

应用亮兰染色剂指示溶质迁移边界层的研究

郑继勇¹, 王丽梅², 邵明安¹

(1. 中国科学院水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨陵 712100;
水利部

2. 中国海洋大学生命科学院, 山东 青岛 266003)

摘要: 应用边界层方法确定溶质迁移参数是一种简单可靠的方法, 但如何确定边界层的位置是限制边界层方法应用的关键因素。而亮兰染色剂在土壤中迁移时, 具有边界层清晰、容易确定的特点。基于此, 以 Cl^- 为例, 研究了该染色剂指示非反应性溶质迁移边界层的可行性。研究结果表明: 在同一土柱中, 亮兰染色剂的边界层与 Cl^- 的边界层的运动规律相似, 亮兰染色剂和 Cl^- 的边界层随时间的变化在弥散度很小的情况下都可以用线性关系式近似描述。根据这一规律, 得出在风沙土和黄绵土中 Cl^- 边界层与亮兰染色剂边界层之间的关系表达式。两者边界层之间转换关系的求得, 为应用亮兰染色剂准确指示非反应性溶质迁移边界层成为可能提供了一条思路。

关键词: 溶质迁移; 迁移参数; 边界层; 亮兰染色剂; Cl^-

中图分类号: TV641.2; X53; X592 文献标识码: A 文章编号: 1001-6791(2004)01-0100-05

目前对农业污染物(化肥、农药)在多孔介质(如土壤、泥沙和流域沉积物等)中的运移机理已进行了广泛的研究, 建立了相应的模型^[1]。这些模型多以溶质在多孔介质中运移的对流-弥散方程(Convection Dispersion Equation, CDE), 以及考虑不动水体和可动水体的两栖模型(Mobile-Immobile Model)为基础, 通过考虑农业污染物的物理化学性质, 建立一套适用于描述农业污染物的运移模型。对模型的应用, 参数的确定是关键。在众多的参数确定方法中, 参数的难确定性和确定的参数不唯一性一直难以解决, 而边界层方法是利用溶质锋的运移深度与时间的关系进行运移参数估计的一种简单方法^[2,3], 且确定的参数具有唯一性。但在应用边界层方法确定溶质迁移参数中, 准确确定溶质锋的位置是关键, 因此准确确定边界层的位置成为限制边界层方法应用的关键因素。有关确定边界层位置的方法手段中, TDR 已被证明可用来确定溶质迁移过程中边界层的位置^[4], 而另一可行的方法是染色剂示踪法。用于示踪的染料必须具有良好的可移动性和可视性。对于大多数染料, 可移动性和可视性在一定程度上是不能兼备的。本研究所用亮兰染色剂(Brilliant Blue FCF)是一种酸性染料, 在土壤中具有带负电, 不易被吸附, 迁移过程中边界层的界面清晰而易判断等优点。根据亮兰染色剂的性质, 本文通过室内试验, 在同一土柱中同时施入亮兰染色剂和 Cl^- , 分别用边界层法和穿透曲线拟合法估计染色剂和 Cl^- 的运移参数, 然后再根据穿透曲线法得到的 Cl^- 参数应用边界层方法反推 Cl^- 边界层随时间的运动规律, 并与染色剂的边界层运动规律进行比较, 分析了亮兰染色剂指示溶质边界层的可行性, 以求进一步应用到田间。

1 材料与方法

供试土样为耕作层(0~20 cm)的陕北安塞黄绵土和榆林风沙土, 土样风干后过 2 mm 筛, 105 °C 烘干法测吸湿水含量。土样的理化性质见表 1。

收稿日期: 2002-09-16; 修订日期: 2002-12-16

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G200018605); 国家杰出青年基金资助项目(40025106)

作者简介: 郑继勇(1974-), 男, 山东聊城人, 中国科学院/水利部水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室博士研究生, 主要从事多孔介质中物质迁移方面的研究。E-mail: buddyzheng@163.com

采用垂直土柱易混置换试验, 运移溶液为 0.3 N 氯化钠和 5 g/L 亮兰染色剂的混合溶液。土柱高为 20 cm, 直径为 4.5 cm, 分层填装土柱。风沙土和黄绵土土柱的容重均设置为 1.30 g/cm³。试验开始前, 先把土柱放在水槽中, 从下至上饱和并进行排气。水头控制为 3 cm。试验开始后, 用 25 mL 容量瓶接取出流液, 用千分尺测量边界层的距离。采用选择电极法测定出流液中氯离子的浓度。

2 结果与讨论

2.1 两种方法确定参数的比较

出流液的相对浓度随孔隙体积的变化曲线称为穿透曲线(Break-Through Curve, BTC), BTC 可以反映溶质在介质中混合置换运移的特征。应用 CXFIT 程序, 拟合 Cl⁻ 在土柱中的穿透曲线可得到 Cl⁻ 的运移参数。随土壤水的流动, 染料也随之下移。下移的过程中, 染料经过的土壤与下面的土壤之间有一个清晰的界面。采用目视法可以确定运移过程中任何时间下的边界层的位置并和距离。饱和稳态条件下边界层运动方程为

$$d(t) = \frac{vt}{R} + \sqrt{\left(\frac{2vt}{R}\right)^2 + \frac{12Dt}{R}} \quad (1)$$

式中 $d(t)$ 为边界层距上边界的距离, cm; v 为土壤水的孔隙流速, cm/h; t 为时间, h; R 为延迟因子; D 为水动力弥散系数, cm²/h。

根据式(1), 将边界层数据进行拟合可确定染色剂的迁移参数。对于两种物质应用不同方法确定的迁移参数见表2。从两种物质的迁移参数对比来看, 染色剂的迁移参数与 Cl⁻ 的迁移参数相差比较大, 无论水动力弥散系数, 还是延迟因子染色剂均大于 Cl⁻, 这充分说明了两者在土壤中迁移规律的不一致。其原因可能是染色剂是有机大分子, 而 Cl⁻ 是无机小分子, 染色剂在迁移过程中受到的影响因素要比 Cl⁻ 复杂。比如染色剂在土壤中受到的物理阻滞作用要大于 Cl⁻。根据亮兰染色剂性质, 在水中可分解成单质或二价阴离子, 本身并不具备络合性, 但染色剂的延迟因子 R 远大于 1, 说明染色剂具有阳离子的迁移特性。Markus 通过批处理试验研究了该染色剂的吸附特性^[5], 认为该染色剂在土壤中与 Ca²⁺ 形成了离子对, 形成后的离子对呈中型或荷正电, 由此改变了染色剂的吸附特性, 使得土壤颗粒对染色剂的吸附作用增强, 并与土壤中的 Ca²⁺ 含量成正比。Ar dreini 和 Steenhuis 于 1990 年通过土柱试验研究发现亮兰示踪剂的穿透曲线有非常显著的拖尾现象, 也表明了亮兰染色剂在土壤中发生了吸附作用^[6]。黄绵土和风沙土是典型的北方土壤, 都含有很高的 Ca²⁺, 改变了染色剂在土壤中的化学性质。因此, 染色剂的边界层不能直接用来指示 Cl⁻ 的边界层, 必须根据 Cl⁻ 的边界层与染色剂边界层在土壤中的运动规律对染色剂指示的边界层进行修正。

表2 两种迁移物质的迁移参数对照表

Table 2 Comparison of transport parameters of two solutes

土样	$V_p / (\text{cm} \cdot \text{h}^{-1})$	$D / (\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$		R		r^2	
		染色剂	Cl ⁻	染色剂	Cl ⁻	染色剂	Cl ⁻
风沙	2.69	2.45	0.246	5.14	0.91	0.998	0.999
黄绵土	2.42	3.48	0.252	7.93	0.81	0.995	0.997

注: V_p 为孔隙平均流速; D 为水动力弥散系数; R 为阻滞因子; r^2 为拟合相关系数的平方。

2.2 染色剂的边界层与 Cl⁻ 的边界层之间的关系

2.2.1 边界层深度与时间的关系

溶质在土壤中迁移的机理一般有两个, 即对流作用和水动力弥散作用。在质地较粗、颗粒比较单一、大孔隙较多的情况下, 一般弥散度(D/v)很小, 即对流作用占主导地位, 水动力弥散对溶质迁移的作用相对较小。

表1 供试土样的理化性质

Table 1 Soil physical and chemical properties

土样	有机质 $I / (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	机械组成/%			物理粘粒
		砂粒	粉粒	粘粒	
风沙土	5.5	23.38	65.83	5.79	13.27
黄绵土	6.1	22.91	67.01	10.08	23.59

下面根据边界层理论讨论在不同 D/v 值情况下边界层距离与时间的关系。

根据边界层式(1), 在假定流速 v 、弥散系数 D 、阻滞因子 R 已知的情况下, 可根据时间计算边界层的深度。图1是在假设条件1: $v = 1.2 \text{ cm/h}$ 、 $D = 0.9 \text{ cm}^2/\text{h}$ 、 $R = 1.1$ 和假设条件2: $v = 1.2 \text{ cm/h}$ 、 $D = 24 \text{ cm}^2/\text{h}$ 、 $R = 1.1$ 时边界层与时间的关系。从图1中可看出, 当弥散度 (D/v) 比较小时, 边界层与时间之间的线性关系比较好, 而随弥散度的增大, 线性相关的显著性逐渐降低。边界层距离随时间的变化在初始较短的时间内是非线性变化, 而经过一段时间后, 边界层距离随时间的非线性变化的性质不是很显著, 可近似地用线性规律描述。这是因为开始阶段运移溶质的浓度梯度特别大, 弥散作用起主要作用, 对流作用相对较小, 所以非线性规律非常明显。随着溶质的不断下移, 浓度梯度逐渐减小, 弥散强度也随之逐渐减小, 边界层的非线性变化规律逐渐减弱, 而对流作用对溶质迁移所起的作用相对增大, 最终对流作用对溶质的迁移起主导作用。在本试验条

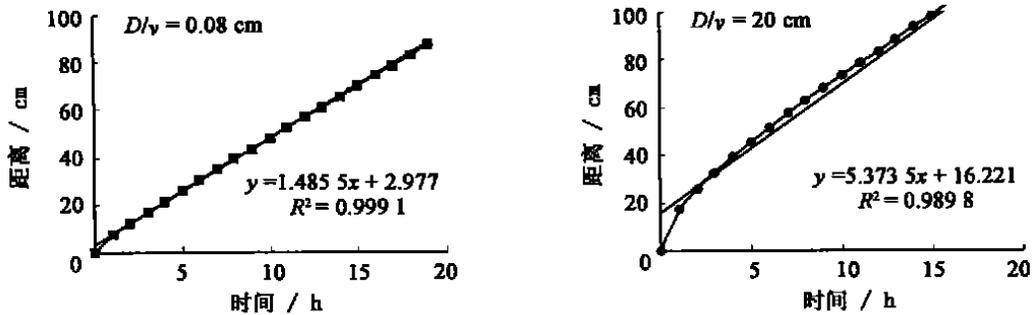


图1 边界层与时间的关系

Fig. 1 Relationship between boundary layer and time

件下, 运移溶液的孔隙流速为一恒定值, 所以, 经过一段时间后, 边界层与时间的关系可近似地用下式描述:

$$d(t) = at + b \quad t > 0 \quad (2)$$

式中 $d(t)$ 为边界层距离, cm; t 为时间, h; a 、 b 为拟合参数。

2.2.2 亮兰染色剂的边界层深度与时间的关系

从上述讨论得知, 在 D/v 很小时, 边界层距离随时间的变化可近似地用线性规律描述, 下面根据试验所得数据, 分析染色剂边界层随时间变化的规律。将染色剂的边界层数据进行线性拟合, 分别得到风沙土和黄绵土的边界层深度与时间的拟合(图2)。风沙土中染色剂边界层与时间的拟合方程为

$$d(t)_{\text{dye}} = 2.20t + 1.19 \quad t > 0 \quad r^2 = 0.9988 \quad (3)$$

黄绵土中染色剂边界层与时间的拟合方程为

$$d(t)_{\text{dye}} = 1.20t + 2.45 \quad t > 0 \quad r^2 = 0.9906 \quad (4)$$

拟合式(3)、式(4)的相关系数说明用线性关系拟合染色剂的边界层与时间之间的关系具有很高的精度, 即表明染色剂的边界层与时间的关系呈显著线性相关。从图2中可看出染色剂边界层在风沙土中的运动速度要比在黄绵土中快, 这也在一定程度上说明了对流对边界层的迁移有一定作用。风沙土中的孔隙流速之所以比在黄绵土中的大, 是因为风沙土的质地比黄绵土粗, 风沙土中的孔隙比黄绵土中孔隙大的缘故。

2.2.3 Cl^- 边界层的运动规律

由表2数据可以算出, Cl^- 在风沙土和黄绵土中的弥散度 D/v 分别为: 0.09 cm 和 0.10 cm , 都比较小, 由此可认为 Cl^- 边界层在这两种土壤中的运动规律符合上述结论, 即弥散度 D/v 比较小的情况下, 边界层随时间变化的运动规律可近似以线性描述。所以, 利用穿透曲线拟合法确定了运移参数 D 和 R 后, 再根据式(1)可

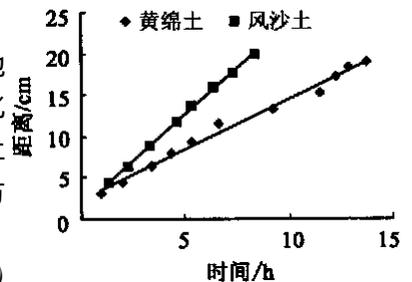


图2 染色剂边界层深度与时间的关系

Fig. 2 Relationship between dye' s boundary layer and time

求得 Cl^- 的边界层随时间的运动规律。计算得到的边界层数据经线性拟合得到 Cl^- 的边界层随时间的变化的拟合式(5)、式(6)及拟合图3。风沙土中 Cl^- 的边界层与时间的拟合方程为

$$d(t)_{\text{Cl}} = 11.83t + 0.28 \quad t > 0 \quad r^2 = 0.99 \quad (5)$$

黄绵土中 Cl^- 的边界层与时间的拟合方程为

$$d(t)_{\text{Cl}} = 11.95t + 0.30 \quad t > 0 \quad r^2 = 0.99 \quad (6)$$

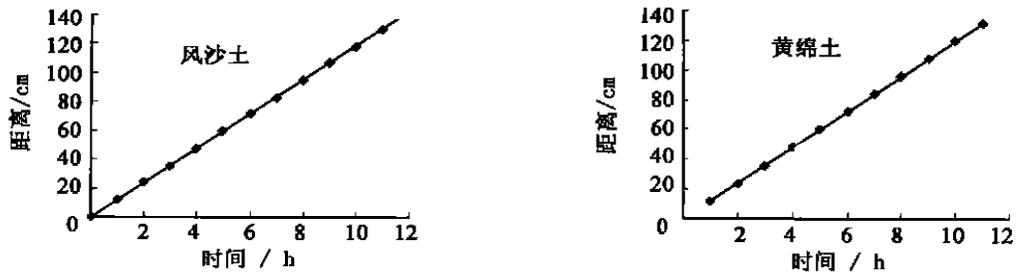


图3 Cl^- 运移边界层距离与时间的关系

Fig. 3 Relationship between boundary layer of Cl^- and time

从图3中可发现,在把 Cl^- 边界层随时间变化的初始阶段去掉后拟合曲线的相关系数几乎等于1,这说明 Cl^- 在 D/v 值很小的情况下,一定时间后其在土壤中的迁移主要是受对流作用所控制。充分体现了在 D/v 很小的条件下,边界层距离变化与时间的线性相关性。

2.2.4 染色剂的边界层与 Cl^- 的边界层之间的关系

据上述分析,染色剂边界层与 Cl^- 的边界层均符合边界层与时间呈线性相关的规律,使得通过染色剂指示的边界层推求 Cl^- 的边界层和应用边界层方法确定 Cl^- 的迁移参数成为可能。由式(3)和式(5)可求得风沙土中染色剂边界层与 Cl^- 边界层之间的关系:

$$d(t)_{\text{Cl}} = 5.38 d(t)_{\text{dye}} - 6.12 \quad d(t)_{\text{dye}} > 1.19 \quad (7)$$

同理由式(4)和式(6)可得黄绵土中染色剂边界层与 Cl^- 边界层之间的关系:

$$d(t)_{\text{Cl}} = 9.96 d(t)_{\text{dye}} - 24.10 \quad d(t)_{\text{dye}} > 2.45 \quad (8)$$

3 结 论

(1) 利用边界层法得到的亮兰染色剂的迁移参数与穿透曲线拟合法得到的 Cl^- 迁移参数有一定的差异,不能直接用染色剂的边界层随时间的变化规律代替 Cl^- 边界层随时间变化的规律。

(2) 在稳定饱和条件下,当弥散度值很小时,染色剂的边界层随时间变化的规律与 Cl^- 边界层随时间变化的规律都可用 $d(t) = at + b, t > 0$ 表示。在风沙土和黄绵土中描述染色剂边界层随时间变化规律的方程式分别为: $d(t)_{\text{dye}} = 2.20t + 1.19$, $d(t)_{\text{dye}} = 1.20t + 2.45$ 描述。 Cl^- 边界层随时间变化的规律的方程式为: $d(t)_{\text{Cl}} = 11.83t + 0.28$, $d(t)_{\text{Cl}} = 11.95t + 0.30$ 。

(3) 根据两者遵循相同的线性规律,可建立染色剂边界层和 Cl^- 边界层之间的关系式,在风沙土和黄绵土中两种迁移物质的边界层之间的关系式为: $d(t)_{\text{Cl}} = 5.38d(t)_{\text{dye}} - 6.12, d(t)_{\text{dye}} > 1.19$ 和 $d(t)_{\text{Cl}} = 9.96d(t)_{\text{dye}} - 24.10, d(t)_{\text{dye}} > 2.45$ 。

从以上结论可以看出,染色剂边界层与 Cl^- 边界层之间的关系可用表达式 $d(t)_{\text{Cl}} = Ad(t)_{\text{dye}} - B$ 表示,但在不同质地土壤中由于粘粒含量、有机质含量、机械组成的不一样参数 A 、 B 的值也会不一样。

参考文献:

- [1] Park J C, van Genuchten M T H. Detemining transports from laboratory and field tracer experiments[M]. Virginia Agric Exp Stn Bull, 1984, 84- 3
- [2] Shao Mingan. Boundary layer theory for solute transport in soil[M]. In: Proc. of International Symposium on Soil Erosion and Dryland Farming. CRC Press. Boca Raton, London, New York, Washington, D C 1997. 52.
- [3] Shao Mingan, *et al.* An approximate solution to the convection dispersion equation of solute transport in soils[J]. Soil Science, 1998, 163: 339- 345.
- [4] 郑纪勇, 邵明安. 应用边界层方法确定溶质迁移参数的实验研究[J]. 水利学报, 2002(1) : 92- 96.
- [5] Markus Flury, Hannes Fluhler. Tracer characteristics of brilliant blue FCF[J]. Soil Sci Soc Am J, 1995, 59: 22- 27.
- [6] Andreini M S, Steenhuis T S. Preferential paths of flow under conventional and conservation tillage[J]. Geoderma, 1990, 46: 85- 102.

Primary study on application of brilliant blue dye to indicating the boundary layer of solute transport^{*}

ZHENG Ji-yong¹, WANG Li-mei², SHAO Ming-an¹

(1. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Institute of Water and Soil Conservation, Chinese Academy of Sciences and Ministry of Water Resources, Yangling 712100, China;

2. Marine Life Sciences College, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: Estimating solute transport parameters with boundary layer method is a reliable and simple method, but how to determine the position of the boundary layer is the key factor to limit its the application. Because the boundary layer of the brilliant blue dye in soil is very clear and easy to be determined, the feasibility of indicating the boundary layer of Cl^- using the brilliant blue dye is studied in this paper. The results show that the transport law of the brilliant blue dye is similar to that of the Cl^- . The relationship between the boundary layers of the Cl^- and the brilliant blue dye can be described by the linear equation under the condition of the relatively small value of dispersivity. Furthermore, the relationship between the boundary layers of the Cl^- and the brilliant blue in sand soil and light loam soil could be derived, which will provide an idea to use the brilliant blue dye to indicate the boundary layers of the non reactive solutes.

Key words: solute migration; transport parameters; boundary layer; brilliant blue dye; chlorine