

应用电阻率法确定浅水砂质沉积物中的扩散系数

高增文, 郑西来, 徐芹选, 卢学伟

(中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要 根据无限稀释溶液中物质的分子扩散系数, 估算沉积物中污染物的扩散系数时, 需确定地层因数与孔隙度的关系. 本研究将 Miller Soil Box 应用于测定青岛近岸不同粒径砂质沉积物与孔隙水的电阻率, 以确定沉积物的地层因数, 并结合沉积物的孔隙度, 通过曲线拟合建立地层因数与孔隙度的关系式. 研究表明, 运用 Ullman 和 Aller 给出的经验 m 值(当 $\varphi \leq 0.7$ 时, m 取 2) 计算近岸砂质沉积物中污染物的分子扩散系数, 将会引起 40%~50% 的误差; 近岸砂质沉积物地层因数与孔隙度的关系可以采用 Archie 公式表示, 即 $F = \varphi^{-m}$, $m = 1.52$; 经验证分析, 可取 $m = 1.52$ 代入 $D_s = D_0 \cdot \varphi^{m-1}$ 公式, 计算浅水砂质沉积物中污染物的分子扩散系数.

关键词 砂质沉积物, 扩散系数, 电阻率, 地层因数

中图分类号 P631

文献标识码 A

文章编号 1004-2903(2008)02-0276-04

Estimation of bulk diffusion coefficients in nearshore sandy sediments by resistivity method

GAO Zeng-wen, ZHENG Xi-lai, XU Qin-xuan, LU Xue-wei

(Key Lab of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract Formation factor, F , can be estimated from Φ , porosity of sediments, for calculating bulk sediments diffusion coefficients from free solution diffusion coefficients. To determine formation factor, resistivity of pore water and sandy sediments with different diameter, originated from Qingdao's seashore, were measured by using a modified Miller Soil Box, then the exponent, m , of Archie formula was obtained through curve fit. The results indicate that using the empirical m (for $\varphi \leq 0.7$, $m = 2$) given by Ullman and Aller to calculate bulk diffusion coefficient may introduce 40%~50% error; the relationship between F and φ can be expressed as $F = \Phi^{-1.52}$ for nearshore sandy sediments; substitution of $m = 1.52$ into $D_s = D_0 \cdot \varphi^{m-1}$ is verified to be suited for calculating bulk diffusion coefficient in sandy sediments.

Keywords sandy sediment, diffusion coefficient, resistivity, formation factor

0 引言

沉积物是水体污染物重要的源与汇. 目前, 水体污染沉积物的评估、处置、处理和恢复已成为世界上水环境净化的难题^[1], 沉积物与上覆水体之间的物质交换也日益成为研究的热点. 分子扩散是污染物在沉积物—水界面交换的重要过程, 其通量可以采用 Fick 第一定律进行定量计算^[2]:

$$Flux = -\Phi D_s \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (1)$$

其中, $Flux$ 为通过沉积物—水界面的扩散通量; φ

为表层沉积物的孔隙度; $\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$ 为沉积物—水界面的浓度梯度; D_s 为分子扩散系数:

$$D_s = D_0 / \theta^2, \quad (2)$$

D_0 为无限稀释溶液中溶质的分子扩散系数, 一般直接引用 Li 等给出的值^[3]; θ 为弯曲率, $\theta = dl/dx$, dl 为物质在多孔介质中扩散线性距离为 dx 时所经过的路径长度. McDuff 和 Ellis 通过实验证明了间接确定弯曲率公式的有效性^[4]: $\theta^2 = \varphi F$, φ 为孔隙度, F 为地层因数,

$$F = R_s / R_w, \quad (3)$$

收稿日期 2007-08-10; 修回日期 2007-11-20.

基金项目 国家自然科学基金项目(40572142)和教育部博士点基金项目(20040423016)资助.

作者简介 高增文, 男, 1974 年生, 山东烟台人, 博士研究生, 主要从事沉积物—水界面物质行为研究. (E-mail: gaozengwen@163.com)

其中 R_s 为饱水沉积物的电阻率, R_w 为孔隙水的电阻率。

根据(1)式进行通量计算时,孔隙度和浓度梯度可以直接测定,由于弯曲率不能直接给出,导致扩散系数 D_s 必须估算。很多学者^[5~8]在进行深水沉积物—水界面通量计算时,直接采用 Archie 公式 $F = \varphi^{-m}$ ^[9],并代入 Ullman 和 Aller 给出的经验 m 值对 D_s 进行估算^[10]:

$$D_s = D_0 / \theta^2 = D_0 / (\varphi F) = D_0 / (\varphi \cdot \varphi^{-m}) \\ = D_0 \cdot \varphi^{m-1}, \quad (4)$$

当 $\varphi \leq 0.7$ 时, m 取 2, $D_s = \varphi D_0$; 当 $\varphi > 0.7$ 时, m 取 3, $D_s = \varphi^2 D_0$ 。

m 值可以通过实测沉积物的地层因数与孔隙度,按 Archie 公式进行拟合得到。孔隙度按常规方法即可测定;地层因数可按(3)式,通过测定沉积物及其孔隙水的电阻率确定。一些学者采用微电阻率探针(fine-scale resistivity probe)测定泥质沉积物的电阻率取得了较好的效果^[10~12]。

近年来,大陆架区、水库和湖泊中的砂质沉积物与上覆水的作用逐渐引起人们的重视。研究砂质沉积物与上覆水之间的物质交换通量,也需确定沉积物中的扩散系数。但上述经验值 $m = 2$, 主要是通过深水沉积物的分析得到的,对浅水沉积物未必适用。为了验证经验 m 值对浅水砂质沉积物的适宜性,我们尝试通过实验确定 Archie 公式的指数 m , 实验的关键点是测定砂质沉积物及其孔隙水的电阻率。上述微探针的截面积可小至 0.24 mm^2 ^[11], 这样细小的截面如果用于测定颗粒较粗砂质沉积物的电阻率,则会引起较大的误差。Miller soil box 可以用于测定多孔介质的电阻率变化,并确定其受污染情况^[13]; 本项研究将 Miller soil box 装置应用于测定近岸砂质海洋沉积物及其孔隙水的电阻率,确定地层因数,并结合沉积物孔隙度的测定,通过曲线拟合得到 Archie 公式的 m 值,进而可用于沉积物中污染物扩散系数的计算。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验采用的多孔介质为青岛近岸具有代表性的表层砂质沉积物,海水(盐度为 30‰)取自青岛近岸。砂质沉积物经洗砂、晾干、筛分后,采用烘干法确定沉积物的含水率(w),比重瓶法测定沉积物比重(ρ_s),类比环刀法测定天然密度(ρ),则沉积物的孔隙度(φ)可以表示为:

$$\varphi = 1 - \rho / ((1 + w) \cdot \rho_s), \quad (5)$$

1.2 实验装置

采用 Miller soil box^[14]进行沉积物与孔隙水电阻率的测定(图 1)。在 PVC 盒长度方向的两个相对面上嵌有金属片,盒子的内尺寸为 $L \times B \times H$ (m)。将待测样品放入盒中,用导线与金属片相联(图 2),测得 Miller Soil Box 两端电压为 U (V),电路电流为 I (A),则待测样品的电阻率 R ($\Omega \cdot \text{m}$)为:

$$R = (U/I) \cdot (B \cdot H/L), \quad (6)$$

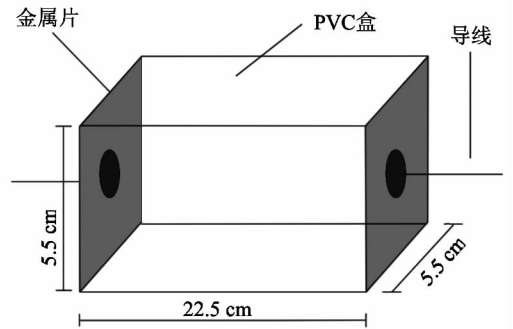


图 1 Miller Soil Box 示意图

Fig. 1 Schematic representation of Miller Soil Box

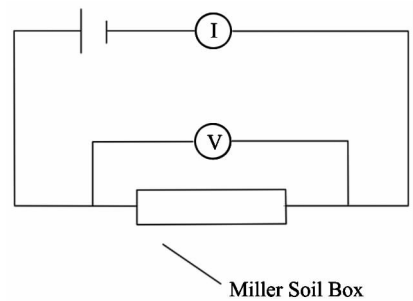


图 2 电阻率测试电路图

Fig. 2 Circuit diagram for resistivity test

1.3 方法

(1)实验在 $17.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下进行。将不同粒径沉积物依次装入 Miller soil box 后,放置于装有海水的较大容器中,浸没沉积物,进行饱和,压实。取出 Miller Soil Box 盒,擦净盒外表面海水,连接线路测定沉积物的电阻率。

(2)以容器中的海水作为沉积物孔隙水,将装置装满海水,测定沉积物孔隙水的电阻率。

(3)沉积物孔隙度按公式(5)计算,沉积物与孔隙水的电阻率按公式(6)计算,地层因数按公式(3)计算。

(4)应用工具软件 origin7.0 对测得的地层因数

和孔隙度按 Archie 公式进行拟合。

2 结果与讨论

不同粒径沉积物的孔隙度以及地层因数的经验计算结果与实验结果比较情况见表 1。可以看出,采用 Ullman-aller 经验 m 值 ($m = 2$) 代入公式 $F = \varphi^{-m}$ 计算的砂质沉积物地层因数明显大于实验结果,产生了 40%~50% 的误差。正如 Ullman 和 Aller 指出的: $m = 2$ 并不适用于所有的沉积物^[10],这是因为 m 值主要受颗粒形状^[15~17]、孔隙结构^[18]、孔喉比^[19]等的影响。相应的,将 Ullman 与 Aller 给出的经验 m 值代入公式(4)计算近岸砂质沉积物中污染物的扩散系数时,将会比实际结果小 40%~50%。可以看出,采用该经验 m 值用于估算扩散系数是比较粗略的。

地层因数与孔隙度数据按 Archie 公式形式拟合的结果见图 3。可以看出,实验测定的砂质沉积物的地层因数随着孔隙度的增大而变小;地层因数 (F) 与孔隙度 (φ) 的关系可以表示为: $F = \varphi^{-1.52}$, $m = 1.52$ 。

表 1 地层因数实验结果与经验计算结果的比较

Table 1 Comparison of experimental and empirical results for formation factor

粒径范围(mm)	孔隙度	地层因数		
		实验结果	$F = \varphi^{-2}$	误差(%)
2~5	0.433	3.525	5.334	51.3
2~5	0.440	3.475	5.165	48.6
1~2	0.449	3.450	4.960	43.8
0.5~1	0.453	3.350	4.873	45.5
0.25~0.5	0.455	3.325	4.830	45.3
0.125~0.25	0.457	3.275	4.788	46.2

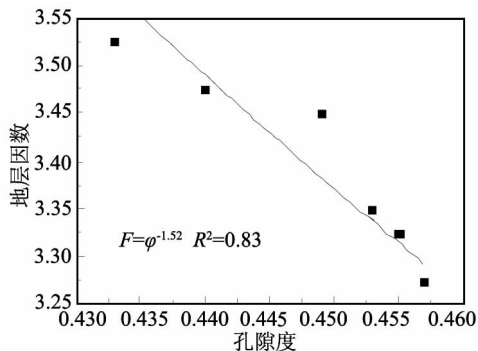


图 3 砂质沉积物地层因数与孔隙度关系曲线

Fig. 3 Correlation between F and φ for sandy sediments

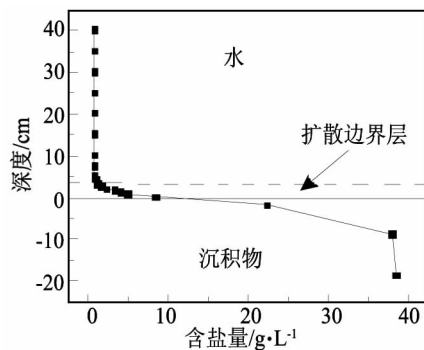


图 4 砂质沉积物上覆水和孔隙水的盐分分布^[23]

Fig. 4 Salt profile in overlying water and interstitial water of sandy sediments

通过水槽实验,模拟砂质沉积物中的盐分释放^[20],对本项实验得到的 m 值进行了检验。理论上,根据沉积物中盐分浓度梯度得到的盐分释放量 ($F_{lx_s} = -\varphi \cdot D_0 \cdot \varphi^{m-1} \cdot (\Delta c_s / \Delta x_s)$) 应该等于通过沉积物界面附近扩散边界层的通量 ($F_{lx_w} = -D_0 \cdot (\Delta c_w / \Delta x_w)$, Δx_w 为扩散边界层的厚度)^[21,22]。水槽模拟实验中(图 4), $F_{lx_s} = -0.43 \cdot D_0 \cdot 0.43^{1.52-1} \cdot (8.41 - 22.37) / 2.0 = 1.94D_0$; $F_{lx_w} = -D_0 \cdot (1.10 - 8.41) / 3.5 = 2.01D_0$,可以看出,将 $m = 1.52$ 代入通量公式得到的 F_{lx_s} 与 F_{lx_w} 仅相差 $0.07D_0$,相对误差为 3.5%,表明本项实验中通过地层因数与孔隙度关系拟合获得的 m 值较为准确。同时, m 值亦在 Archie 给出的范围之内(砂质沉积物的 m 值在 1.3~2.0 之间)^[9],并且实验结果与 Jackson 等给出的 m 值极为相符(对于孔隙度小于 0.6 的砂质沉积物其 m 值为 1.5)^[15],因此在估算浅水砂质沉积物中污染物的分子扩散系数时,可以取 $m = 1.52$ 进行计算。

实验中砂质沉积物的孔隙度范围比较窄,主要集中在 0.433~0.457 之间,对于较大孔隙度范围的沉积物需做进一步的研究。

另外,需要指出的是,不同研究者从不同的沉积物获得的 m 值之间存在差异。Krom 和 Berner 在应用经验值 $m = 2$ 估算 SO_4^{2-} 在沉积物中的扩散系数时,估算值与实测值之间也存在大约 20% 的偏差^[24],Ullman 和 Aller 指出这个偏差可能主要来自 m 不合适的取值^[10]。因此,在不能通过实测获得 m 值时,应尽可能选用与目标沉积物相近沉积物的经验 m 值。

3 结论

(1)应用 Miller Soil Box 可以便捷的测定砂质

沉积物及其孔隙水的电阻率,并结合沉积物的孔隙度,确定 Archie 公式中的指数 m 。

(2)运用 Ullman 和 Aller 给出的经验 m 值计算的近岸砂质沉积物分子扩散系数小于实际值,将会引起 40%~50%的误差。

(3)砂质沉积物的地层因数与孔隙度的关系可以表示为 $F = \varphi^{-1.52}$,可取 $m = 1.52$ 代入 $D_s = D_0 \cdot \varphi^{m-1}$ 公式,计算浅水砂质沉积物中污染物的分子扩散系数。

致 谢 感谢魏丽在实验中给予的帮助。

参 考 文 献 (References):

- [1] 汤鸿霄. 环境科学中的化学问题—环境水质学中的几个化学前沿问题[J]. 化学进展, 2000, 12(4): 415~422.
- [2] Berner R A. Early diagenesis: A theoretical approach[M]. New Jersey: Princeton university Press, 1980, 31~40.
- [3] Li Y H, Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, 38: 703~714.
- [4] McDuff R E, Ellis R A. Determining diffusion coefficients in marine sediments: a laboratory study of the validity of resistivity techniques[J]. American Journal of Science, 1979, 279: 666~675.
- [5] Smith J T, Comans R N J. Modelling the diffusive transport and remobilization of ^{137}Cs in sediments: the effects of sorption kinetics and reversibility[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(6): 995~1004.
- [6] 宋金明. 中国近海沉积物—海水界面化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1997, 6~8.
- [7] Hensen C, Landenbeger H, Zabel M, Schulz H D. Quantification of diffusive benthic fluxes of nitrate, phosphate and silicate in the southern Atlantic Ocean[J]. Global biogeochemical cycles, 1998, 12(1): 193~210.
- [8] 马英军, 万国江. 湖泊沉积物—水界面微量重金属扩散作用及其水质影响研究[J]. 环境科学, 1999, 20(2): 7~11.
- [9] Archie G E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics[J]. Petroleum Transactions of the AIME, 1942, 146: 54~62.
- [10] Ullman W J, Aller R C. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments[J]. Limnology and Oceanography, 1982, 27(3): 552~556.
- [11] Andrews D, Bennett A. Measurements of diffusivity near the sediment—water interface with a fine—scale resistivity probe[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45: 2169~2175.
- [12] Maerki M, Wehrli B, Dinkel C, Muller B. The influence of tortuosity on molecular diffusion in freshwater sediments of high porosity[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(7): 1519~1528.
- [13] 李金铭, 张春贺, 肖顺. 水污染的导电性和激电性与污染浓度变化关系的几个实验结果[J]. 地球物理学报, 1999, 42(3): 428~434.
- [14] 刘国华, 王振宇, 黄建平. 土的电阻率特性及其工程应用研究[J]. 岩土工程学报, 2004, 26(1): 83~87.
- [15] Jackson P D, Taylor Smith D, Stanford P N. Resistivity—porosity—particle shape relationships for marine sands[J]. Geophysics, 1978, 43(6): 1250~1268.
- [16] 岳文正, 陶果, 朱克勤. 二维格子气自动机模拟孔隙介质的电传输特性[J]. 地球物理学报, 2005, 48(1): 189~195.
- [17] 孙建国. 阿尔奇(Archie)公式: 提出的背景与早期争论[J]. 地球物理学进展, 2007, 22(2): 472~486.
- [18] 韩学辉, 匡立春, 何亿成, 陶果, 柯式镇. 岩石电学性质实验研究方向展望[J]. 地球物理学进展, 2005, 20(2): 348~356.
- [19] 李秋实, 周荣安, 张金功, 吴汉宁, 李学森. 阿尔奇公式与储层孔隙结构的关系[J]. 石油与天然气地质, 2002, 23(4): 364~367.
- [20] 高增文, 郑西来, 吴俊文. 海湾水库蓄水初期底质与淡水盐分交换的试验研究[J]. 水科学进展, 2006, 17(2): 170~175.
- [21] Gundersen J K, Jorgensen B B. Microstructure of diffusive boundary layers and the oxygen uptake of the sea floor[J]. Nature, 1990, 345: 604~607.
- [22] Higashino M, Kanda T. Fundamental studies on release of dissolved substance from bottom sediment to flowing water [A]. In: Proceedings of 28th IAHR congress [C]. Graz, Austria, August 22/27, 1999.
- [23] Gao Z W, Zheng X L, Xu Q X. Resistance of the diffusive boundary layer on salt release from saline sediments to freshwater[J]. Acta Oceanologica Sinica, In press.
- [24] Krom M D, Berner R A. The diffusion coefficients of sulfate, ammonium, and phosphate ions in anoxic marine sediments[J]. Limnology and Oceanography, 1980, 25: 327~337.