

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 Qi, SHEN Xiang-dong, XUE Hui-jun, 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.

水泥-生石灰对铬污染土固化效果及 微观孔隙特征的影响

原 奇, 申向东*, 薛慧君, 李根峰, 熊 路, 邹欲晓

(内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院, 呼和浩特 010018)

摘 要:为评价水泥和生石灰对铬污染土壤的固化效果及固化土在工程中再利用的可行性,采用固化稳定法进行六价铬污染土壤的修复试验,将重铬酸钾(K_2CrO_7)人工添加至粉砂土以模拟污染土,通过无侧限抗压强度、浸出毒性、核磁共振孔隙和微观三维形貌试验,研究水泥和生石灰对铬污染土的固化效果及其微观孔隙特征。结果表明:固化土强度随龄期增加而显著增加,且达到废弃物的填埋标准,同时随六价铬离子浓度增大强度先增加后稳定或减少;六价铬离子浓度小于 $900\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,生石灰掺量对于固化土强度存在阈值为 4%,低于 4%时随着生石灰掺量增加强度呈上升趋势,浸出毒性降低且达到浸出标准,同时 $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 孔隙占比最高,结构致密;高于 4%时随着生石灰掺量增加强度呈下降趋势,浸出毒性波动变化, $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的大孔径增多,结构致密性差,平整度降低。研究表明,掺入合适比例的水泥和生石灰对铬污染土有较好的固化效果,可防控受污染土壤中六价铬浸出和渗透到地下水带来的环境问题。

关键词:六价铬污染;无侧限抗压强度;核磁共振;超景深;毒性浸出;固化率

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2018)06-1141-08 doi:10.11654/jaes.2017-1418

Study on curing effect and micropore characteristics of chromium-polluted soil under the coupling effect of cement and quicklime

YUAN Qi, SHEN Xiang-dong*, XUE Hui-jun, LI Gen-feng, XIONG Lu, ZOU Yu-xiao

(Water Conservancy and Civil Engineering College, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: This study evaluated soils contaminated with heavy metals in terms of the solidification effect, prevention of migration of heavy metal ions, reduction of the significant drop in mechanical properties of the soil structure, and reuse in other projects, potassium dichromate (K_2CrO_7) was manually added to silt soil to simulate contaminated soil, based on the method of solidification stability. Unconfined compressive strength testing, leaching testing, nuclear magnetic resonance testing, and three-dimensional microtopography testing of soil samples were performed to study the curing effect and micropore characteristics of chromium-polluted soil under the coupling effect of cement and quicklime. The results were as follows: The strength of the soil increased significantly with age and reached the landfill waste standards; at the same time, the strength increased first and then stabilized or decreased with an increase in hexavalent chromium ion concentration. When the hexavalent chromium ion concentration was less than $900\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, the amount of quicklime had a threshold value of 4% for the strength of hardened soil. Below the threshold value, the strength of the hardened soil showed an upward trend with increasing quicklime

收稿日期: 2017-10-19 录用日期: 2018-01-24

作者简介: 原 奇(1994—)女,山西长治人,硕士研究生,从事重金属污染土固化研究。E-mail: 1424185983@qq.com

*通信作者: 申向东 E-mail: ndsxd@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(51569021, 51769025)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (51569021, 51769025)

content. The leaching toxicity decreased and satisfied standard requirements, with the pore size distribution concentrated in the range 0.1~1 μm and the structure compact. Above the threshold value, the strength of the hardened soil showed a downward trend with increasing quicklime content; the fluctuation in leaching toxicity increased as the pore size increased; and the proportion of the pore size range 1~10 μm increased, while the compactness and evenness reduced. This study provides a reference for solving environmental problems caused by leaching of six-valent chromium from contaminated soil and its permeation to groundwater.

Keywords: hexavalent chromium pollution; unconfined compressive strength; NMR; deep depth of field; toxicity leaching; curing rate

随着我国经济的快速发展,人民生活水平大幅提高,但是环境问题也日趋严峻,其中典型的便是土壤重金属污染问题。有关调查显示,影响我国环境的重金属主要有镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍^[1],受到重金属污染的土壤不易被化学或生物降解,对生态环境、食品安全和人体健康构成严重威胁^[2]。内蒙古全境内矿产资源丰富,煤炭、有色金属和稀土等矿产资源储量较大,在 21 世纪初,矿产资源开发加速,随之而来的土壤污染问题也不容忽视。2015 年环保部门在内蒙古阿拉善盟吉兰泰镇地下水及土壤中检测出六价铬离子超标,自然环境下,铬是变价金属,通常以三价和六价两种形态存在,大量摄入六价铬会带来致癌等风险,美国疾控中心毒害物质及疾病登记署(ASDTR, CDC)在 2007—2011 年均将六价铬列为前 20 位优先监测的物质之一^[3]。因此有效防控六价铬对当地居民健康造成的威胁,对地区经济、社会和环境健康的可持续发展具有十分重要的意义。

目前对于重金属污染常用的修复技术主要包括挖掘、固化/稳定法(Solidification/Stabilization, S/S)、化学淋洗、物理电动修复、气提、热处理、生物修复等^[4],其中固化/稳定法使用最为普遍,美国环保署将固化/稳定化技术称为处理有害有毒废物的最佳技术^[5]。该技术主要是使用胶结材料将污染土硬结团聚,使之淋滤特性降低,达到环境标准。但其使用也具有一定局限性,六价铬在特定情况下才能还原为无害的三价铬,若其价态没有降低,则浸出液仍具有危险性。本文采用固化/稳定法对还原剂预处理的六价铬污染土进行修复,使用 FeSO_4 作为还原剂,生石灰作为稳定剂,水泥作为固化剂对人工添加六价铬离子的模拟污染土进行还原-稳定-固化多重复合处理,从而保证其综合效果,实现污染土的资源再利用,节省环境治理

费用,达到《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)的标准。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验用土取自内蒙古呼和浩特市托克托县双河镇,其主要物理性质如表 1 所示,通过光谱半定量分析其主要成分,结果见表 2,该土的总铬含量小于我国《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)的自然背景值 $90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,因此可以忽略试验中土样本身所含六价铬对试验的影响,测得土壤样品的有机质含量为 $4.98\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其含量较少,只占干土质量的 0.498%,故可以忽略其对固化作用的影响。通过对试验土进行颗粒分析,得到该土的颗粒组成,见图 1。

根据试验用土的颗粒分析结果得出该土属于粉

表 2 试验用土主要化学成分质量百分比

Table 2 The main chemical elements of the tested soil

化学成分	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	C	Cr
质量分数/%	62	19	2	13	5	3	0.01

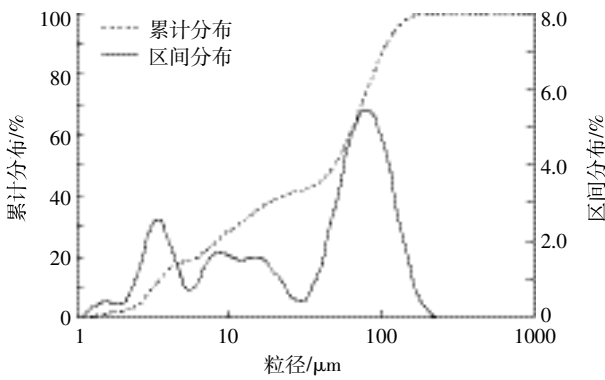


图 1 土粒筛分分布

Figure 1 Soil particle sieves distribution

表 1 试验用土的主要物理参数

Table 1 The main physical parameters of the tested soil

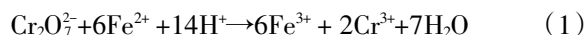
风干含水率/%	液限/%	塑限/%	塑性指数	最优含水率/%	最大干密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	pH 值
1.63	24.83	19.54	5.29	18.1	1.75	4.98	9.35

砂质壤土,黏粒(小于0.002 mm)的占比为0.72%,粉粒(0.002~0.075 mm)的占比为69.89%,砂粒(0.075~2 mm)的占比为29.27%。

1.2 试验方法

1.2.1 配合比设计

依据土工试验方法标准(GB/T 50123—1999)中击实试验确定土的最优含水率为18.1%,最大干密度为 $1.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。本实验采用重铬酸钾(K_2CrO_7)外加土体来模拟六价铬离子污染土,污染土浓度按《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)中铬污染土壤环境质量标准值中规定的一级背景值最大值 $90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分别扩大1倍、10倍和20倍,考虑污染物浓度较不利情况下的固化效果。其中六价铬污染物在干土中的添加量分别为0、90、900、 $1800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 4种浓度,其相应含量为0、0.009%、0.09%、0.18%,用A、B、C、D来表示4个浓度,本试验还原剂按方程式(1)与六价铬离子的摩尔质量——对应进行投加。



根据前人经验,综合比较多种还原剂的成本及还原效果,可以得出 FeSO_4 的还原效果最好^[6]。污染土中,水泥掺量为0、8%,生石灰掺量分别为0、2%、4%、6%。配合比用浓度加两种外掺剂掺量的百分数来表示,例:A84表示六价铬离子浓度为 $0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,水泥掺量为8%,生石灰掺量为4%。当考虑配合比的影响因素时用C0L0、C8L0、C8L2、C8L4、C8L6来表示,C表示水泥,L表示生石灰,字母后面的数字表示给定属性的质量百分比。

1.2.2 试样制备

将自然风干的粉砂质壤土过2.36 mm筛。按配合比设计添加污染物、外掺剂生石灰和水泥,以击实得到的最优含水率和最大干密度为标准,计算水的掺入量,还原剂的量按方程式(1)对应添加;试件的制备依照《公路工程无机结合稳定材料试验规程》(JTGE 51—2009)所要求的静压法成型,得到 $50 \text{ mm}\times 50 \text{ mm}$ 的圆柱试件。对所制试样进行标准养护,温度为 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$,湿度为95%。制备试样干密度为最大干密度的95%,养护龄期设计为7 d和28 d。

1.2.3 测试和分析方法

(1)无侧限抗压试验

试样标准龄期养护后,根据《公路土工试验规程》(JTGE 40—2007)进行无侧限抗压强度试验,采用WDW-100M万能试验机,每个配合比取三个平行试块,试验结果取平均值。以 $2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒定轴向应

变速率进行直到试件破坏。

(2)淋滤试验

将完成无侧限抗压强度的试样取样保存,依据《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)进行振荡淋滤,依据二苯碳酰二肼分光光度法进行六价铬离子的测定。

(3)核磁共振试验

将28 d试块饱水抽真空后,运用纽迈Me-soMR23-060V-I低密度核磁共振仪对固化后污染土的孔隙进行检测分析^[7],该方法主要通过水分子中质子的弛豫特性,了解材料中水及孔隙的分布规律^[8],将试块完全饱水后的水泥基固化土进行CPMG脉冲信号序列测试,将试件内部孔隙中多种指数衰减过程反演拟合得到的衰减常数形成核磁共振 T_2 图谱。有数据证明,与单孔隙有关的衰减曲线是一个单指数函数,衰减常数与孔隙尺寸成正比,即孔隙小, T_2 值小,孔隙大, T_2 值也大^[9]。

(4)超景深试验

利用德国Leica公司生产的Z16APOA型超景深三维显微镜,选取浓度最优的4组不同生石灰产量的配合比进行三维立体图像构建,选取形变较严重的区域进行放大观测,放大倍数为73.6倍,探究生石灰掺量对固化土微观结构的影响。

2 结果与讨论

2.1 无侧限抗压强度

图2中16组固化组试件的无侧限抗压强度随着养护龄期的增长而增长,不同六价铬离子浓度的固化土强度均明显提升,未添加外掺剂的污染土强度低于1 MPa,无法满足填埋标准,分析不同配合比的组别,28 d龄期的强度与7 d龄期相比增加了3.74%~51.12%,这是因为早期水泥水化生成的水合硅酸钙及其他水化产物对强度影响的贡献有限,水泥土早期水泥水化反应尚不充分^[10],水泥与土颗粒之间的一系列物理化学反应未能使水泥土具有较高强度。

试块经过28 d标准养护后不同配合比的固化土强度随浓度的变化规律如图3所示:C8L0、C8L2组的固化土强度总是随污染物浓度的增加而增加,28 d浓度为 $900 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的C8L0、C8L2组的强度相对于未加入污染物的对照组有1.10~1.13倍的提升,可以看出低浓度的六价铬离子对于固化土的强度有促进作用。浓度高于 $900 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,固化物强度随污染物浓度增加增速变缓;C8L4组和C8L6组的固化土强度在

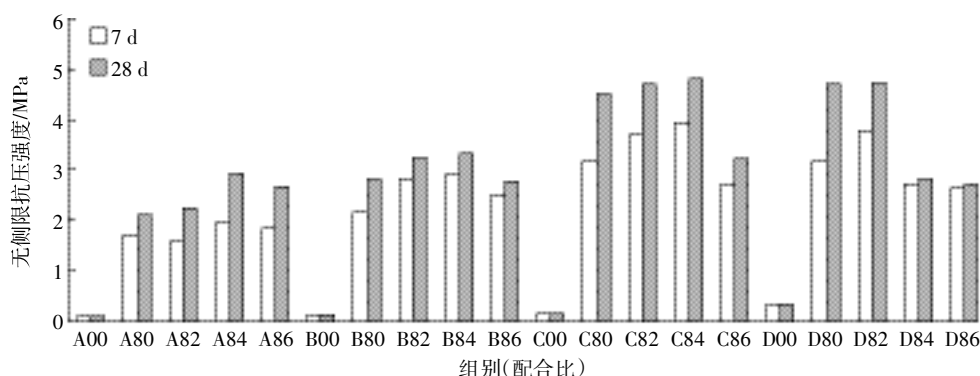


图2 污染土无侧限抗压强度实测结果

Figure 2 Measured results of unconfined compressive strength of contaminated soil

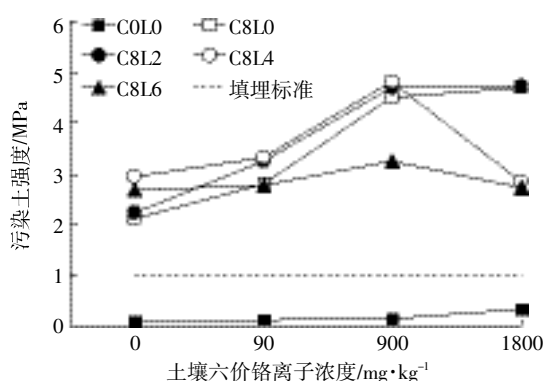


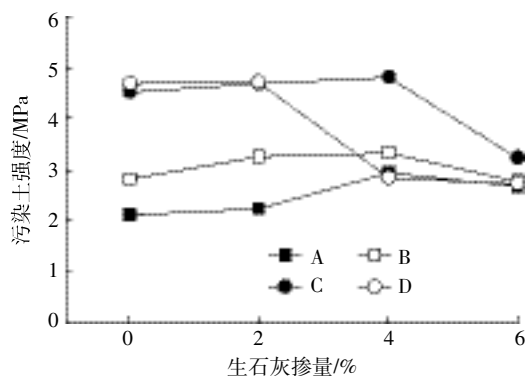
图3 不同生石灰添加条件下土壤六价铬浓度对污染土强度的影响

Figure 3 Effect of different concentration of hexavalent chromium on the strength of contaminated soils with different lime addition conditions

污染物浓度低于 $900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时随着污染物浓度的增加而增加,当污染物浓度高于 $900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,固化土强度随污染物浓度的增大而减小。说明高浓度的六价铬离子对于固化土的强度有抑制作用,可能是铬离子能在一定程度上与固化土发生反应,并对水泥水化产生一定抑制作用,改变固化土颗粒表面电场,弱化颗粒间相互连接,从而引起固化土无侧限抗压强度的降低^[11]。经过修复, FeSO_4 预处理后的污染土在水泥-生石灰共同作用下固化污染土的强度均高于英国环境署规定的垃圾填埋需要的强度要求 1 MPa ^[12],且发现试验中 16 组配合比在 7 d 和 28 d 龄期时强度最大值均发生在污染物浓度为 $900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时。

在水泥掺量相同的组别中,污染物浓度低于 $900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,每组浓度下固化土强度最优组均为 C8L4,生石灰掺量低于 4% 时,固化土的强度随污染物浓度的增加而增加,由于掺入生石灰后,污染土的 pH 值增大,土壤环境呈碱性,经过 FeSO_4 还原游离的

三价铬离子与 OH^- 离子反应生成稳定沉淀,有利于提高强度也有利于固化污染物。究其原因,由于生石灰的掺加,离子交换、团粒化作用、硬凝反应和碳酸化作用对石灰水泥土强度促进作用加大^[13],当生石灰掺量高于 4% 时,固化土的强度随污染物浓度的增加而降低,这主要是在同等含水率和压实度的条件下,生石灰掺量较高,生石灰水化反应达到饱和,沉淀反应达到平衡,抑制水泥水化,使水泥对于固化土强度的贡献率减小。固化物的强度增长产生惰性^[7],导致固化物的强度下降。而在生石灰掺量低时,其水化产物不能完全填充土颗粒间的空隙,也不利于固化土强度的增长。由图 4 可知,试验中 28 d 龄期的各组固化土强度最高值均出现在生石灰掺量为 4% 时,表明水泥掺量一定时,生石灰掺量存在一个阈值,为整体混合物掺量的 4% 左右。当浓度高于 $900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,生石灰掺量的阈值则为 2%,但由于实际生活中污染物六价铬的浓度达不到 D 组的水平,故不考虑 D 组生石灰阈值的影响。



六价铬在干土中的添加量: A 0, B 0.009%, C 0.09%, D 0.18%

图4 生石灰掺量对污染土强度的影响

Figure 4 Effect of quick lime dosage on the strength of contaminated soil

2.2 淋滤试验

试件标准养护后的浸出试验结果如图5所示。试块中污染物在冰醋酸溶液中的浸出过程模拟了污染固化土受地表水以及酸雨浸淋时的过程,即最不利条件下的固化效果。

结果表明:养护7 d和28 d的污染土浸出试验中,除D80外均达到《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)浸出液中六价铬浓度的限值 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (对照组B00、C00和D00未经固化处理,因而六价铬离子浸出浓度较高,分别为28.18、104.82、390 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),且固化率均达到68.69%以上。固化率低的三组B00、C00和D00只有污染物和还原剂,还原效果不理想,说明还原剂 FeSO_4 单独作用时,重金属六价铬离子的浸出浓度偏高,且该试验土为粉砂质壤土,粘粒含量极低,对于重金属离子的吸附作用和持有作用较差,故六价铬离子以自由态游离在土壤表面,导致浸出液中六价铬离子浓度高。加入水泥后,固化土的六价铬离子浓度降低,说明水泥能有效固定污染土体中的重金属六价铬离子,且通过图5发现,六价铬离子在7 d龄期时的浸出浓度低于28 d龄期,说明水泥对于六价铬离子的固化主要发生在养护初期,不同龄期的六价铬浸出浓度均有小幅度反弹^[14],因此我们应该重视水泥固化铬污染土的长期稳定性。引入生石灰后,土壤的pH值迅速增加,使粘土颗粒分解。接着反应形成水化硅酸钙(C-S-H)和水化铝酸钙(C-A-H),促进了石灰稳定土层的强度基质形成,颗粒逐渐变硬,相对不透水,以致土壤中所含的铬不能浸出,使得固化率有所提高,这个过程在几小时内开始,可以持续多年^[15]。根据试验结果发现28 d龄期的固化效果略低于7 d,这是因为生石灰对固化土的影响在初期比较显著,但随着龄期增加逐渐降低,

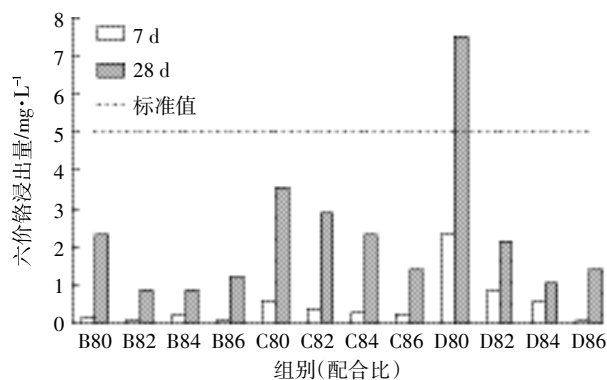


图5 六价铬离子淋滤结果

Figure 5 Hexavalent chromium ion leaching results

最后趋于稳定。生石灰可作为碱激发剂,水化后产生的OH⁻有利于水泥水化,生成水合硅酸钙和钙矾石,这些材料与黏粒土结合,促进固化土晶体结构的形成,包裹污染物,有效固化了六价铬离子的浸出。但当水泥水化进行完全后,生石灰水化反应达到饱和,其对强度的贡献由有利影响转为不利影响,导致固化效果降低。其淋滤结果与强度具有一致性,浸出的六价铬离子含量随生石灰掺量的增加先减少后增加,“拐点”即为生石灰阈值。

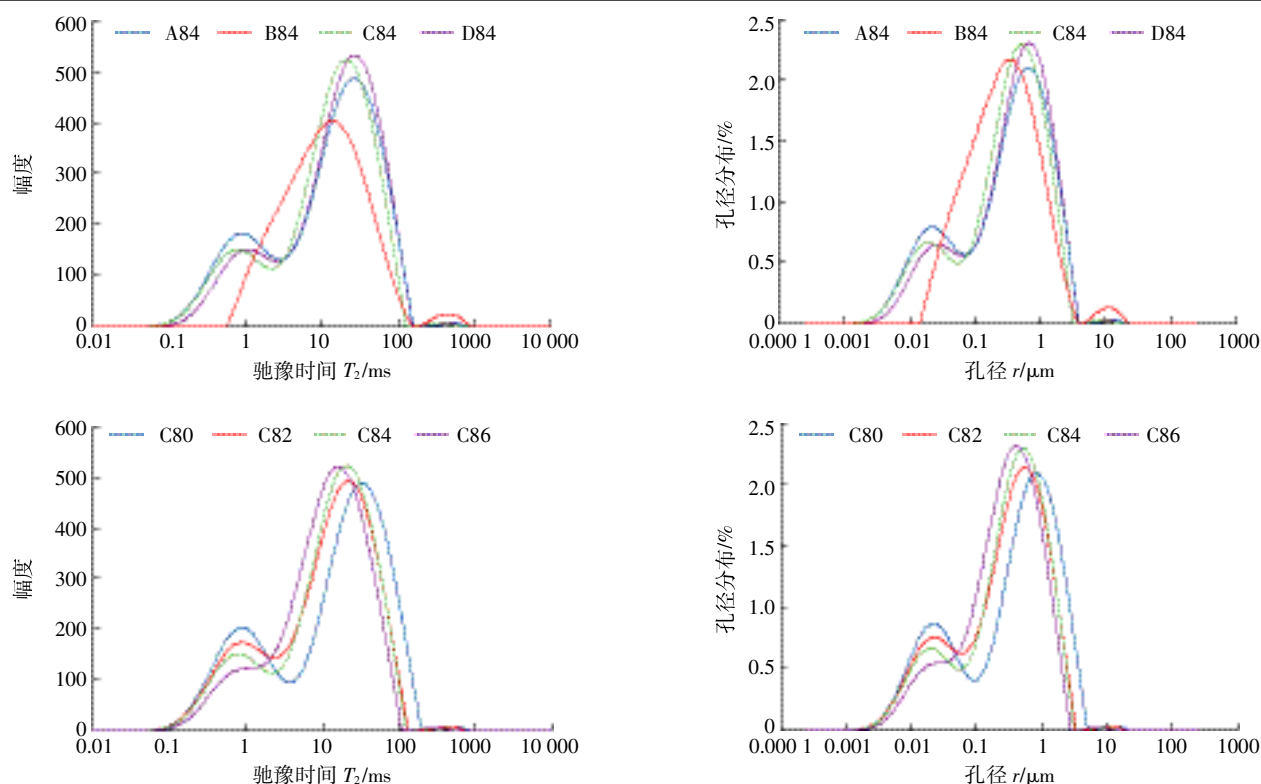
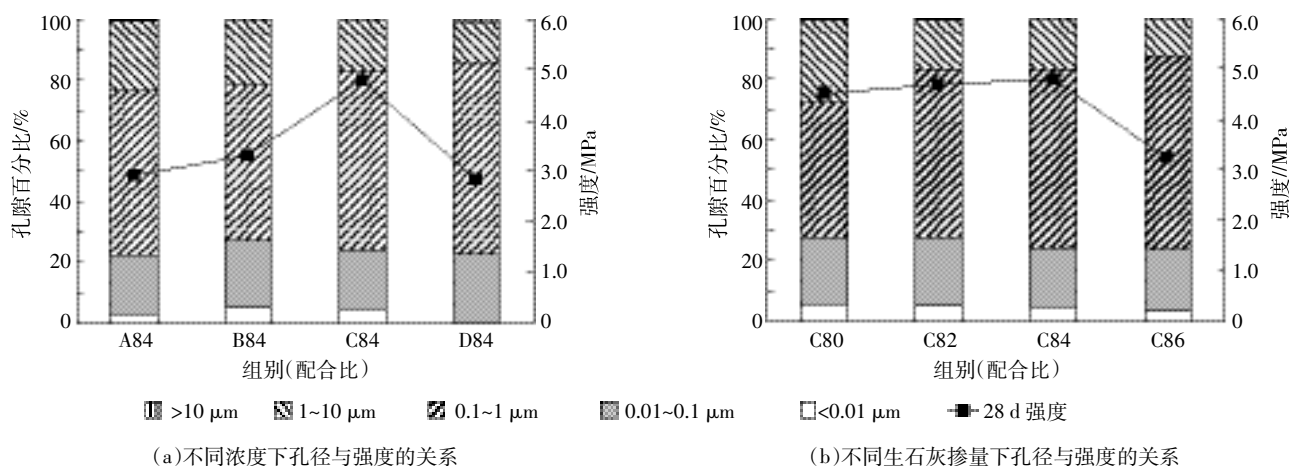
2.3 微观孔隙

2.3.1 低场核磁共振

对养护28 d的7组试样进行低场核磁共振的微观孔隙分析,其核磁共振 T_2 分布和孔径如图6所示,对完全饱和水的固化土进行CPMG脉冲信号序列测试,将试样内部孔隙中多种指数衰减过程反演拟合得到的衰减常数形成核磁共振 T_2 图谱,数学方法证明,与单孔隙有关的衰减曲线是一个单指数函数,衰减常数与孔隙尺寸成正比,即孔隙小 T_2 值小,孔隙大 T_2 值大^[9], T_2 值对应的幅度比例与 T_2 图谱的面积之比即可得到固化污染土的孔径与孔径分布图,如图6所示。

选用生石灰阈值4%组探究浓度对于核磁曲线以及孔径的影响。由图6可知,4组污染土试样除D84组外的 T_2 弛豫时间谱基本均为三峰分布,A84、B84、C84三组均有三个峰且前两个峰面积远大于第三个峰,这说明孔径主要分布在前两个峰对应的孔径范围内,即0.001~10 μm 。D84组为两个峰,孔径主要集中在0.01~10 μm ,根据弛豫时间和孔径大小的线性关系可以得知,D84组固化土的平均孔径为大孔径,而大孔径较多的D84组的强度与A84、B84组相比也最低,且7 d和28 d的六价铬离子的浸出率也最高,说明高浓度对固化土的固化有抑制作用,同时也说明大孔径不能完全有效地对重金属离子进行固化和吸附。

由图7可知, FeSO_4 -水泥-生石灰固化体系下,六价铬离子经压实固化后其孔径主要分布在0.01~10 μm ,其中0.01~0.1 μm 属于较小的团聚体间孔隙(Small inter-aggregate pore),而0.1~1 μm 属于较大的团聚体间孔隙(Large inter-aggregate pore)^[16],其他孔隙较少,说明固化剂的固化作用较好,有利于六价铬离子的固化,也有助于结构致密性。试验中随着浓度的增大,试样中大于10 μm 范围内孔隙体积百分比先减小,在浓度超过900 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 后增大,对应不同强度的四组试样,其强度也有相同的规律,说明低浓度

图6 7组配合比试样核磁共振 T_2 反演图谱及孔径分布图Figure 6 7 samples of nuclear magnetic resonance T_2 inversion map and pore size distribution map

(a)不同浓度下孔径与强度的关系

(b)不同生石灰掺量下孔径与强度的关系

图7 孔径分布与强度的关系图

Figure 7 Relationship between pore size distribution and strength

下,试样的水化程度较高,产物增多,大孔径减少,试样结构更加致密。在达到生石灰掺量阈值前,随着水泥和生石灰掺量的增大,其强度也随之增大,而且可以看出 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ 孔隙所占的百分比也最大,说明水泥和生石灰的掺入改变了其结构,前期内部水化反应的生成物会促进其强度的提高,这与前文的结论一致。结合强度分析发现,超过生石灰掺量的阈值, $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ 孔

隙所占的百分比降低,强度降低,这也证明了生石灰掺量超过阈值不利于固化土强度的增加。

2.3.2 三维超景深显微试验

采用超景深三维显微系统对 $900\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 浓度下的固化试样 C80、C82、C84、C86 组的表面形态进行观测和比较,得出样品的显微形态及表面粗糙度数据(图8),对不同生石灰掺量下的固化效果给予支持,

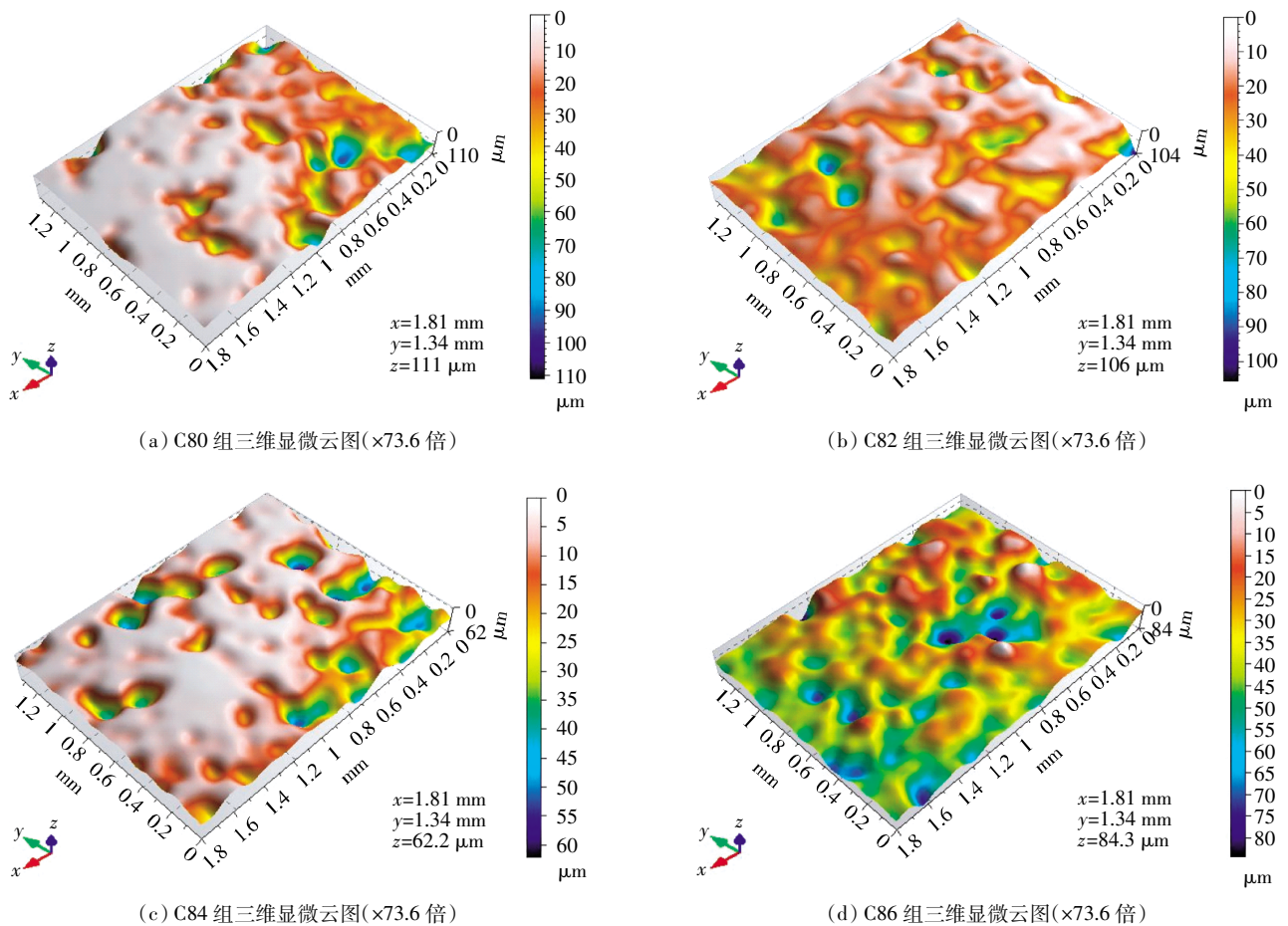


图 8 不同组别 28 d 龄期下三维孔隙分布

Figure 8 Distribution of three-dimensional porosity in different groups at 28 d age

最终得出固化六价铬离子的最优配比。

在三维显微图像上可以直观清晰地看到,C80 组有几个较大的孔洞分布,固化土表面最大高差高达 $111\ \mu\text{m}$,在生石灰掺量阈值以下随着生石灰掺量的增加,固化土表面的最大峰谷距减小,最大高差减小,孔径深度减小,大部分转化为细小孔隙,说明生石灰的掺入有利于填充孔隙,提高致密性,进而提高强度,C84 组虽然表面仍有少数凹陷坑洞,但其密实度明显优于 C80 组,固化土表面最大高差仅有 $62.2\ \mu\text{m}$,与 C80 组相比表面高差降低 43.96%。超过生石灰掺量阈值后,C86 组的表面开口坑洞数增加、孔隙增大,固化土最大高差达到 $84.3\ \mu\text{m}$,与 C84 组相比表面高差增加 35.53%,密实度降低,强度降低。

3 结论

(1)固化土强度随龄期的增加显著增加,随六价铬离子浓度的增多呈先增加后稳定或减小趋势,且生石灰掺量对于固化土强度存在阈值。

(2)固化土浸出毒性试验中,低于生石灰掺量阈值时,浸出毒性随着掺量的增加明显降低,高于生石灰掺量阈值时,浸出毒性随着掺量的增加呈波动变化。

(3)通过核磁共振和微观形貌试验得出,六价铬浓度高于 $900\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,随着生石灰掺量的增加,大尺寸孔隙先减少后增加,平整度先增加后降低;六价铬浓度低于 $900\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,随着生石灰掺量增多,大尺寸孔隙持续减少,平整度持续增加。

参考文献:

- [1] 樊浩伦,申向东,周海龙,等. 水泥固化锌污染红黏土强度与微观孔隙特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1064-1070.
FAN Hao-lun, SHEN Xiang-dong, ZHOU Hai-long, et al. Strength and micropore characteristics of cement-solidified/stabilized zinc-contaminated red clay[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6): 1064-1070.
- [2] 王凤永,郭朝晖,苗旭峰,等. 东方香蒲(*Typha orientalis* Presl)对重度污染土壤中 As、Cd、Pb 的耐性与累积特征[J]. 农业环境科学学报,

- 2011, 30(10):1966–1971.
- WANG Feng-yong, GUO Zhao-hui, MIAO Xu-feng, et al. Tolerance and accumulation characteristics of *Typha orientalis* Presl for As, Cd and Pb in heavily contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10):1966–1971.
- [3] 单鑫, 陈荟蓉, 禹洪丽, 等. 不同炭材料吸附 Cr(VI) 的热力学研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3):1109–1115.
- SHAN Xin, CHEN Hui-Rong, YU Hong-li, et al. Study of thermodynamics for adsorption of Cr(VI) by different carbon materials[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(3):1109–1115.
- [4] 夏星辉, 陈静生. 土壤重金属污染治理方法研究进展[J]. 环境科学, 1997, 18(3):72–76, 94–95.
- XIA Xing-hui, CHEN Jing-sheng. Advances in the study of remediation methods of heavy metal-contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1997, 18(3):72–76, 94–95.
- [5] 蒋忠. 异位污染土壤修复设备关键部件设计分析及送料控制策略的研究[D]. 上海:华东理工大学, 2015.
- JIANG Zhong. The Design and analysis of key parts and research of the feeding control strategy of the ex-situ soil remediation equipment[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2015.
- [6] 李玲, 唐晓声, 李海建. 六价铬污染土壤还原稳定修复[J]. 广东化工, 2016, 43(3):95–96.
- LI Ling, TANG Xiao-sheng, LI Hai-jian. Reduction and stabilization remediation of hexavalent chromium contaminated soil[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(3):95–96.
- [7] 韩超, 申向东, 薛慧君, 等. 镉污染土在水泥-粉煤灰-石灰共同作用下固化效果及孔隙特征[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4):686–693.
- HAN Chao, SHEN Xiang-dong, XUE Hui-jun, et al. Curing effect and pore characteristics of cadmium contaminated soil under the action of cement-fly ash-lime[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4):686–693.
- [8] 姚武, 余安明, 杨培强. 水泥浆体中可蒸发水的 1H 核磁共振弛豫特征及状态演变[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10):1602–1606.
- YAO Wu, SHE An-ming, YANG Pei-qiang. 1H-NMR relaxation and state evolution of evaporable water in cement pastes[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(10):1602–1606.
- [9] Coates G R, Xiao L Z, Prammer M G. NMR logging: Principles and applications[M]. Houston: Haliburton Energy Services, 1999.
- [10] 薛慧君, 申向东, 邹春霞, 等. 水泥土早期力学性能影响因素分析[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(8):2056–2062.
- XUE Hui-jun, SHEN Xiang-dong, ZOU Chun-Xia, et al. Analysis of the factors affecting the early mechanical properties of cement soil[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 33(8):2056–2062.
- [11] 宋学庆. 水泥固化锌离子污染土力学特性试验研究[J]. 工程勘察, 2016, 44(6):28–32.
- SONG Xue-qing. Experimental study on mechanical properties of zinc ion contaminated soils stabilized by cement[J]. *Geotechnical Investigation & Surveying*, 2016, 44(6):28–32.
- [12] UK Environment Agency. Waste acceptance at landfills: Guidance on waste acceptance procedures and criteria[EB/OL]. [2017-10-19]. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/296422/geho1110btew-e-e.pdf.
- [13] 贾尚华, 申向东, 解国梁. 石灰-水泥复合土增强机制研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(增刊1):382–387.
- JIA Shang-hua, SHEN Xiang-dong, XIE Guo-liang. Reinforcement mechanism of lime-cement soil[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, 32(Suppl 1):382–387.
- [14] 李喜林, 张佳雯, 陈冬琴, 等. 水泥固化铬污染土强度及浸出试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(3):979–983, 990.
- LI Xi-lin, ZHANG Jia-wen, CHEN Dong-qin, et al. Strength and leaching for remediation of chromium contaminated soil using cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(3):979–983, 990.
- [15] 刘玲, 刘海卿, 张颖, 等. 石灰和粉煤灰固化修复六价铬污染土试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(11):3361–3365.
- LIU ling, LIU Hai-qing, ZHANG Ying, et al. Experimental study of lime and fly ash for solidification remediation of hexavalent chromium contaminated soil[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34(11):3361–3365.
- [16] Li X, Zhang L M. Characterization of dual-structure pore-size distribution of soil[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2009, 46(2):129–141.