

12-18

第28卷 第6期
2000年12月西北农业大学学报
Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalisVol. 28 No. 6
Dec. 2000

[文章编号]1000-2782(2000)06-0012-07

饱和流运移土壤溶质剖面分布研究^{*}

王 玉, 张一平, 郑继勇, 张建军

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨陵 西农校区 712100)

[摘 要] 利用土柱切割法获得了饱和流运移土柱在不同运移时间的土壤溶质(NH_4^+)剖面分布曲线,并提出溶质运移初始穿透时间($T_{初}$)和完全穿透时间(T_{*})等概念以描述运移特征。在运移置换液浓度为0.04 mol/L时, $T_{初}$ 、 T_{*} 分别为5、8左右,均比运移置换液浓度为0.08 mol/L时的 $T_{初}$ (3.5左右)和 T_{*} (6左右)大;而在运移初始穿透时间时,运移置换液浓度为0.04 mol/L时的土壤平均吸持量为6.38~7.27 cmol/kg,小于运移置换液浓度为0.08 mol/L时的土壤平均吸持量(8.14~10.36 cmol/kg),表明运移置换液浓度增大,溶质运移较快,土柱吸持的溶质数量平均水平较高。运移相对时间(出流液的土柱孔隙体积数)为1~5,溶质峰移动深度随运移相对时间的延长而增大,运移置换液浓度为0.04 mol/L时,透土的溶质峰移动深度与运移相对时间呈极显著线性正相关。根据化学动力学和过渡态理论,应用“S”型方程可定量描述饱和流运移过程土壤溶质吸持反应动力学特征。运移置换液浓度为0.08 mol/L时的反应速率常数比运移置换液浓度为0.04 mol/L时的反应速率常数大2~3倍,相应的溶质吸持反应活化自由能变减小,表明运移置换液浓度增大,运移过程土壤溶质吸持反应速度加快。

[关键词] 土壤物理化学;饱和流;溶质运移;溶质剖面分布

[中图分类号] S152 [文献标识码] A

现代农业施用大量化肥、农药等化学物质以及工业生产排放的“三废”已对土壤环境构成巨大威胁。土壤溶质运移研究可以揭示溶质在土壤中的迁移规律,对于改善环境、防治土壤和地下水污染具有重大意义^[1]。近几十年来土壤溶质运移理论、模型和试验方法都有很大进展^[1~4]。Nielsen等^[2]确定了质流、扩散、机械弥散等土壤溶质运移机制,国内对水盐运动、反应性溶质(如磷、钾、钙)和非反应性溶质运移特征及影响因素做了大量研究工作^[5~15]。土壤溶质运移研究的目的之一是要了解运移溶质在土壤中的时空分布规律,但现有的研究多集中在利用溶质穿透曲线来确定溶质运移的特征,而直接描述溶质运移过程中土壤溶质时空分布的研究报道还不多见。本文对饱和流运移过程中反应性溶质(NH_4^+)在不同运移时间的土壤溶质剖面分布进行了研究,用以描述饱和流溶质运移特征。

1 材料和方法

供试土壤为塿土(钙积土垫旱耕人为土^[15])耕层(0~20 cm)土样,采自西北农林科技

- [收稿日期] 2000-04-06
- [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(49901009);西北农业大学青年基金资助项目
- [作者简介] 王 玉(1967-),男,讲师,博士。

大学农一站,风干后过 1 mm 筛。取一定量土样制备 Ca 饱和土样品,制备方式为:先用 0.1 mol/L HCl 分解 CaCO_3 ,然后加蒸馏水,搅匀,静置沉降,洗去多余的盐分离子。反复进行,直到出现混浊。然后用 2 mol/L CaCl_2 溶液反复浸泡,直至上清液无 K^+ ,pH 为 7.0 时止。再加蒸馏水,静置沉降法洗去多余的 Ca^{2+} ,反复操作至混浊。离心,弃去离心液。再用体积分数为 95%乙醇离心洗涤土样 1 次, $<60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干。然后磨碎过 0.25 mm 筛,混匀,再加一定量蒸馏水以粘结土粒,在未完全风干时过 1 mm 筛,然后继续风干,即得 $<1\text{ mm}$ Ca 饱和土样品。运移土柱为内直径 2.2 cm 半透明塑料管,填装土柱高度为 12 cm,土柱分层填装,以保证土柱上下均匀,土壤容重一致 (1.28 g/cm^3)。供试土样分别为 $<1\text{ mm}$ 土和 Ca 饱和土。运移驻留溶液为 0.01 mol/L CaCl_2 溶液。运移置换液分别为 0.04, 0.08 mol/L NH_4Cl ,运移过程温度恒定为 $20\text{ }^\circ\text{C}$,试验土柱设置见表 1。

表 1 饱和流运移试验土柱设置

置换液浓度/ (mol·L ⁻¹)	<1 mm 土		<1 mm Ca 饱和土	
	土柱号	相对时间	土柱号	相对时间
0.04	B1	1.141	B'1	0.948 7
	B2	1.954	B'2	2.033
	B3	3.064	B'3	2.880
	B4	4.161	B'4	4.033
	—	—	B'5	4.813
	B6	5.078	B'6	6.091
	B7	7.643	B'7	7.080
	B8	8.038	B'8	8.18
0.08	C1	0.969 9	C'1	1.040
	C2	1.971	C'2	1.978
	C3	3.385	C'3	3.196
	C4	4.159	C'4	3.986
	C5	4.990	C'5	4.700
	C6	6.058	C'6	6.035

垂直饱和流运移试验采用步输入方式供应运移置换液。将土柱放入恒温室内,垂直放置;先从土柱下端输入 0.01 mol/L CaCl_2 溶液,至上端出现液层,以排除土壤中的空气;吸去上部液层,立即从土柱上端输入相应的运移置换溶液,用马氏瓶控制一定液面。在运移至一定相对时间(即出流液达到一定的土柱孔隙体积数,大约为 1,2,3,4,5,6,7,8)时,停止运移,立即将土柱取下,每隔 1 cm 分割土柱。土样转移到已知质量的离心管中,称重,差减法得湿土样重;然后向湿土样中加 30 mL 体积分数为 95%乙醇,振荡浸提 30 min 后离心,收集离心液,离心液中 NH_4^+ 用改进的靛酚兰比色法测定^[6],计算液相 NH_4^+ 浓度。然后土样再加 30 mL 体积分数为 95%乙醇离心洗涤 1 次,弃去离心液。再向洗涤离心后的土样加 40 mL 1.0 mol/L KCl,保温 $20\text{ }^\circ\text{C}$,振荡浸提 24 h 后离心,收集离心液作为固相 NH_4^+ 待测液,离心液 NH_4^+ 浓度用 ORION 氨气敏电极测定。

2 结果与讨论

2.1 土壤剖面溶质迁移变化特征

土壤溶质剖面分布图是一定运移时间时,以土壤深度为纵坐标,以固相溶质吸持量为

横坐标的固相吸持量与土壤深度的关系曲线。运移相对时间(无量纲)为出流液体积与土柱孔隙体积之比(孔隙体积数)。饱和流运移过程中,每一相对时间均对应一条溶质分布曲线(图 1),表示运移到一定时间时土柱纵向各点土壤固相溶质吸持量的分布状况。由于 NH_4^+ 为交换性离子,土壤固相吸持量有最大值,因此,随着运移时间的延长,土柱各点的土壤固相溶质吸持量增大,直至接近并达到最大吸持量,表现在土壤溶质剖面分布曲线上为曲线上端土壤固相溶质吸持量大,曲线下端土壤固相溶质吸持量小;随着运移时间的延长,溶质分布曲线从上到下逐渐出现垂直于时间横坐标轴的线段,且垂直线段随运移时间延长而延长(图 1)。

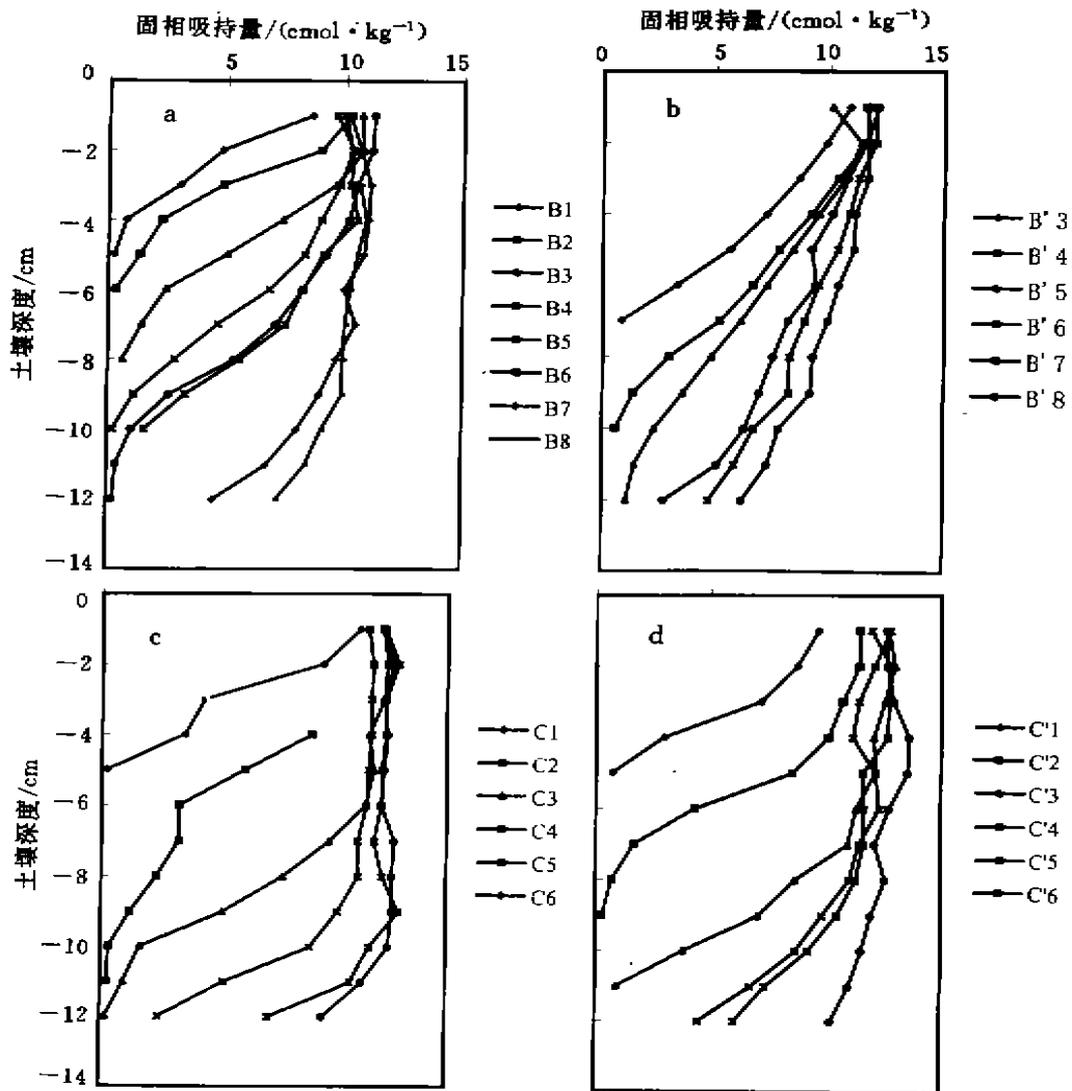


图 1 饱和流运移土柱的土壤剖面溶质分布曲线

a. 壤土,运移置换液浓度为 0.04 mol/L; b. Ca 饱和壤土,运移置换液浓度为 0.04 mol/L;
c. 壤土,运移置换液浓度为 0.08 mol/L; d. Ca 饱和壤土,运移置换液浓度为 0.08 mol/L,下图同

土壤溶质剖面分布曲线的前端(下端)是溶质运移前峰(简称溶质峰),也称为边界层^[17,18]。由图1可见,当相对时间达1左右时,供试两种置换液浓度运移土柱的溶质峰移动距离均达5 cm,但远未到达土柱末端,表明 NH_4^+ 与供试土壤发生反应, NH_4^+ 运移受到阻滞。这与非反应性溶质运移在相对时间为1时溶质已基本穿透土柱的情况有明显的不同^[13]。这同时还说明当相对时间达1时,在较小的运移尺度范围内(5 cm),两种供试置换液浓度对溶质峰移动距离影响较小,这与在较薄的土层内对流明显,溶质随水流运动较快有关。但置换液浓度为0.08 mol/L时,0~5 cm内土柱各点的固相吸持量明显大于对应的置换液浓度为0.04 mol/L的土柱各点的固相吸持量(图1)。因此,这是 NH_4^+ 运移过程对流、扩散和机械弥散与土壤对 NH_4^+ 交换吸附共同作用的结果。在相对时间为1~5时,随着相对时间的延长,溶质峰沿土柱向前移动。置换液浓度为0.08 mol/L时,溶质峰移动距离明显大于相应时间置换液浓度为0.04 mol/L的溶质峰移动距离(图1)。运移相对时间在1~5内,置换液浓度为0.04 mol/L的土柱运移土柱的溶质峰移动距离(d)与运移相对时间(T)呈极显著正相关关系, $d=2.70+1.79 T(r=0.997 0^{**}, n=5)$ 。

为了进一步说明置换液浓度对溶质运移的影响,本文定义溶质峰达到土柱出流端的相对时间为溶质初始穿透相对时间($T_{\text{初}}$)。从图1可以看出,置换液浓度为0.04 mol/L时,土柱土柱B6和Ca饱和土柱B'5的溶质峰达到土柱出流端, $T_{\text{初}}$ 分别为5.078,4.813(二者平均为5左右)。置换液浓度为0.08 mol/L时,土柱土柱C3和Ca饱和土柱C'4的溶质峰达到土柱出流端, $T_{\text{初}}$ 分别为3.385,3.986(二者平均为3.5左右)。可见,置换液浓度增大,溶质初始穿透相对时间较短(即溶质峰移动较快),表明置换液浓度增大,溶质运移加快,运移阻滞作用减弱。

当出流端土壤固相吸持量达最大吸持量时,溶质分布曲线变成直线,即表明土壤已被运移离子所饱和,运移溶质已完全穿透土柱,定义此时的相对时间为溶质完全穿透相对时间(T_{*})。置换液浓度为0.04 mol/L,土柱B8和B'8的浓度分布曲线接近垂直,运移相对时间分别是8.038,8.180,接近溶质完全穿透相对时间。置换液浓度为0.08 mol/L时,土柱C6和C'6的浓度分布曲线接近垂直,运移相对时间分别是6.058,6.035,接近溶质完全穿透相对时间。可见,置换液浓度增大,溶质完全穿透相对时间较短,即溶质运移快,土壤固相溶质吸持量达最大值并均匀分布所需要的时间短。

土壤溶质剖面分布曲线上各点固相溶质吸持量的平均值为土壤固相平均吸持溶质的数量(简称为土壤平均吸持量),表示土柱吸持溶质数量的平均水平。置换液浓度为0.04 mol/L时,土柱运移初始穿透相对时间为5.078(土柱B6),土壤平均吸持量为7.27 cmol/kg;Ca饱和土柱运移初始穿透相对时间为4.813(土柱B'5),土壤平均吸持量为6.38 cmol/kg。置换液浓度为0.08 mol/L时,土柱运移初始穿透相对时间为3.385(土柱C3),土壤平均吸持量为8.14 cmol/kg;Ca饱和土柱运移初始穿透相对时间为3.986(土柱C'4),土壤平均吸持量为10.36 cmol/kg。在相同置换液浓度下,由于初始穿透相对时间不一致,导致相应的土壤平均吸持量有一定差异。但总起来看,在初始穿透相对时间时,置换液浓度为0.08 mol/L的运移土柱土壤平均吸持量(8.14~10.36 cmol/kg)明显大于置换液浓度为0.04 mol/L的运移土柱土壤平均吸持量(6.38~7.27 cmol/kg)。可见,置换液浓度增大, $T_{\text{初}}$ 时土柱吸持溶质数量的平均水平高,土柱存留的溶质数量多,溶质积

累的速度快。

2.2 饱和和流运移土壤溶质吸持反应动力学及能量特征

在溶质运移过程中,随着运移时间的延长,土壤剖面各深度土壤固相溶质吸持量从 0 逐渐增加到最大吸持量,因此,溶质运移过程中某一深度的土壤在每一相对时间(T)都对应一定的固相吸持量(s),二者之间的关系曲线可以表示溶质运移过程土壤吸持溶质的动力学过程(图 2)。

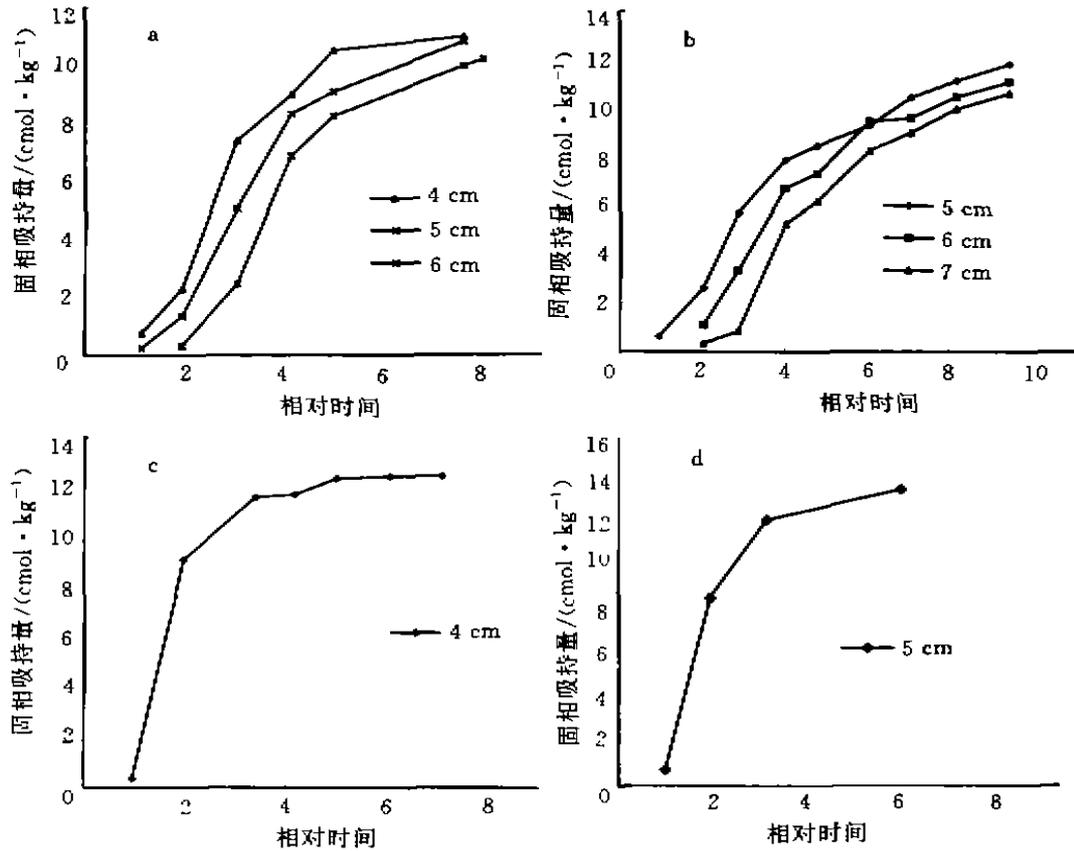


图 2 饱和和流运移土柱不同深度的土壤固相吸持量随相对时间的变化关系

对于相同浓度置换溶液,在吸持量增长时段,不同深度的各点吸持量随相对时间变化的曲线为接近平行的一簇曲线,说明各点固相吸持量变化规律基本相同。因为深度为 4~7 cm 时,在固相吸持量增长时段内, $s-T$ 关系曲线上实测点较多(图 2),具有代表性,因此可用于动力学方程拟合。经过拟合发现 $s = u / [1 + \exp(a - bT)]$ 方程可较好地反映运移过程土壤固相吸持量随相对时间的变化趋势(表 2),其中 u, a 为方程中的拟合系数, b 为吸持反应速率常数。由表 2 可见,置换液浓度为 0.08 mol/L 时的 b 值是 0.04 mol/L 时的 2~3 倍,表明置换液浓度增大,运移过程中吸持反应速率常数增大,有利于固相溶质吸附量的增加和固相吸附饱和度的增大,从而导致相继流入土柱的溶质运移加快。利用动力学方程的速率常数,可以计算固相溶质吸持反应的活化自由能变(ΔG^{++})^[19](表 2)。可

见置换液浓度较大时,吸持反应的活化自由能变较小,说明置换液浓度增大,固相吸持 NH_4^+ 需要的能量减小,吸附反应速率常数增大,固相吸持反应加快。

表2 动力学方程拟合结果和反应活化自由能变 ΔG^{++}

土柱类型	深度/ cm	$s = u/[1 + \exp(a - bT)]$			r^2	$\Delta G^{++}/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
		u	a	b		
B	4	11.013	4.022	1.455	0.987	70.84
	5	10.309	4.364	1.364	0.991	71.00
	6	9.954	5.514	1.453	0.991	70.84
B'	5	10.783	3.043	0.952	0.975	71.87
	6	10.238	4.226	1.133	0.974	71.45
C	7	9.941	5.266	1.221	0.956	71.27
	4	12.096	7.877	4.562	0.994	68.06
C'	5	12.365	6.034	3.368	0.999	68.79

[参考文献]

- [1] 李韵珠,李保国.土壤溶质运移[M].北京:科学出版社,1998.
- [2] Nielsen, Biggar. Miscible displacement in soils 1. experimental information [J]. Soil Sci Soc Am Proc, 1961, 25, 1-5.
- [3] Nye P H, Tinker P B. Solute movement in the soil-root system[M]. Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1977.
- [4] Wang Yu, Zhang Yiping. Column holdup of soil solute transport[J]. Pedsphere, 2000, 10(1), 89-92.
- [5] Lü JiaLong, Zhang Yiping. Effect of phosphate on zinc transport in Lou soil[J]. Pedsphere, 1998, 8(4), 355-360.
- [6] 陈永平, 施明恒, 金峰. 模拟自然条件下未饱和土壤中热质迁移的实验研究[J]. 土壤学报, 1998, 35(3), 339-344.
- [7] 石元春, 李保国, 李韵珠. 区域水盐运动监测预报[M]. 石家庄: 河北科学技术出版社, 1991.
- [8] 石元春, 李韵珠, 陆锦文. 盐碱土的水盐运动[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1986.
- [9] 吕家珑, 柴世伟, 张一平. 磷肥施用对 NH_4^+ 和 NO_3^- 运移的影响[J]. 西北农业大学学报, 1999, 27(5), 157-162.
- [10] 吕家珑, 张一平, 张君常. 土壤磷运移研究[J]. 土壤学报, 1999, 36(1), 75-82.
- [11] 吕毅青, 同延安, 孙本华. 氮肥施用对环境污染影响的研究[J]. 植物营养与肥科学报, 1998, 4(1), 8-15.
- [12] 马北雁, 张一平. 离子运移模拟研究中 CEC 的确定[A]. 迈向 21 世纪的土壤与植物营养科学[C]. 北京: 中国农业出版社, 1997, 66-70.
- [13] 王玉, 张一平, 郑继勇. 不同实验条件对壤土 Cl^- 运移的影响[J]. 西北农业大学学报, 1999, 27(增), 13-18.
- [14] 朱红霞, 马立望, Selim H M. 非反应性物质在土壤中的迁移及其参数确定[J]. 土壤学报, 1998, 35(4), 517-525.
- [15] 龚子同. 中国土壤系统分类[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [16] 王玉, 汪立刚, 张一平. 乙醇样品中 NH_4^+ 测定的靛酚兰比色法研究[J]. 西北农业大学学报, 2000, 28(3), 104-106.
- [17] 刘春平, 邵明安. 土壤溶质运移的边界层运动[J]. 水利学报, 1999, (12), 11-16.
- [18] Shao M, Horton R, Miller R K. An approximate solution to the convection-dispersion equation of solute transport in soil[J]. Soil Science, 1998, 163(5), 339-345.
- [19] 蒋以超, 张一平. 土壤化学过程中的物理化学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.

Solute distribution on soil profile during saturated flow solute transport

WANG Yu, ZHANG Yi-ping, ZHENG Ji-yong, ZHANG Jian-jun

(College of Resources and Environmental Science, Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: NH_4^+ distribution on soil profile in different transport relative time during saturated flow solute transport was determined with column destruction method. The transport relative time when the solute front reached the end boundary of soil columns was defined as the initial breakthrough time, and the transport relative time when the soil column was saturated by the transporting solute was defined as the thorough breakthrough time. When the displacement solution was 0.04 mol/L NH_4Cl , $T_{\text{初}}$ and $T_{\text{末}}$ were 5 and 8, respectively. When the displacement solution was 0.08 mol/L NH_4Cl , $T_{\text{初}}$ and $T_{\text{末}}$ were 3.5 and 6, respectively. At the initial breakthrough time, the average amount of solute adsorbed on soil solid when the displacement solution was 0.04 mol/L NH_4Cl was among 6.38—7.27 cmol/kg, and when the displacement solution was 0.08 mol/L NH_4Cl , it was among 8.14—10.36 cmol/kg. It was clear that with increasing displacement solution transport, $T_{\text{初}}$ and $T_{\text{末}}$ decreased greatly, and the average amount of solute adsorbed on soil solid at the initial breakthrough time increased, indicating that solute transported faster and in the meantime solute accumulation was greater. When transport relative time was among 1—5, the depth of solute front was positively linearly correlated with the transport relative time at 1% significant level. With chemical dynamics and transitional theory, the dynamic process of soil solute adsorption during solute transport was fitted properly by the "S" type equation. The reaction velocity constant when the displacement solution was 0.08 mol/L NH_4Cl was 2—3 times more than that when the displacement solution was 0.04 mol/L NH_4Cl . Accordingly, the corresponding ΔG^{++} decreased with increasing displacement solution concentration.

Key words: soil physical chemistry; saturated flow; solute transport; solute profile distribution