利用溶质锋信息估计溶质迁移参数方法分析^{*1}

郑纪勇^{1,2} 王全九² 邵明安^{1,2}

(1 西北农林科技大学水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀和旱地农业国家重点实验室,陕西杨凌 712100)

(2 中国科学院、水利部水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀和旱地农业国家重点实验室,陕西杨凌 712100)

摘 要 获取土壤溶质迁移参数是利用数学模型 预测土壤 溶质迁移过程的前提。本文根据对流弥散 方程(Convective dispersive equation, CDE)的一级近似解,建立了土壤溶质迁移过程中溶质锋随时间变化的函数 关系,并以时域反射仪(Time domain reflectometry, TDR)为手段、CF 为对象,通过与土壤溶质穿透曲线(Breakthrough curve, BTC) 拟合法相比较,研究了利用该函数关系确定溶质迁移参数的可行性。研究结果表明,两种 方法估计的 *R* 比较接近,而溶质锋信息法估计的水动力弥散系数 *D* 小于穿透曲线拟合法。TDR 探测的溶质 锋滞后于理论溶质锋,是导致利用溶质锋信息估计水动力弥散系数 *D* 偏小的原因之一。将溶质锋信息法估 计的迁移参数代入 CDE 计算的土壤溶质穿透曲线与实测土壤溶质穿透曲线比较发现,风沙土中计算的穿透 曲线整体滞后于实测穿透曲线,但两者的穿透过程基本一致, 土中计算的初始、完全穿透时间与试验穿透曲 线一致,但穿透过程有所差异,说明溶质锋信息法估计的迁移参数具有一定的可应用性,在估计水动力弥散系 数的精度方面有待提高。

А

 关键词
 CDE 解析解;参数估计;溶质锋;CF

 中图分类号
 \$152.72
 文献标识码

为了描述化学物质在土壤中的迁移过程,根据实 际条件已建立了多种形式的数学模型^[1]。当运用这 些模型预测化学物质在土壤中的动态时,最大的困难 在于如何确定模型中的相关参数。以往的参数估计 方法主要是统计方法和确定性方法,统计方法如最小 二乘法、最大似然法和矩分析法具有适应性广的特 点^[1~4],但由于未知因素太多及初值的选择不当,统 计方法估计的参数具有不唯一性和不确定性[5]。确 定性方法有着明确的物理意义和确定的参数值,但由 干浓度、时间和参数之间的复杂关系,限制了该方法 的广泛应用^[6,7]。由于统计方法和确定性方法在参数 估计中存在的上述问题. 如何利用简单方法获取参数 成为溶质迁移研究中的一个重要的方向。估计迁移 参数时可利用的主要信息是土壤中的溶质浓度分布 及其变化过程,而另一个信息是溶质迁移时溶质锋随 时间的变化^[8,9]。邵明安等利用溶质锋信息,提出了 确定溶质迁移参数的边界层方法^[10~13],并从试验的 角度证明了该理论具有一定的可行性^[14],但该方法 没有考虑到溶质锋的可探测性,估计的延迟因子与实 际值有一定误差。刘春平和石辉考虑到溶质迁移时 溶质锋的难监测性和仪器性能的限制,提出在利用仪 器探测溶质锋时假设溶质锋上有一定的溶质通 量^[13,15],使得利用溶质锋信息确定参数更具可行性。 为充分利用溶质锋随时间变化的这一信息,本文在假 定溶质锋溶质通量的基础上,根据对流-弥散方程 (Convective dispersive equation, CDE)的一级近似解, 对利用溶质锋信息估计迁移参数的可行性进行了探 讨。

1 理 论

通常利用对流弥散理论描述土壤溶质迁移过 程,均质稳态条件下,一维土壤溶质迁移的对流弥散 方程可表示为:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + v \frac{\partial c}{\partial x}$$
(1)

式中, c: 溶质浓度(N); t: 时间(h); x: 距离(m); v: 孔 隙流速($cm h^{-1}$); D: 水动力弥散系数($cm^2 h^{-1}$); R: 延 迟因子(无量纲)。

利用土柱进行土壤溶质穿透试验时,初始条件和 边界条件可以确定为:

$$c(x, 0) = 0$$
 $x > 0$ (2)

^{*} 西北农林科技大学创新团队计划、中国科学院"百人计划"项目(No. 2004109)、中国科学院水利部水土保持研究所领域前沿项目 (SW05501)

$$c(\infty, t) = 0 \qquad x = 0 \qquad (3)$$

$$- D \frac{\partial c}{\partial x} + vc \mid_{x \to 0} = vc_0 \quad t > 0 \tag{4}$$

相应方程(1)的解析解为:

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{efc}\left[\frac{x-v't}{2\sqrt{D't}}\right] + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{v'x}{D'}\right) \operatorname{efc}\left[\frac{x+v't}{2\sqrt{D't}}\right]$$
(5)

式中, $D' = \frac{D}{R}$; $v' = \frac{v}{R}$ 。相对而言, 式(5)中的第二项比较小, 可以忽略, 式(5) 变为:

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = \frac{1}{2} efc \left[\frac{x - v't}{2\sqrt{D't}} \right]$$
(6)

当 *x* 为溶质锋的位置时,理论上 *c*(*x*, *t*) 基本等于零, 但考虑到探测溶质锋仪器的精度,探测到的溶质锋的 溶质浓度不为零,那么式(6) 可转换为:

$$\operatorname{arcefc}\left(1-2\frac{c(x',t)}{c_0}\right) = \frac{x'-\frac{v}{R}t}{2\sqrt{Dt/R}}$$
(7)

式中, x' 为探测溶质锋的位置, c(x', t) 为探测溶质锋 上溶质的浓度。式(7) 整理得:

$$x' = 2k \quad \sqrt{Dt/R} + vt/R \tag{8}$$
$$k = arcefc(1 - 2c_e)$$
$$c = c(x' + t)/cc$$

 c_e 为探测溶质锋的相对浓度,其大小根据探测仪器的精度而定。石辉 通过 理 论分析,认为相对 浓度 值取 $c_e=0.003$ 时较为适宜⁽¹⁾。将式(8)进一步转换可得到如下形式:

$$y = ax + b \tag{9}$$

式中, $y = x' / \sqrt{t}$; $x = \sqrt{t}$; $a = \frac{v}{R}$; $b = 2k \sqrt{D/R}$ 。这样, 依据溶质锋随时间的运动规律, 就可通过拟合曲线的 斜率和截距确定溶质迁移参数 *D* 和*R*。

2 试验验证

为了验证上述方法的可行性,进行了均质土壤稳 态条件下的一维垂直土柱溶质穿透试验。

2.1 材料与方法

试验系统由土柱、供试土样、示踪溶液、马氏瓶、

TDR 和计算机组成。试验土柱利用有机玻璃管制 成,高 100 cm,管内径 14 cm,管壁上每隔 10 cm 开内 径 2 cm 的小孔,以便插入 TDR 探头进行监测,不进 行监测时小孔用橡皮塞封住。土柱下端以密集孔版 固封,并覆以滤纸防止土粒流失。TDR 为波兰 EASY TEST 公司生产的 FOM/mts 型,可同时测定土壤中的 水分含量、盐度和温度。该型 TDR 可通过 RS232 端 口与计算机进行实时通讯。探头为 10 cm 长的双针 式探头。供试土样为风干、过 2 mm 筛的榆林风沙 土和杨凌 土。采用分层填装法按一定容重填装土 柱,并尽量防止土壤人为分层。示踪溶液为 0.3 mol L⁻¹的氯离子溶液。

试验开始前将填装好的土柱竖直放入较大容 器中,控制容器水面从下到上进行饱和排气,放置 一夜达到稳态条件。试验开始前,将土柱竖直放 置于试验架上,抽去表层明水,并覆以滤纸,以免 加入示踪溶液时冲刷土壤表面。之后拔掉第一个 监测点的探测孔橡皮塞,插入 TDR 探头,通过微机 启动监测程序, 以 3 次 min^{-1} 的监测频率开始自动 监测土壤溶液电解质浓度变化。监测程序启动 后,在尽可能短的时间内通过马氏瓶加入示踪溶 液,并控制水头。试验进行的同时在土柱下端接 取出流液,以求获得示踪剂 Cl⁻ 的穿透过程。由 干该型 TDR 是单通道通讯端口, 主机只能连接一 个探头,所以只能对所有监测点依次进行监测。 溶质锋是否到达监测点可以通过动态监测的土壤 溶液电解质浓度变化进行判断。溶质锋到达监测 点之前,监测到的土壤溶质电解质浓度为常数,电 解质浓度开始上升的时间点可认为是溶质锋到达 该监测点的时间。监测到溶质锋后,将探头拔出 移到下一个监测点进行监测,已完成监测的探测 孔用橡皮塞堵住,防止溶液渗出。出流液中 Cl⁻ 浓度采用 AgNO3 滴定法进行测定。该试验的具体 试验设置见表 1。

	衣I	试验设直及工	性物理梦数		
Table 1	Experiment	setting and physical	parameters of	the soil	columns

		I	8 1 5 1			
土样 Soil sample	土柱高度 Height of soil columne (cm)	土壤比重 Particle density P _s (g cm ⁻³)	土壤容重 Bulk density P _v (g cm ⁻³)	平均孔隙流速 Average porewater velocity V _p (m h ⁻¹)	探测点数 Number of monitoring position	水头 Height of the water head (cm)
风沙土 Sandy loam soil	68	2.70	1. 34	1.05	6	5.5
± Clay loam soil	48	2.65	1. 27	1.25	4	9.0

2.2 结果与分析

2.2.1 土壤溶质锋随时间运动规律 利用 TDR 不同距离点捕捉到溶质锋所需时间见图 1。从图 1 可以看出, TDR 探测到的溶质锋随时间的变化规 律基本上反映式(8)的特性, 只是 土处理监测的 距离较短, 不如风沙土处理明显。TDR 探测的溶 质锋迁移速度随时间增加而下降的这种规律可以 从离子迁移的弥散过程进行解释。稳态条件下, 离子迁移过程中发生弥散作用, 弥散长度(距离) 随时间增大, 弥散产生的离子浓度梯度随时间逐





Fig. 1 Change in solute front depth with time

渐减小, TDR 探测溶质锋与实际溶质锋之间的距 离逐渐增大, 所以迁移单位距离所需时间逐渐 增加。

2.2.2 利用溶质锋信息估计溶质迁移参数 将 溶质锋随时间变化数据经转换代入式(9)进行最小 二乘法拟合,得到两种土壤的拟合曲线(见图 2)。 拟合曲线的数学表达式及估计参数见表 2。从拟合 图可以看出,转换后具有很好的线性关系,且相关系 数较高,说明试验数据体现了相对浓度 $c_e = 0.003$ 点 的迁移特性,拟合结果可信。







表 2 利用溶质锋信息估计的迁移参数

Table 2	Estimation	of transport	parameters	using the	informatio	n of solute front
---------	------------	--------------	------------	-----------	------------	-------------------

土样	土样 参数拟合 Parameter fitting		估计参数 Estimated parameters	
Soil sample	曲线 Equation	r ²	D	R
风沙土Sandy loam soil	y = 1.295x + 3.077	0.911	0. 510	0.811
\pm Clay loam soil	y = 1.458x + 3.053	0.982	0. 531	0. 857

2.2.3 利用穿透曲线拟合参数 穿透曲线 (Breakthrough curve, BTC)是指出流端出流溶液相对 浓度与相对时间的对应关系曲线。所谓相对浓度是 指出流液浓度与示踪溶液浓度之比,即 *ci/co*;相对 时间是出流液体积与土柱总孔隙体积之比,即 *VT/ L*。土壤溶质穿透曲线是人们认识和研究土壤孔隙 特性和溶质迁移机制的一个重要手段。对于土壤溶 质迁移的动力弥散理论而言,土壤溶质穿透曲线常 被用来估计土壤水动力弥散系数,也经常用来研究 土壤容重、质地、结构、含水量以及迁移物质化学特 性对土壤溶质迁移特征的影响^[15~17]。

氯离子为惰性负离子,迁移过程中既不易发生 吸附交换,也不易与土壤中的其他化学物质发生化 学反应,所以氯离子在土柱中的运动可用非反应性 平衡模型 CDE 方程描述。因为穿透试验在定水头 稳态条件下进行,迁移溶液的输入为连续步输入方式,其边界条件为第三类边界条件。所以本实验条件下氯离子在土柱中迁移的控制方程及其边界、初始条件可描述为:

$$\begin{cases} R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + v \frac{\partial c}{\partial x} \\ \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} + vc \right) \Big|_{x=0^+} = vc_0 \\ c(x, t) = 0, t = 0 \\ c(x, t) = 0, x \xrightarrow{\rightarrow} \infty \end{cases}$$
(10)

CXTFIT2.0程序是美国盐土试验室基于 FOR-TUNE 语言编写的专门用来利用溶质迁移信息估计 迁移参数的 DOS 程序,其中穿透曲线是该程序可利 用信息之一。通过试验获得的穿透曲线以及利用 CXTFIT 程序拟合的穿透曲线见图 3,利用穿透曲线

估计的参数见表 3。



图 3 观测土壤溶质穿透曲线与拟合土壤溶质穿透曲线比较

Fig. 3 Comparison between BFCs of the observed and the fitted

表3	利用穿透曲线估计的迁移参数
----	---------------

Table 3 Parameters estimated using the BTC

土样	弥散系数 Dispersion	延迟用了 Datastation from D	_2	550
Soil sample	coefficient $D(\operatorname{cm}^2 \operatorname{h}^{-1})$	進送四丁 Retardation factor K	r	550
风沙土 Sandy loam soil	0.914	0. 906	0.9879	0.062 9
\pm Clay loam soil	1.260	0. 755	0.9822	0.095 2

从图 3 可以看出, 观测的穿透曲线与拟合的穿 透曲线吻合程度较高, 拟合的决定系数 r²接近于 1, 残差 SQQ 较小, 说明了拟合的结果具有可信性。氯 离子为惰性离子, 大多数研究往往将氯离子的延迟 因子处理为 1, 但土壤是个带有正、负电荷的复杂系 统, 拟合结果也常常小于 1^[18], 本试验拟合氯离子的 延迟因子略小于 1, 说明拟合结果基本上体现了氯 离子作为惰性离子的迁移特征。 土中氯离子的延 迟因子小于风沙土中氯离子的延迟因子, 其原因可 能与土壤质地有关。

2.2.4 两种参数估计方法比较 从表2、表3可以看出,两种土样中溶质锋信息法估计的水动力弥散系数均较穿透曲线拟合法小1倍左右,但两种方法拟合的延迟因子基本接近,说明利用溶质锋信息

法在估计水动力弥散系数方面具有一定的误差。利 用溶质锋信息法估计水动力弥散系数具有误差的原 因可能是由于仪器探测溶质锋滞后于实际 *c*_e= 0.003点造成的。为确定 TDR 探测溶质锋的滞后程 度,将穿透曲线拟合法估计的迁移参数 *D* 和*R* 带入 式(8),计算了实际 *c*_e= 0.003 点随时间的变化规 律,并与 TDR 探测溶质锋进行了比较(图 4)。从图 4 可以明显地看出,TDR 探测的溶质锋滞后于计算 的 *c*_e= 0.003,滞后的程度随时间逐渐增加,且在风 沙土中滞后程度强于 土。滞后距离随时间增大的 原因是离子迁移过程中弥散作用随浓度梯度变小逐 渐减弱所致。从以上分析可以看出,仪器探测溶质 锋的灵敏度是影响利用溶质锋信息估计参数精度的 重要原因。



图 4 实测溶质锋与推算 $c_e=0.003$ 点随时间迁移过程比较 Fig. 4 Movement of solute front measured by TDR and calculated position of $c_e=0.003$ with the time



图 5 应用利用溶质锋信息法估计参数计算的穿透曲线与试验穿透曲线比较

Fig. 5 BTC measured and the BTC calculated with the parameters estimated based on solute front information

为探讨利用溶质锋信息法估计的参数的可应用 性,将利用溶质锋信息法估计的参数计算的穿透曲 线与试验获得的穿透曲线进行了比较(见图 5)。从 图 5 中可以看出,在风沙土中,计算的整体穿透过程 与实际穿透过程基本一致,但计算的溶质迁移速度 快于实际迁移速度。而 土中计算的初始穿透时 间、完全穿透时间与实际的初始穿透时间、完全穿透 时间基本一致,但穿透过程不尽一致。两种穿透曲 线对比结果说明,利用溶质锋信息确定的溶质迁移 参数与实际迁移参数虽然具有一定出入,但仍具有 一定的可应用性。

3 结 论

利用简单方法估计迁移参数一直是十壤中溶质 迁移领域研究的一个重要方向。本文在假定溶质锋 具有一定浓度的基础上,利用 CDE 方程一级近似解 析解,提出了利用溶质锋信息估计溶质迁移参数的 简单方法。该方法只需获得溶质锋随时间的运动规 律即可进行迁移参数估计,方法简单且易于操作。 本文以 TDR 为监测手段, 将利用溶质锋信息估计的 参数与经典方法 ——穿透曲线拟合法确定的参数进 行比较,探讨了该方法进行参数估计的可行性。研 究发现利用溶质锋信息确定的延迟因子 R 与穿透 曲线拟合法较为一致,而水动力弥散系数较小。利 用穿透曲线拟合法估计的迁移参数计算的溶质锋与 监测溶质锋进行比较,发现监测的溶质锋滞后于计 算溶质锋(实际溶质锋),说明提高监测仪器灵敏度 是提高该方法参数估计精度的有效手段。将应用溶 质锋信息法估计的参数计算的穿透曲线与试验穿透 曲线进行比较,发现两种穿透曲线整体上具有一定 出入,但在风沙土中两种穿透曲线具有相同的穿透 过程,在 土中两种穿透曲线具有相同的初始和完

全穿透时间,说明该方法尽管在估计水动力弥散系数的精度方面有待提高,估计的参数仍具有一定的可应用性。

参考文献

- [1] 李韵珠,李保国. 土壤溶质迁移. 北京: 科学出版社, 1998.
 113~181. Li Y Z, Li B G. Soil Solute Transport (In Chinese). Berjing: Science Press, 1998. 113~181
- [2] Bresler E, Naor A. Estimating transport parameters in soils by maximum likelihood. Soil Sci. Soc. Am. J., 1987, 51: 870~ 875
- Jury W A, Sposito G. Field calibration and validation of solute transport models for the unsaturated zone. Soil Sci. Soc. Am. J., 1985, 49: 1 331~ 1 341
- [4] Parker J C, van Genuchten M Th. Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. VA. Agric. Exp. Stn. Bull., 1984, No. 84~ 3
- [5] Toride N, Leij F J, van Genuchten M Th. The CXTFIT Code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. US Salinity Laboratory Agriculture Research Service, US Department of Agriculture, Riverside, California, 1995, No. 137
- [6] Leij F J, Dane J H. Moment method applied to solute with binong and temary exchange. Soil Sci. Soc. Am. J., 1992, 56 667~ 674
- [7] Rifai M N E, Kaufman W J, Todd D K. Dispersion phenomena in laminar flow through porous media. Inst. Eng. Res. Ser. No. 93 (2). Sanitary Eng. Res. Lab., Univ. of Calif., Berkeley, 1956
- [8] Yamaguchi T, Moldrup P, Yokosi S. Using breakthrough curves for parameter estimation in the convection dispersion model of solute transport. Soil Sci. Soc. Am. J., 1989, 53: 1635 ~ 1640
- [9] Kumar I J, Narang H N. A boundary layer method in porous body heat and mass transfer. Int. J. Heat Mass Transfer, 1967, 10: 1 095~ 1 107
- [10] Gupta L N. An approximate solution of the generalized Stefan's problem in porous medium. Int. J. Heat Mass Transfer, 1974, 17: 313~ 321
- [11] Shao M A, Horton R, Miller R K. An approximate solution to the convection dispersion equation of solute transport in soils. Soil Science, 1998, 163: 339~ 345
- [12] 刘春平, 邵明安. 土壤溶质锋迁移的解析解. 水土保持学报, 2001, 15(4):22~26. Liu C P, Shao M A. Analytical solution to

advance of solute front in soils (In Chinese). Journal of Soil and Watter Conservation, 2001, $15(4):22\sim 26$

- [13] 刘春平,邵明安. 土壤溶质迁移的溶质锋运动. 水利学报, 1999(12):11~16. Liu C P, Shao M A. The boundary layer movement of solute transport in soil (In Chinese). Journal of Hydraulic Engineering, 1999(12):11~16
- [14] 郑纪勇,邵明安.应用溶质锋方法确定溶质迁移参数的实验研究.水利学报,2002(1):92~96. Zheng J Y, Shao M A. Experimental study on the application of boundary layer theory method to the estimation of soil solute transport parameters (In Chinese). Journal of Hydraulic Engineering, 2002(1): 92~96
- [15] Biggar J W, Nielsen D R. Miscible displacement: II: Behavior of tracers. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1962, 26(2): 125 ~ 128
- [16] Nielsen D R, Biggar J W. Miscible displacement: III: Theoretical considerations. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1962, 26 216~ 221
- [17] Nielsen D R, Biggar J W. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. Water Resour. Res., 1986, 22(9):89~ 98
- [18] 郑纪勇,王丽梅,邵明安.应用亮兰染色剂指示溶质迁移边 界层的研究.水科学进展,2004,15(1):100~104.Zheng JY, Wang L M, Shao M A. Primary Study on the application of Brilliant blue dye to indicating the boundary layer of solute transporting (In Chinese). Advances in Water Science, 2004, 15(1): 100~104

ESTIMATION OF SOLUTE TRANSPORT PARAMETERS USING INFORMATION OF SOLUTE FRONT

Zheng Jiyong^{1, 2} Wang Quanjiu² Shao Mingan^{1, 2}

(1 State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation,

Northwestern A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

(2 State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation,

Chinese Academy of Sciences, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract Acquisition of soil solute transport parameters is a pre-condition for predicting solute transport using the numerical model in practice. A new and simple method is recommended here for estimating transport parameters of D and R using changes in depth of the solute front with time by means of one order approximate solution of CDE (Convective dispersive equation, CDE). Time domain reflectometry (TDR) was used to determine the time when the solute front arrived at different fixed points in the soil column and at the same time effluent from the column was collected for parameters estimation with the BTC (Breakthrough curve, BFC) fitting method using the CXTFIT program at the bottom of the soil column. By comparison the retardation factors, R, derived with the two methods are more or less the same, however the convective dispersive coefficient D estimated with the solute front information method is generally smaller than the one with the BTC fitting method. One of the factors resulting in the smaller D is the lag of the measured solute front behind the theoretic one, which is testified by comparing the former with the latter calculated using the parameters figured out with the BTC fitting method. Comparison between the measured BTC and the calculated BTC shows that the two have the same dispersive process in sand soil and the same times soil solute made the initial breakthrough and complete breakthrough, which demonstrates that the parameters estimated based on solute front information information of this method need further improvement.

Key words Analytical solution of CDE; Parameter's estimation; Solute front; Cl