第 53 卷第 10 期
2025 年 10 月

同济大学学报(自然科学版)
JOURNAL OF TONGJI UNIVERSITY(NATURAL SCIENCE)

Vol. 53 No. 10
Oct. 2025

文章编号：0253-374X(2025)10-1535-09 **DOI**：10. 11908/j. issn. 0253-374x. 24188

非水相有机液体作用下上海黏性土的结构演化及渗透性

高彦斌[1]，刘佳丹[1]，李泳键[1]，李　韬[2]，沈　超[2]

(1. 同济大学 土木工程学院，上海 200092；2. 上海勘察设计研究院(集团)有限公司，上海 200093)

摘要：非水相有机液体(NAPL)具有较低的介电常数，因而会对黏土颗粒的双电层结构及其物理力学特性产生影响。我国沿海全新世海侵饱和黏性土地层中已经发现了大量NAPL类污染案例。为了了解NAPL作用下这类饱和黏性土的结构演化及其对污染物迁移的影响，采用原状上海饱和黏性土(以伊利石为主)开展了三种NAPL(煤油、煤油-乙醇、三氯乙烯)的长期浸泡试验(超过1.8年)，并与膨润土(以蒙脱石为主)的结果进行对比。试验结果表明，上海饱和黏性土的结构演化体现为絮凝及收缩开裂，但比膨润土弱得多，结构演化剧烈程度为煤油<煤油-乙醇<三氯乙烯。除了NAPL的介电常数有关，自由相NAPL的入渗速度及含量也是影响结构演化现象与程度的重要因素。在收缩(孔隙率减小)与絮凝(比表面减小)的综合作用下，上海黏性土的渗透系数增大在两倍以内。

关键词：非水相有机液体；饱和黏性土；结构演化；浸泡试验；渗透性

中图分类号：TU443　　**文献标志码**：A

Structural Evolution and Permeability of Shanghai Clay Subjected to Non-Aqueous Phase Liquid

GAO Yanbin[1], *LIU Jiadan*[1], *LI Yongjian*[1], *LI Tao*[2], *SHEN Chao*[2]

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. SGIDI Engineering Consulting Co., Ltd., Shanghai 200093, China)

Abstract: Non-aqueous phase liquids (NAPL) have very low dielectric constant. Therefore, they can affect the electric double layer, as well as the physical and mechanical characteristics of clay. NAPL contamination has been frequently discovered in the coastal saturated clays formed during the Holocene transgression. To investigate the impact of NAPLs on soil structure and the contaminant transport in these coastal saturated clays, long-term soaking tests (up to 1.8 years) were conducted on intact saturated Shanghai clays (primarily composed of illite) using three NAPLs: kerosene, trichloroethylene (TCE) and kerosene-ethanol mixture. The results were also compared with those obtained from bentonite (primarily composed of smectite). Test results shown that under the long-term action of NAPLs, the Shanghai saturate clay exhibited shrinkage, cracking, and flocculation, but significantly less pronounced than in bentonite. The intensity of structural alteration follows the order of kerosene<kerosene-ethanol mixture<TCE. Except for the dielectric constant of NAPL, the velocity and amount of the free-phase NAPL infiltrating in the soil are also important factors influencing the structural alteration. Under the coupled impacts of shrinkage (decreasing in void ratio) and flocculation (decreasing in specific surface), the hydraulic conductivities of the Shanghai saturate clays are found to increase by up to two times.

Keywords: non-aqueous phase liquids (NAPL); saturated clay; structural evolution; soaking test; permeability

非水相有机液体(non-aqueous phase liquids，NAPL)，是环境污染中的一类重要物质。NAPL主要包括混合烃类(如汽油、煤油、柴油)、烷烃类(如环已烷)、芳香烃类(如苯、甲苯)、氯代烃类(如三氯乙烯、四氯化碳)等。NAPL在水中的溶解度较小，因而主要以非水相流体的形式在地下赋存与迁移[1]。NAPL还具有较低的介电常数，大部分在1～4之间(远小于水的介电常数80.4)。对于黏性土，NAPL会降低孔隙液体

收稿日期：2024-06-03
基金项目：国家自然科学基金(41772293)
第一作者：高彦斌，副教授，工学博士，主要研究方向为软土工程地质、软土土力学以及软土污染。
E-mail：yanbin_gao@tongji. edu. cn

论文拓展介绍

的介电常数,从而影响黏土颗粒周围的双电层结构以及土的物理力学特性。已有研究结果表明,NAPL进入黏性土会降低黏土颗粒双电层的Zeta电位、压缩双电层厚度,甚至造成双电层结构的坍塌(即双电层结构消失)[2-4];双电层结构的改变导致黏土颗粒间的吸引力与排斥力减小,但净吸引力表现为增加,因此产生絮凝现象[2-5],在宏观上表现出土的界限含水率降低、渗透系数增大的"粉土化"现象[6-10]。这种作用与黏土矿物的成分、NAPL的特性以及土样的结构性均有关系,因此表现出较强的复杂性。已有研究集中在压实膨润土或者膨润土泥浆与各类NAPL的"相容性"方面[3,11-12],以评价环境岩土工程中膨润土(以蒙脱石为主)隔离屏障的性能。

在全新世大海侵时期,我国东南沿海地区普遍沉积了一套以饱和黏性土(粉质黏土和黏土)为主的滨海相、三角洲相、湖沼相沉积层。这些饱和黏性土的黏土矿物以伊利石/伊蒙混合物为主,具有较低的塑性以及较大的孔隙比[13]。东南沿海地区曾是我国的工业中心,各类电器厂、制药厂、农药厂、印染纺织厂和化工厂产生了大量的NAPL类污染物,出现了严重的水土污染问题。Gao等[14]详细介绍了位于长江三角洲的上海市某农药厂旧址的有机污染物的分布,比水重的氯代烃类NAPL在饱和黏性土中迁移至22 m的深度。然而,目前对NAPL长期作用下以伊利石/伊蒙混合物为主的原状海岸带饱和黏性土的结构演化以及渗透性的变化的研究还较为匮乏。因此,本文采用原状上海饱和黏性土开展NAPL室内长期浸泡试验,研究NAPL长期作用下这类饱和黏性土的结构演化以及渗透性的变化,为NAPL类污染物在这类地层中的迁移、赋存分析提供依据。另外还与膨润土(以蒙脱石为主)试验结果进行对比,揭示黏土矿物成分对相互作用的影响。

1 试验材料与试验方案

1.1 试验土样与浸泡液

在上海某场地采用薄壁取土器采取原状第②层粉质黏土、第③层淤泥质粉质黏土、第④层淤泥质黏土、第⑤层黏土土样。各土层的基本物理指标见表1,这些黏性土均属于低塑性黏性土。第②层粉质黏土和第③层淤泥质粉质黏土的塑性较低,塑性指数I_P小于17;第④层淤泥质黏土和第⑤层黏土的塑性较高,I_P约为20;第④层淤泥质黏土的含水量最大,为上海地区典型软土。X射线衍射分析(XRD)试验测得的各层黏性土的黏土矿物成分接近,其中伊利石约占72 %,与其他文献给出的结果吻合[15]。在扰动较小的原状土样中部用高度为2 cm、直径为6.18 cm的环刀切取土样用于浸泡。

表1 上海饱和黏性土和膨润土的基本物理指标

Tab. 1 Basic physical indexes of Shanghai saturated clays and bentonite

土层	含水率 w/%	孔隙比 e	液限 w_L/%	塑限 w_P/%	塑性指数 I_P	液性指数 I_L
第②层粉质粘土	28.81	0.784	36.5	22.2	14.3	0.46
第③层淤泥质粉质黏土	42.33	1.156	39.3	22.7	16.6	1.18
第④层淤泥质黏土	53.02	1.453	44.3	23.5	20.8	1.42
第⑤层黏土	40.44	1.112	43.8	23.2	20.6	0.84
膨润土	44.11	1.204	60.66	29.62	31.05	0.47

对照试验采用的膨润土为商用钙基膨润土,莫氏硬度为3,膨胀率为46 %,蒙脱石含量为60 %。膨润土环刀样的制样方法如下。首先取一定量的膨润土粉末与蒸馏水混合(蒸馏水:土体积比=5:1)制备成膨润土泥浆,然后施加3~5 kPa的固结压力预压4~5 d。待土样固结后切取高度为2 cm、直径为6.18 cm环刀样。膨润土土样的物理性质见表1所示,孔隙比与上海软黏土相近,但液限w_L和塑性指数I_P要高得多,属于高塑性黏性土。

混合烃和氯代烃是最常见的NAPL类有机污染物。试验采用煤油(一种混合烃)和三氯乙烯(一种氯代烃)作为试验用NAPL,其物理性质见表2(1 cP=10^{-3} Pa·s)。煤油对人体毒害较小,是一种较为安全的试验材料。三氯乙烯常见于橡胶工业厂和洗涤织物厂,在环境工程中的研究较为广泛,但具有一定的毒性,不宜进行大量的室内试验。煤油密度ρ为0.78 g·cm^{-3}(小于水,为LNAPL),三氯乙烯密度为1.464 g·cm^{-3}(大于水,为DNAPL);煤油和三氯乙烯的介电常数E分别为2.0和3.4,远小于水的介电常数80.4。这两种NAPL在水中的溶解度C_{ws}均较小,分别为300和1 100 mg·L^{-1}。

表2 有机液体和水的物理性质(20℃)

Tab. 2 Physical properties of organic liquids and water at 20 ℃

名称	极性	相对介电常数E	水中溶解度C_{ws} /(mg·L^{-1})	密度ρ /(g·cm^{-3})	动力黏度η /cP
三氯乙烯	1.0	3.40	1 100	1.464	0.57
煤油	<0.1	2.0	300	0.80	2.500
水	10.2	80.4		1.00	1.004

1.2　土样浸泡与试验方案

先将环刀样套在尼龙网中,方便取放土样。在三只容量为5 L的玻璃罐内分别倒入约4 L的煤油、三氯乙烯、煤油-乙醇混和液(80 %煤油+20 %乙醇)。煤油和三氯乙烯具有较低的介电常数和溶解度,而煤油-乙醇混合液溶解性要远大于煤油。用长镊子夹住滤网,小心地将套有滤网的土样平放在盛有有机液体的玻璃罐内,然后盖上密封盖(图1)。由于三氯乙烯易光解,在三氯乙烯浸泡液的玻璃罐外套一个黑色密封袋用于遮光。所有装有浸泡样的玻璃缸都放置于密闭的通风橱内,温度控制在20 ℃。上海第②、③、④、⑤层土和膨润土均进行了煤油浸泡、三氯乙烯浸泡试验,最长浸泡时间为657 d;仅采用上海第③层土和膨润土进行了煤油-乙醇浸试验,浸泡时间分别为261和457 d。

在不同时间取出环刀样,拍照观察土样表面结构的变化后放回继续浸泡。在不同时间对部分浸泡样进行渗透试验,得到渗透系数随时间的变化,相关设备和方法后文中详细介绍。浸泡试验结束后对部分土样采用扫描电镜法(scanning electron microscope,SEM)和压汞法以获得微结构特征。将试样小心切成边长为1 cm左右的立方块,经过液氮冷冻、真空干燥后进行测试。压汞试验采用

图1　浸泡土样

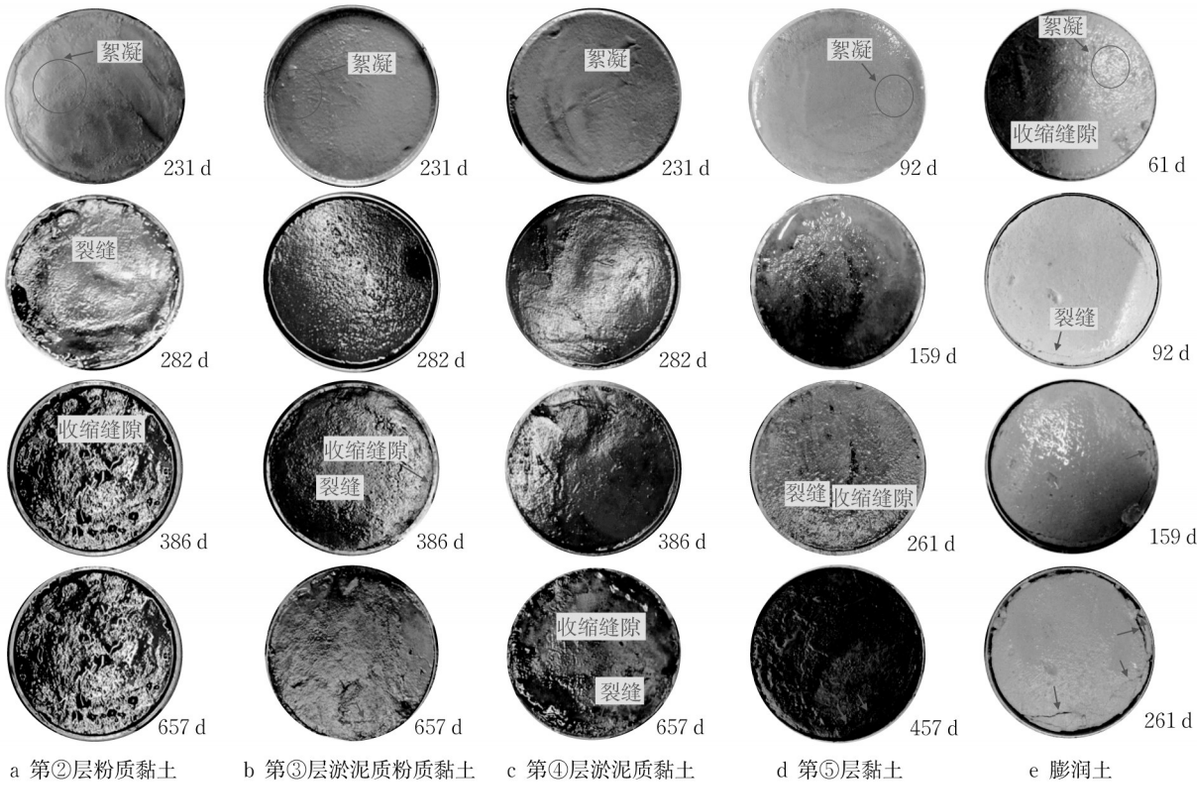
Fig. 1　Soaking of samples

MicroActive AutoPore V9600型压汞仪,注入压力为0.5~62 354.60 psia(1psia=6.896 kPa),注汞温度为13.34 ℃,可注入孔隙的直径为0.002 90 ~ 361.727 08 μm。

2　试验结果

2.1　宏观现象——收缩与开裂

图2—4分别给出了上海饱和黏性土和膨润土在煤油、三氯乙烯、煤油-乙醇混合液浸泡下不同时间的照片。



a 第②层粉质黏土　b 第③层淤泥质粉质黏土　c 第④层淤泥质黏土　d 第⑤层黏土　e 膨润土

图2　煤油浸泡土样

Fig. 2　Soil samples soaked by kerosene

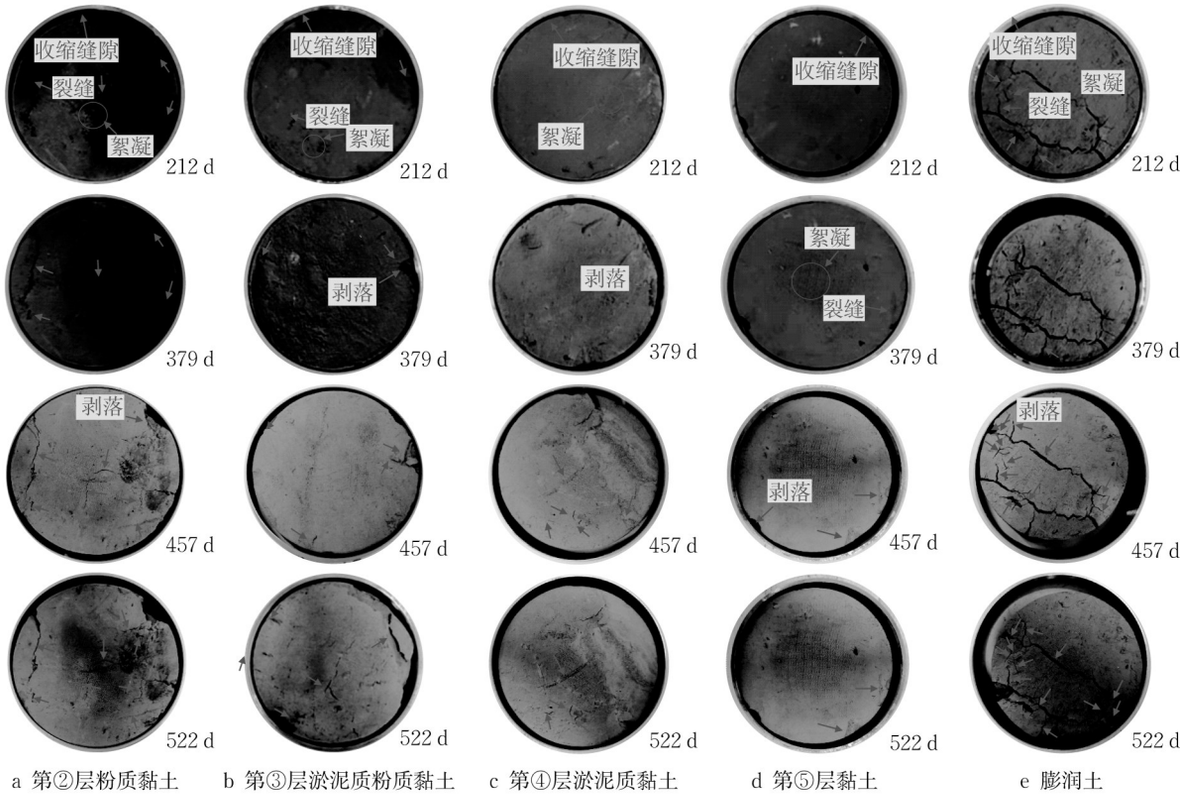


图3 三氯乙烯浸泡土样

Fig. 3 Soil samples soaked by TCE

可以看出,有机液体作用下这些土样均产生了不同程度的收缩与开裂现象。在煤油长期浸泡下,膨润土在61 d便出现明显的收缩,而后随着时间的增长,收缩现象加剧,沿着环刀边缘产生几条细小的裂隙。上海黏性土在浸泡一年后才出现收缩开裂现象,沿环刀边缘产生少量(2~4条)细小裂隙。煤油-乙醇混合液浸泡下的土样收缩开裂现象要比煤油浸泡下的更加强烈。上海第③层淤泥质粉质黏土在61 d时产生了明显收缩,随着时间推移,收缩进一步发展,沿着环刀边缘产生了一些细小裂隙。膨润土在28 d时便产生了沿着环刀边缘分布的较大的环向裂隙,随着时间的发展,收缩现象加剧,主裂隙宽度增大且上下贯通,并沿着主裂隙次生出一些小裂隙。三氯乙烯长期浸泡下的收缩与开裂现象最为剧烈,与煤油和煤油-乙醇混合液不同的是,土样中部出现了裂隙,上海第②层、③层、④层土中部均出现了细小裂隙,膨润土中部则出现两条贯穿土样、上下连通的主裂隙,沿着这些主裂隙分布一些细小的次生裂隙。

为了定量描述这些现象,图5统计给出了最长浸泡时间下裂隙的数量和长度,图6给出了土样的径向收缩率,即土样直径收缩量与初始直径之比。从这些结果来看,NAPL长期浸泡下上海黏性土裂隙发育密度不大但收缩现象明显,因此可以采用径向收缩率来评价NAPL作用的程度。从图6给出的径向收缩率来看,同一种NAPL浸泡下的上海各层饱和黏性土径向收缩率总体上差别不大,煤油和三氯乙烯浸泡下分别为1 %~2.4 %和6 %~8.5 %,明显小于膨润土的3.2 %和14.4 %。

2.2 微结构——絮凝现象

图7给出了上海第③层淤泥质粉质黏土在煤油浸泡前后的SEM图片,以及第④层黏土在TCE(三氯乙烯)浸泡前后的图片。由于浸泡前、后的测试土样并不相同,因此试验结果包含样品差异性的影响。不过,试验给出的规律还是非常明显的:上海煤油浸泡第③层淤泥质粉质黏土、TCE浸泡第④层黏土均表现出一定程度的絮凝现象,孔径为几微米的团粒间孔隙的数量明显增多。图8给出了膨润土在煤油和TCE浸泡前后的照片。膨润土的絮凝现象更为剧烈,煤油浸泡下出现大量的宽度在微米级的微裂隙;三氯乙烯浸泡下出现了显著的“砂化”现象,土颗粒聚集成直径在几微米到几十微米的大团粒,团粒间为十几微米大孔隙或裂隙。

压汞试验结果在一定程度上进一步佐证了这种

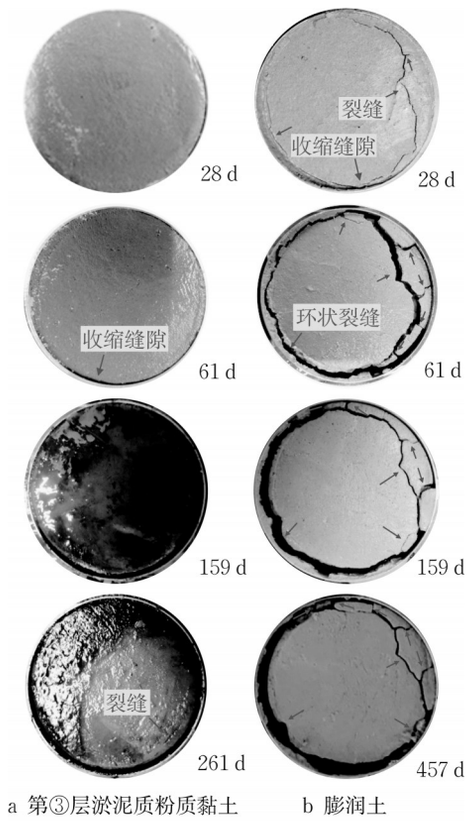


图 4　煤油-乙醇混合液浸泡土样

Fig. 4　Soil samples soaked by kerosene-ethanol mixture

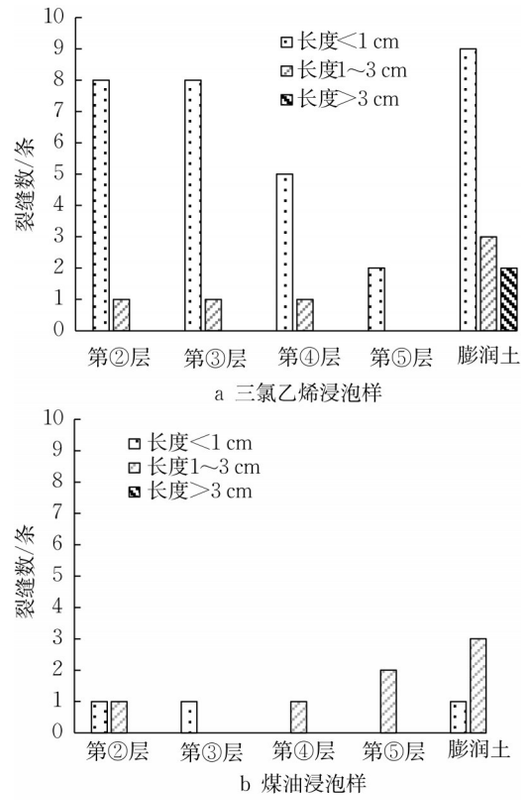


图 5　NAPL 浸泡土样的裂隙

Fig. 5　Statistics of fractures of NAPL soaked samples

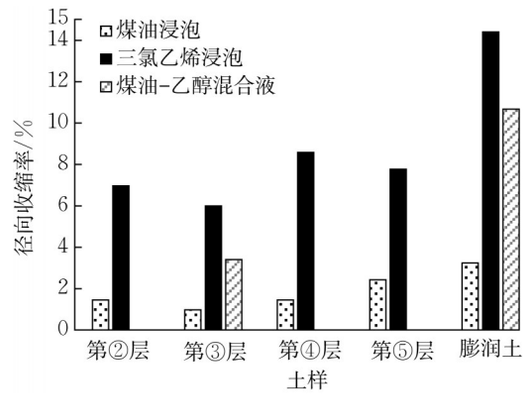


图 6　NAPL 浸泡土样的径向收缩率

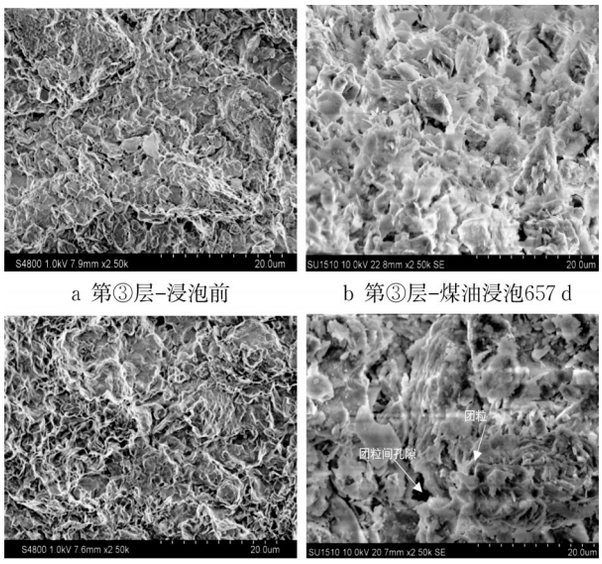
Fig. 6　Radial shrinkage ratio of NAPL soaked samples

絮凝化现象。图 9 给出了压汞试验得到的第④层淤泥质黏土和膨润土的原土样、煤油浸泡样、三氯乙烯浸泡样的孔径分布分级占比,以及假设孔隙形态为圆柱形给出的质量比表面积 S(单位为 $m^2 \cdot g^{-1}$)和平均孔隙直径 d。可以看出,浸泡土样的比表面积有减小的趋势,平均孔隙直径有增大的趋势,这些结果反映出絮凝化趋势。第④层淤泥质黏土以孔径 $d > 0.1\ \mu m$ 的孔隙为主,浸泡后 0.1~1 μm 的孔隙有增大的趋势。对于膨润土,原土中大部分为 0.01~0.1 μm 的孔隙,浸泡后这部分孔隙的占比显著下降,在煤油浸泡后转换为直径 $d > 1\ \mu m$ 的孔隙(这部分大孔隙对应于 SEM 照片中的数量较多的微裂隙),而在三氯乙烯浸泡下大多转换为 0.1~1 μm 的孔隙。

2.3　收缩开裂现象机理的讨论

NAPL 在饱和黏性土中存在的方式有自由相和溶解/吸附相。不少采用 NAPL 饱和水溶液的研究结果表明,由于 NAPL 的溶解度较低,其溶解相作用不足以导致黏性土的微结构与渗透系数产生显著变化[16-17]。本研究中配置了浓度为 300 $mg \cdot L^{-1}$ 的煤油饱和水溶液和浓度为 1 100 $mg \cdot L^{-1}$ 的三氯乙烯饱和水溶液(质量分数分别为 0.03 %和 0.11 %),将膨润土环刀样浸泡在这两种溶液中,浸泡一年后未发现任何收缩与开裂的现象。因此可以认为,2.1 节给出的煤油、三氯乙烯浸泡土样的收缩开裂现象与自由相 NAPL 的作用有关。

与蒸发产生的收缩开裂现象类似,NAPL 作用下饱和黏性土的收缩开裂机理也可以从以下两个尺度分析:矿物尺度和颗粒尺度。矿物尺度指的是层状硅酸盐晶体的层间距的减小,颗粒尺度指的是双

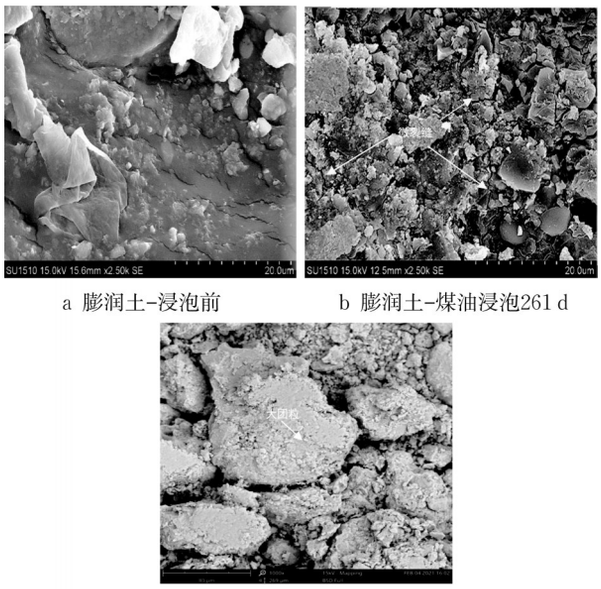


a 第③层-浸泡前　b 第③层-煤油浸泡657 d

c 第④层-浸泡前　d 第④层-三氯乙烯浸泡522 d

图7　上海黏性土浸泡样的SEM照片

Fig. 7　SEM pictures of soaked Shanghai clays



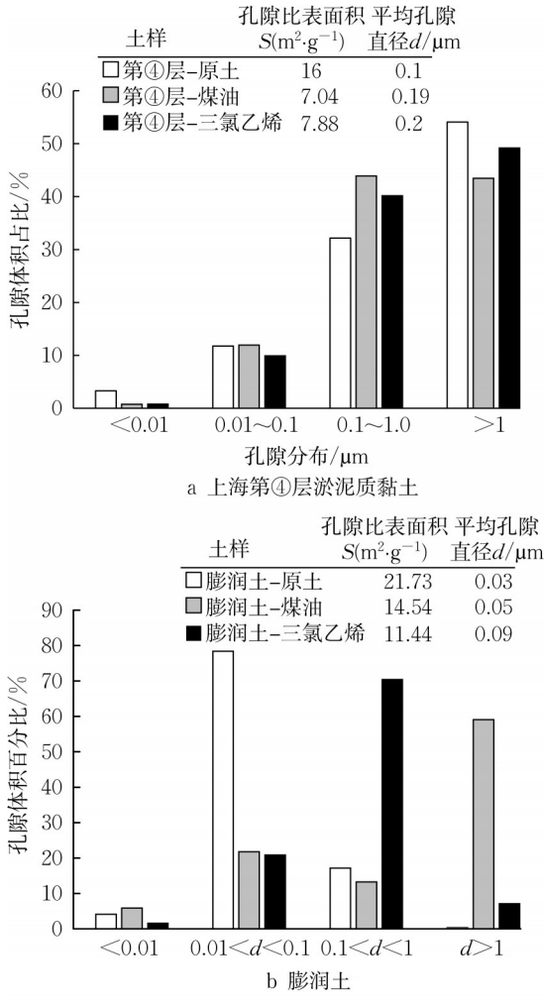
a 膨润土-浸泡前　b 膨润土-煤油浸泡261 d

c 膨润土-三氯乙烯浸泡522 d

图8　膨润土浸泡样的SEM照片

Fig. 8　SEM pictures of soaked bentonite

电层压缩导致的土颗粒之间排斥力的减小以及净吸引力增加。Ayral等发现NAPL作用下水饱和的钠基和钙基蒙脱石晶体的层间距均不改变[14]，表明自由相NAPL并不能进入晶体层间而导致层间距发生变化。因此对于以晶格更加稳定的伊利石为主的上海黏性土，浸泡土样产生的收缩开裂现象并非源于矿物晶体层间距的收缩，而是双电层压缩导致的颗粒絮凝。SEM照片也明确观测到了这种发生在颗粒尺度的絮凝现象。颗粒尺度的絮凝造成土样产生



a 上海第④层淤泥质黏土

b 膨润土

图9　上海第④层淤泥质黏土和膨润土浸泡样的孔径分布

Fig. 9　Pore size distribution of soaked samples of bentonite and Shanghai mucky clay (layer 4)

不同程度的收缩。由于土颗粒之间的作用力并不均匀，土样内部的收缩也不均匀，局部拉应力较大的位置首先产生裂隙，微米级的微裂隙逐渐发展成毫米级的宏观裂缝。除了土样中存在的少量大孔隙外[20]，这些不同尺度的裂缝可能为自由相NAPL进入土中提供了通道。

以上基本原理可以用来具体分析NAPL浸泡土样的结构演化现象。土样絮凝、收缩开裂的程度与方式显然与土样及NAPL的特性有关。从土样特性看，土颗粒的比表面积可能是决定土颗粒间总作用力变化的重要因素。伊利石的比表面积约为蒙脱石的1/10，因此NAPL作用下伊利石总净吸引力的增加也要比蒙脱石小得多，这可以解释上海黏性土的絮凝与收缩开裂现象要比膨润土的弱得多。

对于NAPL特性的影响，理论上最重要的因素为介电常数。煤油的介电常数比三氯乙烯小，根据

双电层理论,煤油作用下应该比三氯乙烯更剧烈一些,但试验结果却相反。试验后对部分浸泡样的NAPL含量检测结果表明,煤油浸泡样中煤油含量为600～900 mg·kg^{-1},而三氯乙烯浸泡样中三氯乙烯含量为2 500～5 000 mg·kg^{-1},煤油的含量要比三氯乙烯的含量小得多,这可以解释为什么煤油浸泡样的收缩开裂现象要比三氯乙烯更弱一些。相比三氯乙烯,煤油具有较大的粘度和较低的密度,因此渗透速率较低,渗入量较小。煤油中加入乙醇可以增大了煤油的溶解度,使得煤油进入土中的含量增大,因此收缩开裂现象加剧。煤油和三氯乙烯浸泡下裂隙形态的差异可能也与入渗速率有关:煤油的入渗速度较慢,土样内部的次生应力较为均匀,收缩也较为均匀,因此产生沿着环刀壁分布的拉裂隙;而三氯乙烯入渗速度较快,土样内部容易产生较大的不均匀拉力,因此在土样中部易产生拉裂隙。

从试验结果来看,塑性和孔隙比有一定差别的4个上海饱和黏性土土层的试验结果差别不大,这可能是以上分析的比表面积以及入渗速度两种因素综合作用的结果:粉质黏土比表面积比粘土小,但渗透性较大,最终相互作用结果与黏土差别不大。

3　渗透系数

3.1　试验方法与结果

无论是宏观收缩开裂现象还是微结构絮凝,三氯乙烯浸泡土样都最剧烈。因此重点测试了三氯乙烯浸泡土样的渗透系数随时间的变化。渗透试验采用的是一种改进的刚性壁渗透仪,具体的结构见图10。其原理是在传统刚性壁渗透仪的基础上,在渗透腔和土样之间增加了一个乳胶膜,这样可施加侧向压力使乳胶膜贴紧收缩后的土样而避免侧壁渗漏。渗透试验为定水头渗透试验,顶部施加恒定压力注水,达到稳定渗流状态后根据流速计算渗透系数。

在浸泡时间379 d和522 d时采用改进的刚性壁渗透仪进行了渗透试验,侧向压力为20 kPa,渗透压力为10 kPa。上海第②层粉质黏土和膨润土浸泡样裂隙上下贯通、完整性较差,因此实际只测定了结构较为完整的三氯乙烯浸泡上海第③、④、⑤层黏土的渗透系数,结果见图11。上海黏性土的渗透系数随浸泡时间呈现增大的趋势,在浸泡时间379 d时为原土的1.24～1.61倍,在浸泡522 d时为原土的1.53～1.83倍。需要特别指出的是,试验中施加的侧向应力会导致土样中的裂隙闭合,因此所给出的渗透系数反映的是收缩(孔隙比减小)和絮凝(絮凝)对渗透性的影响,并不包含裂隙的影响。根据试验结果,收缩与絮凝双重作用下渗透系数仍然表现为增大,增大幅度在两倍以内。

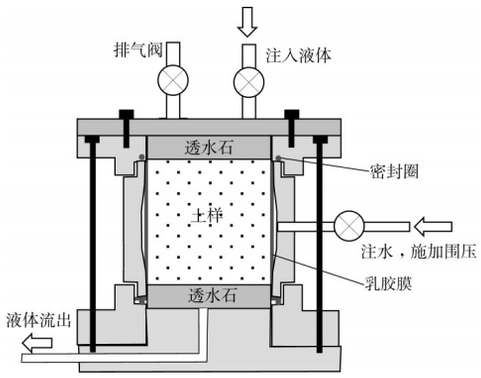


图10　改进的刚性壁渗透仪构造图

Fig. 10　Structure of improved rigid wall permeameter

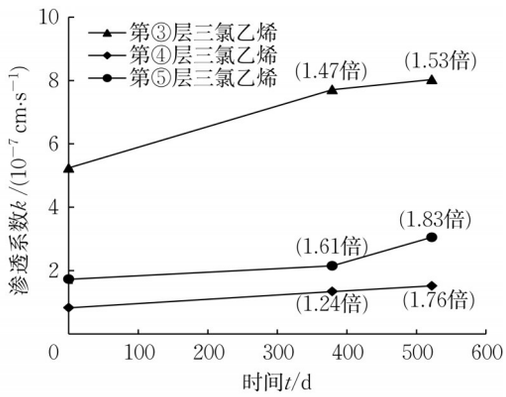


图11　三氯乙烯浸泡过程中上海黏性土的渗透系数

Fig. 11　Hydraulic conductivity of Shanghai clays soaked by trichloroethylene

3.2　渗透系数分析

下面采用K-C方程分析由于土样微结构变化(不考虑裂隙的影响)造成的渗透系数变化。Ren和Santamarina[18]基于砂土、粉质黏土和黏土三类土的1 440个渗透系数k与孔隙比e的关系、1 804个渗透系数k与平均孔径d的关系、718个渗透系数k与土的比表面积S的关系,结合K-C方程给出了渗透系数k与土的比表面积S、孔隙比e的经验关系:

$$k=10^{-5}S^{-2}e^{2.35} \tag{1}$$

式中:k为渗透系数,cm·s^{-1};S为土的比表面积,m^2·g^{-1};e为土的孔隙比。根据式(1),污染土的渗透系数k_N与未污染土的渗透系数k_I之间的比值可表达为

$$\frac{k_I}{k_N}=\left(\frac{S_I}{S_N}\right)^2\left(\frac{e_N}{e_I}\right)^{2.35} \tag{2}$$

式中：k_N为污染土的渗透系数，$m\cdot s^{-1}$；k_I为原土的渗透系数，$m\cdot s^{-1}$；S_N为污染土的比表面积，$m^2\cdot g^{-1}$；S_I为原土的比表面积，$m^2\cdot g^{-1}$；e_N为污染土的孔隙比；e_I为原土的孔隙比。式(2)右边的两项分别反映了比表面积和孔隙比变化对渗透系数的影响，即絮凝和收缩对渗透系数的影响。对于三氯乙烯浸泡的上海第④饱和黏性土，孔隙比e_N与e_I的比值为0.94/1.34=0.70，由式(2)得到收缩导致渗透系数变化为0.43倍；比表面积S_N与S_I的比值为7.88/16=0.494，由式(2)得到絮凝导致渗透系数变化为4.1倍。因此，两种效应综合影响下浸泡后土样的渗透系数变化为1.76倍(0.43×4.1)，与本文试验结果1.83倍较为一致。

一些文献中采用掺入法制备污染土样的渗透系数的变化要远大于这个结果。例如Namunu等[19]在三种干土中掺入正乙烷，与掺入水相比，天然黏土的渗透系数约增大88倍、高岭土增大20倍、混合土(15%的膨润土+85%的高岭土)增大340倍。本研究中上海黏性土浸泡样中三氯乙烯的含量约为2 500～5 000 $mg\cdot kg^{-1}$，对应的体积饱和度(NAPL的体积与土样孔隙总体积之比)约为0.6%～1%。在这样低的含量下，虽然在长期作用下土的微结构产生一定程度的絮凝，但并不足以导致渗透系数发生数量级变化。

需要指出的是，室内浸泡试验中土样的边界条件和应力状态与现场情况有所不同，现场土样存在较大的自重应力，且侧向并非自由边界。根据工程经验，实际工程中在表层土(第②层粉质黏土)中会出现絮凝导致的“砂土化”现象，而埋深较大的第③层淤泥质粉质黏土和第④层淤泥质黏土的外观则与未污染土没有明显区别。从Gao等[14]给出的上海某个NAPL(主要污染物为1,1,2三氯乙烷)污染场地的原状污染土与未污染土的渗透系数的对比来看，现场污染土的渗透系数与未污染土的比值在两倍以内，与本文给出的不考虑裂隙的影响的渗透试验结果基本一致。这说明现场条件下，土的结构可能仅产生絮凝，而未产生可导致渗透性产生数量级变化的裂隙。考虑到NAPL种类、性质多样性以及与黏土矿物作用的复杂性，这一结论还需要更多实际案例的验证。

4 结 论

采用原状上海饱和黏性土进行了煤油、三氯乙烯、煤油-乙醇混合液的室内长期浸泡试验，并与膨润土进行对比，可以得到以下结论：

(1)上海饱和黏性土与膨润土的结构演化程度均为煤油<煤油-乙醇混合液<三氯乙烯，但受黏土矿物类型的影响，上海饱和黏性土要比膨润土弱得多。上海饱和黏性土以收缩为主，仅有少量裂隙分布在环刀边缘，微结构有絮凝化趋势；膨润土中裂隙较多且出现大块团粒现象，孔隙分布也产生显著改变。

(2)自由相NAPL(而非溶解/吸附相)进入土体导致土样产生絮凝、收缩。虽然煤油的介电常数小于三氯乙烯，但作用现象却明显弱一些。这可能与煤油具有较大的黏度与较小的密度，入渗速度和入渗量较小有关。因此，NAPL渗入黏性土的速度以及含量也是影响结构演化的重要因素。

(3)由改进刚性壁渗透仪测得的NAPL浸泡下海岸带黏性土的渗透系数增大在两倍以内，这个结果反映了收缩(孔隙率减小)以及絮凝(比表面减小)两种作用下渗透性的变化程度。基于K-C方程预测的渗透系数变化与试验结果相吻合。

(4)少数资料表明，现场污染土的渗透系数增大也在两倍以内，表明现场土体的微结构演化主要表现为絮凝，未产生可导致渗透性产生数量级变化的裂隙。这一结论还需要更多案例的验证。

作者贡献声明：

高彦斌：研究方案，论文撰写与修改。

刘佳丹：室内试验与数据处理。

李泳键：论文排版，图表制作。

李　韬：室内试验方案，数据分析。

沈　超：现场取样与室内试验。

参 考 文 献：

[1] FAUST C R. Transport of Immiscible fluids within and below the unsaturated zone: A numerical model[J]. Water Resources Research, 1985, 21(4): 587.

[2] KAYA A, FANG H Y. The effects of organic fluids on physicochemical parameters of fine-grained soils[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2000, 37(5): 943.

[3] IZDEBSKA-MUCHA D, TRZCINSK J, ŻBIK M S *et al*. Influence of hydrocarbon contamination on clay soil microstructure[J]. Clay Minerals, 2011, 46(1): 47.

[4] TRZCINSKI J, WILLIAMS D J, ZBIK M S. Can hydrocarbon contamination influence clay soil grain size composition?[J]. Applied Clay Science, 2015, 109(110): 49.

[5] KAYA A, FANG H Y. Experimental evidence of reduction in attractive and repulsive forces [J]. Canadian Geotechnical

Journal, 2005, 42(2):632.

[6] MITCHELL J K, MADSEN F T. Chemical effects on clay farbric and hydraulic conductivity[C]// Geotechnical Practice for Waste Disposal ' 87. Ann Arbor: ASCE Geotechnical Special Publication,1987, 87-116.

[7] OLGUN M, YILDIZ M . Effect of organic fluids on the geotechnical behavior of a highly plastic clayey soil[J]. Applied Clay Science, 2010, 48(4):615.

[8] FEDERICO F, ROBERT M Q. Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons[J]. Canadian Geotechnical Journal, 1985, 22(2): 205.

[9] KHOSRAVI E, GHASEMZADEH H, SABOUR M R, *et al*. Geotechnical properties of gas oil-contaminated kaolinite [J]. Engineering Geology, 2013, 166(8): 11.

[10] TRZCINSKI J, WILLIAMS D J, ZBIK M S. Can hydrocarbon contamination influence clay soil grain size composition? [J]. Applied Clay Science, 2015, 109 (110): 49.

[11] MCCAULOU D R, HULING S G. Compatibility of bentonite and DNAPL[J]. Ground Water Monitoring & Remediation, 1999, 19(2):78

[12] AYRAL D, OTERO M, GOLTZ M N, *et al*. Impact of DNAPL contact on the structure of smectitic clay materials[J]. Chemosphere, 2014, 95(1): 182.

[13] 高国瑞. 近代土质学[M]. 北京:科学出版社,2013.
GAO Guorui. Neoteric soil geotechnology [M]. Beijing: Science Press, 2013.

[14] GAO Y, JI W, LI T. A case study of deep DNAPL contamination in marine soft clays[J]. Geofluids, 2023, 1. Doi: 10.1155/2023/5059543.

[15] 吴月英,陈中原,王张华. 长江三角洲平原粘土矿物分布特征及其环境意义[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2005 (1): 92.
WU Yueying, CHEN Zhongyuan, WANG Zhanghua. Distribution characteristics and environmental significance of clay minerals in the Yangtze River delta plain [J]. Journal of East China Normal University (Natural Science), 2005(1): 92

[16] ABDUL A S, GIBSON T L, RAI D N. Laboratory studies of the flow of some organic solvents and their aqueous solutions through bentonite and kaolin Clays[J]. Ground Water, 1990, 28(4), 524.

[17] BOWDERS J J, DANIEL D E. Hydraulic conductivity of compacted clay to dilute organic chemicals [J]. Journal of Geotechnical Engineering, 1987, 113(12): 1432.

[18] REN X W, SANTAMARINA J C. The hydraulic conductivity of sediments: A pore size perspective [J]. Engineering Geology, 2018, 233(1): 48.

[19] NAMUNU J, MEEGODA M A, RUWAN A R. Short-term and long-term permeabilities of contaminated clays[J]. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 1993, 119(4): 725.