

DOI:10.13409/j.cnki.jdpme.2020110903

高温状态下受热时间对膨润土物性指标的影响*

曾召田^{1,2}, 邵捷昇¹, 莫红艳¹, 徐云山^{1,3}, 梁 珍¹

(1. 桂林理工大学土木与建筑工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学广西岩土力学与工程重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 上海大学土木工程系, 上海 200444)

摘要: 高温状态下膨润土的物性指标变化是高放核废物深地质处置库设计的重要参数之一。通过高温状态下不同受热时间MX80钠基膨润土的比重、液塑限、自由膨胀率试验,研究了受热时间对膨润土基本物性指标的影响规律;并通过热重分析(TGA)、X衍射(XDR)、电镜扫描(SEM)试验,从微观角度对上述变化规律进行了合理解释。研究表明:随着受热时间的增加,膨润土的比重、液塑限、自由膨胀率在受热15~30天内急剧下降,降幅分别为2.5%、3.1%和28.3%,之后各值变化量很小;高温状态下,膨润土的矿物成分转化、结合水脱附、微观形貌改变是膨润土物性指标发生变化的根本原因,三者之间相互作用和彼此影响。

关键词: MX80钠基膨润土;物性指标;受热时间;高温状态;结合水

中图分类号: TU443 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2132(2021)03-0463-07

Effect of Heating Time on Physical Properties of Bentonite under High-temperature Condition

ZENG Zhaotian^{1,2}, SHAO Jiesheng¹, MO Hongyan¹, XU Yunshan^{1,3}, LIANG Zhen¹

(1.College of Civil Engineering and Architecture, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2.Guangxi Key Laboratory of Geomechanics and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

3.Department of Civil Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The variation of physical properties of bentonite under high-temperature conditions is one of the important parameters in the design of geological disposal repository for high-level radioactive waste. The influence of heating time on the basic physical properties of bentonite was investigated by a series of tests on the specific gravity, liquid-plastic limit, and free expansion rate of MX80 sodium bentonite with different heating times under high-temperature conditions. Then, the above variation rules were explained from the microscopic point of view by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XDR), and electron microscope scanning test (SEM). The results show that with the increase of heating time, the specific gravity, the liquid/plastic limit, and the free expansion rate of bentonite decrease sharply within 15 to 30 days after heating, the corresponding reduction amplitudes are 2.5%, 3.1%, and 28.3%, respectively, and then their change values are tiny. It is also found that the mineral composition transformation, absorbed water desorption, and microstructure changes of ben-

* 收稿日期:2020-04-27;修回日期:2020-11-09

基金项目:国家自然科学基金项目(41962014)、广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA138182;2018GXNSFDA281038)资助

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

通讯作者:莫红艳(1976—),女,讲师。主要从事岩土工程方面的研究。E-mail:mhy0261@126.com

tonite are the fundamental reasons for the physical properties variations of bentonite under high-temperature conditions, and these three factors influence each other.

Keywords: MX80 sodium bentonite; physical properties index; heating time; high-temperature condition; absorbed water

引言

高放核废物深地质处置是将高放废物置于地下 500~1 000 m 深处,设置多重屏障来阻碍放射性污染物的扩散;屏障由内到外依次是金属储存罐、缓冲层及周围岩体^[1]。在高放废物深地质处置库的概念设计中,缓冲材料的力学及膨胀性能是处置库设计的关键指标之一,直接影响到处置库的承载能力及膨胀自愈能力。膨润土富含蒙脱石等黏土矿物,具有遇水高膨胀性、低渗透性和强吸附性等特点,对重金属污染物的阻滞率可达 99%^[2];此外,膨润土资源丰富,分布广泛,可以满足用量需求,同时契合核废料地质存储库回填/缓冲层隔离防渗的技术需求,因而被视为回填/缓冲层的首选材料。当核废料封存到处置库后,仍然会持续衰变并放出大量的衰变热,从而引起库内的温度场发生变化^[3]。

我国沈珍瑶等^[4]对处置库温度场的研究发现废物金属罐边缘的最高温度在 10 年后出现,约为 90 °C;瑞典 SKB、法国 ANDRA 及韩国的处置库最高设计温度均在 100 °C 以下;比利时 SCK、加拿大 NWMO、芬兰 Posiva 的最高设计温度为 100 °C^[5];瑞士 NAGRA 处置库的概念设计中,靠近金属废物罐的膨润土缓冲层 10 年后可高达 160 °C^[6];德国的处置库缓冲层运行温度可高达 200 °C^[1,5,7]。

作为处置库内缓冲层的膨润土将长期处于高温状态,其物性指标能否继续保持是一个亟待解决的问题。近年来,国内外学者对温度影响下粘土的力学性质、基本物性开展了相关研究;R. C. Joshi 等^[8]研究了 300~700 °C 温度范围内选定粘土(高岭石、膨润土、天然粘土)和粘土混合物的强度与影响因素之间的关系;M. M. Abu-Zreig 等^[9]研究了 4 个温度等级(100、200、300、400 °C)下粘土性质的变化,包括液塑限、粒径分布、最佳含水量、最大干密

度、膨胀潜能和无侧限抗压强度;O. Tan 等^[10]将粘土样品在 100~1 000 °C 下加热,研究了粘土的最大干密度和比重等性能参数随温度的变化规律。另外一些学者专门针对温度作用下膨润土的力学性能及基本物性的变化进行了研究;A. R. Estabragh 等^[11]将膨润土样品在固定温度下加热一段时间,在热作用历史下的压实曲线的最佳干侧、最佳湿侧分别进行了标准压实、液塑限、自由膨胀和膨胀压力试验;R. C. Kale 等^[12]将膨润土分别置于 110 °C 和 200 °C 下,发现膨润土的膨胀压力随温度升高而降低,并在方差分析的基础上进行了统计分析。同时,一些学者从微观角度阐释了膨润土受热后的变化;杨仲田等^[13]对辐射、热老化后的膨润土进行了 X 射线衍射试验,分析老化作用前后其矿物变化;谈云志等^[14]采用热重技术对老化后的膨润土进行了分析。然而,上述研究大多只考虑温度变化,忽略了温度作用时间的影响。

本文对高温条件下经历不同受热时间后的 MX80 钠基膨润土粉末进行了比重、液塑限、自由膨胀率等基本物性试验,探讨高温状态下受热时间对膨润土基本物性指标的影响规律,通过热重分析、X 射线衍射和电镜扫描试验,从微观角度揭示上述物理性质变化的温度效应机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用膨润土购自无锡鼎隆矿业有限公司,为高纯度的怀俄明州 MX80 钠基膨润土,灰白色,初始含水率为 10% 左右,常温下试样的基本物理性质指标见表 1。采用 X 射线荧光光谱分析(XRF)得出试验膨润土的主要化学成分及含量,详见表 2。

表 1 室温下膨润土基本物理性质指标

Table 1 Basic physical properties of bentonite at room temperature

比重 G_s	含水率 $\omega/\%$	液限 $\omega_L/\%$	塑限 $\omega_P/\%$	塑性指数 $I_P/\%$	比表面积 SSA/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	蒙脱石含量/ $\%$
2.78	10	323.2	32.7	290.5	576.8	87

表2 膨润土的主要化学成分

Table 2 Major chemical components of bentonite

单位: %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	K ₂ O	TiO ₂	其他
62.52	20.32	6.11	2.70	2.42	1.64	0.76	0.65	0.21	2.67

1.2 样品制备

(1)将膨润土粉末放入不锈钢容器中,按不同时长(详见表3)置于高温烘箱中加热,温度设置为200℃。不同国家核废料处置库的最高设计温度不同,从90℃至200℃不等^[5]。本研究参考德国处置库的最高设计温度200℃(考虑极端情况)。

(2)达到预定的受热时长后,将样品从烘箱中取出,快速盖上不锈钢容器盖子,防止干燥膨润土粉末吸收空气中水分;待冷却至室温,将样品装入乐扣盒中密封备用。

表3 不同试验样品的受热时间

Table 3 Heating times of samples in different tests

试验名称	样品受热时间/d
比重试验	0、15、30、60、90、120
液塑限试验	0、15、30、60、90
自由膨胀率试验	1、8、15、30、60、90
热重分析	0、15、30
电镜扫描	0、15、120
X射线衍射	0、15、30、60、90、120

1.3 试验方案

(1)基本物性试验

根据《土工试验规程》^[15],对上述制备样品分别进行比重、液塑限、自由膨胀率试验,每个试验均采用多次平行测试取平均值。其中,比重试验采用比重瓶法,并选用中性液体煤油测量;液塑限试验中,2 mm深度处对应的含水率为塑限,17 mm深度处对应的含水率为液限。

(2)微观机理试验

热重分析(TGA):为探讨受热时长对膨润土内结合水及晶层间水的影响,采用耐驰STA449F5热同步分析仪测试受热前后试验样品的微观水变化情况。试验运行参数如下:试验气氛为氩气,升温速率为10.0 K/min,升温范围为30℃至400℃。

X射线衍射(XRD):为探讨受热时间对膨润土矿物成分的影响,采用荷兰PANalytical公司生产的X射线粉末衍射仪(X-Pert PRO)分析不同受热时间后试验样品的矿物成分变化情况。试验条件如下:

射线管电压40 kV,射线管电流40 mA,铜靶(Cu),CuK α 辐射,初始角度5°,终止角度70°,扫描速度为8°/min,测试温度25℃。

电镜扫描(SEM):为揭示受热时间对膨润土微观形貌的影响,采用日立S-4800场发射扫描电镜对不同受热时间后试验样品的微观形貌进行分析,试验条件如下:普通模式下分辨率为1.4 nm,放大倍数为20倍~800 k倍。

2 物性试验结果及分析

2.1 比重试验

MX80膨润土粉末在200℃高温状态下分别受热0、15、30、60、90、120 d后的比重值变化如图1所示。

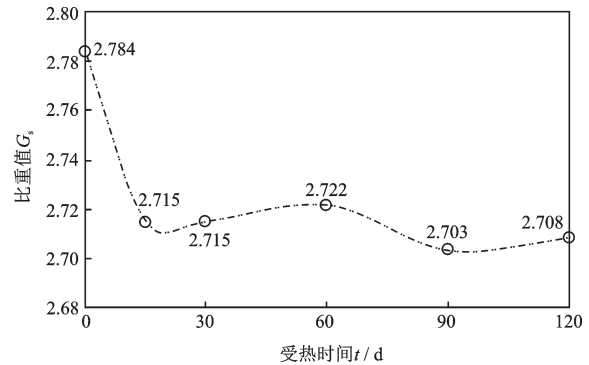


图1 膨润土比重值随着受热时间的变化

Fig.1 Variation of specific gravity with heating time

由图1可知,随着受热时间的增加,比重值由初始的2.784急剧降至15 d时的2.715(降幅为2.5%),然后几乎不变,在90 d时数值又有所下降(降幅为0.7%),之后又几乎不变。Kale等^[5]将印度膨润土置于200℃高温条件下受热28 d,比重从最初的2.788降至2.768,与本文测试结果基本吻合。

上述变化规律可从黏土结合水方面进行解释:由土质学理论^[16]可知,黏土中含有强结合水、弱结合水、自由水3种不同类型的水分。A.H.库里契茨基^[17]认为黏土矿物的强结合水实质属于矿物表面亲水化合物的结晶水,属固相范围;弱结合水按其本质属于黏土胶粒扩散层的水;而自由水属于液态水的范畴,三者的结合力和密度大小依次为:强结合水($\rho=1.2\sim 2.4\text{ g/cm}^3$)>弱结合水($\rho=1.0\sim 1.7\text{ g/cm}^3$)>自由水($\rho=1.0\text{ g/cm}^3$)。样品制备过程中,由于高温作用的影响,受热后的膨润土粉末吸附的

自由水、弱结合水和强结合水依次蒸发散失,比重试验过程中采用了中性液体(煤油, $\rho=0.8\text{ g/cm}^3$),因此,相对于未受热的膨润土粉末来说,受热后的膨润土颗粒密度会降低(尤其是强结合水的脱附现象),导致膨润土颗粒比重在受热初期阶段(15 d)急剧下降。另一方面,上述3种类型水分的脱附失去与受热温度大小(本试验中 $T=200\text{ }^\circ\text{C}$)存在密切关系,而受热时间对其影响不大,因此,受热15 d以后的膨润土比重基本保持不变。为了验证上述推断,本文采用热重分析试验测试上述部分试样的含水量变化,具体情况将在下文的微观机理部分进行阐述。

2.2 液塑限试验

MX80 膨润土粉末在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下分别受热 0、15、30、60、90 d 后的液限、塑限及塑性指数变化如图 2 所示。

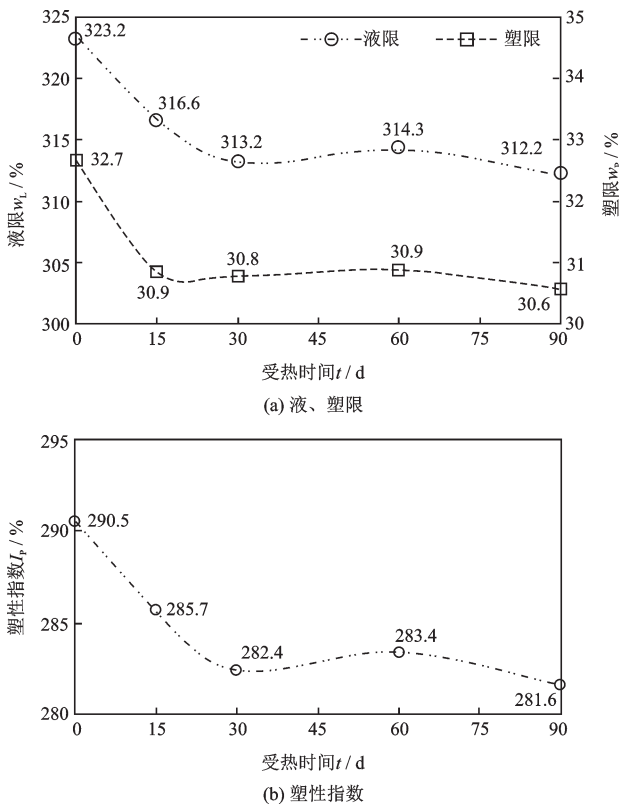


图 2 液塑限、塑性指数随着受热时间的变化

Fig.2 Variation of liquid and plastic limit and plastic index with heating time

由图 2(a)可知,受热前 30 d,液限由未受热时的 323.2% 迅速下降至 313.2%(降幅为 3.1%),之后随着受热时间的增加,液限值几乎不变;受热 15 d

时,塑限由未受热时的 32.7% 降至 30.9%(降幅为 5.5%),之后随着受热时间的增加,塑限值变化很小,几乎可以忽略。由图 2(b)可知,受热前 30 d,塑性指数由未受热时的 290.5% 迅速降至 282.4%(降幅为 2.8%),之后几乎不变。Kale 等^[5]发现膨润土受热 28 天后液限、塑限、塑性指数均会降低,与本文发现规律基本一致。

由土力学理论可知,黏土的液塑限是土中水结合形态和分布的宏观反映,与土中黏土矿物成分关系密切^[18]。因此,针对上述变化规律,笔者做出以下推断:如前所述,由于高温作用的影响,受热后的膨润土粉末吸附的自由水、弱结合水和强结合水依次蒸发散失;在液塑限试验过程中,尽管膨润土颗粒由于吸附作用再次吸附周围水分子从而形成强、弱结合水层和自由水,但是相对于未受热的膨润土粉末来说,这部分结合水是减少的,即所谓的高温条件引起的“吸附作用不可逆”,主要原因可能是由于高温状态下膨润土中的矿物成分发生了改变。因此,笔者采用 XRD 测试上述试样的矿物成分,具体情况将在微观机理部分进行阐述。

2.3 自由膨胀率试验

MX80 膨润土粉末在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下分别受热 1、8、15、30、60、90 d 后的自由膨胀率值变化如图 3 所示。

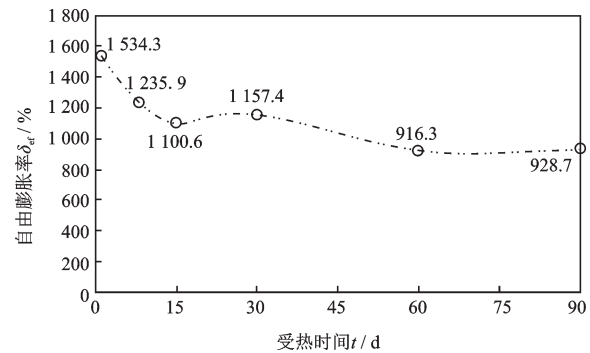


图 3 自由膨胀率随着受热时间的变化

Fig.3 Variation of free swelling ratio with heating time

由图 3 可知,前 15 d 内,受热时间越长,自由膨胀率由 1d 时的 1 534.3% 降至 15 d 时的 1 100.6%(降幅为 28.3%)。受热 15 d 后,自由膨胀率开始几乎不变,随后缓慢减小,最后达到稳定值 928.7% 左右(总降幅为 39.5%)。谈云志等^[14]发现受热 15 d 后,国内钠基膨润土的自由膨胀率由初始值 320%

迅速跌落到平均值 95% 左右,然后维持不变,与本文结果基本一致。J. W. Choi 等^[19]发现韩国膨润土的自由膨胀率随温度的升高而减小,认为膨胀性能的减小是由于层间电荷的减少和蒙脱石 001 特征峰的结构变化导致。自由膨胀率是表征膨胀性能的指标,由于膨润土中含有大量蒙脱石,蒙脱石含量直接决定了膨胀性能的大小。结合前人文献,笔者推测 MX80 膨润土的膨胀性能减弱可能由于其中蒙脱石矿物成分受热发生了变化。为了验证上述变化是否发生,笔者采用 XRD 进行上述试样的矿物成分测定,具体情况将在微观机理分析部分进行阐述。

3 微观机理分析

3.1 热重分析

工程实践中,一般将 200 °C 作为核废料处置库设计的极限温度^[1,5,7],上述物性试验样品也是在此高温状态下进行了不同受热时间的预处理。研究表明,随着加热温度的不断升高,黏土中强、弱结合水和自由水在不同的温度区间依次脱附散失:谢刚等^[20]利用 DTG 曲线测出钠蒙脱石自由水的温度界限是 75±5 °C,弱结合水的温度界限是 140±5 °C,强结合水的温度界限是 210±5 °C。为了更全面的测试出强、弱结合水的脱附现象,本文将热重分析试验的升温区间设置在 30~400 °C。

未受热、受热 15 d 和 30 d 的膨润土粉末热重分析曲线如图 4 所示。为了便于分析,将文献[20]确定的结合水脱附温度区间上限作为温度分界线,即分别以 80、145 °C 和 215 °C 作为自由水、弱结合水和强结合水的分界温度,各个阶段的脱附水含量也相应地标记在图中。

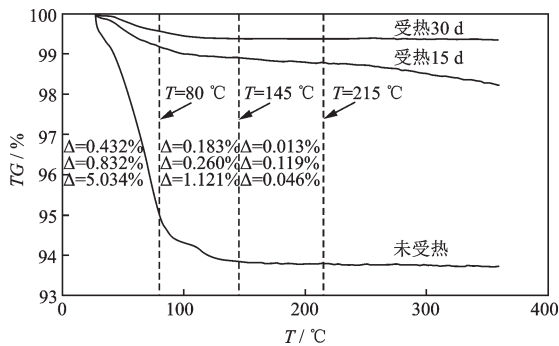


图 4 受热前后热重曲线的变化

Fig.4 Changes of TG curves before and after heating

由图 4 可知:30~80 °C 时,脱附失去自由水,由于未受热膨润土含有相对较高的含水率,受热前后失重量变化尤为明显(5.034%→0.832%→0.432%);80~145 °C 时,脱附失去弱结合水,受热前后热失重量变化比较明显(1.121%→0.260%→0.183%);145~215 °C 时,脱附失去强结合水,由于其含量较少,故受热前后热失重量相差不大;值得注意的是,受热 15 天的样品强结合水含量有所增加,这可能是由于试验误差所致。从整体趋势上来看,受热前后膨润土中吸附的强、弱结合水明显减少,其降幅分别约为 71.7% 和 83.7%,说明经过 200 °C 高温的长期作用后,膨润土中强弱结合水含量均出现大幅减少,验证了上文推断“受热后膨润土比重下降的主要原因在于高温状态下土颗粒脱附失去了大部分强弱结合水”。另外一些学者也做出了类似的结论:袁建滨^[21]发现粘土塑限含水量通常对应于强结合水时的土体含水量,粘土液限含水量通常对应于弱结合水时的含水量,从而推出强弱结合水的脱去是导致液塑限降低的原因。谈云志等^[14]发现膨润土经过 105 °C 温度的长期作用后,主要改变了蒙脱石层间或表面结合水和层间的部分离子水化水,与上述结论基本吻合。

3.2 X 射线衍射

图 5 为 MX80 膨润土粉末在 200 °C 温度下分别受热 0、15、30、60、90、120 d 后的 X 射线衍射图谱。

由图 5 可看出,未受热的膨润土粉末中蒙脱石(Beidellite-12A— $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

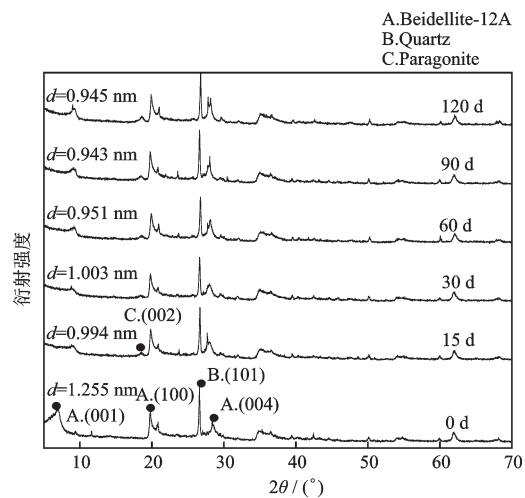


图 5 X 射线衍射图谱随着受热时间的变化

Fig.5 Variation of XRD spectra with heating time

有三个明显的特征峰,其中最强峰(001)在受热 15 d 后明显减弱,晶面层间距从最初的 1.255 nm 降到了 0.994 nm,受热 90 d 时晶层间距降至 0.943 nm,受热 120 d 为 0.945 nm。晶层间距减小,可能是受热后晶层间失水导致,略高于 100 °C 时,大部分层间表面弱结合水先脱去,然后脱去层间阳离子水化水(强结合水)^[19],上文的热重分析结果也证实了这一变化过程。

杨仲田等^[13]发现在热老化作用下,蒙脱石会逐渐转化为更加稳定的硅酸盐伊利石,并且随着受热时间的延长,蒙脱石衍射峰逐渐消失,伊利石吸收峰愈发明显,本文也发现类似规律。对比分析 X 衍射图谱可知,受热 15 d 后,蒙脱石的特征峰(004)向小衍射角偏移,并且出现更稳定的硅酸盐钠云母(Paragonite-1M—NaAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂)的特征峰(002);结合上述蒙脱石最强峰(001)减弱的现象,可推断出膨润土受热 15 d 后,作为主要矿物成分的蒙脱石可能部分转变为钠云母。由于蒙脱石吸水膨胀能力极强,转化为钠云母后膨胀性能下降,从而导致受热后膨润土的自由膨胀率急剧下降,合理解释了上述膨润土的自由膨胀率变化规律。另一方面,膨润土受热后,矿物成分蒙脱石向着钠云母转化,后者的吸附能力明显弱于前者,当土颗粒再次遇水进行水合过程中,吸附的结合水将明显减少,论证了上述高温条件引起的“吸附作用不可逆”的推断,谈云志等^[14]通过试验也得到类似的结论。

3.3 电镜扫描

图 6 为 MX80 膨润土粉末在 200 °C 温度下分别受热 0、15、120 d 后的电镜扫描图片。

由图 6 可以看出,未受热膨润土试样的片层状结构层次分明,边角处有翘曲现象(图 6(a));受热 15 天时试样的片层状结构明显,层层堆叠(图 6(b));受热 120 天后试样的集合体发生收缩,边角模糊(图 6(c))。膨润土中含有大量的蒙脱石、伊利石等强亲水性黏土矿物,具有遇水膨胀、失水收缩等变形特征。在高温受热过程中,由于自由水、弱结合水、强结合水的相继脱附失去,导致晶层间距减小,从而引起片层状矿物间收缩变形,最终促使膨润土内部微结构发生上述变化;谈云志通过试验也发现膨润土受热后矿物薄片棱角模糊的现象^[14];这从微观形貌特征和结构变化方面再次验证了高温状态下强弱结合水的脱附现象。

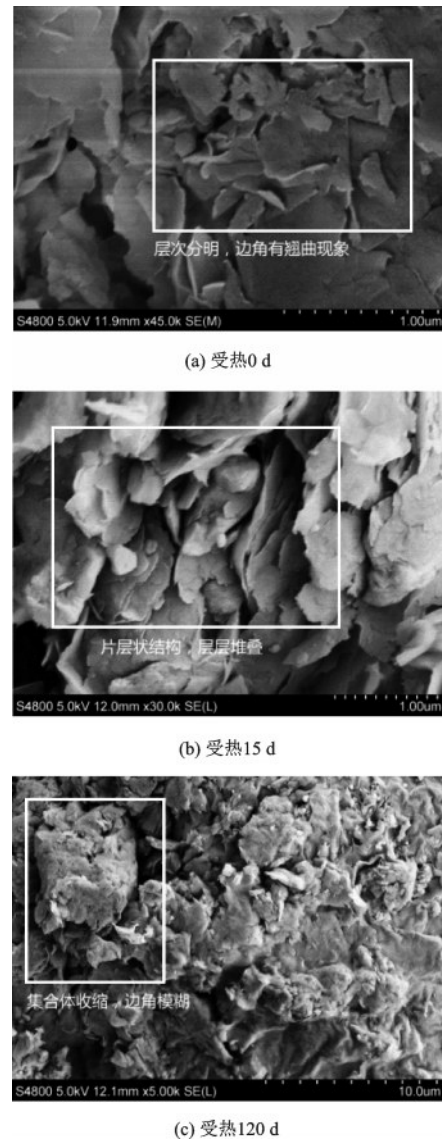


图 6 不同受热时长的膨润土电镜扫描图像
Fig.6 Variation of SEM images with heating time

4 结 论

(1)随着受热时间的增加,膨润土比重由未受热时的初始值 2.784 下降至受热 15 d 时的 2.715,降幅为 2.5%,之后其值变化甚微;产生这一现象的主要原因在于高温状态下膨润土颗粒脱附失去了部分强弱结合水。

(2)随着受热时间的增加,膨润土的液限、塑限、塑性指数均呈现不同程度的下降,受热 30 d 后的降幅分别为 3.1%、5.5%、2.8%,之后其值基本不变;主要原因是由于长期高温状态下膨润土中的部分蒙脱石矿物转化为钠云母,导致了土颗粒水合过程中结合水吸附作用的不可逆性。

(3)随着受热时间的增加,膨润土的自由膨胀率

由1 d时的1 534.3%降至15 d时的1 100.6%,降幅为28.3%,随后缓慢减小,最后达到稳定值928.7%左右,总降幅为39.5%,主要原因在于长期高温作用过程中,膨润土的主要矿物成分蒙脱石向钠云母部分转化,导致吸水性能减弱,引起膨胀性能下降。

(4)高温状态下,膨润土的矿物成分转化、结合水脱附、微观形貌改变是膨润土物性指标发生变化的根本原因,三者之间相互作用和彼此影响。

参考文献:

[1] Ogata N, Kosaki A, Ueda H, et al. Execution techniques for high-level radioactive waste disposal: IV. design and manufacturing procedure of engineered barriers [J]. *Journal of Nuclear Fuel Cycle and Environment*, 1999, 5(2):103-121. (in Japanese)

[2] 陈永贵,贺勇,周星志. 压实膨润土工程屏障对重金属污染物的阻滞[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(10):4038-4043.
Chen Y G, He Y, Zhou X Zh. Retention of heavy metal ion on engineering barriers of compacted bentonite [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012, 43(10):4038-4043. (in Chinese)

[3] 徐云山,孙德安,曾召田,等. 膨润土热传导性能的温度效应[J]. *岩土力学*, 2020, 41(1):39-45,56.
Xu Y Sh, Sun D A, Zeng Zh T, et al. Temperature effect on thermal conductivity of bentonites[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2020, 41(1): 39-45,56. (in Chinese)

[4] 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 Zh Y, Li G D, Li Sh Sh. Coupled calculation of dose rate and temperature in the near field of a high-level radioactive waste disposal repository [J]. *Radiation Protection*, 2000, 20(3): 153-158. (in Chinese)

[5] Kale R C, Ravi K. Influence of thermal loading on index and physicochemical properties of Barmer bentonite [J]. *Applied Clay Science*, 2018, 165(12):22-39.

[6] Delage P, Cui Y J, Tang A M. Clays in radioactive waste disposal[J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2010, 2(2):111-123.

[7] Cuadros J, Linares J. Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(3):439-453.

[8] 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.

[9] Abu-zreig M M, Alakhras N M, Attom M F. Influence of heat treatment on the behavior of clayey soils[J]. *Ap-*

plied Clay Science, 2002, 20(3):129-135.

[10] Tan O, Yilmaz L, Zaimoglu A S. Variation of some engineering properties of clays with heat treatment [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(7/8):1176-1179.

[11] Estabragh A R, Khosravi F, Javadi A A. Effect of thermal history on the properties of bentonite [J]. *Environmental Earth Science*, 2016, 75(8): 648-657.

[12] Kale R C, Ravi K. Influence of thermal history on swell pressures of compacted bentonite [J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2019, 123(3):199-205.

[13] 杨仲田,梁栋,刘伟. 高庙子天然钙基膨润土和改性钠基膨润土的热和辐射稳定性[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(4):112-113,132.
Yang Zh T, Liang D, Liu W. Stability of GMZ natural Ca-bentonite and modified Na-bentonite under thermal and electron irradiation aging[J]. *New Chemical Materials*, 2013, 41(4):112-113,132. (in Chinese)

[14] 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 Y Zh, Li H, Wang P R, et al. Hydro-mechanical performances of bentonite respond to heat-treated history [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2019, 40(2): 489-496. (in Chinese)

[15] 土工试验规程:SL 237—1999[S]. 北京:中国水利水电出版社,1999.
Specification of soil test: SL 237—1999[S]. Beijing: China Water and Power Press, 1999. (in Chinese)

[16] Mitchell J K, Soga K. *Fundamentals of soil behavior* [M]. 3rd ed. New York: John Wiley, 2005.

[17] A. И. 库里契茨基著. 土中结合水译文集[M]. 李生林,薄遵昭,秦素娟,等译. 北京:地质出版社,1982.

[18] 李广信. 高等土力学[M]. 第2版. 北京:清华大学出版社,2016.
Li G X. *Advanced soil mechanics* [M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2016. (in Chinese)

[19] Choi J W, Whang J H, Chun K S. Thermal effects on the physicochemical properties of domestic bentonite as a buffer material of spent fuel repository [J]. *Journal of the Korean Nuclear Society*, 1991, 23(4): 456-464.

[20] 谢刚,邓明毅,张龙. 黏土结合水的热分析定量研究方法[J]. *钻井液与完井液*, 2013, 30(6):1-4,91.
Xie G, Deng M Y, Zhang L. A Study on the influence of electrolytes on clay bound water[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2013, 30(6):1-4,91. (in Chinese)

[21] 袁建滨. 粘土中结合水特性及其测试方法研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
Yuan J B. Study on the properties of bound water in clay and test method [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (in Chinese)

(本文责编:苏泽云)