

长期冻融循环下固化铅锌镉复合重金属污染土抗剪强度及浸出特征研究

王 瑶^{1,2}, 杨忠平^{2*}, 周 杨¹, 常嘉卓², 李登华², 罗 俊¹ (1.中机中联工程有限公司,重庆 400039; 2.重庆大学土木工程学院,重庆 400044)

摘要: 为了评估长期冻融循环后(最长 90d(次))固化复合重金属污染土的抗剪强度及浸出特征, 采用水泥、生石灰和粉煤灰按比例混合的复合固化剂/稳定化铅锌镉复合重金属污染土进行三轴压缩试验及毒性特征浸出程序试验.结果表明,固化污染土体的内摩擦角仅在冻融循环 3 次内有明显增加,增加率高达 96.3%;粘聚力在冻融循环 30 次内总体趋势不断下降,之后无显著变化,最终下降率达到 54.23%; Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 浸出浓度与冻融循环次数成正比;EC 值与冻融循环次数在总体上正相关;长期冻融循环作用后浸出液的 pH 值降低.并通过扫描电子显微镜,进一步探究长期冻融循环下固化污染土抗剪强度及浸出特征的劣化机理,结果显示在冻融循环后期固化土体内生成了大量的延迟钙矾石,这些延迟钙矾石在形成过程中的膨胀作用是引起抗剪强度损失、重金属浸出浓度升高的主要原因.

关键词: 长期冻融循环; 复合重金属污染土; 抗剪强度; 浸出特征; 劣化机理

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2022)07-3276-09

Shear strength and leaching characteristics of solidified lead-zinc-cadmium composite heavy metal contaminated soil under long-term freeze-thaw cycles. WANG yao^{1,2}, YANG Zhong-ping^{2*}, ZHOU Yang¹, CHANG Jia-zhuo², LI Deng-hua², LUO Jun¹ (1.China Machinery China United Engineering Co., Ltd., Chongqing 400039, China; 2.School of Civil Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China). *China Environmental Science*, 2022,42(7): 3276~3284

Abstract: In order to evaluate the shear strength and leaching characteristics of the solidified composite heavy metal contaminated soil after long-term freeze-thaw cycles (up to 90days (times)), triaxial compression test and toxicity characteristic leaching procedure test were carried out on the lead-zinc-cadmium composite heavy metal contaminated soil after solidification/stabilization with composite curing agent of cement, quicklime and fly ash. The results show that the angle of internal friction only increased significantly to 3 freeze-thaw cycles, and the increase rate was as high as 96.3%; while the overall trend of cohesion continued to decline by 30 freeze-thaw cycles, and there was no significant change afterwards, and the final decline rate reached 54.23%; the leaching concentration of Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and the EC value of the extract is proportional to the number of freeze-thaw cycles; the pH value of the extract decreases after long-term freeze-thaw cycles. And through scanning electron microscopy, we further explored the degradation mechanism of the shear strength and leaching characteristics of solidified contaminated soil under long-term freeze-thaw cycles. The results show that a large amount of delayed ettringite is formed in the solidified soil at the end of the freeze-thaw cycle, and its expansion during the formation process is the main reason for the loss of shear strength and the increase of heavy metal leaching concentration.

Key words: long-term freeze-thaw cycle; composite heavy metal contaminated soil; shear strength; leaching characteristics; degradation mechanism

自 20 世纪 90 年代起,根据我国城市总体规划及发展的需要,许多低技术高污染的城市企业被关闭或搬迁,遗留下了许多废弃的工业场地^[1-2].这些遗留下来的工矿废弃荒地不仅侵占了大量土地资源,还带来了高水平的土壤污染^[3].而且,工业废弃场地的重金属污染土壤一般是受某一重金属元素污染为主,同时伴随着其他重金属元素污染的复合重金属污染土壤^[4].

固化/稳定化(Solidification/Stabilization,简称为 S/S)技术是目前金属及类金属污染场地修复工程的

首选技术方案^[5-11].S/S 添加固化剂到重金属污染土壤,通过固化剂与重金属的物理或化学反应来固定重金属,防止它们迁移和扩散到环境中,以此来达到降低重金属毒性和迁移率的目的^[6,12-15].但是 S/S 技术并没有去除污染土中的重金属,而且 S/S 材料的寿命也是一个不确定性的因素,所以固化重金属污染土的长期稳定性问题亟待解决^[16].已有研究表明,极

收稿日期: 2021-12-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42177125,41772306)

* 责任作者, 教授, yang-zhp@163.com

端的环境变化,例如冻融交替变换^[17-18]、酸雨的渗入^[13,19-21]、干湿交替循环^[22-23]、硫酸盐侵蚀^[24]等,均可能导致固化/稳定化的重金属污染土壤性质发生变化,影响固化/稳定化重金属污染土壤的强度和浸出性^[25-26],甚至导致稳定的污染物再次活化而造成二次污染.Yang 等^[27]研究发现,冻融循环作用会降低固化/稳定化铅污染土的无侧限抗压强度.Liu 等^[28]研究表明,经历冻融循环后,固化/稳定化锌污染土壤的应力-应变曲线逐渐趋于硬化模型,抗压强度明显下降.夏兆君^[29]研究发现中国冻土分布范围较广,季节性冻土区域所占比例高达 53.5%.事实上,不仅是中国,季节性冻土遍布世界各地,如俄罗斯的欧洲部分^[30]和西西伯利亚的南部^[31].

目前已有大量文献报道了冻融循环对固化/稳定化污染土壤工程特性的影响.Yang 等^[32]研究了冻融循环作用对固化铅污染土无侧限抗压强度和渗透系数的影响;Liu 等^[33]通过半动态淋滤试验,研究了冻融循环作用下固化锌污染土的长期稳定性.但是现有研究多是针对单一重金属污染的土壤,而对于污染场地而言,多是同时存在多种重金属的复合重金属污染土壤.并且大多数学者只研究了短期冻融循环(小于 15d)对固化/稳定化重金属污染土壤的影响,而没有考虑长期冻融循环^[34],而季节性冻土区固化/稳定化的重金属污染土壤在季节交替过程中会长期处于冻融交替状态.

表 2 土壤的化学成分

Table 2 Chemical composition of undisturbed soil

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO	K ₂ O	ZnO	CdO	PbO	其他
含量(%)	63.98	17.71	5.48	4.06	3.42	0.79	3.36	ND ^①	ND ^①	ND ^①	1.20

注:①:表示未检测到.

1.1.2 重金属污染物 选择 Pb²⁺、Zn²⁺和 Cd²⁺作为污染离子,并且鉴于硝酸根离子的高溶解度(高阳离子活性)及其对固化/稳定化过程的小干扰性^[35-36],以硝酸铅(Pb(NO₃)₂)、硝酸锌(Zn(NO₃)₂)和硝酸镉(Cd(NO₃)₂)作为重金属污染物添加到采集的土壤中.其中,污染物 Pb(NO₃)₂(分析纯)、Cd(NO₃)₂·4H₂O(高纯试剂)和 Zn(NO₃)₂·6H₂O(分析纯)均采购自重庆跃翔化工有限公司.

1.1.3 固化剂 李登华^[37]及 Yang 等^[17]研究表明,当水泥、生石灰及粉煤灰以 2:1:1 的比例混合,共同

因此,基于以上原因,本文通过三轴压缩试验及毒性特征浸出试验,得到长期(最长时间为 90d(次))冻融循环作用后固化复合重金属污染土的抗剪强度指标及毒性浸出特征,以此评价长期冻融作用下固化复合重金属污染土的抗剪强度及浸出特征.并通过扫描电子显微镜(SEM),从微观角度进一步探究长期冻融循环作用下固化复合重金属污染土抗剪强度及浸出特征的劣化机理.

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验用土 试验用土取自重庆市高庙村某工地,为红褐色的黏性土.采用电热恒温鼓风干燥箱(100 °C,24h)对其进行烘干处理,并通过 1mm 筛.按照《土工试验方法标准》(GB/T 50123-2019),对筛分过的土壤进行常规土工试验,得到试验用土的基本物理性质参数如表 1 所示.并通过 X 射线荧光(X-Ray Fluorescence,即 XRF)分析技术检测了土壤的化学成分如表 2 所示.

表 1 土壤的基本物理性质指标

Table 1 The basic physical properties of undisturbed soil

物理性质指标	液限 w _L (%)	塑限 w _p (%)	塑性指数 I _p	最优含水率(%)	最大干密度(g/cm ³)
土样	27	12	15	11.8	1.91

修复重金属污染土时效果可以达到较好的修复效果,故将水泥、生石灰、粉煤灰分别以干土质量的 5%、2.5%、2.5%比例混合,制成复合固化剂,以此复合修复铅锌镉复合污染土.水泥为普通硅酸盐水泥(OPC325),生石灰主要成分为 CaO(分析纯),粉煤灰取自重庆某电厂(F类).三种固化剂均过 0.075mm 的筛子,以保持其均匀性,并且通过 X 射线荧光(XRF)分析技术检测了水泥、生石灰、粉煤灰的化学成分,结果如下表 3 所示.由表 3 可知,粉煤灰中 SiO₂、Al₂O₃和 Fe₂O₃的总量超过了 70%,因此根据标准《用于水

泥和混凝土的粉煤灰》(GB/T 1596-2017),该粉煤灰可被归为 F 类粉煤灰^[34].

表 3 三种固化剂的化学成分

Table 3 The chemical composition of the three binders

成分(%)	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	PbO	其他
水泥	53.411	3.595	26.690	7.439	2.638	4.038	1.323	0.366	0.022	0.017	0.476
石灰	88.732	4.788	3.878	1.085	0.726	0.402	0.225	0.102	ND ^①	ND ^①	0.164
粉煤灰	4.634	0.746	58.621	26.636	4.361	0.608	2.110	1.186	0.021	ND	1.077

注:①:表示未检测到.

1.1.4 去离子水 本研究涉及重金属离子浓度,而自来水中含有 Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺等金属阳离子,故选择去离子水作为试验用水.

1.2 试验方法

1.2.1 试样配比设计 试样设计配合比如表 4 所示.去离子水的含量取最优含水率(11.8%)的 120%.将《土壤环境质量标准》规定的 Pb、Zn、Cd 三级标准限制分别放大 16、10、400 倍,得到试样重金属 Pb、Zn、Cd 的浓度分别为 8000、5000、400mg/kg;水泥掺量为 5%,粉煤灰及生石灰掺量均为 2.5%.上文所提到的固化剂的掺量、重金属污染物的浓度均以制备试样所需干土质量为基准计算.

表 4 试样配比设计

Table 4 The composition of specimens

去离子水 含量(%)	重金属污染物		固化剂	
	类型	浓度(mg/kg)	类型	掺量(%)
14.2	Pb	8000	水泥	5
	Zn	5000	粉煤灰	2.5
	Cd	400	生石灰	2.5

1.2.2 试样制备 根据表 4 用分析天平称取一定量的去离子水和硝酸铅、硝酸镉、硝酸锌,将二者混合均匀后加入到一定质量的干土中,搅拌均匀后装进保鲜袋,密封后放入恒温保湿箱(温度:22℃;相对湿度:95%)养护 30d,得到铅锌镉复合重金属污染土.根据设计的固化剂掺量,称取一定质量的水泥、生石灰和粉煤灰加入养护完成的铅锌镉复合重金属污染土,搅拌均匀后放入保鲜袋,密封后放入恒温保湿箱(温度:22℃;相对湿度:95%)闷养 24h,得到固化复合铅锌镉重金属污染土.采用扰动土干堆法,分 5 次将土样装填到尺寸为 Φ39.1×80mm 的圆柱状模具中.每次装填土样质量相同,且每次装填后用击实器对装填土壤进行击实,使

其达到固定高度,并对击实表面进行刮毛,最终得到三轴压缩试验的样品.最后将制备好的试样以及制备试样后剩余的固化复合铅锌镉重金属污染土样放入标准养护室(温度:22℃;相对湿度:95%)中养护 56d.在养护期间每隔 7d 翻转 1 次试样,使试样水分分布均匀.

1.2.3 冻融循环交替试验 养护完成后,将六组试样放入高低温交替试验箱(生产厂家:重庆泰斯特试验仪器有限公司 TC401)进行冻融试验.冻融循环分为 0、3、7、14、30、90 次,一共 6 个阶段,每组试样对应一个冻融循环阶段.每次冻融均在 24h 内完成,试验设置的冻结温度为-10℃^[38].一次(天)冻融周期设置如图 1 所示.

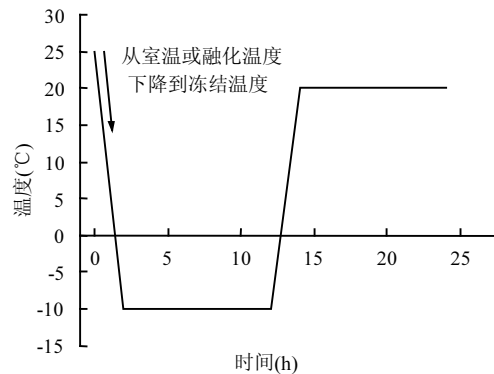


图 1 单次冻融循环温度控制时间线

Fig.1 Temperature control timeline of single freeze-thaw cycle

1.2.4 三轴压缩试验 三轴试验方法为固结不排水(CU)试验,试验仪器为环境岩土全自动渗透仪(生产厂家:英国 GDS 仪器).选取 100kPa、200kPa 以及 300kPa 作为试验围压.按照《土工试验方法标准》^[38](GB/T 50123-2019)3.2.4 条的抽气饱和法,对取出的冻融完成后的试样进行真空饱和.将完成饱和的试样取出装到压力室中,然后按照饱和(反压力饱和)一

固结—剪切的顺序对试验程序进行设置.压力架下降速率为 0.2mm/min,剪切应变速率设置为每分钟 0.08%,当轴向应变达到 20%时停止剪切.

1.2.5 毒性特征浸出试验 本次试验按照《ASTM Method 1311》规范,采用固体废物的毒性浸出试验

方法,对不同冻融循环次数(0、3、7、14、30 及 90 次)下固化/稳定化铅锌镉复合污染土中的重金属进行提取.其中,酸性浸取液的类型取决于土壤样品自身的 pH 值大小,具体确定步骤见下图 2,TCLP 毒性浸出试验的主要参数见表 5.

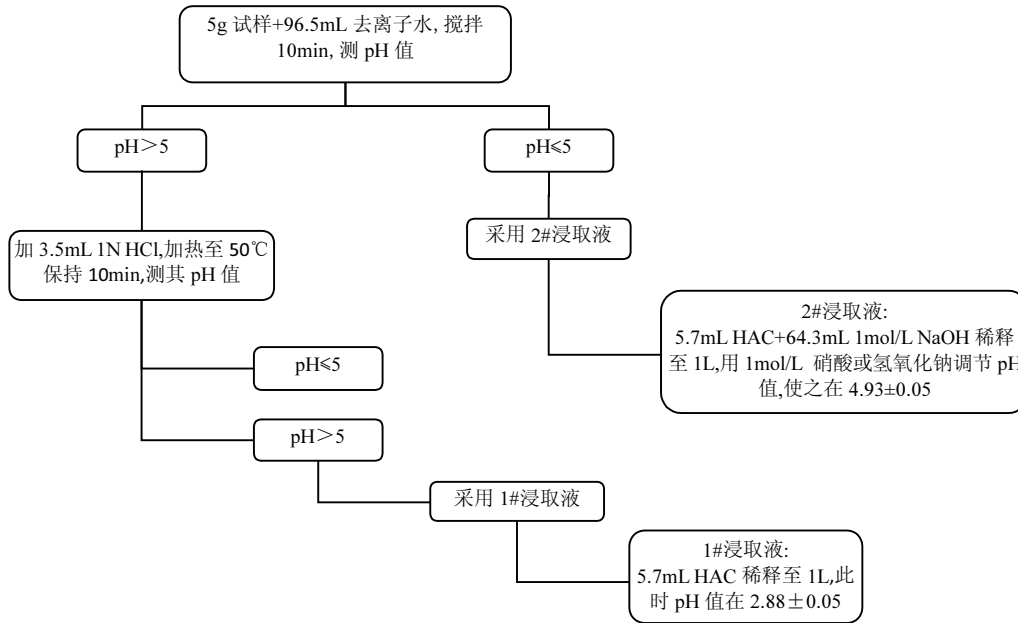


图 2 TCLP 规范浸取液的确定方法

Fig.2 Determination method of leach solution in TCLP specification

表 5 TCLP 毒性浸出试验的主要参数

Table 5 The main parameters of toxicity leaching test

浸取液	液固比 (mL/g)	震荡时间 (h)	震荡方式	震荡速度 (r/min)	样品质量 (g)	粒径大小
pH=2.88 冰醋酸溶液	20:1	18	翻转	30	50	<1mm

使用 Optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定浸出液重金属离子浓度;使用雷磁 PHS-3E 型 pH 计测定浸出液 pH 值;使用雷磁 DDSJ-308A 型电导率仪测浸出液电导率值.

1.2.6 扫描电子显微镜(SEM) 本次试验在重庆大学分析测试中心完成,使用 TM4000Plus II 台式扫描显微镜.对于不导电的试样,为了使其表面具有良好的导电性能,需要将试样抽真空,在其表面进行喷金处理,喷金所用仪器为 MSP-mini 离子溅射仪装置.将喷金处理后试样放进台式扫描电镜仪中(电压:20kV)中,对试样进行 1000 倍的图像拍摄.

2 结果与分析

2.1 长期冻融循环对固化复合重金属污染土抗剪强度的影响

试验得到内摩擦角和粘聚力见下表 6.

表 6 不同冻融循环作用下固化/稳定化铅锌镉复合污染土壤的抗剪强度指标

Table 6 Shear strength indices of solidified/stabilized lead-zinc and cadmium contaminated soils cured/stabilized under different freeze-thaw cycles

冻融循环次数	c(kPa)	$\phi(^{\circ})$
0	645.18	22.86
3	323.56	44.88
7	349.95	44.65
14	330.07	44.13
30	233.63	44.61
90	295.32	44.55

为评价长期冻融循环对固化/稳定化铅锌镉复

合重金属污染土体抗剪强度指标的影响,分别采用式(1)、(2)计算土体 c 、 φ 值在不同冻融循环次数时的变化率:

$$C_{RC}=(|C_0-C_i|)/C_0\times 100\% \quad (1)$$

$$\varphi_{RC}=(|\varphi_0-\varphi_i|)/\varphi_0\times 100\% \quad (2)$$

式中: C_{RC} 、 φ_{RC} 分别为 c 、 φ 值变化率; C_0 、 φ_0 分别为冻融循环次数为 0 次时的 c 、 φ 值; C_i 、 φ_i 分别为冻融循环 i ($i=3,7,14,30,90$)次后的 c 、 φ 值。 C_{RC} 、 φ_{RC} 与冻融循环次数关系曲线见图 3。

由图 3 可知,固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土壤样品的粘聚力 c 变化率总体上随着冻融循环次数的增加而增加.这主要是因为反复的冻融作用会引起固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土壤样品内部连接的破坏,导致粘聚力 c 显著降低,且这种破坏是不断累积的.粘聚力 c 的变化率在本次实验的最终达到 54.23%,基本稳定在 60%左右.

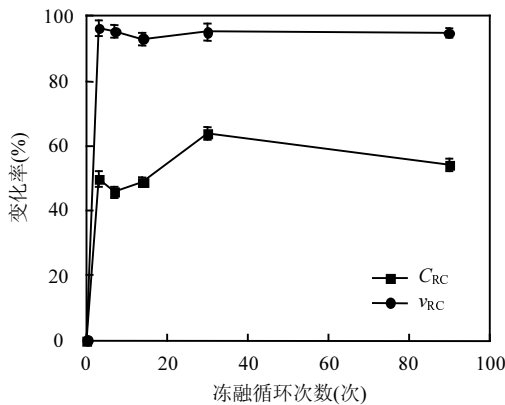


图 3 长期冻融循环下固化/稳定化铅锌镉复合污染土的粘聚力及内摩擦角变化率

Fig.3 Cohesion and internal friction angle change rate of stabilized/stabilized lead-zinc-cadmium composite contaminated soil under long-term freeze-thaw cycles

由图 3 可观察到,在冻融循环次数小于 3 次时,固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土壤样品的内摩擦角 φ 的变化率与冻融循环次数正相关,这主要是因为反复的冻融交替作用后土壤颗粒可能不会完全回到原来的位置,土壤颗粒会发生不规则重排,大小孔隙面积占总面积的比例会变化,造成土壤颗粒移动的难度和颗粒间附着面积的增加,最终导致内摩擦角 φ 的大小不断增加^[39-40].但是,当冻融循环 3 次后,内摩擦角 φ 的变化率达到

96.30%,之后再增加冻融循环次数,变化率几乎保持不变.故冻融循环作用前期内摩擦角 φ 剧烈增加,增加率高达 96.30%;冻融循环后期内摩擦角 φ 保持稳定,无明显变化.

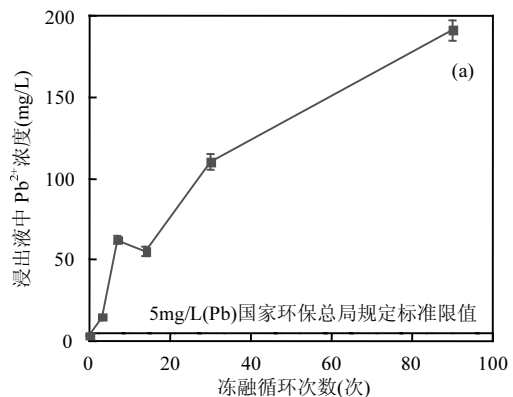
2.2 长期冻融循环对固化复合重金属污染土毒性浸出特征的影响

2.2.1 重金属离子浸出浓度

由图 4(a)可知, Pb^{2+} 浸出浓度整体上与冻融循环作用次数呈正相关.而且,在冻融循环前 Pb^{2+} 浸出浓度低于国家环境保护总局在《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)中所规定的浸出液中 Pb^{2+} 浓度限值(5mg/L);当冻融循环达到 3 次时, Pb^{2+} 浸出浓度略微高于其浓度限值,随后随着冻融循环次数的增加, Pb^{2+} 浸出浓度越来越高,到冻融次数达到 90 次时, Pb^{2+} 浸出浓度远远高于其浓度限值,约为其限值的 40 倍.

由图 4(b)可知, Zn^{2+} 浸出浓度整体上与冻融循环作用次数呈正相关.在冻融循环次数达到 7 次时, Zn^{2+} 浸出浓度超过国家环境保护总局在《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)中所规定的浸出液中 Zn^{2+} 浓度限值(100mg/L);随后随着冻融循环次数的增加, Zn^{2+} 浸出浓度上升速率逐渐变缓.直到冻融循环次数达到 90 次时, Zn^{2+} 的浸出浓度约为其限值的 1.7 倍.

由图 4(c)可知, Cd^{2+} 浸出浓度与冻融循环作用次数呈正相关.在冻融循环次数达到 7 次时, Cd^{2+} 浓度超过国家环境保护总局在《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)中所规定的浸出液中 Cd^{2+} 限值(1mg/L);当冻融次数超过 14 次后, Cd^{2+} 浸出浓度升高的速度变慢,直到冻融循环次数达到 90 次时, Cd^{2+} 的浸出浓度约为其限值的 5 倍.



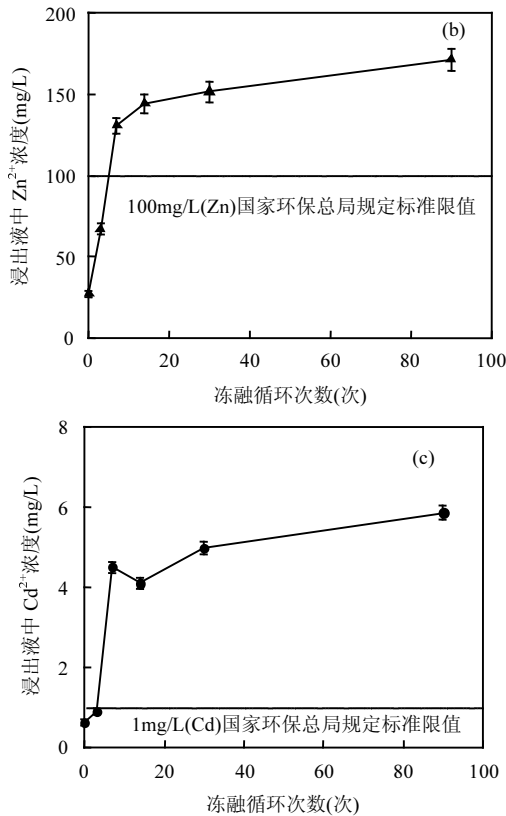


图 4 长期冻融循环下固化/稳定化铅锌镉复合污染土的 Pb²⁺、Zn²⁺和 Cd²⁺浸出浓度
 Fig.4 Pb²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ leaching concentration of solidified/stabilized lead-zinc-cadmium composite contaminated soil under long-term freeze-thaw cycles

综上所述,冻融循环作用会增加固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土 Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺浸出浓度.这主要是因为,冻融交替过程中存在着放热和吸热,会对温度造成影响,进而影响到土体对重金属阳离子的吸附作用(包括非专性吸附与专性吸附),加速固化剂水化产物、土壤有机质表面吸附的金属阳离子(如 Pb²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺等)解吸^[41],最终影响溶液中重金属的浓度和毒性^[42].

而且,虽然 Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺的浸出浓度都与冻融循环次数正相关,但是浸出液中 Pb²⁺的浓度的增加速度一直较快,而 Zn²⁺、Cd²⁺的浓度在冻融循环后期增长逐渐变缓.这是因为污染土壤中的 Pb²⁺主要是通过吸附到水合凝胶上而固化的^[43],而 Zn²⁺、Cd²⁺可能在水泥/粉煤灰产生的碱性环境中沉淀,并在水合凝胶中被包封或吸附到水合凝胶上^[44],所以相对而言,Pb²⁺的浸出浓度直接受温度的影响更大,它会一直受冻融循环作用的影响.

2.2.2 浸出液 EC 值 在液体中常以电阻的倒数—电导率(Electrical Conductance,简称为 EC)作为评估溶液导电能力大小的指标.通常水溶液导电的程度与电解质的浓度有关,所以水溶液的电导率值可反映出水中含有电解质的程度.因此,一般可认为电导率值与溶液中的离子浓度有很好的关联性.在 TCLP 试验的基础上,测试了浸出液的 EC 值,得到的结果如图 5 所示,该图显示了固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土 TCLP 浸出液电导率 EC 值与冻融循环次数的关系.

由图 5 可知,浸出液 EC 值先是随着冻融次数的增加快速增加,增加到最高点后又骤然降低,随后缓缓增加.但是与冻融循环前相比,冻融循环 90 次后,固化铅锌镉复合重金属污染土浸出液的 EC 值增加了 10.96%,这与重金属浸出浓度与冻融循环次数正相关的结果相符.在冻融循环次数为 7~14 次时,EC 值的降低主要是由于在冻融循环作用进行的同时,水化反应和火山灰反应仍然在进行,不断生成 CSH 胶体及 Ca(OH)₂ 结晶体,溶液中的 Ca²⁺和氢氧离子(OH⁻)减少,而同时生成的 CSH 水合凝胶会包封或吸附溶液中的 Zn²⁺、Cd²⁺等金属阳离子,使浸出液中的金属阳离子减少,促使浸取液的电导率降低.但是在冻融循环作用后期,随着冻融循环次数的增加,水化反应消耗的 Ca²⁺,以及生成的水化产物固化的 Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺的数量远远小于由于长期反复的冻融交替作用而浸出的 Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺的数量,所以可以观察到 EC 值很明显的上升.

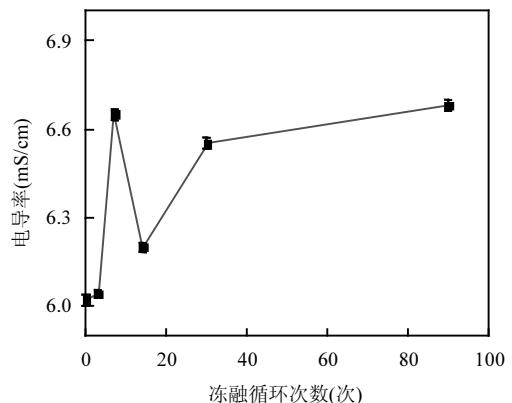


图 5 长期冻融循环下固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土 TCLP 浸出液电导率
 Fig.5 Conductivity of TCLP leaching solution of solidified/stabilized lead-zinc-cadmium composite heavy metal contaminated soils under long-term freeze-thaw cycles

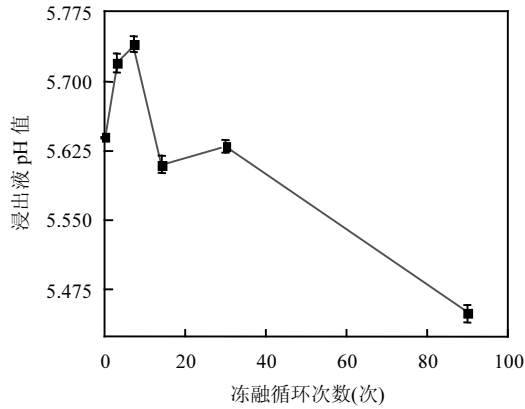


图6 长期冻融循环下固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土的 TCLP 浸出液 pH 值

Fig.6 pH of TCLP leachate of solidified/stabilized lead-zinc-cadmium composite heavy metal contaminated soils under long-term freeze-thaw cycles

2.2.3 浸出液 pH 值 从图6可以看出,虽然在冻融循环次数为 0~7 次时,TCLP 浸出液 pH 值的大小与冻融循环次数正相关;在冻融循环次数为超过 7 次后,TCLP 浸出液 pH 值的大小与冻融循环次数负相

关.所以,与冻融循环作用前相比,长期冻融循环作用会降低浸出液的 pH 值,即降低浸出后固化/稳定化重金属污染土壤的碱性和缓冲能力.

2.3 长期冻融循环对固化复合重金属污染土微观结构的影响

从图7中可以看到,冻融循环作用下的固化/稳定化铅锌镉复合重金属土样中,因为土样-固化剂之间的各种物理化学反应,生成了大量板状氢氧化钙石、凝胶状水化产物(如 CAH、CSH 等等),它们会物理吸附或包裹 Zn²⁺、Cd²⁺等重金属离子,填充土体孔隙,降低土体孔隙比,进而促使土体结构致密.冻融循环次数为 0、3、7 次时,固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土的 SEM 图像中存在许多还未水化的粉煤灰颗粒,当冻融循环次数达到14次后,SEM 图像中几乎看不到完整的粉煤灰颗粒.该现象印证了重金属铅、锌、镉的存在能够延缓固化/稳定化过程中的水化反应.这也是为什么在冻融循环前期固化/稳定化铅锌镉复合污染土强度仍偶有增加.

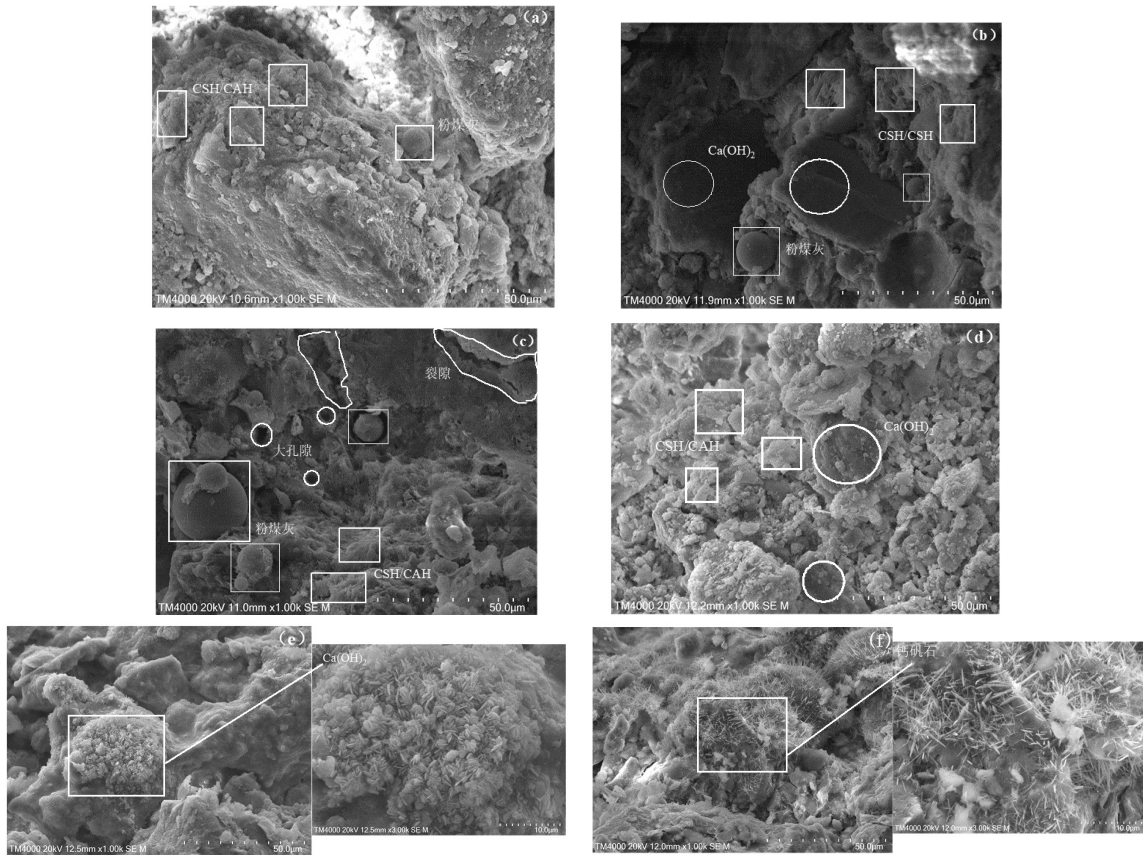


图7 长期冻融循环作用下固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土 SEM 图像(×1000)

Fig.7 SEM image of solidified/stabilized lead-zinc-cadmium composite heavy metal contaminated soil under long-term freeze-thaw cycles

(a)冻融循环 0 次;(b)冻融循环 3 次;(c)冻融循环 7 次;(d)冻融循环 14 次;(e)冻融循环 30 次;(f)冻融循环 90 次

从图 7 中还可以看出,从(a)~(f)孔隙和裂隙特征越来越明显,细小颗粒增多,这说明冻融循环作用会破坏土体结构,使得原有胶结程度较好的颗粒因水分物相的改变而破碎成小颗粒.当冻融循环次数增加到 90 次时,能够看到大量的针状的水泥芽孢杆菌(通常称为钙矾石,见图 7(f)),因此可知固化体在冻融循环后期生成了大量的延迟钙矾石,由于钙矾石含有的结晶水较多,所以这些延迟钙矾石在形成过程中会发生膨胀,损坏土体的内部结构,最终造成了强度的明显损失^[45-47].不仅如此,钙矾石的膨胀作用还会增加将被固定的有毒重金属成分释放到相邻水体中的可能性,使得重金属离子浸出浓度升高.

3 结论

3.1 三轴压缩试验结果表明,冻融循环作用在短期内会增加固化土体的内摩擦角 ϕ ,当冻融循环 3 次后, ϕ 的增加率高达 96.35%,之后再无显著变化;冻融循环作用会显著降低固化土体的粘聚力 c ,当冻融循环次数达到 90 次时, c 值下降率高达 54.23%,并基本保持稳定.

3.2 毒性特征浸出试验(TCLP)结果表明,长期冻融循环作用会增加固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的浸出浓度、浸取液 EC 值,降低浸取液 pH 值.

3.3 SEM 结果显示,固化/稳定化铅锌镉复合重金属污染土壤在冻融循环后期生成了大量的延迟钙矾石,这些延迟钙矾石在形成过程中的膨胀作用损坏了土体的内部结构,最终导致强度出现明显损失,且重金属离子浸出浓度升高.

参考文献:

- [1] Sun Z, Chen J. Risk Assessment of potentially toxic elements (PTEs) pollution at a rural industrial wasteland in an abandoned metallurgy factory in North China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018,15(1):85.
- [2] 余勤飞,侯红,吕亮卿,等.工业企业搬迁及其对污染场地管理的启示——以北京和重庆为例 [J]. *城市发展研究*, 2010,17(11):95-100. Yu Qinfei, Hou Hong, Lv Liangqing, et al. Relocation of industrial enterprises and its enlightenment on contaminated site management: taking Beijing and Chongqing as examples [J]. *Urban Development Research*, 2010,17(11):95-100.
- [3] Yang Z P, Li X Y, Wang Y, et al. Trace element contamination in urban topsoil in China during 2000-2009 and 2010-2019: Pollution assessment and spatiotemporal analysis [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,758:15.
- [4] 曹心德,魏晓欣,代革联,等.土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展 [J]. *环境工程学报*, 2011,5(7):1441-1453. Cao Xinde, Wei Xiaoxin, Dai Gelian, et al. Research progress of soil heavy metal complex pollution and its chemical passivation remediation technology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011,5(7):1441-1453.
- [5] Garcia M A, Chimenos J M, Fernandez A I, et al. Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2004,56(5):481-491.
- [6] Hao H-Z, Chen T-B, Jin M-G, et al. Recent advance in solidification/stabilization technology for the remediation of heavy metals-contaminated soil [J]. *Ying yong sheng tai xue bao = The journal of applied ecology*, 2011,22(3):816-824.
- [7] (EPA) U S E P A. Technology performance review:selecting and using solidification / stabilization treatment for site remediation [R]. Washington: EPA, 2009.
- [8] (EPA) U S E P A. A citizen's guide to solidification/stabilization, United States [S]. Environmental Protection Agency: 2001.
- [9] Wang Y M, Chen T C, Yeh K J, et al. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001,88(1):63-74.
- [10] Alpaslan B, Yukselen M A. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002,133(1):253-263.
- [11] Cao X, Wahbi A, MaL, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,164(2):555-564.
- [12] Du Y-J, Jiang N-J, Liu S-Y, et al. Engineering properties and microstructural characteristics of cement-stabilized zinc-contaminated kaolin [J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2014,51(3):289-302.
- [13] 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*, 2014,271:131-40.
- [14] Terzano R, Spagnuolo M, Medici L, et al. Zeolite synthesis from pre-treated coal fly ash in presence of soil as a tool for soil remediation [J]. *Appl. Clay Sci.*, 2005,29(2):99-110.
- [15] Baek J W, Choi A E S, Park H S. Solidification/stabilization of ASR fly ash using Thiomers material: Optimization of compressive strength and heavy metals leaching [J]. *Waste Management*, 2017,70:139-148.
- [16] Gong Y, Zhao D, Wang Q. An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade [J]. *Water Research*, 2018,147:440-460.
- [17] Yang Z, Wang Y, Li D, et al. Influence of freeze-thaw cycles and binder dosage on the engineering properties of compound solidified/stabilized lead-contaminated soils [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020,17(3):1077.
- [18] Wei M L, Du Y J, Reddy K R, et al. Effects of freeze-thaw on characteristics of new KMP binder stabilized Zn- and Pb-contaminated soils [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015,22(24):19473-19484.
- [19] Du Y J, Jiang N J, Shen S L, et al. Experimental investigation of influence of acid rain on leaching and hydraulic characteristics of

- cement-based solidified/stabilized lead contaminated clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012,225:195-201.
- [20] Wu H L, Du Y J, Wang F, et al. Study on the semi-dynamic leaching characteristics of CD contaminated soils solidified/stabilized with phosphate under the condition of acid rain [M]//BRANDON T L, VALENTINE R J. *Geotechnical Frontiers 2017: Waste Containment, Barriers, Remediation, and Sustainable Geoengineering*, 2017:414-422.
- [21] Xu S F, Wu X H, Cai Y Q, et al. Strength and leaching characteristics of magnesium phosphate cement-solidified zinc-contaminated soil under the effect of acid rain [J]. *Soil Sediment Contam*, 2018,27(2):161-174.
- [22] 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.
- [23] DuY J, Bo Y L, Jin F, et al. Durability of reactive magnesia-activated slag-stabilized low plasticity clay subjected to drying-wetting cycle [J]. *Eur J Environ Civ Eng*, 2016,20(2):215-230.
- [24] Jiang N-J, Du Y-J, Liu K. Durability of lightweight alkali-activated ground granulated blast furnace slag (GGBS) stabilized clayey soils subjected to sulfate attack [J]. *Appl. Clay Sci.*, 2018,161:70-75.
- [25] Al Tabbaa A, Perera A. State of practice report, UK stabilisation/solidification treatment and remediation, part I: binders and technologies - basic principles [M]. 2005.
- [26] Al Tabbaa A. State of practice report - stabilisation/solidification of contaminated materials with wet deep soil mixing [R]. 2005.
- [27] Yang Z P, Wang Y, Li D H, et al. Influence of freeze-thaw cycles and binder dosage on the engineering properties of compound solidified/stabilized lead-contaminated soils [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020,17(3):677.
- [28] Liu J J, Zha F S, Xu L, et al. Strength and microstructure characteristics of cement-soda residue solidified/stabilized zinc contaminated soil subjected to freezing-thawing cycles [J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2020,172:102992.
- [29] 夏兆君.我国冻土科学的发展综述 [J]. *自然资源研究*, 1984,(3):69-74.
Xia Zhaojun. A review of the development of permafrost science in my country [J]. *Natural Resources Research*, 1984,(3):69-74.
- [30] Roman L T, Ze Z. Effect of freezing-thawing on the physico-mechanical properties of a morianic clayey loam [J]. *Soil Mech Found Eng*, 2010,47(3):96-101.
- [31] Romanov A N, Khvostov I V. Microwave Emission of Seasonally Frozen Soils in the South of Western Siberia [C]//proceedings of the International Conference on Arctic, Subarctic - Mosaic, Contrast, Variability of the Cryosphere, Tyumen, Russia, F Jul 02-05, 2015 Epoch Publishing House: Tjumen, 2015.
- [32] Yang Z P, Wang Y, Li X Y, et al. The effect of long-term freeze-thaw cycles on the stabilization of lead in compound solidified/stabilized lead-contaminated soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021,28:37413-37423.
- [33] Liu J J, Zha F S, Xu L, et al. Zinc leachability in contaminated soil stabilized/solidified by cement-soda residue under freeze-thaw cycles [J]. *Appl. Clay Sci.*, 2020,186:105474.
- [34] Wang Q, Cui J, Aguiar J. Study on Strength Characteristics of Solidified Contaminated Soil under Freeze-Thaw Cycle Conditions [J]. *Advances in Civil Engineering*, 2018,2018:865-4368.
- [35] Hill R, Daugherty K. The interaction of calcium nitrate and a Class C fly ash during hydration [J]. *Cement & Concrete Research*, 1996,26(7):1131-1143.
- [36] 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]. *Eng. Geol.*, 2011,117(3/4):229-235.
- [37] 李登华.冻融作用下复合固化铅污染土工程特性劣化及其机理研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2019.
Li Denghua. Engineering properties deterioration and mechanism of composite-solidified lead-contaminated soil under freeze-thaw action [D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.
- [38] GB/T 50123-2019 土工试验方法标准 [S].
GB/T 50123-2019 Standards for geotechnical testing method [S].
- [39] Yao X, Fang L, Qi J, et al. Study on Mechanism of freeze-thaw cycles induced changes in soil strength using electrical resistivity and X-Ray computed tomography [J]. *Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, 2017,139(2):021501.
- [40] Viklander P. Permeability and volume changes in till due to cyclic freeze/thaw [J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 1998,35(3):471-477.
- [41] 魏明俐,伍浩良,杜延军,等.冻融循环下含磷材料固化锌铅污染土的强度及溶出特性研究 [J]. *岩土力学*, 2015,(S1):215-219.
Wei Mingli, Wu Haoliang, Du Yanjun, et al. Study on the strength and dissolution characteristics of Zn-Pb contaminated soil solidified with phosphorus-containing materials under freeze-thaw cycles [J]. *Geotechnical Mechanics*, 2015,(S1):215-219.
- [42] Sparks D L. 5 - Sorption Phenomena on Soils [M]//SPARKS D L. *Environmental Soil Chemistry (Second Edition)*. Burlington; Academic Press, 2003:133-186.
- [43] Spence R D. Chemistry and microstructure of solidified waste forms [M]. Crc Press, 1992:12-15.
- [44] Conner J R, HOEFFNER S L. A critical review of stabilization/solidification technology [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1998,28(4):397-462.
- [45] Dermatas D, Meng X. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils [J]. *Eng. Geol.*, 2003,70(3):377-394.
- [46] Rui D H, Wu Z P, Ji M C, et al. Remediation of Cd- and Pb-contaminated clay soils through combined freeze-thaw and soil washing [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,369:87-95.
- [47] Chen Q Y, Tyrer M, Hills C D, et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review [J]. *Waste Management*, 2009,29(1):390-403.

致谢: 在此特别感谢重庆大学杨忠平教授提供优良的试验条件,同时感谢常嘉卓、李登华在试验过程中所给予的帮助。

作者简介: 王 瑶(1996-),女,四川自贡人,硕士,主要从事重金属污染土研究.发表论文 2 篇。