

高庙子膨润土在模拟水泥浸出液中的黏土矿物相变

张虎元^{1,2}, 李小雅¹, 童艳梅¹, 于洪亮¹, 易 泉¹

(1. 兰州大学土木工程与力学学院, 兰州 730000; 2. 兰州大学, 西部灾害与环境力学教育部重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 高放废物处置库衬砌混凝土, 在地下水溶蚀作用下释放出“水泥浸出液”, 其化学成分经历 4 个阶段的演变过程。配制新鲜水泥浸出液模拟第 I 阶段水泥浸出液, 与高庙子膨润土粉末混合成悬液体系, 开展批式固-液静态反应, 评估中国处置库膨润土缓冲材料的长期化学稳定性。静态反应 256 d 期间, 分阶段采收的悬液分离成固、液两相。液相检测 pH 值、电导率和阳离子浓度。固相开展 X 射线衍射、Fourier 红外光谱和扫描电子显微镜-能谱仪分析测试。固、液两相分析结果表明: 高庙子膨润土在新鲜水泥浸出液作用下, 同时发生蒙脱石矿物的溶解及伊利石/蒙脱石混层状矿物的形成, 从而降低高庙子膨润土的缓冲性能。

关键词: 高放废物处置; 缓冲屏障; 模拟水泥浸出液; 膨润土; 蒙脱石

中图分类号: TU443 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0215-11

网络出版时间: 2022-12-05



Clay Phase Change of Gaomiaozi Bentonite in Simulated Cement Solutions

ZHANG Huyuan^{1,2}, LI Xiaoya¹, TONG Yanmei¹, YU Hongliang¹, YI Quan¹

(1. School of Civil Engineering and Mechanics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Key Laboratory of Mechanics on Disaster and Environment in Western China, The Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Because of groundwater dissolution, the lining concrete of HLW geological repository release a “cement solution”, and its chemical composition undergoes a four-stage evolution process. A young cement solution standing for I-stage cement solution was mixed with Gaomiaozi (GMZ) bentonite powder, as suspensions to prompt static solid-liquid reaction in a batch style for evaluation of long-term chemical stability of the bentonite buffer material as used in China. During 256 d test, suspensions were harvested in different time intervals and separated into solid and liquid phases. The liquid phase were analyzed for pH, electrical conductivity and cation concentration. The solid phase was characterized by means of X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectra and scanning electron microscope-energy spectrum. The analysis results of solid and liquid indicated both the dissolution of montmorillonite mineral and the formation of mixed layer illite-smectite occur in GMZ bentonite at the same time under the action of young cement solution. This tends to reduce the buffer performance of the GMZ bentonite.

Keywords: high level waste disposal; buffer barrier; simulated cement solution; bentonite; montmorillonite

核电工业发展过程中不可避免会产生“放射性废物”, 又称“核废物”。根据《放射性废物分类》, 核废物按放射性水平不同可划分为极短寿命放射性废物、极低水平放射性废物、低水平放射性废物、中水平放射性废物和高水平放射性废物等 5 类。危害最大的高水平放射性废物, 世界各国采用深地质处置法, 与环境圈隔离。封装设施核

心结构的设计要求为“多重屏障体系”, 包括围岩、缓冲材料、废物罐和高放废物玻璃固化体^[1]。整个地下处置工程位于地下 500 m 深的地质体中, 称为“高放废物处置库”。缓冲材料作为处置库中最重要的人工屏障, 需满足长期稳定性、膨胀性等多种性能。经过长期对比研究后, 内蒙古兴和县高庙子(GMZ)膨润土确定为中国高放

收稿日期: 2022-08-24。 修订日期: 2022-09-12。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41972265)。

第一作者: 张虎元(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-24. Revised date: 2022-09-12.

First author: ZHANG Huyuan (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhanghuyuan@lzu.edu.cn

处置库缓冲材料^[2]。如果要长期发挥优良的膨胀特性和阳离子交换能力,GMZ 膨润土必须在处置库条件下保持足够的化学稳定性。

处置库岩体隧道采用钢筋混凝土衬砌。水泥材料在地下水的溶蚀下形成的高碱性和高离子强度的复杂碱性盐溶液,将会侵入膨润土孔隙,影响膨胀特性和阳离子交换能力的充分发挥。研究表明,随着时间的发展,水泥相连续浸出溶液(简称“浸出液”)的成分及 pH 值经历 4 个阶段的主要变化^[3]。I 阶段:溶液以 Na、K、OH 为主要成分,pH 值为 13.0~13.5;II 阶段:以 Ca、OH 为主要成分,pH 值缓冲在 12.5;III 阶段:以 C-S-H 凝胶为主要成分,pH 值为 10.4~12.5;IV 阶段:浸出液与地下水的化学性质趋于平衡,pH 值为 7~9。这意味着,处置库封闭之后的漫长过程中,膨润土缓冲屏障将与不同类型的浸出液发生反应,不同固液反应对缓冲性能的影响将会存在差异。为了识别 GMZ 膨润土在处置库浸水不同阶段的化学稳定性,有必要考察浸出液类型与 GMZ 膨润土矿物成分变化的关系。

国外学者研究发现,膨润土与碱性溶液接触时,其主要矿物蒙脱石会发生溶解和相变,根据热力学条件(温度、压力)和孔隙流体化学差异,会生成不同的次生矿物^[4]。这为探讨浸出液对中国 GMZ 膨润土长期化学稳定性的影响提供了技术参考。目前,中国 GMZ 膨润土研究主要集中于膨润土的缓冲屏障性能,如水力、力学及阻滞^[5],关于膨润土中蒙脱石在碱性条件下矿物变化的研究相对不足。

地下处置库混凝土浸出液成分十分复杂,难以准确模拟配制。因此,室内研究一般都是对主要成分进行简化,配置模拟水泥浸出液。例如,室内模拟 I 阶段水泥浸出液对膨润土化学稳定性的影响^[6-7],一般使用单一成分的强碱溶液,即 NaOH 或 KOH,分别探究不同金属离子对矿物相变的影响;之后使用主要成分为 Na-K-(Ca)-OH 的复合碱性盐溶液,探究多金属离子的耦合作用下膨润土的化学稳定性。中国的研究多使用单一成分的碱溶液。为推进研究的不断深入,本工作使用复合碱性盐溶液,研究膨润土碱性条件下的化学稳定性,为现场原位试验及最终地下处置库的建设提供更多理论支持。

关于土颗粒与孔隙溶液的固-液化学反应研究,国内外研究方法大致分为 3 类:室内试验、现场原

位试验以及地球化学模拟分析。室内试验根据反应体系是否封闭可分为批式试验(BATCH)和渗流试验(FLOW)2 类。二者相比,批式试验能更清晰地揭示单因素的作用机制,如时间、固液比和溶液类型等。为探究膨润土中的矿物相变机制,本工作在国内研究基础上,采用批式试验方法,使用新鲜水泥浸出液(YCS),即摩尔比为 1:2 的 NaOH 和 KOH 混合碱性溶液,模拟 I 阶段的水泥浸出溶液,研究处置库封闭初期衬砌混凝土溶蚀产生的复合碱性溶液对 GMZ 膨润土矿物成分微观结构的不利影响,从矿物相变角度探究屏障性能退化的原因,为处置库缓冲屏障化学稳定性提供基础资料。

1 实验

1.1 实验材料

所用材料为 GMZ 钠基膨润土,产自中国内蒙古兴和县高庙子乡膨润土矿床主矿区 24 勘探线附近。膨润土在 105 °C 烘干后过 200 目筛。由图 1 可见,GMZ 膨润土主要矿物为蒙脱石,伴生矿物为石英、长石、方石英和沸石等。GMZ 膨润土的基本物理性质如表 1 所示。

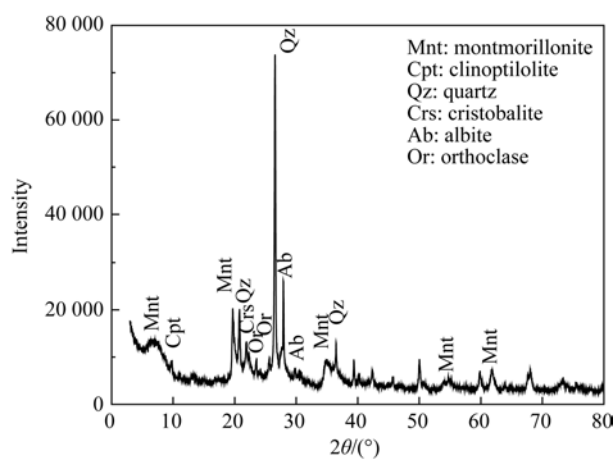


图 1 GMZ 膨润土的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of GMZ bentonite

1.2 模拟溶液

为研究混凝土在地下水中的溶蚀产物,不同学者用浸出试验和建模结合的方法模拟了普通硅酸盐水泥(OPC)在地下水作用下的溶蚀过程,建立了水泥浸出液 pH 值及主要成分随时间的变化模型^[3,8-9]。水泥使用年限定义为“水循环次数”,完成 1 次水循环的时长介于 1~100 a 之间,具体时长与地下水的各种参数相关,如单位时间进入系统的地下水量等。整个溶蚀过程可以分为 4 个阶段(图 2)。

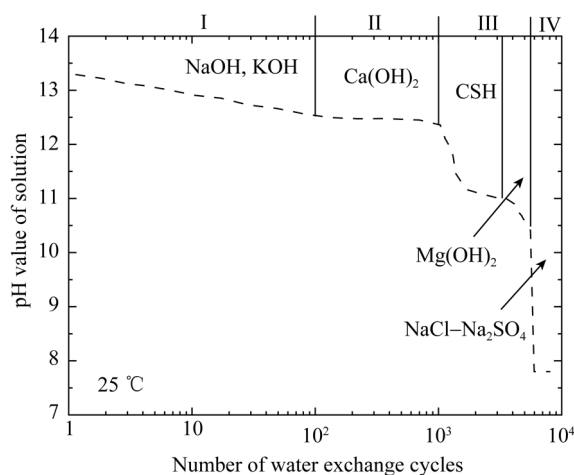


图2 地下水中(25 °C)OPC 溶蚀时 pH 值的预测演变(简化)^[8-9]
Fig. 2 Prediction of pH value during the degradation of OPC in groundwater (25 °C)^[8-9]

I 阶段: 1~100 个水循环。浸出液的 pH 值主要由高可溶性碱金属氢氧化物控制, 含有 100~700 mmol/L 的碱金属氢氧化物, 主要成分为 NaOH 和 KOH, KOH 摩尔浓度通常是 NaOH 的 1~4 倍, pH 值为 13.0~13.5。

II 阶段: 100~1 000 个水循环。浸出液中总溶解的钙元素浓度约为 20 mmol/L, 其 pH 值主要由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 控制, 稳定在 12.5 左右。

III 阶段: 大于 1 000 个水循环。浸出液的主要成分为 C-S-H 凝胶, 钙元素浓度降为 1~5 mmol/L, pH 值持续下降至 11。在更高的循环次数下, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 将影响溶液的缓冲性能, 其 pH 值保持在 10.4 左右。

IV 阶段: 约 10 000 个水循环。在 10 000 个循环之后, 水泥中的碱性成分被完全稀释, 浸出液与地下水的化学性质趋于平衡, 如甘肃北山地下水 pH 值约为 7.8^[10]。

本工作使用新鲜水泥浸出液(YCS)模拟第 I 阶段的水泥浸出液。为防止制得的溶液与空气中的二氧化碳反应, YCS 将密封保存, 随用随配。试验溶液相关参数见表 1。

1.3 实验步骤

静态批式试验在 200 mL 聚四氟乙烯瓶中进行, 试验工况分为去离子水(H_2O)和新鲜水泥溶液(YCS) 2 个对照系列, 参见表 2。首先将 10 g 干燥膨润土粉末与 YCS 按 1:20 的固液比混合, 用磁力搅拌器以 3 000 r/min 的速率在密封容器中搅拌 24 h 以上, 至膨润土完全分散于溶液中。搅拌后的悬液在 25 °C 的恒温箱中静置不同的时间(16、23、32、45、64、

91、128、181 d 和 256 d)。到达设定的反应时间后, 悬液离心(转速为 8 000 r/min)为固、液两相。上清液用注射器取出后使用 0.2 μm 聚四氟乙烯膜过滤, 所得液相测量 pH 值、电导率(EC)和阳离子浓度。

根据 Stokes 原理, 即不同粒径的黏粒在水中的沉降速率不同, 将利用沉降法抽提膨润土中粒径 $D < 5 \mu\text{m}$ 的黏土矿物并在 55 °C 条件下烘干(以下简称黏土)。若固相与去离子水混合后无法悬浮, 表明体系含盐量过高, 需洗盐直至悬液电导率小于 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 使膨润土悬浮后再抽提。所得黏土开展 X 射线衍射仪(XRD)、Fourier 红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)分析, 判断矿物成分及微观结构在试验期间的变化。

表 1 试验材料的基本物理性质

Table 1 Basic physical properties of test materials

Material	Parameter	Value
GMZ	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.70
	Particle size/mm	<0.075
	Water content/%	9.56
	Plastic limit/%	32
	Liquid limit/%	228
	Plasticity index	196
	Cation exchange capacity/(mmol/100g)	55.54
YCS	pH value	13.4
	Electrical conductivity/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	45.2
	Redox potential/mV	-359

GMZ: Gaomiaozi Bentonite; YCS: Young Cement Solution.

1.4 方法

液相 pH 值由 E-301F 型 pH 值三复合电极测量, 在测量之前使用 pH=4.00、pH=6.86 和 pH=9.18 的标准溶液对电极进行 3 点校准。电导率(EC)使用 HQ40d 数字化分析仪测量。阳离子浓度使用 ICS-2500 型离子色谱仪检测, 主要测试元素有 Na 和 K, 工作温度为 20 °C, 相对湿度为 40%。

黏土 XRD 试验使用理学组合型多功能水平 X 射线衍射仪 Ultima IV。X 光管采用铜作为阳极材料, X 射线发生器的功率为 3 kW, 40 kV, 40 mA, 工作温度为 20 °C, 相对湿度为 40%。本研究测试选取起始位置的 2θ 角为 2°, 结束位置为 80°, 选取的区间能够覆盖所测黏土矿物。扫描过程采用连续扫描, 温度为 20 °C。考虑到蒙脱石为片状黏土矿物, 制作自然定向片(N 片)以提高 X 射线衍射试验准确度, 浓度标为“40 mg/0.7 mL”, 环境干燥 12 h 后上机分析。N 片在 60 °C 的乙二醇(EG)蒸气中饱和 8 h 后即成乙二醇饱和片(EG 片)。自然定向片和乙二醇饱和

片是黏土矿物分析的基础。XRD 扫描数据使用 JADE6.0 软件处理,分析矿物成分及质量分数变化。

红外光谱检测使用 NEXUS-670 型 Fourier 红外光谱仪(FTIR),工作温度为 20 ℃,相对湿度为 40%。黏土在烘箱中以 150 ℃烘干 8 h 以上以去除吸附水。KBr 和黏土按 1:200 比例混合均匀后压片,在 400~4 000 cm⁻¹ 的波数范围内进行全反射光谱测试。试验结果使用 OMNIC 软件处理,分析反应期间矿物微观结构变化。

SEM-EDS 分析使用 Apreo S 型号扫描电子显微镜及能谱仪,对黏土表面形貌进行观察,并使用能谱仪进行元素分析,工作温度为 20 ℃,相对湿度为 40%。试验前用离子溅射仪对黏土表面进行镀金增加黏土导电性。测试结果用来分析矿物的微观形貌及元素变化。

2 结果与讨论

2.1 液相分析

表 2 为 GMZ 膨润土与 2 种溶液作用 16、23、32、45、64、91、128、181 d 和 256 d 后液相的化学参数,包括 pH 值、电导率(EC)及阳离子浓度。H₂O 组上清液含有胶体,未测量阳离子浓度。

pH 值是表征膨润土在碱性溶液扰动下缓冲能力的重要参数。由表 2 可知,去离子水中,悬浮液 pH 值随着时间增加逐渐稳定在 8.6 左右^[11],是因蒙脱石的薄片边缘存在表面羟基(“边缘”或“断键”位点),去离子水中表面羟基可发生去质子化反应,从而使悬浮液的 pH 值略升高,待反应平衡后 pH 值将保持稳定。而 YCS 组液相 pH 值从 13.4 减小至 12.9,是因 YCS 中高浓度的 OH⁻在与膨润土反应的过程中被消耗,所以尽管去质子化反应会使悬液 pH 值略上升,但整体 pH 值仍表现为下降。有研究表明,碱溶液 pH>12.6 时,对蒙脱石的化学溶解作用比较强烈^[6]。悬液以较高的 pH 值维持到试验结束,证明整个试验过程中蒙脱石都在 YCS 作用下溶解。pH 值在反应前 64 d 下降较快,64~256 d 的 pH 值稳定在 12.9 左右,下降变缓表明体系的反应速度在降低。

Na⁺和 K⁺的浓度随时间的变化如表 2 所列。Y000 中,K⁺质量浓度为 5 877.47 mg/L,Na⁺质量浓度为 2 306.33 mg/L;Y256 中,K⁺质量浓度下降至 4 631.92 mg/L,Na⁺质量浓度上升至 2 665.20 mg/L。因 K⁺的置换能力强于 Na⁺,且浓度更高^[12],可进入蒙脱石层间置换出原来的 Na⁺,所以出现了溶液中 K⁺浓度减少,Na⁺浓度增加的情况。Na⁺浓度在 64 d

后保持稳定,表明离子交换过程基本完成;K⁺浓度一直在下降,推测其参与离子交换之外的反应。表 2 中液相电导率(EC)的变化可反映 YCS 中离子总浓度的变化。YCS 组 EC 持续下降是因溶液中部分阳离子通过离子交换作用进入了蒙脱石层间,使得离子总量下降。H₂O 组 EC 在 0.16~0.21 mS/cm 之间波动,基本稳定。

表 2 静态批式试验工况及各液相的化学参数

Table 2 Static batch test conditions and chemical parameters of each liquid phase

Liquid	Sample No.	t/d	$\rho(\text{Na}^+)/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{K}^+)/$ (mg·L ⁻¹)	pH value	EC/ (mS·cm ⁻¹)
H ₂ O (Deion ized water)	H000	0	1.93	0.19	8.1	0.000 1
	H016	16			8.2	0.176 1
	H023	23			8.4	0.202 6
	H032	32			8.5	0.184 3
	H045	45			8.6	0.197 4
	H064	64			8.5	0.167 7
	H091	91			8.5	0.194 3
	H128	128			8.5	0.208 0
	H181	181			8.5	0.160 3
	H256	256			8.6	0.197 6
YCS	Y000	0	2 306.33	5877.47	13.4	45.200 0
	Y016	16	2 463.80	5882.40	13.3	44.600 0
	Y023	23	2 458.43	5243.31	13.2	43.800 0
	Y032	32	2 505.67	4767.95	13.1	43.100 0
	Y045	45	2 569.11	4003.41	13.0	41.900 0
	Y064	64	2 650.78	4850.84	13.0	41.000 0
	Y091	91	2 634.53	4781.52	13.1	40.700 0
	Y128	128	2 644.23	4745.53	13.0	39.600 0
	Y181	181	2 638.29	4669.47	13.0	38.900 0
	Y256	256	2 665.20	4631.92	12.9	38.000 0

YCS 组中,离子交换作用在试验前 64 d 内已经基本完成,K⁺因参与离子交换之外的反应,含量持续减少。试验期间体系 pH>12.9,推测蒙脱石将在 YCS 作用下溶解,且体系反应速率会随着试验时间的延长而降低。作为对照试验的 H₂O 组中,上清液各项参数保持稳定,pH 值随着时间增加逐渐稳定在 8.6 左右,EC 在 0.16~0.21 mS/cm 之间波动,可见去离子水对膨润土的影响不大。

2.2 固相分析

2.2.1 黏土物相组成 膨润土中的物相组成主要通过 XRD 测定。液相分析显示,前 64 d 内主要发生离子交换反应,所以针对矿物成分的固相分析选择 64 d 之后的黏土试样,制作自然定向片(N 片)与乙二醇饱和片(EG 片)进行观察。为评估反应时间与蒙脱石质量分数之间的关系,使用 JADE6.0 软件对

H₂O 组(图 3)和 YCS 组(图 4)黏土自然定向片的 XRD 结果进行半定量分析。计算出的各矿物含量见表 3。蒙脱石的重要参数 $d_{(001)}$ 值采用 Bragg 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 计算得出, 其中: d 为晶面间距, θ 为 Bragg 角, λ 为入射 X 射线波长(取为 1.541 8 Å), n 为衍射级(正整数)。表 3 表明, 新鲜水泥浸出液中, 蒙脱石质量分数从 56% 下降到 10%, 减少了 46%, 证明新鲜水泥浸出液对蒙脱石的强烈溶解作用。膨润土小于 5 μm 部分的其他矿物, 如长石等, 由于本身质量分数较小且变化小于 1%, 因此无法准确判断其变化趋势。

图 5 为蒙脱石含量随反应时间的变化, 由图 5 可见, 蒙脱石的溶解速率随时间延长不断降低, 蒙脱石质量分数在前 64 d 下降 41%, 64~256 d 内仅下降 5% (表 3)。Bauer^[13]认为蒙脱石溶解初期总是伴随着 Si、Al 等元素的大量流失。在本研究的封闭体系中, Si、Al 等元素在溶液中的积累会抑制溶解反应的正向进行, 随着反应时间的增加, 蒙脱石的溶解速率逐渐降低。理论上, 相对湿度为 50% 时, 钠基蒙脱石层间有一层水, 厚度约为 2.50 Å, 蒙脱石结构层的厚度为 10.00 Å, 即钠基蒙脱石的 $d_{(001)}$ =12.50 Å^[14]。本工作所用膨润土属钠基膨润土, 由表 3 可知, 初始 $d_{(001)}$ =12.76 Å, 在与 YCS 作用 256 d 后, 最终减小至 11.17 Å。Na⁺为一价离子, 离子交换仅能使蒙脱石的 $d_{(001)}$ 减小到 12.50 Å^[15]; 层间距进一步减小过程还需要 K⁺及其他反应的参与才可能发生。

由图 4 可见, 5.17 Å 处出现了新的衍射峰, 与粉末衍射标准卡片对比后初步认定为伊利石-蒙脱

石混层(I/S)。为进一步确定是否有新矿物的生成, 选择黏土的乙二醇饱和片谱进行分析。

图 6 为试样 H181 和试样 Y181 乙二醇饱和片的 XRD 谱。由图 6 可见, 蒙脱石的 $d_{(001)}$ 特征峰移动至 17.00 Å 处, 这是因为乙二醇饱和后蒙脱石吸附 2 层乙二醇分子(每层厚 3.60 Å), 对应的 $d_{(001)}$ =17.00 Å。由于蒙脱石具有层状结构, 试样 H181 的 XRD 谱中, 各特征峰底面反射成整数比, 如 17.00 Å、8.52 Å、5.62 Å 等。根据 Reynolds^[16]介绍的 I/S 混层计算方法, 17.00 Å 峰形的不对称变化和“双峰移动”是蒙脱石伊利石化的重要标志。17.00 Å 的峰形变化通常用“V/P 值”表征。图 7 为 V/P 值的含义, 其中: V(Valley)指峰低角度一侧谷的深度, P(Peak)指(001)峰背景线以上的高度。V/P 值越小意味着 17.00 Å 峰形越不对称, 表明蒙脱石发生伊利石化的程度越高。试样 H181 的 17.00 Å 峰的 V/P 值为 0.96; 试样 Y181 的 17.00 Å 峰的 V/P 值只有 0.78, 说明后者 17.00 Å 的峰形比前者更不对称。“双峰移动”现象即蒙脱石的 8.52 Å 和 5.62 Å 分别向伊利石的 10.00 Å 和 5.00 Å 移动。图 6 中 8.52 Å 峰消失; 5.62 Å 峰的强度减小, d 值移动至 5.50 Å, 更靠近伊利石的 5.00 Å 特征峰。以上表明 YCS 作用下, 蒙脱石呈现出一定程度的伊利石化。此外 10.00 Å 处的衍射峰表明少量伊利石的存在, 膨润土与 YCS 反应后伊利石峰强有所增加且峰形更为尖锐。这进一步证明了反应过程中伊利石-蒙脱石混层(I/S)的生成, 也解释了蒙脱石层间距减小至 11.17 Å 的原因。

由表 3 可知, H₂O 中膨润土的矿物含量和种类

表 3 不同工况下 GMZ 膨润土中各矿物的计算含量
Table 3 Calculated content of minerals in GMZ bentonite under different test conditions

Liquid	Sample serial	$d_{(001)}$	Montmorillonite/%	Clinoptilolite/%	Quartz/%	Cristobalite/%	Albite/%
H ₂ O	H000	12.76	56	<1	3	<1	1
	H064	13.22	56	<1	4	<1	2
	H091	13.27	56	<1	3	<1	2
	H128	13.25	57	<1	4	<1	2
	H181	13.30	55	<1	4	<1	2
	H256	13.36	56	<1	3	<1	2
YCS	Y064	11.32	15	<1	4	<1	2
	Y091	11.31	13	<1	3	<1	1
	Y128	11.28	12	<1	3	<1	2
	Y181	11.24	12	<1	3	<1	2
	Y256	11.17	10	<1	3	<1	1

均未发生变化, 去离子水与膨润土作用的过程中没有不可逆反应发生。原始膨润土蒙脱石 $d_{(001)}=12.76\text{ \AA}$, 在 H256 中蒙脱石的 $d_{(001)}=13.36\text{ \AA}$, 这是因为在水溶液中蒙脱石不断吸水, 晶层膨胀以致结构剥离, 烘干时蒙脱石的晶层重新发生了堆叠, d 值随之变化^[17]。

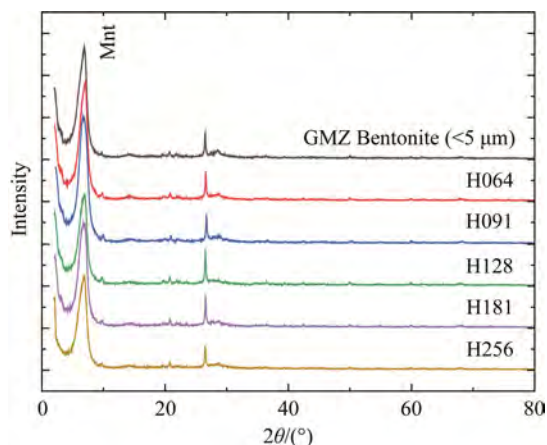


图3 H₂O 作用不同天数后 GMZ 膨润土中黏土的自然定向片 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of air-dried clay in GMZ bentonite interacted with H₂O after different test days

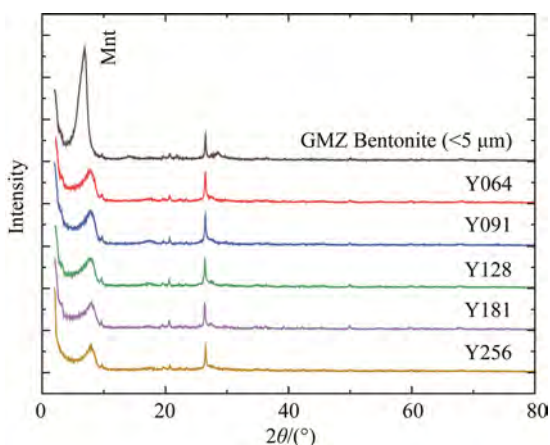


图4 YCS 作用不同天数后 GMZ 膨润土中黏土的自然定向片 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of air-dried clay in GMZ bentonite interacted with YCS after different test days

2.2.2 黏土微观结构 FTIR 结果可用以分析 GMZ 膨润土与 H₂O 和 YCS 反应后的化学键变化, 探究蒙脱石在伊利石化过程中的晶体结构变化。由图 8 和图 9 可见, 2 种溶液作用下膨润土的红外光谱曲线均没有峰的消失或新峰的出现, 说明在长达 256 d 的常温批式试验下, 矿物中的官能团没有改

变, 伊/蒙混层的生成没有带来新的化学键。红外谱可分为高频区和中低频区。下面分区段说明图 8 和图 9 的含义。

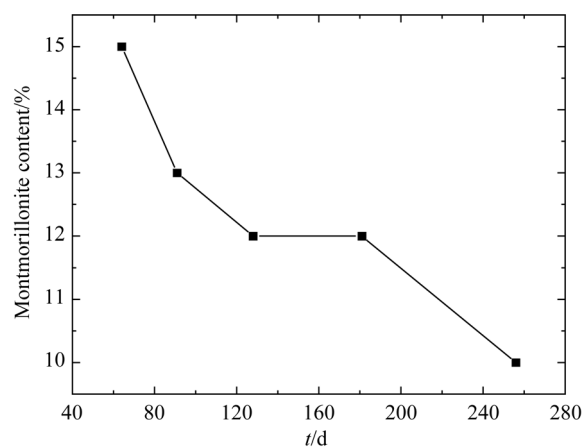


图5 蒙脱石含量随反应时间的变化

Fig. 5 Variation of montmorillonite content with reaction time

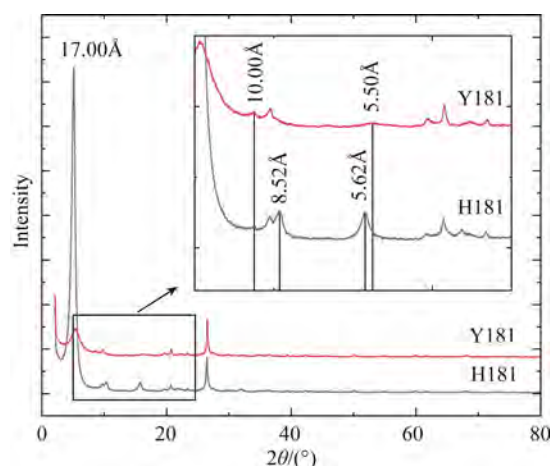


图6 试样 H181 和试样 Y181 乙二醇饱和片的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of H181 and Y181 treated by ethylene glycol

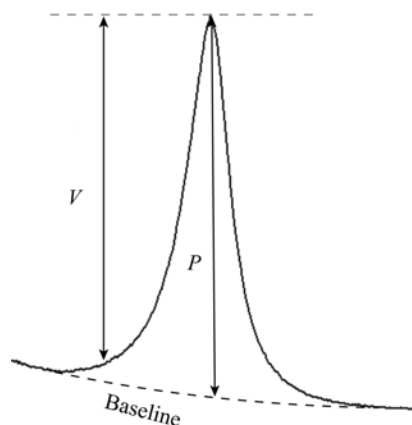


图7 V/P 值的含义

Fig. 7 Meaning of V/P value

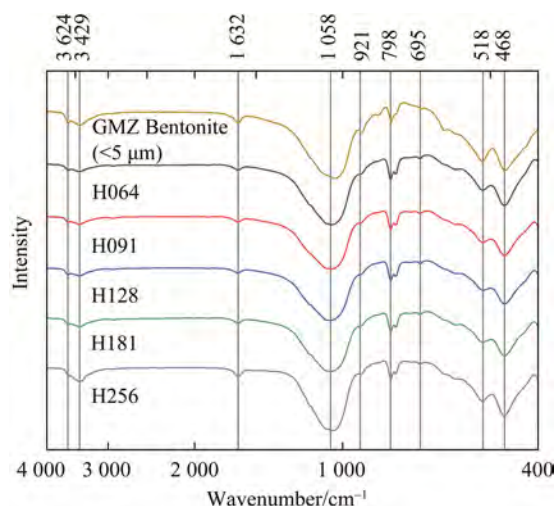


图 8 H₂O 作用不同天数后 GMZ 膨润土中黏土的 FTIR 谱
Fig. 8 FTIR spectroscopy data of clay in GMZ bentonite interacted with H₂O after different test days

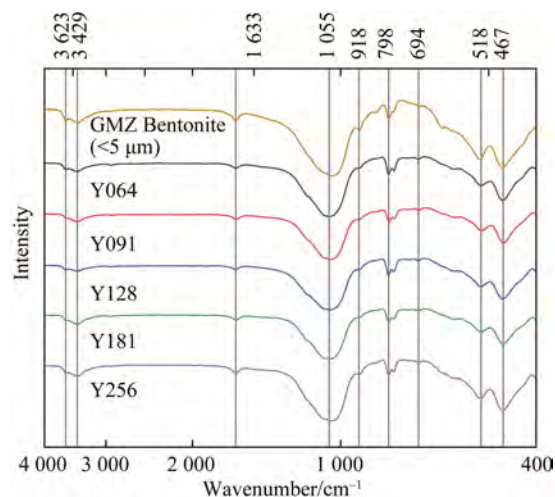


图 9 YCS 作用不同天数后 GMZ 膨润土中黏土的 FTIR 谱
Fig. 9 FTIR spectroscopy data of clay in GMZ bentonite interacted with YCS after different test days

高频区(3 800~3 200 cm⁻¹): 3 623 cm⁻¹ 处的吸收峰与 Al—OH 伸缩振动相关。3 429 cm⁻¹ 附近的吸收属于层间水分子的伸缩振动, 主要由羟基引起。蒙脱石由于其电荷特性和结构特点, 表面和层间会吸附大量水分子, 水分子还可与层间阳离子结合形成水合离子^[18]。黏土在 150 °C 烘干 8 h 后, 多数吸附自由水被去除; K⁺ 的进入使层间距减小, 较小的水化能使未完全烘干的自由水被挤出, 层间水的减少使峰强减弱。由于结合水较难去除, 所以 3 429 cm⁻¹ 处的峰并未消失。

中低频区(1 800~400 cm⁻¹): 1 633 cm⁻¹ 附近的吸收峰属于层间水分子的弯曲振动。1 040~1 060 cm⁻¹ 处强振动带属于 Si—O—Si 的不对称伸缩振动, YCS 组的峰强相比 H₂O 组有所减少, 是因 YCS 溶解蒙脱石使其含量减少, 硅氧四面体被溶解, 蒙脱石

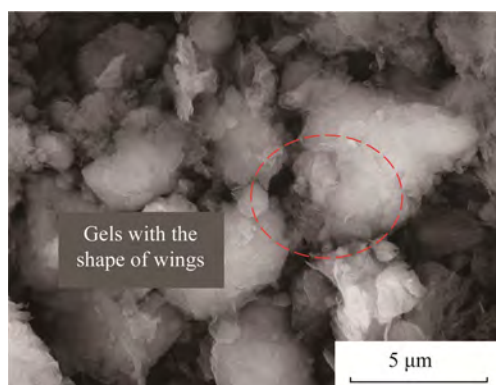
Si—O—Si 吸收减弱。谱带加宽并右移, 是因溶解过程中 Al³⁺ 替代 Si⁴⁺, 使 Si—O 伸缩振动频率降低。921~467 cm⁻¹ 范围内的振动峰多属于蒙脱石矿物的铝氧八面体和硅氧四面体中 Si—O—M 的弯曲振动峰 (M 为 Si、Al 或者 Mg), 另外还包含一些石英和方石英的振动峰, 如属于伸缩振动的 798 cm⁻¹ 和 695 cm⁻¹ 吸收峰。YCS 组中 918 cm⁻¹ 处的 Al—OH 弯曲振动峰较 H₂O 组右移, 是因 Al³⁺ 替代 Si⁴⁺ 后产生不平衡电荷, Al—OH 强度增大, 振动频率降低从而向低频移动^[19]。

YCS 作用下, 蒙脱石被溶解并向伊利石转化的过程中, Al³⁺ 替代硅氧四面体中的 Si⁴⁺, 产生不平衡电荷, 溶液中及交换至层间的 K⁺ 受到电荷 Coulombic 力的吸引后将置换出原本蒙脱石层间的 Na⁺。K⁺ 直径为 2.66 Å, 与硅氧四面体底面中六角氧环的直径几乎相同, 从而可以固定在六角氧环中^[20], 而 Na⁺ 的半径较小, 无法固定。相比于 Na⁺, K⁺ 置换能力更强、水化能更小, K⁺ 不断进入层间, 使得层间水减少, 层间距进一步减小。由此说明蒙脱石结构变化主要由 K⁺ 引起, 这与 XRD 谱中层间距减小至 11.17 Å 的结果相符。总体来讲, FTIR 结果从晶体结构方面印证了伊/蒙混层的生成。

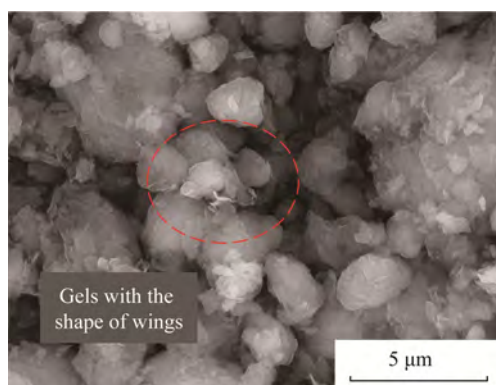
2.2.3 黏土微观形貌 通过 SEM-EDS 试验观察, 分析黏土表面形貌变化。取 0.1 g 黏土 (D<5 μm) 均匀铺在黏有导电胶的电镜玻片上, 选取 5 μm 的分辨率条件观察。SEM 照片如图 10 所示, 分别对应原始膨润土, H256 和 Y256 的黏土 (D<5 μm)。原始膨润土中蒙脱石为大小不一的颗粒, 羽翼状胶体形态明显, 水化后产生较大的团聚体。膨润土在 H₂O 中分散 256 d 后, 试样 H256 形貌基本没有发生变化, 去离子水并不影响蒙脱石的表面形貌; 膨润土与 YCS 反应 256 d 后, 试样 Y256 矿物颗粒的边缘被溶解, 羽翼状胶体已几乎不可见, 团聚体结构出现了剥蚀碎化现象。这是由强碱性溶液溶解蒙脱石引起的^[21]。

表 4 列出了各试样 EDS 能谱中 4 种主要元素的质量分数。在 5 μm 的分辨率条件下采用面扫的方式获取断面的元素, 选取 K 线系得到的数据作为元素半定量分析结果。同一试样的元素含量会因能谱扫描位置选取的不同有一定的离散性, 可通过 YCS 组和 H₂O 组元素含量的对比判断反应趋势。图 4 显示, 黏土中主要矿物为蒙脱石, 表 4 中 H₂O 中 Si 元素质量分数范围为 76%~81%, YCS 中 Si 元素下降至 71%~75%, 可认为蒙脱石在 YCS 作用下溶解, 这与蒙脱石中的硅氧四面体和铝氧八面体均可与 OH⁻

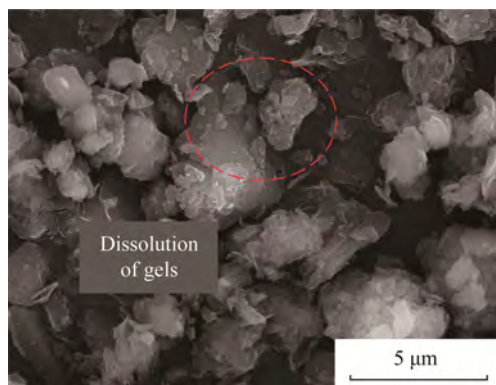
反应,使 Si 和 Al 从固相流失的结论相一致。而表 4 显示 Al 和 Si 的下降幅度并不一致,这是因为八面体中的 Al^{3+} 会替代部分四面体 Si^{4+} 留在硅氧四面体中, Si^{4+} 会流失到溶液中,黏土元素质量分数表现为 Al 元素下降幅度较 Si 更小。YCS 组 K 元素质量分数明显高于 H_2O 组,表明 YCS 作用后蒙脱石中 K 元素质量分数增加。一是因为 K^+ 可以置换出蒙脱石层间的 Na^+ ; 二是因为 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 带来的不平衡电荷产生的 Coulombic 力吸引了更多的 K^+ 并使其固定在硅氧四面体底面的六角氧环中, K^+ 浓度持续减少(表 2)与之相符。Na 元素的含量较少,且基本不变。



(a) GMZ Bentonite



(b) H256



(c) Y256

图10 代表性工况下GMZ膨润土中黏土的SEM照片

Fig. 10 SEM images of clay in GMZ bentonite under representative test conditions

表 4 EDS 能谱中主要元素质量分数

Table 4 Main element quantities in the EDS energy spectra

Sample No.	w/%			
	Na	K	Al	Si
GMZ Bentonite($D < 5 \mu\text{m}$)	0.8	3.5	16.1	77.3
H064	0.0	5.5	14.9	76.1
H091	2.4	6.0	12.6	76.1
H128	0.0	5.2	11.7	80.5
H181	0.6	5.8	13.2	78.1
H256	0.7	6.1	11.4	78.8
Y064	0.4	10.6	12.2	74.3
Y091	0.0	12.6	12.2	71.8
Y128	0.1	11.3	12.7	72.6
Y181	0.0	11.7	12.7	72.7
Y256	0.1	10.6	11.6	74.6

H: Deionized water; Y: Young Cement solution; w is mass fraction.

综合来看, SEM 微观结构表明蒙脱石在 YCS 中不断被溶解, 羽翼状胶体基本消失, 团聚体结构发生了碎化破坏。Si、Al 和 K 元素的变化也证明蒙脱石被溶解, 且发生 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的替代和 K^+ 的固定作用, 为伊/蒙混层的生成进一步提供证据。

3 碱性溶液中蒙脱石的溶解与相变

蒙脱石矿物结构为 TOT 型, 即 2 层硅氧四面体中夹 1 层铝氧八面体的 2:1 晶体结构。蒙脱石由于电荷不平衡和易同构取代的结构特点, 很容易发生离子交换。常见阳离子的交换顺序由小到大依次为: Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} , 且浓度越高, 置换能力也越强^[12]。结合表 2 中 K^+ 和 Na^+ 前 64 d 的浓度变化及表 4 中 K 元素的含量变化, 可知 K^+ 由于浓度更高且置换能力强于 Na^+ , 在反应期间可以通过离子交换反应置换出蒙脱石层间的 Na^+ 。

天然条件下, 蒙脱石形成于偏碱性环境^[22], 因此只有 pH 值较高的碱性溶液($\text{pH} \geq 11.5$)中, OH^- 才能对蒙脱石中的 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键造成破坏, 从而溶解蒙脱石^[23]。Crundwell^[24]认为溶解的本质是, 在矿物表面的键断裂和界面上的电荷转移(固液两相间电位差)的影响下, 固体表面的物质与晶格间的键被破坏后形成离子, 并移动到溶液中(图 11)。在蒙脱石矿物中, 被破坏的键通常为金属—氧键以及少量的硅—氧键, 金属元素和硅酸盐基团各自独立反应并被去除。此溶解过程分为 3 个阶段: 1) 表面单个铝原子与氢氧根离子反应; 2) 硅酸盐四面体基团整体脱离表面; 3) 前 2 步的产物与溶液中的物质反应形成最终产物。根据该溶解机制, 蒙脱石在高 pH

值溶液作用下, Si 和 Al 持续从固相流失, 最终被溶解。本研究试验结束时 $\text{pH} > 12.9$, 满足上述溶解机制的条件性要件。SEM-EDS 的试验结果(表 4)表明, 黏土中的 Si 和 Al 元素在 YCS 作用下减少, FTIR 谱(图 9)中 Si—O 吸收峰的减弱表明黏土中 Si 元素的流失。这 2 个方面与上述溶解机制的过程相符。由 XRD 的试验结果(表 3)可知, 256d 内蒙脱石不断被 YCS 溶解, 质量分数从 56% 下降到 10%, 与上述溶解机制相符。因此, 本研究全部实验结果印证了图 11 所描述的蒙脱石碱性溶解机制。

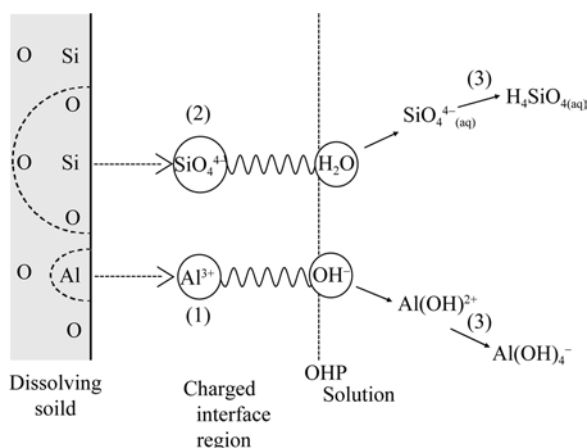


图 11 碱性溶液中硅酸盐矿物的溶解机制^[24]

Fig. 11 Silicate mineral dissolution mechanism in alkaline solution^[24]

蒙脱石在与水泥浸出液的反应过程中将被 OH^- 溶解, 同时释放 Si^{4+} 和 Al^{3+} , Al^{3+} 替代 Si^{4+} 产生电荷不平衡, 层电荷增加, 吸引更多的阳离子进入层间^[25]。由于 K^+ 有效半径只有 $1.33 \text{ \AA}$, 因此可以嵌入硅氧四面体底面的六角氧环内(内切圆半径约为 $1.44 \text{ \AA}$)。 K^+ 形成的离子键连接较强, 不易被交换, 其较差的水化能力使层间脱水, 蒙脱石结构被压缩从而发生变化^[26]。 Na^+ 有效半径较小无法嵌入, 液相中 Na^+ 的含量在 2 个月后基本不变, 表明其不参加除离子交换之外的其他反应。FTIR 结果(图 9)表明, YCS 与蒙脱石作用过程中, 脱离八面体的 Al^{3+} 替代四面体中的 Si^{4+} 产生不平衡电荷。整个反应期间, 液相中 K^+ 浓度的持续减少(表 2), 黏土中 K 元素质量分数的增加(表 4), 表明溶液中及交换至层间的 K^+ 受到电荷 Coulombic 力的吸引, 固定在硅氧四面体底面的六角氧环中, 开始形成 XRD 结果中显示的次生矿物—伊/蒙混层。

根据化学平衡的原则, 原生矿物的溶解与次生矿物的生成是密不可分的。这个过程存在 2 种转化

机制^[27]: 固态转化和溶解再结晶。前者为渐进过程, 比如蒙脱石转化为其他矿物时的逐层变化, 此过程中一般会存在作为催化物和运输介质的流体, 反应体系渗透性较差, 一般发生在固液比较大的环境中。后者为突变过程, 比如蒙脱石完全溶解后重新结晶成为其他晶体, 此过程次生矿物的结构可以和原生矿物毫无关系, 反应体系渗透性更高, 常见于固液比较小的条件下。Bauer 等^[28]认为, 溶解和沉淀并不是完全独立的, 溶解的同时会有沉淀, 只是主导地位有所不同。一般认为溶解主导期之后是沉淀主导期, 溶解不是时间的线性函数, 而是对数时间的线性函数。本工作处于固液比较大(1:20)的环境中, 由表 3 可知, 在试验期间内蒙脱石大量溶解, 这一点也可由 SEM 形貌观察得知: 黏土矿物的尺寸随时间增加而减小, 羽翼状胶体消失; 由图 4 可见, 在 Y064 中便发现了伊/蒙混层的存在, 较短的时间内就生成次生矿物说明 I/S 的形成属固态转化, 即蒙脱石在 YCS 溶液的作用下发生逐层变化, 部分蒙脱石结构伊利石化, 另一部分还保留着蒙脱石结构, 生成次生矿物—伊利石/蒙脱石混层。本工作中蒙脱石的溶解和次生矿物的生成是同时发生的, 且次生矿物的生成机制遵循固态转化机制。

蒙脱石的蚀变机制包含原始矿物的溶解和次生矿物的形成, 其中混层相的形成是一系列溶解—沉淀过程的中间步骤。Herbert 等^[7]总结了封闭反应体系中蒙脱石在碱性或钾盐溶液作用下, 演化为高岭石的 4 个可视化过程(图 12)。步骤 I—II 表明, 蒙脱石中每单位硅氧四面体有 4 个 Si, 在碱性溶液的作用下逐渐减少为 3.2 个 Si, 被溶解的 Si 通常会进入溶液或者层内空间, 部分 Al 则进入硅氧四面体层中, K^+ 固定在六角氧环内, 原始带电蒙脱石通过“层间转换”机制转化为 I/S 混层。本工作试验结果符合此演变机制中的 I—II 阶段, 而非此过程的最终演化产物。

此外, 尽管尚无定论, 但仍然有着较多的相关研究支持以下的合理猜测: 新鲜水泥浸出液中的 Na^+ 对蒙脱石矿物相变的过程有一定的抑制作用。Roberson 等^[25]研究证明, 在钾盐溶液中添加一定量的 Na^+ 后, 蒙脱石伊利石化的反应活化能会减小, 蒙脱石+ $\text{K}^+ \rightarrow$ 伊利石+ SiO_2 的反应速率被抑制。另有研究表明^[26,29-30], 蒙脱石与 NaOH 的反应体系中一般没有次生矿物生成, 仅发生溶解; 而蒙脱石与 KOH 的反应体系中, 会有沸石、高岭石等矿物存在, 即属于 Herbert 蒙脱石演化机制中的第 III 及第 IV 阶段。本工作实验结果仅进行至 Herbert 蒙脱石演化

机制的 I–II 阶段，而未能达到第 III 及第 IV 阶段是与高浓度 Na^+ 对蒙脱石溶解的抑制效果有关。

蒙脱石的伊利石化过程意味着膨胀层逐渐消失和膨胀性能逐渐减弱。中国高放废物地下处置库在运行过程中，地下化学场将在很长一段时间内维

持 $\text{pH} > 11.5$ ，且包含 K^+ 在内的多种阳离子，这将导致膨润土的主要矿物成分——蒙脱石的溶解，并生成不具有膨胀性的次生矿物—伊/蒙混层，限制膨润土膨胀潜能的正常发挥，从而降低膨润土的封闭和缓冲性能。

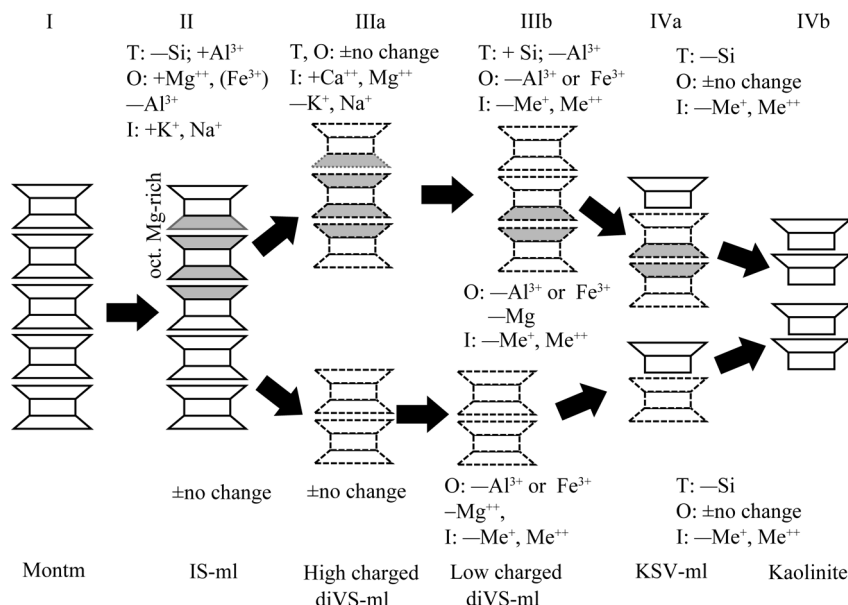


图 12 封闭系统下蒙脱石向高岭石演化过程^[7]

Fig. 12 Pathway of alteration from montmorillonite into kaolinite in a closed reaction systems^[7]

关于 GMZ 膨润土的长期性能研究，中国已开展相关工作，主要考虑碱性溶液 pH 值的影响。本研究采用模拟水泥浸出液，更接近膨润土在地下处置库可能面临的真实情况。本研究证实模拟水泥浸出液作用下，膨润土缓冲屏障中的蒙脱石存在碱性溶解和生成次生矿物—伊/蒙混层 2 种现象，研究还发现浸出液中的 Na^+ 对蒙脱石的伊利石化程度具有抑制效应。今后，需要面向处置工程实际，开发适用于处置库衬砌的低碱水泥，使蒙脱石的伊利石化程度最小化；也可适当增加膨润土缓冲屏障层的厚度，以补偿碱性溶液带来的不良影响，确保膨润土良好的缓冲性能得到充分发挥。

4 结论

采用模拟新鲜水泥浸出液与 GMZ 膨润土混合而成的悬液体系开展静态固–液反应，将不同反应时间的悬液分离成固、液两相，对固相的元素、矿物成分和微观结构及液相的化学参数进行分析。得到如下结论：

1) 反应到达 256 d 时，悬液体系的 $\text{pH} > 12.9$ ，满足蒙脱石溶解的阈值条件 ($\text{pH} \geq 11.5$)。实验过程中蒙脱石在新鲜水泥浸出液作用下持续溶解，质量

分数从 56% 降至 10%。微观结构研究也发现，膨润土水化后，在蒙脱石颗粒表面形成的羽翼状胶体被新鲜水泥浸出液溶解，团聚体结构出现了剥蚀碎化现象。随着试验时间的延长，蒙脱石溶解速率降低。

2) 在新鲜水泥浸出液中，蒙脱石的结构变化为：一方面，层间阳离子由 Na^+ 替换为水化能更小的 K^+ ，层间距减小；另一方面，由于碱性溶液对蒙脱石的溶解作用， Al^{3+} 替代 Si^{4+} 产生不平衡电荷，吸引 K^+ 在硅氧四面体中固定，层间距进一步压缩，蒙脱石发生伊利石化，生成伊利石/蒙脱石混层状矿物，此过程遵循固态转化机制。

3) 水泥浸出液对蒙脱石的矿物相变的影响介于 NaOH 溶液及 KOH 溶液的单独影响之间，推测水泥浸出液中的钠离子对蒙脱石在钾离子作用下的伊利石化程度具有抑制效果。

4) 碱性模拟水泥浸出液条件下，GMZ 膨润土存在蒙脱石溶解及伊利石化趋势，证实缓冲屏障长期性能存在劣化和退化风险。

参考文献:

- [1] 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. Chin J Rock Mech Eng (in Chinese), 2006, 25(4): 801–812.
- [2] 刘月妙, 陈璋如. 内蒙古高庙子膨润土作为高放废物处置库回填材料的可行性[J]. 矿物学报, 2001, 3: 541–543.
- LIU Yuemiao, CHEN Zhangru. Acta Mineral Sin (in Chinese), 2001, 3: 541–543.
- [3] BERNER U R. Modeling Porewater chemistry in hydrated portland cement[J]. Mat Res Soc Symp Proc, 1986, 84: 319–330.
- [4] FERNÁNDEZ R, MÁDER U K, RODRÍGUEZ M, et al. Alteration of compacted bentonite by diffusion of highly alkaline solutions[J]. Eur J Mineral, 2009, 21(4): 725–735.
- [5] 刘俊新, 唐伟, 李军润, 等. 高温及碱性条件对高庙子钠基膨润土膨胀力的影响[J]. 岩土力学, 2021, 42(8): 2160–2172+2184.
- LIU Junxin, TANG Wei, LI Junrun, et al. Rock Soil Mech (in Chinese), 2021, 42(8): 2160–2172+2184.
- [6] 张虎元, 童艳梅, 贾全全. 强碱性溶液扩散对高庙子膨润土的化学腐蚀[J]. 岩石力学与工程学报, 2020, 39(1): 166–176.
- ZHANG Huyuan, TONG Yanmei, JIA Quanquan. Chin J Rock Mech Eng (in Chinese), 2020, 39(1): 166–176.
- [7] HERBERT H J, KASBOHM J, SPRENGER H, et al. Swelling pressures of MX-80 bentonite in solutions of different ionic strength[J]. Phys Chem Earth, 2008, 33(S1): S327–S342.
- [8] BERNER U R. Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment[J]. Waste Manage, 1992, 12(2/3): 201–219.
- [9] GLASSER F P, ATKINS M. Cements in Radioactive Waste Disposal[J]. MRS Bull, 1994, 19(12): 33–38.
- [10] 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. Uran Geo (in Chinese), 2001, 17(3): 184–189.
- [11] BRADBURY M H, BAEYENS B. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite[J]. J Contam Hydrol, 2003, 61(1–4): 329–338.
- [12] MITCHELL J K, SOGA K. Fundamentals of soil behavior[M]. 3rd Ed New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2005: 166.
- [13] BAUER A, BERGER G. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 °C and 80 °C[J]. Appl Geochem, 1998, 13(7): 905–916.
- [14] 苗春省. X射线衍射快速划分膨润土类型的方法[J]. 矿物学报, 1984, 1: 88–91.
- MIAO Chunsheng. Acta Mineral Sin (in Chinese), 1984, 1: 88–91.
- [15] 于海琴, 闫良国, 辛晓东, 等. CTMAB和PDMDAAC有机改性膨润土的制备及其表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(5): 1393–1397.
- YU Haiqin, YAN Lianguo, XIN Xiaodong, et al. Spectrosc Spect Anal (in Chinese), 2011, 31(5): 1393–1397.
- [16] REYNOLDS R C, HOWER J. The Nature of Interlayering in Mixed-Layer Illite-Montmorillonites[J]. Clay Clay Miner, 1970, 18(1): 25–36.
- [17] 赵子豪, 孙红娟, 彭同江, 等. 蒙脱石的剥离分散行为及其结构、性能变化[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 739–745.
- ZHAO Zihao, SUN Hongjuan, PENG Tongjiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(5): 739–745.
- [18] FARMER V C, RUSSELL J D. Interlayer complexes in layer silicates: The structure of water in lamellar ionic solutions[J]. Transact Faraday Soc, 1971, 67: 2737–2749.
- [19] 张俊程, 李本仙, 孟杰, 等. 蒙脱石伊利石化的水热实验模拟[J]. 世界地质, 2018, 37(1): 316–326.
- ZHANG Juncheng, LI Benxian, MENG Jie, et al. Global Geol (in Chinese), 2018, 37(1): 316–326.
- [20] 孙明波, 侯万国, 孙德军, 等. 钾离子稳定井壁作用机理研究[J]. 钻井液与完井液, 2005, 22(5): 7–9+81–82.
- SUN Mingbo, HOU Wanguo, SUN Dejun, et al. Drill Fluid Compl Fluid (in Chinese), 2005, 22(5): 7–9+81–82.
- [21] 陈宝, 张会新, 陈萍. 高碱性溶液对高庙子膨润土溶蚀作用的研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, 31(7): 1478–1483.
- CHEN Bao, ZHANG Huixin, CHEN Ping. Chin J Rock Mech Eng (in Chinese), 2012, 31(7): 1478–1483.
- [22] KELLER W D. Environmental aspect of clay minerals[J]. J Sediment Res, 1970, 40(3): 788–813.
- [23] YE W M, HE Y, CHEN Y G, et al. Thermochemical effects on the smectite alteration of GMZ bentonite for deep geological repository[J]. Environ Earth Sci, 2016, 75(10): 906.
- [24] CRUNDWELL F K. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part I – A new theory of non-oxidation dissolution[J]. Hydrometallurgy, 2014, 149: 252–264.
- [25] ROBERSON H E, LAHANN R W. Smectite to illite conversion rates: effects of solution chemistry[J]. Clay Clay Miner 1981, 29(2): 129–135.
- [26] HE Y, YE W M, CHEN Y G, et al. Bentonite[J]. Eng Geol. 2019, 249: 241–248.
- [27] CUADROS J, ALTANER S P. Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: Constraints on the smectite-to-illite transformation mechanism[J]. Am Mineral, 1998, 83(7/8): 762–774.
- [28] BAUER A, VELDE B. Smectite transformation in high molar KOH solutions[J]. Clay Miner, 1999, 34(2): 259–273.
- [29] 秦爱芳, 胡宏亮. 碱性溶液饱和和高庙子钙基膨润土膨胀特性及预测[J]. 岩土力学, 2020, 41(S1): 123–131.
- QIN Aifang, HU Hongliang. Rock Soil Mech (in Chinese), 2020, 41(S1): 123–131.
- [30] PUSCH R, KASBOHM J, THAO H. Chemical stability of montmorillonite buffer clay under repository-like conditions—A synthesis of relevant experimental data[J]. Appl Clay Sci, 2010, 47(1/2): 113–119.