

# 大气氧化致诱黏性土土性异变现象及其机理

张先伟<sup>1, 2</sup>, 孔令伟<sup>1, 2</sup>

(1. 中国科学院武汉岩土力学研究所, 湖北 武汉 430071; 2. 岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071)

**摘要:** 关注了常温、常压、常态的大气环境下黏性土土性发生缓慢异变现象。以湛江黏土为研究对象, 在大气氧化影响下, 土色由青灰色、绿灰色变为淡黄棕、黄棕色; 颗粒团聚程度增强, 塑性、膨胀性、收缩性、灵敏性、结构屈服强度皆有所降低。大气氧化对土性改造使其力学性质有所强化, 但因结构强度的减损对其力学稳定性的影响是长期的, 且潜在危害较大。通过建立结构概化模型讨论了大气氧化致诱黏性土土性异变机理, 大气环境诱发氧化还原环境变化, 水-土-大气间的化学反应与运动影响颗粒间作用力改变, 导致结构单元体联结形式更改进而重塑微观结构形态, 控制土体的稳定性状态。氧化反应促使土中铁离子的化合价升高, 在浓度梯度与土颗粒表面吸附能的作用下发生迁移并伴随着胶体态氧化铁的老化反应向晶质态发展, 由“混铁”变为“包铁”为主的存在形式, 微观结构变为低塑性的、物理接触的、弱结构强度的散凝结构。该研究可为因环境变化引起的地质灾害、工程灾害的预防、控制和治理提供了一定的理论支持。

**关键词:** 湛江黏土; 大气氧化; 游离氧化铁; 微观结构; 土壤胶体

中图分类号: TU441.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2013)12-2192-11

**作者简介:** 张先伟(1982-), 男, 黑龙江龙江人, 博士, 助理研究员, 从事特殊土的力学特性研究。E-mail: xwzhang@whrsm.ac.cn.

## Effect of atmospheric oxidation on variation of physical-mechanical properties of clay and its mechanism

ZHANG Xian-wei<sup>1, 2</sup>, KONG Ling-wei<sup>1, 2</sup>

(1. Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 2. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Wuhan 430071, China)

**Abstract:** The slow variability of the physical-mechanical properties of clay in atmospheric environment with normal temperature, pressure and concentration is studied. By taking the Zhanjiang clay as the research object, the soil color of atmospheric environment changes from blue-gray, green-gray into yellowish brown, brown under impact, and the degree of particle agglomeration is enhanced. Further, the plasticity and expansibility, shrinkage, sensitivity, structural yield pressure are all reduced. Owing to the atmospheric oxidation, the mechanical properties of the clay is strengthened, but its long-term mechanical stability is depressed and the damage is potential since the structural strength is weakened. A generalized structural model for the variability of clay by atmospheric oxidation is established and discussed. The results show that the variation of atmospheric environment leads to change of redox environment, the chemical reaction among water-soil and atmosphere is carried out and moved, and the connection ways of micro-fabric unit are changed. Furthermore, the microstructure is transformed and the stability of mechanical system is affected. Oxidation reaction prompts the valence of the iron ions in the soil to increase, and they migrate along with the aging reaction of colloidal iron oxide to the crystalline state under the concentration gradient and the adsorption energy of soil particle surface. Iron oxide exists in the form of the mixed iron replaced by the coated iron one, and the microstructure becomes flocculation structure with low plasticity, physical contact and weak structural strength. This study may provide a theoretical support for the prevention and control of geological and engineering disasters owing to environmental change.

**Key words:** Zhanjiang clay; atmospheric oxidation; free iron oxide; microstructure; soil colloid

## 0 引言

长久以来, 传统的岩土力学较多关注于机械力学

基金项目: 国家自然科学基金项目(41102200, 51179186)

收稿日期: 2013-04-22

对岩土物性和力学性状的影响, 力学状态的改变是控制影响土性的主要因素, 但只是短期影响; 而忽略了环境因素的长期影响作用 (见图 1), 由于其作用主要在岩土物性上, 它对岩土的力学性质起着决定性和控制性作用。

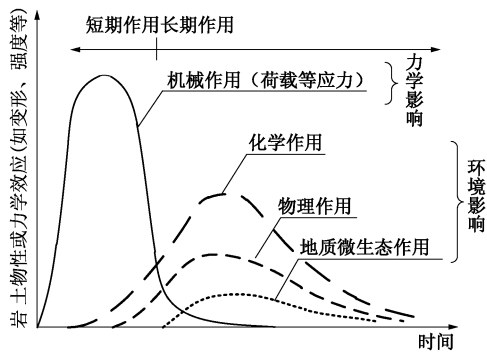


图 1 岩土物性及力学效应相对影响的比较

Fig. 1 Comparison among relative effects on physical and mechanical characteristics of rock and soil

作为建筑材料和地基的土和岩体直接处于大气中, 大气与岩土体之间的水分和能量的交换过程中, 会使其化学组分、矿物成分发生变异, 天然结构形态为适应环境变化发生重组, 甚至破坏, 导致岩土体的工程特性逐渐发生劣变, 强度不断衰减, 从而引发灾难性的工程问题, 如风化、收缩开裂等灾害, 造成生命财产的损失和环境的恶化<sup>[1]</sup>。

位于湛江市霞山区某工地采用分段开挖方式, 下部青灰色黏土为硬塑状态, 用手揉搓感觉土质细腻; 而上部黏土外表面已被氧化为黄褐色, 土质不均匀, 可塑状态, 土体黏聚力下降, 用手揉搓感觉土质粗糙, 大气蒸发导致土体收缩开裂, 伴随雨水入渗, 垂直于沉积方向已经出现明显裂缝, 甚至有半风干的片状土块掉地上, 片状土块外表面普遍有黄棕色斑纹与锈斑, 土体力学性质在大气氧化作用下显著劣化。笔者对该类黏土开展力学试验研究时发现, 地下取出的新鲜土为青灰色或灰绿色, 与大气接触后表皮迅速变为浅黄棕色; 暴露于大气中 1 个月后, 直径 90 mm 的圆柱土样表层氧化成 5 mm 黄棕色晕圈; 3 个月后土样表层出现红棕色锈纹锈斑; 6 个月后土样内部出现体积最大可达 1 cm<sup>3</sup> 的黄褐色的硬质结核, 外部出现鱼鳞状的胶结聚集体。对氧化后黄棕色土样进行物理与力学试验, 惊奇地发现大气氧化土与青灰色新鲜土的物性参数与力学指标存在较大差异。在无任何外力施加、环境温度与湿度基本保持不变的条件下, 土性为什么会发生如此显著的变化? 这引起了笔者的关注。

早在 1967 年, 在 Terzaghi 讲座中 Bjerrum 提到在地质形成历史中受气候影响的黏土与泥质页岩会产生

“膨胀”或“回弹”现象<sup>[2]</sup>。此后, 一些学者开始关注气候对黏性土力学特性的影响, 发现黏性土的裂隙性<sup>[3]</sup>、灵敏度<sup>[4-5]</sup>、力学特性<sup>[5]</sup>、剪切刚度<sup>[6]</sup>、剪切强度<sup>[7]</sup>等诸多方面对气候变化极其敏感, 其中, 大气作为一个隐形诱因是引发多种工程灾害的重要因素。2000 年, 在 Glossop 讲座中 Chandler 特别指出大气影响是土的地质沉积循环中的一个重要环节, 他以 London 黏土为例, 指出大气环境影响下最普遍的现象就是灰色土氧化变为褐色土<sup>[4]</sup>。以往的研究推动了考虑环境因素影响的岩土力学特性的试验与理论研究工作, 然而, 由于该研究方向涉及包括岩土力学与土壤化学及地球化学的交叉学科, 使得目前对大气环境诱致土性发生变异的本质, 特别是细微观机制的认识并不深刻, 描述的仅是个别因素和孤立作用的影响, 给出的结论大多是定性的与半定量的, 而且, 由于不同沉积条件形成的土在物质成分与初始结构以及地质环境存在较大差异, 导致最终结果很难形成统一的学说。

本文以湛江黏土为研究对象, 对比分析新鲜土与大气氧化后土在物理与力学特性的异同, 研究土体与大气相互作用过程、规律对土体变形、强度等力学性质作用机理, 从土化学角度研究土中物质的化学运动形式及其影响, 建立与微观结构形态演化的敏感性与相关性并给与机理解释。该研究为因环境变化引起的地质灾害、工程灾害的预防、控制和治理提供了一定的理论支持。

## 1 试验土样与试验方法

### 1.1 试验土样

试样取自广东省湛江市霞山区南柳河东南侧, 距入海口约 2 km 处 (地理坐标为 110° 22'55"N, 21° 09'02"E), 场地原始地貌为内海漫滩。利用液压回转式钻机和直径 100 mm, 长 500 mm 的敞口薄壁取土器, 采用快速静压、低速拔起的方法取样, 运输途中尽可能避免扰动, 土样存于湿润的地下室中。试样为 14.0~16.0 m 的第四系下更新统湛江组海陆交互相沉积黏性土, 文中简称湛江黏土。

### 1.2 试样制备方法与试验方法

大气氧化土的制备方法是, 将原状土样放在多孔的 PVC 管中, 存放在温度为 20℃±5℃, 湿润的地下室内与空气接触缓慢氧化, 定期用喷雾器向土样表面喷洒蒸馏水尽可能的保持天然含水率。大气氧化 180 d 后取用刀片刮去外表皮的锈纹锈斑, 取均质的黄棕色土作为大气氧化土进行试验。

试验土样的物理、力学试验参考土工试验规程 (SL237—1999)<sup>[9]</sup>。颗粒分析试验中采用 3 种处理方

式：不添加任何分散剂，添加 NaOH 溶液（按 30g 土样，加 0.5 mol/L NaOH 溶液 20 mL），添加 NaOH 溶液并用超声波细胞粉碎机振动 15 min<sup>[10]</sup>。试验结果见表 1, 2。

选取的邻啡罗啉比色法可分别测定土中的 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup><sup>[11]</sup>，不加还原剂（盐酸羟胺）时测定 Fe<sup>2+</sup>，加还原剂时测定 Fe<sup>2+</sup>+ Fe<sup>3+</sup>，即得土壤中全铁含量，又可通过差减法计算出 Fe<sup>3+</sup>含量。

土的 pH 的测定采用电位法<sup>[9]</sup>；有机质的测定采用重铬酸钾 - 硫酸消化法<sup>[9]</sup>；阳离子交换量采用乙酸铵 pH7.0 交换法<sup>[9]</sup>；易溶盐含量的测定采用电导法<sup>[9]</sup>；中溶盐（主要指碳酸钙）采用气量法<sup>[9]</sup>；难溶盐含量的测定采用水浸提 - 电导法<sup>[11]</sup>；总比表面积的测定采用乙二醇乙醚吸附法，即 EGME 法；外表面积利用 NOVA1000e 孔径分布测量仪用氮气体吸附 BET 法测得；氧化还原电位利用 FJA-4 型氧化还原去极化法自

动测定仪测得；ZETA 电位由 zeta potential analyzer 测得。

利用 DCB 法提取土中的游离氧化铁、铝，游离氧化铁采用邻啡罗啉比色法测定，游离氧化铝采用铝试剂光度法测定；游离二氧化硅利用热碱溶提取，以硅钼蓝光度法测定；无定形氧化铁利用酸性草酸铵缓冲液提取，用邻啡罗啉比色法测定；络合铁利用 pH=8.5 的焦磷酸钠溶液提取，用邻啡罗啉比色法测定<sup>[9-11]</sup>。湛江黏土的化学试验结果见表 3。

用 D8 Advance X-射线衍射仪对土中矿物进行定性与定量分析，结果见表 4；扫描电镜与压汞试验试样采用液氮真空冷冻升华干燥法制样，用 Quanta 250 扫描电子显微镜进行微观结构拍照，同时进行元素能谱测试，即 SEM-EDS 联合分析；用 Poremaster 33 高压孔隙结构仪进行压汞试验，获得孔径分布曲线。

表 1 湛江黏土与氧化土的物理性质平均值指标

Table 1 Average values of physical indexes of Zhanjiang natural clay

土样	含水率	密度	干密度	比重	孔隙比	液限	塑限	饱和度	液性指数	塑性指数	活动度 $A_d$	附着力 $F/kPa$
	$w/\%$	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	$\rho_d/(g\cdot cm^{-3})$	$G_s$	$e$	$w_L/\%$	$w_p/\%$	$S_r/\%$	$I_L$	$I_p$		
原状土	50.04	1.67	1.092	2.682	1.428	64.26	32.25	96.69	0.56	32.01	0.82	122.36
氧化土	48.00	1.70	1.148	2.722	1.370	51.70	30.95	95.33	0.82	20.75	0.68	75.66

土样	渗透系数 $K\times 10^{-8}$ $/(cm\cdot s^{-1})$	自由膨胀率 $\delta_{ef}/\%$	无荷膨胀率 $\delta_{2}/\%$	50 kPa 膨胀率 $\delta_{cp}/\%$	缩限 $w_s$ $/\%$	线缩率 $\delta_s/\%$	收缩系数 $c_{sl}$	颗粒组成/ $\%$				细黏粒含量(粒径 $<0.2\ \mu m$ )/ $\%$
								$>0.05$ /mm	$0.005\sim 0.05$ /mm	$0.002\sim$ $0.005$ /mm	$<0.002$ /mm	
原状土	7.33	47	2.1	0.3	15.5	14.465	0.604	1.7	27.4	31.7	39.2	8.74
氧化土	11.06	35	—	—	15.0	13.510	0.543	8.2	39.9	21.4	30.5	2.36

表 2 湛江黏土与氧化土的力学性质平均值指标

Table 2 Average values of mechanical indexes of Zhanjiang clay and oxidized clay

土样	标贯击数	结构屈服应力 $\sigma_k/kPa$	压缩系数 $a_{1-2}/(MPa^{-1})$	无侧限抗压强度 $q_u/kPa$	灵敏度 $S_t$	直接剪切强度(慢速)				三轴固结不排水剪切强度			
						$c_d$ /kPa	$\phi_d$ / $^\circ$	$c_r$ /kPa	$\phi_r$ / $^\circ$	$c_{cu}$ /kPa	$\phi_{cu}$ / $^\circ$	$c'_{cu}$ /kPa	$\phi'_{cu}$ / $^\circ$
原状土	15	500	0.27	175	7.0	56.543	10.07	12.727	11.13	67.2	10.20	75.60	12.86
氧化土	—	400	0.36	183.95	4.78	—	—	—	—	—	—	—	—

表 3 湛江黏土与氧化土的黏土物质化学成分

Table 3 Chemical compositions of Zhanjiang clay and oxidized clay

土样	相对含量 $\omega(B)/\%$										烧失量/ $\%$	合计/ $\%$
	SiO <sub>2</sub>	TFe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
原状土	60.13	6.22	18.36	0.85	0.09	0.52	1.43	0.56	2.59	极微量	9.22	99.97
氧化土	60.50	7.64	17.98	1.25	0.12	0.36	1.63	0.60	2.23	极微量	8.69	99.96

土样	pH 值	有机质/ $\%$	阳离子交换量 (CEC)meq/100g	易溶盐 / $\%$	中溶盐 / $\%$	难溶盐 / $\%$	总表面积 / $(m^2\cdot g^{-1})$	外表面积 / $(m^2\cdot g^{-1})$
原状土	6.5	0.52	20.44	0.48	0.07	0.07	138.0	41.359
氧化土	6.8	0.45	12.52	0.23	0.05	0.08	58.0	20.862

表 4 矿物物相定量分析结果(全土)\*  
Table 4 Results of quantitative analysis of material phase

土样	Qtz	Ill	Mnt	Kln	Chl-Srp	Kfs	Mn-Cal	Py	Hem
原状土	41.91	18.06	8.17	15.30	5.10	4.04	0.77	3.62	3.02
氧化土	39.63	20.36	10.32	18.36	1.04	3.91	—	2.02	4.36

\*注: Qtz:石英、Ill:伊利石、Mnt:蒙脱石、Kln:高岭石、Chl-Srp:绿泥石-蛇纹石、Kfs:钾长石、Mn-Cal:锰方解石、Py:黄铁矿、Hem:赤铁矿。

## 2 大气氧化对土物理特性影响分析

湛江黏土中粒径小于 0.005 mm 的黏粒超过 70%，天然孔隙比较高，灵敏度接近 7。天然状态下的原状土无侧限抗压强度可达 175 kPa，结构屈服压力平均值为 500 kPa，压缩系数  $a_{1-2}$  低至  $0.27 \text{ MPa}^{-1}$ ，抗剪强度较高，原状土三轴 CU 剪切的  $c_{cu}=67.2 \text{ kPa}$ ， $\varphi_{cu}=10.20^\circ$ 。该土在结构破坏前后力学性质差异显著，应力水平超过结构屈服应力后，力学性能迅速劣化。由此可见，湛江黏土具有不良物理性质和良好力学特性指标的异常组合，是一种高灵敏性的强胶结结构性黏性土<sup>[12-13]</sup>。

### 2.1 大气氧化对土的颜色影响分析

黏性土大气氧化后最显著表现是颜色发生变化，对照门塞尔标准土壤色卡查得不同状态下土的颜色(表 5)。湛江黏土随埋深增大，含水率减小，黏粒成分增多，土色略有差别，氧化后土色由青灰色、绿灰色变为淡黄棕、黄棕色。为验证引起土色改变的主要因素，用一根铁钉插入土块后拔出，使土块中形成与外界大气联通的通道，180 d 后对土块切片，用显微镜观察氧化区域，发现青灰色土体的孔洞周围已经形成宽 0.3 cm 的黄棕色铁染环晕，环晕中部分区域有轻微胶结块形成，由此，可初步证明土的颜色变化是大气氧化所引起的。

表 5 不同状态下湛江黏土的颜色

Table 5 Colors of Zhanjiang clay in different states

土样	埋深/m	门塞尔土色	颜色名称
天然含水率状态下的新鲜土	9~16	10BG4/1	青灰色
接近天然含水率状态下的大气氧化土	28~32	10G6/1	绿灰
氧化土的锈纹锈斑	9~16	10YR7/6	淡黄棕
原状土的干燥土	28~32	10YR5/8	黄棕
氧化后的干燥土	9~16	5YR5/4	紫棕
	28~32	10R3/4	暗红
	9~16	5Y7/1	灰白
	28~32	2.5Y7/3	淡灰黄

### 2.2 大气氧化对土的颗粒成分影响分析

从天然土与氧化土的颗粒分析结果(表 1 与图 2)可知，受分散剂影响，加入分散剂后黏粒(粒径  $d=0.002\sim 0.005 \text{ mm}$ )和胶粒含量( $d<0.002 \text{ mm}$ )含量由 60.8% 上升至 70.9%，说明原状土中存在的化学胶

结使一些黏粒与粉粒或黏粒与黏粒结合形成具有一定抗水性的“假粉粒”。大气氧化后，以粒径  $d=0.008 \text{ mm}$  为界， $d>0.008 \text{ mm}$  的粉粒与砂粒较天然土组分含量略有增大， $d<0.008 \text{ mm}$  的小粉粒、黏粒与胶粒含量明显减少，说明氧化过程对土颗粒成分的影响主要表现为胶粒与胶粒重新胶黏为黏粒，或胶粒与黏粒的重新聚集形成的大黏粒和小粉粒。经 NaOH 溶液分散后，氧化土的黏粒与胶粒含量有所提高，但在此基础上加入超声波分散对其颗粒构成并未有太大影响，说明物理分散无法破坏颗粒间氧化过程中生成的水稳性强的胶聚体，大气氧化对土性的改变不是简单蒸发干缩引起的。即使经过化学分散与物理分散，氧化土的颗分曲线仍无法原状土颗分曲线重合，即大气氧化对于土体颗粒成分的影响是不可逆的。

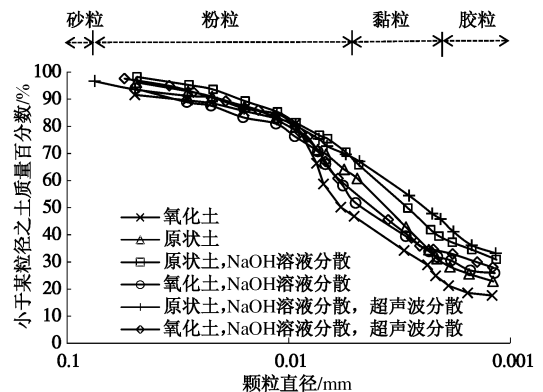


图 2 天然土与氧化土颗粒分布曲线

Fig. 2 Grain-size distribution curves of natural clay and oxidized clay

为进一步评价氧化对土颗粒团聚性与分散性的影响，定义土颗粒的分散系数  $F$  与团聚度  $T$ ：

$$F (\%) = \frac{a}{b} \times 100 \quad (1)$$

$$T (\%) = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (2)$$

式中  $a$  为不加分散处理的  $d<0.002 \text{ mm}$  粒级含量(%)； $b$  为加分散处理的  $d<0.002 \text{ mm}$  粒级含量(%)； $A$  为不加分散处理的  $d<0.005 \text{ mm}$  粒级含量(%)； $B$  为加分散处理的  $d<0.005 \text{ mm}$  粒级含量(%)。

天然土与氧化土的颗粒团聚度分别为 0.258，0.098，说明氧化后土颗粒的团聚程度明显提高；天然

土与氧化土的分散系数分别为 0.768, 0.748, 分散系数表征土的微团聚体在水中被破坏的程度, 说明虽然氧化后土体的胶结聚集程度增强, 但水稳定并未有较大增强趋势。

### 2.3 大气氧化对土的物理特性影响分析

由于实施保水措施, 氧化后土的含水率  $w$  仅减小 4%, 由于颗粒发生凝聚, 胶结程度加强导致  $\rho_d$ ,  $G_s$  增大,  $e$  明显减小,  $w_L$ ,  $w_p$ ,  $I_p$  等塑性指标明显降低。氧化后土的  $A_d$  从原状土的 0.82 减小至 0.68, 表明氧化土中黏土矿物吸附结合水的能力减弱, 且黏粒成分减小, 颗粒比表面积减小, 致使其对金属材料的附着能力也明显减弱。大气氧化过程对湛江黏土的膨胀性与收缩性有一定的抑制作用, 表现为氧化后土的  $\delta_{eF}$ ,  $w_s$ ,  $\delta_s$ ,  $c_{sl}$  都所有降低 (见图 3)。

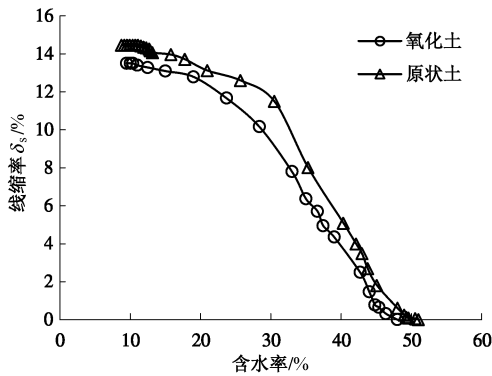


图 3 湛江黏土的收缩曲线

Fig. 3 Curves of contraction tests on Zhanjiang clay

### 2.4 大气氧化对土的力学性质影响分析

从原状土与氧化土重塑土的反复直剪试验结果 (图 4) 分析可知, 大气氧化使颗粒间的联结强度有所提高, 同时分散度降低导致液塑限降低的同时, 摩擦强度也提高, 表现为图 4 中氧化土重塑样的抗剪强度无论是峰值还是残余强度都比新鲜土重塑样高一些。

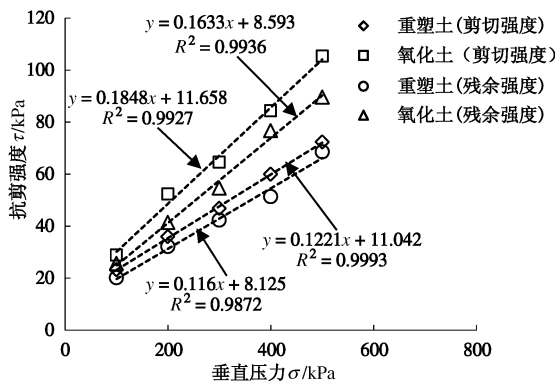


图 4 湛江黏土反复直剪试验结果曲线

Fig. 4 Curves of repeated direct shear tests

比较原状土与氧化土无侧限抗压强度同样可以得

到 (见图 5), 氧化后土的  $q_u$  有所增大, 氧化土重塑样的  $q_u$  是新鲜土重塑样的约 1.5 倍。另一方面, 原状土的无侧限抗压强度曲线呈强烈的应变软化型, 而氧化土呈弱应变软化型, 破坏剪应力对应的应变超过 5%, 氧化后土的灵敏度明显减小, 这说明大气氧化引起的土中凝聚体增多, 粒径增大, 孔隙比减小, 力学强度有所增强的同时, 但因颗粒重排、结构变化导致土的结构特性明显减弱。此现象在压缩曲线中也可观察到, 在高固结压力下土的压缩程度明显降低, 表现在图 6 中, 当  $\sigma_v > 1000$  kPa 时, 无论氧化土或氧化土重塑样都比原状土或原状土重塑样的变形量明显小一些。

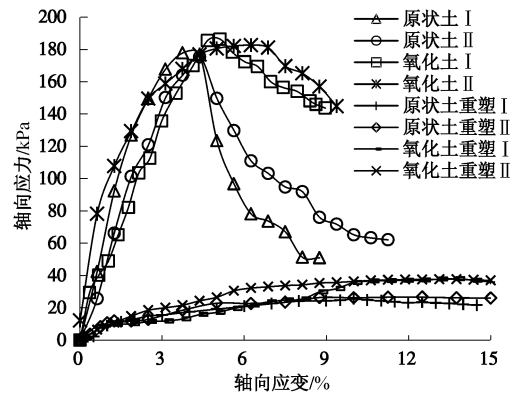


图 5 无侧限抗压强度试验曲线

Fig. 5 Curves of unconfined compression strength tests

虽然大颗粒含量的增大导致氧化土的压缩系数明显减小, 但氧化过程对土体结构强度有明显的减损影响, 氧化土的结构屈服压力从原状土的 500 kPa 降至 400 kPa, 减小了 20%。同时, 在较小压力 ( $\sigma_v < 200$  kPa) 下, 氧化土的变形量略大于原状土, 其压缩系数  $a_{1-2}$  亦略大于原状土的  $a_{1-2}$ 。

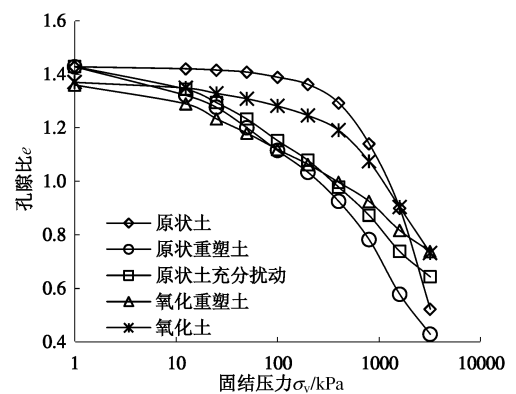


图 6 湛江黏土的压缩曲线

Fig. 6 Compression curves of Zhanjiang clay

需要指出的是, 无侧限抗压强度试验采用氧化土试样尺寸为直径 50 mm, 高 100 mm, 氧化 180 d 后并不能使土样完全氧化, 表层至内只有 5 mm 的黄棕色

氧化土, 可以推测若试样全部氧化, 原状土与氧化土的力学特性差异会更明显。

### 3 大气氧化致诱黏性土土性异变机理

自然界的土体环境一般处在常温、常压、常态(浓度基本不变)的大气环境中, 土的物质成分是决定其物性的重要因素, 而其物性、强度、稳定性又受结构控制, 特别是颗粒、颗粒集合体与集合体间的粒间联结。因此, 笔者从微观结构变化以及水-土-大气的化学作用来对机理分析。

#### 3.1 大气氧化环境下湛江黏土的物质成分变化

湛江黏土的 X 射线衍射矿物分析结果见表 4, 该土黏土矿物主要是伊利石、高岭石、蒙脱石和少量的绿泥石—蛇纹石混层, 占全土的 46.63%, 一定量的绿泥石与蛇纹石矿物可能是引起土色显绿色的一个原因。大气氧化后, 矿物组成基本保持不变; 绿泥石—蛇纹石混层含量减小, 其他黏土矿物含量略有增加, 而原生矿物含量普遍有所减小; 黄铁矿含量减小, 而赤铁矿含量增大。从 X 射线衍射图谱(图 7)中可以看到, 氧化后并未出现矿物衍射峰消失或转移现象, 仅是出现衍射峰强度的变化, 如 4.26 Å, 3.34 Å 的石英衍射峰相对减弱, 一些黏土矿物衍射峰(如 10.0 Å 的伊利石、7.2 Å 的高岭石、5.0 Å 的蒙脱石)相对增强, 氧化后土的 2.70 Å 的赤铁矿衍射峰较原状土明显增强。

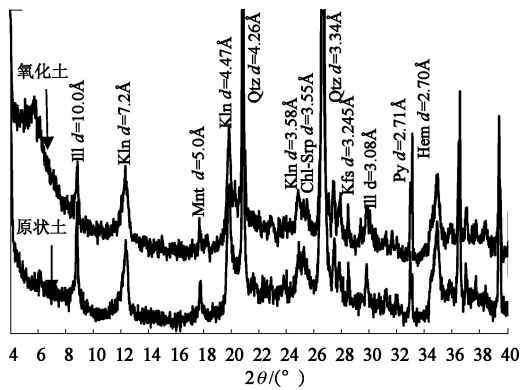


图 7 湛江黏土 X 射线衍射图谱

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Zhanjiang clay

为了更直观地观察矿物元素分布的空间状况, 对氧化前后土样进行 SEM-EDS 联合测试。能谱测试时先放大倍数寻找土的典型断面, 分析采集整体区域元素, 然后在原状土中寻找结构单元接触点较多的微区以及氧化土中胶结块较多的微区, 扩大倍数采集。这种分区测试方法主要是对决定结构形态的结构单元接触点的胶结物进行元素微区定量与元素分布状态进行分析。测试结果如图 8 与表 6 所示(测试前经过

Au-Pd 合金镀膜, 结果显示的 Au、Pd 并不是土中成分)。能谱分析结果与 X 衍射矿物成分测试结果基本吻合, 原状土的微区较整体区域的 Fe 含量明显增大, Al 含量略有增大, Si 含量有所减小, 说明 Fe 与 Al 元素是结构接触处胶体联结的主要成分。氧化后, 土中 Fe、Al 含量明显增大, Si 含量减小, I 区与 II 区中各组分含量差异不明显, 说明晶质铁在胶结聚集体外表面均匀分布。增多的铁一部分来自土中孔隙水所溶解的铁离子转变老化而来, 另一部分则由土中本身的无定形的氧化铁老化而来。

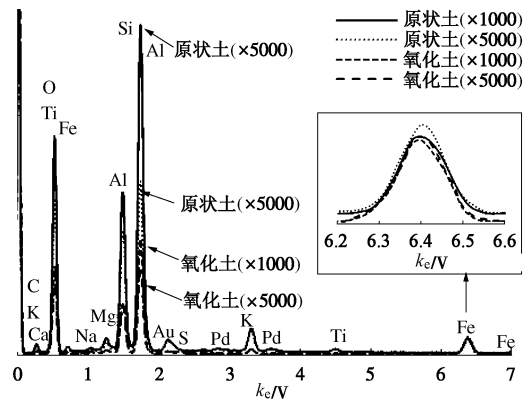


图 8 湛江原状土与氧化土 EDS 图谱

Fig. 8 The EDS spectra of Zhanjiang natural clay and oxidized clay

表 6 湛江原状土与氧化土微区成分能谱分析结果

Table 6 Results of EDS tests on Zhanjiang natural clay and oxidized clay

元素	原状土				氧化土			
	重量百分比/% ×1000	重量百分比/% ×5000	原子百分比/% ×1000	原子百分比/% ×5000	重量百分比/% ×1000	重量百分比/% ×5000	原子百分比/% ×1000	原子百分比/% ×5000
C	0	0	0	0	3.07	0	5.3	0
O	57.17	53.27	72.55	70.64	51.33	51.33	66.51	69.66
Na	0.49	0.56	0.42	0.52	0.21	0	0.19	0
Mg	0.49	0.76	0.4	0.66	0.69	0.88	0.59	0.79
Al	8.56	10.38	6.44	8.16	11.54	11.75	8.87	9.46
Si	22.86	19.22	16.52	14.52	18.25	18.03	13.47	13.94
S	0.52	0	0.31	0	0	0	0	0
K	2.27	2.92	1.16	1.58	2.51	2.75	1.33	1.53
Ca	0.15	0	0.1	0	0	0	0	0
Ti	0.31	0.9	0.3	0.4	0.48	0.87	0.21	0.39
Fe	4.06	7.89	1.47	3.0	8.58	8.96	3.18	3.48
Pd	0.65	0.83	0.1	0.17	0	1.8	0	0.37
Au	2.46	3.26	0.24	0.35	3.34	3.53	0.35	0.39

#### 3.2 大气氧化环境下湛江黏土的微观结构变化

图 9 所示的 SEM 图片显示湛江原状黏土含有大量黏土矿物聚集, 高倍放大倍数下可看到片状单元颗粒由一些片层单片的堆叠而成。湛江黏土的结构单元实际上是以许多单片堆叠而成的片堆颗粒单元, 粒状碎屑矿物和少量单片黏土矿物颗粒构成, 而扁平状的片堆以及单片间又以边一面、边一边为主, 少量面一面接触的形式构成定向性无序的开放式絮凝结构, 这使得湛江黏土在具有较大孔隙比的同时具有强灵敏性, 一旦外力超过土粒间力土体会发生脆性破坏。

大气氧化后土的微观结构表现变为低塑性的凝聚结构,团聚体尺寸大小不一,直径最大可达 50  $\mu\text{m}$ ,高倍放大倍数下(见图 9 (d))可看到这些团聚体是由单片或片堆在胶结物质作用下紧密地包裹组成的不规则的椭球形颗粒。湛江黏土微观结构联结主要是黏粒的胶质联结,而氧化后土体微观结构多为接触联结,甚至出现点一面联结,构成十分松散的骨架,使得氧化土在外力作用下会有压密过程,但很少出现原状土那样的脆性破坏,同时强胶结的团聚体相当于增加了土中的粉粒含量,粒团抵抗外力作用增强,相对于原状土,氧化土的孔隙比在较高固结压力下仍呈现较高值。由此看来,大气氧化作用在诱发土颗粒产生絮凝效果的同时伴随驱使大团粒的分散作用,虽然氧化土的结构单元体本身胶结程度高,粒团活性弱,牢固性强,不易被破坏,但单元体与单元体间联结强度较低,整体结构表现为结构特性、稳定性以及水稳性皆较差。

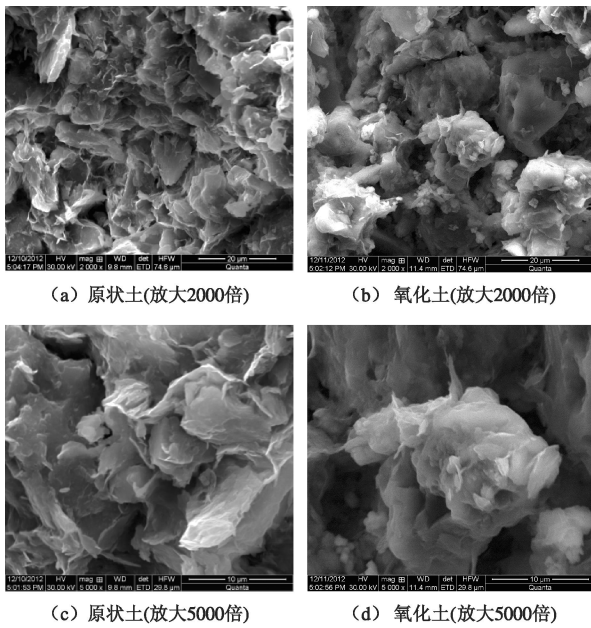
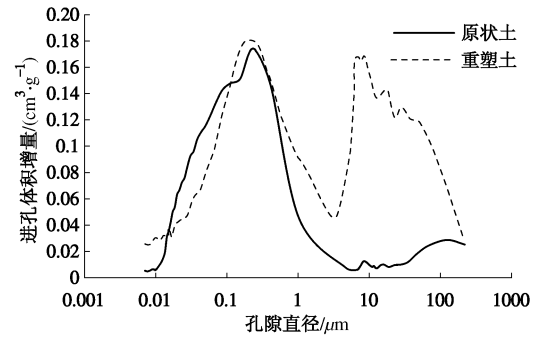


图 9 原状土与氧化土的电镜照片

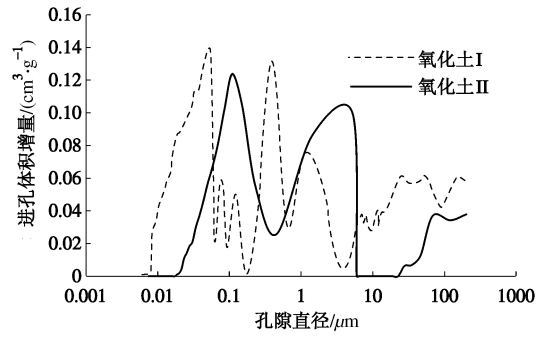
Fig. 9 SEM photos of Zhanjiang natural clay and oxidized clay

### 3.3 大气氧化环境下湛江黏土的孔隙变化

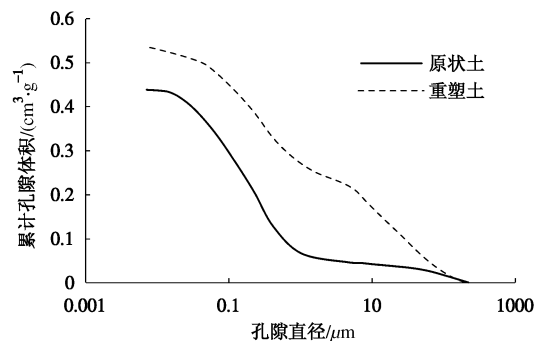
为了进一步定性确定氧化过程对土的孔隙空间体积大小和入口孔径分布特征影响,进行了压汞试验。湛江黏土孔径分布在 1.0~0.1  $\mu\text{m}$  的孔隙组占有绝对优势,这一区间的孔隙体积占总孔隙体积的 50%左右,  $d < 0.1 \mu\text{m}$  的孔隙组为体积占总孔隙体积的 35%左右。比较图 10 (c)、10 (d) 以及表 7 发现,大气氧化后孔隙总体积并未有明显降低,但孔隙体积与尺寸分布变化明显,氧化后土的孔隙分布曲线由原状土的单峰分布变为双峰或三峰分布,孔径  $d < 1 \mu\text{m}$  的孔隙体积明显减小,而  $d > 10 \mu\text{m}$  与  $1 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$  的孔径组的体积明显增大。



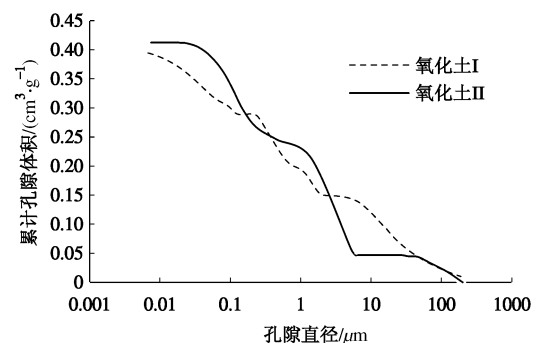
(a) 原状土与重塑土孔径分布



(b) 氧化土孔径分布



(c) 原状土与重塑土累计孔隙体积



(d) 氧化土累计孔隙体积

图 10 原状土与氧化土的孔径分布曲线

Fig. 10 Pore-size distribution curves of Zhanjiang natural clay and oxidized clay

用手反复揉搓破坏土的结构强度获得重塑土,对其进行压汞试验所得结果如图 10 (a)、10 (c)、表 7 所示,结果表明氧化土的孔径分布、孔隙体积分布与重塑土非常相似,由此可以看出大气氧化对土体结构具有严重的破损影响。

表 7 原状土、重塑土、氧化土孔隙分布

Table 7 Pore size and volume distribution of Zhanjiang natural clay and oxidized clay and reconstituted clay

土样	总孔隙体积 (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔隙体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) (孔隙组体积占总孔隙体积百分含量/%)			
		<i>d</i> >10μm 1 μm< <i>d</i> <10 μm 0.1 μm< <i>d</i> <1 μm <i>d</i> <0.1 μm			
原状土	0.4386	0.0424 (9.67)	0.0244 (5.56)	0.2168 (49.43)	0.155 (35.34)
重塑土	0.5341	0.168 (31.45)	0.0996 (18.65)	0.1968 (36.85)	0.0697 (13.05)
氧化土 I	0.3944	0.116 (29.41)	0.076 (19.27)	0.1112 (28.2)	0.0912 (23.12)
氧化土 II	0.4122	0.047 (11.4)	0.173 (41.97)	0.1108 (26.88)	0.0814 (19.75)

3.4 大气氧化环境下湛江黏土的化学成分变化

湛江黏土沉积环境与海洋有关, 但易溶盐、中溶盐、难溶盐含量皆较低, 有机质含量仅为 0.521%。阳离子交换量达到 22.44 meq/100 g, 氧化后最明显的表现是阳离子交换量减至 12.52 meq/100 g。结合表 3 的土化学分析与表 6 的能谱分析可知, 大气氧化后除铁成分明显增加, 铝有所增加外, 其土壤元素并未有较大改变。这是因为, 一般外部环境激发的作用力远小于矿物颗粒内部结晶力<sup>[18]</sup>。在大气氧化这种缓慢环境变异过程中, 土体的破坏在为破坏或未完全破坏矿物晶格时, 其结构强度已耗尽, 因此, 大气氧化引起的土性异变并不是土的矿物成分本身所引起, 颗粒间的联结结构对土性变化的贡献才是最大的。

游离氧化物是黏土黏粒中的次要矿物成分, 但却是结构体的重要胶结物质, 具有较高的活性, 易随环境条件变化而转变<sup>[14]</sup>。从表 8 中可见, 湛江黏土中游离氧化硅、铝含量不高, 但游离氧化铁含量高达 4.96%, 且多以无定形游离氧化铁方式存在。大气氧化后, 无定形氧化铁脱水老化成弱晶态、准晶态, 向晶态氧化铁发展, 造成氧化铁的游离度、活化度皆明显降低。

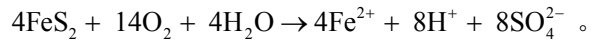
表 8 湛江原状土与氧化土的氧化物含量

Table 8 Oxygenate contents of Zhanjiang natural clay and oxidized clay

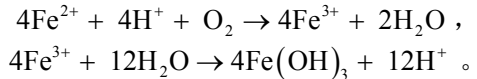
土样	游离氧化	游离氧化	游离氧	无定形	络合铁	游离度	活化度
	硅/%	铝/%	化铁/%	铁/%	/%	/%	
原状土	1.92	0.85	4.96	4.02	0.55	79.74	0.81
氧化土	1.46	0.55	2.74	0.98	0.306	35.86	0.36

湛江黏土处于近海沉积环境, 李学刚等<sup>[15]</sup>曾根据海洋沉积物的 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>判断氧化还原环境分区, 湛江黏土中的铁主要以 Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>共存方式存在(表 9), Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup><1, 沉积环境为还原区, 张际标等<sup>[16]</sup>的研究也表明湛江港湾表层底质总体上为还原环境。亚铁离子在溶液中呈浅绿色, 大量的 Fe<sup>2+</sup>存在也是湛江黏土含有大量的铁却显绿色的另一个原因。大气氧化诱导

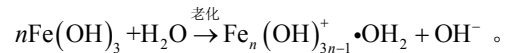
土中的 Fe<sup>2+</sup>向 Fe<sup>3+</sup>转化, 在大气氧化环境缓慢作用下, 湛江黏土中因铁的引起的氧化反应一般可能有如下几种方式。土中的黄铁矿在富氧条件下生成 Fe<sup>2+</sup>, 即



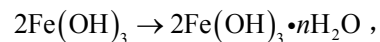
生成的 Fe<sup>2+</sup>以及土溶液中的 Fe<sup>2+</sup>在酸性条件下氧化生成 Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体, 即



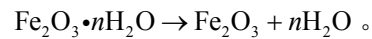
Fe(OH)<sub>3</sub> 发生老化, 减小表面的羟基数量, 提高体系的 pH 值, 即



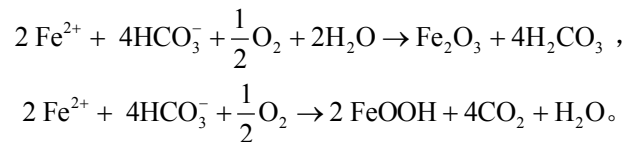
进一步老化成褐铁矿 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O), 即



褐铁矿脱水, 在干燥环境下, 变成赤铁矿, 即



还可能发生 Fe<sup>2+</sup>矿物受 CO<sub>2</sub> 或体系产生的酸的侵袭而释放出 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>再受可溶氧的氧化, 生成赤铁矿或针铁矿。如



以上化学式也反映出土的氧化过程非常复杂, 氧化现象受大气浓度、湿度、土壤酸碱度以及温度等影响。湛江黏土氧化土中可能含有多种形式的氧化铁, 由于含赤铁矿的土显红色, 含针铁矿的土显黄色、含褐铁矿的土显黄褐色, 造成氧化后的湛江黏土色变为黄棕色。

表 9 湛江原状土与氧化土活性铁含量及氧化还原电位

Table 9 Active iron contents and redox potentials of Zhanjiang natural clay and oxidized clay

土样编号	Fe <sup>3+</sup> (mg·g <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (mg·g <sup>-1</sup> )	Fe <sup>3+</sup> +Fe <sup>2+</sup> (mg·g <sup>-1</sup> )	Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	E <sub>h</sub> /mV
原状土 I	26.75	33.45	60.2	0.80	86
原状土 II	28.74	35.46	64.2	0.81	98
氧化土 I	59.92	15.96	75.88	3.75	196
氧化土 II	59.99	16.96	76.95	3.54	176

3.5 大气氧化环境下湛江黏土的电化学分析

氧化还原电位 E<sub>h</sub> 是用来表征土壤氧化还原特性的最基本参数。从表 9 可知, 湛江原状土的 E<sub>h</sub>=86~98 mV, 据此断定为该土具弱还原性, 这与根据 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>判断的氧化还原沉积环境基本相符。大气氧化后部分 Fe<sup>2+</sup> 被氧化成 Fe<sup>3+</sup>, 氧化还原电位升至 176~196 mV, 接近弱氧化性, 同时 pH 值有所上升。

湛江黏土的 pH 平均值为 6.5, 该值小于游离氧化物的 pH<sub>e</sub>≈7.1, 在酸性环境下, 游离氧化物带正电荷, 与带负电荷的黏土矿物相互吸引, 增强土的胶结强度。



同时，酸性介质溶液还可以使土粒扩散双电层受到压抑有利于凝聚，且还可以利用其带正电的边、角与带负电的基面的静电吸引而加强联结力。

ZETA 电位（动电电位）是胶体双电层滑动面上的电位，它与胶体颗粒表面的电荷状况密切相关。从 ZETA 电位测试结果（图 11）来看，湛江黏土在所测 pH 范围内为负值，说明黏土颗粒表面带净负电荷，且随着 pH 升高基本呈线性下降。大气氧化后土中的氧化铁由原状土的“混铁”变为“包铁”为主的存在形式，在这种条件下，一方面氧化铁通过物理掩蔽使黏土颗粒表面负电荷减小；另一方面，包被在黏土颗粒表面的氧化铁的表面双电层的扩散层仍会与其相邻的黏土颗粒表面双电层的扩散层发生重叠，使其表面有效负电荷降低，混合体系的 ZETA 电位向正值方向移动，最终导致土中阳离子交换量的减少。

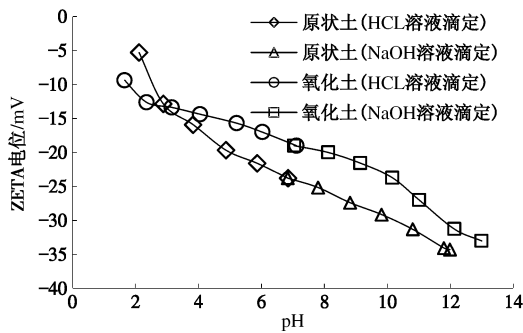


图 11 原状土与氧化土的 pH-ZETA 电位图

Fig. 11 ZETA potentials of Zhanjiang natural clay and oxidized clay as a function of pH

### 3.6 湛江黏土大气氧化过程的结构概化模型

游离氧化铁存在形式的转化趋势可总结为离子态→非晶质→弱晶质→晶质。在常温状态下，在数月甚至数年里土中氧化铁并不能完全转化为晶质的赤铁矿，大气氧化影响更多的是游离氧化铁的老化现象所引起。鉴于游离氧化铁对土中胶结联结的作用影响，笔者提出一个湛江黏土的大气氧化过程结构概化模型来解释大气氧化致诱土性异变机理。

如图 12 所示，根据微观结构测试与化学分析结果设想湛江黏土中游离氧化铁的分布特征是<sup>[17]</sup>，晶态物

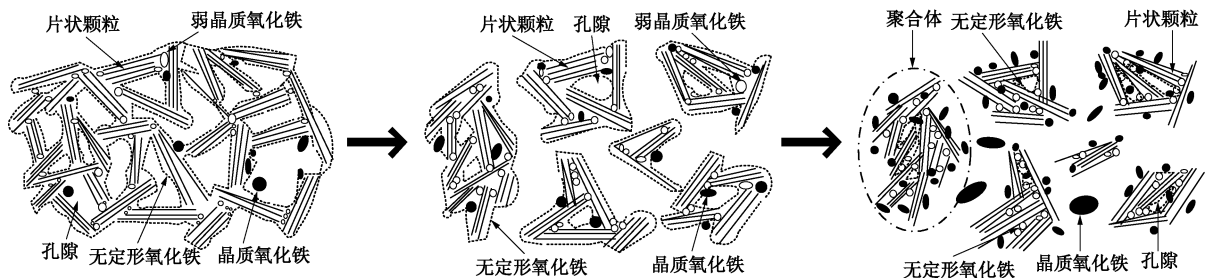


图 12 大气氧化影响的土的微观组构变化示意图

Fig. 12 Change of micro fabric of clay by atmospheric oxidation

质主要以聚集态集中分布在大孔隙周围，弱晶态物质则以“桥接”的形式集中于结构单元接触处，无定形物质以“包膜”的形式包裹于结构单元或基本颗粒单元外表面，也可能填充于颗粒联接处。天然土处于还原环境，当其暴露于大气中氧化还原环境发生改变，原有的水-土之间的化学组分间的平衡遭到破坏，水-土-电解质之间的平衡瓦解，双电层以及结合水膜通过其厚薄变化影响粒间作用力变化。一方面，土中具有大比表面积的有机质氧化分解和铁胶体的开始老化减少导致土的表面能大幅度下降，结合水含量减小；另一方面，水溶  $Fe^{2+}$  迅速被氧化成难溶的胶体状  $Fe^{3+}$  的无定形氧化物，阳离子价态升高，结合水层变薄。同时，土中的黏土矿物如黄铁矿中  $Fe^{2+}$  析出，土壤溶液中的  $Fe^{2+}$  增加会导致双电层变薄。这些反应都会使土颗粒间静电斥力减弱，引力增强，进而导致片状单片和联结力弱的片堆位置调整、靠近、聚集，粒径变大。

一般而言，土溶液中低价铁的氧化速度要快于土颗粒，这是因为土中  $Fe^{2+}$  很多是被吸附在矿物颗粒上，受负电荷的屏蔽，不易迅速反应<sup>[24]</sup>。土溶液和土颗粒间存在着  $Fe^{2+}$  与  $Fe^{3+}$  的 2 个浓度梯度，在浓度梯度与土颗粒表面吸附能的作用下， $Fe^{3+}$  向土颗粒聚集，伴随着胶体老化过程使聚集体粒径越来越大。而  $Fe^{2+}$  有向土溶液扩散的趋势，并被逐步氧化为  $Fe^{3+}$ 。当  $Fe^{2+}$  与  $Fe^{3+}$  两者浓度接近平衡，颗粒表面吸附能饱和时，离子迁移速度减缓并趋于稳定。

不同价态铁离子的迁移、富集导致颗粒接触处和表面吸附越来越多的游离氧化铁，接触点附近的含水凝胶以“焊点”形式使新构成的聚集体强度提高，随着时间推移，氧化反应进一步发展，凝胶“焊点”开始老化，形成非晶质的固态联结键，强化结构强度。颗粒的过度聚集也导致形成的聚集体间距离明显增大，包裹于聚集体的氧化铁胶体优先与外界气体接触，逐步老化、结晶，因为结晶的氧化铁无亲水性和胶结能力，造成聚集体以单粒存在，微观结构变为物理接触的分散结构。



## 4 讨 论

前述物理力学试验得出的规律性普遍反映出, 大气氧化似乎对于土的力学性质有强化作用。但另一方面, 氧化反应的同时也导致形成大孔隙的散凝结构, 从微观结构变化分析上看, 氧化后土体的结构强度明显减弱。细观结构的变化通过对宏观结构的强化与弱化最终在对土强度的贡献中得到体现。长期氧化过程还可能使土中产生铁质结核造成土质不均, 土体表面呈鱼鳞状, 铁质胶结的颗粒团聚体的过度聚集使土体产生微裂缝反而使土体刚度减弱, 渗透性增大。

因大气氧化导致土性异变现象并不是湛江黏土独有, 而是普遍存在的。红土在渗水条件下氧化铁的流失<sup>[18]</sup>、一般黏性土中的游离氧化铁的风干脱水老化<sup>[19]</sup>都会对其土性产生不容忽视的影响。邵光辉等<sup>[20]</sup>研究表明连云港海相黏土沉积环境是典型氧化环境, 深度 12 m 的土层中由  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体脱水得到的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量高达 6.74%。冯铭璋<sup>[21]</sup>指出上海地区广泛存在的褐黄色表土层系滨海河口地区软土出露地表后其经现代氧化淋滤和排水固结改造的产物, 并非第四纪末期的一个地层单元。此外, 日本的 Ariake 海湾黏土<sup>[22]</sup>、英国的 London 黏土<sup>[3]</sup>、英格兰中部的侏罗系的泥质灰岩<sup>[4]</sup>、意大利的 Montemesola 和 Pappadai 的更新统硬黏土<sup>[6]</sup>在历史沉积过程中土体有明显氧化还原过程发生, 气候影响具有土质变异的指示作用。

大气氧化对土性改造机理是复杂的, 可能还包括如下反应: ①有机质强烈分解和细菌、微生物的生化作用会促进氧化还原反应的顺利进行<sup>[23]</sup>, 如生活在堤坝下面岩土和水中的微生物, 生命活动要消耗大量的氧气, 使体系中氧化还原电位不断降低, 游离氧化体中的  $\text{Fe}^{3+}$  逐渐被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 破坏坝基土中胶结作用。②土中的某些元素、大气中的某些成分也会参与氧化还原反应过程。如 Ariake 海湾黏土中含有黄铁矿的同时还含有大量被海水溶解方解石形成的  $\text{Ca}^{2+}$ <sup>[22]</sup>, 当有水溶性  $\text{CO}_2$  时可能生成  $\text{CaCO}_3$ 。黄铁矿被氧化的同时生产大量  $\text{SO}_4^{2-}$ , 生成石膏析出, 通过钙质胶结方式增强结构联结。③土中的氧化锰、游离氧化铝、铵、硫、硝酸盐在大气环境发生变化都可能发生氧化还原反应进而不同程度的影响土的性质。

在常温、常压、常态的大气环境中土壤发生的氧化还原反应是缓慢的, 不易察觉的, 但事实上, 地下水的过度开采、煤矿开采、海水入侵、水土污染、城市化建设、城市区域滑坡、土地盐碱化、荒漠化、气候变暖等环境变异与人类活动都会影响氧化环境变化<sup>[14, 24]</sup>, 加速岩土体氧化还原反应。

## 5 结 论

(1) 湛江黏土的微观结构是以氧化铁胶质联结的开放式絮凝结构, 该土是一种高灵敏性的强胶结结构性黏性土。一定量的绿泥石与蛇纹石矿物及富含低价 Fe 离子使其颜色显绿色。

(2) 大气氧化后, 湛江黏土色变为淡黄棕、黄棕色, 颗粒团聚程度增强, 塑性降低, 膨胀性与收缩性亦有所降低, 灵敏性与结构屈服强度明显降低。大气氧化对土性改造过程表面上使其力学性质有所强化, 但因结构强度的减损对土体强度的影响是长期的且潜在危害较大, 应加强监测环境物化变化对岩土工程的影响。

(3) 大气氧化诱导湛江黏土土性异变并不是土的矿物成分本身所引起, 而是水-土-大气间的化学反应与运动导致颗粒联结形式更改进而重塑微观结构所导致。建立的结构概化模型可以很好的解释湛江黏土的大气氧化致诱土性异变机理。大气氧化反应促使土中  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 由“混铁”变为“包铁”为主的存在形式, 游离氧化铁向晶质态发展, 微观结构由开放式絮凝结构变为低塑性的、弱结构强度的散凝结构。

(4) 实际工程中, 受大气氧化反应的影响因素很多, 如气候变化、反复干湿循环、温度变化等。因此, 若要全面透彻地掌握大气氧化反应对黏性土土性异变的根本机制仍需继续做大量的研究工作, 以综合利用地质环境中土-水-大气相互作用规律来达到预防、控制和治理地质灾害、工程灾害的目的。

### 参考文献:

- [1] BLIGHT G E. Interaction between the atmosphere and the earth[J]. *Géotechnique*, 1997, 47(4): 715 - 767.
- [2] BJERRUM L. Progressive failure in slopes of overconsolidated plastic clay and clay shales[J]. *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division, ASCE*, 1967, 93(SMS): 3 - 49.
- [3] CHANDLER R J, APTED J P. The effect of weathering on the strength of London Clay[J]. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 1988, 21: 59 - 68.
- [4] CHANDLER R J. Lias clay: Weathering processes and their effect on shear strength[J]. *Géotechnique*, 1972, 22(3): 403 - 431.
- [5] CHANDLER R J. Clay sediments in depositional basins: the geotechnical cycle[J]. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 2000, 33: 7 - 39.
- [6] CAFARO F, COTECCHIA F. Structure degradation and

- changes in the mechanical behaviour of a stiff clay due to weathering[J]. *Géotechnique*, 2001, **51**(5): 441 - 453.
- [7] COOPER M R, BROMHEAD E N, PETLEY D J, et al. The selborne cutting stability experiment[J]. *Géotechnique*, 1998, **48**(1): 83 - 101.
- [8] SL237—1999 土工试验规程[S]. 1999. (SL237—1999 Standard for soil test method[S]. 1999. (in Chinese))
- [9] 张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012. (ZHANG Gan-lin, GONG Zi-tong. Soil survey laboratory methods[M]. Beijing: China Science Press, 2012. (in Chinese))
- [10] 李酉开. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 144 - 147. (LI You-kai. Routine analysis methods for soil agricultural chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984: 144 - 147. (in Chinese))
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 44 - 58. (LU Ru-kun. Analysis of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agriculture Science and Technology Press, 1999: 44 - 58. (in Chinese))
- [12] BURLAND J B. On the compressibility and shear strength of natural clays[J]. *Géotechnique*, 1990, **40**(3): 329 - 378.
- [13] LEROUEIL S, VAUGHAN P R. The general and congruent effects of structure in natural soils and weak rocks[J]. *Géotechnique*, 1990, **40**(3): 467 - 488.
- [14] 张信贵, 吴恒, 易念平. 城市区域水土作用与土微观结构变异的试验研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2004, **29**(1): 39 - 43. (ZHANG Xin-gui, WU Heng, YI Nian-ping. Experiment study to City area water-soil interaction and soil structural change[J]. *Journal of Guangxi University (Nature Science Edition)*, 2004, **29**(1): 39 - 43. (in Chinese))
- [15] 李学刚, 吕晓霞, 孙云明, 等. 渤海沉积物中的“活性铁”与其氧化还原环境的关系[J]. 海洋环境科学, 2003, **22**(1): 20 - 24. (LI Xue-gang, LÜ Xiao-xia, SUN Yun-ming, et al. Relation of active iron and redox environments in the sediments of Bohai Sea[J]. *Marine Environmental Science*, 2003, **22**(1): 20 - 24. (in Chinese))
- [16] 张际标, 谢群, 施玉珍, 等. 湛江港湾表层沉积物的氧化还原特征及其影响因素[J]. 海洋环境科学, 2011, **30**(6): 823 - 826. (ZHANG Ji-biao, XIE Qun, SHI Yu-zhen, et al. Redox traits and its influence factors in surface sediments in Zhanjiang Harbor[J]. *Marine Environmental Science*, 2011, **30**(6): 823 - 826. (in Chinese))
- [17] 谭罗荣, 张梅英. 一种特殊土的微观结构特性的研究[J]. 岩土工程学报, 1982, **4**(2): 26 - 35. (TAN Luo-rong, ZHANG Mei-ying. The research on microscopic structure properties of a particular soil[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 1982, **4**(2): 26 - 35. (in Chinese))
- [18] 孔令伟, 罗鸿禧. 游离氧化铁形态转化对红黏土工程性质的影响[J]. 岩土力学, 1994, **14**(4): 25 - 39. (KONG Ling-wei, LUO Hong-xi. Effect of the conversion in form of free iron oxide on the engineering property of the red clay[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 1994, **14**(4): 25 - 39. (in Chinese))
- [19] 冯金良, 赵泽三, 高国瑞. 无定形态游离氧化铁脱水老化对黏性土物理性质的影响[J]. 工程地质学报, 1993, **1**(2): 85 - 92. (FENG Jin-liang, ZHAO Ze-san, GAO Guo-rui. The effect of amorphous free ferric oxide on the physical properties of clay soil in the process of dehydration[J]. *Journal of Engineering Geology*, 1993, **1**(2): 85 - 92. (in Chinese))
- [20] 邵光辉, 刘松玉. 连云港海相黏土的沉积化学及其对土基本性质的影响[J]. 工程地质学报, 2006, **14**(增刊): 86 - 91. (SHAO Guang-hui, LIU Song-yu. The influence of depositional chemistry on geotechnical properties of Lianyungang marine clays[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2006, **14**(S0): 86 - 91. (in Chinese))
- [21] 冯铭璋. 上海地区“褐黄色表土层”的某些特征及其鉴别[J]. 上海地质, 1982(2): 37. (FENG Ming-zhang. Some characteristics and identification of “the brown yellow topsoil” in Shanghai area[J]. *Shanghai Geology*, 1982(2): 37. (in Chinese))
- [22] OHTSUBO M, EGASHIRA K, KASHIMA K. Depositional and post-depositional geochemistry, and its correlation with the geotechnical properties of marine clays in Ariake Bay, Japan[J]. *Géotechnique*, 1995, **45**(3): 509 - 523.
- [23] JAMES K M, SANTAMARINA J C. Biological considerations in geotechnical engineering[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2005, **131**(10): 1222 - 1233.
- [24] WEBSTER J G, SWEDLUND P J, WEBSTER K S. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron (III) oxyhydroxy sulfate[J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(10): 1361 - 1368.