

樊浩伦, 申向东, 周海龙, 等. 水泥固化锌污染红粘土强度与微观孔隙特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1064–1070.

FAN Hao-lun, SHEN Xiang-dong, ZHOU Hai-long, et al. Strength and micropore characteristics of cement-solidified/stabilized zinc-contaminated red clay[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(6): 1064–1070.

水泥固化锌污染红粘土强度与微观孔隙特征

樊浩伦, 申向东*, 周海龙, 董伟, 薛慧君

(内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院, 呼和浩特 010018)

摘要:污染场地开挖置换后的污染土经过固化处理(S/S法), 可作为浅层地基或护岸等非敏感区域的建筑材料, 进行污染土的二次利用。针对该项技术, 将一定量硝酸锌溶液与风干后红粘土混合, 掺入适量水泥, 并搅拌均匀、压实成型, 标准养护 7 d 和 28 d 后依次进行无侧限抗压实验、压汞实验和含水率、体积等指标的测定, 研究不同锌离子浓度、水泥掺量和养护龄期对锌污染红粘土水泥固化产物强度、微观孔隙和含水率等的影响。实验结果表明: 水泥掺量在 10% 以内, 锌离子浓度小于 $5000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 固化物强度随龄期增长而增加; 锌离子浓度大于 $5000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 强度随龄期增长而先增加后减小。水泥掺量 6% 和 8% 时, 固化物强度与锌离子浓度呈负相关; 而水泥掺量 10% 时, 锌离子浓度对强度的影响存在阈值, 且阈值在 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 附近。与不含锌离子的 28 d 固化物相比, 锌离子浓度小于 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 固化产物孔径小于 10 nm 的孔隙增加, 孔径大于 $10 \mu\text{m}$ 的孔隙减少, 强度提高; 锌离子浓度在大于 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 严重阻碍 C-S-H 凝胶物的生成, $10 \mu\text{m}$ 以上的孔隙和总孔隙率均显著增加, 并且生成大量孔径为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的无定型物, 同时使红粘土出现亲水性, 养护过程中吸收水分且体积增加, 强度则大幅度降低。

关键词: 锌污染; 红粘土; 固化/稳定; 无侧限抗压强度; 孔隙

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2016)06-1064-07 doi:10.11654/jaes.2016.06.007

Strength and micropore characteristics of cement-solidified/stabilized zinc-contaminated red clay

FAN Hao-lun, SHEN Xiang-dong*, ZHOU Hai-long, DONG Wei, XUE Hui-jun

(College of Water Conservancy and Civil Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: Contaminated soil excavated from contaminated sites may be used as building materials for shallow foundation or bank protection or other insensitive areas after solidification/stabilization (S/S) with cement, enabling reutilization of contaminated soil. In this study, air-dried red clay sample amended with zinc nitrate was stirred with cement and was then compressed into specimens. The specimens were cured for 7 d or 28 d under standard conditions. The effects of different zinc concentrations, cement rates, and curing times on the strength, micropore, and moisture content of cement-stabilized zinc-contaminated red clay product were examined by unconfined compression test, mercury injection experiment, moisture content measurement, and volume measurement. Results showed that the strength increased with the curing time if cement rates were less than 10% and zinc ion concentrations below $5000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. However, the strength initially increased but then dropped with curing time if zinc concentrations was above $5000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. At cement rates of 6% and 8%, the strength of the cemented products was negatively correlated with the zinc ion concentration. At 10% of cement rate, there was a $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ threshold of zinc ion concentration that influenced the strength. Compared with zinc ion-free 28 d solidified/stabilized product, the products with zinc concentrations below $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ had more pores smaller than 10 nm, fewer pores larger than $10 \mu\text{m}$, and greater strength. At zinc concentrations higher than $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, less C-S-H gel was produced, more pores larger than $10 \mu\text{m}$ were found, greater total porosity observed, and more amorphous substances with $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ pore size detected. High Zn additions increased hydrophilicity of the red clay, resulting in elevated water absorption during curing, and thus dropped strength.

Keywords: zinc contamination; red clay; solidification/stabilization; unconfined compressive strength; micropore

收稿日期: 2015-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51069008); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20121515110002); 内蒙古自治区科技计划应用与研究开发项目(20130425)

作者简介: 樊浩伦(1991—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 主要从事重金属污染红粘土水泥固化研究。E-mail: xingyue52077@126.com

* 通信作者: 申向东 E-mail: ndsxd@163.com

随着我国工业的高速发展,土壤重金属污染越来越严重。土壤重金属污染主要由 Pb、Cu、Cr、Zn、Cd、Ni、Hg、As 八种重金属元素引起。受到重金属污染的土壤不易被化学或生物降解,对生态环境食品安全和人体健康构成严重威胁^[1]。因此,如何修复重金属污染土壤是当下的一个研究热点。目前,重金属污染土壤的修复方法主要有换土法、客土法、固化/稳定法(简称 S/S 法)、化学淋洗、动电修复、生物修复、农业生态修复等^[2-4]。由于技术和费用等方面的原因,现有项目多选用水泥等无机材料对污染土进行固化^[5]。

水泥固化污染土是将水泥等胶结材料与污染土混合,通过物理及化学手段使污染土硬结减小污染物的淋滤特性,从而达到相应的环境要求。现有研究虽然对强度特性的研究较多,但选择土壤单一,尤其是对水泥、特殊土壤、重金属三者相互作用下的强度及对固化土的微观方面、体积和含水率的变化研究较少。

本文研究土壤为红粘土。红粘土在我国各地多有分布,其中以内蒙古东部、贵州、云南、广西等省区分布最广。红粘土是非典型的膨润土^[6],具有较为特殊的力学性能,在实际工程中时有地基不均匀变形、道路开裂等工程病害发生^[7]。而这些地区均存在锌污染,根据调查仅在内蒙古自治区呼和浩特、包头、托县的锌污染均排前三^[8-10],另外亚洲最大的铅锌矿兰坪金顶铅锌矿及广西大新县铅锌矿周边的土壤也污染严重,均严重影响了居民生活。

在实际的工程中,将开挖置换后的锌污染土进行水泥固化处理,之后回填用做道路基层的填料、浅层地基或护岸等非敏感区域的建筑材料,这样可以实现污染土的资源再利用,节省环境治理费用,具有非常重要的环保意义。

基于以上现状,本文通过大量的室内试验,对水泥固化处理后的锌污染红粘土进行研究,揭示了其强度、微观孔隙和含水率、体积的变化规律,对未来锌污染红粘土再利用的实际工程提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验所用土样取自内蒙古呼和浩特市武川县内未受污染的地表裸露红粘土,其主要成分为高岭石、伊利石、绿松石、蒙脱石^[6]。试验用红粘土颗粒分析结果如表 1,主要物理参数指标见表 2。

实验用水泥为冀东 P·O 42.5 水泥,烧失量为

1.02%,其主要成分见表 3。

重金属盐选取六水合硝酸锌,其具有较高溶解度(较强的阳离子活动性)。已有研究表明,硝酸根对水泥的水化反应干扰很小^[11]。

表 1 试验用土的颗粒分析结果

Table 1 Distribution of soil particles

粒径/mm	<0.005	0.01~0.005	0.05~0.01	0.075~0.05	0.25~0.075
质量分数/%	5.31	18.23	57.22	10.62	8.62

表 2 实验用土的主要物理参数指标

Table 2 Main physical properties of experimental soil

风干含水率/%	液限/%	塑限/%	塑性指数	最优含水率/%	最大干密度/g·cm ⁻³	天然密度/g·cm ⁻³
3.9	41.0	19.4	21.6	15.47	2.13	2.710

表 3 P·O 42.5 水泥主要成分

Table 3 Main components of cement P·O 42.5

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃
含量/%	22.12	5.11	63.98	1.06	2.23	5.50

1.2 试验方法

1.2.1 试块制备

首先将红粘土自然风干,碾碎并过 2.36 mm 筛备用,其次根据重金属在自然界的背景值^[12]、毒性程度及溶解度等因素综合考虑配置一定浓度的锌离子溶液,最后将干土和溶液混合制成锌污染红粘土。设计锌离子在干土中含量为 100、1000、5000、10 000 mg·kg⁻¹,即 0.01%、0.1%、0.5%、1%的干土质量,下文分别用 Zn0.01、Zn0.1、Zn0.5、Zn1 表示,不含锌离子的干土用 Zn0 表示。水泥土中水泥掺量分别为干土质量的 6%、8%、10%,下文用 S6、S8、S10 表示,共 15 组试块。根据《公路工程无机结合稳定材料试验规程》(JTG E51—2009)加入固化剂搅拌均匀,通过击实试验测得其最优含水率 16%和最大干密度,称取一定质量加入固化剂搅拌均匀后的污染土,通过静力压实法制备 H50 mm×φ50 mm 的圆柱形试块,脱模并放入温度(20±2)℃、湿度 95%养护箱,根据规范和水泥土的设计强度养护 7 d 及 28 d。

1.2.2 抗压强度实验

将养护至设计龄期的试块取出,通过 WDW-50 万能试验机测每组试块无侧限抗压强度,取该组试块平均值为无侧限抗压强度。

1.2.3 质量、体积、含水率测定

在每组试块脱模完成后,通过电子天平和游标卡

尺测每个试块质量、直径(测上、中、下部取平均值)和高度(每 90°测一次,取 4 次测试平均值)并计算体积,最后取其平均值为该组试块的初始质量和体积。养护后采用同样方法获得每组试块的质量和体积。根据 JTG E51—2009 规程完成无侧限抗压试验后选取内部较有代表性的试块,放入烘箱 12 h 后测量其含水率并取平均值为该组试块的含水率。

1.2.4 微观孔隙压汞实验

选取 28 d 龄期完成无侧限抗压试验后的试块烘干 12 h 后放入膨胀计,使用 Autopore9500 压汞仪进行微观孔隙分析。

1.3 数据处理

通过 Excel 将实验数据绘制成折线图和柱形图,根据图像的变化趋势进行实验分析,并对体积变化影响因素进行方差分析。

2 结果与讨论

2.1 无侧限抗压强度

试块经 7、28 d 标准养护之后无侧限强度随龄期的变化规律如图 1 所示。可以看出随着污染物浓度的增加强度下降,Zn0.01、Zn0.1、Zn0.5 与不加污染物的 Zn0 相似,均随时间的增加而强度增加,另外 28 d 水泥掺量 6%和 8%的试块强度都比没有锌污染的水泥土试块低。从表 4 可知,28 d 水泥掺量 6%和 8%没有添加锌污染的 Zn0 试块强度分别为 3.38、3.73 MPa,添加 0.01%干土质量的锌离子后强度分别下降到 2.93、3.25 MPa,且随着锌离子的增加强度继续下降。但当水泥掺量为 10%的时候,Zn0.01 和 Zn0.1 的无侧限强度分别为 3.98、3.76 MPa,均比没有添加锌离子的 Zn0 试块无侧限强度高。

研究认为锌离子对水泥水化有严重的阻碍作用,这是因为水泥水化生成 $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}_2]_2$ 沉淀,这些

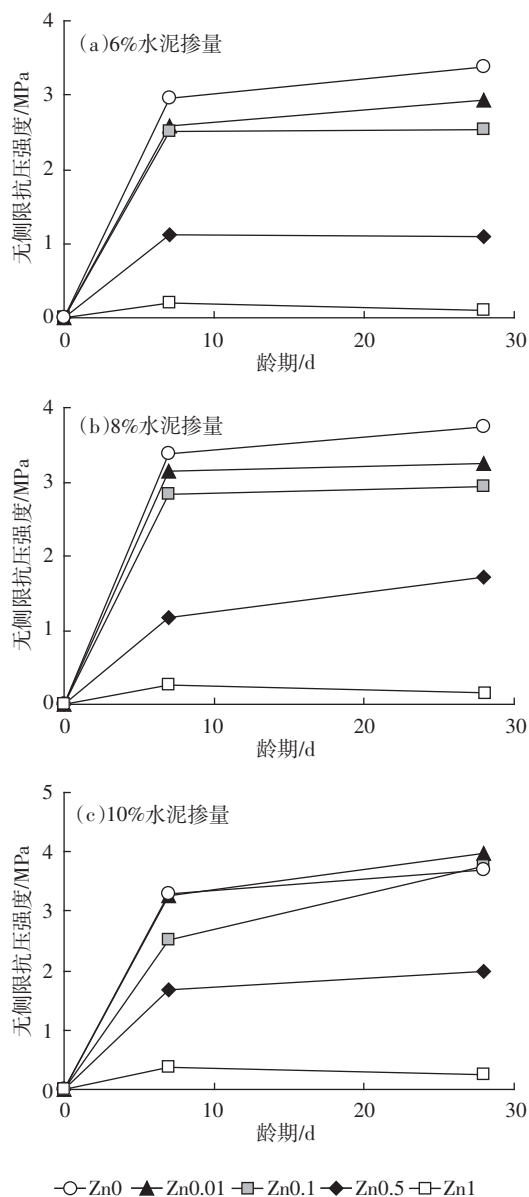


图 1 水泥固化土无侧限抗压强度随龄期变化

Figure 1 Variation of unconfined compressive strength of cemented soils over curing time

沉淀包裹在水泥颗粒表面阻止其水化^[13],所以人工制备的锌污染土水泥试块的强度基本都有所下降。但水泥掺量在 10%时,低浓度锌离子水泥土试块比没有锌离子的试块强度略有提高,这是因为早期水泥水化生成的水合硅酸钙及其他水化产物对强度影响的贡献有限,而早期形成的重金属氢氧化物沉淀有助于强度提高^[14],所以在较高水泥掺量的试块经水化反应后,孔隙水 pH 相对较高,因而孔隙水中锌离子在碱性环境下生成锌氢氧化物沉淀,发挥了一定的胶结或填充作用,提高污染土固化强度。但锌离子的浓度应该存在一个阈值,当小于阈值时锌离子会生成沉淀提

表 4 锌污染土固化产物无侧限强度实测结果(MPa)

Table 4 Unconfined compressive strength of cured solidified Zn-contaminated soil

龄期	水泥掺量	锌污染物浓度				
		Zn0	Zn0.01	Zn0.1	Zn0.5	Zn1
7 d	S6	2.96	2.58	2.50	1.11	0.20
	S8	3.37	3.15	2.84	1.17	0.27
	S10	3.29	3.25	2.50	1.67	0.37
28 d	S6	3.38	2.93	2.53	1.10	0.11
	S8	3.73	3.25	2.94	1.72	0.15
	S10	3.71	3.98	3.76	2.00	0.25

高水泥固化产物的强度,当大于阈值时会严重阻碍水泥水化,降低其强度。根据实验观察在水泥掺量 10% 时,由图 1(c)可发现Zn0.01 和 Zn0.1 在 7 d 到 28 d 龄期过程中强度上升较快, 每日强度增加量分别为 0.03、0.06 MPa·d⁻¹,比 Zn0 的强度增加量 0.02 MPa·d⁻¹ 高, 且到 28 d 时 Zn0.01 和 Zn0.1 无侧限强度分别为 3.98、3.76 MPa,超过 Zn0 的 3.71 MPa,而水泥掺量 6% 和 8%的试块并未发现明显阈值, 因为低水泥掺量的试块水化反应后生成的锌氢氧化物沉淀所带来的强度提高不足以弥补锌离子阻碍水泥水化造成的强度损失。因此,在高水泥掺量的污染物试块中存在锌浓度阈值,并且该范围应在 1000 mg·kg⁻¹ 附近。

当污染物浓度达到 1% 的时候,无论水泥掺量为多少均出现异常现象,水泥土试块强度非常低,同时随着龄期增加强度出现先上升后下降的现象。试块内部含水率极高,呈软泥状,如图 2 所示。据此认为当锌离子浓度达到 1% 以上时, 将严重阻碍水泥水化反应,基本不生成水合硅酸钙,无侧限强度显著降低且出现先增长后下降的情况。这种异常情况除了锌离子会严重阻碍水泥水化反应外, 还应该与试块在养护期间的含水率、体积变化和微观变化有关。

2.2 含水率和体积变化

锌污染水泥固化试块经过标准养护 7、28 d 的质量变化如图 3 所示。可以看出,养护 7 d 时,除 Zn1 以外质量变化均在 1 g 以内, 而 Zn1 质量明显升高,且随着水泥掺量的增加质量增幅减小。到达 28 d 的时候, 根据表 5 试块质量变化结果,Zn0.01、Zn0.1 与参照样 Zn0 质量相差 1 g 以内, 与 7 d 的试块质量相差不超过 1 g, 但 Zn0.5 和 Zn1 却都随着养护时间的增加出现了质量明显增加的情况,Zn0.5 和 Zn0.1 试块 28 d 质量与 7 d 质量相比,增加量分别在 2.5 g 和 5 g

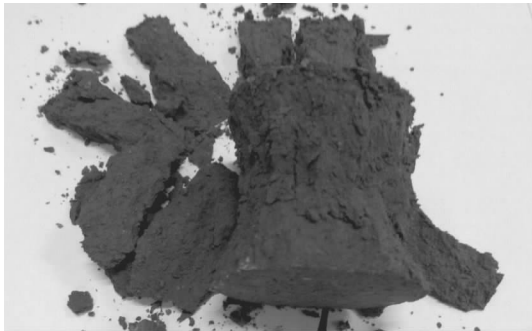


图2 水泥掺量 10%锌污染浓度 1%水泥土试块
Figure 2 Cemented test soil block containing 10% of cement and 1% Zn

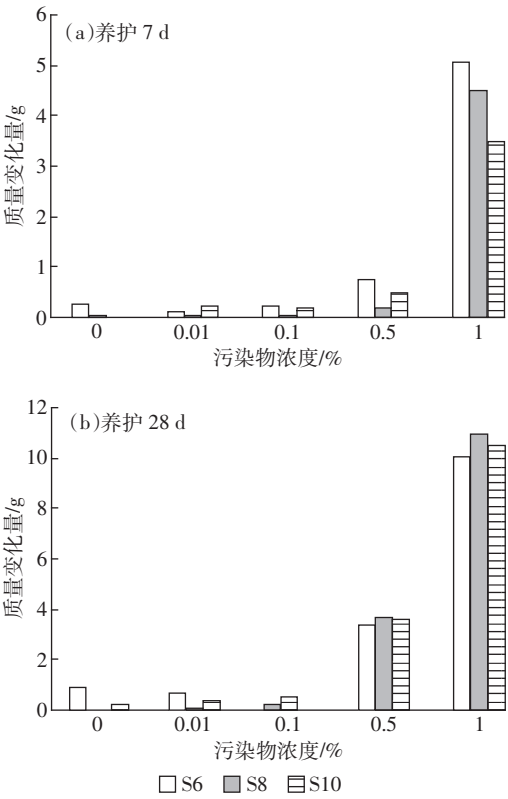


图3 锌污染土固化产物质量变化

Figure 3 Mass results of cured solidified Zn-contaminated soil

表 5 锌污染土固化产物质量变化(g)

Table 5 Mass changes of cured solidified Zn-contaminated soil

水泥掺量	处理结果	污染物浓度				
		Zn0	Zn0.01	Zn0.1	Zn0.5	Zn1
S6	7~28 d 质量变化	0.62	0.54	-0.03	2.64	5.1
	28 d 与 Zn0 的质量差	0.00	-0.21	-0.68	2.52	9.18
S8	7~28 d 质量变化	-0.01	0.02	0.45	3.50	6.43
	28 d 与 Zn0 的质量差	0.00	0.06	0.49	3.69	10.93
S10	7~28 d 质量变化	0.18	0.13	-0.15	3.09	7.05
	28 d 与 Zn0 的质量差	0.00	0.15	-0.18	3.38	10.33

以上,且水泥掺量与质量的增加没有明显的关系。质量的变化与养护过程中含水率的变化及水泥水化反应有关。

从图 4 不同水泥掺量下含水率的变化可知, 在 7 d 时除 Zn1 以外其他锌离子浓度的试块与参照样含水率相差 1% 以内,且含水率都出现下降。这是因为在此期间水泥正常水化消耗了孔隙中的水分,并且消耗的水分大于试块从空气中吸收的水分。根据表 6 所示, 到达 28 d 时 Zn0.1 的试块含水率比 Zn0 低,且 Zn0.01 与 Zn0.1 试块含水率均低于 14.7%,与初始含水率相比,减少 1.3% 以上,但与 7 d 相比含水率变化

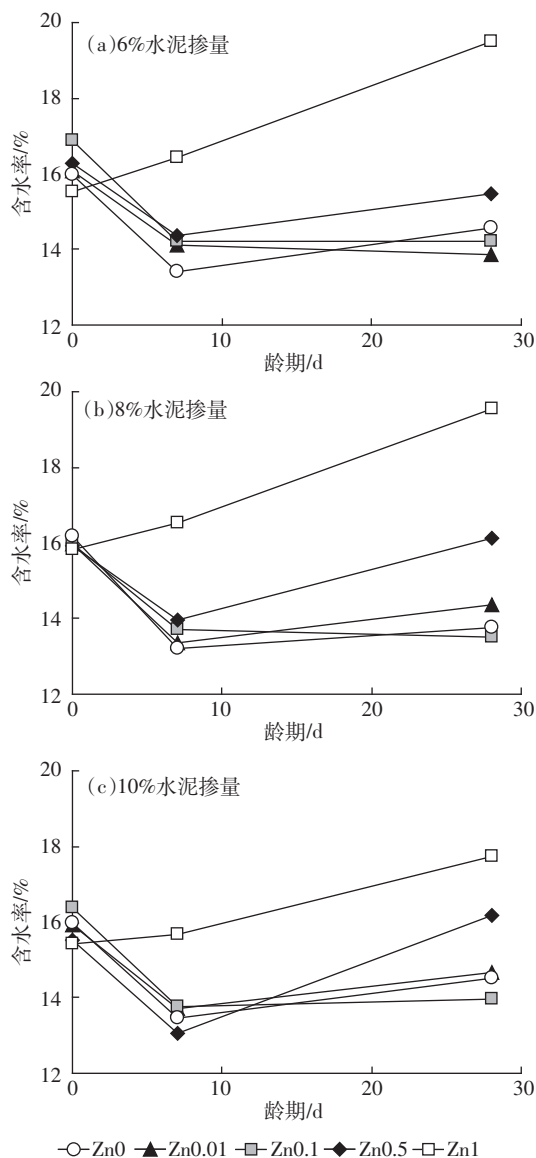


图4 水泥固化土含水率随龄期变化

Figure 4 Variation of moisture content of cemented soil over curing time

表6 水泥固化锌污染土 28 d 含水率(%)

Table 6 Moisture content of cement-solidified Zn-contaminated soil after 28 d curing

水泥掺量	污染物浓度				
	Zn0	Zn0.01	Zn0.1	Zn0.5	Zn1
S6	14.54	13.84	14.21	15.47	19.48
S8	13.79	14.35	13.50	16.14	19.53
S10	14.50	14.67	13.97	16.16	17.73

幅度不大。这说明在 7 d 到 28 d 的过程中依旧进行着水化反应,但反应速率不断下降,使水化消耗的水分与从空气中吸收的水分基本持平。然而 Zn0.5 在 28 d 时含水率出现增长(图 4),在 16%左右,与初始含水

率基本相同,说明在此期间水化反应缓慢进行,水化消耗的水分小于从空气中吸收的水分,出现含水率增加。而 Zn1 从养护开始含水率就持续增加,水泥水化反应出现了严重的阻碍,基本不进行水化反应,而且红粘土中锌离子的浓度提高,促使土壤大量吸收空气中水分,相关研究表明,红粘土是非典型的膨润土,含有较多的亲水性较弱的高岭石、伊利石、绿松石^[6],而大量锌离子的加入改变了红粘土的性质,使红粘土出现了很好的亲水性,导致红粘土试块在自然养护情况下出现吸水膨胀。

对试块体积进行方差分析,结果表明水泥掺量和养护天数差异性不显著($P>0.05$),与污染物浓度差异性极显著($P<0.01$)。根据图 5 所示,不难发现 Zn0.01、Zn0.1 与参照时间 Zn0 的体积变化比较接近,均出现些许膨胀,膨胀量在 2%~4%之间。因为红粘土有遇水膨胀的特性,在湿度 95%的环境下养护会出现一些膨胀,但由于前期水泥在正常水化,生成的 CSH 胶结物质抑制其体积的膨胀,所以总体而言体积变化均不显著。而 Zn0.5 试块 7 d 的体积变化也在 2%~4%之间,从含水率变化来看前期还是在正常进行水化反应,可是在 28 d 时其含水率出现了一个较明显的增长,但体积的变化依旧在 2%~4%之间。这是因为前期的水

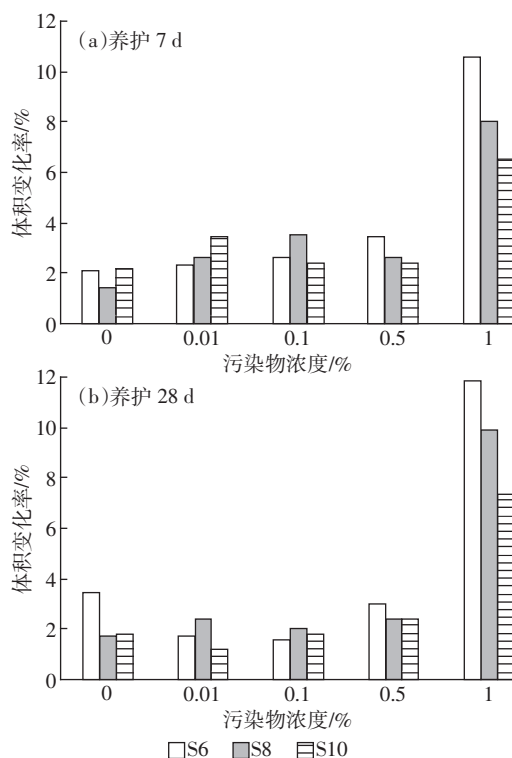


图5 锌污染土固化产物体积

Figure 5 Volume changes of cured solidified Zn-contaminated soil

化反应产生的胶结物质抑制了后期红粘土的吸水膨胀,但后期抑制膨胀会破坏其原有的胶凝结构,所以 28 d 的强度与 7 d 相比增长不大。而对于 Zn1,前期大量吸水并且锌污染物严重阻碍其水化反应,致使从一开始体积就出现了异常的膨胀,在 7 d 到 28 d 的养护过程中继续吸收空气中水分,体积继续膨胀,破坏了其原有的内部结构,使强度随着时间逐渐下降。综上所述,在锌污染的红粘土水泥固化处理中,少量的锌离子对水泥的水化反应影响并不大,从含水率的角度看甚至会些许促进水泥的水化,而 Zn0.1 的 28 d 含水率低于参照样,与前文所提到的阈值结果相符。高浓度的锌离子除了会严重阻碍其水泥水化反应而导致强度降低外,由于锌离子改变了红粘土原有的性质,使其出现了一定的亲水性,吸水膨胀,破坏其内部结构,也是导致锌污染固化物强度下降的一个重要原因。

2.3 微观孔隙

对 28 d 水泥掺量 10% 的水泥固化锌污染物试块进行压汞实验分析,结果如表 7 所示,孔隙率和孔径分布如图 6 所示。孔隙大小的划分参照 Hor-pibulsuk 等^[15]提出的固化黏土孔隙的分类:CSH 凝胶物团粒内孔隙直径小于 10 nm 的孔隙;CSH 凝胶物

团粒间孔隙^[16] 在 10~100 nm 的孔隙、0.1~1 μm 的孔隙、1~10 μm 的孔隙;直径超过 10 μm 的孔隙。

由图 6 可知,随着重金属锌浓度的升高孔隙率呈上升趋势,在锌污染浓度从 0 上升到 0.1% 时孔隙率从 27.9% 上升到 29.1%,变化幅度不大。根据图中不同锌离子浓度下水泥固化产物的孔径分布情况和表 7 不同孔径的孔隙率所示,浓度小于 0.1% 的锌污染水泥试块随着锌离子浓度增加,孔径小于 10 nm 的 CSH 凝胶物团粒内的孔隙从 2.62% 增加到 2.82%,孔径 10~100 nm 的 CSH 凝胶物团粒间孔隙从 7.42% 增加到 7.99%,但孔径大于 10 μm 的孔隙从 5.55% 下降到 4.68%,说明少量的锌离子便会阻碍水泥的水化,使水化反应生成的 CSH 凝胶物与没有锌污染的试块水化反应所生成的 CSH 凝胶物相比孔隙多,质量差,但少量的锌污染会生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,这些沉淀填充于大孔径的孔隙之中,使孔径大于 10 μm 的孔隙明显减少。

当浓度上升到 1% 时,孔隙率出现了较明显的升高,孔径大于 10 μm 的孔隙突增到 11.47%,与其他浓度相比增加了一倍以上,而孔径小于 10 nm 的 CSH 凝胶物团粒内孔隙只有 0.22%。这是因为高浓度锌离子会严重阻碍水泥水化,生成了大量的无定型物质,根据 Bensted 等^[17]的理论,这些物质很可能是 C_3S 和 C_3A 在水化反应开始的早期(几分钟内)产生的富铝酸盐的无定型包裹层。参照杜延军等^[18]研究,高浓度的锌污染水泥试块孔隙在 0.1~10 μm 间所占比例较大,而小于 10 nm 的 CSH 凝胶物团粒间孔隙却趋近于零。因此认为高浓度的锌离子在养护过程中基本无水泥水化反应,大量生成无定型物,且无定型物的主要孔径分布在 0.1~10 μm 间。正是这些大量形成的无定型物阻碍了水泥水化作用,同时使红粘土出现了亲水性,造成吸水膨胀现象,使孔径 10 μm 以上孔隙分布较多,进而使总孔隙率较高。

观察图 6 同时结合强度变化可以发现,孔径大于 10 μm 的孔隙率含量与强度有着较强的相关性,强度越高孔径大于 10 μm 的孔隙越少,说明孔径大于 10 μm 的孔隙是有害孔,在水泥正常水化的情况下对强度影响较大。而当污染物浓度在 0.1% 左右时孔径大于 10 μm 的孔隙率最小,且强度比未添加污染物的试块高,结合上文少量的污染物可以提高红粘土水泥固化产物强度的观点,说明水泥掺量 10% 的试块,锌离子浓度在 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 附近存在一个影响强度的阈值。

表 7 锌污染土固化产物压汞实验结果

Table 7 Pressured-mercury testing result of cured solidified

Zn-contaminated soil

污染物 浓度	总孔隙 率/%	不同孔径的孔隙率/%				
		<10 nm	10~100 nm	100~1000 nm	1~10 μm	>10 μm
Zn0	27.90	2.62	7.42	5.47	6.84	5.55
Zn0.01	28.00	2.66	7.70	5.74	7.14	4.76
Zn0.1	29.06	2.82	7.99	6.13	7.44	4.68
Zn1	33.96	0.22	5.37	9.97	6.93	11.47

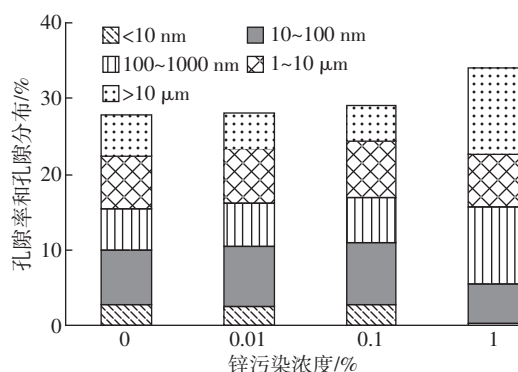


图 6 锌污染土固化产物孔隙率和孔隙分布

Figure 6 Porosity and pore distribution of cured solidified

Zn-contaminated soil

3 结论

(1) 固化土水泥掺量 6% 和 8% 时, 28 d 无侧限强度随锌离子浓度的增加而下降。固化土水泥掺量 10% 时, 锌离子浓度对强度的影响存在阈值, 阈值浓度应在 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 附近, 浓度低于阈值, 无侧限强度增大, 提高水泥固化产物的强度, 反之则随着浓度的增加无侧限强度大幅度下降。

(2) 锌离子浓度在 $5000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下时, 固化产物无侧限强度随龄期增加而增长; 浓度在 $10\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时无侧限强度随着龄期增加而先增加后下降。水泥掺量在 10% 以内的锌离子固化物, 无侧限强度随龄期的变化只与锌离子浓度有关。

(3) 水泥掺量 10% 时, 锌离子浓度在 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以内的 28 d 固化产物, 10 nm 以下孔隙随锌离子浓度的增大而增加, 而 $10 \mu\text{m}$ 以上的孔隙随锌离子浓度增大而减少。

(4) 水泥掺量 10% 时, 高浓度的锌离子会严重阻碍水泥水化, 水化生成的 C-S-H 凝胶物极少, 大量生成孔径分布在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的无定型物, 使红粘土出现亲水性, 养护过程中吸收水分且体积增加, 同时 $10 \mu\text{m}$ 以上孔隙和总孔隙率增加, 固化产物强度极低。

参考文献:

- [1] 王凤永, 郭朝晖, 苗旭峰, 等. 东方香蒲 (*Typha orientalis Presl*) 对重度污染土壤中 As、Cd、Pb 的耐性与累积特征[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10): 1966–1971.
- [2] 王凤永, 郭朝晖, 苗旭峰, 等. 东方香蒲 (*Typha orientalis Presl*) 对 As、Cd 和 Pb 在 heavily contaminated soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10): 1966–1971.
- [3] 串丽敏, 赵同科, 郑怀国, 等. 土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(增刊 2): 213–222.
- [4] 串丽敏, 赵同科, 郑怀国, 等. 土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(Suppl 2): 213–222.
- [5] 杜延军, 金飞, 刘松玉, 等. 重金属工业污染场地固化/稳定化处理研究进展[J]. 岩土力学, 2011, 32(1): 116–124.
- [6] 杜延军, 金飞, 刘松玉, 等. 重金属工业污染场地固化/稳定化处理研究进展[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, 32(1): 116–124.
- [7] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409–417.
- [8] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 409–417.
- [9] 郝汉舟, 陈同斌, 靳孟贵, 等. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2011, 22(3): 816–824.
- [10] 郝汉舟, 陈同斌, 靳孟贵, 等. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. *Recent advance* in solidification/stabilization technology for the remediation of heavy metals-contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22(3): 816–824.
- [11] 韦才才, 唐健生. 我国红土地工程地质研究新进展及今后主要研究方向[J]. 矿产与地质, 2005, 19(5): 568–572.
- [12] 韦才才, 唐健生. 我国红土地工程地质研究新进展及今后主要研究方向[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2005, 19(5): 568–572.
- [13] 徐榴胜. 红粘土在环境工程地质中的隐患[J]. 水文地质工程地质, 1995(5): 40–43.
- [14] 徐榴胜. 红粘土在环境工程地质中的隐患[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 1995(5): 40–43.
- [15] 郭伟, 孙文惠, 赵仁鑫, 等. 呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1561–1567.
- [16] 郭伟, 孙文惠, 赵仁鑫, 等. 呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1561–1567.
- [17] 郭伟, 赵仁鑫, 张君, 等. 内蒙古包头铁矿区土壤重金属污染特征及其评价[J]. 环境科学, 2011, 32(10): 3099–3105.
- [18] 郭伟, 赵仁鑫, 张君, 等. 内蒙古包头铁矿区土壤重金属污染特征及其评价[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(10): 3099–3105.
- [19] 祝艳, 王喜宽, 毛晓长, 等. 内蒙古托克托地区土壤重金属含量分析及模糊综合评价[J]. 现代地质, 2009, 23(2): 365–371.
- [20] 祝艳, 王喜宽, 毛晓长, 等. 内蒙古托克托地区土壤重金属含量分析及模糊综合评价[J]. *Geoscience*, 2009, 23(2): 365–371.
- [21] Cuisinier O, Le Borgne T, Deneele D, et al. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization with lime and cement[J]. *Engineering Geology*, 2011, 117(3): 229–235.
- [22] 中华人民共和国国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 1995.
- [23] Yousuf M, Mollah A, Hess T R, et al. An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems—Portland type V with zinc[J]. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(4): 773–784.
- [24] McWhinney H G, Cocke D L. A surface study of the chemistry of zinc, cadmium, and mercury in Portland cement[J]. *Waste Management*, 1993, 13(2): 117–123.
- [25] Horpibulsuk S, Rachan R, Raksachon Y. Role of fly ash on strength and microstructure development in blended cement stabilized silty clay[J]. *Soils & Foundations*, 2009, 49(1): 85–98.
- [26] Horpibulsuk S, Rachan R, Chinkulkijniwat A, et al. Analysis of strength development in cement-stabilized silty clay from microstructural considerations[J]. *Construction & Building Materials*, 2010, 24(10): 2011–2021.
- [27] Barnes P, Bensted J. Structure and performance of cements[M]. CRC Press, 2002.
- [28] 杜延军, 蒋宁俊, 王乐, 等. 水泥固化锌污染高岭土强度及微观特性研究[J]. 岩土工程学报, 2012, 11(11): 2114–2120.
- [29] 杜延军, 蒋宁俊, 王乐, 等. 水泥固化锌污染高岭土强度及微观特性研究[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2012, 11(11): 2114–2120.