第 35 卷 第 4 期
1998 年 11 月

土 壤 学 报
ACTA PEDOLOGICA SINICA

Vol.35,No.4
Nov., 1998

非反应性物质在土壤中的迁移及其参数确定

朱 红 霞
(中国科学院南京土壤研究所，南京 210008)

马立望 H.M.Selim
(美国路易斯安那州立大学农学系)

摘 要 采用一维对流-水动力弥散方程(CDE)研究了非反应性化学物质在土壤中的迁移行为。通过实验研究了土壤团聚体大小和孔隙水流速对非反应性物质在土壤中迁移的影响。结果表明，对流-水动力弥散方程能较好地预报氚(^3H_2O)的穿透曲线和迁移行为，随着团聚体由小变大，^3H_2O 在其土柱中的穿透曲线的溶质出流提前，而淋洗结束推迟，峰值变小，最佳拟合 D 值由小变大。流速增加，D 值增大，扩散现象加剧，D 和流速呈正比。这为进一步研究反应性农用化学物质在该土壤中的迁移行为，预报溶质在土壤中的迁移及其命踪创造了条件。

关键词 非反应性物质，迁移，模拟

中图分类号 S152

众多的研究证明，由于大规模推行集约农业，大量施用化肥农药已严重污染地表水、土壤水和地下水，恶化土壤生态环境。施入土壤中的化肥、农药等化学制品的命踪与其在土壤中的物理、化学和生物学过程有关。然而，许多过程尤其是化学物质在土壤中迁移时所出现的物理及化学非平衡现象尚待进一步研究[1]。可溶性物质在土壤中的迁移的机制主要有：对流或称质流，分子扩散和水动力弥散，两者之间相互联系。孔隙水流速、容重、孔隙形状或弯曲度以及孔隙中那些对溶质质流不起作用的部分对上述物理过程都有影响。为了预报污染物在土壤剖面中潜在的迁移性及其去向，必须了解其在土壤中反应和迁移规律，从而达到在确保地下水质不受污染条件下，获得最高的农业经济效益这一目的。因此，可溶性物质在多孔介质中的迁移研究受到广泛的重视。而穿透曲线或者说混合置换实验中的流出液浓度随时间变化的测定则是研究溶质在土壤中迁移的常用方法。非反应性物质在土壤中的迁移研究能为预报农用化学物质在土壤中的迁移模拟提供物理参数。氚是最理想的非反应性示踪物质，但在田间条件下，考虑到安全问题一般选用 Cl 或 Br 为示踪剂。本研究在室内进行，故选用氚。

收稿日期：1996-11-08，收到修改稿日期：1997-02-03

1 对流-弥散方程(CDE)

在溶质迁移研究中经常使用的模型是经典的一维对流-弥散方程,其方程包括对流项和水动力弥散项。对于匀速稳态流,即假定因不同孔隙大小、弯曲度和其他因子而引起的速度的变异不影响平均流速,并假定溶质在土壤中的迁移适从对流-水动力弥散过程,则非反应性化学物质在匀质、饱和的多孔介质中迁移的 CDE 可用以下形式表示:

$$R\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1}$$

式中 C 为溶质浓度(μg / ml), t 为时间(h), x 为空间位置(cm), R 为滞迟因子, v 为孔隙水流速(cm / h)。本研究在用对流-水动力弥散方程时符合以下初始边界条件[2]:

$$\begin{aligned} C &= 0 && t = 0, && 0 < x < L \\ C &= C_0 && x = 0, && 0 < t < t_p \\ C &= 0 && x = 0, && t > t_p \\ \partial C / \partial x &= 0 && x = L, && t > 0 \end{aligned}$$

式中 L 为土柱长度(cm); t_p 为溶质输入脉冲的时间(h), C_0 为外加溶液浓度(μg / ml)。虽然从理论上常假定象氚这样的非反应性物质在土壤中的吸附可以忽略,其穿透曲线的 R 值接近于 1,但对不同的试验条件,尤其是粘粒含量不同的土壤,拟合的 R 值往往各不相同。所以在本研究中,我们把 D 和 R 都作为拟合参数。

上述一维对流-弥散方程在模拟室内土柱试验的穿透曲线及说明溶质在多孔介质中迁移的基本特征时相当有用,但对于描述溶质在非匀质体系中的不饱和非稳态流时则不能尽如人意。主要是因为在田间条件下扩散系数 D 并不为一常数,其值随土壤含水量(θ)和孔隙水流速(v)不同而变。然而,要想获得 $D(\theta, v)$ 的数学表达式并不容易,所以在许多文献中对 θ 和 v 对 D 的影响加以分别研究[3—5]。

D 和 v 之间的关系通常用一个线性方程,即: $D = D_0 + \lambda v$ 来表示,式中 D_0 是分子在水中的扩散系数,而 λ 则是弥散率[6],对室内人工土柱来说, $\lambda = 0.5$—2.0cm,而在田间条件下此值可高达 5—20cm。虽然上式还不能完全概括 D 和 v 之间的关系,但却是应用最为广泛的。因为 $D_0 \ll D$, 所以这种关系就往往被简化为 $D = \lambda v$, 或 $D = \lambda v^n$, $n = 1.0$—1.2 为经验常数[7,8,9]。所以, $D - v$ 也许不是严格的线性关系,而弥散率也可能和孔隙水流速有关。其它形式的经验公式也有报道[10,11]。

除了孔隙水流速外, D 值还与孔隙度及孔隙分布有关。Koch 和 Fluchler(1993)[12]的研究发现,多孔球的 D 值大于实心球的 D 值。因此, D 值较大表示土壤中孔隙的弯曲度较大。土壤团聚体大小对溶质迁移的影响则是通过改变土壤的孔隙度和孔隙分布来实现的[1]。这也是田间条件下 D 值较大的原因所在,因为田间水流情况复杂,很难用平均流速来描述。

关于表观扩散系数与平均流速之间关系的早期研究可以追溯到 1972 年,当时 Warrick[13]等人运用不同初始和边界条件下 D 和 v 随时间的变化关系,提出了对流-扩散方

程的解析解。他们发现，为了较好地预报 Cl^- 的穿透曲线，即使孔隙水流速的变化只从 0.071 到 0.081cm / min，D 值都需要进行校正。

由上可知，影响 D 值的因素众多，且相当复杂，不同的研究对象和研究条件下所得的结果可以相差很远。本文通过比较不同团聚体大小的人工土柱在不同流速条件下氚的穿透曲线，来研究流速及土壤团聚体大小对弥散系数 D 和滞迟因子 R 的影响。为了消除含水量对 D 的影响，本研究使用了饱和的土柱在室内进行模拟实验。

2　材料和方法

2.1　土壤

供试土壤为美国路易斯安那州的 Sharkey 粘土，粘粒类型以蒙脱类为主，属弱发育潮湿始成土。土样经风干后过筛，分别选取直径为 0—2mm，2—4mm 和 4—6mm 的团聚体装入有机玻璃管，供试验用。土壤机械组成为：粘粒：610g / kg，粉粒：360g / kg，砂粒：30g / kg，有机质含量为 17g / kg，pH = 6.48。

2.2　^3H_2O 标记液的制备及土柱流出液相对浓度的测定

以 0.005mol / L $CaCl_2$ 为背景溶液，用放射性物质氚标记，作为本试验的非反应性物质示踪剂。原始溶液、背景溶液和土柱流出液的浓度通过用液体闪烁计数器测定其放射性强度来得到。具体办法是：测得上述三种溶液每分钟脉冲数(CMP)，若以原始溶液的浓度(C_0)为参比，则土柱流出液的相对浓度可用下式计算：

$$\frac{C}{C_0}=\frac{CMP_i-CMP_{bg}}{CMP_0-CMP_{bg}} \tag{2}$$

式中 CMP_0，CMP_i 和 CMP_{bg} 分别代表原始溶液、土柱流出液和背景溶液的每分钟脉冲计数。

2.3　实验方法

把不同团聚体大小的土壤均匀地安装成直径为 6.4cm，高为 15cm 的人工土柱，供试验用。各土柱的饱和含水量、孔隙体积及容重等值见表 1。土柱 A、B 和 C 用来研究同一流速条件下不同团聚体大小对溶质迁移过程的影响，而土柱 D 则用来研究流速的影响。实验装置如图 1 所示。输入液包括溶质脉冲和背景溶液配制在储液瓶中，溶液通过一活塞泵的作用从土柱底部向上流动，土柱上端流出液由等分样品采集器收集。流速可以用活塞泵来控制，并使试验尽量满足匀速稳态等条件。在氚脉冲输入土柱以前，先用 6 − 8($V / V_0 = 6 - 8$)个孔隙水体积的 0.005 mol / L $CaCl_2$ 溶液饱和。在饱和过程中，先把流速控制在 10mL / hr 以下，以使土壤孔隙充分充水，在输入二个孔隙体积后，再把流速提高到整个实验的速度。

表1　各试验土柱的有关参数

Table 1　The parameters of soil columns tested

土柱编号 Column No.	团聚体粒径 Aggregate size (mm)	容重 Bulk density (g/cm^3)	孔隙体积 Pore volume (cm^3)	饱和含水量 Saturated water content (cm^3/cm^3)
A	0—2	1.38	230.17	0.491
B	2—4	1.25	254.7	0.520
C	4—6	1.20	263.5	0.547
D	2—4	1.20	263.5	0.547

孔隙水流速的计算公式为：$v = q / \theta$，其中 q 为达西流速(cm / hr)，θ 为饱和时土壤体积含水量(cm^3 / cm^3)。用液体闪烁计数器测定不同时间对应的土柱流出液的脉冲计数即可计算出其相对浓度。

2.4 参数的拟合

通过实验，我们得到一组时间及其对应的流出液浓度的数据，即绘出一条穿透曲线。D 和 R 可通过用 CDE 最佳拟合穿透曲线而得到。具体做法是：用给定的估算值代入对流-弥散方程，计算得到一条穿透曲线，然后与实验所得的穿透曲线加以比较，并用最小二乘法逼近，最后取得最佳拟合时的 D 和 R 值为其参数值。并将结果进行统计分析来验证模型预报的精确程度。

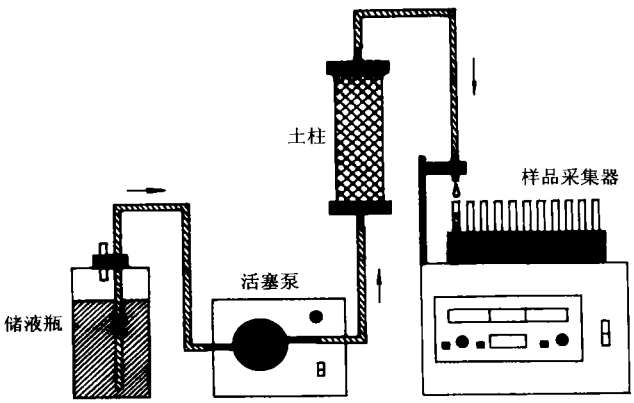


图 1 混合置换研究的实验装置

Fig. 1 The experimental installation for miscible displacement

3 结果和讨论

3.1 土壤团聚体大小对非反应性物质迁移的影响

图 2、3、4 为 ^3H_2O 在不同大小团聚体土柱中的穿透曲线及其模拟结果。从图中可以看出，在混合置换试验中，穿透曲线并非呈对称。土壤团聚体大小不同其穿透曲线的形状、溶质的起始流出时间、溶质淋洗结束时间及峰值的大小等各不相同。随着团聚体由小变大，^3H_2O 开始流出时间提前而结束时间则推迟，峰值也由大变小。计算可知，对于 0—2mm 团聚体土柱来说，在输入 1.18 孔隙体积的 ^3H_2O 后，只要用 2.44 孔隙水体积的背景溶液就可把土柱内的 ^3H_2O 全部置换出来，输入液与淋洗液的体积比仅为 2.07，即在输入一份非反应性溶质后，只要用 2.07 份的淋洗液就能把土柱中的溶质置换出来。而对于 2—4mm 和 4—6mm 团聚体的土柱来说此值分别为 2.65 和 4.54。另外，从三条穿透曲线还可以看到，随着土柱中土壤团聚体由小变大，其穿透曲线的峰值由大变小，分别为 0.909，0.716 和 0.670(表 2)，而且峰值的位置左移，出现在 1.695，1.425 和 1.370 孔隙水体积处。由此可见，尽管小团聚体土柱溶质被置换出来的时间较晚，但因其孔隙分布均匀，完成置换过程所需时间则较短。在小团聚体土柱完成置换过程后，大团聚体土柱中仍有溶质被置换出来。穿透曲线的形状也因此发生由 0—2mm 团聚体土柱的峰值大、分布窄而到 4—6mm 团聚体土柱的峰值小、分布宽的改变。而且曲线的不对称性也逐渐明显。这正说明了随着土柱中土壤团聚体由小变大，穿透曲线的吸附阶段变陡而解吸阶段变得平坦，溶质

在土柱中迁移过程的扩散现象加剧。从参数拟合结果也可得知，随着团聚体的增大，D 的最佳拟合值也随之增大。这与溶质在团聚土壤中迁移存在物理非平衡现象有关。因为团粒结构较好的土壤，土体中各种孔隙大小不等，致使团聚体内部的小孔隙往往一端开口，而另一端不与其他孔隙连通，水在其中呈静止状态，基本不流动，仅有一些缓慢的扩散，而团聚体之间的一些大孔隙，连续度大，水流动得快，是水流的主要通道。所以对这种土壤进行溶质流的数值求解时应考虑其基质的不均一性。为此，动水-不动水模型[14,15]和水体多分区模型也被相继提出，用以描述溶质在不均匀土体中的迁移过程[16]。

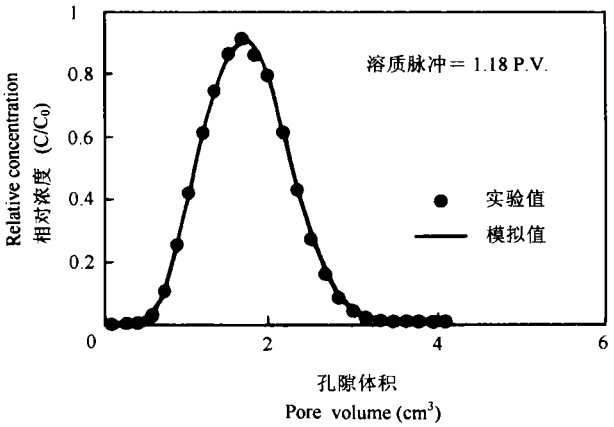


图 2　0—2mm Sharkey 土柱 ^3H_2O 的穿透曲线

Fig.2　^3H_2O breakthrough curve in 0—2mm Sharkey soil column

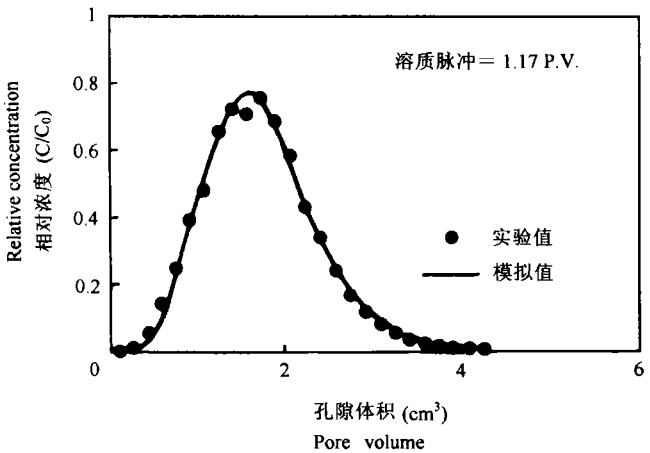


图 3　2—4mm Sharkey 土柱 ^3H_2O 的穿透曲线

Fig.3　^3H_2O breakthrough curve in 2—4mm Sharkey soil column

通过检验可知，实验值和模拟值之间符合很好，即经典的一维对流-扩散模型能较成功地预报本试验结果（表 3、4、5）。即使对大团聚体土柱也是如此。这可能与本试验所采用的流速较小有关。根据 Jarding 等 (1993)[17]的实验结果，在流速较低时，大孔隙流和小孔隙流之间的溶质弥散和质流交换较多，优势流现象就不明显，因而更符合一维对流-扩散模型的假设条件，从而缩小了用平均孔隙水流速来估算所带来的误差。而 Ma 和 Selim(1994)[14]的研究结果则认为，团聚体大小分布也许不是最能说明土壤非均一性的指标。因为他们在 0.25—0.50mm Cecil 团聚体土柱中观测到了优势流的存在而在 0.5—1.0mm 团聚体土柱中并没有发现。他们对这一现象的解释是 Cecil 土壤在团聚体大小为 0.5—1.0mm 时其孔隙分布较 0.25—0.50 mm时均匀。所以，团聚体大小对溶质迁移行为的影响主要是通过改变土壤的孔隙分布来实现的。这也进一步说明了在预报化学物质在土壤中的迁移时，其参数值因试验条件不同而异，在实际工作中很难靠参阅文献资料来引用，而需根据各自的试验条件通过各种方法得到。

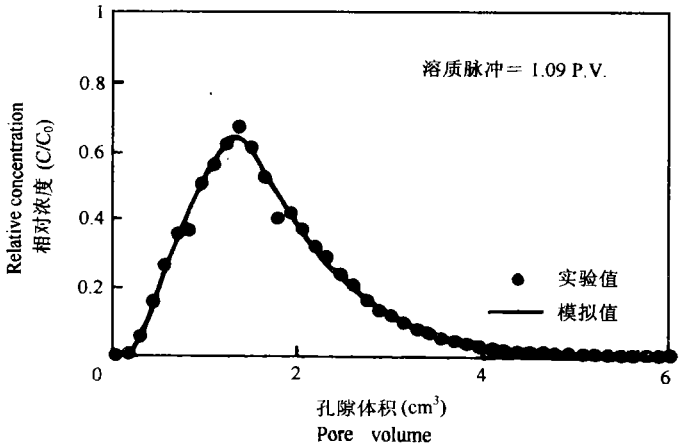


图 4 4—6mm Sharkey 土柱^3H_2O的穿透曲线

Fig.4 ^3H_2O breakthrough curve in 4—6mm Sharkey soil column

表 2 三种团聚体大小^3H_2O穿透曲线的特征值

Table 2 The parameters for ^3H_2O BTCs of aggregates with various sizes

土柱 Column No.	流速 Water velocity (cm/h)	^3H_2O脉冲体积 ^3H_2O pulse (V/V_0)	D值 D (cm^2/h)	R值 R	C/ C_0 峰值 Peak C/C_0	C/ C_0 峰值时V/V_0 V/V_0 at peak C/C_0 (V/V_0)
A	1.356	1.18	1.192±0.028	1.174±0.004	0.909	1.695
B	1.275	1.17	2.628±0.142	1.219±0.014	0.716	1.425
C	1.188	1.09	9.832±0.541	1.220±0.016	0.670	1.370

3.2 流速对非反应性物质在土壤中迁移的影响

关于流速对溶质在土壤中迁移的影响说法很多，因各自的试验条件和土壤不同而相差甚远[1,10,12]。本文研究了同一土柱在三种不同流速时^3H_2O的迁移行为，并用一维对流扩散方程来拟合D和R值。其目的是为变速条件下的穿透曲线提供扩散系数D和流速v之间的对应关系，从而进一步评价在田间条件下用平均流速(降雨或灌溉强度)代替实际流速预报化学物质迁移的可行性。

表 3 0—2mm Sharkey 土柱^3H_2O穿透曲线实测值与模拟值的方差分析

Table 3 Analysis of variance for the observed and predicted ^3H_2O BTCs in 0—2mm Sharkey soil column

误差源 Source	平方和 Sum of squares	自由度 DF	均方 Mean square	F值 F-value
回归	4.735	2	2.368	16879
剩余	0.00337	24	0.00014	
总偏差	4.739	26		

R^2=0.999 $F_{0.01}(2,24)$=5.61

由表 6 可知，对于同一土柱而言，随着流速的增加，溶质在土柱中的迁移过程扩散现象加剧。通过回归分析发现，线性方程 $D=\lambda v$ 能较好地描述上述关系，并使 r^2值达最大。其中λ为常数项，方程为 $D=0.992v$。另外从穿透曲线(图 5)上还可以看出，随着流速增

表 4　2—4mm Sharkey 土柱^3H_2O 穿透曲线实测值与模拟值的方差分析

Table 4　Analysis of variance for the observed and predicted ^3H_2O BTCs in 2—4mm Sharkey soil column

误差源 Source	平方和 Sum of squares	自由度 DF	均方 Mean square	F值 F-value
回归	3.659	2	1.830	3202
剩余	0.0137	24	0.0006	
总偏差	3.673	26		

R^2=0.993　$F_{0.01}(2,24)$=5.61

表 5　4—6mm Sharkey 土柱^3H_2O 穿透曲线实测值与模拟值的方差分析

Table 5　Analysis of variance for the observed and predicted ^3H_2O BTCs in 4—6mm Sharkey soil column

误差源 Source	平方和 Sum of squares	自由度 DF	均方 Mean square	F值 F-value
回归	3.173	2	1.587	4839
剩余	0.0148	45	0.0003	
总偏差	3.188	47		

R^2=0.999　$F_{0.01}(2, 45)$=5.10

表 6　不同流速时^3H_2O 在 2—4mm Sharkey 土柱中 *D* 的拟合结果(土柱高度 15cm)

Table 6　Best fitted *D* of ^3H_2O transport in 2—4mm Sharkey soil column with different pore water velocities

孔隙水流速 Pore water velocity	*v* (cm/h)	1.30	0.766	0.462
弥散系数	D(cm^2/h)	1.40	0.907	0.446
滞迟因子	*R*	1.140	1.208	1.209
溶质脉冲	Pulse (V/Vo)	1.036	0.968	0.733

加，溶质在流出液中出现的时间提早，对流速为 1.30、0.766 和 0.462 cm / hr 的三条穿透曲线来说其 C / Co 的峰值与输入溶质脉冲量的比值分别为 0.918、0.780 和 0.772。这与 Hornberger 等 (1990)[15]的田间试验结果相符，即随着流速从 2.5 增加到 10cm / hr，其穿透曲线左移且峰值变小，边界流 (快速流) 也随之增加，致使流速较快时大孔隙流对溶质移动占主导地位而小孔隙流的作用可被忽略。Ma 等 (1995)[16]认为流速增加能增加移动水的比例。当然，若要对其进行确切的机理性解释，还需要进一步的定量研究。

4　结　语

1. 随着团聚体由小变大，^3H_2O 在其土柱中的穿透曲线上的溶质出流提前，而淋洗结束推迟，峰值变小，最佳拟合 *D* 值由小变大。

2. 流速增加，*D* 值增大，水动力弥散现象加剧。在本研究中 *D* 和流速呈正比关系。

3. 在流速较低，土壤颗粒分布均匀情况下，经典的一维对流-弥散方程能较好地描述 ^3H_2O 的穿透曲线。

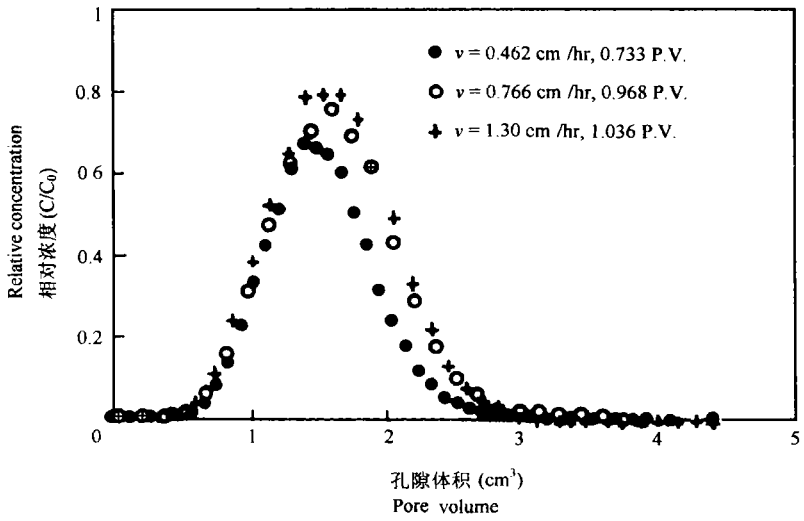


图 5 不同流速时^3H_2O在 2—4mm Sharkey 土柱中的穿透曲线

Fig. 5 ^3H_2O breakthrough curves in 2—4mm Sharkey soil column with different velocities

参 考 文 献

1. Brusseau M L. The influence of solute size, pore water velocity, and intraparticle porosity on solute dispersion and transport in soil. Water Resour. Res., 1993, 29:1071—1080
2. van Genuchten M Th, Wierenga P J. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solution. Soil Sci. Soc. Am. J., 1976, 40:473—480
3. Laryea K B, Elrick D E, Robin M J L. Hydrodynamic dispersion involving cationic adsorption during unsaturated, transient water flow in soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 1982, 46:667—671
4. Smiles D E, Philip J R, Knight J H, Elrick D E. Hydrodynamic dispersion during absorption of water by soil. Soil. Sci. Soc. Am. J., 1978, 42:229—234
5. Smiles D E, Gardiner B N. Hydrodynamic dispersion during unsteady, unsaturated water flow in a clay soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 1982, 46:9—14
6. Jensen J R. Potassium dynamics in soil during steady flow. Soil Sci., 1984, 138:285—293
7. Yasuda H, Berndtsson R, Bahri A, Jinno K. Plot-scale solute transport in a semiarid agricultural soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, 58:1052—1060
8. Montero J P, Munoz J F, Abelink R, Vauclin M. A solute transport model for the acid leaching of copper in soil columns. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, 58:678—686
9. Jaynes D B, Bowman R S, Rice R C. Transport of a conservative tracer in the field under continuous flood irrigation. Soil Sci. Soc. Am. J., 1988, 52:618—624
10. De Smedt F, Wierenga P J. Solute transfer through columns of glass beads. Water Resour. Res., 1984, 20: 225—232
11. Wierenga P J. Solute distribution profiles computed with steady-state and transient water movement models. Soil Sci. Soc. Am. J., 1977, 41:1050—1055
12. Koch S, Fluhler H. Non-reactive solute transport with micropore diffusion in aggregated porous media determined by a flow-interruption method. J. Contam. Hydrol., 1993, 14:39—54
13. Warrick A W, Kichen J H, Thames J L. Solutions for miscible displacement of soil water with time-dependent velocity and dispersion coefficient. Soil Sci. Soc. Am. J., 1972, 36:863—867

14. Ma L, Selim H M. Tortuosity, mean residence time, and deformation of tritium breakthroughs from soil columns. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, 58:1076—1085
15. Hornberger G M, Beven K J, Germenn P F. Inferences about solute transport in macroporous forest soils from time series models. Geoderma. 1990, 46:249—262
16. Ma L, Selim H M. Transport of a nonreactive solute in soils: A two-flow domain approach. Soil Sci., 1995, 159:224—234
17. Jardine P M, Jacobs B K, Wilson G V. Unsaturated transport processes in undisturbed heterogeneous porous media: I. Inorganic contaminants. Soil Sci. Soc. Am. J., 1993, 57:945—953

TRANSPORT OF NONREACTIVE SOLUTE IN SOIL AND THE DETERMINATION OF MODEL PARAMETERS

Zhu Hong-xia

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing* 210008)

Ma Li-wang　H.M. Selim

(*Department of Agronomy, Louisiana State University, LA* 70803, USA)

Summary

The classical one-domain model with convection-dispersion equation was used in this study for describing a nonreactive solute transport in soil. By the experimental studies on the effect of soil aggregate size and pore water velocity on the transport of nonreactive solute in soil column, it was found that: tritium breakthrough curves could be well predicted by convection-dispersion equation; with the increase of aggregate size, early breakthrough, tailing and small peak were more pronounced by tritium breakthrough curves in soil column, best fitted D value increased as well; and D was proportional to pore water velocity in this study, and dispersion increased with the increase of pore water velocity, which is of great importance for studying the transport of reactive solute in soils and for predicting the fate of agricultural chemicals in field conditions.

Key words　Nonreactive solute, Transport, Modeling