doi: 10.11835/j.issn.2096-6717.2019.182

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



重金属污染土物理性质-强度定量关系试验研究

王婧,牟聪,赵含瑞,丁建文

(东南大学 交通学院,南京 210096)

摘 要:通过室内试验研究土体孔隙液中重金属离子影响土体物理-力学性状的机理,采用不同浓度的重金属 Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺掺入高岭土、伊利石类黏土和钠基膨润土,研究土体界限含液率、不排水抗剪强度随重金属离子浓度的变化规律。试验结果表明:以高岭石、伊利石为主要黏土矿物的低活性土的液限、塑性指数随离子浓度的增加而增大,钠基膨润土则表现出相反的变化规律;低活性黏土的不排水抗剪强度随离子浓度增加而增大,高活性黏土强度则随之减小;基于已有的无污染土体物理-力学性状定量联系,分析重金属污染土的不排水抗剪强度与液性指数的定量关系,发现重金属离子引起的不排水抗剪强度的变化可以归结于重金属离子引起的液塑限变化,表明重金属Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺污染过程基本没有产生化学反应,其物理-力学定量关系与已有的无污染土经验关系式一致。

关键词:黏土矿物;重金属;界限含液率;不排水抗剪强度

中图分类号:TU411.2;TU411.3 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2020)02-0030-07

Experimental study on quantitative physical-strength relationship of heavy-metal-contaminated soils

Wang Jing, Mou Cong, Zhao Hanrui, Ding Jianwen

(School of Transportation, Southeast University, Nanjing 210096, P. R. China)

Abstract: This study performed a series of laboratory tests for understanding the role of heavy metal ions in the physical-mechanical behaviour. Different kinds of soils, including kaolinite, illite clays and sodium bentonite, were mixed with different concentrations of heavy metals Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} to measure the changes in the Atterberg limits and the undrained shear strength. The testing results show that: the liquid limit and plasticity index of low active soils increase with the ion concentration, but sodium bentonite shows the opposite trend; the undrained shear strength of low-active soils increases with the ion concentration, but conversely for the high-active soils; based on the existing quantitative correlation between physical and mechanical properties of non-polluted soils, the quantitative relationship between the undrained shear strength caused by adding heavy metal ions can be attributed to the corresponding changes in liquid limit and plastic limit. Such a result indicates that there is almost no

丁建文(通信作者),男,副教授,博士,E-mail:jwding2006@163.com。

Received: 2019-11-11

收稿日期:2019-11-11

基金项目:国家自然科学基金(51978159)

作者简介:王婧(1995-),女,主要从事软土地基处理研究,E-mail: yantu_wjsdu@163.com。

Foundation items: National Natural Science Foundation of China(No. 51978159)

Author brief: Wang Jing (1995-), main research interest: soft foundation treatment, E-mail: yantu_wjsdu@163.com. Ding Jianwen(corresponding author),associate professor,PhD,E-mail:jwding2006@163.com.

chemical reaction caused by heavy metal pollution. The physical-mechanical quantitative relationship of heavy-metal-contaminated soils is consistent with the existing empirical relationship of non-polluted soils. **Keywords**: clay mineral; heavy metal; Atterberg limit; undrained shear strength

近 20 年来,中国城市化进程的加快促进了区域 经济的快速发展,但也导致城市环境污染严重。 2014 年环境保护部和国土资源部发布了《全国土壤 污染状况调查公报》,其中明确指出,长江三角洲、珠 江三角洲和东北老工业基地等部分区域由于控制不 严格、排放无序,以重金属为典型代表的无机污染物 严重超标^[1]。

重金属不仅污染土水体环境,严重危害人民身 心健康,还会引起土体工程性质改变。岩土工程中 的污染土是指由于外来致污物质侵入土体而改变原 生性状的土。重金属污染物主要以废液的形式直接 排入江河湖海,目前,中国 80%以上的城市河道受 到了污染,河流污染直接导致底泥污染产生[2-3]。处 理疏浚底泥方法主要分原位和异位处置[4-5]。由于 河道疏浚底泥含水率普遍高于液限,无论是异位处 理还是化学方法固化,首先需要解决的是脱水问题。 排水固结法是岩土工程中常用的土体处理方法,其 工程性质不仅取决于土体材料本身,如矿物成分、微 观结构、颗粒组成等,还受控于孔隙液的物理化学性 质。因此,研究污染土物理-力学性状机理对大面积 河道疏浚底泥的排水固结效果的评价分析具有重要 意义。在重金属污染土的工程性质方面,已有不少 学者进行了相关定性变化规律研究[6-8]。重金属污 染土物理性质与力学性质的定量关系是工程界关注 的问题。

笔者配制了 38 组不同重金属离子、不同浓度的 污染土,其中,黏土矿物分别以高岭石、伊利石、蒙脱 石为主。采用落锥试验研究了重金属污染土的界限 含液率、不排水抗剪强度随重金属污染浓度的变化 规律,分析了重金属污染土的不排水抗剪强度与物 理参数的定量关系。

1 试样与试验方案

试验土样分别取自江苏省南京市、连云港市、福 建省宁德市。另外,试验还采用商用高岭土和钠基 膨润土。

由于连云港土、宁德土属于海相沉积土,为避免

盐分对试验的影响,试验之前采用洗盐处理。试验 土样的基本物理性质见表1。其中,液限根据 BS1377-2:1990 Part2,采用落锥贯入法进行测定; 塑限根据ASTM D4318,采用搓条法进行测定;比重 根据ASTM D854,采用比重瓶测定;颗分根据 ASTM D422,采用密度计进行测定。此外,通过 XRD 试验分析得到,南京土、连云港土、宁德土的黏 土矿物以伊利石居多,而商用高岭土和钠基膨润土 的主要黏土矿物为高岭石和蒙脱石。

表1 试验土样基本物理性质

Table 1	Basic	physical	properties	of	clay
---------	-------	----------	------------	----	------

土样	液限/%	塑限/%	比重	砂砾/%	粉粒/%	黏粒/%
南京土	52.1	24.2	2.72	3	39	58
连云港土	60.1	25.6	2.73	1	24	75
宁德土	53.2	23.7	2.71	4	44	52
高岭土	29.4	17.4	2.65	0	67	33
钠基膨润土	261.8	34.1	2.50	3	26	71

由底泥中重金属污染报告可知,铅、铜、锌污染 频率较高,污染浓度较大,对土体的工程性质影响较 大,故选用这3种重金属进行人工配制污染土。外 掺重金属多采用硝酸盐和氯化盐的形式,其中硝酸 盐的溶解度较高,且硝酸根络合重金属能力较弱。 因此,Pb污染物选择硝酸铅,化学式为Pb(NO₃)₂。 Cu 污染物选择硝酸铜,化学式为 Cu(NO₃)₂•3H₂O。Zn 污染物选择六水合硝酸锌,化学式为 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O_0$ 人工制备重金属污染土方法可 分为湿法和干法,为保证重金属离子与土颗粒的充 分接触,采用干法制备重金属污染土。风干土过 0.5 mm筛,将目标浓度的重金属化合物充分溶解在 去离子水中,与干土按配合比混合,通过手持式搅拌 机搅拌土体 5 min 至均匀,使得重金属硝酸盐溶液 充分被土体吸收。完全搅拌后的土体用塑料保鲜膜 覆盖,在室温阴凉条件下静置钝化14 d时间。试验 前,将污染土再次搅拌均匀,进行物理力学试验。

污染土的重金属浓度定义为添加的重金属离子 质量与孔隙溶液体积之比。根据重金属污染状况调 查可知,重金属离子污染浓度为 3.0~30 g/L^[9],故 配制重金属离子浓度如表 2 所示。

表 2 试验土样孔隙溶液重金属离子浓度

Table 2 Mixtures constituted by original clays and

		g/L		
土样	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	
南京土	5,10.6,31.8	4.8,9.9,30.9	4.9,10.1,30.6	
连云港土		4.8,9.9,30.9		
宁德土	10.6.31.8	4.8.9.9.30.9		
高岭土	5,10.6,31.8	4.8,9.9,30.9	4.9,10.1,30.6	
钠基膨润土	5,10.6,31.8	1.1,4.8,9.9,30.9		

2 考虑可溶性重金属的含液率计算

土是由固体颗粒、水和气体 3 部分组成的三相 体系。土体的含水率通常定义为土中孔隙水的质量 与土颗粒的质量的比值,一般通过在 105 ℃烘箱中 烘干来进行测定。需要注意的是,对于孔隙溶液中 含有可溶性重金属离子的土样,当土样烘干时,液相 中的可溶性重金属将变为固相,使得测定的烘干土 样质量为干土颗粒质量与可溶重金属固体质量之 和。此时,若采用常规公式(1)计算土样含水率将产 生误差。针对孔隙溶液中可溶盐的存在影响土体物 理指标这一问题,Noorany^[10]、ASTM D4542 提出了 含液率这一概念,并给出计算方法。试验所用重金 属污染物也属于可溶盐离子,重金属污染物随着土 体中水分的变化状态而变化,故同样采用含液率 w 的计算方法,见式(2)。

$$w_0 = \frac{m_{\rm w}}{m_{\rm d}} = \frac{m_{\rm w}}{m_{\rm s} + m_{\rm hm}} \tag{1}$$

$$w = \frac{m_{\rm f}}{m_{\rm c}} = \frac{m_{\rm w} + m_{\rm hm}}{m_{\rm c}} \tag{2}$$

式中:w₀、w、m_s、m_d、m_f、m_w、m_{hm}分别为土样含水 率、土样含液率、土颗粒质量、烘干后试样总质量、土 样孔隙液体质量、土体中水质量以及孔隙液体中可 溶重金属的质量。

3 试验结果分析

3.1 界限含液率变化规律

液限、塑性指数等物理指标均采用含液率的计 算方法。图1给出了高岭土、伊利石类黏土在重金 属离子作用下液限随离子浓度的变化曲线。随着孔 隙溶液中重金属离子浓度的增加,污染土的液限值 逐渐增大,两者非线性相关。对于重金属污染钠基 膨润土,从图2可知污染土的液限随着重金属离子 浓度的增加而减小,呈现相反的变化规律。



图 1 重金属污染高岭土、伊利石类黏土液限随离子浓度

变化规律

Fig. 1 Change of liquid limit with the heavy metal ion concentration; kaolin and Illite clay



此外,结合图 1、图 2 可以看出,当添加重金属 离子浓度 c 为 5 g/L 时,污染土的液限变化幅度较 大。以钠基膨润土为例,在重金属离子 Cu²⁺、Pb²⁺ 的作用下,液限值分别从 261.8%急剧降至 99%、 155.8%,而当重金属离子浓度逐渐增大时,其液限 变化幅度随之减小。相较于原土,Cu²⁺添加后液限 变化幅度明显大于 Pb²⁺、Zn²⁺,表明 Cu²⁺ 对土体的 影响大于 Pb²⁺、Zn²⁺。

孔隙溶液重金属离子浓度改变引起土体液限的 改变,是黏土矿物颗粒与孔隙液电解质溶液共同作 用的宏观表现。究其原因可归纳为:1)扩散双电层 厚度的变化;2)黏土颗粒带电性变化导致微观结构 改变;3)黏土颗粒与盐溶液反应生成难溶的沉淀物 或结晶^[11-14]。 Sridharan 等^[15]指出,对于高岭石、伊利石类低 活性矿物黏土,孔隙电解质溶液会影响黏土颗粒间 相互作用力,导致颗粒排列形式改变,进而引起宏观 上液限的改变。此时,双电层厚度随孔隙溶液的变 化对液限的影响并不显著;而当土体为蒙脱石类黏 土时,其液限的变化主要受到土颗粒表面扩散双电 层的影响。孔隙溶液对土体液限的影响是以某一种 机理为主导,两种机理共同作用的结果。

根据扩散双电层理论,双电层厚度与电解质的 化合价以及浓度的平方根呈反比。故当以蒙脱石为 主要黏土矿物的钠基膨润土受到重金属污染时,重 金属离子与钠基膨润土颗粒表面的钠离子进行交 换,重金属离子的化合价高于钠离子,因此,随着重 金属离子浓度的逐渐增大,钠基膨润土颗粒表面的 双电层厚度变薄,持水能力显著下降,表现为液限减 小。另一方面,对于以高岭石、伊利石为主要黏土矿 物的低活性黏土,文献「13-14,16]详细研究了孔隙 液 pH 值、离子浓度等化学因素对高岭土结构的影 响,并以此分析高岭土物理性质的变化机理。颗粒 间引力是影响高岭石类黏土物理性质的主要因素。 当孔隙溶液中重金属离子浓度升高时,黏土颗粒粒 间引力增加,斥力减小,此时颗粒间形成边-面絮凝 缔合,聚合体内部大孔隙结构增多,持水能力增强, 引起土体液限增加。

类似的变化规律也出现在塑性指数-离子浓度 关系曲线中。图 3、图 4显示以高岭石、伊利石、蒙 脱石为主要黏土矿物的源土在添加不同种类、不同 浓度的重金属离子后塑性指数的变化规律。随着孔 隙溶液中重金属离子浓度的增加,以低活性黏土矿 物为主的污染土塑性指数均逐渐增大。而重金属污 染钠基膨润土的塑性指数变化则表现出相反的变化 规律,且塑性指数在低浓度范围内(*c*<5 g/L)变化 趋势显著。

3.2 不固结不排水抗剪强度变化规律

落锥试验是一种用于测定界限含水率的常用试验方法,但究其本质为测定土体的不固结不排水抗 剪强度。Hansbo^[17]提出计算重塑土不固结不排水 抗剪强度的公式

$$\frac{C_{\rm ur}d^2}{Mg} = K \tag{3}$$







Fig. 4 Change of plasticity index with the heavy metal ion concentration; sodium bentonite

式中:Cur为重塑土不固结不排水抗剪强度;M 为落 锥质量;g 为重力加速度;d 为落锥深度;K 为恒定 数值,与锥尖角度、锥体表面与土体之间的摩擦力有 关。试验过程中,可通过在锥尖涂抹凡士林减小摩 擦系数,故一般条件下只考虑锥体质量、锥尖角度对 K 值的影响。

一些学者通过不同质量和角度的落锥试验,给 出了相应的 K 的经验值^[18-19]。笔者根据 BS 规范选 取落锥质量为 80 g,锥尖角度为 30°,故计算不固结 不排水抗剪强度时取 K 为 0.85。

不同重金属污染黏土的不固结不排水抗剪强度 试验结果如图 5~图 7 所示。图 5 结果显示,当高岭 土中外掺可溶性重金属污染物时,不排水抗剪强度 均随着含液率的增大而减小。同种重金属离子不同 孔隙液体浓度污染的高岭土,相同含液率下,高离子 浓度土样的不排水抗剪强度-含液率关系曲线位于 低离子浓度土样的上方。表明在相同含液率条件 下,土体不排水抗剪强度明显受到孔隙液重金属离子的影响,且离子浓度越大,不固结不排水抗剪强度 越大。从图6试验结果可知,当黏土矿物以伊利石 为主时,污染土的不排水抗剪强度随含液率的变化 趋势同污染高岭土试验结果相似。







对于钠基膨润土试样,从图 7 可以看出,污染土 的不排水抗剪强度-含液率关系均呈负相关趋势,与 前者高岭土、伊利石类黏土试样结果一致。需要指 出,对于同种重金属污染钠基膨润土,在同一含液率 下,孔隙溶液离子浓度高的污染土不排水抗剪强度 曲线位于离子浓度低的污染土曲线下方,即相同含 液率下,重金属离子浓度的增加反而降低污染土的 不排水抗剪强度,呈现出与高岭土、伊利石类黏土试 样相反的变化规律。

由上述可知,重金属污染土的不排水抗剪强度-离子浓度的变化规律与物理性质变化规律基本一 致,故对污染土物理性状-强度两者之间的关系展开 分析。



4 物理性质和强度性质的内在联系

为了定量化评价天然沉积土的力学性状,众多 学者建立了合适的重塑土不固结不排水抗剪强度 C_u 和液性指数 I_L 之间的关系。Lerouil 等^[20]通过对 重塑土进行落锥试验,给出了土体的不固结不排水 抗剪强度与液性指数的经验公式,其中 0.5 $< I_L <$ 2.5。

$$C_{\rm u} = \frac{1}{(I_{\rm L} - 0.21)^2} \tag{4}$$

Locat 等^[21]在此基础上,提出了 $I_{\rm L}$ 在 1.5~6.0 范围内的重塑土抗剪强度经验公式

$$C_{\rm u} = \left(\frac{1.167}{I_{\rm L}}\right)^{2.44} \tag{5}$$

已有文献表明,对于非污染土,液性指数是最常用的分析重塑土不固结不排水抗剪强度的物理参数,故对重金属污染土样展开相关研究。图8显示不同重金属污染不同种类黏土的不排水抗剪强度与液性指数的关系。当含液率较低时,土体与锥体间摩擦力较大,给试验结果带来的误差较大,故取试验 土样 L在 0.8~1.5 范围内,可以看出,污染黏土不固结不排水抗剪强度随液性指数增大而减小,与非污染土的变化规律一致。此外,试验土样数据点基本位于 Lerouil 等^[20]、Locat 等^[21]提出的经验关系曲线上,表明当孔隙液中添加重金属离子时,土体与孔隙溶液仅发生物理反应,污染土的强度性质改变是由土的物理性质(界限含液率)变化引起的。将实



图 8 重金属污染黏土液性指数与不排水抗剪强度变化规律

Fig. 8 Change of liquidity index of contaminated clay

with undrained shear strength



Fig. 9 Comparison of measured and calculated strength of heavy metal contaminated clay

5 结论

对以伊利石为主要黏土矿物的天然沉积土和商 用高岭土、钠基膨润土掺入可溶性重金属,并进行一 系列落锥试验,得到以下主要结论:

1)对于低活性矿物黏土,液限、塑性指数随重金 属离子浓度增加而增大,而高活性矿物黏土呈现出 相反的变化规律。

2)低活性黏土的不排水抗剪强度随孔隙液重金 属离子浓度增加而增大,高活性黏土强度则随之 减小。

3)对比分析已有的无污染土物理-力学性状定

量联系与本研究试验数据,发现重金属污染土不排 水抗剪强度的改变可归结于孔隙液重金属离子引起 的液塑限变化。其不排水抗剪强度-液性指数定量 关系与已有的无污染土经验关系式一致。

参考文献:

[1]全国土壤污染状况调查公报[J].中国环保产业,2014 (5):10-11.

National soil pollution survey bulletin [J]. China Environmental Protection Industry, 2014(5): 10-11. (in Chinese)

[2]陈红卫,高小琴,于淑坤.南水北调东线工程淮安城区
 段里运河底泥处理[J].南水北调与水利科技,2010,8
 (3): 32-34.

CHEN H W, GAO X Q, YU S K. Canal sediment treatment technology on the Huai'an urban section the eastern route project of the south-to-north water diversion [J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2010, 8(3): 32-34. (in Chinese)

 [3]黄烁菡,王婧,牟聪,等.高含水率有机质河道底泥压 缩性状试验研究[J].土木与环境工程学报(中英文), 2019,41(5):35-41.

HUANG S H, WANG J, MOU C, et al. Onedimensional compression behavior of reconstituted river sediments with organic matter [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2019, 41(5): 35-41. (in Chinese)

- [4] 宋崇渭,王受泓.底泥修复技术与资源化利用途径研究 进展[J].中国农村水利水电,2006(8):30-34.
 SONG C W, WANG S H. Advance inresearch on remediation techniques and resource utilization of polluted sediment [J]. China Rural Water and Hydropower, 2006(8): 30-34. (in Chinese)
- [5]朱伟,刘汉龙,高玉峰.工程废弃土的再生资源利用技术[J].再生资源研究,2001(6):32-35.
 ZHU W, LIU H L, GAO Y F. Renewable resource utilization technology of engineering waste soil [J].
 Recycling Research, 2001(6): 32-35. (in Chinese)
- [6] ARASAN S, YET İMGLU T. Effect of inorganic salt solutions on the consistency limits of two clays [J]. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 2008, 32(2): 107-115.

- [7] SOULI H, FLEUREAU J M, TRABELSI A M, et al. Physicochemical analysis of permeability changes in the presence of zinc [J]. Geoderma, 2008, 145(1/2): 1-7.
- [8]陈日高,马福荣,庞迎波.重金属污染土强度特性试验研究[J].土木建筑与环境工程,2014,36(6):94-98.
 CHEN R G, MA F R, PANGY B. Experimental analysis of the strength properties of the heavy metal contaminanted soil [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2014, 36(6): 94-98. (in Chinese)
- [9] DUAN Q N, LEE J, LIU Y S, et al. Distribution of heavy metal pollution in surface soil samples in China: A graphical review [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2016, 97(3): 303-309.
- [10] NOORANY I. Phase relations in marine soils [J]. Journal of Geotechnical Engineering, 1984, 110(4): 539-543.
- [11] KASHIR M, YANFUL E K. Hydraulic conductivity of bentonite permeated with acid mine drainage [J]. Canadian Geotechnical Journal, 2001, 38 (5): 1034-1048.
- [12] DI MAIO C. Exposure of bentonite to salt solution: osmotic and mechanical effects [J]. Géotechnique, 1996, 46(4): 695-707.
- [13] WANG Y H, SIU W K. Structure characteristics and mechanical properties of kaolinite soils. I. Surface charges and structural characterizations [J]. Canadian Geotechnical Journal, 2006, 43(6): 587-600.
- [14] WANG Y H, SIU W K. Structure characteristics and mechanical properties of kaolinite soils. II. Effects of structure on mechanical properties [J]. Canadian

Geotechnical Journal, 2006, 43(6): 601-617.

- [15] SRIDHARAN A, HAYASHI S, DU Y J. Discussion of "Structure characteristics and mechanical properties of kaolinite soils. I. Surface charges and structural characterizations" [J]. Canadian Geotechnical Journal, 2007, 44(2): 241-242.
- [16] PALOMINO A M, SANTAMARINA J C. Fabric map for kaolinite: effects of pH and ionic concentration on behavior [J]. Clays and Clay Minerals, 2005, 53(3): 211-223.
- [17] HANSBO S. A new approach to the determination of the shear strength of clay by the fall-cone test [C]// Proceedings of the Royal Swedish Geotechnical Institute, Stockholm, 1957, 14: 1-48.
- [18] WOOD D M. Some fall-cone tests [J]. Géotechnique, 1985, 35(1): 64-68.
- [19] WROTH C P, WOOD D M. The correlation of index properties with some basic engineering properties of soils [J]. Canadian Geotechnical Journal, 1978, 15(2): 137-145.
- [20] LEROUEIL S, TAVENAS F, BIHAN J P LE. Propriétés caractéristiques des argiles de l'est du Canada [J]. Canadian Geotechnical Journal, 1983, 20 (4): 681-705.
- [21] LOCAT J, DEMERS D. Viscosity, yield stress, remolded strength, and liquidity index relationships for sensitive clays [J]. Canadian Geotechnical Journal, 1988, 25(4): 799-806.

(编辑 胡玲)