

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT

BÁO CÁO HỌC THUẬT

ỨNG DỤNG MÔ HÌNH SỐ
MÔ PHỎNG DỊCH CHUYỂN KIM LOẠI NẶNG
TRONG THÍ NGHIỆM CỘT THẨM
TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

Hà Nội, 2024

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT

BÁO CÁO HỌC THUẬT
ỨNG DỤNG MÔ HÌNH SỐ
MÔ PHỎNG DỊCH CHUYỂN KIM LOẠI NẶNG
TRONG THÍ NGHIỆM CỘT THẨM
TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

Người thực hiện: **TS. Trần Vũ Long**

Đơn vị: Bộ môn Địa chất thuỷ văn

Hà Nội, 2024

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	iii
DANH SÁCH CÁC BẢNG	iv
DANH SÁCH CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	v
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1 - CƠ SỞ LÝ THUYẾT MÔ PHỎNG DỊCH CHUYỂN KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐẤT	3
1.1. Cơ sở lý thuyết mô phỏng dòng chảy với mức độ bão hoà thay đổi.....	3
1.1.1. Phương trình tổng quát của dòng chảy.....	3
1.1.1.1. Dòng chảy đồng đều.....	3
1.1.1.2. Dòng chảy đồng đều và dịch chuyển hơi nước	3
1.1.2. Các đặc điểm của thủy lực đất không bão hoà.....	5
1.1.2.1. Dòng chảy đồng đều.....	5
1.2. Dịch chuyển không cân bằng của các chất hoà tan có liên quan đến chuỗi tuần tự của các phản ứng phân huỷ bậc 1.	6
1.2.1. Công thức dịch chuyển chất hoà tan tổng quát	6
1.2.2. Mô hình hấp phụ 2 phía (Không cân bằng hoá học)	9
CHƯƠNG 2 - THÍ NGHIỆM TRONG PHÒNG	13
2.1. Cột thấm và hệ thiết bị thí nghiệm	13
2.2. Hóa chất sử dụng.....	19
2.3. Một số thông số của ba loại đất thí nghiệm	19
2.4. Kết quả thí nghiệm	20
CHƯƠNG 3 - MÔ PHỎNG VÀ GIẢI NGƯỢC THÍ NGHIỆM BẰNG MÔ HÌNH SỐ XÁC ĐỊNH CÁC THÔNG SỐ DỊCH CHUYỂN	22
3.1. Mô hình khái niệm	22
3.2. Mô hình số.....	22

3.3. Kết quả giải ngược các tham số:	23
KẾT LUẬN	26
TÀI LIỆU THAM KHẢO	27

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt Nội dung ký hiệu và chữ viết tắt

BKHCN	Bộ Khoa học và Công nghệ
BTNMT	Bộ Tài nguyên và Môi trường
BVMT	Bảo vệ môi trường
BXD	Bộ Xây dựng
BYT	Bộ Y tế
ĐCTV	Địa chất thủy văn
ĐCCT	Địa chất công trình
ĐCTT	Độ cứng tạm thời
ĐCVV	Độ cứng vĩnh viễn
ĐPHVS	Đới phòng vệ sinh
ĐTM	Đánh giá tác động môi trường
GS	Giáo sư
KHCN	Khoa học công nghệ
KT-XH	Kinh tế xã hội
KTTV	Khí tượng thủy văn
NCKH	Nghiên cứu khoa học
NDĐ	Nước dưới đất
ND-CP	Nghị định - Chính phủ
NN&PTNT	Nông nghiệp và phát triển nông thôn
PGS	Phó giáo sư
QCVN	Quy chuẩn Việt Nam
TCCP	Tiêu chuẩn cho phép
TCN	Tầng chứa nước
TĐC	Tổng độ cứng
TNMT	Tài nguyên môi trường
TPHH	Thành phần hóa học
TS	Tiến sĩ
TSKH	Tiến sĩ khoa học
ThS	Thạc sĩ
UBND	Ủy ban nhân dân

DANH SÁCH CÁC BẢNG

Bảng 2.1. Một số thông số vật lý của ba loại đất sử dụng trong nghiên cứu (Kết quả do TT Phân tích, Cty CODECO cung cấp) 19

Bảng 3.1. Kết quả giải ngược thông số dịch chuyển của các kim loại 24

DANH SÁCH CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Các mô hình cân bằng vật lý khái niệm cho dòng chảy nước và vận chuyển chất tan. Trong các đồ thị, θ là hàm lượng nước, θ_{mo} và θ_{im} trong (b) và (c) lần lượt là hàm lượng nước của các vùng dòng chảy di động và không di động; θ_M và θ_F trong (d) lần lượt là hàm lượng nước của vùng ma trận và vùng macropore (vết nứt), và $\theta_{M,mo}$, $\theta_{M,im}$, và θ_F trong (e) lần lượt là hàm lượng nước của các vùng dòng chảy di động và không di động của miền ma trận, và của miền macropore (vết nứt); c là nồng độ của các vùng tương ứng, với các chỉ số dưới có ý nghĩa tương tự như đối với hàm lượng nước, trong khi S là tổng hàm lượng chất tan của pha lỏng.	4
Hình 1.2. Hình mô tả chuỗi phản ứng của các chất khác nhau	6
Hình 1.3. Các mô hình hấp phụ trên trầm tích	11
Hình 2.1. Ba ống nhựa acrylic ID50, OD55 và chiều cao 100, 200 và 400 mm sử dụng để nhồi đất sét, cát pha sét và cát trong thí nghiệm	13
Hình 2.2. Một đầu ống được vát nghiêng để dễ dàng đóng xuống đất lấy cột đất nguyên khối.....	13
Hình 2.3. Lõi đất sau khi lấy ra khỏi tầng đất được đập chặt hai đầu giữ nguyên hiện trạng về độ ẩm và độ rỗng đất.....	14
Hình 2.4. Tấm hợp kim nhôm lót đáy ống nhựa dày 5mm, đục lỗ \square 1mm cho nước thấm chảy qua	15
Hình 2.5. Mặt píc vít chặt vào thành ống nhựa qua gioăng cao su không cho nước thấm chảy ra ngoài	15
Hình 2.6. Một cột thấm rỗng sau khi lắp hoàn chỉnh hai đầu	16
Hình 2.7Cột đất cát pha sét (H15cm) nguyên khối được nhồi trong ống thấm ...	16
Hình 2.8. trình bày hệ thiết bị đã được lắp đặt chuẩn bị cho thí nghiệm thấm xác định hệ số trữ R và hệ số phân tán thủy động lực D với cột đất sét lấy từ làng nghề xử lý phế thải nhôm Mẫn Xá, Yên Phong, Bắc Ninh.....	17
Hình 2.9. Lắp cột thấm thí nghiệm xác định hệ số R và D trong cột đất nguyên khối.....	18
Hình 2.10. Hình ảnh dòng thấm chảy đều theo phẫu diện cột đất cát với tốc độ	

chuẩn 0.654 cm/phút	18
Hình 2.11. Thí nghiệm với cột đất cát pha sét (Phú Diễn, Bắc Từ Liêm, Hà Nội)	19
Hình 3.1. Mô hình khái niệm cột thấp trong phòng thí nghiệm.....	22
Hình 3.2. Kết quả giải ngược của kim loại Cd.....	23
Hình 3.3. Kết quả giải ngược của kim loại Ni	24
Hình 3.4. Kết quả giải ngược của kim loại Zn	24

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm đất và nước ngầm đã trở thành một vấn đề toàn cầu kể từ khi công nghiệp hóa và nông nghiệp cơ giới hóa ra đời. Một số chất gây ô nhiễm như các kim loại nặng từ các nguồn ô nhiễm khác nhau như các khu công nghiệp, các bãi đổ thải, các bãi chôn lấp ở khu vực nông thôn và thành thị, chất thải sinh hoạt, phân bón,... có thể tồn tại trên mặt và dưới bề mặt đất trong nhiều thập kỷ, thậm chí là thế kỷ. Hầu hết các chất gây ô nhiễm xảy ra trong tự nhiên dưới dạng nguồn điểm hoặc nguồn phân tán. Ví dụ về ô nhiễm nguồn điểm là các bãi rác đô thị (bãi chôn lấp), chất thải công nghiệp, rò rỉ và tràn, rò rỉ từ bể chứa ngầm chứa dung môi, tràn đổ hóa chất trong quá trình vận chuyển đường bộ, đường sắt và kho dự trữ xảy ra do nước thải từ nhà vệ sinh và hố ga, rò rỉ cống rãnh và bể tự hoại,...

Để giải quyết các những vấn đề này, các nghiên cứu về việc ngấm của các chất ô nhiễm từ trên mặt đất xuống các địa tầng và nước dưới đất là cần thiết. Từ trên mặt đất xuống thì đới không bão hoà là đới đất đá gặp đầu tiên. Vì vậy việc tính toán và dự báo được quá trình dịch chuyển cũng như biến đổi hàm lượng của các chất ô nhiễm khi dịch chuyển qua các lớp đất đá này là cần thiết. Do nước ngấm trong đới không bão hoà sẽ lan truyền theo điều kiện không bão hoà và khác biệt so với trong điều kiện bão hoà. Chính vì việc này nên cần phải thực hiện các thí nghiệm xác định các thông số dịch chuyển của các kim loại nặng.

Báo cáo này được thực hiện với mục đích trình bày việc sử dụng mô hình số để giải ngược và xác định các thông số của quá trình dịch chuyển kim loại nặng trong đất phục vụ cho việc áp dụng các thông số này mô phỏng dịch chuyển của kim loại nặng trong môi trường 3D cũng như dự đoán quá trình dịch chuyển của chúng trong nước môi trường đất.

Thí nghiệm trong phòng được thực hiện đối với 2 mẫu đất từ đới không bão hoà cũng như đới bão hoà của khu vực cồn cát Tiến Thành. Một mẫu nằm trong đới bão hoà có độ sâu lấy mẫu là 1m và mẫu còn lại lấy tại độ sâu 55m dưới mặt đất.

Trên cơ sở đó, các tác giả đã hoàn thành báo cáo với các nội dung chính sau:

- Mở đầu;
- Chương 1: Cơ sở lý thuyết mô phỏng dịch chuyển kim loại nặng trong đất;

- Chương 2: Thí nghiệm trong phòng;

- Chương 3: Mô phỏng và giải ngược thí nghiệm bằng mô hình số xác định các thông số;

- Kết luận.

Báo cáo được thực hiện bởi TS. Trần Vũ Long và được hỗ trợ bởi đề tài ĐTĐLCN.86/21 và các thành viên, nhân viên kỹ thuật viên liên quan đến môi trường nước, địa chất công trình và môi địa hóa. Cám ơn sự đóng góp, trao đổi ý kiến của các nhà chuyên môn trong lĩnh vực địa chất, địa chất thủy văn, môi trường để các tác giả hoàn thiện báo cáo này. Xin chân thành cảm ơn!

CHƯƠNG 1 - CƠ SỞ LÝ THUYẾT

MÔ PHỎNG DỊCH CHUYỂN KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐẤT

Mô hình số tính toán dịch chuyển của nước và kim loại nặng trong đất được sử dụng trong báo cáo này là mô hình và phần mềm HYDRUS1D được phát triển bởi PC-Progress chuyên phát triển Giao Diện Người Dùng Đồ Họa (GUI) cho các gói phần mềm CFD và FEA trên nền tảng Windows.

1.1. Cơ sở lý thuyết mô phỏng dòng chảy với mức độ bão hoà thay đổi

1.1.1. Phương trình tổng quát của dòng chảy

1.1.1.1. Dòng chảy đồng đều

Chuyển động nước một chiều đồng đều (cân bằng) trong môi trường lỗ rỗng cứng bão hoà một phần (Hình 2.1a) được mô tả bằng một dạng biến đổi của phương trình Richards, sử dụng các giả định rằng pha khí đóng vai trò không đáng kể trong quá trình dòng chảy lỏng và dòng chảy nước do các gradient nhiệt có thể bị bỏ qua:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial x} + \cos \alpha \right) \right] - S$$

trong đó h là áp suất nước [L], θ là hàm lượng nước thể tích [L³L⁻³], t là thời gian [T], x là tọa độ không gian [L] (dương hướng lên trên), S là hạng mục hút [L³L⁻³T⁻¹], α là góc giữa hướng dòng chảy và trục thẳng đứng (tức là, $\alpha = 0^\circ$ cho dòng chảy thẳng đứng, 90° cho dòng chảy ngang, và $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ cho dòng chảy nghiêng), và K là hàm dẫn thủy lực chưa bão hoà [LT⁻¹] được cho bởi

$$K(h,x) = K_s(x)K_r(h,x)$$

trong đó K_r là độ dẫn thủy lực tương đối [-] và K_s là độ dẫn thủy lực bão hoà [LT⁻¹].

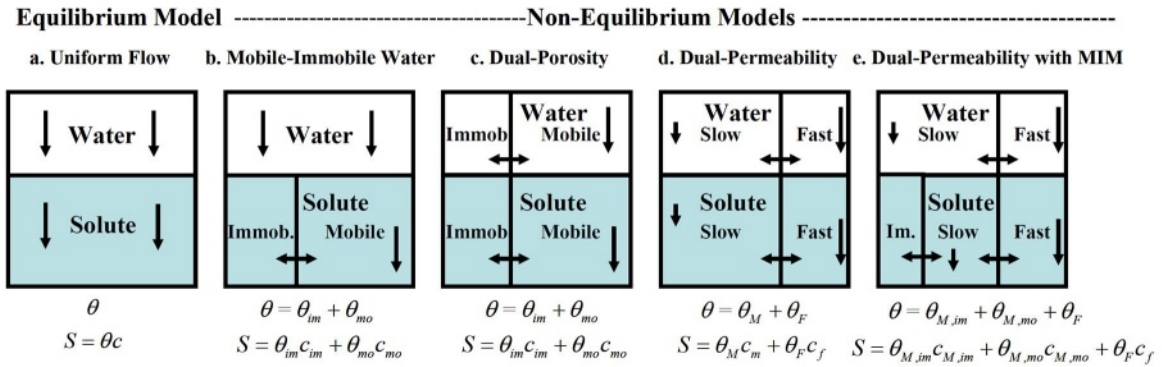
1.1.1.2. Dòng chảy đồng đều và dịch chuyển hơi nước

Phương trình Richards (2.1) chỉ xét đến dòng chảy nước trong pha lỏng và bỏ qua ảnh hưởng của pha hơi đối với cân bằng khối lượng nước tổng thể. Mặc dù giả định này hợp lý cho phần lớn các ứng dụng, vẫn có một số vấn đề mà ảnh hưởng của dòng chảy hơi không thể bỏ qua. Chuyển động của hơi thường là một phần quan trọng của tổng dòng chảy nước khi đất tương đối khô. Scanlon và cộng sự [2003] đã chỉ ra rằng dòng

chảy nước trong các hồ sơ vùng vadose sâu của các khu vực khô hạn và bán khô hạn ở miền tây Hoa Kỳ thường bị chi phối bởi các dòng chảy hơi do nhiệt. Dòng chảy lỏng và hơi không đẳng nhiệt trong HYDRUS được mô tả như sau (ví dụ, Saito và cộng sự [2006]):

$$\frac{\partial \theta_r(h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(K + K_{vh}) \left(\frac{\partial h}{\partial x} + \cos \alpha \right) + (K_{LT} + K_{vT}) \frac{\partial T}{\partial x} \right] - S(h)$$

trong đó θT là tổng hàm lượng nước thể tích [L3L-3], là tổng ($\theta T = \theta + \theta_v$) của hàm lượng nước lỏng thể tích, θ , và hàm lượng hơi nước thể tích, θ_v (cả hai đều được biểu thị theo hàm lượng nước tương đương) [L3L-3]; T là nhiệt độ [K]; K là độ dẫn thủy lực đẳng nhiệt của pha lỏng [LT-1]; K_{LT} là độ dẫn thủy lực nhiệt của pha lỏng [L2K-1T-1]; K_{vh} là độ dẫn thủy lực đẳng nhiệt của pha hơi [LT-1]; và K_{vT} là độ dẫn thủy lực nhiệt của pha hơi [L2K-1T-1]. Tổng dòng chảy nước trong (2.3) được tính bằng tổng của dòng chảy lỏng đẳng nhiệt, dòng chảy hơi đẳng nhiệt, dòng chảy lỏng do trọng lực, dòng chảy lỏng nhiệt, và dòng chảy hơi nhiệt. Vì một số hạng mục trong (2.3) là hàm của nhiệt độ, phương trình này cần được giải đồng thời với phương trình vận chuyển nhiệt (4.5) để tính đúng sự thay đổi theo thời gian và không gian của nhiệt độ đất.



Hình 1.1. Các mô hình cân bằng vật lý khái niệm cho dòng chảy nước và vận chuyển chất tan. Trong các đồ thị, θ là hàm lượng nước, θ_{mo} và θ_{im} trong (b) và (c) lần lượt là hàm lượng nước của các vùng dòng chảy di động và không di động; θ_M và θ_F trong (d) lần lượt là hàm lượng nước của vùng ma trận và vùng macropore (vết nứt), và $\theta_{M,mo}$, $\theta_{M,im}$, và θ_F trong (e) lần lượt là hàm lượng nước của các vùng dòng chảy di động và không di động của miền ma trận, và của miền macropore (vết nứt); c là nồng độ của các vùng tương ứng, với các chỉ số dưới có ý nghĩa tương tự như đối với hàm lượng nước, trong khi S là tổng hàm lượng chất tan của pha lỏng.

1.1.2. Các đặc điểm của thủy lực đất không bão hòa

1.1.2.1. Dòng chảy đồng đều

Tính chất thủy động học của đất không bão hòa, được ký hiệu là $\theta(h)$ và $K(h)$, trong phương trình (2.1) thường là các hàm phi tuyến tính của áp suất đất. HYDRUS cho phép sử dụng năm mô hình phân tích khác nhau cho các tính chất thủy động học [Brooks và Corey, 1964; van Genuchten, 1980; Vogel và Císlerová, 1988; Kosugi, 1996; và Durner, 1994].

Các hàm giữ nước đất, $\theta(h)$, và dẫn nước thủy động, $K(h)$, theo Brooks và Corey [1964] được biểu diễn bởi

$$S_e = \begin{cases} |\alpha h|^{-n} & h < -1/\alpha \\ 1 & h \geq -1/\alpha \end{cases}$$
$$K = K_s S_e^{2/n+1+2}$$

Trong đó S_e là độ bão hòa hiệu quả

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$$

Trong đó: Trong đó, θ_r và θ_s biểu thị nồng độ nước còn lại và nước bão hòa tương ứng; K_s là dẫn nước thủy động bão hòa; α là nghịch đảo của giá trị áp suất khí (hoặc áp suất bọt khí); n là chỉ số phân phối kích thước lỗ, và l là tham số kết nối lỗ giả định là 2.0 trong nghiên cứu gốc của Brooks và Corey [1964]. Các tham số α , n và l trong HYDRUS được coi là các hệ số kinh nghiệm ảnh hưởng đến hình dạng của các hàm thủy động.

HYDRUS cũng triển khai các chức năng thủy lực đất của van Genuchten [1980], người đã sử dụng mô hình phân phối kích thước lỗ thông thống kê của Mualem [1976] để thu được một phương trình dự đoán cho hàm dẫn khí thủy nhiệt không bão hòa theo các tham số giữ nước đất. Các biểu thức của van Genuchten [1980] được cho bởi

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m} & h < 0 \\ \theta_s & h \geq 0 \end{cases}$$

$$K(h) = K_s S_e^l [1 - (1 - S_e^{1/m})^m]^2$$

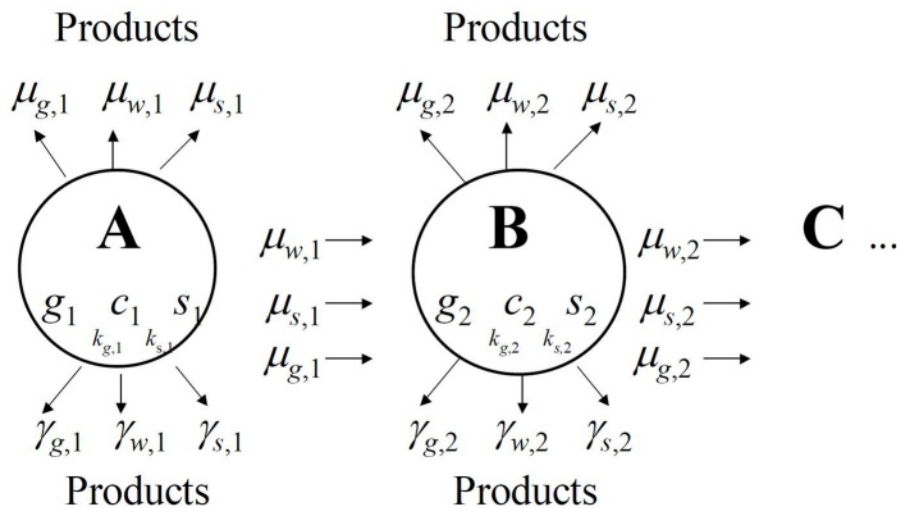
Trong đó $m = 1 - 1/n$, $n > 1$

Các phương trình trên chứa năm tham số độc lập: θ_r , θ_s , α , n và K_s . Tham số kết nối lỗ thông trong hàm dẫn khí thủy nhiệt đã được ước tính [Mualem, 1976] là khoảng 0.5 trung bình cho nhiều loại đất

1.2. Dịch chuyển không cân bằng của các chất hoà tan có liên quan đến chuỗi tuần tự của các phản ứng phân huỷ bậc 1.

1.2.1. Công thức dịch chuyển chất hoà tan tổng quát

Chúng ta giả định rằng các chất tan có thể tồn tại ở ba pha (lỏng, rắn và khí) và quá trình phân huỷ và sản xuất có thể khác nhau trong mỗi pha. Tương tác giữa các pha rắn và lỏng có thể được mô tả bằng các phương trình phi cân bằng phi tuyến, trong khi tương tác giữa các pha lỏng và khí được giả định là tuyến tính và tức thì. Chúng ta cũng giả định rằng các chất tan được vận chuyển bằng dòng chảy và phân tán trong pha lỏng, cũng như bằng hiện tượng khuếch tán trong pha khí. Cấu trúc tổng quát của hệ thống phản ứng phân huỷ bậc một cho ba chất tan (A, B và C) như sau

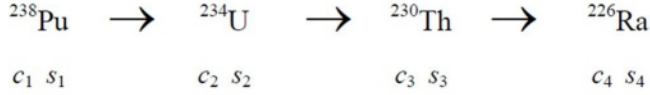


Hình 1.2. Hình mô tả chuỗi phản ứng của các chất khác nhau

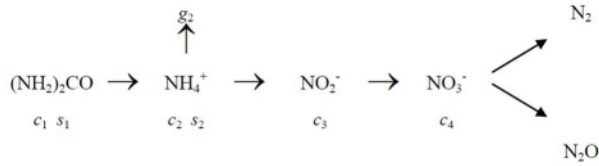
Trong đó, c, s và g lần lượt đại diện cho nồng độ trong các pha lỏng, rắn và khí;

các chỉ số phụ s, w và g tương ứng với các pha rắn, lỏng và khí; mũi tên thẳng biểu thị cho các phản ứng tốc độ bậc không (γ) và bậc một (μ , μ'), và mũi tên tròn (kg, ks) chỉ ra hệ số phân bố cân bằng giữa các pha. Các ví dụ điển hình về chuỗi phân hủy bậc một tuần tự là:

1. Radionuclides [van Genuchten, 1985]



2. Nitrogen [Tillotson et al., 1980]



Các ví dụ khác về các hợp chất tham gia vào chuỗi phân hủy sinh học tuần tự bao gồm hormone [Casey et al., 2003, 2004], hydrocacbon aliphatic clo [Schaerlaekens et al., 1999; Casey và Šimůnek, 2001], và thuốc nổ [Dontsova et al., 2006]. HYDRUS hiện tại xem xét tối đa mười chất tan (năm cho mô hình độ thấm kép), chúng có thể được kết nối theo một chuỗi một chiều hoặc được phép di chuyển độc lập với nhau. Phương trình vi phân riêng biệt điều khiển sự vận chuyển hóa học không cân bằng một chiều của các chất tan tham gia vào chuỗi phân hủy tuần tự theo lưu chất nước chảy trong môi trường xốp cứng bão hòa biến đổi được lấy từ [Šimůnek và van Genuchten, 1995]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta c_1}{\partial t} + \frac{\partial \rho s_1}{\partial t} + \frac{\partial a_v g_1}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_1^w \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(a_v D_1^g \frac{\partial g_1}{\partial x} \right) - \frac{\partial q c_1}{\partial x} - r_{a,1} - \\ &-(\mu_{w,1} + \mu'_{w,1})\theta c_1 - (\mu_{s,1} + \mu'_{s,1})\rho s_1 - (\mu_{g,1} + \mu'_{g,1})a_v g_1 + \gamma_{w,1}\theta + \gamma_{s,1}\rho + \gamma_{g,1}a_v \\ \frac{\partial \theta c_k}{\partial t} + \frac{\partial \rho s_k}{\partial t} + \frac{\partial a_v g_k}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_k^w \frac{\partial c_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(a_v D_k^g \frac{\partial g_k}{\partial x} \right) - \frac{\partial q c_k}{\partial x} - \\ &-(\mu_{w,k} + \mu'_{w,k})\theta c_k - (\mu_{s,k} + \mu'_{s,k})\rho s_k - (\mu_{g,k} + \mu'_{g,k})a_v g_k + \mu'_{w,k-1}\theta c_{k-1} + \\ &+ \mu'_{s,k-1}\rho s_{k-1} + \mu'_{g,k-1}a_v g_{k-1} + \gamma_{w,k}\theta + \gamma_{s,k}\rho + \gamma_{g,k}a_v - r_{a,k} \quad k \in (2, n_s) \end{aligned}$$

Ở đây, c, s và g lần lượt là nồng độ chất tan trong các pha lỏng [ML-3], rắn [MM-

1] và khí [ML-3]; q là mật độ dòng thể tích [LT-1], μ_w , μ_s và μ_g là hằng số tốc độ bậc nhất cho các chất tan trong các pha lỏng, rắn và khí [T-1], tương ứng; μ_w' , μ_s' và μ_g' là các hằng số tốc độ bậc nhất tương tự, kết nối giữa các loài chuỗi cá thể riêng lẻ, γ_w , γ_s và γ_g là các hằng số tốc độ bậc không đối với các pha lỏng [ML-3T-1], rắn [T-1] và khí [ML-3T-1], tương ứng; ρ là mật độ tổng hợp của đất [M L-3], a_v là nồng độ không khí [L3L-3], S là thuật ngữ chảy nước trong phương trình (2.1), r_a là thuật ngữ hấp thụ chất dinh dưỡng từ rễ [ML-3 T-1], trong trường hợp hấp thụ không tích cực, bằng tích của thuật ngữ hấp thụ S trong phương trình chảy nước (2.1) và nồng độ của thuật ngữ hấp thụ c_r [ML-3], D_w là hệ số phân tán [L2T-1] cho pha lỏng và D_g là hệ số khuếch tán [L2T-1] cho pha khí. Như trước, các chỉ số dưới w, s và g tương ứng với các pha lỏng, rắn và khí; trong khi chỉ số k đại diện cho số chuỗi thứ k và n_s là số chất tan tham gia vào phản ứng chuỗi. Chín hằng số tốc độ bậc không và bậc nhất trong (3.1) và (3.2) có thể được sử dụng để biểu diễn nhiều phản ứng hoặc biến đổi bao gồm phân hủy sinh học, bay hơi và kết tủa.

HYDRUS giả định tương tác không cân bằng giữa nồng độ dung dịch © và nồng độ hấp thụ (s), và tương tác cân bằng giữa nồng độ dung dịch © và nồng độ khí (g) của chất tan trong hệ thống đất. Cân bằng hấp thụ liên quan đến s và c được mô tả bằng phương trình phi tuyến tổng quát

$$s_k = \frac{k_{s,k} c_k^{\beta_k}}{1 + \eta_k c_k^{\beta_k}} \quad k \in (1, n_s)$$

$$\frac{\partial s_k}{\partial t} = \frac{k_{s,k} \beta_k c_k^{\beta_k-1}}{(1 + \eta_k c_k^{\beta_k})^2} \frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{c_k^{\beta_k}}{1 + \eta_k c_k^{\beta_k}} \frac{\partial k_{s,k}}{\partial t} - \frac{k_{s,k} c_k^{2\beta_k}}{(1 + \eta_k c_k^{\beta_k})^2} \frac{\partial \eta_k}{\partial t} + \frac{k_{s,k} c_k^{\beta_k} \ln c_k}{(1 + \eta_k c_k^{\beta_k})^2} \frac{\partial \beta_k}{\partial t}$$

Trong phương trình này, các hệ số thực nghiệm là:

($k_{s,k}$): cho hiện tượng hấp phụ tuyến tính (đơn vị L3M-1).

(β_k): cho hiện tượng hấp phụ theo mô hình Freundlich (đơn vị [-]).

(η_k): cho hiện tượng hấp phụ theo mô hình Langmuir (đơn vị L3M-1).

Các phương trình hấp phụ như Freundlich, Langmuir và tuyến tính là các trường hợp đặc biệt của phương trình (3.3). Khi ($\beta_k=1$), phương trình (3.3) trở thành phương trình Langmuir, khi ($\eta_k=0$), phương trình (3.3) trở thành phương trình Freundlich, và khi cả ($\beta_k=1$) và ($\eta_k=0$), phương trình (3.3) dẫn đến đồ thị hấp phụ tuyến tính. Vận

chuyển chất tan mà không có hiện tượng hấp phụ được mô tả bằng $(k_s, k=0)$. Trong phương trình (3.3), các hệ số (k_s, k) , (βk) , và (ηk) được giả định không phụ thuộc vào nồng độ, nhưng có thể thay đổi theo thời gian dựa trên nhiệt độ. Đặc điểm này sẽ được thảo luận sau.

Mối quan hệ giữa nồng độ (g_k) và (c_k) được biểu diễn bằng một biểu thức tuyến tính

$$G_k = k_{g,k} C_k \quad k \in (1, n_s)$$

Trong trường hợp này, $(k_{g,k})$ là một hằng số thực nghiệm $[-]$ bằng với $(K_H R_u T_A)^{-1}$. [Stumm and Morgan, 1981]. Trong đó:

(K_H) là hằng số của Định luật Henry $[MT^2M^{-1}L^{-2}]$.

(R_u) là hằng số khí toàn cầu $[ML^2T^{-2}K^{-1}M^{-1}]$.

(T_A) là nhiệt độ tuyệt đối $[K]$.

1.2.2. Mô hình hấp phụ 2 phía (Không cân bằng hoá học)

Khái niệm về hấp phụ hai phía [Selim et al., 1977; van Genuchten và Wagenet, 1989] (Hình 3.1b) được áp dụng trong HYDRUS để cho phép xem xét các phản ứng hấp phụ-giải hấp phụ không cân bằng. Khái niệm hấp phụ hai phía giả định rằng các phía hấp phụ có thể được chia thành hai phần:

$$s_k = s_k^e + s_k^k \quad k \in (1, n_s)$$

Phân loại 1: Hấp phụ trên phần này được giả định là tức thì.

Phân loại 2: Hấp phụ trên phần này được xem xét là phụ thuộc vào thời gian

Trong trường hợp này, hấp phụ (s_k^e) trên một phần của các phía (các phía loại 1) được giả định là tức thì, trong khi hấp phụ (s_k^k) trên các phía còn lại (loại 2) được xem xét là phụ thuộc vào thời gian. Ở trạng thái cân bằng, chúng ta có:

$$s_k^e = f s_k \quad k \in (1, n_s)$$

$$s_k^k = (1 - f) s_k \quad k \in (1, n_s)$$

Ở đây, f là tỷ lệ của các phía trao đổi được giả định ở trạng thái cân bằng với pha dung dịch [-]. Vì các phía hấp phụ loại 1 luôn ở trạng thái cân bằng, việc vi phân của (3.6) ngay lập tức cho ra tốc độ hấp phụ cho các phía cân bằng loại 1.

$$\frac{\partial s_k^e}{\partial t} = f \frac{\partial s_k}{\partial t} \quad k \in (1, n_s)$$

Hấp phụ trên các phía không cân bằng loại 2 được giả định là quá trình tốc độ động học bậc nhất. Theo Toride và cộng sự [1993], phương trình cân bằng khối lượng cho các phía loại 2 trong điều kiện có sự sản xuất và phân hủy được cho bởi:

$$\frac{\partial s_k^k}{\partial t} = \omega_k \left[(1-f) \frac{k_{s,k} c_k^{\beta_k}}{1 + \eta_k c_k^{\beta_k}} - s_k^k \right] - (\mu_{s,k} + \mu'_{s,k}) s_k^k + (1-f) \gamma_{s,k} \quad k \in (1, n_s)$$

Trong đó: ω_k là tỷ lệ hằng số bậc 1 cho chất hoà tan k_{th} [T^{-1}]

Thay thế các công thức trên dẫn đến

$$\frac{\partial \theta R_{k1} c_k}{\partial t} + \theta R_{k2} \frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(E_k \frac{\partial c_k}{\partial x} \right) - \frac{\partial B_k c_k}{\partial x} + F_k c_k + G_k = 0 \quad k \in (1, n_s)$$

Trong đó E_k [$L^2 T^{-1}$] và B_k [LT^{-1}] là hệ số phân tán hữu hiệu và vận tốc hữu hiệu được xác định như sau:

$$E_k = \theta D_k^w + a_v D_k^g k_{g,k} \quad k \in (1, n_s)$$

$$B_k = q - a_v D_k^g \frac{\partial k_{g,k}}{\partial x} \quad k \in (1, n_s)$$

Cùng với đó hệ số F_k và G_k được định nghĩa bởi:

$$F_k(c_k) = -(\mu_{w,k} + \mu'_{w,k})\theta - (\mu_{s,k} + \mu'_{s,k})\rho f \frac{k_{s,k}c_k^{\beta_k-1}}{1+\eta_k c_k^{\beta_k}} - (\mu_{g,k} + \mu'_{g,k})a_v k_{g,k} - \\ - \omega_k \rho (1-f) \frac{k_{s,k}c_k^{\beta_k-1}}{1+\eta_k c_k^{\beta_k}}$$

$$G_1(c_1) = \gamma_{w,1}\theta + \gamma_{s,1}f\rho + \gamma_{g,1}a_v - r_{a,1} + \omega_1 \rho s_1^k - \rho f g_1(c_1)$$

$$G_k(c_k) = (\mu'_{w,k-1}\theta + \mu'_{s,k-1}f\rho \frac{k_{s,k-1}c_{k-1}^{\beta_{k-1}-1}}{1+\eta_{k-1}c_{k-1}^{\beta_{k-1}}} + \mu'_{g,k-1}a_v k_{g,k-1})c_{k-1} + \mu'_{s,k-1}\rho s_{k-1}^k + \gamma_{w,k}\theta + \\ + \gamma_{s,k}f\rho + \gamma_{g,k}a_v - r_{a,k} + \omega_k \rho s_k^k - \rho f g_k(c_k) \quad k \in (2, n_s)$$

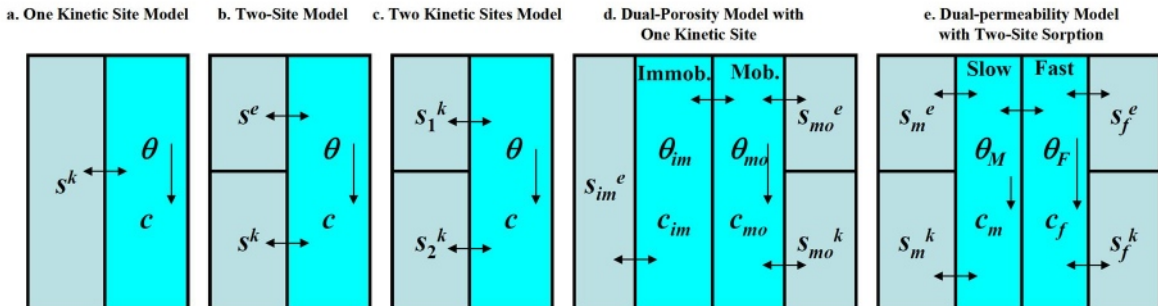
Trong đó biến đổi của g_k được đánh giá cho khả năng thay đổi của các thông số hấp phụ gây ra bởi sự thay đổi nhiệt độ trong hệ thống như sau

$$g_k(c_k) = \frac{c_k^{\beta_k}}{1+\eta_k c_k^{\beta_k}} \frac{\partial k_{s,k}}{\partial t} - \frac{k_{s,k} c_k^{2\beta_k}}{(1+\eta_k c_k^{\beta_k})^2} \frac{\partial \eta_k}{\partial t} + \frac{k_{s,k} \ln c_k c_k^{\beta_k}}{(1+\eta_k c_k^{\beta_k})^2} \frac{\partial \beta_k}{\partial t} \quad k \in (1, n_s)$$

Như vậy trong khi cân nhắc về số hoá và lập trình, tổng hệ số trở R_k [-] được sử dụng trong công thức trên được chia thành R_{k1} liên quan đến pha lỏng và khí và phần khác R_{k2} , liên quan đến pha rắn.

$$R_{k1}(c_k) = 1 + \frac{a_v k_{g,k}}{\theta} \quad k \in (1, n_s)$$

$$R_{k2}(c_k) = \frac{\rho f k_{s,k} \beta_k c_k^{\beta_k-1}}{\theta (1+\eta_k c_k^{\beta_k})^2} \quad k \in (1, n_s)$$

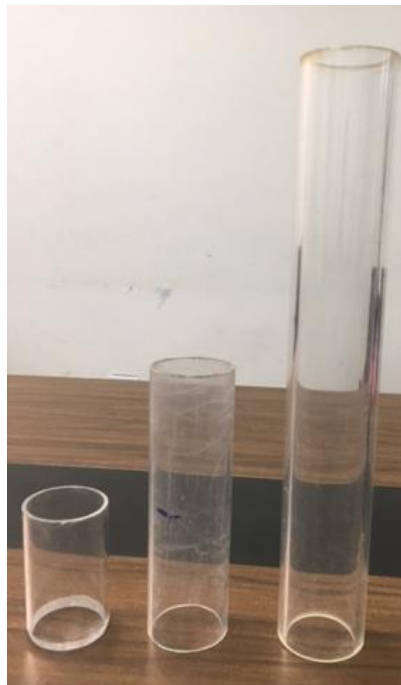


Hình 1.3. Các mô hình hấp phụ trên trầm tích

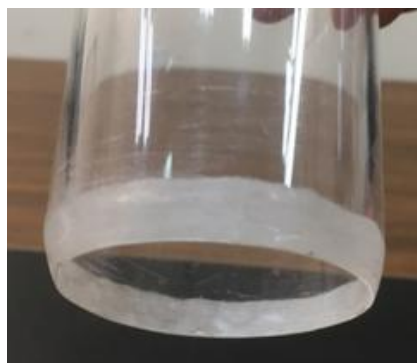
CHƯƠNG 2 - THÍ NGHIỆM TRONG PHÒNG

2.1. Cột thấm và hệ thiết bị thí nghiệm

Hệ thiết bị sử dụng trong nghiên cứu này là cột thấm cùng các thiết bị phụ trợ khác. Cột thấm được chế tạo bằng vật liệu nhựa acrylic (plexiglass) có đặc điểm là trong suốt để có thể quan sát dòng thấm bên trong cột đất. Hình 2.1 trình bày hình ảnh các ống làm cột thấm có đường kính trong (ID) là 50mm, đường kính ngoài (OD) là 55mm, chiều cao khác nhau được sử dụng trong nghiên cứu này với ba loại đất là cát, cát pha sét và đất sét. Một đầu của ống nhựa được vát nghiêng để dễ dàng đóng xuống đất, lấy cột đất nguyên khối như trình bày trên Hình 2.2.



Hình 2.1. Ba ống nhựa acrylic ID50, OD55 và chiều cao 100, 200 và 400 mm sử dụng để nhồi đất sét, cát pha sét và cát trong thí nghiệm



Hình 2.2. Một đầu ống được vát nghiêng để dễ dàng đóng xuống đất lấy cột đất

nguyên khối

Lõi đất trong cột thấm được lấy nguyên khối bằng cách đóng ống nhựa rỗng, đầu vát nghiêng nhẹ nhàng xuống tầng đất dự kiến lấy làm mẫu, sau đó dùng dầm có lưới sắc đào bới đất xung quang cho tới chân ống. Dùng dầm cắt chân ống đất và nhẹ nhàng tách cột đất ra khỏi lớp đất. Cần nhẹ nhàng đóng ống nhựa xuống đất để tránh hiệu ứng co đất quanh tường ống, tức là lớp đất sát tường ống bị nén lại làm thay đổi hiện trạng đất so với thực tế đồng thời giữa tường ống và lõi đất sẽ có khoảng cách làm giảm áp lực nước thấm trong quá trình thấm và nước thấm chủ yếu chảy theo tường ống, gọi là hiệu ứng tường.

Cột đất sau khi được lấy ra khỏi tầng đất được đậy nắp chặt hai đầu giữ nguyên hiện trạng về độ ẩm và độ rỗng như thực tế tại vị trí lấy mẫu và mang về phòng thí nghiệm để triển khai thí nghiệm thấm (Hình 2.3).

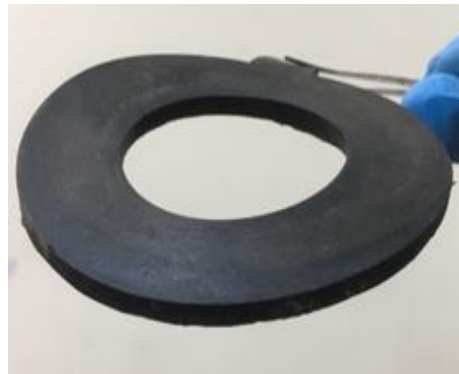


Hình 2.3. Lõi đất sau khi lấy ra khỏi tầng đất được đậy chặt hai đầu giữ nguyên hiện trạng về độ ẩm và độ rỗng đất

Đáy cột thấm được bịt bằng một tấm hợp kim nhôm dày 5mm, đục lỗ \square 1mm (Hình 2.4) để nước thấm chảy qua, thoát ra ngoài. Một mặt pic vít chặt vào thành ống qua gioăng đệm cao su để nước thấm không thoát ra ngoài (Hình 2.5).

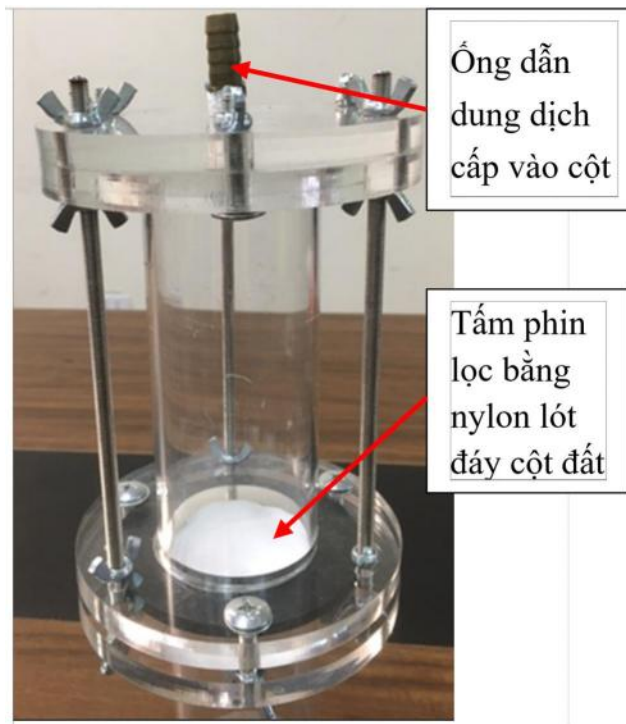


Hình 2.4. Tấm hợp kim nhôm lót đáy ống nhựa dày 5mm, đục lỗ $\square 1\text{mm}$ cho nước thấm chảy qua

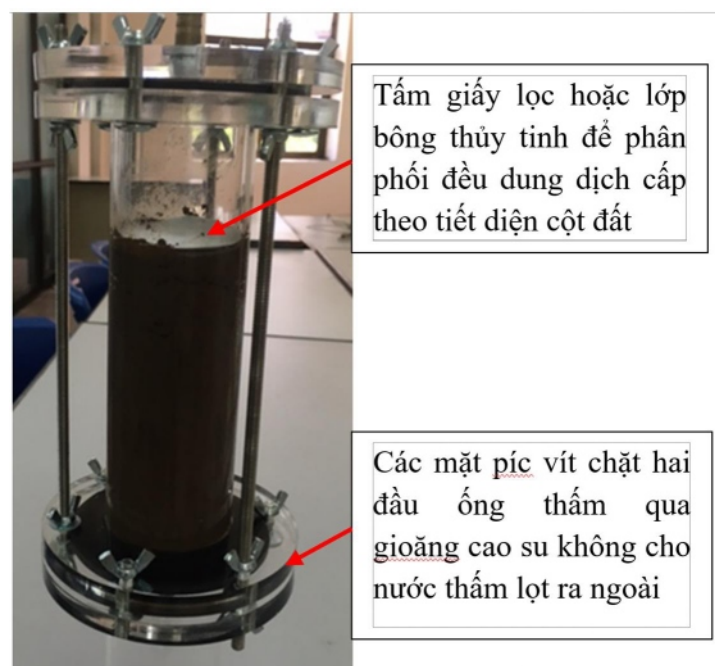


Hình 2.5. Mặt pic vít chặt vào thành ống nhựa qua gioăng cao su không cho nước thấm chảy ra ngoài

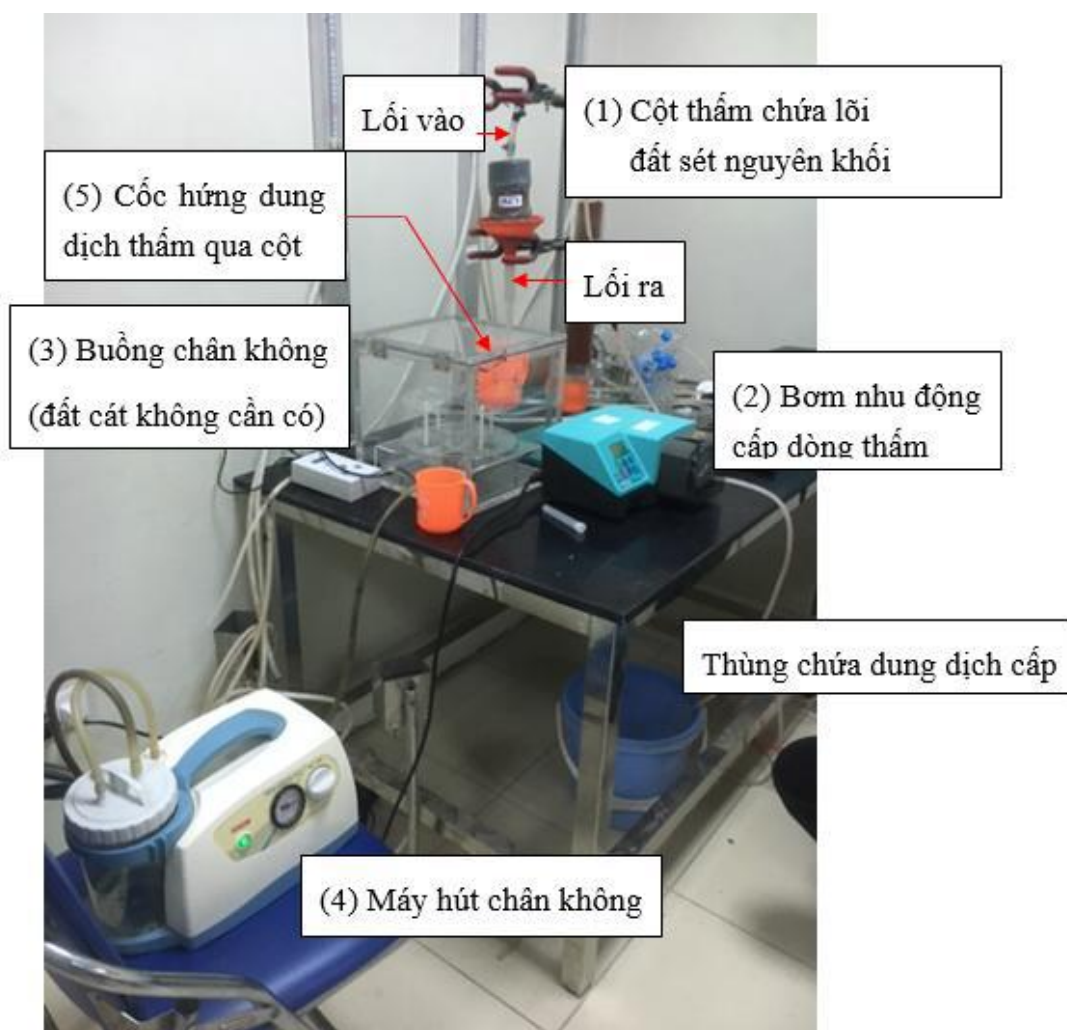
Đầu trên ống thấm được vít chặt bằng một mặt pic khác, có lõi vào để cấp dung dịch cấp chứa các ion kim loại nghiên cứu. Toàn cảnh hệ cột thấm chưa có lõi đất và có lõi đất nguyên khối được trình bày trên Hình 2.6 và 2.7.



Hình 2.6. Một cột thấm rỗng sau khi lắp hoàn chỉnh hai đầu



Hình 2.7 Cột đất cát pha sét (H15cm) nguyên khối được nhồi trong ống thấm

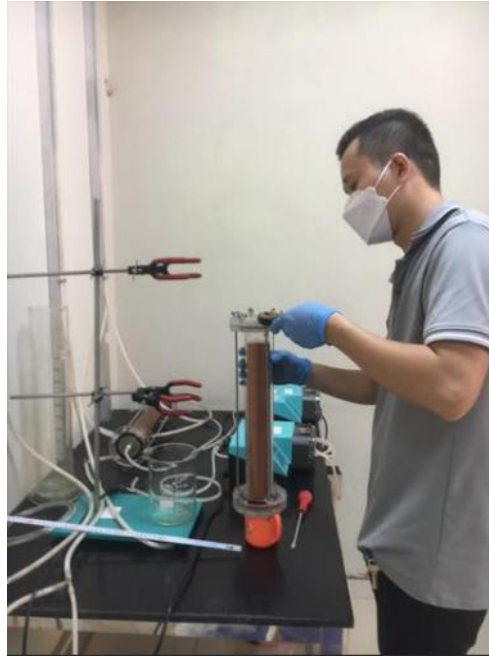


Hình 2.8. trình bày hệ thiết bị đã được lắp đặt chuẩn bị cho thí nghiệm thấm xác định hệ số trữ R và hệ số phân tán thủy động lực D với cột đất sét lấy từ làng nghề xử lý phế thải nhôm Mẫn Xá, Yên Phong, Bắc Ninh.

Hệ thiết bị bao gồm cột thấm (1) chứa cột đất nghiên cứu, bơm nhu động bơm cấp dung dịch vào đầu cột thấm (2) với tốc độ bơm cấp có thể thay đổi được. Trong trường hợp cột đất là đất cát thì không cần có buồng chân không (3) nối với máy hút chân không (4) để hỗ trợ dòng thấm chảy qua cột, đặc biệt trong trường hợp cột đất là đất sét. Cốc hứng dung dịch thấm đặt phía dưới ống thu dung dịch (5). Mặt trên lớp đất được đặt một tấm giấy lọc hoặc một lớp bông thủy tinh để làm cho dung dịch cấp phân bố đều khắp bề mặt phẫu diện cột đất (Hình 2.6). Mặt dưới cột đất cũng được lót một màng nylon (Hình 2.5) trước khi vít tấm hợp kim nhôm có lỗ vào đáy ống nhằm không cho đất trong cột lọt ra ngoài theo nước thấm.

Trước khi cấp dung dịch chứa các ion kim loại nghiên cứu, cột đất được bơm rửa bằng nước khử ion đến khi trong nước rửa không có phát hiện vết các ion kim loại. Bước

rửa cột đất đồng thời cũng là bước chuẩn tốc độ dòng chảy trong cột cho ổn định



Hình 2.9. Lắp cột thấm thí nghiệm xác định hệ số R và D trong cột đất nguyên khối



Hình 2.10. Hình ảnh dòng thấm chảy đều theo phẫu diện cột đất cát với tốc độ chuẩn 0.654 cm/phút



Hình 2.11. Thí nghiệm với cột đất cát pha sét (Phú Diễn, Bắc Từ Liêm, Hà Nội)

2.2. Hóa chất sử dụng

Nickel Chloride (NiCl_2), Cadmium Nitrate (CdNO_3) (Trung Quốc), Kẽm Chloride (ZnCl_2) và chì acetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (Merck) loại tinh khiết dùng cho phân tích (PA) đã được sử dụng trong nghiên cứu này. Các muối của Ni, Zn, Cd và Pb được pha trong dung dịch 0,1 M CaCl_2 là dung dịch có lực ion tương đương dung dịch nước trong đất (ASTM, 2016). Nồng độ dung dịch mẹ của bốn ion kim loại nghiên cứu là 90 mg/L (90 ppm).

2.3. Một số thông số của ba loại đất thí nghiệm

Bảng 2.1 trình bày các thông số vật lý của ba loại đất sử dụng trong nghiên cứu này: đất cát Bình Thuận, đất sét pha cát (Phú Minh, Phú Diễn) và đất sét (Mần Xá, Yên Phong, Bắc Ninh)

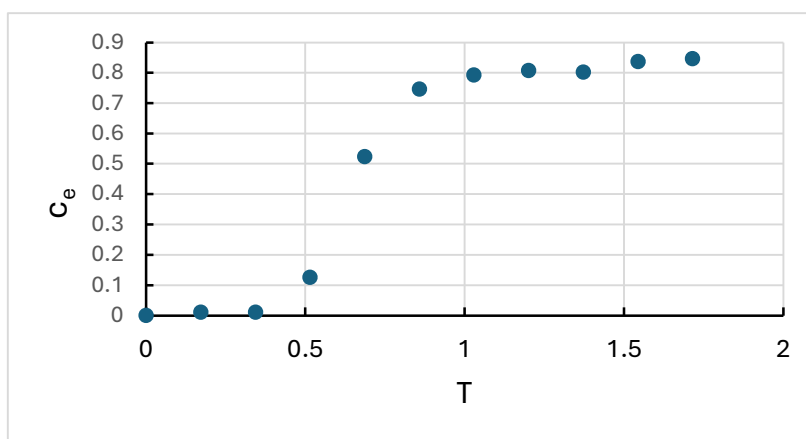
Bảng 2.1. Một số thông số vật lý của ba loại đất sử dụng trong nghiên cứu (Kết quả do TT Phân tích, Cty CODECO cung cấp)

Các thông số vật lý của đất	Đất cát*	Đất cát pha sét	Đất sét
Tỷ trọng đông, ρ (g/cm^3)	1,51	1,68*	1,74
Tỷ trọng hạt, ρ_P (g/cm^3)	2,64	2,35*	2,44
Độ rỗng của đất, θ	0,43	28,5*	35,5
Độ ẩm, %	6,0	15,6*	26,5
pH_{KCl}	6,5	5,9*	5,3
Thành phần cơ giới: cát:bùn:limon (%)	95,2:4,8:<0.05		28,0:33,2:38,8

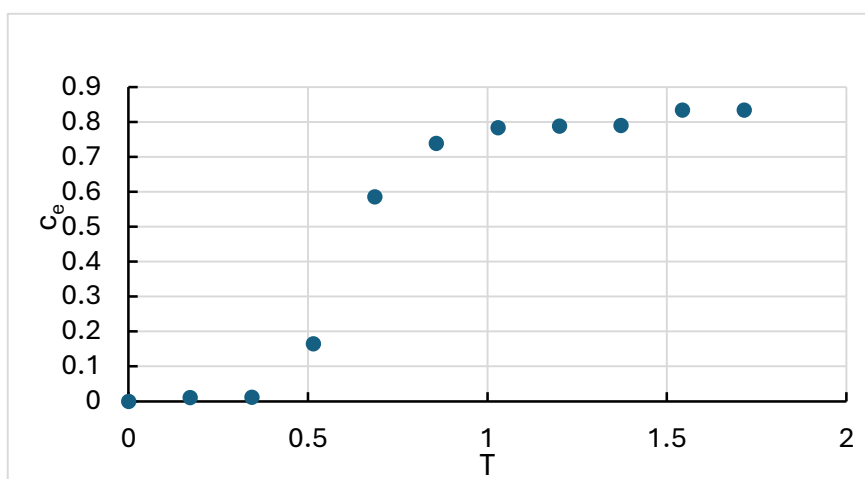
*) Kết quả do Viện Khoa học và Kỹ thuật hạt nhân cung cấp và trình bày trong “Báo cáo thí nghiệm xác định hệ số trễ bằng phương pháp hấp phụ”

2.4. Kết quả thí nghiệm

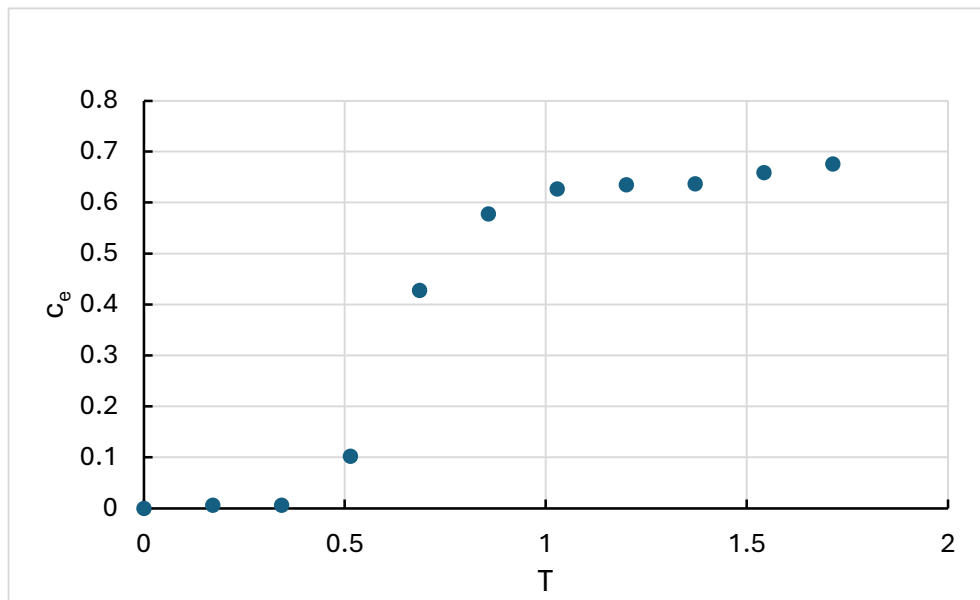
Hình 3.1, 3.2, 3.3 và 3.4 trình bày số liệu thực nghiệm đường cong thoát nồng độ của bốn ion kim loại Ni, Zn, Cd và Pb từ cột thấm chứa cát Bình Thuận có chiều cao H35 cm, tiết diện cột thấm 19,625 cm².



Hình 3.1. Đường cong thoát nồng độ tương đối (C_e tính theo biểu thức (1.8)) và phân độ rỗng tương đối (T , tính theo công thức (1.10a)) của ion nickel từ cột cát Bình Thuận



Hình 3.2. Đường cong thoát nồng độ tương đối (C_e tính theo biểu thức (1.8)) và độ rỗng tương đối (T , tính theo công thức (1.10a)) của ion kẽm từ cột cát Bình Thuận

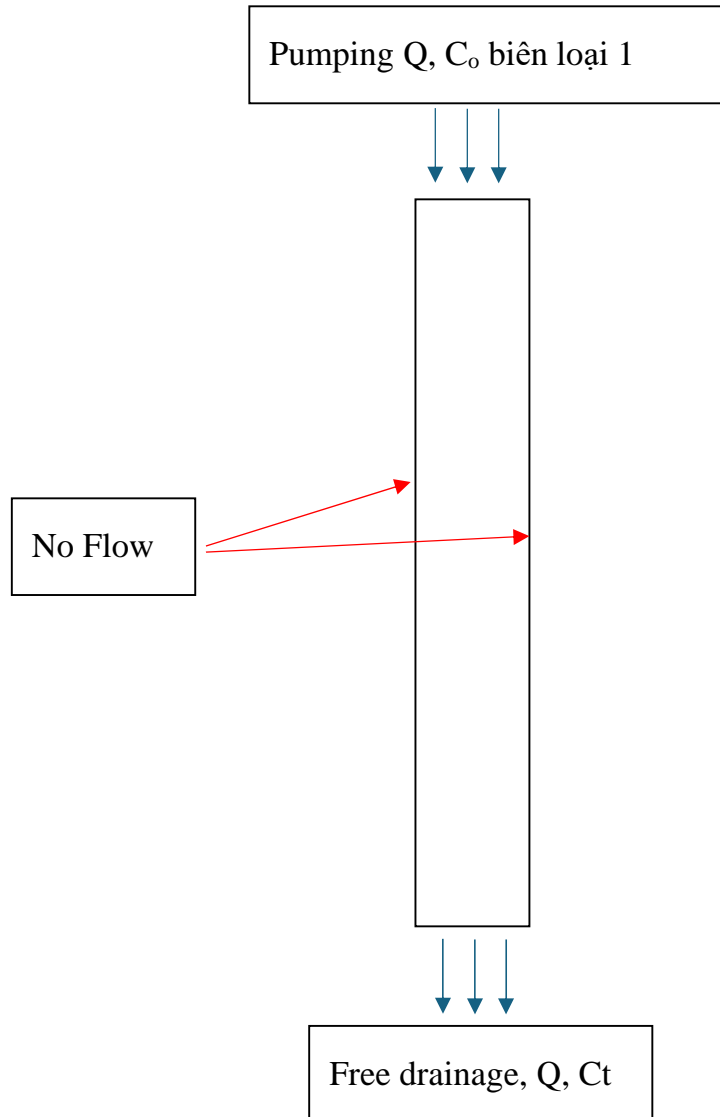


Hình 3.3. Đường cong thoát nồng độ tương đối (C_e tính theo biểu thức (1.8)) và độ rỗng tương đối (T , tính theo công thức (1.10a)) của ion cadimium từ cột cát Bình Thuận

CHƯƠNG 3 - MÔ PHỎNG VÀ GIẢI NGƯỢC THÍ NGHIỆM BẰNG MÔ HÌNH SỐ XÁC ĐỊNH CÁC THÔNG SỐ DỊCH CHUYỂN

3.1. Mô hình khái niệm

Để mô phỏng dịch chuyển của kim loại nặng trong thí nghiệm nêu trên, mô hình khái niệm hệ thống được thiết lập với các điều kiện biên và đầu vào như hình dưới:



Hình 3.1. Mô hình khái niệm cột thấp trong phòng thí nghiệm

3.2. Mô hình số

Mô hình số được thực hiện nhằm mô phỏng lại thí nghiệm trên phần mềm HYDRUS với phương pháp tính toán phần tử hữu hạn 1 chiều.

Thông số mô phỏng có:

- Chiều dài cột thấm: 35cm

- Số lượng phần tử hữu hạn 351 với 350 element, 351 node
- Lưu lượng đầu vào $Q = 0.654 \text{ cm/phút}$
- Thời gian mô phỏng 100 phút
- Số liệu phân tích mẫu nước đầu ra 10 điểm phân tích
- Bước thời gian nhỏ nhất $1\text{E-}5$ phút và lớn nhất là 1 phút

Mô hình dòng chảy được sử dụng là mô hình van Genuchten - Mualem (1980) với 5 tham số tính toán.

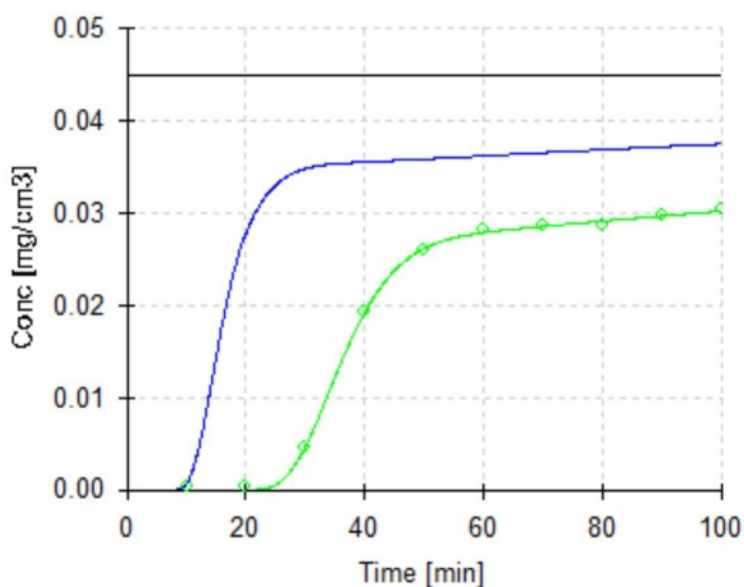
Mô hình dịch chuyển vật chất được sử dụng là mô hình hấp phụ 2 phía với trạng thái không cân bằng hoá học.

Các tham số được giải tự động bằng phần mềm

3.3. Kết quả giải ngược các tham số:

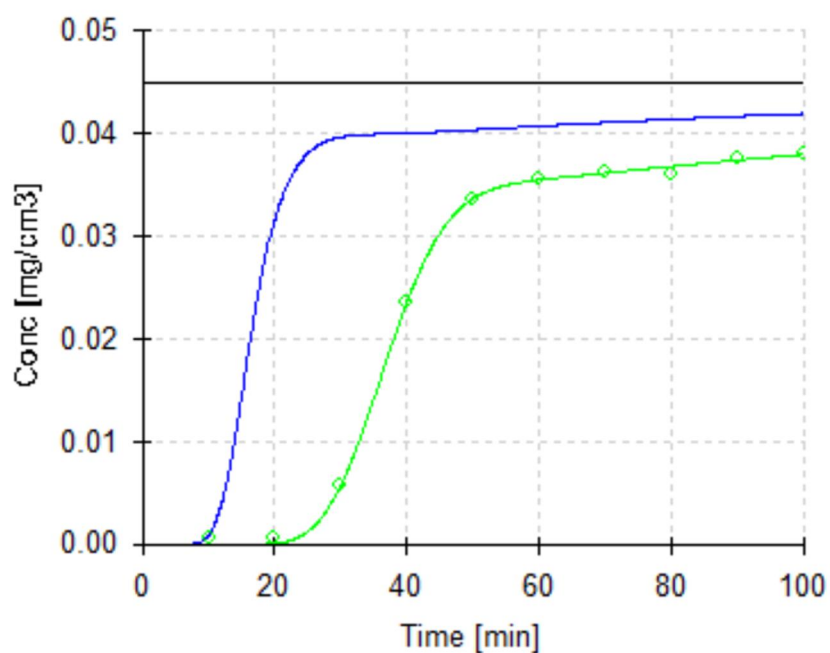
Các giá trị kết quả phân tích mẫu của thí nghiệm được sử dụng làm giá trị mục tiêu cho phần mềm tính toán. Kết quả tính toán giải ngược là kết quả của phương pháp giải bình phương bé nhất phi tuyến. Các kết quả của các kim loại nặng được đưa ra ở hình bên dưới:

Observation Nodes: Concentration



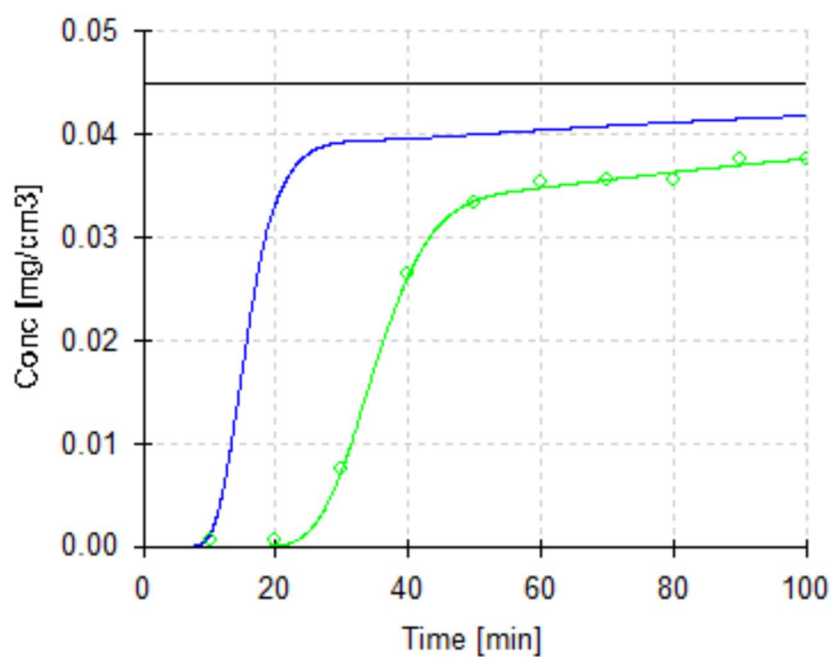
Hình 3.2. Kết quả giải ngược của kim loại Cd

Observation Nodes: Concentration



Hình 3.3. Kết quả giải ngược của kim loại Ni

Observation Nodes: Concentration



Hình 3.4. Kết quả giải ngược của kim loại Zn

Các kết quả tính toán được đưa ra trong bảng bên dưới:

Bảng 3.1. Kết quả giải ngược thông số dịch chuyển của các kim loại

STT	Kim loại	α_L (cm)	Frac	K_d (cm ³ /g)	Beta (Freundlich exponent)	ω (1/Phút)
1	Cd	0.8689	0.1344	0.9520	0.8915	0.004540
2	Ni	0.3754	0.3593	0.7822	1.147	0.009163
3	Zn	0.4536	0.3265	0.6097	1.072	0.009914

KẾT LUẬN

Báo cáo trình bày việc sử dụng mô hình số phần tử hữu hạn HYDRUS trong việc tính toán giải ngược thí nghiệm cột thấm cát Bình Thuận trong phòng thí nghiệm phục vụ xác định các thông số dịch chuyển của các kim loại nặng trong môi trường cố độ bão hoà thay đổi.

Kết quả xây dựng mô hình cho phép tính toán các thông số dịch chuyển từ tài liệu thí nghiệm.

Kết quả này cũng cho thấy kim loại dịch chuyển trong đất và nước phụ thuộc vào mô hình dịch chuyển 2 phía không cân bằng hoá học một cách chặt chẽ.

Các kết quả giải ngược sẽ là cơ sở để thực hiện tiếp tục các mô hình dịch chuyển trong thời gian tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Adamczyk, Z., B. Siwek, M Zembala, and P. Belouschek, Kinetics of localized adsorption of colloid particles , *Adv. Colloid Interface Sci.*, 48, 151-280, 1994.

Alexander, M., and K. M. Scow, Kinetics of biodegradation in soil, In *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, edited by B. L. Sawhney and K. Brown, Spec. Publ. No. 22, 243-270, Soil Science Society of America, Madison, WI, 1989.

Aziz, K., and A. Settari, *Petroleum Reservoir Simulation*, pp. 395-401, Applied Science, Barking, United Kingdom, 1979.

Bar-Yosef, B., Advances in fertigation, *Advances in Agronomy*, 65, 1-77, 1999

Bear, J., *Dynamics of Fluid in Porous Media*, Elsevier, New York, NY, 1972.

Belmans, C., J. G. Wesseling and R. A. Feddes, Simulation model of the water balance of a cropped soil: SWATRE, *J. Hydrol.*, 63, 271- 286, 1983.

Bell, R. P., and J. H. B. George, Dissociation of thallus and Ca sulfate salts at different temperatures, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 619-627, 1953.

Braden, H., Ein Energiehaushalts- und Verdunstungsmodell for Wasser und Stoffhaushaltsuntersuchungen landwirtschaftlich genutzer Einzugsgebiete. *Mitteilungen Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft*, 42, 294-299, 1985.

Bradford, S. A., S. R. Yates, M. Bettahar, and J. Šimůnek, Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media, *Water Resour. Res.* 38(12), 1327, doi:10.1029/2002WR001340, 2002.

Bradford, S. A., J. Šimůnek, M. Bettahar, M. Th. van Genuchten, and S. R. Yates, Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2242-2250, 2003.

Bradford, S. A., M. Bettahar, J. Šimůnek, and M. Th. Van Genuchten, Straining and attachment of colloids in physically heterogeneous porous media, *Vadose Zone J.*, 3, 384-394, 2004.

Bromilow, R. H., and M. Leistra, Measured and simulated behavior of aldicarb and its oxidation products in fallow soils, *Pestic. Sci.*, 11(4), 389-395, 1980.

Brooks, R. H., and A. T. Corey, Hydraulic properties of porous media, *Hydrol.*

Paper No. 3, Colorado State Univ., Fort Collins, CO, 1964.

252

Brooks, R. H., and A. T. Corey, Properties of porous media affecting fluid flow, J. Irrig. Drainage Div., ASCE Proc. 72(IR2), 61-88, 1966.

Brunt D., Physical and Dynamical Meteorology, 2nd ed. University Press, Cambridge, 428 pp., 1952.

Busenberg, E., and L. N. Plummer, The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂-H₂O systems at 1.5 to 65 C and 0 to 1 ATM PCO₂, Am. J. Sci., 282, 45-78, 1982.

Campbell, G. S., Soil Physics with Basic; Transport Models for Soil-Plant Systems, Elsevier, New York, 1985.

Casey, F. X. M., and J. Šimůnek, Inverse analyses of the transport of chlorinated hydrocarbons subject to sequential transformation reactions, J. Environ. Quality, 30(4), 1354-1360, 2001.

Casey, F. X. M., G. L. Larsen, H. Hakk, and J. Šimůnek, Fate and transport of 17 β -Estradiol in soil-water systems, Environ.l Sci. Technol., 37(11), 2400-2409, 2003.

Casey, F.X.M., G. L. Larsen, H. Hakk, and J. Šimůnek, Fate and transport of testosterone in agriculturally significant soils. Environ. Sci. Technol., 38(3), 790-798, 2004.

Cass, A., G. S. Campbell, and T. L. Jones, Enhancement of thermal water vapor diffusion in soil, Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 25-32, 1984.

Castro, C. L., and D. E. Rolston, Organic phosphate transport and hydrolysis in soil: theoretical and experimental evaluation, Soil Sci. Soc. Am. J., 41(6), 1085-1092, 1977.

Celia, M. A., and E. T. Bououtas, R. L. Zarba, A general mass-conservative numerical solution for the unsaturated flow equation, Water Resour. Res., 26, 1483-1496, 1990.

Chiou, C. T., Theoretical consideration of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter, In Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils, edited by B. L. Sawhney and K. Brown, Spec. Publ. Number 22, 1-30, Soil

Science Society of America, Madison, WI, 1989.

Chung S.-O., and R. Horton, Soil heat and water flow with a partial surface mulch, *Water Resour. Res.*, 23(12), 2175-2186, 1987.

Cho, C. M., Convective transport of ammonium with nitrification in soil, *Can. Jour. Soil Sci.*, 51(3), 339-350, 1971.

Christie, L. D., D. F. Griffiths, A. R. Mitchell, and O. C. Zienkiewicz, Finite element methods for second order differential equations with significant first derivatives, *Int. J. Num.*

253

Methods in Engineering, 10, 1389-1396, 1976.

Císlarová, M., Comparison of simulated water balance for ordinary and scaled soil hydraulic characteristics, Publ. No. 82, Dept. of Hydraulics and Catchment Hydrology, Agricultural Univ., Wageningen, The Netherlands, 1987.

Clausnitzer, V., and J. W. Hopmans, Non-linear parameter estimation: LM_OPT. General-purpose optimization code based on the Levenberg-Marquardt algorithm, Land, Air and Water Resources Paper No. 100032, University of California, Davis, CA, 1995.

Cleary, R. W., and M. J. Unger, Groundwater pollution and hydrology, Mathematical models and computer programs, Research Rep. No. 78-WR-15, Water Resour. Program, Princeton Univ. Princeton, NJ, 1978.

Constantz, J., Temperature dependence of unsaturated hydraulic conductivity of two soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46(3), 466-470, 1982.

Daniel, C., and F. S. Wood, *Fitting Equations to Data*. Wiley-Interscience, New York, 1971.

Davis, L. A., and S. P. Neuman, Documentation and user's guide: UNSAT2 - Variably saturated flow model, Final Rep., WWL/TM-1791-1, Water, Waste & Land, Inc., Ft. Collins, CO, 1983.

de Marsily, G., *Quantitative Hydrogeology*, Academic Press, London, 1986.

de Vries, D. A., Simultaneous transfer of heat and moisture in porous media, *Transactions, American Geophysical Union*, 39(5), 909-916, 1958.

de Vries, D. A., The thermal properties of soils, In *Physics of Plant Environment*, edited by R. W. van Wijk, pp. 210-235, North Holland, Amsterdam, 1963.

Dontsova, K. M., S. L. Yost, J. Šimůnek, J. C. Pennington, C. Williford, Dissolution and transport of TNT, RDX, and Composition B in saturated soil columns, *J. Environ. Quality*, 35, 2043-2054, 2006.

Durner, W., Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure, *Water Resour. Res.*, 32(9), 211-223, 1994.

Durner, W., E. Priesack, H.-J. Vogel, and T. Zurmühl, Determination of parameters for flexible hydraulic functions by inverse modeling. In: M. Th. van Genuchten, F. J. Leij, L. Wu (Editors), *Characterization and Measurement of the Hydraulic Properties of Unsaturated Porous Media*. University of California, Riverside, CA, pp. 817-829, 1999.

254

Eching, S. O., and J. W. Hopmans, Optimization of hydraulic functions from transient outflow and soil water pressure data, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 1167-1175, 1993.

Ektepe, D. M., and A. H. Cornfield, Effect of varying static and changing moisture levels during incubation on the mineralization of carbon in soil, *J. Agric. Sci.*, 64, 205-209, 1965.

Ernst, L. F., *Groundwaterstromingen in de verzadigde zone en hun berekening bij aanwezigheid van horizontale evenwijdige open leidingen* (Groundwater flow in the saturated zone and its calculation when horizontal parallel open conduits are present), *Versl. Landbouwk. Onderz.* 67.1, Pudoc, Wageningen, 189 pp., the Netherlands (in Dutch), 1962.

Fayer, M. J. UNSAT-H version 3.0: Unsaturated soil water and heat flow model, theory, user manual, and examples, Rep. 13249, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, 2000.

Feddes, R. A., E. Bresler, and S. P. Neuman, Field test of a modified numerical model for water uptake by root systems, *Water Resour. Res.*, 10(6), 1199-1206, 1974.

Feddes, R. A., P. J. Kowalik, and H. Zaradny, *Simulation of Field Water Use and*

Crop Yield, John Wiley & Sons, New York, NY, 1978.

Felmy, A. R., and J. H. Weare, The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: Application to Searles Lake, California, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2771-2783, 1986.

Felmy, A. R., GMIN: A computerized chemical equilibrium model using a constrained minimization of the Gibbs free energy, Pacific Northwest Lab., Richland, Washington, 1990.

Flint, A. L., L. E. Flint, G. S. Bodvarsson, E. M. Kwicklis, and J. Fabryka-Martin, Development of the conceptual model of unsaturated zone hydrology at Yucca Mountain, Nevada, In: *Conceptual Models of Flow and Transport in the Fractured Vadose zone*, National Research Council, National Academy Press, Washington, D.C., pp. 47-85, 2001.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, Expert consultation on revision of FAO methodologies for crop water requirements, ANNEX V, FAO Penman-Monteith Formula, Rome Italy, 1990.

Gerke, H. H., and M. Th. van Genuchten, A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media, *Water Resour. Res.*, 29, 305-319, 1993a.

Gerke, H. H., and M. Th. van Genuchten, Evaluation of a first-order water transfer term for variably saturated dual-porosity flow models, *Water Resour. Res.*, 29, 1225-1238, 1993b.

255

Gerke, H. H., and M. Th. van Genuchten, Macroscopic representation of structural geometry for simulating water and solute movement in dual-porosity media, *Adv. Water Resour.*, 19, 343-357, 1996.

Germann, P. F., Kinematic wave approach to infiltration and drainage into and from soil macropores, *Trans. ASAE*, 28, 745-749, 1985.

Germann, P. F., and G. Beven, Kinematic wave approximation to infiltration into soils with sorbing macropores, *Water Resour. Res.*, 21(7), 990-996, 1985.

Glinski, J., and W. Stepniewski, Soil aeration and its role for plants, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985.

Glotfelty, D. E., and C. J. Schomburg, Volatilization of pesticides from soil, In Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils, edited by B. L. Sawhney and K. Brown, Spec. Publ. Number 22, 181-208, Soil Science Society of America, Madison, WI, 1989.

Gureghian, A. B., A two-dimensional finite-element solution for the simultaneous transport of water and multi-solutes through a nonhomogeneous aquifer under transient saturated-unsaturated flow conditions, Sci. Total Environ., 21, 329-337, 1981.

Gureghian, A. B., and G. Jansen, LAYFLO: A one-dimensional semianalytical model for the migration of a three-member decay chain in a multilayered geologic medium, Tech. Rep. ONWI-466, Office of Nuclear Waste Isolation, Battelle Memorial Institute, Columbus, OH, 1983.

Harada, M., P. L. Chambre, M. Foglia, K. Higashi, F. Iwamoto, D. Leung, T. H. Pigford, and D. Ting, Migration of radionuclides through sorbing media, analytical solutions - I, Rep. no. LBL-10500 (UC-11), Lawrence Berkeley Laboratory, Univ. of California, Berkeley, CA, 1980.

Hargreaves, G. H., Defining and using reference evapotranspiration, J. Irrig. Drain. Eng., 120(6), 1132-1139, 1994.

Harned, H. S., and R. Davis, Jr., The ionization constant of carbonic acid and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50 C, J. Am. Chem. Soc., 65, 2030-2037, 1943.

Higashi, K., and T. H. Pigford, Analytical models for migration of radionuclides in geologic sorbing media, J. Nucl. Sci. and Techn., 7(9), 700-709, 1980.

256

Hoffman, G. J., and M. Th. van Genuchten, Soil properties and efficient water use: Water management for salinity control. In: H. M. Taylor, W. R. Jordan, and T. R. Sinclair (eds.), Limitations and Efficient Water Use in Crop Production, Am. Soc. Of Agron., Madison, WI, pp. 73-85, 1983.

Hooghoudt, S. B., Bijdrage tot de kennis van enige natuurkundige grootheden van

de grond (Contribution to the knowledge of several physical soil parameters), Versl. Landbouwk. Onderz. 46 (14) B, 515-707, Wageningen, the Netherlands (in Dutch), 1940.

Hopmans, J. W., and J. N. M. Stricker, Stochastic analysis of soil water regime in a watershed, *J. Hydrol.*, 105, 57-84, 1989.

Hopmans, J. W., and J. Šimůnek, Review of inverse estimation of soil hydraulic properties, In: van Genuchten, M. Th., F. J. Leij, and L. Wu (eds.), *Characterization and Measurement of the Hydraulic Properties of Unsaturated Porous Media*, University of California, Riverside, CA, pp. 643-659, 1999.

Hopmans, J. W., J. Šimůnek, N. Romano, and W. Durner, Inverse Modeling of Transient Water Flow, In: *Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical Methods*, Chapter 3.6.2, Eds. J. H. Dane and G. C. Topp, Third edition, SSSA, Madison, WI, 963-1008, 2002.

Huyakorn, P. S., and G. F. Pinder, *Computational Methods in Subsurface Flow*, Academic Press, London, United Kingdom, 1983.

Inskeep, W. P., and P. R. Bloom, An evaluation of rate equations for calcite precipitation kinetics at $p\text{CO}_2$ less than 0.01 atm and pH greater than 8, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2165-2180, 1985.

Inskeep, W. P., and P. R. Bloom, Kinetics of calcite precipitation in the presence of water-soluble organic ligands, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 1167-1172, 1986.

Jacobson, R., Controls on the quality of some carbonate ground waters: dissociation constant of calcite and CaHCO_3^+ from 0 to 50 oC, Ph. D. Thesis, Pennsylvania State Univ, 131p., 1973.

Jacques, D., and J. Šimůnek, User Manual of the Multicomponent Variably-Saturated Flow and Transport Model HP1, Description, Verification and Examples, Version 1.0, SCK•CEN-BLG-998, Waste and Disposal, SCK•CEN, Mol, Belgium, 79 pp., 2005.

Jacques, D., J. Šimůnek, D. Mallants, and M. Th. van Genuchten, Operator-splitting errors in coupled reactive transport codes for transient variably saturated flow and contaminant transport in layered soil profiles, *J. Contam. Hydrol.*, 88, 197-218,

2006.