

水泥固化重金属污染土干湿循环特性试验研究

查甫生, 刘晶晶, 许 龙, 崔可锐

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 水泥固化/稳定法是修复污染土地基的常用方法, 修复后的固化土在外界环境干湿循环作用下的稳定性如何是事关修复成败的关键所在。通过系统的室内试验, 着重研究了水泥固化 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 污染土在干湿循环作用下的强度特性、淋滤特性以及微结构变化规律, 揭示了水泥固化重金属污染土的微观作用机制。试验结果表明, 固化土体的强度及淋滤特性随着水泥掺量的增加得到了显著改善。固化重金属污染土的无侧限抗压强度随干湿循环次数的增加先增大, 达到峰值后, 随干湿循环次数的继续增大而减小。污染物掺量较低时, 重金属离子的滤出浓度在干湿循环作用初期略有降低, 此后则有所增加, 但变化幅度较小; 高污染物掺量时, 滤出液中的重金属离子浓度较高, 且随着干湿循环次数的增加而不断增大。低污染物掺量下, 水泥对 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 固化效果相差不大; 高污染物掺量下, 水泥对 Zn^{2+} 的固化效果较好。经过干湿循环作用后的固化土的扫描电镜试验结果与与其宏观力学及淋滤特性指标变化规律一致, 从微观角度揭示了固化土工程性质的变化机制。

关键词: 固化/稳定法; 重金属污染土; 干湿循环; 淋滤特性

中图分类号: TU411 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2013)07-1246-07

作者简介: 查甫生(1978-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境岩土工程与非饱和土方面的研究。E-mail: zhafusheng@163.com。

Cyclic wetting and drying tests on heavy metal contaminated soils solidified/stabilized by cement

ZHA Fu-sheng, LIU Jing-jing, XU Long, CUI Ke-rui

(School of Resource and Environment Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Cement solidification/stabilization is a commonly-used method for the remediation of contaminated soils. The stability characteristics of solidified/stabilized contaminated soils under wetting and drying cycles are very important. A series of test programs, unconfined compressive strength (UCS) tests, leaching tests and scanning electron microscopy (SEM) tests are performed to study the long-term stability of solidified/stabilized lead and zinc contaminated soils with cement under cyclic wetting and drying. The test results show that UCS and the leaching characteristics of heavy metal ions of stabilized contaminated soils are significantly improved with the increase of the cement content. UCS of stabilized soils first increases with the increase of times of wetting and drying cycle, and after reaching the peak, it decreases with the increase of times of wetting and drying cycle. When the pollutant content is lower (1000 mg/kg), the leaching of heavy metal ions first slightly decreases under cyclic wetting and drying, then increases, but the change is minor. The concentration of heavy metal ions in the filtrate of the stabilized contaminated soils is higher under a high pollutant content of 5000 mg/kg, and increases with the increase of times of wetting and drying cycle. It exhibits a similar effect of the solidification/stabilization of lead and zinc contaminated soils using cement under a lower pollutant content. Compared with the lead contaminated soils, the zinc contaminated soils can be better stabilized with cement when the pollutant content is higher (5000 mg/kg). The results of scanning electron microscopy (SEM) tests are consistent with those of the UCS tests and leaching tests. The microcosmic mechanism of the changes in engineering of the stabilized contaminated soils under wetting and drying cycles is revealed.

Key words: solidification/stabilization; heavy metal contaminated soil; wetting and drying cycle; leaching characteristic

0 引言

随着社会经济的快速发展, 地基土受重金属污染的现象越来越严重。固化/稳定法 (solidification/

stabilization, 简称 s/s 法) 是一种常用的修复重金属污

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41172273, 40802079, 51108288)

收稿日期: 2012-08-08

染土地基的方法, 固化剂主要包括水泥、粉煤灰、石灰等。固化/稳定法修复重金属污染土后, 其强度及滤出特性均会得到显著改善。处理后的固化土处于复杂多变的自然环境中, 由于日晒雨淋等引发的干湿循环作用可能会导致固化土的工程性质与环境特性发生变化^[1]。Al-Tabbaa 报道了采用水泥搅拌法处理重金属污染土场地长期稳定性特征的工程实例, 发现处理 5 a 后, 污染场地地基土的强度、渗透性、淋滤特性及 pH 值都发生了较大的变化^[2]。不少学者已认识到了固化重金属污染土稳定性的重要性^[3], 但目前的理论及工程实例研究报道还很少^[4]。

赵明龙等^[5]研究表明, 水泥改良土的疲劳强度衰减程度随干湿循环次数的增加而趋于稳定。王建华等^[6]指出, 水泥掺量不高时, 改良土中黏粒含量控制干湿过程中强度变化规律。Bentur 等^[7]认为干燥过程中硅酸盐离子的聚合反应主要发生在水化程度较低时, 而 Parrot 等^[8]未见干燥过程中有硅酸盐离子的聚合。Brough 等^[9], Yoshimichi 等^[10]均认为干燥过程中硅酸盐阴离子的聚合作用与水化程度无内在联系。Yoshimichi 等^[10]研究表明, 干湿循环尤其是干燥时硅酸盐阴离子链聚合使得 CSH 结构更为紧密, 导致比表面积显著减小、孔隙增大, 这与 Jennings^[11]的研究结果一致。李磊等^[12]研究表明水泥达到一定的掺入量才能抑制水的浸泡对固化体强度的不利影响。张虎元等^[13]指出固化体系的酸性缓冲能力以及渗透性是控制其耐久性的重要因素, 且后者更为关键。Coz 等^[14]指出, 酸性物质的存在以及 pH 值的降低会破坏碱性凝胶体的结构性, 重金属存在形态改变, 从而导致其大量溶出。朱伟等^[15], 袁建新^[16]均指出酸性溶液能够溶解水泥的水化凝胶体以及骨架颗粒中的矿物成分, 而且还可以与其中的矿物发生离子交换使得固化体系渗透性增加, 大量污染物质滤出。Fitch 等^[17]研究了利用水泥和粉煤灰固化的重金属污染场地在 10 a 后的工程性质特征。结果表明, 表层土(大约 5 cm 厚)已严重退化, 且其中的重金属离子含量有所增加, 而其他深度的固化土中重金属离子的含量均有所降低。Stanforth 等^[18]研究了固化铅污染土在气候变化作用下的稳定性特征, 对比分析了不同固化剂固化污染土的稳定性特征。Antemir 等^[19]对比分析了分别经过水泥固化和加速碳酸盐化两种不同方法处理的重金属污染土在 4 a 后的工程性质特征, 发现通过水泥固化的污染土中碳酸化反应一直在发展, 而加速碳酸盐化方法处理的污染土中的碳酸盐含量在后期基本没发生变化; 通过淋滤试验发现, 重金属离子都难以再溶出。

从以上国内外研究现状可以看出, 目前有关干湿循环作用对水泥固化土的稳定性影响的研究主要集中

固化污泥和普通土体方面, 不同学者得出的结论不尽相同, 甚至相反。对于固化重金属污染土在外界环境干湿循环交替作用下的强度及化学稳定性特征, 系统的研究成果还比较少, 还处于初步探索阶段。

本文通过系统的室内试验, 着重研究干湿循环作用下, 水泥固化重金属污染土的强度特性、重金属离子的滤出特性以及微结构等方面的变化规律, 掌握干湿循环作用下固化重金属污染土的长期稳定性特征, 并揭示其变化机制。

1 试验材料和试验方案

1.1 试验材料

试验用土为合肥市宁国路御宁道基坑场地黏性土, 取土深度 4~5 m。其基本物理性质指标: 含水率=22.54%, 土粒相对密度=2.65, 密度=1.950 g/cm³, 孔隙比=0.665, 饱和度=89.8%, 液限=39.9%, 塑限 22.2%, 塑性指数=17.7, 最优含水率=22.34%, 最大干密度=1.615 g/cm³。对土样进行 X 射线衍射分析, 可知主要成分为石英(SiO₂), 如图 1 所示。所用固化剂为 325 普通硅酸盐水泥, 其物质组成及含量: CaO=43.798%, SiO₂=27.209%, Al₂O₃=9.895%, SO₃=3.013%, Fe₂O₃=2.880%, MgO=1.565%, K₂O=0.719%, TiO₂=0.468%, Na₂O=0.442%。重金属污染物分别采用硝酸铅 Pb(NO₃)₂ 分析纯和硝酸锌 Zn(NO₃)₂ 分析纯两种。

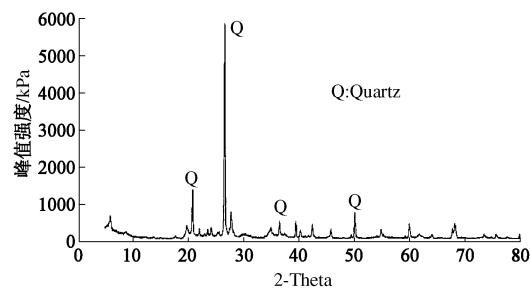


图 1 试验用土 X 射线衍射分析图

Fig. 1 X-ray diffraction analysis of test soils

1.2 试验方案

试验选取 5%, 10% 及 15% 掺量的水泥对 1000, 5000 mg/kg 浓度的 Pb、Zn 污染土体土进行处理。养护 28 d 后对修复后的土体进行干湿循环试验, 并针对不同循环次数下固化土体的强度、淋滤特性及微结构特征进行测试分析。具体试验步骤如下。

(1) 制样及养护

①先将土样烘干, 粉碎后过 2 mm 筛; ②按照配比方案称取一定质量的土样和水泥, 并将其充分拌和; ③将 Pb(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂ 分别以设计添加量先溶于最优含水率(22.3%)的水中再均匀拌入到称量好的土样与水泥拌合料中; ④采用静压法制样, 对所制试样进

行标准养护(温度为 20℃、湿度为 95%)。制备试样干密度为最大干密度(1.615)的 95%。

(2) 干湿循环试验

试样经标准养护 28 d 后取出, 参考(ASTM)D4843—88 的方法进行干湿循环试验, 分别进行了两组平行试验。具体步骤: ①将每组样放入烘箱中低温烘干 24 h(保持 45±3℃); ②从烘箱中取出试样, 常温下(室温在 20℃左右)放置 1~2 h, 将试样四周用塑料薄膜包紧, 放在透水石之上, 并将试样连同透水石一起放入铝盒中(如图 2 所示), 向铝盒中注水至透水石浸没超过试样底部少许为止, 静置, 试样将由于其孔隙的毛细作用而吸水, 当土样上表面出水后, 再将试样取出, 并置于(20±3)℃的培养箱中 23 h; ③取出后清理干净试样, 将水排尽, 去膜, 室温下放置 1 h; 此为一个循环, 共进行 10 次循环。



图 2 干湿循环试验中试样浸水润湿照片

Fig. 2 Soaking of specimens in cyclic wetting and drying tests

(3) 其他测试

试样经过 0, 1, 3, 5 和 10 次干湿循环后, 分别进行无侧限抗压强度及淋滤试验, 并使用扫描电镜(SEM)对试样进行微结构测试分析。强度试验参考《公路土工试验规程》(JTG E40—2007)。

淋滤试验采用毒性滤出试验(EPA Test Method TCLP 1311)。具体步骤如下: ①淋滤液配制: 5.7 mL 的冰醋酸(99.5%纯度), 直接加去离子水稀释到 1 L, pH 值为 2.88±0.5; ②取粒径小于 9.5 mm 的土样 50 g 放入 2 L HDPE 容器中, 加入 1000 mL 的淋滤液, 使土/液比保持在 1/20; ③使用搅拌器以 30±2 rpm 的速度搅拌 18 h, 之后样品使用 0.45 μm 的 TCLP 过滤纸进行过滤, 测试滤出液中重金属离子浓度。

2 试验结果及分析

2.1 无侧限抗压强度

分析不同试样在干湿循环作用下的无侧限抗压强度变化规律, 试验结果如图 3 所示。

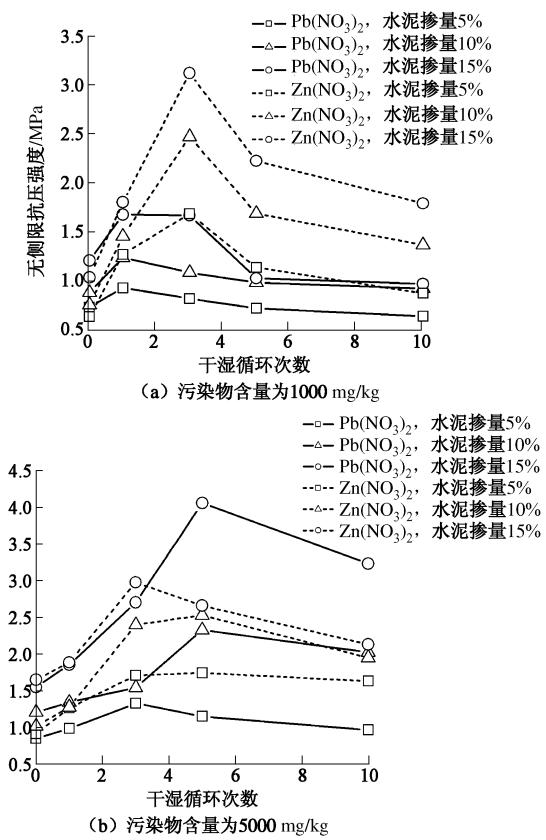


图 3 无侧限抗压强度与干湿循环次数的关系

Fig. 3 Relationship between unconfined compressive strength and times of wetting and drying cycle of solidified/stabilized contaminated soils

从图 3 可以看出, 固化土体的强度随着水泥掺量的增加而显著提高(即 0 次干湿循环次数时的无侧限抗压强度)。这是因为水泥的水解水化反应产物, 与土体颗粒之间存在离子交换、团粒化作用及硬凝反应等, 形成稳定的链条状及结晶网状结构, 胶结包裹土颗粒并填充粒间孔隙, 形成整体密实的固化材料。

从图 3 可以看出, 固化土的无侧限抗压强度随干湿循环次数的增加先增大, 当达到峰值后, 随干湿循环次数的继续增加而减小。

文献研究表明, 一定掺量下的重金属离子能延缓水泥初期水化作用的进行^[20-21]。因此, 固化污染土经过 28 d 的养护后, 水泥水化物与土体之间的物理化学作用可能还在持续进行, 从而使得干湿循环初期, 固化土的强度仍有所增大。

当干湿循环次数达到一定次数后(本试验中, 污染物浓度为 1000 mg/kg 时为 3 次; 污染物浓度为 5000 mg/kg 时为 5 次), 由于干湿循环作用而产生的对土体结构的破坏作用不断积累, 致使固化土产生微裂缝, 微裂缝随着干湿循环次数的增加而进一步扩展。这不仅会削弱土体完整性, 也会导致固化污染土无侧限抗压强度降低。同时, 在干湿循环试验过程中, 固化土粒间的盐溶质会发生流失, 从而削弱土粒间的胶结力,

最终造成固化污染土强度的减小。

进一步分析试验结果不难发现, 在低污染物掺量时(含量为1000 mg/kg), 水泥固化Zn污染土的强度明显高于固化Pb污染土的强度, 且前者在干湿循环3次左右时达到最大值, 而含Pb固化土体的强度在1次干湿循环作用后即达到峰值。当污染物掺量达到5000 mg/kg后, 两类重金属固化土体强度相差不大, 在经过3~5次干湿循环作用后, 无侧限抗压强度达到峰值, 其后期强度降幅较小。

这是由于重金属在碱性条件下会形成难溶物质附着在水泥颗粒的表面, 隔断水泥与水的接触, 从而阻碍水化反应的进行, 使得水泥的终凝时间延长, 致使干湿循环初期强度仍有增长。由于Zn²⁺相较于Pb²⁺, 其抑制效果更为显著, 即使在较低掺量下也能形成大量的氢氧化钙、锌酸钙以及Ca[Zn(OH)₃H₂O]₂等阻碍水化反应^[22-23], 且所形成的大量难溶物质可以充填孔隙、胶结土颗粒, 并为CSH沉淀和Ca(OH)₂沉淀提供成核场所, 促进形成的水化凝胶体更快的发挥胶凝、团聚作用^[24], 使得较长龄期条件下(即干湿循环过程中)亦能保证一定的强度。而对于Pb²⁺, 其在低掺量时虽能形成少量氢氧化物沉淀, 但不能充分包裹水泥颗粒, 对水泥水化抑制作用有限^[25]。研究表明, 低掺量下Pb²⁺能促进早期水泥水化反应的进行^[24, 26], 因而在干湿循环过程中其强度增长幅度要小于含Zn固化土体。随着污染物掺量提高, 此时重金属离子显著阻碍水泥初期水化反应, 峰值强度出现时间延后, 使得干湿循环过程中水泥固化能力充分发展, 两类重金属污染土体强度变化规律趋于一致。

2.2 淋滤特性

对干湿循环作用后不同固化污染土试样进行淋滤试验, 滤出液中重金属离子浓度与干湿循环次数关系如图4所示。

从图4可以看出, 在相同干湿循环次数时, 重金属离子滤出特性随着水泥掺量的增加而降低。这是因为水泥的存在能形成大量CSH、CAH类水化凝胶体, 这些微孔隙材料具有极大的比表面积和表面能, 可以吸附重金属离子, 同时还可以通过胶结包裹作用将金属离子稳定在土体内或是化学结合进其结构中。此外, 水泥水解水化反应所形成的高碱环境使得金属离子能以氢氧化物沉淀的形式吸附在水化凝胶体表面或存在于土体孔隙中。因而, 在相同的干湿循环次数下, 滤出液中重金属离子的浓度随水泥掺量的增加而减小。

从图4可以看出, 污染物掺量较低时(为1000 mg/kg), 重金属离子的滤出特性在干湿循环作用初期略有改善, 此后则有所恶化, 但变化较为稳定。当污染物掺量为5000 mg/kg时, 干湿作用下, 滤出液中的

重金属离子浓度较高, 且随着干湿循环次数的增加而不断增大。

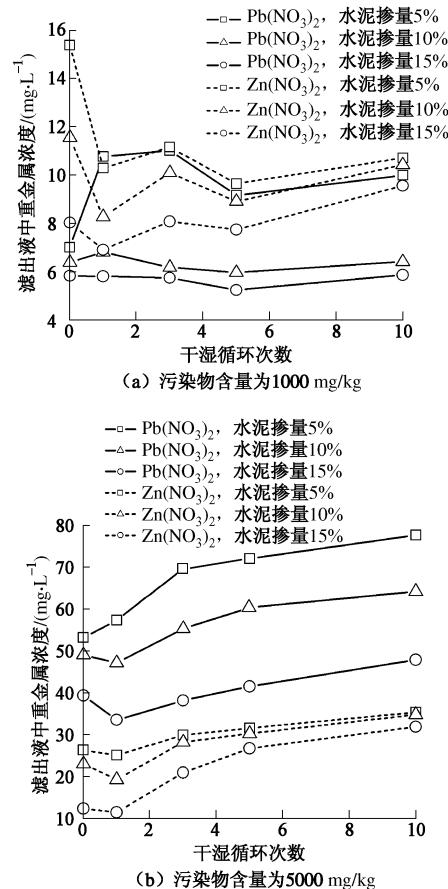


图4 滤出液中重金属离子浓度与干湿循环次数的关系

Fig. 4 Relationship between heavy metal ion concentration in leachate and times of wetting and drying cycle of solidified/stabilized contaminated soils

这是因为在低污染物掺量时(为1000 mg/kg), 干湿循环初期持续形成的水化凝胶体对游离态或难溶态金属离子的吸附作用以及高碱环境下氢氧化物沉淀的形成, 能满足固化/稳定重金属离子的要求, 金属离子不易滤出。随着干湿循环次数的增加, 尽管土中盐溶质流失、局部微裂隙拓展及pH值降低会使得部分金属离子滤出, 但由于较高的水泥掺量及较低的污染物浓度, 大部分金属离子仍有效地固化/稳定在土体中, 其滤出率较低。

当污染物掺量较高时(为5000 mg/kg), 水泥对重金属离子的固化/稳定效果有限。由于高浓度的金属离子不但能阻碍水泥水化产物的形成, 且可能会超过水化凝胶体的吸附结合能力。此时, 土体亦无法提供足够的OH⁻使污染物质沉淀, 多余的重金属离子多以游离态存在于土体孔隙中^[26]。干湿循环作用会导致大孔隙增多, 土体内部裂缝产生, 土的结构完整性遭到破坏^[7], 从而重金属离子与水接触面积增大, 导致水泥对重金属离子的吸附及包裹能力降低, 从而重金属

离子容易滤出。在淋滤试验中, 酸性淋滤液的使用也会破坏固化污染土的 pH 值平衡, 水化凝胶体溶解解吸和重金属存在形态改变, 从而导致重金属大量溶出。

从图 4 还可以看出, 在低污染物掺量条件下(1000 mg/kg), 水泥对 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 固化效果相差不大且较为稳定; 而在高污染物掺量时(5000 mg/kg), 对 Zn^{2+} 的固化效果要优于对 Pb^{2+} , 掺入 5% 水泥后 Zn^{2+} 即有效地固定在土体中。这是因为在低污染物掺量时, 由于水泥掺量较高, 大部分金属离子在经过干湿循环作用后仍能有效地固定在土体中, 不易滤出。当污染物掺量较高时, 重金属离子的类型及浓度对干湿循环过程中水泥的固化效果产生了较大的影响。 Pb^{2+} 的固化依赖于水化凝胶体及土体颗粒的吸附和化学结合作用^[25, 27-28]; 而 Zn^{2+} 的固化主要依赖于形成大量难溶物质附着在固化胶体表面或存在于土体孔隙中固定下来^[22]。干湿循环作用对金属离子的运移主要是通过对土粒及水化产物溶解解吸、冲洗颗粒表面来实现的^[29], 致使大量的以吸附为主要存在方式的 Pb^{2+} 被解吸溶解进水溶液中, 滤出量大幅增加; 而对于 Zn^{2+} , 由于大量沉淀的形成, 存在一定的胶结作用, 虽然难溶物质部分溶解解吸, 但所受影响较 Pb^{2+} 小。因此在高浓度时, 水泥对 Zn^{2+} 的固化效果要好于 Pb^{2+} 。

2.3 干湿循环试样微结构分析

使用扫描电子显微镜(SEM) 对经过一定干湿循环次数作用后的试样进行微结构变化特征测试分析, 试验结果如图 5~10 所示。

从图中可以看出, 在未经过干湿循环作用时(即 0 次干湿循环, 图 5 和图 8), 试样中存在大量孔隙, 存在未充分发展的 CSH 及 CAH 等水化凝胶体, 未完全覆盖颗粒表面或填充孔隙。此外, 从照片中还可以看到有板状结晶氢氧钙石($Ca(OH)_2$)的存在。这些均表明水泥的水化反应还未完全发生, 仍在持续进行^[24], 这也进一步证实了高掺量重金属离子的存在可延缓水泥水化反应的进行。此外, 在颗粒表面可看到细小珊瑚状结晶体, 这是可能是重金属离子- $Ca(OH)_2$ 水化凝胶体, 表明污染物质被水化凝胶体吸附结合。

试样经过干湿循环 5 次后(图 6 和图 9), 板状氢氧钙石的含量大幅降低。凝胶体大量形成, 覆盖颗粒表面并在孔隙中延展。较之 0 次干湿循环, 土体内部结构更加完整、密实, 说明这一阶段水泥的水解水化反应及其产物与土体之间的物理化学作用不断进行。这与土的无侧限抗压强度指标在这一过程中的增大规律是吻合的。这从微观角度进一步证实了固化土体强度的提高得益于其水化产物本身具有的强度以及其对土体的胶结作用。

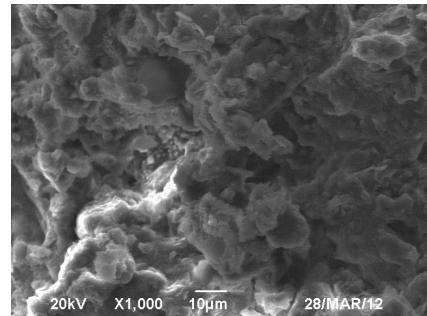


图 5 Pb-5000 mg/kg-水泥 15%-0 次干湿循环扫描电镜照片

Fig. 5 Microstructural feature of Pb-5000 mg/kg contaminated soils stabilized by 15% cement under 0 wetting and drying cycle

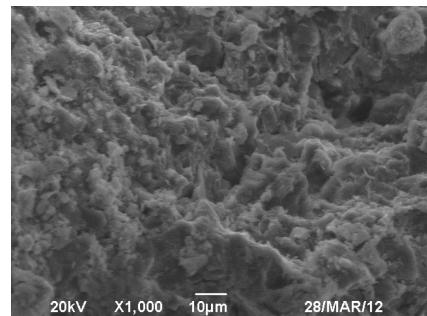


图 6 Pb-5000 mg/kg-水泥 15%-5 次干湿循环扫描电镜照片

Fig. 6 Microstructural feature of Pb-5000 mg/kg contaminated soils stabilized by 15% cement under 5 wetting and drying cycles

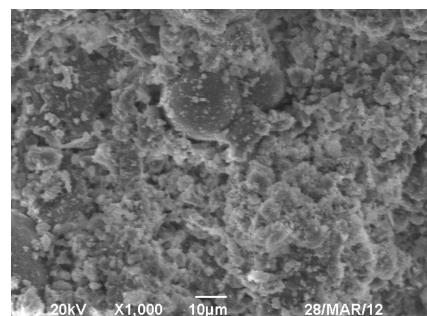


图 7 Pb-5000 mg/kg-水泥 15%-10 次干湿循环扫描电镜照片

Fig. 7 Microstructural feature of Pb-5000 mg/kg contaminated soils stabilized by 15% cement under 10 wetting and drying cycle

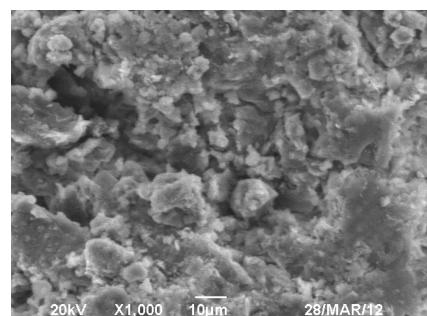


图 8 Zn-5000 mg/kg-水泥 15%-0 次干湿循环扫描电镜照片

Fig. 8 Microstructural feature of Zn-5000 mg/kg contaminated soils stabilized by 15% cement under 0 wetting and drying cycles

试样经过 10 次干湿循环后(图 7 和图 10), 试样中未发现有新结晶物质的形成, 表明水化反应已得到充分发展。此时, 水化凝胶体较之 5 次干湿循环时破

碎分散, 孔隙较多, 出现局部裂缝。表明试样结构受到干湿循环的破坏作用较为显著, 这亦与强度降低的事实相符。分析这两张照片还可以发现, 水化凝胶体的表明颇为破碎、粗糙, 表明吸附其上的金属离子被冲洗、溶解, 滤出液中重金属浓度大将幅增加, 这与淋滤试验结果时一致的。

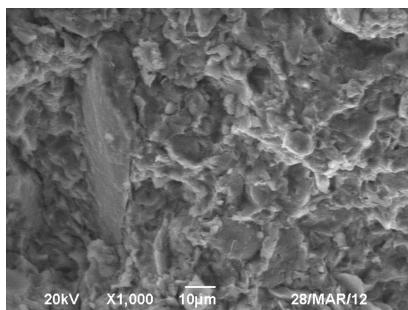


图 9 Zn-5000 mg/kg-水泥 15%-5 次干湿循环扫描电镜照片

Fig. 9 Microstructural feature of Zn-5000mg/kg contaminated soils stabilized by 15% cement under 5 wetting and drying cycles

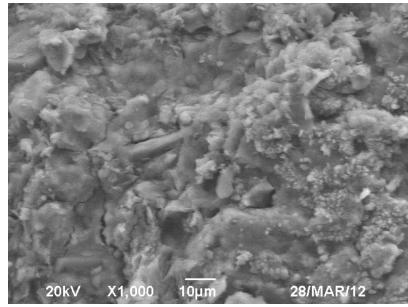


图 10 Zn-5000 mg/kg-水泥 15%-10 次干湿循环扫描电镜照片

Fig. 10 Microstructural feature of Zn-5000mg/kg contaminated soils stabilized by 15% cement under 10 wetting and drying cycles

3 结 论

(1) 水泥对重金属污染土存在显著的的固化效果, 固化土体的强度及淋滤特性随着水泥掺量的增加而显著改善。

(2) 低污染物掺量时, 水泥固化 Zn 污染土的强度显著高于 Pb 污染土; 而在高污染物掺量时, 两者固化强度相差不大较为稳定。

(3) 固化重金属污染土的无侧限抗压强度随干湿循环次数的增加先增大, 达到峰值后, 随干湿循环次数的继续增大而减小, 并逐步趋于稳定。低污染物掺量时, 强度在干湿 1~3 次时达到峰值; 高污染物掺量时, 强度在 3~5 次干湿后达到峰值。

(4) 在相同干湿循环次数时, 重金属离子滤出浓度随着水泥掺量的增加而降低。污染物掺量较低时, 重金属离子的滤出浓度在干湿循环作用初期略有降低, 此后略有增大; 高污染物掺量时, 滤出液中的重金属离子浓度较高, 且随着干湿循环次数的增加而不断增大。

(5) 低污染物掺量下, 水泥对 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 固化

效果相差不大且较为稳定; 高污染物掺量下, 水泥对 Zn^{2+} 的固化效果较好。

(6) 经过干湿循环作用后, 固化土体微结构变化特征与其宏观力学及淋滤特性指标变化规律一致, 从微观角度揭示了水泥固化重金属污染土的机理以及干湿循环作用下的固化污染土的工程性质化机制。

参考文献:

- [1] AL-TABBA A, PERERA A S R. State of practice report, UK stabilization/solidification treatment and remediation: binders & technologies-part I basic principles[C]// Proceedings of the International Conference on Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation. Cambridge, 2005: 365 – 385.
- [2] AL-TABBA A. State of practice report-stabilisation/solidification of contaminated materials with wet deep soil mixing[C]// International Conference on Deep Mixing – Best Practice and Recent Advances. Stockholm: Published by Swedish Deep Stabilisation Research Center, 2005: 697 – 731.
- [3] PERERA A S R, AL-TABBA A, REID J M, et al. State of practice report UK stabilisation/solidification treatment and remediation, Part V: long-term performance and environmental impact[C]// Proceedings of the International Conference on Stabilisation/ Solidification Treatment and Remediation. Cambridge, 2005: 437 – 457.
- [4] 杜延军, 金 飞, 刘松玉. 重金属工业污染场地固化/稳定处理研究进展[J]. 岩土力学, 2011, 32(1): 116 – 124. (DU Yan-jun, JIN Fei, LIU Song-yu. Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands [J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(1): 116 – 124. (in Chinese))
- [5] 赵明龙, 王建华, 梁爱华. 干湿循环对水泥改良土疲劳强度影响的试验研究[J]. 中国铁道科学, 2005, 26(2): 25 – 28. (ZHAO Ming-long, WANG Jian-hua, LIANG Ai-hua. Test study on the effect of cyclic dry wet process on the fatigue strength of cement-soil[J]. China Railway Science, 2005, 26(2): 25 – 28. (in Chinese))
- [6] 王建华, 高玉琴. 干湿循环过程导致水泥改良土强度衰减机理的研究[J]. 中国铁道科学, 2006, 27(5): 23 – 27. (WANG Jian-hua, GAO Yu-qin. Study on the strength degradation mechanism of cement soils resulting from dry wet cycles[J]. China Railway Science, 2006, 27(5): 23 – 27. (in Chinese))
- [7] BENTUR A, BERGER R L, LAWRENCE J F V, et al. Creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes: III, A hypothesis of irreversible strains[J]. Cement and Concrete

- Research, 1979, **9**(1): 83 - 95.
- [8] PARROTT L J, YOUNG J F. Effect of prolonged drying upon the silicate structure of hydrated alite pastes[J]. Cement and Concrete Research, 1981, **11**(1): 11 - 17.
- [9] BROUH A R, GROVES G W, RICHARDSON I G, et al. Kinetics of hydration and other reactions of calcium silicates and cements[J]. Application of NMR Spectroscopy to Cement Science, 1994: 201 - 211.
- [10] YOSHIMICHI A, FUMIAKI M, SUMIO S, et al. Nano-structural changes of C-S-H in Hardened cement paste during drying at 50 °C[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2007, **5**(3): 313 - 323.
- [11] JENNINGS H M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2000, **30**: 101 - 116.
- [12] 李 磊, 朱 伟, 林 城, 等. 干湿循环条件下固化污泥的物理稳定性研究[J]. 岩土力学, 2009, **30**(10): 3001 - 3004, 3012. (LI Lei, ZHU Wei, LIN Cheng, et al. Study of wet and dry properties of solidified sludge [J]. Rock and Soil Mechanics, 2009, **30**(10): 3001 - 3004, 3012. (in Chinese))
- [13] 张虎元, 王 宝, 董兴玲, 等. 固化污泥中重金属的溶出特性[J]. 中国科学, 2009, **39**(6): 1167 - 1173. (ZHANG Hu-yuan, WANG Bao, DONG Xing-ling, et al. Leachate characteristics of heavy metal in solidified sludge[J]. Science China Technological Sciences, 2009, **39**(6): 1167 - 1173. (in Chinese))
- [14] COZ A, ANDRES A, SONIA S, et al. Environmental behaviour of stabilised foundry sludge[J]. Hazard Mater, 2004, **109**(1/2/3): 95 - 104.
- [15] 朱 伟, 李 磊, 林 城. 生物化学作用对污泥固化体渗透性的影响[J]. 岩土力学, 2006, **27**(6): 933 - 938. (ZHU Wei, LI Lei, LIN Cheng. Biochemical effects on permeability of solidified sludge[J]. Rock and Soil Mechanics, 2006, **27**(6): 933 - 938. (in Chinese))
- [16] 袁建新. 环境岩土工程问题综述[J]. 岩土力学, 1996, **17**(2): 88 - 93. (YUAN Jian-xin. Brief description of environmental geotechnical engineering problems[J]. Rock and Soil Mechanics, 1996, **17**(2): 88 - 93. (in Chinese))
- [17] FITCH J R, ChEESEMAN C R. Characterisation of environmentally exposed cement-based stabilised/solidified industrial waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **101**(3): 239 - 255.
- [18] STANFORTH R, YAP C F, NAYAR R. Effects of weathering on treatment of lead contaminated soils[J]. Journal of Environmental Engineering, ASCE, 2005, **131**(1): 38 - 48.
- [19] ANTEMIR A, HILLS C D, CAREY P J, et al. Investigation of 4-year-old stabilization/solidified and accelerated carbonated contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**: 543 - 555.
- [20] TASHIRO C, OBA J, AKAWA K. The effects of several heavy metal oxides in formation of ettringite and the microstructure of hardened ettringite[J]. Cement and Concrete Research, 1979, **9**: 303.
- [21] STEPANOVA I N. Hardening of cement pastes in presence of chloride of 3d elements[J]. Journal of Applied Chemistry, 1981, **54**: 885 - 889.
- [22] HILLS C D, SOLLARS C J, PERRY R. Ordinary Portland Cement based solidification of toxic wastes: The role of OPC reviewed[J]. Cement And Concrete Research, 1993, **23**: 196 - 212.
- [23] 乔秀臣. 用 FGD 激活废弃粗粉煤灰固化/稳定重金属废物的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004. (QIAO Xiu-chen. Solidification and stabilization of heavy metal waste using reject fly ash activated by FGD[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004. (in Chinese))
- [24] 陈 蕾. 水泥固化稳定重金属污染土机理与工程特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2010. (CHEN Lei. Research of mechanism and properties of cement stabilized/solidified heavy metal contaminated soils[D]. Nanjing: Southeast University, 2010. (in Chinese))
- [25] COCKE D L. The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/ stabilization systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 1990, **24**(2/3): 231 - 253.
- [26] YIN C Y, MAHMUD H B, SHAABAN M G. Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **137**(3): 1758 - 1764.
- [27] CHEN Q Y, HILLS C D, TYRER M, et al. Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **147**: 817 - 825.
- [28] POON C S, LIO K W. The limitation of toxicity characteristic leaching procedure for evaluation of cement-based stabilized/solidified waste forms[J]. Waste Manage, 1997, **17**(1): 15 - 23.
- [29] DEOK H M, DIMITRIS D. Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **141**: 388 - 394.