

DOI: 10.11779/CJGE20221546

基于低场核磁共振技术 PVC-P 土工膜细观渗透机理研究

张宪雷, 尹春杰, 马仲阳, 谷晓雨

(华北水利水电大学水利学院, 河南 郑州 450045)

摘要: PVC-P 土工膜的防渗性能是膜防渗结构乃至工程安全运行的关键。为避免传统上用渗透系数表征其渗透性能的弊端, 运用多组渗透压力下土工膜垂直渗透试验数据和基于低场核磁共振技术获取的孔隙度, 构建了渗透流量-孔隙度数学模型, 结合孔隙和孔径动态分布探讨了用孔隙度评价其垂直渗透性能的适用性。结果表明: 以¹H 原子为探针的低场核磁共振技术能够准确量测膜内孔隙和孔径分布; 依据 T₂特征谱弛豫时间划分的微孔隙、中孔隙和大孔隙的占比以及孔隙范围内孔径的萎缩或发育是孔隙度变化的根本原因; 孔隙度与渗透流量关联性较强, 利用量测的饱和 PVC-P 土工膜孔隙度和构建的模型能够准确预测渗透流量。研究成果表明基于低场核磁共振技术测得的孔隙度可用于 PVC-P 土工膜防渗性能评价。

关键词: PVC-P 土工膜; 渗透流量; 孔隙度; 低场核磁共振技术; T₂特征谱

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2024)04-0880-10

作者简介: 张宪雷(1984—), 男, 博士, 副教授, 主要从事膜防渗结构方面研究工作。E-mail: zhangxianlei@ncwu.edu.cn。

Micropermeation mechanism of PVC-P geomembranes by low-field NMR technology

ZHANG Xianlei, YIN Chunjie, MA Zhongyang, GU Xiaoyu

(North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

Abstract: The impermeability of PVC-P geomembranes is of significant importance to the safe operation of a project. To avoid the drawbacks of adopting the permeability coefficient to characterize permeability traditionally, a mathematical model for porosity and seepage discharge is proposed based on the results of the vertical permeability tests and the porosity obtained from the low-field NMR tests, and the applicability of porosity to evaluate the permeability is explored. The results show that the low-field NMR technology with ¹H atoms as the probe can accurately measure the distribution of pores and pore radii. The proportions of the micropores, mesopores and macropores and the shrinkage and development of the pore radii are primarily responsible for the variation of the porosity. The porosity is closely correlated with the seepage discharge, and the proposed model can accurately predict the seepage discharge. Furthermore, the porosity can evaluate the impermeability of PVC-P geomembranes.

Key words: PVC-P geomembrane; infiltration flow; porosity; low-field NMR; T₂ characteristic spectrum

0 引言

增塑聚氯乙烯 (PVC-P) 土工膜因具有防渗性能优、适应变形能力强、施工便利、易于修复和工程造价低等优点, 被广泛应用于水利工程防渗结构, 如库盘防渗、坝体防渗和输水隧洞工程等^[1-3]。2015年 PVC-P 土工膜成功应用于由中国设计的老挝南欧江六级软岩面膜堆石坝, 目前运行良好^[4]; 据国际大坝委员会2010年发布的135公告统计数据, 263座以土工膜为主体防渗的大坝中59.0%选用PVC-P 土工膜^[5], 其防渗性能对工程安全运行起到至关重要作用。虽然工程实践表明PVC-P 土工膜防渗耐久性能够满足工程寿命周期要求^[6-8], 但抗渗性能评估指标沿用了土石体基

达西定律测得的渗透系数, 因材料微观结构研究不足, 渗透机理尚不明确, 一定程度上限制了技术进步。

国内外研究学者广泛研究了土工膜的渗透机理, 并取得一定成果。Ozsu等^[9]提出了一种土工膜表观水力传导率的测试方法; Eloy-Giorni等^[10]认为水的主要传输机制是土工膜疏水行为的函数, 而不是压力梯度的函数, 达西定律无法描述土工膜渗透机理; Aminabhavi等^[11]认为液体在土工膜中的扩散传输取决于液体的温度和浓度; Lambert等^[12]在土工膜两侧施加100 kPa恒定液压差, 运用渗透流量描述其水密性;

胡利文等^[13]运用电子显微镜观测拉伸状态下土工膜微观结构, 认为小延伸率情况下水通过土工膜的方式为扩散传输; 张广伟等^[14]利用柔性壁渗透仪量测不同渗透压力下一定时间内通过土工膜的渗透量, 结果表明0.1~0.6 MPa压力范围内渗透量呈现3种变化趋势, 认为土工膜物理性质的不均匀性和渗透通道的形态是影响防渗效果的主要因素。虽然上述研究对土工膜的渗透性能取得了一定的成果, 但渗透特性研究大部分源于宏观试验成果分析。

低场核磁共振技术利用天然具有独特多尺度特性的自旋探针, 从原子尺寸至100 nm的空间尺度, 10⁻⁹~10² s的时间尺度上原位检测试样的微观结构特征和动力信息^[15], 该技术被广泛应用于农业食品、能源勘探、高分子材料和生命科学等领域的研究^[16-17]。如: Adams等^[18]运用低场核磁共振技术量化的PVC局部增塑剂浓度表征形态变化; Du等^[19]应用低场核磁共振分析HTPB老化过程中横向弛豫特性, 描述其横向松弛特性; Wei等^[20]研究了冻融循环下纤维-石灰-土复合材料的孔径和孔隙度变化特性, 得到微观结构的变化规律; 姚俊辉等^[21]通过量测饱水红砂岩试样含水率和T₂特征谱间的对应关系, 评价微波注热对含水储层的除水效果等。低场核磁共振技术在多种材料中的成功应用为PVC-P土工膜微观渗透机理研究奠定了基础。

综上, 应用低场核磁共振技术开展的水分含量、孔隙度和弛豫时间特性的试验研究为探究土工膜微观渗透机理提供了新技术和新方法。本文选用土工膜垂直渗透试验仪开展多组渗透压力试验, 运用低场核磁共振技术量测渗透试样孔径和孔隙水分含量动态变化, 构建了孔隙度与渗透流量的数学模型, 认为孔隙度可用于评价PVC-P土工膜渗透性能。

1 材料和方法

1.1 材料

试验材料选用压延工艺生产的PVC-P土工膜, 成分组成为: 质量占比57.4% PVC树脂, 20.0%增塑剂, 0.5%抗氧化剂, 2.1%稳定剂和20.0%无机物填充剂。单幅卷材长45.0 m, 宽2.0 m, 物理力学特性指标见表1。

1.2 试验方法

(1) 渗透试验

渗透试验选用YT-1070型土工膜垂直渗透试验仪, 试验仪器主要由控制面板、蠕动泵、高压仓、低压仓(透明有机玻璃材质)、多孔板、溢流管、储水罐、容量瓶和电子天平等组成(如图1所示)。试验仪最大工作压力2.5 MPa, 试样有效面积200.0 cm²。根据

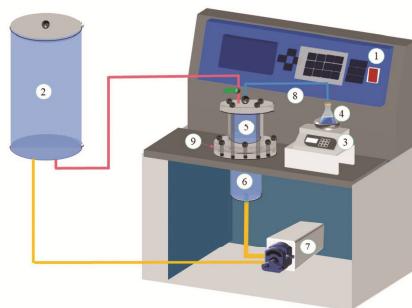
表1 PVC-P 土工膜主要参数

Table 1 Main parameters of PVC-P geomembranes

技术指标	执行技术标准	横向	纵向	单位
厚度	ASTM D 5199-12 ^[22]	2.0±0.2	2.0±0.2	mm
单位面积质量	ASTM D 5261-10 ^[23]	1.77	1.77	g/cm ²
断裂强度	ASTM D 6693M-04 ^[24]	9.65	10.10	MPa
断裂延伸率	ASTM D 6693M-04	310.04	289.99	%
屈服强度	ASTM D 6693M-04	2.57	3.39	MPa
屈服延伸率	ASTM D 6693M-04	49.85	49.10	%

试验条件及设备参数制备的试样直径为230.0 mm, 土工膜位于多孔板与底部高压仓之间; 顶部由周边密封盖密封的低压仓与多孔板顶部密封连接, 溢流管一端与低压仓密封盖中间孔密封连接, 另一端伸入底部设有电子天平的容量瓶内并实时记录渗透水的质量。

试验初始压力选用0.4 MPa, 至1.0 MPa压力递增梯度为0.2 MPa, 1.0~1.6 MPa的压力递增梯度为0.1 MPa, 最大试验压力为2.0 MPa。每级压力渗透试验时长6.0 h, 电子天平每30 min自动采集一次数据。在卷材不同区域采取5个试样, 每试样每级压力开展1次渗透试验。



1. 控制面板; 2. 储水罐; 3. 电子天平; 4. 容量瓶; 5. 低压仓;
6. 高压仓; 7. 蠕动泵; 8. 溢流管; 9. 多孔板

图1 土工膜垂直渗透仪示意图

Fig. 1 Schematic diagram of geomembrane vertical penetrator

(2) 低场核磁共振试验

低场核磁共振试验装置采用中国苏州纽迈分析仪器有限公司研发的Micro MR12-150H-I型核磁共振实验仪(如图2所示), 仪器通过加强短弛豫信号可为低孔隙样品提供更高的灵敏度和更低的信噪比。永磁体的磁场强度0.28±0.05 T, 射频发射系统主频率12.0 MHz, 设备工作温度32.0°C, 环境温度25±2°C, 检测样品的有效范围为Φ150 mm×150 mm。通过核磁共振序列采集试样的回波串和标准样本定标, 可以获得试样孔隙度、T₂特征谱、束缚流体饱和度和渗透率等参数。

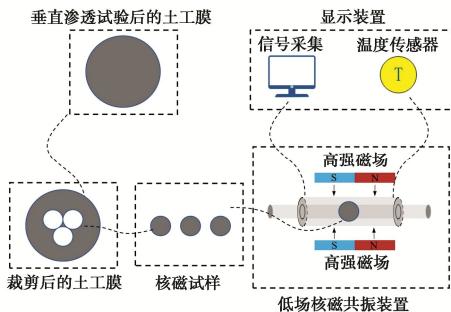


图 2 低场核磁共振试验示意图

Fig. 2 Schematic diagram of low-field NMR tests

本次试验选用Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列进行测试, 试验参数为: 采样频率200.0 kHz, 相邻回波时间间隔 $T_E=0.25$ ms, 重复采样时间间隔 $T_W=1500.0$ ms, 累加采样次数NS为64, 回波个数为2000, 模拟增益10.0。在垂直渗透仪上取出完成渗透试验的试样, 用吸水纸擦干表面附着水, 选用内径为65 mm的圆形环刀在试样的有效渗流面积区域裁取3个核磁试样, 量测试样平均厚度和质量并计算体积, 放入核磁共振试验仪中完成核磁测试。核磁试样先期渗透压力已完全释放, 孔隙结构会有所恢复, 此过程可能瞬时完成, 也可能耗时较长, 因现有试验技术无法定量测定, 本文假定先期压力卸荷后孔隙结构未发生变化。

1.3 理论分析方法

(1) 渗透流量

液体通过土工膜传输过程复杂, 单位时间通过的液体体积可以描述土工膜的渗透特性, 渗透压力的变化会导致膜厚度变化, 依据达西定律渗透流量与土工膜厚度呈反比。一般土工膜厚度变化较小, 本文假定厚度恒定条件下选用渗透流量 q 表征其渗透性:

$$q = \frac{V_t}{t} = \eta \frac{m_t}{\rho_t} \quad (1)$$

式中: q 为渗透流量 (cm^3/d); V_t 为时间 t 内渗透水的体积 (mL); m_t 为渗透水的质量 (g); ρ_t 为20°C水的密度 (g/cm^3); t 为通过水量 m_t 的历时 (d); η 为水温修正系数, 无量纲。

(2) 核磁共振试验原理

低场核磁共振的原理是指¹H、¹³C和¹⁴N等原子核在磁场射频磁化后对射频的响应, 利用特定线圈检测质子释放能量的过程得到核磁共振信号。利用CPMG脉冲序列测量横向弛豫的过程, 观测回波串的衰减确定横向弛豫时间 T_2 , 信号强度可表达为

$$y(t_1) = \int_{T_{2\min}}^{T_{2\max}} f(T_2) e^{-\frac{t_1}{T_2}} d(T_2) + \varepsilon(t_1) \quad (2)$$

式中: $y(t_1)$ 为 t_1 时刻的信号强度, 无量纲; $f(T_2)$ 为未知的 T_2 衰减的组分幅度; $T_{2\min}$, $T_{2\max}$ 是测得的衰减回

波信号所能分辨的最短和最长弛豫时间, 一般 $T_{2\min}=0.01$ ms, $T_{2\max}=10000$ ms; $\varepsilon(t_1)$ 表示随机噪声。

材料内部孔隙水与弛豫时间的关系可以表达为:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2Z}} + \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{T_{2K}} = \frac{1}{T_{2Z}} + \rho_c \frac{S}{V} + \frac{1}{T_{2K}} \quad (3)$$

式中: T_{2Z} 为在足够大的容器(容器影响忽略不计)测得孔隙流体的 T_2 弛豫时间 (ms); T_{2B} 为发生在固、液接触面上的 T_2 弛豫时间 (ms); T_{2K} 为与扩散机制有关的 T_2 弛豫时间 (ms); ρ_c 为横向弛豫率, 与固体材料颗粒的物理和化学性质有关 ($\mu\text{m}/\text{ms}$), 取 0.01; S/V 为孔隙水表面积与孔隙体积的比值 (m^{-1})。

PVC-P土工膜孔隙的量纲是微米级, 式(3)中的 T_{2Z} 弛豫和 T_{2K} 弛豫可以忽略, 可简化为

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_c \frac{S}{V} \quad (4)$$

式(4)表明孔隙水的 T_2 值与孔隙体积成正比, 每个波代表氢核的一种运动状态, 峰面积代表对应状态水的含水率的大小。式中 S/V 与孔隙的形状和孔隙半径有关, S/V 可表示为

$$\frac{S}{V} = \frac{F_s}{r} \quad (5)$$

式中: F_s 为孔隙的形状系数(球形、圆柱形以及裂缝的形状系数分别为3.0, 2.0和1.0), 本文假定土工膜中的水存在于微小裂缝中, 取1.0; r 为孔隙半径, μm 。联立式(4), (5)可得

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_c \frac{F_s}{r} \quad (6)$$

令

$$K = F_s \rho_c \quad (7)$$

式(6)可以简化为

$$r = KT_2 \quad (8)$$

式中: K 为转换系数, 此时 $K=0.01 \times 1 = 0.01(\mu\text{m}/\text{ms})$ 。

利用孔隙度为1%, 5%, 10%, 20和30%的标样(见图3(a))得到单位体积核磁信号与孔隙度的分布关系并进行线性拟合, 相关系数 $R^2=0.9998>0.99$ (如图3(b)所示), 将具有较高线性拟合精度的曲线作为标线。依据低场核磁试验获得的PVC-P土工膜试样的第*i*个核磁强度和标线, 计算出对应的孔隙度 n_i , 表达式为

$$n_i = \frac{M_{ri}}{n_r \sigma_r} \cdot \frac{n_o \sigma_o}{M_o} \cdot \frac{V_o}{V_r} \times 100\% \quad (9)$$

式中: M_{ri} 和 M_o 分别为PVC-P试样的第*i*个 T_2 的信号强度和标准样品的信号强度, 无量纲; n_o 和 σ_o 分别代表标准样品的累加次数和波谱仪接收增益, 无量纲; n_r 和 σ_r 分别代表测试样品的累加次数和波谱仪接收

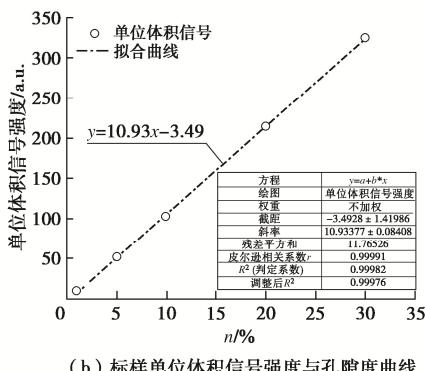
增益, 无量纲; V_o 和 V_r 为标准样品和测试样品的体积, mL。则, PVC-P土工膜试样的总孔隙度 n 可按下式计算:

$$n = \sum_{i=1}^l n_i \quad (10)$$

式中: l 为质子开始释放吸收的脉冲能量至释放结束所获得的所有核磁强度对应的孔隙度数量。



(a) 已知孔隙度标样



(b) 样品单位体积信号强度与孔隙度曲线

图3 单位体积信号强度与孔隙度关系曲线

Fig. 3 Relationship between signal intensity per unit volume and porosity

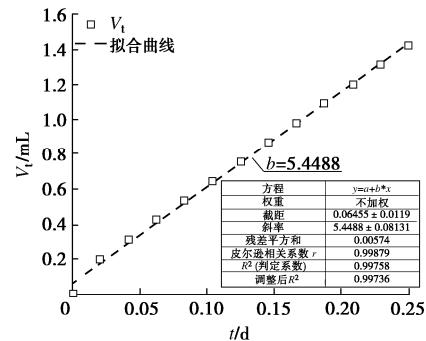
2 试验结果

2.1 渗透流量

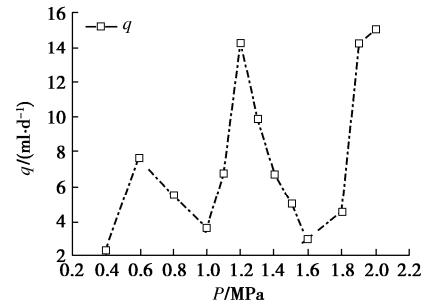
选取每级压力下5个试样相同采集时间点的渗透量平均值作为分析数据, 计算每级压力的渗透流量。以0.8 MPa压力为例, 图4 (a) 显示渗透量与时间呈线性关系, 直线斜率为5.4488 mL/d (即渗透流量), 相关系数 $R^2=0.994>0.99$, 线性关系较好。据此可得到所有试验渗透压力下的渗透流量, 绘制 q 与 P 的分布关系 (如图4 (b)) 所示, 可知 q 与 P 展现出起伏变化趋势, 主要表现为0.6~1.0 MPa和1.2~1.6 MPa两个渗透压力区间内 q 与 P 呈负相关性, 其它压力区间 q 与 P 呈正相关性。压力为0.4 MPa时渗透流量为最小值2.291 mL/d, 2.0 MPa时渗透流量达到最大值15.101 mL/d。

PVC-P土工膜属于高分子聚合材料, 水分子的直径小于高分子聚合物的直径, 高分子链内部存在一定量的微小孔隙, 构成了水分子渗流通道。渗透流量随渗透压力起伏变化趋势可能是因为渗透压力的增加使得土工膜内部孔隙“张开”或“收缩”, 以及增加或

降低了孔隙渗流通道的数量。如渗透压力1.0和1.6 MPa压力下的渗透流量与0.4 MPa值相近, 可能与孔隙的“收缩”有关, 而1.2和2.0 MPa下渗透流量明显增大, 是由于孔隙数量增加或已有孔隙“张开”造成的。为验证推测的准确性, 应进一步展开低场核磁共振试验成果分析。



(a) 0.8 MPa渗透量-时间拟合曲线



(b) 所有试验压力渗透流量分布趋势

Fig. 4 Curves of permeable water and seepage discharge of PVC-P geomembranes

2.2 低场核磁共振试验结果

(1) CPMG 序列衰减信号与 T_2 特征谱

对先期压力作用的PVC-P土工膜试样展开低场核磁测试, PVC-P土工膜中 ^1H 的运动状态、含量以及分布影响CPMG序列的衰减速率、首点信号强度值和衰减时间, 即试样水分含量的差异可得到不同衰减信号。因此, 低场核磁共振试验可测得所有试验渗透压力下 PVC-P土工膜的CPMG序列衰减曲线。图5 (a) 展示了渗透压力0.8 MPa时PVC-P土工膜衰减曲线, 图中衰减曲线呈指数型衰减, 回波幅度随时间的增大而减小且信号衰减速率逐渐减小。

由测定的自旋回波串衰减数据经数据反演后可得到 T_2 特征谱, 试样实测信号数据经质量归一化处理后进行均值处理, 以 ^1H 的横向弛豫时间为下横坐标,

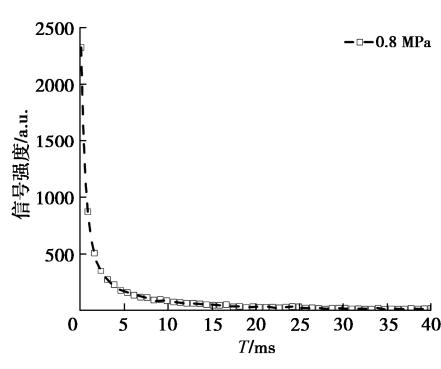
(8) 计算得到的孔隙半径为上横坐标, 试样氢核的信号强度为纵坐标, 绘制氢原子信号与弛豫时间关系图, 如图5 (b) 所示。由图可知, PVC-P土工膜的 T_2 曲线呈现在左右双峰特征, 左峰信号峰值强度 (4.78 a.u.) 是右峰信号峰值强度 (0.58 a.u.) 的8.24倍。这是因为

PVC-P土工膜主要由含大量氢原子核的聚氯乙烯和增塑剂组成，这部分核原予以共价化学键型式与碳原子紧密结合在一起，受化学键的束缚性较强，氢原子在较高的外磁场强度才能自旋。右峰信号强度较低，说明较小的外磁场作用便可使氢原子核自旋，受到的束缚性较小，由此可以认为这些氢原子为PVC-P土工膜试样中自由水的氢原子核。

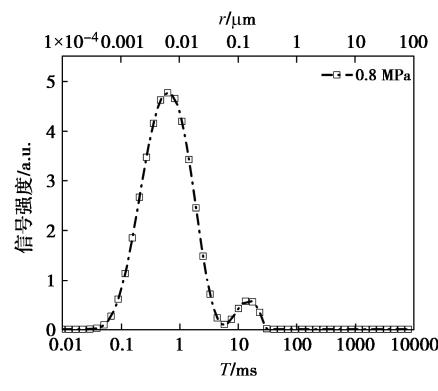
(2) 所有试验核磁试样 T₂ 特征谱

图6展示了所有试验渗透压力作用下PVC-P土工膜试样的T₂特征谱，将T₂特征谱左、右峰分别命名为

I号峰和II号峰，I号峰结束时间为II号峰起始时间。可以看出I号峰的信号强度除峰值点变化幅度较大外，其它部分差别不大，峰值对应的弛豫时间为0.644 ms，孔隙半径为0.006 μm。渗透压力1.5 MPa时的峰值信号强度最大(4.97 a.u.)，对应的弛豫时间和孔隙半径最大，其次为1.6 MPa(4.96 a.u.)和0.8 MPa(4.94 a.u.)，渗透压力为1.3 MPa时信号强度最小(4.11 a.u.)，最大差值为0.86 a.u.。渗透压力变化主要表现为峰值信号强度的变化，弛豫时间和孔隙半径基本无变化，这可能与选用的核磁试样非同一性有关。



(a) CPMG序列衰减曲线



(b) T₂特征谱

图 5 0.8 MPa 渗透压力 PVC-P 土工膜低场核磁共振成果

Fig. 5 Results of low-field NMR test for PVC-P geomembrane at 0.8 MPa

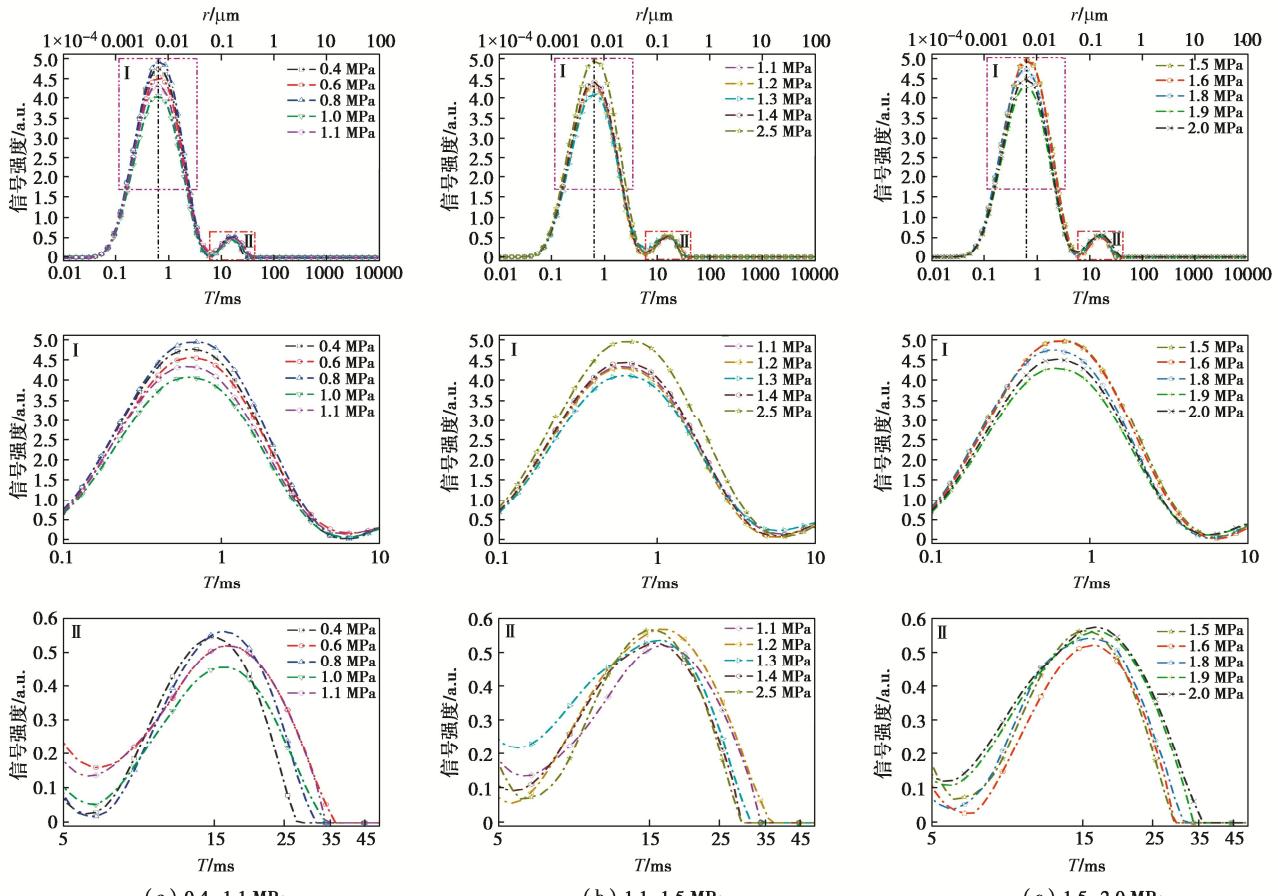


图 6 所有 PVC-P 土工膜 T₂ 特征谱

Fig. 6 T₂ characteristic spectra of all PVC-P geomembranes

II号峰整体信号强度变化幅度较大, 峰值信号和始末点信号对应的孔隙半径和弛豫时间随渗透压力左右移动, 渗透压力 1.2 MPa 和 2.0 MPa 时峰值末端点(峰值结束时间)的弛豫时间为 36.12 ms, 为所有试样最大值, 对应孔隙半径最大值 0.36 μm , 0.4 MPa 时峰值末端点的弛豫时间为 27.36 ms, 为所有试样最小值, 对应孔隙半径最小值 0.27 μm , 孔隙半径最大差值为 0.09 μm 。1.2 MPa 时的峰起始端点弛豫时间最小值 5.94 ms, 对应最小孔隙半径 0.059 μm , 1.5 MPa 时最大弛豫时间 6.83 ms, 对应最大孔隙半径 0.068 μm , 孔隙半径最大差值为 0.009 μm 。最高信号强度出现在 1.8 MPa 渗透压力, 其值为 0.584 a.u., 而最小信号强度出现在 1.0 MPa 渗透压力, 其值为 0.455 a.u., 信号强度最大差值为 0.129 a.u.. 所有渗透压力下核磁试样的II号峰动态差异变化, 主要由于试样内部含水率和自由水的分布状态引起的。

3 分析与讨论

3.1 T_2 特征谱 I 号峰

为验证 T_2 特征谱 I 号峰与试样选取的关联性, 选用同一试样开展垂直渗透试验和低场核磁试验, 因低场核磁试样尺寸小, 土工膜垂直渗透仪试样无法开展同一试样不同渗透压力下低场核磁共振试验。

课题组自主研发了一种土工膜垂直加压渗漏装置, 装置主要由进水、输气组件、排气组件、安全阀、气压表、上下腔体、法兰盘和氮气瓶组成。腔体内径为 60 mm, 中缝设置 O型密封圈, 试样直径为 100 mm, 厚度 2.0 ± 0.2 mm。首先在下部腔体填装透水石至 PVC-P 土工膜安装部位, 以防止试样因水压出现变形; 再利用法兰和螺栓将 PVC-P 土工膜试样夹持在腔体的中间部位; 最后在上部腔体注水 150 mL, 确保密封性能完好后, 调节氮气瓶上的调压阀使试样加压至设定试验压力(0.4, 0.6, 1.4, 1.6, 1.8 和 2.0 MPa), 每级压力试验持续 6.0 h 后进行低场核磁试验。低场核磁试验结束后, 试样静置 6 h 再次放入土工膜垂直加压渗漏装置, 开展下一级垂直加压渗透试验, 直至完成 2.0 MPa 低场核磁试验, 试验过程如图 7(a) 所示。

图 7(b), (c) 分别为试验压力下的 T_2 特征谱和 I 号峰放大图, 可以看出所有压力下 I 号峰分布趋势基本一致, 表明图 6 中 I 号峰峰值强度信号的变化主要是试样选取的不同造成的, 同时说明 I 号峰信号主要为 PVC-P 土工膜内部 PVC 树脂高分子链和增塑剂中与碳原子共价的氢原子产生的。不同试样内部的 PVC 高分子链和增塑剂中的氢原子含量存在微量的差异, 是试样不均匀性造成的, 这种差异不影响渗入 PVC-P 土工

膜内自由水中氢原子的量测, 即试样内部结合氢原子微小差异对 II 号峰试验成果影响不大。

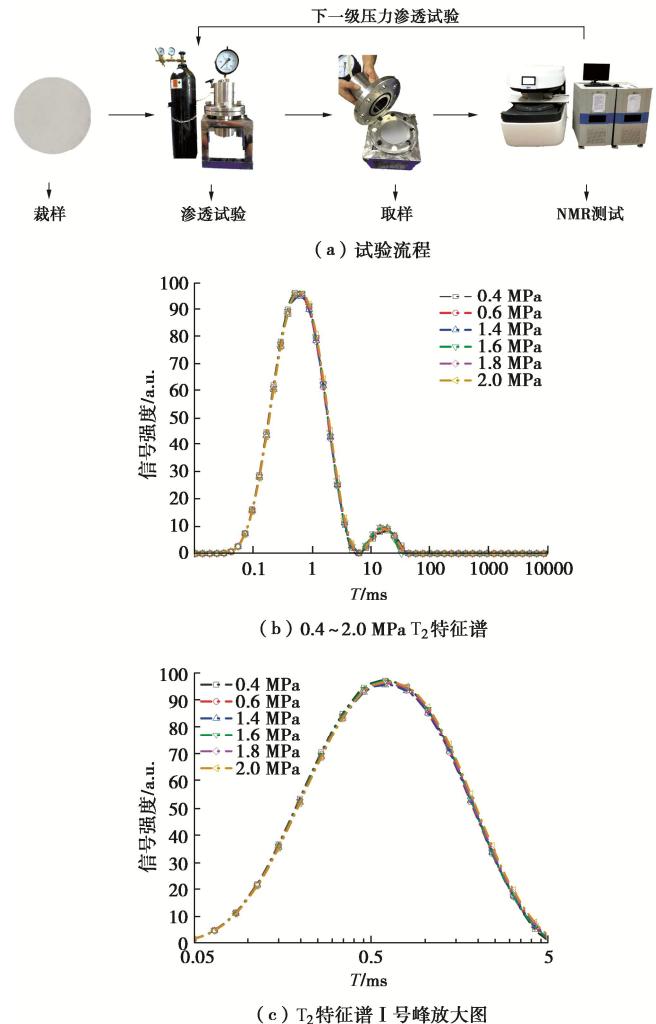


图 7 同一试样不同压强下 T_2 特征谱

Fig. 7 T_2 characteristic spectra of same sample under different pressures

3.2 T_2 特征谱 II 号峰

由图 6 中 II 号峰的分布可知, II 号峰的分布形态与渗透压力有关, 这是由于 II 号峰的信号代表了 PVC-P 土工膜内自由水的含量, 不同渗透压力下可通过自由水的孔隙不同造成的, 这可以从不同渗透压力作用下 PVC-P 土工膜的垂直渗透试验成果得到佐证。假定垂直渗透压力试验结束后, PVC-P 土工膜内短时间内允许渗透水通过的孔隙内仍然是饱和的, 由此得到的自由水的氢原子信号可以表征孔隙的分布。

图 8(a) 展示了所有试验渗透压力下 PVC-P 土工膜的孔径范围分布, 由图可知 II 号峰面内最小孔径在 $0.0554 \sim 0.0637 \mu\text{m}$ 内变化, 变动幅值为 $0.0083 \mu\text{m}$, 变化幅度较小。II 号峰面内最大孔径在 $0.274 \sim 0.361 \mu\text{m}$ 内变化, 最大变化幅度为 $0.113 \mu\text{m}$, 变幅较大。图 8(b) 展示了每个试样最小孔径随渗透压力的变化趋势, 可以看出除 1.2, 1.4, 1.9, 2.0 MPa 压力下孔径为

0.0554 μm 外, 其它情况孔径在 0.0594~0.0637 μm 变化, 并且最大变幅为 0.0083 μm 。0.4~1.1 MPa 压力范围内孔径在 0.0594~0.0637 μm 上下浮动, 表明 0.0594 μm 孔径在此区间内存在发育现象, 而 1.2~1.5 MPa 压力范围内孔径在 0.0554~0.0594 μm 交替变化, 孔隙存在萎缩现象; 1.5~1.8 MPa 范围内孔径再次发育, 压力大于 1.8 MPa 后 0.0594 μm 孔径被压缩至最小值 0.0554 μm 。因此, 小孔径的变化受渗透压力的影响较小。

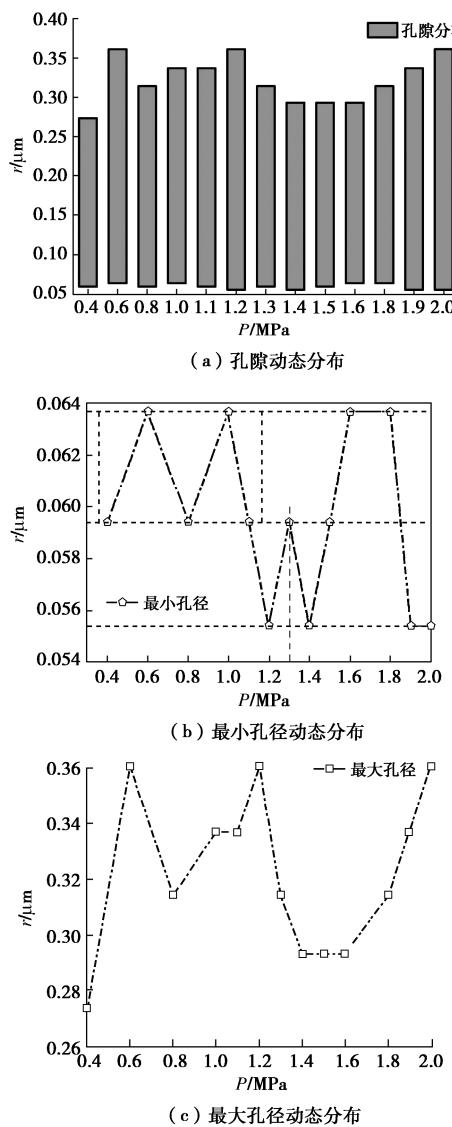


图 8 不同渗透压力下 PVC-P 土工膜孔径变化

Fig. 8 Variation of pore radius of PVC-P geomembranes with percolation pressure

图 8 (c) 展示了每个试样最大孔径随渗透压力的变化趋势, 可以看出 0.4 MPa 时孔径为最小值 0.274 μm , 其它压力下孔径虽然经历了发育和萎缩交错变化, 但均未达到最小值, 表明 0.274 μm 的孔径随渗透压力增大而发育。0.6, 1.2, 2.0 MPa 时的孔径发育至最大值 0.361 μm ; 0.6~0.8 MPa 和 1.2~1.4 MPa 下, 最

大孔径均随着压力增大而减小, 即由最大值 0.361 μm 分别降至 0.314, 0.293 μm , 表明发育至最大孔径的渗透通道被堵塞或萎缩。1.0~1.1 MPa 和 1.4~1.6 MPa 压力范围内被萎缩后的孔径保持不变, 分别为 0.337, 0.293 μm , 孔径发育处于暂时平衡状态, 但随着渗透压力进一步增大表现出发育趋势。

因此, PVC-P 土工膜在不同渗透压力作用下 II 号峰面内最小孔径、最大孔径和孔径范围的变化是一个动态过程, 与最小孔径相比, 最大孔径变化幅度较大。动态孔径变化和分布可能是引起渗透流量变化的原因。

3.3 孔隙与孔径动态分布

(1) 孔隙占比动态分布

孔隙水 100% 饱和的条件下, 试样 T₂ 分布可以用于评价孔径分布。为探究孔径动态分布与渗透流量的关系, 精细划分量测的孔隙, 依据 Zhang 等^[25] 对页岩油孔隙的划分标准, PVC-P 土工膜中的孔可划分为微孔隙 (II 号峰起点时间 $\leq T_2 < 10 \text{ ms}$)、中孔隙 ($10 \text{ ms} \leq T_2 \leq 20 \text{ ms}$) 和大孔隙 ($20 \text{ ms} < T_2 \leq \text{II 号峰终止时间}$)。运用 3 类孔隙内 T₂ 分布曲线面积与 II 号峰面积的比表征微孔隙、中孔隙和大孔隙占比。图 9 (a) 展示了试验压力下 3 类孔隙的占比分布, 由图可知孔隙占比中孔隙 > 大孔隙 > 微孔隙, 中孔隙平均占比 57.10%, 大孔隙平均占比 33.69%, 二者之和占比为 90.79%, 远大于微孔隙占比, 表明大孔和中孔隙的动力学变化受试验压力变化影响较大。

图 9 (b), (c) 展示了 3 类孔隙在试验压力下的变化趋势, 微孔隙占比先降低后升高, 1.3 MPa 时达到最大值 14.27%, 随后以大于初始降低速率的速率下降, 至 1.6 MPa 时结束, 大于 1.6 MPa 时再次升高, 但整体变化幅度较小。0.4~0.6 MPa 内中孔隙的占比呈快速降低趋势, 0.6 MPa 时达到最低值 50.00%; 0.6~0.8 MPa 区间内逐渐升高, 但 61.00% 的最大占比仍低于 0.4 MPa 时的占比; 0.8~1.2 MPa 区间内再次呈现下降趋势, 至 1.2 MPa 时达到最小值 50%。大孔隙由 0.4 MPa 占比 20.61% 快速增大至最高值 41.50% (0.6 MPa), 0.6~0.8 MPa 区间内占比有所下降, 但在 0.8~1.2 MPa 区间内逐渐回升至 40.27%, 1.2~1.5 MPa 区间逐渐下降至 27.01%, 1.5~2.0 MPa 区间内再次缓慢增大, 最大值为 40.00%, 均低于前期最高值。总体上 3 类孔隙占比中孔隙最大, 大孔隙次之, 微孔隙最小, 变化幅度大孔隙 > 中孔隙 > 微孔隙, 3 类孔隙中部分孔径在试验压力下存在一定量的相互转换, 主要因为试验压力变化导致孔隙内部分孔径发育或萎缩。

图 9 (b) 显示微孔隙占比变化幅度相对较小, 可

以忽略受试验压力变化的影响。由图9(c)可以看出中孔隙与大孔隙的占比具有相反的变化趋势, 展现了部分大孔隙萎缩为中孔隙或部分中孔隙发育成大孔隙的过程。具体表现为0.6 MPa时大孔孔隙占比达到最大值41.50%, 相比于0.4 MPa时占比增加了一倍, 而中孔由0.4 MPa至0.6 MPa占比降低了20%, 部分中孔隙发育为大孔隙。0.8 MPa时中孔隙占比明显增加, 大孔隙占比减小, 部分大孔隙萎缩为中孔隙。0.8~1.1 MPa压力范围内部分中孔隙发育为大孔, 1.1 MPa和1.2 MPa压力下孔隙占比不变, 表明未出现孔隙间的转化。中孔隙在1.2~1.5 MPa压力下发育, 大孔隙萎缩。1.5~2.0 MPa压力时大孔隙占比增大, 中孔隙占比减小, 即大孔隙发育, 中孔隙萎缩。

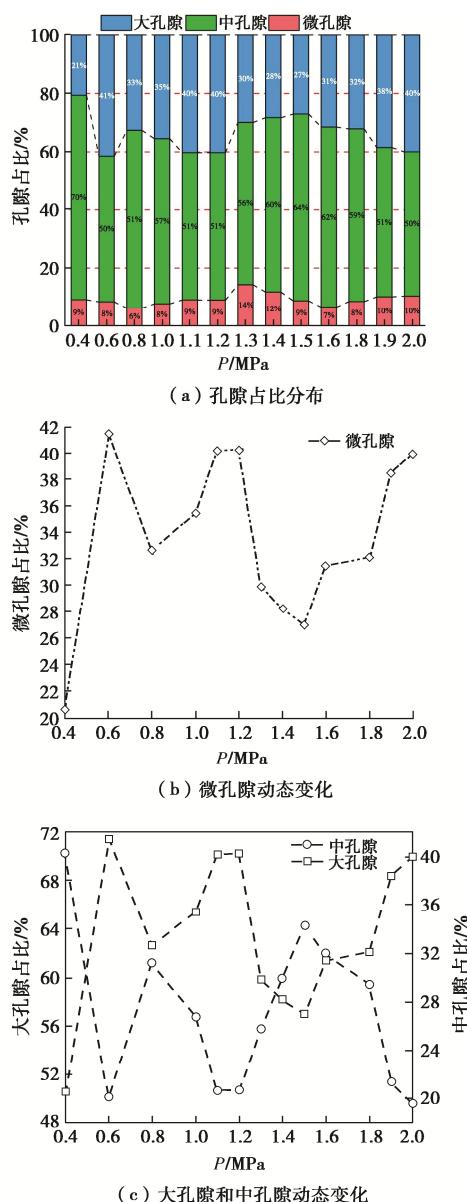


图9 试验压力下 PVC-P 土工膜 3 类孔隙占比

Fig. 9 Proportions of three types of pores in PVC-P geomembranes under test pressures

(2) 3类孔隙内孔径动态分布

信号强度的增大和减小可以描述孔径的发育和萎缩的程度, 即用信号强度大小表征孔径中水分含量, 水分含量的增加和减小表示孔径的发育和萎缩。图10展示试验压力下3类孔隙内所含孔径总信号强度变化趋势, 可以看出各试验压力下中孔隙的信号总强度远大于大孔隙和微孔隙, 大孔隙和微孔隙除在1.2 MPa和1.6 MPa处存在差异外, 其它试验压力下变化趋势基本相同。0.4~0.6 MPa范围内微孔隙和大孔隙信号总强度增大, 中孔隙稍有降低, 这与孔隙中部分孔径发育为大孔有关; 0.6~1.0 MPa大孔隙和微孔隙信号总强度增大, 中孔隙明显降低, 表明中孔隙部分孔径发育为大孔径、中孔径尺寸变小; 1.1 MPa和1.2 MPa所有孔隙信号总强度均增强, 孔隙占比不变(见图9(b)), (c)), 表明各孔隙范围内的孔径暂时充分发育; 1.2~1.6 MPa各孔隙信号总强度均呈降低趋势, 中孔隙降低相对缓慢, 表现为各孔隙内的孔径萎缩; 1.6~2.0 MPa范围内所有信号总强度呈增大趋势, 孔径明显发育。

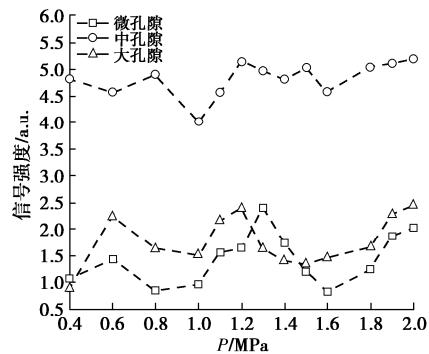


图10 孔隙信号总强度-渗透压力分布趋势

Fig. 10 Variation of total signal intensity of pores with percolation pressure

3.4 渗透流量与孔隙度

孔隙度定义为材料中孔隙的体积与总体积的比值, PVC-P土工膜等高分子材料并未有引入孔隙度的概念, 试验成果分析表明PVC-P土工膜内孔隙属于微米级, 量级远大于纳米级水分子直径, 因此可以用孔隙度概念描述孔隙体积占比。运用式(10)可求得试样的孔隙度, 试样饱水量越大, 所能测得的核磁信号越强。图11展示了PVC-P土工膜孔隙度和渗透流量与试验渗透压力的分布趋势, 可以看出渗透流量和孔隙度变化趋势相似, 具有较强的相关性。依据达西定律渗透流量可表达为

$$q = \frac{\eta k \Delta P A}{\rho g h} \quad (11)$$

式中: k 为渗透系数(cm/d); ΔP 为渗透压力(kPa); A 为有效渗流面积(cm^2); h 为PVC-P土工膜厚度(m);

g 为重力加速度 (m/s^2)。

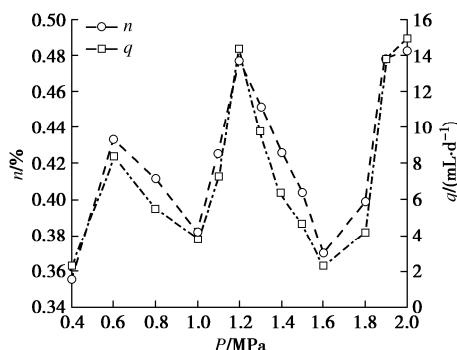


图 11 孔隙度和渗透流量的分布趋势

Fig. 11 Distribution of porosity and seepage discharge under different pressures

渗透系数与材料的孔隙度/孔隙比、饱和度和组成成分等有关。假定经历渗透作用后试样完全饱和，不考虑增塑剂流失/迁移，则渗透系数仅与孔隙度有关。本文构建3种孔隙度表达式对渗透系数予以修正：

$$k_a = \alpha \frac{n^3}{(1-n)^2} k , \quad (12)$$

$$k_a = \beta \frac{n^m}{(1-n)^{m-1}} k , \quad (13)$$

$$k_a = \gamma \left(\frac{n}{C(1-n)} \right)^4 k . \quad (14)$$

式中： k_a 为修正后的渗透系数 (cm/d)； α ， β 和 γ 为无量纲系数，则渗透流量 q 可分别表达为

$$q = \frac{\alpha \eta \Delta P A}{\rho g h} \frac{n^3}{(1-n)^2} = \zeta \frac{n^3}{(1-n)^2} , \quad (15)$$

$$q = \frac{\beta \eta \Delta P A}{\rho g h} \frac{n^m}{(1-n)^{m-1}} = \lambda \frac{n^m}{(1-n)^{m-1}} , \quad (16)$$

$$q = \frac{\gamma \eta \Delta P A}{\rho g h} \left(\frac{n}{C(1-n)} \right)^4 = \chi \left(\frac{n}{C(1-n)} \right)^4 . \quad (17)$$

式中： ζ ， λ ， χ 为表征流体渗透特性参数 (mL/d)； m ， C 为拟合常数，无量纲。

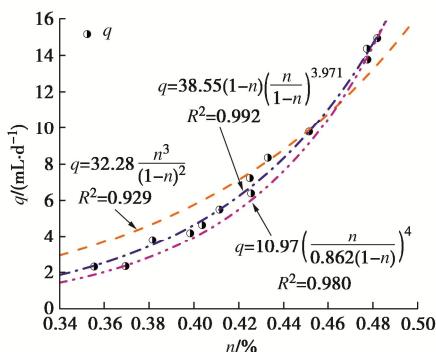


图 12 渗透流量 q 与孔隙度 n 关系

Fig. 12 Relationship between seepage discharge q and porosity n

表 2 渗透流量-孔隙度数学模型拟合成果

Table 2 Simulated results of mathematical model for permeability flow-porosity

渗透流量模型公式	拟合参数值	相关系数 R^2
式 (15)	$\zeta = 32.28$	0.929
式 (16)	$\lambda = 38.55, m = 3.971$	0.992
式 (17)	$\chi = 10.97, C = 0.862$	0.980

运用式 (15) ~ (17) 和试验成果进行拟合分析，拟合参数详见表2和图12，可以看出式 (16) 拟合精度最高。可利用式 (16) 和低场核磁共振试验数据分析得到的孔隙度 n 表征饱和状态下 PVC-P 土工膜的渗透流量。

4 结 论

运用低场核磁共振技术测得试验渗透压力下饱和 PVC-P 土工膜内 3 类孔隙和孔隙内孔径含量动态变化；假定卸荷后膜内孔隙水含量不变，构建了孔隙度与渗透流量数学模型，结合宏观试验和微观测试成果探讨了 PVC-P 土工膜渗透机理，主要得到以下 4 点结论。

(1) 饱和 PVC-P 土工膜的 T_2 特征谱具有双峰特征，左峰为主要组成成分聚氯乙烯和增塑剂中以碳-氢共价键高度结合的氢原子信号分布，右峰为 PVC-P 土工膜内孔隙中自由水中氢原子信号，信号强度代表自由水的含量，弛豫时间大小与孔隙和孔径有关。

(2) PVC-P 土工膜内孔隙可划分为微孔隙、中孔隙和大孔隙 3 类，0.4~2.0 MPa 渗透压力范围内孔隙是动态变化的，主要表现为中孔隙与大孔隙之间转化，孔径萎缩或发育是孔隙度动态变化的根本原因。

(3) PVC-P 土工膜内自由水分含量中孔隙 > 大孔隙 微孔隙，水分含量可代表孔隙度的大小，孔隙度和渗透流量随渗透压力的变化趋势具有较强的关联性。

(4) 构建了 PVC-P 土工膜渗透流量-孔隙度数学模型，可结合低场核磁量测的孔隙度评价 PVC-P 土工膜渗透特性。

本文提供了一种运用孔隙度和渗透流量指标评价饱和 PVC-P 土工膜垂直渗透性能的简便有效方法，可为土工膜防渗性能评价提供理论支撑。

参考文献：

- [1] 束一鸣. 中国水库大坝土工膜防渗工程进展[J]. 水利水电科技进展, 2015, 35(5): 20-26. (SHU Yiming. Progress in geomembrane barriers for seepage prevention in reservoirs and dams in China[J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2015, 35(5): 20-26. (in Chinese))
- [2] CEN W J, WANG H, SUN Y J, et al. Monotonic and cyclic shear behaviour of geomembrane-sand interface[J].

- Geosynthetics International, 2018, **25**(4): 369-377.
- [3] TOUZE N. Healing the world: a geosynthetics solution[J]. Geosynthetics International, 2021, **28**(1): 1-31.
- [4] 宁宇, 喻建清, 崔留杰. 软岩堆石高坝土工膜防渗技术[J]. 水力发电, 2016, **42**(5): 62-67, 105. (NING Yu, YU Jianqing, CUI Liujie. Anti-seepage of geomembrane for high soft rock filling dam[J]. Water Power, 2016, **42**(5): 62-67, 105. (in Chinese))
- [5] KOERNER R M, WILKES J A. (2012). 2010 ICOLD bulletin on geomembrane sealing systems for dams[J]. Geosynthetics, **30**(2): 34-36, 38, 40, 42-43.
- [6] CAZZUFFI D, GIOFFRÈ D. Lifetime assessment of exposed PVC-P geomembranes installed on Italian dams[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2020, **48**(2): 130-136.
- [7] TOUZE-FOLTZ N, FARCAS F. Long-term performance and binder chemical structure evolution of elastomeric bituminous geomembranes[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2017, **45**(2): 121-130.
- [8] KOERNER R M, HSUAN Y G, KOERNER G R. Lifetime predictions of exposed geotextiles and geomembranes[J]. Geosynthetics International, 2017, **24**(2): 198-212.
- [9] OZSU E, ACAR Y B. Liquid conduction tests for geomembranes[J]. Geotextiles and Geomembranes, 1992, **11**(3): 291-318.
- [10] ELOY-GIORNI C, PELTE T, PIERSON P, et al. Water diffusion through geomembranes under hydraulic pressure[J]. Geosynthetics International, 1996, **3**(6): 741-769.
- [11] AMINABHAVI T M, NAIK H G. Chemical compatibility testing of geomembranes-sorption/desorption, diffusion, permeation and swelling phenomena[J]. Geotextiles and Geomembranes, 1998, **16**(6): 333-354.
- [12] LAMBERT S, TOUZE-FOLTZ N. A test for measuring permeability of geomembranes[C]// Proceedings Eurogeo, Bologna, 2000: 15-18.
- [13] 胡利文, 陈嘉鸥. 土工膜微结构破损机理分析[J]. 岩土力学, 2002, **23**(6): 702-705. (HU Liwen, CHEN Jiaou. Analysis of damage for microstructure of geomembrane[J]. Rock and Soil Mechanics, 2002, **23**(6): 702-705. (in Chinese))
- [14] 张光伟, 张虎元, 杨博. 复合土工膜渗透性能试验研究[J]. 水文地质工程地质, 2011, **38**(5): 58-62. (ZHANG Guangwei, ZHANG Huyuan, YANG Bo. Experimental investigation of the permeability of composite geomembrane[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2011, **38**(5): 58-62. (in Chinese))
- [15] MARCONE M F, WANG S, ALBABISH W, et al. Diverse food-based applications of nuclear magnetic resonance (NMR) technology[J]. Food Research International, 2013, **51**(2): 729-747.
- [16] CAI K, MARKLEY J L. NMR as a tool to investigate the processes of mitochondrial and cytosolic iron-sulfur cluster biosynthesis[J]. Molecules, 2018, **23**(9): 23092213.
- [17] LI Y, JIANG G, LI X, et al. Quantitative investigation of water sensitivity and water locking damages on a low-permeability reservoir using the core flooding experiment and NMR test[J]. ACS omega, 2022, **7**(5): 4444-4456.
- [18] ADAMS A, KWAMEN R, WOLDT B, et al. Nondestructive quantification of local plasticizer concentration in PVC by ¹H NMR relaxometry[J]. Macromol Rapid Commun, 2015, **36**(24): 2171-2175.
- [19] DU Yong-qiang, ZHENG Jian, YU Gui-bo, 等. Transverse relaxation characteristic and stress relaxation model considering molecular chains of HTPB coating based on pre-strained thermal aging[J]. 防务技术, 2021, **17**(3): 821-828. (DU Y Q, ZHENG J, YU G B, et al. Transverse relaxation characteristic and stress relaxation model considering molecular chains of HTPB coating based on pre-strained thermal aging[J]. Defence Technology, 2021, **17**(3): 821-828. (in Chinese))
- [20] WEI L, CHAI S, XUE M, et al. Structural damage and shear performance degradation of fiber-lime-soil under freeze-thaw cycling[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2022, **50**(5): 845-857.
- [21] 姚俊辉, 陶明, 郭陈响. 微波加热对致密砂岩孔隙水的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, **53**(6): 2176-2185. (YAO Junhui, TAO Ming, GUO Chenxiang. Effect of microwave heating on pore water in tight sandstone[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, **53**(6): 2176-2185. (in Chinese))
- [22] Standard Test Method for Measuring the Nominal Thickness of Geosynthetics: ASTM D5199-12[S]. West Conshohocken, PA, ASTM International, 2019.
- [23] Standard Test Method for Measuring Mass per Unit Area of Geotextiles: ASTM D5261—10[S]. West Conshohocken, PA, ASTM International, 2018.
- [24] Standard Test Method for Determining Tensile Properties of Nonreinforced Polyethylene and Nonreinforced Flexible Polypropylene Geomembranes: ASTM D6693/D6693M-04[S]. West Conshohocken, PA, ASTM International, 2015.
- [25] ZHANG P, LU S, LI J, et al. Petrophysical characterization of oil-bearing shales by low-field nuclear magnetic resonance (NMR)[J]. Marine and Petroleum Geology, 2018, **89**: 775-785.