

水生态动力学模型 SELFE-WASP 和底泥生化模型 CANDI 的耦合模拟

李健

1 耦合模型框架

河流、水库、湖泊和海洋中的水质、水生态过程涉及到多种介质中的多种化学生物反应过程，这些过程相互之间存在一定的关系，如大气与水体的热交换、水体中的化学物质循环与底泥中的化学物质之间的交换等。因此很有必要将多种针对不同物质中的物质输移-化学反应模型进行耦合模拟，对河流水生态系统（包括大气、水体和底泥）进行全面细致的精细模拟，对物理-化学-生物等过程进行定量描述将有助于对水生态系统内部机理的科学研究。

如图 1，耦合模型以水动力学模型 SELFE 为驱动（底层）模型，水体部分耦合水质模型 WASP 和 CO₂ 气体循环模型 HATALFALL，底泥部分的生物化学过程采用早期成岩过程模型 CANDI-1.2。

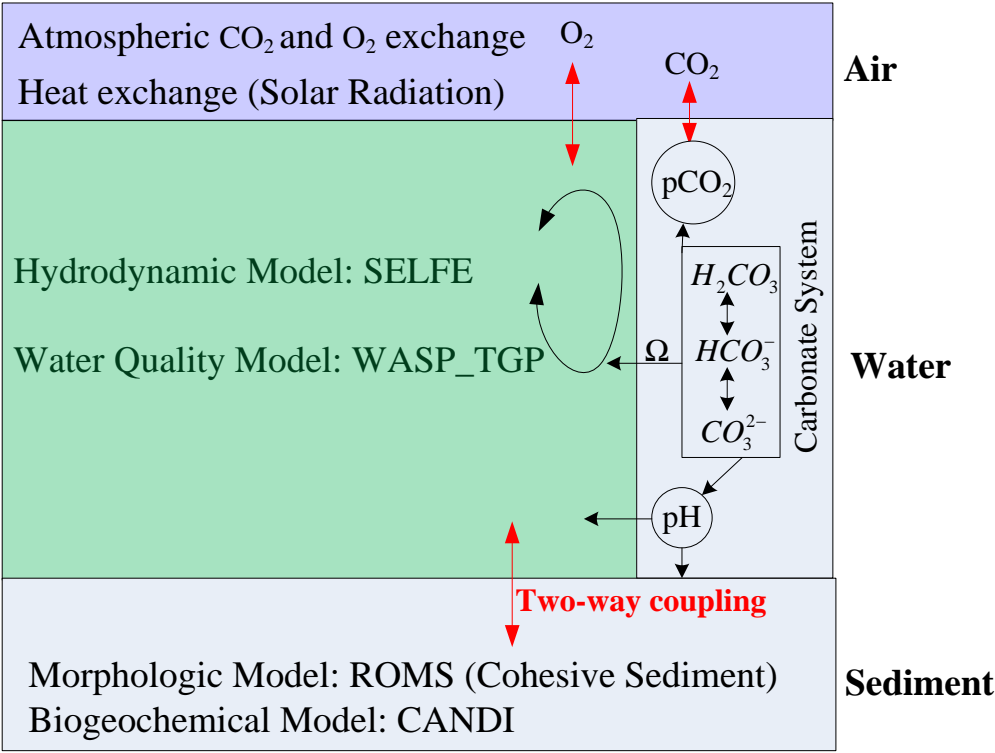


图 1 多介质耦合模型的架构

大气热交换模型为 SELFE 模型中自带的模块（Zeng, 1998），考虑了多种辐射引起的水体热交换。水质模型和水生态模型反映水体中多种营养物质、浮游生物及水温、光照等影响下的能量传递输移，并考虑底栖生物、水-沙界面扩散交

换等过程，实现与早期成岩模型 CANDI 的耦合。

(1) 水动力学模型

采用三维非结构网格、S-Z 垂向混合坐标系统的水动力学模型 SELFE。

(2) 水生态模型

基于 WASP 和 EFDC 等水质和水生态模型以及最新的水质研究成果，作者开发的 WASP_TGP 模型，实现了与 SELFE 模型的耦合计算。

(3) 碳循环计算模型

采用 HATALFALL 模型(Ingri et al., 1967)，该模型采用迭代法计算化学物质在不同相之间转化后最终的“平衡”浓度，其中的状态变量为总的（或溶解态）无机碳(Total Inorganic Carbon) C_T 和总的碱度(TA)（海水中与盐度相关）。模型的输出变量包括：水体中的 CO_2 分压 $p(\text{CO}_2)$ 、pH 值和碳酸盐组分浓度（如 H_2CO_3^* 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ）。设置好 C_T 和 TA 的初始值，通过大气-水体的物质交换，一般在模型运行数周后（J.C. Blackford, 2007），各组分达到动态平衡状态。碱度的参数化非常复杂，受到海水盐度和河流淡水入流的影响，很难有合适的经验关系式。

pH 值对硝化反应速率(nitrification rate)有影响，可采用 Huesemann（2002）的经验公式，

$$RNR = 0.61 \cdot pH - 3.89$$

式中，RNR 为相对消化反应速率。

Huesemann M.H., Skillman A.D., Creclius E.A., 2002. The inhibition of marine nitrification by ocean disposal of carbon dioxide. Marine Pollution Bulletin 44 (2), 142-148.

(1) **WASP 模型中需要增加一个状态变量 DIC**。TIC 是溶质中所有无机碳成分的综合，无机碳成分包括 CO_2 ，碳酸，碳酸氢离子和碳酸盐。通常将 CO_2 和碳酸放在一起（ CO_2^* ）。自然水体中 C_T 与 pH 值和 CO_2 通量计算密切相关。

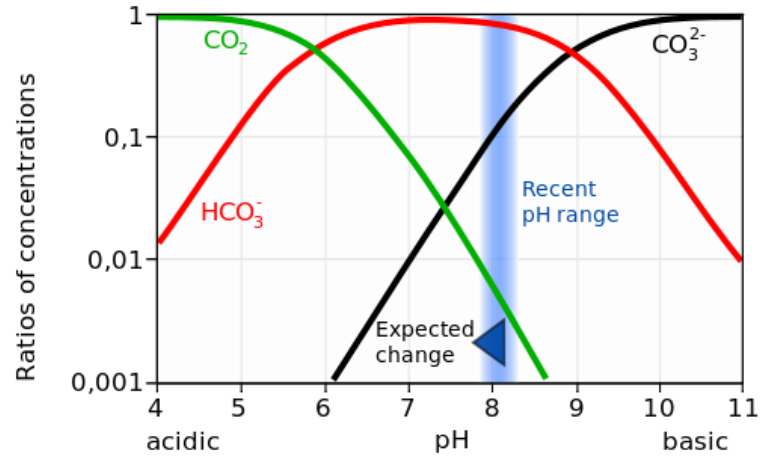
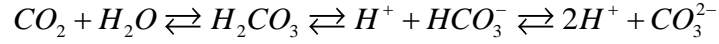
$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

式中，

- C_T is the total inorganic carbon
- $[\text{CO}_2^*]$ is the sum of carbon dioxide and carbonic acid concentrations ($[\text{CO}_2^*] = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$)

- $[HCO_3^-]$ is the bicarbonate concentration
- $[CO_3^{2-}]$ is the carbonate concentration

各化学组分的浓度由pH值影响下的化学平衡状态决定,可参考 Bjerrum 图:



Bjerrum 图

(2) 淡水的碱度 TA 为:

$$TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

碱度 TA 采用 Yuri Artioli (2012) 的计算方法:

$$TA = TA_{dia} + TA_{pro}$$

$$TA_{dia} = 51.24S + 520.1$$

$$\begin{aligned} \frac{dTA_{pro}}{dt} = & \frac{1}{\rho} \left(\sum_{bio} \frac{d(NH_4)}{dt} - \sum_{bio} \frac{d(NO_3)}{dt} - \sum_{bio} \frac{d(PO_4)}{dt} \right) \\ & + \frac{1}{\rho} \sum_{riv} \frac{Q}{V} (TA_{riv} - 520.1) \end{aligned}$$

式中, TA 分为两个部分, TA_{dia} 与盐度(海水中)有关, TA_{pro} 与营养盐浓度有关, 且参与对流扩散运动。

注意不同程序之间变量单位的转换。 mg/L-----umol/L-----umol/kg

水体中 DIC 的计算参考 CAEDYM 模型的原理 (Hipsy et al., 2014)。见另一文档介绍。

(4) 水体-大气交换模型

考虑大气和水体运动、水温等因素对 O_2 和 CO_2 气体与水体中溶解态 O_2 和 CO_2 的交换(O'Conner et al., 1983; Wanninkhof et al., 1992; Nightingale et al. 2000)。

热量交换采用 Zeng(1998)热力学模型, 计算太阳长短波辐射与水体之间的热交换。

(5) 底泥模型

底泥的生物化学模拟采用静态模式和动态模式两种, 静态模式参考了 WASP 模型的单层底泥模型, 动态模式采用 CANDI 模型。

(6) 河床演变模型

采用 ROMS 模型中的河床演变模型, 但目前该模型为非粘性沙模型, 而三峡水库的底泥为细颗粒的粘性沙, 还需要进一步开发。

三峡水库多种介质耦合模拟

以三峡水库近坝库区段(从巴东到三峡大坝, 以及众多支流)为例, 如图 2, 水体部分的模拟采用作者在三维非结构网格水流-物质输移模型 SELFE 基础以及结合 WASP 水质模拟原理开发的三峡水库水生态模型, 与底泥生物化学模型 CANDI 耦合模拟, 在水体与底泥交接面上实现“静态模式”下的双向耦合模拟(two-way coupling), 如图 2.1, 也可实现“动态模式”下的单向耦合模拟(one-way coupling)----水体底部信息传递给底泥模型, 如图 2.2。

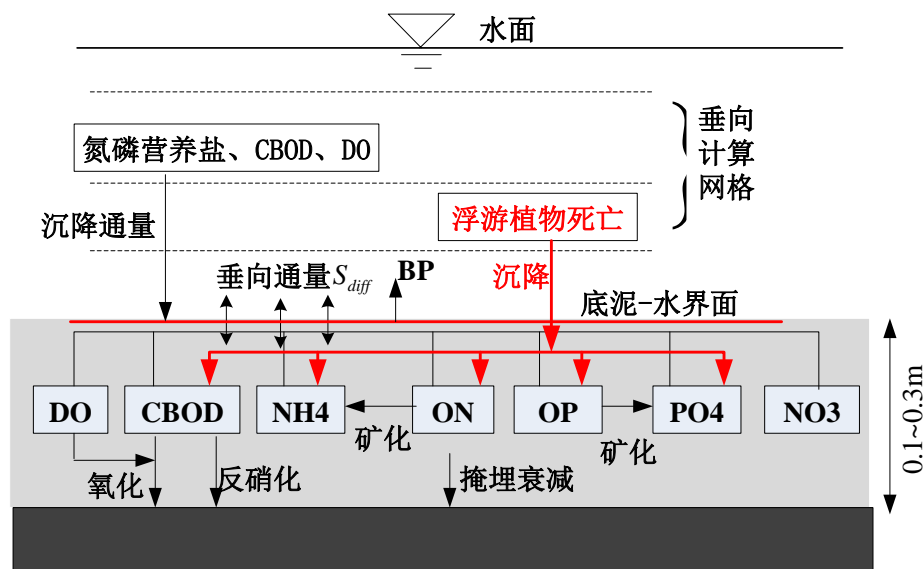


图 2.1 静态模式下的水体-底泥耦合模拟示意图

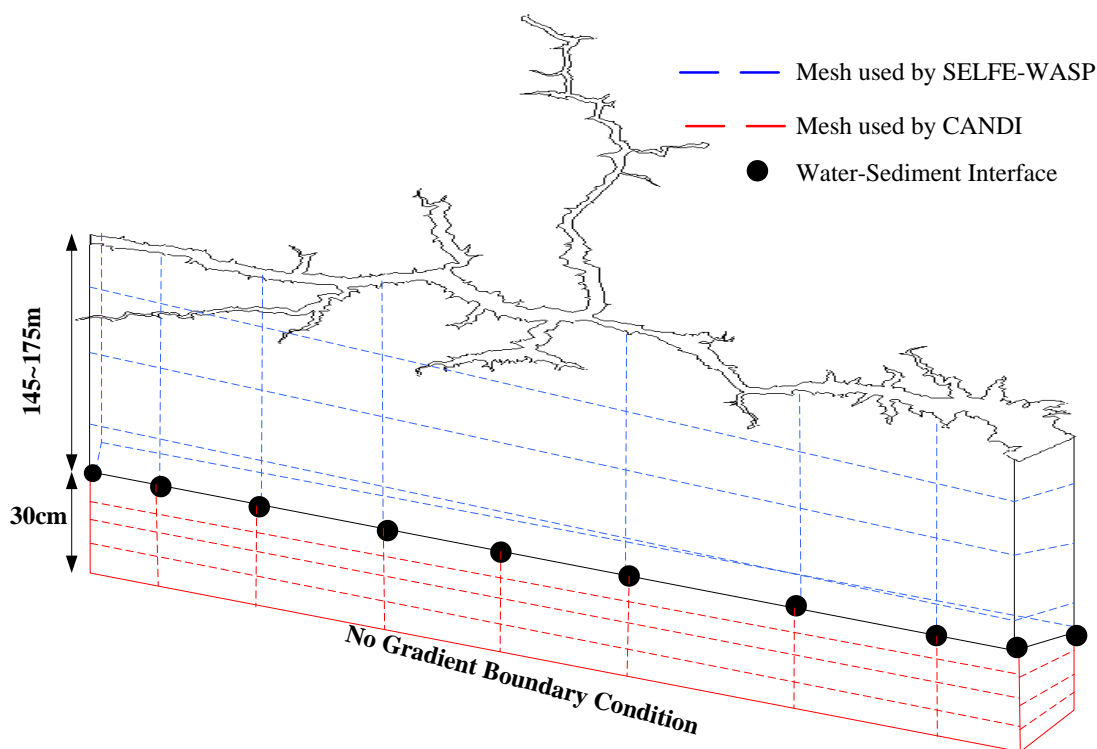


图 2.2 三峡水库水生态系统动态模式耦合模拟

2 两种模式下的水体-底泥生态系统耦合模拟

静态模式耦合模拟中，底泥仅考虑为一层，类似于 Black Box Model（如图 2.1），WASP 模型的底泥生化模拟即采用该模式，也可采用双层模型（有氧反应层和厌氧反应层，如 EFDC 模型即采用双层模型）。该模式的优势是计算量小，可实现水体-底泥的同步模拟、双向耦合（水体与底泥中的化学物质相互影响），缺点是没有考虑底泥孔隙水及底泥固相的运动对生化反应的影响（如水流对底泥表层的剪切、孔隙水垂向运动、底泥固结压实（compaction）、生物扰动对底泥表层化学物质扩散的影响等）。该部分原理介绍见“**水生态模型原理及公式**”文档（李健，2014）。

动态模式耦合模拟，底泥可分为若干层（类似于水体部分的网格划分）离散模拟，由于底泥部分的孔隙水和固相主要为垂向一维运动，可忽略侧向扩散，可明显减小计算量，但相比静态模拟的单层计算，动态模式的底泥模拟计算量仍然很大，目前还不能实现水体与底泥的同步模拟，仅考虑水体对底泥中化学物质的影响（单向耦合）。另外，底泥中的化学物质的输移运动及生化反应相比水体部分的运动-反应速度要慢的多，因此单向耦合模拟也是可行的。该模拟的优点是考虑到了静态模式下不能考虑到的影响因素，并可提供详细的底泥生化反应过程

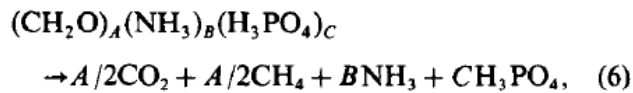
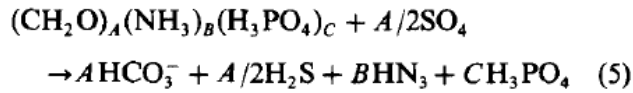
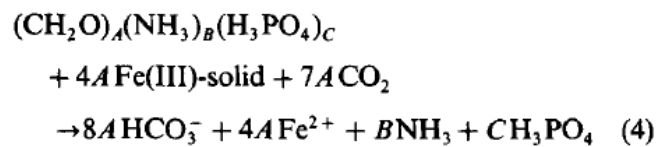
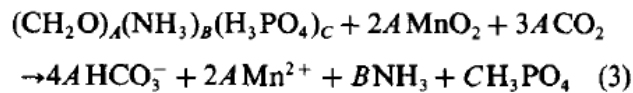
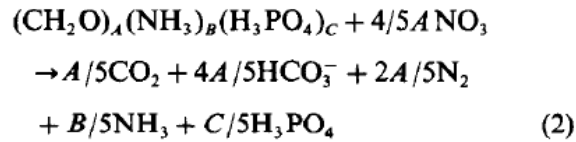
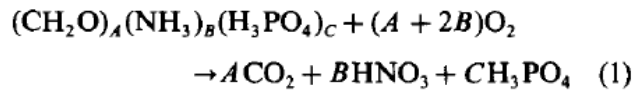
中各化学物质浓度、反应速率等的三维时空演变过程。动态模拟的模拟即实现 SELFE-WASP-CANDI 模型耦合模拟，下面将介绍底泥生化模型 CANDI 的基本原理。

3 底泥生化模型 CANDI 的基本原理

CANDI 模型是由加拿大 Dalhousie 大学 Bernard P. Boudreau 教授开发的底泥早期成岩过程(early diagenesis)模型，可实现底泥中孔隙水和固相泥沙介质中的有机物(Organic Matter)和营养物质(Nutrients)的对流-扩散-生化反应过程的垂向一维模拟。**CANDI: Carbon and Nutrients Diagenesis**

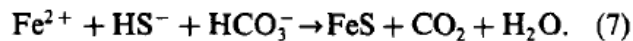
3.1 化学反应过程

CANDI 模型考虑了两种反应过程：输移-化学反应模型中发生较慢的动力学反应过程和控制 pH 值得离子平衡反应过程。输移-化学反应模型方程主要包括有机物氧化反应、各种副产品的氧化反应以及 FeS 的形成和氧化反应。不可逆的有机物氧化反应标准过程包括：

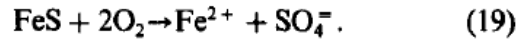
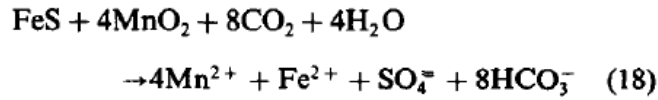
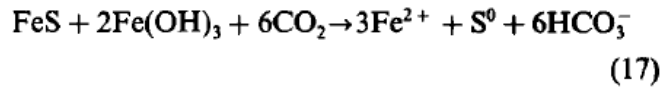
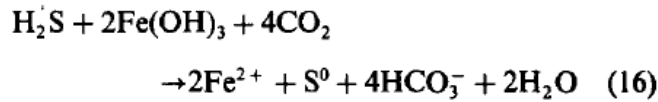
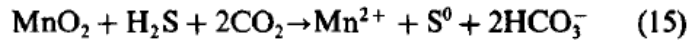
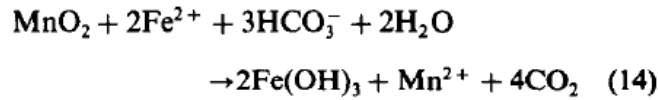
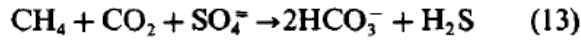
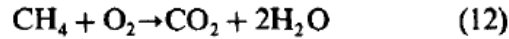
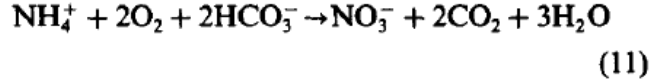
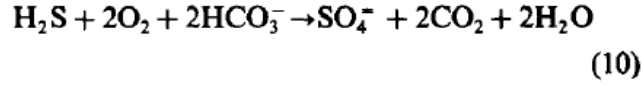
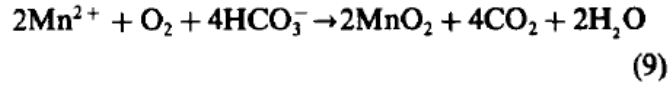
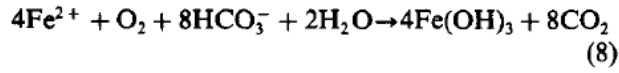


式中，A, B, C 为有机物的化学计量系数(Redfield ratios)。

硫化亚铁 FeS 的化学反应过程(Precipitation):

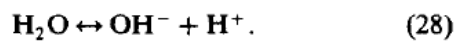
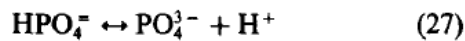
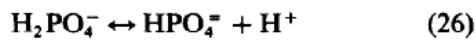
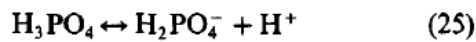
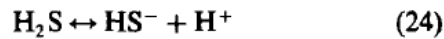
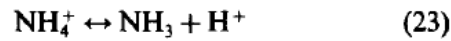
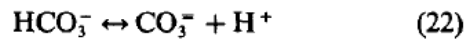


化学反应方程(1)-(6)中形成的副产品的氧化反应包括：



CANDI 模型中允许 FeS 转化为 FeS₂ 引起的 FeS 减少: $\text{FeS} \rightarrow \text{FeS}_2$.

最后, 孔隙水中的化学物质形成和 pH 值由下列可逆的酸碱反应控制:



孔隙水中的不可逆化学反应和物质输移过程由如下的一系列方程计算得到。

孔隙水中的化学物质输移为分子扩散, 受到底泥的弯曲度(tortuosity)、底泥埋深

(burial)和压实(compaction)引起的对流、水流对底泥的冲刷引起的局部源汇项等过程的影响。

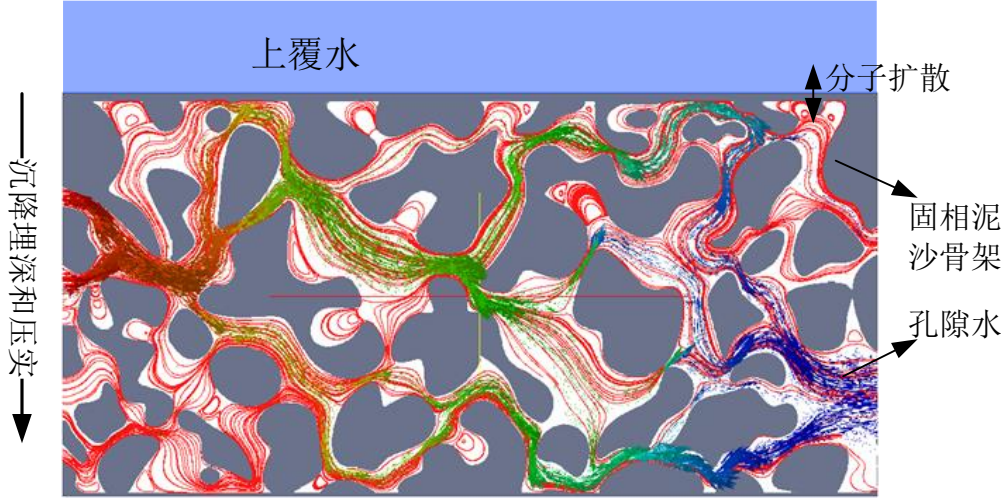


图 1 底泥多孔介质示意图

固相泥沙介质中的化学物质输移受到底泥表层的生物扰动扩散和由埋深及压实引起的对流扩散影响。

孔隙水和固相泥沙颗粒骨架中化学物质的输移和反应可由如下形式的输移-反应方程来计算：

固相（泥沙颗粒）：

$$\underbrace{\frac{\partial[(1-\phi)\rho C_s]}{\partial t}}_{\text{固相颗粒浓度的非恒定项}} = \underbrace{D_B \frac{\partial^2[(1-\phi)\rho C_s]}{\partial x^2}}_{\text{生物扰动扩散项}} - \underbrace{\frac{\partial[(1-\phi)\omega\rho C_s]}{\partial x}}_{\text{对流项（泥沙沉积）}} + \underbrace{(1-\phi)\rho \sum R_s}_{\text{化学反应源项}} \quad (1)$$

液相（孔隙水）：

$$\underbrace{\frac{\partial(\phi C_d)}{\partial t}}_{\text{孔隙水溶质浓度的非恒定项}} = \underbrace{D_B \frac{\partial^2(\phi C_d)}{\partial x^2}}_{\text{生物扰动扩散}} + \underbrace{\phi D_s \frac{\partial^2(C_d)}{\partial x^2}}_{\text{分子扩散}} - \underbrace{\frac{\partial(\phi v C_d)}{\partial x}}_{\text{对流项（孔隙水）}} + \underbrace{\alpha(C_{d0} - C_d)}_{\text{与上覆水交换项}} + \underbrace{\phi \sum R_d}_{\text{化学反应源项}} \quad (2)$$

式中， R_s 和 R_d 分别为固相颗粒和孔隙水中的化学物质反应源项， C 为化学物质浓度， ρ 为泥沙密度， t 为时间， D_B 为生物扩散系数， D_s 为分子扩散系数， x 为底泥垂向坐标， ϕ 为孔隙度， ω 为埋深速率(cm/yr)， v 为底泥中孔隙水流速， α 为

上覆水与底泥之间的物质浓度的交换系数(yr^{-1}), C_{d0} 为上覆水中溶质浓度。

下面是 CANDI 模型中计算固相泥沙颗粒和孔隙水中化学物质输移和浓度的控制方程:

(a) 固相颗粒中有机物 (两种)

$$\frac{\partial(G_i)}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi_s D_B(x) \frac{\partial(G_i)}{\partial x}}_{\text{Bioturbation}} - \underbrace{\varphi_s w(G_i)}_{\text{Burial}} \right] - \underbrace{k_i(G_i) R_{ox}}_{\text{Reactions (1)-(6)}} \quad i = 1, 2;$$

(b) 孔隙水中的溶解氧

$$\begin{aligned} \frac{\partial(O_2)}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi D'_{O_2} \frac{\partial(O_2)}{\partial x}}_{\text{Molecular diffusion}} - \underbrace{\varphi u(O_2)}_{\text{Burial}} \right] &+ \underbrace{\alpha(x)[(O_2)_o - (O_2)]}_{\text{Irrigation}} - \underbrace{\frac{\varphi_s(A+2B)}{\delta A} \left\{ \sum k_i G_i \right\} R_{O_2}}_{\text{Reaction (1)}} \\ &- \left\{ \underbrace{2R_{NHOx}}_{\text{Reaction (11)}} + \underbrace{2R_{SOx}}_{\text{Reaction (10)}} + \underbrace{R_{MnOx}}_{\text{Reaction (9)}} + \underbrace{R_{FeOx}}_{\text{Reaction (8)}} + \underbrace{R_{CH4Ox}}_{\text{Reaction (12)}} + \underbrace{2R_{FeSOx}}_{\text{Reaction (19)}} \right\} \end{aligned}$$

(c) 孔隙水中溶解的硝酸盐(Nitrate)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(NO_3^-)}{\partial t} = \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi D'_{NO_3} \frac{\partial(NO_3^-)}{\partial x}}_{\text{Molecular diffusion}} - \underbrace{\varphi u(NO_3^-)}_{\text{Burial}} \right] &+ \underbrace{\alpha(x)[(NO_3^-)_o - (NO_3^-)]}_{\text{Irrigation}} \\ &- \underbrace{\frac{\varphi_s}{\varphi} \left\{ \sum k_i G_i \right\} \left(\frac{4}{5} R_{NO_3} - \frac{B}{A} R_{O_2} \right)}_{\text{Reactions (1) and (2)}} + \underbrace{R_{NHOx}}_{\text{Reaction (11)}}; \end{aligned}$$

(d) 固相颗粒中的 MnO_2

$$\begin{aligned} \frac{\partial(MnO_2)}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi_s D_B(x) \frac{\partial(MnO_2)}{\partial x}}_{\text{Bioturbation}} - \underbrace{\varphi_s w(MnO_2)}_{\text{Burial}} \right] &- \underbrace{\left\{ \sum k_i G_i \right\} R_{MnO_2}}_{\text{Reaction (3)}} \\ &- \left\{ \underbrace{R_{MnFe}}_{\text{Reaction (14)}} + \underbrace{R_{MnO_2TS}}_{\text{Reaction (15)}} + \underbrace{4R_{FeSMn4}}_{\text{Reaction (18)}} \right\} + \underbrace{\frac{\varphi_s}{\varphi} R_{MnOx}}_{\text{Reaction (9)}}; \end{aligned}$$

(e) 固相颗粒中的 Fe^{3+}

$$\begin{aligned} \frac{\partial(Fe(OH)_3)}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi_s D_B(x) \frac{\partial(Fe(OH)_3)}{\partial x}}_{\text{Bioturbation}} - \underbrace{\varphi_s w(Fe(OH)_3)}_{\text{Burial}} \right] &- \underbrace{4 \left\{ \sum k_i G_i \right\} R_{Fe(III)}}_{\text{Reaction (4)}} \\ &+ \frac{\varphi_s}{\varphi} \left\{ \underbrace{4R_{FeOx}}_{\text{Reaction (8)}} + \underbrace{2R_{MnFe}}_{\text{Reaction (14)}} - \underbrace{R_{TSFe3}}_{\text{Reaction (16)}} - \underbrace{2R_{FeSFe3}}_{\text{Reaction (17)}} \right\} \end{aligned}$$

(f) 孔隙水中的硫酸盐

$$\frac{\partial(\text{SO}_4^{2-})}{\partial t} = \frac{1}{\phi} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\phi D'_{\text{SO}_4} \frac{\partial(\text{SO}_4^{2-})}{\partial x}}_{\text{Molecular diffusion}} - \underbrace{\phi u(\text{SO}_4^{2-})}_{\text{Burial}} \right] + \underbrace{\alpha(x)[(\text{SO}_4^{2-})_o - (\text{SO}_4^{2-})]}_{\text{Irrigation}} - \underbrace{\frac{\phi_s}{2\phi} \left\{ \sum k_i G_i \right\} R_{\text{SO}_4}}_{\text{Reactions (5)}} + \underbrace{R_{\text{SO}_x}}_{\text{Reaction (10)}} + \frac{\phi_s}{\phi} \left\{ \underbrace{R_{\text{FeSMn4}}}_{\text{Reactions (18)}} + \underbrace{R_{\text{FeSO}_x}}_{\text{Reactions (19)}} \right\}$$

(g) 孔隙水中的磷酸盐

$$\frac{\partial(\Sigma \text{PO}_4)}{\partial t} = \frac{1}{\phi_P} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{(\phi D'_{\Sigma \text{PO}_4} + \phi_s D_B(x) K_{\text{PA}}) \frac{\partial(\Sigma \text{PO}_4)}{\partial x}}_{\text{Molecular diffusion}} - \underbrace{(\phi u + \phi_s w K_{\text{PA}})(\Sigma \text{PO}_4)}_{\text{Burial}} \right] + \underbrace{\frac{\phi}{\phi_P} \alpha(x)[(\Sigma \text{PO}_4)_o - (\Sigma \text{PO}_4)]}_{\text{Irrigation}} - \underbrace{\frac{\phi_s C}{\phi_P A} \left\{ \sum k_i G_i \right\} R_{\text{O}_x}}_{\text{Reactions (1)-(6)}}$$

(h) 孔隙水中的氨(NH₄)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\Sigma \text{NH}_4)}{\partial t} = & \frac{1}{\phi_N} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{(\phi D'_{\Sigma \text{NH}_4} + \phi_s D_B(x) K_{\text{NA}}) \frac{\partial(\Sigma \text{NH}_4)}{\partial x}}_{\text{Molecular diffusion}} - \underbrace{(\phi u + \phi_s w K_{\text{NA}})(\Sigma \text{NH}_4)}_{\text{Burial}} \right] \\ & + \frac{1}{\phi_N} \left[\underbrace{\alpha(x)[(\Sigma \text{NH}_4)_o - (\Sigma \text{NH}_4)]}_{\text{Irrigation}} - \underbrace{R_{\text{NH}_4\text{O}_x}}_{\text{Reaction (11)}} \right] \\ & - \underbrace{\frac{\phi_s B}{\phi_N A} \left\{ \sum k_i G_i \right\} (R_{\text{NO}_3} + R_{\text{MnO}_2} + R_{\text{Fe(III)}} + R_{\text{SO}_4})}_{\text{Reactions (2)-(6)}} ; \end{aligned}$$

(i) 孔隙水中的硫化氢

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(\Sigma \text{H}_2\text{S})}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi D'_{\Sigma \text{H}_2\text{S}} \frac{\partial \Sigma(\text{H}_2\text{S})}{\partial x}}_{\text{Molecular diffusion}} - \underbrace{\varphi u(\Sigma \text{H}_2\text{S})}_{\text{Burial}} \right] + \underbrace{\alpha(x)[(\Sigma \text{H}_2\text{S})_o - (\Sigma \text{H}_2\text{S})]}_{\text{Irrigation}} \\
& + \frac{\varphi_s}{2\varphi} \left\{ \underbrace{\sum k_i G_i}_{\text{Reaction (5)}} R_{\text{SO}_4} - \underbrace{R_{\text{SO}_x}}_{\text{Reaction (10)}} + \underbrace{R_{\text{CH}_4\text{SO}_4}}_{\text{Reaction (13)}} \right. \\
& \left. - \frac{\varphi_s}{\varphi} \left\{ \underbrace{R_{\text{FeSppl}}}_{\text{Reaction (7)}} + \underbrace{R_{\text{TSFe}_3}}_{\text{Reaction (16)}} + \underbrace{R_{\text{MnO}_2\text{TS}}}_{\text{Reaction (15)}} \right\} \right\};
\end{aligned}$$

(j) 孔隙水中的 Mn^{2+}

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(\text{Mn}^{2+})}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi D'_{\text{Mn}} \frac{\partial(\text{Mn}^{2+})}{\partial x}}_{\text{Molecular diffusion}} - \underbrace{\varphi u(\text{Mn}^{2+})}_{\text{Burial}} \right] + \underbrace{\alpha(x)[(\text{Mn}^{2+})_o - (\text{Mn}^{2+})]}_{\text{Irrigation}} \\
& + \frac{2\varphi_s}{\varphi} \left\{ \underbrace{\sum k_i G_i}_{\text{Reaction (3)}} R_{\text{MnO}_2} - \underbrace{2R_{\text{MnO}_x}}_{\text{Reaction (9)}} + \frac{\varphi_s}{\varphi} \left\{ \underbrace{R_{\text{MnFe}}}_{\text{Reaction (14)}} + \underbrace{R_{\text{MnO}_2\text{TS}}}_{\text{Reaction (15)}} + \underbrace{4R_{\text{FeSMn}_4}}_{\text{Reaction (18)}} \right\} \right\}
\end{aligned}$$

(k) 孔隙水中的 Fe^{2+}

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(\text{Fe}^{2+})}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi D'_{\text{Fe}} \frac{\partial(\text{Fe}^{2+})}{\partial x}}_{\text{Molecular Diffusion}} - \underbrace{\varphi u(\text{Fe}^{2+})}_{\text{Burial}} \right] + \underbrace{\alpha(x)[(\text{Fe}^{2+})_o - (\text{Fe}^{2+})]}_{\text{Irrigation}} \\
& + \frac{4\varphi_s}{\varphi} \left\{ \underbrace{\sum k_i G_i}_{\text{Reaction (4)}} R_{\text{Fe(III)}} - \underbrace{4R_{\text{FeO}_x}}_{\text{Reaction (8)}} - \frac{\varphi_s}{\varphi} \underbrace{2R_{\text{MnFe}}}_{\text{Reaction (14)}} \right. \\
& \left. + \frac{\varphi_s}{\varphi} \left\{ \underbrace{R_{\text{FeSO}_x}}_{\text{Reaction (19)}} + \underbrace{2R_{\text{TSFe}_3}}_{\text{Reaction (16)}} + \underbrace{3R_{\text{FeSFe}_3}}_{\text{Reaction (17)}} - \underbrace{R_{\text{FeSppl}}}_{\text{Reaction (6)}} + \underbrace{R_{\text{FeSMn}_4}}_{\text{Reaction (18)}} \right\} \right\}
\end{aligned}$$

(l) 固相颗粒中的 FeS

$$\frac{\partial(\text{FeS})}{\partial t} = \frac{1}{\varphi_s} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi_s D_B(x) \frac{\partial(\text{FeS})}{\partial x}}_{\text{Bioturbation}} - \underbrace{\varphi_s w(\text{FeS})}_{\text{Burial}} \right] - \underbrace{R_{\text{FeSO}_x}}_{\text{Reaction (19)}} - \underbrace{R_{\text{FeSFe}_3}}_{\text{Reaction (17)}} - \underbrace{R_{\text{FeSMn}_4}}_{\text{Reaction (18)}} + \underbrace{R_{\text{FeSppt}}}_{\text{Reaction (7)}} - \underbrace{R_{\text{pyrite}}}_{\text{Reaction (20)}}$$

(m) 孔隙水中的二氧化碳

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\Sigma\text{CO}_2)}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi D'_{\Sigma\text{CO}_2} \frac{\partial(\Sigma\text{CO}_2)}{\partial x}}_{\text{Molecular diffusion}} - \underbrace{\varphi u(\Sigma\text{CO}_2)}_{\text{Burial}} \right] + \underbrace{\alpha(x)[(\Sigma\text{CO}_2)_o - (\Sigma\text{CO}_2)]}_{\text{Irrigation}} \\ & + \frac{\varphi_s}{\varphi} \left\{ \sum k_i G_i \right\} \left\{ \underbrace{R_{\text{O}_2}}_{\text{Reaction (1)}} + \underbrace{R_{\text{NO}_3}}_{\text{Reaction (2)}} + \underbrace{R_{\text{MnO}_2}}_{\text{Reaction (3)}} + \underbrace{R_{\text{Fe(III)}}}_{\text{Reaction (4)}} \right. \\ & \left. + \underbrace{R_{\text{SO}_4}}_{\text{Reaction (5)}} + \underbrace{0.5 R_{\text{CH}_4}}_{\text{Reaction (6)}} \right\} + \underbrace{R_{\text{CH}_4\text{Ox}}}_{\text{Reaction (12)}} + \underbrace{R_{\text{CH}_4\text{SO}_4}}_{\text{Reaction (13)}} \end{aligned}$$

(n) 孔隙水中的甲烷

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\text{CH}_4)}{\partial t} = & \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \left[\underbrace{\varphi D'_{\text{CH}_4} \frac{\partial(\text{CH}_4)}{\partial x}}_{\text{Molecular diffusion}} - \underbrace{\varphi u(\text{CH}_4)}_{\text{Burial}} \right] + \underbrace{\alpha(x)[(\text{CH}_4)_o - (\text{CH}_4)]}_{\text{Irrigation}} \\ & + \frac{\varphi_s}{2\varphi} \left\{ \sum k_i G_i \right\} R_{\text{CH}_4} - \underbrace{R_{\text{CH}_4\text{Ox}}}_{\text{Reaction (12)}} - \underbrace{R_{\text{CH}_4\text{SO}_4}}_{\text{Reaction (13)}} \end{aligned}$$

上式中的参数物理意义可参考式 (1) 和式 (2) 中的介绍, 除此以外, k_l 和 k_2 表示两种有机物的降解速率, A , B , C 为有机物分解的化学计量系数, K_{NA} 和 K_{PA} 分别为氨和磷酸盐吸附系数, $\varphi_N = (\varphi + \varphi_s K_{NA})$, $\varphi_P = (\varphi + \varphi_s K_{PA})$ 。

以上的化学反应动力学源项 R 目前还需要深入研究, CANDI 模型采用下面形式的公式计算 (以 Mn^{2+} 的反应为例):

$$R_{\text{MnOx}} = k_{\text{MnOx}} (\text{Mn}^{2+}) (\text{O}_2)$$

式中, k 为反应速率常数。

与氧化物有关的源项 (包括 O_2 , NO_3 , MnO_2 , Fe^{3+} , SO_4 , CH_4) 采用 Monod 形式的公式计算(子程序 FEX.f90):

$$R_{O_2} = \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2}$$

式中， K 为半饱和常数。

化学物质（离子）与 pH 值关系由在底泥各层中局部电荷平衡假设的热力学化学计量参数 K_i 控制（子程序 THERMO.f90），孔隙水 pH 值由多种离子的静态电荷平衡控制（子程序 FCN.f90）。

化学物质与离子浓度的关系：

$$\begin{aligned}\Sigma CO_2 &= CO_2(aq.) + HCO_3^- + CO_3^{2-} \\ \Sigma NH_4 &= NH_3 + NH_4^+ \\ \Sigma H_2S &= H_2S + HS^- \\ \Sigma PO_4 &= H_3PO_4 + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + PO_4^{3-} \\ \Sigma B(OH)_4 &= B(OH)_3 + B(OH)_4^- \\ K_{C1}(CO_2) &= (HCO_3^-)(H^+) \\ K_{C2}(HCO_3^-) &= (CO_3^{2-})(H^+) \\ K_N(NH_4^+) &= (NH_3)(H^+) \\ K_S(H_2S) &= (HS^-)(H^+) \\ K_{P1}(H_3PO_4) &= (H_2PO_4^-)(H^+) \\ K_{P2}(H_2PO_4^-) &= (HPO_4^{2-})(H^+) \\ K_{P3}(HPO_4^{2-}) &= (PO_4^{3-})(H^+) \\ K_B(B(OH)_3) &= (B(OH)_4^-)(H^+) \\ K_w &= (OH^-)(H^+)\end{aligned}$$

静态电荷平衡：

$$\begin{aligned}& (Na^+) + (K^+) + (Li^+) + (Rb^+) + (NH_4^+) + (H^+) \\ & + 2(Mg^{2+}) + 2(Ca^{2+}) + 2(Sr^{2+}) \\ & = (Cl^-) + (Br^-) + (F^-) + (HCO_3^-) \\ & + (H_2PO_4^-) + (HS^-) + (OH^-) \\ & (B(OH)_4^-) + 2(SO_4^{2-}) + 2(CO_3^{2-}) \\ & + 2(HPO_4^{2-}) + 3(PO_4^{3-}).\end{aligned}\tag{78}$$

3.2 底泥孔隙度

假设底泥孔隙度沿深度方向的指数分布形式（SED.f90）：

$$\varphi(x) = (\varphi_0 - \varphi_\infty)e^{-\beta x} + \varphi_\infty$$

式中，0 和 ∞ 分别表示水体-底泥界面和最大深度处。[该公式用户可修改。](#)

3.3 扩散系数

化学物质浓度在**固相泥沙介质**中的扩散由生沿深度方向分布的生物扰动系数 D_B 控制，生物扰动系数 D_B 的分布形式有两种：一是沿深度方向高斯指数函数形式衰减：

$$D_B(x) = D_B^0 \exp\left(-\frac{x^2}{2x_s^2}\right)$$

式中， x_s 为一半的底泥厚度。

另一种是双层模式（在深度 X_a 以上设为恒定值 D_{B0} ，在深度 X_a 和 X_b 之间为线性衰减， X_b 以下为零。）

$$D_B(x) = \begin{cases} D_B^0 \text{ (a constant)} & 0 \leq x \leq x_a \\ D_B^0 \frac{(x_a - x)}{(x_b - x_a)} & x_a \leq x \leq x_b \\ 0 & x \geq x_b \end{cases}$$

式中， D_B^0 为已知常数。 x_a 和 x_b 的间距大约为 2cm。

化学物质在**孔隙水**中的扩散由分子或离子扩散系数 D_i' 控制。计算式如下：

$$D_i' = \frac{D_i^0}{\theta^2}$$

式中， D_i^0 为溶解质 i 在“自由水体”中的分子或离子扩散系数， θ 为底泥的弯曲度。 D_i^0 与水体的盐度、温度和压力有关，采用 Hayduk-Laudie 公式和 Stokes-Einstein 公式计算（子程序 DIFCOEF.f90），弯曲度为孔隙度的函数。

3.4 输移-反应方程的简化求解

假设流体（孔隙水）与固体质量守恒，并忽略化学反应对流体和固体的影响，输移-化学反应方程得到简化，化学物质在两相间混合，有：

$$\text{液相: } \frac{\partial \varphi u}{\partial x} = 0 \text{ 或 } \varphi u = (\varphi u)_{x \rightarrow \infty}$$

$$\text{固相: } \frac{\partial \varphi_s w}{\partial x} = 0 \text{ 或 } \varphi_s w = (\varphi_s w)_{x \rightarrow \infty}$$

在给定深度方向上的泥沙孔隙度和沉积率后，由以上关系即可减少输移-反应方程的求解项和计算得出深度方向上孔隙水和固相泥沙颗粒的速度 u 和 w 。

3.5 边界条件和初始条件

(1) 在水体-底泥界面($x=0$)和底泥底部($x=L$)处施加边界条件。对于有机质，可设定浓度边界 $G_i(0) = G_0$ 或者设定通量 $-\phi_s D_B(0) \frac{\partial G_i}{\partial x} + \phi_s w(0) G_i(0) = F_{G_i}$ 。

(2) 可以设定底泥表层的溶质浓度： $C_i(0) = C_{io}$ ，也可以设置水体中的溶质通过一个扩散边界层进入底泥中（Fick 扩散定律）：

$$-\phi D_i' \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{D_i^o}{\delta} (C_{iw} - C_i(0))$$

式中， δ 为扩散边界层厚度(cm)， C_{iw} 为上覆水中中的溶质浓度。

(3) 底泥底部($x=L$)处的溶质可假设为零扩散梯度 $\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0$ ，或者给定浓度(实测)： $C_i(L) = C_{i\infty}$ 。

(4) 只有当在底泥底部的生物扰动系数 D_B 不等于零时才需要设置固相的边界条件，此时采用零扩散梯度边界条件。

(5) 初始条件用户可自己设置（子程序 CINITIAL.f90）。

3.6 数值计算方法

垂向一维输移-化学反应偏微分方程组采用有限差分法离散。离散后的方程组采用直线法（method-of-lines）求解，该方法可有效求解一维问题和刚性矩阵，并且不需要设置计算时间步长（程序可根据设置的残差限制自动调整时间步长），CANDI 模型使用 VODE 程序。

为实施有限差分法离散，CANDI 模型中需要扩展二次导数项。对于孔隙水：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\phi D_i^o}{\theta^2} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) &= D_i^o \left(\frac{\phi}{\theta^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(\theta^2)^2} \left(\theta^2 \frac{\partial \phi}{\partial x} - \phi \frac{\partial (\theta^2)}{\partial x} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

对于固相泥沙：

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varphi_s D_B(x) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = \varphi_s D_B(x) \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \left(D_B(x) \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} - \varphi_s \frac{\partial D_B}{\partial x} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

对于孔隙水可采用一阶和二阶中心差分格式离散求解。但对于固相泥沙，由于生物扰动可能在某一垂向深度消失，中心差分格式离散对流项（泥沙埋深）将变得不稳定。为克服这一问题，CANDI 模型采用加权差分格式：

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=x_j} \approx \frac{(1-\sigma)C_{j+1} + 2\sigma C_j - (1+\sigma)C_{j-1}}{2h} \quad (1)$$

其中，

$$\sigma = \frac{1}{\tanh(Pe_h)} - \frac{1}{Pe_h} \quad (2)$$

$$Pe_h = \frac{w(x_j) \cdot h}{2D_B(x_j)} \quad (3)$$

式中，参数 Pe_h 等 0.5 倍的网格 Peclet 数，用于评价 2 个网格节点间对流作用相对扩散作用的强度。当 $Pe_h \ll 1$ 时，扩散作用占优，当 $Pe_h \gg 1$ 时，对流作用占优。由式（2）可以看出：当 $Pe_h \rightarrow 0$ 时， $\sigma \rightarrow 0$ ；当 $Pe_h \rightarrow \infty$ 时， $\sigma \rightarrow 1$ 。因此，式（1）的差分格式，当生物扰动扩散作用占优时将转化为中心差分格式，当对流作用占优时将转化为向后差分格式。这就保证了在任一计算节点，当 $D_B(x) \rightarrow 0$ 时的计算稳定性。加权差分格式不对孔隙水溶解质使用，因为孔隙水很少有对流占优的情况。

参考文献

- Bernard P. Boudreau. 1996. A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Computers & Geosciences*, 22(5): 479-496.
- Luff R., Wallmann K., Grandel S., Schlüter M., 2000. Numerical modelling of benthic processes in the deep Arabian Sea. *Deep-Sea Research Part II* 47: 3039-3072.
- Luff R., Moll A., 2004. Annual variation of phosphate fluxes at the water-sediment

interface of the North Sea using a three-dimensional model. *Continental Shelf Research* 24, 1099–1127.