

典型氯代烃污染场地场界污染通量预测及不确定性分析

姚泓宇, 艾荣慧, 康学远, 吴吉春, 施小清

Prediction and uncertainty analysis of pollution flux of typical chlorinated hydrocarbon contaminated sites

YAO Hongyu, AI Ronghui, KANG Xueyuan, WU Jichun, and SHI Xiaoqing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202312041>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于改进稀疏网格替代模拟的地下水DNAPLs运移不确定性分析

Uncertainty analysis of groundwater DNAPLs migration based on improved sparse grids surrogate model

高鑫宇, 曾献奎, 吴吉春 水文地质工程地质. 2020, 47(1): 1-10

一种改进的地下水模型结构不确定性分析方法

An improved method of groundwater model structural uncertainty analysis

孙晓卓, 曾献奎, 吴吉春, 孙媛媛 水文地质工程地质. 2021, 48(6): 24-33

基于高斯过程回归的地下水模型结构不确定性分析与控制

Quantification and reduction of groundwater model structural uncertainty based on Gaussian process regression

钟乐乐, 曾献奎, 吴吉春 水文地质工程地质. 2019, 46(1): 1-1

基于自组织神经网络的污染场地多监测指标相关性分析

Correlation analysis of multiple monitoring indicators of contaminated site based on self-organizing map

马春龙, 施小清, 许伟伟, 任静华, 王佩, 吴吉春 水文地质工程地质. 2021, 48(3): 191-202

井间分溶示踪估计重非水相污染物残留量的影响因素数值分析

Numerical analysis of the influencing factors for estimating DNAPL residual by the partitioning interwell tracer tests

郭琮泽, 施小清, 王慧婷, 徐红霞, 吴吉春 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 165-172

中试尺度下可渗透反应墙位置优化模拟--以铬污染地下水场地为例

A numerical simulation study of the position optimization of a pilot-scale permeable reactive barrier: a case study of the hexavalent chromium contaminated site

吕永高, 蔡五田, 杨骊, 边超, 李敬杰 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 189-195



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202312041

姚泓宇, 艾荣慧, 康学远, 等. 典型氯代烃污染场地场界污染通量预测及不确定性分析 [J]. 水文地质工程地质, 2025, 52(3): 68-78.

YAO Hongyu, AI Ronghui, KANG Xueyuan, et al. Prediction and uncertainty analysis of pollution flux of typical chlorinated hydrocarbon contaminated sites[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2025, 52(3): 68-78.

典型氯代烃污染场地场界污染通量预测及 不确定性分析

姚泓宇, 艾荣慧, 康学远, 吴吉春, 施小清

(表生地球化学教育部重点实验室(南京大学地球科学与工程学院), 江苏 南京 210023)

摘要: 准确评估有机污染场地中重非水相液体的溶解相污染羽场界污染通量及其不确定性对于场地风险评估及决策管理至关重要。在实际场地中, 由于地下水流场的复杂性, 多个污染源的溶解污染羽扩散方向并不完全一致。常用的数值模型虽然模拟精度高, 但需要大量的场地调查资料, 在实际场景中场地提供的资料难以满足这种需求, 而目前常用的解析模型则未考虑地下水流场的复杂性及多个污染源同时存在的问题。针对该问题, 文章基于升尺度解析模型, 结合流函数及坐标转换方法, 利用常州某典型氯代烃污染场地的土壤和地下水观测数据, 基于极大似然估计反演方法识别污染源区, 推估其各污染源区结构参数、地下水流速及低渗介质等效厚度, 预测场地场界的污染通量, 并基于线性化不确定性传递方法评估其不确定性。反演结果表明, 相较于传统解析模型将流场视为单一流向, 在考虑实际流场复杂性的情况下参数识别结果不确定性更低, 模拟值与观测值拟合更好。该场地内污染状况仍较严峻, 且污染范围已超过场界, 需对污染羽及时控制并修复。在自然衰减条件下, 模拟结果显示 2023—2027 年的场界总污染通量由 73.66 g/d 下降至 66.77 g/d。校正后的模型预测结果不确定性变化较小, 95% 置信区间由 2023 年的 (73.66 ± 0.71) g/d 变化为 2027 年的 (66.77 ± 0.87) g/d。场地污染通量预测结果为该场地的风险评估与修复提供了决策依据。

关键词: 污染场地; 重非水相液体; 污染通量; 极大似然估计; 不确定性分析; 流线方程

中图分类号: P641.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2025)03-0068-11

Prediction and uncertainty analysis of pollution flux of typical chlorinated hydrocarbon contaminated sites

YAO Hongyu, AI Ronghui, KANG Xueyuan, WU Jichun, SHI Xiaoqing

(Key Laboratory of Surficial Geochemistry, Ministry of Education (School of Earth Sciences and Engineering,
Nanjing University), Nanjing, Jiangsu 210023, China)

Abstract: Accurate assessment of the pollution flux and its uncertainty in the plume boundary of NAPL dissolved phase pollution in organic contaminated sites is very important for site risk assessment and decision management. Due to the complexity of underground water flow field, the directions of dissolved pollution plume diffusion of multiple pollution sources are not completely consistent. Traditional numerical models require a lot of data, and usually, the site data is difficult to meet the needs, while current commonly used analytical models do not consider

收稿日期: 2023-12-25; 修订日期: 2024-05-03

投稿网址: www.swd zgcdz.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3703101); 国家自然科学基金项目(41977157)

第一作者: 姚泓宇(1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事地下水数值模拟研究。E-mail: 502022290084@smail.nju.edu.cn

通讯作者: 施小清(1979—), 男, 博士, 教授, 主要从事地下水数值模拟研究。E-mail: shixq@nju.edu.cn

the complexity of groundwater flow field and the simultaneous existence of multiple pollution sources. To solve this issue, this study utilized soil and groundwater monitoring data from a typical chlorinated hydrocarbon polluted site in Changzhou, applying an upscale analytical model integrated with the flow function and coordinate transformation method. The maximum likelihood estimation inversion method was employed to identify pollution source areas, estimate structural parameters, groundwater flow rates, and equivalent low-permeability medium thickness, and predict pollution flux at the site boundary. The uncertainty is evaluated based on linearized uncertainty transfer method. The inversion results show that considering a complex flow field rather than assuming single-direction flow significantly reduces parameter uncertainty while improving agreement between simulated and observed values. The pollution situation at the site is still serious, and the pollution scope has exceeded the field limit. The pollution plume needs to be controlled and repaired in time. Under natural attenuation conditions, the simulation results show that After model correction, the uncertainty of predictions remains minimal, with the 95% confidence interval changed from (73.66 ± 0.71) g/d in 2023 to (66.77 ± 0.87) g/d in 2027. The results of site pollution flux prediction provide the scientific basis for risk assessment and restoration of the site.

Keywords: contaminated sites; DNAPL; mass flux; great likelihood estimations; uncertainty analysis; streamline equation

随着我国城市“退二进三”战略的进行,许多污染企业已迁址。由于管理不善和历史遗留问题,绝大多数搬迁企业原址都存在土壤和地下水污染^[1]。《中国城市污染地块开发利用中的问题与对策》^[2]显示,截至2018年各省会城市主要污染行业是化工行业,对我国地下水造成了严重的有机污染。朱辉等^[3]分析了我国136处典型有机污染场地,结果表明卤代有机溶剂是我国有机污染场地地下水和土壤最主要的污染物,其中氯代烃类污染场地占据84%。有机污染物通常以非水相液体(non-aqueous phase liquids, NAPLs)的形式存在于地下水中。重非水相液体(dense NAPL, DNAPL)在重力和毛细管力的作用下向含水层底部迁移的过程中,最终聚集于低渗透性地层上形成DNAPL污染源区,以连续池状结构或呈不连续的离散状结构残留在多孔介质的孔隙中^[4-5],缓慢溶解于地下水,并随着地下水流动形成溶解羽,长期威胁人类健康^[6]。

在场地风险评估和修复过程中,对于地下水环境的管控一般采用污染物浓度限值标准^[7-8],但由于地层非均质性的影响,导致溶解相DNAPL污染物在含水层的分布并不均匀。Guilbeault等^[9]研究指出,5%~10%源区DNAPL污染物释放75%的溶解羽溶质通量。因此仅用少量的监测井监测数据无法准确评估污染源区的风险状况。为此学者提出了污染通量的概念,即地下水中通过某监测断面单位时间单位面积的污染物质量^[10]。如图1所示,DNAPL污染源沿地下水流动方向持续向地下水中释放溶解相污染物,形成污染羽,并在场地内迁移扩散。通过设置观测断面,可

以得到通过该断面的污染通量。对于风险管控而言,污染通量能更准确地评估场地的污染情况及污染源衰减过程,有助于制定出更合理的修复方案^[8-9]。

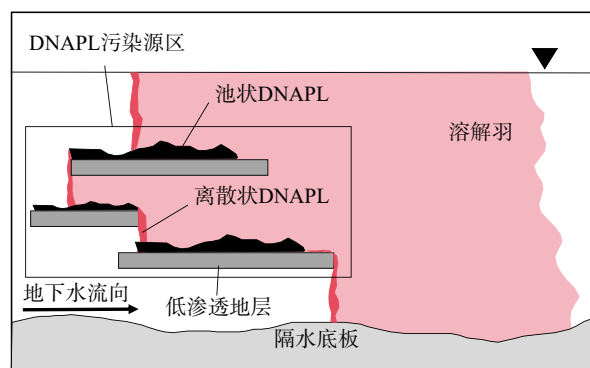


图1 DNAPL源区及溶解羽
Fig. 1 DNAPL source and plume

利用数学模型评估污染通量是DNAPL污染场地修复工作的重要环节。由于溶解相污染通量随污染源区衰减过程而变化,评估溶解相污染通量的数学模型一般包含污染源区衰减模型及溶解羽运移模型2部分^[11]。数值模型计算能力更强大,模拟精度更高,但对污染场地资料需求量大,操作复杂^[12-13],目前对于实际场地通常采用AT123D^[14]、DNAPLplume^[15]及REMChlor-MD^[16]等解析模型,相较于数值模型,解析模型计算精度较低,但所需场地资料少,操作简便,更适用于实际场地的快速评估^[15]。考虑到污染场地固有的非均质性以及模型参数存在尺度效应,需要升尺度方法以准确计算污染通量^[17-18]。目前已有的升尺度

模型主要包括简单幂律模型^[19-21]和双域模型^[22]。

在实际场地中,由于地层介质的非均质性,DNAPL污染源区会非常复杂^[23],且多个污染源的污染羽扩散方向并不完全一致,已有的解析软件无法同时考虑多个污染源共存的情况^[22],仅能基于扩散方向一致的假设,分别对单个污染源进行模拟,最后再对同一点处质量浓度进行叠加,在对实际场地进行模拟时,会产生较大的偏差。稀疏的土壤和地下水观测数据难以准确描述和预测污染物运移途径。因此对于实际污染场地,上述模型需要依据实际场地的观测数据,基于反演方法校正推估污染源区参数,并分析模型结果的不确定性。参数校正方法包括最小二乘法^[24]、极大似然估计^[25]、贝叶斯估计^[26]、高斯-牛顿法^[27]等。相较于其他方法,极大似然估计具有良好的收敛性,计算更简便^[25]。不确定性分析使用的方法通常有马尔科夫链蒙特卡洛模拟^[28]、自适应方向采样方法^[29]及线性化不确定性传递方法,在具有一定先验信息及数据的情况下,线性化不确定性传递方法相较于前两者计算量更小,更具优势^[30]。

由于实际场地受到的影响因素多,因此资料不确定性极高^[31],这给污染场地模拟工作带来了挑战。为此,文章基于考虑多污染源的升尺度解析模型提出了一种模拟 DNAPL 污染物衰减迁移的方法评估实际场地污染状况,通过监测井质量浓度观测数据推测污染源所处位置,基于极大似然估计的反演方法推估污染源及污染羽状况,对研究区内污染物的污染通量进行预测,并基于线性化不确定性传递方法对模拟结果进行不确定性分析,为场地风险评估决策提供依据。

1 研究方法

针对文章上述提出的问题,研究方法将从以下流程进行展开(图 2)。

1.1 DNAPL 污染源区衰减模型

污染源区的衰减模型可以使用幂函数模型描述^[14-15],基于该模型,考虑传质系数及动力学传质过程,即可计算上游污染源溶出后向下游的质量传输速率 $\dot{m}(t)$:

$$\dot{m}(t) = F_{mt} J_{cal} \left(\frac{M(t)}{M_{cal}} \right)^{\beta} \quad (1)$$

对式(1)积分,可得:

$$M(t) = \left[\max \left(0, M_{cal}^{1-\beta} - \left(\frac{J_{cal}}{M_{cal}} \right)^{\beta} F_{mt} (1-\beta) (t-t_{cal}) \right) \right]^{\frac{1}{1-\beta}} \quad (2)$$

式中: F_{mt} ——无量纲的传质增强因子;

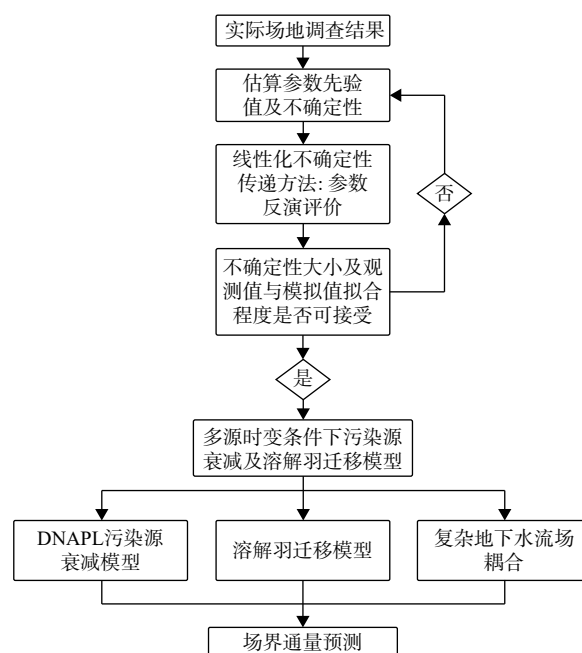


图 2 技术流程图

Fig. 2 Technique flow chart

J_{cal} ——观测日期(t_{cal})由上游污染源向下游的质量传输速率/($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$);

M_{cal} —— t_{cal} 时的污染源残留质量/kg;

$M(t)$ ——污染源剩余质量时变函数;

β ——污染源等效传质系数^[15]/ d^{-1} 。

1.2 溶解相污染羽的溶质运移模型

在实际场地中,含水介质具有非均质性,会引起污染物的反向扩散,因此,观测到单点的污染物质量浓度穿透曲线通常呈现早期的快速突破及后期的“拖尾”现象^[32]。DNAPL 溶解与传质过程中由于优势通道的存在,穿透曲线早期呈快速突破的部分称为通量浓度(C_F)^[31];溶质运移后期,低渗透性介质发生基质扩散产生驻留浓度(C_R)^[31],导致了“拖尾”的出现。因此,在描述溶解相污染羽在非均质含水层中的溶质运移过程时,需区分高渗透性介质和低渗透性介质对污染物质量浓度的贡献。考虑到场地非均质性及尺度效应的影响,将介质划分为流动区及不可流动区,对应于含水层中高渗介质与低渗介质^[33],进而采用流动区-不可流动区模型^[34]进行升尺度计算。为简化模型,假设流动区溶质运移通过对流和弥散 2 种方式进行,作为早期的优势通道,该部分污染物质量浓度为通量浓度;不可流动区溶质运移仅通过弥散的形式进行^[31],在溶质运移后期作为污染物质量浓度主要来源,该部分浓度称为驻留浓度。通量浓度与驻留浓度根据现场取样结果进行计算^[31](图 3), Q_i 为对应筛管

长度 L_i 的流量, C_i 为与 Q_i 对应的水流内的污染物质质量浓度。

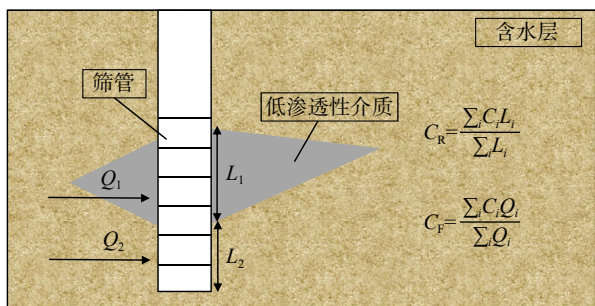


图3 利用实际取样结果计算通量浓度与驻留浓度的方法

Fig. 3 Methods of calculating flux concentration and resident concentration using actual sample

根据 Parker 等^[31] 于 2015 年的研究, 驻留浓度与通量浓度存在以下关系:

$$C_R - A_x \frac{\partial C_R}{\partial x} = C_F \quad (3)$$

式中: C_R ——驻留质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$;

x ——沿地下水流向上距污染源的距离/m;

A_x ——纵向弥散度/m;

C_F ——通量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 。

在地下水流稳定条件下的非均质含水层中, 溶解羽的迁移转换过程可由对流-弥散方程(advection-dispersion equation, ADE)^[35] 描述, 边界条件及初始条件如下:

$$\begin{cases} R \frac{\partial C}{\partial t} = A_x v \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + A_y v \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + A_z v \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda C \\ q C_F = \frac{\dot{m}(t)}{L_y L_z} \\ q \left(C_R - A_x \frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = \frac{\dot{m}(t)}{L_y L_z} \\ C(x, y, z, t) = 0 \quad (x < -x_{\text{source}}) \\ C(\infty, y, z, t) = 0 \\ C(x, \pm\infty, z, t) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

式中: A_x ——纵向弥散度/m;

A_y ——横向弥散度/m;

A_z ——垂向弥散度/m;

q ——达西流速/ $(\text{m} \cdot \text{d}^{-1})$;

R ——阻滞系数;

v ——地下水实际流速/ $(\text{m} \cdot \text{d}^{-1})$;

C ——含义根据边界条件而定, 可以代表通量浓度 C_F , 也可代表驻留浓度 C_R / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$;

x ——沿地下水流向上距污染源的距离/m;

x_{source} ——污染源区长度/m;

y ——垂直于水流方向距污染源中心的横向距离/m;

z ——垂直于水流方向距污染源中心的垂直距离/m;

t ——自初始释放以来的时间/d;

λ ——一阶衰减系数;

L_y ——垂直于水流方向任意处断面宽度/m;

L_z ——垂直于水流方向任意断面处高度/m。

根据式(3)(4), 含水层中溶解相污染浓度解析解统一表达式为:

$$C(x, y, z, t) = \frac{1}{L_y L_z \phi} \int_0^t \dot{m}(\tau) f_x(x, t-\tau) f_y(y, t-\tau) f_z(z, t-\tau) d\tau \quad (5)$$

式中: τ ——虚拟时间积分变量;

ϕ ——孔隙;

f_x 、 f_y 、 f_z ——之前时刻通过扩散驻留在 (x, y, z) 处的质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 。

对于多污染源共存的情况, 空间中任意一点的浓度为多个污染源的污染羽质量浓度在该点处的叠加。上述多污染源时变源强情况下污染羽时空演化数学模型已在实际工作中有多次应用, 其可靠性已得到验证^[20, 31, 34-35]。

由于实际情况中地下水流场较为复杂, 各个污染羽的扩散方向可能并不完全一致, 而解析解模型通常将流场默认考虑为单一流向流场。因此, 先将流场通过坐标转换的方式变为简单的线性流场, 对单个污染源的污染羽进行计算后再将对应坐标的浓度投射回实际流场中, 即可考虑复杂的流场情况。使用三次多项式描述污染羽的扩散方向^[35]:

$$Y = Y_0 + a(X - X_0) + b(X - X_0)^2 + c(X - X_0)^3 \quad (6)$$

式中: X_0 、 Y_0 ——污染源坐标;

a 、 b 、 c ——多项式系数;

X 、 Y ——流线上任意一点的坐标。

1.3 模型校正及不确定性分析方法

使用模型进行预测前需要对模型参数进行校正并对预测进行不确定性分析。当使用大量数据进行模型校正时, 需考虑对不同的观测数据分配对应权重, 以减少观测误差对校正结果的影响。假定观测误差满足高斯分布, 基于极大似然估计(maximum likelihood, ML)^[36] 及准线性地质统计理论^[37] 即可计算参数最佳估计值。各个参数及数据集均有不确定性, 可以通过使用限制最大似然法(restricted maximum likelihood, RML)^[38] 对其进行约束。

由于模拟场地污染物运移所需的参数较多, 过多

的参数识别严重降低校正精度,因此对于可以根据数学关系式的互相转换计算的多个参数仅需选择一个进行校正即可^[31]。当在具有合理的先验信息及观测数据的条件下对模型不确定性进行量化时,相较于马尔科夫链蒙特卡洛模拟和自适应方向采样方法,使用线性不确定性传递方法进行模型不确定性的量化计算量更小,结果更好^[39]。

2 DNAPL 污染场地概况

该场地位于江苏省常州市,原为农药厂,建于 1995 年,占地面积约 $1.5 \times 10^5 \text{ m}^2$,主要生产农药原药及制剂、化工中间体等精细化工产品,已于 2020 年年底全面停产并搬迁。该场地浅层为约 15 m 厚的潜水含水层,以粉质砂土和砂质粉土为主,含水层底板为相对隔水层,其中 7~9 m 深度存在不连续的低渗透性介

质,以黏土为主。潜水含水层能接受一定的大气降水入渗补给,污染物在低渗透性介质上形成蓄积。

2020 年土壤调查及 2021 年补充调查结果如表 1 所示,该场地污染源主要位于恶唑烷酮车间、噻唑酮车间及吡虫啉车间(图 4)。1,2—二氯乙烷作为重要的生产原料过程中间体,会大量存在于生产过程中,由于生产过程中的“跑、冒、滴、漏”,对场地土壤及地下水造成了严重污染。通过场地历史资料及现场勘察等手段,厂区内化学原料储罐使用年限为 20 a,推测污染物自 2015 年左右开始泄漏进入土壤与地下水中。

表 1 土壤调查结果
Table 1 Soil survey results

污染物	调查时期	检出值/(mg·kg ⁻¹)	最大值区域位置
1,2—二氯乙烷	2020 年详查	395	恶唑烷酮车间、噻唑酮车间
	2021 年补充调查	333	吡虫啉车间

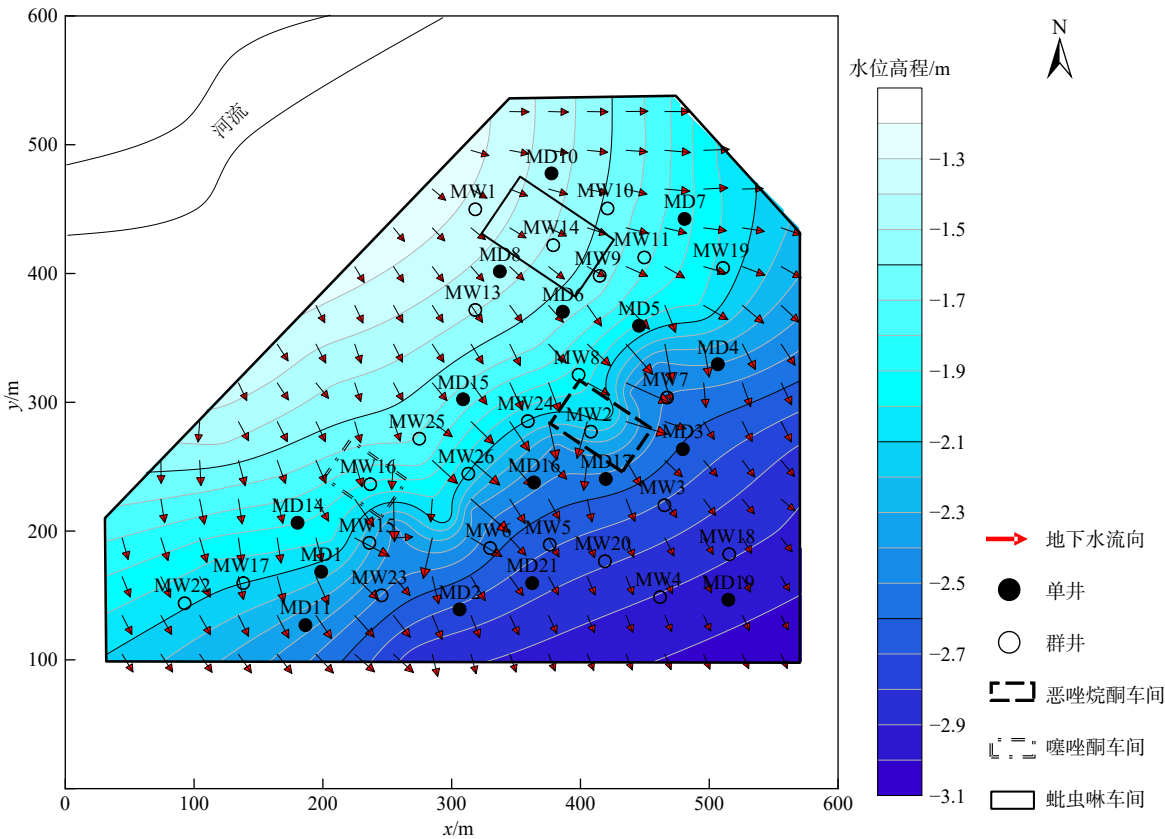


图 4 场地概况及监测井布设及地下水流场

Fig. 4 Site overview, monitoring well layout, and groundwater flow field

场地内设置了 15 口单井(深度为 15 m,井编号前缀为 MD),25 口群井(深度分别为 8 m 和 15 m,井编号前缀为 MW)作为监测井(图 2)^[39]。地下水调查结果如表 2 所示。地下水污染物浓度分布区域与土壤调查结果吻合。根据场地调查资料,地下水流速约为

表 2 地下水调查结果

Table 2 Groundwater survey results

污染物	采样深度 /m	质量浓度 /(μg·L ⁻¹)	最大值点位井编号 /深度	最大值区域位置
1,2—二氯乙烷	8	1.16 ~ 26 759	MW9/8 m	恶唑烷酮车间
	15	1.8 ~ 15 726	MW14/15 m	恶唑烷酮车间

0.02 m/d, 由于场地西北侧存在河流, 地下水接受地表水补给, 且含水层具有非均质性, 导致地下水流场流向不统一, 主要流向自西北向东南, 地下水流向全年较稳定。

场地监测井布设情况及地下水流场如图 4 所示。

3 模型校正及污染通量评估结果

2021 年 6 月场地污染羽分布及迁移情况如图 5 所示。由于场地地下介质的复杂性, 各个污染羽扩散方向有所区别, 位于噻唑酮车间、恶唑烷酮车间的污染源扩散方向为自西北向东南, 位于吡虫啉车间的污染源扩散方向更接近于自西向东。

2021—2022 年对场地内污染物每 3 个月进行一次取样监测。根据场地污染羽分布情况(图 5), 可推测场地内存在 3 个污染源, 分别位于 MW16(污染源 1)、MW2(污染源 2)及 MW9(污染源 3)附近, 共有 780 个观测数据。在反演过程中, 对低质量浓度数据赋予更高的权重能更准确地描述污染羽的扩散范围^[33], 因此, 假设观测误差服从标准正态分布^[31], 观测误差标准差设为真实值的 5%, 数据权重(ω_i)取观测数据误差标准差(σ_i)的倒数^[40]($\omega_i = \frac{1}{\sigma_i}$), 以增加低质量浓度区域的数据权重。

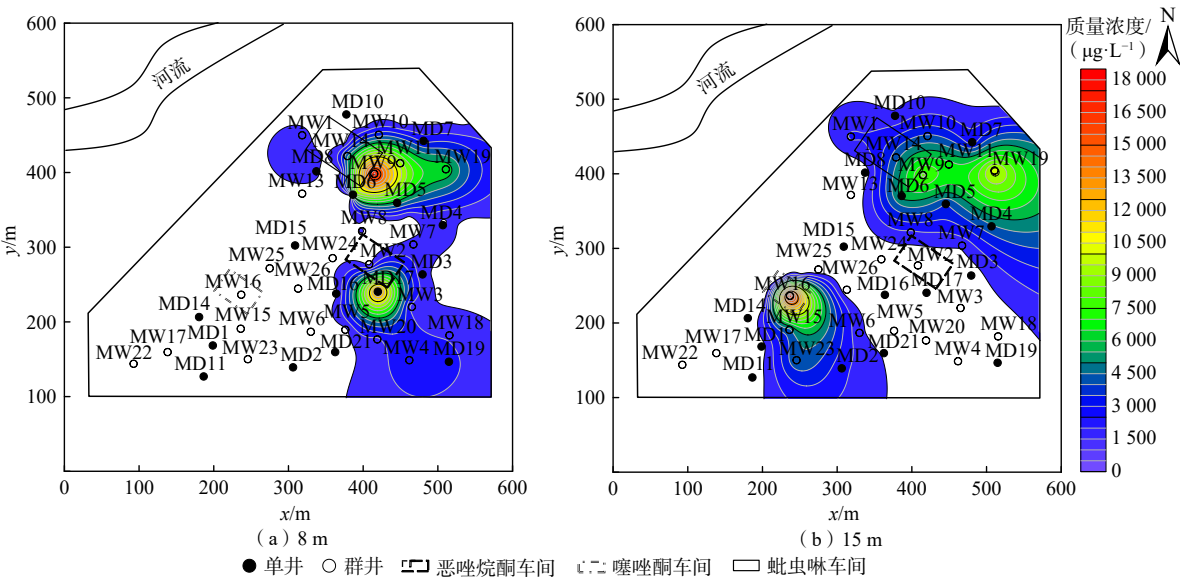


图 5 2021 年 6 月不同埋深污染羽迁移分布情况
Fig. 5 Plumes at different depths in June, 2021

根据场地监测资料, 确定场地污染源相关参数及含水层参数。由于实际场地数据资料欠缺, 对于污染源及部分含水层相关参数难以确定, 因此需要进行校正。由于模型中参数较多, 在实际工作中需要节约调查成本, 参照前人工作, 此处选择地下水流速、低渗透介质等效厚度、3 个污染源的污染物质量、污染源质量通量、污染源等效传质系数及污染源形成时间等共计 14 个模型关键参数对模型进行校正^[41-42]。由于地下水流场复杂, 不同点引出的流线在流线方程中的参数值均有变化, 且在数据较少的条件下, 校正参数过多会降低模型校正精度^[39], 因此, 校正过程中以污染羽分布图中污染羽中心线方向作为污染羽扩散方向, 固定流线方程中的参数对污染羽扩散方向进行描述(表 3)。共进行 2 次校正, 第 1 次校正设置污染物扩

散方向均为自西北向东南, 第 2 次校正考虑污染羽不同的扩散方向, 两次校正的数据权重均为 $\omega_i = \frac{1}{\sigma_i}$ 。

表 3 3 个污染源流线方程系数			
Table 3 Flow line equation coefficients of three sources			
参数	污染源1	污染源2	污染源3
<i>a</i>	-1.8	-1.5	-0.087 5
<i>b</i>	0	-0.000 05	0.000 01
<i>c</i>	0	0	0

模型校正拟合如图 6 所示。若假设污染羽均自西北向东南扩散, R^2 仅达到了 0.580 7, 如图 6(a)所示, 可以看出模型的拟合结果很差, 无法合理反映场地污染羽扩散状况及运移过程。当对低浓度数据赋予更高的权重时, 高浓度区域权重占比下降, 模型在经过校

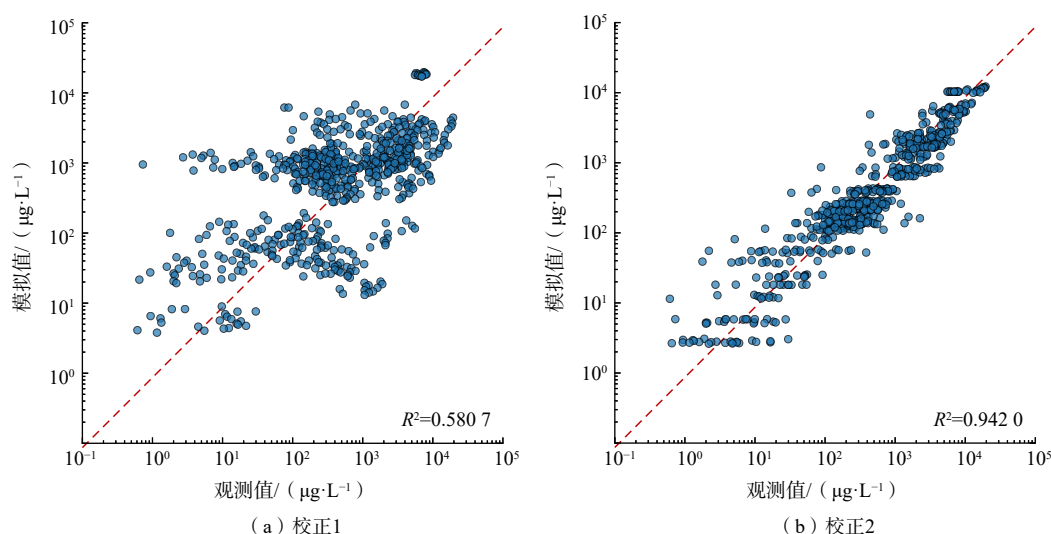


图6 污染物浓度模拟值与观测值对比

Fig. 6 Comparison of simulated values with observed values of pollutant concentration

正后对高质量浓度区域浓度的估计会产生误差,不均匀分布于45°线两侧。相较于校正1,校正2在考虑了污染羽扩散方向后,质量浓度观测值和模拟值的相关性系数更高, R^2 达到了0.9420,如图6(b)所示,模拟值与质量浓度观测值的散点更均匀的分布于45°线两侧,由此可以看出,校正2的反演结果更好,更能合理反应场地内污染物的运移过程。

参数先验值、校正结果及参数不确定性如图7所示。在结合地下水流向考虑污染羽扩散方向后,校正2的校准结果的95%置信区间均小于校正1的校正结果。但由于观测数据本身均为单个样本得出的结果,受到测量、取样等外部条件的影响较大,导致部分低浓度数据测量结果可能有较大偏差。因此,仅凭分配权重的方式不足以说明每个观测数据的可靠性。而对于观测数据而言,高浓度数据的精度受测量误差的影响较小,低浓度数据的精度会因为测量误差的影响受到较大的扰动,因此在校正过程中,不能有效降低数据“噪声”对模型预测的影响,导致了污染源3在2次校正结果中不确定性范围均较大,在结合地下水流向考虑污染羽不同扩散方向后结果的置信区间没有显著减小。

图8(a)展示了2023—2027年5a内场地所有场界总污染通量变化及其不确定性。2023—2027年场界污染通量的最优估计值由73.66 g/d下降至66.77 g/d;2023年的95%置信区间为(73.66±0.71) g/d,2027年的95%置信区间为(66.77±0.87) g/d,不确定性有小幅度的上升。场界污染通量的预测不确定性稳定且范围

较小,预测结果可靠,能够基于此结果为场地管理决策提供有效信息。图8(b)展示了场地内污染源残余总污染物质量的变化情况,源区残余总质量最佳估计值由2023年的2412.18 kg减少至2027年的2224.01 kg,95%置信区间由(2412.18±772.27) kg变化至(2224.01±776.57) kg,由于污染源3反演得到的参数结果置信区间较大,导致源区残余总质量预测不确定性较大。

由预测结果可知,由于污染物泄漏时间早,场地污染时间长,污染物运移范围已超出场界,对场地外的环境造成了污染,且场地内污染源仍持续释放污染物进入含水层中。基于上述预测结果,建议:(1)由于部分污染物已运移到场界外,需要将修复区域扩大;(2)于场界处沿污染羽扩散方向采取修复措施,控制场界处的污染物质量浓度;(3)由于污染源仍持续向场地内释放污染物,且污染物运移已超出场界,应于场界外或场界处设置监测井,以监测污染物扩散范围及修复效果,加强场地污染管控,防止对环境造成更严重的影响。

4 结论

(1)针对氯代烃类污染场地提出了一种基于实际场地土壤和地下水观测数据反演污染源区并预测场界污染通量的计算框架。该框架基于升尺度解析模型,可以模拟同时存在多个污染源的情景,同时可以处理由于地下水流场复杂导致多个污染源向不同流向扩散的情景。该框架基于极大似然估计反演方法识别污染源区,采用线性化不确定性传递方法评估基

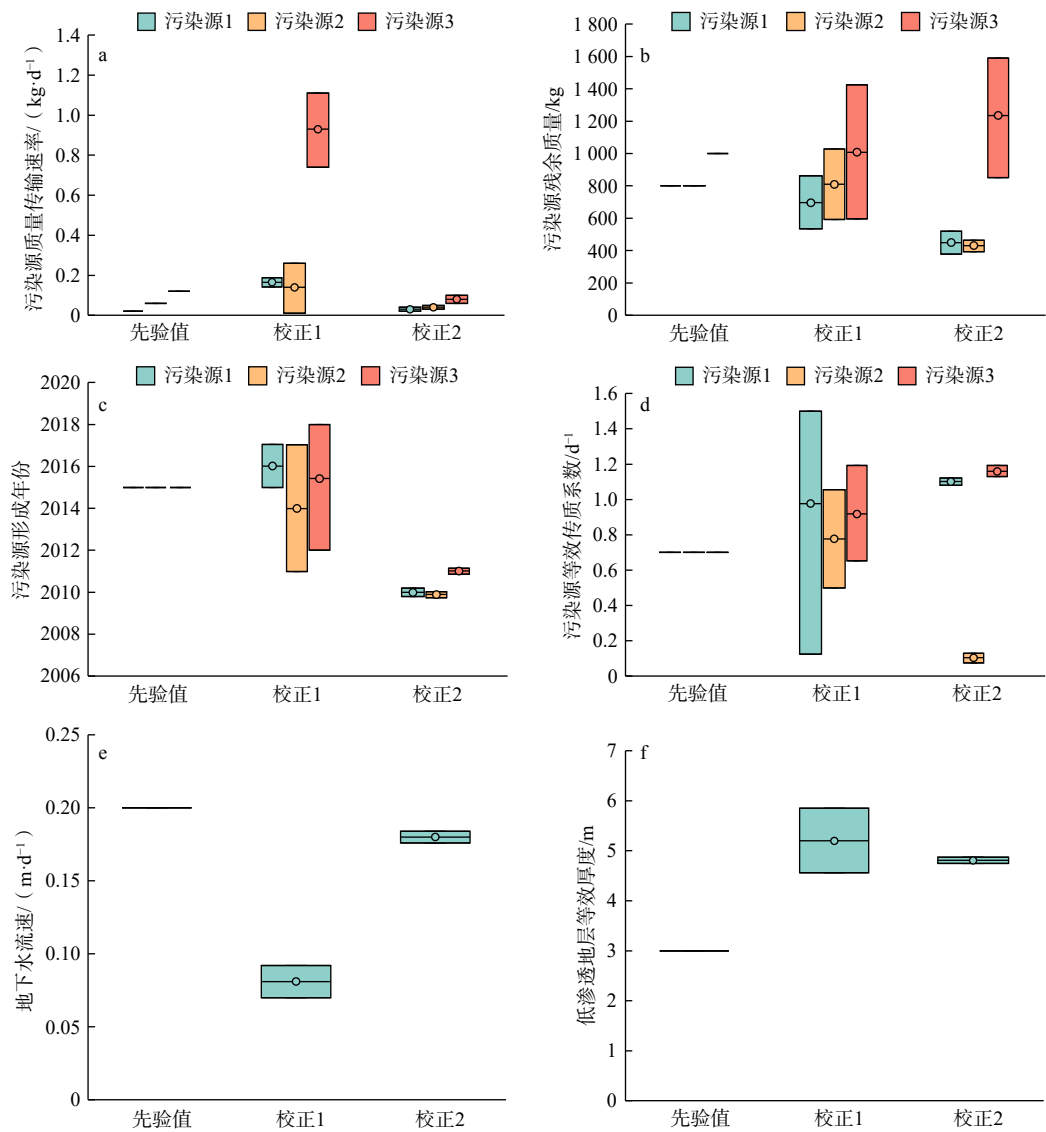


图 7 参数校正结果及其 95% 置信区间 (污染源等效传质系数先验信息不足时可先将先验值设为 0.7^[31-32])

Fig. 7 Parameter correction results and 95% confidence interval (Prior value can be set as 0.7 when prior information of pollution source equivalent mass transfer coefficient is insufficient^[31-32])

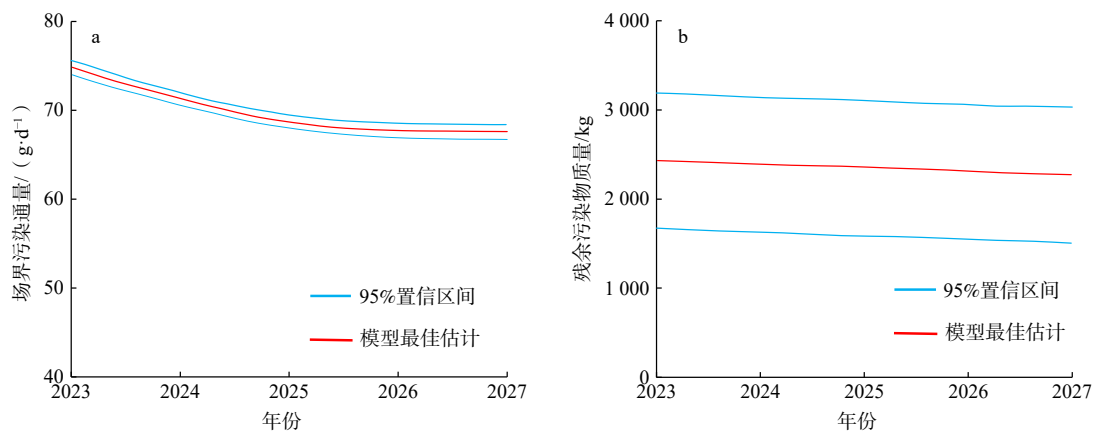


图 8 未来 5 a 的场界污染通量及污染源残余总质量预测及其 95% 置信区间

Fig. 8 Field boundary flux and total residual source mass forecast and 95% confidence interval in next 5 years

于校正后模型预测场界污染通量的不确定性。

(2)以常州某典型氯代烃污染场地为例验证该框架的有效性。模型校正结果表明,针对该场地若校正时结合地下水流场合理设置污染羽扩散方向可有效提高模型校正精度。目前该场地污染物运移范围已超出场界,2023—2027年场界污染通量的最优估计值由 73.66 g/d 下降至 66.77 g/d; 95% 置信区间由 2023 年的(73.66±0.71) g/d 变化为 2027 年的(66.77±0.87) g/d, 预测结果不确定性较小。基于该模拟结果,为场地管理提出了及时在场界处采取修复措施,在场界外设置监测井等建议,对场地的风险评估及管理提供了参考依据。

(3)文章仅针对自然条件下氯代烃类污染物的污染源衰减及溶解羽迁移过程提出了场界污染通量的计算框架,并未针对后续修复措施提出模拟手段。面对情况更加复杂的场地模拟存在局限性,后续可根据场界污染通量及场地内污染物运移情况的预测结果,针对场地设计修复方案并进行模拟,计算采用针对性修复手段情况下的场界通量变化,为该场地的管理及修复提供更具针对性的措施。

(4)相较于数值模型,文章所提出的解析模型所需资料少,计算快捷,且亦能合理反映场地污染物运移状况,更适用于大多数资料不充分的实际场地评估。但文章中所提出的模型将低渗透性介质视作呈层状分布,这与大部分实际场地的状况有所出入,不能体现空间分布上的随机性,有待后续研究对该解析模型使用的升尺度概念模型进行进一步改进。

参考文献 (References):

- [1] 陆强,李辉,林匡飞,等.上海浦东某氯代烃场地地下水污染现状调查[J].环境科学学报,2016,36(5): 1730 - 1737. [LU Qiang, LI Hui, LIN Kuangfei, et al. Investigation of chlorinated hydrocarbons in groundwater from a typical contaminated site in pudong district, Shanghai[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(5): 1730 - 1737. (in Chinese with English abstract)]
- [2] 保航,江卓珊,罗彩访,等.中国城市污染地块开发利用中的问题与对策[R/OL].南京:南京大学(溧水)生态环境研究院,2019.[2023-06-09]. [BAO Hang, JIANG Zhuoshan, LUO Caifang, et al. Problems and countermeasures in the development and utilization of polluted land in Chinese cities[R/OL]. Nanjing: Lishui Institute of Ecological Environment, Nanjing University, 2019. (2019-04-17) [2023-06-09]. <https://www.greenpeace.org.cn/2019/04/17/redeveloping-the-polluted-land-under-chinas-cities-problems-and-solutions-report/>. (in Chinese)]
- [3] 朱辉,叶淑君,吴吉春,等.中国典型有机污染场地土层岩性和污染物特征分析[J].地学前缘,2021,28(5): 26 - 34. [ZHU Hui, YE Shujun, WU Jichun, et al. Characteristics of soil lithology and pollutants in typical contamination sites in China[J]. Earth Science Frontiers, 2021, 28(5): 26 - 34. (in Chinese with English abstract)]
- [4] KUEPER B H, REDMAN D, STARR R C, et al. A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water table: Spatial distribution of residual and pooled DNAPL[J]. Ground Water, 1993, 31(5): 756 - 766.
- [5] MERCER J W, COHEN R M. A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1990, 6(2): 107 - 163.
- [6] FRIED J J. Groundwater pollution: Theory, methodology, modelling and practical rules[M]. New York: Elsevier Scientific Pub. Co., 1975.
- [7] 宋美钰,施小清,马春龙,等.复杂 DNAPL 污染源区溶解相污染通量的升尺度计算[J].中国环境科学,2022,42(5): 2095 - 2104. [SONG Meiyu, SHI Xiaoqing, MA Chunlong, et al. Upscaling dissolved phase mass flux for complex DNAPL source zones[J]. China Environmental Science, 2022, 42(5): 2095 - 2104. (in Chinese with English abstract)]
- [8] 边淑贞.氯代烃污染地下水中重质非水相液体通量估算研究[D].保定:河北农业大学,2015. [BIAN Shuzhen. Research on contaminant mass flux of dense Non-Aqueous phase liquids in chlorinated hydrocarbon contaminated site[D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2015. (in Chinese with English abstract)]
- [9] GUILBEAULT M A, PARKER B L, CHERRY J A. Mass and flux distributions from DNAPL zones in sandy aquifers[J]. Groundwater, 2005, 43(1): 70 - 86.
- [10] INTEGRATED DNAPL SITE STRATEGY TEAM. Use and measurement of mass flux and mass discharge [EB/OL]. Washington: Interstate Technology & Regulatory Council, 2010. (2021-06) [2023-06-09]. <https://maf-1.itrcweb.org/>.
- [11] FALTA R W, BASU N, RAO P S. Assessing impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones: II.

- Coupling source strength functions to plume evolution[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2005, 79(1/2): 45 – 66.
- [12] GUO Yongli, WEN Zhang, ZHANG Cheng, et al. Contamination characteristics of chlorinated hydrocarbons in a fractured karst aquifer using TMVOC and hydrochemical techniques[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 794: 148717.
- [13] KAZEMI NIA KORRANI A, SEPEHRNOORI K, DELSHAD M. Coupling IPhreeqc with UTCHEM to model reactive flow and transport[J]. *Computers & Geosciences*, 2015, 82: 152 – 169.
- [14] 张小茅, 周俊, 熊小锋, 等. 地下水环境影响评价中污染物运移模拟软件的适宜性评估 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(1): 10 – 16. [ZHANG Xiaomao, ZHOU Jun, XIONG Xiaofeng, et al. Evaluation of contaminant transport modeling software for groundwater environmental impact assessment[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(1): 10 – 16. (in Chinese with English abstract)]
- [15] 孙科, 吴吉春, 施小清, 等. 应用 DNAPL plume 快速评估场地 DNAPL 污染 [J]. *水文地质工程地质*, 2013, 40(6): 92 – 97. [SUN Ke, WU Jichun, SHI Xiaoqing, et al. Rapid evaluation of field DNAPL contamination based on DNAPL plume[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2013, 40(6): 92 – 97. (in Chinese with English abstract)]
- [16] FARHAT S K, NEWELL C J, LEE S A, et al. Impact of matrix diffusion on the migration of groundwater plumes for Perfluoroalkyl acids (PFAAs) and other non-degradable compounds[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2022, 247: 103987.
- [17] 薛佩佩, 文章, 梁杏. 地质统计学在含水层参数空间变异研究中的应用进展与发展趋势 [J]. *地质科技通报*, 2022, 41(1): 209 – 222. [XUE Peipei, WEN Zhang, LIANG Xing. Application and development trend of geostatistics in the research of spatial variation of aquifer parameters[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, 41(1): 209 – 222. (in Chinese with English abstract)]
- [18] 郭芷琳, 马瑞, 张勇, 等. 地下水污染物在高度非均质介质中的迁移过程: 机理与数值模拟综述 [J]. *中国科学(地球科学)*, 2021, 51(11): 1817 – 1836. [GUO Zhilin, MA Rui, ZHANG Yong, et al. Contaminant transport in heterogeneous aquifers: A critical review of mechanisms and numerical methods of non-Fickian dispersion[J]. *Scientia Sinica(Terrae)*, 2021, 51(11): 1817 – 1836. (in Chinese with English abstract)]
- [19] ZHU Jianting, SYKES J F. Simple screening models of NAPL dissolution in the subsurface[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004, 72(1/4): 245 – 258.
- [20] PARKER J C, PARK E. Modeling field-scale dense nonaqueous phase liquid dissolution kinetics in heterogeneous aquifers[J]. *Water Resources Research*, 2004, 40(5): 147 – 158.
- [21] STEWART L D, CHAMBON J C, WIDDOWSON M A, et al. Upscaled modeling of complex DNAPL dissolution[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2022, 244: 103920.
- [22] CHRIST J A, RAMSBURG C A, PENNELL K D, et al. Predicting DNAPL mass discharge from pool-dominated source zones[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 114(1/4): 18 – 34.
- [23] 程洲, 吴吉春, 徐红霞, 等. DNAPL 在透镜体及表面活性剂作用下的运移研究 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(11): 2888 – 2896. [CHENG Zhou, WU Jichun, XU Hongxia, et al. Investigation of the migration characteristic of DNAPL in aquifer with lenses and under the action of surfactant flushing[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(11): 2888 – 2896. (in Chinese with English abstract)]
- [24] LI Hailong, YANG Qichang. A least-squares penalty method algorithm for inverse problems of steady-state aquifer models[J]. *Advances in Water Resources*, 2000, 23(8): 867 – 880.
- [25] HOLLENBECK K J, JENSEN K H, et al. Maximum-likelihood estimation of unsaturated hydraulic parameters[J]. *Journal of Hydrology*, 210(1/4): 192–205.
- [26] YOUNES A, ZAOUALI J, FAHS M, et al. Bayesian soil parameter estimation: Results of percolation-drainage vs infiltration laboratory experiments[J]. *Journal of Hydrology*, 2018, 565: 770 – 778.
- [27] BENTLEY L R. Least squares solution and calibration of steady state groundwater flow systems[J]. *Advances in Water Resources*, 1993, 16(2): 137 – 148.
- [28] LIU Xiaoyi, CARDIFF M A, KITANIDIS P K, et al. Parameter estimation in nonlinear environmental problems[J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2010, 24(7): 1003 – 1022.
- [29] GILKS W R, ROBERTS G O, GEORGE E I. Adaptive direction sampling[J]. *Journal of the Royal Statistical Society Series D(The Statistician)*, 1994, 43(1): 179 –

- 189.
- [30] CARDIFF M, LIU Xiaoyi, KITANIDIS P K, et al. Cost optimization of DNAPL source and plume remediation under uncertainty using a semi-analytic model[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 113(1/4): 25 – 43.
- [31] PARKER J, KIM U, BORDEN B. A practical approach for remediation performance assessment and optimization at DNAPL sites for early identification and correction of problems considering uncertainty[R]. America: University of Tennessee, 2018.
- [32] 袁松虎, 张鹏, 康学远, 等. 含水层非均质性与污染修复[J]. *地球科学*, 2024, 49(1): 375 – 378. [YUAN Songhu, ZHANG Peng, KANG Xueyuan, et al. Aquifer heterogeneity and contamination remediation[J]. *Earth Science*, 2024, 49(1): 375 – 378. (in Chinese with English abstract)]
- [33] PARKER J, KIM U, KITANIDIS P, et al. Stochastic cost optimization of DNAPL remediation—method description and sensitivity study[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2012, 38: 74 – 88.
- [34] GENUCHTEN M, WIERENGA P J. Mass transfer studies in sorbing porous media I. analytical solutions[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1976, 40(4): 473 – 480.
- [35] PARKER J C, KIM U. An upscaled approach for transport in media with extended tailing due to back-diffusion using analytical and numerical solutions of the advection dispersion equation[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 182: 157 – 172.
- [36] MAYER A S, HUANG Changlin. Development and application of a coupled-process parameter inversion model based on the maximum likelihood estimation method[J]. *Advances in Water Resources*, 1999, 22(8): 841 – 853.
- [37] KITANIDIS P K. Quasi - linear geostatistical theory for inversing[J]. *Water Resources Research*, 1995, 31(10): 2411 – 2419.
- [38] KITANIDIS P K. Parametric estimation of covariances of regionalized variables1[J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 1987, 23(4): 557 – 567.
- [39] 中华人民共和国生态环境部. 地下水环境监测技术规范: HJ 164—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020. [Ministry of Ecology and Environment of People’s Republic of China. Technical specifications for environmental monitoring of groundwater; HJ 164—2020[S]. Beijing: China Environmental Press, 2020. (in Chinese)]
- [40] 兰天, 焦友军, 施小清, 等. 观测数据权重对地下水有机污染物生物降解模型参数估计的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(8): 3040 – 3048. [LAN Tian, JIAO Youjun, SHI Xiaoqing, et al. Effect of the observation weights on model parameter estimation for biodegradation of organic containments in groundwater[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(8): 3040 – 3048. (in Chinese with English abstract)]
- [41] 杜方舟, 施小清, 康学远. 污染地块中 NAPL 相污染源存在的判定方法改进及软件开发[J]. *安全与环境工程*, 2022, 29(5): 175 – 182. [DU Fangzhou, SHI Xiaoqing, KANG Xueyuan. Improved method and software development for assessing NAPL phase presence in contaminated sites[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2022, 29(5): 175 – 182. (in Chinese with English abstract)]
- [42] 宋美钰, 施小清, 康学远, 等. DNAPL 场地污染通量升尺度预测的敏感性分析[J]. *地质科技通报*, 2023, 42(2): 327 – 335. [SONG Meiyu, SHI Xiaoqing, KANG Xueyuan, et al. Sensitivity analysis of upscaling prediction of the mass flux at DNAPL contaminated sites[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2023, 42(2): 327 – 335. (in Chinese with English abstract)]

编辑: 宗 爽