

去耦合方法求解非均质地区地下水中 多组分反应-运移模型

霍吉祥, 宋汉周

(河海大学 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210098)

摘 要: 近些年来地下水中多组分反应-运移模型在地球科学及环境领域开始得到应用, 但其求解较为复杂, 为了提高计算效率, 可以采用去耦合化方法处理, 从而使模型求解得到简化。针对自然界中广泛存在的非均质地质体, 提出该类条件下的去耦合化方法, 即根据水-岩间、水溶组分间反应的不同, 将整个研究区划分为若干子区域, 获得对应的去耦合化矩阵。对化学场中各子区域间相邻边界进行设定, 达到简化模型求解的目的。最后, 以一维非均质介质中基于热力学平衡的反应-运移问题作为算例, 基于以上方法进行求解, 并与该算例经 PHAST 软件所示的结果较为一致。结果表明, 基于去耦合化方法获得的各离子浓度随时间演变和沿空间分布特征与 PHAST 所示的结果较为一致, 显示该方法在非均质区域模拟溶质运移等方面具有较好的适用性。

关 键 词: 去耦合化; 多组分反应-运移模型; 非均质; PHAST 软件

中图分类号: TB 115

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598(2015)增2-0057-07

Decoupling approach to solving multicomponent reactive transport model in heterogeneous domain

HUO Ji-xiang, SONG Han-zhou

(College of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China)

Abstract: In recent years the multicomponent reactive transport model is widely used in earth science and environment field; however, some difficulties lie in its solution. To enhance computational efficiency a decoupling approach is advised to simplify the model. A decoupling approach is presented for heterogeneous media and used to solve the model in this situation. The whole domain is divided into several subdomains according to the reactions that may occur; and the corresponding decoupling matrix is obtained. The concentration boundary between sub-domains is set so that the models in each subdomain can be connected and solved together. A test of reactive transport in one-dimensional heterogeneous domain where reactions followed local equilibrium assumption is taken as an example. The model is solved by proposed method and by PHAST separately; and the corresponding results are compared. The results show that the concentration evolution and distribution solved by decoupling approach has a good agreement with ones solved by PHAST, so as to show that the proposed method has a good applicability.

Keywords: decoupling approach; multicomponent reactive transport model; heterogeneity; PHAST soft ware

1 引 言

地下水在运移过程中可与含水层中可溶性矿物发生反应, 引起流场、化学场以及固相介质属性等变化, 此过程可通过渗流-耦合模型进行模拟^[1-2], 但模型中通常只包含单一的目标离子, 其反应表达也相对较为简单, 无法反映溶液离子间复杂的反应或存在多种矿物时对彼此溶解速率的影响。因此可

通过建立多组分反应-运移模型 (multi-component reactive transport model) 来反映此类反应过程。渗流-耦合模型近年来在模拟污染物运移、水-岩相互作用等地球科学领域得到越来越广泛的应用, 主要由反映渗流、反应性溶质运移、固相介质属性的时空变化等多个模块联合构成^[3-4]。其求解方法主要包括直接求解法 (direct substitution approach, 简称 DSA) 和分裂算子 (split operator) 两种, 而后者根

据过程间是否需要迭代收敛,又可分为顺序迭代法(sequential iteration approach,简称SIA)和顺序非迭代法(sequential noniteration approach,简称SNIA)两种^[5-6]。

由于溶液中离子众多,彼此间反应也较为复杂,因此模型中溶质运移模块具有方程数量多(每一种离子对应一个运移方程)、反应源汇项复杂(包括平衡反应和动力学反应)、高度非线性难于求解等特点。为更有效地对多组分反应-运移模型进行求解,Friedly 等^[7]最早提出了去耦合化方法(decoupling approach),其核心思想是在对模型进行求解前,先对溶质运移方程组进行一定的线性变换,从而达到减少待求解变量数目、简化方程中反应项等目的。在此思路的指导下,对去耦合化方法的研究主要包括对不同反应体系下的去耦合化方法进行探讨,如分别基于“快速”平衡反应和“慢速”动力学反应模型的去耦合化^[8-9];研究该方法对计算效率的影响^[10-11]和针对室内试验过程建立对应的反应-运移模型时,也采用去耦合化方法辅助求解,并将结果与试验相互印证^[12-13]两方面内容。

由于采用去耦合化方法时通常需根据可能发生的化学反应而构建去耦合化矩阵,反应不同时构建的矩阵亦有所不同。因此,在涉及到固相介质与地下水溶液之间发生化学反应时,为得到统一的去耦合化矩阵,以上研究多假设模型基于均质介质。但在自然界中,含水层介质多呈非均质,采用去耦合化方法处理非均质区域地下水中多组分反应-运移模型具有较强的实际意义。

本文在简介去耦合化方法的数学基础上,针对非均质区域的特性,提出了在该类地区采用去耦合化方法进行求解的基本步骤。首先根据参与反应的不同对研究区域进行划分,以此获得各子区域的去耦合化矩阵;在对子域间的边界进行设定后,对各子区域内新的运移方程进行求解。以一维非均质区域中基于热力学平衡的多组分反应-运移模型作为算例,采用以上方法进行求解,并与 PHAST 软件获得的结果相比较,从而对采用该方法求解此类地区的模型有效性进行检验。本文研究的目的在于通过适当的处理,拓宽去耦合化方法在不同介质中地下水反应-运移数值模拟方面的应用范围。

2 数学基础

2.1 去耦合化方法

地下水中各离子组分的运移方程可表示为

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = L(\mathbf{c}) + \mathbf{S}^T \mathbf{r} = L(\mathbf{c}) + \mathbf{S}_e^T \mathbf{r}_e + \mathbf{S}_k^T \mathbf{r}_k \quad (1)$$

式中: $\mathbf{c}$ 为参与反应的相关离子浓度,且 $\mathbf{c} = (c_1 \ c_2)^T$, c_1 、 c_2 分别为游离离子和水溶性络合组分,其中络合组分的个数等于溶液中涉及到的热力学平衡反应个数; L 为线性运移算子;

$$L(\mathbf{c}) = -\frac{1}{\phi} \nabla \cdot (q \cdot \mathbf{c}) + \nabla \cdot (D \nabla \mathbf{c}) \quad (2)$$

式中: q 为水流速度; D 为水动力弥散系数; ϕ 为孔隙度; $\mathbf{S}$ 为参与反应各生成物和反应物化学计量系数矩阵,且 $\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}_e \\ \mathbf{S}_k \end{pmatrix}$, $\mathbf{S}_e$ 、 $\mathbf{S}_k$ 分别为平衡反

应和动力学反应的化学计量系数矩阵,而对应于游离离子和络合组分,则 $\mathbf{S}_e$ 又可分为两部分,即 $\mathbf{S}_e = (\mathbf{S}_1 \ \mathbf{S}_2)$; $\mathbf{r}$ 为各个反应速率的向量,同理也可分为 $\mathbf{r}_e$ 和 $\mathbf{r}_k$ 两部分。

对于式(1)中的反应项,动力学项 $\mathbf{r}_k$ 的反应速率表达较为明确,对于热力学平衡反应速率 $\mathbf{r}_e$ 而言,无明确的速率表达形式,一般认为其反应速率足够“快”,因而满足局部平衡假设^[14],但也为求解该方程组带来一定的困难,目前多通过分裂算子的方法进行求解。

为消除 $\mathbf{r}_e$ 带来的影响,希望在运移方程的反应项中不出现 $\mathbf{r}_e$,可对式(1)进行线性变换,即等效于在该式两边同乘以满秩矩阵 $\mathbf{U}$,使得 $\mathbf{U} \cdot \mathbf{S}_e^T \cdot \mathbf{r}_e = 0$,此时需满足 $\mathbf{U} \cdot \mathbf{S}_e^T = 0$ 。为获得合适的矩阵 $\mathbf{U}$,Saaltink 等^[15]提出按照 Gauss-Jordan 消元法进行计算式:

$$\mathbf{U} = \left[\mathbf{I}_{N_s - N_e} \mid -\mathbf{S}_1^T \cdot (\mathbf{S}_2^T)^{-1} \right] \quad (3)$$

式中: $\mathbf{I}_{N_s - N_e}$ 为行、列数皆为 $N_s - N_e$ 的对角矩阵,且对角线上元素值皆为 1; N_s 为该化学体系中溶液离子以及液、固、气相等单质的个数, N_e 为包含的平衡反应的个数。

这样可以构建新的组分 $\mathbf{u}$,使得 $\mathbf{u} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{c}$,其中组分 $\mathbf{u}$ 的个数 N_u 小于原反应体系中离子的个数 N_s ,之间的关系有 $N_u = N_s - N_e$ 。将组分 $\mathbf{u}$ 代入运移方程计算即可获得结果,并结合平衡反应中的平衡常数即可计算出原来各离子 $\mathbf{c}$ 的浓度。

从以上可以看出,采用去耦合化方法对多组分溶质运移模型进行预处理可以实现:(1)简化模型中反应项,通过去耦合化方法可以消除该项中反映平衡反应速率的表达项;(2)减少模型中待求变量的数目,由原模型中 N_s 个离子 $\mathbf{c}$ 减少为变换后

$N_s - N_c$ 个新的组分 u 。因而，采用去耦合化方法可提高模型数值求解的计算效率。

2.2 非均质介质中的去耦合化

对于多组分反应-运移模型，如果只考虑溶液离子间的化学反应，或者发生化学反应的固相介质为均质时，则可获得一个统一的去耦合化矩阵 U 。当整个研究区域为非均质时，各子区域与水溶液间发生的化学反应有所不同，则无法获得统一的矩阵 U 。此时，可根据研究区介质属性的不同，将其划分为若干个子区域，各子区域介质可视为均质。由于各子区域间介质属性不同，可能发生的化学反应也有所不同，因此对应各子区域的去耦合化矩阵 U 也有所不同。

不失一般性，对研究区内任意两个相邻的子区域分别设为 A 、 B ，子区域内各离子浓度分别为 c_{iA} 和 c_{iB} ($i = 1 \cdots n$, n 为离子个数)。由此可分别计算对应子区域内的去耦合化矩阵 U_A 和 U_B ，而与之相对应的域内组分 u_A 、 u_B 可表示为

$$\begin{cases} u_A = U_A \cdot c_A \\ u_B = U_B \cdot c_B \end{cases} \quad (4)$$

式中： $c_A = (c_{1A}, c_{2A}, \cdots, c_{nA})$ ； $c_B = (c_{1B}, c_{2B}, \cdots, c_{nB})$ ，其他符号意义同前。

关于子区域间边界的处理，可设上述 A 、 B 子区域间的边界为 Γ_{AB} ，设 n 为外法线方向，则边界 Γ_{AB} 可分为内边界 Γ_{AB}^I 和外边界 Γ_{AB}^O 两部分，各部分为

$$\begin{cases} \Gamma_{AB}^I = \{u \in \Gamma_{AB} : q \cdot n < 0\} \\ \Gamma_{AB}^O = \{u \in \Gamma_{AB} : q \cdot n \geq 0\} \end{cases} \quad (5)$$

式中：内边界 Γ_{AB}^I 可视为第二类边界条件（即 neumann 边界），而外边界 Γ_{AB}^O 则可视为第一类边界条件（即 dirichlet 边界）^[16-17]。则子区域 A 内组分 u_A 在边界 Γ_{AB} 处可表示为

$$\begin{cases} -n \cdot D \nabla u_A = 0, (\Gamma_{AB}^I) \\ u_A = U_A \cdot c_A = U_A \cdot c_B = U_A \cdot f(u_B, K_B), (\Gamma_{AB}^O) \end{cases} \quad (6)$$

式中： $f(u_B, K_B)$ 表示子区域 B 中离子浓度 c_B 可由组分 u_B 和其内平衡反应对应的平衡常数 K 计算获得，其计算过程与基于去耦合化方法求解的步骤相一致。Simoni 等^[18]将该步骤总结为：①根据运移方程计算混合比例；②构建惰性组分 u ；③计算溶液中原离子组分 c ；④计算反应速率。以上边界处理对于子区域 B 内组分 u_B 亦同理。

根据以上方法，非均质介质中地下水多组分反

应-运移模型的去耦合化求解可按以下步骤进行：

① 根据可能发生的化学反应的不同，将整个研究区域划分为若干子区域，并获得对应子区域内的去耦合化矩阵 U 以及组分 u 的表达形式。

② 计算与各子区域内组分 u 对应的反应源汇项 R 。

③ 设定各子区域内组分 u 在相邻边界位置处的条件。

④ 对各子区域内组分 u 进行求解。

⑤ 计算地下水溶液中原离子 c 浓度。

3 算例

3.1 概念模型

设一维研究区由 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 三个子区域构成，每个子区域长均为 0.1 m，其中充满饱和的地下水溶液，其组分主要包括离子 A 和 B ，浓度均为 0.01 mol/L。 Q_1 、 Q_3 两子区域由惰性介质组成，不与地下水溶液发生化学反应， Q_2 子区域假设由两种可溶性矿物组成，分别为 $AC^{(s)}$ 和 $AD^{(s)}$ 。各子区域除物质组成有所不同外，其余如孔隙度（假设等于 0.3）、弥散度（设为 0.01 m）等含水层参数皆相同。概念模型如图 1 所示。图中，典型点 P_1 、 P_2 、 P_3 分别位于子区域 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 内。

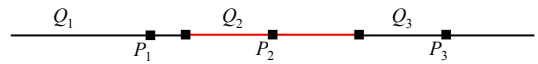


图 1 研究区域模型示意图

Fig.1 Model sketch of study area

同时假设：去离子水溶液以 0.01 mm/s 的速度由图 1 中 Q_1 左端进入，并由研究区右端 P_3 处流出。由于非饱和水溶液不断进入 P_2 子区域，从而引起其内矿物 $AC^{(s)}$ 和 $AD^{(s)}$ 的溶解，但暂不考虑由溶解反应引起的孔隙度等微观结构的变化。

3.2 化学体系及其去耦合化

假设 Q_2 子区域内矿物 $AC^{(s)}$ 和 $AD^{(s)}$ 的溶解过程是“瞬时”完成的，即反应满足局部平衡假设，则子区域 Q_2 内发生的主要化学反应式为



式 (6)、(7) 中离子浓度满足以下关系：

$$K_{AC} = c(A)c(C) \quad (9)$$

$$K_{AD} = c(A)c(D) \quad (10)$$

式中： K_{AC} 、 K_{AD} 分别为矿物 $AC^{(s)}$ 和 $AD^{(s)}$ 的溶度

积常数, 假设分别为 10^{-6} 和 10^{-8} 。

Molins 等^[19]根据反应物和反应类型的不同, 将反应体系分为 4 种情形: (1) 溶液间离子的快速平衡反应; (2) 溶液间离子的慢速动力学反应; (3) 液-固相间慢速动力学反应; (4) 液-固相间快速平衡反应, 并提出了对应矩阵 U 的求解方法。 Q_2 子区域中涉及到的反应属于以上中的第四类, 即液固相间的快速平衡反应, 因此可计算获得其去耦合化矩阵 $U_{Q_2} = [1, -1, -1]$, 则组分 u 可表示为

$$u = U_{Q_2} \cdot c = c(A) - c(C) - c(D) \quad (11)$$

根据式 (11), 并结合式 (8)、(9), 则离子 A 、 C 、 D 的浓度按如下计算:

$$\left. \begin{aligned} c(A) &= \frac{u + \sqrt{u^2 + 4(K_{AC} + K_{AD})}}{2} \\ c(C) &= \frac{2K_{AC}}{u + \sqrt{u^2 + 4(K_{AC} + K_{AD})}} \\ c(D) &= \frac{2K_{AD}}{u + \sqrt{u^2 + 4(K_{AC} + K_{AD})}} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

3.3 数学模型及边界处理

离子 A 、 C 、 D 在子区域 Q_2 上的运移方程可表示为

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c(A)}{\partial t} &= L(c(A)) + r_1 + r_2 \\ \frac{\partial c(C)}{\partial t} &= L(c(C)) + r_1 \\ \frac{\partial c(D)}{\partial t} &= L(c(D)) + r_2, (c(A), c(C), c(D) \in \Omega_{Q_2}) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

式中: L 为线性运算算子; r_1 、 r_2 分别为式 (6)、(7) 中矿物 $AC^{(s)}$ 和 $AD^{(s)}$ 的溶解速率。经去耦合化处理后, 即在方程组两边同乘以去耦合化矩阵 $U_{Q_2} = [1, -1, -1]$, 可将原离子的运移方程组可转化为去耦合化组分的运移方程, 该子区域内组分 u 的运移方程可表示为

$$\frac{\partial u}{\partial t} = L(u), (u \in \Omega_{Q_2}) \quad (14)$$

比较式 (13) 和式 (14) 可以得出, (1) 待求变量的数量大大减少, 即由原模型中的离子 A 、 C 、 D 变为式 (14) 中的组分 u 一个; (2) 式 (12) 中含表示平衡反应速率的反应项, 较难进行求解, 而式 (14) 中则消去了反应项, 大大简化了模型的求解。

由于在子区域 Q_1 、 Q_3 上和在子区域 Q_2 上分别建立了原离子 A 、 C 、 D 和新组分 u 的运移模型,

因此需对各子区域间相邻边界进行设定。根据式 (5)、(6), 则子区域 Q_1 和 Q_3 中离子 A 在相邻边界处的浓度为

$$\left. \begin{aligned} -n \cdot D \nabla c_{1,3}(A) &= 0, (\text{在 } \Gamma_1^1 \text{ 上}) \\ c_{1,3}(A) &= c_2(A), (\text{在 } \Gamma_1^0 \text{ 上}) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

式中: $c_{1,3}(A)$ 为子区域 Q_1 、 Q_3 内离子 A 在边界处的浓度; $c_2(A)$ 则为子区域 Q_2 内离子 A 在边界处的浓度, 此可通过求解式 (14) 后, 再由式 (12) 获得。该边界处离子 C 、 D 的设定与此相同。

对于子区域 Q_2 内组分 u 在边界处的浓度可表示为

$$\left. \begin{aligned} -n \cdot D \nabla c_2(u) &= 0, (\text{在 } \Gamma_1^1 \text{ 上}) \\ c_2(u) &= c_{1,3}(A) - c_{1,3}(C) - c_{1,3}(D), (\text{在 } \Gamma_1^0 \text{ 上}) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

式中各符号意义同前。

通过以上方法, 可将离子 A 、 C 、 D 在子区域 Q_1 和 Q_3 中的运移方程以及组分 u 在子区域 Q_2 中的运移方程进行求解, 在每一时间步长内, 其求解流程为

步骤①: 设定子区域 1、3 中离子 A 、 C 、 D 的边界条件, 其中外边界处的浓度等于子区域 2 中对应离子的浓度, 见式 (15)。

步骤②: 根据以上边界条件和子区域 1、3 内离子 A 、 C 、 D 的运移方程, 计算各离子浓度。

步骤③: 类似步骤①, 设定子区域 2 中组分 u 的边界条件, 其中外边界为给定浓度边界, 其值可由 A 、 C 、 D 在该处的浓度值计算获得, 见式 (16)。

步骤④: 根据式 (14) 计算子区域 2 内组分 u 的浓度。

步骤⑤: 根据式 (12) 计算子区域 2 内离子 A 、 C 、 D 的浓度。

步骤⑥: 计算子区域 2 内的反应速率 r_1 、 r_2 , 在有限元软件中可通过式 (17) 来实现。

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \frac{\partial c(C)}{\partial t} - Lc(C) \\ r_2 &= \frac{\partial c(D)}{\partial t} - Lc(D) \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

步骤⑦: 更新步骤②、④中边界位置处离子 A 、 C 、 D 以及组分 u 的浓度。

步骤⑧: 重复以上步骤直至满足一定的收敛条件。

3.4 结果与讨论

为验证本文所提方法的可行性和有效性, 首先利用 COMSOL Multi-physics 软件对采用去耦合化

方法的模型进行模拟, 然后与由 PHAST 软件计算获得的结果相比较。PHAST 是一款用于模拟三维饱和和地下水系统中多组分反应-运移的软件, 其水流和溶质运移的模拟主要基于改进的 HST3D, 而水文地球化学模拟主要基于内嵌的 PHREEQC 程序。同时软件采用分裂算子方法进行求解, 即在每一个时间步长内, 先对流场进行计算, 再模拟溶质运移, 最后再计算化学反应, 此过程不断重复直至模拟结束^[20]。由 PHAST 软件计算获得的结果被广泛认可、较为可信。

模拟时间共 24 000 s, 并在 $Q_1 \sim Q_3$ 三个子区域中分别选取 $P_1(x = 0.08 \text{ m})$ 、 $P_2(x = 0.15 \text{ m})$ 、 $P_3(x = 0.25 \text{ m})$ 作为典型点, 离子 A~D 的浓度在各典型点处随时间的变化趋势如图 2 所示。图中, 实线为基于 COMSOL 的去耦合化求解结果, 虚线为 PHAST 计算结果。从图中可以看出, (1) 采用去耦合化方法求解模型的结果与 PHAST 计算结果间具有较好的一致性, 表明本文所提出的非均质区域多组分反应—运移模型的去耦合化求解较为可行, 同时具有良好的计算精度; (2) 离子 A 于初始时刻在整个研究区内皆有分布 (P_2 子区域内浓度稍大于 P_1 和 P_3 处), 且在子区域 Q_2 内参与反应。由图 2(a) 可以看出, 各位置处离子 A 的浓度随时间呈逐渐减小的趋势, 在相同时刻下 (除初始时刻和反应后期), 不同位置处浓度呈现: 点 $P_3 >$ 点 $P_2 >$ 点 P_1 处, 即越远离入口处, 其变化相对滞后。随着反应进行, P_1 处浓度趋于 $1.3613 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 而 P_2 、 P_3 点处趋于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; (3) 离子 B 代表惰性组分, 在整个研究区域内皆不参与反应, 且在初始时刻于整个研究区内皆有分布 (各处均为 0.01 mol/L)。由图 2 (b) 可以看出, 各位置处离子 B 的浓度随时间变化与离子 A 较为近似, 但由于不断注入的溶液中不含离子 B, 且其不参与反应, 因此各位置处离子 B 的浓度最后趋于 0 mol/L 。同时, 可以看出基于两种软件计算结果间仍存在少许差别, 表明结果间的差异更主要的是源于数值求解的不同, COMSOL 为有限元软件, 而 PHAST 则基于有限差分法。(4) 相同位置处, 离子 C 与离子 D 具有相同的演变趋势, 仅量级有所不同。这是由于此两种离子代表初始时刻仅分布于局部区域, 且参与反应的情况, 但相关矿物的溶度积有所不同。 P_3 处浓度演变与 P_2 处较为近似, 仅有所滞后且初始浓度有所不同, 两种离子最终分别趋近并等于 $9.99975 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 和 $9.99975 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 接近矿物 $AC^{(s)}$ 和 $AD^{(s)}$ 共存时在去离

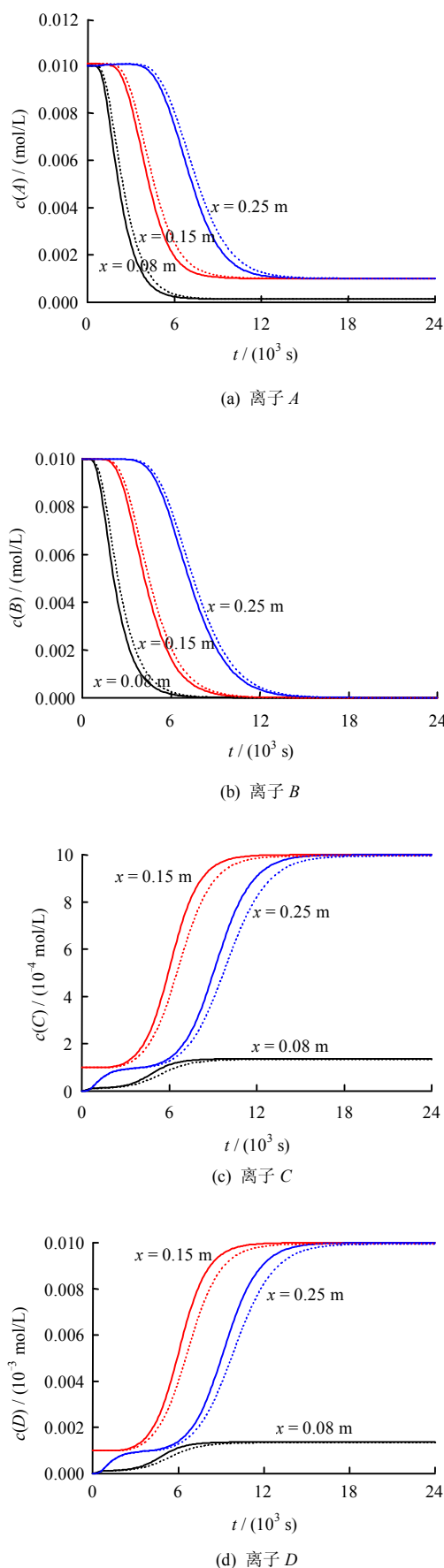


图 2 不同位置处各离子浓度随时间的变化
Fig.2 Variation of species concentration during entire reaction at different positions with time

子水中可达到的最大溶解度。而 P_1 处浓度演变与前两者有所不同, 其浓度变幅相对较小, 最终两个离子浓度分别仅为 $1.361\ 23 \times 10^{-4}$ mol/L 和 $1.361\ 23 \times 10^{-6}$ mol/L。(5) 对于离子 A 和 B , 此类于初始时刻充满整个研究区域的组分, 无论参与反应与否, 基于 COMSOL 的去耦合化求解得到的结果皆小于或等于 PHAST 获得的结果。对于离子 C 、 D , 此类于初始时刻仅局部存在且参与反应的组分而言, 由 PHAST 获得的结果相对较小。

为比较不同方法下各离子浓度的空间分布情况, 分别选取 1 800、3 600、7 200、14 400 s 等作为代表时刻, 其浓度分布如图 3 所示。图中, 实线为基于 COMSOL 的去耦合化求解的结果, 虚线为 PHAST 计算结果。由图中可以看出, (1) 与区内组分浓度随时间的演变相似, 两种方法计算结果较为接近, 可见本文所提出的非均质介质中多组分反应-运移模型的去耦合化求解可以较为精确地刻画离子的空间分布情况; (2) 对于离子 A 、 B , 两者于 1 800 s 和 3 600 s 时刻下的浓度分布较为近似, 是由于离子 A 的初始浓度相对较高(0.01 mol/L), 远大于 $AC^{(s)}$ 和 $AD^{(s)}$ 在去离子水中完全溶解后的离子 A 浓度(分别为 0.001 mol/L 和 0.000 1 mol/L), 反应对浓度的影响并不明显, 与惰性离子 B 的分布较为相似。而随着去离子水的不断注入, 两者间的差异逐渐体现, 子区域 Q_2 中的 $AC^{(s)}$ 和 $AD^{(s)}$ 不断溶解从而补充溶液中的离子 A 组分, 使得 Q_2 和 Q_3 中的 A 离子浓度保持在 0.001 mol/L 左右, 而离子 B 则被逐渐排出, 在整个研究区内逐渐趋于 0; (3) 离子 C 与离子 D 的分布较为近似, 仅是量级的不同, 即随着不断远离入口区域, 浓度不断上升, 在 Q_1 和 Q_2 相邻位置处 ($x = 0.1$ m) 达到最大值, 而后再逐渐减小。这主要是由于子区域 Q_2 中 $AC^{(s)}$ 和 $AD^{(s)}$ 的溶解反应满足局部平衡假设, 非饱和溶液一进入 Q_2 子区域内即“瞬间”反应达到饱和的缘故。

4 结 语

针对自然界中含水介质的非均质性这一普遍现象, 本文提出了求解此类介质中地下水多组分反应-运移模型的具体的去耦合化方法。以一维非均质介质中基于热力学平衡的反应-运移作为算例, 采用以上方法对所建模型进行求解, 并与 PHAST 软件获得的结果相比较, 从而对所提方法的有效性进行了检验。本文方法在求解非均质介质中的反应-运移问题时也具有较好的适用性, 可使多场耦合模型的求解变得相对容易, 但仍能精细刻画非均质地区水-岩相互作用过程中离子间反应和运移过程, 在此基

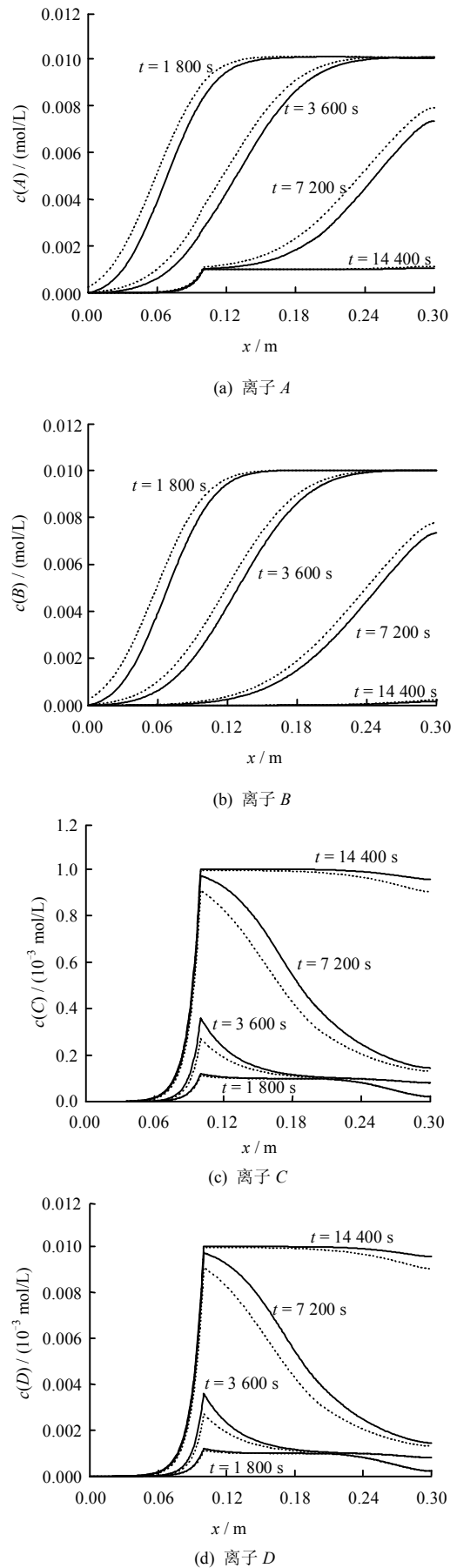


图3 不同时刻下各离子浓度的空间变化
Fig.3 Concentration profiles with PHAST (solid lines) and Comsol (dot lines) at different times

础上结合反应—运移模型中的渗流模块以及固相介质属性的时变模块, 可进一步求解渗流场与水化学场的基本特征、以及固相介质细观结构(如孔隙度)的改变。

本文算例中考虑的反应相对较为单一, 仅为矿物溶解的热力学平衡反应, 而在实际情况中局部的矿物溶解可能会引起另一种矿物的沉淀等, 此外有时还可能包括动力学反应等, 在构建子区域的去耦合化矩阵并进一步求取离子浓度时, 需对化学反应体系进行全面的分析。

参考文献

- [1] 周辉, 汤艳春, 胡大伟, 等. 盐岩裂隙渗流-溶解耦合模型及试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(5): 946—950.
HOU Hui, TANG Yan-chun, HU Da-wei, et al. Study on coupled penetrating-dissolving model and experiment for salt rock cracks[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2006, 25(5): 946—950.
- [2] 速宝玉, 张文捷, 盛金昌, 等. 渗流-化学溶解耦合作用下岩石单裂隙渗透特性研究[J]. 岩土力学, 2010, 31(11): 3361—3366.
SU Bao-yu, ZHANG Wen-jie, SHENG Jin-chang, et al. Study of permeability in single fracture under effects of coupled fluid flow and chemical dissolution[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2010, 31(11): 3361—3366.
- [3] STEEFEL C I, DEPAOLO D J, LICHTNER P C. Reactive transport modeling: an essential tool and a new research approach for the earth sciences[J]. **Earth and Planetary Science Letters**, 2005, 240: 539—558.
- [4] STEEFEL C I, MAHER K. Fluid-rock interaction: A reactive transport approach[J]. **Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interaction**, 2009, 70: 485—532.
- [5] SAALTINK M W, CARRERA J, AYORA C. On the behavior of approaches to simulate reactive transport[J]. **Journal of Contaminant Hydrology**, 2001, 48: 213—235.
- [6] KANNEY J F, MILLER C T, Kelley C T. Convergence of iterative split-operator approaches for approximating nonlinear reactive transport problems[J]. **Advances in Water Resources**, 2003, 26: 247—261.
- [7] FRIEDLY J C, RUBIN J. Solute transport with multiple equilibrium-controlled or kinetically controlled chemical reactions[J]. **Water Resources Research**, 1992, 28(6): 1935—1953.
- [8] DE SIMONI M, CARRERA J, SÁNCHEZ-VILA X. A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems[J]. **Water Resources Research**, 2005, 41: W11410. doi:10. 1029/2005WR004056, 2011- 03-31.
- [9] MOLINS S, MAYER K U. Coupling between geochemical reactions and multicomponent gas and solute transport in unsaturated media: A reactive transport modeling study[J]. **Water Resources Research**, 2007, 43: W05435. doi:10. 1029/2006WR005206, 2011-03-31.
- [10] KRÄUTLE S, KNABNER P. A new numerical reduction scheme for fully coupled multicomponent transport-reaction problems in porous media[J]. **Water Resources Research**, 2005, doi:10. 1029/2004WR003624, 2011-03-31.
- [11] HOFFMANN J, KRÄUTLE S, KNABNER P. A general reduction scheme for reactive transport in porous media[J]. **Computational Geosciences**, 2012, 16: 1081—1099.
- [12] GUADAGNINI A, SANCHEZ-VILA X M, SAALTINK W, et al. Application of a mixing-ratios based formulation to model mixing-driven dissolution experiments[J]. **Advances in Water Resources**, 2009, 32: 756—766.
- [13] KATZ G E, BERKOWITZ B, GUADAGNINI A, et al. Experimental and modeling investigation of multicomponent reactive transport in porous media[J]. **Journal of Contaminant Hydrology**, 2011, 120: 27—44.
- [14] 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[M]. Denver, Colorado: [s.n.], 1999.
- [15] SAALTINK M W, AYORA C, CARRERA J. A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations[J]. **Water Resources Research**, 1998, 34(7): 1649—1656.
- [16] DAWSON C, SUN S, WHEELER. Compatible algorithms for coupled flow and transport[J]. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, 2004, 193(23-26): 2565—2580.
- [17] TURNER D Z, NAKSHATRALA K B, MARTINEZ M J, et al. Modeling subsurface water resource systems involving heterogeneous porous media using the variational multiscale formulation[J]. **Journal of Hydrology**, 2012, 428: 1—14.
- [18] DE S M, SANCHEZ-VILA, X CARRERA J, et al. A mixing ratios-based formulation for multicomponent reactive transport[J]. **Water Resources Research**, 2007, 43: W07419. doi:10. 1029/2006WR005256, 2011-03-31.
- [19] MOLINS S, CARRERA J, AYORA C, et al. A formulation for decoupling components in reactive transport problems[J]. **Water Resources Research**, 2004, 40: W10301. doi:10. 1029/2003WR002970, 2011-09-11.
- [20] PARKHURST D L, KIPP K L, CHARLTON S R. A program for simulating groundwater flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions(PHAST version 2)[M]. U. S.: Geological Survey Techniques and Methods, 2010.