郑浩博,钱自卫,姜春露,等.水泥注浆引发砂层地下水环境劣化试验研究 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):821-832.
Zheng H B, Qian Z W, Jiang C L, et al. Experimental study on the deterioration of groundwater environment in sand layers caused by cement grouting [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):821-832.

水泥注浆引发砂层地下水环境劣化试验研究

郑浩博,钱自卫*,姜春露,张改玲 (中国矿业大学资源与地球科学学院,江苏 徐州 221008)

摘要：通过搭建动态试验系统开展长期恒流渗滤柱试验,并结合水质检测与水化学分析发现:水泥基材料注浆显著劣化地下水水质.注浆体渗析出的过量离子(Ca^{2+}、OH^-等)及液相产物,致使水体 pH 值大幅升高(初始值达 13 左右)、总溶解固体(TDS)等水质指标严重超标(初始值达 3000mg/L 左右),显著提升了水体硬度与碱度等,增强了其还原性,并改变了水化学类型;水泥注浆的残留污染会对水体的离子平衡造成剧烈冲击,且不同类型水泥注浆会导致水质发生不同程度的聚类恶化;水泥中硅铝相熟料水化、外加掺料二次水化及调控填料矿物溶解,是造成注浆污染的核心驱动因素.

关键词：注浆污染；溶出柱试验；渗滤液；水质时变；水化学分析
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0821-12

Experimental study on the deterioration of groundwater environment in sand layers caused by cement grouting. ZHENG Hao-bo, QIAN Zi-wei*, JIANG Chun-lu, ZHANG Gai-ling (School of Resources and Earth Sciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：821~832

Abstract：A dynamic experimental system was employed to conduct long-term constant-flow leaching column tests, combined with water quality testing and hydrochemical analysis, and it was found that groundwater quality was significantly degraded by cement-based grouting materials. Excess ions (Ca^{2+}, OH^-, etc.) and liquid-phase products leached from the grouting body caused a marked rise in water pH and severe exceedances of water quality indicators such as total dissolved solids (TDS). This led to a significant increase in water hardness and alkalinity, enhanced its reducibility, and altered its hydrochemical type. Residual pollution from cement grouting resulted in severe disruption to the ion balance of the water body, and varying degrees of clustered deterioration in water quality were induced by different types of cement grouting. The hydration of silica-alumina phase clinker in cement, secondary hydration of added admixtures, and dissolution of controlled filler minerals were confirmed as the core driving factors causing grouting pollution.

Key words：slurry contamination；dissolution column test；leachate；time-varying water quality；hydrochemical analysis

注浆作为矿山治理中的一种工程技术手段,广泛应用于巷道加固、抗渗堵水等灾害防治中.然而,由于浆液的环境相容性较差,导致注浆在带来稳定性提升等效益的同时,亦存在对区域地下水环境造成污染风险的可能[1].因此,在确保治理效果的前提下,降低并评估注浆工程对受注含水地层水质的负面影响,并维持地下水环境的稳定性,在“绿色注浆”[2]的背景下具有重要的现实意义,这已然是当前煤矿、地下工程环境科学研究的关键课题[3].

自 1802 年 Charles Berigny 首次运用注浆法以来[4],浆液的负面作用一直未得到重视,直至上世纪末期,浆料自身对地下水化学成分的负面影响才逐渐被学界关注.地下水化学成分是地质背景与人类活动相互作用的产物[5],其特征能够反映区域地下水的演化[6].1992 年,张宗祜等[7]提出应积极推进人类活动对地下水环境影响的研究,许多学者逐渐聚焦于此.张翔宇[8]从材料反应切入,明确了水泥基注浆料的反应产物是致使地下水 pH 值升高的关键因素;而袁胜超[9]则从施工工艺视角指出高压注浆同样是导致地下水 pH 值增大的重要诱因,二者从不同层面揭示了注浆引发地下水碱化的驱动因素.在此基础上,曲秋扬等[10]进一步证实注浆充填开采作业会对地下水水质产生多方面的综合影响,不再局限于单一指标的变化.除传统水泥基材料外,胡炳南等[11]还聚焦工业废渣改性注浆体系,证实粉煤灰注浆会对矿井混合水的水化学平衡产生显著扰动,为理解改性注浆材料的环境效应提供了依据;Yuan

收稿日期：2025-05-06
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42172293)
* 责任作者, 副教授, qianziweicumt@163.com

等[12]则通过解析地下水中常规离子的演化规律,建立了注浆活动与地下水水化学特征变迁之间的关联,为量化注浆扰动强度提供了可行方法.在上述零散研究的基础上,郭艳等[13-15]以桃园煤矿为典型研究区开展了系统性研究,成为探究天然环境受人类注浆活动扰动后,地下水质量评估与环境风险评价的典型范例.然而上述的既有研究均是依托注浆现场而展开,受实际场地条件及工程方案的制约较大,且不能排除岩土体局部异常地球化学特性对水质的冗余干扰,不够灵活,针对性较差.

当沉积环境复杂或受断层、褶皱影响及掘入特殊地质区域时可能会出现砂土地层,而其普遍呈现含水量偏高且稳定性欠佳的特性,故在井筒建设或巷道开拓中穿越这类地层时,可能出现水害、失稳等问题.通过注浆改造,诸如注入各类水泥基浆料对其进行处理[16],可实现稳定性的提升及对地下水渗流的有效控制.鉴于此,本文开展了弱水动力条件下向富水砂层注入水泥基材料对地下水环境潜在扰动的室内试验研究.

既有针对注浆污染的试验研究大多是基于水岩作用的类批反应试验[17],其水动力条件与实际情况差异较大,并简化了水流与传质过程及多污染物协同作用,且时空尺度不匹配.这使其在污染机理研究与风险预测中存在很大局限性[18].另一方面,既有淋滤土柱试验则主要集中在对某种特定污染物在渗滤介质中的迁移、吸附及降解特性探究上[19-20],而针对注浆后水泥石与环境介质复合体的长期时变溶释及其对水质的衍生影响之研究则较少[21-22].

因此,本文建立了动态渗流系统,开展了较大时间尺度下的注浆体渗滤柱试验并监测水质时变.进而基于现有水泥水化理论结合水质指标、水化学特征变化,从水化学分析角度就硬化浆体渗滤溶释对水体的扰动之规律进行探究.然后通过注浆污染主导作用解析、扰动残留识别及注浆后水质评价,综合分析评估注浆的潜在影响,并探讨相应防控措施.研究思路及结果将为分析注浆工程对地下水环境造成的污染扰动提供一定参考.

1 材料与方法

首先对预处理后的粉细砂体进行注浆,之后对注浆体进行恒流量长时间渗透,同时蓄接渗滤液,并定时取样低温静置封存,然后对样本进行水质分析以测定其各项离子浓度及相关水质指标.

1.1 材料与设备

1.1.1 试验材料 砂样取自榆林毛乌素沙漠松散砂层,其 XRD 组分测定见图 1.水泥采用普通硅酸盐(P.O)、矿渣(P.S)、火山灰(P.P)、粉煤灰(P.F)及复合硅酸盐(P.C)5 种水泥,经 XRD 测试可知水泥主要成分为硅酸盐化合物及相关混合材掺料等(图 1).

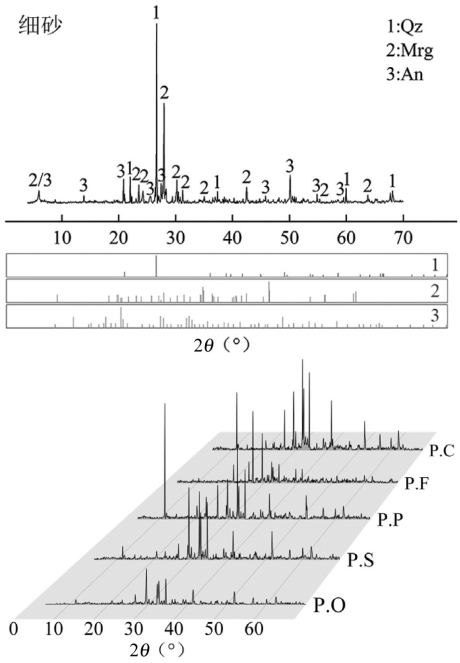


图 1 试验材料衍射图像

Fig.1 Diffraction images of the test materials

Qz:石英,Mrg:珍珠云母,An:钙长石

由测试结果(表 1)可知,P.O 水泥 CMASO 未达检出限,P.P、P.C 二水石膏含量偏高且 P.P 中含有特殊含钾矿物,P.P、P.F 等则含有较多 C3A,此外 P.F 中的石英含量亦较多.

表 1 五种水泥的主要物相

Table 1 Main physical phases of the five cements

水泥	物相							
P.O	a	b	c	d	e	f		
P.S	g	b	a	d	h	e	c	f
P.P	g	e	b	a	h	d	i	c
P.F	g	b	d	h	a	c	e	
P.C	g	b	e	a	c	d	h	f

注: a:硅酸二钙C2S,b:硅酸三钙C3S,c:方解石Cal,d:石英Quartz,e:石膏Gypsum,f:钙镁铝硅酸盐CMAS,g:钙镁铝硅酸盐氧化物CMASO,h:铝酸三钙C3A,i:斜水钙钾矾Kainosite.

1.1.2　检测设备　阳离子浓度采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 Varian ICP−OES 720 进行快速分析测定.ICP 具有分析精度高、多种元素同时测定、动态线性范围宽等优点.碳酸氢根离子等利用酸式滴定仪检测.其他阴离子则采用 Methohm 881Compact IC pro 离子色谱仪测试.

1.2　封闭注浆

在室内常温下注浆(图 2).所注各类水泥浆水灰比均为 $W/C=1$,注浆量均为 1200mL.注浆桶内径 20cm,高 40cm.注浆前将砂装至与上位法兰齐平后,对砂体进行预压.采用小型往复式冲击注浆泵进行注浆.注浆前预饱水,以模拟富水环境.浆液扩散时渗透锋面会驱替排出砂体孔隙中的水.

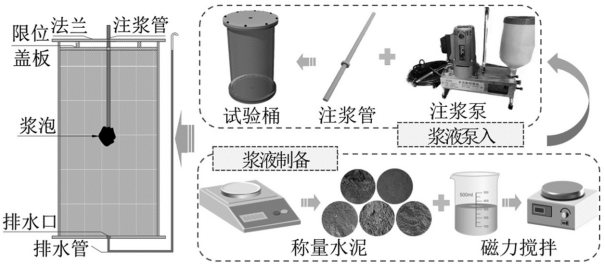


图 2　预注浆流程

Fig.2　Pre-grouting process

所注水灰比 1:1 的水泥浆属于宾汉姆流体,其黏度具有时变性,需要在其明显粘滞化之前完成泵入,因此在注浆前利用 NDJ 数显旋转黏度计在 150r/min 下进行黏度测试.结果(图 3)表明,浆液在黏度剧升(指数拟合)前存在稍长的诱导期阶梯,能够满足需要.

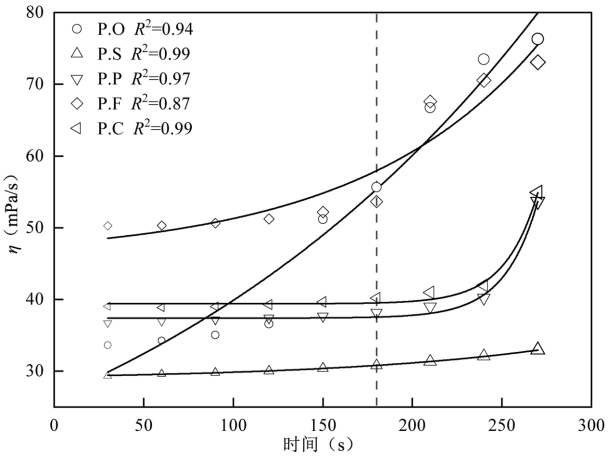


图 3　水泥浆液黏度时变

Fig.3　Time variation of cement slurry viscosity

1.3　动态渗滤

注浆后开始渗滤柱试验(图 4).粉细砂地层渗透系数一般在 0.50~5.00m/d 之间,属弱透水性;研究区地下水主要为孔隙水渗流且降水较少,径流条件较弱.该水文地质条件下,地下水流速一般较慢,一天内几到几十厘米,因此设定注浆体渗透流速为 1m/d[23].采用 12V 光电式微流量计校准流速.流量计激发的脉冲由基于 Arduino 开发板的数显仪采集并标定.

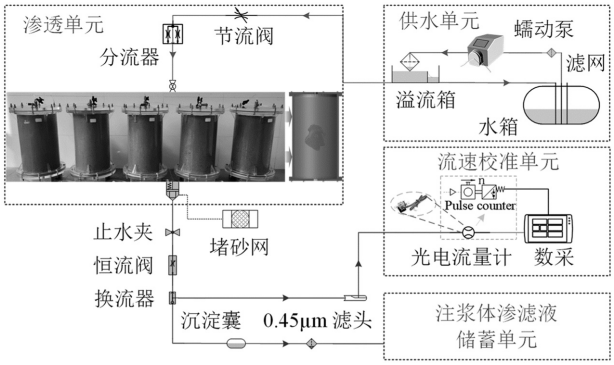


图 4　渗滤柱试验

Fig.4　Diagram of the percolation column test

桶上部留设 1~2cm 高的缓冲仓,避免入水口处产生放射状渗流.取样前用去离子水润洗 3 遍聚酯试样瓶,再用少量渗滤液涮洗内壁,后取水样 500mL 低温密封,于 1 周内送检.取样时间节点先密后疏,依次进行无扰动取样.所测浓度为取样周期区间段内平均浓度,避免了分立时间点瞬时浓度的波动.

1.4　方法

1.4.1　基于绝对主成分得分−多元回归模型(APCS−MLR)的污染源解析　APCS−MLR 是源解析的统计学方法,可识别注浆污染主控因子并量化分析其对不同水质指标变化的贡献—影响方向和程度,从而解释劣化原因.对标准化水质数据作主成分分析(PCA),得其绝对主成分得分(APCS),然后对得分与样本指标进行多元线性回归拟合(MLR)以确定其回归系数,从而计算主导因子对指标变化的贡献率[24].

$$C_i=\beta_0+\sum_{k=1}^{p}\beta_k\mathrm{APCS}_{ik} \tag{1}$$

$$\mathrm{AC}_k=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\beta_k\mathrm{APCS}_{ik} \tag{2}$$

式中:C_i 为样本指标值;β_0 为多元回归常数项;p 为主成分个数;β_k 为多元回归系数;$\beta_k\mathrm{APCS}_{ik}$ 为主控因子

(污染源)贡献值;AC_k 为其对样本水质指标的总体平均贡献.

1.4.2 归一化离子平衡误差(IBE)检验 未受扰动的水体中,八大离子占据主导地位,因此一般情况下水体近似满足主导离子平衡关系(IBE≤±10%).而在外来污染质作用下,水体中某种主要离子的浓度可能会剧变,或者因引入了其他离子而重构其水化学组成,进而导致基于原八大离子的电性失衡.因此通过计算 $IBE_{Ⅷ}$ 可以识别注浆污染扰动的残留及变化.

$$IBE_{Ⅷ}=\frac{\sum m_c-\sum m_a}{(\sum m_c+\sum m_a)/2}\times 100 \tag{3}$$

式中:$IBE_{Ⅷ}$ 特指八大离子平衡相对误差(±%);$\sum m_c$ 为阳离子毫克当量浓度(meq/L);$\sum m_a$ 为阴离子毫克当量浓度(meq/L).

1.4.3 基于水样熵权水质指数(EWQI)的水质评价 EWQI 是基于熵权法的客观定量评价指标—依据各指标变异度,计算其熵权,即对水质的影响水平.通过计算标准化后水质指标的比重及信息熵,从而得到各指标熵权,然后结合水质分级计算水质指数[25].

$$e_j=-\frac{1}{\ln m}\sum_{i=1}^{m}p_{ij}\ln p_{ij} \tag{4}$$

$$EWQI_i=\sum_{j=1}^{n}\frac{1-e_j}{\sum_{j=1}^{n}(1-e_j)}d_{ij} \tag{5}$$

式中:e_j 为指标 j 的信息熵;m 为水样数量;p_{ij} 为样本 i 中指标 j 所占总体的比重;n 为指标数量;d 为水质指标 j 的标准化分级值.

2 渗滤试验结果及分析

2.1 水泥基浆料水化机理

P.O 水化的主要反应—熟料中硅酸钙相水化生成 $Ca(OH)_2$(CH)和水化硅酸钙凝胶(CSH),石膏络合铝酸钙(C3A)生成钙矾石 AFt、AFm.外加水泥 P.S、P.P、P.F 是在 P.O 组分上按照一定比例掺加混合材而成的,其水化以 P.O 水化为基础—前期亦由硅酸钙结晶相的水化主导,中后期因外加掺料的附加二次水化而区别于 P.O 水化.外加掺料—矿渣(GGBS)、火山灰(PFA)、粉煤灰(CFA)等火山灰活性材料具有钙离子依赖性,其水化上均是一种滞后性火山灰反应—CH 作为钙源被消耗,富钙相 CaO 及活性 SiO_2、Al_2O_3 水化生成额外 CSH、CAH 凝胶,而 P.C 水化则是 P.O 熟料与 3 种复掺料水化作用的协同互补[26-30].

熟料水化产生 CH 提供强碱性环境以激发 GGBS 潜在水硬性,在 OH^- 侵蚀下其表面结构解离,内部玻璃态硅铝相进一步解聚以释放活性组分;外部长期 CH 供应下,低钙 PFA 吸附并消耗 Ca^{2+} 以激活火山灰反应,填充孔隙的同时也会阻碍离子溶出;CFA 球形颗粒因表面致密而反应性很低,以致活性释放最为滞后,在 CH 逐步侵蚀下激发水化反应,并因其大比表面积而持续较长时间.火山灰反应相对较慢且程度有限,钙释放量少于其消耗量[31-34].

入渗地下水经过一系列溶释后形成具有特定水化学结构的污染浸出液,因此其水化学成分主要取决于浆料组分,并与水化中的相反应密切相关.

2.2 水质特性历时演化

2.2.1 渗滤液常规水质指标变化 pH 值、总硬度(TH)、溶解性总固体(TDS)、氧化还原电位(ORP)及电导率(EC),作为水质监测中的常规指标,可快速直观地表征水体的基本理化特性变化.图 5 为注浆体长时渗滤下水质指标的变化.由 pH 值时变可见,注浆组 pH 值整体随着动水渗滤而逐渐衰减,直至接近未注浆对照组(W).在渗滤全阶段中,P.O 组渗滤液因硅酸钙相熟料占比更高导致 pH 值始终比外加组(P.S、P.P、P.F)高,其对水体酸碱平衡的扰动最大.熟料水化阶段中 pH 值驱动下的 GGBS 水化叠加效应致使 P.S、P.C 的 pH 值略高于 P.P、P.F.外加组在二次水化阶段 pH 值线发生交织.CFA 反应活性较低,故 pH_{PF} 已降至接近趋稳阶段,而复合组(P.C)则介于二者之间.

T-E 时变阶段可划分为早期渗滤、二次水化.渗滤液 TDS 与 EC 为倍率线性关系,故取 EC 作分析.Ⅰ阶段期间五类水泥浆均以硅铝相熟料水化占据主导.加速期水化释放出大量的液相离子产物令初始 EC 值非常高,随着水化进入减速期,EC 出现陡降波谷并进入阶段Ⅱ.掺料的延迟水化使得Ⅱ阶段期间呈现出 EC 峰值轮替浮现的特点:GGBS 矿物相水化趋于完全,其活性释放致使 22d 时 P.S 曲线峰最高,PFA 中玻璃、矿物晶体水化峰使得 80d 时 P.P 峰最高,CFA 中大量的非晶态玻璃体的滞后水化释放造成 130d 时 P.F 峰最高.此外,P.O、P.C 后期的离子释放量较外加组更低.P.O 本身没有掺料且其结石体界面过渡区(ITZ)[35]的表面孔隙率较大,在动水作用下能够更快的溶出前期的游离水化产物;而 P.C 虽掺料较多,但其

间的协同效应[36]使其 ITZ 孔隙更小,在硬化浆体与砂体间形成致密渗滤带,阻碍了离子扩散溶出.TH 时变初期出现 P.C 组异常波峰,可能与其多掺料协同促进水化释放有关.P.O 中熟料占比最高导致水化产物中碱土金属离子占比很高,因此其水质最硬.渗滤液整体上均呈下降趋势,稳定期外加组水质硬度更低.水泥碱性熟料水化会造成强还原性环境.由 ORP 时变可知,在 P.O 加速期水化峰后水体中积累的还原性物质达到峰值致其 ORP 出现波谷,而其他组 ORP 则在初始低值后并未下行,而是缓慢回升.

2.2.2　长期渗滤下注浆体液相产物析出特性　水泥浆料对地下水水质的影响主要体现在其能够引发水体离子的显著改变[5].注浆体离子渗析受浆料成分及其水化反应、水泥石 ITZ 结构、渗透压及动水驱渗等因素的交织作用—成分及水化反应决定其游离产物的基本组成、释放阈值;ITZ 阻滞、水动力携离作用则控制离子迁移及溶释平衡[37].

由图 1、表 1 可知,CMAS/O、C3S 及 C2S、Gy、Cal、Qz 等为浆料主要成分.CMAS/O 常温下较稳定,水化时只有少量硅铝相形成水合氧化物,大部分则为不溶解的无定形沉淀.硅酸钙相及水化产物是浆液中造成地下水污染的主要相,在渗滤前期对水化学成分劣化起主要作用.化合在硅酸钙相及铝酸盐中的 GGBS、PFA、CFA 活性成分—SiO_2、Al_2O_3、CaO 等的水化虽不及熟料矿物迅速、显著,但其依赖、作用于熟料水化并在中后期持续影响水化进程、ITZ 形貌[38].浆料注入后水化会持续进行,但由于溶度积限制多余产物会析出沉淀,而动水对流会稀释并带走液相中的离子,降低固液反应体系的饱和度,使反应平衡向液相移动,推动早期水化速率和纵深度.因此,熟料、掺料的水化以及动水分散作用极大影响了水体水化学时变.

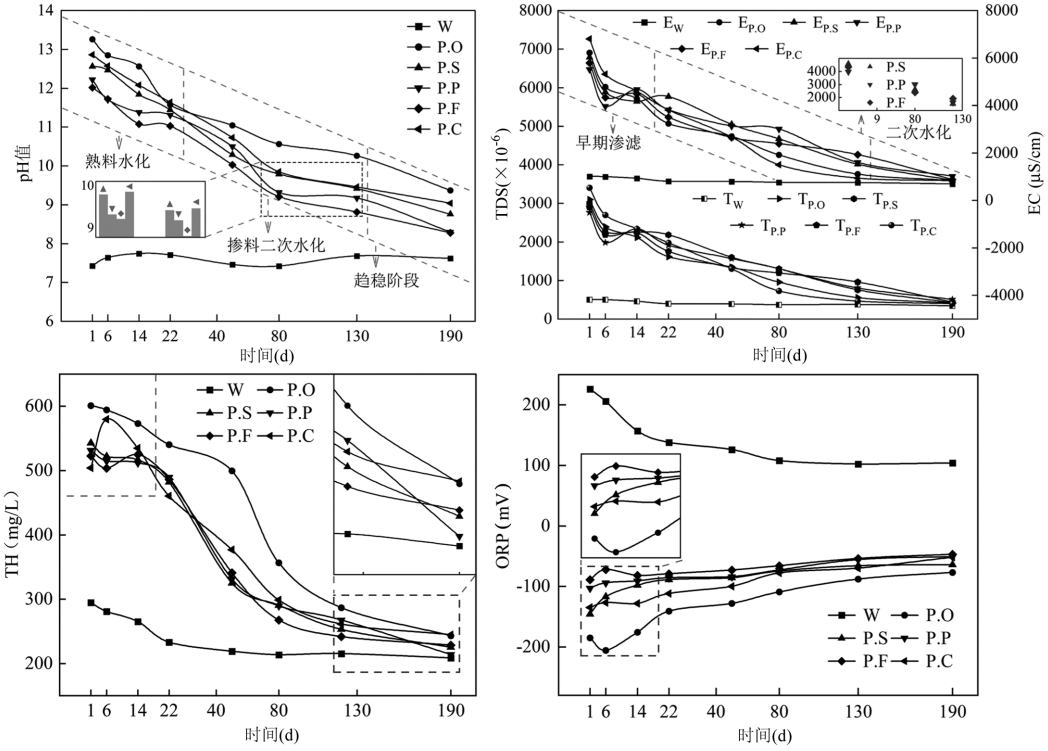


图 5　注浆体渗滤液常规水质指标历时演化

Fig.5　Evolution of conventional water quality indicators for leachate from injection bodies over time

ITZ 结构对产物溶出亦有较大影响.由图 6 水泥石表面形貌可见,水泥硬化浆体的 ITZ 表面孔隙度呈梯度减小,其中 P.O 水泥石表面孔隙结构最疏松、P.C 最为致密.P.O 水化后游离 CH 较多、CSH 较少且水化热释放早,导致其孔隙粗糙.GGBS 颗粒较大,对孔隙的填充能力较弱.PFA 含双重活性物质 SiO_2 和 Al_2O_3,与 CH 反应生成致密凝胶纤维包裹层,显著填充孔隙.CFA 颗粒极细,可作为微集料高效填充 ITZ 微米级孔隙.P.C 由于掺入多组分掺合料—GGBS 延缓水化热且 PFA、CFA 水化产生更多凝胶

从而细化孔隙,协同效应显著,极大降低了 ITZ 孔隙率.此外,对主要成砂矿物(An)标记组的表面 ESEM 扫描显示,其表面并无明显的次生蚀痕或溶坑,表明五种水泥硬化浆体的渗析液并不会与之发生相反应作用.在 P.O、P.S 组还观察到了白色颗粒状晶体沉析附着,推测其为 CH 碳化后的 $CaCO_3$ 堆晶.硅铝元素在高碱水化产物中的存在形式为水合氧化物凝胶及钙矾石等,游离态较少.但在动水驱渗下,硅铝亦会在 ITZ 表面富集溶出,由 EDS 元素面分布可见,水泥石表面硅铝元素的分布及含量排序.通过基于 OpenCV 的数字图像处理发现,P.P、P.F 表面的元素更为富集,这是因为 PFA、CFA 中更富含硅铝矿物相.

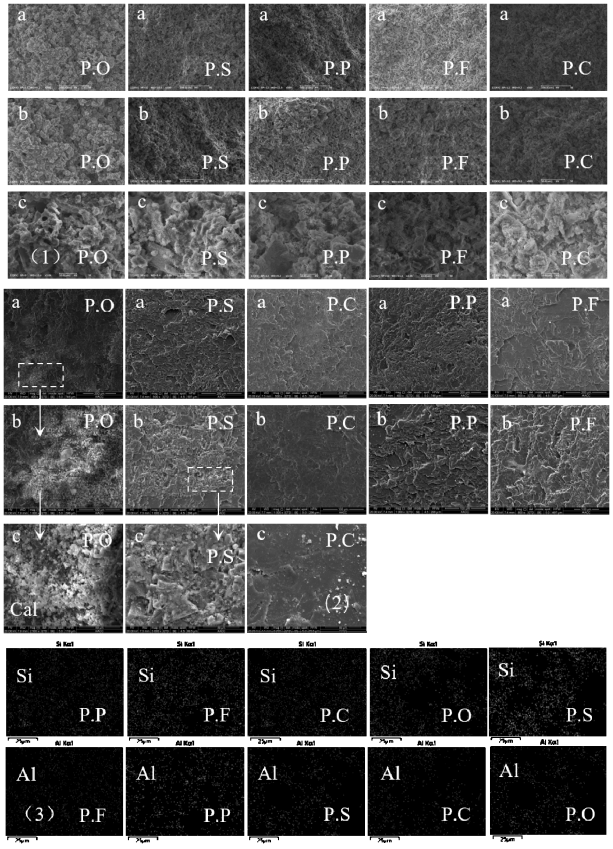


图 6 渗滤后成砂矿物标记组及水泥石表面微观特性

Fig. 6 Microstructural characteristics of sand mineral markers and cement stone surfaces after leaching

(1)标尺:a 100μm,b 50μm,c 10μm;(2)标尺:a 200μm,b 100μm,c 40/30μm;(3)标尺:25μm

图 7a 为 Ca^{2+}时变.P.O 熟料水化迅速,Ca^{2+}溶出量最大,但因其成分较为纯净、ITZ 表面疏松多孔且在动水浸泡下析出急剧,故其释放阈值虽高但衰减较快,对水质影响持续时间较短.外加组在 a.1 区间波动明显,其峰值相对滞后.掺料初期水化反应性很低,大量非晶态微细玻璃体紧密附着于熟料颗粒周边,致使部分位点的水化反应受阻.这不仅延长了外加组加速期的水化时长,还间接造成其胶凝后的早期强度较低.随着掺料活性逐渐激发,其二次水化反应使得外加组中后期离子浸出量较 P.O 大.由于 GGBS 中 CaO 的水化叠加效应及其水泥石的疏松孔结构,促使 P.S 曲线浮高.PFA、CFA 中后期才开始释放活性,但因二者火山灰反应度有限,尤其是 CFA,其颗粒表面具有较高致密性,阻碍了离子的迁移扩散.此外,ITZ 细化效应进一步削弱了体系中离子传输效率,致使二者的释放曲线位置相对较低(a.2).复合组初期因掺料相互作用延缓了水化热致使其诱导期变长.P.C 协同效应显著加之 ITZ 结构致密,使得其中后期(a.3)二次释放量最低且持续时间较短[27-30,37].

图 7b 中 Cl^-主要源自水泥生产中的杂质引入,在初期(b.1)就被熟料中的铝氧化物固化生成 Friedel 盐[39]从而致使其浓度剧降,中期在动水冲刷下各组浓度趋近.P.O 杂质较少、P.CITZ 吸附阻挡作用较强,故二者中后期浓度在 W 组之下.

图 7c 中 K^+、Na^+均来自水泥中的碱金属盐类化合物,二者趋势相似,都具较强亲水性,快速溶解后进入液相发生离子交换,在动水输运下浓度降幅较大(c.1),22d 时已衰减约 60%.外加组水泥中活性掺料的额外水化产物对 K^+、Na^+具有一定的吸附包裹作用,使得其与 P.O、P.C 在 c.2 区间较为接近.

来自石膏和砂体中的 SO_4^{2-}在初始水化的“闪凝”调控反应中被大幅消耗,入渗水流的部分 SO_4^{2-}也被吸附,因此注浆组整体低于 W 组.后期(d.2)随着水化反应趋于饱和,SO_4^{2-}浓度逐渐回升.掺料活性物质在中后期产生的 CAH 铝相会消耗 SO_4^{2-}而生成 AFt 等,因此外加、复合组浓度后期(130~190d)更低,而 P.P 因石膏含量较高故其曲线处于 d.1 阶段偏上位置[26].

图 7e 中各组 OH^-变化呈现趋势一致性,初期(e.1)P.O 组浓度较高,后期(e.2)P.S 组等因二次水化而较高.14d 时,P.S 曲线出现上凸点,推测为 GGBS 碱激发后的叠加影响所致.

图 7f 中因注浆组残存碱性物质较多致使弱酸根离子 HCO_3^-被大量中和抑制,加之 CH 的碳化消耗作用,致使其未达检出限.CO_3^{2-}与部分 C3A 生成单碳型水化碳铝酸钙的反应促使碳酸钙填料少量溶解,

加之碳化作用累积,使得注浆组早期(f.1)浓度略高,后期(f.2)渐近 W 组水平.P.O 初期因 CH 较多而碳化显著故位置最高,P.P 则因 PFA 多孔结构促进碳化反应以致后期曲线位置较高[27-28].

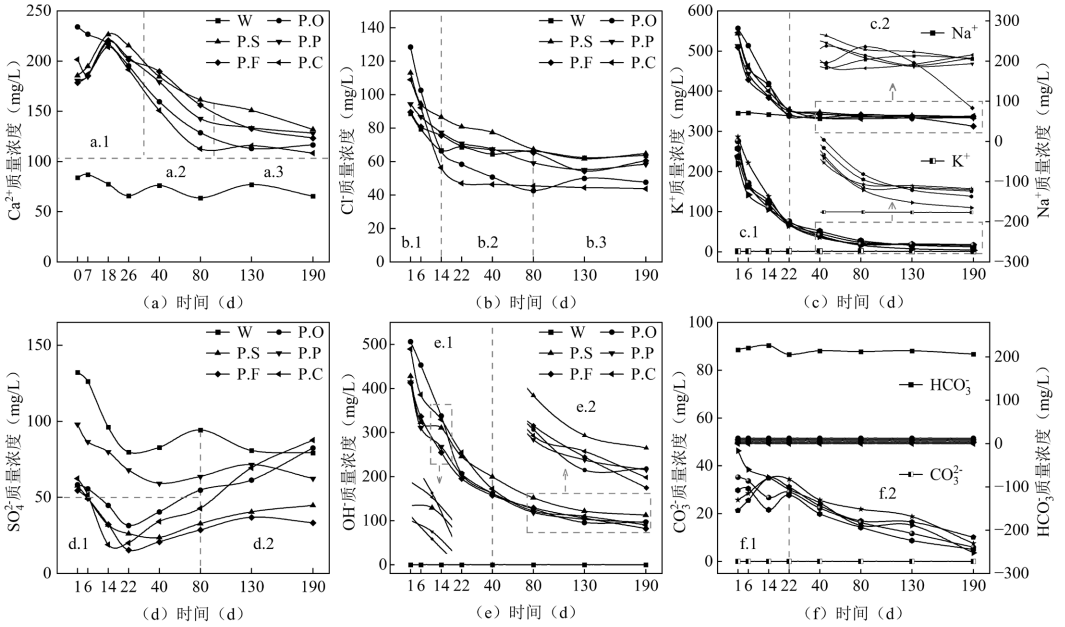


图 7　注浆体渗滤液宏量离子浓度历时演化

Fig.7　Evolution of macronutrient ion concentration of leachate from injection body over time

总体而言,注浆对水体离子扰动剧烈,且外加组水泥因掺料影响而明显区别于P.O水泥.注浆后初始离子浓度大多偏高并在初期波动较大,持续渗滤下虽变化不一但大体呈指数趋势显著衰减.随着固化体的不断溶释及其抗水性提升,浓度下降速率渐缓,后期(130~190d)呈归一化趋常恢复态势,在致密 ITZ 阻碍溶出与动水驱渗的动态平衡中趋于稳定.

由图 8 可见,水泥注浆对不同离子的差异扰动.随着渗滤推进,水体中主要离子的毫克当量等效浓度在渗滤后发生一定程度的趋常降低,Schoeller 线整体下沉.Na^++K^+因强亲水性以至于衰减最为明显,而关键影响离子—Ca^{2+}、OH^-,也呈现较大幅度的下降,表明注浆后水质大体趋向对照组 W 恢复.

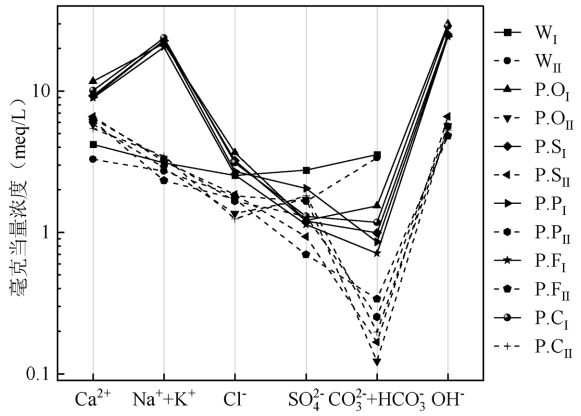


图 8　长期渗滤下主要离子的浓度衰减 Schoeller 图(I−初期,II−末期)

Fig.8　Schoeller diagram of concentration decay of majorions under long−term percolation (I−early, II−late)

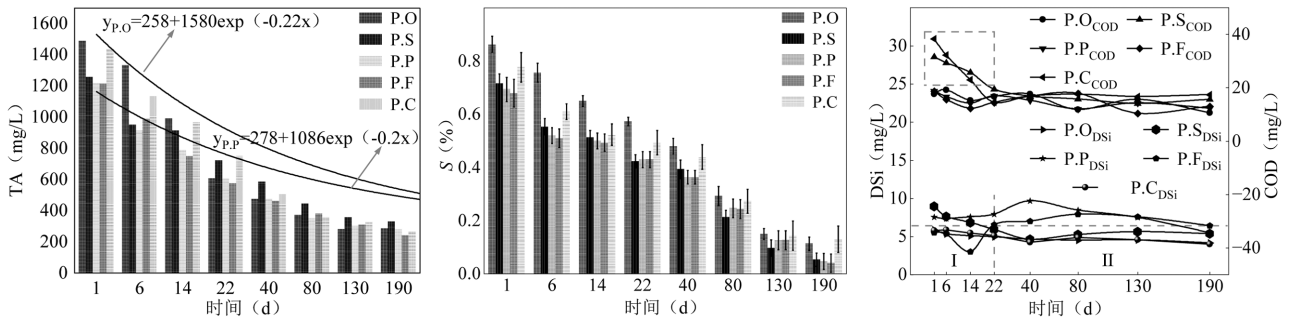


图 9　水泥基注浆材料诱致水质特性变化

Fig.9　Changes in water quality characteristics induced by cement−based grouting materials

2.2.3 水泥基材料诱发的水质劣化 图 9 为水泥浆料诱致的水质劣化情况.用作工业用水则会导致锅炉等设备结垢、腐蚀[40].渗滤液 S 相对于对照值浮高.相对于本底值极低的天然水体,溶解性 SiO_2(DSi)的持续累积可能会对地下水产生潜在影响.化学需氧量 COD 是衡量还原性污染质含量的重要指标,其包括但不限于有机污染物.相比于对照组,注浆组 COD 值偏高.浆料自身含有的无机还原性成分及混合料掺配过程中引入的部分有机杂质,是硬化水泥浆体基质的 COD 持续来源.

2.3 渗滤液水化学特征异化

2.3.1 水化学类型异化及归趋 地下水水化学特征能够揭示其演化路径与趋势.图 10 为 6 组水样散点的差异化聚集分布,表明注浆改变了渗滤液水化学特征.W 组渗滤液阴阳离子主要分布在 Ca–HCO_3 区间,据 Shukarev 分类法可知其主体水化学类型为混合型,水样分布较为集中,在长期渗滤中水质构成几乎无变化,表明未发生明显的水化学反应.注浆组渗滤液水样散点分布较为离散.阳离子均分布在钙端元且其主导类型从钠型向钙型游移,Ca^{2+}的 meq 占比逐步上升,说明其衰减更慢;阴离子主导类型为氯型/混合型.综合水化学类型发生较大变化,逐渐由 Na–Cl 向 Ca–Cl 转变,碱金属离子含量逐渐下降[13].

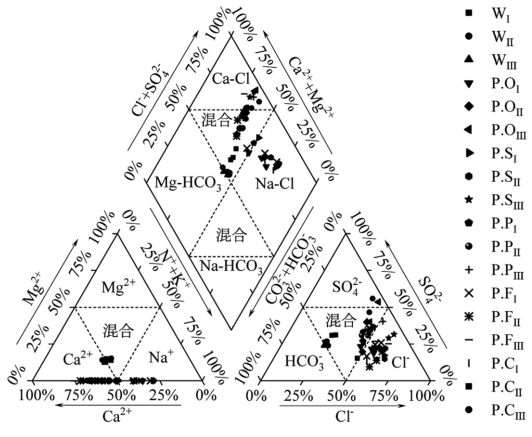


图 10 注浆扰动下水质演化 piper 图

Fig.10 Piper diagram of water quality evolution under slurry injection disturbance

Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ–渗滤初期、中期、后期

2.3.2 水质影响因子相关性分析 Pearson 系数矩阵可揭示指标间相关性(图 11),P>0.5 则说明二者具有强正相关性.注浆组渗滤液表现出整体正相关性,除 ORP、HCO_3^-外各指标虽相关度各异但趋向基本一致.pH 值、TDS 及 OH^-与其他指标均表现出较强正相关,表明浆料水化反应释放了大量金属离子及氢氧根,产生较高碱性还原环境,而金属离子是 TDS 的主要形成来源.K^+与 Na^+表现出强烈正相关,由水文地球化学可知作为显著水平(P≤0.05)下相关的变量,其具有相似的来源和形成机制[41].SO_4^{2-}主要来源于二水石膏填料的溶解,与其他指标关联性较弱.

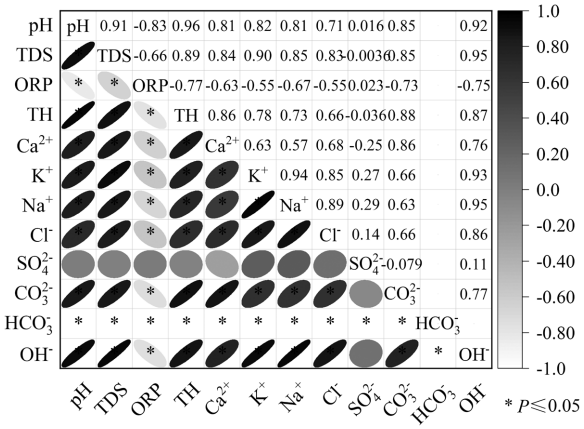


图 11 注浆渗滤液水质指标 Pearson 相关性热图

Fig.11 Pearson correlation heat map of water quality indicators of injection leachate

3 注浆扰动下水质劣化分析评估及污染防治

3.1 基于绝对主成分得分–多元回归模型(APCS–MLR)的污染源解析

式(1)、(2)所示基于主成分 PCA 及多元回归 MLR 分析的污染受体模型对异常值不敏感、可解释性强.通过识别数据主要模式,挖掘水泥硬化浆体在渗滤溶释中主要或潜在的控制作用(主成分 F_i),并从样本指标值及其变化层面量化污染源(变化因子 VF_i)对水体总污染物的贡献.先验 KMO=0.8504>0.5、Bartlett 球形检验 P 为 0.00,表明指标间存在统计联系,PCA 结果可靠.通过降维及 Varimax 旋转,提取累积方差达 90%的前 3 个主成分,对总方差解释率为 91.27%,有效涵盖了渗滤液水化学信息,能够反映出注浆污染过程中的主导作用机制.MLR 拟合优度 R^2 对 ORP、SO_4^{2-}表现不佳—ORP 标准化值为负、P.O 和 P.C 的 SO_4^{2-}后期呈逆增长,除此外 R^2_{min}=0.6005>0.5,表明 AM 模型适用.模型中对样本指标具有负贡献的 VF_i为负号,对其进行映射缩放后均以归一化绝对

值表示[24,42].

主成分 F1 方差解释率 69.7%,为影响注浆体渗滤液水化学组分的主导因素,其上主要的正荷载为 pH 值、TDS、TH、Ca^{2+}及 OH^-,且 P.O 样本 PCA 得分较高.熟料中 C2S、C3S 等水化会生成大量 CH 致使游离 Ca^{2+}等含量升高,不仅导致水质 TH 较大,而且也构成 TDS 的形成来源;富 OH^-碱性水环境致使 pH 值升高.因此 F1 可定义为熟料(硅铝相)水化作用,此作用下注浆组水体在 F1 上得分均偏高,表明熟料水化对水质有显著的决定作用.

主成分 F2 为次要因素且其方差占比 17.2%,其上较高正荷载为 ORP、K^+、Na^+,负荷载为 Ca^{2+}.外加组水泥中含有大量掺料—GGBS、PFA、CFA,其水化时 Ca^{2+}的消耗量大于生成量[32],因此 F2 对 Ca^{2+}荷载为负.掺料对体系中 CH 的消耗致使水化环境的碱度及还原性下降,导致 ORP 绝对值减小,故其表征的还原性水平实际下降.掺料含 K^+、Na^+矿物比熟料多,这些碱金属离子的交换迁移也会形成较大荷载值.故 F2 可命名为掺料二次水化水解.虽然掺料活性释放滞后且水化反应性不及硅酸钙相[38],但仍使得外加及复合组水样的 F2 得分相比 P.O 更高,这表明二次水化对水质结构亦造成了显著影响.

主成分 F3 占比 4.4%,其对 TH、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、Na^+、Cl^-具有较高正荷载.熟料中添加了一定比例的粉末质填料如石膏(P.P 中含量很高)、方解石等,以调节水化并改善水泥浆体物性表现.石膏在水化中近乎被消耗殆尽,仅有少量残留;碳酸钙在强碱性环境中溶解度很小,但在掺料协同效应及动水促进下仍会发生微量溶解;浆材中 Cl 元素含量不高,故其荷载可能来源于入渗地下水的混扰等噪声作用.所以 F3 可用于表示浆材填料(非水化主体组分)的溶解水解及地下水混扰等噪声因素.P.P、P.C 样本在 F3 上具有相对高的得分,说明此作用也对水质造成局部影响.

对主成分 F_i 进行 APCS 变换后耦合回归系数 β_k 获得变化因子 VF_i,在数值基础上结合时序变化以量化污染源对样本指标的贡献.图 12a 所示为 VF_i 即 3 个污染源对各指标的总体平均贡献率(OACR).VF1 对 pH/0.71、TDS/0.58、ORP/0.61、TH/0.59、Ca^{2+}/0.66、OH^-/0.64 有显著正贡献.VF2 因掺料二次水化的消耗而对 pH 值、ORP、Ca^{2+}及 OH^-具负贡献,这导致渗滤中后期变相抑制了 Ca^{2+}等离子的释放并缓解了水体碱化,一定程度上削减了污染水平.VF2 对 SO_4^{2-} 却具有较高正贡献,说明其对 SO_4^{2-} 游离存在促进作用.VF3 的贡献体现在对 TDS、Na^+、Cl^-的较高正贡献值上,这可用于解释非水化主体矿物溶解及地下水混扰产生的冗余信息.由 VF_i 对水体总污染物的 OACR(图 12b)可知熟料水化是注浆体渗滤溶释中的主要污染源,对水质变化起决定性作用,但掺料二次水化的作用亦不容忽视.由 VF_i 对渗滤液总污染物的单组 OACR(图 12c)可知,掺料二次水化因叠加协同作用而对 P.C 组贡献最大.

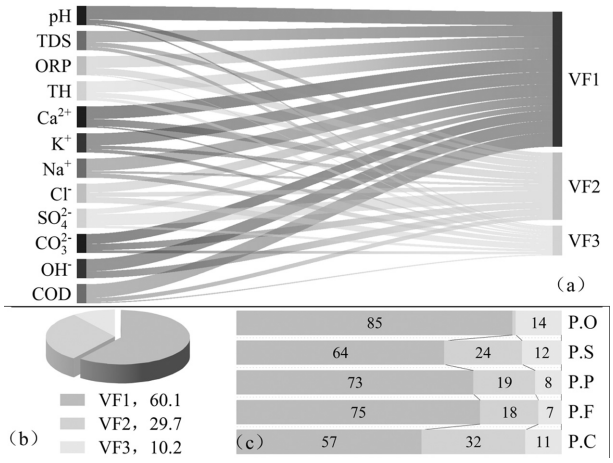


图 12　基于 APCS-MLR 的浆料污染源贡献

Fig.12　Contribution of pulp contamination sources based on APCS-MLR

VF2 对 pH、ORP、Ca^{2+}、OH^-具负贡献

3.2　归一化离子平衡误差($IBE_{Ⅷ}$)检验

式(3)为水体中八大离子的平衡误差.由图 13 可知,注浆体水化产物的迁移溶出,使渗滤液 $IBE_{Ⅷ}$受到了显著扰动.水化释放了大量碱性离子如 OH^-,而为维持水体总误差 IBE_T 在平衡阈值内,$IBE_{Ⅷ}$出现了大幅正值偏差,表明 Ca^{2+}等阳离子属类严重超标以平衡水体的冗余负电性.图 13 中 $IBE_{Ⅷ}$在渗滤初期Ⅰ阶段存在明显的峰值滞后波动,熟料水化期间(0~28d)累积的过量离子在动水驱渗下逐渐溶出,对水体 IBE 造成二次冲击;中期Ⅱ各注浆组均表现出趋常回归,以 P.P 最为显著;后期Ⅲ渗滤液 $IBE_{Ⅷ}$并未再继续下降,而是浮动在一定水平,这是注浆体进入由缓慢的离子渗析主导的稳定溶出阶段的体现.外加组相较于 P.O、P.C 组后期更为浮高,可能是掺料的活性滞后释放所致.由 Stiff 图也可看出渗滤对水体电

性平衡的影响.相对于 W 组的对称结构,注浆组图谱出现了明显异化—阳离子翼畸长.随着渗滤推进,Stiff 图谱翼角趋于收敛.P.O 及 P.C 组在渗滤初期对水体平衡扰动较大,但其缩减速率较外加组更快.

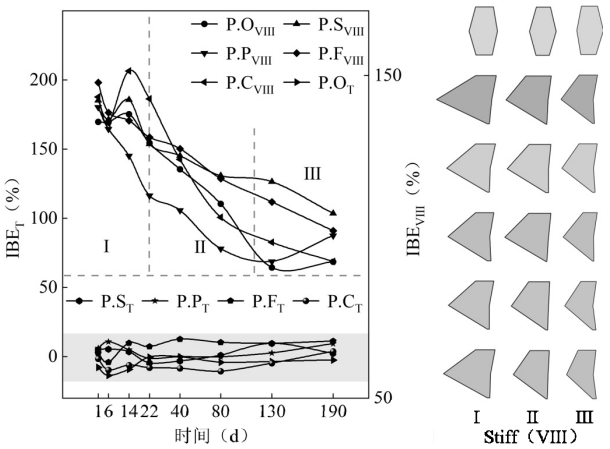


图 13 注浆影响下渗滤液离子平衡波动

Fig.13 Fluctuations in ion equilibrium of seepage fluid under grouting influence

Stiff 图自上而下依次为 W、P.O、P.S、P.P、P.F、P.C;左翼自上而下为 Na^++K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+},右翼为 Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}+HCO_3^-; Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ—渗滤初期、中期、后期

3.3 基于样本熵权水质指数(EWQI)的水质评价

式(4)、(5)所述熵权法基于指标自身的离散变异度对其客观赋予不同权重,综合 pH 值、TDS、ORP、TH、COD、Ca^{2+}、K^+、Na^+、Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、OH^- 这 12 个指标的标准化值以表征不同渗滤液的水质优劣时变.该模型不仅考虑了单个水质指标的超标情况,还通过权重的分配纳入了各指标在整体水质中的相对重要性[43].由图 14 可知,水泥基材料注浆导致 5 种水体的水质在渗滤初期均发生不同程度的恶化,随着注浆体中亚稳定的游离污染质被动水持续输运携离,以及注浆体自身抗水性的提升,其恶化程度在末期逐渐减轻.此外,基于欧氏距离进行了渗滤样本 Q 型聚类,由谱系图可知水质变化呈现两类亲疏关系.Ⅰ类包含 P.O 及 P.C,熟料快速水化使其初期污染较为严重.P.O 外加掺料很少且其水泥石孔隙发育充分故水质恢复较快;反观 P.C,虽含有诸多掺料但因协同效应调节水化,反而细化了水泥石 ITZ 孔隙结构,故后期水质也得以快速改善.Ⅱ类为外加组,之下分裂为二级分支.GGBS 活性在渗滤前期就释放殆尽,而 CFA 惰性较大反应度很低,故二者后期水质较为相似;P.P 则因 PFA 在渗滤中活性释放的持续活跃性而区别于 P.S、P.F,因此其并没有与成分与之更接近的 P.F 聚为一类.

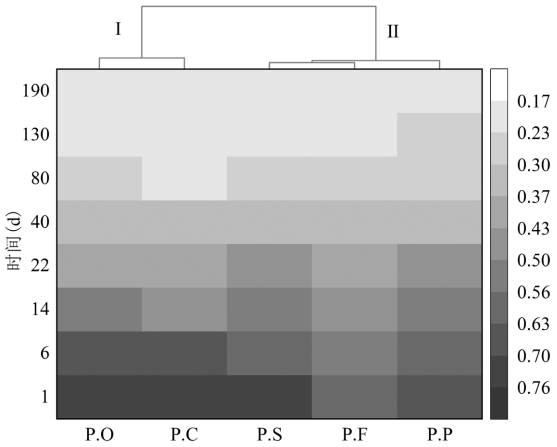


图 14 基于 EWQI 的渗滤液水质时变聚类热图

Fig.14 Heat map of time-varying clustering of leachate water quality based on EWQI

高数值代表水质较差

3.4 水泥注浆污染防控措施

水泥注浆的污染防控需从多方面入手.针对水泥注浆产生的过量离子及可能的重金属等液相污染,可从材料层面着手优先使用符合规范的水泥,并于施工时在水泥浆中掺入适量吸附性填料如膨润土以降低污染物迁移性;针对注浆后水质过度硬化的问题,可于施工时在水泥浆中适量掺入水玻璃以固定碱土金属离子从而减轻水体硬化程度;针对水质过度碱化的问题,可采用标准推荐的低碱水泥,或在水泥熟料中掺入适量柠檬酸、火山灰等材料抑制、消耗碱性物质以降低其释放量.在注浆区域及周边布设地下水监测井和土壤采样点,定期检测离子浓度、pH 值等指标.此外,在某些场景可采用绿色材料如地质聚合物水泥作为传统水泥的替代选择[44-46].

4 结论

4.1 水泥基材料注浆会对地下水造成负面影响.水泥成分及其水化反应对污染质来源及形成起决定性作用.水泥注浆导致水体 pH 值、TDS 等水质指标及常规离子含量严重超标(初始 pH 值达 13 左右,初始 TDS 值在 3000mg/L 左右),并对其水化学特性造成异化.持续渗滤下,各项水质特性缓慢恢复.

4.2　熟料水化、掺料二次水化等作用是主导污染因子,其对水质指标的非均一贡献塑造了注浆后水体的水化学形态.注浆污染残留对水体离子平衡造成了剧烈冲击,随着渗滤不断消减并趋稳.注浆后水质发生不同程度的恶化,后期劣化程度有所缓和.

4.3　通过选用更环保的水泥品类或掺入各种调控物料等措施,可以在一定程度上减轻水泥注浆所造成的污染.

参考文献：

[1] 袁　锐.水泥基注浆材料降碱方法及环境影响研究 [D]. 成都:成都理工大学, 2022.
Ruan R. Research on alkali reduction method and environmental impact of cement-based grouting material [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2022.

[2] 周　中,邓卓湘,鄢海涛,等.岩溶区隧道新型绿色注浆材料试验研究 [J]. 铁道工程学报, 2023,40(7):63−68.
Zhou Z, Deng Z X, Yan H T, et al. Experimental study on new green grouting material of karst area tunnel [J]. Journal of Railway Engineering Society, 2023,40(7):63−68.

[3] 杜金龙,潘树仁,刘长友,等.面向绿色矿山的注浆关键技术与工程示范 [J]. 矿业科学学报, 2023,8(3):293−307.
Du J L, Pan S R, Liu C Y, et al. Key grouting technology and engineering demonstration for green mines [J]. Journal of Mining Science and Technology, 2023,8(3):293−307.

[4] 程　晓,张风祥.土建注浆施工与效果检测 [M]. 上海:同济大学出版社, 1998:1.
Cheng X, Zhang F X. Grouting construction and effectiveness testing in civil engineering [M]. Shanghai: Tongji University Press, 1998:1.

[5] Aksoy A O, Scheytt T. Assessment of groundwater pollution around Torbali, Izmir, Turkey [J]. Environmental Geology, 2007,53(1):19−25.

[6] 薛东青,谢明忠,李少虎,等.河北省任丘市浅层地下水化学特征及形成机制 [J]. 地质论评, 2022,68(1):245−252.
Xue D Q, Xie M Z, Li S H, et al. Chemical characteristics and formation mechanisms of shallow groundwater in Renqiu City, Hebei Province [J]. Geological Review, 2022,68(1):245−252.

[7] 张宗祜,施德鸿,沈照理,等.应积极开展人类活动影响下地下水环境的演化及发展的研究 [J]. 水文地质工程地质, 1992,(5):1−2.
Zhang Z H, Shi DH, Sheng Z L, et al. Research on the evolution and development of groundwater environments under the influence of human activities should be actively pursued [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 1992,(5):1−2.

[8] 张翔宇.硅酸盐水泥基低 pH 值超细注浆材料研制及工程性能研究 [D]. 中国矿业大学, 2024.
Zhang X Y. Development and engineering performance study of low-ph ultrafine grouting material based on portland cement [D]. China University of Mining and Technology, 2024.

[9] 袁胜超.高压注浆环境下水泥水化产物对地下水 pH 值影响研究 [J]. 采矿技术, 2021,21(6):77−79,85.
Yuan S C. Study on the effect of cement hydration products on groundwater ph under high-pressure grouting conditions [J]. Mining Technology, 2021,21(6):77−79,85.

[10] 曲秋扬,樊振丽.注浆充填开采对地下水水质的影响研究 [J]. 煤炭工程, 2019,51(12):6.
Qu Q Y, Fan Z L. Influence of grouting filling mining on ground water quality [J]. Coal Engineering, 2019,51(12):6.

[11] 胡炳南,樊振丽.采动覆岩粉煤灰注浆充填开采对地下水环境影响试验研究 [C]//34 届国际采矿岩层控制会议论文集, 2015:161−167.
Hu B N, Fan Z L, et al. Experimental study on the influence of coal ash filling to groundwater environment [C]//Proceedings of the 34th International Conference on Rock Mechanics and Mining, 2015: 161−167.

[12] Yuan R Q, Wang S Q, Wang P, et al. Changes in flow and chemistry of groundwater heavily affected by human impacts in the Baiyangdian catchment of the North China Plain [J]. Environmental Earth Sciences, 2017,76(16):571.

[13] 郭　艳,桂和荣,魏久传,等.区域注浆影响下煤层底板太原组灰岩水水文地球化学演化规律 [J]. 煤炭学报, 2023,48(8):3204−3217.
Guo Y, Gui H R, Wei J C, et al. Hydrogeochemical evolution law of Taiyuan formation limestone water under coalseam floor caused by the influence of regional grouting [J]. Journal of China Coal Society, 2023,48(8):3204−3217.

[14] 郭　艳,桂和荣,魏久传,等.注浆工程扰动下煤系砂岩含水层水岩作用机理——以桃园煤矿为例 [J]. 煤田地质与勘探, 2021,49(1): 232−240.
Guo Y, Gui H R, Wei J C, et al. Mechanism of water rock interaction in coal measure sandstone aquifer disturbed by grouting engineering: A case study of Taoyuan coal mine [J]. Coal Geology & Exploration, 2021,49(1):232−240.

[15] 郭　艳,桂和荣,魏久传,等.区域注浆扰动下渗流场−化学场演化及耦合作用 [J]. 煤炭科学技术, 2023,51(7):152−166.
Guo Y, Gui H R, Wei J C, et al. Evolution and coupling of “seepage field and chemical field” under regional grouting disturbance [J]. International Journal of Coal Science & Technology, 2023,51(7):152−166.

[16] 赵光明,王艳芬,艾　洁,等.矿用水泥基注浆材料的发展及展望 [J]. 中国矿业大学学报, 2024,53(1):1−22.
Zhao G M. Wang Y F, Ai J, et al. Development and prospect of cement-based grouting materials for coal mine [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2024,53(1):1−22.

[17] 邓为难,伍昌维.煤矸石模拟浸泡和淋溶实验污染物释放特点的研究 [J]. 煤炭技术, 2013,32(5):142−144.
Den W N, Wu C W. Contamination releasing regularity of coal gangue based on soaking and leaching experiments [J]. Coal Science and Technology, 2013,32(5):142−144.

[18] 罗金志,唐　皓,隋智力.煤样浸水过程中水化学效应研究 [J]. 科学技术与工程, 2021,21(29):12431−12437.
Luo J Z, Tang H, Sui Z L. Hydrochemistry of coal samples in water immersion process [J]. Science Technology and Engineering, 2021,21(29):12431−12437.

[19] 赵峰华,郭　元,孙红福,等.辛置煤矿主要含水层的自由排水柱淋滤实验与水岩作用机理 [J]. 煤炭学报, 2019,44(4):1207−1215.
Zhao F H, Guo Y, Sun H F, et al. Free draining column leaching experiment and mechanism of water-rock interaction in main aquifer

of Xinzhi coal mine [J]. Journal of China Coal Society, 2019,44(4): 1207−1215.

[20] 景 爽,郝 喆,滕 达,等.降雨对废弃尾矿分层土壤重金属 Cu、Pb、Zn 的淋滤释放影响规律 [J]. 有色金属工程, 2023,13(3):155−162.
Jing S, Hao Z, Teng D, et al. Influence of rainfall on leaching and release of heavy metals copper, lead and zinc from stratified soil of waste tailings [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023,13(3):155−162.

[21] 杨秀红.碱渣—水泥固化重金属锌污染土淋滤特性试验研究 [D]. 合肥:合肥工业大学, 2018.
Yang X H. Exprimental study on leaching characteristics of alkaline-cement solidified/stabilized heavy metal zinc-contaminated soil [D]. Hefei:Hefei University of Technology, 2018.

[22] 张文杰,贾志伟,李西斌.基于加速老化试验的铝酸钙水泥基复合材料固化飞灰长期稳定性研究 [J]. 岩土工程学报, 2024,46(9):2002−2009.
Zhang W J, Jia Z W, Li X B. Research on long−term stability of fly ash solidified by calcium aluminate cement−based materials through accelerated ageing test [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2024,46(9):2002−2009.

[23] 闫 宇.烟台市地下水化学特征分析及质量评价 [D]. 泰安:山东农业大学, 2023.
Yan Y. Analysis of chemical characteristics and evaluation of groundwater quality in Yantai City [D]. Taian:Shandong Agricultural University, 2023.

[24] Gholizadeh M H, Melesse A M, Reddi L. Water quality assessment and apportionment of pollution sources using APCS-MLR and PMF receptor modeling techniques in three major rivers of South Florida [J]. Science of the Total Environment, 2016,566/567:1552−1567.

[25] Ukah B U, Ameh P D, Egbueri J C, et al. Impact of effluent-derived heavy metals on the groundwater quality in Ajao industrial area, Nigeria: An assessment using entropy water quality index (EWQI) [J]. International Journal of Energy and Water Resources, 2020,4(3):231−244.

[26] Jeffrey W, Hamlin M, Richard A, et al. Mechanisms of cement hydration [J]. Cement & Concrete Research, 2011.

[27] Scrivener K, Ouzia A, Juilland P, et al. Advances in understanding cement hydration mechanisms [J]. Cement and Concrete Research, 2019.

[28] Bullard J W, Jennings H M, Livingston R A, et al. Mechanisms of cement hydration [J]. Cement & Concrete Research, 2011,41(12): 1208−1223.

[29] Gencel O, Karadag O, Oren O H, et al. Steel slag and its applications in cement and concrete technology: A review [J]. Construction and Building Materials, 2021,283:122783.

[30] 李 佳,倪 文,张思奇,等.矿渣水泥的综合应用 [J]. 黄金, 2018, 39(9):4.
Li J, Ni W, Zhang S Q, et al. Comprehensive applications of slag cement [J]. Gold, 2018,39(9):4.

[31] Susanti D, Tambunan R, Waruwu A, et al. Studies on concrete by partial replacement of cement with volcanic ash [J]. Journal of Applied Engineering Science, 2018,16(2):161−165.

[32] Lemougna P N, Wang K T, Tang Q, et al. Review on the use of volcanic ashes for engineering applications [J]. 2019.

[33] Siddique R. Properties of concrete made with volcanic ash [J]. Resources Conservation & Recycling, 2012,66(none):40−44.

[34] Giergiczny Z. Fly ash and slag [J]. Cement and Concrete Research, 2019,124:105826.

[35] Lu C, Yu Q, Wei J, et al. Influence of interface transition zones (ITZ) and pore structure on the compressive strength of recycled aggregate concrete [J]. Construction and Building Materials, 2024,(Dec.20):456.

[36] Wu J, Guo L, Fei X, et al. Synergistic effects of silica fume and slag on the microstructure and mechanical behaviors of ultra−high−strength and high−ductility cementitious composites [J]. Construction and Building Materials, 2023,367:130169.

[37] Wang X, Xu K, Li Y, et al. Dissolution and leaching mechanisms of calcium ions in cement based materials [J]. Construction and Building Materials, 2018,180:103−108.

[38] Al−Bahar S, Chakkamalayath J, Joseph A, et al. Effect of volcanic ash incorporation on the mechanical properties and surface morphology of hydrated cement paste [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017,29(8):04017052.

[39] Birnin−Yauri U A, Glasser F P. Friedel's salt, $Ca_2Al(OH)_6(Cl, OH)\cdot 2H_2O$: its solid solutions and their role in chloride binding [J]. Cement and Concrete Research, 1998,28(12):1713−1723.

[40] Mosavi A, Hosseini F S, Choubin B, et al. Susceptibility prediction of groundwater hardness using ensemble machine learning models [J]. Water, 2020,12(2770):2770.

[41] Liu L, Tang Z, Kong M, et al. Tracing the potential pollution sources of the coastal water in Hong Kong with statistical models combining APCS−MLR [J]. Journal of Environmental Management, 2019,245 (SEP.1):143−150.

[42] Wu Y, Zhang Q, Luo Y, et al. Spatial and temporal distribution characteristics and source apportionment of biogenic elements using APCS−MLR model in the main inlet tributary of Danjiangkou Reservoir [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2025, 32:3729–3745.

[43] Song J, Zhou X. Hydrochemical characterization and health risk assessment of shallow groundwater in a northern coalfield of Anhui Province, China [J]. Frontiers in Earth Science, 2024.

[44] 魏 贺,贺 勇,江 钧,等.多孔介质中膨润土悬浮液携带负载型纳米零价铁的强化传输(英文) [J]. Journal of Central South University, 2024,31(4):1149−1162.
Wei H, He Y, Jiang J, et al. Enhanced transport of K−nZVI by bentonite suspensions in porous media (English) [J]. Journal of Central South University, 2024,31(4):1149−1162.

[45] 姬成岗,孟祥琪,邢 杰,等.云南省地下水环境监测现状及对策研究 [J]. 环境科学与管理, 2025,50(5):129−134.
Ji C G, Meng X Q, Xing J, et al. Research on the current situation and countermeasures of groundwater environmental monitoring in YunNan Province [J]. Journal of Environmental Science and Management, 2025,50(5):129−134.

[46] 刘博研,彭新盼,郭昭呈,等.地质聚合物在污水治理领域中的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2024,43(11):4083−4098.
Liu B Y, Peng X P, Guo Z C, et al. Research progress of geopolymers in sewage treatment [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024,43(11):4083−4098.

作者简介：郑浩博(2000−),男,甘肃天水人,中国矿业大学硕士研究生,主要从事矿山与地下工程注浆及水环境研究.166316197@qq.com.