

非均质性对保守溶质及蒙脱石胶体在饱和多孔介质中运移的影响

赵康^{1,2,3}, 郑晓丽¹, 陈冲¹, 商建英^{1,2,3}

(1. 中国农业大学资源与环境科学学院, 北京 100193;

2. 教育部植物-土壤相互作用重点实验室, 北京 100193; 3. 农业部华北耕地保育重点实验室, 北京 100193)

摘要: 选取 2 种粒径玻璃珠构建 6 种不同构型的柱子(2 个均质和 4 个非均质), 研究了饱和条件下多孔介质构型对保守溶质和蒙脱石胶体运移的影响。结果表明: 在 2 种均质介质中, 保守溶质的穿透曲线相似且对称, 蒙脱石胶体在大粒径玻璃珠中的移动性更强。当介质中存在大孔隙通道时, 优先流现象的出现会加速保守溶质和蒙脱石胶体的迁移, 大孔隙通道与周围介质交界面越大保守溶质和蒙脱石胶体的拖尾现象越明显且穿透峰较低。在大、小粒径玻璃珠均匀混合填充的柱子中, 保守溶质穿透曲线形状与均质柱子相似, 蒙脱石胶体的移动性介于大、小粒径玻璃珠均匀填充的柱子之间。蒙脱石胶体在玻璃珠分层填充的柱子中, 大粒径与小粒径交界面区域会有更多的蒙脱石胶体滞留。研究表明非均质性对保守溶质和蒙脱石胶体在土壤和地下环境中的运移过程有重要的影响。

关键词: 非均质性; 保守溶质; 蒙脱石胶体; 穿透曲线; 滞留曲线

中图分类号: S157.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2018)03-0140-06

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2018.03.022

Effects of Heterogeneity on Migration of Tracer and Montmorillonite Colloid in Saturated Porous Medium

ZHAO Kang^{1,2,3}, ZHENG Xiaoli¹, CHEN Chong¹, SHANG Jianying^{1,2,3}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University,

Beijing 100193; 2. Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, Beijing 100193;

3. Key Laboratory of Conservation of Cultivated Land in North China, Ministry of Agriculture, Beijing 100193)

Abstract: In six structurally packed columns (two homogeneous and four heterogeneous) constructed with two kinds of glass beads, we studied the effect of media heterogeneous on the transport behaviors of tracer and montmorillonite colloids in saturated condition. The results showed that the breakthrough curves of tracer were similar in two homogeneous columns, and the mobility of montmorillonite colloids in coarse media was stronger than that in fine media. For the column containing macroporous channel, the presence of preferential flow path resulted in an earlier breakthrough of tracer and montmorillonite colloids, and larger contact area between macroporous channel and fine grains caused a lower breakthrough peak and a stronger tailing. In column packed with homogeneous mixture of coarse and fine grains, the shape of tracer breakthrough curves were similar to that in homogeneous columns, and the mobility of montmorillonite colloid was between that in the homogeneous columns (coarse and fine grain). More montmorillonite colloids were retained at coarse-fine grain interface in the layered column. The results have shown that heterogeneity has an important effect on the transport of the tracer and montmorillonite colloid in soil and underground environment.

Keywords: heterogeneity; tracer; montmorillonite colloid; breakthrough curve; retention curve

在土壤和地下含水层中广泛存在着粒径在 1 nm ~ 1 μm 的自然胶体^[1-2]。其主要包括无机胶体和有机胶体 2 种, 土壤无机胶体是土壤母质中矿物残屑和矿物风化产物, 主要成分是层状硅酸盐和氧化物, 黏土矿物胶体是土壤中无机胶体的主要类型之一。由于黏土矿物胶体比表面积大、粒径小, 同时对污染物吸

附性较强, 能够显著增加污染物运移的距离和净速率^[3-4], 产生一系列环境问题甚至危及人类健康。因此, 对水土环境中黏土矿物胶体运移的准确预测, 可以为预测水土环境中污染物的行为提供理论依据。胶体在土壤中运移的机理非常复杂, 它涵括了胶体的过滤、沉积、聚集、附着、分离、流动、滞留、沉降和在颗粒一

收稿日期: 2017-11-28

资助项目: 国家自然科学基金项目(41501232)

第一作者: 赵康(1995—), 男, 山西省忻州人, 硕士研究生, 主要从事胶体及其协同污染物迁移研究。E-mail: coolkang@126.com

通信作者: 商建英(1977—), 女, 河北邢台人, 博士生导师, 教授, 主要从事资源与环境科学研究。E-mail: jyshang@cau.edu.cn

颗粒接触角的楔入效应^[5-7]。当土壤环境变化时,胶体既可以沉积在土壤颗粒表面,也可以从土壤颗粒表面释放出来。影响胶体在土壤中运移的主要物理因素包括:胶体粒径和形态、多孔介质的孔径分布和含水量、水流流速等;主要化学因素包括:溶液 pH 和离子强度、胶体和多孔介质的表面电荷等^[8-11]。由于黏土矿物胶体比表面积大、粒径小,同时对污染物吸附性较强,能够显著增加污染物运移的距离和净速率,产生一系列环境问题甚至危及人类健康。因此,明确水土环境中黏土矿物胶体的运移机理对研究水土环境中污染物环境行为和归趋有着重要的意义^[12-14]。

土壤介质的物理非均质性是控制污染物在自然环境中迁移转化过程的普遍且极为重要的影响因素,土壤中普遍存在的非均质性为修复污染土壤和地下水带来了极大挑战^[15],是影响室内尺度参数应用到田间尺度的关键。土壤非均质性会导致地下水流速、污染物扩散速率等的空间分布发生变化;而这些变化通常与优先水流和污染物运移通道、相对低渗透区域内污染物扩散以及介质颗粒大小变化而导致污染物选择性吸附等因素相关联^[16-18]。同时上述每一个因素又反过来在不同程度上影响胶体的迁移及其在不同时间尺度上的演化,导致胶体在迁移过程中具有不同的宏观反应类型和速率。由此可见,土壤的非均质性往往是控制胶体迁移的关键因素。因此,本研究选用土壤中常见的黏土矿物蒙脱石胶体作为研究对象,选取 53~70,600~850 μm 2 种粒径的玻璃珠,构建不同的玻璃珠排列空间分布类型,通过在室内玻璃珠柱中开展保守溶质和胶体运移试验,研究饱和多孔介质的非均质性对保守溶质和胶体的运移的影响,分析胶体在非均质多孔介质中的运移过程及规律,以加强对自然环境中胶体本身在非均质多孔介质中迁移行为的影响因素及胶体促进污染物运移机理的理解。

1 材料与方法

1.1 蒙脱石胶体悬浮液

称取 10 g 蒙脱石粉末(Na^+ 基饱和,元亨净水材料厂),将其加入至 1 L 蒸馏水中,搅拌,用超声波清洗器(KQ-250)超声分散 30 min,静置 24 h,根据 Stokes 定律,采用沉降法提取上层悬浊液,并将其放于玻璃试剂瓶中备用,用重量法确定。通过此方法,获得的蒙脱石胶体母液,其胶体粒径小于 2 μm ^[5]。本试验以 1 mmol/L NaCl 溶液作为背景溶液,在此试验条件下的蒙脱石胶体悬浊液十分稳定。

1.2 多孔介质

使用 600~850,53~70 μm 2 种粒径的玻璃珠作为本试验多孔介质。玻璃珠首先浸泡在浓 HCl(分析纯)中 24 h,以除去玻璃珠表面的铁氧化物、碳酸盐等杂质,用去离子水反复清洗至 pH 稳定在 7;然后在马弗炉

600 $^{\circ}\text{C}$ 高温下灼烧以除去有机质;再反复用去离子水清洗并用电导率仪测量上清液的电导率,直至电导率小于 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 为止;清洗干净的玻璃珠在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,保存于聚四氟乙烯塑料瓶中备用^[19-20]。

1.3 材料的电化学性质

使用 Zeta 粒度仪(Zetasizer Nano ZS 90)测定在 1 mmol/L NaCl 溶液中蒙脱石胶体和玻璃珠的 Zeta (ζ)电势以及胶体水合粒径。玻璃珠表面电势的测定步骤为:将玻璃珠放入研钵磨碎,采用沉降法获取粒径小于 2 μm 的悬浊液,用纳米粒度仪测定悬浊液中玻璃胶体的电势作为玻璃珠表面电势^[6]。用扫描电子显微镜(FEI NanoSEM 430)观察蒙脱石形貌和粒径。

1.4 柱试验

本试验使用亚克力柱(柱长 12.4 cm,内径 2.2 cm),柱子垂直放置,共设计 6 种构型(图 1):(1)53~70 μm 玻璃珠填充的均质玻璃珠柱;(2)600~850 μm 玻璃珠填充的均质玻璃珠柱;(3)600~850 μm 玻璃珠在中心,53~70 μm 玻璃珠在周围;(4)53~70,600~850 μm 玻璃珠左、右各一半;(5)53~70,600~850 μm 2 种粒径玻璃珠均匀混合;(6)53~70,600~850 μm 玻璃珠上、下各一半。

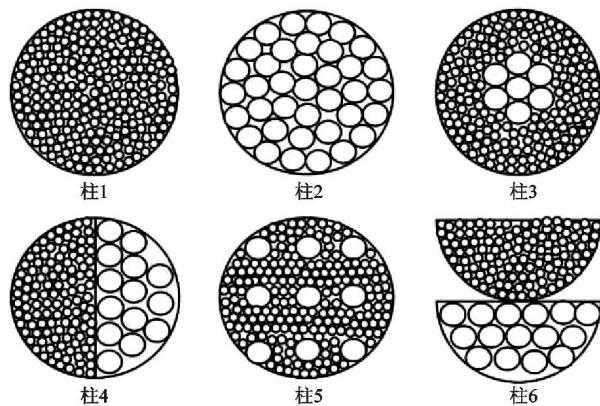


图 1 柱子构型示意

柱子采用湿法填充,顶部和底部各装有 50 μm 尼龙膜作为支撑材料,防止玻璃珠被水流冲入管道之中;用蠕动泵供水,水流方向为自下而上。填充时,首先向柱子中通入蒸馏水至柱 1/3 高度;然后开始填充玻璃珠,期间一直敲打柱子以保证容重上下一致并赶走玻璃珠柱中的气泡。其中柱 3 在填充时,先将一塑料管置于柱中;柱 4 在填充时,先将一塑料薄片置于柱中;在填充柱 3 和柱 4 玻璃珠的同时,分别将塑料管和薄片缓缓抽出。填充柱饱和后,通过重力减法计算填充柱的孔隙体积(Pore volume),确定其孔隙度。

试验过程中,将 3 mmol/L NaNO_3 溶液作为保守溶质进行示踪试验。为了获得稳定的水流条件,首先通入超纯水(>5 PV)对玻璃珠柱进行淋洗,然后通入 3 PV 3 mmol/L NaNO_3 溶液,最后通入约 5 PV

超纯水进行淋洗至检测不出保守溶质为止。对于蒙脱石胶体穿透试验,以 1 mmol/L NaCl 溶液作为背景溶液,首先通入约 5 PV NaCl 背景溶液(不含有蒙脱石胶体)冲洗柱子,待柱子系统稳定后,通入 3 PV 100 mg/L 相同离子强度的蒙脱石胶体,最后通入约 5 PV NaCl 溶液,直至出流液中不再含有胶体为止。试验过程中,蒙脱石胶体采用恒温磁力搅拌器持续搅拌。出流液使用自动部分收集器在固定的时间间隔收集。NaNO₃ 通过紫外可见分光光度计在波长 235 nm 处测定;蒙脱石胶体在波长 240 nm 处测定。

柱试验结束后,为了计算滞留在玻璃珠上的蒙脱石胶体,将玻璃珠柱中填装的玻璃珠纵向等分割分成 12 份,转移至三角瓶中并加入 20 mL 超纯水,放入振荡器振荡 4 h,取上层悬浊液,用紫外分光光度法测定悬浊液中胶体的浓度,通过计算获取蒙脱石胶体滞留在多孔介质中的纵向滞留浓度,并根据质量守恒,计算整个试验中蒙脱石胶体的回收率。

1.5 保守溶质在多孔介质中的运移模型

运用对流-弥散方程(1)和双区模型(2),来描述保守溶质在饱和介质中的运移过程,其控制方程为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - J_w \frac{\partial C_m}{\partial z} - \frac{\omega J_w}{L} (C_m - C_{im}) \quad (2)$$

式中: C 表示溶质浓度(mol/L); t 表示时间(min); z 表示距离入水口距离(cm); D 表示弥散系数(cm^2/min); v 表示平均孔隙水流速(cm/min); θ 表示孔隙度;下标 m 表示在孔隙中的可移动相; C_{im} 表示孔隙中的不可移动相; J_w 表示水通量(cm/min); L 表示柱长(cm); ω 表示无量纲传质系数; β 表示可移动水所占的比例(θ_m/θ)。

模拟所用软件为 STANMOD^[21]。

2 结果与分析

2.1 蒙脱石和玻璃珠的电化学性质

由表 1 可知,在 1 mmol/L 离子强度下,蒙脱石和玻璃珠的 ζ 电势均为负值,且 600~850 μm 玻璃珠表面电势(-54.6 mV)和 53~70 μm 玻璃珠电势(-52.7 mV)相似。由图 2 可知,蒙脱石的粒径主要分布在 300~500 nm,Zeta 粒度仪测定的平均水合粒径为(454.4 \pm 0.8)nm。

2.2 非均质性对保守溶质运移的影响

由图 3 可知,在均质柱子中(柱 1 和柱 2),穿透曲线形状相似且对称,这是由于柱 1 和柱 2 为均匀介质,水流通道较为均匀一致。柱 3 和柱 4 平行于水流方向的介质存在差异,在水流通过时会出现明显的优先流现象,保守溶质会优先从优先水流通道通过。方

婧等^[22]研究也表明,横孔的存在对于溴离子在石英砂多孔介质中的迁移影响较弱,竖孔对于溴离子在石英砂介质中的迁移起促进作用。柱 5 采用粗细混合的玻璃珠进行填装,结构类似于均质柱子,所以示踪穿透曲线的形状类似于均质柱子(柱 1 和柱 2)。柱 6 从出峰(0.64 PV)到峰值(1.85 PV)所用时间比其他 5 根柱子都长,这可能是由于该构型中存在垂直于水流方向的分层现象,水流通过时出现层流导致的。

表 1 NaCl 背景溶液下蒙脱石和玻璃珠的电势及蒙脱石胶体的水合粒径

指标	蒙脱石胶体	玻璃珠	
		600~850 μm	53~70 μm
电势/mV	-32.4 \pm 0.8	-54.6 \pm 1.2	-52.7 \pm 2.1
粒径/nm	454.4 \pm 0.8		

注:表中数据为平均值 \pm 标准误差。

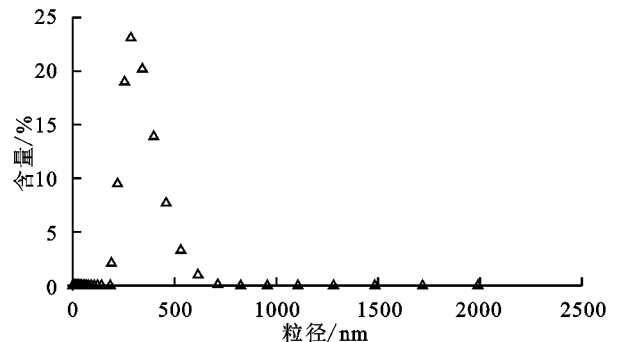


图 2 蒙脱石水合粒径分布

在淋洗阶段(图 3b),柱 3 和柱 4(3.30, 3.33 PV)淋洗曲线开始下降的时间比其他 4 根柱子早,这与出峰时间早,且较早的达到峰值相对应,也是由于在柱 3 和柱 4 中存在明显的优先流现象。柱 1、柱 2、柱 5 的淋洗曲线相似,且柱 5(3.72 PV)开始的下降时间略早于柱 1 和柱 2(3.75, 3.88 PV),这与柱 5 出峰时间比柱 1 和柱 2 早对应,是因为柱 5 构型为均匀混合,其内部介质构型和均匀介质相似,且在介质中存在少量大孔隙,这是由于大小玻璃珠混合没有达到完全均匀。柱 6 的淋洗曲线从开始下降(3.67 PV)到最低值(4.87 PV)所用时间,和穿透曲线从出峰到峰值所用时间对应,也是最长的。

2.3 溶质运移模拟

对保守溶质的试验结果使用对流-弥散方程和双区模型来进行拟合,其拟合结果和参数都很好的吻合了试验结果(表 2、表 3)。拟合结果中的相关系数 R^2 都接近于 1,表明拟合结果是比较准确的。柱 1、柱 2、柱 5 的弥散系数比较接近,且数值都比较小(0.05~0.19 cm^2/min),这解释了柱 1、柱 2、柱 5 保守溶质穿透曲线、淋洗曲线的相似现象。而柱 3、柱 4、柱 6 的弥散系数值都较大(0.42~0.90 cm^2/min),这表明玻璃珠柱中存在着较强的弥散作用。柱 3、柱 4 的穿透峰值都没有到达 1(图 3a),这是由于柱 3、柱

4 都存在优先水流通道。因此,在柱 3、柱 4 中的 2 种不同粒径的玻璃珠构成的水流通道之间存在溶质交

换,溶液从快流速(大孔隙)通道向慢流速(小孔隙)通道流动,并且会在慢流速(小孔隙)区域滞留。

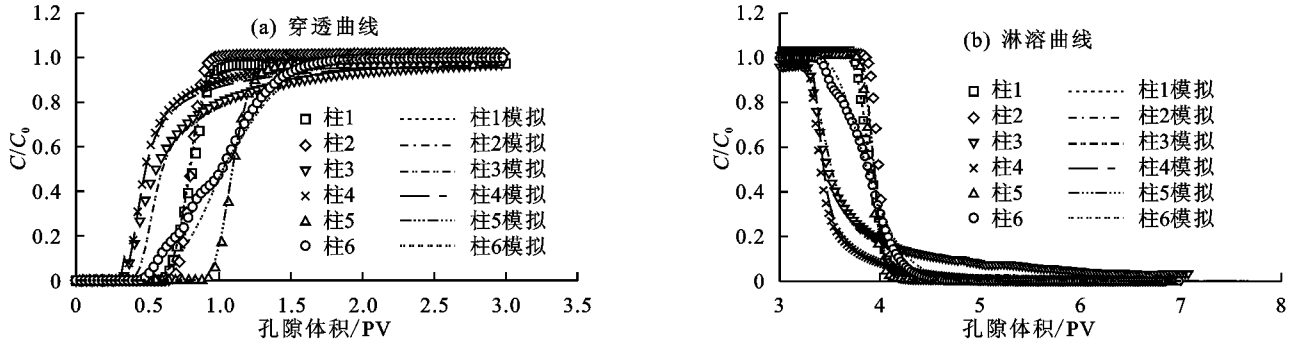


图 3 不同柱子中保守溶质的穿透曲线和淋溶曲线

表 2 均质构型玻璃珠柱拟合参数

柱子编号	石英砂粒径/nm	容重/(g·cm ⁻³)	流速/(mL·min ⁻¹)	弥散系数/(cm ² ·min ⁻¹)
1	53~70	1.63	1.00	0.14
2	600~850	1.56	1.00	0.05

无量纲传质系数的值表示溶质在 2 种不同水流通道之间的交换作用,其值越大,表明交换作用越

强。保守溶质在柱 3 比柱 4 到达峰值的时间更快(图 3a),且在淋洗阶段后期存在更长拖尾的现象(图 3b)。这是因为柱 3 比柱 4 的无量纲传质系数值大,柱 3 中的 2 个水流通道之间的接触面积比柱 4 更大,2 种不同水流通道之间存在着更多水流交换,并且会有更多的溶液滞留在慢流速(小孔隙)通道中。

表 3 非均质构型玻璃珠柱模拟参数

柱子编号	石英砂粒径/nm	容重/(g·cm ⁻³)	流速/(mL·min ⁻¹)	弥散系数/(cm ² ·min ⁻¹)	可移动水所占的比例(θ_m/θ)	无量纲传质系数(β)
3	53~70/600~850	1.78	1.00	0.42	0.59	0.03
4	53~70/600~850	1.63	1.00	0.60	0.57	0.00
5	53~70/600~850	1.90	1.00	0.19	—	—
6	53~70/600~850	1.61	1.00	0.90	—	—

2.4 非均质性对蒙脱石胶体迁移的影响

由图 4 可知,6 种构型柱子的蒙脱石胶体穿透曲线峰值低于 1,且与保守溶质相比,穿透曲线峰值均较低。这是因为蒙脱石胶体的颗粒粒径较大,更容易被附着、滞留在玻璃珠表面或玻璃珠之间的夹角位置,蒙脱石胶体在多孔介质中的运移中存在着一定的吸附和滞留现象。

柱 2 中蒙脱石胶体的穿透曲线峰值为 0.89,明显高于柱 1(0.69)。相比于柱 2,较多的蒙脱石胶体滞留在柱 1 中(图 4b)。已有研究^[23-24]表明,介质粒径会对微生物在多孔介质中的迁移产生影响,胶体表面所带电荷会对胶体的迁移起到关键作用。柱 2 中蒙脱石胶体移动性较强,因为孔隙的尺度是影响胶体迁移的重要因素,柱 2 所用的玻璃珠粒径较大,颗粒间的孔隙较大,因而会有更多的胶体穿透玻璃珠柱 2;蒙脱石胶体带负电,且玻璃珠的表面也带负电,而 600~850 μm 粒径的玻璃珠所带负电荷(-54.6 mV)比 53~70 μm 粒径的玻璃珠(-52.7 mV)更多,故而双电层斥力更大,所以穿透出来的胶体量更多。

柱 3 和 4 蒙脱石胶体穿透的时间较早(<0.31 PV),是因为这 2 种构型中均存在优先流通道。柱 3

和柱 4 的穿透曲线存在明显拖尾现象,并且柱 3 比柱 4 的拖尾现象更加明显(图 4c)。柱 3 中蒙脱石胶体穿透峰为 0.66,明显低于柱 4(0.75)。柱 3 中的滞留的蒙脱石胶体比柱 4 更多(图 4d)。已有研究^[25-26]表明,胶体在非均质介质中迁移时,会在粗细介质界面处发生胶体交换现象,由于柱 3 中 2 种不同粒径介质的界面大于柱 4,在界面存在着更多的胶体交换。保守溶质的模拟也表明柱 3($\beta=0.03$)中界面的物质交换高于柱 4($\beta=0.00$)。表明界面的存在及其大小会影响蒙脱石胶体在非均质多孔介质中的迁移。柱 5 中蒙脱石胶体的穿透峰为 0.74,介于柱 1 和柱 2 之间。由于柱 5 是大小颗粒均匀混合的柱,其孔隙度(容重为 1.90 g/cm³)低于柱 1(容重为 1.63 g/cm³),但其平均孔隙大小要高于柱 1,所以蒙脱石胶体在柱 5 中的移动性要高于柱 1。

滞留曲线总体趋势表现为滞留的蒙脱石胶体量随着距离入水口距离的增加而减小,但柱 6 在距离入水口距离 6~8 cm 处会出现滞留量高于两边的现象(图 4d),表明蒙脱石胶体在大粒径、小粒径界面区域会有更多的滞留。这是因为大、小粒径玻璃珠在界面处混合,会形成一混合带,此混合带孔隙较小,由于粒径阻塞作用蒙脱石胶体滞留较多

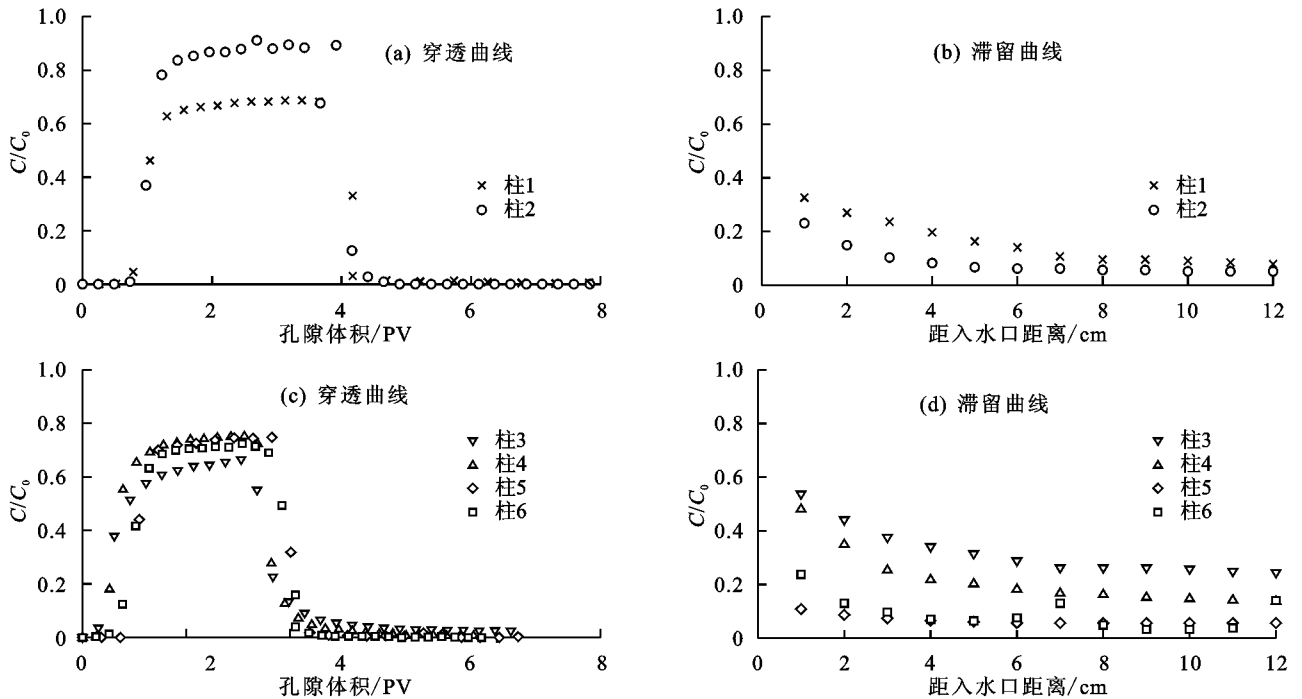


图 4 不同构型下蒙脱石的穿透曲线和滞留曲线

3 结论

在均质介质中,保守溶质的穿透曲线形状与介质的粒径大小无关,蒙脱石胶体在大粒径介质中的移动性要强于在小粒径介质中。多孔介质中存在大孔隙通道会导致优先流现象的发生,它会加速保守溶质和蒙脱石胶体在介质中的迁移。大孔隙通道的侧面积越大,大孔隙通道和其周围介质的物质(保守溶质和蒙脱石胶体)交换就越强。在大小颗粒均匀混合的介质中,保守溶质的运移行为与在均匀介质(大颗粒和小颗粒)相似,但蒙脱石胶体的运移行为却与在均质介质中明显不同。在大小颗粒分层的介质中,大小颗粒的交界面是影响保守溶质和蒙脱石胶体运移行为的一个重要因素。

参考文献:

- [1] Jonge L W D, Kjaergaard C, Moldrup P. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils [J]. *Vadose Zone Journal*, 2004, 3(2): 321-325.
- [2] Bekhit H M, Hassan A E. Two-dimensional modeling of contaminant transport in porous media in the presence of colloids [J]. *Advances in Water Resources*, 2005, 28(12): 1320-1335.
- [3] Mcgechan M B, Lewis D R. SW-soil and water: Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil, Part 1: General principles [J]. *Biosystems Engineering*, 2002, 83(3): 255-273.
- [4] 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.
- [5] Shang J, Flury M, Harsh J B, et al. Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 328(2): 299-307.
- [6] Shang J, Liu C, Wang Z. Transport and retention of engineered nanoporous particles in porous media: Effects of concentration and flow dynamics [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2013, 417(3): 89-98.
- [7] Bradford S A, Simunek J, Bettahar M, et al. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(10): 2242-2250.
- [8] Cai L, Tong M, Ma H, et al. Cotransport of titanium dioxide and fullerene nanoparticles in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5703-5710.
- [9] Cai L, Tong M, Wang X, et al. Influence of clay particles on the transport and retention of titanium dioxide nanoparticles in quartz sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13): 7323-7332.
- [10] Yang H, Tong M, Kim H, et al. Influence of bentonite particles on representative gram negative and gram positive bacterial deposition in porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21): 11627-11634.
- [11] Yang H, Tong M, Kim H, et al. Effect of carbon nanotubes on the transport and retention of bacteria in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11537-11544.
- [12] Zhuang J, Jin Y, Flury M, et al. Comparison of hanford colloids and kaolinite transport in porous media [J]. *Vadose Zone Journal*, 2004, 3(2): 395-402.
- [13] Vasiliadou I A, Chrysikopoulos C V. Cotransport of pseudomonas putida and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads [J]. *Water Resources Research*, 2011, 47(2): 2144-2150.

- [14] Zhu Y, Ma L Q, Gao B, et al. Transport and interactions of kaolinite and mercury in saturated sand media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, S213/214(7): 93-99.
- [15] Bianchi M, Zheng C, Wilson C, et al. Spatial connectivity in a highly heterogeneous aquifer: From cores to preferential flow paths [J]. *Water Resources Research*, 2011, 47(5): 415-421.
- [16] Liu C, Shang J, Shan H, et al. Effect of subgrid heterogeneity on scaling geochemical and biogeochemical reactions: A case of U(VI) desorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(3): 1745-1752.
- [17] Zhang C, Liu C, Shi Z. Micromodel investigation of transport effect on the kinetics of reductive dissolution of hematite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4131-4139.
- [18] Porubcan A A, Xu S. Colloid straining within saturated heterogeneous porous media [J]. *Water Research*, 2011, 45(4): 1796-1806.
- [19] 杨雯,郝丹丹,徐东昊,等.生物炭颗粒在饱和多孔介质中的迁移与滞留[J].*土壤通报*,2017,48(2):304-312.
- [20] 冯桐桐,杨雯,刘克思,等.离子强度和腐植酸对高岭土协同磺胺二甲基嘧啶迁移的影响[J].*农业环境科学学报*,2017,36(9):1804-1810.
- [21] Van Genuchten M T, Simunek J, Leij F J, et al. STAN-MOD: Model use, calibration, and validation [J]. *Transactions of the ASABE*, 2012, 55(4): 1355-1366.
- [22] 方婧,汪敏浩,沈冰,等.大孔隙对纳米 CeO₂ 在多孔介质中迁移行为的影响[J].*环境科学学报*,2016,36(8): 2924-2931.
- [23] Bradford S A, Torkzaban S, Walker S L, et al. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media [J]. *Water Research*, 2007, 41(13): 3012-3024.
- [24] Dong S, Shi X, Gao B, et al. Retention and release of graphene oxide in structured heterogeneous porous media under saturated and unsaturated conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(19): 10397-10405.
- [25] Wu L, Gao B, Tian Y, et al. Analytical and experimental analysis of solute transport in heterogeneous porous media [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2014, 49(3): 338-343.
- [26] Dong S, Shi X, Gao B, et al. Retention and release of graphene oxide in structured heterogeneous porous media under saturated and unsaturated conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(19): 10397-10405.
- (上接第 139 页)
- [12] 王婷,章新平,黎祖贤,等.近 52 年来洞庭湖流域气象干旱的时空分布特征[J].*长江流域资源与环境*,2016, 25(3):514-522.
- [13] 程智,丁小俊,徐敏,等.长江中下游地区典型旱涝急转气候特征研究[J].*长江流域资源与环境*,2012,21(增刊 2):115-120.
- [14] 易彬,曾小凡,赵娜,等.基于标准化降水蒸散指数的长江流域旱涝情势演变[J].*南水北调与水利科技*,2018, 16(1):1-6.
- [15] 李景保,李雅婷,蒋文杰.三峡水库运行对长江荆南三口生态系统健康的影响[J].*湖南师范大学学报(自然科学版)*,2016,39(6):15-19,54.
- [16] 于丹丹,杨波,李景保,等.近 61 年来长江荆南三口水系结构演变特征及其驱动因素分析[J].*水资源与水工程学报*,2017,28(4):13-20.
- [17] 代稳,吕殿青,王金凤,等.基于变权灰色关联法的长江荆南三口地区水资源短缺程度分析[J].*长江科学院院报*,2017,34(6):17-23.
- [18] McKee T B, Doesken N J, Kleist J. The relationship of drought frequency and duration of time scales [C]// Eighth Conference on Applied Climatology. American Meteorological Society. Anaheim California, 1993.
- [19] Shukla S, Wood A W. Use of a standardized runoff index for characterizing hydrologic drought [J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(2): 1-7.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 中国国家标准化管理委员会. 气象干旱等级 (GB/T 20481—2006)[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [21] 魏凤英. 现代气候统计诊断与预测技术[M]. 北京:气象出版社,2007:17-18.
- [22] Torrence C, Compo G P. A practical guide to wavelet analysis [J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 1998, 79: 6-78.
- [23] 何慧,廖雪萍,陆虹,等.华南地区 1961—2014 年夏季长周期旱涝急转特征[J].*地理学报*,2016,71(1):130-141.
- [24] Wu Z, Li J, He J, et al. The occurrence of droughts and floods during the normal summer monsoons in the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(15), L05813. doi:10.1029/2005GL024487.
- [25] Wu Z, Li J, He J, et al. Large-scale atmospheric singularities and the summer long-cycle droughts-floods abrupt alternation in the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(16): 2027-2034.
- [26] 温克刚,谢璞. 中国气象灾害大典(湖南卷)[M]. 北京:气象出版社,2005.
- [27] 翟禄新,冯起. 基于 SPI 的西北气候干旱事变化[J]. *自然资源学报*,2011,26(5):847-857.
- [28] 魏义长,王纪军,张芳,等.经验正交函数与地统计相结合分析降水时空变异[J].*灌溉排水学报*,2010,29(4): 105-109.