

伴有吸持反应的土壤溶质综合 扩散系数的测定

隋红建 张家柄

(中国科学院管理干部学院,北京 101408)

摘 要

土壤溶质综合扩散系数 $D_{sh}(\theta)$ 的测定是进行土壤溶质运移定量分析的必要条件。本文用水平土柱法进行了 KH_2PO_4 在五种非饱和土壤中的入渗实验,测定了磷离子综合扩散系数 $D_{sh}(\theta)$,讨论了测定方法及结果。结果表明:几种土壤中磷离子的扩散系数均随土壤含水率的增加呈自然指数增加,且吸持反应强的土壤其曲线斜率要比弱的大。水平土柱法可以用于研究与土壤有吸持反应的溶质在非饱和土壤中的综合扩散系数。

关键词 土壤溶质,扩散系数

为了合理地施用肥料和农药,防止肥料、农药对地下水的污染,需要研究非饱和土壤中溶质的运动规律。在对土壤溶质运移的定量分析中,其运动参数是不可缺少的资料,除土壤水分运动参数外,土壤水溶质运动的综合扩散系数是最主要的参数。谢森传等(1989)已对土壤盐分运动的综合扩散系数进行了测定^[1],在此基础上,本文讨论了伴有吸持反应的土壤离子综合扩散系数的测定方法。对土壤 KH_2PO_4 溶液进行了水平入渗土柱实验,根据所建立的人渗条件下土壤水分运动方程及溶质运移方程,求出了土壤水分运动参数及溶质综合扩散系数。

1 计算方法理论推导

一维水平溶质运动的非稳定流基本微分方程为^[2]:

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{sh}(\theta) \frac{\partial c}{\partial x} \right] + D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} - \rho \frac{\partial S}{\partial x} \quad (1)$$

式中, θ 为体积含水量 ($\text{cm}^3 / \text{cm}^3$), c 为溶液浓度 (mg / L), t 为时间 (min), $D_{sh}(\theta)$ 为综合扩散系数 (cm^2 / min), $D(\theta)$ 为土壤水分扩散率 (cm / min), S 为土壤吸持量 ($\mu\text{g} / \text{g}$), ρ 为土壤容重 (g / cm^3), x 为水平坐标 (cm)。

土壤水分运动的定解条件:

$$\text{初始条件: } x > 0, t = 0 \quad \theta = \theta_0 \quad (2)$$

$$\text{边界条件: } x = 0, t \geq 0 \quad \theta = \theta_n \quad (3)$$

溶质迁移的定解条件:

$$\text{初始条件: } x > 0, t = 0 \quad c = C_0 \quad (4)$$

$$\text{边界条件: } x = 0, t \geq 0 \quad c = C_n \quad (5)$$

式中, C_0, C_n 分别为土壤溶质的初始浓度及边界浓度 (mg / L)。

一维水平入渗的水分运动方程:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (6)$$

利用堡茨曼变换^[3], 令 $\lambda = xt^{-\frac{1}{2}}$ 求解方程(1)和(6), 考虑以上溶质与水分定解条件得出:

$$D_{sh}(\theta) = -0.5 \frac{\partial \lambda}{\partial c} \left[\int_{c_0}^c g(\theta, c) dc + \rho S \right] \quad (7)$$

其中,

$$g(\theta, c) = \theta \lambda - \int_{\theta_0}^{\theta} \lambda d\theta \quad (8)$$

由土壤水分运动方程可求解出土壤水分扩散率 $D(\theta)$ 的表达式

$$D(\theta) = -0.5 \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \int_{\theta_0}^{\theta} \lambda d\theta \quad (9)$$

在半无限土柱进行溶液入渗试验, 在试验终结测出土柱的含水率分布及土柱的溶液浓度分布, 根据 $c \sim \lambda$ 关系曲线, 利用(7)及(8)式即可计算出土壤综合扩散系数 $D_{sh}(\theta)$ 。据 $\theta \sim \lambda$ 关系曲线, 利用(9)式即可计算出土壤水分扩散率 $D(\theta)$ 。

(7)式中在非饱和含水量情况下的土壤磷吸持量 S , 是根据磷吸持动力学方程求出的。而通常意义上所进行土壤磷吸持的研究是在饱和状态下, 而且其水土比要超过饱和含水量许多倍(例如 40:1), 若直接采用在这种水土比时所测得的土壤磷吸持动力学曲线, 会造成很大误差。但由于目前技术上的问题, 很难研究非饱和含水量情况下的土壤与磷离子的吸持反应。在此, 通过水平土柱磷溶液入渗实验, 根据入渗溶液中总磷含量与土壤中磷的

表1 非饱和土壤磷吸持动力学方程参数(改进的Freundlich方程)

Table 1 Parameters of kinetic equation of phosphate adsorption in unsaturated soil
(modified Freundlich equation)

土壤编号 Soil No.	土壤类型 Soil type	K	b	b_1	修正系数 K_1 Modification coefficient
JH	红壤	26.0	0.7989	0.1815	0.06
JD	红壤水稻土	26.03	0.6993	0.1780	0.14
NH	黄棕壤	12.7	0.6792	0.2899	0.6
ND	黄棕壤水稻土	16.41	0.5216	0.2827	0.4
SD	沉积物发育的水稻土	11.23	0.9049	0.1858	0.13

增量相平衡的原理,利用一个修正系数对在较大水土比情况下所进行拟合的、改进的 Freundlich 方程^[4]进行了修正(见表 1)。从其修正结果看,非饱和情况下的土壤磷吸持速率要比大水土比情况下的吸持量低得多。

2 实验方法

(1)实验在专门设计的有机玻璃槽^[3]中进行,土柱尺寸为(12×8×80)cm,进水端有水室及滤层,终端有丝网和带孔眼的挡板,如图 1 所示。水室水位比土柱顶面低 5cm,用马氏瓶控制水位不变,入渗溶液用 KH_2PO_4 , 配制溶液浓度为 500mg/L 及 5000mg/L。

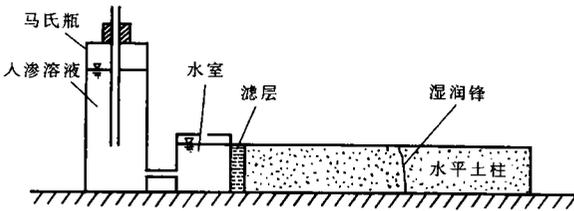


图 1 KH_2PO_4 溶液在水平土柱中的迁移实验

Fig.1 KH_2PO_4 solution infiltration in horizontal soil column

(2)实验土样为 JH, JD, NH, ND, SD 五种样品,干容重均为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。装入土槽后分层夯实,用 $\phi 10\text{mm}$ 小土钻取土,烘干称重法测含水率。入渗时间视溶液入渗距离而定,当入渗溶液接近土柱的末端时,停止入渗,开始取样。

(3)土壤溶液的提取及磷浓度测定。土壤样品每个取样为 50g,取后马上用 4 倍的水稀释,稍振荡后立刻离心(离心速度为 8000 转/分)提取水溶液。用较低水土比及快速处理的目的在于减小解吸持(desorption)对溶液浓度的影响。然后采用钼蓝比色法测磷含量;最后换算出土壤溶液实际含量。

(4)离心提取水溶液后的土壤样品风干后,采用 Na_2CO_3 熔融法测定土壤全磷含量,然后减去未进行磷溶液入渗的土壤样品全磷含量即为土壤磷吸持量。

(5)每种土壤重复两次实验。

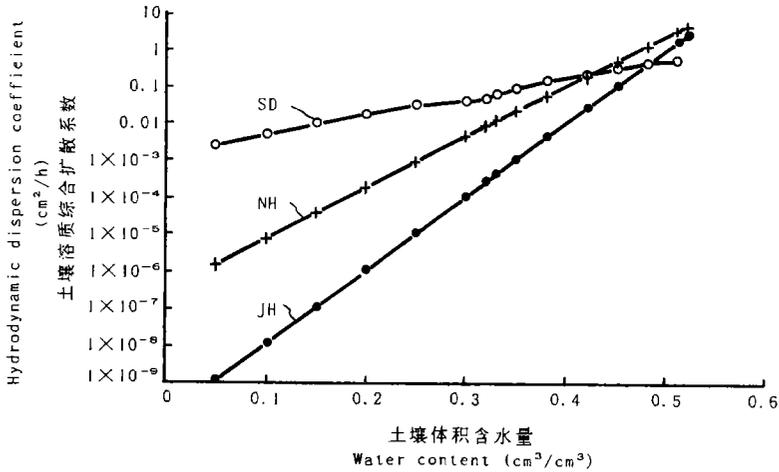
3 实验结果及讨论

用以上方法对五种土壤进行了实验,在此以 JH 土壤为例给出实验测定结果,见表 2。其中距离是指取样点距土柱入渗端的长度。用自编可以进行九种非线性拟合曲线的计算机程序 REGRE-1,对实验结果进行了选优拟合,其对土壤溶质综合扩散系数 $D_{sh}(\theta)$ 的实验结果用下式拟合

$$D_{sh}(\theta) = a_2 e^{b_2 \theta} \quad (10)$$

式中 a_2, b_2 均为拟合系数。拟合结果见表 3。

图 2 给出了三种土壤的土壤含水率与磷离子综合扩散系数之间的关系,其中综合扩散系数采用了对数坐标。由图 2 可见,几种土壤中磷离子的扩散系数曲线均为直线,它表明其综合扩散系数随土壤含水率的增加呈自然指数增加;而且由表 1 可看出 JH, NH, SD 的吸持反应是依次减弱,在图 2 中表现出曲线斜率依次减小,表明吸持反应强的土壤其综



SD: 沉积物水稻土 NH: 黄棕壤 JH: 红壤

图2 土壤溶质综合扩散系数曲线

Fig.2 Variations of hydrodynamic dispersion coefficients with soil water content

表2 红壤(JH)的水平土柱磷溶液入渗72小时25分钟后水分及浓度分布

Table 2 Soil water content and P concentrations after infiltrating for 72 hours and 25 minutes

距离 (cm) Distance	土壤含水率 (g/g) Soil water content	溶液含磷量 (mg/l) P concentration
0	0.4246	5000
5	0.3937	4409.5
10	0.3800	3641.4
15	0.3754	3263.0
20	0.3727	2600.0
25	0.3685	947.94
30	0.3636	474.0
35	0.3530	0.14
40	0.3437	0
42.5	0.3318	0
45	0.3219	0
47.5	0.3107	0
50	0.2864	0
52.5	0.1822	0
55	0.08	0

表3 土壤溶质综合扩散系数 $D_{st}(\theta)$ 的拟合结果

Table 3 Hydrodynamic dispersion coefficient $D_{st}(\theta)$

土壤类型 Soil No.	a_1	b_1	R	S
JH	1.1544×10^{-10}	45.8959	0.94	0.51
JD	4.7548×10^{-11}	53.1346	0.99	0.49
NH	3.1139×10^{-7}	31.8139	0.99	0.15
ND	1.8146×10^{-16}	74.391	0.91	2.02
SD	6.3362×10^{-4}	12.9711	0.99	0.51

注:表中R, S 分别为相关系数及标准差。

合扩散系数的增大速度要更快些。

4 小 结

本文研究了土壤溶质运移模型中参数的测定问题,通过对有土壤与溶质吸持反应情况下的水平入渗问题进行数学求解,得出了土壤溶质运移综合扩散系数 $D_{sh}(\theta)$ 的计算公式,为水平土柱法测定 $D_{sh}(\theta)$ 值提供了理论依据。利用水平土柱法同时测定了五种土壤的 $D_{sh}(\theta)$ 和土壤水分扩散率 $D(\theta)$,通过模拟验证^[5]证明该方法是可行的,为土壤溶质运移定量分析中的参数测定提供了一种简便易行的测试手段。用 KH_2PO_4 对五种土壤进行水平实验的结果表明:几种土壤中磷离子的扩散系数均随土壤含水率的增加呈自然指数增加,且吸持反应强的土壤其曲线斜率要比弱的大。

参 考 文 献

1. 谢森传,杨诗秀,雷志栋. 水平入渗条件下溶质含量对土壤水分运动的影响和土壤水盐运动扩散系数 $D_{sh}(\theta)$ 的测定. 灌溉排水, 1989, 8: 6—12
2. 隋红建,饶纪龙. 土壤溶质运移的数学模拟研究—现状及展望. 土壤学进展, 1992, 20: 1—7
3. 雷志栋,杨诗秀等. 土壤水动力学. 北京:清华大学出版社, 1988, 231—236
4. Bolan, N. S., Barrow, N. J., Poster, A. M., Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxides. J. Soil Sci., 1985, 36: 187—197
5. 隋红建,杨邦杰等. 入渗条件下土壤中磷离子迁移的数值模拟. 环境科学学报, 1996, 16: 302—307

MEASUREMENT OF HYDRODYNAMIC DISPERSION COEFFICIENT OF REACTIVE SOLUTE TRANSPORT THROUGH SOILS

Sui Hong-jian Zhang Jia-bing

(Beijing Institute of management, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408)

Summary

The hydrodynamic dispersion coefficient is an important parameter for simulating solute transport through soils. KH_2PO_4 solution infiltrated into horizontal columns of five types of soils was tested, and their hydrodynamic dispersion coefficients $D_{sh}(\theta)$ were calculated. The results showed that the $D_{sh}(\theta)$ of P was the natural exponential function versus the soil water content θ . The increase of $D_{sh}(\theta)$ with θ was faster when the reaction of P with soil was stronger.

Key words Soil solute, Dispersion coefficient