

# 土壤胶体迁移行为及其介导污染物迁移模拟与研究进展

刘胜 梁媛\* 王思雨

(苏州科技大学环境科学与工程学院 苏州 215004)

**摘要** 本文综述了土壤多孔介质中胶体迁移的释放与沉积机制、影响胶体迁移的多种因素以及土壤中胶体与各种污染物的协同迁移作用,总结了模拟胶体迁移的数学模型以及计算机软件的应用。研究表明,胶体在土壤中的迁移主要受应变、附着、薄膜应变等迁移机制的影响,多孔介质的性质、流体的性质以及胶体自身的性质也会影响胶体的迁移。此外,胶体能有效吸附地下水多孔介质中的有机或无机污染物,并对其在地下环境中的迁移产生显著影响。目前已有许多学者通过数学模型来模拟胶体在土壤中的迁移过程,而计算机技术的进步也将促进更加先进的软件模型应用到胶体迁移的模拟中。

**关键词** 土壤胶体 迁移机制 协同迁移 数学模型

## Research Progress in Soil Colloid Transport Behavior and Its Mediated Pollutant Migration

Liu Sheng, Liang Yuan\*, Wang Siyu

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215004)

**Abstract** This paper summarizes the release and deposition mechanism of colloidal transport in soil porous media, the factors affecting colloidal transport, and the synergistic transport of colloidal and various pollutants in soil, and summarizes the mathematical model for simulating colloidal transport and the application of computer software. The study shows that the migration of colloids in soil is mainly affected by the mechanisms of adsorption desorption, strain, blocking and ripening. In addition, the properties of porous media, fluid and colloids themselves will also affect the migration of colloids. At present, many scholars have simulated the colloidal transport process in soil through mathematical models, and the progress of computer technology will also promote the application of more advanced software models to the simulation of colloidal transport.

**Keywords** Soil colloid, Migration mechanism, Collaborative migration, Mathematical model

胶体指 1~100 nm 大小范围内的颗粒,其在土壤及地下水环境中广泛存在,并对环境有着深远的影响。如生物炭(胶体)具有固碳减排、污染修复、改善土壤养分有效性等作用,被认为是一种优质的土壤改良剂,但其中可能含有的溶解性有毒物质,如重金属、多环芳烃(PAHs)、多氯二噁英/呋喃(PCDDs/DFs)和持久性自由基等可能对生物体造成危害<sup>[1]</sup>。其次,由于界面相互作用和植物组织的黏附,金属氧化物等胶体可以被植物直接吸收并转运,从而影响重金属的生物有效性<sup>[2]</sup>。例如,适当施用氧化锌胶体可以缓解作物

缺锌、促进发芽和抑制植物病害,但在具有镉污染的土壤中施用高浓度的氧化锌时,镉离子通过吸附在氧化锌胶体上从而被植物体吸收,植物生长会因吸收更多的镉而受到抑制<sup>[3]</sup>。此外,胶体一般具有较大的比表面积以及较高的活性,可以与土壤中的污染物发生吸附和络合作用,从而充当污染物迁移的“载体”,进而对污染物在土壤中的迁移起到促进或者抑制作用。值得注意的是,细菌、病毒作为一种生物胶体,在土壤环境中不仅充当污染物迁移的载体,还作为潜在污染物本身<sup>[4]</sup>。这种生物胶体一旦进入地下水,会污染水

\* 联系人,梁媛 E-mail: liangyuan@mail.usts.edu.cn

2019年苏州市科技发展计划(民生科技)项目(SS2019027)资助

2022-10-28 收稿,2022-12-16 接受

资源,对人体健康造成危害。因此,深入研究土壤中胶体迁移及其对污染物协同迁移的影响是十分必要的。

## 1 胶体的迁移机制

土壤系统中胶体种类多样,主要包括矿物沉淀物(主要是铁、铝、钙和锰氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硅酸盐和磷酸盐)、岩石和矿物碎片等无机胶体、生物胶体(包括细菌、病毒和原生动物)以及有机胶体(腐殖质胶体以及微生物分泌的胞外聚合物等)<sup>[5]</sup>。此外,土壤本身会产生细微的非溶解态胶体组分,这是一种具有超分子结构和性质的有机和无机实体的异质复杂混合物<sup>[6]</sup>。这些土壤中存在的胶体颗粒参与一系列界面化学过程或物理过程,导致胶体在多孔介质中的沉积与释放,进而影响了土壤中污染物迁移行为。

### 1.1 胶体沉积

由于条件的不同,导致胶体颗粒在非饱和多孔介质和饱和多孔介质中的主要传输途径和沉积机制存在差异。在饱和多孔介质中,应变和附着是阻碍胶体运输的两个主要机制<sup>[7]</sup>。而在非饱和多孔介质中,由于气液界面、非稳定性水流以及干湿交替的存在,胶体的迁移和沉积机制会更加复杂<sup>[8]</sup>。

#### 1.1.1 饱和多孔介质中胶体的沉积机制

胶体颗粒在多孔介质上的附着是一种常见的沉积机制。胶体颗粒通过布朗运动、重力沉降、拦截吸附等作用机制与固-液界面发生碰撞<sup>[9]</sup>。碰撞导致的附着依赖于胶体与多孔介质表面的相互作用力,这取决于两者之间的表面自由能,包括范德华相互作用自由能(范德华力)、静电相互作用自由能(静电力)以及 Lewis 酸-碱相互作用自由能(疏水引力或水化斥力)。范德华力源于分子间电偶极矩的相互作用,是一种非共价力<sup>[10]</sup>。双电层静电力是指由于胶体颗粒周围带有相同电荷的扩散双电层,从而与溶剂和粒子之间产生的相互作用<sup>[11]</sup>。Lewis 酸-碱相互作用由颗粒表面的亲/疏水性决定,亲水和疏水颗粒 Lewis 酸-碱相互作用力的性质和大小则取决于颗粒间的相对亲/疏水程度,表现为斥力或引力<sup>[12]</sup>。对于疏水性胶体而言,溶液化学性质的改变会显著影响胶体在多孔介质表面的附着。而对于亲水性胶体来说,无论溶液的化学性质如何改变,其都能与固-液界面保持较强的相互作用<sup>[13]</sup>。

应变是指由于多孔介质吸附位点或粗糙表面位置处过于狭窄,胶体颗粒被阻塞在向下梯度的孔隙通道中的过程<sup>[14]</sup>。该过程受到孔隙结构、胶体粒度、胶体浓度、水动力条件等多种因素的影响。通常情况下,更大尺寸的胶体会产生更强的 DLVO 力,从而有利于胶体颗粒在多孔介质上发生应变。而大颗粒的沉积会进一步影响多孔介质的孔隙结构,进而影响接下来的胶体沉积过程<sup>[15]</sup>。孔隙尺度以及结构的非均质性会导致不同微相在垂直向上的水驱效果不同,不同大小孔隙之间容易形成优势流,导致胶体有更高的概率在强非均质性区域发生应变<sup>[16]</sup>。更有研究表明,当胶体颗粒的尺寸和孔隙通道的尺寸比率在 0.1 到 0.01 之间时,会存在一个临界颗粒浓度,当胶体颗粒的浓度高于这个临界浓度时,便会在孔隙处发生阻塞<sup>[17]</sup>。而流速的增加不仅可以减少胶体颗粒与多孔介质表面的撞击几率,而且还会产生较高的剪切流以及水动力扭矩,从而减少胶体颗粒在多孔介质上产生应变的概率<sup>[18]</sup>。

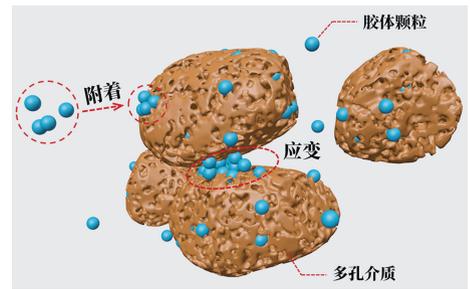


图 1 饱和多孔介质中胶体的沉积机制示意图

Fig. 1 Schematic diagram of deposition mechanism of colloids in saturated porous media

#### 1.1.2 非饱和多孔介质中胶体的沉积机制

薄膜应变是指胶体在非饱和多孔介质中由于水膜的厚度小于胶体的直径,胶体被捕获在固相周围的水膜上而产生的传输抑制作用<sup>[13]</sup>。通过毛细管力,多孔介质颗粒会在接触处形成一个液环。当局部水饱和度高于临界水饱和度时,相邻的液环通过水膜相互连接。而当局部水饱和度低于临界阈值时,相邻的液环则会断开。同时,包裹在断开的液环中的胶体不能再移动到其他区域(图 2(a))<sup>[19]</sup>。当水膜的厚度小于胶体粒子的水力学直径时,胶体粒子由于表面张力(也称为毛细力)而产生薄膜应变。此时表面张力是影响胶体迁移的主导因素(图 2(b))。当水膜膨胀达到足以连接相邻的液环时,包裹在液环中的胶体则可以再次运动,从土壤颗粒表面释放出来<sup>[20]</sup>。

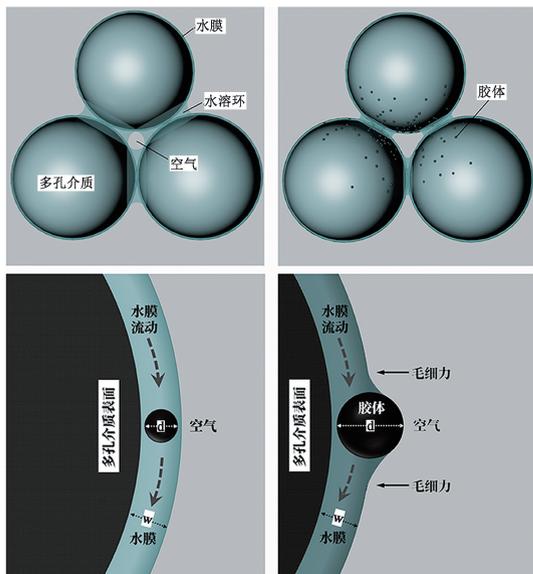


图 2 薄膜应变示意图

Fig. 2 Schematic diagram of film straining mechanism

## 1.2 胶体释放

排斥性双层静电力和范德华相互作用通常用来分析胶体颗粒在多孔介质上的释放过程。当胶体的双电层膨胀且净粒子电荷不等于零时,胶体处于稳定状态<sup>[21]</sup>。但当溶液的化学性质发生变化时,会影响双电层的厚度而导致胶体和多孔介质之间的静电力发生变化<sup>[22]</sup>,从而影响胶体的释放。范德华相互作用是一种分子间的作用力,在胶体系统中,它是一种典型的吸引力,但对于某些材料的组合来说也可能是一种斥力<sup>[23]</sup>,这种斥力也可能导致胶体释放。

DLVO 理论是以范德华相互作用和双层静电力为基础描述胶体稳定性的经典理论。理论认为胶体的稳定性取决于范德华引力和双电层斥力之间的平衡关系,并可通过 DLVO 理论中的势能来反映<sup>[24]</sup>。图 3 为 DLVO 势能曲线<sup>[25]</sup>,在曲线上有两个最低位能点,分别称之为初级势阱和次级势阱。当粒子动能足够大时,粒子便会越过排斥势垒,进入初级势阱距离附近,体系发生絮凝沉降<sup>[26]</sup>。

根据 DLVO 理论的内容,胶体颗粒在土壤多孔介质上的释放受多种外界因素影响,其中主要影响因素是土壤溶液化学条件的变化。提高土壤溶液的 pH 或者降低其离子强度有助于胶体颗粒在土壤多孔介质上的释放。随着土壤溶液中离子浓度的降低,导致排斥势垒升高,胶体和土壤多孔介质间的斥力增大,从而促进胶体

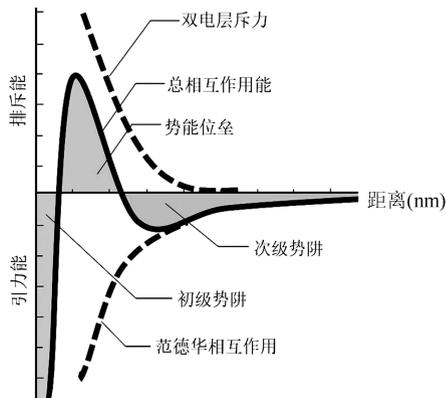


图 3 DLVO 势能曲线示意图

Fig. 3 Schematic diagram of DLVO potential energy curve

粒子的释放<sup>[27]</sup>。此外,由于大多数胶体和天然土壤颗粒往往具有较低等电点,导致它们之间的表面带负电荷并相互排斥<sup>[28]</sup>。当溶液的 pH 升高时,胶体颗粒和土壤多孔介质所携带的负电荷增多,两者之间的排斥力增大,进而促进胶体颗粒的释放。也有学者认为 pH 影响胶体迁移的另一原因在于化学异质性。化学异质性是指在多孔介质中存在的一些化学杂质,这些杂质表面的电荷与多孔介质表面的电荷不同甚至相反,从而产生不同的力,影响到胶体颗粒的释放。而当溶液的 pH 升高时,化学杂质的电荷由正转负,一定程度上消除了化学杂质对胶体颗粒释放迁移的影响<sup>[22]</sup>。

此外,水动力条件(流速)也是影响胶体释放的重要因素。流动水的机械能对胶体施加一个扭矩,扭矩产生的剪切力如果超过了胶体附着在沉积物上的力,则胶体就会被释放<sup>[29]</sup>。

## 2 胶体的迁移影响因素

胶体颗粒在土壤系统中的迁移受到一系列机制的影响,此外,土壤中存在其他污染物,如重金属、有机物、微生物等,也可能通过吸附络合作用改变胶体粒径的大小或者表面电荷来影响胶体在多孔介质中的稳定性和迁移率<sup>[30-33]</sup>。研究表明土壤中胶体的迁移受多种内外因素影响,包括胶体自身性质、土壤多孔介质和流体的性质。

### 2.1 胶体自身性质

由于不同类型的胶体在粒径、形状和表面电势等方面的性质存在不同,因此,不同胶体的 zeta 电位和水动力直径也存在差异。这将对胶体间相互作用力、最小二次能量以及势能位垒的值产生

影响,导致它们在多孔介质中表现出不同的迁移行为<sup>[34]</sup>。He 等<sup>[35]</sup>研究发现,银纳米颗粒(AgNPs)在土壤中的迁移率与其粒径大小密切相关。粒径较大的颗粒会因为阻塞或者应变在土壤多孔介质上沉积,因此粒径较小的颗粒往往有着较高的迁移率。然而也有学者研究发现,相对于粒径较大的胶体颗粒而言,粒径较小的胶体颗粒往往有着较高的活性以及较强的聚集性,容易与多孔介质中的悬浮沉积物产生吸附作用,并形成异质性聚集物,导致胶体颗粒在多孔介质中的沉积<sup>[36]</sup>。大量研究表明,非球形胶体颗粒往往表现出与等体积球形胶体颗粒不同的迁移行为。例如,杆状胶体在剪切流作用下会经历翻滚运动,这将影响胶体表面的相互作用,并最终改变胶体的旋转和平移轨迹<sup>[37]</sup>。根据 DLVO 理论,胶体表面电荷性质显著影响胶体的稳定性。Liu 等<sup>[38]</sup>发现,在相关环境条件下,黏土矿物具有的可变表面电荷导致大量潜在的两性交换位点的存在,这反过来为带负电或带正电的纳米颗粒提供了有利的沉积位点。更有研究表明,表面电荷异质性可以局部降低排斥能垒,从而在不利的化学条件下增加胶体附着<sup>[39]</sup>。

## 2.2 土壤多孔介质性质

多孔介质的结构是控制胶体迁移的关键因素。较小的平均孔径和喉道半径会增加胶体颗粒在多孔介质中沉积效应<sup>[40]</sup>。随着介质粒径的减小,多孔介质体系的孔隙率降低,而介质本身的比表面积和粗糙度增加,为胶体颗粒提供了更多的沉积位点<sup>[41]</sup>。此外,在具有层状结构或含晶状体结构的非均匀多孔介质中会形成渗透性存在差异的区域,在低渗透区域形成分流层,而在渗透性较高的区域则产生可促进胶体迁移的优先流<sup>[42]</sup>。

多孔介质的含水饱和度和表面性质也是决定胶体颗粒迁移的关键因素。孔隙介质内流动停滞区域的范围会随着含水饱和度的减少而增加,这意味着将产生更多的应变,停滞流动区域的增加会增加沉积在介质中胶体粒子的数量<sup>[43]</sup>。而此时多孔介质中的毛细管力在胶体的沉积、释放和迁移过程中逐渐起主导作用。当多孔介质干的含水量较低时,毛细管凝结导致毛细管弯液面的形成,胶体随之在多孔介质表面发生沉积<sup>[44]</sup>。此外,毛细截留作用很大程度上取决于孔隙-固体界面的粗糙度<sup>[45]</sup>。当表面

粗糙度减小时,毛细管桥的平均曲率、接触半径和孔颈半径增大,接触角却呈反向趋势。换言之,粗糙度放大了其表面的疏水性,影响了胶体颗粒在其表面的沉积<sup>[45]</sup>。另外,有学者通过对多孔介质表面覆加涂层来增加其表面的微观粗糙度,从而达到增加吸附位点以及改变杆臂效应的目的<sup>[46]</sup>。相关研究表明,用 SiO<sub>2</sub> 包覆纳米级零价铁(nZVI)颗粒增强了胶体在多孔介质中的稳定性和迁移率<sup>[47]</sup>。而在特定的 pH 条件下,氧化铝包覆石英砂也对介质中水热炭的迁移表现出更强的吸附能力<sup>[48]</sup>。

## 2.3 流体性质

流体性质大致可以分为两部分:一是具有流速和方向的水动力因素;另一个是温度、pH、离子强度等理化性质。流速对于不同胶体在多孔介质中迁移的影响有可能不同,通常情况下,流速会影响施加在胶体颗粒上的水动力剪切力,该剪切力对胶体产生升力和拉力,从而在较高流速下产生较少的沉积<sup>[49]</sup>。但也有研究表明,更高的流速可能导致胶体粒子在低流速区域的聚集以及二次沉积的发生,反而增加了胶体的沉积效率<sup>[50]</sup>。从流体的理化性质而言,目前已知影响胶体稳定性的许多因素都受到温度的影响。温度变化会影响粒子的随机布朗运动和碰撞频率,也是影响胶体聚集动力学的重要参数。温度的升高会增加胶体粒子的动能,而增加的布朗运动和熵阻止了胶体间的结合,使其稳定性增高<sup>[51]</sup>。同时也有研究表明,温度的升高会降低胶体颗粒的表面电荷密度,改变双电层与多孔介质间的平衡状态,增加胶体与多孔介质之间的排斥力,从而减少胶体在多孔介质上的沉积<sup>[52]</sup>。

## 3 胶体介导污染物迁移

由于胶体具有高比表面积和高离子交换能力,土壤中的重金属、放射性核素、有机污染物等有害物质可以通过附着在可移动的土壤或胶体颗粒上,在地下进行较长距离的迁移。这些可移动的胶体颗粒便成为污染物迁移的载体,并改变了污染物质原有的迁移速率和范围<sup>[53]</sup>。目前已有许多学者对胶体介导污染迁移进行了深入的探究(表1)。

### 3.1 胶体介导无机离子迁移

放射性核素大多具有较长半衰期以及较强的放射性和生物毒性,对人体健康危害极大<sup>[63]</sup>。为

表 1 胶体介导污染物迁移研究综述

Tab. 1 Review on colloid mediated contaminant transport

胶体类型	污染物类型	多孔介质	结论
膨润土胶体 <sup>[54]</sup>	Eu(III)	石英砂	在低离子强度和高 pH 条件下,分散性胶体促进了 Eu(III)的迁移,而聚集性胶体团阻碍了 Eu(III)的迁移。Eu(III)转运的增强并不随着胶体浓度的增加而单调增加
蒙脱土胶体 <sup>[55]</sup>	<sup>238</sup> Pu、 <sup>233</sup> U <sup>137</sup> Cs	白垩	结果表明,胶体促进的放射性核素迁移将增强那些对胶体具有极高亲和力的放射性核素在断裂白垩中的迁移
腐殖酸、胶体 二氧化硅 <sup>[56]</sup>	碳酸铀酰	石英砂	腐殖酸和 ACSi 在协同运输系统中对低浓度 UC(VI)的运输表现出促进作用,但对高浓度的 UC(VI)的运输表现出抑制作用。
二氧化硅粉 末(SP) <sup>[57]</sup>	Pb <sup>2+</sup>	熔融石英砂	在低铅离子注入浓度下,SP 的存在显著促进了铅离子的迁移。然而,在高铅离子浓度下,SP 的存在倾向于抑制铅离子的运输
生物炭胶体 <sup>[58]</sup>	Cd <sup>2+</sup>	黏土包覆石英砂	两种生物炭纳米颗粒增强了 Cd <sup>2+</sup> 的迁移率,而由于 Cd <sup>2+</sup> 的存在,生物炭的迁移受到限制;预先固定在沙柱中的 Cd <sup>2+</sup> 可以抑制生物炭纳米颗粒的运输,并且 Cd <sup>2+</sup> 可以被生物炭纳米微粒重新释放
铁改性生物炭 <sup>[59]</sup>	砷	土壤	添加生物炭和铁改性生物炭后,能显著降低土柱灌水后渗滤液中 As 的含量,增加土壤表层 As 的含量,降低土壤深层 As 的含量,促进土壤中有效态 As 向稳定态 As 转化,生物炭的添加量越大,土壤中 R-As 的含量就越高
猪粪 DOM <sup>[60]</sup>	氟苯尼考、 诺氟沙星	石灰性紫色土	猪粪水溶解性物质(DOM)并未表现出作为促进迁移的载体作用,而是不同程度地增加了它们在紫色土中的吸附,对弱疏水性氟苯尼考的影响尤为显著
生物炭 <sup>[61]</sup>	PHN、ATZ、 OTC	土壤	有机污染物(OC)的迁移率单独受到限制,但在 BC 胶体的存在下显著增加。BC 胶体对 OC 迁移率的增强作用与 BC 胶体的洗脱呈正相关,也随着炭化温度或颗粒尺寸的降低而增加
细菌 <sup>[62]</sup>	芪	—	微生物群落,特别是细菌的向下迁移显著增强了芪的迁移,从而影响了芪在沉积物中的分布和生态风险

防止高放射性废物(HLW)泄露,通常使用由 HLW 罐和包覆在其周围的缓冲区构成的工程屏障系统(EBS)来放置废物<sup>[64]</sup>。膨润土具有较低的渗透性和吸水膨胀的特性,被广泛用于 EBS 缓冲材料。一旦罐体发生泄露,膨润土将为阳离子放射性核素和胶体过滤提供大量吸附位点,同时作为一道低渗透性屏障阻碍放射性核素的扩散和运输<sup>[65]</sup>。然而,多项研究发现,膨润土侵蚀产生的可移动胶体颗粒为放射性核素提供了快速运输的途径,这将增加放射性核素的流动性<sup>[54]</sup>。Zhang 等<sup>[66]</sup>通过对花岗岩颗粒中 U(VI)与膨润土胶体协同迁移的研究发现,离子强度的增加或 pH 的降低会抑制 U(VI)的迁移率,而流速的增加则会显著促进 U(VI)的迁移。此外,低成本且具有高性能的放射性核素污染场地修复材料一直受到学者们的广泛关注。Sun 等<sup>[67]</sup>通过柱实验探究了生物炭胶体对环境中 U(VI)迁移的影响,结果表明生物炭胶体对 U(VI)具有强烈的吸附能力,并可以明显促进 U(VI)在石英砂非均匀介质中的迁移。因此当采用生物炭材料作为修复剂时,需同时考虑其对环境的负面效应。

除放射性核素外,胶体颗粒对重金属离子同

样具有较强的吸附能力,可作为重金属迁移的载体,扩大重金属的污染范围。胶体促进重金属迁移也被认为是重金属在土壤中快速迁移的主要机制<sup>[68]</sup>。Chen 等<sup>[69]</sup>研究了在不同环境下生物炭胶体对水饱和和土壤填充柱中 Cd<sup>2+</sup>的迁移,发现在低离子强度条件下,生物炭胶体增强了土壤柱中 Cd<sup>2+</sup>的迁移率,并且 Cd<sup>2+</sup>的沉积率随土壤溶液离子强度的升高而升高。Li 等<sup>[70]</sup>研究了不同胶体对不同水化学和水动力条件下饱和多孔介质中铁迁移的影响。结果表明,胶体硅可以促进重金属的迁移,而胶体腐殖酸则抑制重金属的迁移,这主要是由于它们的键合比以及与 Fe 的键合模式不同。可见,胶体对于重金属迁移的影响并不单单只有促进作用。

### 3.2 胶体介导有机物迁移

环境中广泛存在的疏水性有机污染物,如多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、芳香族化合物等普遍具有较大的水分配系数和较低的水溶性,容易与土壤中的胶体发生相互作用,改变其在土壤中的迁移率<sup>[71]</sup>。微塑料作为有机污染物的载体,其本身也是一种新兴的污染物。土壤中的微塑料可以促进有机污染物向地下水方向迁移,因此,携带有机污染物的微塑料会进一步造成环境

污染,并对生命健康产生负面影响<sup>[72]</sup>。Liu等<sup>[73]</sup>的研究从污染物极性的角度探讨了纳米塑料对有机污染物运输的影响。结果表明,纳米塑料促进了非极性或弱极性材料的传输,但对极性材料传输的影响较弱。Wang等<sup>[74]</sup>研究了两种矿物胶体(即铁氢氧化物和蒙脱石)对四环素(TC)在砂柱中运输的影响,发现铁氢氧化物胶体会抑制TC迁移,而蒙脱石胶体则会增强TC迁移。这主要是由于迁移率较弱且带正电荷的铁氢氧化物胶体为TC提供额外的沉积位点,有助于TC沉积。而蒙脱石胶体与TC之间对多孔介质表面沉积位点的竞争导致TC的迁移率增加。Stephanie等<sup>[75]</sup>的研究结果表明,大多数有机污染物的解吸速度太快,以至于微塑料和纳米塑料无法在土壤中真正充当运输促进剂。即使在优先流动条件下,微塑料导致的污染物运移也只与疏水性很强的污染物有关。因此,胶体介导污染物迁移的研究仍有待进一步探索。

## 4 胶体迁移数值模拟

### 4.1 胶体过滤理论

胶体过滤理论(CFT)是解释胶体颗粒在多孔介质中沉积过程的经典方法。CFT假设多孔介质系统中静电力相对于范德华力可以忽略不计,胶体的运动主要受水动力、布朗运动和范德华相互作用的影响<sup>[76]</sup>。整个过程可分为两个阶段:碰撞(接触)和附着<sup>[77]</sup>。因此,CFT模型主要依赖于两个参数:单收集器收集效率 $\eta$ 和粒子黏附效率 $\alpha$ 。 $\eta$ 主要受三个因素的影响:颗粒截取、重力沉降和布朗扩散,并可以通过经验公式计算;而 $\alpha$ 则取决于颗粒与介质之间的相互作用<sup>[78]</sup>。根据CFT模型,饱和多孔介质中的胶体沉积速率系数通常由以下方程给出<sup>[79]</sup>。

$$k_{\text{att}} = \frac{3}{2} \frac{(1-\theta)}{d_c \theta} \nu \eta$$

其中, $k_{\text{att}}$ 为胶体沉积速率系数; $\eta$ 为单收集器收集效率; $\alpha$ 为粒子黏附效率; $d_c$ 为固相介质粒径; $\theta$ 为多孔介质的孔隙度; $U$ 为地下水流平均速度。

### 4.2 数学模型

胶体在土壤及地下水中的迁移过程往往比常规的溶质迁移更加复杂,这对建模的灵活性提出了更高的要求。Marcato等<sup>[80]</sup>开发了一个开源的工作流,用于从广泛的计算流体力学

(CFD)模拟活动中构建数据驱动模型。该模型可以预测二维多孔介质模型的渗透率以及在胶体物质过滤中的有效性。由于大多数运移模型只考虑单一的胶体尺寸,因此Bradford等<sup>[81]</sup>开发了一个数学模型来描述多孔介质中稳定或聚集的多分散胶体悬浮液的平流和分散传输以及一级保留和释放。Wei等<sup>[82]</sup>在实验观测的基础上,通过调整吸附系数,考虑胶体与盐度的关系,建立了胶体促进的迁移模型,以捕捉变密度水流和迁移过程。Tu等<sup>[83]</sup>通过将间隙速度(平流)和沉降速度(重力效应)结合起来,建立了考虑重力效应的饱和多孔介质中胶体颗粒迁移的数学模型,并利用积分变换得到了颗粒注入强度随时间变化的颗粒迁移问题的解析解。Peter等<sup>[84]</sup>提出了一种新的数值模型,即使存在影响靠近胶体表面的流体速度边界条件的流体界面,也能够捕获自泳动胶体的动力学。Zhou等<sup>[85]</sup>使用数值模型对带电胶体粒子在水介质中热泳过程中的热导率效应进行了数值分析。所提出的数值模型包括耦合能量方程、Nernst-Planck方程、Poisson方程和Stokes方程。

### 4.3 胶体迁移模拟软件

目前,建模技术在环境科学中的应用非常广泛。国内外学者更倾向于使用先进的数学和数值模型软件来模拟土壤-水系统中胶体及污染物的迁移运输<sup>[86]</sup>。

CXTFIT是美国盐土实验室研制的用于研究一维土壤溶质运移的计算机软件。CXTFIT基于Levenberg-Marquardt算法,采用非线性最小二乘法的函数优化方法。可以结合经典平流-扩散模型以及双区非平衡模型对实验所得到的胶体穿透曲线进行拟合,求解模型参数,预测土壤中胶体随时间和空间的浓度分布规律。Hydrus系列软件可通过对饱和-不饱和水流的Richards方程以及溶质运输和热传导的对流-弥散方程进行数值求解,用于分析可变饱和多孔介质中的水流、溶质运移以及热传导等问题<sup>[87]</sup>。对于细菌、病毒以及胶体的迁移则通过对对流-弥散方程的修正形式进行求解得到。COMSOL Multiphysics基于有限单元法进行数值计算,是一种针对多物理场模型进行建模和仿真计算的交互式开发环境系统<sup>[88]</sup>。该软件以优秀的计算性能和出色的多场双向直接耦合分析能力被科学家称为“第一款真正的任意多物理场直接耦合分析软件”。

表 2 多孔介质中胶体迁移数学模型

Tab. 2 Mathematical model of colloidal migration in porous media

模型序号	质量平衡方程	建模机制	文献
Eq. 1	$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0, \frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j^2}, \frac{\partial c}{\partial t} + U_j \frac{\partial c}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( D \frac{\partial c}{\partial x_j} \right),$ $y_j^{(k)} = f \left( b_{k-1} + \sum_{i=1}^{m_{k-1}} w_{i,j}^{(k)} y_i^{(k-1)} \right)$	纳维尔-斯托克斯方程, 对流-弥散方程, 神经网络模型	[80]
Eq. 2	$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nu \lambda \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \nu \frac{\partial C_i}{\partial z} - k_i c_i + \frac{\rho_b k_{rs}}{\theta} S_i, \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S_i}{\partial t} = k_i C_i - \frac{\rho_b k_{rs}}{\theta} S_i,$ $f(D_i) = \frac{\chi}{D_i \sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln(D_i) - \mu_1)^2}{2\sigma_1^2} \right] + \frac{1 - \chi}{D_i \sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln(D_i) - \mu_2)^2}{2\sigma_2^2} \right],$ $C_{T0}(t) = C_{T0}(0) [1 + \tau(1 + \exp(\sigma_0^2))]^{-1}$	平流-弥散方程、概率分布函数、正态分布	[81]
Eq. 3	$(\theta + \rho_b k_1) \frac{\partial c_{col}}{\partial t} + c_{col} \frac{\partial \theta}{\partial t} - \nabla(D \nabla C_{col}) + u \cdot \nabla c_{col} - k_2 c_s c_{col}^* = 0,$ $(\theta + \rho_b k_5) \frac{\partial c_{dis}}{\partial t} + c_{dis} \frac{\partial \theta}{\partial t} - \nabla(D \nabla C_{dis}) + u \cdot \nabla c_{dis} + S_3 - S_4 = 0,$ $\theta \frac{\partial c_{fac}}{\partial t} + c_{fac} \frac{\partial \theta}{\partial t} - \nabla(D_c \nabla C_{fac}) + u \cdot \nabla c_{fac} - S_3 + S_4$	Richards 方程, VG 模型, 平流弥散方程	[82]
Eq. 4	$c(z, t) = \exp \left( \frac{U_{tot} z}{2D} \right) \cdot \int_0^t g(\tau) \cdot \left[ k_{de} \cdot w(z, t - \tau) + \frac{\partial w(z, t - \tau)}{\partial t} \right] dt$	平流-弥散方程, 重力效应	[83]
Eq. 5	$F(t) = \sum_r \sum_\sigma (F_{BB}^\sigma(r, t) + F_a^\sigma(r, t) + F_r^\sigma(r, t)) (\Delta x)^3,$ $m \frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} = F(r(t)) - \int \frac{1}{m^{\sigma p}} \rho^{\sigma p}(r) \nabla_w(r) d^3 r$	扩散荧光模型、格子玻尔兹曼方法	[84]
Eq. 6	$\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial \Theta}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^{*2}} = 0 \text{ and } \Theta = \Theta_l \text{ or } \Theta_p, \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* D_i^* \frac{\partial C_i^*}{\partial r^*} \right) +$ $\frac{\partial}{\partial x^*} \left( D_i^* \frac{\partial C_i^*}{\partial x^*} \right) + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{z_i c_i^* D_i^*}{\Theta} \frac{\partial \Phi}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial}{\partial x^*} \left( \frac{z_i c_i^* D_i^*}{\Theta} \frac{\partial \Phi}{\partial x^*} \right) = 0$	耦合能量方程、Nernst-Planck 方程、Poisson 方程和 Stokes 方程	[85]

注:  $U_i$  为速度的第  $i$  个分量;  $p$  为压力;  $\rho$  为流体密度;  $\nu$  为运动粘度;  $C$  为胶体浓度;  $D$  为胶体扩散系数;  $y_j^{(k)}$  为第  $k$  层第  $j$  个神经元的输出;  $m_{k-1}$  是上一层神经元的数量;  $w_{i,j}^{(k)}$  是与上一层第  $i$  个神经元相关联的权重;  $b_{k-1}$  是上一层的偏差;  $f$  是激活函数;  $C_i$  与  $S_i$  分别表示水相和固相中直径  $D_i$  的胶体浓度;  $k_i$  为直径为  $D_i$  的胶体保留系数;  $k_{rs}$  为恒定胶体释放速率系数;  $t$  为时间;  $z$  为深度;  $\nu$  为孔隙水平平均速度;  $\lambda$  为弥散度;  $\rho_b$  为土壤容重;  $\theta$  为体积含水量;  $\sigma$  和  $\mu$  是对数正态分布的标准差和平均值;  $\sigma_0$  为对数正态分布的初始标准差;  $c_{col}$  为悬浮液中胶体的浓度;  $c_{col}^*$  为粘附在固体基质上的胶体浓度;  $k_1$  和  $k_2$  分别为胶体吸附/脱附速率系数;  $c_{dis}$  表示溶解态 Cr 的浓度,  $c_{fac}$  表示胶体 Cr 的浓度,  $S_3$  表示溶解态 Cr 到胶体 Cr 的源项, 速率常数为  $k_3$ ,  $S_4$  表示胶体 Cr 到溶解态 Cr 的源项, 速率常数为  $k_4$ ,  $k_5$  表示溶解态 Cr 在土壤基质中的吸附速率系数。  $U_{tot}$  是考虑重力的颗粒有效速度;  $m^{\sigma p}$  为反应产物的质量密度;  $r$  为柱坐标;  $\Theta$  为无量纲温度;  $Z_i$  代表离子价态;  $\varphi$  为无量纲电势。

表 3 三种胶体迁移模拟软件功能及优势对比

Tab. 3 Comparison of functions and advantages of three kinds of colloid migration simulation software

软件	功能	优势	模型	应用
CXFTFIT	对溶质在一维多孔介质中迁移的穿透曲线进行拟合	界面简洁、操作简单	双区域非平衡模型、平流-扩散模型	Nadine 等 <sup>[89]</sup> 采用 CXFTFIT 中的平流-扩散模型和双区域非平衡模型 (2RNE) 对穿透曲线进行分析建模
HDYRUS	模拟变饱和条件下的地下水、根系吸水、溶质运移和热运移等过程	不限制任何特定的时间和空间尺度	附着-分离模型 (双动力学位点模型)	Bombuwal 等 <sup>[90]</sup> 研究了流速和离子强度对饱和和多孔介质中胶体迁移和传输的影响, 并使用 HYDRUS 软件对实验结果进行了数值表征
COMSOL Multiphysics	针对不同的问题可以进行静态和动态分析、线性和非线性分析、特征值和模态分析等	具有强大的多物理场耦合分析能力, 充分保证数值仿真结果的可信度和精确性	粒子追踪模型	于映雪等 <sup>[91]</sup> 利用 COMSOL 软件对实验实测示踪曲线进行模拟, 以求得水动力弥散系数

## 5 结语

本文对土壤中胶体的迁移机制、影响因素、与污染物协同迁移以及模拟预测方法进行了详细的归纳和总结。胶体在多孔介质中的迁移过程与胶体自身性质、多孔介质以及流体的性质密切相关。包括胶体与多孔介质粒径、表面电势、孔隙结构、流体的温度、pH、离子强度等因素。此外,胶体粒子还可以通过与污染物产生吸附来改变其在多孔介质中的迁移,这一“载体效应”受到流体物化性质与水动力性质的影响。目前有关胶体在土壤中迁移的模拟技术已发展得日益成熟,为分析和预测胶体在土壤中的运移和滞留行为提供了支持。

该领域未来的研究重点应集中在以下方面:

(1) DLVO 理论为描述理想状态下胶体在土壤中的释放、沉积机制提供了理论框架。然而,由于土壤和胶体表面的非均质性,使其往往无法准确描述土壤中的胶体动力学过程。因此需要进一步考虑水合力、疏水力和电荷关联力等对胶体稳定性的影响,从而进一步完善 DLVO 理论。

(2) 虽然已经研究了单一因素对土壤中胶体和共存污染物迁移的影响,但多种影响因素的耦合机制尚未明晰。因此,需要完善现有理论来更好地模拟预测胶体及共存污染物在复杂条件下的协同迁移规律。

(3) 数值模拟在预测胶体及相关污染物在土壤中的迁移有着至关重要的作用。但模拟场景往往具有较高的复杂性,例如复杂的土壤异质性和动态根系分布等,因此模拟结果的准确性有待于进一步讨论和验证。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Liu G, Pan M, Song J, et al. *Sci. Total Environ.*, 2022, 804: 150233.
- [ 2 ] Tiwari E, Khandelwal N, Singh N, et al. *Environ. Res.*, 2022, 203: 111885.
- [ 3 ] Huang H, Chen J, Liu S, et al. *Sci. Total Environ.*, 2022, 806: 150299.
- [ 4 ] Sen T K, Khilar K C. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 2006, 119 (2-3): 71~96.
- [ 5 ] Mccarthy J F, Mckay L D. *Vadose Zone J.*, 2004, 3(2): 326~337.
- [ 6 ] Yan J, Lazouskaya V, Jin Y. *Vadose Zone J.*, 2016, 15 (3): vzj2015. 02. 0026.
- [ 7 ] Wang C, Wang R, Huo Z, et al. *Wiley Interdiscip. Rev. - Water*, 2020, 7(4): e1439.
- [ 8 ] Hamamoto S, Ohko Y, Ohtake Y, et al. *Vadose Zone J.*, 2022: e20205.
- [ 9 ] Liu Y, Zhang Y, Lan S, et al. *J. Hydrol.*, 2019, 579: 124193.
- [ 10 ] Li R, Wei C, Cheng H, et al. *Rev. Adhes. Adhes.*, 2019, 7(4): 1735235.
- [ 11 ] Rakshit A K, Naskar B, Moulik S P. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2021, 42(4): 503~513.
- [ 12 ] 胡沅胜, 刘斌, 郝晓地, 等. *环境科学学报*, 2015, 35 (01): 12~29.
- [ 13 ] Nishad S, Al-Raoush R I. *Powder Technol.*, 2021, 377: 163~173.
- [ 14 ] Deb D, Chakma S. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2022, 29: 77755~77770.
- [ 15 ] Kermani M S, Jafari S, Rahnama M, et al. *Adv. Water Resour.*, 2020, 144: 103694.
- [ 16 ] Zhang J, Fang F, Wang J, et al. *Adv. Civ. Eng.*, 2021, 2021: 8870274.
- [ 17 ] Yusof M A M, Mohamed M A, Akhir N A M, et al. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2021, 110: 103422.
- [ 18 ] Shi K, Wang X, Chu X, et al. *Vadose Zone J.*, 2022: e20179.
- [ 19 ] Zhou D, Sun T, Huang Y, et al. *Environ. Res.*, 2021, 200: 111451.
- [ 20 ] Zhao K, Shang J. *Sci. Total Environ.*, 2022, 859: 160415.
- [ 21 ] Derkani M H, Bartlett N J, Koma G, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2022, 628: 745~757.
- [ 22 ] Yuan R, Zhang W, Tao X, et al. *Colloid Surf. A*, 2020, 586: 124285.
- [ 23 ] Spreng B, Maia Neto P A, Ingold G-L. *J. Chem. Phys.*, 2020, 153(2): 024115.
- [ 24 ] 张文静, 周晶晶, 刘丹, 等. *水科学进展*, 2016, 27(04): 629~638.
- [ 25 ] Paula F, Castro L, Cassiano T, et al. *Colloid Surf. A*, 2022, 658: 130578.
- [ 26 ] 张凡, 张永祥, 王玮喙. *山东化工*, 2019, 48(13): 227~231.
- [ 27 ] Cao Y, Ma C, Yao J, et al. *Chemosphere*, 2022, 331: 137152.
- [ 28 ] Nishad S, Al-Raoush R I, Alazaiza M Y. *Colloid Surf. A*, 2021, 614: 126188.
- [ 29 ] Li T, Shen C, Johnson W P, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2022, 56(7): 4121~4131.
- [ 30 ] Zhang M, Xu L. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2022, 52(5): 810~846.
- [ 31 ] Bai B, Nie Q, Zhang Y, et al. *J. Hydrol.*, 2021, 597: 125771.
- [ 32 ] 杨悦锁, 王园园, 宋晓明, 等. *化工学报*, 2017, 68(01): 23~36.
- [ 33 ] Zhang Y, Wayner C C, Wu S, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2021, 55(4): 2585~2596.
- [ 34 ] Ling X, Yan Z, Liu Y, et al. *Environ. Pollut.*, 2021, 283: 117098.
- [ 35 ] He J, Wang D, Zhou D. *Sci. Total Environ.*, 2019, 648: 102~108.
- [ 36 ] Yan M, Wang L, Dai Y, et al. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2021, 107(4): 700~709.

- [37] Ma H, Bolster C, Johnson W P, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2020, 577: 471~480.
- [38] Lu T, Gilfedder B S, Peng H, et al. *Sci. Total Environ.*, 2021, 796: 148982.
- [39] Yasir A M, Ma J, Ouyang X, et al. *Chemosphere*, 2022, 286: 131965.
- [40] Lin D, Hu L, Bradford S A, et al. *Water Resour. Res.*, 2021, 57(2): e2020WR028571.
- [41] Cao G, Sun J, Chen M, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2021, 416: 125725.
- [42] Yan X, Fei Y, Yang X, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 424: 127371.
- [43] Zhang W, Wu S, Qin Y, et al. *Environ. Pollut.*, 2021, 270: 116072.
- [44] Liu L, Wan K-T, Liu K-K. *Langmuir*, 2021, 37(43): 12714~12722.
- [45] Nguyen H N G, Zhao C-F, Millet O, et al. *Powder Technol.*, 2021, 378: 487~496.
- [46] Adrian Y F, Schneidewind U, Bradford S A, et al. *Environ. Pollut.*, 2019, 255: 113124.
- [47] Bueno V, Bosi A, Tosco T, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2022, 606: 480~490.
- [48] Yang J, Chen M, Yang H, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, 27(26): 32842~32855.
- [49] Yu Y, Flury M. *Vadose Zone J.*, 2021, 20(2): e20108.
- [50] Zhao W, Zhao P, Tian Y, et al. *Water Res.*, 2019, 162: 277~287.
- [51] Wei X, Pan D, Xu Z, et al. *Sci. Total Environ.*, 2021, 768: 144174.
- [52] Bai B, Nie Q, Wu H, et al. *Powder Technol.*, 2021, 394: 1158~1168.
- [53] Zhang W, Jiang F, Sun W. *Water Sci. Technol.*, 2021, 84(9): 2486~2498.
- [54] Xu Z, Pan D, Tang Q, et al. *Environ. Pollut.*, 2022, 298: 118842.
- [55] Tran E, Zavrin M, Kersting A B, et al. *Sci. Total Environ.*, 2021, 757: 143818.
- [56] Hou W, Lei Z, Hu E, et al. *Environ. Pollut.*, 2021, 285: 117230.
- [57] Bai B, Jiang S, Liu L, et al. *Powder Technol.*, 2021, 387: 22~30.
- [58] Zhou S, Ni X, Zhou H, et al. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2021, 228: 112971.
- [59] 吴福飞, 贾宏涛, 董双快, 等. *农业工程学报*, 2020, 36(6): 215~222.
- [60] 罗芳林, 刘琛, 唐翔宇, 等. *中国环境科学*, 2020, 40(9): 3952~3961.
- [61] Hameed R, Lei C, Fang J, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, 28(2): 1574~1586.
- [62] Huang Y, Wang B, Yang Y, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2022, 424: 127188.
- [63] 刘冰逸, 罗敏, 邵阳, 等. *环境工程*, 2021, 9: 4204~4210.
- [64] Tan Y, Xu X, Ming H. *Ann. Nucl. Energy*, 2022, 165: 108660.
- [65] Haynes H M, Bailey M T, Lloyd J R. *Chem. Geol.*, 2021, 581: 120353.
- [66] Zhang Z, Heng J, Jin Q, et al. *Radiochim. Acta*, 2022, 110(3): 219~227.
- [67] Sun Y, Zhang Z, Heng J, et al. *Sci. Total Environ.*, 2022, 816: 151606.
- [68] Tan B, Liu C, Tan X, et al. *Water Res.*, 2022, 217: 118370.
- [69] Chen M, Wang D, Xu X, et al. *Sci. Total Environ.*, 2022, 806: 150668.
- [70] Li X, Zhang W, Qin Y, et al. *Sci. Total Environ.*, 2019, 647: 494~506.
- [71] Taylor A C, Fones G R, Vrana B, et al. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2021, 51(1): 20~54.
- [72] Fu L, Li J, Wang G, et al. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2021, 217: 112207.
- [73] Liu J, Ma Y, Zhu D, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2018, 52(5): 2677~2685.
- [74] Wang M, Zhang Q, Lu T, et al. *J. Environ. Manage.*, 2021, 299: 113638.
- [75] Castan S, Henkel C, Hüffer T, et al. *Commun. Earth Environ.*, 2021, 2(1): 193.
- [76] Wang Y, Xu L, Chen H, et al. *Sci. Total Environ.*, 2022, 808: 152154.
- [77] Zhao P, Geng T, Guo Y, et al. *Colloid Surf. B*, 2022, 220: 112883.
- [78] Huang D, Ren Z, Li X, et al. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2021, 18(10): 5115.
- [79] Lin D, Hu L, Bradford S A, et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2022, 290: 120846.
- [80] Marcato A, Boccardo G, Marchisio D. *Chem. Eng. J.*, 2021, 417: 128936.
- [81] Bradford S A, Leij F J. *Chem. Eng. Sci.*, 2018, 192: 972~980.
- [82] Wei Y, Xu X, Zhao L, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2023, 443: 130282.
- [83] Tu S, Liu X, Cai H. *PloS One*, 2022, 17(10): e0275644.
- [84] Peter T, Margaretti P, Rivas N, et al. *Soft Matter*, 2020, 16(14): 3536~3547.
- [85] Zhou Y, Zhao C, Li K, et al. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2019, 142: 118421.
- [86] Pietrzak D. *Environ. Modell. Softw.*, 2021, 144: 105145.
- [87] 高震国, 钟瑞林, 杨帅, 等. *土壤*, 2022, 54(02): 219~231.
- [88] 秦梓钧, 刘保君, 张雪, 等. *当代化工*, 2016, 45(05): 916~919.
- [89] Göppert N, Goldscheider N. *Groundwater*, 2008, 46(1): 61~68.
- [90] Bombuwala B, Karunarathna A, Banithy B, et al. *Investigation of Colloidal Transport in Saturated Porous Media: Experimental and Numerical Study//ICSBE 2020*. Springer, Singapore, 2022: 87~99.
- [91] 于映雪, 张秋兰, 崔亚莉, 等. *环境科学学报*, 2018, 38(04): 1474~1481.