

地下水数值模拟的 理论与实践

Dixiashui Shuzhi Moni de Lilun yu Shijian

宁立波 董少刚 马传明 编著



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

地下水数值模拟的理论与实践

Dixiashui Shuzhi Moni de Lilun yu Shijian

宁立波 董少刚 马传明 编著



中国地质大学出版社

ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

地下水数值模拟的理论与实践/宁立波,董少刚,马传明编著. —武汉:中国地质大学出版社,
2010. 4

ISBN 978-7-5625-2472-4

I. ①地…

II. ①宁…②董…③马…

III. ①地下水-数值模拟

IV. ①P641. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 074739 号

地下水数值模拟的理论与实践

宁立波 董少刚 马传明 编著

责任编辑:李菊凤

责任校对:戴莹

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)

邮政编码:430074

电 话:(027)67883511

传 真:67883580

E-mail:cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

<http://www.cugp.cn>

开本:787 毫米×1 092 毫米 1/16

字数:387 千字 印张:15.125

版次:2010 年 4 月第 1 版

印次:2010 年 4 月第 1 次印刷

印刷:荆州市鸿盛印务有限公司

印数:1—800 册

ISBN 978-7-5625-2472-4

定价:45.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前 言

2009年2月2日,达沃斯世界经济论坛年会提出,全球将在20年内陷入“水资源破产”,可知世界范围的水资源安全已经受到严重威胁。可以说,水资源危机比目前波及世界的金融危机更可怕,对人类生活甚至生存造成的影响将是不可估量的,因为人对水资源的需求是刚性的,是无可替代的。我国是世界上水资源严重短缺的国家之一,2009年1月12日,世界银行针对中国3年以来面临的水资源短缺现状发布了《解决中国的水稀缺:关于水资源管理若干问题的建议》指出,现在中国的668个城市中,就有440个供水不足,而且水资源分布的严重不均导致部分地区经济发展停滞,居民生活质量下降;在一些地区由于水资源紧缺而引起的生态问题使得有相当数量的生态难民开始出现,产生了一些新的社会矛盾和不稳定因素。更令人担忧的是素有“中华水塔”之称的青藏高原冰川近50余年来,在全球气候变暖的影响下开始出现明显的退缩。有研究显示,近30年来青藏高原冰川总体呈明显减少趋势,在不考虑全球气候加速变暖的前提下,预计到2050年冰川面积将减少到现有面积的72%,减少面积超过13 000km²,到2090年将减少到现有面积的50%,那时我们的母亲河——长江、黄河将会出现何种景象实在让人不敢想像,目前投入巨资建设的南水北调工程将会遭遇何种尴尬更让人不堪设想。因此,如何评价水资源的质与量,使其合理配置,实现资源效益的最大化和持续利用成为摆在各级政府和众多学者面前的难题。

水资源评价理论是随着人们用水实践的发展而逐步发展的。在20世纪80年代以前,人们的观念还停留在水资源是“取之不尽,用之不竭”的层次上,认为水文循环决定了水资源是可再生资源,这时水资源评价多以需求为主,即根据建设工程的水资源需求量来评价水资源,忽视水资源自身的自然属性和社会属性。此时出现的名词“水资源可开采量”一直沿用至今,但这种说法是不科学的,就浅层地下水来说,其补给量基本可视为可开采量;而就中深层地下水来说,由于其水的更新速度非常慢,有的更新一次需要几十年甚至数百年,应该将其视作不可再生

资源,开采多少就意味着水资源存量减少多少,不存在“可开采量”的问题。而且计算所谓的可开采量必须结合当地地下水系统实际情况和科技发展状况,不能以行政区划代替自然的地下水系统。但遗憾的是,正是这些错误的观念,以及高速增长的人口和迅猛发展的经济造成无序开采和对自然规律的漠视,其结果不仅造成地下水系统的结构和功能遭到破坏,而且滥采和过量开采引发的各种地质灾害开始出现,水资源短缺和污染问题也开始凸现。

进入20世纪80年代,资源观念开始深入人心,人们逐渐认识到水资源的价值和其可耗竭性。但这时人们面对的问题也更加复杂,水资源不仅出现资源型短缺,而且水质型缺水问题也日益突出,尤其是在一些经济发达地区,污水的大量、无序排放不仅大面积地污染地表水,而且开始污染地下水,人们常面临守着大面积水域而无水可用的尴尬境地,如淮河污染、太湖蓝藻的大面积爆发等。而且各种地质灾害开始出现,如地面沉降、海水入侵、水域污染等。这时对于水资源的评价就不仅仅是进行均衡计算那么简单,更需要对水资源尤其是地下水的质和量、未来的发展趋势以及如何进行科学配置等进行评价。面对现实的复杂需求,水资源评价理论开始出现质的飞跃,其约束条件较以往更多且更复杂,而且随着计算机技术的飞速发展,数学手段开始引入,各种数学模型和模拟软件被逐渐开发出来。这些使得水资源评价显得更加接近现实和逼真,也为水资源的合理配置和科学开采提供了科学依据。

薛禹群院士认为数学模型以模型和原型之间在数学形式上的相似为基础,是一组能够刻画实际系统内所发生的物理过程的数量关系和空间形式的数学关系式,有再现实际系统的能力。数值模拟即是在建立数学模型的基础上运用相应的软件,通过程序运行模拟地下水及其中溶质的运移特征和未来的发展趋势。模拟地下水流分一维、二维、三维模型,一维模型因为其仿真能力差,无法真实反映实际而在目前基本被弃用;二维模型因其能够较真实和客观地反映地下水流实际,且所需参数相对较易取得而得到广泛应用;三维模型以其强大的仿真能力和预测功能而备受推崇,但限于个别参数的求取存在较大困难,从而影响其大范围使用。对于应用软件的发展过程、所具有的特点以及如何地下水资源评价中应用是笔者在本书中研究的重点,在相应章节有详细介绍。

随着地下水数值模拟的规范应用,诸多问题开始出现,如对于一些初学者来

说应从何入手,如何根据实际情况构建模型,面对电脑输出的一系列图件如何进行分析,水流模型和水质模型如何耦合,地表水模型和地下水模型关系如何、两者怎样耦合等一系列问题。笔者认为,无论多么先进的软件或是多么高深的数学模型,其开发的目的必然是为了解决实际问题、得到最广泛的应用,因此如果一些软件仅限于高校或科研单位使用,其显然是不成功的。就目前看来,地下水数值模拟趋于两个极端:一方面是地下水流模拟软件 MODFLOW 并没有被更多的单位或个人使用,尤其在一些生产单位更是如此;另一方面是如薛禹群院士所言,过分追求软件版本的高级,追求模拟结果的可视化,而不重视对研究区具体水文地质条件的调查分析,轻视概念模型的建立和数值模型的识别和检验。就笔者和众多单位科研合作的实践看,其原因有以下几点:一是大部分单位把运用数值模拟视为畏途,认为它需要高深的数学知识和计算机水平,学习起来困难太多;二是对数值模拟的应用缺乏全面认识,往往以简单的数学计算代替;三是面对模拟过程中遇到的问题束手无策,不得不半途而废。笔者认为深层次的原因在于,现在有关数值模拟的参考书太少,仅有的多偏于理论分析和数学推理,要么是大篇幅的数学公式和计算过程,要么是针对某一个问题的理论探讨,没有既介绍模拟原理、建模原则和过程、分析评价方法,又结合生产实践、针对多种问题进行逐个分析的著作。这些也就是笔者编著此书的初衷和希望之所在。

本书分为两个部分。第一部分用简明的语言、浅显的道理说明地下水数值模拟的原理和方法,着重于构建数学模型的原则、步骤、所需资料、模拟的过程、分析评价方法等方面的介绍,以期让那些初学者迅速进入角色,掌握数值模拟的基本方法,同时也介绍了相应的模拟软件的功能和应用范围。第二部分是应用篇,笔者选择自己近几年科研工作中比较典型的实例,针对目前模拟中常遇到的问题进行分析:①针对我国目前垃圾围城对地下水造成的污染影响城市居民正常生活和生产等实际问题进行预测和评价;②就我国矿山尾矿浆排放对地下水的污染问题进行评价;③对石油储备库在正常、非正常工况下石油滴漏或泄露对地下水可能造成的污染进行预测;④在缺水地区对地下水的如何优化配置进行研究。

本书在编写过程中得到甘肃省地质环境监测院院长黎志恒教授级高工、副院长于志山教授级高工、杨俊仓高工、姜才文高工、郭富赞高工、尹念文、宋晓玲、施锦、王建红、张川、于生波,河南省地勘局第二水文地质大队副队长兼总工王现国

教授级高工、吴东民教授级高工、邓晓颖高工、葛雁高工、张娟娟工程师等的大力支持,在此向他们表示诚挚的谢意。同时也向那些在此无法一一列举,但为本书的编写提供大力支持的人表示衷心的感谢。参加科研工作的有博士生黎涛,硕士生赵国红、仝晓霞、符明俊、叶永红、王鸣川,本科生颜泽等,在此向他们表示感谢。本书的编写由宁立波[中国地质大学(武汉)环境学院]、董少刚(内蒙古大学环境与资源学院)和马传明[中国地质大学(武汉)环境学院]完成,具体分工如下:前言,宁立波;第一章,董少刚;第二章,董少刚,马传明;第三章,董少刚;第四章,宁立波,董少刚;第五章,马传明,宁立波;第六章,宁立波,董少刚;第七章,马传明。全书由宁立波统稿。

限于时间和水平,书中难免有错误和不当之处,希望读者谅解和支持,也希望有兴趣的读者和我们就有关问题进行深入探讨。另外,限于篇幅和疏漏,书中参考了部分学者的文献而未能一一列出,在此向他们表示诚挚的歉意和感谢。

编者

2009年12月

目 录

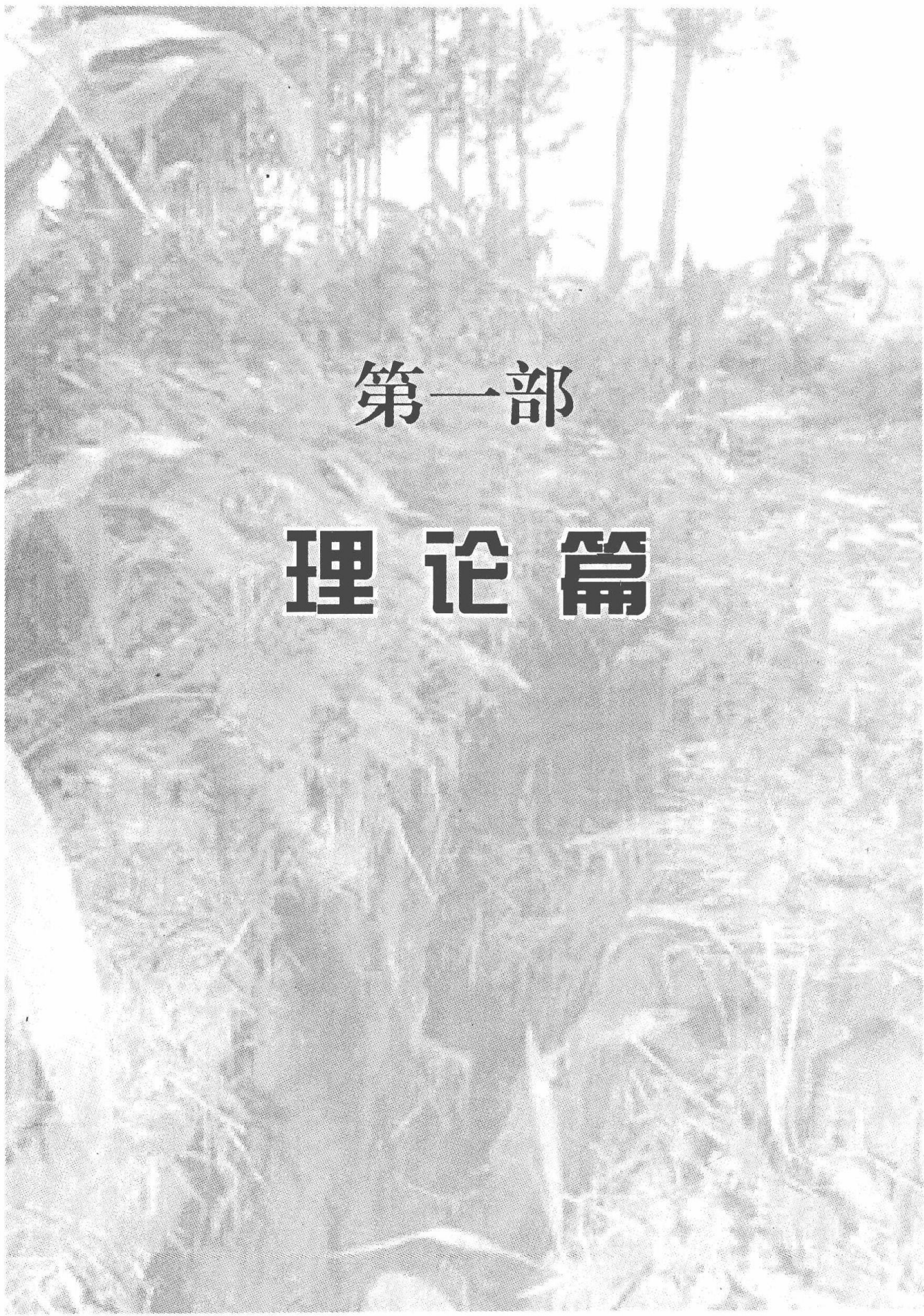
第一部 理论篇

| | |
|---------------------------------|------|
| 第一章 地下水流动及溶质迁移数学模型 | (3) |
| 第一节 关于抽象的数学模型..... | (3) |
| 第二节 地下水溶质迁移数值模型研究现状..... | (5) |
| 第三节 地下水流动及溶质迁移数学模型 | (11) |
| 第二章 常用地下水数值模拟软件 | (22) |
| 第一节 地下水流动及溶质迁移数值模拟软件的发展现状 | (22) |
| 第二节 GMS 和 Visual MODFLOW | (23) |
| 第三节 FEFLOW | (29) |
| 第四节 HYDRUS | (30) |
| 第三章 地下水数值模拟方法 | (47) |
| 第一节 水文地质概念模型 | (48) |
| 第二节 建立(选择)合适的数学模型 | (54) |
| 第三节 建立数值模型 | (55) |
| 第四节 模拟结果分析 | (62) |

第二部 应用篇

| | |
|-----------------------------------|------|
| 第四章 数值模拟在地下水水质评价中的应用 | (67) |
| 第一节 序 言 | (67) |
| 第二节 区域自然地理及地质概况 | (69) |
| 第三节 水文地质条件 | (74) |

| | | |
|------------|-------------------------------------|--------------|
| 第四节 | 地下水流数学模拟及污染预测 | (83) |
| 第五节 | 结论与建议 | (116) |
| 第五章 | 数值模拟在典型矿业城市地下水污染评价中的应用 | (118) |
| 第一节 | 地质环境条件 | (118) |
| 第二节 | 地下水污染现状评价 | (132) |
| 第三节 | 地下水污染预测评价 | (147) |
| 第四节 | 结论与建议 | (165) |
| 第六章 | 数值模拟在垃圾填埋场对地下水污染评价中的应用 | (167) |
| 第一节 | 绪 论 | (167) |
| 第二节 | 洛阳市自然地理及垃圾填埋概况 | (170) |
| 第三节 | 张落坪垃圾填埋场概况 | (179) |
| 第四节 | 实验研究及测试结果分析 | (182) |
| 第五节 | 污染物迁移数值模拟及污染防治对策 | (197) |
| 第六节 | 结论及建议 | (211) |
| 第七章 | 数值模拟在地下水优化开采中的应用 | (214) |
| 第一节 | 绪 论 | (214) |
| 第二节 | 研究区概况 | (216) |
| 第三节 | 地下水模拟模型 | (219) |
| 第四节 | 地下水管理模型 | (226) |
| 第五节 | 地下水开发风险评价 | (231) |
| 第六节 | 结 论 | (233) |



第一部

理论篇

第一章 地下水流动及溶质迁移数学模型

第一节 关于抽象的数学模型

在关于模型的认识问题上,存在着一些错误认识。有些是人们对模型的过于苛求,有些是因为对模型的误解。如在井流模型的应用上,有些研究者不分析地下水流动的状态变化特点,对非稳定流运动任意套用裘布依公式,导致计算错误;有些研究者对相对稳定的地下水,应用非稳定流公式,导致计算的繁琐。在地下水流动数值模拟的应用上,有些研究者过于苛求地下水动态观测数据与计算数据的吻合,而对参数任意调整,导致模型失真。

关于什么是模型?为什么需要模型?模型有什么用?我们需要什么样的模型?模型与现实的关系是怎样的?现在用的模型在刻画现实方面是否达到要求?怎样实现现实与模型之间的有机耦合?对这一系列问题需要认真的思考。

现实的地下水含水层中有着各种形状极为复杂、纵横交错的空隙。实际工作中没有人会想去把含水层中每一个微小的空隙弄清楚,任何人也无法把它们精确地描绘出来,因为那在实际上是做不到的,于是人们就在头脑中对含水层进行抽象的思维加工,把它看成是一个“连续介质”。“连续介质”中的水流是假想水流。这种假想水流充满了这个“连续介质”(包括孔隙与固体部分),而这种假想水流的阻力与实际水流在空隙中受的阻力相同。它的任意一点水头和流速矢量等要素与实际水流在该点周围一个小范围内的平均值相等。这种假想水流便是宏观水平的地下水,我们称之为“渗流”(陈崇希等,1999)。实际这种假象的“连续介质”与“渗流”并不存在,然而利用它们,却可以用简单的方式来描绘极为复杂的含水层以及地下水在含水层中运动的宏观规律。这样一种“简化”已得到广泛应用,并已经解决了许多实际问题,所以对于这种简化方法的合理性已得到公认。相反,如果没有这样一种“简化”,我们对含水层的认识可能还更模糊。

现代控制论的创始人 N. Wiener 说过,所谓抽象就是用一种结构上相类似,但又比较简单的摹本,来取代所研究的世界的那一部分。就是说,模型是对客观现实的简化的抽象。就水文地质模型而言,其发展经历了以下几个阶段。

1. 实体模型

早期的模型多半是现实含水层按比例缩小,这就是砂箱模型。著名的达西定律,就是用一个经过概化的实体模型,通过实验求得的。因此,达西定律也是模型的产物。达西定律中所有变量也都是抽象化的产物。例如达西流速是过一个断面(包括孔隙与固体部分)的平均流速。总之,达西定律是对实际含水层的高度抽象的简化。然而没有这种简化,就没有现代的水文地质学。

2. 概念模型

实体模型直观,容易为人们所接受,然而却有很大的局限性。随着人们认识的深入,概念

模型逐渐取代了实体模型。所谓概念模型,就是用人的思维把复杂的含水层抽象化为理想的,在保留主要特性的同时对大量细节忽略不计的、简化的系统。这样一个系统能够用人们已经掌握的数学工具进行分析。

最早研究稳定井流的法国水力工程师裘布依,在1863年提出的著名的水井稳定流公式,就是建立在一个理想的、环形岛状含水层概念模型基础之上的。由于当时他所掌握的数学工具只能处理比较简单的问题,当时的实践还没有对地下水非稳定运动理论提出更多的要求。而具有两个边界的轴对称水井稳定流问题可以用最简单的微积分求解,得出的公式又有很广泛的用途。因此可以说裘布依的模型是水文地质学历史上最成功的少数几个模型之一。

随着工农业的发展,地下水的开采量不断地增大,人们对地下水的运动有更深入地了解。这时候出现了泰斯公式。泰斯公式虽然能解决比裘布依公式更复杂的问题,但它也是建立在一系列理想化的抽象之上的。为了数学上便于处理,该公式不得不假设含水层是水平的、无限的、均质的、各向同性的、无越流的,存储的水释放在时间上没有延迟。这些假设也受到许多人的责难。然而人们却忽略了一点:泰斯所设计的模型是非稳定水井问题中最简单的一个,因而也最便于求解,得出的公式简单、明了,有很高的实用价值。泰斯的模型也是一个少有的好模型。

以上讨论绝不意味着对模型不应该改进。正是对泰斯模型作了相应的修改,才出现了漏含水层(越流)模型、延迟给水模型等。尽管公式日趋复杂到了难以应用的程度,仍不得不对客观现实作大量简化的假定。比如说所有公式都不得不假定含水层是均质的,边界是规则的。

3. 数值模型

在实际研究工作中,大多数含水层是非均质的且边界是不规则的。这时离散化的模型出现了。特别是数值模拟的出现,使水文地质模型的研究出现了一次飞跃。复杂的偏微分方程被简化为代数方程组,但却能成功地处理不规则的边界和非均质问题,使模型更接近现实的地下水含水系统。

实际上数值模拟仍对现实含水系统做了大量简化。例如,非均质含水层在离散后,每一个单元内的含水层仍被看作是均质的,地下水的流动仍遵循达西定律,由此可见,对最精密的数值模拟仍可以挑出无数毛病来。

如何正确看待模型,这实质上是哲学认识论的问题之一。客观世界是无限的,而每个具体人的认识总是有局限性的。模型是人对客观现实认识的集中反映,因而任何模型都不可能十全十美。Wiener说得好:一只猫的最好的模型就是另外一只猫,而更好的模型就是猫本身。一个国家的地图只能是这个国家的自身。要求模型十全十美,实质上就等于否定所有的模型。而没有从客观现实抽象出来的模型,人们的认识就会倒退到最原始的状态。科学知识是由一系列抽象模型所组成的。所有模型都不可能尽善尽美,而这些由科学所发展,不完美的模型,是人类籍以理解世界的主要手段。试想如果没有诸如达西定律、裘布依公式、泰斯公式,我们还有什么对地下水的科学认识呢(沧浪,1986)?

因此,模型只能无限的逼近现实,而不可能等于现实。只要模型是应用科学的方法提炼出来的,遵循客观规律,即使粗糙一些,简单一些,也比没有模型好。质的飞跃是靠量的一步一步的积累完成的。实践是检验真理的唯一标准,通过实践不断地完善模型,使模型成为我们认识世界强有力的工具,墨守成规,使自己的认识停留在经验的水平之上是不对的,要求模型完美无缺同样也是有害的。

建立一个成功的模型,必须抓住事物的本质,单纯的数学推导往往会步入“数学游戏”的歧途。但不善于应用现代先进的数学工具也是得不偿失。达西定律能应用至今是因为遵循科学规律,抓住事物本质,能够反映客观现实。当然由于模型是对客观事物的近似反映,片面地要求其完美也是不符合实际的。只要能对现实的工作有切实的帮助,那就应该看作是一个有意义的模型。

第二节 地下水溶质迁移数值模型研究现状

地下水污染已经成为一个全球性的环境问题,一个污染源(点、线或面源)对地下水产生的污染程度有多大,它受诸多因素的影响。其中污染源的强度、地下水的流动速度、含水介质对污染物的吸附作用及微生物对污染物的降解作用是影响污染物扩展速度的主要因素。通常在岩层渗透性较差的区域,地下水流动速度慢,且含水介质颗粒较细,颗粒对污染物的吸附作用较强,大大延迟了污染物在地下水中的迁移速度。而在岩层渗透性较好的区域,地下水流动速度较快,且含水介质的颗粒一般较粗大,含水介质对污染物的吸附作用较弱,污染物在地下水中的扩展速度较快,往往在较短的时间内,就能造成大区域的地下水污染。因此在岩层渗透性较好的区域,一旦造成地下水污染,往往会波及很大的范围,必须加强污染源区的防护。

污染物在土壤及地下水中的迁移、转化和积累是复杂的物理、化学和生物化学综合作用的结果。目前对地下水污染问题的研究,一般通过两种方法:一是通过室内土柱淋滤实验和野外示踪实验进行监测分析;二是根据研究区的自然地理及水文地质条件,建立数学模型进行数值模拟分析,通过模型模拟污染物浓度的时空变化规律,并预测污染物在地下水中的瞬时动态与可能影响的范围。

污染物在地下水中迁移转化的研究,已经有 50 多年的历史,现在已经有了较完善的理论和多种计算模型,部分模型已经应用于解决实际的工程问题,另外模型的求解方法也有了很大的进展,并且出现了一些比较成熟的数值模拟方法和模拟软件。

根据 Addiscott(1985)^[1]等的分类,模型一般分为两大类,即确定性模型和随机性模型。确定性模型主要指一个系统或过程的运行中,存在着明显的因果关系,一系列事件的发生将导致唯一的输出。随机性模型主要指真实系统会受到某种不确定因素的影响,因此先假设系统输出是不肯定的,再研究系统输出的概率。

一、确定性模型

确定性模型主要包括对流弥散模型(Convection-Dispersion Equation,简称 CDE,或者 Advection-Dispersion Equation,简称 ADE)和动水-不动水(mobile-immobile model)双区模型。

(一)对流弥散模型

最早提出一个类似于对流弥散方程模型的学者是 Lapidus 和 Amundson(1952)^[2],揭开了溶质运移研究的序幕,但他们没有给出模型的推导方法及各参数的具体含义。1954年,Scheidigg 将 Lapidus 的方程扩张到三维的情况,同时考虑了溶质运移时的机械弥散作用,使溶质运移理论的研究向前推进了一步。1956年,Rifai 在 Scheidigg 研究成果的基础上,又考虑

了溶质运移的分子扩散作用,并引入了弥散度的概念(水动力弥散系数与孔隙水流速度的比值 $\alpha = D/V$),使溶质运移理论的研究更加深入。在 1961—1962 年间,Nielsen 和 Biggar^[3,4] 根据一系列实验,提出了易混合置换理论,认为溶质的通量是由对流、扩散和弥散的综合作用引起的,并从理论上推导建立了对流弥散方程。根据实验结果,对 Lapidus、Scheidigg 和 Nielsen 的模型进行了比较分析,结果表明所建的对流弥散方程能较好地描述保守物质在多孔介质中的迁移规律。Nielsen 首次系统地论述了对流弥散方程的科学性和合理性,为地下水溶质迁移理论的快速发展奠定了坚实的基础。J·弗里德(1972)研究了在宏观孔隙连续介质前提下的经典模型和对流弥散方程,提出了在固体物质与孔隙分界上浓度与浓度梯度跳跃变动的新的水动力弥散模型。

Nielsen 建立的一维对流弥散方程表示如下:

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_n \frac{\partial c}{\partial z} \right) - u \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1-1)$$

式中: R_d ——阻滞因子;

D_n ——水动力弥散系数(L^2/T);

u ——孔隙水平均流速(L/T);

c ——溶质浓度(M/L^3);

z ——垂向坐标(L)。

对于式(1-1),一般在限定初始和边界条件的前提下,可求得其解析解,Lapidus 等^[2]、Lindstrom 等^[6]、Cleary 等^[7] 分别求出了不同边界条件下的解析解。但由于解析解的运算较为缓慢和繁琐,并且所规定的求解条件不一定符合实际情况,最终结果也只能作为参考值。随着计算机的普及,更多的求解采用数值解法^[8],但通过对解析解的分析,可为参数 R_d 、 D_n 的推求提供线索。

现在广泛应用的地下水溶质迁移的一维、二维及三维模型,考虑到吸附-解吸、溶质间化学反应及生物降解作用的模型均由 Nielsen 模型衍生出来。

由于原始的 CDE 模型受假设条件的限制较多,天然土体很难满足条件,且计算存在较大误差,故应用并不广泛。现使用的多为改进后的 CDE 模型,更多地考虑了地下水中不同成分发生的化学作用,土壤中原有物质对溶液离子的吸附、解吸等作用。

在 1980 年,Dasgupta D 等^[9] 建立了一个地下水化学反应的溶质迁移模型,并模拟了美国迈阿密某垃圾场渗滤液中铁离子的迁移转化,模拟发现铁离子迁移浓度分布对化学参数不是很敏感,但对弥散参数及地下水的流速较敏感;Morrison 等(1995)^[10] 建立了六价铀与铁的相互作用反应-迁移模型,分析含铁氢氧化物反应墙对六价铀在地下水中迁移的影响;Toride 等(1996)^[11] 建立了针对稳定下渗和初级运动线性吸附的 CDE 模型;Flury(1998)^[12] 将溶质的降解和吸附过程与土壤深度的关系用函数进行了概化,并用实验数据进行了验证;Pachepsky 等(1999)^[13] 建立了能够描述不同土壤含水量并体现介质分形特性的对流-弥散方程;1999 年,Stewart 等^[14] 建立了 TTFs(type transfer functions)模型,对美国加利福尼亚州弗雷斯诺市东部区域 DBCP(1,2-dibromo-3-chloropropane)对地下水水质的影响进行了模拟评价;Karapanagioti 等(2001)^[15] 考虑了挥发、弥散、吸附和降解作用,建立了含水层中污染物运移的多组分混合物模型;Vanderborght 等(2007)^[16] 针对农药和盐分传输的预测研究,将描述物质在固态和液态两种状态下的反应函数与对流-弥散方程相结合,并进行了应用。

国内,王秉忱、刘兆昌、侯玲等(1985,1991,1999)介绍了地下水中有有机化合物的迁移转化机理^[5,17,18],模拟研究了水环境中有机污染物的迁移转化过程;张展羽等(1999)^[19]引入影响系数,对由源汇项引起的对流弥散作用减弱情况下的对流弥散方程进行了简化;薛强等(2003)^[20]综合考虑有机污染物在土壤-水环境体系中扩散、吸附解吸、分配以及微生物降解条件,建立了土壤水环境中有机污染物运移耦合的动力学模型;刘晓丽等(2003)^[21]通过对有机污染物在地下水环境中迁移转化机理的研究,建立了地下水环境中有机污染物迁移转化的变系数动力学模型,并对该模型进行了解析求解;张德生等(2005)^[22]发展了在稳定流条件下,考虑随深度变化的一阶降解和随深度变化的线性平衡吸附时一维溶质运移的对流-弥散方程;李旭华等(2006)^[23]研究有机物在包气带中迁移转化,把有机污染物在包气带中迁移途径划分为:污染源→表层土壤→犁底层土壤→下包气带土壤→地下含水层。

总的来说,目前研究地下水溶质迁移应用最广泛的仍是确定性模型中的对流弥散理论。以考虑影响溶质迁移因素的复杂性来说,对流弥散模型的发展经历了以下4个阶段。

1. 保守离子迁移模型

在特定研究区,以保守型离子(如氯离子)为模拟因子,模拟预测不同时段内污染物的扩散范围。此类模型仅考虑溶质的对流扩散作用,没有考虑土壤对溶质的吸附作用。

2. 溶质吸附-解吸迁移模型

随着溶质迁移理论应用的深入,影响溶质运移的各种因素被广泛研究,并耦合到CDE模型中。吸附作用首先被成功地模拟,并被广泛地应用。因为在地下水环境中大多数吸附作用可以满足局部瞬时平衡的假设^[24-26],因此可以把等温吸附条件下的Henry方程、Langmuir方程、Freundlich方程、Temkin方程等耦合到CDE中用来模拟平衡吸附作用。近年来,限速吸附作用,即所谓的“慢吸附”也开始被研究,用来模拟非瞬时平衡的吸附作用^[27-30]。

常用吸附模型的表达形式如下:

(1) Henry模型(线性等温吸附模型)

$$S = K_d C \quad (1-2)$$

式中: S ——平衡时土壤所吸附的溶质的质量(mg/kg);

C ——平衡时液相溶质的质量浓度(mg/L);

K_d ——分配系数,或称线性吸附系数(L/kg)。

K_d 表示溶质在土壤胶体和液相中的分配比例,它是研究污染物迁移能力的一个重要参数。 K_d 值越大,说明污染物在土壤中的分配比例越大,易被吸附,不易迁移。

(2) Freundlich等温吸附模型

在假定附着能随吸附面积比例的增加呈对数减少的条件下,可以从理论上推出 Freundlich等温吸附的基本方程:

$$S = K_d C^{1/n} \quad (1-3)$$

若令 $1/n = m$,则可以写成

$$S = K_d C^m \quad (1-4)$$

m 表示该等温吸附线性度的常数,介于0~1之间,当液相中被吸附组分浓度很低,或在砂土(CEC值很小)中产生吸附时, $n \rightarrow 1$; C 为平衡时液相离子浓度(mg/L);其他符号意义同式(1-3)。

Freundlich 等温吸附模型是最早的非线性等温吸附模型,该模型已广泛应用于描述土壤对溶质的吸附模拟中。该模型中仅有两个参数,便于拟合,但进行资料外推时精度难以保证。同时由于此模型不包括土壤最大吸附量,因此该方程仅适用于溶质浓度在一定范围内的情况。

(3) Langmuir 模型

$$S = \frac{S_m + KC}{1 + KC} \quad (1-5)$$

式中: S_m 是某组分的最大吸附浓度 (mg/kg), K 为键能有关的常数,其他符号同前。变化上式,可以得到该方程的线性表达式:

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{KS_m} + \frac{1}{S_m}C \quad (1-6)$$

式(1-6)是最常用的方程。通过实验一系列的 C 值及 S 值,以 C/S 为纵坐标, C 为横坐标,即可以绘出兰米尔等温吸附线。利用 Langmuir 等温吸附方程最大的优点是,可以求得最大的吸附容量,这为评价包气带土壤对某种污染物吸附容量提供可靠数据。

(4) Temkin 模型

$$S = b + K \lg C \quad (1-7)$$

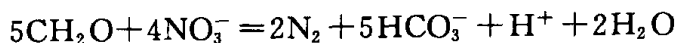
式中: b ——作用能常数。其他符号意义同前。

此模型为对数模型,可以应用于溶液浓度较大的范围。

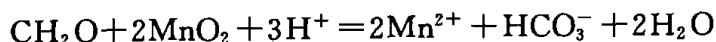
3. 溶质的化学反应迁移模型

此类模型在对流扩散的基础上耦合了两种或两种以上溶质间的相互作用,通常包括化合反应与氧化还原反应。其中有机物的氧化还原反应比较复杂,地下水中常见的有机物的氧化还原反应包括(CH_2O 表示有机物)以下 5 种:

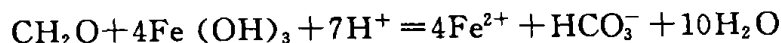
(1) 反硝化作用



(2) Mn(IV) 的还原作用



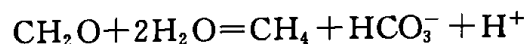
(3) Fe(III) 的还原作用



(4) S(VI) 的还原作用



(5) 甲烷的发酵



此类模型中地下水的 pH 值及氧化还原电位对溶质间的相互作用有重要的影响,须通过连续的现场调查获取。

4. 微生物降解模型

如果微生物的选择、控制和营养的配比适当,几乎所有的有机污染质都可以被微生物降解。微生物降解作用的大小主要取决于微生物的活性,一般来说,垃圾渗滤液污染土壤中微生物的数量与活性都比较高,微生物的降解作用能够促使烃类化合物被氧化,最终以 CO_2 的形式释放。

环境条件影响有机污染物的生物降解,一般是通过影响微生物的活性而起作用的。不同