

## 排水条件下饱和土壤中镉运移实验及其数值模拟

冯绍元<sup>1</sup>, 齐志明<sup>2</sup>, 王亚平<sup>3</sup>

(1. 中国农业大学 水利与土木工程学院, 北京 100083; 2. 北京市水利科学研究所, 北京 100044;  
3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 对流弥散方程(CDE)是模拟重金属在土壤中动态的常用方法之一。本文运用动态饱和土柱实验比较了重金属镉(Cd)在不同质地的碱性土壤中吸附和运移特征, 并运用Batch实验获得的吸附参数作为初始值, 应用所建数学模型模拟了排水条件下Cd在饱和土壤中的吸附和运移过程。结果表明, 不同质地的土壤对Cd运移的阻滞作用有所差别; 水动力弥散作用对Cd在土壤中的运移过程有明显的影响。对流弥散方程能较好地模拟排水条件下Cd在饱和土壤中的运移过程。

**关键词:** 饱和土柱; Cd; 吸附; 运移; 数值模拟

**中图分类号:** X53      **文献标识码:** A

污水灌溉是缓解农业水资源紧缺的有效措施之一, 在世界各地得到了广泛的推广<sup>[1-3]</sup>。污水中含有大量的养分, 可以提高某些作物的产量<sup>[4]</sup>。同时污水也将很多污染物质带入农田, 引发一系列农业环境与生态问题<sup>[5]</sup>。重金属是污水中的主要污染物, 虽然经过二级处理仍然难以去除, 在主要的粮食作物中都有累积<sup>[6]</sup>。污水灌溉是将重金属带入食物链的主要途径, 对人类的健康和食物安全造成极大的危害, 日本居民曾经因食用了污灌区含镉较高的稻米和大豆而大规模出现“骨痛病”<sup>[7]</sup>。

重金属在土壤中的累积和运移与土壤的质地, 尤其是pH值和有机物含量紧密相关。国内外目前的研究多侧重于重金属的运移和淋洗量较大的砂性土以及pH值小于6的酸性土壤<sup>[8]</sup>。但是我国北方的广大的污灌区, 土壤都呈弱碱性。碱性环境下重金属在土壤中的沉淀和吸附量增加, 大量的重金属没有被淋洗到深层土壤而滞留在表土层中。如此一来, 虽然地下水遭受重金属污染的可能性大大减少, 但是土壤中的重金属大量富集。随着全球气候的变暖以及空气污染加剧, 酸雨在我国北方也时有发生。如果重金属大量累积, 当pH值较低的酸雨降临, 土壤中富集的重金属离子将迅速、大量的释放到土壤溶液中, 并随之运移到地下水中, 对地下水环境产生污染。严光生等<sup>[9]</sup>就此提出有害元素是土壤“化学定时炸弹(Chemical Time Bomb)”的主要因素之一, 指出了重金属在土壤中运移研究的紧迫性。

重金属在土壤中的运移受复杂的物理、物理化学和生物化学作用的影响, 包括氧化与还原、溶解与沉淀、挥发与络合等<sup>[8]</sup>。人们建立了两类主要模型刻画溶质在土壤中的运移过程, 即基于对流弥散方程(Convecti on-Di spersi on Equmi on, CDE)的确定性计算方法和基于传递函数模型(Transfer Functi on Model)的随机计算方法。在重金属运移方面, Fili us等<sup>[10]</sup>, Sel im等<sup>[8]</sup>运用CDE模型对重金属Cd的混合排水实验进行了数值模拟。Mathi al agan和Vi raraghavan<sup>[11]</sup>运用Thomas函数方法模拟了重金属Cd在珍珠岩内的吸附、解析和运移过程。CDE模型中的参数通常使用Batch方法获得, 并被广泛的推广。大量的实验表明, Batch方法获得的参数用于CDE模型, 模拟值和实测值拟合较好。但是这些结果较好的土壤多是酸性土壤(pH为3~

收稿日期: 2003-11-18

基金项目: 国家重点基础研究项目(G1999045707); 科技部科研院所社会公益专项(2001DIA0021)

作者简介: 冯绍元(1963-), 男, 江西九江人, 博士, 教授, 主要研究方向为水资源与水环境。

5),或者加入背景溶液将pH值控制在6左右的土壤<sup>[8]</sup>。研究表明pH=6是Cd吸附与沉淀的分水岭,当pH值大于6时,土壤中的Cd发生吸附-沉淀反应。Allen等<sup>[12]</sup>通过大量的Batch实验,区分了采用Frumlich线性和非线性模型拟合土壤吸附Cd的不同条件。张增强等<sup>[13]</sup>使用Batch方法研究了Cd在pH为8.7~4.85的7种中国北方土壤中的吸附规律,验证了pH值在吸附方面的主导作用,并指出Frumlich线性模型(Henry模型)在拟合这些土壤对Cd的吸附有显然的优越性。

但是,田间试验土壤相对室内实验而言是静态的,土壤和溶液并不能如Batch方法那样充分接触,土壤中的优先流大大减少了固相骨架和溶质的接触机会。在Cd的Batch吸附实验中,水土比的选取具有较大的任意性,有的水土比为 $10^{-1}$ <sup>[12]</sup>,有的为 $25^{-1}$ <sup>[14]</sup>,没有统一的标准,因此用Batch方法所获得吸附的参数,会出现较大的偏差。所以动态土柱实验所获得的碱性土壤中重金属运移参数比较合理,也比较符合田间污水灌溉的实际情况。

## 1 实验装置及过程

实验是在室内一维饱和土柱中进行的(图1),土柱高50cm,内径12.5cm,由有机玻璃加工而成。供试土壤为北京郊区北天堂、永乐店和无殿三处土壤,其机械组成见表1。

分别测定了土壤中As(原子荧光光谱法)、Hg(原子荧光光谱法)、Cd(等离子体质谱法)、Pb(等离子体质谱法)、有机质(电导法)、TN(凯氏法)、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ (容量法)的本底值。称取10克土壤,置于烧杯,再用移液管移取50ml的蒸馏水加入盛土的烧杯,用玻璃棒搅拌1min,待液体平衡后用pH和电导率计测定(表2)。

实验配制的供试溶液 $\text{Cd}^{2+}$ 的浓度为400mg/L。实验分三组处理,分别为北天堂、无殿和永乐店土样。将无殿、永乐店土样按干容重 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 均匀装入有机玻璃柱中;北天堂为砂壤土,容重较大,装土干容重为 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ 。装土时,每5cm捣实一次,捣实结束后

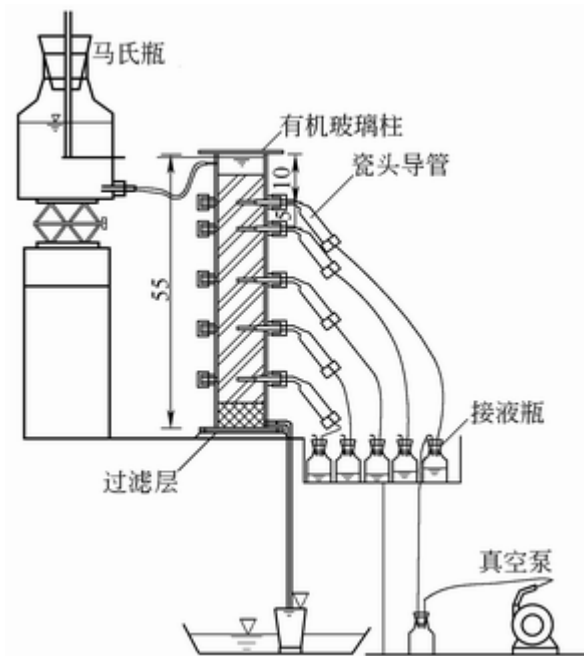


图1 运移实验装置

把土壤表面划毛,继续下一次装填。在2.5、7.5、17.5、27.5、37.5cm处水平埋入陶土头,用于抽取土壤溶液。底部用砂石料做成10cm厚反滤层。以化学分析纯 $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为试剂(分子量228.35),配成 $\text{Cd}^{2+}$ 浓度为400mg/L的供试溶液。用自来水将土柱自下而上缓慢饱和后,用马氏瓶从上面供水,待形成稳定流场后,实测渗透流速 $u$ 。将表面水层中自来水迅速吸干,瞬时置换为所配置的 $\text{Cd}^{2+}$ 溶液,同表1、表2时将马氏瓶中的溶液也置换成配制好的 $\text{Cd}^{2+}$ 溶液。实验初期,依据对流-弥散方程估算 $\text{Cd}^{2+}$ 通过该断面的时间,在此时间前后抽取土壤溶液并进行化验,根据化验结果适当调整取样时间间隔。实验结束后,2.5、7.5、17.5、27.5、37.5cm处取出土样,化验土壤中 $\text{Cd}^{2+}$ 含量。

### 表1 土粒级配

取样点	砂粒/mm				粉粒/mm	黏粒/mm	土壤质地 <sup>*</sup>
	1~0.5	0.5~0.25	0.25~0.1	0.1~0.05	0.05~0.05	<0.005	
北天堂	2.60	17.78	27.62	18.09	23.86	10.05	砂壤土
永乐店	0.62	0.82	19.06	15.58	42.61	21.31	壤土
无 殿	0.64	2.54	15.32	14.37	50.61	16.53	粉壤土

<sup>\*</sup>根据美国农业部土壤质地三角坐标图。

### 表2 土壤主要重金属及相关组分含量

取样点	As /( $\mu\text{g/g}$ )	Hg /( $\text{ng/g}$ )	Cd /( $\text{ng/g}$ )	Pb /( $\mu\text{g/g}$ )	Org.M (%)	TN /( $\mu\text{g/g}$ )	$\text{NH}_4\text{-N}$ /( $\mu\text{g/g}$ )	$\text{NO}_3\text{-N}$ /( $\mu\text{g/g}$ )	pH值	EC /( $\text{mS/cm}$ )
北天堂	5.3	15	106	18	0.34	399	13	23	7.76	29.7
永乐店	9.0	291	114	24	2.08	855	73	39	6.98	29.6
无 殿	8.3	98	160	24	1.17	741	47	32	8.00	29.8

<sup>\*</sup>注：1 $\text{ng/g}$ =10<sup>-3</sup> $\mu\text{g/g}$

## 2 实验结果分析

实验共持续209h，穿透曲线如图2所示。

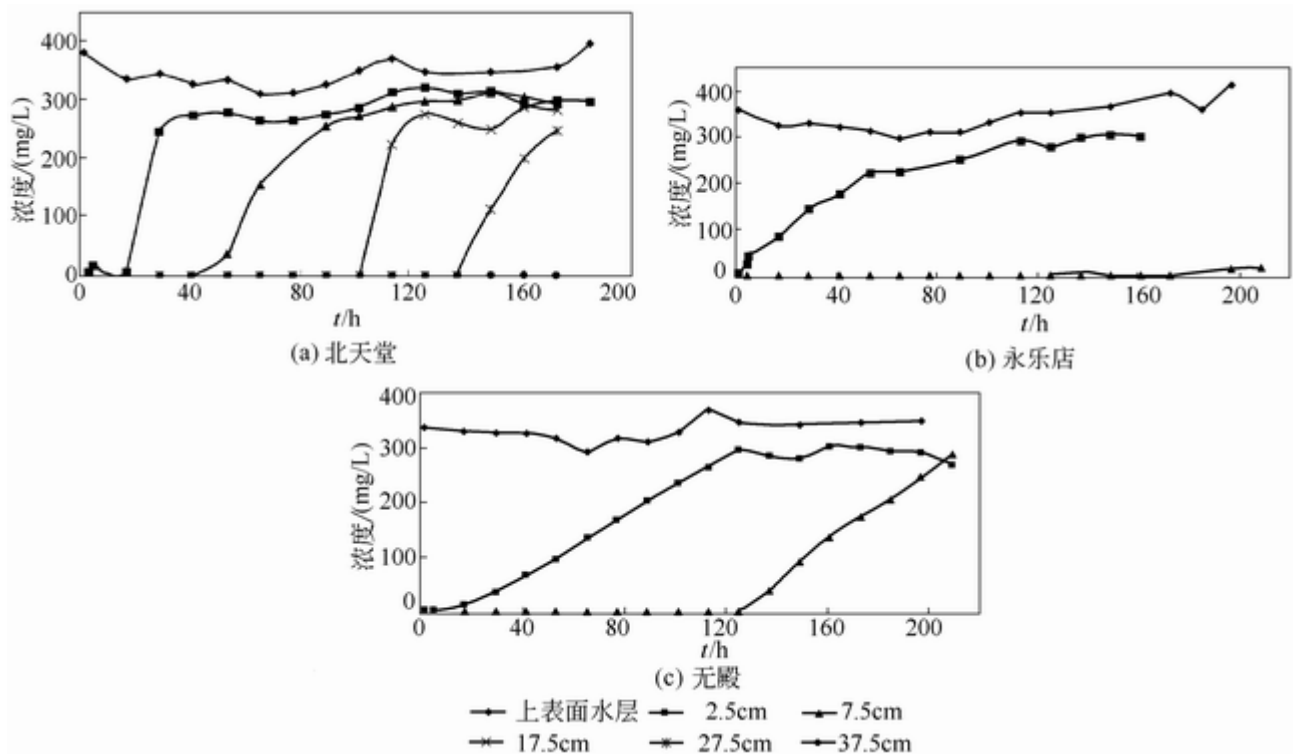


图2 不同深度 $\text{Cd}^{2+}$ 穿透曲线

从图中可以看出，各观测点的重金属离子浓度过程曲线出现了较为明显的浓度变化过渡带。随着观

测点到上边界表层的距离增大而变得越来越平缓。表面水层的Cd<sup>2+</sup>浓度基本维持不变，由此可见水动力弥散作用对饱和土壤中重金属运移有着较大影响。

以相对浓度C/C<sub>0</sub>=0.5作为浓度锋面，C为该观测点某一时刻土壤溶液中溶质的浓度，C<sub>0</sub>为一常数，是输入溶液的浓度。t<sub>0.5</sub>为观测点浓度锋面到达时间，各土柱在x=2.5cm处x/u与t<sub>0.5</sub>的值如表3，从中可以看出各观测点的实际的t<sub>0.5</sub>都远远大于相应的x/u值(x为观测点的深度，u为实际孔隙流速)。计算数值表明土壤溶液中重金属离子

表3 x=2.5cm处x/u与t<sub>0.5</sub>的比较

土柱编号	t <sub>0.5</sub> /h	u/(cm/h)	x/u/h	t <sub>0.5</sub> x/u
北天堂	24.5	5.4175	0.46	53.26
永乐店	35	1.059	2.36	14.83
无 殿	72	1.068	2.34	30.77

的实际平均移动速度远远小于其土壤水分的移动速度。重金属吸附实验表明，土壤对重金属离子有较大的吸附作用，并对重金属离子的运移起着阻滞作用。因此，在分析和研究土壤中重金属离子运移规律时应考虑吸附作用的影响。

Cd<sup>2+</sup>在不同土壤中的穿透速率顺序为北天堂>无殿>永乐店，即砂壤土>粉壤土>壤土，与土壤质地有关。北天堂、无殿和永乐店三种土壤粒径为1~0.25mm砂粒的含量分别为20.38%、3.18%和1.44%，其平均孔隙流速分别为6.502cm/h，1.059cm/h，1.068cm/h。压力水头相同时，土壤中砂粒含量越高，其孔隙流速越大。孔隙流速越大，穿透速率越快。

### 3 数值模拟

3.1 数学模型 根据实验条件，做如下假定：(1)系统中只发生土壤颗粒与溶质的吸附反应，忽略溶质的氧化、沉淀等。(2)土壤颗粒对于Cd<sup>2+</sup>的吸附符合Frundlich线性等温模型，即Henry模型<sup>[13]</sup>。

在上述假定条件下，依据多孔介质中溶质运移理论，土壤中Cd<sup>2+</sup>的运移控制方程为

$$Rd \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

式中：Rd= K/ +1为延迟系数。

其初始条件为

$$C(x, t) |_{t=0} = 0 \quad (2)$$

上边界条件为

$$C(x, t) |_{x=0} = C_0 \quad (3)$$

下边界定为距离上表面50cm处，根据实测数据，在实验进行的整个过程中，滤出液重金属离子含量基本没有变化，不超过0.01mg/L。因此选取土柱计算深度L=50cm，其下边界条件为

$$C(x, t) |_{x=L} = 0 \quad (4)$$

式中：C为瓷头导管提取的土壤溶液重金属离子浓度(mg/L)；C<sub>0</sub>为上表层水面中重金属离子浓度(mg/L)；u为平均孔隙流速(cm/h)，D为水动力弥散系数(cm<sup>2</sup>/h)；为土壤的干容重(g/cm<sup>3</sup>)；为饱和体积含水量cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>，K为土壤线性吸附模型分配系数，Rd为延迟系数，L为土柱计算长度(cm)，x为距离变量(cm)，t为时间变量(h)。

由方程(1)~(4)式构成描述本次实验条件下,  $Cd^{2+}$ 在一维饱和土柱中运移过程的数学模型。

**3.2 数值方法** 应用有限差分法,在点 $(j, k+1/2)$ 使用六点对称格式,结合边界条件可得到三对角线形方程组,用追赶法求解,就可得到 $t_{k+1}$ 时刻各点浓度分布 $C(x, t)$ 。

冯绍元等<sup>[15]</sup>的研究结果表明水动力弥散系数 $D$ 可以由弥散度与孔隙流速 $u$ 的乘积得出。张增强等<sup>[13]</sup>运用Batch方法测算了北方地区7种土壤典型的分配系数 $K$ 值,其中有3种土壤的pH值和质地与本实验中3种土壤相当接近,选取其 $K$ 值作为模型的参考值,根据 $Rd = K / (u + 1)$ 计算出延迟系数(表4)。

表4 模型中参数初始值

土柱编号	$u/(cm/h)$	$D/(cm^2/h)$	$\rho/(cm^3/cm^3)$	$K$	$Rd$	参照土壤
北天堂	0.15	5.4175	0.813	10.29	41.01	砂土
永乐店	0.15	1.059	0.159	146.5	369.88	黄褐土
无殿	0.15	1.068	0.160	114.4	300.92	黑垆土

利用3种实验土壤 $x=2.5cm$ 处 $Cd^{2+}$ 的实测浓度过程线,运用上述数学模型对参数 $Rd$ 和 $D$ 进行调整,结果见图3,得到模型的计算参数见表5。

将上述调整参数(表5)代入数学模型中,采用有限差分法中的六点对称格式计算土柱中不同观测点的模拟值。各点的模拟值和实测值的比较如图4所示。

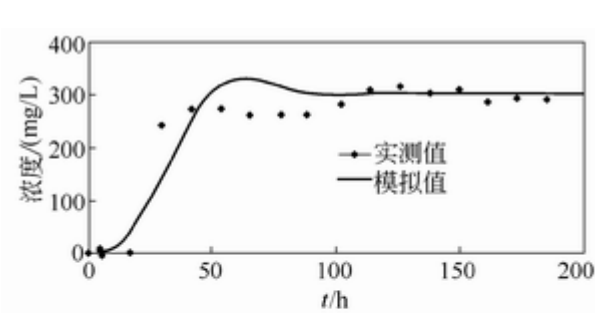
表5 数值模拟中的参数取值与步长

土柱编号	$Rd$	$D/(cm^2/h)$	$x/cm$	$t/h$
北天堂	42	0.6	0.5	0.5
永乐店	12	0.4	0.5	0.5
无殿	20	0.4	0.5	0.5

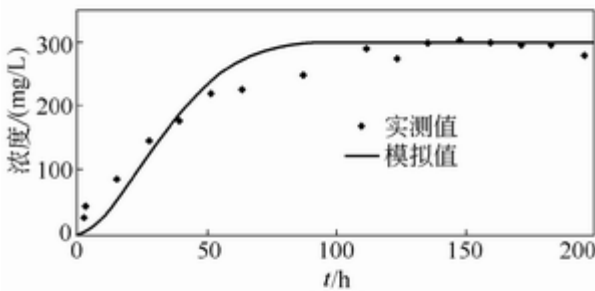
各观测点在不同时刻,总体上其模拟值与实测值的吻合程度较好。说明上述数学模型和采用的求解方法及其各参数的取值能够较好地模拟排水条件下,饱和土壤中重金属 $Cd$ 的运移过程和规律。

北天堂土壤中 $Cd$ 运移参数与反求参数十分接近,说明通过Batch方法所获得的分配系数 $K$ 和延迟因子能较好的描述砂质土壤中 $Cd$ 的运移特征。永乐店和无殿两种壤土的反求参数与初始值相差很大,表明静态平衡吸附很难描述重金属 $Cd$ 在弱碱性壤土中的运移过程。

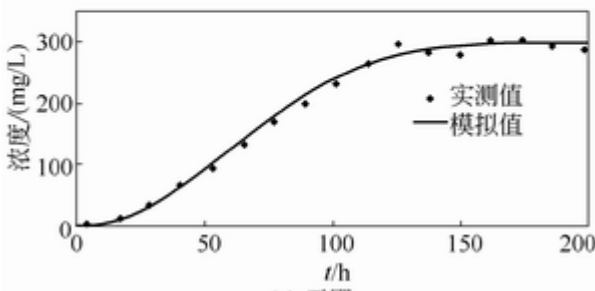
流速较小的永乐店和无殿土壤中重金属运移数值模拟效果比流速大的北天堂土壤效果为佳。永乐店和无殿土柱中的孔隙流速在 $1.059 \sim 1.068cm/h$ 之间,而北天堂的孔隙流速为 $5.4cm/h$ ,高出前者4倍之多。由于永乐店和无殿的流速较小,水动力弥散作用表现的相对较强,其数值模拟的效果越好,并且没有出现波动现象。



(a) 北天堂

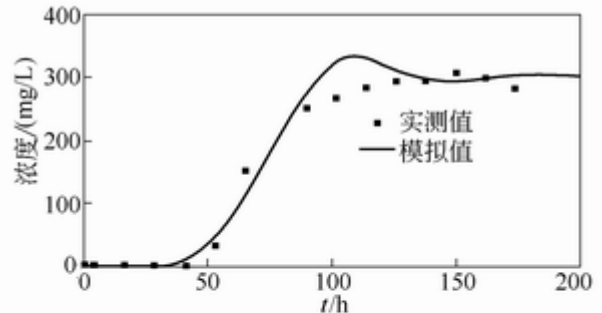


(b) 永乐店

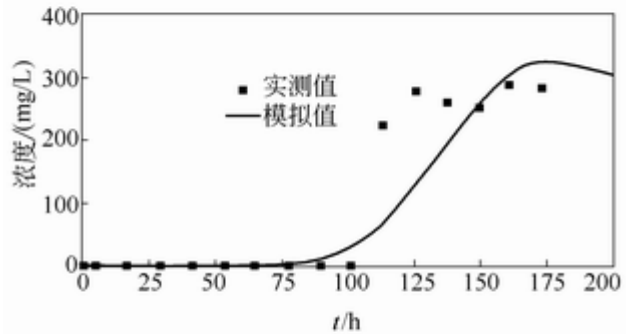


(c) 无殿

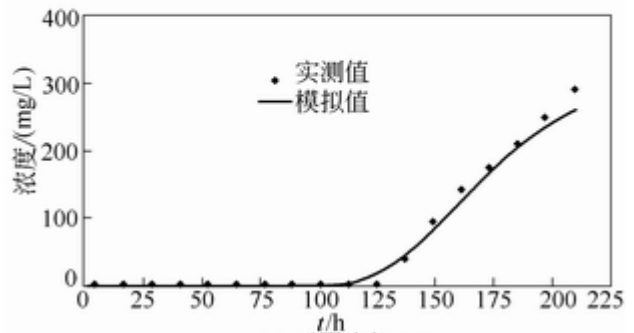
图3 2.5cm深度处Cd<sup>2+</sup>浓度模拟值与实测值比较



(a) 北天堂土柱7.5cm



(b) 北天堂土柱17.5cm



(c) 无殿土柱7.5cm

图4 不同深度处Cd<sup>2+</sup>浓度模拟值与实测值比较

#### 4 结语

本文在室内实验的基础上,运用溶质运移的对流弥散模型,模拟了排水条件下重金属Cd在一维饱和碱性土壤中的吸附和运移过程。结果表明,土壤对Cd运移的阻滞作用与土壤质地有关,土壤的黏粒含量越高,阻滞作用就越明显;同时,当流速较小时,水动力弥散作用对Cd<sup>2+</sup>在土壤中的运移过程亦有明显的影响。

#### 参考文献:

- [1] James Crook, Rao Y, Surampalli. Water reclamation and reuse criteria in the U.S[J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 33(10-11): 451-462.
- [2] Marcelo Juanico, Eran Friedler. Wastewater reuse for river recovery in semi-arid Israel [J]. Wat. Sci. Tech. 1999, 40(4-5): 43-50.
- [3] Angelakis A N, Bontoux L. Wastewater reclamation and reuse in European countries[J]. Water

Policy, 2001, 3(2001): 47-59.

[4] 冯绍元, 齐志明, 黄冠华, 王亚平. 清、污水灌溉对冬小麦生长发育影响的田间试验研究[J]. 灌溉排水学报, 2003, 22(3): 11-14.

[5] 齐志明, 冯绍元, 黄冠华, 查贵锋. 清、污水灌溉对夏玉米生长发育影响的田间试验研究[J]. 灌溉排水学报, 2003, 22(2): 36-38.

[6] 冯绍元, 邵洪波, 黄冠华. 重金属在小麦体中残留特征的田间试验研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(4): 113-115.

[7] 陈怀满. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京: 科学出版社, 1996.

[8] Selim H M, Buchter B, Hinz C, Ma L. Modeling the transport and retention of Cadmium in soils: multi reaction and multi component approaches[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1992, 56: 1004-1015.

[9] 严光生, 谢学锦. “化学定时炸弹”与可持续发展[J]. 中国地质, 2001, 28(1): 13-18.

[10] Angelika Filius, Thilo Streak, Jorg Richter. Cadmium sorption and desorption in limed Topsoils as influenced by pH: Isotherms and simulated leaching[J]. J. Environ. Qual, 1998, 27: 12-18.

[11] Mathialagan T, Viraraghavan T. Adsorption of Cadmium from aqueous solutions by perlite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, B94(2002): 291-303.

[12] Herbert E. Allen, Yu-tung Chen, Yimin Li, Huang C P. Soil partition coefficient for Cd by column desorption and comparison to Batch adsorption measurements[J]. Environ. Sci. Tech, 1995, 29: 1887-1891.

[13] 张增强, 张一平, 全林安, 等. 镉在土壤中吸持等温线及模拟研究[J]. 西北农业大学学报, 2000, 28(5): 88-93.

[14] Rosemary H. Neal and Garrison Sposito. Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on Cadmium sorption by soils at low Cadmium concentrations[J]. 1986, 42(3): 164-172.

[15] 冯绍元, 张瑜芳, 沈荣开. 排水条件下饱和土中氮肥转化与运移模拟[J]. 水利学报, 1995, (6): 16-22, 30.

## Experiment and numerical simulation of Cadmium transport in saturated soil under the condition of drainage

FENG Shao-yuan<sup>1</sup>, QI Zhi-ming<sup>2,3</sup>, WANG Ya-ping<sup>3</sup>

(1. China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. Beijing Hydraulic Research Institute, Beijing 100044, China;

3. National Geology Test Center, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The characteristics of adsorption and transport of Cadmium (Cd) in saturated alkaline soil with different texture under the condition of drainage are experimentally studied in laboratory. The adsorption parameters obtained from Batch experiment are used as the initial value for simulating the adsorption and transport process by using the mathematical model based on the theory of dilute transport in porous medium. The comparison of simulation result with experimental data shows that the retention effect of soil on transport of Cd varies with soil textures, and the convective-dispersion affects the adsorption process obviously. It is concluded that the transport of Cd in saturated soil under the condition of drainage can be well simulated by the

convective-dispersion equation.

**Key words:** saturated soil; drainage; Cadmium; adsorption; transport; numerical simulation