

土壤溶质运移参数估计图解方法*

刘春平^{1,2} 叶乐安³ 邵明安² 周学军¹

(1 湖南师范大学资源与环境科学学院, 长沙 410006)

(2 中国科学院、水利部水土保持研究所, 陕西杨凌 712100)

(3 温州师范学院, 浙江温州 325027)

摘要 基于土壤中溶质运移的对流-弥散方程(CDE)提出了溶质运移参数估计的图解方法。根据土柱溶质运移“穿透曲线”(BTC)数据计算通量浓度随时间变化(dc/dt)。应用绘图软件,例如 Microsoft Excel, 绘制出 $t^{1.5}dc/dt$ 和 dc/dt 相对于时间的变化曲线。这两条曲线都是单峰曲线,并被用于估计 CDE 中延迟因子(R)和弥散系数(D_0)。设计算例和穿透实验数据被用于校正图解法估计参数的精度和稳定性。参数估计的稳定性由估计参数对它们平均值的标准差评价;参数的估计精度与 CXTFIT 法和等斜率法比较。结果表明图解法具有较高的精度和较好的稳定性,特别是对于运移参数 R 的估值。图解法是一个确定性方法,它具备确定性方法中估计参数唯一性特点,克服了统计方法中需要给定参数初值的缺点。因此,这个方法是土壤溶质运移参数估计的可选方法之一。

关键词 土壤; 溶质运移; 参数估计; 图解法

中图分类号 S153.5; P641.2

文献标识码 A

土壤中营养物质既是农作物生长的必要条件,又是日益增长的环境污染因子;农药和化肥的施用是地表水和地下水的重要污染来源。已有大量的理论模型描述土壤中各类化学物质运移行为^[1,2]。随着研究的深入,估计溶质运移参数成为十分重要的研究内容。参数估计有统计和确定性两类方法。统计方法应用广泛^[3~5],但一些问题如不确定性和不唯一性等仍然没有解决^[6]。确定性方法概念清楚并且估计参数是唯一的,但由于浓度和时间之间的复杂关系,确定性方法估计参数只有很少几例^[7~9]。边界层法是一种近似的确定性方法,该方法避免了浓度对时间的导数计算,但边界层运动与浓度的关系、边界层测量等问题还需深入研究^[10]。

本文提出估计溶质运移参数的图解方法。利用土壤溶质运移“穿透曲线”(BTCs)数据计算通量浓度对时间的导数(dc/dt),并绘制出 $t^{1.5}dc/dt \sim t$ 和 $dc/dt \sim t$ 两条单峰曲线。利用单峰曲线图上 $t^{1.5}dc/dt \sim t$ 相等和 $dc/dt \sim t$ 值相等的两点分别导出仅含两点对应的的时间 t_i, t'_i 和 t_j, t'_j 的参数估计方程。这个方法直观、简便,并可全部在 Microsoft Excel

上完成。几个设计算例表明图解法估计参数具有较高的精度且计算结果稳定。实测算例分析表明图解法估算溶质迁移参数与其他方法如 CXTFIT 法、等斜率法等具有较好的一致性。从方法论角度,图解法介于统计和确定性方法之间,既具有确定方法的物理意义清楚,又具有统计方法适应性强的特点。因此,这个方法将是对当前统计和确定性方法的重要补充。

1 理论

稳定水流条件下均质多孔介质中一维瞬态溶质运移对流-弥散方程

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - U_0 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

在通量输入条件下溶质运移试验内边界条件是

$$c(0, t) = c_0 \quad (2)$$

式中, $c = c(x, t)$ 是多孔介质中溶质运移通量浓度 ($M L^{-3}$); U_0 和 D_0 是多孔介质中孔隙水流速度 ($L T^{-1}$) 和弥散系数 ($L^2 T^{-1}$); R 是延迟因子(无量纲),用于考虑线性可逆的均衡吸附; t 是时间(T);

* 国家自然科学基金项目(59879026)和湖南师范大学重点学科项目资助

作者简介:刘春平(1962~),男,汉族,教授,博士,研究方向为多孔介质中水动力学。E-mail:zhxy@hunnu.edu.cn

收稿日期:2003-07-24;收到修改稿日期:2004-04-26

x 是空间坐标(L)。为了简便,在穿透实验中,使用半无限外边界条件近似有限长土柱外边界:

$$c(\infty, t) = 0 \quad (3)$$

溶质运移初始条件可定义为

$$c(x, 0) = 0 \quad (4)$$

如果土柱中示踪剂初始浓度为 c_i , 可以通过 $c'(x, t) = c(x, t) - c_i$ 的简单变量替换关系将初始条件转化为齐次式。

通过对方程(1)、(2)、(3)的 Laplace 变换, 结合初始条件(4)可以得到浓度解^[1,2]。但由于浓度与时间之间的复杂关系, 不宜直接用于参数估计。参数估计的确定性方法一般需要利用浓度对时间的导数

$$\frac{dc}{dt} = \frac{x}{t^{1.5} \sqrt{\pi D}} \exp\left[-\left(\frac{x-Ut}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right] \quad (5)$$

或

$$t^{1.5} \frac{dc}{dt} = \frac{x}{\sqrt{\pi D}} \exp\left[-\left(\frac{x-Ut}{2\sqrt{Dt}}\right)^2\right] \quad (6)$$

在(5)和(6)式中, 浓度 c 为比浓度($c = c/c_0$); $D = D_0/R$, $U = U_0/R$ 。容易证明(5)和(6)式右边函数随时间变化都是一条单峰曲线。在(5)、(6)式两边对时间 t 求导得到 dc/dt 和 $t^{1.5}dc/dt$ 在 $x = L$ 处的最大值出现的时间分别是

$$t_m = \frac{\sqrt{(3D)^2 + (UL)^2} - 3D}{U^2}$$

$$t_m = x/U,$$

如果在 $x = L$ 处实测通量浓度 $c_i (i = 1, 2, \dots)$, 运用一元三点插值方法^[11]计算观测点附近 $t_i + 0.5\varepsilon$ 和 $t_i - 0.5\varepsilon$ 上浓度, 并由差分公式计算浓度对时间的导数(斜率):

$$\frac{dc}{dt_i} = [c(t_i + 0.5\varepsilon) - c(t_i - 0.5\varepsilon)] / \varepsilon \quad (7)$$

这里 ε 是一个很小的时间增量。一般情况下, 仅由浓度观测点的斜率计算参数, 信息利用不够充分。因此, 以观测点上的浓度斜率为基本数据, 按照等距时段(如 2.5 或 10 min 为时间间距)插值计算其他时间点的浓度斜率, 并将斜率计算结果绘制成 $t^{1.5}dc/dt$ 和 dc/dt 随时间变化过程曲线如图 1 所示。

由于 $t^{1.5}dc/dt \sim t$ 和 $dc/dt \sim t$ 是单峰曲线, 每一个 $t^{1.5}dc/dt$ 和 dc/dt 值都有两个时间点与之对应(图 1), 根据这一关系, 建立溶质运移参数估计模型。首先, 在 $t^{1.5}dc/dt \sim t$ 曲线上, 依据同一个 $t^{1.5}dc/dt$ 值所对应的两个时间点 t_j 和 t_j' 并构成等式

$$t_j^{1.5} \frac{dc}{dt_j} = t_j'^{1.5} \frac{dc}{dt_j'} \quad (8)$$

得到

$$(L - Ut_j)^2 / t_j = (L - Ut_j')^2 / t_j'$$

化简后得到

$$U = \frac{L}{\sqrt{t_j t_j'}} \quad (9)$$

由此根据 $t^{1.5}dc/dt \sim t$ 曲线的两点 t_j 和 t_j' 得到参数 U 解析计算公式。

同理, 在 $dc/dt \sim t$ 曲线上取 dc/dt 值相同所对应的两点 t_i 和 t_i' 并构成等式

$$\frac{dc}{dt_i} = \frac{dc}{dt_i'} \quad (10)$$

经过类似的推导得到参数 D 表达式

$$D = \frac{1}{6} \frac{(L^2 - U^2 t_i t_i')(t_i' - t_i)}{t_i t_i' \ln(t_i'/t_i)} \quad (11)$$

再由(9)、(11)式计算延迟因子和弥散系数

$$R = \frac{U_0}{U} \quad (12)$$

$$D_0 = DR \quad (13)$$

这里, 孔隙水流速度 U_0 可以由 Darcy 实验测定。

2 误差分析

图解法的误差来自于浓度观测误差、插值误差和计算误差。因为图解法运用到浓度对时间的斜率数据, 所以, 上述误差都反映到浓度斜率值 dc/dt 上。设

$$\varepsilon = \frac{dc/dt|_{\text{真值}} - dc/dt|_{\text{计算}}}{dc/dt|_{\text{真值}}} \quad (14)$$

这里, 当 $dc/dt|_{\text{计算}} \rightarrow 0$ 时, $\varepsilon \rightarrow 1$; $dc/dt|_{\text{计算}} \rightarrow \infty$ 时, $\varepsilon \rightarrow -\infty$, 所以, $\varepsilon \in (1, -\infty)$ 。由式(14)得导数计算值与真值的关系:

$$dc/dt|_{\text{计算}} = (1 - \varepsilon)dc/dt|_{\text{真值}} \quad (15)$$

在图解法中形成的 $t^{1.5}dc/dt \sim t$ 和 $dc/dt \sim t$ 曲线是根据实测浓度通过插值计算得到, 通过该曲线上纵坐标值相等的两点推导出参数估计公式, 因此, 参数估计误差来源于(8)和(10)式中 dc/dt 值。设在 t_i, t_i' 和 t_j, t_j' 导数的误差分别为 $\varepsilon_i, \varepsilon_i'$ 和 $\varepsilon_j, \varepsilon_j'$, 将(15)式代入到(8)和(10)式中得到:

$$U^2 = \frac{L^2}{t_j t_j'} - \frac{4D}{t_j - t_j'} \ln\left(\frac{1 - \varepsilon_j'}{1 - \varepsilon_j}\right)$$

$$D = \frac{(L^2 - U^2 t_i t_i') (t_i' - t_i)}{6 t_i t_i' \ln(t_i'/t_i) + 4 t_i t_i' \ln\left(\frac{1 - \varepsilon_i}{1 - \varepsilon_i'}\right)}$$

由上述误差公式可知, 参数误差大小不是由斜率的绝对误差所决定, 而是由误差的比值决定, 这在一定程度上可以抵消斜率误差对参数的影响, 特别是消除和减少系统误差对估计参数的影响, 这个方法是有用的。

3 图解法算例分析

3.1 设计算例

参数估计的设计算例用于检验图解法估计参数与算例设计参数的误差。假设土柱长 $L = 10 \text{ cm}$, 一维溶质运移方程中弥散系数 $D_0 = 0.05 (\text{cm}^2 \text{ min}^{-1})$, 延迟因子 $R = 1.0$, 孔隙水流速度分别为 $U_0 = 0.30, 0.06$ 和 $0.02 (\text{cm min}^{-1})$ 。上述参数下的 Peclet 数 (Pe 值) 分别为 60.0、12.0 和 4.0。由于三个 Pe 值的图解求参过程基本一致, 这里仅以 $Pe = 12$ 为例描述求参过程。利用 CXTF1F-1 程序包求解确定性线性平衡吸附通量浓度模型(模型号为 2)^[4] 计算 $x = L$ 处浓度随时间变化, 然后利用一元三点插值方法, 取 $\varepsilon = 1.0$, 由公式(7) 计算在 5, 10, 15, ...min 时 dc/dt 和 $t^{1.5} dc/dt$ 。为便于图示表达和计算参数, 将各个时间点上的 dc/dt 和 $t^{1.5} dc/dt$ 分别除以它们的最大值并绘制成时间过程线如图 1 所示。图 1 表明: 数据 dc/dt 和 $t^{1.5} dc/dt$ (无量纲) 与时间关系都可以点绘成光滑的单峰曲线; $t^{1.5} dc/dt \sim t$ 曲线落后于 $dc/dt \sim t$ 曲线。分析三个 Pe 值所形成的曲线, Pe 越小, $t^{1.5} dc/dt \sim t$ 落后 $dc/dt \sim t$ 的时间越大。由于 $dc/dt \sim t$ 曲线超前于 $t^{1.5} dc/dt \sim t$ 曲线, 所以

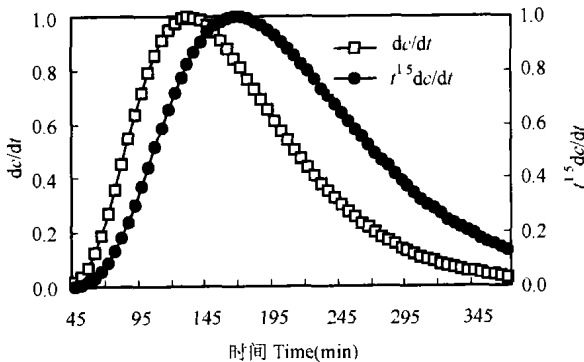


图 1 dc/dt 和 $t^{1.5} dc/dt$ 随时间变化 ($Pe = 12$)

Fig. 1 dc/dt and $t^{1.5} dc/dt$ changing with the time ($Pe = 12$)

$dc/dt = t^{1.5} dc/dt'$ 条件下 $t_j > t_i$ 和 $t_j' > t_i'$ (图 2)。

因此, (10) 式右边恒为正。

利用 Excel 界面上绘制的曲线(图 2), 在 $t^{1.5} dc/dt$ 和 $dc/dt \sim t$ 值分布域按照一定的数值间距选值。 dc/dt 和 $t^{1.5} dc/dt$ 所对应时间的简单的取值方法举例如下: 若要取得 $dc/dt = t^{1.5} dc/dt = 0.2$ 对应的时间 t_i, t_i' 和 t_j, t_j' , 点击纵坐标, 将纵坐标最小值定为 0.2, 则 Excel 图上 t_i, t_i' 和 t_j, t_j' 与横坐标相交。如图 2 中 $dc/dt_i = t_j^{1.5} dc/dt_j = 0.2$ 对应的两个时间分别为 $t_i = 67.5, t_i' = 270.0$ 和 $t_j = 81.5, t_j' = 340.0$, 利用公式(9)和(11) 分别计算参数 U 和 D 。 dc/dt 和 $t^{1.5} dc/dt$ 值都是在 (0, 1) 之间, 如果以 0.05 为间距(即 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, ..., 0.95) 取值, 分别在图 2 中读取 t_i, t_i' 和 t_j, t_j' , 得到 $n = 19$ 组参数数据。然后利用(9)和(11) 式计算 U 和 D , 利用(12)、(13) 式计算延迟因子 R 和弥散系数 D_0 。将 $t^{1.5} dc/dt \sim t$ 和 $dc/dt \sim t$ 曲线上计算的 n 个 R 和 D_0 值平均后得到算例的 R 和 D_0 值如表 1 所示。表 1 表明估计参数平均值与设计参数比较相对误差很小, 说明图解法估计参数具有较高的精度。从 n 个 R 和 D_0 参数估计值的方差分析(方差 = $[\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2] / n$, 其中 y_i 和 \bar{y} 分别是第 i 组数据估计的参数和平均参数), R 和 D_0 的方差分别在 10^{-5} 和 10^{-2} 量级, 反映图解法求参数在整个时间上具有较好的稳定性。

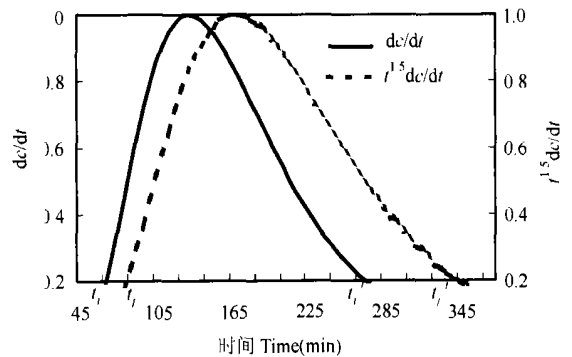


图 2 $dc/dt = t^{1.5} dc/dt = 0.2$ 的时间取值 ($Pe = 12$)

Fig. 2 Value extraction times for $dc/dt = t^{1.5} dc/dt = 0.2$ ($Pe = 12$)

3.2 实测算例

红壤和水稻土中 SO_4^{2-} 溶质运移穿透实验。红壤和水稻土干容重分别为 1.190 和 1.204 g cm^{-3} 。实验土柱长分别为 10 和 5cm, 两种土壤孔隙度分别为 0.488 1 和 0.502 3, 孔隙水流流速分别为 0.170 2 和 0.027 5 cm min^{-1} 。利用浓度穿透曲线数据, 由式(7) 计算测量点上浓度导数, 并插值计算其他各点导

数形成如图 3、图 4 的斜率曲线。

表 1 假设算例图解法参数估计结果

Table 1 Results of parameter estimation for hypothetic examples

Pe 值 Pecule	参数 R 统计值		参数 D_0 统计值 ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)		相对误差 (%)	
	Statistic values of parameter R		Statistic value of parameter D_0		Relative error	
	平均值 Mean	方差 Deviation	平均值 Mean	方差 Deviation	参数 R Parameter R	参数 D_0 Parameter D_0
60	1.000 34	2.168×10^{-5}	0.050 16	4.861×10^{-2}	0.274	5.316
12	1.003 10	1.967×10^{-5}	0.049 48	1.351×10^{-2}	0.811	4.040
4	1.001 36	3.012×10^{-5}	0.050 23	2.471×10^{-2}	0.936	3.460

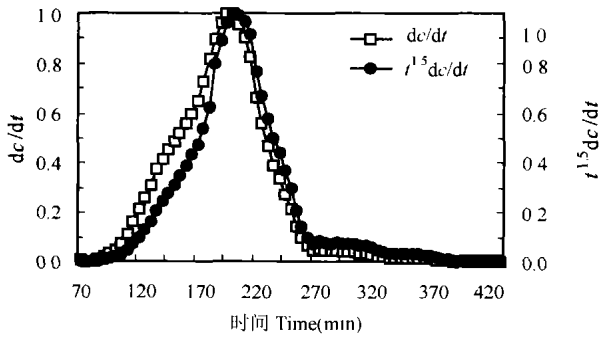


图 3 红壤中 dc/dt 和 $t^{1.5}dc/dt$ 随时间的变化

Fig. 3 dc/dt and $t^{1.5}dc/dt$ changing with the time in red soil

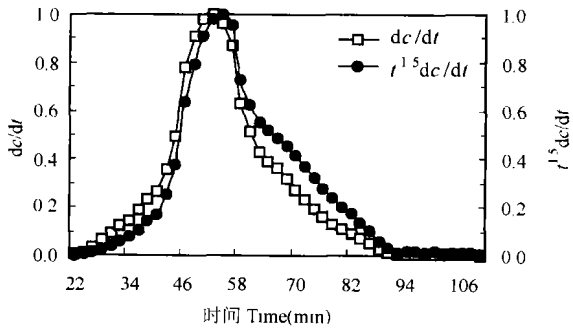


图 4 水稻土中 dc/dt 和 $t^{1.5}dc/dt$ 随时间的变化

Fig. 4 dc/dt and $t^{1.5}dc/dt$ changing with the time in paddy soil

由于测量误差, 实测浓度所形成的斜率曲线有些不规则, 但都能够反映斜率曲线的主要特征如单峰曲线、 $t^{1.5}dc/dt \sim t$ 落后于 $dc/dt \sim t$ 曲线等。本例计算结果表明, 图解法对计算参数 U (或延迟因子 R) 比较稳定, 对于红壤和水稻土, 参数 U 相对于该参数平均值的方差为 3.414% 和 2.847%, 最大方差为 6.712%。但各组数据计算的参数 D (或弥散系数 D_0) 值的波动

比较大, 红壤和水稻土 D_0 的平均方差为 11.930% 和 13.430%。为了比较图解法在实际应用中的可能性, 采用 CXTFIT 程序、等斜率法和图解法三种方法估计运移参数。CXTFIT 程序是由解析解计算浓度, 并运用最小二乘法拟合计算和实测浓度, 因此它属于统计学方法; 等斜率法也是利用插值函数计算各个点上的斜率值后, 通过利用 $dc/dt \sim t$ 单峰曲线上斜率相等的两点或两点以上的斜率值计算运移参数, 它是一种确定性方法。三种方法参数估计结果如表 2 所示。由表 2 可知, 图解法参数估计结果与 CXTFIT 法十分接近, 证明该方法在实际运用中是可行的。在参数估计结果中, 三个方法估计红壤的延迟因子都小于 1, 说明红壤 SO_4^{2-} 产生了解吸作用。红壤采样点位于长沙区岳麓山下。长沙市是我国酸雨污染最严重的城市之一, 空气中的 SO_2 随雨水降落到地表, 部分以 SO_4^{2-} 的形式被红壤吸附。水稻土中三个方法估计的延迟因子都大于 1, 水稻土源自于长江冲积物, 采样点位于洞庭湖区安昌垅, 几乎没有工业污染, 土壤偏碱性, 故在穿透实验中对溶液中 SO_4^{2-} 有吸附作用。红壤和水稻土的导水率分别为 0.083 07 和 0.013 82 cm min^{-1} , 红壤的孔隙水流速度较水稻土几乎大一个数量级, 因此, 表 2 中红壤弥散系数的估计值较水稻土要大一个数量级。

4 结论

本文在分析浓度斜率曲线特征的基础上提出的溶质运移参数估计图解方法, 从上面的分析论证可知, 本文提出的方法与其他确定性方法的物理基础相同, 所利用的基本数据以及斜率曲线的计算方法也与斜率法基本一致。不同的是, Yamaguchi 的斜率法只

表 2 红壤和水稻土参数估计
Table 2 Estimated parameters for red soil and paddy soil

参数估计方法 Estimation method of the parameters	红壤 Red soil		水稻土 Paddy soil	
	弥散系数 D_0	延迟因子 R	弥散系数 $D_0(\text{cm}^2 \text{min}^{-1})$	延迟因子 R
	Dispersion coefficient $D_0(\text{cm}^2 \text{min}^{-1})$	Retardation factor R	Dispersion coefficient $D_0(\text{cm}^2 \text{min}^{-1})$	Retardation factor R
CXTFIT CXTFIT method	0.03290	0.91100	0.00271	1.04100
等斜率法 Equal slope method	0.03567	0.99700	0.00302	1.18300
图解法 Graphing method	0.03205	0.92700	0.00268	1.08200

应用了 $dc/dt \sim t$ 曲线。较其他参数估计方法,图解法的优点是简明直观,所有计算和图示都可以在 Excel 上完成,在计算参数 U (或延迟因子 R) 具有很好的稳定性和可靠性。图解法是利用浓度对时间的导数和导数函数相对应的时间值,而不是直接利用导数值,从误差公式分析,图解法在一定程度上可以抵消部分误差。如设计和实际算例所示,图解法在估计弥散系数值较延迟因子的稳定性差,这可能是由于数据误差对估计弥散系数有较大影响,也可能是将(9)式计算的平均 U 值代入公式(11)中,与第 i 组数据对应时间 t_i 和 t'_i 不匹配所致。弥散系数估计值的不稳定性问题还有待于今后进一步研究。

参考文献

[1] van Genuchten MT, Alves WJ. Analytical Solutions to the One-dimension Convective-dispersive Solute Transport Equation. Washington, DC: USDA Tech. Bull. 1661. U.S. Gov. Print. Office, 1982

[2] Bear J. Dynamics of Fluids in Porous Media. New York: Elsevier, 1972

[3] Elprince AM, Day PR. Fitting solute breakthrough equations to data using two adjustable parameters. Soil Sci. Soc. Am. J., 1977, 41: 39~ 41

[4] Parker J, van Genuchten MT. Determining Transport Parameters from Laboratory and Field Tracer Experiments. VA. Agric. Exp. Stn. Bull., 1984

[5] Bresler E, Naor A. Estimating transport parameters in soils by a maximum likelihood approach. Soil Sci. Soc. Am. J., 1987, 51: 870~ 875

[6] Schnable R R, Richie EB. Elimination of time assignment bias in estimates of dispersion coefficient. Soil Sci. Soc. Am. J., 1987, 51: 302~ 304

[7] Rifai MNE, Kaufman WJ, Todd DK. Dispersion Phenomena in Laminar Flow Through Porous Media. Inst. of Eng. Res. Ser. no. 93(2). Sanitary Eng. Res. Lab. Univ. of Calif., Berkeley, 1956

[8] Yamaguchi T, Moldrup P, Yokosi S. Using breakthrough curves for parameter estimation in the convection-dispersion model of solute transport. Soil Sci. Soc. Am. J., 1989, 53: 1635~ 1640

[9] 任理,李保国,曾凡等. 土壤溶质运移两种新的求参方法的应用. 水利学报, 1999, (11): 1~ 7. Ren L, Li B G, Zeng F, et al. The application to two new methods for determining the parameters of solute transport (In Chinese). Journal of Hydraulic Engineering, 1999, (11): 1~ 7

[10] 刘春平,邵明安. 多孔介质中溶质运移边界层理论初探. 土壤学报, 2001, 38(2): 256~ 264. Liu C P, Shao M A. A preliminary study of boundary-layer theory of solute transport in porous materials (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(2): 256~ 264

[11] 刘德贵,费景高,于泳江等编, FORTRAN 算法汇编(第一分册). 北京:国防工业出版社, 1986. 227~ 232. Liu DG, Fei JG, Yu Y J, et al. eds. A Compilation of FORTRAN Algorithms. Vol. 1 (In Chinese). Beijing: Press of National Defense Industry, 1986. 227~ 232

GRAPHING METHOD FOR PARAMETER ESTIMATION OF CDE OF SOLUTE TRANSPORT IN SOILS

Liu Chunping^{1,2} Ye Le'an³ Shao Ming'an² Zhou Xuejun¹

(1 Department of Resource and Environment, Hunan Normal University, Changsha, 410006, China)

(2 Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences, Yangling, Shanxi 712100, China)

(3 Wenzhou Normal College, Wenzhou, Zhejiang 325027, China)

Abstract A graphing method is proposed in this paper for estimating parameters of solute transport in soils based on the convection-dispersion equation (CDE). The ratio of flux concentration changing with the time (dc/dt) is obtained on data of breakthrough curves (BTCs) of solute transport in a semi-infinite soil column. Using graphing software, for example, the Microsoft Excel, can draw two curves of $t^{1.5}dc/dt$ and dc/dt in respect to time. Each curve has a single peak. The two curves are used to estimate the retardation factor (R) and dispersion coefficient (D_0) in the CDE. Hypothetical examples and displacement experimental data of the two soils were used to validate the new graphing method for its accuracy and stability of the estimation of the two parameters. The stability of parameter estimation is evaluated by the standard deviations of estimated parameters against their average value. The accuracy of the new method is assessed by comparing it with other two most used methods that are the CXTFIT and the equal-slope method. The results show that the method high both in accuracy and in stability. The new method is particularly good for estimating parameter R . The method is a deterministic method and it is simple in terms of calculation. It also has the advantages of uniqueness and no initial guess of parameters over the CXTFIT method. The new method provides an alternative approach to estimating parameters of solute transport in soils. It is simple, accurate, stable, and saves time.

Key words Soil; Solute transport; Parameter estimation; Graphing method