

DOI: 10.16285/j.rsm.2015.10.020

水泥固化锌污染土电阻率与强度特性研究

张少华, 李 熠, 寇晓辉, 董晓强

(太原理工大学 建筑与土木工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 以标准砂及普通硅酸盐水泥为试验材料, 制作水泥固化锌污染土样, 进行了一系列电阻率和无侧限抗压强度试验。研究了交流电频率对水泥固化锌污染土电阻率的影响、不同含量锌离子对水泥缓凝作用的影响、锌离子含量和龄期分别对水泥土电阻率和强度的影响、电阻率与无侧限抗压强度的关系。结果表明: 电阻率随电流频率的增加而明显降低, 尤其当频率低于 50 kHz 时为甚; 不同含量的锌离子对水泥土的缓凝作用影响明显, 随着锌离子含量的增大, 水泥土强度的充分发挥所需时间逐渐增长, 但在锌离子含量为 500 mg/kg 时, 缓凝作用表现异常; 电阻率和强度均随龄期的增加而增长, 随锌离子的含量的增加上下波动, 电阻率在锌离子含量为 50 mg/kg 和 500 mg/kg 时出现极值, 强度在锌离子含量为 100 mg/kg 和 500 mg/kg 时出现极值; 在各个龄期下, 电阻率与强度均呈现出很好的线性关系。

关 键 词: 水泥固化; 锌离子污染土; 电阻率; 无侧限抗压强度

中图分类号: X 53

文献标识码: A

文章编号: 1000—7598 (2015) 10—2899—08

Study of electrical resistivity and strength characteristics of zinc contaminated soil solidified by cement

ZHANG Shao-hua, LI Yi, KOU Xiao-hui, DONG Xiao-qiang

(College of Architecture and Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China)

Abstract: The standard sand and ordinary Portland cement were selected as the experimental materials to prepare the samples of zinc contaminated soil solidified by cement. A series of tests was conducted to determine the unconfined compressive strength and electrical resistivity of the prepared samples. From these experiments, the effect of the current frequency on the electrical resistivity is investigated, and the influence of zinc ion concentration and curing time is also discussed on the delayed coagulation of cement, the electrical resistivity, unconfined compressive strength, the electrical resistivity and unconfined compressive strength. The results show that the electrical resistivity decreases significantly with the increase of current frequency, especially when current frequency is lower than 50 kHz. With the delayed coagulation influence of zinc ion content on cemented soil, the strength always grows slowly with the increase of zinc ion content but when the zinc ion content is up to 500 mg/kg, the delayed coagulation is abnormal. Both the electrical resistivity and strength increase with the increase of curing time, and fluctuate with the increase of zinc ion content. The electrical resistivity reaches a minimum and a maximum respectively at the zinc ion contents of 50 mg/kg and 500 mg/kg, and strength reaches a minimum and a maximum respectively at the zinc ion content of 100 mg/kg and 500 mg/kg. There exists a good linear relationship between electrical resistivity and unconfined compressive strength in different curing times.

Keywords: cement solidification; zinc contaminated soil; electrical resistivity; unconfined compressive strength

1 引 言

水泥固化法也称固化稳定法, 是目前世界上较为常见的一种污染土修复技术。水泥固化污染土一方面可以解决重金属环境污染问题, 另一方面又提

高了固化后土体的强度。水泥固化技术在国外重金属污染场地的修复中已取得了满意的结果, 很好地解决了土体污染和土体强度的问题。但目前对于水泥固化技术的研究侧重于水泥固化重金属离子污染土的强度特性, Tashiro 等^[1]认为, Cr、Cu、Zn、

收稿日期: 2015-01-09

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划资助 (No. NCET-12-1039); 山西省回国留学人员科研资助项目 (No. 2013-043); 山西省留学回国人员科技活动择优资助项目; 太原理工大学研究生科技创新基金 (S2014038)。

第一作者简介: 张少华, 男, 1988 年生, 硕士研究生, 主要从事岩土工程方面的研究。E-mail: zhangshaohua_211@163.com

通讯作者: 董晓强, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 主要从事岩土工程方面的研究。E-mail: dongxiaoliang@126.com

Hg、Pb 等重金属氧化物会与水泥浆发生反应,影响水泥水化初期的硬化和强度发展;Minocha 等^[2]研究表明,铜污染会降低水泥的早期强度;Bobrowski 等^[3]发现,铅离子的存在能够延长水泥初凝和终凝时间,并能够降低水泥土的强度。但他们采用的方法通常是无侧限抗压强度试验,此方法可以得到较为精确的强度值,但必须经过大量取样且具有破坏性,在工程实践中做不到实时监测。电阻率法作为一种方便、无损且又低廉的方法,已经被很多学者应用于环境岩土工程的研究中^[4-9]。在众多国内外学者的研究过程中,有的学者采用直流法,有的学者采用交流法,而且采用交流法也没有统一的电流频率,如 Fukue 等^[10]选用 1 000 Hz 频率测量黏土的电阻率,并分析其微观结构;Abu-Hassanein 等^[11]选用美国电网频率 60 Hz 作为土的电阻率测量频率,提出此频率可避免极化效应对土的电特性影响;Arulanandank^[12]采用 50 MHz 进行土壤电阻率与饱和土壤分析。为方便起见,我国大多数学者则采用频率为 50 Hz 的交流电^[13-15]。由于没有统一的标准,这就使不同的研究成果难于对比和参照,因此,深入研究电流频率对电阻率的影响规律非常重要。纵观目前国内外文献,鲜有采用电阻率法研究水泥固化锌污染土的报道。

本文以水泥固化锌污染土为研究对象,经过若干龄期的标准养护后,采用不同的交流电频率对其电阻率进行测试,然后进行无侧限抗压强度试验。研究揭示了交流电频率对电阻率的影响规律,阐述了不同含量锌离子对水泥缓凝作用的影响,从化学反应角度浅析了锌离子含量和龄期分别对水泥土电阻率和强度的影响,最后得出了无侧限抗压强度与水泥土电阻率的定量关系。

2 材料与试验过程

2.1 试验材料

考虑到实际工程中的土样离散性较大,无机盐、有机物、微生物等其他杂质含量较多,易对试验的测试造成干扰,故在本次试验中采用 ISO 标准砂代替土样来制作水泥土试块,分析时可忽略其他因素而只需考虑锌离子含量的影响。图 1 为标准砂的颗粒级配曲线,不均匀系数 $C_u = 8.33$, 曲率系数 $C_c = 1.25$, 级配良好。

采用强度等级为 42.5 的普通硅酸盐水泥,主要化学成分及含量见表 1。污染物采用六水硝酸锌 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 是因为硝酸根对水泥水化反应干扰较小^[16]。锌离子含量 C 按照每千克砂含锌离子的

标准进行梯度划分,分别为:0、50、100、250、500、1 000、2 500 mg/kg。水泥土试样参照标准^[17]来制备,按照干土:水泥:水 = 1:0.15:0.18 的比例将材料放入 60 kg 的小型搅拌机充分搅拌后,装入边长 70.7 mm 规格的钢制带底立方体试模,每种锌离子含量设 5 个龄期,分别为 $t = 3、7、14、28、60$ d, 每个龄期设 3 块平行试样,采用手工压注成型,每个试块的密度为 $(2.1 \pm 0.02) \text{ g/cm}^3$, 静置 48 h 后脱模并进行编号,放置在温度为 20 °C、湿度为 95% 的标准养护箱中养护。

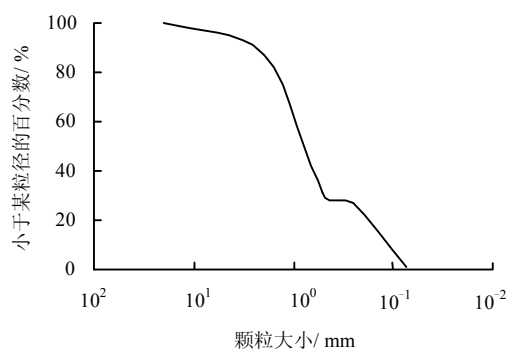


图 1 标准砂颗粒级配曲线

Fig.1 Particle size distribution curve of standard sand

表 1 水泥主要化学成分

Table1 Main chemical compositions of cement

化学组成	百分含量 / %	化学组成	百分含量 / %
CaO	64.03	Na ₂ O	0.07
SiO ₂	20.96	K ₂ O	0.55
Al ₂ O ₃	4.98	SO ₃	2.60
Fe ₂ O ₃	3.22	其他	2.29
MgO	1.30		

2.2 试验过程

上述试块标准养护至规定的各个龄期后取出并在自然状况下晾晒表面无水膜,将试块表面打磨平整并均匀涂抹一层石墨。然后放在两电极板之间夹紧,保证试块表面与电极片接触良好,连接型号 TH2828A 的数字电桥,依次测试每个试块不同交流电频率下的电阻率 ρ_r (单位为 $\Omega \cdot m$)。电流频率 f 分别设定为 50、100、500、1 000、5 000、10 000、50 000、100 000、500 000、1 000 000 Hz。最后进行无侧限抗压强度试验,加载速率为 0.5 kN/s,强度取 3 个试件测量值的算术平均值,若 3 个试块无侧限抗压强度测量值的最大值或最小值有一个与中间值差值超过 15%,则取中间值的抗压强度值;若最大值或最小值与中间值均超过 15%,则该组试块

舍去, 需补充试块, 下文采用 q_u 表示无侧限抗压强度值, 单位为 MPa。

3 试验结果及分析

3.1 交流电频率对电阻率的影响

由于每个龄期下水泥土电阻率随交流电频率的变化趋势相似, 为了节省篇幅, 图 2 仅给出了龄期 $t=14$ d 时的电阻率与电流频率的关系。可以看出, 不同锌含量时, 电阻率变化趋势基本一致, 当电流频率在 $50 \sim 50\,000$ Hz 之间时, 电阻率随电流频率的增加而急剧降低; 当电流频率在 $50\,000 \sim 10^6$ Hz 之间时, 电阻率随电流频率的增加降幅明显放缓, 并逐步趋于平稳。由于水泥土是一种特殊的电化学系统, 具有电阻性和电容性双重特性。水基材料内部存在除了电极/电解质界面的双重电容以外, 还存在 C-S-H 凝胶中自由电荷引起的电容^[18]。若加在电容器两个极板上的交流电频率高, 电容器的充放电次数增多, 充放电电流也就增强; 也就是说, 电容器对于频率高的交流电的阻碍作用减小, 即容抗小, 反之电容器对频率低的交流电产生的容抗大。因此, 水泥土电阻率随电流频率增加而减小。

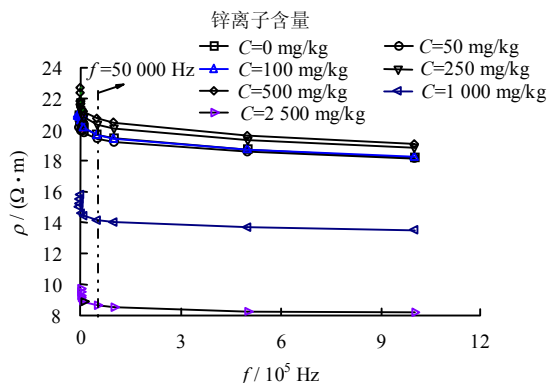


图 2 电阻率与电流频率的关系($t=14$ d)

Fig.2 Relationships between electrical resistivity and current frequency ($t=14$ d)

为了进一步说明电流频率对水泥土电阻率的影响, 以龄期 $t=14$ d、锌离子含量 $C=250$ mg/kg 为例, 将各个电流频率下水泥土电阻率变化率列于表 2 中。表中以交流电频率 $f=50$ Hz 时水泥土的电阻率作为参照, 分别计算出其他频率对于 $f=50$ Hz 下电阻率的改变量, 进而得出不同频率下电阻率的变化率。可以看出, 相比 50 Hz, 当采用 10^6 Hz 时, 电阻率降低了 13.6% 之多, 幅度之大不容忽视。目前岩土界对土的电阻率研究采用交流电已有共识, 普遍认为通过交流电测土的电阻率可以避免电

极的极化^[19-20], 从而可以解决水泥土在直流电压极化效应引起的电阻率测量精度不足的问题。文献[13]提到在用交流电测试地区性膨胀土、水泥土、海相软土时, 频率过高或过低均不宜, 频率高, 数据不稳定, 难以有效揭示土的结构特性; 频率过低, 电信号不明显, 灵敏度不高, 因而, 应用电阻率法对水泥土强度测量和评价时应选取适当频率。

表 2 电阻率变化率

Table 2 Rates of change of electrical resistivity

f / Hz	ρ_f / ($\Omega \cdot m$)	$\Delta\rho$ / ($\Omega \cdot m$)	$(\Delta\rho/\rho_{50})$ / %
50	21.79	0.00	0.00
100	21.67	-0.12	-0.55
500	21.40	-0.39	-1.80
1 000	21.28	-0.51	-2.30
5 000	20.96	-0.83	-3.80
10 000	20.79	-1.00	-4.60
50 000	20.32	-1.47	-6.70
100 000	20.07	-1.72	-7.90
500 000	19.31	-2.48	-11.40
1 000 000	18.83	-2.96	-13.60

注: $\Delta\rho=\rho_f-\rho_{50}$, ρ_{50} 为交流电频率 $f=50$ Hz 时的电阻率, ρ_f 为不同交流电频率下 ($f=50 \sim 10^6$ Hz) 的电阻率值。

将表 2 中的变化关系示于图 3。可以看出, 电阻率变化明显有两个区域, I 区 ($f < 50\,000$ Hz) 电阻率变化剧烈, 在此范围交流电频率较小的变化会造成水泥土电阻率的较大改变, 会对测量结果产生较大误差; II 区 ($f > 50\,000$ Hz) 电阻率变化较缓, 在此范围交流电频率的变化对水泥土电阻率的改变不敏感, 此范围测量的电阻率误差比较小, 因此, 类似研究建议采用 $50\,000 \sim 1\,000\,000$ Hz 为宜。考虑到采用更高电流频率会导致测试不稳定, 故下文将采用 $50\,000$ Hz 的交流电频率来研究电阻率同龄期、锌离子含量和强度之间的关系。此交流电频率下的电阻率用 ρ 表示。

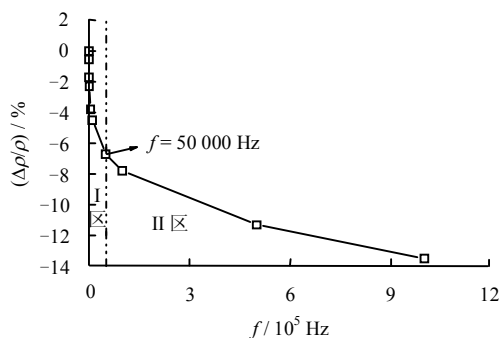


图 3 电阻率变化率与频率的关系

Fig.3 Relationship between rate of change of electrical resistivity and frequency

3.2 不同含量锌离子对水泥土的缓凝作用

锌盐对水泥的水化、硬化具有延缓作用, 马保国等^[21]研究了不同 ZnCl_2 和 ZnSO_4 掺量对水泥浆体不同龄期的抗压强度的影响, 但没有考虑不同锌离子含量对水泥的影响情况。为了进一步说明不同含量锌离子对水泥的缓凝作用, 以 0 mg/kg 锌离子含量的各个龄期的强度为基准, 分别计算出龄期为 3、

7、14、28、60 d 时不同锌离子含量的水泥土强度的增加量, 并将计算结果示于表 3 中。考虑到锌离子含量 $C = 50 \text{ mg/kg}$ 时, 水泥土中生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 胶结物质较少, 不能连接成膜包裹水泥颗粒, 对水泥水化反应影响较小, 水泥土缓凝作用不明显, 因此, 图 4 中仅示出了锌离子含量 $C = 100 \sim 2\,500 \text{ mg/kg}$ 时表 3 中的变化关系。

表 3 不同龄期、不同锌离子含量水泥土强度变化量

Table 3 Strength variation of cemented soil in different curing times and different contents of zinc ion

C (mg/kg)	$t = 3 \text{ d}$		$t = 7 \text{ d}$		$t = 14 \text{ d}$		$t = 28 \text{ d}$		$t = 60 \text{ d}$	
	q_u / MPa	$\Delta q_u / \text{MPa}$	q_u / MPa	$\Delta q_u / \text{MPa}$	q_u / MPa	$\Delta q_u / \text{MPa}$	q_u / MPa	$\Delta q_u / \text{MPa}$	q_u / MPa	$\Delta q_u / \text{MPa}$
0	2.10	0.00	4.10	0.00	4.80	0.00	5.80	0.00	7.80	0.00
50	2.40	0.30	4.20	0.10	5.70	0.90	7.20	1.40	8.00	0.20
100	1.40	-0.70	3.80	-0.30	5.00	0.20	6.00	0.20	7.90	0.10
250	1.44	-0.66	4.00	-0.10	5.40	0.60	6.20	0.40	8.40	0.60
500	1.50	-0.60	4.10	0.00	6.40	1.60	7.40	1.60	9.30	1.50
1 000	0.58	-1.52	1.80	-2.30	3.40	-1.40	6.40	0.60	9.10	1.30
2 500	0.23	-1.87	0.60	-3.50	0.76	-4.04	0.97	-4.83	1.32	-6.48

注: $\Delta q_u = q_{uc} - q_{u0}$, q_{u0} 表示 $C = 0 \text{ mg/kg}$ 时水泥土的强度, q_{uc} 表示不同锌离子含量下 ($C = 50, 100, 250, 500, 1\,000, 2\,500 \text{ mg/kg}$) 的强度值。

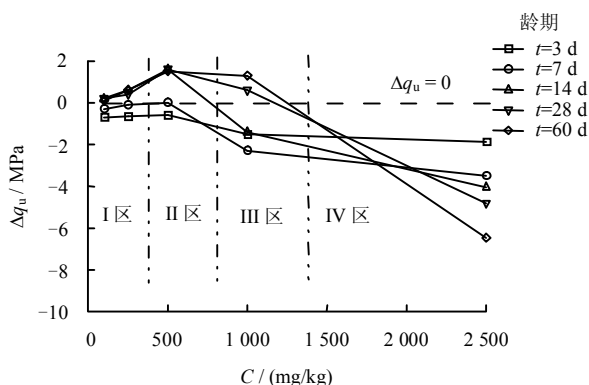


图 4 锌离子含量与无侧限抗压强度变化量的关系

Fig.4 Relationships between unconfined compressive strength variation of cemented soil and content of zinc ion

由图 4 可以得出: $t = 3, 7 \text{ d}$ 时, 各个锌离子含量下水泥土强度增加量 $\Delta q_u = q_{uc} - q_{u0} < 0$, $t = 14, 28, 60 \text{ d}$ 开始出现 $\Delta q_u = q_{uc} - q_{u0} > 0$, 说明锌离子的存在, 影响水泥土的初期强度, 对水泥起缓凝作用。不同锌离子含量对水泥的缓凝作用的影响表现在 4 个不同的区域: ①当锌离子含量在 I 区, $t = 3, 7 \text{ d}$ 时, $\Delta q_u = q_{uc} - q_{u0} < 0$; $t = 14, 28, 60 \text{ d}$ 时, $\Delta q_u = q_{uc} - q_{u0} > 0$; ②当锌离子含量在 II 区, $t = 3 \text{ d}$ 时, $\Delta q_u = q_{uc} - q_{u0} < 0$; $t = 7, 14, 28, 60 \text{ d}$ 时, $\Delta q_u = q_{uc} - q_{u0} > 0$; ③当锌离子含量在 III 区, $t = 3, 7, 14 \text{ d}$ 时, $\Delta q_u = q_{uc} - q_{u0} < 0$; $t = 28, 60 \text{ d}$ 时, $\Delta q_u = q_{uc} - q_{u0} > 0$; ④当锌离子含量在 IV 区, $t = 3, 7, 14, 28, 60 \text{ d}$ 时, $\Delta q_u = q_{uc} - q_{u0} < 0$ 。

比较以上结果可以得出, 随着锌离子含量的增加, 水泥土的缓凝作用越来越明显, 水泥土强度的充分发挥所需时间逐渐增长; 但在 II 区 (500 mg/kg 附近), 当 $t > 7 \text{ d}$ 时, 则 $\Delta q_u > 0$, 此阶段水泥土强度的发展, 一部分是由于水泥自身的水化反应, 另一部分是 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 胶结物质。这种物质不稳定^[22], 随着时间的变化会逐渐分解成细小晶体, 填充到水泥土中的孔隙中, 由于此时锌离子对水泥土的缓凝作用还存在, 仍然影响着水泥颗粒的水化反应, 但随着龄期的发展, 水化产物有充分的时间形成, 进而提高了水泥土强度。

3.3 龄期对水泥土电阻率及强度的影响

水泥土的电阻率主要取决于孔隙水和孔隙结构, 孔隙水被锌离子污染后, 游离的离子增多, 电阻率减小; 水泥土孔隙比越小, 水泥土结构越密实, 孔隙连通性越差, 则电阻率越大^[8]。水泥土的强度主要取决于水化产物和孔隙结构, 部分水化产物晶体共生和交错, 形成结晶网络结构, 在水泥土中起重要的骨架作用, 水化硅酸钙凝胶填充于其中, 随着龄期的推移, 水化反应的不断进行, 水化硅酸钙凝胶生成量增加, 水泥土孔隙比不断减小, 连通性变差, 孔隙结构逐渐密实, 水泥土强度变大。由于水泥的水化反应随龄期的增长持续进行, 产生的水化产物填补在土孔隙中, 形成致密的胶结物质, 使得电阻率呈增大趋势。图 5 为水泥土电阻率随龄期变化的关系图。

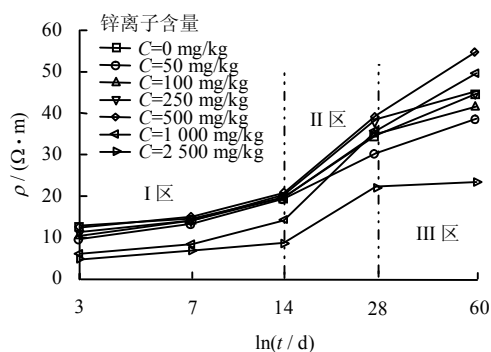


图 5 龄期与电阻率的关系

Fig.5 Relationships between electrical resistivity and curing time

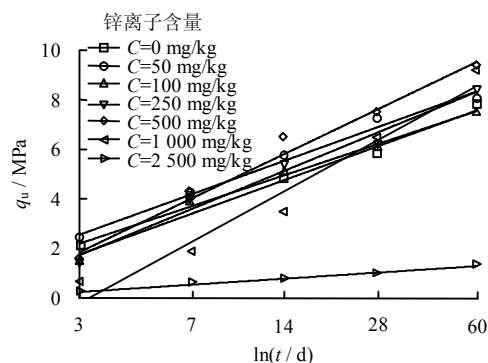


图 6 龄期与无侧限抗压强度的关系

Fig.6 Relationships between unconfined compressive strength and curing time

可以看出, 其变化分为 3 个阶段: ① I 阶段, 龄期 $t=3\sim 14$ d, 电阻率增长较平缓, 由于 Zn^{2+} 主要与 $(\text{OH})^-$ 及 Ca^{2+} 反应生成难溶性膜包裹了水泥颗粒, 阻碍水泥的水化反应^[21]; ② II 阶段, 龄期 $t=14\sim 28$ d 电阻率增长迅速, 水泥熟料中的硅酸三钙 (C_3S) 水化较快, 产生大量的能量同时生成大量的水化产物, 逐渐冲破水泥颗粒表面的难溶性膜, 使得被包裹的水泥颗粒水化反应持续进行, 产生大量水化产物; ③ III 阶段, $t=28\sim 60$ d 电阻率增长趋缓, 硅酸三钙 (C_3S) 水化基本完成, 水化反应产生能量不足, 生成的难溶性膜继续包裹了水泥颗粒, 阻碍水泥的水化反应; 当 $C=2\,500$ mg/kg 时, 水泥土电阻率基本不增长, 与其他锌含量相比, 出现了明显的劣化。

图 6 为不同含量锌离子 C 的污染土, 经水泥固化稳定后, 强度 q_u 与龄期 t 的关系, 通过直线拟合, 可以得到下列关系式:

$C=0$ mg/kg:

$$q_u = 1.733 \ln t + 0.294, R^2 = 0.936 \quad (1)$$

$C=50$ mg/kg:

$$q_u = 1.906 \ln t + 0.517, R^2 = 0.983 \quad (2)$$

$C=100$ mg/kg:

$$q_u = 1.939 \ln t - 0.369, R^2 = 0.974 \quad (3)$$

$C=250$ mg/kg:

$$q_u = 2.468 \ln t - 1.364, R^2 = 0.987 \quad (4)$$

$C=500$ mg/kg:

$$q_u = 2.853 \ln t - 1.874, R^2 = 0.933 \quad (5)$$

$C=1\,000$ mg/kg:

$$q_u = 3.015 \ln t - 3.719, R^2 = 0.962 \quad (6)$$

$C=2\,500$ mg/kg:

$$q_u = 0.347 \ln t - 0.133, R^2 = 0.984 \quad (7)$$

由以上分析发现, 水泥土龄期对数 $\ln t$ 与无侧限抗压强度 q_u 有较好的线性相关性: ①在锌离子含量不变的情况下, q_u 随着 $\ln t$ 的增加而线性增大; ② $C=0\sim 1\,000$ mg/kg 直线的斜率随锌离子含量的增加而增大, 说明此范围内, 在相同的 $\ln t$ 增量下 C 越大 q_u 增加越大, 因此, 可以通过 t 来反映不同 C 下的 q_u ; ③当 $t=7\sim 60$ d 时 (3 d 例外), $C=500$ mg/kg 的水泥土强度明显高于 $C=0$ mg/kg 的水泥土强度; ④当 $C=2\,500$ mg/kg 时, 强度随龄期缓慢增长, 出现了明显的劣化现象。文献[21–24]表明, 一定含量重金属离子的存在影响水泥土的早期强度, 但对后期强度影响较小, 相反可能会提高后期强度。这是由于, 一方面对水泥水化反应起缓凝作用; 另一方面, 随着水化反应持续进行, 水化产物将胀破水泥颗粒表面难溶性膜而缓慢联结, 难溶性膜物质随着龄期的增长, 逐渐转化成的细小晶状体填充在砂中孔隙中, 使孔的连通性变差、数量减少, 结构逐渐密实而提高其强度^[21]。

3.4 锌离子含量对水泥土电阻率及强度的影响

图 7、8 分别是不同龄期下, 水泥土试块电阻率与无侧限抗压强度随锌离子含量的变化规律。可以发现, 电阻率、强度的变化与锌离子的含量密切相关, 图 7 中, $C=0\sim 50$ mg/kg 时, 电阻率有减小的趋势, 在此时, 水泥土孔隙水中随着游离的锌离子增加, 造成了电阻率的减小; $C=50\sim 500$ mg/kg 时, 电阻率有增大的趋势, 此范围内锌离子与水泥颗粒可以更好的形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 包裹了游离的锌离子, 使得电阻率呈现缓慢升高; C 在 500 mg/kg 以后形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的能力开始减弱, 而且该产物包裹了水泥颗粒, 使水泥的水化反应受阻, 不能产生较多的 $(\text{OH})^-$ 使得孔隙水中又有大量游离的锌离子, 造成电阻率的持续下降。

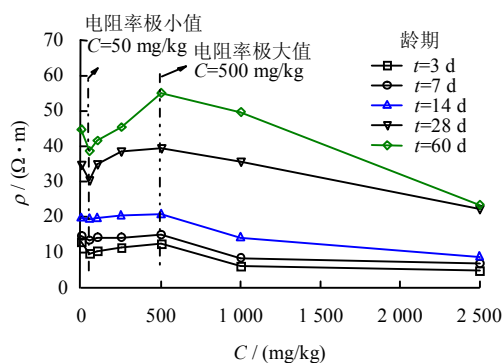


图7 锌离子含量与电阻率的关系

Fig.7 Relationships between zinc ion content and electrical resistivity

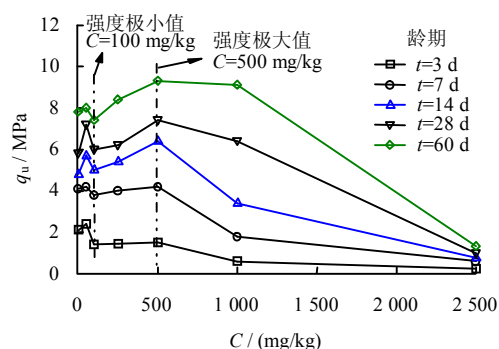


图8 锌离子含量与无侧限抗压强度的关系

Fig.8 Relationships between zinc ion content and unconfined compressive strength

图8中,每个龄期水泥土无侧限抗压强度随锌离子含量的变化趋势基本一致,以 $t=28$ d龄期为例, $C=0\sim 50$ mg/kg时,强度增加,因为在此范围含量的锌离子对水泥的缓凝作用并不明显,水泥土的强度的发展主要是自身水化产物的产生,同时还有部分的锌离子形成的少量胶结物质 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,这种物质在短期内也会为水泥土贡献强度,因此,表现出强度略增加; $C=50\sim 100$ mg/kg时生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 胶结物质较多,胶状物也包裹了水泥颗粒,阻碍了水泥的水化反应,此时水泥自身水化反应发挥的强度较小,水泥土的强度来源主要是Ca-Zn胶结物质的短期强度,因此,表现出强度略有减小; $C=100\sim 500$ mg/kg时,多余的锌离子继续和水泥提供的碱性环境下的 $(\text{OH})^-$ 反应生成Ca-Zn胶结物质,由于龄期已达28 d,部分Ca-Zn胶结物质已经转化成结晶状锌酸钙^[22];在 $t=3\sim 28$ d龄期下,硅酸三钙(C_3S)水化程度可达70%左右, C_3S 强度发展比较快,强度增进率较大。由于锌盐的缓凝作用,可以给水化产物充分的时间来形成,使得结构逐渐密实,提高了水泥土的强度。 C 在500 mg/kg以后,生成的Ca-Zn

胶结物质已达峰值,锌离子含量继续增加,严重阻碍水泥的水化反应,造成强度锐减。电阻率和无侧限抗压强度的变化会出现两个极值,电阻率对应两个极值时 C 分别为50、500 mg/kg;强度对应两个极值时 C 分别为100、500 mg/kg,电阻率极小值对应的锌离子含量比强度极小值对应的锌离子含量低,是因为在 $C=50$ mg/kg时,孔隙水中锌离子增加比Ca-Zn胶结物质的生成占优势。当 $C=50$ 、100 mg/kg时电阻率和强度分别达到极小值,在 $C=500$ mg/kg时电阻率和强度达到极大值。当 $C=500$ mg/kg时锌离子提高了水泥土强度,当含量继续增大时,锌离子对水泥土强度的劣化作用越来越明显。因此,用水泥作为固化剂处理污染土时,必须重视场地土重金属锌离子的含量。

3.5 无侧限抗压强度与水泥土电阻率的关系

对比图7、8,除 $C=50$ mg/kg以外,水泥土强度随电阻率的增加而增大。当去除50 mg/kg时,电阻率随锌离子含量的变化趋势与无侧限抗压强度随锌离子含量的变化趋势一致。当锌离子含量 $C=0$ 、100、250、500、1000、2500 mg/kg,不同龄期下,电阻率 ρ 与强度 q_u 的关系曲线见图9。通过线性拟合,可以得到下列关系式:

$t=3、7、14$ d:

$$q_u = 0.368\rho - 1.913, R^2 = 0.896 \quad (8)$$

$t=28、60$ d:

$$q_u = 0.266\rho - 3.982, R^2 = 0.912 \quad (9)$$

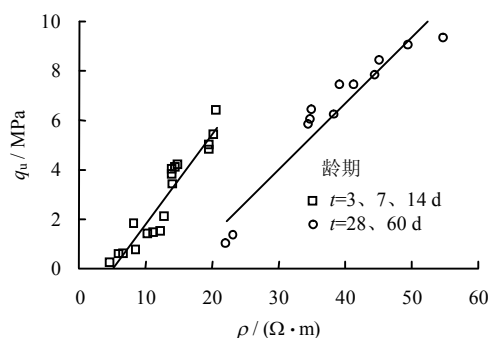


图9 电阻率与无侧限抗压强度的关系

Fig.9 Relationships between unconfined compressive strength and electrical resistivity

由图9可以发现,在 $t=3\sim 14$ d与 $t=28\sim 60$ d的龄期下电阻率与水泥土无侧限抗压强度有很好的线性关系,且较低龄期($t=3\sim 14$ d)时水泥土强度的增加量随电阻率的增加高于较高龄期($t=28\sim 60$ d)时水泥土强度的增加量。

4 结 论

(1) 交流电频率对水泥固化锌污染土试样的电阻率值具有显著影响。随交流电频率的增大, 水泥土电阻率呈减小趋势。在此变化过程中存在两个区域, 即电阻率急剧变化区和电阻率较缓变化区, 交界处交流电频率值为 50 000 Hz。类似研究建议采用 50 000~1 000 000 Hz 为宜。

(2) 锌离子对水泥具有明显的缓凝作用。随着锌离子含量的增加, 水泥的缓凝作用越来越明显, 水泥土强度的充分发挥所需时间逐渐增长, 但在 $C = 500 \text{ mg/kg}$ 时, 缓凝作用表现异常。

(3) 当 $C = 50$ 、 100 mg/kg 时电阻率和强度分别达到极小值, 在 500 mg/kg 时电阻率和强度同时达到极大值。当 $C = 500 \text{ mg/kg}$ 时锌离子提高了水泥土强度, 当含量继续增大时, 锌离子对水泥土强度的劣化作用越来越明显。

(4) 水泥固化锌污染土的无侧限抗压强度和电阻率均随着龄期增加而增加。水泥土无侧限抗压强度均随电阻率的增加呈线性增长, 相关性较好。

参 考 文 献

- [1] TASHIRO C, OBA J, AKAWA K. The effects of several heavy metal oxides on the formation of ettringite and the microstructure of hardened ettringite[J]. **Cement Concrete Research**, 1979, 9(3): 303—308.
- [2] MINOCHA A K, NEERAJ J, VERMA C L. Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge[J]. **Cement Concrete Research**, 2003, 33(10): 1695—1707.
- [3] BOBROWSKI A, GAWLICKI M, MALOLEPSZY J. Analytical evaluation of immobilization of heavy metals in cement matrices[J]. **Environmental Science Technology**, 1997, 31(3): 745—749.
- [4] 刘国华, 王振宇, 黄建平, 等. 土的电率特性及其工程应用研究[J]. 岩土工程学报, 2004, 26(1): 83—87.
LIU Guo-hua, WANG Zhen-yu, HUANG Jian-ping, et al. Research on electrical resistivity feature of soil and its application[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2004, 26(1): 83—87.
- [5] 白兰, 周仲华, 张虎元, 等. 污染土的电率特征分析[J]. 环境工程, 2008, 26(2): 66—69.
BAI Lan, ZHOU Zhong-hua, ZHANG Hu-yuan, et al. Analysis of resistivity characteristics of contaminated soil[J]. **Environmental Engineering**, 2008, 26(2): 66—69.
- [6] 董晓强, 白晓红, 吕永康, 等. 污染土对水泥土电阻率特性影响的试验研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(1): 72—77.
DONG Xiao-qiang, BAI Xiao-hong, LÜ Yong-kang, et al. Experimental study of effects of pollution on electric resistivity characteristics of soil-cement[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2011, 32(1): 72—77.
- [7] LIM G Y, PARK J B. Sensitivity of leachate and fine contents on electrical resistivity variations of sandy soils[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2001, (B84): 147—161.
- [8] 刘松玉, 韩立华, 杜延军. 水泥土的电率特性与应用探讨[J]. 岩土工程学报, 2006, 28(11): 1921—1926.
LIU Song-yu, HAN Li-hua, DU Yan-jun. Experimental study on electrical resistivity of soil-cement[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2006, 28(11): 1921—1926.
- [9] 董晓强, 白晓红, 赵永强, 等. NaOH 污染下水泥土的电率变化研究[J]. 岩土工程学报, 2007, 29(11): 1715—1719.
DONG Xiao-qiang, BAI Xiao-hong, ZHAO Yong-qiang, et al. Study on electrical resistivity of soil-cement polluted by NaOH[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2007, 29(11): 1715—1719.
- [10] FUKUE M, MINATO T, HORIBE H, et al. The microstructures of clay given by resistivity measurements[J]. **Engineering Geology**, 1999, 54(1—2): 43—53.
- [11] ABU-HASSANEIN Z, BENSON C, BLOTZ L. Electrical resistivity of compacted clays[J]. **Journal of Geotechnical Engineering**, 1996, 122(5): 397—406.
- [12] ARULANANDAN K. Dielectric method for prediction of porosity of saturated soil[J]. **Journal of Geotechnical Engineering**, 1991, 117(2): 319—330.
- [13] 刘松玉, 查甫生, 于小军. 土的电率室内测试技术研究[J]. 工程地质学报, 2006, 14(2): 216—222.
LIU Song-yu, ZHA Fu-sheng, YU Xiao-jun. Laboratory measurement techniques of the electrical resistivity of soils[J]. **Journal of Engineering Geology**, 2006, 14(2): 216—222.

- [14] 查甫生, 刘松玉, 杜延军, 等. 黄土湿陷过程中微结构变化规律的电阻率法定量分析[J]. 岩土力学, 2010, 31(6): 1692—1698.
ZHA Fu-sheng, LIU Song-yu, DU Yan-jun, et al. Quantitative assessment on change in microstructure of loess during collapsing using electrical resistivity measurement[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2010, 31(6): 1692—1698.
- [15] 韩立华, 刘松玉, 杜延军. 一种检测污染土的新方法——电阻率法[J]. 岩土工程学报, 2006, 28(8): 1028—1032.
HAN Li-hua, LIU Song-yu, DU Yan-jun. New method for testing contaminated soil—electrical resistivity method[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2006, 28(8): 1028—1032.
- [16] BOARDMAN D J. Lime stabilization: Clay-metal-lime interactions[D]. United Kingdom: Civil and Building Engineering, Loughborough University, 1999.
- [17] 中华人民共和国建设部. JGJ/T70-2009 建筑砂浆基本性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- [18] 史美伦. 混凝土阻抗谱[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2003.
- [19] DELANEY A J, PEAPPLES P R, ARCONI S A. Electrical resistivity of frozen and petroleum-contaminated fine-grained soil[J]. **Cold Regions Science and Technology**, 2001, 32(2—3): 107—119.
- [20] 周蜜, 王建国, 黄松波, 等. 土壤电阻率测量影响因素的试验研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(11): 3269—3274.
ZHOU Mi, WANG Jian-guo, HUANG Song-bo, et al. Experimental investigation on influencing factors in soil resistivity measurement[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2011, 32(11): 3269—3274.
- [21] 马保国, 董荣珍, 张莉, 等. 硅酸盐水泥水化历程与初始结构形成的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2004, 26(7): 17—19.
MA Bao-guo, DONG Rong-zhen, ZHANG Li, et al. Influence of zinc salts on cement hydration process[J]. **Journal of Wuhan University of Technology**, 2004, 26(7): 17—19.
- [22] 魏明俐, 杜延军, 张帆. 水泥固化/稳定锌污染强度和变形特性试验研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(增刊 2): 306—311.
WEI Ming-Li, DU Yan-jun, ZHANG Fan. Fundamental properties of strength and deformation of cement solidified/stabilized zinc contaminated soils[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2011, 32(Supp.2): 306—311.
- [23] YIN C Y, MAHMUD H B, SHAABAN M G. Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2006, B137: 1758—1764.
- [24] 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.

上接第 2891 页

- [35] MOON D H, DERMATAS D, GRUBB D G. Release of arsenic (As) and lead (Pb) from quicklime-sulfate stabilized/solidified soils under diffusion-controlled conditions[J]. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2010, 169(1—4): 259—265.
- [36] SHEN S L, HAN J, DU Y J. Deep mixing induced property changes in surrounding sensitive marine clays[J]. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 2008, 134(6): 845—854.
- [37] LIU S Y, SHAO G H, DU Y J, et al. Depositional and geotechnical properties of marine clays in Lianyungang, China[J]. **Engineering Geology**, 2011, 121(1—2): 66—74.
- [38] OHTSUBO M, EGASHIRA K, KASHIMA K. Depositional and post-depositional geochemistry, and its correlation with the geotechnical properties of marine clays in Ariake Bay, Japan[J]. **Geotechnique**, 1995, 45(3): 509—523.
- [39] 盛骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [40] 陈蕾. 水泥固化稳定重金属污染土机制与工程特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2010.