

DOI: 10.11779/CJGE20240418

# 高温条件下膨润土缓冲材料工程屏障性能热老化的时间效应及微观机理

曾召田<sup>1</sup>, 林铭宇<sup>1</sup>, 孙德安<sup>\*2</sup>, 邵捷昇<sup>1,2</sup>, 曹珊珊<sup>1</sup>, 吕海波<sup>1,3</sup>

(1. 桂林理工大学土木工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 上海大学土木工程系, 上海 200444; 3. 贺州学院建筑与电气工程学院, 广西 贺州 542899)

**摘 要:** 高温条件下膨润土缓冲材料工程屏障性能的热老化时效性对于评价核废物深地质处置库的长期运营安全具有重要意义。对 MX-80 膨润土粉末进行不同热老化时间 ( $t=0, 15, 30, 60, 90, 120$  d) 的高温预处理, 研究热老化后膨润土试样的工程屏障性能参数 (导热系数  $\lambda$ 、恒体积膨胀力  $P_s$ 、无侧限抗压强度  $q_u$ 、比表面积 SSA) 随热老化时间  $t$  的演化规律; 基于 X 射线衍射、热失重分析和扫描电镜等试验探讨了高温热老化后 MX80 膨润土中矿物成分、吸附水、微结构的变化趋势, 从微观角度揭示出高温条件下热老化时间对膨润土缓冲材料工程屏障性能的影响机制。试验结果表明: ①MX80 膨润土的工程屏障性能均随热老化时间  $t$  的增加而递减, 呈现出显著的时间效应, 其主要发生在 0~15 d, 衰减率为 56.89%~68.51%; ②高温热老化过程中, 膨润土中蒙脱石矿物部分转化为钠云母、土中吸附水脱失、土体微结构演化, 上述微观变化与其工程屏障性能热老化时效性具有较好的一致性; ③高温条件下, MX80 膨润土的工程屏障性能参数与其蒙脱石含量  $C_m$ 、吸附水含量  $w$  均呈线性正相关, 表明膨润土的矿物成分转化、土中吸附水变化、土体微结构演化是引起其工程屏障性能热老化时效性的本质原因。

**关键词:** 膨润土缓冲材料; 屏障性能; 热老化时间; 高温状态; 微观机理

中图分类号: TU443

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2025)09-1812-13

**作者简介:** 曾召田(1981—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境岩土工程方面研究。E-mail: zengzhaotian@163.com。

## Influence of thermal ageing time on barrier properties of bentonite as a buffer material at high temperature conditions and its micro-mechanism

ZENG Zhaotian<sup>1</sup>, LIN Mingyu<sup>1</sup>, SUN De'an<sup>2</sup>, SHAO Jiesheng<sup>1,2</sup>, CAO Shanshan<sup>1</sup>, LÜ Haibo<sup>1,3</sup>

(1. School of Civil Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Department of Civil Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 3. School of Architecture and Electrical Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, China)

**Abstract:** The effect of thermal aging time on the engineering barrier performance of bentonite buffer material at high temperature is of great significance for evaluating the long-term operation safety of nuclear waste deep geological repositories. MX80 bentonite powder is pretreated at high temperature of 200°C with different thermal aging time ( $t=0, 15, 30, 60, 90, 120$ d), and the evolution of engineering barrier performance parameters such as thermal conductivity  $\lambda$ , constant volume expansion force  $P_s$ , unconfined compressive strength  $q_u$ , and specific surface area SSA with thermal ageing time  $t$  are studied. The variation trend of mineral composition, adsorbed water and microstructure in MX80 bentonite after high temperature aging is discussed by the X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscope (SEM), and the influence mechanism of thermal aging time on engineering barrier properties of bentonite buffer material is revealed from a microscopic perspective. The test results show that: (1) the engineering barrier performance parameters ( $\lambda$ ,  $P_s$ ,  $q_u$ , SSA) of MX80 bentonite decrease with thermal aging time  $t$  increasing, showing a significant time effect which mainly occurred in 0 to 15 days with a decay rate of 56.89 to 68.51%. (2) During high temperature aging, montmorillonite minerals in bentonite are partially transformed into sodium mica, adsorbed water in soil is lost, and soil microstructure evolves. The above microscopic changes are consistent with the time effect of thermal aging in engineering barrier properties. (3) Under high temperature

基金项目: 广西自然科学基金项目(2023GXNSFAA026187); 国家自然科学基金项目(41962014) This work was supported by the Natural Science Foundation of Guangxi (2023GXNSFAA026187), the National Natural Science Foundation of China (41962014).

收稿日期(Received): 2024-04-30 修回日期(Revised): 2024-10-16 接受日期(Accepted): 2024-10-23 网络出版日期(Online): 2024-10-24

\*通信作者 (E-mail: sundean@shu.edu.cn)

conditions, the engineering barrier performance parameters ( $\lambda$ ,  $P_s$ ,  $q_u$ , SSA) of MX80 bentonite are linearly positively correlated with the montmorillonite content  $C_m$  and adsorbed water content  $w$ , indicating that the transformation of bentonite mineral composition, the loss of adsorbed water in soil, and the evolution of soil microstructure are the essential reasons for influence of thermal ageing time on the engineering barrier properties of bentonite.

**Key words:** bentonite buffer material; barrier properties; thermal ageing time; high temperature conditions; micro-mechanism

0 引 言

深地质处置方案被当今世界公认为处理高水平放射性核废物 (high-level radioactive nuclear waste, 简称 HLW) 最为安全有效的方式, 其设计理念是基于“多重屏障体系”, 依靠核废物储存金属罐、缓冲/回填层等组成的人工屏障和围岩及周围地质体形成的天然屏障将核废物埋入地面以下 500~1000 m 深处的地质层中, 从而达到高放废物与人类的生存环境永久隔离之目的<sup>[1-2]</sup>。膨润土具有高膨胀、低渗透、强吸附等优点, 且具有良好的热传导和机械抗压性能, 因此成为各国核废物深地质处置库缓冲/回填层的优选材料; 在近场围岩地下水的入渗作用下, 高压实膨润土水化膨胀, 起到封闭施工接缝、固定废物罐、传递辐射热、阻滞核素迁移等工程屏障功能<sup>[3-4]</sup>。然而, 封存在金属储存罐里的核废物仍然不断释放出大量衰变热, 在核废物封存初期的 20 a 时间内, 处置库内的最高环境温度有可能达到 90~200℃<sup>[5-6]</sup>。因此, 作为缓冲层材料的膨润土将长期处于高温状态, 其工程屏障性能的演化规律对于深地质处置库安全运营的长期性评估具有重要意义。

近年来, 围绕深地质处置库中膨润土缓冲材料工程屏障性能的温度效应, 国内外众多学者开展了广泛研究。Youssef 等<sup>[7]</sup>、Laguros<sup>[8]</sup>、谈云志等<sup>[9]</sup>通过试验发现膨润土的界限含水率指标 (液塑限、塑性指数等) 均随温度的升高而递减; Wang 等<sup>[10]</sup>研究发现温度升高引起膨润土的液限和塑性指数递减, 但其塑限却呈现出相反的变化规律; Tang 等<sup>[11]</sup>、Ye 等<sup>[12]</sup>、项国圣等<sup>[13]</sup>的研究结果表明膨润土的膨胀力随着温度升高而递增, Villar 等<sup>[14]</sup>、Lollino 等<sup>[15]</sup>、Zhang 等<sup>[16]</sup>、Kim 等<sup>[17]</sup>却得到相反的研究结论, 认为膨润土的膨胀力随温度升高而递减; Cho 等<sup>[18]</sup>、谈云志等<sup>[9]</sup>发现膨润土的渗透系数随温度升高而递增; Xu 等<sup>[19]</sup>的研究表明膨润土的热传导系数随着温度升高而递增; 秦冰等<sup>[20]</sup>发现膨润土持水能力随温度的升高而降低; 陈正汉等<sup>[21-23]</sup>系统研究了膨润土的强度、变形和屈服特性, 发现膨润土的强度、杨氏模量、屈服应力等指标均随温度的升高而降低, 而泊松比随温度的升高略有增大的趋势。上述研究均局限于 100℃ 以内的温度变化范围, 土中固、液、气三相的物理性质 (如土中水的形态转化和粘滞系数、固/液相的热膨胀率) 在温度作用下发生改变, 导致膨润土的界限含水率、膨胀力、渗透系数、导热系数等工程屏障性能参数发生变化;

然而, 该温度范围并未促使膨润土中物理-化学成分的改变<sup>[14]</sup>。但是, 当温度高于 100℃, 膨润土中将会发生复杂的物理-化学变化: 一方面, 膨润土中新形成了胶结物质, 即所谓的“胶结效应”<sup>[24-25]</sup>; 另一方面, 膨润土的主要矿物成分蒙脱石向着更稳定的伊利石转化, 即“蒙脱石-伊利石化”<sup>[26-27]</sup>; 上述两方面变化均会引起膨润土工程屏障性能 (如膨胀、渗透、传热、强度等) 在高温条件下发生劣化<sup>[8, 10, 28-29]</sup>, 即“热老化效应”。事实上, 在处置库长达上万年的运营期内, 膨润土缓冲层材料一直处于高温环境中, 其工程屏障性能随时间的热老化规律及微观机理是一个亟待解决的问题, 但目前缺乏该方面的系统研究, 尤其 200℃ 高温状态下的相关研究更是鲜见报道。

本文在 200℃ 条件下对 MX-80 膨润土粉末进行不同热老化时间的高温预处理, 通过一系列宏观试验研究热老化处理后膨润土的工程屏障性能 (热传导、膨胀、强度、吸附) 随时间的演化规律; 基于 X 射线衍射 (X-ray diffraction, 简称 XRD)、热重分析 (thermogravimetric analysis, 简称 TGA) 和电镜扫描 (scanning electron microscope, 简称 SEM) 等微观试验探讨了高温热老化后 MX80 膨润土中矿物成分、吸附水、微结构的变化趋势, 从微观角度揭示高温条件下热老化时间对膨润土缓冲材料工程屏障性能的影响机制, 为有效评价高放废物深地质处置库的长期运行安全性提供技术支撑。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验材料采用 MX80 膨润土, 是世界各国高放废物深地质处置库 (deep geological repository, 简称 DGR) 缓冲层中使用最广泛的材料之一。实验室条件 (温度 25℃, 湿度 60%) 下, 试样为 200 目 (筛孔直径 0.075 mm) 的白色粉末, 风干含水率为 10.0%; 试样的基本物理性质指标见表 1<sup>[30]</sup>; 利用 XRD 试验确定试样的矿物成分以蒙脱石为主 (含量 86.65%), 其次为石英 (8.85%) 和长石 (2.61%)。

表 1 MX80 膨润土的基本物理性质指标<sup>[30]</sup>

Table 1 Basic physical properties of MX80 bentonite<sup>[30]</sup>

相对质量 密度 $G_s$	比表面积 SSA/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	自由膨胀 率 $\delta_{ef}$ /%	液限 $w_L$ /%	塑限 $w_p$ /%	缩限 $w_s$ /%
2.78	658.7	1627.5	323.2	32.7	24.3



1.2 样品高温老化预处理

深地质处置库（DGR）的概念设计表明，目前大多数国家（如中国、法国、瑞典、加拿大等）采用的缓冲层最高设计温度为 100℃左右，仅有瑞士和德国例外，分别为 160℃、200℃<sup>[5-6,30]</sup>。相关文献指出在 100℃热老化作用下，膨润土的性能和结构变化并不明显<sup>[27,31]</sup>。工程实践中，DGR 缓冲层材料的受热时间将长达上万年甚至数十万年，因此实验室条件下在相对较短的有限时间内完成膨润土材料的热老化模拟过程必须要尽快加速其热老化速度。Arrhenius 定律表明，温度每增加 10℃，反应速率约提高 2 倍<sup>[27,32]</sup>；因此，基于  $T_0=100^{\circ}\text{C}$ （大多数国家 DGR 缓冲层的最高设计温度）对膨润土样品的热老化过程进行约 1000 倍（即  $2^{10}=1024$ ）加速反应，确定本试验的热老化温度  $T$  为 200℃，即  $100^{\circ}\text{C} \left(T_0\right)+10\times 10^{\circ}\text{C} \left(\Delta T\right)$ ，对应于德国 DGR 缓冲层的最高设计温度<sup>[5-6]</sup>，同时也考虑到缓冲层设计温度的极限状态。

高温条件下，对 MX80 膨润土粉末样品进行热老化预处理的加速模拟试验过程如下：

（1）将上述 MX80 膨润土粉末自然风干，称取一定质量放入 6 个不锈钢容器，置于高温烘箱中加热（ $T=200^{\circ}\text{C}$ ，见图 1（a）），加热时间  $t$  分别为 0，15，30，60，90 和 120 d；根据热老化进程的加速原理（ $\times 1000$  倍），上述加热时间对应的工程实践热老化时长依次为 0，40，80，160，240，320 a。

（2）膨润土粉末样品加热到预定时间后，快速密封不锈钢容器，以防空气中水分被干燥的膨润土粉末吸收；然后将其从高温烘箱中取出，置于恒温烘箱中冷却至室温（25℃），将样品快速装入塑料盒中密封备用（见图 1（b））。



(a) 高温热老化过程 (b) 室温冷却密封备用

图 1 膨润土粉末样品高温热老化预处理

Fig. 1 Thermal ageing for bentonite at high temperature

1.3 试验方案

DGR 概念设计中，膨润土缓冲材料的工程屏障性能及指标要求如下<sup>[1-2,4]</sup>：①高效传递辐射热，防止库内温度过高，具有良好的热传导性（导热系数  $\lambda$  高于  $0.8\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）；②有效填充施工缝隙，形成密实封闭环境，具有较好的膨胀自愈能力（膨胀力大于 2 MPa）；③固定

废物罐位置，缓冲围岩压力，具有一定的机械抗压能力；④阻滞核素迁移，有效吸附核素离子，具有较大的比表面积。

鉴于此，采用上述高温热老化不同时间后的 MX80 膨润土粉末（见图 2）分别进行导热系数测试、恒体积膨胀力、无侧限抗压强度、比表面积测试等宏观试验，研究高温热老化后膨润土的工程屏障性能参数随热老化时间的演化规律；借助 XRD、TGA 和 SEM 等微观技术探讨高温热老化后 MX80 膨润土中矿物成分、吸附水和微结构的变化趋势，揭示高温条件下热老化时间对膨润土缓冲材料工程屏障性能影响的本质原因；本文试验方案详见表 2。表 2 所列的试验方案中，SSA、XRD、TGA 和 SEM 等试验直接采用高温热老化后的膨润土粉末；值得注意的是，热老化时间  $t=0\text{ d}$  的样品即初始膨润土粉末（含水率 10.0%）。导热系数、恒体积膨胀力和无侧限抗压强度等试验采用高压实膨润土试样，需将上述高温热老化后膨润土粉末按照风干含水率 10%（导热系数测试为 25%）配成湿土样，密封静置 2 周，采用静压法制成尺寸符合要求的各试样：恒体积膨胀力试验为环刀试样（ $d=6.18\text{ cm}$ ， $h=2.0\text{ cm}$ ）；导热系数测试、无侧限抗压强度试验均为圆柱形试样，但二者试样尺寸不一样，（前者） $d=7.0\text{ cm}$ ， $h=5.2\text{ cm}$ ，（后者） $d=3.91\text{ cm}$ ， $h=8.0\text{ cm}$ ；试样干密度均为  $1.7\text{ g/cm}^3$ （DGR 缓冲层高压实膨润土块的干密度一般为  $1.6\sim 1.8\text{ g/cm}^3$ <sup>[1-4]</sup>）。



图 2 高温热老化不同时间后的膨润土粉末样品

Fig. 2 Bentonite powder samples pretreated with different thermal ageing time under high temperature

表 2 试验方案

Table 2 Testing Program

序号	试验目的	试验名称（性能参数）	试样状态	初始含水率/%
1	工程屏障性能评价	导热系数测试（ $\lambda$ ）	压实	25
		恒体积膨胀力试验（ $P_s$ ）	压实	10
		无侧限抗压强度试验	压实	10
		比表面积测试（SSA）	粉末	0
2	高温热老化时间效应本质	XRD 试验（矿物成分）	粉末	0
		TGA 试验（吸附水）	粉末	0
		SEM 试验（微结构）	粉末	0

为保证试验结果的精确性，所有宏观试验均做 3 次

平行试验, 取平均值作为最终试验结果; 考虑到微观试验的取样特殊性, XRD、TGA 和 SEM 等试验均仅做单品试验。

#### 1.4 试验方法

##### (1) 导热系数测试

试样的导热系数测试采用美国 Decago 公司的 KD2 Pro 热特性分析仪, 测试原理是基于线热源理论, 利用热探针 (本文选 SH-1 双探针) 监测线性热源在试样内部的热消散来计算导热系数  $\lambda$ , 试验过程参考文献[33]。

##### (2) 恒体积膨胀力试验

试样的恒体积膨胀力试验采用南京土壤仪器厂的 WG 型单杠杆固结仪 (三联高压), 通过砝码施加载荷的方法控制压实试样的膨胀体积保持不变, 得到试样的恒体积膨胀力  $P_s$ ; 试验过程参考《土工试验方法标准: GB/T 50123—2019》[34]。

##### (3) 无侧限抗压强度试验

试样的无侧限抗压强度试验在最大试验压力为 300 kN 的万能试验机 (型号 UTM 5305) 上完成, 采用应变控制方式确定仪器加载速率: 2 mm/min; 值得注意的是, 试验开始前, 在试样上、下端均匀涂上一薄层凡士林, 以减少端部效应; 试验过程参考《土工试验方法标准: GB/T 50123—2019》[34]。

##### (4) 比表面积测试

膨润土试样的比表面积 (specific surface area, 简称 SSA) 表征其黏土颗粒的吸附能力, 可间接反映缓冲层材料对核素离子的吸附性大小。由于膨润土以蒙脱石矿物为主要成分, 土颗粒极细, 同时具有内、外比表面积, 因此, 选用乙二醇乙醚吸附法 (EGME 法) 进行测试, 试验过程参考文献[35]。该方法测得的比表面积 (SSA) 计算公式如下:

$$SSA = \frac{w_2 - w_1}{0.000286(w_1 - w_0)} \quad (1)$$

式中:  $w_0$ ,  $w_1$ ,  $w_2$  分别为铝盒、铝盒+干土、铝盒+干土+吸附的乙二醇乙醚的质量, 0.000286 为换算系数。

##### (5) 微观试验

XRD: 采用荷兰 PANALYTICAL 公司的 X 射线粉末衍射仪 (X-Pert PRO) 分析热老化不同时间后膨润土试样的矿物成分变化, 其测试原理基于 Bragg 方程[36]; 试验条件: 射线管电压/电流为 40 kV/40 Ma, 铜靶 (Cu),  $\text{CuK}\alpha$  辐射 ( $\lambda=0.15406$  nm), 扫描角度和速度分别为  $5^\circ \sim 80^\circ$  和  $8^\circ/\text{min}$ , 测试温度  $25^\circ\text{C}$ ; 采用粉晶压片法制样。

TGA: 采用德国 NETZSCH 公司的同步热重分析仪 (STA449F5) 分析热老化不同时间后膨润土试样的吸附水含量变化; 试验条件: 气氛为氮气, 升温区间和速率分别为  $30 \sim 1000^\circ\text{C}$  和  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

SEM: 采用日本 HITACHI 公司的场发射扫描电镜分析热老化不同时间后膨润土试样的微结构演化; 试验条件: 普通模式下分辨率为 1.4 nm, 可放大  $20 \sim 8 \times 10^5$  倍; 试验过程[37]如下: ①取 3~5 g 样品冷冻干燥处理, 脱去全部水分; ②利用导电胶将干燥样品固定于样品台上; ③采用离子溅射镀膜法对样品表面进行导电处理; ④按照扫描电镜的操作方法将上述预处理好的样品放入样品室内, 选取代表性点进行扫描拍摄。

## 2 试验结果分析与讨论

### 2.1 工程屏障性能热老化的时间效应

#### (1) 热老化时间对热传导性能的影响

图 3 为高温热老化不同时间后 MX80 膨润土试样的热传导性能参数 (导热系数  $\lambda$ ) 随热老化时间  $t$  的变化曲线。由图 3 可知, 随热老化时间  $t$  的增加, MX80 膨润土导热系数  $\lambda$  在 0~15 d 发生急剧递减, 由初始状态 ( $t=0$  d) 的  $0.875 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  急剧降至 15 d 的  $0.832 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (降幅 4.89%); 随后,  $\lambda$  的递减趋势逐渐变缓, 30 d 后其值围绕着某一值上下波动, 30~120 d 内  $\lambda$  的平均值为  $0.813 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (最终降幅 7.14%), 满足“导热系数  $\lambda$  高于  $0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ”的要求[1-2, 4]。徐云山等[33]在室温条件将不同初始状态试样静置不同时间后, 发现 GMZ07 和 MX80 两种膨润土的导热系数  $\lambda$  均随着静置时间的增加而减少, 早期减少较快, 后期逐渐趋于稳定, 主要原因归结于膨润土中主要矿物成分蒙脱石的水化膨胀; 本文试验结果与此类似, 后面将结合微观试验结果对引起膨润土导热系数热老化时间效应的本质原因进行详细阐述。

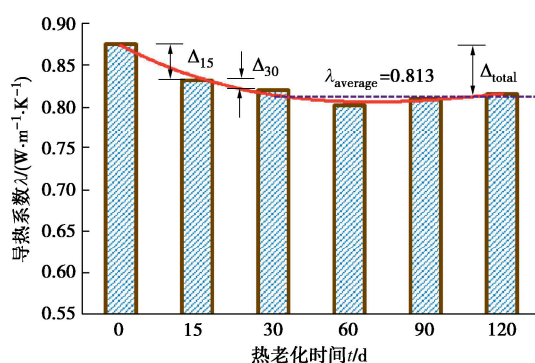


图3 导热系数随热老化时间的变化曲线

Fig. 3 Variation curve of thermal conductivity with ageing time

#### (2) 热老化时间对膨胀性能的影响

图 4 为高温热老化不同时间后 MX80 膨润土试样的膨胀性能参数 (恒体积膨胀力  $P_s$ ) 随热老化时间  $t$  的变化曲线。由图 4 可知, 随着热老化时间  $t$  的增加, 膨润土的膨胀性能参数 (恒体积膨胀力  $P_s$ ) 在 0~15 d 发生急剧递减, 30 d 后  $P_s$  围绕某一值上下波动。具体



来说, 膨胀力  $P_s$  由初始的 4.80 MPa ( $t=0$  d) 急剧降至 15 d 的 3.83 MPa (降幅 20.21%); 随后,  $P_s$  递减趋势逐渐变缓, 30~120 d 内  $P_s$  的平均值为 3.10 MPa (最终降幅为 35.52%), 满足“膨胀力大于 2 MPa”的要求<sup>[1-2, 4]</sup>。谈云志等<sup>[9]</sup>对国产某膨润土在 105℃ 恒温环境中加热不同时间, 发现加热 15 d 后, 其恒体积膨胀力  $P_s$  由初始值 4.8 MPa 迅速跌落至平均值 2.0 MPa, 降幅约 58.33%; 加热 15~90 d,  $P_s$  递减缓慢渐趋平衡, 本文试验重现了谈云志等的研究结果。

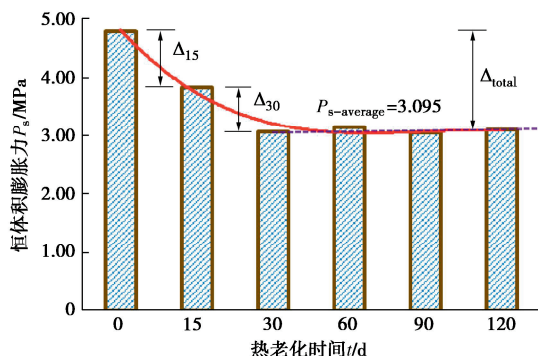


图4 膨胀力随热老化时间的变化曲线

Fig. 4 Variation curve of swelling pressure with ageing time

### (3) 热老化时间对机械抗压性能的影响

图5为高温热老化不同时间后 MX80 膨润土试样无侧限抗压强度试验的应力-应变曲线。由此可知, 试样轴向应力  $\sigma$  随轴向应变  $\varepsilon$  的递增而逐渐增加, 达到峰值应力  $\sigma_{\max}$  后出现陡降, 试样发生脆性破坏, 断口方位角约为 70°, 符合土工硬塑材料的压缩破坏特点。

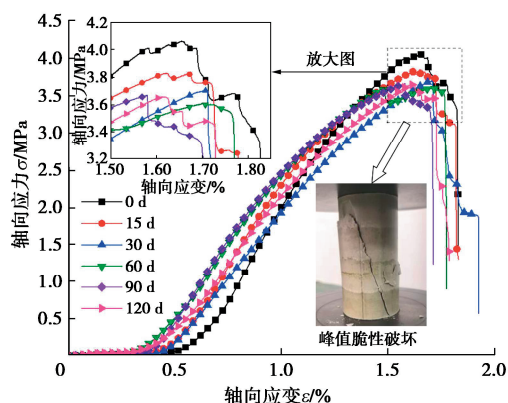


图5 MX80 膨润土无侧限抗压强度试验的  $\sigma$ - $\varepsilon$  曲线

Fig. 5  $\sigma$ - $\varepsilon$  curves of unconfined compressive strength test of MX80 bentonite samples

将图5中  $\sigma$ - $\varepsilon$  曲线的峰值应力  $\sigma_{\max}$  取为试样的无侧限抗压强度值  $q_u$ , 整理得到高温热老化不同时间后 MX80 膨润土试样的机械抗压性能参数 ( $q_u$ ) 随热老化时间  $t$  的变化曲线如图6所示。由此可知, 随着热老化时间  $t$  的增加, MX80 膨润土的无侧限抗压强度  $q_u$  在 0~15 d 发生急剧递减, 由初始状态 ( $t=0$  d) 的 4.058 MPa 急剧降至 15 d 的 3.828 MPa (降幅 5.67%);

随后,  $q_u$  递减趋势逐渐变缓, 30 d 后  $q_u$  围绕某一值上下波动, 30~120 d 内  $q_u$  平均值为 3.659 MPa (最终降幅 9.83%), 可满足膨润土缓冲层材料机械抗压能力的要求<sup>[1-2, 4]</sup>。

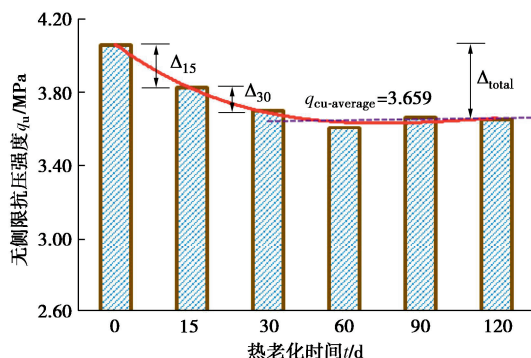


图6 无侧限抗压强度随热老化时间的变化曲线

Fig. 6 Variation of unconfined compressive strength with thermal ageing time

### (4) 热老化时间对吸附性能的影响

图7为高温热老化不同时间后 MX80 膨润土试样的吸附性能参数 (比表面积 SSA) 随热老化时间  $t$  的变化曲线。由图7可知, 随热老化时间  $t$  的增加, MX80 膨润土的吸附性能参数 (比表面积 SSA) 在 0~15 d 发生急剧递减, 30 d 后 SSA 围绕着一值上下波动。具体来说, 比表面积 SSA 由初始的 658.74 m<sup>2</sup>/g ( $t=0$  d) 急剧降至 15 d 的 639.33 m<sup>2</sup>/g (降幅 2.95%), 随后, SSA 的递减趋势逐渐变缓, 30~120 d 内 SSA 平均值为 629.95 m<sup>2</sup>/g (最终降幅 4.37%), 仍具有较大比表面积, 对核素离子依然有良好的吸附能力。Kale 等<sup>[38]</sup>将印度 Barmer 地区 2 种膨润土在 200℃ 下加热 28 d 后, 其比表面积值均先迅速递减后缓慢减少或基本不变, 与本文前 30 d 的变化规律基本一致; 谈云志等<sup>[9]</sup>对国产某膨润土在 105℃ 恒温环境中加热不同时间, 发现加热 15 d 后, 比表面积由初始值 423 m<sup>2</sup>/g 减少为 380 m<sup>2</sup>/g, 约减少 10%, 加热 15~90 d 其值不变, 本文试验重现了谈云志等的研究结果。

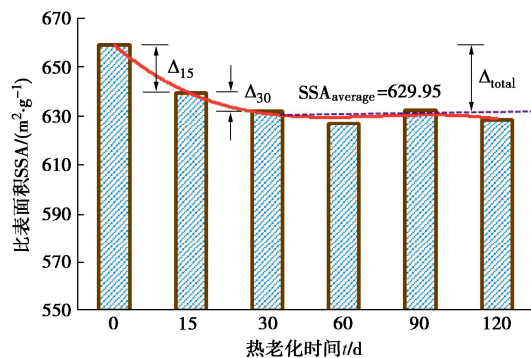


图7 比表面积随热老化时间的变化曲线

Fig. 7 Variation curve of specific surface area with thermal ageing time

表 3 高温条件下 MX80 膨润土工程屏障性能时效性的变化参数值

Table 3 Variation parameter values of time effect on engineering properties of MX80 bentonite at high temperature

热老化时间 $t$	变化量 $\Delta i$				变化率 $\delta_i$			
	$\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$P_s/\text{MPa}$	$q_u/\text{MPa}$	$\text{SSA}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$\lambda/\%$	$P_s/\%$	$q_u/\%$	$\text{SSA}/\%$
0~15 d ( $i=15$ )	-0.043	-0.970	-0.230	-19.410	68.51	56.89	57.63	67.41
15~30 d ( $i=30$ )	-0.011	-0.750	-0.125	-7.280	17.45	43.99	31.19	25.28
30~120 d	-0.009	+0.015	-0.045	-2.102	14.05	-0.88	11.18	7.30
0~120 d	-0.062	-1.705	-0.399	-28.793	100.00	100.00	100.00	100.00

(5) 工程屏障性能的热老化时效性讨论

上述试验结果表明, 高温条件下 MX80 膨润土的工程屏障性能参数 (导热系数  $\lambda$ 、恒体积膨胀力  $P_s$ 、无侧限抗压强度  $q_u$ 、比表面积 SSA) 均随热老化时间  $t$  的递增而减小 (工程屏障性能发生劣化), 呈现出显著的时间效应 (即 “时效性”); 根据图 3, 4, 6, 7 中各曲线的变化特征可发现, 膨润土工程性能劣化的时效性具有明显的阶段性: 0~15 d 递减趋势显著, 15~30 d 递减趋势减缓, 30~120 d 趋于稳定。

为进一步分析上述变化规律, 本文对膨润土工程屏障性能参数的各阶段变化量 ( $\Delta_i$ )、总变化量 ( $\Delta_{\text{total}}$ ) 和各阶段变化率 ( $\delta_i$ ) 定义如下:

$$\Delta_i = F_i - F_{i-1} \quad , \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{total}} = F_{\text{average}} - F_0 \quad , \quad (3)$$

$$\delta_i = \frac{\Delta_i}{\Delta_{\text{total}}} \times 100\% \quad . \quad (4)$$

式中:  $F_i$ ,  $F_{i-1}$  为各阶段的工程性能参数值 ( $\lambda$ ,  $P_s$ ,  $q_u$ , SSA),  $F_0$  为初始阶段的工程性能参数值 (即  $t=0$  d 时的  $\lambda$ ,  $P_s$ ,  $q_u$ , SSA),  $F_{\text{average}}$  为趋于稳定阶段的工程性能参数值 (即  $t=30\sim120$  d 时  $\lambda$ ,  $P_s$ ,  $q_u$ , SSA 的平均值)。值得注意的是, 根据上述各曲线的变化特征, 本文仅分 3 阶段,  $i$  分别取值为 15, 30, 120 d, 与之对应的  $i-1$  分别取值为 0, 15, 30 d。

根据上述定义, 对图 3, 4, 6, 7 中各变化曲线进行具体分析, 并将各性能参数的阶段变化量 ( $\Delta_{15}$ ,  $\Delta_{30}$ ) 和总变化量 ( $\Delta_{\text{total}}$ ) 绘于上述各图中, 由此得到高温条件下 MX80 膨润土工程屏障性能劣化时效性的各变化参数值见表 3。

由表 3 可知, 高温条件下 MX80 膨润土工程屏障性能的热老化时效性主要表现在以下 3 方面:

- a) 膨润土工程屏障性能的劣化效应主要发生在前期 (0~15 d), 各性能参数值递减趋势十分显著; 相较于趋于稳定值后的总变化量 ( $\Delta_{\text{total}}$ ), 该阶段各性能参数变化率为 56.89%~68.51%。
- b) 15~30 d 膨润土的各性能参数递减趋势变缓, 该阶段各性能参数变化率为 17.45%~43.99%。
- c) 30~120 d 膨润土的各性能参数趋于稳定值, 在某一值附近上下波动 (变化率出现负值), 这一阶段各性能参数的平均值可作为最终稳定值。

由土力学知识<sup>[32]</sup>可知, 黏性土的工程性质与土壤质地、矿物成分、水分含量、微结构等因素密切相关。本文采用高纯度的商用 MX80 膨润土粉末, 避免了杂质干扰 (土质不均) 的影响, 同时也保证了初始试样具有相同的矿物成分、水分含量和微结构; 试样制备过程中, 膨润土粉末经历了不同时长的高温热老化预处理, 其矿物成分、吸附水含量、微结构等发生不同程度地改变, 最终影响到膨润土试样的工程屏障性能发生变化。因此, 有必要对高温热老化过程中膨润土的矿物成分、吸附水、微结构进行分析, 从微观角度揭示出高温条件下膨润土工程屏障性能热老化时效性的产生机制。

2.2 工程屏障性能热老化时效性的微观机制

(1) 矿物成分演化

高温热老化不同时间后 MX80 膨润土粉末的 X 射线衍射图谱如图 8 所示。

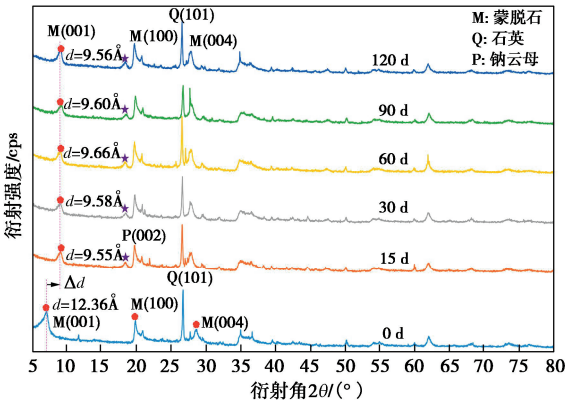


图 8 MX80 膨润土粉末的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of MX80 bentonite powder

由图 8 可知, 相对于热老化时间  $t=0$  d 的初始膨润土粉末, 高温热老化不同时间 ( $t=15, 30, 60, 90, 120$  d) 膨润土粉末的 XRD 图谱具有以下 3 个显著的共同特征: ①蒙脱石矿物的主衍射特征峰 M (001) 发生了向大角度方向的偏移 (即衍射角  $2\theta$  变大), 但各曲线偏移后的位置基本保持一致; ②蒙脱石的 M (001) 峰值强度  $I$  显著降低, 但各曲线之间的 M (001) 峰值强度  $I$  变化不明显; ③各曲线均在同一位置处出现了新的衍射特征峰 P (002)。上述膨润土粉末 XRD 图谱的变化特征可从土质学<sup>[39]</sup>方面进行解释如下:

- a) 蒙脱石主衍射特征峰 M (001) 的偏移特征  
根据蒙脱石主衍射特征峰 M(001)对应的衍射角



$2\theta$ , 由 Bragg 方程<sup>[36]</sup>计算出试样中蒙脱石矿物晶层间距  $d_{001}$  (见图 8); 由此可知, 高温热老化后, 蒙脱石矿物的晶层间距  $d_{001}$  发生显著变化, 由初始膨润土试样 ( $t=0$  d) 的  $12.36\text{\AA}$  减少到热老化 15 d 时的  $9.58\text{\AA}$ , 热老化不同时间 ( $t=15, 30, 60, 90, 120$  d) 后, 各试样蒙脱石的  $d_{001}$  虽然稍有变化, 但基本接近于  $9.60\text{\AA}$  附近波动。相关文献<sup>[39]</sup>表明, 蒙脱石属于 2:1 型黏土矿物, 基本晶层单元由 2 个硅氧四面体 (简称 Si 片) 中间夹 1 个铝氢氧八面体 (简称 Al 片) 所构成, 其厚度约  $9.6\text{\AA}$ ; 各晶层单元彼此堆叠形成片层状结构, 层间由  $\text{O}^{2-}$  对  $\text{O}^{2-}$  形成的联结力相对较弱, 可吸附 1~4 层水分子 (单层水分子的厚度约  $3.0\text{\AA}$ )。本试验采用的初始膨润土粉末 (热老化时间  $t=0$  d) 处于自然风干状态 ( $w=10\%$ ), 膨润土中蒙脱石矿物吸附 1 层水分子形成  $d_{001}=12.6\text{\AA}$  的晶胞厚度 (见图 9 (a)), 对应于图 8 中原始膨润土 ( $t=0$  d) 中蒙脱石矿物的晶层间距  $d$  ( $12.36\text{\AA}$ ); 高温热老化处理过程中, 膨润土中的自由水、强弱结合水在  $200^\circ\text{C}$  温度作用下基本脱附失去 (即蒙脱石矿物晶层间吸附的 1 层水分子因高温而脱附), 因此, 热老化后的膨润土中仅含有失去水分子层的蒙脱石晶层 (晶胞厚度为  $9.6\text{\AA}$ , 见图 9 (b)), 对应于图 8 中热老化不同时间 ( $t=15, 30, 60, 90, 120$  d) 后试样中蒙脱石矿物的晶层间距  $d$  ( $9.55\text{\AA}, 9.58\text{\AA}, 9.66\text{\AA}, 9.60\text{\AA}, 9.56\text{\AA}$ )。综上所述, MX80 膨润土中蒙脱石矿物晶层间距  $d$  减少 (主特征峰衍射角  $2\theta$  偏移) 的本质原因在于高温热老化引起蒙脱石晶层间的失水现象, 笔者将结合 TGA、SEM 试验结果对此进一步验证。

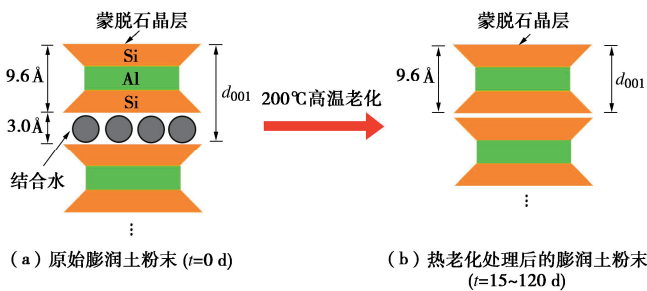


图 9 热老化过程中膨润土中蒙脱石晶层间脱水示意图

Fig. 9 Schematic diagram of interlayer dehydration of montmorillonite in bentonite during thermal aging treatment

b) 蒙脱石 M (001) 峰值强度  $I$  的变化

根据图 8 中蒙脱石主特征峰 M (001) 的变化, 整理出试样中蒙脱石 M (001) 的峰值强度  $I$  见表 4。由表 4 可知, 高温热老化后, 蒙脱石矿物的主衍射特征峰 M (001) 的峰值强度  $I$  发生显著变化, 由初始试样 ( $t=0$  d) 的  $558.1$  cps 急剧减少到热老化 15 d 时的  $248.4$  cps, 热老化不同时间 ( $t=15, 30, 60, 90, 120$  d) 后, 各试样蒙脱石的  $I$  虽然稍有变化, 但基本接近于  $240$  cps 附近波动。根据 XRD 测试原理<sup>[36]</sup>, 某种矿

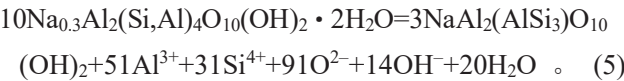
物衍射特征峰的峰值强度与试样中该矿物含量正相关, 因此, 由表 4 推断出高温热老化后 MX80 膨润土中蒙脱石矿物含量随时间发生递减。

表 4 膨润土中蒙脱石 M (001) 的峰值强度

Table 4 Peak strength of montmorillonite M(001) in bentonite						
热老化时间 $t/\text{d}$	0	15	30	60	90	120
峰值强度 $I/\text{cps}$	558.1	248.4	221.3	237.1	236.1	226.8

c) 新衍射特征峰 P (002) 的出现

梁栋等<sup>[27]</sup>指出, 蒙脱石在高温作用后逐渐转化为更稳定的伊利石, 表现为随受热时间递增, 蒙脱石的衍射特征峰逐渐消失, 伊利石的衍射特征峰愈发明显。本文也发现类似规律, 由上述分析可知, 高温热老化后, MX80 膨润土中蒙脱石主特征峰 M (001) 的峰值强度  $I$  发生陡降 (降幅约  $57\%$ ), 同时各试样均在同一位置处出现钠云母的新衍射特征峰 P (002) (见图 8); 这表明在热老化  $15\sim 120$  d 内, 膨润土中的主要矿物成分蒙脱石 ( $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 有一部分因高温作用转化为钠云母 ( $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , 转化过程见化学式 (5)), 有效验证了 b) 中 “高温热老化后膨润土中蒙脱石矿物含量递减” 这一结论。



因此, MX-80 膨润土粉末在高温热老化过程中, 一部分蒙脱石矿物转化为稳定性较好的钠云母, 为了更好地分析上述 2 种矿物随热老化时间的变化规律, 根据 XRD 衍射图谱 (图 8) 采用  $K$  值法计算出热老化不同时间后 MX-80 膨润土中矿物成分 (蒙脱石、钠云母) 的含量, 并整理成随热老化时间的变化曲线 (如图 10 所示)。

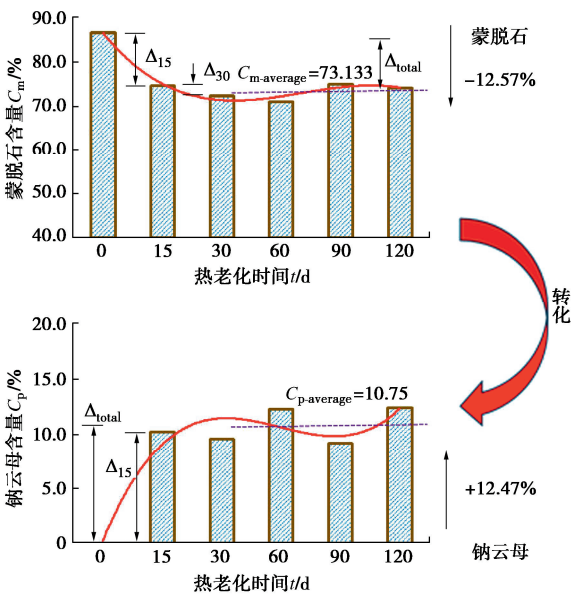


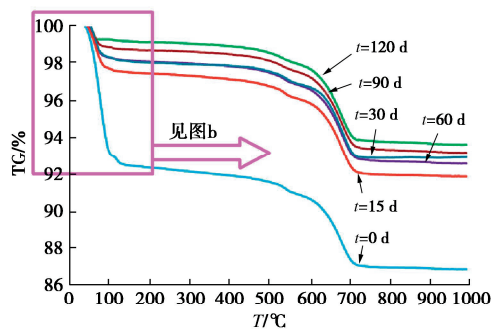
图 10 矿物成分随热老化时间的变化曲线

Fig. 10 Variation curve of mineral composition with thermal aging time

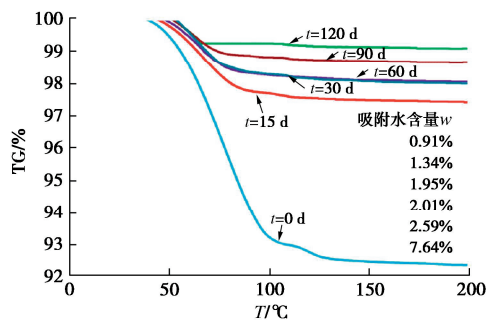
由图 10 可知: ①MX80 膨润土中蒙脱石含量  $C_m$  由初始试样 ( $t=0$  d) 的 86.65% 减少到热老化 120 d 后的 74.08%, 变化量为 -12.57%; 相应地, 钠云母含量  $C_p$  由初始试样 ( $t=0$  d) 的 0% 增加到热老化 120 d 后的 12.47%, 变化量为 +12.47%; 上述 2 种矿物含量的增减规律具有较好地一致性, 定量地验证了“高温热老化作用使膨润土中一部分蒙脱石矿物转化为钠云母”的结论。②随着热老化时间  $t$  的递增, MX80 膨润土中蒙脱石含量  $C_m$  递减, 0~15 d 递减趋势显著, 15~30 d 递减趋势减缓, 30~120 d 趋于稳定, 这与前述 MX80 膨润土工程屏障性能的热老化时效性变化规律 (图 3, 4, 6, 7) 具有较好的一致性。

### (2) 土中吸附水变化

高温热老化不同时间后 MX80 膨润土试样的热失重分析 (TGA) 曲线如图 11 所示。



(a) 温度区间 0~1000°C



(b) 温度区间 0~200°C

图 11 MX80 膨润土试样的热失重曲线

Fig.11 TGA curves of MX80 bentonite samples

由图 11 (a) 可知, 各膨润土试样的 TGA 曲线在整个温度区间 (0~1000°C) 均具有 2 个明显的失重台阶: 区间 I (0~200°C) 和 II (500~700°C), 曲线形状与前人研究<sup>[9,27]</sup>基本相符: 0~200°C, 主要脱除晶层间、矿物表面吸附水及晶层间部分离子化水; 500~700°C 脱去结晶水 (羟基结构水), 结构发生歪扭, 丧失了蒙脱石特性。本试验中热老化温度为 200°C, 正处于温度区间 I, 膨润土粉末因高温作用脱附失去了晶层间、矿物表面吸附水及晶层间部分离子化水 (XRD 已验证了这一过程, 见图 9)。

图 11 (b) 为各膨润土试样在温度区间 I (0~200°C) 的热失重曲线, 由此可精确地分析 200°C 热老化后膨润土粉末中吸附水含量  $w$  的变化 (见图 12)。由图 12 可知, 随热老化时间  $t$  的递增, MX80 膨润土粉末吸附水含量递减, 0~15 d 递减趋势显著, 15~30 d 递减趋势减缓, 30~120 d 趋于稳定, 这与前述高温条件下 MX80 膨润土工程屏障性能的热老化时效性变化规律 (图 3, 4, 6, 7) 具有较好的一致性; 另一方面, 膨润土中吸附水含量  $w$  与主要矿物蒙脱石含量  $C_m$  呈正相关关系, 上述膨润土粉末中吸附水的变化规律进一步验证了“膨润土中蒙脱石矿物含量  $C_m$  随热老化时间  $t$  的增加而递减”的结论。

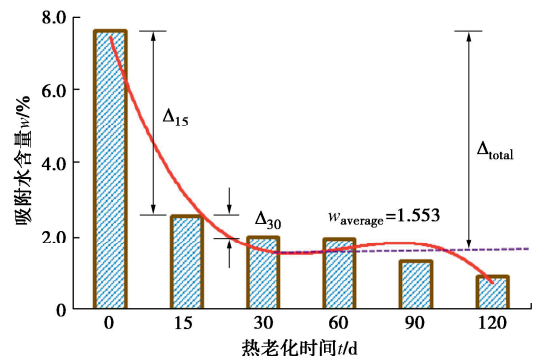


图 12 吸附水含量随热老化时间的变化曲线

Fig. 12 Variation of adsorbed water content with thermal aging time

### (3) 土体微结构演化

图 13 为高温热老化不同时间 ( $t=0, 15, 60, 120$  d) 后 MX80 膨润土粉末的 SEM 图。由图 13 可知, 高温热老化作用后, MX80 膨润土粉末的微形貌结构随热老化时间  $t$  的递增而发生演化:  $t=0$  d 时, 初始膨润土中蒙脱石矿物的片层状结构清晰、层次分明, 在部分边角处发生翘曲现象 (图 13 (a));  $t=15$  d 时, 膨润土中蒙脱石矿物的片层状结构仍然明显, 但由于热老化作用, 片层状结构出现层层堆叠现象且间距减少 (图 13 (b));  $t=60$  d 时, 蒙脱石矿物的片层状结构间距进一步减少, 边角处收缩蜷曲现象更显著, 矿物之间贴合得更紧密 (图 13 (c));  $t=120$  d 时, 膨润土中蒙脱石矿物的片层状结构紧紧贴合, 出现了高温干燥引起的表面小裂纹 (图 13 (d))。上述变化规律可从膨润土中主要矿物蒙脱石的特性得到解释: 蒙脱石是一种强亲水性矿物, 具有遇水膨胀、失水收缩等强烈的变形特征, 在热老化过程中, 膨润土中自由水、强弱结合水由于 200°C 高温而全部脱附失去, 蒙脱石矿物的晶层间距减少 (见图 9), 片层状结构之间发生收缩蜷曲, 最终导致了 MX80 膨润土的内部微结构发生如图 13 所示的演化过程; 上述膨润土中微结构演化再次验证了高温热老化过程中膨润土中吸附水的脱附



现象和其主要矿物成分蒙脱石的转化规律。

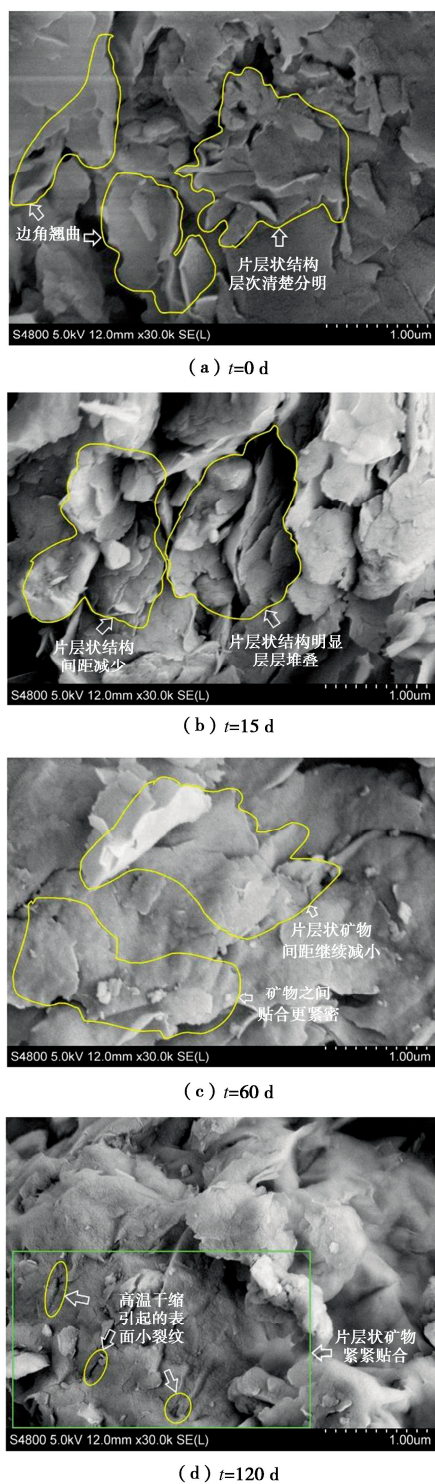


图 13 MX80 膨润土试样的 SEM 图

Fig. 13 SEM images of MX80 bentonite samples

#### (4) 讨论

上述分析表明：高温条件下，膨润土的矿物成分转化、土中吸附水变化、土体微结构演化三者之间相互作用和彼此影响，是引起膨润土工程屏障性能热老化时效性的本质原因；下文将结合微观试验结果对膨润土缓冲材料工程屏障性能热老化效应的本质原因进行深入分析。

a) 热传导性能：由土壤物理学知识<sup>[40]</sup>可知，土体的导热系数 $\lambda$ 取决于固、液、气三相物质自身导热系数值的大小；本试验中 MX80 膨润土试样统一采用干密度 ( $1.7 \text{ g/cm}^3$ ) 和含水率 (25%)，因此试样中固相 (土颗粒)、液相 (水) 和气相 (空气) 的含量均相同；但试样固相为高温热老化不同时间  $t$  后的膨润土粉末，随着老化时间  $t$  的增加，其主要矿物蒙脱石含量逐渐递减，钠云母含量不断递增，就二者自身导热系数值而言，前者 ( $\lambda_m = 1.8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) > 后者 ( $\lambda_p = 0.5 \sim 1.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[40]</sup>。另一方面，随着热老化时间  $t$  的增加，膨润土试样中吸附水含量  $w$  逐渐递减；由于强弱结合水被紧紧吸附在土颗粒表面，导热系数大致接近于固态冰的  $\lambda$  值 ( $2.22 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )<sup>[33]</sup>，远大于自由水的  $\lambda$  值 ( $0.58 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )，因此膨润土中这部分吸附水 (尤其强结合水) 对试样导热系数  $\lambda$  影响显著。综合上述 2 个因素，MX80 膨润土导热系数  $\lambda$  随热老化时间  $t$  的增加而递减。

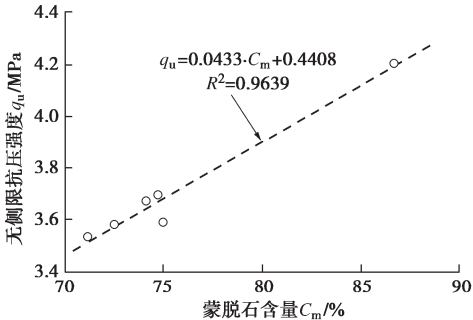
b) 膨胀性能：由土质学知识<sup>[32]</sup>可知，膨润土含有大量的蒙脱石矿物 (本文含量 86.65%)，在水化过程中极易发生层叠体裂解与集合体膨胀<sup>[39]</sup>，在恒体积条件下，试样内部出现膨胀压力，因此试样中蒙脱石含量  $C_m$  直接决定了其恒体积膨胀力  $P_s$  的大小；本试验中 MX80 膨润土试样统一采用干密度 ( $1.7 \text{ g/cm}^3$ ) 和含水率 (10%)，因此试样中固相 (土颗粒)、液相 (水) 和气相 (空气) 的含量均相同；但试样固相为高温热老化不同时间  $t$  后的膨润土粉末，随老化时间  $t$  的增加，主要矿物蒙脱石有一部分逐渐转变为膨胀性相对较弱的钠云母，因此试样的恒体积膨胀力  $P_s$  逐渐递减。另一方面，蒙脱石晶层间吸附水含量  $w$  对应于晶层间膨胀能力，吸附水越多，晶层间膨胀潜势越大；本试验中，随热老化时间  $t$  的增加，膨润土中吸附水含量  $w$  也逐渐递减，因此，膨润土试样的恒体积膨胀力  $P_s$  也呈递减规律。

c) 机械抗压性能：黏性土的机械抗压性能与其黏土矿物成分的含量密切相关，Joshi 等<sup>[41]</sup>的研究表明不同温度 ( $100 \sim 700^\circ\text{C}$ ) 热处理后混合黏土的无侧限抗压强度随着蒙脱石含量的增加而递增；本试验将膨润土粉末在  $200^\circ\text{C}$  高温热老化，随热老化时间  $t$  的递增，一部分蒙脱石转化为钠云母，引起蒙脱石的含量  $C_m$  递减，因此膨润土试样的无侧限抗压强度值也随之递减。另一方面，由土力学原理<sup>[32]</sup>可知，黏性土中吸附水含量  $w$  的多少可间接表征土体强度的大小：即对于相同质量的某种固体土颗粒而言，吸附水含量  $w$  越多，表明土颗粒之间的吸附引力越强，土颗粒之间联结更紧密，土体强度就越大；本试验中，随热老化时间  $t$  的增加，膨润土中吸附水含量  $w$  逐渐递减，表明其固体土颗粒之间的联结力逐渐减弱，因此，高温热老化

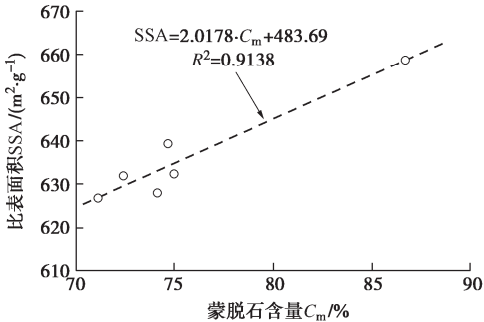
后膨润土试样的无侧限抗压强度  $q_u$  随之发生递减。

d) 吸附性能: 土质学知识<sup>[39]</sup>表明, 膨润土中主要矿物成分蒙脱石是一种粒度极细的黏土矿物, 具有内、外 2 种比表面积, 颗粒越小, 比表面积越大, 吸附能力越强, 因此膨润土一般具有非常好的吸附性能; 某种程度上说, 膨润土试样的吸附能力取决于其比表面积 SSA 的大小 (即蒙脱石含量  $C_m$  的多少)。本试验中, 高温热老化后, 膨润土中一部分蒙脱石矿物 ( $SSA=750\sim 850\text{ m}^2/\text{g}$ ) 转化为比表面积相对较小的钠云母矿物 ( $SSA=65\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ ), 因此, 膨润土试样的吸附性能 (比表面积 SSA) 随着热老化时间  $t$  的增加而递减。另一方面, 膨润土中吸附水含量  $w$  的多少跟黏土颗粒的吸附力密切相关, 因此土中吸附水含量  $w$  的变化可直观反映出黏土颗粒的吸附性能; 本试验中, 随热老化时间  $t$  的增加, 膨润土中吸附水含量  $w$  逐渐递减, 因此高温热老化后膨润土试样的吸附性能 (比表面积 SSA) 随之发生递减。

综上所述, 膨润土缓冲层的工程屏障性能参数 ( $\lambda$ ,  $P_s$ ,  $q_u$ , SSA) 与主要矿物蒙脱石含量  $C_m$ 、吸附水含量  $w$  密切相关, 为更好地体现上述因素的本质联系, 将各性能参数 ( $\lambda$ ,  $P_s$ ,  $q_u$ , SSA) 与  $C_m$ ,  $w$  的关系曲线绘制如图 14, 15 所示。由此可知, MX80 膨润土缓冲层的工程屏障性能参数与蒙脱石含量  $C_m$ 、吸附水含量  $w$  均呈现良好的线性正相关, 相关系数高达 0.8314~0.9639; 这就定量地验证了上述结论 “高温条件下, 膨润土的矿物成分转化、土中吸附水变化、土体微结构演化是引起膨润土工程屏障性能热老化时效性的根本原因。”



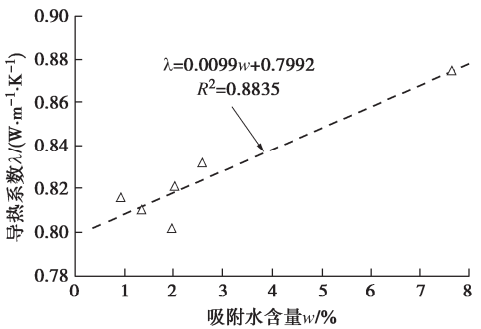
(c) 无侧限抗压强度  $q_u$



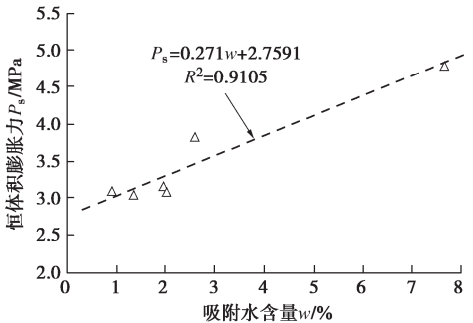
(d) 比表面积 SSA

图 14 屏障性能参数与蒙脱石含量  $C_m$  的关系曲线

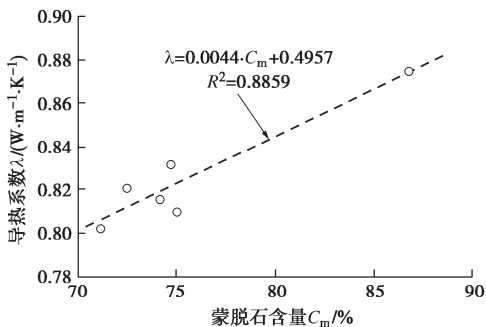
Fig. 14 Relationship between performance parameters and  $C_m$



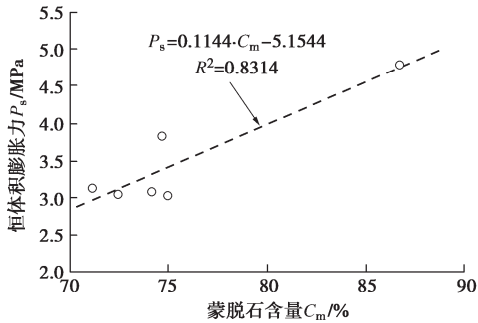
(a) 导热系数  $\lambda$



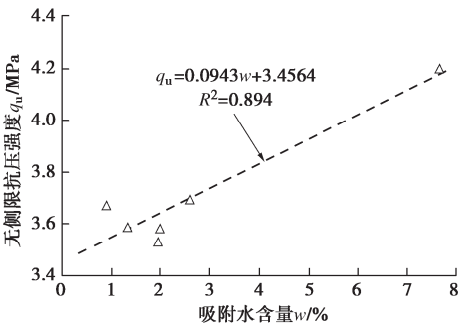
(b) 恒体积膨胀力  $P_s$



(a) 导热系数  $\lambda$



(b) 恒体积膨胀力  $P_s$



(c) 无侧限抗压强度  $q_u$



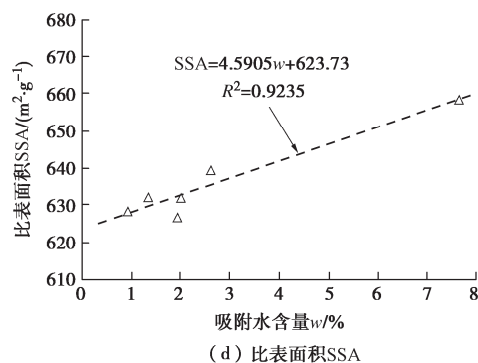


图 15 屏障性能参数与吸附水含量  $w$  的关系曲线

Fig. 15 Relationship between performance parameters and  $w$

### 3 结 论

本文对 MX-80 膨润土粉末进行不同热老化时间的高温预处理,研究了热老化后膨润土的工程屏障性能参数随热老化时间的演化规律,利用 XRD、TGA 和 SEM 等手段探讨了高温热老化后 MX80 膨润土中矿物成分、吸附水、微结构的变化趋势,揭示出高温条件下热老化时间对膨润土缓冲材料工程屏障性能影响的微观机理。主要得到以下 3 点结论。

(1) MX80 膨润土缓冲材料的工程屏障性能参数(导热系数  $\lambda$ 、恒体积膨胀力  $P_s$ 、无侧限抗压强度  $q_u$ 、比表面积 SSA)随热老化时间  $t$  的增加而递减,呈现出显著的时间效应: 0~15 d,各性能参数值递减显著,变化率为 56.89%~68.51%; 15~30 d,各性能参数值递减趋势减缓,变化率为 17.45%~43.99%; 30~120 d 各性能参数趋于稳定。

(2) 高温热老化过程中,膨润土中主要矿物成分蒙脱石一部分转化为稳定性较好的钠云母,土中吸附水脱附失去,晶层间距减少,片层状矿物收缩蜷曲,土体微结构发生变化;上述膨润土中蒙脱石含量、土中吸附水含量和土体微结构随着热老化时间  $t$  的变化规律,与其工程屏障性能的热老化时效性演化规律基本一致。

(3) 高温条件下, MX80 膨润土缓冲材料的工程屏障性能参数( $\lambda$ ,  $P_s$ ,  $q_u$ , SSA)与其蒙脱石含量  $C_m$ 、吸附水含量  $w$  均呈良好的线性正相关,表明膨润土的矿物成分转化、土中吸附水变化、土体微结构演化三者之间相互作用和彼此影响,是引起膨润土工程屏障性能热老化时效性的本质原因。

本文中采用的 MX80 膨润土与中国深地质处置库缓冲材料(高庙子膨润土)二者均属于钠基膨润土,且矿物成分相近(主要矿物均由蒙脱石、石英、长石等组成),其导热、膨胀、强度、吸附等屏障性能方面具有很强的相似性,由此 MX80 膨润土可为同等条件

下高庙子膨润土的相关性能变化提供试验依据,为中国高放废物处置库中缓冲/回填材料的设计和施工提供理论支持。

**利益冲突声明/Conflict of Interests:** 所有作者声明不存在利益冲突。All authors disclose no relevant conflict of interest.

**作者贡献/Authors' Contributions:** 曾召田和邵捷昇设计研究内容,孙德安和吕海波提供研究指导,曾召田、林铭宇和曹珊珊参与论文的写作和修改。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。This study was designed by ZENG Zhaotian and SHAO Jiesheng and supervised by SUN De'an and LÜ Haibo. The manuscript was drafted and revised by ZENG Zhaotian, LIN Mingyu and CAO Shanshan. All the authors have read the last version of manuscript and consented for submission.

### 参考文献:

- [1] PUSCH R, RAMQVIST G, KASBOHM J, et al. The concept of highly radioactive waste (HLW) disposal in very deep boreholes in a new perspective[J]. Journal of Earth Sciences and Geotechnical Engineering, 2012, 2(3): 1-24.
- [2] 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))
- [3] SKB. Long-term Safety for KBS-3 Repositories at Forsmark and Laxemar-A First Evaluation[R]. SKB Technical Report, TR-06-09, Stockholm, 2006.
- [4] 崔玉军, 陈宝. 高放核废物地质处置中工程屏障研究新进展[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(4): 842-847. (CUI Yujun, CHEN Bao. Recent advances in research on engineered barrier for geological disposal of high-level radioactive nuclear waste[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(4): 842-847. (in Chinese))
- [5] 沈珍瑶, 李国鼎, 李书绅. 高放废物处置库近场剂量场与温度场的耦合计算[J]. 辐射防护, 2000, 20(3): 153-158. (SHEN Zhenyao, LI Guoding, LI Shushen. Coupled calculation of dose rate and temperature in the near field of a high level radioactive waste disposal repository[J]. Radialization Protection, 2000, 20(3): 153-158. (in Chinese))
- [6] ZHOU X Y, ZHOU A N, SUN D A. Three-dimensional thermal analysis of the repository for high-level radioactive nuclear waste[J]. International Journal of Energy Research, 2020,

- 44(10): 8208-8220.
- [7] YOUSSEF M S, SABRY A, RAMLI A H E. Temperature changes and their effects on some physical properties of soil[C]//Proceedings of 5th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Paris, 1961: 419-421.
- [8] LAGUROS J G. Effect of Temperature on Some Engineering Properties of Clay Soils[R]. Conference on Effects of Temperature and Heat on Engineering Behavior of Soils. Sponsored by The Committee on Physico-Chemical Phenomena in Soils, Washington, 1969, **103**: 186-193.
- [9] 谈云志, 李 辉, 王培荣, 等. 膨润土受热作用后的水-力性能研究[J]. 岩土力学, 2019, **40**(2): 489-496. (TAN Yunzhi, LI Hui, WANG Peirong, et al. Hydro-mechanical performances of bentonite respond to heat-treated history[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, **40**(2): 489-496. (in Chinese))
- [10] WANG M C, BENWAY J M, ARAYSSI A M. The effect of heating on engineering properties of clays[J]. ASTM Special Technical Publication, 1990, **1095**: 139-158.
- [11] TANG A M, CUI Y J, BARNEL N. Thermo-mechanical behaviour of a compacted swelling clay[J]. Géotechnique, 2008, **58**(1): 45-54.
- [12] YE W M, WANG Y, WANG Q, et al. Stress-dependent temperature effect on the swelling behavior of compacted GMZ bentonite[J]. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2020, **79**(7): 3897-3907.
- [13] 项国圣, 吕立勇, 葛磊, 等. 温度对 GMZ 膨润土的膨胀性能影响研究[J]. 岩土工程学报, 2021, **43**(1): 77-84. (XIANG Guosheng, LÜ Liyong, GE Lei, et al. Effects of temperature on swelling characteristics of GMZ bentonite[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2021, **43**(1): 77-84. (in Chinese))
- [14] VILLAR M V, LLORET A. Influence of temperature on the hydro-mechanical behaviour of a compacted bentonite[J]. Applied Clay Science, 2004, **26**(1/2/3/4): 337-350.
- [15] LOLLINO G, GIORDAN D, THURO K, et al. Enhanced Isothermal Effect on Swelling Pressure of Compacted MX80 Bentonite[M]. Switzerland: Springer International Publishing AG, 2014: 537-539.
- [16] ZHANG J R, SUN D A, YU H H, et al. Swelling of unsaturated GMZ07 bentonite at different temperatures[J]. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2020, **79**(2): 959-969.
- [17] KIM M, LEE S, CHEON E, et al. Thermochemical changes on swelling pressure of compacted bentonite[J]. Annals of Nuclear Energy, 2021, **151**: 107882.
- [18] CHO W J, LEE J O, CHUN K S. The temperature effects on hydraulic conductivity of compacted bentonite[J]. Applied Clay Science, 1999, **14**(1/2/3): 47-58.
- [19] XU Y S, SUN D A, ZENG Z T, et al. Temperature dependence of apparent thermal conductivity of compacted bentonites as buffer material for high-level radioactive waste repository[J]. Applied Clay Science, 2019, **174**: 10-14.
- [20] 秦 冰, 陈正汉, 孙发鑫, 等. 高吸力下持水曲线的温度效应及其吸附热力学模型[J]. 岩土工程学报, 2012, **34**(10): 1877-1886. (QIN Bing, CHEN Zhenghan, SUN Faxin, et al. Temperature effect on water retention curve under high suction and its modeling based on thermodynamics of sorption[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, **34**(10): 1877-1886. (in Chinese))
- [21] 陈正汉, 秦 冰. 缓冲/回填材料的热-水-力耦合特性及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2017. (CHEN Zhenghan, QIN Bing. Thermal-Hydraulic-Mechanical Coupling Characteristics of Buffer/Backfill Materials and Its Application[M]. Beijing: Science Press, 2017. (in Chinese))
- [22] 陈 皓, 吕海波, 陈正汉, 等. 考虑温度影响的高庙子膨润土强度与变形特性试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2018, **37**(8): 1962-1979. (CHEN Hao, LÜ Haibo, CHEN Zhenghan, et al. Strength and volume change of buffer material under high temperature and pressure[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2018, **37**(8): 1962-1979. (in Chinese))
- [23] 陈正汉, 郭 楠. 非饱和土与特殊土力学及工程应用研究的新进展[J]. 岩土力学, 2019, **40**(1): 1-54. (CHEN Zhenghan, GUO Nan. New developments of mechanics and application for unsaturated soils and special soils[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, **40**(1): 1-54. (in Chinese))
- [24] COUTURE R A. Steam rapidly reduces the swelling capacity of bentonite[J]. Nature, 1985, **318**(6041): 50-52.
- [25] PUSCH R, BLUEMLING P, JOHNSON L. Performance of strongly compressed MX-80 pellets under repository-like conditions[J]. Applied Clay Science, 2003, **23**(1/2/3/4): 239-244.
- [26] INOUE A, WATANABE T, KOHYAMA N, et al. Characterization of illitization of smectite in bentonite beds at kinnekulle, Sweden[J]. Clays and Clay Minerals, 1990, **38**(3): 241-249.



- [27] 梁 栋, 杨 彪, 杨仲田, 等. 高庙子钠基膨润土热老化后矿物成分变化[J]. 中国矿业, 2020, **29**(11): 212-219. (LIANG Dong, YANG Biao, YANG Zhongtian, et al. The alteration on the mineral composition of GMZ sodium bentonite after thermal aging[J]. China Mining Magazine, 2020, **29**(11): 212-219. (in Chinese))
- [28] WERSIN P, JOHNSON L H, MCKINLEY I G. Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100℃: 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.
- [29] ESTABRAGH A R, KHOSRAVI F, JAVADI A A. Effect of thermal history on the properties of bentonite[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, **75**(8): 657.
- [30] ZENG Z T, SHAO J S, SUN D A, et al. Effect of thermal ageing on physical properties of MX80 bentonite under high-temperature conditions[J]. Engineering Geology, 2022, **308**: 106822.
- [31] PUSHCH R, KARNLAND O, LAJUDIE A, et al. MX80 Clay Exposed to High Temperatures and Gamma Radiation[R]// SKB Technical Report 93-03, Stockholm, 1993.
- [32] MITCHELL J K, SOGA K. Fundamentals of Soil Behavior[M]. 3rd ed. New York: John Wiley, 2005.
- [33] 徐云山, 孙德安, 曾召田, 等. 膨润土热传导性能时效性试验研究[J]. 岩土力学, 2019, **40**(11): 4324-4330. (XU Yunshan, SUN Dean, ZENG Zhaotian, et al. Experimental study on aging effect on bentonite thermal conductivity[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, **40**(11): 4324-4330. (in Chinese))
- [34] 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))
- [35] 吕海波, 钱立义, 常红帅, 等. 黏性土几种比表面积测试方法的比较[J]. 岩土工程学报, 2016, **38**(1): 124-130. (LÜ Haibo, QIAN Liyi, CHANG Hongshuai, et al. Comparison of several methods for determining specific surface area of clayey soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, **38**(1): 124-130. (in Chinese))
- [36] MOORE D M, REYNOLDS R C. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals[M]. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1977.
- [37] 非饱和土试验方法标准: T/CECS 1337—2023[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2023. (Standard for Unsaturated Soil Testing Method: T/CECS 1337—2023[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2023. (in Chinese))
- [38] KALE R C, RAVI K. Influence of thermal loading on index and physicochemical properties of Barmer bentonite[J]. Applied Clay Science, 2018, **165**: 22-39.
- [39] 高国瑞. 近代土质学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2013. (GAO Guorui. Neoteric Soil Geotechnology[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2013. (in Chinese))
- [40] 邵明安, 王全九, 黄明斌. 土壤物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006. (SHAO Ming'an, WANG Quanjiu, HUANG Mingbin. Soil Physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006. (in Chinese))
- [41] JOSHI R C, ACHARI G, HORSFIELD D, et al. Effect of heat treatment on strength of clays[J]. Journal of Geotechnical Engineering, 1994, **120**(6): 1080-1088.