DOI:10.11705/j.issn.1672-643X.2020.02.31

黏土介质膜效应室内试验研究新进展

郑九州[1], 张志红[1], 白顺果[2]
(1.北京工业大学 城市与工程安全减灾教育部重点实验室, 北京 100124; 2.河北农业大学 城乡建设学院, 河北 保定 071001)

摘 要: 黏土介质是工程防污屏障的重要组成部分,其固有半透膜特性的发挥能够有效减少溶质通量并延缓污染物扩散。膜效应的研究对固废填埋、核废料处置、水土资源保护等均具有重要的理论意义和应用价值。对国内外膜效应室内试验研究成果进行了总结,分析了膜效应的形成与作用机制,详细对比了不同类型膜效应实验装置的优缺点,重点探讨了试样类型对膜效应试验的影响。对膜效应未来的研究方向提出了建议,有待广大的科研工作者开展进一步深入研究。

关键词: 膜效应; 化学渗透; 扩散; 化学渗透效率系数; 黏土介质; 室内试验
中图分类号:X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 1672-643X(2020)02-0202-09

New progress of laboratory experiments on membrane behavior of clay membranes

ZHENG Jiuzhou[1], ZHANG Zhihong[1], BAI Shunguo[2]
(1. *Key Laboratory of Urban Security and Disaster Engineering of Ministry of Education Beijing University of Technology, Beijing* 100124, *China*; 2. *Urban and Rural Construction Institue, Hebei Agricultural University, Baoding* 071001, *China*)

Abstract: The clay membrane is an important component of the engineering barrier for contamination. The manifestation of its inherent characteristics of semipermeability can effectively reduce the solute flux and delay the diffusion of pollutants. The study of membrane behavior has important theoretical significance and practical value in the field of solid waste landfill, nuclear waste disposal, water and soil resources protection, etc. In this paper, domestic and foreign research progress of laboratory experiments on membrane behavior is summarized. The formation and mechanism of membrane behavior are briefly analyzed. The advantages and disadvantages of different equipments used in laboratory experiments are compared in detail. The typical laboratory experiments are discussed, with the emphasis of the influence of different sample types on the experiments. Several suggestions about the future study of membrane behavior are put forward, which need to be further addressed.

Key words: membrane behavior; chemiosmosis; diffusion; efficiency coefficient of chemiosmosis; clay membrane; laboratory experiment

1 研究背景

半透膜是一种只允许溶剂通过而不允许溶质通过的材料。一些低渗透性黏土介质在一定条件下能表现出与之类似的选择透过性[1-2],在渗透过程中具备约束盐分通过但允许水分子通过的能力,因此这种特性被称为黏土半透膜效应。

黏土垫层常作为防渗隔污屏障的主要组成部分,其半透膜效应的存在能够对溶质运移起到约束作用,使垫层的服役性能进一步增强,而目前在实际工程中并未充分考虑[3]。为了深入研究这种现象,美国、意大利、法国等国家已经开展了广泛研究,特别是过去的20年中,一些研究者以不同黏土垫层材料为基础进行了一系列试验[4-8],不仅充分证明黏土垫层膜效应的存在,而且指出富含高膨胀性蒙脱石矿物的黏土具备明显膜效应[1,2,9-13]。然而,国内由于相关理论研究的缺乏和试验手段的不足,对黏土膜性能的研究长期处于空白状态[14],严重制约了相关工程应用和发展。因此,

收稿日期:2019-08-06; **修回日期**:2019-10-25
基金项目:国家自然科学基金项目(51678012)
作者简介:郑九州(1994-),男,山东济南人,硕士研究生,研究方向为环境岩土工程。
通讯作者:白顺果(1972-),女,河北保定人,博士,教授,研究方向为农业水土工程。

积极开展黏土介质半透膜特性研究,是我国环境岩土工程有待于探索的领域之一。

膜效应的场地试验开展比较困难,仅有少数研究者进行过长期现场监测[15-17]。室内试验是现阶段研究的主要手段,其具有测量精确、条件可控、不易受外界干扰等优点,近年来发展迅速,积累的文献资料丰富。目前国内仅有席永慧等[14]、陈江等[18]、孙晓敏等[19]对黏土膜效应进行了综述,但对室内试验工作的总结相对较少。本文主要针对膜效应室内试验进行系统整理,首先阐述黏土半透膜效应的原理,然后归纳室内试验常用的装置类型和试验方法,并对室内试验结果进行对比分析,最后对膜效应的发展做出总结和展望。

2　黏土介质膜效应的原理

黏土介质膜效应反映了土体内部黏土颗粒对孔隙液中可溶性化学成分或溶质的排斥能力,机理可以从两方面解释[20-21]:一是扩散双电层的阻滞作用,黏土颗粒周围存在扩散双电层,若相邻黏土颗粒间距足够近则扩散双电层互相重叠,此时带有负电荷的溶质(如 Cl^-),或自身不带电但表现出电极性的溶质(如 CCl_4),受扩散双电层重叠产生的完全静电斥力影响而被阻滞,为保持溶液电中性,阳离子也不能通过;二是物理筛分作用,如表 1 所示,黏土颗粒孔隙大小有限,大分子(如蛋白质)由于自身几何尺寸过大而不能通过粒间孔隙,而可溶性盐的离子一般尺寸很小,往往可以不受物理筛分限制。对于溶质离子,扩散双电层的阻滞起主导作用。

两种不同浓度的溶液用半透膜分隔会发生渗透,即水从低浓度一侧穿过半透膜向高浓度一侧运动。这是因为溶剂不受半透膜限制,浓溶液中溶剂的化学势能小于稀溶液中溶剂的化学势能,导致化学势高的水分子透过半透膜向化学势低的一侧迁移,这种受化学势能驱动的渗透现象称为化学渗透,将阻止化学渗透发生所需的压力定义为渗透压差,采用下式计算[22]:

$$\Delta\pi = \frac{RT}{V_W}\ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right) \tag{1}$$

式中:$\Delta\pi$ 为理论化学渗透压差,kPa;R 为热力学常数,R = 8.314 J/(mol·K);T 为热力学温度,K;V_W 为水的摩尔体积,m^3/mol;a_1 和 a_2 分别为低浓度一侧与高浓度一侧的溶液活度。

渗透压差也可采用范特霍夫(Van't Hoff)公式计算[23]:

$$\Delta\pi = \upsilon RT\Delta C \tag{2}$$

式中:υ 为 1 mol 盐所含的离子总数(如对 KCl,υ = 2;对 $CaCl_2$,υ = 3);ΔC 为半透膜两侧的浓度差,mol/L。

表 1　典型材料孔隙尺寸和溶质颗粒尺寸[20]

类型	名称	几何尺寸/10^{-4} μm
孔隙尺寸	松散的黏土(密度小于 1 100 kg/m^3)	100 ~ 100000
	黏土页岩	10 ~ 50
	密实的膨润土混合物[a](密度小于 1 220 kg/m^3)	15.5[b]
	密实的膨润土混合物[a](密度小于 1 700 kg/m^3)	6[b]
	醋酸纤维素(高分子 RO[c] 膜)	5 ~ 15
	聚砜(高分子 UF[d] 膜)	15 ~ 1000
	蛋白质离子通道	<20
颗粒尺寸	细菌	1000 ~ 50000
	高分子	100 ~ 1000
	氨基酸	10 ~ 100
	水分子	3.1
	Na^+	5.6 ~ 7.9
	Mg^{2+}	10.8
	K^+	3.8 ~ 5.3
	Ca^{2+}	9.6

注:a 表示 50% 膨润土 +50% 石英砂;b 表示平均数值;c RO = reverse osmosis 或 hyperfiltration 反渗透或超滤;d UF = ultrafiltration 超滤。

黏土作为半透膜对溶质运移的约束能力不同,其膜性能的强弱用反射系数 σ 或化学渗透效率系数 ω($0 \leqslant \omega \leqslant 1$)[3,24] 表征。$\omega$ = 0 表示膜效应不存在,对溶质没有任何约束能力;ω = 1 表示理想半透膜,完全约束溶质运移。黏土介质具有普遍的非均质性,相邻土颗粒之间孔隙距离不同,较小的孔隙能够使双电层重叠从而表现出膜效应,较大的孔隙则不具备这种能力,如图 1 所示。因此自然界中的黏土仅能部分约束溶质运移,属于非理想半透膜,其膜性能介于以上两种极限状态之间,即 $0 < \omega < 1$。

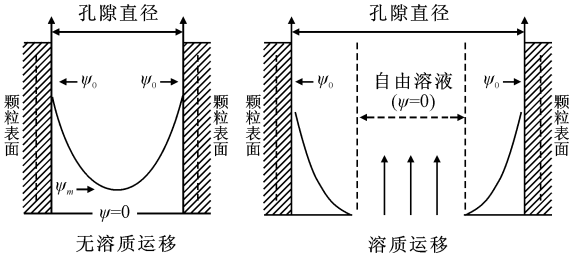


图 1　相邻土颗粒之间电势(ψ)示意图[25]

化学渗透效率系数可依据下式计算[26]：

$$\omega = \frac{\Delta P}{\Delta \pi} \tag{3}$$

式中：ΔP 为土样两侧实际压力差，kPa，由压力传感器测定；$\Delta \pi$ 为理论化学渗透压力差，kPa，即当土样是理想半透膜时，能够达到并被监测的最大渗透压力差；ω 为表征黏土膜性能发挥程度的重要指标。

3 膜效应试验装置类型

根据人工施加的外界压力与渗透压差的关系，将试验装置分为开放系统、封闭系统和反渗透系统3类[4,27-28]。

3.1 开放系统

系统与外界大气直接连通，仅承受大气压，土样被夹封固定在一个敞口的水槽中间，水槽两侧分别是不同浓度的溶液，一般在水槽上接有水位计或毛细管，如图2所示。

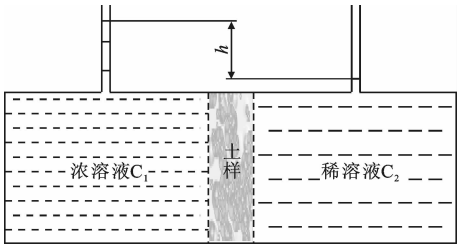


图2 开放系统示意图

化学渗透导致高盐浓度一侧液面升高，低盐浓度一侧液面降低，观测稳定状态下水位计的读数可得实际化学渗透压（$\pi = \rho_w g h$）。开放系统操作方便、装置简单，在一些早期试验中多被采用。但其存在的问题主要有：(1)两侧液面波动，不能维持浓度稳定，且需不断收集和补充溶液；(2)渗透过程中膜两侧形成极化层，浓溶液一侧越接近膜表面浓度越低，导致膜表面浓度差小于实际浓度差，化学渗透受到抑制。

3.2 封闭系统

如图3所示，浓溶液一侧设有固定活塞，在化学渗透作用下，稀溶液中的水具有穿过土样进入浓溶液侧的趋势，由于左侧活塞固定，因此产生了与实际渗透压差大小相等的抵消压力，可通过压力传感器测得。与开放系统相比，封闭系统可以更方便和精准的监测渗透压力变化和控制边界浓度条件[29]，在室内试验中被广泛使用。

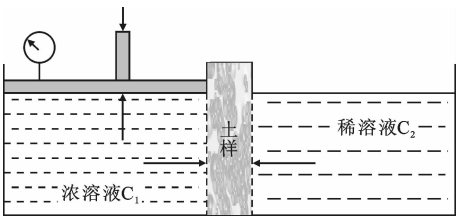
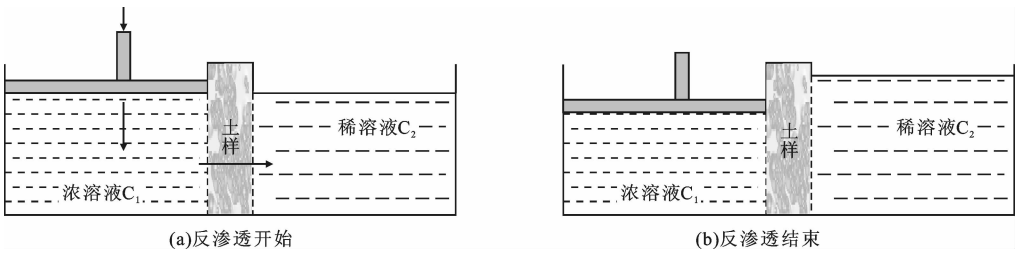


图3 封闭系统示意图

3.3 反渗透系统

反渗透系统又称超滤系统，通过测量土样阻盐率来计算化学渗透效率系数。其原理为，在浓溶液一侧施加外界压力，当压力大于渗透压差时，浓溶液中的水沿逆向自然渗透的方向，朝稀溶液一侧运动。如图4所示，随着活塞下移，浓溶液开始承受高于渗透压的压力，左侧容器中的水流向右侧。因此，反渗透可视为化学渗透的逆过程。



(a)反渗透开始 (b)反渗透结束

图4 反渗透试验示意图

4 膜效应室内试验

4.1 膜效应室内试验材料

根据试验所用材料不同，大致可分为土工聚合黏土衬垫、压实黏土垫层、天然黏土、改良膨润土、压实砂-膨润土混合物、竖向隔离墙的土-膨润土回填料等。

4.1.1 土工聚合黏土衬垫 土工聚合黏土衬垫(geosynthetic clay liners, GCL)具备渗透系数($k \leqslant 10^{-11}$ m/s)低，单位面积质量小，抗不均匀沉降能力强，施工方便等特点，常被用于防渗垫层系统，也可作为封顶层，亦是膜效应最常用的研究材料之一。

国外一些学者针对GCL开展了大量研究[8,26,30-36]。Malusis等[26]使用自行设计的膜效应

装置,测得了化学渗透效率系数,阐明了其随溶液浓度和化合价的变化关系,还确定了有效扩散系数和弯曲因子,进一步分析了扩散作用和膜效应之间的联系。Shackelford 等[35]在研究中考虑了扩散的影响,使用 5 mmol/L $CaCl_2$ 溶液开展了化学渗透 - 扩散联合试验。研究发现 Ca^{2+} 向膨润土颗粒间扩散,引起其表面双电层收缩,从而导致膜效应部分或完全消失。Kang 等[32]采用柔性壁进行了与 Malusis 等[26]相似的研究,结果表明化学渗透效率系数随有效应力的增加而增加,即增加有效应力可以提高 GCL 的膜效应从而增强对污染物运移的限制能力。Meier 等[33]和 Shackelford 等[36]采用不同浓度的 KCl 溶液探究了膜效应存在的最大浓度(称为临界浓度或限制浓度)。研究发现临界浓度为 400 mmol/L,远大于由化学渗透效率系数与浓度对数曲线(ω - log$C$)线性外推的临界浓度 84 mmol/L,原因是高浓度下 ω - log$C$ 关系由线性变为非线性,说明在高浓度下半透膜效应仍可能存在。

4.1.2　*压实黏土垫层*　压实黏土垫层(compacted clay liners, CCL)作为防污屏障材料之一,掺加膨润土后可表现出膜效应。Van Impe[20]对垫层存在的渗透固结、污染物运移和化学渗透现象进行了深入研究,通过试验证明了高岭土(80%) + 膨润土(20%)混合物膜效应的存在。Kang 等[6]采用柔性壁测定了未添加膨润土和添加膨润土的当地黏土(Nelson farm clay, NFC)的膜效应,结果表明未添加膨润土的 NFC 膜效应可以忽略($\omega \leqslant 0.014$),而添加 5% 膨润土的 NFC 具备明显膜效应($\omega \leqslant 0.973$),但其对浓度变化非常敏感,如当 KCl 溶液浓度从 3.9 mmol/L 升高到 20 mmol/L 时,化学渗透效率系数从 0.97 降低到 0.03。Tang 等[7]在 Fukakusa 黏土中添加不同比例(5%,10%,15%,20%)的膨润土,探究膨润土添加量对膜效应的影响。结果显示,未添加膨润土的 Fukakusa 黏土化学渗透效率系数随浓度增加迅速下降(C_0 = 0.5 mmol/L, ω_0 = 0.71; C_0 = 10 mmol/L, ω_0 = 0.06),膜性能非常有限;添加膨润土的 Fukakusa 黏土具有较明显的膜性能,如当浓度为 10 mmol/L 时,添加 5% ~20% 膨润土后,化学渗透效率系数都在 0.2 以上。通过分析比较确定了膨润土最优添加比例为 5%。Tang 等[37]采用相同土样,固定添加 5% 的膨润土,在 KCl、NaCl 和 $CaCl_2$ 3 种溶液环境下进行试验,发现阳离子化合价对膜效应的发挥有明显影响,同浓度下 Ca^{2+} 对膜性能的削弱明显强于 K^+ 和 Na^+。Sample-lord 等[38-40]设计了一套可以监测非饱和土膜性能的装置,将以往针对饱和土的研究拓展到非饱和状态,控制钠基膨润土的饱和度分别为0.79、0.84、0.89和 1.00,研究发现 ω 值随饱和度的减小而增大,且两者在一定范围内存在线性关系。

4.1.3　*天然黏土*　Kemper 等[27]采用美国怀俄明地区的钠基膨润土开展膜效应试验,结果表明化学渗透效率系数随土壤含水率、平均盐浓度、阳离子化合价的增加而减少。Manassero 等[12]采用孔隙率为 0.81 的钠基膨润土开展膜效应试验,研究表明当上边界 NaCl 浓度从 5.16 mmol/L 增加到 109.3 mmol/L 时,化学渗透效率系数从 0.68 降低到0.05。Takeda 等[41]研究了日本北海道 Wakkanai 泥岩化学渗透效率系数、渗透率、有效扩散系数三者的关系,发现 ω 为 0.0004 ~0.046,其与渗透率成反比而与有效扩散系数无关,由此判断渗透率和孔隙结构特征是评估半透膜效应的关键因素。

左文喆等[42-44]对取自滦河冲积扇 30 m 处和唐山滨海有咸区地下 65 m 处的原状土分别进行低水头反渗透试验和固结渗透试验,结果表明两种原状土中均存在一定程度的膜效应,但对盐分的截留作用不明显。孙晓敏等[45-46]使用刚性壁渗透仪对取自华北平原典型咸淡水区域的原状土及以此制作的重塑土进行化学渗透效率系数测定,发现原状土膜性能小于重塑土,如在 0.152 mol/L 的浓度梯度下,原状土的化学渗透效率系数为 0.013,重塑土为 0.089,结果证明黏土颗粒排列越整齐密实,半透膜特性越明显。周盈等[47]根据设计的黏土反渗透试验装置以及黏土中盐运移模型的解析解,计算得到了华北平原一黏土层的膜效率系数。

4.1.4　*改良膨润土*　膨润土经改良后渗透系数降低,膜效应增强,高浓度盐对膜效应的削弱作用减弱[48]。Mazzieri 等[49]发现高膨胀膨润土(multi-swellable bentonite, MSB)在 5 mmol/L 作用下,化学渗透效率系数迅速增长到最大值 0.172,然后逐渐衰减到零。Bohnhoff 等[50]采用聚丙烯酸酯聚合物对钠基膨润土进行改良,得到了一种膨润土纳米聚合复合材料(bentonite - polymer nanocomposite, BPN),并在不同浓度 KCl 溶液作用下开展试验,结果表明 BPN 的化学渗透效率系数是天然钠基膨润土的 1.09 ~4.33 倍,证明该材料半透膜效应比未经改良的钠基膨润土显著增强。Di Emidio 等[51]在黏土中加入阴离子聚合物制成 HYPER 黏土(hyperclay, HC),当 $CaCl_2$ 浓度分别为 1 和 5 mmol/L 时,

未加入聚合物的土样化学渗透效率系数较低(ω = 0.29 和 0),而加入聚合物的土样 ω 值分别为0.65 和 0.13,因此这种新材料抵抗溶质破坏半透膜特性的能力更加突出,加入聚合物有利于膨润土膜效应发挥和保持。Malusis 等[52]研究了一种致密预水化 GCL(dense prehydrated GCL, DPH GCL)的膜性能,和传统 GCL 相比,DPH GCL 中膨润土粉末非常致密,故单位面积膨润土含量高,利于控制垫层厚度。试验表明,该材料的膜性能高于普通 GCL,且在浓度较高(160 mmol/L)的环境下仍能保持。

4.1.5 *压实砂 - 膨润土混合物* 在砂中添加 5% ~20% 的钠基膨润土,可制得砂 - 膨润土混合物,和天然黏土相比经济性更突出,因此常能代替天然黏土用于垫层。混合物中的砂粒能增加强度和稳定性,减少蠕变,降低孔隙率从而增加干密度。

Saindon 等[53]使用压实的砂 - 膨润土进行超滤试验,当膨润土含量从 12% 提高到 100% 时,反射系数仅从 0.03 提高到 0.19。Meier[54]将 85% 的 Ottawa 砂和 15% 的膨润土粉末混合,应用与 Malusis 等相似的装置开展膜效应试验并考虑扩散影响,选用 5 ~80 mmol/L 的 KCl 溶液。发现这种混合物渗透系数很低($k \leqslant 10^{-11}$ m/s),且观测到明显的膜效应(C_{0t} =5 mmol/L, ω =0.395; C_{0t} =80 mmol/L, ω =0.063 ±0.012),证明 K^+ 和 Cl^- 的扩散对膜效应具有负面作用。在完成 80 mmol/L KCl 溶液的复合阶段试验后,Fritz[22]证明了临界浓度的存在,而有效扩散系数在整个试验周期内保持不变,化学渗透效率系数的消失过程对 Cl^- 扩散速率几乎没有影响。Ye 等[55]研究了高庙子膨润土及其混合物(70% 高庙子膨润土 +30% 碾碎花岗岩)在不同浓度 NaCl 和 $CaCl_2$ 溶液下的膜性能,所用试验装置和 Tang 等[7]基本相同。结果表明,高庙子膨润土及其混合物的膜性能随初始干密度和膨润土添加量的增大而增大,随溶液浓度和阳离子化合价的增大而减小,为高放射性废物深层处置库缓冲/回填材料的选择提供了依据。

4.1.6 *竖向隔离墙的土 - 膨润土回填料* 土 - 膨润土是竖向隔离墙的常用材料之一,与我国目前常用的水泥系注浆帷幕相比,其抗渗性能好,工期短、造价低,施工方便。Yeo 等[56]制备了两种不同的土样,一种为 89% 细颗粒的天然黏土,一种为砂与 5% 膨润土组成的混合物,均掺入 5% 膨润土 - 水泥浆液,通过试验测得天然黏土的化学渗透效率系数为 0.018 ~ 0.024,混合土样的化学渗透效率系数为 0.118 ~ 0.166,并且固结压力越大,孔隙率越小,渗透系数越低, ω 值越大。Henning 等[57]研究发现取自美国两个地方(Delaware 和 New Jersey)的土 - 膨润土(回填土)具有膜效应,化学渗透效率系数随孔隙率的减小而增加且与回填土的黏粒含量有关。尽管测得的化学渗透效率系数非常低,但通过分析发现与不考虑膜效应的土样相比,考虑膜效应能减少高达 10% 的污染物扩散。梅丹兵[58]研究了砂土 - 膨润土系竖向隔离工程屏障材料与南京黏性土材料对典型重金属 Pb 和 Zn 的化学阻滞规律,发现当浓度为 5 ~60 mmol/L 时,前一种材料具有一定膜效应,后一种材料不具有膜效应,作者通过比较认为黏土颗粒对二价阳离子的半透膜效应存在临界浓度值(5 mmol/L),当浓度高于此临界值时,膜效应急剧减弱。

4.2 膜效应室内试验结果与讨论

忽略试验装置和方法的差异,由 4.1 节分析可知,选用土样(材料)不同,外加溶液类型和浓度不同,膜性能存在较大差异,图 5 给出了 4.1 节中 6 种材料的膜效应试验对比结果。由图 5 可看出,不同材料的化学渗透效率系数 ω 从 0 到 0.98 不等,即从不具有膜效应到接近理想半透膜。ω 均随溶液浓度的增加而减小,当浓度高于 100 mmol/L 时,膜性能一般处于较低水平。此外,不同材料所能表现的半透膜程度不尽相同,如土工聚合黏土衬垫、压实黏土垫层等均能在特定条件下达到较高的 ω,而压实砂 - 膨润土混合物、土 - 膨润土回填料则相对较低。因此,膜效应受诸多因素影响,将其影响因素归结为土样自身物理性质(内因)和外界环境(外因)两个方面,土样自身物理性质主要包括矿物成分、微观结构等;外界环境包括溶液类型、溶液浓度、溶液 pH 值、阳离子化合价、应力状态等。

根据 4.1 节文献,忽略了试验条件影响,计算得到了不同材料的化学渗透效率系数平均值,结果如图 6 所示。由图 6 可看出,改良膨润土具有最高的膜性能(0.38);土工聚合黏土衬垫、压实黏土垫层、天然黏土的化学渗透效率系数非常接近(约 0.28);压实砂 - 膨润土混合物、竖向隔离墙的土 - 膨润土回填料膜性能较低,分别只有改良膨润土的 26.5% 和 12.2%。同时,虽然土工聚合黏土衬垫、压实黏土垫层、天然黏土的化学渗透效率系数数值差异极小,但其分布规律并不相同。图 7 列出了 3 种材料的数据并做线性拟合,土工聚合黏土衬垫和天然黏土的变化趋势基本相当,压实黏土垫层低于前两者,同浓度下 ω 值约有 0.1 ~0.2 的差距。从离散程度

分析,土工聚合黏土衬垫(R^2 =0.764)离散度较小,数据集中,差异性小;天然黏土(R^2 =0.606)和压实黏土垫层(R^2 =0.683)离散度较大,数据分散,差异性明显,这与 3 种材料的属性有关,GCL 属工业制成品,质量相对接近,CCL 和天然黏土因取自不同地区而有较大差异。

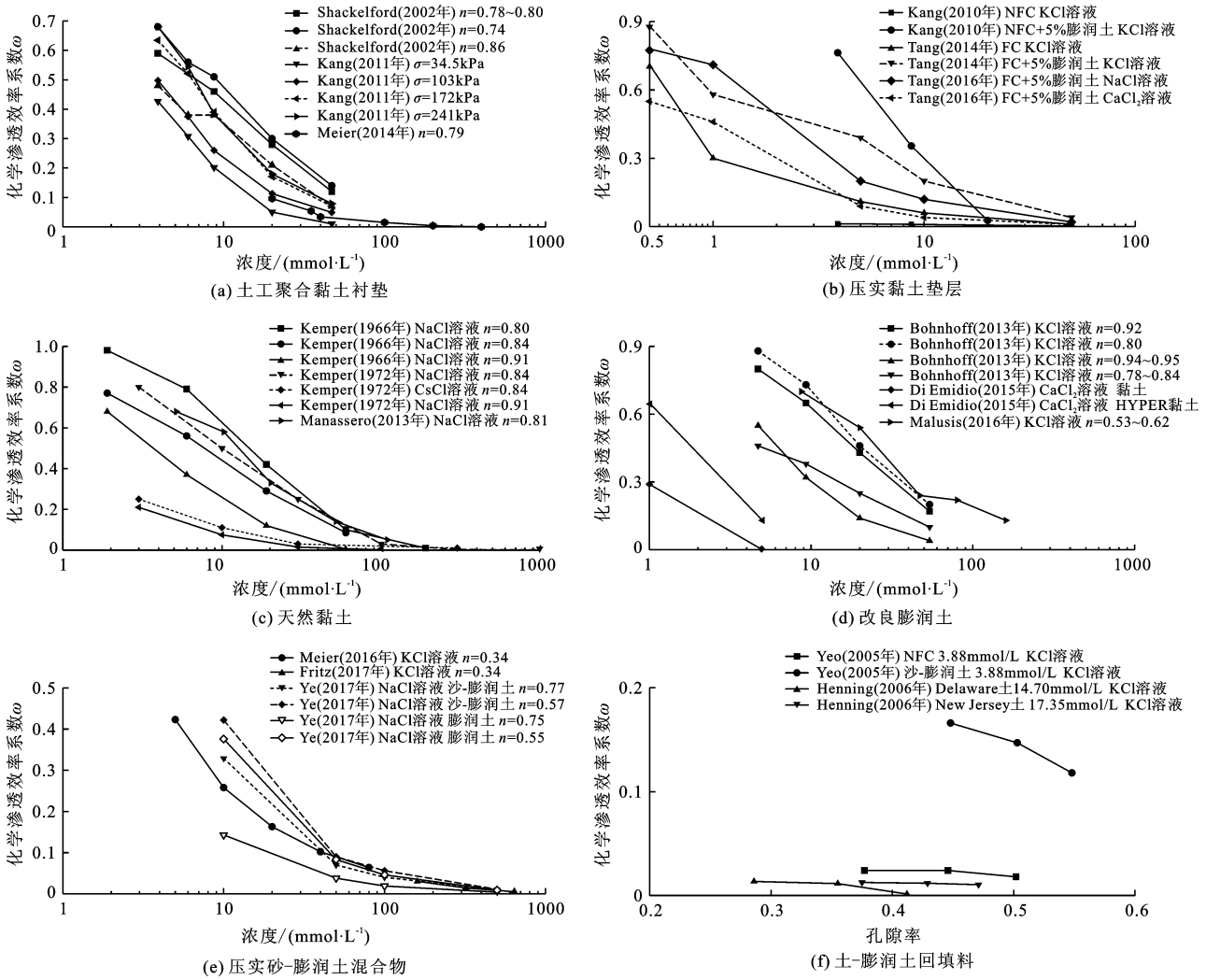


图 5　不同材料的膜效应试验对比结果

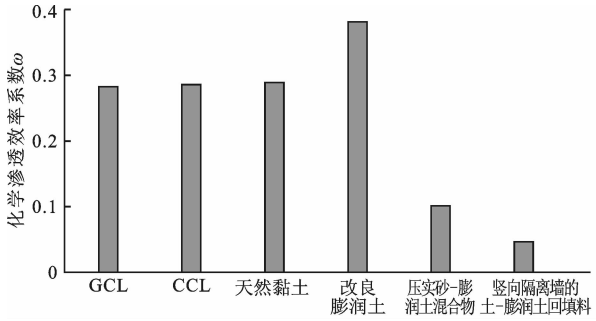


图 6　不同材料的化学渗透效率系数平均值

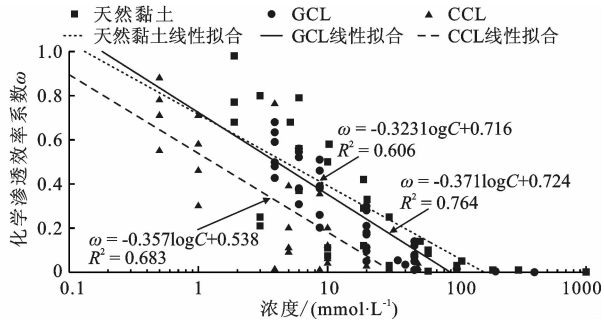


图 7　土工聚合黏土衬垫、压实黏土垫层、天然黏土的化学渗透效率系数比较

扩散双电层理论能较好解释膜效应的规律,土样自身物理性质和外界环境两因素均能通过扩散双电层理论得到一定解释。扩散双电层厚度对黏土的膜效应发挥影响很大,其首先取决于土的物理性质,然后可随外界环境的变化而变化,特别是孔隙液的类型、浓度、化合价等。仅就材料本身而言,膜性能

强弱可做以下排序:改良膨润土 > 土工聚合黏土衬垫≈天然黏土 > 压实黏土垫层 > 压实砂 - 膨润土混合物 > 竖向隔离墙的土 - 膨润土回填料。

5 结论与展望

开展黏土介质半透膜效应研究,对近海地区海水入侵、污染物填埋、核废料处置、地下水与土壤保护等具有重要的理论意义和应用价值。室内试验是研究黏土介质膜效应的主要方法,众多学者对膜效应机制、室内试验装置与试验方法及不同土样膜性能评估等方面开展了大量研究,主要结论为:

(1)富含高膨胀性蒙脱石矿物的黏土具备较明显膜效应,对溶质运移起到阻滞作用,能增强围堵屏障的服役性能。

(2)膜效应室内试验分为开放系统、封闭系统、反渗透系统。封闭系统能更方便的监测渗透压力变化和控制边界浓度条件,在室内试验中被广泛使用。

(3)土工聚合黏土衬垫、压实黏土垫层、天然黏土、改良膨润土、压实砂 - 膨润土混合物、竖向隔离墙的土 - 膨润土回填料均具有不同程度的膜效应。工程上可通过添加膨润土的方式改良土体,从而获得较强的膜效应。

在大量试验成果基础上,对膜效应的规律已经形成了一些重要共识,为了更加全面并深入地探究膜效应的影响因素和作用机理,可开展以下几个方面的研究:

(1)国内对膜效应试验研究较少,国外也主要是对重塑土样做室内试验,试验装置主要为自行设计或改进,尚无相关规范方法。因此,应设计成熟的试验装置和方案,进行针对包括原状土在内的试验,有条件的可以结合我国地质和工程特点开展现场监测。

(2)土体化学渗透效率系数与饱和度的关系尚不确定,有待进一步开展研究。

(3)目前试验采用的计算公式无法预测化学渗透效率系数的变化,不能合理量化各因素的影响程度,建立有效的理论模型显得尤为必要。

参考文献:

[1]SHACKELFORD C D, SCALIA IV J. Semipermeable membrane behavior in bentonite-based barriers: Past, present, and future[C]// The 69th Canadian Geotechnical Conference, Canada, 2016.

[2]SCALIA J, BOHNHOFF G L, SHACKELFORD C D, et al. Enhanced bentonites for containment of inorganic waste leachates by GCLs[J]. Geosynthetics International, 2018, 25(4):392 - 411.

[3]SHACKELFORD C D. Membrane behavior in bentonite-based containment barriers: State of the art[C]// Coupled phenomena in environmental geotechnics: From theoretical and experimental research to practical applications. In Proceedings of the International Symposium, ISSMGE TC 215, Torino, Italy, 2013:45 - 60.

[4]MALUSIS M A, SHACKELFORD C D, OLSEN H W. A laboratory apparatus to measure chemico-osmotic efficiency coefficients for clay soils[J]. Geotechnical Testing Journal, 2001, 24(3):229 - 242.

[5]EVANS J C, SHACKELFORD C D, YEO S S, et al. Membrane behavior of soil - bentonite slurry-trench cutoff walls[J]. Soil and Sediment Contamination, 2008, 17(4):316 - 322.

[6]KANG J B, SHACKELFORD C D. Membrane behavior of compacted clay liners[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2010, 136(10):1368 - 1382.

[7]TANG Qiang, KATSUMI T, INUI T, et al. Membrane behavior of bentonite-amended compacted clay[J]. Soils and Foundations, 2014, 54(3):329 - 344.

[8]MALUSIS M A, KANG J B, SHACKELFORD C D. Restricted salt diffusion in a geosynthetic clay liner[J]. Environmental Geotechnics, 2015, 2(2):68 - 77.

[9]SHACKELFORD C D. Coupled membrane and diffusion testing of active clays for barrier applications[C]// Advances in Laboratory Testing and Modelling of Soils and Shales. Switzerland Springer, Cham, 2017:104 - 111.

[10]SCALIA IV J, BAREITHER C A, SHACKELFORD C D. Advancing the use of geosynthetic clay liners as barriers[J]. Geotechnical Engineering Journal of the SEAGS & AGSSEA, 2018, 49(4):100 - 114.

[11]DOMINIJANNI A, MANASSERO M. Influence of membrane behavior on contaminant transport through geosynthetic clay liners[C]// Characterization, Monitoring, and Modeling of GeoSystems, GeoCongress 2008, USA: Geotechnical Special Publication, 2008:814 - 821.

[12]MANASSERO M, DOMINIJANNI A, PUMA S. Coupled chemical - hydraulic - mechanical behavior of bentonites[J]. Géotechnique, 2013, 63(3):191 - 205.

[13]WHITWORTH T M, GHAZIFARD A. Membrane effects in clay-lined inward gradient landfills[J]. Applied Clay Science, 2009, 43(2):248 - 252.

[14]席永慧,冯世进. 粘质土壤的膜性能研究进展[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2009, 37(2):187 - 191.

[15]NEUZIL C E, Osmotic generation of 'anomalous' fluid pressures in geologic environments[J]. Nature, 2000, 403(6766):182 - 184.

[16]NOY D J, HORSEMAN S T, HARRINGTON J F, et al. An experimental and modeling studying of chemico-osmotic effects in the Opalinus clay of Switzerland[R]. Bern, Switzerland:Federal Office for Water and Geology, 2004: 95 – 126.

[17]ROUSSEAU – GUEUTIN P, GONÇLAVES J, VIOLETTE S. Osmotic efficiency in Callovo-Oxfordian argillites:experimental vs. theoretical models[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2008, 33:106 – 113.

[18]陈 江,陈宗宇,王 莹. 弱透水层中地下水化学渗透效应的研究现状与展望[J]. 水文,2014,34(6):45 – 48 + 8.

[19]孙晓敏,吴剑峰. 黏性岩土的化学渗透效应及其研究进展[J]. 地球科学进展, 2017, 32(1):56 – 65.

[20]VAN IMPE P O. Consolidation, contaminant transport and chemico-osmotic effects in liner materials. A Theoretical and Experimental Study[D]. Italy:University of Ancona, 2002.

[21]MAJHI A, MONASH P, PUGAZHENTHI G. Fabrication and characterization of γ-Al_2O_3 – clay composite ultrafiltration membrane for the separation of electrolytes from its aqueous solution [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 340(1 – 2):181 – 191.

[22]FRITZ C J. Limiting membrane and diffusion behavior of a compacted sand-bentonite mixture for hydraulic and chemical containment[D]. USA:Colorado State University, 2017.

[23]FEHER J. Quantitative human physiology (Second Edition)[M]. USA:Academic Press, 2017:192 – 198.

[24]MITCHELL J K, SOGA K. Fundamentals of soil behavior (Third Edition)[M]. USA:John Wiley & Sons, 2005.

[25]SHACKELFORD C D. Membrane behavior in geosynthetic clay liners [C]// Geo-Frontiers 2011: Advances in Geotechnical Engineering, USA, 2011:1961 – 1970.

[26]MALUSIS M A, SHACKELFORD C D. Chemico-osmotic efficiency of a geosynthetic clay liner [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2002, 128(2):97 – 106.

[27]KEMPER W D, ROLLINS J B. Osmotic efficiency coefficients across compacted clays[J]. Proceedings of the Soil Science Society of America, 1966, 30(5):529 – 534.

[28]HART, Megan L. Low head hyperfiltration through intact Burlington Limestone and Jefferson City Dolomite discs [J]. Applied Geochemistry, 2013, 33:357 – 365.

[29]MALUSIS M A , SHACKELFORD C D, MANEVAL J E. Critical review of coupled flux formulations for clay membranes based on nonequilibrium thermodynamics[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2012, 138 – 139:40 – 59.

[30]BOHNHOFF G L, SHACKELFORD C D, SAMPLE-LORD K M. Calcium-resistant membrane behavior of polymerized bentonite[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2014, 140(3):04013029.

[31]KANG J B, SHACKELFORD C D. Clay membrane testing using a flexible-wall cell under closed-system boundary conditions[J]. Applied Clay Science,2009,44(1):43 – 58.

[32]KANG J B, SHACKELFORD C D. Consolidation enhanced membrane behavior of a geosynthetic clay liner[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2011, 29(6):544 – 556.

[33]MEIER A J, SAMPLE-LORD K M, CASTELBAUM D, et al. Persistence of semipermeable membrane behavior for a geosynthetic clay liner[C]// 7th International Conference on Environmental Geotechnics, Melbourne, Australia, 2014:496 – 503.

[34]MALUSIS M A. SHACKELFORD C D. Explicit and implicit coupling during solute transport through clay membrane barriers [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2004, 72(1 – 4):259 – 285.

[35]SHACKELFORD C D, LEE J M. The destructive role of diffusion on clay membrane behavior[J]. Clays and Clay Minerals, 2003, 51(2):186 – 196.

[36]SHACKELFORD C D, MEIER A J, SAMPLE-LORD K M. Limting membrane and diffusion behavior of a geosynthetic clay line [J]. Geotextiles and Geomembranes, 2016, 44(5):707 – 718.

[37]TANG Qiang, LIU Wei, WANG Hengyu et al. Membrane behavior of bentonite-amended Fukakusa clay in K, Na and Ca solutions [J]. Journal of Central South University, 2016, 23(12):3122 – 3131.

[38]SAMPLE-LORD K M, SHACKELFORD C D. Membrane behavior of unsaturated bentonite barriers[C]// Geo-Congress 2014:Geo-Characterization and Modeling for Sustainability, USA, 2014:1900 – 1909.

[39]SAMPLE-LORD K M, SHACKELFORD C D. Apparatus for measuring coupled membrane and diffusion behavior of unsaturated sodium bentonite[J]. Vadose Zone Journal, 2017, 16(9). DOI:10.2136/vzj2016.12.0140.

[40]SAMPLE-LORD K M, SHACKELFORD C D. Membrane behavior of unsaturated sodium bentonite[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2018, 144(1):04017102.

[41]TAKEDA M, HIRATSUKA T, MANAKA M, et al. Experimental examination of the relationships among chemico-osmotic, hydraulic, and diffusion parameters of Wakkanai mudstones[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2014, 119(5):4178 – 4201.

[42]左文喆,徐叶净,王英等. 扰动黏性土膜效应的实验研究[C]// 中国膜工业协会. 全国苦咸水淡化技术研讨会论文集. 北京:中国蓝星(集团)总公司膜科学与技术编辑部,2013:160 – 165.

[43]左文喆,徐叶净,王英等. 粘性土膜效应的实验研究[J]. 离子交换与吸附, 2013, 29(6):551 – 560.
[44]左文喆,徐叶净,王英等. 东部沿海有咸区黏性原状土膜性能的试验研究[J]. 水土保持学报, 2014, 34(2):69 – 72.
[45]孙晓敏,吴剑峰,施小清等. 华北平原咸 – 淡含水层间粘性土层的化学渗透效应研究[J]. 南京大学学报(自然科学), 2016, 52(3):421 – 428.
[46]SUN Xiaomin, WU Jianfeng, SHI Xiaoqing, et al. Experimental and numerical modeling of chemical osmosis in the clay samples of the aquitard in the North China Plain[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(59):1 – 12.
[47]周 盈,孙晓敏,杨 蕴. 反渗透条件下粘土膜效率系数的试验研究[J]. 高校地质学报, 2017, 23(2):359 – 365.
[48]EMIDIO G D, FLORES D V, MAZZIERI F, et al. Modified clays for barriers:a review[J]. Innovative Infrastructure Solutions, 2017, 2(1). DOI:10.1007/s41062 – 017 – 0073 – 8.
[49]MAZZIERI F, DI EMIDIO G, VAN IMPE P O. Diffusion of calcium chloride in a modified bentonite:impact on osmotic efficiency and hydraulic conductivity[J]. Clays and Clay Minerals, 2010, 58(3):351 – 363.
[50]BOHNHOFF G L, SHACKELFORD C D. Improving membrane performance via bentonite polymer nanocomposite[J]. Applied Clay Science, 2013, 86:83 – 98.
[51]DI EMIDIO G, MAZZIERI F, VERASTEGUI-FLORES R. – D. et al. Polymer-treated bentonite clay for chemical-resistant geosynthetic clay liners[J]. Geosynthetics International, 2015, 22(1):125 – 137.
[52]MALUSIS M A, DANIYAROV A S. Membrane efficiency and diffusive tortuosity of a dense prehydrated geosynthetic clay liner[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2016, 44(5):719 – 730.
[53]SAINDON R, WHITWORTH T M. Hyperfiltration of NaCl solutions using a simulated clay/sand mixture at low compaction pressures[J]. Aquatic Geochemistry, 2005, 11(4):433 – 444.
[54]MEIER A J. Membrane and diffusion behavior of a compacted sand – bentonite mixture for hydraulic and chemical containment applications[D]. USA:Colorado State University, 2016.
[55]YE Weimin, SU Wei, Chen Yonggui, et al. Membrane behavior of compacted GMZ bentonite and its granite mixture[J]. Environmental Earth Sciences, 2017, 76(20):683 – 695.
[56]YEO S S, SHACKELFORD C D, EVANS J C. Membrane behavior of model soil – bentonite backfills[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2005, 131(4):418 – 429.
[57]HENNING J T, EVANS J C, SHACKELFORD C D. Membrane behavior of two backfills from field-constructed soil – bentonite cutoff walls[J]. Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2006, 132(10):1243 – 1249.
[58]梅丹兵. 土 – 膨润土系竖向隔离工程屏障阻滞污染物运移的模型试验研究[D]. 南京:东南大学, 2017.

