

# 离子强度和 pH 对高岭石胶体运移影响的实验研究\*

刘庆玲<sup>1</sup> 徐绍辉<sup>2†</sup> 刘建立<sup>1</sup>

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 青岛大学环境科学与工程系, 山东青岛 266071)

**摘 要** 离子强度和 pH 是控制胶体运移的两个重要化学影响因素。本文通过高岭石胶体 (Kaolinite 胶体) 在饱和石英砂柱中的出流实验, 分析了离子强度 ( $0.0015 \sim 0.03 \text{ mol L}^{-1}$ ) 和 pH 值 (5~9) 两个因素的变化对胶体运移的影响。结果表明: 随离子强度增加, Kaolinite 胶体沉淀量增大, 运移受阻增强。Kaolinite 胶体在中性环境 (pH 值约为 7.10) 中沉淀量最小, 在酸性环境 (pH 值约为 4.98) 中沉淀量最大。

**关键词** Kaolinite 胶体运移; 离子强度; pH

**中图分类号** S152.7

**文献标识码** A

胶体在地下环境中是普遍存在的<sup>[1~6]</sup>。有关胶体在多孔介质中运移行为的研究由来已久, 早期的研究多集中在地下水或供水井中的微生物污染方面。近年来针对地下环境中胶体运移的室内和田间实验发现, 这些胶体粒径范围内 ( $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mm}$ ) 的颗粒物易于释放到流动的水相中, 并且能够以类似于水相的速度运移<sup>[5~7]</sup>。由于胶体具有强吸附能力, 当介质中胶体发生移动时, 就会带来吸附离子的潜在移动, 导致吸附离子的迁移超出传统预测的范围。当被吸附离子为有害有毒污染物时, 将会产生一系列环境问题甚至危及人类健康。研究表明<sup>[8~10]</sup>, 胶体的运移通常可产生如下四个方面的问题: (1) 移动的胶体可以加速一些污染物的运移, 扩大污染范围; (2) 致病微生物 (生物胶体) 的运移会引发一系列危及人类健康的危险; (3) 移动胶体的沉淀会降低土壤的渗透性; (4) 胶体在裂隙带中的运移是土壤发生的一个重要过程。因此研究胶体在地下环境中的运移过程有着重要的意义。

研究胶体在介质中的运移行为, 通常考虑以下三个动力学过程, 即: 运移、沉积和释放<sup>[12,13]</sup>。与传统的溶质运移机理研究相比, 需着重考虑胶体在介质中的沉积和释放机理。一般认为胶体的沉积释放动力学过程遵循一级动力学速率法则<sup>[6,12,13]</sup>。因此, 影响胶体沉淀的主要因素可分为: 导致胶体与介质颗粒碰撞的物理因素, 如弥散、捕获、重力沉淀等,

以及造成胶体吸附到介质表面的反应力发生变化的化学因素, 如孔隙水的化学性质、离子强度、pH 值等<sup>[13,14]</sup>。Nightingale 等<sup>[4]</sup>在实验中发现, 由于低离子强度引起的地下水的高浑浊度, 在加入硫酸钙后阻碍了粘土的释放, 从而降低了地下水的浑浊度。Kaplan 等<sup>[8]</sup>通过对沿着污染物羽状范围的采样, 分析了地下水中 pH 值、离子强度和胶体浓度等对重金属污染物 (Cr, Ni, Cu, Cd, Pb 和 U) 运移的影响。Saiers 和 Hornberger<sup>[6]</sup>用填充的砂柱试验研究了高岭石胶体对放射性核素<sup>137</sup>Cs 运移的影响。

虽然有关胶体运移影响因素的研究很多, 但已有的研究多集中在饱和地下水和裂隙介质中。有关胶体在土壤中运移的研究报道还比较少见, 本文通过一系列离子强度和 pH 值变化的室内土柱出流实验, 探讨离子强度和 pH 值对胶体运移行为的影响, 从而为定量研究胶体在土壤中的运移过程提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 胶体制备

首先制备胶体储备液, 制备方法参照文献<sup>[5]</sup>: 将 500 mg 的 Kaolinite 粉末加入 1 000 ml 去离子水中, 剧烈振荡, 接着超声波分散 30 min, 将混合物转入 1 000 ml 的三角烧瓶中, 静置 24 h, 虹吸上清液备用。根据 Stokes 定律, 此时上清液中微粒的直径小

\*国家自然科学基金项目 (40271059) 资助

† 通讯作者

作者简介: 刘庆玲 (1980~), 女, 山东人, 硕士, 主要从事土壤溶质运移方面的研究。E-mail: qliliu@issas.ac.cn

收稿日期: 2006-02-24; 收到修改稿日期: 2006-11-08

于  $2.0\ \mu\text{m}$ , 将  $100\ \text{ml}$  的胶体储备液过  $0.1\ \mu\text{m}$  滤膜通过重力法可以测定出上清液中胶体 ( $<2.0\ \mu\text{m}$ ) 的浓度。每种储备液做 2 次重复, 测定出胶体浓度的平均值为  $210\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$ 。根据文献 [1, 2], 此种情况下, Kaolinite 胶体的电泳度和平均粒径分别为  $0.251\ \mu\text{m}\ \text{cm}\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$  和  $500\ \text{nm}$ 。实验中所用系列胶体浓度由此胶体储备液稀释而成。

### 1.2 石英砂制备

装填土柱所用石英砂作如下处理: 首先, 将分析纯石英砂 (国药集团化学试剂有限公司) 过  $1\sim 2\ \text{mm}$  筛, 以保证石英砂粒径在  $1\sim 2\ \text{mm}$  内; 其次, 连续用  $0.01\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}\ \text{NaOH}$  和  $0.01\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}\ \text{HNO}_3$  漂洗去除石英砂表面覆盖的少许铁、铝等金属, 最后用去离子水冲洗直至漂洗水中无杂质出现,  $105^\circ\text{C}$  烘干, 备用。

### 1.3 室内土柱出流实验

室内土柱出流实验装置见图 1。

实验中采用三个不同离子强度的胶体悬浮液。在胶体储备液中分别加入  $\text{NaCl}$  稀释配成  $0.001\ 5$ 、 $0.01$ 、 $0.03\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$  的  $50\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$  的 Kaolinite 胶体悬浮液。经测定, 胶体悬浮液 pH 为  $7.10$ 。

实验中采用三个不同 pH 值的胶体悬浮液, 对配置好的  $0.001\ 5\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$  胶体悬浮液用醋酸-醋酸钠调节体系的 pH 值为  $9.00$ 、 $7.10$ 、 $4.98$ 。

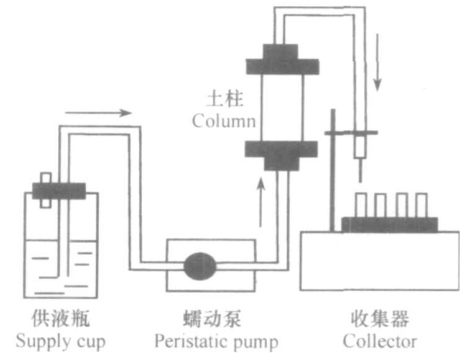


图 1 土柱出流实验装置示意图

Fig. 1 Schematic apparatus of the lysimeter experiment

实验所用土柱为内径  $5.0\ \text{cm}$ 、高  $20.0\ \text{cm}$  的有机玻璃柱。实验中土柱上下两端分别装一张滤纸以防石英砂流出柱体。石英砂装填采用干装法,  $390\ \text{g}$  石英砂分五次装入有机玻璃柱, 实验基本参数见表 1。

表 1 实验基本参数

Table 1 Parameters of column experiments

影响因子 Influence factors	土柱高度 Column height (cm)	孔隙体积 Pore volume ( $\text{cm}^3$ )	平均孔隙水流速 Average velocity of pore water ( $\text{cm}\ \text{h}^{-1}$ )	脉冲时间 Pulse time (h)
pH9.00	20.3	184.9	19.9	2.45
pH7.10	20.1	184.6	22.1	2.20
pH4.98	20.0	184.2	21.5	2.24
$0.001\ 5\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$	20.3	184.9	22.1	2.20
$0.01\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$	20.2	184.5	20.8	2.30
$0.03\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$	19.9	184.0	22.7	2.10

实验过程: 首先用去离子水从下向上饱和土柱, 至出流速度稳定和出流液平衡后, 采用脉冲输入法输入胶体悬浮液和同离子强度或同等 pH 值的去离子水溶液。实验中以  $\text{Cl}^-$  为示踪剂离子。出流液中 Kaolinite 胶体浓度用分光光度计测定,  $\lambda = 400\ \text{nm}$ 。示踪剂离子  $\text{Cl}^-$  用电极法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子强度对 Kaolinite 胶体运移的影响

三个不同离子强度实验结果分别见图 2A ~

图 2D。图 2A ~ 图 2C 分别为离子强度为  $0.001\ 5$ 、 $0.01$ 、 $0.03\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$  时 Kaolinite 胶体的穿透曲线 (BTC)。比较三条穿透曲线发现, 离子强度为  $0.001\ 5\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$  时, Kaolinite 胶体的穿透曲线拐点出现时间最早, 峰值最高 ( $0.92$ ); 而在离子强度由  $0.001\ 5\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$  逐渐增加到  $0.01\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$  和  $0.03\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$  时, 穿透曲线峰值分别下降到  $0.51$  和  $0.17$ 。这表明, 随着离子强度的增加, 流动相中 Kaolinite 胶体含量逐渐降低, 而 Kaolinite 胶体在固相介质表面的沉淀量却不断增大。

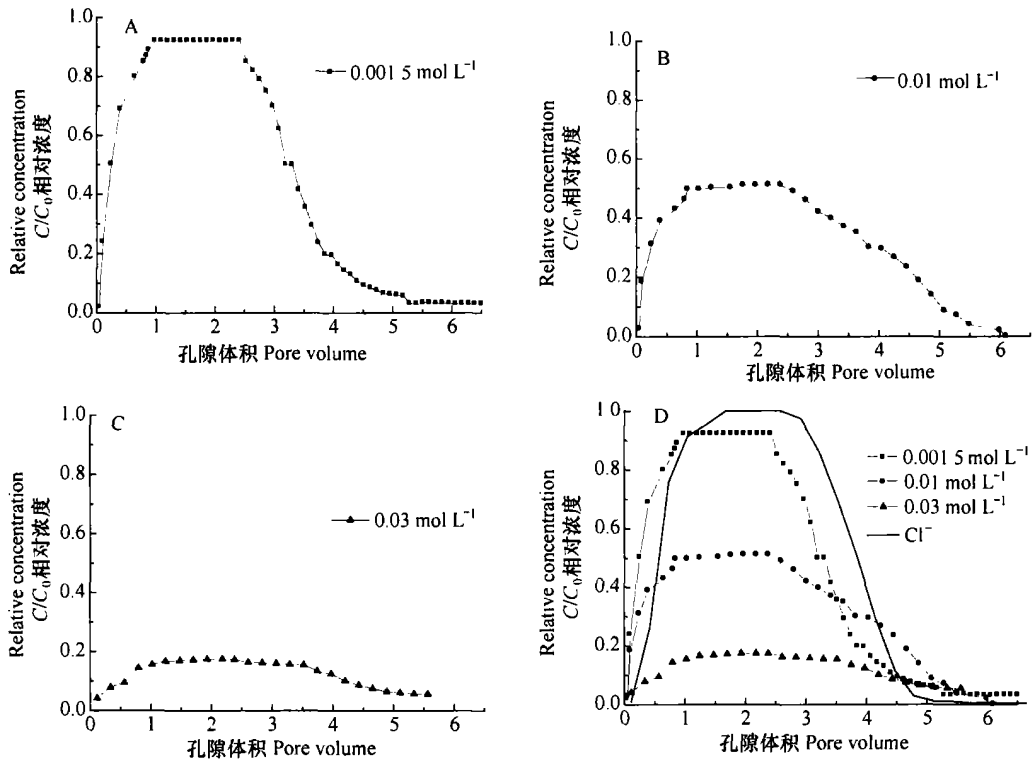


图 2 不同离子强度下 Kaolinite 穿透曲线

Fig.2 Breakthrough curve of Kaolinite under different ionic strength

一般控制胶体向介质沉积过程存在着两步速率限制:(1)胶体颗粒向基质表面的运移;(2)基质表面对胶体的吸着。Kaolinite 为 1:1 型非膨胀晶体结构,单体成薄层片状结构,胶体所带电荷是由晶体外边缘产生带正电荷(如图 3);固相介质石英砂表面会带有部分负电荷。当流动相中离子强度增大时,一方面阳离子对胶体的排斥力增加,胶体易于从流动相中分离出来,另一方面从流动相中分离出来的胶体表面扩散双电层会变薄,最终导致胶体更易于向介质表面移动,被介质吸附沉淀在固定相中,因此胶体的沉淀量随流动相中离子强度的增加而增大。

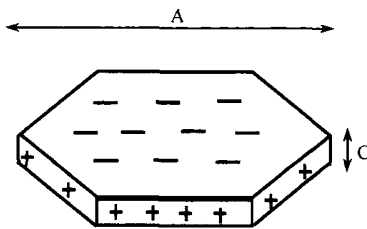


图 3 Kaolinite 胶体结构示意图

Fig.3 Schematic structure of Kaolinite colloid

此外,在图 2A ~ 图 2C 中所示的三条 Kaolinite 胶体的穿透曲线,都出现了“拖尾”现象,而且随着离

子强度的增加, Kaolinite 胶体“拖尾”现象越来越严重,表明在离子强度增加条件下,由于非平衡过程所产生的胶体沉淀量在总沉淀量中所占比例越来越大。

图 2D 表示三个离子强度条件下 Kaolinite 胶体与示踪剂离子运移情况的比较,可以看出,虽然示踪剂离子  $Cl^-$  穿透曲线峰值等于 1,在固相上不发生沉淀,但是三个离子强度条件下 Kaolinite 胶体的穿透曲线拐点出现时间均早于示踪剂离子  $Cl^-$ ,说明流动相中 Kaolinite 胶体的运移速率略大于示踪剂离子, Kaolinite 胶体能够以近似等于或略大于水相的速率发生移动。

### 2.2 pH 值对 Kaolinite 胶体运移的影响

三个不同 pH 值实验所得结果分别见图 4A ~ 图 4D。图 4A ~ 图 4C 分别为 pH 值为 9.00、7.10、4.98 时 Kaolinite 胶体的穿透曲线(BTC)。图 4D 表示胶体与示踪剂离子运移行为的比较。比较图 4A 和图 4B,在 pH 值由 9.00 降低到 7.10 时, Kaolinite 胶体的运移加快,峰值提高(由 0.81 提高到 0.92),沉淀量降低;而在 pH 值由 7.10 降低到 4.98 时 Kaolinite 胶体的运移变缓,峰值降低(由 0.92 降低到 0.62),沉淀量增大,说明在中性环境中,最有利于 Kaolinite 胶

体的运移;在碱性环境中,随着 pH 值的升高不利于 Kaolinite 胶体的运移;而在酸性环境中,结果相反,即 pH 值的升高有利于 Kaolinite 胶体运移。流动相 pH 值的变化会影响 Kaolinite 胶体表面电荷量,在酸性条件下,随着 pH 值的降低  $H^+$  吸附到胶体表面,胶体所带正电荷量增加,从而更易于向固相基质移动;而在碱性条件下,随着 pH 值升高, $OH^-$  的存在,会导致带相同电荷相互排斥的胶体离子易于产生团聚从而沉淀到固相基质表面,因此,在中性条件下,

胶体的沉淀量最小,更有利于胶体在介质中的运移。

从图 4A~图 4C 中还可以发现,在中性环境条件下, Kaolinite 胶体穿透曲线的“拖尾”现象最不明显,在酸性环境中“拖尾”现象最为严重,表明在酸性或者碱性环境中,由非平衡过程引起的 Kaolinite 胶体沉淀量增加。

从图 4D 中可以看出,与示踪剂离子  $Cl^-$  比较,当 pH 值发生变化时, Kaolinite 胶体仍能以接近于示踪剂离子  $Cl^-$  的速度运移。

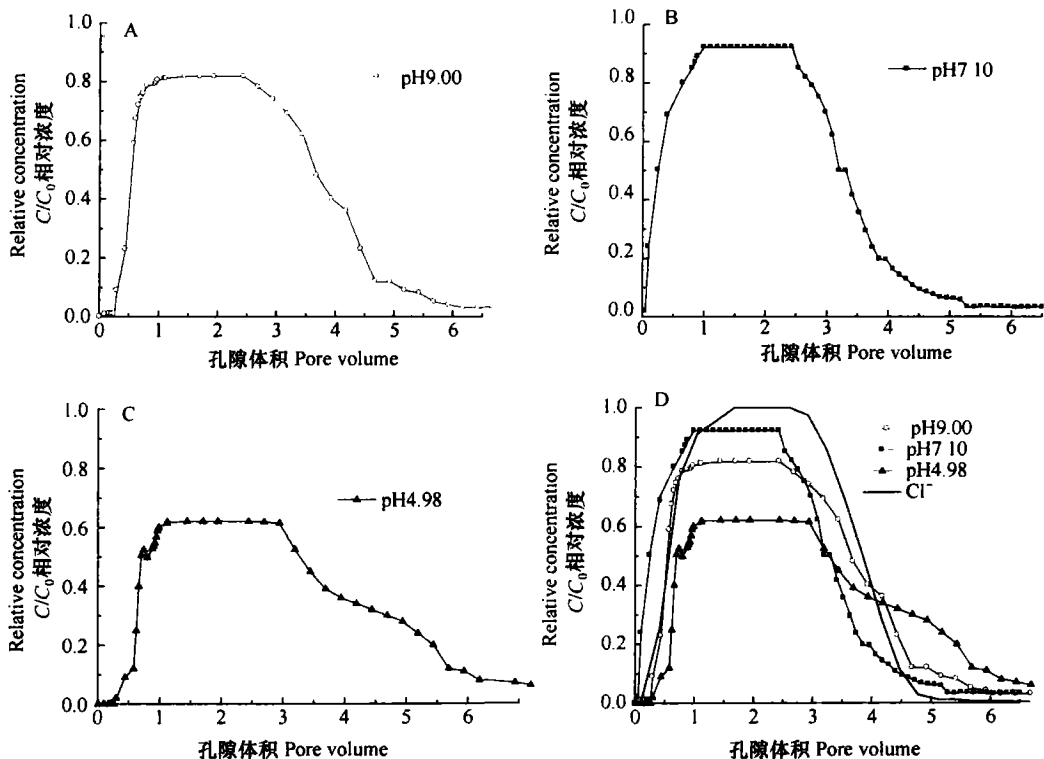


图 4 不同 pH 条件下 Kaolinite 穿透曲线

Fig. 4 Kaolinite breakthrough curve under different pH

### 3 小结

流动相中离子强度和 pH 值的变化会对胶体的运移行为产生显著影响。不同离子强度实验表明,随离子强度的增加, Kaolinite 胶体沉淀量增大,运移受阻增强。不同 pH 值实验表明, Kaolinite 胶体在中性环境中 (pH 值为 7.10) 的沉淀量最小,在酸性环境中 (pH 值为 4.98) 的沉淀量最大。离子强度和 pH 值两个变量同属于环境化学影响因子,通过改变胶体与介质之间的电荷性质,对胶体的运移过程产生影响。

### 参考文献

- [1] McDowell-Boyer L M, Hunt J R, Sitar N. Particle transport through porous media. *Water Resour. Res.*, 1986, 22:1 901 ~ 1 921
- [2] McCaulou D R, Bales R C, McCarthy J F. Use of short-pulse experiments to study bacterial transport through porous media. *J. Contamin. Hydrd.*, 1994, 15:1 ~ 14
- [3] Yao K M, Habibian M T, O Melia C R. Water and waste water filtration: Concepts and applications. *Environ. Sci. Technol.*, 1971, 5: 1 105 ~ 1 112
- [4] Nightingale H I, Bianchi W C. Ground-water turbidity resulting from artificial recharge. *Ground Water*, 1977, 15:146 ~ 152
- [5] Sakers J E, Hornberger G M. Colloidal silica transport through structured, heterogeneous porous media. *Journal of Hydrology*, 1994

- (163):271~288
- [ 6 ] Saiers J E, Hornberger G M, Liang L. First- and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media. *Water Resour. Res.*, 1994, 30:2 499~2 506
- [ 7 ] Saiers J E, Hornberger G M. The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns. *Water Resour. Res.*, 1996, 32: 33~41
- [ 8 ] Kaplan D I, Bertsch P M, Adriano D C. Facilitated transport of contaminant metals through an acidified aquifer. *Ground Water*, 1995, 33(5):708~717
- [ 9 ] Baveye P, Vandevivere P, Hoyle B L, *et al.* Environmental impact and mechanisms of biological clogging of saturated soils and aquifer materials. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1998, 28:123~191
- [10] Matlack K S, Houseknecht D W. Emplacement of clay into sand by infiltration. *J. Sediment. Petrol.*, 1989, 59:77~87
- [11] Champ D R, Young J L, Robertson D E, *et al.* Chemical speciation of long-lived radionuclides in a shallow groundwater flow system. *Water Pollut. Res. J. Can.*, 1984, 19(2):35~54
- [12] Amrhein C, Mosher P A, Strong J E. Colloid-assisted transport of trace metals in roadside soils receiving deicing salts. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, 57:1 212~1 217
- [13] delonge H, Jacobsen O H, de Jonge L W, *et al.* Particle-facilitated transport of rochloraz in undisturbed sandy loam soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 27:1 495~1 503
- [14] Ryan J N, Illangasekare T H, Litaor M I, *et al.* Particle and plutonium mobilization in macroporous soils during rainfall simulations. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32:476~482
- [15] McGechan M B, Lewis D R. Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil. Part 1: General principles. *Biosyst. Eng.*, 2002, 83:255~273
- [16] Hurst C J. Survival of enteroviruses in rapid-infiltration basins during the land application of waste-water. *Appl. Environ.*, 1980, 40:192~200
- [17] Redman J A, Grant S B, Olson T M, *et al.* Pathogen filtration, heterogeneity, and potable reuse of wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35:1 798~1 805

## EFFECTS OF IONIC STRENGTH AND pH ON KAOLINITE TRANSPORT IN SATURATED POROUS MEDIA

Liu Qingling<sup>1</sup> Xu Shaohui<sup>2†</sup> Liu Jianli<sup>1</sup>

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Department of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

**Abstract** Ionic strength and pH are two most important chemical factors affecting transport of Kaolinite colloids. A lysimeter experiment using a column of saturated quartz was carried out to determine effects of ionic intensity (0.001 5~0.03 mol L<sup>-1</sup>) and pH (5~9) on mobilization of Kaolinite colloids. Results show that deposition of Kaolinite colloids increased with rising ionic intensity and so did retardation of the transport of colloids. The deposition of Kaolinite colloids is the lowest in neutral environment (pH7.10) and the highest in acid porous media (pH4.98).

**Key words** Kaolinite transport; Ionic strength; pH