

庄钧懿, 成一知, 侯一哲, 等. 铬污染土壤动态浸出特征及对地下水影响的模拟[J]. 南水北调与水利科技(中英文), 2024, 22(2): 272-281. ZHUANG J Y, CHENG Y Z, HOU Y Z, et al. Simulation of dynamic leaching characteristics of chromium (VI) from contaminated soil and its influence on groundwater[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2024, 22(2): 272-281. (in Chinese)

## 铬污染土壤动态浸出特征及对地下水影响的模拟

庄钧懿<sup>1,2</sup>, 成一知<sup>3</sup>, 侯一哲<sup>4</sup>, 刘玉兰<sup>5</sup>, 王锴<sup>1,2</sup>, 程莉蓉<sup>1,2</sup>, 丁爱中<sup>1,2</sup>,  
纪智慧<sup>3</sup>, 徐巍<sup>3</sup>, 王承刚<sup>3</sup>

(1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100091; 2. 教育部地下水污染控制与修复工程研究中心, 北京 100091;  
3. 湖南新九方科技有限公司, 湖南 株洲 410001; 4. 北京金河水务建设集团有限公司, 北京 102200;  
5. 大连市生态环境事务服务中心, 辽宁 大连 116023)

**摘要:**以原长沙铬盐厂污染土壤为研究对象, 利用动态淋溶试验, 研究不同淋溶模式下土壤六价铬 [Cr(VI)] 淋出特征及其对地下水的影响。结果显示, 淋溶流速会影响土柱中 Cr(VI) 达到解吸稳定所需要的时间, 即在连续淋溶模式的高、中、低 3 种流速条件下, 达到平衡的时间分别为 1、4、15 d, 而间歇淋溶模式的 Cr(VI) 浸出效率略低于连续淋溶模式, 这主要是受到土壤中孔隙水更新效率的控制。利用 COMSOL Multiphysics®5.6 构建试验中 Cr(VI) 迁移的模型, 计算连续、间歇 2 种淋溶模式下 6 种不同情景中 Cr(VI) 的质量浓度变化及累积浸出质量, 结合模型计算与柱实验结果分析发现, 当土壤中 Cr(VI) 质量分数达到二类用地筛选值 (5.7 mg/kg) 后, 淋出液中 Cr(VI) 质量浓度仍为地下水 V 类水标准 (0.1 mg/L), 此时淋出液中 Cr(VI) 质量浓度仍对地下水环境造成威胁; 同一时间段内, 间歇淋溶柱高流速情景下有最小淋出率 (33.67%), 连续淋溶柱高流速情景有最大浸出率 (83.99%)。研究表明, 在场地下水污染治理过程中, 需要考虑土壤修复标准对地下水的影响, 即水土共治。研究成果可为重金属污染场地修复工程提供参考。

**关键词:** 六价铬; 水土共治; 地下水; 柱试验; 数值模拟

**中图分类号:** X523 **文献标志码:** A **DOI:** 10.13476/j.cnki.nsbdkq.2024.0029

铬作为一种常见的重金属污染物, 在环境中常以三价或六价存在。在常见的环境 (pH=6~9) 下, 三价铬 (Cr(III)) 自身溶解度低, 而六价铬 (Cr(VI)) 具有高溶解度、强流动性的特点, 且具毒性、腐蚀性和致癌可能性<sup>[1-2]</sup>。工业生产中, 未经妥善处理的含铬废渣和废水含有大量的铬污染物, 在堆放和排放的过程中, 会进入土壤甚至是地下水中<sup>[3-5]</sup>, 被污染的地下水可能进一步污染地表水和土壤<sup>[6-7]</sup>。土壤中铬污染物在大气降水或地表径流作用下可以发生垂向或侧向迁移<sup>[5, 8-9]</sup>。由于地下水作为供水等重要的水资源属性及其携带污染物迁移的特点, 地下水的污染不容忽视。因此, 诸多场地土壤和地下水 Cr(VI) 污染的协同修复成为关键问题。

已有不少学者<sup>[9-16]</sup>研究了 Cr(VI) 在地下环境中

垂向和侧向上的迁移转化过程, 并根据这些过程构建了相应的模型, 进行污染物扩散的模拟与预测。针对 Cr(VI) 的修复技术研究也在不断进行: Chen 等<sup>[17]</sup>研究了能够同时治理土壤和地下水污染的材料及修复方法, 尝试将污染物截留在一定深度的土壤中。Zhang 等<sup>[18]</sup>研究发现, 经过渗透反应墙技术修复后, 土壤中残留的 Cr(VI) 仍会对下游的地下水造成污染, 对人类健康构成不可接受的风险。

目前重金属污染场地修复工程中, 仍将土壤污染和地下水污染分开考虑<sup>[19]</sup>, 分别采用各自的修复目标值进行修复, 对于土壤的修复目标与地下水修复目标之间的关联性研究较少。场地环境的复杂性、异质性以及污染物的反应性会导致土壤中残留的、被固定的 Cr(VI) 发生释放及转化, 使得铬污染

收稿日期: 2023-09-09 修回日期: 2024-01-16 网络出版时间: 2024-03-18

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/13.1430.TV.20240314.1425.005>

基金项目: 北京市自然科学基金面上项目 (8232037)

作者简介: 庄钧懿 (1999—), 女, 广东揭阳人, 主要从事地下水污染治理及地下水微生物环境研究。E-mail: 13802985392@163.com

通信作者: 丁爱中 (1969—), 男, 安徽怀宁人, 教授, 博士, 主要从事地下水-土壤污染和微生物修复、水污染生态工程控制、水污染化学、生物过程与模拟、生态流域科学与河流修复研究。E-mail: [ading@bnu.edu.cn](mailto:ading@bnu.edu.cn)

场地的修复仍具有挑战性<sup>[18,20]</sup>。

我国制定的《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)规定了不同类型建设用地土壤 Cr(VI) 污染风险的筛选值和管制值: 超过筛选值意味着该场地的土壤 Cr(VI) 含量有可能对人体健康存在风险, 需要进一步进行调查和评估; 超过管制值则意味着土壤 Cr(VI) 含量对人体健康存在不可接受的风险, 应及时采取风险管控或修复措施。该标准主要根据土壤中 Cr(VI) 污染物的暴露对人体健康可能造成的风险进行设定, 缺少对地下水环境保护的考虑。目前我国对土壤中一类用地和二类用地 Cr(VI) 质量分数的筛选值分别为 3.0 和 5.7 mg/kg, 管制值分别为 30 和 78 mg/kg; 而 Cr(VI) 质量浓度在《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) 中 III 和 IV 类水的限值分别为 <0.05 和 <0.1 mg/L。研究上述 2 个标准之间的差异在场地修复过程中的关联性与影响具有现实意义。

本文研究铬污染土壤在淋溶作用下对地下水的影响, 通过土壤柱淋溶试验, 结合基于 COMSOL 的数值模拟, 研究不同淋溶条件下地下水中 Cr(VI) 质

量浓度的变化规律, 探讨土壤修复目标与地下水保护目标之间的关联性, 期望为我国污染场地土壤-地下水共治提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 动态淋溶模拟柱试验

研究区下伏基岩为新元古界冷家溪群黄浒洞组浅变质板岩, 地表为第四系全新统橘子洲组二元结构土体覆盖。根据前期工程地质钻探岩芯揭露, 场地内地层完整岩性自上往下依次为杂填土、粉质黏土、黏质中粗-砾砂、圆砾、强风化板岩、中风化板岩共 6 个层位。研究区地下水类型为潜水, 地层自上而下主要概化为 3 层, 第 1 层为人工填土、黏土层, 第 2 层为圆砾混细砂层, 第 3 层为强风化、中风化板岩层。含水层主要分布于第 2 层及第 3 层。为研究铬污染土壤与地下水环境之间的关系, 试验土样为原长沙铬盐厂含水层上部橘子洲组地层强风化板岩层土样及表层杂填土, 其中, 杂填土代表包气带污染土壤, 强风化板岩层土样代表地下水饱和带污染介质。对采集的样品进行分析测试, 具体信息见表 1。

表 1 原始土样参数

Tab. 1 Parameters of original soil sample

土样	干密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	Cr(VI)总质量 分数/(mg·kg <sup>-1</sup> )	pH	有机质质量 分数/(g·kg <sup>-1</sup> )	<0.002 mm黏粒 质量分数/(g·kg <sup>-1</sup> )	阳离子交换量 cmol(+)/kg	含水率/ %
杂填土	1.40	77.33	7.60	<1.0	86	6.83	12.10
强风化板岩层土样	1.15	7.42	9.70	9.4	134	7.05	17.49

土柱试验装置设计成内径为 10 cm、长 30 cm 的有机玻璃制柱体, 见图 1。设置可拆卸式封盖, 土柱下部设出口, 套接软管, 便于进水出水, 用土工布分隔出口以防出水造成水土流失。在向土柱内填

装土壤的过程中采用分层装入并压实(每层为 3~5 cm), 使土柱中土样的装填均匀并尽可能接近场地实际情况, 每次装填的土样质量为  $W$ 。

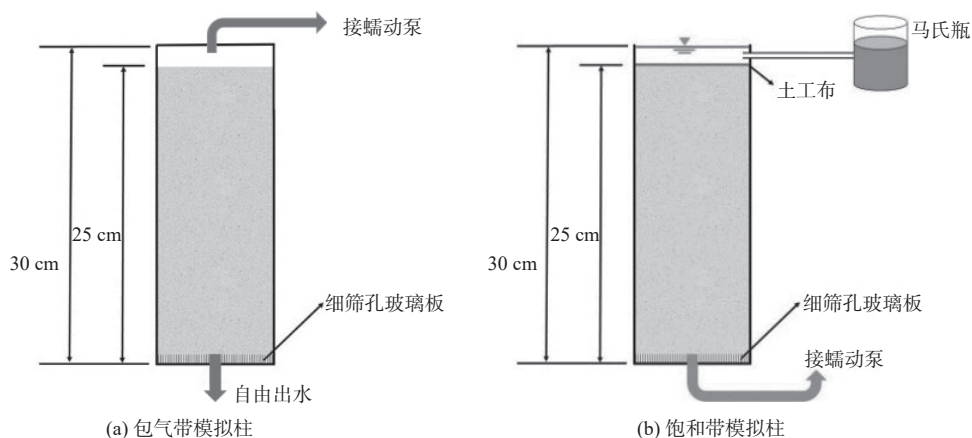


图 1 模拟试验土柱

Fig. 1 Soil column of simulation experiment

$W$  的计算公式为

$$W = V\rho_b(1+S) \quad (1)$$

式中:  $V$  为每次装填土壤的体积,  $\text{cm}^3$ ;  $\rho_b$  为土壤的干密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $S$  为土壤含水质量分数, %。在每次装入  $W$  土壤后, 手动锤击压实, 使其达到规定的厚度, 然后用适当的工具抛毛, 保证层与层之间的良好接触, 避免出现明显的分层现象。

本次试验设置有 7 根土柱(表 2), 分别模拟包气带、饱和带污染土壤中 Cr(VI) 的迁移情况。对于包气带情景, 利用纯水进行土柱淋溶, 研究土壤中 Cr(VI) 迁移释放的情况。饱和带情景设计连续和间歇(淋溶 12 h, 暂停 12 h)淋溶条件, 模拟受污染地下水的抽水修复情景, 研究不同淋溶模式对受污染地下水的修复效果。

表 2 淋滤试验情景设计

Tab. 2 Scenario design of leaching test

柱编号	淋溶速率/( $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$ )	淋溶方式
0-1	纯水0.4	昼夜连续淋溶
1-1	纯水8	间歇淋溶
1-2		昼夜连续淋溶
2-1	纯水2.4	间歇淋溶
2-2		昼夜连续淋溶
3-1	纯水0.8	间歇淋溶
3-2		昼夜连续淋溶

包气带模拟柱上端接蠕动泵, 以 0.4 L/d 的淋滤量模拟降水入渗对包气带中污染物的淋溶, 下端自由出水。饱和带的 3 组土柱, 装填好后, 柱子下端接蠕动泵, 将 2 000 mg/L 的 Cr(VI) 溶液以 8 L/d 的流量泵入土柱, 在土柱的上端出口收集滤液, 待出水质量浓度稳定至 500 mg/L 后, 关闭泵, 使柱内土壤饱和静置 1 d, 此时饱和带土柱液相中 Cr(VI) 质量浓度为 500 mg/L。随后上端联通装有纯水的马氏瓶以保持一定水头, 下端蠕动泵以不同的速率进行抽水, 观察在不同淋溶情景下, 柱内 Cr(VI) 的迁移释放情况。前期每 30 min 取 1 次样, 待到淋出液质量浓度趋于稳定, 适当增大取样的时间间隔。该实验共进行 120 d。

## 1.2 动态淋溶模型建立方法

使用软件 COMSOL Multiphysics@5.6 构建抽水修复情景下 Cr(VI) 迁移的一维模型, 利用试验数据对模型进行参数设置与验证, 其控制性方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_p\rho) + \nabla(\rho u) = Q_m \quad (2)$$

$$u = -\frac{\kappa}{\mu}(\nabla p + \rho g) \quad (3)$$

式中:  $Q_m$  为源汇项, ( $\text{kg}\cdot\text{m}^3$ )/d;  $\rho$  为溶液密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $\epsilon_p$  为孔隙度;  $u$  为渗流速度, m/d;  $t$  为时间, d;  $\kappa$  为渗透率,  $\text{m}^2$ ;  $p$  为压力, Pa;  $g$  为重力加速度,  $\text{m}/\text{s}^2$ 。

一维对流-弥散方程可以用于描述 Cr(VI) 在土壤中的迁移过程, 表达式为

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

式中:  $C$  为溶质的质量浓度, mg/L;  $R$  为考虑线性吸附的延迟因子;  $D$  为弥散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $v$  为平均孔隙水流速, m/d;  $x$  为剖面深度, m。

在重金属迁移过程中, Cr(VI) 与土壤颗粒之间会发生吸附反应, 在模型构建的过程中利用 Freundlich 模型来反映迁移过程中的吸附反应。Freundlich 模型是一个经验公式, 可以描述在非均质固体上多层吸附的过程<sup>[21]</sup>。

$$q = k_F C^n \quad (5)$$

式中:  $q$  为 Cr(VI) 在土壤颗粒上的吸附量, mg/g;  $k_F$  为 Freundlich 模型的吸附系数, 可代表固相的最大吸附容量, mg/kg;  $n$  为 Freundlich 模型公式的吸附经验参数。  $n$  可体现吸附介质对污染物的吸附强度, 其值越小表明吸附越容易发生。

在达西定律模块, 设置上下边界为通量边界(见 2.2 节), 下边界的初始通量为 0。根据试验要求连续柱的上边界为定值, 间歇柱的上边界随时间变化。对于模型主体, 其初始状态设置为内部压力为 0, 处于饱和状态。

在稀物质传递模块, 设置上下边界为质量浓度边界, 淋滤液不含污染物, 因此上边界的质量浓度为 0, 根据柱试验实际取样值设置模拟柱中孔隙水的初始质量浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验结果与分析

包气带模拟柱淋滤液 Cr(VI) 质量浓度衰减曲线见图 2(a)。随着试验进行, 可以观察到淋滤液中 Cr(VI) 质量浓度先快速后缓慢减少, 最终进入动态平衡的阶段, 反映了原长沙铬盐厂污染土在大气降水下发生的淋溶作用。包气带淋滤液 Cr(VI) 质量



浓度衰减速率要小于饱和带土柱,达到解吸平衡的时间也更长,约在第40天达到稳定阶段。由于包气带模拟柱的淋溶液需要先浸润固体介质,待达到一定含水率时,介质中的Cr(VI)方可跟随淋溶液一并迁移。孔隙中可迁移和不可迁移孔隙水之间存在扩散阻力和额外的扩散时间,使得被基质吸附的Cr(VI)需要更长的过程被浸出<sup>[20,22]</sup>。在饱和及存在压力驱动的条件下,水会被迫通过大多数孔隙;非

饱和条件下只有较大孔隙的颗粒表面能与淋溶液接触,其浸出效率往往较低,这与前人的研究结果<sup>[23-24]</sup>相似。通过试验发现,在大气降水作用下,Cr(VI)污染土存在漫长的释放过程,试验进行到120 d时,其淋滤液中Cr(VI)质量浓度为1.97 mg/L,仍为V类地下水。在实际情况下,降水存在不同的周期,Cr(VI)能够在土壤中长期存在,形成的淋滤液会威胁地下水环境安全。

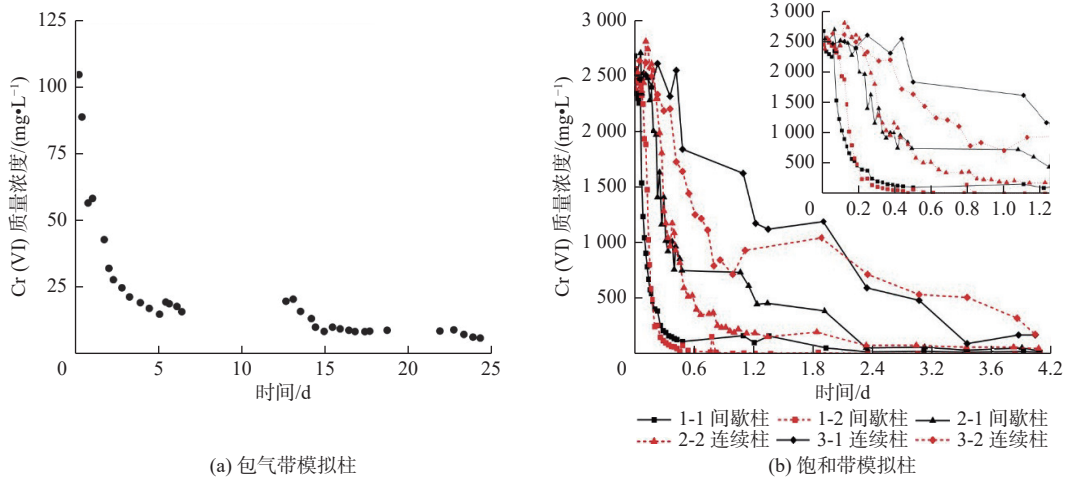


图2 试验柱淋滤液Cr(VI)质量浓度衰减曲线

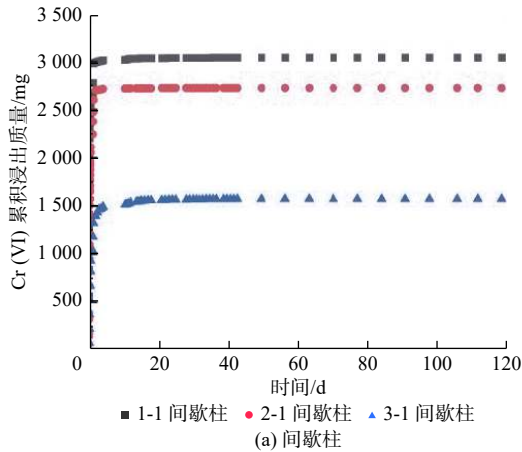
Fig. 2 Leaching curves of experimental column

饱和带模拟柱的试验结果见图2(b)。对比连续柱与间歇柱的实验结果,发现脉冲事件对滤液中Cr(VI)质量浓度变化影响有限,淋溶液中Cr(VI)的质量浓度变化特征与连续柱相似。淋溶液中Cr(VI)的质量浓度在快速减少后,存在一个缓慢释放阶段,随后逐渐进入动态平衡阶段。对于间歇柱,随着淋溶速率的减小,达到动态平衡所需要的时间越长,1-1、2-1、3-1间歇柱达到动态平衡的时间分别为2、10、16 d。对于连续柱,淋溶速率的大小对其有相似的影响,1-2、2-2、3-2连续柱达到动态平衡所需的时间分别为1、4、15 d。在1-2和2-2连续柱[图2(b)]中可以观察到,淋滤液的质量浓度在初期存在一个小幅度先增大后减小的过程,此现象在间歇柱中没有出现。连续淋溶过程中土柱中的优先通道使得一部分水流以较快的速度通过土柱,流动过程中带走溶于土壤孔隙水或薄膜水中的Cr(VI),而对土壤颗粒所吸附的Cr(VI)溶出少,在初期,该部分溶液中污染物质量浓度较高,因此在淋滤液中观察到污染物质量浓度的上升。间歇淋溶事件的发生在一定程度上缓解了该特性。

本文利用同一种土样进行试验,通过改变淋溶模式关注淋溶后淋出液中Cr(VI)的质量浓度变化,探讨其对地下水水质的影响。不同的淋溶模式主要通过改变淋溶液的水力停留时间来影响介质中Cr(VI)的释放情况。由于介质中Cr(VI)仍存在一定的非均质性,间歇淋溶过程会使得不同深度处介质与孔隙水发生不同程度的反应,进而可能导致Cr(VI)在不同深度上质量浓度不均匀,使得其淋出液中Cr(VI)质量浓度存在一定波动;而连续淋溶过程中的水力停留时间较短,使得整个土柱与淋溶液均匀发生反应,在剖面上Cr(VI)质量浓度分布均匀,其淋出液中Cr(VI)质量浓度变化较为连贯<sup>[25]</sup>。

Cr(VI)在环境中具有多种存在形式,大部分可以被高速释放,其余的在后续淋溶的过程中缓慢释放。通过土柱试验计算得到Cr(VI)累积浸出质量<sup>[3,26]</sup>见图3。所有模拟柱淋溶液中的Cr(VI)累积浸出质量呈迅速增加而后达到稳定缓慢增加的过程,与淋溶液Cr(VI)质量浓度变化一致。由图3可知连续柱的Cr(VI)累积浸出质量要大于间歇柱,且同一模式下,淋溶速率越大,Cr(VI)累积浸出质量越大。间

歇淋溶时 Cr(VI) 的溶出受到土壤吸附-解吸过程的控制, 孔隙水中的部分 Cr(VI) 会被再次吸附, 而连



续淋溶时, 进入到孔隙水环境中的 Cr(VI) 会立刻随地下水流动, 只有小部分会被再次吸附。

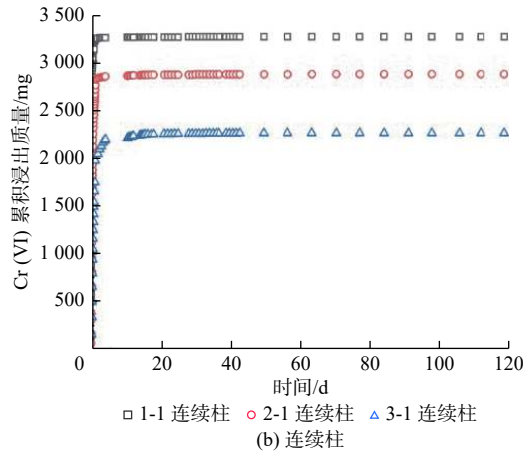


图 3 淋溶液 Cr(VI) 累积浸出质量

Fig. 3 Cumulative leaching quality of hexavalent chromium in leaching solution

上边界的淋溶速率较大时, 孔隙水在压力的驱动下, 快速渗透基质, 此阶段可溶的 Cr(VI) 高速释放, 由于孔隙水更新的周期过快, 此部分污染物可被充分释放, 在上述污染物被释放后, 会进一步促进赋存与碳酸盐及铁锰氧化物中 Cr(VI) 释放; 由于淋溶速度较大, 赋存于较小孔隙中的孔隙水可以得到及时更新, 其中污染物可及时释放, 最终累积浸出质量较大。当淋溶速率较小时, 基质中各孔隙中的水分能够得到较充分的更新, 基质与孔隙水之间有更多接触时间, 基质中的污染物能够得到充分释放, 但是由于孔隙水更新周期过长, 限制了其累积浸出质量, 其最终的浸出结果较小。根据图 2(a)、2(b) 试验数据可以发现, 7 根试验柱的淋滤液在初期便达到污染物质量浓度的峰值, 说明间歇淋溶模式对于污染物的浸出影响不大, 并没有导致额外的浸出量, 这主要是由于本试验为饱和柱, 此时基质中污染物与孔隙水之间已达到吸附-解吸平衡, 易溶于水的 Cr(VI) 能够快速释放, 与前人研究相似。

淋溶 120 d 后 Cr(VI) 浸出率见表 3。从计算结果可以发现: 同一模式下随着流速的增大, 淋溶液中 Cr(VI) 浸出率相应增大; 间歇模式过程中存在复杂的反应, 可能会对最终的累计浸出质量造成影响。在实际情况中, 地下水流速缓慢, 意味着污染物会存在一个漫长的浸出过程, 若只注重地下水的治理而忽视土壤治理, 则无法根治地下水的污染情况, 随着时间流逝, 污染物仍会继续进入地下水环境中。地下水质量与土壤之间存在密切联系, 地下水污染的治理更需要强调水土共治的重要性。

表 3 淋溶 120 d 模拟柱 Cr(VI) 浸出率

Tab. 3 Leaching rate of simulated column Cr(VI) leaching 120 days

模拟柱	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2
Cr(VI) 浸出率/%	80.67	83.99	48.36	50.07	33.67	47.72

## 2.2 Cr(VI) 动态浸出模型建立及验证

根据 1.2 建立模型, 并根据试验数据对模型进行参数的设置, 在模型构建过程中发现上下边界通量的变化会影响介质对污染物的吸附作用, Freundlich 模型的吸附系数  $k_F$  越小, 淋滤液的污染物质量浓度峰值则越早出现; 经验系数  $n$  越大, 则模拟得到在峰值后的曲线坡度越平缓。扩散系数会影响淋滤液浓度峰值的大小: 扩散系数越大, 质量浓度峰值越大, 但当其超过一定限值时, 会使得峰值提前出现; 扩散系数过小则无峰值。相关参数见表 4。

地下水流速会影响污染物的吸附-解吸过程和污染物在孔隙中的弥散现象<sup>[27]</sup>, 由于土壤具有异质性, 在不同的淋溶过程中会发生复杂的吸附-解吸反应, 当环境中质量浓度较低时, Cr(VI) 的解吸速率常数会发生变化。针对淋溶速度较慢的 4 组模拟柱需要分段设置多个  $k_F$  数值进行拟合, 以更好地还原淋溶过程。具体数值见表 5。

由图 4 可知, 实验数据和模拟曲线都存在拖尾现象, 这主要受到土壤对 Cr(VI) 吸附-解吸过程的控制。随着淋溶不断进行, 土壤中 Cr(VI) 的释放速率减小, 后期淋溶处理的效率降低。实际土柱中土壤为非均质结构, 而模型设置为均质环境, 模拟曲线的拖尾现象更为明显; 土柱中的非均质结构可能存在快速通道, 使得淋出液的质量浓度在后期能够更快降低。

表4 模拟柱淋滤模型参数

Tab. 4 Parameters of simulated column leaching model

土柱	上下边界通量/ [kg·(m <sup>2</sup> ·s) <sup>-1</sup> ]	孔隙度	柱内孔隙水Cr(VI)初始 质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	渗透系数/ (m·s <sup>-1</sup> )	扩散系数/ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	弥散系数/ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
1-1	1.2e-5	0.42	2 444	9.42e-4	8.5e-2	2.8e-5
1-2	1.2e-5	0.42	2 444	9.42e-4	5.5e-1	2.8e-4
2-1	3.5e-6	0.42	2 340	5.42e-5	6.2e-3	9.2e-7
2-2	3.5e-6	0.42	2 340	5.5e-5	6.2e-2	2.0e-6
3-1	1.2e-6	0.42	2 262	5.2e-5	2.8e-2	8.8e-6
3-2	1.2e-6	0.42	2 262	5.2e-5	2.8e-2	7.8e-6

表5 Freundlich 吸附模型参数

Tab. 5 Parameters of Freundlich adsorption model

土柱	Cr(VI)淋溶液质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	吸附系数 $k_F$ /(mg·kg <sup>-1</sup> )	$n$
1-1	—	3.54e+01	1.45
1-2	—	1.46e+02	1.8
2-1	0 ≤ C < 52	2.50e+02	1.5
	52 ≤ C < 208	4.16e+01	
	208 ≤ C < 624	3.74e+01	
	624 ≤ C < 2 465.32	1.98e+01	
2-2	0 ≤ C < 52	4.16e+03	1.2
	52 ≤ C < 104	1.04e+02	
	104 ≤ C < 416	4.16e+01	
	416 ≤ C < 1 560	2.08e+02	
	1 560 ≤ C < 2 465.32	1.04e+01	
3-1	0 ≤ C < 52	5.20e+03	1.2
	52 ≤ C < 260	1.35e+02	
	260 ≤ C < 2 465.32	2.08e+02	
3-2	0 ≤ C < 52	4.58e+03	1.2
	52 ≤ C < 260	1.35e+02	
	260 ≤ C < 1 040	4.16e+02	
	1 040 ≤ C < 2 465.32	3.12e+01	

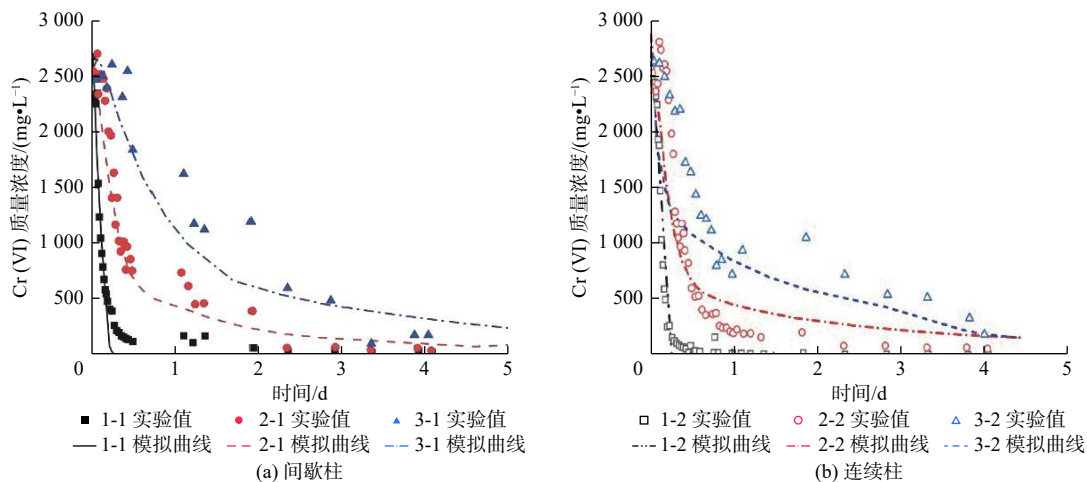


图4 Cr(VI)质量浓度模拟曲线与实验值

Fig. 4 Simulation curves and experimental values of Cr(VI) mass concentration

试验最后一次取样结果显示,只有 1-2 连续柱浸出液中 Cr(VI) 质量浓度达到 IV 类水标准,其他模拟柱淋溶液 Cr(VI) 质量浓度皆为 V 类水。利用模型计算和预测在淋溶过程中土柱土壤对 Cr(VI) 的吸附量,结果发现,1-1、2-1、3-1 间歇柱土壤介质达到二类用地筛选值 5.7 mg/kg 的时间为 13、188、245 d,1-2、2-2、3-2 连续柱达到筛选值的时间为 90、220、268 d。从计算结果可得,间歇淋溶模式更有利于 Cr(VI) 污染土壤的修复,其为水土相互作用提供了充足的反应时间。

模型计算发现,当土壤达到治理目标后,对模拟柱继续进行淋溶,除了 1-1 和 1-2 模拟柱外,其他模拟柱淋溶液中 Cr(VI) 的质量浓度仍然超过 IV 类地下水标准(0.1 mg/L),对地下水环境和人体健康仍存在不可忽视的威胁。利用模型进行预测,2-1、2-2、3-1、3-2 模拟柱淋溶液达到 IV 类地下水标准所需要的天数分别为 270、230、265、293 d。

从上述结果可知,土壤和地下水环境复杂,在修复过程中二者不一定会同时达到修复目标,需要结合具体场地特征,充分考虑 Cr(VI) 在土壤和孔隙水之间的迁移转化过程,明确土壤-地下水合理的修复目标<sup>[9]</sup>。

### 3 结论

本研究以原长沙铬盐厂污染场地的土壤为研究对象,利用自制的柱试验装置,研究不同浸出模式下地下水中 Cr(VI) 质量浓度变化过程并利用 COMSOL Multiphysics®5.6 构建 Cr(VI) 迁移转化的一维模型,研究不同淋溶情景下土壤介质和淋出液中 Cr(VI) 质量浓度的对应关系。主要结论如下:

地下水流速会影响土柱中 Cr(VI) 达到解吸平衡所需要的时间。不同淋溶模式的影响有限,对于连续柱,流速越大,则越快达到解吸平衡;间歇模式下 Cr(VI) 的浸出效率略差于连续抽水模式,这主要受到土壤中孔隙水更新效率的控制。

计算得到 Cr(VI) 累计浸出质量,连续柱的 Cr(VI) 累积浸出质量要大于间歇柱,且同一模式下,淋溶速率越大,Cr(VI) 累积浸出质量越大。

利用 COMSOL Multiphysics®5.6 构建 Cr(VI) 迁移转化的一维模型,经验证后,通过计算发现,间歇淋溶模式能更高效地修复 Cr(VI) 污染土壤。

通过模型计算发现,已有的土壤修复目标与保

护地下水环境的土壤修复目标存在差异。在本研究中,当土壤介质的 Cr(VI) 含量达到二类用地筛选值后,其淋出液中 Cr(VI) 质量浓度达 V 类水标准,仍对地下水环境造成威胁。

综上,本研究结果发现铬污染土壤能够长期向地下水释放污染物,因此,针对受污染土壤的修复工作需要增加不同修复阶段土壤中污染物释放情况的验证步骤,以确保达到保护地下水环境的土壤修复目标;针对饱和带的修复,根据不同的含水介质特性,依据污染物的不同释放阶段将抽水修复技术与其他技术相结合,以高效经济的手段达到水土共治的目标。污染场地中地下水与土壤关系密切,对于污染场地的治理需要将二者同时考虑,具体场地的修复目标需要进行多方面的考量,做到水土共治,实现生态修复。

### 参考文献:

- [1] COETZEE J J, BANSAL N, CHIRWA E M N. Chromium in environment, its toxic effect from chromite-mining and ferrochrome industries, and its possible bioremediation[J]. *Exposure and Health*, 2020, 12(1): 51-62. DOI: 10.1007/s12403-018-0284-z.
- [2] WU X, YE T, XIE C, et al. Experimental and modeling study on Cr(VI) migration from slag into soil and groundwater[J]. *Processes*, 2022, 10(11): 2235. DOI: 10.3390/pr10112235.
- [3] 康得军, 张芳, 吕芷芷, 等. 浸泡淋滤作用下煤矸石重金属元素的释放规律及特征研究[J]. *环境科学研究*, 2023, 36(1): 54-62. DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2022.11.18.
- [4] SZECSODY J E, TRUEX M J, QAFOKU N P, et al. Persistence of chromate in vadose zone and aquifer sediments in Hanford, Washington[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 676: 482-492. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.173.
- [5] BAI L, WANG Y, ZHANG Y, et al. Research on the evaluation method of Cr(VI) migration parameters in topsoil and its application[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2016, 25(7): 812-823. DOI: 10.1080/15320383.2016.1214946.
- [6] 梁媛. 重金属污染土壤与地下水一体化修复新技术研究 [D]. 上海: 上海交通大学. 2015.
- [7] DONG J, LI B, BAO Q. In situ reactive zone with



- modified Mg(OH)<sub>2</sub> for remediation of heavy metal polluted groundwater: Immobilization and interaction of Cr(III), Pb(II) and Cd(II)[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2017, 199: 50-57. DOI: [10.1016/j.jconhyd.2017.02.005](https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.02.005).
- [8] 缪泽, 宋炜, 周瑞静, 等. 利用淋溶实验研究某污染场地土壤对地下水水质的影响[J]. *城市地质*, 2022, 17(2): 136-141. DOI: [10.3969/j.issn.1007-1903.2022.02.0](https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-1903.2022.02.0).
- [9] WANG X, LI L, YAN X, et al. Processes of chromium (VI) migration and transformation in chromate production site: A case study from the middle of China[J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127282. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2020.127282](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127282).
- [10] 贾超, 王丛, 刘森, 等. 济南西部冲积平原地下水水文地球化学特征研究[J]. *水利水电技术(中英文)*, 2022, 53(3): 49-60. DOI: [10.13928/j.cnki.wrahe.2022.03.005](https://doi.org/10.13928/j.cnki.wrahe.2022.03.005).
- [11] ECONOMOU-ELIOPOULOS M, MEGREMI I. Contamination of the soil-groundwater-crop system: Environmental risk and opportunities[J]. *Minerals*, 2021, 11(7): 775. DOI: [10.3390/min11070775](https://doi.org/10.3390/min11070775).
- [12] POONIA T, SINGH N, GARG M C. Contamination of arsenic, chromium and fluoride in the Indian groundwater: A review, meta-analysis and cancer risk assessment[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021, 18(9): 2891-2902. DOI: [10.1007/s13762-020-03043-x](https://doi.org/10.1007/s13762-020-03043-x).
- [13] SEDLAZECK K P, VOLLPRECHT D, MÜLLER P, et al. Impact of an in-situ Cr(VI)-contaminated site remediation on the groundwater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(13): 14465-14475. DOI: [10.1007/s11356-019-07513-9](https://doi.org/10.1007/s11356-019-07513-9).
- [14] WANG T, LIU Y, WANG J, et al. In-situ remediation of hexavalent chromium contaminated groundwater and saturated soil using stabilized iron sulfide nanoparticles[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 679-686. DOI: [10.1016/j.jenvman.2018.10.085](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.085).
- [15] LI Z, QIU Y, ZHAO D, et al. Application of apatite particles for remediation of contaminated soil and groundwater: A review and perspectives[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 904: 166918. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2023.166918](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166918).
- [16] PADHYE L P, SRIVASTAVA P, JASEMIZAD T, et al. Contaminant containment for sustainable remediation of persistent contaminants in soil and groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 455: 131575. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2023.131575](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131575).
- [17] CHEN X, DAI Y, FAN J, et al. Application of iron-biochar composite in topsoil for simultaneous remediation of chromium-contaminated soil and groundwater: Immobilization mechanism and long-term stability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124226. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2020.124226](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124226).
- [18] ZHANG W, ZHU Y, GU R, et al. Health risk assessment during in situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater by permeable reactive barriers: A field-scale study, [J/OL] 2022, 19(20): 13079. DOI: [10.3390/ijerph192013079](https://doi.org/10.3390/ijerph192013079)
- [19] 滕彦国, 胡竞丹, 郑富新, 等. 铀矿区地下水污染治理与修复技术研究进展[J]. *南水北调与水利科技(中英文)*, 2022, 20(5): 886-901. DOI: [10.13476/j.cnki.nsbdkq.2022.0089](https://doi.org/10.13476/j.cnki.nsbdkq.2022.0089).
- [20] SZECZODY J E, EMERSON H P, LAWTER A R, et al. Vadose zone soil flushing for chromium remediation: a laboratory investigation to support field-scale application[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2023, 43(2): 34-50. DOI: [10.1111/gwmr.12570](https://doi.org/10.1111/gwmr.12570).
- [21] LALLEY J, HAN C, LI X, et al. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1386-1396. DOI: [10.1016/j.cej.2015.08.114](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.114).
- [22] LI H, WANG Z, YANG Z, et al. Static and dynamic leaching of Chromium(VI) from chromium-containing slag[J]. *Environmental Engineering Science*, 2012, 29(6): 426-31. DOI: [10.1089/ees.2010.0313](https://doi.org/10.1089/ees.2010.0313).
- [23] DRESEL P E, QAFOKU N, MCKINLEY J P, et al. Geochemical characterization of chromate contamination in the 100 area vadose zone at the Hanford Site [R]. Pacific Northwest National Lab. (PNNL-17674), 2008-07-16.
- [24] CEBALLOS E, CAMA J, SOLER J M, et al. Release and mobility of hexavalent chromium in contaminated soil with chemical factory waste: Experiments, Cr isotope analysis and reactive transport



- modeling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 451: 131193. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2023.131193](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131193).
- [25] CHEN X, XU X, WEI Y, et al. Constructing the active surface soil layer with ZVI-biochar amendment for simultaneous immobilization of As and Zn in both contaminated soil and groundwater: Continuous versus intermittent infiltration mode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130518. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2022.130518](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130518).
- [26] SHACKELFORD C D, GLADE M J. Analytical mass leaching model for contaminated soil and soil stabilized waste[J]. *Groundwater*, 1997, 35(2): 233-42. DOI: [10.1111/j.1745-6584.1997.tb00080.x](https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1997.tb00080.x).
- [27] 贺勇, 胡广, 张召, 等. 污染场地六价铬迁移转化机制与数值模拟研究[J]. *岩土力学*, 2022, 43(2): 528-538. DOI: [10.16285/j.rsm.2021.1255](https://doi.org/10.16285/j.rsm.2021.1255).

## Simulation of dynamic leaching characteristics of chromium (VI) from contaminated soil and its influence on groundwater

ZHUANG Junyi<sup>1,2</sup>, CHENG Yizhi<sup>3</sup>, HOU Yizhe<sup>4</sup>, LIU Yulan<sup>5</sup>, WANG Kai<sup>1,2</sup>, CHENG Lirong<sup>1,2</sup>,  
DING Aizhong<sup>1,2</sup>, JI Zhihui<sup>3</sup>, XU Wei<sup>3</sup>, WANG Chenggang<sup>3</sup>

( 1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100091, China; 2. Engineering Research Center of Groundwater Pollution Control and Remediation, Ministry of Education, Beijing 100091, China; 3. Hunan New Jiufang Technology Co., Ltd, Zhuzhou 410001, China; 4. Beijing Golden River Water Resources & Hydropower Construction Group Co., Ltd, Beijing 102200, China; 5. Dalian Eco-environmental Affairs Service Center, Dalian 116023, China )

**Abstract:** Hexavalent chromium Cr(VI) is a heavy metal pollutant that has attracted much attention. Due to its strong mobility, the impact of Cr(VI) contaminated soil on groundwater is one of the key issues that need to be solved in the field of soil-water synergistic remediation. At present, soil pollution and groundwater pollution remediation are still considered separately in the remediation project of chromium-contaminated sites. Research of the target values of soil and groundwater remediation lacks correlations. Few studies focused on the correlation between soil remediation targets and groundwater remediation targets. Due to the complexity and heterogeneity of the site environment and the reactivity of pollutants, the release and transformation of residual and fixed Cr(VI) in the soil making the remediation of chromium-contaminated sites remains challenging.

The contaminated soil of the original Changsha Chromium Salt Plant was taken as the research object, and the dynamic leaching test was used to study the leaching characteristics of soil Cr(VI) and its influence on groundwater under different leaching modes. Seven soil columns were set up to simulate the migration of Cr(VI) in contaminated soil in the vadose zone and saturated zone. For the vadose zone scenario, pure water was used for soil column leaching to study the migration and release of Cr(VI) in the soil. The saturated zone scenario was designed with continuous and intermittent leaching conditions (leaching for 12 h, suspension for 12 h) to simulate the pumping remediation scenario of contaminated groundwater, and to study the remediation effect of different leaching modes on contaminated groundwater. The model of Cr(VI) migration and transformation in the experiment was constructed by COMSOL Multiphysics ® 5.6, and the concentration change and cumulative leaching quality of Cr(VI) in six different scenarios under continuous and intermittent leaching modes were calculated.

The results showed that the leaching flow rate would affect the time required for Cr(VI) to reach desorption stability in the soil column. For continuous leaching mode, the time to reach equilibrium at high, medium, and low flow rates was 1 d, 4 d, and 15 d, respectively. The leaching efficiency of Cr(VI) in intermittent leaching mode was slightly lower than that in continuous leaching mode, which was mainly controlled by the renewal efficiency of pore water in soil. Experimental calculation results showed that the leaching rate of Cr(VI) increased with the increase of flow rate under the same mode. Complex reactions happened during the intermittent leaching mode process, which may affect the final cumulative leaching mass. According to the calculation, the minimum leaching percentage was 33.67 % under the high flow rate scenario of the intermittent leaching column in the same period, and the maximum

leaching percentage was 83.99 % under the high flow rate scenario of the continuous leaching column. Combined with the results of model calculation and column experiment, it was found that the leachate mass concentration of Cr(VI) reached the Class V water standard of groundwater ( > 0.1 mg/L ), even though the soil reached the screening value of Class II land use (5.7 mg/kg ). The model predicted the number of days required for different simulated columns. The days required for the 2-1, 2-2, 3-1, and 3-2 simulated columns leaching solutions to reach the Class IV groundwater standard were 270, 230, 265, and 293 days, respectively.

The main conclusions are as follow : (1) The groundwater flow rate affects the time required for chromium to reach desorption equilibrium in the soil column. The influence of different leaching modes is limited. For the continuous column, under a greater flow rate, the column will reach the desorption equilibrium faster. The leaching efficiency of Cr(VI) in intermittent mode was slightly worse than that in continuous pumping mode, which was mainly controlled by the renewal efficiency of pore water in soil. (2) The cumulative leaching quality of Cr(VI) in continuous column was greater than that in intermittent column. In the same mode, the greater the leaching rate, the greater the cumulative leaching quality of Cr(VI). (3) A one-dimensional model of Cr(VI) migration and transformation was constructed using COMSOL Multiphysics ® 5.6. After verification, it was found by calculation that the intermittent leaching model can repair Cr(VI) contaminated soil more efficiently. (4) Through the model calculation, it is found that there are differences between the existing soil remediation targets and the soil remediation targets for protecting the groundwater environment. When the mass concentration of Cr(VI) in the soil medium reached the screening value of the second-class land, the content of Cr(VI) in the leachate reached the V-class water standard, which still posed a threat to the groundwater environment.

According to the results, it is found that chromium-contaminated soil can release pollutants into groundwater for a long time. Therefore, it's necessary to increase the verification steps of pollutant release in the soil at different remediation stages to ensure that the soil remediation goal of protecting the groundwater environment is achieved. For the remediation of saturated zones, based on the characteristics of different water-bearing media, the pumping remediation technology should be combined with other technologies according to the different release stages of pollutants, to achieve the goal of water and soil co-governance by efficient and economical means.

**Key words:** Cr(VI); water and soil co-governance; groundwater; column test; numerical modeling