

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.022



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



无机材料固化镉铅镍污染土的环境效应及失稳机制

李敏^{a,b}, 张然然^a, 田冰雪^a

(河北工业大学 a. 土木与交通学院; b. 河北省土木工程技术研究中心, 天津 300401)

摘要: 固化污染土的环境效应是废土二次应用过程中需研究的工程问题。以镉、铅、镍污染土为研究对象, 通过固化率指标初筛适宜固化材料配比, 模拟干湿循环、长期浸水、高温、冻融循环环境, 以浸出毒性指标评价水泥、水泥+粉煤灰、石灰固化后土体的环境效应, 并结合微观形态及重金属形态分析, 评价失稳机制。结果表明: 无机材料可将土中重金属的固化率提高至 90% 以上, 8% 的石灰适用于镉污染土的固化, 32%+8% 的水泥+粉煤灰适用于铅及镍污染土的固化。水环境(干湿、浸水)条件下固化污染土均不存在环境风险, 其浸出毒性均低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中的限值; 但无机材料固化污染土对温度(高温、冻融)敏感, 特别是水泥、水泥+粉煤灰固化污染土, 在温度超过 70 °C 时的浸出毒性超过标准中限值, 在冻融循环 5~7 次时接近标准限值。高温会促使重金属赋存形态从稳定态向非稳定态转化, 冻融循环会破坏重金属-固相产物体系的结构。无机材料固化重金属污染土的应用需要考虑环境温度的影响。

关键词: 重金属污染土; 固化污染土; 固化配比; 环境效应; 失稳机制; 浸出毒性

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2024)04-0202-09

Environmental effects and instability mechanism of cadmium, lead and nickel contaminated soil solidified by inorganic materials

LI Min^{a,b}, ZHANG Ranran^a, TIAN Bingxue^a

(a. School of Civil and Transportation Engineering; b. Hebei Research Center of Civil Engineering Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, P. R. China)

Abstract: The environmental effect of solidified contaminated soil is an engineering issue that needs to be studied in the process of waste soil reapplication. Taking cadmium, lead and nickel contaminated soil as the research object, through the initial screening of the curing rate index, the suitable curing material ratio, simulating wetting and drying cycles, long-term water immersion, high temperature, freeze-thaw cycles environment, and evaluate the environmental effects of soil after cement, cement+fly ash and lime solidification by the leaching toxicity index, combined with microscopic and heavy metal morphology analysis, evaluate the instability mechanism. The result shows that inorganic materials can increase the solidification rate of heavy metals to more than 90%, 8% lime is suitable for the solidification of cadmium contaminated soil, and 32%+8% cement+fly ash is suitable for lead and nickel contaminated soil. Solidification of contaminated soil

收稿日期: 2021-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(51978235); 河北省自然科学基金(E2018202274); 河北省科技创新战略基金(20180602)

作者简介: 李敏(1985-), 女, 博士, 教授, 主要从事污染土的处置研究, E-mail: limin0409@hebut.edu.cn.

Received: 2021-12-07

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 51978235); Natural Science Foundation of Hebei (No. E2018202274); Science and Technology Innovation Strategic Foundation of Hebei (No. 20180602)

Author brief: LI Min (1985-), PhD, professor, main research interest: disposal of contaminated soil, E-mail: limin0409@hebut.edu.cn.

under water environment (wetting and drying, water immersion) has no environmental risk, and its leaching toxicity is lower than the limit in the *Identification standard for hazardous wastes: Identification for extraction toxicity* (GB 5085.3—2007); but solidification contaminated soil is sensitive to temperature (high temperature, freeze-thaw), especially cement, cement+fly ash solidified contaminated soil, when the temperature exceeds 70 °C, the leaching toxicity exceeds the standard limit, and it is close to the freeze-thaw cycles 5-7 times the standard limit. High temperature will promote the transformation of the occurrence of heavy metals from a stable state to an unsteady state. The freeze-thaw cycles will destroy the structure of the heavy metal-solidified product system. The application of inorganic materials to solidify heavy metal contaminated soil needs to consider the influence of environmental temperature.

Keywords: heavy metal contaminated soil; solidified contaminated soil; curing ratio; environmental effects; instability mechanism; leaching toxicity

《2020中国生态环境状况公报》^[1]显示,影响农用地土壤环境质量的主要污染物是重金属。随着工业化和城镇化不断推进,重金属污染已成为中国当前最突出的土壤环境问题^[2],开展重金属污染土地治理与修复工作迫在眉睫。

固化稳定化被美国国家环保局(USEPA)认为是处理有毒有害固废的最佳技术^[3],其应用比例显著高于其他修复技术,是当前环境岩土领域的研究热点^[4]。固化后污染土中重金属的迁移性、渗透性、生物有效性均降低^[5-6],但局限性在于该技术并未降低重金属总量,在污染土资源化利用过程中重金属可能重新溶出。因此,固化土在复杂环境中的浸出特性直接决定了其是否具有长期化学稳定性及可利用性。曹智国等^[7]研究表明,8种水泥、石灰配比的固化铅污染土均满足干湿循环要求;杨洁等^[8]发现反复冻融处理会使稳定化土壤中砷的不稳定形态增加19.81%,浸出浓度由115.5 μg/L增加至151.5 μg/L。

目前,学者们主要致力于固化土在不同环境中的力学特性如无侧限抗压强度等的研究^[9-11],少有的浸出特性研究也聚焦于干湿循环、冻融循环,尚未考虑极端湿度、温度条件对重金属浸出的影响。中国暴雨、高温天气频现,二次利用的固化污染土有可能暴露在长期浸水、高温环境中。笔者以环境效应及失稳机制研究为目标,借助固化率初筛适宜的固化材料配比,模拟干湿循环、长期浸水、高温、冻融循环等环境,以浸出毒性为评价指标,探讨水泥、水泥+粉煤灰、石灰固化镉铅镍污染土的环境效应及失稳机制,力求为固化重金属污染土在工程中的实际应用提供理论基础。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用粉质黏土的物理化学性质见表1。

表1 试验用土的基本性质

Table 1 Basic properties of soil

初始含水率/%	塑限/%	液限/%	塑性指数	密度/(g/cm ³)	最优含水率/%	pH值
11.37	22.48	37.92	15.44	1.68	18.30	8.24

固化材料的主要化学成分及质量分数见表2。水泥为普通硅酸盐42.5#水泥;粉煤灰取自天津杨柳青电厂,主要由煤灰和炉渣组成(质量比是7:3),主要成分为SiO₂、Al₂O₃及Fe₂O₃;石灰为白色粉末状固体,CaO含量(灼烧后)≥99%。

表2 固化材料的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of curing materials

固化材料	主要成分含量/%					
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	其他
水泥	64.92	21.87	5.22	3.54	1.62	2.83
粉煤灰	2.33	52.58	30.32	8.73	0.73	5.31
石灰	99.99					

1.2 试验方法

1.2.1 试样的制备及固化率测试

根据《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600—2018)^[12],按第一类用地管制值配置47 mg/kg的镉污染土、800 mg/kg的铅污染土、600 mg/kg的镍污染土。

依据《公路土工试验规程》(JTG 3430—2020)^[13],将风干土研磨过2 mm筛,将Cd(NO₃)₂·4H₂O、Pb(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂·6H₂O溶液淋入土壤并充分搅拌均匀,按与干土质量百分比掺入固化材料并充分混合。参考已有研究^[14-16],水泥质量分数为10%、20%、30%、40%、50%、60%;保持水泥和粉煤灰总质量分数为40%不变,用不同质量分数的粉煤灰代替水泥,配比为36%水泥+4%粉煤灰、32%水泥+8%粉煤灰、28%水泥+12%粉煤灰、24%水泥+16%粉煤灰;石灰质量分数为2%、4%、6%、8%、10%。

干湿及冻融循环试验过程中试样内水分迁移会导致重金属的迁移,造成试样中重金属分布不均。因目前业内尚无试样尺寸的统一标准,故在设计试样尺寸时适当降低高度,以减小重金属随高度分布不均对测试结果的影响。采用静压法制备直径为60 mm、高度为40 mm的试样(图1)。试样含水率设定为25%(无机材料完全水解所需水量的理论值)。



图1 试样照片

Fig. 1 Sample for test

固化率测试过程根据《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007),步骤为:

1) 试样在温度25℃,湿度≥90%条件下养护28 d;

2) 用试剂水稀释17.25 mL冰醋酸定容至1 L,配置成浸提剂;

3) 取粒径小于9.5 mm的样品于提取瓶中,按液固比20:1加入浸提剂,25℃下翻转振荡20 h;

4) 在压力过滤器上装好0.45 μm滤膜,过滤获得浸出液;

5) 为保证重金属完全浸出,浸出液用硝酸酸化至pH<2,并于4℃冷藏保存;

6) 用原子吸收分光光度计(图2)测定浸出液中重金属浓度,按式(1)计算固化率。

$$Q = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:Q为固化率,%;C₀为未添加固化材料重金属初始浸出浓度,mg/L;C为添加固化材料后重金属浸出浓度,mg/L。



图2 固化率测试照片

Fig. 2 Solidification rate test

1.2.2 环境效应试验

干湿环境模拟:依据美国ASTM D4843-88^[17],将固化土放在透水石上再放入水槽中,加水至土样

高度的1/2,直至土样上表面出水;取出试样,放入20℃养护室内脱水24 h,为一次干湿循环,循环0、1、3、5、7、10次。

浸水环境模拟:将土样完全浸入水面以下,浸泡时间为7、14、21、28 d。

高温环境模拟:利用烘箱调节温度,土样被分别放置50、60、70℃条件下12 h。

冻融环境模拟:依据京津冀近50年气候条件,选择-20℃为冻结温度,20℃为融化温度,土样包裹保鲜膜放入快速冻融试验机内,冻结12 h、融化12 h为一次冻融循环,循环0、1、3、5、7、10次。

对干湿、冻融循环后土样进行预试验,即在试样剖面中轴线处由下至上等距依次取5个样测试浸出浓度。预试验结果表明,不同取样位置处重金属浸出浓度几乎没有差别,因此,降低试样高度能够保证水分迁移过程中重金属分布的均匀性。另据文献报道^[18],相较于水分,温度是影响重金属浸出的主要因素,故干湿、浸水、冻融、高温环境下均从中心取样点(图3)取样,测试浸出毒性。采用 Tessier 连续提取法进行重金属形态分析试验^[19]。

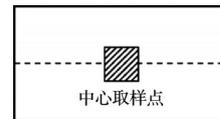


图3 取样位置示意图

Fig. 3 Sampling location

2 结果与讨论

2.1 无机固化剂适宜掺量的确定

水泥对土中镉、铅、镍的固化率分别为90.20%、86.48%、90.06%(图4(a)),且随水泥质量分数的增加,重金属的固化率上升,但40%~60%时,固化率几乎保持不变,水泥的最佳掺量为40%。采用粉煤灰替换等量水泥后,镉、铅、镍的固化率在8%替换量下分别提升了3.33%、5.70%、2.38%(图4(b)),但随粉煤灰质量分数的继续增大,重金属固化率大幅度下降,说明粉煤灰在改善固化效果方面具有局限性,过多粉煤灰不利于固化。石灰对镉、镍的固化率可分别达93.59%、92.05%,高于单一水泥固化效果,但石灰对铅的固化效果不佳,出现质量分数越大,固化率反而降低的情形(图4(c)),石灰不适用于铅的固化。

从整体上看,3种无机材料对重金属的固化效果均为Cd>Ni>Pb,但不同重金属对固化材料依然存在选择性。结合固化效果及经济性指标,镉、铅、镍污染土适宜选用的固化材料及配比分别为石灰(8%)、水泥+粉煤灰(32%+8%)、水泥+粉煤

灰(32%+8%),其中水泥+粉煤灰(32%+8%)的通用性较好,适用于混合污染土。

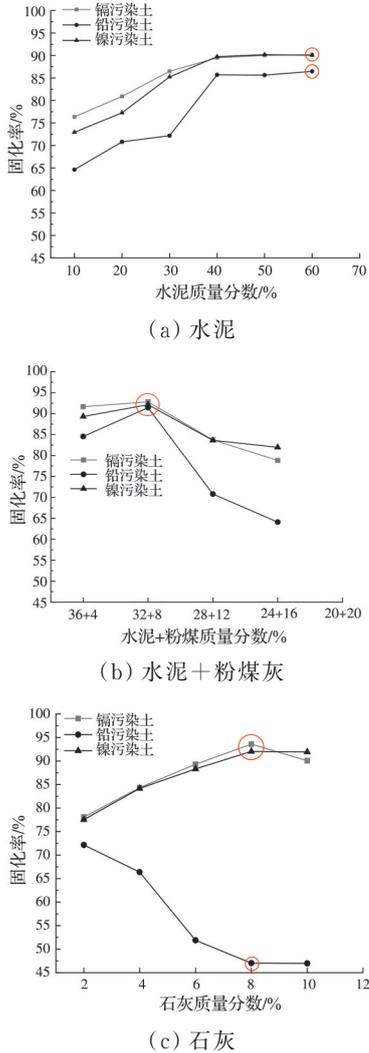


图 4 无机固化剂对镉铅镍污染土的固化率

Fig. 4 Solidification rate of cadmium, lead and nickel contaminated soil treated with inorganic materials

2.2 固化重金属污染土环境效应分析

2.2.1 水泥固化镉铅镍污染土的环境效应

干湿循环条件下固化镉铅镍污染土的浸出毒性小于未经过干湿循环的污染土,均远小于限值(图 5(a))。干湿循环 1~3 次固化污染土的浸出毒性呈小幅度下降趋势,3 次循环后镉、铅、镍的浸出毒性分别下降了 0.218、0.893、0.46 mg/L,3~10 次循环后保持稳定。长期浸水条件下具有相似的性质,浸水后 7 d 浸出毒性下降,7 d 后基本保持不变(图 5(a))。原因是水环境下养护 28 d 的试样中水泥的水化作用其实只完成了 2/3^[20],循环中土体频繁接触 H₂O、空气中的 CO₂,为水泥水化创造了有利条件,水化得以继续进行,生成更多水化产物以继续固化重金属,故重金属的浸出毒性下降。不同点在于,长期浸水条件水下封闭体系使固化体不能接

触空气,影响了水解速率,故在稳定后污染土的浸出毒性高于干湿循环条件下的浸出毒性。

随温度升高,水泥固化污染土的浸出毒性显著增大,70 °C 下镉污染土、镍污染土的浸出毒性超标,分别达到 1.204、5.316 mg/L(图 5(b))。在冻融作用下,水泥固化污染土镉、铅、镍的浸出毒性在 1~5 次循环时增加,5 次循环的浸出毒性较未循环分别增加了 0.221、2.06、1.628 mg/L,逼近限值,在 5~10 次循环中上下波动但变化幅度不大(图 5(b))。

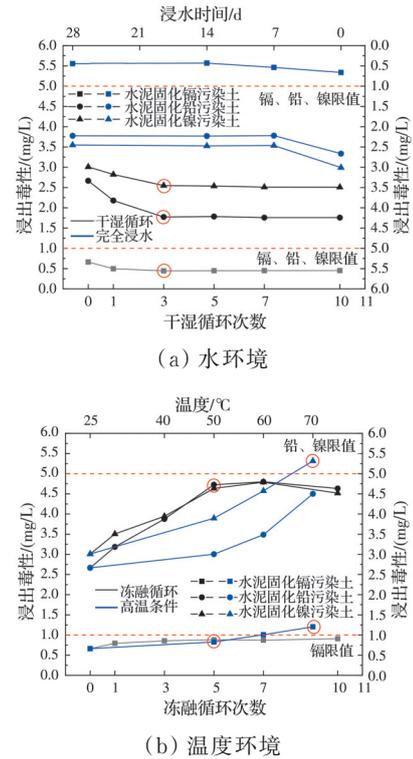


图 5 水泥固化镉铅镍污染土的环境效应

Fig. 5 Environmental effects of cement solidified cadmium, lead, nickel contaminated soil

依据《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)^[21]中的重金属浸出限值,在水环境(干湿循环、长期浸水)条件下,水泥固化重金属污染土具有较好的环境效应,可以维持稳定性,但水泥固化污染土对环境温度具有敏感性。在水泥的固化反应(硅相和铝相反应)作用下^[22],污染土中生成了大量的 C-S-H 凝胶、块状 Ca(OH)₂ 和针状的钙矾石(图 6(a)),同时,自由移动的重金属污染物被比表面积较大的 C-S-H 凝胶所吸附并封闭起来,生成了 CSH-重金属络合物;钙矾石也通过离子置换和表面负电性吸附重金属,有机结合态和残渣态重金属含量占据主导,水泥固化重金属污染土自身是具有稳定性的,这与文献[23-24]的研究结果一致。但温度的改变会导致重金属形态及土体微观结构

发生改变。70 °C下固化后污染土团聚体发生破裂, 呈现出较多碎散晶体状(图 6(b)), 镉、铅、镍的可交换态较 25 °C增加 6.91%、6.07%、5.54%, 铁锰氧化物结合态含量上升, 稳定态含量下降 12.13%、10.07%、12.50%。冻融循环过程中伴随温度不断变化, 土体结构由紧密变为松散状态, 孔隙增大, 颗粒间距增加(图 6(c)), 镉、铅、镍的稳定态含量分别下降 7.28%、2.57%、6.08%, 可交换态、碳酸盐结

合态含量上升。5~10次循环土体不断调整适应了温度变化, 整个粒度成分向均一性发展^[25], 浸出毒性也趋于稳定。温度的改变会引起较大粒级颗粒团聚体间的分裂, 进而破坏 CSH-重金属结构体系稳定性, 导致可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的含量增多, 浸出毒性增强, 这一结论与文献[8]一致。温度是水泥固化土二次应用必须考虑的因素。

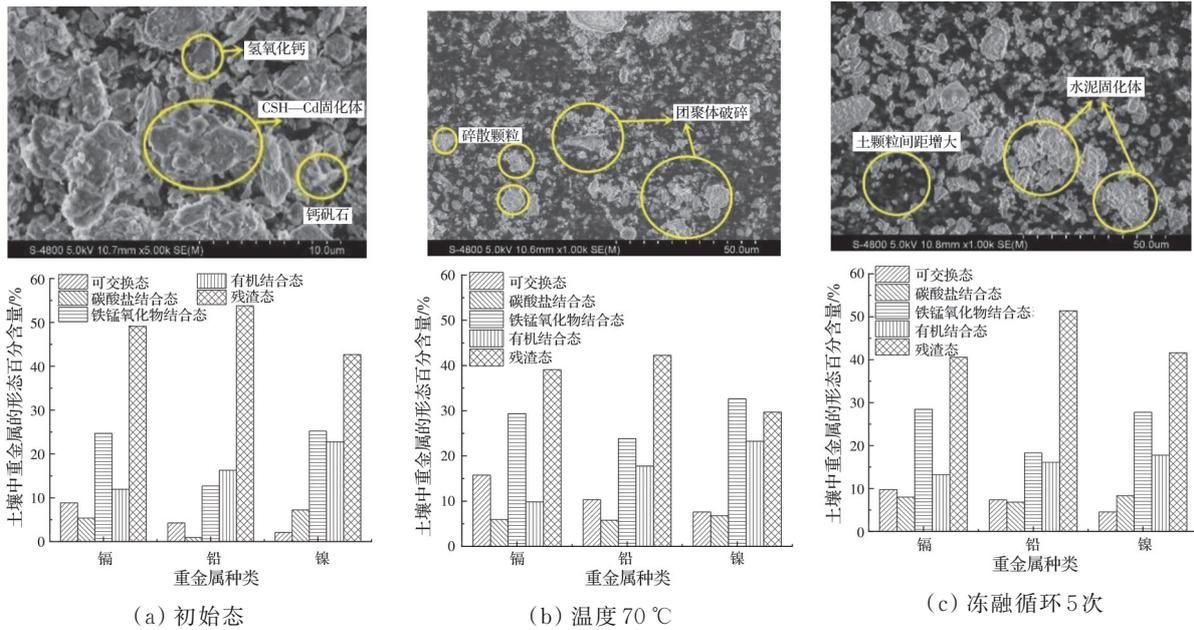


图 6 水泥固化土在温度环境作用下的微观形态及形态分布

Fig. 6 Microscopic morphology and morphological distribution of cement solidified soil under environment temperature

2.2.2 水泥粉煤灰固化镉铅镍污染土的环境效应

水泥粉煤灰固化污染土环境效应的变化规律与水泥固化时大致相同(图 7), 水环境条件下浸出毒性均远小于限值。原因是在水泥水化的碱性环境中, 适量的粉煤灰与硅相反应的生成物 Ca(OH)₂ 反应, 生成吸附、包裹重金属的 C-S-H, 加快水化速度, 但反应生成的 C-S-H 覆盖在粉煤灰颗粒表面,

阻碍了剩余粉煤灰的活化(图 8(a)); 且粉煤灰进行反应消耗了一部分后续铝相水化所需的 OH⁻, 减缓了水化进程, 而最佳的粉煤灰掺量对水泥水化起促进作用, 经 3 次干湿循环, 镉、铅、镍的浸出毒性分别下降 0.04、0.598、0.618 mg/L。干湿循环 5 次、浸水 7 d 浸出毒性的稳定值均低于水泥单独固化。

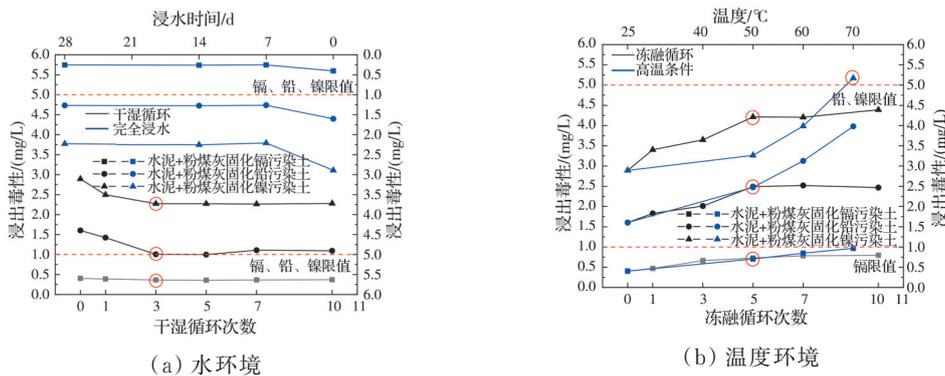


图 7 水泥粉煤灰固化镉铅镍污染土的环境效应

Fig. 7 Environmental effects of cement and fly ash solidified cadmium, lead and nickel contaminated soil

同样地,温度变化会破坏水泥粉煤灰水化产物和重金属固化体系的结构,土颗粒间距增大。冻融循环 5 次,镉、铅、镍的稳定态含量分别下降

10.26%、6.6%、8.78%,非稳定态含量上升。70 °C 下大的团聚体几乎分解为游离的小颗粒(图 8(b)),镉、铅、镍的稳定态减少 13.05%、10.84%、6.3%。

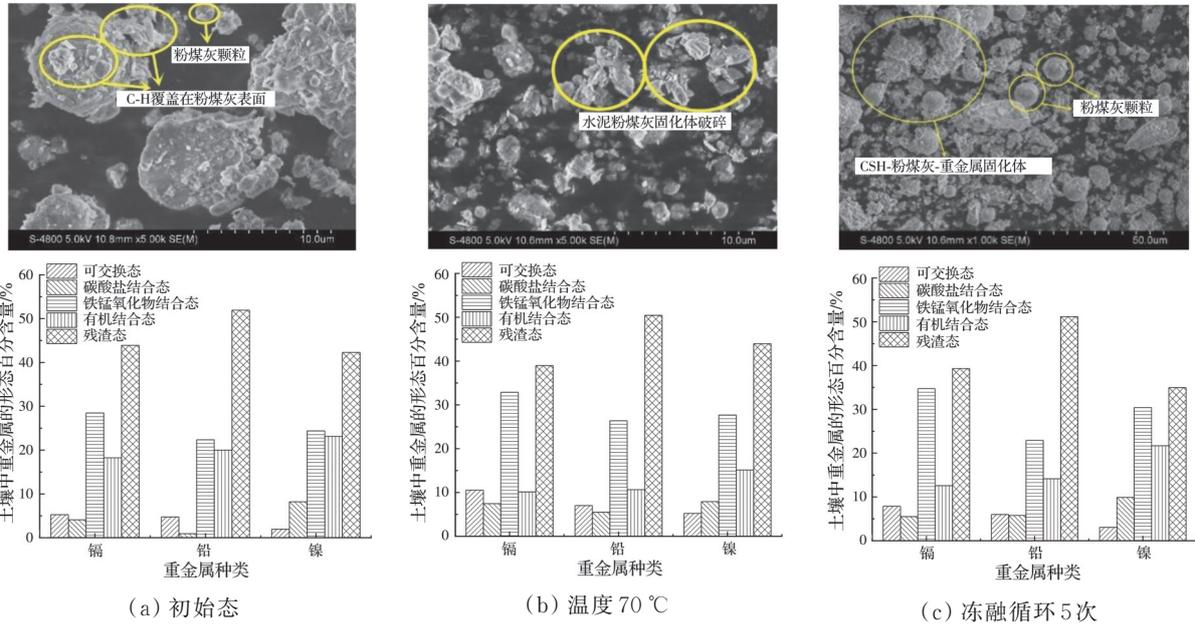


图 8 水泥+粉煤灰固化土在温度环境作用下的微观形态及形态分布

Fig. 8 Microscopic morphology and morphological distribution of cement and fly ash solidified soil under environment temperature

2.2.3 石灰固化镉铅镍污染土的环境效应

由图 9 可见,干湿循环和长期浸水条件下石灰固化污染土的浸出毒性趋于稳定,3 种重金属浸出毒性维持在 0.452~0.482、3.174~3.325、2.318~

2.402 mg/L 范围内。沉淀物作为固化产物具有水稳定性,溶解度不受浸水与否的影响,不会产生环境效应,重金属的浸出毒性几乎不变。冻融循环作用下镉、铅、镍的浸出毒性略有上升。

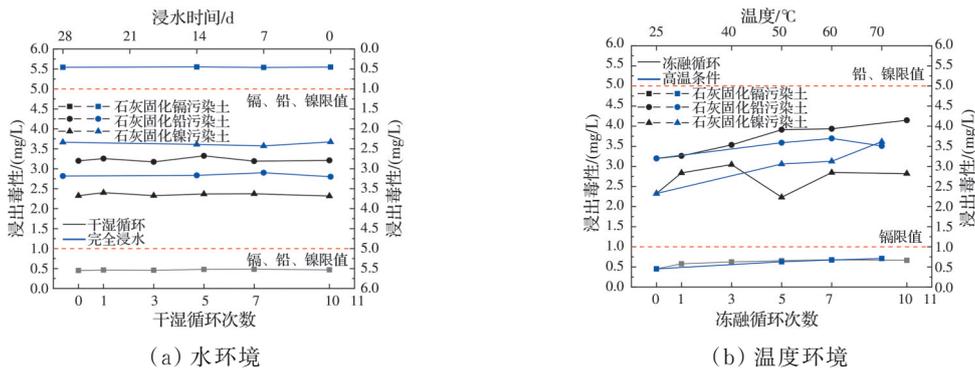


图 9 石灰固化镉铅镍污染土的环境效应

Fig. 9 Environmental effects of lime solidified cadmium, lead and nickel contaminated soil

与水泥固化土不同的是,高温条件下浸出毒性上升但幅度不大,原因在于石灰带来的强碱性环境直接将重金属转化成稳定的氢氧化物、碳酸盐沉淀,重金属的形态直接转化为稳定态(图 10),沉淀并不会随温度升高而分解,浸出毒性小幅上升主要是温度对重金属浸出的促进作用。

石灰固化污染土的浸出毒性受环境变化影响较小,在水环境和温度环境中均具有较好的稳定性。

3 讨论

温度会对固化污染土产生明显影响,所有固化体的浸出毒性均升高。固化污染土的实际应用过程中,夏季持续高温暴晒使地表温度容易达到 70 °C 以上,固化土的高温环境效应予以重视。研究发现,水泥、水泥粉煤灰固化污染土浸出毒性在 5 次冻融循环时逼近限值。在大面积土壤应用中,固化剂

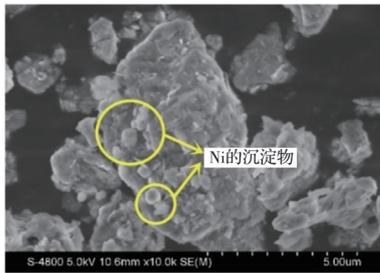


图 10 石灰固化镍污染土的 SEM 图像

Fig. 10 SEM image of lime solidified nickel contaminated soil

和土壤混合程度及冻融温度条件处于非理想状态, Tao 等^[26]、罗仁杰等^[27]、Meeravali 等^[28]的研究中, 试样尺寸、冻融温度、时间、循环次数指标的选取都不尽相同, 虽然均得出浸出毒性随冻融次数的增加先增大后稳定的统一规律, 但不同试验条件获得的重金属浸出极值有差距, 因此, 在大面积推广前, 还应研究室内模拟试验和现场原位修复的差别。

采用降低试样高度的方法以保证水分迁移过程中重金属分布的均匀性, 若后续涉及力学性质如抗压、抗剪强度的测定, 试样高度需满足一定要求以便于观察分析试样的破坏形态, 则可以参考冯亚松^[29]用乳胶膜、PVC 护筒包裹土样, 并用尼龙绳扎紧的方法使重金属在土中分布更均质。因此, 试样制备前应充分考虑试样高度有无特殊要求, 进而采取针对性措施以达到重金属均匀分布的目的。

研究发现水环境(干湿、浸水)条件下无机材料固化重金属污染土均不存在环境风险, 其浸出毒性均低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中的限值。而查甫生等^[30]、张雪芹^[31]研究表明, 水泥固化污染土的浸出毒性随干湿循环次数先减小后增大, 原因是他们的研究中重金属离子浓度为 5 000 mg/kg 的高浓度, 高于笔者研究的浓度。故高浓度污染土的固化处置需进行特殊考虑, 稀释降低其浓度水平是提升固化效果的有效措施。

石灰固化铅试样在浸水 21 d 左右发生了破碎(见图 11), 这是由于石灰含量仅为 2%, 不能为土



图 11 石灰固化铅试样浸水 21 d 后土样破碎

Fig. 11 Lime solidified lead contaminated sample crushing after 21 days immersion

体提供强度支撑, 土体颗粒间孔隙较大, 浸水后水填充进入土体内部空隙导致破坏, 但增加石灰掺量会显著降低铅的固化率。

污染土的二次应用需要统筹考虑固化率、环境效应和土体结构稳定性等因素, 按本试验中的适宜配比, 8% 的粉煤灰代替水泥可以降低修复成本, 每立方米污染土修复约节省 40.96 元。

4 结论

1) 综合考虑固化率、成本等因素, 镉、铅、镍污染土适宜选用的固化材料及配比分别为石灰(8%)、水泥+粉煤灰(32%+8%)、水泥+粉煤灰(32%+8%), 其中水泥+粉煤灰(32%+8%)的通用性较好。

2) 水环境(干湿、浸水)下所有固化体均不存在环境风险, 浸出毒性均低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中的限值。干湿循环及长期浸水条件下, 水泥、水泥粉煤灰固化污染土的浸出毒性呈下降趋势, 水环境能进一步促进水泥水化, 增加重金属固化体的含量; 石灰固化污染土的浸出毒性保持稳定。

3) 固化污染土对温度变化敏感。随温度的升高, 水泥、水泥粉煤灰固化污染土的浸出毒性持续增大, 70 °C 下水泥固化镉污染土、镍污染土的浸出毒性超出标准限值, 分别达 1.204、5.316 mg/L; 水泥粉煤灰固化镍污染土的浸出毒性超标。冻融循环作用下, 水泥、水泥粉煤灰固化土的浸出毒性在 5~7 次循环时也接近限值。相比, 石灰固化污染土抗温敏性强于水泥及水泥粉煤灰固化土, 虽然浸出毒性未超出标准限值, 但也存在缓慢增大现象。高温会促使重金属赋存形态从稳定态向非稳定态转化, 冻融循环会破坏重金属-固化产物体系的结构。无机材料固化重金属污染土的应用需重点考虑环境温度的影响。

参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2020 中国生态环境状况公报[EB/OL]. (2021-05-26)[2021-12-06] <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/202105/P020210526572756184785.pdf>. Ministry of Ecology and Environment of People's Republic of China. Bulletin of china's ecological environment 2020 [EB/OL]. (2021-05-26) [2021-12-06] <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/202105/P020210526572756184785.pdf>. (in Chinese)
- [2] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 145-152.

- LUO Y M, TENG Y. Regional difference in soil pollution and strategy of soil zonal governance and remediation in China [J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 33(2): 145-152. (in Chinese)
- [3] MALONE P G, JONES L W, LARSON R J. Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified waste (SW-872) [R]. Washington DC: Office of Water and Waste Management, 1980.
- [4] MOUEDHEN I, COUDERT L, BLAIS J F, et al. Study of factors involved in the gravimetric separation process to treat soil contaminated by municipal solid waste [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 209: 23-36.
- [5] SARWAR N, IMRAN M, SHAHEEN M R, et al. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives [J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 710-721.
- [6] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review [J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215-225.
- [7] 曹智国, 章定文, 刘松玉. 固化铅污染土的干湿循环耐久性试验研究[J]. *岩土力学*, 2013, 34(12): 3485-3490.
CAO Z G, ZHANG D W, LIU S Y. Experimental research on durability of solidified lead-contaminated soils under wetting-drying cycles [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2013, 34(12): 3485-3490. (in Chinese)
- [8] 杨洁, 钱赵秋, 王旌. 反复冻融与高温老化对砷污染土壤固化稳定化效果的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(11): 4844-4849.
YANG J, QIAN Z Q, WANG J. Effects of repeated freezing and thawing and high temperature aging on the solidification and stabilization of arsenic contaminated soil [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(11): 4844-4849. (in Chinese)
- [9] LIU C, LV Y R, YU X J, et al. Effects of freeze-thaw cycles on the unconfined compressive strength of straw fiber-reinforced soil [J]. *Geotextiles and Geomembranes*, 2020, 48(4): 581-590.
- [10] 侯世伟, 张皓, 杨镇吉, 等. 磷酸镁水泥固化铜污染土的冻融稳定性研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2020, 39 (Sup1): 3123-3129.
HOU S W, ZHANG H, YANG Z J, et al. Study on freeze-thaw stability of Cu-contaminated soil solidified by magnesium phosphate cement [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2020, 39(Sup1): 3123-3129. (in Chinese)
- [11] 周俊杰, 陈蕾, 唐强, 等. 冻融对固化重金属污染土强度特性的影响[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(3): 81-87.
ZHOU J J, CHEN L, TANG Q, et al. Stress-strain properties of heavy metal contaminated soils stabilized/solidified by cement under cyclic freezing-thawing [J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition)*, 2018, 40(3): 81-87. (in Chinese)
- [12] 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试件): GB 36600—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
Soil environmental quality-Risk control standard for soil contamination of development land: GB 36600—2018 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018. (in Chinese)
- [13] 公路土工试验规程: JTG 3430—2020 [S]. 北京: 人民交通出版社股份有限公司, 2020.
Test methods of soils for highway engineering: JTG 3430—2020 [S]. Beijing: China Communications Press Co., Ltd., 2020. (in Chinese)
- [14] MAAITAH O N. Soil stabilization by chemical agent [J]. *Geotechnical and Geological Engineering*, 2012, 30 (6): 1345-1356.
- [15] EL-AZEEM S A MABD, AHMAD M, USMAN A R A, et al. Changes of biochemical properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70 (7): 3411-3420.
- [16] 陈灿, 谢伟强, 李小明, 等. 水泥、粉煤灰及生石灰固化/稳定处理铅锌废渣[J]. *环境化学*, 2015, 34(8): 1553-1560.
CHEN C, XIE W Q, LI X M, et al. Solidification/stabilization treatment of Pb and Zn in tailing waste using cement, fly ash and quick lime [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(8): 1553-1560. (in Chinese)
- [17] Standard test method for wetting and drying test of solid wastes: ASTM D4843-88 [S]. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2009.
- [18] ANTEMIR A, HILLS C D, CAREY P J, et al. Long-term performance of aged waste forms treated by stabilization/solidification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/2/3): 65-73.
- [19] 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.
- [20] GLASSER F P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, 52(2/3): 151-170.
- [21] 国家环境保护总局. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB 5085.3—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. Identification standards for hazardous wastes-Identification for extraction toxicity:

- GB 5085.3—2007[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007. (in Chinese)
- [22] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 274-281.
KONG X M, LU Z C, ZHANG C Y. Recent development on understanding cement hydration mechanism and effects of chemical admixtures on cement hydration [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(2): 274-281. (in Chinese)
- [23] 章定文, 项莲, 曹智国. CaO对钙矾石固化/稳定化重金属铅污染土的影响[J]. 岩土力学, 2018, 39(1): 29-35.
ZHANG D W, XIANG L, CAO Z G. Effect of CaO on ettringite stabilization/solidification of lead-contaminated soil [J]. Rock and Soil Mechanics, 2018, 39(1): 29-35. (in Chinese)
- [24] HALIM C E, AMAL R, BEYDOUN D, et al. Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(7): 1093-1102.
- [25] BABA A, GURDAL G, SENGUNALP F, et al. Effects of leachant temperature and pH on leachability of metals from fly ash. A case study: Can thermal power plant, Province of Canakkale, Turkey [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 139 (1/2/3): 287-298.
- [26] TAO Z F, ZHANG Y, CHEN X R, et al. Effects of freeze-thaw cycles on the mechanical properties of cement-fiber composite treated silty clay [J]. Construction and Building Materials, 2022, 316: 125867.
- [27] 罗仁杰, 李发永. 冻融作用对土壤重金属迁移转化及修复调控的研究进展[J]. 环境生态学, 2021, 3(2): 62-68.
LUO R J, LI F Y. Effects of freezing-thawing on the migration, transformation and remediation of heavy metals in soil [J]. Environmental Ecology, 2021, 3(2): 62-68. (in Chinese)
- [28] MEERAVALI K, ALLA S, SYED H, et al. An analysis of freeze-thaw cycles on geotechnical properties of soft-soil [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 27: 1304-1309.
- [29] 冯亚松. 镍锌复合重金属污染黏土固化稳定化研究——可持续固化剂研发与性能测评[D]. 南京: 东南大学, 2021.
FENG Y S. Solidification/stabilization of clay soil contaminated by nickel and zinc: Sustainable binder development and performance evaluation [D]. Nanjing: Southeast University, 2021. (in Chinese)
- [30] 查甫生, 刘晶晶, 许龙, 等. 水泥固化重金属污染土干湿循环特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(7): 1246-1252.
ZHA F S, LIU J J, XU L, et al. Cyclic wetting and drying tests on heavy metal contaminated soils solidified/stabilized by cement [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(7): 1246-1252. (in Chinese)
- [31] 张雪芹. 干湿循环作用下碱渣固化重金属污染土的稳定性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
ZHANG X Q. Research on stability of soda residue solidified/stabilized heavy metal contaminated soils under wetting-drying cycles [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)