

低山丘陵区红壤酸雨中典型阴离子垂直迁移状况及模拟

方 塑¹, 陈效民¹, 杜臻杰¹, 张佳宝², 邓建强¹, 孙江慧¹, 周春明¹

(1.南京农业大学 资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095; 2.中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘要:酸雨中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等阴离子在土壤中迁移时会引起大量的盐基离子淋溶, 导致土壤退化。用室内土柱模拟 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在红壤旱地各土层中的垂直穿透状况, 并用 Hydrus-1D 模型对试验结果进行了拟合和预测。结果表明, NO_3^- 在红壤各层中的穿透速度较快, 其中在耕作层的穿透曲线峰值最高, C/C_0 达到 0.39, 峰值高低顺序依次为: 耕作层>母质层>淋溶层>犁底层。 SO_4^{2-} 在土柱中的穿透速度远低于 NO_3^- , 穿透曲线有明显的拖尾现象。其在各土层的穿透时间依次为: 母质层>犁底层>淋溶层>耕作层; 而其峰值高低顺序依次为: 耕作层>淋溶层>母质层>犁底层, 最高点耕作层的顶点 C/C_0 仅为 0.22。用 Hydrus-1D 模型对试验结果进行模拟, 所得的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 穿透土壤的浓度模拟值与其实测值均呈极显著的正相关关系。利用数学模拟获得了饱和导水率和垂直扩散率等溶质运移参数, 并预测了研究区酸雨后 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在红壤耕层的迁移状况, 表明 SO_4^{2-} 会在酸雨结束后持续淋溶, 从而影响土壤中 Ca、Mg 等盐基离子的淋失。

关键词:红壤;酸雨阴离子;穿透曲线;Hydrus-1D 模型

中图分类号:S153.2 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2009)01-0107-05

SO_4^{2-} and NO_3^- Break Through Situations in Representative Red Soils and Prediction by Hydrus-1D Model

FANG Kun¹, CHEN Xiao-min¹, DU Zhen-jie¹, ZHANG Jia-bao², DENG Jian-qiang¹, SUN Jiang-hui¹, ZHOU Chun-ming¹

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Acid rain is a global menace from agricultural, environmental and ecological perspective. SO_4^{2-} and NO_3^- are major anions in acid rain which can speed up soil acidification and result in leaching losses of the basic cations. In this study, some soil columns were used to describe the breakthrough curves (BTCs) of infiltration of SO_4^{2-} and NO_3^- in typical red soils. The breakthrough velocity of SO_4^{2-} was lower than that of NO_3^- . A remarkable difference in BTCs of NO_3^- was observed in different soil layers. The peak value of BTCs in plough layer, having C/C_0 value 0.39, was the highest in soil profiles. Order of the peak value of BTCs was plough layer > parent material layer > leached layer > plow pan layer. Track of BTCs of SO_4^{2-} was prolonged obviously in each layer. The peak value of BTCs (0.22) in plough layer was higher than other layers. Hydrus-1D model was used to simulate the penetrative process. Correlative coefficients of BTCs and its simulation value were higher than 0.9. So, Hydrus-1D model proved to be a useful tool to estimate the penetrative process of SO_4^{2-} and NO_3^- in red soil region. The infiltration of SO_4^{2-} and NO_3^- was predicted by this model after an acid rain fall in rainy season. It is concluded that a sustained infiltration of SO_4^{2-} could result in leaching losses of the basic cations.

Keywords: red soil; SO_4^{2-} and NO_3^- ; breakthrough curves; Hydrus-1D model

随着工业的快速发展, 大量化石燃料被消耗, 我国长江以南红壤地区酸雨日趋严重, 已成为世界第三

收稿日期:2008-03-10

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2005CB121103);
中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放课题(0751010015)

作者简介:方 塑(1984—), 男, 安徽无为人, 硕士研究生, 从事环境保护和水土资源利用方面的研究。

通讯作者:陈效民 E-mail:xmchen@njau.edu.cn

大酸雨区。酸雨造成的土壤酸化面积正在迅速扩展, 酸化的程度也在加剧^[1]。 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是我国长江以南燃煤区酸雨中的主要阴离子^[2-3]。大量研究表明, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 随酸雨进入土壤后将携带一定量的阳离子离开土壤, 导致盐基离子和养分的淋失, 并加速土壤酸化过程^[4-6]。国内学者在酸雨方面进行了大量的研究工作, 但是研究的重点集中在模拟酸雨与被淋洗土壤中盐基离子等的相互关系方面, 而对酸雨中典型阴离子

如 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在土壤中迁移状况的报道并不多见^[7]。本文通过土柱模拟红壤旱地不同土层中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在土壤的迁移状况及其影响因素,并利用 Hydrus-1D 模型进行模拟与预测,试图为红壤地区的环境保护及农业可持续发展提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

本研究采集了中国农科院祁阳实验站典型的低山丘陵区红壤旱地土样,按自然发生层采样,分为 0~25 cm、25~32 cm、32~42 cm、42~100 cm 共 4 层。

1.2 方法

1.2.1 土壤基本性质的测定方法^[8]

土壤容重:用环刀法测定;土壤颗粒组成分析:吸管法,颗粒组成采用国际制分类;土壤有机质的测定:采用重铬酸钾外加热法进行测定;土壤 pH 值测定:采用 pH 计电位法;淋洗液中 SO_4^{2-} 的测定:采用 BaCl_2 比浊法; NO_3^- 的测定:采用紫外分光光度法。土壤基本理化性质见表 1。

1.2.2 阴离子室内模拟

用人工模拟土柱的方法进行 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 穿透试验,模拟土柱为内径 9.2 cm,高 20 cm 的圆柱透明有机玻璃管,管上端开口,下端封闭只留一出水口。先在管底部装入约 1 cm 厚的石英砂作为反滤层,再将扰动土样按实地测得的土壤容重换算称重后填装入模拟土柱,并在土柱的表面也覆上一层 1 cm 厚的石英砂(以防加样时破坏土层),见图 1。

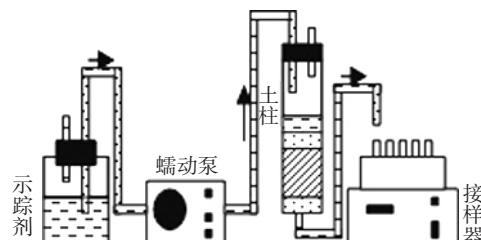


图 1 试验方法示意图
Figure 1 Method of experiment

用马氏瓶控制水头高度,先从土柱下端出水口处往上充水,直至液面到达土层以上,使土样充分饱和。然后用蠕动泵控制流速从上往下泵入去离子水充分淋洗土柱,直至检不出示踪剂离子为止。加入 100 mL 浓度为 200 mg·L⁻¹ 的 SO_4^{2-} (以 S 计)和 NO_3^- (以 N 计)的混合溶液,进行示踪试验(试验过程中土壤表层保持 0.5 cm 水层,即在饱和条件下进行示踪试验)。开始计时,使用自动接样设备每 2 h 收集滤出液。当示踪剂离子入渗完毕之后,用蒸馏水淋洗,直至检测不到为止。

1.2.3 计算机模型模拟

Hydrus-1D 模型由美国盐土实验室开发,可以模拟饱和或非饱和介质中一维水分、热和溶质运移过程。不同于以往的参数估计模型,Hydrus-1D 可以同时模拟土壤水力学和溶质的运移状况^[9]。将所得数据输入 Hydrus-1D 模型,通过模拟分析模型的适应性与确定性,推算出一些难以实测的土壤水力学参数,并进行预测、预报的研究。

模型中水分方程采用经典的 Richards 方程(1),忽略了土壤水平和侧向水流的运动,仅考虑一维垂直运移:

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

式中: $C(h)$ 为比水容量, cm^{-1} ; $C(h)=d\theta/dh$, θ 为体积含水量, $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$; h 为总水头, cm ; $K(h)$ 为水力传导度, $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$; t 为时间, h ; z 为土壤深度, cm 。

溶质运移采用了传统的对流-弥散方程(convection-dispersion equation, CDE),对于本文中的 NO_3^- -N, 对流-弥散方程的形式如式(2):

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta D(\theta, q) \frac{\partial c}{\partial z} \right] - \frac{\partial(qc)}{\partial z} \quad (2)$$

$$D(\theta, q) = D_L v + D_w a e^{b\theta}$$

式中: c 为 NO_3^- -N 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q 表示水流通量, $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$; D_L 为纵向弥散度, cm ; v 表示孔隙水流速, $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$; D_w 为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在土壤中的扩散度, $\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$; a, b

表 1 红壤旱地土壤的相关理化性质

Table 1 Basic properties of the red soil profile

层次/cm	pH	有机质含量/g·kg ⁻¹	容重 /g·cm ⁻³	总孔隙度/%	颗粒组成/g·kg ⁻¹		
					粘粒含量	粉砂粒含量	砂粒含量
0~25	5.12	9.02	1.16	56.23	357.3	513.5	129.2
25~32	5.22	3.84	1.49	43.77	321.8	434.2	244.0
32~42	5.39	2.66	1.35	49.06	393.6	369.6	236.8
42~100	5.14	2.34	1.22	53.96	449.9	270.3	279.8

为经验常数。

2 结果与讨论

2.1 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在红壤各层的穿透状况

对示踪剂在土壤中迁移过程的研究,一般是测定其在土壤中的相对浓度(C/C_0)(C_0 为示踪开始加入的浓度; C 为经示踪后流出的浓度)随时间而变化的穿透曲线。图2至图5是以 K_2SO_4 和 KNO_3 作为示踪剂在模拟土柱中得到的不同土层的穿透曲线,反映了 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在饱和条件下的迁移规律。

在红壤耕作层及母质层中, NO_3^- 的穿透速度较快,约30 h后达到穿透终点,耕作层的穿透曲线顶点值最高, C/C_0 达到0.39,顶点值高低顺序依次为:耕作层>母质层>淋溶层>犁底层,与各层容重等变化规律相近,曲线呈不对称分布,尾部均存在一定的拖尾现象。 NO_3^- 的各层穿透曲线最高处都呈现出一定时间的水平趋势,这是在持续的加样过程中, NO_3^- 已经穿透土柱到达最高值并将最高值维持到加样过程结束,然

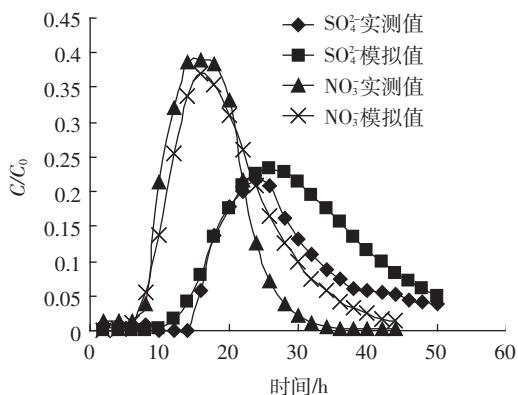


图2 红壤耕作层中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的垂直迁移及模拟值比较
Figure 2 The BTCs and its simulation of SO_4^{2-} and NO_3^- in plough layer

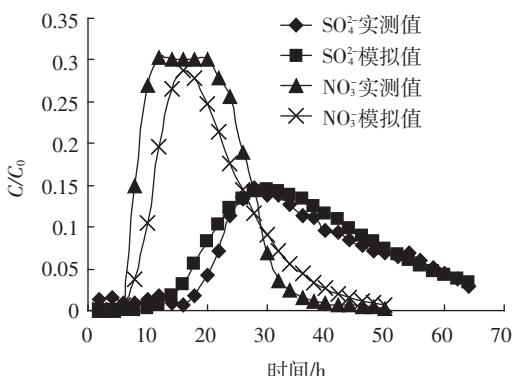


图3 红壤犁底层 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的垂直迁移及模拟值比较
Figure 3 The BTCs and its simulation of SO_4^{2-} and NO_3^- in plow pan layer

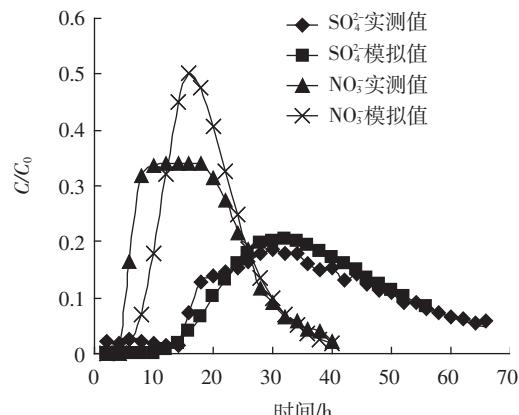


图4 红壤淋溶层中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的垂直迁移及模拟值比较
Figure 4 The BTCs and its simulation of SO_4^{2-} and NO_3^- in leached layer

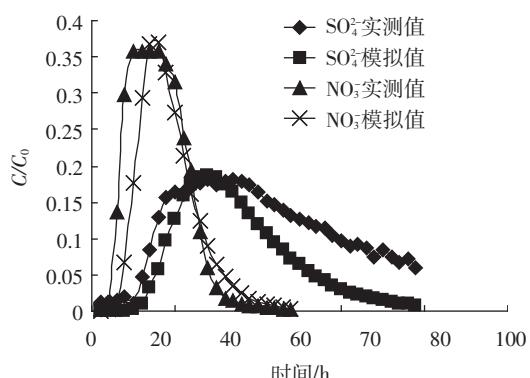


图5 红壤母质层 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的垂直迁移及模拟值比较
Figure 5 The BTCs and its simulation of SO_4^{2-} and NO_3^- in parent material layer

后缓慢下降。分析穿透各层土柱的最高点 NO_3^- 含量和理化性质的关系发现,穿透曲线最高点 NO_3^- 含量与土壤容重呈极显著负相关关系,关系式为 $y=-0.2425x+0.6637,r=0.9813** (n=4)$ (其中, y 为各穿透曲线最高点 C/C_0 值, x 为土壤容重)。因此, NO_3^- 在土壤中的穿透主要受土壤的物理性质影响,决定于土壤中溶质的对流-弥散运动。有研究表明^[10],这种运动主要是在动水(优先水流)区进行,而动水和不动水之间的溶质交换则以弥散(扩散)机制来实现,其中弥散作用明显低于对流作用。不动水在土壤孔隙中不流动,仅占一小部分孔隙,若不动水的比例较高则溶质迁移速度就会减慢。而容重较大、粘粒含量较高的扰动土,不动水所占孔隙的比例大大提高,水分和溶质迁移的速度就会减慢,导致了土层垂直穿透时峰值渐小,滞后现象明显。

SO_4^{2-} 在红壤的迁移状况较为复杂,红壤对 SO_4^{2-} 有

一定的吸附能力,这种吸附能力受pH的影响较大^[11]。另外,与硝酸盐类物质相比,硫酸盐的溶解性相对较小,因此SO₄²⁻在土柱中的穿透还可能受土壤中的阳离子影响。从图2到图5中可以看出,SO₄²⁻在土柱中的穿透速度远低于NO₃⁻,穿透曲线有明显的拖尾现象。其在各层的穿透时间依次为:母质层>犁底层>淋溶层>耕作层;而其顶点值高低顺序依次为:耕作层>淋溶层>母质层>犁底层,最高点耕作层的顶点C/C₀仅为0.22,因此,SO₄²⁻在土柱中的穿透曲线是土壤结构、阳离子含量和pH等因素共同作用的结果,反之,SO₄²⁻在红壤较缓慢的吸附、解吸、反应和淋溶等过程可能会促进土壤中盐基阳离子的释放和淋溶,从而产生更大的危害。

2.2 Hydrus-1D 模型拟合研究

用模型描述溶质在土壤中的运移穿透情况,确定参数最简便的方法是进行室内模拟试验,再用试验得到的数据反求参数,然后将独立试验得到的参数或参数估计值输入模型,通过对比模拟值与实测值的相关性来确定模型的适应性,同时模型中所得参数就是接近于真实值的模拟值^[12]。

本文使用Hydrus-1D模型(v3.0版)模拟硝态氮的穿透状况,模型中上边界条件选择为常压水头(Constant Pressure Head),下边界条件选择为自由排水(Free Drainage)。输入土壤实测的容重、砂粒含量、粉砂粒含量和粘粒含量等参数(表1),用神经网络系统(Neural Network Prediction)模拟所需的水力学参数。在溶质运移参数方面,容重采用实测值,SO₄²⁻和NO₃⁻在纯水中的扩散率D_w分别采用固定的0.9和0.18 cm²·h⁻¹,并忽略向气体扩散,SO₄²⁻和NO₃⁻的垂直弥散度D_L通过模拟得到,模型中的参数如表2。

从模拟的结果(图2到图5)可以看出,模拟值与

实测值的相关性非常高,都已经达到极显著水平。说明在参数调整正确的情况下,Hydrus-1D模型能很好的模拟SO₄²⁻和NO₃⁻在上述土壤中的穿透规律。因此,模型模拟所得的参数,如:导水率K_s、垂直弥散度D_L等也就可以作为真实值在溶质运移的预测、预报中使用。

2.3 应用Hydrus-1D模型的阴离子迁移预测

参考国内学者对试验区酸雨组分及浓度的研究^[13],按照浓度分别为67.60和6.61 μmol·L⁻¹的SO₄²⁻和NO₃⁻的酸雨配比输入Hydrus-1D模型预测表层土壤(0~25 cm)中SO₄²⁻和NO₃⁻的垂直迁移状况。降雨量设为全年降雨最高月的日平均值9.2 mm(通过当地气象部门获得,为2007年6月的平均日降雨量),降雨强度按照大雨标准即12 h内降雨约50 mm计算。通过对当地气象资料的整理发现,在4—6月,当地降雨较为频繁,土壤含水基本处于饱和状态,符合模型所需条件。模拟一次酸雨降下后土壤中SO₄²⁻和NO₃⁻的迁移状况,所得结果如图6所示。由于土壤中NO₃⁻迁移

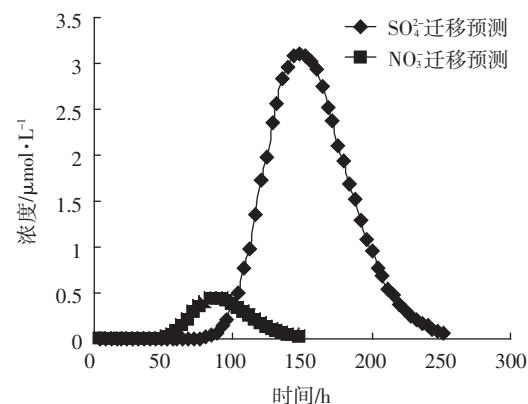


图6 酸雨后红壤耕作层中SO₄²⁻和NO₃⁻的迁移预测

Figure 6 Forecast of SO₄²⁻ and NO₃⁻ transportation in plough layer

表2 Hydrus-1D模型模拟参数表

Table 2 Parameters of simulation using Hydrus-1D

离子	土层/cm	Q/kg·kg ⁻¹	Q _s /kg·kg ⁻¹	a	n	K _s /cm·h ⁻¹	l	D _w /cm ² ·h ⁻¹	D _L /cm	r
NO ₃ ⁻	0~25	0.068 0	0.380 0	0.008 0	1.090 0	0.100	0.5	0.18	0.15	0.949 7
	25~32	0.080 1	0.416 0	0.009 9	1.459 6	0.100	0.5	0.18	0.12	0.933 2
	32~42	0.091 4	0.467 5	0.012 5	1.408 8	0.140	0.5	0.18	0.10	0.831 6
	42~100	0.099 1	0.513 1	0.017 2	1.352 0	0.150	0.5	0.18	0.10	0.896 3
SO ₄ ²⁻	0~25	0.068 0	0.380 0	0.008 0	1.090 0	0.060	0.5	0.09	0.07	0.916 4
	25~32	0.080 1	0.416 0	0.009 9	1.459 6	0.048	0.5	0.09	0.06	0.958 0
	32~42	0.091 4	0.467 5	0.012 5	1.408 8	0.053	0.5	0.09	0.07	0.965 9
	42~100	0.099 1	0.513 1	0.017 2	1.352 0	0.070	0.5	0.09	0.05	0.914 8

注:a,n为土壤水力参数,l为孔隙联通度,r为模拟值与实测值的相关系数。

较为迅速,同时酸雨组分中 NO_3^- 含量较低,因此, NO_3^- 的迁移在 88 h 后到达最高点,最高点 NO_3^- 浓度仅为 $0.44 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (C/C_0 为 0.07),在 150 h 后淋溶完毕;而 SO_4^{2-} 迁移缓慢,148 h 后才达到最高点,最高点 SO_4^{2-} 浓度为 $3.11 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (C/C_0 为 0.05),约 250 h 后淋溶完毕。可以看出,相对 NO_3^- 而言, SO_4^{2-} 会对土壤造成更长时间的影响,因此,其对盐基离子的影响也越大。有学者通过模拟酸雨研究表明,盐基离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 受淋溶影响最大,而 K^+ 几乎不发生变化^[7],因此,在南方持续出现酸雨以后,土壤中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 缺失应该值得关注。

3 结论

(1) NO_3^- 在红壤各层中垂直迁移速度较快,主要受土壤容重等土壤物理性质的影响,其穿透曲线顶点 C/C_0 值高低顺序依次为:耕作层>母质层>淋溶层>犁底层。

(2) SO_4^{2-} 在红壤中的垂直穿透曲线是土壤结构、阳离子含量和 pH 等因素共同作用的结果,迁移过程缓慢同时危害更大。其在各层的穿透时间依次为:母质层>犁底层>淋溶层>耕作层;穿透曲线顶点 C/C_0 高低顺序依次为:耕作层>淋溶层>母质层>犁底层。

(3) Hydrus-1D 模型能很好的模拟 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在上述土壤中的穿透规律。通过该模型预测当地酸雨在土壤中的运移过程,表明在酸雨结束后的很长一段时间内,以 SO_4^{2-} 为主的酸雨阴离子会在土壤中持续迁移,从而淋溶大量的盐基离子。

参考文献:

- [1] Van Breemen N, Driscoll C T, Mulder J. Acidic deposition and internal proton in acidification of soils and water[J]. *Nature*, 1984, 307(5952): 599–604.
- [2] 赵志龙. 我国酸雨状况及综合防治对策研究 [J]. 矿冶, 2007, 16(3): 63–68.
ZHAO Zhi-long. Research of China's acid rain situation and integrated control strategies[J]. *Mining & Metallurgy*, 2007, 16(3):63–68.
- [3] Wang W, Wang T. On acid rain formation in China[J]. *Atmos Environ*, 1996(30):4091–4093.
- [4] 王代长,蒋新,贺纪正,等. 模拟酸雨对阳离子在土体内迁移的影响[J]. 地球化学, 2004, 33(1):46–52.
- WANG Dai-zhang, JIANG Xin, HE Ji-zheng, et al. Influence of simulated acid rain on transferring of cations in soils[J]. *Geochimica*, 2004, 33(1):46–52.
- [5] 许中坚,刘广深,刘维屏,等. 酸雨对旱地红壤磷素释放的影响研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(1):134–138.
XU Zhong-jian, LIU Guang-shen, LIU Wei-ping, et al. The influence of acid rain on the release of phosphorus from upland red soils[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(1):134–138.
- [6] 郭朝晖,廖柏寒,黄昌勇. 酸雨中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 对红壤中重金属的影响[J]. 中国环境科学, 2002, 22(1):6–10.
GUO Zhao-hui, LIAO Bo-han, HUANG Chang-yong. Effects of SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ of acid rain on the heavy metals in red soils[J]. *Chin Environ Sic*, 2002, 22(1):6–10.
- [7] 孙本华,胡正义,吕家珑,等. 模拟氮沉降对红壤阳离子淋溶的影响研究[J]. 水土保持学报, 2007, 21(1):18–21.
SUN Ben-hua, HU Zheng-yi, LV Jia-long, et al. Effects of simulated N deposition on cation leaching from red soil in southern[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(1):18–21.
- [8] 鲍士旦,等. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业出版社, 1999. 30–34.
Bao Shi-dan, et al. Soil and agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agricultural Press, 1999. 30–34.
- [9] M Inoue, J Šimůnek, S Shiozawa, et al. Simultaneous estimation of soil hydraulic and solute transport parameters from transient infiltration experiments[J]. *Advances in Water Resources*, 2000(23):667–688.
- [10] 陈效民,潘根兴,沈其荣,等. 太湖地区农田土壤中硝态氮垂直运移的规律[J]. 中国环境科学, 2001, 21(6):481–484.
CHEN Xiao-min, PAN Gen-xing, SHEN Qi-rong, et al. Study on the nitrate vertical transport rule in farmland soil of Tai Lake area [J]. *Chin Environ Sic*, 2001, 21(6):481–484.
- [11] 陈铭,谭见安,孙富臣,等. 湖南红壤对 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的吸附机理研究[J]. 环境科学, 1993, 12(4):252–257.
CHEN Ming, TAN Jian-an, SUN Fu-chen, et al. A study on mechanisms of NO_3^- and SO_4^{2-} adsorption on red soil in southern Hunan Province[J]. *Environ Sci*, 1993, 12(4):252–257.
- [12] 邓建才,陈效民,蒋新,等. 典型地区饱和土壤中硝态氮垂直运移及拟合[J]. 环境科学, 2005, 26(2):200–205.
DENG Jian-cai, CHEN Xiao-min, JIANG Xin, et al. Nitrate vertical transport and simulating model in saturated soils in typical region[J]. *Environ Sci*, 2005, 26(2):200–205.
- [13] 吴甫成,吴君维,王晓燕,等. 湖南酸雨污染特征[J]. 环境科学学报, 2000, 20(6):807–809.
WU Fu-cheng, WU Jun-wei, WANG Xiao-yan, et al. Study on acid rain pollution in Hunan Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(6):807–809.