

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2019.04.002

潜流带胶体特征及对生源要素迁移的影响机制

李 勇^{1,2},汪莹莹²,徐 纯²,王志康²,黄晨悦²

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏 南京 210098;
2. 河海大学环境学院,江苏 南京 210098)

摘要: 为深入了解潜流带中胶体物质特征及对生源要素循环的影响,综合阐述近年来国内外在含水介质胶体物质特征及对生源要素吸附、迁移、转化和交换等方面的研究进展,包括:(a)地表水-地下水交互下潜流带中胶体物质来源、组分、时空分布和释放迁移特性;(b)潜流带物理、化学和生物条件等变化对胶体物质特性的影响;(c)潜流带生源要素分布和迁移与胶体物质特征的关系;(d)含水介质中胶体物质及其携带生源要素迁移转化方程模式的合理性。结合当前研究动态提出潜流带胶体物质对生源要素迁移影响研究中存在的问题并对研究进行展望。
关键词: 潜流带;生源要素;胶体物质;物理化学条件;辅助迁移;数值模拟;综述
中图分类号: X131.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2019)04-0296-08

Colloid characteristic in hyporheic zone and its influencing mechanism on facilitated-transport of biogenic elements

LI Yong^{1,2}, WANG Yingying², XU Chun², WANG Zhikang², HUANG Chenyue²

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes of Ministry of Education, College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: For better understanding the characteristics of colloidal substance and its effect on biogenic element cycle in the hyporheic zone, this review focuses on recent advances of adsorption, release, migration, transformation, and exchange of biogenic elements influenced by colloidal substances. Main content of this review include: (a) the source, composition, temporal-spatial distribution, release, and migration of colloidal substance in the hyporheic zone under the interaction of surface water and groundwater; (b) the effects of physical, chemical, and biological conditions of the hyporheic zone on the properties of colloidal substance; (c) relationship between the distribution of biogenic elements in the hyporheic zone and the influencing mechanism of colloid facilitated-transport of biogenic elements; (d) rationality of present mathematical models for the migration and transformation of colloidal substance and its facilitated-transport of biogenic elements. Some research prospects are proposed based on present trends and deficiencies of researches about the influence of colloidal substances on the transport and transformation of biological elements in the hyporheic zone.
Key words: hyporheic zone; biogenic elements; colloidal substance; physical and chemical condition; facilitated-transport; numerical simulation; review

自然水体和含水介质中广泛存在的胶体物质对污染物和生源要素的吸附、迁移、转化等生物地球化学过程具有重要影响^[1-5]。饱水介质潜流带是地表水和地下水及其生源要素和微生物交互作用的重要过渡混合

基金项目: 国家自然科学基金(51879081,51579074)
作者简介: 李勇(1974—),男,教授,博士,主要从事河湖水环境综合治理和土壤地下水污染防治研究。E-mail: liyonghh@hhu.edu.cn
引用本文: 李勇,汪莹莹,徐纯,等.潜流带胶体特征及对生源要素迁移的影响机制[J].河海大学学报(自然科学版),2019,47(4):296-303.
LI Yong, WANG Yingying, XU Chun, et al. Colloid characteristic in hyporheic zone and its influencing mechanism on facilitated-transport of biogenic elements[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2019, 47(4): 296-303.

区^[6-7],具有明显的环境因子(如 DO、EC、Eh、OM 和温度等)梯度分布特征^[8-10]。这种环境梯度往往是影响饱水介质中污染物质及其胶体物质迁移转化、吸附解吸、凝聚分散等特性的重要影响因素。潜流带由于环境特殊,往往含有丰富的胶体物质且分布不均。如 Liu 等^[11]在研究美国 Hanford 地区潜流带(59.5 cm)时发现,分散性胶体物质含量(质量比,下同)为 0.12~0.35 mg/g,表层(0~15 cm)的含量最高,是其他深度含量的 2~3 倍。

潜流带胶体物质既来自浅层地下水携带的陆源(农田渗漏等)颗粒,又有来自河道携带进入湖泊的陆源风化矿物、残败大型植物颗粒,以及湖泊水体中的浮游生物残体和活体物质,并且逐年沉降形成不同分层的特殊环境特征^[10-12]。从固相基质中原位释放的细黏土物质被认为是土壤/沉积物系统中胶体物质的主要来源^[13-14]。不同粒径胶体物质组分不同,如类蛋白质材料主要存在于最小粒径的胶体中,而腐殖质主要分布在较大的胶体中^[15]。Boehme 等^[15]对美国 Damariscotta 河口水体进行研究,发现 1~5 kDa 粒径的胶体丰度表现出与 Chl-a 相当一致的增减变化,并认为这部分胶体是在浮游植物水华期间大量产生的。

胶体物质的来源、含量、组分、分布、迁移等特性对污染物特别是(重)金属^[16-17]、放射性元素^[18]、磷^[19]、有机物^[1,20]和激素^[21]迁移的促进/阻滞作用已有大量报道。含水介质中胶体物质对污染物运移的辅助作用被认为是一个重要的环境问题。本文综合国内外近期研究进展和发展动态,阐明潜流带胶体物质的来源、组分、含量、分布和迁移特性及季节性变化特征,以及潜流带特殊环境下胶体物质特征及对生源要素迁移转化的影响机制,为水体内源污染控制及综合治理提供理论和技术支持。

1 含水介质胶体物质特征

天然水体和含水介质中一般含有粒径较大的粗颗粒物(粒径大于 1 000 nm)、粒径中等的胶体物质(粒径 1~1 000 nm,含具有胶体性质的黏性颗粒)和粒径较小的真溶解态物质(粒径小于 1 nm)。胶体是一种分散质粒子,直径介于粗分散体系和溶液之间的高度分散的多相不均匀体系,具有巨大的比表面积和吸附能。胶体带有表面电荷,对污染物具有较强的吸附能。一般来说,金属氢氧化物、金属氧化物的胶体粒子带正电荷(如 Fe(OH)₃、Al(OH)₃、Cr(OH)₃、H₂TiO₃、Fe₂O₃、ZrO₂ 和 Th₂O₃ 等),而非金属氧化物、非金属硫化物、金属硫化物、非金属含氧酸的胶体粒子带负电荷(如 As₂S₃、Sb₂S₃、As₂O₃、H₂SiO₃、Au、Ag 和 Pt 等)。也有像淀粉、聚乙二醇等胶体不带电荷。尽管胶体粒子可以带电荷,但整个胶体系常呈电中性。胶体物质的种类不同,产生电荷的机制也不同,胶体释放或吸附离子时或介质 pH 变化时会改变电荷性质^[5]。

胶体在物质生成和生物可利用性以及营养物质、微量元素和有机污染物的行为和降解等方面发挥重要的作用^[1,5],影响这些元素的有效溶解度和迁移^[22]。在一些实例中,胶体物质自身就是一种危害性的污染物,比如细菌和病毒^[1,14]。胶体物质可以携带污染物随自然水流或以不同速度共迁移^[5,13]。包括一些放射性元素在内的微量元素在土壤、沉积物和地下水的迁移都受到了无所不在的胶体物质的影响,加快或阻碍其迁移转化过程^[18,22-24]。当环境因素特别是 Zeta 电位变化时,胶体微粒下沉,发生由溶胶变成凝胶的凝聚过程;反之,发生由凝胶分散成溶胶的分散过程。胶体颗粒的释放、沉积和凝聚过程一般同时发生,每个过程的相对重要性在很大程度上取决于介质系统的物理化学等条件^[5]。

2 潜流带胶体物质释放迁移的影响因子

2.1 物理因素

胶体物质的释放迁移主要受物理和化学条件变化、生物扰动等因素影响^[25-27]。能够启动附着在基质表面的胶体粒子的物理力包括湍流边界层中黏性层非定常性质引起的升力、导致粒子滑动的沿表面剪切应力以及导致粒子沿表面滚动的扭矩^[28]。水流速度、优先流、黏土矿物含量等物理因素都在一定程度上改变这些力的分布,从而对胶体的释放和迁移产生影响^[11,14]。水流条件(含水量、流速等)的变化会加速胶体物质的释放和迁移^[11,29],潜流带中大孔隙优先流则对其具有更大的影响^[25,30]。Cheng 等^[31]研究显示随着水流速度逐渐降低,胶体物质明显趋于附着于颗粒表面而不是释放并迁移。Zhang 等^[25]在长江上游地区实地研究发现,强降雨期间地下径流中的胶体质量浓度峰值可达到 188 mg/L,这些径流和壤中流导致胶体粒子和吸附的污染物长距离快速迁移。Liu 等^[11]在低水流条件下原状沉积物柱实验中估算胶体物质的释放速率约为 755 mg/(m²·a),而 Shang 等^[32]在同一地区(Hanford)较高水流条件下扰动沉积物柱实验中得到的释放速

率达到 $2885 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。然而,Ryan 等^[33]研究却发现大孔隙流使胶体颗粒浓度出现峰值后很快下降,一旦容易迁移的那部分胶体物质耗尽,胶体运动主要依赖于从基质中向孔隙的缓慢扩散过程,此时水流条件和颗粒表面的切应力对胶体释放的影响较小。

临界剪切应力(CSS)被用来描述介质中水流特征对胶体物质脱离固相颗粒的临界状态。由于微粒的释放必须满足胶体力和水动力平衡的要求,当超过流体动力扰动下的临界剪切应力/临界速度,胶体释放才会发生,释放速率和程度随着流速和粒径的增加而增加^[5]。根据 DLVO 理论,胶体粒子释放可以描述为一个简单的一阶动力学过程^[13,32]。流体动力条件的变化,如流体流动速度或流体形态,影响水动力剪切力和扩散边界层的延伸;对于亚微米粒子,在 DLVO 势范围内,水动力剪切力被认为是可以忽略的。但也有研究证实,即使是微弱的水动力条件变化都可能激发胶体物质释放和迁移^[13]。Möri 等^[34]通过原状柱实验研究,发现在弱水流(流速 $0.17 \sim 0.48 \text{ mL}/\text{d}$)情况下,仍然有大量胶体物质(粒径 $200 \sim 300 \text{ nm}$,包含 Si、Al、Mg、Ca、Fe 等主要元素氧化物或黏土矿物)从膨润土颗粒和岩石表面释放并随地下水迁移,胶体物质浓度随着水流增大而增加。另外还发现即使是在准静态流条件下,仍然可以观察到胶体物质的流出,说明在没有机械扰动条件下胶体物质仍然发生释放。Shang 等^[32]发现介质中毛细管应力对胶体物质释放和附着有重要作用。

对于浅水湖泊,季节性气温变化容易导致相应的潜流带表层温度及垂向梯度的季节变化,从而影响胶体物质的释放和迁移过程。Jiang 等^[35]研究了温度对 3 种不同利用类型粉壤土(黏粒质量分数都约为 20%)中水分散胶体(WDC)释放的潜在效果。结果表明,随着分馏温度的升高,3 种土壤中提取的 WDC 含量都有所下降。较高温度下 WDC 的沉降速度超过了温度对 WDC 从介质颗粒脱离的影响。不同温度下 WDC 的沉降表明,随温度变化的水黏度系数(η)是其主要影响因素。根据 Stoke's 定律,在较高温度下 WDC 产生效率较低。另外,在 Ca^{2+} 溶液中,温度升高有利于 WDC 的胶体稳定性。温度和 WDC 中有机碳的分布是土壤中 WDC 释放和稳定性的关键参数^[35]。

2.2 化学因素

化学条件及其变化被认为是影响胶体物质释放迁移的重要因素^[26],主要包括离子强度(IS)、pH、溶液组分、离子饱和度、盐分浓度、胶体浓度及 DOM 等^[15,27,34,36]。Grolimund 等^[24]采用 Ca^{2+} 和 Na^{+} 为主的背景溶液进行室内土柱试验,并采用对流扩散方程对胶体及携带污染物迁移进行模拟,表明胶体释放属于非指数动力学过程,当离子强度、离子饱和度等有利于胶体释放时,胶体的再附着沉积过程可以忽略。不同 pH 条件下,发生不同粒径的胶体物质的主导释放,如在一定离子强度下,当 pH 为 6 时主要是大量粒径为 100 nm 左右的胶体物质释放;当 pH 为 2 和 5 时胶体物质则迅速凝聚;当 pH 为 8 和 11 时未观测到胶体物质的粒径变化^[34]。Qian 等^[18]指出,氧化还原环境和 pH 条件的变化控制着有机/无机胶体的行为。同时,pH 值对胶体的形成有较大的影响,当 pH 值升高时,胶体的净电荷从正电荷变为中性或相对负电荷,导致胶体上阴离子结合可用位点数量减少。

离子强度降低可促发和增强胶体粒子释放^[29]。胶体释放过程强烈依赖于溶液组分,释放速率系数随溶液离子强度的降低而增大,单价阳离子的促进作用最强^[13,36]。Zhang 等^[25]发现离子强度下降、pH 上升或 EC 下降等化学条件的变化同样会有助于胶体的运动,但是单独的化学条件改变并不能加快胶体物质的迁移。临界盐分浓度(CSC)、混合盐的临界离子强度(CIS)、临界胶体颗粒浓度(CPC)等指标被提出并用于阐释介质中胶体物质释放或启动的促发机制^[5]。胶体颗粒突然释放的机理之一是孔隙水盐浓度降低到 CSC 以下,此时细颗粒与基质表面之间的排斥力超过结合力^[5]。多孔介质空间异质性强烈地影响胶体物质及其共迁移作用^[14,19]。以 Ca^{2+} 为主的美国 Hanford 地区沉积物孔隙水中,胶体物质的临界凝聚浓度在 $1.7 \sim 3.8 \text{ mmol}/\text{L}$,Shang 等^[32]研究发现当地的离子浓度为 $7.2 \sim 29.0 \text{ mmol}/\text{L}$ (对应 EC 为 $500 \sim 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$),大大超过了临界值,大部分胶体物质没有释放,而一些较小粒径的胶体物质仍然释放并迁移到深部。离子饱和度及其变化也已被证实影响胶体物质的释放和迁移^[37]。当多孔介质单价阳离子完全饱和时,颗粒释放速度最快,而当介质二价阳离子完全饱和时,胶体颗粒释放是可以忽略不计的^[5,13]。钙的饱和度约为 10%,足以使释放速率减慢 2 倍^[13]。Grolimund 等^[13]通过室内土柱试验研究了 4 种不同含水介质(包括土壤和含水层)中胶体物质释放的特性,结果发现胶体物质的释放呈非指数动力学特征、取决于胶体物质的供应量,并且强烈依赖于所吸附的阳离子的释放动力学特征,而且胶体颗粒的释放对介质中二价阳离子的相对饱和度相当敏感。

潜流带中有机质(特别是 DOM)含量、氧化还原环境等变化影响胶体物质释放和迁移^[17,38]。腐殖酸能

够强化多孔介质中胶体物质的稳定性和运动性能^[39]。Morales 等^[40]研究了非饱和土壤中 DOM 对胶体物质衰败的影响,结果显示腐殖酸明显提升了胶体的迁移性,而富里酸尽管具有巨大的粒子表面电荷,却对胶体迁移影响很小;但在适宜条件下富里酸促进了胶体物质在固-液界面驻留,而腐殖酸则促进了其在气-液界面的驻留。Jiang 等^[35]研究表明,有机碳层的有效表面载荷的存在有利于可移动黏土组分的逃逸,该层通过静电效应稳定其胶体状态。Pokrovsky 等^[41]发现,DOM 稳定了 Al/Fe 胶体,混合有机矿物胶体的存在增强了有机矿物胶体对介质溶液中微量元素迁移的影响。在还原条件下,天然有机质结合碘的生物降解和 Fe(氢)氧化物的还原溶解很可能将大量碘释放到地下水中^[42]。Qian 等^[18]对大同流域地下水进行研究,发现胶体物质对地下水系统中碘的迁移和衰减发挥了重要作用,还原环境更有利于胶体态碘释放进入地下水体中。从补给区到排泄区 Eh 值逐渐下降,地下水系统由氧化状态沿地下水流路径逐渐变为还原状态,相应地地下水系统中溶解态碘组分呈逐渐下降趋势,而胶体态碘却呈上升趋势。介质类型、胶体特性、水流速度、溶液化学性质、土壤结构和稳定性、潜在可移动交换量及其他许多因素都会影响胶体物质的释放迁移^[14]。

3 胶体物质对生源要素迁移转化的影响

3.1 促进污染物迁移的作用

含水介质中胶体物质与污染物共迁移的特性已得到证实,尤其是土壤/沉积物/地下水中胶体物质的研究已有大量报道^[38-39,43]。胶体物质由于带有正、负电荷(以负电荷为主)、巨大的表面能和分散凝聚性能等特征,对许多污染物和生源要素具有吸附/解吸、搬运/沉淀等功能^[2,5,44],切实改变了污染物质在多孔介质中的运动性能和穿透曲线^[45]。污染物的衰减及其对环境的影响,强烈地取决于这些潜在的流动胶体的性质和行为。相对于非饱水带来说,饱水潜流带深部有机质含量、溶解氧含量和固相介质的吸附容量则相对较低。胶体和相关污染物的可运输性取决于孔隙的大小和连通性以及悬浮分散胶体的大小和稳定性。胶体物质能够明显增加一些吸附的低溶解性污染物的溶解度^[5]。

大多数胶体物质表面带负电,使它们有能力充当阳离子交换剂,以正电荷形式存在的 NH_4^+ 容易被吸附^[37,46]。介质的阳离子交换容量(CEC)决定了 NH_4^+ 的吸附能力,硝化作用、温度、湿度、pH 等因素也会影响 NH_4^+ 的吸附能力。胶体颗粒吸附 NH_4^+ 后,大部分随着水流迁移,因而胶体物质的迁移分散过程决定着大部分 NH_4^+ 的迁移,同时通过微生物硝化-反硝化去除一部分 NH_4^+ 。王博等^[47]采用室内土柱试验研究了土壤胶体浓度对 NH_4^+ 迁移的影响,表明胶体对 NH_4^+ 的迁移的影响存在一个临界浓度,临界浓度之前胶体对 NH_4^+ 的迁移起促进作用,超过临界浓度后胶体对 NH_4^+ 的迁移起阻滞作用;温小乐等^[48]研究发现大量有机物质及金属离子共存时,土壤胶体吸附 NH_4^+ 的能力下降;李群等^[49]采用室内土柱试验研究不同酸碱条件下天然黏土胶体对 NH_4^+ 迁移的影响,得出在酸性条件下含水介质对含胶体 NH_4^+ 的阻滞作用大于无胶体情况,而碱性条件下则相反的结论。

硝酸盐和亚硝酸盐大多不会被带负电荷的胶体物质吸附,但是部分带有正电荷的胶体物质仍然可能对硝态氮和亚硝态氮的迁移具有阻碍作用。据生物质碳胶体方面的研究报道^[4,50],在热解温度大于 600℃ 时,生物质对 NO_3^- 的吸附量与 NO_3^- 供量和浓度有关,最大吸附量达到 0.6 mg/g。Kameyama 等^[50]认为 NO_3^- 的吸附是碱官能团的结果,而不是物理吸附的结果, NO_3^- 只是弱吸附在生物炭上,它可以被水分渗透解吸,但是明显增加了 NO_3^- 在土壤中的驻留时间。Urakawa 等^[51]报道氮的净矿化速率、硝化速率、水溶性 Ca^{2+} 和 NO_3^- 的浓度之间存在显著的正相关关系,当土壤中由于硝化作用增强而增加大量 NO_3^- 时,土壤胶体会释放足够的 Ca^{2+} 作为阳离子的相应补充。

3.2 阻滞污染物迁移的作用

胶体相关污染物的输送不仅促进污染物迁移,而且由于胶体微粒的存在,也可能阻碍污染物的运输,即孔缩处的“堵塞”现象及其对污染物迁移产生阻滞作用^[2,5,16,43]。当液相通过多孔介质时,从介质颗粒表面释放出的胶体微粒既可以重新附着于颗粒表面,也可以随液相流动,还可能卡陷于孔隙收缩处。这种堵塞现象取决于孔隙结构尺寸、胶体颗粒尺寸、胶体颗粒浓度、水动力、电荷等条件^[2,13]。Möri 等^[34]通过地下水现场试验研究,发现蒙脱石膨润土胶体的稳定性受 pH 和盐度等因素影响,并且对放射性元素的迁移具有明显的阻滞作用。Li 等^[37]通过室内砂柱试验模拟研究了 Na^+ 和 Ca^{2+} 这 2 种价态离子对胶体运移及 Na^+ 、 Ca^{2+} 和胶

体对 NH_4^+ 运移的影响。研究结果显示,相对于一价态离子,二价态离子阻碍了胶体和 NH_4^+ 的运移, Na^+ 和 Ca^{2+} 这 2 种价态离子对 NH_4^+ 运移的阻滞系数(R_d)分别为 1.01 和 1.41;胶体物质对 NH_4^+ 运移也有阻碍作用, R_d 为 1.17;胶体物质与 Na^+ 和胶体物质与 Ca^{2+} 同时存在增加了对 NH_4^+ 运移的阻碍作用, R_d 分别达到 1.20 和 1.52。在水溶液中的 Na^+ 和 Ca^{2+} 体系中,胶体的沉积会导致吸附在胶体表面的 NH_4^+ 沉积^[37]。潜流带中相对较弱的水流条件在一定程度上阻滞了胶体物质的迁移^[11]。孙小静等^[52]通过室内模拟试验,发现水动力扰动初期可引起底泥颗粒态和胶体态氮、磷向水体大量释放,胶体的吸附作用在扰动阶段限制了水体溶解态氮、磷含量的升高,且延长了其悬浮后在水柱中的停留时间,在静置阶段胶体又会将吸附的氮、磷解吸释放到水体中。

胶体物质对污染物运移的抑制/阻滞条件有释放系数高、初始孔隙率低、胶体颗粒浓度高等^[5]。当胶粒浓度达到临界颗粒浓度(CPC)时,且孔径与粒径之比不是很高时,会出现堵塞现象。Uphill 等^[53]在一项室内试验(纳米流木材穿透)研究中发现,60 nm 以下的颗粒不管其 Zeta 电位如何都能很好地通过木料(Timber),对于粒径超过 100 nm 的带正电荷粒子的穿过流量明显减少,而带负电荷的 250 nm 的粒子仍然能够很好地穿过木材,质量分数达到 0.5% 左右。粒子粒径至少小于介质孔径的 1/7 才容易通过^[53]。低浓度(Ca^{2+} 质量浓度 0.3 g/L)的胶体粒子比高浓度(Ca^{2+} 质量浓度 3~6 g/L)的更容易穿过多孔介质,因为高浓度的粒子更容易交互作用和团聚形成更大的颗粒^[53]。介质中胶体物质产生堵塞现象导致一定压力梯度下流量急剧减少及相关污染物迁移性减弱^[5]。

4 潜流带中胶体物质辅助生源要素迁移的数值模拟

关于描述胶体促进污染物迁移的数学模型,大多假设胶体颗粒与溶解相污染物之间的相互平衡关系。由于吸附到固体基质上而产生的有效延迟的减少,取决于胶体微粒的浓度和污染物在胶体细颗粒上的分配系数。这些模型传统上是基于两相方法即可动的液相和不可动的固相。胶体和胶体辅助迁移的数学模型通常基于胶体颗粒的对流-扩散方程^[32],它们在固定的多孔介质表面沉积和释放,污染物与 3 个固相(附着和悬浮胶体相及介质颗粒)之间的相互作用,然后与不同类型的胶体-污染物-土壤-基质相互作用。胶体与固相的相互作用通常用过滤理论来描述,整体反应可以被描述为一级动力学反应。最近的研究进展则考虑了两区附着、Langmuir 型反应动力学、吸附位阻塞和固相非均质性。

对于介质中胶体物质的迁移模拟,大多数模型考虑的是胶体物质起始时全部附着在静态的固相颗粒表面,然后一旦发生水流,胶体物质开始以一阶动力学释放^[32]。同时,模拟中通常不考虑胶体物质再次沉积附着于固相的过程^[11],如被广泛采用的 Hydrus 模型。Liu 等^[11]采用 Hydrus-1D 模型模拟研究了柱状潜流带中水流和胶体物质的释放迁移,模型拟合的胶体物质释放速率与先前报道的相对较高补给水量条件下扰动的潜流带相比小 6~7 个数量级。Bradford 等^[27]基于 Hydrus-1D 模型开发了描述胶体物质释放的平衡和非平衡的两区动力学模型,并模拟研究了 IS、pH、CEC、胶体粒径和水流速度等对胶体释放的影响。Wang 等^[54]采用 Hydrus-1D 模型中对胶体物质的一阶吸附动力学对流扩散方程模拟研究了胶体物质对污染物穿透的阻碍作用(吸附系数随时间变化),同样假设了可动相和不可动相之间的平衡交互关系(分配系数)。Wikiniyadhanee 等^[16]认为采用非平衡的两区模型比平衡吸附模型能更好地描述 Cd 和高岭土胶体携带 Cd 的迁移行为(Hydrus-1D)。基于 Hydrus-1D 两区模型,Pang 等^[55]模拟了柱状试验中 *E. coli* 和 *B. subtilis* 胶体对 Cd 迁移的影响,发现 Cd 的吸附-解吸速率不仅与细菌种类有关,还与未吸附 Cd 和沉降的细菌(胶体)有关。

关于多孔介质中胶体物质及携带污染物迁移的模拟大多是基于平衡或非平衡吸附/解吸过程,或分为可动相和不可动相的两区模型^[40]。然而,由于胶体的存在及其对污染物迁移的作用,有研究提出应将传统两相模型修正为 2 种固相的三相模型,即流动胶体粒子和固体基质^[5]。Bradford 等^[56]从渗透理论、Maxwellian 动力学扩散能量模型、颗粒表面流速大小和分布、胶体和颗粒尺度、水动力和黏附阻力平衡性、Langmuirian 方法驻留时间等方面综合阐述了胶体物质解离/附着、释放迁移等参数,提出的概念模型清晰地阐述了胶体物质驻留时间的不同分布形式(超指数、指数、均匀和不规则等)。同时指出传统模拟计算的局限性,强调关于多孔介质中胶体物质动力学方程理论和模拟工作有待进一步深化^[36,56]。Sen 等^[5,57]基于胶体物质释放、迁移和附着动力学,研究地下水中三相模型并模拟胶体颗粒对污染物迁移的影响,发现比已有的传统模型能够更好地阐释胶体物质堵塞孔隙的现象,也能更合适揭示地下水中污染物迁移局部受阻现象。

5 发展动态及研究展望

自从 2002 年 9 月在丹麦农业科学研究所专门召开的国际会议“Colloids and Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Soil and Sediments”探讨多孔介质中胶体物质的行为和迁移及对土壤和地下水中污染物和营养物质迁移的影响以来^[14],国内外高度重视含水介质中胶体物质对污染物迁移转化的影响,并开展了大量的研究工作。但总体上通过室内设计试验和数值模拟进行的研究较多,而野外现场观测的研究明显偏少^[2-3,5,30]。

国内外众多研究者指出,类似于大型浅水湖泊太湖与国外经常研究的深水湖泊(如伊利湖等)有重大区别,即潜流带沉积物引起的内源污染占据重要地位^[46,58]。水生生态系统中胶体物质携带污染物的沉降、陆源河流和周边浅层地下水的输入、潜流带自身产生及固液相和环境因素的变化等,都使得各种胶体物质在潜流带中不断累积、迁移和更替,造就了潜流带环境在宏观和微观尺度上的特殊性^[7]。存在明显时空尺度异质性的潜流带中胶体物质含量丰富、来源和组分复杂,其分布和迁移转化特征是否对生源要素的迁移转化和向水体释放产生了影响,产生了什么样的影响(促进或阻滞)?潜流带中什么过程主要控制了胶体物质的浓度、粒径、组成和稳定性?什么能加速或减缓胶体物质和生源要素的共迁移?这些都是值得进一步推动并深入研究的重要科学问题。

Molnar 等^[2]阐述了近 25 年来饱水多孔介质中胶体物质的迁移和驻留的机制(从微孔到场地尺度)、模拟预测理论、监测手段和数学模型,并指出两区模型、三相模型理论有待进一步研究并应用到多孔介质胶体物质及相关污染物运移中。当前对多孔介质中胶体物质促进/阻碍污染物运移的研究模型主要是采用调整阻滞系数的方法来实现^[2]。然而,胶体物质既具有固相特性,又具有液相特性,介于两者之间,同时会随着液相运动发生凝聚、分散和与固相结合,这就需要在模型方程中增加胶体物质自身迁移、衰减等描述。将土壤/潜流带中胶体物质作为除固相介质和液相流体外的第三相将是未来发展的主要趋势^[5,27,56]。

参考文献:

[1] WEATHERILL J J, ATASHGAHI S, SCHNEIDEWIND U, et al. Natural attenuation of chlorinated ethenes in hyporheic zones: a review of key biogeochemical processes and in-situ transformation potential[J]. Water Research, 2018, 128: 362-382.

[2] MOLNAR I L, JOHNSON W P, GERHARD J I, et al. Predicting colloid transport through saturated porous media: a critical review [J]. Water Resources Research, 2015, 51(9): 6804-6845.

[3] SEN T K. Processes in pathogenic biocolloidal contaminants transport in saturated and unsaturated porous media: a review[J]. Water Air & Soil Pollution, 2011, 216(1/2/3/4): 239-256.

[4] CLOUGH T J, CONDRON L M, KAMMANN C, et al. A review of biochar and soil nitrogen dynamics[J]. Agronomy, 2013, 3(2): 275-293.

[5] SEN T K, KHILAR K C. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media [J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2006, 119(2): 71-96.

[6] 滕彦国,左锐,王金生.地表水-地下水的交错带及其生态功能[J].地球与环境,2007,35(1): 1-8. (TENG Yanguo, ZUO Rui, WANG Jinsheng. Hyporheic zone of groundwater and surface water and its ecological function[J]. Earth & Environment, 2007, 35(1): 1-8. (in Chinese))

[7] BOANO F, HARVEY J W, MARION A, et al. Hyporheic flow and transport processes: mechanisms, models, and biogeochemical implications[J]. Reviews of Geophysics, 2014, 52(4): 603-679.

[8] LI Yong, WANG Shuang, ZHANG Weiwei, et al. Potential drivers of the level and distribution of nitrogen in the hyporheic zone of Lake Taihu, China[J]. Water, 2017, 9(7): 544.

[9] PACIOGLU O. Ecology of the hyporheic zone: a review[J]. Cave and Karst Science, 2010, 36(3): 69-76.

[10] 李勇,张维维,袁佳慧,等.潜流带水流特性及氮素运移转化研究进展[J].河海大学学报(自然科学版),2016,44(1): 1-7. (LI Yong, ZHANG Weiwei, YUAN Jiahui, et al. Research advances in flow patterns and nitrogen transformation in hyporheic zones[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2016, 44(1): 1-7. (in Chinese))

[11] LIU Ziru, FLURY M, HARSH J B, et al. Colloid mobilization in an undisturbed sediment core under semiarid recharge rates[J]. Water Resources Research, 2013, 49(8): 4985-4996.

[12] YAO Suchun, XUE Bin. Nutrients and heavy metals in multi-cores from Zhushan Bay at Taihu Lake, the largest shallow lake in the Yangtze Delta, China[J]. Quaternary International, 2010, 226: 23-28.

[13] GROLIMUND D, BORKOVEC M. Release of colloidal particles in natural porous media by monovalent and divalent cations[J].

- Journal of Contaminant Hydrology, 2006, 87(3): 155-175.
- [14] DE JONGE L W, KJAERGAARD C, MOLDRUP P. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils[J]. Vadose Zone Journal, 2004, 3(2): 321-325.
- [15] BOEHME J, WELLS M. Fluorescence variability of marine and terrestrial colloids: examining size fractions of chromophoric dissolved organic matter in the Damariscotta River estuary[J]. Marine Chemistry, 2006, 101(1): 95-103.
- [16] WIKINIYADHANEE R, CHOTPANTARAT S, ONG S K. Effects of kaolinite colloids on Cd^{2+} transport through saturated sand under varying ionic strength conditions: column experiments and modeling approaches[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, 182: 146-156.
- [17] LI Zaoli, ZHOU Lixiang. Cadmium transport mediated by soil colloid and dissolved organic matter: a field study[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(1): 106-115.
- [18] QIAN Kun, LI Junxia, XIE Xianjun, et al. Organic and inorganic colloids impacting total iodine behavior in groundwater from the Datong Basin, China[J]. Science of the Total Environment, 2017, 601/602: 380-390.
- [19] DE JONGE L W, MOLDRUP P, RUBÆG H, et al. Particle leaching and particle-facilitated transport of phosphorus at field scale[J]. Vadose Zone Journal, 2004, 3(2): 462-470.
- [20] YANG Wen, WANG Yang, SHARMA P, et al. Effect of naphthalene on transport and retention of biochar colloids through saturated porous media[J]. Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects), 2017, 530: 146-154.
- [21] SANGSTER J L, OKE H, ZHANG Yun, et al. The effect of particle size on sorption of estrogens, androgens and progestagens in aquatic sediment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 299: 112-121.
- [22] FUJITA T, SUGIYAMA D, SWANTON S W, et al. Observation and characterization of colloids derived from leached cement hydrates[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, 61(1): 3-16.
- [23] QUIK J T K, STUART M C, WOUTERSE M, et al. Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, 31(5): 1019-1022.
- [24] GROLIMUND D, BORKOVEC M. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: mathematical modeling and laboratory column experiments[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(17): 6378-6386.
- [25] ZHANG Wei, TANG Xiangyu, WEISBROD N, et al. A coupled field study of subsurface fracture flow and colloid transport[J]. Journal of Hydrology, 2015, 524: 476-488.
- [26] PATIL S, TAWFIQ K, CHEN G. Colloid release and transport in agricultural soil as impacted by solution chemistry[J]. Journal of Urban & Environmental Engineering, 2011, 5(2): 84-90.
- [27] BRADFORD S A, TORKZABAN S, LEIJ F, et al. Equilibrium and kinetic models for colloid release under transient solution chemistry conditions[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, 181: 141-152.
- [28] BRADFORD S A, BETTAHAR M, SIMUNEK J, et al. Straining and attachment of colloids in physically heterogeneous porous media[J]. Vadose Zone Journal, 2004, 3(2): 384-394.
- [29] MITROPOULOU P N, SYNGOUNA V I, CHRYSIKOPOULOS C V. Transport of colloids in unsaturated packed columns: role of ionic strength and sand grain size[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 237-248.
- [30] MISHUROV M, YAKIREVICH A, WEISBROD N. Colloid transport in a heterogeneous partially saturated sand column[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(4): 1066-1071.
- [31] CHENG Tao, SAIERS J E. Colloid-facilitated transport of cesium in vadose-zone sediments: the importance of flow transients[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7443-7449.
- [32] SHANG Jianying, FLURY M, CHEN Gang, et al. Impact of flow rate, water content, and capillary forces on in situ colloid mobilization during infiltration in unsaturated sediments[J]. Water Resources Research, 2008, 44(6): 376-380.
- [33] RYAN J N, ILLANGASEKARE T H, LITAOR M I, et al. Particle and plutonium mobilization in macroporous soils during rainfall simulations[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(4): 476-482.
- [34] MÖRI A, ALEXANDER W R, 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]. Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects), 2003, 217(1): 33-47.
- [35] JIANG Canlan, SÉQUARIS J M, VEREECKEN H. Effects of temperature and associated organic carbon on the fractionation of water-dispersible colloids from three silt loam topsoils under different land use[J]. Geoderma, 2017, 299: 43-53.
- [36] TORKZABAN S, KIM H N, SIMUNEK J, et al. Hysteresis of colloid retention and release in saturated porous media during transients in solution chemistry[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5): 1662-1669.
- [37] LI Haiming, WEI Wei, GE Yachao, et al. The influence of Na^+ and Ca^{2+} on the migration of colloids or/and ammonia nitrogen in an unsaturated zone medium[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2016, 194: 24-29.

[38] YANG Wen, WANG Yanxin, SHANG Jianying, et al. Antagonistic effect of humic acid and naphthalene on biochar colloid transport in saturated porous media[J]. *Chemosphere*,2017,189: 556-564.

[39] HU Caohua, ZHANG Youchi, LUO Wensui. Retention effects of soil humic substances on the diffusive transportation of metal ions during sediment porewater membrane dialysis sampling[J]. *Water Air & Soil Pollution*,2013,224(6): 1-9.

[40] MORALES V L, ZHANG Wei, GAO Bin, et al. Impact of dissolved organic matter on colloid transport in the vadose zone: deterministic approximation of transport deposition coefficients from polymeric coating characteristics[J]. *Water Research*,2011, 45(4): 1691-1701.

[41] POKROVSKY O S, DUPRÉB, SCHOTT J. Fe-Al-organic colloids control of trace elements in peat soil solutions: results of ultrafiltration and dialysis[J]. *Aquatic Geochemistry*,2005,11(3): 241-278.

[42] PI Kunfu, WANG Yanxin, XIE Xianjun, et al. Hydrogeochemistry of co-occurring geogenic arsenic, fluoride and iodine in groundwater at Datong Basin, northern China[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2015,300: 652-661.

[43] ZHANG Wei, TANG Xiangyu, XIAN Qingsong, et al. A field study of colloid transport in surface and subsurface flows[J]. *Journal of Hydrology*,2016,542: 101-114.

[44] SANTOSA I R, HUETTEL M. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: a review[J]. *Estuarine Coastal & Shelf Science*,2012,98(1): 1-15.

[45] GROLIMUND D, BORKOVEC M. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: mathematical modeling and laboratory column experiments[J]. *Environmental Science & Technology*,2005,39(17): 6378-6386.

[46] FAN Chenxin, ZHANG Lu, QIN Boqiang, et al. Migration mechanism of biogenic elements and their quantification on the sediment-water interface of Lake Taihu: I. Spatial variation of the ammonium release rates and its source and sink fluxes[J]. *Journal of Lake Sciences*,2004,16(1): 10-20.

[47] 王博,李海明,贾晓玉,等. 天然胶体对含水介质中氨氮迁移的影响[J]. *环境科学与技术*,2009,32(7): 18-21. (WANG Bo, LI Haiming, JIA Xiaoyu, et al. Effect of natural colloid on ammonia nitrogen transport in water-bearing media [J]. *Environmental Science & Technology*,2009,32(7):18-21. (in Chinese))

[48] 温小乐,夏立江,徐亚萍,等. 生活垃圾渗滤液对堆填区周边土壤铵态氮吸附能力的影响[J]. *农业环境科学学报*,2004,23(3): 503-507. (WEN Xiaole, XIA Lijiang, XU Yaping, et al. Effects of leachate on ammonia-nitrogen adsorption ability in soil nearby a municipal waste landfill[J]. *Journal of Agro-Environment Science*,2004,23(3):503-507. (in Chinese))

[49] 李群,李海明,陈健健,等. 不同 pH 条件下胶体对含水介质中铵氮迁移的影响[J]. *水文地质工程地质*,2014,41(5): 131-137. (LI Qun, LI Haiming, CHEN Jianjian, et al. Effect of natural colloid on ammonia nitrogen transport in different acidic and basic environment[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*,2014,41(5):131-137. (in Chinese))

[50] KAMEYAMA K, MIYAMOTO T, SHIONO T, et al. Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcareous dark red soil[J]. *Journal of Environmental Quality*,2012,41(4): 1131-1137.

[51] URAKAWA R, OHTE N, SHIBATA H, et al. Factors contributing to soil nitrogen mineralization and nitrification rates of forest soils in the Japanese archipelago[J]. *Forest Ecology & Management*,2016,361: 382-396.

[52] 孙小静,秦伯强,朱广伟,等. 持续水动力作用下湖泊底泥胶体态氮、磷的释放[J]. *环境科学*,2007,28(6): 1223-1229. (SUN Xiaojing, QIN Boqiang, ZHU Guangwei, et al. Release of colloidal N and P from sediment of lake caused by continuing hydrodynamic disturbance[J]. *Environmental Science*,2007,28(6):1223-1229. (in Chinese))

[53] UPHILL S J, COSGROVE T, BRISCOE W H. Flow of nanofluids through porous media: preserving timber with colloid science [J]. *Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects)*,2014,460(9): 38-50.

[54] WANG D, JIN Y, JAISI D P. Cotransport of hydroxyapatite nanoparticles and hematite colloids in saturated porous media: mechanistic insights from mathematical modeling and phosphate oxygen isotope fractionation [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*,2015,182: 194-209.

[55] PANG L, SIMUNEK J. Evaluation of bacteria-facilitated cadmium transport in gravel columns using the HYDRUS colloid-facilitated solute transport model[J]. *Water Resources Research*,2006,42: W12S10.

[56] BRADFORD S A, TORKZABAN S, SIMUNEK J. Modeling colloid transport and retention in saturated porous media under unfavorable attachment conditions[J]. *Water Resources Research*,2011,47: W10503.

[57] SEN T K, SHANBHAG S, KHILAR K C. Subsurface colloids in groundwater contamination: a mathematical model[J]. *Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects)*,2004,232(1): 29-38.

[58] QIN Boqiang. Lake Taihu, China: dynamics and environmental change[M]. Dordrecht, Netherlands: Springer,2008.