

一种耦合化学反应的溶质运移模型的应用*

张丛志^{1,2} 徐绍辉^{3†} 张佳宝^{1,2}

(1 中国科学院封丘农业生态国家实验站,河南封丘 453300)

(2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所),南京 210008)

(3 青岛大学环境科学与工程系,山东青岛 266071)

摘要 土壤中的化学作用对溶质运移具有重要影响。离子交换和络合反应是土壤中常见的化学反应。利用室内土柱出流实验对这两种作用下的土壤溶质运移进行了探讨,用 CXTFIT 软件模拟了不考虑化学反应时的常规溶质运移;用水文地球化学模拟软件 PHREEQC 进行了耦合离子交换和络合反应运移模型的模拟。结果表明,耦合模型的模拟精度更高,从而也初步证明了耦合模型是成功的。

关键词 数学模型;离子交换;络合反应;溶质运移

中图分类号 S152 **文献标识码** A

土壤是一个复杂的多孔介质体系,化学物质进入其中后,将发生一系列的复杂反应,如离子交换和表面络合反应等,它们对土壤溶质运移有着重要的影响^[1,2]。现有的土壤溶质运移研究,大都假设溶质是非反应性的,难以较真实地表征溶质在土壤中的运移过程。因此,将化学反应耦合到对流-弥散方程(CDE)^[3]中,综合考虑化学作用和对流-弥散的物理过程的影响,对揭示土壤溶质运移的内在规律是很有必要的。本文基于上述思想,设计了相应的

室内实验,并利用 PHREEQC 和 CXTFIT 软件与实验数据进行数值模拟对比。

1 室内实验设计

1.1 实验材料

实验土样为中国科学院封丘农业生态国家实验站内的砂质壤土,其理化性质分别如表 1 所示。

表 1 供试土壤理化特性

Table 1 Physical and chemical properties of the soil used in test

土壤类型 Soil type	粒径分布 Size distribution (g kg^{-1})			有机碳 Organic C (g kg^{-1})	电导率 Electric conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)		容重 Bulk density (g cm^{-3})	饱和含水量 Saturated water content ($\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$)
	< 2 μm	2 ~ 50 μm	> 50 μm		pH ¹⁾			
砂质壤土 Sandy loam	137	407	456	7.40	118	8.28	1.51	0.462

1) 水土质量比 = 5 : 1 Water : soil = 5 : 1

1.2 实验设计

利用土柱进行出流试验,实验装置由蠕动泵、自动收集器、土柱(有机玻璃制成,高为 190 mm,内径为 50 mm)等构成。土柱按照容重 1.51 g cm^{-3} 分层填装(每层 5 cm),每个土柱上端添加 2 cm 石英砂,加一层滤纸,以保证供水时溶液能均匀入渗到土壤表面,下端装 2 cm 石英砂作为反滤层,以防止土粒

堵塞出水孔,填装土柱高为 15 cm。实验过程中以大烧杯和蠕动泵作为供水装置来形成稳定流场,出流液用自动收集器定时采集^[4]。

为了方便计算和模拟,对于离子交换作用,实验先用不同浓度的 NaCl 和 CaCl_2 溶液,考虑 Na^+ 与 Ca^{2+} 的交换作用;而后用 Na_2SO_4 和 CaCl_2 溶液,进行 Na^+ 和 Ca^{2+} 的交换作用及 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 发生的络合

* 土壤与农业可持续发展国家重点实验室基金项目和国家重点基础研究发展规划项目(2005CB121103)共同资助

† 通讯作者, E-mail: xsh631201@126.com

作者简介:张丛志(1980~),男,湖北黄冈人,硕士研究生,主要从事于土壤物理研究。E-mail: czzhang@issas.ac.cn

收稿日期:2006-01-04;收到修改稿日期:2006-08-12

反应。用原子吸收仪(澳大利亚 GBC 公司生产, 932AA 型号)测定出流溶液中主要阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 的浓度, 并将其作为数学模拟因子, 而用氯元素电极测定出流溶液中非反应性离子 Cl^- 的浓度, 用于溶质运移参数的拟合。实验分组情况如表 2 所示。

表 2 实验分组表

Table 2 Grouping of the experiment

编号 Number	溶液及浓度 Solution concentration (mol L^{-1})		
	NaCl	CaCl_2	Na_2SO_4
1	0.04		
2		0.02	
3-1	0.02	0.01	
3-2	0.10	0.05	
4		0.01	0.01

2 数学模型及数值模拟方法

2.1 基本方程

$$\frac{1}{\partial t} \frac{\partial q_1}{\partial t} = - K^e \left(K_{sp} - \prod_{i=1}^{N_c} [C_j] \right) \quad (1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial [A_1]} \frac{\partial [A_1]}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial [A_2]} \frac{\partial [A_2]}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{\partial t} \frac{\partial q_1}{\partial t} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3)$$

式(3)为运移基本方程, 式(1)为络合作用耦合到溶质运移方程中的表达式^[5], 式(2)为吸附作用耦合到溶质运移方程中的表达式。式中, θ 为容积含水量, q_1 为络合物浓度 (mol L^{-1}), t 为时间 (s), K_{sp} 为络合反应溶度积常数, γ_j 为活度系数, K^e 为土壤中的表面络合吸附作用的表现常数^[6]。 N_c 为组分数, N_L 为络合物总数, C_j 为组分 j 的化学式, S 为交换量 (mol L^{-1}), A_1 、 A_2 为交换组分, 方括号表示相应化学组分的活度 (mol L^{-1}), C 为浓度 (mol L^{-1}), v 为孔隙水流速度 (cm s^{-1}), x 为距离 (cm), D_L 为水动力弥散系数 ($D_L = D_e + \alpha_L v$, D_e 为扩散系数, α_L 为弥散度)。 $-v \frac{\partial C}{\partial x}$ 表示对流运移, $D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 表示弥散运移, $\frac{1}{\partial t} \frac{\partial q_1}{\partial t}$ 表示由于络合反应而产生的固相浓度变化, $-\frac{\partial S}{\partial t}$ 表示离子交换和吸附作用产生的浓度变化。一般假设在溶质运移的同一过程中, 所有组分的 v 和 D_L 相等, C 就表示总溶解浓度 (mol L^{-1})。

在本文的数值计算中, 络合反应中相应的 C_1 为 Ca^{2+} , C_2 为 SO_4^{2-} , 离子交换反应中 A_1 为 Na^+ , A_2 为 Ca^{2+} 。方括号表示的活度由下式得到^[7]:

$$[C_j] = \gamma_j m_j \quad (4)$$

式中, γ_j 为活度系数, m_j 为相应组分浓度 (mol L^{-1}), 活度系数计算采用 Davies 方程:

$$\lg \gamma_j = -0.5 n_j \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \right] \quad (5)$$

式中, n_j 为相应离子化合价, I 为溶液的离子强度, j 表示离子类别。

2.2 数值模拟方法

本文采用由美国地质调查研究所开发的水文地球化学模拟软件 PHREEQC^[8] 进行饱和土柱中考虑离子交换和表面络合反应时的溶质运移的数值模拟。而用美国盐土实验室开发的 CXTFIT^[9] 软件从已获得的实验数据来估算运移模型参数, 以及使用该模型预测不考虑化学反应时的溶质浓度。

对于对流-弥散方程(3), 运移部分(等式左边项)采用向前显性有限差分, 弥散部分(等式右边第二项)采用中心差分, 对流部分(等式右边第一项)采用向后差分。对于化学反应部分, 对每种组分在每个时间步长内对来源于运移部分的分别进行计算, 它是所有平衡-非平衡反应速度的总和。PHREEQC 中采用分裂算子的方法^[10], 在每个模拟时段内先进行对流项计算, 之后进行化学反应项计算、弥散项计算, 再重新进行化学反应项的计算, 这样可以减少数值弥散以及化学反应和运移之间的迭代次数。

3 模型验证及实验模拟结果

3.1 初始、边界条件及运移参数的设定

取实验土样的阳离子 (Na^+ 或 Ca^{2+}) 的交换性含量(在中国科学院封丘农业生态国家实验站测定)作为模拟的初始条件(土样的 Na^+ 、 Ca^{2+} 交换性含量分别为 $0.001\ 165\ \text{mol L}^{-1}$ 、 $0.059\ 952\ \text{mol L}^{-1}$)。由于是室内可控条件下的土柱模拟实验, 而且加入的溶液组成及浓度固定, 因此溶质运移的上边界条件为第一类边界条件, 下边界条件设为第二类边界条件。

$$C(x, 0) = C_1, t = 0, 0 \leq x \leq 15 \quad (6)$$

$$C(x, t) = C_0, t > 0, x = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, t > 0, x = 15 \quad (8)$$

式中, C 为土壤溶液中 Na^+ 或 Ca^{2+} 的浓度 (mol L^{-1}), C_1 为土壤中交换性离子 Na^+ 或 Ca^{2+} 浓度 (mol L^{-1}), C_0 为各组实验加入溶液中 Na^+ 或 Ca^{2+} 浓度 (mol L^{-1})。

在本文的模拟计算中,对于对流-弥散方程的数值求解,空间和时间上的剖分是根据具体实验进行的,时间步长设置为每收集一个出流溶液样品所需时间(30 min),空间步长大致由土柱孔隙体积和一个样品溶液体积的比值(13.4)来设置,运移方程的弥散系数由 Cl^- 拟合得到为 $0.025 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ 。质量作用方程的平衡常数采用 PHREEQC 的数据库中的数值^[8]。

3.2 模型的验证分析

在下列各图中,实验表示室内土柱实验结果,模拟 I 表示用 CXTFIT 进行在不考虑化学反应条件下的常规运移模拟结果,模拟 II 表示用 PHREEQC 进行耦合模型模拟的结果。表 3 和表 4 分别给出了两种模拟结果和实验结果相比较的误差分析数据。

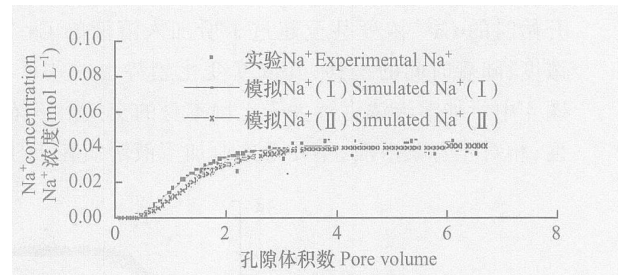


图 1 第一组实验结果和模拟计算结果对比

Fig. 1 Comparison of the experiment with the simulation in Group One

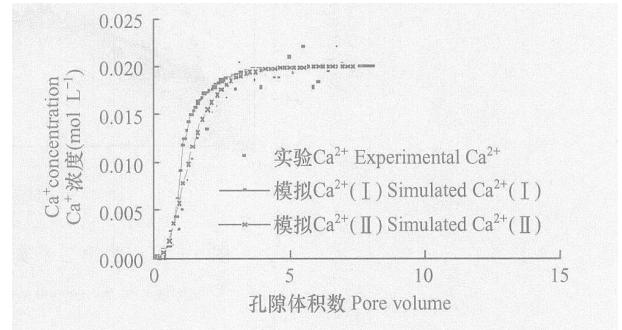


图 2 第二组实验结果和模拟计算结果对比

Fig. 2 Comparison of the experiment with the simulation in Group Two

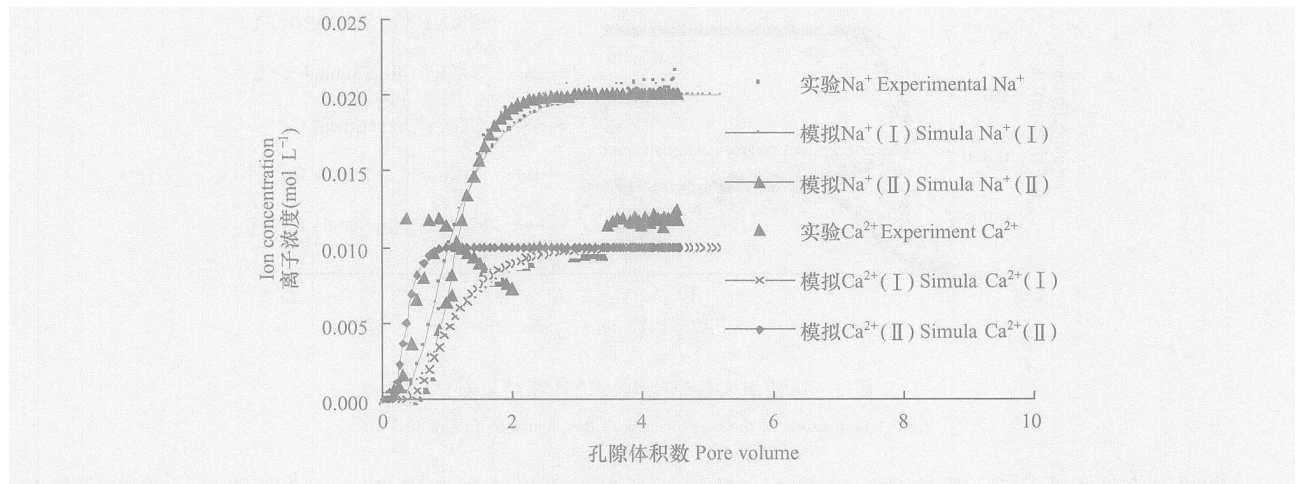


图 3 第三组第 1 个实验结果和模拟计算结果对比

Fig. 3 Comparison of the first experiment with the simulation in Group Three

第一、二、三组实验主要考虑 Na^+ 、 Ca^{2+} 在土柱运移过程中的离子交换反应和吸附作用。从图 1 和图 2 可以看出,所加溶液只有 NaCl 或 CaCl_2 其中一种溶液时,误差分析(见表 3,表 4)结果表明模拟结果与室内土柱实验结果相当吻合,两者趋势也基本一致。但是耦合模型的结果更为精确,因此在实际工作中,如果某种离子(如 Na^+) 占主要成分时,进行该离子的交换吸附反应运移模拟,该模型是适用的。

从图 3、图 4 以及误差数据表可以看出, Na^+ 的拟合结果较 Ca^{2+} 的要好,可能是由于土壤对 Ca^{2+} 的

吸附强度高,而且 Ca^{2+} 在土壤中发生的反应较 Na^+ 复杂。但是实验结果和模拟结果的趋势是基本一致的。由于模型中的化学反应方程是建立在局部瞬时化学平衡的基础上,而实际实验中的化学反应达到平衡需要一定的时间,因此模拟的结果稍有提前趋于稳定。图 3 和图 4 的区别在于所加溶液浓度的差异,图 3 实验 Ca^{2+} 浓度和模拟结果在开始有较大的出入,可能是由于在低浓度条件下,在实验的初始阶段,土壤本身的 Ca^{2+} 含量具有很大的影响(供试土样的 Ca^{2+} 交换性含量为 0.06 mol L^{-1}),因此实验刚

开始时的 Ca^{2+} 浓度甚至超过了所加入溶液的 Ca^{2+} 浓度;随着时间的推移,其浓度变化趋势也一致了。图 4 中所加溶液浓度远大于土壤本身的交换溶液浓度,相对于背景溶质,主要考虑所加溶液溶质在土柱

中的运移,因此在此种情况下,相关性和误差均有提高(见表 3 和表 4)。从第三组实验结果也可以看出,浓度差异对于化学物质的运移行为也具有重要的影响。

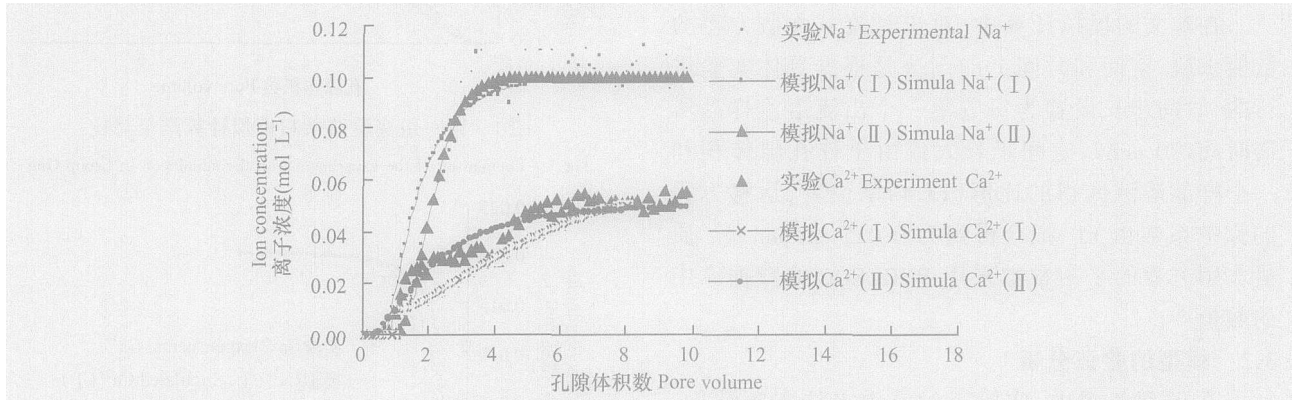


图 4 第三组第 2 个实验结果和模拟计算结果对比

Fig. 4 Comparison of the second experiment with the simulation in Group Three

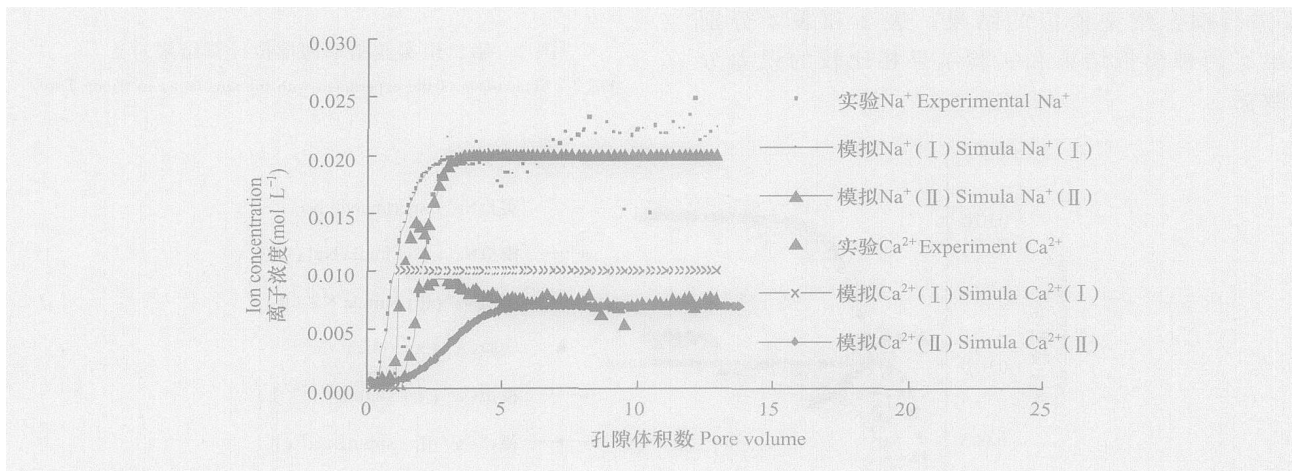


图 5 第四组实验结果和模拟计算结果对比

Fig. 5 Comparison of the experiment with the simulation in Group Four

第四组土柱出流实验,既有 Na^+ 、 Ca^{2+} 在运移过程中的离子交换反应和吸附作用,又有 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的络合反应。如图 5 及表 4 所示, Na^+ 模拟结果和实验结果比较接近,趋势也是一致的,相关性较好,误差也较小。图 5 中,由于土壤本身的交换性 Ca^{2+} 含量较高,在实验的初始阶段,出流溶液中含有土壤本身的 Ca^{2+} , Ca^{2+} 浓度上升很快,并且峰值超过了加入的溶液浓度。但随着反应的进行,由于 Ca^{2+} 的交换反应,特别是 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 发生的络合反应,导致了 Ca^{2+} 浓度的下降,并趋于一个稳定值。从实验结果和模拟结果的对比来看,由于耦合模型假设化学反应是局部瞬时平衡的,而实际土柱中的化学中反应达到平衡是要一段时间的,模拟结果

先于实验结果达到稳定。特别是 Ca^{2+} 发生了复杂的交换、吸附、络合等复杂反应,模型计算的化学反应参数都是假设其是在一瞬间达到平衡的,因此,模拟结果的变化趋势较实验结果要平稳。但是总体来看,它们的变化趋势是一样的,而且最后的稳定值很接近(计算值稳定为 $0.0078 \text{ mol L}^{-1}$,稳定时的实验值平均为 $0.0077 \text{ mol L}^{-1}$)。由此可见,该模型应用于发生比较复杂化学反应(离子交换和络合反应)的溶质运移中,是比较成功的。但是在此种情况下,由于 Ca^{2+} 浓度变化和一般非反应性离子在运移过程中的巨大不同(浓度先变大,然后减少趋于稳定),因此,模拟结果和实验结果有很大出入(相关系数仅为 0.222,均方差高达 0.593),此模拟误差很

大,即如果不考虑 Ca^{2+} 的络合及离子交换反应,该模拟是不能反映实际情况的。从以上各组模拟误差

分析对比结果(表 3 及表 4)可以看出,由于耦合模型更符合实际情况,因此模拟结果更为合理。

表 3 Na^+ 实验与模拟结果误差分析

Table 3 Error analysis of the results of the experiment and simulation on Na^+

实验分组		第一组实验	第三组实验 Group Three		第四组实验
Group		Group One	1	2	Group Four
相关系数	模拟 Simulation	0.961	0.881	0.923	0.812
Correlation coefficient	模拟 Simulation	0.983	0.989	0.972	0.922
均方差	模拟 Simulation	0.017	0.052	0.028	0.715
MSE	模拟 Simulation	0.004	0.002	0.004	0.009

表 4 Ca^{2+} 实验与模拟结果误差分析

Table 4 Error analysis of the results of the experiment and simulation on Ca^{2+}

实验分组		第二组实验	第三组实验 Group Three		第四组实验
Group		Group Two	1	2	Group Four
相关系数	模拟 Simulation	0.923	0.779	0.890	0.222
Correlation coefficient	模拟 Simulation	0.976	0.813	0.916	0.880
均方差	模拟 Simulation	0.005	0.069	0.020	0.593
MSE	模拟 Simulation	0.002	0.001	0.009	0.051

4 小 结

通过本文室内可控条件下的土柱实验,对耦合离子交换、络合吸附的溶质运移模型进行模拟验证,并与传统对流-弥散方程的模拟结果进行了对比分析,实验和模拟结果初步证明了耦合模型更符合溶质在土壤多孔介质中的实际运移情况,具有更高的精确性。

与传统的对流-弥散方程(CDE)相比,耦合模型具有明显的优势^[11~18],但也存在一些问题,如室内土柱实验模拟的是一维饱和流(PHREEQC也只适用于一维饱和流的计算),而实际土壤溶质运移有饱和-非饱和流,而且可能还存在多维情况。化学物质发生的反应也是复杂多样的,除了该模型考虑的离子交换、络合吸附等,还有氧化还原、酸碱反应等等。另外数值计算中,热力学常数、化学平衡常数、活度系数等参数一般来自于热力学数据库,和实际情况是有一定出入的。因此,在该领域的许多方面,都还需要进一步的探讨和完善。

参 考 文 献

[1] 李韵珠,李保国. 土壤溶质运移. 北京:科学出版社,1998. 61~71. Li Y Z, Li B G. Solute Transport in Soil (In Chinese).

Beijing: Science Press, 1998. 61~71

- [2] Davis J A, Kent D B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Hochella M F, White A F. eds. Mineral-Water Interface Geochemistry. Washington D C: Mineralogical Society of America, 1990. 177~260
- [3] Nielsen R D, et al. Water flow and solute transport process in unsaturated zone. Water Resour. Res., 1986, 22(9): 89~110
- [4] 刘庆玲,徐绍辉. 不同质地土壤中铜离子运移阻滞因子研究. 土壤学报,2005,42(6):930~935. Liu Q L, Xu S H. Retarding factors of copper movement in soils different in texture (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(6): 930~935
- [5] Stumm W, Morgan J J. Aquatic Chemistry. New York: Wiley-Interscience, 1970
- [6] Stumm W, Morgan J J 著. 汤鸿霄,等译. 水化学-天然水体化学平衡导论. 北京:科学出版社,1987. Stumm W, Morgan J J. eds. Tang H X, et al. translate. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters (In Chinese). Beijing: Science Press, 1987
- [7] Miller C W, Benson L V. Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system: Model development and application. Water Resour. Res., 1983, 19(2): 381~391
- [8] Parhurst D L, Appelo C A J. USER'S Guide to PHREEQC (Version2)-A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Denver: Geological Survey, 1999. 1~4
- [9] Toride N, Leij F J, van Genuchten M Th. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments (Version 2.1). U. S. Salinity Laboratory, UADA, ARS.

- 1995
- [10] Yanenko N. The method of fractional steps. New York: Springer, 1971
- [11] Yeh GT, Tripathi V S. A critical evaluation of recent development in hydro geochemical transport model of reactive multichemical components. *Water Resour. Res.*, 1989, 25(1): 93~108
- [12] 钱天伟,陈繁荣,武贵斌,等. 一种耦合表面络合吸附作用的地下水溶质迁移模型初探. *辐射防护通讯*, 2003, 23(3): 14~18. Qian T W, Chen F R, Wu G B, *et al.* An initial research on solute migration model coupled with adsorption of surface complexation in ground water (In Chinese). *Radiation Protection Bulletin*, 2003, 23(3): 14~18
- [13] Yeh GT, Tripathi V S. A model for simulating transport of reactive multispecies components: Model development and demonstration. *Water Resour. Res.*, 1991, 27(12): 3 075~3 094
- [14] Cederberg G A, Street R L. A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems. *Water Resour. Res.*, 1985, 21(8): 1 095~1 104
- [15] Kenneth G S. Molybdate transport in a chemically complex aquifer: Field measure transport model predictions. *Water Resour. Res.*, 1998, 34(10): 2 724~2 740
- [16] Wei S H, Jarvis N. Modelling of cadmium transport in soil-crop system. *Pedosphere*, 2000, 10(1): 1~9
- [17] 李保国,胡克林,黄元仿,等. 土壤溶质运移模型的研究及应用. *土壤*, 2005, 37(4): 345~352. Li B G, Hu K L, Huang Y F, *et al.* Advances in modeling and applications of soil solution transport (In Chinese). *Soils*, 2005, 37(4): 345~352
- [18] Delolme C, Hebrard-Labit C, Spadini L, *et al.* Experimental study and modeling of the transfer of zinc in a low reactive sand column in the presence of acetate. *J. Contam. Hydrol.*, 2004, 70: 205~224

APPLICATION OF A SOLUTE TRANSPORT MODEL COUPLED WITH CHEMICAL REACTION

Zhang Congzhi^{1,2} Xu Shaohui^{3†} Zhang Jiabao^{1,2}

(1 State Experimental Station for Agror Ecology, Chinese Academy of Sciences, Fengqiu, Henan 453300, China)

(2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(3 Department of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract Chemical reaction in soil solution has some important effects on solute transport. Ion exchange and complexation reaction are the common chemical reactions observed in soil. An indoor leaching experiment was conducted to explore effects of the two reactions on solute transport. The traditional convection-dispersion equation (CDE) regardless of chemical reactions was simulated by CXTFIT, and a model coupled with ion exchange and complexation reaction was simulated by PHREEQC, a hydrologic geochemical software. Results show that the coupled model is more precise in simulation, which indicates that the coupled model is successful.

Key words Mathematical model; Ion exchange; Complexation reaction; Solute transport