DOI:10.3880/j.issn.1006-7647.2019.05.003

改性黄河砒砂岩筑坝材料性能试验

李长明[1],姚文艺[2],王立久[3],申震洲[2],刘慧[2],冷元宝[2]

(1. 华北水利水电大学土木与交通学院,河南 郑州 450045; 2. 黄河水利科学研究院,河南 郑州 450003;
3. 大连理工大学海岸和近海工程国家重点实验室,辽宁 大连 116024)

摘要:为改变砒砂岩遇水溃散的特性,满足砒砂岩区淤地坝建设对建筑材料的需求,研究了砒砂岩改性技术。通过试样固结体积观测、抗剪强度测试、X 射线衍射(XRD)、热重(TG-DTG)分析和扫描电子显微镜(SEM)分析,探讨了不同浓度改性剂对砒砂岩固结体积、抗剪强度、矿物组成和微观结构形貌的影响。试验结果表明,改性后砒砂岩的膨胀性得到显著抑制,材料体积稳定性及抗剪强度得到提高,试样的体积减小率及抗剪强度最大值分别为 50% 和 138 kPa;改性后试样中蒙脱石晶层间距和试样质量损失明显减小,试样的水化膨胀特性得到有效控制;改性后试样的孔隙结构得到改善,裂隙数量及尺寸显著减小,试样更加均匀密实。

关键词:砒砂岩;膨胀抑制;改性机理;筑坝材料;固化

中图分类号:TV882.1;TV41 **文献标志码**:A **文章编号**:1006-7647(2019)05-0016-05

Research on properties of modified Yellow River Pisha sandstone dam construction materials //LI Changming[1], YAO Wenyi[2], WANG Lijiu[3], SHEN Zhenzhou[2], LIU Hui[2], LENG Yuanbao[2] (1. *School of Civil Engineering and Transportation*, *North China University of Water Resources and Electric Power*, *Zhengzhou* 450045, *China*; 2. *Yellow River Institute of Hydraulic Research*, *Zhengzhou* 450003, *China*; 3. *State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering*, *Dalian University of Technology*, *Dalian* 116024, *China*)

Abstract: To change the collapsing property of Pisha sandstone in water and to meet the needs for construction materials of check dams, Pisha sandstone property modification technologies were investigated. The effects of modifier with different concentrations on the swelling volume, shear strength, mineral composition and microstructure were studied by using consolidation volume and mechanical tests, XRD, TG-DTG and SEM. It shows that after property modification, the swelling of Pisha sandstone was evidently controlled and both the volume stability and the shear strength were improved. The maximum value of the volume reduction and the shear strength can be 50% and 138 kPa respectively. After modification, the spacing of the crystal layers of montmorillonite and the mass loss of the test specimen showed a significant decrease, and the hydration swelling inhibition was controlled effectively. In addition, the fracture and pore structure of the modified specimen was significantly reduced with much less cracks and smaller scales, which was more homogeneous.

Key words: Pisha sandstone; swelling inhibition; modification mechanism; damming materials; consolidation

水土流失、黄河淤积,是我国黄河中下游地区近百年来一直面临的严峻问题,究其原因在于黄土高原地区生态退化,土壤侵蚀严重。黄土高原的生态退化和水土流失,又以面积约为 1.67 万 km^2 的砒砂岩区最为剧烈。砒砂岩是一种由砂岩、砂页岩和泥质砂岩构成的岩石互层[1],由石英、长石、碳酸盐等原生矿物和蒙脱石、高岭石、伊利石等次生黏土类矿物组成,从颜色上又分为白色、灰白色、灰黄色及紫红色砒砂岩等[2]。砒砂岩属孔隙式胶结,干燥时坚硬,但遇水即溃散成沙[3-4],因此,砒砂岩是黄河粗泥沙的主要来源。砒砂岩区的水土流失及生态退化问题给当地的经济发展造成了严重的影响。为治理砒砂岩区的水土流失及生态退化问题,不少学者研究了沙棘柔性坝、工程淤地坝等措施对砒砂岩区水土流失的治理效果[5-6],已有研究结论表明,沙棘柔性坝和工程淤地坝可以有效地治理砒砂岩区的水土流失,其中尤以工程淤地坝拦沙蓄水治理效率最高[7-9]。然而,当地筑坝材料匮乏,交通不便,外部输入筑坝材料造价高昂,现有使用砒砂岩直接碾筑的淤地坝因未解决砒砂岩的遇水膨胀溃散问题,在洪

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC0504503);国家自然科学基金(51708216);河南省高等学校重点科研项目(18A570001).
作者简介:李长明(1985—),男,讲师,博士,主要从事水工结构材料研究。E-mail: lichangming@ncwu.edu.cn

水中损毁严重[10]。因此,探明砒砂岩的水蚀溃散机理,改变其遇水溃散的特性,解决难以直接用砒砂岩筑坝的问题,将改性砒砂岩材料应用到当地的淤地坝工程中去,具有十分重要的意义。砒砂岩的组成主要分为 3 类:构成砒砂岩骨架的石英、长石和碳酸盐等结晶较好的粗大颗粒物;蒙脱石、高岭石、伊利石、云母等风化黏土物质组成的填充在颗粒物间的填充物;以及颗粒物之间和颗粒物与填充物接触界面的胶结物(主要是游离氧化物,如氧化铁等)。砒砂岩颗粒物间填充的黏土矿物—蒙脱石具有遇水强烈膨胀的性质,砒砂岩溃散主要因其岩体难以承受内部的膨胀作用[11]。

本文对砒砂岩的溃散抑制改性机理及改性材料的性能进行研究。通过固化改性试验,研究改性剂的种类、浓度对砒砂岩膨胀的抑制效果,以期明晰砒砂岩改性机理,研制砒砂岩改性筑坝材料,为砒砂岩的开发利用及砒砂岩区水土流失治理提供技术支撑。

1 试验材料及方法

1.1 材料

砒砂岩原料取自内蒙古准格尔旗暖水乡,改性试剂为天津市科密欧化学试剂有限公司生产的分析纯试剂。砒砂岩原岩水中溃散形态见图 1,将砒砂岩原岩烘干碾碎后进行颗粒粒径、体积观测及氧化物组成分析,砒砂岩粉体颗粒粒径分布见图 2。通过 X 射线荧光发射谱分析仪(XRF)测出了砒砂岩的各氧化物 SiO_2、Al_2O_3、CaO、Na_2O、K_2O、MgO、Fe_2O_3、其他的质量分数分别为 65.64%、14.35%、8.02%、1.07%、1.81%、3.95%、4.03%、1.13%。

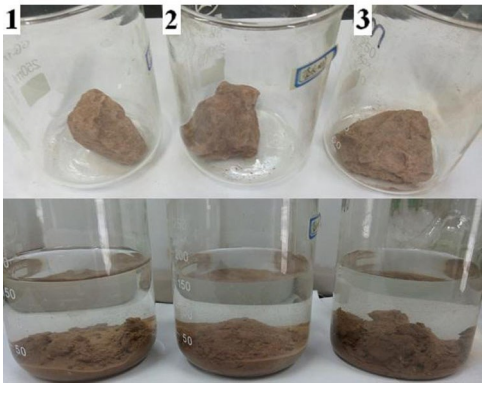


图 1 砒砂岩水中崩解形态

1.2 试验设计

为考察同种盐类,不同类型离子改性剂对砒砂岩膨胀的抑制效果,选用 10 种氯盐改性剂:KCl、NaCl、NH_4Cl、LiCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$、$CuCl_2$、$BaCl_2$、$AlCl_3$、$FeCl_3$,每种改性剂溶液有 4 种浓度:0.005 mol/L、0.01 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L。

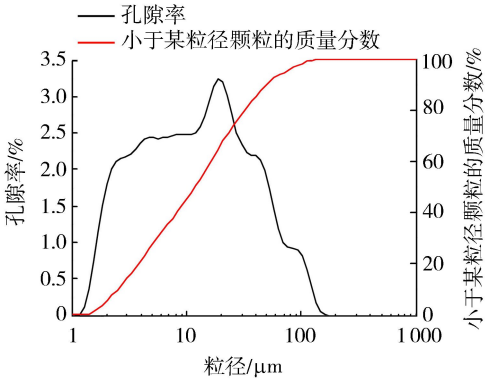


图 2 砒砂岩颗粒粒径分布

使用梅特勒-托利多公司生产的型号为 ME204 的分析天平(精度为 0.1 mg)称量 2.0 g 样品,将称好的样品加入到盛有改性剂溶液的具塞量筒中静置(图 3),待试样体积稳定后读取试样的体积。采用梅特勒-托利多公司生产的 TGA/DSC1 型差热分析仪(温度范围为 50 ~ 1 000℃,加热速率为10℃/min)对样品的热分解性能进行分析;使用 D500 型 X 射线衍射仪(XRD)(Cu 靶,扫描范围为 10° ~ 70°,扫描速度为 2°/min)分析试样的矿物成分;使用 JEOL JSM-6460LV 型扫描电子显微镜(SEM)观测试样微观结构;使用 ZJ 型应变控制式直剪仪测试试样的力学性能。

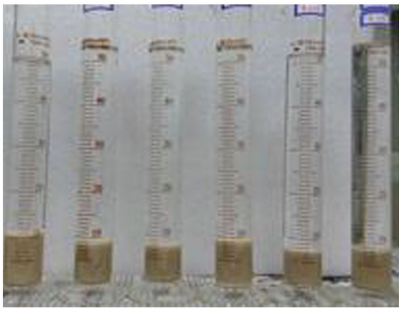


图 3 改性试验试样

2 试验结果分析

2.1 试样固结体积

对砒砂岩进行改性,关键在控制其遇水膨胀的特性,这是防治砒砂岩遇水溃散的关键,试样固结体积是考察不同改性剂对砒砂岩膨胀抑制效果的关键参数,若砒砂岩遇水膨胀性得到控制,则砒砂岩淤地坝的遇水损坏情况将得到大大的改观。

相同改性剂条件下的改性样品的体积减小率(改性试样体积减小量与原样体积之比)与改性剂浓度关系如图 4 所示。试样体积减小率随改性剂浓度增大而先增长后减小。对一价改性剂(KCl、NaCl、NH_4Cl 和 LiCl),改性后试样的体积减小率随改性剂浓度在 5% ~35% 之间变化,改性剂浓度为

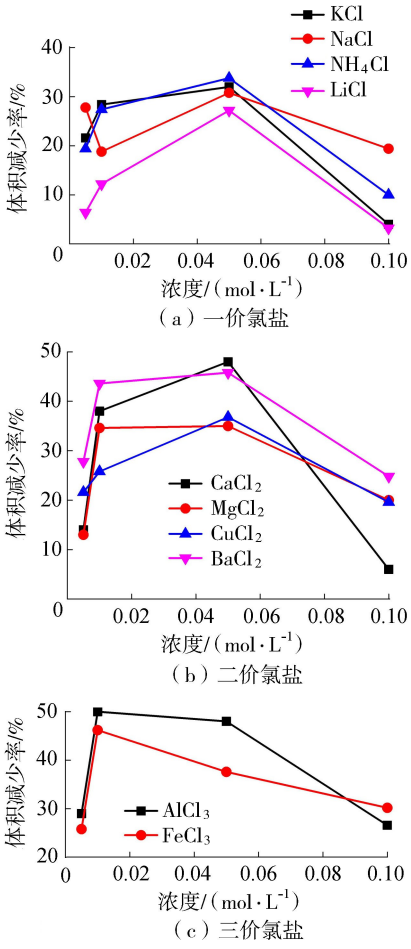


图 4　不同改性剂改性效果

0.05 mol/L 时试样的体积减小率达到最大。对 $CaCl_2$、$MgCl_2$、$CuCl_2$ 和 $BaCl_2$ 4 种二价改性剂，试样体积减小率在 5% ~48% 之间变化，除 $MgCl_2$ 改性剂外，其余试样体积减小率均在 0.05 mol/L 浓度时取得最大值。对三价改性剂 $AlCl_3$ 和 $FeCl_3$，试样体积减小率在 25% ~50% 之间变化，在 0.01 mol/L 浓度时体积减小率取得最大值，三价改性剂对试样的胶凝固结效果最佳。

改性剂中阳离子的水合半径及表面电荷密度（离子携带电量与离子表面积的比值）对试样的固结效果影响显著。由阳离子水合半径与试样体积减小率的关系（图 5）可见，改性后试样的体积减小率大致呈现随阳离子水合半径增大而增大的趋势。这是因为阳离子的水化能力及离子外层包裹的水化膜厚度与离子的晶体半径关系密切。对同价离子，离子的半径越小，其表面的电荷分布越密集，与水的作用就越强，在离子周围形成的水化膜越厚，固结效果越差，故试样体积减小率随离子水合半径增大而增大[12-17]。此外，试样的水化膨胀还受离子表面电荷密度的影响[18-19]。

2.2　试样抗剪强度

选取砒砂岩原样及经过浓度为 0.05 mol/L 的

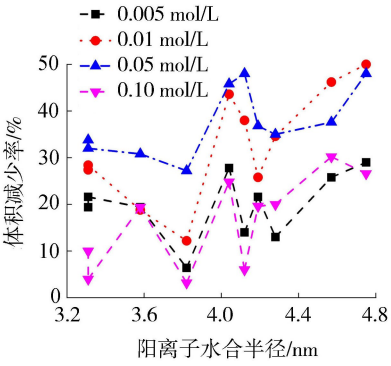


图 5　不同浓度下试样体积减小率与阳离子水合半径关系

NaCl、$CaCl_2$ 和 $FeCl_3$ 改性的试样，按照 SL 237—1999《土工试验规程》测试其抗剪强度，结果见图 6。由图 6 可知，试样体积减小率和抗剪强度均与改性剂中阳离子表面电荷密度有很好的相关性，随着改性剂中阳离子表面电荷密度从 0 增加到 0.18 C/m^2，试样的体积减小率从 0 增长到了 50%，抗剪强度从 48 kPa 提高到了 138 kPa。由此可见，固化改性后，砒砂岩的遇水膨胀性得到抑制的同时，材料的抗剪强度也得到了显著的提高，达到了抑胀固化的效果。

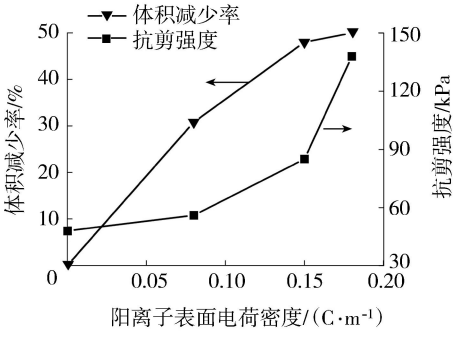
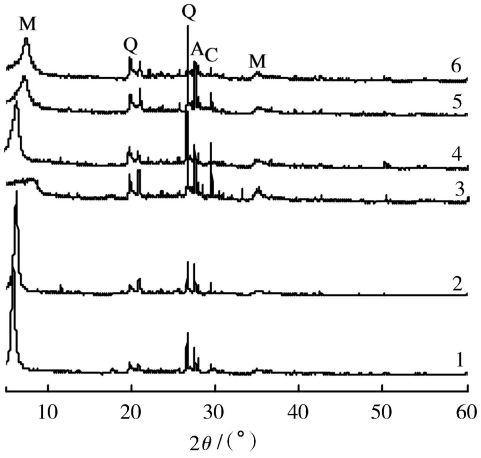


图 6　试样体积减小率和抗剪强度与表面电荷密度的关系

2.3　XRD 分析

砒砂岩的水化膨胀与其内部膨胀性黏土矿物蒙脱石的晶层间距关系紧密。将改性试样烘干研磨成粉后进行 XRD 测试，观测改性后砒砂岩中各矿物成分及砒砂岩中膨胀性黏土矿物结构的变化情况，结果见图 7。砒砂岩的主要矿物成分为石英（SiO_2，PDF#01-065-0466）、长石（$NaAlSi_3O_8$，PDF# 01-009-0466）、碳酸盐（$CaCO_3$，PDF# 01-047-1743）及蒙脱石（$Ca_{0.2}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$，PDF#01-013-0135），不难看出，改性前后砒砂岩的矿物成分并无明显变化，但矿物的衍射峰强度发生了变化，其中膨胀性黏土矿物蒙脱石的衍射峰强度及位置均发生了明显变化。改性后，砒砂岩中蒙脱石在晶层间距 $d = 1.53$ nm（$2\theta = 6°$）附近的主衍射峰向高角度（$2\theta = 7° \sim 9°$）偏移，衍射峰强度降低且变得平缓，

d 减小到1.07～1.50 nm。可见,改性后砒砂岩中膨胀性黏土矿物蒙脱石的结构发生了显著改变,晶层间距明显减小,晶层间距的减小可以有效地抑制蒙脱石的水化膨胀,试样的固结体积明显减小,这与2.1 节试样固结体积的变化结果相一致。



1—砒砂岩原样;2—NaCl 改性试样;3—KCl 改性试样;4—$MgCl_2$ 改性试样;5—$CaCl_2$ 改性试样;6—$FeCl_3$ 改性试样

图 7　不同改性剂改性试样 XRD 图

2.4　热重(TG-DTG)分析

对改性试样的热分解特性进行分析,研究改性试样在不同温度下的热分解特性。图 8 是砒砂岩原样和经 KCl、NaCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$、$AlCl_3$ 改性后试样的 TG 和 DTG 曲线。从试样的 TG 图看(图 8(a)),试样在 50～200℃间有一个陡峭的失重台阶,在 600～800℃间有一个平缓的失重台阶。50～200℃的质量

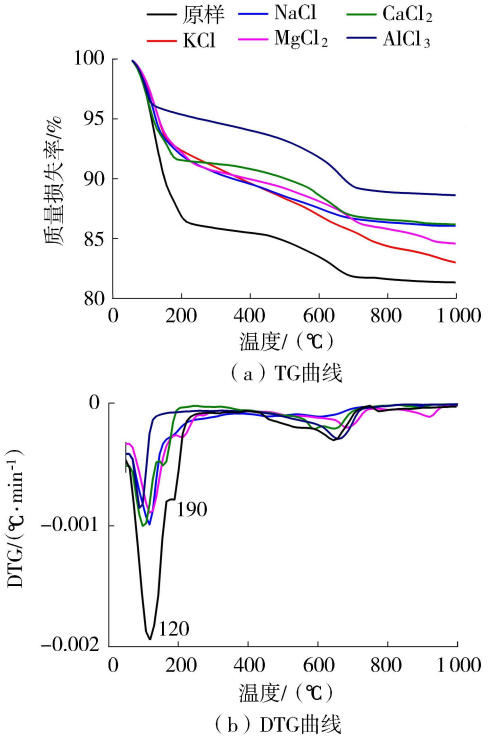


图 8　试样 TG 和 DTG 曲线

损失为自由水和弱结合水的脱去所引起,砒砂岩原样在 50～200℃间的质量损失率为 13.3%,KCl、NaCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$、$AlCl_3$ 改性试样在 50～200℃间的质量损失率分别为 7.7%、8.2%、8.0%、8.5%、4.7%,改性试样中的自由水和弱结合水的量在改性后有显著的下降。DTG 结果与 TG 结果一致,砒砂岩原样在 120℃附近有一个大的尖锐的脱水吸热峰,在 645℃附近有一个脱羟基的吸热峰,改性后,试样 120℃附近的脱水吸热峰强度变小且向低温度方向偏移至 95～118℃间,说明改性后试样中的自由水和弱结合水量大幅减少。总之,改性后试样中的自由水和弱结合水的量大大减少,说明改性试样的水化膨胀能力得到了显著的抑制,发生了明显的固结作用,这与试样体积及抗剪强度结果相一致。

2.5　SEM 分析

图 9 为砒砂岩原样及改性试样的 SEM 图。由图 9(a)可以看出,未改性的砒砂岩原样的 SEM 图呈现出结构疏散的大块颗粒,颗粒间交错镶嵌在一起,大裂隙夹杂其间,岩体结构疏松,孔隙和裂缝尺寸较大,外部水易侵入引起岩体膨胀溃散。图 9(b)(c)(d)分别为经 KCl、$CaCl_2$ 和 $AlCl_3$ 改性后试样的 SEM 图。图 9(b)表明,经 KCl 改性后,试样的孔隙和裂缝的尺寸明显减小,颗粒间的连接更为紧凑,岩体的结构得到改善;图 9(c)表明,经 $CaCl_2$ 改性后,试样的结构得到进一步的改善,颗粒基本连接成为一个整体;根据图 9(d)可见,经 $AlCl_3$ 改性后试样的 SEM 图呈现为质地均匀密实的块体基质,孔隙和裂缝基本消失。

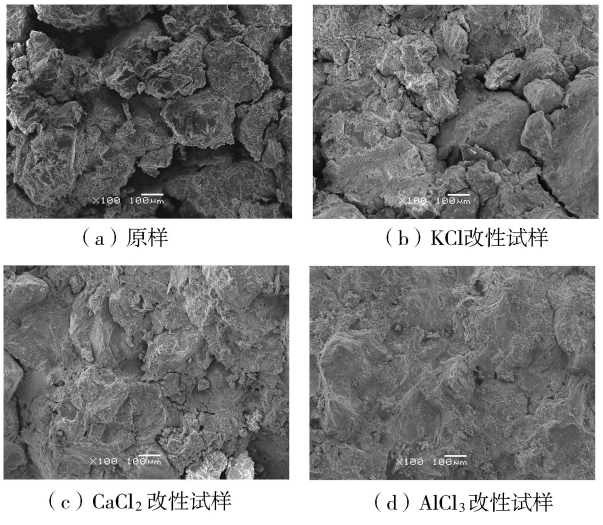


图 9　原样及改性试样 SEM 图

3　结　论

a. 利用固结胶凝改性技术有效抑制砒砂岩的水化膨胀研制淤地坝筑坝材料是可行的。改性后试

样的膨胀性得到了明显抑制，对一价改性剂（KCl、NaCl、NH_4Cl 和 LiCl）、二价改性剂（$CaCl_2$、$MgCl_2$、$CuCl_2$ 和 $BaCl_2$）和三价改性剂改性后试样，其体积减小率随改性剂浓度分别在 5% ~35%、5% ~48% 和 25% ~50% 间变化，一价和二价改性剂浓度为 0.05 mol/L 时体积减小率取得最大值，而三价改性剂浓度在 0.01 mol/L 时体积减小率取得最大值。

b. 试样水化膨胀受改性剂中阳离子化合价、半径及离子表面电荷密度等因素的影响，试样体积减小率随阳离子表面电荷密度的增大而增大，且化合价高、离子半径小的阳离子改性剂对砒砂岩膨胀抑制效果更好。随着改性剂中阳离子表面电荷密度从 0 增加到 0.18 C/m^2，试样的体积减小率从 0 增长到了 50%，抗剪强度从 48 kPa 提高到了 138 kPa.

c. 改性后试样中膨胀性矿物蒙脱石的衍射峰从低角度向高角度偏移，晶层间距 d 从 1.53 nm 减小到 1.07 nm，50 ~ 200℃ 范围的质量损失率从 13.3% 下降到 4.7%，砒砂岩的水化膨胀能力显著下降，试样中自由水和弱结合水的含量明显减少，改性后试样的孔隙和裂缝显著减少，随着改性剂阳离子价态增大而愈加均匀密实。

参考文献：

[1] 毕慈芬，邰源林，王富贵，等. 防止砒砂岩地区土壤侵蚀的水土保持综合技术探讨[J]. 泥沙研究，2003(3)：63-65.（BI Cifen, TAI Yuanlin, WANG Fugui, et al. Probe to integrated soil conservation techniques for soil erosion prevention in soft rock areas[J]. Journal of Sediment Research, 2003(3)：63-65.（in Chinese））

[2] 李长明，张婷婷，王立久. 砒砂岩火山灰活性及碱激发改性[J]. 硅酸盐学报，2015，43(8)：1090-1098.（LI Changming, ZHANG Tingting, WANG Lijiu. Pozzolanic activity of Pisha sandstone and mechanical properties of alkali-activated Pisha sandstone materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(8)：1090-1098.（in Chinese））

[3] 石迎春，叶浩，侯宏冰，等. 内蒙古南部砒砂岩侵蚀内因分析[J]. 地球学报，2004，25(6)：659-664.（SHI Yingchun, YE Hao, HOU Hongbing, et al. The internal cause of the erosion in "Pisha" sandstone area, southern Inner Mongolia[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2004, 25(6)：659-64.（in Chinese））

[4] 杨才千，刘强，瞿冯，等. 砒砂岩风化特性试验研究[J]. 水利水电科技进展，2019，39(5)：10-15.（YANG Caiqian, LIU Qiang, QU Feng, et al. Experimental study on weathering degree of Pisha sandstone[J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2019, 39(5)：10-15.（in Chinese））

[5] 毕慈芬，王富贵，李桂芬，等. 砒砂岩地区沟道植物"柔性坝"拦沙试验[J]. 泥沙研究，2003(2)：14-25.（BI Cifen, WANG Fugui, LI Guifen, et al. Experiment on sediment retention by plant "flexible dam" in gully in soft rock region[J]. Journal of Sediment Research, 2003(2)：14-25.（in Chinese））

[6] 姚文艺，肖培青，王愿昌，等. 砒砂岩区侵蚀治理技术研究进展[J]. 水利水电科技进展，2019，39(5)：1-9.（YAO Wenyi, XIAO Peiqing, WANG Yuanchang, et al. Research progress on soil erosion control technologies in Pisha sandstone areas[J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2019, 39(5)：1-9.（in Chinese））

[7] 刘卉芳，曹文洪，秦伟，等. 淤地坝在流域水土保持措施中的贡献研究[J]. 中国农村水利水电，2011(1)：55-64.（LIU Huifang, CAO Wenhong, QIN Wei, et al. The contribution of silt dam for soil and water conservation measures[J]. China Rural Water Hydropower, 2011(1)：55-64.（in Chinese））

[8] 冉大川，李占斌，罗全华，等. 黄河中游淤地坝工程可持续减沙途径分析[J]. 水土保持研究，2013，20(3)：1-5.（RAN Dachuan, LI Zhanbin, LUO Quanhua, et al. Approaches of sustainable sediment reduction of warping dams in the middle reaches of the Yellow River[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2013, 20(3)：1-5.（in Chinese））

[9] 康玲玲，张胜利，魏义长，等. 黄河中游水利水土保持措施减沙作用研究的回顾与展望[J]. 中国水土保持科学，2010，8(2)：111-116.（KANG Lingling, ZHANG Shengli, WEI Yichang, et al. Review of the effects researches of soil and water conservation on sediment reduction in the middle reaches of the Yellow River[J]. Science of Soil and Water Conservation, 2010, 8(2)：111-116.（in Chinese））

[10] 高照良，杨世伟. 黄土高原地区淤地坝存在问题分析[J]. 水土保持通报，1999，19(6)：16-19.（GAO Zhaoliang, YANG Shiwei. Existing problems of silt arresters on the loess plateau[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 1999, 19(6)：16-19.（in Chinese））

[11] 李长明，王立久，杨大令，等. 黄河砒砂岩中蒙脱石的基本特征[J]. 人民黄河，2016，38(6)：11-14.（LI Changming, WANG Lijiu, YANG Daling, et al. Characters of montmorillonite of Pisha sandstone[J]. Yellow River, 2016, 38(6)：11-14.（in Chinese））

[12] EBERL D D. Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals[J]. Clays and Clay Minerals, 1980, 28(3)：161-172.

[13] LARID D A, SHANG C. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2：1 phyllosilicates[J]. Clays and Clay Minerals, 1997, 45(5)：681-689.

[14] NAKAO H, NAGAOKA T, OGURA K. Ion-exchange ability of polyaniline-polyvinyl alcohol colloids with various anions[J]. Analytical Sciences, 1997, 13(3)：327-331.

（下转第 26 页）