

宋宇, 刘伟, 杨承琨, 等. 水泥、石灰固化  $Zn^{2+}$  污染土的力学特性及微观机制研究[J]. 水利水电技术(中英文), 2025, 56(9): 236-247. DOI: 10.13928/j.cnki.wrahe.2025.09.018

SONG Yu, LIU Wei, YANG Chenkun, et al. Mechanical properties and microscopic mechanisms of  $Zn^{2+}$ -contaminated soil stabilized by cement and lime[J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2025, 56(9): 236-247. DOI: 10.13928/j.cnki.wrahe.2025.09.018

# 水泥、石灰固化 $Zn^{2+}$ 污染土的力学特性及 微观机制研究

宋宇<sup>1,2</sup>, 刘伟<sup>1,2</sup>, 杨承琨<sup>1,2</sup>, 江嘉辉<sup>1,2</sup>, 陈凯斌<sup>1,2</sup>, 张建伟<sup>3</sup>, 郑俊杰<sup>4</sup>

(1. 桂林理工大学土木工程学院, 广西桂林 54100; 2. 自然资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004; 3. 河南大学土木工程与建筑学院, 河南开封 475004; 4. 武汉大学土木工程学院, 湖北武汉 430072)

**摘要:**【目的】探究水泥与石灰对  $Zn^{2+}$  污染红黏土固化效果。【方法】以桂林红黏土为研究对象, 通过无侧限抗压强度试验、电导率测试、土柱淋滤试验及微观分析, 系统研究不同水泥与石灰掺量对污染土的强度特性、导电行为、重金属迁移规律及微观结构的影响。【结果】结果表明, 固化剂掺量的增加显著增强了固化效果, 其中水泥6%与石灰6%的掺量为最佳比例, 固化处理显著提高了  $Zn^{2+}$  污染红黏土的无侧限抗压强度, 且电阻率与应力-应变呈负相关性。土柱淋滤试验显示, 在雨水作用下,  $Zn^{2+}$  逐渐向下迁移, 导致下部土层污染, 浸出浓度随雨水量增加而升高。微观结构分析表明,  $Zn^{2+}$  的固定主要源于水泥和石灰水化反应生成的 C-S-H 凝胶和  $Ca(OH)_2$ , 这些产物填充土壤孔隙并与  $Zn^{2+}$  形成稳定化合物, 有效抑制重金属迁移。【结论】水泥与石灰可有效固定  $Zn^{2+}$ , 抑制离子迁移。在桂林地区重金属污染红黏土修复工程中推荐水泥6%+石灰6%配比。研究成果为重金属污染土治理提供了微观机理支撑与工艺参数优化依据。

**关键词:** 重金属污染; 强度; 水泥; 石灰; 红黏土; 力学特性; 微观结构

DOI: 10.13928/j.cnki.wrahe.2025.09.018

开放科学(资源服务)标志码(OSID):

中图分类号: TV213.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-0860(2025)09-0236-12



## Mechanical properties and microscopic mechanisms of $Zn^{2+}$ -contaminated soil stabilized by cement and lime

SONG Yu<sup>1,2</sup>, LIU Wei<sup>1,2</sup>, YANG Chengkun<sup>1,2</sup>, JIANG Jiahui<sup>1,2</sup>, CHEN Kaibin<sup>1,2</sup>, ZHANG Jianwei<sup>3</sup>, ZHENG Junjie<sup>4</sup>

(1. School of Civil Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 54100, Guangxi, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics,

收稿日期: 2024-10-17; 修回日期: 2025-02-25; 录用日期: 2025-02-25; 网络出版日期: 2025-09-20

**基金项目:** 国家自然科学基金项目“活性氧化镁-微生物协同固化重金属污染土宏微观特性演化规律及机理”(42262030); “广西岩溶动力学重大科技创新基地开放课题“岩溶区重金属污染土离子迁移规律及固化修复机理”(KDL&Guangxi202303); 河南省科技研发计划联合基金“基于 EICP 技术的河南省典型重金属污染土修复研究”(225200810005); 广西岩土力学与工程重点实验室开放课题“纤维-微生物协同固化钙质砂力学特性研究”(桂科岩 2023-XT-02)

**作者简介:** 宋宇(1981—), 女, 教授, 博士, 主要从事污染土(重金属)溶质迁移转化机制及其固化修复技术研究。E-mail: songyu119@glut.edu.cn

**通信作者:** 刘伟(1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事重金属污染土处理、微生物钙质砂地基加固研究。E-mail: 2120220803@glut.edu.cn

©Editorial Department of Water Resources and Hydropower Engineering. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

MNR & Guangxi, Institute of Karst Geology, CAGS, Guilin 541004, Guangxi, China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China; 4. School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China)

**Abstract:** [Objective] The solidification effect of cement and lime on  $Zn^{2+}$  contaminated red clay was investigated. [Methods] Taking Guilin red clay as the research object, the effects of different cement and lime contents on the strength characteristics, conductive behavior, heavy metal migration law, and microstructure of contaminated soil were systematically studied through unconfined compressive strength test, conductivity test, soil column leaching test, and microscopic analysis. [Results] The results show that increased curing agent content significantly enhances the curing effect, and the optimum proportion is 6% of cement and 6% of lime. The curing treatment significantly improves the unconfined compressive strength of  $Zn^{2+}$  contaminated red clay, and the resistivity is negatively correlated with stress-strain. The soil column leaching test showed that  $Zn^{2+}$  gradually migrated downward under the action of rainwater, resulting in pollution of the lower soil layer. The leaching concentration increased with the increase in rainwater volume. The microstructure analysis showed that the immobilization of  $Zn^{2+}$  was mainly due to the C-S-H gel and  $Ca(OH)_2$  generated by the hydration reaction of cement and lime. These products filled the soil pores and formed stable compounds with  $Zn^{2+}$ , effectively inhibiting heavy metal migration. [Conclusion] Cement and lime can effectively immobilize  $Zn^{2+}$  and inhibit ion migration. The recommended cement 6%+lime 6% ratio is applied in the remediation project of heavy metal-contaminated red clay in Guilin. The research result provide micro-mechanism support and process parameter optimization for the treatment of heavy metal-contaminated soil.

**Keywords:** heavy metal pollution; strength; cement; lime; red clay; mechanical properties; microstructure

## 0 引言

随着我国经济快速发展,环境问题日益突出,其中土壤重金属污染尤为严重<sup>[1-2]</sup>。研究表明,重金属污染不仅导致土壤质量下降和农作物减产,还可能通过食物链进入人体,对生态环境和人类健康构成严重威胁<sup>[3-6]</sup>。在建筑领域,重金属侵蚀作用可引发土壤胶体溶解,削弱颗粒间的胶结强度,改变内部结构,增大孔隙比,进而降低土壤的压缩性、抗剪强度和承载力<sup>[7]</sup>。若不及时处理或采取不当防治措施,可能引发建筑失稳甚至破坏,严重情况下导致一系列工程事故<sup>[8-9]</sup>。FANG等<sup>[10]</sup>研究发现,重金属离子可使土体酸化,使颗粒带较高正电荷,降低可塑性并提高渗透性。DU等<sup>[11]</sup>研究了  $Zn^{2+}$  污染对高岭土力学性能的影响,发现  $Zn^{2+}$  污染使高岭土由脆性向延性转变,显著降低其压缩特性。FENG等<sup>[12]</sup>分析了 As 浓度变化对黏土力学性能的影响,指出 As 浓度升高会显著降低土体抗剪强度,土颗粒分散化,粒径减小。As 还会在颗粒表面形成结合水膜,降低颗粒间吸引力,导致黏聚力下降。SONG等<sup>[13]</sup>通过 SEM 试验研究镉离子对红黏土结构的影响,发现随着镉浓度增加,红黏土胶结结构逐步崩解,孔隙扩大,颗粒接触模式由面接触转变为点接触,导致抗剪强度下降。由此可见,重金属离子通过改变土壤微观结构和颗粒分布,显著影响土体宏观力学性能,进而削弱工程性能。

目前,针对重金属污染土壤的修复技术主要包括物理修复、化学修复、生物修复及固化/稳定化(S/S)修复技术<sup>[14-18]</sup>。物理修复技术效率较高,但能耗大且处理成本高;化学修复技术能有效改变重金属的化学形态,但稳定性不足,可能引发二次污染。生物修复技术对高污染场地的效果有限,植物和微生物容易受到重金属毒害而死亡。相比之下,固化/稳定化技术因其快速、经济、便捷等优势,已在重金属污染场地修复中广泛应用<sup>[19-23]</sup>。固化/稳定化技术通过引发物理和化学反应,生成具有高凝胶性、高强度及良好水稳定性的化合物。这些化合物胶结土壤颗粒并填充孔隙,从而提高土壤力学性能,同时将游离态重金属转化为更稳定、难溶的形态<sup>[24-26]</sup>。其中,水泥和石灰因其可提高土壤机械强度、降低渗透性、增强化学稳定性,以及具备较高的经济性和实用性,成为最常用的土壤固化剂<sup>[27-29]</sup>。其中,水泥和石灰固化污染土壤的研究主要集中在强度、电导率和稳定性等方面。SONG等<sup>[30]</sup>发现,利用水泥和  $Ca(OH)_2$  固化赤泥中的铜离子时,电导率与无侧限抗压强度呈线性关系,显著提高了赤泥的无侧限抗压强度,但未进一步分析固化后铜离子的稳定性。FU等<sup>[31]</sup>通过水泥-石灰体系固化  $Zn^{2+}$  污染土壤发现,随养护龄期增加,土壤无侧限抗压强度逐渐增强,含水率降低,固化后土壤 pH 值稳定在 9.68~10.78,表明该体系对  $Zn^{2+}$  污染土壤具有良好固化效果。原奇等<sup>[32]</sup>研究显示,在

铬污染土壤中掺入水泥和生石灰,不仅显著提高土壤强度,还降低铬离子浸出浓度,有效阻止其迁移至地下水,减轻环境风险。综上,目前研究主要关注固化后污染土壤的强度、电导率和毒性浸出特性。然而,这些指标难以全面反映重金属离子在土壤中的迁移行为,限制了对其固化效果的全面评价。

本研究采用固化/稳定化技术修复 Zn<sup>2+</sup> 污染土壤,以水泥和石灰作为固化剂。通过无侧限抗压强度试验、电阻率测试、土柱淋滤试验、X 射线衍射(XRD)分析及扫描电子显微镜(SEM)试验,对污染土壤的固化效果进行了综合评价。其中,土柱淋滤试验能够更直观地反映重金属离子在土壤中的迁移行为。基于上述试验,本研究系统探讨了水泥和石灰固化 Zn<sup>2+</sup> 污染土壤的固化效果及其作用机制,从而全面评估水泥和石灰对污染土壤的修复能力,为其综合利用和环境保护提供了技术保障。此外,本研究还为水泥和石灰处理污染土壤提供了理论依据,进一步推动固化/稳定化技术在实际工程中的应用。

## 1 试验材料与试验方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 试验用土

试验用土采自广西壮族自治区桂林市雁山区某建筑基坑,取样深度为3~5 m。通过室内土工试验,获得其基本物理性质指标,具体如表1所列。

表1 试验用土基本物理指标

Table 1 Basic physical indexes of test soil

最优含水率 $\omega/\%$	最大干密度 $\rho_d/g \cdot cm^{-3}$	比重 $G_s$	液限 $W_L/\%$	塑限 $W_P/\%$	塑性指数 $I_P$
30.00	1.49	2.73	57.95	31.22	26.73

#### 1.1.2 固化材料

本研究采用水泥和石灰对 Zn<sup>2+</sup> 污染土进行固化处理。其中,水泥选用海螺水泥厂生产的 PO42.5 水泥,其具体的出厂物理性质和化学成分如表2和表3所列。

本研究所用石灰选自天津市北辰方正试剂厂生产的氧化钙,纯度为分析纯。在常态下,氧化钙呈白色块状或颗粒状,微溶于水且具有腐蚀性。其具体的出厂技术指标如表4所列。

#### 1.1.3 重金属污染物

本研究选用六水合硝酸锌[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O](分析纯)作为重金属污染源。该试剂由西陇科学股份有限公司生产,为无色透明、无气味的结晶物,易溶于水且水溶性强。六水合硝酸锌具有氧化性和腐蚀性,其硝酸根离子具有良好的溶解性,能迅速溶解于蒸馏水,且对水化反应的干扰可忽略不计<sup>[33-34]</sup>。其具体技术条件如表5所列。

### 1.2 试样制备与试验方案

#### 1.2.1 试样制备

首先,将试验用土置于60℃烘箱中烘干72 h,以避免高温破坏土体的结合水。烘干后,土样通过

表2 PO42.5 普通硅酸盐水泥物理力学性能

Table 2 Physical and mechanical properties of PO42.5 ordinary portland cement

水泥品种	比表面积 $/m^2 \cdot kg^{-1}$	细度 $/m^2 \cdot kg^{-1}$	安定性	凝结时间/h		抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
				初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
42.5	335	1.2	合格	189	276	25.7	49.1	4.4	8.6

表3 P. O42.5 普通硅酸盐水泥化学组成

Table 3 Chemical composition of P. O42.5 ordinary portland cement

化学组成	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
含量/%	24.56	5.31	3.03	63.47	1.16	0.93	0.89	0.65

表4 石灰(CaO)出厂技术指标参数

Table 4 Technical index parameters of lime (CaO) leaving factory

技术指标	CaO 含量/%	澄清晰度测试	乙酸不溶物	灼烧失重	氯化物	硝酸盐	铁	氨沉淀物
参数值	>98	合格	0.05	2	0.003	0.004	0.015	0.2

表5 六水合硝酸锌[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O](分析纯)技术条件

Table 5 Technical conditions of zinc nitrate hexahydrate [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O](analytically pure)

化合物	[Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O]	水不溶物	氯化物(Cl <sup>-</sup> )	硫酸根(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	铁(Fe <sup>3+</sup> )	铅(Pb <sup>2+</sup> )	硫化铵不沉淀物
含量	≥99.0	0.005	0.001	0.002	0.0003	0.005	0.10

注:pH值是在溶解度为50 g/L,温度25℃下测定的。

2 mm 标准筛。根据试验设计的 Zn<sup>2+</sup> 污染浓度 (500 mg/L、1 000 mg/L、5 000 mg/L、10 000 mg/L, 其对应浓度 0.05%、0.1%、0.5%、1%), 称取六水合硝酸锌, 并按最优含水率 (30%) 配置污染土。随后, 将污染土装入保鲜袋中, 钝化 7 d, 使 Zn<sup>2+</sup> 与土颗粒之间的相互作用达到平衡。最后, 将制备好的 Zn<sup>2+</sup> 污染土在 60 °C 的烘箱中烘干, 以备后续使用。

接下来, 将配置好的 Zn<sup>2+</sup> 污染土与水泥和石灰按预先设计的比例充分混合。然后, 按照最优含水率 (30%) 称取一定量的蒸馏水, 采用喷洒方式加入土体, 并充分搅拌, 以确保土样均匀。采用静压实法制备直径为 39.1 mm、高度为 80 mm 的标准三轴试样。最后, 在恒温恒湿箱 (25 °C ± 2 °C, 湿度 95% ± 2%) 中养护。

### 1.2.2 试验方案

本研究考虑到总体水胶比应控制在 15% 的范围内, 试验设计了 4 种不同的掺入配比: 6% 水泥 (C6)、6% 石灰 (L6)、3% 水泥和 3% 石灰混合物 (C3L3)、6% 水泥和 6% 石灰混合物 (C6L6)。养护时间参照《建筑地基处理技术规范》(JGJ 79—2012)<sup>[35]</sup>, 以 28 d 作为最大设计养护时间, 并在此范围内设置了 1 d、3 d、7 d、14 d 等多个时间点。试验方案如表 6 所列。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 无侧限抗压强度试验

无侧限抗压强度试验采用深圳三思纵横科技有限公司生产的 UTM5305 型电子万能试验机, 最大试验力为 300 kN, 最小试验力为 1.2 kN。试验加载速度为 1 mm/min, 直至试样破坏。

### 1.3.2 电阻率试验

试验采用二相电极法进行测试。电阻率仪使用 VC4091C 型 LCR 精密数字电桥, 有效量程为 0.000 1 Ω ~ 99.999 MΩ, 测试采用低频交流方式。为了方便起见, 电压频率参考了我国大多数学者所采用的 50 Hz<sup>[36]</sup>。电阻率的计算公式为

$$\rho = \frac{VA}{IL} \quad (1)$$

式中,  $V$  为铜片两端所测电压;  $A$  为土样的横截面积;  $I$  为流经土样的电流;  $L$  为两端铜片之间的距离。

### 1.3.3 土柱淋滤试验

土柱淋滤试验采用自制 PVC

表 6 水泥、石灰固化 Zn<sup>2+</sup> 污染土试验方案

Table 6 Test scheme of cement and lime solidified

Zn<sup>2+</sup> contaminated soil

试样编号	干密度 /g · m <sup>-3</sup>	含水率 /%	Zn <sup>2+</sup> 污染浓度 /%	水泥掺量 /%	石灰掺量 /%
C6-005	1.4	30	0.05	6	—
C6-01	1.4	30	0.10	6	—
C6-05	1.4	30	0.50	6	—
C6-1	1.4	30	1.00	6	—
L6-005	1.4	30	0.05	—	6
L6-01	1.4	30	0.10	—	6
L6-05	1.4	30	0.50	—	6
L6-1	1.4	30	1.00	—	6
C3L3-005	1.4	30	0.05	3	3
C3L3-01	1.4	30	0.10	3	3
C3L3-05	1.4	30	0.50	3	3
C3L3-1	1.4	30	1.00	3	3
C6L6-005	1.4	30	0.05	6	6
C6L6-01	1.4	30	0.10	6	6
C6L6-05	1.4	30	0.50	6	6
C6L6-1	1.4	30	1.00	6	6

管, 在管内壁涂抹凡士林, 按照设定密度称取所需质量的红黏土。土柱分为两部分: 下部为未被污染的红黏土, 高度为 80 cm; 上部为试验设计的 Zn<sup>2+</sup> 污染土, 高度为 20 cm。每隔 20 cm 设置一个出水孔, 共 5 个出水孔。试验装置如图 1 所示。土柱淋滤试验通过蒸馏水对污染红黏土柱进行淋滤, 模拟在降雨条件下 Zn<sup>2+</sup> 污染红黏土中 Zn<sup>2+</sup> 的迁移情况。使用蠕动泵控制水流速, 将蒸馏水输送到土柱装置中, 从而模拟降雨情况。根据《中国降水等级国家标准》(GB/T 28592—2012)<sup>[37]</sup>, 本研究设定小雨年降雨总量为 625 mm, 日降雨 9.5 mm; 大雨年降雨总量 1 250 mm,

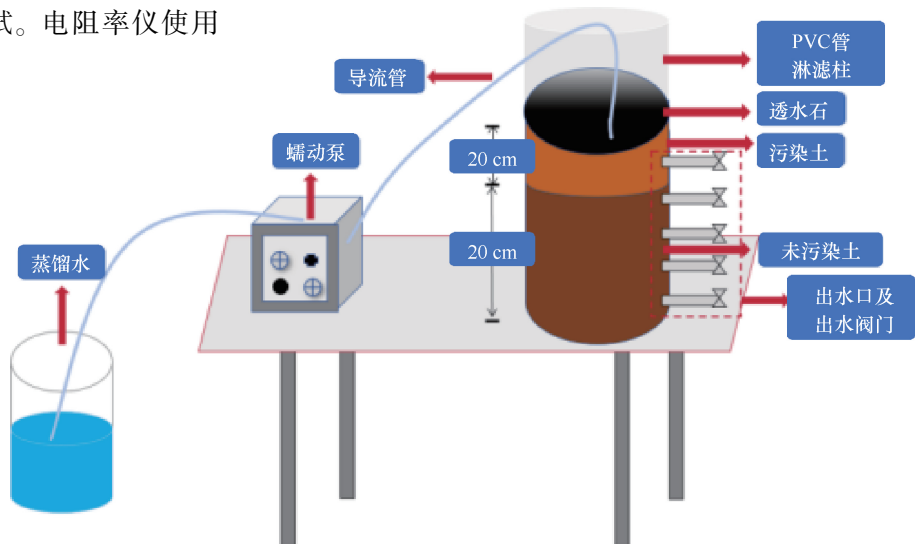


图1 淋滤装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of leaching device

日降雨 25 mm。试验开始后,定期采集出水孔淋滤液,并检测淋滤液中  $Zn^{2+}$  浓度,从而得出降雨作用下  $Zn^{2+}$  在土壤深度中的迁移变化情况。

### 1.3.4 微观特性测试

从无侧限抗压强度试验破坏的试样中取中部区域进行 XRD 和 SEM 微观试验。XRD 分析使用 PANalytical X'Pert Pro X 射线衍射仪(英国马尔文),该仪器采用  $Cu-K\alpha$  辐射,扫描范围为  $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ ,步长为  $0.017^\circ$ 。SEM 试验需将试样制备成  $1\text{ cm}^3$  的方块,并进行喷金处理。试样通过 S-4800 型场发射扫描电子显微镜进行观察与分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 无侧限抗压强度试验

由图 2(a)可知,随着  $Zn^{2+}$  浓度增加,试样破坏形式由脆性转变为塑性。当  $Zn^{2+}$  浓度为  $0.05\% \sim 0.10\%$  时,试样呈现脆性破坏。然而  $Zn^{2+}$  达到  $0.50\%$  时试样发生塑性破坏。这表明,  $Zn^{2+}$  浓度的升高增强了水泥固化  $Zn^{2+}$  污染土的塑性。 $Zn^{2+}$  浓度的变化会影响土体中生成的水化产物种类,并改变水解产生的  $OH^-$  浓度,从而影响黏土颗粒表面电荷分布及双电层厚度<sup>[38]</sup>,进而使水泥固化  $Zn^{2+}$  污染土的塑性增强。

由图 2(b)可知,随着  $Zn^{2+}$  浓度增加,水泥固化试样的无侧限抗压强度呈现先增大后降低的趋势。当  $Zn^{2+}$  浓度为  $0.05\%$  时,无侧限抗压强度为  $0.45\text{ MPa}$ ;当  $Zn^{2+}$  浓度增加至  $0.10\%$  时,强度提高了  $62.2\%$ ,表明低浓度  $Zn^{2+}$  污染对水泥固化土的强度具有一定的促进作用。然而,随着  $Zn^{2+}$  浓度进一步升高,水泥固化土强度逐渐下降。这可能是由于在水泥固化  $Zn^{2+}$  污染土的过程中,  $Zn^{2+}$  与土体内矿物成分发生物理吸附

和复杂的化学溶蚀反应,  $Zn^{2+}$  浓度较高时会抑制水泥的水化反应,改变土颗粒表面的电荷特性,进而削弱颗粒间的连接力,从而导致无侧限抗压强度的降低<sup>[39]</sup>。

由图 3(a)可知,当试样配比为  $6\%$  水泥时,应力-应变曲线呈现弱软化型,并具有较为明显的残余应力段。其他几种试样配比方案的应力-应变曲线均呈一般软化型。其中,当试样配比为  $6\%$  水泥+ $6\%$  石灰、应变量达到  $1.94\%$  时试样破坏,峰值应力为  $0.95\text{ MPa}$ 。几种固化方案下,污染土的峰值应力基本集中在试样应变约  $2\%$  附近。根据《建筑地基处理技术规范》(JGJ 79—2012)<sup>[35]</sup> 的要求,固化后的地基土无侧限抗压强度应不低于  $180\text{ kPa}$ 。本研究设计的 4 种配比,污染土无侧限抗压强度均满足规范要求。

由图 3(b)可知,采用单一水泥固化的污染土峰值强度为  $0.73\text{ MPa}$ ,而单一石灰固化污染土的峰值强度为  $0.56\text{ MPa}$ 。这表明水泥的固化效果优于石灰。水泥和石灰的主要反应产物是  $Ca(OH)_2$  和  $CaCO_3$ ,这些物质可以填充土颗粒间的孔隙,使固化土内部更加密实,从而提高试样无侧限抗压强度。在混凝土设计中,水泥与石灰混合使用能够通过火山灰效应获得更高的无侧限抗压强度,本研究中 C3L3 配比试样的强度最低。这可能由于水泥和石灰混合后,其与  $Zn^{2+}$  离子电解形成  $OH^-$  反应<sup>[40]</sup>,从而削弱了火山灰效应,导致强度未能提高。

由图 4(a)可知:应力-应变曲线的峰值强度随着养护天数的增加而增加。同时固化土试样脆性也逐渐提高。随着养护时间的推移,水泥与土体中水分逐渐反应,固化土含水率逐渐降低,强度随之提高,同时

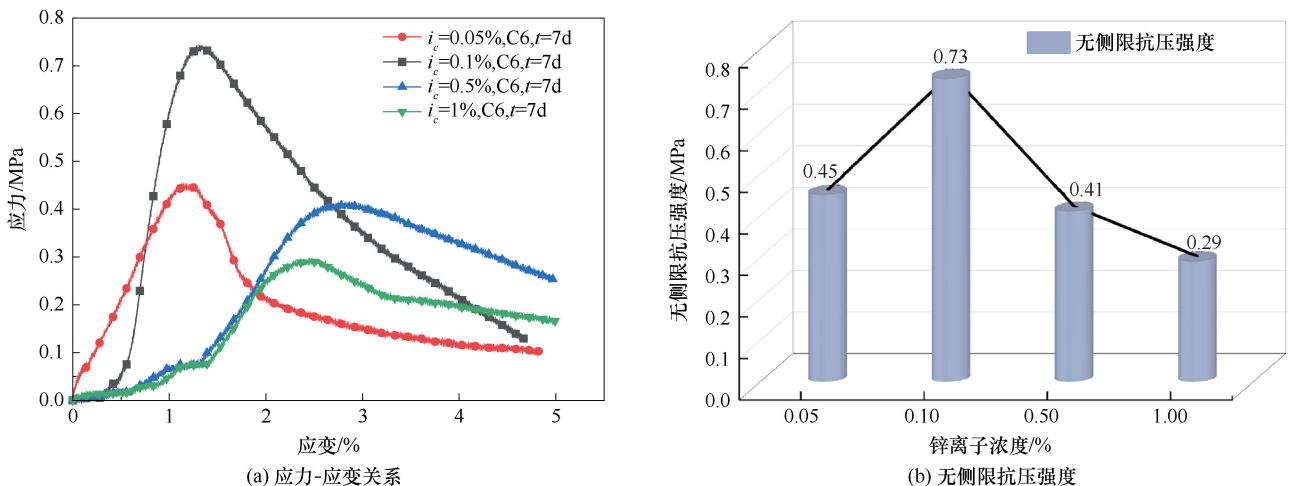
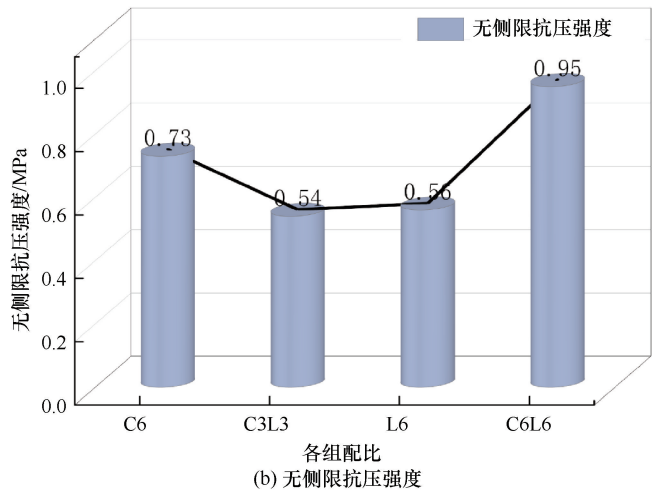
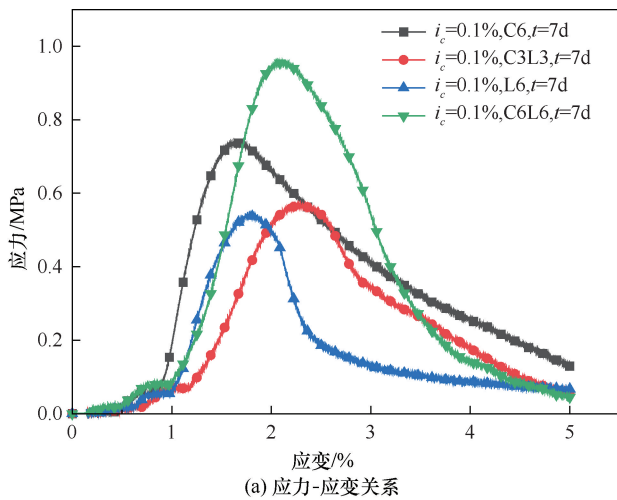
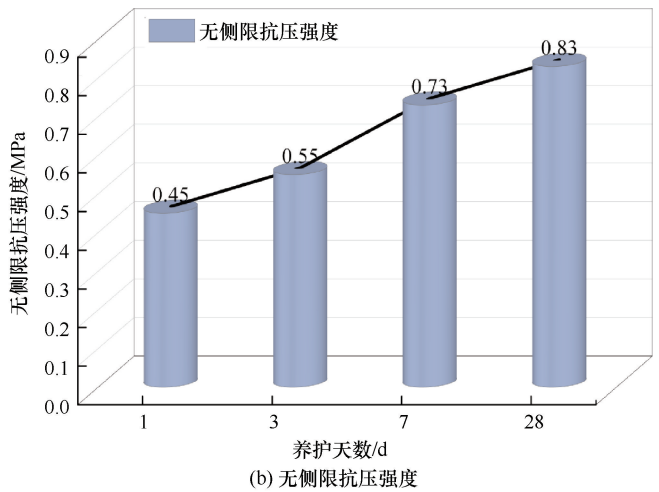
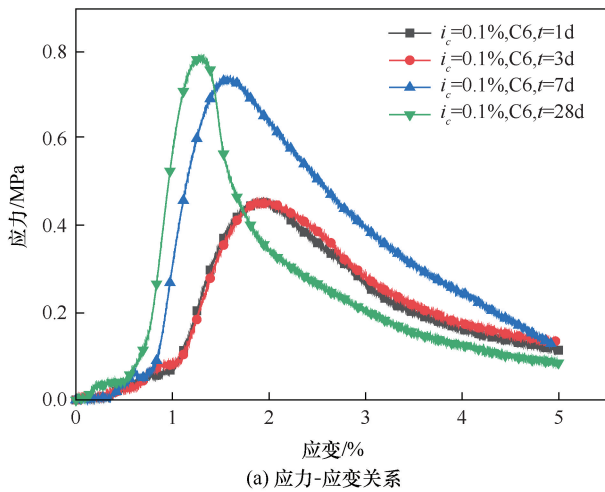


图 2 不同  $Zn^{2+}$  浓度下水泥固化污染土应力-应变及无侧限抗压强度

Fig. 2 Stress-strain and unconfined compressive strength of cement solidified contaminated soil under different  $Zn^{2+}$  concentrations

图3 不同水泥、石灰掺量下固化  $Zn^{2+}$  污染土应力-应变及无侧限抗压强度Fig. 3 Stress-strain and unconfined compressive strength of solidified  $Zn^{2+}$  contaminated soil with different cement and lime contents图4 不同养护天数下水泥、石灰固化  $Zn^{2+}$  污染土应力-应变及无侧限抗压强度Fig. 4 Stress-strain and unconfined compressive strength of cement and lime solidified  $Zn^{2+}$  contaminated soil under different curing days

固化土脆性提高, 破坏时克服的应变量减小。

由图4(b)可知, 随着养护天数的增加无侧限抗压强度逐渐升高。养护龄期3~7d增加幅度最大, 增加了32.7%。这是因为在水泥固化土中早期水泥水化反应尚不充分, 土颗粒间连接力较弱, 因此水泥固化土强度提升不明显。当随着养护天数的增加, 水泥水化反应继续进行, 固化土强度进一步提高。通常水泥完全水化反应需要的水分为水泥质量的25%, 在固化土中水分主要来源于土体内自由水, 随着养护天数增加, 土体中水分降低, 水泥水化反应速率减缓, 导致养护龄期28d的固化土强度增加并不明显。同时,  $Zn^{2+}$  的存在改变了土体中水分电离程度, 引起土体中pH值改变, 进而影响了水泥的水化反应, 从而使水泥固化  $Zn^{2+}$  污染土强度增长节点发生改变。

## 2.2 电阻率试验

由图5可知, 电阻率呈现出先迅速减小、然后逐渐趋于平稳、最后小幅增加的变化趋势, 这与应力-应变曲线表现出一定的负相关关系。在固化土的初始压缩阶段, 试样受到预紧作用, 土体孔隙减小, 孔隙中的气体被排出, 导电性能增强, 从而导致电阻率快速降低。随着压实过程的进行, 土体孔隙进一步减少的难度加大, 电阻率趋于稳定。最终, 当固化土试样达到峰值强度并发生破坏时, 裂缝逐渐扩展, 导致电阻率出现小幅增加。

## 2.3 土柱淋滤试验

### 2.3.1 不同固化剂土柱淋滤试验

由图6可知, 固化土的离子浸出浓度与无侧限抗压强度呈相反规律: 强度越高, 离子浸出浓度越低, 固化效果越显著。当固化剂配比为水泥6%+石灰6%

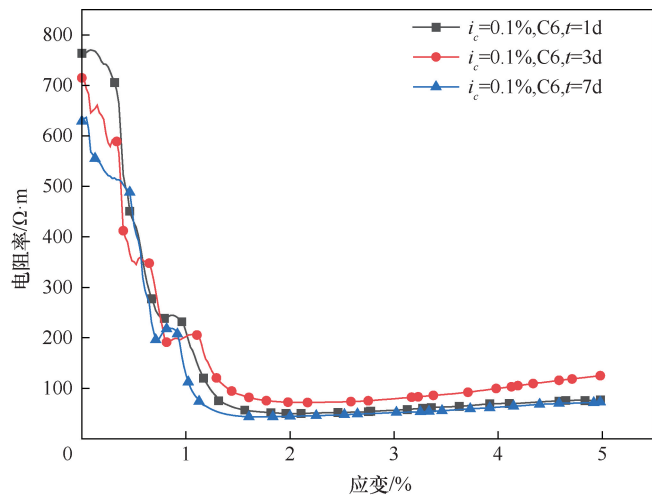
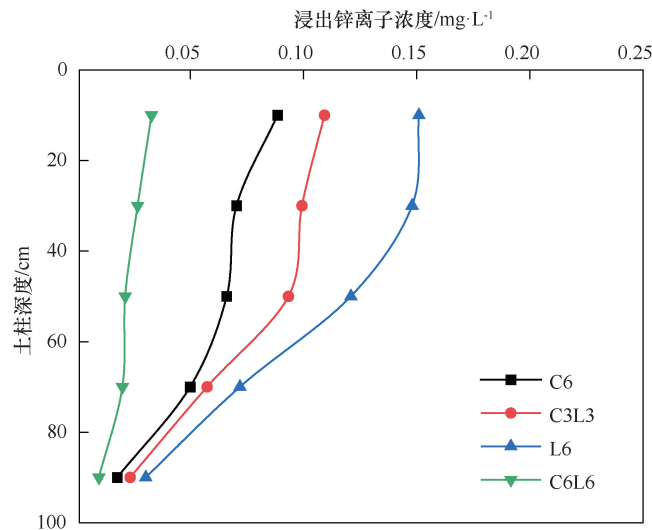


图5 不同养护天数下电阻率变化趋势

Fig. 5 The change trend of resistivity under different curing days

时,土柱上端的Zn<sup>2+</sup>浸出浓度为0.03 mg/L,而下端的Zn<sup>2+</sup>浸出浓度降至0.01 mg/L。这表明水泥与石灰能够有效固定游离态Zn<sup>2+</sup>,抑制其迁移。掺入较高比例的固化剂时,固化土中与Zn<sup>2+</sup>反应的化学成分充足,Zn<sup>2+</sup>被固定在土体中;而当固化剂掺量较低时,反应不完全,导致上部土层中的Zn<sup>2+</sup>迁移至下部土层,进一步污染下层土体。

图6 不同水泥基配比下Zn<sup>2+</sup>浸出浓度变化情况Fig. 6 Changes of Zn<sup>2+</sup> leaching concentration under different cement-based ratios

### 2.3.2 不同降雨量下土柱淋滤试验

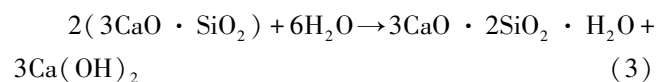
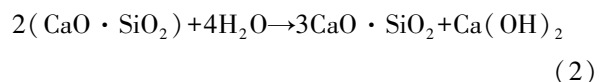
由图7可知,不同降雨强度下,水泥作为固化剂的土柱Zn<sup>2+</sup>浸出浓度变化较大,而石灰固化土柱的Zn<sup>2+</sup>浸出浓度变化相对较小。总体来看,降雨强度较

小时Zn<sup>2+</sup>浸出浓度较低。对于水泥固化土柱,降雨促进了水泥的水化反应,增强了土体强度,从而有效抑制Zn<sup>2+</sup>的向下迁移;相比之下,石灰固化土柱在降雨过程中生成的碳酸钙填充土体,不同于水泥固化过程中生成的C-S-H(钙矽酸盐水合物)晶状物,因此受降雨强度的影响较小。在降雨强度较小时,降雨提供了充分的水分,促进水泥的水化反应,从而显著提升固化效果;而在降雨强度较大时,雨水的冲刷作用导致部分水泥随雨水流失至下层土体,同时更强的冲刷作用也加速了Zn<sup>2+</sup>的迁移,导致浸出浓度升高。对于石灰固化土柱,类似的雨水冲刷效应会破坏生成的碳酸钙,削弱其固定效果。综上所述,在相同降雨强度下,固化剂掺量越高,固化效果越显著;但在单一固化剂作用下,水泥的固化效果优于石灰。

由图8可知,石灰掺量6%的固化土随着降雨量的增加,浸出Zn<sup>2+</sup>浓度的增幅较大;而水泥掺量6%+石灰掺量6%的固化土浸出Zn<sup>2+</sup>浓度的增幅较小。在50 cm处,固化土体的Zn<sup>2+</sup>浸出浓度随降雨量增加呈现先增大后降低的趋势。降雨初期,未被固定的Zn<sup>2+</sup>在上部土层中随雨水逐渐向下迁移,导致50 cm处土体的Zn<sup>2+</sup>浸出浓度逐步升高。随着降雨总量进一步增加,Zn<sup>2+</sup>继续向更深层迁移,从而导致50 cm处的Zn<sup>2+</sup>浸出浓度逐渐降低。在90 cm处,初始Zn<sup>2+</sup>浸出浓度比50 cm处低约80%,但随着降雨量的增加,Zn<sup>2+</sup>自上部土层逐步迁移至下部土层,导致90 cm处Zn<sup>2+</sup>浸出浓度明显上升。

### 2.4 XRD 试验

由图9可知,固化土体出现了新的衍射峰,分别对应于C-S-H、Ca(OH)<sub>2</sub>、Zn(OH)<sub>2</sub>和Ca[Zn(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>,表明固化剂在水化反应过程中与土中的Zn<sup>2+</sup>发生了反应,生成了新的物质。掺入水泥和石灰时均可生成C-S-H,但水泥作为固化剂时,C-S-H的衍射峰显著更高。这与土柱淋滤试验中水泥固化效果优于石灰固化效果的结果一致。C-S-H作为一种凝胶物质,不仅可以有效地将土颗粒粘结在一起,增强土体强度<sup>[41]</sup>。同时可以固定Zn<sup>2+</sup>,使其从游离态转变为稳定态,从而减少土体中Zn<sup>2+</sup>游离态含量并降低其迁移能力。水泥与石灰的固化反应公式为



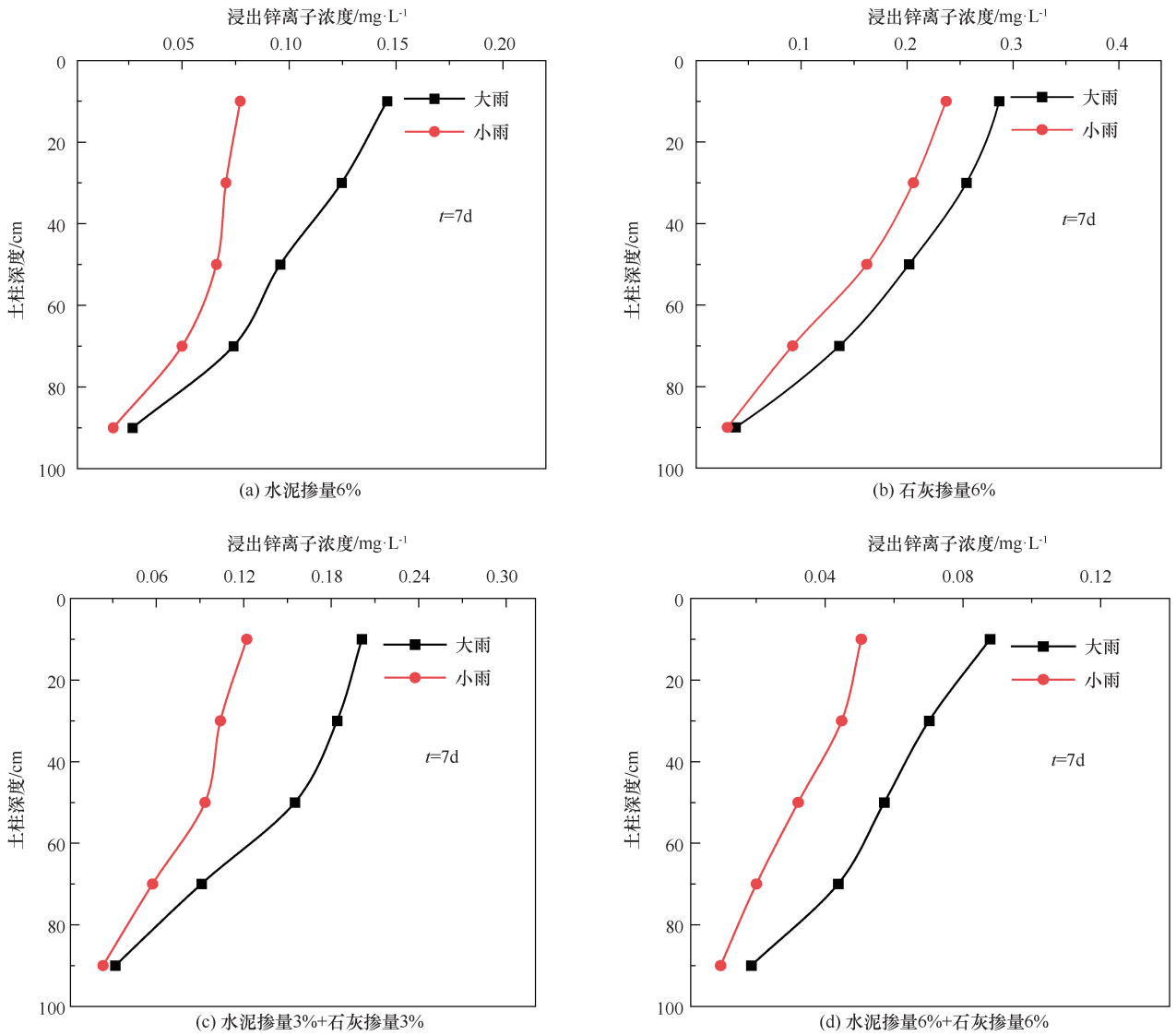


图7 不同固化剂 Zn<sup>2+</sup>浸出浓度随降雨速率的变化情况

Fig. 7 The variation of Zn<sup>2+</sup> leaching concentration of different curing agents with rainfall rate

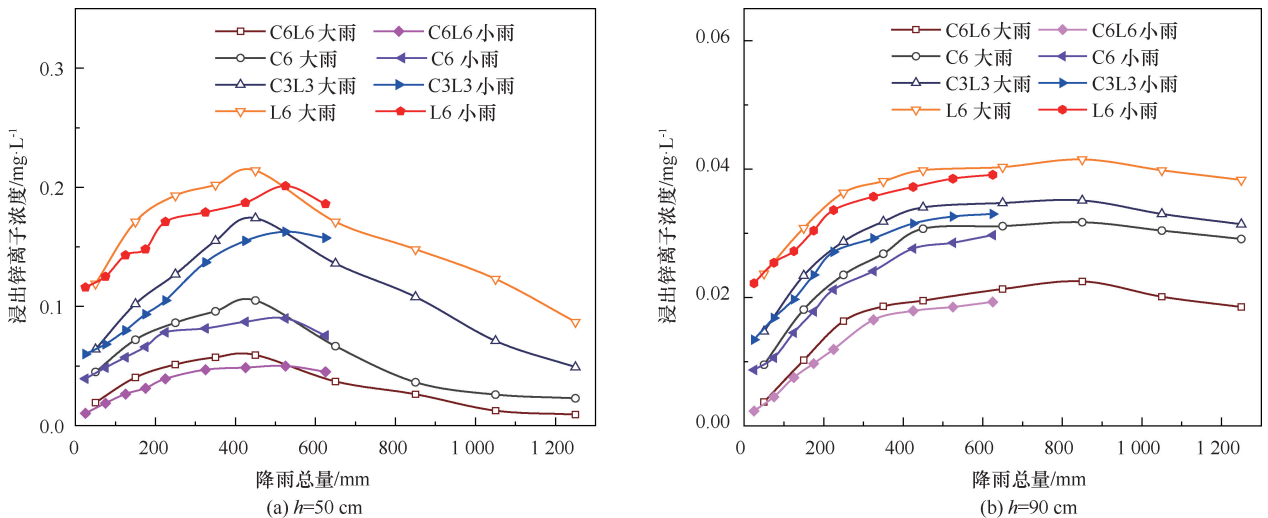


图8 固化后 Zn<sup>2+</sup>浓度随降雨量的变化情况

Fig. 8 The variation of Zn<sup>2+</sup> concentration with rainfall after solidification

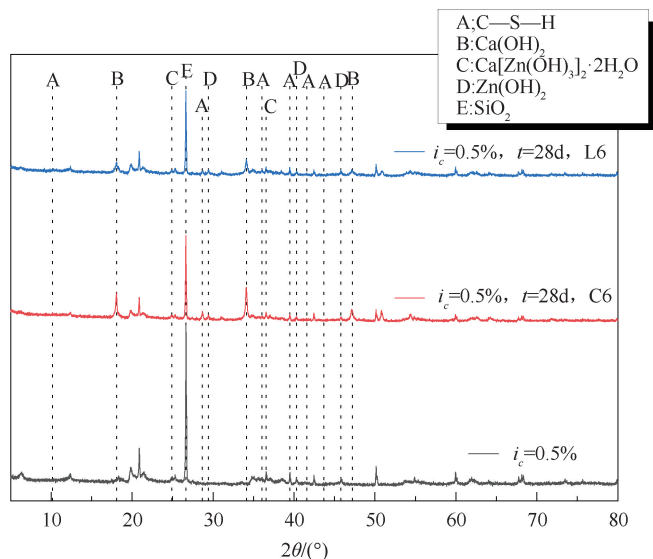
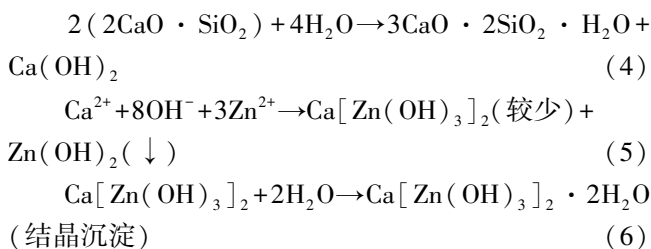


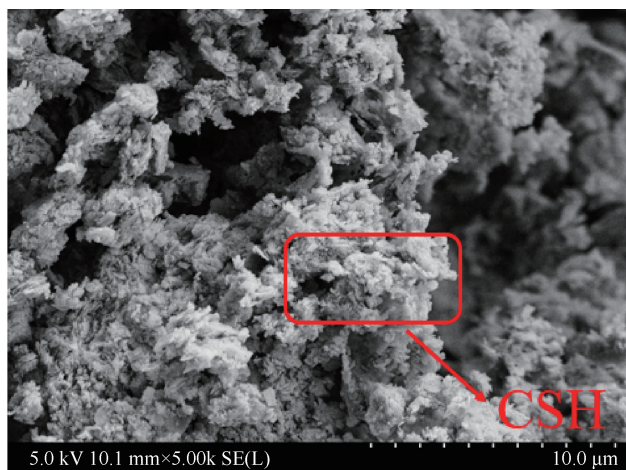
图9 不同固化剂固化 Zn<sup>2+</sup>污染土的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of Zn<sup>2+</sup> contaminated soil solidified by different curing agents

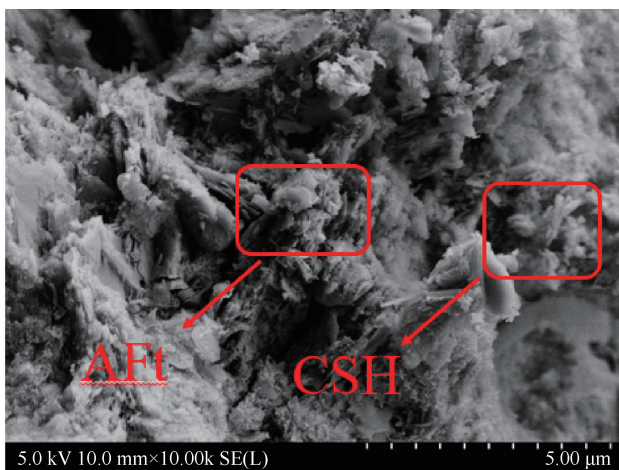


### 2.5 扫描电镜试验

图 10 展示了不同养护天数下固化土体的扫描电镜图和相应的微观结构演变。由图 10(a)(b)可见, 在养护 7 d 时, 固化土体的整体结构较为松散, 孔隙分布明显, 表面缺乏密实性。这主要表现为水化产物数量较少, 仅生成部分针状结构, 网状和块状结构尚未显著形成。由于水泥水化反应受 Zn<sup>2+</sup>的抑制, 水化产物的生成较为缓慢, 使土体的强度在此阶段主要依赖初始生成的水化产物对颗粒的黏结与孔隙的部分填充。随着养护龄期延长至 28 d, 从图 10(c)(d)可观察到, 固化土体内逐渐形成了大量的网状和块状结



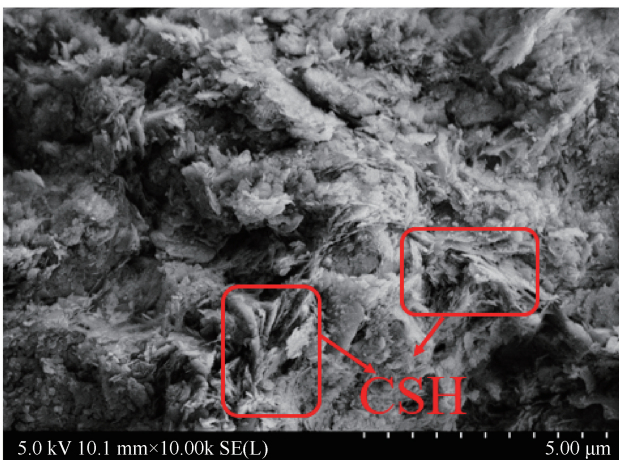
(a) 养护龄期7 d、5 000倍



(b) 养护龄期7 d、10 000倍



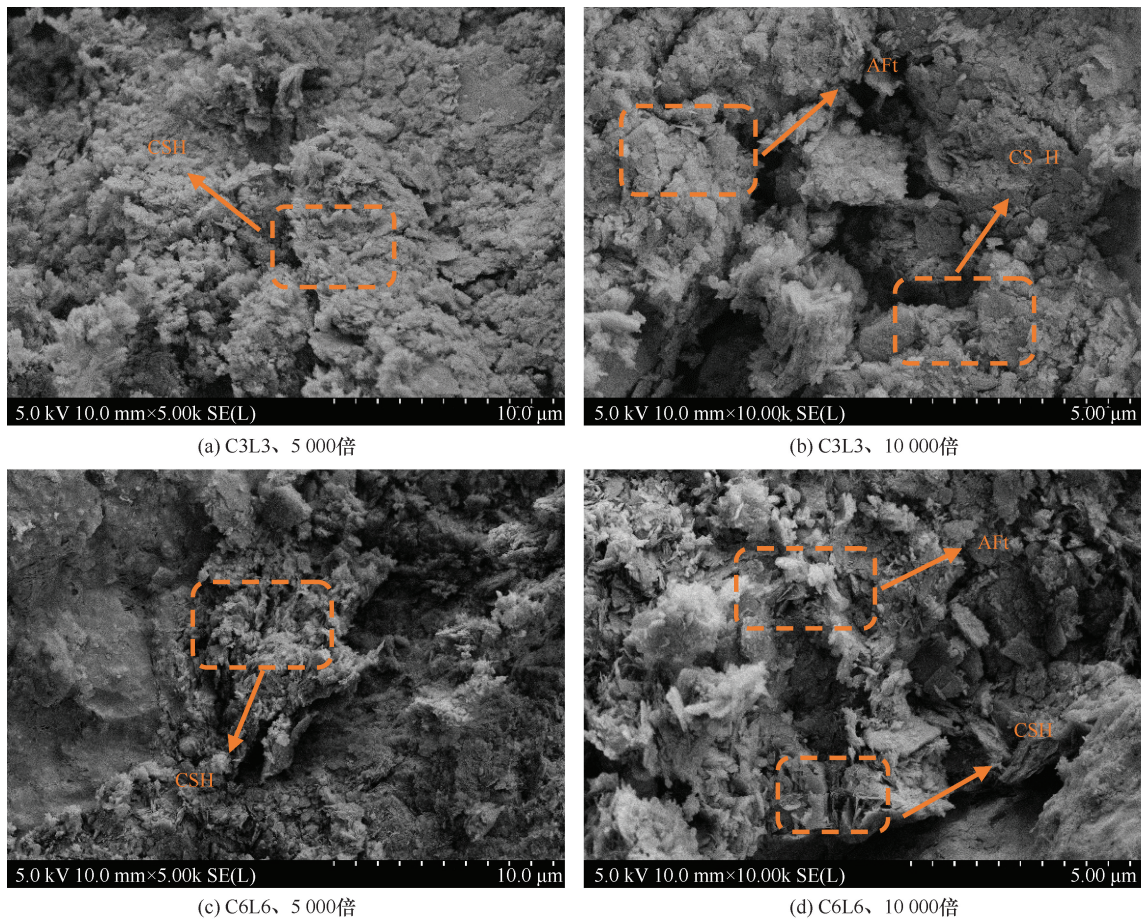
(c) 养护龄期28 d、5 000倍



(d) 养护龄期28 d、10 000倍

图 10 不同养护龄期下水泥固化 Zn<sup>2+</sup>微观结构特征

Fig. 10 Microstructure characteristics of cement solidified Zn<sup>2+</sup> at different curing ages

图 11 不同水泥-CaO 配比下固化 Zn<sup>2+</sup> 微观结构特征Fig. 11 Microstructure characteristics of solidified Zn<sup>2+</sup> under different cement-CaO ratios

构, 表面平整, 孔隙明显减少, 颗粒间呈现更加紧密的镶嵌与咬合状态。这些微观结构的变化使固化土的宏观强度显著提高, 同时水化产物包裹并固化了 Zn<sup>2+</sup>。养护龄期的延长使水化反应更加充分, Zn<sup>2+</sup> 被逐步固定在土壤中, 以稳定形式存在, 进一步提升了重金属固化效果。

图 11(a)(b) 显示, C3L3 固化土的表面较为平整, 但仍存在少量孔隙和裂缝, 固化反应产物较少, 生成物未完全填充孔隙, 导致土颗粒之间的连接性较差。这种微观结构的特性反映了固化土在早期阶段的强度提升有限。在图 11(c)(d) 中, 固化土表现出类似“玫瑰花状”的聚集结构, 这种结构显著增强了土颗粒之间的咬合作用, 有效提升了固化土的宏观强度。进一步分析表明, 水泥作为固化剂与土体中的 Zn<sup>2+</sup> 污染物发生水化反应, 其生成的 C-S-H 凝胶等水化产物在固化过程中发挥了关键作用。结合 XRD 试验发现, 水泥掺量多的试样, 生成较多的 Ca[Zn(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 和 Zn(OH)<sub>2</sub> 沉淀。在化学反应式中, 发现大部分水发生了水化反应, 但并非完全进行水化

反应。电镜图中发现的胶凝物质会包裹水泥颗粒表面, 抑制水化反应, 因此, 只产生了少量水合硅酸钙凝胶物。随着 CaO 的加入, 水化反应更加充分, 不仅生成更多的 C-S-H 凝胶, 还形成了具有膨胀性的钙矾石。这些水化产物在水泥和石灰的协同作用下逐步填充孔隙和裂缝, 同时固定土体中的 Zn<sup>2+</sup>, 从微观结构上显著增强了颗粒间的紧密性。其结果表现为无侧限抗压强度的提高和浸出液中 Zn<sup>2+</sup> 浓度的显著降低, 说明微观结构的优化促进了固化土宏观性能的改善。

### 3 结论

通过无侧限抗压强度试验、电阻率测试、土柱淋滤试验及微观特性分析, 研究了水泥和石灰对 Zn<sup>2+</sup> 污染红黏土的固化效果, 得出以下主要结论。

(1) 水泥和石灰固化 Zn<sup>2+</sup> 污染土的应力-应变曲线表现出脆性破坏特征, 但随着 Zn<sup>2+</sup> 污染浓度的增加逐渐向塑性破坏转变。在水泥固化 Zn<sup>2+</sup> 污染土中, 无侧限抗压强度随着 Zn<sup>2+</sup> 浓度的升高呈现先增大后降低的趋势。无侧限抗压强度随养护龄期的延长以及水泥

和石灰掺量的增加而提高,但破坏应变总体上呈减小趋势。

(2)在土柱淋滤试验中,小雨条件下,水泥和石灰固化镉污染土由于水分补给促进了水泥水化反应,从而提高了 $Zn^{2+}$ 的固化效果,抑制了 $Zn^{2+}$ 的迁移。然而,在大雨条件下,雨水冲刷破坏了胶凝物质的稳定性,导致 $Zn^{2+}$ 浸出浓度增加并向下部土层迁移。总体来看,随着降雨持续,下部土层 $Zn^{2+}$ 浸出浓度先升高后降低,同时上部土层的浸出浓度始终高于下部土层。

(3)水泥和石灰固化 $Zn^{2+}$ 污染土过程中生成了C-S-H、 $Ca(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 和 $Ca[Zn(OH)_3]_2$ 等新物质,这些物质通过胶结土颗粒和填充孔隙,显著改善了土体结构,并通过包裹和共沉淀作用有效固化了 $Zn^{2+}$ ,表现出良好的固化效果。

## 参考文献 (References):

- [1] 梁宗正,胡碧峰,谢模典,等. 长江经济带土壤重金属污染分布特征及影响因素[J]. 经济地理, 2023, 43(9): 148-159+171.  
LIANG Z Z, HU B F, XIE M D, et al. Spatial distribution characteristic sand influencing factors of soil heavy metal pollution in the Yangtze River Economic Belt [J]. Economic Geography, 2023, 43(9): 148-159+171.
- [2] 黄子茵,管东生,王刚. 海南岛社会经济发展对红树林表层土壤重金属污染的影响[J]. 海洋环境科学, 2020, 39(6): 831-837.  
HUANG Z Y, GUAN D S, WANG G. Heavy metal contents of mangrove surface soils affected by the social and economic development in Hainan Island [J]. Marine Environmental Science, 2020, 39(6): 831-837.
- [3] YUKSEL B, ARICA E. Assessment of toxic, essential, and other metal levels by ICP-MS in Lake Eymir and Mogan in Ankara, Turkey: An environmental application [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(5): 179-184.
- [4] LI M, SHI Q Y, XIAO Y M, et al. Current trends in the detection and removal of heavy metal ions using functional materials [J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(17): 5827-5860.
- [5] BOLISETTY S, PEYDAYESH M, MEZZENGA R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(2): 463-487.
- [6] HOU D, O'CONNOR D, IGALAVITHANAL A D, et al. Metal contamination and bioremediation of agricultural soils for food safety and sustainability [J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2020, 1(7): 366-381.
- [7] CHU Y, LIU S Y, WANG F, et al. Estimation of heavy metal-contaminated soils' mechanical characteristics using electrical resistivity [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(15): 13561-13575.
- [8] 李丽华,方亚男,肖衡林,等. 赤泥复合物固化/稳定化镉污染土特性研究[J]. 岩土力学, 2022, 43(S1): 193-202.

- LI L H, FANG Y N, XIAO H L, et al. Characterization of Cd-contaminated soil solidified/stabilized by red mud-based binders [J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, 43(S1): 193-202.
- [9] 毕鹏雁. 固化 $Zn^{2+}$ 污染红黏土力学与微观特性研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021.  
BI P Y. Study on Mechanical and Microscopic Properties of Solidified  $Zn^{2+}$  Polluted Red Clay [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2021.
- [10] FANG H Y, DANIELS J L. Introductory Geotechnical Engineering: An Environmental Perspective [M]. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- [11] DU Y J, WEI M L, REDDY K R, et al. Effect of carbonation on leach ability, strength and micro structural characteristics of KMP binder stabilized Zn and Pb contaminated soils [J]. Chemosphere, 2016, 144: 1033-1042.
- [12] FENG C, LI J S, LIU J D, et al. Mechanical properties evolution and microscopic mechanisms of arsenic and cadmium co-contaminated clayey soils [J]. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 2023, 82(6): 229.
- [13] SONG Y, WANG J Q, CHEN X J, et al. Study the effects of dry-wet cycle sand cadmium pollution on the mechanical properties and micro structure of red clay [J]. Environmental Pollution, 2022, 302: 119037.
- [14] LIU L W, LI W, SONG W P, et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principle sand applicability [J]. Science of the total environment, 2018, 633: 206-219.
- [15] MENG W, LI S S, LI X Y, et al. An overview of current status of copper pollution in soil and remediation efforts in China [J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(5): 305.
- [16] WANG D X, ZENTAR R, ABRIAK N E. Durability and swelling of solidified/stabilized dredged marine soils with class-F fly ash, cement, and lime [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2018, 30(3): 04018013.
- [17] 原志敏. 贵州毕节市农田土壤重金属污染钝化修复研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2018.  
YUAN Z M. Study on the Immobilization Remediation of Heavy Metal Pollution in the Farmland Soil of Bijie City, Guizhou Province [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [18] TAN W F, WANG Y C, DING L, et al. Effects of phosphorus modified bio-char on metals in uranium-containing soil [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2019, 230(2): 35.
- [19] YAKUBU Y, ZHOU J, PING D, et al. Effects of pH dynamics on solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 207: 243-248.
- [20] BOUGHARRAF N, LOUATI D, MOSBAHI M, et al. Comparison of the effectiveness of different binders in solidification/stabilization of a contaminated soil [J]. Arabian journal of Geosciences, 2018, 11(13): 348.
- [21] SHEN Z T, JIN F, O'CONNOR D, et al. Solidification/stabilization for soil remediation: An old technology with new vitality [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(20): 11615-11617.
- [22] CAO X, WANG W B, MA R, et al. Solidification/stabilization of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  in the sludge incineration residue-based magnesium

- potassium phosphate cement: Physical and chemical mechanisms and competition between coexisting ions [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 171-180.
- [23] MOON D H, WAZNE M, YOON I H, et al. Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159 (2-3): 512-518.
- [24] DEGIRMENCI N, OKUCU A, TURABI A. Application of phosphogypsum in soil stabilization [J]. *Building and Environment*, 2007, 42(9): 3393-3398.
- [25] MILLER G A, ZAMAN M. Field and laboratory evaluation of cement kiln dust as a soil stabilizer [J]. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2000, 1714(1): 25-32.
- [26] PEETHAMPARAN S, OLEK J, LOVELL J. Influence of chemical and physical characteristics of cement kiln dusts (CKDs) on their hydration behavior and potential suitability for soil stabilization [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(6): 803-815.
- [27] 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.
- [28] CONNER J R, HOEFFNER S L. The history of stabilization/solidification technology [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1998, 28(4): 325-396.
- [29] HAN P J, WANG S, CHEN F Y, et al. Mechanism of cement-stabilized soil polluted by magnesium sulfate [J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(5): 1869-1877.
- [30] SONG Z W, SUO C X, DONG X Q, et al. Experimental study on solidification of Cu(II)-contaminated soil using red mud with cement and Ca(OH)<sub>2</sub> [J]. *Materials Testing*, 2018, 60(2): 184-190.
- [31] FU S J, SUN X P. Experimental study on strength characteristics of zinc contaminated soil solidified by cement-meta kaolin-lime stone [J]. *Academic Journal of Science and Technology*, 2022, 3(3): 5-8.
- [32] 原奇, 申向东, 薛慧君, 等. 水泥-生石灰对铬污染土固化效果及微观孔隙特征的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(6): 1141-1148.
- YUAN Q, SHEN X D, XUE H J, et al. Study on curing effect and micropore characteristics of chromium-polluted soil under the coupling effect of cement and quicklime [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1141-1148.
- [33] QIAN X Y, FANG C L, HUANG M S, et al. Characterization of fungal-mediated carbonate precipitation in the biomineralization of chromate and lead from an aqueous solution and soil [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 164: 198-208.
- [34] CUISINIER O, LE BORGNE T, DENELEE D, et al. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization with lime and cement [J]. *Engineering Geology*, 2011, 117(3-4): 229-235.
- [35] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 建筑地基处理技术规范: JGJ 79—2012 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2023.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Technical Code for Ground Treatment of Buildings: JGJ79—2012 [S]. Beijing: China Construction Industry Press, 2023.
- [36] CHU Y, LIU S Y, WANG F, et al. Electric conductance response on engineering properties of heavy metal polluted soils [J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2018, 6(4): 5552-5560.
- [37] 中国气象局. 中国降水等级国家标准: GB/T 28592—2012 [S]. 北京: 中国气象报社, 2013.
- China Meteorological Administration. National Standard of Precipitation Grade in China: GB/T 28592—2012 [S]. Beijing: China Meteorological Daily, 2013.
- [38] LI J S, XUE Q, WANG P, et al. Effect of lead (II) on the mechanical behavior and micro structure development of a Chinese clay [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 105: 192-199.
- [39] QUHADI V, YONG R N, RAFIEE F, et al. Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils [J]. *Applied clay science*, 2011, 52(3): 228-234.
- [40] LI W T, NI P P, YI Y L. Comparison of reactive magnesia, quick lime, and ordinary Portland cement for stabilization/solidification of heavy metal-contaminated soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 741-753.
- [41] GONG S, FENG S B, WANG S Q, et al. Strength and microstructural properties of silt soil cured by lime-activated fly ash-GGBS under different curing temperatures [J]. *Scientific Reports* 2024, 14(1): 6966.

(责任编辑 王海锋)