

DOI: 10.16285/j.rsm.2022.0309

重金属作用下改性水泥系隔离墙化学相容性研究

刘宜昭^{1,2}, 陆 阳^{1,3}, 刘松玉^{1,2}

(1. 东南大学 岩土工程研究所, 江苏 南京 210096; 2. 东南大学 江苏省城市地下工程与环境安全重点实验室, 江苏 南京 210096;
3. 深圳市大鹏新区住房和建设局, 广东 深圳 518000)

摘 要: 水泥系隔离墙被广泛应用于工业污染场地修复工程, 但其防渗性能有待改善, 且在高浓度、毒理性重金属污染作用下的化学相容性有待研究。通过室内试验研究了不同粒化高炉矿渣 (GGBS) 掺量、膨润土掺量和固化剂总掺量对水泥系隔离墙的强度和渗透特性的影响; 综合考虑成墙效果和成本, 选出固化剂掺量为 20% (水泥、粒化高炉矿渣和膨润土掺量分别为 8%、8% 和 4%) 作为改性水泥系竖向隔离墙的最优配比。通过柔性壁渗透试验研究了重金属锌、铅污染作用下改性水泥系隔离墙试样的化学相容性。结果表明, 重金属溶液作用下试样防渗性能的下降由重金属种类、重金属浓度以及试样孔隙液 pH 值三者共同决定。重金属种类对防渗性能的不利影响为: 硝酸锌-硝酸铅>硝酸锌>硝酸铅。锌、铅溶液作用下试样的渗透系数为自来水作用下渗透系数的 1.49~10.10 倍, 且重金属溶液的浓度越高渗透系数越大。在满足防渗要求前提下, 该配比墙体材料能阻挡 50 mmol/L 的硝酸锌污染液、100 mmol/L 的硝酸铅污染液和 10 mmol/L 硝酸锌-硝酸铅污染液。

关 键 词: 水泥土; 隔离墙; 重金属; 渗透系数; 化学相容性

中图分类号: X 53

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2023) 02-0497-10

Study on chemical compatibility of amended cement-soil vertical cutoff wall permeated with heavy metal solutions

LIU Yi-zhao^{1,2}, LU Yang^{1,3}, LIU Song-yu^{1,2}

(1. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Urban Underground Engineering and Environmental Safety, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China;

3. Housing and Construction Bureau of Dapeng New District, Shenzhen, Guangdong 518000, China)

Abstract: Cement-soil vertical cutoff wall is extensively applied to the remediation of industrial contaminated sites, but its impermeability needs to be improved and also the chemical compatibility under the effect of high concentration and toxic heavy metal contamination needs to be studied. Through laboratory tests, physical, strength and permeability properties of different cement-soil vertical cutoff wall samples based on different mixing ratios of GGBS (ground granulated blast furnace slag), bentonite, and curing agent were studied. Considering the quality of the vertical cutoff wall and economic cost, the curing agent dosage of 20% (the mixing ratios of PC, GGBS and bentonite are 8%, 8% and 4%, respectively) was validated as the optimal ratio for the amended cement-soil vertical cutoff wall. The chemical compatibility of cement-soil vertical cutoff wall materials under the effects of heavy metal zinc and lead pollution, in terms of hydraulic conductivity, is examined by a flexible-wall permeability test. The result shows that the decrease in the impermeability of the cement-soil vertical cutoff wall under the action of heavy metal solutions is jointly dominated by three factors, i.e., heavy metal species, the concentration of heavy metal, and the pH of pore solution. The adverse effect of the type of heavy metals on the impermeability of the samples is in this order: zinc nitrate-lead nitrate solution > zinc nitrate solution > lead nitrate solution. The hydraulic conductivities of the samples permeated with different heavy metal solutions are between 1.49 and 10.10 times that of sample permeated with tap water and increase with the increase of concentration of the heavy metal solution. Under the premise of meeting the requirement of hydraulic conductivity, the amended cement-soil vertical cutoff wall could barrier 50 mmol/L of zinc nitrate solution, 100 mmol/L of lead nitrate solution and 10 mmol/L of zinc nitrate-lead nitrate solution.

Keywords: cement-soil; vertical cutoff wall; heavy metal; hydraulic conductivity; chemical compatibility

收稿日期: 2022-03-15

录用日期: 2022-06-29

基金项目: 江苏省交通运输科技项目 (No. HTSQ(B)2021-249)。

This work was supported by the Transportation Science and Technology Project of Jiangsu Province (HTSQ(B)2021-249).

第一作者简介: 刘宜昭, 男, 1995 年生, 博士研究生, 主要从事环境岩土和地基处理等方面的科研工作。E-mail: lyz9558@foxmail.com

通讯作者: 刘松玉, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 主要从事桩基工程、地基处理及环境岩土等方面的研究工作。E-mail: liusy@seu.edu.cn

1 引言

随着我国工业污染企业退城进园政策的推行, 遗留下大量污染搬迁场地, 且具有污染程度严重、污染组分复杂、污染深度较大等特点, 重金属铅、锌等污染问题突出^[1]。竖向阻隔技术作为一种阻隔地下水、土中污染物迁移的手段, 是污染场地环境风险管控的重要工程措施, 被《污染地块土壤环境管理办法》^[2]列为四大风险管控措施之一。由于水泥系隔离墙具有施工技术成熟、适用地层多、施工扰动小的特点, 且我国高质量的钠基膨润土矿源极其匮乏, 因此我国竖向阻隔工程中多使用水泥系隔离墙^[3-5]。

已有学者^[6-12]对水泥系隔离墙材料的配比、地下水作用下的渗透特性开展了研究, 明确了养护龄期/条件、水泥掺入比、外掺剂种类和掺量等因素的影响, 但其防渗性能仍有待改善。Opdyke 等^[11]对矿渣掺量和水泥土的渗透特性进行了研究, 指出存在最优矿渣水泥配合比, 使得墙体材料的渗透系数最低, 但 28 d 龄期墙体材料的渗透系数均未达到 10^{-9} m/s。徐超等^[12]通过对水泥-膨润土固结体进行试验, 认为当水泥用量达到一定程度后, 增加膨润土用量才能有效地降低水泥土的渗透性能。

水泥系隔离墙的化学相容性研究以成墙材料与污染液的相互作用对渗透特性的影响为基础, 溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 等离子以及无机和有机酸会对水泥土的水解、水化反应存在一定影响, 其作用下渗透特性的变化规律已经明确^[6, 9, 13-15]。有少量文献研究了重金属溶液 (Pb、Cd、 Cr^{6+} 等) 作用下水泥系隔离墙的渗透特性^[16-22]。靖向党等^[17]研究认为, 膨润土-粉煤灰-水泥隔离墙对 Hg、Pb、Cr、Cd 等重金属污染物阻滞率能达到 95%~99%。

席永慧等^[21]通过模型试验测得了锌在水泥土中的有效扩散系数。Kamon 等^[22]采用土柱试验测试了 10 mg/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 7.13 mg/L $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 作用下矿渣-水泥-膨润土隔离墙的渗透特性。但这些文献缺乏对不同配比下的水泥系隔离墙材料在高浓度铅、锌溶液作用下的化学相容性的系统性研究。

本文通过改变粒化高炉矿渣 (GGBS) 掺量、膨润土掺量、固化剂掺量对水泥系隔离墙进行改性, 优选出满足防渗和强度要求、成本合理的改性配比, 在其基础上开展重金属作用下的化学相容性研究, 查明典型重金属污染物 (锌、铅) 作用下墙体材料渗透特性的化学相容性, 明确其变化规律和控制机制。

2 材料基本性质和试验方法

2.1 材料基本性质

试验土样取自江苏省南京市江宁区, 为粉质黏土, 其基本物理性质指标根据《公路土工试验规程》(JTG 3430—2020)^[23]确定, 土壤相对密度采用比重瓶法测定, 液塑限指标采用碟式液限仪和搓条法确定, 颗粒分析采用粒度分析仪确定。水泥 (PC) 为海螺牌 42.5 普通硅酸盐水泥, GGBS 为河南恒旺环保公司生产的 S95 级矿渣, 膨润土 (B) 为巩义市元亨净水材料厂生产的人工钠化的钙基膨润土。材料的基本物理指标根据《公路土工试验规程》^[23]、ASTM D4972—19^[24]和 ASTM D5890—18^[25]测定, 如表 1 所示。水泥、GGBS 和膨润土的元素组成分析采用 X 射线荧光光谱确定, 其结果如表 2 所示。

本文采用硝酸锌、硝酸铅溶液作为化学相容性试验中的污染源, 所用化学试剂分别为上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产的硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 和六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 均为分析纯 (AR)。

表 1 试验用土样和膨润土的基本物理指标
Table 1 Properties of soil and bentonite used in the test

材料名称	天然含水率 / %	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	土粒相对密度	液限 w_L / %	塑限 w_p / %	塑性指数 I_p	pH 值	膨胀指数 / ($\text{mL} \cdot 2 \text{g}^{-1}$)	粒径分布 / %		
			密度						黏粒 (<0.005 mm)	粉粒 (0.005~0.075 mm)	砂粒 (0.075~1 mm)
土样	24.7	1.95	2.72	34.3	18.2	17.0	7.91	—	13.35	81.20	5.45
膨润土	—	—	2.64	270.3	33.0	237.3	10.13	17.3	—	—	—

注: 天然含水率、密度、土粒相对密度、液限、塑限、塑性指数参考《公路土工试验规程》; pH 值参考 ASTM D4972—19; 膨胀指数参考 ASTM D5890—18; 粒径分布采用马尔文激光粒度分析仪。

表 2 试验用水泥、GGBS 和膨润土化学成分组成 (单位: %)
Table 2 Chemical composition of cement, GGBS and bentonite used in the test (unit: %)

材料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	其他
水泥	25.23	11.03	3.02	48.35	—	6.33	4.01	2.03
GGBS	32.83	10.34	2.03	41.29	11.40	—	—	2.11
膨润土	63.43	17.88	2.06	2.22	3.05	—	—	11.36

2.2 改性水泥系隔离墙材料配比的优选方法

选取 GGBS 掺量、膨润土掺量、固化剂掺量 3 组变量对水泥系隔离墙配比进行改性, 试验共分 3 组, 使用的不同配比如表 3 所示。第 1 组试验选取 0%、5%、10%、15% 共 4 种 GGBS 掺量进行试验,

选出最优 GGBS 掺量；第 2 组试验在第 1 组试验中最优 GGBS 掺量基础上进行，选取 0%、3%、5%、10% 共 4 种膨润土掺量进行试验，选出最优膨润土掺量；保持前两组试验中优选出的固化剂配比（PC:GGBS:B）不变，第 3 组试验改变固化剂掺量，最终选出最优固化剂掺量。前两组试验中水泥系材料（GGBS+PC）的总掺量均为 20%，试验水灰比取 0.5，标准养护（温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度为 95%）28 d 后进行柔性壁渗透试验和无侧限抗压强度试验。柔性壁渗透试验根据《公路土工试验规程》（JTG 3430—2020）^[23]进行，为常水头渗透试验，试验围压取 0.1 MPa，水力梯度 i 为 10。无侧限抗压试验根据《水泥土试验方法》（DGJ32/TJ 154—2013）^[26]进行，试样为直径 5 cm、高度 10 cm 的圆柱体，加载应变速率为 1%/min。水泥系竖向隔离屏障材料的孔隙率 n 计算式为

$$e = \frac{(1 + \omega)G_s\gamma_w}{\gamma} - 1 \quad (1)$$

$$n = \frac{e}{1 + e} \quad (2)$$

式中： e 为试样孔隙比； ω 为试样含水率，由强度试验后的试块碎片测得； γ_w 为水的重度； γ 为试样重度，由强度测试前测量的试样质量和体积确定； G_s 为试样相对密度，由试样各材料组分的相对密度加权平均测得。

表 3 改性水泥系隔离墙的配合比探究方案

Table 3 Ratios of the amended cement-soil vertical cutoff wall used in the test

配比变量	PC 掺量 / %	GGBS 掺量 / %	B 掺量 / %	备注
GGBS 掺量	20	0	5	—
	15	5	5	—
	10	10	5	—
	5	15	5	—
膨润土掺量	10	10	0	—
	10	10	3	—
	10	10	5	—
	10	10	10	—
固化剂掺量	4	4	4	PC:GGBS:B =1:1:1
	6	6	6	
	8	8	8	
	10	10	10	
	4	4	2	PC:GGBS:B =2:2:1
	6	6	3	
	8	8	4	
	10	10	5	

2.3 化学相容性试验方法

化学相容性试验的测试对象为改性水泥系隔离墙材料，通过柔性壁渗透试验测试其在重金属锌、铅及铅-锌复合污染作用下的渗透系数。本文将化学相容性定义为化学作用下工程性质参数与其未污染状态下的比值。柔性壁渗透试验根据 ASTM 规范 D7100—11^[27]中的方法 3 进行，试样反压饱和阶段采用自来水，随后采用重金属溶液开展常水头渗透试验，重金属溶液由化学试剂粉末溶解于蒸馏水中制备而成，其中硝酸铅-硝酸锌溶液中按照 1:1 配置铅与锌的物质的量浓度。重金属溶液的基本性质如表 4 所示。柔性壁渗透试验围压取 0.1 MPa，水力梯度 i 为 50。除计算渗透系数外，每间隔 7~10 d 更换下反压管内渗透液，并采集上反压管内累积的渗透液进行 pH 值的测定。

表 4 重金属溶液基本性质

Table 4 Properties of heavy metal solutions

溶液类型	溶液目标浓度 /(mmol · L ⁻¹)	溶液实测浓度 /(mmol · L ⁻¹)	pH 值
硝酸锌	10	11	6.65
	50	54	6.34
	100	103	6.28
硝酸铅	10	9	4.62
	50	51	4.50
	100	107	4.22
硝酸铅-硝酸锌	10	12	5.32
	50	48	5.05
	100	102	4.90

3 试验结果与讨论

3.1 改性水泥系隔离墙材料配比优选结果

3.1.1 GGBS 掺量的影响

图 1 为 28 d 时不同 GGBS 掺量对水泥系竖向隔离屏障材料孔隙率的影响。由图可见，试样孔隙率均在 0.32~0.37 之间，试样孔隙率随 GGBS 掺量的提高不断降低。因此，GGBS 对试样孔隙有良好的填充作用。

图 2 为 28 d 时 GGBS 掺量对墙体材料渗透系数和无侧限抗压强度的影响。由图可见，掺入部分 GGBS 对水泥土强度有较明显的提升。试样强度随 GGBS 掺量的提高而增长，但强度增长的速度逐渐放缓；当 GGBS 掺量大于 10% 时，强度值趋于平稳。GGBS 部分替代 PC 实现墙体材料的强度增长有以下几点原因：①GGBS 的微观结构为絮凝状，颗粒黏聚力较强，可以提高水泥土的骨架强度；②水泥水化可以提供 GGBS 水化断开相关化学键（Ca—O 键、Si—O 键以及 Al—O 键）所需的碱性环境，其水

化产物水化硅铝酸钙 (CASH) 和水滑石等能填充颗粒间的孔隙, 并起到黏结作用, 提高试样的强度^[28]; ③ GGBS 也能像水泥一样与黏土颗粒反应, 从而提供部分强度增长。而当 GGBS 掺量过高, 作为碱激发剂的水泥不足以使得所有 GGBS 水化, 导致 GGBS 水化产物的增加量有限, 因此强度增长趋于平稳。

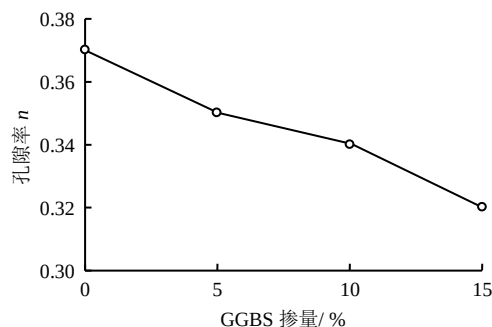


图1 孔隙率与 GGBS 掺量的关系

Fig.1 Relationship between porosity and GGBS mixing ratio

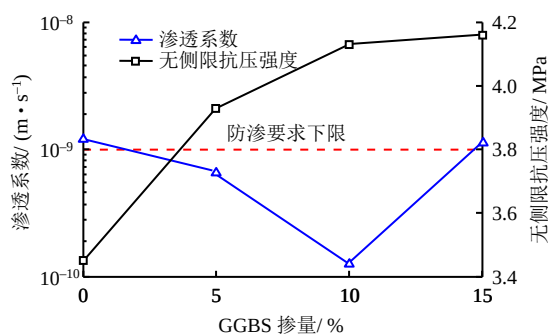


图2 无侧限抗压强度、渗透系数与 GGBS 掺量的关系

Fig.2 Relationships between UCS, hydraulic conductivity of cement-soil samples and GGBS mixing ratio

试样渗透系数随 GGBS 掺量的增加呈现先下降后上升的趋势, 在 GGBS 掺量为 10% 时出现最小值 ($1.26 \times 10^{-10} \text{ m/s}$), 其渗透系数较单独使用 PC 处理的试样 (GGBS 掺量为 0%) 降低了一个数量级 ($1.22 \times 10^{-9} \text{ m/s}$), 也远低于《生活垃圾卫生填埋场岩土工程技术规范》(CJJ 176—2012)^[29]中规定的防渗要求下限 (10^{-9} m/s), 因此 10% 为最优 GGBS 掺量。可见, 在合适的 GGBS 掺量下, 使用 GGBS+PC 作为墙体材料的效果远优于单独使用 PC。从微观上, 以往试验研究^[30-36]发现 GGBS 和 PC 的水化产物 (水化硅酸钙 C-S-H、钙矾石 Aft 等) 均能帮助填充土体孔隙, 增强土颗粒间的黏结作用, 形成更致密的结构, 从而减小土体的渗透系数。当 GGBS 掺量为 15% 时, 渗透系数增大的原因可能是 GGBS 水化不充分^[31], 在水头作用下, 试样孔隙中部分未反应的 GGBS 颗粒被侵蚀冲走, 导致

试样孔隙率增大。

考虑到实际施工时多以渗透系数作为施工控制参数, 且竖向隔离屏障实际使用时对墙体强度的要求不高 (如规范 CJJ 176—2012 要求墙体材料无侧限抗压强度不小于 150 kPa; TRD 工法要求 28 d 强度不低于 0.8 MPa), 4 种 GGBS 掺量试样均可满足强度要求, 因此, 采用 GGBS 掺量为 10% (此时 PC: GGBS=1: 1) 的优选结果进行下文的试验。

3.1.2 膨润土配比的影响

图 3 为 28 d 时不同膨润土掺量对水泥系竖向隔离屏障材料孔隙率的影响。由图可见, 随着膨润土掺量的增加, 试样孔隙率不断下降, 当掺量超过 5% 后趋于不变。图 4 为 28 d 时膨润土掺量对墙体材料无侧限抗压强度和渗透系数的影响。随着膨润土掺量的增加, 试样强度呈现先上升后降低的趋势, 当膨润土掺量为 3% 时, 试样无侧限抗压强度达到峰值。由此可见, 适当添加膨润土 ($\leq 3\%$) 对试样的强度有一定的提升。试样的渗透系数随着膨润土掺量的增加不断降低, 且均低于规范 CJJ 176—2012 中规定的防渗要求下限。

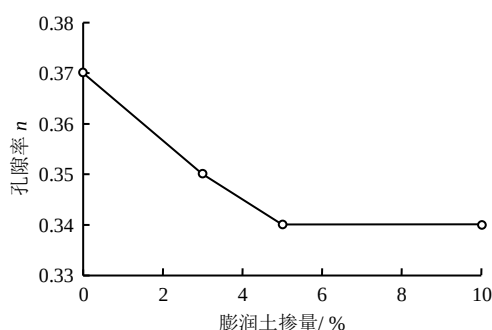


图3 孔隙率与膨润土掺量的关系

Fig.3 Relationship between porosity and bentonite mixing ratio

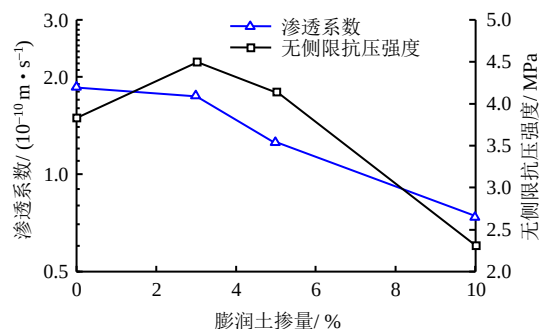


图4 无侧限抗压强度、渗透系数与膨润土掺量的关系

Fig.4 Relationships between UCS, hydraulic conductivity of cement-soil samples and bentonite mixing ratio

适当添加膨润土对隔离墙材料的强度特性和防渗性能均有较大提升, 这可能是因为: ①膨润土

中的蒙脱石水化解离成带有相同电位负电荷的单位晶胞, 使得浆液里的膨润土颗粒在搅拌过程中难以形成聚集性的大颗粒, 这些小体积膨润土颗粒或被 GGBS-PC 骨架黏合, 或直接填充了骨架之间的孔隙, 使固化体的结构更加致密, 减小了试样的孔隙率, 过水通道更加曲折, 从而提高抗渗性能^[37];

②添加适量膨润土优化了墙体材料的级配, 能更好地密实水泥石骨架; ③膨润土是以蒙脱石为主要成分的含水硅铝酸盐, 可与水泥反应生成 C-S-H 凝胶, 黏合在水泥石骨架中, 使固结体的结构更加致密^[38]。而当膨润土含量过高时, GGBS-PC 骨架已被完全充填, 增加膨润土掺量对减少孔隙率作用不再明显, 甚至由于水泥掺量较低, 水泥石骨架松散、不连续, 且过多的膨润土水化膨胀导致水泥石骨架“胀破”, 宏观上表现为强度降低^[12]。

综上所述, 本节优选出膨润土掺量为 5% 和 10% 的两组固化剂配比 (对应 PC:GGBS:B=2:2:1 和 PC:GGBS:B=1:1:1) 进行下文的试验。

3.1.3 固化剂掺量的影响

本节中将通过改变每组配比下固化剂的总掺量 (即固化剂占土样的质量比), 研究不同固化剂掺量对材料渗透特性和力学特性的影响。考虑到两组潜在配比的差异只体现在膨润土占比上, 本节保持两组配比中 PC+GGBS 的掺量相同, 设计了 PC+GGBS 掺量分别为 8%、12%、16% 和 20% 的 4 组基准配比。为方便阐述, 将 PC:GGBS:B=1:1:1 称为优选组 1, PC:GGBS:B=2:2:1 称为优选组 2。

图 5 为养护龄期 28 d 时不同固化剂掺量对水泥系竖向隔离屏障材料孔隙率的影响。由图可见, 优选组 1 的试样孔隙率在 0.337~0.390 之间, 优选组 2 的试样孔隙率在 0.342~0.400 之间。同掺量下, 优选组 2 试样的孔隙率大于优选组 1 中试样, 这是因为优选组 1 中的膨润土掺量较高, 使得试样孔隙率较低。两组试样的孔隙率均随 PC+GGBS 掺量的增加而逐渐降低。

图 6 为 28 d 时固化剂掺量对墙体材料无侧限抗压强度的影响。由图可见, 同掺量下, 优选组 1 中试样强度均低于优选组 2 中试样, 这是因为膨润土掺量提高会导致强度降低, 且两组试样强度均随 PC+GGBS 掺量的增加而上升。

图 7 为养护龄期 28 d 时不同固化剂掺量对墙体材料渗透系数的影响。由图可见, 优选组 1 试样的渗透系数始终小于优选组 2 试样, 这与优选组 1 中膨润土占比较高有关。增加 PC+GGBS 掺量均可降低优选组 1、2 两种配比下材料的渗透系数。但优选

组 1 中 PC+GGBS 掺量为 8%、优选组 2 中 PC+GGBS 掺量为 8% 和 12% 的试样渗透系数分别为 6.38×10^{-9} 、 1.02×10^{-8} 、 3.51×10^{-9} m/s, 高于防渗要求下限, 故排除这 3 组配比。

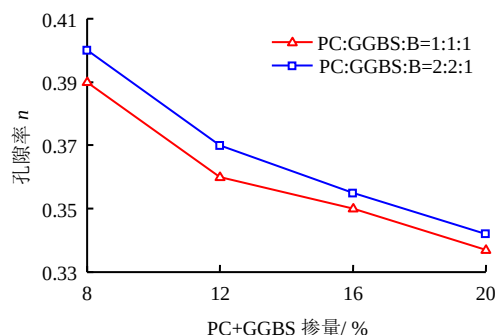


图 5 孔隙率与 PC+GGBS 掺量的关系

Fig.5 Relationship between porosity and PC+GGBS mixing ratio

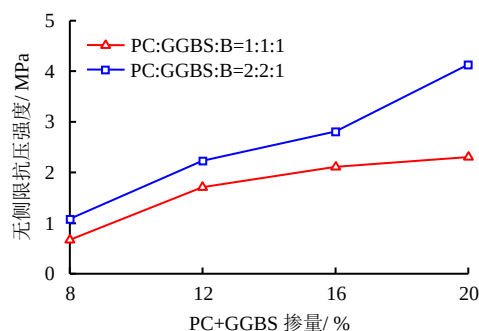


图 6 无侧限抗压强度与 PC+GGBS 掺量的关系

Fig.6 Relationship between UCS and PC+GGBS mixing ratio

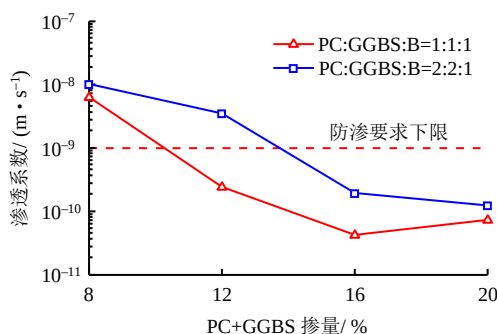


图 7 渗透系数与 PC+GGBS 掺量的关系

Fig.7 Relationship between hydraulic conductivity and PC+GGBS mixing ratio

综上所述, 采用 GGBS 和膨润土作为外掺剂可以大幅提高水泥系竖向隔离屏障材料的防渗性能和强度性能。综合考虑成墙质量 (渗透系数和强度) 和成墙成本, 优选出固化剂掺量为 20% (PC:GGBS:B=8%:8%:4%) 的改性配比进行化学相容性试验, 该配比下试样的 28 d 渗透系数为 1.96×10^{-10} m/s, 无侧限抗压强度为 2.61 MPa。

3.2 化学相容性试验结果

3.2.1 重金属锌作用下的渗透特性

硝酸锌溶液作用下的试样渗透系数和渗出液 pH 值随时间变化的趋势如图 8、9 所示。初始渗透阶段, 渗透系数波动幅度较大, 渗出液因水泥水化的缘故碱性程度较高 (pH 值为 10~12)。当渗透试验持续 7 d 后, 试样的渗透系数逐渐稳定, 渗出液 pH 值逐渐接近重金属溶液 pH 值, 试样的渗透系数与渗透液的重金属溶液浓度成正比。硝酸锌溶液的浓度为 10、50、100 mmol/L 时, 试样的渗透系数分别为 2.93×10^{-10} 、 5.16×10^{-10} 、 1.73×10^{-9} m/s, 分别为自来水作用下试样渗透系数的 1.49 倍、2.63 倍和 8.83 倍。其中 100 mmol/L 试样的渗透系数超出了防渗要求下限 (10^{-9} m/s), 不符合防渗要求。

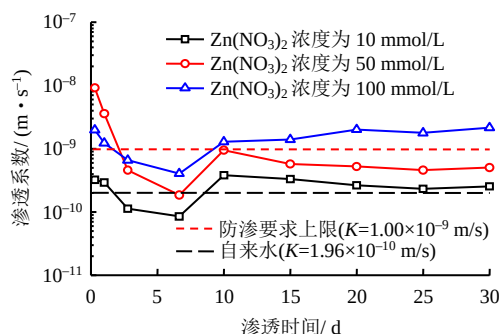


图 8 不同浓度硝酸锌溶液作用下改性水泥系隔离墙试样渗透系数随时间的变化趋势

Fig.8 Variation in hydraulic conductivity with time of amended cement-soil vertical barrier permeated with zinc nitrate solutions under different concentrations

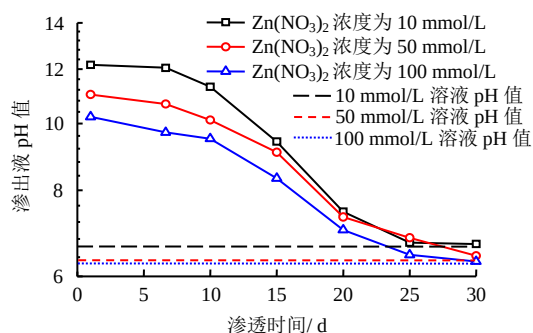


图 9 不同浓度硝酸锌溶液作用下改性水泥系隔离墙材料试样渗出液 pH 值随时间的变化趋势

Fig.9 Variation in pH with time of leachate from amended cement-soil vertical barrier permeated with zinc nitrate solutions under different concentrations

锌离子 (Zn^{2+}) 导致试样抗渗性能下降的原因主要有以下两个方面:

(1) 水泥水化产物 OH^- 与锌离子结合, 其产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 附着在水泥土颗粒表面, 在渗透早期堵塞水泥土内的导水通道, 使得试样的渗透系数出现一

定程度的降低。但由于其阻碍了水泥进一步的水化过程, 所以水泥土的渗透系数呈现上升趋势。这与相关研究^[39]中得到的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 会阻碍硅酸三钙 (C_3S) 和铝酸三钙 (C_3A) 进一步水化的结论是一致的。

(2) 随着渗透过程进行, 试样内部的 pH 值不断下降, 带正电荷的锌离子不断与带负电荷的土粒表面结合, 在土体表面产生较大斥力, 土颗粒不断分散, 试样内部孔隙增大, 导致其渗透系数升高。

3.2.2 重金属铅作用下渗透特性

硝酸铅溶液作用下试样渗透系数和渗出液 pH 值随时间变化的趋势如图 10、11 所示。试样渗透系数的变化规律与硝酸锌溶液作为渗透液时的趋势一致。渗透试验持续 7 d 后, 试样的渗透系数趋于稳定, 试样的渗透系数与渗透液的重金属溶液浓度成正比。10、50、100 mmol/L 的硝酸铅溶液作用下试样的渗透系数分别为 2.74×10^{-10} 、 4.05×10^{-10} 、 6.43×10^{-10} m/s, 分别为自来水作用下试样渗透系数的 1.40 倍、2.07 倍和 3.28 倍, 3 种浓度下渗透系数均低于防渗要求下限。

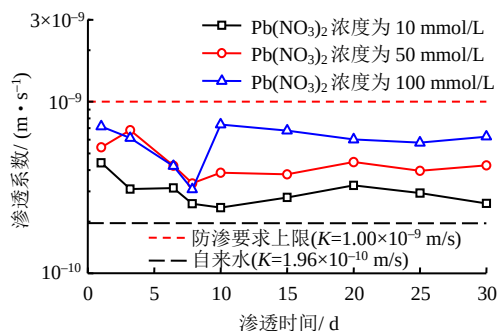


图 10 不同浓度硝酸铅溶液作用下改性水泥系隔离墙试样渗透系数随时间的变化趋势

Fig.10 Variation in hydraulic conductivity with time of amended cement-soil vertical barrier permeated with lead nitrate solutions under different concentrations

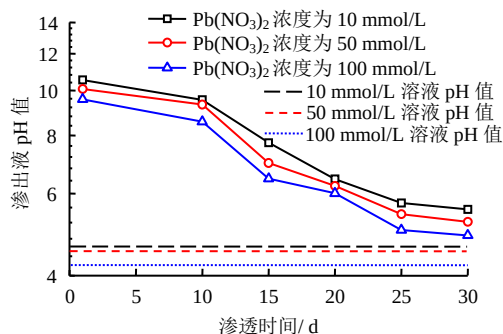


图 11 不同浓度硝酸铅溶液作用下改性水泥系隔离墙材料试样渗出液 pH 值随时间的变化趋势

Fig.11 Variation in pH with time of leachate from amended cement-soil vertical barrier permeated with lead nitrate solutions under different concentrations

铅离子(Pb^{2+})导致试样抗渗性能下降的原因主要有以下两个方面:

(1) Pb^{2+} 会通过物理吸附和化学置换在 C-S-H 凝胶和钙矾石表面形成 C-Pb-S-H 凝胶和 Ca-Pb 钙矾石, 影响 C-S-H 凝胶和钙矾石体系的发育, 表现为对水泥水化反应的阻碍作用^[40-44]。

(2) Pb^{2+} 会先与水泥中的 OH^- 发生反应, 消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[45], 生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 之后孔隙水中的 OH^- 继续与 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 反应生成亚铅酸根离子 $([\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-})$ ^[46]。这一过程可能会造成水泥土内部孔隙增多, 渗透系数增大^[18]。

3.2.3 重金属锌-铅复合作用下渗透特性

硝酸锌-硝酸铅溶液作用下试样渗透系数和渗出液 pH 随时间变化的趋势如图 12、13 所示。不同浓度下渗透试验早期试样的渗透系数均随时间有一定程度的下降, 但随着渗透时间不断增长, 渗透系数逐渐稳定, 试样的渗透系数与渗透液的重金属溶液浓度成正比。10、50、100 mmol/L 的硝酸锌-硝酸铅溶液作用下试样的渗透系数分别为 6.45×10^{-10} 、 1.18×10^{-9} 、 1.92×10^{-9} m/s, 分别为自来水作用下试样渗透系数的 3.29 倍、6.02 倍和 10.10 倍。

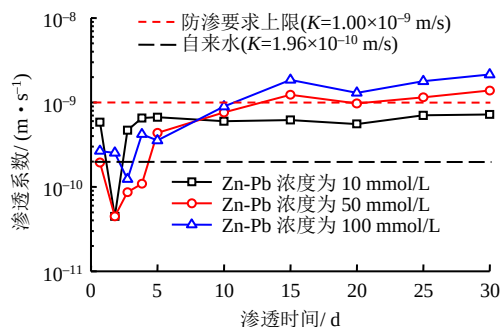


图 12 不同浓度硝酸锌-硝酸铅溶液作用下改性水泥系隔离墙试样渗透系数随时间的变化趋势

Fig.12 Variation in hydraulic conductivity with time of amended cement-soil vertical barrier permeated with lead-zinc nitrate solutions under different concentrations

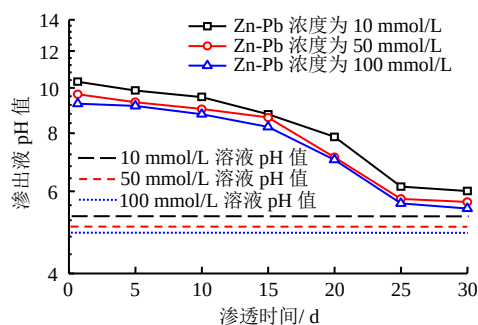


图 13 不同浓度硝酸锌-硝酸铅溶液作用下改性水泥系隔离墙材料试样渗出液 pH 值随时间的变化趋势

Fig.13 Variation in pH with time of leachate from amended cement-soil vertical barrier permeated with lead-zinc nitrate solutions under different concentrations

图 14 总结了 3 组重金属溶液作用下试样渗透系数稳定时对应的渗透系数和浸出液 pH 值, 图中 Zn10 指 10 mmol/L 硝酸锌溶液作用下的试样, 以此类推。由图可知, 重金属溶液作用下试样的渗透系数均高于自来水作用下试样的渗透系数。在满足规范 CJJ 176—2012 中防渗要求前提下, 该配比的墙体材料能阻挡 50 mmol/L 的硝酸锌污染液、100 mmol/L 的硝酸铅污染液和 10 mmol/L 硝酸锌-硝酸铅污染液。

相同浓度下, 硝酸锌溶液对应的渗透系数高于硝酸铅溶液, 可能是由于锌可与水泥中的硅酸盐和铝酸盐反应, 相比铅对水泥水化抑制作用更严重^[47], 且渗滤液呈酸性, 水泥固化体被腐蚀, 造成连通孔隙增加, 渗透系数增大^[46, 48]。在 10、50、100 mmol/L 浓度下, 硝酸锌-硝酸铅溶液对应的渗透系数均高于同一浓度下单一溶液渗透时的渗透系数, 相较单一硝酸锌、硝酸铅溶液作用下, 渗透系数值最高上升了 1.29 倍和 1.98 倍。此外二价重金属离子对渗透液 pH 值的影响也是影响屏障防渗性能的一大因素。对同种类重金属溶液, 试样渗透系数的上升与渗透液 pH 值的降低有关, 渗透液 pH 值越低, 对应的渗透系数值越大。综上所述, 重金属锌、铅渗透作用下墙体材料防渗性能的下降是重金属类型、重金属浓度以及试样孔隙液 pH 值三者共同作用的结果。

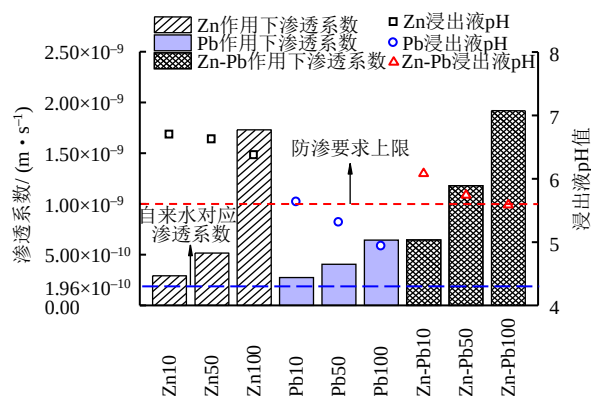


图 14 不同重金属溶液作用下稳定时试样的渗透系数和浸出液 pH 值

Fig.14 Variation in leachate pH and hydraulic conductivity of amended cement-soil vertical barrier permeated with different heavy metal solutions

4 结 论

本文通过研究不同 GGBS 掺量、膨润土掺量和固化剂总掺量下水泥系竖向隔离屏障材料的物理特性、强度特性和渗透特性的变化, 优选出强度和防渗性能优良、成本合理的改性配比, 并通过柔性壁渗透试验研究了典型重金属锌、铅及其复合污染作用下改性水泥系隔离墙试样的化学相容性, 明确渗

透系数的变化规律和控制机制, 获得如下结论:

(1) 一定范围内, 增加 GGBS 掺量有利于改善水泥系隔离墙的防渗和强度性能; 存在一个 GGBS 最优掺量, 使得墙体材料的渗透系数达到最小值。提高膨润土掺量可显著降低墙体材料的渗透系数, 但掺量大于 3% 时, 试样无侧限抗压强度会发生降低。在 GGBS 掺量为 10% 的情况下, 膨润土掺量宜取 5%~10%。

(2) 综合考虑成墙的质量和成本, 固化剂掺量 20% (水泥、GGBS、膨润土掺量分别为 8%、8%、4%) 为最优改性配比, 该配比下试样的 28 d 渗透系数典型值为 1.96×10^{-10} m/s, 无侧限抗压强度为 2.61 MPa。

(3) 不同重金属溶液作用下试样的渗透系数为自来水作用下试样的渗透系数的 1.49~10.10 倍。重金属种类对试样防渗性能的不利影响排序为: 硝酸锌-硝酸铅>硝酸锌>硝酸铅。

(4) 随着重金属溶液浓度增加, 水泥系墙体材料的防渗性能表现为不同程度的下降。高浓度重金属溶液对水泥系阻隔墙体的防渗性能影响极其不利。

(5) 在满足防渗要求前提下, 改性水泥系竖向隔离屏障材料能阻挡 50 mmol/L 的硝酸锌污染液、100 mmol/L 的硝酸铅污染液和 10 mmol/L 硝酸锌-硝酸铅污染液。

(6) 重金属铅、锌作用下水泥系墙体材料防渗性能的下降由溶液中重金属种类和存在形式、重金属浓度以及试样孔隙液 pH 值三者共同决定。

参考文献

- [1] 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 Song-yu. Geotechnical investigation and remediation for industrial contaminated sites[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2018, 40(1): 1-37.
- [2] 范日东, 杜延军, 刘松玉, 等. 无机盐溶液作用下砂-膨润土竖向隔离屏障材料化学相容性试验研究[J]. 岩土力学, 2020, 41(3): 736-746.
FAN Ri-dong, DU Yan-jun, LIU Song-yu, et al. Experimental study on chemical compatibility of sand-bentonite backfills for vertical cutoff barrier permeated with inorganic salt solutions[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2020, 41(3): 736-746.
- [3] 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 Song-yu, ZHAN Liang-tong, HU Li-ming, 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.
- [4] 倪浩, 范日东, 刘登峰, 等. 碱激发矿粉-膨润土竖向阻隔屏障在某风险阻控工程中的应用[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2021, 51(4): 625-630.
NI Hao, FAN Ri-dong, LIU Deng-feng, et al. Vertical barrier made of reactive magnesium-activated slag-bentonite for risk control project[J]. **Journal of Southeast University (Natural Science Edition)**, 2021, 51(4): 625-630.
- [5] 傅贤雷, 张润, 万勇, 等. 改性土-膨润土阻隔屏障化学渗透膜效应研究[J]. 岩土工程学报, 2020, 42(增刊 1): 172-176.
FU Xian-lei, ZHANG Run, WAN Yong, et al. Chemico-osmotic membrane behaviors of amended soil-bentonite vertical barrier[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2020, 42(Suppl.1): 172-176.
- [6] JOSHI K, KECHAVARZI C, SUTHERLAND K, et al. Laboratory and in situ tests for long-term hydraulic conductivity of a cement-bentonite cutoff wall[J]. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 2010, 136(4): 562-572.
- [7] 侯永峰, 龚晓南. 水泥土的渗透特性[J]. 浙江大学学报(工学版), 2000, 34(2): 77-81.
HOU Yong-feng, GONG Xiao-nan. The permeability of cement-treated soil[J]. **Journal of Zhejiang University (Engineering Science)**, 2000, 34(2): 77-81.
- [8] 宋新江, 崔德密. 水泥土截渗墙渗透与力学特性[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2010.
SONG Xin-jiang, CUI De-mi. Seepage and mechanical properties of cement-soil cutoff wall[M]. Zhengzhou: The Yellow River Water Conservancy Press, 2010.
- [9] 陈四利, 杨雨林, 周辉, 等. 污水环境对水泥土渗透性能影响的试验研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(11): 3047-3054.
CHEN Si-li, YANG Yu-lin, ZHOU Hui, et al. Effect of sewage environment on permeability of cemented soil[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2015, 36(11): 3047-3054.
- [10] RYAN C R, DAY S R. Soil-cement-bentonite slurry walls[C]//Proceedings of the Geotechnical Special Publication. [S. l.]: ASCE, 2002.
- [11] OPDYKE S M, EVANS J C. Slag-cement-bentonite slurry walls[J]. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 2005, 131(6): 673-681.
- [12] 徐超, 黄亮, 邢皓枫. 水泥-膨润土泥浆配比对防渗墙渗透性能的影响[J]. 岩土力学, 2010, 31(2): 422-426.
XU Chao, HUANG Liang, XING Hao-feng. Influence of cement-bentonite slurry mixing ratio on permeability of

- cutoff wall[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2010, 31(2): 422-426.
- [13] 张精禹. 化学溶液对水泥土渗透性能影响的试验研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2016.
- ZHANG Jing-yu. Experimental study on effects of chemical solution on permeability of cemented soil[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2016.
- [14] GARVIN S L, HAYLES C S. The chemical compatibility of cement-bentonite cut-off wall material[J]. **Construction and Building Materials**, 1999, 13(6): 329-341.
- [15] BRIANZONI V, FRATALOCCHI E, PASQUALINI E. Long term performance of cement-bentonite cut-offs in saline and acidic solutions[C]//Proceedings of the 18th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering: Challenges and Innovations in Geotechnics. Paris: [s. n.], 2013.
- [16] 代国忠, 李文虎, 张亚兴, 等. 垃圾填埋场隔离墙浆材防渗作用的研究[J]. **混凝土**, 2013(4): 116-118.
- DAI Guo-zhong, LI Wen-hu, ZHANG Ya-xing, et al. Research of impervious effect on isolation wall slurry for landfill site[J]. **Concrete**, 2013(4): 116-118.
- [17] 靖向党, 于波, 谢俊革. 垃圾填埋场防渗浆材对污染物的阻滞规律[J]. **环境科学与技术**, 2012, 35(2): 46-50.
- JING Xiang-dang, YU Bo, XIE Jun-ge. Retardation rule on antiseepage slurry of waste landfill sites to contaminants[J]. **Environmental Science and Technology**, 2012, 35(2): 46-50.
- [18] 闻一江. 铅离子对塑性混凝土垂直屏障力学特性和理化性质影响研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
- WEN Yi-jiang. Effect of lead ion on mechanical properties and physicochemical properties of vertical barrier of plastic concrete[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [19] 陈永贵, 邹银生, 张可能, 等. 重金属污染物在黏土固化注浆帷幕中的迁移规律[J]. **岩土力学**, 2007, 28(12): 2583-2588.
- CHEN Yong-gui, ZOU Yin-sheng, ZHANG Ke-neng, et al. Heavy metals transport process through clay-solidified grouting curtain in waste landfills[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2007, 28(12): 2583-2588.
- [20] EVANS J C, DAWSON A R. Slurry walls for control of contaminant migration—a comparison of UK and US practices[C]//Proceedings of the 3rd National Conference of the Geo-Institute, University of Illinois. New York: ASCE, 1999.
- [21] 席永慧, 张广年, 吴晓峰, 等. 填埋场中水泥土屏障对金属离子的隔离效果[J]. **同济大学学报(自然科学版)**, 2013, 41(7): 1067-1071.
- XI Yong-hui, ZHANG Guang-nian, WU Xiao-feng, et al. Isolation effect of cement-soil barrier upon heavy metal in MSW landfills[J]. **Journal of Tongji University (Natural Science)**, 2013, 41(7): 1067-1071.
- [22] KAMON M, KATSUMI T, MIYATAKE K. Ground improvement. Performance of cement-bentonite slurry wall against heavy metals containment[J]. **Journal of the Society of Materials Science, Japan**, 2000, 49: 22-25.
- [23] 交通运输部公路科学研究院. JTG 3430—2020 公路土工试验规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2020.
- Research Institute of Highway Ministry of Transport. JTG 3430—2020 Test methods of soils for highway engineering[S]. Beijing: China Communications Press, 2020.
- [24] ASTM. D4972—19 Standard test method for pH of soils[S]. West Conshohocken, PA: ASTM, 2019.
- [25] ASTM. D5890—18 Standard test method for swell index of clay mineral component of geosynthetic clay liners[S]. West Conshohocken, PA: ASTM, 2018.
- [26] 苏州市建设工程质量检测中心有限公司. DGJ32/TJ 154—2013 水泥土试验方法[S]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2014.
- Suzhou Building Construction Quality Inspection & Test Center Co., Ltd. DGJ32/TJ 154—2013 Test methods for cement soil[S]. Nanjing: Phoenix Science Press, 2014.
- [27] ASTM. D7100—11 Standard test method for hydraulic conductivity compatibility testing of soils with aqueous solutions[S]. West Conshohocken, PA: ASTM, 2011.
- [28] NIDZAM R M, KINUTHIA J M. Sustainable soil stabilisation with blastfurnace slag—a review[J]. **Proceedings of Institution of Civil Engineers: Construction Materials**, 2010, 163(3): 157-165.
- [29] 浙江大学. CJJ 176—2012 生活垃圾卫生填埋场岩土工程技术规范[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2012.
- Zhejiang University. CJJ 176—2012 Technical code for geotechnical engineering of municipal solid waste sanitary landfill[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2012.
- [30] 韩方晖, 刘仍光, 阎培渝. 矿渣对复合胶凝材料硬化浆体微观结构的影响[J]. **电子显微学报**, 2014, 33(1): 40-45.
- HAN Fang-hui, LIU Reng-guang, YAN Pei-yu. Influence of slag on microstructure of complex binder pastes[J]. **Journal of Chinese Electron Microscopy Society**, 2014, 33(1): 40-45.
- [31] 贺行洋, 张晨, 苏英, 等. 大掺量矿渣-水泥复合胶凝材料体系的性能研究[J]. **混凝土**, 2019(9): 83-87.
- HE Xing-yang, ZHANG Chen, SU Ying, et al. Properties

- of cement pastes containing high volume granulated blast furnace slag (GBFS)[J]. **Concrete**, 2019(9): 83-87.
- [32] 刘仍光, 阎培渝. 水泥-矿渣复合胶凝材料中矿渣的水化特性[J]. **硅酸盐学报**, 2012, 40(8): 1112-1118.
- LIU Reng-guang, YAN Pei-yu. Hydration characteristics of slag in cement-slag complex binder[J]. **Journal of the Chinese Silicate Society**, 2012, 40(8): 1112-1118.
- [33] 刘松玉, 钱国超, 章定文. 粉喷桩复合地基理论与工程应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.
- LIU Song-yu, QIAN Guo-chao, ZHANG Ding-wen. The principle and application of dry jet mixing composite foundation[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2006.
- [34] 邵俐, 李佩青, 王彬杰. 冻融循环对碱激发高炉矿渣微粉加固软土强度的影响[J]. **公路交通科技**, 2022, 39(1): 40-47.
- SHAO Li, LI Pei-qing, WANG Bin-jie. Influence of freeze-thaw cycle on strength of soft soil solidified by alkali-activated ground granulated blast furnace slag[J]. **Journal of Highway and Transportation Research and Development**, 2022, 39(1): 40-47.
- [35] 易耀林, 李晨, 孙川, 等. 碱激发矿粉固化连云港软土试验研究[J]. **岩石力学与工程学报**, 2013, 32(9): 1820-1826.
- YI Yao-lin, LI Chen, SUN Chuan, et al. Test on alkali-activated ground granulated blast-furnace slag(GGBS) for Lianyungang soft soil stabilization[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2013, 32(9): 1820-1826.
- [36] 邓晓轩, 纪宪坤, 田均兵, 等. 矿渣在尾砂胶结充填中的应用与研究进展[J]. **材料导报**, 2016, 30(5): 95-100.
- DENG Xiao-xuan, JI Xian-kun, TIAN Jun-bing, et al. Application and research progress of slag in cemented filling of tailings[J]. **Materials Review**, 2016, 30(5): 95-100.
- [37] 唐昊陵. 双轮铣水泥土搅拌墙工程特性研究与应用[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- TANG Hao-ling. Study and engineering application of soil mixing cutter (SMC) deep mixing wall[D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [38] 童煜霄. 膨润土改良水泥土特性试验研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- TONG Yu-xiao. Experimental study on the characteristics of cement-soil improved by bentonite[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.
- [39] QIAO X C, POON C S, CHEESEMAN C R. Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2007, 139(2): 238-243.
- [40] 高宜涛, 张少华, 寇晓辉, 等. 重金属铅对水泥土强度影响规律的试验研究[J]. **广西大学学报(自然科学版)**, 2015, 40(4): 956-962.
- GAO Yi-tao, ZHANG Shao-hua, KOU Xiao-hui, et al. Influence of heavy metal lead on cemented soil strength[J]. **Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)**, 2015, 40(4): 956-962.
- [41] THEVENIN G, PERA J. Interactions between lead and different binders[J]. **Cement and Concrete Research**, 1999, 29(10): 1605-1610.
- [42] 蓝俊康, 丁凯, 吴孟, 等. 钙矾石对 Pb(II) 的化学俘获[J]. **桂林工学院学报**, 2009, 29(4): 531-534.
- LAN Jun-kang, DING Kai, WU Meng, et al. Chemical entrapment of Pb(II) by ettringite[J]. **Journal of Guilin University of Technology**, 2009, 29(4): 531-534.
- [43] 姚燕, 王昕, 颜碧兰, 等. 水泥水化产物结构及其对重金属离子固化研究进展[J]. **硅酸盐通报**, 2012, 31(5): 1138-1144.
- YAO Yan, WANG Xin, YAN Bi-lan, et al. The research on heavy metal ions curing and its influence on the cement hydration process[J]. **Bulletin of the Chinese Ceramic Society**, 2012, 31(5): 1138-1144.
- [44] LEE D. Formation of leadhillite and calcium lead silicate hydrate (C-Pb-S-H) in the solidification/stabilization of lead contaminants[J]. **Chemosphere**, 2007, 66(9): 1727-1733.
- [45] BONEN D, SARKAR S L. The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 1995, 40(3): 321-335.
- [46] 陈蕾, 刘松玉, 杜延军, 等. 水泥固化重金属铅污染土的强度特性研究[J]. **岩土工程学报**, 2010, 32(12): 1898-1903.
- CHEN Lei, LIU Song-yu, DU Yan-jun, et al. Unconfined compressive strength properties of cement solidified/stabilized lead-contaminated soils[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2010, 32(12): 1898-1903.
- [47] 魏明俐. 新型磷酸盐固化剂固化高浓度锌铅污染土的机制及长期稳定性试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- WEI Ming-li. Research on mechanism and long-term performance of a new phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with high levels of zinc and lead[D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [48] DU Y J, JIANG N J, LIU S Y, et al. Engineering properties and microstructural characteristics of cement-stabilized zinc-contaminated kaolin[J]. **Canadian Geotechnical Journal**, 2014, 51(4): 289-302.