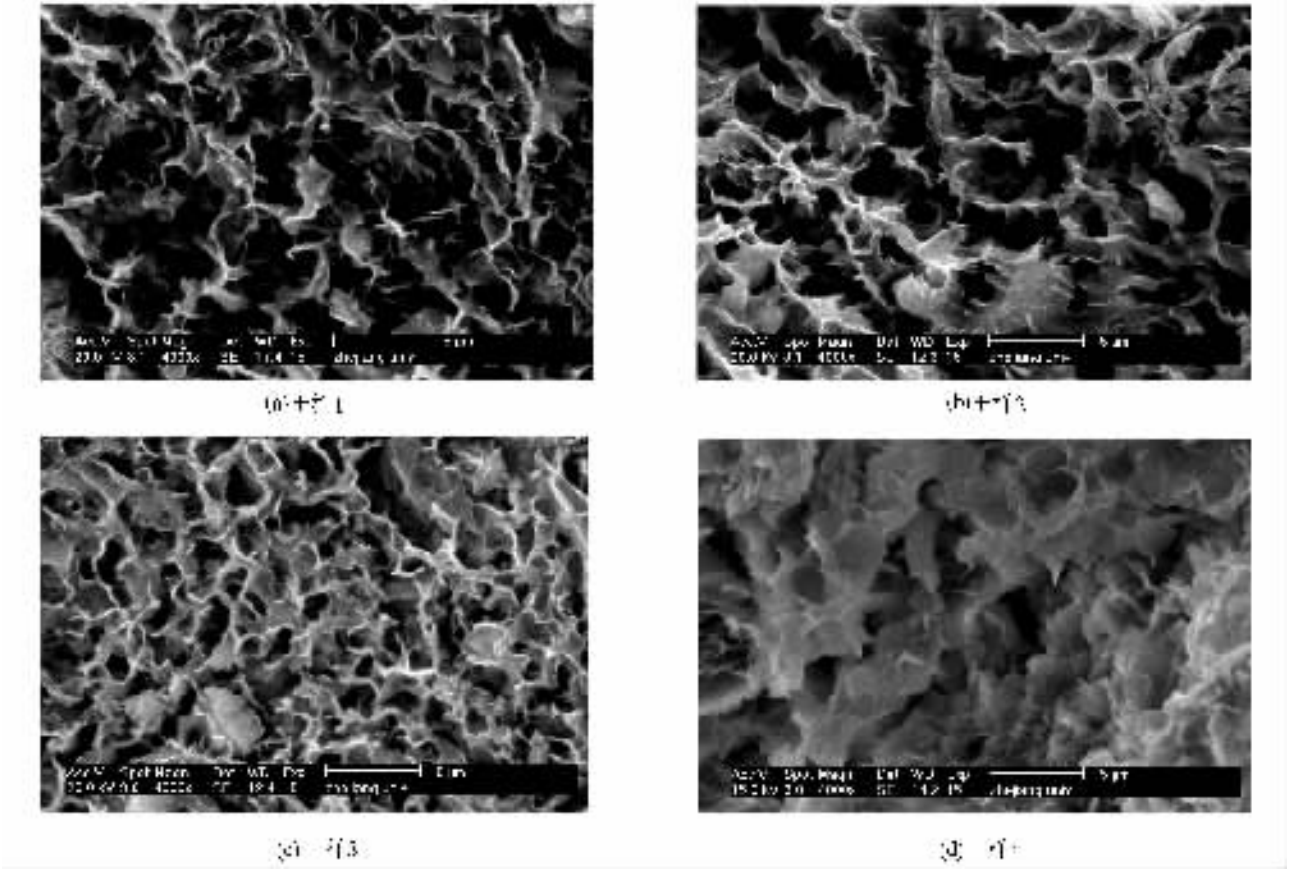


图 2 不同干密度膨润土的 SEM 照片

Fig.2 Representative SEM photos of bentonite with different dry densities

与一般黏性土相比,膨润土有吸水膨胀的性质.当膨润土饱和时,粒间孔隙由膨胀的黏土胶体所填充^[3],孔隙是由胶体填充的部分;孔隙水也是存在于胶体中的水.当采用冻干法干燥土样时,整体上的收缩变形很小,但在微观上,存在于颗粒之间的胶体失水后又收缩到颗粒周围,留下原本由胶体填充的粒间孔隙.整个过程可以表示为:(a)风干土样以散状颗粒堆积;(b)吸水后,膨润土颗粒膨胀,孔隙空间增加,散状颗粒之间的界限消失,形成图 1 所示的空间分布,粒间孔隙由胶体填充;(c)冻干法干燥土样后,胶体收缩到颗粒周围,整体体积不变,留下原本由胶体填充的粒间孔隙.粒内孔隙基本保持不变.

因此,饱和膨润土中可能存在颗粒、胶体和孔隙.干燥后的土样则只存在颗粒和孔隙.严格来讲,干燥后的膨润土的微观结构并不能完全表征饱和膨润土的微观结构.干燥和饱和两者之间的差别在于胶体是否存在.若干燥后的土样能够很大程度上反映饱和土的微观结构特征^[5],则基于干燥土样的颗粒和孔隙的特征分析就能够很大程度上反映饱和膨润土的微观结构.

3 膨润土 SEM 观察的表观孔隙率

对典型的 SEM 照片进行二值化处理,将整个平面分为孔隙和颗粒 2 个部分.阈值的选择有多种方法,本文采用 Scion Image 和 ImageJ 软件对图像灰度直方图的分析进行阈值分割.得到的表观孔隙率见表 1.由表观孔隙率与宏观孔隙率比较可以看出,二者是存在差别的.表观孔隙率比宏观孔隙率低,二者之间差别最大的为 0.190,最小的为 0.067.

采用 SEM 观察膨润土的微观结构时,在所给定的放大倍数下,每个像素表示 $0.048 \mu\text{m}$.这样,用 Scion Image 软件分析孔隙时,得到的最小孔隙直径大于 $0.13 \mu\text{m}$,即大于粒间孔隙和粒内孔隙之间的界限.这表明,用 SEM 观察膨润土的微观结构时,由于受分辨率的限制,并不能观察到粒内孔隙.这是由于观察倍数和干燥时胶体收缩到颗粒周围两方面的原因造成的.因此,表观孔隙率的计算并没有包括粒内孔隙,而只是表示了粒间孔隙.表观孔隙率实际上是粒间孔隙的孔隙率.

表观孔隙率的计算简图如图 3 所示.

粒内孔隙的孔隙比 $e_{\text{内}}$ 可以表示为

$$e_{\text{内}} = \frac{V_{\text{内}}}{V_s} = V_{\text{内}} \quad (1)$$

SEM 照片上的表观孔隙比 $e_{\text{表}}$ 和表观孔隙率 $n_{\text{表}}$ 可表示为

$$e_{\text{表}} = \frac{V_{\text{间}}}{V_{\text{内}} + V_s} = \frac{V_{\text{间}}}{1 + V_{\text{内}}} \quad (2)$$

$$n_{\text{表}} = \frac{V_{\text{间}}}{V_{\text{间}} + V_{\text{内}} + V_s} = \frac{V_{\text{间}}}{V_{\text{间}} + V_{\text{内}} + 1} \quad (3)$$

式中 $V_{\text{间}}$, $V_{\text{内}}$ 和 V_s 分别表示粒间孔隙、粒内孔隙和颗粒的体积,又表示其数值.

而宏观孔隙比 $e_{\text{宏}}$ 和宏观孔隙率 $n_{\text{宏}}$ 可以表示为

$$e_{\text{宏}} = \frac{V_{\text{内}} + V_{\text{间}}}{V_s} = V_{\text{内}} + V_{\text{间}} \quad (4)$$

$$n_{\text{宏}} = \frac{V_{\text{内}} + V_{\text{间}}}{V_{\text{内}} + V_{\text{间}} + V_s} = \frac{V_{\text{内}} + V_{\text{间}}}{V_{\text{内}} + V_{\text{间}} + 1} \quad (5)$$

由式(1)(2)和(4)可以得到

$$e_{\text{表}} = \frac{e_{\text{宏}} - e_{\text{内}}}{1 + e_{\text{内}}} \quad (6)$$

由式(3)和式(5)可以得到

$$n_{\text{表}} = (1 + e_{\text{内}})n_{\text{宏}} - e_{\text{内}} \quad (7)$$

式(6)和式(7)表示了表观孔隙比与宏观孔隙比、表观孔隙率与宏观孔隙率之间的关系.

根据式(7)还可以计算出粒内孔隙比 $e_{\text{内}}$:

$$e_{\text{内}} = \frac{n_{\text{宏}} - n_{\text{表}}}{1 - n_{\text{宏}}} \quad (8)$$

由式(8)得到 $e_{\text{内}}$ 在各个干密度下的平均值的变化范围为 0.42 ~ 0.57,平均值为 0.49,与 Lloret 等^[4]的结果($e_{\text{内}} = 0.46$)很接近.

将 $e_{\text{内}} = 0.46$ 代入式(7),根据宏观孔隙率,可以计算出表观孔隙率.结果见表 1.计算值与实测结果的均值相差最小为 0.008,最大为 0.027.计算的结果与从 SEM 照片得到的表观孔隙率的比较见图 4.土的微观结构的差异性的存在使得从 SEM 照片得到的表观孔隙率有一定的变化范围,但是与用式(7)计算的结果相比,计算值与实测值的一致性较好.

另外,平面孔隙率与体积孔隙率的差异也是造成表观孔隙率和宏观孔隙率不相等的原因之一.但是,由

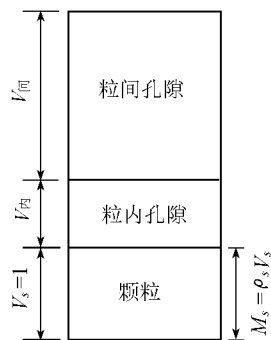


图3 表观孔隙率计算简图

Fig.3 Schematic diagram for calculation of apparent porosity

于膨润土吸水产生较大的膨胀应力使得颗粒趋于各向同性,平面孔隙率与体积孔隙率之间的差异较小。

由以上分析可以看出,膨润土的粒内孔隙没有在 SEM 照片中显示出来的设想是正确的。而且,干密度的变化对粒内孔隙的孔隙比的影响较小。根据膨润土的 SEM 照片得到的微观结构参数只是反映了粒间孔隙的特征,如孔隙分布分维、孔隙表面分维反映的是粒间孔隙的分布和表面特征,并没有反映粒内孔隙。

4 讨 论

4.1 表观孔隙率的意义

在采用分形方法将宏观参数如渗透系数、扩散系数等与微观结构参数联系起来时,常常采用 SEM 方法获取微观结构参数。例如,利用分形几何饱和和导水率(渗透系数)的模型都是基于 Kozeny-Carmen 公式导出的。概化的 Kozeny-Carmen 公式表示为^[6]

$$k = B\varphi^u \tag{9}$$

式中: B ——经验系数; φ ——孔隙率; u ——与结构有关的经验指数,可以表示为孔隙分布分维和孔隙表面分维的函数^[6]

$$u = 3 + 4(D_s - 2)(3 - D_v)$$

对 4 种土样 SEM 照片处理和分析后得到的 D_v 和 D_s 也列于表 1 中。

计算时, φ 一般取为宏观孔隙率。但是,对于膨润土,由于粒内孔隙小,水分的运移一般发生在粒间孔隙中。因此, φ 取为表观孔隙率更为合理。另外,由于 SEM 照片中的孔隙主要是粒间孔隙,根据 SEM 照片处理和分析得到的孔隙体积分维和孔隙表面分维体现的是粒间孔隙的特征,取表观孔隙率进行计算更为一致。用宏观孔隙率和表观孔隙率计算的渗透系数见图 5, $\log k \sim e$ 关系曲线的斜率分别为 0.138 6 和 0.2379。Petrov 等^[7]通过试验得到的 GCL 的 $\log k \sim e$ 关系曲线的斜率为 0.299 6。因此,采用宏观孔隙率得到的斜率比实测结果小很多,而采用表观孔隙率得到的斜率与实测结果较为接近。

4.2 其他土体的表观孔隙率

以上表观孔隙率是针对膨润土中存在一定体积的粒内孔隙无法在 SEM 照片中反映出来的情况得到的结果。对于其他土体,如砂土和一般黏性土,只要存在粒内孔隙,就有可能出现表观孔隙率与宏观孔隙率不一致的现象。蒙脱石的含量越少,表观孔隙率与宏观孔隙率之间的差别可能就越小。例如对某地软土的 SEM 微观结构照片的分析结果^[8],表观孔隙率和宏观孔隙率分别为 0.484 和 0.530,两者之间的差为 0.046。这种软土中黏粒的质量分数约为 42.7%,主要以伊利石为主。这种软土 2 种孔隙率之差比表 1 所示膨润土的 2 种孔隙率之差要小很多。

5 小 结

- a. 膨润土的表观孔隙率比宏观孔隙率小 0.067~0.154。产生这种现象的原因是 SEM 照片没有反映膨润土中的粒内孔隙,而只是反映了蒙脱石颗粒内部的粒间孔隙。
- b. 用 SEM 对膨润土的微观结构进行观察时,表观孔隙率与宏观孔隙率之间存在 $n_{表} = (1 + e_{内})n_{宏} - e_{内}$ 的关系。
- c. 无论干密度如何变化,粒内孔隙比均保持不变。通过 SEM 观察和分析得到,本文试验土样的粒内孔隙

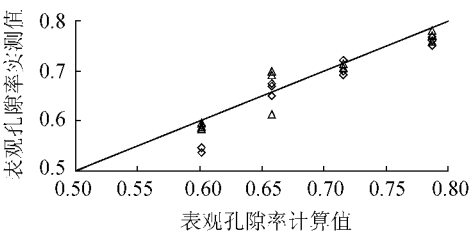


图 4 表观孔隙率的计算结果和实测值的比较
Fig.4 Comparison of calculated result with measured data of apparent porosity

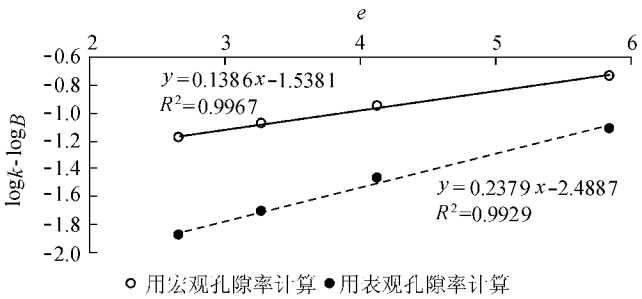


图 5 用 2 种孔隙率计算的渗透系数
Fig.5 Hydraulic conductivity calculated with two kinds of porosity

比约为 0.49 ,与已有成果($e_{内}=0.46$)很接近.

d. 通过 SEM 方法对土的微观结构进行研究 ,可以将粒内孔隙和粒间孔隙区分开 ,这对于研究土中的运移现象是有意义的.

参考文献：

[1] 鞠建英 ,申东铨.膨润土在工程中的开发与应用[M].北京 :中国建材工业出版社 ,2003 2-9.

[2] ICHIKAWA Y ,KAWAMURA K ,FUJII N ,et al. Microstructure and micro/macro-diffusion behavior of tritium in bentonite[J]. Applied Clay Science ,2004 ,26(1) :75-90.

[3] PUSCH R. Microstructural evolution of buffers[J]. Engineering Geology ,1999 ,54(1) :33-41.

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

[5] PUSCH R ,KARNLAND O ,HOKMARK H. A general microstructural model for qualitative and quantitative studies of smectite clays. Svensk Kärnbränslehantering AB(SKB) [R]. Stockholm : Technical Report TR-90-43 ,1990.

[6] 刘建国.多孔介质水分运动与污染物迁移的分形几何研究[D]. 北京 :清华大学 ,2001.

[7] PETROV R J ,ROWE R K ,QUIGLEY R M. Selected factors influencing GCL hydraulic conductivity[J]. Journal Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ,1997 ,123(8) :683-695.

[8] 何俊.杭州与汉口地区软土结构及蠕变特性研究[D]. 长春 :吉林大学 ,2003.

Apparent porosity in SEM observation of microstructure of bentonite

HE Jun , SHI Jian-yong

(Geotechnical Research Institute of Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract :An analysis was performed on difference between the apparent porosity and macro porosity in SEM observation of bentonite microstructure. The influence of freeze-drying on the microstructure of saturated bentonite was discussed , and the relationship between the apparent porosity and macro porosity was obtained. It is verified that there are two kinds of pores in bentonite , i. e. the interparticle pores and intraparticle pores , and they can be identified by SEM observation. With the variation of dry density , the porosity of intraparticle pores keeps invariable , and the intraparticle void ratio obtained by SEM analysis is much close to that of A. Lloret. The difference between the apparent porosity and macro porosity is mainly caused by the fact that the intraparticle pores are not shown in SEM photos.

Key words :bentonite ; SEM ; apparent porosity ; intraparticle pore ; interparticle pore