

# 多孔介质中多组分反应性溶质运移的研究进展<sup>①</sup>

张丛志<sup>1,2</sup>, 徐绍辉<sup>3</sup>, 张佳宝<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院封丘农业生态国家实验站, 河南封丘 453300;

2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

3 青岛大学环境科学与工程系, 山东青岛 266071)

**摘要:** 溶质在多孔介质中的运移, 必然受到多组分反应的影响, 并且此种情况下能用水动力方程和多组分化学平衡方程进行描述。本文回顾了此研究领域的运移模型、数值模拟、可应用的计算软件和相关的问题, 并在此基础上, 提出目前土壤多组分反应性溶质运移仍存在的问题。

**关键词:** 多组分; 溶质运移; 地下水; 土壤

**中图分类号:** S 152

土壤是一个极其复杂的体系, 它不仅包括固相、液相和气相, 而且每相又具有有机和无机的组分, 这些特点影响着土壤的物理化学性质, 对土壤溶质运移具有直接的影响。溶质一旦释放进入土壤, 将会发生水文的、物理的、化学的以及生物的反应。物理作用过程有对流、弥散、扩散、压缩、衰变(放射性污染物)等。化学反应包括水相络合作用、表面络合作用、氧化-还原作用、酸碱反应、离子交换、吸附作用、以及沉淀-溶解作用。有机物质还会发生降解反应。这些反应影响溶质在土壤中的运移。现有的土壤溶质运移研究, 大部分都假设溶质是非反应物质, 或在模型中加入源汇项进行处理, 难以较真实地说明溶质在土壤中的运移情况。因此, 研究土壤中的多组分反应性溶质运移, 对揭示土壤溶质运动规律是非常有意义的。然而, 本项研究无论在国内还是在海外, 都没有得到全面展开, 而且关于多孔介质中的多组分反应性溶质运移的研究一般集中于地下水, 其原因主要在于非饱和和土壤介质远比饱和和多孔介质复杂得多, 其难度也就不言而喻了。为了解决这个科学问题, 我们有必要对多孔介质中多组分反应性溶质运移的研究进展进行回顾, 在总结该项研究成果的基础上, 提出土壤多组分反应性溶质运移研究的思路和设想。

## 1 多组分反应性溶质运移研究的理论基础

对于多孔介质中溶质运移的模拟, 近年来已经

出现了许多水文地球化学模型。描述多孔介质中溶质运移行为特征的模型主要有两种<sup>[1]</sup>: 其一是溶质的水动力运移模型, 描述水文和物理的溶质运移过程, 基于质量守恒定律建立一组偏微分方程, 此模型考虑水流对溶质运移的影响, 没有考虑化学反应因素; 其二是溶质的多组分化学平衡模型, 用一组非线性代数方程描述, 此模型研究的是在各种复杂化学作用下的溶质的形态分布的状况, 没有考虑水动力作用对溶质运移的影响。

### 1.1 水动力运移方程

水动力运移模型即传统的对流弥散模型, 以多孔介质中的物质运输理论为基础, 遵循质量守恒定律而建立的偏微分方程。溶质在土壤中运移的综合表达式是:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C + \rho S + (P - \theta)C_g) = \frac{\partial}{\partial x}(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} + (P - \theta)D_g \frac{\partial C_g}{\partial x}) - \frac{\partial(qC)}{\partial x} + \sum_k \Phi_k \quad (1)$$

式中  $\theta$  为含水量 ( $L^3/L^3$ );  $C$  为溶质的溶解浓度 ( $M/L^3$ );  $\rho$  为土壤的体积质量(容重) ( $M/L^3$ );  $S$  为溶质在固相中被吸附的浓度 ( $M/M$ );  $P$  为总孔隙度;  $C_g$  为溶质在气相中的浓度 ( $M/L^3$ );  $D$  为弥散系数张量 ( $L^2/T$ );  $D_g$  为溶质在气相中的扩散系数 ( $L^2/T$ );  $q$  为水通量 ( $L/T$ );  $\Phi_k$  为源汇项 ( $M/L^3$ ), 包括生物吸收、化学反应、衰变等过程;  $t$  为时间( $T$ );

<sup>①</sup>基金项目: 土壤与农业可持续发展国家重点实验室基金项目、国家高新技术研究发展计划(863)项目(2003AA209010)和国家重点基础研究发展计划(973)前期研究专项(2003CCB001)共同资助。

作者简介: 张丛志(1980—), 男, 湖北黄冈人, 硕士研究生, 主要从事土壤溶质运移数值模拟的研究。E-mail: czhang@issas.ac.cn

$\frac{\partial C}{\partial x}$  为浓度梯度<sup>[2]</sup>。

在一般实验及实际情况下，溶质是非挥发性物质，当气相物质被忽略时，得到的饱和及非饱和条件下溶质运移方程表达式为：

$$\frac{\partial(\theta C + \rho S)}{\partial t} = \theta \frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial(VC)}{\partial x} + (\alpha' \frac{\partial h}{\partial t} - \lambda)(\theta C + \rho S) + M \quad (2)$$

式中  $V = q/\theta$  为达西速度 (L/T)； $\alpha'$  为修正的介质压缩系数 (1/L)； $h$  为压力水头 (L)； $\lambda$  为衰变常数 (1/T)； $M$  为其他过程的源汇项 (M/L<sup>3</sup>)。其他符号意义同前。式 (2) 中吸附浓度  $S$  项一般由吸附等温线或者吸附动力学方程描述，可以得到与溶液浓度相关的函数表达式<sup>[2-3]</sup>。

### 1.2 化学平衡方程

土壤中所发生的各种化学反应很复杂，对于已知其原理的化学反应，模型的建立一般基于以下原理：质量守恒定律，质量作用定律，电中性方程。在局部平衡的假设下，各组分的每种化学反应均可由代数方程描述，如络合反应：

络合物  $B_i^{n_{ci}}$  由基本组分  $A_j^{n_j}$  形成：

$$B_i^{n_{ci}} = a_{i1} A_1^{n_1} + a_{i2} A_2^{n_2} + \dots + a_{iN} A_N^{n_N}$$

平衡时的质量作用定律可以表示为：

$$K_i = [B_i^{n_{ci}}] \left( \prod_{j=1}^{N_b} [A_j^{n_j}]^{a_{ij}} \right)^{-1} \quad (3)$$

方括号表示溶解组分的热力学活度， $K_i$  为平衡常数， $a_{ij}$  为反应计量系数， $n_j$  为基本组分的电荷数， $n_{ci}$  为络合物的电荷数。活度可近似表达为：

$$[A_j^{n_j}] = \gamma_j m_j \quad (4)$$

式中  $\gamma_j$  为活度系数， $m_j$  为溶解组分的摩尔浓度。这样，方程 (3) 可写成：

$$K_i = [\gamma_{c_i} m_{c_i}] \left( \prod_{j=1}^{N_b} [\gamma_j m_j]^{a_{ij}} \right)^{-1} \quad (5)$$

式中  $m_{c_i}$  为络合物  $B_i^{n_{ci}}$  的摩尔浓度。

水相组分的活度系数是温度、压强以及化学组成的函数。此系数可用 Davies 方程近似得到：

$$\log_{10} \gamma_j = -\frac{1}{2} n_j \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (6)$$

式中  $I$  为离子强度，定义为：

$$I = \frac{1}{2} \left( \sum_{j=1}^{N_b} n_j^2 m_j + \sum_{i=1}^{N_c} n_{c_i}^2 m_{c_i} \right) \quad (7)$$

式中  $N_b$  为基本组分的总数量， $N_c$  为水相络合物的数目<sup>[4]</sup>。

依此类推，对每种反应建立相应的代数方程，就能建立一组非线性代数方程组来描述多组分的化学反应。

### 1.3 初始和边界条件

对多组分溶质运移方程进行数值求解，先要确定其初始和边界条件。

初始条件一般设定为计算区域范围内的初始时刻浓度。如：

$$C(x, 0) = C_i(x) \quad t = 0 \quad (8)$$

式中  $C_i$  是位置  $x$  的函数， $t = 0$  是任意给定的初始时刻<sup>[5]</sup>。

边界条件的确定取决于计算区域外侧出现的土壤和流体的类型。在数值计算中，一般用以描述所计算土壤剖面上下边界的边界条件有：

第一类边界条件 (Dirichlet 条件)，即已知浓度的边界条件，表达式为：

$$C(x, t) = C_o(x, t) \quad (9)$$

第三类边界条件 (Cauchy 条件)，即已知溶质通量的边界条件，表达式为：

$$-\theta D \frac{\partial C}{\partial x} + qC = qC_0 \quad (10)$$

某些情况下，当边界不入渗 ( $q = 0$ ) 或流体直接流出计算区域时，为第二类边界条件 (Neumann 条件)：

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (11)$$

上面 3 式中  $x$  为边界位置，其余符号同前。确定了方程、初始和边界条件后，即可采取合适的计算方法进行数值求解。

在考虑溶质运移转化的模型中，溶质在地质介质中的运动除了受水中对流-弥散作用影响外，还受到溶液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者水化学反应因素都是片面

的。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<sup>[1,6]</sup>。现在比较成熟的数学模型都耦合了这两种模型,以便更好地描述实际情况。

## 2 多组分反应性溶质运移的研究进展

### 2.1 国内研究进展

国内关于这方面的研究文献近年也有不少见于报道。关于溶质运移及数值模拟方面的有:Liu等<sup>[7]</sup>基于半无限土柱或田间土壤剖面的假设,对土壤中溶质运移溶质锋的移动提出了一种解析解;Zhou等<sup>[8]</sup>研究了石膏和可变电荷土壤表面的 $\text{OH}^-$ 之间的交换反应;石辉等<sup>[9]</sup>从对流-弥散方程的解析解出发,提出了估计CDE参数的近似方法—截距法,并利用实验进行了验证;杨玉建等<sup>[10]</sup>初步分析了土壤水盐运动的机理模型,总结了对流-弥散方程建立的一般思路及数值解法的局限性;李韵珠等<sup>[11]</sup>以土壤水和溶质运移的动力学原理为基础,采用数值模拟方法,研究了在浅层地下水和蒸发条件下含有黏土层土壤的水和 $\text{Cl}^-$ 的运移状况。关于反应性物质运移有代表性的研究有:钱天伟等<sup>[12]</sup>曾对耦合表面络合吸附作用地下水溶质运移模型作过初步探讨,采用了一个基于表面络合吸附作用的地球化学模式,并将其与传统的对流-弥散模型相耦合,建立了一个考虑表面络合吸附影响的溶质运移模型;钱云平等<sup>[13]</sup>对 $\text{Pb}^{2+}$ 的运移作过研究,从热力学角度出发,系统地研究了 $\text{Pb}^{2+}$ 在地下水环境中的运移机理,着重阐述了水文地球化学作用(络合作用、吸附作用等)对 $\text{Pb}^{2+}$ 运移的影响;武桐和刘翔<sup>[14]</sup>利用UNSATCHEM软件对发生离子交换反应的多种溶质运移过程进行模拟,其结果表明,该软件能够成功进行溶质反应情况下的运移过程的模拟。高柏等<sup>[15]</sup>应用地球化学模式PHREEQC来揭示地浸过程中溶质运移的存在形式及各种形式之间的转化关系。毛晓敏等<sup>[16]</sup>也利用PHREEQC对一维地下水流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。

### 2.2 国外研究进展

国外已有许多学者对多孔介质中多组分反应性溶质运移问题作过深入的研究,根据其研究内容的不同,分别建立了相应的数学模型和数值解法。Merkel<sup>[17]</sup>研究了铀(U)这一化学毒性很高的放射性元素在地下水中的反应运移,考虑了其在地下水

及水与固体之间的对流、弥散、稀释、吸附等相互作用;并介绍了德国累斯顿市附近的Koenigstein矿区淋滤条件的可行性研究结果。Miller和Benson<sup>[4]</sup>建立了用于模拟一维饱和和多孔介质溶质运移的数学模型CHEMTRN。该模型包含对流、弥散、离子交换、水相的络合物形成以及溶解作用。质量作用方程描述络合和吸附过程,水相的物质作用大致由达西方程描述,并将该模型应用于锶(Sr)在地下水中的运移。Cederberg等<sup>[18]</sup>曾提出了多组分溶质系统的一个质量运移模型TRANQL,TRANQL包含了络合、离子交换、竞争吸附、水相的溶解等化学平衡反应;在一维空间条件下用镉(Cd)、氯化物、溴化物进行络合和吸附反应的模拟,并用有限元法进行求解,进而模拟了二元和三元的离子交换反应。Yeh和Tripathi<sup>[6]</sup>建立并验证了二维有限元水文地球化学运移模型HYDROGEOCHEM,用于模拟多组分反应性溶质运移,此模型设计可用于非均质、各向异性、稳定流和不稳定流情况下的饱和-非饱和的介质;同时,它能模拟络合、溶解-沉淀、吸附-解吸、离子交换、氧化-还原、以及酸碱反应等化学过程。Walter等<sup>[19-20]</sup>提出了模拟多种热动力学化学反应物质运移模型MINTRAN,此模型包括两个模块,一个是有限元运移模块(PLUME2D),另一个是地球化学平衡模块(MINTEQA2)。Pfungsten<sup>[21]</sup>提出的一维耦合模型MCOTAC,综合考虑了络合反应、氧化-还原反应、溶解-沉淀反应等化学机制,并试图将其扩展为空间二维模型以应用于更为复杂的系统。Tebes-Stevens和Valocchi<sup>[22]</sup>建立了反应运移模型FEREACT,用于检验二维稳态地下水流中水相物质的平衡反应以及动力学控制的界面反应;该模型在溶质运移的控制方程中,把两步迭代(SIA-1)和地球化学及微生物反应作用联合起来。两步迭代(SIA-1)法包含了一个附加的来自于动力反应速率表达式的Tylor展开式的一阶因子,因此提高了传统连续迭代法(SIA)的收敛性。Browning等<sup>[23]</sup>建立了一个适于Yucca Mountain地区的非饱和水文地球化学系统环境的反应运移模型。Saaltik等<sup>[24]</sup>对数值方法进行了探讨,比较了直接代入法(DSA)和连续迭代法(SIA)的优劣及适用条件。Ferrel等<sup>[25]</sup>曾应用地球化学运移模式PHREEQC预测模拟重金属(Pb)在黏土中的滞留问题。

### 2.3 实验的验证方面

在实验检验模拟方面,比较有代表性的研究有:

Starr 等<sup>[26]</sup>采用无标记  $\text{Ca}^{2+}$  对有标记  $^{45}\text{Ca}^{2+}$  交换的土柱实验, 模拟研究了高浓度溶质与根区土壤吸附的植物养分间发生的交换反应。Miller 和 Benson<sup>[4]</sup>用实验模拟了  $\text{Sr}^{2+}$  在地下水中的运移, 研究了表面竞争位点、背景电解质浓度以及水相络合反应对  $\text{Sr}^{2+}$  的运移影响; Jardine 等<sup>[27]</sup>在 1995 年对  $\text{CoEDTA}$  在运移过程中的动态氧化还原特性进行了实验。Stollenerk<sup>[28]</sup>则以 Mo 元素作为示踪剂, 在砂、砾石潜水层进行了运移实验, 发现 Mo 元素的吸附量随水中的化学变化而变化, 在此基础上建立了一个反应溶质运移模型 PHAST。Tebes-steves 等<sup>[22]</sup>在 1998 年用含有放射性  $\text{Co}^{2+}$ 、有机配体  $\text{EDTA}^{4-}$ 、氧气以及碳酸盐的溶液 ( $\text{PH} = 6.5$ ) 通过含有氧化性  $\text{Fe}^{3+}$  的砂土土柱, 模拟了水化学平衡反应和 3 种形式的动力学反应: 吸附、表面溶解以及生物降解。他们还采用含氮川三乙酸 ( $\text{NTA}^{3-}$ ) 和  $\text{Co}^{2+}$  的溶液通过一维土柱实验, 来研究氮川三乙酸 ( $\text{NTA}$ ) 的生物降解反应和  $\text{Co}^{2+}$  的吸附反应之间的联系, 并对多组分地下运移模型反应参数的敏感性进行分析<sup>[29]</sup>。Delolme 等<sup>[30]</sup>用实验研究模拟了在醋酸盐存在条件下 Zn 在低反应性的砂土土柱中的运移。

对于已建立的数学模型, 比较成熟的都耦合了水动力运移模型和化学平衡模型。基于质量守恒原理建立的溶质水动力运移(对流-弥散)模型, 由偏微分方程描述, 各个研究者提出的控制方程基本一致, 不同点在于所研究问题的源汇项。多组分涉及的化学反应有离子交换、吸附-解吸、溶解-沉淀、氧化-还原、酸碱作用、络合作用等, 由于所研究对象以及化学反应种类的不同, 控制方程有所不同。但是多组分水化学模型建立的原理是一致的, 即①质量守恒方程, ②质量作用定律, ③电中性方程。

对于方程的数值解法, 大体上可分为 3 种<sup>[31]</sup>:

①微分代数方程耦合法 (DAE); ②直接代入法 (DSA); ③连续迭代法 (SIA)。不同的方法, 需要慎重考虑的是初始因变量 (PDVs) 的选择, 在已有的模型中, 一般选择的 PDVs 共有 6 种形式: ①所有组分的浓度, ②所有溶解组分和沉淀组分的浓度, ③水相组分的总分析浓度, ④水相组分的总溶解浓度, ⑤水相组分的浓度, ⑥混合物浓度。

### 3 目前流行的相关计算软件简介

由于计算机技术的迅猛发展, 国外学者开发的许多软件可应用于此研究领域。

关于水动力运移模拟软件有 GMS、Visual MODFLOW、HST3D、3DHYDROGEOCHEM 等。其中, GMS 是地下水模拟系统 (groundwater modeling system) 的简称, 是综合已有的 MODFLOW、MODPATH、MT3D、FEMWATER、SEEP2D、SEAM3D、RT3D、UTCHEM 等地下水模型而开发的可视化三维地下水模拟软件包; 除了可以进行水流模拟外, 还可以进行溶质运移模拟, 反应运移模拟, 并能对模拟结果进行三维可视化<sup>[32]</sup>。Visual MODFLOW 是综合已有的 MODFLOW、MODPATH、MT3D、RT3D 等地下水模型而开发的可视化地下水模拟软件, 可进行三维水流模拟、溶质运移模拟和反应迁移模拟。Visual MODFLOW 最大的特点是易学易用, 它具有合理的菜单结构、友好的界面和功能强大的可视化特征和极好的软件支撑<sup>[33]</sup>。HST3D 是一个三维热量及溶质迁移模型 (3Dheat & solute transport model), 可以模拟三维地下水流及有关的热、溶质运移。3DHYDROGEOCHEM 能模拟三维地下水流、热量运移以及化学反应物质的运移<sup>[34]</sup>。

关于化学平衡软件也开发了许多, 目前国外比较流行的化学平衡软件有 PHREEQC、MINTEQA2、EQ3/6、SOLMINEQ.88、GEOCHEM、WATEQF、MINEQL、MIROQL 等。其中, PHREEQC 是美国地调所 (USGS) 开发的、用 C 语言编写的进行低温水文地球化学计算的程序, 可进行正向模拟和反向模拟, 几乎能解决水、气、岩土相互作用系统中所有平衡热力学和化学动力学问题, 包括水溶物络合、吸附-解吸、离子交换、表面络合、溶解-沉淀、氧化-还原等化学反应。除此之外, 它还可以进行质量运移计算<sup>[35]</sup>。MINTEQA2 是美国环保局 (EPA) 开发的模拟软件, 其灵活性强, 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 种表面络合模式<sup>[36]</sup>。由于其比较全面, 曾用于地下水分析、采铀 (U) 区地下水的修复等许多实际工作<sup>[37-38]</sup>。EQ3/6 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, 其功能强大; EQ3 计算平衡时物质的浓度, EQ6 进行反应路径模拟计算。EQ3/6 的热力学数据库十分庞大<sup>[39]</sup>。

上面提及的是地下水模拟常用软件, 一般用于饱和带的计算。用于数值模拟的计算程序有很多是既考虑了饱和带又考虑了非饱和带的溶质运移, 如 UNSATCHEM、NUFT、MOFAT 等。其中

UNSATCHEM<sup>[5]</sup>是由美国国家盐改中心研发的水文地球化学反应软件,它可以用来分析模拟一维饱和-非饱和流条件下土壤水、热以及多组分化学反应性溶质运移过程,且长于对土壤及溶液双种介质中伴随化学反应的水动力过程的模拟<sup>[5]</sup>; NUFT (nonisothermal, unsaturated flow and transport with chemistry) 能用于模拟饱和和非饱和多孔介质中化学反应的运移过程,并能扩展到三维区域<sup>[40]</sup>; MOFAT 能模拟饱和状态下多相流和多组分溶质运移过程,还能应用于非饱和区域的溶质运移过程<sup>[41]</sup>。

在多孔介质的多组分反应性溶质运移的数值模拟中,尽管可以应用的计算软件很多,但是由于实际情况的复杂性,到目前为止,还没有任何一种软件能解决实际中所遇到的所有问题,研究者应该根据所研究的领域选择或者编制自己所需要的软件。

#### 4 土壤中多组分反应性溶质运移研究需要考虑的问题

对于土壤中多组分反应性溶质运移研究,目前需要考虑的问题主要有:

(1) 室内实验土壤水的饱和度难以准确定量,野外条件更为复杂。

(2) 土壤质地、土壤结构以及层次构型均比饱和和多孔介质要复杂的多,研究土壤中的多组分性溶质运移要考虑介质属性的影响,特别是目前这方面的研究一般集中于地下水和砂土,于黏土、壤土不多见。

(3) 土壤在某种程度上讲是一个生物体系,在野外实际研究中,有的区域要考虑植物和土壤微生物对溶质的吸收转化等影响。

(4) 土壤氧化还原作用远比地下水强,影响着有机质分解的速度和强度及有机质与无机质存在的状态(可溶性和不溶性),进而影响到它们的运移转化。

(5) 已有的计算机软件大部分是关于地下水计算的,利用它们进行土壤中的溶质运移数值计算,软件中的热力学常数及其他有关参数常常需要根据实际情况进行校正,否则会导致计算结果存在一定的误差,甚至发生错误。

#### 5 小结

土壤中多组分反应性溶质运移的问题涉及到化学、热力学及土壤物理学等众多研究领域。根据目

前的研究现状以及存在的问题,综合已有的理论和实践知识,在饱和多孔介质多组分反应性溶质运移研究的基础上,应重点考虑建立适合于土壤中的多组分溶质运移模型。研究多组分反应性溶质运移,明确其物理化学机制,用数学物理模型来描述这一过程,对解决土壤、环保、农业生态、植物营养、以及水土保持等多种学科中存在的相关问题都是有必要的。

#### 参考文献:

- [1] 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.水科学进展,2002,13(1):116-120
- [2] 李韵珠,李保国.土壤溶质运移.北京:科学出版社,1998:131-135
- [3] 秦耀东.土壤物理学.北京:高等教育出版社,2003
- [4] Miller CW, Benson LV. Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system: model development and application. Water Resour. Res., 1983, 19(2): 381-391
- [5] Simunek J, Suarez DL, Sejna M. The UNSATCHEM software package for simulating the one-dimensional variably saturated water flow, heat transport, carbon dioxide production and transport, and multicomponent solute transport with major ion equilibrium and kinetic chemistry (Version 2.0). Res. Rep. NO. 141. US Sal. Lab., 1996
- [6] Yeh GT, Tripathi VS. A model for simulating transport of reactive multispecies components: model development and demonstration. Water Resour. Res., 1991, 27(12): 3075-3094
- [7] Liu CP, Shao MA, Lu DQ, Xia WS, Cai SB. An analytical solution for advance of solute front in soils. Pedosphere, 2004, 14(3): 339-346
- [8] Zhou SW, Zhang GY, Zhang XN. Exchange reaction between selenite and hydroxyl ion of variable charge soil surfaces: I. Electrolyte species and pH effects. Pedosphere, 2003, 13(3): 227-232
- [9] 石辉,郑纪勇,邵明安.土壤溶质运移CDE模型参数估计的一种新方法—截距法.土壤学报,2003,40(1):136-139
- [10] 杨玉建,杨劲松.土壤水盐运动的时空模式化研究.土壤,2004,36(3):283-288

- [11] 李韵珠, 胡克林. 蒸发条件下黏土层对土壤水和溶质运移影响的模拟. 土壤学报, 2004, 41 (4): 493-502
- [12] 钱天伟, 陈繁荣, 武贵斌, 杜晓丽. 一种耦合表面络合吸附作用的地下水溶质迁移模型初探. 辐射防护通讯, 2003, 23 (3): 14-18
- [13] 钱云平. Pb (II) 在地下水环境中迁移的机理及模型研究. 水资源保护, 1997 (4), 16-19
- [14] 武桐, 刘翔. UNSATCHEM 在土壤溶质反应-运移模拟中的应用. 福建农业学报, 2004, 19 (1): 45-49
- [15] 高柏, 史维浚, 孙占学. PHREEQC 在研究地浸溶质迁移过程中的应用. 华东地质学院学报, 2002, 25 (2): 132-135
- [16] 毛晓敏, 刘翔, Barry DA. PHREEQC 在地下水溶质反应-运移模拟中的应用. 水文地质工程地质, 2004 (2): 20-24
- [17] Merkel B. 地下水中铀的反应运移模拟. 地球科学-中国地质大学学报, 2000, 25 (5): 451-455
- [18] Cederberg GA, Street RL. A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems. Water Resour. Res., 1985, 21 (8): 1095-1104
- [19] Walter AL, Frind EO, Blowes DW. Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater, Model development and evaluation. Water Resour. Res., 1994, 30 (11): 3137-3148
- [20] Walter AL, Frind EO, Blowes DW. Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater, 2 metal mobility in aquifers impacted by acidic mine tailings discharge. Water Resour. Res., 1994, 30 (11): 3149-3158
- [21] Pflingsten W. Efficient modeling of reactive transport phenomena by a multispecies random walk coupled to chemical equilibrium. Nuclear Technology, 1996, 116 (2): 208-211
- [22] Tebes-Stevens C, Valocchi AJ. Multicomponent transport with coupled geochemical and microbiological reactions: Model description and example simulations. Journal of Hydrology, 1998, 209: 8-26
- [23] Browning L, Murphy WM, Manepally C. Reactive transport model for the ambient unsaturated hydro geochemical system at Yucca Mountain, Nevada. Computers Geosciences, 2003, 29: 247-263
- [24] Saaltink MW, Carrera J, Ayora C. On the behavior of approaches to simulate reactive transport. J. Contam. Hydrol., 2001, 48: 213-235
- [25] Ferrel RE, Aagaard P, Forsman J, Greenwood L, Zheng ZP. Application of a geochemical transport model to predict heavy metal retention (Pb) by clay liners. Applied Clay Science, 2002, 21: 59-66
- [26] Starr JL, Parlange JY. Dispersion in soil columns: The snow plow effect. Soil Sci. Soc. Am. J., 1979, 43: 448-450
- [27] Jardine PM, Taylor DL. Kinetics and mechanisms of Co (II) EDTA oxidation by pyrolusite. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59 (20): 4193-4203
- [28] Stollenerk KG. Molybdate transport in a chemically complex aquifer: Field measure transport model predictions. Water Resour. Res., 1998, 34 (10): 2724-2740
- [29] Tebes-Stevens CL, Valocchi AJ. Calculation of reaction parameter sensitivity coefficients in multicomponent subsurface transport models. Advances in Water Res., 2000, 23: 591-611
- [30] Delolme C, Hebrard-Labit C, Spadini L, Gaudet JP. Experimental study and modeling of the transfer of zinc in a low reactive sand column in the presence of acetate. J. Contam. Hydrol., 2004, 70: 205-224
- [31] Yeh GT, Tripathi VS. A critical evaluation of recent development in hydro geochemical transport model of reactive multichemical components. Water Resour. Res., 1989, 25 (1): 93-108
- [32] Anon. SSG Software. Washington: The Scientific Software Group, 2004: 4-5
- [33] Anon. Visual MODFLOW V.2.8.2 User's Manual for professional Application in Three-Dimensional Groundwater Flow and Contaminant Transport Modeling. Ontario: Waterloo Hydro geologic Inc., 2000: 1-3
- [34] Cheng HP, Yeh GT. Development and demonstrative application of a 3-D numerical model of subsurface flow, heat transfer, and reactive chemical transport: 3DHYDROGEOCHEM. J. Contam. Hydrol., 1998, 34: 47-83
- [35] Parhurst DL, Appelo CAJ. USER'S Guide to PHERRQC (Version2)-A computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Denver: Geological Survey, 1999: 1-4

- [36] Alison JD, Brown DS. Novrr dac K.MINTEQA2/ PRODEFA2; A geochemical assessment model for environment systems, Version 3.0 user's manual, rep EPA/600/3-91/021, US Environ. PROT. Athens., Ga 106,
- [37] Deustsch WJ, Jenne EA, Krupka KM. Solubility equilibria in basalt aquifers: The Columbia Plateau, Eastern Washington, USA. Chem. Geol., 1982, 36: 15-34
- [38] Sherwood DR. Identification of Chemical Progress Influencing Constituent Mobility During In-Situ Uranium Leaching. Rep. PNL-SA-I 2173, Pac. Northwest Lab, Richard, 1984
- [39] Wolery TJ. Calculation of Chemical Equilibrium Between Aqueous Solution And Minerals: The EQ3/6 Software Package, Rep. UCRL-52658, Lawrence Livermore NatlLab, Livermore, Calif, 1979
- [40] Nitao JJ. User's manual for the USNT module of the NUFT code. Version 2.0. Report UCRL-MA-130653, Lawrence Livermore National Laboratory, Lawrence, CA, 1998: 65
- [41] Abriola LM. Multiphase flow and transport for organic chemicals: A review and assessment. EPRI EA-5976, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, USA, 1988

## Advances in Study on Multicomponent Reactive Solute Transport in Porous Medium

ZHANG Cong-zhi<sup>1,2</sup>, XU Shao-hui<sup>3</sup>, ZHANG Jia-bao<sup>1,2</sup>

(1 State Experimental Station for Agro-Ecology, Chinese Academy of Sciences, Fengqiu, Henan 453300, China;

2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

3 Department of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong, 266071, China)

**Abstract:** Solute transport in porous medium is certainly influenced by multicomponent reactions, and can be described by hydraulic equations and multicomponent chemical equilibrium equations in this case. This paper presents a review of transport models, numerical simulation, applicable computer software and correlative problems in this research domain. On such a basis, problems still existing with multicomponent reactive solute transport in soil are discussed.

**Key words:** Multicomponent, Solute transport, Ground water, Soil