

# 磷石膏压缩特性及微观孔隙结构试验研究

张鹏泽<sup>1,2</sup>, 兰吉武<sup>1,2</sup>, 胡杰<sup>1,2</sup>, 张帅<sup>1,2</sup>, 柯瀚<sup>1,2\*</sup>, 高旭<sup>3</sup>

(1. 浙江大学岩土工程研究所, 浙江 杭州 310058; 2. 浙江大学软弱土与环境土工教育部重点实验室, 浙江 杭州 310058;

3. 瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 黔南州 550402)

**摘要:** 本文钻取了某磷石膏库的原状磷石膏样, 开展一维压缩试验和扫描电镜试验 (SEM), 利用图像处理技术提取表征孔隙尺寸、排列和形状的定量参数, 研究原状磷石膏的压缩变形特性与微观结构演变规律。结果表明: 原状磷石膏的  $e$ - $\lg p$  压缩曲线为非线性, 幂函数型压缩模型准确反映了磷石膏的应力-应变关系; 随着深度增大, 原状样的中、大孔隙面积明显减少, 晶体破碎程度增大; 深部样的团聚体和孔隙趋向于沿水平面排列, 造成结构定向性增加; 埋深增大使得中、大孔隙变得更细长和有棱角, 但对微、小孔隙的形状特性影响较小; 磷石膏的压缩变形是晶体结构破碎、断裂, 中、大孔隙坍塌减少, 骨架颗粒重排列以及碎屑物填充孔隙的过程。研究成果可为磷石膏库的设计、运营、维护提供参考。

**关键词:** 磷石膏; 压缩性; 扫描电镜; 微观孔隙结构; 各向异性

中图分类号: TU41

文献标识码: A

文章编号: 2096-7195(2025)01-0025-11

## Experimental study on compressibility and microscopic pore structure of phosphogypsum

ZHANG Pengze<sup>1,2</sup>, LAN Jiwu<sup>1,2</sup>, HU Jie<sup>1,2</sup>, ZHANG Shuai<sup>1,2</sup>, KE Han<sup>1,2\*</sup>, GAO Xu<sup>3</sup>

(1. Institute of Geotechnical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China;

2. MOE Key Laboratory of Soft Soils and Geoenvironmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China;

3. Wengfu (Group) Co., Ltd., Qiannanzhou 550402, Guizhou, China)

**Abstract:** In this paper, the undisturbed phosphogypsum sample of a phosphogypsum pond was drilled and one dimensional compression test and scanning electron microscope test (SEM) were carried out. Quantitative parameters for characterization of pore size, arrangement and shape were extracted by image processing technology to study the compression characteristics and microstructure evolution of phosphogypsum. The results show that the  $e$ - $\lg p$  compression curve of the undisturbed phosphogypsum is nonlinear, and the power function compression model accurately reflects the stress-strain relationship of phosphogypsum. With the increase of depth, the area of mesopores and macropores decreases obviously, and the degree of crystal breakage increases. The aggregates and pores of deep samples tend to be arranged in horizontal plane, resulting in increased structural orientation. The increase of depth makes the mesopores and macropores become elongated and angular, but has little influence on the shape of micropores and small pores. The compression of phosphogypsum is a process of crystal structure breaking and fracture, collapse-induced reduction of mesopores and macropores, rearrangement of skeleton particles and filling of pores with debris. The research results may provide reference for the design, operation and maintenance of phosphogypsum ponds.

**Key words:** phosphogypsum; compressibility; scanning electron microscope; microscopic pore structure; anisotropy

## 0 引言

磷石膏是湿法磷酸工业的主要固废产物, 每生产 1 吨磷酸约产生 4~5 吨磷石膏<sup>[1]</sup>, 其含有残留

酸液、可溶性氟和磷、重金属等有害物质。据统计, 2019 年我国磷石膏的产量达 7 500 万吨, 而磷石膏综合利用率仅为 40%<sup>[2]</sup>, 填埋堆存仍为当前磷石膏处置的主要手段之一。随着磷石膏库库容的日

收稿日期: 2023-05-04; 修回日期: 2023-05-29; 录用日期: 2023-05-30

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1806000); 浙江省领雁研发攻关计划 (2022C03095)。

作者简介: 张鹏泽 (1998—), 男, 浙江宁海人, 硕士研究生, 主要从事环境岩土工程研究。E-mail: 22012188@zju.edu.cn。

\*通信作者: 柯瀚 (1975—), 男, 浙江丽水人, 博士, 教授, 从事环境土工研究。E-mail: boske@126.com。

益紧张,新增磷石膏的堆存问题已成为制约磷化工企业生产发展的关键因素,扩建现有库区或新建库区似乎是许多企业最可能的权宜之计。磷石膏库的扩建分为垂直向与水平向,而垂直扩建的主要技术难题之一是现有堆体和扩建堆体之间的防渗衬垫系统设计<sup>[3]</sup>。扩建后磷石膏库的超载可能导致已有堆体的大量沉降,不均匀沉降后会致使黏土防渗层或防渗膜受损破坏而失效,因此,磷石膏库的工程设计需要对磷石膏堆体的压缩变形进行合理可靠的预测。

国内外对磷石膏的剪切特性<sup>[4]</sup>、压缩变形特性<sup>[5-6]</sup>、动力学特性<sup>[7]</sup>和微观结构特征<sup>[8-9]</sup>已开展一些研究。张超等<sup>[10]</sup>通过室内试验发现磷石膏为应变软化材料,有明显剪胀性,不同围压下的破坏轴向应变均接近8%。GAIDAJIS等<sup>[5]</sup>发现希腊磷石膏具有易压实、强度高、压缩性低的特点,可用于矿山修复和路堤建设。MASCARENHA等<sup>[6]</sup>通过扫描电镜试验和粒度分析发现磷石膏的高压缩性归因于晶体颗粒的破碎。米占宽等<sup>[11]</sup>通过蠕变试验发现磷石膏的次固结变形量远大于主固结变形量,并认为磷石膏晶体结构发生了压缩破坏。但是由于钻孔取样难度大、成本高,大部分学者采用重塑磷石膏进行物理力学试验,并据此进行磷石膏库的稳定性分析<sup>[4,7]</sup>,现阶段针对深层磷石膏压缩特性与微观结构特性的研究鲜见,因此,有必要进一步开展原状磷石膏的压缩固结试验,深化对磷石膏堆体沉降变形行为的认识。

许多学者都发现磷石膏的压缩性相比金属尾矿和粉土有显著差异<sup>[11-12]</sup>,但对现象的产生原因和微观机理研究较为欠缺。目前,图像分析方法和成像技术被广泛用于研究岩土体的孔隙形态变化,并建立起土壤微观和宏观特征的关系<sup>[13-15]</sup>。DELAGÉ<sup>[16]</sup>发现松散黏土的压缩归因于从大孔隙到小孔隙的逐步、有序的坍塌。JIA等<sup>[17]</sup>发现重塑黏土渗透率各向异性程度随垂直应变增大是一维压缩下微结构各向异性发展的结果。张意江等<sup>[18]</sup>研究了铁尾矿砂微观结构对压缩特性的影响,发现随着围压和初始

干密度的增大,试样的总孔隙率减小,土颗粒团聚程度提高。BEHZADIPOUR和SADREKARIMI<sup>[19]</sup>发现使用微生物诱导碳酸钙沉淀技术(MICP)处理金尾矿砂后,尾矿的可压缩性降低约300%,SEM图像表明,改性机理可能是通过大量胶结物填充金尾矿砂孔隙来实现的。岩土材料的微观特征与其宏观力学特性之间存在内在联系,开展微结构测试不仅能解释磷石膏的压缩行为,还能从微观层面定性与定量分析微结构参数演变规律,揭示影响磷石膏压缩特性的本质因素。

鉴于此,本研究依托贵州某磷石膏尾矿库,钻取了原状磷石膏样品,开展了基本物化特性测试、压缩试验以及扫描电镜试验,利用图像处理技术提取了不同埋深原状样的微观结构特征参数,研究了原状磷石膏的压缩特性,定量分析了微观结构特征参数与埋深的关系,旨在从微观角度了解原状磷石膏的压缩变形行为。

## 1 工程概况

该磷石膏库位于贵州省黔南州,尾矿库堆积坝由初期坝与堆积坝组成,最大设计堆积高度为98 m。初期坝高24 m,为碾压堆石坝。堆积坝采用上游式筑坝法,共15级子坝,顶宽5 m,每级子坝高5 m,坡比1:2.5,分层压实填筑,并铺设双向土工格栅增加强度,表面覆土植被。该尾矿库1999年10月建成投用,2006年和2015年分别在940 m标高和972 m标高铺设2 mm厚的HDPE防渗膜。一期堆体建成投用早,底部为夯实黏土防渗层,堆体内水位高程为890~891 m。二期堆体由于在940 m高程铺设防渗膜,堆体内水位高程为954~961 m。尾矿库横截面及钻孔点位如图1所示。本次钻探取样共布设5个孔位,钻孔编号为ZK1—ZK5,最大钻孔深度达58.7 m,总进尺201 m,取得一期堆体和二期堆体的原状样202件。原状样取样流程如图2所示。取样过程包括钻孔清孔、静压取样、拆卸取样筒、密封并标签。

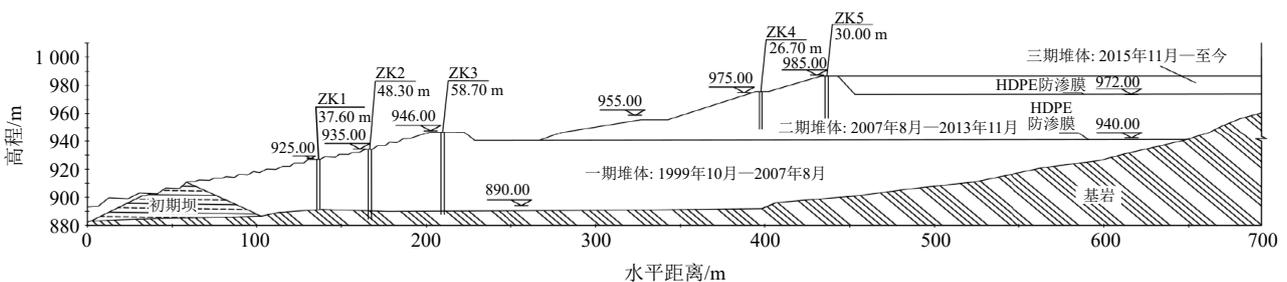


图1 磷石膏尾矿库横截面及钻孔点位图

Fig. 1 Cross section of phosphogypsum tailings pond and drilling point

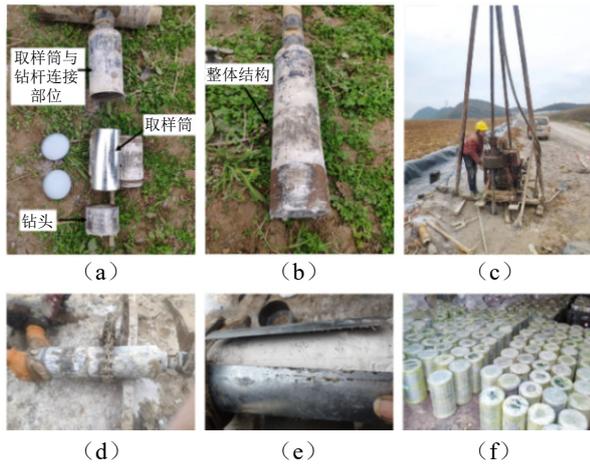


图 2 原状样取样流程

Fig. 2 Sampling process of undisturbed samples

## 2 试验材料和方法

### 2.1 试验材料

试验用磷石膏选取自 ZK2 钻孔和 ZK5 钻孔的原状样。磷石膏的基本物理化学性质如表 1 所示。磷石膏的主要矿物质量分数  $w_b$  按照文献<sup>[20]</sup> 由 X 射线

衍射试验 (XRD) 测得, 图 3 为磷石膏的 X 射线衍射图谱。主要化学成分质量分数  $w_c$  由 X 射线荧光光谱仪测得。由表 1 可知, 磷石膏的主要矿物成分为二水硫酸钙 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 并含有少量的二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )、二水磷酸氢钙 ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。由于在一定条件下二水硫酸钙会脱去结晶水转化为半水石膏或无水石膏, 而脱水的磷石膏遇水会发生水化反应和凝结, 反应过程可由式 (1) 表示。因此, 制样时既要按《土工试验方法标准》(GB/T 50123—2019)<sup>[21]</sup> 要求, 也要考虑磷石膏的特殊性。如为避免烘干过程中磷石膏脱水分解, 干燥方式为  $40^\circ\text{C}$  烘干 48 h<sup>[22]</sup>。表 1 中, 相对密度  $G_s$ 、塑限  $\omega_p$ 、液限  $\omega_L$  按照文献<sup>[20]</sup> 测得; 磷石膏粒度分布由激光粒度分布仪测得。图 4 为磷石膏粒径分布曲线, 图 4 中  $w_c$  为小于某粒径的颗粒质量分数,  $d_s$  为粒径。所用测试样均为原状磷石膏经干燥、充分破碎后得到的粉末。经测定各样品中有 51.73%~65.22% 的颗粒粒径分布在  $5\sim 75\ \mu\text{m}$ , 不均匀系数  $C_u$  范围值为 4.82~8.04, 平均值为 6.29。曲率系数  $C_c$  范围值为 0.99~1.34, 平均值为 1.15, 依据标准<sup>[21]</sup>, 本文磷石膏属于粉土质砂 (SM)。

表 1 磷石膏的基本物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of phosphogypsum

材料	相对密度	液限/%	塑限/%	土的分类	主要矿物质量分数/%			化学成分质量分数/%				
					二水硫酸钙	二氧化硅	二水磷酸氢钙	$\text{SO}_3$	CaO	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
磷石膏	2.35	27.67	22.39	粉土质砂	91.95	4.23	0.91	38.83	32.49	4.14	0.79	0.24

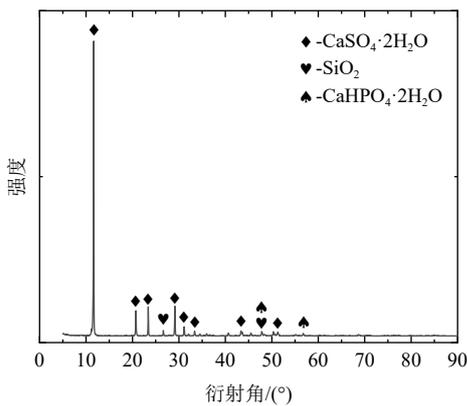
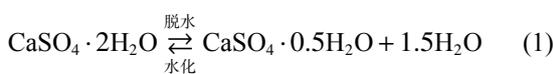


图 3 磷石膏的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of phosphogypsum



### 2.2 压缩试验

一维压缩试验采用杠杆式高压固结仪, 试样尺寸为  $\Phi 61.8\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$ , 试验样品为原状磷石膏, 原状样直接由环刀切取。首先将制备好的环刀试样

统一抽真空饱和和处理。参考标准<sup>[21]</sup>, 采用逐级加载方式, 固结压力为 12.5、50、100、200、400、800、1 600、3 200、4 000 kPa, 每一级荷载稳定时间标准为 24 h, 测量不同荷载下的沉降变形量, 待变形稳定后施加下一级荷载。采用压缩指数  $C_c$  ( $C_c = -\Delta e / \Delta \lg p$ ) 描述磷石膏的压缩性。

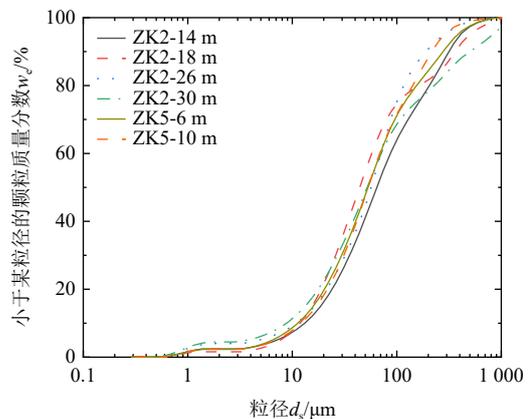


图 4 磷石膏粒径分布曲线

Fig. 4 Particle-size distributions of phosphogypsum

### 2.3 扫描电镜试验

使用 QUANTA FEG 650 型场发射扫描电镜进行电子显微镜观察。观察样品选取 ZK2 的不同深度原状磷石膏样品。制样时选择垂直于水平面的截面作为观察面,用锋利小刀将土样切割成长约 2 cm、断面约 1 m×1 cm 的样条,长边方向与水平面平行。将样条在-80 °C 下快速冷冻 24 h,之后置于真空冷冻干燥器(-50 °C)中超过 48 h,使无定形冰直接升华为气态。将干燥后的试样沿长边方向从中间掰断,取该断面作为测试平面,并确保观察面未扰动,然后用洗耳球将断面上的松散浮土颗粒吹走。

放大倍数的选择对测试结果的准确性有很大影响。在预试验阶段,对比各个倍数下的图像质量,本文选取放大倍数为 500、1 000 倍,以便综合观察磷石膏的微观结构特征。

### 2.4 微观结构特征参数分析

采用 Image J 软件处理 SEM 图像,将图片信息化,便于统计分析孔隙特征和晶体形态特征数据。图像处理步骤包括设定图像标尺、二值化处理、孔隙几何信息分析。原始扫描电镜图像经过高斯滤波去噪、使用 Trainable Weka 阈值分割法得到二值化图像,以区分土颗粒和孔隙。采用形态学的闭-开处理去除孤立噪声,使用 Image J 软件自动识别孔隙单元,并分析输出孔隙单元的几何信息。

在土体微观结构研究中,孔隙结构是最重要的特征。本研究选取了 4 个描述孔隙大小和形状的参数和 3 个描述孔隙定向性的参数。

(1) 孔隙直径  $D$ ,是指等效直径,即通过几何中心的直径平均值。

(2) 孔隙面积  $S$ ,是各个孔隙的面积。

(3) 孔隙形状比  $C$ ,是孔隙拟合椭圆的最长轴  $D_l$  与拟合椭圆最短轴  $D_s$  的比值,表达式为:

$$C = D_l/D_s \quad (2)$$

式中:  $D_l$  为拟合椭圆最长轴直径;  $D_s$  为拟合椭圆最短轴直径。

(4) 孔隙圆度  $R$ ,表示孔隙的形状与圆形的接近程度,其表达式为:

$$R = \frac{A^2}{4 \cdot \pi \cdot S} \quad (3)$$

式中:  $A$  为孔隙的周长;  $S$  为孔隙面积。

(5) 定向性频率  $F_i(\alpha)$ ,表示在特定方向区间内孔隙长轴方向出现的频率。变量  $\alpha$  在 0°至 180°之间被分成  $n$  个相等的扇形区域,每个扇区的角度为 180°/n。  $F_i(\alpha)$  是第  $i$  个扇区在 0°~180°范围内的

孔隙定向频率,表达式为:

$$F_i(\alpha) = (m_i/M) \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $m_i$  为其长轴方向在第  $i$  部分扇区的孔隙数;  $M$  为全部孔隙数量。本研究中,  $\alpha=10^\circ$ ,  $i=1 \sim n$ 。

(6) 孔隙方向概率熵  $H_m$ ,反映微观孔隙的排列有序程度,表达式为:

$$H_m = \sum_{i=1}^n F_i(\alpha) \times \log_n F_i(\alpha) \quad (5)$$

式中:  $F_i(\alpha)$  为定向性频率。  $H_m$  可以作为孔隙单元排列的有序度指标<sup>[23]</sup>。  $H_m$  值的范围是 0~1,且  $H_m=1$  表示孔隙是完全随机分布的,  $H_m=0$  则表示各个角度区间的孔隙长轴方向在相同的方向,对应最高的有序度。

(7) 各向异性指数  $I_a$ ,使用标准偏差椭圆法计算定向性频率  $F_i(\alpha)$  的极坐标与平均中心的标准偏差以定义椭圆的轴,用于分析孔隙分布的方向性。标准偏差椭圆可分析特征分布是否被拉长而具有特定的方向,进而定量分析不同深度磷石膏微观孔隙分布的择优取向程度<sup>[24]</sup>。各向异性指数  $I_a$  的计算方法参考 TOVEY 和 KRINSLEY<sup>[25]</sup> 的定义,如下式:

$$I_a = 1 - \frac{r_{\min}}{r_{\max}} \quad (6)$$

式中:  $r_{\max}$  为拟合椭圆的最长轴半径;  $r_{\min}$  为拟合椭圆的最短轴半径;  $I_a$  范围为 0~1,分别代表完全随机和完全定向排列。

## 3 试验结果分析

### 3.1 磷石膏室内压缩试验

(1) 压缩试验结果

图 5 为不同埋深的原状磷石膏试样在一维压缩中孔隙比与固结应力对数的关系曲线。由图 5 可知,  $e-\lg p$  曲线上各点斜率不同,各试样的孔隙比随固结应力的增大而非线性减小,压缩曲线无明显的拐点。对比 ZK5-2 m 的原状样与重塑样压缩曲线,两者的  $e-\lg p$  关系曲线极为相似,均为光滑曲线。

图 6 为磷石膏压缩指数  $C_c$  与固结应力的关系曲线。压缩指数随固结应力的增大呈非线性增大,变化范围为 0.036 6~0.348 6,增加幅度达 8.3 倍,  $C_c$  结果与 Cambria 砂和 Sacramento River 砂的等向压缩试验结果<sup>[26]</sup> 一致,反映了磷石膏压缩曲线在  $e-\lg p$  空间的非线性关系。

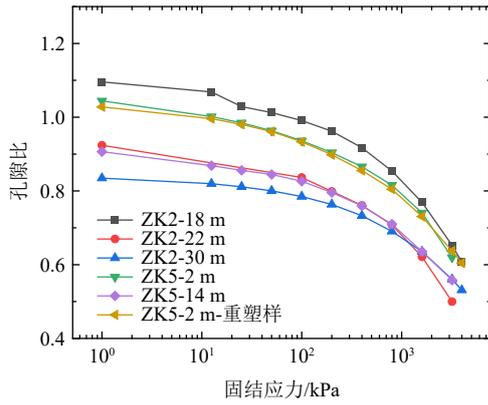


图 5 磷石膏  $e$ - $\lg p$  压缩曲线

Fig. 5  $e$ - $\lg p$  compression curves of phosphogypsum

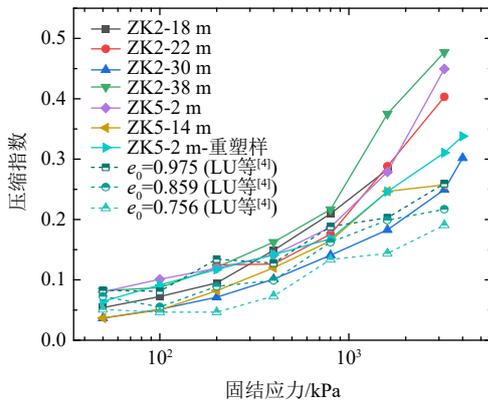


图 6 压缩指数与固结应力的关系曲线

Fig. 6 Relationship curves between compression index and consolidation stress

以上结果表明, 随着固结应力增大, 磷石膏结构趋于密实, 压缩性逐渐降低, 并且本文结果与相关文献结果<sup>[4]</sup>接近。但不同于黏性土在屈服应力后具有稳定的压缩指数, 高应力下磷石膏的  $C_c$  仍有增大的趋势, 这主要是由于磷石膏晶体发生破坏、断裂。MASCARENHA 等<sup>[6]</sup>分别对压实前、压实后和 800 kPa 压力下蠕变 15 d 的磷石膏样品进行粒度测试, 发现经压实和蠕变, 2~60  $\mu\text{m}$  粒径的颗粒含量分别增大 13% 和 10%。

(2) 磷石膏压缩模型

不同深度原状磷石膏的轴向应变  $\lg \varepsilon_a$  和固结应力  $\lg p$  之间的关系如图 7 所示。在常规固结应力水平下 (0~4 MPa), 磷石膏的轴向应变和固结应力在双对数空间呈线性关系。因此试样的轴向应变可用固结应力的幂函数形式表示, 如下式:

$$\varepsilon_a = m \times (p/p_0)^n \quad (7)$$

式中:  $\varepsilon_a$  为轴向应变;  $n$  为直线斜率;  $m$  为截距;  $p_0=1$  kPa, 用于固结应力的无量纲化。YASUFUKU 等<sup>[27]</sup>和赵颜辉等<sup>[28]</sup>也发现, 在等向压缩试验中, 砂土的体积应变  $\lg v$  和固结应力  $\lg p$  的关系近似为

线性关系。

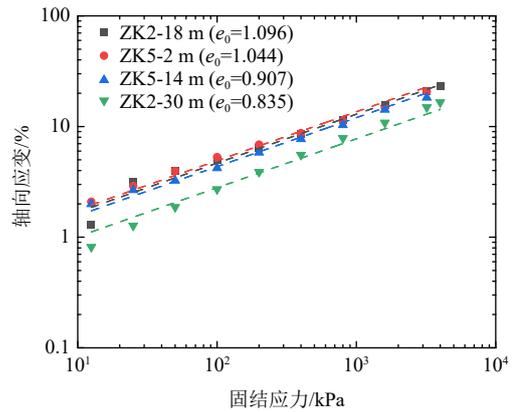


图 7 磷石膏一维压缩轴向应变与固结应力关系

Fig. 7 Relationship between axial strain and consolidation stress of one dimensional compression test on phosphogypsum

不同初始孔隙比试样具有较接近的斜率  $n$  和不同的截距  $m$ , 并且初始孔隙比  $e_0$  越大, 截距  $m$  也越大。图 8 给出了 ZK2 和 ZK5 试样的  $e_0$  与参数  $m$  的关系图, 发现它们之间呈较好的线性关系, 可用下式表示:

$$m = k \times (e_0 - e_r) \quad (8)$$

式中:  $k$  为拟合直线斜率;  $e_r$  为参考孔隙比<sup>[26]</sup>。

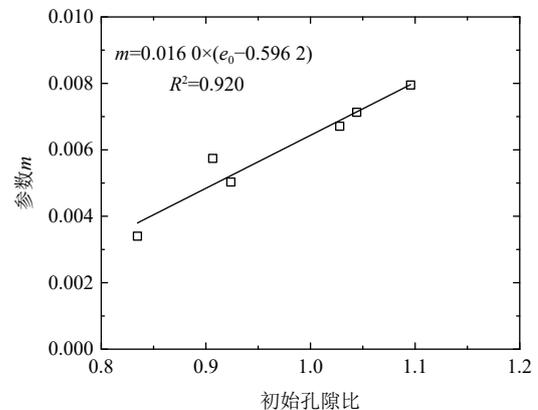


图 8 参数  $m$  与初始孔隙比关系

Fig. 8 Relationship between parameter  $m$  and initial void ratio

因此, 一维压缩条件下磷石膏的应力-应变关系可表示为:

$$\varepsilon_a = k(e_0 - e_r)(p/p_0)^n \quad (9)$$

进一步, 孔隙比与固结应力关系可表示为:

$$e = e_0 - k \times (1 + e_0)(e_0 - e_r)(p/p_0)^n \quad (10)$$

式 (9) 和式 (10) 中的参数  $n$ 、 $k$ 、 $e_r$  均可通过一维压缩试验和曲线拟合获得。

式 (10) 转换后有:

$$e = a - b(p/p_0)^n \quad (11)$$

式中： $a=e_0$ ； $b=k(1+e_0)(e_0-e_r)$ 。式(11)表明磷石膏孔隙比与固结应力为幂函数关系。此外本文压缩模型的形式与LI和WANG<sup>[29]</sup>提出的无黏性土在 $e-(p'/p_a)^{\zeta}$ 平面的临界状态线形式一致( $p_a=100\text{ kPa}$ )。

图9显示了ZK2和ZK5的磷石膏孔隙比随埋深的变化。可以看出，孔隙比范围值为0.513~1.223，总体上，随着埋深增大，孔隙比呈现减小趋势。使用上文磷石膏压缩模型预测不同深度样品的孔隙比，参数取值列于表2。以ZK2为例，取ZK-2 m处孔隙比作为初始孔隙比，即 $e_0=0.985$ ，不同深度的上覆应力按 $p=\gamma_{\text{ave}}\cdot h$ 计算，平均天然重度 $\gamma_{\text{ave}}=14.30\text{ kN/m}^3$ 。从图9可以看出，不同深度的预测值均落在实测数据范围内，预测值能较好地体现孔隙比随埋深的变化趋势。

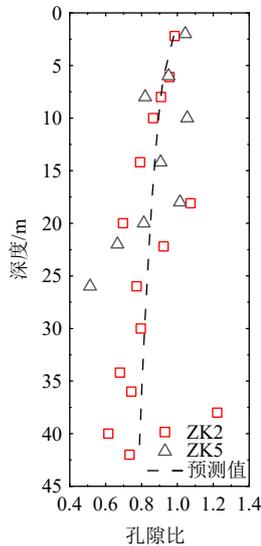


图9 孔隙比随埋深的变化

Fig. 9 Variation of void ratio with depth

表2 磷石膏压缩模型参数

试样编号	参数		
	$n$	$k$	$e_r$
ZK2、ZK5	0.442 3	0.016 0	0.596 2

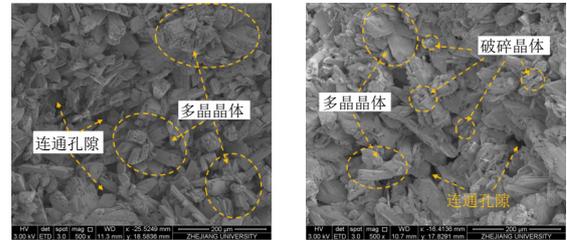
### 3.2 磷石膏微观结构特性试验

#### (1) 微观结构特征定性分析

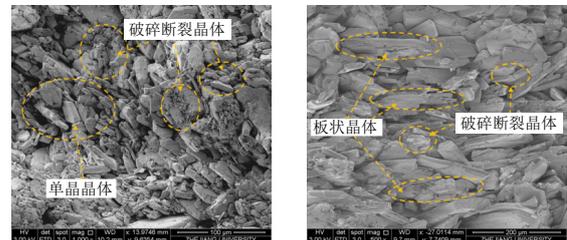
图10是ZK2钻孔不同深度原状磷石膏的SEM图像。磷石膏微观结构以燕尾状、板状、柱状和片状晶体组成的骨架结构为主，晶体团聚体以边-边、边-面或面-面的接触形式相互搭接，团聚体间存在较多的连通孔隙，使得磷石膏的渗透性较大。同时磷石膏的微观结构与细粒黏土的蜂窝状结构和絮凝结构特征相差很大<sup>[30]</sup>。

浅层磷石膏多为花簇状的多晶晶体，孔隙结构

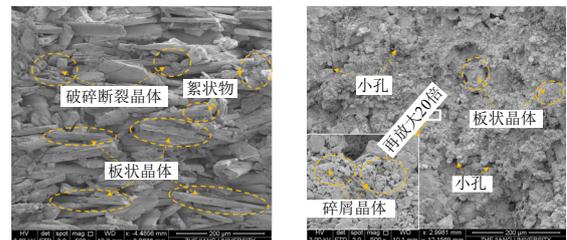
以大孔隙为主，晶体间的交错搭接少，结构疏松，孔隙率大，因此整体强度较低<sup>[9]</sup>，如图10(a)和图10(b)所示。中部和深部磷石膏多为短柱状和板状晶体，微观结构变为更加密实的面-面搭接结构，主要孔隙类型是细长的大、中孔隙，结构定向性增强。



(a) ZK2-2 m (放大500倍) (b) ZK2-10 m (放大500倍)



(c) ZK2-18 m (放大1 000倍) (d) ZK2-34 m (放大500倍)



(e) ZK2-42 m (放大500倍) (f) ZK2-47 m (放大500倍)

图10 不同深度原状磷石膏的SEM图像

Fig. 10 SEM images of undisturbed phosphogypsum at different depths

此外，不同于颗粒不可压缩的黏土矿物，磷石膏表现出类似于钙质砂的颗粒破碎行为<sup>[31]</sup>。对比图10(a)和图10(d)，可知34 m处样品几乎不存在燕尾状或花簇状的多晶晶体，并且板状的单晶晶体相互紧密堆叠。随着晶体破碎程度增大，板状晶体表面覆盖有较多的破碎断裂颗粒，大量的不定形絮状物填充于团聚体间，孔隙率明显降低。随着深度进一步增大，47 m样品的晶体破碎程度大大增加，破碎后的碎屑晶体覆盖在骨架晶体表面，并填充于骨架间孔隙内，孔隙多为规则的微、小孔隙，孔隙率显著降低，但也使得47 m样品的结构定向性较弱。

#### (2) 微观结构特征定量分析

为了进一步阐明磷石膏的压缩变形机制，从孔隙尺寸、排列和形状分析磷石膏微观孔隙结构的演

变规律。

a) 孔隙尺寸特征

利用 Image J 处理磷石膏样品纵向断面的 SEM 图像, 获取孔隙数量、面积的定量参数。张先伟等<sup>[32]</sup> 根据孔径分布曲线, 认为黏土微、小、中、大孔隙的划分界限直径为 0.1 μm、1 μm、10 μm。LEI<sup>[33]</sup> 认为黄土的微、小、中、大孔隙的划分界限半径为 1 μm、4 μm、16 μm。本研究参考 LEI<sup>[33]</sup> 的土孔隙尺寸分类, 并结合磷石膏颗粒组成的特点, 将磷石膏孔隙分为大孔、中孔、小孔和微孔 4 种类型, 半径小于 1 μm 的孔隙为微孔, 1~4 μm 为小孔, 4~16 μm 为中孔, 大于 16 μm 为大孔。

4 种类型孔隙的数量分布和面积分布分别如图 11 和图 12 所示,  $P_s$  为孔隙数量百分比,  $S$  为孔隙面积。各样品的小孔隙数量多于其他所有类型孔隙。随着孔径增大, 中孔隙和大孔隙数量百分比  $P_s$  快速下降。在全钻孔断面上, 微孔隙数量和小孔隙数量均随埋深增大而增大, 而中、大孔隙数量则随深度增大而迅速下降, 这是因为上覆应力增大, 使得颗粒排列趋于稳定, 样品更为密实, 该趋势与 3.1 节中孔隙比深度分布规律一致。

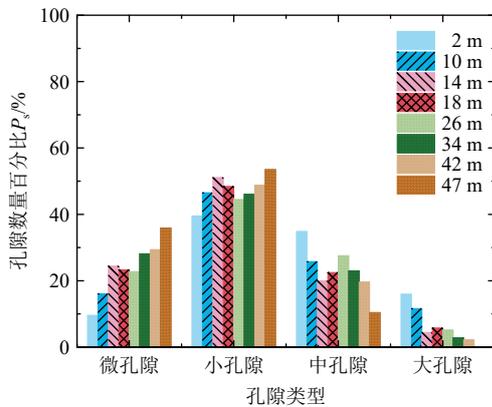


图 11 孔隙数量分布

Fig. 11 Distribution of pore quantity

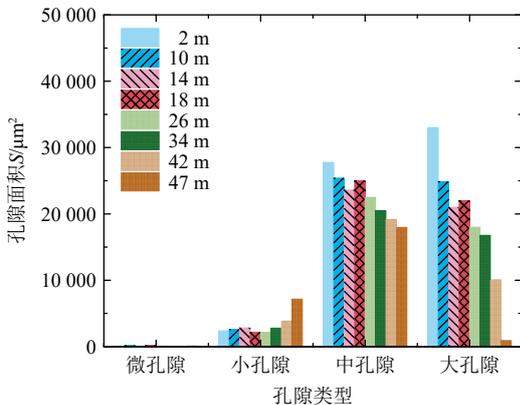


图 12 孔隙面积分布

Fig. 12 Pore area distribution

图 12 显示中孔隙占据 SEM 图像中最大的孔隙区域。随着埋深增大, 中、大孔隙面积  $S$  均出现不同程度的减小, 其中深部磷石膏 (42 m 以下) 的大孔隙面积下降幅度最大, 与此同时, 47 m 样品的小孔隙面积出现明显上升。

以上分析表明, 对于全断面样品, 小孔隙的数量最大, 中孔隙的覆盖面积最大。浅层的磷石膏具有最高的中、大孔隙数量和面积。埋深的增大会引起中孔隙和大孔隙的数量与面积减小。

b) 孔隙排列特征

不同深度样品纵截面孔隙取向玫瑰图如图 13 所示, 各深度样品的孔隙结构均表现出不同程度的沿水平面定向排列特征。随着埋深的增大, 土体的择优取向程度增大, 浅部磷石膏 (10 m) 的孔隙没有明显的择优取向, 埋深对孔隙取向影响较小。而深部磷石膏 (42 m) 的孔隙在水平方向上有明显的择优取向。

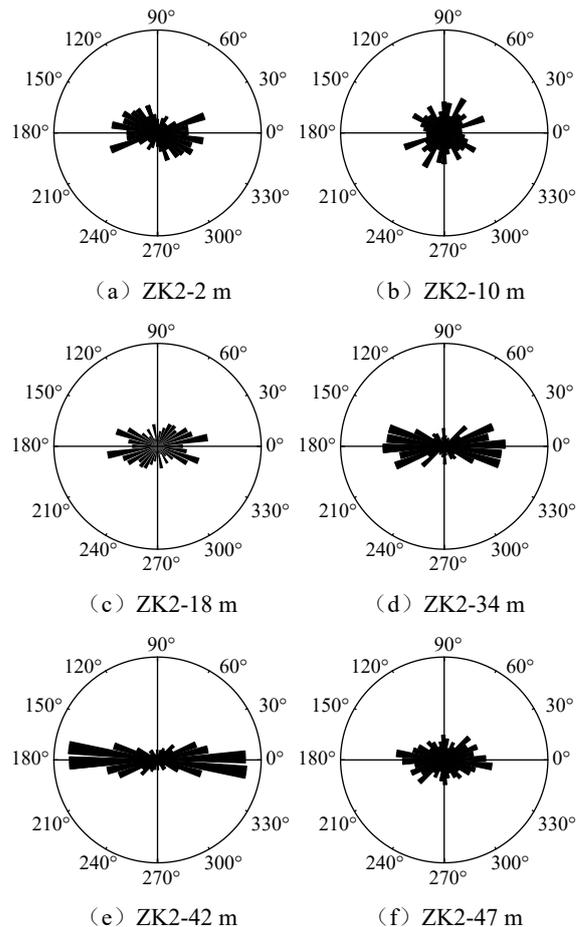


图 13 磷石膏孔隙取向玫瑰图

Fig. 13 Rose diagram of pore orientation in phosphogypsum

图 14 为孔隙定向性参数与埋深的关系曲线。可以看出, 在 0~14 m 范围内, 样品的孔隙概率熵  $H_m$  变化不大, 均大于 0.98, 表明浅层磷石膏的孔隙定向性很小, 孔隙几乎为随机排列。而随着深度

继续增加, 孔隙概率熵与深度呈线性下降关系,  $H_m$  从 14 m 样品的 0.993 降低至 42 m 样品的 0.853, 减少 0.140, 降低幅度远超重塑土的室内试验结果<sup>[34]</sup>, 表明随着上覆应力增大, 磷石膏晶体更易转动调整, 微观结构表现出更强烈的择优取向性。

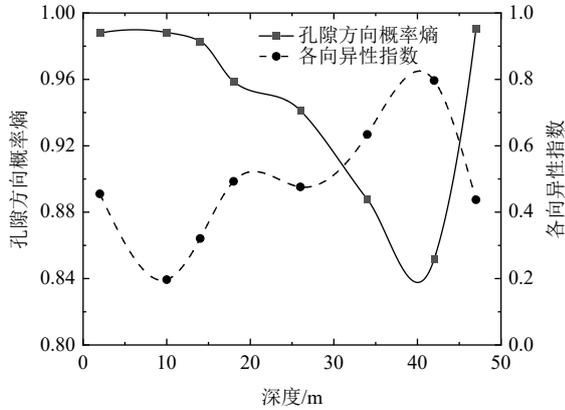


图 14 孔隙定向性参数与埋深的关系曲线

Fig. 14 Relation curves between pore orientation parameters and buried depth

图 14 也显示了各向异性指数  $I_a$  与埋深  $h$  的关系。10 m 至 42 m 段样品的各向异性指数随埋深增大而明显增大,  $I_a$  从 10 m 处的 0.197 增大至 42 m 处的 0.797, 增幅达 404%。但是 47 m 处样品  $I_a$  快速减小, 为 0.437。

值得注意的是, 47 m 试样的  $H_m$  与  $I_a$  表现出一致的变异性, 表明其孔隙定向性参数不符合总体规律, 这可能是由于 47 m 样品的颗粒破碎程度加剧。结合图 10 的 SEM 图像, 不难发现, 47 m 样品中出现大量无定形絮状物, 这可能是在高应力下, 由于局部的应力集中作用, 大颗粒晶体发生破碎、断裂, 形成了不规则的小颗粒晶体。这些破碎晶体和絮状物覆盖在颗粒骨架表面并填充于孔隙内, 使得孔隙结构以规则的微、小孔隙为主, 大大降低结构各向异性程度。

以上分析表明, 一般来说, 随着埋深的增大, 磷石膏原状样的择优取向程度增加, 晶体排列和孔隙结构沿水平面有明显的定向性。随着埋深增大引起固结应力增大, 疏松搭接的多晶晶体率先发生破碎、断裂, 接触点处晶格变形、歪曲, 板状单晶体颗粒被重新排列为新的更稳定、更密实的结构, 各向异性程度增大, 破碎形成的碎屑颗粒附着于骨架晶体表面或形成无定形的絮状物填充于孔隙内, 导致孔隙比随埋深增大而下降。此外, 磷石膏微观结构各向异性可以解释其渗透率各向异性<sup>[35]</sup>, 计算本文磷石膏孔隙取向各向异性比  $k_a$  ( $k_a=1/(1-I_a)$ ),  $k_a$  范围值为 1.25~4.92, 平均值为 2.23, 该结果接近文献中原状磷石膏渗透系数各向异性比平均值

2.86<sup>[11]</sup>。由此可见, 磷石膏的压缩变形是固结应力引起晶体压缩破碎、晶格变形、颗粒重排列的过程。

### c) 孔隙形状特征

图 15 为孔隙形状比  $C$  的分布图。孔隙形状比  $C$  越接近 1, 则孔隙越等轴 (各方向轴的长度几乎相同)。  $C$  值越大, 孔的形状越接近长条状。由图 15 可知, 大多数  $C$  值在 1.12~4.12 之间。从微孔、小孔到中孔, 平均孔形比逐渐增大, 而大孔的平均孔形比略小于中孔。相比来说, 微孔和小孔的  $C$  值较小, 形状偏向扁圆形, 中孔隙和大孔隙的  $C$  值较大, 形状细长。埋深增大, 大部分样品的孔隙形状比均有不同程度增大, 主要是晶体趋向于水平向排列, 孔隙被拉长。

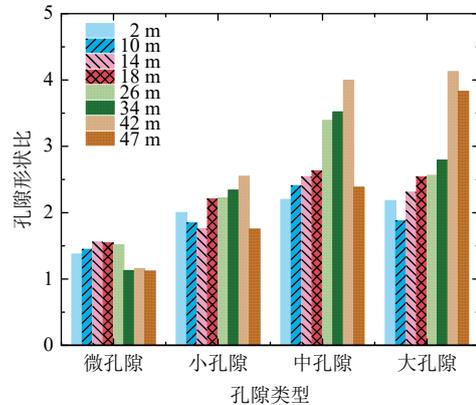


图 15 孔隙形状比分布

Fig. 15 Pore shape ratio distribution

孔隙圆度  $R$  分布如图 16 所示。圆度  $R$  越接近 1, 孔的形状越接近圆形。  $R$  值越大意味着孔形状越具有棱角。从微孔、小孔、中孔到大孔, 圆度  $R$  均有不同程度的增加。相对于中、大孔隙, 各深度的微、小孔隙的圆度  $R$  值变化幅度小, 且接近 1, 说明微、小孔隙更接近圆形。

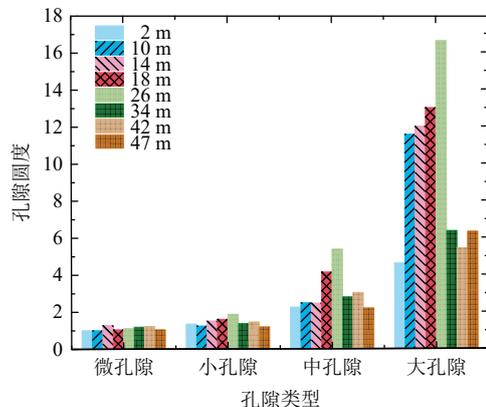


图 16 孔隙圆度分布

Fig. 16 Pore roundness distribution

总的来说, 平均孔隙形状比和孔隙圆度随着孔

径的增大而增大。随着埋深增大, 样品中出现更多细长的大、中孔隙。

## 4 结 论

本文利用压缩试验、扫描电镜试验和图像处理技术分析不同深度原状磷石膏的压缩特性与微观孔隙结构之间的关系, 得到如下结论:

(1) 压缩试验表明, 原状磷石膏的  $e-\lg p$  压缩曲线为非线性, 无明显拐点。压缩指数  $C_c$  随固结应力增大呈非线性增大, 高应力下磷石膏的高压缩性是磷石膏晶体颗粒破碎的结果。幂函数型压缩模型能准确反映磷石膏应力-应变关系, 参数物理意义明确。

(2) 随着埋深增大, 原状磷石膏的骨架颗粒由疏松搭接的多晶晶体向密实堆叠的单晶晶体转变, 由边-边、边-面的接触形式向面-面搭接发展, 晶体破碎、歪曲程度增大, 晶体表面絮状物的含量增加; 定量分析表明, 中、大孔隙的面积最大, 微、小孔隙的数量最多, 埋深增大, 使得中、大孔隙坍塌为微、小孔隙。样品埋深显著影响孔隙排列特征, 浅部样孔隙定向性不明显, 埋深增大使得孔隙概率熵减小, 各向异性指数增大, 颗粒和孔隙排列趋向于有序; 中、大孔隙的形状特征随埋深变化较大, 平均孔隙形状比增大, 形状更加细长, 但微、小孔的形状特征变化很小。破碎晶体和絮状物大量填充孔隙使得 47 m 深度磷石膏的各向异性程度大大降低。

(3) 原状磷石膏微观孔隙结构的变化趋势与其特殊的压缩变形特性有较好的相关性, 其压缩变形是晶体结构破碎、断裂, 大、中孔隙坍塌减少, 骨架颗粒排列趋向于有序、碎屑物填充晶体间孔隙的过程。

## 参考文献

- [1] RUTHERFORD P M, DUDAS M J, SAMEK R A. Environmental impacts of phosphogypsum[J]. *Science of the Total Environment*, 1994, 149(1-2): 1-38.
- [2] 叶学东. 2019 年我国磷石膏利用现状及形势分析[J]. *磷肥与复肥*, 2020, 35(7): 1-3.  
YE Xuedong. Status and situation analysis of phosphogypsum utilization in China in 2019[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2020, 35(7): 1-3.
- [3] CHEN Y M, ZHAN T L T, WEI H Y, et al. Aging and compressibility of municipal solid wastes[J]. *Waste Management*, 2009, 29(1): 86-95.
- [4] LU T, WANG W, WEI Z, et al. Experimental study on static and dynamic mechanical properties of phosphogypsum[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(14): 17468-17481.
- [5] GAIDAJIS G, ANAGNOSTOPOULOS A, GARIDI A, et al. Laboratory evaluation of phosphogypsum for alternative uses[J]. *Environmental Geotechnics*, 2018, 5(6): 310-323.
- [6] MASCARENHA M M A, CORDÃO NETO M P, MATOS T H C, et al. Effects of the addition of dihydrate phosphogypsum on the characterization and mechanical behavior of lateritic clay[J]. *Soils and Rocks*, 2018, 41(2): 157-170.
- [7] 路停, 魏作安, 王文松, 等. 磷石膏的动力学特性试验研究[J]. *振动与冲击*, 2020, 39(14): 264-271.  
LU Ting, WEI Zuoan, WANG Wensong, et al. Experimental study on the dynamic characteristics of phosphogypsum[J]. *Journal of Vibration and Shock*, 2020, 39(14): 264-271.
- [8] TAYIBI H, CHOURA M, LÓPEZ F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8): 2377-2386.
- [9] 彭家惠, 张建新, 彭志辉, 等. 磷石膏颗粒级配、结构与性能研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2001, 23(1): 6-11.  
PENG Jiahui, ZHANG Jianxin, PENG Zhihui, et al. Study on the grading, microstructure and property of phosphogypsum[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2001, 23(1): 6-11.
- [10] 张超, 杨春和, 余克井, 等. 磷石膏物理力学特性初探[J]. *岩土力学*, 2007, 28(3): 461-466.  
ZHANG Chao, YANG Chunhe, YU Kejing, et al. Study on physico-mechanical characteristics of phosphogypsum[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2007, 28(3): 461-466.
- [11] 米占宽, 饶徐生, 储学群, 等. 沉积磷石膏的物理力学特性试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2015, 37(3): 470-478.  
MI Zhankuan, RAO Xusheng, CHU Xuequn, et al. Physico-mechanical properties of deposition phosphogypsum[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2015, 37(3): 470-478.
- [12] 沈婷, 王芳, 李国英. 磷石膏的物理力学特性[J]. *磷肥与复肥*, 2008, 23(3): 21-23.  
SHEN Ting, WANG Fang, LI Guoying. The physical-

- mechanical properties of phosphogypsum[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2008, 23(3): 21–23.
- [13] HORPIBULSUK S, YANGSUKKASEAM N, CHINKULKIJNIWAT A, et al. Compressibility and permeability of Bangkok clay compared with kaolinite and bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 52(1–2): 150–159.
- [14] ROMERO E, SIMMS P H. Microstructure investigation in unsaturated soils: a review with special attention to contribution of mercury intrusion porosimetry and environmental scanning electron microscopy[J]. *Geotechnical and Geological Engineering*, 2008, 26(6): 705–727.
- [15] HONG Z S, SHEN S L, DENG Y F, et al. Loss of soil structure for natural sedimentary clays[J]. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Geotechnical Engineering*, 2007, 160(3): 153–159.
- [16] DELAGE P. A microstructure approach to the sensitivity and com-pressibility of some Eastern Canada sensitive clays[J]. *Géotechnique*, 2010, 60(5): 353–368.
- [17] JIA R, LEI H Y, HINO T, et al. Changes in the permeability and permeability anisotropy of reconstituted clays under one-dimensional compression and the corresponding micromechanisms[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2022, 22(2): 04021282.
- [18] 张意江, 陈生水, 傅中志. 铁矿尾矿料微观结构与压缩特性试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2020, 42(增刊 2): 61–66.  
ZHANG Yijiang, CHEN Shengshui, FU Zhongzhi. Experimental study on microstructure and compressibility of iron ore tailings[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2020, 42(S2): 61–66.
- [19] BEHZADIPOUR H, SADREKARIMI A. Bio-assisted improvement of shear strength and compressibility of gold tailings[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2023, 40(4): 360–371.
- [20] 中华人民共和国教育部. 多晶体 X 射线衍射方法通则: JY/T 0587—2020[S]. 北京: [出版社不详], 2020.  
Ministry of Education of the People’s Republic of China. General Rules for X-ray Polycrystalline Diffraction: JY/T 0587—2020[S]. Beijing: [Publisher unknown], 2020.
- [21] 中华人民共和国住房和城乡建设部, 国家市场监督管理总局. 土工试验方法标准: GB/T 50123—2019[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019.  
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People’s Republic of China, State Administration for Market Regulation. Standard for Geotechnical Testing Method: GB/T 50123—2019[S]. Beijing: China Planning Press, 2019.
- [22] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 磷石膏: GB/T 23456—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.  
State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration of the People’s Republic of China. Phosphogypsum: GB/T 23456—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [23] 施斌. 粘性土微观结构定向性的定量研究[J]. *地质学报*, 1997, 71(1): 36–44.  
SHI Bin. Quantitative research on the orientation of microstructures of clayey soil[J]. *Acta Geologica Sinica*, 1997, 71(1): 36–44.
- [24] JIA R, LEI H Y, LI K. Compressibility and microstructure evolution of different reconstituted clays during 1D compression[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2020, 20(10): 04020181.
- [25] TOVEY N, KRINSLEY D. Mapping of the orientation of fine-grained minerals in soils and sediments[J]. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 1992, 46(1): 93–101.
- [26] 王龙, 朱俊高, 郭万里, 等. 无黏性土压缩模型及其验证[J]. *岩土力学*, 2020, 41(1): 229–234.  
WANG Long, ZHU Jungao, GUO Wanli, et al. Compression model for cohesionless soils and its verification[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2020, 41(1): 229–234.
- [27] YASUFUKU N, MURATA H, HYODO M, et al. A stress-strain relationship for anisotropically consolidated sand over a wide stress region[J]. *Soils and Foundations*, 1991, 31(4): 75–92.
- [28] 赵颜辉, 朱俊高, 张宗亮, 等. 无黏性土压缩曲线的一种数学模式[J]. *岩土力学*, 2011, 32(10): 3033–3037, 3042.  
ZHAO Yanhui, ZHU Jungao, ZHANG Zongliang, et al. A compression model for cohesionless soils[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, 32(10): 3033–3037, 3042.
- [29] LI X S, WANG Y. Linear representation of steady-state line for sand[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 1998, 124(12): 1215–1217.
- [30] 张季如, 祝杰, 黄丽, 等. 固结条件下软黏土微观孔隙结构的演化及其分形描述[J]. *水利学报*, 2008, 39(4): 394–400.

