

Cu²⁺对重塑黄土饱和和渗透系数的影响研究

贾洋, 崔素丽

Effect of Cu²⁺ on the saturated coefficient of permeability of remolded loess

JIA Yang and CUI Suli

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202201042>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同应力路径下饱和重塑黄土的力学特性

Mechanical properties of saturated remolded loess under different stress paths

赵丹旗, 付昱凯, 侯晓坤, 李同录, 李萍, 李燕, 张林 水文地质工程地质. 2022, 49(6): 74-80

荷载条件下原状与重塑泥岩渗透性试验研究

An experimental study of the permeability of undisturbed and remolded mudstones under the loading condition

王炳忠, 王起才, 张戎令, 薛彦瑾, 崔晓宁, 卓彬 水文地质工程地质. 2019, 46(1): 123-123

上新世红土微观结构参数与渗透系数的变化关系研究

A study of the relationship between the coefficient of permeability and microstructure of the Pliocene laterite

杨玉茹, 李文平, 王启庆 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 153-160

颗粒级配与孔隙比对粗粒土渗透系数的影响

Effects of gradation and void ratio on the coefficient of permeability of coarse-grained soil

丁瑜, 饶云康, 倪强, 许文年, 刘大翔, 张恒 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 108-108

压实黄土水分入渗规律及渗透性试验研究

An experimental study of water infiltration and hydraulic conductivity of the compacted loess

张镇飞, 倪万魁, 王熙俊, 苑康泽, 潘登丽, 刘魁 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 97-104

基于主成分分析法的Q2黄土湿陷特性研究

A study of the collapsibility of Q2 loess based on principal component analysis

王玉涛, 刘小平, 曹晓毅 水文地质工程地质. 2020, 47(4): 141-148



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202201042

贾洋, 崔素丽. Cu^{2+} 对重塑黄土饱和渗透系数的影响研究 [J]. 水文地质工程地质, 2023, 50(3): 93-103.

JIA Yang, CUI Suli. Effect of Cu^{2+} on the saturated coefficient of permeability of remolded loess[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2023, 50(3): 93-103.

Cu^{2+} 对重塑黄土饱和渗透系数的影响研究

贾洋, 崔素丽

(西北大学地质学系/大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710068)

摘要: 渗透系数是评价重金属污染液在重塑黄土中迁移扩散作用的一个重要指标。已有研究表明污染液的 pH 值、可溶性盐浓度、离子含量和饱和渗透系数的变化存在一定的相关关系, 但未明晰渗透过程中的地球化学反应机制。基于此, 采集了西安白鹿原地区的更新统(Qp)黄土, 选取 Cu^{2+} 溶液作为渗透溶液, 开展了重塑黄土的饱和渗透试验, 建立了基于 Netpath 软件的地球化学反演模型。结果表明: 试验过程中饱和渗透系数从第 1 天开始显著降低, 且与去离子试验组相比降低幅度较大, 极差为 5.57×10^{-5} cm/s; 离子来源分析证明了地球化学反应的发生, 存在着矿物的溶解、沉淀以及阳离子交换作用; 地球化学反演模拟结果显示由于 Cu^{2+} 的存在, 加剧了矿物溶解产生大量的 Ca^{2+} , 促进碳酸盐矿物溶解平衡左移, 从第 1 天开始方解石和白云石持续形成沉淀, 沉淀量分别为 1.912, 0.958 mmol, 从而堵塞渗流孔隙, 降低土体的渗透系数。研究结果有助于了解重金属离子侵入过程中重塑黄土饱和渗透系数的变化, 同时对于进一步明晰影响渗透系数变化的地球化学机制具有重要的理论意义。

关键词: 重塑黄土; 重金属污染; 饱和渗透性; 地球化学

中图分类号: P642.13⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2023)03-0093-11

Effect of Cu^{2+} on the saturated coefficient of permeability of remolded loess

JIA Yang, CUI Suli

(Geological Department/State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University,
Xi'an, Shaanxi 710068, China)

Abstract: The coefficient of permeability is an important index to evaluate the migration and diffusion of heavy metal polluted liquid in remodeled loess. At present, the existing studies have shown that there is a certain correlation among the pH value, the value of electrical conductivity, ion content and saturated coefficient of permeability of the polluted liquid, but the geochemical reaction mechanism during the infiltration process has not been clarified. Therefore, the Qp loess in the Bailuyuan area of Xi'an is collected, and the Cu^{2+} solution is selected as the infiltration solution to carry out the saturated infiltration test of the reshaped loess, and the geochemical inversion model based on the Netpath software is established. The results show that the saturated coefficient of permeability decreases significantly from the first day during the test, and has a larger decrease compared with the deionized test group, with a range of 5.57×10^{-5} cm/s. The ion source analysis proves that the geochemical reaction

收稿日期: 2022-01-23; 修订日期: 2022-05-26

投稿网址: www.swdzgcdz.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41630639; 41772285)

第一作者: 贾洋(1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事重金属污染黄土的研究工作。E-mail: 2291417023@qq.com

通讯作者: 崔素丽(1980-), 女, 博士, 副教授, 主要从事特殊土工程性质、改性土工程性质、地质灾害防治的研究工作。

E-mail: cuisl@nwu.edu.cn

occurs, including mineral dissolution, precipitation and cation exchange. The geochemical inversion simulation results show that the presence of Cu^{2+} aggravates the mineral dissolution and produces a large amount of Ca^{2+} , which promotes the leftward shift of the carbonate mineral dissolution balance, starting from the first day continual calcite and dolomite precipitation, and the precipitation amounts are 1.912 mmol and 0.958 mmol, respectively, which blocked the seepage pores and reduced the coefficient of permeability of the soil. The results are helpful in understanding the change of the saturated the permeability coefficient of the remodeled loess during the intrusion of heavy metal ions, and are of important theoretical significance for further clarifying the geochemical mechanism affecting the change of the permeability coefficient.

Keywords: remolded loess; heavy mental pollution; saturated permeability; geochemistry

黄土广泛分布于干旱和半干旱地区, 约占全球陆地面积的 10%。在黄土广泛分布的区域, 黄土作为地基和建筑材料被应用于各种基础工程项目^[1], 也用于在重金属污染土处理中修建地下防污屏障^[2-3]。但是当污染液与防污屏障接触时会与黄土发生反应, 造成黄土中某些矿物成分的溶解和沉淀, 改变黄土的孔隙结构, 影响防污屏障的渗透性, 从而威胁屏障功能的正常发挥^[4-7]。因此, 研究重金属污染物-水-土之间的相互作用对黄土防污屏障渗透性的影响具有重要意义。

工程建设中采用的黄土一般为重塑黄土, 而渗透系数是评价污染液在重塑黄土中流动难易程度的一个重要指标。目前, 对不同重金属污染下黄土渗透系数的变化已有试验研究。米栋云等^[8]通过柔性壁渗透试验研究表明重塑铅污染黄土的渗透系数随养护龄期的延长先减小后增大。杨波^[9]研究 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 污染黄土随污染物含量的变化情况, 指出前者的渗透系数变化较大且整体小于后者, 且随着养护龄期的增加, Cu^{2+} 污染黄土渗透系数增大, Cr^{6+} 污染黄土渗透系数减小。李熠^[10]研究发现 Pb^{2+} 污染黄土在同一渗透压下随着养护龄期的增加, 渗透系数先减小后增大; Zn^{2+} 污染黄土的渗透系数随着养护龄期的增加呈增大的趋势。

上述研究都通过预配重金属污染液制备污染黄土, 试验研究土体渗透系数的变化, 但没有深入探究重金属溶液在土体中扩散运移时, 土中矿物成分发生的溶解沉淀、阳离子交换和络合作用对渗透系数变化的影响。但是, 在防污屏障工程中, 重金属溶液在土体中的渗透、扩散和迁移作用是考量屏障安全运行的重要指标^[11-13]。目前对于重金属溶液在重塑黄土中渗透过程的研究, 例如渗透系数的变化和影响其变化的地球化学机制方面尚未报道。只有 Xu 等^[14]揭示了去离子水在重塑黄土中渗透过程潜在的地球化学机制对渗透系数的影响, 发现了岩盐、石膏和白云石的溶解, 方解石的沉淀和离子交换的综合地球化学作用

导致了渗透系数的增大。同时, Xu 等^[15]还研究了 NaCl 溶液在重塑黄土中的渗透过程, 结果表明随着 NaCl 浓度的增加, 大量 Na^+ 的进入促进了阳离子交换作用从而消耗 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 加剧了方解石和白云石的溶解, 进而增大了黄土的饱和渗透系数。

渗透试验能够直接获得渗透过程中土体渗透系数的变化, 同时地球化学模拟也是研究土体渗透过程中地球化学机制的有效手段, Netpath 模拟是应用最为广泛的地球化学模型模拟工具之一^[16-17], 可以定量分析元素的形态并揭示土壤和水之间的化学相互作用。因此, 本文在对重塑黄土进行饱和渗透试验的基础上, 尝试将 Netpath 模拟用于 Cu^{2+} 溶液在重塑黄土中的饱和渗透系数随渗透时间的变化规律和影响其变化的潜在地球化学机制研究, 探索渗滤液中主要离子的变化规律以及这些离子在渗流过程中的来源, 揭示地球化学作用对 Cu^{2+} 在重塑黄土中饱和渗透系数的影响。

1 材料与方法

1.1 材料和溶液

本研究所用土样取自西安市白鹿原地区的第四系更新统(Qp)黄土, 利用激光粒度分析仪测得天然土样主要由粉粒、黏粒和砂粒组成, 基本物理性质指标如表 1 所示。采用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)对黄土的化学成分进行了分析(表 2), 土样的主要化学成分是 SiO_2 , 其次为 Al_2O_3 、 CaO 和 Fe_2O_3 。

选取 Cu^{2+} 作为研究对象, 将固体 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于去离子水中获得 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 设置去离子水作为对比试验组, 对重塑黄土进行饱和渗透试验, 研究饱和渗透系数的变化。

1.2 试验方法

1.2.1 试样制备

重塑压实黄土渗透试样的制备流程如下: (1) 将野外采集的黄土在自然条件下风干, 碾碎过 2 mm 的

表 1 土样的物理性质

Table 1 Physical properties of the soil sample

参数	最优含水率/%	最大干密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比重	液限/%	塑限/%	粒度分布/%		
						粉粒	黏粒	砂粒
取值	17.78	1.76	2.6	39.47	19.73	21.32	78.38	0.30

表 2 土样的主要化学成分

Table 2 Main chemical components of the soil sample

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	其他
质量分数/%	62.15	1.74	12.95	1.96	5.65	2.41	4.89	8.25

筛, 取筛分土样置于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中, 直至完全干燥; (2) 根据最优含水率值 17.78% , 准确计算称量去离子水, 喷洒拌合于干燥土样中, 混合均匀后放入保鲜袋使其均匀湿化 24 h , 然后取样测算完全混合土样的含水率, 确保与最佳含水率的偏差控制在 0.2% 以内; (3) 文献 [18] 表明当土样干密度大于 1.45 g/cm^3 时, 土水化学反应在对土壤渗透率的影响中占主导作用, 故本研究土样的干密度设置为 1.5 g/cm^3 , 根据土样干密度和含水率计算所需土的质量, 利用制样模具制备黄土试样。

1.2.2 饱和渗透试验

饱和渗透系数的测定分为变水头试验方法和定水头试验方法, 为避免变水头试验方法带来的物理因素对饱和渗透系数的影响, 也为了保证渗透溶液中 Cu^{2+} 的总摩尔数处于稳定不变的状态, 本文采取定水头饱和渗透试验方法。

试验装置由一个提供水源的水箱、一个定水头水箱 ($10\text{ cm}\times 20\text{ cm}\times 26\text{ cm}$)、测压管、集水烧杯以及一个 TST-55 型渗透仪组成, 并用内径为 6 mm 的硅胶管连接, 如图 1 所示。水源水箱为整个渗透试验提供渗透溶液, 定水头水箱用来调节整个渗透系统的动态平衡, 保持水头稳定, 并用测压管测量水头。TST-55 型渗透仪测定重塑黄土的渗透率。

试样的饱和方法主要有定水头饱和法和真空饱和法, 为避免高真空压力的干扰和充分分析地球化学机制对饱和渗透系数的影响, 采用定水头法对土样进行饱和, 分为 3 个步骤: 首先将去离子水倒入水源罐, 填充整个装置, 当排气口中没有气泡时关闭排气口; 其次将重塑黄土样品置于 TST-55 渗透仪中; 最后使定水头水箱中的液面高度 (测压管中的水头值) 与渗透样的底部持平, 土样开始渗透, 每隔 6 h 增加液面高度 1 cm , 避免渗透溶液的快速流动使土样中的气泡破裂, 影响土样渗透率的测定, 保证彻底清除土样中的

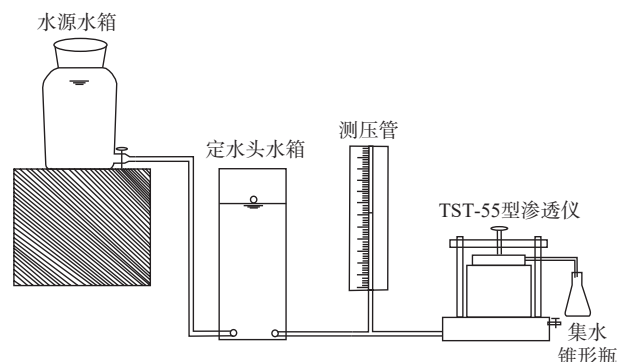


图 1 饱和渗透试验装置

Fig. 1 Saturated penetration test device

气体^[19]。同时, 在正式试验前进行预试验, 按照上述方法将部分土样进行饱和, 取出后测定其饱和度, 发现饱和度的平均值大于 95% , 说明饱和方法满足试验的要求, 试样中不会存在未饱和的气泡, 即使存在极少气泡, 对饱和渗透系数变化的影响也是微乎其微的。

在样品饱和后采用定水头法测定饱和渗透系数 (K_{sat}), 根据达西定律, K_{sat} 可用式 (1) 计算得出。

$$K_{\text{sat}} = \frac{Q}{A \cdot i \cdot t} \quad (1)$$

$$i = \frac{\Delta H}{L} \quad (2)$$

式中: K_{sat} ——饱和渗透系数/ $(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$;

Q ——渗流体积/ cm^3 ;

A ——土样与渗流方向垂直的截面积/ cm^2 ;

i ——水力梯度, 本试验设置为 3;

t ——渗流时间/s;

ΔH ——水头差/cm;

L ——渗流路径的长度, 土样的高度 4 cm 。

1.3 分析方法

1.3.1 渗透液的化学分析

为了研究存在 Cu^{2+} 的条件下, 渗透过程中渗滤液离子的变化情况, 每隔 12 h 采集渗滤液样品 1 次, 试验周期为 5 d 。首先, 记录样品体积, 利用 pH 计测试渗滤液的 pH 值、中和滴定法测定碳酸氢盐浓度。其次, 渗滤液通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 水相过滤器, 分别取 2 个 10 mL 样品储存于离心管中用于阴阳离子浓度的测定, 阴离子浓度利用瑞士万通离子色谱仪 881 测定, 阳离子浓

度利用电感耦合等离子体质谱仪 Agilent7900ICP-MS 测定,其检出限 $<8 \times 10^{-8}$ mg/L。

1.3.2 地球化学反演模拟

地球化学反演模拟是定量分析土水之间矿物相摩尔转移量的重要手段^[20],其中质量平衡原理是地球化学反演模拟的基本方法,它是利用水中化学离子的初始(initial)浓度和终了(final)浓度来揭示矿物相变化的地球化学机制。基于反应物和产物之间的质量平衡原理可以描述如下:

$$\sum_{p=1}^n \alpha_p b_{p,k} = m_{T,k}(final) - m_{T,k}(initial) = \Delta m_{T,k}, k = 1, \dots, j \quad (3)$$

式中: n ——地球化学反应中反应物相和产物相的总量;

α_p ——进入或者离开溶液的矿物相 p 的摩尔质量/(mol·L⁻¹);

$b_{p,k}$ ——矿物相 p 中 k 元素的化学计量数;

$m_{T,k}$ ——元素 k 的总摩尔浓度/(mol·L⁻¹);

j ——参加反应的元素数量。

电荷守恒原理:

$$\sum_{p=1}^n u_p \alpha_p = \sum_{i=1}^N u_i m_i (final) - \sum_{i=1}^N u_i m_i (initial) \quad (4)$$

式中: N ——组分的总个数;

u_p ——矿物相 p 的价态;

u_i ——组分 i 的价态;

m_i ——组分 i 的摩尔浓度/(mol·L⁻¹)。

电子守恒原理:

$$\sum_{i=1}^{N_i} r_i m_i = 0 \quad (5)$$

式中: r_i —— i 阳离子交换的离子价;

N_i ——阳离子的总个数。

依据质量守恒定理,电荷守恒定理以及电子守恒定理,可以定量分析重塑黄土渗流过程中初始溶液到渗滤液的地球化学反应过程,利用 Netpath 的地球化学反演建模进行反演模拟。

另外,饱和指数(SI)是研究水文地球化学的重要指标,用于研究矿物地下水中的饱和状态,即溶解和沉淀的趋势^[21],定义式为:

$$SI = \lg \frac{IAP}{K} \quad (6)$$

式中: IAP ——离子活度积;

K ——一定温度下矿物的平衡常数。

当 $SI=0$ 时,代表矿物在水溶液中处于平衡状态,

即不发生溶解和沉淀;当 $SI>0$ 时,代表矿物在水溶液中处于过饱和状态,即发生沉淀;当 $SI<0$ 时,代表矿物在水溶液中处于欠饱和状态,即发生溶解。在本研究中,矿物的 SI 值运用 PHREEQC3.0 计算。

2 试验结果与分析

2.1 饱和渗透系数

饱和渗透试验的结果如图 2 所示,去离子水(DIW)作为渗透液时, K_{sat} 前期开始增大,在第 2.5 天时达到最大并开始降低,但降幅很小,在第 5 天时仍高于土样的初始渗透率;而用 Cu^{2+} 溶液作为渗透液时, K_{sat} 与 DIW 试验组相比,整体值较小且呈持续减小趋势, K_{sat} 减小较快。表明渗透液中加入 Cu^{2+} 后,会显著降低重塑黄土的饱和渗透系数。通过计算比较渗透周期内重塑黄土渗透率的极差,进一步对 K_{sat} 的变化进行量化,结果见表 3。据表 3 可知,DIW 作为渗透液时 K_{sat} 的极差为 2.4×10^{-5} cm/s,而 Cu^{2+} 试验组中 K_{sat} 的极差为 5.57×10^{-5} cm/s,远大于 DIW 试验组,表明重塑黄土的饱和渗透系数变化对 Cu^{2+} 的加入较为敏感,变化幅度较大。因此,需要进一步探讨 Cu^{2+} 溶液在重塑黄土中渗透时,潜在的地球化学机制对渗透系数变化的影响。

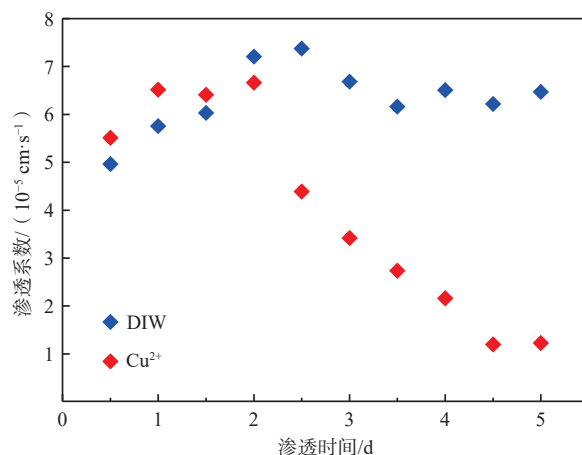


图 2 饱和渗透系数变化图

Fig. 2 Variation of the saturated coefficient of permeability

表 3 饱和渗透系数的极差和平均值

Table 3 Range and average value of the saturated coefficient of permeability

溶液类型	最大值/(cm·s ⁻¹)	最小值/(cm·s ⁻¹)	极差/(cm·s ⁻¹)
DIW	7.37×10^{-5}	4.97×10^{-5}	2.40×10^{-5}
Cu^{2+} 溶液	6.66×10^{-5}	1.09×10^{-5}	5.57×10^{-5}

2.2 渗滤液离子浓度变化

试验周期内渗滤液中主要离子浓度(即物质的量

浓度, 符号为 c 的变化情况如图 3 所示。在 2 组试验中, 随着时间的延长, 离子的浓度整体上呈下降趋势, 从渗透开始到渗透完成, 试验中阳离子浓度的大小变化相同, 由 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Ca}^{2+}) > c(\text{Mg}^{2+}) > c(\text{K}^+)$ 变为 $c(\text{Ca}^{2+}) > c(\text{Mg}^{2+}) > c(\text{K}^+) > c(\text{Na}^+)$ 。阴离子浓度的大小变化分为 2 种情况: DIW 试验组中, 由 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{F}^-)$ 变为 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{F}^-)$; Cu^{2+} 试

验组中, 从 $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{F}^-)$ 变为 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{F}^-)$ 。饱和渗透试验完成后, 主要的阳离子均由 Na^+ 变为 Ca^{2+} , Cu^{2+} 试验组中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度在试验周期内远大于 DIW 试验组; 主要的阴离子分别由 HCO_3^- 变为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 变为 HCO_3^- 。其次, Cu^{2+} 试验组中主要离子的浓度变化幅度大于 DIW 试验组, 说明 Cu^{2+} 的加入对渗滤液中离子浓度的变化影响较大。

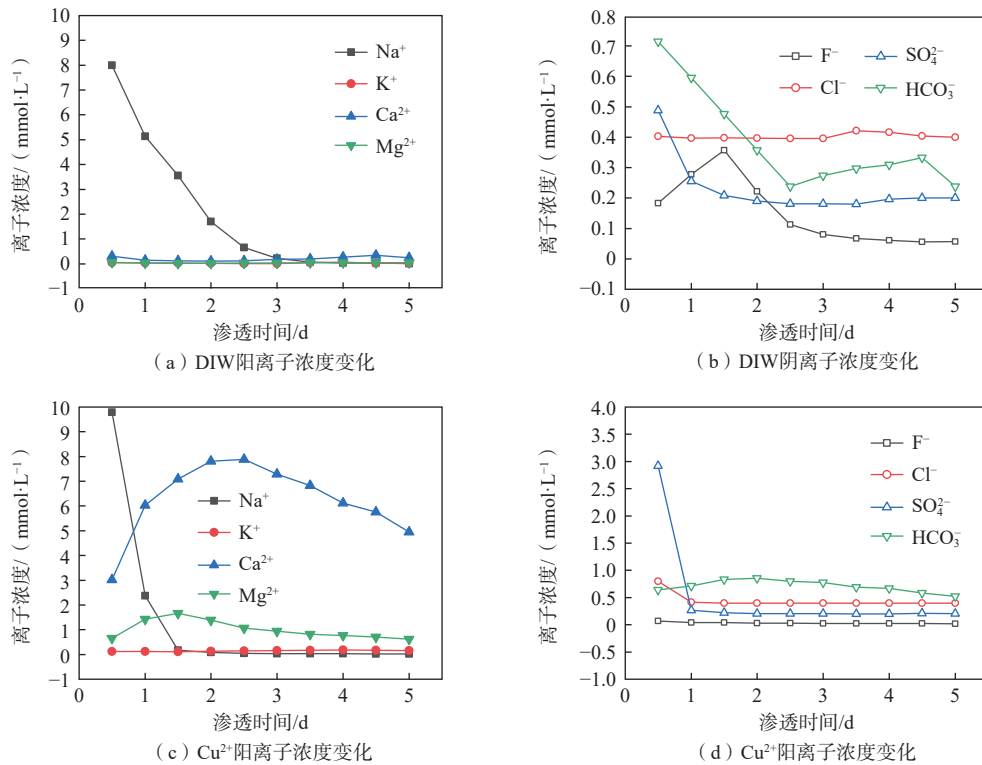


图 3 渗滤液离子浓度变化图

Fig. 3 Variation of ion concentration in leachate

Piper 图作为一种用于水型分类的工具, 广泛用于水文地球化学当中^[22-23]。本研究将 2 组试验中各离子浓度落入 Piper 图, 如图 4 所示。根据阳离子分类, 试验结果中所有的水样点均由 D 区域到 A 区域, 即由 Na-K 型转变为 Ca 型。根据阴离子分类, DIW 试验组中渗滤液为混合型, 而 Cu^{2+} 试验组中由 SO_4 型转变为 HCO_3 型再到混合型。由于 K^+ 在渗滤液中的浓度很低, 故渗滤液主要分为 4 种基本类型。从图 4 中可以看出, 相比于 DIW 试验组中数据点由 $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$ 变为 $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Mg}$ 型, Cu^{2+} 试验组中的水型变化过程增加了 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型, 表明 Cu^{2+} 的加入使得渗透前期碳酸盐的急剧溶解产生大量的 HCO_3^- , 渗滤液变为 $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ 型, 后期沉淀的形成消耗了 HCO_3^- , 从而转变为 $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Mg}$ 型。

3 地球化学反演模拟及讨论

3.1 主要离子的来源

离子二元图是分析渗滤液中主要离子来源的重要工具^[24-26], 如图 5、图 6 所示。SI 表示矿物的溶解与沉淀的趋势, 若为负值, 表示矿物有溶解的趋势, 反之则表示有沉淀的趋势, 如表 4 所示。

Cu^{2+} 加入对于渗滤液中离子的来源及其变化有着重要的影响。一般情况下, 岩盐的溶解是 Na^+ 和 Cl^- 的唯一来源, 试验结果中样本数据点应分布在岩盐溶解线 1:1 附近。而在图 5(a)、6(a) 所示的 Na^+ 和 Cl^- 二元图中, 渗透初期数据点在 1:1 溶解线上方且逐渐过渡到溶解线的下方, 表明存在阳离子的交换作用。但是, 从图 6(a) 可以看出数据点逐渐远离 1:1 溶解线, 而图 5(a) 中的数据点分布在溶解线附近, 表明 Cu^{2+} 试

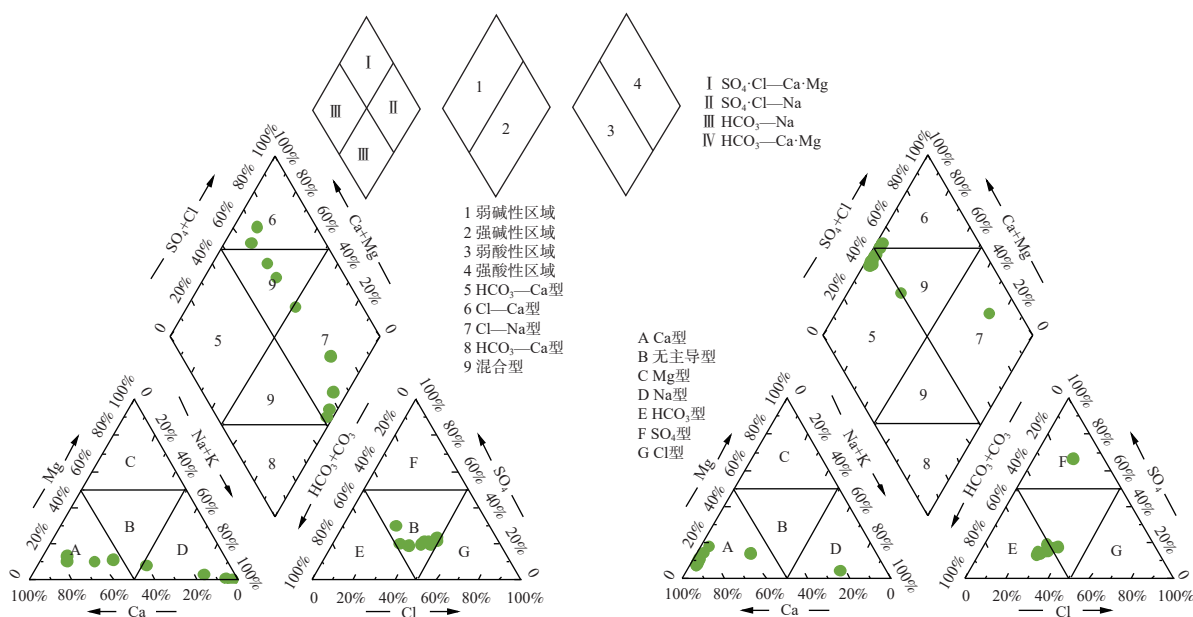


图 4 渗滤水样的 Piper 图

Fig. 4 Piper diagram of the leachate water samples

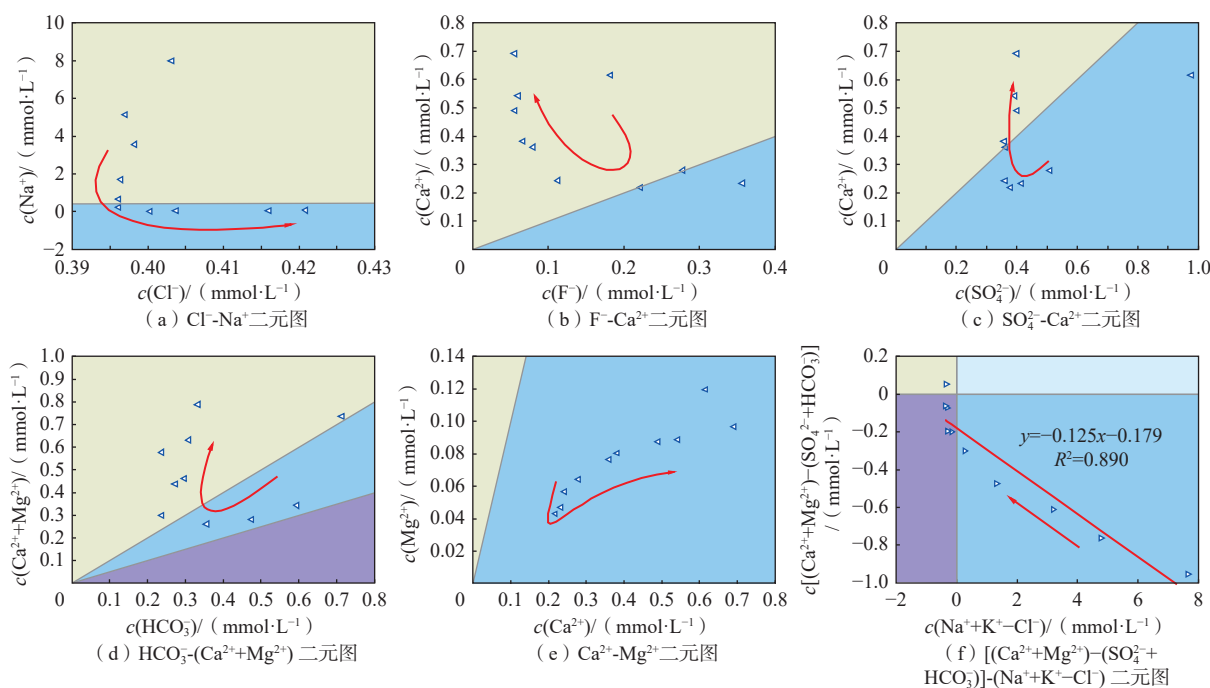


图 5 离子二元变化图 (DIW)

Fig. 5 Ion binary change diagram (DIW)

验组中的阳离子交换作用逐渐增强, 而 DIW 试验组中阳离子交换作用逐渐减弱。萤石的溶解是 F^- 和 Ca^{2+} 的来源, 数据点应分布在萤石溶解线的附近, 但是 F^- 和 Ca^{2+} 的二元图中数据点均位于 1:1 溶解线的上方, 即 Ca^{2+} 浓度大于 F^- , 如图 6(b) 所示, 相比于 DIW 试验组中由溶解线下方逐渐过渡到上方, 如图 5(b) 所示, 表明渗透前期 Cu^{2+} 加速了土中其他含 Ca^{2+} 矿物的溶解,

且优先于萤石的溶解。同样, 如果石膏的溶解是 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的主要来源, 那么数据点也应分布在溶解线的附近, 而数据点均分布在了溶解线上方, 如图 6(c) 所示, 但在 DIW 试验组中, 数据点由溶解线附近逐渐过渡到上方, 如图 5(c) 所示, 说明了萤石和石膏是 Ca^{2+} 的重要来源之外, Cu^{2+} 的侵入加速了方解石、白云石、蒙脱石以及钾长石的溶解作用和阳离子交换作用,

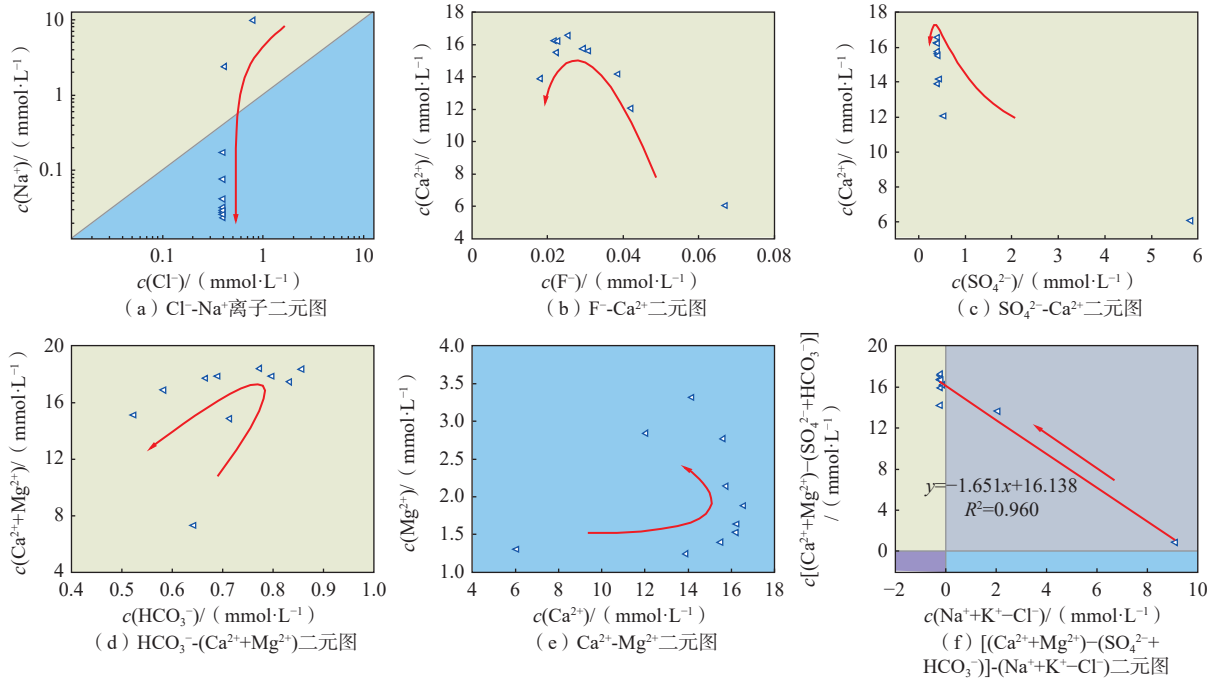


图 6 离子二元变化图 (Cu^{2+})
Fig. 6 Ion binary change diagram (Cu^{2+})

表 4 矿物饱和指数 (SI)

Table 4 Mineral saturation index (SI)

离子类型	渗透时间/d	矿物相				
		方解石	白云石	萤石	石膏	岩盐
DIW	0.5	-0.43	-1.44	-0.63	-2.58	-7.14
	1.0	-0.71	-1.94	-0.56	-3.13	-7.32
	1.5	-0.96	-2.50	-0.40	-3.27	-7.47
	2.0	-0.99	-2.57	-0.81	-3.29	-7.79
	2.5	-0.50	-3.50	-1.33	-3.24	-8.19
	3.0	-0.16	-2.87	-1.45	-3.07	-8.67
	3.5	0.05	-2.56	-1.58	-3.04	-9.15
	4.0	0.23	-2.73	-1.52	-2.87	-9.42
	4.5	0.18	-2.15	-1.50	-2.76	-9.47
	5.0	0.09	-2.81	-1.63	-2.89	-9.91
Cu^{2+}	0.5	-0.22	-1.00	-0.68	-1.06	-6.79
	1.0	0.26	0.03	-0.76	-1.83	-7.69
	1.5	0.39	0.27	-0.78	-1.88	-8.85
	2.0	0.34	0.06	-0.93	-1.88	-9.20
	2.5	0.41	0.08	-0.95	-1.87	-9.47
	3.0	0.12	-0.57	-1.05	-1.86	-9.58
	3.5	0.55	0.23	-1.19	-1.86	-9.64
	4.0	0.62	0.35	-1.16	-1.86	-9.62
	4.5	0.55	0.2	-1.18	-1.85	-9.71
	5.0	0.48	0.04	-1.39	-1.87	-9.66

从而导致土样进入水中的 Ca^{2+} 远超过 SO_4^{2-} 的浓度, 表明了 Cu^{2+} 的侵入对土中含 Ca^{2+} 矿物的溶解有着促进作用。

方解石和白云石的溶解可以通过 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 之间的二元关系来证明, 如果方解石和白云石是

主要的溶解过程, 则样本数据点应分布在溶解线 1:1 和 1:2 之间, 但是如图 5(d) 所示, DIW 试验组中数据点由 1:1 和 1:2 之间逐渐过渡到溶解线 1:1 的上方, Cu^{2+} 试验组中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度在整个试验周期内远大于 HCO_3^- , 如图 6(d) 所示, 这说明除了含钙碳酸盐矿物之外, Cu^{2+} 的加入可能促进了其他类型含钙矿物的溶解。观察图 5(b)(c)(d) 可以发现随着渗透时间的延长, DIW 试验组中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度逐渐增大, 表明碳酸盐矿物的持续溶解, 主要矿物的 SI 均为负值(表 4), 进一步证明了矿物溶解作用的发生。而 Cu^{2+} 试验组中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度逐渐减小, 同时 F 和 SO_4^{2-} 的浓度变化较小, 表明方解石和白云石的沉淀作用逐渐发生, 方解石和白云石的 SI 值从第 1 天开始变为正值(表 4), 进一步证明了沉淀作用的发生。如图 6(e) 所示, $c(\text{Ca}^{2+})/c(\text{Mg}^{2+})$ 远大于 1, 且浓度分别大于 DIW 试验组中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 表明 Cu^{2+} 的加入促进了其他含钙镁矿物的溶解。除此之外, Na^+ 和 Cl^- 的比值逐渐远离 1:1 溶解线, 表明阳离子交换作用逐渐加强, 也是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度远大于 HCO_3^- 的重要原因。DIW 试验组中 $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})]$ 和 $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-]$ 的二元图中斜率为 -0.125, 而 Cu^{2+} 试验组中斜率为 -1.651, 前者更接近于 -1, 表明饱和渗透试验过程中阳离子交换作用随渗透时间增强, Cu^{2+} 有助于阳离子交换作用的发生。

3.2 潜在化学反应的确定

水流路径的选择和矿物相、约束变量的确定是建立地球化学模型的重要步骤^[27-28]。模拟模型中设定去离子水为渗滤路径的起点溶液,定期收集的渗滤液为同一渗流路径中的终点溶液。将方解石、白云石、石膏、萤石、岩盐、钾长石、伊利石、NaX、CaX₂作为可能的矿物相。根据选取的可能矿物相确定Na、K、Ca、Mg、Cl、F、SO₄²⁻、Alkalinity(即碱性矿物)作为约束变量。综上,可能存在的潜在化学反应如表5所示。

3.3 模拟结果与分析

根据地球化学反演模型,得出渗流周期内不同时间段矿物相的摩尔转移量,结果如图7所示,地球化学反应过程随时间发生变化,每个矿物相摩尔转移量的强度同时发生变化。主要矿物相的摩尔转移量变化如下:岩盐在开始迅速溶解,从第1天开始溶解量逐渐稳定;萤石和石膏的摩尔转移量逐渐减小,即溶

表 5 潜在的化学反应

Table 5 Potential chemical reactions

序号	反应相	化学反应
1	方解石	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
2	白云石	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
3	萤石	$\text{CaF}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$
4	石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
5	钾长石	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{K}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$
6	伊利石	$\text{K}_{0.6}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 11.2\text{H}_2\text{O} = 0.6\text{K}^+ + 0.25\text{Mg}^{2+} + 2.3\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3.5\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.2\text{H}^+$
7	岩盐	$\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
8	离子交换	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{NaX} = 2\text{Na}^+ + \text{CaX}_2$

解作用随渗透时间逐渐减弱,与SI值判断的溶解趋势一致,因此试验前期渗透系数较大;方解石和白云石的摩尔转移量从第1天开始变为负值,即开始发生沉淀,与方解石和白云石的SI值从第1天开始由负值到正值的变化一致,这是由于随着Cu²⁺的加入,大大促进了黄土中含钙矿物的迅速溶解,Ca²⁺的急剧增加导致过量,从而打破了方解石和白云石的溶解平衡,由

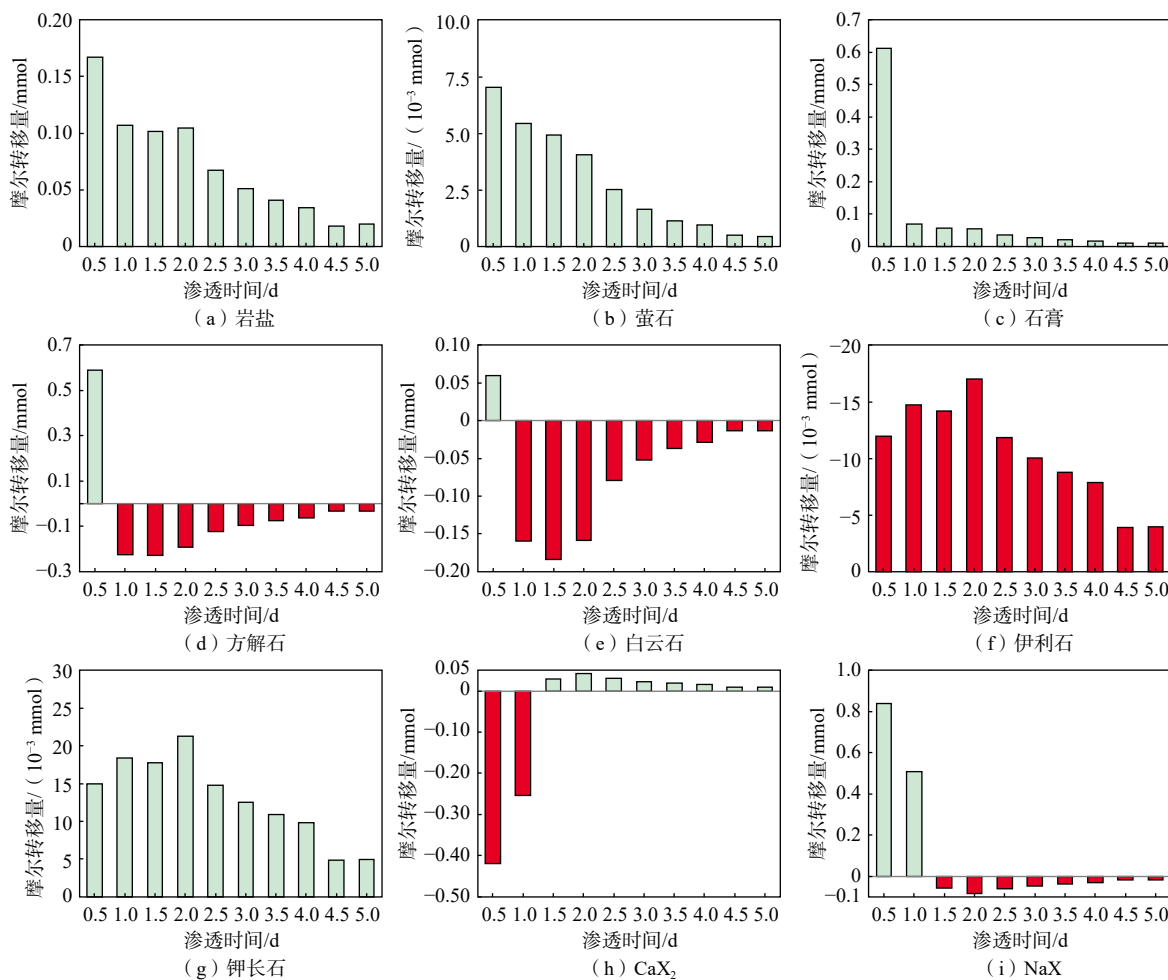


图 7 地球化学反演模型模拟结果

Fig. 7 Simulation results of the geochemical inversion model

溶解转为沉淀, 从而导致后期渗透系数降低。

通过地球化学反演模拟, 确定了具体的地球化学反应, 水土之间的地球化学相互作用对黄土中矿物相的影响可以定量评价, 计算出黄土中主要矿物的摩尔转移量如图 8 所示, 进入渗滤液中的岩盐、萤石、石膏、方解石、白云石和钾长石的总摩尔数分别为 0.712, 0.029, 0.910, 0.591, 0.059, 0.132 mmol。离开渗滤液进入土体中形成沉淀的方解石、白云石和伊利石总摩尔数分别为 1.921, 0.958, 0.104 mmol。另外, CaX_2 和 NaX 的总摩尔转移量分别为 1.011, 0.505 mmol。

3.4 土样中化学成分的变化

研究渗透前后试样中化学成分的变化可以进一步证明渗透过程中发生的地球化学反应, 渗透前后土样中化学成分的组成如图 9 所示。结果表明渗透周期完成后, 在 DIW 实验组中, 白云石的溶解是 MgO 相对质量分数降低的主要原因, 而方解石、白云石、石膏和萤石的溶解促使 Ca^{2+} 进入到渗滤液中, 降低了 CaO 的相对质量分数。 K_2O 相对质量分数的降低以及 Al_2O_3 相对质量分数的增加进一步证明了钾长石的溶解和伊利石的形成。而在 Cu^{2+} 试验组中 CaO 和 MgO 相对质量分数的增加证明了方解石和白云石的形成, Al_2O_3 的相对质量分数显著增加证明了伊利石的形成强于 DIW 试验组。

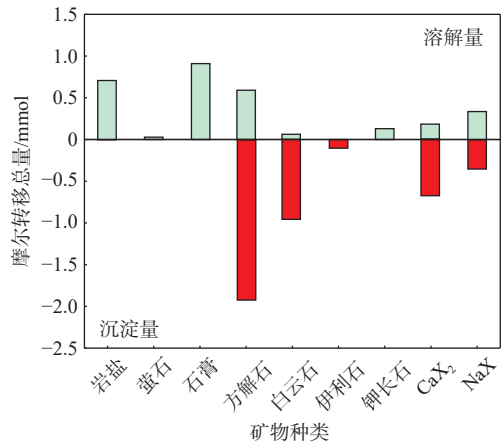


图 8 主要矿物的摩尔转移总量

Fig. 8 Total molar transfer of the major minerals

另外, 利用扫描电镜观察 2 组试验完成前后土样的微观结构, 如图 10 所示, 观察发现渗透前土样结构较为紧密, 大孔隙数量较少, 黏土矿物集聚体不明显。而渗透后 DIW 试验组有大孔隙形成, 胶结程度降低, 这是因为黄土中矿物相的溶解进入渗滤液中造成的, 从而增加了土样的渗透性, 同时也有少量黏土矿物集聚体的形成。 Cu^{2+} 实验组中, 几乎没有大孔隙且有大量的集聚体形成, 这种结果是因为方解石和白云石的沉淀以及伊利石等黏土矿物的形成, 从而增加了土样的胶结程度, 堵塞孔隙, 降低土体的渗透性。

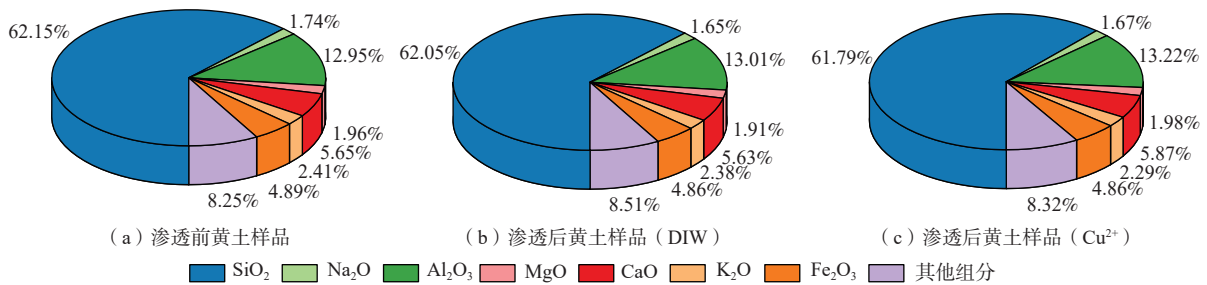


图 9 黄土样品渗透前后各化学成分的质量分数

Fig. 9 Chemical composition of loess samples before and after infiltration

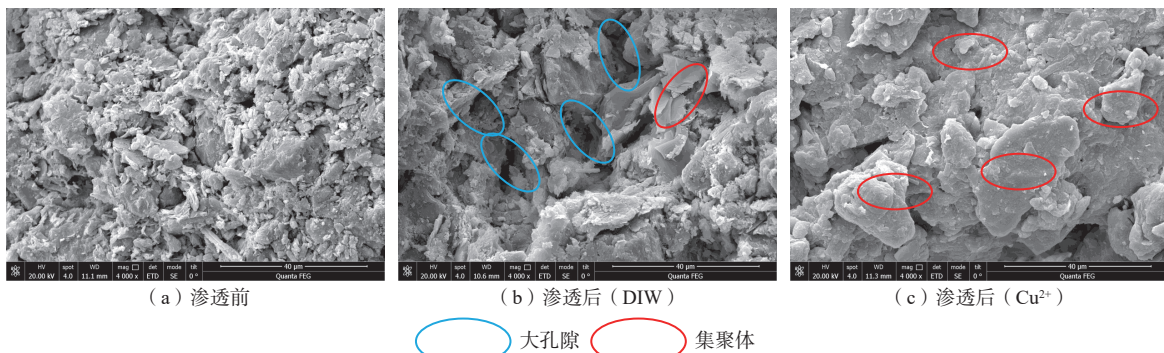


图 10 渗透后黄土样品的微观结构

Fig. 10 Microstructure of loess samples after infiltration

3.5 影响黄土渗透性的化学机制

黄土和水溶液之间存在着吸附、离子交换、溶解以及沉淀等作用, 会改变土样中矿物相的含量, 影响土体的胶结程度和孔隙度, 改变土样的渗透性能。当水溶液中存在 Cu^{2+} 时, 黄土与溶液之间的地球化学作用也会发生相应的改变, 进而导致土样渗透性发生变化。

当 Cu^{2+} 溶液作为渗透溶液时, 由于 Cu^{2+} 的侵入使得土体中矿物在渗透前期加剧溶解, 渗透系数较大。渗透后期 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的迅速累积, 当超过方解石和白云石溶解平衡所需的量时, 由于方解石和白云石的沉淀和溶解是可逆反应, 迅速增加的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可以促进方解石和白云石的地球化学反应左移, 从而产生沉淀, 导致渗透系数逐渐降低。证明了 Cu^{2+} 的加入发生盐效应从而促进方解石和白云石的沉淀, 堵塞渗流孔道, 填充土壤骨架, 形成紧密的土壤结构。另外, 当重金属溶液在土体中渗透时, 会发生吸附和阳离子交换作用, 吸附和交换溶液中的正价阳离子, 并且重金属溶液会逐渐充满土体孔隙当中, 替换掉土体孔隙中原来的水分, 最终达到浓度的平衡, 这种替换作用会导致分子间作用力增强, 从而降低土体的渗透系数。

综上所述, 影响 Cu^{2+} 溶液在重塑黄土中的饱和渗透系数降低的主要化学机制是碳酸盐沉淀的形成导致土体结构紧密, 从而阻碍渗流孔隙的发育; 黏土矿物的形成、阳离子交换作用的发生以及吸附作用导致形成大量的集聚体相连接, 阻碍渗流孔道的形成, 也是降低渗透率的另一重要因素。

4 结论

(1) 在试验周期内, Cu^{2+} 溶液在重塑黄土中渗透过程中, 饱和渗透系数从第 1 天开始稳定减小, 相比于去离子水试验组降幅较大, 渗透过程中饱和渗透系数最大值为 $6.66 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, 最小值为 $1.09 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, 极差为 $5.57 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, 表明重塑黄土的饱和渗透系数变化对 Cu^{2+} 的侵入较为敏感。

(2) 渗滤液中主要离子的来源分析证明了渗透过程中地球化学反应的发生, Na^+ 、 Cl^- 来源于岩盐的溶解; F^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 来源于萤石和石膏的溶解; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度逐渐减小, 是导致方解石和白云石的沉淀作用发生的重要原因; Na^+ 浓度逐渐过渡到 1:1 溶解线以下, 表明了阳离子交换作用的发生。

(3) Cu^{2+} 试验组中饱和渗透系数的变化分为两个阶段: 第一个阶段是渗透前期矿物相的溶解作用导致渗透系数的增大; 第二个阶段从第 1 天开始方解石和白云石持续发生沉淀, 发生沉淀的摩尔总数分别为 1.921,

0.958 mmol, 同时其他矿物相的溶解作用逐渐减弱, 导致了土体的饱和渗透系数从第 1 天开始持续降低。

参考文献 (References) :

- [1] 习羽, 李同录, 江睿君, 等. 陇东黄土工程地质分层及其物理特性[J]. 水文地质工程地质, 2018, 45(4): 67-72. [XI Yu, LI Tonglu, JIANG Ruijun, et al. Engineering geological stratigraphy and physical properties of the loess in eastern Gansu[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2018, 45(4): 67-72. (in Chinese with English abstract)]
- [2] XU Panpan, ZHANG Qiyang, QIAN Hui, et al. Investigation into microscopic mechanisms of anisotropic saturated permeability of undisturbed Q_2 loess[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2020, 79(18): 412-426.
- [3] WANG Haike, QIAN Hui, GAO Yanyan. Non-Darcy flow in loess at low hydraulic gradient[J]. *Engineering Geology*, 2020, 267: 105483.
- [4] 王艳, 唐晓武, 刘晶晶, 等. 黄土对锰离子的吸附特性及机理研究[J]. 岩土工程学报, 2012, 34(12): 2292-2298. [WANG Yan, TANG Xiaowu, LIU Jingjing, et al. Adsorption behavior and mechanism of loess soil towards Manganese ions[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2012, 34(12): 2292-2298. (in Chinese with English abstract)]
- [5] LI Zhenze, TANG Xiaowu, CHEN Yunmin, et al. Sorption behavior and mechanism of Pb(II) on Chinese loess[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2009, 135(1): 58-67.
- [6] TANG Xiaowu, LI Zhenze, CHEN Yunmin, et al. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption on Chinese Quaternary loess: Kinetics and equilibrium studies[J]. *Environmental Letters*, 2008, 43(7): 779-791.
- [7] TANG Xiaowu, LI Zhenze, CHEN Yunmin. Behavior and mechanism of Zn(II) adsorption on Chinese loess at dilute slurry concentrations[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, 83: 673-682.
- [8] 米栋云, 李熠, 董晓强. 重金属 Pb^{2+} 污染土的渗透性能研究[J]. 中国科技论文, 2016, 11(15): 1778-1781. [MI Dongyun, LI Yi, DONG Xiaoliang. Study on hydraulic permeability of heavy metal Pb^{2+} contaminated soil[J]. *China Sciencepaper*, 2016, 11(15): 1778-1781. (in Chinese with English abstract)]
- [9] 杨波. 重金属污染重塑黄土的抗剪强度与渗透性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016. [YANG Bo. Study on shear strength and permeability of remolded loess polluted by heavy metal[D]. Taiyuan: Taiyuan University of

- Technology, 2016. (in Chinese with English abstract)]
- [10] 李熠. Pb(II)、Zn(II)污染土特性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016. [LI Yi. Study on Pb(II) or Zn(II) contaminated soil[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016. (in Chinese with English abstract)]
- [11] 郭争争. 重金属离子对膨润土防水毯防渗性能影响研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020. [GUO Zhengzheng. Study on the influence of heavy metal ions on the impermeability of geosynthetic clay liner[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020. (in Chinese with English abstract)]
- [12] HAGE J T, MULDER E. Preliminary assessment of three new European leaching tests[J]. *Waste Management (New York, N Y)*, 2004, 24(2): 165 – 172.
- [13] PLUMMER L N, PRESTEMON E C, PARKHURST D L. An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path, version 2.0[J]. *Water-Resources Investigations Report*, 1994, 94: 4169.
- [14] XU Panpan, ZHANG Qiyong, QIAN Hui, et al. Exploring the geochemical mechanism for the saturated permeability change of remolded loess[J]. *Engineering Geology*, 2021, 284: 105927.
- [15] XU Panpan, ZHANG Qiyong, QIAN Hui, et al. Effect of sodium chloride concentration on saturated permeability of remolded loess[J]. *Minerals*, 2020, 10(2): 199.
- [16] AL-GHANIMY M A, AL-MUTAWKI K G, FALAH H H. Geochemical modeling of groundwater in AL Teeb area (North East Missan Governorate)[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1294(8): 082002.
- [17] ZHENG Xiuqing, ZANG Hongfei, ZHANG Yongbo, et al. A study of hydrogeochemical processes on Karst groundwater using a mass balance model in the Liulin Spring area, North China[J]. *Water*, 2018, 10(7): 903.
- [18] ZHANG Qiyong, XU Panpan, QIAN Hui, et al. Hydrogeochemistry and fluoride contamination in Jiaokou Irrigation District, Central China: Assessment based on multivariate statistical approach and human health risk[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 741: 140460.
- [19] CUISINIER O, AURIOL J C, LE BORGNE T, et al. Microstructure and hydraulic conductivity of a compacted lime-treated soil[J]. *Engineering geology*, 2011, 123(3): 187 – 193.
- [20] MULLER E, GAUCHER E C, DURLET C, et al. The origin of continental carbonates in Andean salars: A multi-tracer geochemical approach in Laguna Pastos Grandes (Bolivia)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 279: 220 – 237.
- [21] LI Peiyue, ZHANG Yuting, YANG Nuan, et al. Major ion chemistry and quality assessment of groundwater in and around a mountainous tourist town of China[J]. *Exposure and Health*, 2016, 8(2): 239 – 252.
- [22] LI Peiyue, LI Xinyan, MENG Xiangyi, et al. Appraising groundwater quality and health risks from contamination in a semiarid region of Northwest China[J]. *Exposure and Health*, 2016, 8(3): 361 – 379.
- [23] 朱洲洋, 肖长来, 梁秀娟, 等. 安图县玄武岩区偏硅酸型天然矿泉水水化学特征及形成机理[J]. *水利水电技术(中英文)*, 2021, 52(10): 146 – 156. [ZHU Zhouyang, XIAO Changlai, LIANG Xiujuan, et al. Hydrochemical characteristics and formation mechanism of metasilicic acid type natural mineral water in basalt area of Antu County[J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2021, 52(10): 146 – 156. (in Chinese with English abstract)]
- [24] 张春潮, 侯新伟, 李向全, 等. 三姑泉域岩溶地下水水化学特征及形成演化机制[J]. *水文地质工程地质*, 2021, 48(3): 62 – 71. [ZHANG Chunchao, HOU Xinwei, LI Xiangquan, et al. Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of karst groundwater in the catchment area of the Sangu Spring[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2021, 48(3): 62 – 71. (in Chinese with English abstract)]
- [25] 张鸿, 周权平, 姜月华, 等. 长江干流水化学成因与风化过程 CO_2 消耗通量解析[J]. *水文地质工程地质*, 2022, 49(1): 30 – 40. [ZHANG Hong, ZHOU Quanping, JIANG Yuehua, et al. Hydrochemical origins and weathering-controlled CO_2 consumption rates in the mainstream of the Yangtze River[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2022, 49(1): 30 – 40. (in Chinese with English abstract)]
- [26] ZHANG Qiyong, XU Panpan, QIAN Hui. Assessment of groundwater quality and human health risk (HHR) evaluation of nitrate in the central-western Guanzhong Basin, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(21): 4246.
- [27] 魏晓鸥. 柳林泉域岩溶地下水水文地球化学形成演化规律[D]. 太原: 太原理工大学, 2013. [WEI Xiaou. Hydrochemical formation and evolution of the karstic groundwater in Liulin Spring catchment[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013. (in Chinese with English abstract)]
- [28] ZANG Hongfei, ZHENG Xiuqing, JIA Zhenxing, et al. The impact of hydrogeochemical processes on karst groundwater quality in arid and semiarid area: A case study in the Liulin Spring area, North China[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2015, 8: 6507 – 6519.

编辑: 汪美华
刘真真