

DOI: 10.11779/CJGE20220134

盐碱演化环境下高压实 GMZ 膨润土膨胀变形特性

陈永贵^{1,2}, 刘聪², 马婧², 孙墨², 叶为民^{1,2}, 王琼^{1,2}

(1. 同济大学岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学土木工程学院地下建筑与工程系, 上海 200092)

摘要: 高放射性废物深地质处置库中, 混凝土材料在地下水和辐射热的长期耦合作用下, 不断衰解生成高碱性物质, 进而影响高压实膨润土的膨胀变形特性, 危及处置库运行安全。针对中国北山处置场地下水特征对缓冲/回填材料高压实高庙子(GMZ)膨润土变形特性的影响, 分别配制北山地下水(BSW)、早期混凝土衰解液(YCW)和后期混凝土衰解液(ECW), 开展了盐碱演化环境下高压实 GMZ 膨润土的一维膨胀变形试验, 获取了初试干密度(1.50, 1.60, 1.70, 1.80 g/cm³)和上覆荷载(0.1, 0.2, 0.4 MPa)对膨润土变形的影响规律。结果表明: 随着 BSW、YCW 和 ECW 3 种溶液相继入渗, 高压实膨润土的稳定膨胀变形率不断增加, 但增加值逐渐减小; 当 YCW 和 ECW 入渗时, 稳定膨胀变形率的增加值随干密度增加而减小, 随荷载增大而减小。基于压汞试验结果, 阐明了盐碱演化环境下高压实膨润土持续膨胀的微观机理。研究成果可为中国处置库缓冲/回填材料的选择和工程屏障设计提供依据。

关键词: GMZ 膨润土; 膨胀变形; 盐碱演化环境; 干密度; 上覆荷载

中图分类号: TU433 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2023)04-0690-09

作者简介: 陈永贵(1976—), 男, 教授, 博士生导师, 从事环境工程地质及非饱和土力学研究工作。E-mail: cyg@tongji.edu.cn.

Swelling characteristics of compacted GMZ bentonite with saline-alkali evolution solutions

CHEN Yonggui^{1,2}, LIU Cong², MA Jing², SUN Zhao², YE Weimin^{1,2}, WANG Qiong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Department of Geotechnical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In the high-level radioactive waste repository, the concrete materials will decay into high-alkaline cement water under the long-term effects of groundwater and decay heat coupling, which then will affect the swelling characteristics of the compacted bentonite and may endanger the operation safety of the repository. According to the groundwater characteristics of the Beishan pre-selected disposal site in China, the Beishan site water (BSW), young cement water (YCW) and evolved cement water (ECW) are artificially prepared, respectively. At the same time, one-dimension swelling deformation tests are conducted on the compacted GMZ bentonite, the first choice of buffer/backfill materials for the repositories in China, with the infiltration of BSW, YCW and ECW. The evolution of swelling deformation characteristics of the compacted GMZ bentonite is analyzed considering the initial dry densities (1.50, 1.60, 1.70, 1.80 g/cm³) and the vertical stresses (0.1, 0.2, 0.4 MPa). The results show that with the infiltration of BSW, YCW and ECW solutions, the swelling deformation of the compacted GMZ bentonite continuously increases, but the rate of increase tapers off. The swelling deformation increases with the dry densities but decreases with the vertical stresses. On the basis of the micropores test results, the micro-mechanism of continuous swelling of the compacted bentonite samples caused by the infiltration of BSW, YCW and ECW solutions is analyzed. The results may provide a reference to the choice of buffer/backfill materials and the design for engineering barrier in the repositories in China.

Key words: GMZ bentonite; swelling deformation; saline-alkali evolution solution; dry density; vertical stress

0 引言

核能已成为世界重要能源支柱之一^[1]。目前, 中国核能供电份额仅为 4.9%, 远低于国际平均水平^[2], 预计 2035 年中国核电份额将达到 22%^[3]。核电的高速发展必将产生大量的高放射性废物, 如何处置高放射

性废物已成为核工业全面发展的关键。目前, 国际上公认深地质处置是最为可行及可靠的方法^[4], 即利用

基金项目: 国家自然科学基金项目(42125701, 41977232); 中央高校基本科研业务费资助项目

收稿日期: 2022-01-30

天然屏障和工程屏障多重屏障系统, 将高放废物封存存在距地表 500~1000 m 深的稳定岩体中, 使其与生物圈长久隔离。其中, 高压实膨润土因具有低渗透性、高膨胀性以及良好的化学吸附性, 被认为是最合适的缓冲/回填材料^[5]。同时, 大量混凝土用于堵塞裂隙和回填密封处置孔^[6-7]。处置库运行过程中, 混凝土材料在地下水与核衰变热的长期耦合作用下发生衰解。研究表明, 混凝土早期衰解持续释放可溶性氢氧化物, 形成 pH 值>13 的溶液, 称为早期混凝土衰解液; 随后, 混凝土衰解持续释放 Ca(OH)₂ 并形成沉淀, 溶液中 OH⁻ 减少而 pH 降低, 形成 pH 值>12 的后期混凝土衰解液^[8-10]。这些高碱性溶液渗入高压实膨润土, 引起蒙脱石矿物溶解, 进而影响膨润土膨胀性能发挥, 危及处置库运行安全^[11]。因此, 研究混凝土衰解作用导致的高压实膨润土膨胀特性具有重要意义。

国内外学者对碱溶液作用下膨润土的膨胀特性开展了研究, 结果表明 OH⁻ 与蒙脱石反应生成非膨胀性次生矿物, 削弱膨胀性能。碱性条件下蒙脱石溶解包括两个阶段^[12], 即结合位点处羟基的去质子化和蒙脱石晶层的溶解。一方面, 膨润土中蒙脱石矿物随着 OH⁻ 入渗而溶解, 溶解量随溶液浓度升高而增大^[13-15], 导致膨胀变形率和膨胀力快速降低。另一方面, 碱性条件下不同阳离子对膨胀性能的影响不同, 相同浓度 NaOH 入渗时的膨胀力大于 KOH 入渗的膨胀力^[16], K⁺ 与蒙脱石反应强烈^[17-18]; 而 Ca(OH)₂ 溶液入渗时, 仅发生阳离子交换^[19], 矿物成分无明显改变。

中国已选定甘肃北山为处置库预选场地, 内蒙古高庙子 (GMZ) 膨润土为首选缓冲/回填材料。本文通过人工配制 3 种化学溶液, 分别模拟北山地下水 (BSW)、早期混凝土衰解液 (YCW) 和后期混凝土衰解液 (ECW), 开展高压实 GMZ 膨润土的一维膨胀变形试验, 研究盐碱演化环境下高压实膨润土的膨胀变形特性, 分析膨润土初始干密度和上覆荷载对膨胀性能演化的影响, 并借助压汞试验揭示相应的微观机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

GMZ 膨润土产自内蒙古兴和县高庙子地区, 浅灰白色粉末。主要矿物为蒙脱石, 含量为 58%, 其次包括石英 (21%)、斜长石 (7%)、方英石 (6%) 及钠长石 (8%), 此外黏土矿物中含有微量高岭石、伊利石等^[20], GMZ 膨润土的 XRD 图谱见图 1, 粒径分布见图 2。

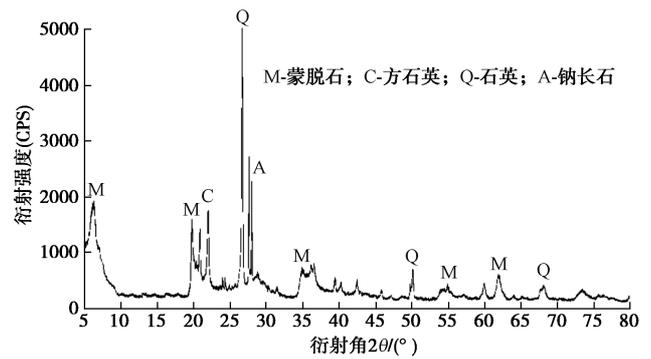


图 1 GMZ 膨润土 XRD 图谱^[23]

Fig. 1 XRD of GMZ bentonite^[23]

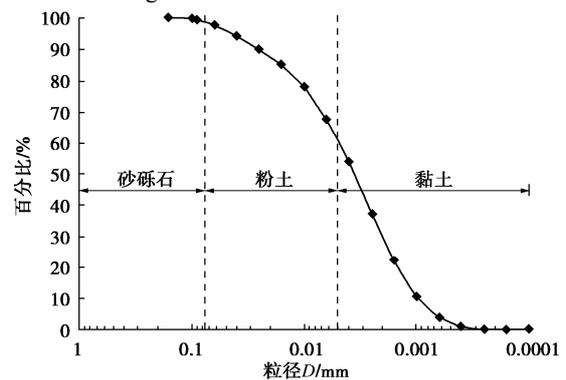


图 2 GMZ 膨润土粒径分布^[23]

Fig. 2 Grain-size distribution curves of GMZ bentonite^[23]

根据郭永海、Berner 等研究^[21-22], 确定 BSW、YCW 和 ECW 3 种地下水的主要化学成分及浓度, 采用相应的分析纯化学试剂进行人工配制, 分别模拟地下水盐碱演化环境, 见表 1。

表 1 3 种模拟地下水化学组成及指标^[20]

Table 1 Components and indices of synthetic chemical solutions^[20]

离子与 pH	BSW/ (mmol·L ⁻¹)	YCW/ (mmol·L ⁻¹)	ECW/ (mmol·L ⁻¹)
Al ³⁺	—	0.34	0.009
Na ⁺	62.96	68	10.77
K ⁺	3.16	119.9	0.31
Ca ²⁺	8.06	0.03	6.68
Mg ²⁺	10	0.02	0.005
SiO ₂ (溶液)	—	4	0.03
SO ₄ ²⁻	29.85	—	—
Cl ⁻	72.39	0.4	6.69
OH ⁻	0.003	184	11.05
pH	8.5	13.0	12.0
渗透吸力 π /MPa	0.47	0.75	0.09
TDS/(g·L ⁻¹)	7.57	9.61	0.95

1.2 试样制备

通过气相法吸力控制技术对膨润土粉末进行吸力平衡 (K₂CO₃ 饱和盐溶液)。吸力平衡后, 烘干法测定膨润土粉末初始含水率为 10.7%。

根据试样尺寸和目标初始干密度, 称取相应质量的膨润土粉末, 采用 DDL-200 型 200 kN 数控万能压力机静压成不同干密度 (1.50, 1.60, 1.70, 1.80 g/cm³)、

直径 50 mm 与高 10 mm 圆饼状试样。压实过程中，压实速率为 0.5 mm/min，压杆到预定位置后静置 60 min，确保试样均匀性。

1.3 试验仪器

一维膨胀变形试验仪包括固结仪、溶液入渗系统、加载系统和数据采集系统 4 个部分，见图 3。试验中，通过法兰将膨润土试样与透水石和活塞固定于固结仪内。溶液瓶中的入渗溶液通过软导管与固结仪底座连接，经过虹吸作用渗入膨润土试样，使其水化膨胀。同时，砝码重量通过加压框架和加压杆，作用于膨润土试样，可通过调整砝码控制膨润土试样上覆荷载。随着溶液入渗，膨润土试样产生膨胀变形，数据采集系统实时记录并存储。

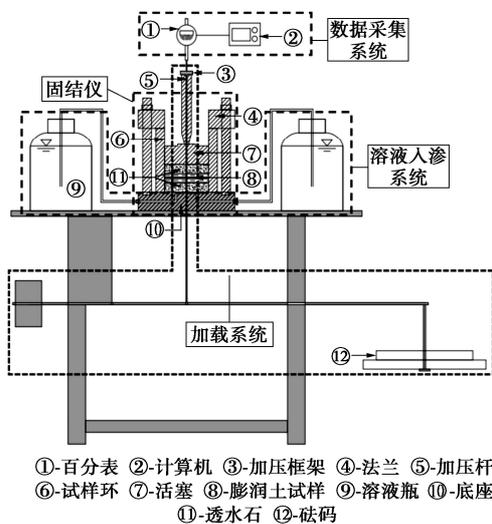


图 3 一维膨胀变形试验仪

Fig. 3 Schematic diagram of one-dimension swelling deformation apparatus

1.4 试验方法

将压制好的膨润土试样装入膨胀变形仪，在荷载条件下，基于虹吸原理依次通入 BSW、YCW 和 ECW，膨润土受底端溶液入渗不断水化膨胀，产生膨胀变形，同步记录变形值。试验中，当膨胀变形值小于 0.01 mm/24 h 时，认为本阶段水化膨胀过程完成^[24]，更换下一阶段的溶液继续试验，以此类推至试验结束。

膨胀变形率计算为

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{H_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： ε 为试样的膨胀变形率（%）； ΔH 为试样膨胀变形值（mm）； H_0 为试样初始高度（mm）。

设置平行试验组，分别研究试样初试干密度和上覆荷载对变形特性的影响。变形试验结束后，对两组试样开展冷冻干燥后的压汞试验，测定微观孔隙结构特征。试验方案见表 2。

表 2 试验方案

Table 2 Test schemes

编号	干密度/ (g·cm ⁻³)	荷载/ MPa	入渗溶液	试验类型
T1	1.70	0.1	BSW→YCW→ECW	变形, 压汞
T2	1.70	0.2	BSW→YCW→ECW	变形
T3	1.70	0.4	BSW→YCW→ECW	变形
T4	1.70	0.1	BSW	变形, 压汞
T5	1.50	0.1	BSW→YCW→ECW	变形
T6	1.60	0.1	BSW→YCW→ECW	变形
T7	1.80	0.1	BSW→YCW→ECW	变形

2 试验结果

2.1 盐碱演化条件下膨胀变形规律

试验 T1 膨润土的膨胀变形时程曲线见图 4。第一阶段 BSW 盐溶液入渗时，膨润土膨胀变形时程曲线在时间对数坐标系中呈现“S”型变化，分为先缓慢增加、再快速增加、最后趋于稳定 3 个发展过程，与前人研究基本一致^[25-26]。第二阶段 YCW 碱溶液入渗后，膨润土的膨胀变形略有发展，稳定膨胀变形率由 32.07% 缓慢增加至 33.47%，增加值为 1.40%。第三阶段 ECW 碱溶液继续入渗，膨润土的膨胀变形率增加至 34.27%，增加值为 0.80%。由此可见，随着三种溶液的相继入渗，膨润土膨胀变形率不断增加后趋于稳定，且增加值随 YCW、ECW 入渗而不断减小。

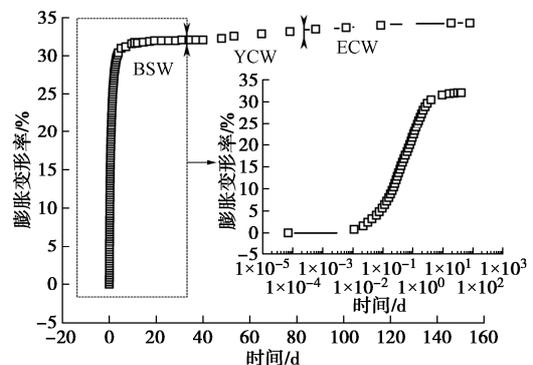


图 4 盐碱演化条件下膨胀变形时程曲线

Fig. 4 Swelling evolution curves of GMZ bentonite with infiltration of saline-alkali solutions

2.2 初始干密度影响

试验 T1, T5, T6 和 T7 第一阶段 BSW 入渗时的膨胀变形时程曲线见图 5。可以看出，初始干密度对膨润土第一阶段膨胀变形影响显著。随着试样初试干密度增加，膨胀变形时程曲线直线段逐渐左移，对应斜率不断增大，主膨胀阶段的变形率越大，到达次膨胀阶段所需的试验时间越长，最终膨胀变形率也相应增大。

根据膨润土膨胀变形时程曲线形态，可以将高压

实膨润土的水化膨胀划分为初始膨胀、主膨胀和次膨胀等 3 个阶段, 分别用主膨胀系数和次膨胀系数描述相应的膨胀变形速率^[27-28]:

$$C_{ps} = \frac{\Delta H_p / H_0}{\Delta \lg t_p} \quad (2)$$

$$C_{ss} = \frac{\Delta H_s / H_0}{\Delta \lg t_s} \quad (3)$$

式中: C_{ps} 和 C_{ss} 分别为主膨胀系数和次膨胀系数; ΔH_p 为主膨胀量 (mm); H_0 为试样初始高度 (mm); $\Delta \lg t_p = \lg t_{p1} - \lg t_{p2}$, t_{p1} 为主膨胀开始时间 (d), t_{p2} 为主膨胀结束时间 (d); ΔH_s 为次膨胀量 (mm), $\Delta \lg t_s = \lg t_{s1} - \lg t_{s2}$, t_{s1} 为次膨胀开始时间 (d), t_{s2} 为次膨胀结束时间 (d)。

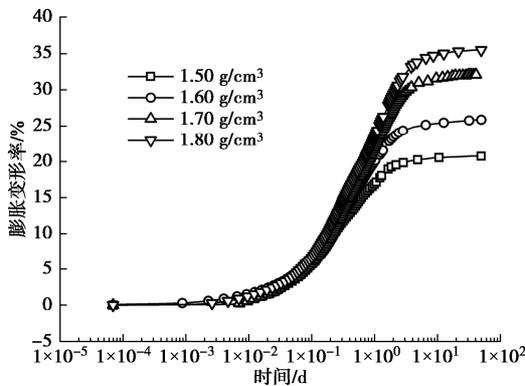


图 5 初始干密度对 BSW 入渗阶段变形时程曲线的影响

Fig. 5 Effects of dry density on swelling evolution curves of GMZ bentonite with infiltration of BSW

采用式 (2), (3), 分别计算图 5 中膨胀变形时程曲线的主、次膨胀系数, 结果见表 3。显然, 随着初试干密度增加, 膨润土的主膨胀系数和次膨胀系数均不断增大。

表 3 干密度对 BSW 入渗阶段主次膨胀系数的影响

Table 3 Effects of dry density on coefficients of primary and second swelling of GMZ bentonite with infiltration of BSW

干密度/(g·cm ⁻³)	主膨胀系数 C_{ps}	次膨胀系数 C_{ss}
1.50	0.095	0.011
1.60	0.114	0.015
1.70	0.149	0.020
1.80	0.154	0.021

试验 T1, T5, T6 和 T7 在 3 种溶液入渗的盐碱演化条件下膨胀变形时程曲线见图 6, 各阶段变形率增加值见表 4。可以看出, 盐碱演化环境下, 膨润土最终膨胀变形率随着干密度增加而不断增加。当试样干密度由 1.50 g/cm³ 增加到 1.70 g/cm³ 时, 随着入渗溶液演化为 YCW 和 ECW, 稳定膨胀变形率不断增加, 而增加值不断减小。但是, 当干密度增加到 1.80 g/cm³ 时, 随着入渗溶液演化为 YCW 和 ECW, 其稳定膨胀

变形率增加值显著增加至 2.31% 和 2.74%, 明显高于其它干密度试样的变形率增加值。

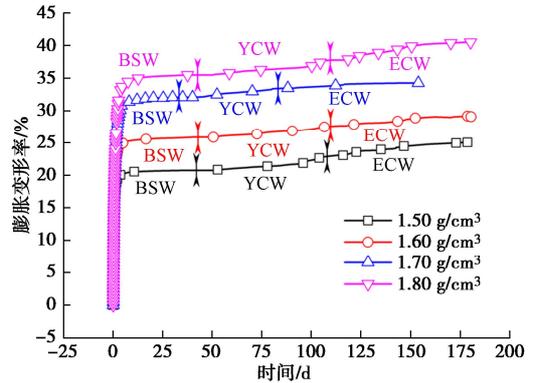


图 6 干密度对膨胀变形时程曲线的影响

Fig. 6 Effects of dry density on swelling evolution curves of GMZ bentonite with infiltration of saline-alkali solutions

表 4 干密度对稳定膨胀变形率增加值的影响

Table 4 Effects of dry density on stable swelling strain increase values of GMZ bentonite

干密度/(g·cm ⁻³)	稳定膨胀变形率增加值/%		
	BSW	YCW	ECW
1.50	20.75	2.21	2.00
1.60	25.86	1.80	1.50
1.70	32.07	1.40	0.80
1.80	35.48	2.31	2.74

2.3 荷载影响

试验 T1, T2 和 T3 第一阶段 BSW 入渗时的膨胀变形时程曲线见图 7。可以发现, 上覆荷载对膨润土第一阶段膨胀变形影响较大。随着上覆荷载增加, 膨胀变形时程曲线直线段逐渐右移, 对应斜率不断减小, 主膨胀阶段的变形率降低, 到达次膨胀阶段所需的试验时间越短, 最终膨胀变形率也相应减小。根据式 (2), (3), 分别计算图 7 中膨胀变形时程曲线的主、次膨胀系数, 结果见表 5。从表 5 可知, 随着上覆荷载增加, 膨润土的主膨胀系数和次膨胀系数均不断减小。

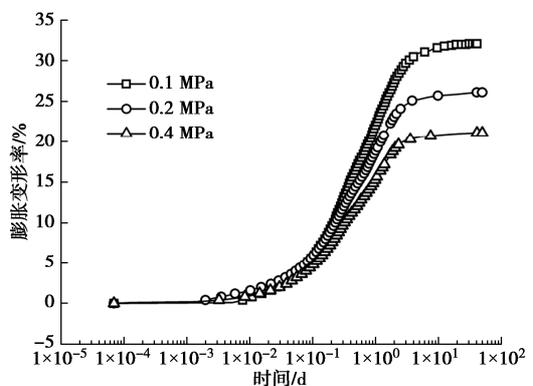


图 7 荷载对 BSW 入渗阶段变形时程曲线的影响

Fig. 7 Effects of vertical stress on swelling evolution curves of GMZ bentonite with infiltration of BSW

表 5 荷载对 BSW 入渗阶段主次膨胀系数的影响

Table 5 Effects of vertical stress on coefficients of primary and second swelling of GMZ bentonite with infiltration of BSW

荷载/MPa	主膨胀系数 C_{ps}	次膨胀系数 C_{ss}
0.1	0.149	0.020
0.2	0.113	0.013
0.4	0.097	0.009

试验 T1, T2 和 T3 在 3 种溶液入渗的盐碱演化条件下膨胀变形时程曲线见图 8, 各阶段变形率增加值见表 6。对比发现, 盐碱演化环境下, 膨润土最终膨胀变形率随着荷载增加而不断减小。当荷载由 0.1 MPa 增加到 0.4 MPa 时, 随着入渗溶液由 BSW 演化为 YCW 和 ECW, 稳定膨胀变形率不断增加, 但增加值不断减小。

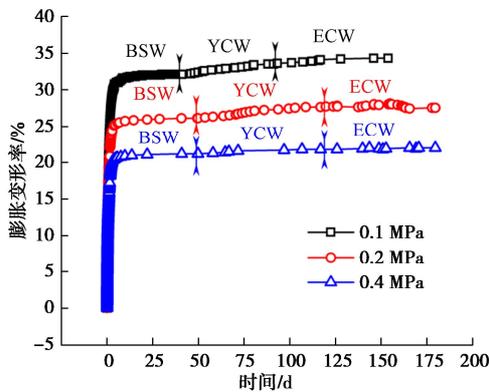


图 8 荷载对膨胀变形时程曲线的影响

Fig. 8 Effects of vertical stress on swelling evolution curves

表 6 荷载对膨胀变形率增加值的影响

Table 6 Effects of vertical stress on swelling strain increase values

荷载/MPa	膨胀变形率增加值/%		
	BSW	YCW	ECW
0.1	32.07	1.40	0.80
0.2	26.10	1.51	0.50
0.4	21.12	0.60	0.20

3 分析与讨论

3.1 初始干密度对膨胀变形的影响

试验 T1, T5, T6 和 T7 在 BSW 入渗阶段膨润土最终膨胀变形率见图 9 (a)。可以发现, 膨润土最终膨胀变形率和初始干密度呈线性增加关系, 与 Komine 等^[29]研究结果基本一致。这是因为, 膨润土膨胀变形来源于蒙脱石矿物的水化膨胀, 初始干密度增加使蒙脱石含量增多, 进而增大了膨润土膨胀能力。膨润土最终膨胀变形率与干密度的关系可以用式 (4) 表达, 式 (4) 可变换为式 (5), 得到膨润土中蒙脱石的最终膨胀变形率与初始干密度的关系。Komine 等^[29]认为蒙脱石最终膨胀变形率与初始干密度比值为恒值, 因此膨润土最终膨胀变形率与初始干密度近似为线性关系。

$$\varepsilon_u = \left(\frac{\varepsilon_{sv} C_M}{100 \cdot 100} + 1 \right) \frac{\rho_{d0}}{\rho_s} - 1 \quad (4)$$

$$\varepsilon_{sv}^* = \frac{\left(1 + \frac{\varepsilon_u}{100} \right) \rho_s - 1}{\frac{C_M}{100}} \rho_{d0} - 100 \quad (5)$$

式中: ε_u 为膨润土最终膨胀变形率 (%); ε_{sv} 为蒙脱石最终膨胀变形率 (%); C_M 为膨润土中蒙脱石的质量百分比 (%); ρ_{d0} 为膨润土初始干密度 (g/cm^3); ρ_s 为膨润土颗粒密度 (g/cm^3)。

根据式 (5), 计算得到蒙脱石膨胀变形率与膨润土初始干密度的关系曲线, 见图 9 (b)。由图 9 (b) 可知, 蒙脱石最终膨胀变形率随着初始干密度增加而不断降低。当干密度从 $1.50 \text{ g}/\text{cm}^3$ 增加到 $1.80 \text{ g}/\text{cm}^3$ 时, 最终膨胀变形率由 197% 下降到 173%, 减小了 24%。这是因为试样初始干密度越大, 试样孔隙率和孔隙也越小, 溶液入渗越慢, 进而降低了膨润土的水化程度。

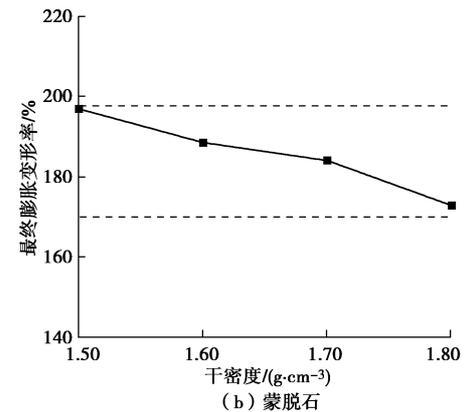
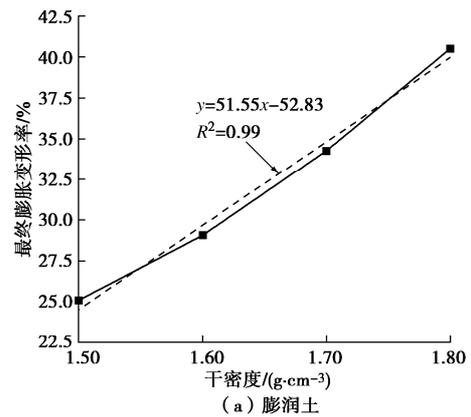


图 9 初始干密度对最终膨胀变形率的影响

Fig. 9 Effects of dry densities on final swelling stress of bentonite and montmorillonite

初始干密度增加也会促进膨润土主膨胀变形和次膨胀变形的发展 (表 3)。研究表明, 高压实膨润土主膨胀阶段主要发生晶层膨胀, 次膨胀阶段主要发生扩

散双电层膨胀^[11]。因此, 初始干密度增加使试样中蒙脱石含量增多, 从而促进了膨润土的晶层膨胀量和扩散双电层膨胀量。

对比试样在盐碱演化阶段的稳定膨胀变形率 (表 4), 当初始干密度从 1.50 g/cm³ 增加到 1.70 g/cm³ 时, YCW 和 ECW 入渗阶段的膨胀变形率增加值逐渐减小; 但是, 初始干密度从 1.70 g/cm³ 增加到 1.80 g/cm³ 后, 稳定膨胀变形率增加值增大。这是因为, 一方面试样孔隙率随着初始干密度增加而逐渐减小, 渗透系数相应减小, 在 YCW 和 ECW 入渗过程中膨润土水化膨胀速率减小, 使膨胀变形增加缓慢; 另一方面, 随着初始干密度增加, 膨润土中蒙脱石含量不断增多, YCW 和 ECW 入渗后膨润土继续膨胀能力增大。

3.2 荷载对膨胀变形的影响

试验 T1, T2 和 T3 在 BSW 入渗的最终膨胀变形率见图 10。可以看出, 膨润土的最终膨胀变形率随荷载增加而不断减小。这是因为荷载增加压缩了膨润土内孔隙, 影响蒙脱石的水化程度, 进而抑制了主膨胀变形和次膨胀变形。Chen 等^[25]研究了去离子水和 NaCl 溶液入渗对高压实 GMZ 膨润土最终膨胀变形率的影响, 建立了最终膨胀变形率与荷载的计算关系:

$$\epsilon_u = c \ln P + d \quad (6)$$

式中: ϵ_u 为最终膨胀变形率 (%); P 为上覆荷载 (MPa); c, d 为无量纲参数。

采用式 (6) 对试验结果进行拟合, 见图 10, 表明盐碱演化环境下膨润土最终膨胀变形率与荷载之间的变化符合对数函数关系。

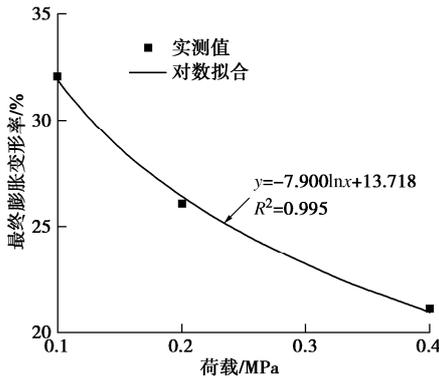


图 10 上覆荷载对最终膨胀变形率的影响

Fig. 10 Effects of vertical stresses on final swelling stress

3.3 盐溶液对膨胀变形的影响

初始干密度为 1.70 cm³/g, 膨润土在去离子水^[25]、NaCl 溶液、BSW 入渗和 0.1 MPa 荷载条件下的最终膨胀变形率见图 11。从图 11 可以看出, 膨润土最终膨胀变形率随着入渗溶液 TDS 值增大而不断减小, 表明入渗溶液 TDS 值越高, 对膨润土水化膨胀的抑制作

用越强。

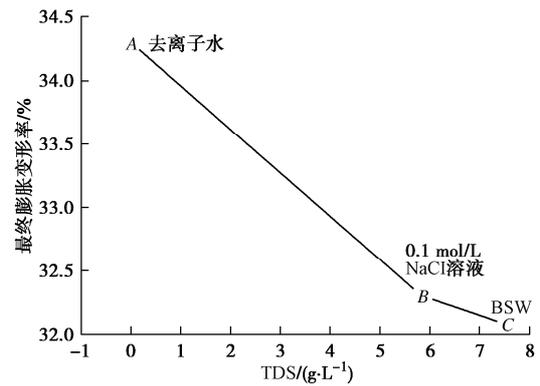


图 11 入渗盐溶液对最终膨胀变形率的影响

Fig. 11 Effects of salt solutions on final swelling strain

膨润土水化膨胀包括晶层膨胀和扩散双电层膨胀。其中, 晶层膨胀是蒙脱石晶层间 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等可交换阳离子的水化作用引起。一方面, 盐溶液入渗带来更多阳离子, 使晶层内外存在渗透吸力差, 晶层内的水分子会渗透到晶层外去, 从而抑制膨润土的膨胀性能^[30]。另一方面, 不同离子对晶层膨胀的抑制效果不同, 如 K⁺ 进入蒙脱石硅氧四面体空腔产生 K⁺ 联结效应, 并使蒙脱石伊利石化^[31], 大幅降低膨润土的膨胀性能^[16]。与 0.1 mol/L NaCl 溶液相比, BSW 中 Na⁺ 略小, 但其中的 Mg²⁺、K⁺、Ca²⁺ 也会对晶层膨胀产生影响。

根据扩散双电层理论, 双电层厚度为^[32]

$$d = \sqrt{\frac{DkT}{2n_0E^2v^2}} \quad (7)$$

式中: d 为双电层厚度; D 为介电常数; k 为玻尔兹曼常数 ($k = 1.380649 \times 10^{-23}$ J/K); n_0 为溶液中的电解质浓度; E 为单位电荷; v 为阳离子电价; T 为绝对温度 (K)。

从式 (7) 可知, 随着离子浓度增加, 扩散双电层厚度减小, 双电层膨胀受到抑制; 同时, 当离子电价增大时, 扩散双电层厚度也相应减小, 双电层膨胀受到抑制。与 0.1 mol/L NaCl 溶液相比, BSW 中 Mg²⁺、Ca²⁺ 等二价离子降低了双电层厚度, 进一步抑制了双电层膨胀, 导致最终膨胀率减小。

3.4 盐碱演化对膨胀变形影响的微观机理

对试验 T1 和 T4 结束后的膨润土进行了压汞试验, 微观孔隙结构测试结果见图 12。通常, 将高压实膨润土中孔径大于 150 nm 的孔隙称为集合体间孔隙 (简称大孔, e_M), 将孔径小于 150 nm 的孔隙称为集合体内孔隙 (简称小孔, e_m)^[33]。一般认为, 膨润土中的最小孔径为 1 nm, 将累积孔隙比分布曲线小于 150 nm 的直线段线性延伸至 1 nm, 获得总孔隙比

(e_t)^[33-34]。据此,分别得到BSW和盐碱演化环境下膨润土的孔隙比,见表7。

从图12和表7可知,盐碱演化环境下,小孔范围内孔隙分布曲线基本重合,说明小孔孔隙比基本不变;大孔范围内汞注入增量峰值增大,对应的峰值孔径减小,表明随着盐碱演化溶液入渗,大孔孔隙比不断增大,而孔径逐渐减小。随着YCW和ECW入渗,OH⁻使扩散双电层边缘带负电,导致扩散双电层厚度增加,促进了膨润土的水化膨胀^[35];另一方面,碱性条件下蒙脱石被溶蚀,形成溶蚀孔隙^[36],并且溶蚀过程中生成的水化硅酸钙、方沸石等堵塞了集合体间的大孔^[16],从而使集合体间的大孔孔径减小。

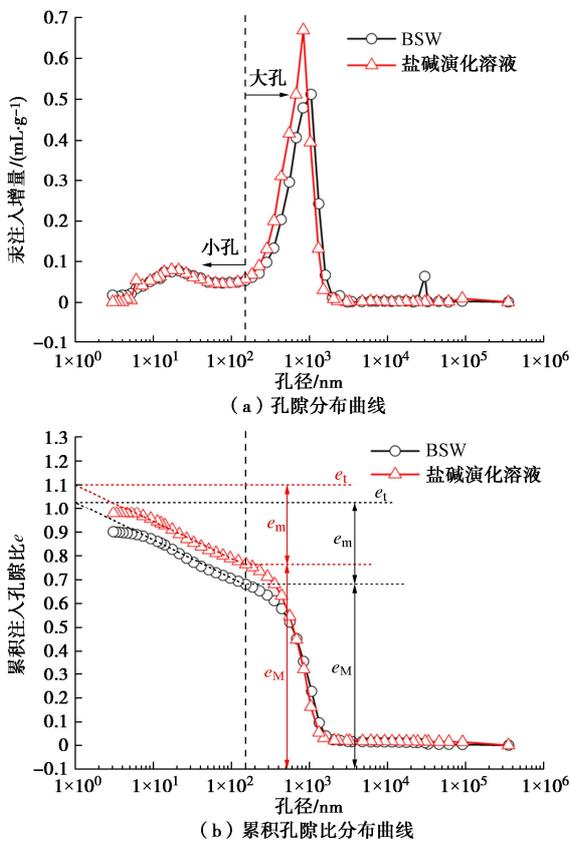


图12 压汞试验结果

Fig. 12 Results of MIP tests

表7 膨润土的集合体间和集合体内孔隙比

Table 7 Macro- and micro-void ratios of GMZ bentonite

入渗溶液	e_M	e_m	e_t
BSW	0.679	0.345	1.024
BSW→YCW→ECW	0.764	0.346	1.110

实际上,盐碱演化环境下膨润土经历了3个阶段的膨胀变形过程。第一阶段BSW入渗,膨润土产生晶层膨胀和扩散双电层膨胀^[37],膨胀过程受BSW中阳离子抑制,降低了膨胀变形性能。第二阶段YCW入渗后,首先高浓度OH⁻会使扩散双电层边缘带负电,扩散双电层厚度增加,膨润土继续膨胀^[35];同时,OH⁻

与BSW入渗滞留的Ca²⁺离子和Mg²⁺离子反应生成Ca(OH)₂、Mg(OH)₂沉淀,使膨润土体积增加;其次,碱性条件使蒙脱石持续溶蚀,形成溶蚀孔隙^[36],导致集合体间孔隙比增大,但是溶蚀生成的水化硅酸钙、方沸石等会堵塞集合体间孔隙,导致集合体间孔径减小^[13];最后,K⁺入渗使蒙脱石伊利石化,减小膨胀性能^[31]。第三阶段ECW入渗,此时高压实膨润土对低浓度溶液表现出化学屏障效应^[38],矿化度最低的ECW入渗后,膨润土在渗透压作用下继续产生一定的膨胀。同时,第二阶段YCW中的K⁺进入蒙脱石硅氧四面体空腔产生K⁺联结效应,难以被其他离子置换^[16],导致继续膨胀性能受限。

4 结 论

本文采用一维膨胀变形仪,研究了盐碱演化溶液入渗条件下不同干密度和不同荷载的高压实GMZ膨润土膨胀变形规律,并结合微观试验揭示了膨润土膨胀变形的响应机理,得到以下5点结论。

(1) 盐碱演化溶液入渗时,随着BSW、YCW、ECW的入渗,高压实膨润土产生持续膨胀,稳定膨胀变形率增加值逐渐减小。

(2) 干密度由1.50 g/cm³增加到1.70 g/cm³时,盐碱演化溶液入渗时最终膨胀变形率随干密度增加而增加,BSW入渗时的稳定膨胀变形率随干密度增加而增加,而YCW和ECW入渗时的稳定膨胀变形率增加值随干密度增大而减小。

(3) 盐碱演化溶液入渗时最终膨胀变形率随荷载增大而减小,BSW入渗时的稳定膨胀变形率随荷载增大而降低,YCW和ECW入渗时的稳定膨胀变形率增加值随荷载增大而减小。

(4) 相比BSW,随着YCW和ECW入渗,膨润土中集合体间孔隙比不断增加,孔径不断减小。这是由于碱性溶液中OH⁻促进了扩散双电层发展,而蒙脱石溶蚀生成的水化硅酸钙、方沸石等堵塞孔隙,减小了集合体间孔径。

(5) BSW入渗时膨润土水化产生晶层膨胀和扩散双电层膨胀;YCW入渗后,高浓度OH⁻使膨润土进一步产生扩散双电层膨胀;ECW入渗后,在渗透压作用下膨润土继续膨胀。

实际上,处置库运营过程中高放射性废物持续辐射释放热量,导致近场温度升高,对膨润土膨胀性能产生影响。而且,不同类型混凝土衰解产生的衰解液浓度不同,进而对膨润土膨胀有不同的抑制效果。因此,今后将进一步考虑温度与化学耦合作用,针对不同浓度的混凝土衰解液对高压实膨润土膨胀性能的影响。

响开展研究。

参考文献:

- [1] 王建强, 戴志敏, 徐洪杰. 核能综合利用研究现状与展望[J]. 中国科学院院刊, 2019, **34**(4): 460-468. (WANG Jianqiang, DAI Zhimin, XU Hongjie. Research status and prospect of comprehensive utilization of nuclear energy[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2019, **34**(4): 460-468. (in Chinese))
- [2] 国家原子能机构. IAEA 公布 2019 年全球核电发展数据[Z]. <http://www.caea.gov.cn/n6760340/n6760356/c6827509/content.html>, 2020. (China Atomic Energy Authority. IAEA publishes global nuclear power development data of 2019[Z]. <http://www.caea.gov.cn/n6760340/n6760356/c6827509/content.html>, 2020. (in Chinese))
- [3] 中国核能行业协会. 中国核能年度发展与展望(2020)[Z]. <http://www.china-nea.cn/site/content/38423.html>, 2020. (China Nuclear Energy Association. Annual development and outlook for nuclear energy in China (2020)[Z]. <http://www.china-nea.cn/site/content/38423.html>, 2020. (in Chinese))
- [4] 王 驹, 陈伟明, 苏锐, 等. 高放废物地质处置及其若干关键科学问题[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, **25**(4): 801-812. (WANG Ju, CHEN Weiming, SU Rui, et al. Geological disposal of high-level radioactive waste and its key scientific issues[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, **25**(4): 801-812. (in Chinese))
- [5] PUSCH R. Highly compacted sodium bentonite for isolating rock-deposited radioactive waste products[J]. Nuclear Technology, 1979, **45**(2): 153-157.
- [6] KARNLAND O, OLSSON S, NILSSON U, et al. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2007, **32**(1/2/3/4/5/6/7): 275-286.
- [7] VILLAR M V, IGLESIAS R J, GARCÍA-SIÑERIZ J L. State of the in situ Febex test (GTS, Switzerland) after 18 years: a heterogeneous bentonite barrier[J]. Environmental Geotechnics, 2020, **7**(2): 147-159.
- [8] LEHIKONEN J, CARLSSON T, MUURINEN A. Evaluation of factors affecting diffusion in compacted bentonite[C]// Materials Research Society Proceedings. Pittsburgh: Materials Research Society, 1996: 675-682.
- [9] FERNÁNDEZ R, CUEVAS J, SÁNCHEZ L, et al. Reactivity of the cement-bentonite interface with alkaline solutions using transport cells[J]. Applied Geochemistry, 2006, **21**(6): 977-992.
- [10] NAKAYAMA S, SAKAMOTO Y, YAMAGUCHI T, et al. Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions[J]. Applied Clay Science, 2004, **27**(1/2): 53-65.
- [11] CASTELLANOS E, VILLAR M V, ROMERO E, et al. Chemical impact on the hydro-mechanical behaviour of high-density FEBEX bentonite[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2008, **33**: S516-S526.
- [12] SATO T, KURODA M, YOKOYAMA S, et al. Dissolution mechanism and kinetics of smectite under alkaline conditions[C]// Proceedings of International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environments, Tokyo, 2004.
- [13] HE Y, YE W M, CHEN Y G, et al. Effects of K⁺ solutions on swelling behavior of compacted GMZ bentonite[J]. Engineering Geology, 2019, **249**: 241-248.
- [14] 项国圣, 徐永福, 王 毅, 等. 碱溶液侵蚀下高庙子膨润土膨胀变形的变化规律[J]. 上海交通大学学报, 2018, **52**(2): 141-146. (XIANG Guosheng, XU Yongfu, WANG Yi, et al. Change law of the swelling deformation of GMZ bentonite corroded by alkaline pore water[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2018, **52**(2): 141-146. (in Chinese))
- [15] LIU L N, CHEN Y G, YE W M, et al. Effects of hyperalkaline solutions on the swelling pressure of compacted Gaomiaozi (GMZ) bentonite from the viewpoint of Na⁺ cations and OH⁻ anions[J]. Applied Clay Science, 2018, **161**: 334-342.
- [16] 贺 勇. 高压实 GMZ 膨润土化-水-力耦合体变性能研究[D]. 上海: 同济大学, 2017. (HE Yong. Volume Change Behavior of Highly Compacted GMZ Bentonite Under Chemo-Hydro-Mechanical Conditions[D]. Shanghai: Tongji University, 2017. (in Chinese))
- [17] WERSIN P, JOHNSON L H, MCKINLEY I G. Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100°C: a critical review[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2007, **32**(8/9/10/11/12/13/14): 780-788.
- [18] KARNLAND O, BIRGERSSON M. Montmorillonite Stability with Special Respect to KBS-3 Conditions[R]. Sweden, 2006.
- [19] WATSON C, HANE K, SAVAGE D, et al. Reaction and diffusion of cementitious water in bentonite: Results of 'blind' modelling[J]. Applied Clay Science, 2009, **45**(1/2): 54-69.

- [20] SUN Z, CHEN Y G, YE W M, et al. Swelling deformation of Gaomiaozi bentonite under alkaline chemical conditions in a repository[J]. *Engineering Geology*, 2020, **279**: 105891.
- [21] 郭永海, 杨天笑, 刘淑芬. 高放废物处置库甘肃北山预选区水文地质特征研究[J]. *铀矿地质*, 2001, **17**(3): 184-189. (GUO Yonghai, YANG Tianxiao, LIU Shufen. Hydrogeological characteristics of Beishan preselected area, Gansu Province for China's high-level radioactive waste repository[J]. *Uranium Geology*, 2001, **17**(3): 184-189. (in Chinese))
- [22] BERNER U R. Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment[J]. *Waste Management*, 1992, **12**(2/3): 201-219.
- [23] SUN Z, CHEN Y G, CUI Y J, et al. Effect of synthetic water and cement solutions on the swelling pressure of compacted Gaomiaozi(GMZ) bentonite: the Beishan site case, Gansu, China[J]. *Engineering Geology*, 2018, **244**: 66-74.
- [24] 土工试验方法标准: GB/T 50123—2019[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019. (Standard for Geotechnical Testing Method: GB/T 50123—2019[S]. Beijing: China Planning Press, 2019. (in Chinese))
- [25] CHEN Y G, DONG X X, ZHANG X D, et al. Oedometric compression and thermal volume behavior of compacted Gaomiaozi bentonite saturated with salt solution[J]. *Geomechanics for Energy and the Environment*, 2021, **25**: 100186.
- [26] CHEN Y G, ZHU C M, YE W M, et al. Effects of solution concentration and vertical stress on the swelling behavior of compacted GMZ01 bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2016, **124/125**: 11-20.
- [27] RAO S M, THYAGARAJ T. Role of direction of salt migration on the swelling behaviour of compacted clays[J]. *Applied Clay Science*, 2007, **38**(1/2): 113-129.
- [28] SRIDHARAN A, GURTUG Y. Swelling behaviour of compacted fine-grained soils[J]. *Engineering Geology*, 2004, **72**(1/2): 9-18.
- [29] KOMINE H, OGATA N. Experimental study on swelling characteristics of compacted bentonite[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 1994, **31**(4): 478-490.
- [30] LEE J O, LIM J G, KANG I M, et al. Swelling pressures of compacted Ca-bentonite[J]. *Engineering Geology*, 2012, **129/130**: 20-26.
- [31] BOLES J R, FRANKS S G. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1979, **49**(1): 55-70.
- [32] SCHANZ T, TRIPATHY S. Swelling pressure of a divalent-rich bentonite: diffuse double-layer theory revisited[J]. *Water Resources Research*, 2009, **45**(5): W00C12.
- [33] 董欣欣. 高压实高庙子膨润土及其组合体界面的水力-力学性质研究[D]. 上海: 同济大学, 2020. (DONG Xin-xin. Hydraulic and Mechanical Properties of Densely Compacted GMZ Bentonite and Its Assembled Interface[D]. Shanghai: Tongji University, 2020. (in Chinese))
- [34] BIRLE E, HEYER D, VOGT N. Influence of the initial water content and dry density on the soil-water retention curve and the shrinkage behavior of a compacted clay[J]. *Acta Geotechnica*, 2008, **3**(3): 191-200.
- [35] 刘丽娜. 热-高碱作用下压实膨润土膨胀力劣化及结构性损伤研究[D]. 上海: 同济大学, 2020. (LIU Lina. Swelling Pressure Deterioration of Compacted Bentonite and its Structural Damage Induced by Heat Combined with Hyperalkaline Conditions[D]. Shanghai: Tongji University, 2020. (in Chinese))
- [36] CHEN B, GUO J X, ZHANG H X. Alteration of compacted GMZ bentonite by infiltration of alkaline solution[J]. *Clay Minerals*, 2016, **51**(2): 237-247.
- [37] SUZUKI S, PRAYONGPHAN S, ICHIKAWA Y, et al. In situ observations of the swelling of bentonite aggregates in NaCl solution[J]. *Applied Clay Science*, 2005, **29**(2): 89-98.
- [38] 苏薇. 考虑膜效应的GMZ膨润土及其混合物水-化屏障性能研究[D]. 上海: 同济大学, 2018. (SU Wei. Study on the hydro-Chemical Performances of GMZ Bentonite Based Materials with Consideration of Membrane Effects[D]. Shanghai: Tongji University, 2018. (in Chinese))