

地下水多组分反应溶质迁移模型的研究进展*

钱天伟, 李书绅, 武贵宾

(中国辐射防护研究院, 山西 太原 030006)

摘要: 描述多孔介质中地下水中溶质迁移行为的模型有两类: 一为溶质的多组分水化学平衡模式; 二为溶质的水动力迁移模式(对流-弥散模式)。对这两类模型进行了回顾, 着重介绍了近年来两者耦合模型的发展, 提出了尚需解决的问题。

关键词: 多组分; 地下水; 反应溶质; 进展

中图分类号: P 641.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6791(2002)01-0116-06

在放射性废物处置安全评价、城市水资源管理、地下水资源评价等领域的研究中, 描述地下水溶质迁移行为特征的模型不外乎两类, 其一是溶质的水动力迁移(对流-弥散)模式, 这种模式只考虑水流对溶质迁移的影响, 把溶质在地质介质中的迁移仅仅看作随水的流动, 基本不考虑水化学因素的作用; 其二是溶质的多组分水化学平衡模式, 这种模式研究的是在各种复杂的水化学作用下溶质的形态分布的情况, 完全没有考虑水动力作用对溶质迁移的影响。事实上, 溶质在地质介质中的运动除了受地下水中对流-弥散作用影响外, 还受到地下水多组分系统中络合作用、吸附-解吸作用、溶解-沉淀作用、氧化-还原作用和酸-碱作用的制约, 仅考虑水动力因素或水化学因素的溶质迁移模式都是片面的, 都无法真实地反映客观世界的真实情况, 只有将两者合理地耦合起来, 才能进一步揭示多孔介质中溶质的运动规律, 从而为地下水污染的预报、防治提供依据。

1 多组分水化学模型与水动力迁移模型的回顾

1.1 多组分水化学模型

多组分水化学模型的建立一般基于以下几个原理: (1) 质量守恒方程; (2) 质量作用定律; (3) 电中性方程, 它由一组非线性方程组构成。目前国外比较流行的化学平衡软件有 PHREEQE; MINTEQA2; EQ3/6; SOLMINEQ·88; GEOCHEM; WATEQF; MINEQL; MICROQL 等。其中 PHREEQE^[1] 是美国地调所 (USGS) 开发的, 其应用比较广泛, 除了一般的平衡计算功能外, 它还可以进行质量迁移计算, 有适用于高离子强度溶液的版本 PHRQPITZ 及考虑有机

* 收稿日期: 2000-10-23; 修订日期: 2000-12-08

基金项目: 中国辐射防护研究院(CIRP); 日本原子力研究所(JEARD)的国际合作项目资助

作者简介: 钱天伟(1968-), 男, 河北丰宁人, 中国辐射防护研究院副研究员, 主要从事天然水体水质学方面的研究。

络合的版本 PHREEQEV，曾用于模拟石灰岩区的地下水，其缺点是未考虑固液界面的吸附作用；MINTEQA2^[2]是美国环保局(EPA)开发的，灵活性强，不具备反应路径模拟功能，但它考虑了七种吸附模式，包括三种表面络合模式，比较全面，曾用于地下水分析，采铀区地下水的复原等许多实际工作^[3,4]；EQ3/6^[5]是一个非常复杂的地球化学计算软件包，由美国劳伦斯国家实验室(LLNL)研制而成，它的功能从最简单的溶解度计算直到复杂的动力学模拟，EQ3 计算平衡时物种的浓度，EQ6 进行反应路径模拟计算。EQ3/6 的热力学数据库十分庞大，它含有 78 种元素，其中包括相当多的放射性核素的热力学数据，可以模拟多达 15 种固体溶液作为反应物或生成物，近年来又增加了利用 Pitzer 方程模拟咸水的功能，目前国内使用的该软件主要为 PC 机 7.2 版。除了实际应用外，有的模型相互间也进行过验证，如 EQ3/6 与 PHREEQE 相互验证了反应路径模拟功能^[6]，EQ3/6 与 MINTEQ 同时模拟过同一个淋滤实验等^[7]。

应用多组分水化学模型时，通常需要使用局部平衡假设，它适用于水交替迟缓的、地球化学环境比较均匀的地区。然而，平衡模型毕竟是对真实情况的一种近似。事实上，地下水中发生的各种化学反应，除了水相络合以外，氧化 - 还原反应、沉淀 - 溶解反应、吸附 - 解吸反应都受化学动力学的控制，由于大多数反应的动力学反应常数难以获得，建立多组分水化学动力学模型是非常困难的。

近年来，利用平衡化学模式(如 PHREEQE, EQ3/6 等)进行化学反应路径模拟十分流行，有热力学反应路径模拟和动力学反应路径模拟，反应路径模拟是通过质量迁移计算实现的，通过计算体系在诸如温度、压力改变及不同水质水体混合后液相的化学组成，矿物在各相间的迁移量，预测假想的反应途径，研究上述过程中体系组成随反应进展变量或时间的变化。从水力学意义上讲，反应路径模拟是静态的，它无法取代对流 - 弥散模型。

1.2 水动力迁移模型

自从以色列学者 Jacob. Bear 于 1972、1979 年分别发表了多孔介质流体运动领域的经典著作《DYNAMICS OF FLUIDS IN POROUS MEDIA》和《HYDRAULICS OF GROUNDWATER》以来，地下水溶质迁移理论得到了很大的发展，以多孔介质中的物质输运理论为基础，以计算机为工具建立溶质的数值模型来预报污染物质的发展趋势，已经成为环境保护、城市规划、污染治理等领域的必要手段，描述溶质迁移的偏微分方程遵从质量守恒方程，对于某一单元体的质量守恒为：

$$\begin{aligned}
 & \boxed{\text{单元体内溶质的变化率}} = \boxed{\text{由对流输入单元体的溶质量-输出的溶质量}} \\
 & + \boxed{\text{由弥散输入单元体的溶质量-输出的溶质量}} \\
 & - \boxed{\text{放射性衰变损失的溶质量}} + \boxed{\text{源汇项(源为正, 汇为负)}}
 \end{aligned}$$

经过推导，得到饱和及非饱和带溶质迁移方程：

$$\frac{\partial (c + s)}{\partial t} = - \nabla \cdot (V c) + \nabla \cdot (D \cdot \nabla c) - (c + s) + \frac{\partial h}{\partial t} (c + s) + M \quad (1)$$

式中 θ 为含水量(L³/L³)； c 为溶质的溶解浓度(M/L³)； s 为被吸附的溶质浓度(M/M)； ρ_b 为介质的干容重(M/L³)； V 为达西速度(L/T)； D 为弥散系数张量(L²/T)； α 为修正的介质压缩系数

(1/L); h 为压头(L); M 为源汇项(M/L^3); λ 为衰变常数 (1/T)。

很明显, 方程(1)涉及了两个因变量, s 和 c 。一个方程只允许有一个未知的因变量, 因此必须找到两者的某种内在联系, 在等温条件下, 通常考虑固液界面的吸附服从线形吸附规律, 则有

$$s = k_d c \tag{2}$$

式中 k_d 为分配系数(L^3/M)。把(2)式代入(1)式, 得到溶质溶解浓度 c 关于时间和空间分布的偏微分方程:

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = - \nabla \cdot (V_c) + \nabla (D \cdot \nabla c) - \left[R_d + R_d \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \right] c + M \tag{3}$$

上式中, 通常 M 被当作一般的源汇项, 例如井源汇项, 实际上式中的 M 应包括所有的源汇项, 当然也应包括由于化学反应产生的源汇项。目前处理固液界面发生的吸附反应都是利用经验公式表征的, 都利用了一些表观值如 K_d 值。本节所提到的对流 - 弥散模型泛指除了考虑对流 - 弥散作用外, 还使用了经验公式表征吸附的模型, 这种模型近年来得到了广泛的应用, 与地球化学迁移模型或耦合模型相比, 这类模型不是多组分的。在地下水中, K_d 值本身没有任何热力学意义, 它仅仅是一个操作常数, 它综合了发生于固液界面的所有化学反应, 却无法揭示发生在系统内部化学反应的机制, 因此这一类模型应用于以吸附 - 解吸反应为主, K_d 值变化不大, 地球化学环境较均匀的地区。Reardon(1981)^[8], Liu C. W(1989)的研究^[9,10]表明, 在物种的浓度受矿物的溶解和沉淀反应影响时, 利用分配系数 K_d 是不合适的, Yeh(1991)的研究^[11]表明, 在水化学作用强烈的地区, 分配系数 K_d 的变化可达到 6 个数量级, 因此, 在模拟污染物迁移过程中, 将对流 - 弥散模型与多组分水化学模型结合起来, 是非常有必要的。

2 耦合水化学模型的溶质迁移理论

近年来, 人们逐渐意识到水化学因素在溶质迁移过程中的重要性, 已经有一些学者在这一领域进行了探索性的工作。Rubin^[12]曾经就怎样将数学模型与化学模型进行耦合给出了概要的评论, 对影响溶质迁移的化学反应进行了分类(图 1)。

图 1 中, 单相反应即液相内的络合反应, 表面的多相反应即固液界面的表面络合反应和离子交换反应, 传统的多相反应即溶解 - 沉淀反应。尽管按照这个分类数学模型可以得到极大的简化, 实际应用的意义不大, 事实上发生于多孔介质中的化学反应是多组分、多反应同时发生的, 不可能只概化为某一种反应。

Cederberg^[13]研究了一维条件下 Cd、Cl、Br 的多组分溶质迁移问题, 考虑了络合和吸附作用, 其吸附利用表面络合作用中的恒定容量模式描述, 采用了化学平衡模型 MICROQL, 建立了一维质量迁移模型 TRANQL, 给出了有限元解; Liu 和 Narasimhan 总结了地下水系统中模拟氧化 - 还原过程的几种方法, 如电子守恒方法、假设电子活度方法、氧逸度方法等, 开发了以氧化 - 还原作用为主的多物种平衡化学迁移模型 DYNAMIX, 该模型使用了局部平衡条件以解释液相和固相之间的热力学平衡和动力学

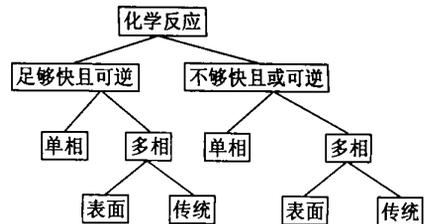


图 1 影响迁移的化学反应分类 (Rubin, 1983)

Fig. 1 Classification of chemical reaction influencing nuclides migration

反应,并采用氧化-还原对方法(Redox couples approach)描述氧化-还原过程;Rubin^[14]提出一种新的解模拟平衡化学反应溶质迁移方程的方法,称之为FF方法(The Feed Forward method),该方法可以提高计算效率,利用有限的计算机资源处理二维或三维野外实际问题;Yeh^[15]对溶质对流-弥散方程与化学平衡方程间耦合的数学特征进行了精辟的分析,提出了以水相中的总分析浓度为初始因变量并且在微分方程和非线性方程组间进行连续迭代的方法,使用了化学平衡模型EQMOD;Kalatzis^[16]成功地开发出一个用于PC机的二维模型METLI,他把多组分系统概化为某种金属的三种主要物种,主要考虑了它们间的竞争吸附作用并利用了局部平衡假设;RafelA^[17]认为模拟液相与固相间的化学反应对于溶质迁移的预报是非常重要的,在他所建立的二维模型中考虑了水相和吸附相,该模型在模拟计算中处理100个节点、1000个时间步长只用了约2min的CPU时间;Wilfried^[18]提出的一维耦合模型MCOTAC考虑了络合反应、氧化还原反应、溶解沉淀反应这几种化学机制,它有C和FORTRAN语言两种版本,该文作者正在试图把一维模型扩展为空间二维以应用于更复杂的系统——位于Wellenberg场址的瑞士中、低放废物库实际地下水中的水泥侵蚀;Huiyings Shen和Nikolaos^[19]开发的一维耦合模型中使用了改进的DSA(直接代入法)耦合方法,这种DSA方法不仅弥补了早期的一些缺陷,成功地模拟了水相络合、表面络合以及沉淀溶解过程,该模型的收敛速度非常快,在计算雅可比矩阵时其效率超过SIA(连续迭代法)方法100%,超过DAE(混合法)方法900%;Andreas^[20]将模型耦合的方法归纳为一步方法和两步方法,重点论述了两步方法的高效性,并从数学理论上进行了详细的推导,证实该方法可用于包含动力学和平衡物种的复杂系统;Smith^[21]等建立了一个饱水多孔介质的耦合模型,该模型除考虑了稀有金属的平衡物种,动力学反应和迁移外,还考虑了有机质的生物降解作用;Kenneth^[22]曾以Mo元素为示踪剂,在砂、砾石潜水层中进行了迁移实验,他发现Mo元素的吸附量随水中的化学变化而变化,建立了一个反应溶质迁移模型PHAST,其中分别采用单位(one-site)扩散层表面络合模型和双位(two-site)扩散层表面络合模型来描述吸附反应,模拟结果表明,两者都能准确地模拟Mo元素的浓度分布。

我国有关这一领域研究的文献不多见,比较有代表性的是钱云平^[23]等所作的《沈阳市地下水 Pb^{2+} 的水文地球化学迁移模型》,其偏微分方程的推导类似于Cederberg(1985)等的工作,耦合方法采用了SIA方法,主要考虑了水相络合及吸附作用,但对于吸附的考虑进行了简化,使用了线性吸附(K_d)方法,由于采用了水相组分的总溶解浓度作为初始因变量,因此,所采用的化学平衡模型无法处理溶解沉淀反应。在其质量守恒方程中只有水相物种,没有关于吸附的组分、物种和沉淀物种。严格地说,只能称之为一种“准多组分”的化学平衡模型。

尽管地下水反应溶质的迁移模型研究进展很快,但真正能用于野外实际情况的模型并不多见,究其原因,主要有以下几方面:

(1) 模型选择的PDVs(初始因变量)不恰当,致使考虑的水化学反应不全面,从而影响模型的实际使用效果;

(2) 由于耦合方法选择不当,造成模型只能用于一维情况,难以推广到野外二维实际情况;

(3) 耦合模型的解法收敛性较差,经常出现负值和振荡现象,难以获得合理的解;

(4) 模型中未考虑放射性衰变,使模型无法用于中、低放废物的长期预报;

(5) 水化学平衡模型仅能处理特定已知的化学反应,对于实际地下水中同时发生的多种化学反应则无能为力,致使模型的应用受到局限;

(6) 对于模型中使用的热力学常数没有进行合理的校正,导致最终的计算结果存在一定的误差。

(7) 耦合模型所需要的输入参数比较多,要获得这些参数需要增加许多工作量,有些参数的获取在技术上尚有一定的难度,这在一定程度上也影响了耦合模型的应用。

3 结 论

描述地下水溶质迁移行为特征的模型可分为两类:多组分水化学模型和水动力迁移模型,它们分别描述了溶质迁移行为的不同方面,对于实际情况,二者的耦合模型是必要的;

除了进一步获取化学反应的动力学常数,建立动力学模型外,谨慎的使用局部平衡假设,可以扩大平衡模型的使用范围;

以水相的总分析浓度作为 PDV_s ,利用 SIA 方法不仅可以处理多种主要的天然水体化学反应,而且可以处理野外的二维或三维情况,是目前耦合模型的最佳选择;

反应溶质迁移模型的研究尽管有了很大的进展,也存在一些问题,真正能用于野外实际情况的并不多见,因此还需要进一步解决理论上存在的问题,同时,野外和室内的模拟验证也是非常必要的。

参考文献:

- [1] Plummer L N, Parkhurst D L. PHREEQE-a computer program for geochemical calculations [R], U S GEOLOGICAL SURVEY, Water-Resource Investigations Report 80 - 96.
- [2] Alison J D, Brown D S, Novr-dac K. MINTEQA2/ PRODEFA2; A geochemical assesment model for enviornmental systems, Version 3.0 user 's manual [R], rep EPA/ 600/3 - 91/021, U S Eniron Prot Athens, Ca 106.
- [3] Deustsch W J, Jenne E A, Krupka K M. Solubility equilibria in basalt aquifers: The Columbia Plateau, Eastern Washington, U S A [J]. Chem Geol 1982, 36.
- [4] Sherwood D R. Identification of chemical processes influencing constituent mobility during in - situ uranium leaching [M], Rep. PNL - SA - 12173, Pac Northwest Lab, Richland, 1984.
- [5] Wolery T J. Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: The EQ3/6 software package [M], Rep. UCRL - 52658, Lawrence Livermore NatLab, Livermore, Calif, 1979.
- [6] Nordstrom D K, *et al.* A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems [M], Chem model in aqueous syst, ser. 93, American Chemical Society, Washington, D. C., 1979.
- [7] Pavlik H, D D Runnells. Reconstruction of reaction pathways in a rock-fluid system using MINTEQ [A]. Melchior D C In Chemical Modeling of aqueous Systems II [C]. American Chemical Society, Washington, D C, 1990. 140 - 153.
- [8] Reardon E J. K_d 's - Can they be used to describe reversible ion sorption reaction in contaminant migration? [J]. Ground Water, 1981, 19(3): 279 - 286.
- [9] Liu C W, Narasimhan T N. Redox-controlled multiplespecies reactive chemical transport, 1, Model development [J], Water Resour Res. 1989(a), 25: 869 - 882.
- [10] Liu C W, Narasimhan T N. Redox-controlled multiplespecies reactive chemical transport, 2, Verification and application [J], Water Resour Res. 1989(b), 25: 883 - 910.
- [11] Yeh G T, Tripathi V S. A model for simulating transport of reactive multispecies components: model development and demonstration [J]. Water Resour Res. 1991, 27(12): 3 075 - 3 094.

- [12] Rubin j. Transport of reacting solutes in porous media :Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions[J]. Water Resour Res. 1983 , 19(5) : 1 231 - 1 252.
- [13] Cederberg , *et al.* A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems[J]. Water Resour Res. 1985 , 21(9) : 1 095 - 1 104.
- [14] Rubin J. Solutes transport with multisegment , equilibrium-controlled reactions : Afeed+forward simulation method[J]. Water Resour Res. 1990 , 26(9) : 2 029 - 2 056.
- [15] Yeh G T, Tripathi V S. A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components[J]. Water Resour Res. 1989 , 25(1) : 93 - 108.
- [16] Athanasis Kalatzis , Rafael A. Two-dimensional groundwater transport of reactive solutes with competitive adsorption[J]. Water Resour Res. 1993 , 29(7) : 2 241 - 2 248.
- [17] Rafael A Garcia-Delgado , Antonis Koussis D. Ground-Water solutes transport with hydrogeochemical reactions [J]. Ground Water. 1997 , 35(2) .
- [18] Wilfried Pingsten. Efficient modeling of reactive transport phenomena by a multispecies random walk coupled to chemical equilibrium[J]. Radioactive Waste Management. 1996 , 116.
- [19] Huiying Shen , Nikolaos P, Nikolaidis. A direct substitution method for multicomponent solute transport in ground water [J]. Ground Water. 1997 , 35(1) : 67 - 79.
- [20] Andreas Zysset , Fritz Stauffer , Themistocles Dracos. Modeling of chemically reactive groundwater transport[J]. Water Resour Res. 1998 , 30(7) :2 217 - 2 228.
- [21] Lan Smith S , Peter R Jaffe. Modeling the transport and reaction of trace metals in water - saturated soils and sediments [J]. Water Resour Res. 1998 , 34(11) : 3 135 - 3 147.
- [22] Kenneth G Stollenwerk. Molybdate transport in a chemically complex aquifer : field measurements compared with solute - transport model predictions[J]. Water Resour Res. 1998 , 34(10) : 2 724 - 2 740.
- [23] 钱云平. 沈阳市地下水 Pb^{2+} 的水文地球化学迁移模型[D]. 长春 : 长春地质学院 , 1991.

Advances in study on transport models of multicomponent reacting solutes in groundwater

QIAN Tian-wei , LI Shu-shen , WU Gui-bin

(*China Institute for Radiation Protection , Taiyuan 030006 , China*)

Abstract : The model describing migration behavior of groundwater solutes in porous media can be divided into two parts: the first is the multicomponent aquatic chemistry model , and the second is the hydraulic transport model (advection-dispersion model). This paper presents a short review about two kinds of models aforementioned , mainly introducing the development of transport model of reacting solutes in recent years. In the meantime , some existing problems of the model are also suggested.

Key words : multicomponent ; groundwater ; reacting solute ; advance