

一维非饱和水平土柱中多离子运移和交换反应的研究

周志军^① 李韵珠 蒋以超

(中国农业大学资源与环境学院)

摘要 进行的非饱和土壤中多离子运移和交换反应的研究表明,在非饱和非稳态流下,土壤中非反应性溶质 Cl^- 运移时的锋面趋向滞后于水的湿润锋面。由于交换反应,交换性离子锋面和峰出现的位置则滞后的更多,并与离子的交换能力、浓度和供水强度有关。交换反应主要表现在含水量较为稳定和溶液总浓度较为恒定的区域。在一定浓度范围内,用恒定的2离子Gapon交换参数,能够较好地模拟以 Ca^{2+} 为主的土壤中Ca-Mg-Na-K交换体系中 Ca^{2+} 的运移;当某1离子与土壤溶液中总的阳离子的活度比发生较大的变化时,模拟时应考虑Gapon交换参数的改变。由本研究确定的供试土壤的Gapon交换参数 $K_{\text{Mg-Ca}}$ 、 $K_{\text{Na-Ca}}$ 和 $K_{\text{K-Ca}}$ 分别为0.9~0.6,2和0.3。本研究利用非水溶的重有机试剂和高速离心技术提取土壤溶液样品,可用小量土样同时获得离子的液相和交换相组成的分布等信息,因而更贴切地反映了土壤溶液和交换反应的实际情况。

关键词 非稳态非饱和流;多离子运移;阳离子交换;模拟

分类号 S153.6; S153.5

Multi-ion Transport and Exchange During Unsteady, Unsaturated Water Flow in Horizontal Soil Columns

Zhou Zhijun Li Yunzhu Jiang Yichao
(College of Resource & Environment Sciences, CAU)

Abstract From the results of this experiment, the sharp position of the Cl^- front was lagged behind the water front. Due to exchange reaction, the sharp position of the cation front was lagged more behind the water and Cl^- front. The shape and position of the cation fronts in the solution and exchangeable phase depended on the cation selectivity coefficient, the concentration of inflow solution and the water flux. The moving zone of ion exchange occurred in the zones with relatively constant both water content and total concentration of solution. The experiments and numerical simulation permitted an examination of the cation selectivity coefficient in a large variation of concentration. In general, it was essentially adequate for simulating 4-cation transport using constant Gapon selectivity coefficient in a certain range of concentration. If the activity ratio of a cation with the total cations in soil solution varied significantly, Gapon selectivity coefficient should be changed accordingly. After horizontal infiltration, adopting dense water-immiscible liquid (TFE) as the extractant and centrifuge technique, the horizontal distribution of concentration of ions in solution and in exchangeable phase could be simultaneously obtained from small quantity of soil sample.

Key words unsteady and unsaturated flux; multi-ion transport; cation exchange; simulation

研究非饱和土壤中非稳态水流下化学物质的运移,无论对理解土壤作为介质如何影响溶质的运移还是对合理利用和保护土地资源都具有重要意义。非饱和非稳态流下,如果土壤初始含水量均匀分布,非反应性溶质的运移趋向滞后于水的运动^[1]。同样条件下,反应性的阳离子在土壤中的淋出或累积,主要取决于离子本身的浓度,互补阳离子的性质与浓度,溶液的孔

收稿日期: 1998-05-19

①周志军,北京圆明园西路2号中国农业大学(西校区),100094

隙流速与阳离子的交换^[2]。

与交换反应有关的土壤参数主要有阳离子交换量(CEC)和与特定交换方程相对应的阳离子交换选择系数。由于阳离子交换选择系数可因交换项的非理想行为,交换位的不同,液相络合物参与吸附,土壤溶液总浓度的不同等而异,使模拟离子交换有一定困难^[3],也是不同的交换方程对所研究的交换反应的应用性存在许多争议的原因。

Gapon 交换方程是目前土壤体系中应用最为广泛的模型之一。Gapon 认为,方程中的 Gapon 选择系数应是常数,与活度比无关,这一论点对相对广泛的活度比来说是正确的^[4]。一些研究者探讨了用参考矿物的离子交换选择系数描述田间条件下离子的运移并取得了满意的结果^[5]。

非饱和条件下溶质运移的研究有不少,有关交换参数的研究更是难以计数,但多离子的实验研究尚不多见,至多为三离子体系,且多考虑理想的土壤初始条件(为一种阳离子和一种阴离子饱和的土壤);在一项实验中同时系统地测定溶液相和交换相组成的研究也不多见。

为了更确切地反映土壤体系中多离子运移和交换,本研究采用未经化学处理的土壤和略作改进的 Philips 和 Bond 实验方法^[6],做了不同溶液组成,不同溶液浓度和不同流速下,非饱和水平土柱中多离子运移实验,并借鉴有关文献中的 Gapon 交换参数,应用 UNSATCHEM^[7] 软件对实验进行模拟研究,同时探讨土壤体系中的多离子运移和阳离子交换作用。

1 材料和方法

1.1 水平土柱实验

①供试土壤 褐土,采自北京温泉乡白家滩村。有关土壤化学性质见表 1。

表 1 供试土壤的化学性质

| 项 目 | 数 量 |
|---|--|
| 粘粒含量/% | 17.99 |
| 粘土矿物组成(占粘土矿物总量的%) | 蒙脱石 40~48, 伊利石 29~37, 高岭石 18~26 |
| 阳离子交换量/mol _c ·Mg ⁻¹ | 189 |
| 交换性阳离子组成/mol _c ·Mg ⁻¹ | Ca ²⁺ 149, Mg ²⁺ 31, Na ⁺ 8, K ⁺ 1.3 |
| pH(m _g :m _s =1:1) | 7.6 |
| w(CaCO ₃)/% | 0.157 |

* 下标 c 表示电荷, Mg=10⁶ g

②实验设置 水平土柱实验设置见表 2。流速的确定应保证交换反应可趋于平衡。Bond 等^[8]对粘粒含量高于 60% 的土壤采用的流速为 $1.447 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \sim 0.723 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 较田间非饱和土壤水的人渗速率和地下水的补给速率高^[3]。本实验据此确定流速。

③实验方法 将通过 0.25 mm 筛的风干土样用一定量蒸馏水拌匀,按干容重 $1.5 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 分层装入圭尔夫水平柱中,水平柱由若干个 0.009 m 厚、内径为 0.04 m 的有机玻璃块组成,长度为 0.30 m,并用马氏瓶装溶液与恒流泵相连,通过恒流泵控制使溶液以恒定的速度向水平土柱入渗。实验结束时,迅速地将有机玻璃块参差不齐的面敲平以切断水流,顺序取出土样。部分土样用于测含水量,其余装进已知重量的离心管,盖好盖子,称重,然后在土样中加入一定量(10 mL 左右)的三氟三氟乙烷(TFE),在 4 °C 和转速 10 000 g 的条件下离心 50 min。

加入的 TFE 量和离心时间根据土样量和含水量进行调整。土壤体积含水量为 23% 以上时, TFE 能够确保提出 0.5 mL 以上的土壤溶液; 土壤体积含水量为 19% 时, 可提出 0.2 mL 左右的土壤溶液。

表 2 水平土柱实验设置

| 土柱号 | 流入液组成 $c/\text{mol}_c \cdot \text{L}^{-1}$ | | | 流速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | 持续时间 t/s | 初始土壤含水量 (体积分数 φ) |
|-----|--|-------------------|------|---------------------------------------|----------------------|------------------------------|
| | NaCl | MgCl ₂ | KCl | | | |
| 11 | 0.10 | 0.20 | — | 1.157×10^{-6} | 41 270 | 0.13 |
| 12 | 0.05 | 0.10 | — | 8.900×10^{-7} | 49 040 | 0.13 |
| 21 | 0.10 | — | 0.10 | 5.100×10^{-7} | 80 460 | 0.13 |
| 22 | 0.05 | — | 0.05 | 4.970×10^{-7} | 87 660 | 0.13 |
| 31 | 0.20 | — | — | 1.045×10^{-6} | 45 870 | 0.14 |
| 32 | 0.10 | — | 0.10 | 1.209×10^{-6} | 45 870 | 0.14 |

④待测样品的准备 液相: 将离心得到的土壤溶液用长吸管自离心管转移至已知重量的 10 mL 容量瓶里, 称重。按一定的稀释倍数要求稀释定容, 用于测定 Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 。交换相: 首先洗去易溶盐。给离心管内的土样加 20 mL 70% 的酒精, 如果土样很紧实, 可用玻棒捣散, 轻轻振荡 30 min 后离心至酒精溶液澄清为止, 如果需要阳离子或阴离子总量, 可将酒精溶液转移至 100 mL 的容量瓶里做待测样品。此过程重复 2 次。

在离心管里加 25 mL 的 pH8.2 浓度为 $1 \text{ mol}_c \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOAc 溶液, 如上进行振荡和离心, 重复 5 次, 离心液转移至 200 mL 容量瓶做待测样品, 测定交换性的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 。再在离心管里加 25 mL 的无水乙醇, 如上进行振荡和离心, 重复 4 次, 弃去溶液; 最后加入 $1 \text{ mol}_c \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4OAc 溶液如上操作, 重复 4 次, 收集溶液测定 Na^+ 做阳离子交换性量的测定。

测定方法: Cl^- : AgNO_3 滴定法; Ca^{2+} , K^+ , Na^+ : 火焰光度法; Mg^{2+} : 原子吸收分光光度法。

1.2 数值模型^[7]

不考虑温度梯度与气相的影响, 水平入渗条件下土壤水的控制方程:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial z} \right) \right] \quad (1)$$

初始和边界条件:

$$h(z, t) = h_i(x) \quad t = t_0 \quad (2)$$

$$h(z, t) = h_0 \quad z = \infty \quad (3)$$

$$-K \left(\frac{\partial h}{\partial z} \right) = q_{w0} \quad z = 0 \quad (4)$$

式中: h_i ——初始土壤压力水头; t_0 ——模拟起始时间; z ——水平距离; h_0 ——给定压力水头 [m]; q_{w0} ——边界水通量 [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]。

考虑阳离子交换反应, 多离子运移的控制方程为:

$$\frac{\partial \theta_w c_k}{\partial t} + \rho \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta_w D \frac{\partial c_k}{\partial z} - q_w c_k \right] \quad k = 1, 2, \dots, N_c \quad (5)$$

式中: 表观弥散系数 D : $\theta_w D = D_L |q_w| + \theta_w D_m \tau_w$ (6)

式中: c_k ——液相组分 k 的总浓度 $c/\text{mol}_c \cdot \text{L}^{-1}$; \bar{c}_k ——交换性组分 k 的浓度 [$\text{mol}_c \cdot \text{Mg}^{-1}$];

D ——表观弥散系数 [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]; q_w ——达西流通量密度 [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]; N_c ——液相主要组分数;
 D_m ——自由水中离子或分子扩散系数 [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]; D_L ——纵向弥散系数 [m]; τ_w ——液相弯曲度因子 [无量纲], 定义如下:

$$\tau_w = -\frac{\theta_w^{7/3}}{\theta_s^2}$$

初始条件和边界条件:

$$c(z) = c_i \quad t = 0 \quad (7)$$

$$c(z, t) = c_0 \quad z = 0, t > 0 \quad (8)$$

$$c(z, t) = c_i \quad z = \infty, t > 0 \quad (9)$$

式中: c_i ——土壤溶液中某离子的初始浓度 [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]; c_0 ——流入液中某离子浓度 [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$].

离子交换与选择:

$$K_{kj} = \frac{\overline{C}_k^{y+} (C_j^{x+})^{1/y}}{\overline{C}_j^{x+} (C_k^{y+})^{1/y}} \quad (10)$$

假定土壤阳离子交换量与 pH 无关, 且为常数:

$$\overline{C}_T = \sum \overline{C}_k \quad (11)$$

式中: K_{kj} ——Gapon 选择系数 [无量纲]; y, x ——离子 k, j 的价数。

1.3 参数与条件

非饱和土壤的导水特性, 采用 van Genuchten^[9]的表达式。由土柱 11 的实验结果, 应用试算法反求确定的参数值分别为: α —— 2.0 m^{-1} , n —— 1.5 , K_s —— $4 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, θ_r —— 0.0 , θ_s —— 0.38 。其中的 α, n 和 K_s 主要取决于土壤质地。弥散度: 0.001 m , 分子扩散系数, D_m —— $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

交换参数初始值的确定 主要参考 Bruggenwert 和 Kamphorst^[10], 其研究汇总了 500 篇文章中有关交换选择系数的资料, 包括所用的土壤样品的粒径, 质地, 矿物组成和实验条件等。本文据此确定有关参数的初始值。

数值困难由于交换方程的非线性, 较大的孔隙流速及流入液中离子组成的复杂, 土壤中被交换离子之间的竞争等因素, 使求解溶质运移方程时易产生数值弥散^[11]。UNSCHEM 软件提供 1 种方法解决这一问题。本研究采用其中的反向粒子追踪法 (Reverse Back-Step Particle Tracking) 模拟时确定空间步长、最大和最小时间步长后, 具体的时间步长由模型运行过程中自适应调整, 使一般 Peclet 数不超过 5, 从而消除了数值弥散, 当 Peclet 数升至 10 时, 数值弥散仍可接受^[12]。本研究模拟用的空间步长 0.004 m , 最大和最小时间步长分别为 1 和 100 s, Peclet 数为 3.5 左右。由此克服了数值困难。

2 结果与分析

土壤含水量、液相中的离子及固相表面交换阳离子浓度分布的测定和模拟结果见图 1 和图 2。总体上, 模拟结果是令人满意的 (由于篇幅有限, 在此只列出部分实验结果)。

2.1 离子交换参数的确定

迄今为止, 通过实验方法正演获得交换参数决非易事。本研究采用试算法, 通过解逆问题,

获取与实测结果吻合最佳的参数(表 3)。

用表 3 中 11,12 的交换参数模拟,在距进液端 4~7 cm 以后, Mg^{2+} 模拟结果较实测结果偏低(图 1a), Na^+ , K^+ 模拟结果较实测结果偏高(图 1a 和图 1d)。在土柱 21, 22, 32 中, K_{Mg-Ca} 采用 0.6(图 1b 至 1d)较 0.9 可使 Mg^{2+} 的模拟得到大为改善。而土壤中主要阳离子(Ca^{2+})的模拟对此则并不敏感。

由于影响土壤表面性质的因素复杂多样,加上交换反应还受离子本身的浓度和所带电荷影响,上述选择系数的改变可能是多种因素共同作用的结果。在本实验的条件下,可能主要与阳离子的活度比不同有关(表 4)。土柱 11 和 21 中 Mg^{2+} 活度与溶液中总的阳离子的活度比有明显的不同。其中离子的活度采用 Davies 经验方程计算^[13]。有关研究也表明,土壤中某一离子的活度与溶液中占优势的阳离子的活度比小于 0.01 时,Gapon 选择系数将不能保持常数。这种选择系数的改变,在 K^+ 上体现的最为明显,但在 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 也有体现^[4]。

模拟时采用的是 2 离子交换选择系数,变动某一交换参数时,几乎只有这对离子交换体系的浓度发生变化,且在土壤本身含量较低的离子体现的更明显,而土壤中主要阳离子(Ca^{2+})对参数的适度变化相对不敏感。这可能是模拟土壤中 Ca-Mg-Na-K 体系多离子运移时,个别离子的模拟结果相对总体结果不一定好的原因之一。

表 3 水平土柱实验交换参数

| 土柱号 | K_{Mg-Ca} | K_{Na-Ca} | K_{K-Ca} |
|-------------|-------------|-------------|------------|
| 11,12 | 0.9 | 2 | 0.3 |
| 21,22,31,32 | 0.6 | 2 | 0.3 |

表 4 水平土柱实验溶液中阳离子活度比的分布

| 土柱号 | 项目 | 水平距离/cm | | | |
|-----|--------------|---------|-------|--------|-------|
| | | 1.0 | 4.0 | 7.5 | 12 |
| 11 | a_{Mg}/a_T | 0.290 | 0.245 | 0.130 | 0.128 |
| 21 | a_{Mg}/a_T | 0.008 | 0.038 | 0.0655 | 0.063 |

a_T : 总的阳离子活度; a_i : 某一离子的活度

2.2 湿润锋面与离子峰和锋面的比较

从图 1a 至图 1d 中可以看出,对非反应性溶质 Cl^- , 移动距离(10~15 cm)较水的(20~25 cm)小,溶质峰或锋面趋向滞后于湿润锋面;由于交换反应,交换离子移动距离较 Cl^- 的小得多,几乎都在 7 cm 之前,峰或锋面出现的位置较 Cl^- 滞后更多。

2.3 各流入液离子锋面之间的比较

由于交换离子之间竞争土壤表面交换位能力的不同,相应离子的移动距离和锋面的位置也不同。 Na^+ 的交换能力较 Mg^{2+} 与 K^+ 都弱,移动距离大,锋面出现的更晚且较缓(图 1a~1d)。

2.4 离子峰与浓度和流速的关系

浓度相同流速不同条件下,流速较高的土柱(图 1d), Ca^{2+} 峰在 11 cm 左右,流速较低的(图 1b),在 9 cm 左右;同样组成,和流速相近的条件下,流入液总浓度越高,被置换出的 Ca^{2+} 越多(图 1b 和 1c)。一般情况下,峰处 Ca^{2+} 的浓度都相当于进入液浓度的 70%。例外的是土柱 21, Ca^{2+} 峰处的实测浓度为 $0.19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 比例为 95%, 与同样离子组成和总浓度的土柱 32(峰处 Ca^{2+} 的实测浓度为 $0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)有较明显的差异。土柱 32 与 21 比较,离子移动距离更大,峰尾拖的更长。从实验处理上解释,可能是较高的流速使被交换出来的离子更快地向前运移,使同样的位置处离子累积相对地少,导致较矮和较宽的峰。

由图 1b 至 1d 可以看出,被置换出的 Mg^{2+} 的峰出现在和 Ca^{2+} 几乎同样的位置,峰则小得多。说明二者的运动参数差异不大。交换性 Mg^{2+} 被代换出的量少,一是由于其含量较交换性 Ca^{2+} 低的多,另外可能与交换位有关。

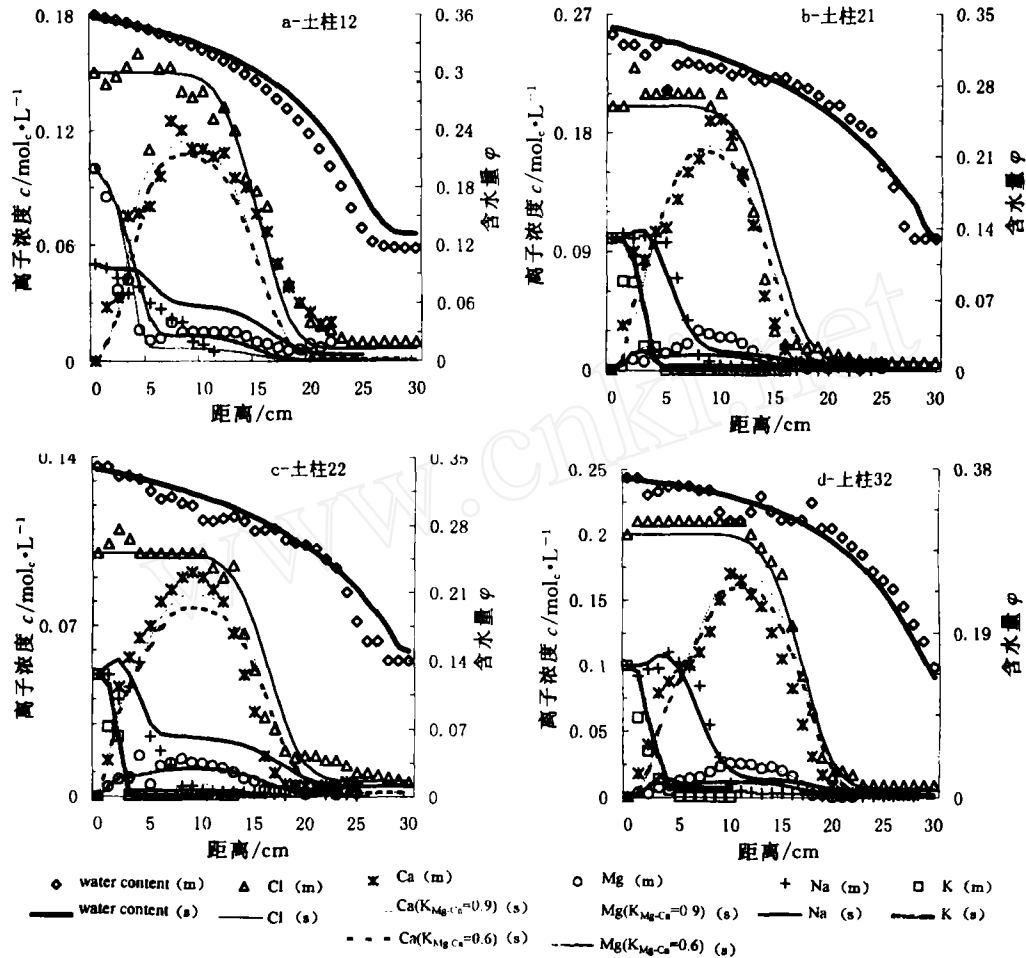


图 1 稳定入渗后水平土柱不同距离处模拟(线,s)与实测的含水量和离子浓度(点,m)分布

交换性离子的测定和模拟吻合较好(图 2),并可以看出,交换反应主要发生在 0~5 cm 左右,即含水量相对稳定和溶液总浓度相对恒定的区域,这一结论也可从模拟的 Ca^{2+} 中间结果得出(图略)。

3 小结

本实验进行了非饱和土壤中多离子运移和交换反应的研究。结果表明,在非饱和非稳态流下,土壤中非反应性溶质 Cl^- 运移时的锋面趋向滞后于水的湿润锋面。由于交换反应,交换性离子锋面和峰出现的位置则滞后的更多,并与离子的交换能力、浓度和供水强度有关。交换反应主要表现在含水量较为稳定和溶液总浓度较为恒定的区域。

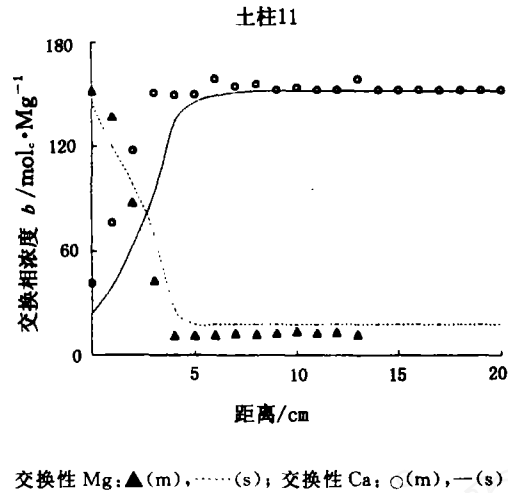


图 2 稳定入渗后水平土柱不同距离处模拟(线,s)与实测(点,m)的交换性 Ca 和交换性 Mg 分布

在一定浓度范围内,用恒定的 2 离子 Gapon 交换参数,能够较好地模拟以 Ca^{2+} 为主的土壤中 Ca-Mg-Na-K 交换体系中 Ca^{2+} 的运移;当某一离子与土壤溶液中总的阳离子的活度比发生较大的变化时,模拟时应考虑 Gapon 交换参数的改变。由本研究确定的供试土壤的 Gapon 交换参数 $K_{\text{Mg-Ca}}$, $K_{\text{Na-Ca}}$ 和 $K_{\text{K-Ca}}$ 分别为 0.9~0.6, 2 和 0.3。

本研究利用非水溶的重有机试剂和高速离心技术提取土壤溶液样品,可用小量土样同时获得离子的液相和交换相组成的分布等信息,因而更贴切地反映了土壤溶液和交换反应的实际情况。

本研究得到任理副教授的指导。

参 考 文 献

- 1 Warrick A W, Biggar J W, Nielsen D R. Simultaneous solute and water transfer for an unsaturated soil. *Water Resour Res*, 1971, 7: 1216~1225
- 2 Biggar J W, Nielsen D R. Miscible displacement: V. Exchange process. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1963, 27: 623~627
- 3 Bolt G H. Movement of solutes in soil; Principles of adsorption/exchange chromatography. In: *Developments in Soil Science 5B, Soil Chemistry, B. Physico-Chemical Models*, edited by G. H. Bolt, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 1979, 300
- 4 腊塞尔 E W 著. 谭世文等译. 土壤条件与植物生长. 北京: 科学出版社, 1979
- 5 Gaston L A, Selim H M, Walthall P M. Predicting cation transport in smectitic soils. *Soil Sci Soc Am J*, 1993, 57: 307~310
- 6 Philips I R, Bond W J. An extraction procedure for determining solution and exchangeable ions on the same small sample. *Soil Sci Soc Am J*, 1989, 53: 1294~1297

- 7 Simunek J, Suarez D L, Sejns M. The UNSATCHEM software package for simulating one-dimensional variably saturated water flow, heat transport, carbon dioxide production and transport, and solute transport with major ion equilibrium and kinetic chemistry, Version 2.0. Research Report No. 141, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California, 1996
- 8 Bond W J, Phillips I R. Cation exchange isotherms obtained with batch and miscible-displacement techniques. *Soil Sci Soc Am J*, 1990, 54:722~728
- 9 van Genuchten M Th. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci Soc Am J*, 1980, 44: 892~898
- 10 Bruggenwert M G M, Kamphorst A. Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. In: *Developments in Soil Science 5B, Soil Chemistry, B. Physico-Chemical Models*, edited by G. H. Bolt, Elsevier, Amsterdam-xford-New York, 1979, 141~203
- 11 Mansell R S, Bloom S A, Aylmore L A G. Simulation cation transport during unsteady, unsaturated water flow in sandy soil. *Soil Sci*, 1990, 150:730~742
- 12 Huyakorn P S, Pinder G F. *Computational Methods in Subsurface Flow*. Academic Press. London: United Kingdom, 1983
- 13 Bohn H L, McNEAL B L, óconnor, G A. *Soil Chemistry*. 2nd ed. John Wiley & Sons' Inc. Publication, 1985

www.cnki.net