

DOI: 10.16285/j.rsm.2016.09.005

混合重金属离子侵蚀饱和黏性土 渗透特性试验研究

张志红, 李红艳, 陈家煜, 雷 壖

(北京工业大学 城市与工程安全减灾省部共建教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 渗透特性是表征黏性土层防渗能力及防污性能的关键控制因素, 黏土衬垫渗透系数的正确选择对保证垫层的防污效果具有极其重要的意义。采用柔性壁渗透仪, 通过室内试验研究了混合重金属离子共存情况下侵蚀饱和黏性土的渗透特性变化规律。试验结果表明, 将可溶性铜、铬离子混合与铜、锰离子混合溶液作为渗液, 黏性土渗透性均随着掺入离子浓度比例的增大而逐渐增强, 且相同试验条件下, 铜、铬离子混合溶液作为渗液测得的黏土渗透系数值大于铜、锰离子混合溶液作为渗液测得的渗透系数值。混合重金属离子的存在削弱了黏土垫层作为工程防污屏障服役的能力, 并对黏土层的水力传导性起到了劣化作用。试验土样微观结构分析表明, 渗液特性的改变影响了土样内部的微观结构, 随着渗液混合离子质量比的增大, 土样中出现了凝聚体且有效输运孔隙通道增大, 与宏观渗透特性的变化规律相吻合。研究结果能够为有效评估黏土防污屏障的防渗隔污能力及研究堆场渗液在黏土垫层中的运移机制提供参考。

关 键 词: 渗透特性; 混合离子; 黏土衬垫; 防污屏障

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598(2016)09-2467-10

Permeability of saturated clay eroded by mixed heavy metal ions

ZHANG Zhi-hong, LI Hong-yan, CHEN Jia-yu, LEI Yong

(Key Laboratory of Urban Security and Disaster Engineering of Ministry of Education and Beijing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Permeability is the key control factor representing anti-seepage ability and anti-fouling property of clay layer, and the proper choice of permeability coefficient of clay liner is crucial to ensure anti-fouling effect of the liner. The purpose of this investigation is to characterize the variation of the permeability of saturated clay with mixed heavy metal ions solution as permeant fluid. The permeability tests are performed with flexible-wall permeameters. It is shown that the permeability of saturated clay is enhanced with the increase in proportion of ions concentration for the permeant fluid with soluble Cu^{2+} and Cr^{3+} , Cu^{2+} and Mn^{2+} . In addition, under the same experiment conditions, the permeability coefficient of clay liner permeated with Cu^{2+} and Cr^{3+} mixable solution is larger than that with Cu^{2+} and Mn^{2+} mixable solution; the existence of mixed heavy metal ions weakens the ability of clay liner, and deteriorates the hydraulic conductivity of clay layer. The scanning electron microscope reveals that the permeant fluid plays an important role in changing the soil microstructure. The effective transport pore fluid passage increases with increasing mass ratio of mixable ions in permeant fluid, and aggregates are found in the soil samples, which is in good agreement with variation of macroscopic permeability. The results can provide a reference for evaluating anti-fouling ability of clay as valid barrier.

Keywords: permeability; mixed ions; clay liner; anti-fouling barrier

1 引 言

目前, 保护堆场周围土体、地下水资源, 使其免受有毒物质或固废的污染问题日益突出, 已逐渐成为环境岩土工程领域中的热点问题之一。黏土由

于其较低的渗透性始终作为有效的工程水力和防污屏障材料, 渗透特性是表征黏性土层防渗能力及防污性能的重要参数, 能够预测有害物质通过黏土垫层的可能性, 评估黏土作为垫层防止地下水污染的有效性, 以便提出相应的预防措施。黏土作为填埋场天

收稿日期: 2014-10-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No.51378035); 教育部博士点基金 (新教师类) (No.20101103120010)。

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51378035) and the Doctoral Fund of Ministry of Education of China (20101103120010).

第一作者简介: 张志红, 女, 1976 年生, 博士, 副教授, 主要从事环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: zhangzh2002@bjut.edu.cn

然土垫层降低水力传导性的重要材料,对渗液中污染物的渗漏具有极强的阻滞作用,同时渗液中的污染物质会与黏土颗粒发生复杂的理化反应,进而改变黏土垫层的水力传导性,影响其防渗隔污效果。

由于化学污染物的存在引起水力传导性的改变是一个有争议的问题,一直以来备受各国研究人员的关注。针对不同的化合物种类,不同试验条件下得到的渗透试验结果也不尽相同。研究人员^[1-13]发现,衬垫层的水力传导性随电解质溶液浓度的增大而增强,对防渗垫层的水力屏障作用产生了不利影响。刘和平等^[14]开展了有毒、有害重金属离子铅和镉在黏土衬垫层中渗透模拟试验,发现黏土垫层在对铅、镉离子的吸附过程中产生难溶性沉淀物,在阻滞渗液流动的同时,亦能减轻对含水层的渗漏污染。唐晓武等^[15-16]研究了粉质黏土和粉质黏土添加疏浚土,即改良土吸附 Cu^{2+} 后渗透性的变化规律,两类土的渗透性均随吸附离子含量的增加而增强。Zhang等^[17]开展了 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对渗透系数的影响研究,结果表明渗透性随离子浓度增大而减小。Li等^[18]开展柔性壁渗透试验,发现 KCl 和 CaCl_2 溶液均造成渗透系数减小,且 K^+ 比 Ca^{2+} 引起的渗透系数变化更大。朱伟等^[19]认为渗液中的 Ca^{2+} 与黏土矿物颗粒表面的单价阳离子发生了置换反应,导致渗透系数变大。Hamdi等^[20]发现,在酸性废液长期作用下,黏性土渗透系数均呈降低的趋势。Yong等^[21]针对 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 Na_2CO_3 的混合溶液开展了渗透试验,研究 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 含量对不同材料渗透性的影响。

目前,针对混合重金属离子溶液侵蚀黏性土渗透特性的研究相对薄弱,重金属离子与黏土颗粒相互作用机制尚不明确,为了深入分析流体特性对黏土垫层渗透性的影响,本文结合工程现场实际情况,选取废弃物填埋场渗滤液中铜、铬、锰3种常见、毒性小以及其氯化物能溶于水的重金属离子开展了室内试验研究。通过模拟重金属铜-铬混合与铜-锰不同混合比例污染液在黏土试样中的渗透规律,并与无侵蚀黏土试样、单一重金属铜离子侵蚀黏土试样的渗透结果对比,探究受重金属离子侵蚀后黏土体的渗透系数变化,分析渗透性变异的影响机制,确定黏土防渗层的防渗隔污能力。

2 试验方案

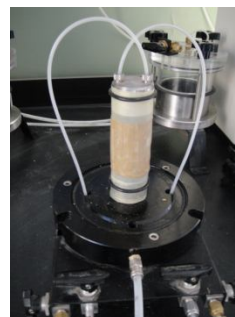
2.1 试验仪器

为了模拟现场的土体实际受力状态,采用能够

施加围压的进口设备——三联式柔性壁渗透仪(见图1)开展重金属离子侵蚀土体的渗透试验。柔性壁渗透仪能控制施加于土样上的固结压力并精确测量流量,土样周围用橡皮膜包裹能够有效地避免流体侧漏。三联式设置能够同时测定3个土样的水力传导性,并能独立控制试验条件,从而显著提高渗透试验结果的精确度并减小试验周期。实际工程中,渗液在土层中的渗透具有时间效应,是化合物离子逐渐侵蚀土体的过程,从这一客观现象来考虑,试验室柔性壁渗透仪能够真实地模拟这一过程。



(a) 柔性壁渗透仪



(b) 土样



(c) 压力室

图1 三联式柔性壁渗透仪

Fig.1 Triple flexible-wall permeameter

2.2 试样及渗液制备

试验用土取自江苏淮安某工地。试验采用泥浆固结法制备重塑土样,利用DAC-193型全自动气压固结仪制备。将筛好的风干土样和纯净水在容器

内制成较稠的泥浆,用搅拌器搅拌大约 10 min,覆盖并在室内水化 48 h,以确保黏土矿物和纯净水充分完成水化反应。取出泥浆,再搅拌大约 10 min,倒入全自动气压固结仪中,打开排水阀,并分 4 级施加 160 kPa 压力使泥浆固结。

试验土样直径为 39.1 mm,高度为 80 mm。试样的物理性状指标:天然密度为 1.77 g/cm^3 ,土体相对密度为 2.798,含水率为 29.4%,液限为 60.6%,塑限为 25.0%,塑性指数为 35.6。其中天然密度、相对密度和含水率参照《土工试验规程》SL237-1999 测定,液限和塑限采用液塑限联合测定仪测定。

渗液选择为纯水、氯化铜溶液、氯化铜与氯化铬混合溶液、氯化铜与氯化锰混合溶液共 4 种。渗液配制选取的物质为 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体以及 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体,氯化铜、氯化锰和氯化铬 3 种试剂均为分析纯。试验 CuCl_2 的配制浓度为 5.0 g/L , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的质量比例均分别为 1:1、1:2、1:4。通过计算,相应的 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 的质量对应比例为 1:0.5、1:1、1:2.1, Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 质量对应比例为 1:0.7、1:1.5、1:3。

2.3 试验方法

试验开始前先施加反压,选用纯水使土样饱和,随后在 200 kPa 恒定有效渗透试验围压作用下,分别测定纯水、氯化铜溶液、氯化铜与氯化铬不同比例混合溶液、氯化铜与氯化锰不同比例混合溶液在饱和黏性土样中的渗透特性,从而揭示孔隙流体特性对黏土水力传导性的影响,并从微观结构变化分析重金属离子与黏土颗粒相互作用侵蚀机制。

3 试验结果与分析

3.1 受流体特性影响的黏性土渗透试验结果

3.1.1 氯化铜与氯化铬混合溶液渗透试验结果

围压为 200 kPa 时,纯净水及不同质量比混合溶液的渗透试验时程曲线如图 2 所示。图中,竖向箭头左侧代表的是纯净水作为渗液测定的渗透系数,右侧为配制溶液作为渗液测定的渗透系数。

试验结果表明,土样在相同的围压作用下,渗透初始阶段采用纯净水作为渗液测得的渗透系数值差别不大,渗透系数随时间的波动规律大致相同,在土样孔隙内部形成稳定渗流后,渗透规律即趋于稳定状态。通过混合溶液与纯水作为渗液时测得渗透系数结果的比较可知,混合溶液为渗液测得的渗透系数结果波动较大,且达到稳定状态需要的时间更长。在初始阶段,渗透系数随时间出现明显的波

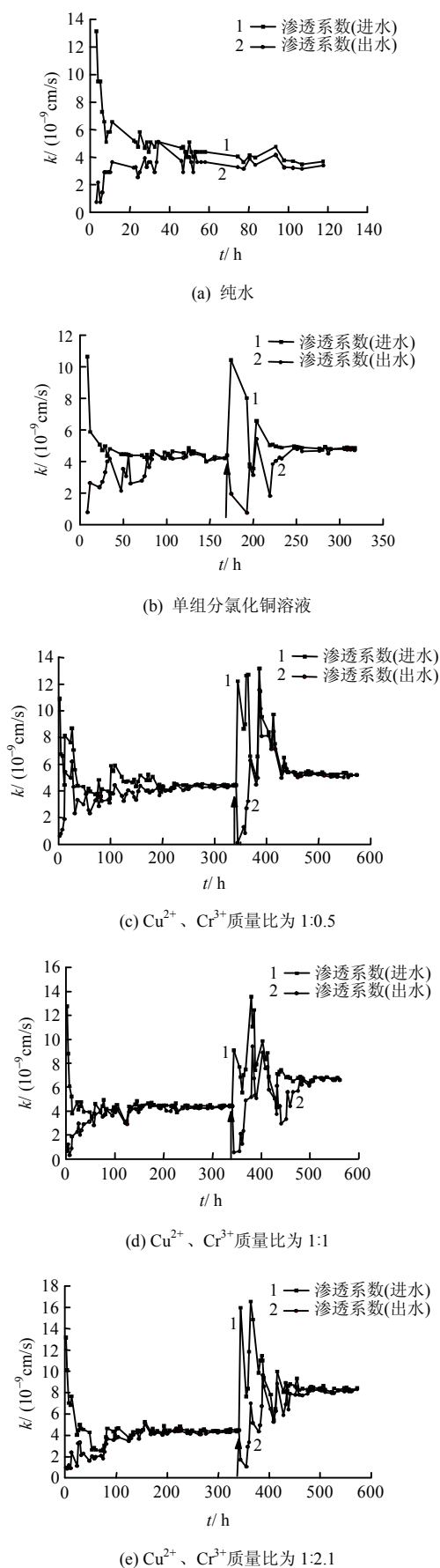


图2 纯净水及 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 不同质量比下渗透系数时程曲线
Fig.2 Time-history curves of permeability for pure water and different mass ratios of Cu^{2+} and Cr^{3+}

动现象,且由进水量、出水量分别计算出的渗透系数数值差别较大。究其原因发现流体特性是产生试验现象差异的主导因素,试验过程中土样初始状态、水头差及围压条件始终保持一致。在渗液由纯水替换为重金属配制溶液进行渗透试验过程中,铜-铬混合溶液完全置换土样原有孔隙水需要较长的时间,取决于试样孔隙体积、试样吸附能力及缓冲能力等因素。这一过程中,伴随着重金属离子与土颗粒间的物化作用发生,试样的物理性质和微观孔隙结构也均会发生改变,直至相互作用发生完全,微结构重组达到稳定,则宏观上测得的渗透系数随时间的波动也逐渐趋于平缓。

观察图 2 中竖向箭头左右两侧稳定段的形态可知,受流体特性的影响和约束,采用配制污染溶液作为渗液,测得的渗透系数均与纯净水试验结束时的渗透系数有所差异,且均高于纯净水渗透时的稳定段。本试验以进水渗透系数为基准,通过进水渗透系数时程图中稳定段部分计算得到平均渗透系数,给出未受侵蚀以及受不同浓度溶液侵蚀土样的渗透系数变化规律。如图 3、4 所示,图中 $m_{\text{Cu}}:m_{\text{Cr}}$ 代表不同的离子质量比,1:0.5、1:1、1:2.1 分别代表 CuCl_2 浓度为 5.0 g/L 时 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 的质量比。

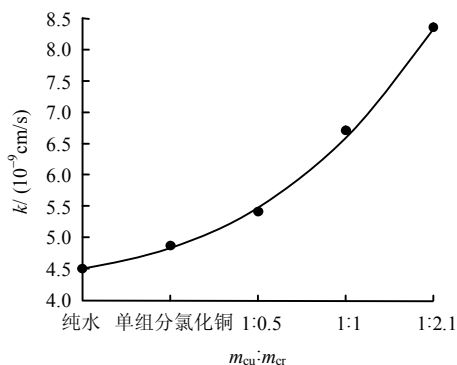


图 3 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 不同质量比对应的渗透系数
Fig.3 Permeability at different mass ratios of Cu^{2+} and Cr^{3+}

从图 3、4 可知,配制溶液作为渗液时比纯净水渗透时测得的渗透系数偏大,与纯净水渗透相比最高能增大将近两倍,且随着重金属离子浓度的增大,土样孔隙比逐渐增大,渗透性逐渐增强,这与土颗粒本身的吸附、离子交换、溶蚀作用及化学渗透固结过程中固相吸附水的解吸附现象密切相关。在三价铬离子存在的情况下,测得的渗透系数比溶液中单一铜离子存在的情况下测得的值大。根据双电层理论,主要由于孔隙溶液中离子价态与浓度改变了土的双电层厚度。孔隙混合溶液中铬的价态比单组

分铜的价态高,由于土颗粒对阳离子的吸附和离子交换作用使得双电层厚度变薄,增大了有效孔隙空间,使得土体渗透性增强;另一方面,随着溶液中铬离子浓度的增大,由于黏土的膜效应作用,吸附水解吸附的量越多,结合水膜变得越薄,同时,由于土颗粒对阳离子的吸附作用,使得颗粒与颗粒之间的静电斥力减小,土颗粒产生凝聚,宏观上造成孔隙通道的增大,由于该化学渗透固结作用引起的渗透性增强。随着铬离子含量的增多,土颗粒间凝聚和颗粒溶蚀作用不断增强,有效输运孔隙的空间不断加大,宏观渗透性呈现出逐渐增强的趋势,说明 Cr^{3+} 在 CuCl_2 与 CrCl_3 混合溶液中的存在对土体渗透性的增强具有促进作用,劣化了黏土层的工程水力屏障服役能力。值得重视的是,当 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 质量比为 1:2.1 时渗透系数是纯净水渗透时的将近两倍,这对实际填埋场衬垫层的有效性非常不利,在长期混合溶液作用下,黏土衬垫层的防渗隔污效果难以得到保证。

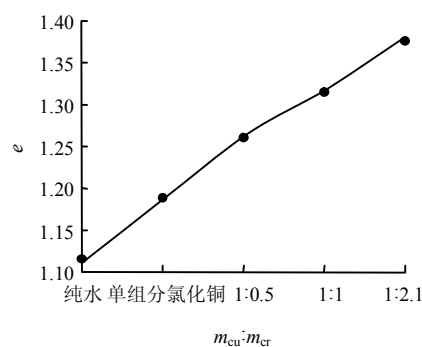


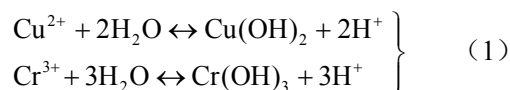
图 4 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 不同质量比对应的孔隙比
Fig.4 Void ratio under different mass ratios of Cu^{2+} and Cr^{3+}

采用 pH 测定仪对不同质量比混合溶液的 pH 值进行测定,其结果如表 1 所示。

表 1 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 不同质量比下混合溶液 pH 值
Table 1 pH values of mixed solution with different mass ratios of Cu^{2+} and Cr^{3+}

纯水	单组分氯化铜	$m_{\text{Cu}}:m_{\text{Cr}}$		
		1:0.5	1:1	1:2.1
6.91	4.06	2.80	2.66	2.51

CuCl_2 与 CrCl_3 均为强酸弱碱盐,混合渗液酸性随离子浓度增大而增强,主要是由于 pH 值下降与水解作用有关,其反应式为



综合图 3 及表 1 结果可知,渗透系数随溶液酸

性的增强而增大,说明大量 H^+ 的存在对黏土矿物产生了腐蚀性,溶蚀作用增大了有效孔隙空间,这与朱春鹏等^[22]开展的酸污染土渗透试验结果一致。

3.1.2 氯化铜与氯化锰混合溶液渗透试验结果

围压为 200 kPa 时,纯净水及不同质量比混合溶液的渗透试验时程曲线如图 5 所示。采用 Cu^{2+} 与

Mn^{2+} 混合溶液为渗液测得的渗透系数比采用纯净水时波动幅度要大,在纯水渗透的初始时刻进水渗透系数较大,而出水渗透系数较小,同时渗出量渗透系数总是小于渗入量渗透系数。

观察图 5 中竖向箭头左右两侧稳定段的数据可知,采用混合污染溶液作为渗液得到的渗透系数均

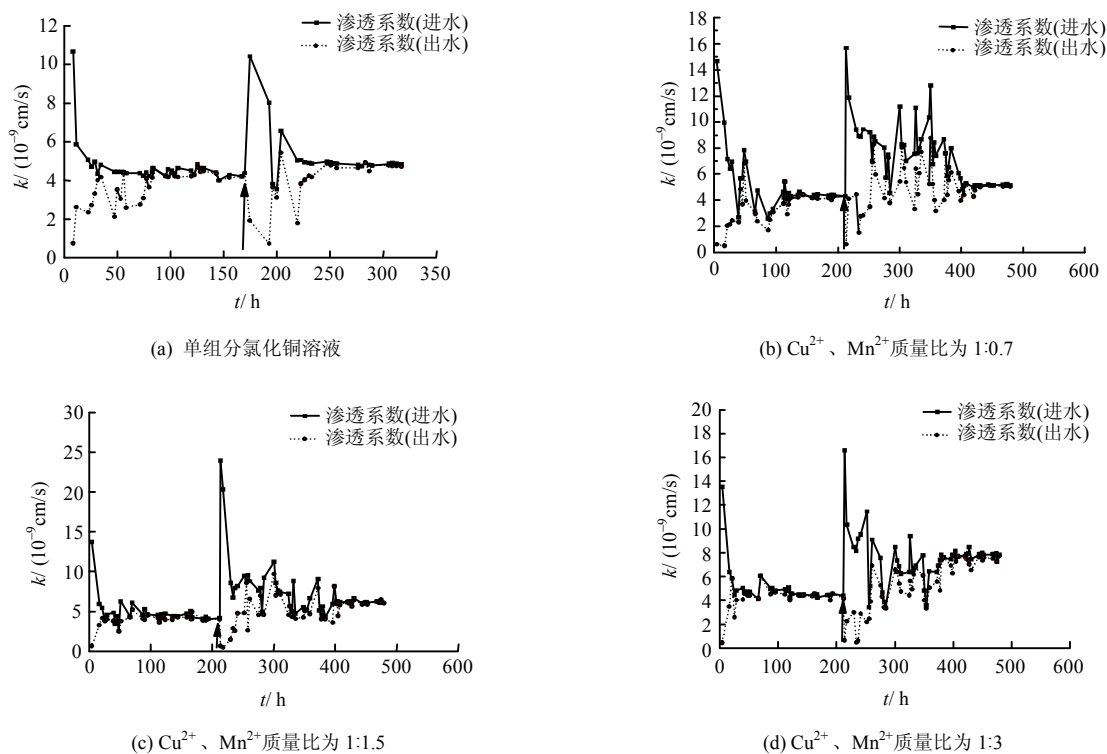


图 5 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 不同质量比下渗透系数时程曲线

Fig.5 Time history curves of permeability with different mass ratios of Cu^{2+} and Mn^{2+}

与纯净水试验结束时的渗透系数有所差异,且均高于纯净水渗透时的稳定段渗透系数。本试验以进水渗透系数为基准,通过进水渗透系数时程图中稳定段部分计算得到平均渗透系数,给出了未受侵蚀土样以及受不同浓度的污染溶液侵蚀土样的渗透系数变化规律,如图 6 所示。

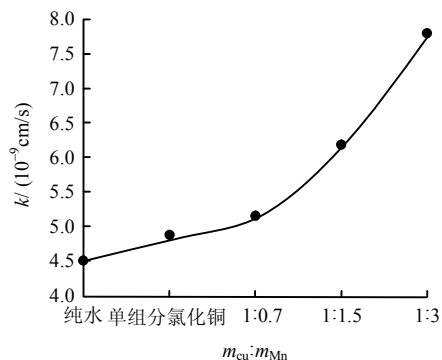


图 6 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 不同质量比下渗透系数
Fig.6 Permeability at different mass ratios of Cu^{2+} and Mn^{2+}

从图 6 可知,配制溶液作为渗液测得渗透系数比纯净水作为渗液测得值大,含有 Mn^{2+} 混合溶液的渗透系数比溶液中仅单一组分 Cu^{2+} 存在情况下测得的值高,且随着 Mn^{2+} 含量的增多,渗透系数逐渐增大,增大趋势逐渐增强的现象越明显,说明 Mn^{2+} 在 $CuCl_2$ 与 $MnCl_2$ 混合溶液中的存在对土体渗透性的增强具有促进作用。但相同质量比时, Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 混合溶液渗透性比 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 混合溶液渗透性弱,主要与离子价态有关,铬离子价态比锰离子高,受带电黏土颗粒的吸引力强,黏土双电层厚度就越小,表现出黏土渗透特性增强的趋势,作为工程水力屏障服役的能力随之削弱。图 7 给出不同质量比溶液侵蚀条件下土样孔隙比的变化规律,随着溶液中离子数目的增多,土颗粒越容易产生凝聚,孔隙比逐渐增大。

采用 pH 测定仪对不同离子质量比混合溶液的 pH 值进行测定,如表 2 所示。由图 6 及表 2 可知,渗透性亦随溶液浓度(酸性)的增大而增强。

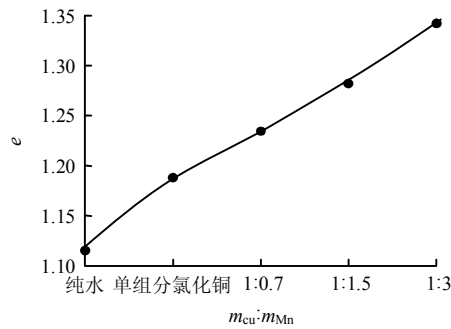
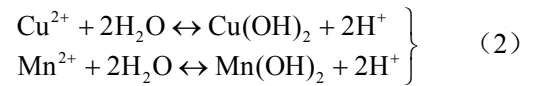


图 7 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 不同质量比下孔隙比
Fig.7 Void ratio at different mass ratios of Cu^{2+} and Mn^{2+}

表 2 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 不同质量比下混合溶液 pH 值
Table 2 pH in mixed solution at different mass ratios of Cu^{2+} and Mn^{2+}

纯水	单组分氯化铜	$m_{Cu^{2+}}:m_{Mn^{2+}}$		
		1:0.7	1:1.5	1:3
6.91	4.06	3.99	3.90	3.87

混合液 pH 值随质量比的增大而减小, pH 值下降与水解作用有关, 其反应式为

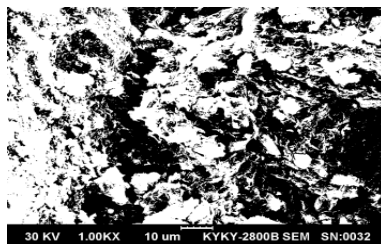


3.2 微观结构分析

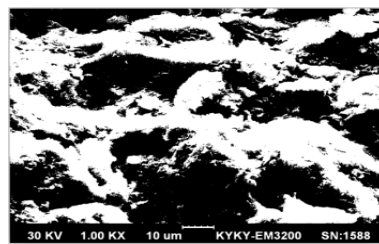
微观结构分析采用 KYKY-EM3200 型扫描电子显微镜。主要采用扫描电镜技术定性分析土体内部微观结构形态的变化, 通过二值化处理求出土样中孔隙所占的面积比例, 并开展定量分析, 采用 X 射线能谱分析技术分析受重金属离子侵蚀前后土样的元素成分变化, 进而从本质上解释宏观渗透特性变异的影响机制。

3.2.1 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 共存时微观结构分析

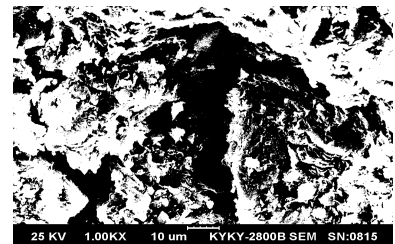
将受重金属离子侵蚀前、后的土样采用风干法干燥备用, 为了保证土样的结构不被破坏, 试样用手掰开而不采用刀具切样的方法。将试样粘贴在样品杯, 经小型离子溅射仪镀金后放入扫描电子显微镜进行扫描观测。图 8 为 200 kPa 围压作用下, 未侵蚀土样以及不同质量比 ($Cu^{2+}:Cr^{3+}$) 混合溶液侵蚀后土样的观测结果, 放大倍数为 1 000 倍。



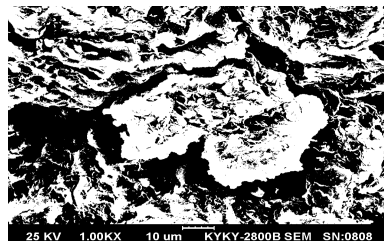
(a) 无侵蚀土体微观结构



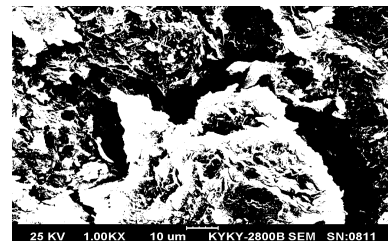
(b) 单组分氯化铜溶液侵蚀土体微观结构



(c) 铜、铬离子质量比为 1:0.5 侵蚀土体微观结构



(d) 铜、铬离子质量比为 1:1 侵蚀土体微观结构



(e) 铜、铬离子质量比为 1:2.1 侵蚀土体微观结构

图 8 纯净水及 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 不同质量比下土样扫描电镜二值化结果

Fig.8 Pictures of soil by scanning electron microscope and two-value treated method under the conditions of pure water and different mass ratios of Cu^{2+} and Cr^{3+}

通过图像分割计算方法对扫描电镜图片进行二值化处理 (见图 8), 二值化处理后黑色代表孔隙, 白色代表颗粒, 从图可以清楚地看到土体微观结构的改变。土样中的裂缝随质量比的增大逐渐增多。当 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 质量比为 1:1 时, 有较大的凝聚体出

现。与纯净土样相比, 被混合溶液侵蚀后的土样密实性较差。对图片进行定量分析, 可以得到孔隙总面积、孔隙率、颗粒定向度等微观结构量化信息, 观测面中孔隙 (黑色) 所占总面积的比例见表 3。同时给出了根据土体相对密度、密度等指标换算得

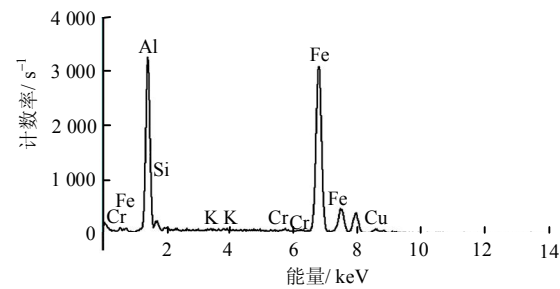
到的孔隙率。通过对比发现，计算出的孔隙率随质量比增大而逐渐增大，与通过三相比比例指标换算得到的孔隙率变化规律一致。

对侵蚀土样进行 X 射线能谱分析结果见图 9 和表 4。由于溶液中 CuCl_2 含量相同，所以不同质量比混合溶液侵蚀后的土样 Cu 元素含量基本相似，而 Cr 原子个数及元素所占的百分含量均随质量比的增大而逐渐增大。

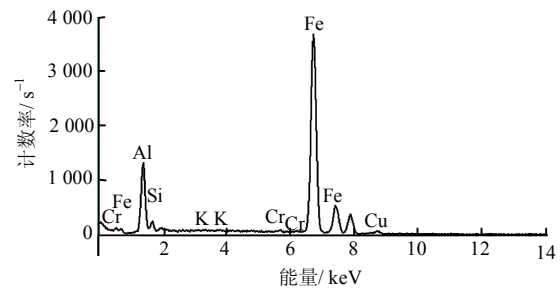
表 3 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 不同质量比下黏土中孔隙所占面积比(单位: %)

Table 3 Area ratio of pores in clays with different mass ratios of Cu^{2+} and Cr^{3+} (unit: %)

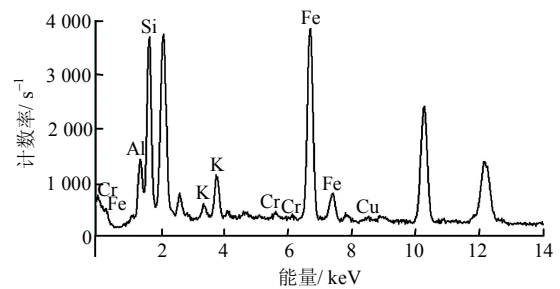
孔隙率 计算方式	纯水	单组分氯化铜	$m_{\text{Cu}}:m_{\text{Cr}}$		
			1:0.5	1:1	1:2.1
SEM	50.47	52.32	52.92	53.45	55.34
计算	52.74	54.32	55.77	56.82	57.93



(a) Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 质量比为 1:0.5



(b) Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 质量比为 1:1



(c) Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 质量比为 1:2.1

图 9 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 不同质量比下土样能谱分析图

Fig.9 Energy spectrum analysis of soil samples with different mass ratios of Cu^{2+} and Cr^{3+}

表 4 Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 不同质量比下土样元素分析图

Table 4 Elements analysis of soil samples with different mass ratios of Cu^{2+} and Cr^{3+}

Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 质量比	成分	系数 倍率	ZAF 修正 系数	原子 百分 含量 / %	成分质 量百分 含量 / %	误差 (质量 百分数) / %
1:0.5	Cu-K	0.007 4	1.365	0.54	1.00	+/-0.12
	K-K	0.000 8	2.019	0.13	0.15	+/-0.05
	Si-K	0.005 3	7.577	4.90	4.03	+/-0.73
	Fe-K	0.344 2	1.124	23.64	38.69	+/-0.31
	Al-K	0.144 0	3.876	70.59	55.82	+/-0.55
	Cr-K	0.003 0	1.003	0.20	0.31	+/-0.04
	总计			100.00	100.00	
1:1.0	Cu-K	0.000 0	1.587	0.48	0.80	+/-0.00
	K-K	0.000 6	1.868	0.10	0.11	+/-0.06
	Si-K	0.007 7	6.729	7.04	5.10	+/-0.77
	Fe-K	0.519 4	1.091	38.95	56.46	+/-0.42
	Al-K	0.073 9	5.102	53.13	37.13	+/-0.69
	Cr-K	0.003 3	1.061	0.30	0.40	+/-0.06
	总计			100.00	100.00	
1:2.1	Cu-K	0.003 6	1.364	0.46	0.87	+/-0.25
	K-K	0.015 1	2.234	2.91	3.38	+/-0.25
	Si-K	0.135 3	3.629	58.73	48.71	+/-0.84
	Fe-K	0.265 5	1.196	19.15	31.72	+/-0.48
	Al-K	0.042 3	3.466	18.34	14.68	+/-0.61
	Cr-K	0.005 1	1.255	0.41	0.64	+/-0.11
	总计			100.00	100.00	

注：试验采用 PROZA 校正，加速电压为 25 kV，出射角为 1.08° ，迭代次数为 9。

3.2.2 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 共存时微观结构分析

200 kPa 围压作用下，放大倍数为 1 000 倍，孔隙所占观测面面积的比例见表 5。图 10 为未污染土样以及不同质量比 (Cu^{2+} : Mn^{2+}) 混合溶液侵蚀后土样的观测结果。从图中可看出，当质量比较大时，即掺入 Mn^{2+} 浓度较高时，扩散层以及水化膜变薄，土样变得聚结，土颗粒中有较大的孔隙通道及凝聚体出现，并随质量比增大而不断增多。

表 5 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 不同质量比下黏土中孔隙所占面积比(单位: %)

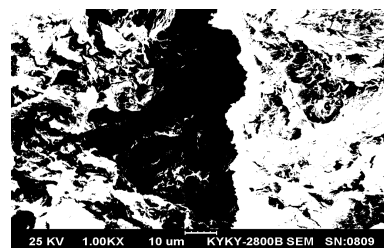
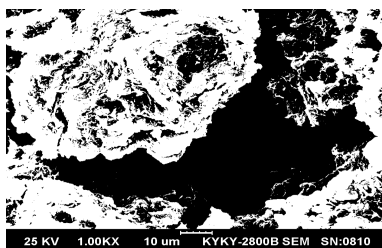
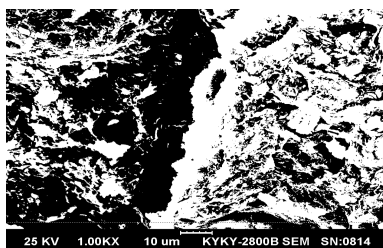
Table 5 Area ratio of pores in the clays with different mass ratios of Cu^{2+} and Mn^{2+} (unit: %)

孔隙率 计算方式	纯水	单组分氯化铜	$m_{\text{Cu}}:m_{\text{Mn}}$		
			1:0.7	1:1.5	1:3
SEM	50.47	52.32	52.85	53.05	54.80
计算	52.74	54.32	55.28	56.20	57.32

同样，对侵蚀土样进行 X 射线能谱分析，具体见图 11 和表 6。由于溶液中 CuCl_2 含量相同，所以

不同质量比混合溶液侵蚀后的土样 Cu 元素含量基本相似, 而 Mn 原子个数及元素所占的百分含量均

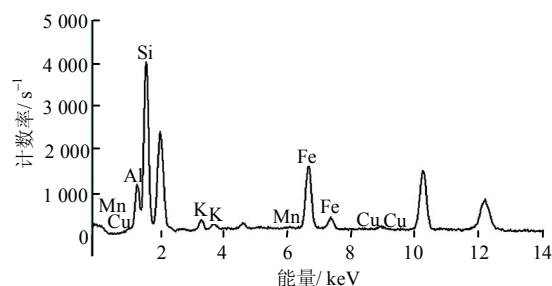
随质量比的增大而逐渐增大, 但相同条件下 Mn 的百分含量小于 Cr 的百分含量。



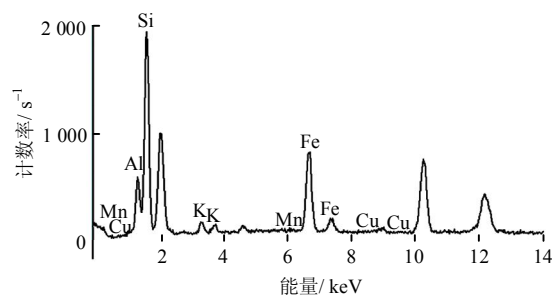
(a) Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 质量比为 1:0.7 侵蚀土体微观结构 (b) Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 质量比为 1:1.5 侵蚀土体微观结构 (c) Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 质量比为 1:3 侵蚀土体微观结构

图 10 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 不同质量比下土样扫描电镜二值化结果

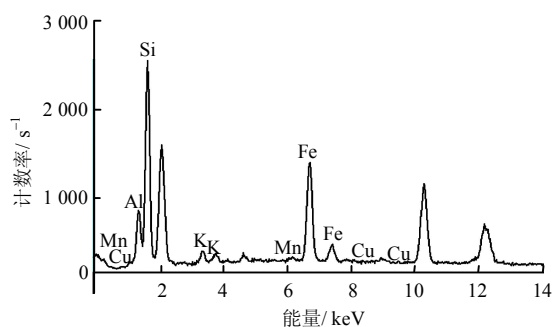
Fig.10 Pictures of soil by scanning electron microscope and two-value treated method under the conditions of different mass ratios of Cu^{2+} and Mn^{2+}



(a) Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 质量比为 1:0.7



(b) Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 质量比为 1:1.5



(c) Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 质量比为 1:3

图 11 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 不同质量比下土样能谱分析图
Fig.11 Energy spectrum analysis of soil samples with different mass ratios of Cu^{2+} and Mn^{2+}

表 6 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 不同质量比下土样元素分析图

Table 6 Elements analysis in soil samples under different mass ratios of Cu^{2+} and Mn^{2+}

Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 质量比	成分	系数 倍率	ZAF 修正 系数	原子 百分 含量 /%	成分质 量百分 含量 /%	误差 (质量 百分数) /%
1:0.7	Cu-K	0.000 0	1.378	0.46	0.94	+/-0.00
	K-K	0.013 2	2.442	2.58	3.23	+/-0.21
	Si-K	0.221 3	2.874	70.17	62.68	+/-0.64
	Fe-K	0.154 4	1.231	10.61	19.01	+/-0.35
	Al-K	0.055 8	2.486	16.03	13.88	+/-0.38
	Mn-K	0.002 0	1.314	0.15	0.26	+/-0.12
	总计			100.00	100.00	
1:1.5	Cu-K	0.001 5	1.312	0.49	0.98	+/-0.27
	K-K	0.012 3	2.426	2.39	2.98	+/-0.28
	Si-K	0.208 7	2.976	68.98	61.32	+/-0.87
	Fe-K	0.163 0	1.226	11.22	19.98	+/-0.49
	Al-K	0.055 7	2.575	16.68	14.35	+/-0.54
	Mn-K	0.003 0	1.307	0.24	0.39	+/-0.17
	总计			100.00	100.00	
1:3.0	Cu-K	0.001 2	1.324	0.48	0.96	+/-0.24
	K-K	0.012 8	2.386	2.50	3.07	+/-0.24
	Si-K	0.194 3	3.078	67.38	58.99	+/-0.76
	Fe-K	0.183 7	1.218	12.76	22.38	+/-0.45
	Al-K	0.050 8	2.757	16.53	14.00	+/-0.49
	Mn-K	0.004 6	1.299	0.35	0.60	+/-0.15
	总计			100.00	100.00	

4 结 论

(1) Cu^{2+} 与 Cr^{3+} 共存情况下测得渗透系数比纯净水或 CuCl_2 溶液单独作为渗液时测得的值大, 随着 Cr^{3+} 含量的增多, 试样渗透系数逐渐升高, 且升高趋势逐渐增大的现象越明显, 与纯净水渗透相比

渗透系数最高能增大将近两倍。高浓度重金属离子的存在能够改变土颗粒的双电层结构, 进而改变渗流孔隙通道, 造成宏观渗透性的变异。

(2) 配制 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 混合溶液作为渗液测得渗透系数比纯净水作为渗液测得值大, 且比溶液中仅单一组分 Cu^{2+} 存在情况下测得值高, 渗透系数随掺入 Mn^{2+} 含量的增多而逐渐增大, 表明 Mn^{2+} 在 CuCl_2 与 MnCl_2 混合溶液中的存在对土体渗透性的增强具有促进作用。但相同质量比及试验条件下, Cr^{3+} 引起渗透系数增大值比 Mn^{2+} 大, 削弱了黏土垫层作为工程水力及防污屏障服役的能力。

(3) 通过扫描电镜对渗透试样进行微观结构分析得出, 试样内部的裂缝及凝聚体随着混合离子质量比的增大而增多, 孔隙率逐渐增大, 与宏观渗透试验结论相吻合。Cr 和 Mn 原子个数及元素所占百分含量均随质量比的增大而逐渐增大, 相同试验条件下试样中 Mn 的百分含量小于 Cr 的百分含量。

(4) 在实际工程中应高度重视渗液浓度较高及多组分离子共存的情况, 长期混合离子渗液作用对土层渗透性及防污能力造成的危害将降低填埋场中垫层的阻滞能力, 劣化防渗材料的屏障性能, 损害黏土衬垫层的安全使用功能。

参考文献

- [1] JO H Y, KATSUMI T, BENSON C H, et al. Hydraulic conductivity and swelling of non-prehydrated GCLs permeated with single species salt solutions[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2001, 127(7): 557—567.
- [2] KATSUMI T, ISHIMORI H, OGAWA A, et al. Hydraulic conductivity of nonprehydrated geosynthetic clay liners permeated with inorganic solutions and waste leachates[J]. *Soils and Foundations*, 2007, 47(1): 79—96.
- [3] KOLSTAD D C, BENSON C H, EDIL T B. Hydraulic conductivity and swell of nonprehydrated geosynthetic clay liners permeated with multispecies inorganic solutions[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2004, 130(12): 1236—1249.
- [4] PETROV R J, ROWE R W. Geosynthetic clay liner (GCL) chemical compatibility by hydraulic conductivity testing and factors impacting its performance[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 1997, 34(6): 863—885.
- [5] RUHL J L, DANIEL D E. Geosynthetic clay liners permeated with chemical solutions and leachates[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 1997, 123(4): 369—381.
- [6] SHACKELFORD C D, BENSON C H, KATSUMI T, et al. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with nonstandard liquids[J]. *Geotextiles and Geomembranes*, 2000, 18(2): 133—161.
- [7] SHAN H Y, LAI Y J. Effect of hydrating liquid on the hydraulic properties of geosynthetic clay liners[J]. *Geotextiles and Geomembranes*, 2002, 20(1): 19—38.
- [8] NAYAK SITARAM, SUNIL B M, SHRIHARI S. Hydraulic and compaction characteristics of leachate contaminated lateritic soil[J]. *Engineering Geology*, 2007, 94(3-4): 137—144.
- [9] CHARLES D SHACKELFORD, GERALD W SEVICK, GERALD R EYKHOLT. Hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners to tailings impoundment solutions[J]. *Geotextiles and Geomembranes*, 2010, 28(2): 149—162.
- [10] FRANCESCO MAZZIERI, GEMMINA DI EMIDIO, EVELINA FRATALOCCHI, et al. Permeation of two GCLs with an acidic metal-rich synthetic leachate[J]. *Geotextiles and Geomembranes*, 2013, 40(40): 1—11.
- [11] 范日东, 杜延军, 陈左波, 等. 受铅污染的土-膨润土竖向隔离墙材料的压缩及渗透特性试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2013, 35(5): 841—848.
FAN Ri-dong, DU Yan-jun, CHEN Zuo-bo, et al. Compressibility and permeability characteristics of lead contaminated soil-bentonite vertical cutoff wall backfills[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2013, 35 (5): 841—848.
- [12] 刘优平, 余巍巍. 酸性环境下黏土渗透特性的试验分析[J]. *黄金*, 2008, 29(11): 47—49.
LIU You-ping, YU Wei-wei. Experimental study on permeation characteristics of clay to hydrochloric acid attack[J]. *Gold*, 2008, 29(11): 47—49.
- [13] 张志红, 李红艳, 师玉敏. 重金属 Cu^{2+} 污染土渗透特性试验及微观结构分析[J]. *土木工程学报*, 2014, 12(47): 122—129.
ZHANG Zhi-hong, LI Hong-yan, SHI Yu-min. Experimental study on permeability properties and micro-structure of clay contaminated by Cu^{2+} [J]. *China Civil Engineering Journal*, 2014, 12(47): 122—129.
- [14] 刘和平, 郑洁明, 刘巧丽. 铅和镉在黏土衬层中渗透、运移、转化的研究[J]. *环境科学研究*, 1997, 10(4): 56—60.
LIU He-ping, ZHENG Jie-ming, LIU Qiao-li. A study on infiltration, transportation and transformation of Pb and Cd in compacted clay liner[J]. *Research of*

- Environmental Sciences**, 1997, 10(4): 56—60.
- [15] 唐晓武, 应丰, 寇乃羽, 等. 吸附离子对粉质黏土及改良土特性的影响[J]. 岩土力学, 2010, 31(8): 2519—2524.
TANG Xiao-wu, YING Feng, KOU Nai-yu, et al. Effects of cation adsorption on properties of silt clay and mixed dredged soil[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2010, 31(8): 2519—2524.
- [16] 唐晓武, 史成江, 林廷松, 等. 混合粉质黏土和疏浚土填埋场防渗垫层的环境土工特性研究[J]. 岩土工程学报, 2005, 27(6): 626—631.
TANG Xiao-wu, SHI Cheng-jiang, LIN Ting-song, et al. Geoenvironmental properties of silty soil mixed with dredged soil applied as clay liner of landfill[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2005, 27(6): 626—631.
- [17] ZHANG X C, NORTON L D. Effect of exchangeable Mg on saturated hydraulic conductivity, disaggregation and clay dispersion of disturbed soils[J]. **Journal of Hydrology**, 2002, 260(1-4): 194—205.
- [18] LI Z Z, KATSUMI TAKESHI, INUI TORU. Hydraulic conductivity of kaolin permeated with salt solution[C]// *Advances in Unsaturated Soil, Geo hazard, and Geo environmental Engineering—Proceedings of the 2011 Geo-Hunan International Conference*. [S. l.]: American Society of Civil Engineers, 2011: 34—41.
- [19] 朱伟, 徐浩青, 王升位, 等. CaCl_2 溶液对不同黏土基防渗墙渗透性的影响[J]. 岩土力学, 2016, 37(5): 1224—1236.
ZHU Wei, XU Hao-qing, WANG Shen-wei, et al. Influence of CaCl_2 solution on the permeability of different clay-based cutoff walls[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2016, 37(5): 1224—1236.
- [20] HAMDI NOUREDDINE, SRASRA EZZEDDINE. Hydraulic conductivity study of compacted clay soils used as landfill liners for an acidic waste[J]. **Waste Management**, 2013, 33(1): 60—66.
- [21] YONG RAYMOND N, ASCE M, OUHADI VAHID R, et al. Effect of Cu^{2+} ions and buffering capacity on smectite microstructure and performance[J]. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 2009, 135(12): 1981—1985.
- [22] 朱春鹏. 酸、碱污染土工程性质试验研究[D]. 南京: 河海大学, 2008.
ZHU Chun-peng. Experimental study on engineering properties of acid and alkali contaminated soil[D]. Nanjing: Hohai University, 2008.

上接第 2466 页

- [16] REN S, BAI Y M, ZHANG J P, et al. Experimental investigation of the fatigue properties of salt rock[J]. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, 2013, 64: 68—72.
- [17] 任松, 白月明, 姜德义, 等. 周期荷载作用下盐岩声发射特征试验研究[J]. 岩土力学, 2012, 33(6): 1613—1618.
REN Song, BAI Ming-yi, JIANG De-yi, et al. Experimental research on acoustic emission property of salt rock under cyclic loading[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2012, 33(6): 1613—1618.
- [18] ALKAN H, CINAR Y, PUSCH G. Rock salt dilatancy boundary from combined acoustic emission and triaxial compression tests[J]. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, 2007, 44(1): 108—119.
- [19] 杨永杰, 王德超, 郭明福, 等. 基于三轴压缩声发射试验的岩石损伤特征研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2014, 33(1): 98—104.
YANG Yong-jie, WANG De-chao, GUO Ming-fu, et al. Study of rock damage characteristics based on acoustic emission tests under triaxial compression[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2014, 33(1): 98—104.
- [20] 李浩然, 杨春和, 陈锋, 等. 岩石声波-声发射一体化测试装置的研制与应用[J]. 岩土力学, 2016, 37(1): 287—296.
LI Hao-ran, YANG Chun-he, CHEN Feng, et al. Acoustic emission integrative testing and its application[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2016, 37(1): 287—296.
- [21] GEIGER L. Probability method for the determination of earthquake epicenters from the arrival time only[J]. **Bulletin of St. Louis University**, 1912, 8(1): 56—71.
- [22] 艾婷, 张茹, 刘建锋, 等. 三轴压缩煤岩破裂过程中声发射时空演化规律[J]. 煤炭学报, 2011, 33(12): 2048—2057.
AI Ting, ZHANG Ru, LIU Jian-feng, et al. Space-time evolution rules of acoustic emission locations under triaxial compression[J]. **Journal of China Coal Society**, 2011, 33(12): 2048—2057.