

胶体作用下饱和土壤中 Cd 运移的数值模拟*

林 青 徐绍辉[†]

(青岛大学环境科学系, 山东青岛 266071)

摘 要 通过室内土柱出流实验探讨了饱和壤砂土中 Cd 在 SiO₂ 胶体作用下的运移行为, 并用对流-弥散方程 (Convection-Dispersion Equation, CDE) 对实验结果进行了数值模拟。结果表明, 土壤中 SiO₂ 胶体的存在抑制了 Cd 的运移, 使 Cd 穿透时间较晚, 出流浓度较低, 土壤对 Cd 的吸附以动力学反应为主。耦合 Freundlich 等温吸附的单点非平衡模型 (One Site Nonequilibrium Model, OSM) 能较好地模拟 Cd 在壤砂土中的运移, 模拟得到的吸附特性参数 β 较小, 表明壤砂土吸附表面的不均一性较强。SiO₂ 胶体的穿透时间较早, 耦合沉淀-释放反应的 CDE 模型可以很好地描述 SiO₂ 胶体在壤砂土中的运移。胶体作用下的 CDE 模型成功地模拟了 SiO₂ 胶体存在时 Cd 的运移; 同时, 参数敏感性分析结果表明, 胶体对 Cd 的吸附速率系数 k_{ame} 、 k_{aic} 越小, 解吸速率系数 k_{ame} 、 k_{aic} 越大, 越有利于 Cd 的运移。

关键词 对流-弥散方程; 胶体; Cd; 运移; 数值模拟

中图分类号 S152.7 **文献标识码** A

随着工农业的迅速发展, 土壤中重金属污染日益严重, 给人类的生存安全带来了严重的威胁。进入土壤的重金属, 必然与土壤介质发生物理、化学及生物等作用过程, 而土壤中含有大量的胶体组分 (如黏土矿物、氧化物、有机质等), 具有巨大的比表面积和双电层结构, 是土壤中表面化学反应的主要发生场所, 其在很大程度上决定着重金属在土壤中的分布和富集, 也是重金属由液相转入固相的主要途径。土壤胶体不仅可以直接与土壤中的重金属发生表面吸附等反应, 还可以通过与土壤颗粒表面的反应, 间接影响重金属在土壤表面的吸附、解吸和沉淀, 从而影响重金属的运移过程。大量研究表明, 分散在水相中的胶体性质稳定, 在适宜的条件下能进行长距离的运移, 因而能促进吸附在胶体上的重金属在土壤中的运移, 加重地下环境的污染^[1-4]。然而, 受胶体粒径与所带电荷等性质的影响, 胶体形成并吸附重金属后, 也可沉淀在土壤表面, 从而对重金属的运移产生抑制^[5-6]。

为了探求胶体对重金属污染物运移的影响, 加深对胶体影响下污染物运移机理的理解, 本文对土壤中 SiO₂ 胶体及胶体影响下的 Cd 运移进行了实验

研究与数值模拟; 同时, 分析了 SiO₂ 胶体对 Cd 的吸附-解吸速率对 Cd 运移的影响。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

实验土壤取自沈阳细河边闲置农田, 取样深度为 60~85 cm, 基本性质如表 1 所示。将土样自然风干后, 过 2 mm 筛, 备用。胶体为涿州市鑫誉化工厂生产的酸性硅溶胶, 外观为透明液体, 二氧化硅含量为 0.05%, pH 为 3.22, 密度 (25℃, g cm⁻³) 为 1.0, 平均粒径 7~20 nm。在不改变胶体参数及稳定性基础上, 实验设计胶体浓度为 200 mg L⁻¹, pH 为 4.0。

1.2 实验方法

运移实验是在室内一维饱和土柱中进行的, 土柱高 10 cm, 内径 5 cm, 由有机玻璃加工而成。依照采样土壤的实际容重, 分 4 次装填土柱, 每个土柱上下两端各填加 1 cm 的石英砂, 以保证供液能均匀的通过柱中的土壤, 同时在土柱的两端接口处各加入一定的脱脂棉, 防止石英砂颗粒堵塞进出水孔。

* 国家自然科学基金项目 (40771095, 41171183) 资助

[†] 通讯作者, E-mail: shhxu@qdu.edu.cn

作者简介: 林 青 (1981—), 女, 山东人, 博士, 主要从事土壤水流和溶质运移方面研究。E-mail: qdulinqing@163.com

收稿日期: 2012-02-24; 收到修改稿日期: 2012-06-20

表 1 供试土壤的基本性质
Table 1 Basic properties of the tested soil

黏粒 Clay <2 μm (%)	粉粒 Silt <2~50 μm (%)	砂粒 Sand >50 μm (%)	pH(H ₂ O) 1:2.5	容重 Bulk density (g cm ⁻³)	有机质 Organic matter (mg kg ⁻¹)	Eh (mV)	Cd (mg kg ⁻¹)
1.19	10.12	88.69	5.84	1.43	3.28	70.3	0.07

实验内容主要分为 Br 示踪、Cd 土柱运移及胶体作用下 Cd 土柱运移三个方面。

1.2.1 示踪实验 为了获取实验土柱的部分理化性质(如土柱的饱和含水量等),进行了示踪实验,以 KBr 作为示踪物质。实验时,先打开蠕动泵以较慢的流速自下而上输入 pH 为 4.0,浓度为 0.01 mol L⁻¹的 NaNO₃背景溶液饱和土柱,然后调整入流方向,使其从上向下流经土柱,待稳定流场形成后,脉冲输入 1 个孔隙体积(pore volume, *pv*)的 pH 为 4.0 的 KBr(0.05 mol L⁻¹)入流液,之后用 NaNO₃溶液连续洗脱,土柱出流液用自动部分收集器定时采集,测定出流液中 Br 浓度。文中 $pv = vt/l$,是一个无量纲的时间量;其中 v 为平均孔隙水流速(cm h⁻¹); t 为时间(h); l 为土柱长度(cm)。

1.2.2 Cd 土柱运移实验 为了考察 SiO₂胶体对 Cd 运移的影响,首先进行了无胶体条件下 Cd 的运移实验。实验时,先打开蠕动泵以较慢的流速自下而上输入 0.01 mol L⁻¹的 NaNO₃溶液(pH 4.0)饱和土柱,然后调整入流方向,使其从上向下流经土柱,待稳定流场形成后,采用脉冲方式输入 20 *pv* 的 pH 为 4.0、浓度为 500 mg L⁻¹的 Cd(NO₃)₂溶液,随后用 NaNO₃溶液连续洗脱,土柱出流液用自动部分收集器定时采集,测定出流液中 Cd 的浓度。

1.2.3 胶体作用下 Cd 土柱运移实验 实验时,先打开蠕动泵以较慢的流速自下而上输入 pH 为 4.0 的 0.01 mol L⁻¹的 NaNO₃溶液饱和土柱,然后调整入流方向,使其从上向下流经土柱,待稳定流场形成后,采用脉冲的方式输入 20 *pv* 的 pH 为 4.0 的 Cd(NO₃)₂与 SiO₂胶体的混合溶液(胶体浓度为 200 mg L⁻¹,Cd 浓度为 500 mg L⁻¹),随后用 NaNO₃溶液连续洗脱,土柱出流液用自动部分收集器定时采集,测定出流液中 Cd 及 SiO₂胶体的浓度。

以上实验均设两个重复。

1.3 分析方法

出流液中 Br 浓度用溴离子选择电极测定;Cd 浓度用连续光源高分辨原子吸收光谱仪测定;SiO₂胶体的浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

2 数值模拟

本文数学模型中,水流问题视为饱和稳定流,故只对溶质运移过程进行数值模拟。

2.1 胶体运移模型

胶体运移的数学模型^[7-8]通常也是基于传统的对流-弥散方程(Convection-Dispersion Equation, CDE),在不考虑胶体活化与降解的条件下,模型的控制方程为:

$$\theta_c \frac{\partial c_c}{\partial t} + \rho \frac{\partial s_c}{\partial t} = \theta_c D_c \frac{\partial^2 c_c}{\partial x^2} - q_c \frac{\partial c_c}{\partial x} \quad (1)$$

式中, θ_c 为胶体可到达的含水量(cm³ cm⁻³); c_c 为液相中胶体的浓度(mg cm⁻³); t 为时间(h); ρ 为容重(g cm⁻³); s_c 为固相中胶体的浓度(mg g⁻¹); D_c 为胶体的弥散系数(cm² h⁻¹); x 为距离(cm); q_c 为水流通量(cm h⁻¹)。

实验采用的 SiO₂胶体平均粒径为 7~20 nm,相对于土壤的粒径较小,故认为胶体在运移的过程中,不会堵塞土壤孔隙,造成土壤结构的改变。胶体在固-液相间的质量转换过程用下式表示:

$$\rho \frac{\partial s_c}{\partial t} = \theta_c k_a c_c - \rho k_d s_c \quad (2)$$

式中, k_a 、 k_d 分别是胶体一阶沉淀与释放速率系数(h⁻¹)。

2.2 胶体作用下 Cd 运移模型

方程中包含了土壤对 Cd 的吸附-解吸作用以及可动胶体和不可动胶体对重金属的吸附-解吸作用,方程如下^[9]:

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial \theta c_c s_{mc}}{\partial t} + \rho \frac{\partial s_c s_{ic}}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - q \frac{\partial c}{\partial x} + \theta_c D_c \frac{\partial}{\partial x} \left(s_{mc} \frac{\partial c_c}{\partial x} \right) - q_c \frac{\partial c_c s_{mc}}{\partial x} \quad (3)$$

式中, θ 为饱和含水量(cm³ cm⁻³); c 为溶液中 Cd 的浓度(mg cm⁻³); s 为土壤对 Cd 的吸附浓度(mg g⁻¹); s_{mc} 、 s_{ic} 分别为溶液中可动胶体与不可动胶体对 Cd 的吸附浓度(mg mg⁻¹); D 为弥散系数(cm² h⁻¹); q 为

水流通量 (cm h^{-1})。

根据以往的研究^[10],采用耦合 Freundlich 等温吸附方程的两点非平衡模型 (Two Site Nonequilibrium Model, TSM) 来描述土壤对 Cd 的吸附,其包含了动态吸附和瞬时吸附:

$$\frac{\partial s^e}{\partial t} = f k_f c^{\beta-1} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (4)$$

$$\frac{\partial s^k}{\partial t} = \omega \left[(1-f) k_f c^\beta - s^k \right] \quad (5)$$

式中, s^e 、 s^k 分别为平衡与非平衡吸附时单位质量土壤所吸附的溶质质量 (mg g^{-1}); f 为吸附平衡时发生瞬时吸附的交换点位所占的分数 (无量纲), 当土壤对重金属的吸附全为动态吸附时, $f=0$, 此时, 模型变为单点非平衡模型 (One Site Nonequilibrium Model, OSM); k_f ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)、 β (无量纲) 为吸附平衡的经验系数; ω 为一阶动力学速率系数 (h^{-1})。

可动胶体及不可动胶体对 Cd 吸附的质量平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_c c_c s_{mc}}{\partial t} &= \theta_c D_c \frac{\partial}{\partial x} \left(s_{mc} \frac{\partial c_c}{\partial x} \right) - q_c \frac{\partial c_c s_{mc}}{\partial x} + \theta \psi_m k_{amc} c - \\ &\quad \theta_c k_{dmc} c_c s_{mc} - \theta_c k_{ac} c_c s_{mc} + \rho k_d s_c s_{ic} \\ \rho \frac{\partial s_c s_{ic}}{\partial t} &= \theta \psi_{im} k_{aic} c - \rho k_{dic} s_c s_{ic} + \theta_c k_{ac} c_c s_{mc} - \rho k_d s_c s_{ic} \end{aligned} \quad (6)$$

式中, k_{amc} 、 k_{dmc} 分别为可动胶体对 Cd 的吸附、解吸速率系数 (h^{-1}); k_{aic} 、 k_{dic} 分别为不可动胶体对 Cd 的吸附、解吸速率系数 (h^{-1}); ψ_m 、 ψ_{im} 表示胶体对 Cd 的吸附解吸速率系数与胶体浓度的关系, 为无量纲量。实验中 SiO_2 胶体的浓度较高, 故视 SiO_2 胶体对 Cd 的吸附解吸速率系数不随胶体浓度发生变化, 即 $\psi_m = 1$, $\psi_{im} = 1$ 。

一般情况下, 由于胶体的絮凝沉淀作用, 胶体在土壤中的弥散系数 D_c 大于示踪剂 Br 和 Cd 的弥散系数 D , 但由于本实验中 SiO_2 胶体的粒径较小 (7~20 nm), 因而其对土壤的孔隙结构影响较小, 所以在模拟中认为胶体与 Cd 运移的弥散系数相同, $D_c = D$; 含水量相同, $\theta_c = \theta$; 而且因为实验条件为稳定饱和流, 故水流通量相同, $q_c = q$ 。

以上数学模型通过 HYDRUS-1D 及附带的子模块求解^[9], 获得溶质流出浓度随时间的变化情况, 即穿透曲线 (Breakthrough Curves, BTCs)。

2.3 敏感性分析

为了探究 SiO_2 胶体与 Cd 之间的吸附-解吸作用对 Cd 运移的影响, 我们对模型的吸附、解吸速率系

数 (k_{amc} 、 k_{dmc} 、 k_{aic} 、 k_{dic}) 进行了敏感性分析, 通过对比研究模型输出结果的变化, 揭示了本实验条件下土壤中 Cd 与 SiO_2 胶体共存时的运移规律。

3 结果与讨论

3.1 Br 运移的数值模拟

通过对示踪剂 Br 的穿透曲线进行拟合, 求得土柱的饱和含水量 θ 和弥散度 λ 。模拟中不包含胶体对 Br 运移的影响; Br 为非反应性溶质, k_f 、 β 和 ω 均为 0。Br 的实测值与模拟值如图 1 所示 (相对浓度 c/c_0 随孔隙体积 pv 的变化过程), 从中可以看出, Br 的 BTCs 表现出良好的对称性且无明显的“拖尾”现象。因此, 在本实验条件下中没有物理非平衡现象发生, 可以忽略非可动水对溶质运移的影响。通过模拟计算得到的 BTCs 与实测值之间的吻合度很好 ($R^2 = 0.995$, $\text{RMSE} = 0.001$), 得到的 θ 和 λ 两个参数将用于 SiO_2 胶体及 Cd 运移的数值模拟。

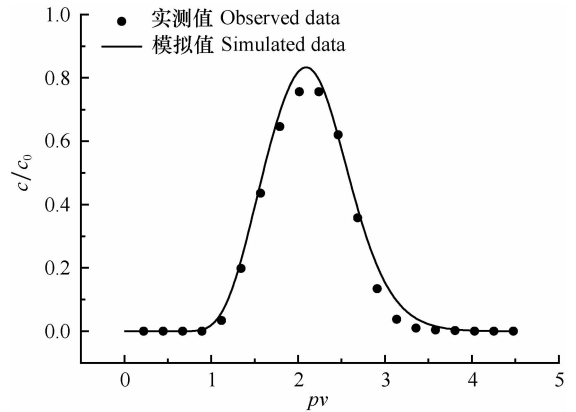


图 1 Br 穿透曲线的实测值和模拟值

Fig. 1 Observed and simulated Br breakthrough curves

3.2 Cd 在土壤中运移的数值模拟

由于入流液中不含 SiO_2 胶体, 只考虑土壤对 Cd 的吸附解吸作用, 采用耦合 Freundlich 等温吸附的两点非平衡模型 (TSM) 对 Cd 运移过程进行模拟, 发现在设定的收敛标准下 (相对误差小于 0.01), 两点模型并不收敛, 降低收敛标准, 模拟结果如表 2 所示。可以看出, TSM 模型拟合得到的 f 值较小 (0.006), 表明 Cd 在运移过程中, 发生瞬时吸附的吸附点位很少, 土壤对 Cd 的吸附反应以动力学吸附作用为主。同时, 考虑到减少模型参数的个数可以提高模型模拟的准确度, 故选用耦合 Freundlich 等温吸附的单点非平衡模型 (OSM) 对壤砂土中 Cd 的运移进行模拟, 此时 $f=0$ 。

表 2 Br 的穿透曲线拟合得到的模型参数

Table 2 Model parameters derived from Br breakthrough curve

θ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	q (cm h^{-1})	λ (cm)	f	k_f ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	β	ω (h^{-1})	R^2	RMSE
0.402 ± 0.003	2.19	0.269 ± 0.022	—	0	0	0	0.995	0.001

注: λ 为弥散度 (cm), $D = \lambda v$ ^[11] Note: λ is dispersivity (cm), $D = \lambda v$ ^[11]

表 3 Cd 的穿透曲线拟合得到的模型参数

Table 3 Model parameters derived from Cd breakthrough curves

	θ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	q (cm h^{-1})	λ (cm)	f	k_f ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	β	ω (h^{-1})	R^2	RMSE
OSM	0.402	1.79	0.269	0	2.069 ± 0.057	0.069 ± 0.005	0.202 ± 0.015	0.901	0.047
TSM	0.402	1.79	0.269	$0.006 \pm 0.3\text{E-}3$	3.279 ± 0.046	$0.019 \pm 0.6\text{E-}3$	0.329 ± 0.017	0.906	0.047

注:OSM\TSM 分别表示模型 OSM、TSM 的拟合结果 Note: OSM\TSM represents the fitted results of OSM and TSM

如图 2、表 2 所示,模拟结果与实测值的吻合度很好 ($R^2 = 0.901$, $\text{RMSE} = 0.047$),说明 OSM 可以很好地模拟 Cd 在土壤中的运移。模拟得到的 β 值较小,表明土壤介质表面的不均一性较强。吸附反应速率系数 ω 值较小,说明土壤对 Cd 的吸附是一个相对缓慢的过程,因而在水力停留时间相对较小的情况下会加大 Cd 向下运移的危险。

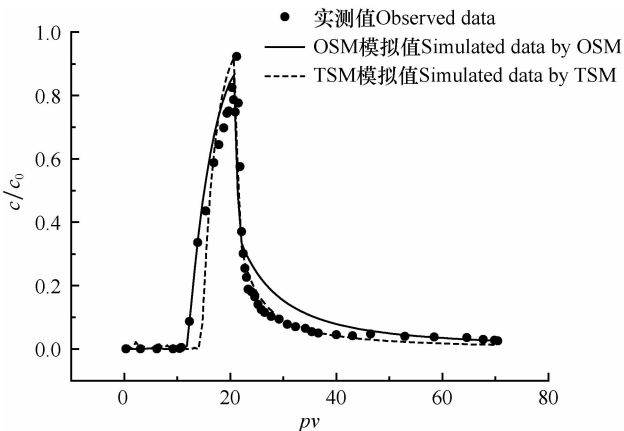
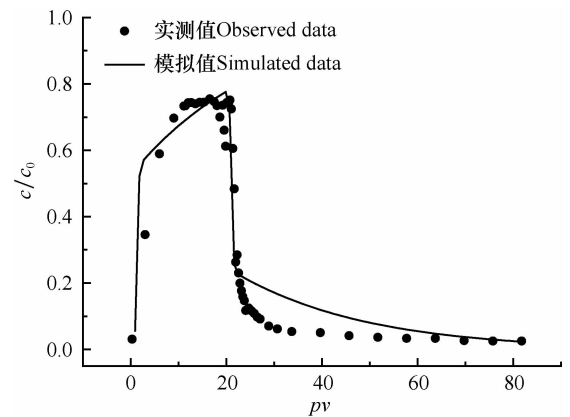


图 2 Cd 穿透曲线的实测值和模拟值

Fig. 2 Observed and simulated Cd breakthrough curves

用,使得出流液中胶体的相对浓度小于 1。在淋洗阶段,由于土壤溶液的离子强度降低,引起已沉淀胶体粒子的释放,从图 3 中较长的“拖尾”可以看出,释放过程比较缓慢,说明胶体在土壤中的运移过程伴随着类似于动力学吸附-解吸的反应,与传统的溶质运移机理相比,我们将胶体的这种反应定义为其在介质中的沉淀-释放作用。

图 3 SiO₂ 胶体穿透曲线的实测值和模拟值Fig. 3 Observed and simulated SiO₂ breakthrough curves

3.3 胶体作用下 Cd 在土壤中运移的数值模拟

3.3.1 胶体在土壤中运移的数值模拟 图 3 为 SiO₂ 胶体在土柱中的穿透曲线。可以看出, SiO₂ 胶体的出流时间早于示踪剂 Br, 这与 Sinton 等^[12]、Massei 等^[13] 的研究结果相同,这主要是因为 SiO₂ 胶体外层硅酸分子中 H⁺ 离解,使胶体表面带有大量的负电荷^[14],在运移的过程中受到土壤介质表面强烈的排斥作用,从而使胶体的穿透时间较早。也可能是由于土壤介质的孔径排斥 (size exclusion)^[15-16] 效应,使 SiO₂ 胶体只能在较大的孔隙中运移,从而造成胶体 SiO₂ 的实际流速快于非反应性溶质 Br。SiO₂ 胶体与 Cd 的混合液通入土柱后,土壤溶液的离子强度变大,部分胶体在土壤表面产生絮凝沉淀作

采用耦合沉淀-释放反应的 CDE 模型对 SiO₂ 胶体的运移进行模拟。由于实验采用的 SiO₂ 胶体粒径较小,在运移过程中未造成土壤结构的改变,故 $\theta_c = \theta$, $\lambda_c = \lambda$ 。如图 3 所示,模型对胶体沉淀阶段的模拟效果较好,能成功地模拟胶体较早穿透的现象,但是高估了胶体从土壤中释放的行为,这是因为部分胶体与 Cd 发生了络合-螯合反应,并被土壤吸附,从而使部分胶体在解吸阶段不能从土壤表面释放出来。从整体来看,耦合沉淀-释放反应的 CDE 模型对 SiO₂ 胶体运移的模拟效果较好 ($R^2 = 0.908$, $\text{RMSE} = 0.019$),沉淀速率系数 k_a 大于 (相差一个数量级左右) 释放速率系数 k_d ,表明进入土壤的 SiO₂ 胶体发生了强烈的絮凝沉淀作用。

表 4 SiO₂胶体沉淀-释放速率系数Table 4 SiO₂ attachment/detachment rate coefficients in the soil

θ_c (cm ³ cm ⁻³)	q_c (cm h ⁻¹)	λ_c (cm)	k_a (h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	R^2	RMSE
0.402	2.18	0.269	0.417 ± 0.038	0.047 ± 0.006	0.908	0.019

3.3.2 Cd 在土壤中运移的数值模拟 为了更加清楚地比较分析 SiO₂ 胶体对 Cd 运移的影响,我们给出了有无胶体两种情况下土柱中 Cd 运移的穿透曲线,如图 4 所示。可以看出, SiO₂ 胶体不仅延缓了 Cd 的穿透时间,而且降低了出流液中 Cd 的峰值浓度,说明 SiO₂ 胶体的存在对 Cd 在壤砂土中的运移过程产生了抑制作用,这可能是因为 SiO₂ 胶体和 Cd 的混合液进入土壤后, SiO₂ 胶体的稳定性降低,与 Cd²⁺ 发生了共沉淀作用,使 Cd 从流动相中分离出来。同时, Cd 可与 SiO₂ 胶体发生络合-螯合反应,并被土壤吸附,降低了出流浓度。

胶体作用下 Cd 运移的模拟中,为了减少未知参数的个数,我们仅取 k_{amc} 、 k_{aic} 、 k_{dmc} 、 k_{dic} 这 4 个参数进行数值反演分析。同时,假定可动胶体与不可动胶体对 Cd 的吸附速率是相同的,即 $k_{amc} = k_{aic}$,解吸速率也相同, $k_{dmc} = k_{dic}$ 。模型中的饱和含水量 θ 和弥散度 λ 由 Br 示踪实验模拟获得,且 $\theta_c = \theta$, $\lambda_c = \lambda$;

表 5 胶体作用下 Cd 的穿透曲线拟合得到的模型参数

Table 5 Model parameters derived from Cd breakthrough curves as affected by SiO₂

$\theta(\theta_c)$ (cm ³ cm ⁻³)	$\lambda(\lambda_c)$ (cm)	k_a (h ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	k_F (cm ³ g ⁻¹)	β	ω (h ⁻¹)	$k_{amc}(k_{aic})$ (h ⁻¹)	$k_{dmc}(k_{dic})$	R^2	RMSE
0.402	0.269	0.417	0.047	2.069	0.069	2.202	0.450	1.500	0.964	0.028

从图 5 中可以看出,模型对 Cd 的模拟效果较好 ($R^2 = 0.964$, RMSE = 0.028)。SiO₂ 胶体对 Cd 的吸附是可逆的,解吸速率系数大于吸附速率系数,进一步说明了 SiO₂ 胶体吸附 Cd 向下运移时, Cd 迅速地从胶体表面解吸出来被吸附到土壤介质中,造成初始出流液中 Cd 浓度为 0。

3.3.3 敏感性分析 参数的敏感性分析可以有效地评价参数变化对模型输出结果的影响,加深对复杂模型结构的认识,所以下面探讨分析了 SiO₂ 胶体对 Cd 的吸附-解吸速率系数 k_{amc} 、 k_{dmc} 、 k_{aic} 、 k_{dic} 对 Cd 穿透曲线的影响:(1)模型参数的取值与前文相同,吸附速率系数发生变化 ($k_{amc} = k_{aic} = 0.05$ h⁻¹、 0.45 h⁻¹、 5 h⁻¹);(2)模型参数的取值与前文相同,解吸速率系数发生变化 ($k_{dmc} = k_{dic} = 0.1$ h⁻¹、 1.5 h⁻¹、 10 h⁻¹)。

SiO₂ 胶体的沉淀-释放速率系数 k_a 、 k_d 由一阶沉淀-释放动力学模型反演获得; Cd 的吸附特性参数 k_F 、 β 、 ω 由单一 Cd 土柱运移实验模拟获得,如表 5 所示。

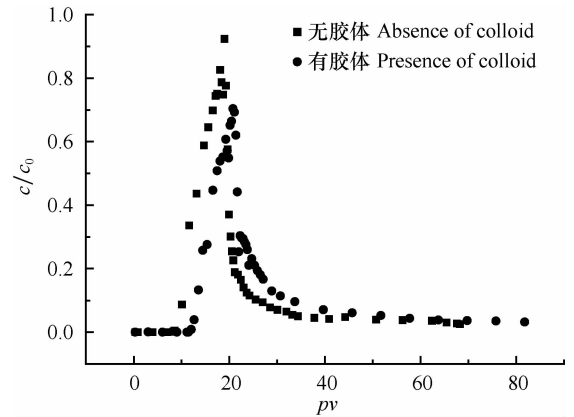


图 4 有无胶体情况下壤砂土中 Cd 运移的穿透曲线
Fig. 4 Cdbreakthrough curves in the presence/absence of SiO₂ in the loamy sand soil

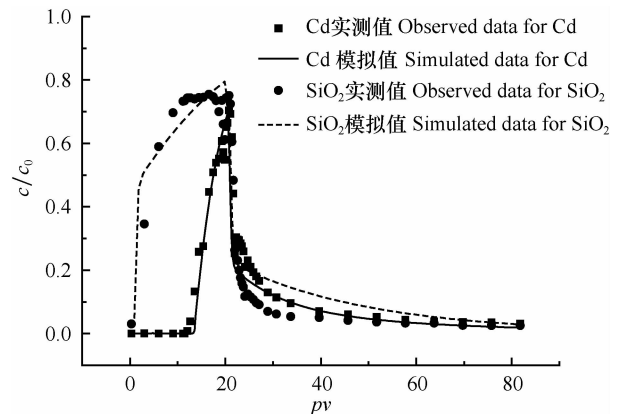


图 5 SiO₂ 胶体及胶体作用下 Cd 穿透曲线的实测值和模拟值
Fig. 5 Observed and simulated SiO₂ and Cd (influenced by SiO₂) breakthrough curves

从图6可见, SiO_2 胶体对Cd的吸附速率系数越大,越多的Cd与 SiO_2 胶体聚沉于土壤介质表面,Cd的穿透时间越晚,穿透曲线的峰值越小; SiO_2 胶体对Cd的解吸速率系数越大,越多的Cd从胶体表面释放出来,Cd的穿透时间越早,穿透曲线的峰值越大。同时,进一步说明了 SiO_2 胶体对壤砂土中Cd运移的抑制作用。

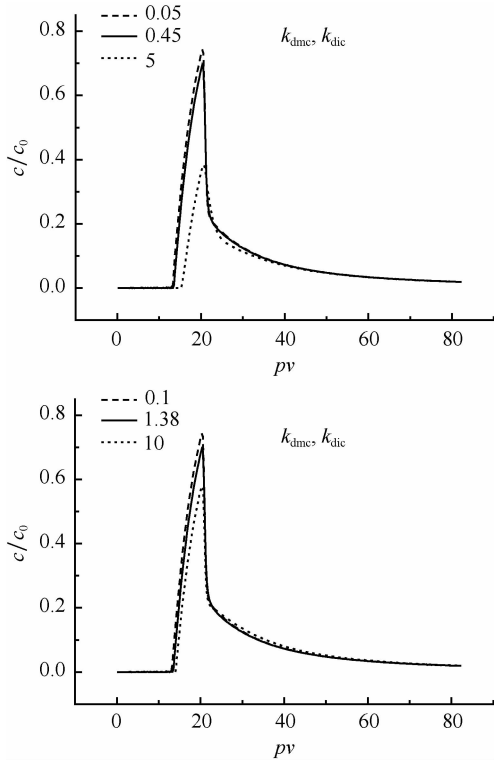


图6 k_{ame} 、 k_{aic} 、 k_{dmc} 、 k_{dic} 变化对Cd运移的影响

Fig. 6 Effects of k_{ame} , k_{aic} , k_{dmc} and k_{dic} on Cd transport

4 结论

1) 壤砂土对Cd的吸附以动力学反应为主,且土壤吸附表面存在着高度的不均一性,耦合Freundlich等温吸附的OSM模型能很好地模拟Cd在土柱中的运移。

2) SiO_2 胶体的穿透时间早于示踪剂Br,耦合沉淀-释放反应的CDE方程很好地模拟了 SiO_2 胶体在壤砂土中的运移,沉淀速率系数 k_a 大于(相差一个数量级左右)释放速率系数 k_d 。

3) SiO_2 胶体延迟了土柱中Cd的穿透时间,降低了出流液中Cd的浓度,胶体作用下的溶质运移模型成功地模拟了 SiO_2 胶体存在时Cd的运移。敏感性分析结果表明, SiO_2 胶体对Cd的吸附速率系数

越大,越不利于Cd的运移, SiO_2 胶体对Cd的解吸速率系数越大,越有利于Cd的运移。

参考文献

- [1] Karathanasis A D. Subsurface migration of Cu and Zn mediated by soil colloids. *Soil Sci Soc Am J*, 1999, 63: 830—838
- [2] Grolimund D, Borkovec M, Barmettler K, et al. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study. *Environ Sci Technol*, 1996, 30 (10): 3 118—3 123
- [3] Citeau L, Lamy I, Oort F V, et al. Colloidal facilitated transfer of metals in soil under different land use. *Colloids and Surface A: Physicochem Emg Aspects*, 2003, 217: 11—19
- [4] 肖广全,温华,魏世强. 三峡水库消落区土壤胶体对Cd在土壤中迁移的影响. *水土保持学报*, 2007, 21(4): 16—20. Xiao G Q, Wen H, Wei S Q. Effect of soil colloids on migration of cadmium in soils from water level fluctuating zone of Three Gorges reservoir (In Chinese). *Journal of soil and water conservation*, 2007, 21(4): 16—20
- [5] Sen T K, Mahajan S P, Khilar K C. Colloid-associated contaminant transport in porous media: I. Experimental studies. *Aiche J*, 2002, 48: 2 366—2 374
- [6] 郭亮天,史英霞. 铜系元素的胶体迁移行为. *辐射防护通讯*, 2000, 20(1): 14—21. Guo L T, Shi Y X. The migration behavior of actinide colloids (In Chinese). *Radiation Protection Bulletin*, 2000, 20(1): 14—21
- [7] Hornberger G M, Mills A L, Herman J S. Bacterial transport in porous media: Evaluation of a model using laboratory observations. *Water Resour Res*, 1992, 28(3): 915—938
- [8] McCaulou D R, Bales R C, McCarthy J F. Use of short-pulse experiments to study bacteria transport through porous media. *J Contam Hydrol*, 1994, 15: 1—14
- [9] Šimůnek J, van Genuchten M Th, Šejna M. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. U S Salinity Laboratory, U S Department of Agriculture, California, 2008
- [10] 林青,徐绍辉. 饱和多孔介质中重金属运移参数的敏感度分析. *环境科学学报*, 2011, 31(1): 136—143. Lin Q, Xu S H. Sensitivity analysis of heavy metal transport in saturated porous medium (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(1): 136—143
- [11] Bear J. *Dynamics of fluid in porous media*. New York, NY: Elsevier, 1972
- [12] Sinton L W, Noonan M J, Finlay R K, et al. Transport and attenuation of bacteria and bacteriophages in an alluvial gravel aquifer. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 2000, 34: 175—186
- [13] 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 Contam Hydrol*, 2002, 57: 21—39

- [14] 刘庆玲,徐绍辉,刘建立. 饱和多孔介质中高岭石胶体和 SiO₂ 胶体运移行为比较. 土壤学报, 2008, 45(3):445—451.
Liu Q L, Xu S H, Liu J L. Comparison between kaolinite and SiO₂ colloid in transport behavior in saturated porous media (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(3): 445—451
- [15] Ginn T R. A travel time approach to exclusion on transport in porous media. Water Resour Res, 2002, 38(4):1041, doi:10.1029/2001WR000865
- [16] Bradford S A, Šimůnek J, van Genuchten M Th, et al. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media. Environ Sci Technol, 2003, 37: 2 242—2 250

NUMERICAL SIMULATION OF Cd TRANSPORT IN SATURATED SOILS AS AFFECTED BY COLLOID

Lin Qing Xu Shaohui[†]

(Department of Environment Science, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract Mobile colloid may play an important role in the transport of contaminants in soils and ground water, especially for strongly adsorbed heavy metals. Effect of colloid SiO₂ on transport of Cd in saturated soil was studied in an indoor soil column and effluent experiment. Results of the experiment were simulated numerically with the CDE (convection-dispersion equation). It was found that the colloid inhibited mobility of Cd, making it spend longer time getting through the column and lower in concentration in the effluent and that Cd adsorption was mainly controlled by dynamic reaction. The OSM (one site nonequilibrium model) coupled with the Freundlich isothermal adsorption could better simulate Cd transport in the loamy sand soil. The Cd adsorption feature parameter β obtained through simulation was quite small which indicates that the adsorption surface of the soil was rather nonuniform. SiO₂ colloid penetrated the column pretty quickly. Its transport in the soil could well be described with the CDE coupled with kinetic attachment-detachment reaction. As affected by colloid, the CDE could successfully simulate transport of Cd in the soil with SiO₂ in presence. Meanwhile the parameter sensitivity analysis indicated that the smaller the k_{amc} and the k_{aic} , the larger the k_{dmc} and the k_{dic} and the more convenient the transport of Cd.

Key words Convection-dispersion equation; Colloid; Cd; Transport; Numerical simulation