

土壤胶体在不同饱和度土壤介质中的 释放与淋溶行为研究

胡俊栋, 沈亚婷, 王学军

(北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要:采用饱和与非饱和填充土柱纵向淋溶研究方法, 结合对流弥散模型方程(CDE)对穿透曲线的拟合计算, 全面考察了土壤介质水饱和度、土壤水 pH/离子强度、土壤孔隙水流速和土壤胶体颗粒大小对天然土壤胶体在实际土壤介质中释放、沉积迁移行为的影响。分别获取胶体扩散系数和阻滞因子值, 定量说明实验中水化学、水动力学等条件的作用影响力。结果显示, 介质不饱和条件不利于胶体的释放和淋溶; 高 pH 和低离子强度条件对土壤胶体释放与迁移有利; 淋溶过程的间断干扰, 可以促使土壤胶体的增量淋溶释放; 淋溶强度及胶体颗粒粒径大小, 能够影响胶体穿透时间和穿透浓度峰值大小。

关键词:土壤胶体; 释放; 纵向迁移; 饱和度; 离子强度; pH; 粒径; CDE

中图分类号: X153.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)09-1829-08

Release and Mobilization of Soil Colloid in the Natural Soil Packed Column with Various Water Saturations

HU Jun-dong, SHEN Ya-ting, WANG Xue-jun

(College of Urban and Environmental Sciences, MOE Lab of Earth Surface Process, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Packed soil columns (saturated/unsaturated) and the CDE (convection dispersion equation) mathematically fitting studies were conducted to explore the influence of a series of physiochemical factors on the release and transport of natural soil colloids in subsurface. The main factors investigated in this study included the water saturation, pore-water pH/ionic strength, leaching interruption and colloid size. Experimental and modeling results suggested that the water saturation had strong negative effects on the release and transport of soil colloid in porous media which could be attributed to the high AWI (Air-water-interface) interaction between colloid and soil grain surfaces. High pH and low ionic strength could enhance the colloid release from the soil collector and lead to a less amount of retention in soil. The early breakthrough of colloids compared to the conservative tracer was observed and the extent of the early breakthrough was found to increase with the increase of colloid size and leaching intensity. It was also demonstrated that the flow interruption could affect the release of colloid significantly by breaking the equilibrium between the deposited colloids and the ones in the bulk solution in soil pore structure.

Keywords: soil colloid; mobilization; transport; saturation; ionic strength; pH; particle size; CDE

胶体是指有效颗粒粒径范围在 10 nm~10 μm 之间的一类细微颗粒物。其中, 天然胶体物质在自然地下土壤和地下水系统中广泛存在, 主要包括硅酸盐粘粒、Fe/Al 氧化物、矿物沉淀物、腐植酸质、微生物体等。这类胶体物质可以通过水文、地球化学及微生物等多种相关反应过程, 从土壤介质中释放而进入到土壤水溶液中去, 并在地下环境系统多种反应过程中起

重要作用^[1-2]。

土壤胶体的可移动过程 (mobilization)、生成过程 (generalization)、迁移过程 (transport) 是影响土壤结构生成与改变、介质阻塞 (clogging) 以及促进环境污染物的地下迁移性的重要过程机制^[3]。土壤胶体对环境污染物的纵向迁移的影响作用非常关键, 土壤胶体不仅可以直接与土壤中的污染物发生表面吸附等作用, 还可以通过其与土壤颗粒表面的反应, 间接影响污染物在土壤表面的吸附解吸和沉积, 从而影响其迁移过程, 而且部分土壤胶体自身也是潜在的环境污染物, 例如某些致病微生物: 病毒、细菌、原生动物等。因此, 研究胶体在土壤中的释放、

收稿日期: 2009-03-03

基金项目: 国家自然科学基金 (40525003)

作者简介: 胡俊栋 (1979—), 女, 山东青岛人, 在读博士, 主要从事土壤胶体与纳米颗粒环境行为研究。

通讯作者: 王学军 E-mail: xjwang@urban.pku.edu.cn

淋溶、迁移行为方式,对理解胶体-污染物复合迁移过程、评价土壤环境及地下水环境污染风险,为土壤/地下水环境管理工程保护提供数据支持和政策指导至关重要^[4-5]。

目前,针对胶体多孔介质中运移行为和机理的研究还多是限于饱和水介质条件,并且多是标准胶体物质在标准多孔介质柱中的运移行为研究,而对于自然土壤胶体在部分饱和水实际土壤条件下的行为比对研究方面还非常的不足。据已有研究报道,土壤胶体在渗流层(vadose zone)的释放和运移机制比其在地下饱和水层的相应机制要复杂的多。非饱和多孔介质中所存在的空气相可以增加气水界面上的疏水性反应效应,胶体的迁移也因而更大程度地受到其在气水界面上吸附反应的影响。水分含量梯度的存在也是影响胶体非饱和和介质条件下迁移的另一复杂因素^[6-8]。因此,作为环境污染物进入并威胁地下水系统过程中的第一层介质环境,突出考察土壤胶体在土壤非饱和水层(vadose zone,渗透层)中的释放和迁移行为具有极为重要的理论与实际意义^[9-10]。

土壤胶体从土壤介质固相中释放并进入土壤水相主要取决于几个重要水化学及水动力学因子,其中包括介质水饱和度、水相pH值梯度变化、溶液离子组成及离子强度、介质水流冲刷、生物反应作用。而与土壤胶体迁移的相关的3个重要因子则为介质水分及组成、胶体/介质颗粒特性、水流物理化学条件^[1,11]。其中,胶体颗粒的物理大小特性,以及多孔介质中的水饱和度被认为是影响胶体在自然地下多孔介质环境中运移的最主要因素。颗粒粒径大小与表面双电层结构以及相应的界面范德华反应力大小密切相关,因此能够改变表面反应能障的大小,实现对胶体稳定性和迁移性的影响^[12-13]。基于以上考虑,本研究包括两部分内容,分别为在土壤填充柱淋溶过程中考察土壤胶体的释放行为和两种粒径范围的土壤胶体的纵向迁移行为。对于实验的系统条件,我们选择了几种背景水化学条件(pH,离子强度),并且考虑了淋溶强度和淋溶间断干扰的水流条件影响因素。

1 方法与材料

1.1 基本实验方法

本研究采用了实际土壤填充柱实验装置,在实验室条件下模拟天然土壤胶体在土壤多孔介质中的释放、淋溶过程。系统中采用了马氏瓶法以实现填充土柱的饱和及土柱孔隙体积的测定,并且利用蠕动泵

控速抽流的方法实现了填充土柱的两种不饱和度条件。通过对蠕动泵进液速度调整及对入流液面高度调整方法分别达到了实验设计中的饱和条件下和非饱和条件下淋溶强度分档的预期要求。淋出液的样品采集采取等时间间隔的连续采样方法。

1.2 实验材料与仪器

1.2.1 土壤采集与处理

实验土壤采自北京大学未名湖畔东侧土丘次表层土,土层深度5~10 cm。将采集后的土壤室温风干,并去除沙砾及植物残体杂质。经研磨过筛(60目)后,置于4℃黑暗环境中备用。其理化性质为:土壤容重 $1.337\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,饱和持水量(重量含水率)0.289,总有机碳含量(TOC)1.331%,粘粒含量0.5%,pH7.11。

1.2.2 主要实验仪器

激光粒度仪(FRITSCH A22);浊度计(WZS-180);高速离心机(DT5-4);变速振荡器(HZQ-C);马氏瓶;蠕动泵(D100B);部分样品收集器。

1.3 土壤胶体提取

先将采集处理后的土壤样品用物理分散法分散。分散后的土壤悬液经沉降虹吸法分离,据沉降原理(Stokes,斯托克斯定律)将土壤胶体按一定的粒径范围从土壤悬液中初步分离。初步分离出的土壤胶体悬液由离心机进一步分离,通过调节离心转速并结合监测粒径分布的方法,从而准确获取粒径小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 及处于 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 间的两种不同粒径范围土壤胶体。所得的土壤胶体悬液的粒径分布经激光粒度仪测定,含量纯度分别达到98.49%和99.12%,符合本研究实验的粒度精度要求。具体分离步骤和粒度分布数据在本研究的前段批实验工作中已有详述^[14]。

为了获取无胶体土壤介质,我们用沉降虹吸法反复提取土壤悬液中粒径 $<10.0\text{ }\mu\text{m}$ 的胶体颗粒,直至沉降后的上层液体澄清。并经浊度测定此上层液中无胶体颗粒存在。我们认为,此时土壤沉降中已不再含有 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下的胶体态颗粒。将完全去除胶体后的土壤,离心浓缩、冷干、保存,以作为胶体淋溶实验中的土壤介质备用。

1.4 土壤胶体定量方法

本研究将浊度法与重量差值法相结合而作为实验中土壤胶体的定量方法。土柱淋出液中胶体含量先由浊度法定量,继而由线形关系换算而转化为胶体颗粒的实际重量浓度,并应用于纵向淋溶过程的胶体输入输出物质质量的计算。浊度法与重量法线形的相关性数据验证可详见本研究批实验工作内容^[14]。

2 实验过程与步骤

实验过程主要分为两大部分,分别考察的是土壤填充柱中饱和水及不饱水两种状态下的胶体颗粒释放、迁移过程。实验考虑了土壤水 pH 值、离子强度、淋溶强度及土壤胶体粒径大小的影响因素。其中,针对不饱水状态研究,又分别进行了水饱和度条件变化和淋溶间断干扰两种因素对土壤胶体释放、迁移行为的影响实验。

2.1 系统装置与条件控制

2.1.1 土壤填充柱与系统条件

实验土柱规格长 20 cm、内径 5 cm,有机玻璃材质。

装柱过程与初始条件:将预处理后的土壤由下至上逐层填入柱子。进行胶体释放研究的土柱中装填的是原土壤样品;进行胶体迁移的土柱中装填的是经处理后无胶体土壤。装柱法采用的是干装柱后饱和法,分 10 层逐层均匀装柱,装土量分别为 524.8 g(饱和柱)和 508.2 g(非饱和柱);土柱中土壤容重分别为 $1.337 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (饱和柱)和 $1.295 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (非饱和柱)。土柱端侧放置玻璃纤维滤纸、石英砂作为支撑和均匀分布水流之用。装土湿度均为 25.13%,装柱背景液为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液。饱和填充柱与非饱和填充的土壤填充方法相同。填充柱系统装置如图 1、图 2 所示。

2.1.2 饱和与非饱和水条件

装柱完成后,采用马氏瓶自上而下将填充柱均匀饱和,并得到填充柱土壤介质的孔隙度,分别为 $151.5 \sim 160.1 \text{ cm}^3$ (饱和柱)和 $163.7 \sim 177.3 \text{ cm}^3$ (非饱和柱)。将饱和后的填充土柱,由蠕动泵以恒定水流由下向上供水,以确定土柱饱和条件稳定。对于不饱和填充柱,通过淋水器装置,由上至下的向土柱淋溶背景溶液,并且通过调整供水蠕动泵流速,来控制淋水器

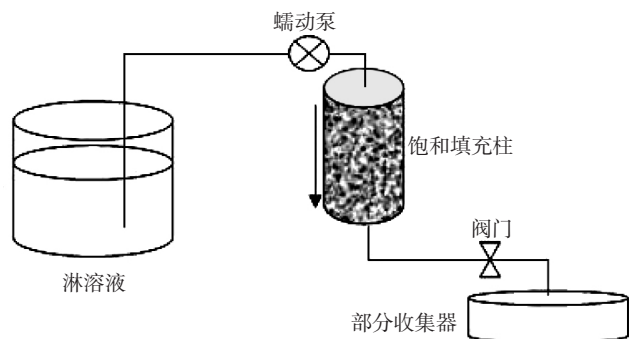


图 1 饱和填充柱淋溶装置

Figure 1 The saturated column set-up

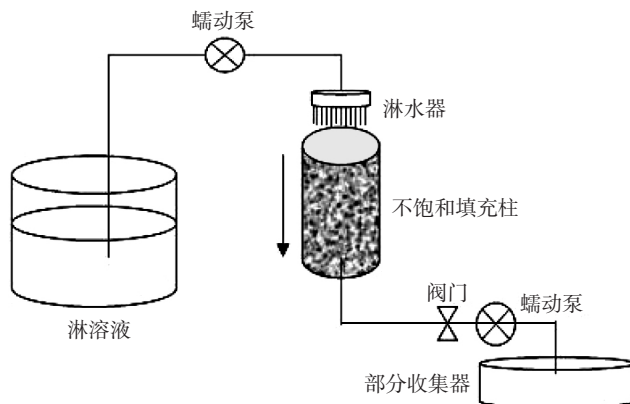


图 2 不饱和填充土柱淋溶装置

Figure 2 The unsaturated column set-up

中淋溶液液面高度,以达到实验所要求的淋溶强度条件。不饱和土柱系统中出水流路上的蠕动泵,起到的是为不饱和土柱提供一定的负压条件的作用。并且可以通过调节此蠕动泵的抽压强度,获得相应大小的土壤不饱和度。

2.2 土壤胶体释放淋溶实验与纵向迁移实验

2.2.1 胶体释放淋溶实验

由蠕动泵/淋水器向饱和/不饱填充土柱供液淋溶。实验选取了不同 pH 和离子强度条件的淋溶液,分别在 2 种淋溶水流速度条件下监测填充土壤中胶体的释放、淋溶过程。部分样品收集器分别每隔 10 min(低流速淋溶)和 5 min(高流速淋溶)收集淋溶出流液。通过测定出流液中胶体的含量,获取土壤胶体在土柱中释放淋溶的穿透曲线(BTCs)。

饱和淋溶条件:孔隙水流速 $6, 10 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$;淋溶液 pH2.0、7.0、10.0;淋溶液离子强度 $0.001, 0.01, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 。

非饱和淋溶条件:饱和度 50%;淋溶间断干扰时间 1 h、9.5 h、30 d;淋溶强度 $10.5 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ (中强度降水)、 $25 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ (大强度降水)。

2.2.2 胶体纵向迁移实验

在迁移实验前,首先考查的是示踪剂 Br^- 在饱和土柱和非饱和土柱中的运移曲线。用以确定人工填充土柱的稳定性,并为之后的对流-弥散方程(CDE)模型计算提供填充柱介质相关物理和水力因子参数。

饱和土柱:通过蠕动泵分别向土柱中注入 0.5 PV (pore volume) 的示踪剂和 0.5 PV 的土壤胶体悬液,然后继续用不含土壤胶体的背景淋溶液淋溶土柱。部分收集器收集淋出液,利用离子色谱法(Dionex Ionic Chromatography)测定其中的示踪剂 Br^- 和胶体含量,

从而作出穿透曲线 BTCs。实验条件:示踪剂 Br⁻浓度 0.01 mol·L⁻¹;淋溶液胶体浓度 250 mg·L⁻¹;胶体粒径 < 2 μm, 2~5 μm; 淋溶水流速 6、12 cm·h⁻¹; 淋溶液 pH 2.0、7.0、8.0、10.0; 淋溶液离子强度 0.001、0.01、0.05 mol·L⁻¹ CaCl₂。

非饱和土柱:用淋水器向土柱中淋溶不同量的背景淋溶液,通过调节蠕动泵抽压强度而使不饱和土柱中的土壤湿度达到不同的水平。背景液淋溶持续 24 h 以稳定土柱状态。实验条件:土壤饱和度 36.45%、70.90%;Br⁻浓度 0.01 mol·L⁻¹; 淋溶液胶体浓度 250 mg·L⁻¹;胶体粒径 < 2 μm, 2~5 μm;淋溶强度 10.5 mm·h⁻¹;淋溶液 pH 7;淋溶液离子强度 1 mmol·L⁻¹ CaCl₂。

2.3 CDE 模型拟合计算

采用 CDE (convection-dispersion-equation) 模型,对饱和水条件下两种粒径范围胶体的淋溶曲线 BTCs 进行拟合计算。结合示踪剂曲线计算所得的土柱初始弥散系数 D_0 结果,以及前期批实验研究中所得的土壤胶体土壤介质表面吸附解吸速率常数 K_d ,拟合获取不同粒径胶体在不同孔隙水水动力学/化学条件下的弥散系数 D_x 与阻滞系数 $R^{[15]}$ 。模型计算结果被用来解释说明土壤胶体在土柱中的纵向迁移行为。

3 结果与讨论

3.1 土壤胶体释放淋溶行为

3.1.1 淋溶液 pH 值和离子强度的影响

由图 3 可知,高 pH 值条件,对土壤中胶体的释放淋出有利。在酸性条件下(pH 2.0),胶体的淋出量明显低于中性(pH 7.02)和碱性(pH 10.0)条件下的淋出量。说明,土壤酸性环境,对土壤中胶体的淋溶是有

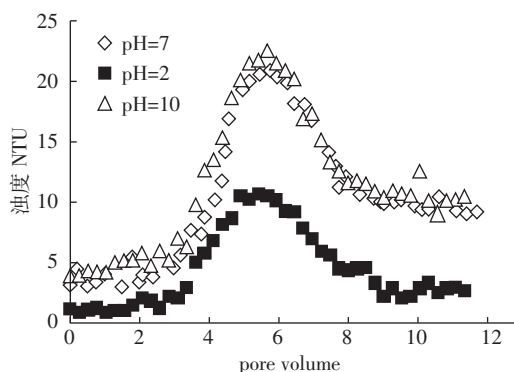


图 3 不同 pH 条件下土壤胶体释放淋溶穿透曲线
Figure 3 The effect of pore-water pH on the leaching BTCs of soil colloids

抑制性的。穿透曲线结果显示,pH 7.02 和 pH 10.0 两个水平条件下的胶体淋出状况相似。这与本课题前期稳定释放批实验中的胶体稳定性实验结果相一致^[14]。因此,pH 对土壤胶体淋溶释放的影响过程,与 pH 对土壤胶体在土壤水相中的稳定性影响作用密切相关。主要原因在于 pH 条件的变化,会改变土壤介质表面电荷性质以及土壤胶体表面带电特性。当土壤环境处于酸性环境时,土壤胶体表面更可能趋于带正电荷,因此与土壤介质表面间的静电吸附力增强,从而阻止其从介质表面释放出来。

实验结果还表明,土柱中胶体的释放淋溶,受离子强度大小影响显著。离子强度增大,胶体的释放量减小,释放速度降低(图 4)。因此,在土壤环境中,高离子强度对胶体的释放是不利的,可以通过减小土壤环境中的离子强度,来促进土壤中胶体的释放。这与前期批实验结果相一致,原因机理可以由胶体表面双电层厚度受离子强度大小的影响来解释^[3,5]。在实际环境中,若土壤环境由于外来污染水介入等原因而具有了较高的离子强度,之后再经降水冲刷使得土壤水中离子强度降低,此时土壤中的胶体物质便会产生增量释放。移动相的土壤胶体对污染物质具有吸附和促进迁移作用,由此便可能对深层土壤环境和地下水环境产生威胁。

3.1.2 淋溶水流速的影响

由图 5 可知,孔隙水流速对胶体的释放影响明显。实验中水流速度加快,胶体的淋出速率加大,淋出量也增多,而且在较大流速条件下,土壤胶体的淋出出峰时间要比小流速条件下的出峰时间有所提前。这些都说明,土壤孔隙水流速的增大,增加了水流剪切

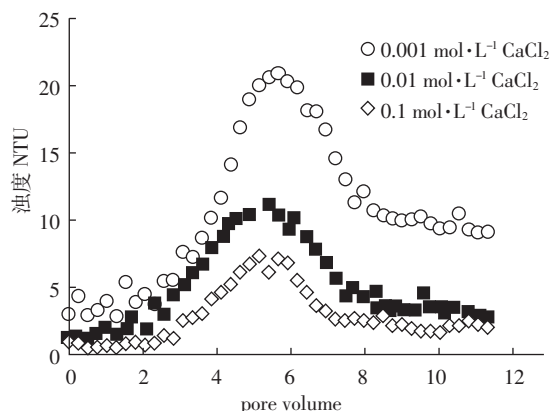


图 4 不同离子强度条件下土壤胶体释放淋溶穿透曲线
Figure 4 The effect of pore-water ionic strength on the leaching BTCs of soil colloids

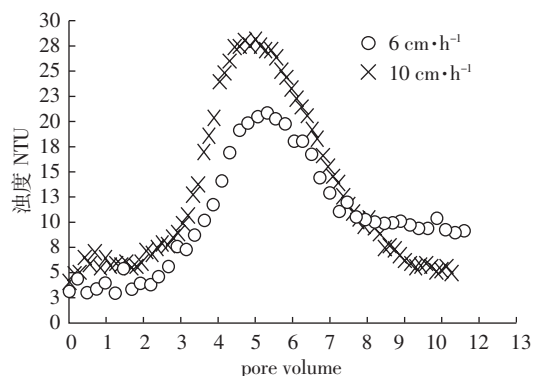


图 5 不同孔隙流速条件下土壤胶体释放穿透曲线

Figure 5 The BTCs of soil colloids in saturated columns with two different pore-water velocities

力效用,使得土壤胶体释放速度加快、释放量增多,且胶体颗粒随水流淋出的速度也明显加快。

3.1.3 淋溶间断干扰影响

淋溶间断一段时间后恢复淋溶,会使土壤中胶体初始淋出量增大。如图 6 所示,持续淋溶过程被干扰中断,中断时间间隔分别为 60 min、9.6 h、30 d。其中,间隔时间为 30 d 时,恢复淋溶后的胶体淋出增量最大。这种现象,证实了土壤胶体的释放过程是一个发生在多孔介质表面上并依赖于时间变化 (time-dependent) 及速率变化 (rate-dependent) 的吸附/解吸的热力学平衡过程^[6]。从 DLVO 反应能量角度来看,土壤中的沉积胶体中有相当一部分是沉积于浅度次能量井中的。如果具备足够的平衡时间,如淋溶中断一定时间,这部分沉积胶体就可以与水相中的可动胶体相达到浓度稳定平衡。此时,当这种平衡被干扰打破,如淋溶恢复时,水相中的可移动胶体被冲刷出,而因此产生的不平衡状态则促使相当量的沉积胶体从次能量井中挣脱出来而进入到土壤水相中去,以达成新

的平衡状态。由此便可解释,实验中淋溶扰动能够促进胶体释放的现象。

3.1.4 非饱和条件下淋溶强度影响

通过对土壤胶体淋溶累积量曲线的考察,分析了不饱和条件下的土壤胶体淋溶程度以及淋出量受淋溶强度的影响。由图 7 累积淋出曲线可知,淋溶强度增大点之后的曲线斜率增加明显,说明淋溶强度加大,土壤胶体的释放淋出速度加快,并且淋溶强度越高,土壤胶体的淋溶速度增长越快。如图,淋溶强度为 $25.0 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ 时的胶体淋出速度明显快于强度 $10.5 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ 时。而且,通过对累积量的计算得知,50% 的不饱和度条件下的胶体淋溶量 ($8.65 \text{ mg}/2 \text{ PV}$) 明显少于饱和水条件下的胶体出流量 ($14.58 \text{ mg}/2 \text{ PV}$)。这主要是由于在不饱和介质系统中,水气界面 (AWI) 的存在使得胶体颗粒更容易在介质表面吸附沉积,其中同时包括了亲水性和疏水性两类胶体,而且这种在 AWI 界面上的胶体沉积绝大部分上是不可逆的。

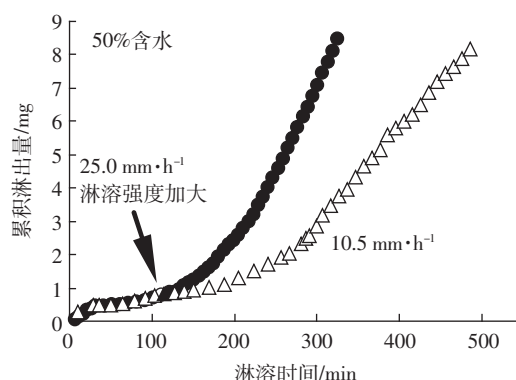


图 7 淋溶强度对不饱和条件下胶体释放行为影响

Figure 7 The effect of leaching intensity on the release of soil colloid in unsaturated columns

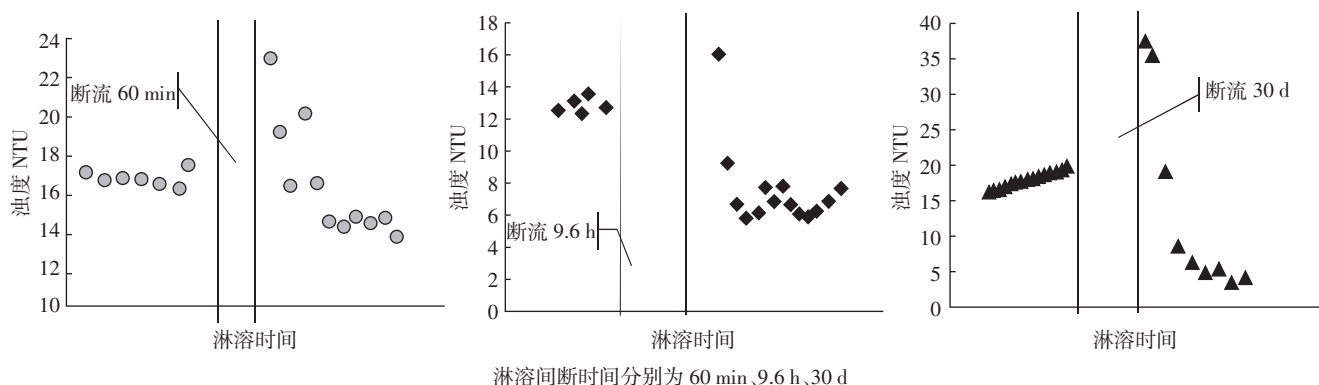


图 6 淋溶间断干扰前后土壤胶体释放行为变化

Figure 6 The effect of leaching interruption on the release of soil colloids in unsaturated columns

3.2 土壤胶体在土壤填充柱中的吸附、迁移行为

3.2.1 孔隙水流速及粒径大小影响

饱和条件下的迁移实验结果表明(见图8),与示踪剂 Br^- 的穿透曲线相比,土壤胶体的穿透曲线表现出出峰时间提前以及淋出量峰值偏小的特点。 Br^- 作为惰性溶质,与土壤介质表面反应能力很低,其在土壤介质中的迁移过程体现的是填充介质的基本水动力学特征。而土壤胶体不仅在土壤介质中具有对流扩散过程,还能与介质表面发生较强的表面化学反应,因而具有相对较低的出流量。据 DLVO 理论,大粒径颗粒可能与土壤介质表面间具有更深的次能量井,吸附作用更强,加之大颗粒胶体在介质孔隙中受到更大阻滞作用的原因,本实验中大颗粒胶体较小颗粒胶体的淋出峰值则表现为更低。

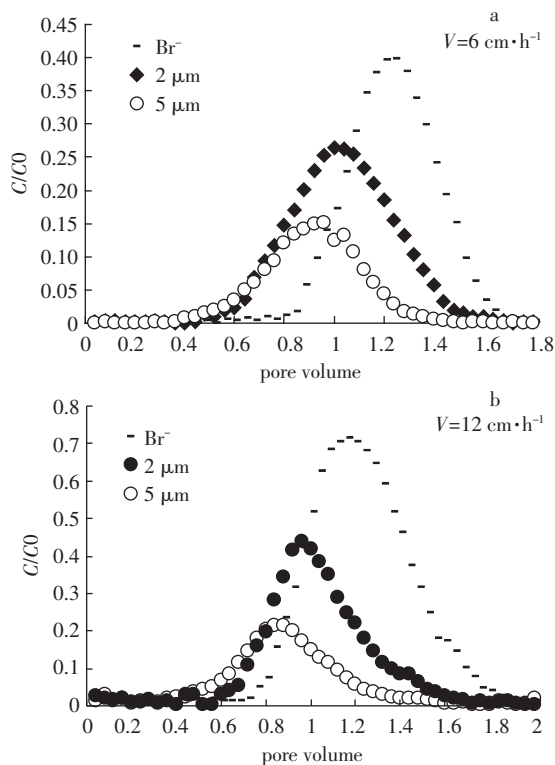


图8 示踪剂 Br^- 与两种粒径土壤胶体在不同孔隙水流速条件下的迁移穿透曲线

Figure 8 The BTCs of tracer bromide and soil colloids of two sizes under two different pore-water velocities in saturated column

胶体的提前穿透现象原因可以解释为,与 Br^- 相比,介质中的胶体颗粒具有较大的平均孔隙流速和较小的扩散能力。而且随着粒径的增大,此平均流速及扩散能力也愈大,因此如图8所示,大颗粒胶体比小颗粒胶体的提前穿透行为更加明显。这一现象也有在其他研究中被发现^[17-18]。淋溶强度的加大,使得胶体在

介质中的扩散性减弱,穿透曲线峰值增加,提前穿透现象增加明显。

3.2.2 孔隙水 pH 值和离子强度大小影响

土壤胶体在土壤介质中的吸附/解吸、迁移、淋出过程,明显受介质水环境的离子强度和 pH 值的影响。图9分别展示了土壤胶体在3种不同离子强度和4种不同 pH 条件下土壤介质中的迁移沉积行为。可知,随着土壤水离子强度的增大或 pH 值减小,土壤胶体的迁移性明显减弱,具体表现为淋出峰值降低,累积胶体淋出量变小。这一系列结果,与前期土壤胶体稳定沉积批实验结果相一致。离子强度增大,促使了胶体颗粒表面双电层压缩,从而使得胶体表面电势增大,稳定性减弱,与土壤介质表面间的吸附能力增强,迁移性变小。pH 值因子控制了土壤胶体表面的带电荷性质,随着 pH 值的由高至低,介质水溶液中的正电荷增多,部分中和或全部中和胶体表面所带的负电荷,甚至使胶体表面带上正电荷。因而产生或加大了胶体与带负电介质表面间的静电吸附作用,或者使得原本的静电排斥作用因此而减弱,这些都促使土壤胶体在低 pH 介质环境中淋溶穿透能力减弱及与介质表面结合作用增强。

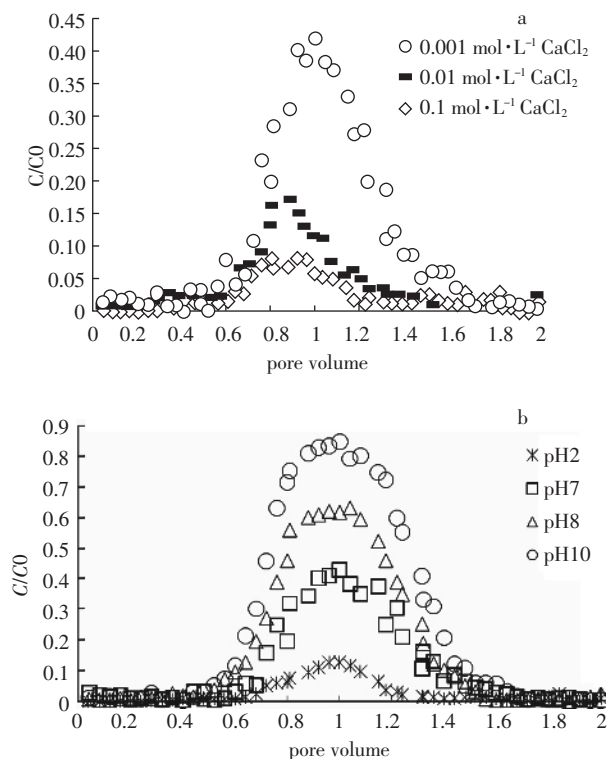


图9 土壤胶体在不同离子强度和 pH 条件下的迁移穿透曲线
Figure 9 The influence of water pH and ionic strength on the BTCs of soil colloids in saturated columns

3.2.3 土壤介质饱和度及胶体粒径大小影响

与饱和水条件下的土壤胶体迁移数据结果相比,土壤胶体在不饱和土壤介质中的迁移能力明显减弱。胶体出峰浓度值分别由饱和条件下的 0.45 ($<2\ \mu\text{m}$) 和 0.25 ($2\sim5\ \mu\text{m}$) (图 8b) 减少到 36% 饱和度下的 0.18 ($<2\ \mu\text{m}$) 和 0.12 ($2\sim5\ \mu\text{m}$) (图 10a) 以及 72% 饱和度下的 0.28 ($<2\ \mu\text{m}$) 和 0.16 ($2\sim5\ \mu\text{m}$) (图 10b)。AWI 界面在不饱和介质中的存在,导致了土壤胶体在介质表面吸附力的增大;饱和度越低,AWI 界面越大,趋于结合到介质表面土壤胶体越多,胶体淋出量就越少。图 8 与图 10 中的土壤胶体穿透曲线平滑度相差较大,也说明了不饱和介质中 AWI 反应的复杂性。

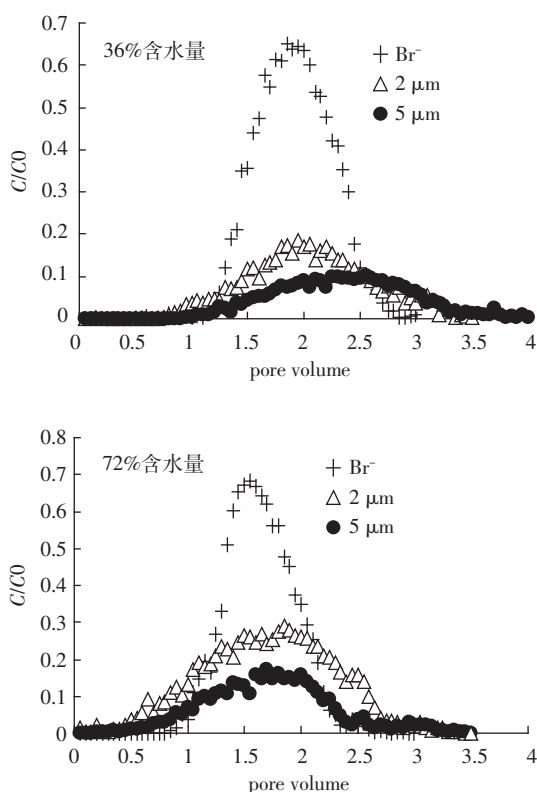


图 10 不同粒径土壤胶体在不同土壤饱和度条件下的迁移穿透曲线

Figure 10 The BTCs of tracer bromide and colloids of two sizes in unsaturated columns

3.3 不同粒径及水流速度条件下水动力学因子分析

通过 CXTFIT2.1 软件^[19],利用 CDE (convection-dispersion-equation) 模型并结合批实验中土壤胶体沉积分配系数 K_d ,对两种粒径大小、两个孔隙流速、几种溶液 pH 与离子强度 (IS) 条件下的土壤胶体饱和 BTCs 进行拟合计算。获取胶体在饱和土柱中的弥散系数 D 和阻滞因子 R 。定量说明这几种物理化学及

水动力学因素对土壤胶体运移行为的影响作用,结果如表 1、图 11 所示。

表 1 不同粒径及孔隙流速条件下土壤胶体弥散系数 D

Table 1 The dispersion factors D under different colloid size and pore-water velocity conditions

粒径	2 μm	2~5 μm	孔隙流速	6 $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$	12 $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$
D	$4.0\times\text{E}-8$	$2.5\times\text{E}-8$	D	$3.8\times\text{E}-8$	$2.0\times\text{E}-8$
拟合度 r^2	82.4%	81.1%	拟合度 r^2	88.3%	80.6%

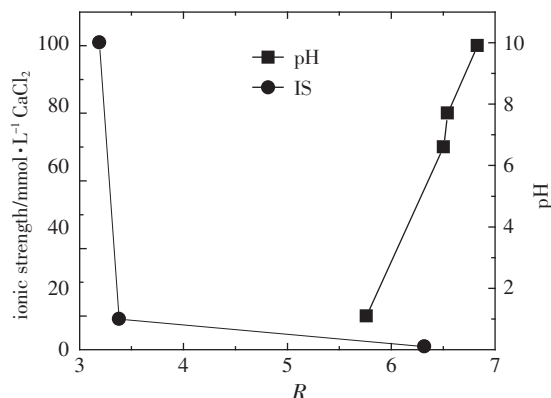


图 11 土壤胶体阻滞因子 (R) 受土壤孔隙水溶液 pH 和离子强度 IS 的影响变化

Figure 11 The effects of pore-water pH and ionic strength on the retardation factor R

土壤胶体饱和介质中的弥散系数随其粒径的增大而减小,随介质孔隙水流速的减小而增大;土壤胶体迁移过程中的阻滞因子,随土壤溶液中 pH 的增大和离子强度的减小而增大。而且,当土壤溶液中的离子强度增大至较高水平时 (如 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CaCl}_2$ 以上),阻滞因子的减小趋势存在但明显变缓。这些模型公式计算数据与本实验所观察到的现象趋势相一致,能够支持解释实验数据与结果。

4 结论

土壤胶体在实际土壤中的释放淋溶、沉积迁移过程,与土壤介质环境中的水饱和度、水化学/水动力学条件,以及土壤胶体粒径大小密切相关。

(1) 气水界面上的土壤胶体-土壤介质间的表面反应,决定了非饱和土壤介质中胶体释放、运移行为的复杂性。气水界面更容易锁定土壤胶体颗粒,不利于胶体颗粒在不饱和条件下的释放和淋溶。

(2) 土壤介质水中的 pH 和离子强度变化,能够改变胶体颗粒的表面带电性质和表面双电层厚度,影响胶体颗粒与介质表面的静电力作用,继而改变土壤

胶体在土壤介质表面的释放、吸附沉积能力。

(3)土壤胶体与土壤介质表面的 DLVO 反应能量值与胶体颗粒粒径大小有关。具体运移行为表现为大粒径颗粒易于吸附并稳定在介质表面,淋溶迁移性差。

(4)淋溶间断干扰可以打破土壤胶体在介质表面和介质水相中的浓度平衡,在恢复淋溶时促使土壤胶体的释放淋出量增大。

参考文献:

- [1] McCarthy J E, Zachara J M. Subsurface transport of contaminants[J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23:496-502.
- [2] Nyhan J W, Brennon B J, Wheeler M L, et al. Distribution of plutonium and americium beneath a 33-yr-old liquid waste disposal site[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1985, 14:501-509.
- [3] Grolmund D, Borkovec M. Release of colloidal particles in natural porous media by monovalent and divalent cations [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2006, 87:155-175.
- [4] Kretzschmar R, Robarge W P, Amoozegar A. Influence of natural organic matter on colloid transport through saprolite [J]. *Water Resource Research*, 1995, 31(3):435-445.
- [5] Ryan J N, Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 107:1-56.
- [6] 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 Journal*, 2008, 7(2):667-681.
- [7] Chu Y, Jin Y, Yates M V. Mechanisms of virus removal during transport in unsaturated porous media[J]. *Water Resource Research*, 2001, 37:253-263.
- [8] Saiers J E, Hornberger G M, Gower D B, et al. The role of moving air-water interfaces in colloid mobilization within the vadose zone[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(21):2083.
- [9] Torkzaban S, Bradford S A, Walker S L. Colloid transport in unsaturated porous media: The role of water content and ionic strength on particle straining[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2008, 96:113-127.
- [10] de Jonge L W, Kjaergaard C, Moldrup P. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: An introduction[J]. *Vadose Zone Journal*, 2004, 3:321-325.
- [11] Kretzschmar R, Borkovec M, Grolmund D, et al. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport[J]. *Advances in Agronomy*, 1999, 66:121-193.
- [12] Zhuang J, Qi J, Jin Y. Retention and transport of amphiphilic colloids under unsaturated flow conditions: Effect of particle size and surface property[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39:7853-7859.
- [13] Bradford S A, Yates S R, Bettahar M. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media[J]. *Water Resource Research*, 2002, 38(12):1327.
- [14] 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.
- HU Jun-dong, SHEN Ya-ting, WANG Xue-jun. The effect of ionic strength and pH conditions on the release, deposition and dispersibility behaviors of natural soil colloid [J]. *Ecology and Environment*, 2009, 18(2): 629-637.
- [15] 胡俊栋, 陈 静, 王学军, 等. 多环芳烃室内土柱淋溶行为的 CDE 模型模拟[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(6):821-828.
- HU Jun-dong, CHEN Jing, WANG Xue-jun, et al. CDE model simulation of PAHs transport in laboratory soil columns [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(6):821-828.
- [16] Shen C Y, Li B G, Huang Y F, et al. Kinetics of coupled primary- and secondary-minimum deposition of colloids under unfavorable chemical conditions[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41:6976-6982.
- [17] Sinton L W, Noonan M J, Finlay R K, et al. Transport and attenuation of bacteria and bacteriophages in an alluvial gravel aquifer[J]. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 2000, 34:175-186.
- [18] Massei N, Lacroix M, Wang H Q, et al. Transport of particulate material and dissolved tracer in a highly permeable porous media: Comparison of the transfer parameters[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2002, 57:21-39.
- [19] Toride N, Leij F J, Van Genuchten M Th. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments (Version 2. 1, Research Report NO 137)[R]. Riverside C A, U S: U S Salinity Laboratory, USDA, ARS, 1995:3-12, 15-28, 59-78.