

文章编号:1005-0523(2009)04-0001-05

镉、锌离子在非饱和粘土中迁移试验研究

郑明新¹, 吴志清², 李旭^{1,3}

(1. 华东交通大学 土木建筑学院, 江西 南昌 330013; 2. 江西省高速公路管理局, 江西 南昌 330000; 3. 武汉铁路局, 湖北 武汉 430000)

摘要:针对南昌—莲塘地区由于工业污染及生活污水的排放造成浅层土体重金属离子含量远远超标的情况,以重金属离子迁移为研究对象,利用室内土柱试验对不同降雨量条件及在不同含水量条件下镉、锌离子在非饱和砂土中的迁移状况进行模拟,得到镉、锌离子在粘土中不同降雨量及不同时刻的迁移规律,对南昌地区重金属污染防治具有一定的参考意义。

关键词:非饱和粘土;镉、锌离子;土柱试验;迁移规律

中图分类号:X131.3

文献标识码:A

关于金属离子、溶质在土壤中的迁移问题在 30 年代便开始了理论研究。试验方法主要有室内试验和野外试验。室内试验主要通过溶质在土柱中的迁移规律进行分析。有关土壤中重金属离子迁移的问题,一些学者^[1]认为:由于深层土对重金属有一定的吸附能力,重金属在土壤中的移动性有限。实地采集剖面土样也表明重金属主要积累在表层,在深层土中积累较弱。然而近年来的一些观测表明,从田间直接收集的地下排水中常含有一定浓度的重金属离子^[2,3]。对土壤剖面中重金属的质量平衡研究也表明^[4~6],土壤剖面中重金属的实测值常比输入量低。重金属在土壤中的迁移受复杂的物理、物理化学和生物化学作用的影响,包括氧化与还原、溶解与沉淀、吸附与解析、挥发与络合等^[7]。在重金属迁移方面, Selim^[8]等运用 CDE 模型对重金属镉的混合排水实验进行了数值分析。刘庆玲等^[9]针对砂质土壤研究了重金属铜离子的迁移。但由于研究中对污染物对土体工程性质重视不够,使得试验中参数变化规律还未掌握,试验精度有待提高。本文在对南昌—莲塘地区工程地质、土壤污染状况调研的基础上,通过土柱试验,分析不同降雨量条件下镉、锌离子在非饱和粘土中的迁移状况,模拟在不同含水量条件下镉、锌离子在非饱和土中的迁移规律。

1 南昌—莲塘地区重金属污染区域分布概况

南昌—莲塘地区人口密度大、工业发达,特别是随着城市化与工业化进程的加快,其土壤环境质量表现为浅层地表元素分布异常,部分地方土壤遭受了严重的污染。邢新丽等^[10]参照国家土壤环境质量标准和土壤背景值,用四种评价标准分别对南昌市规划区进行土壤环境质量评价,评价结果表明南昌市区土壤受到严重污染。

1.1 土壤工程地质条件

研究区地处亚热带季风气候,降雨较为充沛。历年平均降雨量 1 567.7~1 654.7 mm,土壤剖面大致分为三大类型:水稻耕殖土、潮土、红壤土,总体偏酸性,pH 值在 4.9~6.9 之间,其中水稻土、潮土 pH 为 6.5~6.9,为弱酸性;红壤土则呈现明显的酸性特征,一般 pH<6.5,且稳定性较差。在 -200 cm 深处,三类土壤的 pH 值趋于一致,这表明区内土壤的母质有一定的相似性。平面上以南昌—莲塘城区为中心向外呈环形分带,即城区以碱性为主(pH 值 8~9.1),郊外广大农田则呈中性。

收稿日期:2009-06-18

基金项目:江西省自然科学基金资助项目(2007GZC0854)

作者简介:郑明新(1966-),男,陕西渭南人,教授,博士,从事道路与岩土工程的教学与研究。

1.2 土壤表层化学元素分布情况

研究区土壤表层中 Cd, P, Pb, F, K, Na, Cu 等存在明显积聚, 毛大发^[1]等通过实地调查论证, 认为这些元素的局部积聚主要是由于人为因素所引起。根据表层土壤中元素的分布特征、沉积环境、人类活动、土地利用状况等因素, 将南昌—莲塘一带划分成 3 个不同的地球化学区, 如图 1。

(1) 赣江、抚河以西地区

该区以高 K, F, Bi, Mg, 低 Na, Hg, N 为特征, 区中为全新统冲积相构成的高漫滩阶地。冲积物主要为细砂、砂砾, 土壤熟化程度低。

(2) 青山湖—莲塘镇以东地区

该区以高 Na, N, 低 K, F, As, Fe, Mn, Bi 为特征。区内为广阔农田, 地势相对低洼, 土壤熟化程度相对较高, 因此, 易溶盐基及亲生物类元素呈高背景分布。

(3) 南昌市—莲塘镇一带(主要为市区)

该区为一近南北向狭长带状区, 以重金属元素 Hg, Pb, Zn, Cd, Cu, Ag, Se, As 及 S 呈高背景或异常为特征。区内地势相对较高, 为更新统冲积网纹状红土所组成的岗地。该区工业发达, 人口稠密, 大量重金属元素的积聚主要为工业“三废”和生活垃圾排放所致。

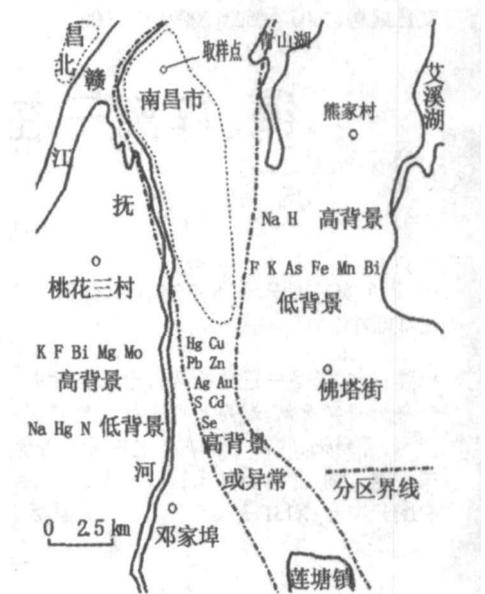


图 1 南昌—莲塘环境地球化学分区图

2 不同降雨量时镉、锌离子在非饱和粘土中迁移的土柱试验

2.1 设备研制

试验总体思路是: 通过分析重金属离子沿土柱垂直方向随着时间的变化来分析重金属离子浓度、含水量在不同深度处的变化规律。为此, 在已有试验研究的基础上, 自制了一套土柱试验装置来分析重金属离子沿土柱垂向的分布情况。试验设备见图 2 所示。主要构件包括: 有机玻璃土柱管(内径 11 cm, 高 60 cm), 有机玻璃管上端开口, 下端用法兰封口。有机玻璃土柱管侧面从上至下每隔 7.5 cm 开有一直径 1 cm 的小孔用于取样。在孔壁加工螺纹, 并用 PVC 棒加工相对应的螺帽。在有机玻璃管底部放置 1 个直径与管内径相当的多孔钢板, 下端用 3 根 10 cm 长的钢筋支撑, 钢板上铺一层 5 cm 厚的砂砾作为反滤层。这样在填土后, 土柱下端就形成 1 个密闭的空间, 在这个空间侧端开两个孔, 分别用来连接真空泵和真空表, 从而加速污染溶液在土壤中的迁移, 缩短试验时间。

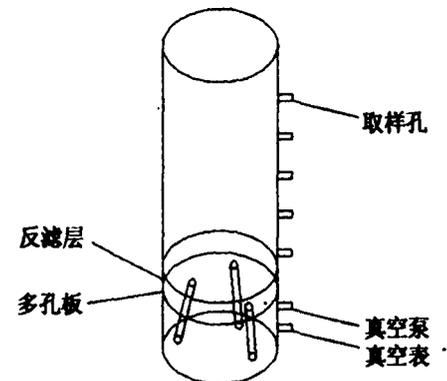


图 2 实验装置示意图

镉、锌离子含量采用美国的尼通资源与环境分析仪来测定。尼通资源与环境分析仪是 1 种手持式 X 射线荧光分析仪, 能够在数秒种同时分析土壤中 30 多种元素的含量, 具有快速、高效、准确等特点。

2.2 试样制备

(1) 土样: 取自南昌市某工厂周围的表层土壤, 经分析其土壤表层含有大量的铅、锌、铁、镉等重金属元素, 其中镉离子含量为 43 ppm, 锌离子含量为 270 ppm。土体为粉质粘土, 干容重 $\gamma_d = 1.605 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 初始含水量: 14.4%, 饱和含水量: 49.57%。

(2) 筛土: 将土样风干后, 捡出石块、植物根等杂质, 将碾碎后的土样通过 2 mm 筛。

(3) 湿润土样: 在盆中铺一层过筛土, 用洗瓶微洒一层水, 再在上面铺一层筛好的土再洒一层水, 使全部土样均匀湿润, 之后加盖闷一夜, 防止水分蒸发并使水分在土壤中重分布。

(4) 测试初始含水量: 在土壤的不同位置取少量土样, 测定其初始含水量。

(5) 装填土柱:按公式 $W = V \cdot \rho_d(1 + \theta_m)$, 即:土壤总质量 = 土柱容积 × 土壤干容重 × (1 + 初始含水量) 装填土柱, 将土柱分层填装, 注意层间打毛以避免形成明显的层间界面。

(6) 配置污染溶液:将 1.0 g 锌粒溶于少量稀盐酸, 1.0 g 镉溶于少量稀硝酸, 然后加蒸馏水定容至 200 mL。

2.3 试验方案

将土柱填充好之后, 运行真空泵, 待真空表的读数稳定后, 将配好的氯化锌和硝酸镉溶液一次性倒入土柱表面, 通过较高金属离子浓度来增强试验效果。待入渗过程完成后, 再从土柱表面加入一定量的蒸馏水。

实验共分 3 种方案, 每组加水量(降雨量)分别为 20, 25 和 30 mm(分析雨水入渗后一段时间内镉、锌离子的分布规律, 暂不考虑降雨入渗时间影响)。每组实验共加水 4 次, 每次时间间隔为 100 h。每次加水前在土柱管的侧面和土柱表面进行取样, 最后一次加水后取两次样, 时间分别为加水后 100 h 和 300 h, 用烘干法测量样品的含水量, 用尼通资源与环境分析仪测量其中镉、锌离子的含量。

2.4 成果分析

2.4.1 不同加水量对土壤水量分布的影响

按照上述方案, 在第 4 次加水前土柱相同深度内土的含水量表现为:第 1 次时含水量 < 第 2 次时含水量 < 第 3 次时含水量, 中部含水量变化较小, 但两端变化较大(均未达到土的饱和含水量 49.57%, 图略)。总体上土柱土体含水量沿深度变化表现为由大到小再变大的趋势, 但随着时间的延长, 土柱中土的含水量在中部和底端变化不大。

2.4.2 土柱表面镉、锌离子含量变化分析

由 3 组试验每次加水前土柱表面镉离子和锌离子的含量变化情况(图略)得到:

(1) 土柱表面镉离子和锌离子的含量都随加水次数的增加而减小, 并且减小的速率明显。这是因为刚开始时镉离子和锌离子全部集中在土柱的表面, 加入水后离子随着水在土壤中的流动而移动, 随着水流运动的离子的总量就会越多, 从而土柱表面镉离子含量降低的速率就越快。

(2) 土柱中下部, 镉离子和锌离子的含量变化都很小。比较可知, 土柱表面镉离子的含量比锌离子的含量明显要低, 这说明土壤对镉离子的吸附作用比对锌离子的吸附作用要小。

2.4.3 土柱中镉、锌离子含量随深度变化分析

(1) 从图 3 和图 4 可以看出, 镉离子和锌离子主要集中在土壤表层; 3 条曲线在土壤表层溶质分布都较高, 其中镉离子浓度峰在土柱 7.5 cm 深度处, 而锌离子在前两次溶质峰在 7.5 cm 处, 第 3 次试验时溶质峰下移到 15 cm 处。这可能是试验中先加入一定量的污染液体, 在入渗完成后再加入蒸馏水, 此时污染物已随水分下移, 随后加入的蒸馏水对溶质进行淋洗, 而在第 2 次取样时, 所加的总水量较少, 试验进行的时间也较短, 离子基本上都集中在土壤表层; 在第 3 次试验中, 由于所加的水量相对前两次试验多, 而试验土壤对镉离子迁移的阻滞作用较锌离子的小, 因此, 第 3 次试验中镉离子的浓度峰相对有所下移。在第 1 次试验和第 2 次试验中, 在土柱深度为 15 cm 处镉离子和锌离子的含量相对于 7.5 cm(浓度峰)处急剧下降, 而在 15 ~ 37.5 cm 段, 土柱中镉离子的含量波动不大, 趋于平稳状态; 第 3 次试验中, 在溶质峰过后, 土柱中的镉离子含量也呈逐渐减小的趋势, 不过其含量减小速率较为平稳, 相对于第 1 次和第 2 次试验少了一个“突变”的过程。究其原因, 是由于在第 1, 2 次试验中, 加入的水量较少, 土柱最表层的大部份镉离子通过对流的方式迁移到 7.5 cm 处后, 水份的入渗已经完成一段时间, 7.5 cm 深度以下的土壤基本处于非饱和状态, 并且含水量较低, 这时镉离子的主要迁移方式就改变为水动力弥散, 大大降低了其迁移速率; 而第 3 次试验加入的水量较多, 水份入渗时间长, 在 7.5 ~ 15 cm 处土壤的含水量较大, 对流还是镉离子迁移的主要方式。

(2) 由图 3 可知在第 3 次取样时, 湿润锋已到了 37.5 cm 的位置, 而在图 5 和图 6 中, 湿润锋在 30.0 cm 和 37.5 cm 处, 土壤中镉离子和锌离子的含量都基本上等于土壤中的本底浓度, 这进一步说明了土壤对镉离子和锌离子的迁移均有阻滞作用。

(3) 从图 7 到图 8 可以看出, 随着试验的进行, 镉离子和锌离子的溶质峰均有所下移, 在 3 次试验中,

溶质锋下移的速率为:第1次试验<第2次试验<第3次试验;镉离子溶质锋>锌离子的溶质锋。由此可知:锌、镉离子在试验土壤中的迁移速度跟土壤的含水量息息相关,含水量越大其迁移速度越快;试验土壤对锌离子迁移的阻滞作用要大于对镉离子的阻滞作用;随着试验的进行,土柱中镉、锌离子的最高含量不断减小,这是由于随着时间的推移,镉、锌离子在土柱中重新分布的结果。

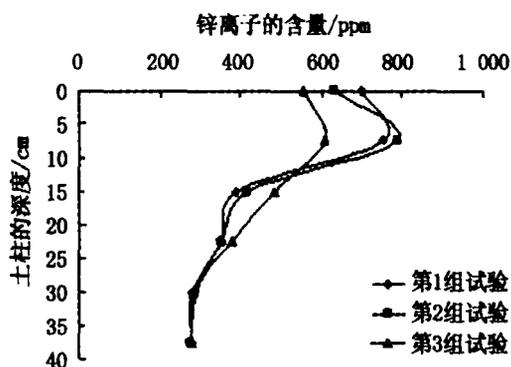


图3 第2次取样时锌离子含量随土柱深度变化曲线

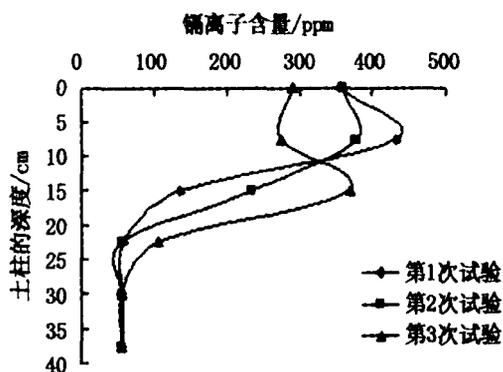


图4 第2次取样时镉离子含量随土柱深度变化图

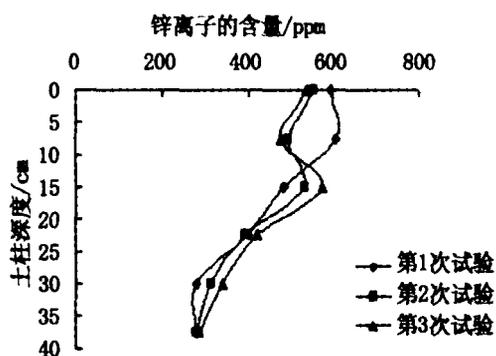


图5 第4次取样时镉离子含量随土柱深度变化图

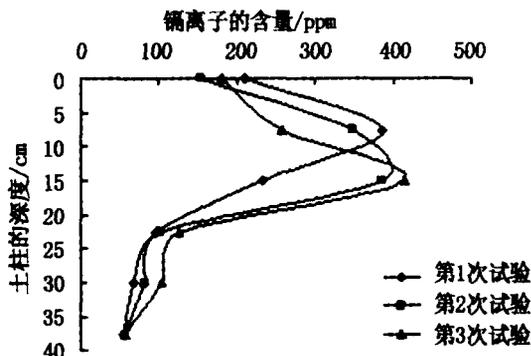


图6 第4次取样时锌离子含量随土柱深度变化图

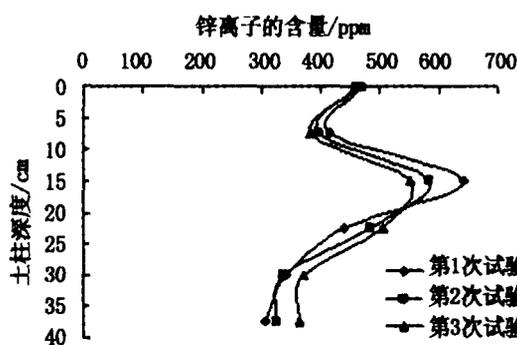


图7 最后1次取样时锌离子含量随土柱深度变化图

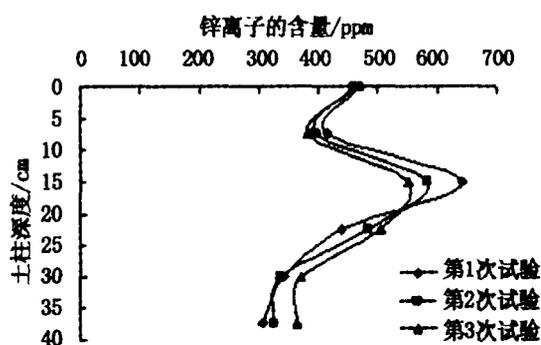


图8 最后1次取样时镉离子含量随土柱深度变化图

3 主要结论

(1) 在总结国内外对重金属离子迁移试验研究基础上开发了一套土柱试验仪,对镉、锌离子在非饱和粘土和砂土中的迁移状况开展研究,初步证明可行。

(2) 通过土柱试验表明,在20,25和30 mm三种不同降雨量条件下镉、锌离子在粘土中的迁移规律,得出粘土对镉离子的吸附作用要小于对锌离子吸附作用;镉、锌离子主要集中在土柱的表层,随着土壤深度的增加其含量也逐渐减小;在雨水淋洗作用下,离子的浓度锋会向下移动,但随着镉、锌离子含量的增

大,其速率在前两次淋先时较快,后期其迁移速率则逐渐减缓。

参考文献:

- [1] Smith S R. Agricultural recycling of sewage sludge and the environment[M]. Wallingford: C A B International, 1996. 382 - 386.
- [2] Frink C R, Sawhney B L. Leaching of metals and nitrate from composted sewage sludge[R]. Bulletin 923, Connecticut Agricultural Experiment Station, New Haven, Connecticut, 1994. 1 - 25.
- [3] Camobreco V J, Richard B K, Steenhuis T S, *et al.* Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns[J]. Soil Science, 1996, 161(6): 740 - 750.
- [4] Chang A C, Warneke J E, Page A L, *et al.* Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils[J]. Journal of Environmental Quality, 1984, 13(1): 87 - 91.
- [5] Dowdy R H, Latterell J J, Hinealy T D, *et al.* Trace metal movement in an Aerobic Ochracaqualf following 14 years of annual sludge applications[J]. Journal of Environmental Quality, 1991, 20(2): 119 - 123.
- [6] Streck T, Richter J. Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale I: measurements and parameterization of sorption[J]. Journal of Environmental Quality, 1997, 26(1): 49 - 56.
- [7] Angelika Filius, Thilo Streak, Jorg Tichter. Cadmium sorption and adsorption in loamed top soils as influenced by pH: Isotherms and simulated leaching[J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(1): 12 - 18.
- [8] Selim H M, Buchter B, Hinz C, Ma L. Modeling the transport and retention of Cadmium in soils: multireaction and multicomponent approaches[J]. Soil Sci Soc Am J, 1992, 56(4): 1 004 - 1 015.
- [9] 刘庆玲,徐绍辉.砂质壤土中重金属离子运移阻滞系数的模拟[J].广西农业科学,2005,36(2):130 - 133.
- [10] 邢新丽,周爱国.南昌市土壤环境质量评价[J].贵州地质,2005,22(3):171 - 175.
- [11] 毛大发,鄢新华.试论南昌——莲塘一带土壤环境地球化学特征及其环境质量[J].地质与勘探,2003,39(3):72 - 77.

Experimental Analysis of Migration of Cadmium and Zinc Ions in Unsaturated Clay

ZHENG Ming-xin¹, WU Zi-qing², LI Xu^{1,3}

(1. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. Administration Bureau of Jiangxi Freeway, Nanchang 330000, China; 3. Bureau of Wuhan Railway, Wahan 430000, China)

Abstract: Due to industrial pollution and sewage discharge in the district of Liantang, Nanchang, metal ion content of shallow soil exceeded greatly the standard. Aiming at migration of heavy metal ions, by using indoor soil column experiment, the paper simulates the migration of heavy metal ions in different water content and different rainfall conditions, obtaining its migrating laws. It has some reference value for the prevention of heavy metal pollution in Nanchang.

Key words: unsaturated clay; cadmium and zinc ions; laboratory soil column test; migrating law

(责任编辑:刘棉玲)