

辽宁科协资助

LIAONING KEXIE ZIZHU

辽宁省优秀自然科学著作

● 梁 冰 肖利萍 著

煤矸石淋溶液 对地下水污染机理和数值预测

Mechanism and Numerical Prediction of Coal Gangue
Leachate to Groundwater Pollution



辽宁科学技术出版社

LIAONING SCIENCE AND TECHNOLOGY PUBLISHING HOUSE

辽宁省优秀自然科学著作

煤矸石淋溶液对地下水 污染机理和数值预测

梁 冰 肖利萍 著

辽宁科学技术出版社

沈 阳

© 2012 梁冰 肖丽萍

图书在版编目(CIP)数据

煤矸石淋溶液对地下水污染机理和数值预测 / 梁冰, 肖丽萍著. —沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2012.5
(辽宁省优秀自然科学著作)
ISBN 978-7-5381-7455-7

I. ①煤… II. ①梁… ②肖… III. ①煤矸石—溶液—影响—地下水污染—研究 IV. ①X523

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第078900号

出版发行: 辽宁科学技术出版社

(地址: 沈阳市和平区十一纬路29号 邮编: 110003)

印刷者: 沈阳新华印刷厂

经销者: 各地新华书店

幅面尺寸: 185mm × 260mm

印 张: 9.5

字 数: 200千字

印 数: 1 ~ 2000

出版时间: 2012年5月第1版

印刷时间: 2012年5月第1次印刷

责任编辑: 李伟民

特邀编辑: 王奉安

封面设计: 嵘 嵘

责任校对: 李淑敏

书 号: ISBN 978-7-5381-7455-7

定 价: 30.00元

联系电话: 024-23284360

邮购热线: 024-23284502

<http://www.lnkj.com.cn>

《辽宁省优秀自然科学著作》评审委员会

主 任：

康 捷 辽宁省科学技术协会党组书记 副主席

执行副主任：

黄其励 东北电网有限公司名誉总工程师

中国工程院院士

辽宁省科学技术协会副主席

副主任：

金太元 辽宁省科学技术协会副主席

宋纯智 辽宁科学技术出版社社长兼总编辑 编审

委 员：

郭永新 辽宁大学副校长

陈宝智 东北大学安全工程研究所所长

刘文民 大连船舶重工集团有限公司副总工程师

李天来 沈阳农业大学副校长

刘明国 沈阳农业大学林学院院长

邢兆凯 辽宁省林业科学研究院院长

辽宁省科学技术协会委员

吴春福 沈阳药科大学校长

辽宁省科学技术协会常委

张 兰 辽宁中医药大学附属医院副院长

王恩华 中国医科大学基础医学院副院长

李伟民 辽宁科学技术出版社总编室主任 编审

前 言

随着城市化进程和工业经济的迅速发展,来自工业部门的固体垃圾将会越来越多,其污染程度也越来越严重。在这所有的工业废物中,煤炭工业所产生的固体垃圾量居第一,而其中以煤矸石所占的比例最大,它的排放量占煤炭原煤产量的10%~30%。我国现有1600多座煤矸石山,煤矸石累计堆存量已达45亿t以上,且随着煤炭采选工业的发展而以每年约7.5%的速度增加,这些煤矸石已占去了约1.5万hm²的土地。世界上几个主要的产煤大国,如美国、法国、德国等煤矸石的堆积量也达到15亿t以上。

露天堆放的煤矸石不仅压占大量土地,而且在长期的地球物理、化学风化、自然降水淋溶等作用下随着大量黄铁矿的氧化、分解、溶解反应以及碳酸盐岩、硅铝酸盐岩等矿物的溶解反应使煤矸石风化,风化的煤矸石山受降水淋溶释放出大量污染物对土壤—地下水造成了严重污染,尤其是造成周边地区广泛的土壤盐碱化和地下水矿化度的严重超标,是矿区土壤—地下水系统的长期污染源,对社会生产和人民生活造成了极大危害,已引起世界各国的重视。

由于地下水一旦受到污染即很难治理和再恢复,因此煤矸石山对土壤—地下水的污染是国内外学者研究的热点问题。目前的研究成果,大多集中于煤矸石中有毒有害微量元素浸泡、淋溶释放特性或机理的单一研究以及煤矸石山对矿区环境影响的质量评价等方面,而关于普遍存在的煤矸石淋溶释放的硫酸盐等多组分无机盐类对地下水系统污染的机理、规律和定量数值预测的研究成果则几乎未见报道。本书正是一部关于煤矸石淋溶液对地下水系统污染机理、规律和数值预测的学术专著。

本书参考国内外大量煤矸石对环境污染的最新研究进展和观点,基于作者近期完成的国家自然科学基金资助项目——“煤矸石对土壤—水系统污染的环境动力学行为研究”(编号50374041)的最新研究成果撰写而成。

本书深入探讨了煤矸石溶解释放污染组分的内在机制和淋溶液污染组分对地下水系统污染的机理、规律和数值预测。该成果不仅对于揭示煤矸石山对土壤—地下水系统污染的机理具有重要的科学理论意义,而且对于矿区土壤—地下水系统污染的预测、预报和管理具有重要的实际应用价值,为更科学、更有效地预防、控制和治理由矿区煤矸石排放导致的地下水系统污染问题提供科学基础和决策依据。本书的出版必将有助于我国煤矿区地下水污染防治事业的发展。

全书共分10章。第1章介绍了关于煤矸石淋溶液对土壤—地下水系统污染的国内外研究现状;第2章叙述了煤矸石的组成特性及其风化淋溶的环境效应;第3章阐述了煤矸石与水相互作用污染组分的溶解释放;第4章分析了研究矿区土壤—地下水系统的污

染特征和污染来源；第5章叙述了地下水污染和污染物在地下水系统中运移转化的基本理论；第6章和第7章阐述了煤矸石淋溶液在地下水系统中多组分的运移机理、规律以及运移的动力学数学模型及其数值解法；第8章阐述了煤矸石淋溶液在地下水系统中的多组分运移规律的数值预测；第9章提出了防治煤矸石山淋溶液对地下水体污染的措施；第10章是关于煤矸石淋溶液对地下水系统的污染机理和数值预测的全面总结。

本书学术思想新颖，内容阐述全面，理论与实践相结合，注重结构体系的完整性和系统性，文字简洁、叙述严谨、深入浅出。可供从事矿业环境污染评测和控制、地下水污染和控制的工程技术人员、科研人员以及高等院校师生参考。

本书在撰写过程中，引用和参考了大量的文献，在此向各参考文献的作者表示衷心感谢。

本书的研究工作得到了国家自然科学基金项目“煤矸石对土壤—水系统污染的环境动力学行为研究”（编号50374041）的资助，特表感谢！

由于我们的水平有限，不足之处在所难免，恳请读者予以批评指正。

著者

2011年12月

目 录

1 绪 论	001
1.1 煤矸石淋溶液对地下水污染机理和数值预测的研究背景、目的及意义	001
1.2 国内外研究现状及存在问题	002
1.2.1 煤矸石对土壤—地下水系统污染的国内外研究现状	002
1.2.2 煤矸石淋溶液污染组分在地下水系统中运移机理的国内外研究现状	004
1.2.3 煤矸石淋溶液污染组分运移数学模型的国内外研究现状	005
1.2.4 存在的问题	009
2 煤矸石的组成特性及其风化淋溶的环境效应	010
2.1 煤矸石的组成特征	010
2.1.1 煤矸石的成因	010
2.1.2 煤矸石的矿物组成	010
2.1.3 煤矸石的化学组成	011
2.2 矿物岩石的风化淋溶作用	011
2.3 煤矸石风化物的理化和生物性状	014
2.4 煤矸石山对环境的影响	014
2.5 本章小结	016
3 煤矸石—水相互作用污染组分的溶解释放	017
3.1 研究区域煤矸石山堆积现状	017
3.2 煤矸石试验样品采集及化学成分的分析	018
3.2.1 试验样品采集	018
3.2.2 化学成分分析	019
3.3 静态淋溶作用污染组分溶解释放特性的试验研究	019
3.3.1 静态淋溶试验装置及试验方法	019
3.3.2 污染组分溶解释放特性	020
3.3.3 污染组分溶解释放的内在机制	023
3.4 煤矸石—水相互作用污染组分溶解释放的影响因素	025
3.4.1 固液比的影响	025

3.4.2	酸度的影响	027
3.4.3	粒度大小的影响	029
3.4.4	搅动的影响	030
3.5	动态淋溶作用污染组分溶解释放规律的试验研究	031
3.5.1	动态淋溶试验装置及试验方法	032
3.5.2	动态淋溶污染组分溶解释放的试验研究结果	032
3.5.3	动态淋溶污染组分溶解释放规律	033
3.6	煤矸石—水相互作用主要污染组分溶解释放的多相反应动力学机理	035
3.7	本章小结	036
4	煤矸石山周边地区土壤—地下水污染特征及污染来源分析	038
4.1	煤矸石山周边地区土壤—地下水水质监测	038
4.2	研究区土壤—地下水主要污染特征及其污染来源分析	040
4.2.1	地下水化学成分特征	040
4.2.2	地下水组分的空间分布特征	041
4.2.3	地下水组分浓度的时间变化特征	041
4.2.4	土壤主要污染特征	041
4.3	研究区地下水污染现状评价	041
4.3.1	地下水背景值和污染起始对照值	042
4.3.2	地下水水质污染现状单项评价	043
4.3.3	地下水污染现状综合评价	044
4.3.4	地下水中主要污染因子的排序	045
4.4	研究区地下水水质评价	046
4.5	研究区地下水最大的污染来源——煤矸石山	049
4.6	本章小结	049
5	地下水污染及污染物在地下水系统中运移转化的基本理论	050
5.1	地下水污染的基本概念	050
5.1.1	地下水污染的含义	050
5.1.2	地下水污染源特征	051
5.1.3	地下水中的主要污染物	053
5.1.4	地下水污染的特征与途径	055
5.2	污染物在地下水系统中运移转化的基本理论	058
5.2.1	多孔介质	058
5.2.2	溶质对流	059
5.2.3	水动力弥散	059

5.2.4 去除作用	064
5.3 本章小结	067
6 煤矸石淋溶液在地下水系统中多组分运移机理和规律	068
6.1 概述	068
6.2 煤矸石淋溶液对地下水污染的特点	069
6.3 室内土柱动态模拟试验	070
6.3.1 土柱动态模拟试验装置	070
6.3.2 土壤样品采集与分析	071
6.3.3 土壤介质渗透系数的测定	071
6.4 淋溶液在地下水系统中多组分运移规律的试验研究	072
6.4.1 土壤介质水动力弥散系数及弥散度的测定	073
6.4.2 淋溶液多组分运移规律的试验研究	076
6.5 淋溶液多组分的运移机理	079
6.6 运移模型参数的确定	080
6.6.1 吸附分配系数的确定	081
6.6.2 迟滞因子的确定	081
6.7 本章小结	082
7 煤矸石淋溶液在土壤—地下水系统中多组分运移的动力学耦合 数学模型及其数值解法	084
7.1 淋溶液多组分运移动力学耦合数学模型的建立	084
7.1.1 三维地下水渗流场控制方程	084
7.1.2 三维污染物运移方程	086
7.1.3 控制方程定解条件	088
7.2 淋溶液多组分运移动力学耦合数学模型的数值解法	089
7.2.1 三维渗流场的数值求解	089
7.2.2 三维污染物溶质运移模型的数值求解	093
7.3 本章小结	099
8 煤矸石淋溶液在地下水系统中多组分运移规律的数值预测	100
8.1 研究区域的自然环境概况及水文地质条件	100
8.1.1 自然环境概况	100
8.1.2 水文及水文地质条件	102
8.2 地下水的预测区域和预测参数	102
8.3 地下水流动的主要预测结果	105

8.4	淋溶液多组分运移规律的数值预测	105
8.5	淋溶液多组分运移规律的数值预测的验证	116
8.6	本章小结	117
9	防治煤矸石山对地下水体污染的措施	119
9.1	减少煤矸石山数量和体积	119
9.2	防治煤矸石山对地下水体污染的措施	120
9.2.1	加强政府行政管理力度	120
9.2.2	煤矸石山的堆积措施	120
9.2.3	煤矸石山的治理	121
9.3	煤矸石山淋溶液的集中处理	123
9.3.1	人工湿地处理法	123
9.3.2	物理化学处理法	124
9.4	污染含水层的治理	127
10	结 论	130
	参考文献	132

1 绪论

1.1 煤矸石淋溶液对地下水污染机理和数值预测的研究背景、目的及意义

随着城市化进程和工业经济的迅速发展,来自工业部门的固体垃圾将会越来越多,其污染程度也越来越严重。在这所有的工业废物中,煤炭工业所产生的固体垃圾量居第一,而其中以煤矸石所占的比例最大,它的排放量占煤炭原煤产量的10%~30%。我国的能源结构以煤为主,煤炭产量居世界第一,与此同时“产”出了1600多座煤矸石山^[1],目前,我国煤矸石已累计堆存约45亿t,占用土地约为1.5万hm²,且随着煤炭采选工业的发展每年还新产生3.0亿~3.5亿t煤矸石^[2]。世界上几个主要的产煤大国,如美国、法国、德国等煤矸石的堆积量也达到15亿t以上^[3]。尽管国内外在煤矸石的治理和资源化综合利用方面取得了许多令人瞩目的成就,据统计,2000年我国煤矸石的综合利用率已达到30%^[4],但是,在煤矸石利用的过程中,普遍存在着资源利用不充分、经济效益不明显等问题,限制了其资源化的利用,从而导致余下的大量煤矸石还是要露天堆放成山。煤矸石一般采用圆锥式或沟谷倾倒式自然松散地堆放在矿井四周,露天堆放的煤矸石不仅压占大量土地,而且极易发生风化,煤矸石由原来的还原环境转变为氧化环境,加之长期在风化、降雨、降雪淋溶和自身所载水分的作用下,发生一系列的物理、化学变化,其含有的有害杂质主要是硫化物、碳酸盐类化合物和多环芳烃以及汞、砷、铅和氟等微量元素,随淋溶水以溢流泉的形式溢出地表,使得许多污染组分进入了地表水体和农田,给附近居民和牲畜的生存造成了威胁,并在排泄过程中以直接渗入的方式进入地下含水层,造成煤矸石周围地区的土壤和地下水严重污染,尤其是造成周边地区广泛的土壤盐碱化和地下水矿化度的严重超标,对社会生产和人民生活造成极大危害^[1-3, 5],特别是对资源枯竭型城市的生态恢复、土地复垦以及本来就缺水的资源枯竭型城市无疑是雪上加霜。例如,辽宁省阜新新邱原南露天矿煤矸石山淋溶液对地下水体的污染相当严重,每当雨季,煤矸石山淋溶液黑水横流,附近居民的民井地下水水质有异味,居民腹泻严重,对此居民反映异常强烈,经监测,地下水总硬度高达1520 mg/L,硫酸盐高达710 mg/L,严重超出了地下水水质标准^[6]。煤矸石受降水淋溶对土壤、地表水和地下水的污染是矿区污染的主要问题之一,煤矸石山是地下水系统污染的长期的污染源,已引起了世界各国的重视^[3, 7-8]。

地下水一旦受到污染就很难再治理和恢复,因此,为了保护地下水免受污染,研究

煤矸石中污染组分的溶解释放机理和规律以及淋溶液污染组分在地下水系统中运移转化机理、规律,掌握煤矸石对地下水系统污染的环境动力学行为,预测其发展趋势,制订相应的控制措施保护地下水系统免受污染已迫在眉睫。

为了全面系统地了解、掌握煤矸石淋溶液对地下水系统的污染机理、规律与数值预测,本书进行了系统、深入地研究和阐述。通过室内煤矸石淋溶试验,全面、系统、科学、深入地研究揭示了不同风化程度煤矸石在静、动态淋溶作用下主要污染组分溶解释放机理、规律,定量预测煤矸石中主要污染组分在大气降水作用下对地下水系统污染的强度;通过室内土柱动态模拟试验,研究揭示了煤矸石淋溶液主要无机污染组分在地下水系统中的运移机理、规律;系统地分析了影响污染组分运移的主要因素,建立了定量描述土壤—地下水系统中主要污染组分运移动力学数学模型;利用数值模拟方法,量化预测预报污染物对地下水的潜在污染及发展趋势,并与研究区域阜新邱南露天矿煤矸石周围地区地下水多年的监测数据以及污染状况进行了对比,进一步验证了所建数学模型的可靠性。

本书的研究成果对于揭示煤矸石淋溶液对地下水系统污染的环境动力学行为具有重要的科学理论意义,对地下水环境污染的监测、预报和管理具有重要的实际应用价值,为更科学、更有效地预防、控制和治理矿区煤矸石固体废物排放带来的地下水系统污染问题提供了科学理论基础,为有效地控制矿区煤矸石污染,制订污染地下水的恢复措施提供了决策依据。

1.2 国内外研究现状及存在问题

1.2.1 煤矸石对土壤—地下水系统污染的国内外研究现状

最近几年,国内外对矿区,尤其是矿区尾矿的化学风化、重金属元素的释放、富集和归宿以及生物环境地球化学效应方面做了大量研究,并且在矿区土壤与沉积物中铅的含量、食物链中微量元素以及土壤中有毒元素与矿区环境关系等方面取得一些重要的成果^[9-11]。

国外,Stromberg等^[12]通过研究瑞典某矿山废石厂释放金属的水—岩作用,建立了一个稳态的地球化学过程动力学模型。该模型包括硫化和原生硅酸盐矿物风化动力学,对于次生矿物质的多相平衡和物种形成平衡,排出水成分的现场监测为该模型的实施提供了基础。Querol等^[13]对煤矸石中微量元素的迁移转化及燃烧过程中毒害微量元素对环境的影响进行了深入的研究。Komnitsas等^[14]根据美国内华达州的实践经验,提出了一种新颖的评价方法,这种方法包括两个步骤,即描述矿山废物的特征和评价其潜在的影响。在评价过程中,采用土壤稀释试验和水均衡模拟的新型评价策略来评价矿山废物的潜在影响。Fanfani等^[15]从淋溶元素的溶解性角度研究了意大利Montevecchio西部一个矿山尾矿堆放场地对土壤—水环境的重金属污染。Clare gee^[16]等采用能量色散X射

线扫描电镜分析方法,对不列颠5个地区的固体废渣的风化以及土壤污染进行了矿物学机理研究。近年来,矿山酸性排水(AMD)也越来越引起研究者的重视,大多都聚焦于由金属硫化物矿山和煤矿的矿业活动引起AMD地球化学效应。在美国爱达荷州北部Coeur d'Alene矿业区,对20个土壤—水和17个地表水化学成分分析,发现天然水系统已经遭到重金属的严重污染。这是由于矿山废物、尤其是20世纪60年前排放到Coeur d'Alene河的废物引起的,并且土壤—水体中Pb、Zn、Cd的含量严重超标^[17]。Komnitsas等^[18]对煤矿开采产生的固体废物在淋溶作用下产生的有害物质对生态环境的影响以及所采取的防治措施进行环境评价。Szcepanaska等^[19]对波兰380余座煤矸石山进行了调查研究,发现煤矸石造成的主要污染是盐度、含硫量和潜在的酸性,并认为煤矸石山是地下水污染的长期的污染源,能够持续几十年,并会随时间不断地增强,其中主要的污染是高的TDS、 SO_4^{2-} 、Mn、Fe、Zn浓度和高酸性。另外,在资源化利用方面,由于越来越多的煤矸石用于建筑和筑路材料,Collins^[20]探讨了它对环境的潜在性影响。

自20世纪80年代以来,国内学者从生态环境保护角度出发对煤矸石中有害物质对环境的影响进行研究,主要是煤矸石淋溶过程中微量元素的迁移析出、释放控制及其对环境的影响方面进行了较为深入的研究。党志^[5]研究了煤矸石—水相互作用的动力学机制以及煤中微量元素在淋溶作用下的分布、迁移规律等的环境地球化学行为,通过实验模拟方法发现微量元素的氧化是煤矸石向环境释放的主要途径。刘桂建^[21-22]、王运泉^[23]等学者在通过煤矸石淋溶实验的基础上,研究了有害微量元素从煤矸石中淋溶析出的浓度与其在煤矸石中的含量和赋存状态的关系。余运波、沈照理^[24]等学者采用浸泡实验和淋溶实验探讨了煤矸石的堆放对水环境的影响,除了微量元素对土壤—水造成的污染以外,煤矸石中还含有多种多环芳烃有机污染物,且含量较高,并能迁移至水体中,导致水环境污染。杨正全^[25]、刘志斌^[26]等人通过煤矸石的浸出和淋溶实验,分析了煤矸石堆放对地下水质量的影响。王心义^[27]、李东艳^[28]、刘玉荣^[29]等人对矿区煤矸石堆放引起土壤重金属污染进行了研究。李林涛^[30]对山东某矿区的煤矸石堆周围土壤环境中Hg在垂向上的变化进行了分析。朴河春、万国江等^[31]学者对富含黄铁矿的煤矸石风化程度以及淋溶液酸度的影响进行深入分析。徐龙君^[32]采用动态淋溶柱体实验分析了不同酸度、不同温度和不同流速环境条件下煤矸石酸雨淋溶特征。李兰^[33]学者从煤矸石理化特性、污染机理以及溢流水的浓度分布方面对煤矸石对土壤—地下水系统的污染进行定性研究。吴耀国^[34-35]对采矿活动对土壤—水化学环境的影响及污染防治技术进行深入研究。郑西来^[36]等利用能量最低原理和质量守恒、电子守恒、电中性方程来构造线性规划数学模型,建立渣场土壤—水系统的环境地球化学反应模型,研究渣场土壤—水系统中发生的各种地球化学作用,罗永德^[37]建立了由煤矸石山平均渗水深度、煤矸石山表面积和煤矸石山纳水量三参数来确定的煤矸石淋溶污染的模式。

综合以上分析可以看出,煤矸石山对土壤—地下水环境污染问题是国内外研究的热点。但现有研究,大都是集中在实验室内的煤矸石浸泡、淋溶释放有害微量元素特性或机理的单一研究以及煤矸石山对矿区环境影响的质量评价,缺乏动力学机理、规律的系

统、全面的定量研究,而对煤矸石溶解释放的硫酸盐等多组分无机盐类对地下水系统污染机理和规律的研究几乎没有开展。

1.2.2 煤矸石淋溶液污染组分在地下水系统中运移机理的国内外研究现状

利用数学模型来定量模拟溶质在多孔介质中运移是近20年来国际水环境科学研究的热点^[38-51],国外已用于模拟污染物在非饱和带和含水层中的运移^[52-60]。自从20世纪80年代中期以来,我国也逐渐开展这方面的研究,并在农药对土壤—水污染、海水入侵以及重金属污染方面取得了一系列的成果^[61-72]。

污染溶质在地下含水层中运移时,需要将水流模型和水质模型耦合起来,求出污染物浓度的时空变化规律,以此来预测地下水污染的瞬时动态与扩展范围,为制订合理有效的地下水污染防治措施、选择最佳治理方案提供科学依据。溶质在多孔介质中运移转化规律的研究,主要是运用数学模拟方法进行的。具体国内外研究进展如下。

早在20世纪初,国外就开始应用数学模型来研究地下水问题,但把数学模型应用于地下水质模拟研究则是20世纪60年代以后的事情。最先的地下水污染溶质运移的详细研究是苏联的R. Bel对孔隙介质中水动力弥散进行的研究,指出了水动力弥散可由纵向弥散和横向弥散系数来表征^[73]。J. Fried^[74]在1972年进一步研究了经典模型与水动力弥散方程,他认为孔隙介质的每个无穷小单元体都是由固体物质与孔隙构成的,并提出了考虑固体物质与孔隙分界面是浓度与浓度梯度跳跃的新水动力弥散模型,导致水动力弥散方程中增加了补充项。关于可预测含水层中污染物浓度的复杂数学模型则仅在十几年前才由L. F. Konikow等^[75]人研制出来。1977年R. Willis和S. P. Neuman^[76]在系列论文中提出了分散参数系统内地下水质动态管理的通用模型。美国地质调查局在1978年提出的一份地下水质模型报告可作为范例,该模型是计算地下水中不起反应的溶质浓度瞬态变化的数值模型,其计算程序是求解两个联立的偏微分方程。

近年来,国外学者在地下水溶质运移理论及试验研究方面又取得了新的进展^[77-78]。对污染物迁移的弥散系数提出了与时空相关的表达式。通过大量的试验研究使得运移方程中的衰减、离子交换、生物、化学反应项的系数取值更为合理,考虑的因素更全面。深入研究了污染物固相和液相浓度的相互转化关系,吸附条件则由平衡等温模式发展到考虑非平衡吸附模式^[3]。特别是在边界条件和初始条件设定方面,更趋于合理和全面。美国、英国、荷兰等国的期刊上^[79-80],对污染物在地下水中迁移转化的一维模型解析解方面,不断有新的成果出现。

考虑到地下水资料监测的复杂性和变异性,近几年国外对污染物运移转化的随机模型开始了广泛的研究^[81-83],新的成果不断问世。在迁移载体水分运动方面,又发展到考虑可动水体和不可动水体等因素。

纵观国外地下水质问题的研究现状可知,对该问题的研究已取得了很大进展,但也存在着许多有待于进一步研究的问题。目前对地下水质模拟作用过程的机理、水动力弥散系数的物理解释和实测分析方法有待完善,污染物迁移转化过程的化学、生物变化的

研究还不够,而且参数的确定还有很多问题。

我国对地下水质模型的研究起步很晚,直到1980年才开始这方面的研究工作,北京市环境保护研究所等单位建立了我国第一个地下水质模型,采用食盐、荧光染料及放射性示踪剂在野外实测了弥散系数,取得了我国首批弥散系数野外观测资料。1982年武汉水利电力学院应用伽辽金有限元法求解了在渗流区有抽水井条件下的二维溶质迁移及在自由表面上有入渗补给时二维渗流中的溶质迁移问题。之后,许多地质研究部门也开展了一些研究,但是由于受到技术条件的限制,并没有取得突破性进展^[73, 84-85],与国外差距很大,尤其是关于非保守性污染物的迁移转化研究方面差距更大,对非保守性污染物的迁移转化问题则更需要进一步加强。

在理论方面,刘兆昌等^[86]编著的《地下水系统的污染与控制》、王秉忱等^[87]编著的《地下水污染—地下水水质模拟方法》、孙讷正等^[88]编著的《地下水污染—数学模型和数值方法》、张永祥等^[65]编著的《多孔介质溶质运移动力学》、朱学愚^[89]编著的《地下水运移模型》、薛禹群等^[90]编著的《地下水动力学》以及杨金忠^[71]编著的《多孔介质中水分及溶质运移的随机理论》等为研究地下水溶质运移规律及水质模型奠定了理论基础。林学钰等^[91]编著的《地下水水量模拟及管理程序集》,简明论述了建立各种模型的技术方法与求解过程,详细罗列了计算程序与使用指南,为开展水质模拟和预测研究,提供了有利工具。国内已经有学者应用上述理论与方法解决了城市垃圾污染地下水形成污染晕大小以及预测、海水入侵、有机物污染、石油泄漏等问题。

通过分析国内外对污染物在地下水中迁移转化研究的现状发现:对污染物在非饱和—饱和土壤中迁移转化的整体模型研究不多,大多数是对这一系统的分散的零碎的研究,并没有将这些过程联系起来综合研究;对污染物在非饱和带的实验和理论研究还不成熟、参数的尺度及其率定方法还需进一步研究;此外已有的模型过分理想化,应用时难以达到精度要求。

而关于煤矸石淋溶液污染组分在地下水中的运移机理、规律研究,目前,国内外研究较少,国外只是Komnitsas等^[14]采用土壤稀释试验和水均衡模拟的新型评价策略来评价矿山废物的潜在影响。我国目前只是在个别矿区对其个别污染因子在土壤或地下水的扩散规律提出了一些见解。例如李林涛^[30]对山东某矿区的煤矸石堆周围土壤环境中Hg在垂向上的变化进行了分析。徐佳全^[92]对燃煤中有害元素铬在水体环境中的迁移转化规律进行了研究。赵燕^[93]从定性角度分析了煤矸石对地下水污染的机理及过程。郑西来、邱汉学等^[40]的“地下水系统环境地球化学反应模型研究”等提出了部分污染因子对地下水污染的扩散规律和影响预测,但是由于分析土壤介质的物理性质比较复杂和烦琐以及地下水资料监测的复杂性、变异性,所以现阶段还没有完整的、比较系统的阐述煤矸石淋溶液污染组分在地下水中的运移规律的研究。

1.2.3 煤矸石淋溶液污染组分运移数学模型的国内外研究现状

煤矸石淋溶液污染组分在地下水运移问题应该采用多组分溶质运移的数学模型。关

于污染溶质运移的数学模型,世界上许多国家开展了此项研究,建立了预测性的地下水水质模型,其中,美国、加拿大、法国、英国、俄罗斯等发达国家建立的模型多而且成熟,并在不断改进和完善^[47]。

描述地下水溶质运移行为特征的模型有两类,其一是溶质的水动力运移(对流—弥散)模式,这种模式只考虑水流对溶质运移的影响,把溶质在地质介质中的迁移仅仅看做随水的流动,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运移的影响。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运移模式都是片面的,都无法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^[47]。

(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^[94]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^[95]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7种吸附模式,包括3种表面综合模式,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^[96-97],EQ3/6^[98]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)研发而成,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7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712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^[99],EQ3/6与MINTEQ同时模拟过同一个淋滤实验等^[100]。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。

(2) 水动力运移模型

污染物在土壤介质中运移转化问题实质上是水动力弥散问题。早在1805年,Fick就提出了分子扩散定律。1852—1855年,法国人达西通过砂层渗透实验总结并阐明了水在沙层中的渗透规律,称之为达西定律(Darcy's Law)。1905年,Slichter报道了土壤介质中溶质并不是以相同速率运移的现象。此后,人们逐渐提出并逐步形成了溶质运移的基本理论——水动力弥散理论。一般情况下,水动力弥散是由于质点的热动力作用和因流体对溶质分子造成的机械混合作用而产生的,即溶质在孔隙介质中的分子扩散和对流弥散共同作用的结果。分子扩散是人们所熟知的,而对流的弥散,主要是纯力学作用的结果,故亦称为机械弥散。由于孔隙系统的存在,使得流体的微观速度在孔隙的分布上无论其大小还是方向都不均一。

自从以色列学者Jacob Bear于1972年、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。

Bear将水动力弥散理论归属于可溶混流体的驱替理论,并且总结了弥散机理和各种参数确定的研究方法。

一般的对流—弥散方程中的源汇项,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。在等温条件下,通常考虑固液界面的吸附服从线性吸附规律。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。这里所提到的对流—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,与地球化学运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^[47]。

Yeh^[101](1991)的研究表明,在水化学作用强烈的地区,分配系数 K_d 的变化可达6个数量级,因此,在模拟污染物运移过程中,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。

Rubin^[102]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,对影响溶质运移的化学反应进行了分类(如图1-1所示)。Cederberg^[103]研究了一维条件下