

不同 pH 值和离子强度下土壤 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的运移特征

孙莹莹, 徐绍辉*

(青岛大学环境科学系, 青岛 266071)

摘要: 为探究锌、镉及铵态氮在土壤中的运移特征, 该文通过室内土柱混合置换试验, 分析了不同 pH 值和离子强度对锌、镉、铵态氮 (Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 NH_4^+) 在土壤中运移的影响; 获得了示踪剂 Br 和 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的穿透曲线 (breakthrough curves, BTCs), 并对试验结果进行了模拟。研究表明: $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 在土壤中运移时, 运移速度: $NH_4^+ > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, pH 值越高, $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的出流时间越晚, 峰值越低; 离子强度越大, 出流时间越早, 峰值越高。描述溶质运移的非平衡两点模型 (two-site model, TSM) 能够较好地模拟 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 在土壤中的运移, pH 值越高, 模拟得到的分配系数 K_d 值越大 (以 Zn^{2+} 为例, 由 3.853 增大到 4.386), f 值越小 (以 Zn^{2+} 为例, 由 0.231 减小到 0.006), 分形系数 β 值很小且无明显变化规律; 离子强度越大, 模拟得到的分配系数 K_d 值越小 (以 Zn^{2+} 为例, 由 4.023 减小到 3.381), f 值及分形系数 β 值均很小且无明显变化规律。该研究对深入了解 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 在土壤中的运移机理、提出污染土壤修复措施提供科学依据。

关键词: 土壤, 离子强度, 重金属, 锌, 镉, 铵态氮, pH 值, 运移, 出流时间, 出流峰值

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.12.028

中图分类号: S131

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2013)-12-0218-10

孙莹莹, 徐绍辉. 不同 pH 值和离子强度下土壤 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的运移特征 [J]. 农业工程学报, 2013, 29(12): 218-227.

Sun Yingying, Xu Shaohui. Characteristic of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ transport in soils with different pH value and ionic strength[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(12): 218-227. (in Chinese with English abstract)

0 引言

土壤是人类赖以生存的主要自然资源之一, 也是人类生态环境的重要组成部分。随着工业、城市污染的加剧和农用化学物质种类、数量的增加, 土壤重金属污染日益严重^[1]。近几十年来, 重金属在土壤中运移行为的研究一直受到人们的关注。然而, 这些研究很少考虑到土壤中其他共存离子 (如 NH_4^+ , NO_3^- 等) 对重金属运移的影响。垃圾的淋滤、矿山开采废液的排放、污水灌溉和农药化肥的大量施用等, 都可造成土壤中 Zn、Cd 等与 NH_4^+ 共存的现象^[2]。施入土壤的氮肥会导致土壤物理和化学性质的改变, 如氧化还原电位、电导率、离子交换专性和非专性吸附等的显著变化, 化学平衡被打破,

植物根际环境也受到很大影响, 从而影响重金属在土壤中的吸附、解吸、形态转化、积累和迁移等^[3-4]。与硝态氮相比, 铵态氮更易被土壤吸附, 它只有在特定条件如土壤水分接近饱和的情况下, 借助于渗流的驱动才可能在土壤剖面中随水迁移。有关铵态氮、重金属在土壤中运移过程的模拟国内外已有一些报道^[5-14], 而铵态氮与重金属在土壤中共运移的研究却很少涉及。

本文通过室内土柱混合置换试验, 初步探讨不同 pH 值和离子强度对 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 在土壤中运移行为的出流时间及峰值影响, 并利用 Hydrus-1D 软件对试验结果进行模拟。研究结果对深入了解重金属和氮肥在土壤中的运移行为及风险评价、污染修复等有重要意义。

1 材料与方法

1.1 供试材料

土样取自山东省青岛市即墨赵家屯的砂姜黑土, 其理化性质见表 1。样品经烘干、研磨, 过 10 目筛备用。辅助材料为石英砂, 所用石英砂过 20 目筛, 用 1+2 硝酸溶液 (1 体积浓硝酸和 2 体积水混合而成) 浸泡 24 h 后水洗, 再用去离子水洗至恒定的 pH 值, 在 110℃ 下烘干备用。

收稿日期: 2012-11-19 修订日期: 2013-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40771095, 41171183); 水利部公益性行业科研专项经费项目 (201201024)

作者简介: 孙莹莹 (1989-), 女, 安徽人, 主要从事地下环境中水流和溶质运移的数据模拟研究。青岛 青岛大学环境科学系, 266071。

Email: sunyingying1989@126.com

*通信作者: 徐绍辉 (1963-), 男, 山东人, 博士, 教授, 主要从事地下环境中水流和溶质运移的数值模拟及土壤水、地下水资源评价与管理等研究。青岛 青岛大学环境科学系, 266071。

Email: shhxu@qdu.edu.cn

表 1 土壤基本理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of soil

土壤类型 Soil type	pH 值 pH value	有机质 Organic matter OM/(g·kg ⁻¹)	容重 Bulk density (g·cm ⁻³)	锌 Zn (mg·kg ⁻¹)	镉 Cd (mg·kg ⁻¹)	氧化还原电位 Redox potential Eh/mV	电导率 Electrical conductivity EC/(μS·m ⁻¹)
砂姜黑土 Lime concretion black soil	8.27	13.8	1.37	335.0	0.382	230.0	83.6

1.2 试验方法

运移试验是在室内一维饱和和垂直土柱中进行的, 土柱高 10.0 cm, 内径 5.0 cm, 由有机玻璃加工而成。填装土柱时采用分层填装法, 控制容重为 1.37 g/cm³。将烘干的土样共 165.0 g 分 5 次填装到土柱中, 每次均用塑料压试器压试, 以保证填装的土柱高 8 cm 且土壤颗粒均匀分布; 且在每个土柱的上、下两端分别填装 1 cm 厚的石英砂, 加一层滤纸, 以保证供液时溶液能够均匀渗入到土壤中; 并在两端接口中加入一定量的脱脂棉, 以防止土粒堵塞出水口。

1.2.1 示踪试验

为了获得试验土柱的部分水力学参数, 以 KBr 作为示踪物质进行运移试验。试验装置如图 1 所示, 具体做法是: 以大烧杯和蠕动泵作为供水装置, 打开蠕动泵, 采用脉冲输入, 由下至上缓慢注入 0.01 mol/L 的 NaNO₃ 溶液, 排尽土柱中的空气, 使土柱饱和, 待形成稳定流场后, 采用脉冲输入 1 个孔隙体积 (pore volume, pv) 的 KBr (0.05 mol/L) 溶液, 之后用 NaNO₃ 溶液冲洗, 出流液用自动部分收集器收集, 直至 Br 的观测浓度趋于 0。其中 $pv=vt/l$, 式中, pv 表示流出液体积与柱内多孔体中液体所占的体积之比, 是一个无量纲的时间量; v 表示孔隙水流速, cm/h; t 表示试验持续时间, h; l 表示土柱长度, cm。本试验中土柱流速恒定为 0.0658 cm/min, 1 pv 相当于 59.3 min。



图 1 土柱运移试验装置图

Fig.1 Earth-pillar transfer experimental equipment

1.2.2 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的土柱运移试验

为了分析不同 pH 值和离子强度对土壤中

$Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 运移过程的影响, 进行了土柱混合置换试验。具体做法是: 以大烧杯和蠕动泵作为供水装置, 打开蠕动泵, 以固定的转速将调好 pH 值 (分别为 4.5、5.5、6.5) 的背景溶液 (NaNO₃ 溶液, 浓度分别为 0.002、0.01、0.05 mol/L) 由下至上缓慢注入从而排尽土柱中的空气, 使土柱饱和, 待形成稳定流场后, 采用脉冲输入的方法, 从土柱的上端输入 25 pv 的 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的混合溶液 (其中重金属 Zn^{2+}/Cd^{2+} 的质量浓度为 500 mg/L, NH_4^+ 的质量浓度为 400 mg/L), 然后用背景溶液冲洗, 出流液用自动部分收集器收集, 直至出流液中 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的观测浓度趋于 0 (每次试验设 2 次重复)。

1.3 分析方法

出流液中 Br 浓度用溴离子选择电极测定^[15]; Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的含量用原子吸收分光光度计测定^[16]; NH_4^+ 的含量用凯式定氮仪测定^[17]; 出流液的 pH 值、氧化还原电位 Eh 用 pHS-3C 酸度计来测定^[18-19]; 电导率 EC 用电导率仪测定^[20]。试验结果采用美国加州大学河滨分校开发的 Hydrus-1D 软件进行模拟分析。

2 溶质运移模型

土壤溶质运移所研究的是溶质在土壤中的过程、规律和机理。上世纪 60 年代初, Nielson、Biggar 等从试验和理论上进一步说明了土壤溶质运移过程中对流、扩散和化学反应的耦合性质, 并应用数学模型来说明和解释溶质运移过程, 确立了土壤溶质运移的对流-弥散方程 (convection dispersion equation: 简称 CDE 或 advection dispersion equation: 简称 ADE), 作为土壤溶质运移研究的经典和基本方程的主导地位^[21]。

2.1 局部平衡对流-扩散方程 (local equilibrium assumption, LEA)

在稳定流条件下, 只考虑介质的吸附作用, 一维均匀介质中溶质的运移过程可采用平衡 CDE 方程来描述^[22], 此时运移过程中发生的反应是瞬时可逆的, 方程如下所示

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - \rho \frac{\partial s}{\partial t} \quad (1)$$

其中, c 是液相中溶质的浓度, mg/L ; s 是单位质量的土壤所吸附的溶质量, mg/kg ; D 是水动力弥散系数, cm^2/h ; v 是平均空隙流速, cm/h ; ρ 为容重, g/cm^3 ; x 为距离, cm 。溶质的吸附量随时间的变化 ($\partial s / \partial t$) 可用线性等温吸附方程 $s=K_d c$ 来描述, 其中 K_d 为吸附分配系数, L/kg ; 此时方程 (1) 可用来描述溶质的线性吸附平衡运移过程; 若用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述溶质的等温吸附过程, 此时方程 (1) 描述的是非线性吸附的平衡运移过程。对于非反应性溶质, $\partial s / \partial t$ 为 0, 故可通过在土壤中输入非反应性溶质如 Br^- 来反演求得有关溶质运移的其他参数。

2.2 非平衡两点模型

室内土柱试验表明重金属在迁移过程中受吸附交换点位差异等化学非平衡因素的影响, 因此, 采用集成了吸附交换点位差异参数的数学模型来描述混合置换试验中重金属的穿透曲线 (breakthrough curves, BTCs) 更合适。两点模型 (two-site model, TSM) 是用来描述化学非平衡的基本模型, 两点理论把土壤中的吸附点位分为 2 种: 类型 1 假设吸附瞬时, 用平衡吸附等温线来描述; 类型 2 则假设吸附是受速率限制的, 遵从一阶动力学方程。本试验运用非平衡两点模型 (TSM) 对重金属迁移的穿透曲线 (BTCs) 进行模拟^[23]。

两点模型的控制方程为

$$\left(\theta_m + \frac{f\rho K_d}{\theta}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \quad (2)$$

$$v \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\alpha\rho}{\theta} [(1-f)K_d c - s_k] \quad (3)$$

$$\frac{\partial s_k}{\partial t} = \alpha [(1-f)K_d c - s_k]$$

$$\begin{cases} c(x, 0) = 0 & -8\text{cm} \leq x \leq 0 \quad t = 0 \\ -\theta_s D \frac{\partial c}{\partial x} + qc = q_0(0, t)c_0(0, t) & x = 0 \quad t > 0 \\ \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=-L} = 0 & L = 8\text{cm} \quad t > 0 \end{cases} \quad (8)$$

式中, $q_0(0, t)$ 为加入土柱中的水通量, cm/min ; 对于脉冲阶段, $c_0(0, t)$ 分别为示踪剂和重金属的浓度, 对洗脱阶段, $c_0(0, t)$ 取值为 0。以上模拟过程用 Hydrus-1D 求解。

3 结果与讨论

3.1 Br 运移试验的模拟及参数确定

对于示踪物质 Br^- , 假定其与土壤基质不发生反应, 给定 $R_d=1.0$, $K_d=0$, $\beta=0$, $\omega=0$, 用确

其中, s_k 是类型 2 吸附点位上的溶质浓度, mg/kg ; f 是在平衡时发生瞬时吸附的交换点位所占的分数, α 是一阶动力学速率系数, h^{-1} 。

在稳定流条件下, 考虑线性吸附作用, 可将模型简化为相同的无量纲形式

$$\beta R_d \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega(C_1 - C_2) \quad (4)$$

$$(1-\beta)R_d \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad (5)$$

$$f = \frac{\beta R_d - 1}{R_d - 1} \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{\omega v}{(1-\beta)R_d L} \quad (7)$$

其中, $T = \frac{vt}{L}$, $Z = \frac{x}{L}$, $P = \frac{vL}{D}$ 为 Peclet 数,

$R_d = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$ 为阻滞因子; L 为特征长度, cm ; 下标 1、2 指平衡和非平衡作用点位; β 是分形系数, 反映了吸附交换点位在瞬时和限速区域的分布特征; ω 是无量纲的质量传递系数, 为水动力滞留时间与吸附特征时间的比率, f 、 α 的含义与式 (2) 和 (3) 中的含义相同。

2.3 定解条件

试验开始时以脉冲的方式加入一定量的示踪剂和重金属溶液, 此时, 溶质运移的上边界条件为溶质通量边界, 为一常数; 随后是一个用 NaNO_3 溶液连续洗脱的过程, 此时, 上边界为零通量边界。在整个模拟过程中, 模拟区域的下边界定在溶质的出流端, 边界条件为零浓度梯度。上述定解条件的数学表达式为

定性平衡模型 (LEA) 拟合 Br^- 的穿透曲线, 估算 θ 和 D , 并得到土柱迁移的模型参数 (如表 2 所示)。 Br^- 的实测值和模拟值如图 2 所示, 从图中可以看出, Br^- 的穿透曲线表现出良好的对称性且无“拖尾”现象, 通过模拟计算得到的穿透曲线与实测值之间的吻合度很好 ($R^2=0.988$, $MSE=0.0002$), 说明运用 LEA 拟合 Br^- 在土壤中的运移效果良好, 得到的参数可用于 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{NH}_4^+$ 运移的数值模拟。

表 2 溴穿透曲线模拟得到的模型参数

Table 2 Model parameters derived from Br breakthrough curve

孔隙度 Porosity $\theta/(\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3})$	孔隙水流速 Pore water velocity $v/(\text{cm}\cdot\text{min}^{-1})$	弥散系数 Dispersion coefficient $D/(\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1})$	交换点位所占 分数 Switching point of score f	分形系数 Fractal coefficient β	一阶动力 学常数 First-order kinetic rate constant $a/(\text{h}^{-1})$	相关系数 Correlation coefficient R^2	均方差 Mean square error MSE
0.483	0.049	0.194	—	0	0	0.988	0.0002

注：表中 f 表示在平衡时发生瞬时吸附的交换点位占总吸附点位的分数。

Note: f in the table represents that the instantaneous exchange adsorption point of total adsorption point scores.

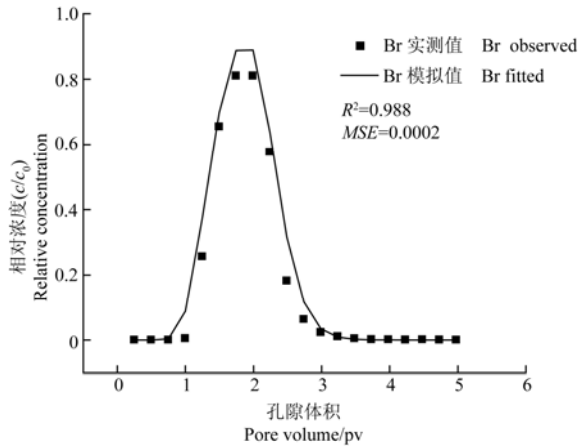


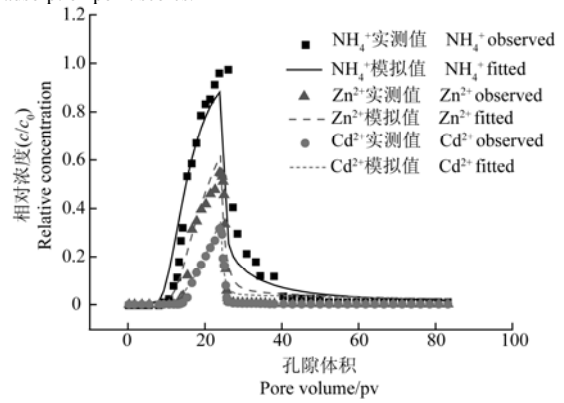
图 2 溴穿透曲线的实测值与模拟值

Fig.2 Observed and simulated Br breakthrough curves

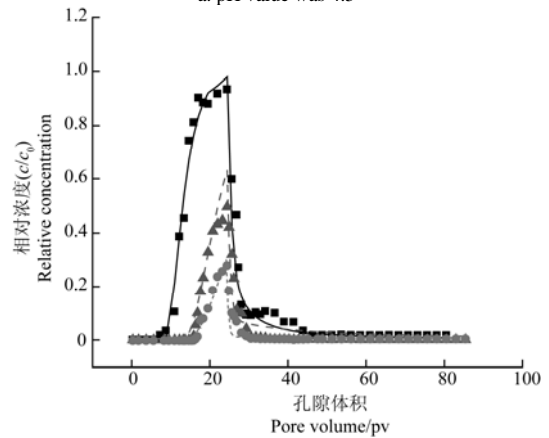
3.2 不同 pH 值对土壤 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 运移的影响

3.2.1 不同 pH 值对土壤 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 运移过程的影响

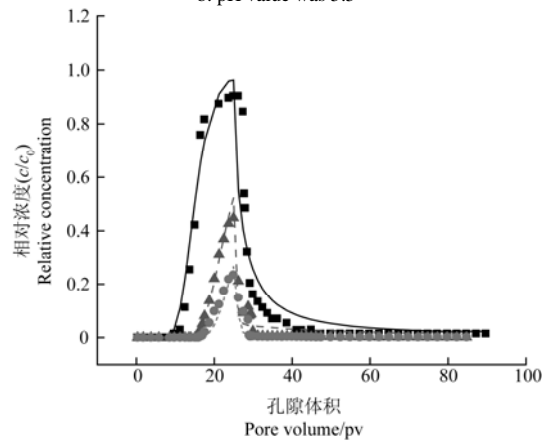
离子强度为 0.002 mol/L 时不同 pH 值 (4.5、5.5、6.5) 条件下 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 穿透曲线的实测值和模拟值如图 3 所示 (相关系数 R^2 及均方差 MSE 见表 6)。由图可知, Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 在土柱中共运移时的速度大小为 NH₄⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺, NH₄⁺ 的出流时间早于 Zn²⁺/Cd²⁺, 峰值也高于 Zn²⁺/Cd²⁺。通常土壤基质表面静电引力可产生对阳离子的静电吸附, 不同价态的阳离子与土壤基质表面亲和力的大小顺序为 M²⁺ > M⁺, 因此当土壤中同时存在一价 (NH₄⁺)、二价 (Zn²⁺/Cd²⁺) 阳离子时, 土壤基质首先吸附二价的阳离子 (Zn²⁺/Cd²⁺), 从而使得 Zn²⁺/Cd²⁺ 的吸附量大于 NH₄⁺ 的吸附量, 在穿透曲线上就表现出 NH₄⁺ 的较早出流和较高峰值^[24]。就重金属离子 Zn²⁺/Cd²⁺ 而言, Zn²⁺ 的出流时间早于 Cd²⁺, 峰值高于 Cd²⁺, 原因是: 对于化合价相同的阳离子而言, 其吸附强度主要取决于离子的水合半径, 水合半径越小, 吸附强度越大。而离子半径 Cd (0.97Å) > Zn (0.74Å), 离子半径较大者, 水合半径相对较小, 较易吸附于土壤胶体表面, 因此 Cd²⁺ 就表现出比 Zn²⁺ 更强的竞争能力, 在穿透曲线中表现为较晚的出流和较低的峰值^[25]。



a. pH 值为 4.5
a. pH value was 4.5



b. pH 值为 5.5
b. pH value was 5.5



c. pH 值为 6.5
c. pH value was 6.5

注：离子强度为 0.002 mol/L。

Note: Ionic strength was 0.002 mol/L.

图 3 不同 pH 值条件下 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 穿透曲线的实测值与模拟值

Fig.3 Observed and simulated Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ breakthrough curves for different pH values

对比不同 pH 值条件下 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 穿透曲线的出流时间和峰值 (表 3) 可以看出, pH 值越高, $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的出流时间越晚, 峰值越低。这可能是因为 pH 值较低时, 离子的竞争吸附主要是土壤介质低能吸附点位的竞争, 此时的吸附主要是专性吸附^[26], 随着 pH 值的升高, 土壤表面负电荷量增多, 高 pH 值有利于土壤表面质子的释放, 导致土壤对 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的吸附量增加。同时, pH 值的升高使得 H^+ 浓度降低, 其未达到破坏重金属离子络合物的浓度, 而土壤介质表面含氧基团得到活化, 更多的重金属离子被络合, 不易解吸, 所以 pH 值

对重金属离子在土壤表面吸附的影响可被解释为质子与金属离子间对吸附位的竞争^[27]。另外, 较高的 pH 值有利于 Zn^{2+}/Cd^{2+} 的水解, 使得土壤 MOH^+ 离子数量增加, 而土壤和黏土矿物对 MOH^+ 的吸附亲和力大于自由离子 M^{2+} , 其在土壤表面吸附剂靠近时所需克服的能障较低。因此, 较高的 pH 值有利于吸附作用的进行, 在穿透曲线上就表现出较晚的出流和较低的峰值^[28-30]。同时, 输入体系的溶液初始 pH 值增大, 体系中的 OH^- 增多, 而 NH_4^+ 易与 OH^- 反应生成 NH_3 排出, 使得体系中的 NH_4^+ 减少, 从而出现穿透曲线峰值降低的现象。

表 3 不同 pH 值条件下 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 穿透曲线出流时间和峰值
Table 3 Breakthrough curves of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ flow time and peak value for different pH values

pH 值 pH value	NH_4^+		Zn^{2+}		Cd^{2+}	
	出流时间 Flow time/pv	峰值(c/c_0) Peak value	出流时间 Flow time/pv	峰值(c/c_0) Peak value	出流时间 Flow time/pv	峰值(c/c_0) Peak value
4.5	8.08	0.976	12.89	0.548	13.32	0.315
5.5	8.78	0.933	14.83	0.496	15.86	0.281
6.5	9.72	0.904	15.45	0.448	16.44	0.235

由于试验中土柱始终处于均质状态, 因此可以排除试验中 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 在土柱中的非平衡迁移时物理非平衡导致的可能性, 故利用平衡模型 (LEA) 模拟非反应性溶质 Br 运移得到的弥散系数 D 和实测的流速 v , 适当地调整 K_d 、 β 、 α 、 f 的值, 运用 HYDRUS-1D 软件中的非平衡两点模型 (TSM) 对不同 pH 值 (4.5、5.5、6.5) 条件下 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 运移的穿透曲线进行模拟, 所得参数如表 4 所示。由图 3 可以看出, $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的实测值与模拟值之间的吻合度良好 ($R^2 > 0.857$, $MSE < 0.013$), 表明化学非平衡的两点吸附模型 (TSM) 能够较好地描述它们在土壤中的运移行为。由表 4 可知, $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 在土壤中竞争运移时, Cd^{2+} 的分配系数 K_d 值最大, Zn^{2+} 次之, NH_4^+ 最小, 这与

实测结果是相符的。在竞争过程中, Cd^{2+} 的吸附量最大, 分配系数也就最大。随着 pH 值的升高, $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的分配系数 K_d 值均升高, 即土壤对 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 吸附量增大, 穿透曲线的峰值降低。 f 值均很小, 说明 99% 以上的吸附受速率限制, 并且 f 值随着 pH 值的升高而减小, 意味着高 pH 值使得 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 更容易达到吸附解吸平衡。一阶动力学系数 α 值基本上随着 pH 值的升高而增大 (pH 值为 6.5 时 Zn^{2+} 除外), 说明高 pH 值有利于土壤对 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的吸附。分形系数 β 值远远小于 100, 在 0.019~0.111 变化, 表明介质是化学非均质的, 吸附点位差异造成的非平衡性对 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的运移过程起着主导作用, 运移过程中存在着化学非平衡现象。

表 4 不同 pH 值条件下 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的穿透曲线模拟得到的模型参数
Table 4 Model parameters derived from $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ breakthrough curves for different pH values

pH 值 pH value	离子种类 Ionic species	弥散系数 Dispersion coefficient $D/(cm^2 \cdot min^{-1})$	分配系数 Distribution coefficient $K_d/(mL \cdot g^{-1})$	交换点位所	分形系数 Fractal coefficient β	一阶动力学	相关系数 Correlation coefficient R^2	均方差 Mean square error MSE
				占分数 Switching point of score f		常数 First-order kinetic rate constant $\alpha/(h^{-1})$		
4.5	NH_4^+	0.194	1.886	0.099	0.066	5.347	0.972	0.018
	Zn^{2+}	0.194	3.853	0.231	0.064	2.427	0.857	0.015
	Cd^{2+}	0.194	4.557	0.113	0.111	2.361	0.866	0.014
5.5	NH_4^+	0.194	1.967	0.009	0.019	8.786	0.970	0.016
	Zn^{2+}	0.194	4.023	0.024	0.030	4.179	0.919	0.012
	Cd^{2+}	0.194	4.629	0.049	0.054	2.424	0.901	0.013
6.5	NH_4^+	0.194	2.846	0.006	0.042	21.01	0.893	0.012
	Zn^{2+}	0.194	4.386	0.001	0.032	4.002	0.932	0.015
	Cd^{2+}	0.194	4.752	0.041	0.042	3.003	0.883	0.013

3.2.2 出流液 pH 值、Eh、EC 变化

图 4 是离子强度为 0.002 mol/L 时不同 pH 值 (4.5、5.5、6.5) 条件下出流液 pH 值、Eh、EC 的变化曲线。由图可知，出流液的 pH 值先下降，后上升，最后趋于平缓。初始 pH 值越高，出流液的整体 pH 值也越高，Eh 的变化则正好相反。可能的原因是：在 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 混合溶液缓慢输入土柱的初期，由于溶液 pH 值较低 (4.5、5.5、6.5)，

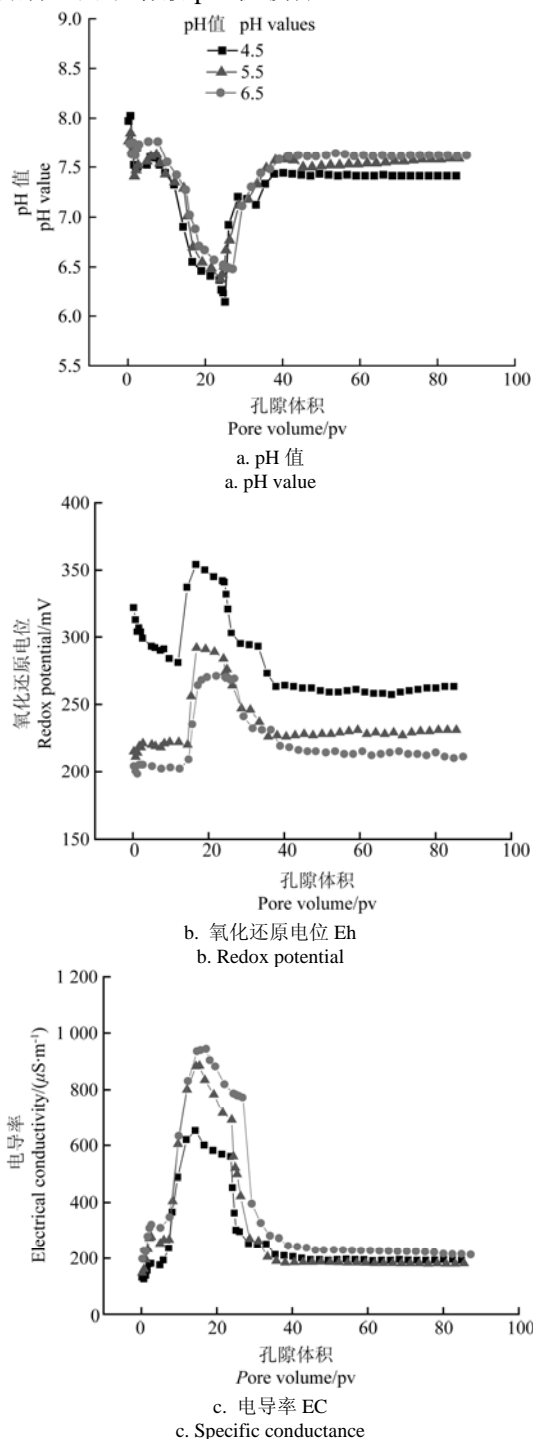


图 4 不同 pH 值条件下的出流液 pH 值、氧化还原电位、电导率变化曲线

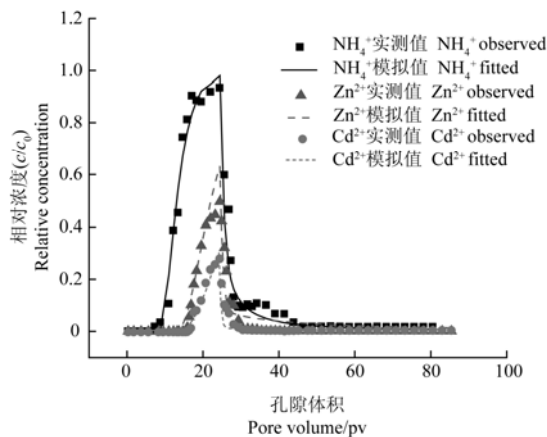
Fig.4 Changes of pH, redox potential and specific conductance for different pH

与原来的碱性土壤发生中和反应，使得出流液 pH 值下降，Eh 升高；但是随着混合溶液的持续输入，Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 的交换吸附作用不断发生，同时土壤表面的 H⁺ 被释放出来，H⁺ 的浓度逐渐增加，促使出流液 pH 值升高，Eh 下降。在达到 25 pv 时，开始对土柱进行反冲洗，此时土柱中 M⁺ 或者 MOH⁺ 发生解析，导致出流液中 H⁺ 浓度下降，出现 pH 值升高，Eh 下降的现象；最终随着反冲洗阶段的完成，出流液的 pH 值和 Eh 趋于平衡。而出流液电导率 EC 则随着混合溶液的输入先上升后下降最终趋于平衡，且初始 pH 值越高，电导率 EC 整体也越高。这主要是因为试验初期土壤不断吸附 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺，出流液中可导电的 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 浓度不断增加，电导率 EC 也随之升高；在反冲洗阶段，土壤中的 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 开始缓慢解析，出流液的浓度逐渐降低，从而使其电导率 EC 下降，最终趋于平衡。

3.3 不同离子强度对土壤 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 运移的影响

3.3.1 不同离子强度对土壤 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 运移过程的影响

pH 值为 5.5 时不同离子强度 (0.002、0.01、0.05 mol/L) 条件下 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 穿透曲线的实测值与模拟值如图 5 所示。由图可知，Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 在土柱中共运移时的速度大小为 NH₄⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺，此与不同 pH 值条件下的结果 (3.2.1) 基本相同，其原因也大体一致。对比不同离子强度条件下 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 穿透曲线的出流时间和峰值 (表 5) 可看出，随着离子强度由 0.002 mol/L 增大到 0.05 mol/L，Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 的出流时间提前，峰值升高。这可能是因为离子强度的增大，导致 Na⁺ 大量占据土壤表面的负点位电荷，电性吸附点位吸附的离子趋于饱和，从而降低了土壤对 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 的电性吸附作用。同时，由于离子强度的增大，体系中离子间的相互作用增强，离子活度系数减小，导致 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 的有效浓度降低，加速了其在土柱中的运移^[31-33]。



a. 离子强度为 0.002 mol/L
a. Ionic strength was 0.002 mol/L

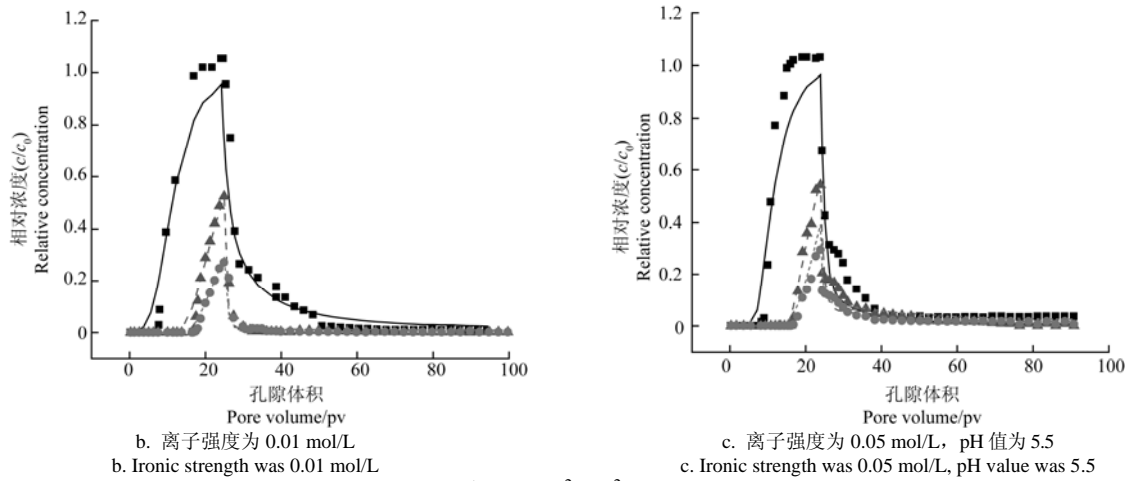


图5 不同离子强度条件下 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的实测值与模拟值

Fig.5 Observed and simulated $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ breakthrough curves for different ionic strength

表5 不同离子强度条件下 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 穿透曲线的出流时间和峰值

Table 5 Breakthrough curves of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ flow time and peak value for different ionic strength

离子强度 Ionic strength ($mol \cdot L^{-1}$)	NH_4^+		Zn^{2+}		Cd^{2+}	
	出流时间 Flow time/pv	峰值(c/c_0) Peak value	出流时间 Flow time/pv	峰值(c/c_0) Peak value	出流时间 Flow time/pv	峰值(c/c_0) Peak value
0.002	8.78	0.933	14.83	0.496	15.86	0.281
0.01	7.97	1.012	14.44	0.524	15.15	0.285
0.05	7.68	1.031	13.98	0.542	14.69	0.294

由于试验中土柱始终处于均质状态, 因此可以排除试验中 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 在土柱中的非平衡迁移时物理非平衡导致的可能性, 故利用平衡模型 (LEA) 模拟非反应性溶质 Br 运移得到的弥散系数 D 和实测的流速 v , 适当地调整 K_d 、 β 、 α 、 f 的值, 运用 HYDRUS-1D 软件中非平衡两点模型 (TSM) 对不同离子强度 (0.002、0.01、0.05 mol/L) 条件下的 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 运移的穿透曲线进行模拟, 所得参数如表 6 所示。由图 5 可以看出, $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的实测值与模拟值之间的吻合度良好 ($R^2 > 0.874$, $MSE < 0.011$), 表明化学非平衡的两点吸附模型 (TSM) 能够较好地描述它们在土壤中的运移行为。由表 6 可以看出, $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 在土壤中竞争运移时, Cd^{2+} 的 K_d 值最大, Zn^{2+} 其次, NH_4^+ 最小, 这与实测结果

是相符的。随着离子强度的增大, $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的 K_d 值均减小, 既土壤对 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 吸附量减小, 出流时间提前, 穿透曲线的峰值升高。 f 值均很小, 在 0.009~0.579 变化, 说明 99% 以上的吸附受速率限制。一阶动力学系数 α 值: NH_4^+ 最大, Zn^{2+} 次之, Cd^{2+} 最小, 且随着离子强度的增大 α 值逐渐减小 (离子强度为 0.05 mol/L 时 Cd^{2+} 例外), 这可能是由于离子强度的增大使得土壤中 Na^+ 的竞争能力增强, 导致土壤对 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的吸附量减小, 在动力学上表现为 α 值的降低。分形系数 β 值远远小于 100, 在 0.019~0.142 变化, 说明介质是化学非均质的, 吸附点位差异造成的非平衡性对 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的运移过程起着主导作用, 运移过程中存在着化学非平衡现象。

表6 不同离子强度条件下 $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ 的穿透曲线模拟得到的模型参数

Table 6 Model parameters derived from $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ breakthrough curves for different ionic strength

离子强度 Ionic strength ($mol \cdot L^{-1}$)	离子种类 Ionic species	弥散系数 Dispersion coefficient $D/(cm^2 \cdot min^{-1})$	分配系数 Distribution coefficient $K_d/(mL \cdot g^{-1})$	交换点位所占 分数 Switching point of score f	分形系数 Fractal coefficient β	一阶动力学 常数 First-order kinetic rate constant $\alpha/(h^{-1})$	相关系数 Correlation coefficient R^2	均方差 Mean square error MSE
0.002	NH_4^+	0.194	1.967	0.009	0.019	8.785	0.970	0.012
	Zn^{2+}	0.194	4.023	0.024	0.030	4.179	0.919	0.015
	Cd^{2+}	0.194	4.629	0.049	0.054	2.424	0.901	0.009
0.01	NH_4^+	0.194	1.813	0.579	0.142	6.482	0.956	0.011
	Zn^{2+}	0.194	3.853	0.029	0.038	2.739	0.938	0.013
	Cd^{2+}	0.194	4.442	0.117	0.088	2.177	0.874	0.014
0.05	NH_4^+	0.194	1.498	0.054	0.028	5.514	0.950	0.011
	Zn^{2+}	0.194	3.381	0.119	0.049	3.911	0.932	0.012
	Cd^{2+}	0.194	4.226	0.026	0.072	5.028	0.942	0.013

3.3.2 出流液 pH 值、Eh、EC 变化

图 6 是 pH 值为 5.5 时不同离子强度 (0.002、0.01、0.05 mol/L) 条件下的出流液 pH 值、Eh、EC 变化曲线。由图可知, 出流液的 pH 值的变化趋势整体表现为先下降, 后上升, 最后趋于平缓。离子强度越高, 出流液最终稳定时的 pH 值越低, 这表明高离子强度使得土壤在解吸阶段释放出了更多的 H⁺。氧化还原电位 Eh 的变化则是先上升后下降,

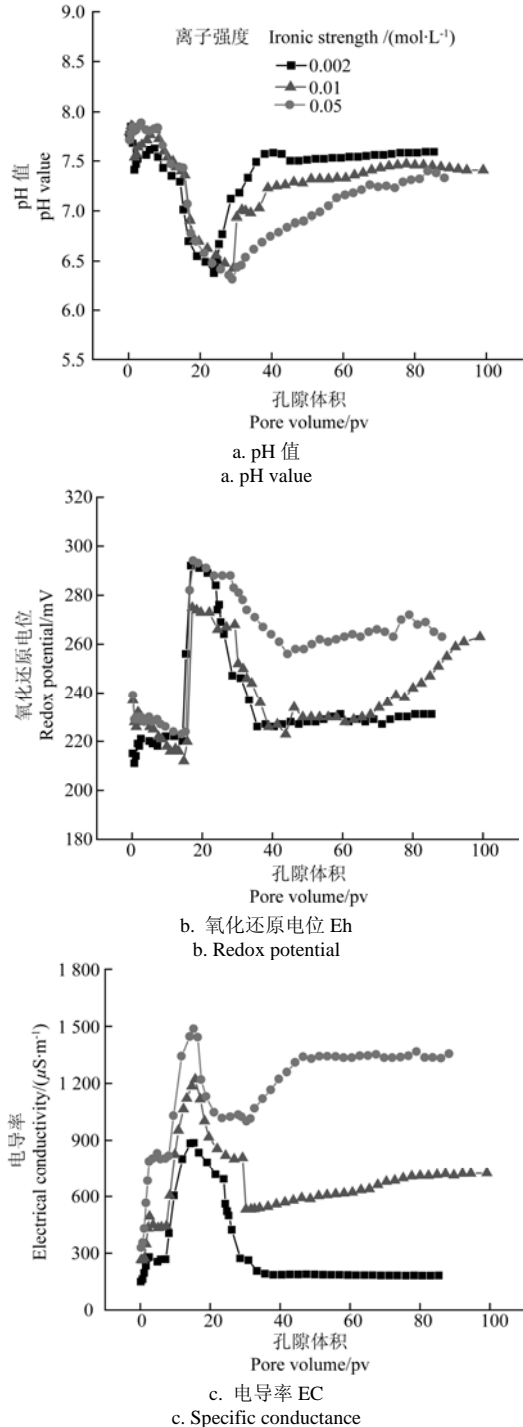


图 6 不同离子强度条件下出流液 pH 值、氧化还原电位、电导率变化曲线

Fig.6 Changes of pH, redox potential and specific conductance for different ionic strength

并且离子强度越高, 稳定后的 Eh 值越大。另外, 离子强度越高, 出流液的电导率 EC 越高, 且均呈现出先上升后下降的趋势, 最后趋于平缓。这是由于在试验初期是土壤吸附阳离子的阶段, 出流液中 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 浓度逐渐增大, 待到反冲洗阶段浓度逐渐减小, 电导率 EC 也随之减小, 最终达到平衡。

4 结论

1) 不同 pH 值条件下, Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 在土壤中竞争运移的穿透曲线 (BTCs) 存在着不同程度的不对称性, 运移速度 NH₄⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺, pH 值越高, Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 的出流时间越晚, 峰值越低。其中 NH₄⁺ 的出流时间由 8.08 pv 推迟到 7.92 pv, 穿透曲线峰值由 0.976 下降到 0.904; Zn²⁺ 的出流时间由 12.89 pv 推迟到 15.45 pv, 穿透曲线峰值由 0.548 下降到 0.448; Cd²⁺ 的出流时间由 13.32 pv 推迟到 16.44 pv, 穿透曲线峰值由 0.315 降到 0.235。

2) 不同离子强度条件下, Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 在土壤中竞争运移的穿透曲线 (BTCs) 也存在着不同程度的不对称性, 运移速度 NH₄⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺, 离子强度越大, 出流时间越早, 峰值越高。其中 NH₄⁺ 的出流时间由 8.78 pv 提前到 7.68 pv, 穿透曲线峰值由 0.933 升高到 1.013; Zn²⁺ 的出流时间由 14.83 pv 提前到 13.98 pv, 穿透曲线峰值由 0.496 升高到 0.542; Cd²⁺ 的出流时间由 15.86 pv 提前到 14.69 pv, 穿透曲线峰值由 0.281 升高到 0.294。

3) 非平衡两点模型 (TSM) 能够较好地模拟实验室测定的 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 穿透曲线 (BTCs) 的非对称性、拖尾性。pH 值越高, 模拟得到的运移参数 K_d 、 α 值越大, 说明高 pH 值能够增加土壤对 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 的吸附量, f 值随 pH 值的升高而逐渐减小, β 值远远小于 100, 且无明显变化规律; 离子强度越大, 模拟得到的运移参数 K_d 、 α 值越小, 说明高离子强度能够降低土壤对 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 的吸附量; f 、 β 值均很小且无明显变化规律。

需要指出的是, 影响重金属在土壤中运移的因素有很多, 如土壤质地、结构、容重、水流流速、pH 值、离子强度、土壤有机质、阳离子交换容量、黏土矿物和生物等, 本文只报道了不同 pH 值和离子强度条件下 Zn²⁺/Cd²⁺/NH₄⁺ 在土壤中的运移行为, 还应进一步探讨其他因素对其运移的影响。另外, 铵态氮仅是土壤中氮素的存在形式之一, 它本身就处于不断的变化中, 因此, 还需顾及到土壤氮素的迁移转化过程对重金属在土壤中运移的作用。再者 Hydrus-1D 软件模拟溶质运移的模型有很多, 本文只采用了其中的非平衡两点模型 (TSM), 在以后的工作中可以尝试用其他模型来进行模拟分析。

[参 考 文 献]

- [1] 曹尧东, 孙波, 宗良纲, 等. 丘陵红壤重金属复合污染的空间变异分析[J]. 土壤, 2005, 37(2): 140—146.
Cao Yaodong, Sun Bo, Zong Lianggang, et al. Spatial variation of combined heavy metal pollution of red soils in a hill region[J]. Soils, 2005, 37(2): 140—146. (in Chinese with English abstract)
- [2] 曹巧红, 龚元石. 应用 HYDRUS-1D 模型模拟分析冬小麦农田水分氮素运移特征[J]. 植物营养与肥料学报, 2003, 9(4): 139—145.
Cao Qiaohong, Gong Yuanshi. Simulation and analysis of water balance and nitrogen leaching using Hydrus-1D under winter wheat crop[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2003, 9(4): 39—145. (in Chinese with English abstract)
- [3] 白冰, 王恒祥. 莱州湾滨海盐渍土中铵态氮水平运移室内模拟试验[J]. 农村生态环境, 2004, 20(4): 1—5.
Bai Bing, Chen Xiaomin, Wang hengxiang. Horizontal migration of ammonium nitrogen in seashore saline soil on the coast of Laizhou Bay[J]. Rural Eco-Environment, 2004, 20(4): 1—5. (in Chinese with English abstract)
- [4] 吕殿青, 杨进荣, 马林英. 灌溉对土壤硝态氮淋吸效应影响的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 1999, 5(4): 307—315.
Lü Dianqing, Yang Jinrong, Ma Linying. Study on effect of irrigation on soil nitrate leaching and uptake[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 1999, 5(4): 307—315. (in Chinese with English abstract)
- [5] Vasileios Antoniadis, John D McKinley, Wan Y W. Single-element and competitive metal mobility measured with column infiltration and batch tests[J]. Environ. Qual., 2007, 36(1): 53—60.
- [6] 孙志高, 刘景双. 三江平原典型湿地土壤硝态氮和铵态氮垂直运移规律[J]. 水土保持学报, 2007, 21(6): 25—30.
Sun Zhigao, Liu Jingshuang. Study oil vertical movement of nitrate nitrogen and ammonia nitrogen in typical calamagrostis angustifolia wetland soils of Sanjiang plain[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2007, 21(6): 25—30. (in Chinese with English abstract)
- [7] 董玉云, 费良军, 任建民. 土壤质地对单膜孔肥液入渗水分及氮素运移的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(4): 30—34.
Dong Yuyun, Fei Liangjun, Ren Jianmin. Influence of soil textures on transportation of water and nitrogen under single film hole infiltration of fertilizer solution[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2009, 25(4): 30—34. (in Chinese with English abstract)
- [8] Tushar Kanti Sen, Mahajan S P, Kartic Khilar C. Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} on iron oxide and kaolin and its importance on Ni^{2+} transport in porous media[J]. Colloids and Surfaces, 2002, 211(1): 91—102.
- [9] Tsakiroglou C D, Ioanninis M A. Dual-porosity modelling of the pore structure and transport properties of a contaminated soil[J]. European Journal of Soil Science, 2008, 59(4): 744—761.
- [10] 白军红, 王庆改, 肖蓉, 等. 霍林河下游洪泛区湿地土壤中铵态氮水平运移模拟研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(11): 2203—2207.
Bai Hongjun, Wang Qinggai, Xiao Rong. Horizontal diffusion of ammonium nitrogen in marsh soils from a floodplain wetland on the lower reach of Huolin river, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(11): 2203—2207. (in Chinese with English abstract)
- [11] 朱焱, 杨金忠. 土壤氮挥发研究及氮素转化运移数值模拟[J]. 水利学报, 2010, 41(3): 286—293.
Zhu Yan, Yang Jinzhong. Study of ammonia volatilization and numerical simulation of nitrogen transport and transformation in soils[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2010, 41(3): 286—293. (in Chinese with English abstract)
- [12] 李久生, 李蓓饶, 敏杰. 地面灌溉技术参数对氮素运移分布影响的研究进展[J]. 农业工程学报, 2004, 20(6): 51—55.
Li Jiusheng, Liu Beirao, Min Jie. Influence of surface irrigation technical parameter on nitrogen transport and distribution: A review[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2004, 20(6): 51—55. (in Chinese with English abstract)
- [13] Kamra S K, Lennartz B, M Th. van Genuchten, P. Widmoser. Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, 48(3/4): 189—212.
- [14] 孙军娜, 徐绍辉. Cu/Pb/Zn/Cd 在石英砂中的迁移试验及模拟[J]. 土壤学报, 2010, 47(6): 1101—1109.
Sun Junna, Xu Shaohui. Modeling Cu/Pb/Zn/Cd transport in quartz sand column[J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(6): 1101—1109. (in Chinese with English abstract)
- [15] 王群英, 罗泽娇, 王平. 离子选择性电极法测定土壤中溴化物的实验研究[J]. 地质科技情报, 2004, 23(3): 93—96.
Wang Qunying, Luo Zejiao, Wang Ping. Experimental research of testing Br in soil using selective electrode method[J]. Geological Science and Technology Information, 2004, 23(3): 93—96. (in Chinese with English abstract)
- [16] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 286—364.
- [17] 安国安, 武力平, 吉军凯, 等. 凯氏定氮仪测定水样中氨氮的方法研究[J]. 现代科学仪器, 2004, 1: 28—29.
An Guoan, Wu Liping, Ji Junkai, et al. Studies on the determination of ammonia-nitrogen in water samples by Kieldahl Azotometer[J]. Modern Scientific Instruments, 2004, 1: 28—29. (in Chinese with English abstract)
- [18] 刘芬. 株洲地区土壤 pH 值测定方法研究[J]. 农业环境保护, 1998, 17(2): 84—85.
Liu Fen. Determination of soil pH in zhuzhou area[J]. Agro-environment Protection, 1998, 17(2): 84—85. (in Chinese with English abstract)
- [19] 李卓, 汪雁, 孔瑾. 土壤氧化还原电位测定方法的探讨与研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(10): 172—174.
Li Zhuo, Wang Yan, Kong Jin. Discussion and research of the determination of soil redox potentials[J]. Environment science and Management, 2008, 33(10): 172—174. (in Chinese with English abstract)
- [20] 林义成, 丁能飞, 傅庆林, 等. 土壤溶液电导率的测定及其相关因素的分析[J]. 浙江农业学报, 2005, 17(2): 83—86.
Lin Yicheng, Ding Nengfei, Fu Qinglin, et al. The measurement of electric conductivity in soil solution and analysis of its correlative factors[J]. Acta Agriculture Zhejiangensis, 2005, 17(2): 83—86. (in Chinese with English abstract)
- [21] 李韵珠, 李保国. 土壤溶质运移[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [22] Das B S, Kluitenberg G J. Moment analysis to estimate degradation rate constants from leaching experiment[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1996, 60(6): 1727—1731.
- [23] van Genuchten M T h, Wagenet R J. Two-site/two-region models for pesticide and degradation: theoretical

- development and analytical solutions[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1989, 53(5): 1303–1310.
- [24] 邹献中, 徐建民, 赵安珍, 等. 可变电荷土壤中铜离子的解吸[J]. 土壤学报, 2004, 41(1): 68–73.
Zou Xianzhong, Xu Jianmin, Zhao Anzhen, et al. Desorption of copper ions adsorbed by variable charge soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(1): 68–73. (in Chinese with English abstract)
- [25] Veeresh H, Tripathy S, Chaudhuri D, et al. Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge[J]. Environ. Geol., 2003, 44(3): 363–370.
- [26] McBride M B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective[J]. Environ. Qual., 1995, 24(1): 5–18.
- [27] 林青, 徐绍辉. 土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展[J]. 土壤, 2008, 40(5): 706–711.
Lin Qing, Xu Shaohui. A review on competitive adsorption of heavy metals in soils[J]. Soils, 2008, 40(5): 706–711. (in Chinese with English abstract)
- [28] Yang J Y, Yang X E, He Z L, et al. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils[J]. Environmental Pollution, 2006, 143(1): 9–15.
- [29] Arias M, Perez-Novo C, Lopez E, et al. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils[J]. Geoderma, 2006, 133(3): 151–159.
- [30] Richards B K, Steenhuis T S, Peverly J H, McBride M B. Effect of sludge-processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading[J]. Environ. Pollution, 2000, 109(2): 327–346.
- [31] Shuman L M. Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 50(6): 1438–1442.
- [32] Basta N T, Tabatai M A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: III. Competitive adsorption[J]. Soil Sci., 1992, 153(4): 331–337.
Zhu B, Alva A K. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength[J]. Soil Sci., 1993, 155(1): 61–66.

Characteristic of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ transport in soils with different pH value and ionic strength

Sun Yingying, Xu Shaohui*

(Department of Environment Science, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: In order to make a thorough inquiry of Zn, Cd, NH_4^+ transportation in soils, the effect of pH and ionic strength on Zn, Cd, NH_4^+ transport in soils were studied, through a stable flow miscible displacement experiment. Breakthrough curves (BTCs) of the tracer bromide (Br) and $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ were obtained in these soil column experiments. With the software HYDRUS-1D, the local equilibrium assumption (LEA) model was used to simulate the observed BTCs of Br. Then we estimated the porosity θ and dispersion coefficient D and got the soil column migration model parameters. Through adjusting the value of K_d , β , α , f , two-site model (TSM) was used to simulate the BTCs of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ with software HYDRUS-1D. Based on the analysis of BTCs observation, it turned out that transport velocity of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ is $NH_4^+ > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ when they coexisted in migration. The higher the pH is, the later the flow time of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ is, and the lower peak value of relative concentration is. The flow time of NH_4^+ was delayed by 8.08 pv to 9.72 pv and the peak value of the relative concentration dropped from 0.976 to 0.904. The flow time of Zn^{2+} was delayed by 12.89 pv to 15.45pv and the peak value of BTCs dropped from 0.548 to 0.448. The flow time of Cd^{2+} was delayed by 13.32pv to 16.44pv and the peak value of the relative concentration dropped from 0.315 to 0.235. So the rise of pH can increase the adsorption quantity of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ in soil and consequently block their transportation. On the other hand, the bigger the ionic strength is, the earlier the flow time of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ is, and the higher the peak value is. The flow time of NH_4^+ was advanced from 8.78 pv to 7.68 pv and the peak value of the relative concentration rose from 0.933 to 1.013. The flow time of Zn^{2+} was advanced from 14.83 pv to 13.98 pv and the peak value of relative concentration rose from 0.496 to 0.542. The flow time of Cd^{2+} was advanced from 15.86 pv to 14.69 pv and the peak value of relative concentration rose from 0.281 to 0.294. Thus, the increase of ionic strength can decrease the adsorption quantity of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ in soil and thereby promote their transportation. The non-equilibrium theory which describes a solute transport based two-site model described better transport of $Zn^{2+}/Cd^{2+}/NH_4^+$ in soils of this experiment. The higher the pH was, the bigger the partition coefficient K_d obtained through simulation was (taking Zn^{2+} for example, K_d was advanced from 3.853 to 4.386), the smaller f was (taking Zn^{2+} for example, f rose from 0.231 to 0.006), and fractal coefficient β was small and had no obvious change rule. The bigger the ionic strength was, the smaller the partition coefficient K_d obtained through simulation was (taking Zn^{2+} for example, K_d rose from 4.023 to 3.381), f and fractal coefficient β was very small and had no obvious change rule. The study has an important significance for heavy metals and the migration behavior of nitrogen in the soil and risk assessment, and pollution repair.

Key words: soils, ionic strength, heavy metal, Zn, Cd, NH_4^+ , pH value, transport, flow time, peak value