

Study on the Model of Heavy Metal Migration in Mining Soil

Ning Li, Bozhi Ren, Yingying Zhou, Yao Zhang

College of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan
Email: 2432049296@qq.com

Received: Mar. 31st, 2017; accepted: Apr. 16th, 2017; published: Apr. 19th, 2017

Abstract

With the development of the mining industry and the increase of city waste emissions, soil heavy metal pollution has become a serious environmental problem, the distribution and transformation of heavy metals in soil has received extensive attention, and mathematical model has become an important study method. From the aspect of mechanism and numerical simulation, this paper reviewed recent research progress of soil heavy metal pollutants migration and transformation model, emphasized on the basic structure model and its mathematical expression, and pointed out the development direction of the research problems and future research.

Keywords

Soil Heavy Metal, Transformation, Model

矿区土壤重金属迁移模型研究

李 宁, 任伯帜, 周莹莹, 张 尧

湖南科技大学土木工程学院, 湖南 湘潭
Email: 2432049296@qq.com

收稿日期: 2017年3月31日; 录用日期: 2017年4月16日; 发布日期: 2017年4月19日

摘 要

随着工矿业的发展以及矿区废弃物排放的增加, 矿区土壤重金属污染已经成为一个严峻的环境问题, 重金属在土壤中的分布转化研究得到广泛关注, 数学模型模拟已经成为重要的研究手段。本文从迁移机理和数值模拟方面, 回顾了国内外矿区土壤重金属污染物迁移转化模型的研究进展, 重点阐述了模型基本结构及其数学表达, 并指出了研究中存在的问题及今后研究的发展方向。

关键词

土壤重金属, 迁移, 模型

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着矿产资源的大量开采利用, 矿业生产的迅猛发展, 以及各类城市排放物的肆意堆放, 使得土壤环境中的重金属含量日益累积, 严重影响矿区及周边环境的生态安全。近年来, 全球土壤重金属污染问题不断加剧。据不完全统计, 平均每年有超过 1.5×10^4 t 的 Hg、 3.4×10^6 t 的 Cu、 5.0×10^6 t 的 Pb、 1.5×10^7 t 的 Mn 排放到环境中[1]。日本在工业化迅猛发展的同时, 也遭受着严重的土壤重金属污染, 据统计, 其受污染农田面积多达 7224 hm^2 [2]。在中国, 受重金属污染的耕地约占全国总耕地面积的六分之一, 约 2000 万 hm^2 , 耕地受重金属污染的概率达到 16.67% [3]。重金属污染与人为活动息息相关, 由于金属矿产的大肆开采以及冶炼废水、废渣的随意排放, 致使湖南省湘江流域土壤重金属 Cd、Pb、Cu 污染严重, 并造成严重的生态环境问题[4]。

矿区土壤环境中的重金属污染物具有难降解、可迁移、难修复等危害, 对矿区土壤及周围生态环境带来严重威胁[5] [6] [7]。因此, 单就矿区土壤重金属污染物这一方面的治理和控制一直以来都是国内外研究的热点和难点。目前, 对于土壤中重金属污染物的防治主要是去除法和固定法。去除法是利用物理、化学、生物等方法将重金属污染物从土壤系统中直接去除, 以达到清洁目的。固定法是通过改变其形态以及土壤性质而将污染物固定, 限制其在土壤系统中的迁移速率[8]。但是, 在对土壤中重金属污染物进行治理与控制的过程中, 首先必须明确重金属在土壤中的迁移转换过程与机理, 预测污染物的迁移趋势。而土壤重金属迁移数学模型是将重金属污染物在土壤中的迁移、转化、衰减等过程进行数字化、公式化, 并综合考虑土壤重金属在实际运移过程中的孔隙度、含水率等各种条件, 结合数学模型方法以及借助计算机程序运算, 对重金属污染物在土壤中的迁移过程以及受污染土壤的历史与未来污染程度做出科学、准确的预估与计算。通过研究土壤污染物迁移机理, 建立重金属污染物迁移模型来模拟污染物在土壤中的运移趋势, 从而预防和解决现实中出现的重金属污染物在土壤中迁移的有关问题。要构建一个最符合实际情况的模拟模型, 则必须先选择适合实际研究的模型类型, 确定模型的基本结构及其表达式, 并熟悉和掌握土壤重金属污染物迁移模型的应用现状和研究进展。

2. 模型分类

重金属污染物在矿区土壤中的迁移转化模型主要分为确定型模型和非确定模型两大类。确定型模型的基本框架为 CDE 方程(对流—弥散方程), 还包括与 CDE 方程相适应的其他从属方程, 最早由 Streck 在研究砂性土壤中重金属迁移特性中提出。主要涵盖了水分运移过程以及重金属污染物随水分迁移扩散过程两个方面, 模型中的主要参数与边界条件都是既定的, 多用来描述由于对流和弥散作用引起的土壤重金属污染物迁移现象, 适用于微观尺度的具体模拟研究以及研究土壤重金属污染物受水分、植物、天气和污染源影响的迁移转化规律。非确定型模型也是以基本的 CDE 方程为主干, 不过相对于确定型模型, 非确定型模型在模型参数和边界条件上存在较大的变异, 呈现出随机性, 且模型的求解十分复杂,

往往得不到确定的数值解,因此,在非确定型模型的实际运用过程中往往根据经验将模型中复杂的参数、边界条件等进行简化。非确定型模型一般被应用于大区域的土壤重金属污染物的迁移和平衡模型研究。除了基础的确定型模型和非确定型模型,国外学者还提出了一些其他模型[9],如 Boguslaw Buszewski 和 Tomasz Kowalkowski 运用室内土柱实验,对土壤中的重金属污染物迁移机理与迁移过程进行了大量的研究,并将研究结果应用于土壤—地下水系统重金属的污染评价[10]。Stefanie 和 Thomas B Hofstetter 提出运用 LAC (Life-cycle assessment)方法对矿渣废液中的 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 污染进行运移模拟与风险评价[11]。Winfried Schroder 利用 GIS 技术建立了重金属污染物在“大气—土壤—地下水”系统中的迁移模型及风险评价[12]。

3. 模型结构

由于每个模型的研究方向及范围各不相同,因此在建立模型时,对迁移模型的基本过程做不同处理,模型类型也是具有各种各样的特征,但每一个模型具有相同的基本结构,现有重金属污染物迁移模型均包涵以下结构。

3.1. 迁移

迁移过程包括对流、分子扩散、机械弥散、水动力弥散等。

1) 对流

对流是指污染物在移动过程当中从一个界面运移到另外一个界面,污染物的迁移量常用对流通量来表示,即污染物在单位时间内通过单位断面的迁移量[12],对流通量与污染物浓度、流体平均流速有关,表示为:

$$Q = uc \quad (1)$$

其中, Q 为污染物溶质的平均流通量, u 为污染物流体通过土壤介质断面的平均矢量流速,也称为渗流速度, c 为污染物浓度

2) 分子扩散

分子扩散是分子布朗运动的一种,由无规则分子运动和浓度梯度而导致的扩散,是污染物在土壤介质流体中的不均匀分布,污染物从浓度高的地方扩散到浓度低的地方,使液体中的污染物浓度趋于均匀[12]。分子扩散符合 Fick 定律,即污染物的分子扩散通量随着其浓度梯度增大而增大,可由下式表示:

$$J_m = -D_m \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2)$$

其中, J_m 为分子扩散通量, D_m 为分子扩散系数 m^2/s

3) 机械弥散

机械弥散是指污染物流体通过土壤介质中孔隙的平均流动速度和浓度,由于土壤介质的不均匀性而引起流体流速和流线的改变[12]。机械弥散也可用 Fick 定律进行表述,即污染物的弥散通量随其浓度梯度增加而增加,表示为:

$$J_d = -nD_d \nabla c \quad (3)$$

其中 J_d 为弥散通量矢量, D_d 为机械弥散系数张量 m^2/s , c 为污染物在土壤介质中的平均浓度。

4) 水动力弥散

分子扩散与机械弥散在土壤介质中都会导致污染物浓度的扩散与聚合,但在微观层面难以测定,因此,在实验测量当中常常将两者综合起来,统称为水动力弥散[12]。表达式为:

$$J_i = -nD_i \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

其中, J_i 为污染物质的水动力弥散通量, D_i 为水动力弥散系数, 即为分子扩散系数与机械弥散系数的合称。

3.2. 吸附与解吸附

污染物溶液中的离子被吸附到土壤介质颗粒表面而脱离母液, 这个过程称为土壤吸附, 即土壤介质表面污染物质量逐渐增加的现象。土壤介质表面的污染物离子脱离约束而进入溶质母液, 这一过程称为土壤解吸附, 即土壤介质表面污染物逐渐减少的现象。吸附与解吸附作用是指在土水界面污染流或地下水中的污染物与吸附在土壤介质表面上的污染物的质量互换过程, 常见的吸附模型有两类: 等温线性吸附模型、等温非线性吸附模型。

1) 等温线性吸附

在温度一定条件下, 土壤介质中的污染物吸附量与溶解在土水界面污染流或地下水中的污染物浓度成正比[13], 即

$$P = K_d c \quad (5)$$

其中, P 为等温线性吸附浓度 ug/g, K_d 为分配系数, c 为平衡溶液中的污染物浓度。

2) 等温非线性吸附

在等温非线性条件下, 土壤介质中的污染物吸附量与溶解在溶液中的污染物的浓度呈非线性关系。等温非线性吸附模型中运用最广泛的是 Langmiur 等温线和 Freundlich 等温线[13]。Langmiur 模型以下假定条件为基础: 吸附剂外表面是规则的, 一层单分子吸附质附着与表面, 吸附质(被吸附分子)之间不存在影响其形态稳定的各种作用力。 S_m 为饱和吸附量, 表示吸附剂外表面被单分子层完全覆盖时的吸附量。其表达式为:

$$F = K_d \frac{S_m c}{1 + K_d c} \quad (6)$$

Freundlich 吸附方程拥有更广泛的适用范围, 既可以描述单分子层吸附机理, 也能用于描述吸附剂表面不规则的吸附。但与 Langmiur 吸附方程相比, 其不能得出饱和吸附量, 并对浓度参数范围有着严格的限制。其表达式为:

$$F = K_d C n \quad (7)$$

K_d 为分配系数, n 为待定系数。

4. 模型的研究应用现状

蔡金榜以长江下游江边上某铬渣堆场为研究对象, 对废渣堆场地区周围重金属污染问题进行分析, 建立预报模型, 并利用所得模型对填埋地区的渗滤液污染地下水进行分析与预测[14]。李喜林基于渗流场和浓度场理论, 建立了综合考虑对流弥散、吸附、解吸附及存在源汇项的土壤—地下水系统中铬渣渗滤液污染物运移的三维耦合动力学数学模型, 并通过数值模拟对锦州某铬渣堆存场污染物运移和分布进行模拟。预测结果表明, 锦州铬渣堆存场重金属铬运移速度较快, 20 年即可造成铬渣堆存场数公里地下水污染[15]。王振兴综合加入了雨水淋溶、平流扩散、吸附与解吸以及源汇项等因素, 结合所测地下水渗透系数、迟滞因子、吸附分配系数等参数, 构建了定量描述重金属铬在“铬渣—土壤—地下水”系统中的运移动力学模型[9]。华伟建立了污染物在土壤中的迁移数学模型, 主要研究径流入渗和积水入渗两种不

同边界条件下污染物在不同土层深度以及不同吸附模式和不同降雨强度情形下的迁移规律。James G. Brown 使用 PHREEQC 模型对大型矿区 AMD(酸性废水)污染的土壤中重金属(Al、Cu、Mn 和 Zn)运移状况进行了模拟。Shen 等综合溶质运移及地球化学反应两个方面,建立了基于网格有限元差分法的三维运移模型[16]。Steven F Thornton 通过土柱实验和 PHREEQM 软件对垃圾填埋场浸出液中的重金属 Mn 和 Fe 向土壤和地下水迁移过程进行了分析,确定了化学影响要素及化学反应模型。Bas van der Grift 结合重金属污染物迁移模型,对 As、Zn、Ni、Cr 和 Cu 在“土壤-地下水”系统中的整体迁移构建了三维模型[17]。

5. 研究展望

目前,已有多种数学模型应用于重金属污染物在实际环境中迁移的预测与计算。但是,大部分模型只是针对某特定、微观层面的研究,并没有将实际情况中的多种影响因素联系起来,缺少对区域性土壤重金属污染源、污染特征、污染途径的综合考虑。综合各种有关文献,认为重金属迁移模型的建立在以下几个方面仍需进一步探究。

1) 重金属污染物在区域“土壤-地下水”系统中迁移极其复杂,具有不确定性、多参数、多影响条件、非线性等特征,传统的数学模型及算法已经不能满足要求,需结合大数据处理和人工智能算法等新技术,这也是将来模型研究的方向之一。

2) 随着 GIS 技术的发展,其本身具有的数据处理和空间分析功能使 GIS 技术广泛运用于多种相关学科领域。把 GIS 技术与土壤重金属迁移模型联系起来,可使数学模型简单化、高效化、可视化。

3) 数学模型参数的确定是建模工作中重要的一个部分,模型参数的准确性与尺度效应直接影响整个模型的效果。为此,必须保证测定相关物性参数时简洁的实验环境,提高模型参数的可靠性,进一步探索参数的尺度效应。

基金项目

国家自然科学基金项目(No.41472328)。

参考文献 (References)

- [1] 李法云, 臧树良, 罗义. 污染土壤生物修复技术研究[J]. 生态学杂志, 2003, 22(1): 35-39.
- [2] 陈平, 陈研, 白璐. 日本土壤环境质量标准与污染现状[J]. 中国环境监测, 2004, 20(3): 63-66 + 62.
- [3] 宋伟, 陈百明, 刘琳. 中国耕地土壤重金属污染概况[J]. 水土保持研究, 2013, 20(2): 293-298.
- [4] 刘春早, 黄益宗, 雷鸣, 郝晓伟, 李希, 铁柏清, 谢建治. 湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 260-265.
- [5] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 铁柏清. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 3(3): 409-417.
- [6] Wenzel, W.W., Unterbrunner, R., Soeerp, *et al.* (2003) Chelate-Assisted Phytoextraction Using Canola (*Brassica napus* L.) in Outdoors Pot and Lysimeter Experiments. *Plant and Soil*, **249**, 83-96. <https://doi.org/10.1023/A:1022516929239>
- [7] Rajkumar, M., Prasad, M.N.V., Freitas, H., *et al.* (2009) Biotechnological Applications of Serpentine Bacteria for Phytoremediation of Heavy Metals. *Critical Reviews in Biotechnology*, **29**, 120-130. <https://doi.org/10.1080/07388550902913772>
- [8] Cai, Q., Long, M.L., Zhu, M., *et al.* (2009) Food Chain Transfer of Cadmium and Lead to Cattle in a Lead-Zinc Smelter in Guizhou China. *Environmental Pollution*, **157**, 3078-3082.
- [9] 王振兴. 重金属 Cr(VI)迁移模型及健康风险动态评价预警研究[D]: [博士学位论文]. 长沙市: 中南大学, 2011.
- [10] Buszewski, B. and Kowalkowski, T. (2006) A New Model of Heavy Metal Transport in the Soil Using Nonlinear Artificial Neural Networks. *Environmental Engineering Science*, **23**, 301-320. <https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.589>

-
- [11] Thomas, B., Hofetter, S.H. and Konrad, H. (2005) Time-Dependent Life-Cycle Assessment of Slag Landfills with the Help of Scenario Analysis: The Example of Cd and Cu. *Journal of Cleaner Production*, **13**, 301-320.
- [12] 王洪涛. 多孔介质污染物迁移动力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [13] 仵彦卿. 多孔介质污染物迁移动力学[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2007.
- [14] 蔡金榜, 段祥宝, 朱亮. 含铬废渣填埋场渗滤液污染地下水问题实例分析[J]. 安全与环境工程, 2004, 11(1): 12-14 + 18.
- [15] 李喜林. 铬渣堆场渗滤液对土壤—地下水系统污染规律研究[D]: [博士学位论文]. 阜新市: 辽宁工程技术大学, 2012.
- [16] Shen, H.Y. (1996) Modeling of Multicomponent Transport in Groundwater and Its Application to Chromium System. University of Connecticut, Mansfield.
- [17] Van der Grift, B. and Griffioen, J. (2008) Modeling Assessment of Regional Groundwater Contamination Due to Historic Smelter Emissions of Heavy Metals. *Journal of Contaminant Hydrology*, **96**, 48-68.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org