

文章编号: 1000 - 7598 (2014) 04 - 1033 - 08

淋洗剂乙二胺四乙酸对重金属污染土工程特性的影响

王 平^{1,2}, 李江山^{1,2}, 薛 强^{1,2}

(1. 中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 武汉 430071;
2. 中国科学院武汉岩土力学研究所 湖北省固体废弃物安全处置与生态高值化利用工程技术研究中心, 武汉 430071)

摘 要: 以重金属铅 (Pb^{2+}) 污染土和淋洗剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 为研究对象, 通过批次试验研究了不同浓度 EDTA 的淋洗对 Pb^{2+} 污染土的渗透特性、持水特性、压缩特性、抗剪强度等工程特性的影响, 为淋洗修复后土壤的二次利用提供参数支持。基于矿物成分、孔隙结构等微观试验, 揭示了土壤工程特性变化的内在机制。研究结果表明, 当淋洗剂 EDTA 浓度从 0 增加到 0.15 mol/L, 经淋洗修复后的污染土壤 pH 值从 7.94 下降到 5.12, 渗透系数降低超过一个数量级, 黏聚力降低 50% 以上, 而内摩擦角增大, 持水性能提高, 孔隙比从 0.81 下降到了 0.76。微观试验的结果表明, 随着淋洗剂浓度的增大, 土壤中的蒙脱石、钠长石和伊利石矿物含量减少, 石英矿物含量增加, 其中蒙脱石含量从 7.87% 下降到了 0.07%, 而石英矿物含量增加了 11.09%; 淋洗后土壤单位质量汞量由 0.22 ml/g 降低到 0.15 ml/g, 土壤总孔隙体积减少。重金属污染土淋洗修复工程在考虑重金属去除率及经济性指标的同时, 还应考虑淋洗剂对土壤工程特性的弱化。

关 键 词: 重金属; 乙二胺四乙酸; 污染土; 工程特性

中图分类号: TU 443

文献标识码: A

Impaction of EDTA on the engineering properties of heavy metal contaminated soil

WANG Ping^{1,2}, LI Jiang-shan^{1,2}, XUE Qiang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 2. Hubei Provincial Engineering Research Center of Safety Treatment and Ecological High-Value of MSW, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: To provide the reference for secondary utilization of the heavy metals contaminated soil washed by EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid), batch tests are conducted to determine the permeability, water holding characteristics, deformation characteristics, and shear strength of lead contaminated soil after washing remediation by EDTA with different concentrations. And X-ray diffraction (XRD) and mercury intrusion porosimetry (MIP) tests are conducted to reveal the mechanism of changes on the engineering characteristics. Results show that pH of the washes soil decreases from 7.94 to 5.12, hydraulic conductivity decreases by more than one order of magnitude, cohesion reduces by more than 50% and void ratio decreases from 0.813 to 0.764 as the concentration of EDTA increased from 0 to 0.15 mol/L, but the internal friction angle and water holding capacity increase. XRD test results show that the mineral content of montmorillonite (from 7.87% to 0.07%), illite, albite decrease and quartz increases by 11.09%. MIP test results show that the total void volume reduces as the concentration increasing, and the amount of intrudes mercury per unit mass decreases from 0.22 ml/g to 0.15 ml/g. Research results indicate that it is imperative not only considering about the removal rate of heavy metals in soil and economic index of the remediation engineering, but also the weaken soil engineering properties brought by the process of washing remediation.

Key words: heavy metal; EDTA; contaminated soil; engineering properties

1 前 言

随着我国国民经济的发展和城市化进程的加

快, 越来越多的土地遭受重金属污染^[1-2], 据统计, 我国受铅、镉、砷、铬等重金属污染的耕地面积近 2 000 万公顷, 全国每年因土壤污染的粮食达 1 200

收稿日期: 2013-08-01

基金项目: 武汉市高新技术成果转化及产业化专项项目(No. 2013060803010403); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No. 2012ZX07104-002)。

第一作者简介: 王平, 男, 1989 年生, 硕士研究生, 主要从事污染土多相体作用效应与修复技术方面的研究工作。E-mail: wp_cersm@163.com

万吨,造成的直接经济损失超过 200 亿元。近年来,随着城市战略布局重新调整,大量的重金属遗留场地急需治理。土壤重金属污染具有长期性、隐匿性、不可逆性以及不能完全被分解或消逝等特点,治理难度大,环境风险突出^[2]。大量的研究表明,土壤中重金属的积累能够对土壤肥力、生态系统和动物、人类的健康带来严重的威胁,重金属污染土的修复已刻不容缓^[3-4]。如何有效降低重金属污染土的环境风险并恢复其使用功能,已成为多年来环境工程所面临的重大挑战和任务。重金属污染土修复方法有原位和异位之分,技术主要有植物修复、微生物修复、化学修复、物理修复和综合修复几大类^[5]。化学淋洗修复可有效去除污染土中的重金属,具有效率高、工艺简单等特点,受到了国内外众多环境工程师及学者的广泛关注^[6-7]。淋洗剂的选择是土壤淋洗修复技术的关键^[8],是决定淋洗修复效果和成本的重要因素。目前,常用的化学淋洗剂有无机酸、有机酸、螯合剂和表面活性剂等^[7,9]。无机酸(如 HCl 等)淋洗可以有效去除污染土壤中的重金属,但是通常要达到一定的浓度才能得到较高的去除效率,然而较高的酸度在淋洗土壤的同时也破坏了土壤的物理、化学以及生物结构,致使大量土壤养分流失^[10]。朱春鹏等^[11]的试验结果表明,随着酸碱浓度的增加,酸碱污染土的压缩系数增大,回弹指数也增大,而前期固结压力是减小的。同时,较高的酸度对土壤和修复设备腐蚀性强,二次污染严重,酸已被认为是一种不良的淋洗剂。乙二胺四乙酸二钠又叫做 EDTA,白色结晶性颗粒和粉末,无臭、无味、易溶于水、微溶于乙醇、不溶于乙醚。50 g/L 的水溶液 pH 值为 4.65,常温下稳定,是化学中一种良好的配合剂,它有 6 个配位原子,能与大多数金属离子形成稳定水溶性化合物,并且 EDTA 与重金属离子形成化合物的结合能力强于重金属和土壤的吸附反应能力,因此,所形成的螯合物能够被水溶液冲洗出土壤颗粒表面^[12]。大量研究表明,EDTA 对土壤中的重金属有很高的去除效率^[13],且性质稳定,对生物的毒性较小,因而成为当前最普遍且研究最为广泛的化学淋洗剂。Robert^[14]的研究发现,EDTA 能够有效除去土壤中铜、铅和

锌等重金属,并且在污染土原位修复工程中有巨大的潜力;陈晓婷等^[15]比较了几种螯合剂对污染土壤的重金属提取效率研究,结果表明:螯合剂对镉(Cd)的提取效率随着各淋洗剂浓度的提高而逐渐提高,相同浓度下各淋洗剂的提取效率大小顺序依次为 EDTA(乙二胺四乙酸)>DTPA(二乙三胺五醋酸)>NTA(次氨基三乙酸)>PA(植酸)>CA(柠檬酸)>CD(β -环糊精)>HCl(盐酸),但几种淋洗剂中只有 EDTA 对 Pb 和 Cd 都能达到理想的淋洗效果。但目前的研究主要都集中在淋洗效果的提高方面^[15-16],很少关注淋洗剂淋洗作用对土壤工程特性的影响。已有研究表明^[17],阴离子表面活性剂对土壤具有弱化作用,可导致黄土黏聚力的下降、压缩性提高、渗透性降低,但可降低黄土的湿陷性。目前,鲜有文献研究 EDTA 淋洗对重金属污染土壤工程性质的影响。土壤工程特性及微观结构特征决定了其使用功能和价值,一种良好的化学淋洗药剂除了能高效去除土壤中的污染物外,还应对土壤及环境的破坏作用小。事实上,作为一个 6 齿配体,EDTA 在强烈络合土壤中的 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价阳离子^[18]时,污染土壤物理、化学性质发生变化,导致土壤微观结构及工程性质改变。

本文以不同浓度的 EDTA 溶液淋洗后的 Pb 污染土为研究对象,通过渗透试验、固结试验以及直剪试验揭示了 Pb 污染土工程性质的变化规律,并通过 XRD 和 MIP 试验,进一步从微观水平上分析淋洗剂 EDTA 对重金属污染土工程特性的影响机制,研究成果可为重金属污染土壤的淋洗修复工程提供理论支持。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 土壤

试验用土壤取自武汉市某地铁开挖处,属于粉质黏土。试验前将土在 105 °C 下烘干 24 h 至恒重,粉碎过 2 mm 筛并取筛下土备用,该土壤主要物理力学性质指标见表 1,土壤物理力学试验方法依据文献^[19],击实试验采用轻型击实法,击实曲线见图 1。

表 1 试验土壤的物理性质指标
Table 1 Physico-mechanical properties of clay

含水率 /%	密度 /(g/cm ³)	土粒相 对密度	孔隙比	液限 /%	塑限 /%	最优含水率 /%	粒径分布/%			最大干密度 /(g/cm ³)
							砂粒	粉粒	黏粒	
20.78	1.89	2.72	0.74	41.6	21.8	19.5	3.45	62.27	34.28	1.72

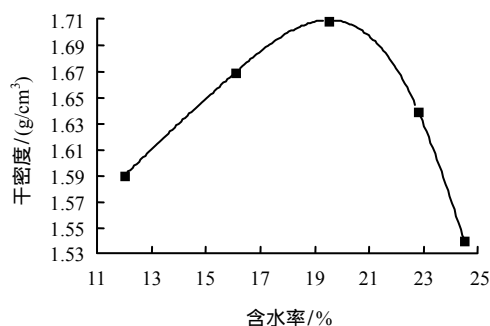


图1 试验土壤的击实曲线

Fig.1 Compaction curve of tested clay

2.1.2 EDTA

为研究不同浓度 EDTA 溶液淋洗对土壤工程特性的影响,分别配制浓度为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.15 mol/L 的 EDTA 溶液,蒸馏水定容,选择上述浓度值是以大量文献及实际修复案例中常用值为依据^[14, 18, 20]。为便于书写,将蒸馏水以及对应各浓度 EDTA 溶液淋洗过后的土壤样分别用 EDTA0.00、EDTA0.01、EDTA0.02、EDTA0.05、EDTA0.10、EDTA0.15 标记。试验所用试剂 EDTA 为分析纯,50 g/L 的水溶液 pH 为 4.65。

2.1.3 Pb 污染土壤配制

向土壤中添加 $Pb(NO_3)_2$ 溶液至土壤中铅的浓度为 1 000 mg/kg (干重比),再向污染土壤中添加蒸馏水使土壤含水率为 19.5%,拌合均匀后于标准养护条件下 (20 ± 2 °C、湿度 95%) 焖土 10 d,使 $Pb(NO_3)_2$ 与土壤反应充分。

2.2 试验方法

2.2.1 淋洗试验

称取 Pb 污染土壤 1 kg,置于一系列 10 L 盆中,分别加入 5 L 不同浓度的 EDTA 溶液,采用蒸馏水淋洗作为对照。将上述混合溶液在 25 °C 条件下置于摇床上进行振荡 24 h,转速控制为 30 r/min,然后将混合液以 5 000 r/min 的速度离心 10 min,收集上清液。将淋洗处理后的污染土烘干,粉碎过 2 mm 筛,配制含水率为 19.5% 的土壤试样^[19]。用 Agilent 公司生产的 7700 ICP-MS 测定上清液中 Pb 离子浓度,并计算去除率。

2.2.2 渗透试验

根据淋洗后土壤最大干密度和最优含水率,计算土壤试样质量,将其分 3 层压实填入 50 mm×100 mm 的模具中。渗透试验方法参照美国试验标准 ASTM D 5084,采用环境土柔性壁渗透仪进行渗透试验。试样围压保持在 100 kPa,使膜紧贴试样,防止溶液侧漏。试样下部渗透压为 80 kPa,上部渗

透压为 0,有效围压为 20 kPa,水力梯度为 160,室温控制在 25 °C。试样首先在真空饱和器中抽真空 30 min,再进水进行 24 h 预饱和,用蒸馏水进行渗透测试。

2.2.3 剪切试验

采用静压法利用环刀 (60.8 mm×20 mm) 制样,方法和 2.2.2 节相同。试验采用固结快剪试验方法,剪切速度为 0.8 mm/min,试验设备为南京土壤仪器公司的四联电动直剪仪。

2.2.4 土壤 pH 测试

依据文献^[19],取过 2 mm 筛的土样 10 g,放入广口瓶中,加蒸馏水 50 mL,振荡 3 min,静置 30 min。于小烧杯中倒入试样悬液,放入磁力搅拌器搅拌 1 min 后,按照 pH 计使用说明测试土壤 pH,精确至 0.01。

2.2.5 固结试验

试样制备方法和 2.2.3 节一样。依据文献^[19],采用快速固结法。在常规压力增量下,用快速固结试验法测得的压缩性指标可以满足一般工程需要。试验设备为南京土壤仪器公司的 GZQ-1 型全自动气压固结仪。

2.2.6 微观试验

取适量烘干土样,研磨并过 200 目筛,将干燥磨细的土壤放入玻片并抹平,通过德国布鲁克公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射 (XRD) 仪获得矿物成分。为探究试验后土样的孔隙结构特性,在渗透试验结束后,将试样小心地掰开,取有新鲜断面的约 1 cm³ 的小试块,采用真空冷冻干燥技术对试样进行处理,采用美国康塔公司 PoreMaster-33 型全自动压汞仪进行压汞 (MIP) 试验。

3 结果与分析

3.1 土壤含水率、pH 值及 Pb 去除率

采用烘干法测定离心后污染土壤中的含水率,不同浓度 EDTA 淋洗后 Pb 污染土含水率及 pH 测试结果如图 2 所示。从图中可以得出,随着 EDTA 浓度增大,淋洗后的 Pb 污染土的离心含水率有明显上升的趋势。这是由于土壤中大量的 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子的吸附位点被 EDTA 中的 Na^+ 离子所占据^[21],致使土壤颗粒扩散,双电层变厚,土壤结合水的能力变强,土壤持水能力增加。随着淋洗剂 EDTA 浓度的从 0 增加到 0.15 mol/L,污染土壤 pH 值从 7.94 下降到 5.12,土壤由弱碱性变为酸性。这是由于 EDTA 为酸性物质,水溶液显弱酸性,其 50 g/L 的水溶液 pH 值为 4.65。因此,EDTA 溶液在淋洗重

金属污染土壤后,溶液中游离的 H^+ 离子容易被土壤吸附,随着溶液浓度的增大, H^+ 的吸附量增加,导致土壤的pH下降。不同浓度EDTA淋洗后,对土壤中重金属Pb的去除率如表2所示,由表可知,EDTA对Pb的去除效果明显,在一定浓度范围内,随着EDTA浓度的升高,Pb去除率有明显增加;但0.05mol/L的EDTA溶液对土壤中的Pb离子去除率几乎已经趋近于最大,再提高淋洗浓度,对Pb的去除并无明显的增加。

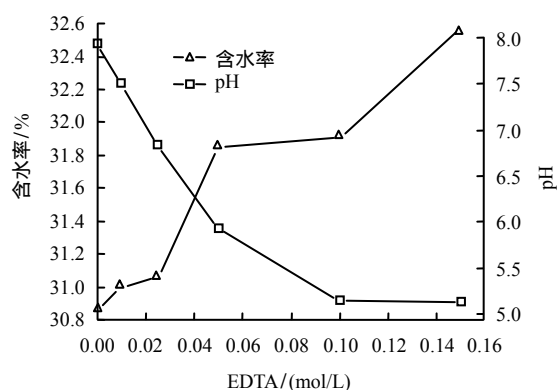


图2 不同浓度EDTA淋洗后土壤含水率及pH
Fig.2 pH and moisture content of soil washed by EDTA with different concentrations

表2 不同浓度EDTA对土壤中Pb的去除率
Table 2 Removal rates of Pb washed by EDTA with different concentrations

土样编号	Pb去除率/%
EDTA0.00	5.23
EDTA0.01	35.14
EDTA0.02	42.37
EDTA0.05	81.45
EDTA0.10	85.61
EDTA0.15	86.42

3.2 渗透特性

随着EDTA浓度从低到高,6个渗透试样的初始孔隙比分别为0.813、0.812、0.812、0.813、0.813、0.813,饱和度分别为0.860、0.860、0.862、0.860、0.861、0.860。渗透试验结果如图3所示,随着渗透时间的延长,土壤渗透系数逐渐降低;不同土壤渗透系数随着EDTA浓度的增大呈递减趋势,且0.15 mol/L的EDTA溶液淋洗后的重金属污染土的渗透系数比使用蒸馏水淋洗的渗透系数减小了一个数量级。渗透试验结束时各试样对应的孔隙比分别为0.806、0.805、0.805、0.806、0.804、0.805。有效围压的存在使试样在渗透试验过程中固结,试样体积收缩、孔隙减小,从而导致渗透系数减小^[21]。

同时,渗透试验会导致土样中可溶性离子流失,土颗粒双电层变厚,因此,土样有效孔隙减小,渗透性减弱。各试样渗透系数在试验初12h内呈逐步下降的趋势;然后缓慢趋于稳定,此时试样孔隙结构相对稳定,致使渗透系数趋于稳定。试样渗透系数随着EDTA浓度的升高而降低的原因如下:EDTA溶液中的 Na^+ 离子通过离子交换作用置换出了原重金属土壤中的 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等高价金属离子^[22],当土壤中的高价金属离子被溶液中的低价离子交换吸附后,原重金属污染土的扩散双电层变厚^[23],土壤的渗透系数降低。当土样具有较大压实度时,由于本身孔隙比较小,扩散双电层厚度的变化对于有效孔隙率的影响更为突出,相应地对渗透系数的影响也要比干密度低的土体显著^[24],故扩散双电层厚度对于土样渗透系数的影响更为显著。

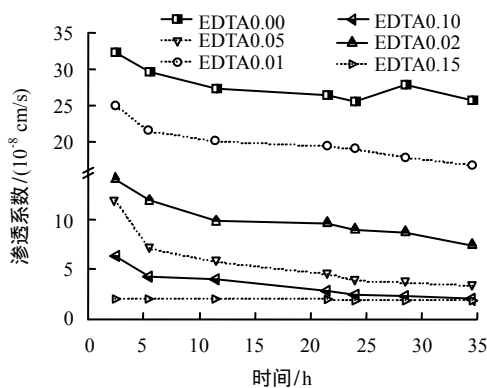


图3 不同浓度EDTA淋洗土壤的渗透系数
Fig.3 Hydraulic conductivity of soil washed by EDTA with different concentrations

3.3 剪切强度特性

直剪试验结果如图4所示,随着淋洗剂EDTA溶液浓度的增大,淋洗后重金属污染土壤黏聚力减小,内摩擦角增大。高浓度EDTA淋洗重金属污染土能使原土壤的黏聚力大幅降低,与蒸馏水淋洗污染土相比,0.15 mol/L的EDTA溶液淋洗重金属污染土后,污染土壤黏聚力由89.52 kPa下降到40.67 kPa,降幅达50%以上。土体黏聚力与土颗粒间结合水膜有着紧密联系,且由各个颗粒间距离最短的各点所控制的。因此,黏聚力变小说明Pb污染土颗粒间的距离变大,结合水膜扩张,这与土壤颗粒扩散双电层变厚有关,即EDTA溶液的低价金属离子 Na^+ 与土壤中的高价重金属离子发生离子交换作用,导致土壤中的扩散双电层厚度增加,土壤颗粒之间间距变大,从而土壤黏聚力降低,相关研究^[23, 25]也取得了相似的结论。同时,项伟等^[26]的研究结果表明,随着红壤土中垃圾渗滤液添加量的增

加，红壤土 c 值有微弱增加，而 ϕ 不断减小，他把这归因于土壤中黏土矿物成分的增加。土壤内摩擦角与土壤颗粒组成及其几何排列有关，内摩擦角的增加可能是由于土壤矿物成分发生了变化。不同浓度 EDTA 淋洗后 Pb 污染土的矿物成分变化将在后文中介绍。

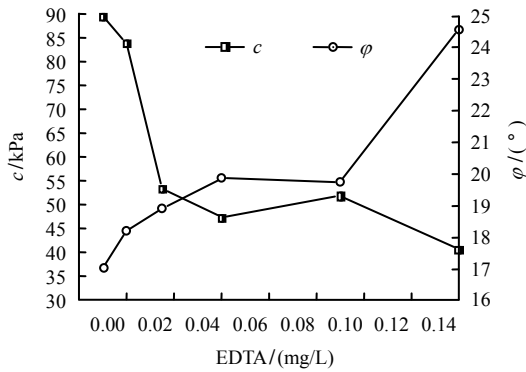


图 4 不同浓度 EDTA 淋洗土壤的 c 、 ϕ 值
Fig.4 c and ϕ values of soil washed by EDTA with different concentrations

3.4 压缩特性

不同浓度 EDTA 淋洗后 Pb 污染土固结试验结果如图 5 所示 随着淋洗剂 EDTA 溶液浓度的增大，淋洗后污染土壤的压缩系数逐渐增大，孔隙比最大从 0.813 下降到了 0.764，下降了约 6 个百分点。在前 3 级固结压力，即 $P=12.5、25、50$ kPa 的作用下，各浓度 EDTA 淋洗后的土壤压缩特性并没太明显差别，各土壤的压缩曲线斜率相差不大，这是由于在较小的压力下，土壤变形主要是因为孔隙水排放，孔隙体积减小，土壤的连接结构还未发生破坏，土壤变形主要为弹性变形；在 100 kPa 之后，各土壤压缩曲线开始发生明显的变化。如图 6 所示，随着 EDTA 浓度的增加 淋洗后土壤在固结压力为 100 ~ 200 kPa 的压缩指数分别为 0.013、0.023、0.027、0.030、0.053、0.077，即说明随着 EDTA 浓度的增加，压缩曲线下降越快，压缩性越高。通过回弹试验验证，这时土壤产生的压缩变形不仅包括孔隙水排放所带来的弹性变形，也包括土壤结构破坏所产生的塑性变形。

3.5 X 射线衍射试验

图 7 为不同浓度 EDTA 淋洗后土壤的 X 射线衍射图，根据 JCPDS 卡片校对，鉴定出主要矿物成分为石英(Q)、钠长石(A)、伊利石(I)和蒙脱石(M)。在对 X 射线衍射试验结果进行定性和定量分析后得知，不同浓度的 EDTA 溶液淋洗后的 Pb 污染土的矿物成分种类并未发生较大变化，但矿物成分的含量有显著的改变。定量分析的结果如表 3 所示，随着 EDTA 浓度的增大，淋洗后土壤中的石英含量在逐渐增加；当 EDTA 的浓度从 0 增加到 0.15 mol/L 时，石英含量增加了 11.09 个百分点；钠长石、伊利石和蒙脱石的含量均在降低，其中钠长石和伊利石的含量变化相对较小，而原土壤中的蒙脱石成分从 7.87% 下降到了 0.07%，说明在高浓度的 EDTA 溶液淋洗过程中，蒙脱石几乎完全被反应转化。Eberl 等^[27]研究结果表明，干湿循环加速了蒙脱石向伊利石转化，通过分析，蒙脱石和 K^+ 在一定条件下可以反应转换为伊利石及石英^[28]。本文试验用土样的制备过程是一个干-湿循环过程，且土壤中存在大量的 K^+ 离子，因此，蒙脱石会转化为伊利石和石英。同理，EDTA 溶液中存在着大量的 Na^+ ，由于 Na^+ 和 K^+ 是同类碱金属元素， Na^+ 也可以同蒙脱石产生化学反应，加快蒙脱石的转化。土壤中的黏土矿物成分（蒙脱石+伊利石）含量随着 EDTA 浓度的增加而不断减小，这一规律也印证了剪切试验结果，即土壤黏聚力的减小及内摩擦角的增加与黏土矿物成分含量降低有关。

量有显著的改变。定量分析的结果如表 3 所示，随着 EDTA 浓度的增大，淋洗后土壤中的石英含量在逐渐增加；当 EDTA 的浓度从 0 增加到 0.15 mol/L 时，石英含量增加了 11.09 个百分点；钠长石、伊利石和蒙脱石的含量均在降低，其中钠长石和伊利石的含量变化相对较小，而原土壤中的蒙脱石成分从 7.87% 下降到了 0.07%，说明在高浓度的 EDTA 溶液淋洗过程中，蒙脱石几乎完全被反应转化。Eberl 等^[27]研究结果表明，干湿循环加速了蒙脱石向伊利石转化，通过分析，蒙脱石和 K^+ 在一定条件下可以反应转换为伊利石及石英^[28]。本文试验用土样的制备过程是一个干-湿循环过程，且土壤中存在大量的 K^+ 离子，因此，蒙脱石会转化为伊利石和石英。同理，EDTA 溶液中存在着大量的 Na^+ ，由于 Na^+ 和 K^+ 是同类碱金属元素， Na^+ 也可以同蒙脱石产生化学反应，加快蒙脱石的转化。土壤中的黏土矿物成分（蒙脱石+伊利石）含量随着 EDTA 浓度的增加而不断减小，这一规律也印证了剪切试验结果，即土壤黏聚力的减小及内摩擦角的增加与黏土矿物成分含量降低有关。

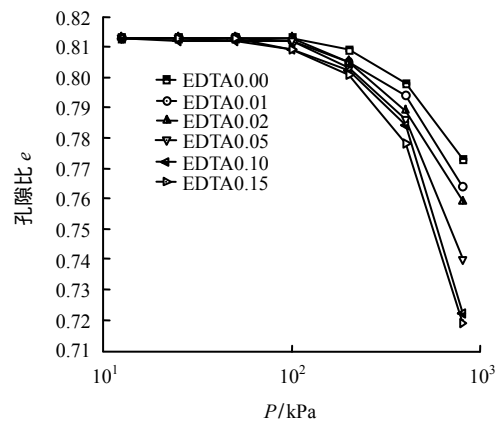


图 5 不同浓度 EDTA 淋洗土壤固结曲线
Fig.5 Consolidation Curves of soil washed by EDTA with different concentrations

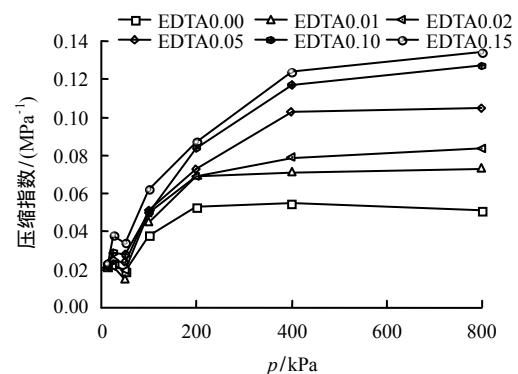


图 6 不同浓度 EDTA 淋洗土壤压缩系数
Fig.6 Coefficients of compressibility of soils washed by EDTA with different concentrations

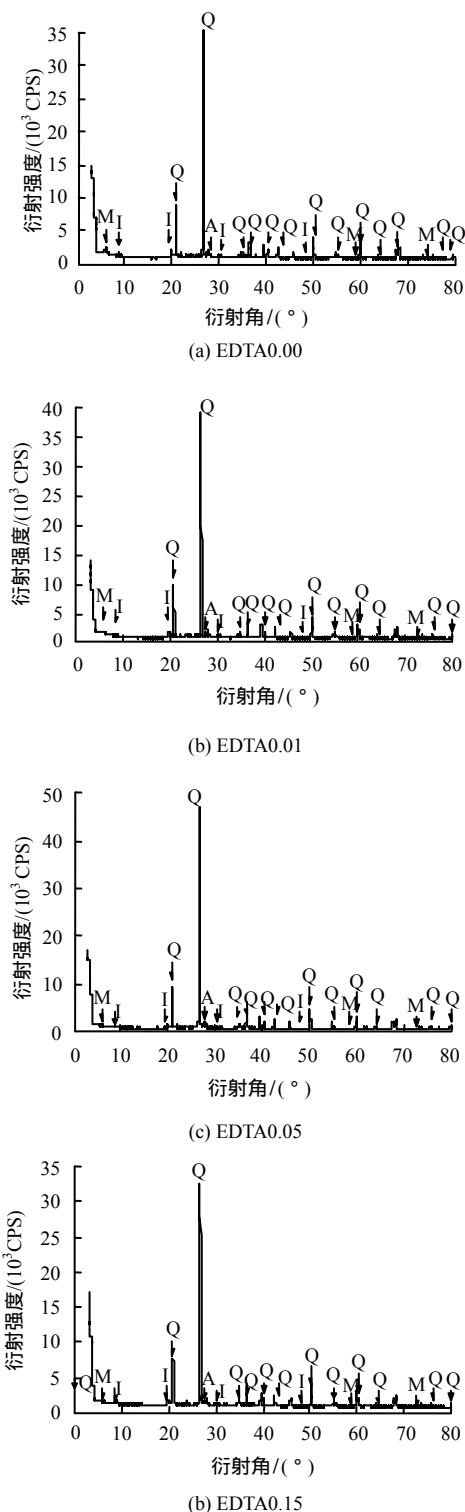


图 7 不同浓度 EDTA 淋洗土壤的 XRD 分析图谱
Fig.7 XRD patterns of soil washed by EDTA with different concentrations

表 3 试样矿物成分含量

Table 3 Mineral contents of different soil samples

成分	含量/%			
	EDTA0.00	EDTA0.01	EDTA0.05	EDTA0.15
石英	76.62	84.5	86.90	87.71
钠长石	11.50	9.69	8.26	8.68
伊利石	4.01	2.85	3.26	3.54
蒙脱石	7.87	3.41	1.22	0.07

3.6 孔隙结构分析

孔径分布微分曲线可以反映试样中的各类大小孔隙体积的分布情况，还可以反映孔隙体积的增加速率随着孔径的变化。在一定的孔径范围内，微分曲线的峰值越高，说明在该孔径范围内的孔隙体积越大。不同浓度 EDTA 淋洗土壤孔径分布曲线如图 8 所示，其中，微分曲线峰值对应的孔径是最可几孔径，最可几孔径的物理意义是试样中出现几率最大的孔径。3 个代表性试样 EDTA0.00、EDTA0.05、EDTA0.10 的最可几孔径分别为 18.2、23.7、9.4 μm 。根据土中孔隙分布的层次性，Shear 等^[29]将土中孔隙根据尺寸大小划分为如下几类：直径小于 0.014 μm 的孔隙为颗粒内孔隙，0.014 ~ 1.800 μm 的孔隙为颗粒间孔隙，1.800 ~ 70 μm 的孔隙为团粒内孔隙，70 ~ 4 000 μm 的孔隙为团粒间孔隙。从图 8 可以看出，进汞主要集中在直径为 0.01 ~ 30 μm 的孔隙范围内，即淋洗后土壤中孔隙组成中包含了颗粒内、颗粒间和团粒内 3 种孔隙，并且 EDTA 淋洗后土壤的颗粒内孔隙含量较蒸馏水淋洗土壤减少。随着 EDTA 浓度增加，单位质量进汞量由 0.22 ml/g 降低到 0.15 ml/g，即说明经过 EDTA 淋洗后的土壤孔隙体积随着 EDTA 浓度的增大而逐渐减小。这是由于 Pb 污染土壤与 EDTA 溶液间的离子交换作用使土壤扩散双电层变厚，导致土壤内部颗粒间间距减小，孔径变小，总有效孔隙体积减小，渗透系数降低。

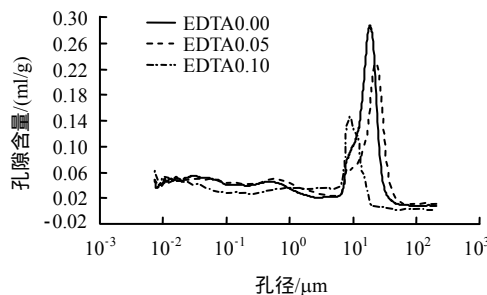


图 8 不同浓度 EDTA 淋洗土壤的孔径分布曲线
Fig.8 Pore size distribution curves for soil washed by EDTA with different concentrations

4 结 论

(1) EDTA 对 Pb 污染土的淋洗明显降低了土壤的 pH 值，并且随着 EDTA 浓度的增加，土壤 pH 值从 7.94 下降到 5.12。EDTA 淋洗后土壤颗粒扩散双电层变厚，土壤结合水的能力变强，污染土的持水能力随 EDTA 浓度有明显的上升趋势。

(2) 随着渗透时间的延长，不同浓度 EDTA 淋

洗后,土样渗透系数降低;随着 EDTA 浓度的增加,污染土渗透系数减小。淋洗后污染土壤的固结系数逐渐增大,孔隙比最大从 0.813 下降到了 0.764,压缩指数逐渐增大。MIP 试验表明,EDTA 的淋洗致使土样总孔隙体积随着淋洗浓度的增加逐渐降低,并且随着 EDTA 浓度增大,土壤的单位质量进汞量由 0.22 ml/g 降低到 0.15 ml/g。

(3) 随着 EDTA 浓度的增加,土壤黏聚力逐渐降低,内摩擦角增大,与蒸馏水淋洗污染土相比,0.15 mol/L 的 EDTA 溶液淋洗 Pb 污染土后,土壤的黏聚力降低达 50%。XRD 试验表明,随着 EDTA 浓度的增大,淋洗后土壤中的石英含量逐渐增加,而伊利石、钠长石和蒙脱石的含量均在降低。黏土矿物成分含量的减少,是土壤黏聚力降低和内摩擦角增加的原因之一。

参考文献

- [1] 郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 等. 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1): 79 - 84.
ZHENG Xi-shen, LU An-huai, GAO Xiang, et al. Contamination of heavy metals in soil present situation and method[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(1): 79 - 84.
- [2] 崔德杰, 张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2004, 35(3): 366 - 370.
CUI De-jie, ZHANG Yu-long. Current situation of soil contamination by heavy metals and research advances on the remediation techniques[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(3): 366 - 370.
- [3] YAO Z T, LI J H, XIE H H, et al. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16: 722 - 729.
- [4] 孔春燕. 化学淋洗法修复重金属污染土壤效果研究[J]. 德州学院学报, 2008, 24(6): 50 - 54.
KONG Chun-yan. Research on chemical washing remediation effect of heavy metal contaminated soils[J]. *Journal of Dezhou University*, 2008, 24(6): 50 - 54.
- [5] 王显海, 刘云过, 曾光明, 等. EDTA 溶液修复重金属污染土壤的效果及金属的形态变化特征[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 1008 - 1012.
WANG Xian-hai, LIU Yun-guo, ZENG Guang-ming, et al. Extraction of heavy metals from contaminated soil with EDTA and their redistribution of fractions[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(5): 1008 - 1012.
- [6] SUN B, ZHAO F J, LOMBI E, et al. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 113(2): 111 - 120.
- [7] DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152 (1): 1 - 31.
- [8] 可欣, 李培军, 巩宗强, 等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展[J]. 生态学杂志, 2004, 23(5): 145 - 149.
KE Xin, LI Pei-jun, GONG Zong-qiang, et al. Advances in flushing agents used for remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(5): 145 - 149.
- [9] 李艳梅, 雷梅, 陈同斌, 等. 钢铁工业遗留场地土壤重金属洗脱剂筛选研究[J]. 生态环境学报, 2011, 20(4): 696 - 700.
LI Yan-mei, LEI Mei, CHEN Tong-bin, et al. The selection of eluting agents in remediation of the heavy metal polluted soil left by a steel plant[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(4): 696 - 700.
- [10] PICHTEL J, VINE B, KUULA-VÄISÄNEN P, et al. Lead extraction from soils as affected by lead chemical and mineral forms[J]. *Environmental Engineering Science*, 2001, 18(2): 91 - 98.
- [11] 朱春鹏, 刘汉龙, 张晓璐. 酸碱污染土压缩特性的室内试验研究[J]. 岩土工程学报, 2008, 30 (10): 1477 - 1483.
ZHU Chun-peng, LIU Han-long, ZHANG Xiao-lu. Laboratory tests on compression characteristics of soil polluted by acid and alkali[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2008, 30 (10): 1477 - 1483.
- [12] MING L, BO-HAN L, QING-RU Z, et al. Fraction distributions of lead, cadmium, copper, and zinc in metal-contaminated soil before and after extraction with disodium ethylenediaminetetraacetic acid[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 39(13 - 14): 1963 - 1978.
- [13] 李发生, 韩梅, 熊代群, 等. 不同浸提剂对几种典型土壤中重金属有效态的浸提效率研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(6): 704 - 706.
LI Fa-sheng, HAN Mei, XIONG Dai-qun, et al. Efficiency of some extractants for available heavy metals from several typical soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(6): 704 - 706.
- [14] ROBERT W P. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66, 151 - 210.
- [15] 陈晓婷, 王欣, 陈新. 几种螯合剂对污染土壤的重金属提取效率的研究[J]. 江苏环境科技, 2005, 18(2): 9 - 10, 13.

- CHEN Xiao-ting, WANG Xin, CHEN Xin. Study on the exaction efficiency of heavy metals by chelates[J]. **Jiangsu Environmental Science and Technology**, 2005, 18(2): 9 - 10, 13.
- [16] 赵娜, 崔岩山, 付彥, 等. 乙二胺四乙酸(EDTA) 和乙二胺二琥珀酸(EDDS) 对污染土壤中 Cd、Pb 的浸提效果及其风险评[J]. 环境化学, 2011, 30(5): 958 - 963.
- ZHAO Na, CUI Yan-shan, FU Yu, et al. Leaching of Cd and Pb from a contaminated soil with EDTA and EDDS: effectiveness and health risk assessment[J]. **Environmental Chemistry**, 2011, 30(5): 958 - 963.
- [17] 唐晓武, 寇乃羽, 李振泽, 等. 阴离子表面活性剂对黄土力学特性的影响[J]. 岩土力学, 2011, 32(1): 141 - 145.
- TANG Xiao-wu, KOU Nai-yu, LI Zhen-ze, et al. Influence of anionic surfactants on mechanical characteristics of loess[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2011, 32(1): 141 - 145.
- [18] 曾清如, 廖柏寒, 杨仁斌, 等. EDTA 溶液萃取污染土壤中的重金属及其回收技术[J]. 中国环境科学, 2003, 23(6): 597 - 601.
- ZENG Qing-ru, LIAO Bo-han, YANG Ren-bin, et al. Extraction of heavy metals in contaminated soils with EDTA solution and their recovery technique[J]. **China Environmental Science**, 2003, 23(6): 597 - 601.
- [19] 中华人民共和国水利部. GB/T50123 - 1999 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 1999.
- [20] ELLIOTT H A, BROWN G A. Comparative evaluating of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils[J]. **Water, Air, and Soil Pollution**, 1989, 45(3 - 4): 361 - 369.
- [21] YU J Z, KLARUP D. Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetic acid[J]. **Water, Air, and Soil Pollution**, 1994, 75(3 - 4): 205 - 225.
- [22] XUE Q, LI J S, LIU L. Experimental study on anti-seepage grout made of leachate contaminated clay in landfill[J]. **Applied Clay Science**, 2013, 80 - 81: 438 - 442.
- [23] CAO L W, ZHANG J, WANG Y, et al. Experimental research on geotechnical behaviors of compacted clay influenced by metal cation[J]. **Procedia Earth and Planetary Science**, 2009, 1(1): 1016 - 1023.
- [24] 温彦锋, 蔡红, 魏迎奇, 等. 灰水作为渗透液时土壤的渗透特性研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2003, 1(4): 266 - 269.
- WEN Yan-feng, CAI Hong, WEI Ying-qi, et al. Permeability study of soil using ash leachate as permeating liquid[J]. **Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower research**, 2003, 1(4): 266 - 269.
- [25] SUNIL B M, SHRIHARI S, NAYAK S. Shear strength characteristics and chemical characteristics of leachate-contaminated lateritic soil[J]. **Engineering Geology**, 2009, 106(1 - 2): 20 - 25.
- [26] 项伟, 崔德山, 刘莉. 离子固化机加固滑坡滑带土的实验研究[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2007, 32(3): 397 - 402.
- XIANG Wei, CUI De-shan, LIU Li. Experimental study on sliding soil of ionic soil stabilizer-reinforces[J]. **Earth Science—Journal of China University of Geosciences**, 2007, 32(13): 397 - 402.
- [27] EBERL D D, VELDE B, MCCORMICK T. Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH[J]. **Clay Minerals**, 1993, 28(1): 49 - 60.
- [28] MEUNIER A. Clays[M]. [S. l.]: **Springer**, 2005.
- [29] SHEAR D L, OLSEN H W, NELSON K R. Effects of desiccation on the hydraulic conductivity versus void ratio relationship for a natural clay[M]. Washington DC: Transportation Research Record, 1992: 130 - 135.
- [13] SAGASETA C, SANCHEZ JM, CANIZAL J. A general analytical solution for the required anchor force in rock slopes with toppling failure[J]. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, 2001, 38(3): 421 - 435.
- [14] LIU C H, JAKSA M B, MEYERS A G. Improved analytical solution for toppling stability analysis of rock slopes[J]. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, 2008, 45(8): 1361 - 1372.
- [15] 刘才华, 陈从新. 地震作用下岩质边坡块体倾倒破坏分析[J]. 岩石力学与工程学报, 2010, 29(增刊 1): 3193 - 3198.
- LIU Cai-hua, CHEN Cong-xin. Analysis of toppling failure of rock slopes due to earthquakes[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2010, 29(Supp.1): 3193 - 3198.

上接第 1032 页