

水溶性阳离子在工程黄土中的扩散特性*

王朝辉

岳宝蓉

(西北农业大学资源与环境科学系·陕西杨陵·712100) (水利部西北水利科学研究所)

摘 要 该文采用水平扩散池观测了水溶性盐阳离子在工程黄土中的扩散过程。结果表明:水溶性盐阳离子在土壤中的扩散特性因离子种类而异, Ca^{2+} 的扩散系数最高, Mg^{2+} , Na^+ , K^+ 依次降低, 其由两个模型测定的平均值分别为 2.6928×10^{-6} , 2.3127×10^{-6} , 1.6730×10^{-6} , $0.4504 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 。在距源溶液较近时, 土壤胶体交换性 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 均明显升高, 特别是交换性 K^+ 升高幅度最大; 而交换性 Ca^{2+} 却明显减少, 说明 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 被土壤胶体吸附, 而 Ca^{2+} 不但没有吸附, 反而被解吸。

关键词: 工程黄土 阳离子 扩散

Diffusion Characteristics of Water Soluble Cations in Engineering Loess

Wang Zhaohui

(Northwestern Agricultural University, Natural Resource and
Environment Department, Yangling, Shaanxi Province, 712100, PRC)

Yue Baorong

(Northwestern Water Resource Science Institute)

Abstract Horizontal diffusion cells were used to observe and measure the diffusion processes of the water soluble salt cations in engineering loess. The results obtained showed that the diffusion characteristics of every cation changed with its variety. The diffusion coefficient of Ca^{2+} was the highest, and that of Mg^{2+} , Na^+ and K^+ dropped in turn. The mean values of them determined in the two models were 2.6928×10^{-6} , 2.3127×10^{-6} , 1.6730×10^{-6} and $0.4504 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ respectively. The significant increase of the exchangeable K^+ , Na^+ and Mg^{2+} , and the decrease of the exchangeable Ca^{2+} in soil near the source solution indicated that the formers were absorbed and the later was desorbed by the soil collision.

Keywords: engineering loess; cations; diffusion

土壤水溶性盐和胶体盐基的组成及数量与工程土壤的许多特性密切相关, 其变化往往是导致土壤性质(如溶陷性、胀缩性等)变化的主要原因。中国西北地区几乎都为黄土覆盖, 黄土

不仅是农业土壤, 还是主要的水土工程用土。近年来, 随着现代工农业的发展, 因污染物对地表水体的污染而引起的水利蓄水和输水系统的工程地基与灌溉土壤的侵蚀, 及由此造成的水土工程质量问题, 已经受到人们的重视。由于溶质离子侵入土壤的过程与其在土壤中的扩散特性有关^[1], 因此, 该文采用水平扩散池, 在两种不同的溶质离子浓度下, 研究了水溶液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 在工程黄土中的扩散特性。

1 试验设计

1.1 供试土壤

供试土样为陕西杨陵姚安黄土(Q₃), 有关理化性状如表 1。将土样风干后, 拣除砂砾与动植物残体, 用四分法取样、研碎并过 1 mm 筛, 混匀备用。

表 1 原土壤的水溶性盐及交换性阳离子含量

水溶性盐阳离子 (mg/100g 土)				交换性阳离子 (cmol/kg)			
K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
0.35	3.55	4.54	0.70	0.82	0.40	13.11	1.66

1.2 试验装置及试模制备

试验采用水平扩散池(图 1)为研究模型, 共 2 个, 编号分别为 1, 2。

制模采用湿堆法, 控制干密度为 1.62 g/cm^3 , 含水量为 18.5%。将土壤分层装入试模(10cm × 10cm × 10cm)中压实。再把试模放进扩散池中部, 试模与扩散池底部及两侧壁之间的缝隙用橡皮泥粘实, 盖上扩散池顶盖以防水分蒸发。最后, 从顶盖的注水孔向扩散池 A, B 两池分别注入 10cm 高的去离子水, 饱和一昼夜^[2]。

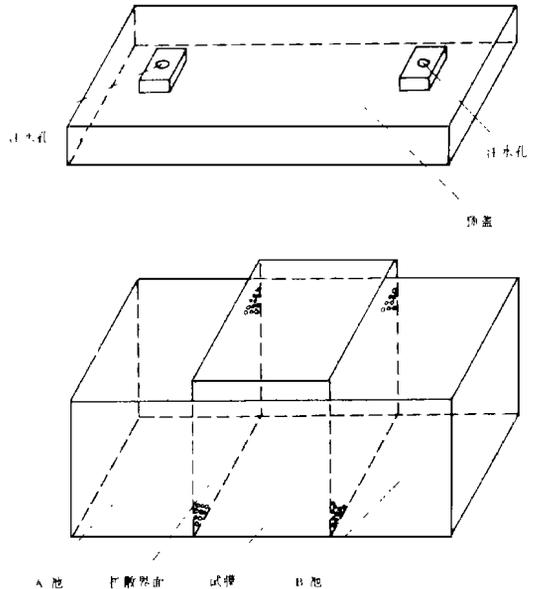
在模型 1 中的源溶液, 采用 Rowe R. K. 研究溶质离子在粘土中的扩散时所用的离子浓度^[3], 其中 K^+ , Na^+ 浓度分别为 0.04 mol/L , Ca^{2+} , Mg^{2+} 为 0.02 mol/L 。在模型 2 中这 4 种离子的浓度分别为模型 1 中的 1/2。试验开始时先从注水孔抽出 A, B

两池中的去离子水, 打开顶盖, 用吸水纸吸干池面粘附的水分。然后再次加盖密封, 并于 A 池中注入源溶液, B 池中注入去离子水, 两者注入高度同土柱高度一致, 均为 10cm。试验自 1997 年 3 月 2 日开始, 4 月 6 日结束, 共 35d。其间环境温度控制在 21 ± 2 。

1.3 取样及测定方法

试验结束后从注水孔抽出 A, B 两池中的溶液, 打开顶盖, 用吸水纸吸干池面及与两池溶液接触的试模表面粘附的液体。接着把试模取出打开, 将土壤沿扩散方向(A → B), 按 1cm 间距切成片。各切片风干、研碎、过 1mm 筛后分别混匀, 保存备用。

原土样和试验土样均用去离子水按 5:1 的水土比浸提各种水溶性盐离子, 用 pH=9.0 的 NH_4OAc 溶液浸取交换性阳离子。提取液中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 用原子吸收光谱法测定。



附图 水平扩散池

2 试验结果及分析

2.1 水溶性盐阳离子在工程黄土中的扩散

试验结束后分别测定试验土壤和原土壤水溶性盐中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 含量, 两者差值 (试验土壤—原土壤, 表 1) 即是经扩散进入土壤的水溶性盐阳离子 (表 2)。分析表明, 随切片距源溶液距离的增加, 各种阳离子含量的增值明显降低, 但降低程度却因离子种类而异, 如模型 1 中, 距源溶液 10cm 的切片内 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 的含量分别比 1cm 的切片降低 99.7%, 98.5%, 92.6%, 96.1%; 模型 2 的情况与此一致。可见, K^+ , Na^+ 降低程度相对较大, 而 Ca^{2+} , Mg^{2+} 较小。

表 2 试验土壤水溶性盐阳离子含量的变化

mg/100g 土

距离 (cm)	模型 1				模型 2			
	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	28.31	13.75	11.29	3.55	8.66	6.00	6.22	2.03
2	13.26	10.70	12.64	3.24	1.36	3.65	6.06	1.15
3	2.82	12.80	13.21	2.78	0.35	3.40	3.58	0.73
4	1.07	7.05	10.79	1.89	0.20	3.00	2.73	0.54
5	0.25	5.25	8.69	1.38	0.08	1.80	1.89	0.39
6	0.20	3.40	5.21	0.84	0.15	1.10	0.94	0.27
7	0.19	2.10	3.77	0.63	0.02	0.40	0.85	0.17
8	0.08	0.85	1.91	0.35	0.10	0.15	0.45	0.13
9	0.07	0.45	1.21	0.24	0.01	0.05	0.42	0.06
10	0.08	0.20	0.84	0.14	0.02	0.00	0.30	-0.01

由于在该试验条件下, 先以去离子水饱和土壤, 并且整个试验过程中, 扩散池 B 室中的去离子水与 A 室中的源溶液始终保持等高 (10cm), 这样在 A, B 两室间便不会产生水分运动, 更不可能出现质流和弥散对溶质扩散过程的影响, 使扩散作用成为决定运移的主导因素。因此可用描述溶质扩散的 Fick 第二定律的直线推导式: $\ln(C) = A - \frac{1}{4Dt} x^2$ 对测定结果进行拟合 (表 3)。式中: t —— 扩散时间 (s); x —— 切片距源溶液的距离 (cm); C —— 扩散时间 t 时, 距源溶液的距离为 x cm 的切片中离子浓度 (mg/100g 土); D —— 扩散系数 (cm^2/s), 指溶质离子单位时间内通过单位面积的扩散量; A —— 常数。

表 3 水溶性盐阳离子在黄土中的扩散方程及扩散系数

模型号	离子种类	扩散方程	相关系数 r	扩散系数 ($\times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$)
1	K^+	$\ln(C) = 2.8715 - 0.1450 x^2$	-0.9924	0.4255
	Na^+	$\ln(C) = 2.7175 - 0.0432 x^2$	-0.9968	1.9142
	Ca^{2+}	$\ln(C) = 2.7210 - 0.0298 x^2$	-0.9896	2.7710
	Mg^{2+}	$\ln(C) = 1.2152 - 0.0333 x^2$	-0.9951	2.4851
2	K^+	$\ln(C) = -0.0240 - 0.0496 x^2$	-0.8242	0.4753
	Na^+	$\ln(C) = 1.8599 - 0.0577 x^2$	-0.9925	1.4317
	Ca^{2+}	$\ln(C) = 1.5625 - 0.0316 x^2$	-0.9641	2.6146
	Mg^{2+}	$\ln(C) = 0.2277 - 0.0386 x^2$	-0.9751	2.1402

相关分析表明, 所得直线方程均达极显著水平 ($n = 10$ 时, $r_{0.01} = 0.708$), 说明应用 Fick

第二定律直线式拟合测定结果是可行的。

进一步由上述直线方程的斜率求出溶质离子扩散系数(表3),分析表明各种水溶性盐阳离子在工程黄土中的扩散系数介于 $0.4255 \times 10^{-6} \sim 2.7710 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。离子种类不同,扩散系数存在明显差异:两个模型中各种阳离子的扩散系数由高到低均在 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$;而且,除 K^+ 外, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 的扩散系数均在源溶液中离子的浓度高时,扩散系数大,即在模型1中的扩散系数大于模型2。从两个模型中各离子扩散系数的平均值来看, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ 的扩散系数分别为 2.6928×10^{-6} , 2.3127×10^{-6} , 1.6730×10^{-6} , $0.4504 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

2.2 扩散过程对黄土交换性阳离子的影响

水溶性盐阳离子在土壤中扩散的同时,还和土壤胶体发生各种复杂的交换吸附作用,分别测定试验土壤和原土壤的交换性阳离子组分,两者的差值(试验土壤-原土壤,表1)表示扩散前后土壤交换性阳离子的增减状况(表4),它可以反映进入土壤的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 在扩散过程中被土壤胶体吸附的情况。分析表明,扩散过程对土壤交换性 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 的影响因离子种类不同而有明显的差异。和原土壤相比,在距源溶液较近(1~2cm)的切片中 K^+ , Na^+ 和 Mg^{2+} 有明显增加,随切片距源溶液距离的增大,增加值又有显著的降低趋势; Ca^{2+} 的情况与 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 不同,在距源溶液较近的切片中不但没有增加,反而有明显减少。如在模型1中,距源溶液距离1cm和2cm的两个切片中交换性 Ca^{2+} 分别减少1.88和1.03cmol/kg,同时 K^+ , Na^+ 和 Mg^{2+} 分别增加4.44,2.51,0.29,0.26,0.89和0.46 cmol/kg。模型2的情况与此一致。

表4 试验土壤各种交换性阳离子含量的变化

cmol/kg

距离 (cm)	K ⁺	Na ⁺	模型1		模型2			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	4.44	0.29	-1.88	0.89	2.35	0.15	-0.41	0.67
2	2.51	0.26	-1.03	0.46	0.73	0.17	0.64	0.16
3	1.07	0.37	0.28	0.33	0.25	0.19	1.12	0.13
4	0.16	0.23	0.79	0.13	0.09	0.16	0.92	0.13
5	0.06	0.14	0.64	0.15	0.07	0.05	1.39	0.13
6	0.07	0.11	0.39	0.12	0.07	0.06	0.88	0.07
7	0.06	0.14	0.36	0.18	0.08	0.05	0.92	0.02
8	0.06	0.04	0.43	0.08	0.04	0.06	1.00	0.05
9	0.09	-0.02	0.33	0.02	0.08	0.03	0.66	0.02
10	0.05	-0.06	0.30	0.00	0.10	-0.02	0.78	0.02

从理论上讲,水化半径比 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 小的 Ca^{2+} 更容易被土壤胶体吸附^[4]。但试验表明,在距源溶液较近时,交换性 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 均明显升高,特别是交换性 K^+ 升高幅度最大;而交换性 Ca^{2+} 却明显减少,说明 Ca^{2+} 不但没有被土壤胶体吸附,反而被解吸,原因何在呢?据Calvet研究发现^[5],在 Na^+ 和 Ca^{2+} 同时存在时,由于相伴离子效应, Na^+ 的淌度减小,而 Ca^{2+} 的淌度增加,结果使 Na^+ 变得相对难于扩散, Ca^{2+} 较易扩散。因此,在距源溶液较近的土壤离子浓度较高,上述作用较强,一方面使土壤溶液中的 Ca^{2+} 扩散较快,浓度趋于降低,与之处于动态平衡的胶体吸附 Ca^{2+} 便不断解吸进入土壤溶液;同时由于 Ca^{2+} 的扩散加强,土壤溶液中的 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 等离子的浓度相对升高,通过交换吸附取代胶体吸附态 Ca^{2+} 的能力相应

增强,也会促进土壤胶体吸附态的 Ca^{2+} 解吸进入土壤溶液,结果使土壤交换性 Ca^{2+} 含量降低。而距源溶液较远的土壤溶液中离子浓度较低,上述作用较弱,所以不会出现土壤胶体吸附态 Ca^{2+} 被解吸的现象。同时,在距源溶液较近的切片中交换性 K^+ 明显升高,还可能与黄土的胶体成分主要以2:1型粘土矿物为主,特别是胀缩性强的蒙脱类矿物大量存在,更有利于对 K^+ 的吸附有关。

3 结 论

该研究利用水平扩散池观测了水溶性阳离子在工程黄土中的扩散特性。结果表明:

(1) 应用水平扩散池观测水溶液中 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 在黄土中的扩散作用,并用 Fick 第二定律对试验结果进行拟合,能够客观地反映各种阳离子在工程黄土中的扩散特性,是一种可行的方法。

(2) 水溶性盐阳离子在工程黄土中的扩散特性因离子种类而异。从两个模型测定结果的平均值来看, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ 的扩散系数分别为 2.6928×10^{-6} , 2.3127×10^{-6} , 0.4504×10^{-6} , $1.6730 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 。其从高到低的顺序依次为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 。

(3) 进入土壤的阳离子在扩散的同时,还和土壤胶体发生各种复杂的交换吸附作用,对黄土交换性阳离子组成有明显的影响。在距源溶液较近时,交换性 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 均明显升高,特别是交换性 K^+ 升高幅度最大;而交换性 Ca^{2+} 却明显减少。说明 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} 被土壤胶体吸附,而 Ca^{2+} 不但没有吸附,反而被解吸,这可能和多种离子同时大量存在产生的相伴离子效应及黄土的土壤胶体主要以2:1型粘土矿物为主,特别是胀缩性强的蒙脱类矿物的大量存在有关。

参 考 文 献

- 1 于天仁等. 土壤的电化学性质及其研究法. 北京: 科学出版社, 1976. 303 ~ 321
- 2 Nye P H et al. Solute movement in the soil-root system. Blackwell Scientific Publications, 1977. 1 ~ 154
- 3 Rowe R K et al. Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. Canadian Geotechnical Journal. 1988, 25(1 ~ 4): 108 ~ 118.
- 4 蒋以超, 张一平. 土壤化学过程的物理化学. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 388 ~ 457
- 5 于天仁等. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987. 237 ~ 322