第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

同济大学学报(自然科学版)
JOURNAL OF TONGJI UNIVERSITY(NATURAL SCIENCE)

Vol. 54 No. 1
Jan. 2026

文章编号：0253-374X(2026)01-0076-11　　**DOI**：10. 11908/j. issn. 0253-374x. 24318

膨润土类工程屏障溶质耦合运移理论研究进展

王　琼[1,2]，胡　广[1,2]，苏　薇[1,2]，叶为民[1,2]，陈永贵[1,2]

(1. 同济大学 土木工程学院，上海 200092；2. 同济大学 岩土及地下工程教育部重点实验室，上海 200092)

摘要：详细梳理了等温溶质耦合运移(ICST)理论研究成果，并基于COMSOL数值软件，比较了不同模型的溶质通量模拟结果。研究结果表明：ICST模型主要包括反扩散(CD)模型和盐扩散(SD)模型，两者的通量模拟结果基本一致，但后者在理论上更为准确。对流—扩散(AD)模型高估了溶质运移通量，而考虑限制性扩散后，AD模型(ADC)与ICST模型的模拟结果差异显著缩小。在实际应用中，建议结合现场工况合理使用SD模型和ADC模型。鉴于工程屏障近场环境的复杂性，阐明非等温、非饱和及土体变形作用下溶质耦合运移机制，并构建准确反映模型参数随浓度和温度变化的土体热—水—力—化溶质耦合运移模型，应是今后的研究重点。

关键词：膨润土；工程屏障；半透膜；化学渗透；溶质运移；理论模型

中图分类号：X141　　**文献标志码**：A

Research Progress on Coupled Solute Transport Theory in Bentonite-Based Engineering Barriers

WANG Qiong[1,2], *HU Guang*[1,2], *SU Wei*[1,2], *YE Weimin*[1,2], *CHEN Yonggui*[1,2]

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: This paper provides a detailed review of research on isothermal coupled solute transport (ICST) theory and, and compares solute flux predictions from different theoretical models using COMSOL numerical software. The results show that ICST models include both the counter-diffusion (CD) model and the salt-diffusion (SD) model. Although the flux predictions of the CD and SD models are basically consistent, the SD model is theoretically more accurate. The advection-diffusion (AD) model overestimates solute transport. However, when the restricted diffusion is considered, the flux predictions obtained by the AD model substantially diminish the discrepancies observed with the ICST models. In practical applications, it is recommended to appropriately use the SD model or ADC model considering site-specific conditions. Given the complexity of the near-field environments in engineering barriers, future theoretical research should focus on elucidating coupled solute transport mechanisms under non-isothermal, unsaturated, and soil deformation conditions, and on developing a fully coupled thermo-hydro-mechanical-chemical solute transport model that accurately reflects the effects of concentration and temperature on model parameters.

Keywords: bentonite; engineering barrier; semipermeable membrane; chemico-osmosis; solute transport; theoretical model

高压实膨润土缓冲回填材料、土工合成黏土衬垫(GCL)、压实土—膨润土衬垫(CCL)以及土—膨润土竖向隔离墙(SB vertical cutoff wall，SBCW)等膨润土类工程屏障因其低渗透性、强吸附性和膨胀自愈性，广泛应用于高放废物深地质处置库[1-2]、垃圾填埋场[3-5]、矿山尾矿库[6]及工业污染场地[7]，以控制地下水—土中污染物运移，保障周边环境和生物安全。全面解析与精确模拟污染物的运移过程，是实现屏障阻滞性能评估与参数优化设计的关键前提。

近20年的试验研究表明，在一定的溶液浓度范围内，由于污染物溶质与黏土矿物颗粒表面扩散双

收稿日期：2024-10-14
基金项目：国家自然科学基金(42577180，42002289，42207227)；国家杰出青年科学基金(42125701)；中国博士后科学基金(2022M722428)
第一作者：王　琼，教授，博士生导师，工学博士，主要研究方向为环境工程地质和非饱和土力学。
E-mail：qiong. wang@tongji. edu. cn
通信作者：苏　薇，博士后，工学博士，主要研究方向为环境工程地质和非饱和土力学。
E-mail：90suweiown@tongji. edu. cn

论文拓展介绍

电层的相互排斥作用[8],膨润土类工程屏障具有限制溶质通过孔隙运移的非理想半透膜特性[9-17],简称膜效应。工程屏障服役期间,由于膨润土膜的选择透过性(允许水分子通过,限制溶质分子通过),屏障两侧将产生显著的浓度梯度,从而诱发化学渗透,即液体(溶剂)通过膨润土从低浓度侧(高水活度)向高浓度侧(低水活度)流动[18]。

传统分析方法采用对流—扩散(Advection-Diffusion,AD)理论描述污染物在膨润土类工程屏障中的运移,仅考虑溶质的对流、扩散及吸附,不仅忽略了膨润土膜效应对溶质运移的影响[19-23],且尚未考虑化学渗透诱发渗流过程。为此,Yeung[24-25]、Malusis[23]、Manassero和Dominijanni[26]、Lu等[27]学者建立了等温溶质耦合运移(Isothermal Coupled Solute Transport,ICST)理论,以深入探究膜效应和化学渗透对污染物运移的影响[21-22,26,28-33]。然而,上述ICST理论中耦合通量公式的表达形式和溶质耦合运移控制方程各有不同,这造成了公式的混淆使用,阻碍了理论的实际应用和进一步发展。此外,不同理论模型在溶质运移通量的瞬态和稳态预测方面存在差异,并且缺乏对相关结果的系统性比较和分析。

本文在阐述AD理论、膜效应和溶质耦合运移机制的基础上,从理论背景、理论发展、理论公式对比和适用性分析等方面对ICST理论进行梳理和评述,分析不同耦合运移模型的差异;进一步地,参考文献中报道的试验参数,借助COMSOL Multiphysics数值软件对不同理论模型进行求解,比较不同模型的溶质通量模拟结果。最后,提出试验和理论研究方面的展望,以期为溶质耦合运移相关课题研究和工程实践提供参考与借鉴。

1　理论背景

1.1　溶质对流—扩散(AD)运移理论

对流、水动力弥散和吸附被认为是溶质运移的主要机制[34-37]。水动力弥散包括机械弥散和分子扩散。膨润土类工程屏障渗透系数低($\leqslant 10^{-9}$ m·s^{-1}),渗流速度较小的情况下,水动力弥散过程受分子扩散控制,机械弥散可忽略不计[10]。污染物在膨润土类工程屏障中的运移可简化为一维过程[5],控制方程为

$$R_{\mathrm{d}}\frac{\partial C_j}{\partial t}=D^{*}\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2}-v_{sj}\frac{\partial C_j}{\partial x} \tag{1}$$

式中:R_{d}为阻滞因子;C_j为溶质j浓度,M·L^{-3};t为时间,T;D^{*}为溶质的有效扩散系数,L^2·T^{-1};x为溶质运移距离,L;v_{sj}为渗流速率,L·T^{-1},等于达西速度与孔隙率之比。当v_{sj}较大时,机械弥散作用不可忽略,式(1)应采用水动力弥散系数,具体参考文献[5]。

1.2　黏土膜效应

图1体现了黏土膜效应的产生机理。黏土颗粒表面的双电层整体呈现负电势,阴离子因受到电势作用而被排斥,无法进入该区域。为了维持溶液的电中性,阳离子也无法通过。此外,在压实状态下,大于有效孔径的溶质会被限制在黏土孔隙之外[38]。因此,膨润土具有膜效应的原因主要包括2个方面:①阴离子排斥作用;②几何限制。

膜效率系数(又称化学渗透效率系数,ω)是表征膜效应程度的参数[17]。膨润土类工程屏障的膜效率系数变化范围是$0<\omega<1$。当$\omega=1$时,表示溶质被完全限制在膜外;而$\omega=0$则表示无膜效应,此时所有溶质均可通过[38]。膨润土类工程屏障的膜效应主要受溶液浓度影响。图2展示了钠基膨润土和土—膨润土混合物的ω值随溶液浓度的变化趋势。随着溶液浓度的增加,膨润土颗粒表面的扩散双电层逐渐被压缩,其厚度相应减小[17]。因此,ω值随着源溶液浓度(C_0)的增加而减小。在低浓度范围内($0<C_0\leqslant 50$ mmol·L^{-1}),ω值随着C_0呈现半对数线性减小趋势;当C_0进一步增加,ω与C_0的变化逐渐呈现非线性趋势。此外,ω也与蒙脱石矿物含量、土体孔隙大小(孔隙率、干密度)和化学溶液性质(溶液pH、溶质所带电荷、阳离子半径)等因素相关[14-15]。例如,随着蒙脱石矿物含量增加和孔隙率减小,土体将表现出更理想的膜效应($\omega\to 1$)。

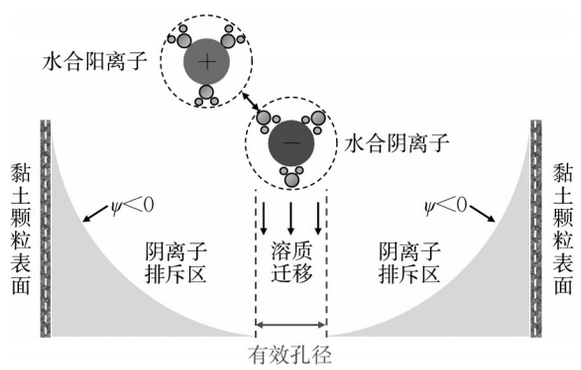

图1　黏土膜效应产生机理

Fig. 1　Mechanisms of clay membrane behavior

1.3　考虑膜效应和化学渗透的溶质耦合运移机制

等温条件下溶质在膨润土类工程屏障中的运移

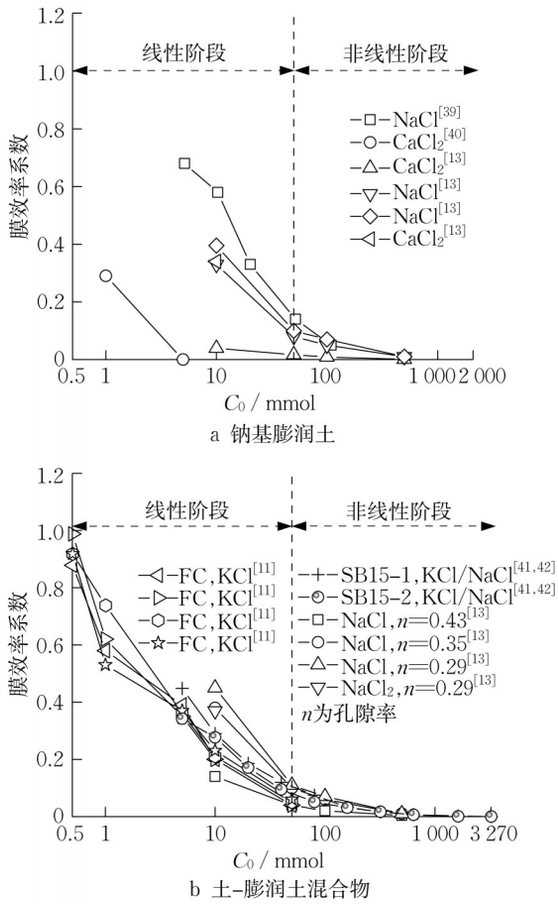

图2 溶液浓度对膜效率系数的影响

Fig. 2 Effects of solution concentration on membrane behavior of bentonite-based barriers

机制如图3所示。由于膨润土的膜效应,液体的流动不仅可以通过水力梯度驱动(水力传导),屏障两侧的浓度梯度也会驱动液体流动,即化学渗透。AD理论(式1)忽略了膨润土膜效应和化学渗透对溶质运移的影响,仅适用于等温条件下溶质运移过程的简化分析。除了对流、扩散和吸附外,膜效应对溶质对流和扩散的限制作用也应予以考虑。此外,还需考虑化学渗透对溶质运移过程的耦合影响。因此,在AD理论的基础上,进一步建立ICST理论,对于准确描述和模拟污染物在膨润土类工程屏障中的运移过程至关重要。

2 等温溶质耦合运移(ICST)理论

2.1 ICST理论发展概述

ICST理论发展如图4所示。20世纪末,为研究电动力学修复技术在污染黏土层中的应用效果,Yeung[24]、Yeung和Mitchell[25]基于非平衡热力学理论,建立等温条件下饱和黏土介质中液体—溶质—

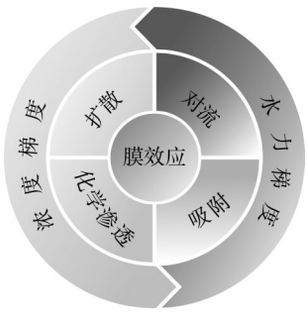

图3 等温条件下溶质耦合运移机制

Fig. 3 Mechanisms of coupled solute transport under isothermal conditions

电流耦合运移模型。当溶液中存在一种阳离子和一种阴离子时,液体通量J_v、电流通量I和溶质扩散通量J_d与不同驱动力(水压力梯度∇P、电势梯度∇E和浓度梯度∇C)满足耦合通量方程:

$$\begin{aligned}
J_v &= L_{11}\nabla(-P)+L_{12}\nabla(-E)+ \\
&\quad L_{13}\frac{RT}{C_c}\nabla(-C_c)+L_{14}\frac{RT}{C_a}\nabla(-C_a) \\
I &= L_{21}\nabla(-P)+L_{22}\nabla(-E)+ \\
&\quad L_{23}\frac{RT}{C_c}\nabla(-C_c)+L_{24}\frac{RT}{C_a}\nabla(-C_a) \\
J_c^d &= L_{31}\nabla(-P)+L_{32}\nabla(-E)+ \\
&\quad L_{33}\frac{RT}{C_c}\nabla(-C_c)+L_{34}\frac{RT}{C_a}\nabla(-C_a) \\
J_a^d &= L_{41}\nabla(-P)+L_{42}\nabla(-E)+ \\
&\quad L_{43}\frac{RT}{C_c}\nabla(-C_c)+L_{44}\frac{RT}{C_a}\nabla(-C_a)
\end{aligned} \tag{2}$$

式中:J_v为液体通量,即单位时间流经单位面积多孔介质的液体体积;I为电流密度;J_d为溶质扩散通量,即单位时间通过单位面积多孔介质的溶质扩散质量;下标c和a分别表示阳离子和阴离子;P为液体压力;E为电势;C为溶质浓度;R为通用气体常数,R=8.314 J·mol^{-1}·K^{-1};T为绝对温度,K。L_{ij}在非平衡热力学理论中称为唯象系数,本文称之为耦合系数。Yeung[24]首次量化了式(2)中耦合系数L_{ij}与可试验测定的黏土属性参数(如渗透系数K_h、有效扩散系数D^*、膜效率系数ω等)之间的理论关系。

膨润土类工程屏障所处的近场环境中通常存在多种类型的溶质。然而,Yeung[24]的模型假设溶液中仅存在一种阳离子和一种阴离子,无法模拟多种溶质在土体中的运移过程。为此,Malusis[23]将Yeung[24]的模型扩展到溶液中含有多种溶质(溶质种类$M>2$)的情形,并进一步考虑了吸附过程中的

层间阳离子释放对孔隙溶液中溶质扩散的影响(有效扩散系数不再视为常数,而是与溶液中所有溶质的浓度相关,见式(24))。当溶液中含有M种溶质时,耦合通量方程可由式(2)拓展为

$$J_v = L_{11}\nabla(-P) + L_{12}\nabla(-E) + \sum_{i=1}^{M} L_{1,i+2}\frac{RT}{C_i}\nabla(-C_i) \tag{3}$$

$$I = L_{21}\nabla(-P) + L_{22}\nabla(-E) + \sum_{i=1}^{M} L_{2,i+2}\frac{RT}{C_i}\nabla(-C_i) \tag{4}$$

$$J_j^{d} = L_{j+2,1}\nabla(-P) + L_{j+2,2}\nabla(-E) + \sum_{i=1}^{M} L_{j+2,i+2}\frac{RT}{C_i}\nabla(-C_i);\ j=1,2,\cdots,M \tag{5}$$

基于上述模型,Malusis 等[20]模拟了 K^+、Cl^-和可交换性阳离子 Na^+在 GCL 中的运移过程,重点分析了膜效应和化学渗透对溶质运移的影响。然而,Manassero 和 Dominijanni[26]及 Lu 等[27]指出,当膜效率系数 $\omega=1$ 时,Yeung[24]、Malusis[23]的模型计算的总溶质通量并不为零,这与"溶质无法通过理想半透膜"的理论假设相矛盾。在此基础上,Manassero 和 Dominijanni[26]假设溶液中仅存在单一电中性溶质,基于式(2)简化后的耦合通量方程,重新推导了耦合系数 L_{ij}的表达式,并建立了饱和多孔介质中液体—溶质耦合运移模型;Lu 等[27]考虑溶液中存在一种阳离子和一种阴离子的场景(而非单一电中性溶质),推导了电解质分子在黏土膜中运移的总溶质通量表达式,进一步完善了 Manassero 和 Dominijanni[26]所建立的理论模型。

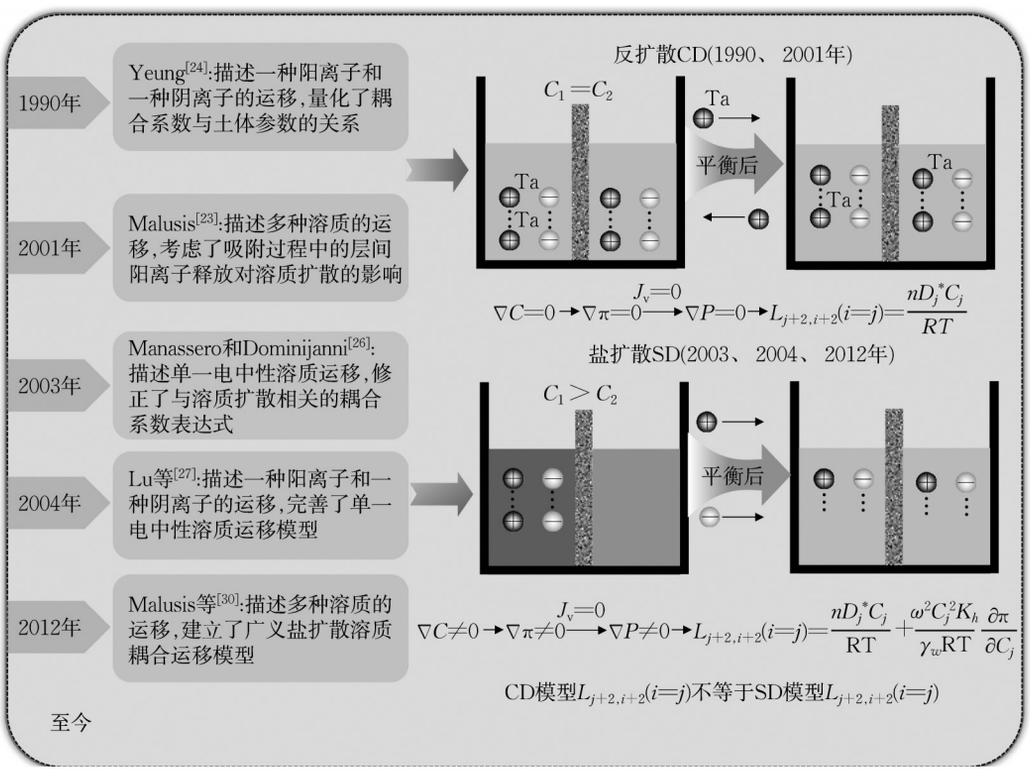

图 4　等温溶质耦合运移(ICST)理论发展历程

Fig. 4　Development roadmap of ICST theory

Yeung[24]和 Malusis[23]所建立的模型与 Manassero 和 Dominijanni[26]以及 Lu[27]等提出的模型存在本质区别,原因在于不同模型中与溶质扩散相关的耦合系数($L_{j+2,i+2}$,$i=j$,如式(2)中 L_{33}和 L_{44},以下简称为扩散耦合系数)表达式不同(见图 4,详见 2.2 节)。Yeung[24]和 Malusis[23]基于反扩散(Counter Diffusion,CD)试验推导了该耦合系数表达式,其建立的模型被称为反扩散溶质耦合运移模型,本文简称为反扩散(CD)模型;Manassero 和 Dominijanni[26]以及 Lu 等[27]基于盐扩散试验(Salt Diffusion,SD)推导了该耦合系数表达式,其提出的模型被称为盐扩散溶质耦合运移模型,本文简称为盐扩散(SD)模型。如图 4 所示,在 CD 试验中[43],土样两侧溶液的溶质浓度相同($C_1=C_2$),左侧溶液中的部分溶质被放射性同位素(图 4 中用 Ta 表示)标记;被标记溶质和未被标记溶质向反方向扩散,以实现放射性同位

素之间的浓度平衡。在SD试验中[23,43](图4),土样两侧溶液中溶质浓度不同($C_1>C_2$),溶质在浓度梯度作用下从高浓度侧向低浓度侧扩散,且扩散方向相同。

Malusis等[30]认为,在实际工程中,溶质通过膨润土类工程屏障的运移符合盐扩散场景,Manassero和Dominijanni[26]以及Lu等[27]提出的模型本质上更为正确。据此,Malusis等[30]进一步提出了广义SD模型,使其能够模拟多种不同溶质在膨润土类工程屏障中的运移过程,而不仅限于单一或2种溶质。

2.2 不同模型的理论公式对比

本节对2类模型所涉及的理论公式进行对比归纳,旨在厘清2类模型的总溶质通量公式和耦合运移控制方程的本质区别及其产生原因,以便结合实际工况,分析模型的物理意义,进而辨析不同模型的合理性和应用场景。建立ICST理论模型的主要思路如下:①确定耦合通量方程的具体形式和耦合系数表达式;②推导液体通量公式和总溶质通量公式;③基于质量守恒定律,建立液体—溶质耦合运移控制方程。

2.2.1 扩散耦合系数表达式

在式(5)中,$L_{j+2,i+2}(i=j)$为2.1节提及的扩散耦合系数。式(3)耦合通量方程中其他耦合系数L_{ij}可以用土体的属性参数表示[44]为

$$L_{11}=\frac{K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}+\frac{K_{\mathrm{e}}{}^{2}}{n\sigma_{\mathrm{e}}^{*}} \tag{6}$$

$$L_{12}=L_{21}=K_{\mathrm{e}} \tag{7}$$

$$L_{22}=n\sigma_{\mathrm{e}}^{*} \tag{8}$$

$$L_{j+2,1}=L_{1,j+2}=-\frac{\omega C_j K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\pm\frac{K_{\mathrm{e}}C_j u_j^{*}}{\sigma_{\mathrm{e}}^{*}} \tag{9}$$

$$L_{j+2,2}=L_{2,j+2}=\pm nC_j u_j^{*} \tag{10}$$

$$L_{j+2,i+2}\big|_{i\neq j}=0 \tag{11}$$

式中:K_{h}为渗透系数;K_{e}为电渗透系数,即单位电势梯度对应的液体通量;γ_{w}为水重度;n为孔隙率;σ_{e}^{*}为有效电导率;u_j^{*}为溶质j的有效离子迁移率,即单位电势梯度下溶质迁移速度。在式(9)和式(10)中,溶质j为阴离子时取负号,溶质j为阳离子时取正号。

推导CD模型中$L_{j+2,i+2}(i=j)$。在CD试验中,$\nabla P=\nabla E=0$(见图4),因此式(5)简化为

$$J_j^{\mathrm{d}}\Big|_{\nabla(P)=\nabla(E)=0}=\sum_{i=1}^{M}L_{j+2,i+2}\frac{RT}{C_i}\nabla(-C_i)$$
$$i=j=1,\ 2,\cdots,\ M \tag{12}$$

溶质扩散满足Fick第一定律:

$$J_j^{\mathrm{d}}=nD_j^{*}\nabla\left(-C_j\right) \tag{13}$$

式中:D_j^{*}为溶质j的有效自扩散系数。联立式(10)和式(13),结合式(11),即可得到CD模型中$L_{j+2,i+2}(i=j)$的表达式为

$$L_{j+2,i+2}\big|_{j=i}=\frac{nD_j^{*}C_j}{RT} \tag{14}$$

然而,对于SD试验,土样两侧溶液中溶质浓度不同($C_1>C_2$,见图4),会诱发化学渗透压梯度$\omega\nabla\pi$。$\nabla\pi$表示理想渗透压梯度,对于含有M种溶质的稀溶液,采用van't Hoff方程表示为

$$\nabla\pi=\sum_{i=1}^{M}RT\nabla C_i \tag{15}$$

当通过屏障的液体通量$J_{\mathrm{v}}=0$时,为了平衡化学渗透压梯度$\omega\nabla\pi$,土样两侧将为之产生液体压力梯度∇P(即$\nabla\pi\neq0\rightarrow\nabla P=\omega\nabla\pi\neq0$,见图4),因此式(12)不再成立。

推导SD模型中$L_{j+2,i+2}(i=j)$。由于屏障内部无电流通过,令$I=0$,由式(3b)得

$$\nabla(-E)\big|_{I=0}=-\frac{L_{21}}{L_{22}}\nabla(-P)-\sum_{i=1}^{M}\frac{L_{2,i+2}}{L_{22}}\frac{RT}{C_i}\nabla(-C_i) \tag{16}$$

当$J_{\mathrm{v}}=0$时,结合式(3)和式(16),得到∇P与∇C_i的关系式。将该关系式和式(16)代入式(5),结合式(6)—(10)和Fick第一定律,即可得到SD模型中$L_{j+2,i+2}(i=j)$的表达式,为

$$L_{j+2,i+2}\big|_{j=i}=\frac{nD_j^{*}C_j}{RT}+\frac{\omega^2C_j{}^2K_{\mathrm{h}}}{\gamma_w RT}\frac{\partial\pi}{\partial C_j}=\frac{nD_j^{*}C_j}{RT}+\frac{\omega^2C_j{}^2K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\sum_{i=1}^{M}\frac{\partial C_i}{\partial C_j} \tag{17}$$

对比式(14)和式(17)可以发现,SD模型中$L_{j+2,i+2}(i=j)$与CD模型中相应表达式不同,新增了化学渗透耦合项。

2.2.2 液体通量公式和总溶质通量公式

将式(16)代入式(3),结合式(6)—(10),得到液体通量公式为

$$J_{\mathrm{v}}=q_{\mathrm{h}}+q_{\pi}=\frac{K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\nabla(-P)+\omega\frac{K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\sum_{i=1}^{M}RT\nabla C_i \tag{18}$$

式中:q_{h}为达西通量,表示因水力梯度作用产生的液体通量;q_{π}为化学渗透诱发的液体通量。CD模型和SD模型对应的液体通量公式相同。

总溶质通量公式推导过程如下。首先,确定不同模型的溶质扩散通量表达式。将式(16)和(6)—(11)代入式(5),结合CD模型中$L_{j+2,i+2}(i=j$,见式(14)),可得到CD模型的溶质扩散通量表达式[30]为

$$J_j^{\mathrm{d}}=\frac{\omega C_j K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\nabla P-nD_{sj}^{*}\nabla C_j \tag{19}$$

同理,结合SD模型中$L_{j+2,i+2}$($i=j$,见式(17)),可得到SD模型的溶质扩散通量表达式[30]为

$$J_j^{\mathrm{d}}\Big|_{I=0}=\frac{\omega C_j k_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\nabla P-nD_{sj}^{*}\nabla C_j-\frac{\omega^2 C_j k_{\mathrm{h}} RT}{\gamma_{\mathrm{w}}}\sum_{i=1}^{M}\nabla C_i \tag{20}$$

然后,根据扩散溶质通量和液体运移产生的溶质通量计算总溶质通量,为

$$J_j=J_j^{\mathrm{d}}+C_j J_{\mathrm{v}} \tag{21}$$

将式(18)和式(19)代入式(21)可得到CD模型的总溶质通量公式,为

$$\begin{aligned}&J_j\Big|_{I=0}=J_{\mathrm{ha},j}+J_{\pi,j}+J_j^{\mathrm{d}}=\\&(1-\omega)\frac{C_j K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\nabla(-P)+\\&\frac{\omega K_{\mathrm{h}} C_j}{\gamma_{\mathrm{w}}}\sum_{i=1}^{M}RT\nabla C_i-nD_{sj}^{*}\nabla C_j=\\&(1-\omega)q_{\mathrm{h}}C_j+q_{\pi}C_j-nD_{sj}^{*}\nabla C_j\end{aligned} \tag{22}$$

同理,将式(18)和式(20)代入式(21)可得到SD模型的总溶质通量公式,为

$$\begin{aligned}&J_j\Big|_{I=0}=J_{\mathrm{ha},j}+J_{\pi,j}+J_j^{\mathrm{d}}=\\&(1-\omega)\frac{C_j K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\nabla(-P)+(1-\\&\omega)\frac{\omega K_{\mathrm{h}} C_j}{\gamma_{\mathrm{w}}}\sum_{i=1}^{M}RT\nabla C_i-nD_{sj}^{*}\nabla C_j=\\&(1-\omega)q_{\mathrm{h}}C_j+(1-\omega)q_{\pi}C_j-nD_{sj}^{*}\nabla C_j\end{aligned} \tag{23}$$

式(22)和式(23)中总溶质通量由3项组成:$J_{\mathrm{ha},j}$、$J_{\pi,j}$和J_j^{d},分别代表对流、化学渗透和扩散对溶质运移的贡献,称为对流溶质通量、化学渗透溶质通量和扩散溶质通量。对比式(22)和式(23)可以发现,SD模型总溶质通量公式中化学渗透溶质通量项具有系数1—ω。造成两者差异的根本原因在于SD试验中无液体通量($J_{\mathrm{v}}=0$)的溶质扩散过程中存在为平衡化学渗透压梯度的液体压力梯度。这导致CD模型和SD模型的扩散耦合系数表达式不同(式(14)和式(17)),从而造成2类模型的溶质扩散通量表达式(式(19)和式(20))和总溶质通量公式(式(22)和式(23))各不相同。

D_{sj}^{*}表示溶质j的有效盐扩散系数,与孔隙溶液中所有溶质的浓度和自扩散系数有关[23],为

$$D_{sj}{}^{*}=D_j^{*}\pm\frac{D_j^{*}C_j\left|z_j\right|}{\partial C_j}\frac{\left(\sum D_{-}^{*}\left|z_{-}\right|\partial C_{-}-\sum D_{+}^{*}\left|z_{+}\right|\partial C_{+}\right)}{\left(\sum D_{-}^{*}\left|z_{-}\right|^2 C_{-}+\sum D_{+}^{*}\left|z_{+}\right|^2 C_{+}\right)} \tag{24}$$

当溶液中仅存在一种阳离子和一种阴离子时,D_{sj}^{*}为定值[26,44]。

$$D_{sc}^{*}=D_{sa}^{*}=D_{s0}\tau_{\mathrm{m}}(1-\omega)=D^{*}(1-\omega) \tag{25}$$

式中:D_{s0}为溶质在自由溶液中的盐扩散系数,$\mathrm{L}^2\cdot\mathrm{T}^{-1}$;$\tau_{\mathrm{m}}$为基质弯曲因子,表征孔隙弯曲程度对溶质扩散的影响。

在此基础上,液体通量公式(式(18))可简化为

$$J_{\mathrm{v}}=q_{\mathrm{h}}+q_{\pi}=\frac{K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\nabla(-P)+\omega\frac{K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\frac{\nu}{\nu_j}RT\nabla C_j \tag{26}$$

式中:ν为电解质分子中离子数,例如,对于$CaCl_2$,$\nu=3$;ν_j为电解质分子中溶质j的数目,例如,对于$CaCl_2$中Ca,$\nu_j=1$。

同理,结合式(25),CD模型和SD模型的总溶质通量公式(式(22)和(23))分别可简化为

$$J_j\Big|_{I=0}=J_{\mathrm{ha},j}+J_{\pi,j}+J_j^{\mathrm{d}}=(1-\omega)q_{\mathrm{h}}C_j+q_{\pi}C_j-n(1-\omega)D^{*}\nabla C_j \tag{27}$$

$$J_j\Big|_{I=0}=J_{\mathrm{ha},j}+J_{\pi,j}+J_j^{\mathrm{d}}=(1-\omega)q_{\mathrm{h}}C_j+(1-\omega)q_{\pi}C_j-n(1-\omega)D^{*}\nabla C_j \tag{28}$$

2.2.3　液体—溶质耦合运移控制方程

在等温条件下,假设液体密度恒定且不随温度和压力变化,不考虑土体变形,根据质量守恒定律,液体和溶质运移满足控制方程[26]:

$$\frac{\partial J_{\mathrm{v}}}{\partial t}=0 \tag{29}$$

$$\frac{\partial J_j}{\partial x}=-nR_{\mathrm{d}j}\frac{\partial C_j}{\partial t} \tag{30}$$

将简化后的液体通量公式(式(26))代入液体连续性方程(式(29)),得到液体运移控制方程为

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{\mathrm{w}}}\frac{\partial P}{\partial x}+\omega\frac{K_{\mathrm{h}}}{\gamma_{w}}\frac{\nu}{\nu_j}RT\frac{\partial C_j}{\partial x}\right)=0 \tag{31}$$

同理,将简化后的总溶质通量公式(式(27)和式(28))分别代入溶质质量守恒方程(式(30)),得到CD模型和SD模型对应的溶质耦合运移控制方程,为

$$R_{\mathrm{d}j}\frac{\partial C_j}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left[-(1-\omega)C_j\frac{K_{\mathrm{h}}}{n\gamma_{\mathrm{w}}}\frac{\partial P}{\partial x}+C_j\omega\frac{K_{\mathrm{h}}}{n\gamma_{\mathrm{w}}}\frac{\upsilon}{\upsilon_j}RT\frac{\partial C_j}{\partial x}-(1-\omega)D^{*}\frac{\partial C_j}{\partial x}\right] \tag{32}$$

$$R_{\mathrm{d}j}\frac{\partial C_j}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left[-(1-\omega)C_j\frac{K_{\mathrm{h}}}{n\gamma_{\mathrm{w}}}\frac{\partial P}{\partial x}+(1-\omega)C_j\omega\frac{K_{\mathrm{h}}}{n\gamma_{\mathrm{w}}}\frac{\upsilon}{\upsilon_j}RT\frac{\partial C_j}{\partial x}-(1-\omega)D^{*}\frac{\partial C_j}{\partial x}\right] \tag{33}$$

需要指出的是,为了简化问题,上述液体运移控制方程(式(31))和溶质耦合运移控制方程(式(32)和式(33))仅适用于溶液中存在一种阳离子和

一种阴离子的情况。对于涉及溶液中存在多种溶质的情景,将式(18)代入式(29)可得到液体运移控制方程;将式(22)、(23)分别代入式(30),则可分别得到CD模型和SD模型对应的溶质耦合运移控制方程。然而,对于溶液中存在多种溶质的情形,为了满足溶液电中性要求,溶质盐扩散系数不应再视为常数,而是与溶液中所有溶质的浓度相关(见式(24))。

2.3 模型的物理意义及适用性分析

在ICST理论背景下,通过膨润土类工程屏障的液体通量和溶质通量的组成及方向如图5所示。图中,q_h为达西通量,q_π为化学渗透液体通量,J_{ha}为对流溶质通量,J_π为化学渗透溶质通量,J^d为扩散溶质通量。

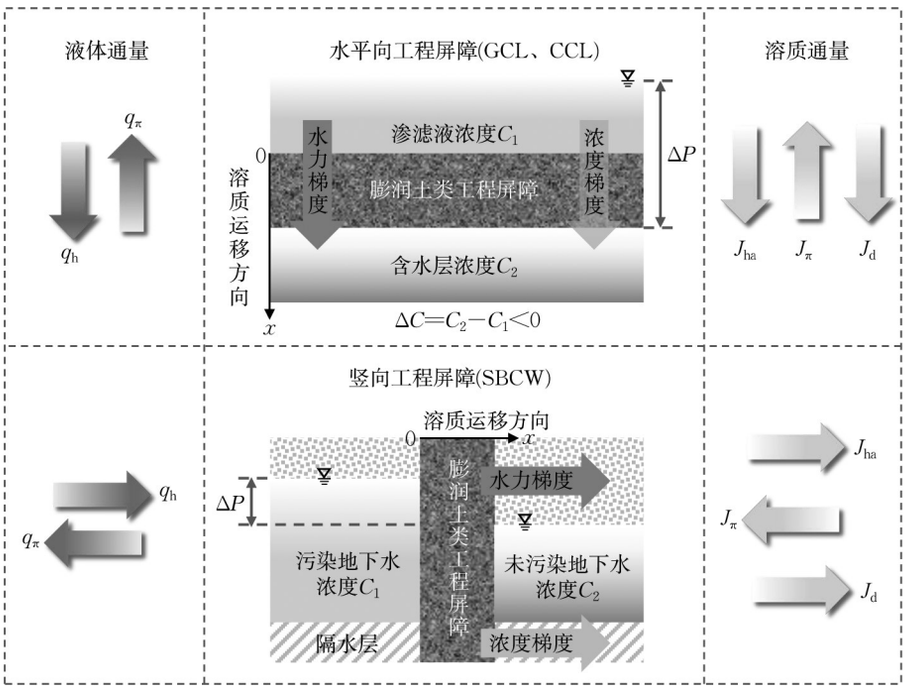

图5 膨润土类工程屏障的液体通量和溶质通量的组成及方向[19]

Fig. 5 Liquid and solute flux components and directions through a bentonite-based barrier[19]

图5a体现了水平向工程屏障中溶质的垂直运移,例如垃圾填埋场中渗滤液污染物通过GCL或CCL的运移。图5b体现了竖向工程屏障中溶质的水平运移,例如污染场地中地下水污染物通过SBCW的运移。从图中可以看出,化学渗透液体通量(q_π)的方向与溶质扩散(J^d)和达西通量(q_h)方向相反,即化学渗透逆对流作用。这表明化学渗透间接阻滞了污染物的运移,其诱发的溶质通量(J_π)在总溶质通量公式(式(27)和(28))中为负值(即$J_\pi<0$)。在AD理论背景下,溶质对流通量和扩散通量分别为q_hC_j和$-nD^*\nabla C_j$,总溶质通量公式为

$$J_j=q_hC_j-nD^*\nabla C_j \tag{34}$$

而ICST理论中J_{ha}和J^d还包括系数$(1-\omega)$(见式(27)和式(28))。随着ω的增大,J_{ha}和J^d随之减小,这体现了膜效应对溶质对流和扩散的限制作用。综上,与AD理论相比,ICST理论考虑了膜效应和化学渗透对溶质运移的影响,具体体现在3个方面:①对流通量减少ω;②溶质扩散通量减少ω;③化学渗透逆对流作用($J_\pi<0$)。当土体不表现出膜效应时,即$\omega=0$,ICST模型(式(32)和式(33))均可退化为AD模型(见式(1))。这表明2种ICST模型(即CD模型和SD模型)均能有效的模拟溶质在不具有膜效应的土体中的运移过程。

当土体表现出理想的膜效应时($\omega=1$),SD模型的总溶质通量公式(式(28))中对流项$J_{ha,j}$、化学渗透项$J_{\pi,j}$和扩散项J_d^j相应为零,符合"没有溶质可以通过理想半透膜"的理论假设。然而,CD模型的总溶质通量公式(式(27))中化学渗透项$J_{\pi,j}$并不为零(当$\omega=1$时,$q_\pi\neq0$),并不符合理论假设(即$\omega=1$时,$J_j=0$)。其次,在实际应用中,膨润土类工程屏障中溶质运移过程(见图5)符合盐扩散场景,而非反扩散(如图4),因此式(23)、式(28)和式(33)所代表的SD模型在本质上更为正确。关于CD模型、SD模型和AD模型模拟结果的比较详见第3节。

3　对流—扩散理论与等温耦合运移理论模拟结果比较

采用COMSOL PDE模块对液体运移控制方程(式(31))和溶质运移控制方程进行耦合求解。其中,溶质运移控制方程分别使用AD模型(式(1))、CD模型(式(32))和SD模型(式(33)),以比较AD理论与ICST理论的模拟结果。模型参数参考Ni等[45]和苏薇[13]的试验结果(表1)。假设屏障厚度L=1m,水力梯度为1,温度为常温(293.15 K);入口边界条件为$C(0,t)=C_0$(0.5或10 mmol·L^{-1},见表1),离开边界条件为$C(L,t)=0$,初始条件为$C(x,0)=0$[45]。为研究膜效应和化学渗透对溶质运移的影响,计算中不考虑吸附作用,即$R_d=1$。

图6中AD模型指对流—扩散模型,CD模型指反扩散溶质耦合运移模型,SD模型指盐扩散溶质耦合运移模型,ADC模型指考虑限制性扩散的对流—扩散模型。根据图6所示计算步骤,基于数值求解得到的压力$P(x,t)$和溶质浓度$C_j(x,t)$,结合式(34)、式(27)和式(28),分别获取了AD模型、CD模型和SD模型对应的离开边界处($x=L$)溶质通量结果,如图7所示。参考Malusis等[21]的研究,对瞬态结果中溶质通量与时间(图7a)进行了量纲为一化处理,计算公式见式(35)和(36)。图7a显示,屏障离开边界处溶质通量随时间逐渐增加,随后保持不变,表明此时溶质运移已达到稳态。图7b中稳态通量结果与Manassero和Dominijanni[26]提出的稳态通量解析解计算结果一致,验证了数值计算的准确性。

$$J_j^*=\frac{J_jL}{nD^*C_0} \tag{35}$$

$$T^*=\frac{D^*t}{L^2} \tag{36}$$

式中:J_j^*为量纲为一溶质通量;T^*为量纲为一时间。

表1　模型参数[13,45]

Tab. 1　Parameters of the model [13,45]

屏障材料	溶质	浓度/(mmol·L^{-1})	ω	D_{sj}^*/(10^{-10} m^2·s^{-1})	K_h/(10^{-11} m·s^{-1})	n
XGSB	$Pb(NO_3)_2$	0.5	0.14	1.61	4.51	0.54
GMZ—G	NaCl	10	0.42	1.14	0.0184	0.27

如图7所示,与CD和SD模型相比,AD模型预测的溶质通量偏高。由于CD模型和SD模型考虑了膜效应对溶质对流和扩散的限制作用以及化学渗透诱发的逆对流溶质通量,因此其计算通量低于AD模型。这也进一步表明,采用AD理论进行屏障厚度和膨润土掺入比等屏障参数设计可能偏于保守。

从图7中可以看出,CD模型与SD模型的通量模拟结果基本一致。例如,在基于Ni等[45]的计算结果中,SD模型和CD模型的稳态通量值分别为5.332×10^{-11}和5.323×10^{-11} mol·m^{-2}·s^{-1},后者略低于前者。这主要是由于CD模型高估了化学渗透逆对流溶质通量(对比式(27)和式(28),CD模型中化学渗透溶质通量项缺少系数1—ω),从而低估了总溶质通量。Malusis等[21]指出,膜效应降低溶质通量的机制包括:①限制性溶质扩散;②超滤;③化学渗透逆对流。超滤是指在水力梯度的作用下溶质被筛分过滤的过程。本质上,它可以理解为膜效应对溶质对流的限制作用。为了在术语上与"限制性扩散"保持一致,将超滤表述为"限制性对流"。在有限的试验数据基础上,Malusis等[21]评估了化学渗透逆对流对溶质运移的影响,结果表明,其导致的溶质通量降低不超过10%。由于化学渗透对溶质通量的贡献有限,且CD模型和SD模型仅在化学渗透溶质通量项上存在差异,因此两者的通量模拟结果整体上并无显著区别。

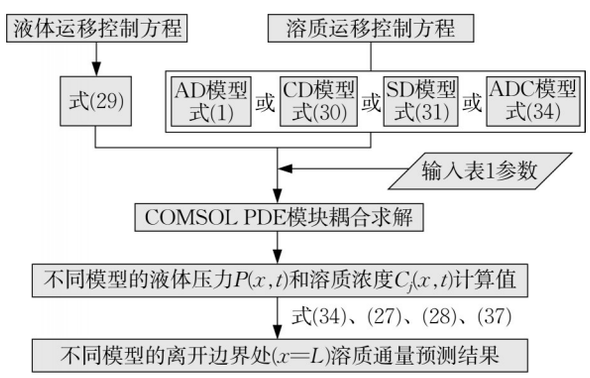

图6　溶质运移通量计算步骤

Fig. 6　Calculation steps of solute flux

为了评估限制性扩散作用对溶质运移的影响,在AD模型的基础上(式(1)和式(34)),建立考虑限制性扩散的对流—扩散模型(ADC),总溶质通量公式和耦合运移控制方程分别为

$$J_j=q_hC_j-n(1-\omega)D^*\nabla(C_j) \tag{37}$$

$$R_d\frac{\partial C_j}{\partial t}=(1-\omega)D^*\frac{\partial^2C_j}{\partial x^2}-v_{sj}\frac{\partial C_j}{\partial x} \tag{38}$$

根据图6所示计算步骤,计算结果如图7中ADC

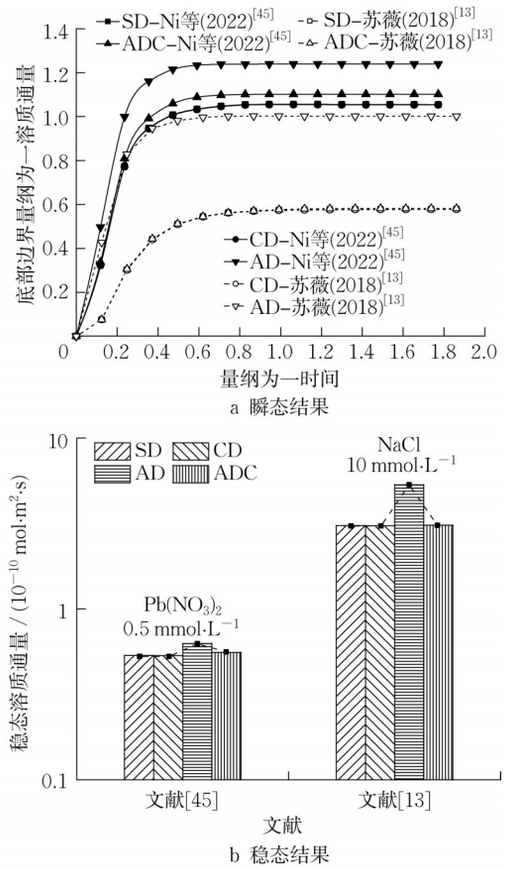

图7 不同模型模拟结果对比

Fig. 7 Comparison of simulation results across different models

曲线所示。在基于Ni等[45]的计算结果中,ADC模型预测的通量比AD模型更接近,但仍略高于CD和SD模型。然而,基于苏薇[13]的计算结果表明,ADC模型模拟结果与CD和SD模型基本一致。这主要是因为苏薇[13]报道的工程屏障材料为压实高庙子膨润土—花岗岩屑混合物(GMZ-G),其渗透系数比Ni等[45]报道的改性土—膨润土回填料(XGSB)低2个数量级(见表1)。溶质在2种屏障材料中的渗流速度分别为6.8×10^{-13}和8.35×10^{-11} m·s^{-1}。因此,NaCl在GMZ-G中的运移主要受分子扩散控制。由于ADC模型考虑了限制性扩散作用,因此其模拟结果与CD和SD模型基本一致。综合上述分析,当溶质运移受分子扩散控制时,限制性溶质扩散可能是膜效应对膨润土类工程屏障中溶质运移的主要影响机制。

4 结论与展望

4.1 结论

(1)与对流—扩散(AD)模型相比,ICST模型中总溶质通量公式新增化学渗透溶质通量项J_π,且对流项和扩散项均具有系数$1-\omega$,体现了化学渗透和膜效应对溶质运移的影响,包括:①化学渗透逆对流作用($J_\pi<0$);②对流通量减少ω;③溶质扩散通量减少ω。

(2)ICST模型包括反扩散(CD)模型和盐扩散(SD)模型。SD试验中无液体通量($J_v=0$)的溶质扩散过程中存在为平衡化学渗透压梯度的液体压力梯度,导致CD模型和SD模型的扩散耦合系数表达式不同(式(14)和式(17))。因此,CD模型和SD模型在总溶质通量公式(式(22)和式(23))及溶质运移控制方程(式(32)和式(33))上均存在差异,其中SD模型的J_π项具有系数$1-\omega$。

(3)由于高估了化学渗透逆对流溶质通量,CD模型通量模拟结果略低于SD模型。然而,由于CD模型和SD模型仅在化学渗透溶质通量项上存在差异,且化学渗透对溶质通量的贡献有限,因此两者的通量模拟结果基本一致。尽管如此,SD模型能反映"溶质无法通过理想半透膜"的理论假设,并且符合实际应用中的盐扩散场景(见图4和图5),因此本质上更为正确。

(4)与SD模型和CD模型相比,AD模型预测的溶质通量偏高,这可以归因于膜效应产生的限制性对流、限制性扩散以及化学渗透逆对流作用($J_\pi<0$),且在扩散主导的运移过程中,限制性扩散可能是主要影响机制。

(5)根据结论(4),使用AD模型进行厚度、膨润土掺入比等屏障参数设计和服役时间评估可能偏保守,建议在工程实践中考虑使用SD模型(式(33))。此外,由于ADC模型(式(38))形式和求解均比SD模型简单,且在扩散主导的运移过程中两者模拟结果基本一致,因此该情况下更推荐使用ADC模型。综上,建议在实际应用中结合屏障参数和现场工况对SD模型和ADC模型的模拟结果进行误差分析,以明确使用SD模型或ADC模型的合理性。

4.2 展望

由于ω值随C_0增加而显著减小,准确描述ω和C_0的关系并在ICST模型中加以考虑尤为关键。尽管如此,现有研究中大多将ω、K_h、D_{sj}^*等视为常数,尚未体现模型参数随孔隙溶液浓度的变化。

此外,在高放废物处置库和某些高温垃圾填埋场中,污染物在膨润土类工程屏障中的运移受到复杂的热—水—力—化多场耦合影响。然而,现有研究大多在等温、饱和或接近饱和的条件下进行,且较

少考虑土体变形的耦合影响,温度对膨润土半透膜特性的影响机理以及非等温、非饱和和土体变形作用下溶质耦合运移机制尚未被充分揭示。

综上,以下几个方面是今后值得深入研究的方向:

(1)升温条件下膨润土膜效应试验研究。开展不同温度下膨润土膜效应—扩散试验,揭示温度对膨润土半透膜特性的影响机理。

(2)在非等温条件下进行溶质耦合运移试验研究,阐明温度梯度作用下膨润土类工程屏障中溶质耦合运移机制。

(3)土体热—水—力—化溶质耦合运移模型构建。准确描述模型参数对温度和浓度的依赖性,结合土体弹塑性本构理论和非饱和理论,考虑非饱和和土体变形的耦合影响,实现膨润土类工程屏障中溶质耦合运移过程的精确模拟。

作者贡献声明:

王　琼:方法指导,论文起草与校对,项目管理。
胡　广:数据收集与分析,数值计算,论文起草与校对。
苏　薇:论文总体设计,论文起草与校对,项目管理。
叶为民:论文总体设计,方法指导。
陈永贵:论文总体设计,方法指导。

参考文献:

[1] 叶为民, 刘樟荣, 崔玉军. 高放废物地质处置库缓冲/回填材料的气体渗透问题研究进展[J]. 岩土工程学报, 2018, 40(6): 1125.
YE Weimin, LIU Zhangrong, CUI Yujun. Advances in gas permeation problems of buffer/backfill materials in high-level radioactive waste geological repository[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, 40(6): 1125.

[2] WANG Q, MENG Y H, SU W, *et al*. Cracking and sealing behavior of the compacted bentonite upon technological voids filling[J]. Engineering Geology, 2021, 292: 106244.

[3] 陈云敏, 施建勇, 朱伟, 等. 环境岩土工程研究综述[J]. 土木工程学报, 2012, 45(4): 165.
CHEN Yunmin, SHI Jianyong, ZHU Wei, *et al*. A review of geo-environmental engineering [J]. China Civil Engineering Journal, 2012, 45(4): 165.

[4] 薛强, 詹良通, 胡黎明, 等. 环境岩土工程研究进展[J]. 土木工程学报, 2020, 53(3): 80.
XUE Qiang, ZHAN Liangtong, HU Liming, *et al*. Environmental geotechnics: state-of-the-art of theory, testing and application to practice[J]. China Civil Engineering Journal, 2020, 53(3): 80.

[5] SHACKELFORD C D. Fundamental considerations for column testing of engineered, clay-based barriers[J]. Japanese Geotechnical Society Special Publication, 2021, 9(10): 441.

[6] HE Y, LI B B, ZHANG K N, *et al*. Experimental and numerical study on heavy metal contaminant migration and retention behavior of engineered barrier in tailings pond [J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 1010.

[7] 刘松玉, 詹良通, 胡黎明, 等. 环境岩土工程研究进展[J]. 土木工程学报, 2016, 49(3): 6.
LIU Songyu, ZHAN Liangtong, HU Liming, *et al*. Environmental geotechnics: state-of-the-art of theory, testing and application to practice[J]. China Civil Engineering Journal, 2016, 49(3): 6.

[8] SONG Z, WEI C, CAI G, *et al*. Membrane behavior of clay considering the effect of fixed charges[J]. Science of The Total Environment, 2023, 856: 159196.

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

[10] SHACKELFORD C D, MOORE S M. Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: diffusion coefficients, porosities, and complicating issues [J]. Engineering Geology, 2013, 152(1): 133.

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

[12] SHACKELFORD C D, MEIER A, SAMPLE-LORD K. Limiting membrane and diffusion behavior of a geosynthetic clay liner[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2016, 44(5): 707.

[13] 苏薇. 考虑膜效应的GMZ膨润土及其混合物水—化屏障性能研究[D]. 上海: 同济大学, 2018.
SU Wei. Study on the hydro-chemical performances of GMZ bentonite-based materials with consideration of membrane effects[D]. Shanghai: Tongji University, 2018.

[14] SCALIA 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.

[15] 郑九州, 张志红, 白顺果. 黏土介质膜效应室内试验研究新进展[J]. 水资源与水工程学报, 2020, 31(2): 202.
ZHENG Jiuzhou, ZHANG Zhihong, BAI Shunguo. New progress of laboratory experiments on membrane behavior of clay membranes [J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2020, 31(2): 202.

[16] FU X L, ZHANG R, REDDY K R, *et al*. Membrane behavior and diffusion properties of sand/SHMP-amended bentonite vertical cutoff wall backfill exposed to lead contamination[J]. Engineering Geology, 2021, 284: 106037.

[17] SU W, WANG Q, LUO X L, *et al*. Laboratory investigation on the membrane behaviour of highly compacted GMZ bentonite under isothermal conditions [J]. Acta Geotechnica, 2023, 18(9): 4821.

[18] MEDVED I, ČERNÝ R. Osmosis in porous media: a review of recent studies[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 170: 299.

[19] MALUSIS M A, SHACKELFORD C D. Coupling effects during steady-state solute diffusion through a semipermeable clay membrane [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1312.

[20] MALUSIS M A, SHACKELFORD C D. Predicting solute flux through a clay membrane barrier [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2004, 130(5): 477.

[21] MALUSIS M A, SCALIA J, NORRIS A S, *et al*. Effect of chemico-osmosis on solute transport in clay barriers [J]. Environmental Geotechnics, 2020, 7(7): 447.

[22] DOMINIJANNI A, GUARENA N, MANASSERO M. The role of chemico-osmosis in the performance assessment of bentonite-based contaminant barriers [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1928(1): 012008.

[23] MALUSIS M A. Membrane behavior and coupled solute transport through a geosynthetic clay liner [D]. Colorado: Colorado State University, 2001.

[24] YEUNG A T. Coupled flow equations for water, electricity and ionic contaminants through clayey soils under hydraulic, electrical and chemical gradients [J]. Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 1990, 15(3): 247.

[25] YEUNG A T, MITCHELL J K. Coupled fluid, electrical and chemical flows in soil[J]. Géotechnique, 1993, 43(1): 121.

[26] MANASSERO M, DOMINIJANNI A. Modelling the osmosis effect on solute migration through porous media [J]. Géotechnique, 2003, 53(5): 481.

[27] LU N, OLSEN H W, LIKOS W J. Appropriate material properties for advective - diffusive solute flux in membrane soil[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2004, 130(12): 1341.

[28] BADER S, KOOI H. Modelling of solute and water transport in semi-permeable clay membranes: comparison with experiments [J]. Advances in Water Resources, 2005, 28(3): 203.

[29] BAECHLER S, CROISÉ J, ALTMANN S. Modelling coupled chemico-osmotic and advective - diffusive transport of nitrate salts in the Callovo-Oxfordian Clay [J]. Advances in Water Resources, 2012, 49: 76.

[30] 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: 40.

[31] 张志红, 师玉敏, 朱敏. 黏土垫层水力—力学—化学耦合模型研究[J]. 岩土工程学报, 2016, 38(7): 1283.
ZHANG Zhihong, SHI Yumin, ZHU Min. Coupled hydro-mechanical-chemical model for clay liner[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, 38(7): 1283.

[32] MALUSIS M, DOMINIJANNI A, SCALIA J, *et al*. Assessing the influence of chemico-osmosis on solute transport in bentonite membranes based on combined phenomenological and physical modeling [J]. Japanese Geotechnical Society Special Publication, 2021, 9(2): 37.

[33] SADEGHI H, HEDAYATI-AZAR A. Theoretical and numerical study of contaminant transport in clayey barriers using a revised numerical model considering the dependency of membrane efficiency and hydraulic conductivity on solute concentration[J]. Heliyon, 2023, 9(5): e15148.

[34] 贺勇, 胡广, 张召, 等. 污染场地六价铬迁移转化机制与数值模拟研究[J]. 岩土力学, 2022, 43(2): 528.
HE Yong, HU Guang, ZHANG Zhao, *et al*. Numerical simulation on the migration and transformation mechanism of hexavalent chromium in contaminated site [J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, 43(2): 528.

[35] 范日东. 重金属作用下土—膨润土竖向隔离屏障化学相容性和防渗截污性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
FAN Ridong. Study on chemical compatibility and containment performance of soil-bentonite cutoff wall exposed to heavy metal contaminants [D]. Nanjing: Southeast University, 2017.

[36] HE Y, HU G, WU D Y, *et al*. Contaminant migration and the retention behavior of a laterite - bentonite mixture engineered barrier in a landfill[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 304: 114338.

[37] YANG Y L, REDDY K R, ZHANG T, *et al*. Enhanced contaminant retardation by novel modified calcium bentonite backfill in slurry trench cutoff walls [J]. Construction and Building Materials, 2022, 320: 126285.

[38] SHACKELFORD C D, MALUSIS M A, OLSEN H W. Clay membrane behavior for geo-environmental containment [C]//Soil and Rock America Conference. Essen: Verlag Glückauf GMBH, 2003, 1: 767-774.

[39] Dominijanni A, Manassero M, Puma S. Coupled chemical-hydraulic-mechanical behaviour of bentonites [J]. Géotechnique, 2013, 63(3): 191.

[40] 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.

[41] MEIER A J, SHACKELFORD C D. Membrane behavior of compacted sand - bentonite mixture[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2017, 54: 1284.

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

[43] SHACKELFORD C D, DANIEL D E. Diffusion in saturated soil. I: background [J]. Journal of Geotechnical Engineering, 1991, 117(3): 467.

[44] SHACKELFORD C D, LU N, MALUSIS M A, *et al*. Research challenges involving coupled flows in geotechnical engineering [M]//LU N, MITCHELL J K. Geotechnical Fundamentals for Addressing New World Challenges. Cham: Springer International, 2019.

[45] NI H, SHEN S Q, FU X L, *et al*. Assessment of membrane and diffusion behavior of soil-bentonite slurry trench wall backfill consisted of sand and Xanthan gum amended bentonite [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 365: 132779.