

基于COMSOL软件的绿洲盐渍化土壤中多离子耦合运移模型构建

焦会青¹, 盛 钰², 赵成义², 李保国^{1*}

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 农业部华北耕地保育重点实验室, 国土资源部农用地质量与监控重点实验室, 北京 100193; 2. 中国科学院新疆生态与地理研究所, 乌鲁木齐 830011)

摘要: 了解盐分离子在土壤中的迁移规律可以为盐渍土的综合治理以及高效利用提供科学依据, 在COMSOL多孔介质和地下水流模块模拟非饱和土壤水流的基础上, 自定义偏微分方程组构建盐渍化土壤 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 耦合运移模型, 考虑阳离子交换过程以及硫酸钙的沉淀溶解反应, 并通过新疆绿洲膜下滴灌田间试验对模型进行检验, 对比不同活度系数估算方法对模拟结果的影响。结果表明, 各离子模拟值与实测值吻合较好, 平均相对误差介于9.15%~28.57%, 决定系数介于0.41~0.88, 该模型能够较好地反映土壤中盐分离子的动态变化规律; 在膜下滴灌条件下, 膜下0~40 cm土层的盐分离子有不同程度的淋洗, Cl^- 和 Na^+ 的淋洗效果好于 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} ; 活度系数的估算对模拟结果的准确性有重要影响, 尤其是盐分含量较高时, 采用通用的函数关系可能会带来较大的模拟误差。

关键词: 土壤; 灌溉; 模型; 盐分离子; COMSOL; 离子运移; 离子反应; 膜下滴灌

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.15.013

中图分类号: S152

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2018)-15-0100-08

焦会青, 盛 钰, 赵成义, 李保国. 基于 COMSOL 软件的绿洲盐渍化土壤中多离子耦合运移模型构建[J]. 农业工程学报, 2018, 34(15): 100-107. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.15.013 http://www.tcsae.org

Jiao Huiqing, Sheng Yu, Zhao Chengyi, Li Baoguo. Modeling of multiple ions coupling transport for salinized soil in oasis based on COMSOL[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(15): 100-107. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.15.013 http://www.tcsae.org

0 引 言

水资源短缺和土壤盐渍化是制约干旱区农业发展的重要因素^[1-2], 盐碱土对作物生长的危害, 不仅来自于耕层土壤较高的盐分浓度, 也来自于盐分离子的组成差异^[3]。土壤中离子之间相互影响、相互作用, 由于各类盐分离子的化学特性存在差异, 使其在土壤中的迁移能力以及淋洗难易程度不同, 对作物的影响机制和程度也有很大差异。因此, 探求土壤中各盐分离子的迁移规律可以为盐渍化土壤的综合治理以及高效利用提供科学依据^[4]。

基于过程的数值模型是研究土壤水和溶质运移的有力工具^[5-7], Robbins 等^[8]将化学沉淀溶解和离子交换平衡模型子程序与一维非饱和水流耦合, 并用蒸渗仪^[9]和田间试验^[10]数据对模型进行了验证。Chen 等^[11-12]建立了一维稳态饱和流条件下 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的耦合运移模型, 以动力学模型描述硫酸钙的沉淀溶解, 以 Gapon 方程描述阳离子的交换过程。Šimůnek 和 Suarez^[13]、Suarez 和 Šimůnek^[14]建立了 UNSATCHEM, 用于模拟非饱和多孔介质中离子的平衡或者动力学反应过程, 模型考虑温度及 CO_2 的影响, 并且已经成功用于模拟 CaSO_4 对钠质土的改良^[15]、蒸渗仪中滴灌条件下盐分离子的运移^[16]等过程, 近些年, 其中主要的离子反应模块已经嵌入

HYDRUS, 但是由于缺乏相应的试验数据, 而且涉及参数较多, 该模块应用相对较少^[17-18]。Lekakis 和 Antonopoulos^[19]在一维土壤水氮运移模型 WANISIM 中加入离子 (Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+}) 运移模块, 使模型可用于盐分管理工作, 但是模型中仅考虑了阳离子的交换和吸附。

COMSOL 是一款高度集成的数值仿真软件, 基于有限元理论, 以高效的计算性能和杰出的多场耦合分析能力实现任意多物理场的数值仿真。在地球科学领域, COMSOL 可以模拟地下水流动、土壤中溶质运移和气流形成规律、地热、地面沉降等问题^[20-24], Rosenbom 等^[25]采用 COMSOL 评估了小尺度的空间变异对土壤中杀虫剂降解和淋洗过程的影响; Wang 等^[26]采用 COMSOL 模拟了一维土柱中水盐运移以及盐分结晶过程, 以此研究盐分结晶对路基的影响程度; Mao 等^[27]基于 COMSOL 构建了土壤与地上部的耦合模型, 模拟了杀虫剂在土壤中迁移以及挥发至大气的过程。COMSOL 中提供了非饱和多孔介质溶质运移基本模块, 没有考虑土壤中各组分之间的化学反应, 因此, 将 COMSOL 应用于非饱和多孔介质盐分离子耦合运移的研究较少。但是, COMSOL 支持自定义偏微分方程 (PDE) 的求解, 用户可以在该模式下自由定义所需方程并实现方程之间的耦合, 而且在模型的构建中, 材料属性、源汇项以及各种边界条件都可以使用任意类型的函数, 比如分段、插值、解析等, 这些函数既可以时间相关, 也可以空间相关, 其自变量既可以是独立变量, 也可以是求解变量本身^[28], 借助于这些优势可以在 COMSOL 中进行物理问题的二次开发, 而不需要另外编程求解, 对于实现盐分离子之间特定的化学反

收稿日期: 2018-03-01

修订日期: 2018-06-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFC0501401)

作者简介: 焦会青, 女, 山西人, 博士生, 主要从事土壤水盐运移模型的研究。Email: sxjchq11@163.com

*通信作者: 李保国, 男, 山西人, 博士, 教授, 主要从事水土资源利用与资源信息技术研究。Email: libg@cau.edu.cn

应有很大优势。

本研究采用 COMSOL 多孔介质和地下水流模块模拟土壤水分运动，以溶质运移及盐分离子反应理论为基础，基于 COMSOL 自定义偏微分方程模块构建盐渍化土壤 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 耦合运移模型，并以绿洲棉田膜下滴灌条件下主要盐分离子的迁移为例对模型进行了验证，为盐分离子运移模拟研究提供了一种简便的模型构建方法。

1 非饱和多孔介质盐分多离子耦合运移数学模型

1.1 控制方程

土壤中水分运动以 Richards 方程描述，其中，根系吸水基于潜在蒸腾量、根系分布以及土壤基质势计算，具体方法见文献[29]。

本研究主要探讨 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 的相互作用和迁移过程，离子的运移过程基于对流弥散方程构建， SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 的运移方程如下，

$$\frac{\partial(\theta c_1)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial c_1}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(u_i \theta c_1)}{\partial x_i} - \frac{\partial X}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\theta c_2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b s_2)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial c_2}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(u_i \theta c_2)}{\partial x_i} - \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\theta c_3)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b s_3)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial c_3}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(u_i \theta c_3)}{\partial x_i} \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\theta c_4)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial c_4}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(u_i \theta c_4)}{\partial x_i} \quad (4)$$

$$\frac{\partial(\theta c_5)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b s_5)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial c_5}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(u_i \theta c_5)}{\partial x_i} \quad (5)$$

式中： θ 为土壤体积含水量， L^3/L^3 ； c_1 – c_5 分别为土壤溶液中 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 的浓度， N/L^3 ； s_2 、 s_3 、 s_5 分别为 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的吸附量， N/M ； t 为时间， T ； x_i 为空间坐标， L ； u_i 为土壤孔隙流速， L/T ； ρ_b 为土壤容重， M/L^3 ； X 为 CaSO_4 的沉淀量， N/L^3 ； D_{ij} 为水动力弥散系数， L^2/T ，计算方法参考文献[30]。

1.2 离子反应

对于盐渍化土壤，土壤胶体上供吸附阳离子的剩余电荷一般较少，因此吸附作用通常较小，主要发生的是阳离子的交换过程。如果土壤溶液中离子组成或浓度发生改变，势必会影响各离子在溶液和胶体之间的平衡状态。假设土壤中的阳离子交换量不变且等于交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 之和，用 Gapon 方程描述 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 之间的交换过程^[29]，

$$K_{\text{Na}/\text{Ca}} = \frac{s_3 (\gamma_2 c_2)^{1/2}}{s_2 (\gamma_3 c_3)} \quad (6)$$

$$K_{\text{Mg}/\text{Ca}} = \frac{s_5 (\gamma_2 c_2)^{1/2}}{s_2 (\gamma_5 c_5)^{1/2}} \quad (7)$$

式中： $K_{\text{Na}/\text{Ca}}$ 为 Na^+ 和 Ca^{2+} 的交换常数， $(\text{N}/\text{L}^3)^{-1/2}$ ； $K_{\text{Mg}/\text{Ca}}$

为 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的交换常数； γ_2 、 γ_3 、 γ_5 分别为 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的活度系数。

硫酸钙的沉淀溶解满足溶度积原理，反应以二级动力学过程描述^[31]，

$$\frac{1}{\theta} \frac{\partial X}{\partial t} = \begin{cases} -\alpha(X) k_d (K_{sp} - \gamma_1 \gamma_2 c_1 c_2) & \gamma_1 \gamma_2 c_1 c_2 < K_{sp} \\ -k_p (K_{sp} - \gamma_1 \gamma_2 c_1 c_2) & \gamma_1 \gamma_2 c_1 c_2 \geq K_{sp} \end{cases} \quad (8)$$

式中： K_{sp} 为溶度积常数， $(\text{N}/\text{L}^3)^2$ ； k_d 为溶解常数， $\text{L}^3/(\text{N} \cdot \text{T})$ ； k_p 为沉淀常数， $\text{L}^3/(\text{N} \cdot \text{T})$ ； $\alpha(X)$ 为单位跃迁函数，即 $X > 0$ 时为 1， $X \leq 0$ 时为 0。

1.3 活度系数

土壤溶液中可溶盐浓度增加或减少会改变各离子的活度系数，进而影响阳离子交换和溶解沉淀过程，活度系数的估算可采用 Davies 方程^[31]，但是当离子强度 $I > 0.1 \text{ mol/L}$ 时，活度系数与离子强度不再是通用的函数关系，而是取决于特定离子的交互作用^[32]，因此，这里也可以采用适用于特定条件下的函数方程。

2 基于 COMSOL 盐分多离子耦合运移模型实现方法

以 COMSOL 多孔介质和地下水流模块模拟土壤水分运动，而对于 COMSOL 没有定义的物理问题，可以通过自定义偏微分方程组 (PDEs) 实现二次开发，COMSOL 中提供的系数型 PDE 如下，

$$e_a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot (-c \nabla u - \alpha u + \gamma) + \beta \cdot \nabla u + a u = f \quad (9)$$

式中： u 为求解变量； e_a 、 d_a 、 c 、 α 、 γ 、 β 、 a 、 f 均为自定义系数。

所有自定义系数可根据实际物理问题定义为不同类型的函数，这些函数可以是不同阶次的导数，既可以时间相关，也可以空间相关，其自变量既可以是独立变量，也可以是求解变量本身。对于各离子的控制方程，首先根据公式 (9) 的形式进行整理，然后在相应的编辑框中定义各系数，对于没有对应项的部分则可通过定义系数 f 实现，而不再需要编程求解。就离子运移方程而言， $d_a \partial u / \partial t + a u$ 可构成方程的时变项， $\nabla \cdot (-c \nabla u - \alpha u + \gamma)$ 可设定为对流弥散项， f 则可作为源汇项，表征离子间的化学反应。各离子运移方程通过土壤含水量和达西流速与 Richards 方程耦合，又通过离子之间的化学反应实现各离子方程之间的耦合。

相应的，该模块也提供了多种开放的边界条件，比如 Dirichlet 边界和通量边界条件，通量边界定义如下

$$-n \cdot (-c \nabla u - \alpha u + \gamma) = g - q u \quad (10)$$

式中， g 和 q 均为自定义系数。

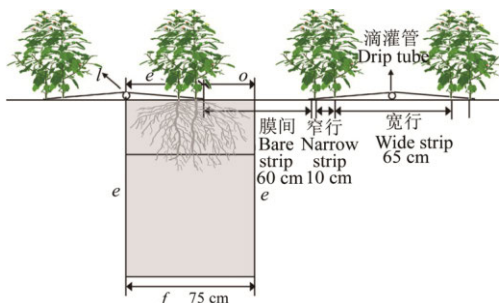
3 模型检验：绿洲棉田膜下滴灌土壤盐分离子运移

以新疆绿洲膜下滴灌条件下的离子迁移过程为例，通过计算模拟值与实测值之间的平均绝对误差 (MAE)、均方根误差 (RMSE)、平均相对误差 (MRE) 以及决定系数 (R^2) 对模型进行检验。

3.1 试验及模型设置

试验在新疆阿克苏水平衡试验站开展,共设置3个处理,单次灌水量分别为46.8 mm (T1)、39.6 mm (T2)、28.8 mm (T3),在无降雨的情况下每隔6 d灌溉一次。棉花的种植模式如图1所示,窄行10 cm,宽行65 cm,膜间距60 cm,一膜覆盖四行棉花,滴灌管铺设在宽行中间,滴头间距30 cm。2015年和2016年膜下滴灌期间,在宽行和膜间的中间位置采集土壤样品,采样深度分别为0~20、20~40、40~60、60~80、80~100 cm,采用烘干法测定土壤含水量,每个灌水周期测定两次。2015年8月1日至2015年8月25日在宽行和膜间深20、40、60、80 cm处理设土壤溶液提取器,定点采集土壤溶液,共采集6次。土壤溶液提取器主要由取样器、负压泵、采样瓶组成,所用取样器陶土头的直径为2 cm、长度为5 cm,当外加吸力大于土壤基质吸力时,使土壤溶液通过陶土头进入采样瓶,将收集的土壤溶液用于盐分离子的测定。其中Cl⁻采用AgNO₃滴定法测定,SO₄²⁻采用EDTA间接滴定法测定,Ca²⁺和Mg²⁺采用EDTA络合滴定法测定,Na⁺和K⁺采用火焰光度计测定。灌溉水矿化度0.485 g/L,SO₄²⁻、Ca²⁺、Na⁺、Cl⁻、Mg²⁺浓度分别为1.20、0.88、4.09、2.96、0.46 mmol/L。

模拟区域宽75 cm,高100 cm,模拟区域及水分运动的边界条件见图1,对于盐分运动,考虑灌溉带入的盐分,但是由于降水量非常小,所以忽略降水带入的盐分,所有边界均采用第三类边界条件。将灌溉前的实测含水量和各离子含量进行二维插值,作为模拟初始值。



注: e 为零通量边界条件, f 为变水头边界条件, o 为大气边界条件, l 为变通量边界条件。

Note: e is no-flux boundary condition, f is time-variable pressure head boundary condition, o is atmospheric boundary condition, and l is variable flux boundary condition.

图1 棉花种植模式及水分运动边界条件示意图

Fig.1 Schematics of planting mode of cotton and boundary conditions for soil water flow

土壤颗粒组成见表1,并根据Rosetta得到土壤水力学参数(van Genuchten方程^[33])的初始值,采用2015年的土壤含水量数据对模型进行校准,并采用2016年的试验数据验证模型,率定的参数值见表1。计算弥散系数时所采用的纵向弥散度取12 cm,横向弥散度为纵向弥散度的1/10,溶质在纯水中的扩散系数取1.296 cm²/d,根系吸水的水分胁迫函数(Feddes模型)中 h_1 、 h_2 、 h_3 、 h_4 分别取-10、-25、-500、-14 000 cm^[34]。

阳离子交换量CEC、Gapon常数 $K_{Na/Ca}$ 和 $K_{Mg/Ca}$ 参考

文献[17, 35]分别设定为 6.996×10^{-2} mol/kg、0.50 (mol/L)^{-1/2}、0.52;硫酸钙溶度积常数 K_{sp} 取 2.399×10^{-5} (mol/L)²[31],硫酸钙溶解速率与土壤水流速有关^[36], k_d 取 3.13×10^{-3} L/(mol·s),沉淀速率常数 k_p 取 2.22×10^{-3} L/(mol·s)^[35]。由于试验地抽提的土壤溶液样品中90%的离子强度都大于0.1 mol/L,且土壤水溶性SO₄²⁻占全盐比例约为67%,Ca²⁺占全盐比例约为21%,假设土壤溶液中Ca²⁺和SO₄²⁻处于平衡状态,根据CaSO₄的溶度积常数和土壤溶液中SO₄²⁻和Ca²⁺的浓度反推出SO₄²⁻和Ca²⁺的活度系数,以离子强度为横坐标,活度系数为纵坐标,绘制各个散点,并拟合得到指数方程,与Davies方程的对比结果见图2。

表1 土壤颗粒组成及水力学参数

Table 1 Particle size fractions and corresponding soil hydraulic parameter values

土壤深度 Soil depth/ cm	土壤颗粒组成 Particle size fraction (%)			$\theta_s/$ (cm ³ cm ⁻³)	$\theta_r/$ (cm ³ cm ⁻³)	$\alpha/$ (m ⁻¹)	n	l	$K_s/$ (cm d ⁻¹)
	<0.002 mm	0.002~0.02 mm	0.02~2 mm						
0~32	6.90	39.94	53.16	0.45	0.036	1.81	1.47	0.5	34.56
32~100	8.36	55.27	36.37	0.44	0.053	1.10	1.49	0.5	17.28

注: θ_s 是饱和含水量; θ_r 是残余含水量; α 是进气值的倒数; n 是孔隙分布指数; l 是参数; K_s 是饱和导水率。

Note: θ_s is the saturated water content; θ_r is the residual water content; α is the inverse of the air-entry value; n is pore size distribution index; l is shape parameter; and K_s is the saturated hydraulic conductivity.

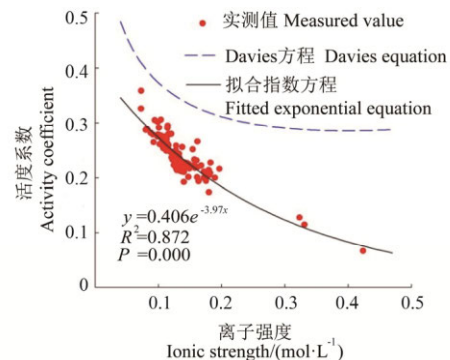


图2 活度系数与离子强度的关系

Fig.2 Relationship between activity coefficient and ionic strength

3.2 模拟结果验证

表2给出了2015年和2016年各处理土壤含水量模拟值与实测值的统计结果,MAE值介于0.023~0.033 cm³/cm³,RMSE值介于0.030~0.040 cm³/cm³,与Phogat等^[37]和Ramos等^[18]得到的结果相似。

表2 土壤含水量模拟值与实测值的统计对比

Table 2 Statistical comparison of simulated and measured soil water contents

处理 Treatments	2015		2016	
	MAE/ (cm ³ cm ⁻³)	RMSE/ (cm ³ cm ⁻³)	MAE/ (cm ³ cm ⁻³)	RMSE/ (cm ³ cm ⁻³)
T1	0.032	0.037	0.029	0.034
T2	0.026	0.032	0.023	0.030
T3	0.033	0.040	0.026	0.032

2015 年各离子模拟值与实测值统计对比结果见表 3, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的模拟效果总体上优于 Na^+ 、 Cl^- 和 Mg^{2+} , 处理一和处理二优于处理三, 这是因为处理三灌溉量较小, 只有少量的灌溉水能够到达膜间位置, 导致膜间始终保持在相对干燥的状态, 在整个观测期内膜间深度 20 cm 处仅收集到一次土壤溶液, 而且为了收集到能够满足测量的水量, 抽提时间相对较长, 因此在膜间没有合理的初始值导致了该处理模拟值与实测值较大的差异。通常情况下, $\text{RMSE} \geq \text{MAE}$, 而 RMSE 大于 MAE 的程度往往可以反映实测值与模拟值之间差异的变化程度, 或者说在一定意义上可以反映最大差异的程度^[18], 正因为处理三膜间位置较大的模拟误差, 导致处理三 RMSE 明显大于 MAE 。该模型模拟值与实测值之间的差异, 一方面可以归因于土壤溶液离子浓度的测定方法, 土壤溶液抽提器采集的是陶土头周围一定时间和空间范围内的土壤溶液, 该范围与陶土头周围土壤的水力学性质和基质势有关^[38], 但是模型给出的是陶土头相应位置点的数据; 另一方面可归因于模型参数的设置, 阳离子交换和硫酸钙

沉淀溶解反应的相关参数均根据文献给出, 而这些参数与特定的试验环境有关, 也必然会导致模拟值与实测值的差异。独立扰动各反应参数, 当阳离子交换量 CEC 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 的交换常数 $K_{\text{Na}/\text{Ca}}$ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的交换常数 $K_{\text{Mg}/\text{Ca}}$ 的变化幅度为 $\pm 20\%$ 时, 与本研究模拟结果相比, 所有离子模拟值与实测值之间的 RMSE 值分别波动 $-2.60\% \sim 3.99\%$ 、 $0.25\% \sim 3.45\%$ 、 $-1.45\% \sim 2.74\%$; 当硫酸钙沉淀常数 k_p 、硫酸钙溶解常数 k_d 的变化幅度为 $\pm 20\%$ 时, 所有离子模拟值与实测值之间的 RMSE 值分别波动 $-0.29\% \sim 1.51\%$ 、 $-9.36\% \sim 11.10\%$, 其中, k_d 对 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的模拟精度影响较大, 当 k_d 的变化幅度为 $\pm 10\%$ 时, 其 RMSE 值波动范围介于 $-4.69\% \sim 7.36\%$, 这是因为灌溉使膜下土壤溶液中 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 浓度明显降低, 打破了硫酸钙的沉淀溶解平衡, 主要发生着硫酸钙的溶解过程, k_d 影响硫酸钙的溶解速度, 因此会对 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 的模拟产生较大的影响。另外, 气温对上部土层水溶性离子含量的变化有明显的影^[39], 本研究没有考虑温度因素也可能是产生模拟误差的原因之一。

表 3 土壤溶液离子浓度模拟值与实测值的统计对比

Table 3 Statistical comparison of simulated and observed ion concentrations in soil solution

离子 Ions	T1				T2				T3			
	MAE/ (mmol L ⁻¹)	RMSE/ (mmol L ⁻¹)	MRE/ (%)	R ²	MAE/ (mmol L ⁻¹)	RMSE/ (mmol L ⁻¹)	MRE/ (%)	R ²	MAE/ (mmol L ⁻¹)	RMSE/ (mmol L ⁻¹)	MRE/ (%)	R ²
Ca^{2+}	1.59	2.09	9.96	0.41	2.31	2.84	13.99	0.64	2.63	5.29	15.78	0.84
SO_4^{2-}	2.32	2.94	9.15	0.53	3.63	4.45	10.23	0.85	3.94	8.00	14.88	0.87
Cl^-	2.60	2.99	19.85	0.79	5.24	6.50	16.17	0.88	3.45	5.06	28.57	0.58
Na^+	3.29	3.80	18.60	0.79	4.96	5.81	12.43	0.87	3.59	4.58	22.76	0.67
Mg^{2+}	2.57	3.13	22.11	0.44	2.24	2.87	12.48	0.86	2.05	3.19	18.62	0.73

3.3 膜下滴灌条件下各离子在土壤剖面上的运移特征

以处理二为例, 图 3 给出了一个灌水周期 (7 d) 内土壤含水量的变化过程, 从第二天开始灌溉, 共 24 h。滴灌结束后, 滴灌管下方土壤含水量接近饱和, 但是由于膜下滴灌条件下, 仅有少量的灌溉水可以到达膜间位置, 使膜间地表在灌溉后也保持在相对干燥的状态, 随着时间的推移, 滴灌头周围的土壤水分逐渐向深层和膜间运动, 使膜下土壤含水量逐渐降低。由于土壤颗粒组成的差异以及地下水的补给等原因, 32 cm 以下土层的含水量总体上高于上层。

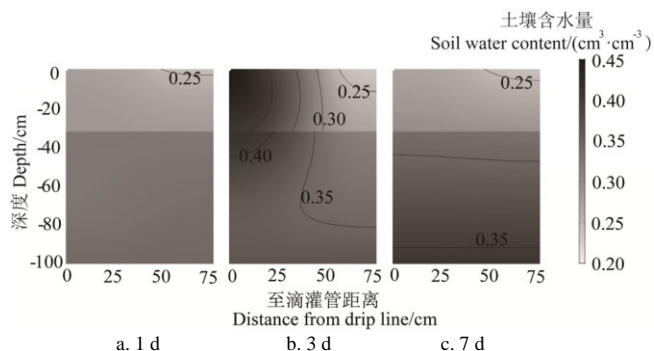
图 3 单个灌水周期内土壤含水量 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$) 在剖面上的变化过程

Fig.3 Change of soil water contents in profile during an irrigation cycle

图 4 给出了各离子在一个灌水周期内的变化过程, 灌水结束后所有盐分离子在膜下位置都明显降低, 主要是 0~40 cm 土层, 随着时间的推移, 该位置的离子浓度均有不同程度的提升。灌溉导致土壤溶液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度降低, 打破硫酸钙的沉淀溶解平衡, 促使硫酸钙溶解, 直至土壤溶液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 活度的乘积等于溶度积常数; Ca^{2+} 浓度的逐渐增加提高了其交换能力, 因而进一步促进胶体上吸附的 Na^+ 和 Mg^{2+} 释放至土壤溶液; 除此之外, 根系的吸水过程也会导致离子浓度的升高, 这也是 Cl^- 浓度升高的主要原因。 Cl^- 、 Na^+ 在灌溉后浓度升高的幅度小于 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 淋洗效果较好, 这与文献^[40,41] 研究结果相似, 由此看来, 在该试验条件下, 滴灌不仅能降低根区土壤盐分浓度, 也能明显降低对作物危害较大的 Cl^- 和 Na^+ 的组成比例, 为棉花的正常生长提供适宜的土壤环境。

膜间地表由于蒸发作用的影响, 使各离子均在地表逐渐积累, 从图 4 可以看到, Cl^- 在膜间地表积累量最大, 这主要是由于 Cl^- 不参与化学反应, 受土壤固相影响相对较小, 移动性较强, 而 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的活度乘积在大于溶度积常数时就会产生沉淀, 使其维持在相对平衡的状态。

3.4 活度系数对离子运移的影响

本研究采用指数方程 (由试验数据拟合得到) 计算活度系数, 为了分析活度系数对离子运移的影响, 与基

于 Davies 活度系数方程的模拟结果进行了对比, 图 5 给出了一个灌水周期内 2 种方法计算得到的活度系数分布。这两种方法都是以离子强度为自变量, 且随着离子强度的增加而减小, 因此整个剖面上活度系数的变化规律与离子浓度相反, 即灌溉后膜下活度系数增加, 随着时间的推移又逐渐减小, 而在膜间近地表随着蒸发积盐的进行有小幅度的减小。同时, 也可以看到在整个土壤剖面上, 指数方程计算得到的活度系数小于 Davies 方程, 例如在灌溉后, 在整个剖面上, 指数方程计算得到的活度系数介于 0.07~0.37, 而 Davies 方程计算得到的活度系数介于 0.29~0.57。

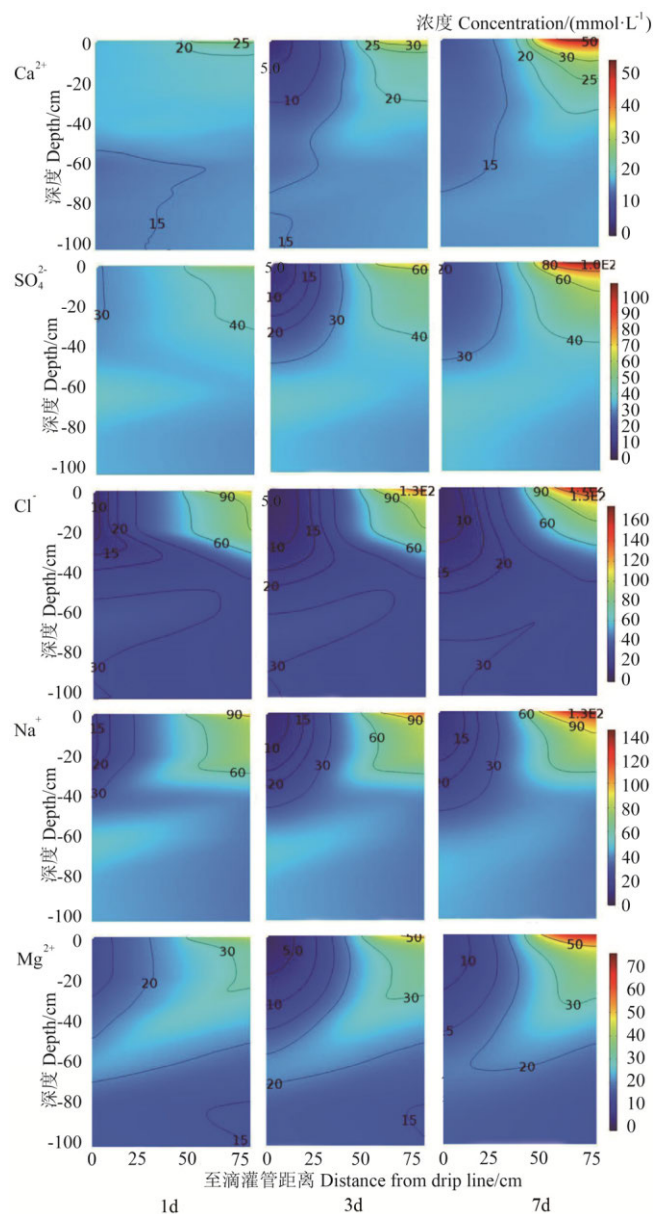


图 4 单个灌水周期内土壤溶液离子浓度在剖面上的变化过程
Fig.4 Changes of various ion concentrations in soil solution in profile during an irrigation cycle

图 6 为基于 Davies 活度系数估算方法得到的各离子的模拟结果, 与基于指数方程得到的模拟结果 (图 4) 相比, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的差异最明显。在第一天尚未灌溉时, 整个剖面上土壤溶液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度小于图 4 中模拟结果, 这是因为 Davies 方程计算的活度系数大于指数方

程, 使土壤溶液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 活度乘积大于溶度积常数, 促进了 CaSO_4 的沉淀过程。在第二天灌溉后, 膜下浅层土壤中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 都降低, 此时 CaSO_4 开始溶解, 其溶解速度与溶度积常数和这两种离子活度乘积的差异成正比, 因此活度系数较高时 CaSO_4 的溶解速度较低, 导致在灌溉以后膜下 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度依然低于图 4 中的模拟结果。

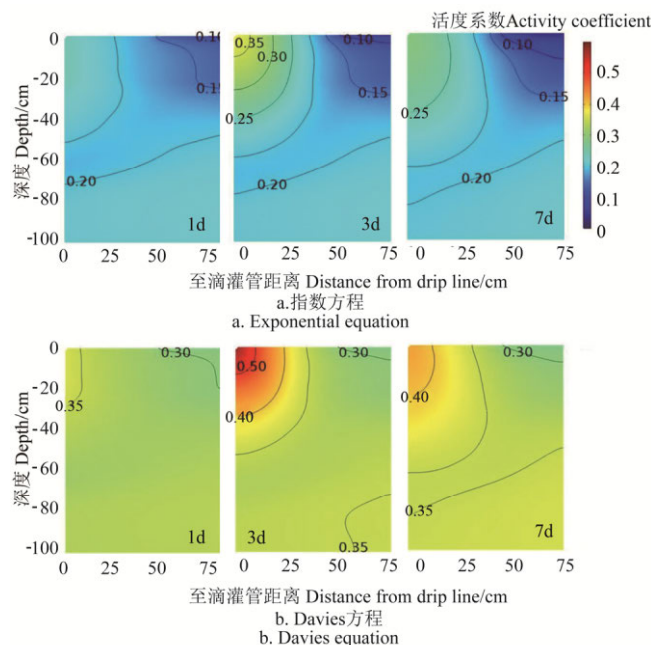


图 5 单个灌水周期内活度系数在剖面上的变化过程
Fig.5 Changes of activity coefficient in the profile during an irrigation cycle

两种活度系数计算方法在膜间地表产生的差异则更为明显, 基于指数方程得到的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度在逐渐升高, 而基于 Davies 方程得到的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度有小幅度的减小, 这是因为 Davies 方程计算得到的活度系数较大, 模拟开始时刻该处 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的活度乘积大于溶度积常数, 所以在整个灌水周期内都处于沉淀过程, 使 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度逐渐降低; 而指数方程计算的活度系数相对较小, 两种离子活度的乘积尚未达到溶度积常数, 因此使离子在此聚积而尚未沉淀。

Na^+ 和 Mg^{2+} 的变化趋势与图 4 结果类似, 但是总体上略小于图 4, 这是因为 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 处于动态的交换过程中, 当土壤溶液中 Ca^{2+} 浓度较小时, 其交换能力较小, 土壤溶液中的 Na^+ 和 Mg^{2+} 则更易被土壤胶体吸附。基于 Davies 活度系数估算方法得到的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的模拟结果与实测值间的 RMSE 值分别为 7.87、16.81、6.55、4.93 mmol/L, 明显大于基于指数方程得到的结果。因此, 活度系数的准确估算对模拟结果的准确性有重要影响, 尤其是参与沉淀溶解反应的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 当离子强度 $I > 0.1 \text{ mol/L}$ 时, 活度系数与离子强度不再是通用的函数关系^[32], 采用通用的函数关系可能会带来较大的模拟误差。

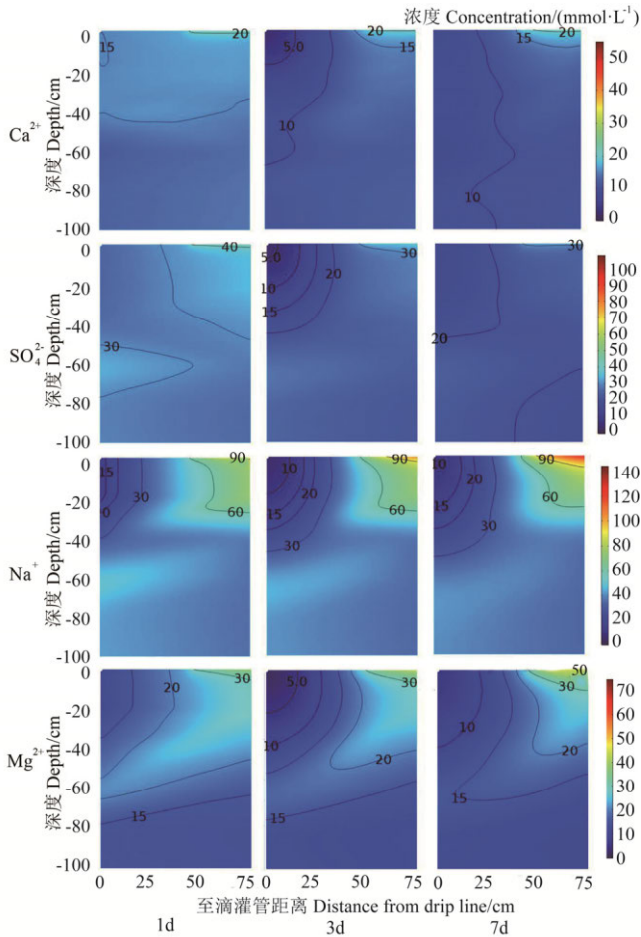


图 6 基于 Davies 方程单个灌水周期内土壤溶液离子浓度在剖面上的变化

Fig. 6 Changes of ion concentrations of soil solution in profile during an irrigation cycle based on Davies Equation

4 结论

1) COMSOL 在材料属性、源汇项以及边界条件的设定上非常灵活, 而且支持自定义偏微分方程的求解, 基于这些优势, 在多孔介质和地下水流模块模拟非饱和和土壤水流的基础上, 自定义偏微分方程组构建盐渍化土壤 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 耦合运移模型, 考虑阳离子交换过程以及硫酸钙的沉淀溶解反应, 并以绿洲棉田膜下滴灌田间试验对模型进行了验证, 结果表明该模型能够较好地反映土壤中盐分离子的动态变化规律。但是, 该模型未考虑碳酸钙的沉淀溶解过程, 因此, 对于碳酸盐质量分数较高的土壤, 该模型不适用, 可以进一步在 COMSOL 自定义偏微分方程模块下定义该过程。

2) 膜下滴灌条件下, 膜下土壤中的盐分离离子有不同程度的淋洗, 其中, Cl^- 、 Na^+ 在灌溉后浓度升高速度小于 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 淋洗效果较好。膜间地表由于蒸发作用的影响, 使各离子在地表逐渐积累, Cl^- 移动性较强, 在膜间地表积累程度最大。

3) 活度系数估算方法对模拟结果的准确性有重要影响, 尤其是盐分含量较高时, 采用通用的函数关系可能会带来较大的模拟误差。

参考文献

- [1] Wang R, Kang Y, Wan S, et al. Salt distribution and the growth of cotton under different drip irrigation regimes in a saline area[J]. *Agricultural Water Management*, 2011, 100(1): 58–69.
- [2] 王海江, 石建初, 张花玲, 等. 不同改良措施下新疆重度盐渍土壤盐分变化与脱盐效果[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(22): 102–111.
Wang Haijiang, Shi Jianchu, Zhang Hualing, et al. Soil salinity dynamic change and desalting effect under different improvement measures in severe salinity soil in Xinjiang[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(22): 102–111. (in Chinese with English abstract)
- [3] Bresler E, McNeal B L, Carter D L. Saline and sodic soils[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1982: 167–181.
- [4] 刘文全, 于洪军, 徐兴永. 莱州湾南岸土壤剖面盐分离子分异规律研究[J]. *土壤学报*, 2014, 51(6): 1213–1222.
Liu Wenquan, Yu Hongjun, Xu Xingyong. Rules of variation of salt ions in soil profiles in south coastal area of Laizhou Bay[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(6): 1213–1222. (in Chinese with English abstract)
- [5] Kumar P, Sarangi A, Singh D K, et al. Simulation of salt dynamics in the root zone and yield of wheat crop under irrigated saline regimes using SWAP model[J]. *Agricultural Water Management*, 2015, 148: 72–83.
- [6] Ning S, Shi J, Zuo Q, et al. Generalization of the root length density distribution of cotton under film mulched drip irrigation[J]. *Field Crops Research*, 2015, 177: 125–136.
- [7] 梁浩, 胡克林, 李保国, 等. 土壤-作物-大气系统水热碳氮过程耦合模型构建[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(24): 54–66.
Liang Hao, Hu Kelin, Li Baoguo, et al. Coupled simulation of soil water-heat-carbon-nitrogen process and crop growth at soil-plant-atmosphere continuum system and its validation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(24): 54–66. (in Chinese with English abstract)
- [8] Robbins C W, Wagenet R J, Jurinak J J. A combined salt transport-chemical equilibrium model for calcareous and gypsiferous soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44(6): 1191–1194.
- [9] Robbins C W, Jurinak J J, Wagenet R J. Calculating cation exchange in a salt transport model[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44(6): 1195–1200.
- [10] Dudley L M, Wagenet R J, Jurinak J J. Description of soil chemistry during transient solute transport[J]. *Water Resources Research*, 1981, 17(5): 1498–1504.
- [11] Chen W, Li Y, Der VanPloeg R R. Modelling multi-ion transport in saturated soil and parameter estimation. I: Theory[J]. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 1990, 153(3): 167–173.
- [12] Chen W, Li Y, Der VanPloeg R R. Modelling multi-ion transport in saturated soil and parameter estimation. II: Experimental[J]. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 1990, 153(3): 175–179.

- [13] Šimůnek J, Suarez D L. Two-dimensional transport model for variably saturated porous media with major ion chemistry[J]. *Water Resources Research*, 1994, 30(4): 1115–1133.
- [14] Suarez D L, Šimůnek J. UNSATCHEM: unsaturated water and solute transport model with equilibrium and kinetic chemistry[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, 61(6):1633–1646.
- [15] Wang J, Bai Z, Yang P. Mechanism and numerical simulation of multicomponent solute transport in sodic soils reclaimed by calcium sulfate[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 72(1): 157–169.
- [16] Rajj I, Šimůnek J, Ben-Gal A, et al. Water flow and multicomponent solute transport in drip-irrigated lysimeters[J]. *Water Resources Research*, 2016, 52(8): 6557–6574.
- [17] Goncalves M C, Šimůnek J, Ramos T B, et al. Multicomponent solute transport in soil lysimeters irrigated with waters of different quality[J]. *Water Resources Research*, 2006, 42(8): W08401.
- [18] Ramos T B, Šimůnek J, Goncalves M C, et al. Field evaluation of a multicomponent solute transport model in soils irrigated with saline waters[J]. *Journal of Hydrology*, 2011, 407: 129–144.
- [19] Lekakis E H, Antonopoulos V Z. Modeling the effects of different irrigation water salinity on soil water movement, uptake and multicomponent solute transport[J]. *Journal of Hydrology*, 2015, 530: 431–446.
- [20] Zhou J, Li D. Numerical analysis of coupled water, heat and stress in saturated freezing soil[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2012, 72: 43–49.
- [21] Saeid S, Al-Khoury R, Barends F. An efficient computational model for deep low-enthalpy geothermal systems[J]. *Computers & Geosciences*, 2013, 51: 400–409.
- [22] Sakaki T, Schulte P E, Cihan A, et al. Airflow pathway development as affected by soil moisture variability in heterogeneous soils[J]. *Vadose Zone Journal*, 2013, 12(1).doi: 10.2136/vzj2011.0118.
- [23] Ozana S, Pies M, Hajovsky R. Using MATLAB and COMSOL multiphysics for optimization of the model of underground thermal processes at old mining dumps[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 548–549: 571–578.
- [24] Liu L, Liu X. Future groundwater extraction scenarios based on COMSOL multiphysics for the confined aquifer at Linfen basin, Shanxi Province, China[J]. *Cogent Engineering*, 2017, 4(1): 1404178.
- [25] Rosenbom A E, Binning P J, Aamand J, et al. Does microbial centimeter-scale heterogeneity impact MCPA degradation in and leaching from a loamy agricultural soil?[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472, 90–98.
- [26] Wang D, Liu J, Li X. Numerical simulation of coupled water and salt transfer in soil and a case study of the expansion of subgrade composed by saline soil[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 143, 315–322.
- [27] Mao M, Cryer S A, Altieri A, et al. Predicting pesticide volatility through coupled above- and belowground multiphysics modeling[J]. *Environmental Modeling & Assessment*, 2018.
- [28] Wissmeier L, Barry D A. Simulation tool for variably saturated flow with comprehensive geochemical reactions in two- and three-dimensional domains[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2011, 26(2): 210–218.
- [29] Šimůnek J, van Genuchten M Th, Šejna M. The Hydrus software package for simulating two- and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media[M]. *Technical Manual*, PC Progress, Prague, 2006.
- [30] Bear J. *Dynamics of fluids in porous media*[M]. New York: American Elsevier, 1972.
- [31] 李韵珠, 李保国. 土壤溶质运移[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [32] Felmy A R, Weare J H. The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: Application to Searles Lake, California[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(12): 2771–2783.
- [33] van Genuchten M Th. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44(5): 892–898.
- [34] Wang Z, Jin M, Šimůnek J, et al. Evaluation of mulched drip irrigation for cotton in arid Northwest China[J]. *Irrigation Science*, 2014, 32(1): 15–27.
- [35] 石元春, 李保国, 李韵珠, 等. 区域水盐运动监测预报[M]. 石家庄: 河北科学技术出版社, 1991.
- [36] Keren R, O'Connor G A. Gypsum dissolution and sodic soil reclamation as affected by water flow velocity[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46(4): 726–732.
- [37] Phogat V, Mahadevan M, Skewes M, et al. Modelling soil water and salt dynamics under pulsed and continuous surface drip irrigation of almond and implications of system design[J]. *Irrigation Science*, 2012, 30(4): 315–333.
- [38] Ramos T B, Šimůnek J, Goncalves M C, et al. Two-dimensional modeling of water and nitrogen fate from sweet sorghum irrigated with fresh and blended saline waters[J]. *Agricultural Water Management*, 2012, 111: 87–104.
- [39] 郭全恩. 土壤盐分离子迁移及其分异规律对环境因素的响应机制[D]. 陕西: 西北农林科技大学, 2010.
- [40] 李金刚, 屈忠义, 孙贯芳, 等. 微咸水膜下滴灌对土壤盐分离子分布和番茄产量的影响[J]. *节水灌溉*, 2017, 3: 31–35.
- Li Jingang, Qu Zhongyi, Sun Guanfang, et al. Effect of saline water mulched drip irrigation on soil salt ions distribution and yield of tomato[J]. *Water Saving Irrigation*, 2017, 3: 31–35. (in Chinese with English abstract)
- [41] 王若水, 康跃虎, 万书勤, 等. 内陆干旱区不同灌溉制度对盐碱地滴灌土壤盐分离子分布的影响[J]. *土壤通报*, 2013, 44(3): 567–574.
- Wang Ruoshui, Kang Yuehu, Wan Shuqin, et al. Effect of different irrigation regimes on the distribution of soil salt under drip irrigation on saline and alkaline soil in inland and arid region[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(3): 567–574. (in Chinese with English abstract)

Modeling of multiple ions coupling transport for salinized soil in oasis based on COMSOL

Jiao Huiqing¹, Sheng Yu², Zhao Chengyi², Li Baoguo^{1*}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Key Laboratory of Arable Land Conservation in North China, the Ministry of Agriculture, and Key Laboratory of Land Quality, Ministry of Land and Resources, Beijing 100193, China;

2. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

Abstract: Soil salinization constrains sustainable development of agriculture in arid area. Understanding dynamics of soil salt ions is helpful for the comprehensive treatment and high-efficient utilization of salt-affected soils. COMSOL is a flexible numerical simulation software based on finite element theory, with which one can freely define any type of function capable of describing material properties, sources or sinks, and boundary conditions. In addition, one can define a unique set of partial differential equations for describing certain physics phenomena that are not included in the preset modules in COMSOL. Based on these strengths, we reported a modeling study of SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , and Mg^{2+} dynamics in salt-affected soil using COMSOL. Soil water flow was described using the Richards equations in porous media and subsurface flow module. Salt ions transports were simulated by the advection-dispersion equations in the presence of cation exchange, precipitation and dissolution of calcium sulfate, which were built in the user-defined partial differential equations module. The cation exchange was described by the Gapon equation, and the chemical reaction between Ca^{2+} and SO_4^{2-} was described using the second-order equation. We further verified the model with an example of mulched drip irrigation with different irrigation amounts. The simulated soil water contents and ion concentrations in soil solution were generally in good agreement with the experiment measurement. The mean absolute error values for soil water contents ranged from 0.023 to 0.033 cm^3/cm^3 , and the root mean square error values for those ranged from 0.030 to 0.040 cm^3/cm^3 . For all the ions in soil solution, the mean relative error values ranged from 9.15% to 28.57%, and the coefficients of determination ranged from 0.41 to 0.88. It indicated that the model was capable of describing the dynamics of soil salt ions under field conditions. In the mulched drip irrigation system, all the concentrations of salt ions in soil solution decreased in the upper layer (around 40 cm) of the mulched soil after the irrigation, and then increased gradually due to water uptake of root and chemical reaction, or both. As Ca^{2+} and SO_4^{2-} in soil solution were replenished by the dissolution of calcium sulfate, their concentrations increased more rapidly than those of Cl^- and Na^+ , which indicated that Cl^- and Na^+ were leached more easily. However, all the ions gradually accumulated on the exposed soil surface, and the accumulation amount of Cl^- was the biggest due to its strong mobility in soil. In addition, the simulation results based on different activity coefficient equations, i.e., Davies equation and the exponential equation fitted from the measured values, were compared. The activity coefficient values calculated from the Davies equation were generally larger than those calculated from the fitted exponential equation. As a result, the simulated Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ , and Mg^{2+} concentrations in soil solution based on the Davies equation were generally lower than those based on the fitted exponential equation, especially for Ca^{2+} and SO_4^{2-} . The results suggest that the calculation method of activity coefficient has obvious effect on the model accuracy, and general activity coefficient equation might lead to considerable simulation errors for saline soil.

Keywords: soils; irrigation ; model; salt ions; COMSOL; ions transport; ions reaction; mulched drip irrigation