

塿土水分入渗、再分布过程反应性溶质 (NH_4^+) 运移特征研究*

王 玉 张一平

(西北农林科技大学资源与环境科学系, 陕西杨陵 712100)

摘 要 利用土柱切割法研究塿土水分入渗、再分布过程反应性溶质(NH_4^+)运移特征。在水分入渗初期,土壤剖面溶质分布曲线为斜线,随入渗时间延长,土壤剖面溶质分布曲线上部逐渐出现垂直于横坐标的垂直线段。与水分入渗、再分布相比,溶质(NH_4^+)入渗、再分布明显滞后;水分入渗深度增加,水溶质入渗距离比增加,溶质入渗滞后程度增大。入渗液浓度增大,溶质入渗滞后程度及溶质入渗阻滞因子减小,相应的土壤吸持溶质的反应速率常数增大,表观活化自由能减小。不同再分布时间的土壤剖面溶质分布曲线具有交点(溶质再分布等浓度点),且该交点随入渗液浓度增大而加深。水分再分布过程中,溶质再分布等浓度点的土壤溶质吸持量基本不变,而其上部的土壤吸持量减小,下部的土壤吸持量增大。

关键词 入渗、再分布,溶质运移 NH_4^+

中图分类号 S152

土壤水分入渗、再分布过程规律已有大量研究,并得到广泛应用^[1~3]。从 1961 年 Nielsen 等确定质流、扩散、机械弥散的土壤溶质运移机制以来^[4],土壤溶质运移理论、模型和试验方法都有巨大进展^[3~7]。近二十几年来,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^[8~14]。土壤溶质运移研究的目的之一是了解运移溶质在土壤中的时空分布规律,而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。水分入渗、再分布过程的溶质运移特征是研究土壤溶质运移的一个重要方面,但直接描述水分入渗、再分布过程土壤溶质时空分布的研究报道还不多见。本文着重研究水分入渗、再分布过程的土壤剖面溶质分布以及溶质入渗、再分布的特征。

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(0~20cm)土样,采自西北农业大学农一站。入渗过程入流溶液分别为 0.3、0.15、0.08 mol L⁻¹ NH_4Cl 。运移土柱为内直径 2.2 cm 的透明塑料管,土柱填装土壤容重为 1.28 g cm⁻³。入渗过程土柱上部保持 7 cm 厚液层,在湿润峰达预定入渗距离时,(各土柱的

* 国家自然科学基金(批准号 49901009)资助

收稿日期:2000-08-26;收到修改稿日期:2000-11-10

湿润峰均未达土柱底部)(表 1),记录入渗时间,立即吸去土柱上部液层以中止入渗过程,称重,根据入渗前后的土柱质量,差减法求入渗溶液量。然后每隔 1 cm 分割土柱,土样放入已知质量的离心管中,称重,求湿土样重,然后离心管中加入 40ml 1 mol L⁻¹KCl,温度 20℃,振荡浸提 24 小时,离心收集离心液,用 ORION 氨气敏电极测定离心液 NH₄⁺ 浓度。然后加 50ml 自来水洗涤土样一次,离心后弃去离心液,将土样连同离心管一起放入烘箱,50℃ 烘干,称重,计算土样含水量。由于 KCl 浸提液中包含土壤固相吸附 NH₄⁺ 和液相 NH₄⁺,因此将 KCl 浸提液中 NH₄⁺ 数量与土样干重之比称为土壤吸持量。试验设计见表 1。

表 1 水分和溶质入渗试验土柱设置情况

Table 1 Conditions of water and solute infiltration

土柱号 Column No.	入流液浓度 Concentration of displacement solution (mol L ⁻¹)	水分入渗距离 Water infiltration depth Y(cm)	水分溶质入渗时间 Infiltration time of solution t (min)	溶液入渗量 Volume of infiltration solute ion (ml)	溶质入渗距离 Infiltration depth of solute L(cm)	Y/L
1	0.08	15	76	23.40	4	3.75
2	0.15	5	10	8.62	4	1.25
3	0.15	10	25	14.99	5	2
4	0.15	15	106	24.76	7	2.14
5	0.15	20	135	31.11	8	2.5
6	0.15	25	214	39.80	10	2.5
7	0.3	5	8	8.97	4	1.25
8	0.3	10	20	16.09	6	1.67
9	0.3	15	61	22.99	8	1.88
10	0.3	20	125	30.46	10	2
11	0.3	25	197	39.06	12	2.08
12	0.3	30	276	47.02	14	2.14

表 2 水分入渗 15 cm 后水分溶质再分布试验设置情况

Table 2 Conditions of water and solute redistribution after water wetting front reached 15 cm

土柱号 Column No.	入流液浓度 Concentration of displacement solution (mol L ⁻¹)	再分布湿润峰前进距离 Depth of wetting front during redistribution Yr(cm)	水分溶质再分布时间 Redistribution time of water and solute t(h)	溶液入渗量 Volume of infiltration solution (ml)	再分布溶质峰移动距离 Depth of solute front during redistribution Lr(cm)	Yr/Lr
13	0.15	0	0	24.23	0	-
14	0.15	6	11	24.20	1	6
9	0.3	0	0	22.99	0	-
15	0.3	3	0.93	25.15	2	1.5
16	0.3	6	11	23.79	3	2
17	0.3	9.5	53	25.25	4	2.4

注:其中 9 号土柱同表 1 中的 9 号土柱。Column No. 9 was the same one as that in Table 1.

再分布过程试验入流溶液分别为 0.3、0.15 mol L⁻¹NH₄Cl。先使各土柱水分入渗 15 cm,其他条件同上述入渗试验(表 2),然后立即吸去土柱上部液层以中止入渗过程,开始再分布过程,并开始记录再分布时间。当再分布湿润峰至一定深度时,停止再分布,称重,差减法求入渗溶液量。然后每隔 1 cm 分割土柱,土柱 15~17 的土壤吸持 NH₄⁺ 浸提测定同上述入渗试验的操作过程。土柱 13 和 14 的不同之处是:在切割土柱、称重、差减法得湿土样重后,湿土样中加 30 ml 95% 乙醇振荡浸提 30 分钟后离心洗涤两次,除去土壤液相中的 NH₄⁺,然后向洗涤离心后的土样加 40ml 1 mol L⁻¹KCl,温度 20℃,振荡浸提 24 小时,然后离心收集离心

液,作为固相 NH_4^+ 吸附量的待测液, NH_4^+ 浓度用 ORION 氨气敏电极测定。

2 结果与讨论

2.1 入渗过程土壤剖面溶质分布特征

水分溶质入渗过程土壤剖面溶质分布曲线是在一定运移时刻时,以溶质入渗距离为纵坐标,以溶质土壤吸持量为横坐标的土壤吸持量与溶质入渗距离的关系曲线。每一运移时间都对应一条土壤剖面溶质分布曲线(图 1)。入渗初期,土壤剖面溶质分布曲线为斜线。随着入渗时间延长,剖面上部的溶质分布曲线逐渐变成垂直于横坐标的垂直线段,说明剖面上部土壤吸持量已基本饱和(图 1)。在湿润峰入渗距离一致的情况下,入渗液浓度(c_0)越高,溶质分布曲线上部的垂直线段越长,例如,在入渗距离为 15 cm, c_0 为 0.08mol L^{-1} 时,溶质分布曲线上部没有垂直部分, c_0 为 0.15mol L^{-1} 时,溶质分布曲线上部的垂直线段长 2cm, c_0 为 0.3mol L^{-1} 时,溶质分布曲线上部的垂直线段长 3cm(图 2),显示入渗液浓度对溶质入渗距离的影响。

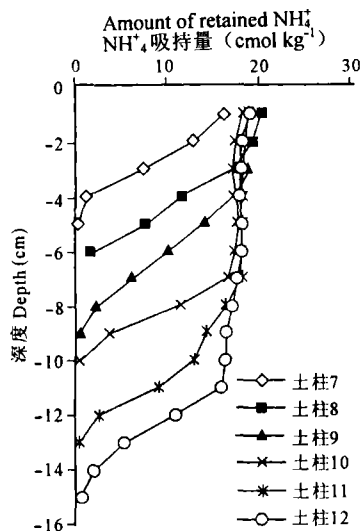


图 1 水分溶质入渗过程土壤剖面溶质分布曲线

Fig. 1 Solute distribution curves in soil profile during infiltration ($c_0 = 0.3\text{mol L}^{-1}$)

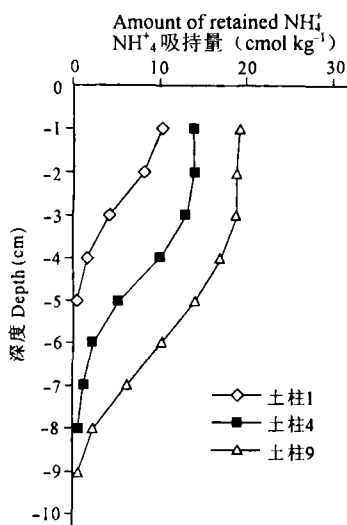


图 2 不同浓度溶液入渗土壤剖面溶质分布曲线

Fig. 2 Solute distribution curves in soil profile during infiltration with different concentrations of displacement solution

2.2 入渗过程溶质峰入渗距离与湿润峰入渗距离的关系

入渗过程中湿润峰入渗距离(Y)大于溶质峰入渗距离(L),说明与水分入渗相比,溶质(NH_4^+)入渗存在明显的滞后(表 1)。这是由于 NH_4^+ 为交换性离子,易被土壤吸持。入渗过程湿润峰入渗距离(Y)与溶质峰入渗距离(L)之比(Y/L)称为水溶质入渗距离比。 Y/L 可以表示水分溶质入渗过程中溶质滞后程度的大小。随湿润峰入渗距离增大, Y/L 增大,但增大的程度减小(表 1),说明湿润峰入渗距离越大,溶质峰滞后越大。入流液浓度(c_0)对 Y/L 比值有影响,在湿润峰入渗最初 5cm 时,不同入流液浓度的溶质峰运移距离差异不明显。但在湿润峰入渗超过 5cm 后,入流液浓度为 0.15mol L^{-1} 的水溶质入渗距

离比均大于 0.3mol L^{-1} 时相应入渗距离的水溶质入渗距离比(表 1)。如入渗距离为 15cm 时, c_0 为 0.3、0.15、0.08 mol L^{-1} , 对应的 Y/L 分别为 1.88、2.14、3.75, 进一步说明 c_0 越小, 溶质入渗过程运移阻滞作用越大的趋势。在入渗过程中, 溶质随水流而运动, 由于土壤对 NH_4^+ 强烈的吸持作用, 而使 NH_4^+ 入渗滞后于水分入渗。

2.3 入渗过程的溶剂流速、溶质流速及阻滞因子

入渗过程中湿润峰入渗距离、溶质峰入渗距离随着时间的延长而增长, 但由于各个土柱实际入渗速率并不一致, 因此使用实际时间不便于比较不同土柱湿润峰入渗距离、溶质峰入渗距离随着时间的变化规律, 为此采用相对时间。由于入渗溶液量与土柱溶质分布状态存在对应关系, 且随入渗时间延长而增加(表 1), 因此, 可以把入渗溶液量作为相对时间 (T, ml)。湿润峰入渗距离 (Y, cm)、溶质峰入渗距离 (L, cm) 与相对时间 (T) 是直线关系, 直线回归得:

$$\begin{aligned} 0.3\text{mol L}^{-1} \quad Y &= -0.4745 + 0.6552 T & (r = 0.998^{**}) \\ &L = 1.8100 + 0.2621 T & (r = 0.999^{**}) \\ 0.15\text{mol L}^{-1} \quad Y &= -0.0885 + 0.6353 T & (r = 0.9986^{**}) \\ &L = 2.065 + 0.1909 T & (r = 0.9852^{**}) \end{aligned}$$

上述直线方程的斜率是溶剂(或溶质)运动的速率, 溶剂运动的速率表示为 v_w^i , 溶质运动速率表示为 v_s^i 。在溶质运移过程中, 溶剂流速 (v) 与溶质流速 (v^*) 之比为阻滞因子^[7]。 v_w^i/v_s^i 类似于 v/v^* , 可表示入渗过程溶质运移阻滞作用大小, 因此将 v_w^i/v_s^i 定义为溶质入渗阻滞因子 (R^i)。入流液浓度为 0.3mol L^{-1} 时, R^i 为 2.50, 入流液浓度为 0.15mol L^{-1} 时, R^i 为 3.33。可见入渗溶液浓度增大, 溶质入渗阻滞作用减小。

2.4 入渗过程土壤吸持溶质动力学及能量特征

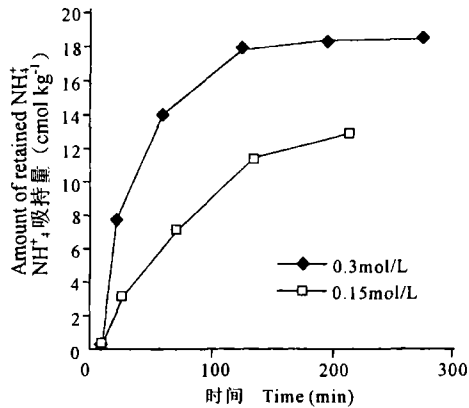


图 3 不同浓度溶液入渗过程土壤吸持量随时间的变化关系

Fig. 3 The relationship between amount of solute preserved in soil and infiltration time with different displacement solute concentrations

入渗过程中, 土柱纵向各点的土壤溶质吸持量亦随着时间的延长而增加, 直至吸持饱和(图 3)。土柱各点土壤吸持量随着时间的变化规律仍可以用动力学方程描述。入流液浓度为 $0.3, 0.15\text{mol L}^{-1}$ 时, 对应各土柱分别在 5、4cm 处的土壤吸持量递增过程明显(图 3), 适于动力学方程拟合。利用方程 $s = 1 + bt^{1/2}$ 对实验数据的拟合程度较高, 其速率常数 (b) 用于计算入渗过程土壤溶质吸持反应的表观活化自由能 (ΔG^{++})^[16]。入流液浓度为 0.3mol L^{-1} 时, 动力学方程为 $s = 1 + 1.235t^{1/2}$ ($r^2 = 0.960$), 表观活化自由能为 71.24kJ mol^{-1} ; 入流液浓度为 0.15mol L^{-1} 时, 动力学方程为 $s = 1 + 0.819t^{1/2}$ ($r^2 = 0.963$), 表观活化自由能为 72.24kJ mol^{-1} 。由此可见, 入流液浓度大, 入渗过程土壤吸持溶质反应速率常数大, 活化自由能

较小, 说明土壤吸持溶质需要克服的能量较小, 相应地溶质运移较快。

2.5 再分布过程土壤剖面溶质分布特征

再分布过程土壤剖面溶质分布曲线绘于图 4 和图 5, 可见不同再分布时间的剖面溶质分布曲线有交点。交点以上的土柱, 开始再分布时土壤吸持量高, 随着再分布时间的延长, 土壤吸持量下降。如入渗液浓度为 0.15 mol L^{-1} 时, 土柱 13 和 14 分别为水分溶质再分布进行的 0h 和 11h, 二者剖面溶质分布曲线交点深度以上各深度的土壤固相吸持量为土柱 13 > 土柱 14。入渗液浓度为 0.3 mol L^{-1} 时, 土柱 9、16 和 17 分别为水分溶质再分布进行的 0h、11h 和 53h, 三者剖面溶质分布曲线交点深度以上各深度的土壤吸持量为土柱 9 > 土柱 16 > 土柱 17。相反, 在溶质剖面分布曲线交点以下的土柱, 开始再分布时土壤吸持量小, 随着再分布时间延长, 土壤吸持量增大。如剖面溶质分布曲线交点深度以下各深度的土壤固相吸持量为土柱 13 < 土柱 14, 土壤吸持量为土柱 9 < 土柱 16 < 土柱 17。而交点的土壤吸持量基本不变, 因此称该土壤剖面溶质分布曲线交点为溶质再分布等浓度点。在再分布过程中等浓度点以上的溶质随水分再分布迁移至等浓度点以下的土柱中, 使上部土柱溶质吸持量减少, 下部土柱土壤吸持量增加, 由此可见, 在水分再分布的过程中, 溶质也随之发生再分布。入渗浓度较大, 溶质再分布等浓度点较深。入渗浓度为 0.15 mol L^{-1} 、入渗量为 24 ml 左右, 等浓度点在 2.5 cm 处。入渗浓度为 0.3 mol L^{-1} 、入渗量为 23 ml 左右, 等浓度点在 3.5 cm 处左右。

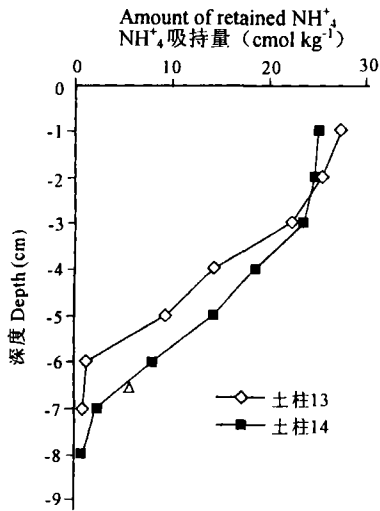


图 4 水分溶质再分布过程土壤剖面溶质分布曲线
Fig. 4 Solute distribution curves in soil profile during water and solute redistribution ($c_0 = 0.15 \text{ mol L}^{-1}$)

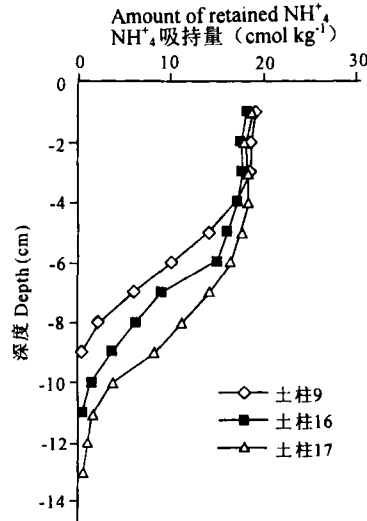


图 5 水分溶质再分布过程土壤剖面溶质分布曲线
Fig. 5 Solute distribution curves in soil profile during water and solute redistribution ($c_0 = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$)

2.6 再分布过程溶质峰移动特征

水分溶质再分布过程中, 随着时间的延长, 溶质峰下移(表 2)。在再分布开始后的 0~0.93, 0.93~11, 11~53 小时内, 同时再分布湿润峰(Y_r)分别下移 3, 3, 3.5 cm, 再分布溶质峰(L_r)分别下移 2, 1.1 cm(表 2, 土柱 9, 15~17)。可见随着再分布时间的延长, 单位时间内湿润峰、溶质峰下移距离越来越小, 表示水分、溶质再分布越来越慢。水分溶质再分布过程中, 湿润峰在前, 溶质峰在后, 说明再分布过程溶质比水分运移亦有明显的滞后现象。

象。再分布过程水溶质下移距离比(Y_r/L_r)可以表示与水分再分布相比,溶质再分布的滞后程度。在实验范围内,随着再分布时间的延长, Y_r/L_r 由1.5增大至2.4,说明溶质再分布的滞后程度越来越大。

参 考 文 献

1. 雷志栋、杨诗秀、谢森传.土壤水动力学.北京:清华大学出版社,1988
2. 华孟,王坚.土壤物理学.北京:北京农业大学出版社,1993
3. 李韵珠,李保国.土壤溶质运移.北京:科学出版社,1998
4. Nielsen D R, Biggar J W. Miscible displacement in soils: I. Experimental information. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1961, 25: 1~5
5. Nye P H, Tinker P B. Solute movement in the soil-root system. Oxford: Backwell Scientific Publications, 1977
6. Wang Yu, Zhang Yiping. Column holdup of soil solute transport. Pedosphere, 2000, 10(1): 89~92
7. Leij F J, Dane J H. Moment method applied to solute transport with binary and ternary exchange. Soil Sci. Soc. Am. J. 1992, 56: 667~674.
8. Lü JiaLong, *et al.* Effect of phosphate on zinc transport in Lou soil. Pedosphere, 1998, 8(4): 355~360
9. 陈水平,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.土壤学报,1998,35(3):339~344
10. 石元春,李保国,李韵珠.区域水盐运动监测预报.石家庄:河北科学技术出版社,1991
11. 吕家珑,张一平等.土壤磷运移研究.土壤学报,1999,36(1):75~82
12. 马北雁,张一平.离子运移模拟研究中CEC的确定.迈向21世纪的土壤与植物营养科学.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.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.土壤学报,1998,35(4):517~525
15. 龚子同.中国土壤系统分类.北京:科学出版社,1999
16. Sparks (尉庆丰,张一平等译).土壤物理化学.陕西杨陵:天则出版社,1990

CHARACTERISTICS OF REACTIVE SOLUTE TRANSPORT DURING WATER INFILTRATION AND REDISTRIBUTION IN MUM-ORTHIC ANTHROSOL

Wang Yu Zhang Yi-ping

(Department of Natural Resources and Environmental Sciences, Northwest Science & Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100 China)

Summary

Characteristics of NH_4^+ transport during water infiltration and redistribution have been studied with the soil column destruction method. The solute distribution curve in the soil profile (depth vs. amount of solute retained in per gram dry soil) was of slope at the beginning of infiltration, and its upper part gradually became vertical to the abscissa while infiltration continued. Compared with water in infiltration and redistribution, solute was significantly delayed. The ratio of water wetting front depth to solute front depth, indicating the delay of solute infiltration, increased with the process of infiltration. With increasing concentration of displacement solution, the solute retardation factor during infiltration decreased and the velocity constant of soil NH_4^+ retention reaction increased, accord-

ingly, the apparent Gibbs free energy decreased. Solute redistributed while water was redistributing. The solute amount retained in per gram dry soil at the iso-concentration point of solute redistribution, which was the cross point of solute distribution curves of different times, was not changed during solute redistribution. In the upper part of the soil column above the iso-concentration point, the solute amount retained in per gram dry soil decreased, contrarily that in the lower column part increased due to solute redistribution. The depth of the iso-concentration point increased with increasing concentration of the displacement solution.

Key words Infiltration, Redistribution, Soil solute transport, NH_4^+