

吸附作用与不动水体对土壤溶质 运移影响的模拟研究

史海滨 陈亚新

(内蒙古农牧学院, 呼和浩特, 010018)

摘 要

本文通过等温静态吸附与动态吸附实验建立了土壤吸附模型,用饱和水动力弥散实验建立了土壤不动水体模型,并给出了土壤吸附作用与不动水体影响下的饱和-非饱和溶质(盐)运移数学模型的特征-有限元数值计算格式,采用特征-有限元法对蒸发与人渗实验条件下溶质运移进行了数值模拟。并对土壤吸附及不动水体对表土积盐作了四种处理,进行了模拟比较,结果表明,土壤吸附作用与不动水体对溶质运移影响较大,它在土壤水盐运动的定量研究中不应忽视。

关键词 溶质运移, 数值模拟, 土壤吸附作用, 不动水体, 饱和-非饱和流

D. R. Nielson (1986)^[1]在建立溶质运移方程时,曾分别考虑了线性等温吸附作用、可动与不动水体的影响。对于土壤溶质水动力弥散数学模型的求解多数研究忽略土壤溶质吸附作用和盲孔的影响。对于土壤质地与剖面比较复杂的我国北方平原地区的盐渍化土壤,这种影响尤为重要^[2]。自70年代后期以来,国外学者对溶质运移机制、土壤吸附作用和不动水体影响机制进行了实验研究^[6,7]。如: H. K. Krupp (1972)和 De Smedt (1979, 1984)^[12,13]等分别进行了有关土壤中不动水体(或盲孔)的实验研究; R. E. Green (1972), E. Bresler (1974), F. Beese (1980), D. E. Smiles (1981), Starr (1982)和 V. Murali (1983)^[10]等对饱和或非饱和土壤溶质吸附特性进行实验研究,给出相应的吸附模型; J. D. Gaudet (1977)^[8]采用差分法对有不动水体存在的溶质运移进行数值模拟; J. R. Philip (1968)和 Van Genuchten (1976, 1977)^[9]分别进行了盲孔和线性吸附的实验研究。国内对土壤溶质运移研究近年也有所加强,但在多数研究中,虽考虑了溶质弥散作用,却忽略了吸附作用或不动水体的影响,对土壤吸附性^[15]和土壤不动水体量及溶质质量交换系数^[4]有人进行了实验研究。近十年来的模型研究多分别考虑土壤对溶质的吸附作用或不动水体影响,而忽略土壤吸附作用和不动水体的共同影响,未能将二者结合运用于溶质运移数学模型求解并进行预测模拟,与盐渍化土壤的环境特点结合不够紧密。本文在考虑土壤吸附作用和不动水体两种影响的基础上,对溶质运移进行模拟研究(溶质运移的数值模拟预测研究已另文讨论^[1,3])。

1 土壤溶质等温吸附模型的实验与确定

土壤吸附性能系泛指土壤吸附, 截留土壤溶液中分子、离子、悬浮的固体颗粒、气体及微生物的能力, 它对溶质运移有较大的影响。

本研究主要考虑物理吸附和物理化学吸附现象。物理吸附即土壤对分子态物质的吸附保持作用, 由土壤胶体颗粒表面能的作用产生。物理化学吸附是由于土壤胶体的双电层构造, 在双电层外层的一些活度较大的离子与土壤溶液中的离子进行交换。

本文以内蒙古河套灌区春季返盐强烈的砂壤土为供试土样(基本理化特征如表 1)。为测定吸附特性, 分别进行等温静态吸附和动态吸附实验。

表 1 供试土样基本物理化学特征

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil samples used in the study

土壤质地 Soil texture	土壤机械组成(%) Soil mechanical composition				孔隙率 Porosity (%)	容重 Bulk density (g/cm ³)	化学组成 Chemical composition (mmol/kg)						
	粗沙 Coarse sand	细沙 Fine sand	粉粒 Silt 0.02-	粘粒 Clay <0.002			CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺
	2-0.2 (mm)	0.2-0.02 (mm)	0.002										
砂壤土	1.5	70.5	27.5	0.5	45.74	1.46	0.33	1.54	6.05	4.24	5.60	2.73	4.94

1.1 等温静态吸附实验

1.1.1 静态均衡吸附实验 取土样 20 份每份重 400g, 置于广口瓶内, 分别加入浓度为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 10.0 和 15.0g/L 的 NaCl 溶液 150ml(接近于饱和含水率), 每种溶液均设一个重复, 拌匀后置于温度变化较小的室内, 温差保持在 $\leq \pm 1^\circ\text{C}$, 以确保等温。采用电导仪与酸度计每日定时观测各土样中自由溶液的电导率及 pH 值, 并在 15 天和 30 天用多孔陶瓷头抽取各处理的土壤溶液(重复抽取两份), 然后用滴定法测定各离子浓度。

1.1.2 静态动力吸附实验 取土样 6 份每份重 2000g 置于广口瓶内, 分别注入浓度为 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 和 10.0g/L 的 NaCl 溶液 750ml, 拌匀后置于温度变化较小的室内, 并使温差 $\leq \pm 1^\circ\text{C}$, 每隔三日用多孔陶瓷头取样化验一次。

以上两实验中自由溶液的电导率值 EC 均随着时间的延长逐渐减小, 约在 20 天左右趋于稳定, 通过对浸提液离子化验表明, 各处理中的 Na⁺+K⁺ 离子浓度在逐渐减小, 显然供试土样对阳离子(主要是 Na⁺)存在着吸附作用。用差减法可得土壤对阳离子的吸附量。在下述 4 种吸附模型基础上进行建模探索。

$$\text{Langmuir 模型 } \frac{C}{S} = \frac{C}{S_m} + \frac{K}{S_m} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 模型 } S = K_1 C^{1/n} \quad (2)$$

相符。

表 2 流出液中 Cl^- 与 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 离子浓度 (cmol / kg)

Table 2 Ionic concentrations of Cl^- and $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ in the effluent

取样位置 Sampling position	离子浓度 (cmol / kg) Ionic concentrations	时间(天)Time (days)									
		0	1	3	4	5	6	9	10	12	14
上 端	Cl^-	2.03	2.37	282.27	105.99	145.08	161.35	185.09	193.91	169.33	176.65
	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	1.31	2.73	117.94	89.66	126.12	149.96	116.64	190.90	166.94	173.47
	$\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$	0.73	-0.36	164.34	16.34	18.96	11.39	8.45	3.01	2.40	3.18
中 部	Cl^-	2.03	2.37	102.15	161.93	164.30	175.94	185.09	187.02	168.50	83.43
	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	2.15	3.03	87.84	145.95	153.23	165.98	181.90	185.00	164.70	79.20
	$\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$	-0.11	-0.66	14.31	15.98	11.07	9.96	3.19	2.02	3.81	4.22
底 部	Cl^-	2.03	64.52	166.56	162.27	179.22	187.13	187.24	179.33	168.74	165.21
	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	2.06	19.67	147.60	163.15	179.54	185.63	186.38	178.17	165.55	161.43
	$\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$	-0.03	44.85	18.96	-0.88	-0.32	1.50	0.86	1.16	3.19	3.78

2 不动水体模型参数的实验与确定

溶质在多孔介质中运移存在着有一部分不为水流质点穿越的孔隙,即盲端孔隙,盲孔中水体虽是滞留不动的,但由于分子扩散作用与之相连的流动水体间能够进行物质交换,当盲孔中不动水体的溶质浓度大于外界浓度时,盲孔中溶质将通过分子扩散进入流动水体中,具有“源”的作用,反之,不动水体具有“汇”的作用。

近年来,中外学者开始了有关不动水体的特性研究,其中较典型的是 De Smedt 等 (1979, 1984)^[12,13]得到不动水体区域的含水量与土壤总含水量成正比;溶质质量交换系数 α 与平均孔隙流速呈线性关系。

定义为:
$$f = \varepsilon / n \quad (6)$$

式中: f 为流动区域孔隙占总孔隙之比; n 为土壤孔隙率; ε 为有效孔隙率,可按下式计算:

$$\varepsilon = \frac{q}{\frac{\pi}{4} d^2 V} \quad (7)$$

式中: q 为土柱内溶液渗透流量; d 为土柱内径; V 为平均溶液孔隙流速。

$$V = H / t_{0.5} \quad (8)$$

式中: H 为土壤深度; $t_{0.5}$ 为 $C / C_0 = 50\%$ 时的时间; C 溶液浓度; C_0 冲洗溶液浓度。

根据一维饱和和水动力弥散实验结果,利用式 (6)、(7)、(8) 求得 $f = 0.9707$ 。

因在饱和和流状态下确定供试土样存在不动水体,故在流动性能较差的非饱和状态下,必然更应考虑不动水体的存在,采用含有不动水体项的数学模型研究饱和-非饱和流溶

质运移问题更为合理。在常规饱和状态下,由于有部分孔隙封闭而含有气泡,若不加以妥善处理,则会过高地估计土壤含水量,将使饱和状态实验 f 值偏小^[4]。在比较国内外有关实验资料基础上,采用 $f=0.976$, $\alpha=0.005$ 研究溶质运移问题。

3 一维饱和-非饱和和溶质运移数学模型及求解方法

在忽略温度势的影响下,一维饱和-非饱和和溶质运移对流-弥散方程为:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left(D_{sh} \frac{\partial C}{\partial Z} \right) - \frac{\partial q C}{\partial Z} - I_c \quad (9)$$

式中: θ 为土壤体积含水率; C 为溶质浓度; D_{sh} 为纵向水动力弥散系数; q 为土壤水分运动通量; I_c 为源汇项,为单位时间单位体积溶液中由于吸附(解吸)、衰变及沉淀作用引起的溶质质量的变化; Z 为垂向坐标,向下为正。

考虑土壤胶体对溶质阳离子的吸附作用,忽略溶质被植物体吸收与排放等作用,则:

$$I_c = \rho \frac{\partial S}{\partial t} \quad (10)$$

在考虑不动水体影响下,孔隙中水体的流动特征差异性很大,流动区域和不流动区域间溶质交换量与可流动区域和不流动区域的浓度差值成正比:

$$\frac{\partial \theta_{im} C_{im}}{\partial t} = \alpha (C - C_{im}) \quad (11)$$

此时可流动区域内溶质运移方程为:

$$\frac{\partial \theta_m C_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} C_{im}}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left(D_{sh} \frac{\partial C_m}{\partial Z} \right) - \frac{\partial q C_m}{\partial Z} \quad (12)$$

式中: m 和 im 分别表示流动和不流动区域;土壤中 i 点的 θ_{im} 值依下式计算:

$$\theta_{im_i} = (1-f)\theta_i \quad (13)$$

式中: θ_i 为 i 点的实际土壤含水量。

土壤中任一点实际溶液浓度值采用两区域溶液浓度加权平均值:

$$C = (\theta_m C_m + \theta_{im} C_{im}) / (\theta_m + \theta_{im}) \quad (14)$$

土壤中任一点平均土壤含盐量为:

$$S_i = \frac{C_v}{\rho} + S \quad (15)$$

式中: C 为 g/L ; ρ 为 g/cm^3 ; S 为 g/kg ; S_i 为土壤平均含盐量(g/kg)。

对于方程式(12)本文采用具有较高精度的特征-有限元法进行简化求解。

根据连续性方程并定义浓度水动力导数为:

$$\frac{DC}{Dt} = \frac{\partial C}{\partial t} + V_c \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (16)$$

将式(12)化为沿特征线运移的拉格朗日型方程:

$$\left(\rho \frac{\partial S}{\partial C_m} + \theta_m\right) \frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} C_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left(D_{sh} \frac{\partial C_m}{\partial Z}\right) \tag{17}$$

其特征线方程为:

$$\frac{dZ}{dt} = V_c = q_c / \left(\rho \frac{\partial S}{\partial C_m} + \theta_m\right) \tag{18}$$

式中: V_c 为溶质表征对流速度; q_c 为流动水体的通量。式(12)简化为纯对流的式(18)和弥散问题式(16)。采用单步反向追踪法求解对流问题和采用有限元法求解溶质弥散问题, 获得了较好的效果^[1]。

4 数学模型的检验

为验证数学模型的正确性, 进行了一维垂直土柱饱和-非饱和蒸发与入渗实验。在考虑土壤不动水体与溶质吸附作用共同影响下, 采用特征-有限元法对实验条件下的溶质运移进行数值模拟验证。图3与图4分别为饱和流水动力弥散实验与数值模拟结果对比与饱和-非饱和流蒸发条件下实验值同数值模拟结果对比。

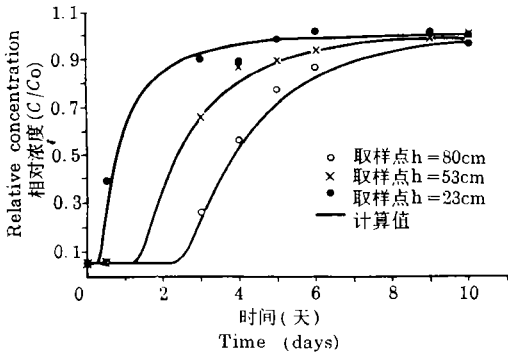


图3 砂壤土饱和水动力弥散实验与数值模拟浓度过程线

Fig.3 concentration curves of experiment and numerical simulation of hydrodynamic dispersion in saturated sandy loam soil

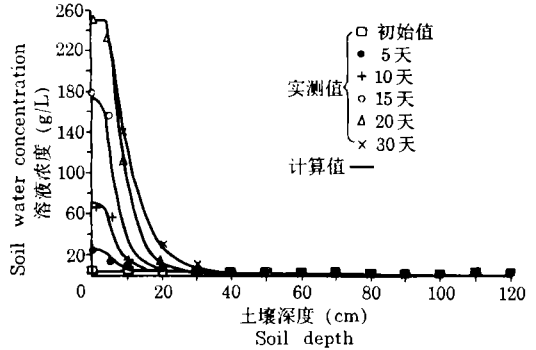


图4 砂壤土蒸发实验与数值模拟结果

Fig.4 The results of evaporation experiment and numerical simulation of sandy loam soil

从图3和图4实验值与数值模拟对比看, 各取样点浓度实测值与计算值基本吻合, 表明考虑不动水体与吸附作用的土壤溶质运移数学模型, 能较准确地反映溶质的对流弥散运移特征, 因此所选用的土壤吸附作用与不动水体模型较为合理, 可在今后的预测与模拟中采用。

5 土壤吸附作用与不动水体对溶质运移影响模拟的比较

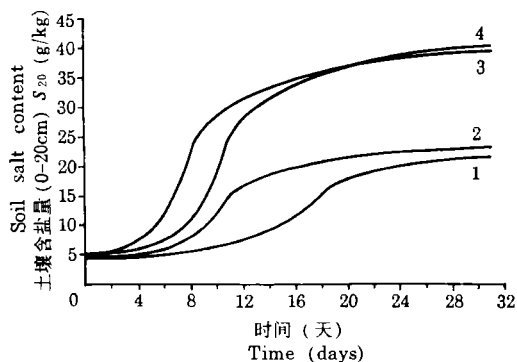
在饱和-非饱和流蒸发、入渗条件下, 对下列4种处理分别进行数值模拟比较:

处理 1: 忽略吸附作用与不动水体影响;

处理 2: 仅考虑土壤吸附作用;

处理 3: 仅考虑土壤不动水体影响;

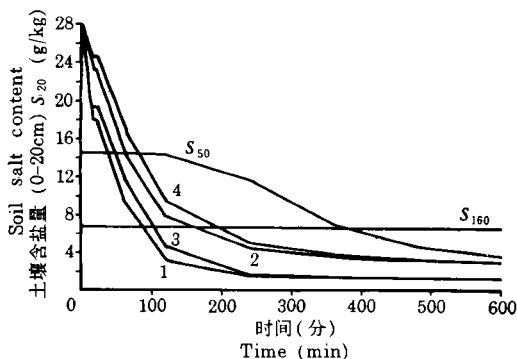
处理 4: 考虑土壤吸附作用与不动水体共同影响。模拟结果见图 5。



- 1 忽略土壤吸附及不动水体影响
- 2 仅考虑土壤吸附作用
- 3 仅考虑土壤不动水体影响
- 4 考虑土壤吸附及不动水体共同影响

图 5a 土壤吸附及不动水体对表土积盐影响对比(砂壤土蒸发实验)

Fig.5a Influences of soil adsorption and immobile water on salt accumulation in surface soil



- 1 忽略土壤吸附及不动水体影响
- 2 仅考虑土壤吸附作用
- 3 仅考虑土壤不动水体影响
- 4 考虑土壤吸附及不动水体共同影响

图 5b 土壤吸附及不动水体对表土积盐影响对比(砂壤土入渗实验)

Fig.5b Influences of soil adsorption and immobile water on salt accumulation in surface soil

5.1 蒸发条件下的对比

在蒸发初始阶段,各种处理表层 0—20cm 土层内平均含盐量 S_{20} 都迅速增加,当积盐量达到一定程度后,由于表层土壤溶液浓度已较高,而底层土壤溶液浓度仍较小(约为 1.0g/L),所以盐峰逐渐向下层土壤扩展,表层积盐率变低。从图 5(a)可知,处理 1,由于忽略土壤吸附作用,同时也忽略了土体中的溶质含量,所以 S_{20} 值最小(如式(15)),达到相对稳定的时间也最长。处理 2 由于考虑了土壤吸附作用,同时 S_{20} 中也包含土体中的溶质含量,所以 S_{20} 值较处理 1 大,但由于吸附作用的影响,相当于降低了土壤孔隙流速,即表征孔隙流速降低(如式(18)),所以积盐量又较处理 3 小;处理 4 在不动水体影响下, S_{20} 值也较处理 2 大。处理 2 S_{20} 值与处理 1 的相对差别初始阶段迅速增为 54.23% (12 天),然后逐渐减小,在 20 天时减为 16.35%,至 30 天时稳定在 7.38%。处理 3 考虑土壤不动水体的影响,在相同的蒸发通量之下,平均孔隙流速要明显大于前两种处理,显著增强了溶质的对流作用,所以使表层土壤积盐量增大,积盐量也是第一个达到相对稳定值,其 S_{20} 同处理 1 的相对差别初始时迅增为 77.25% (10 天),以后逐渐减小趋于稳定,至 30 天时为 45.38%。处理 4 在蒸发初始阶段土壤溶液浓度较低,由于吸附作用的影响,使其 S_{20} 滞后于处理了一个时段,随着土壤溶液浓度的增高,土壤胶体对溶质阳离子的吸附量也渐趋于饱和,吸附作用逐渐减弱。因处理 4 土壤溶液浓度略低于处理 3,故积盐率超过

处理 3, 直至最后 S_{20} 值略大于处理 3。通过分析得出, 在蒸发条件下, 当存在不动水体时, 土壤的平均积盐量增大较多, 积盐率也较高; 存在吸附作用时, 土壤的积盐率会相对降低, 但由于考虑土体吸附溶质含量, 积盐量也略高于忽略吸附作用的处理。由此证实土壤中不动水体与吸附作用不容忽视, 二者对于土壤溶质运移有较大的影响。从图 5 看出忽略二者的影响(图中曲线 1)与考虑二者共同影响(图中曲线 2)相比, S_{20} 值的相对差别由初始的 0% 迅增为 72.69% (12 天), 以后逐渐减小, 至 30 天时稳定为 46.58%。在蒸发条件下不动水体影响较大, 使 S_{20} 有近一倍的差异, 究其原因主要与模拟对比的条件有密切关系, 初步分析有以下两个原因: (1) 模拟对比是在蒸发实验条件下进行, 因土壤表层含水率较低 ($\theta = 5-8\%$), 在强烈蒸发条件下, 土壤水分通量较大, 考虑不动水体影响后, 平均孔隙流速也显著增大; (2) 此时表层土壤溶质浓度较高, 在较大的平均土壤孔隙流速作用下, 使积盐率呈非线性递增。

5.2 入渗条件下的对比

从图 5(b) 中可看出, 在入渗淋洗作用下, 初始阶段 S_{20} 值均迅速降低, 在 240 分时趋于稳定。处理 1 的 S_{20} 值最低。其余 3 种处理的顺序是, 处理 4 最高, 处理 2 次之, 处理 3 最小。这是由于土壤的吸附作用, 相对降低了土壤的平均孔隙流速, 使对流作用减弱; 加之在冲洗作用下, 土壤溶液的浓度较低, 处于吸附作用影响较大的范围之内, 所以溶质滞留作用较明显, 故使处理 2 的 S_{20} 值较高, 其 S_{20} 与处理 1 的相对差别迅速增为 66.50% (240 分), 以后逐渐减小, 至 600 分稳定在 48.46%。处理 3 中由于初始不动水体的溶液浓度较高, 在冲洗过程中具有“源”的作用, 入渗时水分通量较大, 不动水体增大平均孔隙流速的作用已不明显。因此处理 3 的 S_{20} 值仅略大于处理 1, 与处理 1 的相对差别在 240 分前为 10-29% 左右, 以后差别减小, 仅有 4.36% (600 分)。在土壤吸附作用和不动水体“源”的共同作用下, 使处理 4 的 S_{20} 值最大, 与处理 1 的相对差别在初始迅速增为 70.21% (240 分), 以后逐渐减小, 在 600 分后稳定为 52.93%。在考虑土壤吸附作用和不动水体的共同作用下, 脱盐率将会降低, 脱盐效果变差。图 5(b) 中其余两条较平缓的线段为处理 4 所得 0-50 和 0-160cm 土层内平均 S_t 值, 可见在 0-160cm 土层内总盐量是平衡的。

由以上蒸发、入渗条件下 4 种处理的数值模拟对比得出, 土壤吸附作用与不动水体对土壤溶质运移规律有较大的影响, 在研究盐渍土水盐运移规律及预测监控中是不容忽略的。

6 结 论

1. 通过等温静态吸附实验和动力吸附实验提供的溶质吸附模型, 经数值方法及实验检验, 认为该模型具有较高的精度。

2. 通过饱和水动力弥散实验所确定的不动水体模型经数值方法及实验检验表明模型可靠。

3. 采用特征-有限元法求解了考虑土壤不动水体与吸附作用的溶质运移方程, 计算效率与计算精度均较高, 有效地消除了数值弥散。

4. 通过对蒸发和入渗条件下的溶质运移模拟及对土壤吸附作用与不动水体影响的对比表明,二者对土壤溶质运移影响较大,在研究盐渍土水盐运移规律及预测监控中不容忽视。

5. 在蒸发条件下,不动水体的影响较大,相对误差为 45.4%。吸附作用影响较小,约为 7.4%。

6. 在入渗淋洗条件下,土壤吸附作用的影响较明显,相对误差约为 48.50%。不动水体的影响较小,可以忽略。

参 考 文 献

1. 史海滨,陈亚新,1993:饱和-非饱和流溶质传输的数学模型与数值方法评价。水利学报,第8期,49—55页。
2. 陈亚新,1989:土壤-水环境中溶质运移的研究。干旱区资源与环境,水与环境专刊,56—64页。
3. 陈亚新,史海滨,1993:干旱区稳定蒸发条件下土壤溶质迁移的动态预测。干旱区环境整治与资源利用国际学术研究会论文集,中国银川,干旱区资源与环境,第3期,225—230页。
4. 杨金忠,1986:一维饱和与非饱和水动力弥散的实验研究。水利学报,第3期,10—21页。
5. 黄康乐,1987:原状土等温吸附特性的试验研究。灌溉排水,第3期,26—29页。
6. Clothier, 1983: Diffusivity and one-dimensional absorption experiment Soil Sci. Soc. Am. Proc. No. 47, pp. 641—644.
7. Elrick, D.E. *et al.*, 1982: Estimating the sorptivity of soils. Soil Sci. Vol. 132, No. 2, pp. 127—133.
8. Gaudet, J. P., 1977: Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. Soil Sci. Am. J., vol. 41, pp. 665—671.
9. Van Genuchten, 1977: M. Th., Mass transfer studies in sorpting porous media. II. Experiment evaluation with Tritium (H_2O). Soil Sci. Am. J., vol. 41, pp. 272—285.
10. Murali, V., 1983: Competitive absorption during solute transport in soils. II. Simulations of competitive adsorption. Soil Sci. Vol. 135, No.4, pp. 203—213.
11. Nielsen, R.D. *et al.*, 1986: Water flow and solute transport process in unsaturated zone. Water Resour. Res., 22 (9): 89—110.
12. Smedt, D., 1979: Mass transfer in porous media with immobile water. J. Hydrol., Vol. 141.
13. Smedt, D., 1984: Solute transfer through columns of glass beads. Water Resour. Res., Vol. 20, No.2.

STUDY ON INFLUENCES OF SOIL ADSORPTION AND IMMOBILE WATER ON SOLUTE TRANSPORT IN SOIL BY NUMERICAL SIMULATION

Shi Haibin and Chen Yaxin

(*Inner Mongolia Institute of Agriculture and Animal Husbandry*, 010018)

Summary

The soil adsorption model and immobile water model were established through experiments of isotherm static adsorption and dynamic adsorption, and hydrodynamic dispersion in saturated soil respectively. The numerical model of the characteristic method combined with finite element scheme (CMFE) was proposed to solve the mathematical model of solute transfer through saturated-unsaturated soil under the influence of soil adsorption and immobile water conditions. The solute transport were simulated by the CMFE method under evaporation and infiltration experiment conditions. A comparison among the mathematical models considering the following four cases respectively: (i) neglected influence of soil adsorption and immobile water, (ii) soil adsorption only, (iii) immobile water only, and (iv) both influences of soil adsorption and immobile water was done systematically. It was shown that the influences of soil adsorption and immobile water on solute transport were very large and could not be neglected in the soil water-salt control and monitoring, in the research of salinized soil, and in the accurate and quantitative research.

Key words Solute transfer, Numerical simulation, Soil adsorption, Immobile water, Saturated-unsaturated soil flow