

PHREEQC 在地下水溶质反应-运移模拟中的应用

毛晓敏¹, 刘翔², Barry D A¹

(1. 英国爱丁堡大学土木与环境研究所, 爱丁堡 EH9 3JN;

2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 由于地下水污染的加剧, 对地下水中污染物运移规律的研究日益受到重视。地下水中的溶质在运移过程中伴随着溶质组分间的化学反应, 因此需要建立地下水溶质运移与化学反应的耦合模型。PHREEQC 是近年来发展起来的描述局部平衡反应、动态生物化学反应的水文地球化学模拟软件。本文利用该模拟软件对一维地下水流动过程中溶质离子交换反应和动态氧化还原反应进行了模拟。结果表明, PHREEQC 能够成功地进行溶质运移情况下复杂水化学反应模拟, 但对于复杂地下水流动和溶质运动的情况, 有必要耦合其它的地下水流动和溶质运移软件来共同完成。

关键词: 地下水; 溶质; 反应运移; 离子交换; 动态氧化还原; PHREEQC

中图分类号: P641.2; P641.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2004)02-0020-05

1 概述

随着地下水污染日益受到关注, 利用地下水污染物运移转化模型对其运移规律进行研究已成为发展趋势。地下水中污染物的运移伴随着不同组分间的化学反应, 但最初的研究是从地下水溶质运移模型和多组分水化学反应模型两个方面分别进行的。多组分水化学反应模型用来进行热力学反应路径模拟和动力学反应路径模拟, 例如可以计算出在不同温度、压力下不同水质水体混合后溶液的化学组成、矿物在固、液相间的运移量等^[1]。一般来说反应路径模拟是静态的, 没有考虑地下水运动对溶质对流-弥散的影响。单纯的地下水运动模型主要用于地下水量评价、群井开采规划等方面, 近年来又逐渐发展了伴随地下水运动的溶质运移模型^[2,3]。但这些模型对溶质化学反应多进行了简化, 或假设为保守性物质, 或采用不考虑溶质间相互作用的简单经验吸附和生物降解模式。

地下水中的溶质处于复杂的地理环境中, 由于复杂的水-岩(土)-气-有机物间的相互作用, 存在着吸附交换、氧化还原、沉淀溶解、生物降解等诸多地球化学或生物化学反应^[4]。因此, 有必要将地下水中的溶质运动和考虑多组分复杂水化学生物反应的溶质运

移结合起来, 发展多学科交叉的地下水溶质反应运移模型^[5]。

本文利用 PHREEQC 对地下水运动情况下土壤中溶质交换和运移、氧化还原反应和生物降解分别进行了模拟, 并与有关资料进行了验证分析。

2 PHREEQC 模型及原理简介

PHREEQC 是由美国地调所开发的水文地球化学模拟软件^[6], 它是在 PHREEQE^[1] 的基础上发展而来的。与传统的水化学反应模型相比, 目前的 PHREEQC 第二版(PHREEQC-II)不仅可以描述局部平衡反应, 还可以模拟动态生物化学反应以及双重介质中多组分溶质的一维对流-弥散过程。

对于多溶质的溶液, PHREEQC 使用了一系列的方程来描述水的活度、离子强度、不同相物质溶解平衡、溶液电荷平衡、元素组分平衡、吸附剂表面的质量守恒等等。根据用户的输入命令, PHREEQC 将选择其中的某些方程来描述相应的化学反应过程。这些方程组成的方程组, 采用改进的牛顿-拉斐逊(Newton-Raphson)方法进行迭代求解。

考虑到动态生物和化学反应的复杂多样性, PHREEQC 准许用户用 Basic 语言编写相应的动态反应语句直接嵌入输入文件(或数据库)。PHREEQC 采用了龙格-库塔(Runge-Kutta)法, 通过反应速度在时间上的积分来模拟动态反应过程。

PHREEQC 还可以描述双重介质中含有多组分水化学反应的一维对流-弥散过程。它采用了分裂算子(split-operator)的技术^[7], 每个模拟时段内先进行对流

收稿日期: 2003-03-12; 修订日期: 2003-11-14

基金项目: 英国皇家学会与中国国家自然科学基金委员会资助项目(50178040)

作者简介: 毛晓敏(1971-), 女, 博士后, 主要从事水文水资源及水环境方面的研究。

E-mail: xmao@ed.ac.uk

项计算,之后进行化学反应项的计算,弥散项的计算,再重新进行化学反应项的计算。这种方法可以减少数值弥散,对于具有复杂化学反应的溶质运移模拟是比较有效的。

PHREEQC 主要包括数据库、输入文件、标准输出文件和选择性输出文件四部分。其中数据库文件给出了主要离子、矿物质、吸附交换、动态和平衡化学反应等的表达式和常数。总结前人的研究经验,PHREEQC 共提供了四个数据库供用户进行选择应用。输入文件是需要用户编写的文本文件,文件给出命令(反应模式)供模型读入并进行模拟,也可以在此文件中对数据库进行修改和特别选择计算输出结果。标准输出文件是 PHREEQC 在模拟运算过程中的输出结果,选择性输出文件是根据用户需要选择性输出的计算结果。

国内目前对 PHREEQC 的应用多限于进行化学组分的分析^[8],涉及其溶质运移和动态化学反应的功能的尝试尚不多见^[9]。

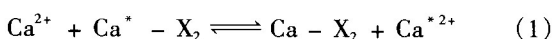
3 实例

3.1 地下水中溶质运移的离子交换反应

当作物根区有高浓度水流过(如咸水灌溉),高浓度溶质会与根区土壤吸附的植物养分发生交换反应,造成根区养分的流失。Starr J L 等采用无标记钙离子对有标记钙离子交换的土柱试验,研究了这一过程^[10]。

(1) 试验简述^[10] 在 3 个长 5.0cm 的玻璃柱内均匀装入轻砂壤土,土柱的干容重约 1.6 ~ 1.7g/cm³,该土壤的阳离子交换容量(CEC)为 0.015meq/g 土。土柱的体积孔隙度为 0.37。最初,3 个土柱被水和钙离子所充满。之后分别被含有⁴⁵Ca 标记的 CaCl₂ 溶液淋洗,溶液浓度(淋洗量)分别为 0.1N(2.5 孔隙体积)、0.1N(2.5 空隙体积)和 0.01N(12 空隙体积)。这时可以假设土柱溶液完全交换为含标记钙离子溶液。再将淋洗溶液迅速转换为高浓度的不含标记钙离子的 CaCl₂ 溶液进行淋洗交换(溶液浓度分别为 0.2N、2.0N 和 2.0N),同时采集渗出液观察含标记钙离子溶液浓度的变化。

(2) 主要反应概述 因为在两种钙离子存在的条件下,土壤溶液中有如下离子交换反应:



$$K_{\text{Ca}^*/\text{Ca}} = \frac{[\beta_{\text{Ca}}] \cdot [\text{Ca}^{*2+}]}{[\beta_{\text{Ca}^*}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]} = 1 \quad (2)$$

式中:Ca、Ca* ——分别为无标记钙和有标记钙;

X——土壤中的吸附剂;

β_i —— i 在吸附剂上的当量比;

[]——表示无标记和有标记钙在溶液中的活度;

K——离子交换反应的平衡常数。

根据以上反应可知,当无标记钙离子的浓度远大于标记钙离子的浓度时,无标记钙离子被吸附的比例将大大增加,而有标记钙离子将被替换到溶液中。而且随着溶液的运移,有标记钙离子不断地被替换下来,使得在一定时间内(约经过一孔隙体积溶液的淋洗)有标记钙离子的浓度在运移过程中呈滚雪球似的增加。

(3) 模拟结果与分析 图 1 分别列出了 2 组平行试验的结果^[10]以及相同条件下 PHREEQC 模拟得到的结果。可以看出,采用 PHREEQC 的模拟结果渗出液浓度峰值比试验结果稍有提前,可能是由于模拟条件采用了平衡态的离子交换反应,而实际试验中的离子交换尚未达到平衡。但总体看来,两者趋势基本一致,说明 PHREEQC 可以较成功的模拟土柱中的溶液在入渗过程中发生的离子交换反应。试验和模拟都表明,当交换溶液浓度远大于被交换溶液浓度,且土壤的吸附能力较小时,渗出液被交换离子的浓度经过一孔隙体积左右的淋洗产生急速上升,再经过几个孔隙体积溶液的淋洗,原来土壤所吸附的离子几乎被完全替换下来。

3.2 含动态氧化还原反应的溶质对流-弥散

已往的核废物大都直接埋藏于地下,使地下水受到潜在污染。这些废物在扩散运移中可以地下水及其岩土中的物质发生复杂化学反应,从而对水污染的预测和治理带来困难。钴是核反应的常见产物,它和乙二胺四乙酸螯合形成乙二胺四乙酸二钴 Co(II)EDTA。Co(II)EDTA 可以在氧化物的作用下生成运移性能更强的 Co(III)EDTA。Jardine 等对 CoEDTA 在运移过程中的动态氧化还原特性进行了试验^[11],Saiers 等采用自编的程序对该试验进行了数值模拟^[12]。这里采用了 PHREEQC - II 中描述一维溶质运移对流-弥散的功能(transport)以及在运移过程中发生的动态化学反应的功能(kinetics),对相同试验条件下 Co(II)EDTA 的动态氧化还原和运移弥散进行了模拟。

3.2.1 试验简介

表面附着软锰矿(β -MnO₂)的石英砂被装填在 4.5cm 长的玻璃柱内,石英砂的密度是 1.4g/cm³,体积孔隙率是 0.48。通过水泵控制流速,将 Co(II)EDTA 溶液注入土柱,同时对渗出液进行观测。由于 Co(II)EDTA 被溶液中溶解氧氧化的速度很慢^[11],可以忽略

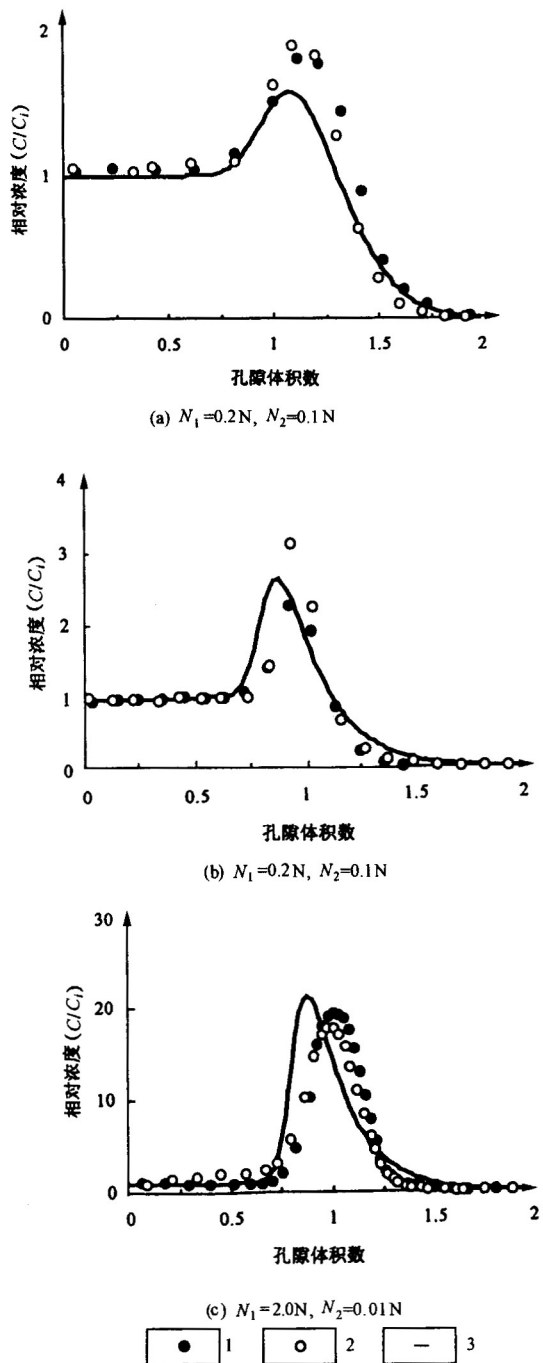


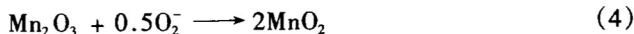
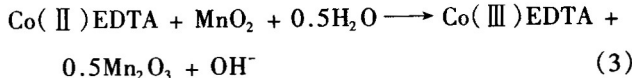
图 1 钙离子交换运移反应的试验及模拟结果比较
(N_1 、 N_2 分别为淋洗溶液的浓度、原土柱溶液的浓度， C/C_i 表示了渗出液中含标记钙离子的相对浓度)

Fig.1 Comparison of experimental and PHREEQC simulated results for Ca transport with cation exchange

(N_1 and N_2 are concentrations of Ca^{2+} in the irrigation solution and the soil column, respectively; C/C_i is the relative concentration of labeled Ca^{2+} in the leachate)

1—试验值;2—试验值;3—模拟值

Co(II)EDTA 和溶解氧的直接反应。而石英砂表面的 MnO_2 可以催化 Co(II)EDTA 的氧化反应(式 3),同时自身被还原成 Mn_2O_3 。 Mn_2O_3 又可以被水中的溶解氧氧化重新生成 MnO_2 (式 4)。



3.2.2 数学模型

在一维对流 - 弥散情况下,CoEDTA 和溶解氧的运移可以表示为如下形式^[12]:

$$\frac{\partial [Co(II)EDTA]}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial [Co(II)EDTA]_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [Co(II)EDTA]}{\partial x^2} - v \frac{\partial [Co(II)EDTA]}{\partial x} + Q1_{Co(II)EDTA} \quad (5)$$

$$\frac{\partial [Co(III)EDTA]}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial [Co(III)EDTA]_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [Co(III)EDTA]}{\partial x^2} - v \frac{\partial [Co(III)EDTA]}{\partial x} + Q1_{Co(III)EDTA} \quad (6)$$

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - v \frac{\partial [O_2]}{\partial x} + Q2_{O_2} \quad (7)$$

式中:[]——表示液相物质的浓度;

[]_s——表示被吸附的物质的浓度;

t 、 x 、 D 、 v ——时间、距离、水动力弥散系数和孔隙平均流速;

ρ 和 θ ——石英砂的干密度和体积孔隙度;

$Q1_{Co(II)EDTA}$ 、 $Q1_{Co(III)EDTA}$ 、 $Q2_{O_2}$ ——由氧化还原反应[式(5)~(7)]产生的溶质的源和汇。

式(8)和(9)表示了运移过程中发生的所发生的动态吸附。其中 K_{b1} 、 K_{d1} 、 K_{b2} 和 K_{d2} 分别表示了与动态吸附有关的系数。

$$\frac{\partial [Co(II)EDTA]_s}{\partial t} = K_{b1}(K_{d1}[Co(II)EDTA] - [Co(II)EDTA]_s) \quad (8)$$

$$\frac{\partial [Co(III)EDTA]_s}{\partial t} = K_{b2}(K_{d2}[Co(III)EDTA] - [Co(III)EDTA]_s) \quad (9)$$

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial [MnO_2]_s}{\partial t} = Q1_{MnO_2} + Q2_{MnO_2} \quad (10)$$

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial [Mn_2O_3]_s}{\partial t} = Q1_{Mn_2O_3} + Q2_{Mn_2O_3} \quad (11)$$

$$-Q1_{Co(II)EDTA} = -Q1_{MnO_2} = Q1_{Co(III)EDTA} = 2Q1_{Mn_2O_3}$$

$$= k_{R1} [\text{Co(II)EDTA}] [\text{MnO}_2]_s \beta \quad (12)$$

$$- Q 2_{\text{Mn}_2\text{O}_3} = - 2 Q 2_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} Q 2_{\text{MnO}_2}$$

$$= k_{R2} [\text{Mn}_2\text{O}_3]_s [\text{O}_2]^{0.5} \quad (13)$$

$$\beta = 1 - \frac{\Gamma [\text{Mn}_2\text{O}_3]_s}{[\text{MnO}_2]_{s, \text{init}}} \quad (14)$$

式(10)~(14)为发生的动态氧化还原反应,其中 $[\text{MnO}_2]_{s, \text{init}}$ 、 $[\text{MnO}_2]_s$ 和 $[\text{Mn}_2\text{O}_3]_s$ 分别表示试验开始时 MnO_2 的浓度和反应进行过程中 MnO_2 和 Mn_2O_3 的浓度。 K_{R1} 、 K_{R2} 分别表示了与动态氧化还原反应有关的系数。 β 是阻碍因子,表示了由于生成的 Mn_2O_3 可能覆盖在 MnO_2 表面造成的 Co(II)EDTA 氧化速度的下降,这种覆盖阻碍的程度由系数 Γ 表示。

3.2.3 模拟结果与分析

根据以上条件,编制了相应的模型输入文件,对不同石英砂表面 β - MnO_2 的含量、不同孔隙流速、不同 Co(II)EDTA 初始浓度下的溶质运移和反应进行了模拟(模拟所用参数同文献[12]),与试验结果进行了对比。图2分别给出了其中3种试验情况下 Co(II)EDTA 和 Co(III)EDTA 的穿透曲线。可以看出模拟结果和试验结果基本一致,即随着 Co(II)EDTA 溶液的注入,初始渗出液中 Co(II)EDTA 的浓度很小,而 Co(III)EDTA 的浓度迅速升高,在渗出液约1孔隙体积时, Co(III)EDTA 的浓度达到最大值;之后其浓度缓慢下降, Co(II)EDTA 的浓度缓慢升高,之后两者分别稳定在一定的浓度水平上。这说明当 Co(II)EDTA 穿过土柱时被石英砂表面的 β - MnO_2 迅速氧化为 Co(III)EDTA ,之后随着 MnO_2 含量的减少, Co(II)EDTA 的氧化速度放慢, Co(III)EDTA 呈减小趋势而 Co(II)EDTA 浓度呈增加趋势。由于水中溶解氧的存在,被还原的 Mn_2O_3 不断被氧化为 MnO_2 ,因此 MnO_2 含量并没有无限制的减少。这样,土柱中 Co(II)EDTA 和 Co(III)EDTA 的浓度、 Mn_2O_3 和 MnO_2 的含量均趋向动态平衡。由试验和模拟结果可以看出, Co(II)EDTA 的初始浓度不同、流速不同,达到动态平衡的时间以及达到平衡时相对浓度的大小是有差别的。总的来说,流速越小,达到动态平衡所用的时间越长;初始浓度越大、流速越大,平衡时 Co(III)EDTA 的相对浓度越小。

4 结语

本文给出了采用PHREEQC进行吸附交换、动态氧化还原反应运移模拟的实例,结果表明PHREEQC

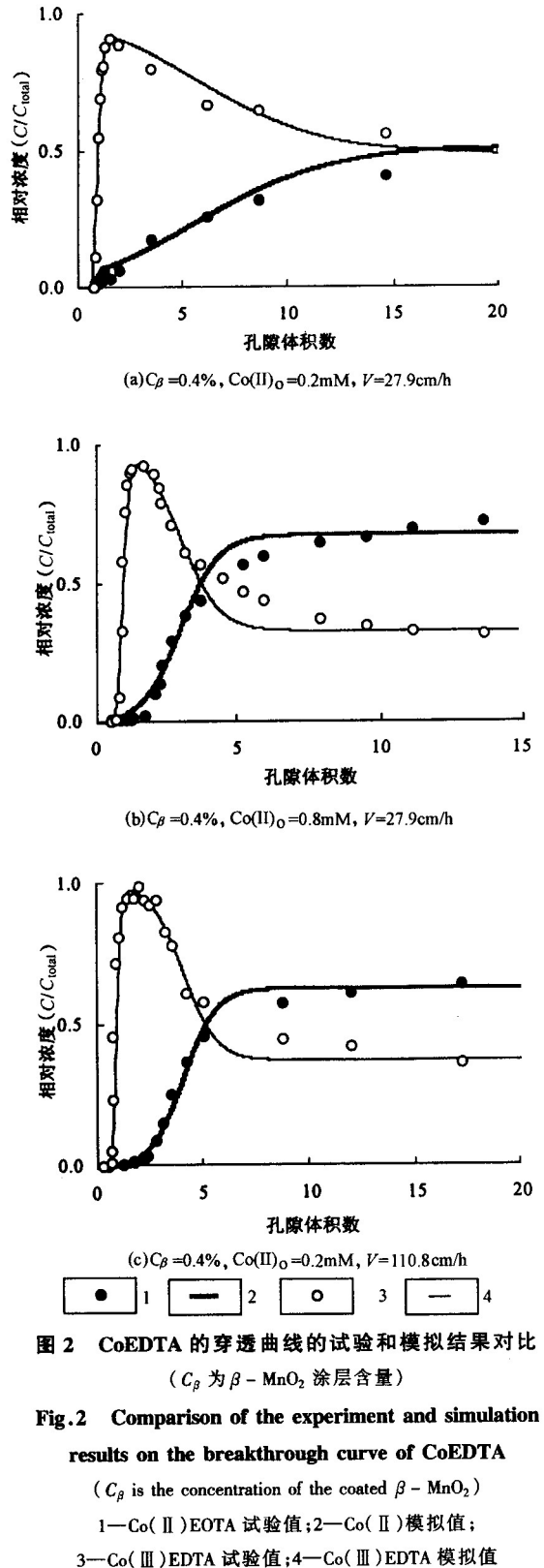


图2 CoEDTA的穿透曲线的试验和模拟结果对比
(C_β 为 β - MnO_2 涂层含量)

Fig.2 Comparison of the experiment and simulation results on the breakthrough curve of CoEDTA

(C_β is the concentration of the coated β - MnO_2)

1-Co(II)EDTA 试验值; 2-Co(II)模拟值;

3-Co(III)EDTA 试验值; 4-Co(III)EDTA 模拟值

对于描述多组分溶质在地下水中的运移以及进一步进行地下水污染控制和治理是有帮助的。

另一方面,PHREEQC 毕竟是一个以描述水化学反应功能为主的软件,目前只能用于一维对流-弥散溶质运移的情况,而对于复杂的三维地下水流动和溶质反应运移尚无能为力。因此需要考虑将 PHREEQC 嵌入三维地下水运动和溶质运移模型,来解决复杂地下水流动情况下溶质运移的化学反应问题。

参考文献:

- [1] Parkhurst D L, Thorstenson D C, Plummer, L N. PHREEQE-A computer program for geochemical calculations [R]. U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96, 1980 (Revised and reprinted August, 1990.)
- [2] Voss C I. A finite-element simulation model for saturated-unsaturated, fluid-density-dependent ground-water flow with energy transport or chemically-reactive single-species solute transport [R]. U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 84 - 4369, 1984.
- [3] 吴吉春,薛禹群,黄海,张政治.山西柳林泉局部区域溶质运移二维数值模拟[J].水利学报,2001,(8):38-43.
- [4] 沈照理,王焰新.水-岩相互作用研究的回顾与展望[J].地球科学——中国地质大学学报,2002,27(2):127-133.
- [5] 钱天伟,李书绅,武贵宾.地下水多组分反应溶质迁移模型的研究进展[J].水科学进展,2002,13(1):116-121.
- [6] Parkhurst D L, Appelo C A J. User's guide to PHREEQC (Version 2)-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations [R]. Water-Resources Investigations Report 99-4259, Denver, Colorado, 1999.
- [7] Barry D A, Bajracharya K, Carpper M, Prommer H, Cunningham C J. Comparison of split-operator methods for solving coupled chemical non-equilibrium reaction/groundwater transport models [J]. Mathematics and Computers in Simulation, 2000, 53: 113 - 127.
- [8] 张建立,李东艳,贾国东.大庆齐家水源地 Fe 存在形式的研究[J].水文地质工程地质,1999,26(3):43-45.
- [9] Merkel B. 地下水中铈的反应运移模拟[J].地球科学——中国地质大学学报,2000,25(5):451-455.
- [10] Starr J L, Parlange J Y. Dispersion in soil columns: The snow plow effect [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1979, 43(3):448-450.
- [11] Jardine P M, Taylor D L. Kinetics and mechanisms of Co(II)EDTA oxidation by pyrolusite [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59(20): 4193-4203.
- [12] Saiers J E, Guha H, Jardine P, Brooks S. Development and evaluation of a mathematical model for the transport and oxidation-reduction of CoEDTA [J]. Water Resour. Res., 2000, 36(11): 3151-3165.

Application of PHREEQC on solute reactive transport modeling in groundwater

MAO Xiao-min¹, LIU Xiang², Barry D A¹

(1. Institute of Infrastructure and Environment, the Univ. of Edinburgh, Edinburgh, EH9 3JN, U. K.)

(2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With the increase of groundwater contamination, the study of contaminant transfer is becoming more and more important. Since chemical reaction occurs simultaneously with contaminant transfer, these two aspects should be coupled in one model. PHREEQC is a simulation software for chemical reactive transport processes in natural or underground water. PHREEQC was applied to simulate the processes of cation exchange and kinetic redox with 1-D groundwater flow. The results show that PHREEQC can successfully simulate those complex geochemical reactions occurred under simple chemical transport condition. However, to the multi-dimensional groundwater flow and contaminant transport, it's necessary to couple PHREEQC with other groundwater flow and species transport models.

Key words: groundwater; solute; reactive transport; ion exchange; kinetic redox; PHREEQC