

地下水多孔介质中胶体与污染物协同运移规律研究进展

代朝猛¹, 周辉¹, 刘曙光¹, 谭博¹, 万耀强²

(1. 同济大学土木工程学院, 上海 200092; 2. 南水北调中线干线工程建设管理局, 北京 100038)

摘要: 在总结国内外地下水中污染物运移规律研究的基础上, 阐述了地下水多孔介质中胶体与污染物协同运移的研究进展。讨论了胶体运移的基本过程、相关机理, 探究污染物-胶体-微生物(生物胶体)协同运移的作用方式、影响因素、实验分析、模型构造, 并指出该领域目前研究存在的主要问题, 以及对该领域研究趋势的展望。

关键词: 污染物; 地下水; 多孔介质; 胶体; 协同迁移

中图分类号: X523

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2017)05-0015-09

Review on research on co-transport of contaminants and colloids in the porous media of groundwater

DAI Chaomeng¹, ZHOU Hui¹, LIU Shuguang¹, TAN Bo¹, WAN Yaoqiang²

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Central Route Construction Management Bureau of South to North Water Transfer Project, Beijing 100038, China)

Abstract: Based on the summary of correlative domestic and foreign researches in the field of contaminant transport in groundwater, the progress of the co-transport of colloids and contaminants in the porous media of saturated groundwater is expounded. The basic process and mechanism of colloid migration are discussed. The modes, influencing factors, experimental analysis and model structure of contaminants-colloid-microbial (biocolloid) are explored. The main problems in the field of the existing research and prospects of the research trends are also pointed out. The prospect of the research trend in this field is also proposed.

Key words: contaminants; saturated groundwater; porous media; colloids; co-transport

1 研究背景

20 世纪末, 许多污染物运移实验的结果与固液两相分析系统的预测呈现出显著的差异甚至相反的现象^[1-3]。如 Marseguerra 等^[3]在一次危险污染物野外运移实验中, 发现放射性阳离子铯、锶的运移速度比预测明显加快; 又如由 Sen 等^[1]通过实验观测到黏土介质中高岭石颗粒对 Ni^{2+} 运移有强烈的阻碍作用。这种意料之外的运移现象最终被归结到胶体的作用, 为了研究胶体与污染物协同运移机理, 许多研究人员开展了大量的室内实验和野外实验, Karathanasis^[4]通过土柱实验发现蒙脱石胶体可以增加 5~50 倍铯的运移速度; 吕俊佳^[5]基于自然土

壤柱实验研究了天然胶体对非运移的影响, 发现不同类型土壤胶体对非的促进运移程度也不相同; Marley 等^[6]开展了野外实验, 探究注入胶体和大分子天然有机物的浅层沙质含水层中放射性元素铯、锶、钍、镭的运移变化情况。上述文献表明, 由于胶体表面一般带有电荷且单位质量的比表面积非常大, 因此对污染物的吸附能力强, 难溶于水的污染物通常更容易吸附在胶体颗粒上^[7-8], 且胶体具有液相的运移能力, 又会产生堵塞、捕获、絮凝、沉积等抑制运移的现象。当胶体相浓度足够高, 运移能力和可吸附污染物能力足够强时, 他们对污染的协同运移作用也就不可忽视。至此, 基于固相、液相及胶体相的运移理论体系产生, 多孔介质中可移动的无机

收稿日期: 2017-04-19; 修回日期: 2017-05-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(41471392、41372240); 同济大学青年英才计划项目-优青计划(20161208)

作者简介: 代朝猛(1980-), 男, 上海人, 博士, 副研究员, 主要从事地下水土壤中污染物迁移、转化与土壤修复。

或有机胶体颗粒受物理化学条件影响从固体基质中释放,通过吸附污染物进行协同运移对污染物迁移产生促进或者抑制的作用^[7-11]。这种协同运移规律强烈地受物化条件影响,如胶体表面特性、微观力学、溶液化学性质、水动力因素、多孔介质类型等^[12]。因此为研究污染物的存在方式、运移机理及治理方法,就必然要对胶体展开系统的研究。

针对地下水中特有的物化条件,本文首先探究了胶体的环境特性及胶体的基本过程如何促进或抑制污染物的运移;其次介绍了污染物-胶体-微生物协同运移模型。值得一提的是,生物胶体特有的表面特征及生物特性使其运动现象及对污染物的协同运移行为都十分特殊^[10,13]。微生物在地下水中的运动过程是复杂且非线性的,不仅受到物理和地球化学条件限制,同时也受到生物过程的控制,包括生长衰亡,营养需求,趋药性等^[11]。微生物具有胶体尺寸并且能动地适应地下环境,特殊的表面特性使它们也可以有效的携带污染物进行运移。一般情况下自然界中的细菌表面通常带有负电荷,可以更有效的吸附重金属并加速重金属的运移,如 Pang Liping 等^[14]进行了一次冲积层中重金属迁移的野外试验,发现重金属镉离子的运移速率在有细菌的情况下比无细菌的情况下高 5~28 倍;微生物对有机污染物的运移同样产生影响,如 Jenkins 等^[15]实验发现,生物胶体可以加速多环芳烃在地下水中的运移速率。分析生物胶体的在多孔介质中的运移机理是治理地下水污染不可或缺的环节,本文将重点探讨目前已有关于生物胶体及生物胶体与污染物共运移的数学模型及实验。

2 胶体的环境特性研究

为研究胶体对污染物运移的影响,掌握胶体运移的基本过程对污染物赋存、运移、归趋的影响,需要对胶体进行定性定量的研究。一些野外实验表明胶体颗粒通常是由黏土矿物、铝铁氧化物、二氧化硅和自然有机物质等组成,刘冠男等^[16]在文献中列出了常见胶体颗粒的详细粒径范围和组成成分。胶体来源主要可以分为两种,一是过饱和和沉淀产生的原位胶体颗粒释放,二是外部条件引入胶体颗粒^[17]。胶体颗粒受微观力和水动力影响进行迁移,涉及如下几个基本过程,如胶体颗粒释放、运移、截留/捕获等。

2.1 胶体颗粒的释放机理

胶体释放诱因可分为物理干扰和化学诱导^[17]。溶液化学性质变化是地下含水层中最常见的诱导原

位胶体颗粒释放的原因,其中溶液离子强度和 pH 的变化是产生释放的主要因素。然而由于地下含水层是一个天然缓冲系统,pH 值常年变化不大,这一点在永久性带电黏土介质中更为明显,在大尺度野外试验中,pH 值的影响通常并不重要^[18]。室内试验中 pH 值可跨级控制,因此具有研究意义,如 Walshe 等^[19]通过室内土柱实验分析了不同 pH 值对高岭石胶体的运移影响。化学诱导可以导致大量的胶体颗粒释放,也反向说明在适合的化学条件下胶体可影响污染物运移的现象是很显著的。大量研究表明颗粒释放更倾向于高 pH 值,高钠离子饱和度和低离子强度环境^[2,10-11,18-20]。如 Saiers 等^[20]通过石英砂土柱实验发现低离子强度条件下,高岭石胶体可以大大提升重金属铈的运移速度,同时他们发现胶体随着 pH 值升高,胶体流动性也同时升高。其他化学因素影响较弱,一些放射性元素,比如一些铜系元素,很容易发生水解导致沉淀从而产生胶体颗粒^[21]。

地下水环境往往处于饱和或者一种平衡状态,物理扰动对胶体的释放并不很重要。不过,人类的诸多活动,如一些废弃物处理手段(垃圾填埋场、地下水回灌、新型纳米颗粒的应用^[22]等)会产生相当明显的水化学参数变化,这些物理扰动会导致形成胶体沉淀的有利水化学条件^[17]。如 Swart 等^[23]曾在一次野外实验中通过注入不同种类的溶液进入地下水,探究人为扰动下胶体释放的机理。

水动力因素是导致多孔介质中颗粒物质释放的常见原因之一^[11]。相对较高的孔隙度和渗透率的多孔介质中的细颗粒物质会因为水动力的拖曳影响从孔隙表面释放或者脱离。这种现象的原因主要有两点,一是流速相对较高,二是颗粒尺寸相对较大。水动力引起的细颗粒的释放或者脱离的静力学分析更为复杂,因为水动力导致的胶体力可能不止一个方向^[17],以下可能是水动力作用的三种方式:由于湍流边界层中黏性底层引起的上升力;表面水动力引起的颗粒滑动;扭矩作用引起的胶体颗粒滚动^[11]。Walshe 等^[19]通过蠕动泵控制穿透流速,一定程度上研究了水动力对胶体颗粒释放的影响。

2.2 胶体颗粒的力学特性研究

胶体颗粒的释放和运移过程可以用范德华力和双电层结构静电力进行分析。刘庆玲等^[24]通过研究高岭石胶体及二氧化硅胶体的运移行为,发现当离子浓度降低时,双电层厚度增加,扩散双电层斥力随之变大,这使得颗粒物更容易脱离基质表面从

而形成胶体,反之则有利于胶体絮凝沉淀。胶体与介质表面还存在某些空间力和水合作用力,目前关于这些力的知识还很缺乏,pH值可能是引起他们变化的一个原因^[25]。在以上几个微观力作用的同时,结合水动力对胶体颗粒的拖曳影响,如果结果相斥就可能造成胶体颗粒的释放和运移,如果相吸也可能造成移动的胶体颗粒互相吸附沉淀或重新吸附到介质表面。

DLVO理论是经典胶体化学理论,可以用来描述胶体颗粒周围引力和斥力的净效应。它通过计算有效作用距离内的所有力的影响来描述颗粒间的潜在能量分布^[26]。最常见的是离子强度和pH值的变化引起溶液化学性质改变,这些扰动会导致作用在胶体颗粒表面的力发生变化,例如Kretschmar等^[21]发现,强降雨入渗,低离子强度的富钠水灌溉等都会产生利于胶体释放的化学环境。溶液中特定的离子强度下单价离子比二价离子更促进胶体粒子的释放,周骏等^[27]通过河水/海水混合溶液驱替穿透土柱实验对比氯化钠溶液浓度渐变实验,发现根据DLOV理论,由于河水/海水中二价钙离子与镁离子的存在,使颗粒的Zeta电位显著降低,抑制了胶体颗粒的释放。杨涛等^[28]、侯涛等^[29]针对双电层及由DLVO理论延伸的其他模型方法进行了总结。尽管DLVO理论可以用来预测化学扰动对胶体释放产生的影响,但是实践中往往由于介质表面的非均质性、粗糙程度、表面特性不同,以及释放过程中存在的非指数性和老化效应^[30]等原因使得预测并不可靠。

2.3 胶体颗粒释放沉积过程中的“临界”现象

研究已经表明胶体颗粒在一定的参数阈值范围内进行释放,因此至少需要一个能够对胶体力和水动力产生影响的最小扰动。这个临界值除了可能是水化学影响下的临界盐浓度、临界离子强度以外,也可能是水动力影响下的临界剪切应力或者胶体本身浓度原因造成的临界絮凝浓度。胶体颗粒释放机制中一个重要的过程就是盐浓度降低到临界盐浓度,在这个浓度情况下,胶体与基质间的排斥力将大于吸引力。Khilar等^[31]总结了6组实验在不同的多孔介质类型下临界盐浓度的测量值,定量研究了“临界”现象。Khilar等^[32]给出了测算临界盐浓度较为合理的定性定量的一种方法,综合考虑溶液及多孔介质特性,通过计算胶体颗粒与孔隙表面的总势能,分析溶液的临界盐浓度,即:

$$V_T = 0, \text{ 且 } -\frac{dV_T}{dh} = 0 \quad (1)$$

式中: V_T 是胶体颗粒间相互作用势能; h 是胶体间距离。

临界剪切应力的参数较难控制,目前还没有相关的系统性的研究,影响临界盐浓度的因素如离子强度、pH值、溶液类型也会对临界剪切应力产生影响,因此认为水动力和胶体力引起的释放现象可能是类似的。另外在描述悬浊液的稳定性上临界絮凝浓度的概念也被提出,在此浓度下胶体悬浮液将会发生明显的絮凝聚沉现象。

2.4 胶体颗粒运移过程中的堵塞捕获现象

胶体颗粒可以在液体相中进行运移,也可能会重新吸附到孔隙表面或者被孔室结构捕获,两种情况在地下水中同时发生。常见的捕获形式有图1所示3种:表面沉积,多颗粒架桥,空间位阻。

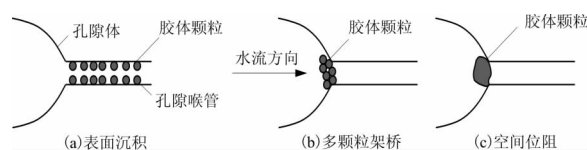


图1 胶体迁移过程中堵塞捕获形式示意^[33]

因为堵塞现象会导致流速的减小,因此存在降低污染物迁移速度的可能。影响堵塞现象的因素主要包括:颗粒的浓度、尺寸以及孔隙的结构。胶体颗粒的粒径与孔喉大小的比值是可以定量衡量堵塞现象,当孔喉尺寸小于等于颗粒尺寸时,堵塞现象就会发生。

Rege等^[34]指出胶体颗粒和孔喉尺寸的尺度分布重叠越大,则堵塞捕获现象越明显,反之亦然。捕获现象还受胶体颗粒的浓度的影响,研究发现,当胶体粒径与孔喉尺寸比值介于0.01和0.1之间时,胶体颗粒的浓度对捕获现象的发生尤其重要^[1],Pandya等^[35]在渗流柱实验中以玻璃珠为介质,注入不同浓度的苯乙烯乳胶颗粒悬浊液,结果表明存在临界颗粒浓度,若高于临界浓度时则会发生大量的堵塞现象。

水动力作用是导致表面沉积现象的主要原因,当流速较低时,颗粒受重力作用会沉积在孔隙底部。但是在天然条件下,胶体颗粒通常比较小,因此更加倾向于随着水流迁移而不会沉积。

水动力架桥作用则受颗粒浓度和流速的影响,一方面流速越高,在剪切力的作用下释放的颗粒会越多,单位体积内的颗粒浓度也就越高,当颗粒的浓度达到临界粒子浓度时,架桥作用就会发生。另一方面,如果流速较高,水动力扰动又会使架桥的颗粒

重新分散^[36]。

3 污染物、胶体及微生物的协同运移模型

当污染物的存在浓度相对较低,污染物与胶体的协同存在是调节地下水环境的另一个基本浓

度^[1,37]。污染物与胶体连接的基本机理为表面络合、离子交换、疏水性分区^[11]。基本上,污染元素在地下水中的丰度、流动性、分散性取决于它们的吸附特性,而这又取决于诸多环境变量以及胶体的吸附能力。表 1 列举了不同类型胶体与污染物的相关室内及野外实验。

表 1 污染物、微生物(生物胶体)与胶体协同运移实验参考文献

污染物	胶体	多孔介质	穿透时间和距离	注释	参考文献
Cd ²⁺	高岭石胶体	渥太华沙 0.6~0.8 mm	13 孔隙体积 2.56±0.07 m/d		Wikiniyadhanee R 等 ^[38]
Cu	羟基磷灰石 纳米粒子	石英砂	7 孔隙体积 20 cm	穿透溶液为 NaCl 或 CaCl 溶液	Wang Dengjun 等 ^[39]
U,Th	二氧化硅胶体	印度孟买采集土样	70 cm	天然地下水穿透	Basu H 等 ^[40]
Mn ²⁺ ,Co ²⁺ ,Ce ²⁺	石英、长石胶体, 黏土矿物	内华达试验场地	25 a 300 m		Buddemeier 和 Hunt ^[41]
菲	天然土壤胶体 (黑土、潮土、红壤)	石英砂	10 cm	对非运移影响效果 黑土>潮土>红壤	吕俊佳等 ^[5]
砷酸盐	土壤胶体	天然含水层砂	25 孔隙体积,20 cm	3 种不同 pH 条 件(7.2、8.6、9.8)	Ma Jie 等 ^[42]
Cd	枯草芽孢杆菌; 大肠杆菌	冲积砾石含 水层介质	18 cm	Cd 运移速度提升 17 到 20 倍	Pang L 等 ^[43]
硫酸盐还原菌	黏土胶体	诺尔曼垃圾填埋场 1.5 m 以下土壤		胶体减少了还原菌 运移速度	Wong D 等 ^[44]
噬菌体	高岭石;蒙脱石	两毫米直径玻璃珠	30 cm 玻璃珠		Syngouna 和 Chrysiko- poulos ^[45]

3.1 污染物与胶体协同运移数学模型

Corapcioglu 等^[46]提出了描述胶体促进污染物运移的平衡数学模型。模型基于胶体颗粒及污染物的质量守恒、胶体的对流弥散方程、污染物的赋存方式(吸附于可移动的胶体颗粒、不可移动的胶体颗粒及固体基质上,或游离在液相中)。胶体与污染物共运移数学模型可以描述为:

(1) 液相中胶体颗粒的非稳态质量平衡方程:

$$\frac{\partial \varepsilon C}{\partial t} = D_B \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \frac{\partial C}{\partial x} \right) - v_0 \frac{\partial C}{\partial x} + r_r - r_c \quad (2)$$

式中: C 为液相中颗粒浓度; ε 为介质孔隙度; v_0 为表观流速; D_B 为细颗粒的布朗扩散系数; r_r 为颗粒由固体基质的释放率; r_c 为颗粒的捕获率; x 为流向上的距离。

(2) 污染物吸附于可移动胶体颗粒上的非稳态质量方程:

$$\varepsilon \frac{\partial (X_1 C)}{\partial t} = \varepsilon D_B \frac{\partial^2 (X_1 C)}{\partial x^2} + v_0 \frac{\partial (X_1 C)}{\partial x} + r_r X_3 - r_c X_1 + b_1 \varepsilon K_\alpha C_c - \varepsilon K_d C X_1 \quad (3)$$

式中: X_1 为单位悬浮胶体颗粒上上污染物的含量; C_c 是溶液中污染物的浓度; K_α 和 K_d 分别为污染物在胶体颗粒上的吸附和解吸的速率常数; b_1 为污染物所吸附胶体占总胶体量的比例; X_3 为单位固体基质上污染物质的含量。

(3) 污染物吸附于不可移动胶体颗粒上的非稳态质量平衡方程:

$$\frac{\partial (\sigma_2 X_2)}{\partial t} = r_c X_1 + b_2 \varepsilon K_\alpha C_c - K_d X_2 \sigma_2 \quad (4)$$

式中: X_2 为单位被捕获胶体上污染物的含量; b_2 为被捕获胶体总的吸附比例; σ_2 为固体基质捕获的胶体浓度。

(4) 污染物在液相和固相上的非稳态质量平衡方程:

$$\frac{\partial(\rho_b X_3)}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C_c}{\partial t} = \varepsilon D_c \frac{\partial^2 C_c}{\partial x^2} + v_0 \frac{\partial C_c}{\partial x} - (b_1 + b_2) \varepsilon K_a C_c + \varepsilon K_d C X_1 + K_d X_2 \sigma_2 \quad (5)$$

式中: D_c 为污染物的纵向弥散系数; ρ_b 为固体基质的密度。公式左边第一项为污染物在固体基质中的累积速率,第二项为液相中污染物的浓度;公式的右边第一项为污染物在水动力下的扩散,其他项均从上面的公式得到。

这些方程以释放和捕获方程、适当的初始和边界条件进行耦合,并假定胶体颗粒、污染物和液相在一个恒定的速率系统中进行有限次的数值求解。方程模拟了在胶体相存在下的污染物赋存方式,污染物浓度的在时间和轴向的变化,如通过模型发现,胶体的存在可促进污染物的运移;污染物的吸附解吸速率越高,越能促进运移;胶体的捕获和解析速率越高,会减弱促进效果。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 等^[47]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。

3.2 病毒与胶体协同运移数学模型

近年来关于微生物运移的模型研究日渐增多^[48],这些模型包括对流、弥散、生物活性模拟、以及相关影响微生物生长和消灭的因素,对于病毒而言,另外应该增加的项为附着、释放和失活^[49]。微生物和胶体一样受物理化学条件的影响,同时一系列严格的生物过程影响着它们的运输^[50]。研究人员已经确定了几个环境因素,如细胞浓度,底物浓度,多孔介质表面的捕获和释放,生长和失活,趋化现象和对流与分散,对多孔介质中的细菌的赋存和运移有很强的影响^[48-49]。微生物与胶体之间也会产生协同运移的现象,如 Wong 等^[44]通过研究发现黏土胶体会对硫酸盐还原菌运移产生抑制作用。

Seetha 等^[51]和 Katzourakis 等^[52]总结了胶体存在下三维饱和多孔介质中病毒的运移数学模型,假设病毒可以吸附在可移动胶体颗粒上、不可移动胶体颗粒上、固体基质上,配合悬浮或者吸附病毒不同衰减(失活)率的一阶衰减方程、重力效应,可以构

造如下数学模型:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (C_v + \frac{\rho_b}{\theta} C_v^* + C_c C_{vc} + \frac{\rho_b}{\theta} C_c^* C_{vc}^*) \\ &= D_{xv} \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} + D_{xvc} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (C_c C_{vc}) + D_{yv} \frac{\partial^2 C_v}{\partial y^2} + \\ & D_{yvc} \frac{\partial^2}{\partial y^2} (C_c C_{vc}) + D_{zv} \frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2} + D_{zvc} \frac{\partial^2}{\partial z^2} (C_c C_{vc}) - \\ & U \frac{\partial}{\partial x} (C_v + C_c C_{vc}) - \lambda_v C_v - \lambda_{vc} C_c C_{vc} - \\ & \lambda_v^* \frac{\rho_b}{\theta} C_v^* - \lambda_{vc}^* \frac{\rho_b}{\theta} C_c^* C_{vc}^* + F_v(t, x, y, z) \quad (6) \end{aligned}$$

式中: C_v 为悬浮病毒的浓度; C_v^* 为吸附至固体基质上的病毒浓度; C_{vc} 为吸附至悬浮胶体上的病毒浓度; C_{vc}^* 为吸附至被捕获胶体上的病毒浓度; λ_v 、 λ_v^* 、 λ_{vc} 、 λ_{vc}^* 分别问悬浮于液相中病毒的衰减率,吸附至固体基质上的病毒衰减率,吸附至悬浮胶体颗粒上的病毒衰减率,吸附至被捕获胶体上的病毒衰减率; F_v 为病毒源汇项的一般表现形式,并合理假设忽略不计病毒对胶体颗粒、固体基质的不可逆吸附。此方程可以耦合胶体颗粒的运移模型,并通过有效的有限差分程序和可处理变量的常微分方程解算器进行求解。此模型模拟了病毒与胶体的协同运移,量化分析了病毒的迁移理论,解释了地下环境中物化条件对病毒的直接作用以及通过胶体实现的间接作用对病毒迁移的影响。

3.3 污染物、微生物、胶体协同运移数学模型

考虑到生物胶体的模型研究尚不健全,已有的模型是通过假设污染物、微生物、胶体在介质中两两相互作用,得到如图2所示的14种组合方式^[51-53],并以14个耦合的偏微分方程来描述质量平衡和反应过程。

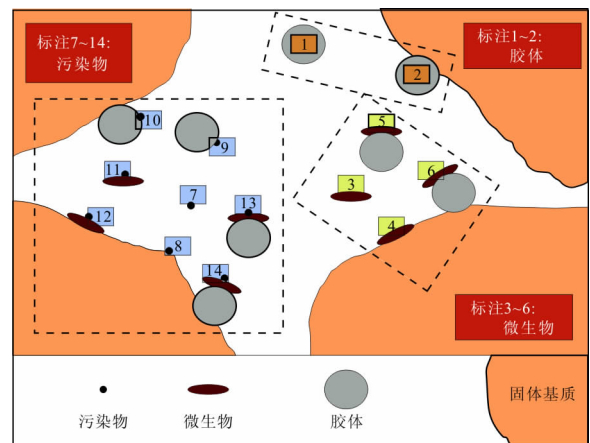


图2 饱和多孔介质中胶体、微生物与污染物协同运移方式示意图^[53]

表 2 模型参数名称、物理意义及其符号示意

符号	物理意义	符号	物理意义
θ	孔隙率	C_{da}, C_{ba}, Q_g^{ba}	悬浮胶体浓度、悬浮细菌浓度
v_p, v_c, v_g^D, v_g^b	孔隙水流速、细菌趋化速率、胶体沉积速率、细菌沉积速率		以污染物为唯一食物来源的悬浮菌质量增长率
C_{Ds}	吸附至固体基质上的胶体浓度	Q_g^{bs}, Q_d^{bs}	固体基质上附着细菌的生长和衰减率
Q_d^{ba}	悬浮菌的质量衰减率	R_{cs}	固体基质上所吸附污染物对细菌的利用率
R_{cba}	污染物对悬浮细菌的吸附利用率	R_{cbs}	污染物对固体基质上附着细菌的利用率
R_{cbDa}	污染物对吸附在可移动胶体上所附着细菌的利用率	R_{cbDs}	污染物对吸附在不可移动胶体上所附着细菌的利用率
D_{Da}, D_{ba}	胶体弥散张量、细菌水力弥散张量	Q_g^{bDs}, Q_d^{bDs}	不可移动胶体上细菌的生长和衰变率
Q_{Da}^{Ds}, Q_{Ds}^{Da}	胶体在水相中的溶解和析出传质速率	$Q_{bDs}^{bDa}, Q_{bDa}^{bDs}$	不可移动胶体、可移动胶体上细菌的传质率
$Q_{cbDs}^{cbDa}, Q_{cbDa}^{cbDs}$	污染物从附着在不可移动胶体上的细菌到附着在可移动胶体上的细菌的传质率,后者相反	$Q_{cDs}^{cDa}, Q_{cDa}^{cDs}$	污染物从不可移动胶体到可移动胶体的传质率,后者相反
K_{Da}^{Ds}, K_{Ds}^{Da}	胶体的沉积和释放速率系数	$Q_{cbs}^{cba}, Q_{cba}^{cbs}$	污染物从不可移动细菌到悬浮细菌的传质率,后者相反
$Q_{cbDs}^{cba}, Q_{cba}^{cbDs}$	污染物从不可移动胶体上的细菌到悬浮细菌的传质率,后者相反	$Q_{cbDa}^{cba}, Q_{cba}^{cbDa}$	污染物可移动胶体上的细菌到悬浮细菌的传质率,后者相反
$Q_{bs}^{ba}, Q_{bDa}^{ba}, Q_{bDs}^{ba}$	固体基质、可移动胶体、不可移动胶体上的细菌分离速率	$Q_{ba}^{bs}, Q_{ba}^{bDa}$	固体基质、可移动胶体、不可移动胶体上的细菌附着率
$Q_{cs}^{ca}, Q_{cDa}^{ca}, Q_{cDs}^{ca}, Q_{cba}^{ca}, Q_{cbs}^{ca}, Q_{cbDa}^{ca}, Q_{cbDs}^{ca}$	固体基质、可移动胶体、不可移动胶体、悬浮细菌、不可移动细菌、可移动胶体上的细菌,不可移动胶体上的细菌上的污染物解吸速率	$Q_{ca}^{cs}, Q_{ca}^{cDa}, Q_{ca}^{cDs}, Q_{ca}^{cba}, Q_{ca}^{cbs}, Q_{ca}^{cbDa}, Q_{ca}^{cbDs}$	污染物从水相到固体基质、可移动胶体、不可移动胶体、悬浮细菌、不可移动细菌、可移动胶体上的细菌,不可移动胶体上的细菌上的传质速率

14 个耦合方程分别为:

(1) 可移动胶体颗粒的质量平衡方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C_{Da}) = \nabla \cdot [D_{Da} \cdot \nabla (\theta C_{Da})] - \nabla \cdot [(v_p + v_g^D) \theta C_{Da}] - Q_{Da}^{Ds} + Q_{Ds}^{Da} \quad (7)$$

(2) 不可移动的胶体颗粒质量平衡方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{Ds}) = K_{Da}^{Ds} \theta C_{Da} - K_{Ds}^{Da} C_{Ds} \quad (8)$$

(3) 游离微生物的质量平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta C_{ba}) = & \nabla \cdot [D_{ba} \cdot \nabla (\theta C_{ba})] - \nabla \cdot [(v_p + v_g^b + v_c) \theta C_{ba}] + Q_{bs}^{ba} + Q_{bDa}^{ba} + Q_{bDs}^{ba} - Q_{ba}^{bs} - Q_{ba}^{bDa} - Q_{ba}^{bDs} \\ & + Q_g^{ba} - Q_d^{ba} \end{aligned} \quad (9)$$

(4) 不可移动微生物的质量平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(C_{bs}) = & Q_{ba}^{bs} - Q_{bs}^{ba} + Q_g^{bs} - Q_d^{bs} \\ = & K_{ba}^{bs} \theta C_{ba} - K_{bs}^{ba} C_{bs} + Q_g^{bs} - Q_d^{bs} \end{aligned} \quad (10)$$

(5) 可移动胶体所吸附微生物的质量平衡方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta C_{Da} \sigma_{bDa}) = & \nabla \cdot [D_{ba} \cdot \nabla (\theta C_{Da} \sigma_{bDa})] - \\ & \nabla \cdot [(v_p + v_g^D) \theta C_{ba} \sigma_{bDa}] + Q_{ba}^{bDa} + Q_{bDa}^{bDa} - \\ & Q_{bDa}^{ba} - Q_{bDa}^{bDs} + Q_g^{bDa} - Q_d^{bDa} \end{aligned} \quad (11)$$

(6) 不可移动胶体所吸附微生物的质量平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(C_{Ds} \sigma_{bDs}) = & Q_{ba}^{bDs} + Q_{bDa}^{bDs} - Q_{bDs}^{ba} - Q_{bDs}^{bDa} + \\ & Q_g^{bDs} - Q_d^{bDs} \end{aligned} \quad (12)$$

(7) 游离污染物的质量平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta C_{ca}) = & \nabla \cdot [D_{ca} \cdot \nabla (\theta C_{ca})] - \nabla \cdot [(v_p \theta C_{ca})] - \\ & \nabla \cdot [v_p \theta C_{ca}] + Q_{cs}^{ca} + Q_{cDa}^{ca} + Q_{cDs}^{ca} + Q_{cba}^{ca} + Q_{cbs}^{ca} + Q_{cbDa}^{ca} + \\ & Q_{cbDs}^{ca} - Q_{ca}^{cs} - Q_{ca}^{cDa} - Q_{ca}^{cDs} - Q_{ca}^{cba} - Q_{ca}^{cbs} - Q_{ca}^{cbDa} - Q_{ca}^{cbDs} - R_{ca} \\ & + \beta \sum Q_d \end{aligned} \quad (13)$$

(8) 固体基质所吸附污染物的质量平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(C_{cs}) = & Q_{ca}^{cs} - Q_{ca}^{cs} - R_{cs} \\ = & K_{ca}^{cs} \theta C_{ca} + K_{cs}^{ca} C_{cs} - R_{cs} \end{aligned} \quad (14)$$

(9) 污染物吸附至可移动胶体上的质量平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta C_{Da} \sigma_{cDa}) = & \nabla \cdot [D_{Da} \cdot \nabla (\theta C_{Da} \sigma_{cDa})] - \\ & \nabla \cdot [(v_p + v_g^D) \theta C_{Da} \sigma_{cDa}] + Q_{ca}^{cDa} + Q_{cDs}^{cDa} - Q_{cDa}^{ca} - Q_{cDa}^{cDs} \end{aligned} \quad (15)$$

(10) 污染物吸附至不可移动胶体上的质量平衡方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{Ds} \sigma_{cDs}) = Q_{ca}^{cDs} + Q_{cDa}^{cDs} - Q_{cDs}^{ca} - Q_{cDs}^{cDa} \quad (16)$$

(11) 污染物吸附至可移动微生物上的质量平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta C_{ba} \sigma_{cba}) = & \nabla \cdot [D_{ba} \cdot \nabla (\theta C_{ba} \sigma_{cba})] - \\ & \nabla \cdot [(v_p + v_c) \theta C_{ba} \sigma_{cba}] + Q_{ca}^{cba} + Q_{cbs}^{cba} + Q_{cbDa}^{cba} + Q_{cbDs}^{cba} - \\ & Q_{cba}^{ca} - Q_{cba}^{cbs} - Q_{cba}^{cbDa} - Q_{cba}^{cbDs} - R_{cba} \end{aligned} \quad (17)$$

(12) 污染物吸附至不可移动微生物上的质量平衡方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{bs} \sigma_{cbs}) = Q_{ca}^{cbs} + Q_{cbs}^{cbs} - Q_{cbs}^{ca} - Q_{cbs}^{cba} - R_{cbs} \quad (18)$$

(13) 污染物吸附至被可移动胶体捕获微生物上的质量平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta C_{Da} \sigma_{bDa} \sigma_{cbDa}) = & \nabla \cdot [D_{Da} \cdot \nabla (\theta C_{Da} \sigma_{bDa} \sigma_{cbDa})] - \\ & \nabla \cdot [(v_p + v_g^D) \theta C_{Da} \sigma_{bDa} \sigma_{cbDa}] + Q_{ca}^{cbDa} + Q_{cbs}^{cbDa} + \\ & Q_{cbDs}^{cbDa} - Q_{cbDa}^{ca} - Q_{cbDa}^{cbs} - Q_{cbDa}^{cbs} - R_{cbDa} \end{aligned} \quad (19)$$

(14) 污染物吸附至被不可移动胶体捕获微生物

物上的质量平衡方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(C_{Ds} \sigma_{bDs} \sigma_{cbDs}) = & Q_{ca}^{cbDa} + Q_{cba}^{cbDS} + Q_{cbDa}^{cbDS} - \\ & Q_{cbDS}^{ca} - Q_{cbDs}^{cba} - Q_{cbDs}^{cbDa} - R_{cbDs} \end{aligned} \quad (20)$$

由于缺乏完整的污染物-胶体-微生物协同运移的实验数据,因此难以完整地验证模型,Bekhit等^[53]利用此模型验证二氧化硅胶体与污染物协同运移实验及大肠杆菌促进镉运移实验数据,发现可以较好的模拟穿透曲线的上升和下降过程。模型较为完整的说明污染物-胶体-微生物的赋存方式,及互相影响下的迁移机理。

4 结论和展望

污染物进入地下环境,很容易和地下环境中的胶体紧密结合,胶体会携带这些污染物以更快的速度在地下环境中运移,使得污染范围扩大,危害增强;或由于土壤胶体和一些用于治理地下水污染的人工纳米材料的表面电性可以被改变,所以土壤胶体和人工纳米材料也可以阻滞污染物在环境介质中的运移,使反应墙的作用不能很好地发挥。进一步认识胶体在地下环境中的运移过程、机理及影响因素有利于缓解和治理与胶体相关的污染物在地下环境中运移和扩散。但是目前国内外对于胶体的研究主要是集中在室内土柱实验和数值模拟实验等中等尺度的范围内,由于缺乏高精度的探测技术,对于胶体在多孔介质中的沉积、释放动力学过程及其控制因素等还不能完全准确的了解,而以胶体为载体的胶体污染物在介质中的物理化学过程仍需要更为精确的描述。

基于目前的研究进展,今后该领域应重点关注:

(1) 如何减少地下水系统中物化条件时空分布不均、大孔隙存在下的优先流等对胶体污染物运移的预测影响和误差;(2) 多元化分析胶体污染物的运移影响因素,如表面官能团等;(3) 地下水中存在裂隙和不饱和区,需要探究裂隙介质、水-气界面的胶体运移特征;(4) 利用胶体的堵塞捕获机理、生物胶体对污染物的能动性吸附以及开发“可选择性”纳米级胶体颗粒,对污染物治理提供科学依据。

参考文献:

- [1] Sen T K, Mahajan S P, Khilar K C. Colloid-associated contaminant transport in porous media: 1. Experimental studies[J]. AIChE Journal, 2002, 48(10): 2366 - 2374.

- [2] Saiers J E. Laboratory observations and mathematical modeling of colloid facilitated contaminant transport in chemically heterogeneous systems [J]. *Water Resources Research*, 2002, 38(4): 3-1-3-13.
- [3] Marseguerra M, Patelli E, Zio E. Groundwater contaminant transport in presence of colloids II: sensitivity and uncertainty analysis on literature case studies [J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2001, 28(18): 1799-1807.
- [4] Karathanasis A D. Subsurface migration of copper and Zinc mediated by soil colloids [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1999, 63(4): 830-838.
- [5] 吕俊佳. 土壤胶体及非在饱和和多孔介质中运移作用研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2013.
- [6] Marley N A, Gaffney J S, Orlandini K A, et al. Evidence for radionuclide transport and mobilization in a shallow, sandy aquifer [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(12): 2456-2461.
- [7] 刘庆玲, 徐绍辉. 地下环境中胶体促使下的污染物运移研究进展 [J]. *土壤*, 2005, 37(2): 129-135.
- [8] 商书波. 包气带中的土壤可移动胶体及对重金属迁移影响的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [9] Sen T K, Khilar K C. Mobile subsurface colloids and colloid-mediated transport of contaminants in subsurface soil [J]. *CRC Press*, 2009, 107-130.
- [10] Sen T K. Processes in pathogenic biocolloidal contaminants transport in saturated and unsaturated porous media: a review [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2011, 216(1-4): 239-256.
- [11] Sen T K, Khilar K C. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media [J]. *Advances in colloid and interface science*, 2006, 119(2): 71-96.
- [12] Hammes J, Gallego-Urrea J A, Hassellöv M. Geographically distributed classification of surface water chemical parameters influencing fate and behavior of nanoparticles and colloid facilitated contaminant transport [J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 5350-5361.
- [13] 殷宪强. 胶体对铅运移的影响及铅的生物效应 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2010.
- [14] Pang Liping, Close M, Goltz M, et al. Filtration and transport of *Bacillus subtilis* spores and the F-RNA phage MS2 in a coarse alluvial gravel aquifer: implications in the estimation of setback distances [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2005, 77(3): 165-194.
- [15] Jenkins M B, Lion L W. Mobile bacteria and transport of polynuclear aromatic hydrocarbons in porous media. [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 1993, 59(10): 3306-13.
- [16] 刘冠男, 刘新会. 土壤胶体对重金属运移行为的影响 [J]. *环境化学*, 2013, 32(7): 1308-1317.
- [17] 周皓. 地下水中胶体形成机理及对污染物迁移的影响 [J]. *西部探矿工程*, 2008, 20(11): 68-72.
- [18] Grolimund D, Borkovec M. Long-term release kinetics of colloidal particles from natural porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(22): 4054-4060.
- [19] Walshe G E, Pang L, Flury M, et al. Effects of pH, ionic strength, dissolved organic matter, and flow rate on the cotransport of MS2 bacteriophages with kaolinite in gravel aquifer media [J]. *Water Research*, 2010, 44(4): 1255-1269.
- [20] Saiers J E, Hornberger G M. The influence of ionic strength on the facilitated transport of cesium by kaolinite colloids [J]. *Water Resources Research*, 1999, 35(6): 1713-1727.
- [21] Kretzschmar R, Borkovec M, Grolimund D, et al. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport [J]. *Advances in Agronomy*, 1999, 66(8): 121-193.
- [22] 黄园英, 王倩, 刘斯文, 等. 纳米铁快速去除地下水中多种重金属研究 [J]. *生态环境学报*, 2014, 23(5): 847-852.
- [23] Swartz C H, Gschwend P M. Field studies of in situ colloid mobilization in a southeastern coastal plain aquifer [J]. *Water Resources Research*, 1999, 35(7): 2213-2224.
- [24] 刘庆玲, 徐绍辉, 刘建立. 饱和和多孔介质中高岭石胶体和 SiO₂ 胶体运移行为比较 [J]. *土壤学报*, 2008, 45(3): 445-451.
- [25] Notsu K, Wakita H, Nakamura Y. Strontium isotopic composition of hot spring and mineral spring waters, Japan [J]. *Applied Geochemistry*, 1991, 6(5): 543-551.
- [26] 胡岳华, 邱冠周, 王淀佐. 细粒浮选体系中扩展的 DLVO 理论及应用 [J]. *中南矿冶学院学报*, 1994, 25(3): 310-314.
- [27] 周骏. 多孔介质中胶体行为及其影响效应研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [28] 杨涛, 何冬慧, 张馨兰, 等. 电解液中带电平板与带电胶体球之间的有效相互作用 [J]. *物理学报*, 2005, 54(12): 5937-5942.
- [29] 侯涛, 徐仁扣. 胶体颗粒表面双电层之间的相互作用研究进展 [J]. *土壤*, 2008, 40(3): 377-381.
- [30] 孙慧, 商建英, 刘杰, 等. 胶体在土壤饱和带与非饱和带中的归趋和运移行为 [C]// 中国环境科学学会学术年会, 2015.
- [31] Khilar K C, Fogler H S. Migration of fines in porous media [M]. *Kluwer Academic Publishers*, 1998.

- [32] Khilar K C, Vaidya R N, Fogler H S. Colloidally – induced fines release in porous media[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 1990, 4(3):213 – 221.
- [33] Sen T K. Studies on colloidal fines – associated contaminant transport in porous media[D]. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Bombay, Mumbai, India, 2001.
- [34] Rege S D, Fogler H S. Network model for straining dominated particle entrapment in porous media[J]. Chemical Engineering Science, 1987, 42(7):1553 – 1564.
- [35] Pandya V B, Bhuniya S, Khilar K C. Existence of a critical particle concentration in plugging of a packed bed [J]. Aiche Journal, 1998, 44(4):978 – 981.
- [36] Ramachandran V, Fogler H S. Plugging by hydrodynamic bridging during flow of stable colloidal particles within cylindrical pores[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1999, 385(1):129 – 156.
- [37] Huang P M, Bollag J M, Senesi N. Interactions between soil particles and microorganisms: impact on the terrestrial ecosystem[M]. John Wiley and Sons, 2002.
- [38] 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.
- [39] Wang Dengjun, Paradelo M, Bradford S A, et al. Facilitated transport of Cu with hydroxyapatite nanoparticles in saturated sand: Effects of solution ionic strength and composition[J]. Water Research, 2011, 45(18):5905 – 5915.
- [40] Basu H, Singhal R K, Pimple M V, et al. Association and migration of uranium and thorium with silica colloidal particles in saturated subsurface zone[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 303(3):2283 – 2290.
- [41] Buddemeier R W, Hunt J R. Transport of colloidal contaminants in groundwater: radionuclide migration at the Nevada test site [J]. Applied Geochemistry, 1988, 3(5):535 – 548.
- [42] Jie Ma, Guo Huaming, Mei Lei, et al. Blocking effect of colloids on arsenate adsorption during cotransport through saturated sand columns [J]. Environmental Pollution, 2016, 213:638 – 647.
- [43] Pang L, Close M E, Noonan M J, et al. A laboratory study of bacteria – facilitated cadmium transport in alluvial gravel aquifer media [J]. Journal of environmental quality, 2005, 34(1):237 – 247.
- [44] Wong D, Suflita J M, McKinley J P, et al. Impact of clay minerals on sulfate – reducing activity in aquifers [J]. Microbial ecology, 2004, 47(1):80 – 86.
- [45] Syngouna V I, Chrysikopoulos C V. Interaction between viruses and clays in static and dynamic batch systems. [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(12):4539 – 4544.
- [46] Corapcioglu M Y, Jiang S. Colloid – facilitated groundwater contaminant transport [J]. Water Resources Research, 1993, 29(7):2215 – 2226.
- [47] Bekhit H M, Hassan A E. Subsurface contaminant transport in the presence of colloids: Effect of nonlinear and nonequilibrium interactions [J]. Water resources research, 2007, 43(8):1 – 19.
- [48] Jonge L W, Hoerbye Jacobsen O, Moldrup P. International workshop on colloids and colloid – facilitated transport of contaminants in soils and sediments[R]. Ministry of Food, 2002.
- [49] Sen T K, Das D, Khilar K C, et al. Bacterial transport in porous media: New aspects of the mathematical model [J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 260(1 – 3):53 – 62.
- [50] 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.
- [51] Seetha N, Kumar M S M, Hassanizadeh S M. Modeling the cotransport of viruses and colloids in unsaturated porous media[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, 181:82 – 101.
- [52] Katzourakis V E, Chrysikopoulos C V. Modeling dense – colloid and virus cotransport in three – dimensional porous media [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, 181:102 – 113.
- [53] Bekhit H M, El – Kordy M A, Hassan A E. Contaminant transport in groundwater in the presence of colloids and bacteria: Model development and verification[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, 108(3 – 4):152 – 167.