2024 年 第 24 卷 第 20 期
2024, 24(20):08624-07

科 学 技 术 与 工 程
Science Technology and Engineering

ISSN 1671—1815
CN 11—4688/T

DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2305961
引用格式:聂飞, 马田田, 田慧会. 压实石英颗粒中孔隙水微观动力学性质研究[J]. 科学技术与工程, 2024, 24(20): 8624-8630.
Nie Fei, Ma Tiantian, Tian Huihui. Microdynamic properties of pore water in compacted quartz particles[J]. Science Technology and Engineering, 2024, 24(20): 8624-8630.

压实石英颗粒中孔隙水微观动力学性质研究

聂飞[1], 马田田[2*], 田慧会[2]
(1. 国能甘泉铁路有限责任公司, 巴彦淖尔 015323; 2. 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)

摘 要 土水作用使土体中孔隙水具有与自由水完全不同的物理状态,从而影响了土体的物理特性。作为地球表面含量最多的矿物之一,石英广泛存在于各种岩土体中,石英颗粒与水的相互作用极大的影响各种岩土体的工程特性。为了研究石英颗粒与水的相互作用,利用核磁共振技术探测了非饱和压实石英颗粒中不同温度条件下的纵向弛豫时间 T_1 分布曲线和常温下 T_1-横向弛豫时间 T_2 相关谱图。通过分析孔隙水 T_1/T_2 分布曲线,发现峰点处 T_1/T_2 约为 6.31。基于 BPP(Bloembergen-Purcell-Pound)模型,计算得到非饱和石英土样中孔隙水分子的转动特征时间远大于自由水的转动特征时间,说明压实石英颗粒中的孔隙水活动度受到较大的抑制。利用 Korb 模型,计算得到了吸附水在石英颗粒表面的特征停留时间和亲和性。结果表明:水分子在离开石英颗粒表面时在颗粒表面移动了 4.2×10^9 步,说明石英颗粒对水分子具有较大的亲水性或束缚性。基于 Arrhenius 定理分析 T_1 分布曲线随温度的变化得到石英颗粒中表面吸附水的吸附活化能为 26.8 kJ/mol,远大于黏土颗粒表面吸附水的吸附活化能。这表明石英颗粒表面对水分子的束缚作用大于黏土颗粒表面。经分析认为这主要是因为石英颗粒表面的硅醇基与表面吸附水形成大量的氢键使得石英颗粒对表面吸附水具有较大的束缚作用。

关键词 核磁共振(NMR); 石英; 土水作用; 温度
中图法分类号 TU431; **文献标志码** A

Microdynamic Properties of Pore Water in Compacted Quartz Particles

NIE Fei[1], MA Tian-tian[2*], TIAN Hui-hui[2]
(1. Guoneng Ganquan Railway Group Co., Ltd., Bayanzhuoer 015323, China; 2. Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences; State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Wuhan 430071, China)

[**Abstract**] The physical properties of soil are affected by soil-water interaction, which makes pore water in soil has a completely different physical state from that of free water. As one of the most abundant minerals in the crust of the Earth, quartz widely exists in many kinds of rocks and soils. The interaction between quartz particles and water greatly affects the engineering characteristics of rocks and soils. To study the interaction between quartz paticle and water, nuclear magnetic resonance technology was used to detect the spin lattice relaxation time T_1 distribution curves at different temperatures and the T_1-transverse relaxation time T_2 correlation spectra at room temperature for unsaturated compacted quartz particles. Through the analysis of T_1/T_2 distribution curve, it is found that the T_1/T_2 ratio at the peak point is about 6.31. With Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) model, the rotational characteristic time of pore water molecules in unsaturated quartz sample was calculated which was much longer than that of free water, indicating that the mobility of pore water in sample was greatly depressed. Using Korb model, the characteristic residence time and affinity of adsorbed water on the surface of quartz particles were calculated. The results show that the water molecules move 4.2×10^9 steps on the sand surface before leaving the quartz surface, indicating that the quartz particle has a large hydrophilic or binding property to water molecule. The varation of T_1 distribution curve with temperature was analyzed based on Arrhenius theorem. It is found that the adsorption activation energy of surface adsorbed water on quartz particle is 26.8 kJ/mol, which is much higher than that of surface adsorbed water on clay particles. The result indicates that the binding effect of quartz particles on water molecules is greater than that of clay particles. This is mainly because the a large number of hydrogen bonds between silanol group on the surface of quartz particles with the adsorbed water, which makes the quartz particles have a great binding effect on the adsorbed water on the surface.

[**Keywords**] nuclear magnetic resonance(NMR); quartz; soil-water interaction; temperature

收稿日期: 2023-08-04 **修订日期**: 2024-04-27
基金项目: 国家自然科学基金(41972290);国能甘泉铁路有限责任公司技术开发重点课题(GJNY-21-68)
第一作者: 聂飞(1986—),男,汉族,河北沧州人,工程师。研究方向:铁路线路维修养护。E-mail:neifei198606@163.com。
* **通信作者**: 马田田(1986—),女,汉族,山东济宁人,博士,副研究员。研究方向:非饱和土力学。E-mail:ttma@whrsm.ac.cn。

由于土体与水的相互作用和土体骨架对孔隙水的毛细作用,使得土体中孔隙水具有与自由水不同的物理状态[1],从而影响土体物理特性。例如,土体中孔隙水冰点的降低,且孔隙半径越小孔隙水冰点值越低,因此土体中未冻水含量与温度密切相关。研究表明,即使在很低的温度条件下(-20 ℃以下)土体中仍然有部分未冻水,这部分未冻水吸附于土体颗粒表面[2],且含量取决于土体与水的相互作用强度。未冻水含量对冻土强度有决定性影响。类似的还有含天然气水合物土,水合物含量随温压条件的变化与土体对孔隙水的作用直接相关,土体中水合物赋存状态取决于土水相互作用。研究表明,砂土中的水合物一般以颗粒状均匀分布于土体孔隙中,而黏土中的水合物大都以脉状或透镜体的形式存在[3]。土体中水合物含量与水合物的赋存方式与含水合物土的水力-力学特性密切相关。因此阐明土水相互作用对岩土工程具有重要的指导意义。石英是地球表面主要矿物之一,在沙漠地带,作为风沙颗粒中的主要组成物质对铁路或公路的正常运营造成巨大的安全隐患。因此,无论是从工程防沙和植物防沙的角度出发,还是从风蚀模拟确定风蚀强度的角度出发,土壤或风沙中砂土颗粒与水的相互作用都是不可忽略的重要因素[4-11]。因此,研究石英颗粒与水的相互作用具有重要的科学与工程意义。金阿芳等[10]研究了风沙对高速列车的冲蚀效应,显然在西北地区沙化土的含水量对当地挟沙强横风的这种冲蚀效应具有重要的影响[10]。沙化土中的土水作用对当地生态环境的保护与修复也具有决定性作用。李楠等[11]研究了山水林田湖草沙一体化保护与修复工程中的水环境。

在岩土工程中,土体与水的相互作用一般用土体的持水性描述,而土体的持水特性通过吸力与含水量的关系给出[12]。王铁行等[13]研究了密度对砂土基质吸力的影响,结果表明,密度对砂土基质吸力的影响很明显,尤其是在低含水量范围。为了探究砂土颗粒与水的相互作用,刘畅等[14]基于接触角实验研究了砂土的斥水性质,结果表明,砂土斥水性随含水率的增大表现出以1.5%~2%含水率范围为拐点的先增大后减小的单峰曲线变化趋势。杨松等[15]通过土壤颗粒模型对砂土的斥水特性进行计算分析,结果表明,当接触角很小时,砂土中不存在斥水现象;随着接触角的增大,砂土斥水性与含水率和密实度存在较大的关联性。董晓华等[16]研究了温度对石英砂持水特性的影响机理,结果表明,温度的影响并不明显。Wu等[1]利用核磁共振技术研究了石英颗粒在不同含水量条件下的弛豫时间分布,发现石英颗粒表面硅醇基团能与水分子形成两种氢键,从而影响了石英颗粒中孔隙水的分布状态。Krzyża等[17]利用低场核磁共振技术探测了两种石英材料MCM-41和SBA-15在不同含水量条件下的纵向弛豫时间 T_1-横向弛豫时间 T_2 谱。发现SBA-15中孔隙水具有更高的 T_1/T_2 值,表明SBA-15颗粒与水的相互作用更强烈。综上可知,目前关于石英颗粒与水相互作用的研究大多从宏观的角度出发,很少用微观指标表征石英颗粒与水之间的微细观作用机理。为了更深入的研究石英颗粒与水分子的物理化学作用,利用质子核磁共振技术从微观的角度出发研究石英颗粒与水分子之间的相互作用,给出压实石英材料中孔隙水微观状态参数。

核磁共振是指氢原子核中的质子对磁场的响应。基于核磁总信号可以测得土体的含水量,基于土体孔隙水的弛豫时间(纵向弛豫时间 T_1 和横向弛豫时间 T_2)分布可以获得土体中孔隙水分布以及孔隙水所处的物理化学环境,由于水中质子的核磁信号较强,目前质子核磁共振技术已广泛应用于石油测井,地质找水和生物分析等领域[18-22]。章海宁等[21]研究了核磁共振仪器纵向分辨率在不同薄互层厚度情况下横向弛豫时间 T_2 谱的响应特征的差异。程久辉等[22]分析了溴化四丁基铵水合物的低场核磁共振弛豫响应,结果表明变温过程中样品 T_2 分布存在3个区间,即小峰区间、中峰区间和大峰区间。同时一维低场核磁共振弛豫时间也被广泛用于评价多孔岩石的流体分布和微观结构以及其他物理性质,如渗透性和弯曲度[23]。随着计算机硬件和高效算法(如快速傅里叶变换)的技术进步,可以很容易地通过核磁共振设备获得试样多维相关谱图,如 T_1-T_2 相关谱图[24]。显然相对一维弛豫曲线,二维弛豫谱图包含更多孔隙水的信息。如基于核磁共振弛豫色散理论分析 T_1-T_2 相关谱图可以获得孔隙水的微观动力学参数。但由于核磁共振弛豫色散理论的推导需要用到复杂的量子力学,而水分子的微观动力学运动的时间尺度更是达到纳秒级,使得二维弛豫谱 T_1-T_2 在岩土工程中的应用受到极大的限制。因此为了更好地研究石英颗粒与孔隙水的微观作用机理和孔隙水的微观动力学参数,基于低场核磁共振二维技术,探测了非饱和石英颗粒在不同温度下的 T_1 时间分布和常温下的 T_1-T_2 相关谱图,并基于核磁共振色散弛豫理论中的两个经典模型BPP(Bloembergen-Purcell-Pound)模型[25]和Korb模型[26]计算石英颗粒中孔隙水的微观动力学参数,同时基于计算数据分析石英颗粒与水分子的微观作用机理。研究成果对岩土工程和环境工程都具有重要的科学指导意义。

1 多孔介质中的核磁共振理论

基于量子力学理论,从能量角度可把静磁场中的自旋质子分为低能态和高能态。在垂直于静磁场方向施加一个与质子进动频率相同的射频磁场,使低能态质子从射频磁场中吸收能量,跃迁到高能态。当射频磁场关闭后,吸收能量的质子开始释放能量,恢复到低能态,这个过程被称为弛豫。横向弛豫时间 T_2 和纵向弛豫时间 T_1 分别描述了横向磁化矢量和纵向磁化矢量从非平衡态恢复到平衡态过程的快慢。弛豫时间越长,表明磁化矢量从非平衡态恢复到平衡态的过程越慢,反之亦然。一般条件下自由水的 $T_1 = T_2$。而多孔介质中的孔隙水由于受到孔隙界面的影响活动度降低,孔隙水的弛豫过程加快,因此孔隙水的弛豫时间小于自由水的弛豫时间且一般情况下孔隙水的 $T_1 > T_2$。核磁共振弛豫色散理论建立了水分子的分子热运动与弛豫时间的关系。BPP 模型是该类型理论的第一个成功的模型。BPP 模型[25]基于分子旋转布朗运动模型建立了分子的旋转特征时间 τ_c 与弛豫时间的关系,具体公式如下。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10}\gamma^4\bar{h}^2 r^{-6}\left(\frac{\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right) \tag{1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20}\gamma^4\bar{h}^2 r^{-6}\left(3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right) \tag{2}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{3\tau_c + \dfrac{5\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \dfrac{2\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}}{2\left(\dfrac{\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \dfrac{4\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right)} \tag{3}$$

式中:γ 为质子的旋磁比;$\bar{h} = \dfrac{h}{2\pi}$,其中 h 为普朗克常数;r 为水分子中两个质子的距离;$\omega_0 = \gamma B_0$ 为质子在场强 B_0 下的共振角速度。

由式(3)可知,通过$\dfrac{T_1}{T_2}$可以计算得到水分子的旋转动力学参数 τ_c。τ_c 越大表明水分子的活动度越大,反之亦然。通过 BPP 模型的建立过程可知,该模型采用一个微观动力学参数描述水分子的活动度且将整个孔隙的孔隙水活动度视作一致。事实上孔隙水中的水分子活动度并不完全一致,因此 BPP 模型中的 τ_c 是 1 个孔隙平均值。

Korb 模型考虑到土颗粒表面的离子和吸附水内的质子相互作用后能够改变局部磁场的强度,进而影响了孔隙水的弛豫时间。因此,该模型可以基于土样的弛豫时间分析土体中土颗粒与水分子的物理化学作用。Korb 模型[26]中的$\dfrac{T_{2S}}{T_{1S}}$可表示为

$$\begin{aligned}\frac{T_{2S}}{T_{1S}} &= \frac{\rho_1}{\rho_2} \\ &= 2\left\{3\ln\left[\frac{1+\omega_I^2\tau_m^2}{\left(\dfrac{\tau_m}{\tau_S}\right)^2+\omega_I^2\tau_m^2}\right] + 7\ln\left[\frac{1+\omega_S^2\tau_m^2}{\left(\dfrac{\tau_m}{\tau_S}\right)^2+\omega_S^2\tau_m^2}\right]\right\}\left\{4\ln\left[\left(\frac{\tau_S}{\tau_m}\right)^2\right] + 3\ln\left[\frac{1+\omega_I^2\tau_m^2}{\left(\dfrac{\tau_m}{\tau_S}\right)^2+\omega_I^2\tau_m^2}\right] + 13\ln\left[\frac{1+\omega_S^2\tau_m^2}{\left(\dfrac{\tau_m}{\tau_S}\right)^2+\omega_S^2\tau_m^2}\right]\right\}^{-1}\end{aligned} \tag{4}$$

式(4)中:T_{2S} 为横向表面弛豫时间;T_{1S} 为纵向表面弛豫时间;ρ_1 为纵向表面弛豫率;ρ_2 为横向表面弛豫率;ω_I 为自旋 I 的共振角速度;ω_S 为自旋 S 的共振角速度;τ_m 为平移相关时间;τ_S 为表面停留时间。

ρ_1 与温度之间的关系可以简化为

$$\rho_1(T) \propto S\alpha\tau_m \tag{5}$$

式(5)中:T 为开尔文温度;平移相关时间 τ_m 和表面停留时间 τ_s 都是微观特征时间,其中 τ_m 和颗粒表面上的水分子扩散时间有关,τ_s 和土颗粒表面的土水作用相关,同时受到水分子解吸的限制;α 为系数,$\alpha = \dfrac{N_S}{N}\dfrac{\pi\sigma_S}{20\delta^4}(\gamma_I\gamma_S\bar{h}^2)^2 S(S+1)$,其中,$\dfrac{N_S}{N}$为吸附水含量;$\sigma_S$ 为表面离子的面密度;δ 为 I 和 S 的最短距离;γ_S 与 γ_I 分别为 I 和 S 的旋磁比。

表面弛豫率与弛豫时间的温度依赖性,其来自 Arrhenius 定律,可表示为

$$\tau_m(T) = \tau_{m_0}\exp\frac{\Delta E}{RT} \tag{6}$$

式(6)中:τ_{m_0} 为平移相关时间的参考值;R 为理想气体常数;$\Delta E = E_m - E_S$ 为孔隙水分子的有效活化能,其中,E_m 为水分子的扩散活化能,E_S 为水分子的吸附活化能。

当扩散的能量壁垒大于表面吸附作用时 $\Delta E > 0$,弛豫率 ρ_1 随着温度的增加而降低,导致弛豫时间 T_1 增加,与之相反,当 $\Delta E < 0$ 时,弛豫率 ρ_1 随着温度的增加而增加,导致弛豫时间 T_1 降低。

2 实验方法

本次实验主要采用苏州纽迈分析仪器股份有限公司生产的型号为 MacroMR12M-150 的核磁共振仪,如图 1 所示。核磁共振仪主要由主磁体、射频系统、采集系统和反演软件组成。该核磁设备共振频率为 12.58 MHz。将磁体的温度控制在(32 ± 0.01)℃,目的是提供均匀且稳定的主磁场。该设

备最大的有效测试区域为直径 150 mm、高度 100 mm的圆柱体区域。本次实验采用的商用石英颗粒为 300 目,对应粒径为 48 μm。与水的接触角为 37.28°。石英颗粒采购自古丈县山麟石语矿产品有限公司。试验采用重塑压实样,含水量为 15%,土样干密度为 1.4 g/cm^3。为了防止铁磁性物质对实验结果的影响,采用核磁特制环刀聚四氟乙烯环刀取代传统的不锈钢环刀(图 2),环刀规格为 20 mm × Φ43 mm。为了防止实验过程中水分的蒸发,把制备好的环刀样用保鲜膜包好密封。本实验使用温控箱给试样加热,温度依次设置为 23、35、45、55、65、75 ℃。当烘箱内的试样达到设定温度时,快速取出试样并放入核磁共振仪器的试样管内。使用 IR-CPMG 脉冲序列扫描 23 ℃条件下的试样,获得 T_1-T_2 谱。使用 IR(inversion recovery)脉冲序列扫描各级温度条件下的试样,获得 T_1 时间分布曲线。

图 1　核磁共振仪

Fig. 1　The nuclear magnetic resonance (NMR) instrument

图 2　非饱和压实样

Fig. 2　A compacted unsaturated sample

3　实验结果与讨论

3.1　石英颗粒与水之间的相互作用

图 3 给出了非饱和土样的 T_1-T_2 谱。可以看出,谱图中有一个主峰和小峰,小峰的信号占比较小,可以忽略不计。主峰信号占比较大,且有较大的拖尾,主峰的脊并不平行于 $T_1 = T_2$ 的线,且主峰的面积较大,这表明土体中孔隙水所处的物理化学环境并不完全一致。但整体来说绝大部分孔隙水具有相似的$\frac{T_1}{T_2}$。通过对 T_1-T_2 谱积分可以获得孔隙水$\frac{T_1}{T_2}$分布,如图 4 所示。可以看出,土体中孔隙水的 lg$\frac{T_1}{T_2}$为单峰,绝大部分孔隙水具有相似的$\frac{T_1}{T_2}$。基于核磁共振弛豫色散理论可知土体孔隙水的$\frac{T_1}{T_2}$与孔隙水的微观动力学性质相关。显然由于受到土体对孔隙水的作用,孔隙水的微观动力学性质与纯水的微观动力学性质有较大的差别。这可以理解为石英颗粒表面对孔隙水的吸附作用或物理化学作用对孔隙水活动度的抑制。

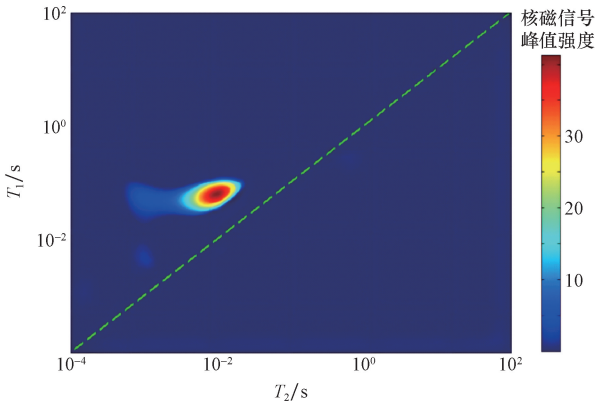

图 3　非饱和试样的 T_1-T_2 谱

Fig. 3　T_1-T_2 spectra of unsaturated sand sample

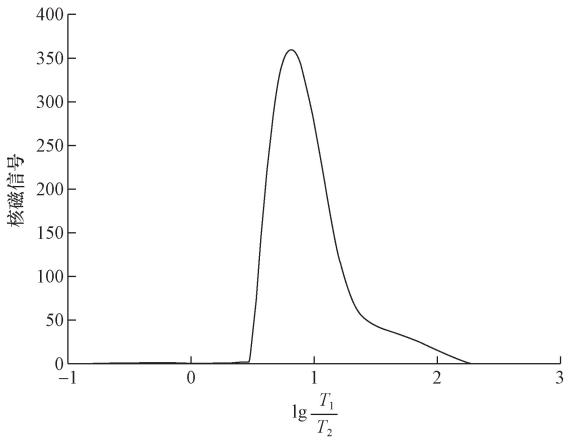

图 4　非饱和试样的 lg$\frac{T_1}{T_2}$分布曲线

Fig. 4　Distribution curve of lg$\frac{T_1}{T_2}$ for unsaturated sand sample

核磁共振弛豫色散理论中第一个成功的模型是 BPP(Bloembergen-Purcell-Pound)模型,该模型基于分子旋转布朗运动建立了弛豫时间或$\frac{T_1}{T_2}$与分子的动力学参数 τ_c 的关系。该模型表明对于自由态水分子,其分子旋转运动是各向均等的,此时纯水的$\frac{T_1}{T_2}=1$。相应的,当水分子活动受限或者活动度降低时,$\frac{T_1}{T_2}>1$。在本实验中,通过图 4 中非饱和试样中孔隙水的 $\lg\frac{T_1}{T_2}$分布峰点值可知,试样中的孔隙水$\frac{T_1}{T_2}$为 6.31。基于 BPP 模型,可以计算得到孔隙水分子的转动特征时间 $\tau_c=31.1$ ns,相对于自由水的 $\tau_c=6.39\times10^{-8}$ ns,说明试样中的孔隙水活动度受到较大的抑制。在 BPP 模型中,只用分子旋转动力学参数 τ_c 来描述水分子的微观运动对弛豫时间的影响,当有较强的土水作用存在时,孔隙中水分子的活动度差异较大,该模型可能失效。为了更准确地描述石英颗粒与孔隙水之间的物理化学作用,这里采用更适用于土体的核磁弛豫色散理论 Korb 模型。该模型基于水分子在固体颗粒表面的二维扩散建立了吸附水微观动力学性质与孔隙水弛豫时间的关系。该模型通过平移相关时间 τ_m 和表面停留时间 τ_s 来表示水分子的二维扩散形式。其中 τ_m 与水分子在颗粒表面的扩散快慢相关,τ_s 与土颗粒之间的吸附作用有关。$\frac{\tau_s}{\tau_m}$代表吸附水分子在离开固体表面前在固体表面跳跃的步数,因此$\frac{\tau_s}{\tau_m}$也能代表固体颗粒对水分子的亲和性。在本实验中假设 $\tau_m=1$ ns,基于式(4)和$\frac{T_1}{T_2}=6.31$,可以得到 $\tau_s=4.2$ s,$\frac{\tau_s}{\tau_m}=4.2\times10^9$。结果表明,水分子在离开石英颗粒表面时在石英表面移动了 4.2×10^9 步,说明石英颗粒对水具有较大的亲和性。

3.2 温度对石英颗粒与水之间相互作用的影响

图 5 给出了试样在不同温度条件下的 T_1 分布曲线。可以看出,不同温度条件下试样的 T_1 分布曲线始终为单峰,覆盖的范围在 10~110 ms。随着温度的升高,试样的 T_1 分布曲线向左移,这与黏土样的 T_1 分布曲线随着温度的升高而向右移的趋势相反[23]。该现象表明石英颗粒与孔隙水之间的相互作用与黏土与孔隙水的相互作用不同。T_1 分布随着温度的升高而向左移表明石英试样中的孔隙水弛豫时间随着温度的升高而降低。结果表明,温度的升高增大了石英颗粒的弛豫率,加快了孔隙水的弛豫过程。石英颗粒的弛豫率能够反映石英与水分子之间的相互作用,为了揭示石英颗粒与水分子的相互作用以及定量描述这种作用随温度的变化,图 6 给出了孔隙水$\frac{1}{T_1}$随温度变化的 Arrhenius 图。基于式(5)和式(6)给出了孔隙水的有效活化能 $\Delta E=-6.7$ kJ/mol。根据 $\Delta E=E_m-E_S$ 可知,当 $\Delta E<0$表明吸附水的表面扩散活化能小于表面吸附活化能。对于自由水 $E_m=20.1$ kJ/mol,假设吸附水的表面扩散活化能与自由水扩散活化能近似相等,则我们根据 $E_S=E_m-\Delta E$ 可得石英颗粒表面吸附水的吸附活化能为 26.8 kJ/mol。

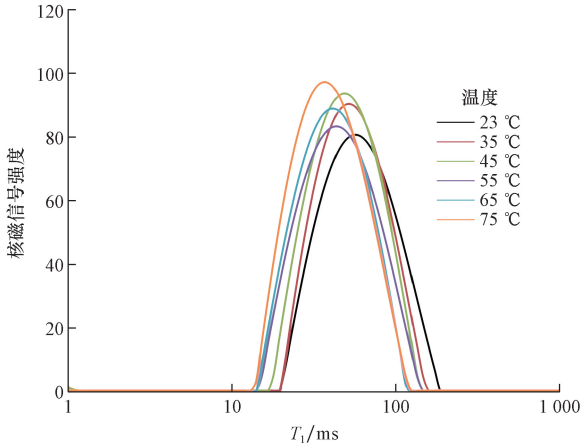

图 5 非饱和试样 T_1 分布曲线随温度的变化

Fig. 5 Variation of T_1 distribution curve of unsaturated sand sample with temperature

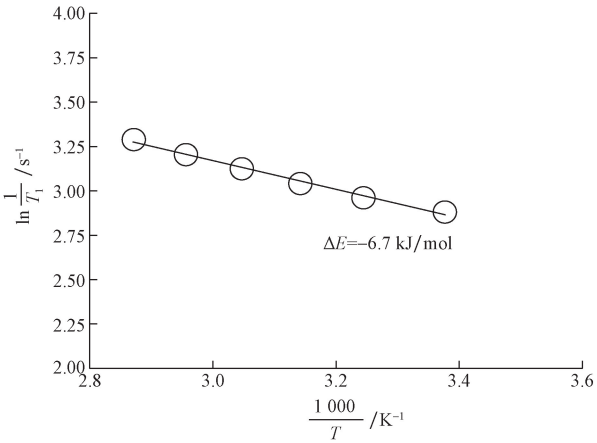

图 6 非饱和试样中孔隙水$\frac{1}{T_1}$随温度变化的 Arrhenius 图

Fig. 6 Arrhenius plot of $\frac{1}{T_1}$ of pore water in unsaturated sand sample with temperature variation

图 6 中计算出的活化能数值远大于黏土颗粒表面吸附水的吸附活化能[27],这表明石英颗粒表面对水分子的束缚作用大于黏土颗粒表面。该结果与上述水分子在离开石英颗粒表面时在表面移动了 4.2×10^9 步是一致的,都表明石英颗粒对水具有较大的亲水性。分析可知,这主要是由于石英颗粒表面的硅醇基与表面吸附水形成大量的氢键(图 7),氢键的能量远大于黏土颗粒表面扩散双电层对表面水分子的束缚作用。使得石英颗粒表面对水分子有较大的亲和性。

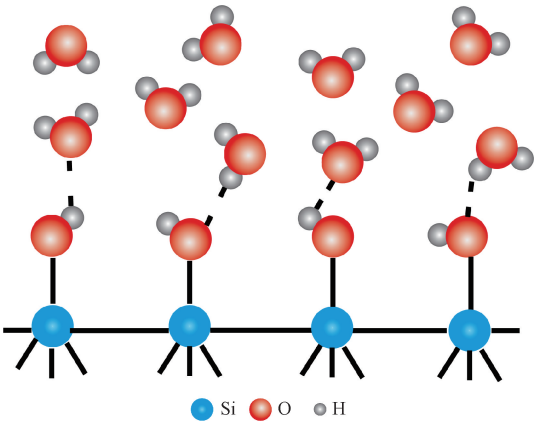

图 7　石英颗粒表面硅醇基与表面水分子形成氢键的示意

Fig. 7　Schematic diagram of hydrogen bonding between silanol groups on sand particle surfaces and surface water molecule

4　结论

为了研究非饱和压实石英颗粒中石英颗粒与水的相互作用和孔隙水的微观动力学参数,本文利用低场核磁共振设备测得不同温度下非饱和试样的 T_1 分布曲线和常温下的 T_1-T_2 相关谱图。基于核磁共振弛豫色散理论中的 BPP 模型与 Korb 模型对实验数据进行分析,获得非饱和试样中孔隙水的微观动力学参数,并根据计算结果分析石英颗粒与水分子之间的微观作用机理。得出如下结论。

(1)由非饱和石英颗粒压实样中的 $\lg\frac{T_1}{T_2}$ 分布曲线上的峰点值可知试样中孔隙水的 $\frac{T_1}{T_2}=6.31$。基于该值分别利用 BPP 模型和 Korb 模型计算了孔隙水的微观动力学参数。基于 BPP 模型,计算得到试样中孔隙水分子的转动特征时间为 $\tau_c=31.1$ ns,相对于自由水的 $\tau_c=6.39\times{}^{-8}$ ns,说明石英颗粒试样中的孔隙水活动度受到较大的抑制。利用 Korb 模型,假设 $\tau_m=1$ ns,可以计算得到 $\tau_s=4.2$ s,$\frac{\tau_s}{\tau_m}=4.2\times10^9$,表明水分子在离开石英颗粒表面时在石英颗粒表面移动了 4.2×10^9 步,说明石英颗粒对水具有较大的亲水性或束缚性。该结果对岩土工程或环境工程中的渗流与吸附等问题具有重要的科学指导意义。

(2)基于 Arrhenius 定理分析了非饱和石英颗粒压实样 T_1 分布曲线随温度的变化规律,得到试样中孔隙水的有效表面活化能为 −6.7 kJ/mol,通过计算可得表面吸附水的吸附活化能为 26.8 kJ/mol,远大于黏土颗粒表面吸附水的吸附活化能。这表明石英颗粒表面对水分子的束缚作用大于黏土颗粒表面。经分析认为这主要是因为石英表面的硅醇基与表面吸附水形成大量的氢键。氢键具有较大的能量,使得石英颗粒对表面吸附水具有较强的束缚作用。该结论可用于解释沙化土中水力特性的温度效应。

参　考　文　献

[1] Wu Q, Deng Y, Fan X, et al. Effect of mineral surface properties on water behaviors in pores constructed by calcite and silica particles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(21): 13288-13294.

[2] Tian H, Wei C, Wei H, et al. Freezing and thawing characteristics of frozen soils: bound water content and hysteresis phenomenon [J]. Cold Regions Science and Technology, 2014, 103: 74-81.

[3] 宁伏龙, 梁金强, 吴能友, 等. 中国天然气水合物赋存特征[J]. 天然气工业, 2020, 40(8): 1-24.
Ning Fulong, Liang Jinqiang, Wu Nengyou, et al. Reservoir characteristics of natural gas hydrates in China[J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(8): 1-24.

[4] 张亚宾, 吕晓星. 青藏铁路风沙灾害及其治理措施研究[J]. 中国建材科技, 2017, 26(2): 91-97.
Zhang Yabin, Lü Xiaoxing. Study on the sand hazards and countermeasure of Qinghai-Tibet railway[J]. China Building Materials Science & Technology, 2017, 26(2): 91-97.

[5] 刘巧霞. 京津风沙源治理工程的管理机制对当地生态效益的推动[J]. 现代园艺, 2020, 43(20): 151-152.
Liu Qiaoxia. The management mechanism of the Beijing-Tianjin sandstorm source control project promotes local ecological benefits [J]. Xiandai Horticulture, 2020, 43(20): 151-152.

[6] 喻国根, 贾小龙, 刘俊绿. 沙漠高速公路边坡风沙流场特征分析[J]. 交通世界, 2022(29): 51-54.
Yu Guogen, Jia Xiaolong, Liu Junlu. Analysis of the characteristics of wind-blown sand flow on the slopes of desert highways [J]. TranspoWorld, 2022(29): 51-54.

[7] 曾昭强. 关于西北地区铁路沿线风沙防护和绿化的研究[J]. 工程建设与设计, 2022(10): 83-85.
Zeng Zhaoqiang. Study on the sandstorm protection and afforestation along the railway in northwest area of China[J]. Municipal Traffic Water Resources Engineering Design, 2022(10): 83-85.

[8] 赵建斌, 汤宇, 刘云龙, 等. 铁路沿线风沙综合防护治理技术研究[J]. 中国设备工程, 2022(5): 261-262.
Zhao Jianbin, Tang Yu, Liu Yunlong, et al Research on compre-

hensive wind and sand prevention and control technologies along railway lines[J]. China Plant Engineering, 2022(5): 261-262.

[9] 赵晓萌, 程宏, 蒋宁, 等. 京津风沙源土壤风蚀时空格局及其演化[J]. 科学通报, 2022, 68(S1): 238-253.
Zhao Xiaomeng, Cheng Hong, Jiang Ning, et al. Spatial and temporal evolution of soil wind erosion in the Beijing-Tianjin sandstorm sources[J]. Chinese Science Bulletin, 2022, 68(S1): 238-253.

[10] 金阿芳, 谢繁荣, 热依汗古丽·木沙. 挟沙强横风环境下高速列车的冲蚀性能[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(12): 5020-5026.
Jin A fang, Xie Fanrong, Reyihanguli·Musha. Erosion performance of high speed train under strong cross wind with sand[J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22(12): 5020-5026.

[11] 李楠, 郝喆, 田亚光, 等. 基于流域尺度的水环境分区识别与评价——以辽河流域(浑太水系)山水林田湖草沙一体化保护和修复工程为例[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(12): 5322-5331.
Li Nan, Hao Zhe, Tian Yaguang, et al. Identification and evaluation of water environment zoning based on watershed scale: a case study of the integrated protection and restoration projects of mountains, rivers, forests, fields, lakes, grasses and sand in the Liaohe River Basin (Huntai River system)[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(12): 5322-5331.

[12] 谭龙, 韦昌富, 田慧会, 等. 土体持水特性及孔隙水分布特性的试验研究[J]. 工程地质学报, 2017, 25(1): 73-79.
Tan Long, Wei Changfu, Tian Huihui, et al. Experimental study on characteristics of pore water distribution and water-holding capacity of soil[J]. Journal of Engineering Geology, 2022, 25(1): 73-79.

[13] 王铁行, 王晓峰. 密度对砂土基质吸力的影响研究[J]. 岩土力学, 2003(6): 979-982.
Wang Tiehang, Wang Xiaofeng. Influence of density on matrix suction of sandy soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2003(6): 979-982.

[14] 刘畅, 陈俊英, 张智韬, 等. 砂土斥水性与含水率关系的试验研究及理想模型分析[J]. 节水灌溉, 2017 (8): 13-16, 20.
Liu Chang, Chen Junying, Zhang Zhitao, et al. Experimental study and ideal model analysis of the relationship between sand water repellency and moisture content[J]. Water Saving Irrigation, 2017(8): 13-16, 20.

[15] 杨松, 吴珺华, 董红艳, 等. 砂土和黏土的颗粒差异对土壤斥水性的影响[J]. 土壤学报, 2016, 53(2): 421-426.
Yang Song, Wu Junhua, Dong Hongyan, et al. Soil water repellency of sands and clay as affected by particle size[J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53(2): 421-426.

[16] 董晓华, 姚着喜, 彭涛, 等. 温度对砂型土壤和石英砂水分特征曲线的影响[J]. 水土保持研究, 2016, 23(6): 64-68.
Dong Xiaohua, Yao Zhuoxi, Peng Tao, et al. Effects of temperature on comparative study of the water characteristic curve of soil and quartz sand[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2016, 23(6): 64-68.

[17] Krzyżak A T, Habina I. Low field 1H NMR characterization of mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 filled with different amount of water[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 231: 230-239.

[18] Coates G R, Xiao L, Prammer M G. NMR logging: principles and applications[M]. Houston: Haliburton Energy Services, 1999.

[19] Thuresson A, Jansson M, Plivelic T S, et al. Temperature response of charged colloidal particles by mixing counterions utilizing Ca^{2+}/Na^{+} montmorillonite as model system[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(14): 7951-7958.

[20] 孙长宇, 陈光进. (氮气+四氢呋喃+水)体系水合物的生长动力学[J]. 石油学报(石油加工), 2005, 21(4): 99-105.
Sun Changyu, Chen Guangjin. The kinetics of hydrate growth for (nitrogen + tetrahydrofuran + water) system[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2005, 21(4): 99-105.

[21] 章海宁, 韩雪, 覃莹瑶, 等. 薄互层页岩油核磁共振测井响应特征——以准噶尔盆地二叠系风城组为例[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(16): 6752-6759.
Zhang Haining, Han Xue, Qin Yingyao, et al. NMR logging response characteristics of thin interbedded shale oil: an example from the permian Fengcheng Formation in the Junggar Basin[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(16): 6752-6759.

[22] 程久辉, 夏轩哲, 张笑寒, 等. 水合物低场核磁共振弛豫响应[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(13): 5444-5450.
Cheng Jiuhui, Xai Xuanzhe, Zhang Xiaohan, et al. Low-field nuclear magnetic resonance relaxation response of hydrates[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(13): 5444-5450.

[23] 李海波, 朱巨依, 郭和坤. 核磁共振 T_2 谱换算孔隙半径分布方法研究[J]. 波谱学杂志, 2008, 25(2): 273-280.
Li Haibo, Zhu Juyi, Guo Hekun. Methods for calculating pore radius distribution in rock from NMR T_2 spectra[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2008, 25(2): 273-280.

[24] Song Y Q, Venkataramanan L, Hürlimann M D, et al. T_1-T_2 correlation spectra obtained using a fast two-dimensional Laplace inversion[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2002, 154(2): 261-268.

[25] Bloembergen N, Purcell E M, Pound R V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption[J]. Physical Review, 1948, 73(7): 679-712.

[26] Korb J P, Hodges M W, Bryant R. Translational diffusion of liquids at surface of microporous materials: new theoretical analysis of field cycling magnetic relaxation measurements[J]. Magnetic Resonance Imaging, 1998, 16(5/6): 575-578.

[27] Tian H H, Wei C F. Characterization and quantification of pore water in clays during drying process with low-field NMR[J]. Water Resources Research, 2020, 56(10): e2020WR027537.