

# 水泥固化锌污染高岭土强度及微观特性研究

杜延军, 蒋宁俊, 王乐, 魏明俐

(东南大学交通学院岩土工程研究所, 江苏 南京 210096)

**摘要:** 采用水泥作为固化剂对锌污染高岭土进行固化稳定处理, 对固化后养护 7 d 和 28 d 的人工锌污染土的液塑限特性、无侧限抗压强度和变形模量特性、土样 pH 特性, 以及微观机理进行了研究。结果表明, 液塑限随锌离子浓度增加而降低。随锌离子浓度增加, 固化污染土的无侧限抗压强度值总体均呈下降趋势; 随试样 pH 值升高, 无侧限抗压强度值增大; 变形模量  $E_{50}$  均随锌离子浓度增大而减小; 水泥的主要水化产物的数量均随锌离子浓度的增加而减少, 且由成熟形态向早期形态退化, 并最终消失。随着锌离子浓度的增加, 试样中的直径 1~10 μm 的孔隙数量明显增加, 并且伴随着直径 0.01~1 μm 的孔隙数量的减小。

**关键词:** 固化/稳定技术; 锌污染高岭土; 无侧限抗压强度; 压汞; 扫描电镜

**中图分类号:** TU411      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-4548(2012)11-2114-07

**作者简介:** 杜延军(1972-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境岩土工程研究。E-mail: duyanjun@seu.edu.cn。

## Strength and microstructure characteristics of cement-based solidified/stabilized zinc-contaminated kaolin

DU Yan-jun, JIANG Ning-jun, WANG Le, WEI Ming-li

(Institute of Geotechnical Engineering, School of Transportation, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** An experimental investigation of Atterberg limits, unconfined compressive strength, secant modulus, pH of soil and microstructure characteristics of cement-treated zinc-contaminated kaolin is presented. The zinc-contaminated soils are artificially prepared with various zinc concentrations (0%, 0.01%, 0.02%, 0.05%, 0.1%, 0.2% and 0.5%), cement contents (8%, 12%, 15%, and 18%), and curing time (7 d and 28 d). The test results of Atterberg limits show that the liquid limit and plastic limit decrease with the increase of the initial zinc concentration in the soils. The unconfined compressive strength decreases with the increase of the initial zinc concentration. The pH values of the soils are significantly affected by the initial zinc concentration. The secant modulus ( $E_{50}$ ) decreases as the initial zinc concentration increases. The scanning electron microscope pictures show that as the initial zinc concentration increases, the quantity and morphology of major cement hydration products change significantly. The test results of mercury intrusion porosimetry demonstrate that with the increase of the initial zinc concentration, the quantity of soil pores with diameter of 1 to 10 μm increases, whereas that of pores with diameter of 0.01 to 1 μm decreases.

**Key words:** solidification/stabilization (S/S); zinc contaminated kaolin; unconfined compression strength; MIP; SEM

## 0 引言

随着中国城市化进程的不断加快, 城市工业场地的重金属污染程度也在加剧。对南京市典型工业厂区土壤采样监测结果表明, 工业场地土壤中的铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)和砷(As)元素含量都明显高于附近住宅区土壤中含量<sup>[1]</sup>。土壤重金属污染的情况, 已引起了相关政府部门的高度关注。例如江苏省环保厅在 2011 年《江苏省“十二五”重金属污染防治规划》中明确提出了降低土壤重金属污染的目标和推荐治理方法。其中固化/稳定技术(简称 S/S 技术)被确定为土壤重金属污染治理推荐使用技术。

在西方发达国家 S/S 技术被广泛应用于污染场地及固体废弃物填埋处理中, 相关研究多集中在淋滤和强度特性方面。例如 Boardman 等<sup>[2]</sup>研究了石灰固化铁和铅污染陶土和膨润土的淋滤特性和强度特性。Poon 等<sup>[3]</sup>研究了水泥固化 5 种重金属污染淤泥的淋滤特性; Voglar 等<sup>[4]</sup>研究水泥固化 6 种重金属污染工业场地土壤的强度和淋滤特性; Kamon 等<sup>[5]</sup>研究了低碱性石膏/高聚物固化处理铅污染淤泥的强度与酸缓冲能

基金项目: 国家自然科学基金项目(51278100, 40972173); 江苏省自然科学基金项目(BK2012022, BK2010060)

收稿日期: 2011-12-22

力特性。然而关于锌浓度对水泥固化重金属污染土的水化反应的影响及作用机理, 却鲜有相关报道。

目前在中国 S/S 技术的相关研究工作刚起步, 对于重金属工业污染场地的固化/稳定研究和工程实例报道不多见。朱伟等<sup>[6]</sup>对水泥固化/稳定污泥技术进行了现场试验研究; 苏肇基等<sup>[7]</sup>对含苯酚危险废物的水泥/活性炭固化/稳定技术的长期淋滤特性进行了室内试验研究。杜延军等<sup>[8]</sup>总结了国外关于固化/稳定技术处理重金属污染土的无侧限抗压强度的相关研究成果; 陈蕾等<sup>[9]</sup>研究了水泥固化铅污染砂-高岭土混合物的无侧限抗压强度特性。然而, 对于水泥固化重金属污染土的孔隙分布及微观物质形态进行研究的相关报道却很少。

本文对不同  $Zn^{2+}$  浓度下水泥固化锌污染高岭土 (Zn-CHMK) 的液塑限值和 pH 值进行了测定; 对不同浓度下 Zn-CHMK 的强度和变形指标 (变形模量  $E_{50}$ ) 进行了研究, 并利用扫描电镜 (SEM) 和压汞试验 (MIP) 等微观分析手段探讨分析了锌浓度影响水泥固化锌污染高岭土的水化反应的作用机理。

## 1 材料与试验方法

### 1.1 试验材料

试验所用高岭土样为徐州矿务局夹河高岭土厂生产的商用高岭土 (<320 目)。其主要的物理性质指标和化学性质指标为: 比重  $G_s$  为 2.65, 液限  $w_L$  为 34.5, 塑限  $w_p$  为 23.0, pH (水土比 1:1) 为 8.77, 黏粒含量 (<0.005 mm) 为 33.0%, 粉粒含量为 63.3%, 砂粒含量为 3.7%。

通过 X 射线荧光光谱仪测定, 高岭土主要化学成分为 CaO 0.25%, SiO<sub>2</sub> 60%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24.3%, 根据 JTGE40—2007 规范 T0150—1993, 测定烧失量为 7.93%。试验所用水泥为雨花牌 325 复合硅酸盐水泥, 化学成分为: CaO 49.7%, SiO<sub>2</sub> 22.6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.87%, SO<sub>3</sub> 3.84%, 烧失量为 6.19%。重金属盐采用硝酸盐, 原因是它具有较高溶解度 (较强的阳离子活性), 并且研究表明, 硝酸根对水泥水化反应干扰很小<sup>[10]</sup>。

### 1.2 试验方法

本文主要通过无侧限抗压试验探讨 Zn-CHMK 的强度特性; 通过不同  $Zn^{2+}$  浓度下 Zn-CHMK 的液塑限、pH、扫描电镜和压汞试验, 从物理、化学和微观性质角度分析其与强度变化规律的关系。

无侧限抗压试验的制样采用日本地盘工学会改良土制样规范 JGS-0821。根据预备试验结果, 当试样的  $Zn^{2+}$  浓度达到 1% 时, 养护 28 d 仍无法脱模, 故本试验中  $Zn^{2+}$  浓度设定为 0%, 0.01%, 0.02%, 0.05%,

0.1%, 0.2%, 0.5% 和 1% (对干土的质量百分比)。为使土、重金属溶液和水泥能充分混合均匀, 采用 60% ( $1.75w_L$ ) 设计含水率。根据国外 S/S 技术的应用实践<sup>[11]</sup>, 本次试验中水泥掺量采用 8%, 12%, 15% 和 18% (相对于干土的质量百分比)。

无侧限抗压试验按照 ASTM D4219-08, 采用 YYW-2 型应变控制式无侧限抗压强度仪进行, 控制轴向应变速率为 1%/min。液塑限试验根据 ASTM D4318-10 中的碟式仪法和搓条法分别进行。pH 试验参照 ASTM D4972-01 进行: 取无侧限抗压强度剩余的土, 用乙醇浸泡 24 h 来阻止水化反应, 然后烘干, 过 2 mm 筛后, 取 10 g 土以 1:1 的土水比混合, 静置 1 h 后, 测量其 pH 值。所用 pH 计为日本生产的 HORIBA pH/COND METER D-54pH 计。SEM 和 MIP 试验试样按上述无侧限抗压试验的制样方法单独制备, 水泥掺量为 12%,  $Zn^{2+}$  浓度为 0%, 0.02%, 0.2% 和 2%, 养护龄期为 7, 28 d。养护结束后, 将试样小心地掰开, 取有新鲜断面约 1 cm<sup>3</sup> 小试块, 常温下浸泡在乙醇中 96 h, 随后采用液氮冷冻并对其抽真空 12 h, 从而阻止水化反应且保证微观结构形态不受干扰。采用 LEO1530VP 型扫描电子显微镜和 AutoPore IV 9510 型全自动压汞仪和分别进行 SEM 和 MIP 试验。

## 2 试验结果

### 2.1 液塑限试验

当向天然黏土中添加水泥或石灰等碱性添加剂时, 会发生水化反应, 显著改变黏土的液塑限<sup>[12-13]</sup>。当水泥土中含有  $Zn^{2+}$  时, 水泥的水化反应会受到影响, 因此,  $Zn^{2+}$  的存在和浓度必然会对水泥固化土的液塑限性质产生影响。图 1 是不同龄期时,  $Zn^{2+}$  浓度对于 Zn-CHMK 的液限 ( $w_L$ )、塑限 ( $w_p$ ) 及塑性指数 ( $I_p$ ) 的影响。

图 1 显示, 当未污染高岭土中加入水泥后, 其  $w_L$  和  $w_p$  值均较素土的值有大幅增长。对于不含  $Zn^{2+}$  的水泥土, 其  $w_L$  和  $w_p$  值均为素土 1.7 倍左右。 $w_L$  和  $w_p$  值升高的一种可能原因是, 随着具较大比表面积水化硅酸钙 (CSH) 和钙矾石 (AFt) 等水化产物的生成, 黏土颗粒的比表面积也增大, 从而  $w_L$  和  $w_p$  值提高<sup>[12, 14]</sup>。另一种可能的原因是, CSH 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 等水化产物的生成使小孔隙 (颗粒间孔隙) 的数量增加。Locat 等<sup>[14]</sup>发现这种小观孔隙分布结构会显著提高固化土的持水能力, 从而使  $w_L$  和  $w_p$  值大幅升高。

当 Zn-CHMK 中  $Zn^{2+}$  浓度提高时,  $w_L$  和  $w_p$  值则剧烈下降。当浓度增大到 0.5% 时, 其值已和素土 (纯高岭土) 的  $w_L$  和  $w_p$  值相近 (见图 1 (a) 和 1 (b))。

其主要原因在于  $Zn^{2+}$  的存在阻碍了水泥水化反应<sup>[15]</sup>, 从而阻碍了以上使水泥土  $w_L$  和  $w_p$  增大; 对比 7 d 和 28 d 龄期的  $w_L$  和  $w_p$  变化可以发现, 28 d 的值较 7 d 有所提高, 这是由于 28 d 水泥水化反应进行的程度更大。7 d 与 28 d 的  $I_p$  值相比变化不明显。

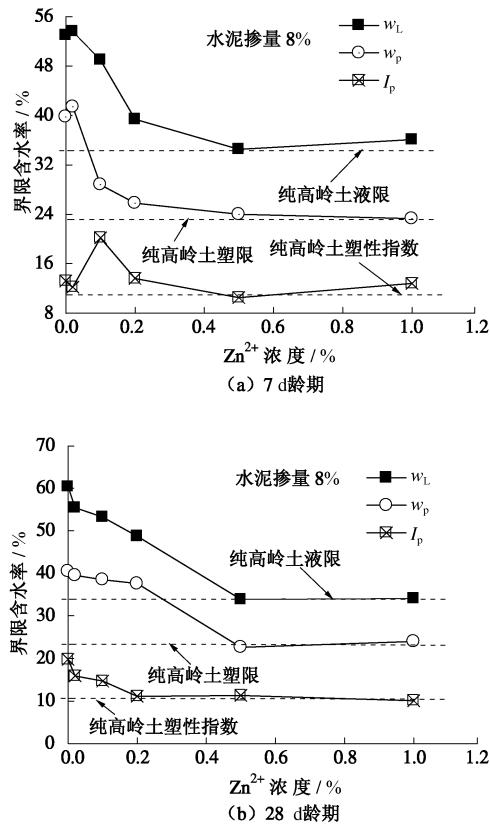


图 1  $Zn^{2+}$  浓度对  $w_L$  和  $w_p$  的影响

Fig. 1 Effect of  $Zn^{2+}$  concentration on  $w_L$  and  $w_p$

## 2.2 无侧限抗压强度试验

### (1) 无侧限抗压强度特性

图 2 反映了  $Zn^{2+}$  浓度对 Zn-CHMK 的无侧限抗压强度 ( $q_u$ ) 的影响。图中所有配比的强度值均为 3 个平行样的强度平均值, 并标出了各组样强度的误差限。图中标识 C- $i$  代表  $i\%$  水泥掺量的 Zn-CHMK 试样。

由图 2 可知, 对任一龄期和水泥掺量的 Zn-CHMK 试样, 随  $Zn^{2+}$  浓度增加,  $q_u$  均呈下降趋势。但在不同  $Zn^{2+}$  浓度范围内,  $q_u$  随  $Zn^{2+}$  浓度的变化趋势又有所不同: 当浓度很低时 (<0.02%), 除 7 d 龄期低水泥掺量的 Zn-CHMK 试样 (C-8) 外, 随着  $Zn^{2+}$  浓度增加至 0.02%,  $q_u$  剧烈下降约 10%~62%; 随浓度继续增加,  $q_u$  的下降趋势变缓; 但当  $Zn^{2+}$  超过一定值后 (>0.1%), 所有试样  $q_u$  又开始明显下降, 降幅达 66%~100%。Cullinane 等<sup>[16]</sup>对水泥固化含锌污染浆液的无侧限抗压强度试验结果也表明, 当锌浓度较高时, 无侧限强度大幅降低。水泥掺量和养护龄期对以上的

变化规律亦有一定的影响: 水泥掺量越高, 养护龄期越长, 低  $Zn^{2+}$  浓度下,  $q_u$  剧烈降低越明显。同时, 随着水泥掺量和养护龄期的增加, 相同  $Zn^{2+}$  浓度的 Zn-CHMK 试样的  $q_u$  值也在不断增大。

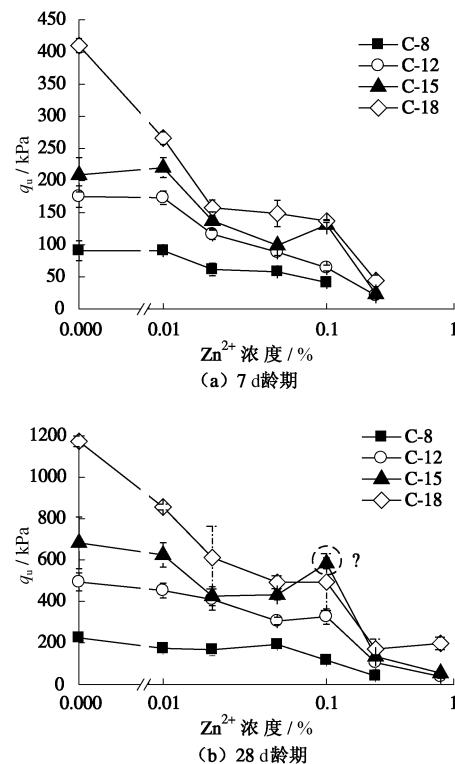


图 2  $Zn^{2+}$  浓度对  $q_u$  影响

Fig. 2 Effect of  $Zn^{2+}$  concentration on  $q_u$

试样 pH 值随初始  $Zn^{2+}$  浓度变化及  $q_u$  与试样 pH 值的关系如图 3 所示, 其中  $i$ dCj 代表养护  $i$  d、水泥掺量  $j\%$  的 Zn-CHMK 试样。随  $Zn^{2+}$  浓度增大, 试样 pH 值由 11.4~12.4 下降至 9.8~11.4。由图 3 (a) 可见, 同一水泥掺量和龄期的土样 pH 值下降主要是由  $Zn^{2+}$  浓度的增大所致。同时, 随 pH 值升高, 本次试验所得的  $q_u$  值也上升。在不同 pH 值范围内,  $q_u$  增大幅度也不同: 当 pH 值小于 11.5~12.0 时, 随着 pH 值的增加,  $q_u$  缓慢增大且最大值不超过 300 kPa; 当 pH 值大于 11.5~12.0 时, 随 pH 值增加  $q_u$  明显增大, 达到 1 MPa 以上。当 pH 值降低时, CSH 会发生脱钙作用, 使水化产物结构的 Ca/Si 比降低。对于水泥基材料, Ca/Si 比的降低会使其胶结作用减小, 从而强度减小<sup>[17-18]</sup>。图 3 (b) 中还绘制了 Chrysochoou 等<sup>[19]</sup>关于固化淤泥的  $q_u$ -pH 试验数据点。从图中可知, 本文结果与文献[19]相似。

### (2) 变形模量 $E_{50}$ 特性

本文沿用 Kitazume 等<sup>[20]</sup>定义的变形模量 ( $E_{50}$ ): 无侧限抗压试验应力应变曲线上  $q_u/2$  处所对应的切线模量。不同龄期下  $Zn^{2+}$  浓度对于  $E_{50}$  的影响如图 4 所

示, 其中  $E_{50}$  值均为无侧限抗压强度试验 3 组平行样的平均值。

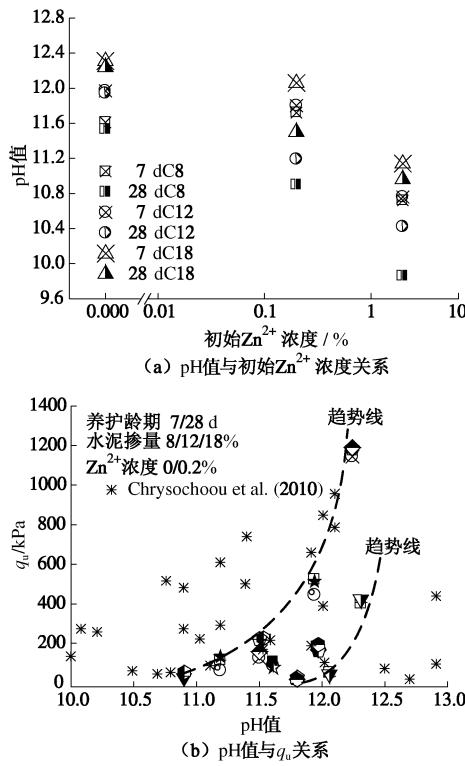


图 3 (a) pH 与初始  $Zn^{2+}$  浓度关系; (b) pH 与  $q_u$  关系

Fig. 3 (a) Relationship between pH and  $Zn^{2+}$  concentration

(b) Relationship between pH and  $q_u$

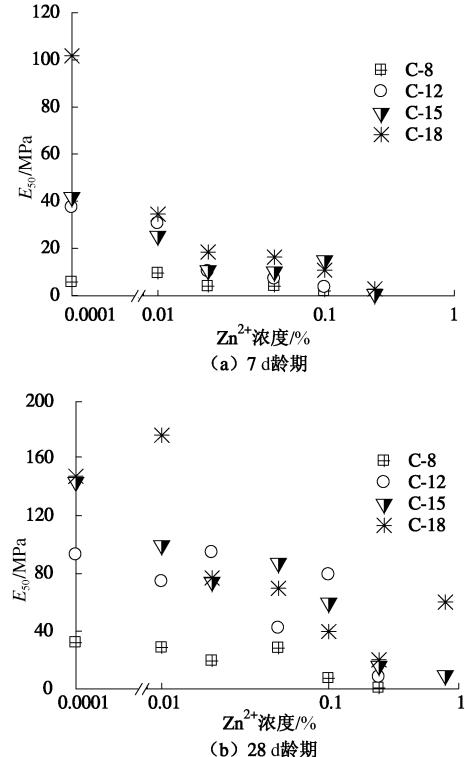


图 4  $Zn^{2+}$  浓度对  $E_{50}$  的影响

Fig. 4 Effect of  $Zn^{2+}$  concentration on  $E_{50}$

图 4 (a) 和 (b) 均显示, 对于不同龄期和水泥

掺量的 Zn-CHMK 试样, 其  $E_{50}$  均随  $Zn^{2+}$  浓度增大而减小。这是由于  $Zn^{2+}$  浓度的增加使试样强度降低, 试样由脆性破坏向塑性破坏转变, 导致其变形模量减小。同时水泥掺量对于  $E_{50}$  有一定影响: 当水泥掺量为 8% 时, 其  $E_{50}$  较低; 对于 12%, 15% 和 18% 的水泥掺量的试样, 其  $E_{50}$  差别并不显著。对比图 4 (a) 和 (b) 可见, 养护龄期对于  $E_{50}$  也有较大影响: 28 d 龄期的值为 7 d 龄期的 1~4.5 倍, 且随  $Zn^{2+}$  浓度的增加, 增加幅度降低。

## 2.3 固化污染土微观性质试验

### (1) SEM 试验

图 5 是扫描电镜放大 5000 倍下的 12% 水泥掺量并养护 28 d 土样的微观结构扫描电镜照片。

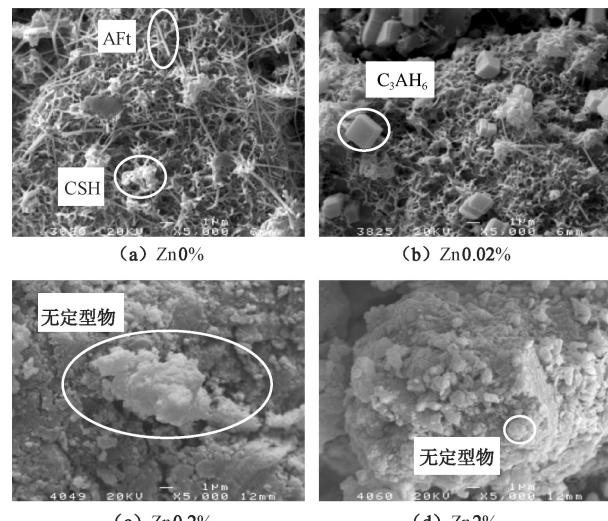


图 5 12% 水泥掺量养护 28 d 试样放大 5000 倍扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photos of soils magnified at 5000 times for soils with cement content of 12% and curing time of 28 d

参照文献[21]中水泥主要水化产物微观形态照片以及理论反应的可能产物可知, 图 5 (a) 中针状物质为钙矾石 AFt (Ettringite), 纤维状和网状物质为 CSH, 两者数量都较多。由于 AFt、CSH 是水化反应的产物, CSH 同时也是火山灰反应的产物, 故说明在不含  $Zn^{2+}$  情况下, 水泥固化土的水化反应和火山灰反应均可充分进行。Hoshino 等<sup>[22]</sup>发现 CSH 和 AFt 等水化产物含量的增加会使水泥净浆  $q_u$  增加。在本研究中, SEM 照片中 CSH 和 AFt 的相对含量 (定性结果) 的增加同样对应着  $q_u$  的升高 (如图 2)。同时可以观察到, AFt 和 CSH 在黏土颗粒间形成了致密的胶结体, 从而有效地填充了土颗粒间的孔隙。这一点从下述的 MIP 试验中亦可得到验证。

观察图 5 (b) 可以发现, 随着低浓度的  $Zn^{2+}$  的介入, 针状、网状和纤维状水化物数量均减少, 表明  $Zn^{2+}$

的介入已经延迟了水化反应的进程。图中立方体状物为  $C_3AH_6$ <sup>[21]</sup>, 因为  $C_3AH_6$  是含铝水泥早期主要水化产物之一, 当 AFt 的生成遭到抑制时, 水泥熟料中的主要成分  $C_3A$  更倾向于水化生成  $C_3AH_6$ , 故  $C_3AH_6$  在低锌浓度时形成<sup>[21]</sup>。

当  $Zn^{2+}$  浓度继续增加后, 如图 5 (c) 所示, 针状和网状水化物几乎消失, 这说明水化反应已经被严重抑制。同时, 零星的絮状 CSH 存在, 也证明了水化反应被严重抑制了。另一方面, 有很多无定型的物质附着在黏土颗粒表面, 根据 Bensted 等的理论<sup>[21]</sup>, 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。

而当  $Zn^{2+}$  的浓度达到 2% 时(如图 5 (d)), 已经无法看到任何絮状的 CSH 和 AFt 相物质, 只是黏土颗粒表面有一些无定型物质和水化的水泥颗粒。这说明在很高浓度  $Zn^{2+}$  介入的情况下, 28 d 水化反应程度仅相当于文献[21]描述的水泥土正常水化反应几分钟的反应程度。

## (2) MIP 试验

根据 MIP 试验压力与进汞量的关系, 可以得到水泥掺量 12%、养护龄期 28 d、4 种  $Zn^{2+}$  浓度下试样的孔隙体积累积百分含量曲线(如图 6 所示)。图中  $i d C_j Z_n k$  代表龄期  $i$  d、水泥掺量  $j\%$ 、 $Zn^{2+}$  浓度  $k\%$  的 Zn-CHMK 试样。图 7 为不同类别孔隙体积分布曲线, 其中  $Z_n i$  代表  $Zn^{2+}$  浓度为  $i\%$  的 Zn-CHMK 试样。图中孔隙大小的划分参照 Horpibulsuk 等<sup>[23-24]</sup>提出的固化黏土孔隙的分类: 直径小于 0.01 μm 的孔隙(团粒内孔隙<sup>[24]</sup>); 0.01~0.1 μm 之间的孔隙(团粒间孔隙<sup>[24]</sup>); 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 可见, 当孔隙体积累积百分含量达到 90% 左右时, 孔隙体积累积曲线出现明显转折。同时, 不同  $Zn^{2+}$  浓度 Zn-CHMK 试样所对应累积百分含量 90% 时的孔隙直径( $d_{90}$ )亦不同: 随  $Zn^{2+}$  浓度增加  $d_{90}$  由 1.05 μm 增大到 3.23 μm。由图 7 可见, Zn-CHMK 中主要孔隙为直径 0.01~10 μm 的孔隙。对于不含  $Zn^{2+}$  的试样和仅含 0.02%  $Zn^{2+}$  的试样, 其孔隙十分接近, 以 0.1~1 μm 的孔隙为主, 比例在 60% 左右; 而 0.01~0.1 μm 的孔隙比例在 30%、1~10 μm 的孔隙比例在 5% 附近。这说明与常规水泥土相比, 在低  $Zn^{2+}$  离子浓度条件下, Zn-CHMK 的孔隙分布不会受到明显影响。随着  $Zn^{2+}$  浓度增大至 0.2%, 1~10 μm 的孔隙数量增加至 26%, 0.1~1 μm 的孔隙和 0.01~0.1 μm 的孔隙数量分别减小至 44% 和 24%。而当  $Zn^{2+}$  浓度达到 2%

时, 1~10 μm 的孔隙数量迅速增加至 61%, 0.1~1 μm 的孔隙和 0.01~0.1 μm 的孔隙数量分别减小至 26% 和 7%。这说明高  $Zn^{2+}$  浓度下, Zn-CHMK 的孔隙分布受到了明显影响。1~10 μm 孔隙增加的原因在于水化反应和火山灰反应被严重抑制, 导致水化产物 AFt、CSH 和  $C_3AH_6$  等数量减少。从 SEM 照片(图 5)中可以看出, AFt、CSH 和  $C_3AH_6$  等水化产物体积较大, 具有填充土中孔隙的作用。Horpibulsuk 等<sup>[24]</sup>研究认为水化产物主要填充直径为 0.1~10 μm 的孔隙。而本试验中进一步验证了水化产物主要填充 1~10 μm 的孔隙: 随水化产物减小, 1~10 μm 的孔隙体积增加。

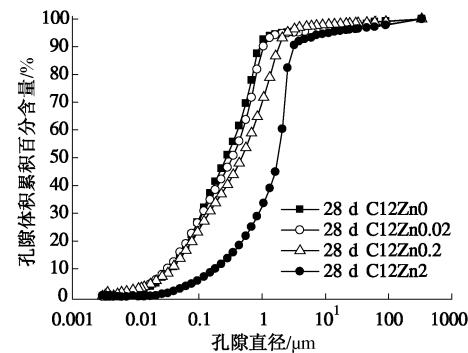


图 6 12% 水泥掺量 28 d 龄期试样孔隙体积累积百分含量曲线  
Fig. 6 Cumulated pore volume percentage versus pore diameter for soils with cement content of 12% and curing time of 28 d

|                    |                       |
|--------------------|-----------------------|
| ■ 孔隙直径<0.01 μm     | □ 0.01 μm<孔隙直径<0.1 μm |
| ▨ 0.1 μm<孔隙直径<1 μm | ▢ 1 μm<孔隙直径<10 μm     |
| ▣ 孔隙直径>10 μm       |                       |

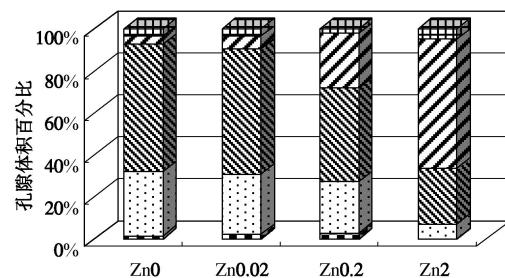


图 7 12% 水泥掺量 28 d 龄期试样不同类型孔隙体积分布  
Fig. 7 Pore volume distribution of different types of pores for soils with cement content of 12% and curing time of 28 d

对比图 7 与图 2 (b)、图 4 (b) 可见, 孔径为 0.01~1 μm 孔隙体积的比例与 Zn-CHMK 的  $q_u$  及  $E_{50}$  有着密切的关系。随 0.01~1 μm 孔隙比例的增加,  $q_u$  与  $E_{50}$  也随之升高。这与上文所述的 SEM 照片中水泥水化产物形态与孔隙分布的关系以及 SEM 照片中水泥水化产物与  $q_u$  的关系相吻合。

## 3 结 论

(1) 高岭土中加入水泥后, 液塑限值均较素土大

幅增长; 但当污染物锌浓度增加时, 液塑限则显著降低; 当  $Zn^{2+}$  浓度很高时, 其数值趋近于素土液塑限值。

(2) 随  $Zn^{2+}$  浓度增加, 水泥固化锌污染高岭土的  $q_u$  值总体均呈下降趋势; 随水泥掺量和养护龄期增加,  $q_u$  值增加; 随 pH 值升高,  $q_u$  值也增加; 水泥固化锌污染高岭土的  $E_{50}$  均随  $Zn^{2+}$  浓度增大而减小。

(3) SEM 结果显示, 随着  $Zn^{2+}$  浓度的增加, 水泥固化锌污染高岭土试样中水化产物 AFt、CSH 和  $C_3AH_6$  的数量显著减少, 并伴随着物质形态的变化。

(4) MIP 试验结果显示, 当  $Zn^{2+}$  浓度为 0.02% 时, 水泥固化锌污染高岭土试样孔隙体积分布较未污染土变化不大, 以直径  $0.1\sim 1 \mu m$  的孔隙为主; 随着  $Zn^{2+}$  浓度增加至 0.2% 和 2% 时, 直径  $1\sim 10 \mu m$  的孔隙数量明显增加, 且伴随着直径  $0.01\sim 1 \mu m$  孔隙数量的减小。

(5) 实际污染土中所含的重金属阳离子种类较多, 有必要研究多种阳离子共存时的污染土力学特性, 从而对污染土特性与处理方法有更加深入的认识。

## 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]. 长江流域资源及环境, 2005, 14(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 area in Nanjing city[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2005, 14(4): 512 - 515. (in Chinese))
- [2] BOARDMAN D I, GLENDINNING S, ROGERS C D F. The influences of iron (III) and lead (II) contaminants on lime-stabilised clay[J]. Geotechnique, 2004, 54(7): 467 - 486.
- [3] POON C S, CHEN Z Q, WAI O W H. The effect of flow-through leaching on the diffusivity of heavy metals in stabilized/solidified wastes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 81(1/2): 179 - 192.
- [4] VOGLAR G E, LESTAN D. Solidification/stabilization of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/2/3): 926 - 933.
- [5] KAMON M, BOUTOUIL M, JEOUNG J H, et al. Microstructure and leaching characteristics of sludge treated with low alkalinity additives[J]. Soils and Foundations, 2003, 43(2): 105 - 114.
- [6] 朱伟, 吉顺健, 李磊, 等. 污泥固化/稳定化技术现场试验研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(5): 131 - 137. (ZHU Wei, JI Shun-jian, LI Lei, et al. Field experiment on solidification/stabilization of sludge[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(5): 131 - 137. (in Chinese))
- [7] 苏肇基, 刘建国, 侯晨晨, 等. 含苯酚危险废物水泥/活性炭的固化稳定化[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2009, 49(12): 1984 - 1987. (SU Zhao-ji, LIU Jian-guo, HOU Chen-chen, et al. Cement and activated carbon solidification and stabilization of phenol-containing hazardous waste[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology Edition), 2009, 49(12): 1984 - 1987. (in Chinese))
- [8] 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))
- [9] 陈蕾, 刘松玉, 杜延军, 等. 水泥固化重金属铅污染土的强度特性研究[J]. 岩土工程学报, 2010, 32(12): 1898 - 1903. (CHEN Lei, LIU Song-yu, DU Yan-jun, et al. Unconfined compressive strength properties of cement solidified/stabilized lead-contaminated soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2010, 32(12): 1898 - 1903. (in Chinese))
- [10] CUISINIER O, BORGNE T L, DENEELE D, et al. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization[J]. Engineering Geology, 2010, 117(3/4): 229 - 235.
- [11] BATES E R, SAHLE-DEMESSIE E, GROSSE D W. Solidification/stabilization for remediation of wood preserving sites: treatment for dioxins, PCP, creosote and metals[J]. Remediation Journal, 2000, 10(3): 51 - 65.
- [12] CHEW S H, KAMRUZZAMAN A H M, LEE F H. Physicochemical and engineering behavior of cement treated clays[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2004, 130(7): 696 - 706.
- [13] KINUTHIA J M, WILD S, JONES G I. Effects of monovalent and divalent metal sulphates on consistency and compaction of lime-stabilised kaolinite[J]. Applied Clay Science, 1999, 14(1-3): 27 - 45.
- [14] LOCAT J, TREMBLAY H, LEROUEIL S. Mechanical and hydraulic behavior of a soft inorganic clay treated with lime[J]. Canadian Geotechnical Journal, 1996, 33(4): 654 - 69.

- [15] OLMO I F, CHACON E, IRABIEN A. Influence of lead zinc, ion(III) and chromium(III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, **31**(8): 213 – 219.
- [16] CULLINANE M J, BRICKA R M, FRANCINGUES N R. An assessment of materials that interfere with stabilization/solidification processes[R]. EPA/600/9-87/015, 64-71, US Environmental Protection Agency, WA, 1987.
- [17] STRONACH S A, GLASSER F P. Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system at 25°C: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>[J]. *Advances in Cement Research*, 1997, **9**(36): 167 – 81.
- [18] CHEN J J, THOMAS J J, JENNINGS H A. Decalcification shrinkage of cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, **36**(5): 801 – 809.
- [19] CHRYSOCHOOU M, GRUBB D G, DRENGLER K L, et al. Stabilized dredged material. III: mineralogical perspective[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2010, **136**(8): 1037 – 1050.
- [20] KITAZUME M, TERASHI M. The deep mixing method principle, design and construction[M]. Japan: A. A. Balkema Publishers, 2001.
- [21] BENSTED J, BARNES P. Structure and performance of cements[M]. 2nd ed. U K: Taylor & Francis, 2002.
- [22] HOSHINO S, YAMADA K, HIRAO H. XRD/Rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2006, **4**(3): 357 – 367.
- [23] HORPIBULSUK S, RACHAN R, RAKSACHON Y. Role of fly ash on strength and microstructure development in blended cement stabilized silty clay[J]. *Soils and Foundations*, 2009, **49**(1): 85 – 98.
- [24] 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**(10): 2011 – 2021.

### 本期广告索引

- 封 2 北京金土木软件技术有限公司  
封 3 北京理正软件设计研究院有限公司  
封 4 南京南端集团公司