

蒙脱石脱水作用与地面沉降关系的研究展望

杨献忠^{1,2}, 杨祝良², 陈敬中¹, 胡存礼², 袁平², 魏乃颐²

(1. 中国地质大学, 湖北 武汉 430074; 2. 南京地质矿产研究所, 江苏 南京 210016)

摘要: 粘土矿物在地面沉降中的作用、粘土矿物的脱水作用对地面沉降的影响等日益成为评价和防治地质、工程、水文、环境等问题的关键, 也一直是相关领域的研究难题而逐渐引起高度重视。本文回顾了蒙脱石层间水性质、层间水化膨胀和脱水收缩的影响因素, 提出蒙脱石层间的固溶体特征, 在总结蒙脱石脱水作用与地面沉降关系研究成果的基础上, 提出了用蒙脱石脱水作用研究地面沉降的思路。最后讨论了用蒙脱石的脱水作用研究地面滞后沉降及沉降趋势预测的可能性。

关键词: 蒙脱石; 层间; 固溶体; 层间水; 脱水作用; 地面沉降

中图分类号: P578.967; P642.26

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0659-07

Researches on the relationship between montmorillonite dehydration and land subsidence in prospect

YANG Xian-zhong^{1,2}, YANG Zhu-liang², CHEN Jing-zhong¹, HU Cun-li², YUAN Ping² and WEI Nai-yi²

(1. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016, China)

Abstract: The function of clay minerals and the effect of clay mineral dehydration on land subsidence have become an increasingly important key point in the evaluation and solution of many problems in such aspects as geology, engineering geology, hydrogeology, environmental geology, and hence aroused more and more attention in geologists. This paper describes characteristics of montmorillonite interlayer water and factors affecting the swelling with hydration and the contraction with dehydration. The solid solution properties of the montmorillonite interlayer are pointed out. Based on the achievements made in investigating the relationship between montmorillonite dehydration and land subsidence, this paper puts forward the train of thought for further study of the secondary land subsidence in the light of montmorillonite dehydration. The possibilities of using the montmorillonite dehydration to the study of delayed land subsidence and the prediction of land subsidence are also discussed in this paper.

Key words: montmorillonite; interlayer; solid solution; interlayer water; dehydration; land subsidence

近年来,随着地下水开采、超采,地面沉降的现象不断发生并日趋加剧。由于水位下降,地层有效应力增加,蒙脱石层间水的脱水作用使含蒙脱石粘土层的结构重新调整,颗粒重新排列甚至结构变形或破坏,最终改变地层的孔隙度和渗透性,从而产生地面沉降(Das, 1999)。因此,粘土矿物在地面沉降中的作用、粘土矿物的脱水作用对地面沉降的影响和贡献等日益成为评价和防治地质、工程、水文、环境等问题的关键,也一直是相关领域的研究难题而逐渐引起高度重视。本文从蒙脱石层间水的性质出发,讨论了影响蒙脱石脱水作用的主要因素,结合前人关于蒙脱石脱水作用与地面沉降关系的研

究成果和笔者的认识,论述这方面的主要进展,供讨论。

1 蒙脱石晶体结构中的层间水

蒙脱石是由两层共顶联接的硅氧四面体夹一层共棱联接的铝(镁)氧(氢氧)八面体片构成 2:1 型含结晶水的硅酸盐矿物,是粘土类矿物中晶体结构变异最强的矿物之一,主要表现为多面体中特别是作为结构支柱的八面体中的核心阳离子同晶置换、层间阳离子交换、层间吸水膨胀、脱水收缩的特性。由于阳离子同晶置换,蒙脱石层间会产生“层间负电荷”。又

收稿日期: 2004-12-21; 修订日期: 2005-04-10

基金项目: 中国地质调查局项目(200313000037); 中国地质调查局与南京市人民政府合作项目(1212010511105)

作者简介: 杨献忠(1962-), 男, 高级工程师, 在读博士, 从事粘土矿物和环境矿物的研究。

由于网格构造表面 Si—OH 和 Al—OH 破键水解作用而产生如羟基的“表面电荷”,这些表面电荷的性质取决于 2:1 型硅酸盐构造、溶液的 pH 值和盐度。由于不同电性的相互吸引作用,使其具有方向性,且一端具有正电荷、另一端具有负电荷的极性水分子吸附于蒙脱石的表面(包括层间电荷及表面电荷位置),而蒙脱石的表面电荷少于总电荷的 1%,所以水分子主要存在于蒙脱石带负电荷的层间区域内而成为层间水(赵杏媛等,1990; Mitchell, 1993)。

研究表明,小半径单价阳离子周围存在着由 3 个水分子组成的水化层,八面体配位的阳离子周围存在两层水化层,当每克土中水分含量为 350 mg(即下文中提到的 $m_w/m_c = 0.35 \text{ g/g}$) 时,1、2 和 3 层水分子层的底面间距分别为 1.20~1.26 nm、1.44~1.58 nm 和 1.83~1.89 nm(Sposito *et al.*, 1982);在湿度为 55% 时,共有 13 个水分子处在镁蒙脱石的层间,组成了内外两层——外层为体积大但结合力较弱的含 11 个水分子的水化层,内层为体积小但结合能力强的含 2 个水分子的水化层(Koster van Groos *et al.*, 1987);低湿度环境中蒙脱石矿物的层间水具有双层结构,而高湿度环境下存在 3 层结构(Huang *et al.*, 1994);由于层间水与一般孔隙水的性质不一样,通过计算,怀俄明钠蒙脱石每摩尔蒙脱石层间含有水分子 4.5 摩尔(Ransom *et al.*, 1994)。大量测试表明,地层中蒙脱石底面间距的状态有 ~1 nm、~1.25 nm、~1.55 nm、~1.85 nm(Posner *et al.*, 1964; Bruce, 1984; Colten-Bradley, 1987)。~1 nm 使层间域几乎完全不含水分子,且层间域的空间大小几乎等于 0;~1.55 nm 层间域的含水量为 ~20%,~1.85 nm 则为 ~25%(Fitts *et al.*, 1999)。地层压力条件下,无论蒙脱石具有几层水结构,其脱水作用主要表现为层间水被挤出,其本身的结构没有发生改变,因此“固相蒙脱石在脱水过程中是惰性的”(王世杰,1998)这一认识,对讨论蒙脱石的脱水作用对地面沉降的影响、计算由蒙脱石的脱水作用所产生的沉降量提供了必要的前提。

2 水化膨胀与脱水收缩的影响因素

蒙脱石层间水的性质是层间电荷、层间阳离子种类、蒸汽压、温度和介质溶液的函数(王世杰,1998),层间水的水化状态与层间组成、层间阳离子及外在地质环境(温度、盐度、水压力、有效应力、相对湿度)等有关(Keren *et al.*, 1975; 马毅杰等,1981; Bird, 1984; 马毅杰, 1985a; 1985b; Cloten-Bradley, 1986; 赵杏媛等,1990; Sato *et al.*, 1992; 王世杰等,1993a; 1993b; 1993c; 宫宝安等,1995; 谭罗荣,1997; Bray *et al.*, 1998; 王世杰,1998; Fitts *et al.*, 1999),这些因素将影响蒙脱石的脱水作用。Huang 等(1993)用钠饱和蒙脱石进行了蒙脱石脱水实验,并提出了相关影响因子的经验公式,表明任何一种影响因素都不是孤立的,而是几种因素联合作用的结果。

电解质浓度 钠蒙脱石底面间距与粘土-水系统(水质量/蒙脱石质量,表示为 m_w/m_c) 之间的关系表明,当 m_w/m_c

由 0.0 增加到 4.5 时,底面间距由 1 nm 增加到 11 nm,其中 m_w/m_c 由 0.6 增加到 1.0 时,底面间距产生从 1.9 nm 到 3.2 nm 的跳变现象(Zhang *et al.*, 1989)。同样的跳变现象发生在对钠蒙脱石层间距与电解质浓度相关性实验研究中(Norrish, 1954)。对单价离子而言,随着溶液浓度(4 mol/L, NaCl 溶液)降低,蒙脱石底面间距从 1.54 nm 增加到 1.95~2.25 nm,在 0.5~0.3 mol/L 时,则跳变为 4.0 nm 左右,在稀溶液里层间距变化与离子浓度平方根的倒数呈线性相关;而对于多价阳离子,当 NaCl 溶液浓度从 4 mol/L 变为 0 时,蒙脱石底面间距从 1.53 nm 增加到 1.90 nm。其实,这两位作者所讨论的跳变现象是一致的。谭罗荣(1997)认为,小于 1.90 nm 的底面间距可直接用胶体化学中的渗透压理论而无须借助水化能和双电层渗透压理论就能较好地解释蒙脱石的这种膨胀和收缩现象,避免了多价离子有更大的水化能却不能使底面间距扩张得比单价离子更大的矛盾。在饱和状态下,蒙脱石晶体的膨胀与收缩受到晶层之间的渗透压和除渗透压以外的综合作用势所控制,非饱和状态下除这两种作用外,还受气-液界面的收缩势影响(谭罗荣等,2001)。而最近的研究表明,含不同浓度电解质溶液的蒙脱石,其底面间距在试样失水到极低含水量过程中,存在着反向膨胀的现象,这种反向膨胀不是层间阳离子置换造成的,也不是温度变化引起的,而是与制样时所用电解质溶液浓度有关(谭罗荣,2002)。先前的认识是,在水压力小于 46.2 Mpa、温度低于 200 °C 的条件下,钠蒙脱石可稳定存在于不同浓度的 NaCl 溶液中(Colten-Bradley, 1986),而 Wang 等(1996)和王世杰(1998)认为,盐体系中由于水逸度降低,在相同的压力下钙蒙脱石的脱水温度降低,其降低的量与加入的盐的浓度成正相关。Fitts 等(1999)的实验证明,当蒙脱石受力达到 $1.3 \pm 0.3 \text{ Mpa}$ 时,底面间距可以从 1.85 nm 脱水到 1.54 nm,这证明了在含蒙脱石地区,孔隙水中的盐份逐渐减少,与蒙脱石层间水释出有关,他认为只有蒙脱石发生脱水反应才能使孔隙水中的盐份减少。另外,由电泳和粘度反映的蒙脱石胶体稳定性的研究表明,随着蒙脱石吸附的 Ca^{2+} 被 Na^+ 替换, ξ 值显著增加,粘度也增加,同时随着钠盐的盐浓度增加, ξ 电位和粘度明显增大(马毅杰,1985b)。

离子类型 蒙脱石层间吸附的阳离子常见的为 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等,其中又以以前两者最为常见,所以研究得比较多(马毅杰等,1981; 马毅杰,1985a; 1985b; 王世杰等,1993a; 1993b; 1993c; 宫宝安等,1995; 王世杰,1998)。差热分析表明,对于钙、钠混合离子体系蒙脱石的第一吸热谷,当 Ca^{2+} 的量大于 30%~40% 时,复谷越来越明显,而当 Na^+ 大于 60%~70% 时,单谷越来越明显,所以钙钠离子比是影响差热曲线低温吸热谷的主要因素;钙饱和蒙脱石的失水量高于钠饱和蒙脱石,钙、钠混合离子体系的蒙脱石失水量与其钙、钠离子比密切相关,随 Ca^{2+} 量的增加而增加(马毅杰,1985a)。其他金属离子交换蒙脱石中水的吸附与脱水作用实验结果表明,蒙脱石中吸附水的存在状态和数量明显地依赖

蒙脱石层间可交换的金属离子的数量和水合能力,但任何一种离子交换蒙脱石中,吸附水与蒙脱石层间的结合力不可能存在两种不同的状态(宫宝安等,1995)。对蒙脱石层间域的研究还发现(赵杏媛等,1990),交换性阳离子为一价阳离子或二价阳离子的水化行为大不相同:交换性阳离子为 Na^+ 的蒙脱石,有一系列的水化状态,水分子层数按1 2 3 ……增加,底面间距可达到4 nm左右;而钙蒙脱石由于 Ca^{2+} 具有较高的水化能和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 溶剂化复合八面体的稳定性,使水化一开始就形成二层水复合体,后来形成三层水复合体,底面间距仅达到2 nm左右。可以设想,如果一个充分含水的蒙脱石,由于脱水作用,底面间距从4 nm减少到2 nm,再减少到1 nm,其体积的变化是相当巨大的。如果一定量的蒙脱石处于粘性土层中,那么当其发生脱水作用后,整个环境的体积改变量(也就是所要求的地面沉降量)(杨献忠等,2003a)也是可观的。

温度 研究表明,钙基蒙脱石脱去吸附水和层间水的温度为130~210℃,而钠基蒙脱石为100~200℃(马毅杰,1985a)。富镁蒙脱石层间水的脱除经历了两个阶段即120~200℃和200~280℃(刘顺妮等,1992)。由此可见,层间水吸附的阳离子不同,将对层间水的脱除产生影响。当蒙脱石发生脱水反应时,围绕蒙脱石各个颗粒的水逸度必定是决定蒙脱石脱水温度的惟一控制因素,任何影响水逸度的因素都将影响蒙脱石的脱水温度(王世杰,1998)。然而,就地面沉降所研究的地表环境而言,假定地温梯度为3~4℃/100 m,那么即使第三系、第四系的厚度达到400 m,其温度也仅仅增加了12~16℃而在40℃左右。实验表明,常压下只有环境温度高于300℃,才能使蒙脱石层间水全部脱去(Bray *et al.*, 1998)。因此,笔者认为,正常条件下温度不是地表环境下尤其是第三纪、第四纪地层中蒙脱石发生脱水作用的主要因素,除非发生特殊的热事件,相反压力条件将可能成为最主要的因素。

压力 笔者认为,至少存在两种对蒙脱石的脱水作用产生影响的压力,一种是地层自重所产生的压力和地下水开采后颗粒间所产生的有效应力增量及其压力和,笔者暂称之为外压;另一种是来自蒙脱石矿物自身层间域结构所决定的压力,谭罗荣等(2001)将其称之为“晶层间水分子移动势”,包括层间交换性阳离子的静电势、组成晶层的正负离子的静电作用、氢键、渗透压、晶层间相互作用的间接作用和表面张力以及气-液界面的收缩势。王世杰(1998)总结了压力与蒙脱石层间水的稳定性关系。水逸度($f_{\text{水}}$) < 总压($p_{\text{总}}$)的开放体系的脱水温度明显低于 $f_{\text{水}} = p_{\text{总}}$ 的封闭体系,说明控制蒙脱石脱水反应的压力因素是实验体系中的 $f_{\text{水}}$ 而不是 $p_{\text{总}}$ 。反之,没有做出说明。如果将地面以下的系统视为一个大的封闭系统,那么在这样的封闭体系中,若控制蒙脱石脱水作用的压力因素是总压,那么求解地层压力条件下地下水开采地区蒙脱石的脱水作用所产生的地面沉降将具有现实的指导意义。Viani等(1983)对蒙脱石膨胀过程中的层间距与层间力之间的关系进行了研究,他们认为这个关系是可以直接测量的。

谭罗荣(1997)和谭罗荣等(2001)认为,蒙脱石层间水在收缩势作用下逸出层间使层间距减小,反之孔隙水在膨胀势作用下被吸入层间使层间距增大。因此,水分子进出层间的变化规律实际上反映了晶层与晶层之间的相互作用随层间距的变化规律,并给出了饱和土膨胀势和收缩势随层间距变化的数学表达式,进而给出了非饱和土基质吸力随层间距的变化规律,实测的基质吸力为39 MPa。笔者认为,这是一个重要的参数,同时这一研究将对膨胀土的胀缩机理和非饱和土的基质吸力的研究、蒙脱石的脱水作用及其对地面沉降的影响提供重要启示。

还有其他因素影响着蒙脱石的水化膨胀和脱水收缩,这里不再一一赘述。

3 蒙脱石的脱水作用对地面沉降的影响

3.1 含蒙脱石的土体微结构特征

第三系、第四系粘性土层主要有砂土、粉土、粉质粘土、粘土及亚粘土,粘性土层中的粘土矿物有伊利石、蒙脱石、绿泥石、高岭石(有的已转化为埃洛石)等。所有这些粘土矿物均属于层状硅酸盐矿物,具有层状晶体构造,颗粒细小,表面具有很强的与水相互作用的性能,因此表现出亲水性,即遇水膨胀、释水收缩。一旦释放出层间水,其层间间距就会收缩变小,使其所构成的土层固结压缩。众多学者对含蒙脱石的粘性土的微结构特征进行了研究,主要有:应用分形理论分析了压力环境中土体微结构变化规律(胡瑞林等,1995),定量表征土体微结构状态的分维指标(李向全等,2000),提出粘性土相对稳定的结构单元,并进一步分析了软粘土高孔隙的原因(龚士良,2002)和硬粘性土的固结规律(阎世骏等,1996;陈戈等,2001),讨论了粘性土引起地面变形沉降的机理(阎世骏等,1996;陈戈等,2001;薛传东等,2001)。但是,这些研究均未从根本上量化蒙脱石的脱水作用对地面沉降的影响和贡献。

3.2 选择蒙脱石脱水作用作为地面沉降研究对象的理由

3.2.1 蒙脱石结构的特殊性

所有粘土矿物都含有水是不争的事实,但不是所有粘土矿物都发生脱水作用,也不是发生脱水作用的粘土矿物都可以用来研究地面沉降。具有遇水膨胀、脱水收缩而能够发生脱水作用的粘土矿物主要有埃洛石(1 nm型)、蒙脱石-皂石族、蛭石及与这些矿物有关的混层矿物,其他粘土矿物不是没有含水的层间域(如高岭石),就是水不易自由地进出层间(如伊利石、云母、绿泥石)。在上述粘土矿物中,埃洛石、皂石、蛭石在地层中的分布并不广泛,粘土矿物发生水化膨胀与脱水作用与其表面积尤其是内表面积(层间域表面积)有相当大的关系:内表面积越大,越容易发生水化膨胀与脱水作用。蒙脱石的内表面积达到750 m²/g,总表面积为800 m²/g(van Olphen *et al.*, 1979),是所有粘土矿物中表面积最大的,所以更易发生水化膨胀与脱水作用。事实上,蒙脱石可由完全脱水的0.96 nm到吸水的层间完全分离的状态(Mitchell,

1993)。另外,在压力明显增大条件下,地下水的越流补给和循环加剧使孔隙水中离子含量加大,阳离子的增加促使水分子大量进入晶格,导致沿结构单元间软弱面的滑移(称蠕滑效应)(薛传东等,2001),具有这种特征和性质的最典型的粘土矿物是蒙脱石。蒙脱石在第三系、第四系粘性土层中广泛分布,所以选择具有强烈层间水化和脱水效应的蒙脱石作为地面沉降的研究对象。

3.2.2 蒙脱石层间的固溶体特性

上述表明,众多学者已对蒙脱石的层间性质和特征进行了探讨和研究。笔者认为,就蒙脱石矿物整体而言是一个固体[王世杰(1998)也认为,含层间水结构的蒙脱石是固相蒙脱石,而且在脱水过程中是惰性的],但是由于其层间吸附有一定量的水分子,因此,就其层间域而言,上下两层连续不断的硅氧四面体层间域“溶解”了含有阳离子的水,水均匀地分布在层间,从而构成了单一物相的均匀固体。因此,蒙脱石层间域的特征具备了“固溶体”定义(陆佩文,1996)中所规定的所有特点。由于硅氧四面体的含量高于水的含量,因此,根据固溶体的定义,可将蒙脱石所形成的层间域的“硅(氧)层”当作溶剂,水当成溶质溶于溶剂中,即所谓“固溶体”性质。Ransom等(1994;1995)指出,蒙脱石层间含水与脱水过程的热力学特性主要表现在层间水分子和蒙脱石的层间位置上。由于含水与脱水过程仅仅是层间水的得到与失去,2:1型蒙脱石硅酸盐结构在脱水过程中并未受到破坏(表明其惰性特征)。同时,由于蒙脱石中层间水的化学和热动力学特性不同于孔隙水,层间水可看作与矿物相键合的水,从而形成含水矿物。当脱水作用发生时,层间水从含水蒙脱石中释放出来,形成同结构无水对应矿物。因此,以 $O_{10}(OH)_2$ 为基本单位,以钠蒙脱石底面间距1.9~1.0 nm的变化状态,可建立蒙脱石层间水释出的化学热力学固溶体模式(Liu et al., 2001)。

3.3 蒙脱石的脱水作用对地面沉降的影响

第三系、第四系松散层主要为砂土、粉土、粉质粘土、粘土及亚粘土,各地厚度分布不一,有的几米、十几米,而有的达数百米。蒙脱石矿物在该地层中广泛分布[笔者及Liu等(2001)已有的研究表明,平均含量一般为1%~3%],局部地段集中分布[据Liu等(2001)报道,在台湾云林海岸地区少量粘性土层中,蒙脱石的含量局部达到13.30%和15.22%]。由于第三系、第四系地层为未固结或欠固结地层,因此蒙脱石层间水类型、结构稳定性对地层的压缩特征起着重要的作用,因为对于蒙脱石而言,其颗粒固体体积与其层间吸附水的状态有着很大的关系(Ransom et al., 1994; Brown et al., 1996),前文已述,地下水位的下降,必然引起土层中孔隙水压力的降低及颗粒间有效应力的增加,而粘土颗粒间有效应力的增加,将促使其层间水释出。如果此层间水全部或部分释出,土壤体积将变小,造成整个地层压密而产生地面沉降(Das, 1999)。地层中蒙脱石的底面间距大多为1~1.57 nm,假定1 nm时没有任何层间水存在,1.57 nm时层间水是饱和的,由于脱水作用使一个饱含吸附水的蒙脱石完全脱水,那么

由脱水作用产生的最大体积减少可达36.3%(Ransom et al., 1994)。相对于地层主要压实作用所产生的沉降量而言,这种由粘土脱水作用引起地层次要压密效应所产生的沉降量为次要沉降量(Mitchell, 1993)。主要压实作用仅仅考虑了粘土的固结行为,忽略了土壤颗粒的体积变化,即来自粘土脱水机理的影响,因此对地面沉降累积量的预测被低估是十分可能的(Liu et al., 2001),而且早期有效应力观点及其计算模型所得出的地面沉降量总是小于实际观测值(杨献忠等, 2003b)。杨献忠等(2003a)从环境矿物学角度讨论了蒙脱石的脱水作用及其对地面沉降的影响,认为蒙脱石在其形成和(脱水)变化的过程中记录了地面沉降过程的演变信息,因此蒙脱石在指示地面沉降的信息方面有其专属性。由此可见,蒙脱石在地层压密过程中所发生的脱水作用所造成的层间水释出需纳入到地面沉降量的计算范围之内(Colten_Bradley, 1987)。

3.4 研究思路

杨献忠(2003a, 2003b)在讨论蒙脱石的脱水作用对地面沉降的影响时,曾提出了几个需要思考的问题。为了量化蒙脱石的脱水作用对地面沉降的影响,在前人研究的基础上,笔者在这里再做一些补充。

假设和限定 为了计算沉降量,必须对蒙脱石的脱水作用行为进行必要的假设和限定:①假定地层中仅有蒙脱石粘土发生层间脱水作用,其他粘土的脱水作用行为可以被忽略;②含蒙脱石的粘性土已经完成初始的固结过程;③从蒙脱石层间释出的水的体积等于含蒙脱石的粘性土壤体积的减少,而在脱水作用过程中蒙脱石层间空气体积的减少保持不变;④在脱水作用发生之前,所有蒙脱石粘土处于含水状态;⑤地面沉降仅在一维(垂直)方向进行;⑥含蒙脱石的粘性土系统中,水和空气之间的压力是可转换的(其中②到⑥参考Liu et al., 2001)。要说明的是,在这样一个假设和限定条件下由蒙脱石的脱水作用估算地面沉降的量,并不是想利用蒙脱石的脱水作用求解整个地面沉降的量,而是在已经建立起来的众多富有开创性的模型所得出的沉降量的基础上的附加,正如上文所说的是次要沉降量。

理论基础 蒙脱石层间距与电解质浓度相关性的实验研究(Norrish, 1954)和层间距与孔隙液中电解质的粒子浓度相关性的实验研究(谭罗荣等, 2001)已经完成。但是在自然界要测定蒙脱石颗粒的电解质和粒子浓度是一件困难的事。蒙脱石层间综合作用势与层间距的关系虽已有实验证实(谭罗荣等, 2001),但由地下水开采引起的地面沉降恐怕必须更多地考虑来自地层自重产生的压力与地下水位降深条件下颗粒间有效应力增量之总压力(外压)对蒙脱石脱水作用的影响。含水蒙脱石与无水蒙脱石之间脱水转变的热力学平衡方程的建立及其平衡常数的计算(Ransom et al., 1994; 1995)提供了新的思路。但热力学平衡常数是随着温度、压力而改变的,如果地温梯度的改变量较小(如上文所述)而可以忽略,压力的变化却必须考虑。下一步的目标是,根据蒙脱石层间的固溶

体特征,发展随压力变化蒙脱石脱水作用的化学热力学固溶体模式及其平衡常数、Gibbs自由能、蒙脱石脱水作用前后的摩尔分数的计算等问题,探讨这些因子与地面沉降量之间的关系,建立地面沉降量计算的数学表达式,最终达到量化评价蒙脱石脱水作用对地面沉降影响和贡献的目的。

4 讨论

4.1 研究滞后问题的可能性

土层的压缩是非线性的,有蠕变、塑性变形、流变存在,采用弹性模型可能不太合适;地下水位的下降与地面变形难以达到同步,存在着一个明显的、亟待解决的滞后问题(薛禹群等,2003)。Navarro等(2001)认为,从蒙脱石层间水到孔隙水的质量转变,是导致滞后变形的潜在机制,也是今后模型发展的关键。假定这一认识成立,笔者认为至少要考虑两个问题:一是从层间水到孔隙水的转变。这样的转变必须克服层间阳离子的吸引,才能使层间水变成孔隙水,同时考虑孔隙水向水汽的可能转变。这就必须对层间吸附作用和自由水蒸发的热焓进行研究,对此王世杰(1998)已有专门的讨论。二是从层间水转变成孔隙水后的质量变化和体积变化。层间水从层间受束缚状态(来自层间阳离子的束缚和上下晶层的限制)变成孔隙水后,原来所承受的基质吸力立即消失,总的受压状态将变小,质量和体积均将发生相应的变化(Gray, 1979)。笔者暂时难以弄清这两种转变对滞后沉降的影响机理,但由此可以看出,深入研究蒙脱石的脱水作用,将对研究滞后问题提供启示,因此值得进一步关注和探索。

4.2 预测沉降趋势的可能性

虽然实验已经证明,常压下只有环境温度高于300℃,才能使蒙脱石层间水全部脱去(Bray *et al.*, 1998)。但是,在现有的外界条件下,温度并不是主要的因素,假定只有压力能使蒙脱石发生完全的脱水作用,那么在上述假设和限定条件下,随着压力的增加,使原来平衡的蒙脱石脱水作用被打破而继续发生脱水作用,那么粘性土层会进一步被压缩,地面变形沉降将继续发生,直至脱水作用结束为止。笔者认为,这种蒙脱石完全脱水作用所产生的地面沉降量就是未来的沉降空间。当然,自然界中的蒙脱石是不可能完全脱水的,所以这个沉降空间也不可能实现。但不可否认,深入研究蒙脱石的脱水作用,将有助于未来为沉降趋势预测提供参考。

5 展望

笔者注意到,研究地面沉降的专家学者虽然将粘性土层的胀缩特征与粘土矿物的脱水作用相联系,但大多限于文字上的描述和讨论,很少从理论上探索粘土矿物的脱水作用对地面沉降的影响和贡献;而岩矿专家就蒙脱石的脱水作用不但进行了理论和实验研究,对诸如油气勘探、工业应用、土壤

改良、垃圾及放射性污染衬层等方面的应用也予以极大的关注并取得了重要成果,但与地面沉降相结合进行研究似乎不多。笔者愿以此文架起蒙脱石脱水作用与地面沉降相结合进行研究的桥梁,为拓展蒙脱石脱水作用应用领域、丰富环境矿物学研究内容、预测地面沉降趋势而共同努力。

References

- Bird P. 1984. Hydration phase diagrams and friction of montmorillonite under laboratory and geologic condition, with implications for shale compaction, slope stability, and strength of fault gouge [J]. *Tectonophysics*, 107: 214~ 235.
- Bray H J, Redfern S A T and Clark SM. 1998. The kinetic of dehydration in Ca-montmorillonite: an in situ X-ray diffraction study [J]. *Mineralogical Magazine*, 62(5): 647~ 656.
- Brown K M and Ransom B. 1996. Porosity corrections for smectite-rich sediments_impact on studies of compaction, fluid generation [J]. *Geology*, 24: 843~ 846.
- Bruce C H. 1984. Smectite dehydration—its relation to structure development and hydrocarbon accumulation in North Gulf to Mexico Basin [J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68(6): 673~ 683.
- Chen Ge, Yan Shijun and Li Tiefeng. 2001. Impact of deeplying cohesive soil on subsidence in Tianjin and the settlement calculation [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinesis*, 37(6): 804~ 809 (in Chinese with English abstract).
- Colten_Bradley V A. 1986. hydration states of smectite in NaCl brines at elevated pressures and temperatures [J]. *Clays and Clay Minerals*, 34(4): 385~ 389.
- Colten_Bradley V A. 1987. Role of pressure in smectite dehydration—effect on geopressure and smectite_to_illite transformation [J]. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 71(11): 1414~ 1427.
- Das B M. 1999. *Principles of Geotechnical Engineering* (4th ed) [M]. Boston: PWS_Kent.
- Fitts T G and Brown K M. 1999. Stress_induced smectite dehydration: ramifications for patterns of freshening and fluid expulsion in the N. Barbados accretionary wedge [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 172: 179~ 197.
- Gong Baoan and Qi Shaomei. 1995. The adsorption and desorption of the water in montmorillonite [J]. *Acta physical Sinica*, 44(1): 157~ 163 (in Chinese with English abstract).
- Gong Shiliang. 2002. The microscopic characteristics of Shanghai soft clay and its effect on soil mass deformation and land subsidence [J]. *Journal of Engineering Geology*, 10(4): 378~ 384 (in Chinese with English abstract).
- Gray D E. 1979. *American Institute of Physics handbook* (3rd edn.) (M). New York: McGraw_Hill.
- Hu Ruilin, Li Xiangquan, Guan Guolin, *et al.* 1995. The Quantitative Model of Microstructure of Clayey Soil and Engineering and Geologi-

- cal Characteristics[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Huang W L, Longo J M and Pevear D R. 1993. An experimentally derived kinetic model for smectite to illite conversion and its use as a geothermometer[J]. *Clays and Clay Minerals*, 41(2): 162~ 177.
- Huang W L, Bassett W A and Wu T C. 1994. Dehydration and hydration of montmorillonite at elevated temperatures and pressures monitored using synchrotron radiation[J]. *American Mineralogist*, 79: 683~ 691.
- Keren R and Shamberg. 1975. Water vapor isotherm and heat of immersion of Na/Ca montmorillonite system I: homionic clay[J]. *Clays and Clay Minerals*, 23: 193~ 200.
- Koster van Groos A F and Guggenheim S. 1987. Dehydration of a Ca and a Mg-exchanged montmorillonite(Swy_1) at elevated pressure[J]. *American Mineralogist*, 72: 292~ 298.
- Li Xiangquan, Hu Ruilin and Zhang Li. 2000. The variation of microstructure during soft soil solidification[J]. *Earth Science Frontiers(China University of Geosciences, Beijing)*, 7(1): 147~ 152(in Chinese with English abstract).
- Liu C W, Lin W S, Shang C, *et al.* 2001. The effect of clay dehydration on land subsidence in Yun-Lin Coastal Area, Taiwan[J]. *Environmental Geology*, 40(4/5): 518~ 527.
- Liu Shunni, Ren Guohao and Li Jianhua. 1992. A study on the thermal transformation of Mg-rich montmorillonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 12(3): 199~ 205(in Chinese with English abstract).
- Lu Peiwen. 1996. *Inorganic material science(Physical chemistry of silicate)[M]*. Wuhan: Wuhan Industrial University Publishing House (in Chinese).
- Ma Yijie and Yang Deyong. 1981. The effect of calcium and sodium ions on the crystalline swelling of montmorillonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1(3): 186~ 191(in Chinese with English abstract).
- Ma Yijie. 1985a. The effect of calcium and sodium ions on the dehydration of montmorillonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 5(1): 70~ 75 (in Chinese with English abstract).
- Ma Yijie. 1985b. The effect of calcium and sodium ions on the stability of montmorillonite colloids[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 5(3): 251~ 256(in Chinese with English abstract).
- Mitchell J K. 1993. *Fundamental of soil behavior (2nd Edition)[M]*. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Navarro V and Alonso E E. 2001. Secondary compression of clays as a local dehydration process[J]. *Geotechnique*, 51(10): 859~ 869.
- Norrish K. 1954. The swelling of montmorillonite(discussions)[M]. London: Faraday Society, 18, 353~ 359.
- Posner A M and Quirk J P. 1964. Changes in basal spacing of montmorillonite in electrolyte solution[J]. *Journal of Colloid Science*, 19: 789~ 812.
- Ransom B and Helgeson H C. 1994. A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: regular solution representation of interlayer dehydration in smectite[J]. *American Journal of Science*, 294: 449~ 484.
- Ransom B and Helgeson H C. 1995. A chemical and thermodynamic model of dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: dehydration of dioctahedral aluminous smectite as a function of temperature and depth in sedimentary basins[J]. *American Journal of Science*, 295(3): 245~ 281.
- Sato T, Watanabe T and Otsuka R. 1992. Effects of layer charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 40: 103~ 113.
- Sposito G and Prost R. 1982. Structure of water adsorbed on smectites[J]. *Chemical Review*, 82: 553~ 573.
- Tan Luorong. 1997. The contraction and swelling mechanism of montmorillonite crystal[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 18(3): 13~ 18(in Chinese with English abstract).
- Tan Luorong and Kong Lingwei. 2001. The swelling and contraction rule of montmorillonite crystal and its relation with the adsorption ability of montmorillonite interlayer[J]. *Science in China(Series D)*, 31(2): 119~ 126(in Chinese).
- Tan Luorong and Kong Lingwei. 2002. Electrolyte concentration effect of nonnormal swelling of montmorillonite crystal[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 5(1): 371~ 374(in Chinese with English abstract).
- van Olphen H and Fripiat J J. 1979. *Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-metallic Minerals[M]*. New York: Pergamon Press.
- Viani B E, Low P F and Roth C B. 1983. Direct measurement of the relation between interlayer force and interlayer distance in the swelling of montmorillonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 96(1): 229~ 244.
- Wang Shijie and Ou Yang Ziyuan. 1993a. The dehydration of Ca-montmorillonite under burial condition—I. the pressure factor[J]. *Science in China(Series B)*, 23(10): 1 077~ 1 083(in Chinese).
- Wang Shijie and Ou Yang Ziyuan. 1993b. The dehydration of Ca-montmorillonite under burial condition—II. the salinity factor[J]. *Science in China(Series B)*, 23(11): 1 193~ 1 200(in Chinese).
- Wang Shijie and Ou Yang Ziyuan. 1993c. The pressure factor in the dehydration of Ca-montmorillonite[J]. *Chinese Science Bulletin*, 38(3): 243~ 246(in Chinese).
- Wang Shijie, Koster van Groos A F and Guggenheim S. 1996. The effect CaCl₂-H₂O brines on the dehydration of Ca-exchanged montmorillonite(Swy_1) at elevated temperatures and pressures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12): 2 167~ 2 171.
- Wang Shijie. 1998. Stability of interlayer water of montmorillonite under burial conditions[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 17(4): 211~ 216(in Chinese with English abstract).
- Xue Chuandong, Tan Shucheng, Li Feng, *et al.* 2001. Clay minerals in Quaternary clayey soil and its relation to the land subsidence in Kunming Basin Area[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 437~ 440(in Chinese with English abstract).
- Xue Yuqun, Zhang Yun, Ye Shujun, *et al.* 2003. Land subsidence in China and its problems[J]. *Quaternary Sciences*, 23(6): 585~ 593 (in Chinese with English abstract).
- Yan Shijun and Liu Changli. 1996. Status and prospect of urban land

- subsidence[J]. *Earth Science Frontiers*(China University of Geosciences, Beijing), 3(1): 93~97 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xianzhong, Chen Jingzhong and Ye Nianjun. 2003a. The dehydration of montmorillonite and its effect on land subsidence[J]. *Resources Survey and Environment*, 24(2): 89~95 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xianzhong, Zhang Yaofu, Ye Nianjun, *et al.* 2003b. The effect on land subsidence by the dehydration of montmorillonite in over-pumping the underground water[J]. *Earth Science Frontiers*(China University of Geosciences, Beijing), 10(3): 230 (in Chinese).
- Zhang Z Z and Low P E. 1989. Relation between the heat of immersion and the initial water content of Li, Na, and K_montmorillonite[J]. *Journal of Interface Science*, 133(2): 461~472.
- Zhao Xinghuan and Zhang Youyu. 1990. *Clay Minerals and Clay Mineral Analysis*[M]. Beijing: Ocean Publishing House (in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 陈戈, 阎世骏, 李铁锋. 2001. 天津市深层粘土对地面沉降的影响及其沉降量的计算[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 37(6): 804~809.
- 宫宝安, 齐少梅. 1995. 水在蒙脱石中的吸附和脱除[J]. *物理学报*, 44(1): 157~163.
- 龚士良. 2002. 上海软粘土微观特性及在土体变形与地面沉降中的作用研究[J]. *工程地质学报*, 10(4): 378~384.
- 胡瑞林, 李向全, 官国琳, 等. 1995. 粘性土微结构定量模型及其工程地质特征研究[M]. 北京: 地质出版社.
- 李向全, 胡瑞林, 张莉. 2000. 软土固结过程中的微结构变化特征[J]. *地学前缘*, 7(1): 147~152.
- 刘顺妮, 任国浩, 李俭华. 1992. 富镁蒙脱石加热变化过程研究[J]. *矿物学报*, 12(3): 199~205.
- 陆佩文. 1996. *无机材料科学基础(硅酸盐物理化学)*[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社.
- 马毅杰, 杨德涌. 1981. 钙钠离子对蒙脱石晶格膨胀的影响[J]. *矿物学报*, 1(3): 186~191.
- 马毅杰. 1985a. 钙钠离子对蒙脱石脱水特性的影响[J]. *矿物学报*, 5(1): 70~75.
- 马毅杰. 1985b. 钙钠离子对蒙脱石胶体稳性的影响[J]. *矿物学报*, 5(3): 251~256.
- 谭罗荣. 1997. 蒙脱石晶体膨胀和收缩机理研究[J]. *岩土力学*, 18(3): 13~18.
- 谭罗荣, 孔令伟. 2001. 蒙脱石晶体胀缩规律及其与基质吸力关系研究[J]. *中国科学D辑*, 31(2): 119~126.
- 谭罗荣, 孔令伟. 2002. 蒙脱石晶体反常膨胀的电解质浓度效应[J]. *矿物学报*, 27(3): 371~374.
- 王世杰, 欧阳自远. 1993a. 埋藏条件下钙蒙脱石的脱水作用研究——I. 压力因素[J]. *中国科学B辑*, 23(10): 1077~1083.
- 王世杰, 欧阳自远. 1993b. 埋藏条件下钙蒙脱石的脱水作用研究——II. 盐度因素[J]. *中国科学B辑*, 23(11): 1193~1200.
- 王世杰, 欧阳自远. 1993c. 钙蒙脱石脱水作用中压力因素的研究[J]. *科学通报*, 38(3): 243~246.
- 王世杰. 1998. 埋藏条件下蒙脱石层间水的稳定性[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 17(4): 211~216.
- 薛传东, 谈树成, 李峰, 等. 2001. 昆明盆地第四系粘性土中的粘土矿物与地面沉降[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 437~440.
- 薛禹群, 张云, 叶淑君, 等. 2003. 中国地面沉降及其需要解决的几个问题[J]. *第四纪研究*, 23(6): 585~593.
- 阎世骏, 刘长礼. 1996. 城市地面沉降研究现状与展望[J]. *地学前缘*, 3(1): 93~97.
- 杨献忠, 陈敬中, 叶念军. 2003a. 论含水蒙脱石的脱水作用及其对地面沉降的影响[J]. *资源调查与环境*, 24(2): 89~95.
- 杨献忠, 张耀夫, 叶念军, 等. 2003b. 地下水超采条件下蒙脱石的脱水作用对地面沉降的影响[J]. *地学前缘*, 10(3): 230.
- 赵杏媛, 张有瑜. 1990. *粘土矿物与粘土矿物分析*[M]. 北京: 海洋出版社.