



地下水中胶体（纳米/微米颗粒 物）迁移和表面相互作用

William P. Johnson 和 Eddy F. Pazmiño

译者：张巍，张宝刚



THE
GROUNDWATER
PROJECT

地下水中胶体（纳米/ 微米颗粒物）迁移和表面相 相互作用

The Groundwater Project

i

. The GROUNDWATER PROJECT 版权属于作者 在 gw-project.org 免费下载

任何人都可以使用和共享 gw-project.org 链接。严禁直接分享本书。

William P. Johnson

教授，地质学与地球物理学学院
犹他大学
美国，犹他州，盐湖城

Eddy F. Pazmiño

助理教授，国立理工学校
厄瓜多尔，皮欽查省，基多

张巍
博士生，水资源与环境学院
中国地质大学（北京）
中国，北京

张宝刚
教授，水资源与环境学院
中国地质大学（北京）
中国，北京

地下水中胶体（纳米/微米颗粒 物）迁移和表面相互作用

The Groundwater Project
加拿大，安大略省，贵湖

保留所有权利。本出版物受版权保护。未经作者书面许可，不得以任何形式或手段复制本书的任何部分（申请许可请联系：permissions@gw-project.org）。严禁商业发行和复制。

Groundwater Project (GW-Project) 的成果受版权保护，gw-project.org 并可从免费下载。任何人都可以使用和分享 gw-project.org 链接下载 GW-Project 的作品。不允许在其他网站上提供 GW-Project 的文件，也不允许直接向他人发送文件副本。请尊重这一免费知识来源，它将使您和所有希望了解地下水的人受益。

版权属于 William P. Johnson 和 Eddy F. Pazmiño（作者）。

由加拿大安大略省贵湖市 Groundwater Project 出版，2023。

Johnson, William P.

地下水中胶体（纳米/微米颗粒物）迁移和表面相互作用 / William P. Johnson
和 Eddy F. Pazmiño - 加拿大安大略省贵湖市，2023。

132 页

ISBN: 978-1-77470-132-4

请考虑注册订阅 GW-Project 邮件列表，以便及时了解新书发布、活动以及参与 GW-Project 的方式。如果您订阅了我们的邮件列表，这将有助于我们建设一个全球地下水社区。立即[注册](#)。

第七版 APA 标准引文: Johnson, W. P., & Pazmiño, E. F. (2022). *Colloid (nano- and micro-particle) transport and surface interaction in groundwater*. The Groundwater Project. <https://doi.org/10.21083/978-1-77470-070-9>.



专题编辑: Eileen Poeter 和 John Cherry

编辑委员会: John Cherry, Paul Hsieh, Richard Jackson, Ineke Kalwij,
Everton de Oliveira 和 Eileen Poeter.

指导委员会: John Cherry, Allan Freeze, Paul Hsieh, Ineke Kalwij,
Douglas Mackay, Stephen Moran, Everton de Oliveira, Beth Parker, Eileen
Poeter, Ying Fan, Warren Wood 和 Yan Zheng.

封面图片: 金属球体代表多孔介质颗粒。离散的纳米尺度表面异质性（绿色）使得在不利条件下实现胶体过滤。流动方向与重力一致，自上而下。沿红色轨迹的胶体附着在介质上，而沿青色轨迹的胶体迁出而没有附着。白色部分为与孔隙度成正比的 Happel 流体壳（Eddy Pazmiño, 2022）。

译者: 张巍, 张宝刚

献词

我们谨以此文献给 Charlie O'Melia, Chi Tien, Bruce Logan 等众多同事和学生，我们在他们身上学到的将受用终身，并世代传颂，泽被后代。

目录

地下水中胶体（纳米/微米颗粒物）迁移和表面相互作用	I
作者	II
版权	III
献词	IV
目录	V
THE GROUNDWATER PROJECT 序言	VIII
序言	IX
前言	X
致谢	XI
1 本书的范围	1
1.1 多尺度研究的需要	1
1.2 认识与误区	3
1.3 我们的方法	3
1.4 本书的目标	3
2 地下水胶体的简介	4
2.1 胶体的定义(是什么)	4
2.2 胶体的意义(为什么和在哪里)	4
2.3 胶体的迁移(怎么样的过程以及本书的其他部分)	5
3 尺寸, 尺度, 力和能量	6
3.1 尺寸和尺度	6
3.2 力与能量	7
4 纳米尺度相互作用	10
4.1 纳米尺度: 溶质与胶体的相互作用	10
4.2 纳米尺度胶体与表面的相互作用	11
4.2.1 有利条件下纳米尺度的胶体-表面相互作用	13
4.2.2 不利条件下纳米尺度的胶体-表面相互作用	13
4.2.3 胶体-表面相互作用区域	14
4.2.4 DLVO 和 xDLVO 相互作用的详细描述	17
5 孔隙尺度胶体迁移过程	25
5.1 实验观察到的孔隙尺度迁移过程	26
5.1.1 孔隙尺度实验中近表面流域中的胶体运移	26
5.1.2 孔隙尺度实验中收集器效率	27
5.1.3 孔隙尺度中的脱附	28
5.1.4 孔隙尺度实验中粗糙度的影响	28
5.2 孔隙尺度胶体迁移的模拟	30
5.2.1 通过机械力和扭矩平衡模拟孔隙尺度胶体向表面的输送	30
5.2.2 通过接触扭矩平衡模拟孔隙尺度胶体附着(捕获)	42

5.2.3	模拟孔隙尺度胶体的脱附.....	46
5.2.4	模拟不利条件下孔隙尺度胶体迁移.....	46
5.2.5	胶体形状（及类型）的影响.....	53
5.3	简化孔隙尺度胶体运输模拟方法.....	54
5.3.1	相关方程作为获取收集器效率 (η) 的简化方法.....	54
5.3.2	理想吸收边界条件作为接触扭矩平衡的简化.....	56
5.3.3	比较捕获与移动能量作为机械孔隙尺度模拟的简化方法.....	56
5.3.4	第二极小值中的滞留和重新进入流域.....	58
5.3.5	将堵塞视为胶体滞留的孔隙尺度机制捷径.....	59
5.3.6	碰撞效率 (α) 作为获得不利条件收集器效率的方法.....	61
5.4	孔隙尺度下溶质与胶体的迁移.....	62
6	连续尺度（孔隙网络）的胶体迁移.....	65
6.1	实验观察的连续尺度胶体迁移.....	65
6.1.1	推测运行机制.....	65
6.1.2	宏观物理和化学异质性.....	65
6.1.3	实验观测到的有利条件与不利条件在连续尺度上的影响.....	66
6.1.4	连续尺度实验观测的实际意义.....	68
6.2	模拟连续尺度胶体迁移.....	69
6.2.1	模拟宏观尺度水动力过程.....	70
6.2.2	使用速率系数模拟连续尺度反应性运输.....	72
6.2.3	通过速率系数将孔隙和纳米尺度过程机制联系：深入解析速率系数.....	77
7	总结.....	90
8	习题.....	92
	习题 1.....	92
	习题 2.....	92
	习题 3.....	92
	习题 4.....	93
	习题 5.....	93
	习题 6.....	93
	习题 7.....	93
	习题 8.....	94
	习题 9.....	94
9	参考文献.....	95
10	专栏.....	116
	专栏 1 - 流体动力延迟因子表达式的开发.....	116
	专栏 2 - 虑捕获力矩和移动力矩，推导出胶体在表面滚动的平移速度.....	119
11	习题解答.....	121
	习题解答 1.....	121
	习题解答 2.....	121
	习题解答 3.....	121
	习题解答 4.....	122
	习题解答 5.....	122
	习题解答 6.....	122
	习题解答 7.....	123
	习题 8 解答.....	123

习题解答 9.....	123
12 名词表	124
13 作者介绍.....	132
14 译者介绍.....	133

The Groundwater Project 序言

在 2022 年 12 月召开的联合国（UN）水峰会，与会代表达成一致，计划将在 2023 年将所有与地下水相关的重要事件声明整合为一个全面的地下水信息。这一信息已在 2023 年联合国水会议上发布，该大会作为一场里程碑式的国际盛会，将地下水对人类和生态系统未来的重要性提升到了最高的国际关注层面。这一信息明确了地下水问题，旨在推动全球对所面临挑战的理解，并促进采取行动解决世界的地下水问题。地下水教育是关键。

2023 年世界水日的主题“加速变革”与 Groundwater Project（GW Project）的目标一致。GW Project 是一个成立于 2018 年的注册加拿大慈善机构，致力于通过推动地下水教育来加速与地下水资源相关的行动。为此，我们采用了一种独特的方式来创造和传播知识，即地下水知识的民主化。我们在全球平台网站 gw-project.org/ 上践行这一原则，该原则的核心思想是：

“知识应该是免费的，而最好的知识应该是免费知识。”——匿名

GW Project 的使命是促进全球范围内的地下水学习。这一目标通过提供可获取的、引人入胜的、高质量的教育材料实现——这些材料免费在线提供，并有多种语言版本，面向所有希望了解地下水的人。简而言之，GW Project 提供了发展地下水资源以造福人类和生态系统未来所需的基本知识和工具。这种新型的全球教育事业得益于一个由不同学科领域的志愿专业人士组成的国际团队的贡献。包括学者、顾问和退休人员在内的志愿者，参与撰写和/或审阅这些面向不同读者群体（从儿童到高中生、本科生、研究生，以及地下水领域的专业人士）的书籍。目前已有来自六大洲 127 个国家的 1000 多名志愿者参与其中，而且这一参与人数还在持续增长。

未来几年中将在线发布数百本书籍：首先是英文版，然后是其他语言版本。GW Project 项目书籍的一个重要特点是强调可视化，配以清晰的插图，以激发空间思维和批判性思维。与本书一样，未来的出版物将包括视频和其他动态学习工具。

这些书籍的修订版将不时发布。用户可以提出修订建议。感谢您成为 GW Project 社区的一员！我们希望听到您对项目材料的使用体验，并欢迎您提出意见和加入志愿者队伍！

地下水项目董事会，2023 年 1 月

序言

本书介绍了地下水中控制被称为胶体的小颗粒的过程。这些颗粒之所以重要，是因为它们通常具有迁移性。它们比被称为溶质的化学分子大，而地下水迁移和归宿的传统理论对溶质是众所周知的。由于涉及的过程更多，胶体在地下水中的行为比溶质更为复杂。现代工业经济产生了许多进入地下水的有害或无害胶体物质。

胶体迁移性科学是物理学和化学的交叉学科。了解胶体的迁移性非常重要，因为胶体包括多种类型的有害和潜在有害实体，如病毒、塑料、大型有机分子和矿物物质——天然或人为制造的。有些胶体本身并无害，但在某些情况下，它们会携带有害的溶质，这些溶质通过电和其他表面相互作用与胶体结合。此外，当胶体颗粒导致渗透介质的性质发生变化，进而影响流体流动时，它们的运动也非常重要。

尽管胶体可能在不同方面具有重要作用，但在水质和水流方面，除了参与研究的少数专家外，人们很少认识到胶体在地下水中的重要性。这种认识的缺乏很可能是由于在水过滤过程中，胶体被排除在水质取样之外。因此，它们的有害影响很难辨别。我预计，地下水中的胶体将很快被视为对人类健康的重大威胁。地下水科学界需要关注这一点。本书是了解地下水中胶体的一个起点。

本书的合著者是犹他大学地球科学教授 Bill Johnson 和厄瓜多尔皮钦查省基多市国立理工学院助理教授 Eddy Pazmiño，他们都是地下水胶体领域的先驱，研究范围涵盖实验室实验、场地研究和建模。尽管本书是一本介绍地下水中胶体行为的入门读物，但作者还是以严谨的态度介绍了基于物理学和化学的解释。有时，这些解释超出了大多数读者的背景知识，使他们无法完全理解。不过，对于这些读者来说，许多概念图和插入的视频也能传达故事内容。此外，本书还为读者提供了 Parti-Suite 免费软件，读者可以进行模拟，从而加深对作者所讨论过程的理解。

John Cherry, The Groundwater Project 负责人

加拿大安大略省圭尔夫，2023 年 8 月

前言

场地尺度下，胶体（如病原体、粘土、纳米材料、纳米塑料和微塑料）在地下水中的迁移过程和空间分布受到纳米尺度表面相互作用以及孔隙尺度作用力（如流体拖拽力、扩散力和重力）的影响。本书将深入探讨这些相互作用和作用力的基础知识与最新研究成果，并介绍如何在纳米至场地尺度范围内分析和模拟它们的影响。此外，书中还设计了使用免费数值建模软件的相关练习，为初学者和资深研究人员提供了探索本书核心概念的实用工具。

致谢

我们衷心感谢以下人士对本书所做的全面、有益的评审和贡献：

❖ 美国印第安纳州南本德圣母大学土木与环境工程与地球科学系的 Diogo Bolster 教授，他在审阅过程中表现出极大的善意和严谨性，使我们的论文得到了极大的提升。此外，他的博士生 Sabrina Volponi 识别出多处需要更清晰阐述的内容，以便使相对较少接触该主题的读者更容易理解，从而提高了文本的清晰度。

❖ 美国加利福尼亚州戴维斯加州大学土木与环境工程系的 Veronica Morales 教授，她准确理解了我们的研究意图，并提出了补充建议，使我们的研究方法和表达得到了显著改进。

❖ 美国华盛顿特区乔治华盛顿大学工程与应用科学学院 Xitong Liu 教授，他对文中方程式和图表进行了重要的修正，提高了它们的准确性和清晰度。

❖ 加拿大安大略省 The Groundwater Project 科学编辑 Connie Bryson。

我们特别感谢 Connie Bryson，她在语法和标点方面的专业修订，使许多复杂的句子更加通顺、易读。她准确捕捉了我们的意图，并以更为清晰的方式传达给读者。此外，威斯康星大学麦迪逊分校土木与环境工程系的 Matt Ginder Vogel 教授也提供了宝贵的编辑意见。我们还对 Groundwater Project 的 Amanda Sills 和格式化团队表示感谢，他们耐心细致地监督和编校了本书的内容。我们由衷地感谢科罗拉多矿业学院的 Eileen Poeter 教授，她在科学细节和文本可读性上的专注和努力，显著提升了本书的信息传递效果。

本书的编撰离不开多项资助计划的不断支持，包括美国国家自然科学基金（NSF）水文科技计划（编号0087522, 0337258, 1215726, 1547533 和 1951676）；NSF化学、生物和环境迁移环境工程计划（编号0822102）；NSF设计材料，革新和设计我们的未来计划（DMREF）（编号1629078）；NSF地球科学仪器与设施计划（编号0352482和2141193）；美国能源部（DOE）自然和加速生物修复研究计划（NABIR）加速子项目（DE-FG03-99ER62820/A000）；美国农业部（USDA）合作州立研究、教育与推广服务（CSREES）国家研究倡导（NRI）（编号2006-02541）和美国水厂协会研究基金会（AwwaRF）。本书中表达的所有观点、发现及建议均为作者个人意见，并不一定反映NSF, DOE, USDA或AwwaRF的立场。

1 本书的范围

本书旨在介绍地下水中的胶体，尤其是其迁移过程，因为胶体迁移在很大程度上决定了其在地下水系统中的重要性。在撰写过程中，我们希望为研究胶体迁移的人员提供一种资源，使他们能够利用免费的计算软件（Parti-Suite [website](#)），探索我们所描述的概念。此外，本文中的视频链接（如 **Error! Reference source not found.**）还为读者提供了相关软件的演示。

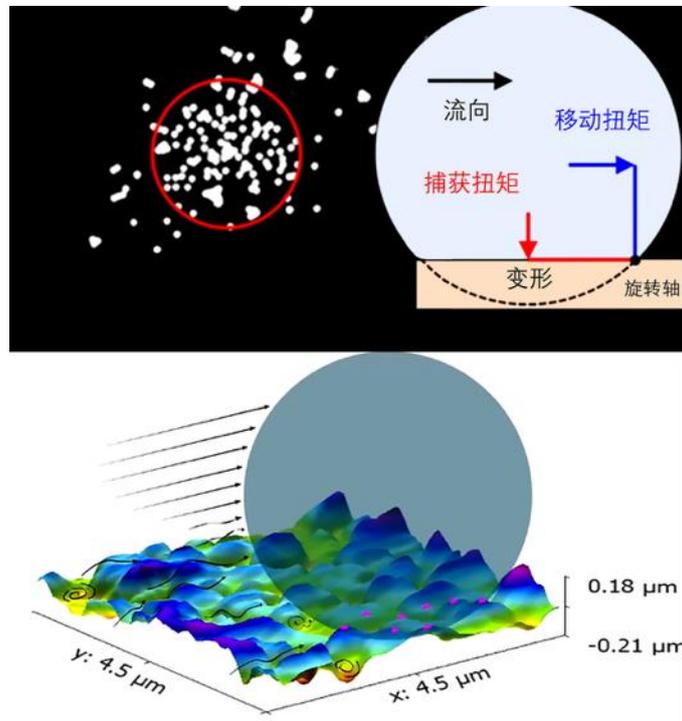


图 1 - 如何使用 Parti-Suite 免费软件进行胶体迁移研究。读者可以点击图片中央的暂停键和随后的“▶”按钮，或点击 [YouTube](#) 观看视频进行学习。

第 8 章包含 9 道习题及其解答，并配有相应的图片链接。例如，习题 1 与 **Error! Reference source not found.** 对应。点击图片中央的暂停键和随后的“▶”按钮后，读者可以直接观看 YouTube 视频，然后再直接进入第 8 章的习题部分。或者，也可以通过正文中的超链接跳转到相关习题（如 [习题 1](#)）。每道习题的最后都提供了解答的链接，而所有解答集中在第 11 章中。解答的末尾还附有链接，方便读者返回到习题或正文中首次提到该习题的地方。

1.1 多尺度研究的需要

胶体迁移不仅受到场地尺度过程的影响，也受到较小孔隙尺度过程的控制，特别是发生在胶体与晶粒表面的纳米尺度交互（图 1）。本书的主要目的是：

1. 为读者提供这些不同尺度过程的系统理解。
2. 界定当前预测胶体迁移行为的能力范围。

如第 6 章所述，从实验室到场地连续尺度的颗粒状多孔介质中，胶体迁移（图 1d）最初被认为会随着每经过一个介质而出现复利累积损耗，导致胶体数量随传输距离呈相对可预测性减少。

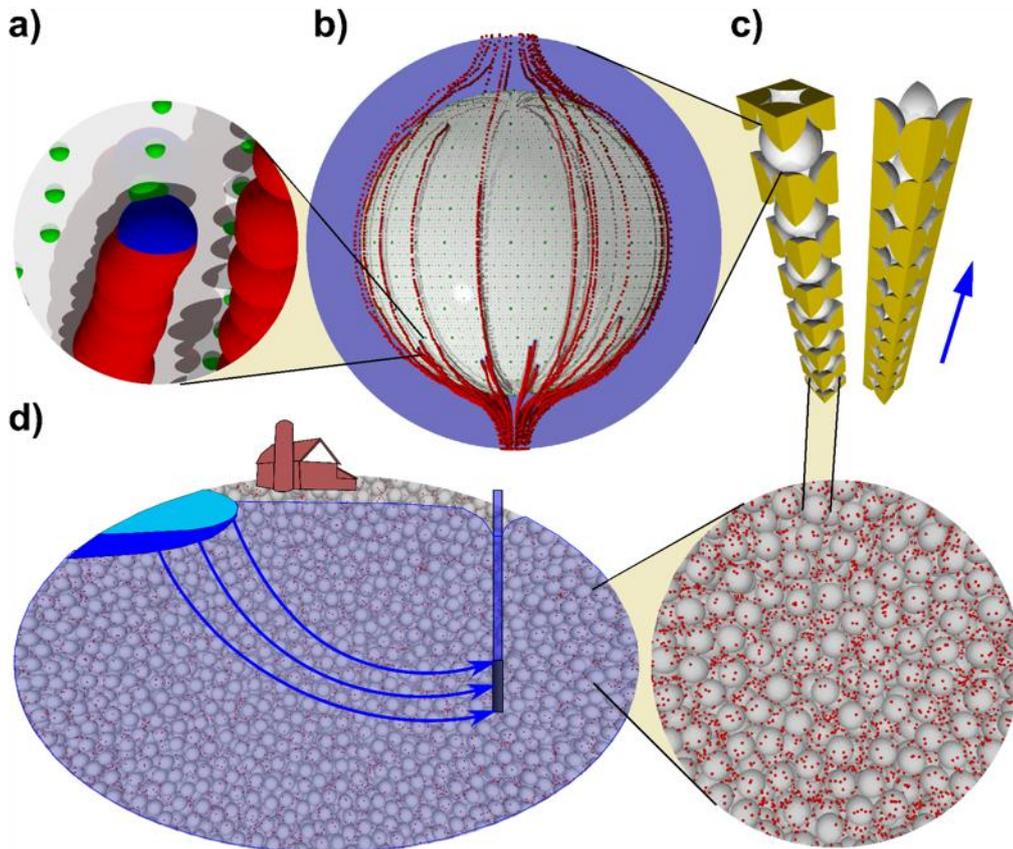


图 1 - 不同尺度下胶体在地下水中的迁移过程示意图。a) 纳米尺度：胶体（从红色代表移动过渡到蓝色代表附着）与晶粒（白色）表面的带电异质区域（绿色）的相互作用。b) 孔隙尺度：典型收集器（介质加流体壳）中的模拟。多个收集器串联形成 c) 颗粒状介质。在典型收集器中模拟确定的胶体传输特性被放大为连续尺度速率系数，用以表示 d) 在实验室柱和场地尺度粒状介质中的传输。

然而，事实表明，这种现象仅在胶体和介质表面带有相反电荷（例如，晶粒表面带负电，胶体表面带正电）时才能发生。准确预测胶体通过每个晶粒时的损耗，依赖于对孔隙尺度下基本过程和机制的了解（图 1c），其中包括第 5 章基于孔隙尺度实验和数值模拟所述的胶体过滤理论（图 1b）。

然而，如第 6 章所述，现实环境中，胶体和介质表面通常均带负电荷，这使得胶体迁移往往不符合最初的预测，进而限制了简单预测的适用性。为了在环境条件下提高预测能力，我们需要深入理解胶体与介质表面因电荷以及其他特性引起的纳米尺度相互作用（图 1a），在第 4 章中对此进行了介绍。例如，为了改进对环境条件下胶体迁移的预测，我们需要探讨这些纳米级相互作用如何影响孔隙尺度迁移（第 5 章），以及这种影响如何再进一步传播到连续尺度的结果（第 6 章）。

第 2 章和第 3 章对胶体、不同尺度以及相关力和能量进行了入门性介绍，帮助初学者理解这些基础概念。而第 4 章至第 6 章则涵盖了纳米、孔隙和连续尺度上更为复杂的运行过程和机制。后面三章不仅面向初学者，也为专家提供了高密度的信息。这些内容并非单

纯的入门介绍，而是希望初学者通过学习这些章节、相关视频、软件以及大量参考文献后能够成长为专家。

1.2 认识与误区

胶体迁移研究的复杂性导致文献中积累了许多误区。例如，一些未经验证的推论在发表后有时被后续发表论文引用为事实，尽管在此期间已被证实是错误的。

本书的目标之一是澄清关于控制胶体迁移、附着和滞留机制的常见误区。我们承认在纠正这些误区时可能显得过于自信，因此我们诚邀读者对我们可能无意中犯下的任何错误提出质疑，帮助改进地下水胶体迁移的科学研究水平。

1.3 我们的方法

需要说明的是，这本书并不是一部全面的文献综述，而是我们当前对地下水胶体迁移研究认识的简明总结。因此，我们主要引用现有文献支持陈述，其中部分文献由我们或我们的同事撰写。这些引用并非详尽无遗，也无意暗示其主要性或开创性。我们对未引用的相关作者致以歉意，出于篇幅和可读性考虑未能包括其研究成果。

同样，在后续章节中，为了解释纳米、孔隙和连续尺度上的机制，我们提供的数学表达式并非所有可能形式的反映，而是用于说明当前在免费软件（即免费使用但专属闭源的软件）中实现的胶体迁移描述和预测方法。**Parti-Suite** 就是一个典型的例子。

1.4 本书的目标

我们希望这本书能为对胶体迁移感兴趣的读者提供入门和进阶指南，无论是地下水胶体迁移的初学者，还是探索这一复杂主题前沿的研究人员。我们力求让各章节以及 **Parti-Suite** 免费软件模块的介绍相对独立，使读者能够随时将关注点放在他们最感兴趣的尺度（纳米、孔隙或连续尺度）上。

我们深知，本书包含了数量众多的参考文献和带有大量参数的方程式，这可能会令刚接触该学科的读者感到望而却步。为此，我们建议初学者在阅读时先忽略那些参考文献和方程式，只需专注于正文、图表、视频以及相关习题，以便更好地掌握基本概念。对于具备中级或更高水平的读者，则可以结合自己的兴趣深入探索参考文献和方程式。我们也为繁多的文献和方程式给初学者带来的困扰表示歉意，但随着学习的深入，我们相信在读者的认知范围内提供相应的文献和数学/建模资源将能带来帮助。

同时，我们希望通过社区力量，鼓励读者不断扩展学习模块和视频的数量，应对不断涌现的新功能和新环境，共同为地下水胶体迁移科学构建一个免费、开放的资源平台。

2 地下水胶体的简介

2.1 胶体的定义(是什么)

根据国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）的正式定义，胶体是分散在介质中的分子或聚合物颗粒，其尺寸至少在一个方向上介于 1 nm 和 1 μm 之间（McNaught & Wilkinson, 1997; Ritschel et al., 2021）。我们将这一定义扩展到包括尺寸高达 10 μm 左右的悬浮微粒（如原生动物、微米级活性炭）。否则，地下水中悬浮胶体的一个重要组成部分将无法得到解决，而作为胶体尺寸函数而出现的一系列行为也将无法得到完整描述。

根据国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）的正式定义，胶体是指分散在介质中的分子或聚合物颗粒，其尺寸至少在一个方向上介于 1 nm 至 1 μm 之间（McNaught & Wilkinson, 1997; Ritschel et al., 2021）。我们在本书中对这一定义进行扩展，将尺寸高达约 10 μm 的悬浮微粒（如原生动物、微米级活性炭）也纳入胶体范畴。这一扩展有助于全面涵盖地下水中悬浮胶体的重要组成部分，同时能够更完整地描述因胶体尺寸差异而产生的各种行为特征。

2.2 胶体的意义(为什么和在哪里)

地下水中的胶体可能本身就是污染物（图 2），例如，它们会导致私人饮用水井中病原体的暴露（如致病性蛋白质、病毒、细菌和原生动物）（Borchardt et al., 2003; Conboy & Goss, 2000; Embrey & Runkle, 2006; Kelly et al., 2009; Lindsey et al., 2002; Swistock et al., 2013; Wallender et al., 2013），以及公共供水系统的污染（Bradbury et al., 2013; Hrudey & Hrudey, 2004; O'Connor, 2002; Worthington & Smart, 2017）。

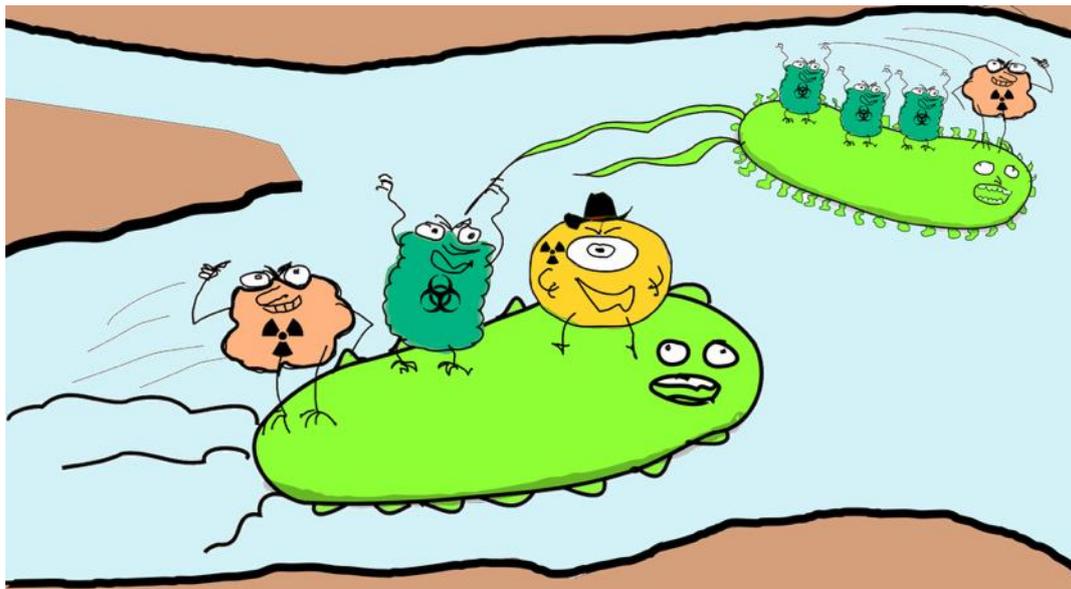


图 2 - 通过溶质-胶体结合促进的有害溶质迁移（受 McCarthy & Zachara, 1989 启发）

胶体还可以作为污染物和养分的载体。胶体形态的有机质、粘土或纳米/微塑料能够吸附污染物，从而促进它们的迁移，这一点已在放射性核素污染物和疏水性有机污染物的研究中得到了证实（Kersting et al., 1999; McCarthy & Zachara, 1989; Ryan et al., 1998; Saiers

& Hornberger, 1996; Johnson & Amy, 1995; MacKay & Gschwend, 2001)。作为养分（Yang et al., 2021）和贵金属（如金）的载体（Johnson et al., 2020a），它们可以被用作地下水修复剂，例如纳米零价铁（Bianco et al., 2017; Busch et al., 2015）或活性炭和黑碳（Gomez Eyles et al., 2013; Jahan et al., 2019; Rakowska et al., 2012; Yang et al., 2020; Yang et al., 2019）。

胶体还会充当堵塞剂（例如，可运移的粘土和其他细颗粒）。例如在石油开采过程中（Yang et al., 2016）。因此，胶体研究的相关深度范围可以从数公里（如强化石油采收）到河流和溪流下方及周边的潜水区（Johnson et al., 2020b; Packman & MacKay, 2003）。

2.3 胶体的迁移（怎么样的过程以及本书的其他部分）

本文重点介绍地下水中胶体在纳米、孔隙和连续（实验室和现场）尺度上的迁移和胶体与介质表面相互作用的基本机制。本书不会专门讨论胶体迁移的一个方面，即胶体与其他同类型胶体（同聚集）或不同类型胶体（异聚集）之间的相互作用。虽然本文不直接讨论胶体聚集问题。然而，书中关于胶体与介质表面之间相互作用及其附着机制的描述，将有助于读者理解胶体聚集的内在机制。

3 尺寸，尺度，力和能量

3.1 尺寸和尺度

胶体的大小是地下水中胶体迁移的重要调控因素，因此有必要回顾晶粒介质、胶体和溶质的尺寸范围。根据 IUPAC 的定义 (McNaught & Wilkinson, 1997; Ritschel et al., 2021)，我们将尺寸小于 1 纳米的物质定义为溶质。在实际的地下水采样中，溶解物和颗粒物的划分通常基于过滤器的分离尺寸（通常 450 nm 或 220 nm）这一操作性标准

(Johnson et al., 2020b)。这种分离操作将尺寸介于 1 纳米到几百纳米之间的纳米胶体划归为溶解物。我们希望本书能帮助读者理解这种将 450 nm 以下的纳米颗粒和溶质归为同一类的操作性划分的意义，至少，这种操作上的划分对这一尺寸范围内颗粒的地下水迁移行为预期产生了影响。

从最小的溶质到最大的胶体（微粒），其尺寸范围十分广泛（图 3），从最小分子的 0.1 nm 延伸至最大胶体的约 10 μm，跨度大约达五个数量级。我们在书中详细探讨了这种尺寸范围对不同物质（溶质与胶体、纳米颗粒与微颗粒）迁移行为的关键意义。

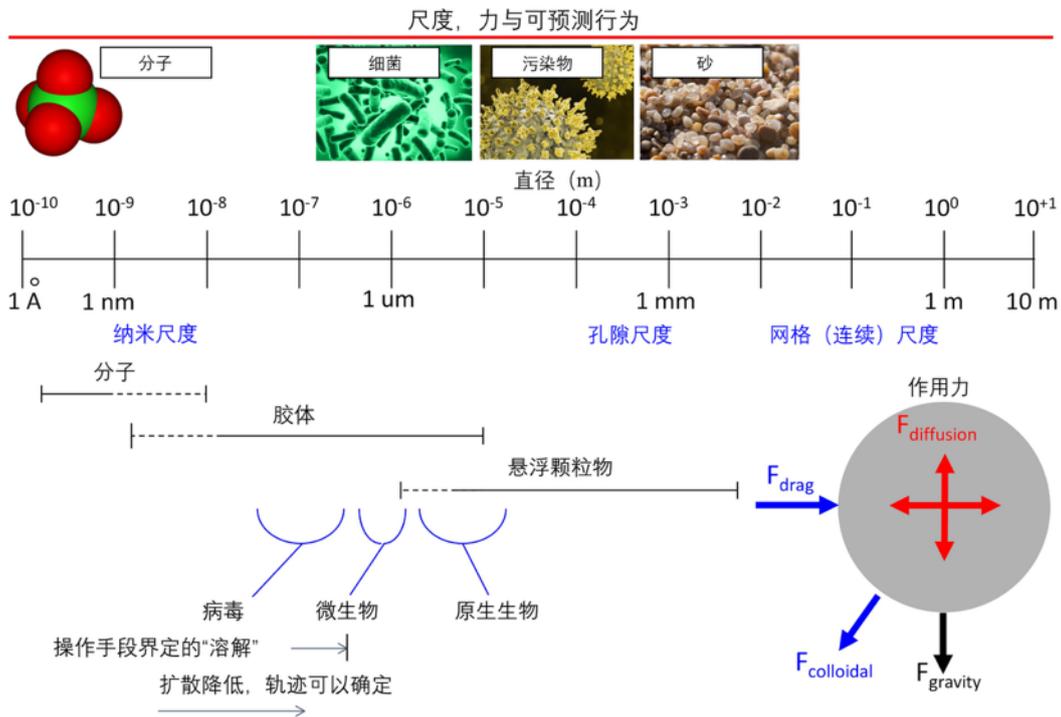


图 3 - 胶体颗粒的尺寸范围跨越了多个数量级。颗粒尺寸对其所受的作用力影响极大。较小的胶体更趋向于表现为分子行为（扩散增加），而较大的胶体则倾向于沉降。相比之下，这两种作用在中等尺寸的胶体上影响较小，使它们通常具有更强的移动性。

从便于理解的角度看，从溶质到胶体大小的跨度相当于从一粒细小的沙子（0.1 mm）到一块巨大的石头（10 m）之间的尺寸差异（图 3）。可以很容易预见单凭重力作用就会导致迁移行为的显著差异。然而，如下所述，除了重力之外，扩散、胶体与表面之间的相互作用等多种因素也会进一步区分最小溶质和最大胶体的迁移行为。

在最小尺度上，胶体与表面之间的相互作用作用于大约三个数量级的范围内（图 3），从原子级的 0.1 nm（埃）到胶体与表面的最远程作用范德华力的约 100 nm。这些纳米尺度

的相互作用与流体拖拽力（平流）、其他流体动力学相互作用、扩散和重力沉降等力共同作用于大约为 100 μm 到 100 mm 的孔隙尺度（又是三个数量级的跨度；图 3）。这些纳米尺度和孔隙尺度的过程进一步影响着所谓的连续尺度（多孔隙网络）中的观察到的迁移行为。在连续尺度上，范围从大约 100 mm 到 100 m 甚至更大（再一个三个数量级的跨度；图 3），流体混合和物理异质性的影响会叠加到较小尺度的相互作用上，从而表现为宏观尺度的分散。

由于从纳米尺度到场地尺度存在九个数量级的跨度，我们将本书的内容按照纳米、孔隙和连续尺度的观测、过程和机制进行组织。此外，考虑到胶体与晶粒表面间的排斥力对胶体迁移行为的重要影响，我们还根据胶体与表面相互作用图中是否存在能量壁垒对各章内容进行了细分。

3.2 力与能量

在讨论纳米尺度相互作用之前，我们首先回顾力与能量之间的区别，因为胶体表面及其相关相互作用通常可以用这两种形式来描述。在孔隙尺度模拟胶体迁移时，我们通常根据牛顿第二定律使用力（ F ）和力矩（ T ）平衡： $F = ma$ ，其中 m 为胶体质量， a 为加速度； $T = Fl$ ，其中 l 为力臂。虽然力与力矩都对胶体在流体中及与表面接触时产生影响，但力平衡主要控制胶体在流体中的迁移（5.2.1 节），而力矩平衡则主要控制胶体在与表面接触后是否移动或捕获（5.2.2 节）。

一个简单的力平衡例子是考虑在无风的天气中，从某一高度释放的气溶胶（图 4）。当颗粒开始下落时，重力会使其从初始速度为零（ $u = 0$ ）逐渐加速到某一最大值（ $u =$ 终点速度）。在终点速度下，不会再有加速度（ $du/dt = 0$ ），因为此时重力已被空气的摩擦阻力（因空气的粘性作用于颗粒表面）完全抵消，如方程（1 和图 4 所示）。

$$\frac{du}{dt} = mg - 6\pi\mu a_p u \quad (1)$$

其中， u 是终点速度（ LT^{-1} ）； t 是时间（ T ）； m 是质量（ M ）； g 是重力加速度（ LT^{-2} ）； μ 是粘度（ $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$ ）； a_p 是颗粒尺寸（ L ）。

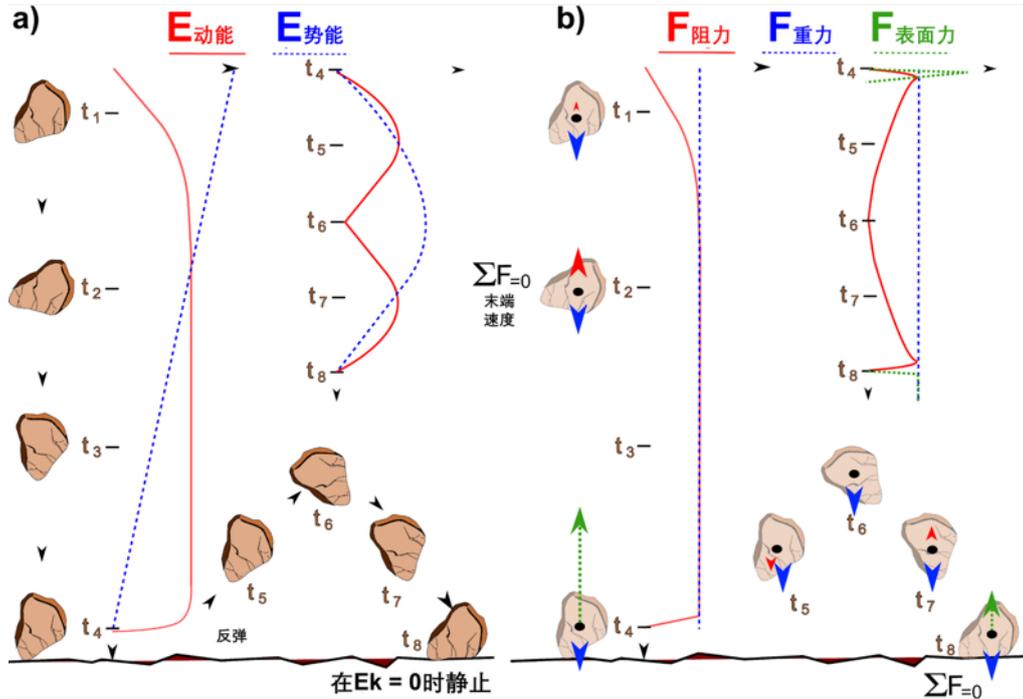


图 4 - a) 下落颗粒的势能和动能。b) 作用在下落颗粒上的力。在时间 t_1 ，颗粒因重力开始下落，其势能低于初始值，动能相对较小，对应较低的速度。与空气的摩擦产生了阻力，阻碍颗粒的运动。随着颗粒加速，势能转化为动能，阻力随着速度的增加而增大。当阻力与重力平衡时 ($t \geq t_2$)，颗粒达到最大（末端）速度，此后动能保持不变，阻力等于重力。当颗粒撞击地面 ($t = t_4$)，势能达到最低值（相对于局部参考水平），动能转移至表面。表面反作用力（弹性力与作用力-反作用力的结合）使颗粒弹起，将动能转化为势能，同时阻力阻碍其向上运动 ($t_4 - t_5$)。当弹力和阻力均消失 ($t = t_6$)，整个过程重复进行，直到颗粒最终处于稳定平衡 (t_8)，此时净力为零，整体能量达到最低值。

将方程 (1 与 $du/dt = 0$ 重新排列后，可以对 u 求解，从而得到方程表示的终点速度。

$$u = \frac{mg}{6\pi\mu\alpha_p} \quad (2)$$

在方程 (2) 中，对于密度不变（颗粒密度减小）的颗粒，其末端速度 (u) 随颗粒质量增加而增加。给定质量颗粒， u 随颗粒半径增大而减小（密度下降）。最终，颗粒将以末端速度撞击地面。此时，地面将产生与颗粒撞击力相等且反向的作用力（忽略颗粒与地面的弹性和塑性变形），并且由于颗粒质心相对于初始接触点的偏移，还会产生一个相等且反向的力矩。弹性变形和力矩进而产生向上的升力，将颗粒从地面反弹至向上力与向下重力达到平衡的高度；这一力平衡过程会反复进行，直到颗粒最终静止（如图 4 所示）。

第 5 章展示了将作用在胶体上的力和力矩综合起来，计算它们在地下水中的轨迹（即在空间和时间中的运动）。最终，这些计算用于估算胶体在附着到晶粒表面之前的迁移距离，以及在距离其来源地一定距离处的地下水中的胶体浓度（第 6 章）。

我们现在探讨能量平衡不同于力平衡，因为胶体与表面的相互作用（第 4 章）通常可以同时描述为力和能量。先前描述的颗粒下落轨迹分析也可以用能量平衡的方式来表达：初始释放高度对应的势能随着颗粒高度的降低（从高度 H 开始下降）逐渐转化为动能，速度 u 随之增加。当颗粒达到终点速度时，其动能 ($1/2 mu^2$ ，量纲为 ML^2T^{-2}) 达到最大值（见图 4）；但颗粒会继续下落，直至撞击地面（或其他表面）。此时，颗粒的反弹会暂时将动能转化为势能，随后再进行相反的转换。这样的过程将反复进行，直至颗粒最终静

止。如果做功（消耗能量）重新将颗粒升回原始高度 H ，整个过程便可再次发生。此时储存的势能即为重力所克服的距离（高度）所对应的能量（ mgH ，单位同为 ML^2T^{-2} ；见图 4）。

4 纳米尺度相互作用

胶体迁移科学是物理学与化学交叉的领域，应用于地下水中胶体的迁移及其与表面的相互作用。纳米尺度的相互作用还包括溶质与胶体表面的结合（吸附），因此我们在第 4.1 节中简要提及这些相互作用，随后在第 4.2 节详细讨论胶体与介质表面的相互作用。

4.1 纳米尺度：溶质与胶体的相互作用

溶质吸附到胶体表面可以改变胶体的表面性质，进而影响它们与介质表面的相互作用以及迁移行为。这些相互作用不仅改变了吸附溶质的迁移，还会影响胶体本身的迁移（图 5）。这里简单提及其中一些相互作用，其对胶体和溶质迁移的影响将在连续尺度部分（第 6 章）中进行讨论。

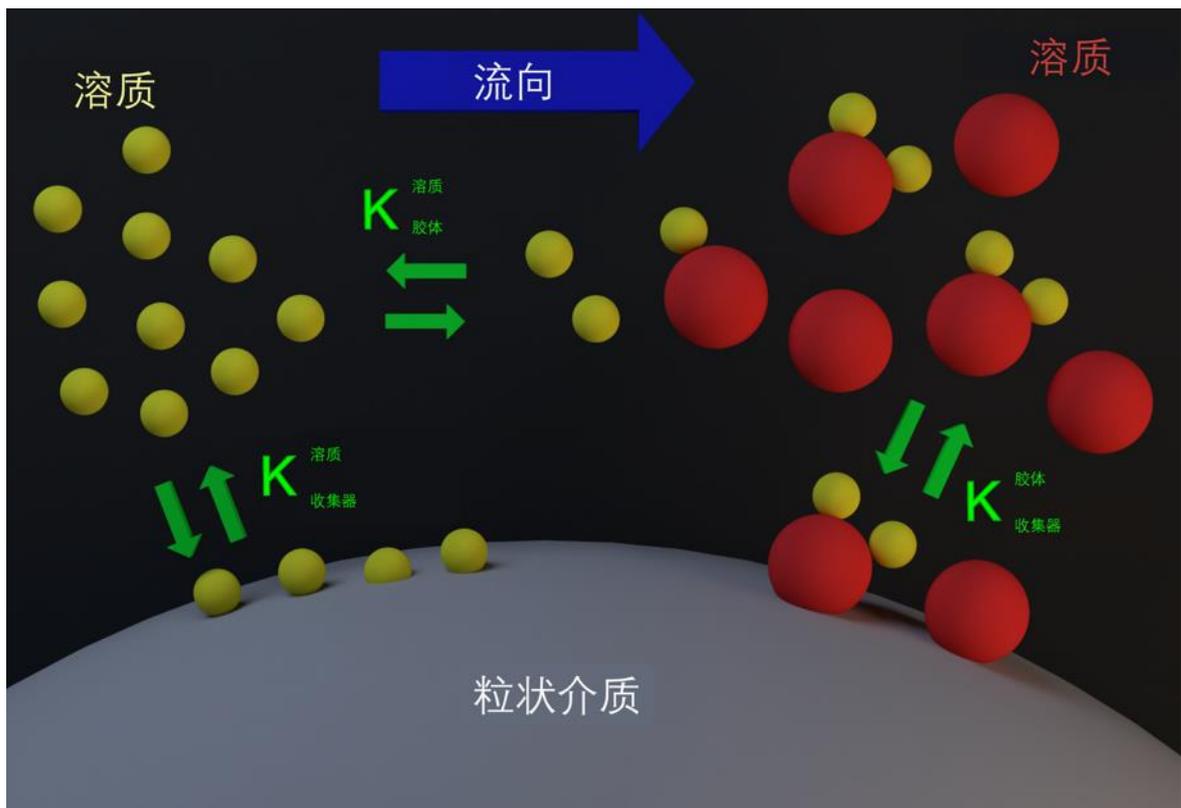


图 5 - 溶解态溶质与悬浮胶体之间，以及它们各自与介质表面涉及多种相互作用。溶质与胶体及介质表面之间的平衡分配常数分别记为 K_{ij}^i ，其中 i 和 j 表示了相互作用的主体。

溶质对胶体的吸附可能通过多种机制发生，这取决于溶质和胶体的性质。一些吸附过程会在液相溶质浓度和固相吸附溶质浓度之间产生线性（或接近线性）的关系。例如，疏水性溶质（如多环芳烃）在天然有机质上的分配即为一种近似线性吸附的典型例子（Chiou et al., 1986）。

与此相对，某些吸附过程会表现出强烈的非线性关系。例如，在离子交换过程中，多个阳离子（如 Na^+ 和 Ca^{2+} ）可能会竞争有限的吸附位点来屏蔽表面的负电荷，这样当水相溶质浓度增加时，固相吸附浓度趋于一个极限值（Ashraf et al., 2014; Saiers & Hornberger, 1996）。溶解有机质（DOM）也可以通过配位体交换吸附到表面上。这种 DOM 在粘土和

其他矿物胶体上的吸附通常会赋予或增强这些胶体表面的负电荷（Cheng & Saiers, 2015; Davis, 1982; Jardine et al., 1989; Johnson & Logan, 1996; Tipping & Cooke, 1982）。关于表面负电荷增加的影响将在后续部分讨论。不过，在地下水中，负电荷的增加通常会提高胶体的迁移能力。

4.2 纳米尺度胶体与表面的相互作用

胶体（及溶质）与表面之间的相互作用，在 Israelachvili（2011）的著作中有详细的阐述，其内容深入探讨了这些机制和过程的本质。关于这些相互作用在地下水中胶体迁移中的关键作用，以及它们在 Parti Suite 免费软件中的实现，第 4.2.1 节中进行了简要回顾。

胶体与表面之间的主要相互作用，按作用距离从长到短的顺序，依次为范德华（VDW）、双电层（EDL）和 Born 作用力。这些作用的最大范围分别约为 200 nm、50 nm 和 0.167 nm（图 6）。这些距离只是近似值，因为溶液和表面的化学性质会影响这些相互作用的实际作用范围，具体影响将在后文中说明。DLVO 理论（Derjaguin & Landau, 1941; Verwey & Overbeek, 1947）以提出这一理论的四位物理学家的姓氏命名，将 VDW、EDL 和 Born 相互作用叠加起来，生成胶体与表面间作用力与分离距离的关系曲线（图 6）。

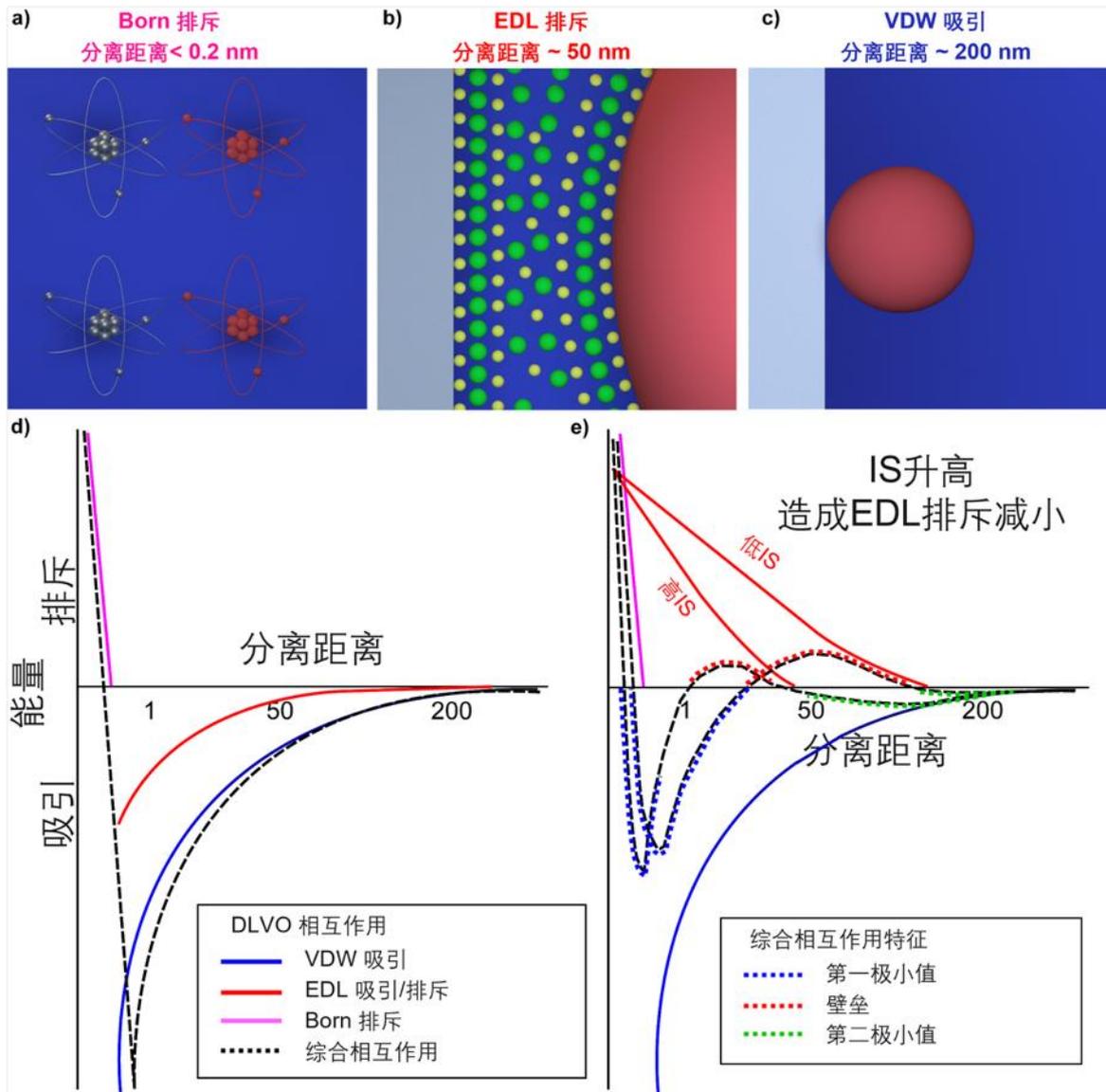


图 6 - 胶体-表面 (DLVO) 相互作用。 胶体 (红色) 和晶粒 (灰色) 表面之间的 Born、EDL 和 VDW 相互作用示意图 (IS 为离子强度): a) 电子轨道重叠; b) 反离子相互作用; c) 瞬时偶极相互作用。示意图根据相互作用的最大范围进行缩放。图表显示了由 Born、EDL 和 VDW 相互作用叠加产生的 DLVO 相互作用: d) 具有吸引力 EDL 相互作用的 DLVO 曲线 (来自带异种电荷的表面) 显示出吸引力的第一极小值和无能量壁垒; e) 具有排斥性 EDL 相互作用的 DLVO 曲线 (来自带同种电荷的表面) 显示出相对较浅的第一极小值和能量壁垒。随着离子强度的增加, 第一极小值的深度增加, 能量壁垒的高度降低。

VDW 相互作用源自相互作用表面之间的电动力学和偶极相互作用, 这些相互作用又来自于构成每个表面元素之间的键中电子云的瞬时 (电动力学) 或永久 (偶极) 偏移 (Israelachvili, 2011)。EDL 相互作用则来源于两个表面之间溶液中的离子相互作用。对于屏蔽表面本身电荷的反离子, 其浓度会高于溶液的体积浓度。表面本身电荷因此受到反离子的屏蔽, 程度与离子强度 (IS) 直接相关。

屏蔽电荷通过观察胶体在外加电场下的运动 (电泳等技术), 其测量结果称为 ζ 电位 (zeta 电位), 单位为伏特 (V), 详见 4.2.4 节。表面上反离子过剩浓度的大小与表面电荷 (即 ζ 电位) 成正比。根据泊松-玻尔兹曼 (Poisson-Boltzmann) 分布, 这些与表面相关的反离子浓度从表面起呈指数衰减, 其有效距离由反比于溶液的离子强度 (IS) 的 Debye 长度表征决定。

当两个表面带有相同电荷（例如都为负电荷）时，过剩反离子浓度会在表面间的溶液中产生电渗（EDL）相互作用。电渗相互作用的表现形式取决于表面是同性电荷（排斥）还是异性电荷（吸引）。EDL 相互作用由表面决定，而 VDW 相互作用则可以渗透到相互作用体的内部一定距离。

Born 相互作用是胶体-表面相互作用中范围最短（但变化最陡峭）的作用力，因为它表示物理接触（即表面接触处元素间电子轨道的重叠）。此外，最近被表征的一些额外相互作用，例如路易斯酸碱（LAB）相互作用和位阻/水合相互作用（将在后续章节中讨论），其作用范围相对较短（几纳米），被纳入所谓的扩展 DLVO（xDLVO）理论（Israelachvili, 2011）。

这些纳米尺度的相互作用被认为是独立作用的，其衰减长度（胶体与表面间分离距离的函数）不同，因此它们可以叠加。根据表面是否为异性电荷（4.2.1 节）或同性电荷（4.2.2 节），产生了截然不同的胶体-表面相互作用曲线。我们描述了胶体表面相互作用相对较短衰减长度如何在一定范围内影响胶体与介质表面的相互作用（4.2.3 节）。对于感兴趣的读者，我们在 4.2.4 节提供了胶体-表面相互作用的详细描述。

4.2.1 有利条件下纳米尺度的胶体-表面相互作用

在胶体和介质表面带有相反电荷（即所谓的有利附着条件）时，叠加的相互作用曲线（VDW、EDL、Born）形成了一个被称为第一极小值（图 6）。在这种条件下，吸引性的 VDW 和 EDL 相互作用随着分离距离的减少而增强，直到 Born 排斥力在大约 0.16 nm 的平衡分离距离主导（在真空中，忽略水合和其他位阻相互作用）。在此距离处，Born 排斥力的快速增加定义了吸引的相互作用的有限量级（图 6）。值得强调的是，尽管我们通常用“第一极小值”来描述胶体的位置，这个术语可能会造成误解。因为对于一个 1 μm 的胶体，其“末端”仍然远远超过第一极小值而在液相中，受其他力（如孔隙尺度相互作用部分提到的流体拖拽力，详见第 5 章）的作用。

4.2.2 不利条件下纳米尺度的胶体-表面相互作用

在胶体和介质表面带有相同电荷（即同为正电荷或负电荷的所谓不利附着条件）时，叠加的相互作用（VDW、EDL、Born）形成了一个位于第一极小值与被称为第二极小值的弱吸引区域之间的能量壁垒，第二极小值存在于能量壁垒之外的较大分离距离处（图 6）。第一极小值和第二极小值的深度，以及能量壁垒的高度，都由 VDW 和 EDL 相互作用表达式中的表面性质决定（第 4.2.4 节）。其中，胶体和介质的 ζ 电位起着关键作用，其大小受表面本身属性、溶液 pH 和 IS 的影响（Israelachvili, 2011）。

硅酸盐矿物在地下水的 pH 范围内本身带负电荷（Schwarzenbach et al., 1993; Trauscht et al., 2015）。pH 的升高会增加其表面负电荷的强度。在固定的 pH 下，随着 IS 的增加，反离子屏蔽效应导致的 EDL 收缩会降低负电荷的强度。因此，在负电荷表面之间，pH 下降和 IS 升高时，能量壁垒的强度减小，而吸引性的第二极小值的强度则增加（图 6）。

位阻和路易斯酸碱（LAB）相互作用的作用距离相对较短，其影响基本限制在第一极小值的深度范围内（见图 8）。随着排斥性的位阻或 LAB 相互作用增加，平衡分离距离也随之增加，而吸引性第一极小值的强度减弱，从而降低了将胶体与表面保持接触的黏附力。

硅酸盐矿物在地下水 pH 值范围内本身带负电荷（Schwarzenbach 等人，1993 年；Trauscht 等人，2015 年），pH 值升高会增加其表面的负电荷量。在给定的 pH 值下，由于反离子的屏蔽作用以及随之而来的 EDL 相互作用的收缩，IS 的增加会降低电荷量。因此，在带负电荷的表面之间，随着 pH 值的降低和 IS 值的增加，排斥障碍的大小会减小，而吸引力第二极小值的大小会增大（图 7）。

位阻相互作用和路易斯酸碱（LAB）相互作用所能达到的距离相对较短，因此其影响基本上局限于第一极小值的深度（图 7）。随着排斥性位阻增加或 LAB 相互作用的减小，平衡分离距离也随之增加，吸引力第一极小值的大小也随之减小，从而降低了胶体与表面接触的附着力。

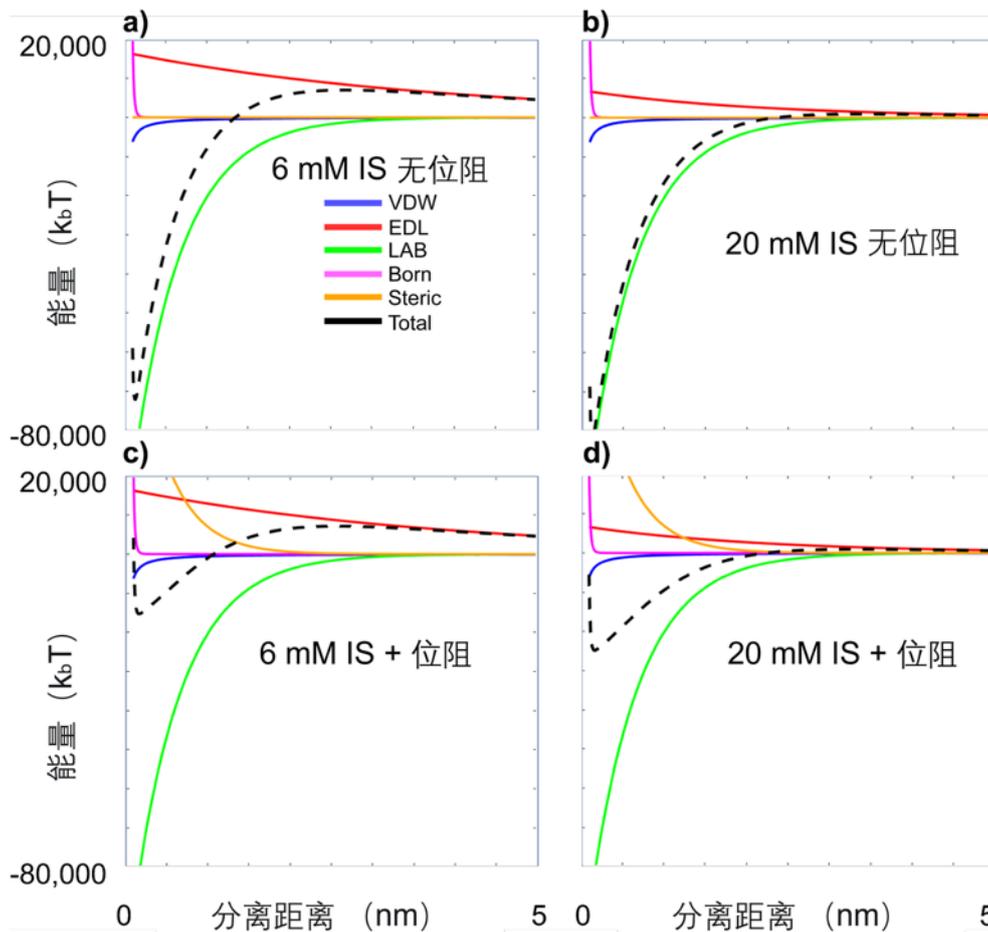


图 7 - 相互作用对第一能量极小值的影响：a) 和 b) 显示 IS 增加对第一极小值深度的影响可以忽略不计，c) 和 d) 显示位阻相互作用的影响。由于斥力的增加，第一能量极小值深度减少了约 4 倍，较 IS 的影响更为明显。在所有情况下，LAB 相互作用对最小深度的影响最大。因此，立体斥力对于第一极小值位置移动并没有发生明显的影响。

4.2.3 胶体-表面相互作用区域

由于 xDLVO 相互作用的作用距离相对较短 ($< 200 \text{ nm}$) 和表面曲率的存在，胶体与表面分离距离从最接近点逐渐增加，因此 xDLVO 相互作用只在一个有限的相互作用区域 (ZOI) 内发生。EDL 和 LAB 相互作用的 ZOI 半径分别由相应的关系式 (Bendersky & Davis, 2011; Rasmuson et al., 2019a) 确定，见方程 (3)、方程 (4) 及图 8 所示。

$$a_{ZOI-EDL} = 2\sqrt{\kappa^{-1}a_p} \tag{3}$$

其中， κ 是逆 Debye 长度 (L^{-1})； a_p 是胶体半径 (L)。

$$a_{ZOI-LAB} = 2\sqrt{\lambda_{AB}a_p} \tag{4}$$

其中， λ_{AB} 是 LAB 衰减距离 (L)。

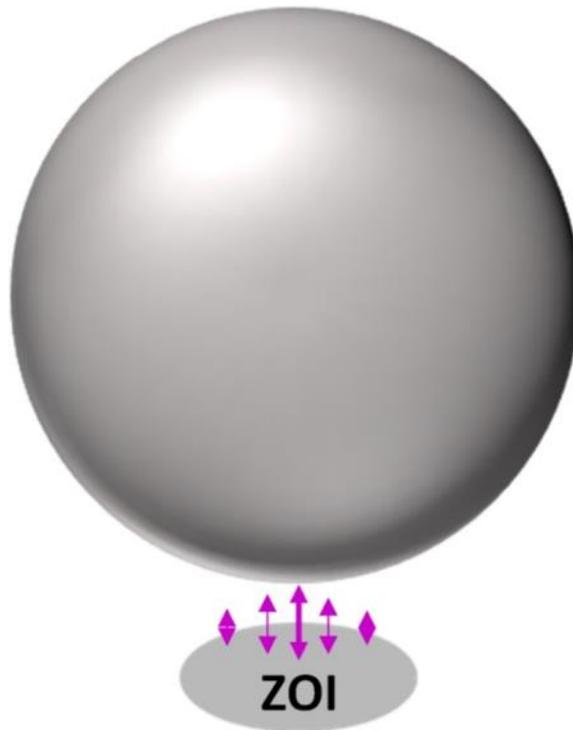


图 8 - 胶体-表面相互作用区域 (ZOI) 示意图。图中显示了胶体 (用球体表示) 与一个假设的平面表面之间的 ZOI (阴影圆形区域)。xDLVO 相互作用在这一区域内被整合。仅考虑垂直方向的相互作用。相互作用的强度用紫红色双箭头的长度表示，在表面间最小分离距离处的相互作用强度最大。

胶体和表面之间的有限相互作用区域 (ZOI) 是研究不利条件下胶体表面相互作用的重要方面。在这些条件下，ZOI 可能会随着胶体移动，覆盖一个对胶体有吸引力的纳米级电荷异质区 (异质域)。这会减小排斥力，甚至根据异质域与 ZOI 的重叠程度将排斥力转化为吸引力 (Pazmiño et al., 2014a; Ron and Johnson, 2020)，如图 9。纳米级电荷异质性可能由离子置换、杂质、缺陷、局部吸附物和沉淀物、局部氧化或还原，以及矿物表面或其他表面中的其他变化引起。随着胶体尺寸的减小，ZOI 范围也随之减小。因此，对于某一特定大小的异质域，它会占据较小胶体 ZOI 的更大比例。结果是，与特定异质域的相互作用可能对较大胶体呈净排斥力，而对较小胶体呈净吸引力 (图 9)。换句话说，胶体所“看到”的介质表面异质性取决于胶体的尺寸。此外，这种相互作用也受到溶液 IS 的影响 (图 9)。

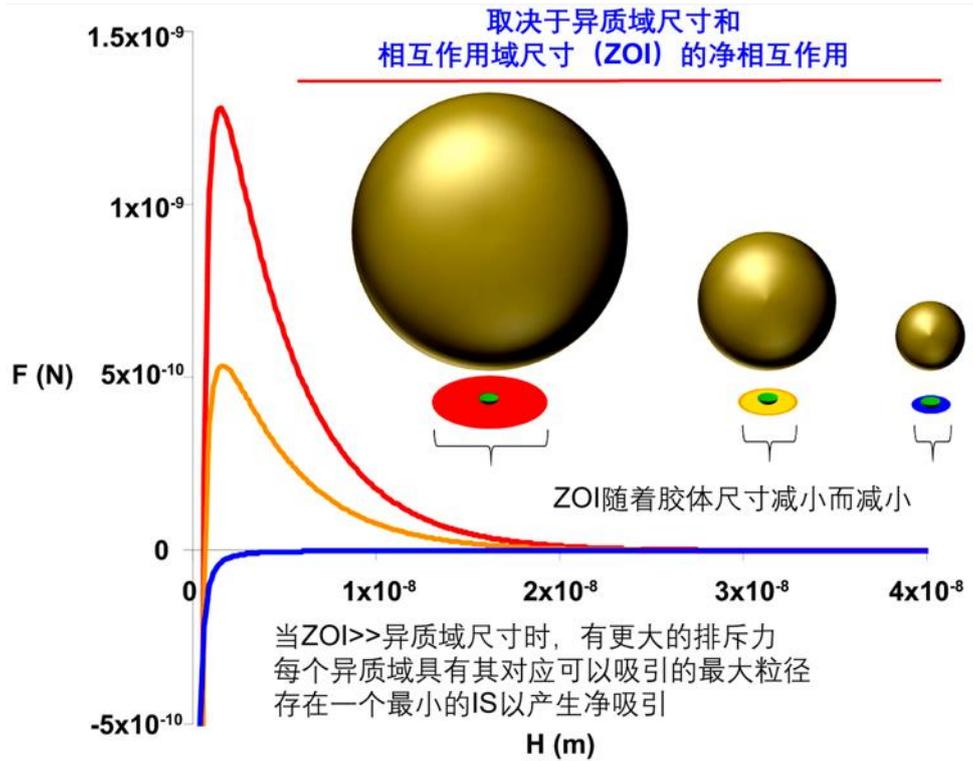


图 9 - 胶体-异质域的相互作用与胶体大小的关系。胶体被用金色球体表示，与球体下方的假定表面之间存在一个相互作用区域 (ZOI)，用红色、黄色和蓝色圆盘表示。在给定的溶液离子强度 (IS) 的条件下，ZOI 的大小与胶体尺寸成正比。表面上的电荷异质区用绿色圆盘表示。异质域占据 ZOI 的比例越大，能量壁垒越小。图中使用红色、黄色和蓝色分别对应三种胶体尺寸的 ZOI，展示了力 (F) 与胶体表面分离距离 (H) 之间的关系曲线。F 为正值时表示排斥力，为负值时表示吸引力。

ZOI 的半径 (a_{ZOI}) 随着离子强度 (IS) 的降低而增大，随着 IS 的升高而收缩，这一点在第 4.2.4.4 节中有讨论；对于给定尺寸的胶体和异质域，随着 ZOI 因 IS 增加而收缩，其相互作用可能会从净排斥转变为净吸引 (图 10)。ZOI 的这种扩大和收缩对不利条件下 IS 对胶体附着和脱附的影响具有重要意义，详见本书的孔隙尺度章节 (第五章)。Parti Suite 的 xDLVO 模块展示了纳米尺度异质性 (吸引力异质域) 的影响，这一点将在下一节 (第 4.2.4 节) 中详细说明。

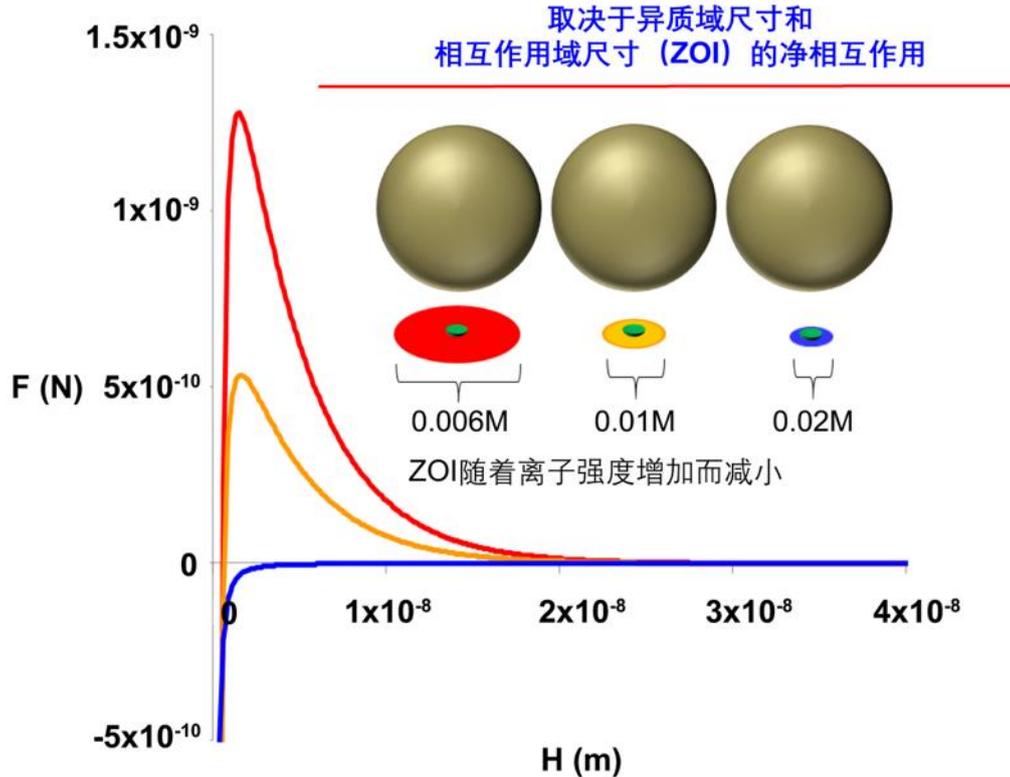


图 10 - 胶体-异质区的相互作用与胶体大小的关系。胶体被用金色球体表示，与球体下方的假定表面之间存在一个相互作用区域（ZOI），用红色、黄色和蓝色圆盘表示。在给定溶液离子强度（IS）的条件下，ZOI的大小与胶体尺寸成正比。表面上的电荷异质区用绿色圆盘表示。异质域占据 ZOI 的比例越大，能量壁垒越小。图中使用红色、黄色和蓝色分别对应三种胶体尺寸的 ZOI，展示了力（F）与胶体表面分离距离（H）之间的关系曲线。F 为正值时表示排斥力，为负值时表示吸引力。

4.2.4 DLVO 和 xDLVO 相互作用的详细描述

对于感兴趣的读者，我们详细说明了 DLVO 和 xDLVO 相互作用在 Parti Suite 的 xDLVO 和轨迹模块中的实现形式。接下来的章节会具体描述 VDW、EDL、Born、LAB 以及位阻相互作用。这些相互作用受纳米尺度表面粗糙度影响的情况将在附加章节（第 4.2.4.6 节）中概述。计算中使用的参数的具体数值和尺寸可以在 Parti Suite 免费软件中找到。

计算这些相互作用需要对胶体与表面在相互作用区域的几何形状作出假设，这被称为 Derjaguin 近似（Israelachvili, 2011）。该近似仅在 $H \ll a_p$ 时适用。例如，对于半径为 200 nm 的胶体，超过 200 nm 的分离距离会超出 Derjaguin 近似的适用范围。尽管胶体-表面相互作用在 Derjaguin 限度之外仍然存在，但超出此范围时，该近似无法准确量化这些相互作用。对于半径小于 200 nm 的胶体，Parti Suite 允许违反 Derjaguin 限制。但对粗糙表面则严格遵循 Derjaguin 限度。因此当分离距离超过表面半径时，这些相互作用将不被考虑（详见第 4.2.4.6 节）。

4.2.4.1. 范德华（VDW）相互作用

范德华（VDW）相互作用源自于两个表面之间的电动力学和永久偶极相互作用。这些相互作用源于构成各表面元素之间键中电子云（偶极）的瞬时或永久偏移（Israelachvili, 2011）。在地下水中，这些相互作用受到两表面的电动力学特性调节（例如表面 1 和 2），

其介质为水（3），因此称为“整合 Hamaker 常数”，用 A_{132} 表示。Parti Suite 的 xDLVO 模块使用 Gregory (1981) 提出的公式，计算球-球几何下的受阻 VDW 相互作用所导致的自由能变化（“ ΔG ”）和作用力，如方程(5)，(6)和(7)所示。

$$\Delta G_{VDW}(H) = \frac{A_{132}a_{eff}}{6H} \left[1 - \frac{5.32H}{\lambda_{VDW}} \ln \left(1 + \frac{\lambda_{VDW}}{5.32H} \right) \right] \quad (5)$$

$$\overrightarrow{F_{VDW}}(H) = -\frac{A_{132}a_{eff}}{6H^2} \left(\frac{\lambda_{vdw}}{\lambda_{vdw} + 5.32H} \right) \quad (6)$$

其中，H 是胶体-表面分离距离（L）； A_{132} 是系统综合的 Hamaker 常数（ ML^2T^{-2} ）； λ_{vdw} 是 VDW 特征波长（L）； a_{eff} 是胶体（ a_p ）和晶粒（ a_g ）半径乘积与之和的比值（L）。

$$a_{eff} = \frac{a_p a_g}{a_p + a_g} \quad (7)$$

VDW 相互作用能够作用于数百纳米的范围，是胶体-表面相互作用中作用距离最长的类型。如方程(7)所示，VDW 相互作用随胶体尺寸的增大而增强。

Parti Suite 的 xDLVO 模块提供了计算各相 Hamaker 常数的选项。用户可以通过相的介电常数（ ϵ ）和折射率（ n ）计算 Hamaker 常数（Israelachvili, 2011），具体方法见方程(8)和(9)。用户可以选择使用这些值，而不是 Gregory (1981) 表达式中提供的值。

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii}A_{jj}} \quad (8)$$

$$A_{ii} = \frac{3}{4}k_B T \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_{vacuum}}{\epsilon_i + \epsilon_{vacuum}} \right)^2 + \frac{3h\nu_e (n_i^2 - n_{vacuum}^2)^2}{16\sqrt{2}(n_i^2 + n_{vacuum}^2)^{3/2}} \quad (9)$$

其中， k_B 是波尔兹曼常数，通常是 J/K （ $ML^2T^{-2}\Theta^{-1}$ ）； T 为温度（ Θ ）； ϵ 是介电常数（ $ML^{-3}T^4I^2$ ， I 为电荷量）； h 是普朗克常数（ ML^2T^{-1} ）； ν_e 是主电子吸收频率（ T^{-1} ）； n 是折射率（无量纲）。

Parti Suite 还可以计算分层体系（例如核-壳胶体或涂层介质）的 VDW 相互作用。对于涂层（分层）表面，Ron 等人（2019b）提供了具体的计算公式。

4.2.4.2 双电层相互作用

EDL 相互作用来源于两表面间溶液中离子的电渗相互作用，其中反离子的过剩浓度屏蔽了每个表面的本身的电荷。反离子过剩浓度的大小与每个表面的电荷成正比，而这种电荷可通过实验测得的表面 ζ 电位（V）近似得出。

每个表面的反离子浓度会随着离开表面的距离按照泊松-玻尔兹曼分布呈指数衰减。这种衰减发生在以 Debye 长度为特征的有效距离内，而 Debye 长度与溶液 IS 成反比。EDL 相互作用是由表面决定的，这与可以渗透到作用物内部一定深度的 VDW 相互作用不同。Parti Suite 的 xDLVO 模块采用 Lin 和 Wiesner (2012) 提出的表达式，计算自由能的变化及作用力，具体公式见方程(10)，(11)，(12)和(13)。

$$\Delta G_{EDL}(H) = 64\pi\epsilon a_{eff} \left(\frac{k_B T}{zq}\right)^2 \tanh\left(\frac{zq\zeta_1}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{zq\zeta_2}{4k_B T}\right) e^{-\kappa H} \quad (10)$$

$$\overrightarrow{F}_{EDL}(H) = 64\pi\epsilon\kappa a_{eff} \left(\frac{k_B T}{zq}\right)^2 \tanh\left(\frac{zq\zeta_1}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{zq\zeta_2}{4k_B T}\right) e^{-\kappa H} \quad (11)$$

其中， ϵ 是水的介电常数，通常是 C^2/Jm ($I^2 T^2 M^{-1} L^{-3}$)； k_B 是波尔兹曼常数，通常是 J/K ($ML^2 T^{-2} \Theta^{-1}$)； T 为温度 (Θ)； z 是电解质价态（无量纲）， q 是基本电荷 (I)； ζ_1 和 ζ_2 分别是胶体与收集器的电位，通常是 V ($ML^2 T^3 I^{-1}$)； κ 是逆 Debye 长度 (L^{-1})。

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2N_A z^2 q^2 N_{IO}}} \quad (12)$$

其中， N_A 是阿佛加德罗常数，为 $6.02 \times 10^{23}/mol$ ，摩尔是含有阿伏加德罗基本实体数的物质单位量（比如电子，原子，分子）； N_{IO} 是溶液离子强度通常是 mol/m^3 ，（物质质量 $\cdot L^{-3}$ ）

$$IS = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (13)$$

其中， c_i 是 i 离子在溶液中的浓度，通常是 mol/m^3 (ML^{-3})。

EDL 相互作用的作用范围在中等分离距离内（从数纳米到数十纳米），受到溶液 IS 和表面 ζ 电位的影响。正如方程(10)至(13)所示，EDL 相互作用随胶体尺寸，或更具体地说，随曲率半径的增加而增强。如果表面存在粗糙度（即小曲率半径的峰状凸起），则曲率半径与胶体尺寸之间的区别将变得尤为重要，这一点将在第 4.2.4.6 节中进一步说明。

4.2.4.3 Born 相互作用

Born 相互作用是胶体-表面相互作用中范围最短（变化最陡峭）的类型，因为它表示物理接触（即接触表面之间元素的电子轨道重叠）。Parti Suite 中实现的 Born 相互作用公式（包括能量和作用力）取自 Ruckenstein 和 Prieve（1976），具体见方程(14)和 (15)。

$$\Delta G_{Born}(H) = \frac{A_{132}\sigma_c^6}{7560} \left(\frac{6a_p - H}{H^7} + \frac{8a_p + H}{(2a_p + H)^7} \right) \quad (14)$$

$$\overrightarrow{F}_{BORN}(H) = \frac{A_{132}\sigma_c^6}{1260} \left(\frac{7a_p - H}{H^8} + \frac{9a_p + H}{(2a_p + H)^8} \right) \quad (15)$$

其中， σ_c 是 Born 碰撞直径约为 0.5 nm（Hahn et al., 2004），而 Parti Suite 的 xDLVO 模块中默认值为 0.3 nm (L)。

4.2.4.4 路易斯酸碱（LAB）相互作用

LAB 相互作用源于接触表面之间的电子供体和电子受体对特性（van Oss, 1994），其影响范围可达数纳米。根据相互作用表面的亲水性与疏水性相对程度不同，LAB 力可能表现为吸引或排斥。对于具有强氢键或其他极性相互作用的体系（例如常见的生物和环境系统；van Oss, 1994），LAB 力尤为显著。Parti Suite 中实现的 LAB 相互作用能量和作用力表达式来自 Wood 和 Rehmann（2014），具体如方程(16)和 (17) 所示。

$$\Delta G_{AB}(H) = (Correction)\pi a_{eff}\lambda_{AB}\gamma_0^{AB}e^{-\left(\frac{H-h_0}{\lambda_{AB}}\right)} \quad (16)$$

$$\vec{F}_{AB}(H) = (Correction)\pi a_{eff}\lambda_{AB}\gamma_0^{AB}e^{-\left(\frac{H-h_0}{\lambda_{AB}}\right)} \quad (17)$$

其中， λ_{AB} 是 LAB 衰减距离，通常以 m 为单位（L）； h_0 是最小分离距离（L）。

当以真空中的 Born 相互作用定义接触时，最小分离一般设为 0.158 nm（Israelachvili, 2011）。无量纲的几何校正因子取决于胶体半径与介质半径之比，其范围从 1（球-球几何校正， F_{SS} ）到 0（球-板几何校正，FSP）（Wood 和 Rehmann, 2014），具体如方程 (18)(19) 和(20)所示。

$$(Correction) = \left(\frac{a_p}{a_g}\right)F_{SS} + \left(1 - \frac{a_p}{a_g}\right)F_{SP} \quad (18)$$

$$F_{SS} = 1 - \frac{\lambda_{AB}}{a_{eff}} + \frac{\lambda_{AB}^2}{2a_{eff}^2} - \frac{4a_{eff}}{3\lambda_{AB}}e^{-\left(\frac{2a_{eff}}{\lambda_{AB}}\right)} - \left(1 + \frac{\lambda_{AB}}{a_{eff}} + \frac{\lambda_{AB}^2}{2a_{eff}^2}\right)e^{-\left(\frac{4a_{eff}}{\lambda_{AB}}\right)} \quad (19)$$

$$F_{SP} = 1 - \frac{\lambda_{AB}}{a_{eff}} + \left(1 + \frac{\lambda_{AB}}{a_{eff}}\right)e^{-\left(\frac{2a_{eff}}{\lambda_{AB}}\right)} \quad (20)$$

其中， γ_0^{AB} 是最小分隔距离上的 LAB 能量，由 van Oss（1994）计算得到，具体如方程(21)展示，单位通常是 J（ ML^2T^{-2} ）。

$$\gamma_0^{AB} = 2 \left[\sqrt{\gamma_3^+(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-})} + \sqrt{\gamma_3^-} \left(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) - \sqrt{\gamma_1^+\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^-\gamma_2^+} \right] \quad (21)$$

其中，表面能的上标“+/-”表示电子受体/供体的属性，下标“1”、“2”和“3”分别表示胶体、介质和液体。Parti Suite 中为聚苯乙烯树脂-二氧化硅-水体系提供了默认值。

4.2.4.5 位阻/水合排斥力

水合排斥相互作用指的是由于表面水分子氢键结构引发的位阻排斥。由于离子也会被水分子水化，这类水合相互作用受到溶液 IS 的影响（Israelachvili, 2011）。水合排斥相互作用的显著范围约为数纳米。此外，位阻排斥还可能来源于任一或双方表面的分子结构。携带离子功能的表面分子（例如酸性多糖和天然有机质中的羧基）会引发一种结合电性和位阻特性的电位阻相互作用。有关位阻和电位阻相互作用的更多信息，可参考 Israelachvili (2011) 中引用的资料。Parti Suite 中的位阻相互作用使用了 Butt 等人（2005）提供的简单表达式，用于计算自由能变化和作用力，详见方程（22）、（23）和（24）。（22），（23）和（24）。

$$\Delta G_{STE} = \gamma_0^{STE} \pi a_{STE}^2 e^{-\left(\frac{H}{\lambda_{STE}}\right)} \quad (22)$$

$$\overrightarrow{F}_{STE}(H) = \frac{\gamma_0^{STE}}{\lambda_{STE}} \pi a_{STE}^2 e^{-\left(\frac{H}{\lambda_{STE}}\right)} \quad (23)$$

$$a_{STE} = \sqrt{a_{cont}^2 + 2\lambda_{STE}(a_p + \sqrt{a_p^2 + a_{cont}^2})} \quad (24)$$

其中， λ_{STE} 是位阻衰变距离（L）； γ_0^{STE} 是最小分离距离时的位阻能量，通常单位是 J（ML²T⁻²）； a_{STE} 是位阻水合接触半径，通常单位是 m（L）。

Parti Suite 的 xDLVO 模块可以计算多种几何形状（如球-球和球-平面）之间的 xDLVO 相互作用，其计算结果以分离距离为函数，给出了相互作用的力和能量。为方便用户，xDLVO 模块中提供了聚苯乙烯树脂胶体与二氧化硅在水介质中的默认参数。

4.2.4.6 粗糙度影响

我们接下来探讨粗糙度对胶体-表面相互作用的影响，这些影响在 Parti Suite 的 xDLVO 模块中实现。关于孔隙尺度中纳米级粗糙度对迁移过程的影响，进一步的讨论请参见第 5 节，其中涵盖了粗糙度对流体动力学相互作用的影响。

由于粗糙凸起会局部降低其所在表面的曲率半径，粗糙度降低了非接触胶体-表面相互作用（VDW 和 EDL）的强度，这一点在 Bargozin 等人（2015）、Bhattacharjee 等人（1998）、Hoek 和 Agarwal（2006）以及 Hoek 等人（2003）的研究中都有提到。实际上，当一个或两个表面具有纳米级粗糙度时，两表面之间会出现两层相互作用：一层是基于粗糙凸起分离距离（H）的相互作用，另一层是基于更大分离距离（H'）的等效光滑表面的相互作用，这一点可参考 Huang 等人（2010）和 Jin 等人（2015）的研究。

粗糙凸起与等效光滑表面之间的这两层相互作用会导致胶体-表面相互作用强度随凸起尺寸变化而呈现非单调趋势。在凸起尺寸约为 10 至 20 纳米范围内，从光滑表面到粗糙表面的过渡中，相互作用强度会显著降低。但随着凸起尺寸的进一步增大，相互作用强度会回升（Jin et al., 2015）。这种趋势反映在能量壁垒的宽度（和高度）以及第二极小值深度随粗糙度增加的变化上（图 11）。

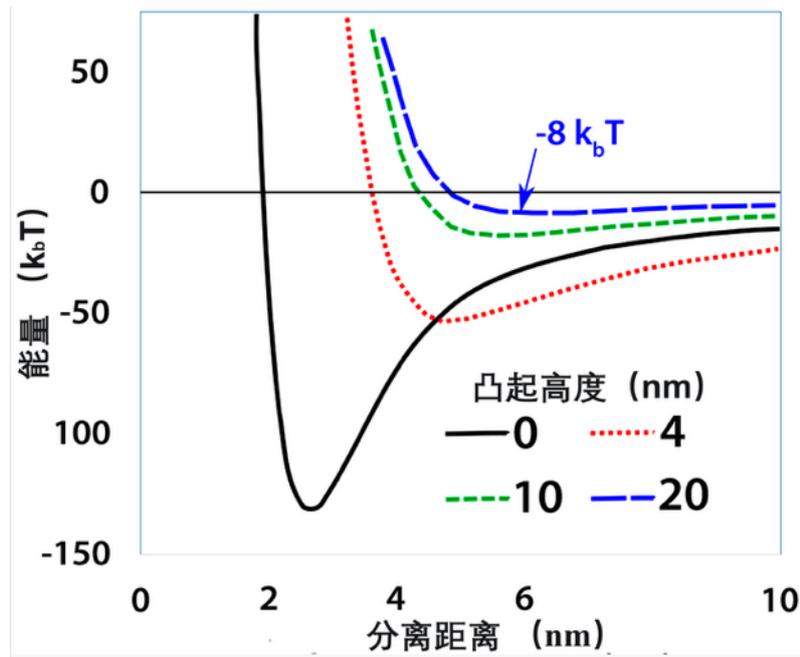


图 11 - 胶体在有利条件下的相互作用能量曲线。光滑表面（即无粗糙凸起）的相互作用以黑线表示，而具有 4 nm、10 nm 和 20 nm 凸起的相互作用分别以红色点状线、绿色点划线和蓝色虚线表示。有利条件（pH 2，50 mM）是基于 $\zeta_{colloid} = -5.1$ mV 和 $\zeta_{collector} = 10.0$ mV 计算得出的。

虽然其他研究将粗糙凸起视为占据表面一定比例的柱状结构（例如，Shen, 2018），但 Parti Suite 将其处理为连续分布于表面上的半球状凸起（Rasmuson et al., 2019a）。无论采用哪种处理方式，由单侧表面凸起引起的等效光滑表面分离距离（ H' ）可用方程（25）表示。

$$H' = H + a_{asp} \tag{25}$$

其中， H' 是等效的光滑胶体-表面分离距离（L）； H 是胶体-表面分离距离（L）； a_{asp} 是凸起半径（L）。

当两表面上均存在粗糙凸起时，我们假设这些凸起尺寸相等（近似地），因为粗糙度具有分形特性，即较小的凸起叠加在较大的凸起之上（Rasmuson et al., 2019a）。两表面上等尺寸的半球状凸起不一定是正面接触（例如，按照简单立方堆积方式），而更可能交错（例如，按照致密立方堆积方式）（图 12）。

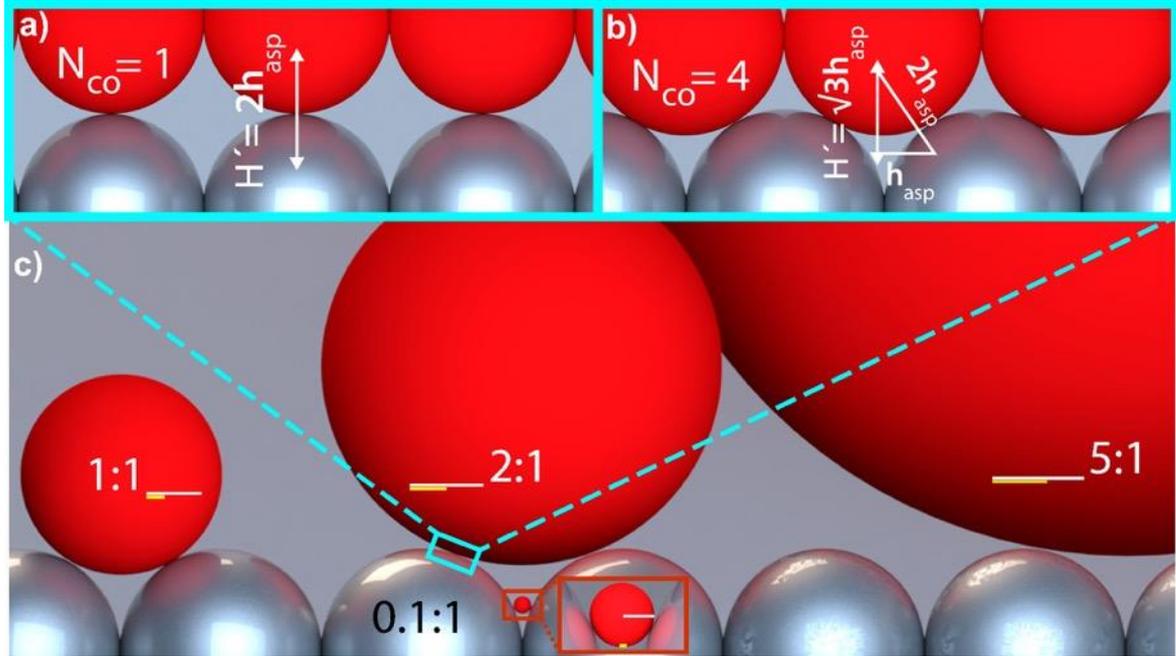


图 12 - 示意图展示了胶体表面（红色）和介质表面（金属银色）上的粗糙凸起（半球状）的几何形状：a) 对应的简单立方堆积 ($N_{co} = 1$)；b) 互补的密立方堆积 ($N_{co} = 4$)。c) 胶体（红色）与介质表面上的粗糙凸起（金属银色）接触所形成的接触区域（以粗体黄色水平线表示的半径）相对于由多个接触点定义的杠杆臂（以白色水平线表示）。胶体与粗糙凸起的比例用白色文字表示。对于羧基改性聚苯乙烯树脂微球（CML）-玻璃体系，接触半径约为胶体半径的 10%。等效光滑表面之间的分离距离 (H') 的计算结果在(a)和(b)中显示。插图及其放大的视图为 0.1:1 的胶体:粗糙凸起比例（改编自 Rasmuson et al., 2019a）。

因此，等效光滑表面间的分离距离（Rasmuson et al., 2019a）可表示为方程(26)。

$$H' = H + \frac{(2a_{asp} + \sqrt{3}a_{asp})}{2} \quad (26)$$

需要注意的是，这种处理方式假设 ZOI 内可能存在多个粗糙凸起（Rasmuson 等人，2019a），因此对非接触胶体表面相互作用 (ΔG_{NC}) 的修正如方程(27)和(28)所示。

$$\Delta G_{NC}(H) = \Delta G_{VDW}(H') + N_{asp}\Delta G_{VDW}(H) + \Delta G_{EDL}(H') + N_{ASP}\Delta G_{EDL}(H) \quad (27)$$

其中， N_{asp} 是 ZOI 中粗糙凸起数量（无量纲）。

$$N_{asp} = \frac{A_{ZOI}}{A_{asperity}}J \quad (28)$$

J 表示半球形凸起基底投影圆面积与其外接正方形面积的比值，其定义如方程(29)所示。

$$J = \frac{\pi a_{asp}^2}{4a_{asp}^2} = \frac{\pi}{4} \quad (29)$$

粗糙度降低了排斥和吸引相互作用（图 11），这意味着仅仅依靠粗糙度无法解释不利条件下胶体的附着（Rasmuson et al., 2019a）。对此，本文在第 5 章孔隙尺度胶体迁移模拟中进一步探讨了。正如本章所述，Derjaguin 近似将胶体-表面相互作用限制在小于胶体半径的分离距离范围内 ($H \ll a_p$)。在 Parti Suite 的 xDLVO 和原子力显微镜（AFM）模

块（以及第 5.2 节所述的轨迹模块）中，当 $H \gg a_{asp}$ 时，涉及粗糙凸起的 xDLVO 相互作用未被纳入。

在图 13 的图注中提供了视频链接，详细讲解了 Parti Suite 的 xDLVO 模块。读者可在观看视频的同时，在自己的电脑上运行 xDLVO 版本并尝试模拟实验。程序可通过以下链接下载：[The Parti-Suite xDLVO module](#)。我们提供两种下载选项：一种适用于已经拥有 MATLAB Runtime 的用户，另一种为包含 MATLAB Runtime（仅供学术使用）的更大安装包。使用任意一个 exe 文件时，双击运行。如果出现安装完整性提示，可点击“了解更多”按钮，向右滚动并选择允许安装继续运行。接着，根据屏幕提示选择“下一步”完成安装。当安装完成后，名为“Parti_Suite_xDLVO_GUI.exe”的程序文件将位于用户指定的文件夹中，默认安装路径为“C:\Program Files\W.P. Johnson Research Group\Parti_Suite_xDLVO_GUI0.25\application”。要运行程序，请在电脑中找到该文件，右键选择“以管理员身份运行”。此时会打开一个 PowerShell 窗口，随后 Parti_Suite_xDLVO 的图形用户界面（GUI）将会出现。有关软件下载和使用的更详细讨论可参见第 5.2 节。

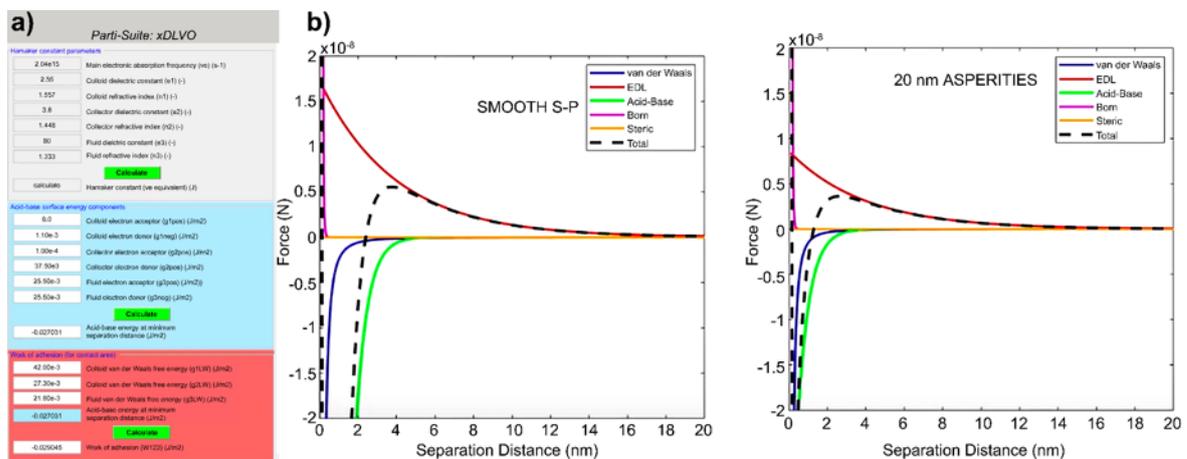


图 13 – Parti Suite© 的 xDLVO 模块的输入参数如图 a) 所示，可通过此链接观看演示 [YouTube](#)。并比较 b) 光滑表面的行为与粗糙表面附近的行为（点击此处观看：[YouTube](#)）。xDLVO 图形用户界面（GUI）中的默认输入值对应于羧基改性的聚苯乙烯树脂微球在水介质中与玻璃载片的相互作用，提供了这些输入参数所使用单位的具体示例。

图 13 中的视频提供了完成该链接所示第二个习题所需的信息：[习题 2](#)。

5 孔隙尺度胶体迁移过程

孔隙尺度的胶体迁移涉及胶体向介质表面的运输、运输后与表面的相互作用（是否发生附着）（图 14），以及附着后可能发生的脱附。由于胶体-表面相互作用的作用范围不会超过介质表面约 200 nm 的分离距离，我们可以将孔隙尺度的胶体迁移分为两个流体区域（即两个分离距离范围）：

1. 主体流域：位于约 200 nm 分离距离之外，此处的胶体-表面相互作用可以忽略不计。
2. 近表面流体域：位于 200 nm 分离距离以内，此处的胶体-表面相互作用显著。

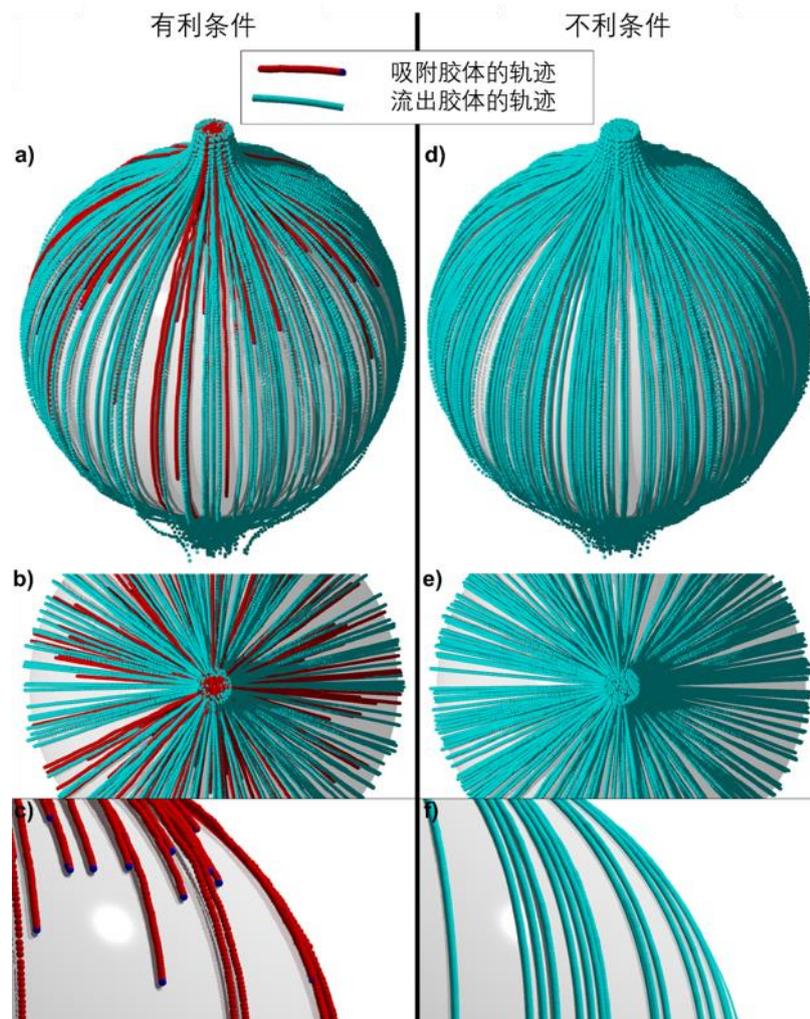


图 14 - 在有利条件（a、b 和 c）和不利条件（d、e 和 f）下，模拟胶体在缺乏纳米级电荷异质性的 Happel 单元球胞收集器中从上到下的流动轨迹。附着的胶体轨迹为红色，未附着的胶体轨迹为青色。提供了三种视图：远处侧视图（a 和 d）、顶部向下视图（b 和 e）以及在(c 有利条件和(f 不利条件下附着的轨迹近处侧视图。

在主体流域中，胶体表面相互作用可忽略不计，作用力/力矩平衡主要由流体拖拽力、扩散和重力沉降支配。相反，在近表面流体域中，胶体表面相互作用显著，通常主导了作用力/力矩平衡。因此，可以将主体流域中的迁移视为决定胶体是否能够到达围绕介质的近表面流体区域；同时，近表面流体域中的迁移决定了胶体是否会被滞留，即通过停留在第一极小值中实现附着，或通过第二极小值在低流体阻力区域与介质表面停滞而不附着，如图 14 所示。

在主体流域中，胶体输送到近表面流体的过程中，胶体-表面相互作用曲线中的能量壁垒（即有利条件与不利条件的差异）对迁移的影响可以忽略不计。而在近表面流体域中，支配胶体迁移的过程（包括附着或非附着滞留，以及重新进入主体流域）则高度依赖于胶体-表面相互作用曲线中的能量壁垒和吸引力第二极小值的存在。即便在有利条件下，大量胶体轨迹仍会在未与介质表面发生相互作用的情况下离开收集器；第 5.2 节对此进行了详细说明。以下各节将探讨这些过程：

- 首先，从实验观察的角度进行分析（第 5.1 节）；
- 然后，利用作用力和力矩平衡的机制，进行孔隙尺度模拟来研究这些过程（第 5.2 节）；
- 接着，考虑对这些过程的机理模拟的长期简化方法（第 5.3 节）；
- 最后，第 5.4 节通过比较孔隙尺度的平衡与动力学过程（应用于溶质和胶体迁移）来探讨向连续尺度迁移的转变。

5.1 实验观察到的孔隙尺度迁移过程

胶体在介质中迁移时普遍存在的一个关键现象是，在没有能量壁垒（有利附着条件）和存在能量壁垒（不利附着条件）下，其迁移行为的显著差异。导致不利附着条件的最常见情况是胶体与介质表面间存在相同的电荷（例如，均为负电荷），在环境条件下通常表现为两表面的 ζ 电位均为负值。首先，我们将探讨实验中观察到的有利与不利条件对近表面流体中孔隙尺度胶体运移的影响（第 5.1.1 节）；然后，研究胶体的附着（第 5.1.2 节）和脱附（第 5.1.3 节）；最后，回顾粗糙度对胶体附着与粘附的实验影响（第 5.1.4 节）。

5.1.1 孔隙尺度实验中近表面流域中的胶体运移

在孔隙尺度的迁移实验中（即直接观察胶体在微模型中的运动），一个显著的差异是，在有利条件和不利条件下，近表面流体域中是否存在胶体运动（图 15）。在有利条件下，通过时间序列图像记录的胶体轨迹可以清楚显示胶体在孔隙水中的平流、扩散和附着情况。其中一部分轨迹终止于介质表面，这些胶体进入近表面流体域后接触并停留在表面上（即附着），如图 15 所示。值得注意的是，在有利条件下，从胶体到达近表面流体域到其停留的路径通常极短，甚至小于光学显微镜的分辨率（图 15）。相反，在不利条件下（即胶体-表面相互作用曲线中存在能量壁垒），胶体在近表面流体域的轨迹显示出从接触到被捕获点之间距离（和停留时间）的较大距离（图 15）。其中一些近表面胶体轨迹最终表现为重新进入主体流域，而非被捕获（图 15）。这种在有利与不利条件下，近表面流体域胶体迁移行为的孔隙尺度差异，影响到多种更大尺度（连续尺度）的现象，第 6 节将讨论这些现象。

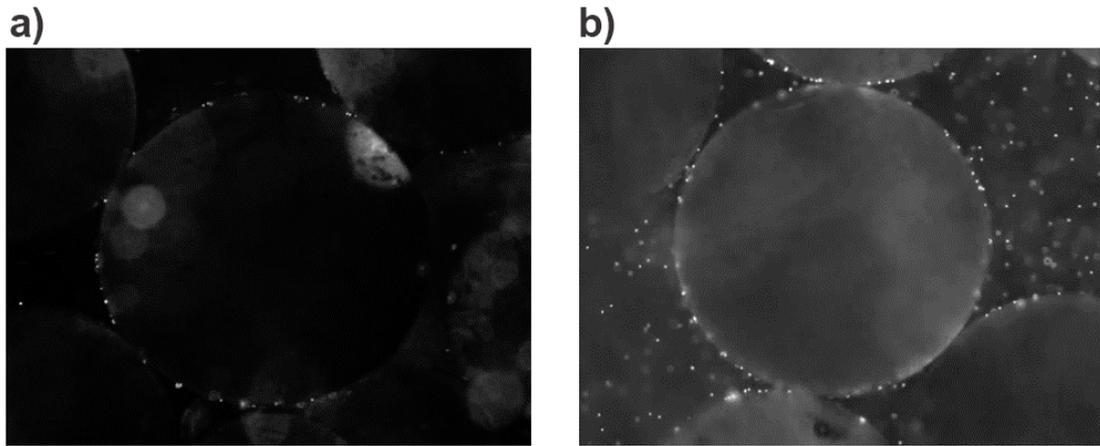


图 15 - 在微观介质（直径约 1 mm 的玻璃珠）环境中直接观察到的胶体（2 μm 直径的荧光羧基改性聚苯乙烯树脂微球）迁移现象。主要流动方向为从左下到右上。胶体以明亮的白点形式显示。在[视频 a\)](#)中，有利条件下，胶体一进入近表面流体域便立即附着，介质表面没有其他动态，只是附着的胶体突然出现。而在[视频 b\)](#)中，不利条件下，胶体在附着或重新进入主体流域之前，会在近表面流体域中滞留相当长的时间；在介质表面常可见到频繁而缓慢的胶体运动，其中一部分胶体最终附着。

5.1.2 孔隙尺度实验中收集器效率

在不利条件与有利条件下的近表面迁移对比也反映在滞留与进入的胶体比例上，其中“进入”是指进入收集器（由介质及其流体壳定义的体积，代表介质）的胶体总数。滞留与进入胶体的比例被称为收集器效率 (η)。在不利条件下，与有利条件相比，收集器效率 (η) 较低（有时会低几个数量级，但并非为零）。这种差异的幅度随着不利程度的增加而增大，也就是说，随着能量壁垒的强度增大而增大。

在同性电荷（两种表面均为负电荷）的不利条件下，能量壁垒的强度随 pH 增加和 IS 降低而增强。图 7 展示了在冲击射流微模型实验中（Ron et al., 2019a），pH 和 IS 对胶体运输的影响。1 μm 羧基改性聚苯乙烯树脂微球（CML）通过水与二氧化硅相互作用的收集器效率 (η) 显示，在有利条件下（图 16 中的蓝线）与不利条件下（图 16 中的红线）之间存在差异。这个差距随着胶体尺寸的不同而变化，其中最大差距出现在从纳米到微米尺度过渡的胶体尺寸范围——即 Ron 等（2019a, 2020）所称的 n- μ 过渡（图 16）。相关机制在接下来的章节中讨论了模拟孔隙尺度迁移以及 Ron 等（2019a）和 Ron & Johnson（2020）的研究中有所描述。当胶体尺寸超过几个微米时（图 16），在不利条件下观察到的孔隙尺度收集器效率 (η) 值接近于有利条件的值。这种微米尺度胶体的特性似乎具有普遍性，正如 Ron 等（2019b）的研究所探讨的那样。随着不利条件的增加（即对于这些带负电荷的表面，pH 增加和 IS 降低），有利条件和不利条件之间的收集器效率 (η) 差距显著增大（如图 16a 与图 16d 所示）。

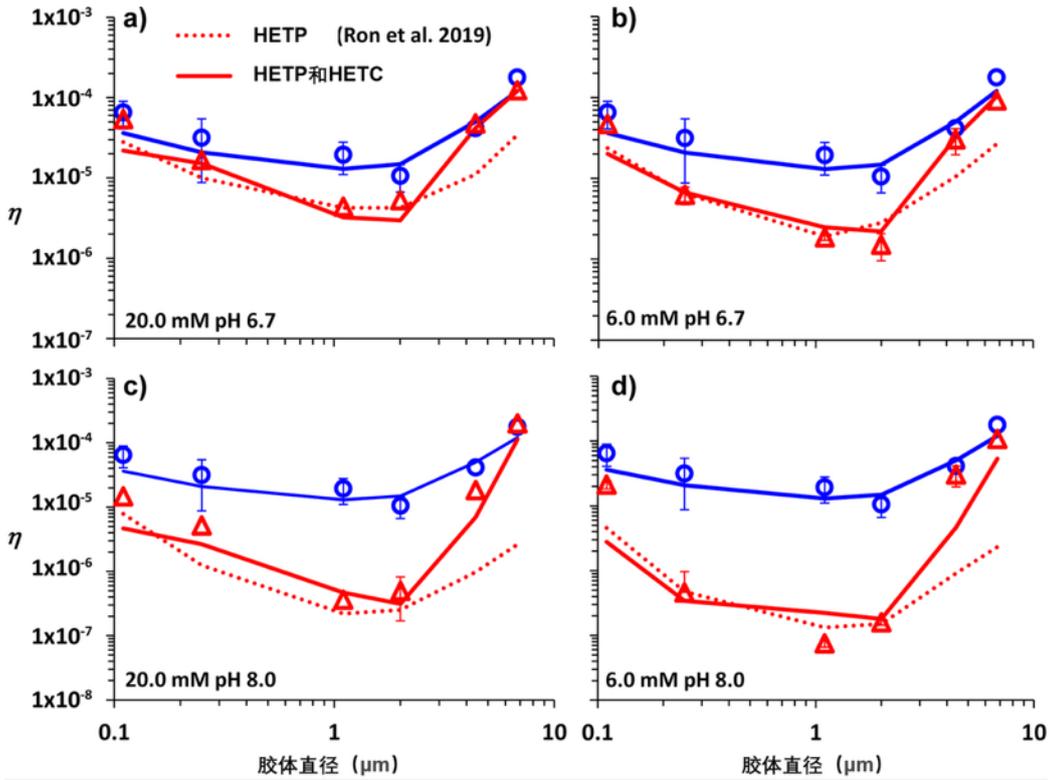


图 16 - 收集效率随胶体直径变化的实验数据（符号）与模拟结果（线条）对比，在有利条件（蓝色）和不利条件（红色）下的趋势。收集效率 (η) 受离子强度和 pH 的影响：a) IS 为 20 mM 且 pH 为 6.7, b) IS 为 6 mM 且 pH 为 6.7, c) IS 为 20 mM 且 pH 为 8, d) IS 为 6 mM 且 pH 为 8。表面为二氧化硅，胶体为羧基改性的聚苯乙烯树脂微球。在直径 1 至 2 μm 的胶体中，有利和不利条件之间的收集效率差距最大。对于该尺寸范围之外的较小或较大胶体，这一差距减小。系统中，随着 pH 升高和 IS 降低，排斥力增加，同时有利与不利收集效率 (η) 之间的差距也随之增加。模拟分别考虑了仅收集器上具有纳米级异质性（HETC）和收集器及胶体均具有纳米级异质性的情形（参考 Pazmiño et al., 2014; Ron et al., 2020）。

5.1.3 孔隙尺度中的脱附

捕获（附着）的胶体在流量增加时不容易脱附，除非流速比它们附着时的流速高出许多 (Johnson et al., 2010)。无论胶体捕获发生在有利条件下还是不利条件下，这一结论都成立 (Pazmiño et al., 2014b; Rasmuson et al., 2019a; VanNess et al., 2019)。然而，孔隙尺度实验表明，在不利条件下捕获（或非附着滞留）的部分胶体会因 IS 降低而重新进入流体 (Pazmiño et al., 2014b; Rasmuson et al., 2017, Rasmuson et al., 2019a)。

这些现象的意义在模拟孔隙尺度迁移的章节（第 5.2 节）中进行了探讨。许多连续尺度实验（例如填充柱实验）报告了胶体在流量或 IS 扰动时的脱附现象。然而，在连续尺度下，无法区分先前已附着的胶体的实际脱附与通过第二极小值相互作用非附着滞留的胶体重新进入流体之间的差异。

5.1.4 孔隙尺度实验中粗糙度的影响

表面粗糙度的存在缩小了在有利与不利条件下孔隙尺度胶体迁移所观察到的收集效率 (η) 的差距 (Rasmuson et al., 2017)。图 17 展示了随着表面粗糙度增加，这种差距的缩小。此前显示，对于羧基改性聚苯乙烯树脂微球（CML）与玻璃表面的相互作用，在有利条件下的 η 值明显高于不利条件，尤其是处于 $n\text{-}\mu$ 过渡范围的 CML 尺寸（见图 16）。然

而，通过在玻璃表面引入 38 nm 均方根（RMS）粗糙度后，有利与不利条件下的 η 值差距几乎完全消除（图 17；Rasmuson et al., 2017）。

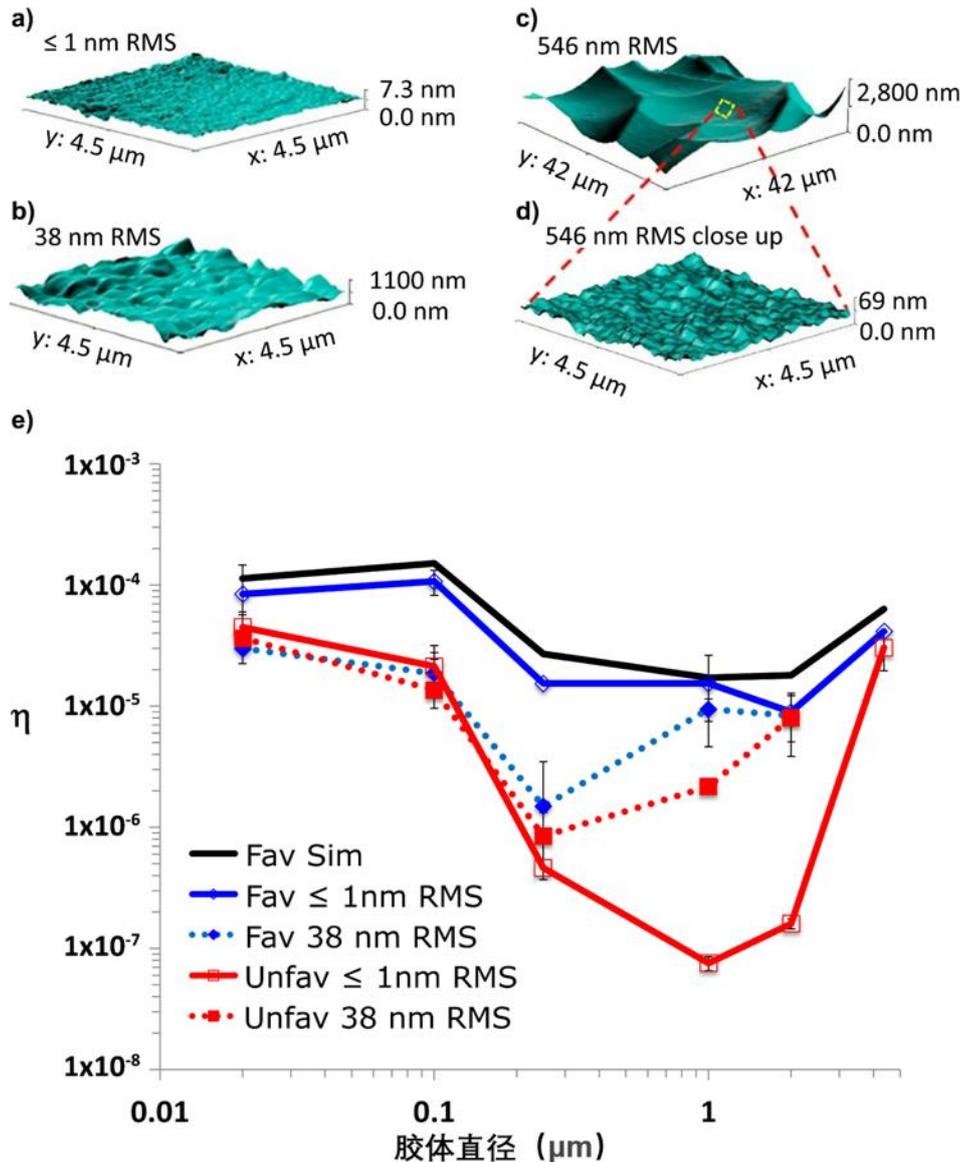


图 17 - 原子力显微镜（AFM）对样品纳米形貌的表征显示不同均方根（RMS）粗糙度：a) ≤ 1 nm, b) 38 nm, c) 546 nm, d) 为(c)的局部放大图。e) 展示了在不同 RMS 粗糙度下，在有利与不利条件下以及模拟有利条件下（Fav Sim）的收集器效率与胶体尺寸的关系（源自 Rasmuson et al., 2017）。

这种趋势与粗糙度增加伴随排斥作用减弱的现象一致，与纳米尺度相互作用部分描述的粗糙度影响在定性上相符。然而，孔隙尺度实验观察还显示，粗糙度会增强粘附力，因为从粗糙表面脱附需要更强的流速或 IS 扰动（Rasmuson et al., 2017）。然而，粘附力随粗糙度增加而增强的趋势与粗糙度对胶体表面吸引力的预期影响并不一致（详见第 4.2.4.6 节），因为当曲率半径减小时，吸引力和排斥力都会减弱。要解释粗糙度增加所带来的粘附增强，需要引入其他机制，例如纳米尺度电荷异质性的产生，从而形成局部的吸引区。这将在下一节关于模拟孔隙尺度迁移的讨论中进一步探讨。粗糙表面上可能出现的多点接

触也可能在粘附中发挥作用（详见第 5.2.2.2 节）。粗糙度对粘附的影响为进一步研究提供了良好启示（Li et al., 2022）。

5.2 孔隙尺度胶体迁移的模拟

本节通过以下五个部分描述了孔隙尺度胶体迁移的模拟过程：

1. 首先，在典型收集器中使用力与力矩的机械平衡模型模拟胶体输送到表面的过程（第 5.2.1 节）；
2. 然后讨论胶体附着的模拟（第 5.2.2 节）；
3. 接着将胶体脱附过程纳入模型（第 5.2.3 节）；
4. 随后研究在不利条件下的机制性模拟，这需要在机理轨迹模拟中引入代表性的纳米尺度电荷异质性（第 5.2.4 节）；
5. 最后，考虑胶体形状对迁移的影响（第 5.2.5 节）。

5.2.1 通过机械力和扭矩平衡模拟孔隙尺度胶体向表面的输送

图 18 中的 Langevin 方程提供了超出接触距离（超出 Born、LAB 力和位阻力，在几纳米的范围内）的机械力/力矩平衡。

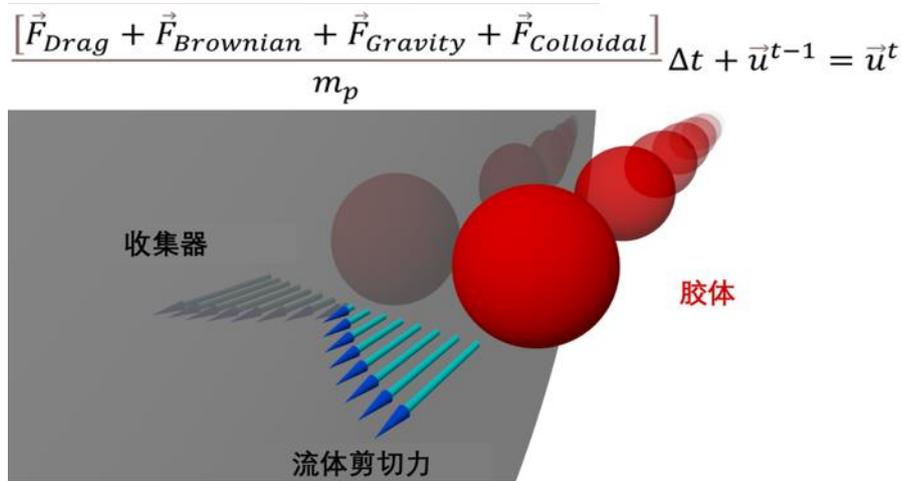


图 18 - 基于力平衡的胶体轨迹的模拟。在较大的分离距离 (> 200 nm) 时，胶体间相互作用力可以忽略不计。一旦胶体接近表面 (< 200 nm)，胶体力对胶体的附着（接触点的固定）、滞留（第二能量最低点的弱结合，通常位于流体剪切力较小的区域）以及重新进入主体流域起到关键作用。

Langevin 方程利用牛顿第二定律，根据作用在介质周围流体中任意位置的胶体上的法向（上标 n ）和切向（上标 t ）力，确定胶体速度的变化，具体如方程 (30) 所示。

$$(m_p + m^*) \cdot \frac{du_n}{dt} = F_{COLL}^n + F_G^n + F_D^n + F_B^n + F_L^n \quad (30)$$

其中， m_p 是胶体质量 (M)； m^* 是胶体附加质量 (M)， F_G^n 是重力法向分量 (MLT⁻²)； F_D^n 是流体拖拽力 (MLT⁻²)； F_B^n 是扩散 (MLT⁻²)； F_L^n 是升力 (MLT⁻²)。

胶体的附加质量通过考虑加速或减速过程中因偏转周围流体体积而对系统增加的惯性，影响了胶体的加速与减速行为。一个球体的附加质量等于其排开的流体体积的一半。这

一概念源自于对介质在流体中运动时系统总动能的研究（Gondret et. al, 2002）。 F_{COLL} 表示胶体表面相互作用力的总和，具体如图 18 所示，并由方程(31)给出。

$$F_{COLL}^n = F_{VDW} + F_{EDL} + F_{Born} + F_{AB} + F_{STE} \quad (31)$$

胶体表面相互作用作用于介质与胶体表面之间的法向方向（即连接胶体和介质中心的极轴上）。此外，作用于胶体和介质之间法向方向的孔隙尺度力还包括重力的法向分量（ F_G^n ）、流体拖拽力的法向分量（ F_{GD}^n ）、扩散力（ F_B^n ）以及升力（ F_L^n ），这些将在第 5.2.1.3 节中详细描述。

将 Langevin 方程应用于切向力平衡，则得到方程(32)。

$$(m_p + m^*) \cdot \frac{du_t}{dt} = F_B^t + F_G^t + F_D^t \quad (32)$$

方程(30)，(31)和(32)决定了地下水中作用于胶体的力平衡。通过求解这些方程得出胶体速度，以进行轨迹模拟的具体步骤见第 5.2.1.3 节孔隙尺度力的详细分析：重力、流体拖拽力和扩散”。

值得注意的是，流体剪切驱动的力矩会使胶体旋转，这是由于胶体与介质表面最接近点和最远点所受流体速度的差异所致。目前在 Parti Suite 中，这种胶体在流体中的旋转是隐式的（即未被显式计算），但对于非球形胶体的情况，在 Parti Suite Happel 轨迹源码的扩展中已进行了显式方法的计算（Li & Ma, 2019）。

将方程(31)中的胶体力表达式以及第 5.2.1 节讨论的流体拖拽力代入方程(30)和(32)，然后引入时间步长（ Δt ）以描述时间 τ 与时间 $\tau-1$ 之间的变化，最后重新整理，可以得出与介质表面法向和切向相关的非接触胶体速度 u_n 和 u_t ，分别对应于时间 τ 时刻并基于 $\tau-1$ 时刻的值，并在此基础上修正了作用于 τ 时刻位置的力和力矩（VanNess 等人，2019）。这一前向差分公式如方程(33)和(34).所示，已在 Parti Suite 的轨迹模拟模块中实现。

$$u_n^\tau = \frac{(m_p + m^*)u_n^{\tau-1} + F_B^n \Delta t + F_G^n \Delta t + F_{COLL}^n \Delta t + F_L^n \Delta t + f_2 6\pi\mu a_p v_t^\tau \Delta t}{(m_p + m^*) + \frac{1}{f_1} 6\pi\mu a_p \Delta t} \quad (33)$$

$$u_t^\tau = \frac{(m_p + m^*)u_t^{\tau-1} + F_B^t \Delta t + F_G^t \Delta t + \frac{f_3}{f_4} 6\pi\mu a_p v_t^\tau \Delta t}{(m_p + m^*) + \frac{1}{f_4} 6\pi\mu a_p \cdot \Delta t} \quad (34)$$

Parti Suite 尚未引入更复杂的数值积分算法，因为近表面流体域中的纳米尺度表面相互作用在极小的分离距离上变化剧烈，加之随机扩散力的影响，这对更复杂的数值积分方法提出了巨大挑战。在 Parti Suite 的轨迹模块中，胶体从流体包络体的上游最外边界被引入收集器，随后基于力和力矩的平衡更新胶体的速度。此过程重复多次（例如，数万亿次），以生成胶体在收集器中的拉格朗日轨迹。在这个过程中，轨迹可能表现出以下几种情况：

- 通过第二极小值相互作用与表面关联，并缓慢沿向下游方向移动；
- 通过第一极小值相互作用附着；
- 如第 5.2.1.1 节所述，离开收集器。

这里简要描述的模拟框架，在第 5.2.1.1 节中进一步详细探讨了用于表示介质和流体流动的几何形状，并在第 5.2.1.2 节中探讨了使用这些典型收集器获得的收集效率。第 5.2.1.3 节还对孔隙尺度作用力进行了详细描述。

5.2.1.1 典型收集器模拟孔隙尺度胶体运移到表面

讨论胶体输送到表面需要引入“收集器”这一术语。收集器指一个介质及其周围的流体域，这两者共同组成某种多孔介质的单元体（图 19）。Parti Suite 为图 19 中显示的所有四种典型收集器提供了胶体轨迹模块，但其中只有 Happel 收集器轨迹模块在 MATLAB 中以用户友好的图形用户界面（GUI）形式可用。一旦用户熟悉了 GUI 的操作，就可以掌握更加复杂（但运行速度非常快且可并行化）的输入文件，以运行需要 Fortran 版本的其他几何形状的收集器模拟。

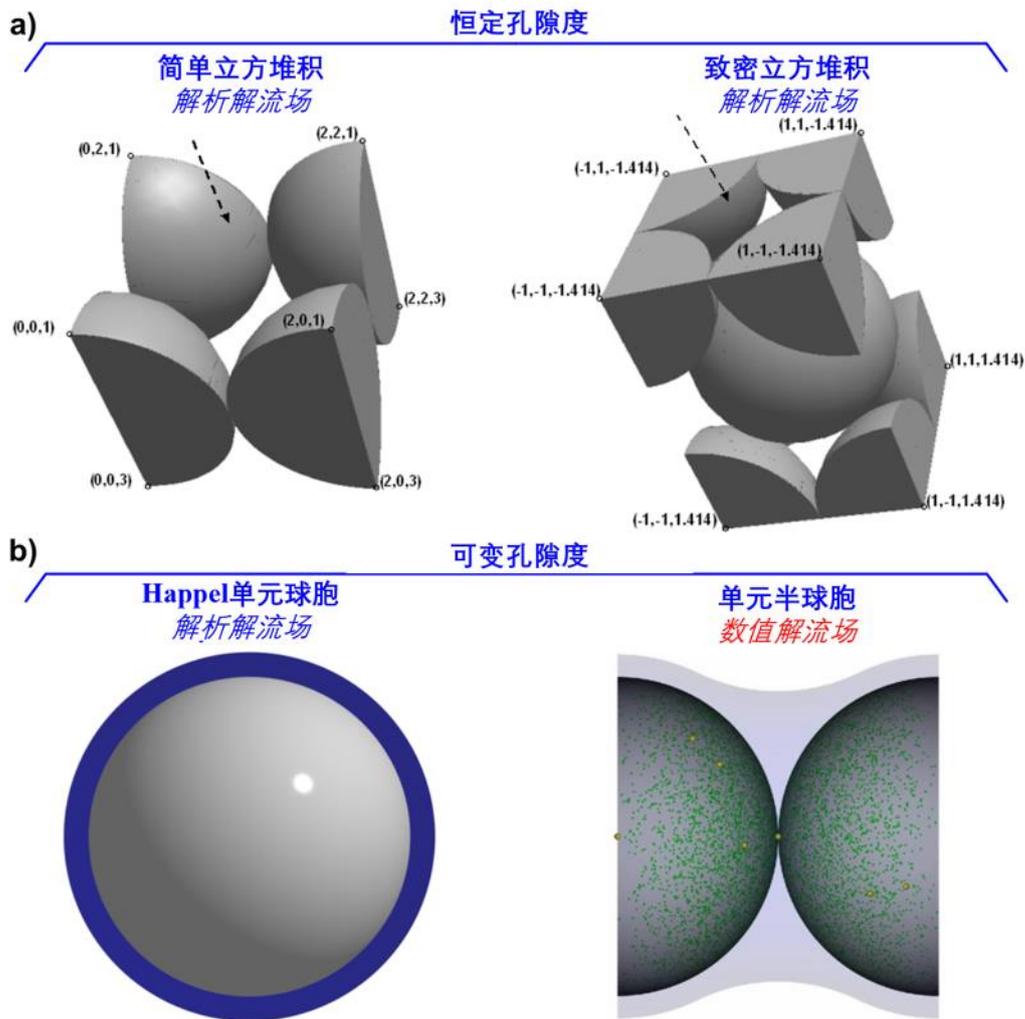


图 19 - 孔隙尺度胶体迁移模拟中最常用的单元体包括：a) 不同的固定堆积结构，b) 可变孔隙度的单元体。

Yao 等人（1971）提出的第一个单元体模型考虑了胶体接近一个单独的、完全球形的收集器，该收集器被一个无限流体所包围。然而，正如 Yao 等人（1971）所指出的那样，这种方法得出的速度分布可能并不能很好地反映实际多孔介质的特性。后来，这种单独球体的模型被修正为采用 Happel 单元球胞几何结构（Happel, 1958），该结构通过介质流体

壳的厚度来表示孔隙度（图 20）。另一个替代方案是采用收缩管道收集器（Burganos et al., 1992; Burganos et al., 1994; Paraskeva et al. 1991; Payatakes et al., 1974^a; Payatakes et al., 1974b）。

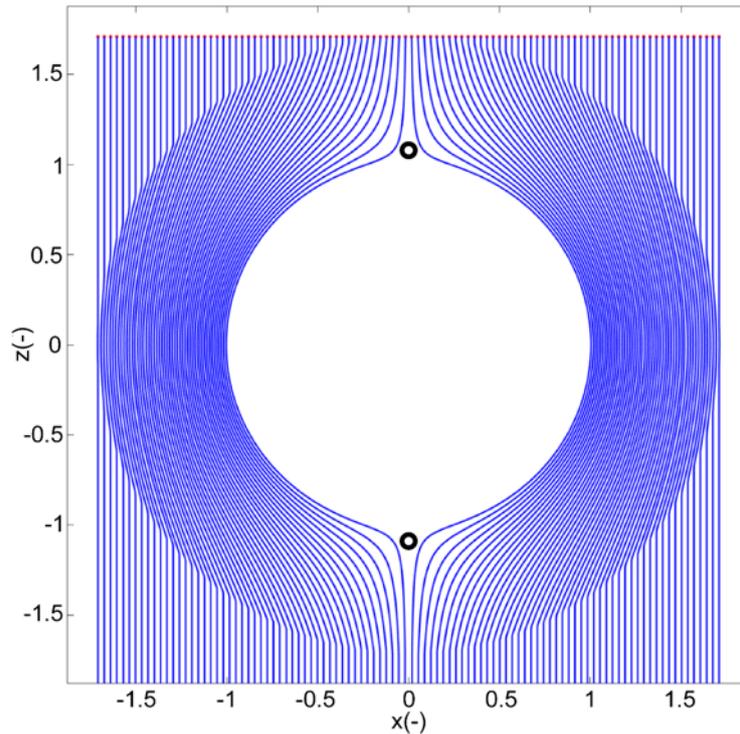


图 20 - Happel 单元球形收集器流场流线的二维展示。Happel 流体外壳外存在均匀向下的流场（为清晰起见，图中显示的孔隙度为 0.85）。流线在上游半球周围发散，在下游半球周围汇聚，分别在上游和下游半球形成前和后流动停滞区，用黑色圆圈表示。

Happel 单元最初由 Rajagopalan 和 Tien（1976）采用，后来被用于更新的胶体过滤理论模型中（Nelson & Ginn, 2011; Tufenkji & Elimelech, 2004）。假设介质周围的流场等同于斯托克斯流（即蠕虫流），在此情况下，平流惯性力相较于粘性力较小，属于层流。

然而，实际的多孔介质包括介质之间的接触，这可能导致围绕 Happel 收集器的流动现象与斯托克斯流不一致，例如产生回流/涡流区（Cardenas, 2008; Dykaar & Kitanidis, 1996; Li et al., 2010a; Torkzaban et al., 2008）和低流速区（Li et al., 2010a, 2010b）。为在类似 Happel 模型中代表这些介质接触的影响，Ma 等人（2009）开发了一种单元内半球模型，其中介质之间有接触，介质中心的连线与流动方向垂直（图 18）。其他研究者则开发了致密堆积（Cushing & Lawler, 1998）或简单立方堆积（Johnson et al., 2007a）的收集器，以及由随机多孔介质组成的收集器（Long & Hilpert, 2009），但这些模型的局限性在于它们的孔隙度是固定的（图 19）。

Molnar 等人（2015）描述了收集器的几何形状。每种收集器都有指定的流体流场，其 v_n 和 v_t 在收集器流体的所有位置都已明确。然而，单元内半球（Ma 等人, 2009）和随机堆积（Long & Hilpert, 2009）收集器的流场是用数值方法（而非解析方法）描述的。这需要输入/输出数据，因此相比于具有解析流场的收集器，这些收集器的模拟速度可能较慢。

Happel 单元球胞收集器流场（图 20）通过围绕球形收集器的流函数（ ψ ，量纲为 L^3/T ）来描述（Happel & Brenner, 1983），其表达式见方程(35)。

$$\psi = \frac{V_{sup} a_g^2}{2} \sin^2(\omega) \left[K_1 \left(\frac{1}{r^*} \right) + K_2(r^*) + K_3(r^*)^2 + K_4(r^*)^4 \right] \quad (35)$$

其中， θ 是每个单位体积的水的体积（无量纲）； a_g 是收集器尺寸（L）； r 是径向坐标（L）； r^* 是归一化的径向坐标 $\frac{r}{a_g}$ （无量纲）； ω 是切向坐标（弧度）； $w = 2 - 3\gamma + 3\gamma^5 - 2\gamma^6$ （无量纲）； $K_1 = \frac{1}{w}$ （无量纲）； $K_2 = -\frac{3+2\gamma^5}{w}$ （无量纲）； $K_3 = \frac{2+3\gamma^5}{w}$ （无量纲）； $K_4 = -\frac{\gamma^5}{w}$ （无量纲）。

流体速度向量（ LT^{-1} ）通过流函数的偏导数获得（Nelson & Ginn, 2001）。它取决于位于收集器表面与流体外壳之间区域内的径向位置（ r ）和切向位置（ ω ）（ $a_g < r < r_B$ ，其中 r_B 为 Happel 流体壳的半径）。切向位置由与正垂直轴（ z 轴）的夹角定义，如方程(36)所示。

$$\vec{V}(r, \omega) = -\frac{1}{r^2 \sin \omega} \frac{\partial \psi}{\partial \omega} \hat{e}_r + \frac{1}{r \sin \omega} \frac{\partial \psi}{\partial r} \hat{e}_\omega \quad (36)$$

其中， \hat{e}_r 是径向单位向量（无量纲）； \hat{e}_ω 是切向单位向量（无量纲）。

法向和切向速度分别由方程(37) and (38)给出。

$$v_r = -V_{sup} \left(\frac{K_1}{r^{*3}} + \frac{K_2}{r^*} + K_3 + K_4 \cdot r^{*2} \right) \cos \omega \quad (37)$$

$$v_\omega = V_{sup} \left(-\frac{K_1}{2r^{*3}} + \frac{K_2}{2r^*} + K_3 + 2K_4 r^{*2} \right) \cos \omega \quad (38)$$

法向和切向函数由方程(39)和 (40)给出。

$$f_r = \frac{K_1}{r^{*3}} + \frac{K_2}{r^*} + K_3 + K_4 \cdot r^{*2} \quad (39)$$

$$f_\omega = -\frac{K_1}{2r^{*3}} + \frac{K_2}{2r^*} + K_3 + 2K_4 r^{*2} \quad (40)$$

法向和切向单位向量可以用笛卡尔坐标表示，如方程(41)和(42)所示。

$$\hat{e}_r = (\sin \omega) \hat{j} + (\cos \omega) \hat{k} \quad (41)$$

$$\hat{e}_\theta = (\cos \omega) \hat{j} - (\sin \omega) \hat{k} \quad (42)$$

其中， \hat{j} 是 x 轴方向， \hat{k} 是 y 轴方向。

将前述六个方程组合在一起，即可得出流体速度分量关于笛卡尔坐标函数的解，如方程(43)，(44)和(45)所示。

$$v_x = -V_{sup} \left(\frac{xz}{r^2} \right) (f_r - f_\omega) \quad (43)$$

$$v_y = -V_{sup} \left(\frac{yz}{r^2} \right) (f_r - f_\omega) \quad (44)$$

$$v_z = -V_{sup} \left(\frac{z^2}{r^2} \right) \left[f_r + f_\omega \left(\frac{x^2 + y^2}{r^2} \right) \right] \quad (45)$$

误区：Happel 单元球胞收集器过于不符合物理特性而无法实际应用。

围绕这一误解，以下列出了 a 到 e 五个相关的概念：

a. 收集器几何结构的发展趋势正朝着更真实的方向迈进，例如利用 X 射线微断层扫描技术生成更真实的孔隙空间，并在这些孔隙中进行深入的迁移模拟（如 Molnar et al., 2015）。显然，随着真实性的提高，会产生新的见解。然而，在典型系统中进行机理模拟同样能够带来洞察力。

b. Happel 单元球胞收集器捕捉到了以下关键特征：

- i. 流体冲击介质的区域，即胶体输送到表面的区域（前流动停滞区）；
- ii. 流体速度较低的区域，即胶体可能通过第二极小值相互作用与表面关联而不附着区域（后流动停滞区）；
- iii. 流体剪切力高的区域，即力/力矩平衡可能阻止附着的区域（介质中心区域）。

c. Happel 单元球胞存在以下缺点：

i. 缺乏介质间接触，这些区域会捕获胶体，尤其是多微米级的大胶体（Johnson et al., 2007a; Li et al., 2006a; Li et al., 2006b）；

ii. I 不符合物理特性（不可堆叠），因此无法探讨从一个单元到下一个单元迁移过程中的持续行为。这种不可堆叠性还体现在 Happel 收集器入口处的完全流体混合的假设上，即在均匀流场与流体壳的外边界交界处施加了非切应力条件（Happel, 1958）。这一条件的意义在于，即使 Happel 单元可以堆叠，不完全的流体混合也不会反映在一系列 Happel 单元的流场中；

d. c.中提到的缺点在致密堆积，简单立方堆积单元以及随机堆积单元中得到了解决。虽然这些单元可以通过解析流场表示，但它们的孔隙度是固定的。Parti Suite 中提供了致密堆积和简单立方单元的 Fortran 代码，用于机制性迁移模拟。致密立方堆积也支持堆叠单元。

e. 此类理想化的收集器可能会掩盖重力对过滤的影响。由于重力是单向的，它对某些收集器的影响可能依赖于收集器几何结构。例如，在像 Happel 单元球胞收集器这样的单介质收集器中，或者像简单立方堆积收集器这样的单孔隙收集器中，胶体可能位于重力无论多大都不会将其带到介质上的入口位置（例如，Happel 单元的外围或简单立方堆积单元的中心）。因此，这些收集器几何结构在重力增加时的收集效率可能会趋近于一个低于 1 的渐近值（例如，通过增加胶体密度实现）。而在实际的介质中，收集效率应该随着胶体密度超过某个阈值而趋近于 1，因为介质表面碰撞是确定的。

图 21 提供了介绍 Parti Suite 中各种经典收集器机理轨迹模拟器的视频链接。用户可点击图中暂停键，然后在下一个屏幕中点击“▶”以观看视频。视频中的信息将帮助读者完成相应的习题 37。

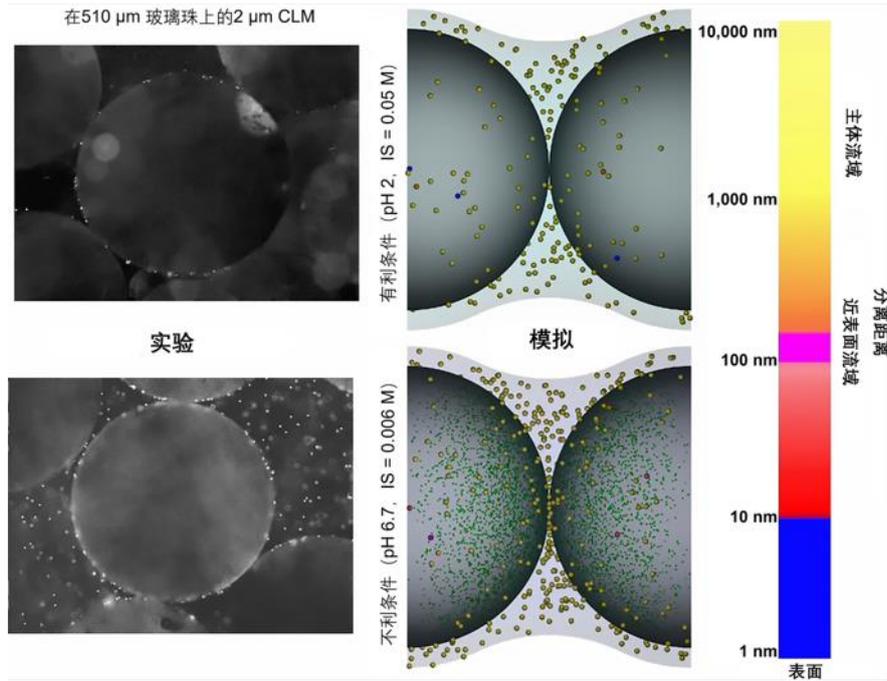


图 21 - 可以通过点击图中间的暂停键和接下来的视频符号“▶”，或者点击此处 [YouTube](#)，观看 Parti Suite 中的胶体轨迹模拟模块介绍视频。

Error! Reference source not found. 提供了一个视频链接，介绍了在 Parti Suite 中模拟经典收集器中胶体轨迹的情况。点击图中间的暂停键，然后点击下一屏幕中的“▶”即可进入。该视频提供了进行相应 [习题 4](#) 的信息。

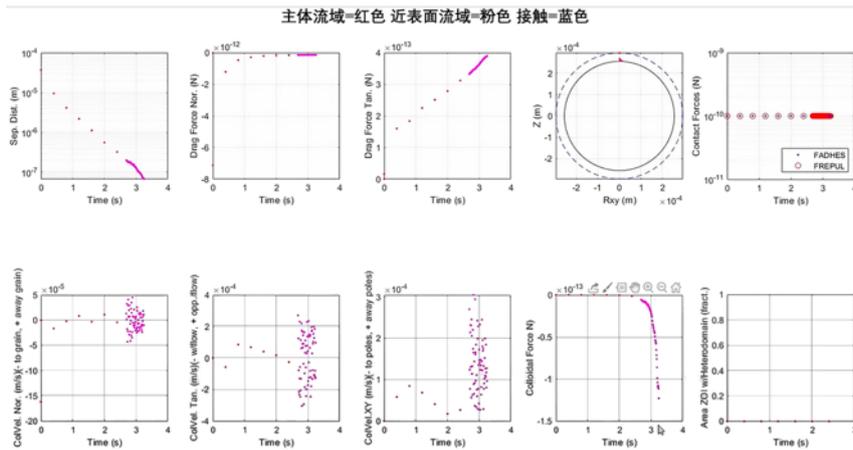


图 22 提供了一个描述在 Parti Suite 中模拟经典收集器中胶体轨迹的演示视频链接。可以点击图中间的暂停键，然后点击“▶”观看。或者点击此处观看 [YouTube](#)。

5.2.1.2 机理轨迹模拟得出的收集器效率 (η)

对于给定的胶体大小、介质大小、流体速度、胶体密度和介质孔隙度，关键在于胶体是否会拦截并附着在表面上。这归根结底是看胶体是否处于一条会将它们输送到表面的流体流线上。这个问题听起来似乎很具体，但一个有帮助的类比是想象你从漂流筏上掉入一条布满巨石的湍急河流中（图 23）。假设你的目标是在溺亡登上一块巨石，即使在潜意识层面上，你也很可能会划水朝向会使你与巨石碰撞（希望是轻碰）的流线方向游去。

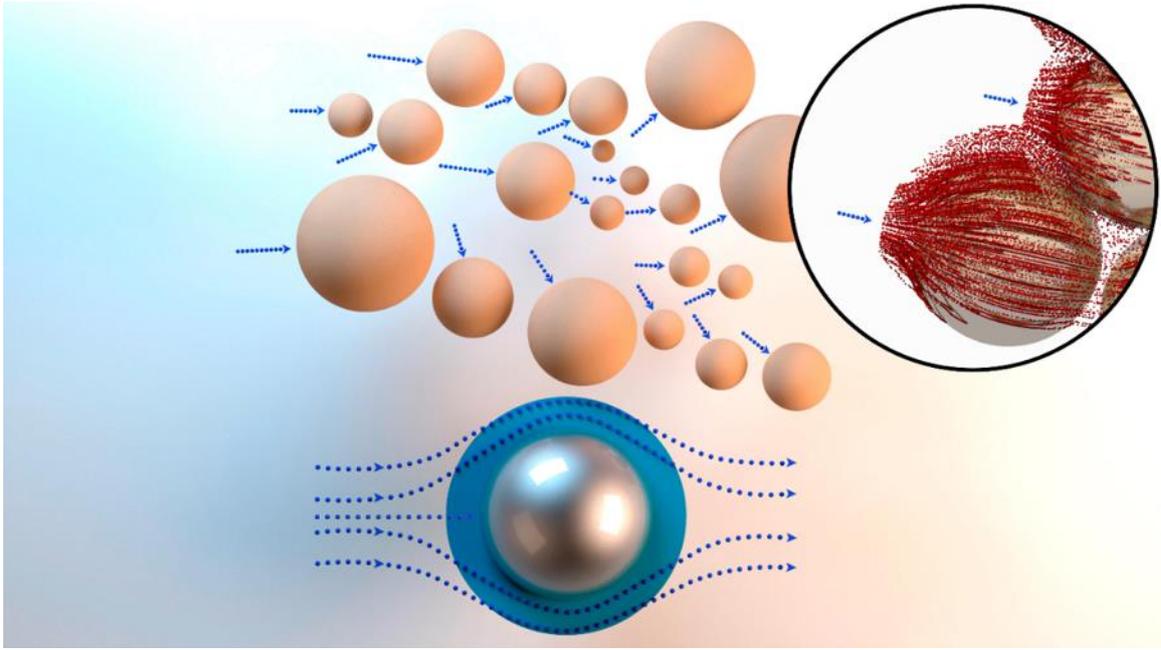


图 23 - 图的顶部为多孔介质的示意图，其中实心蓝色箭头表示胶体输送到每个介质表面的主要区域，即前流动停滞区（FFSZ）。在多孔介质下方展示的 Happel 单元的流场中也有 FFSZ，突出了其作为胶体迁移模型的实用性。插图显示了与 FFSZ 相关的胶体轨迹（红色）。

在流体流动中，这些流线对应于前流动停滞区（FFSZ）。即使稍微偏离 FFSZ 轴线，你接触到巨石的可能性也会随着尺寸的增大而增加。如果你能随机地划水横跨流线（模拟扩散）或坚定地朝岸边游（模拟沉降），这种可能性也会增加。对于介质中的胶体也是如此。运输到表面的胶体是那些通过扩散（对于最小的胶体）或沉降（对于较大和/或较高密度的胶体）获得跨流线运动最强的颗粒。

在介质中的胶体（以及在布满巨石河流中的漂流者）中，扩散和沉降能力最弱的颗粒最不可能接触到巨石或介质。那些距离 FFSZ 太远的颗粒，即使借助扩散和沉降的作用，也会被流动带离巨石，正如在有利条件下 $n-\mu$ 过渡胶体所观察到的最小收集效率（ η ）中体现的那样（图 17）。

这也说明了距离 FFSZ 的极限范围（半径），超过这个范围，胶体将没有机会接触（拦截）到巨石。流场中能拦截 FFSZ 或以其他方式撞击表面的流线比例（ η ）取决于收集器几何结构、孔隙度以及流速。通过这种方式，胶体过滤理论将介质中复杂的曲折流场简化为 FFSZ 的阵列，如图 24 所示（Rajagopalan & Tien, 1976; Yao et al., 1971）。

误区：胶体越小，过滤越少。

实际上，对于具有相同表面特性的胶体，最弱的过滤效应出现在扩散和沉降综合作用最小的尺寸上。对于在典型地下水流速下接近中性浮力的胶体，最小过滤效率出现在 $n-\mu$ 过渡对应的尺寸范围内。

基于在经典收集器中的胶体轨迹模拟，这一胶体过滤框架使我们能够预测胶体接触介质表面的可能性，并用收集器效率（ η ）来量化：即接触的胶体数量与引入收集器的胶体总数之比。本文的连续尺度迁移部分（第 6 章）展示了如何通过 η 的尺度放大，预测胶体在其浓度降低至某个阈值（例如保护人类健康所需的浓度）之前所能达到的迁移距离。轨迹

模拟是胶体过滤理论的基础，因为它们可以对 η 进行定量预测，从而通过放大产生对胶体迁移距离的定量预测，在第 6 章将详细描述。

误区：在批实验中震荡达到平衡，表明过滤不适用（这种误解用于主张纳米颗粒是发生分配而非过滤）。

以下列出两个与此误解相关的概念：

a. 过滤是一个两步过程：第一步是将胶体运送到表面，第二步是在运送后附着。如果第一步未发生，第二步也就无从谈起。根据胶体过滤理论，胶体从周围孔隙水输送到介质表面的速度由流体拖曳力、扩散和沉降在孔隙网络内的层流场中共同决定。换句话说，如果胶体不位于能够将其运送到介质表面的流线之上，问题就变成了：扩散和沉降是否足以将胶体从 FFSZ（前流动停滞区）侧向的流线移动到介质表面。然而，在批量实验中摇动容器时，孔隙网络和层流流线被破坏，介质和胶体在湍流中充分混合，保证了胶体被输送到介质表面。这种混合消除了流线、沉降和扩散在胶体输送到表面过程中所起的作用。简而言之，批量实验跳过了多孔介质流动中胶体输送到表面的物理过程，仅涉及在表面运送后的附着问题，这些附着发生在批量实验中高度湍流的气水混合条件下。

b. 通过绕过流线、扩散和沉降的有限传质过程，批量实验能够测量在表面输送后胶体的碰撞效率，条件可能与多孔介质中的流动情况一致，也可能不一致。因此，批量实验可以（潜在地）研究过滤中的附着部分，但不能评估过滤中的输送部分（收集器效率）。

图 24 中央的暂停键提供了视频链接，描述如何在 Parti Suite 中确定代表性收集器的收集效率。该视频包含完成[习题 5](#)↓所需的信息。

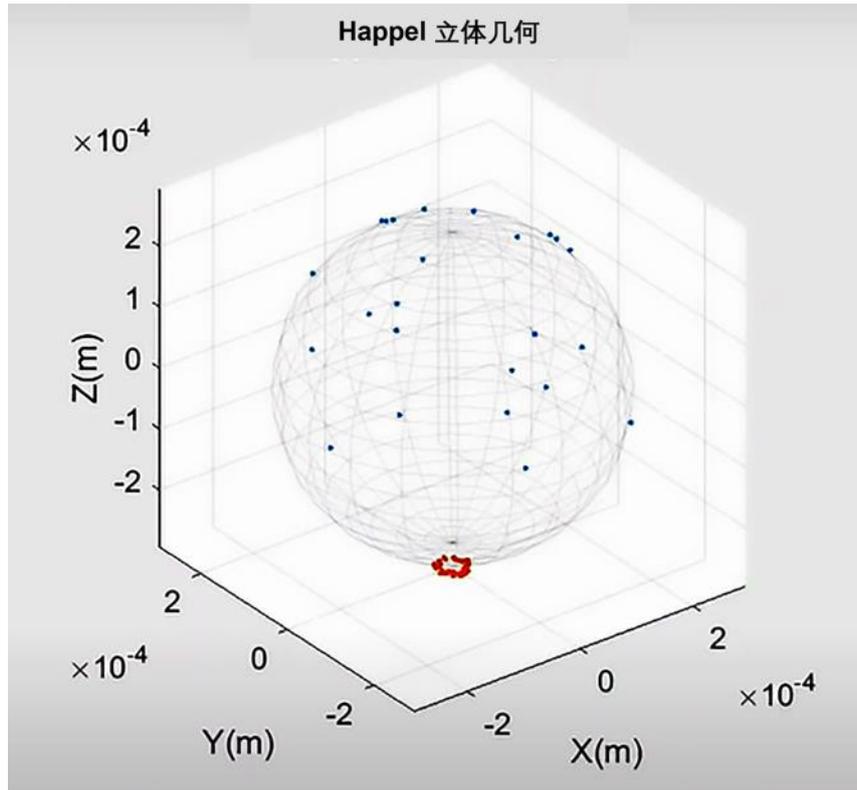


图 24 - 点击图中间的暂停键以及接下来的视频符号“▶”，或者点击这里 [YouTube](#)，观看 Parti Suite 中收集效率器确定方法的介绍视频。

5.2.1.3 孔隙尺度中力的详细分析：重力、流体拖拽力和扩散

除纳米尺度相互作用外，作用在胶体上的力还包括重力、流体阻力和扩散（图 18）。以下各小节中将分别介绍这些力的对应方程。此外，还可以参考其他优秀文献，如 Elimelech 等人（1998）的相关内容。

重力

驱动胶体沉降的重力来自胶体与流体密度差在重力场作用下产生的力（Prieve & Ruckenstein, 1974），其表达形式见方程(46)。

$$\vec{F}_G = \frac{4}{3} \pi a_p^3 (\rho_p - \rho_f) g \quad (46)$$

其中， ρ_p and ρ_f 分别是胶体和流体的密度（单位通常为 kg/m^3 , ML^{-3} ）； g 是重力加速度（ 9.81 m/s^2 , LT^{-2} ）。

在 Parti Suite 的轨迹模拟中，对于之前提到的不同颗粒几何结构， F_G 的法向和切向分量都得到了跟踪计算。

流体拖拽力与升力

流体拖拽力 (F_D) 将胶体向下游拖拽，其力与流体速度 (v) 和流体粘度 (μ) 成正比（Goren & O’Neill, 1971）。对于半径为 a_p 的球形胶体，流体拖拽力（运输到表面）的法向和切向分量分别见方程(47)和(48)。

$$F_D^n = -\frac{6\pi\mu a_p u_n}{f_1} + 6\pi\mu a_p v_n f_2 \quad (47)$$

$$F_D^t = -\frac{6\pi\mu a_p u_t}{f_4} + 6\pi\mu a_p v_t \frac{f_3}{f_4} \quad (48)$$

其中， f_1 到 f_4 是流体动力修正因子（无量纲）。

流体动力修正因子考虑了当胶体距离静止表面为数十个半径时，流体在胶体与静止表面之间的排放影响（Brenner, 1961; Goldman et al., 1967a, 1967b; Gondret et al., 2002; Goren et al., 1971; Masliyah & Bhattacharjee, 2005）。以下(49)，(50)，(51)和(52)方程是对物理关系的数学推导进行启发式拟合，其详细推导过程见[专栏 1](#)。

$$f_1 = 1 - 0.3990e^{-0.1487\frac{H}{a_p}} - 0.601e^{-1.202\left(\frac{H}{a_p}\right)^{0.9267}} \quad (49)$$

$$f_2 = 1 + 1.355e^{-1.36\frac{H}{a_p}} + 0.875e^{-0.525\left(\frac{H}{a_p}\right)^{0.5695}} \quad (50)$$

$$f_3 = 1 - 0.1430e^{-1.472\frac{H}{a_p}} - 0.6772e^{-2.765\left(\frac{H}{a_p}\right)^{0.2803}} \quad (51)$$

$$f_4 = 1 - 0.2942e^{-0.9041\frac{H}{a_p}} - 0.6054e^{-1.291\left(\frac{H}{a_p}\right)^{0.2653}} \quad (52)$$

在流动体系中，扩散主要来源于孔隙尺度 v 围绕其平均值的变化，从靠近静止介质表面附近几乎为零到孔隙中心的最大值。正因如此， F_D 力沿单条流体流线的分布有所变化，并且因流线距静止表面或孔隙中心的远近而异；这种速度变化导致了扩散。在孔隙网络尺度（连续体）上，额外的扩散源于孔隙尺寸变化引起的流体速度差异，这种变化又由介质大小、形状及其堆积结构的差异，以及连续尺度迁移部分（第 6 章）的更大尺度的非均质性造成。

此外，升力 (\vec{F}_L) 和附加质量力分别源于流体剪切和流体位移。附加质量力表现为力积分中的额外质量项（Gondret et al., 2002），如方程(53)所示。

$$m^* = -\frac{4}{3}\pi a_p^3 \frac{1}{2}\rho_f \quad (53)$$

由于升力在典型地下水流速下的作用可以忽略不计，因此这里不做讨论。有关升力的更多描述可以参考其他文献（Goldman et al., 1967a, 1967b; VanNess et al., 2019; Yahiaoui & Feuillebois, 2010）。

粗糙度影响介质表面的流体拖拽力，表现为在凸起顶端形成一个有效接触面，此处切向速度 (v_t) 为非零值，而法向速度 (v_n) 有效值为零（**Error! Reference source not found.**中为垂直方向）（Rasmuson et al., 2019a; Vinogradova & Belyaev, 2011）。不滑移面 ($v_t=0$) 位于有效接触面（凸起顶端）以下一定深度处，因此在有效接触平面（凸起顶端）下方存在一个厚度为 b 的滑移层（Rasmuson et al., 2019a），如图 26 所示。这种影响在力矩平衡中引入了一个非零的切向速度 (v_t) 在接触平面处。切向流体拖拽力的流体动

力减速函数（见方程 (35 和(36) 发生了位移，因此在 $i = 3$ 和 4 时， $f_i(H)$ 变成了 $f_i(H+b)$ （例如，切向流体动力修正因子）。

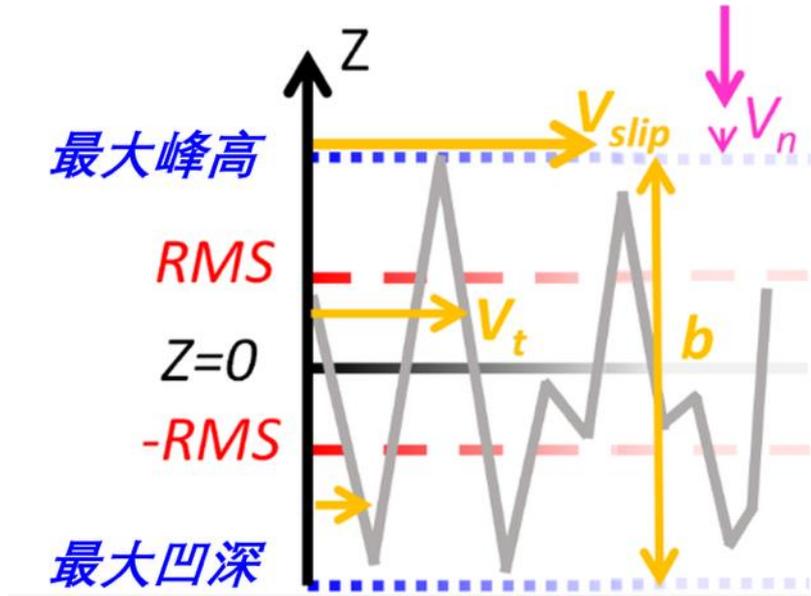


图 25 - 冲击射流模型中参数改进的示意图。考虑了滑移效应，其中锯齿状灰线代表粗糙表面。连续表达式中的切向速度 v_t 是 $z + b$ 的函数，其中平滑表面时 $b=0$ 。对于粗糙表面，法向速度 v_n 的不滑移条件位于有效接触平面处，而切向速度 v_t 的不滑移条件发生在有效接触平面下方距离 b 处。滑移速度 (v_{slip}) 是有效接触平面处的有限切向流体速度（该平面位于凸起最高点，即图中标注为 Max peak 的地方）。

扩散（布朗运动）

根据斯托克斯-爱因斯坦扩散系数，与布朗运动（随机运动）相关的胶体在水中的扩散行为与胶体尺寸和流体粘度成反比，而与温度（ T ）成正比。这一扩散系数控制着菲克定律，具体形式见方程(54)。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu a_p} \tag{54}$$

在模拟中，扩散常被实现为一种随机位移（例如，Nelson & Ginn, 2011），但也可以以力的形式纳入模拟中（Kim & Zydney, 2004），以应用类似于方程(55)中流体动力迟滞函数的方法。在 Parti Suite 的轨迹模拟中， F_B 相对于表面的法向和切向分量均会被跟踪。

$$\vec{F}_B = 1.35 \left(\Re \cdot \sqrt{\frac{12\pi a_p \mu k_B T}{\Delta t}} \right) \tag{55}$$

其中， \Re 是高斯分布随机数（无量纲），Parti – Suite 中的算法采用了 Nelson 和 Ginn（2005 年）研究人员开发的 Fortran 代码，Pazmiño 等人（2014a）进行了描述； Δt 是用于力平衡数值积分的时间步长（ T ）。

值得注意的是，在典型的数值积分中，挑战在于将时间步长 Δt 减小到允许合理模拟时间的程度。然而，在布朗运动的情况下， Δt 的下限与动量弛豫时间（MRT）相关。MRT 是

指在更大时间尺度上观察到的随机运动中，与每段相关运动相关的时间，如 Nelson 和 Ginn（2005）以及方程(56)所述。

$$MRT = \frac{m_p}{6\pi\mu a_p} \quad (56)$$

其中， m_p 是胶体质量。

布朗运动的随机性要求 Δt 显著大于 MRT（Chandrasekhar, 1943; Ermak & McCammon, 1978; Uhlenbeck & Ornstein, 1930）。在 Parti Suite 中，数值积分的时间步长由时间步长倍数决定。在近表面和主体流体中，这一倍数至少需要超过 2 以保持布朗运动的随机性。然而，近表面流体中的时间步长倍数应比主体流域中更小，以避免数值模拟中胶体直接撞击介质表面。

5.2.2 通过接触扭矩平衡模拟孔隙尺度胶体附着（捕获）

胶体在进入近表面流体域后，其附着过程首先需要缩小分离距离，直到接触力（如位阻、LAB 以及 Born 相互作用）可以根据扭矩平衡作用使胶体被捕获（见第 5.2.2.1 节）。接触扭矩平衡由接触力学决定（第 5.2.2.2 节），可能会使胶体的切向（滚动）速度降至零，从而形成捕获（第 5.2.2.3 节），这一过程也可能受到纳米级粗糙度的影响（第 5.2.2.4 节）。非均匀流体速度场产生的剪切会对胶体施加扭矩，使其在流体中旋转。旋转会产生升力，但对于典型地下水流速下的球形胶体而言，这一升力可忽略不计（Goldman et al., 1967a, 1967b; VanNess et al., 2019; Yahiaoui & Feuillebois, 2010）。有关流体剪切扭矩影响的更多信息，请参见[专栏 1](#)和第 5.2.5 节。

5.2.2.1 接触扭矩平衡

在胶体运送近表面流体域后，只有在与表面接触时才预测其可能被捕获。也就是说，胶体必须接近表面至数纳米以内，在这一距离范围内，位阻/水合、LAB 或 Born 表面相互作用定义了接触的发生。一旦接触，胶体与表面之间的表面摩擦会将非接触的流体摩擦驱动的旋转转化为胶体在表面上的滚动。滚动的旋转轴通常假设垂直于切向流体速度。在接触与滚动发生后，通过显式扭矩平衡来判断是否会发生胶体捕获。

捕获扭矩是由净粘附力（ F_{adh} ）与接触变形定义的力臂（ a_{cont} ）的乘积构成，如图 26 和方程(57)所示。

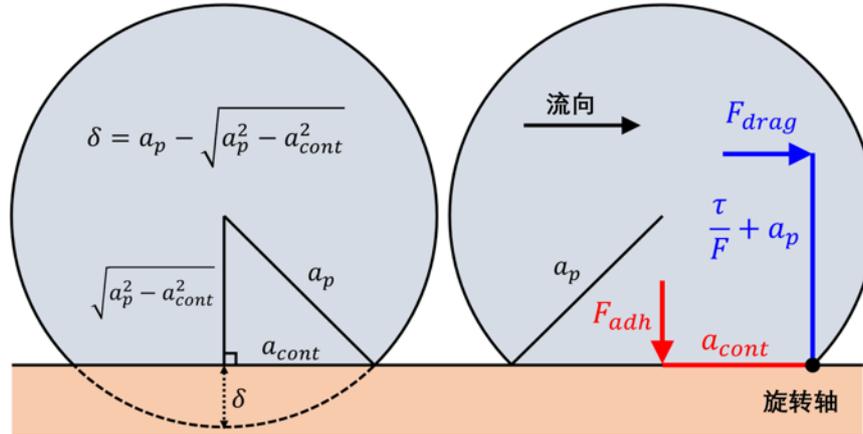


图 26 - 概念图展示了胶体与集料表面接触时的变形（左侧）和扭矩平衡（右侧）。

$$\text{捕获扭矩} = F_{adh} a_{cont} \tag{57}$$

其中， $(F_{adh}) a_{cont}$ 是接触变形确定的杠杆臂（L）； F_{adh} 是净粘附力（ MLT^{-2} ）

运动扭矩由切向流体动力拖曳力（ F_D^t ）组成，该力作用在一个由扭矩与力的比值决定的有效力臂上，该力臂的作用距离大于胶体半径（Goldman et al., 1967b; Hubbe, 1984；图 26），其形式见方程 (58)。当分离距离（H）趋近于 0 时，运动扭矩的力臂比值接近 1.37（Hubbe, 1984）。

$$\text{运动扭矩} = F_D^t \left(a_p + \frac{\tau_i}{F_i} \right) \tag{58}$$

其中， τ_i 是流体扭矩（ ML^2T^{-2} ）； F_i 是流体拖拽力（ MLT^{-2} ）；下标 i 指示了因胶体平移、旋转或流体剪切而产生的流体力 and 力矩（VanNess et al., 2019）（无量纲）。

5.2.2.2 接触力学

胶体与晶粒表面接触时会因净粘附力（ F_{adh} ）而发生变形，该粘附力由 F_{VDW} , F_{EDL} , F_D^n , F_C^n 和吸引性的 F_{AB} 构成。虽然某些作用力可能是相反的（例如 F_{VDW} , F_{EDL} ），但只要它们是非接触力（VanNess et al., 2019），就都包含在净粘附力中。而 F_B , F_{STE} 和排斥性的 F_{AB} 等排斥接触力则不被计入净粘附力。这些力会产生等于且反向于粘附力的排斥力，从而确定了胶体与收集器的平衡分离距离（VanNess et al., 2019）。

如 Johnson 等（1971）所描述，接触变形产生的接触区域半径（ a_{cont} ）由粘附功（W）和胶体与收集器的综合弹性模量（K）决定。该半径的表达式见方程(59)。Parti Suite 的 xDLVO 模块和轨迹模块中为聚苯乙烯树脂、二氧化硅、水体系提供了默认的 γ 值。

$$a_{cont} = \left(\frac{6\pi W a_p^2}{K} \right)^{1/3} \tag{59}$$

其中，W 是利用 Lifshitz-VDW 和 LAB 相互作用理论计算得到(van Oss, 1994; van Oss, 2008)，如方程(60)所示。

$$W_{132} = 2 \left[\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} + \sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} - \gamma_3^{LW} \right. \\ \left. + \sqrt{\gamma_3^+ (\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-})} + \sqrt{\gamma_3^-} \left(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) \right. \\ \left. - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right] \quad (60)$$

其中，上标 LW 是表面能上标 LW 表示 Lifshitz-VDW 特性；上标 $+/-$ 指示电子受体/供体特性；下标 1, 2 和 3 分别指示胶体，介质和流体； K 是胶体和收集器的综合弹性模量 ($ML^{-1}T^{-2}$)。

K 是胶体和收集器的综合弹性模量，其计算方法如方程(61)所示。在方程(61)中， E_i 是材料 i 的杨氏模量， ν_i 是其泊松比。变形被认为与法向变形 (δ) 呈线性增长：从胶体和收集器最初接触时的分离距离处无变形状态，到最小分离距离处的最大接触半径逐步增加。

$$K = \frac{4}{3 \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)} \quad (61)$$

其中， ν_i 是材料 i 的泊松比（无量纲）； E_i 是材料 i 的杨氏模量 ($ML^{-1}T^{-2}$)；下标 1 和 2 分别是指代胶体与介质。

变形不仅影响捕获扭矩，也会略微改变粘附力，因为非接触 ZOI 边缘在变形后会更接近表面（沿法向移动距离 δ ，如图 26 所示），从而增大了 ZOI 半径。这会改变异质域占据 ZOI 的比例，具体的变化幅度和方向取决于 ZOI 相对于异质域的位置（VanNess et al., 2019）。这种对 F_{adh} 的轻微增强已被纳入 Parti Suite 的接触力学计算中。

5.2.2.3 从接触滚动中产生的切向速度

根据 VanNess 等人（2019 年）的描述，当捕获扭矩与动员扭矩相等时，胶体在与表面接触时的滚动平动速度可通过方程(62)表示。

$$u_t^r = \frac{1.4(m_p + VM)u_t^{r-1} + 6\pi\mu(a_p - \delta)v_t\Delta t \left(F_t^{S*} + \frac{2}{3} \cdot \frac{a_p}{h + a_p} \cdot T_t^{S*} \right) - F_{adh} \frac{a_{cont}(a_p - \delta)}{a_p^2} \Delta t}{1.4(m_p + VM) - 6\pi\mu(a_p - \delta)\Delta t \left(F_t^{tr*} + F_t^{r*} + \frac{4}{3}(T_t^{tr*} + T_t^{r*}) \right)} \quad (62)$$

其中， F_t^{S*} ， F_t^{tr*} 和 F_t^{r*} 分别是切向流体拖拽力的剪切、平移和旋转分量 (MLT^{-2})； T_t^{S*} ， T_t^{tr*} 和 T_t^{r*} 分别是扭矩的剪切、平移和旋转分量。

[专栏 2](#) 中提供了切向流体拖拽力的剪切、平移和旋转分量（分别为 F_t^{S*} ， F_t^{tr*} ， F_t^{r*} ），和扭矩（分别为 T_t^{S*} ， T_t^{tr*} 和 T_t^{r*} ）的表达式以及公式(62)的推导。

在接触状态下，胶体扩散引起的随机力会打断扭矩平衡。因此，Parti Suite 在接触扭矩平衡中忽略了扩散的影响。由于不需要考虑扩散，接触状态下的时间步长倍数可以小于 1，即 $\Delta t < MRT$ 。Parti Suite 轨迹模拟的一个潜在改进是，在接触时适当地纳入胶体的本身能量（扩散或振动能量）到接触力/扭矩平衡中。

5.2.2.4 粗糙度对机械接触的影响

实验观察表明，表面粗糙度会降低附着的可逆性（Rasmuson et al., 2017）。然而，粗糙度预计会减弱排斥力和吸引力，进而降低黏附力，并增加脱附的可逆性（参见 4.2.4.6 节）。因此我们推测，在粗糙表面上会形成多个接触点，从而增强黏附力，减少附着的可逆性（Rasmuson et al., 2019a）。这种现象也称为在凹坑中的附着（Li et al., 2022）。

考虑粗糙度的影响，Parti Suite 的 xDLVO 和轨迹模拟模块引入了一条简单规则：当粗糙度相关的杠杆臂 $r_{lever} > a_{cont}$ 时， r_{lever} 将代替 a_{cont} 用于滞留扭矩的计算（Rasmuson 等，2019a），如图 27 所示。

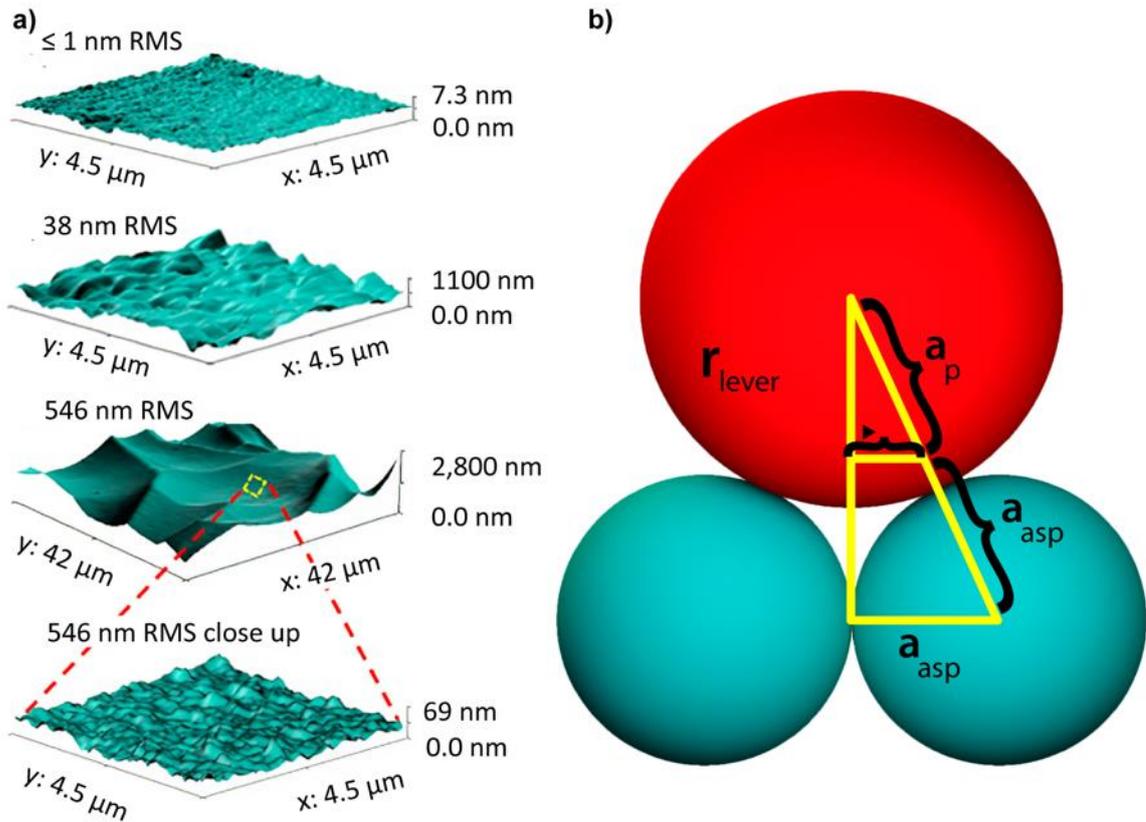


图 27 - 粗糙度的几何特征：a) 三种不同均方根（RMS）粗糙度表面的原子力显微镜表面形貌图。第四幅图是 546 nm RMS 粗糙度的放大图，显示了粗糙度的分形特性，即较小尺度的凸起叠加在较大尺度的凸起上。b) 展示了基于胶体和凸起的曲率半径（分别为 a_p 和 a_{asp} ），通过与多个凸起接触来确定捕获杠杆臂（ r_{lever} ）的几何关系的示意图。

公式(63)提供了基于 a_p 和凸起半径（ a_{asp} ）的几何关系建立的 r_{lever} 与 a_{cont} 之间的关系，而公式(64)则提供了 r_{lever} 的解。

$$\frac{a_p}{r_{lever}} = \frac{a_p + a_{asp}}{a_{asp}} \tag{63}$$

$$r_{lever} = \frac{a_p a_{asp}}{a_p + a_{asp}} \tag{64}$$

在编写本教材时，作者正在开发一个用于模拟 AFM 胶体探针力体积成像的 Parti Suite 模块。该模块的测试版本可以在 Parti Suite 网站上获取。AFM 胶体探针力体积成像通常以规则间隔对表面进行扫描，使胶体探针沿着近似表面的法线向表面推进或远离。正因如此，在 Parti Suite 的 AFM Force-Volume 模块中（相对于轨迹模块），可以轻松实现对表面粗糙度和探针位置的显式模拟。我们预计，在 AFM 力体积实验中观测到的力变化将通过包含显式粗糙度的模拟得到反映。

5.2.3 模拟孔隙尺度胶体的脱附

对于已经附着的胶体，滚动和脱附的启动可能发生在以下两种情况：一是降低捕获扭矩（例如减少粘附力 F_{adh} ），二是增加驱动扭矩（例如增大切向流体拖拽力 F_D^t ）。值得注意的是，附着在表面的胶体仅受到流体剪切分量的作用（VanNess et al., 2019），见 Equation(57)，而许多研究在探讨胶体脱附时则包括了所有分量：平移、旋转和剪切（Pazmiño et al., 2014b; Ryan & Elimelech, 1996; Sharma et al., 1992）。我们注意到，尽管位阻效应和排斥性的 LAB 力通常无法延伸到足够大的分离距离以形成能量壁垒，但它们可以将第一极小值位置移动到更大的分离距离，从而减小粘附扭矩并增大驱动扭矩，进而促进脱附（VanNess et al., 2019）。

在 Parti Suite 中，为了使在捕获条件下胶体变形是动力学的，采用了小于 1 的迟滞因子（例如 0.5）来减小捕获扭矩的力臂（ a_{cont} ）（VanNess et al., 2019）。在移动条件下，由于假设胶体在附着后有足够时间完全松弛到估计的变形状态，迟滞因子设置为 1。关于控制胶体滚动速度的表达式推导可以在 VanNess 等人（2019）的补充信息部分找到，这部分信息同样可以在[专栏 2](#)中查看。图 28 中间的暂停键提供了视频链接，演示了 Parti Suite 中响应流量或溶液 IS 扰动进行脱附模拟的过程。该视频提供了完成相关[习题 6](#)的信息。

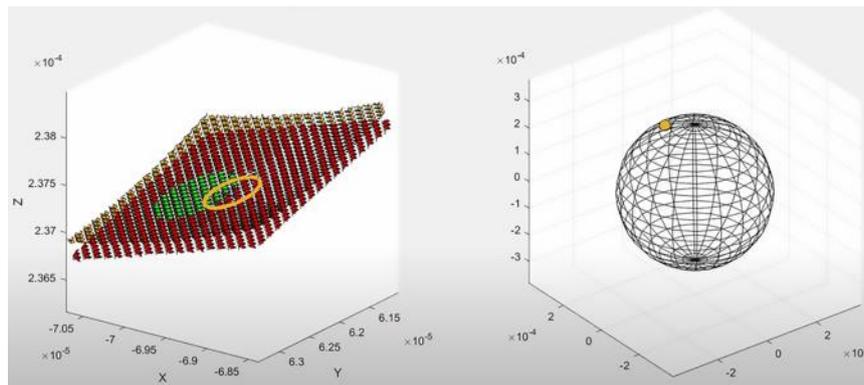


图 28 – 视频介绍了如何使用 Traj Hap 模块的扰动模式进行胶体脱附轨迹模拟。可以点击图中的暂停键和后续的视频符号“”来观看，或者点击[YouTube](#) .

胶体与表面接触时的动态形变（接触力学）已被纳入 Parti Suite 的轨迹模拟模块和 AFM 模块。然而，在 xDLVO 模块中并未考虑接触力学的动态行为，而是假定接触面积为固定值。因此，xDLVO 模块与其他模块在接触时的位阻和其他排斥力计算上有所不同，值得注意这一差异。

5.2.4 模拟不利条件下孔隙尺度胶体迁移

在模拟胶体在不利条件下的孔隙尺度运输时，关键挑战在于让胶体接近表面达到接触距离，也就是小于几纳米的范围，这取决于位阻相互作用。而在不利条件下，基于 ζ 电位测

量计算出的巨大能量壁垒通常阻止了这种接触的实现。这种差异引出了一个推论，即表面存在纳米级的电荷异质性，这种异质性能够在局部减弱或消除胶体-表面的能量壁垒（Elimelech & O'Melia, 1990）。

虽然纳米级粗糙度可以降低胶体-表面的排斥力并使接触成为可能，但机理模拟表明吸引力和排斥力的同时减弱反而阻止了附着的发生（Rasmuson et al., 2019a）。这说明表面电荷异质性是解释粗糙表面胶体附着现象的必要条件。而且，由于表面电荷异质性也被认为是解释光滑表面不利条件下胶体附着的必要条件，因此可以合理推断这种异质性同时作用于粗糙表面和光滑表面（Ron et al., 2019a; Rasmuson et al., 2019a）。

从定量预测的角度看，假设表面均匀的 xDLVO 计算（均匀场 xDLVO）在不利条件下失败了。所计算出的能量壁垒通常大大超过与胶体扩散相关的 1.5 或 3.5 $k_B T$ 的能量，使得计算出的能量壁垒几乎从未允许实验中观察到的胶体附着现象（Elimelech & O'Melia, 1990）。

这种无法解释存在显著排斥力的胶体附着的情况，也适用于机械力/力矩平衡轨迹模拟（Pazmiño et al., 2014a），如图 29 所示。在这些模拟中，当胶体进入靠近表流域（例如，距离表面 200 nm 内的范围）时，由于略微但远程的吸引性 VDW 相互作用（其大小直接取决于胶体尺寸和系统的综合 Hamaker 常数，如第 4 章所述的纳米尺度的相互作用），轨迹偏向于表面。一旦胶体足够接近表面，使得排斥性的 EDL 力相对于吸引性 VDW 力变得显著，胶体会在第二极小值处达到一个稳定的分离距离。在第二极小值中，胶体将随近表面流体沿梯度方向移动，并在扩散驱动下进行微小的随机偏离（图 29）。在不利条件下（没有纳米级异质性），胶体将在近表面流体区域沿梯度方向移动，直到被推回到主体流域中，或者在不附着的情况下（取决于胶体的扩散能力）长时间停留在流动回流区（例如，冲击射流收集器流动冲击区旁侧的涡流中，即使在低雷诺数流动条件下也可能出现的涡流区；VanNess et al., 2019）。然而，对于胶体在流动滞留区显著保留的实验（直接）观测非常少，甚至不存在。

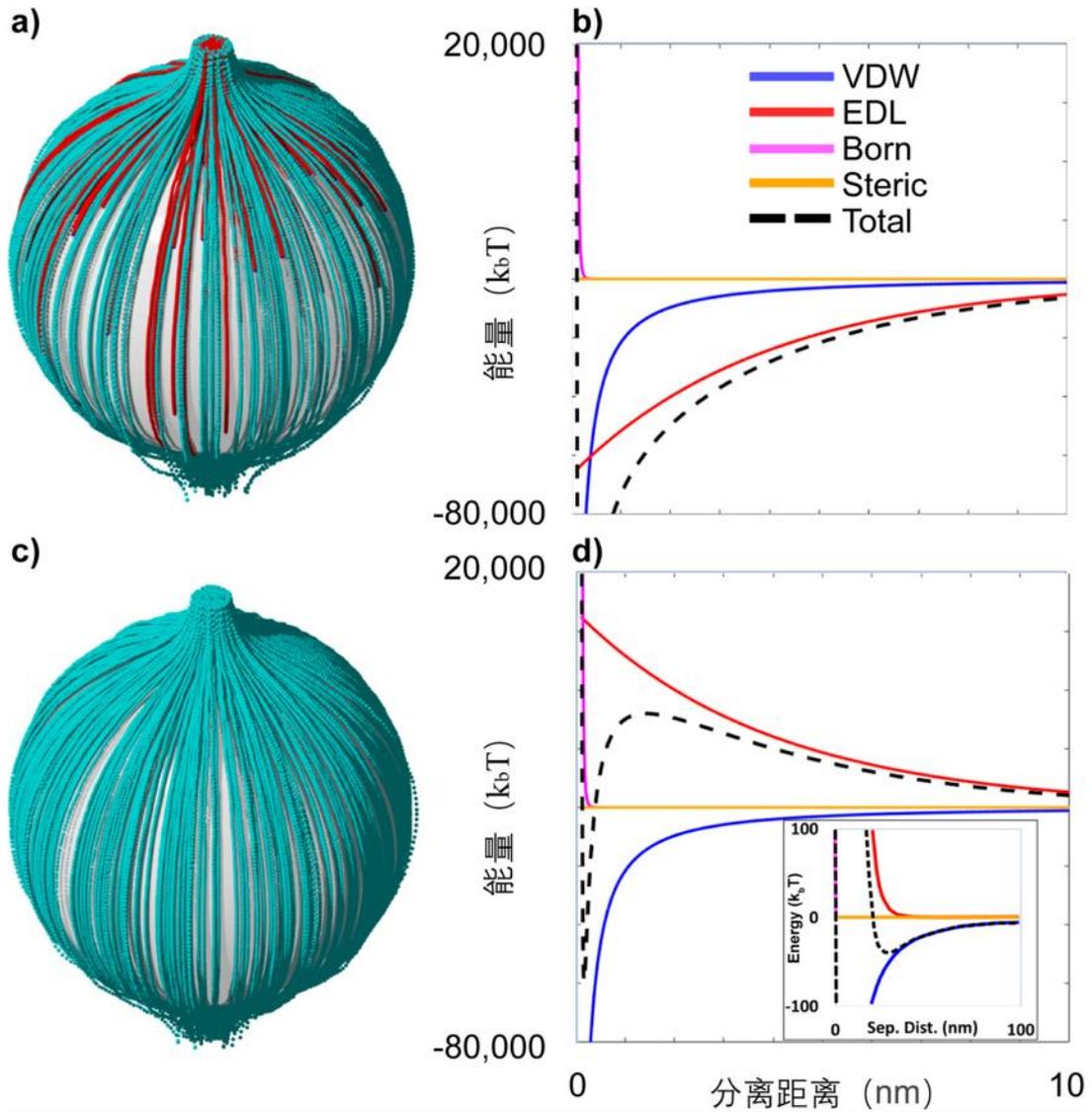


图 29 - a) Happel 单元中轨迹模拟的附着轨迹（红色）和流出轨迹（青色）； b) 对于有利条件的 DLVO 能量曲线，与 c) 和 d) 在不利条件下的能量曲线形成对比。在有利条件下，没有能量壁垒阻碍附着，因此处于近表面流体的胶体轨迹会导致附着。而在缺乏纳米尺度电荷异质性的不利条件下，显著的能量壁垒（ $\approx 8000 \text{ kbT}$ ）阻止了附着，而第二极小值的吸引力（见(d)插图）则使近表面的胶体与介质表面产生联系，从而在近表面区域缓慢向下游移动（但未接触）。

目前的理论尚无法解释在具有显著能量壁垒的不利条件下，胶体仍能被滞留的现象。长期以来促使人们推测，虽然常规测量结果表明表面具有均匀的排斥性，但实际表面可能存在纳米尺度的电荷异质性，能够局部削弱或消除能量壁垒，从而在不利条件下实现胶体附着。

如 5.2.4.2. 所述，通过光谱或光谱学手段直接检测纳米尺度电荷异质性仍然是一个难题。这一难题的部分原因在于，尽管可以检测到电荷异质性，其对胶体迁移的具体意义尚不明确。这促使将模拟纳米尺度电荷异质性引入迁移模拟中，以便更好地理解其可能的影响，详见第 5.2.4.2 节。

5.2.4.1 纳米级异质性的检测

利用目前的分析技术（如电泳、X 射线光电子能谱、AFM 力体积成像等），可以检测表面上的纳米异质性（Shellenberger & Logan, 2002; Taboada Serrano et al., 2005; Drelich & Wang, 2011）。然而，这种异质性的检测取决于分析的分辨率：只有当吸引和排斥区域的空间密度和尺度达到一定阈值时，异质性才会显著影响胶体运输（Elimelech et al., 2000; Wang & Keller, 2009）。因为胶体需要在足够大的异质性区域内受到吸引力（从而产生偏向扩散），与表面接触（Pazmiño et al., 2014a）。各种表面敏感技术，包括显微技术、光谱技术、电位滴定法、物理化学吸附方法等，可以识别表面地形（Rasmuson et al., 2017）、化学成分（Metwalli et al., 2006）、表面电荷（Charmas et al., 2004）以及吸附倾向（Prélot et al., 2003）的空间变化。

如本书的第 4 章所述，检测到的纳米尺度异质性的意义取决于相互作用的尺度：稀疏的分子尺度电荷异质性可能对分子吸附具有显著影响，但对微米尺度胶体的附着影响有限。对胶体迁移最相关的测量方法是高空间密度的胶体探针 AFM 技术，这可以显示表面的空间变化（Shellenberger & Logan, 2002; Taboada Serrano et al., 2005）。然而，即使是目前最相关的测量方法，其分辨率仍不足以定义与胶体迁移相关的纳米异质性尺度和空间密度。阐明原子到分子尺度表面异质性与对胶体迁移有意义的纳米异质性之间的关系仍然充满挑战。

5.2.4.2 代表性的纳米尺度电荷异质性

已经有多种数值方法用于表征表面的纳米尺度电荷异质性（B Bendersky et al., 2011; Duffadar & Davis, 2007; Duffadar & Davis, 2008; Duffadar et al., 2008; Ma et al., 2011; Ron et al., 2019a; Ron & Johnson, 2020; Shen et al., 2013）。这些方法的共同特点是引入异质域（heterodomains），即在介质或胶体表面上的离散纳米尺度带相反电荷的区域。由于 ZOI 的半径远大于分子尺度，且随 Debye 长度和胶体尺寸的变化而变化，0.1 μm 到 6.8 μm 尺寸的 CML 胶体，在 6 mM IS (NaCl) 和 pH 6.72 的 MOPS 缓冲水中，其 ZOI 半径范围大约分别是 15nm 和 115nm（Duffadar et al., 2008; Rasmuson et al., 2019a）。

问题的关键在于，当胶体接近异质域时，其与收集器的相互作用是净排斥还是净吸引，取决于异质域占据 ZOI 的比例。要实现附着，异质域必须占据足够多的 ZOI 比例以产生净吸引力（图 9 和图 10）。因为 ZOI 随胶体尺寸增加（图 9）而增大，并且随着 IS 增加而收缩（图 10）。此外，胶体与收集器的相互作用不仅取决于胶体尺寸和溶液 IS，还取决于胶体的旋转或位移是否使足够多的异质域在 ZOI 中，产生净吸引。

因为假设纳米尺度异质性来源于矿物结构/化学中的随机取代或其他缺陷，或者是随机分布的吸附、沉淀等过程，我们预期随机分布的初级（最小）异质域会自然聚集成较大的异质域，因而较大异质域的空间频率按照幂律下降，已经在 Pazmiño 等（2014a），Ron 等（2019a）和 Ron & Johnson（2020）中讨论过，并在图 30 中有所展示。

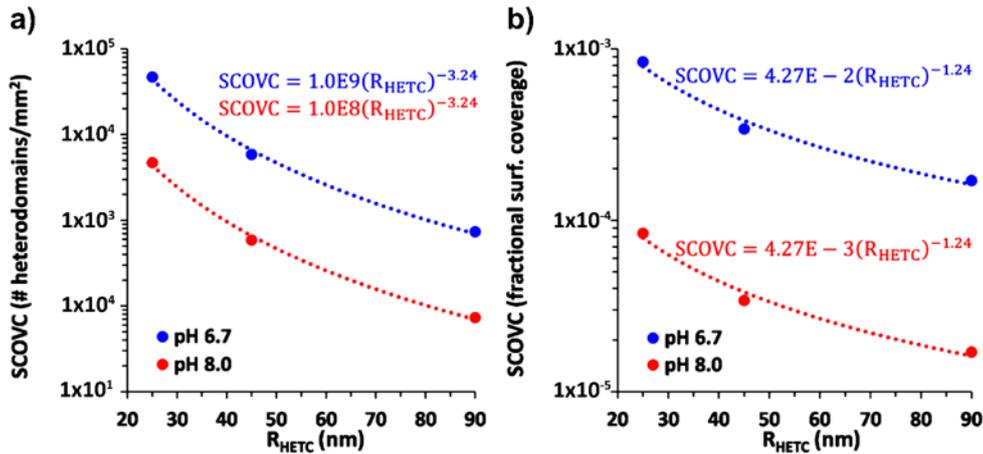


图 30 -在胶体轨迹模拟中，离散代表性纳米级异质性（DRNH）分布以表面覆盖率（SCOVC）为函数，分别基于 a) 用收集器上异质域的半径（ R_{HETC} ）面积内的数量和 b) 总表面积的比例来表示。异质域的尺寸分布符合幂律关系（虚线），即异质域尺寸增大时其数量呈减少趋势（源自 Ron & Johnson, 2020）。

在表面上随机放置初级异质域（例如，数纳米尺度），并使用数据文件记录其位置，以研究胶体在具有随机分布纳米尺度异质性表面上的附着动力学（Shave et al., 2018）。这种方法还可用于重现 Ma 等人（2011）在不利条件下所观察到的多种孔隙尺度胶体迁移行为（即附着、近表面胶体的缓慢运动、重新悬浮以及不同近表面胶体群的附着）。然而，随机放置异质域以形成自然聚集的过程中存在以下两个缺陷：

1. 数据文件查找会增加数值运算的强度
2. 定义不同集群大小的数量变得困难

为了解决数值强度的问题并显式表示异质域聚集尺寸，一种替代方法是采用离散代表性纳米级异质性（DRNH）模型。在这种方法中，异质域尺寸（簇尺寸）以幂律分布表示，并按规律间隔布置在表面上（图 31）。由于胶体-表面相互作用和 ZOI 都依赖于胶体的大小和溶液的 IS，可以通过将胶体轨迹模拟结果与在不同胶体尺寸、流速、IS 和 pH 值条件下的实验结果进行比较，来推导出 DRNH 参数（Pazmiño et al., 2014a; Ron et al., 2019a; Ron et al., 2020; Trauscht et al., 2015）。

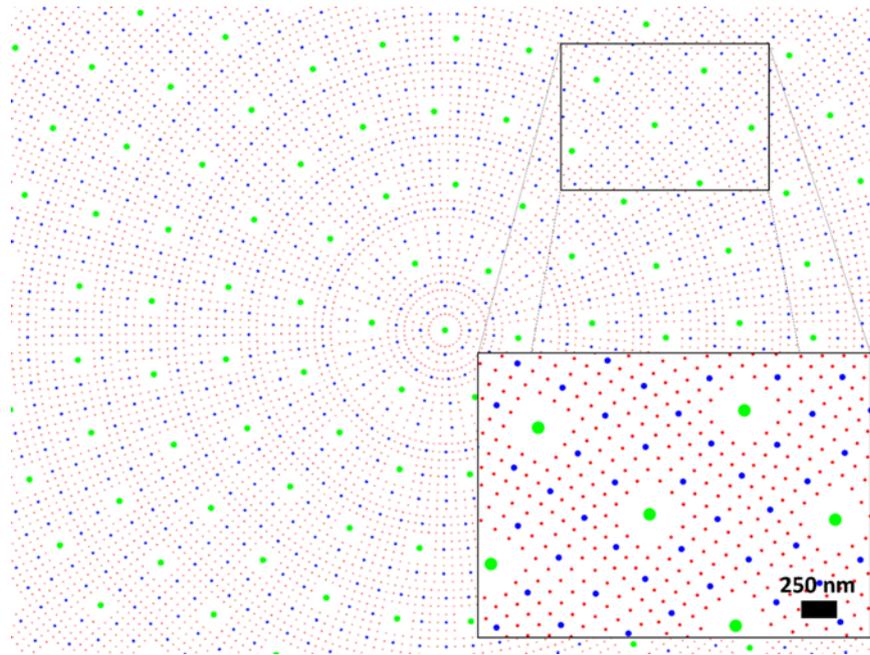


图 31 - 在收集器表面展示 DRNH（离散代表性纳米级异质性）的分布情况。HETC（仅在收集器表面存在的异质性）被表示为三种不同的 R_{HETC} ：90 nm（绿色）、45 nm（蓝色）和 25 nm（红色），对应的空间频率比分别为 1，8，64。模拟的收集器表面包含所有三种 HETC。在图中，增加了 SCOVC（表面覆盖的胶体）以便更清晰地展示。

虽然幂律分布的异质域尺寸可能听起来复杂，但实际上却很简单，它实质上是确定某个条件下（例如某个 IS）能够捕获特定尺寸胶体的异质域尺寸。一旦确定了相关的异质域尺寸，更小的异质域对于捕获胶体便无关了。这些异质域虽然可能存在，但不会影响附着的结果。此外，尽管较大的异质域同样可以阻止胶体运动，但它们数量较少，因此对结果的影响也不显著。因此，在特定条件下，胶体的附着行为主要由某一异质域尺寸决定。正如 Bendersky 和 Davis（2011）以及 Ron 和 Johnson（2020）所解释的，幂律分布的作用则在于解释超出特定条件下单一胶体尺寸的附着结果，也就是说，可以解释在不同条件和不同胶体尺寸范围内的情况。

DRNH 能够解释一些实验观测到的胶体运输行为，支持了认为其可以有意义地代表纳米尺度异质性，并且能够作为直接探测纳米尺度异质性工作中的指导的假设。其中就是对不利条件下胶体附着和脱附过程两方面的自洽解释：当异质域尺寸足够大时，ZOI 的位移产生净吸引力，从而解释了附着（Pazmiño et al., 2014a）；而当 IS 降低时，ZOI 的扩大则会产生净排斥力，从而解释了脱附（Pazmiño et al., 2014b；Rasmuson et al., 2019a；VanNess et al., 2019）。

在附着时所达到的 ZOI 比例范围还可以解释为何只有部分胶体在 IS 或流动扰动下会脱离（Pazmiño et al., 2014b；Rasmuson et al., 2019a；VanNess et al., 2019）。通过应用 DRNH 的机理轨迹模拟，还可以解释在不利条件下 $n-\mu$ 过渡胶体的最低集流体效率。这些模拟表明，这些胶体由于扩散和流体阻力的综合作用最小，使得它们遇到纳米尺度异质域的动力学变慢（Ron et al., 2019a）。

模拟还显示，根据其输送物理学原理（高扩散），在不利条件下，最小的（纳米级）胶体应表现出最高的集流体效率，但其表面性质会通过排斥作用阻止其附着（Ron et al., 2019a, 2019b）。解释在不利条件下近似于有利条件的微粒的收集器效率（图图 16），需要

在胶体和介质表面同时使用 DRNH (Ron et al., 2020)。直接探测到表面的异质性是否支持这一期望还有待进一步验证。

在包含 DRNH 的机理孔隙尺度轨迹模拟中，还可以再现实验中观察到的孔隙尺度胶体迁移行为的差异 (图 16)，即在附着前，近表面流体域中的胶体迁移距离（以及停留时间）在不利条件下比有利条件下要大得多。一致的是， $n-\mu$ 过渡胶体的 α 值相对较低，因为它们的流体拖拽力和扩散最小，这会阻碍它们遇到异质域。由于流体拖拽力由流速驱动，胶体尺寸和速度的影响是相关的，这表明可以利用这些模拟开发出用于预测 α 值的回归或相关方程——这是一个潜在的研究方向。

总之，胶体到达介质表面的过程（近表面流体域）在有利和不利条件下是相同的。两种条件的区别主要体现在近表面流体域中的行为。在两种条件下，胶体都可能附着；但是，在不利条件下，胶体的附着只发生在胶体滞留而未吸附的情况，否则胶体会重新回到主体流域中，如孔隙尺度模拟 (图 32) 和实验 (图 15) 所示。可通过点击图 33 的图题中的播放符号查看视频。

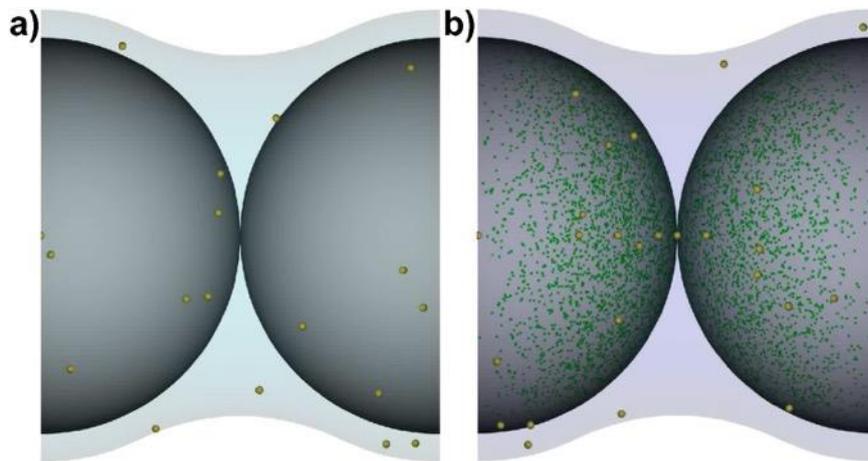


图 32 - a)有利条件和 b)不利条件下胶体在离散纳米级异质性（绿色小斑点）作用下迁移的示例模拟。胶体在主体流域中呈金色，在近表面流体域中呈紫红色，而与介质表面接触时呈蓝色。有利条件和不利条件的主要区别在于，不利条件与有利条件相比，附着显著减少，且在近表面流体域中的驻留时间更长。可通过点击此处 [YouTube](#) 查看有利和不利条件对比的视频。

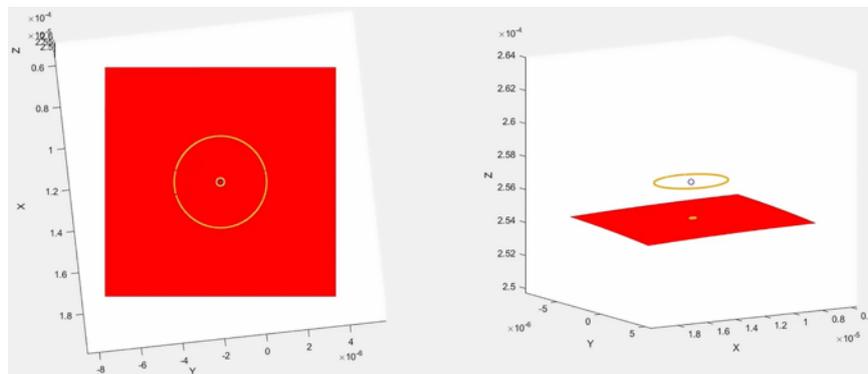


图 33 - 点击图中间的暂停键后，再点击“▶”，或直接点击 [YouTube](#)，观看不利条件下在 Parti-Suite 中进行的胶体轨迹模拟视频。

需要注意的是，在不利条件下胶体附着于表面纳米尺度异质性的位置，实际上是一个包含三步的过程：

1. 胶体被运送至近表面流域。
2. 胶体与异质性区域接触（通过扩散和对流模拟“找到着陆点”）。
3. 一旦接触到异质性区域，胶体被捕获（通过力矩平衡模拟“固定着陆”）。

根据所涉及的物理化学条件（如胶体尺寸、流体速度、异质域尺寸、表面化学性质、溶液化学性质），以上三个步骤中任何一个都可能成为限制附着因素。图 33 所示的与不利条件下在 Parti-Suite 中进行的胶体轨迹模拟视频链接，提供了完成相应[习题 7](#)所需的信息。

目前胶体迁移文献中普遍的共识是，纳米级异质性是导致不利条件下胶体附着的主要原因；但由于尚未成功实现直接检测，这种异质性的具体特征仍不明确。本书提到的分析纳米级异质性影响的方法（已纳入 Parti Suite 中）只是众多方法之一，我们鼓励读者参考引用的文献，进一步探索其他方法。

本文讨论的电荷异质性处理方法是显性的，即附着的胶体群体之间，异质域与 ZOI 的重叠程度不同，从而导致附着前的停滞时间和脱附倾向的差异（更多细节参见第 6 章连续尺度模拟章节）。这一电荷异质性在 Parti Suite 中的显性处理，与对粗糙度的隐性处理形成对比。由于目前在 Parti Suite 中粗糙度凸起是隐式的（即未显式表示），因此在 Parti Suite 的 AFM 或轨迹模块中，仅仅体现了粗糙度对流体动力学及胶体表面相互作用的平均影响，而未包括胶体可能与粗糙收集器表面低洼点（例如凹坑）或高点（例如凸起顶部）发生交互的可能性。未来对 Parti Suite 的重要改进之一将是显性表示粗糙度，从而预测与粗糙表面交互时可能产生的各种行为。

5.2.5 胶体形状（及类型）的影响

到目前为止，我们假设胶体都是球形的。然而，在实际胶体中，病原体形状可能是从球形到棒状的，而粘土和红细胞的形状更接近血小板，而碳纳米管则呈现出丝状结构。胶体形状的三大主要影响包括：

1. 曲率半径控制了胶体-表面相互作用：非球形胶体的曲率半径依赖于其相对于表面的形状。
2. 流体拖拽力对平移和旋转的影响
3. 与边缘相比，平面接触会显著增加接触面积，如 Lecoanet (2004) 所述，例如粘土板的边缘接触与正面接触，以及晶体结构的磁铁矿纳米颗粒会形成晶面尺度上的 ZOIs。

本书中未涉及细菌相关的结构，如菌毛、纤毛或鞭毛。

通过模拟考虑从球体到棒状颗粒的长宽比影响，研究表明，在球形胶体颗粒中，与 $n-\mu$ 过渡相关的最小捕集效率 (η) 会因棒状胶体颗粒的行为而被覆盖（即被削弱或消除）。这一现象的原因在于棒状颗粒在表面附近由于不均匀旋转引发的额外**平移**效应 (Jeffery, 1922; Li & Ma, 2019; Liu et al., 2010; Ma et al., 2020; Salerno et al., 2006; Zhao & van Wachem, 2013)。对于形状的这种影响，相关参数化和模拟直到最近才逐步展开。因此，这为胶体迁移科学中的进一步研究提供了重要的方向。

5.3 简化孔隙尺度胶体运输模拟方法

在我们拥有当前计算能力之前，我们开发了许多近似方法来模拟孔隙尺度的胶体迁移，这些方法在实际应用中各有所短。以下部分将介绍这些方法，并澄清一些常见的误区：

1. 基于机理模拟的相关方程作为收集器效率（ η ）预测的简化方法（5.3.1 节）；
2. 使用理想吸收边界条件作为附着力矩平衡的简化手段（5.3.2 节）；
3. 比较捕获与驱动的能量作为孔隙尺度机理模拟的简化方法（5.3.3 节）；
4. 更深入探讨第二极小值的影响（5.3.4 节）；
5. “堵塞作用”作为一种胶体滞留机制的普遍使用（5.3.5 节）；
6. “碰撞效率”（ α ）在不利条件下作为收集器效率简化指标的实用性（5.3.6 节）。

5.3.1 相关方程作为获取收集器效率（ η ）的简化方法

基于胶体过滤理论的机理模型开发耗时较长。虽然现在可以通过例如 Parti Suite 等免费软件轻松获取这些机制模型，但早期通常通过拟合机理模拟所得结果的经验表达式来快速预测。这些经验表达式被称为“相关方程”，它们由与物理化学参数相关的无量纲群组成，通过拟合来产生近似机理模拟结果（ η ）的输出。

目前，这些相关方程仅适用于有利附着情景（即没有能量壁垒的情况），因为在不利附着条件下，均一的 xDLVO 作用力场（不存在纳米级异质性），机理模型通常不会预测出附着的发生（稍后将进一步阐述）。相关方程通过三个（或更多）不同的无量纲数表示拦截表面的不同机制：

1. 单靠流体拖拽力的拦截
2. 扩散增强的拦截
3. 沉降增强的拦截

每个无量纲数的贡献分别计算为 η_I ， η_D 和 η_G （表 1，表 2 和表 3）。更多有关无量纲参数和相关方程的细节，可参见 Molnar 等人（2015）的描述。

表 1 - η 的相关方程。相关方程中使用的无量纲参数列于表 2 中 (RT 1976, Rajagopalan & Tien, 1976; TE 2004, Tufenkji & Elimelech, 2004; LH 2009, Long & Hilpert, 2009; NG 2011, Nelson & Ginn, 2011; MHJ 2013, Ma, Hradisky & Johnson, 2013a, 2013b).

来源	公式
RT 1976	$\eta = \gamma^2 \left[A_s N_{Lo}^{1/8} N_R^{15/8} + 0.00338 A_s N_G^{1.2} N_R^{-0.4} + 4 A_s^{1/3} N_{PE}^{-2/3} \right]$
TE 2004	$\eta = 2.4 A_s^{1/3} N_R^{-0.081} N_{Pe}^{-0.715} N_{vdw}^{0.052} + 0.55 A_s N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22 N_R^{-0.24} N_G^{1.11} N_{vdw}^{0.053}$
LH 2009	$\eta = (15.56 \pm 0.21) \frac{(1 - \epsilon)^3}{\epsilon^3} N_{Pe}^{-0.65 \pm 0.023} N_R^{0.19 \pm 0.03} + 0.55 A_s N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22 N_R^{-0.24} N_G^{1.11} N_{vdw}^{0.053}$
NG 2011	$\eta = \gamma^2 \left[2.4 A_s^{1/3} \left(\frac{N_{PE}}{N_{PE} + 16} \right)^{0.75} N_{Pe}^{-0.68} N_{Lo}^{0.015} N_G^{0.8} + A_s N_{Lo}^{1/8} N_R^{15/8} + 0.7 \left(\frac{N_G}{N_G + 0.9} \right) N_R^{-0.05} N_G^{1.1} \right]$
MHJ 2013	$\eta = \gamma^2 \left[\frac{8 + 4(1 - \gamma) A_s^{1/3} N_{Pe}^{1/3}}{8 + (1 - \gamma) N_{Pe}^{0.97}} N_{Lo}^{0.015} N_{Gi}^{0.8} N_R^{0.028} + A_s N_R^{15/8} N_{Lo}^{1/8} + 0.7 N_R^{-0.05} N_G \frac{N_{Gi}}{N_{Gi} + 0.9} \right]$

表 2 - 相关方程中的无量纲（无量纲数所涉及参数列于表 3 中）

参数	公式	说明
N_{Lo}	$\frac{A_{132}}{9\pi\mu a_p^2 V_{sup}}$	London 数，吸引和运移的相对关系
N_R	$\frac{a_p}{a_g}$	Happel 单元球胞中流壳和介质的半径的纵横比
N_G	$\frac{2a_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{9\mu V_{sup}}$	重力数，沉降与移动的相对作用
N_{Gi}	$\frac{1}{N_G + 1}$	重力数的倒数
N_{Pe}	$\frac{2V_{sup}a_g}{D_{BM}}$	对流与扩散速率之比
N_A	$\frac{A_{132}}{12\pi\mu a_p^2 V_{sup}}$	引力数，吸引与运移的相对关系
N_{vdw}	$\frac{A_{132}}{k_B T}$	范德华数，吸引与运移热力学的相对关系

表 3 - 无量纲数中的参数

参数	定义	单位	量纲
a_p	胶体半径	m	L
a_g	收集器半径	m	L
V_{sup}	表观速度	ms ⁻¹	LT ⁻¹
A_{132}	Hamaker 常数	J	ML ² T ⁻²
D_{BM}	斯托克斯-爱因斯坦体扩散系数	m ² s ⁻¹	L ² T ⁻¹
k_B	波尔兹曼常数: 1.3806x10 ⁻²³	JK ⁻¹	ML ² T ⁻² Θ ⁻¹
g	重力加速度: 9.8067	ms ⁻²	LT ⁻²
ρ_p	胶体密度	kgm ⁻³	ML ⁻³
ρ_f	流体密度	kgm ⁻³	ML ⁻³
μ	流体动力粘度	kgm ⁻¹ s ⁻¹	ML ⁻¹ T ⁻¹

使用相关方程时，用户应查阅相关出版物，以了解这些方程开发时所考虑的条件范围。超出特定的介质尺寸、胶体尺寸、流体速度、胶体密度、流动方向与重力方向的相对关系、孔隙率及其他特性范围，相关方程将不再适用。需要注意的是，绝大多数相关方程的开发都是基于流动方向与重力一致（向下流动）的机制模拟，而大部分报道的柱状实验是流动方向与重力相反（向上流动）。因此，对于微米级或非中性浮力胶体的向上流动实验，相关方程可能会因 η_G 的预测偏差导致 η 的显著误判，因为这些是根据与重力相反的力学模拟流向开发的。

使用机理模拟来预测 η 是一种更可取的方法，尤其是当实验条件无法匹配现有相关方程的开发条件时。Parti Suite 的轨迹模拟模块提供了这种机理模拟能力。然而，对于需要快速、简单的定性预测的情况，Parti Suite 提供了一个相关方程模块（CorrEqn），可以用来研究不同参数对 η 的影响。

误区：相关方程即为胶体过滤理论，且相关方程是经验公式

a. 实际上，相关方程是从过滤理论衍生出的近似表达式，主要服务于那些不愿意进行数值模拟的人群。这些方程是对特定条件下的机理数值模拟结果的近似描述，用以快速估算结果，而不必重新进行数值模拟。因此，这些方程仅在数值模拟时使用的输入参数范围内有效。它们也受限于原始数值模拟中的重力与流动方向的关系，反映的是在这些条件下胶体尺寸、介质尺寸和流体速度的特定范围内的结果。Nelson 和 Ginn

(2011) 指出以前的一些相关方程在低流速条件下会给出非物理的收集效率（超过 1）。问题不在于基础的数值模型的局限，而是这些模型的输入参数范围产生了相关结果。也就是说，输入参数范围并没有涵盖低流速条件，因此拟合的相关方程无法在低流速条件下得出有物理意义的结果。

b. 因此，使用相关方程之前，用户需要了解基础数值模拟中使用的参数范围（如流速、胶体尺寸、介质尺寸、孔隙率）。在进行物理参数影响的初步探索时，Parti Suite 中提供了相关方程模块（CorrEqn），可以在有利条件下近似预测 η 。

c. 近二十年来随着计算能力的显著提升，用户不再需要依赖相关方程。使用 Parti Suite 等免费工具，用户可以直接进行机理轨迹模拟，按照需要改变物理化学参数，而不再依赖相关方程近似条件。

5.3.2 理想吸收边界条件作为接触扭矩平衡的简化

在以往的文献中，由于计算强度的限制，通常不会在介质表面进行接触扭矩平衡。相反，一旦胶体到达距离表面一定的分离距离（如 1 nm），就会假定其附着。对于有利条件下的地下水典型流速，这种近似是合理的。VanNess 等人（2019）对此进行了详细探讨，展示了在高流速条件下完全吸收近似失效的情况。

然而，在不利条件下，即使是地下水流速条件下，理想吸收条件可能也会失效。这是因为不利条件下的粘附力较低。我们还注意到，这里的“吸收”部分指的是假定已附着的胶体不会影响后续到达该表面位置的胶体附着。这一吸收假定既适用于理想吸收边界条件，也适用于接触扭矩平衡方法，因为在两种情况下，胶体在表面的捕获通常被假定不会影响后续胶体的捕获。如第 6.2.3.5 节所述，进一步改进胶体迁移模拟的一个方向是实现表面胶体-胶体相互作用。在 Lagrangian 轨迹模拟中，这需要处理单元的交互，使得移动的胶体能够“了解”已附着的胶体。

在 Parti Suite 的轨迹代码中，无论使用接触扭矩平衡还是理想吸收附着条件，可以轻松检查不同收集器中胶体的运移和附着行为。基于 Matlab 的 Happel 收集器模拟器（Traj Hap）是培训新用户的最佳模块，如果需要，还可以转而使用 Fortran 可执行文件在其他收集器中进行模拟。

5.3.3 比较捕获与移动能量作为机械孔隙尺度模拟的简化方法

在不利条件下，随着 IS 增加，胶体表面排斥力减小（图 6 所示），实验中观察到的孔隙尺度胶体收集器效率（ η ）应随 IS 的增加而增加。这种 DLVO 或 xDLVO 理论与实验之间的定性一致性早已被确认，既包括孔隙尺度实验（如图 16 所示，Ron et al., 2019a; Ron & Johnson, 2020），也包括连续尺度的胶体运输实验（Li et al., 2004; Li & Johnson, 2005; Tong & Johnson, 2006a）。这一定性一致性也可以用来解释超出地下水领域的更广泛的胶体现象，例如粘土在河口排入河海交界处时，由于与海水混合而增加溶液盐度所导致的聚集和沉降行为。

然而，理论与实验的定量一致性则更难实现。一种简化的定量比较方法是不考虑流体拖拽力和重力的影响，而是将驱动布朗扩散的胶体内在能量与 DLVO 或 xDLVO 能量进行比较，从而得出以下结论（图 34）：

- a) 是否能克服能垒以进入第一极小值并附着；
- b) 是否能克服能垒从第一极小值脱附；

c) 是否能克服能垒从第二极小值重新进入流域。

根据经典物理学的能量均分定理，分子内在能量在三维平均为 $1.5 k_bT$ ，在任一维度平均为 $0.5 k_bT$ 。胶体运输研究人员借用了这一理论，将胶体的扩散能量与其表面相互作用能量进行比较。由于三维中的 $1.5 k_bT$ 代表平均内在能量，因此除非能垒超过约 $20 k_bT$ ，否则不可能完全阻止胶体克服第一极小值的能垒实现吸附。这一阈值是通过包括扩散表示的机制力/扭矩平衡轨迹模拟得出的 (Johnson et al., 2007a)。然而，根据实测 ζ 电位计算的排斥能垒通常比这个 $20 k_bT$ 阈值高出几个数量级，这在大多数实验系统中阻止了结论 a 的发生 (图 35)，尽管这些系统中可以直接观察到胶体的捕获和附着 (Elimelech & O'Melia, 1990; Pazmiño et al., 2014a; Ron & Johnson, 2020)。

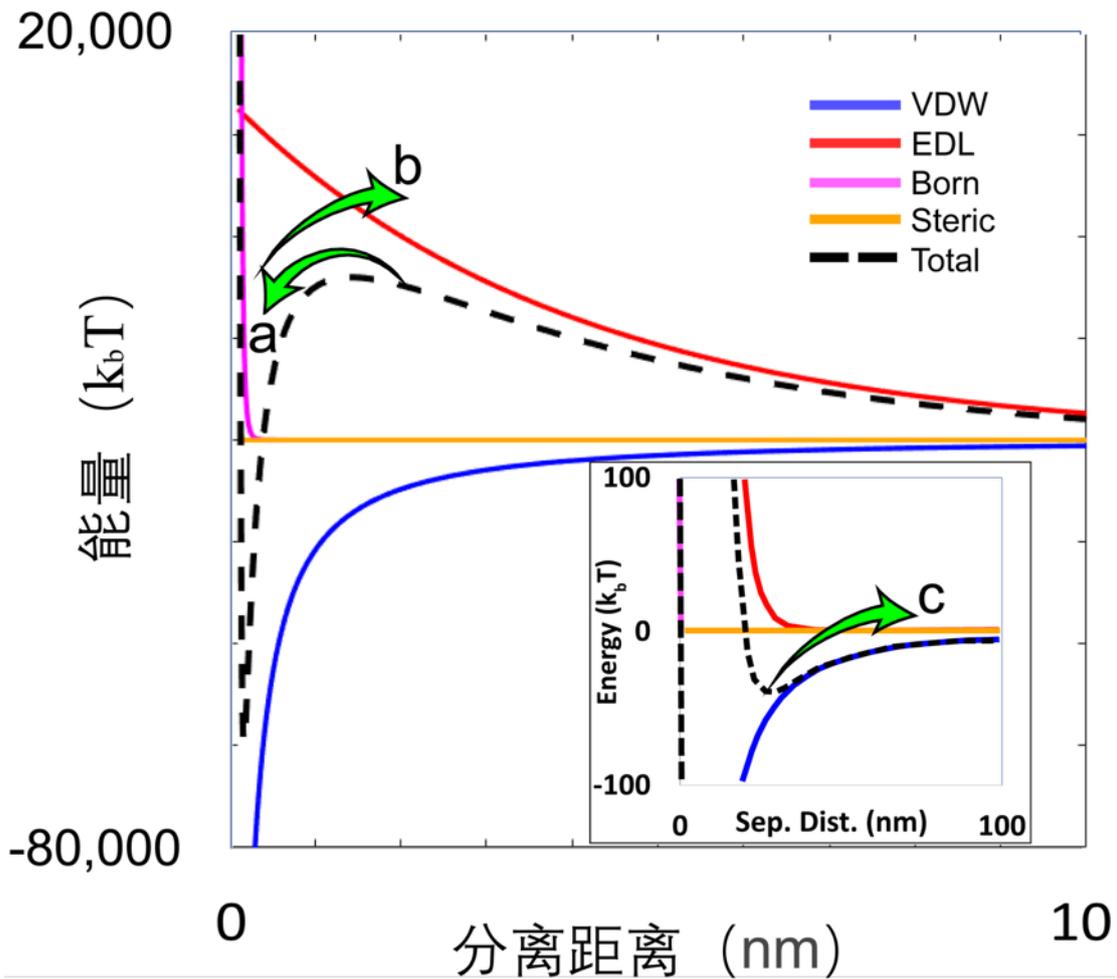


图 34 - 将 xDLVO 曲线的解释分为三个部分。“a”：指克服能垒进入第一极小值并附着的过程；“b”：指克服能垒从第一极小值脱附的过程；“c”：指克服能垒从第二极小值重新进入流域的过程。随着分离距离的减小，VDW 相互作用以幂律形式增加。这意味着尽管局部放大图和主图中的 y 轴比例差异很大，但曲线的陡峭程度相似。

关于图 35 中结果(b)，一个主要目标是解释胶体在 IS 降低后发生的释放现象。然而，研究表明，从第一极小值脱附所需的能垒在 IS 降低后几乎没有变化 (Pazmiño et al., 2014b)，因为第一极小值与能量壁垒峰值之差在 IS 降低时几乎没有减少 (图 6)。有些研究者提出使用增强的排斥接触力 (例如位阻或排斥 LAB 力) 来减小第一极小值深度 (图 7)，从而降低胶体脱附的能垒 (VanNess et al., 2019)。然而，如果能量壁垒本身就太高以至于无法

解释胶体的附着，那么增加排斥接触力的这种方法就很难令人信服（VanNess et al., 2019）。因此，正如 VanNess 等人（2019）所指出的，能够自洽地解释这一过程的两个方面（即附着和脱附）的模拟才更具说服力。这一可能性将在第 5.2.4 节进一步探讨。

关于结论 c)，我们需要强调的是，“重新进入流域”这个术语用于指从第二极小值中逃逸的过程。从第二极小值中释放应称为重新进入流域，而非脱附，因为在第二极小值中的滞留本质上是非接触的，远超出了 Born、LAB 和位阻等定义接触并造成胶体捕获的力的作用范围，如第 5.2.2 节中所讨论的。关于第二极小值相互作用，以及附着和滞留之间的区别将在第 5.3.4 节中进一步讨论。

误区：浅的第一极小值和低能垒意味着会发生平衡分配，而过滤理论并不适用。

如果脱附的能垒较低（即附着能垒低加上第一极小值浅），相对于根据等分定理假设的胶体固有能量（1.5 kT，在三维情况下）确实表明胶体可以通过扩散进入和离开第一极小值接触。但这种情况只反映了在胶体被递送到近表面流体域后，附着过程的可逆性。这并不涉及到胶体运送到近表面流体域的速率，且由于胶体扩散较低，这不是一个平衡过程。

误区：与 xDLVO 计算的定性一致解释了不利条件下的胶体附着。

许多研究表明，能量壁垒高度会因为以下三个因素而降低：

1. 增加 IS；
2. 粗糙度；
3. 降低 pH

这些研究还表明，能垒高度的降低与附着的增加相对应。然而，根据力和力矩平衡，这些能垒高度仍然是无法克服的，因此需要考虑其他可能的解释来说明不利条件下观察到的胶体附着。一种可能的解释是，目前用于描述各种胶体表面相互作用的表达式并不完全准确，而更为精确的表达式可能能够量化地反映实验观察结果。然而，如第 5.2 节中所回顾的，纳米尺度异质性（nanoscale heterogeneity）的引入不仅可以解释在一组给定不利条件下观察到的胶体附着，还可以解释附着如何随胶体尺寸而变化（图 16）。尽管仅仅调整一种或多种量化胶体表面相互作用的表达式不太可能成功地解释不利条件下胶体附着如何随胶体尺寸变化的规律，但这种可能性并不能排除。

5.3.4 第二极小值中的滞留和重新进入流域

在不利条件下，由于无法通过机理预测胶体附着（更不用说脱附了），许多研究者将胶体滞留和重新进入流域仅仅解释为与第二极小值的关联。这种解释在一定程度上是正确的，因为不利条件下的孔隙尺度实验显示出既有捕获的胶体，也有不存在于有利条件下的缓慢移动的、未捕获的近表面胶体（图 15）。这表明在不利条件下，胶体与第一极小值和第二极小值均有关联（Johnson et al., 2010; Johnson et al., 2018; Pazmiño et al., 2014a, b; Ron et al., 2019a; Tong & Johnson, 2006a）。

与第二极小值相关的胶体在实验中确实会因 IS 的降低而重新进入流域（Franchi & O'Melia, 2003; Hahn et al., 2004）。这种过程已通过机理轨迹模拟和能量比较得到了证实，因为第二极小值的深度随着 IS 的降低而减小（图 6）。因此，在孔隙网络（连续尺度）水平上，合理的解释是，至少一些实验中因 IS 降低而发生的重新进入流域，确实是第二极

小值关联的胶体。然而，在不利条件下的孔隙尺度实验中，附着（固定）的胶体可能会因 IS 降低而脱附（Brow et al., 2005; Johnson et al., 2010; Pazmiño et al., 2014a; Tong & Johnson, 2006a）。无论是附着还是脱附，仅仅通过简单的能量比较都无法解释。

误区：附着发生在第二极小值中（事实并非如此！）

胶体运输科学中出现并被广泛接受的一个错误概念是，认为胶体的附着（捕获）可以通过第二极小值的非接触关联来进行机理解释（Johnson et al., 2009; Torkzaban et al., 2008）。我们将其称为第二极小值表面摩擦的说法，但这种说法是不正确的，具体原因如下：

1) 附着涉及接触。第二极小值关联本质上是非接触的（Israelachvili, 2011）。如第 5.2.2 节所述，捕获（附着）需要第一极小值的相互作用（接触），其中包括一种或多种排斥的 Born 力、LAB 力和位阻力（例如，VanNess et al., 2019），正如第 4 章所描述的。这些相互作用的作用范围最多只有几纳米，远小于能量壁垒的范围。能量壁垒出现在中间的分离距离，分隔了接触相互作用与非接触相互作用，并定义了第二极小值的范围，后者的分离距离通常在几十纳米到几百纳米之间。因此，在第二极小值对应的分离距离上引用表面摩擦（接触）是自相矛盾的。

2) 由于在第二极小值中不存在接触区域，因此无法定义粘附力矩的杠杆臂，从而无法对第二极小值中的附着进行有意义的力矩平衡。定义接触的排斥力（Born、LAB、位阻）并不能扩展到几纳米之外；因此，由接触力学（第 4.2.2.2 节）定义的变形（接触面积）不能假定适用于第二极小值的相互作用。在第二极小值中使用接触力学的方法，是将接触力学和非接触相互作用混杂在一起的是不明之举，研究人员不应该延续这种错误。

使用麦克斯韦方法来探究图 34 中(c)，即通过将胶体速度分布导出的动能分布与第二极小值的深度（例如， $k_B T$ ）进行比较。通过麦克斯韦-波兹曼的动能分布预测出第二极小值中哪些胶体会重新进入流域这一过程已经被许多作者用作一个快捷方法。这个过程在基于力和力矩平衡的机制轨迹模拟中得到了更完整的表现，除了流体拖曳力、重力和其他作用力之外，还表现了扩散力的范围，这在 Parti Suite 的机制轨迹模拟模块中有所体现。

误区：麦克斯韦速度（动能）分布适用于附着的胶体

一些作者试图应用麦克斯韦方法来研究附着胶体可能的脱附行为。这种做法是错误的，不仅因为胶体不会在第二极小值中附着（如上所述），还因为以下原因：

麦克斯韦分布适用于不受表面约束的胶体！那些试图将麦克斯韦分布应用于附着胶体的作者必须首先回答一个问题：附着（第一极小值）胶体的速度分布是什么？尽管附着的胶体肯定仍具有内在能量，但它们的静止状态意味着其速度分布（动能分布）必然比麦克斯韦分布的、完全自由移动的不受约束胶体的速度分布低得多。

总之，第二极小值在胶体滞留中起到一定作用，但必须强调的是，这种非接触力本身并不能导致胶体捕获（附着）。第二极小值关联胶体（缓慢移动）的滞留因此由观察的时间和空间尺度来定义，这一点将在第 6 章中进一步探讨。

5.3.5 将堵塞视为胶体滞留的孔隙尺度机制捷径

堵塞常被用来解释在假设无异性（通常并未经过验证）的介质中胶体的滞留现象（Johnson et al., 2011）。堵塞指的是胶体被困在无法通过的孔隙喉道中，就像用滤网冲洗种子（McDowell-Boyer et al., 1986）。如果过滤中的去除机制是依靠堵塞作用，我们的天然和人工砂滤器很快就会堵塞，从而失去作用。实际上，为了有效运作，无论是工程设计的还是自然系统中的砂过滤都需要允许胶体渗入多孔介质，并附着在介质表面上，即使胶体的尺寸远小于孔隙喉道（图 35）。

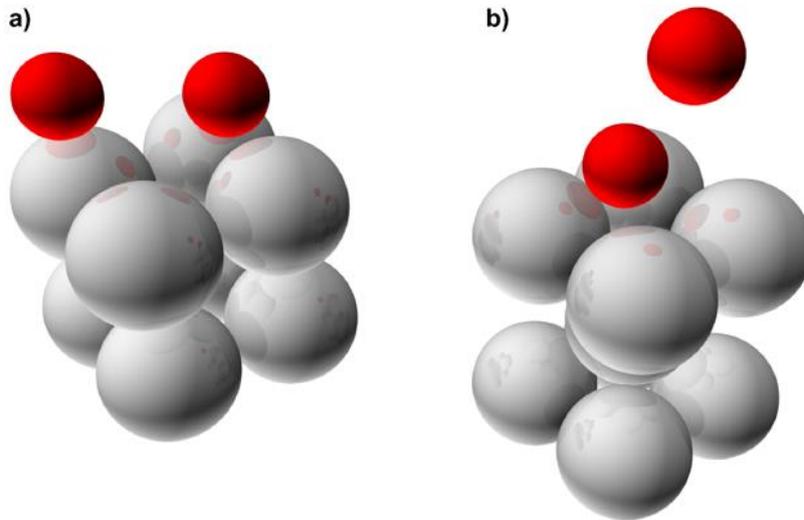


图 35 - 简单立方堆积和 b) 致密立方堆积（介质为金属灰色）的单元结构。胶体（大于孔喉的红色球体）进入其中。红色胶体会发生堵塞吗？会！

问题的关键不是是否存在堵塞，而是有效过滤在堵塞发生前的时间范围。一旦滞留量超过了“干净填料”的临界值，胶体累积最终会开始堵塞孔隙空间，因此我们定期反向冲洗水处理所使用的缓慢砂滤器。

尽管许多研究推断堵塞是填充柱中胶体滞留的主要过程，但这些推论的缺陷已经被审评（Johnson 等, 2011）。这并不是说堵塞不会发生，因为它确实存在（例如 Auset & Keller, 2006）。而是说，从机理角度看，堵塞本身并不具备研究价值。一旦胶体尺寸超过某个临界值，附着便不再取决于胶体尺寸、流体速度或之前提到的胶体与介质的相互作用（图 29）。堵塞只是由介质的孔隙喉道尺寸分布决定的（即一种连续介质尺度的特性）。然而，奇怪的是，当胶体迁移研究将堵塞视为滞留机制时，几乎没有提供或利用尺寸分布数据。

Another process related to straining is *hydrodynamic bridging*, which is defined as the simultaneous arrival of multiple colloids at the pore throat wherein they together are strained (Lin et al., 2021). Given the difficulty and unclear significance of distinguishing processes such as hydrodynamic bridging from *funneling*—and subsequent colloid-colloid attachment at pore throats (Tong et al., 2008)—we do not further distinguish hydrodynamic bridging, funneling, and colloid aggregation in solution, since the end result for all three processes is straining, where aggregates form, wherever and whenever they are, in pore throats too small to pass.

与堵塞相关的另一个过程是流体动力桥接，其定义是多个胶体同时到达孔隙喉道，共同形成堵塞（Lin et al., 2021）。鉴于区分流体动力桥接与漏斗效应以及随后胶体在孔隙喉

道处发生聚集的困难和意义不明（Tong et al., 2008），我们不进一步区分流体动力桥接、漏斗效应和溶液中的胶体聚集，因为对于这三种过程而言，其最终结果都是堵塞：无论它们何时何处，会在无法通过的小孔隙喉道处形成聚集体。

关于堵塞的三个常见误区：

1) 胶体滞留随介质粒径减小而增加，表明堵塞发生。

机理模拟（甚至相关方程）表明，随着颗粒粒径的减小，过滤效率会增加。这不仅仅是因为介质粒径减小后表面积与体积比增加的问题。正如之前所述，胶体的低扩散系数并不能保证它们能在表面的拦截。在相同孔隙率的情况下，随着介质粒径减小，流体包络层厚度随之减小，从而导致过滤效率提高。因此，滞留随介质粒径减小而增加并不能证明堵塞是滞留的主要机制。通过 Parti Suite 的轨迹模块可以对此进行定量且机理性的验证。

2) 堵塞不涉及附着。

胶体在孔喉中被困住，但没有与介质表面接触的平衡稳态，实际上是极不可能的。流体在胶体上游的推力会迫使它与困住它的介质表面接触。通过在 Parti Suite 中运行简单或致密立方堆积收集器（仅 Fortran 版本）的机械模拟，可以证明这一点。模拟结果表明，超出某一粒径的胶体在进入收集器后，会因形成孔喉的介质的胁迫而强制进入第一极小值接触（即附着）状态（堵塞状态）。

3) 堵塞是复杂的。

堵塞本身作为一种孔隙尺度的过程其实非常简单：胶体要么能够通过某一孔喉。然而，复杂性可能来自孔喉尺寸分布或胶体尺寸分布（例如由于聚集作用）。如果表面分子的延伸长度相对于胶体本体尺寸很大，定义胶体尺寸也可能变得复杂。但这些复杂性同样会影响过滤和堵塞过程。在没有这些复杂因素的情况下，均匀粒径的孔隙介质中对单分散胶体悬浮液的堵塞，是胶体和孔喉尺寸比值的二元函数（通过/不通过）。而过滤过程则需要考虑胶体尺寸（扩散、沉降、流体拖拽力）、介质尺寸、流速、孔隙率和胶体与表面的相互作用，这些都可以通过 Parti Suite 中的轨迹模块进行探索。

5.3.6 碰撞效率 (α) 作为获得不利条件收集器效率的方法

不利与有利 η 值之间的差距通常以一个比值表示，这就是碰撞效率 ($\alpha = \eta_{un}/\eta_{fav}$)。这一概念基于假设，即可以通过相关参数（如胶体尺寸、胶体和收集器表面特性（包括 ζ 电位）以及流速）的变化，构建回归方程来预测 α （Bai & Tien, 1996; Chang et al., 2009; Elimelech, 1992; Trauscht et al., 2015; Vaidyanathan & Tien, 1989）。这些研究尝试通过将实验确定的 α 值与实验参数回归拟合，来开发预测 α 的回归方程。

相比于早先用于预测有利条件下 η 的相关方程，为 α 所开发的回归方程在预测能力上明显不如前者。用于有利条件下 η 的相关方程是基于预测性机理模拟的近似模型，因此不仅仅是经验性的，虽然它们的适用性受限于所使用的参数值范围。然而，用于 α 的回归方程目前缺乏基于预测性机理模拟的支持。正如之前所述，计算的能量壁垒过大，无法预测附着行为。因此，使用回归方程来预测 α 的用户应该对其准确性保持高度怀疑。

开发预测 α 的回归方程面临的主要挑战之一是，正如有利和不利 η 值之间的差距所示， α 随胶体尺寸显著变化（图 16）。此外， α 也会随流速变化（Johnson et al., 2011）。要在不利条件下对附着行为进行定量描述，无论其形式是 η 还是 α ，都需要能够解释在不利条

件下观察到的胶体附着现象的功能性机理模拟。有关纳米尺度电荷异质性的内容详见第 4 章。

误区：不利条件下的碰撞效率 (α) 仅反映化学特性，因此在不同物理参数（如胶体尺寸或流速）上具有唯一值。

碰撞效率 (α) 在特定条件下会随胶体尺寸变化 (Ron et al., 2019a)，如图 16 所示。尽管收集器效率 (η) 可以看作反映物理过程，碰撞效率 (α) 则反映了化学和物理过程的综合作用，这从胶体尺寸对 α 的影响中可以体现出来。此外，解释胶体的突破曲线和滞留曲线需要认识到，滞留和附着可能存在多个效率值（即使是对于单一的胶体尺寸），这一点已在 Johnson 等人 (2018) 和 Johnson (2020) 的研究中得到了探讨。更多相关内容请参见第 6.2 节。

5.4 孔隙尺度下溶质与胶体的迁移

溶质与表面的相互作用范围及其作用力的量级远低于胶体-表面相互作用 (Israelachvili, 2011)，而扩散速度则显著高于胶体。这些差异主要源于溶质的尺寸比最小的胶体（如纳米颗粒）还小数十倍甚至上百倍。可以形象地说，溶质的运动类似于蚊子，而胶体则更像飞艇（图 36）。在典型地下水中的缓慢流速（例如每天几米）下，溶质能够到达孔隙周围的表面。然而，运移能量与捕获能量的比值（即扩散能与吸附能的比值）对于溶质而言要比胶体高得多。正因为如此，溶质更容易到达表面，其吸附的可逆性也大大高于胶体 (Hunt & Johnson, 2016)。

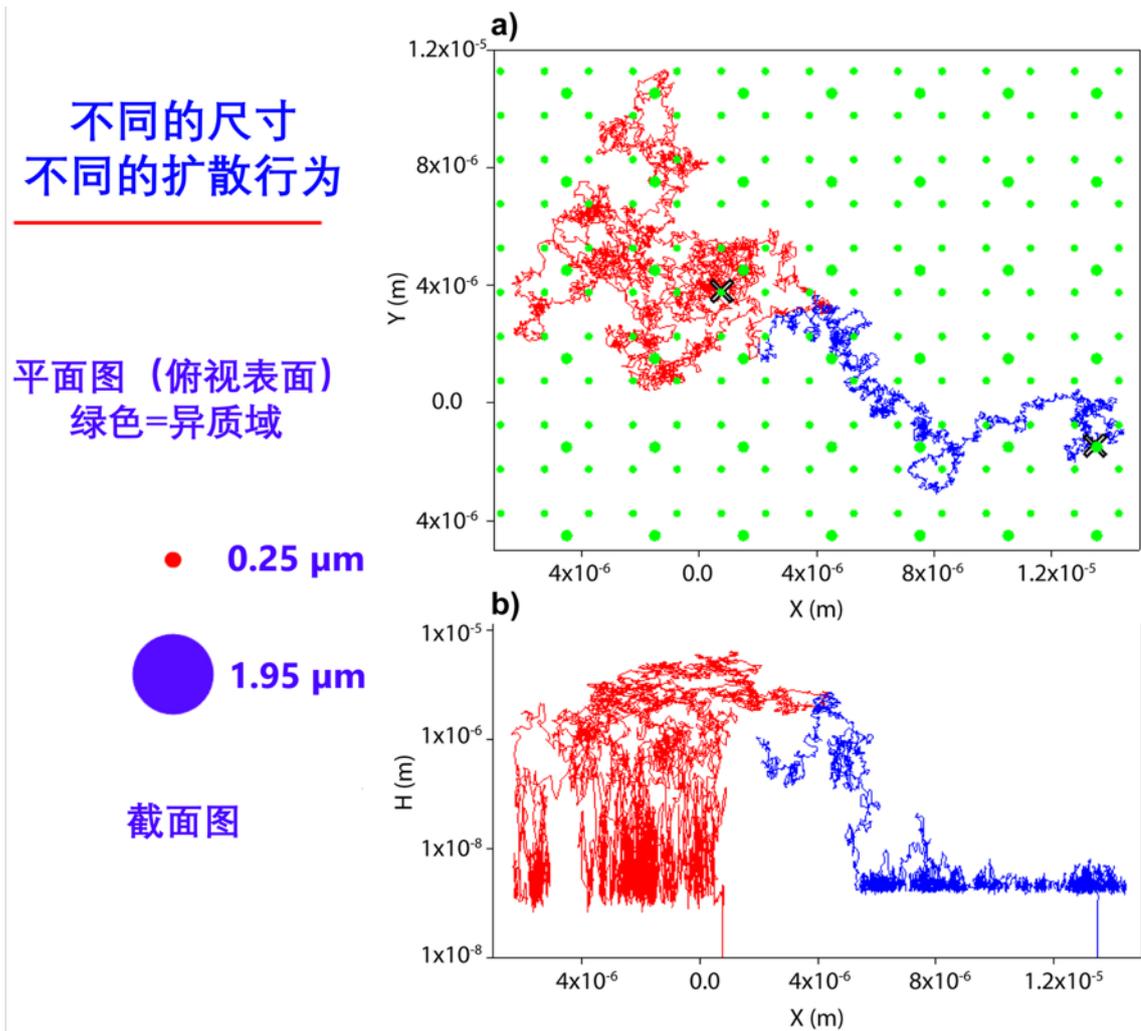


图 36 – a)从平视和 b)从侧视显示了在不利条件下两个典型的胶体轨迹穿过收集器表面上方（b 中的 H=0 处）。0.25 μm 胶体（红色）由于扩散增强而显得更为活跃，其行为类似于蚊子的自由飞行。相比之下，1.95 μm 胶体（蓝色）的扩散减弱，且第二能量极小值更深，使其在靠近表面时表现出较低的垂直移动性和缓慢的横向运动，类似于猎犬追踪的方式。

因此，相较于胶体，溶质更容易在介质表面之间移动。因此，在典型的地下水流速下，溶质的溶液浓度与表面浓度之间可能达到局部平衡（即局部平衡假设）。这种溶质在溶液与表面浓度之间的平衡关系可以通过吸附等温线来描述，该等温线提供了在给定的温度下，沉积物上溶质浓度（ C_{sed} ，例如 mg_{solute}/mg_{sed} ）与水中溶质浓度（ C ，例如 mg_{solute}/ml_{soln} ）之间的平衡关系，如线性等温线中所示的公式(65)。

$$C_{sed} = K_d C \rightarrow \frac{dC}{dt} = \left(\frac{1}{K_d}\right) \frac{dC_{sed}}{dt} \quad (65)$$

其中， K_d 是沉积物和溶液之间溶质分布的平衡常数（ L^3M^{-1} ）

上述公式表明，沉积物中的溶质浓度与水中的溶质浓度成反比变化（在本例中为线性变化），以根据 K_d 保持两者浓度的比例。换句话说，从水中流失的溶质会进入沉积物，反之亦然。这种关系也可以是非线性的，不过我们在此不作讨论。

与溶质不同，胶体的扩散能力较低，因此，在孔隙中受对流和弥散作用的胶体并不一定能到达介质表面（详细描述见第 5.2 节）。然而，一旦胶体到达表面并附着，由于其粘附力较强、扩散能力较弱，因此会停留在表面，直到某种扰动（例如水的排放或吸入产生的毛细管力）导致其脱附。胶体的内在能量通常不足以提供足够的动能来克服第一能量极小值的表面吸引力。因此，胶体从溶液中损失的速率主要由不可逆的动力学速率系数决定，如公式 (66) 所示。

$$\frac{dC}{dt} = -k_f C \quad (66)$$

其中， k_f 是不可逆的过滤速率系数 (T^{-1})。

公式(66)指出，胶体以一个特定速率 k_f 从水中离开，并且不会返回。由于胶体向沉积物的净转移是不可逆的，胶体只会在沉积物上累积，除非流动条件或溶液化学发生某种扰动，迫使它们脱附。当然，可降解型溶质也会不可逆地离开水体，所以这里所强调的对比是不可降解的溶质与胶体之间的差异。

第 6 章描述了孔隙尺度与表面的可逆（平衡）和不可逆（完全动力学）相互作用对连续尺度传输行为的影响，以及将 η （收集器效率）与动力学胶体过滤速率系数 (k_f) 联系起来放大尺度过程。

6 连续尺度（孔隙网络）的胶体迁移

本书的最后一章将讨论连续尺度下的胶体运输。在此背景下，“连续”一词指的是超出孔隙尺度范围的孔隙网络（包括复杂的孔隙系统）。在其他文章（例如分子动力学模拟）中，“连续”一词也被用来描述原子和分子尺度之外的，遵循如第4章所述的连续性定律。而本书中，“连续”主要指实验室柱尺度（例如几十厘米）及更大尺度的孔隙网络。对于连续尺度下的胶体运输，本文首先探讨了实验观察到的连续尺度运输（第6.1节），然后介绍了模拟连续尺度运输的研究（第6.2节）。

6.1 实验观察的连续尺度胶体迁移

本章简要概述了有关在连续尺度上进行胶体传输实验观测的广泛科学文献。通过对传输行为进行概括，我们希望为刚接触这一研究领域的研究人员提供一个有效的引导，帮助他们快速定位我们认为（坦率地说，这是主观判断）在未来研究中应该优先关注的领域。尽管我们的综述可能并不全面，但我们希望能够帮助研究者更方便地在现有的大量相关文献中找到阅读切入点。

在6.1.1节中，我们简要讨论推测了连续尺度的机制。随后在6.1.2节中，我们触及了本书讨论范围之外的宏观物理和化学异质性问题；接着在6.1.3节中，我们重点探讨了在连续尺度下，有利条件与不利条件对实验观测结果的影响；最后，我们在6.1.4节中讨论了这些概括性实验观测的潜在意义。

6.1.1 推测运行机制

在研究连续尺度胶体传输行为时，通常通过在填充沉积物柱、实验室水槽以及野外环境中进行的实验来观测。这种方法无法直接观察到作用的孔隙尺度机制，而只能通过推测得出。因此，对于仅根据连续尺度实验（如填充柱实验或更大尺度实验）数据得出的孔隙尺度机制结论，应谨慎对待。

在胶体迁移学科中，由连续尺度观测推断孔隙尺度机制的结论经常受到质疑，例如对堵塞作用（Johnson et al., 2011）的推论，附着和在第二能量极小值中没有附着的滞留的作用。这些过程已在第5章中详细描述，但此处再次提及，是因为基于连续柱实验推断的孔隙尺度机制往往成为误区的主要来源。

6.1.2 宏观物理和化学异质性

与孔隙尺度实验相比，柱尺度及更大尺度实验引入了优先流的可能性，这可能来源于介质堆积结构、介质尺寸（Pazmiño et al., 2011）和介质形状的差异。同样，在多矿物颗粒组成的沉积物中，由表面化学性质差异引起的滞留量提高的变化也是可能的（Johnson et al., 1996; Loveland et al., 2003; Song & Elimelech, 1994; Song et al., 1994; Trauscht et al., 2015）。在水槽和现场尺度上，生物活动（如根孔、虫洞、渗出物）、断裂和地层结构进一步增加了物理和化学异质性。

关于宏观孔隙介质异质性的内容超出了本书的范围。此课题可以在 The Groundwater Project 出版的其他书籍中找到讨论，包括：《[Hydrogeologic Properties of Earth Materials and Principles of Groundwater Flow](#)》[↗]（Woessner & Poeter, 2020）、《[Introduction to Karst Aquifers](#)》[↗]（Kuniansky et al., 2022）以及《[Electrical Imaging for](#)

Hydrogeology》⁷ (Singha et al., 2022)。本书的重点在于纳米尺度相互作用如何扩展到孔隙尺度迁移的现象，以及这些现象如何通过叠加的方式影响到更大的现场尺度下表现得更为显著的物理和化学异质性，从而影响连续尺度迁移的。

一个关于宏观物理异质性对胶体迁移开创性的经典例子是 McKay 等人 (1993) 的研究，他们证明病毒在断裂地层中的快速突破，其中病毒的突破时间远短于与之共同注入的溶质。研究推断出溶质在基质孔隙中的扩散远远大于病毒这种相对溶质来说扩散性差得多的较大颗粒 (图 3 and 图 36)。这种对病毒的尺寸排阻效应将其迁移集中于高流速的断裂域，从而相对于溶质，在存在优先流的系统中促进了病毒的迁移 (图 37)。此类差异性平流现象已有充分报道 (Zhang et al., 2001a)。然而，近些年有些研究不必要地混淆了“尺寸排阻”和“堵塞”的概念，而这两者在本书中本是有明确区分的。

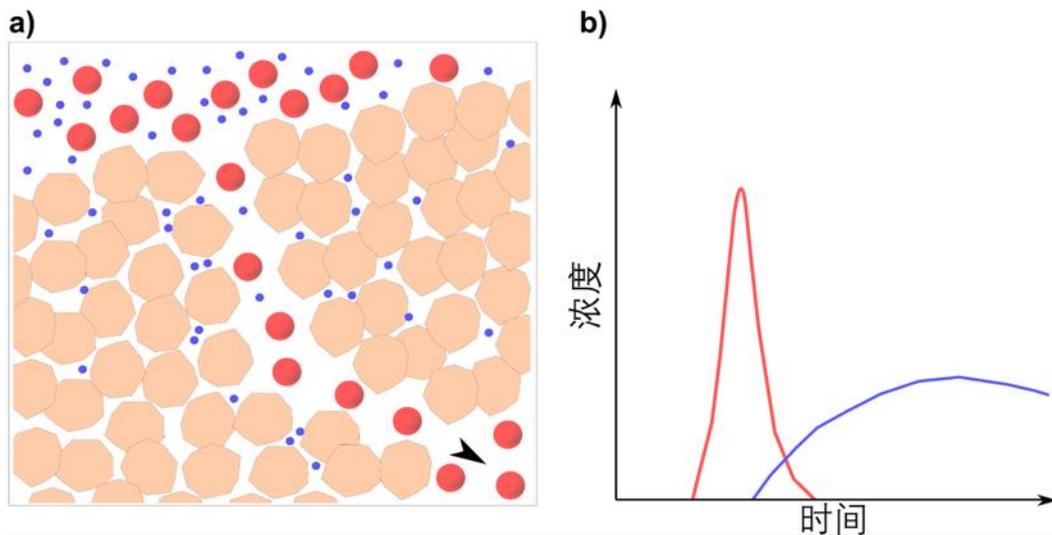


图 37 - 优先流介质中胶体相对于溶质的尺寸排阻示意图。a) 在介质中的优先流。由于较低的扩散能力（即使其物理尺寸允许进入），较大的胶体颗粒（红色）更不易进入介质孔隙，从而保持在速度更快的孔隙空间内。较小的胶体颗粒（蓝色）则因扩散率较高，能够进入介质孔隙并经历较慢的流体速度。b) 随后生成的突破曲线表明胶体（红色）相比于溶质（蓝色）表现出的更强对流（较早到达时间）和更低的弥散（更高的峰值浓度）。

6.1.3 实验观测到的有利条件与不利条件在连续尺度上的影响

纳米尺度的相互作用和孔隙尺度的迁移章节讨论了胶体和表面（不利条件）之间的电荷斥力的深远影响，如在不利条件下胶体在近表面流体域中的停留时间比有利条件下长得多。这些影响体现在连续尺度的突破曲线 (BTC) 和胶体滞留曲线 (RCP) 上 (图 38)，正如大量文献所描一样，包括从生物到非生物聚苯乙烯微球，再到工程纳米粒子的研究 (g., Harvey et al., 1991; Scholl & Harvey, 1992; McCaulou et al., 1995; Harvey, 1997; Ryan et al., 1999; Schijven et al., 1999; Harter et al., 2000; Jin et al., 2002; Tufenkji et al., 2004; Dunphy Guzman et al., 2006; Shen et al., 2007; Jaisi et al., 2009; Berge & Ramsburg, 2009; Scheibe et al., 2011; May et al., 2012; Russell et al., 2012; Raychoudhury et al., 2012; Johnson et al., 2013; Neukum et al., 2014; Tosco et al., 2014)，目前正转向纳米和微塑料迁移。本章总结了这些文献中连续尺度胶体运输的主要特征。

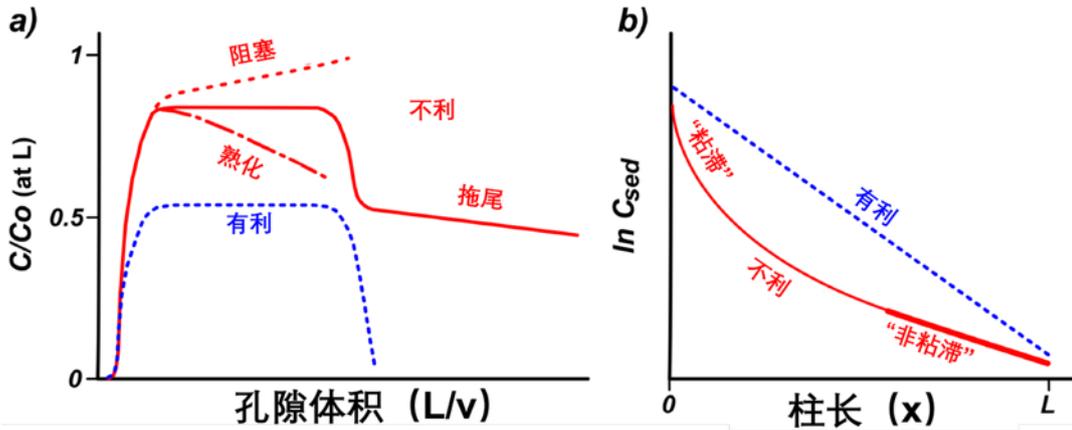


图 38 - 对于阶段式注入实验的 a)BTC 和 b)RCP，蓝色代表有利条件下，红色则为不利条件下的表现。图中标注的现象包括阻塞、熟化、拖尾、粘滞以及非粘滞。详细解释请见 6.2 节。

图 39 中展示的 BTCs 和 RCPs 代表了一种胶体阶段式注入实验，其中胶体注入时间超过了一个孔隙体积。孔隙体积是指沉积物填充柱中的孔隙空间体积。图中显示的是胶体悬浮液注入三个孔隙体积后，用等效的无胶体溶液洗脱七个孔隙体积的实验（Li & Johnson, 2005; Li et al., 2004; Tong et al., 2006a）。选择阶段式注入而非脉冲注入（注入时间少于一个孔隙体积）的原因是，BTCs 中的弥散效应与胶体-表面相互作用的影响可以清晰地区分开。弥散效应表现在 BTC 的初始 S 形突破曲线，即从首次检测到胶体浓度 ($C/C_0 > 0$) 到突破达到稳定平台 ($C/C_0 > 0$ 且随时间基本保持不变) 的过程中，其中 C_0 为注入的初始浓度， C 为某一距注入点下游的浓度（例如 20 cm 长的沉积物填充柱出口处测得的浓度，图 38）。弥散效应还会在注入停止后表现出来（图 38 中为三个孔隙体积注入结束后），此时，无胶体和有胶体的悬浮液之间的界面沿在填充柱中向前推进（图 38）。

虽然对流定义的平均突破时间为一个孔隙体积（即在均匀介质中 $C/C_0 = 0.5$ ），但弥散导致部分胶体群体早于或晚于平均值突破，从而在 BTC 的初始突破阶段和初始洗脱阶段产生 S 形曲线（图 38）。弥散由机械弥散（孔隙和连续尺度上的平均速度变化）和分子扩散（胶体或溶质固有能量产生的布朗运动）共同引起。

在不利条件下与有利条件下的输运行为存在的重要区别体现在初始洗脱之后，即图 38 中显示的不利条件下（而非有利条件下）低浓度胶体的拖尾现象。在第一个洗脱孔隙体积之后，有利条件下的胶体浓度通常降至检测下限以下，而不利条件下的胶体浓度会降至一个低但可检测的水平（通常比稳定突破浓度低数个数量级，见图 38）。这一现象通常需要在 y 轴上使用对数坐标（Johnson et al., 1995）。

以往研究将初始洗脱后的低浓度拖尾归因于胶体脱附（Johnson et al., 1995; Tong et al., 2005）。最近的研究则进一步将其解读为非附着滞留胶体的重新进入主体流域可能性（Hilpert et al., 2017; Johnson, 2020; Johnson & Hilpert, 2013; Johnson et al., 2018）。

在初始突破和初始洗脱之间，稳态突破平台（图 38）是由过滤导致的胶体损失速率决定的，具体内容见第 6.2.3 节。稳态突破浓度通常在有利条件下较低（表明滞留较多），而在不利条件下较高（表明滞留较少，Li et al., 2004; Li & Johnson, 2005）。此外，在不利条件下，随着不利条件加剧（即根据 xDLVO 相互作用计算出的能量壁垒高度增加），稳态突破会升高（滞留减少），从而表明实验和理论之间的定性的一致。

RCPs 在不利条件下相较于有利条件下也表现出显著差异。在有利条件下，滞留胶体浓度随距离源头的增加呈指数衰减，形成对数线性 RCP（图 38）。而在不利条件下，胶体浓度随距离源头的增加非指数下降（图 38），表现为在不利条件下（其他条件相同）滞留胶体减少。滞留胶体总量（RCP 下的积分面积）通常随 xDLVO 理论计算出的排斥屏障高度增加而减少，从而表明实验和理论之间的定性一致性。在不利条件下，通常有两种形式的非指数（非对数线性）RCPs 被报道：

1. 多指数型（过去常被称为超指数型）；
2. 非单调型，即滞留胶体浓度最大值出现在距源头一定距离的下游位置。

造成观察到不同于对数线性 RCPs 的潜在的机制在 6.2 节中有叙述。

不同形状/类型的胶体在连续尺度上的迁移行为表现如下：阶段式注入的 BTCs 中出现稳态突破平台；稳态突破浓度 IS 之间的反比关系，这种现象不仅见于粘土颗粒（Won et al., 2021），还见于纳米和微塑料（Wu et al., 2020）。此外，在不利条件下，BTC 的拖尾效应以及非指数型 RCP 也在以下胶体类型中有所报道：

- 生物胶体：包括细菌、病毒和原生动物（Albinger et al., 1994; Baygents et al., 1998; Bolster et al., 1999, 2000; DeBorde et al., 1999; Elimelech, 2005a; Foppen et al., 2007; Harvey et al., 1995; Hendry et al., 1997; Johnson et al., 2006; Martin et al., 1996; Schijven & Hassanizadeh, 2000; Schijven & Šimůnek, 2002; Simoni et al., 1998; Tufenkji; Zhang et al., 2001b; & Pang et al., 2005）。
- 聚合物（非生物）胶体（Johnson et al., 2007b; Li et al., 2004; Li et al., 2005; Tufenkji & Elimelech, 2004; Tufenkji & Elimelech, 2005b; Tong et al., 2006a; Tong et al., 2006b），
- 工程纳米颗粒（Liang et al., 2013; Wang et al., 2014）。

6.1.4 连续尺度实验观测的实际意义

上一节讨论的有利条件和不利条件下胶体连续尺度迁移行为的对比所产生的现实影响是，在地下水中，由于固体表面大多因本身带负电荷，或受到天然有机质的覆盖（Tipping & Cooke, 1982; Davis, 1982; Jardine et al., 1989），胶体的运输相较于有利条件下更为增强且不可预测。在有利和不利条件下通常都可以观察到稳定的突破平台（Li 等，2004; Li 等，2005; Johnson 等，2020a）。然而，在没有发生阻塞或熟化的情况下 BTC（图 38a），突破平台的时间一致性并不能揭示在不利条件下可能出现的从多指数分布到非单调分布的不同的非指数型 RCP 形状（图 38b）。

在不利条件下观察到的非对数线性 RCP 表明，“粘滞”的胶体沿迁移路径分布上存在显著差异（Li et al., 2004; Johnson et al., 2020a），通常表现为随着运输距离的增加， k_f 值逐渐降低（Johnson et al., 2020），如图 39 所示。由此可以简单地将多指数型 RCP 解释为“粘滞”胶体优先在上游被保留，而“非粘滞”胶体则分布在下游（图 39）。无论如何解释这些现象，要在不利条件下预测胶体的运输距离仍然极其困难。

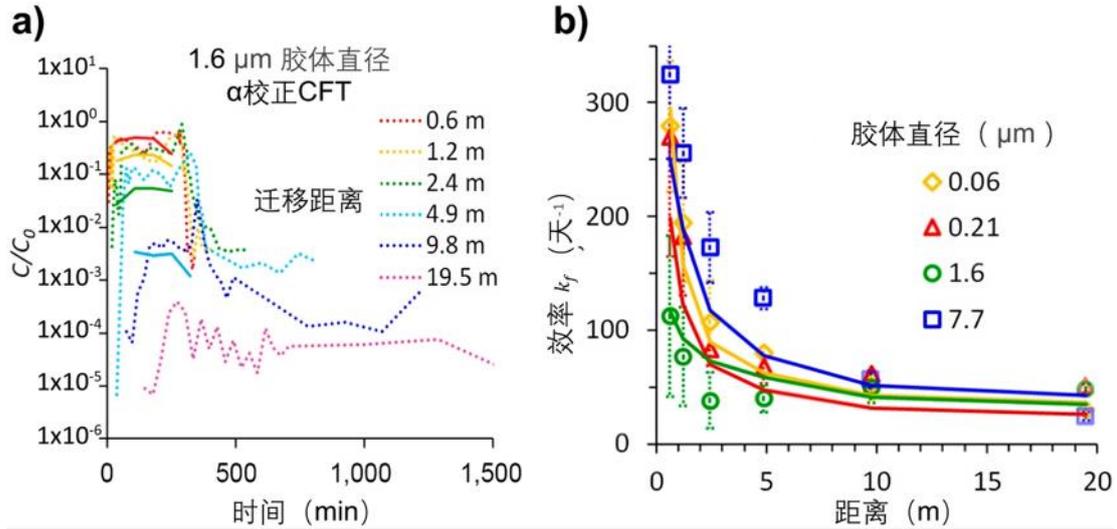


图 39 - 展示了在细砾介质中，直径为 1.6 微米的羧化改性聚苯乙烯胶体的突破曲线。实验结果以虚线表示，线条颜色对应不同的运输距离。a) 经过 α 校正的胶体过滤理论预测的稳态突破以实线表示， α 依据 0.6 米的迁移距离确定。图 b 中，通过实验观察到的稳态突破计算出的有效 k_f 值以符号标注，误差棒根据 Johnson 等人 (2020) 的描述表明误差传递情况。b) 中的实线表示了基于典型的纳米级异质性参数的孔隙尺度机理轨迹模拟结果的 k_f 值放大尺度的计算方法，这一过程在第 6.2 节有详细描述（根据 Johnson et al., 2020a 修改）。

在孔隙尺度实验中，处于不利条件下（而非有利条件下）的近表面胶体的缓慢移动，被认为是导致宏观尺度填充柱实验（Li et al., 2004）和场地实验（Johnson et al., 2020a）中观测到的拖尾和非对数线性 RCPs 的原因。在连续尺度实验中发现，洗脱过程中的 IS 降低会导致拖尾浓度脉冲的增加，反映了从介质表面或近表面流体释放出的胶体。这种浓度脉冲可能是由于消除了第二极小值而再悬浮的胶体（Hahn et al., 2004）和 ZOI 扩展而使非吸附性表面占比增加的胶体从第一极小值脱附（Pazmiño et al., 2014b）共同作用的结果。这两个过程在第 5.2 节有详细描述。

这种 IS 降低的影响，至少部分上，可能导致了观察到的暴雨后疾病爆发（Curriero et al., 2001; Auld et al., 2004）以及降雨和融雪导致的病原体浓度脉冲现象（Bradbury et al., 2013），这些情况都涉及低 IS 脉冲进入地下的传播。然而，除了 IS 的影响外，暴雨入渗过程中的其他因素也在起作用（Zhuang et al., 2009）。

可以预见，环境表面主要带负电荷。这种负电荷来源于金属氢氧化物本身所携带的初始正电荷被后续吸附的天然有机酸覆盖所致（Tipping & Cooke, 1982; Davis, 1982; Jardine et al., 1989）。然而，对于吸附-解吸和溶解-沉淀平衡是否能够再生介质表面以重新暴露其本身电荷的程度，在胶体迁移文献中尚未有明确表述。通常情况下，在典型地下水 pH 范围内，硅酸盐和碳酸盐介质分别表现出本征负电荷和正电荷（Trausch et al., 2015; Schwarzenbach et al., 1993）。作为地质地貌条件的函数，观察到的胶体迁移距离的这种潜在影响尚未得到系统研究，这为更大规模的研究提供了一个良好方向。

6.2 模拟连续尺度胶体迁移

本节介绍如何通过对流弥散方程结合反应速率系数来模拟连续尺度胶体迁移，并探讨如何用更基本的参数预测或至少联系这些速率系数。我们将按引入经验信息到模拟中的层次对内容进行组织。有关连续时间随机游走（CTRW）、多速率物质转移（MRMT）以及

其他模拟连续尺度胶体迁移行为的方法（Haggerty et al., 2000; Dentz & Berkowitz; Cortis et al., 2006; Ginn, 2009），我们不在此进行综述。尽管存在多种这样的特别的迁移模型可以捕捉到一些前述行为，但它们在机理预测方面的应用仍然较为局限。对此处讨论的机理更深入的理解，能最终提升这种预测能力，但本书不会深入探讨此领域。Sund 等人（2019）对异常迁移提供了更全面的综述。

如随后所述，速率系数可以用于描述胶体与颗粒表面的相互作用，例如保留和再释放到主体流域的过程。这些速率系数通常是通过与实验数据的最佳拟合推导反演出来的，比如在 Hydrus 迁移软件中效果非常好（Šimůnek 等, 2016）。然而，研究者常常会假设某速率系数具有特定的机制含义，即使这种机制并未被证明。例如，Johnson 等（1995）和 Ginn（2000）在柱迁移实验中，使用多个速率系数来模拟细菌浓度的拖尾现象。然而，这些拟合结果并不能证明拖尾是由细菌脱附重新进入主体流域，然后长时间流出柱体造成的（图 38）。

事实上，基于在第 5 章中描述的孔隙尺度观测，这一现象可能并非由吸附或脱附引起，而更可能与近表面第二极小值相关的缓慢移动细菌重新进入主体流域有关。在观测的时间尺度，这些细菌在填充柱中的保留是非吸附的，正如第 5.2 节中描述的那样。同样，其他研究人员在描述柱迁移实验中观察到的多指数 RCPs 时，也使用了深度依赖的吸附速率系数（Johnson et al., 2011）。

然而，使用深度依赖速率系数（称为堵塞系数）来成功模拟实验数据，并不能证明堵塞就是造成保留的机制。实际上，其他潜在机制同样可以很好地解释这些数据。例如，在不利条件下，变化的收集器效率（胶体群中的存在粘滞性差异）也能非常有效地模拟实验中观察到的多指数 RCPs（Li et al., 2004）。因此，成功地用速率系数模拟实验观察结果，并不能证明任何特定机制是速率系数背后的原因。因此，我们将从以下三个方面探讨宏观尺度胶体迁移模拟：

1. 模拟连续尺度的水动力过程（对流和弥散；见 6.2.1 节）；
2. 使用速率系数模拟连续尺度反应迁移（见 6.2.2 节）；
3. 从机制上将速率系数与孔隙和纳米尺度的迁移过程联系起来，“深入”理解速率系数，从而在更深层次上引入经验信息到模拟中（见 6.2.3 节）。

6.2.1 模拟宏观尺度水动力过程

在多孔介质中控制胶体迁移的连续尺度水动力过程主要包括对流和弥散。通过笛卡尔 REV（图 40）某一截面对流通量，描述了孔隙流体平均速度产生的位移，如公式（(67)）所示。

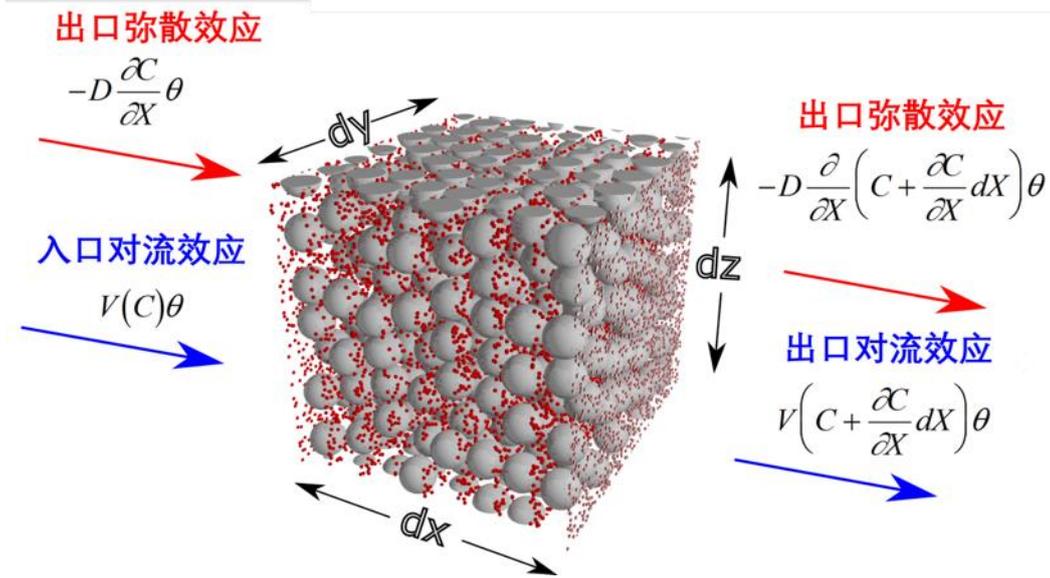


图 40 - 推导对流-弥散方程时的质量平衡。灰色球体代表颗粒，红色球体代表溶质。

$$J_A = v\theta C \tag{67}$$

其中， J_A 是对流量， $\left[\frac{L_{REV}}{T} \frac{L_w^3}{L_{REV}^3} \frac{M_c}{L_w^3} = \frac{M_c}{L_{REV}^2 t} \right]$ ，即 $(ML^{-2} T^{-1})$ ； v 是平均的孔隙流速 (LT^{-1}) ； θ 是孔隙度（无量纲）； C 是水中平均浓度 (ML^3) 。

在方程 (67) 中， v ， θ 和 C 的单位相互抵消，最终得到单位面积 REV 内单位时间的质量通量（溶质或胶体）。

与描述由平均孔隙水流速驱动的平均行为的对流量相比，弥散通量 (J_D) 则来源于孔隙水流速相对于平均值的变化。这种流体力学弥散包括机械弥散（流体速度围绕平均值的变化）和分子尺度的随机运动（扩散）。这是由原子、分子和胶体成分的内在能量驱动的。由于这种流体力学弥散通量通过均值附近的高斯方差表示，类似于分子扩散产生的均值位置周围的方差，因此可以根据菲克第一定律的扩散通量梯度规律来表示，如方程 (68) 所示。

$$J_D = -D_h \theta \frac{\partial C}{\partial x} \tag{68}$$

其中， D_h 是将通量与空间浓度梯度相关联的水动力扩散系数。

由于流体力学弥散系数源于速度变化，而不仅仅是内在的分子能量，因此它通常并不是对给定的分子大小的常数（与分子扩散不同），而是在多维情况下是一个张量。

在 x 方向上通过一个三维 REV 的 $\Delta y \Delta z$ 面的对流和弥散进行质量平衡时，可以通过表示沿 REV 长度上这些通量的变化来进行计算，如方程 (69) 和 (70) 所示。

$$J_{A,x} = v\theta C \Delta y \Delta z, J_{A,x+\Delta x} = v\theta \left(C + \frac{\partial C}{\partial x} \Delta x \right) \Delta y \Delta z \tag{69}$$

$$J_{D,x} = -D\theta \frac{\partial C}{\partial x} \Delta y \Delta z, J_{D,x+\Delta x} = -D\theta \frac{\partial}{\partial x} \left(C + \frac{\partial C}{\partial x} \Delta x \right) \Delta y \Delta z \tag{70}$$

其中，在 REV 中溶质或胶体的累积/消耗 (M_c/T) 可以通过方程 ((71)) 表示。

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \tag{71}$$

如方程 ((72)) 所示，其结果是流出 $\Delta y \Delta z$ 面的总通量与流入通量之差，即从 x 位置到 $x + \Delta x$ 位置的通量变化。

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z = -v\theta \frac{\partial C}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z + D\theta \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \Delta x \right) \Delta y \Delta z \tag{72}$$

求导后简化得到对流-弥散方程 ((73)) (量纲为 $ML^{-3}T^{-1}$)。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{73}$$

其中，方程 ((73)) 左侧的项反映了溶质在水中积累或耗减的瞬态过程，而右侧的项则分别反映对流和弥散。

若忽略弥散，平均穿透时间为 L/v (图 38)。在不同边界条件下，包含扩散效应的完整浓度变化过程 (图 38) 可通过对对流-扩散方程的积分得到。此过程生成一个浓度 $C(x,t)$ 的解析解，例如在初始、入口边界和出口边界溶质浓度分别设为 0、 C_0 和 0 的条件下 (Ogata & Banks, 1961)。

6.2.2 使用速率系数模拟连续尺度反应性运输

有关模拟连续介尺度胶体迁移行为的文献与实验观察研究相当。为便于新入门 (以及可能具有更高水平的) 胶体迁移研究员在这一复杂体系中更高效地浏览，本节内容分为以下三部分：

1. 模拟中平衡常数与速率系数的对比影响 (第 6.2.2.1 节)；
2. 使用平衡常数模拟连续尺度溶质-胶体共迁移 (第 6.2.2.2 节)；
3. 在有利条件与不利条件下，使用速率系数模拟连续尺度 BTCs 和 RCPs (第 6.2.2.3 节)。

6.2.2.1 平衡常数与速率系数的影响对比

溶质和胶体的反应性迁移由第 5.4 节描述的可逆和不可逆速率系数表示，其中探讨了溶质和胶体在孔隙尺度上运输行为和表面相互作用的对比。

对于与介质表面发生的可逆相互作用 (例如溶质的可逆线性分配、离子交换或任何其他易可逆的相变)，其数学表述是 (在没有对流和扩散的情况下)，水中污染物浓度随时间的变化与沉积物中的浓度变化相反，如方程 ((74)) 所示。

$$\frac{\partial C}{\partial t} \theta = - \frac{\partial C_{sed}}{\partial t} \rho_b \tag{74}$$

其中， C 是水中溶质浓度 (ML^{-3})； C_{sed} 是单位质量沉积物上的溶质浓度 (MM^{-1})； ρ_b 是干体积密度 (ML^{-3})； θ 是孔隙度 (无量纲 $L^3 L^{-3}$)

而 ρ_b 和 θ 的作用是将水中和沉积物中的溶质浓度与整个 REV 联系起来，从而实现所谓的等价交换。它们的量纲及其与方程 (74) 中各相的联系在方程 (75) 中展示。在这个方程中，两侧都表示 REV 中溶质质量的变化 $M_c^*/(L_{REV}^3 TM_{REV}^3)$ ，左侧为水中溶质质量的变化，右侧为沉积物上溶质质量的变化。

$$\frac{M_c^* L_w^3}{TL_w^3 L_{REV}^3} = - \frac{M_c^* M_{sed}}{TM_{sed} L_{REV}^3} \quad (75)$$

下标的单位与各相相关如下： L_w^3 是 REV 中的水体积； L_{REV}^3 是单位 REV 体积； M_c^* 是在 REV 中的对应相的溶质质量，由此产生了水中的 C 和沉积物中的 C_{sed} ； M_{sed} 是沉积物质量。

将这种可逆吸附或分配关系（或沉淀-溶解，或与另一相/状态的任何可逆交换关系）代入对流-弥散方程，即得到方程 (76)。

$$\frac{\partial C}{\partial t} \theta = -v \frac{\partial C}{\partial x} \theta + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \theta - \frac{\partial C_{sed}}{\partial t} \rho_b \quad (76)$$

其中，当线性和非线性可逆过程发生时，我们研究可逆的线性分配关系。这种关系通过水中溶质浓度与沉积物中溶质浓度的直接比例关系来表示，如第 5.4 节所述关于溶质和胶体孔尺度迁移行为的对比，并体现在方程 ((77)) 中。

$$C_{sed} = K_d C \quad (77)$$

其中， K_d 是分配系数，平衡时 C_{sed} 与 C 的商， $K_d = \frac{C_{sed}}{C} = \frac{\frac{M_c^*}{M_{sed}}}{\frac{M_c^*}{L_w^3}}$ 。

考虑溶质质量 M_c^* 在水相和沉积物相中相等的情况， $K_d (L_w^3, M_{sed}^{-1})$ 的值表示水和沉积物的相对体积，这反映了溶质对某一相的亲性和相较于另一相的程度。这两个相通过 θ 和 ρ_b 与 REV 联系，而 θ 和 ρ_b 分别具有与其对应相相关的单位 (L_w^3/L_{REV}^3 和 M_{sed}/L_{REV}^3)。因此，水和沉积物中溶质在平衡状态下的分配情况由 K_d ， θ 和 ρ_b 的综合确定，如下文所述。

方程 ((77)) 中各部分的量纲和相的关联性在方程(78)中给出。

$$\frac{M_c^*}{M_{sed}} = \frac{L_w^3 M_c^*}{M_{sed} L_w^3} \quad (78)$$

将方程 ((77)) 对时间微分，得到方程 ((79))。

$$\frac{\partial C_{sed}}{\partial t} = K_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (79)$$

这可以代入方程(76)中描述的对流-弥散-可逆损失公式，从而得到方程 ((80))。

$$\frac{\partial C}{\partial t} \theta = -v \frac{\partial C}{\partial x} \theta + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \theta - K_d \frac{\partial C}{\partial t} \rho_b \quad (80)$$

其中，所有项的单位均为 $ML^{-3}T^{-1}$ （或在与相联系时为 $ML^{-3}_w T^{-1}$ ），唯一的因变量为 C 。将同类项合并后得到方程 ((81))。

$$\left(1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d\right) \frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{81}$$

方程右侧仅表示对流和弥散作用，而左侧括号内的项被称为迟滞因子（R）。即使单位与相位相关联，R 仍然是无量纲的（推荐自行验证这一点）。R 反映了溶质在水与沉积物之间的分配关系，并表示溶质的平均速度相对于地下水平均速度的减缓倍数。例如，如果地下水需要一年时间穿越某一距离，那么经历分配的溶质需要 R 年才能在相同距离处达到 $C/C_0 = 0.5$ 的浓度（图 41）。

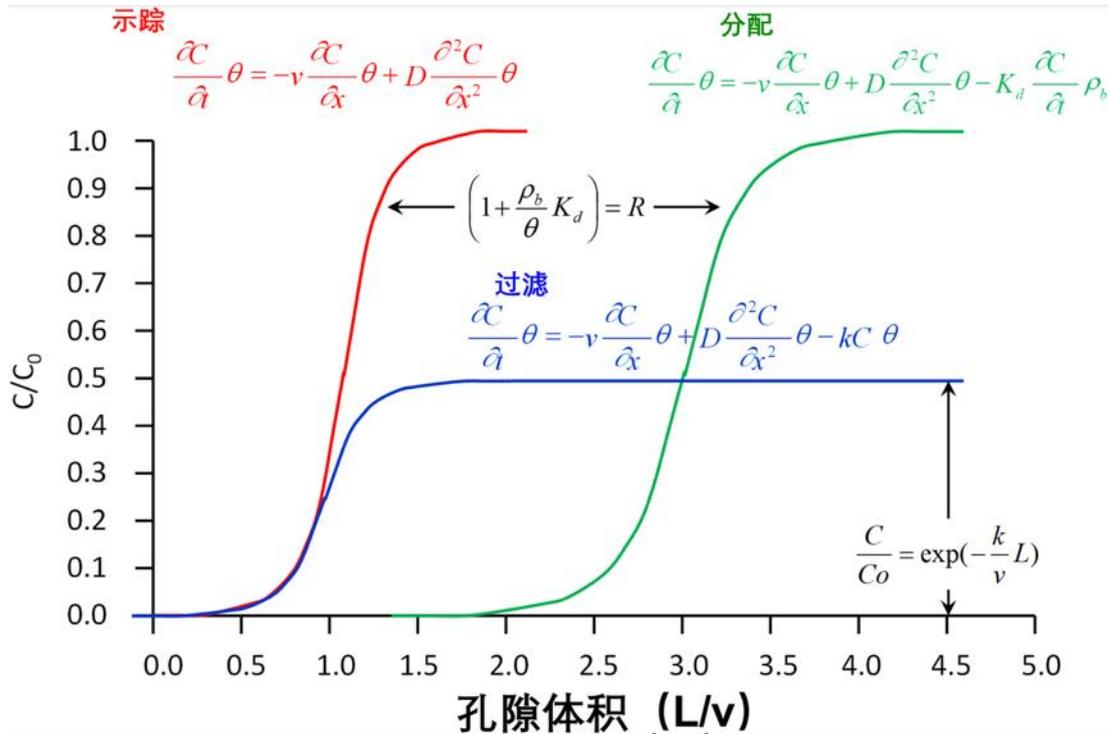


图 41 - 显示了示踪剂（红色）、发生分配的溶质（绿色）以及不可逆损失的溶质或胶体（如过滤；蓝色）的突破曲线（BTCs）（改编自 Hunt & Johnson, 2016）。

对于水中溶质的不可逆损失（例如降解），对对流-弥散方程的修改相对简单，因为其他相（例如沉积物）不会返回溶质（即不存在“反馈”），从而得到方程（(82)）。

$$\frac{\partial C}{\partial t} \theta = -v \frac{\partial C}{\partial x} \theta + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \theta - k_f C \theta \tag{82}$$

其中， k_f 是一级速率系数（ T^{-1} ）。

例如在胶体过滤时，在没有溶液 IS 和流体速度扰动（紊流）的情况下，这一过程大多是不可逆的（VanNess et al., 2019; Rasmuson et al., 2019a）。此外，这还包括溶质和胶体的其他不可逆过程（例如降解，以及沉淀后与水相接触的去除）。

在稳态突破条件下，可以更清楚地了解该控制方程。在此阶段，由于连续的溶质输入（阶段式注入），BTC 中初次突破和初次洗脱阶段所表现出的弥散影响可忽略不计（图 38），因此可忽略瞬态项和弥散项，从而得到方程（(83)）。

$$v \frac{\partial C}{\partial x} = -k_f C \quad (83)$$

对积分项进行重排，得出方程 (84)。

$$\frac{\partial C}{C} = -\frac{k_f}{v} \partial x \quad (84)$$

将溶质浓度从 C_0 积分到 C ，并将距离从源头 ($x=0$) 积分到下游距离 ($x=L$)，对数相对浓度随着距离线性下降，如方程 ((85)) 所示。

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{k_f}{v} L \quad (85)$$

取指数后可得，相对浓度随距离呈指数下降，如方程(86)所示。

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\frac{k_f}{v} L} \quad (86)$$

在有利条件下观察到的指数型 RCPs 由方程(86)表明，其对应一个空间不变的滞留率系数 (k_f)，也就是说，在有利条件下 k_f 不随输运距离改变。相应地，在不利条件下 k_f 实际上会随输运距离而改变，这使得在不利条件下的输运预测变得困难。

滞留浓度也可以进行检测。在不可逆过滤的情况下，胶体质量会在沉积物上单向积累（不重返液相）。在这种条件下，阶段式注入过程中的积累可以用方程(87)来表示。

$$\frac{\partial C_{sed}}{\partial t} \rho_b = k_f C \theta \quad (87)$$

对方程(87)重排，得出方程(88)。

$$\partial C_{sed} = k_f \frac{\theta}{\rho_b} C \partial t \quad (88)$$

将时间从 0 积分到 t_0 （总注入时间），并代入在距离 L 处的稳态浓度 C ，得到方程 ((89))。

$$C_{sed(x=L)} = k_f \frac{\theta}{\rho_b} C(x=L) t_0 \quad (89)$$

将方程(86)的稳态代入到方程 ((89))，可得到方程 ((90))

$$C_{sed} = k_f \frac{\theta}{\rho_b} t_0 C_0 e^{-\frac{k_f}{v} L} \quad (90)$$

方程(86)和 ((90)) 显示的两个关系将 C 和 C_{sed} 表示为迁移距离的函数（从源头距离增加时呈指数下降；图 38）。在洁净填料条件下（即在不存在第 6.2.2.3 节描述的阻塞或熟化引起的滞留率随时间变化的情况下），稳态突破时，任一给定距离处的 C 随时间保持不变；而 C_{sed} 则随时间线性增加，直到某一不确定时间点出现阻塞、熟化或孔隙堵塞为止。

误区： 稳态突破表示胶体的附着和脱离达到平衡。

1. 与沉积物的平衡相互作用会导致迁移受到迟滞（图 40），而不是导致稳态平台的降低。稳态平台的降低是由于不可逆相互作用引起的。

2. 相反，稳态平台反映了胶体在溶液中的不可逆损失。观察到的胶体附着在没有扰动（例如流速增加或 IS 降低）的情况下往往是不可逆的。虽然始终存在一些例外情况，但这些反而证明了以下一般规律：在没有流速或溶液化学扰动的情况下，胶体附着通常是不可逆的。这是因为与溶质相比，胶体扩散较慢，并且胶体表现出更强的 VDW 吸引力。

6.2.2.2 用平衡常数模拟连续尺度溶质-胶体共运输

溶质与胶体的相互作用中，胶体促进或迟滞溶质迁移（反之亦然）在文献中已有详细报道（deJong et al., 1998; Johnson & Amy, 1994; Novikov et al., 2006; Ouyang et al., 1996; Saiers & Hornberger, 1996; Sen & Khilar, 2006; Sprague et al., 2000）。这种改变后的共迁移可以通过修正的迟滞因子（ R^* ）来描述。 R^* 考虑了以下之间的平衡（在此情况下为线性）相互作用：a) 溶质-沉积物相互作用（ $K_{sol-col}$ ，与 K_d 相同）b) 胶体-沉积物相互作用（ $K_{sol-sed}$ ）c) 溶质-胶体相互作用（ $K_{(sol-col)}$ ），如方程(91)所示（Johnson et al., 1995）。

$$R^* = \frac{1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_{sol-sed} + K_{sol-col} C_{coll} + \frac{\rho_b}{\theta} K_{sol-col} K_{col-sed} C_{coll}}{1 + K_{sol-col} C_{coll}} \quad (91)$$

其中， C_{coll} 是胶体浓度（ ML^{-3} ）。

R^* 的值可能小于（促进运输）或大于（迟滞运输） R （即胶体和溶质可能相互促进或迟滞对方的运输），这取决于 $K_{sol-sed}$ （ K_d ）， $K_{col-sed}$ ，和 $K_{sol-col}$ 的相对大小。例如，像 DOM（介于溶质和胶体尺寸范围之间）、工程纳米材料、粘土以及纳米和微塑料等胶体，各自具有不同的表面性质，从而与溶质和表面之间的相互作用也各不相同。因此，这些材料在促进或延缓迁移方面的结果也会有所差异。

Johnson 等（1998）在 R^* 的表达式中加入了非线性相互作用和孔径排阻效应。关于这一课题，文献中已有大量研究（Corapcioglu & Jiang, 1993; Magee et al., 1991; Saiers & Hornberger, 1996）。用线性平衡常数来表示胶体与沉积物的相互作用在不可逆过滤的情况下并不准确，因为此时污染物与胶体一起被移除的部分不会出现在突破曲线（BTC）中。与未被过滤胶体相关的污染物部分不会被延缓迁移，而是出现在以一个孔隙体积（ L/v ; 图 38）相对应的突破曲线中。尽管现实情况有时并不那么明确，但平衡与动力学过程之间的对比为期望值提供了有用的界限。

6.2.2.3 使用速率系数在有利和不利条件下模拟连续尺度的 BTCs 和滞留曲线 RCPs

在有利条件下，使用对流-弥散-过滤方程中的单一滞留速率系数（ k_f ）即可很好地描述观察到的 BTCs 和 RCPs（图 38）。在胶体累积量足够低以避免阻塞和熟化的影响，稳态突破（介于初次突破和初次洗脱之间）可由 k_f 表述。而在洗脱过程中，初次洗脱后胶体浓度迅速下降至不可检测的情况，则由对流和弥散来描述（图 38 和图 41）。描述稳态突破浓度的 k_f 同样可以很好地表述在有利条件下实验观测到的 RCP。简而言之，在有利条件下，使用带有不可逆滞留速率系数（ k_f ）的对流-弥散-过滤方程，足以描述实验中观察到的连续尺度数据，至少在具有单分散球状胶体的均质多孔介质中是如此。

相反，在不利条件下，实验观察到的突破曲线和滞留曲线需要在对流-弥散-过滤方程中加入更多的参数。例如，为了捕捉初次洗脱后低浓度胶体所表现出的延迟尾部，需要引入再进入主体流域速率系数（ k_f ）（Johnson et al., 1995; 图38）。再进入主体流域响应于扰动（如流速增加或 IS 降低）可以通过 k_f 表述，但需加入额外修正以准确描述观察到的相对浓度的时间峰值。这是因为滞留浓度通常只有一部分释放（Hahn et al., 2004）。

在不利条件下观察到的非指数型 RCP 表明，过滤速率系数实际上会随运输距离的增加而改变。对于多指数 RCP 来说，过滤率系数会随着运输距离的增加而减小（Li et al., 2004）。导致这种效应的过程包括：

- a) 胶体群中存在不同的过滤速率系数的胶体（异质性），例如更具粘滞性的胶体滞留在上游，而不那么粘滞的胶体滞留在下游；
- b) 随着运输距离的增加，多孔介质物理或化学特性发生改变。

许多研究已经支持了可能性 a（Albinger et al., 1994, Simoni et al., 1998; Chatterjee et al., 2011; Tong & Johnson, 2006b; 图 38）。虽然在某些情况下胶体群体的异质性（如尺寸变化）确实存在，存在多个速率系数（Babakhani 等, 2019; Bedrikovetsky 等, 2019; Taghavi 等, 2015; Yang & Balhoff, 2017），但在许多多指数 RCP 被观察到的情况下，群体中并未有可检测到的异质性（Li et al., 2004; Tufenkji & Elimelech, 2005a 以及许多其他研究）。

可能性 b) 可能由附加成分（如微生物分泌物或微/纳米颗粒悬浮液中的表面活性剂稳定剂）影响靠近源头的多孔介质表面来解释。这种可能性还可能由堵塞的孔隙导致的近表面滞留增强来解释（Bradford et al., 2003）。

许许多多情况下，尽管胶体群之间并无明显异质性，也没有在有利和不利条件下存在堵塞和形成条件薄膜，但仍然广泛观察到非指数型 RCP。这表明，在不利条件下（而非有利条件下），更深层次的机制驱动了非指数型 RCP 的普遍性，如第 6.2.3 节所述。

描述性模拟 BTCs 和 RCPs 控制方程适用于所谓的“洁净填料条件”，即胶体在表面上的积累不会影响胶体的滞留率。当胶体积累超过洁净填料条件时，在原本是 BTCs 稳态部分的注入过程中，相对浓度可能会随时间变化。这些时间变化包括因附着胶体的排斥作用以及随后的滞留产生阻塞（图 38a），导致的注入时间增加时的滞留减少（即突破浓度随时间增加）。这可用一个阻塞项描述，该项设置了最大阻塞量（例如 S_{max} ），以反映滞留胶体对后续滞留的阻塞（Camesano 等, 1999）。

另一方面，如果胶体之间的排斥作用相对较弱或不存在，则附着胶体可能会增强后续的附着，导致滞留率增加（即突破浓度随时间下降），这可以通过加入一个熟化项来描述（图 38; Mays & Hunt, 2005）。

6.2.3 通过速率系数将孔隙和纳米尺度过程机制联系：深入解析速率系数

纳米尺度胶体表面排斥及其对孔隙尺度过程的影响在现场尺度运输中具有重要意义，这一点从现场实验观测中可以看出。例如，连续尺度输运实验表明，当表面性质相当时，最低滞留发生在 $n-\mu$ 的过渡尺寸范围（Gupta et al., 2009; Johnson et al., 2020a）。此外，现场实验中出现的非指数型 RCPs（图 38 和图 39）也表明了这一点（Johnson et al., 2020a;

Schijven & Hassanizadeh, 2000; Zhang et al., 2001b)。因此，发展考虑纳米尺度排斥和推测的纳米尺度表面异质性影响的能力，将有助于提高连续尺度输运预测的准确性。

胶体过滤理论的目标不仅是通过速率系数描述胶体迁移现象，而且还要通过基本参数来预测速率系数。这一目标将把机理模拟中孔隙尺度收集效率 (η) 放大到连续尺度的过滤速率系数 (k_f)。这一课题将通过以下内容逐步探讨：

1. 定义清洁填料条件（第 6.2.3.1 节）；
2. 在有利条件下，利用每个介质的复利累积损耗将 η 放大尺度到 k_f （第 6.2.3.2 节）；
3. 在不有利条件下，利用在介质近表面流域（包括介质表面）的复利累积损耗，将 η 放大尺度到 k_f （第 6.2.3.2 节）；
4. 假设一组相同个体的胶体群体中存在快附着和慢附着的胶体（第 6.2.3.4 节）；
5. 简要讨论在非洁净填料条件下，如阻塞和熟化等时间相关现象的机理处理的方式（第 6.2.3.5 节）；
6. 使用机理放大的速率系数模拟介质和裂隙介质中的胶体迁移行为的对比（第 6.2.3.6 节）。

6.2.3.1 Clean-Bed Conditions 清洁填料条件

BTCs 中的稳态突破并非随时间始终保持不变，而是可能随着注入时间的增加表现出变化，例如突破浓度增加（图 38）。在通常被视为稳态突破的阶段，这种浓度上升现象被归因于附着的胶体对后续胶体附着的阻塞作用，当胶体之间的排斥力超过胶体与介质之间的排斥力时，就会出现这种情况（Ko & Elimelech, 2000）。相反，如果胶体与介质的排斥力超过胶体之间的排斥力，那么附着的胶体可能成为较有利的附着位置，从而导致熟化现象，即随着注入时间的增加，突破胶体浓度下降（Tong et al., 2008）。

在通常被认为是稳态突破的过程中，这种时间上的变化与胶体滞留率较高的条件有关。例如，当注入胶体浓度较高时，介质表面的滞留胶体浓度足够高，以至于影响了介质近表面流域中可移动胶体的相互作用。胶体 BTCs 中在时间上恒定的稳态突破则与所谓的洁净床条件有关，在这种条件下，滞留胶体不会显著影响可移动胶体与介质表面的相互作用。下面关于连续尺度胶体迁移模拟的讨论将集中于洁净床条件下的情况。

6.2.3.2 在有利条件下的尺度放大：介质表面的复利累积损耗

在有利条件下，孔隙尺度的 η 放大至连续尺度的 k_f 相对简单，因为可以将多孔介质视为一系列的 Happel 收集器。在这些收集器中，胶体按照第 5 章描述的机制被运送并附着。每个收集器允许胶体通过的比例为 $(1-\eta)$ ，这样经过多个收集器 (N_c) 后，最终的相对浓度 (C/C_0)，对应 $(1-\eta)^{N_c}$ （图 42 和方程(92)。然而，这种放大方法假设在孔隙尺度内混合完全，即胶体在每个后续收集器的入口区域内均匀分布。

尺度放大——多孔介质作为一系列收集器以机理预测 k_f

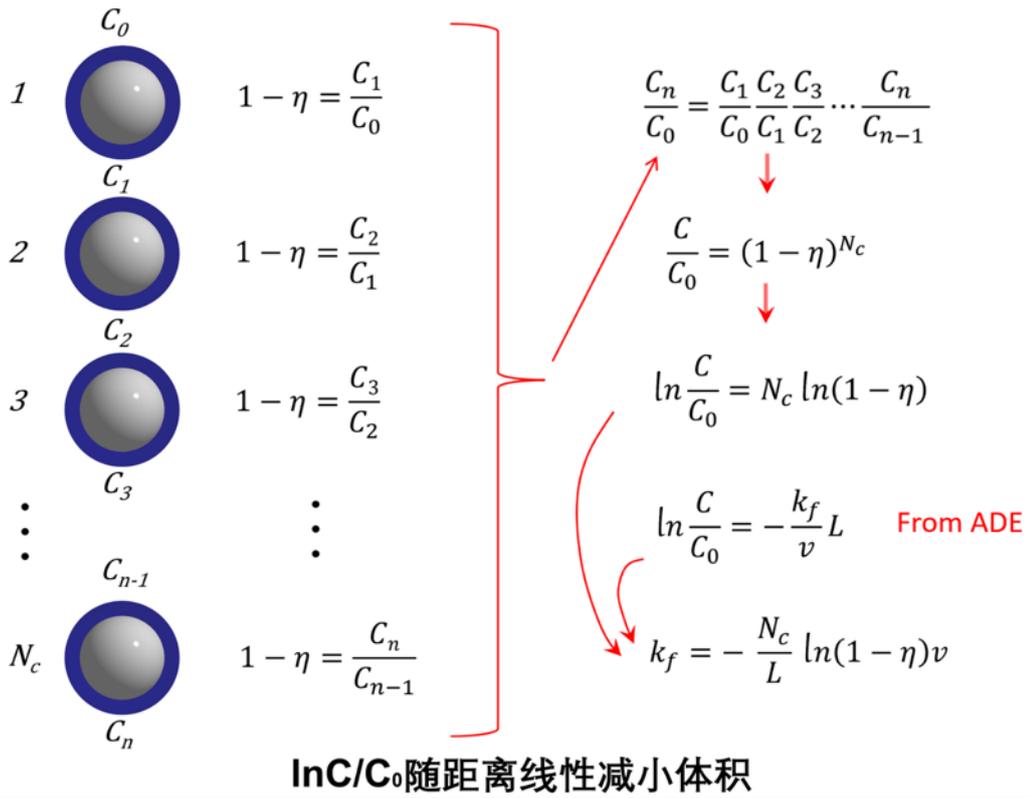


图 42 - 从孔隙尺度收集效率 (η) 放大到连续尺度速率系数 (k_f)，其中 ADE 为对流弥散方程。

$$\frac{C}{C_0} = (1 - \eta)^{N_c} \tag{92}$$

对方程 ((92)) 的两边取对数，可得到方程 ((93))。

$$\ln \frac{C}{C_0} = N_c \ln(1 - \eta) \tag{93}$$

因此，在有利条件下，通过对 η 的放大，可以将观察到的指数型（对数线性）RCP 解释为每经过一个介质单元（收集器）时胶体的一部分发生复利累积损耗的结果。

将这一关系等同于从对流弥散过滤方程 ((85)) 中得出的关系，即可得到方程 ((94))。

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{k_f}{v} L = N_c \ln(1 - \eta) \tag{94}$$

k_f 和 η 的关系如方程 ((95)) 所定义。

$$k_f = -\frac{N_c}{L} \ln(1 - \eta)v \tag{95}$$

这一放大关系通过机理模拟的孔隙尺度 η 来得出连续尺度的 k_f 。单位长度内的收集器数量 (N_c/L)，由收集器的几何形状决定 (Johnson & Hilpert, 2013)，对于 Happel 收集器

，其关系由方程 (96) 所示。而其他收集器的 (N_c/L) 表达式则由 Johnson 等人 (2007a) 给出，包括简单和致密立方堆积收集器。由 Ma 等人 (2009) 提供的单位半球收集器的表达式。

$$N_c = \frac{3(1-\theta)^{\frac{1}{3}}}{4a_g} \quad (96)$$

误区：靠近源头的更大的滞留量表明滞留不是指数型的。

在指数型和非指数型 RCPs 中，靠近源头的滞留量都会较高。当胶体通过多孔介质移动时，每通过一个介质单元都会有一部分 (η) 被移除，因此进入与离开每个收集器的浓度比值为 $(1-\eta)$ 。经过一系列收集器后，离开收集器的浓度为 $(1-\eta)$ 乘以收集器数量 (N_c)。因此，距离源头 C_o 的下游某一距离的浓度 $C = C_o(1-\eta)^{N_c}$ 。

由于 N_c 随距离线性增加，浓度因每个收集器的复合累计损失而随距离呈指数下降。因此，浓度随距离的增加而指数下降。这一理论预期在有利条件下得到了验证。在不利条件下，这种关系发生了变化，浓度随距离的下降呈非指数关系。然而，靠近源头的浓度仍然显著高于下游区域。由于从有利到不利条件的这一显著变化在生物胶体和非生物胶体中都能观察到，它个基本过程可以通过 Parti Suite 中的 xDLVO、Traj Hap 和 Upscale 模块进行研究。

通过这种简单方法对机理预测的孔隙尺度收集器效率 (η) 进行放大，在有利条件下得到了与实验观察相符的连续尺度预测 (Long & Hilpert, 2009; Tong & Johnson, 2006a)。观察到的一定偏差 (两到三倍) 可能是由于收集器无法完全准确反映介质中孔隙空间拓扑结构的影响 (Johnson & Hilpert, 2013)。

鉴于 $\ln(1-\eta) \cong -\eta$ ，对于 $\eta > \approx 0.5$ ， k_f 与 η 之间关系近似线性的 ($k_f = \eta N_c/L$)。因此，预测的 k_f 在至少有利条件下表现出一个对应于 $n-\mu$ 过渡尺寸胶体的最小值 (与 η 相同)，其中 η 和放大的 k_f 值共同量化了胶体向表面的运送和附着过程。然而，在某些孔隙尺度实验 (Ron et al., 2019b) 和某些连续尺度实验 (Gupta et al., 2009; Johnson et al., 2020) 中，对应 $n-\mu$ 过渡尺寸的最低运送和滞留量也可以在不利条件下观察到。

点击图 43 中央的暂停键，然后在下一个屏幕上点击“”即可观看一段关于 Parti Suite 中 Upscale Continuum 模块功能的概述视频。视频提供了完成相应 [习题 8](#) 所需的信息。

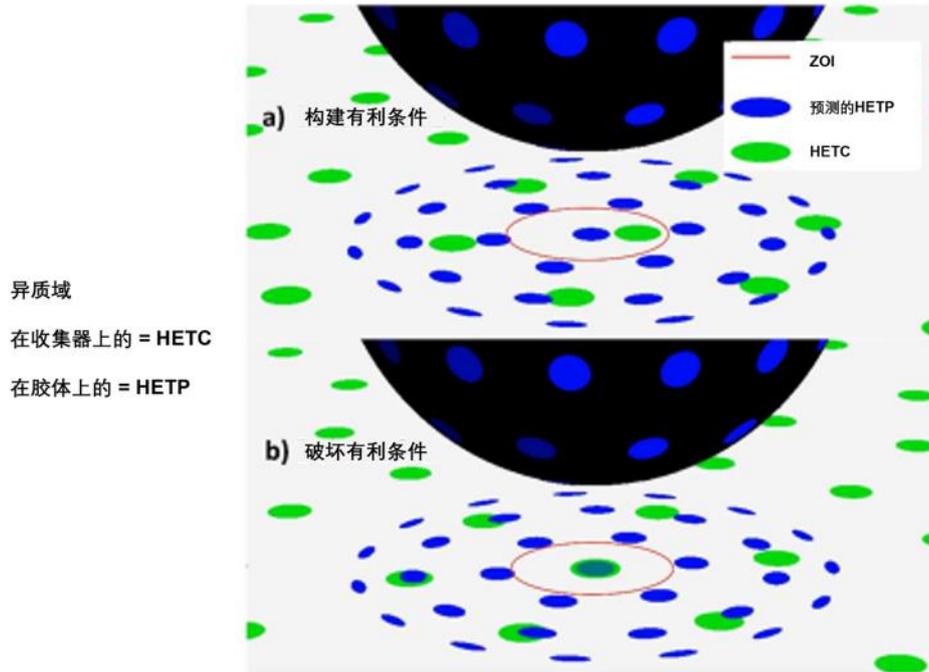


图 43 - 点击图 43 中央的暂停键，然后在下一个屏幕上点击“▶”，或直接访问 [YouTube](#)，即可观看一段关于 Parti Suite 中 Upscale Continuum 模块功能的概述视频。

点击图 44 中间的暂停键，然后在下一个屏幕中点击“▶”，即可访问一段展示如何使用 Parti Suite 中 Upscale Continuum 模块的视频。视频提供了完成相应习题 9 所需的信息。

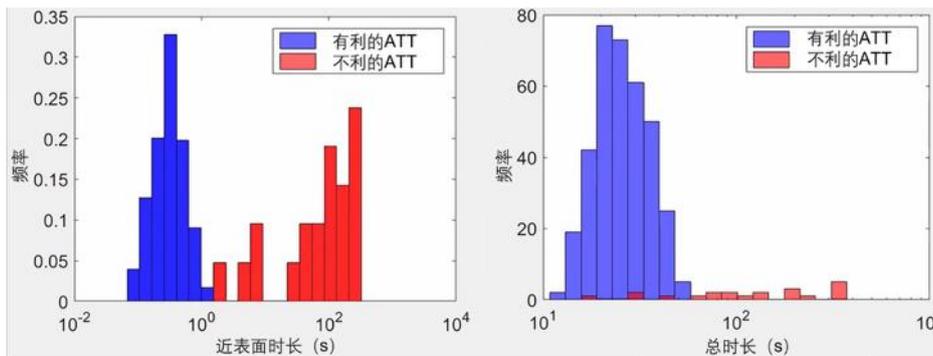


图 44 - 点击中央的暂停键，然后在下一个屏幕上点击“▶”，或直接访问 [YouTube](#)，即可观看一段如何使用 Parti Suite 中 Upscale Continuum 模块的视频。ATT 表示在有利（蓝色）和具有异质性的不利（红色）条件下的附着情况。

6.2.3.3 在不利条件下的尺度放大：对介质表面加上近表面流体域的复利累积损耗

在不利条件下，机理预测速率系数 k_f 和 k_r 及其变化以描述观察到的 BTCs 和 RCPs 一直是一项长期的挑战 (Johnson et al., 2018)。如前所述，碰撞效率 (α) 曾用于量化在不利条件相对于有利条件下 η 值的差异 (比值)。然而，目前尚无关系能解释胶体尺寸、流体速度或其他可能影响 α 的迁移变量对 α 的影响。更重要的是， α (至少按照传统定义为不利条件相对于有利条件下 η 的比值) 仅仅是 k_f 的一个缩减值，因此 α 无法在不利条件下反映近表面缓慢移动的胶体，而这些胶体被推测：

- a) 在不利条件下初次洗脱后，导致低浓度胶体的拖尾（Ginn, 2000; Johnson et al., 1995）；
- b) 在不利条件下，IS 降低时，推动胶体在连续尺度的释放（Franchi & O’Melia, 2003; Hahn et al., 2004a; Pazmiño et al., 2014b; Rasmuson et al., 2019a; Tong et al., 2006a）；
- c) 产生不利条件下观察到的非单调 RCP（Johnson, 2020; Johnson et al., 2018; Li & Johnson, 2005）。

具有纳米尺度异质性的孔隙尺度机理模拟生成了近表面缓慢移动的胶体和与第一极小值相关联的固定胶体，是否会因 IS 降低而脱附取决于 ZOI 与吸引力异质域的重叠程度（图 45）（Pazmiño et al., 2014a; Rasmuson et al., 2019a; Ron et al., 2019a, 2019ab; Trauscht et al., 2015）。因此，似乎需要通过结合纳米尺度电荷异质性的机理模拟，并采用一种修改后的放大尺度过程（考虑近表面流体域中的所有结果，包括缓慢移动、快速附着、缓慢附着、重新进入主体流域），以实现更好的预测能力。

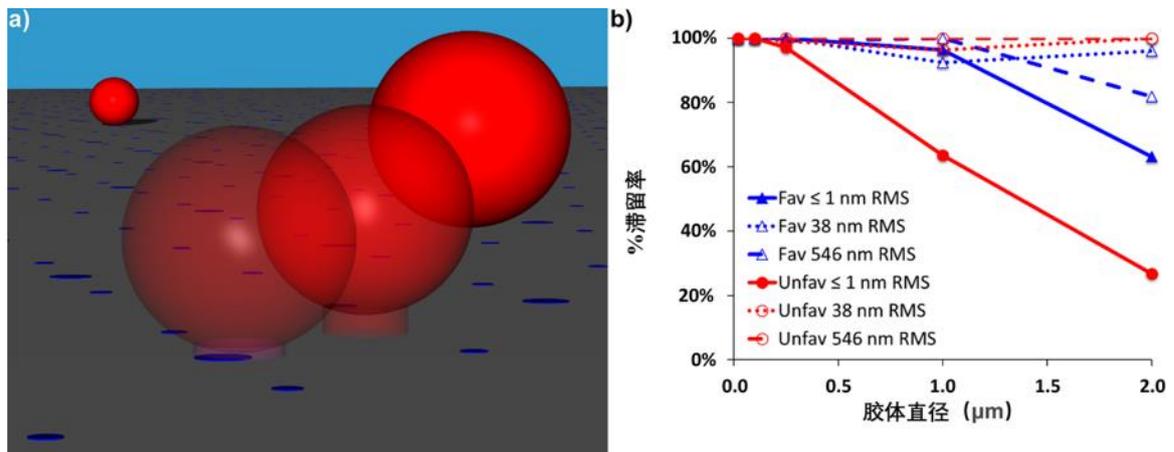


图 45 - 高流速扰动后的胶体重新进入主体流域。a) 胶体（红色球体，ZOI 显示为最初覆盖蓝色异质域的圆柱体）在不利条件下响应流体拖力增加而发生重新进入主体流域的示意图。b) 对于在 $1.7 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ 流速条件下的负载胶体，在经历高流速扰动 (0.15 ms^{-1}) 后，保留在不同表面的百分比（Rasmuson et.al, 2017）。

为实现这一目标，在对收集效率 (η) 进行尺度放大时，控制边界（即介质表面）被扩展至包含近表面流域，约为从颗粒表面起 200 nm 的范围。在该区域内，胶体表面相互作用变得显著（Johnson, 2020a; Johnson et al., 2018），如图 46 所示。重新定义用于放大的控制边界包括了近表面流体域，从而将 η 重新定义为反映胶体输送至近表面流体域的效率。这种效率在有利条件下等同于碰撞效率，但在不利条件下则有所不同。在不利条件下，胶体输送至近表面流体域可能导致以下几种不同结果：

- a) 快速附着；
- b) 慢速附着；
- c) 重新进入主体流域；
- d) 在低速区域（如后流动停滞区，RFSZ）中于近表面流体域内而未附着；

For each of these outcomes, we can define corresponding efficiencies α_1 , α_2 , α_{reentr} and α_{RFSZ} , respectively, to quantify the number of near-surface colloids culminating in each

outcome relative to the total number of near-surface colloids (图 46), such that the product of η and these efficiencies provides the number of colloids culminating in each outcome relative to the number of colloids in the bulk fluid domain as expressed in Equations (97), (98), (99), and (100).

针对这些结果中的每一种，可以分别定义对应的效率 α_1 , α_2 , α_{reent} 和 α_{RFSZ} ，用于量化达到每种结果的近表面胶体数量相对于总近表面胶体数量的比例（如图 46 所示）。通过这些效率和 η 的乘积，可得出每种结果的胶体数量相对于主体流域中胶体数量的比例，这分别用方程(97), (98), (99)和(100)表示。

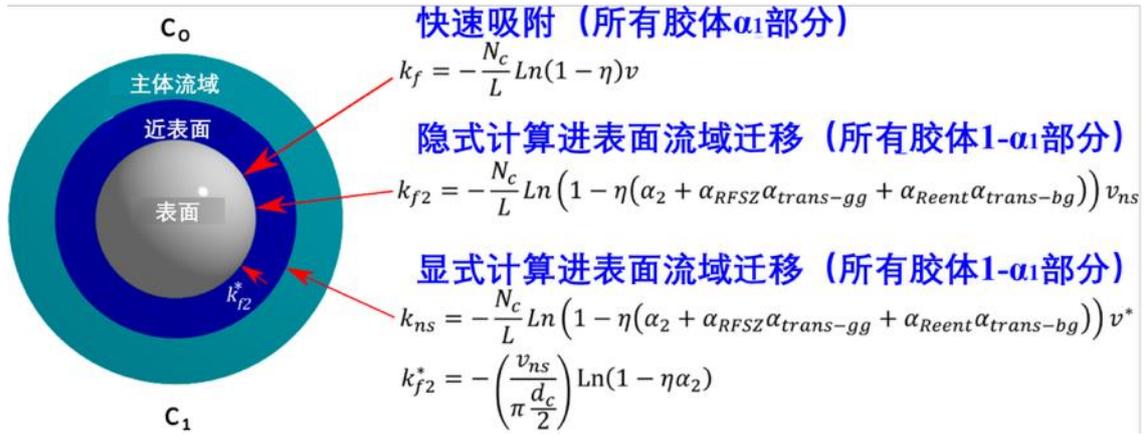


图 46 - 不利条件下的尺度放大算法 (Johnson, 2020)。

$$\frac{\# \text{快速吸附}}{\# \text{主体流域}} = \frac{\# \text{近表面流域}}{\# \text{主体流域}} \frac{\# \text{快速吸附}}{\# \text{近表面流域}} = \eta\alpha_1 \quad (97)$$

$$\frac{\# \text{缓慢吸附}}{\# \text{主体流域}} = \frac{\# \text{近表面流域}}{\# \text{主体流域}} \frac{\# \text{缓慢吸附}}{\# \text{近表面流域}} = \eta\alpha_2 \quad (98)$$

$$\frac{\# \text{重进主体流域}}{\# \text{主体流域}} = \frac{\# \text{近表面流域}}{\# \text{主体流域}} \frac{\# \text{重进主体流域}}{\# \text{近表面流域}} = \eta\alpha_{reent} \quad (99)$$

$$\frac{\# \text{RFSZ}}{\# \text{主体流域}} = \frac{\# \text{近表面流域}}{\# \text{主体流域}} \frac{\# \text{RFSZ}}{\# \text{近表面流域}} = \eta\alpha_{RFSZ} \quad (100)$$

在纳米尺度电荷异质性下的机械孔隙尺度模拟中， η 值及以上四种效率（ α_1 , α_2 , α_{reent} 和 α_{RFSZ} ）均被预测并报道。 α_1 和 α_2 由不利与有利条件下附着前胶体滞留的时间分布的重叠比例决定（图 47）。如果这些滞留时间分布完全重叠，则不利条件实际上等同于有利条件，所有胶体都快速附着， $\alpha_1 \rightarrow 1$, $\alpha_2 \rightarrow 0$ ，这可能发生在高 IS 或其他抑制胶体-表面排斥力的条件下。如果这些滞留时间分布的重叠最小，则 $\alpha_1 \rightarrow 0$, $\alpha_2 \rightarrow 1$ ，这发生在高度不利的条件下 (Johnson et al., 2018; Johnson, 2020)。在胶体尺寸（图 47）和 IS (Johnson, 2020) 变化的实验中，可以观察到这两个极端情况之间的过渡。

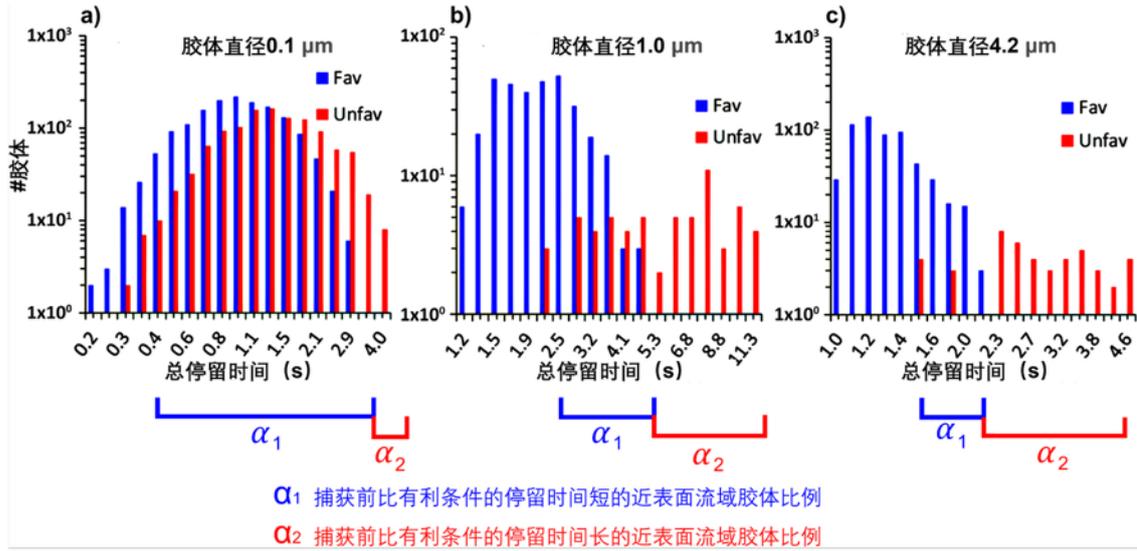


图 47 - 在细砂中对三种尺寸 (a) 0.1 μm, b) 1.0 μm, c) 4.2 μm) 的羧基改性聚苯乙烯树脂胶体进行孔隙尺度 (Happel 单元球胞) 模拟, 获得附着前的总滞留时间分布直方图 (Johnson, 2020)。

将这些效率放大尺度以生成连续尺度的速率系数, 遵循有利条件下的放大过程。在有利条件下, 附着会阻止进一步的迁移, 因此每次迁移到下一个收集器的比例胶体为 $(1-\eta)$ (图 42)。在不利条件下, 快速和缓慢附着同样会阻止迁移。然而, α_{RFSZ} 胶体的命运 (即那些移动到颗粒的后流动停滞区并停留在与表面第二极小值相关联的胶体) 在机理模拟中并未定义, 至少对于那些在 Happel 收集器中的模拟是如此 (Johnson et al., 2018; Johnson, 2020)。因此, 我们引入了一个调节参数 ($\alpha_{trans-gg}$), 用于定义在连续尺度上, α_{RFSZ} 胶体有多大比例会在近表面流体域中从一个介质移动到另一个介质, 并且也可能经历缓慢附着。因此, 主体流域中通过单个收集器的胶体比例 $(C/C_0)^1$ 如方程(101)所示, 其中上标 1 表明这是经过单个收集器的比例。

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)^1 = \left(1 - \eta(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{trans-gg}\alpha_{RFSZ})\right) \quad (101)$$

我们还定义了一个独立的参数 ($\alpha_{trans-bg}$), 表示重新进入主体流域的胶体中可能重新进入下游的收集器近表面流域的比例。然而, 添加这个第二个参数主要是为了对称性考虑 (Johnson, 2020); 到目前为止, 它对模拟的影响微乎其微, 其实际用途仍未确定。所有这些都表明, 未来的孔隙网络模拟将会更加明确地定义这些参数, 从而增加 $\alpha_{trans-gg}$, 使得连续尺度近表面胶体的这种参数调节方法变得不再必要。为了在计算中包括向下游近表面流体域的重新进入, 胶体经过每个收集器后继续在主体流域中迁移的比例如方程) (102) 所示。

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)^1 = \left(1 - \eta(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{trans-gg}\alpha_{RFSZ} + \alpha_{trans-bg}\alpha_{reent})\right) \quad (102)$$

考虑到通过一系列 (N_c) 收集器的复利累积损耗, 可以得出公式(103)。

$$\frac{C}{C_0} = \left(1 - \eta(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{trans-gg}\alpha_{RFSZ} + \alpha_{trans-bg}\alpha_{reent})\right)^{N_c} \quad (103)$$

目前仍需要持续进行孔隙网络实验和模拟来进一步参数化这些效率。改进的研究方法将来自胶体迁移研究领域的不断努力。

将方程(103)与在稳态条件下的对流弥散过滤方程进行等式化（类似于在有利条件下得出方程(95)时所进行的操作），可以得到表达在不利条件下 α 和 k_f 之间关系（ $k_{f,unf}$ ）的方程(104)。

$$k_{f,unf} = -v \frac{N_c}{L} \ln \left(1 - \eta(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_{trans-gg} \alpha_{RFSZ} + \alpha_{trans-bg} \alpha_{reent}) \right) \quad (104)$$

方程(104)中的排列突出显示了速率系数的两个主要组成部分，其中 vN_c/L 项量化了单位时间内通过的收集器数量，而 \ln 项则量化了经过每个收集器的胶体比例的对数变换值。简单来说，这些项分别代表了通过收集器的频率和可能性。

将该速率系数（ $k_{f,unf}$ ）代入对流-弥散-过滤方程后，相较于有利条件，会产生较低的稳态突破浓度。然而，它并不能产生普遍观察到的低浓度胶体的拖尾，也无法生成在不利条件下观察到的非指数型 RCPs。

6.2.3.4 假设从一群相同的胶体个体中有快速附着和缓慢附着的胶体

本节对以下假设进行评估：快速附着的胶体是注入胶体中的一个子集，与缓慢附着的子集明显不同，在输运过程中不会被补充（Johnson, 2020; Johnson et al., 2018）。尽管这一长期存在的假设尚未被证明，但它可以生成多指数 RCPs（Johnson, 2020; Johnson et al., 2018）。这一假设基于以下事实：孔隙尺度流体混合的不完全性（de Anna et al., 2013），加上在不利条件下施加的胶体-表面排斥力，减少了胶体在介质中向下游迁移中快速附着的机会（Johnson, 2020; Johnson et al., 2018）。

快速附着随着输运距离增加逐渐减少的机制是，由于不完全混合层与影响附着的能量壁垒的交错并存，导致胶体向 FFSZ 或其他表面流动冲击点的输送减少。这个假设目前正在孔隙网络尺度的实验中进行研究。

不完全混合/排斥假设对机理性提出的近表面胶体群体的 α_1 和 α_2 子集作出如下处理：快速附着子集（占整体群体的 α_1 比例）由从 η （有利条件）确定的速率系数控制；缓慢附着子集（占整体群体的 $1-\alpha_1$ 比例）由 k_{f2} 控制，该系数的推导方式与 $k_{f,unf}$ 类似，独立于整体群体的 α_1 。在此处理中，使用方程(105)，(106)和(107)（Johnson, 2020）。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \alpha_1 k_f C - (1 - \alpha_1) k_{f2} C \quad (105)$$

$$\frac{\partial C_{sed}}{\partial t} \frac{\rho_b}{\theta} = \alpha_1 k_f C + (1 - \alpha_1) k_{f2} C \quad (106)$$

$$k_{f2} = -v_{ns} \frac{N_c}{L} \ln \left(1 - \eta(\alpha_2 + \alpha_{trans-gg} \alpha_{RFSZ} + \alpha_{trans-bg} \alpha_{reent}) \right) \quad (107)$$

其中， v_{ns} 是近表面流体平均流速，可合理近似为均匀介质中大量孔隙水流速（Johnson, 2020; Johnson et al., 2018）（ LT^{-1} ）。

使用 v_{ns} 而不是 v 来定义胶体通过收集器速率的原因（见方程(107)）在于，缓慢附着速率 k_{f2}

反映的是胶体在附着前沿介质表面进行的近表面移动（存在显著的近表面驻留时间）。相比之下，用于定义 α_1

子集附着的速率系数反映了附着前在近表面流体域中停留的时间可忽略不计（Johnson, 2020; Johnson 等, 2018）。Johnson (2020) 补充材料中的 k_{f2} 公式错误地将 v 用作特征速度，而非 v_{ns} 。

通过上述处理产生的 RCPs 是多指数型的（图 48），显示出快速附着部分随着迁移距离的增加逐渐减少，而缓慢附着部分随着运输距离的增加逐渐占据胶体的主导地位。这种方法不会产生拖尾，也不会产生非单调 RCPs，因为它是隐式地处理近表面流域的影响。也就是说，近表面流域的影响隐含在速率系数中。关于通过显式模拟近表面流域来模拟非单调 RCPs 和拖尾的方法，将在后续内容中进行描述。

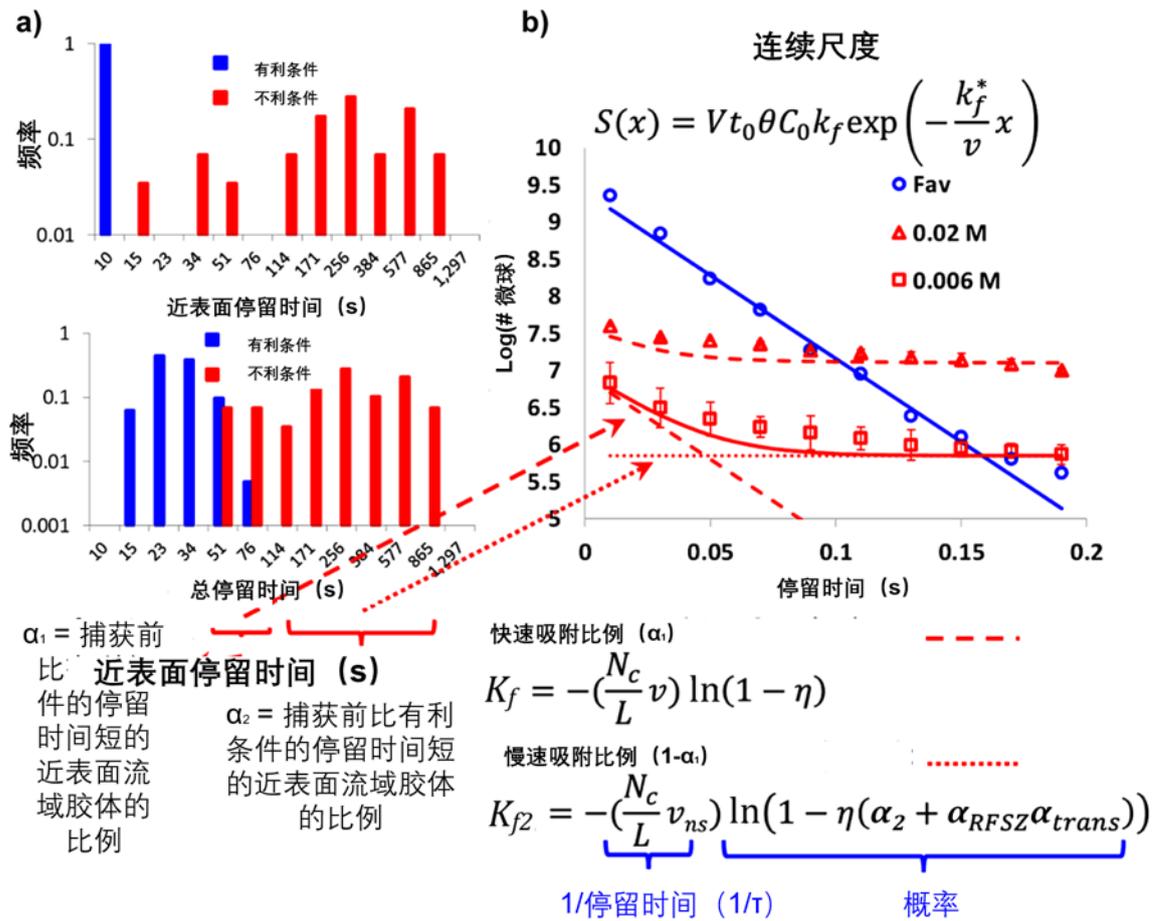


图 48 - a) 根据 Li 等人 (2004) 的实验条件，对羧基改性聚苯乙烯胶体在 6 mM NaCl 溶液中通过玻璃珠的孔隙尺度轨迹模拟得到的停留时间分布；b) 利用停留时间分布预测的附着速率系数，在 $S(x)$ （滞留胶体数量）表达式中实现的滞留曲线预测结果。

显式处理近表面胶体运输对于生成 BTCs 中的拖尾以及非单调 RCPs 是必要的（Johnson, 2020; Johnson & Hilpert, 2013; Johnson et al., 2018）。尽管其他同样有效的方法也能得出相同的论点和结果（例如 Hilpert et al., 2017; Hilpert & Johnson, 2018），但这里的重点在于直接源自前述方法，并在 Parti Suite 免费软件中提供使用。

显式的近表面胶体输运要求将缓慢附着过程分为两个步骤，如方程 (108)，(109)和(110)所示：

1. k_{ns} 控制的近表面进入；
2. k_{f2}^* 控制的近表面胶体的缓慢附着

$$\frac{\partial C}{\partial t} \theta_b = -v \frac{\partial C}{\partial x} \theta_b + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \theta_b - \alpha_1 k_f C \theta_b - (1 - \alpha_1) k_{ns} C \theta_b \quad (108)$$

$$\frac{\partial C_{ns}}{\partial t} \theta_{ns} = -v_{ns} \frac{\partial C_{ns}}{\partial x} \theta_{ns} + (1 - \alpha_1) k_{ns} C \theta_b - k_{f2}^* C_{ns} \theta_{ns} \quad (109)$$

$$\frac{\partial C_{sed}}{\partial t} \rho_b = \alpha_1 k_f C \theta_b + k_{f2}^* C_{ns} \theta_{ns} \quad (110)$$

其中， θ_b 是 REV 中主体流体的体积含水量（无量纲）； θ_{ns} 是 REV 中近表面流体的体积含水量（无量纲）；速率系数分为方程 (111) 的进入近表面和方程(112)近表面缓慢附着 (T^{-1})。

$$k_{ns} = -v^* \frac{N_c}{L} \ln \left(1 - \eta (\alpha_2 + \alpha_{trans-gg} \alpha_{RFSZ} + \alpha_{trans-bg} \alpha_{reent}) \right) \quad (111)$$

$$k_{f2}^* = - \left(\frac{v_{ns}}{\pi a_g} \right) \ln(1 - \eta \alpha_2) \quad (112)$$

其中， v^* 是特征流速（从 v_{ns} to v ），控制胶体在主体流体中的停留时间，并决定其潜在进入近表面流体区域的可能性（Johnson, 2020） (LT^{-1})。

缓慢附着胶体通过收集器的频率（即在近表面流体域中的滞留时间）由 v_{ns} 与介质弧长的比值决定，如方程(112)所示。在 Johnson (2020)的附图 S3 中， k_{ns} 被错误地标注为 K_{f2} 。

在显式模拟中，如果 $\alpha_{RFSZ} > 0$ 且 $\alpha_{trans-gg} > 0$ ，则拖尾会显著存在，并且不考虑缓慢移动的近表面胶体的情况下出现的多指数分布会受到叠加影响，从而形成非单调的 RCP，如 **Error! Reference source not found.**所示（Johnson, 2020; Johnson 等, 2018）。

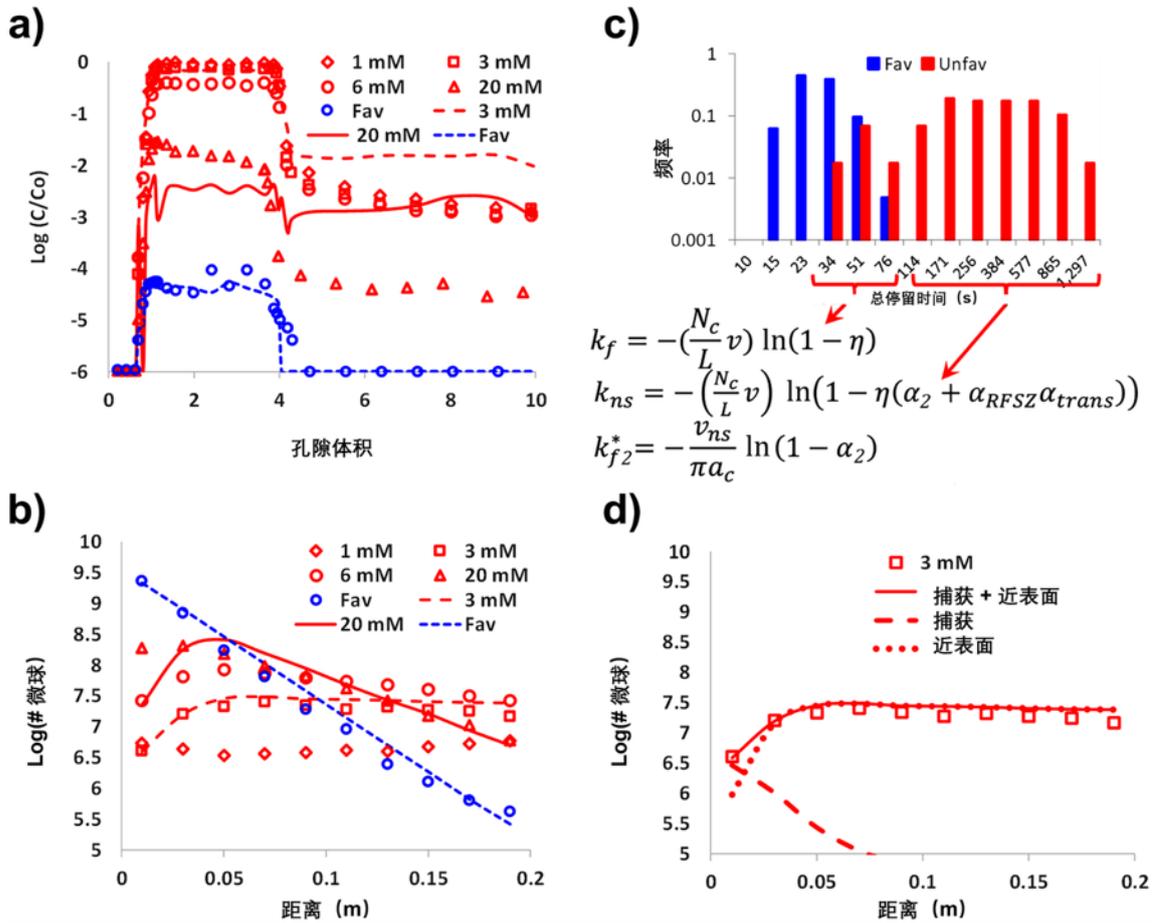


图 49 - 基于 Li & Johnson (2005) 的实验数据 (符号) 的 a) 突破曲线和 b) 滞留曲线。包括两层模拟 (分别用实线和虚线表示 6 mM 和 3 mM 的结果); c) 附着前胶体的总滞留时间 (包括主体流域和近表面流域) 的直方图; d) 6 mM 滞留曲线中捕获的胶体 (虚线) 和近表面胶体 (点线) 的贡献。

利用孔隙尺度机理模拟中的纳米尺度异质性生成的速率系数，成功模拟了稳态平台，BTCs 的拖尾以及两种形式的非指数型 RCPs，这一进展在胶体建模中具有重要意义。尽管纳米尺度异质性的尺寸和空间频率是通过经验方法获得的，并非独立确定，但这种经验方法的层次比单纯的描述性速率系数要更深。这样一来，速率系数不仅仅由溶液化学条件（如 IS）和物理参数（如 α_p , v ）决定，还可以从假设的纳米尺度异质性中产生，如前文所述。我们预计，未来将利用直接检测表面异质性的技术（例如光谱分析、光谱学和力测量）对这种离散代表性的纳米尺度表面异质性提供独立约束条件。

6.2.3.5 在非洁净填料条件下通过机理模拟解释时间依赖现象的方法：阻塞与熟化

在机理模拟中加入离散的典型纳米级异质性可直接导致最大附着能力（阻塞）以及增强对先前附着胶体的附着（熟化）。这取决于机理模拟中胶体-表面相互作用与胶体-胶体相互作用的斥力。将这一功能纳入模拟代码的工作进展缓慢，因为它要求所有进行轨迹模拟的处理器都“意识到”先前附着的胶体，而处理器之间的通信计算成本高昂。这是未来扩展机理模拟以预测阻塞和熟化（即超越清洁填料条件的模拟）的一个方向。

6.2.3.6 在粒状介质与裂隙介质中胶体迁移行为的对比

另一个问题涉及孔隙介质中优先流的机理模拟。本书介绍了使用 Happel 或其他收集器来代表粒状介质周围的流动，其中胶体迁移至表面的过程主要发生在流动冲击区（FFSZ）

。相反，裂隙中的迁移在孔隙尺度上通过平行板几何结构来表征（Rasmuson et al., 2019b），用于研究没有流动冲击带来输送的系统，此类输送主要由扩散和/或重力控制（图 50）。Rasmuson 等人（2019b）在威斯康星州利用这些对比模型，解释了相较于砂粒，裂隙状冰碛土与石灰岩的水井中病原体检测频率更高的现象。

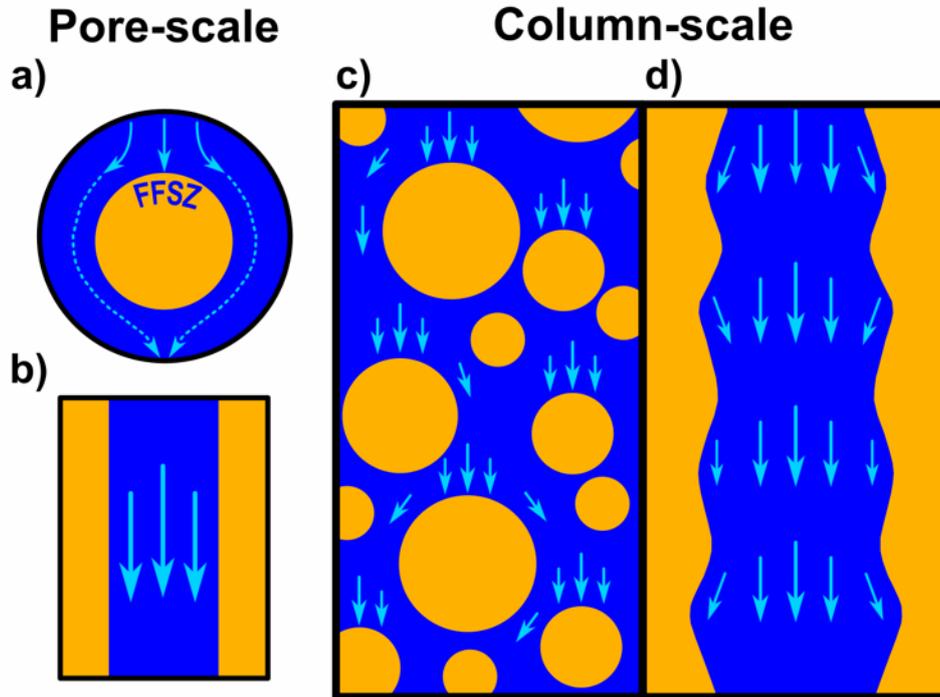


图 50 - 孔隙尺度下 a)粒状介质与 b)裂隙介质中胶体迁移模拟的几何对比，以及柱尺度下 c)粒状介质与 d)裂隙介质的几何对比（Rasmuson et al., 2019b）。

7 总结

本书对目前在粒状介质中地下水胶体运移的已有知识进行了多尺度的系统阐述，重点探讨在纳米尺度、孔隙尺度和连续介质尺度上，物理与化学相互作用共同决定的胶体迁移过程。

在纳米尺度上，研究了胶体和表面之间的整体相互作用，包括 VDW、EDL、Born、LAB 和位阻类型的相互作用。此外，还探讨了胶体和表面之间异性电荷和同性电荷的深刻影响。同类电荷条件会产生与溶液 IS 大小成反比的吸附能量壁垒。

在孔隙尺度上，有以下描述：

1. 在没有能量壁垒（有利附着条件）和有能量壁垒（不利附着条件）的条件下，胶体的迁移会存在巨大的反差；
2. 探讨了如何将胶体表面相互作用力与流体拖拽力、扩散以及重力相结合，用于模拟胶体在多孔介质（收集器）中的轨迹，并与实验数据进行比较；
3. 阐明在不利附着条件下的模拟中，预测附着通常不发生（除非能量壁垒极低），除非将纳米尺度的电荷异质性纳入模拟中；
4. 通过引入离散代表性纳米异质性（DRNH），模拟可以再现实验中观察到的孔隙尺度胶体运移行为，并揭示胶体附着如何随胶体粒径等参数变化；
5. 比较了溶质和胶体与表面相互作用的差异，探讨其与表面平衡和不可逆相互作用的关系。

在连续尺度上，有以下描述：

1. 实验中观察到的胶体突破曲线（BTCs）和滞留胶体分布曲线（RCP）在有利和不利附着条件下存在显著差异；
2. 模拟表明，在平衡和不可逆相互作用分别造成更晚和更少的突破。
3. 溶质和胶体相互作用对二者迁移的潜在影响；
4. 通过逐渐损失至每个单元介质表面上的胶体量来建立胶体浓度随迁移距离增加呈指数下降的关系，从而将孔隙尺度与连续介质尺度联系起来（尺度放大）
5. 胶体轨迹模拟显示胶体在附着前的近表面流域内滞留时间分布，且模拟中出现了相同胶体集合中快速和缓慢附着的子集
6. 在不利条件下进行尺度放大时，考虑的不仅是介质表面的胶体滞留，还包括介质周围近表面流体域的胶体滞留；
7. 模拟表明，由于不完全孔隙尺度的混合，快速附着的胶体子集逐渐耗尽而未有补充，从而导致实验中观察到的非指数分布的 RCPs 和 BTCs 中的拖尾现象

本书专注于胶体迁移的物理和化学特性，不涉及胶体在地下水中监测、保护等实践问题，也未涉及许多胶体迁移场景中的生物学因素。例如，微生物因代谢过程（如生长和饥饿）引起的表面性质变化对迁移的影响（如微生物强化石油采收或生物强化污染物修复）未在书中讨论。

此外，书中仅简要提及，特别是，现场尺度运移具有显著影响的宏观物理和化学异质性，并未深入探讨诸如非球形胶体等复杂因素，而是集中于类似“纸上谈兵”的模型简化情境。然而，尽管其他可能影响过程未能完整涵盖，不同形状和成分的微球、微生物、粘土以及工程纳米颗粒的实验 BTCs 和 RCPs 的相似性表明，书中描述的过程在许多情况下仍然是相关的。

本书的重点在于连接不同尺度，理解纳米尺度相互作用在孔隙尺度和连续介质尺度胶体迁移中的作用。为此，我们提出了一些连接这三种尺度的假设，并认为这些假设值得进一步探究。例如，纳米异质性的直接检测与模拟之间的对比，以及不完全的孔隙尺度混合和胶体表面排斥在导致不同运移行为中的潜在交叉作用，均是未来研究的重点方向。

我们鼓励读者使用 Parti Suite 免费软件来探索本书中介绍的概念，并进一步增强其功能，以便应对更广泛的概念和应用。

8 习题

这些习题与使用 Parti Suite 免费软件探索文中所述概念的描述性视频和操作视频相对应。

习题 1

本习题对应文本中的 **Error! Reference source not found.**，该图链接到描述 Parti-Suite 免费软件概述的视频。

- a) 不同尺度的模块之间如何关联？
- b) 相关方程模块能否用于预测各种条件下的胶体附着情况？

[点击跳转到习题 1 ↴](#)

[返回习题 1 对应的正文 ↴](#)

习题 2

习题 2 对应文中的图 13，该图提供了一个视频链接，介绍 Parti Suite 免费软件的 xDLVO 模块，包括粗糙度的影响。

- a) 什么是决定在胶体-表面相互作用曲线的第一极小值之外的分离距离上是否会存在能量壁垒的主要参数？
- b) 粗糙度增加的影响是什么？
- c) 粗糙度能产生吸引力吗？
- d) 相互作用区（ZOI）是什么，以及异质域尺寸如何影响 xDLVO 曲线？

[点击跳转到习题 2 ↴](#)

[返回 Error! Reference source not found.对应的正文 ↴](#)

习题 3

这个习题 3 与文中图 22 相对应，该图提供了一个视频链接，介绍了 Parti Suite 免费软件中颗粒轨迹（Traj-Hap）模块的 GUI 界面。

必须使用 GUI 界面来进行胶体轨迹模拟吗？

[点击跳转到习题 3 ↴](#)

[返回习题 3 对应的正文 ↴](#)

习题 4

这个习题 4 与文中 **Error! Reference source not found.** 相对应，该图提供了一个视频链接，介绍如何在 Parti Suite 免费软件的 Traj-Hap 模块中，在有利的附着条件下进行粒子轨迹模拟。

- a) 相对较大的胶体和较小的胶体（例如直径 $4\ \mu\text{m}$ 和 $0.4\ \mu\text{m}$ ）在模拟轨迹中有哪些主要差异？
- b) 我可以从哪里了解更多关于轨迹模拟的时间步长和其他控制模拟参数的信息？
- c) 轨迹模拟中，电荷异质性和表面粗糙度是否都被显式处理？

[点击跳转到习题 4 ↴](#)

[返回习题 4 对应的正文 ↴](#)

习题 5

习题 5 与文中图 24 相对应，该图提供了一个视频链接，介绍了如何在 Parti Suite 免费软件的 Traj-Hap 模块中通过粒子轨迹模拟获得收集器效率。

- a) 在判断注入半径是否足够大以产生有效的收集器效率时，是否只需检查流动法向平面上附着胶体和流出胶体的位置，并确定是否有逸出胶体环绕附着胶体的光晕即可？
- b) 如果注入半径（ R_{lim} ）接近流体壳半径，会发生什么情况？

[点击跳转到习题 5 ↴](#)

[返回习题 5 对应的正文 5 ↴](#)

习题 6

习题 6 与文中图 28 相对应，该图提供了一个视频链接，介绍如何在 Parti Suite 免费软件的 Traj-Hap 模块中通过扰动进行脱附的操作。

在 Traj-Hap 模块中，如何模拟 IS 的降低和流速的增加所带来的扰动？

[点击跳转到习题 6 ↴](#)

[返回习题 6 对应的正文 ↴](#)

习题 7

习题 7 与文中图 33 相对应，该图提供了一个视频链接，介绍如何在 Parti Suite 免费软件的 Traj-Hap 模块中，在不利附着条件下进行颗粒轨迹模拟。

a) 在模拟中，颗粒的影响范围内（ZOI）介质的异质域出现在颗粒的影响范围内（ZOI）的不同位置，这是否会影响胶体附着？

b) 如果异质域占据 ZOI 面积的 50%以上，是否能够确保胶体附着成功？

[点击跳转到习题 7 ↓](#)

[返回习题 7 对应的正文 ↑](#)

习题 8

习题 8 与文中图 43 相对应，该图提供了一个视频链接，介绍了使用应用于 Parti Suite 免费软件中的概念实现从纳米到孔隙，再到连续尺度的尺度放大过程。

a) 在不利附着条件下，Parti Suite 中的模拟是否包含了纳米级电荷异质性，即便这种推测的异质性几乎没有直接的光谱或光谱学测量限制？

[点击跳转到习题 8 ↓](#)

[返回习题 8 对应的正文 ↑](#)

习题 9

习题 9 与文中图 44 相对应，该图提供了一个视频链接，介绍了如何通过 Parti Suite 免费软件中进行从纳米到孔隙，再到连续尺度的尺度放大过程的操作。

a) 孔隙尺度和连续尺度的运输模拟都是拉格朗日模型吗？

[点击跳转到习题 9 ↓](#)

[返回习题 9 对应的正文 ↑](#)

9 参考文献

Albinger, O., Biesemeyer, B. K., Arnold, R. G., & Logan, B. E. (1994). Effect of bacterial heterogeneity on adhesion to uniform collectors by monoclonal populations. *FEMS Microbiology Letters*, 24(3), 321–326.

<https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1994.tb07303.x>.

Ashraf, M. A., Shatirah, A., & Mohd, J. A. (2014). Cesium-137: Radio-chemistry, fate, and transport, remediation, and future concerns. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 1740–1793. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.790753>.

Auld, H., MacIver, D., & Klaassen, J. (2004). Heavy rainfall and waterborne disease outbreaks: The Walkerton example. *Journal of Toxicology and Environmental Health, - Part A*, 67(20-22), 879–1887. <https://doi.org/10.1080/15287390490493475>.

Auset, M., & Keller, A. A. (2006). Pore-scale visualization of colloid straining and filtration in saturated porous media using micromodels. *Water Resources Research*, 42, 1–9. <https://doi.org/10.1029/2005WR004639>.

Babakhani, P. (2019). The impact of nanoparticle aggregation on their size exclusion during transport in porous media: One- and three-dimensional modelling investigations. *Scientific Reports, Report 14071*, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50493-6>.

Bai, R. B., & Tien, C. (1996). A new correlation for the initial filter coefficient under unfavorable surface interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(2), 631–634. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0259>.

Bai, R. B., & Tien, C. (1999). Particle deposition under unfavorable surface interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218(2), 488–499.

<https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6424>.

Bargozin, H., Hadadhadania, R. A., Faraji, H., & Yousefzadeh, H. (2015). Effect of rough nanoparticle orientation on DLVO energy interaction. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(6), 755–764. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.921189>.

Baygents, J. C., Glynn, J. R., Albinger, O., Biesemeyer, B. K., Ogden, K. L., & Arnold, R. G. (1998). Variation of surface charge density in monoclonal bacterial populations: Implications for transport through porous media. *Environmental Science & Technology*, 32(11), 1596–1603. <https://doi.org/10.1021/es9707116>.

Bedrikovetsky, P., Osipov, Y., Kuzmina, L., Malgaresi, G. (2019). Exact upscaling for transport of size-distributed colloids. *Water Resources Research*, 55(2), 1011–1039. <https://doi.org/10.1029/2018WR024261>.

Bendersky, M., & Davis, J. M. (2011). DLVO interaction of colloidal particles with topographically and chemically heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 353(1), 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.058>.

Berge, N. D., & Ramsburg, C. A. (2009). Oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles. *Environmental Science & Technology*, 43(13), 5060–5066. <https://doi.org/10.1021/es900358p>.

Bhattacharjee, S., Chun-Han, K., & Elimelech, M. (1998). DLVO interaction between rough surfaces. *Langmuir*, 14(12), 3365–3375. <https://doi.org/10.1021/la971360b>.

Bianco, C., Higueta, J. E., Tosco, T., Tiraferri, A., & Sethi, R. (2017). Controlled deposition of particles in porous media for effective aquifer nanoremediation. *Nature Scientific Reports*, 71, 12992. <https://www.nature.com/articles/s41598-017-13423-y>.

Bolster, C. H., Mills, A. L., Hornberger, G., & Herman, J. (2000). Effect of intra-population variability on the long-distance transport of bacteria. *Groundwater*, 38(3), 370–375. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2000.tb00222.x>.

Bolster, C. H., Mills, A. L., Hornberger, G. M., & Herman, J. S. (1999). Spatial distribution of deposited bacteria following miscible displacement experiments in intact cores. *Water Resources Research*, 35(6), 1797–1807. <https://doi.org/10.1029/1999WR900031>.

Borchardt, M. A., Bertz, P. D., Spencer, S. K., & Battigelli, D. A. (2003). Incidence of enteric viruses in groundwater from household wells in Wisconsin. *Applied and Environmental Microbiology Journal*, 69(2), 172–1180.

<https://doi.org/10.1128/AEM.69.2.1172-1180.2003>.

Bradbury, K. R., Borchardt, M. A., Gotkowitz, M., Spencer, S. K., Zhu, J., & Hunt, R. J. (2013). Source and transport of human enteric viruses in deep municipal water supply wells. *Environmental Science & Technology*, 47(9), 4096–4103.

<https://doi.org/10.1021/es400509b>.

Bradford, S., Bettahar, M., Simunek, J., & Genuchten, G. M. (2004). Straining and attachment of colloids in physically heterogeneous porous media. *Vadose Zone Journal*, 3(2), 384–394. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0384>.

Brenner, H. (1961). The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chemical Engineering Science*, 16(3–4), 242–251. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(61\)80035-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(61)80035-3).

Brow, C., Tong, M., Johnson, W. P., & Ricka, J. (2005). Comparison of microsphere deposition in porous media versus simple shear systems. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 253(1–3), 125–136.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.005>.

Burganos, V., Paraskeva, C. A., Christofides, P. D., & Payatakes, A. C. (1994). Motion and deposition of non-brownian particles in upflow collectors. *Separations Technology*, 4(1), 47–49. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(94\)80005-7](https://doi.org/10.1016/0956-9618(94)80005-7).

Burganos, V. N., Paraskeva, C., & Payatakes, A. (1992). Three-dimensional trajectory analysis and network simulation of deep bed filtration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148(1), 167–181. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90125-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90125-6).

Busch, J., Meißner, T., Bleyl, Potthoff, A., Bleyl, S., Georgi, A., Mackenzie, K., Trabitsh, R., Werban, U., & Oswald, S. E. (2015). A field investigation on transport of carbon-supported nanoscale zero-valent ion (NZVI) groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 181, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.03.009>.

Butt, H. J., Cappella, B., & Kappl, M. (2005). Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59(1–6), 1–152. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.003>.

Camesano, T. A., Unice, K. M., & Logan, B. E. (1999). Blocking and ripening of colloids in porous media and their implications for bacterial transport. *Colloids and Surfaces A:*

Physicochemical and Engineering Aspects, 160(3), 291–308. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00156-9).

Cardenas, M. B. (2008). Three-dimensional vortices in single pores and their effects on transport. *Geophysical Research Letters*, 35(18), 1–14.

<https://doi.org/10.1029/2008GL035343>.

Chandrasekhar, S. (1943). Stochastic problems in physics and astronomy. *Reviews of Modern Physics*, 15(1), 1–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.15.1>.

Chang, Y. I., Cheng, W. Y., & Chan, H. C. (2009). A proposed correlation equation for predicting filter coefficient under unfavorable deposition conditions. *Separations Technology*, 65(3), 248–250. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.031>.

Charmas, R., Zarzycki, P., Villiéras, F., Thomas, F., Prélot, B., & Piasecki, W. (2004). Influence of electrolyte ion adsorption on the derivative of potentiometric titration curve of oxide suspension - Theoretical analysis. *Colloids Surfaces: A Physicochemical Engineering Aspects*, 244(1–3), 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.06.001>.

Chatterjee, J., Pratap, S., & Abdulkareem, S. (2011). Dual-deposition rates in colloid filtration caused by coupled heterogeneities in a colloidal population. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356(1), 362–368. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.029>.

Cheng, T., & Saiers, J. E. (2015). Effects of dissolved organic matter on the co-transport of mineral colloids and sorptive contaminants. *Journal of Contaminant Hydrology, Report 177–178C*(1), 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.04.005>.

Chiou, C. T., Malcolm, R. L., Brinton, T. I., & Kile, D. E. (1986). Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Water Environmental Science & Technology*, 20(5), 502–508.

<https://doi.org/10.1021/es00147a010>.

Conboy, M. J., & Goss, M. (2000). Natural protection of groundwater against bacteria of fecal origin. *Journal of Contaminant Hydrology*, 43(1), 1–24.

[https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00100-X](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00100-X).

Corapcioglu, Y. M., & Jiang, S. (1993). Colloid facilitated groundwater transport. *Water Resources Research*, 29(7), 2215. <https://doi.org/10.1029/93WR00404>.

Cortis, A., Harter, T., Hou, L., Atwill, E. R., Packman, A. I., & Green, P. G. (2006). Transport of *Cryptosporidium parvum* in porous media: Long-term elution experiments and continuous time random walk filtration modeling. *Water Resources Research*, 42(12), W12S13. <https://doi.org/10.1029/2006WR004897>.

Curriero, F. C., Patz, J. A., Rose, J. B., & Lele, S. (2001). The association between extreme precipitation and waterborne disease outbreaks in the United States, 1948–1994. *American Journal of Public Health*, 91(8), 1194–1199.

<https://doi.org/10.2105/ajph.91.8.1194>.

Cushing, R. S., & Lawler, D. F. (1998). Depth filtration: Fundamental investigation through three-dimensional trajectory analysis. *Environmental Science & Technology*, 32(23), 3793–3801. <https://doi.org/10.1021/es9707567>.

Davis, J. A. (1982). Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(11), 2381–2393.

[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90209-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90209-5).

de Jonge H., Jacobsen, O. H., de Jonge, L. W., & Moldrup, P. (1998). Particle-facilitated transport of prochloraz in undisturbed sandy loam soil columns. *Journal of Environmental Quality*, 27(6), 1495–503.

<https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700060028x>.

DeBorde, D. C., Woessner, W. W., Kiley, Q. T., & Ball, P. (1999). Rapid transport of viruses in a floodplain aquifer. *Water Research*, 33(10), 2229–2238.

[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00450-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00450-3).

Dentz, M., & Berkowitz, B. (2003). Transport behavior of a passive solute in continuous time random walks and multirate mass transfer. *Water Resources Research*, 39(5), SBH1–20. <https://doi.org/10.1029/2001WR001163>.

Derjaguin, B., & Landau, L. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, 43(1–4), 30–59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L).

Drelich, J., & Wang, Y. U. (2011). Charge heterogeneity of surfaces: Mapping and effects on surface forces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 165(2), 91–101.

<https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.009>.

Duffadar, R. D., & Davis, J. M. (2007). Interaction of micrometer-scale particles with nanotextured surfaces in shear flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(1), 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.068>.

Duffadar, R. D., & Davis, J. M. (2008). Dynamic adhesion behavior of micrometer-scale particles flowing over patchy surfaces with nanoscale electrostatic heterogeneity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326(1), 18–27.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.07.004>.

Duffadar, R., Kalasin, S., Davis, J. M., & Santore, M. M. (2008). The impact of nanoscale chemical features on micron-scale adhesion: Crossover from heterogeneity-dominated to mean-field behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2), 396–407. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.05.046>.

Dunphy Guzman, K. A., Finnegan, M. P., & Banfield, J. F. (2006). Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 40(24), 7688–7693. <https://doi.org/10.1021/es060847g>.

Dykaar, B. B., & Kitanidis, P. K. (1996). Macrotransport of a biologically reacting solute through porous media. *Water Resources Research*, 32(2), 307–320.

<https://doi.org/10.1029/95WR03241>.

Elimelech, M., & O'Melia, C. R. (1990). Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media. *Environmental Science & Technology*, 24(10), 1528–1536.

<https://doi.org/10.1021/es00080a012>.

Elimelech, M. (1992). Predicting collision efficiencies of colloidal particles in porous media. *Water Research*, 26(1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90104-C](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90104-C).

Elimelech, M. (1994). Particle deposition on ideal collectors from dilute flowing suspensions: Mathematical formulation, numerical solution, and simulations. *Separations Technology*, 4(4), 186–212. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(94\)80024-3](https://doi.org/10.1016/0956-9618(94)80024-3).

Elimelech, M., Nagai, M., Ko, C. H., & Ryan, J. N. (2000). Relative insignificance of mineral grain zeta potential to colloid transport in geochemically heterogeneous porous media. *Environmental Science & Technology*, 34(11), 143–2148.

<https://doi.org/10.1021/es9910309>.

Elimelech, M., Gregory, J., & Jia, X. (1995). *Particle deposition and aggregation: Measurement, modelling and simulation*. Elsevier.

<https://www.elsevier.com/books/particle-deposition-and-aggregation/elimelech/978-0-7506-0743-8>.

Embrey, S. S., & Runkle, D. L. (2006). *Microbial quality of the nation's ground-water resources 1993–2004 (Scientific Investigations Report 2006-5290)*. National Water-Quality Assessment Program Principal Aquifers, US Geological Survey.

<https://pubs.usgs.gov/sir/2006/5290/pdf/sir20065290.pdf>.

Ermak, D. L., & McCammon, J. A. (1978). Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 69(4), 1352–1360.

<https://doi.org/10.1063/1.436761>.

Foppen, J. W., van Herwerden, M., & Schijven, J. (2007). Transport of *Escherichia coli* in saturated porous media: Dual mode deposition and intra-population heterogeneity. *Water Research*, 41(8), 1743–1753. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.041>.

Franchi, A., & O'Melia, C. R. (2003). Effects of natural organic matter and solution chemistry on the deposition and reentrainment of colloids in porous media. *Environmental Science & Technology*, 37(6), 1122–1129. <https://doi.org/10.1021/es015566h>.

Ginn, T.R. (2000). On the distribution of multicomponent mixtures over generalized exposure time in subsurface flow and reactive transport: Theory and formulations for residence-time-dependent sorption/desorption with memory. *Water Resources Research*, 36(10), 2885–2893. <https://doi.org/10.1029/2000WR900170>.

Ginn, T. R. (2009). Generalization of the multirate basis for time-convolution to unequal forward and reverse rates and connection to reactions with memory. *Water Resources Research*, 45(12), 1122–1129. <https://doi.org/10.1029/2009WR008320>.

Goldman, A. J., Cox, R. G., & Brenner, H. (1967a). Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall—I. Motion through a quiescent fluid. *Chemical Engineering Science*, 22(4), 637–651. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(67\)80047-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80047-2).

Goldman, A. J., Cox, R. G., & Brenner, H. (1967b). Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall—II. Couette flow. *Chemical Engineering Science*, 22(4), 653–660. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(67\)80048-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80048-4).

Gomez-Eyles, J. L., Yupanqui, C., Beckingham, B., Riedel, G., Gilmour, C., & Ghosh, U. (2013). Evaluation of biochars and activated carbons for in situ remediation of sediments impacted with organics, mercury, and methylmercury. *Environmental Science & Technology*, 47(23), 13721–13729. <https://doi.org/10.1021/es403712q>.

Gondret, P., Lance, M., & Petit, L. (2002). Bouncing motion of spherical particles in fluids. *Physics of Fluids*, 14(2), 643–652. <https://doi.org/10.1063/1.1427920>.

Goren, S. L., & O'Neill, M. E. (1971). On the hydrodynamic resistance to a particle of a dilute suspension when in the neighborhood of a large obstacle. *Chemical Engineering Science*, 26(3), 325–338. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(71\)83008-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(71)83008-7).

Gregory, J. (1981). Approximate expressions for retarded van der Waals interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1), 138–145. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90018-7).

Gupta, V., Johnson, W. P., Shafeian, P., Ryu, H., Alum, A., Abbaszadegan, M., Hubbs, S., & Rauch-Williams, T. (2009). Riverbank filtration: Comparison of pilot-scale transport with theory. *Environmental Science & Technology*, 43(3), 669–676. <https://doi.org/10.1021/es8016396>.

Haggerty, R., McKenna, S. A., & Meigs, L. C. (2000). On the late-time behavior of tracer test breakthrough curves. *Water Resources Research*, 36(12), 3467–3479. <https://doi.org/10.1029/2000WR900214>.

Hahn, M. W., Abadzic, D., & O'Melia, C. R. (2004). Aquasols: On the role of secondary minima. *Environmental Science & Technology*, 38(22), 5915–5924. <https://doi.org/10.1021/es049746d>.

Happel, J. (1958). Viscous flow in multiparticle systems: Slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *AIChE Journal*, 4(2), 197–201. <https://doi.org/10.1002/aic.690040214>.

Happel, J., & Brenner, H. (1983). *Mechanics of fluids and transport processes, Vol. 1. Low Reynolds number hydrodynamics with special applications to particulate media* (2nd ed., revised). Kluwer Boston. <http://gidropraktikum.narod.ru/Happel-Brenner-eng.pdf>.

Harter, T., Wagner, S., & Atwill, E. R. (2000). Colloid transport and filtration of *Cryptosporidium parvum* in sandy soils and aquifer sediments. *Environmental Science & Technology*, 34(1), 62–70. <https://doi.org/10.1021/es990132w>.

Harvey, R. W. (1997). Microorganisms as tracers in groundwater injection and recovery experiments: A review. *AFEMS Microbiology Reviews*, 20(3–4), 461–472. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(97\)00026-0](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(97)00026-0).

Harvey, R. W., & Garabedlan, S. P. (1991). Use of colloid filtration theory in modeling movement of bacteria through a contaminated sandy aquifer. *Environmental Science and Technology*, 25(1), 178–185. <http://doi.org/10.1021/es00013a021>.

Harvey, R. W., Kinner, N. E., Bunn, A., MacDonald, D., & Metge, D. (1995). Transport behavior of groundwater protozoa and protozoan-sized microspheres in sandy aquifer sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(1), 209–217. <https://doi.org/10.1128/aem.61.1.209-217.1995>.

Hendry, M. J., Lawrence, J. R., & Maloszewski, P. (1997). The role of sorption in the transport of *Klebsiella oxytoca* through saturated silica sand. *Groundwater*, 35(4), 574–584. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1997.tb00122.x>.

Hilpert, M., Rasmuson, A., & Johnson, W. P. (2017). A binomial modeling approach for upscaling colloid transport under unfavorable conditions: Emergent prediction of extended tailing. *Water Resources Research*, 53(7), 5626–5644. <https://doi.org/10.1002/2016WR020123>.

Hilpert, M., & Johnson, W. P. (2018). A binomial modeling approach for upscaling colloid transport under unfavorable attachment conditions: Emergent prediction of nonmonotonic retention profiles. *Water Resources Research*, 54(1), 46–60.

<https://doi.org/10.1002/2017WR021454>.

Hoek, E. M. V., Bhattacharjee, S., & Elimelech, M. (2003). Effect of membrane surface roughness on colloid–membrane DLVO interactions. *Langmuir*, 19(11), 4836–4847. <https://doi.org/10.1021/la027083c>.

Hoek, E. M. V., & Agarwal, G. K. (2006). Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(1), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.031>.

Hrudey, S. E., & Hrudey, E. J. (2004). *Safe drinking water – Lessons from recent outbreaks in affluent nations*. IWA Publishing.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6976236/>.

Huang, X., Bhattacharjee, S., & Hoek, E. M. V. (2010). Is surface roughness a “scapegoat” or a primary factor when defining particle–substrate interactions? *Langmuir*, 26(4), 2528–2537. <https://doi.org/10.1021/la9028113>.

Hubbe, M. A. (1984). Theory of detachment of colloidal particles from flat surfaces exposed to flow. *Colloids and Surfaces*, 12, 151–178. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(84\)80096-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(84)80096-7).

Hunt, J. R., & Johnson, W. P. (2016). Pathogen transport in groundwater systems—Contrasts with traditional hydrogeological approaches. *Hydrogeology Journal*, 46(40), 551–560. <https://doi.org/10.1007/s10040-016-1502-z>.

Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces* (3rd ed.). Elsevier. <https://www.elsevier.com/books/intermolecular-and-surface-forces/israelachvili/978-0-12-391927-4>.

Jahan, S., Alias, Y. B., Bakar, A. F. B. A., & Yusoff, I. B. (2019). Transport and retention behavior of carbonaceous colloids in natural aqueous medium: Impact of water chemistry. *Chemosphere*, 217, 213–222.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.015>.

Jardine, P. M., McCarthy, J. F., & Weber, N. L. (1989). Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Science Society of America Journal*, 53(5), 1378–1385. <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.036159955005300050013x>.

Jaisi, D. P., & Elimelech, M. (2009). Single-walled carbon nanotubes exhibit limited transport in soil columns. *Environmental Science & Technology*, 43(24), 9161–9166. <https://doi.org/10.1021/es901927y>.

Jeffery, G. B. (1922). The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 102(715), 161–179. <https://doi.org/10.1098/rspa.1922.0078>.

Jin, Y., & Flury, M. (2002). Fate and transport of viruses in porous media. *Advances in Agronomy*, 77, 39–102. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)77013-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)77013-2).

Jin, C., Normani, S. D., & Emelko, M. B. (2015). Surface roughness impacts on granular media filtration at favorable deposition conditions: Experiments and modeling. *Environmental Science & Technology*, 49(13), 7879–7888.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01998> ↗.

Johnson, K. L., Kendall, K., & Roberts, A. D. (1971). Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 324(1558), 301–313.

<https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1971.0141> ↗.

Johnson, P. R., Sun, N., & Elimelech, M. (1996). Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modeling and measurements. *Environmental Science & Technology*, 30(11), 3284–3293. <https://doi.org/10.1021/es960053> ↗.

Johnson, R. L., Nurmi, J. T., O'Brien Johnson, G. S., Fan, D., O'Brien Johnson, R. T., Shi, Z., Salter-Blanc, A. J., Tratnyek, P. G., & Lowry, G. V. (2013). Field-scale transport and transformation of carboxymethylcellulose-stabilized nano zero-valent iron. *Environmental Science & Technology*, 47(3), 1573–1580.

<https://doi.org/10.1021/es304564q> ↗.

Johnson, W. P., & Amy, G. L. (1995). Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by natural organic matter (NOM) in aquifer sediments. *Environmental Science and Technology*, 29(3), 807–817.

<https://doi.org/10.1021/es00003a032> ↗.

Johnson, W. P., Blue, K.A., Logan, B. E. & Arnold, R. G. (1995). Modeling bacterial detachment during transport through porous media as a residence-time-dependent process. *Water Resources Research*, 31(11), 2649–2658.

<https://doi.org/10.1029/95WR02311> ↗.

Johnson, W. P., & Logan, B. E. (1996). Enhanced transport of bacteria in porous media by sediment-phase and aqueous-phase natural organic matter. *Water Research*, 30(4), 923–931. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00225-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00225-1) ↗.

Johnson, W. P., Cabral, K., Lion L. W., & Corapcioglu, Y. M. (1998). Reconciliation of expressions for the modified retardation factor and incorporation of non-linear contaminant sorption to the stationary phase. *Journal of Contaminant Hydrology*, 32(3–4), 247–266. <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201302934616> ↗.

Johnson, W. P. (2006). Comment on Pang et al., 2006, Filtration and transport of *Bacillus subtilis* spores and the F-RNA phage MS2 in a coarse alluvial gravel aquifer: Implications in the estimation of setback distances. *Journal of Contaminant Hydrology*, 86(1–2), 160–161. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.02.005> ↗.

Johnson, W. P., Li, X., & Gozde, Y. (2007a). Colloid retention in porous media: Mechanistic confirmation of wedging and retention in zones of flow stagnation. *Environmental Science & Technology*, 41(4), 1279–1287. <https://doi.org/10.1021/es061301x> ↗.

Johnson, W. P., Li, X., & Assemi, S. (2007b). Deposition and re-entrainment dynamics of microbes and non-biological colloids during non-perturbed transport in porous media in the presence of an energy barrier to deposition. *Advances in Water Resources*, 30(6–7), 1432–1454. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2006.05.020> ↗.

Johnson, W. P., Pazmiño, E., & Ma, H. (2010). Direct observations of colloid retention in granular media in the presence of energy barriers and pitfalls of inferring mechanisms from indirect observations. *Water Research*, 44(4), 1158–1169.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.014>.

Johnson, W. P., Ma, H., & Pazmiño, E. (2011). Straining credibility: A general comment regarding common arguments used to infer straining as the mechanism of colloid retention in porous media. *Environmental Science & Technology*, 45(9), 3831–3832. <https://doi.org/10.1021/es200868e>.

Johnson, W. P., & Hilpert, M. (2013). Upscaling colloid transport and retention under unfavorable conditions. *Water Resources Research*, 49(9), 5328–5341.

<https://doi.org/10.1002/wrcr.20433>.

Johnson, W. P., Rasmuson, A., Hilpert, M., & Pazmiño, E. (2018). Why variant colloid transport behaviors emerge among identical individuals in porous media when colloid-surface repulsion exists. *Environmental Science & Technology*, 52(13), 7230–7239. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00811>.

Johnson, W. P., Anna, R., Erickson, B., VanNess, K., Ron, C., Bolster, D., & Peters, B. (2020). Anionic nanoparticle and microplastic non-exponential distributions from source scale with grain size in environmental granular media. *Water Research*, 182(12), 1160. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116012>.

Johnson, W. P. (2020). Quantitative linking of nanoscale interactions to continuum-scale nanoparticle and microplastic transport in environmental granular media. *Environmental Science & Technology*, 54(13), 8032–8042.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01172>.

Johnson, W. P., Pazmiño, E., Frederick, L., Ron, C., & Chica, A. (2020b). Contaminant removal and precious metal recovery by lateral channel filtration in mining impacted alluvial floodplains. *Frontiers in Water*, 2, 586698.

<https://doi.org/10.3389/frwa.2020.586698>.

Johnson, W. P., Tong, M., & Li, X. (2007). On colloid retention in saturated porous media in the presence of energy barriers: The failure of α , and opportunities to predict η . *Water Resources Research*, 43(12), W821033. <https://doi.org/10.1029/2006WR005770>.

Johnson, W. P., Li, X., Tong, M., & Ma, H. (2009). Comment on “Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry” by Saeed Torkzaban et al. *Water Resources Research*, 45(9), W09603. <https://doi.org/10.1029/2008WR007389>.

Johnson, W. P., Blue, K. A., Logan, B. E., & Arnold, R. G. (1995). Modeling bacterial detachment during transport through porous media as a residence-time-dependent process. *Water Resources Research*, 31(11), 2649–2658.

<https://doi.org/10.1029/95WR02311>.

Kalasin, S., & Santore, M. M. (2008). Hydrodynamic crossover in dynamic microparticle adhesion on surfaces of controlled nanoscale heterogeneity. *Langmuir*, 24(9), 4435–4438. <https://doi.org/10.1021/la8000202>.

Kelly, W. R., Panno, S. V., Hackley, K. C., Martinsek, A. T., Krapac, I. G., Weibel, C. P., & Stormont, E. C. (2009). Bacteria contamination of groundwater in a mixed land-use karst region. *Water Quality, Exposure and Health*, 1, 69–78.

<https://link.springer.com/article/10.1007/s12403-009-0006-7>.

Kersting, A. B., Efurud, D. W., Finnegan, D. L., Rokop, D. J., Smith, D. K., & Thompson, J. L. (1999). Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site. *Nature*, 397, 56–59. <https://doi.org/10.1038/16231>.

Kim, M., & Zydney, L. (2004). Effect of electrostatic, hydrodynamic, and Brownian forces on particle trajectories and sieving in normal flow filtration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(2), 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.004>.

Ko, C. H., & Elimelech, M. (2000). The shadow effect in colloid transport and deposition dynamics in granular porous media: Measurements and mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 34(17), 3681–3689. <https://doi.org/10.1021/es0009323>.

Kuniansky, E. L., Taylor, C. J., Williams, J. H., & Paillet, F. (2022). *Introduction to karst aquifers*. The Groundwater Project. <https://doi.org/10.21083/978-1-77470-040-2>.

Lecoanet, H. F., Bottero, J. Y., & Wiesner, M. R. (2004). Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environmental Science & Technology*, 38(19), 5164–5169. <https://doi.org/10.1021/es0352303>.

Li, K., & Ma, H. (2019). Rotation and retention dynamics of rod-shaped colloids with surface charge heterogeneity in sphere-in-cell porous media model. *Langmuir*, 35(16), 5471–5483. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00748>.

Li, T., Shen, C., Johnson, W. P., Ma, H., Jin, C., Zhang, C., Chu, X., Ma, K., & Xing, B. (2022). Important role of concave surfaces in deposition of colloids under favorable conditions as revealed by microscale visualization. *Environmental Science & Technology*, 56(7), 4121–4131. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07305>.

Li, X., & Johnson, W. P. (2005). Non-monotonic variations in deposition rate coefficients of microspheres in porous media under unfavorable deposition conditions. *Environmental Science & Technology*, 39(6), 1658–1665.

<https://doi.org/10.1021/es048963b>.

Li, X., Scheibe, T. D., & Johnson, W. P. (2004). Apparent decreases in colloid deposition rate coefficients with distance of transport under unfavorable deposition conditions: A general phenomenon. *Environmental Science & Technology*, 38(21), 5616–5625. <https://doi.org/10.1021/es049154v>.

Li, X., Lin, C. L., Miller, J. D., & Johnson, W. P. (2006a). Pore-scale observation of microsphere deposition at grain-grain contacts over assemblage-scale porous media domains using x-ray microtomography. *Environmental Science & Technology*, 40(12), 3762–3768. <https://doi.org/10.1021/es0525004>.

Li, X., Lin, C. L., Miller, J. D., & Johnson, W. P. (2006b). Role of grain to grain contacts on profiles of retained colloids in porous media in the presence of an energy barrier to deposition. *Environmental Science & Technology*, 40(12), 3769–3774.

<https://doi.org/10.1021/es052501w>.

Li, X., Li, Z., & Zhang, D. (2010a). Role of low flow and backward flow zones on colloid transport in pore structures derived from real porous media. *Environmental Science & Technology*, 44(13), 4936–4942. <https://doi.org/10.1021/es903647g>.

Li, Z., Zhang, D., & Li, X. (2010b). Tracking colloid transport in porous media using discrete flow fields and sensitivity of simulated colloid deposition to space discretization. *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1274–1280. <https://doi.org/10.1021/es9027716>.

Li, Z., Zhang, D., & Li, X. (2012). Tracking colloid transport in real pore structures: Comparisons with correlation equations and experimental observations. *Water Resources Research*, 48(5), 1–11. <https://doi.org/10.1029/2012WR011847>.

Liang, Y., Bradford, S. A., Simunek, J., Vereecken, H., & Klumpp, E. (2013). Sensitivity of the transport and retention of stabilized silver nanoparticles to physicochemical factors. *Water Research*, 47(7), 2572–2582. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.025>.

Lin, D., Hu, L., Bradford, S. A., Zhang, X., & Lo, I. M. (2021). Pore-network modeling of colloid transport and retention considering surface deposition, hydrodynamic bridging, and straining. *Journal of Hydrology*, 603(Part B), 127020. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.127020>.

Lin, S., & Wiesner, M. R. (2012). Theoretical investigation on the steric interaction in colloidal deposition. *Langmuir*, 28(43), 15233–15245. <https://doi.org/10.1021/la302201g>.

Lindsey, B. D., Rasberry, J. S., & Zimmerman, T.M. (2002). *Microbiological quality of water from noncommunity supply wells in carbonate and crystalline aquifers of Pennsylvania* (Water-Resources Investigations Report 01-4286). US Geological Survey. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/wri014268>.

Liu, Y., Yang, C. H., & Li, J. (2007). Influence of extracellular polymeric substances on *Pseudomonas aeruginosa* transport and deposition profiles in porous media. *Environmental Science & Technology*, 41(1), 198–205. <https://doi.org/10.1021/es061731n>.

Liu, Q., Lazouskaya, V., He, Q., & Jin, Y. (2010). Effect of particle shape on colloid retention and release in saturated porous media. *Journal of Environmental Quality*, 39(2), 500–508. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0100>.

Long, W., & Hilpert, M. (2009). A correlation for the collector efficiency of Brownian particles in clean-bed filtration in sphere packings by a Lattice-Boltzmann method. *Environmental Science & Technology*, 43(12), 4419–4424. <https://doi.org/10.1021/es8024275>.

Loveland, J. P., Bhattacharjee, S., Ryan, J. N., & Elimelech, M. (2003). Colloid transport in a geochemically heterogeneous porous medium: Aquifer tank experiment and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 65(3–4), 161–182. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00238-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00238-3).

Ma, H., Bolster, C., Johnson, W. P., Li, K., Pazmiño, E., Camacho K. M., Anselmo, A. C., & Mitragotri, S. (2020). Coupled influences of particle shape, surface property and flow hydrodynamics on rod-shaped colloid transport in porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 577, 471–480. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.022>.

Ma, H., Hradisky, M., & Johnson, W. P. (2013). Extending applicability of correlation equations to predict colloidal retention in porous media at low fluid velocity. *Environmental Science & Technology*, 47(5), 2272–2278.

<https://doi.org/10.1021/es304753r>.

Ma, H., Pedel, J., Fife, P., & Johnson, W. P. (2009). Hemispheres-in-cell geometry to predict colloid deposition in porous media. *Environmental Science & Technology*, 43(22), 8573–8579. <https://doi.org/10.1021/es901242b>.

Ma, H., Hradisky, M., & Johnson, W. P. (2013). Response to comment on “Extending applicability of correlation equations to predict colloidal retention in porous media at low fluid velocity.” *Environmental Science & Technology*, 47(14), 8080–8089.

<https://doi.org/10.1021/es4024942>.

Ma, H., Pazmiño, E., & Johnson, W. P. (2011). Surface heterogeneity on hemispheres-in-cell model yields all experimentally-observed non-straining colloid retention mechanisms in porous media in the presence of energy barriers. *Langmuir*, 27(24), 14982–14994. <https://doi.org/10.1021/la203587j>.

MacKay, A. A., & Gschwend, P. M. (2001). Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site. *Environmental Science & Technology*, 35(7), 1320–1328. <https://doi.org/10.1021/es0014786>.

Magee, B. R., Lion, L.W., & Lemley, A. T. (1991). Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media. *Environmental Science & Technology*, 25(2), 323–331.

<https://doi.org/10.1021/es00014a017>.

Martin, M. J., Logan, B. E., Johnson, W. P., Jewett, D. G., & Arnold, R. G. (1996). Scaling Bacterial Filtration Rates in Different Sized Porous Media. *Journal of Environmental Engineering*, 122, 407–415. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1996\)122:5\(407\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1996)122:5(407)).

Masliyah, J., & Bhattacharjee, S. (2005). *Electrokinetic and colloid transport phenomena*. John Wiley and Sons. <https://doi.org/10.1021083/9780471788829>.

May, R., Akbariyeh, S., & Li, Y. (2012). Pore-scale investigation of nanoparticle transport in saturated porous media using laser scanning cytometry. *Environmental Science & Technology*, 46(18), 9980–9986. <https://doi.org/10.1021/es301749s>.

Mays, D. C., & Hunt, J. R. (2005). Hydrodynamic aspects of particle clogging in porous media. *Environmental Science & Technology*, 39(2), 577–584.

<https://doi.org/10.1021/es049367k>.

McCarthy, J. F., & Zachara, J. (1989). Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science & Technology*, 23(5), 496–502. <https://doi.org/10.1021/es00063a001>.

McCaulou, D. R., Bales, R. C., & Arnold, R. G. (1995). Effect of temperature-controlled motility on transport of bacteria and microspheres through saturated sediment. *Water Resources Research*, 31p(2), 271–280. <https://doi.org/10.1029/94WR02569>.

McDowell-Boyer, L. M., Hunt, J. R., & Sitar, N. (1986). Particle transport through porous media. *Water Resources Research*, 22(13), 1901–1921.

<https://doi.org/10.1029/WR022i013p01901>.

McKay, L. D., Gillham, R. W., & Cherry, J. A. (1993). Field experiments in a fractured clay till: 2. Solute and colloid transport. *Water Resources Research*, 29(12), 3879–3890. <https://doi.org/10.1029/93WR02069>.

McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). *Compendium of chemical terminology: International Union of Pure and Applied Chemists recommendations* (UPAC Gold Book, Version 3.0.1). Blackwell Scientific. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

Metwalli, E., Haines, D., Becker, O., Conzone, S., & Pantano, C. G. (2006). Surface characterizations of mono-, di-, and tri-aminosilane treated glass substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2), 825–831. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.045>.

Molnar, I. L., Johnson, W. P., Gerhard, J. I., Willson, C. S., & O'Carroll, D. M. (2015). Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review. *Water Resources Research*, 51(9), 6804–6845. <https://doi.org/10.1002/2015WR017318>.

Nelson, K. E., & Ginn, T. R. (2001). Theoretical investigation of bacterial chemotaxis in porous media. *Langmuir*, 17(18), 5636–5645. <https://doi.org/10.1021/la010456+>.

Nelson, K. E., & Ginn, T. R. (2005). Colloid filtration theory and the Happel sphere-in-cell model revisited with direct numerical simulation of colloids. *Langmuir*, 21(6), 2173–2184. <https://doi.org/10.1021/la048404i>.

Nelson, K. E., & Ginn, T. R. (2011). New collector efficiency equation for colloid filtration in both natural and engineered flow conditions. *Water Resources Research*, 47(5), 1–17. <https://doi.org/10.1029/2010WR009587>.

Neukum, C., Braun, A., & Azzam, R. (2014). Transport of stabilized engineered silver (Ag) nanoparticles through porous sandstones. *Journal of Contaminant Hydrology*, 158, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.12.002>.

Novikov, A. P., Kalmykov, S. N., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Horreard, F., Merkulov, A., Clark, S. B., Tkachev, V. V., & Myasoedov, B. F. (2006). Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia. *Science*, 314(5799), 638–641. <https://doi.org/10.1126/science.1131307>.

O'Connor, D. R. (2002). *Part one: A summary. Report of the Walkerton inquiry: The events of May 2000 and related issues*. Queen's Printer for Ontario.

http://www.archives.gov.on.ca/en/e_records/walkerton/report1/pdf/WI_Summary.pdf.

Ogata, A., & Banks, R. B. (1961). *A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media in fluid movement in earth materials* (Professional Paper 411-A). US Geological Survey. <https://oi.org/10.3133/pp411A>.

O'Neill, M. N. (1968). A sphere in contact with a plane wall in a slow linear shear flow. *Chem. Eng. Sci.*, 23(11), 1293–1298.

<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1968ChEnS..23.1293O/abstract>.

Ouyang, Y., Shinde, D., Mansell, R. S., & Harris, W. (1996). Colloid-enhanced transport of chemicals in subsurface environments: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26(2), 189–204. <https://doi.org/10.1080/10643389609388490>.

Packman, A. I., & MacKay, J. S. (2003). Interplay of stream-subsurface exchange, clay particle deposition, and streambed evolution. *Water Resources Research*, 39(4), 1097. <https://doi.org/10.1029/2002WR001432>.

Pang, L., Close, M., Goltz, M., Noonan, M., & Sinton, L. (2005). Filtration and transport of *Bacillus subtilis* spores and the F-RNA phage MS2 in a coarse alluvial gravel aquifer: Implications in the estimation of setback distances. *Journal of Contaminant Hydrology*, 77(3), 165–194. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2004.12.006>.

Paraskeva, C. A., Burganos, V. N., & Payatakes, A. C. (1991). Three-dimensional trajectory analysis of particle deposition in constricted tubes. *Chemical Engineering Communications*, 108(1), 23–48. <https://doi.org/10.1080/00986449108910949>.

Payatakes, A. C., Tien, C., & Turian, R. M. (1974a). Trajectory calculation of particle deposition in deep bed filtration: Part I. Model formulation. *AIChE Journal*, 20(5), 889–900. <https://doi.org/10.1002/aic.690200509>.

Payatakes, A. C., Rajagopalan, R., & Tien, C. (1974b). On the use of Happel's model for filtration studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 49(2), 321–325. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90369-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90369-5).

Pazmiño, E. F., Ma, H., & Johnson, W. P. (2011). Applicability of colloid filtration theory in size-distributed, reduced porosity, granular media in the absence of energy barriers. *Environmental Science & Technology*, 45(24), 10401–10407. <https://doi.org/10.1021/es202203m>.

Pazmiño, E., Trauscht, J., Dame, B., & Johnson, W. P. (2014a). Power-law size-distributed heterogeneity explains colloid retention on soda-lime glass in the presence of energy barriers. *Langmuir*, 30(19), 5412–5421. <https://doi.org/10.1021/la501006p>.

Pazmiño, E., Trauscht, J., & Johnson, W. P. (2014b). Release of colloids from primary minimum contact under unfavorable conditions by perturbations in ionic strength and flow rate. *Environmental Science & Technology*, 48(16), 9227–9235. <https://doi.org/10.1021/es502503y>.

Porubcan, A. A., & Xu, S. (2011). Colloid straining within saturated heterogeneous porous media. *Water Research*, 45(4), 1796–1806. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.037>.

Prélot, B., Villieras, F., Pelletier, M., Gérard, G., Gaboriaud, F., Ehrhardt, J.-J., Perrone, J., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Lefèvre, G., Mazerolles, L., Pastol, J.-L., Rouchaud J.-C., & Lindecker, C. (2003). Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(2), 244–254. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00058-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00058-4).

Prieve, D. C., & Ruckenstein, E. (1974). Effect of London forces upon the rate of deposition of Brownian particles. *AIChE Journal*, 20(6), 1178–1187. <https://doi.org/10.1002/aic.690200618>.

Rajagopalan, R., & Tien, C. (1976). Trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. *AIChE Journal*, 22(3), 523–533. <https://doi.org/10.1002/aic.690220316>.

Rakowska, M. I., Kupryianchyk, D., Harmsen, J., Grotenhuis, T., & Koelmans, A. A. (2012). In situ remediation of contaminated sediments using carbonaceous materials. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(4), 693–704.

<https://doi.org/10.1002/etc.1763> ↗.

Rasmuson, A., Pazmiño, E., Assemi, S., & Johnson, W. P. (2017). The contribution of nanoscale roughness to heterogeneity: Closing the gap between unfavorable and favorable colloid attachment conditions. *Environmental Science & Technology*, 51(4), 2151–2160.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05911> ↗.

Rasmuson, A., Erickson, B., Borchardt, M., Muldoon, M., & Johnson, W. P. (2019b). Pathogen prevalence in fractured versus granular aquifers and the role of forward flow stagnation zones on pore scale delivery to surfaces. *Environmental Science & Technology*, 54(1), 137–145. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03274> ↗.

Rasmuson, A., VanNess, K., Ron, C. A., & Johnson, W. P. (2019a). Hydrodynamic versus surface interaction impacts of roughness in closing the gap between favorable and unfavorable colloid transport conditions. *Environmental Science & Technology*, 53(5), 2450–2459. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06162> ↗.

Raychoudhury, T., Naja, G., & Ghoshal, S. (2020). Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 118(3–4), 143–151.

<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.09.005> ↗.

Ritschel, T., Lehmann, K., Brunzel, M., Vitz, J., Nischang, I., Schubert, U. S., & Totsche, K. U. (2021). Well-defined poly(ethylene glycol) polymers as non-conventional reactive tracers of colloidal transport in porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 584, 592–601. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.056> ↗.

Ron, C., & Johnson, W. P. (2020). Complimentary colloid and collector nanoscale heterogeneity explains microparticle retention under unfavorable conditions. *Environmental Science: Nano*, 7(12), 4010–4021. <https://doi.org/10.1039/D0EN00815J> ↗.

Ron, C., VanNess, K., Rasmuson, A., & Johnson, W. P. (2019a). How nanoscale surface heterogeneity impacts transport of nano- to micro-particles on surfaces under unfavorable attachment conditions. *Environmental Science: Nano*, 6(6), 1921–1931. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/en/c9en00306a> ↗.

Ron, C. A., Dong, M., Wooley, K. L., & Johnson, W. P. (2019b). Theory-guided targeted delivery of nano- and micro-particles in advective environmental porous media. *Environmental Science & Technology Letters*, 6(10), 617–623.

<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00474> ↗.

Ruckenstein, E., & Prieve, D. C. (1976). Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. *AIChE Journal*, 22(2), 276–283.

<https://doi.org/10.1002/aic.690220209> ↗.

Russell, T. L., Yamahara, K. M., & Boehm, A. B. (2012). Mobilization and transport of naturally occurring enterococci in beach sands subject to transient infiltration of seawater. *Environmental Science & Technology*, 46(11), 5988–5996.

<https://doi.org/10.1021/es300408z> ↗.

Ryan, J. N., Elimelech, M., Ard, R. A., Harvey, R. W., & Johnson, P. R. (1999). Bacteriophage PRD1 and silica colloid transport and recovery in an iron oxide-coated sand aquifer. *Environmental Science & Technology*, 33(1), 63–73. <https://doi.org/10.1021/es980350+>

Ryan, J. N., Illangasekare, T. H., Litaor, M. I., & Shannon, R. (1998). Particle and plutonium mobilization in macroporous soils during rainfall simulations. *Environmental Science & Technology*, 32(4), 476–482. <https://doi.org/10.1021/es970339u>

Ryan, J. N., & Elimelech, M. (1996). Colloid mobilization and transport in groundwater. In M. Elimelech & J. G. Henry (Eds.), *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 107(95), 1–56. A collection of papers presented at the Symposium on Colloid and Interfacial Phenomena in Aquatic Environments 6 April 1995, Anaheim CA, USA. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03384-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03384-X)

Saiers, J. E., & Hornberger, G. M. (1996). The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns. *Water Resources Research*, 32(1), 33–41. <https://doi.org/10.1029/95WR03096>

Salerno, M. B., Flamm, M., Logan, B. E., & Velegol, D. (2006). Transport of rodlike colloids through packed beds. *Environmental Science & Technology*, 40(20), 6336–6340. <https://doi.org/10.1021/es0614565>

Scheibe, T. D., Hubbard, S. S., Onstott, T. C., & DeFlaun, M. F. (2011). Lessons learned from bacterial transport research at the South Oyster Site. *Groundwater*, 49(5), 745–763. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2011.00831.x>

Schijven, J. F., & Šimůnek, J. (2002). Kinetic modeling of virus transport at the field scale. *Journal of Contaminant Hydrology*, 55(1–2), 113–135. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00188-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00188-7)

Schijven, J. F., & Hassanizadeh, S. M. (2000). Removal of viruses by soil passage: Overview of modeling, processes, and parameters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(1), 49–127. <https://doi.org/10.1080/10643380091184174>

Schijven, J. F., Hoogenboezem, W., Hassanizadeh, S. M., & Peters, J. H. (1999). Modeling removal of bacteriophages MS2 and PRD1 by dune recharge at Castricum, Netherlands. *Water Resources Research*, 35(4), 1101–1111. <https://doi.org/10.1029/1998WR900108>

Scholl, M. A., & Harvey, W. (1992). Laboratory investigations on the role of sediment surface and groundwater chemistry in transport of bacteria through a contaminated sandy aquifer. *Environmental Science & Technology*, 26(7), 1410–1417. <https://doi.org/10.1021/es00031a020>

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (1993). *Environmental organic chemistry*. John Wiley and Sons. [Environmental Organic Chemistry 1st ed. 1993](https://doi.org/10.1002/9781118134471)

Sen, T. K., & Khilar, K. C. (2006). Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Advances in Colloid and Interface Science*, 119(2–3), 71–96. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.09.001>

Sharma, M. M., Chamoun, H., Sarma, D. S. H. R., & Schechter, R. S. (1992). Factors controlling the hydrodynamic detachment of particles from surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 149(1), 121–134. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90398-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90398-6).

Shave, M.K., Kalasin, S., Ying, E., & Santore, M. M. (2018). Nanoscale functionalized particles with rotation-controlled capture in shear flow. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 44410(34), 29058–29068. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05328>.

Shellenberger, K., & Logan, B. E. (2002). Effect of molecular scale roughness of glass beads on colloidal and bacterial deposition. *Environmental Science & Technology*, 36(2), 184–189. <https://doi.org/10.1021/es015515k>.

Shen, C., Li, B., Huang, Y., & Jin, Y. (2007). Kinetics of coupled primary- and secondary-minimum deposition of colloids under unfavorable chemical conditions. *Environmental Science & Technology*, 41(20), 6976–6982. <https://doi.org/10.1021/es070210c>.

Shen, C., Huang, Y., Li, B., & Jin, Y. (2010). Predicting attachment efficiency of colloid deposition under unfavorable attachment conditions. *Water Resources Research*, 46(11), 1–12. <https://doi.org/10.1029/2010WR009218>.

Shen, C., Lazouskaya, V., Zhang, H., Li, B., Jin, Y., & Huang, Y. (2013). Influence of surface chemical heterogeneity on attachment and detachment of microparticles. *Colloids and Surfaces*, 433, 14–29. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.048>.

Shen, C., Bradford, S. A., Li, T., Li, B., & Huang, Y. (2018). Can nanoscale surface charge heterogeneity really explain colloid detachment from primary minima upon reduction of solution ionic strength? *Journal of Nanoparticle Research*, 20(6), 165–168.

<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4265-8>.

Simoni, S. F., Harms, H., Bosma, T. N. P., & Zehnder, A. J. B. (1998). Population heterogeneity affects transport of bacteria through sand columns at low flow rates. *Environmental Science & Technology*, 32(14), 2100–2105.

<https://doi.org/10.1021/es970936g>.

Šimůnek, J., van Genuchten, M. Th., & Šejna, M. (2016). Recent developments and applications of the HYDRUS computer software packages. *Vadose Zone Journal*, 15(7), 1–25. <https://doi.org/10.2136/vzj2016.04.0033>.

Singha, K., Johnson, T. C., Day-Lewis, F. D., & Slater, L. D. (2022). *Electrical imaging for hydrogeology*. The Groundwater Project. <https://gw-project.org/books/electrical-imaging-for-hydrogeology/>.

Song, L., & Elimelech, M. (1994). Transient deposition of colloidal particles in heterogeneous porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 167(2), 301–313. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1365>.

Song, L., Johnson, P. R., & Elimelech, M. (1994). Kinetics of colloid deposition onto heterogeneously charged surfaces in porous media. *Environmental Science & Technology*, 28(6), 1164–1171. <https://doi.org/10.1021/es00055a030>.

Spielman, L. A. (1977). Particle capture from low-speed laminar flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 9, 297–319.

<https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.fl.09.010177.001501>.

Spielman, L. A., & Fitzpatrick, J. A. (1972). Theory for particle collection under London and gravity forces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 42(3), 607–623.

Spielman, L. A., & Goren, S. L. (1970). Capture of small particles by London forces from low-speed liquid flows. *Environmental Science & Technology*, 4, 135–140.

Sprague, L.A., Herman, J. S, Hornberger, G.M., & Mills, A. L. (2000). Atrazine adsorption and colloid-facilitated transport through the unsaturated zone. *Journal of Environmental Quality*, 29, 1632. <https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900050034x>.

Sund, N., Aquino, T., & Bolster, D. (2019). Effective models for transport in complex heterogeneous hydrologic systems. *Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society*, 1–19.

https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=en&user=3owpA8wAAAAJ&citation_for_view=3owpA8wAAAAJ:4DMP91E08xMC.

Swistock, B. R., Clemens, S., & Rummel, S. (2013). Water quality and management of private drinking water wells in Pennsylvania. *Journal of Environmental Health*, 75, 60–66. <https://www.jstor.org/stable/26329557>.

Taboada-Serrano, P., Vithayaveroj, V., Yiacoumi, S., & Tsouris, C. (2005). Surface charge heterogeneities measured by atomic force microscopy. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6352–6360. <https://doi.org/10.1021/es050100a>.

Taghavy, A., Pennell, K. D. & Abriola, L. M. (2015). Modeling coupled nanoparticle aggregation and transport in porous media: A Lagrangian approach. *Journal of Contaminant Hydrology*, 172, 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.10.012>.

Tipping, E., & Cooke, D. (1982). The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α -FeOOH) in freshwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1), 75–80. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90292-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90292-7).

Tong, M., Li, X., Brow, C. N., & Johnson, W. P. (2005). Detachment-influenced transport of an adhesion-deficient bacterial strain within water-reactive porous media. *Environmental Science & Technology*, 39(8), 2500–2508.

<https://doi.org/10.1021/es049013t>.

Tong, M., & Johnson, W. P. (2006a). Excess colloid retention in porous media as a function of colloid size, fluid velocity, and grain angularity. *Environmental Science & Technology*, 40(24), 7725–7731. <https://doi.org/10.1021/es061201r>.

Tong, M., & Johnson, W. P. (2006b). Colloid population heterogeneity drives hyper-exponential deviation from classic filtration theory. *Environmental Science & Technology*, 41(2), 493–499. <https://doi.org/10.1021/es061202j>.

Tong, M., Ma, H., & Johnson, W. P. (2008). Funneling of flow into grain-to-grain contacts drives colloid-colloid aggregation in the presence of an energy barrier. *Environmental Science & Technology*, 42(8), 2826–2832. <https://doi.org/10.1021/es071888v>.

Torkzaban, S., Tazehkand, S. S., Walker, S. L., & Bradford, S. A. (2008). Transport and fate of bacteria in porous media: Coupled effects of chemical conditions and pore space geometry. *Water Resources Research*, 44(4), 1–12.

<https://doi.org/10.1029/2007WR006541>.

Tosco, T., Petrangeli Papini, M., Cruz Viggi, C., & Sethi, R. (2014). Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: A review. *Journal of Cleaner Production*, 77, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.026>.

Trauscht, J., Pazmiño, E., & Johnson, W. P. (2015). Prediction of nanoparticle and colloid attachment on unfavorable mineral surfaces using representative discrete heterogeneity. *Langmuir*, 31(34), 9366–9378.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02369>.

Tufenkji, N., Miller, G. F., Ryan, J. N., Harvey, R. W., & Elimelech, M. (2004). Transport of *Cryptosporidium* oocysts in porous media: Role of straining and physicochemical filtration. *Environmental Science & Technology*, 38(22), 5932–5938.

<https://doi.org/10.1021/es049789u>.

Tufenkji, N., & Elimelech, M. (2004). Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions. *Langmuir*, 20(25), 10818–10828. <https://doi.org/10.1021/la0486638>.

Tufenkji, N., & Elimelech, M. (2005a). Spatial distributions of cryptosporidium oocysts in porous media: Evidence for dual mode deposition. *Environmental Science & Technology*, 39(10), 3620–3629. <https://doi.org/10.1021/es048289y>.

Tufenkji, N., & Elimelech, M. (2005b). Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities. *Langmuir*, 21(3), 841–852. <https://doi.org/10.1021/la048102g>.

Tufenkji, N., Dixon, D. R., Considine, R., & Drummond, C. J. (2006). Multi-scale *Cryptosporidium*/sand interactions in water treatment. *Water Research*, 40(18), 3315–3331. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.036>.

Uhlenbeck, G. E., & Ornstein, L. S. (1930). On the theory of the Brownian motion. *Physical Review*, 36, 823–841. <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.36.823>.

Vaidyanathan, R., & Tien, C. (1989). Hydrosol deposition in granular beds—an experimental study. *Chemical Engineering Communications*, 81, 123–144.

<https://doi.org/10.1080/00986448908940534>.

Van Oss, C. J. (1994). *Interfacial forces in aqueous media*. Taylor & Francis.

Van Oss, C. J. (2008). The extended DVO theory. *Interface Science and Technology*, 16, 31–48. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(08\)00203-2](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(08)00203-2).

Van Oss, C. J. (2002). Use of the combined Lifshitz-van Der Waals and Lewis acid-base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(6), 669–677. <https://doi.org/10.1163/156856102760099870>.

VanNess, K., Rasmuson, A., Ron, C. A., & Johnson, W. P. (2019). A unified theory for colloid transport: Predicting attachment and mobilization under favorable and unfavorable conditions. *Langmuir*, 35(27), 9061–9070.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00911>.

Verwey, E. J. W., & Overbeek, J. T. G. (1947). Theory of the stability of lyophobic colloids. *The Journal of Colloid Science*, 10(2), 224–225. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(55\)90030-1](https://doi.org/10.1016/0095-8522(55)90030-1).

Vinogradova, O. I., & Belyaev, A. V. (2011). Wetting, roughness and flow boundary conditions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(18), 18410.

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/18/184104>↗.

Wallender, E. K., Ailes, E. C., Yoder, J. S., Roberts, V. A., & Brunkard, J. M. (2013). Contributing factors to disease outbreaks associated with untreated groundwater. *Groundwater*, 52(6), 886–897. <https://doi.org/10.1111/gwat.12121>↗.

Wang, P., & Keller, A. A. (2009). Natural and engineered nano and colloidal transport: role of zeta potential in prediction of particle deposition. *Langmuir*, 25(12), 6856–6862. <https://doi.org/10.1021/la900134f>↗.

Wang, D., Ge, L., He, J., Zhang, W., Jaisi, D. P., & Zhou, D. (2014). Hyperexponential and nonmonotonic retention of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanoparticles in an ultisol. *Journal of Contaminant Hydrology*, 164, 35–48.

<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.05.007>↗.

Woessner, W. W., & Poeter, E. P. (2020). *Hydrogeologic properties of earth materials and principles of groundwater flow*. The Groundwater Project.

<https://gw-project.org/books/hydrogeologic-properties-of-earth-materials-and-principles-of-groundwater-flow/>↗

Won, J., Kim, T., Kang, M., Choe, Y., & Choi, H. (2021). Kaolinite and illite colloid transport in saturated porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 626(5), 127052. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127052>↗.

Wood, J. A., & Rehmann, L. (2014). Geometric effects on non-DLVO forces: Relevance for nanosystems. *Langmuir*, 30(16), 4623–4632. <https://doi.org/10.1021/la500664c>↗.

Worthington, S. R. H., & Smart, C. C. (2017). Transient bacterial contamination of the dual-porosity aquifer at Walkerton, Ontario, Canada. *Hydrogeology Journal*, 25, 1003–1016. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2017HydJ...25.1003W/abstract>↗.

Wu, X., Lyua, X., Li, Z., Gao, B., Zeng, X., Wu, J., & Sun, Y. (2020). Transport of polystyrene nanoplastics in natural soils: Effect of soil properties, ionic strength and cation type. *Science of the Total Environment*, 707, 136065.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136065>↗.

Yahiaoui, S., & Feuillebois, F. (2010). Lift on a sphere moving near a wall in a parabolic flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 662, 447–474.

<https://doi.org/10.1017/S0022112010003307>↗.

Yang, H., & Balhoff, M. T. (2017). Pore-network modeling of particle retention in porous media. *AIChE Journal*, 63(7), 3118–3131. <https://doi.org/10.1002/aic.15593>↗.

Yang, B., Lin, H., Bartlett, S. L., Houghton, E. M., Robertson, D. M., & Guo, L. (2021). Partitioning and transformation of organic and inorganic phosphorus among dissolved, colloidal and particulate phases in a hypereutrophic freshwater estuary. *Water Research*, 196, 117025. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117025>↗.

Yang, J., Chen, M., Yang, H., Xu, N., Feng, G., Li, Z., Su, C., & Wang, D. (2020). Surface heterogeneity mediated transport of hydrochar nanoparticles in heterogeneous porous media. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 32842–32855.

<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09482-w>↗.

Yang, W., Shang, J., Sharma, P., Li, B., Liuc, K., & Flury, M. (2019). Colloidal stability and aggregation kinetics of biochar colloids: Effects of pyrolysis temperature, cation type, and humic acid concentrations. *Science of the Total Environment*, 658, 1306–1315. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.269>.

Yang, Y., Siqueira, F. D., Vaz, A. S. L., You, Z., & Bedrikovetsky, P. (2016). Slow migration of detached fine particles over rock surface in porous media. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 59, 1159–1173. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.07.056>.

Yao, K., Habibian, M. T., & O'Melia, C. R. (1971). Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environmental Science & Technology*, 5(11), 1105–1112. <https://doi.org/10.1021/es60058a005>.

Zhang, P., Johnson, W. P., Piana, M. J., Fuller, C. C., & Naftz, D. L. (2001a). Potential artifacts in interpretation of differential breakthrough of colloids and dissolved tracers in the context of transport in a zero-valent iron permeable reactive barrier. *Groundwater*, 39(6), 831–840. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2001.tb02471.x>.

Zhang, P., Johnson, W. P., Scheibe, T. D., Choi, K., Dobbs, F. C., & Mailloux, B. J. (2001b). Extended tailing of bacteria following breakthrough at the Narrow Channel Focus Area, Oyster, Virginia. *Water Resources Research*, 37(11), 2687–2698. <https://doi.org/10.1029/2000WR000151>.

Zhao, F., & van Wachem, B. G. M. (2013). Direct numerical simulation of ellipsoidal particles in turbulent channel flow. *Acta Mechanica*, 224, 2331–2358. <https://doi.org/10.1007/s00707-013-0921-3>.

Zhuang, J., Tyner, J. S., & Perfect, E. (2009). Colloid transport and remobilization in porous media during infiltration and drainage. *Journal of Hydrology*, 377(1–2), 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.08.011>.

10 专栏

专栏 1 - 流体动力延迟因子表达式的开发

我们对流体动力迟滞的处理参考了 Spielman 及其合作者（1977）的研究，他们通过求解斯托克斯流动方程，将胶体与收集器之间的流体动力相互作用严格纳入考量。斯托克斯流动方程描述了胶体在靠近收集器时形成的斯托克斯扰动流动。由于胶体的尺寸远小于收集器，因此在局部范围内可以将收集器视为平面。

边界条件假定胶体和收集器表面无滑移，而在局部扰动之外的流场保持不受干扰。颗粒所受的净力和净力矩均被视为零，即忽略了流体和颗粒的惯性，这使得外部力和流体动力相互平衡。流体惯性的忽略是由于扰动流的雷诺数非常小，而胶体惯性的忽略是因为胶体相对于流体动力作用显得极小。

Spielman 及其合作者（1977）使用的解法是先解决分量流动，该方法提供了远场边界条件，用于使用斯托克斯流动方程计算平面附近球体的扰动流。叠加各分量流动以得到颗粒的净运动，这在斯托克斯流动方程的线性条件下是允许的。在静止流体中，球体相对于平面垂直移动的运动由流体动力修正因子 f_1 描述。 f_1 表示当颗粒受到一个垂直作用力时的速度与无边界流体中所表现出的速度的比值（Spielman, 1977; Spielman and Fitzpatrick, 1972）。

对于未扰动远场流动垂直于平板的情况，由流体运动作用在靠近平板的静止球体上产生的拖拽力由流体动力修正因子 f_2 给出。 f_2 表示静止颗粒靠近收集器时所受的力与在无边界流体中以相同未扰动流动受力时所经历的力的比值（Brenner, 1961; O'Neill, 1968; Spielman, 1977; Spielman and Fitzpatrick, 1972）。 f_1 和 f_2 的启发性表达式，如方程（49）和（50）所示，是根据中专栏上述括号内的文献所提供的关系而开发的。

沿收集器表面切向的胶体运动包括平移和旋转分量，它们由切向流体速度随距离变化的梯度（即流体剪切）所决定。描述这些控制胶体切向运动到收集器表面的分量（包括平移、旋转和剪切）所需的力和力矩的关系在先前的研究中已经得到详细描述（Goldman et al., 1967a; Goldman et al., 1967b; Spielman, 1977; Spielman and Fitzpatrick, 1972）。然而，与这些分量对应的流体动力函数的发展较为复杂，因此需要进一步关注。

Goldman 及其合作者（1967a, 1967b）定义了切向拖拽力的平移、旋转和剪切分量（ F_t^{tr} , F_t^r 和 F_t^s ）分别见方程专栏 1-1。

$$F_t^{tr} = F_t^{tr*} 6\pi\mu a_p u_t \quad F_t^r = F_t^{r*} 6\pi\mu a_p^2 \Omega \quad F_t^s = F_t^{s*} 6\pi\mu a_p h S \quad (\text{专栏 1-1})$$

其中， Ω 是旋转速度，通常单位是弧度每秒（ T^{-1} ）； h 是胶体中心与收集器表面之间的距离，即 $H + a_p$ （L）； S 是切向速度随垂直距离的变化，即流体剪切力（ LT^{-1} ），星号（*）代表了相应的流体动力延迟因子。

同样，Goldman 等人（1967a, 1967b）定义了切向力矩的平移、旋转和剪切分量（ T_y^{tr} , T_y^r 和 T_y^s ），如方程专栏 1-2 所示。

$$T_y^{tr} = T_y^{tr*} 8\pi\mu a_p^2 u_t \quad T_y^r = T_y^{r*} 8\pi\mu a_p^3 \Omega \quad T_y^s = T_y^{s*} 4\pi\mu a_p^3 S \quad (\text{专栏 1-2})$$

其中下标 y 表示旋转轴（垂直于 t ），附加质量、重力和布朗运动在此假设下不会产生力矩。水动力修正因子的表达式可参见 Goldman 等人（1967a, 1967b）的研究，涵盖了从 0 到 ∞ 的分离距离范围。

切向力的各子分量可如方程（专栏 1-3）所示进行求和。

$$m_p \frac{du_{t_i}}{dt} = F_t^{VM} + F_t^G + F_t^B - F_t^{tr} + F_t^r - F_t^s \quad (\text{专栏 1-3})$$

同样，在假设惯性力矩为零的前提下，各分量力矩（在三个维度上的）也可以求和，如方程（专栏 1-4）所示。

$$0 = T_y^{tr} - T_y^r + T_y^s \quad (\text{专栏 1-4})$$

对于某一维度，平衡切向力的显式表达如方程（专栏 1-5）所示，此处将非拖拽力（除外 F_t^{VM} ）归为一组，即 $F_t^{GRP} = F_t^G + F_t^B$ 。

$$m_p \frac{du_t}{dt} + \frac{4}{3} \pi a_p^3 \frac{1}{2} \rho_f \frac{du_t}{dt} = F_t^{GRP} + F_t^{tr*} 6\pi\mu a_p u_t + F_t^{r*} 6\pi\mu a_p^2 \Omega + F_t^{s*} 6\pi\mu a_p h S \quad (\text{专栏 1-5})$$

此处所有力的表达均为正值，因为单独的修正项已经带有了符号。例如， F_t^{tr*} 自带负号（Goldman et al., 1967a）。力矩平衡（其中 T_y^{tr*} 带负号）的表达如方程（专栏 1-6）所示。

$$0 = T_y^{tr*} 8\pi\mu a_p^2 u_t + T_y^{r*} 8\pi\mu a_p^3 \Omega + T_y^{s*} 4\pi\mu a_p^3 S \quad (\text{专栏 1-6})$$

对力矩平衡方程重新排列，得到方程（专栏 1-7）。

$$\Omega = \frac{-\frac{1}{2} S T_y^{s*} - \frac{1}{a_p} u_t T_y^{tr*}}{T_y^{r*}} \quad (\text{专栏 1-7})$$

将旋转速度代入力平衡方程后，得方程（专栏 1-8）。

$$\begin{aligned} & \left(m_p + \frac{2}{3} \pi a_p^3 \rho_f \right) \frac{du_t}{dt} \\ &= F_t^{GRP} + F_t^{tr*} 6\pi\mu a_p u_t + F_t^{r*} 6\pi\mu a_p^2 \left[\frac{-\frac{1}{2} S T_y^{s*} - \frac{1}{a_p} u_t T_y^{tr*}}{T_y^{r*}} \right] \\ &+ F_t^{s*} 6\pi\mu a_p h S \end{aligned} \quad (\text{专栏 1-8})$$

结合各项后，得到方程（专栏 1-9）和（专栏 1-10）。

$$\left(m_p + \frac{2}{3} \pi a_p^3 \rho_f \right) \frac{du_{t_i}}{dt} = \quad (\text{专栏 1-9})$$

$$\begin{aligned}
 & F_t^{GRP} + 6\pi\mu a_p hS \left[+F_t^{S*} - \frac{1}{2} \frac{a_p}{h} \frac{T_y^{S*}}{T_y^{r*}} F_t^{r*} \right] \\
 & \quad + 6\pi\mu a_p u_t \left[F_t^{tr*} - F_t^{r*} \frac{T_y^{tr*}}{T_y^{r*}} \right] \\
 & \left[\frac{T_y^{r*}}{F_t^{tr*} T_y^{r*} - F_t^{r*} T_y^{tr*}} \right] \left(m_p + \frac{2}{3} \pi a_p^3 \rho_f \right) \frac{du_{ti}}{dt} = \\
 & \left[\frac{T_y^{r*}}{F_t^{tr*} T_y^{r*} - F_t^{r*} T_y^{tr*}} \right] F_t^{GRP} + 6\pi\mu a_p hS \left[\frac{\frac{1}{2} \frac{a_p}{h} F_t^{r*} T_y^{S*} - F_t^{S*} T_y^{r*}}{F_t^{tr*} T_y^{r*} - F_t^{r*} T_y^{tr*}} \right] + 6\pi\mu a_p u_t \quad (专栏 1-10)
 \end{aligned}$$

在稳态 ($du_i/dt = 0$) 且无非拖拽力 ($F_t^{GRP} = 0$) 条件下, 得到公式 (专栏 1-11)。

$$\frac{u_t}{hS} = \frac{u_t}{v_t} = f_3 = \frac{\frac{1}{2} \frac{a_p}{h} F_t^{r*} T_y^{S*} - F_t^{S*} T_y^{r*}}{F_t^{tr*} T_y^{r*} - F_t^{r*} T_y^{tr*}} \quad (专栏 1-11)$$

这些结果等同于 Goldman 等人 (1967b) 的研究结果。正如 Spielman 和 Fitzpatrick (1972) 以及 Spielman (1977) 所述, 修正因子 f_3 表示被流体携带的颗粒中心位置处对收集器表面切向速度 (u_t) 与未受扰流体的切向速度 (v) 的比值。方程 (专栏 1-12) 定义了 f_4 。Spielman 和 Fitzpatrick (1972) 指出, 修正因子 f_4 用于说明作用于收集器表面切向力的水动力阻滞效应。

$$f_4 = \frac{T_y^{r*}}{F_t^{r*} T_y^{tr*} - F_t^{tr*} T_y^{r*}} \quad (专栏 1-12)$$

Goldman 等人 (1967a, 1967b) 提出的水动力阻滞函数 (f_3) 在 0 的分离距离与实验数据存在差异。然而, Spielman 和 Goren (1970) 认为, 造成这种差异的推测原因 (空穴现象) 被证明仅限于无量纲分离距离 (相对于胶体半径) 小于 4×10^{-4} 。对于半径为 $20 \mu\text{m}$ 的胶体, 这对应于小于 8 nm 的分离距离。由于在此范围及以下的分离距离内, 胶体与收集器的相互作用主要由 EDL 和 VDW 力主导, 因此空穴现象对半径 $20 \mu\text{m}$ 或更小的胶体影响可以忽略不计。利用 Goldman 等人 (1967a, 1967b) 提供的函数对分离距离从 ∞ 到 0 的范围进行表格化, 以建立方程 (51) 和 (52) 所提供的启发性表达式。

[返回 where text linked to Box 1 in Section 5.2.2](#)

专栏 2 - 考虑捕获力矩和移动力矩，推导出胶体在表面滚动的平移速度

作用于胶体的力矩包括因平移（ τ^{tr} ）、旋转（ τ^r ）和剪切（ τ^s ）引起的三种水动力力矩，以及粘附力矩（ τ^{adh} ）。这些力矩的总和可表示为方程（专栏 2-1）。本书其他章节中定义的变量已列在第 12 章的名词表中。

$$\tau^{tr} + \tau^r + \tau^s - \tau^{adh} = I\alpha \quad (\text{专栏 2-1})$$

其中， I 是旋转轴转动惯量（ ML^2 ）； α 是旋转加速度（ T^{-2} ）。通过平行轴定理，转动惯量可由方程（专栏 2-2）给出。

$$I = \frac{7}{5}(m_p + VM)a_p^2 \quad (\text{专栏 2-2})$$

假设沿表面进行纯粹平移运动的情况下，旋转加速度可表示为方程（专栏 2-3）。

$$\alpha = \frac{d\Omega}{dt} = \frac{1}{a_p - \delta} \frac{du_t}{dt} \quad (\text{专栏 2-3})$$

其中， Ω 是胶体旋转速度（ T^{-1} ）， u_t 是平移速度（ LT^{-1} ）， δ 是胶体的垂直变形，如图 26 所示。

粘附力矩由方程（专栏 2-4）给出。

$$\tau^{adh} = F_{adh}a_{cont} \quad (\text{专栏 2-4})$$

其中， F_{adh} 是胶体与收集器之间的粘附吸引力（ MLT^{-2} ）； a_{cont} 是接触区半径（ L ）。

水动力力矩则通过 Goldman 等人（1967）提供的力公式，并结合 Hubbe（1984）和其他研究人员（Sharma et al., 1992）的有效力臂计算得出。剪切力的有效力臂由方程（专栏 2-5）给出。

$$\begin{aligned} l_s &= a_p + \frac{\tau_s}{F_s} = a_p + \frac{4\pi\mu a_p^3 S T_t^{s*}}{6\pi\mu a_p (h + a_p) S F_t^{s*}} = a_p + \frac{2}{3} \cdot \frac{a_p^2}{h + a_p} \cdot \frac{T_t^{s*}}{F_t^{s*}} \\ &= a_p \left(1 + \frac{2}{3} \cdot \frac{a_p}{h + a_p} \cdot \frac{T_t^{s*}}{F_t^{s*}} \right) \end{aligned} \quad (\text{专栏 2-5})$$

当 h 趋近于 0 时， l_s 接近 1.37，这与 Hubbe（1984）所得结果一致，并被采用（Ryan & Elimelech, 1996; Sharma et al., 1992; Shen et al., 2010）。

假设表面上没有滑动（即 $a_p\Omega = u_t$ ），则平移和旋转力矩以及力可以结合为方程（专栏 2-6）。

$$\begin{aligned} l_{tr+r} &= a_p + \frac{\tau_{tr+r}}{F_{tr+r}} = a_p + \frac{8\pi\mu a_p^2 (u_t T_t^{tr*} + a_p \Omega T_t^{r*})}{6\pi\mu a_p (u_t F_t^{tr*} + a_p \Omega F_t^{r*})} \\ &= a_p + \frac{4a_p (T_t^{tr*} + T_t^{r*})}{3(F_t^{tr*} + F_t^{r*})} = a_p \left(1 + \frac{4(T_t^{tr*} + T_t^{r*})}{3(F_t^{tr*} + F_t^{r*})} \right) \end{aligned} \quad (\text{专栏 2-6})$$

利用上面定义的力和力臂，力矩平衡方程可写为（专栏 2-7）

$$\begin{aligned}
 & 6\pi\mu a_p^2 u_t \left(F_t^{tr*} + F_t^{r*} + \frac{4}{3} (T_t^{tr*} + T_t^{r*}) \right) \\
 & + 6\pi\mu a_p^2 v_t \left(F_t^{s*} + \frac{2}{3} \cdot \frac{a_p}{h + a_p} \cdot T_t^{s*} \right) - F_{adh} a_{cont} \quad (\text{专栏 2-7}) \\
 & = \frac{7}{5} (m_p + VM) \frac{a_p^2}{a_p - \delta} \frac{du_t}{dt}
 \end{aligned}$$

对时间微分的近似为方程（专栏 2-8）。

$$\begin{aligned}
 & 1.4(m_p + VM) \frac{1}{a_p - \delta} \frac{u_t^r - u_t^{r-1}}{\Delta t} \\
 & = 6\pi\mu u_t^r \left(F_t^{tr*} + F_t^{r*} + \frac{4}{3} (T_t^{tr*} + T_t^{r*}) \right) \quad (\text{专栏 2-8}) \\
 & + 6\pi\mu v_t \left(F_t^{s*} + \frac{2}{3} \cdot \frac{a_p}{h + a_p} \cdot T_t^{s*} \right) - F_{adh} \frac{a_{cont}}{a_p^2}
 \end{aligned}$$

对 u_t^r 求解可得方程（专栏 2-9）。

$$u_t^r = \frac{1.4(m_p + VM)u_t^{r-1} + 6\pi\mu(a_p - \delta)v_t\Delta t \left(F_t^{s*} + \frac{2}{3} \cdot \frac{a_p}{h + a_p} \cdot T_t^{s*} \right) - F_{adh} \frac{a_{cont}(a_p - \delta)}{a_p^2} \Delta t}{1.4(m_p + VM) - 6\pi\mu(a_p - \delta)\Delta t \left(F_t^{tr*} + F_t^{r*} + \frac{4}{3} (T_t^{tr*} + T_t^{r*}) \right)} \quad (\text{专栏 2-9})$$

从 Goldman 等人（1967）中提取的无量纲力和力矩，分别由方程（专栏 2-10）到方程（专栏 2-15）给出。

$$F_t^{tr*} = \frac{8}{15} \ln \left(\frac{h}{a_p} \right) - 0.9588 \quad (\text{专栏 2-10})$$

$$T_y^{tr*} = -\frac{1}{10} \ln \left(\frac{h}{a_p} \right) - 0.1895 \quad (\text{专栏 2-11})$$

$$F_t^{r*} = -\frac{2}{15} \ln \left(\frac{h}{a_p} \right) - 0.2526 \quad (\text{专栏 2-12})$$

$$T_y^{r*} = \frac{2}{5} \ln \left(\frac{h}{a_p} \right) - 0.3817 \quad (\text{专栏 2-13})$$

$$F_t^{s*} = 1.7005 \quad (\text{专栏 2-14})$$

$$T_y^{s*} = 0.9440 \quad (\text{专栏 2-15})$$

[返回 where text linked to Box 2 in Section 5.2.2.3 ↑](#)

[返回 where text linked to Box 2 in Section 5.2.3 ↑](#)

11 习题解答

习题解答 1

a) xDLVO 模块确定纳米尺度上的相互作用力，这些力在孔隙尺度上成为力/力矩平衡的一部分，由 Traj-Hap 及相关模块进行计算。孔隙尺度上胶体在每种结果（附着、滞留在近表面但未附着、重新进入主体流域和流出系统）发生之前的滞留时间在 Upscale Continuum 模块中被放大尺度，得出用于连续尺度的速率系数。这些系数可用于预测多个运输距离上的突破曲线以及源头不同距离处的滞留曲线。

b) 这些相关方程仅针对有利附着条件（即胶体与颗粒表面之间没有显著排斥力）开发。每个相关方程都是根据轨迹模拟的数据为有限范围的胶体大小、IS 和流体速度（通常是缓慢流动条件）校准的。

[返回习题 1 ↑](#)

[返回习题 1 对应的正文 ↑](#)

习题解答 2

a) 胶体和收集器的 zeta 电位以及溶液的 IS 是决定在胶体与介质表面相互作用曲线的第一极小值以外分离距离处是否存在能量壁垒。

b) 增加粗糙度会降低胶体-表面相互作用的强度，因为相互作用区的曲率半径变小了。

c) 是的，根据研究，胶体在“凹陷”中可能形成多个相互作用区域（例如，Chongyang Shen 及其同事的研究）。这种现象并未纳入 Parti Suite 的 xDLVO 模块中，因为该模块隐式地表示了表面凸起。而在 Parti Suite 的 AFM 模块中，这些凸起是明确表示的。ZOI 是指胶体与介质表面之间的有效相互作用区域。由于 xDLVO 相互作用随着分离距离迅速衰减，因此只有胶体的“尖端”对与介质表面的静电相互作用有显著影响。在模块中，表面电荷异质性的影响是通过介质上位于 ZOI 内中央的单个异质域（这相当于异质区域位于胶体上）来证明的。在不利条件下，异质域相对于 ZOI 的比例越大，整体相互作用的排斥性越低。当异质区域占据 ZOI 的一半以上时，相互作用就变得有利了。

[返回习题 2 ↑](#)

[返回习题 2 对应的正文 ↑](#)

习题解答 3

不是的。可以在 Parti Suite 网站上找到针对三种不同收集器几何形状的胶体轨迹模拟的 Fortran 可执行文件。但是，我们建议通过以 Matlab 可执行文件形式提供的 Traj-Hap 模块学习使用轨迹模拟。Traj-Hap 提供了直观的界面图像，非常适合初学者学习如何进行轨迹模拟。在使用该模块时，用户可以选择停用输出图像，以加快模拟速度。

[返回习题 3 ↑](#)

[返回习题 3 对应的正文](#)

习题解答 4

a) 大颗粒的轨迹平滑，主要由流体拖拽力和重力沉降的综合作用造成。相比之下，小颗粒的轨迹更随机，因为扩散效应更为显著。需要注意的是，模拟较小颗粒需要更长的时间，因为时间步长是根据颗粒尺寸调整的，以避免潜在的数值误差。

b) Parti Suite 模块的用户手册也可以在 Parti-Suite 网站上找到，我们努力在网站中提供有用的信息。不过，您始终可以通过电子邮件联系我们，邮箱地址可以通过我们的所属机构轻松找到。我们欢迎您的提问和反馈。

c) 电荷异质性是显式处理的。而粗糙的凸起在轨迹模块（如 xDLVO 模块）中目前是隐式处理的，因为考虑粗糙凸起对近表面流速和力矩平衡的影响仍然具有挑战性。

[返回习题 4](#)[返回习题 4 对应的正文](#)

习题解答 5

a) 是的，我们认为大多数情况下都是如此。其他策略，如绘制集电极效率与注射半径的函数关系图，则需要更多的努力。光环策略可能不总是充分，例如，在与重力场正交的流动中，对于非中性浮力胶体，因为在这种情况下，附着胶体和流出胶体的分布可能相对于流动轴不对称。

b) 从理论上讲，在给定条件下，在整个 Happel 域注入胶体将提供最具代表性的收集器效率。不过，一个好的经验法则是，在有利条件下，15% 到 20% 的注入胶体会附着，以保证流出胶体形成良好的光环。要在注入半径等于流体外壳半径的情况下达到这个数字，模拟所需的胶体数量可能会过大，导致计算成本过高。限制注入半径可以解决这个问题，因为我们无需花费大量模拟费用就能知道，注入 R_{lim} 以外的胶体永远不会到达介质表面。

[返回习题 5](#)[返回习题 5 对应的正文](#)

习题解答 6

模拟运行需要一个包含先前已附着胶体数据的输入文件（即上一次运行生成的通量文件）。胶体的位置和模拟参数会从这些通量数据文件中加载，并提供附着发生时的条件。为了进行扰动模拟，用户可以调整 IS 和/或流体流速（例如，模拟雨水进入地下水系统或冲洗填充柱过滤器的情景），然后点击“运行扰动模拟”按钮。该扰动模拟利用力和力矩平衡来判断在扰动条件下是否发生胶体脱附。

[返回习题 6](#)[返回习题 6 对应的正文](#)

习题解答 7

a) 胶体与表面的相互作用取决于异域区域占据 ZOI 的比例，而不是异域区域在 ZOI 内的具体位置。由于 ZOI 的尺度与胶体大小成比例，其曲率半径始终较小，因此无论异域区域在 ZOI 内的位置如何，胶体与异域区域之间的分离距离在实际效果上是相等的。

b) 不是。胶体必须达到足够近的分離距离才能受到异域区域的影响。这可以在 Traj-Hap 输出数据右下方面板中观察到，当胶体沿介质表面移动时，异域区域占据 ZOI 的比例会发生变化。比如，当胶体从主体流域移动到近表面流体区域时，异域区域会进出 ZOI。如果当异域区域占据大约 50% 或更多的 ZOI 时，胶体恰好位于近表面流体中，则胶体可能会接触到表面。至于是否会附着（捕获），则取决于表面的力矩平衡，这在输出数据右上方面板中有所显示。

[返回习题 7 ↑](#)

[返回习题 7 对应的正文 ↑](#)

习题 8 解答

是的。直接的光谱或光谱学分析可以轻松检测到变化（异质性），而可以通过像在 Parti Suite 中进行的模拟可以确定这种异质性对胶体运输的意义。这个问题需要从两个方向入手，即进行测量以直接检测异质性，同时进行模拟以理解检测到的异质性的意义。

[返回习题 8 ↑](#)

[返回习题 8 对应的正文 ↑](#)

习题解答 9

两者都是拉格朗日方法，因为它们从颗粒（拉格朗日）的角度和进出控制体积的角度（欧拉方法）来研究运输过程。在孔隙尺度轨迹模拟中，胶体的每一步轨迹和结果（如流出、附着等）由机械力和力矩平衡决定。而在连续介质尺度的运输模拟中，孔隙尺度信息通过上尺度得到的速率系数被转化为概率（通过将速率系数乘以时间步长）。在每个时间步，像附着这样的结果发生的概率是通过与一个随机数进行比较来确定的，如果随机数大于概率，则结果发生。一旦每个颗粒经历了一种结果（如附着或流出），就会确定任何给定距离或时间内的粒子数量，并报告浓度。

[返回习题 9 ↑](#)

[返回习题 9 对应的正文 ↑](#)

12 名词表

$1 - \eta$ 通过一个收集器的胶体比例（无量纲）

α_1 占总数的百分比（无量纲）

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_{re-ent}, \alpha_{RFSZ}$ 相对于近表面胶体总数，最终导致每种结果（快速和慢速附着、再进入主体流域，在 RFSZ 中的不附着滞留）的近表面胶体数量（无量纲）

A_{132} Hamaker 常数 (ML^2T^{-2})

a_{asp} 凸起半径 (L)

a_{cont} 由接触变形确定的杠杆臂 (L)

a_{eff} 胶体半径和介质半径的乘积与和之比 (L)

a_g 收集器效率 (L)

α 旋转加速度 (T^{-2})

a_p 胶体半径 (L)

a_{STE} 立体/水合接触半径 (L)

$a_{trans-bg}$ 可能重新进入主体流域，在下游收集器近表面流域的再吸附胶体比例（无量纲）

$a_{trans-gg}$ α_{RFSZ} 胶体的一部分，在连续尺度上，将在近表面流体域中沿着一个接一个的介质向下移动，也可能发生缓慢附着（无量纲）

$a_{ZOI-EDL}$ EDL 相互作用的 ZOI 半径 (L)

$a_{ZOI-LAB}$ LAB 相互作用的 ZOI 半径 (L)

C 水中平均浓度 (ML^{-3})

C/C_0 相对于源浓度的浓度（无量纲）

$(C/C_0)^1$	经过单个收集器的主流流域中进一步传输的浓度比例（无量纲）
C_{coll}	胶体浓度（ ML^{-3} ）
c_i	溶液中离子 i 的浓度，通常以 mol/m^3 为单位（物质质量 L^{-3} ）
c_{sed}	沉积物中污染物浓度（ MM^{-3} ）
D_{bm}	斯托克斯-爱因斯坦体扩散系数（ L^2T^{-1} ）
ΔG	球-球几何体的 VDW 相互作用的能量（ ML^2T^{-2} ）
ΔG_{EDL}	双电层相互作用的能量（ ML^2T^{-2} ）
ΔG_{NC}	非接触胶体-表面相互作用的能量（ ML^2T^{-2} ）
ΔG_{STE}	位阻/水合相互作用的能量（ ML^2T^{-2} ）
ΔG_{VDW}	Van der Waals 相互作用的能量（ ML^2T^{-2} ）
δ	垂直变形（L）
Δt	离散时间步长（T）
D_h	流体动力弥散系数（ L^2T^{-1} ）
\hat{e}_r	径向单位矢量（无量纲）
\hat{e}_ω	切向单位矢量（无量纲）
E_i	材料 i 的杨氏模量（ $ML^{-1}T^{-2}$ ）
ϵ	水的介电常数（在 Parti-Suite 中通常单位为 C^2/Jm ），I 为电荷量（ $ML^{-3}T^4I^2$ ）
η	收集器效率，拦截收集器的胶体数与接近收集器的胶体数之比（无量纲）
\mathfrak{R}	高斯分布随机数（无量纲）
F	力（ MLT^{-2} ）
$f_1f_2f_3f_4$	流体动力修正系数（无量纲）

$\overrightarrow{F_{AB}}$	球-球几何的酸碱相互作用矢量力 (MLT ⁻²)
F_{adh}	净粘附力 (MLT ⁻²)
$\overrightarrow{F_{EDL}(H)}$	球-球几何的双电层相互作用矢量力 (MLT ⁻²)
F_i	流体拖拽力 (MLT ⁻²)
F_B^n	扩散力 (MLT ⁻²)
F_D^n	流体拖拽力的法向分量 (MLT ⁻²)
F_G^n	重力的法向分量 (MLT ⁻²)
F_L^n	升力 (MLT ⁻²)
F_{SP}	球-面板几何校正 (无量纲)
F_{SS}	球-球几何修正 (无量纲)
F_D^t	流体拖拽力的切向分量 (MLT ⁻²)
F_t^{tr}	切向流体拖拽力的旋转分量 (MLT ⁻²)
F_t^{tr*}	切向流体拖拽力旋转分量的流体动力阻滞因子 (无量纲)
F_t^S	切向流体拖拽力的剪切分量 (MLT ⁻²)
F_t^{S*}	切向流体拖拽力剪切分量的流体动力延迟因子(无量纲)
F_t^r	切向流体拖拽力的平移分量 (MLT ⁻²)
F_t^{r*}	切向流体拖拽力的平移分量的流体动力阻滞因子 (无量纲)
$\overrightarrow{F_{VDW}}$	球-球几何的 VDW 相互作用矢量力 (MLT ⁻²)
g	重力加速度 9.81 ms ⁻² (LT ⁻²)
γ	(1- θ) ^{1/3} 体积含水量的立方根 (无量纲)

γ_0^{AB}	最小分离距离时的路易斯酸碱能量，通常以 J 为单位 (ML^2T^{-2})
γ_0^{STE}	最小分离距离时的位阻能量，通常以 J 为单位 (ML^2T^{-2})
h	普朗克常数 (ML^2T^{-1})
H	胶体-表面分离距离 (L)
H'	等效的光滑胶体-表面分离距离 (L)
h_0	最小接触分离距离 (L)
H_{asp}	突起高度 (L)
I	旋转轴转动惯量 (ML^2)
i	由胶体平移、旋转或流体剪切引起的下标流体力学和扭矩 (无量纲)
J	圆形 ZOI 中半球状凸起的干扰极限 (无量纲)
\hat{j}	x 方向 (无量纲)
J_A	对流通量 ($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$)
J_D	弥散通量 ($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$)
K	胶体和收集器的综合弹性模量 ($\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$)
k	y 方向 (无量纲)
k_{f2}^*	近表面胶体缓慢附着的速率系数 (T^{-1})
K_1	$1/w$ (无量纲)
K_2	$-(3+2\gamma^5)/w$ (无量纲)
K_3	$(2+3\gamma^5)/w$ (无量纲)
K_4	$-\gamma^5/w$ (无量纲)
κ	德拜长度倒数 (L^{-1})
k_B	波尔兹曼常数, 1.3806×10^{-23} J/K ($\text{ML}^2\text{T}^{-1}\Theta^{-1}$)

$K_{col-sed}$	胶体与沉积物之间相互作用的平衡常数 (L^3M^{-1})
K_d	沉积物和溶液之间溶质分配的平衡常数 (L^3M^{-1})
k_f	一阶速率系数，用于表示连续尺度上的不可逆过滤 (T^{-1})
$k_{f,unf}$	不利条件下的一阶速率系数 (T^{-1})
k_{ns}	进入近表层流体的速率系数 (T^{-1})
$K_{sed-col}$	沉积物和胶体相互作用的平衡常数 (L^3M^{-1})
$K_{sol-col}$	溶质和胶体相互作用的平衡常数 (L^3M^{-1})
$K_{sol-sed}$	溶质与沉积物相互作用的平衡常数 (L^3M^{-1})
l	杠杆臂 (L)
λ_{AB}	路易斯酸碱衰变距离 (L)
λ_{STE}	位阻衰变距离 (L)
λ_{VDW}	VDW 特征波长 (L)
m	质量 (M)
m^*	胶体附加质量，是指由于加速或减速的物体在运动过程中必须使周围一定体积的流体发生偏转而给系统增加的惯性 (M)
M_C^*	在 REV 中的对应相的溶质质量，通过对其进行归一化处理，得出水中的 C 或沉积物上的 C_{sed}
M_{sed}	REV 中的沉积物质量 (M)
m_p	胶体质量 (M)
μ	流体动力粘度 ($ML^{-1}T^{-1}$)
n	折射率 (无量纲)
N_A	阿伏加德罗数 ($6.02 \times 10^{23}/mol$)
N_A	表 2 中的引力数，吸引与运移的相对关系 (无量纲)
N_{asp}	ZOI 中凸起数 (无量纲)

N_c	收集器数量 (无量纲)
N_c/L	单位长度上的收集器数量 (无量纲)
N_G	重力数, 沉降与运动的相对关系 (无量纲)
N_{Gi}	重力数的倒数 (无量纲)
N_{IO}	溶液离子强度 (IS), 通常单位是 mol/m^3 (物质质量 L^{-3})
N_{Lo}	London 数, 吸引与迁移的相对关系 (无量纲)
N_{Pe}	对流与扩散速率比例 (无量纲)
N_R	Happel 单元球胞中流壳与介质半径的纵横比 (无量纲)
ν_i	材料 i 的泊松比 (无量纲)
N_{vdw}	Van der Waals 数, 吸引与热力学的相对关系 (无量纲)
ω	切向坐标, 单位为弧度 (无量纲)
Ω	旋转速度 (T^{-1})
q	基本电荷 (I)
r	径向坐标 (L)
R	迟滞因子 (无量纲)
r^*	归一化径向坐标 r/a_g (无量纲)
R^*	修正迟滞因子 (无量纲)
r_B	Happel 流壳半径 (L)
REV	笛卡尔坐标基本体积 (无量纲)
ρ_b	土壤的干容重 (ML^{-3} , 当单位与相位相关联时: $M_{\text{sed}}/\text{L}_{REV}^3$)
ρ_f	流体密度 (ML^{-3} , 当单位与相位相关联时: M_w/L_w^3)
ρ_p	胶体密度 (ML^{-3})

r_{lever}	基于粗糙度的杠杆臂 (L)
S	切向流体速度随距离收集面表面的变化 (T^{-1})
下标 1,2,3	分别为胶体、颗粒和流体 (无量纲)
上标+/-	电子受体/供体特性 (无量纲)
上标 LW	表面能上标 LW 表示 Lifshitz-van der Waals 特性(无量纲)
T	温度 (Θ)
t	时间 (T)
T	扭矩 (ML^2T^{-2})
τ_i	流体扭矩, 下标为平移、旋转或流体剪切力 (ML^2T^{-2})
θ	体积含水量 (无量纲, 当单位与相位相关联时: L_w^3/L_{REV}^3)
θ_b	REV 中体积主体流域的体积含水量 (无量纲)
θ_{ns}	REV 中近表面流域的体积含水量 (无量纲)
σ_c	Born 碰撞直径
T_t^r	切向力矩的旋转分量 (ML^2T^{-2})
T_t^{r*}	切向扭矩旋转分量的流体力学修正系数 (无量纲)
T_t^s	切向扭矩的剪切分量 (ML^2T^{-2})
T_t^{s*}	切向扭矩剪切分量的流体力学修正系数 (无量纲)
T_t^{tr}	切向力矩的平移分量 (ML^2T^{-2})
T_t^{tr*}	切向力矩平移分量的流体力学修正系数 (无量纲)
u	末端速度 (LT^{-1})
u_t	平移速度 (LT^{-1})

v	孔隙水平均流速 (LT^{-1})
v^*	特征速度 (LT^{-1})
v_e	主电子吸收频率, 单位通常为 s^{-1} (T^{-1})
v_{ns}	近表面平均流速 (LT^{-1})
V_{sup}	表观速度 (LT^{-1})
w	$2-3\gamma+3\gamma^5-2\gamma^6$ (无量纲)
W	粘附功 (ML^2T^{-2})
z	电解质的化合价 (无量纲)
ζ_1 and ζ_2	胶体和收集器电位, 通常单位为 V ($\text{ML}^2\text{T}^{-3}\text{I}^{-1}$)

13 作者介绍



Dr. Bill Johnson 是犹他大学地质与地球物理系的教授。他的研究团队主要研究各种污染物在水体中的迁移和归宿，范围涵盖颗粒物、病原体、汞和硒等微量元素以及有机化合物。他的研究范围既包括现场与实验室的研究，也涉及实验与数值模拟技术的开发与应用。他的研究领域包括在多孔介质中预测纳米和微粒迁移的理论开发，盐湖城大盐湖中微量元素的循环，以及厄瓜多尔南部河流受金矿开采影响。



Dr. Eddy Pazmiño 曾在厄瓜多尔南部雨林和安第斯山区的小型采矿作业中担任化学工程师。经过这段经历，他决定以环境科学家的身份投身学术生涯。作为研究生，他参与了旨在评估厄瓜多尔多个流域采矿污染程度的野外工作（2010年）。2015年，在犹他大学获得博士学位后，他回到厄瓜多尔，担任基多国家理工学院的教职人员。他与犹他大学保持着积极的合作，致力于开发用于缓解采矿污染并提高小规模矿工黄金回收率的场地规模生物过滤系统。作为这项合作的一部分，他共同开发了新型的计算软件，帮助学习和应用主要针对环境和工程应用的胶体迁移理论。自2018年以来，他一直是巴塞尔公约附件审查的专家工作组成员，代表厄瓜多尔参与相关事务。

14 译者介绍



张巍是环境科学与工程专业的博士研究生，现就读于中国地质大学（北京）水资源与环境学院，已获得该校环境工程学士学位。他的专业经验包括曾成功改进了 HPLC-ICP-MS 联用方法，实现了对水溶液中痕量钒和砷元素不同价态的高效分离与准确检测。目前，他在张宝刚课题组从事钒纳米颗粒在地下水环境中迁移行为的研究，致力于揭示其环境迁移机制及其潜在生态风险。



张宝刚是中国地质大学（北京）水资源与环境学院的教授。他是中国国家优秀青年基金获得者、国家生态环境保护专业技术青年拔尖人才，现任 SCI 期刊 *Front. Microbiol.*、*Chinese Chem. Lett.* 编委，中国土壤学会青年工作委员会和国际水协会中国青年委员会委员。他长期致力于氧化还原敏感金属钒在水体、大气与土壤等多环境介质中的迁移转化机制及其高效修复，聚焦环境生物地球化学过程，形成了具有特色的全介质污染控制研究体系。

请考虑注册订阅 GW-Project 邮件列表，以便及时了解新书发布、活动以及参与 GW-Project 的方式。如果您订阅了我们的邮件列表，这将有助于我们建设一个全球地下水社区。立即[注册](#)。

