

铬污染土壤的导电性、频谱激电性和介电特性的实验结果

能昌信^{1,2}, 刘玉强², 刘豪睿², 董路²

(1. 山东工商学院计算机系, 烟台 264005; 2. 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所, 北京 100012)

摘要:研究了铬污染土壤的导电性、激电性和介电性,给出了在不同含水率、不同浓度铬盐污染物的情况下,铬污染土壤样品的电阻率、复电阻率和复介电常数与污染物浓度及含水率变化关系的一些实验观测结果.土样中的观测结果表明,所有污染样品的电阻率、复电阻率幅值均随污染浓度和含水率的增加而减小;但对反映土壤样品容性的复电阻率相位参数而言,则有随污染浓度和含水率增加先减小后增大的趋势;并于频率 20 kHz 前后呈现先降低后升高的趋势.复介电常数的实部和虚部随含水率和随污染浓度的增加而变大.结果表明,铬盐污染物浓度和含水率为共同影响污染土壤电性参数的主要影响因素.

关键词:铬污染土壤; 污染浓度; 含水率; 电阻率; 复电阻率; 复介电常数

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)03-0758-08

Experiment Results of Conduction, Spectral Induced Polarization and Dielectric Characteristics for Chrome-Contaminated Soil

NAI Chang-xin^{1,2}, LIU Yu-qiang², LIU Hao-rui², DONG Lu²

(1. Department of Computer, Shandong Institute of Business and Technology, Yantai 264005, China; 2. Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The resistivity, complex resistivity and complex permittivity of the chrome-contaminated soil were studied. Under the different pollution concentration and water content in the soil samples conditions, the relations between the resistivity, complex resistivity and complex permittivity of the chrome-contaminated soil and water content and the concentration of pollution were analyzed. When adding chrome pollution with different concentrations and water content, the experimental results show that the resistivity and complex resistivity of all the soil samples decreased with the pollution concentration and water content increased; but the phase of complex resistivity, which reflects the soil's capacitance, decreased below the 20 kHz and increase above the 20 kHz frequency. The real part and imaginary part of complex resistivity increased with the increase of pollution concentration and water content. The concentration of chrome pollutions and water content were the two main factor to determine the soil electrical characteristics.

Key words: chrome-contaminated soil; pollution concentration; water content; resistivity; complex resistivity; complex permittivity

目前,我国土壤污染问题越来越严重,以砷、铬等重金属造成的土壤污染对生态环境、食品安全和我国耕地资源可持续利用提出了严峻的挑战^[1].其中,由于铬污染场地数量多(70多处),污染面积大(多达600万t铬渣露天堆放),严重污染周围的土壤、河流及地下水,开展铬渣污染场地程度评价和对受到污染的土壤和地下水进行修复势在必行^[2].首先要对污染场地的污染程度和污染范围作出准确的监测,但是,传统的化探方法需要利用的时间长且费用高,目前我国绝大部分的铬渣污染场地不能大规模使用化学探测的方法来进行.本研究的创新性在于,探索利用环境地球物理学方法对铬渣污染场地探测的可行性,快速、准确地判断污染物质的电学物性参数差异性.

电法是用来调查、监测土壤等地质体异常的重要地球物理方法^[3],其中以物质导电性差异为基础

的电阻率法,以频率激电性差异为基础的复电阻率法和以介电频散特性(复介电常数)差异为基础的电磁探测较为常用.

对于使用上述方法能否对重金属污染土壤进行圈定和监测,尚需从物性基础方面进行深入地研究.为此,本研究在多个土壤样品中对其导电性、频率激电性和介电特性与含水率和铬污染浓度的变化关系进行了实验,取得了一些有实际意义的结果.

1 材料与方法

1.1 实验条件

收稿日期: 2010-04-27; 修订日期: 2010-06-22

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2009AA063101); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2009KYYW04)

作者简介: 能昌信(1965~),男,博士,副教授,主要研究方向为环境监测技术, E-mail: naicx@cras.org.cn

仪器采用 ZL5 智能阻抗分析仪、OI-859CF 数字万能表和 HP8753C 微波矢量网络分析仪。盛装土壤样品的容器为圆柱形有机玻璃管,内径 70 mm,高度 70 mm。

将在中国环境科学研究院采集的土壤充分粉碎,分装入托盘内放置在100℃的干燥箱中 48 h 除去水分。配制各种浓度的 Na_2CrO_4 溶液,铬污染物浓度 c 从 0 mg/kg 开始以一定间隔增加到 4 000 mg/kg,然后使用每一浓度的盐溶液配制成 3 个不同体积含水量的含水含盐土壤样品,其体积含水量分别为 10%、20% 和 30% (本实验所使用的含水率是体积含水率 V_{we} ,体积含水率是指土壤中水分含量与土壤体积的比值^[13])。将制备好的样品装入有机玻璃管内,密封后放置 48 h,使溶液和土壤充分混合。空白土壤样品的氯离子和硫酸根离子的浓度分别为 2.11 mmol/L 和 1.56 mmol/L;空白土壤样品的物理性质见表 1,金属元素分析见表 2。

表 1 制备土壤样品的物理性质

Table 1 Physical properties of the soil sample						
pH	沙/%	沙土/%	黏土/%	容重	Ecp/ds·m ⁻¹	温度/℃
7.61	30.70	53.20	16.10	1.18	0.028	27

表 2 土壤样品的金属元素分析/μg·g⁻¹

Table 2 Metal content of the soil sample/μg·g ⁻¹				
Na	Mg	K	Ca	Fe
12.9	26.0	16.9	20.5	0.2

1.2 测量方法

对于电阻率和复电阻率的测量方式采用四相电极法,对于复介电常数的测量方式采用同轴线终端开路反射法。

1.2.1 电阻率

实验室测量中,首先由示波器读取测量端 MN 的电压值 V ,电流表读出回路的电流值 I ,再由公式 $\rho = (U/I) \times (S/l)$ 计算获得土壤样品的电阻率,式中, ρ 为土壤电阻率, U 和 I 分别为土壤样品测量部分的电压降和回路电流, S 和 l 为土壤样品测量部分的截面积和长度。实验装置及线路连接如图 1, A 和 B 为供电电源,提供直流和交流信号; M 和 N 为测量信号的输入端; ACE1 和 ACE2 为 Ag/AgCl 电极; CE1 和 CE2 为铜电极。

1.2.2 复电阻率

使用 ZL5 智能阻抗分析仪测量土壤样品 10 个频点的复阻抗(范围从 12 ~ 100 kHz),复阻抗由下式定义:

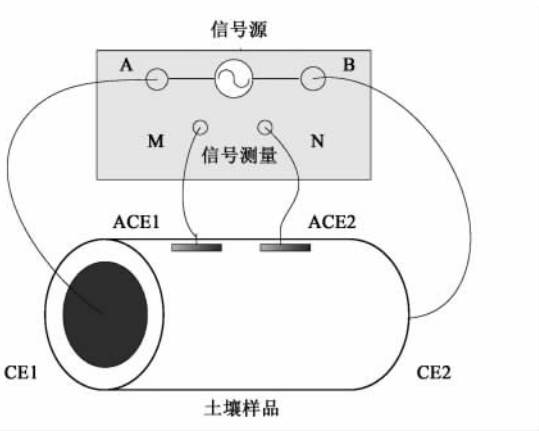


图 1 四相电极法
Fig. 1 Four-phase electrode method

$$Z^*(\omega) = \dot{U}/\dot{I} = |Z^*(\omega)| e^{i\phi(\omega)} \quad (i^2 = -1) \tag{1}$$

式中 $|Z^*(\omega)|$ 和 $\phi(\omega)$ 分别是复阻抗的模和相位。由于土壤样品中极化过程的存在,也就是所谓的激发极化效果导致了相位 $\phi(\omega)$ 的发生。复电阻率公式:

$$\rho(\omega) = Z^*(\omega) = |Z^*(\omega)| \times (S/l) e^{i\phi(\omega)} \tag{2}$$

式中, $|Z^*(\omega)| \times (S/l)$ 为复电阻率的幅值(模), $\phi(\omega)$ 为复电阻率的相位。在阻抗分析仪的测量范围内,本研究选择了 10 个频点, 12、30、100、500、 1×10^3 、 5×10^3 、 10×10^3 、 20×10^3 、 50×10^3 和 100×10^3 Hz。

1.2.3 复介电常数

在测量复介电常数时采用的测量方法为同轴线终端开路反射法,频率范围是 10 MHz ~ 1 GHz,测量系统见图 2 所示^[4]。

如图 2(a) 所示,当充填介质的同轴线段长度远小于波长时,可用图 2(b) 的集总参数等效, C_f 表示充填介质同轴线段内侧的等效电容, $C_0(\varepsilon)$ 和 $G(\varepsilon)$ 分别为同轴线开路终端边缘和终端介质产生的电容和电导,利用传输线理论,当开路终端为自由空间,输入导纳实部 G_0 很小小于虚部 $\omega(C_0 + C_f)$ 。终端开路同轴线的输入导纳可写成:

$$Y/Y_0 = j\omega C_f Z_0 + j\omega C_0 Z_0 \tilde{\varepsilon} + G_0 Z_0 \tilde{\varepsilon}^{5/2} \tag{3}$$

式中, $Z_0 = 1/Y_0$ 为同轴线特性阻抗; $\tilde{\varepsilon}$ 为介质复介电常数。将岩样的某一面紧贴同轴线开路终端,测量放置岩样后,信号通过同轴线在端面的反射系数。利用式(3)可计算 $\tilde{\varepsilon}$ 。如果忽略 G_0 的情况下,可得到计算终端介质复介电常数的简化公式:

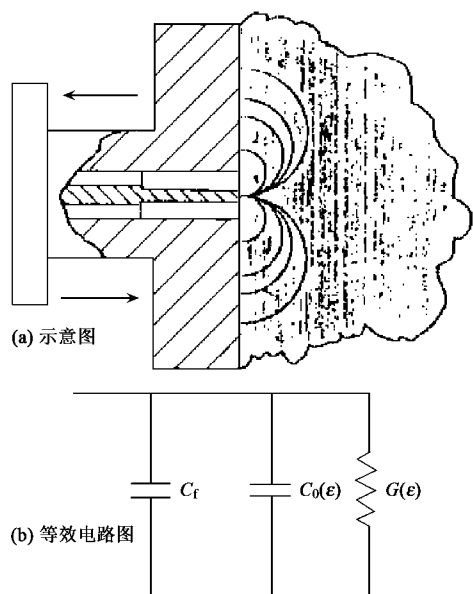


图 2 同轴终端开路介电测量示意

Fig. 2 Coaxial terminal open measurement for dielectric character

$$\epsilon' = \frac{-2\Gamma \sin \varphi}{\omega C_0 Z_0 (1 + 2\Gamma C_0 \cos \varphi + \Gamma^2)} - \frac{C_f}{C_0} \quad (4)$$

$$\epsilon'' = \frac{1 - \Gamma^2}{\omega C_0 Z_0 (1 + 2\Gamma C_0 \cos \varphi + \Gamma^2)} \quad (5)$$

式中, ω 为角频率; Γ 、 φ 为分别为反射系数的幅值和相位. 当 C_0 不能忽略时, 应对式(4)、(5) 计算得到的值进行校正, 其校正是根据式(3) 进行的.

2 结果与分析

2.1 电阻率实验结果

图 3 给出了 3 种含水率条件下改变污染浓度时电阻率的变化曲线. 从中可见, 当污染浓度较低时, 即在铬污染物浓度在 0 ~ 750 mg/kg 的低浓度段内

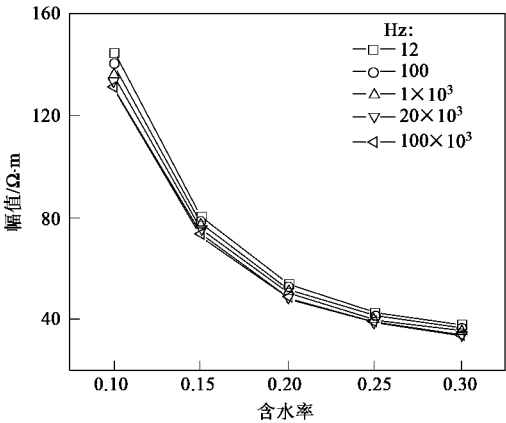


图 4 不同体积含水率的土壤复电阻率频散特性

Fig. 4 Soil complex resistivity dispersion character with different water content

污染土壤样品的电阻率 ρ 与未污染样品的电阻率 ρ_0 相比迅速减小, 变化较快. 随着浓度的增加, 这种变化趋于平缓. 但总体上他们的减小程度仍有所不同, 其中含水率从低到高即从 0.1 ~ 0.3 情况下, 变化曲线依次变陡, 当污染浓度达到 4 000 mg/kg 时, 不论其含水率如何, 电阻率值都接近回归同一数值. 这种变化规律可以有效的证明建立在电阻率差异基础之上的各种电法是可行的, 因为在低浓度污染时就会表现出明显的异常反应(例如 GB 15618-1995《土壤环境质量标准》中的三级标准: 水田 400 mg/kg、旱地 300 mg/kg).

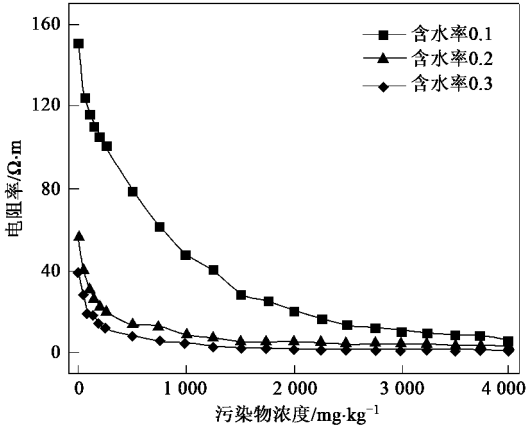


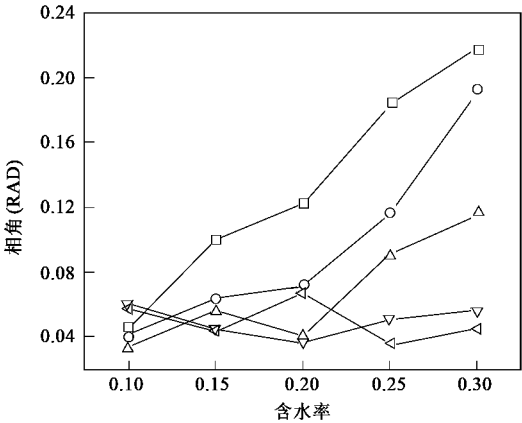
图 3 不同含水率下样品电阻率与铬污染浓度的实验关系曲线

Fig. 3 Soil sample resistivity vs chrome concentration in different moisture content

2.2 复电阻率实验结果

2.2.1 土壤复电阻率的频散特性

图 4 给出了不同体积含水率土样的复电阻率频散特性测试结果, 图 5 给出了含水率为 0.2 情况下不同污染物浓度土样的复电阻率频散特性测试结



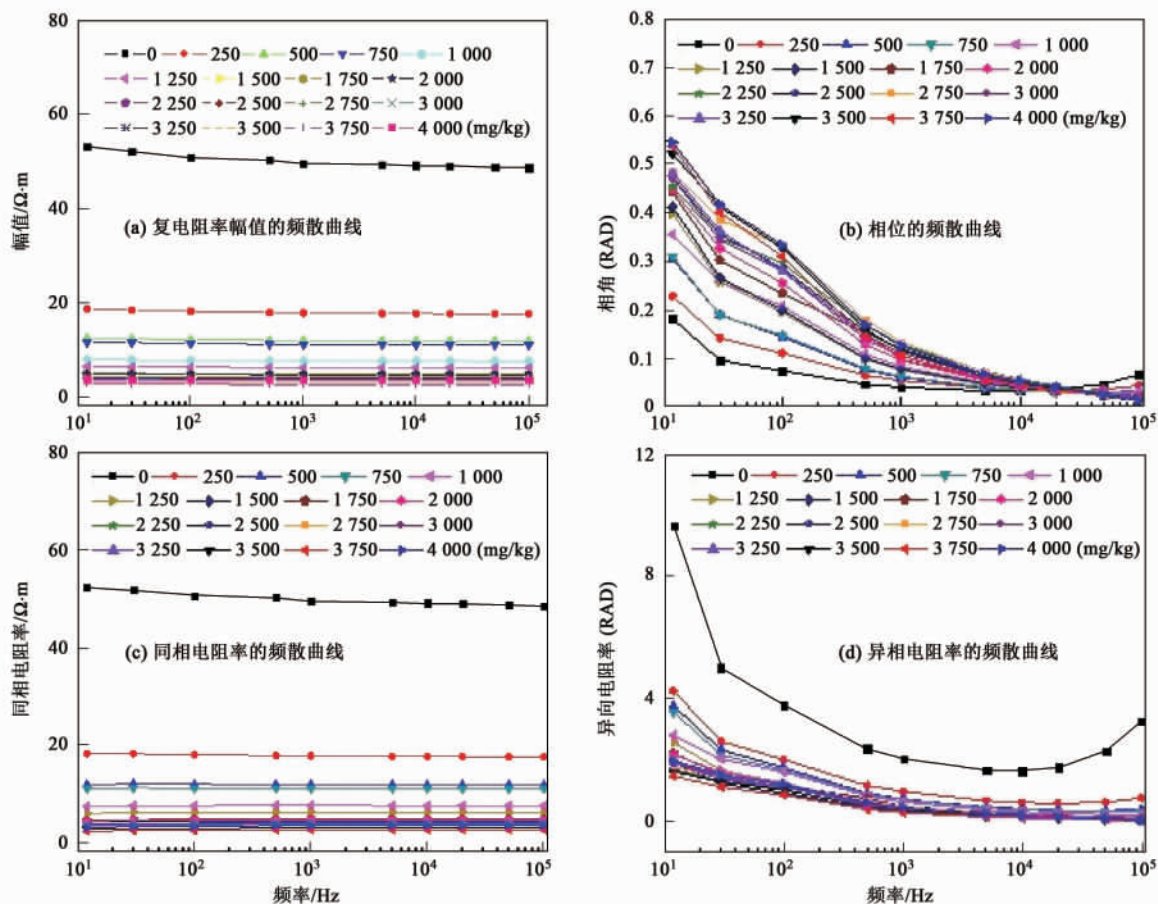


图5 不同频率的土样复电阻率频散特性曲线

Fig. 5 Dispersion properties of the soil samples with different frequency

果. 在测试频率范围内复电阻率的幅值和实部(同相电阻率)具有相似的曲线特征, 在低频段以较快速率减小后在其后的频段内变化趋缓, 并且二者数值接近; 复电阻率的相位和虚部(异相电阻率)表现出比较明显的频散特性.

由于土壤具有激发极化效应, 使得其同时具有电阻性和电容性, 当在低频段时, 土壤有充足的时间进行充放电过程, 所以其相位移较大(测量值均为负值, 文中取其绝对值). 随着频率的增加, 充放电时间变短, 所以其激电效应变弱, 表现为复电阻率幅值和相位移趋于减小; 对于低浓度污染的土壤, 在到达某一频率后, 相位移达到最小, 然后上升, 这主要是由于在该频率之后电磁感应效应起了主要作用, 使得土壤又具有了电容特性; 对于高浓度污染的土壤, 由于离子浓度的增加使得其在低频段的激电效应增强, 并使高频段的介质极化和电磁感应效应减小, 表现为相位的单调减小. 如果在低频段($10^{-n} \sim 10^n$ Hz)将会观测到更为明显的激发极化现象.

2.2.2 不同污染物浓度下的复电阻率

图6取12、30、100、500、 1×10^3 、 5×10^3 、 10×10^3 、 20×10^3 、 50×10^3 和 100×10^3 Hz这10种频率下, 复电阻率幅值、相位、同相电阻率和异相电阻率随污染浓度变化的曲线. 结果表明, 图6(a)中复电阻率幅值随着污染物浓度的增大而减小, 这是由于可导电离子增加的缘故; 变化曲线在各个频率下具有相似特性, 即频率对其的值有影响但是不表现频散现象. 图6(b)中复电阻率相位变化曲线在不同频率下表现不同特性: 高频时曲线可回归为平行于x轴的直线, 即污染物浓度对虚部影响很小; 而在低频尤其是12 Hz时, 虚部在各个浓度具有很大的差异, 低浓度时具有较小的容性(激发极化效应弱), 高浓度时具有较大的容性(激发极化效应强).

图6(c)中同相电阻率对复电阻率幅值有很大贡献, 即可以说明复电阻率幅值中的电阻特性还是占很大比例. 图6(d)中异相电阻率由于它是由相位和幅值进行运算后的结果, 因此它的规律和单纯的相位并不相同. 由此可以说明相位比异相电阻率更清楚说明介质的变化特性.

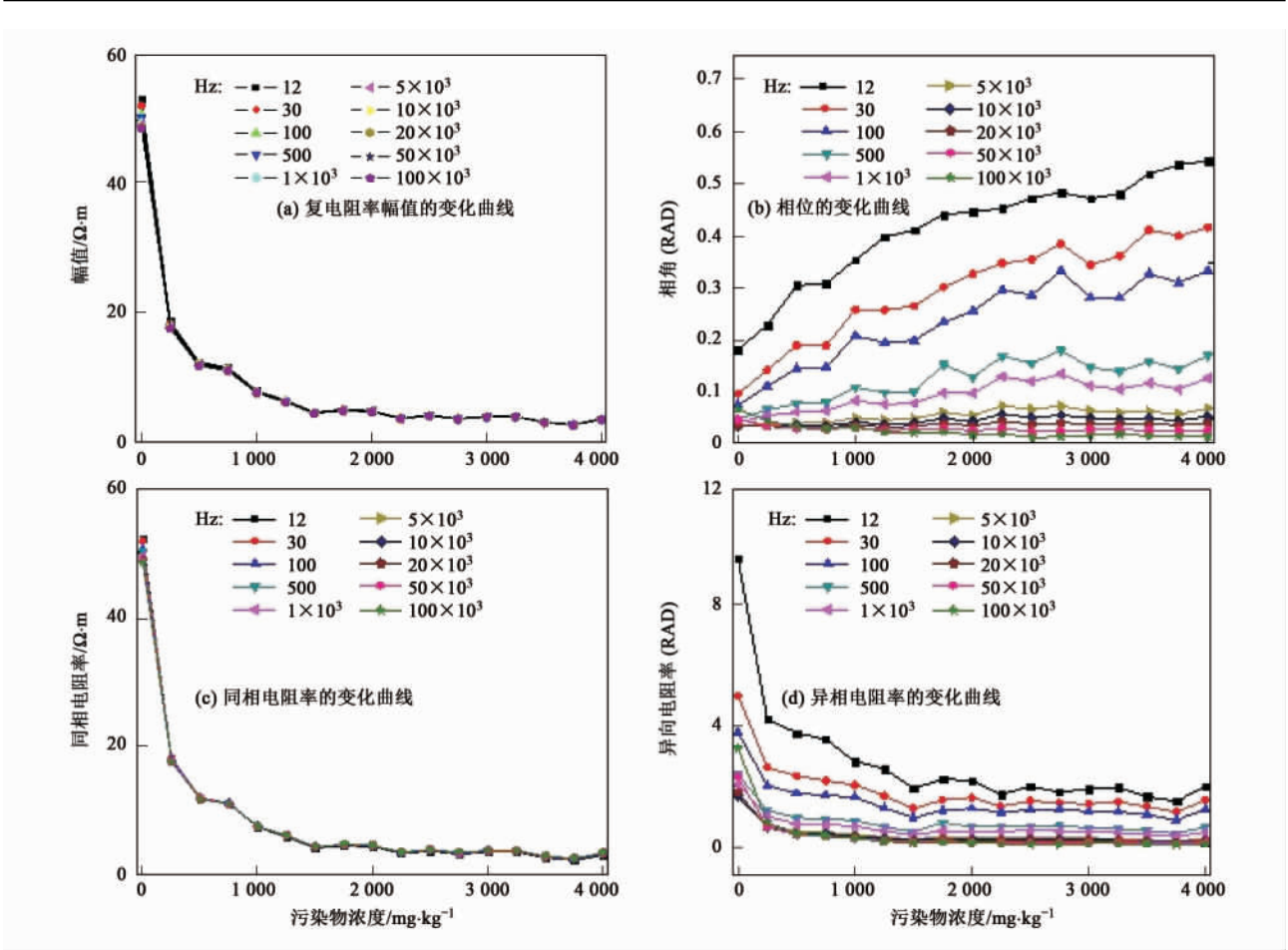


图 6 不同污染物浓度的复电阻率变化特性曲线

Fig. 6 Changing curve properties of the soil samples with different contamination concentration

2.3 复介电常数实验结果

2.3.1 介电频散特性

体积含水率对土壤复介电常数具有很大影响. 从图 7 可以看出, 土壤中体积含水率分别为 0.1、

0.2 和 0.3 时的介电性能是有差别的. 土壤复介电常数的实部随着体积含水率的增加而增加, 实际上, 水的复介电常数的实部是 80 (在一定温度等条件下), 这要大于土壤或空气复介电常数的实部^[14]. 同

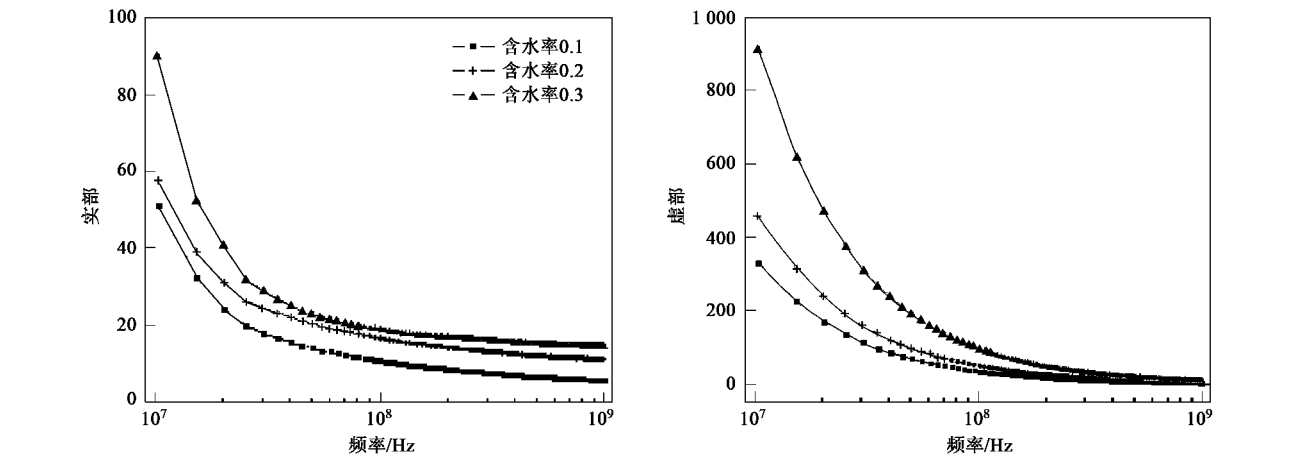


图 7 不同体积含水率的土壤介电频散特性

Fig. 7 Soil dielectric character with different water content

时,随着体积含水率的增加,复介电常数的虚部也随着增加,这是因为通过土壤样品的电流不断增加而导致传导损耗的增加.此外,本研究发现当体积含水率较高时,随着频率的增加,土壤复介电常数的实部和虚部都会急剧下降.

2.3.2 受污染土壤的介电性能

实验表明土壤复介电常数的实部和虚部除了依赖于土壤中的体积含水率以外,当土壤中体积含水率相同时,土壤里含有的铬盐污染物对复介电常数的实部和虚部也有影响.图8和图9的区别在于 x 轴坐标不同,图8更关注土壤的介电频散特性,而图9更关注于污染浓度对复介电常数的影响.

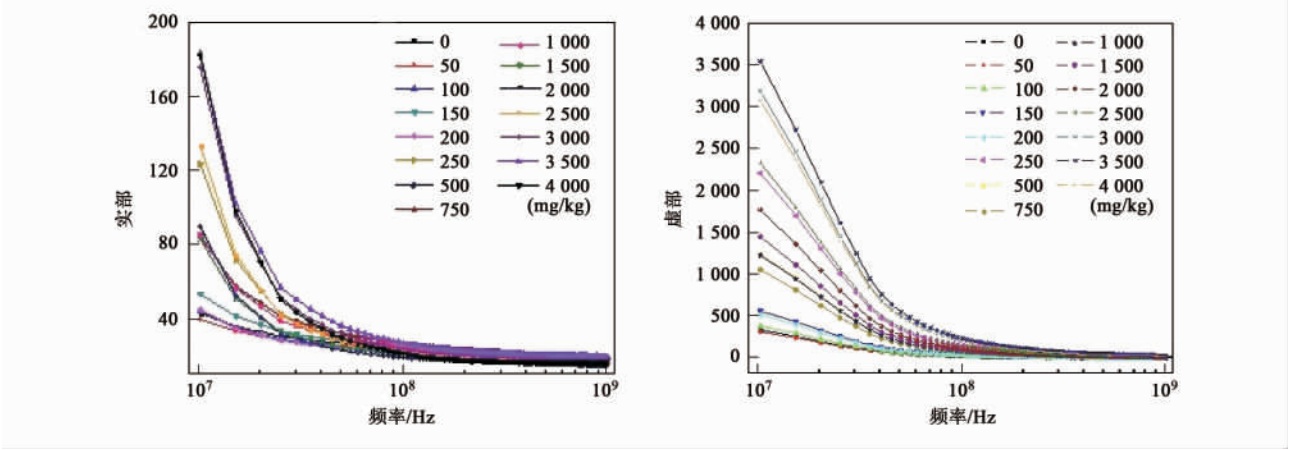


图8 不同污染浓度土壤的介电频散特性

Fig. 8 Dielectric dispersion character of soil with different pollution concentration

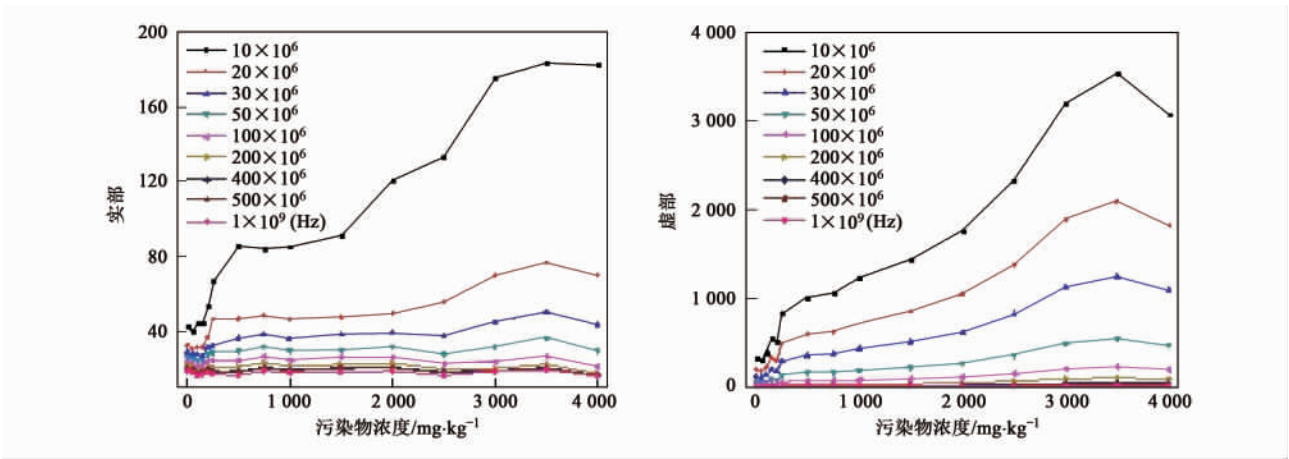


图9 不同污染物浓度的介电特性曲线($V_{wc} = 0.2$)

Fig. 9 Dielectric changing curve properties of the soil samples with different contamination concentration($V_{wc} = 0.2$)

在污染土壤体积水含量($V_{wc} = 0.2$)的情况下,加入污染盐分时,复介电常数的实部有所增加^[16].对于非饱和土壤,水与空气共存于土壤微孔之中.虽然重金属离子之间相互作用干扰了土壤微孔里水分子的取向极化效应,由于离子迁移作用,土壤微孔里的液体与空气或土壤颗粒界面处会产生空间电荷极化效应^[17].因为空间电荷极化效应导致复介电常数增加,可以抵消由于取向极化而降低的那部分复介电常数.因此,一般认为,空间电荷极化效应的产生使得土壤复介电常数稍有增加^[18].

当浓度增加时,在低频范围内,复介电常数的虚部都随之增加;在高频范围内无明显变化.复介电常数的虚部代表能量损耗.土壤中存在多种能量损耗的机理,包括双电层效应,麦克斯威尔-维格勒效应,表面传导效应,束缚水松弛效应以及离子电导效应.本研究采用铬盐污染土壤进行分析,因此,离子电导效应机制可用以很好地解释本文所得出的研究结果.当离子电导率增加时,样品的电导作用随之增加.在外部电场作用下,离子将会发生迁移,如果有足够时间,这些离子将会沿着外部施加电场电场方

向重新进行取向^[19,20]。因此,复介电常数测量过程中,能量损耗会增加,从而复介电常数的虚部也增加了。

无论实部还是虚部,在高频段内随着频率的增加各种机制产生的速度跟不上频率变化速度,所以它们都表现出很弱的现象,其结果就是在高频段内的测试数据无明显变化。

从图 7~9 中可以发现一些重要结果,高频测试对于污染物浓度变化无显著反应,而低频有显著反应。此外,土壤复介电常数实部和虚部同时受体积含水率影响,单一测量复介电常数的实部或虚部将会导致结果上模棱两可的情形。因此当利用介电测量方法考察地表下污染物的情况时,为了克服测试结果产生的不确定性,必须对地表下体积含水率的情况进行评估。

2.4 综合分析

对于电阻率、复电阻率、复介电常数和磁化率这 4 种测试数据而言,实验室中的影响因素污染浓度和含水率的变化都会对它们造成同样的影响,此时就需要剔除含水率对测试结果的影响。显然依靠单一的某种方法是不能够区分 2 种因素的影响,此时笔者的设想是使用多种方法联合探测,例如,选择电阻率法和工作频率为 12 Hz 的复电阻率法,对样品 A ($V_{wc}=0.1, c=1\ 250\text{ mg/kg}$) 和 B ($V_{wc}=0.2, c=50\text{ mg/kg}$) 和 C ($V_{wc}=0.3, c=0\text{ mg/kg}$) 测试,可得电阻率值为 40.4、40.52 和 39.79 $\Omega\cdot\text{m}$,但是它们的复电阻率为 36.421、37.607 和 38.174 $\Omega\cdot\text{m}$,由此可以推断具有相同电阻率的土壤样品,复电阻率幅值越高则含水率相对高而污染浓度相对低,这就为实际污染场地评价提供了实验基础。而对于基于介电特性的地质雷达来说,其低频的天线制作及探测精度并不适合实际场地需要。

3 结论

(1) 由于污染成分浓度的增加而使电阻率急剧下降,污染物的含量越高,污染土壤的电阻率越低,当含量达到一定程度后电阻率值变化是很小的;而在低污染浓度时电阻率值有明显的变化(例如 500 mg/kg 内),这一点对于探测结果是极其有利的。当含水率较小,各曲线之间的差距较大,检测效果越好。而含水率较大时,由于各种污染程度电阻率值较为接近,使得对污染程度的判别效果不是很好。由于含水率和污染浓度均会对电阻率值造成影响,所以依据单一的电阻率法不能对污染场地进行评价。

(2) 土壤复电阻率的频散特性在低频时明显、高频时稍弱,在低频段时相位对含水率和污染物浓度有更强的反应,由于含水率和污染物浓度的变化都会影响复电阻率幅值和相位的测量结果,同电阻率法一样在最终确定污染物浓度时必须排除含水率对测试结果的影响。

(3) 在土壤中含水率和污染浓度增加的情况下,对于低频范围,复介电常数的实部和虚部略有增加;对于高频范围,复介电常数实部和虚部随浓度变化曲线没有明显特征。

(4) 含水率和污染浓度均会对测试结果造成同样的影响,发现依靠土壤复电阻率测量结果的频散特性可以区别二者的影响,确定复电阻率方法为污染场地的一种有效探测方法。

参考文献:

- [1] 刘玉强,李丽,王琪等. 典型铬渣污染场地的污染状况与综合整治对策[J]. 环境科学研究, 2009, 22(2): 248-253.
- [2] 李忠,能昌信,宁书年等. 物探技术在固体废弃物探测的应用及前景展望[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(12): 93-95.
- [3] 李金铭. 水污染的导电性和激电性与污染程度变化关系的几个实验结果[J]. 地球物理学报, 1999, 42(3): 428-434.
- [4] 柯式镇,张玉玲,冯启宁. 岩芯电阻率成像系统的数值仿真[J]. 地球物理学报, 1999, 42(5): 720-724.
- [5] Cosenza P, Ghorbani A, Florsch N. Effects of drying on the low-frequency electrical properties of tourmemire argillites[J]. Pure and Applied Geophysics, 2007, 164(10): 2043-2066.
- [6] Lee J H, Oh M H, Park J, et al. Dielectric dispersion characteristics of sand contaminated by heavy metal, landfill leachate and BTEX (02-104B) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 105(3): 83-102.
- [7] Dannowski G, Yaramanci U. Estimation of water content and porosity using combined radar and geoelectrical measurements [J]. European Journal of Environment and Engineering Geophysics, 1999, 4: 71-85.
- [8] Vinegar H J, Waxman M H. Induced polarization of shaly sands [J]. Geophysics, 1984, 9(9): 1267-1287.
- [9] Garrouch A A, Sharma M M. The influence of clay content, salinity, stress, and wettability on the dielectric properties of brine saturated rocks: 10 Hz to 10 MHz [J]. Geophysics, 1994, 59(6): 909-917.
- [10] Mitchell J K, Arulanandan K. Electrical dispersion in relation to soil structure [J]. Journal of Soil Mechanics and Foundations, 1968, 94: 447-471.
- [11] Lundien J R. Laboratory measurement of electromagnetic propagation constants in 1.0-1.5 GHz microwave special region, Report 5, Terrain Analysis by Electromagnetic Means, Technical Report No. 3-693 [R]. US Army Engineer Waterways Experiment Station, 1971.
- [12] Topp G C, Davis J L, Annan A P. Electromagnetic determination

of soil water content: measurements in coaxial transmission lines [J]. Water Resources Research, 1980, **16**:574-582.

[13] Ansoult M, De L W, Backer M. Statistical relationship between apparent dielectric constant and water content in porous media [J]. Soil Science Society of America Journal, 1985, **49**: 47-50.

[14] Gardner C M K, Dean T J, Cooper J D. Soil water content measurement with a high frequency capacitancesensor [J]. Journal of Agriculture Engineering Research, 1998, **71**: 395-403.

[15] Saarenketo T. Electrical properties of water in clay and silty soils [J]. Journal of Applied Geophysics, 1998, **40**:73-88.

[16] Kaya A, Fang H Y. Identification of contaminated soils by dielectric constant and electrical conductivity [J]. Journal of Environmental Engineering, 1997, **123**:169-177.

[17] Darayan S, Liu C, Shen L C, *et al.* Measurement of electrical properties of contaminated soil [J]. Geophysical Prospecting, 1998, **46**:477-488.

[18] 邵芸,吕远,董庆,等. 含水含盐土壤的微波介电特性分析研究[J]. 遥感学报,2002,6(6):416-423.

[19] 巨兆强. 中国几种典型土壤介电常数及其与含水量的关系 [D]. 北京:中国农业大学,2005.

[20] 胡庆荣. 含水含盐土壤介电特性试验研究及对雷达图像的响应分析[D]. 北京:中国科学院研究生院,2003.