

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.157



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



碳化作用对固化/稳定化污染土中铅的 化学溶出特性的影响

彭之晟¹, 曹智国², 章定文¹

(1. 东南大学 交通学院; 道路交通工程国家级实验教学示范中心, 南京 211189;

2. 黄河勘测规划设计研究院有限公司, 郑州 450003)

摘要: 固化/稳定化技术已广泛应用于重金属污染场地修复, 而二氧化碳碳化作用会改变水泥固化重金属污染黏性土中污染物的化学溶出行为。以铅污染土为对象, 采用酸/碱滴定试验和 pH 相关溶出试验测得浸出液中铅的浓度与 pH 值的关系, 通过连续提取试验确定铅的 5 种化学赋存形态, 研究碳化作用下水泥固化重金属污染黏性土化学溶出特性的变化以及重金属污染物的溶出与 pH 值的关系。结果表明: 碳化作用下, 固化污染土的酸/碱缓冲能力减弱 18.5%~72.4%; 固化污染土中铅的溶解度与 pH 值的关系展现了两性物质的行为特征, pH 值介于 7~11 之间时, 铅的溶解度相对较小, pH 值小于 7 或大于 11 时, 铅的溶解度较大; 固化污染土中铅的化学赋存形态均以铁-锰氧化物结合态为主, 碳化作用下, 水泥固化土中可交换态和碳酸盐结合态所占比例分别增加 4.3% 和 3.5%, 而铁-锰氧化物结合态、有机结合态和残余态所占比例分别减小 2.1%、0.9% 和 4.8%; 酸雨和碳化共同作用下水泥固化土中的铅更易溶出。

关键词: 碳化; 固化/稳定化; 铅污染土; 化学溶出

中图分类号: TU53 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2022)03-0195-08

Effect of carbonation on chemical dissolution characteristics of lead in solidified/stabilized contaminated soil

PENG Zhisheng¹, CAO Zhiguo², ZHANG Dingwen¹

(1. School of Transportation; National Demonstration Center for Experimental Road and Traffic Engineering Education, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China; 2. Yellow River Engineering Consulting

Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450003, P. R. China)

Abstract: Solidification/stabilization technology is widely used in remediation of heavy metal contaminated sites. Carbon dioxide carbonation can change the chemical dissolution behavior of pollutants in heavy metal contaminated clayey soil solidified. Taking the lead-contaminated soil as the research object, the relationship between lead concentration and pH value in leaching solution was measured by acid/alkali

收稿日期: 2021-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(52078129)

作者简介: 彭之晟(1997-), 男, 主要从事特殊地基处理研究, E-mail: pengzs1997@seu.edu.cn.

章定文(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: zhang@seu.edu.cn.

Received: 2021-01-21

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 52078129)

Author brief: PENG Zhisheng (1997-), main research interest: foundation treatment, E-mail: pengzs1997@seu.edu.cn.
ZHANG Dingwen (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: zhang@seu.edu.cn.

titration test and pH related dissolution test. Five fractions of chemical occurrence of lead were determined by sequential extraction procedures. The change of chemical dissolution characteristics of cement solidified heavy metal contaminated clay and the relationship between the dissolution of heavy metal pollutants and pH value under carbonization were studied. The results show that the acid/alkali buffering capacity of solidified contaminated soil decreases by 18.5%-72.4% under carbonation. The relationship between the solubility of lead and pH value shows the behavior characteristics of amphoteric substances. The solubility of lead is relatively small when the pH value is between 7 and 11, and it is larger when the pH value is less than 7 or more than 11. The chemical occurrence forms of lead in the solidified contaminated soil are mainly Fe-Mn oxides bound phase. Under the action of carbonation, the proportion of exchangeable phase and carbonate bound phase of cement stabilized soil increases by 4.3% and 3.5% respectively, while the proportion of Fe-Mn oxides bound phase, organic matter bound phase and residual phase decreases by 2.1%, 0.9% and 4.8% respectively. Under the combined action of acid rain and carbonation, lead in cement stabilized soil is more easily dissolved.

Keywords: carbonation; solidification/stabilization; lead contaminated soil; chemical dissolution

随着城市化进程的快速推进,经济高速发展的同时也导致城市用地紧张、交通拥堵、环境污染等一系列问题。在中国经济发达地区和老工业基地分布有近百万个城市工业污染场地,由于工业“三废”排放技术不完善,导致在建设和运营期间大量有毒有害重金属、有机污染物被排入地基层和地下水,使得原址场地成为污染严重的工业污染场地,其中代表性的污染物包括砷、铅、锌、镉、铬等重金属以及其他有机污染物^[1]。污染场地生态修复是中国生态文明建设的重大战略需求。2016年5月28日,国务院印发《土壤污染防治行动计划》,为我国土壤污染防治与污染场地处理研究提供了政策依据。中国“十四五”规划明确指出要“推进化肥农药减量化和土壤污染治理”。

固化/稳定化(solidification/stabilization)技术是常用的污染场地修复技术之一,具有成本低、效率高、施工技术成熟等优势,特别适用于重金属污染场地修复^[2]。目前,学者们在水泥材料固化/稳定化重金属污染土的机理和工程特性等方面取得了较为丰硕的研究成果^[3],同时也研发了很多新型固化剂^[4],但对于复杂环境影响下固化污染土的长期性状演化规律的研究较为缺乏。

二氧化碳碳化作用是导致非饱和条件下水泥固化重金属污染土在服役过程中性状演化的主要原因之一^[5]。碳化作用是指空气中的二氧化碳(CO₂)通过水泥土中的孔隙等通道进入土体,与水泥水化产物,如氢氧化钙(Ca(OH)₂)、水化硅酸钙(CSH)和水化铝酸钙(CAH)等反应生成碳酸钙(CaCO₃),并导致孔隙溶液 pH 值降低的过程^[6]。水泥水化产物的溶解和 CaCO₃的生成使土体孔隙率、孔隙分布和

微观胶结状态等性状发生变化,孔隙溶液 pH 值和酸中和能力的降低影响重金属化合物的溶解度,重金属的化学赋存形态也随之发生改变^[7]。

Babushkin 等^[8]指出,碳化作用会导致水泥材料孔隙溶液 pH 值的降低、水泥水化反应产物矿物形式的变化,以及水泥材料的主要元素,如钙、硅和铝等溶出特性发生改变。污染土中重金属的溶出浓度由重金属的化合物形式和环境酸碱度决定,碳化作用会导致重金属的矿物形式和环境酸碱度发生改变,从而影响重金属的溶出浓度。碳化作用的对象可以分为未水化与水化的水泥材料,分别对应加速碳化养护与长期碳化作用。对于未水化的水泥材料,Gunning 等^[9]的试验结果显示,加速碳化养护后,污染物铅和钡的溶出浓度减小,镉和铬的溶出浓度增加,而砷、铜、钼和镍的溶出浓度基本保持不变。对于先水化再进行碳化作用的水泥材料,Zha 等^[10]发现,碳化水泥固化粉煤灰中重金属铅的溶出率明显低于未碳化试样。Pandey 等^[6]采用毒性淋滤试验(TCLP)研究了水泥石固化重金属污染土碳化后的重金属溶出量变化,指出碳化后镉、铬和铜的溶出量增加,而铅的溶出量降低。Garrabrants 等^[11]发现,当 pH 值小于 9 时,铅的溶出浓度随着 pH 值增大而减小;当 pH 值大于 9 时,铅的溶出浓度随着 pH 值增大而增大,铅的溶出浓度与环境酸碱度密切相关,显现出两性物质的性质。Du 等^[12]研究表明,碳化作用使得固化污染土中锌和铅的溶出浓度降低,主要是由于化学性态产生变化以及碳酸盐的形成,而且碳酸盐形态会导致其两性行为减弱。Li 等^[13]发现,酸雨腐蚀作用会使碳化作用下重金属污染物铅、锌、镉和镍等溶出浓度变大,这个过程存在

碳酸盐的溶解。

由于碳化作用的影响,实际服役环境条件下水泥材料固化重金属污染土的长期性状存在劣化风险,因此,为确保重金属污染场地固化处理后二次开发利用的安全性,有必要进行碳化作用对固化重金属污染土化学溶出特性影响的研究。目前,对于碳化作用对水泥固化重金属污染土影响的研究主要集中在碳化作用对混凝土材料中污染物溶出特性的影响,而碳化作用对水泥固化土中重金属的化学溶出特性的影响规律不够明确。笔者通过化学溶出试验,包括酸/碱滴定试验、pH 相关溶出试验和连续提取试验等,以铅污染土为对象,研究碳化作用对固化污染土酸/碱缓冲能力和污染物溶解度的影响规律,揭示碳化作用下固化土中铅的溶解度与 pH 值的关系,分析碳化作用和酸雨作用对固化土中污染物化学赋存形态的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

不含污染物的试验用土取自江苏省南京市南京南站附近某工地,其基本物理化学性质指标见表 1,试验用土是一种典型的低液限黏土。土的液塑限、

表 1 试验用土的物理化学性质指标

Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

塑限/%	液限/%	塑性指数	比重	最大干密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	最佳含水率/%	pH 值	氧化还原 电位/mV	电导率/ ($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)
21.1	43.6	22.5	2.73	1.64	20.8	6.9~7.5	211~227	99.8~106.1

表 2 水泥的化学成分

Table 2 Chemical components of cement %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	其他
48.24	25.74	10.96	6.16	4.03	3.14	0.97	0.76

1.2 试样制备

采用静压制样的方法制备水泥固化土试样:将一定质量的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 粉末溶解于一定体积的去离子水中,取一定体积配制好的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入风干的黏土中,拌和均匀 10 min 后,将铅污染土放在密封容器内 1 d,使黏土和污染物达到平衡状态。将一定质量的普通硅酸盐水泥粉末加入制备好的铅污染土中,混合搅拌 10 min,将搅拌好的混合物压入内径 5 cm、高度 10 cm 的柱状模具中。试样制好后直接脱模,并密封在塑料自封袋中,放入养护室,在相对湿度 95% 和温度 20 °C 的养护环境下养护 60 d,水泥充分反应后,将圆柱体试样的一端和侧面密封,保证 CO_2 气体只能从试样的另一端进入。将试样放

比重和粒径分布根据《土工试验方法标准》(GB/T 50123—2019)^[14]测得,最大干密度和最佳含水率(质量分数)根据标准试验方法 ASTM D698^[15]测得,pH 值、氧化还原电位和电导率根据标准试验方法 ASTM D4972-01^[16]测得。试验用土的级配曲线如图 1 所示。选用普通硅酸盐水泥 425# 作为固化剂,采用 X 射线荧光分析(XRF)测得其主要化学成分,如表 2 所示。由于硝酸根(NO_3^-)对水泥水化反应的影响较小^[17],因此,重金属污染物通过添加分析纯硝酸铅($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)引入。

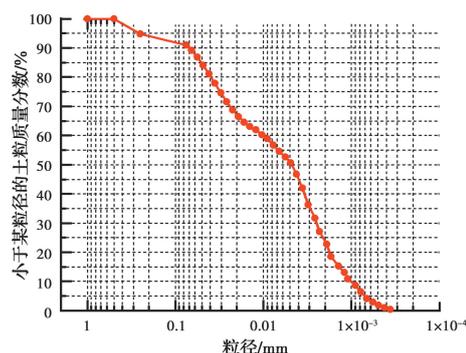


图 1 试验用土的级配曲线

Fig. 1 Grading curve of tested soil

入碳化试验箱以单侧碳化的方法进行加速碳化。碳化试验箱的环境为 CO_2 体积分数 20%、相对湿度 70%、温度 20 °C。

水泥固化土试样碳化 7 d 后取样。根据 Zhang 等^[5]的试验结果,水泥固化土碳化 7 d 时,水泥掺入量(质量分数)为 7.5% 的试样碳化深度大约为 6 cm;水泥掺入量为 15% 的试样碳化深度大约为 4 cm。如图 2 所示,将直径 5 cm、高度 10 cm 的试样沿其高度方向平均分为 5 段,其中,第 1 段与第 5 段上所取样品的测试结果反映了碳化作用对所选用的相关测试指标的影响规律。采用 $\text{Pb}_x\text{C}_y\text{Z}$ 表示铅质量分数为 $x\%$ 、水泥掺入量为 $y\%$ 的试样的第 z 段。

1.3 试验方法

按照表 3 所示的化学溶出试验方案制备含污染物铅的水泥固化土试样。同时,参考 Du 等^[18]的试验结果,为了分析酸雨作用对重金属溶出特性与化学赋存形态的影响,采用 pH 值为 2.0 的硝酸

(HNO₃)溶液作为人工模拟酸雨,对浸泡后的水泥固化土试样也进行同样的连续提取试验,并与浸泡前的结果进行对比。

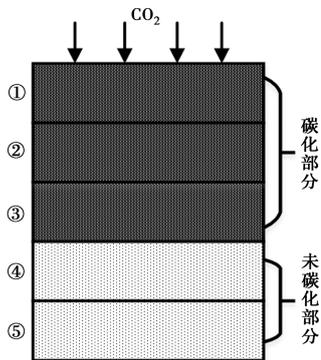


图 2 取样位置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of sampling positions

表 3 化学溶出试验方案

Table 3 Chemical dissolution test scheme

测试项目	铅质量 分数/%	水泥掺 入量/%	初始含 水率/%	初始干密度/ 碳化 (g·cm ⁻³)	时间/d
酸/碱滴定试验	0.5、2	7.5、15	20	1.48	7
pH 相关溶出试验	0.5、2	7.5、15	20	1.48	7
连续提取试验	0.5	7.5	20	1.48	7

酸/碱滴定试验和 pH 相关溶出试验方法参见 US EPA Method 1313^[19]。将固化土样品风干磨细,过 0.3 mm 筛后,取 20 g 试样放入体积为 250 mL 的聚乙烯瓶中。将预先配制的浓度为 2 mol/L 的 HNO₃ 溶液和浓度为 1 mol/L 的 KOH 溶液与去离子水配制成目标 pH 值的 200 mL 浸提液。浸提液有 10 个目标 pH 值,包括天然 pH、2.0、4.0、5.5、7.0、8.0、9.0、12.0、13.0、10.5,分别对应污染物在碳化过程中可能出现的 10 种 pH 值环境^[19]。将 20 g 完全干燥的样品与 200 mL 浸提液混合,液固比为 10 mL/g。将其放置在翻转振荡仪中,在室温 20 °C 下以 28 r/min 的转速翻转振荡 24 h。振荡结束后,取出并静置 15 min,用离心机以 4 000 r/min 的转速离心处理 10 min。测定浸出液的 pH 值,并采用 0.45 μm 的滤膜过滤浸出液,取 10 mL 左右浸出液测试溶液中铅离子浓度。根据《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)^[20],采用电感耦合等离子体质谱法测定铅的浓度。3 个平行试样测得的 pH 值和铅浓度的标准差均小于 5%。根据测得的浸出液 pH 值与 HNO₃ 或 KOH 加入量的关系,即得到酸/碱滴定曲线;根据测得的浸出液中铅的溶出浓度与 pH 值得到两者之间的关系。

连续提取试验用于确定重金属的化学赋存形态。

Tessier 等^[21]将化学赋存形态分为 5 种:可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁-锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)和残余态(F5)。连续提取试验的步骤主要参考 Tessier 五步连续提取法^[21]。重金属的化学赋存形态与其化学溶出密切相关,重金属的活性从可交换态(F1)到残余态(F5)依次降低^[22]。

2 试验结果与分析

2.1 固化污染土的酸/碱缓冲能力

根据酸/碱滴定试验中浸出液的 pH 值和加入的酸/碱(HNO₃ 或 KOH)量的关系,得到水泥固化土试样 Pb0.5C7.5、Pb2C7.5、Pb0.5C15、Pb2C15 的酸/碱缓冲能力曲线,如图 3 所示。图中横轴为酸当

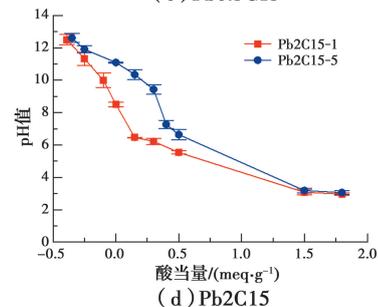
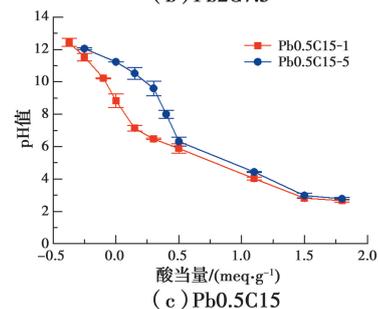
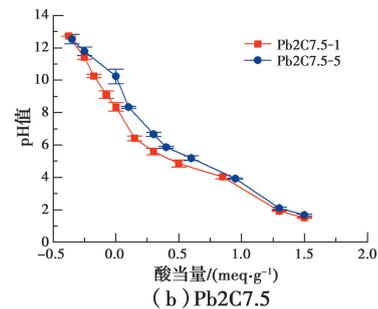
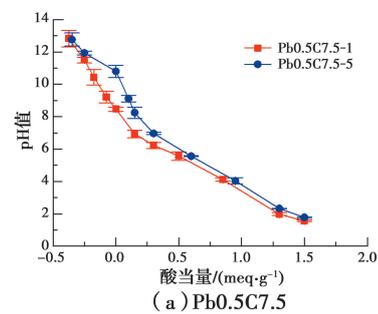


图 3 酸/碱缓冲能力曲线

Fig. 3 Acid/alkali buffer capacity curves

量(meq/g),相当于加酸量(mol/kg),酸当量为正值时表示加入的是酸,酸当量为负值时表示加入的是碱。缓冲能力是指具有使缓解溶液中酸碱度发生剧变的能力,可用于衡量环境酸化作用的大小。酸/碱缓冲能力的大小通常用缓冲容量 β 表示,即使溶液的pH值改变1个单位时所需加入酸或碱的量。

由图3可知,碳化作用会使水泥固化土的酸/碱缓冲能力减弱18.5%~72.4%。加入同样量的酸,水泥固化土碳化部分对应的浸出液pH值小于未碳化部分。为了达到同样的浸出液pH值,水泥固化土碳化部分对应的酸当量应小于未碳化部分。水泥掺入量越大,水泥固化土在碳化作用影响下的酸/碱缓冲能力减弱程度越显著。取酸当量为0时的缓冲容量 β 表征水泥固化土酸/碱缓冲能力的大小。由表4可知,水泥掺入量为15%的水泥固化土在碳化作用影响下的酸/碱缓冲能力减弱程度约为69.1%~72.4%;而水泥掺入量为7.5%的水泥固化土在碳化作用影响下酸/碱缓冲能力变化程度约为18.5%~29.2%。

表4 天然pH值条件时水泥固化土的缓冲容量

Table 4 Buffer capacity of cement stabilized soil under natural pH value

试样	缓冲容量 $\beta/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1})$		变化程度/%
	碳化	未碳化	
Pb0.5C7.5	0.099	0.140	29.2
Pb2C7.5	0.088	0.107	18.5
Pb0.5C15	0.080	0.258	69.1
Pb2C15	0.070	0.254	72.4

2.2 重金属铅溶出浓度与pH值的关系

根据pH相关溶出试验结果,得到水泥固化铅污染黏性土浸出液的天然pH值(液固比为10 mL/g)和对应的铅溶出浓度,见表5。碳化作用下,水泥固化土试样Pb0.5C7.5、Pb2C7.5、Pb0.5C15和Pb2C15的天然pH值降低约1.9~2.59,而铅的溶出浓度增大21.6%~78.0%。铅为两性重金属,当溶液pH值介于8~10之间时,其溶解度最小^[11]。碳化作用下,水泥固化土孔隙溶液pH值的降低会导致黏土矿物对铅的吸附量减少^[23],铅的溶出浓度可能增加。因此,碳化作用下水泥固化土孔隙溶液pH值的降低以及铅的矿物形式变化综合导致铅的溶出浓度增大。

表5 天然pH值条件下水泥固化土的铅溶出浓度

Table 5 Dissolution concentration of lead in cement stabilized soil under natural pH value

试样	天然pH值		铅浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	
	平均值	标准差	平均值	标准差
Pb0.5C7.5-1	8.46	0.12	192	7
Pb0.5C7.5-5	10.80	0.37	126	6
Pb2C7.5-1	8.34	0.26	546	25
Pb2C7.5-5	10.24	0.45	441	5
Pb0.5C15-1	8.83	0.42	162	7
Pb0.5C15-5	11.23	0.01	91	3
Pb2C15-1	8.50	0.14	236	11
Pb2C15-5	11.09	0.03	194	9

随着试样铅质量分数的增加,水泥固化土浸出液的pH值略有减小,铅的溶出浓度显著增大,主要是由于铅的存在对水泥水化反应存在一定的抑制作用。铅质量分数越高,水泥固化效果越差,导致铅的溶出浓度增大。随着试样水泥掺入量的增加,水泥固化土浸出液的pH值增大,铅的溶出浓度减小,这是由于水泥掺入量增加会生成更多的水泥水化产物,将更多的铅固化在土体中,并且更多的水泥水化产物填充水泥固化土的孔隙,从而限制铅的运移,使得铅的溶出浓度减小。

由pH相关溶出试验得到的水泥固化土试样Pb0.5C7.5、Pb2C7.5、Pb0.5C15和Pb2C15的铅溶出浓度与浸出液pH值的关系如图4所示。由图4可知,随着浸出液pH值的增加,铅的溶出浓度先减小后增大。当pH值介于7~11之间时,铅的溶出浓度相对较小;当pH值小于7时,随着pH值降低,铅的溶出浓度显著增大;当pH值大于11时,随着pH值增加,铅的溶出浓度也增大。这体现出铅作为两性金属的典型特征:既能和酸反应,也能和碱反应。因此,在pH值较小或较大时,铅的溶出浓度都较大。

图4同样也反映了碳化作用对铅溶出浓度与pH值关系的影响。由图可知,当pH值小于7时,碳化作用对水泥固化土中铅的溶出浓度没有显著影响;而当pH值大于7时,碳化作用使得水泥固化土中铅的溶出浓度增加。主要是由于:当pH值小于7时,酸性环境会使铅大量溶出,此时pH值是决定铅溶出浓度的主要影响因素,而碳化作用对铅溶出浓度的影响相对较小;当pH值大于7时,铅的溶出浓度主要与铅的矿物形式有关,水泥固化土中铅主要

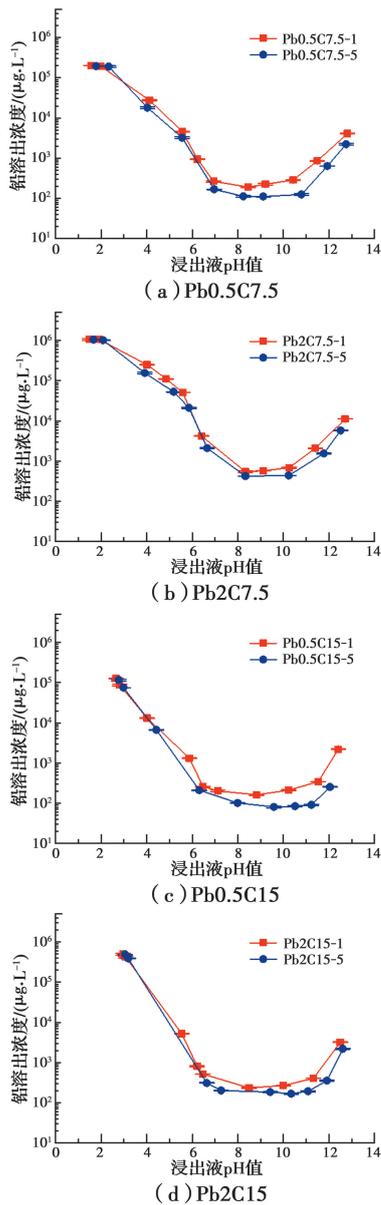


图 4 铅溶出浓度与 pH 值的关系

Fig. 4 Relationship between pH value and dissolution concentration of lead

以硅酸铅、铝酸铅和铅酸钙等沉淀形式被固定,碳化作用下会形成新的碳酸铅(PbCO_3)沉淀,污染物铅的矿物形式改变影响铅的溶出浓度。由图 4 可知,碳化作用下水泥固化土中污染物铅的溶解度有一定的增加。图 4 还反映了铅质量分数和水泥掺入量对铅溶出浓度的影响。在相同 pH 环境下,随着试样中铅质量分数的增加,铅的溶出浓度也增大。主要是由于当铅质量分数增大时,可溶出的铅的量也增加,导致其溶出浓度增大。在相同的 pH 环境下,随着试样水泥掺入量的增加,铅的溶出浓度减小。主要是由于水泥掺入量增加,产生更多的水化产物,能够固定更多的铅,从而使铅的溶出浓度减小。

2.3 碳化作用和酸雨作用对重金属铅赋存形态的影响

采用 Tessier 五步连续提取法测得试样 Pb0.5C7.5-1 和 Pb0.5C7.5-5 中铅的化学赋存形态,如图 5 所示。图中 F1、F2、F3、F4 和 F5 分别表示铅的 5 种化学赋存形态:可交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机结合态和残余态。固化土中铅的化学赋存形态以铁-锰氧化物结合态为主,其质量百分比约为 80.0%,可交换态、碳酸盐结合态、有机结合态和残余态所占比例均较小。试验结果与 Wang 等^[24]关于固化污染土的测试结果相似,说明固化土中的铅主要以铁-锰氧化物结合态的形式存在。碳化作用下,水泥固化土中可交换态和碳酸盐结合态所占比例分别增加 4.3% 和 3.5%,而铁-锰氧化物结合态、有机结合态和残余态所占比例分别减小 2.1%、0.9% 和 4.8%。碳化作用下可交换态所占比例增加了 4.3%,说明水泥固化土中的铅更易溶出,同时也验证了碳化作用下水泥固化土中铅溶出浓度增大的结果。而碳化作用下碳酸盐结合态所占比例增加了 3.5%,这是由于固化土中生成了新的碳酸铅沉淀。

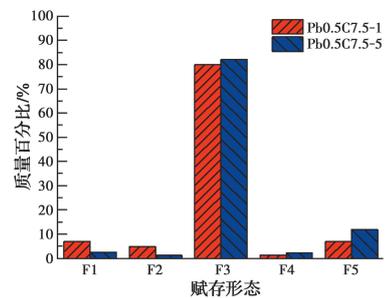


图 5 碳化作用对铅赋存形态的影响

Fig. 5 Effect of carbonization on the existing forms of lead

为了模拟实际情况中酸雨作用对固化水泥土化学溶出特性的影响,对经过硝酸溶液浸泡 1 d 后的水泥固化土试样也进行了连续提取试验,得到了酸雨浸泡后水泥固化土中铅的化学赋存形态,并与酸雨作用前的测试结果进行对比,分析酸雨作用对铅化学赋存形态的影响,如图 6 所示。酸雨作用后的水泥固化土试样 Pb0.5C7.5-1 和 Pb0.5C7.5-5 中铅的可交换态所占比例分别增加 23.4% 和 6.4%,碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态和残余态所占比例均减小,有机结合态所占比例基本不变。酸雨作用下,水泥固化土中物理包裹、化学沉淀和吸附的铅被释放,使其可交换态的比例增加。可交换态增多是由于 pH 值较低时铅的溶解度较大。酸雨作用

下,碳化部分 Pb0.5C7.5-1 对应的可交换态的增加量 23.4% 大于未碳化部分 Pb0.5C7.5-5 对应的可交换态的增加量 6.4%, 说明酸雨作用下碳化后的水泥固化土中铅更易溶出。

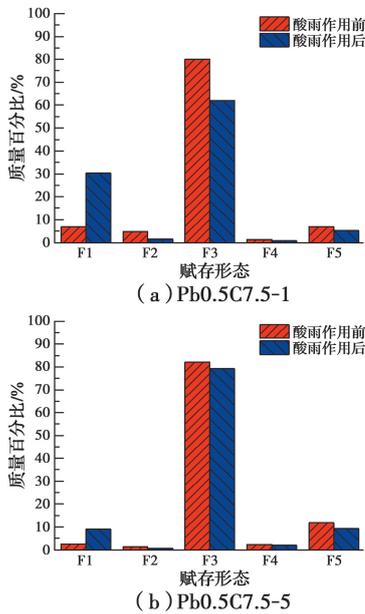


图6 酸雨作用下重金属铅赋存形态的变化

Fig. 6 Changes of speciation of heavy metal lead under acid rain

3 结论

通过酸/碱滴定试验、pH 相关溶出试验和连续提取试验,分析了碳化作用对固化污染土酸/碱缓冲能力和污染物铅溶解度的影响规律,给出了碳化作用下固化污染土中铅的溶解度与 pH 值的关系,分析了碳化作用和酸雨作用对污染物铅的化学赋存形态的影响,并与铅溶解度的变化规律相互验证。主要结论如下:

1) 碳化作用下,固化污染土的酸/碱缓冲能力减弱 18.5%~72.4%。水泥掺入量越大,水泥固化土在碳化作用影响下的酸/碱缓冲能力减弱程度越显著。

2) 天然 pH 环境中,碳化作用下污染物铅的溶解度均增大,主要是碳化作用下固化污染土孔隙溶液 pH 值降低和铅的矿物形式变化综合作用的结果。

3) 固化污染土中铅的溶解度与 pH 值的关系展现了两性物质的行为特征。pH 值介于 7~11 之间时,铅的溶解度相对较小;pH 值小于 7 或大于 11 时,铅的溶解度较大。pH 值小于 7~8 时,决定铅溶解度的主要因素是 pH 环境,碳化作用对铅溶解度

的影响较小;pH 值大于 7~8 时,碳化作用下污染物铅的溶解度有一定的增加。

4) 固化污染土中铅的化学赋存形态均以铁-锰氧化物结合态为主,其质量百分比在 80% 左右。碳化作用下,水泥固化土中可交换态和碳酸盐结合态所占比例分别增加 4.3% 和 3.5%,而铁-锰氧化物结合态、有机结合态和残余态所占比例分别减小 2.1%、0.9% 和 4.8%。可交换态比例的增加,验证了碳化作用下污染物铅的溶解度增大的测试结果。

5) 酸雨作用下,碳化部分与未碳化部分的铅可交换态所占比例分别增加 23.4% 和 6.4%,碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态和残余态所占比例减小,有机结合态所占比例基本不变。酸雨作用下铅的可交换态增多,验证了当 pH 值较低时铅溶解度较大的试验结果。酸雨作用下,碳化部分铅的可交换态增加量比未碳化部分大,说明酸雨和碳化共同作用下污染物铅更易溶出。

参考文献:

- [1] 刘松玉,詹良通,胡黎明,等. 环境岩土工程研究进展[J]. 土木工程学报, 2016, 49(3): 6-30.
LIU S Y, ZHAN L T, HU L M, et al. Environmental geotechnics: State-of-the-art of theory, testing and application to practice [J]. China Civil Engineering Journal, 2016, 49(3): 6-30. (in Chinese)
- [2] 刘松玉. 污染场地测试评价与处理技术[J]. 岩土工程学报, 2018, 40(1): 1-37.
LIU S Y. Geotechnical investigation and remediation for industrial contaminated sites [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, 40(1): 1-37. (in Chinese)
- [3] 章定文,曹智国,张涛,等. 碳化对水泥固化铅污染土物理力学特性的影响及其微观机理[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2020, 53(2): 192-200.
ZHANG D W, CAO Z G, ZHANG T, et al. Effect of carbonation on physical-mechanical properties and microstructural characteristics of cement solidified lead-contaminated soils [J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2020, 53(2): 192-200. (in Chinese)
- [4] CONTESSI S, CALGARO L, DALCONI M C, et al. Stabilization of lead contaminated soil with traditional and alternative binders [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 120990.
- [5] ZHANG D W, CAO Z G, ZHANG T, et al. Effect of carbonation on leaching behavior, engineering

- properties and microstructure of cement-stabilized lead-contaminated soils [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2017, 76(21): 1-13.
- [6] PANDEY B, KINRADE S D, CATALAN L J J. Effects of carbonation on the leachability and compressive strength of cement-solidified and geopolymer-solidified synthetic metal wastes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 101: 59-67.
- [7] VAN GERVEN T, CORNELIS G, VANDOREN E, et al. Effects of carbonation and leaching on porosity in cement-bound waste [J]. *Waste Management*, 2007, 27(7): 977-985.
- [8] BABUSHKIN V I, MATVEYEV G M, MCHEDLOV-PETROSSYAN O P. *Thermodynamics of silicates* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985.
- [9] GUNNING P J, HILLS C D, CAREY P J. Accelerated carbonation treatment of industrial wastes [J]. *Waste Management*, 2010, 30(6): 1081-1090.
- [10] ZHA X X, NING J Q, SAAFI M, et al. Effect of supercritical carbonation on the strength and heavy metal retention of cement-solidified fly ash [J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 120: 36-45.
- [11] GARRABRANTS A C, SANCHEZ F, KOSSON D S. Changes in constituent equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation [J]. *Waste Management*, 2004, 24(1): 19-36.
- [12] DU Y J, WEI M L, REDDY K R, et al. Effect of carbonation on leachability, strength and microstructural characteristics of KMP binder stabilized Zn and Pb contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1033-1042.
- [13] LI W H, SUN Y J, XIN M X, et al. Municipal solid waste incineration fly ash exposed to carbonation and acid rain corrosion scenarios: Release behavior, environmental risk, and dissolution mechanism of toxic metals [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140857.
- [14] 土工试验方法标准: GB/T 50123—2019 [S]. 北京: 中国计划出版社, 2019.
Standard for geotechnical testing method: GB/T 50123-2019 [S]. Beijing: China Planning Press, 2019. (in Chinese)
- [15] American Society for Testing and Materials. Standard test methods for laboratory compaction characteristics of soil using standard effort: ASTM D698 [S]. Philadelphia: ASTM Press, 2012.
- [16] American Society for Testing and Materials. Standard test method for pH of soils: ASTM D4972-01 [S]. Philadelphia: ASTM Press, 2007.
- [17] CUISINIER O, LE BORGNE T, DENELE 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.
- [18] 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: 131-140.
- [19] US EPA. Liquid-solid partitioning as a function of extract pH using a parallel batch extraction procedure: US EPA Method 1313 [S]. 2012.
- [20] 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 700—2014 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
Water quality. Determination of 65 elements. Inductively coupled plasma-mass spectrometry: HJ 700-2014 [S]. Beijing: China Environment Science Press, 2014. (in Chinese)
- [21] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [22] 张朝阳, 彭平安, 宋建中, 等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态 [J]. *生态环境学报*, 2012, 21(11): 1881-1884.
ZHANG C Y, PENG P A, SONG J Z, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(11): 1881-1884. (in Chinese)
- [23] 李振泽. 土对重金属离子的吸附解吸特性及其迁移修复机制研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009: 26-36.
LI Z Z. Mechanism of sorption, desorption, diffusion and remediation of heavy metals in soils [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009: 26-36. (in Chinese)
- [24] WANG F, WANG H L, AL-TABBAA A. Leachability and heavy metal speciation of 17-year old stabilised/solidified contaminated site soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 144-151.