

DOI: 10.11779/CJGE201611014

铅污染土固化体冻融循环效应和微观机制

李江山, 王 平, 张亭亭, 李振泽, 薛 强

(中国科学院武汉岩土力学研究所岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071)

摘 要: 为了研究冻融循环对铅污染土固化体工程特性的影响规律及其作用机制, 开展了不同压实度试样 (90%, 96%) 的冻融循环试验。通过对经历不同冻融循环次数 (0, 3, 6, 10 次) 作用后的试样进行无侧限抗压强度、渗透和溶出特性试验, 探讨了冻融循环作用对铅污染土固化体工程特性的影响规律。试验结果表明, 冻融循环作用对不同压实度试样有着不同的影响规律。随着冻融循环次数增加, 90% 压实度试样的抗压强度降低、渗透性增大、铅浸出浓度增大, 而 96% 试样呈现出相反的规律, 即冻融循环对高压实度试样影响不大。为了探索冻融循环作用对铅污染土固化体工程特性影响的微观机制, 开展了不同冻融循环作用下试样微观结构试验。试验结果表明, 冻融循环对高压实度 (96%) 试样微观结构影响不大, 随着时间的延长, 试样内颗粒团聚, 孔隙减小, 试样内孔隙以颗粒间和团粒内孔隙为主; 而冻融循环作用使低压实度试样 (90%) 孔隙增大, 试样内颗粒团聚, 团粒间大孔隙占主要比重, 这是导致低压实度铅污染土固化体工程特性的劣化的根本原因。

关键词: 铅污染土; 固化/稳定化; 冻融循环; 微观机制

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2016)11-2043-08

作者简介: 李江山 (1987-), 男, 博士, 主要从事污染土多相体作用效应与修复技术研究。E-mail: ljs_cersm@163.com。

Effect of freeze-thaw cycle on engineering properties and microstructure of stabilized/solidified lead contaminated soil treated by cement

LI Jiang-shan, WANG Ping, ZHANG Ting-ting, LI Zhen-ze, XUE Qiang

(State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

Abstract: Freeze-thaw cycle tests are conducted to investigate the engineering properties and mechanisms of cement-stabilized/solidified (S/S) lead-contaminated soils with different compaction degrees (90% and 96%). After different freeze-thaw cycles (0, 3, 6 and 10 times), the unconfined compressive strength tests, penetration tests and leaching tests are conducted on samples to investigate the effect of freeze-thaw cycles on engineering properties of S/S samples. The results showed that the freeze-thaw effect depends on the compaction degrees of samples. For the samples with compaction degree of 90%, the permeability and Pb leaching concentration increase with the freeze-thaw cycles, while the unconfined compressive strength decreases. However, little variation is observed for the samples with compaction degree of 96% as the freeze-thaw cycle increases. Scanning electron microscope (SEM) and mercury intrusion porosity (MIP) tests are also conducted to study the micro-mechanism. The results show that the freeze-thaw cycles pose little influence on the microstructure of S/S samples with compaction degree of 96%. Soil particles aggregate and porosity decreases with the freeze-thaw cycles. The inter-particle pores and intra-aggregate pores occupy a fairly large proportion. However, the freeze-thaw cycles enlarge the pore of samples with compaction degree of 90%, and the inter-aggregate pores take large proportion, which is the reason that the engineering properties of S/S samples with low compaction degree is weakened during the freeze-thaw cycles.

Key words: lead-contaminated soil; stabilization/solidification; freeze-thaw cycle; micro-mechanism

0 引 言

随着中国经济社会的发展和城市化进程的加快, 大量的重金属污染场地遗留^[1-2]。重金属污染土能通过食物链或皮肤接触等危害人体健康^[3], 同时, 污染土的工程特性会发生改变, 从而导致工程安全隐患。因

此, 污染场地在二次开发利用前须进行修复。目前,

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41602315, 51479194); 中国科学院学科交叉与合作创新团队项目 (Y426011C01); 武汉市高新技术成果转化及产业化项目 (2013060803010403); 岩土力学与工程国家重点实验室课题 (Z015003)

收稿日期: 2015-10-13

表 1 试验用土壤基本物理力学性质

Table 1 Physical and mechanical parameters of test soil

含水率 /%	天然密度 /(g·cm ⁻³)	比重	孔隙率	液限 /%	塑限/%	最优含水率 /%	粒径分布/%			最大干密度 /(g·cm ⁻³)
							砂粒	粉粒	黏粒	
20.78	1.89	2.72	0.74	41.6	21.8	19.5	3.45	62.27	34.28	1.72

国内外对重金属污染土的治理方法主要包括固化/稳定化 (S/S)、化学淋洗、电动力学、植物提取和水泥窑协同处置等^[4]。S/S 技术由于处理效果好、速度快、造价低和二次污染小等特点被广泛采用^[5]。S/S 技术主要通过改变污染土结构性而实现污染物的钝化，S/S 处理机理主要包括胶凝固结、化学吸附和物理吸附^[6]。重金属污染土固化体由于具有较大的强度而广泛应用于工程的基础层、采空区充填层等。因此，该技术实现了重金属污染土的资源化利用，具有推广和应用价值大的特点。评价重金属污染土固稳效果优劣的指标主要有固化体工程特性，包括强度和渗透系数，只有当固化体强度足够大，而渗透系数足够小时，才能保证不受外界荷载和水流的侵蚀，降低固化体中污染物的释放风险；同时，固化体中污染物的浸出浓度是评价固稳效果的最直接指标，国内外存在着大量的污染物浸出毒性标准^[7-8]。目前，有关重金属污染土固稳药剂、固稳效果和固稳机理的研究已经有很多^[9-10]。然而，对重金属污染土固化体长期行为的演化规律关注较少。实际上，在复杂的气候条件和地质条件下，污染土固化体会不可避免地遭受干湿循环、酸雨、化学侵蚀和冻融循环的作用。为了提高重金属污染土固化体长期稳定性，防止二次污染，就必须揭示固化体在复杂环境条件下的长期行为，探索复杂环境条件对固化体影响的内在机制。

针对上述问题，国内外学者开展了相关的研究。如：Du 等^[11]研究了酸雨淋溶作用下水泥固化铅污染土的浸出特性，发现强酸 (pH=2) 环境明显改变了固化体中铅和钙的浸出规律。刘晶晶^[12]的研究表明，NaCl 入渗对水泥固化重金属污染土固化体的孔隙结构、抗压强度、压缩性和浸出特性均有较大影响。Li 等^[13]通过试验揭示了干湿循环作用下水泥固化铅污染土的浸出规律，结果表明干湿循环作用通过破坏固化体的完整性而增加铅的浸出量。不难发现，复杂环境条件对重金属污染土固化体的长期稳定性有较大影响。然而，在北方季节性冻土地区，固化体会不可避免地遭受冻融循环作用，因此，评价反复冻融对重金属污染土固化体物理力学参数的影响是非常必要的。目前，有关冻融循环对重金属污染土固化体稳定性的研究较少，从微观角度去揭示冻融循环作用机制方面的研究则更加匮乏。

综上所述，本文以铅污染土为对象，系统研究冻融循环对铅污染土固化体长期行为的影响规律；从微

观孔隙的角度出发，研究冻融循环作用对铅污染土固化体孔隙结构的影响规律，进而揭示冻融循环对铅污染土固化体宏观力学行为的损伤机制。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验用土壤取自武汉市一地铁开挖处，为粉质黏土，其物理力学指标见表 1。各指标均根据《土工试验方法标准》(GB/T50123—1999)测得。

试验所用水泥为 32.5 级普通硅酸盐水泥，初凝时间约 4 h。

试验用 Pb(NO₃)₂ 购买于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 铅污染土制备

将土壤烘干、破碎并过 2 mm 筛，取筛下土壤备用。考虑到 NO₃⁻ 离子的惰性^[14]，不会对水泥水化反应造成影响，试验采用 Pb(NO₃)₂ 溶液对土壤进行污染。首先通过计算确定好 Pb(NO₃)₂ 和蒸馏水的质量，将 Pb(NO₃)₂ 溶于蒸馏水中，再将 Pb(NO₃)₂ 溶液分层均匀地喷洒在土壤中，使土壤中铅的浓度达到 5000 mg/kg，含水率达到 19.5%。均匀搅拌铅污染土，采用薄膜密封并于标准养护条件下 (温度 23±2℃，湿度 > 90%) 保存，使 Pb(NO₃)₂ 和土壤反应充分。

1.3 试样制备

将铅污染土置于行星式胶砂搅拌机中，向其中添加普通硅酸盐水泥，硅酸盐水泥与干土质量之比为 0.2，搅拌 2 min 后再添加蒸馏水，使水灰比 (蒸馏水：水泥) 为 0.2，混合均匀后用于制样。固化土最大干密度为 1.79 g/cm³，最优含水率为 19.8%，均较试验用土增加。制样采用一次压样成型法，即将混合物置于模具中，模具两端安放垫块，通过反力框架和千斤顶将混合物压制成型。固化体尺寸为 5 cm×5 cm (直径×高)，压实度分别为 90%和 96%，各试验均做 3 个平行样。通过脱模器将固化体脱模，再将固化体置于养护箱中在标准条件下 (温度 23±2℃，湿度 > 90%) 养护 28 d。

1.4 冻融循环试验方法

对养护结束后的试样进行抽真空饱和。将试样放入真空饱和器中抽真空，使饱和器腔体内负压达到 1.5 MPa 后保持 30 min，30 min 后向腔体内注水至淹没试样进行饱和，饱和 24 h 后取出立即进行试验。使用游标卡尺量测试样冻融前的初始尺寸，以便观察冻

胀以后的宏观变形。为确保冻融循环过程中试样水分不散失,使用保鲜薄膜单层包裹试样,然后将试样放入制冷冰柜冷冻 12 h,冷却温度为-15℃。冷冻完毕后,取出试样在常温(25℃)下放置 12 h 进行自然融化,即为一次冻融循环,共 10 次冻融循环。当试样达到预定的冻融循环次数后(0, 3, 6, 10),使用游标卡尺量测试样尺寸,然后进行无侧限抗压强度试验、渗透试验、浸出试验和微观试验。通过对不同循环次数后试样的表观形态观察发现,冻融循环作用对于 96%压实度试样的影响较小,而对于 90%试样,随着循环次数的增加,试样体积不断增加,表面开始剥落,表面变得疏松。

1.5 浸出试验

浸出试验采用浸泡法,试验示意图见图 1。浸泡法可以模拟实际环境条件下雨水或地下水等对固化体中重金属的溶出过程。为避免试样与容器底接触而影响浸提液的渗入,在试样底部放一透水石,浸提液为 pH 等于 2.88 的醋酸溶液,用于模拟极端酸性环境(垃圾填埋场、强酸雨等)对固化体中重金属的溶出,浸提液与试样表面积的比值为 10:1 (cm³:cm²)。浸泡 1 d 后取出部分浸出液,采用真空抽滤器过滤后进行测试。浸出液 pH 采用玻璃电极法,铅浓度采用 ICP-OES 进行测试。

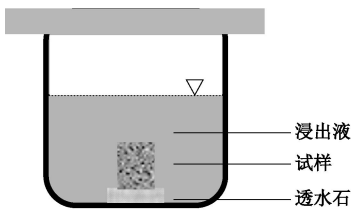


图 1 浸出试验示意图

Fig.1 Schematic diagram of leaching tests

1.6 渗透试验

固化体渗透试验方法参照美国试验标准 ASTM D 5084^[14],其原理是定水头试验,在柔性壁渗透仪上测试,柔性壁渗透仪示意图见图 2。试样围压保持在 100 kPa,使膜紧贴试样,防止蒸馏水侧漏,渗透压控制在 80 kPa,室温控制在 25℃。固化体试样首先用自来水在真空饱和和器中进行 24 h 预饱和,然后用蒸馏水进行渗透测试,直至渗透系数稳定。

1.7 无侧限抗压强度试验

无侧限抗压强度试验采用万能试验机进行,加载速率控制为 2 mm/min。

1.8 孔隙结构试验

(1) 试样制备

首先,把 1.3 节中备置的试样,参照 1.4 节中的方法冻融循环到一定的次数后,将固化体试样切成长宽

高均为 1 cm 的小方块;然后,把小方块试样放入冷冻室冷冻;最后,在-50℃状态下用冷冻干燥机抽真空 24 h 左右,使试样中的冰直接升华。冻干法制备的土样用于压汞试验。由于 90%压实度试样第 6 次、第 10 次循环样特别易碎,试样制备困难,因此,该两试样孔隙结构试验取消。

(2) 压汞试验

采用美国康塔公司 Poremaster33 型高压孔隙结构仪分析固化体孔隙结构。



图 2 柔性壁渗透仪示意图

Fig. 2 Schematic diagram of flexible wall osmometer

2 试验结果和分析

2.1 冻融循环对固化体无侧限抗压强度的影响规律

不同冻融循环铅污染土固化体应力-应变曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,铅污染土固化体应力-应变曲线一般可分为 3 个阶段,即第一阶段为压密阶段,该阶段曲线为上凹型,固化体应力随应变变化缓慢,固化体逐渐变得致密;第二阶段为弹性变形阶段,固化体应力随应变呈线性变化规律;第三阶段为破坏阶段,此阶段曲线较陡。

从图 3(a)中可以看出,90%压实度固化体在冻融循环前期表现为脆性破坏,随着冻融循环次数的增加,固化体表现为延性破坏。这是由于 90%压实度试样孔隙度较大,试样内部的水处于自由水状态,负温条件下水分冻结,试样膨胀,反复冻胀作用让固化体试样结构损伤。定义最大抗压强度对应的应变值为试样破坏应变,除冻融前期对固化体破坏应变影响较小外,固化体破坏应变随冻融循环次数增加而增大。从图 4 可以得到,固化体抗压强度随着冻融循环次数的增加而减小。从 0 次循环到 10 次循环,固化体抗压强度从 3.9 MPa 减小到 1.5 MPa,减小 61.5%。从试验后样品的形态来看,90%压实度试样在冻融循环后期十分松散,因此,冻融循环影响了固化体的胶凝,即试

样结构性破坏严重。

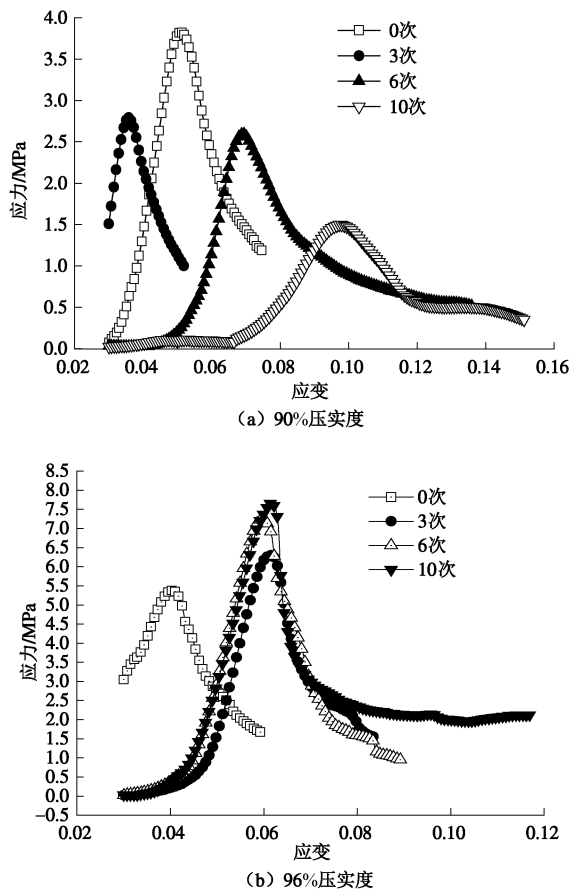


图 3 不同冻融循环铅污染土固化体应力 - 应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of cement-treated lead-contaminated

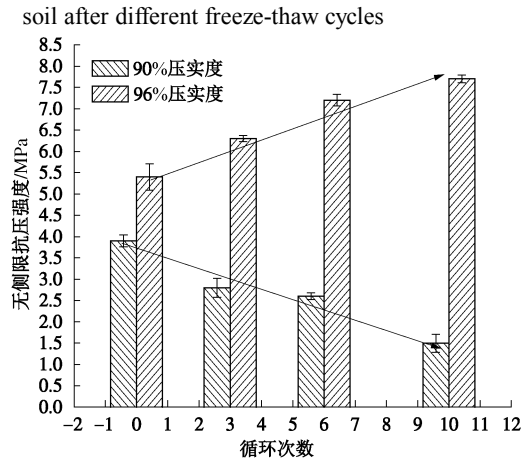


图 4 固化体无侧限抗压强度随干湿循环次数变化规律

Fig. 4 Change of unconfined compressive strengths of solidified bodies with freeze-thaw cycles

从图 3 (b) 可以看出, 当 96% 压实度试样不经受冻融循环作用时, 固化体破坏应变较小, 抗压强度较小, 且表现出一定的延性。后期冻融循环作用对固化体破坏应变影响较小, 但与 0 次循环试样相比, 固化体破坏应变变大, 从 0.04 增加到 0.06。经过冻融循环的试样均表现为脆性破坏。从图 4 可以看出, 随着冻

融循环次数的增加, 固化体抗压强度增加, 从 5.4 MPa 增加到 7.7 MPa。根据陈蕾等^[16]报道的结果来看, 冻融循环对 96% 压实度试样的影响较小, 这可能是由于固化体结构致密, 水分含量较少, 且处于结合水状态, 冰冻环境下试样中水分冻胀作用小, 对试样的影响较小。

2.2 冻融循环对固化体渗透系数的影响规律

渗透系数决定了固化体抵抗环境侵蚀的能力。铅污染土固化体渗透系数随冻融循环次数变化规律如图 5 所示, 从图 5 中可以看出, 对于 90% 压实度试样, 固化体渗透系数随冻融循环次数的增加而增加, 后期增加较缓慢, 因此, 冻融循环作用主要集中在前期。当冻融循环次数从 0 增加到 10 时, 渗透系数从 1.8×10^{-6} cm/s 增加到 1.0×10^{-5} cm/s, 增加了一个数量级。反复地冻胀作用使固化体孔隙增加, 从而渗透系数增加。对于 96% 压实度试样, 固化体渗透系数随冻融循环次数的增加而呈线性减小, 当冻融循环次数从 0 增加到 10 时, 渗透系数从 2.7×10^{-7} cm/s 减小到 8.8×10^{-8} cm/s。Kamon 等^[17]研究结果表明, 随着固化时间的增加, 固化体孔隙减小, 渗透系数减小, 原因是水化产物充填了固化体孔隙。因此, 冻融循环作用对高压实固化体影响较小, 冻胀对固化体的破坏作用不如水化产物对固化体的胶结作用强。

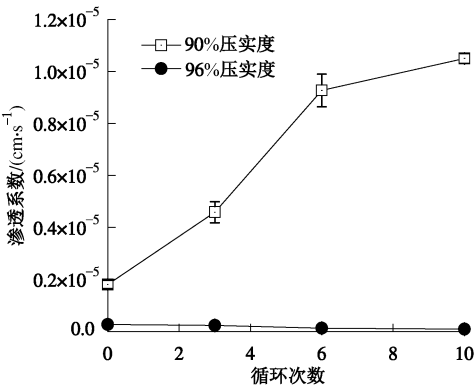


图 5 固化体渗透系数随冻融循环次数变化规律

Fig. 5 Change of hydraulic conductivities of solidified bodies with freeze-thaw cycles

2.3 冻融循环对固化体体积的影响规律

为研究冻融循环作用对固化体体积膨胀的影响, 采用游标卡尺对不同冻融循环次数后试样的高度和直径进行测试, 结果见图 6。

从图 6 (a) 中可以看出, 90% 压实度固化体试样直径和高度随着冻融循环次数的增加而增加, 且后期增长更加明显。当冻融循环次数从 0 增加到 10 时, 固化体高度增加量从 0.05 cm 上升到 0.16 cm, 直径从 0.03 cm 增加到 0.08 cm。从图 6 (b) 中可以看出, 96% 压实度固化体试样直径和高度增加量随着冻融循环次

数的增加变化不明显。当冻融循环次数从 0 增加到 10 时, 固化体高度增加量保持在 0.09 cm, 直径保持在 0.04 cm, 增加量主要是由于水泥水化反应产物导致的增容。因此, 冻融循环对高压实度固化体试样体积影响较小。

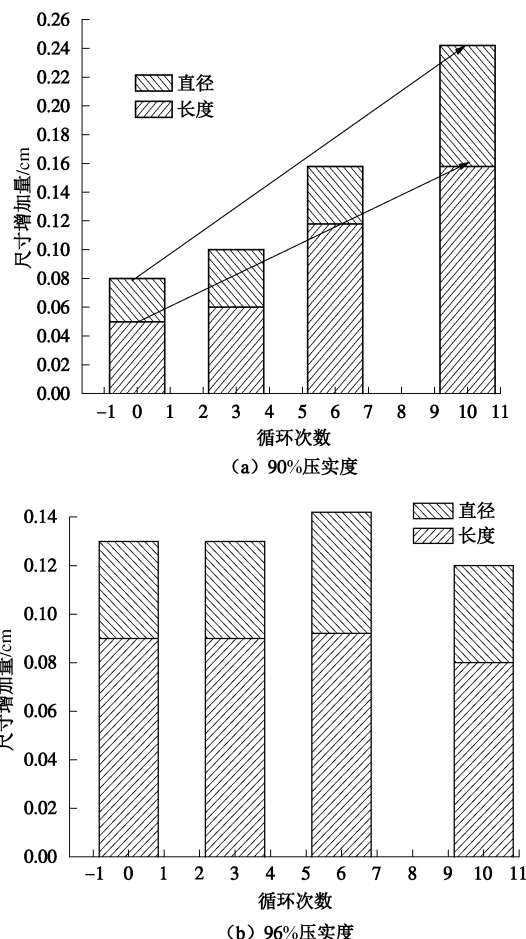


图 6 固化体直径和高度增加量随冻融循环次数的变化规律

Fig. 6 Change of increased diameter and height of solidified bodies with freeze-thaw cycles

2.4 冻融循环对固化体浸出特性的影响规律

固化体浸出液 pH 随冻融循环次数变化规律如图 7 所示, 从图 7 中可以看出, 固化体浸出液 pH 随冻融循环变化不大。对于 90% 压实度固化体试样, 浸出液 pH 保持在 4.0 左右, 总体上呈现出增长趋势, 而 96% 压实度试样 pH 保持在 3.8 左右。浸出液显酸性是由于浸提液 H^+ 离子含量高于固化体中溶出的 OH^- 离子^[11]。虽然低压实度固化体中含有的水泥量较小, 水化产物中 $Ca(OH)_2$ 的量也较小, 但浸出液 pH 大于高压实度固化体。原因在于, 低压实度固化体孔隙较大, 且随冻融循环次数的增加而增大, 因此, 固化体中 $Ca(OH)_2$ 的溶出量较大。随着冻融循环次数的增加, 不同压实度试样浸出液 pH 间的差值不断增加, 也说明冻融循环对 90% 压实度试样后期影响较大。

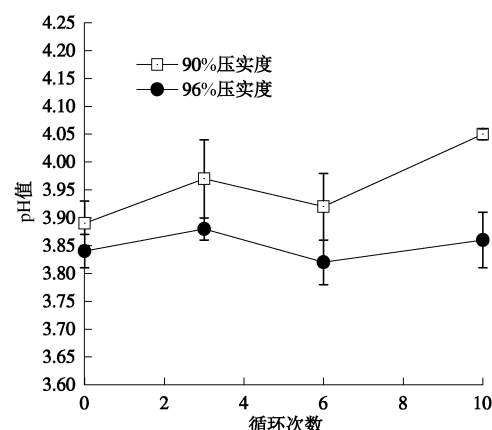


图 7 固化体浸出溶液 pH 随冻融循环变化规律

Fig. 7 Change of pH of leaching solution with freeze-thaw cycles

固化体 Pb 浸出浓度随冻融循环变化规律如图 8 所示, 90% 压实度试样浸出浓度随冻融循环次数增加而增加, 而 96% 压实度试样浸出浓度不断减小, 但后期变化的程度减小。当冻融循环次数从 0 增加到 10 时, 90% 压实度试样浸出浓度从 10.39 mg/L 增加到 15.55 mg/L, 而 96% 压实度固化体浸出浓度从 13.26 mg/L 降低到 10.30 mg/L。水泥固化一方面通过改变污染土结构特性, 使污染土孔隙度减小, 铅污染物浸出性减小; 另一方面, 水泥水化产物通过吸附、包裹、络合等反应稳定铅^[18]。当固化体不经受冻融循环时, 由于 96% 压实度试样中含铅量大, 其浸出浓度也大于 90% 压实度试样。同时, 低压实度有利于水泥水化反应的发生, 导致固化体中重金属稳定化效果增强^[19]。但随着冻融循环的进行, 90% 压实度试样的浸出浓度开始大于 96% 压实度试样, 且差距不断增大。这是由于冻融循环作用破坏了 90% 压实度固化体结构, 使固化体变得松散, 铅大量溶出。而 96% 压实度固化体受冻融循环作用小, 水泥水化作用不断进行, 固化体变得致密, 强度增加, 铅很难溶出。因此, 物理固化和包裹在重金属污染土固化稳定化处理过程中起着较大的作用。

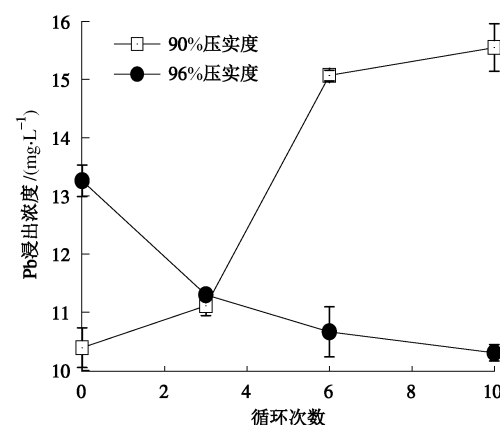


图 8 固化体 Pb 浸出浓度随冻融循环变化规律

Fig. 8 Change of Pb leaching concentration of solidified bodies with freeze-thaw cycles

2.5 冻融循环对固化体孔隙结构的影响规律

Shear 等^[20]将土中孔隙根据尺寸大小划分为如下4个层次:直径小于 $0.014\ \mu\text{m}$ 的孔隙为颗粒内孔隙; $0.014\sim 1.800\ \mu\text{m}$ 的孔隙为颗粒间孔隙; $1.800\sim 70\ \mu\text{m}$ 的孔隙为团粒内孔隙; $70\sim 4000\ \mu\text{m}$ 的孔隙为团粒间孔隙。图9(a)为不同冻融循环次数作用下96%压实度试样孔径与压汞试验中相应的累计进汞量之间的关系曲线。从图9中可知,进汞主要集中在直径为 $0.01\sim 10\ \mu\text{m}$ 的孔隙范围内,即孔隙组成中包含了颗粒内、颗粒间和团粒内3种孔隙。0次冻融循环后试样微观孔隙体积含量最大,因为单位质量土样进汞量最高,达到 $0.27\ \text{mL/g}$;3次冻融循环试样微观孔隙体积次之,为 $0.25\ \text{mL/g}$;10次冻融循环试样微观孔隙体积最小,因而总进汞量最小,仅为 $0.18\ \text{mL/g}$ 。

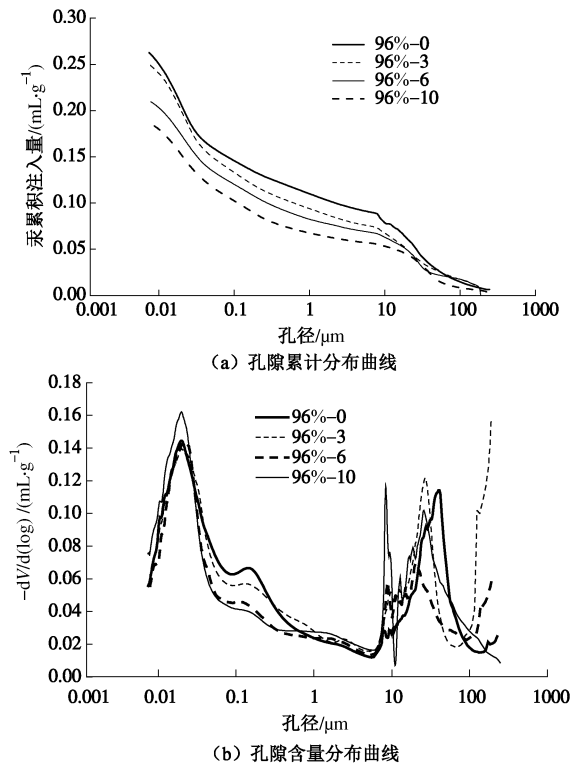


图9 不同冻融循环96%压实度试样孔径分布曲线

Fig. 9 Pore-size distribution curves of samples with compaction degree of 96% under different different freeze-thaw cycles

图9(b)为不同冻融循环作用下96%压实度试样孔径分布曲线,反映了土中相应直径的孔隙体积所占的比例。由图中各试样主要孔径分布曲线形态可知,不同冻融循环试样中包含两类孔隙:一类是少量的大直径孔隙,孔径为 $10\sim 100\ \mu\text{m}$,此类孔隙大小不等,呈多级分布特征;另一类孔隙直径为 $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$,此类孔隙在总孔隙中所占比重较大。不同冻融循环试样的最可几孔径基本相同,大约为 $0.02\ \mu\text{m}$ 。对于0次冻融循环试样,进汞孔隙的峰值孔径以 $0.02\ \mu\text{m}$ 为主,其次是少量的以 $0.2, 9$ 和 $40\ \mu\text{m}$ 为峰值孔径的大孔隙。10次冻融循环后试样进汞孔隙的峰值孔径以 0.02

μm 为主,其次是少量的以 8 和 $11.5\ \mu\text{m}$ 为峰值孔径的大孔隙。根据Shear等^[20]对土壤孔隙类型的划分可知,不同冻融循环试样以颗粒间孔隙为主,其次是团粒内孔隙,随着冻融循环次数增加,团粒内孔隙孔径减小。

图10(a)为不同冻融循环次数作用下90%压实度试样孔径与压汞试验中相应的累计进汞量之间的关系曲线。从图中可知,3次冻融循环后试样微观孔隙体积含量最大,因为单位质量土样进汞量较高,达到 $0.26\ \text{mL/g}$;0次冻融循环试样微观孔隙体积较小,为 $0.23\ \text{mL/g}$ 。但这2试样的孔隙体积均大于相同冻融循环次数下96%压实度试样的孔隙体积。

图10(b)为不同冻融循环作用下90%压实度试样孔径分布曲线,由图中各试样主要孔径分布曲线形态可知,不同冻融循环试样主要的微观孔隙直径为 $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$,即以颗粒间孔隙为主,但3次冻融循环后试样此类孔隙的体积明显大于0次冻融循环试样。同时,试样中也存在着少量的大直径孔隙,孔径约为 $10\ \mu\text{m}$,此类孔隙大小不等,呈多级分布特征。由于MIP试验仅能表征一定范围内孔隙($<950\ \mu\text{m}$)的含量和分布,但通过肉眼可明显辨别90%压实度试样中存在大孔隙($>1000\ \mu\text{m}$)。因此,可以推断,90%压实度试样在冻融循环作用下的孔隙分布以颗粒间孔隙和团粒间孔隙为主,且随着冻融循环次数的增加,团粒间孔隙的体积增加。

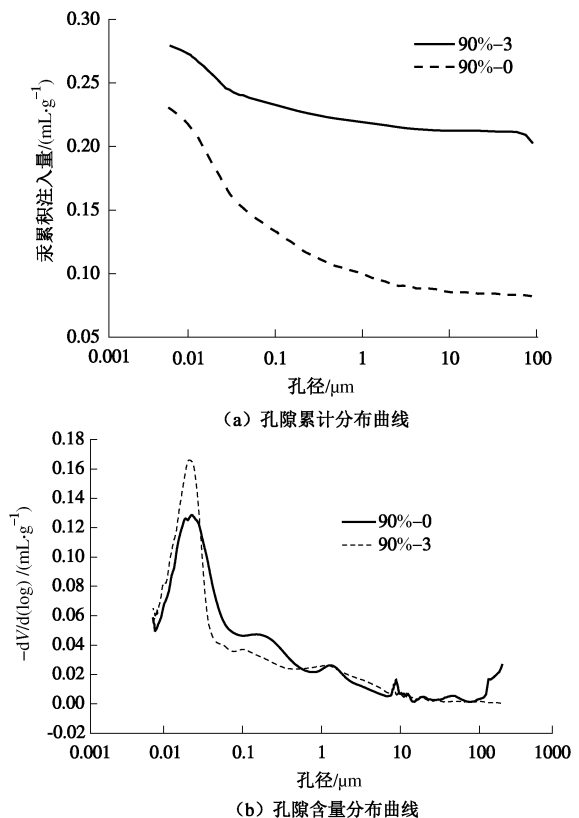
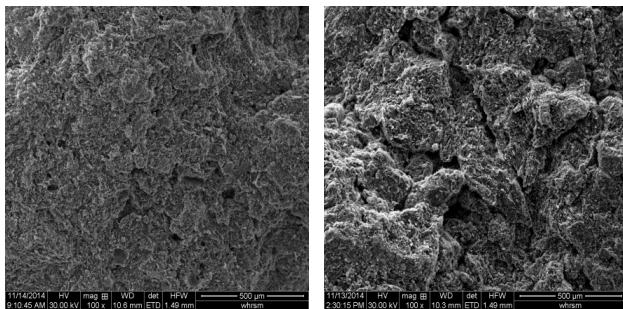


图10 不同冻融循环90%压实度试样孔径分布曲线

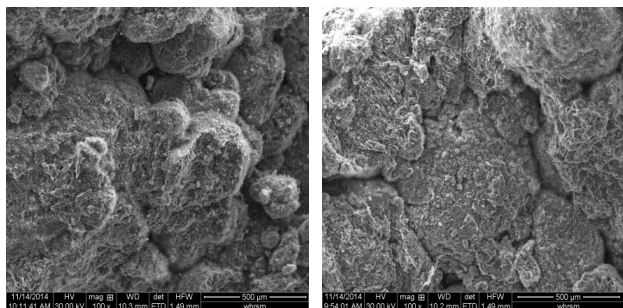
Fig. 10 Pore-size distribution curves of samples with compaction degree of 90% under different different freeze-thaw cycles

同时, 在获取大量 SEM 图片的基础上, 对每个样品均选取代表性的视野 1 幅, 如图 11, 12 所示, 图 11 (a)、(b) 为不同冻融循环作用下 90% 压实度试样 SEM 图片; 图 12 (a) ~ (d) 为不同冻融循环作用下 96% 压实度试样 SEM 图片。从图 11 可见, 90% 压实度试样结构松散, 颗粒呈絮状分布, 无定向排列, 孔隙发育且孔隙尺寸较大, 现象很好地验证了 MIP 结果。从图 11 (b) 可以看出, 冻融循环后试样中分布有贯通的大孔隙, 颗粒成团聚状。此现象可以解释 90% 压实度试样无侧限抗压强度随冻融循环变小, 渗透系数变大的规律。孔隙水结冰膨胀导致了试样土颗粒发生团聚。

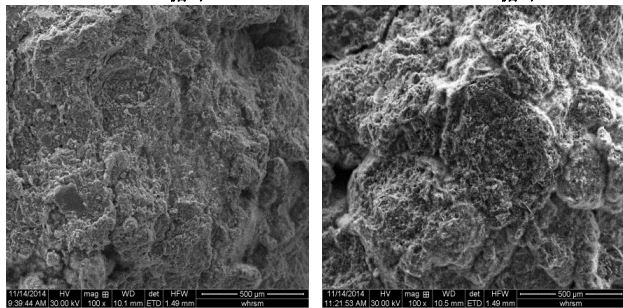


(a) 0 循环 (b) 3 循环
图 11 不同冻融循环作用下 90% 试样 SEM 图片

Fig. 11 SEM photographs of samples with compaction degree of 90% under different freeze-thaw cycles



(a) 0 循环 (b) 3 循环



(c) 6 循环 (d) 10 循环

图 12 不同冻融循环作用下 96% 试样 SEM 图片

Fig. 12 SEM photographs of samples with compaction degree of 96% under different freeze-thaw cycles

从图 12 可见, 96% 压实度试样结构致密, 颗粒呈团聚状分布, 多以点—点、点—面和面—面接触。随着冻融循环次数的增加, 小的团聚体逐渐聚合成一个

整体, 团聚体间的孔隙消失, 结构更加致密, 这是 96% 压实度固化体团粒内孔隙孔径随冻融循环次数不断减小的主要原因。固化剂水化反应可以解释这一现象, 随着水化反应的进行, 水化产物 C-S-H 等不断增加, 致密的网状结构体逐渐形成, 土壤颗粒在胶结物的作用下不断团聚。这一现象也解释了固化体强度和渗透系数随冻融循环次数变化的原因^[21]。说明冻融循环作用对于高压实度试样的影响较小。

3 结论与建议

本文系统研究了冻融循环对铅污染土水泥固化体工程特性的影响规律, 基于 SEM、MIP 等微观试验, 揭示了固化体宏观工程行为的微观机制。得到以下 7 点结论。

(1) 冻融循环作用对不同压实度固化体表现不一致, 低压实度固化体受冻融循环作用影响较大, 而高压实度固化体基本不受冻融循环作用影响。

(2) 铅污染土固化体应力—应变曲线分为 3 个阶段: 第一阶段为压密阶段; 第二阶段为弹性变形阶段; 第三阶段为破坏阶段。随着冻融循环的进行, 90% 压实度试样从脆性破坏向延性破坏转变, 破坏应变增加, 而强度减小。96% 压实度固化体脆性增强, 强度不断增加。

(3) 90% 压实度固化体渗透系数随冻融循环次数的增加而增加, 而 96% 压实度试样呈现出相反的规律。因此, 冻胀对高压实度固化体的破坏作用不如水化产物对固化体的胶结作用强。

(4) 90% 压实度固化体体积随冻融循环次数的增加而增加, 而 96% 压实度试样基本保持不变, 微弱的增加量主要是由于水泥水化反应产物导致的增容。

(5) 固化体浸出特性与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶出量相关, 随着冻融循环的进行, 90% 压实度试样浸出液 pH 增加, Pb 浸出浓度增加, 而 96% 压实度浸出液 pH 变化不明显, Pb 浸出浓度减小, 这主要与固化体中水化产物的物理包裹与化学稳定有关。

(6) 90% 压实度试样在冻融循环作用下结构松散, 颗粒呈絮状分布, 无定向排列, 孔隙发育, 且以颗粒间孔隙和团粒间孔隙为主。随着冻融循环次数的增加, 团粒间孔隙的体积增加。96% 压实度固化体结构致密, 颗粒呈团聚状分布, 以颗粒间孔隙为主, 其次是团粒内孔隙, 随着冻融循环次数增加, 团粒内孔隙孔径减小。

(7) 在冰冻地区对重金属污染土进行固稳修复时, 应适当压实固化土 (压实度宜大于 95%), 提高其抗冻融循环效应的能力, 增强固稳修复的长期有效性。

参考文献:

- [1] 张孝飞, 林玉锁, 俞飞, 等. 城市典型工业区土壤重金属污染状况研究[J]. 长江流域资源与环境, 2005, **4**: 512 - 515. (ZHANG Xiao-fei, LIN Yu-suo, YU Fei, et al. Pollution of heavy metals in urban soils of typical industrial and surrounding residential aret in Nanjing city[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2005, **4**: 512 - 515. (in Chinese))
- [2] WEI B, YANG L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. Microchemical Journal, 2010, **94**: 99 - 107.
- [3] BOZKURT S, MORENO L, NERETNIEKS I. Long term processes in waste deposits[J]. The Science of Total Environment, 2000, **250**: 101 - 121.
- [4] US EPA. Treatment technologies for site cleanup: Annual status report[R]. 11th ed. Washington D C: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2004.
- [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. (DU Yan-jun, JIN Fei, LIU Song-yu, et al. Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, **32**(1): 116 - 124. (in Chinese))
- [6] YANG Y, XUE J, HUANG Q. Studies on the solidification mechanisms of Ni and Cd in cement clinker during cement kiln co-processing of hazardous wastes[J]. Construction and Building Materials, 2014, **57**: 138 - 143.
- [7] 刘兆鹏, 杜延军, 蒋宁俊, 等. 基于半动态淋滤试验的水泥固化铅污染黏土溶出特性研究[J]. 岩土工程学报, 2013, **35**(12): 2212 - 2218. (LIU Zhao-peng, DU Yan-jun, JIANG Ning-jun, et al. Leaching properties of cement-solidified lead-contaminated clay via semi-dynamic Leaching tests[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, **35**(12): 2212 - 2218. (in Chinese))
- [8] TIRUTA B L, IMYIM A, BARNAR. Long-term prediction of the leaching behavior of pollutants from solidified wastes[J]. Advances in Environmental Research, 2004, **8**: 697 - 711.
- [9] BURDEN, F. R, DONNERT D, GODISH T, et al. Environmental monitoring handbook[M]. New York: The McGraw-Hill Companies, 2004.
- [10] Al-Tabba A A, JOHNSON D. State of practice report-Stabilization/Solidification of contaminated materials with wet deep soil mixing[C]// Proc Deep Soil Mixing-2005. Sweden, 2005: 697 - 731.
- [11] DU Y J, WEI M L, REDDY K R, et al. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **271**: 131 - 140.
- [12] 刘晶晶. 化学物质渗入作用下固化重金属污染土的稳定性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014. LIU Jing-jing. The stability of solidified/stabilized heavy metal contaminated soils under erosive environment[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014.
- [13] LI J S, XUE Q, WANG P, et al. Effect of drying-wetting cycles on leaching behavior of cement solidified lead-contaminated soil[J]. Chemosphere, 2014, **117**: 10 - 13.
- [14] CUISINIER O, BORGNE T L, DENELEE D, et al. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization with lime and cement[J]. Eng Geol, 2011, **117**(3/4): 229 - 235.
- [15] ASTM D 5084. Test method for measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permeameter[S]. 1990.
- [16] 陈蕾, 杜延军, 刘松玉, 等. 水泥固化铅污染土的基本应力-应变特性研究[J]. 岩土力学, 2011, **32**(3): 715 - 720. (CHEN Lei, DU Yan-jun, LIU Song-yu, et al. Experimental study of stress-strain properties of cement treated lead-contaminated soils[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, **32**(3): 715 - 721. (in Chinese))
- [17] KAMON M, YING C Y, KATSUMI T. Effect of acid rain on lime and cement stabilized soils[J]. Soils and Foundations, 1996, **36**(4): 91 - 99.
- [18] TRUSSEL S S, SPENCE R D. A review of stabilisation/solidification interferes[J]. Waste Management, 1994, **14**: 507 - 519.
- [19] XUE Q, LI J S, LIU, L. Effect of compaction degree on solidification characteristics of PB-contaminated soil treated by cement[J]. Clean-Soil Air Water, 2013, **42**(8): 1126 - 1132.
- [20] SHEAR D L, OLSEN H W, NELSON K R. Effects of desiccation on the hydraulic conductivity versus void ratio relationship for a natural clay [M]. Washington DC: National Academy Press, 1993: 1365 - 1370.
- [21] HORPIBULSUK S, RACHAN R, CHINKULKIJNIWAT A, et al. Analysis of strength development in cement-stabilized silty clay from microstructural considerations[J]. Construction and Building Materials, 2010, **24**: 2011 - 2021.