

离子强度、pH 对土壤胶体释放、分配沉积行为的影响

胡俊栋, 沈亚婷, 王学军*

北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871

摘要: 采用重力沉降法, 根据司笃克斯 (Stokes, 1945) 定律结合分速离心法提取两种粒径等级的自然土壤胶体样品。利用美国 EPA 批处理实验方法, 进行一系列实验室静态吸附、解吸实验, 并获取相应的动力学解离/沉积曲线以及热力学等温平衡解吸/吸附曲线。通过对土壤胶体释放/沉积速率、解离效率和解吸因数等行为因子的定量解析, 描述自然土壤胶体的释放、稳定、沉积/分配动力学和热力学行为, 考察土壤水溶液 pH/离子强度、胶体粒径因素对土壤胶体释放、分配沉积行为的影响。实验结果表明, 环境溶液 pH 的增大及离子强度的减小对土壤胶体的稳定和释放起促进作用, 但对胶体向土壤颗粒中的沉积过程是不利的。pH 和离子强度条件能够改变土壤胶体表面电荷状态, 改变土壤胶体与土壤介质表面吸附排斥作用力的大小, 提高或降低土壤胶体与介质表面的碰撞接触效率, 从而表现出土壤胶体在土壤介质中的沉积分配行为上的变化。粒径大小对土壤胶体的释放沉积行为影响明显。大粒径土壤胶体颗粒较小粒径颗粒更容易向土壤介质表面分配沉积。由此可知, 土壤介质对土壤胶体持有和吸附的能力是与胶体颗粒粒径大小密切相关的, 这主要是因为颗粒粒径大小能够有效的影响胶体颗粒与介质表面间的反应能量。土壤胶体沉积分配动力学曲线揭示, 土壤胶体向土壤介质的分配过程是一个动态变化过程, 土壤介质对土壤胶体的持留吸纳能力随时间而逐渐减弱。分配系数被证实是表征和分析土壤胶体沉积分配过程受环境物理化学因素影响的有效过程因子。

关键词: 土壤胶体; 释放; 沉积; 分配; 离子强度; pH; 粒径; 浊度

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0629-09

胶体是指在溶液中的某些大分子, 或是非常细小的颗粒, 通常认为它们的有效直径在 1 nm~10 μm 之间。也有研究者将研究范围定义为粒径小于 2 μm 的范围。胶体一般包括粘粒颗粒、病毒和细菌, 及有机质大分子, 如腐殖酸等^[1]。大部分自然多孔介质, 如土壤、沉积物和蓄水层介质中, 包含着一些胶体态颗粒, 这些颗粒或者结合在较大介质颗粒的表面, 或者以絮凝状态存在。地下水中胶体的主要来源是, 已存在胶体在某些物理、化学扰动下的释放。这些扰动因素包括离子强度的降低和冲刷水流速度的加大等。存在于多孔介质中的胶体在平常的环境化学和水流条件下一般是不可移动的^[2-3]。然而, 影响胶体行为的因素很多, 包括了环境系统中的物理、化学过程。当其中的某一因素发生变化时, 胶体颗粒的存在方式也会发生变化, 此时胶体就会发生释放、沉积、聚合、迁移等行为过程。由于颗粒粒径小和适宜的物理化学条件, 胶体在水流环境中能够保持悬浮状态。并且, 胶体颗粒具有巨大的特定表面积和众多的表面反应点, 使得它们较易对化学物质产生吸附作用。因此, 胶体具有的悬浮能力和吸附能力, 都使它们成为环境污染物的潜在携带者^[4]。

胶体在土壤介质中的运移过程, 包括了释放、沉积、迁移三个方面, 三个过程同时进行。胶体颗粒的在渗透过程中沉降所引发的土壤孔隙淤塞、胶体污染 (细菌、病毒) 及促进环境污染物迁移过程中都起了很重要的作用^[5]。而且, 原有沉积胶体的释放, 可造成悬浮胶体被引入土壤蓄水层, 由此也将加大吸附在胶体表面的污染物对地下水源的污染的风险。

充分了解胶体在不同环境条件下的土壤介质中释放、沉积过程规律, 探讨影响胶体释放和沉积的重要因素, 将对于我们理解胶体在环境土壤中迁移过程及在污染物运移过程中所扮演的角色具有重要意义。这也将为污染物土壤迁移的未来数值模拟提供重要的理论和参数支持^[3, 6]。

国外已有各种实验室和实地研究, 报道了胶体颗粒在自然地下系统中的发生、运移过程^[7-9]。但对胶体颗粒的具体释放过程研究却并不多。并且, 溶液离子对胶体颗粒释放动力学影响的相关报道也有欠缺^[10-11]。而目前, 国内对土壤胶体行为研究尚无进展。尤其是对胶体在多孔介质中的运移动力学机理方面的研究, 更是不足^[12]。

本研究利用美国 EPA 批实验方法^[13], 进行了一

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40525003)

作者简介: 胡俊栋 (1979 年生), 女, 在读博士生, 主要从事土壤胶体及纳米颗粒环境行为研究。E-mail: jdhu@pku.edu.cn

*通讯作者: 王学军, 教授, E-mail: xjwang@urban.pku.edu.cn

收稿日期: 2009-03-03

系列土壤胶体释放、沉积的实验室模拟试验,探讨了土壤胶体释放、沉积的动力学过程。考察了几个主要溶液化学因素 (pH、离子强度) 及胶体物理性质因素 (粒径) 对胶体释放、沉积行为的影响。

1 实验方法与材料

1.1 批处理实验方法概述

批实验是经常被用来估计土壤中各种有机、无机污染物的淋溶潜力的一种实验手段。毒性特征淋溶过程 (Toxicity characteristic leaching procedure, TCLP) 是美国 EPA 开发的一种批处理淋溶实验^[14]。这种方法运用了强混合技术,可以使得胶体部分出现在分离后的滤液中。继而研究胶体从土壤中解离过程的机制。批处理实验被广泛的应用于固液两相间的吸附、分配和淋溶过程。TCLP 曾被用来估计固体废弃物对地下水污染的潜力。这种混合实验技术,可以从土壤中产生实地条件下通常不会出现的胶体颗粒。实验中,应用了标准的孔径滤膜。胶体部分可以透过滤膜,出现在分离水相中。

采用批实验手段,进行了土壤胶体释放、沉积的动力学和热力学实验,并获取胶体在释放、沉积过程中的反应速率常数和分配系数。

1.2 实验材料与仪器

实验土壤: 采自北京大学未名湖畔东侧土丘次表层土 (5~10 cm)。

土壤预处理: 经室温风干去除砂粒、植物残体等杂质。之后,用陶瓷研钵研磨,将大土块磨碎,过 60 目筛。随后,放置 4 °C 黑暗处备用。

土壤理化性质: 总有机碳 (TOC) 含量为 1.331%, 粘粒含量为 0.5%, pH 值为 7.11。

实验仪器: 真空泵 (SHB-III); 超声仪 (KQ-500B); 激光粒度仪 (FRITSCH A22); 离心机 (DT5-4); 振荡器 (HZQ-C); 浊度计 (WZS-180); TOC 仪 (SM-5000A); 2.0 μm 滤膜 (九鼎高科)

实验试剂: 氯化钙、盐酸、氢氧化钠, 以上药品皆购自北京化学试剂公司, 为分析纯。去离子水, 购自北京大学生命科学学院器材库。

1.3 胶体提取方法

1.3.1 土壤分散: 物理分散法

将预处理过的土壤配成土壤悬液, 置于槽型超声波清液槽中, 超声分散 20 min。后稀释成 3% 悬液, 已备分离胶体用。

1.3.2 沉降 (sedimentation) 虹吸分离法

根据司笃克斯 (Stokes) 定律, 球体在介质中的沉降速度与粒子半径的平方成正比, 与介质的粘滞系数成反比。为了获取某一粒径的颗粒, 可按沉降原理, 于一定时间内, 在一定的深度里, 用虹吸管吸出一定量的胶体悬液, 进行保存^[15]。沉降虹吸

装置如图 1 所示。

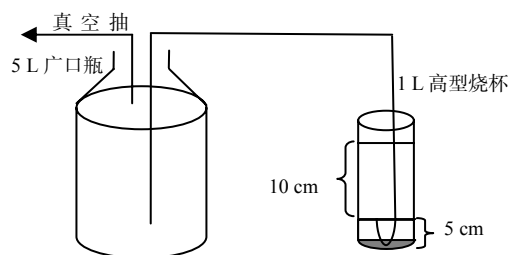


图 1 胶体提取装置

Fig. 1 Soil colloid extraction set-up

根据室温温度和经验时间表 (表 1), 确定了提取粒径小于 2.0 μm 和 2.0~5.0 μm 粒径范围胶体的沉降时间, 进行反复提取。最终获得粒径小于 2.0 μm 和 2.0~5.0 μm 两个级别范围的胶体悬液。经浓缩, 湿保存。2 个粒径级别的胶体悬液的粒径分布经粒度仪测定, 粒径 < 2.0 μm 的胶体颗粒占胶体总量的 98.49%, 结果如图 2, 具体数值见表 2。

表 1 粒径为 2 μm 、5 μm 胶体颗粒的室温沉降时间

Table 1 Sedimentation time needed for the two different sizes soil colloid extraction

吸液深度	10 cm	
试验温度	25.5 °C	
土粒直径	0.005 mm	0.002 mm
吸液时间	1: 06	6: 53

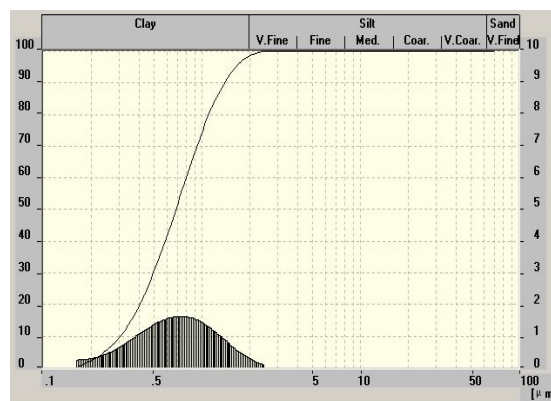


图 2 0~2.0 μm 胶体粒径分布

Fig. 2 Size distribution of the 0~2.0 μm soil colloid

1.4 土壤胶体完全去除

利用沉降虹吸法, 反复提取土壤悬液中粒径 < 10.0 μm 的胶体颗粒, 直至沉降完成后, 容器中上层液体澄清。将此上层液体取出测定浊度, 确定其中无胶体颗粒存在。此时, 我们认为, 容器下层沉淀的土壤中不再含有 10.0 μm 以下的胶体态颗粒。将去除胶体后的土壤, 离心浓缩, 冷干, 保存, 以备胶体沉积实验使用。

表 2 0~2.0 μm 胶体粒径分布数据
Table 2 Size distribution data of the 0~2.0 μm soil colloid

粒径分布百分值/%	粒径范/μm
0.15	<0.100
2.26	<0.200
30.48	<0.500
60.31	<0.800
74.33	<1.000
84.01	<1.200
92.64	<1.500
96.96	<1.800
98.49	<2.000
100.00	<2.500

1.5 胶体定量测定

采用浊度值检测和滤膜重量差值法对实验悬液中胶体质量浓度进行定量描述。

1.5.1 浊度法测定

取 15 mL 的胶体悬液装入浊度计的测量池中进行测定。如果待测胶体悬液超过浊度计量程，则需稀释后测定。对此，实验测定了按比例稀释后的胶体的相应浊度值梯度。结果显示，胶体悬液稀释后的测定浊度梯度与实际稀释梯度呈显著线性关系。因此，稀释后的浊度值按稀释比例换算至原浊度值的方法是可行的。图 3 描述的是稀释后浊度梯

度的线性状况。

1.5.2 滤膜重量差法

将土壤胶体悬液以 750 rpm·min⁻¹ 速度离心，取其上层液抽滤过 10.0 μm 孔径的滤膜。将含有土壤胶体相的滤液再次抽滤过 0.1 μm 的滤膜。表面滤有胶体相的滤膜，在 105 °C 下烘干 6 h，放入干燥器中恒质量 1 h 后，测定其质量为 M 。已知相应空滤膜干质量为 M_0 ，则 $M-M_0$ 即是实验土壤中所含胶体颗粒的质量值 M_T 。图 4 是胶体浊度值与胶体质量浓度值之间的关系图。如图所示，土壤胶体的质量浓度值与浊度值之间线性关系明显。

2 实验过程与步骤

2.1 土壤胶体稳定性影响实验

在一系列 50 mL 锥形瓶中加入质量浓度为 250 mg·L⁻¹ 的土壤胶体悬液，用 HCl 和 NaOH 调解 pH 由 2 至 10。静置 1~24 h，并按一定时间间隔对悬液中胶体量进行测定。将悬液中胶体量对 pH 作图，说明不同 pH 条件对胶体稳定性的影响。

在一系列 50 mL 锥形瓶中加入质量浓度为 250 mg·L⁻¹ 的土壤胶体悬液，用 CaCl₂ 溶液调解离子强度 0.001~0.1 mol·L⁻¹。静置 0.5~4 h 后，测定悬液中的胶体量。将悬液中胶体量对离子强度值作图，以表示在不同离子强度条件下，土壤胶体的稳定性状况。

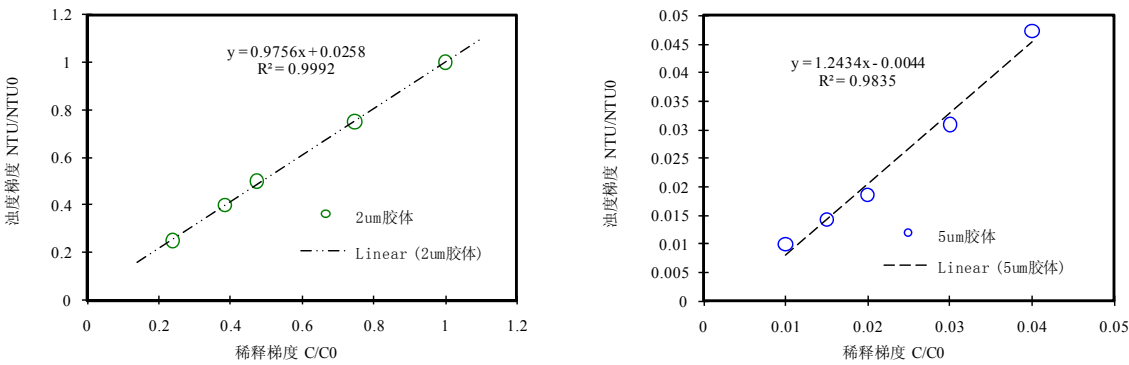


图 3 土壤胶体的实际稀释倍数与相应的浊度值倍数间的关系
Fig. 3 Linear relationship between the concentration gradient and turbidity ratio

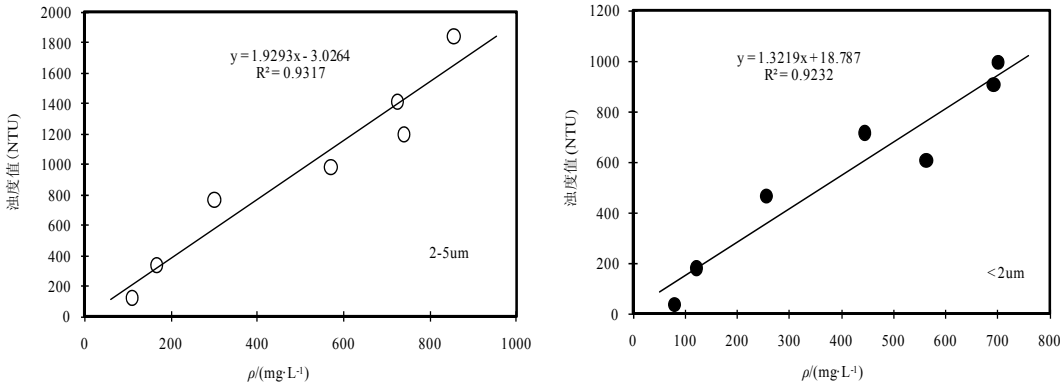


图 4 土壤胶体质量浓度值与相应浊度值间的线性关系
Fig. 4 Linear relationship between the mass concentration and turbidity

2.2 土壤胶体释放实验

实验包括动力学实验和热力学实验两部分。

动力学实验部分：确定土壤胶体从土壤介质中释放出来的平衡时间，以及土壤胶体释放过程的速率常数；热力学实验部分：确定胶体释放过程的解离系数。

2.2.1 土壤胶体释放动力学实验

将水土比为 1:5 的土壤悬液置于空气振荡浴中室温振荡。按设定好的时间间隔，振荡后的土壤悬液经离心过后，上层悬体，经 10.0 μm 滤膜抽滤。用浊度计测定滤液的浊度值，以确定滤液中的土壤胶体含量。

将测得的浊度值对振荡时间作图，获得释放动力学曲线，从而确定土壤胶体的释放平衡时间。并且从土壤胶体快速释放动力学曲线中，计算出土壤胶体的快速解离速率常数。

2.2.2 pH 和离子强度对土壤胶体释放速率影响实验

分别用 CaCl_2 和 HCl/NaOH 调整土壤悬液的离子强度及 pH 值。具体实验步骤同 2.1.1。通过土壤胶体释放动力学曲线，分析土壤胶体的释放速率，确定离子强度和 pH 对土壤胶体释放动力学的影响作用。

2.2.3 土壤胶体解吸率和解吸因子确定实验

配制一系列不同水土配比的土壤水悬液，在实验恒定温度下，经 1 h 振荡，测定悬液中水相胶体质量浓度为 ρ_w （方法同 1.6.1）。土壤中初始胶体总质量浓度为 ρ_T ，则释放平衡后固相中胶体质量浓度为 $\rho_s = \rho_T - \rho_w$ 。以水相中胶体质量浓度对固相中胶体质量浓度作图，获得释放平衡曲线，从而求得土壤胶体的解吸率 D 和解吸因子 K_{re} 。随后通过控制土壤悬液中 pH 与离子强度条件，以考察不同 pH/离子强度条件下的土壤胶体解吸系数 K_{re} 。

2.3 土壤胶体沉积实验

土壤胶体的沉积过程，可以理解为土壤胶体向

土壤介质中的分配过程。本实验分为两部分：动力学实验和等温吸附批实验。通过动力学实验，可以获得胶体向土壤分配的速度情况。通过等温吸附批实验，可以获得土壤胶体在土壤中的分配系数 K 。

2.3.1 土壤胶体沉积动力学实验

称取去除胶体后的实验土壤 4 g 置于 50 mL 锥形瓶中，分别加入粒径 $<2.0 \mu\text{m}$ 和 $2.0\sim5.0 \mu\text{m}$ 的胶体，胶体初始质量浓度为 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。经振荡器缓慢振荡，按一定的时间间隔，逐次测定锥形瓶悬液中胶体的含量。测定方法同 1.6.1。以混合时间为横坐标，悬液中胶体质量浓度为纵坐标作图。

2.3.2 土壤胶体等温吸附批实验

配置系列不同质量浓度的土壤悬液（20~250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）。经振荡器振荡混合 2 h 以达到吸附分配平衡。测定悬液中水相胶体质量浓度，测定方法同 1.6.1。作出等温吸附曲线，确定沉积分配系数 K_d 。调节悬液环境中的 pH 和离子强度大小，考察 pH 和离子强度对土壤胶体在土壤介质中的沉积吸附行为影响，并得到不同 pH、离子强度条件下的土壤胶体沉积分配系数。

3 实验结果与讨论

3.1 pH 与离子强度对土壤胶体稳定性的影响

由图 5a 可知，当悬液中 $\text{pH}>5$ 时，悬液中土壤胶体的质量浓度变化不大，呈较稳定状态。而当 $\text{pH}<5$ 时，悬液中胶体的质量浓度迅速下降。这是由于随环境 pH 值降低，土壤胶体净表面势能降低，从而导致了颗粒絮凝作用的增强。并且随静置时间的增长，悬液中胶体的稳定性愈差，这可能是因为胶体颗粒间的相互碰撞接触的机率，随着时间的增长而加大，土壤胶体颗粒间因此产生的吸附集聚可能性也增大。

图 5b 描述的是水环境离子强度对悬液中土壤胶体稳定性的影响。当胶体悬液中的离子强度由很低值而加大至 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，由图可知，悬液中的

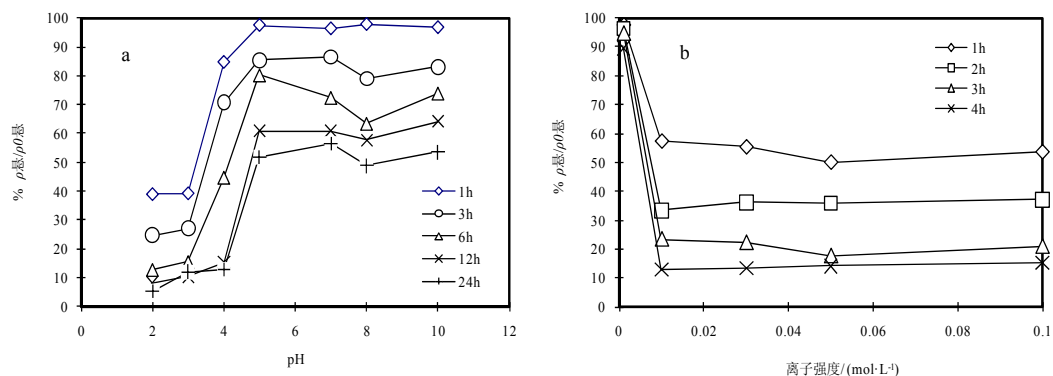


图5 pH、离子强度及停留时间对土壤胶体稳定性的影响

Fig. 5 Effect of pH, ionic strength and settlement time on the stability of soil colloids

胶体质量浓度迅速降低。而之后,虽然离子强度值继续增大,但悬液中土壤胶体质量浓度呈现较为稳定状态。此现象产生的原因是,在离子强度快速增加的过程中,胶体的表面双电层厚度被压缩而变薄,胶体颗粒间的静电排斥力减小,从而使得胶体间相互吸引集聚的机会增大。而当离子强度继续增加时,胶体双电层厚度已被压至最小,此时胶体颗粒间的吸引力不在增大,悬液中胶粒含量呈稳定状态。

Gad Ritvo等人^[16]指出,胶体态悬液的稳定性是受胶体表面双电层结构中扩散层的厚度、以及胶体颗粒零电位点值(PZC, point of zero charge)所影响的。双电层(double-layer)结构包括了稳定成(stern layer)和扩散层。扩散层中的离子可以自由的从此层脱离开。当两胶体颗粒在扩散层相遇时,它们因为表面静电斥力而相互排斥,所以使得彼此能够分离,保持稳定的悬液状态。但如果溶液离子强度增加,扩散层被压缩,两胶体颗粒表面得以更近距离的接触。若颗粒表面间的距离持续减小,以至于静电排斥力已经无法抵挡范德华吸引力的时候。此时,两胶体颗粒便彻底的相互吸附结合,悬浊液由此不稳定,并导致絮凝现象的出现。而且,若悬液中反电荷离子存在,它们在胶体颗粒间起到桥梁作用,从而加速了胶体絮凝团粒的形成。因此,胶体悬液的稳定性是与系统中离子强度密切相关的。PZC值是使得颗粒表面带电荷量为0时的pH值。处于PZC点的胶体颗粒之间是没有静电排斥力的。此时,胶体可以最大程度上相互结合集聚,产生絮凝。而当pH值处于非PZC值时,胶体颗粒间由于具有同性净电荷,而相互排斥,从而保持了胶体悬液稳定,阻止絮凝的发生。因此,胶体悬液的稳定性与系统pH值也是密切相关的。

3.2 土壤胶体释放平衡及土壤胶体快速释放速率常数

通过释放动力学实验,获得了土壤胶体的释放

曲线(图 6a)。土壤胶体的释放过程,是一个与水土接触时间有关的动态过程。由图可知,在混合振荡从 0~30 min 的时间范围内,土壤水悬液中的胶体含量呈现出快速增大的过程。说明在起初的 30 min 里,土壤胶体经历了快速释放阶段。虽然随振荡时间增加,胶体的释放速度逐渐变小,但胶体的释放总量仍在迅速增多。当振荡时间超过 50 min 之后,悬液中的胶体含量虽有小幅震荡,且已趋于稳定。说明,在整个胶体释放过程中,土壤中胶体的释放量经过一个快速增大的过程后,将逐渐减小,最终系统中胶体量稳定平衡状态。因此,我们选择 60 min 作为胶体的释放平衡时间。

我们将土壤胶体释放曲线的前 50 min 作为快速释放阶段。曲线描述如图 6b 所示,数据采用的是 3 组平行实验的平均值。这段曲线用对数函数 $y = \alpha \ln x + R_0$ 来描述后,其中的 α 代表的是快速释放动力学过程的速率常数。下面即将讨论 pH 和离子强度两个因子对此快速释放速率系数的影响。

3.3 pH 与离子强度对土壤胶体释放速率的影响

实验发现 pH 和离子强度两个环境因子,对土壤胶体释放速率的影响明显。当土壤悬液中 CaCl_2 浓度分别为 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土壤胶体释放速率常数 α 分别为 102.85 和 64.159(图 7a)。这说明,在较高离子强度环境下,胶体释放速率较慢,并且胶体的释放量也较少。图 7b 中,随着 pH 的减小,土壤胶体释放量减小,释放速率也减慢。其中,当 pH 分别为 2.0、7.0 和 10.0 时,释放速率常数分别为 85.082、102.85 和 141.89。这些结果与 Siers J E 等人的研究结果一致^[17]。离子强度和 pH 对胶体释放动力学的这种影响可以解释为离子强度的降低及 pH 的增高都会加强胶体的释放。离子强度的降低会导致双电层厚度增加, pH 的增大则会增加各种胶体颗粒上的负电荷量^[18]。这种效应增加胶体颗粒和土壤表面间的排斥力,从而促进了土壤胶体的释放。

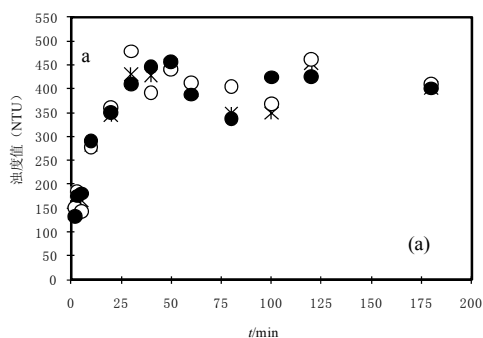


图 6a 三组平行实验的土壤胶体的释放动力学过程曲线

Fig. 6a Release of soil colloids with time in three duplicates

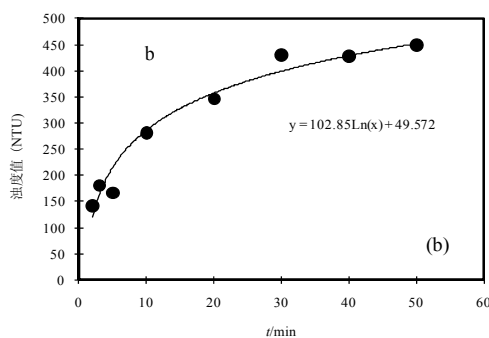


图 6b 土壤胶体释放动力学速率曲线

Fig. 6b Dynamic process in the early release regime

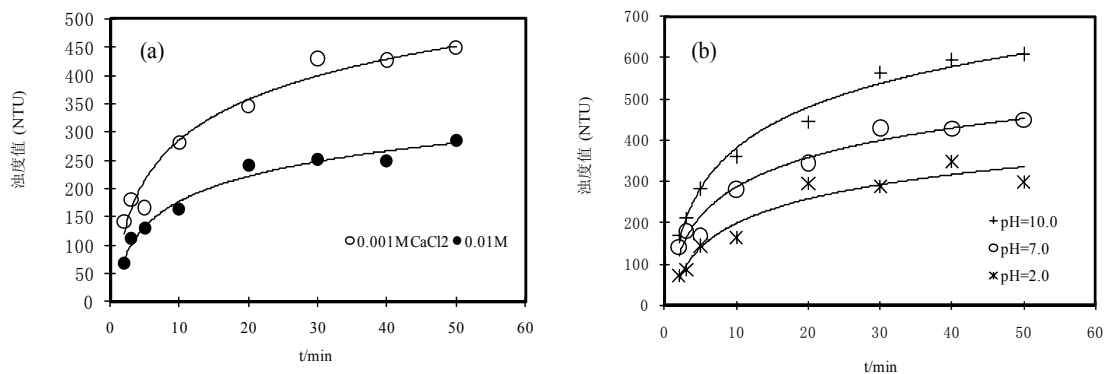


图 7a、图 7b 离子强度和 pH 对土壤胶体释放动力学过程的影响

Fig. 7a、Fig. 7b Effect of ionic strength and pH on the dynamic release of soil colloids

3.4 土壤胶体释放效率和解离因子

这部分讨论的是土壤胶体的释放平衡热力学过程。在释放平衡后,水相中胶体的量与土壤中初始结合胶体总量的比值,可表示为土壤胶体的释放率 D ,即 $D = \rho_{\text{平衡水相}} / \rho_{\text{初始总固相}}$,实验结果为 2.93%,见图 8。土壤胶体的释放效率表征了实验土壤在自然条件下,对胶体的持留能力的大小。另外一个表

示某种土壤条件下,土壤胶体释放特性的因子是胶体解吸因数 K_{re} 。通常它指的是,平衡水相中胶体质量与土壤相中余有胶体质量的比值,即:

$$K_{re} = \frac{G_{\text{平衡水相}}}{G_{\text{初始总量}} - G_{\text{平衡水相}}}$$

本实验的 K_{re} 值为 0.031。Seta A K 等^[19]的研究中,根据实验土壤的特性和矿物组成不同,其中的水分散胶体 (WDC, Water Dispersible Colloid) 的释放率在 1.0%~29.9% 之间。由此可知,本实验所用土壤在自然条件下,对土壤胶体的持留力是较强的。土壤对土壤胶体的持留力可以通过改变土壤系统条件而改变。

3.5 pH 和离子强度对土壤胶体解离因子的影响

实验控制系统 pH 值和离子强度的大小,从而得到土壤胶体释放随这两个环境因子变化而改变的趋势。如图 9 所示, pH=2 时的胶体解吸效果要明显好于其它 pH 水平;离子强度在 0.001 mol·L⁻¹ 时,土壤中胶体的释放最强。在这 2 个条件下,解离因子 K_{re} 值较高。而在其它离子强度水平下,土壤中胶体释放变化并不明显。同时,当 pH 值很高时,对胶体释放过程也并没有明显抑制效应。但由

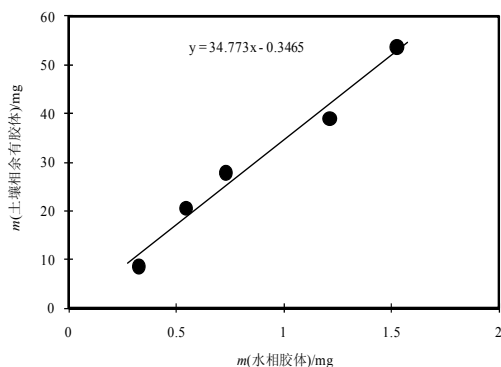


图 8 水相土壤胶体与土壤余有胶体数量关系

Fig. 8 Linear relationship between the colloids adsorbed in the soil grain and in the bulk water

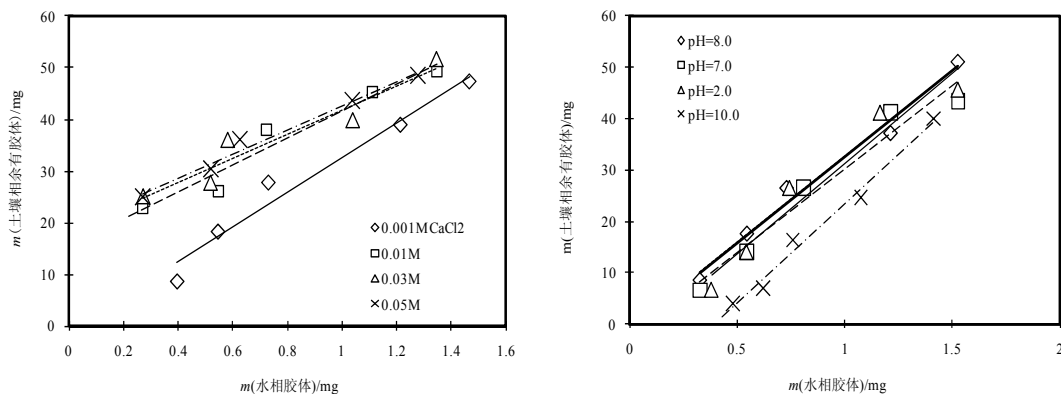


图 9 pH 和离子强度对土壤胶体释放率的影响

Fig. 9 Effect of pH and ionic strength on the colloid release rate

实验数据的线性拟合可以得到，当离子强度和 pH 数值由小至大时，土壤胶体 K_{re} 也还是具有一定变化趋势的，具体数据见表 3。从表中可知，随离子强度增大， K_{re} 变小；而当 pH 值增大时， K_{re} 则是随之增大的。Kretzschmar R and Sticher H^[20]在研究中指出，控制多孔介质中胶体释放过程的两个重要化学因素是土壤固相和胶体表面所带电荷，以及土壤溶液中电解质类型和溶液中电解质的浓度。其中，表面电荷是可以被溶液 pH 和吸附离子的存在所影响的。本次实验结果进一步说明了，离子强度的减小和 pH 的增大对土壤胶体的释放是有利的。

表 3 土壤胶体在不同离子强度和 pH 条件下所对应的释放因数 K_{re}
Table 3 Release factor K_{re} under different ionic strength and pH condition

离子强度/(mol·L ⁻¹ , M)	0.001	0.01	0.03	0.05
K_{re}	33.648	26.166	23.372	23.223
pH 值	10.0	8.0	7.0	2.0
K_{re}	38.399	34.994	33.501	32.493

3.6 土壤胶体沉积动力学过程和土壤胶体在土壤中的分配系数

土壤胶体在土壤颗粒表面有明显沉积作用，且粒径<2.0 μm 和 2.0~5.0 μm 胶体沉积趋势是相似的。图 10 所示的是水相中土壤胶体随时间的变化过程。其中粒径<2.0 μm 和 2.0~5.0 μm 的胶体质量浓度，分别由初始加入的 245.3 mg·L⁻¹ 和 211.7 mg·L⁻¹ 下降至实验结束后的 70.5 mg·L⁻¹ 和 40.2 mg·L⁻¹。在胶体向土壤颗粒沉积分配的整个过程中，初始的沉积速度很快。20 min 后，沉积分配速度开始变慢，曲线变化变缓。由此可知，在本实验时间范围内，胶体在土壤上的分配沉积过程是一个动态过程，土壤对胶体的吸纳能力逐渐的由强变弱。而且，在初始胶体加入量相等的情况下，粒径<2.0 μm 胶体比粒径 2.0~5.0 μm 胶体在土壤固相中分配的

多。具体表现为当实验结束时，后者比前者的水相质量浓度高 12%；在此动态过程中，前者比后者水相质量浓度变化迅速。结果表明，大粒径胶体比小粒径胶体更容易在土壤介质中沉积。这一点也可以由等温批量实验结果来证实。

从图 11 中可知，两种不同粒径范围的土壤胶体在土壤介质中的等温吸附沉积曲线皆成线性。由线性拟合获得两条曲线的线性方程，从而获得各自的沉积分配系数 K_d 。其中，粒径<2.0 μm 胶体的 K_{d2} 为 2.628 9，2.0~5.0 μm 粒径胶体的 K_{d5} 为 6.266 5。可知，大粒径胶体在土壤介质中的沉积分配系数大于小粒径胶体。说明，在向土壤介质沉积的过程里，大颗粒胶体比小颗粒胶体更有优势。从界面反应理论角度考虑，这是与反应系统中胶体颗粒-土壤介质间的界面反应能量相关的。与小颗粒胶体相比，大颗粒胶体与土壤介质间具有更强的表面吸附反应能。即，在表面电荷排斥力和范德华吸引力的共同作用时，范德华吸引力在大颗粒的介质表面反应系统中占优。

3.7 pH 和离子强度对土壤胶体沉积分配系数的影响

3 种不同离子强度条件下，粒径<2.0 μm 土壤胶体在土壤介质中的沉积分配曲线结果如图 12 所示。可知，离子强度越大，对土壤胶体在土壤介质表面的沉积就越有利。土壤胶体的沉积系数随离子强度的增大而增大。图 13 所示的是土壤胶体在 5 个 pH 值条件下的沉积分配曲线。可见，随着 pH 的增大，水相胶体量变大，而土壤相胶体量减小。说明，pH 值的增大，对土壤胶体的沉积是不利的。其中，沉积系数随 pH 的增大而减小（表 4）。

土壤胶体与土壤介质表面间结合反应是受几种表面作用力控制的。净表面反应能量随着胶体与介质表面间距离的变化而变化，这种变化是由静电

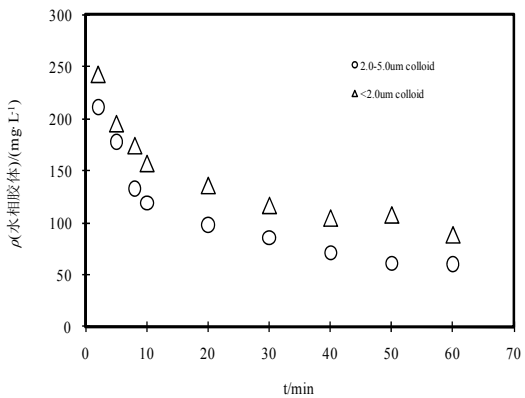


图 10 粒径<2.0um 和 2.0-5.0um 的土壤胶体在土壤介质中的沉积过程

Fig. 10 Deposition of soil colloids of two different sizes with time

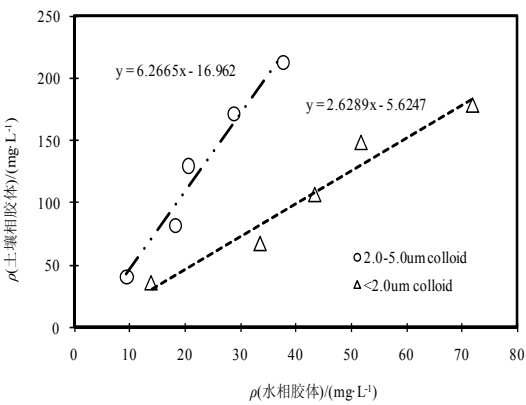


图 11 粒径<2.0um 和 2.0-5.0um 的土壤胶体在土壤介质中的等温吸附沉积曲线

Fig. 11 Adsorption isotherm curves of soil colloids of two different sizes

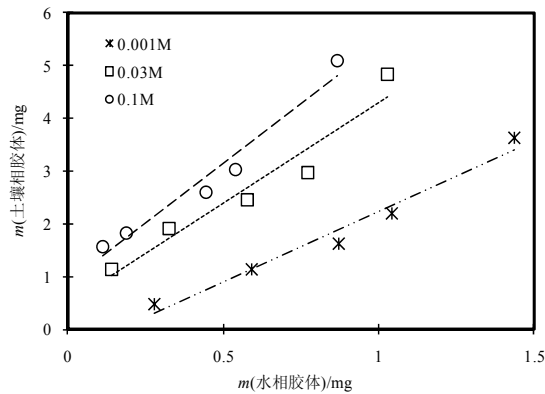


图 12 离子强度对土壤胶体沉积系数的影响

Fig. 12 Effect of ionic strength on colloid deposition factor

表 4 不同 pH 和离子强度下, 土壤胶体的沉积分配系数

Table 4 Colloid deposition factors as a function of pH and ionic strength					
pH	2.0	5.0	7.0	8.0	10.0
K_d	2.281	2.618	2.637	2.655	2.793
Ionic strength/(mol·L ⁻¹)					
K_d	2.55	1.23	1.21		

排斥力和范德华吸引力二者的共同作用导致的。系统溶液的化学性质, 如 pH 和离子强度, 能够影响上述反应表面能量阻值 (能障), 从而影响胶体颗粒在土壤表面的沉积过程^[21]。

4 结论

本实验采用静态批实验方法, 考察了实验系统 pH 值与离子强度对土壤胶体稳定性、土壤胶体的释放和沉积过程的影响。主要结论有:

(1) pH 和离子强度是影响土壤胶体释放沉积过程及胶体稳定状态的重要环境因子。

(2) 环境溶液 pH 的增大及离子强度的减小对土壤胶体的稳定和释放是有利的, 但对于悬浮态胶体在土壤介质中的沉积是不利的。

(3) 土壤胶体的稳定和释放沉积能力之所以受

pH 和离子强度的影响是与胶体表面双层膜中扩散层的厚度及胶体颗粒所带电荷状态有关的。

(4) 在相同的环境溶液条件下, 大粒径土壤胶体颗粒比小粒径颗粒更容易向土壤介质表面沉积; 说明, 胶体颗粒的物理大小因素对胶体-土壤介质表面反应能量具有影响作用。

(5) 通过实验控制环境条件, 获取土壤胶体从土壤中释放的速率常数、土壤胶体释放效率和解吸因数以及土壤胶体沉积分配系数等重要释放沉积动力学表征因子。这些结果可以帮助评价估计土壤介质环境中, 土壤胶体释放沉积的条件过程, 为之后的土壤胶体-污染物协同迁移提供参数支持。

(6) 除 pH 和离子强度两个主要环境因子之外, 土壤介质的有机质含量、土壤胶体颗粒的矿物组成也是影响土壤胶体释放沉积的重要因子。这些在之后的研究中, 将作进一步的探讨。

参考文献:

[1] CHRYSIKOPOULOS C V, SIM Y. One-dimensional virus transport in homogeneous porous media with time-dependent distribution coefficient[J]. Journal of Hydrology, 1996, 185: 199-219.

[2] MCCARTHY J E, ZACHARA J M. Subsurface transport of contaminants [J]. Environmental Science and Technology, 1989, 23: 496-502.

[3] ROY S B, DZOMBAK D A. Colloid release and transport processes in natural and model porous media[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 107: 245-262.

[4] LAEGDSMAND M, VILLHOLTH K G, ULLUM M, et al. Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths[J]. Geoderma, 1999, 93: 33-59.

[5] ELIMELECH M. Effect of particle size on the kinetics of particle deposition under attractive double layer interactions [J]. Journal of Colloid Interface Science, 1994, 164: 190-199.

[6] GROLIMUND D. Colloid-Facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: mathematical modeling and laboratory column experiments[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 6378-6386.

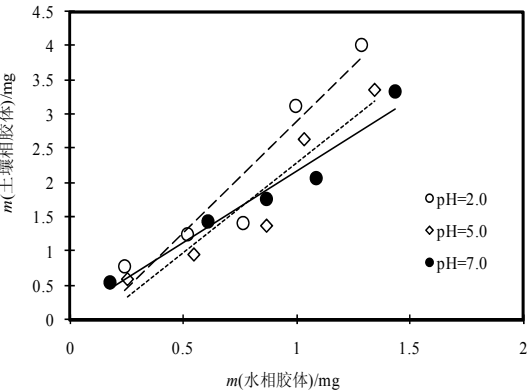
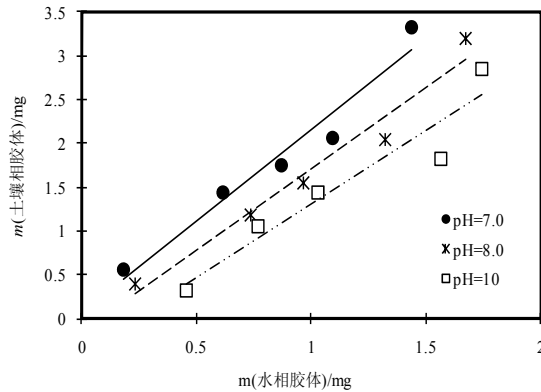


图 13 pH 对土壤胶体沉积系数的影响

Fig. 13 Effect of pH on colloid deposition factor

- [7] BUDEMEIER R W, HUNT J R. Transport of colloid contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada Test Site[J]. *Applied Geochemistry*, 1988, 3: 535-548.
- [8] HIGGO J W, WILLIAMS G M, HARRISON I, et al. Colloid transport in glacial sand aquifer: Laboratory and field studies[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, 73: 179-200.
- [9] RYAN J N, GSCHWEND P M. Colloid mobilization in two Atlantic Coastal plain aquifers: Field studies[J]. *Water Resource Research*, 1990, 26: 307-322.
- [10] GROLIMUND D, BORKOVEC M. Release and transport of colloidal particles in natural porous media 1. Modeling[J]. *Water Resource Research*, 2001, 37(3): 559-570.
- [11] GROLIMUND D, BARMETTLER K, BORKOVEC M. Release and transport of colloidal particles in natural porous media 2. Experimental results and effects of ligands[J]. *Water Resource Research*, 2001, 37(3): 571-582.
- [12] 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.
LIU Qingling, XU Shaohui. Colloid-facilitated transport of contaminants in subsurface environment[J]. *Soils*, 2005, 37(2): 129-135.
- [13] U S. Environmental protection agency, test methods for evaluating solid waste, Physical/Chemical methods[S]. EPA Publication SW-846, 3rd ed, 1986.
- [14] BERGENDAHL J, GRASSO D. Colloid generation during batch leaching tests: mechanics of disaggregation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 135: 193-205.
- [15] 熊毅. 土壤胶体: II 土壤胶体研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
XIONG Yi. *Soil Colloids: II The investigation method on soil colloids*[M]. Beijing: Science Press, 1983.
- [16] RITVO G, DASSA O, KOCHBA M. Salinity and pH effect on the colloidal properties of suspended particles in super intensive aquaculture systems[J]. *Aquaculture*, 2003, 218: 379-386.
- [17] MCDOWELL-BOYER L M. Chemical mobilization of micron-sized particles in saturated porous media under steady flow conditions[J]. *Environmental Science and Technology*, 26: 586-593.
- [18] RYAN J N, GSCHWEND P M. Effects of ionic strength and flow rate on colloid release: relating kinetics to intersurface potential energy[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1994, 164: 21-34.
- [19] SETA A L, KARATHANASIS A D. Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates[J]. *Geoderma*, 1996, 74: 255-266.
- [20] KRETZSCHMAR R, STICHER H. Colloid transport in natural porous media: influence of surface chemistry and flow velocity[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1998, 23(2): 133-139.
- [21] NOCITO-GOBEL J, TOBIASON J E. Effects of ionic strength on colloid deposition and release[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 107: 223-231.

The effect of ionic strength and pH conditions on the release, deposition and dispersibility behaviors of natural soil colloid

Hu Jundong, Shen Yating, Wang Xuejun*

College of Urban and Environmental Sciences, MOE Lab. of Earth Surface Process, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: Natural soil colloids of two sizes were chosen as the model colloid to study the effects of ionic strength and pH on the release and deposition behaviors of the natural colloids in the subsurface. The classic gravity sedimentation method coupled with a centrifuge method was employed for the colloid retraction and the particle size classifications. The batch experiments were conducted as a function of ionic strength, pH and particle sizes, and a series of colloidal release/deposition dynamic and thermodynamic curves were obtained. The indicators of colloidal environmental behaviors were further calculated and analyzed, including the release/deposition rate coefficients, the release efficiencies and the partition constants. The great effects of soil solution chemistry on soil colloid generation and deposition were detected. The release capacity and the stability of soil colloids were substantially enhanced with the increase of pH and the decrease of ionic strength, and a prohibited deposition behavior was observed at the same conditions. These can be explained employing the electrical double layer theory that the diffusion layer thickness and the surface charge state generally govern the release, stability and deposition behaviors of the colloidal particles. pH and ionic strength are able to change the surface charge of soil colloids, hence cause the change of attachment efficiencies and represented a remarkable impact on colloid release/deposition behaviors. Besides the pH and ionic strength, the particle size was also found to have a significant effect on the soil colloid deposition kinetics. Large colloidal particles (5 μm) had a much more preferential access to the adsorption points of soil matrix surface compared with the smaller ones (2 μm). In the particle-collector interaction energy theory, particles of smaller size generally have the larger attachment energy barriers which result in greater retard for them to get attached to the soil surfaces. Moreover, a decreasing by time adsorption capability of soil grains and a kinetic (time)-dependent deposition/partition of soil colloids were obtained in the deposition kinetic profiles. The partition coefficients calculated from the kinetic profiles were confirmed to be able to well describe and evaluate the soil colloids deposition behaviors, which is consistent with the results in the previous reported studies.

Key words: soil colloids; release; deposition; dispersibility; ionic strength; pH; particle size; turbidity