

铅污染黏土微观结构与变形强度特性

陆海军¹, 廖朱玮¹, 汪琪¹, 赵颖², 陈威¹

(1. 武汉轻工大学 多孔介质力学研究所, 湖北 武汉 430023; 2. 中国科学院 武汉岩土力学研究所, 湖北 武汉 430071)

摘要: 为研究铅污染物对黏土微观结构演化和变形特性规律的影响, 通过 SEM 表面微观形貌试验、低温氮吸附试验, 研究铅污染黏土的表面微观形貌与孔隙结构特征, 微观结构试验结果表明: 未受铅污染的原状土颗粒孔隙较少, 颗粒以叠片状排列为主; 铅污染黏土孔隙发育明显, 主要以 10 nm 左右的中孔为主; 随污染物浓度增大, 污染黏土的孔径增大, 二次孔增多, 土颗粒以点-点排列为主; 通过开展无侧限抗压强度试验、直剪试验和固结试验, 观察铅污染黏土的强度与变形特性, 铅污染物对黏土无侧限抗压强度影响显著, 随铅污染物浓度的增大, 铅污染黏土无侧限抗压强度明显减小。随铅污染物浓度增大, 污染黏土抗剪强度减弱, 黏聚力 c 和内摩擦角 φ 减小。在铅污染物化学溶液的腐蚀作用下, 黏土孔隙比 e 变大, 随铅污染物浓度增大, 压缩系数 α 和压缩指数 C_c 增大, 压缩模量 E_s 减小。

关键词: 土力学; 污染黏土; 微观结构; 抗压强度; 压缩模量

中图分类号: TU 44

文献标识码: A

文章编号: 1000-6915(2014)增 2-4252-06

MICROSTRUCTURE AND DEFORMATION PROPERTIES OF POLLUTED CLAY BY Pb^{2+} CHEMICAL SOLUTION

LU Haijun¹, LIAO Zhuwei¹, WANG Qi¹, ZHAO Ying², CHEN Wei¹

(1. Institute of Porous Mechanics, Wuhan Polytechnic University, Wuhan, Hubei 430023, China; 2. Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China)

Abstract: The microstructure and deformation properties of clay was affected by the migration of Pb^{2+} chemical solution. In order to investigate surface morphology and pore structure of polluted clay by Pb^{2+} pollutant, the scanning electron microscope(SEM) test and low-temperature N_2 adsorption test were carried out. The results of microstructure tests show that pore of undisturbed clay is small. The soil particles are mainly lamination arrangement. Pore size of polluted clay is mainly near 10 nm, and secondary pore increases. The arrangement of soil particles transformed lamination to point-point under chemical solution. A series of tests are conducted, unconfined compressive strength test, direct shear test and consolidation test, to research deformation properties of polluted clay. The unconfined compressive strength, shear strength and consolidation properties of undisturbed clay were affected obviously by Pb^{2+} chemical solution. The unconfined compressive strength of polluted clay decreased with increasing of Pb^{2+} pollutant concentration. The shear strength index(c, φ) of polluted clay decreased with an increase of Pb^{2+} pollutant concentration. As Pb^{2+} pollutant concentration increased, void ratio(e)

收稿日期: 2013-05-02; **修回日期:** 2013-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11002102); 武汉市青年科技晨光计划项目(201271031419)

作者简介: 陆海军(1979-), 男, 博士, 2003年毕业于黑龙江科技大学采矿工程专业, 现任副教授, 主要从事环境岩土工程等方面的教学与研究。E-mail: luhaijun111@163.com

DOI: 10.13722/j.cnki.jrme.2014.s2.107

of polluted clay increased, compressibility coefficient(α) and compression index(C_c) increased, but compression modulus(E_s) decreased.

Key words : soil mechanics ; polluted clay ; microstructure ; compressive strength ; compression modulus

1 引 言

铅污染黏土带来的各类环境危害成为众多环境岩土学者近期重点关心的课题。铅污染来源广泛,如矿物开采、工业生产、汽车尾气以及农业化肥等等^[1]。铅污染物在黏土中运移,引起黏土材料微观孔隙结构发生改变,进而影响其变形特性。

近些年,国内外众多学者对重金属污染黏土开展了大量的研究,并取得了一定的研究成果。S. Serranti 和 G. Bonifazi^[2]观察了在重金属污染物的作用下,土壤表面化学性质的变化与土体的微观结构和渗透性之间的关系。N. Tennakoon 等^[3]通过大型圆柱三轴仪进行固结排水试验,建立了 VCI 和黏土变形特性之间的关系。S. Nayak 等^[4]采用室内试验研究铅污染黏土干密度与渗透系数变化。N. O. Abdulhadi 等^[5]通过固结不排水三轴压缩试验,研究 RBBC 在固结应力水平上的压缩和剪切变形特性。闫鹏峰等^[6]研究了铬污染黏土中的阳离子与渗滤液中的阳离子发生离子交换的条件、机制、过程及其对黏土防渗能力的影响。T. S. Anirudhan 等^[7]观察了黏土从水溶液中吸附 Pb, Hg 和 Cu 的动态过程,并反复探求其吸附与解吸机制。查甫生等^[8]通过试验研究了水泥固化稳定重金属污染土工程特性。P. Andrása 等^[9]研究了重金属离子对黏土的生物化学危害。T. Katsumi 等^[10]通过长期试验观察改良黏土排斥重金属离子的性能,以及其化学兼容性。魏明俐等^[11]对水泥固化锌污染土进行固结试验,分析水泥掺量与锌污染物浓度对其影响。但众多成果中关于重金属污染黏土的微观结构与变形特性关系的研究并不多见。

为了探求铅污染黏土的微观结构变化规律与变形特性,在不同铅离子浓度条件下,开展污染黏土扫描电子显微和低温氮吸附试验,研究铅污染黏土

孔隙结构特征;开展污染黏土无侧限抗压强度、直剪、固结试验,研究铅污染黏土的变形特性。基于试验结果,从铅污染黏土微观结构演化的角度分析其变形特性。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

研究中所采用的黏土均取自于湖北省武汉市东西湖区,埋深为 5~7 m,未受铅污染。黏土中 SiO₂ 占 60.69%, Al₂O₃ 占 23.8%, Fe₂O₃ 占 0.30%, CaO 占 0.23%, MgO 占 0.08%, K₂O 占 4.03%, Na₂O 占 2.03%, TiO₂ 占 0.05%。黏土物理性质指标见表 1。试验中所用的 Pb²⁺溶液是由 1 g 金属 Pb,经由稀盐酸溶解,通过蒸馏水标定成 1 L 溶液,稀释而成的 100, 200, 300, 400, 500 mg·L⁻¹ 的 Pb²⁺溶液。

2.2 试验方法

如图 1 所示,将上述黏性土分层压实装入高 130 cm、直径 30 cm 的有机玻璃柱,土柱高为 30 cm,待黏土装入后,向柱体上部中加入浓度分别为 100, 200, 300, 400, 500 mg·L⁻¹ 的 Pb²⁺溶液,溶液注入高度均为 100 cm,直接与土柱上表面接触,为防止 Pb²⁺溶液沿着土柱内壁发生渗漏,在土柱内壁套入一层橡胶模,将有机玻璃柱密封,接口采用法兰连接。试验时间为 6 个月。

完成上述过程后,将土柱上层中心处取出,采用日立 S-3400N 扫描电子显微镜和 JW-BK 静态氮吸附仪检测不同浓度铅污染黏土的表面微观形貌及孔隙结构特性;在土柱上表面靠近中心处取样,根据土工试验规程 SL237-020-199, SL237-021-1999, SL237-015-1999,对铅污染黏土进行无侧限抗压强度试验、直剪试验及固结试验,以检测铅污染黏土的强度与变形特性。

表 1 黏土的基本物理性质指标

Table 1 Basic physical property indices of clay

$\rho_{dmax}/(g \cdot cm^{-3})$	W_{opt}	$W_L/\%$	$W_p/\%$	I_p	$K/(cm \cdot s^{-1})$	颗粒组成/%			
						> 0.05 mm	0.05 ~ 0.005 mm	0.005 ~ 0.002 mm	< 0.002 mm
1.65	0.19	48.5	26.2	22.3	4.5×10^{-8}	12	32	45	11

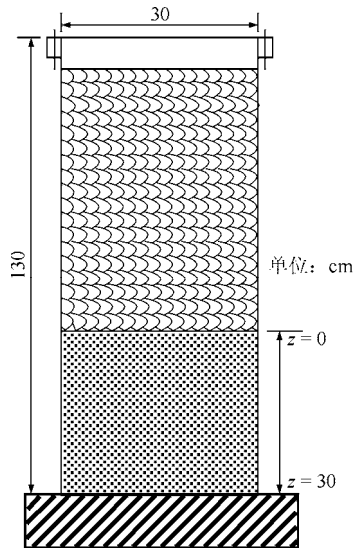


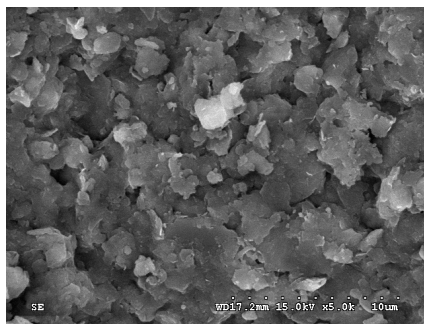
图1 土柱容器模型

Fig.1 Soil column container model

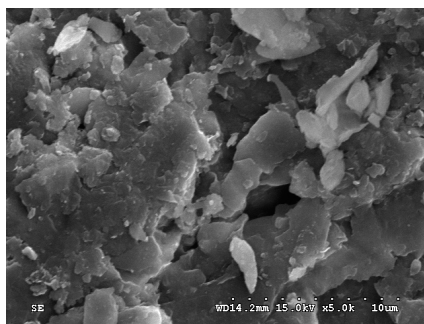
3 结果与讨论

3.1 铅污染黏土的微观结构

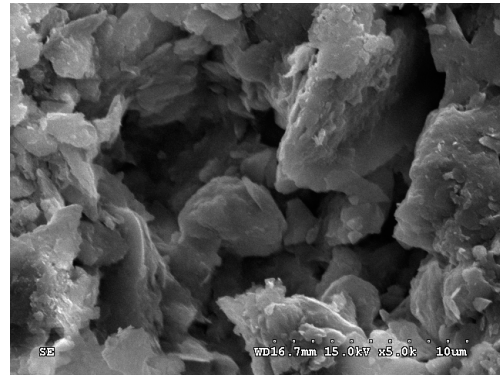
原状黏土与铅污染黏土的表面微观形貌如图 2 所示。本研究是在获取大量扫描图片的基础上，对每个样本选取最具代表性的一幅，放大倍数为 5 000 倍。由图 2(a)可知，未受铅污染的原状土表面的孔隙较少，且呈叠片状排列。由图 2(b), (c)可知，随着铅污染物浓度的增大，黏土表面孔隙发育逐渐明显，且呈点-点方式排列，土颗粒排列松散。



(a) 加入 0 mg · L⁻¹ 的 Pb²⁺ 溶液



(b) 加入 100 mg · L⁻¹ 的 Pb²⁺ 溶液



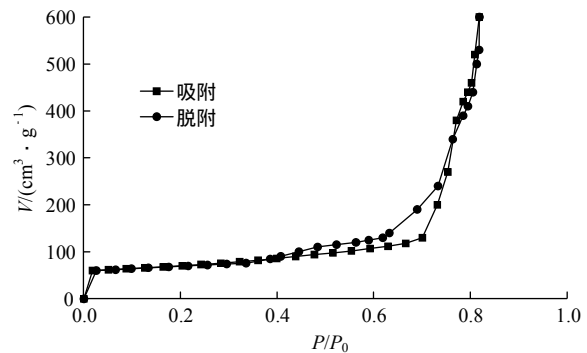
(c) 加入 500 mg · L⁻¹ 的 Pb²⁺ 溶液

图 2 铅污染黏土的表面微观形貌

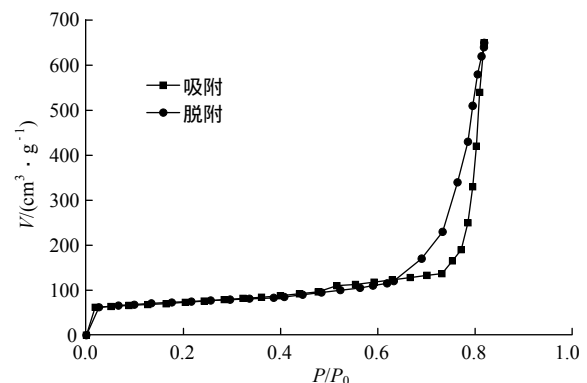
Fig.2 Surface morphologies of polluted clay by Pb²⁺ chemical solution

原状黏土与铅污染黏土的吸附脱附曲线如图 3 所示，其中， V 为液氮的吸附容积， P 和 P_0 分别为测试压力和氮气的饱和压力。由 BET 分类法，3 个试样属于第 IV 类吸附等温线，在相对压力较低时曲线上升缓慢，在相对压力较高时曲线上升加快，说明在低相对压力时，氮气吸附主要发生在微孔中，而在高相对压力时，氮气吸附发生在微孔的同时，也发生在中孔和大孔中^[12]。

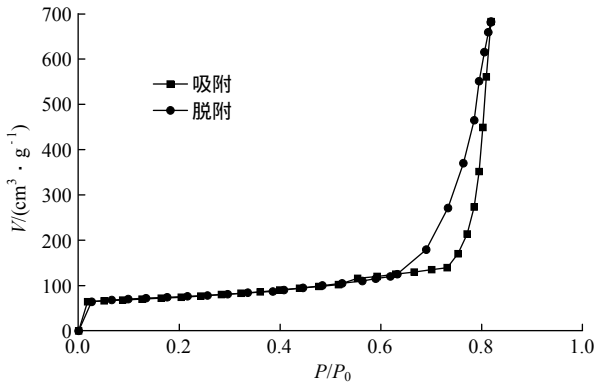
3 个试样的最大吸附量分别为 591.3, 649.2, 687.5 cm³ · g⁻¹，说明 Pb²⁺ 溶液对黏土微观结构影响明显，Pb²⁺ 污染物浓度越高，对黏土微观结构影响



(a) 加入 0 mg · L⁻¹ 的 Pb²⁺ 溶液



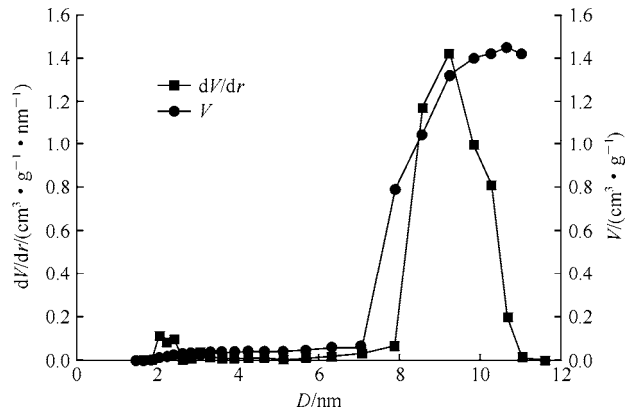
(b) 加入 100 mg · L⁻¹ 的 Pb²⁺ 溶液



(c) 加入 500 mg · L⁻¹ 的 Pb²⁺ 溶液

图 3 铅污染土氮吸附与脱附曲线

Fig.3 Adsorption and desorption curves of polluted clay by Pb²⁺ chemical solution

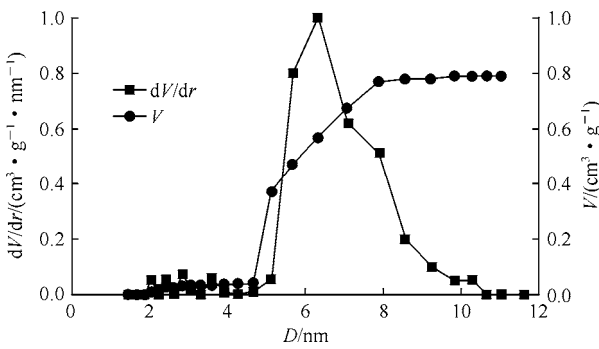


(c) 加入 500 mg · L⁻¹ 的 Pb²⁺ 溶液

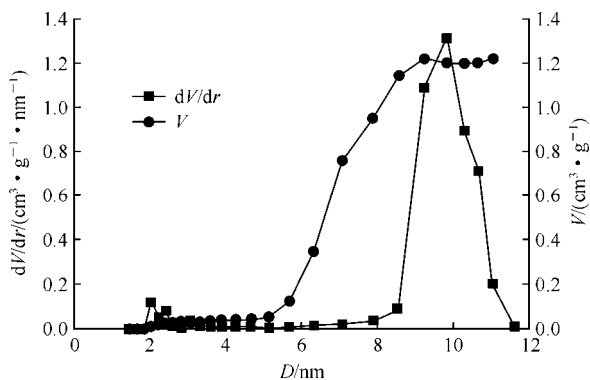
图 4 铅污染黏土的孔容与孔径曲线

Fig.4 Pore volume and pore size curves of polluted clay by Pb²⁺ chemical solution

程度越大。滞回环是第 IV 型等温线的显著特征。相同 P/P_0 时吸附曲线和脱附曲线的分离程度大代表土样孔隙数量多^[13]，由图 3 可知，随 Pb²⁺ 污染物浓度增多，滞回环分离程度大，说明黏土孔径增多，二次孔增多。原状黏土与铅污染黏土的孔容与孔径曲线如图 4 所示。由 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)命名法可知，孔隙直径小于 2 nm 属于微孔、介于 2 nm 到 50 nm 属于中孔、50 nm 以上属于大孔。由图 4 可知，未受铅污染的原状土增量孔容分布的峰值为 6.64 nm，而铅污染黏土的峰值主要集中在 10 nm 附近，说明在 Pb²⁺ 溶液的腐蚀作用下黏土中的孔隙发育明显，孔径变大。



(a) 加入 0 mg · L⁻¹ 的 Pb²⁺ 溶液



(b) 加入 100 mg · L⁻¹ 的 Pb²⁺ 溶液

3.2 铅污染黏土的无侧限抗压强度

原状黏土与铅污染黏土的无侧限抗压强度如图 5 所示。由图 5 可知，各试样的抗压强度均随应变的增大呈先增大后减小的规律。原状黏土的最大抗压强度为 240.56 kPa，浓度为 100，200，300，400，500 mg · L⁻¹ 的 Pb²⁺ 化学溶液污染黏土的最大抗压强度分别为 151.39，116.11，114.45，92.36，76.66 kPa，说明 Pb²⁺ 溶液对黏土的抗压强度有显著影响，当受到 Pb²⁺ 污染物化学溶液腐蚀后，其抗压强度明显减小，且随着 Pb²⁺ 污染物浓度的增加，抗压强度衰减越发明显。矿物质成分、粒间胶结力与孔隙结构影响着土样无侧限抗压强度。土颗粒与 Pb²⁺ 污染物化学溶液间发生物理化学反应，导致土料的矿物组成、胶结特性与颗粒排列组合形式发生改变，导致黏土微观孔隙结构变化，孔隙尺寸增大、孔隙增多，黏土颗粒之间的联结特征减弱，土颗粒

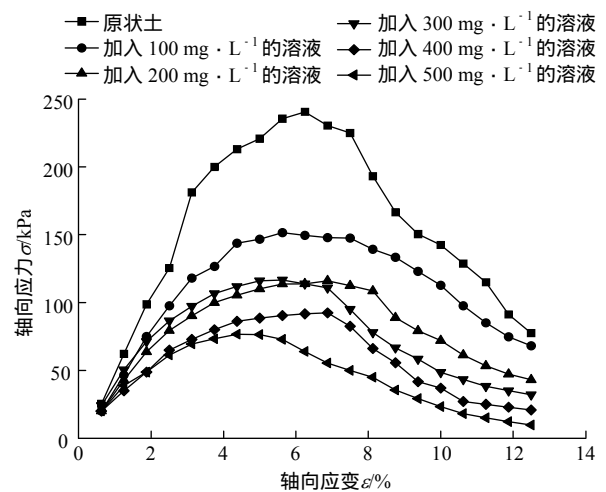


图 5 铅污染黏土的无侧限抗压强度

Fig.5 Unconfined compressive strengthes of polluted clay by Pb²⁺ chemical solution

之间的摩擦力减小，引起黏土强度衰减^[14]。

3.3 铅污染黏土的抗剪强度

原状黏土与铅污染黏土的抗剪强度如图 6 所示，抗剪强度指标如表 2 所示。试验数据由直剪试验获得。由图 6 可知，未受铅污染的原状土抗剪强度较大，经过 Pb²⁺污染物化学溶液腐蚀后，污染黏土的抗剪强度明显减小，且随着 Pb²⁺污染物化学溶液浓度的增加，抗剪强度衰减越显著。由表 2 可知，黏聚力 *c*、内摩擦角 φ 均随 Pb²⁺污染物浓度的增大而减小；当 Pb²⁺浓度由 0 mg · L⁻¹ 增大至 500 mg · L⁻¹，黏聚力 *c* 由 301 kPa 减小至 253 kPa，内摩擦角 φ 则由 21.80° 减小至 18.29°。以上数据说明 Pb²⁺溶液对黏土的抗剪强度影响显著，主要原因是由于重金属阳离子的交换作用，造成黏土颗粒间的水平、法向黏聚力相应减弱，内摩擦角减小^[15]。

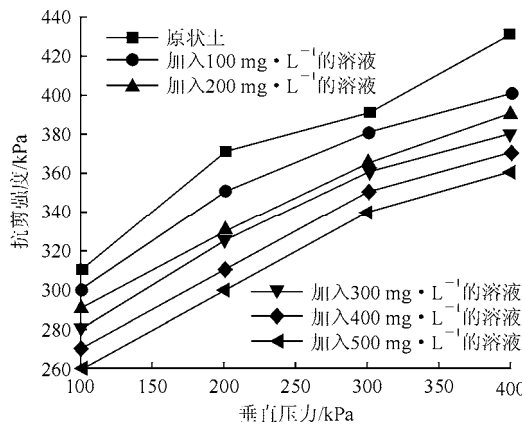


图 6 铅污染黏土的抗剪强度

Fig.6 Shear strengths of polluted clay by Pb²⁺ chemical solution

表 2 铅污染黏土的抗剪强度指标

Table 2 Shear strength indices of polluted clay by Pb²⁺ chemical solution

溶液浓度/(mg · L ⁻¹)	<i>c</i> /kPa	φ /(°)
0	301	21.80
100	293	18.43
200	285	18.37
300	272	18.33
400	261	18.29
500	253	18.29

3.4 铅污染黏土的固结压缩特性

原状黏土与不同浓度 Pb²⁺溶液污染黏土的固结压缩曲线见图 7，压缩系数 α 、压缩模量 *E_s*、压缩指数 *C_c* 如表 3 所示。

由图 7 可知，未受铅污染的原状土孔隙比 *e* 最小，随着 Pb²⁺污染物浓度的增加，污染黏土孔隙比

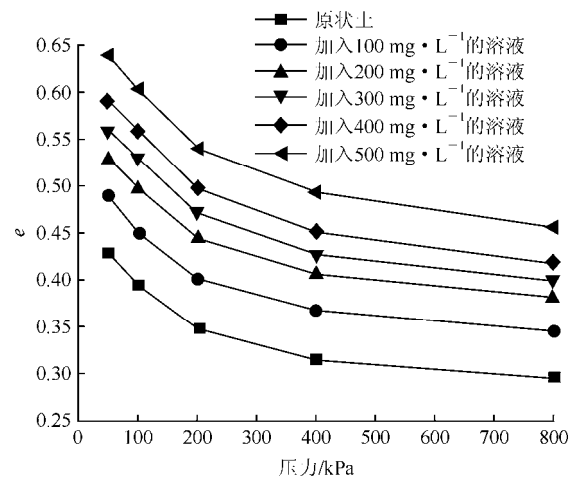


图 7 铅污染黏土的固结压缩曲线

Fig.7 Compression curves of polluted clay by Pb²⁺ chemical solution

表 3 铅污染黏土的 α ，*E_s* 与 *C_c* 值

Table.3 α ，*E_s* and *C_c* values of polluted clay by Pb²⁺ chemical solution

溶液浓度/(mg · L ⁻¹)	α /MPa ⁻¹	<i>E_s</i> /MPa	<i>C_c</i> /MPa ⁻¹
0	0.48	2.98	0.16
100	0.51	2.92	0.17
200	0.54	2.83	0.18
300	0.59	2.64	0.20
400	0.61	2.61	0.20
500	0.63	2.60	0.21

e 逐渐增大。孔隙比反映了材料密实程度，相对未受铅污染土样，污染黏土孔隙比变大，说明黏土颗粒结构变得疏松。由表 3 可知，未受铅污染的原状土，其压缩系数 α 、压缩指数 *C_c* 最小，压缩模量 *E_s* 最大；随着 Pb²⁺污染物浓度增加，铅污染黏土的压缩系数 α 、压缩指数 *C_c* 逐渐增大，压缩模量 *E_s* 表现出与 α ，*C_c* 相反的规律。造成以上现象原因可能是由于重金属离子化学溶液渗入与土颗粒间起胶结作用的物质发生反应，导致土颗粒间的连接强度下降；另一方面也可能是由于土体本身特性，导致加入的重金属和土样内颗粒进行离子交换，改变土体的性质^[14]。

4 结 论

为了研究铅污染黏土微观结构与变形特性，通过 SEM 表面微观结构试验、低温氮吸附试验，研究铅污染黏土的微观形貌与孔隙结构特征；通过基本土工试验，观察了铅污染黏土的强度与变形特性。基于以上分析和讨论，本文研究结论如下：

(1) 原状黏土颗粒之间孔隙较少，以叠片状排列为主；铅污染黏土孔隙发育明显，以 10 nm 左右的中孔为主；随污染强度的增大，土颗粒孔径增大，二次孔增多，且主要以点-点排列为主。

(2) Pb^{2+} 污染物化学溶液对黏土无侧限抗压强度、抗剪强度以及固结压缩特性影响显著。随 Pb^{2+} 污染物浓度的增大，污染黏土无侧限抗压强度、抗剪强度明显减小，孔隙比显著增大。

(3) 随 Pb^{2+} 污染物化学溶液腐蚀强度的增大，铅污染黏土的黏聚力 c 、内摩擦角 φ 、压缩模量 E_s 减小，压缩系数 α 、压缩指数 C_c 增大。

(4) 在 Pb^{2+} 污染物化学溶液的作用下，黏土与化学溶液发生复杂的化学反应，导致黏土孔隙增多、孔隙尺寸变大，土体结构性破坏，造成黏土强度衰减。

参考文献(References)：

- [1] 龙新宪, 杨肖娥, 倪吾钟. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报, 2002, 13(6): 757-762.(LONG Xinxian, YANG Xiaoe, NI Wuzhong. Current situation and prospect on the remediation of soils contaminated by heavy metals[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, 13(6): 757-762.(in Chinese))
- [2] SERRANTI S, BONIFAZI G. Pollution level detection in dump clay liners by hyperspectral imaging[J]. International Journal of Environment and Waste Management, 2012, 10(2/3): 163-176.
- [3] TENNAKOON N, INDRARATNA B, NIMBALKAR S, et al. Deformation and degradation of clay fouled ballast subjected to monotonic loading[C]// Proceedings of the International Conference on Ground Improvement and Ground Control. Singapore: Research Publishing, 2012: 1521-1528.
- [4] NAYAK S, SUNIL B M, SHRIHARI S. Hydraulic and compaction characteristics of leachate-contaminated lateritic soil[J]. Engineering Geology, 2007, 94(3/4): 137-144.
- [5] ABDULHADI N O, GERMAINE J T, WHITTLE A J. Stress-dependent behavior of saturated clay[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2012, 49(8): 907-916.
- [6] 闫鹏峰, 孙英杰, 郭庆园, 等. 电动修复技术处理铬污染黏土试验研究[J]. 青岛理工大学学报, 2012, 33(2): 93-97.(YAN Pengfei, SUN Yingjie, GUO Qingyuan, et al. Study of remediation for chromium-polluted clay with electrokinetics[J]. Journal of Qingdao Technological University, 2012, 33(2): 93-97.(in Chinese))
- [7] ANIRUDHAN T S, JALAJAMONY S, SREEKUMARI S S. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites[J]. Applied Clay Science, 2012, 65/66: 67-71.
- [8] 查甫生, 刘晶晶, 崔可锐, 等. 水泥固化稳定重金属污染土的工程性质试验研究[J]. 工业建筑, 2012, 42(11): 79-82.(ZHA Fusheng, LIU Jingjing, CUI Kerui, et al. Engineering properties of solidified and stabilized heavy metal contaminated soils with cement[J]. Industrial Construction, 2012, 42(11): 79-82.(in Chinese))
- [9] ANDRÁŠA P, TURISOVÁ A I, KRŇÁČ J, et al. Hazards of heavy metal contamination at L'ubietová Cu-deposit[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 14: 3-21.
- [10] KATSUMI T, ISHIMORI H, ONIKATA M, et al. Long-term barrier performance of modified bentonite materials against sodium and calcium permeant solutions[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2008, 26(1): 14-30.
- [11] 魏明俐, 杜延军, 张帆. 水泥固化锌污染黏土的压缩特性试验研究[J]. 土木工程学报, 2011, 44(增): 165-168.(WEI Mingli, DU Yanjun, ZHANG Fan. Compressibility of cement solidified/stabilized zinc contaminated soils[J]. China Civil Engineering Journal, 2011, 44(Supp.): 165-168.(in Chinese))
- [12] 江贻满, 段钰锋, 杨祥花, 等. ESP 飞灰对燃煤锅炉烟气汞的吸附特性[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2007, 37(3): 436-440.(JIANG Yimang, DUAN Yufeng, YANG Xianghua, et al. Adsorption characterization of coal fired flue gas mercury by ESP fly ashes[J]. Journal of Southeast University: Natural Science, 2007, 37(3): 436-440.(in Chinese))
- [13] 范云鸽, 李燕鸿, 马建标. 交联聚苯乙烯型多孔吸附剂的中孔性质研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(8): 1622-1626.(FAN Yunge, LI Yanhong, MA Jianbiao. Mesoporous properties of porous crosslinked polystyrene absorbents[J]. Chemical Research of Chinese Universities, 2002, 23(8): 1622-1626.(in Chinese))
- [14] 查甫生, 许龙, 崔可锐. 水泥固化重金属污染土的强度特性试验研究[J]. 岩土力学, 2012, 33(3): 652-656.(ZHA Fusheng, XU Long, CUI Kerui. Strength characteristics of heavy metal contaminated soils stabilized/solidified by cement[J]. Rock and Soil Mechanics, 2012, 33(3): 652-656.(in Chinese))
- [15] 杜延军, 金飞, 刘松玉, 等. 重金属工业污染场地固化/稳定处理研究进展[J]. 岩土力学, 2011, 32(1): 116-124.(DU Yanjun, JIN Fei, LIU Songyu, et al. Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(1): 116-124.(in Chinese))