

非均质土柱中溶质迁移的连续时间随机游走模拟

熊云武¹, 黄冠华^{1,2}, 黄权中^{1,2}

(1. 中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083; 2. 中国 - 以色列国际农业研究培训中心, 北京 100083)

摘要: 非均质介质中溶质迁移往往出现非费克现象, 传统的对流弥散方程 (ADE) 则难以较好地描述这种现象。采用连续时间的随机游走理论 (CTRW) 研究 1250 cm 长一维非均质土柱中溶质运移问题, 探讨 CTRW 模型中参数及非费克迁移的变化特征。研究结果表明, β 值的大小与介质的非均质特征有关, 非均质性越强, β 值越小, 但 β 值具有相对的稳定性, 然而 ADE 的弥散系数则具有随尺度增大而增大的现象。对于介质非均质性较强和非费克现象较明显的溶质穿透曲线, 尤其是在拖尾部分, 与 ADE 相比, CTRW 具有较高的模拟精度。

关 键 词: 非均质介质; 连续时间随机游走; 非费克现象; 溶质运移

中图分类号: P641.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6791(2006)06-0797-06

由水动力弥散理论^[1]推导出来的对流-弥散方程 (Advection-Dispersion Equation, ADE) 是研究多孔介质溶质迁移的经典方法。它是基于两个基本假设: 溶质浓度羽状分布呈正态或高斯分布; 溶质在多孔介质中的扩散服从费克定律 (Fickian Law)。然而, 基于上述假设的 ADE 往往难以较好地描述非均质介质中溶质的不规则或非费克迁移问题。

近年来, 有关学者提出了利用分数微分对流-弥散理论^[2~6]和连续时间随机游走 (Continuous Time Random Walk, CTRW) 理论^[8~10]等研究不规则或非费克迁移问题。其中 CTRW 是物理学中研究电子不规则运动的一种理论^[11~14], 它是关于粒子不规则迁移的随机过程理论。Berkowitz 和 Scher^[9, 14]等将 CTRW 理论应用于研究孔隙介质中的溶质运移问题, 并发展了这种理论。CTRW 理论适用的范围比传统的平流-扩散 (ADE) 方程更广泛, 且在一定条件下可由 CTRW 理论推导得到 ADE 和分数微分对流-弥散方程^[15, 16]。尽管 CTRW 理论在裂隙介质和多孔介质溶质迁移的研究中得到不同程度的应用^[17~21], 但这些研究所涉及的尺度仍然较小, 且 CTRW 模型中有关参数的取值存在着一定的不确定性, 其与介质特性和研究问题尺度之间的关系还有待进一步研究。

为此, 本文应用一维非均质长土柱中溶质运移实验资料, 分析不同尺度条件下 CTRW 模型中参数及非费克迁移的变化特征。

1 CTRW 的基本原理

溶质质点在空间上的运动可以看作是连续时间的随机过程, 质点到达概率可表示为^[14]

$$R(s, t) = \sum_s \int_0^t \psi(s - s', t - t') R(s', t') dt' \quad (1)$$

式中 $R(s, t)$ 为溶质质点在时刻 t 刚好到达位置 s 的概率; $\psi(s, t)$ 为溶质质点从某一空间位置经过时段 t 迁移到相距 s 的另一空间位置的转移概率。

溶质质点在任意时间和空间位置的概率分布函数 $P(s, t)$ 表示为^[14]

$$P(s, t) = \int_0^t \psi(t - t') R(s, t') dt' \quad (2)$$

收稿日期: 2005-08-30; 修订日期: 2005-12-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50479011; 50339030; 50279025); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-05-0125)

作者简介: 熊云武 (1980 -), 男, 重庆人, 硕士研究生, 主要从事水资源与水环境方面的研究。

通讯作者: 黄冠华, E-mail: ghuang@cau.edu.cn

式中 $P(s, t)$ 实际上是表示溶质浓度的时间与空间分布; $\psi(t)$ 为溶质质点在时刻 t 停留在某一空间位置的概率, 且

$$\psi(t) = 1 - \int_0^t \psi(t') dt' \quad (3)$$

式中 $\psi(t)$ 为经过 t' 时段质点迁移的累积概率, 且 $\psi(t) = \sum_s \psi(s, t)$ 。

利用 CTRW 描述溶质运移的核心是确定 $\psi(s, t)$, Scher 和 Montroll^[13] 研究表明, 当时间 t 趋近于无穷大时, $\psi(s, t)$ 为幂函数形式, 即

$$\psi(s, t) \rightarrow t^{-1-\beta} \quad t \rightarrow \infty \quad 0 < \beta < 1 \quad (4)$$

式中 β 为反映溶质不规则迁移的常数。

在不同情况下, 转移概率 $\psi(s, t)$ 具有不同的性质。当 $0 < \beta < 1$ 时, $\psi(s, t)$ 的一、二阶矩趋于无穷, 溶质羽状物的平均位移 $\langle l(t) \rangle \sim t^\beta$, 标准差 $\sigma(t) \sim t^\beta$, 因此 $\sigma(t)/\langle l(t) \rangle$ 是一个常数; 当 $1 < \beta < 2$ 时, $\psi(s, t)$ 的二阶矩趋于无穷, 溶质羽状物的平均位移 $\langle l(t) \rangle \sim t$, 标准差 $\sigma(t) \sim t^{(3-\beta)/2}$, 因此 $\sigma(t)/\langle l(t) \rangle \sim t^{(1-\beta)/2}$; 当 $\beta > 2$ 时, $\psi(s, t)$ 的前二阶矩为有限值, 溶质羽状物的平均位移 $\langle l(t) \rangle \sim t$, 标准差 $\sigma(t) \sim t^{1/2}$, $\sigma(t)/\langle l(t) \rangle \sim t^{-1/2}$ [22]。

就理论而言, 若得到 $\psi(s, t)$ 的表达式, 即可通过式 (3) 求得溶质概率分布函数 $P(s, t)$, 然而求解过程中需利用拉普拉斯逆变换, 但直接求其逆变换在数学上比较困难。因而利用 CTRW 来研究溶质的迁移时, 不是直接求得不同空间位置 and 时间的溶质的概率分布函数 $P(s, t)$, 对于稳定阶跃输入问题, 可利用累积首次通过时间分布函数 (CFPTD) 描述溶质的迁移规律。

1.1 $0 < \beta < 1$ 时 CFPTD 表达式

当 $0 < \beta < 1$, 转移概率 $\psi(t)$ 的拉普拉斯变换 $\psi^*(u)$ 可表示为^[12]

$$\psi^*(u) = e^{-bu^\beta} \quad (5)$$

式中 $b = \frac{b_0 L}{\langle l \rangle}$; b_0 是量纲为一的常数; u 为拉普拉斯变量。此时 CFPTD 的表达式为^[23]

$$CFPTD = 1 + \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (-x)^n \sin(n\pi\beta) \frac{\Gamma(n\beta)}{\Gamma(n+1)} \quad x \ll 1 \quad (6)$$

$$CFPTD = \frac{e^{-\left(\frac{1-\beta}{\beta}\right)(\beta x)^{\frac{1}{1-\beta}}}}{\sqrt{2\pi(1-\beta)(\beta x)^{\frac{1}{1-\beta}}}} \quad x \gg 1 \quad (7)$$

式中 $x = \frac{b}{t^\beta}$; $\Gamma(x)$ 为 Γ 函数。

1.2 $1 < \beta < 2$ 时 CFPTD 表达式

当 $1 < \beta < 2$ 时, 转移概率 $\psi(t)$ 的拉普拉斯变换 $\psi^*(u)$ 可表示为^[24]

$$\psi^*(u) \approx 1 - \langle t \rangle u + c_\beta u^\beta \approx e^{-\langle t \rangle u + c_\beta u^\beta} \quad (8)$$

式中 c_β 是正系数。相应的 CFPTD 可表示为^[24]

$$CFPTD = 1 + \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (-h) \sin n\pi\beta \frac{\Gamma(n\beta)}{\Gamma(n+1)} \quad h \ll 0 \quad (9)$$

$$CFPTD = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\pi\beta} \sum_{n=1}^{\infty} (-h)^n \sin \frac{n\pi}{\beta} \frac{\Gamma\left(\frac{n}{\beta}\right)}{\Gamma(n+1)} \quad h \sim 0 \quad (10)$$

$$CFPTD = \frac{e^{-\left(\beta-1\right)\left(\frac{h}{\beta}\right)^{\frac{\beta}{\beta-1}}}}{\sqrt{2\pi\beta(\beta-1)\left(\frac{h}{\beta}\right)^{\frac{\beta}{\beta-1}}}} \quad h \gg 0 \quad (11)$$

式中 h , g 和 b_{β} 是量纲为一的参数, $h = \frac{1-I}{g^{1/\beta}}$, $g = lb_{\beta}$, $b_{\beta} = \frac{C_{\beta}}{<t>^{\beta}}$

2 CTRW 模拟结果与讨论

2.1 长土柱实验

本文研究采用实验资料为一维非均质土柱中的 NaCl 运移的实验资料^[25]。该实验是利用长 1250 cm, 横截面 10 cm ×10 cm 的水平土柱进行的室内实验研究。土柱装填从粗质卵石到细质土壤的非均质介质。当土柱饱和并获得稳定流场条件后,土柱的入流液换成 NaCl 溶液,并开始溶质运移的测定。在土柱中每隔 100cm 处理设电导率测定探头,通过电导率的测定值确定各测点不同时刻的实测浓度值。在实验过程中,土柱的水流量为 0.239 cm/min。实验的详细过程见文献[25]。

2.2 非均质长土柱中溶质迁移的 CTRW 模拟

本文分别应用 CTRW 计算程序^[23]和 CXTFIT2.1 软件^[26],对 1250 cm 长的非均质土柱中溶质穿透曲线进行了模拟分析,并采用决定系数 r^2 和均方根误差 $RMSE$ 表示模拟值与实测结果的拟合程度,其中均方根误差 $RMSE$ 利用下式表示:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_{ic} - C_{im})^2}$$
 (12)

式中 C_{ic} 为计算浓度值; C_{im} 为实测浓度值; n 为实测数据的个数。

模拟结果如表 1 所示,从表中可以看出,在 100 cm 处 CTRW 模型中参数 β 大于 2,由理论分析可知^[24],当 $\beta > 2$ 时溶质浓度羽状物呈高斯分布,溶质扩散遵从费克定律。此时 CTRW 和 ADE 的决定系数分别为 0.985 和 0.986,两者十分接近,从图 1(a)也可以看出 CTRW 和 ADE 模拟结果趋于一致。事实上,在装填土柱时,0~100 cm 所使用的介质相对均匀^[26],因而在 100 cm 处测得的穿透曲线,显示出溶质的迁移为费克迁移。

表 1 不同位置处参数 β 、速度 v 、弥散系数 D 、确定系数和均方根误差

Table 1 Values of β , v , D , determinate coefficient and root mean square error for CTRW and ADE at different distances							
距离/cm	CTRW			ADE			
	β	r^2	$RMSE$	$v/(cm \cdot min^{-1})$	$D/(cm^2 \cdot min^{-1})$	r^2	$RMSE$
100	> 2	0.985	0.0467	1.120	3.101	0.986	0.0455
200	0.905	0.985	0.0383	1.129	14.06	0.964	0.0601
300	0.926	0.992	0.0284	1.054	13.42	0.969	0.0616
400	0.910	0.986	0.0371	1.045	23.28	0.962	0.0630
500	0.958	0.994	0.0301	1.153	20.45	0.982	0.0534
600	0.894	0.995	0.0233	1.136	71.86	0.978	0.0542
700	0.894	0.986	0.0385	0.817	168.5	0.989	0.0346
800	1.084	0.990	0.0362	1.083	149.1	0.984	0.0461
900	1.270	0.990	0.0364	0.997	95.91	0.988	0.0419
1000	1.190	0.995	0.0255	0.902	95.67	0.990	0.0372
1100	1.177	0.995	0.0239	0.895	118.3	0.992	0.0301
1200	1.228	0.990	0.0335	0.880	93.67	0.988	0.0375

在 200~700 cm,模拟得到的 β 值在 0.894~0.958。根据 CTRW 原理^[24],当 $0 < \beta < 1$ 时溶质浓度羽状物呈 Lévy 分布,其一、二阶矩即均值和标准差均趋于无穷,且 β 值愈小,溶质的穿透曲线分布愈宽愈缓,非费克现象愈明显。此时,ADE 的弥散系数 D 在 13.42~168.5 cm²/min 之间,具有明显的随尺度增大而增大的现象,进一步说明在该尺度范围内溶质迁移具有非费克现象。这是由于实验中,200~700 cm 所装填的介质的非均质所致,尤其是 600~700 cm,装填的介质具有较强的非均质性,因而可能出现了相应的优先流^[25],进而导致溶质迁移的不规则现象,如表 1 所示 700 cm,弥散系数达到最大值 168.5 cm²/min,而相应的 β 值最小 0.894。大量的研究表明^[14~18],介质的非均质性愈强,溶质迁移的非费克现象愈明显。此外,从图 1(b)、(c)可以看出,与 ADE 相比,300 cm 和 600 cm 处 CTRW 的模拟结果与实测值吻合更好,尤其是在穿透曲线的尾部。此时如表 1 所

示, 300 cm 和 600 cm 处的 CTRW 的决定系数 r^2 分别为 0.992 和 0.995, 其值分别大于 ADE 对应的决定系数值 0.969 和 0.978, 且 CTRW 的均方根误差分别为 0.028 4 和 0.023 3, 小于 ADE 对应的均方根误差 0.061 6 和 0.054 2。这是因为在 CTRW 中, 溶质迁移时间分布的概率密度是由式 (4) 所示的幂函数进行描述, 其浓度随时间变化将具有拖尾现象, 例如在稳定阶跃输入条件下, 相对浓度尾部将出现渐近地趋近于 1 但小于 1 的情况。对 ADE 而言, 溶质迁移时间服从正态分布, 在稳定阶跃输入条件下, 相对浓度经过一定时间后将达到 1。上述结果说明, CTRW 可较好地模拟具有非费克现象的溶质迁移过程, 这与 Berkowitz 等^[14]的结果一致。

在 800 ~ 1200 cm, 模拟得到的 β 值为 1.084 ~ 1.270。由前述分析可知, $1 < \beta < 2$ 时溶质浓度羽状物仍然呈 Lévy 分布, 且溶质的迁移具有非费克现象。从表 1 可以看出, 尽管此时 CTRW 和 ADE 决定系数和均方根误差相差较小, 但从图 1(d) 和 (e) 可以看出, 对于穿透曲线的尾部, CTRW 能得到较好的结果。

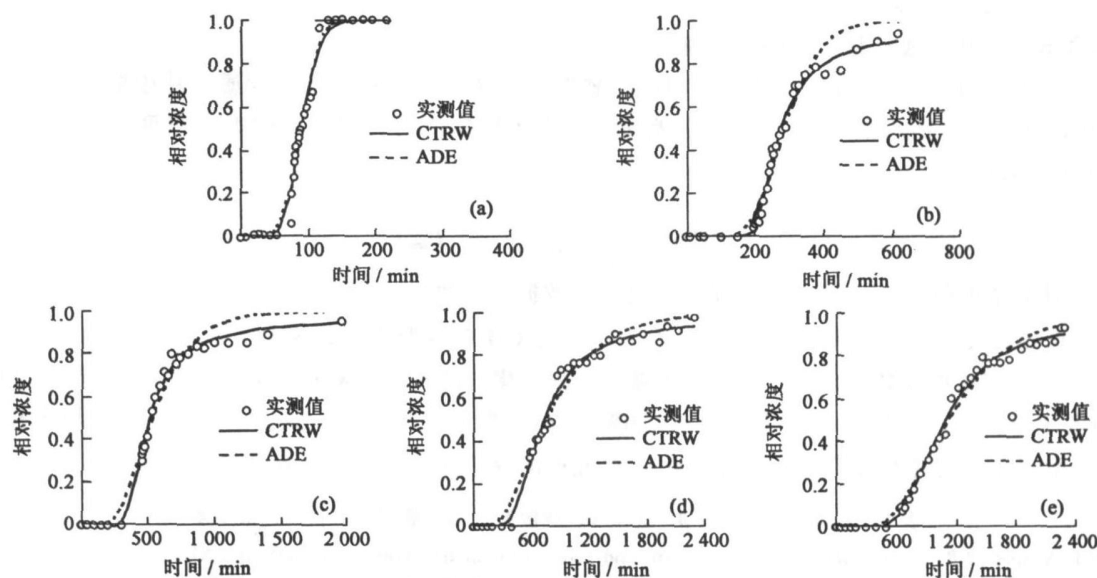


图 1 不同位置处溶质运移穿透曲线实测值与 CTRW 和 ADE 模拟结果比较: (a) 100 cm 处, (b) 300 cm 处, (c) 600 cm 处, (d) 800 cm 处, (e) 1000 cm 处

Fig. 1 Comparison of measured data with the estimated values by using CTRW and ADE

值得指出的是除 100 cm 外, 在 200 ~ 700 cm 和 800 ~ 1000 cm 两个尺度内 β 值不同, 但是在这两个尺度内 β 值分别趋于稳定, 而其差异是与两个尺度内的介质的非均质特征有关, 这说明对于应用 CTRW 模拟溶质迁移过程时, 其参数具有相对的稳定性^[14]。然而, 如表 1 所示在 200 ~ 700 cm 范围内, 弥散系数 D 的最大值与最小值之间相差一个数量级, 且随尺度的增大而增大。因此, 与 ADE 相比, CTRW 可能是一种有效克服弥散尺度效应的方法。

3 结 论

应用 CTRW 计算程序和 CXTFIT2.1 软件, 对 1250 cm 长的一维非均质土柱中溶质运移穿透曲线进行了模拟。在 100 cm 的均匀介质中, 模拟的 β 值大于 2, 溶质迁移服从费克定律。在 200 ~ 700 cm 范围内, β 值为 0.915 ± 0.024 , 溶质迁移具有明显的非费克现象。在 800 ~ 1200 cm 范围内, β 值为 1.19 ± 0.069 , 溶质迁移仍然存在非费克现象。在上述两个尺度范围内 β 值相对的稳定性, 但 ADE 的弥系数则具有随尺度增大而增大的现象。

与 ADE 相比, CTRW 具有较高的模拟精度, 尤其是在介质非均质性较强和非费克现象较明显的溶质穿透

曲线的尾部,利用 ADE 进行模拟则可能出现过高或过低估计其浓度值,但 CTRW 能够较好地模拟。

致谢:感谢张仁铎教授为本文提供非均质长土柱实验资料,以色列 Weizmann 科学研究院 Brian Berkowitz 教授为本文提供 CTRW 计算程序。

参考文献:

- [1] Bear J. Dynamics of Fluids in Porous Media[M]. American Elsevier Publishing Company, INC, 1972.
- [2] Benson D A. The Fractional Advection-Dispersion Equation: Development and Application[D]. Dissertation of Doctorial Degree, University of Nevada Reno, 1998.
- [3] Benson D A, Wheatcraft S W, Meerschaert M M. The fractional-order governing equation of Lévy motion[J]. Water Resources Research, 2000a, 36(6): 1413 - 1423.
- [4] Benson D A, Wheatcraft S W, Meerschaert M M. Application of a fractional advective-dispersion[J]. Water Resources Research, 2000b, 36(6): 1403 - 1412.
- [5] Huang G H, Huang Q Z, Zhan H B. Evidence of one-dimensional scale-dependent fractional advection dispersion[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2005 (in review). 2006, 85(1~2): 53 - 71.
- [6] Huang Q Z, Huang G H. Modeling adsorbing solute transport with fractional advection dispersion equation[A]. In Huang, G Pereira, L S, 2004. Land and Water Management: Decision Tools and Practice, Proceedings of 2004 International Commission of Agricultural Engineering Conference[C]. Beijing, China, Oct. 11 - 14, China Agriculturae Press, 2004, 1046 - 1053.
- [7] Berkowitz B, Scher H. On characterization of anomalous dispersion in porous and fractured media[J]. Water Resources Research, 1995, 31(6): 1461 - 1466.
- [8] Berkowitz B, Scher H. Anomalous transport in random fracture networks[J]. Physical Review Letters, 1997, 79(20): 4038 - 4041.
- [9] Berkowitz B, Scher H. Theory of anomalous chemical transport in fracture networks[J]. Physical Review E, 1998, 57(5): 5858 - 5869.
- [10] Scher H, Lax M. Stochastic transport in a disordered solid, I. Theory[J]. Physical Review B, 1973a, 7(10): 4491 - 4502.
- [11] Scher H, Lax M. Stochastic transport in a disordered solid. . Impurity conduction[J]. Physical Review B, 1973b, 7(10): 4502 - 4519.
- [12] Scher H, Montroll E W. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids[J]. Physical Review B, 1975, 12(6): 2455 - 2477.
- [13] Scher H, Shlesinger M F, Bendler J T. Time-scale invariance in transport and relaxation. Physics Today, 1991, 26 - 34.
- [14] Berkowitz B, Scher H, Silliman S E. Anomalous transport in laboratory-scale, heterogeneous porous media[J]. Water Resources Research, 2000, 36(1): 149 - 158 (Minor correction appears in Water Resources Research, 36(5), 1371, 2000).
- [15] Berkowitz B, Scher H. The role of probabilistic approaches to transport theory in heterogeneous media[J]. Transport in Porous Media, 2001, 42(1-2): 241 - 263.
- [16] Berkowitz B, Klafter J, and Metzler R. Physical pictures of transport in heterogeneous media: Advection-dispersion, random-walk and fractional derivative formulations[J]. Water Resources Research, 2002, 38(10): 1191.
- [17] Levy M, Berkowitz B. Measurement and analysis of non-Fickian dispersion in heterogeneous porous media[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, 64(3-4): 203 - 226.
- [18] Cortis A, Berkowitz B. Anomalous transport in "classical" soil and sand columns[J]. Soil Science Society of America Journal, 2004, 68: 1539 - 1548. Erratum: 69, 285 (2005).
- [19] Kosakowski G B, Berkowitz B, Scher H. Analysis of field observations of tracer transport in a fractured till[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, 47(1): 29 - 51.
- [20] Margolin G, Berkowitz B. Continuous time random walk revisited: first passage time and spatial distributions[J]. Physica A, 2004, 334: 46 - 66.
- [21] Bromly M, Hinz C. Non-Fickian transport in homogeneous unsaturated repacked sand[J]. Water Resources Research, 2004, 40: w07402.
- [22] Shlesinger M F. Asymptotic solutions of continuous-time random walks[J]. Journal of Statistical Physics, 1974, 10(5): 421 - 434.
- [23] Berkowitz B, Kosakowski G, Margolin G. Application of continuous time random walk theory to tracer test measurements in fractured and heterogeneous porous media[J]. Ground Water, 2001, 39(4): 593 - 604.
- [24] Margolin G, Berkowitz B. Application of continuous time random walks to transport in porous media[J]. Journal of Physical Chemistry B,

- 2000, 104 (16) : 3942 - 3947 (Minor correction appears in Journal of Physical Chemistry B, 104(36), 8762, 2000).
- [25] Huang K, Toride N, Van Genuchten M TH. Experimental investigation of solute transport in large homogeneous and heterogeneous soil columns[J]. Transport in Porous Media, 1995, 20: 298 - 308.
- [26] Toride N, Leij F, van Genuchten MT. The CXTFIT cod for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments[R]. version 2.1, Research Rep. 137, U S Salinity Lab, Riverside, California, USA, 1995.

Modeling solute transport in heterogeneous soil column using continuous time random walk^{*}

XIONG Yun-wu¹, HUANG Guan-hua^{1,2}, HUANG Quan-zhong^{1,2}

(1. College of Water Conservancy & Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Chinese-Israeli International Center for Research and Training in Agriculture, Beijing 100083, China)

Abstract : Solute transport in heterogeneous media always occurs in the non-Fickian process with early arrival and long-tail. We analyze the data of the breakthrough curves (BTCs) measured in a 1250 cm long heterogeneous soil column with the continuous time random walk (CTRW) and the advection-dispersion equation (ADE). It is found that Fickian behavior occurs in the transport at the distances from the inlet to 100 cm with a β value larger than 2, which is attributable to relatively homogeneous packing. Within the distances from 200 cm to 700 cm, the transport has significant non-Fickian behavior with $\beta = 0.915 \pm 0.024$, this is due to the highly heterogeneity when packing the column. While the moderate non-Fickian transport is found within the distances from 800 cm to 1200cm, and the β value is 1.19 ± 0.069 . Compared with the dispersion coefficient of ADE, β value is relative stable. Better simulation results are also obtained especially for the tails of BTCs by using CTRW with respect to ADE. It implies that CTRW is a useful method to describe the scale-dependent transport and non-Fickian transport.

Key words : heterogeneous media ; continuous time random walk ; non-Fickian ; solute transport

* The study is financially supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50479011, 50339030, 50279025).