

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.026

土壤胶体对重金属运移行为的影响^{*}

刘冠男 刘新会^{**}

(北京师范大学环境学院,水环境模拟国家重点实验室,北京,100875)

摘要 累积在表层土壤中的重金属,在一定条件下可以向地下迁移,进而影响地下水水质.由于现有污染物运移预测模型对重金属等污染物在土壤中运移的预测与实际监测结果偏差巨大,土壤胶体对土壤重金属运移的影响越来越受到人们的重视.土壤胶体组成丰富,在土壤环境中广泛存在.土壤胶体能够与重金属等污染物质相结合,对重金属等污染物质的运移产生重要影响.土壤胶体运移和土壤胶体与重金属的相互作用受到水动力、pH、离子强度、胶体粒径、土壤含水率等多种物理化学条件的影响.本文综述了土壤胶体对土壤重金属运移影响的诸多因素,介绍了胶体作用下重金属等污染物在多孔介质中的运移模型,提出了当前研究中存在的问题,并对今后需要展开的工作提出了建议.

关键词 土壤,胶体,重金属,运移.

随着经济的发展,环境重金属污染越来越严重.由于重金属具有高毒性、累积性和不可降解性,重金属污染受到了国内外广泛的关注.重金属是指密度在 $4.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上的约 60 种元素或密度在 $5.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上的约 45 种元素^[1].砷是非金属元素,但是它的显著毒性及某些化学性质与重金属类似,所以也将砷纳入到重金属的范畴.土壤作为生物圈重要组成部分,在污染物的迁移转化过程中有着重要的作用.土壤中重金属来源众多,工业生产、交通运输以及农业生产等是土壤重金属的主要来源,并导致重金属最终在土壤中积累.累积在表层土壤中的重金属在一定条件下可以向地下迁移,进而影响地下水水质,并对人体健康产生直接的威胁.重金属在土壤中的迁移不容忽视.

然而人们对重金属等污染物在土壤中运移的认识并不完全.二三十年前人们一直认为只有土壤中的溶液和气体是可以移动的,并能够促进表层土壤中化学物质和营养物质向更深的土层迁移^[2].但是根据固液两相模型对污染物迁移的预测结果与实地监测结果出现了巨大偏差,因此胶体促进污染物的迁移开始用来解释这种现象^[3].现在人们已经普遍接受土壤中可以移动的固态相-土壤胶体在一定条件下可以影响污染物质(包括放射性物质、农药、重金属等)在土壤中的迁移^[4-6].土壤胶体影响土壤重金属等污染物的迁移作为重金属等污染物在土壤中迁移的一个重要机制,已经受到人们的广泛关注^[4,7-11].

1 土壤胶体

通常土壤胶体是指土壤中粒径范围在 1 nm — $1 \text{ }\mu\text{m}$ 之间的层状硅酸盐、铁铝三氧化物、有机大分子、细菌和病毒(图1)^[2,12-14].土壤胶体广泛存在于土壤环境中,是土壤中最细小且最活跃的成分,对于土壤整体的性质和功能具有重要的影响^[15].土壤胶体可以分为无机胶体和有机胶体两种,然而这两种胶体经常是用各种力紧密结合在一起,以有机无机复合胶体存在.无机胶体主要包含土壤母质中矿物的残屑和矿物的风化产物,主要由黏粒硅酸盐和黏粒氧化物组成.黏粒层状硅酸盐有水云母、蒙脱石、蛭石、高岭土和间层矿物、夹层矿物等,黏粒氧化物有水铝石英和铁、锰、铝、硅、钛等氧化物及其水合物.有机胶体是由新鲜的或分解的动植物残体和微生物遗体组成,主要有腐殖质、木质素、蛋白质、纤维素、树脂和其他复杂化合物^[15].

2013年2月18日收稿.

^{*} 国家重点基础研究发展计划(2013CB430405);国家自然科学基金创新研究群体科学基金(51121003);中央高校基本科研业务费专项资金项目;环保公益性行业科研专项(2011467054)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:010-58802996; E-mail: xhliu@bnu.edu.cn

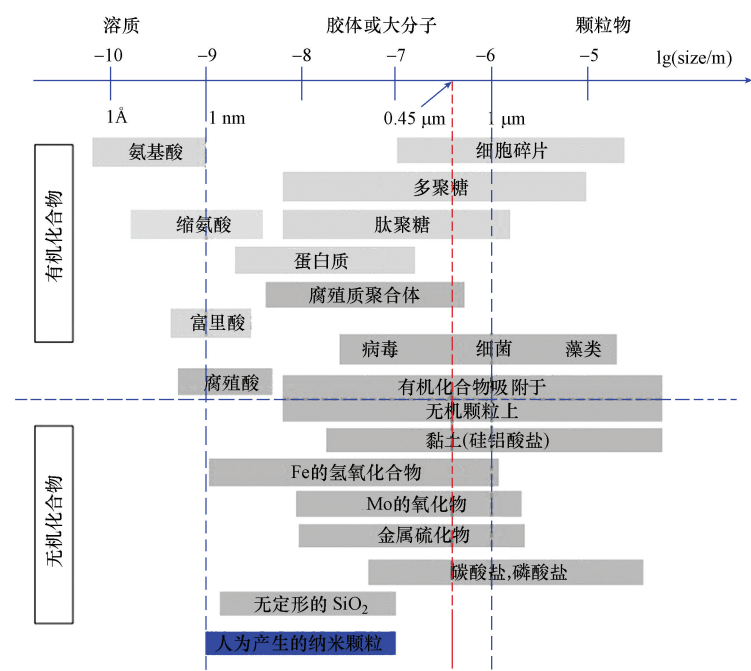


图 1 环境中不同类型胶体的粒径分布^[16]

Fig. 1 Size distributions of various types of environmental colloids and particles

由于土壤胶体表面积巨大,能够吸附污染物质,所以能够在污染物的运移过程中起到载体的作用. Ryan 和 Elinelech^[3]认为土壤胶体能够对污染物迁移起到促进作用需要满足以下 3 个条件:(1)存在大量的胶体颗粒;(2)胶体颗粒可以吸附的污染物质;(3)胶体在多孔介质中的移动要比污染物质在没有胶体存在情况下移动速度快.

2 土壤胶体的运移

由于土壤胶体与溶液性质之间的差异,导致它们在土壤介质中的运移规律不同.在一定条件下胶体在土壤中的运移速度远远高于土壤溶液在土壤中的运移.土壤胶体在土壤介质中的运移主要是受对流扩散作用控制,另外胶体在固体介质上的释放和沉淀、胶体的滤除、胶体在多孔介质中的堵塞、胶体在固液界面的滞留、气液界面对胶体的滞留等作用都对胶体运移有重要影响(图 2).

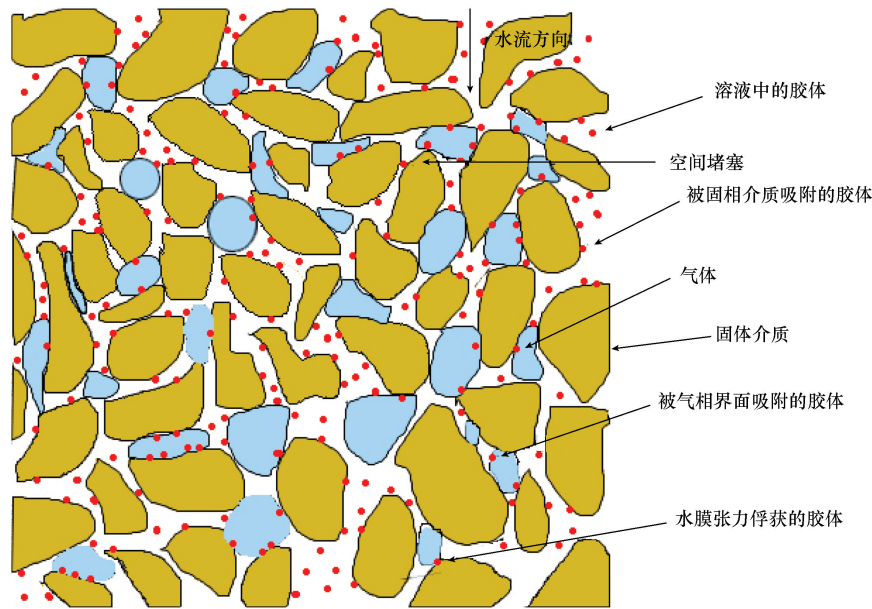


图 2 土壤环境中土壤胶体运移
Fig. 2 Soil colloid transport in the soil

2.1 土壤胶体释放和沉积

当土壤环境发生变化时,土壤胶体会从土壤基质上释放到土壤溶液中,或者溶液中的土壤胶体会沉积到土壤基质上.土壤的特性、黏土的矿物形态、土壤溶液的离子强度、pH、黏土含量、土壤湿度、土壤管理以及这些因素之间的相互关系都影响土壤胶体的释放和沉积^[2].大量的研究表明,胶体释放和沉积主要是受化学条件和水动力条件变化控制^[5-6, 17-20].

2.1.1 化学条件变化对土壤胶体释放和沉积的影响

土壤中可移动胶体主要来源于土壤原位胶体在土壤溶液化学环境改变情况下的释放.当土壤溶液离子强度、pH、氧化还原电位等发生变化时,胶体就会发生释放移动.胡俊栋等^[20]对土壤中胶体释放实验研究表明,环境溶液 pH 的增大对土壤胶体的稳定和释放起促进作用,但不利于胶体向土壤介质上的沉积.但是也有研究表明一般情况下 pH 对带电的黏土颗粒有较小影响,只有 pH 变化较大,或者 pH 改变恰好发生在黏土颗粒零点电荷附近时才会对土壤胶体的释放和沉积产生较大影响^[17].

胡俊栋等^[20]对土壤胶体释放实验结果表明,离子强度降低有助于胶体的释放.徐绍辉和刘庆玲^[19]用不同模型模拟了胶体的释放和沉积作用,结果发现胶体的沉积作用随着离子强度的增加而增大.临界盐浓度(CSC, critical salt concentration)常用来表示胶体沉积释放发生的临界离子强度.溶液中的盐浓度低于 CSC 时,胶体与介质之间的斥力大于引力,胶体会释放,反之亦然. Khilar 和 Fogler^[21]研究发现,不同的离子对于胶体的影响也不同.对于一价阳离子,随着阳离子的水和能大小不同,其 CSC 的大小关系为 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cs}^+$. McCarthy 和 McKay^[6]研究发现随着离子强度的增加,胶体沉积加剧,而且二价离子比一价离子更容易使胶体沉积. Sakers 和 Hornberger^[18]实验证明减小离子强度和增加水流速度也可以增加胶体的移动性.离子强度对胶体释放和沉积造成影响是因为胶体与介质间的距离非常小(0.1 nm左右),胶体在多孔介质上的吸附受到范德华引力和双电层斥力作用^[5]. DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理论被用来解释胶体颗粒和含水层介质之间的范德华引力和双电层斥力之间的关系.当溶液中的离子强度降低时,胶体颗粒的双电层增加,此时胶体颗粒与多孔介质表面的距离增加,范德华引力减少,静电斥力起主导作用,胶体容易分散;当溶液中的离子强度升高时,胶体颗粒双电层被压缩,此时胶体与多孔介质表面距离减少,静电斥力减少,范德华引力起主导作用,胶体容易沉积.

2.1.2 水动力条件变化对土壤胶体释放和沉积的影响

水动力是胶体释放和沉积的另一个主要影响因素,当流速达到一定程度,土壤胶体就会释放到溶液中^[22-23]. Tripathy^[24]研究了不同水流速度下高岭土从高岭土沙混合物中的释放,发现高岭土释放的临界速率为 $0.017 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. 在湍流界面的黏性底层不稳定性导致的升力造成胶体释放,沿介质表面的水动力使颗粒滑动以及扭转力使颗粒在介质表面滚动是物理干扰造成吸附在介质表面的胶体释放的主要方式^[5]. 也有研究表明胶体颗粒在介质表面的滚动是层流条件下胶体脱离的最主要的机制^[25-26]. 当黏附扭矩小于滚动扭矩时,在介质表面黏附的胶体颗粒就会发生滚动从而脱离介质.对于吸附在介质表面的胶体而言,当黏附力和水动力的扭矩不变时,这两种力的力臂决定了胶体的移动. Burdick 等^[27]研究发现,随着介质表面粗糙程度的增加,滚动力臂减少,当粗糙程度大于胶体半径时滚动力臂为零;与之相反,黏附力臂随着粗糙程度的增加而增加. Morales 等^[28]研究了介质表面粗糙度对胶体捕获的影响. 研究表明,胶体在含水量较小的情况下滞留在介质上较多,同时介质颗粒越粗糙对胶体颗粒的捕获作用越强,但当介质颗粒达到一定粗糙程度时,介质粗糙程度对胶体捕获影响消失. 另外根据胶体滤除理论,胶体沉积在介质上的速率与可移动胶体与固定介质的碰撞频率呈正比^[29]. Torkzaban 等^[30]分析了水动力和 DLVO 力一起对胶体吸附的影响,研究表明水动力、DLVO 力和捕获者的形状和大小对胶体的碰撞效率有重要的影响.

2.2 土壤胶体迁移中的堵塞捕获

释放到水相中的胶体颗粒在穿过多孔介质的过程中也常会被多孔介质中的空隙所捕获,导致胶体颗粒堵塞.胶体颗粒的捕获以3种形式发生:空间堵塞;多颗粒架桥和表面沉积(图3)^[5].胶体颗粒在介质中发生堵塞捕获作用主要取决于:孔径结构、胶体颗粒粒径、胶体颗粒的浓度和水动力条件.

研究表明介质孔径尺寸分布(pore constriction size distribution)和介质孔隙连通性(pore constriction to chamber interconnectivity)对胶体的捕获具有重要影响^[5].当介质孔径尺寸分布较小和介质孔隙联通

性较低时,多孔介质更容易捕获胶体.

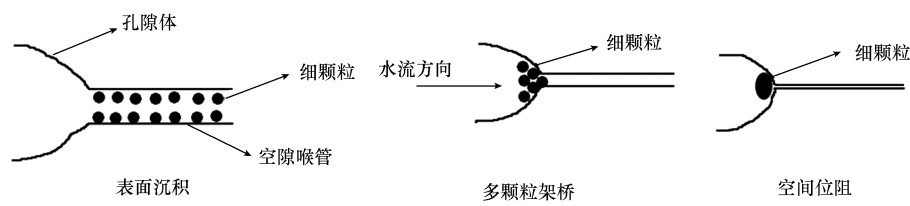


图 3 胶体迁移过程中的堵塞捕获作用示意图^[5]

Fig. 3 Conceptual diagrams for the entrapment of fine particles at the pore constriction

胶体颗粒的粒径对堵塞的发生也有重要的影响. 研究表明如果胶体颗粒的粒径与介质孔径大小相当或者大于介质孔径,那么堵塞现象就会不可避免地发生. 胶体粒径分布与介质孔径分布重叠部分越大,那么多孔介质被胶体堵塞的可能性就越大,反之亦然^[31]. Sen 等人^[32]研究发现较小的介质粒径与胶体粒径比可以导致 Ni^{+} 的穿透曲线出现得更晚且更平缓,出现了胶体堵塞现象.

影响胶体释放的水动力条件同样影响胶体在多孔介质中的堵塞作用. 当多孔介质中液相流速较低且胶体含量较大时,胶体会沉积在多孔介质表面发生堵塞;当多孔介质中液相流速较高时,胶体会按照液相流线的轨迹运移不会发生堵塞作用. 另外较小粒径的胶体在多孔介质空隙中容易发生多颗粒架桥作用. 但是在较高的液相流速下,水流的拖拽作用容易破坏胶体颗粒形成的架桥聚合物. 水动力还影响胶体的释放从而影响液相胶体浓度,进而间接影响胶体堵塞作用^[5].

2.3 土壤中气体对土壤胶体运移的影响

与饱和介质中胶体运移研究相比,非饱和介质中胶体运移研究还远远不够. 由于干湿循环造成的非饱和介质中剪切力、离子强度、pH 和含水量的变化以及气体相的存在,使非饱和介质中胶体运移更加复杂^[29, 33-34]. 胶体在包气带中与饱和多孔介质中运移的差异主要由以下几个原因造成:(1)包气带中存在气液界面;(2)包气带中非均匀流的存在;(3)包气带中有瞬变流的产生;(4)孔隙水的化学性质存在着显著的梯度;(5)较饱和介质中风化作用和化学反应更为活跃^[34].

多数研究表明,气体的存在阻碍胶体的运移;也有研究表明胶体在非饱和介质中移动速度要比饱和介质中胶体移动速度快^[35-36]. 胶体在气液界面(AWI, air-water interface)上的吸附是不可逆的,且与 AWI 存在时间相同,当 AWI 消失时,吸附在 AWI 上的胶体就可以进入水相中从而发生运移^[37]. Wan 和 Wilson^[38]的研究也表明,在气相存在的条件下,胶体的可移动性会减小,因为胶体可以不可逆地吸附在固定的 AWI 上,同时他们也指出当 AWI 消失或者生成时,AWI 的移动会使吸附在其上面的胶体发生运移.

胶体的亲水性和疏水性同样影响胶体颗粒在 AWI 上的吸附. 研究发现对于亲水胶体,在 AWI 附近的胶体浓度比水中胶体浓度高^[39]. 细菌等疏水胶体与矿物颗粒等亲水胶体相比表现出与气液界面更大的亲和力. 而在矿物黏粒胶体中,与气液界面的亲和力取决于胶体的形状,表面电荷分布和胶体离子交换能力. 有研究表明高岭土颗粒比伊利石颗粒在气液界面吸附能力强,而膨润土和蒙脱土与 AWI 的吸附力很小^[6].

当介质表面的水膜层厚度小于胶体的粒径时,悬浮的胶体颗粒常被水膜表面俘获^[40]. Wan 和 Tokunaga^[40]介绍了介质颗粒之间由于介质颗粒对水的吸附作用而产生的摆动环对胶体的捕获(图 4),认为摆动环的连续性是影响非饱和介质中胶体捕获的重要因素之一. Lenhart 和 Saiers^[41]也同样指出当水膜厚度低于胶体粒径一定倍数时,胶体的固定主要是由摆动环的不可连续性影响. Chu 等^[42]的研究表明,在非饱和介质中,胶体主要黏附在气相存在情况下的固液界面,而不是吸附在 AWI 上面.

3 土壤胶体对重金属的吸附及其运移的影响

3.1 土壤胶体对重金属的吸附及影响因素

土壤胶体和土壤介质对重金属的吸附能够对重金属的运移产生重要影响. 土壤中的无机胶体比如:

黏土,金属氧化物和氢氧化物,金属碳酸盐和磷酸盐等是重金属吸附的重要界面;来自生物碎屑的有机胶体物质比如藻类、细菌等也都可以吸附重金属.土壤胶体对重金属的吸附主要分为专属性吸附和非专属性吸附^[43].专属性吸附主要是基于内层表面重金属与功能团发生的络合作用;金属离子和土壤外表面发生的弱结合以及那些非选择性的吸附属于非专属性吸附^[44].专属性吸附中离子与介质吸附强烈,吸附呈现不可逆性,而非专属性吸附主要是靠静电作用,其具有可逆性.

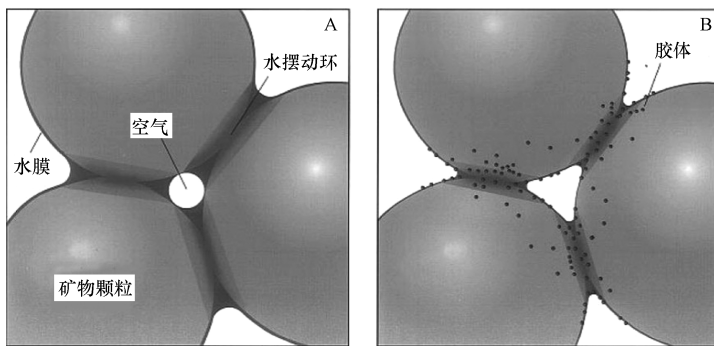


图4 非饱和介质胶体滤除模型(A)摆动环处于不连续的边缘;(B)摆动环不连续,胶体被摆动环和水膜捕获^[40]

Fig. 4 Conceptual models of unsaturated straining. (A) Pendular rings are at the verge of disconnecting. (B) Pendular rings are disconnected (connected only by thin films). Colloids are retained within the pendular rings and in water films

物理化学因素除了对土壤胶体在土壤中的运移产生影响,对土壤胶体和土壤介质吸附重金属也具有重要影响. pH、离子强度、胶体矿物组成、温度等都是影响土壤吸附重金属离子的重要因素^[45]. 土壤胶体所带电荷数量是影响胶体吸附的因素之一. Barton 和 Karathanasis 的研究表明,当环境 pH 发生变化时,胶体所带电量也发生变化,影响胶体的稳定性^[46]. 重金属离子在土壤环境中会受到土壤负电性胶体的强烈吸附. 而在土壤自然条件下的 pH 范围(pH 4—9)内,土壤颗粒表面总电性为负. 当 pH 降低时,一些土壤中存在的阳离子会不断析出,较高浓度的其他阳离子会对重金属离子吸附造成竞争作用. 当土壤 pH 升高时,土壤中的一些阳离子浓度会减少,与重金属的竞争吸附作用减小,利于重金属阳离子的吸附. 而且 pH 升高到一定程度时,重金属离子会和 OH^- 生成沉淀,并在沉淀过程中发生共沉淀作用进一步吸附重金属离子^[47]. 李程峰等^[48]的研究表明,随着 pH 的升高,红壤对 Cd 基于配位反应的专性吸附不断加强. 而张森等^[49]的研究也有类似的结果,随着 pH 增大,土壤对重金属吸附量增大. Lead^[50] 对河流中胶体吸附重金属研究表明, pH 和胶体含量是影响胶体吸附重金属的主要因素.

离子强度也是影响土壤胶体吸附重金属等污染物的重要因素. 由于离子强度改变而生成的离子可以影响介质的 pH,使游离金属离子活度发生变化;背景溶液的阳离子也可以与重金属离子发生竞争吸附;另外离子强度的改变还可以使土壤吸附表面的静电电位发生变化^[51]. 杨亚提和张平^[52]在研究恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附影响时发现吸附量随着离子强度的增加呈指数降低. 也有研究表明,与介质或胶体结合较强的金属离子受离子强度影响较小,而弱结合的金属离子受离子强度影响较大^[53].

土壤胶体的不同矿物成分也能影响土壤胶体对重金属的吸附能力. 研究表明 Cd 和 Pb 在蒙脱土上的吸附量远远大于高岭土上的吸附量^[54-55]. 这主要是由于蒙脱土中存在着异价离子的类质同向置换使其表面带有一定量的负电荷,而高岭土中类质同向置换比较少,所以吸附重金属离子的能力就较弱;而且蒙脱土与高岭土相比具有更高的比表面积,这也使得蒙脱土的吸附能力较高岭土强^[55]. 有机物质对土壤胶体吸附重金属的影响也引起了人们极大地关注. 有研究表明,胶体吸附一层自然有机物后净表面负电荷会增加^[56]. 余贵芬等^[54]在研究腐殖酸对 Cr 和 Pb 在黏土上的吸附研究发现 Cd 在高岭土上的吸附量因富里酸而降低,因胡敏酸而升高. 也有研究表明温度对重金属吸附也有影响^[57].

3.2 土壤胶体对重金属运移的影响

如上所述,胶体对重金属等污染物质运移的影响已经被人们广泛接受. 土壤胶体颗粒粒径小,而表面积大,是性质活跃的部分,可以和重金属,放射性物质,病毒等污染物质结合,并对重金属元素、放射性元素和一些农药等有机污染物质的迁移产生影响^[5, 53, 58-60]. 由于土壤胶体的存在,重金属等污染物质在

土壤介质中的运移也由固-液两相介质转变为固-液-胶体三相介质。

Grolimund 等^[61]在土壤柱状实验中证明土壤胶体对铅的促进作用是铅在土壤中迁移的重要机制。Denaix 等^[62]在研究受到铅锌冶炼厂污染的土壤时发现,土壤水中 50% 的铅都是以胶体形式存在的,95% 的锌以溶解态存在,但是剩余的锌也是以胶体形态存在。Citeau 等^[4]在研究了不同功能土壤的土壤重力水中重金属的赋存情况,发现在淋溶土中 75% 的 Pb 以胶体形式存在,然而 Zn 和 Cd 主要以溶解态存在,不同的土壤类型和用途可以导致 Zn 与胶体的结合状态不同。土壤胶体在放射性物质的运移过程中同样起着非常重要的作用。在放射性废料安置点的风险和安全评估已经开始考虑胶体对放射性物质迁移的影响^[10]。大量研究表明放射性元素,尤其是锕类元素(例如:U、Np、Pu、Am 等)具有很强的水合能力,容易形成胶体颗粒并发生沉淀作用^[5]。Möri 等^[63]进行的柱状模拟实验,结果表明胶体能够强烈地促进三价或者四价的锕类 Am 和 Pu 的迁移。

4 胶体作用下重金属等污染物质在多孔介质中的运移模型

4.1 胶体作用下重金属等污染物质在饱和多孔介质中的运移模型

现今多孔介质中污染物质的运移模型较多,一般分为确定性模型和随机模型^[64]。多孔介质中污染物质的运移模型往往根据液体流动相和固体不动相两相的对流扩散模型(Advection-dispersion equation, ADE)建立起来。但是这些模型未考虑胶体在污染物质运移过程中的影响,区别于固相和液相两相模型对污染物质在饱和介质中的运移,Corapcioglu 和 Jiang^[65]首次提出了饱和介质中胶体促使下的污染物的三项运移模型。该模型基于对两相模型的修改,加入了胶体项。液相中胶体的非稳态物质平衡可描述为:

$$\frac{\partial \varepsilon C}{\partial t} = D_B \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \frac{\partial C}{\partial x} \right) - v_0 \frac{\partial C}{\partial x} + r_r - r_c$$

式中, C 是液相中胶体浓度($M \cdot L^{-3}$), t 是时间(T), ε 是多孔介质中的孔隙度, v_0 是液体的流速($L \cdot T^{-1}$), D_B 是胶体颗粒物的扩散系数($L^2 \cdot T^{-1}$), r_r 是胶体在固体介质上的释放速率($M \cdot T^{-1}$), r_c 是胶体被捕获的速率($M \cdot T^{-1}$), x 为流向上的距离(L)。本文所有公式中物理量的单位均用量纲表示。

对于非稳态平衡下污染物质在可移动胶体上的物质平衡公式可描述为:

$$\varepsilon \frac{\partial (X_1 C)}{\partial t} = \partial D_B \frac{\partial^2 (X_1 C)}{\partial x^2} + v_0 \frac{\partial (X_1 C)}{\partial x} + r_r X_3 - r_c X_1 + b_1 \varepsilon K_a C_c - \varepsilon K_d C X_1$$

式中, X_1 为单位可移动胶体上污染物质的含量($M \cdot M^{-1}$); C_c 是溶液中污染物质的浓度($M \cdot L^{-3}$); K_a 和 K_d 分别为污染物质对胶体颗粒吸附和解吸的速率常数(T^{-1}); b_1 为吸附的胶体所占的比例; X_3 为单位不可移动的固体上污染物质的含量($M \cdot M^{-1}$)。

对于污染物在不可移动胶体上的物质平衡公式可以描述为:

$$\frac{\partial (\sigma_2 X_2)}{\partial t} = r_c X_1 + b_2 \varepsilon K_a C_c - K_d X_2 \sigma_2$$

式中, X_2 为单位不可移动胶体上污染物的含量($M \cdot M^{-1}$), b_2 为不可移动胶体总的吸附比例, σ_2 为介质捕获的胶体浓度($M \cdot M^{-1}$)。

最终污染物质在水体和固体介质中浓度的非稳态平衡公式为:

$$\frac{\partial (\rho_b X_3)}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C_c}{\partial t} = \varepsilon D_c \frac{\partial^2 C_c}{\partial x^2} + v_0 \frac{\partial C_c}{\partial x} - (b_1 + b_2) \varepsilon K_a C_c + \varepsilon K_d C X_1 + K_d \sigma_2 X_2$$

式中, D_c 为扩散系数($L^2 \cdot T^{-1}$); ρ_b 为固体介质的密度($M \cdot L^{-3}$)。公式的左边第一项为污染物质在固体介质中的累积速率,第二项为液相中污染物质的浓度;公式右边第一项为污染物质在水动力下的扩散,其他几项均从上面的公式得到。从上述公式可知,胶体与污染物之间的相互作用基于线性动力学公式,而 Bekhit 和 Hassan^[12]指出线性动力学未考虑污染物吸附在可移动胶体的过程中,未吸附污染物的可移动胶体数量减少。只有胶体的浓度远远大于污染物浓度的时候,线性动力学公式才成立。Saier 和 Hornberger^[66]在上述污染物扩散模型的基础上发展了一种三项模型,用两点模型解释了污染物与胶体之间的平衡与速率限制,并成功地运用于高岭土胶体存在的情况下¹³⁷Cs 在石英砂柱中的运移。Roy 和

Dzombak^[67]应用 Saiers 和 Hornberger 改进的模型,对疏水有机污染物非在胶体存在情况下的运移进行了研究,发现胶体促进非的运移与胶体的浓度、胶体在介质表面的沉积速率和吸附在胶体上污染物的解吸速率等因素有关. Yang 等^[68]应用该模型,探讨了天然有机物对铀在饱和多孔介质中的运移. Sen 等^[69]在此基础上考虑了胶体在多孔介质中的堵塞作用,对胶体在水动力作用下的释放和胶体的捕获系数等提出了新的模型. Bekhit 和 Hassan^[70]对模型参数进行修正,建立了一个新的二维模型,新模型考虑了多孔介质的物理化学性质的异质性.

4.2 胶体作用下重金属等污染物质在非饱和多孔介质中的运移模型

胶体影响污染物在包气带中的运移模型大多是基于胶体在包气带中运移的对流扩散公式而建立起来的.在非饱和介质中,由于剪切力、离子强度、pH 和干湿变化等,胶体在非饱和介质中的运移规律远比较体在饱和介质中运移规律复杂.胶体在包气带中运移具有普遍意义的一维对流扩散方程可描述为^[29, 71-72]:

$$\frac{\partial(\theta_w C_c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho S_c)}{\partial t} + \frac{\partial(A_{aw} \Gamma_c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(\theta_w D_c \frac{\partial C_c}{\partial x}) - \frac{\partial(q_c C_c)}{\partial x} + R_c$$

其中, θ_w 为含水率 ($L \cdot L^{-3}$); C_c , S_c 和 Γ_c 分别是胶体在孔隙水中的浓度 ($M \cdot L^{-3}$), 吸附在固体介质上的浓度 ($M \cdot M^{-1}$) 和吸附在 AWI 上的浓度 ($M \cdot L^{-2}$); ρ 是固体介质的密度 ($M \cdot L^{-3}$); A_{aw} 单位体积中 AWI 的面积 ($L \cdot L^{-2}$); D_c 是胶体扩散系数 ($L^2 \cdot T^{-1}$); q_c 是胶体的体积流速 ($L \cdot T^{-1}$); R_c 表示的是各种化学生物作用下胶体的生成和消失 ($M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$); t 为时间 (T); x 为流向上的距离 (L).

根据重金属等污染物分配在水溶液、可移动的胶体、不可移动的胶体和不可移动的介质中的浓度,以及重金属等污染物的物质守恒,在胶体运移模型的基础上,建立包气带中胶体影响重金属等污染物运移的模型.在平衡的条件下,胶体影响污染物的运移模型可以描述为^[71-74]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \frac{\partial(\theta_w C_c S_{mc})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho S)}{\partial t} + \frac{\partial(A_{aw} \Gamma_c)}{\partial t} + \rho \frac{\partial(S_c S_{ic})}{\partial t} + \frac{\partial(A_{aw} \Gamma_c S_{ac})}{\partial t} = \\ \frac{\partial}{\partial x}(\theta D \frac{\partial C}{\partial x}) - \frac{\partial(qC)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}[\theta_w D_c \frac{\partial(C_c S_{mc})}{\partial x}] - \frac{\partial(q_c C_c S_{mc})}{\partial x} + R \end{aligned}$$

其中, C , S 和 Γ 分别是孔隙水中污染物的浓度 ($M \cdot L^{-3}$), 吸附在固体介质上污染物的浓度 ($M \cdot M^{-1}$) 和吸附在 AWI 上的污染物的浓度 ($M \cdot L^{-2}$); S_{mc} , S_{ic} 和 S_{ac} 分别为吸附在孔隙水中可移动胶体上的污染物的浓度 ($M \cdot M^{-1}$), 吸附在固体介质上不可移动胶体上的污染物的浓度 ($M \cdot M^{-1}$) 和吸附在 AWI 上不可移动胶体上的污染物的浓度 ($M \cdot M^{-1}$); D 是污染物的扩散系数 ($L^2 \cdot T^{-1}$); q 是污染物的体积流速 ($L \cdot T^{-1}$); R 的意义是不同的化学生物反应造成污染物的浓度变化 ($M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$).

由于污染物和胶体之间,污染物与介质之间以及胶体与介质之间存在着动态平衡,并且胶体运移受到很多因素影响,比如包气带中 AWI 对胶体的捕获,水膜捕获作用等.现有的模型大多数在上面所介绍的 ADE 模型的基础上,对污染物在胶体颗粒、污染物在固体基质、污染物在气液界面以及胶体在介质和气液界面上的释放和吸附进行修正,得到更复杂的模型^[41, 71].但是由于真实土壤环境情况复杂,尽管现有模型已经考虑到了胶体在多孔介质中的释放沉积等多种作用,但是现今没有模型能够应用于所有条件下胶体-污染物的运移^[29].

5 结论和展望

为了认识土壤胶体如何影响重金属的运移,人们研究了不同条件下重金属-土壤介质-土壤胶体之间的相互作用,并提出了许多概念模型,并通过这些概念模型建立相应的数学模型来预测土壤胶体及土壤胶体-重金属在多孔介质中运移的过程.尽管现有模型考虑了环境中多种因素对胶体-污染物运移的影响,但是随着对土壤胶体影响重金属等污染物运移认识的深入,发现土壤胶体影响重金属运移研究中还存在着很多问题.比如:对土壤原位土壤胶体促进重金属运移研究较少,原位土壤胶体采样困难;气体存在下胶体运移研究欠缺;土壤异质性造成的土壤胶体-污染物运移描述困难等.另外土壤胶体对重金属的吸附解吸热力学和动力学、土壤胶体在多孔介质表面的沉积释放、土壤气体对土壤胶体运移的影响、优势流和大孔径流对土壤胶体运移的影响等的定量研究是建立土壤胶体影响重金属运移预测模型

的关键。

参 考 文 献

- [1] 徐良将, 张明礼, 杨浩. 土壤重金属污染修复方法的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(6):3429-3422
- [2] de Jonge L W, Kjaergaard C, Moldrup P. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: An introduction[J]. Vadose Zone J, 2004, 3(2):321-325
- [3] Ryan J N, Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater[J]. Colloid Surface A, 1996, 107:1-56
- [4] Citeau L, Lamy I, van Oort F, et al. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use[J]. Colloid Surface A, 2003, 217(1/3):11-19
- [5] Kanti Sen T, Khilar K C. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media[J]. Adv Colloid Interface, 2006, 119(2/3):71-96
- [6] McCarthy J F, McKay L D. Colloid transport in the subsurface: Past, present, and future challenges[J]. Vadose Zone J, 2004, 3(2):326-337
- [7] Baumann T, Fruhstorfer P, Klein T, et al. Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater[J]. Water Res, 2006, 40(14):2776-2786
- [8] Chen G, Zeng G, Du C, et al. Transfer of heavy metals from compost to red soil and groundwater under simulated rainfall conditions[J]. J Hazard Mater, 2010, 181(1/3):211-216
- [9] Karathanasis A D, Johnson D M C. Subsurface transport of Cd, Cr, and Mo mediated by biosolid colloids[J]. Sci Total Environ, 2006, 354(2/3):157-169
- [10] Kretzschmar R, Schäfer T. Metal retention and transport on colloidal particles in the environment[J]. Elements, 2005, 1(4):205-210
- [11] Tuccillo M. Size fractionation of metals in runoff from residential and highway storm sewers[J]. Sci Total Environ, 2006, 355(1/3):288-300
- [12] Bekhit H M, Hassan A E. Two-dimensional modeling of contaminant transport in porous media in the presence of colloids[J]. Adv Water Resour, 2005, 28(12):1320-1335
- [13] Stumm W. Chemical interaction in particle separation[J]. Environ Sci Technol, 1977, 11(12):1066-1070
- [14] 曹存存, 吕俊文, 夏良树, 等. 土壤胶体对渗滤液中铀迁移影响的研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(1):1-7
- [15] 熊毅, 土壤专家, 许冀泉, 等. 土壤胶体: 土壤胶体的物质基础[M]. 北京: 科学出版社, 1983
- [16] Wilkinson K J, Lead J R. Environmental colloids and particles: Behaviour, separation and characterisation[M]. Chichester: Wiley, 2007
- [17] Grolimund D, Borkovec M. Long-term release kinetics of colloidal particles from natural porous media[J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(22):4054-4060
- [18] Saiers J E, Hornberger G M. The influence of ionic strength on the facilitated transport of cesium by kaolinite colloids[J]. Water Resour Res, 1999, 35(6):1713-1727
- [19] 徐绍辉, 刘庆玲. 饱和和多孔介质中胶体沉淀释放过程的数值模拟[J]. 高校地质学报, 2010, 16(1):26-31
- [20] 胡俊栋, 沈亚婷, 王学军. 离子强度, pH 对土壤胶体释放, 分配沉积行为的影响[J]. 生态环境学报, 2009, 18(2):629-637
- [21] Khilar K C, Fogler H S. The existence of a critical salt concentration for particle release[J]. J Colloid Interf Sci, 1984, 101(1):214-224
- [22] Bergendahl J A, Grasso D. Mechanistic basis for particle detachment from granular media[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(10):2317-2322
- [23] Li X, Zhang P, Lin C, et al. Role of hydrodynamic drag on microsphere deposition and re-entrainment in porous media under unfavorable conditions[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(11):4012-4020
- [24] Tripathy A. Study of hydrodynamically and chemically induced *in-situ* colloid particle release in porous media[D]. Rourkela: National Institute of Technology Rourkela, 2007
- [25] Bergendahl J, Grasso D. Colloid generation during batch leaching tests: Mechanics of disaggregation[J]. Colloid Surface A, 1998, 135(1/3):193-205
- [26] Bergendahl J, Grasso D. Prediction of colloid detachment in a model porous media: Thermodynamics[J]. Aiche J, 1999, 45(3):475-484
- [27] Burdick G, Berman N, Beaudoin S. Hydrodynamic particle removal from surfaces[J]. Thin Solid Films, 2005, 488(1):116-123
- [28] Morales V L, Gao B, Steenhuis T S. Grain Surface-Roughness Effects on Colloidal Retention in the Vadose Zone[J]. Vadose Zone Journal, 2009, 8(1):11-20
- [29] Massoudieh A, Ginn T R. Colloid-facilitated contaminant transport in unsaturated porous media, in modelling of pollutants in complex environmental systems [M]. Hertfordshire, Glensdale: ILM Publications, . 2010: 263
- [30] Torkzaban S, Bradford S A, Walker S L. Resolving the coupled effects of hydrodynamics and DLVO forces on colloid attachment in porous media[J]. Langmuir, 2007, 23(19):9652-9660
- [31] Rege S, Fogler H S. Network model for straining dominated particle entrapment in porous media[J]. Chem Eng Sci, 1987, 42(7):1553-1564

- [32] Sen T K, Mahajan S P, Khilar K C. Colloid-associated contaminant transport in porous media; 1. Experimental studies[J]. *Aiche J*, 2002, 48(10):2366-2374
- [33] Bradford S A, Torkzaban S. Colloid transport and retention in unsaturated porous media: A review of interface-, collector-, and pore-scale processes and models[J]. *Vadose Zone J*, 2008, 7(2):667-681
- [34] Flury M, Qiu H. Modeling colloid-facilitated contaminant transport in the vadose zone[J]. *Vadose Zone J*, 2008, 7(2):682-697
- [35] Gargiulo G, Bradford S A, Simunek J, et al. Bacteria transport and deposition under unsaturated flow conditions: The role of water content and bacteria surface hydrophobicity[J]. *Vadose Zone J*, 2008, 7(2):406
- [36] Keller A A. Transport of colloids in unsaturated porous media: Explaining large-scale behavior based on pore-scale mechanisms[J]. *Water Resour Res*, 2004, 40(12):W12403
- [37] Sirivithayapakorn S. Transport of colloids in unsaturated porous media: A pore-scale observation of processes during the dissolution of air-water interface[J]. *Water Resour Res*, 2003, 39(12):1346-1351
- [38] Wan J, Wilson J L. Colloid transport in unsaturated porous media[J]. *Water Resour Res*, 1994, 30(4):857-864
- [39] Lazouskaya V, Jin Y. Colloid retention at air-water interface in a capillary channel[J]. *Colloid Surface A*, 2008, 325(3):141-151
- [40] Wan J, Tokunaga T K. Film straining of colloids in unsaturated porous media: Conceptual model and experimental testing[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(8):2413-2420
- [41] Lenhart J J, Saiers J E. Transport of silica colloids through unsaturated porous media: Experimental results and model comparisons[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(4):769-777
- [42] Chu Y, Jin Y, Flury M, et al. Mechanisms of virus removal during transport in unsaturated porous media[J]. *Water Resour Res*, 2001, 37(2):253-263
- [43] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2004, 277(1):1-18
- [44] McBride M B. Environmental chemistry of soils[M]. Oxford: Oxford University Press, 1994
- [45] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. *生态环境*, 2005, 14(1):102-107
- [46] Barton C, Karathanasis A. Colloid-enhanced desorption of zinc in soil monoliths[J]. *Int J Environ Stud*, 2003, 60(4):395-409
- [47] 何振立. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998
- [48] 李程峰, 刘云国, 曾光明, 等. pH 值影响 Cd 在红壤中吸附行为的实验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(1):84-88
- [49] 张森, 李亚青. 黄土体对重金属 (Cd, Pb, Zn, Cu) 吸附试验研究[J]. *西北水资源与水工程*, 1996, 7(2):35-40
- [50] Lead J, Hamilton-Taylor J, Davison W, et al. Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(11/12):1661-1670
- [51] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 离子强度和 pH 对可变电荷土壤与铜离子相互作用的影响[J]. *土壤学报*, 2003, 40(6):845-851
- [52] 杨亚提, 张平. 离子强度对恒电荷土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响[J]. *环境化学*, 2001, 20(6):566-571
- [53] Um W U, Papelis C P. Geochemical effects on colloid-facilitated metal transport through zeolitized tuffs from the Nevada Test Site[J]. *Environ Geol*, 2002, 43(1):209-218
- [54] 余贵芬, 蒋新, 吴泓涛, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. *环境科学*, 2002, 23(5):109-112
- [55] 温华, 三峡水库消落区土壤矿质胶体对镉的吸附特征与胶体-镉复合迁移研究[D]. 重庆: 西南农业大学硕士学位论文, 2005
- [56] Davis C, Eschenazi E, Papadopoulos K. Combined effects of Ca^{2+} and humic acid on colloid transport through porous media[J]. *Colloid Polym Sci*, 2002, 280(1):52-58
- [57] 荣湘民, 岳振华. 湖南省几种主要菜园土铅的化学行为及其作物效应的初步研究[J]. *热带亚热带土壤科学*, 1996, 5(1):27-32
- [58] Albarran N, Missana T, García-Gutiérrez M, et al. Strontium migration in a crystalline medium: effects of the presence of bentonite colloids[J]. *J Contam Hydrol*, 2011, 122(1/4):76-85
- [59] Li Z, Zhou L. Cadmium transport mediated by soil colloid and dissolved organic matter: A field study[J]. *J Environ Sci-China*, 2010, 22(1):106-115
- [60] Zhang Q, Hassanizadeh S M, Raoof A, et al. Modeling virus transport and remobilization during transient partially saturated Flow[J]. *Vadose Zone J*, 2012, 11(2):1539-1663
- [61] Grolimund D, Borkovec M, Barmettler K, et al. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(10):3118-3123
- [62] Denaix L, Sémali R M, Douay F. Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition[J]. *Environ Pollut*, 2001, 114(1):29-38
- [63] Möri A, Alexander W, Geckeis H, et al. The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: Influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock[J]. *Colloid Surface A*, 2003, 217(1):33-47
- [64] 林青. 土壤中重金属运移的数值模拟及不确定性分析[D]. 青岛: 青岛大学博士学位论文, 2011
- [65] Corapcioglu M Y, Jiang S. Colloid-facilitated groundwater contaminant transport[J]. *Water Resour Res*, 1993, 29(7):2215-2226
- [66] Saiers J E, Hornberger G M. The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns[J]. *Water Resour Res*, 1996, 32(1):33-41
- [67] Roy S B, Dzombak D A. Sorption nonequilibrium effects on colloid-enhanced transport of hydrophobic organic compounds in porous media

- [J]. J Contam Hydrol, 1998, 30(1/2):179-200
- [68] Yang Y, Saiers J E, Xu N, et al. Impact of natural organic matter on uranium transport through saturated geologic materials: From molecular to column scale[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(11):5931-5938
- [69] Sen T K, Nalwaya N, Khilar K C. Colloid-associated contaminant transport in porous media; 2. Mathematical modeling[J]. Aiche J, 2002, 48(10):2375-2385
- [70] Bekhit H M, Hassan A E. Stochastic modeling of colloid-contaminant transport in physically and geochemically heterogeneous porous media [J]. Water Resour Res, 2005, 41(2): W02010
- [71] Corapcioglu M Y, Choi H. Modeling colloid transport in unsaturated porous media and validation with laboratory column data[J]. Water Resour Res, 1996, 32(12):3437-3449
- [72] Šimůnek J, He C, Pang L, et al. Colloid-facilitated solute transport in variably saturated porous media: Numerical model and experimental verification[J]. Vadose Zone J, 2006, 5(3):1035
- [73] Saiers J E, Hornberger G M. Modeling bacteria-facilitated transport of DDT[J]. Water Resour Res, 1996, 32(5):1455-1459
- [74] Van de Weerd H, Leijnse A, Van Riemsdijk W. Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater: Effect of nonlinear kinetic interactions[J]. J Contam Hydrol, 1998, 32(3):313-331

A review on the impact of soil colloids on heavy metal transport

LIU Guannan LIU Xinhui *

(State Key Laboratory of Water Environment Simulation School of Environment, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China)

ABSTRACT

Heavy metals accumulated in surface soil can transport into deep soil under some favorable conditions, and then impact the quality of groundwater. Great difference between the results obtained by the existing prediction models and the monitoring results was found. Therefore, more and more attention are paid to the impact of soil colloids on heavy metal transport in the soil. The soil colloids are various and ubiquitous in the soil. Enormous surface area of the soil colloid can adsorb heavy metals and other pollutants. It can lead to important impact on transport of heavy metals and other pollutants in the soil. The physi-chemical conditions of the soil water, such as hydrodynamic force, pH, ionic strength, colloid size, the water content of soil, etc., control the transport of soil colloid and the interactions between soil colloid and heavy metals. This paper reviewed the factors affecting colloid-heavy metal transport in the soil, presented the mathematical models of colloid-heavy metal transport in porous media, and proposed some challenges as well as suggestions for future research.

Keywords: soil, colloid, heavy metals, transport.