

Experimental Study of Multi-Component Solute Transport in a Saturated Soil Column

Qing Liu*, Junyao Yang

Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Land and Resources of China, Shaanxi Land Construction Group, Xi'an Shaanxi
Email: *995915203@qq.com

Received: Sep. 2nd, 2019; accepted: Sep. 23rd, 2019; published: Sep. 30th, 2019

Abstract

The sediment in the bottom of the reservoir plays a key role in controlling the migration of pollutants in the reservoir water and its effectiveness. In order to reveal its process and mechanism, the interaction process of multi component solute between the three spring pool water and the bottom sediments is discussed by the laboratory soil column test. As the migration rules of each ion can be seen: 1) The ions that may threaten the groundwater in this area include COD, Fe²⁺, Mn²⁺ and F⁻. 2) The migration and transformation law of COD in different soil layers is generally consistent, and its content fluctuates up to 1.5 times C₀. Because the redox environment in the soil column develops to the reduction environment, it is very beneficial to the migration of iron and manganese from rock to water. After the reservoir water passes through the silt layer, the content of Fe²⁺ is 1.3 times of the initial value, and the content of Mn²⁺ is moved downward with the initial value of 2 times; F⁻ is a relatively polluted ion, and is highly fluorine in the upper layer. The superposition effect of water and the dissolved fluorine in this layer made the content of F⁻ in the bottom layer of soil column as high as 16 times that of the initial solution. 3) According to the migration rule of nitrate nitrogen and ammonia nitrogen, nitrogen has little threat to groundwater in this area.

Keywords

Multi-Component, Soil Column, Solute Transport

基于室内土柱试验的多组分溶质迁移规律研究

刘 庆*, 杨军耀

陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 国土资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安
Email: *995915203@qq.com

*通讯作者。

收稿日期: 2019年9月2日; 录用日期: 2019年9月23日; 发布日期: 2019年9月30日

摘要

库底沉积物在控制库水中污染物运移的归趋及其有效性中起着关键作用, 为揭示多组分溶质在非饱和带中的迁移规律和机理, 采用室内土柱试验, 研究三泉水库库水与库底沉积物之间多组分溶质的作用过程。根据各个离子的迁移规律可以得出: 1) 对该地区地下水可能造成威胁的指标包括: COD、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 及 F^- 。2) 不同土层COD迁移转化规律大体一致, 波动上升后其含量稳定在初始浓度的1.5倍; 由于土柱中氧化还原环境向还原环境发展, 十分有利于铁锰由岩土向水中迁移, 库水经过淤积层后, Fe^{2+} 含量以1.3倍初始值、 Mn^{2+} 含量以2倍初始值向下迁移; F^- 是相对污染较严重的离子, 受到上层高氟水与本层溶出氟的叠加效应, 使得土柱最下层 F^- 含量高达初始溶液的16倍。3) 根据硝态氮和氨态氮迁移规律得出, 氮元素对该地区地下水威胁不大。

关键词

多组分, 土柱, 溶质运移

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于环境气候变化及人类活动的影响, 造成地表水及地下水受污染的威胁越来越严重[1], 2016年山西等重点区域浅层地下水水质检测结果[2]表明, 浅层地下水易受地表或土壤水污染下渗影响, 水质评价结果总体较差, 主要污染指标有总硬度、溶解性总固体、锰、铁、氟化物和“三氮”。因此研究非饱和带水污染迁移过程, 预防水污染已成为环境保护工作中极其紧迫而又重要的研究课题。

基于相似准则的室内土柱试验能够较好地模拟非饱和带溶质运移, 是目前大家较青睐的研究方法[3]-[10]。如, 于童等[3]通过室内土柱混合试验研究了不同初始氧化还原条件下土壤中重金属的运移; 上官宇先等[5]利用大型土柱自然淋溶条件下研究土壤重金属的迁移及形态转化; 詹良通[8]通过在黄土土柱底部通入甲烷和二氧化碳等比例混合气体模拟填埋气在覆盖层运移; Jury等[9]在砂土中加盐后做淋滤试验观测溶质在均质土壤中的迁移规律。胡海珠等[4]在中国农业大学采取土样进行了多组分子离子交换吸附反应—运移的土柱试验及模拟, 美国伊利斯洛大学 Ellsworth 教授[10]研究了多组分 Cl^- , Br^- 和 NO_3^- 在非饱和带中的运移规律。纵观前人的研究, 对于多组分溶质运移研究较少。

本文采用三泉水库输水渠附近库底沉积物, 进行溶解性总固体、有机物、锰、铁、氟化物和“三氮”的土柱试验, 研究污染物在迁移过程中发化学反应机理, 旨在从水化学角度得到多组分污染物在库底沉积物中的累积、迁移转化规律, 为水体污染的治理提供理论支撑。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

供试土样: 沉积物于 2016 年 8 月 13 日取自山西省运城市新绛县三泉水库库中进水口附近, 测得其物理化学性质详见表 1。

Table 1. Soil sample weight and parameters of each layer of soil column**表 1.** 土柱各层土样重量与参数

土层编号 Numbering	含水率(%) Moisture content	天然干容重 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) dry density	W (g)	NH_4^+ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	COD ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Fe^{2+} ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Mn^{2+} ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	F^- ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1-1 (10)	0.09	1.30	469.01	0.2	24.42	45.3	11.2	4.03
1-2 (15)	0.16	1.30	498.31	0.19	19.58	50.4	10.37	2.64
1-3 (40)	0.10	1.35	490.63	0.14	18.32	42.0	12.45	3.92
1-4 (60)	0.08	1.38	491.71	0.17	20.46	45.3	11.25	2.92
1-5 (70)	0.12	1.38	511.51	0.22	15.84	43.4	10.69	3.71

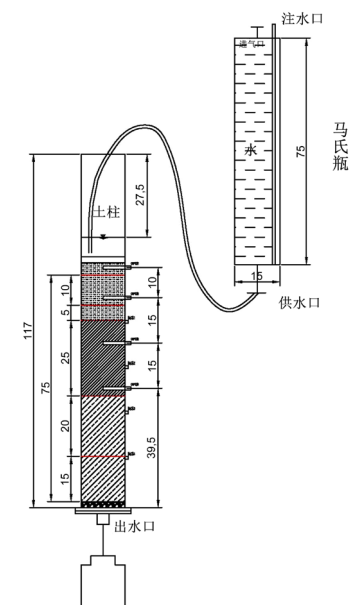
水样：试验用水采用三泉水库库水水质特征，由于土柱试验历时很长，因此采用人工配置水进行。试验用水水质特征见表 2。

Table 2. Experimental water quality characteristics**表 2.** 土柱试验用水水质特征表

组分	pH	ORP	TDS	NH_4^+	COD	Fe^{2+}	Mn^{2+}	F^-	NO_3^-
含量(mg/L)	9	170	640	0.7	30	0.4	0.15	0.5	2.0

2.2. 试验装置

试验装置由供水系统、土柱体、监测系统和水样采集系统四部分构成(图 1)。土柱体，直径 15 cm、高度 120 cm，上端敞口，下端底座有一个出水孔排水。土柱侧壁开有 8 个孔，4 个抽水孔，4 个孔装有 ORP 电极。监测系统包括土壤各层的氧化还原电位检测和利用真空泵抽出来的水样各项化学指标的检测。通过抽水排水装置取待测水样，土柱侧边分别在每个土层设有抽水孔，孔径 1 cm，抽水孔通过硬塑料棒和软橡胶管连接，为了防止土壤对土柱出水口的堵塞，需在出水口前布置合适的尼龙丝网，定期利用真空泵取样，抽水装置详见图 2。

**Figure 1.** Soil column test device**图 1.** 土柱试验装置图

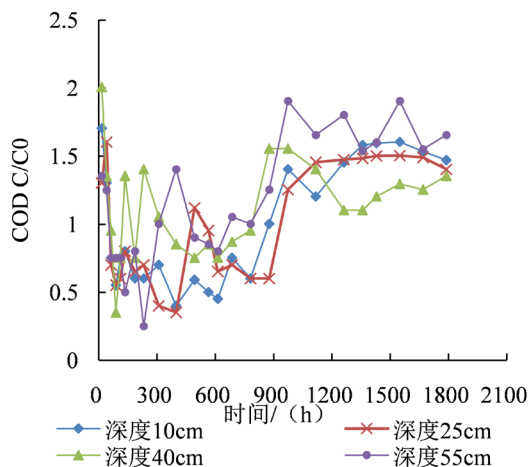


Figure 2. The transformation of COD

图 2. 土柱 COD 历时变化过程

2.3. 试验方法

为保证土柱初始含水率均匀和密度均一, 土样经过风干 - 破碎 - 过筛(孔径 2 mm)。土柱的装填按照分层容重和初始含水率分层装填(表 1), 以最大限度的逼近实际地层。每次装填厚度 2 cm, 均匀压实到指定高度, 由下至上, 依次装入全部土体[11]。根据库尾非饱和带地层岩性, 土柱分为 5 层: 0~10 cm 为第一层, 分装 5 次; 10~15 cm 为第二层, 分装 3 次; 15~40 cm 为第三层, 分装 13 次; 40~60 cm 为第四层, 分装 10 次; 60~70 cm 为第五层, 分装 5 次。控制土柱顶部 8 cm 水深(水头)。

试验结果监测与分析

试验监测项目主要包括不同深度 TDS、COD、氨氮、氟离子、硝酸盐氮、铁以及锰, 共 7 项指标。监测频次和方法见表 3。模拟试验在室内室温下进行。灌水期为 80 天, 共分析水样 150 组。

Table 3. Soil sample weight and parameters of each layer of soil column

表 3. 土柱各层土样重量与参数

监测项目	监测频率	所用仪器
TDS		雷磁 DZB-718 便携式多参数仪及对应的电极
COD		连华 5B-3(C)型 COD 快速测定仪及快速消解仪
氨氮		
氟离子	渗水量达到 3000 ml 左右	883 Basic IC plus 离子色谱仪
硝酸盐氮		
铁		
锰		TAS-990 原子吸收分光光度计

3. 结果与分析

3.1. 有机物和氨氮迁移转化规律分析

3.1.1. COD 迁移转化过程

由图2可知:土柱土壤水的COD变化可分为三个阶段:1) 沉积物中的有机质向土壤水的快速迁移阶段。试验用水COD含量为30 mg/L, 14.4 h时, 土柱10 cm深处的土壤水COD含量已达到1.7倍 C_0 。2) 第二阶段, COD快速消耗阶段。Eh值的动态监测表明, 10 cm深处20~86 h时段Eh为-200到-300 mv; 在25 cm深处, 该时段Eh值为0到-136 mv。也就是说, 该时段, 0~25 cm深度水土系统处于还原环境, 这十分有利于有机质分解耗, 微生物生长消耗有机物的量大于土壤颗粒相水迁移量的结果。3) 第三阶段为有机质含量基本稳定阶段。1000 h之后的土柱水土系统的COD含量基本趋于稳定, 25 cm之上COD含量在1.5倍 C_0 上下波动, 40 cm深处含量在1倍 C_0 附近, 55 cm深处在1.06倍 C_0 上下波动。

3.1.2. 氨氮迁移转化过程

图3是氨氮的迁移转化特征, 具有如下: 1) 10 cm深处, 试验15.5~39.5 h, 可称为氨氮快速转化阶段; 随后氨氮含量上下波动, 最后稳定在0.35 mg/L, 与水库水的氨氮值(0.7 mg/L)一半较接近。2) 25 cm深处, 前111.5 h为氨氮的快速转化阶段, 之后进入慢速下降阶段, 即111.5~613.5 h时段, 氨氮由0.592下降至0.16 mg/L, 613 h后进入稳定阶段, 仅为库水的0.27倍, 远低于水库水的氨氮值。3) 40 cm深处, 15.5 h时氨氮仅为0.228 mg/L, 之后在0.1~0.6 mg/L之间波动, 总平均值0.35 mg/L, 为0.5倍 C_0 。4) 55 cm深处, 氨氮起始值最小, 0.068 mg/L, 随后氨氮总体呈增大-减小-稳定的趋势, 氨氮的平衡浓度为0.456 mg/L, 小于水库水的氨氮值, 是其0.63倍。

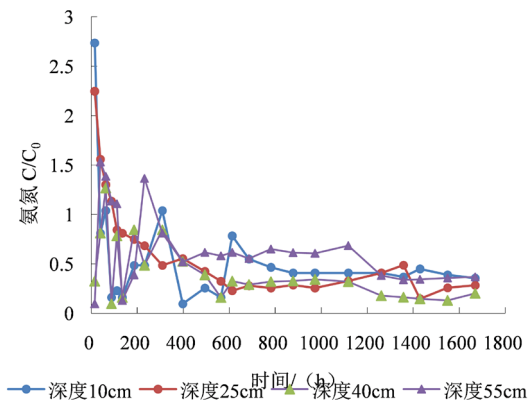


Figure 3. The transformation of NH_4^+

图3. 土柱 NH_4^+ 历时变化过程

从试验结果可以看出, 各采样孔出水氨氮浓度基本都低于地下水和三泉水库水。由此可推测试验过程中土柱内发生的水岩相互作用是氨氮向亚硝态氮的硝化反应, 硝化反应引起pH值降低, 促进了方解石、白云石的溶解[10]。由于反硝化作用和土壤吸附作用, 土柱从一开始氨氮质量浓度呈下降的趋势。由于环境变化, 硝化及反硝化作用强度也随淋滤时间波动, 氨氮的质量浓度也出现反复波动。整个入渗过程中, 氨氮浓度总体上呈现出降低的趋势, 稳定氨氮质小于0.5 mg/L, 低于地下水III类水的氨氮标准。

3.1.3. 下渗水中有机质和氨氮之间的相关性

根据下渗水中COD和氨氮浓度关系(图4), 可以看出, 两者呈线性正相关, 相关系数 $R^2 = 0.6579$, 可能

的原因在于: 1) 氮素在沉积物/水界面上的迁移和交换是一个较复杂的生物化学过程[12], 微生物来不及分解的氮素向沉积物中沉积, 而沉积物中沉积的氮在微生物的作用下发生矿化, 产生大量的氨氮。2) 水土界面含有丰富的有机质和很高的生物密度时, 在有机质被生物降解的过程中, 会导致氮元素以溶解态进入间隙水中。3) 有机质是影响沉积物释放氨氮的最大因子, 丰富的有机物有利于微生物的繁殖, 从而分解大量的有机物, 引起氨氮的大量释放。该结论与孙洋阳, 魏全源, 付春平等人[13][14][15]的研究结果一致。

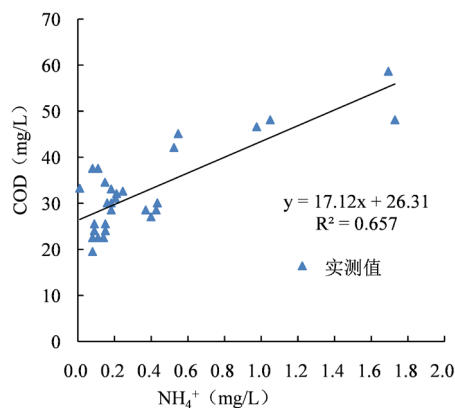


Figure 4. Relationship between NH_4^+ and organic matter

图 4. NH_4^+ 与有机质的关系图

3.2. 铁和锰的迁移变化规律

铁的运移过程试验结果表明(图 5): 5 h 时不同深度土壤水总铁的浓度 0.1~0.4 mg/L, 其中 10 cm 深处最大。之后铁的浓度变化整体呈逐步升高趋稳趋势, 但升值速率和幅度不同, 25 cm 深处增长最快, 其次为 10 cm 深处, 40 cm 和 55 cm 基本一致, 增速最慢。781.5 h 基本稳定时, 10 cm 深处为 2.66 mg/L, 25 cm 深处为 8.5 mg/L, 40 cm 和 55 cm 深处为 0.53 mg/L。均大于库水的铁浓度值(0.4 mg/L)。显然这变化规律是由土柱的 pH-Eh 环境变化决定的, 即铁随着 pH 和 Eh 的快速减小, 使得铁这个最活跃的变价元素, 不断由土壤向水迁移。锰(图 6)不如铁变化敏感, 土壤水中的锰离子浓度变化不明显, 但也略有增加, 稳定时浓度趋于 0.3 mg/L, 是初始浓度的 2 倍。对于在水土环境中最活跃的氧化还原元素铁和锰来说, 氧化还原环境向还原环境发展, 十分有利于铁锰由岩土向水中迁移。

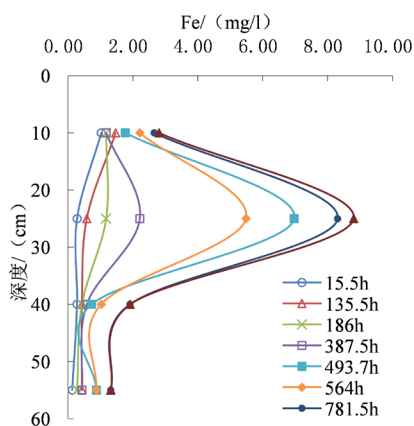


Figure 5. Curve of Fe^{2+} content as a function of sediment depth

图 5. Fe^{2+} 离子含量随淤积层深度变化曲线

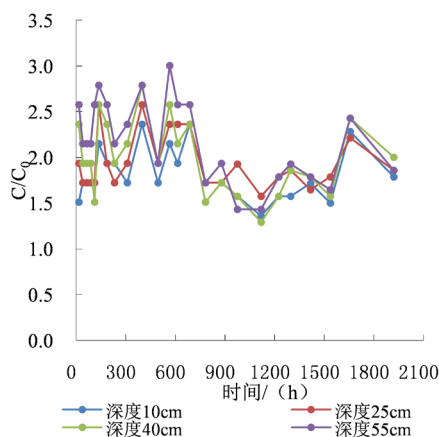


Figure 6. Variation of soil concentration in Mn^{2+} at different depths
图 6. Mn^{2+} 在不同深度土层浓度变化

3.3. F^- 和 NO_3^- -N的迁移变化规律分析

3.3.1. 土柱 F^- 的迁移变化规律

由图7可知: 1) 试验开始测得土柱10 cm、25 cm、40 cm和55 cm深处土壤水 F^- 浓度分别为4.932 mg/L、2.012 mg/L、2.2 mg/L和1.584 mg/L。即表层土氟化物含量高, 而下部显著低的特点。2) 10 cm、40 cm和55 cm深处, F^- 浓度的变化趋势一致, 可分为两个阶段, 即快速上升阶段和趋于稳定的平衡阶段。10 cm深处第一个阶段 F^- 浓度逐渐上升初始溶液 F^- 浓度的5倍; 第二个阶段, F^- 逐渐趋于反应平衡, 浓度稳定在5倍 C_0 ; 40 cm处第一阶段是0~40 h时段, 为 F^- 浓度快速上升阶段, 第二阶段为上下波动中的缓慢上升阶段, 600 h之后阶段, F^- 浓度稳定在10倍 C_0 。55 cm深处, 该层 F^- 浓度总变化趋势为持续升高, 800 h后 F^- 浓度达到库水的16倍, 显然该结果是受到上层高氟水与本层溶出氟的叠加效应。3) 25 cm深处, F^- 浓度变化规律波动较大, 为先升后降, 再缓降趋于平衡。0~40 h为第一阶段, 该阶段为土壤颗粒对土壤水氟化物的吸附阶段; 40~90 h时段为快速上升阶段, 第三个阶段为90 h后的缓慢下降趋于平衡阶段, 25 cm处的 F^- 浓度趋稳的平衡浓度为4.744 mg/L, 为库水的7.5倍。

大量的 F^- 含量迁移这是由于沉积物中黏粒含量偏低, 黏粒具有较小的比表面, 不宜吸附 F^- , 且黏粒含量偏低的土质一般风化度与氧化物含量均较低, 造成对 F^- 的吸附减少。根据测得的土样物理及化学性质可知, 三泉水库进水口表层土样属粉沙, 粘粒含量不高。

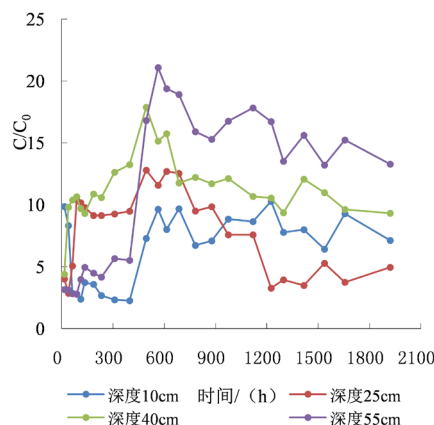


Figure 7. The transformation of F^-
图 7. 土柱 F^- 迁移转化历时曲线

3.3.2. NO_3^- -N 的迁移变化规律分析

图 8 可知: 1) 库水入渗到淤积层后, 硝酸盐氮浓度变化趋势为: 0~40 h 快速下降, 40~80 h 缓慢下降, 80 h 后趋于稳定。2) 库水入渗后, 各淤积层硝酸盐氮起始值不同, 淤积层 25 cm 处最大, 为 189.65 mg/L, 10 cm 处最小, 为 66.788 mg/L, 40 cm 和 55 cm 处分别是 136 mg/L、144.95 mg/L。但最终各层 NO_3^- 浓度趋于 0 mg/L。3) 硝酸盐氮净化到“未检出”水平出现的时间不同。第二层和第三层最先达到 0 mg/L, 其次是第一层, 第四层最后出现。

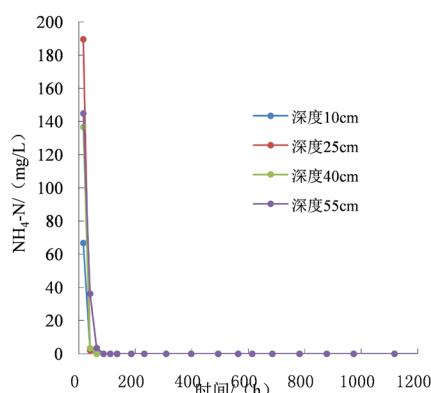


Figure 8. The transformation of NO_3^- -N

图 8. NO_3^- -N 值历时变化曲线

3.4. TDS 的迁移变化规律分析

TDS 代表的是整个环境中可溶性盐的含量, 由图 9 和图 10 可知: 各层 TDS 的变化总趋势是由大变小, 且由差异趋向一致。1) 土柱初始滤出液 TDS 的垂向分布规律为 10 cm 处最小, 仅 442 mg/L; 25 cm 处最大, 为 1968 mg/L, 为 10 cm 深度的 4.45 倍; 2) 在 10 cm 深处时, TDS 变化趋势不大, 但逐于减小, 后最终稳定在 365 mg/L 左右, 是库水的 0.57 倍。3) 在 25 cm 深处, 土壤水 TDS 变化可分为两个阶段, 即 0~40 h 快速淋滤阶段, 降至 552 mg/L, 略低于库水的 TDS; 第二个阶段为缓慢淋溶阶段, 1117.5 h 时降至 375 mg/L。为库水 TDS 的 0.6 倍。4) 40 cm 深处的 TDS 演变规律与 25 cm 深处基本一致, 不同的是 TDS 起始值是 1073 mg/L, 终值为 390 mg/L, 略高于第二层。同样小于库水的 TDS。5) 55 cm 深处时, 大致可分为三个阶段。第一阶段为快速衰减阶段, 即 TDS 由 1714 mg/L 快速下降, 至 111.5 h 时 691 mg/L; 第二阶段为 111.5~613.5 h 慢速溶解阶段, TDS 由 691 mg/L 降至 438 mg/L; 第三阶段为缓慢变化阶段, TDS 由 438 mg/L 最终降至 402 mg/L, 为库水的 0.63 倍。显然 55 cm 深处的 TDS 的变化是溶质垂向迁移和本层位可溶盐组分淋溶作用的叠加的结果。

4. 结论

在水库水质较为优良条件下, 水库水渗入淤积层后, 通过生物化学作用, 例如吸附与解吸、溶解作用、以及氧化还原作用等一系列的水岩相互作用[16][17]使得入渗水水质发生巨大变化, 进而通过渗漏补给地下水而影响地下水的水环境条件和化学组分含量。基于上述研究与分析, 得出如下主要结论:

- 1) 库水中 COD 含量较高, 在长期运移过程中, 含量增加了 0.5 倍左右, 可能成为地下水潜在污染源;
- 2) 淤积层水土系统的强化还原环境抑制了有机质的氨化作用的进行, 因而试验表现出氨氮含量逐步降低, 加之硝酸盐氮的反硝化作用的进行, 减轻了库水渗漏可能造成的地下水氮污染;

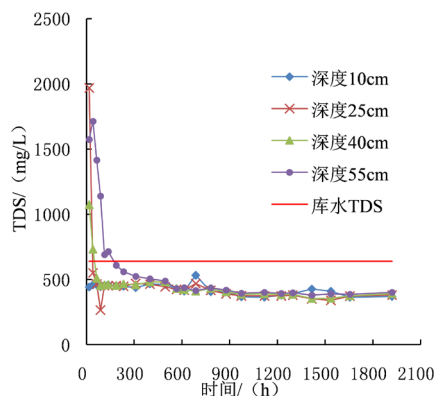


Figure 9. The transformation of TDS

图 9. 土柱 TDS 历时变化曲线

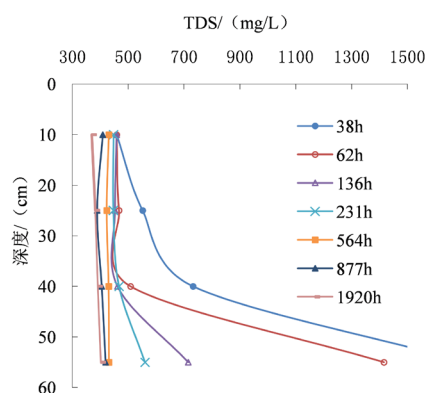


Figure 10. The transformation of TDS in different time

图 10. 不同时间点 TDS 变化过程

3) 低矿化度的库水渗漏, 使沉积物中的可溶盐组分向下部非饱和带地层迁移, 表现明显的是 F^- 的迁移过程, 氟化物本底值较低的沉积物, 在 pH 较高的库水淋溶下, 使 F^- 向入渗水迁移, 将会给地下水带来潜在的氟污染

4) 沉积物中的铁、锰, 在还原环境下, 由沉积物向水的迁移, 将成为地下水潜在污染源。

基金项目

国家自然科学基金项目(41572221)。

参考文献

- [1] 丁永建. 气候变化与人类活动对地表水和地下水贮量变化及其对海平面影响的评估[C]//中国科学技术协会, 浙江省人民政府. 面向 21 世纪的科技进步与社会经济发展(上册). 中国科学技术协会, 浙江省人民政府: 中国科学技术协会学会学术部, 1999: 1.
- [2] 佚名. 2016 年中国水资源公报[N]. 中华人民共和国水利部, 2016.
- [3] 于童, 徐绍辉, 林青. 不同初始氧化还原条件下土壤中重金属的运移研究 I. 单一 Cd、Cu、Zn 的土柱试验[J]. 土壤学报, 2012, 49(4): 688-697.
- [4] 胡海珠, 毛晓敏, 王铄. 多组分离子交换吸附反应 - 运移的土柱试验及模拟[J]. 水文地质工程地质, 2010, 37(4): 81-86.
- [5] 上官宇先, 秦晓鹏, 赵冬安, 等. 利用大型土柱自然淋溶条件下研究土壤重金属的迁移及形态转化[J]. 环境科学研究, 2015, 28(7): 1015-1024.

-
- [6] 杨大文, 杨诗秀, 莫汉宏. 农药在土壤中迁移及其影响因素的初步研究[J]. 土壤学报, 1992(4): 383-391.
- [7] 王福利. 降雨淋洗条件下溶质在土壤中运移的初步研究[J]. 土壤学报, 1992(4): 451-457.
- [8] 詹良通, 邱清文, 杨益彪, 等. 黄土覆盖层水 - 气耦合运移土柱试验及数值模拟[J]. 岩土工程学报, 2017, 39(6): 969-977.
- [9] Oliveira, M.W.D., Trivelin, P.C.O., Gava, G.J.D.C., *et al.* (1976) Soil Science Society of America Journal. Soil Science Society of America.
- [10] Ellsworth, T.R., Shaouse, P.J., Jobes, J.A., *et al.* (1996) Solute Transport in Unsaturated Soil: Experimental Design, Parameter Estimation, and Model Discrimination. *Soil Science Society of America Journal*, **60**, 397-407. <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.03615995006000020010x>
- [11] 王洪涛. 多孔介质污染物迁移动力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [12] Mackin, J.E. and Aller, R.C. (1984) Ammonium Adsorption in Marine Sediments. *Limnology & Oceanography*, **29**, 250-257. <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.2.0250>
- [13] 孙洋洋. 松花江哈尔滨段水质调查与底泥吸附释放特性研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [14] 魏全源. 微生物对水库沉积物氮释放的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2009.
- [15] 付春平, 钟成华, 邓春光. 水溶液电导率与三峡库区底泥氮磷释放关系研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2006, 28(4): 76-78.
- [16] 李旭华, 王心义. 非饱和带中污染物迁移转化规律研究[J]. 西部探矿工程, 2006, 18(2): 239-241.
- [17] 李韵珠, 李保国. 土壤溶质运移[M]. 北京: 科学出版社, 1998.