万长园,王慧芳,王明玉.三氯乙烯在双重介质中的泄漏挥发实验研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):5143-5151.
Wan C Y, Wang H F, Wang M Y. Experiments study on TCE volatilization following leakage in dual-mediasystems [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):5143-5151.

三氯乙烯在双重介质中的泄漏挥发实验研究

万长园[1,2],王慧芳[3],王明玉[3*] (1.辽宁工程技术大学矿业学院,辽宁 阜新 123032；2.山西工学院能源工程学院,山西 朔州 036000；3.中国科学院大学资源与环境学院,北京 101408)

摘要：利用典型双重介质物理模拟实验和有限差分方法揭示隙宽和孔隙度对 TCE(三氯乙烯)挥发的定性影响,并分析根据 4 种经验模型计算的有效扩散系数及其对应的挥发通量的差异,同时推算非水溶相(Napl)TCE 对挥发的贡献.发现由 3~5mm 砂石构成的透水块(P5)搭建而成含 1 条隙宽 3mm 垂向裂隙(F3)的双重介质 P5F3 在 Napl 泄漏后快速进入地下水后,“气-土”界面气相挥发通量较由 2~3mm 砂石构成的透水块(P3)搭建而成含 1 条隙宽 1mm 的垂向裂隙(F1)的双重介质 P3F1 小.将泄漏源区域附近分为源上游区、泄漏源(裂隙)区和源下游区,并比较水溶相 TCE 在各区域对应“气-土”界面上方挥发通量,通量大小排序是“裂隙区”>“源下游区”>“源上游区”;裂隙隙宽与孔隙块体长度比是 1:150 与 1:50 时,裂隙中水溶相 TCE 挥发通量分别占整体的 3%与 5%;Bartelt-Hunt 模型对应的有效扩散系数计算的界面通量最大,最小的是 Currie 模型.Napl 相 TCE 泄漏在含裂隙孔隙介质包气带中,且包气带厚度较小,Napl 相 TCE 挥发对其关键界面通量的贡献远大于水溶相 TCE;根据空气罩内气相 TCE 浓度与数值计算的水溶相挥发浓度之差可知该贡献可达 78%以上.

关键词：含裂隙孔隙介质；挥发性有机物(VOC)；双重介质；三氯乙烯(TCE)；挥发通量；实验研究
中图分类号：X53,X523 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-5143-09

Experiments study on TCE volatilization following leakage in dual-mediasystems. WAN Chang-yuan[1,2], WANG Hui-fang[3], WANG Ming-yu[3*] (1.College of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123032, China；2.School of Energy Engineering, Shanxi College of Technology, Shuozhou 036000, China；3.College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijng 101408, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：5143~5151

Abstract：Trichloroethylene (TCE), a common chlorinated hydrocarbon and volatile organic compound (VOC), poses significant risks to environmental and human health. Its volatilization and diffusion in fractured porous media are complex and difficult to characterize. The volatilization behavior of TCE at the air-soil interface of complex dual media remains poorly understood experimentally. Simulation experiments of NAPL-phase TCE leakage in dual-media systems, combined with finite difference numerical technique, were used to qualitatively assess the influences of fracture and pore structure geometry on TCE volatilization and diffusion. The diffusional fluxes of TCE volatizedfrom the aqueous phase, calculated using effective diffusion coefficients (D_e) obtained from four empiricalandsemi-empirical models, werecompared. In addition, the contribution of volatilization fluxes of TCE from the non-aqueous phase liquid (NAPL)was also analyzed. We find the volatilization flux of TCE at the air-soil interface of the complex structure P5F3 constructed with permeable blocks made of 3~5mm gravel (P5) and a 3mm-aperture vertical fracture (F3) was lower than thatof structure P3F1. Comparison the TCE diffusional flux volatilized from the aqueous phase at the air-soil interface over the upstream-source, source, and downstream-source regions, thehighest vapor flux was estimated overfracture region, followed by the downstream-source region, with the upstream-source region showing the lowest flux. TCE vapor diffusional flux from aqueous phaseoverfracture region accounts for 3% and 5% of the total fluxover entire regionwhenthe ratio of fracture width to permeable block length is 1:150 and 1:50, respectively. The interface diffusional fluxbased on D_e from the Bartelt-Hunt model is the largest, while that from the Currie model is the smallest. The amount of vapor TCE volatized from Napl-phaseis significantly greater than that fromaqueous phase, the former may account for more than 78% of total gas-phase TCE, based on the discrepancy between the gas-phase TCE concentration measured under the sealed air chamber in the lab and the value estimated numerically from the aqueous phase alone.

Key words：fractured porous media；volatile organic compounds (VOC)；dual media；trichloroethylene (TCE)；volatilization flux；experimental study

收稿日期：2025-02-14
基金项目：国家重点研发计划项目(2024YFC3712702,2020YFC1807102);国家自然科学基金资助项目(42207106)
* 责任作者，教授, mwang@ucas.ac.cn

包气带中挥发性有机物(VOC)的运移对于理解地下及地表大气中有机污染物的交换和分配非常重要[1],VOC 在空气−土壤界面("气−土"界面)的交换是决定这些化合物的环境时空分布和人类暴露的最重要过程之一.

三氯乙烯(TCE)是典型的有毒挥发性有机物,因应用广泛[2],对土壤和地下水造成了严重的污染.已知世界上地下水中最大 TCE 污染羽,绵延 19.64km,学者预测污染羽仍以 100~160m/a 的速度向下游扩散[3].京津冀浅层地下水中 VOCs 的污染(其中包括 TCE)占比近 30%[4-5].污染了土壤和浅层地下水的 TCE,因具有很高的亨利常数[6],极易以蒸汽入侵的方式扩散至地表和建筑物内[7],进而威胁人体健康和生态安全[8-9],VOC 的"气−土"界面挥发也是污染的土壤和地下水自然衰减的重要过程[10].

TCE 在包气带以及"气−土"这一关键界面挥发量由环境要素(温度、气压、湿度等)[11]、地质结构要素(孔隙度、曲折度、孔径分布等)[12-13]和土壤有机质含量控制.自然土壤上方气压具有昼夜和季节变化特征,这些变化引起空气流动,接近"气−土"界面的包气带内存在气体流动,但 Choi 等[14]通过实测数据显示自然土壤中空气饱和度大时,TCE 的扩散通量远远大于对流通量.不同相态的 VOC 渗透通量对介质几何形态的敏感性存在差异,挥发气体的渗透通量更容易受介质的曲折度、孔隙度以及裂隙面粗糙度等几何特征的影响[15];挥发气体在包气带土壤这种有效扩散率(D_e/D_0)范围可达 10^{-10}~1.0 的多孔形状/拓扑结构介质[16]中扩散,增加了其定量难度.He 等[17]通过构建 3D 双重介质(孔隙−裂隙介质)计算机模型识别了主要影响"气−土"界面挥发量的介质几何特征[17],为挥发气体在复杂包气带介质中扩散定量计算提供了一定的理论参考.

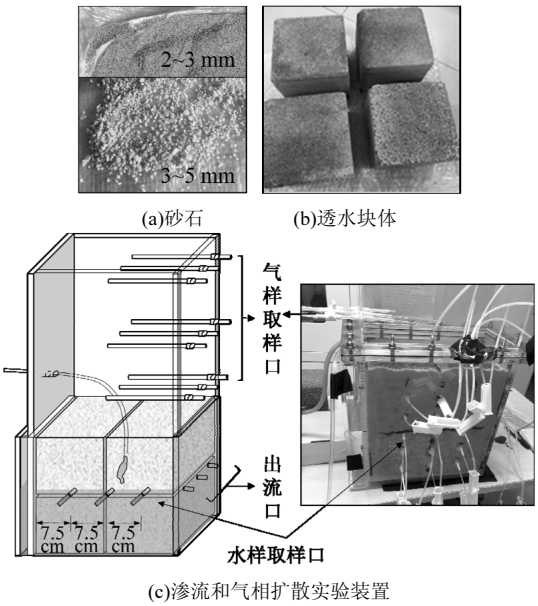
综上可知,包气带介质的非均匀性可能对有效扩散系数产生多重影响,这些影响体现在孔径分布差异、有效断面的减少和孔隙通道的曲折性对扩散分子的阻滞作用[18-19]以及高隙宽裂隙的优先扩散及细小缝隙面的滑移效应[20]等.对于含裂隙的孔隙介质,孔隙和裂隙几何综合形态如何影响 TCE 在地表或"气−土"界面通量,还未见实验报道.

本文构建了典型含裂隙孔隙介质物理结构并实施了 TCE 气相扩散实验,根据毛管带(土−水界面)的浓度实测值为源浓度数值计算两种源强浓度下 4 种几何特征(孔隙度−裂隙隙宽组合)的双重介质"气−土"关键界面挥发浓度,并利用空气中的 TCE 的观测浓度推测 Napl(非水溶)相 TCE 的挥发贡献,揭示含裂隙孔隙介质"气−土"界面扩散通量特征.为 Napl 相挥发类有机物发生近地表泄漏事故后,进入砂砾岩裂隙岩溶水[21-22]、含裂隙风化粘土冰碛物含水层[23]、或碎屑岩类孔隙裂隙含水层[24]等类似典型含裂隙孔隙地下介质时,提供一定的地面气相污染扩散特征评价和污染风险评价的参考.同时为因地基开裂导致潜在的污染气体通过优先通道入侵的风险评价提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验方法与实验材料

选取试制的正方体透水块(边长 15cm)作为典型的孔隙介质,该块体由砂石和透水混凝土用增强剂(CN110041005B)混合压制(可增加块体的硬度,但不影响透水性)而成.



(a)砂石 (b)透水块体

(c)渗流和气相扩散实验装置

图 1 物理实验材料和实验装置

Fig.1 Experimental materials and devices for physics experiments

用筛分出的 2~3mm 和 3~5mm 砂石(河北省漳河流域)(图 1−(a))分别制作了代表两个孔隙度的孔隙介质透水块体(见图 1−(b)).将 4 个块体摆放在有机玻璃箱内,上下层各 2 块,构建成含裂隙的孔隙介

质物理渗流结构(见图 1-(c)).

4 个透水块体构成的渗流体包括水平和垂直相交的两个平行板裂隙.透水块体与有机玻璃箱间的缝隙(除进水外的 3 个立面和底面)填充石英砂和膨润土混合物,进水面处透水块体和有机玻璃箱间的缝隙填充了粒径 8 目的石英砂.

渗流体上方安装空气罩和气体取样管.垂向上气样取样管分别安装在距离“气-土”界面 4.5,15 和 30cm 处.用无菌注射器将 TCE(非水溶相 Napl)注入内径 2mm/0.5mm 聚四氟乙烯引流管,引流管末端位于竖直裂隙(隙宽 3mm/1mm)深度 7.5cm 处.垂直于有机玻璃箱立面,在水平裂隙中以 7.5cm 为间隔安装 3 个取样管,取样管伸入裂隙内 7.5cm 深(见图 1-(c)).

实验中采集空气罩内的气样并依据《环境空气挥发性卤代烃的测定活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》(HJ 645-2013)[25](二硫化碳萃取-100%甲基硅氧烷毛管柱分离(50m)-ECD 检测器(高纯氮气载气))测量气体中 TCE 的含量;同时采集“土-水”界面附近的水样,并依据《水质挥发性卤代烃的测定顶空气相色谱法》(HJ620-2011)[26](顶空进样(气态分离)-100%甲基硅氧烷毛管柱分离(50m)-ECD 检测器(高纯氮气载气))测试水样中的 TCE 的浓度.测试样品的色谱仪型号是 GC9310-VI(上海色谱仪器有限公司).气体采集系统依据《环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 375-2007)[27]和《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194-2017)[28]构建,主要包括:空气罩、活性炭管采样器、真空泵、转子流量计、真空压力表.

选取风化砂岩节理、地基开裂等典型裂隙开度作为实验平行板裂隙隙宽设计依据.根据裂隙隙宽和块体的孔隙度以及加入的 TCE 源质量的不同,实施了 2 种源强(L/H,注入的 TCE 量少/多)下,4 种孔隙介质孔隙度(P3/P5,由粒径 2~3mm/3~5mm 砂石构成的透水块体,块体孔隙度主要由其中的砂石粒径决定.)-裂隙隙宽(F1/F3,隙宽为 1mm/3mm)组合的 6 次气相挥发实验.

表 1　物理模拟实验主要参数

Table 1　Key parameters of the physical simulation experiments

实验编号	块体的孔隙度	隙宽(mm)	渗流装置空隙度	孔隙毛管上升高度 $Z1$(cm)[a]	裂隙毛管上升高度 $Z2$(cm)[a]	气相挥发表观距离(孔隙)(cm)[b]	气相挥发表观距离(裂隙)(cm)[b]	注入 TCE 的量(g)	空气饱和度
P5F3L	0.248	3	0.250	2.823	0.489	11.177	13.511	0.730	0.196
P3F3L	0.280	3	0.281	4.049	0.489	9.951	13.511	0.730	0.215
P5F1L	0.248	1	0.249	2.823	1.468	11.177	12.532	0.730	0.196
P3F3H	0.280	3	0.281	4.049	0.489	9.951	13.511	2.919	0.215
P5F1H	0.248	1	0.249	2.823	1.468	11.177	12.532	2.919	0.196
P3F1H	0.280	1	0.281	4.049	1.468	9.951	12.532	2.919	0.215

注:a:参照文献[29]计算毛管上升高度;b为毛管上升点到“气-土”界面的距离.

1.2　数据分析方法

1.2.1　物理实验概念模型　实验中 Napl 相 TCE 被注入到“双重介质”装置的裂隙中,TCE 进入“地下水”之前,理想状态下从聚四氟乙烯管口滴入或沿裂隙壁面流入地下水中.

TCE 液滴从管口滴入地下水耗时 7s~1min 不等.因一部分 Napl 会沿壁面流入,增加了附着在裂隙表面并进一步截留在透水块孔隙的可能.在滴入或流入水面之前,一部分 TCE 挥发到空气占据的透水块孔隙空间、裂隙空间和空气罩内(如图 2-a 所示). TCE 进入水面之后,边溶解边在重力作用下继续向下运移,同时一部分 Napl 相 TCE 被捕获在较小的孔隙中.孔隙和裂隙介质中的残余 Napl 相及溶解相的 TCE,在毛管带附近继续挥发到透水块空气占据的空间、裂隙空间和空气罩内(如图 2-(b)所示).

与自然包气带的挥发过程相比较,实验做了以下几点简化:

(1)渗流装置上方安装空气罩,阻隔通风过程产生的空气流动;实验在空调房内开展,温度控制在(20±1)℃;忽略温差引起的空气罩内微弱气压变化,不考虑装置内气体流动.

(2)实验用的透水块中缺少微生物降解所需电子供体或碳源,忽略 TCE 的生物降解.

(3)物理装置所用材料几乎不含有机物,透水块体被去离子水饱和后排水,测得含水量为(5.2±0.1)% (*V*/*V*),细小孔隙被水填充,减少了 TCE 的物理吸附,计算时忽略固相对水溶相 TCE 的吸附.

(4)Napl 相的 TCE 注入到裂隙后,在重力作用下进入“地下水”,因进入水面前的耗时较短,简化这个时段 Napl 气化扩散过程.

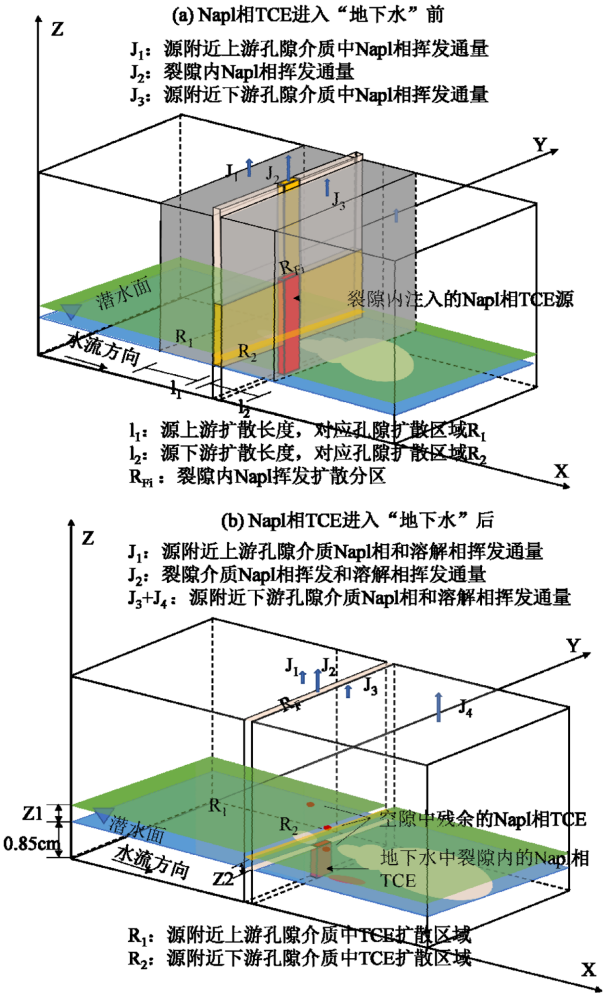


图 2 物理模拟实验 TCE 挥发示意

Fig.2 Schematic diagram of TCE volatilization in the unsaturated and saturated zones during two stages of physical simulation experiments

1.2.2 物理实验相间分配理论计算 实验“气-土”界面上方空气中的 TCE(气相 TCE,C_g)由注入的 Napl 相 TCE 和“地下水”中溶解的 TCE 挥发气相构成.

$$C_g = C_{ig} + C_{Napl} \tag{1}$$

假设 TCE 水溶液与毛管上方孔隙或裂隙内附近空气达到分配平衡.计算孔隙和裂隙内空气中的 TCE 的气相浓度.

$$C_{ig} = C_{iw} \cdot H_V^{CC} \tag{2}$$

式中:C_{ig},C_{iw} 分别是水溶液挥发的气相浓度和水溶液浓度;H_V^{CC} 是亨利挥发常数,TCE 取值 0.295(根据 H_V^{pc}/RT 计算,H_V^{pc} 取值参见文献[30]);下标 i 为 R1,R2,RF.

$$J = D_{air}\frac{dC_{ig}(l,t)}{dz} \tag{3}$$

式中:J 为挥发气体扩散通量;D_{air} 为在空气介质中的有效扩散系数;l 为 X 方向扩散长度,此处为孔隙介质的宽和裂隙隙宽.

利用式(3)计算空气罩内界面上方空气挥发通量,并与实测的空气罩内的气体浓度计算的通量做比较,推算出 Napl 相 TCE 的挥发特征.

1.2.3 一维扩散模型的数值计算方法 气相 TCE 通过孔隙裂隙中空气占据的空间继续扩散,不考虑对流、吸附、气相的溶解和化学反应时,符合 Fick 第二定律.表达如下:

$$\phi_{g,w}\frac{\partial C_{ig}}{\partial t} = \nabla\cdot(D_{ei}\nabla C_{ig}) \tag{4}$$

$$\phi_{g,w} = \phi_g + \phi_w \cdot H_V^{CC} \tag{5}$$

式中:ϕ_g 为多孔介质中空气占据的体积,ϕ_w 为多孔介质中水占据的体积;实验中块体的含水量较低,包气带中滞留水溶解的气相 TCE 量忽略不计;D_{ei}:不同介质的有效扩散系数.

Fick 第二定律的一维控制方程是抛物型偏微分方程(PDE),有限差分方法(FDM)便于数值实现和编程计算,通过离散化时空域对 PDE 数值求解;物理上适用于 Z 方向扩散系数为常数的一维同性的典型情景;数值上满足解域可离散化为均匀的网格(孔隙介质:Δt=0.5min,Δz=1cm;裂隙介质:Δt=0.05min, Δz=1cm),有明确的初始和边界条件的要求.

在分段恒定边界条件(时变 Dirichlet 边界)和均匀初始条件下,同时满足

$$D_{ei}\frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} \leqslant 0.5$$

保证了计算的可靠性和数值稳定性.对式(4)采用有限差分法(中心差分)离散,得到:

$$\phi_g C_i(z,t+\Delta t) = C_i(z,t) + D_{ei}\frac{\Delta t}{(\Delta z)^2}\times \left[C_i(z+\Delta z,t) - 2C_i(z,t) + C_i(z-\Delta z,t)\right] \tag{6}$$

初始条件:

$$C_i(z,0)=\begin{cases} c_{ig0}\text{(取值图4中5 min气相浓度)}, \\ \qquad z=Z1,Z2\ \text{(见表1和图3)} \\ 0.0549\mu g/L, z\neq Z1,Z2 \end{cases}$$

边界条件,t>0:

$$C(Z1,t)=C_{R1}\ \text{or}\ C_{R2}$$

$$C(Z2,t)=C_{RF}$$

$$C(L,t)=0.0549\mu g/L\ (L\text{如图3所示})$$

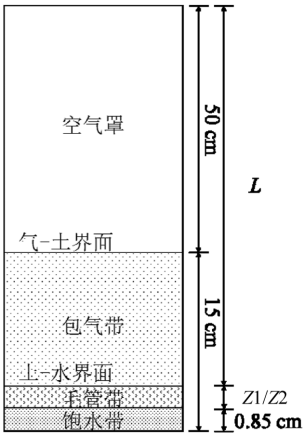


图 3　物理实验剖面和有限差分法模拟边界示意

Fig.3　Schematic of the FDM simulation boundary and the corresponding experimental cross-section

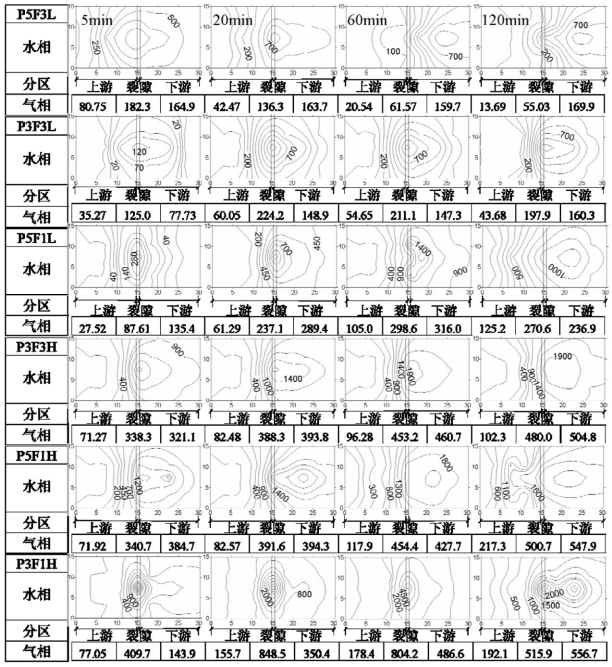


图 4　六组实验毛管带 XY 面水溶相和“土-水”界面气相 TCE(μg/L)动态分布

Fig.4　Spatiotemporal distribution of aqueous-phaseTCE in fringe and gas-phase TCE (μg/L)at soil-water interface volatilized from aqueous-phase TCE for the six experiments

C_{ig0}, C_{R1}, C_{R2} 和 C_{RF} 根据实测数据(图 4)求均值后,再根据式(3)计算.注入 Napl 相 TCE 后立刻采集空气罩内气样,实测值为 0.0549μg/L,将其作为溶解相 TCE 挥发计算的初始条件.

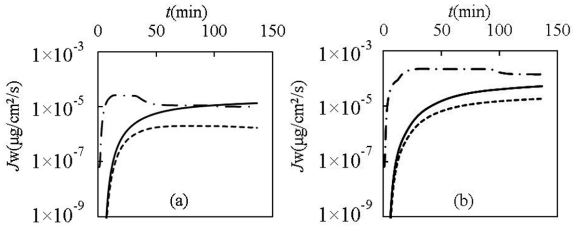
将实测毛管带面以下 1cm 左右的 TCE 水样浓度数据,利用克里格插值法(ΔX=0.3cm,ΔY=1.5cm)转化为上游孔隙介质区域(0~15cm)、裂隙区域(15~15.1cm/15.3cm)和下游孔隙介质区域(15.1/15.3~30cm)的面浓度,对克里格网格浓度和网格面积计算加权平均后,利用式(2)计算得到上游孔隙介质区域、裂隙区域和下游孔隙介质区域的气相浓度均值.将水溶相 TCE 面浓度、分区、气相 TCE 平均浓度绘制于图 4.

2　实验与模拟结果

2.1　含裂隙孔隙介质不同分区水溶相 TCE 在“气-土”界面的挥发通量

从图 5 可知,注入 Napl 相的 TCE 越多,“气-土”界面的挥发通量越大,对源附近下游区域上方空气通量的影响更明显(见图 5-(d),(f)).裂隙对应区域(长度 1mm 或 3mm)“气-土”界面上方的气相挥发通量(Jw2)最大,其次是源附近下游区域(长度 15cm,Jw3),最小的是源附近上游区域(长度 15cm,Jw1).

实验表明,相同源强下,对于裂隙隙宽大且孔隙度小的介质(见图 5-(a)),在 50min 后各个区域对应界面处 Jw 的量均最小;这说明孔隙介质的水溶液中 TCE 浓度的稀释程度(见图 4)比介质通道大小对界面挥发量的影响更大,且 3mm 的隙宽可提供 Napl 快速滴落的通道,进而降低了毛管带裂隙内水溶相的浓度.而裂隙隙宽为 1mm 且孔隙度大的介质(见图 5-(b)),挥发各个时段各个区域对应界面处 Jw 的量均最大;与粗大裂隙相比较,细小裂隙的毛管高度更高,从缩短挥发路径角度看,利于“气-土”界面的气相挥发.



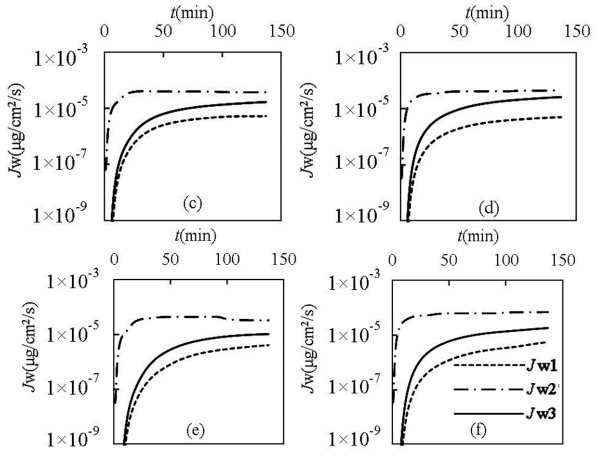


图 5 在含裂隙孔隙介质不同分区的“气-土界面 TCE 挥发通量时间动态

Fig.5 Variationsingas-phase TCE diffusional fluxes at the air-soil interface over different regionsin fractured porous media

(a)P5F3L,(b)P3F1H,(c)P3F3L,(d)P3F3H,(e)P5F1L,(f)P5F1H;Jw1 源上游,Jw2 泄漏源,Jw3 源下游

图 5 表明裂隙上方的界面 TCE 气相通量可迅速达到高值,耗时较孔隙介质的少,且高值稳定一段时间后,再随时间延长有下降趋势.源附近下游对应“气-土”界面上方的气相挥发通量随时间增速大于源附近上游区域.

2.2 有效扩散系数对水溶相 TCE 在“气-土”界面挥发通量的影响

土壤、建筑材料等孔隙介质的挥发性有机物排放率的测量和预测促进了挥发扩散模型的发展,扩散系数是该模型的重要输入参数之一[31],因此获取可靠的扩散系数是计算关键界面挥发通量的重要环节.利用学者们常用的几种经验公式推导的孔隙介质扩散系数(表 2)计算不同孔隙度和曲折度介质的界面浓度,利用空气介质扩散系数 D_{air} 计算裂隙在界面处的浓度;分析不同扩散系数对含裂隙孔隙介质的通量的影响.表 2 显示,不同模型计算的有效扩散系数对孔隙度敏感程度不同,Currie 模型最不敏感,Bruggeman 模型最敏感.

表 2 常用的孔隙介质扩散系数经验和半经验模型

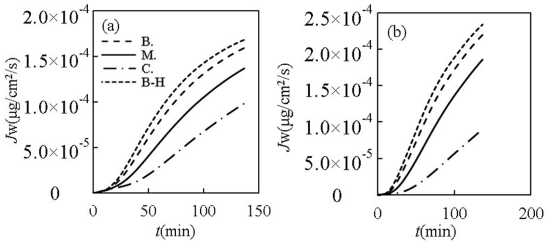
Table 2 Common empirical and semi-empirical models for diffusion coefficients in porous media

文献	经验和理论模型	粒径 3~5mm 砂石制作的透水块 P5	粒径 2~3mm 砂石制作的透水块 P3	两种透水块 D_e 的差 P3-P5	说明
[32]	$D_e = D_{air} \cdot (\varepsilon/\tau)$	0.3231	0.4364	0.1133	利用介质的孔隙度和曲折度计算
[33] [34]	$D_e = D_{air} \cdot (a^{10/3}/\varepsilon^2)$ $D_e = D_{air} \cdot (a^{10/3}/\varepsilon^2) + D_m \cdot H_V^{CC} \cdot (a^{10/3}/\varepsilon^2)$	0.3142	0.3356	0.0214	利用介质中空气(水)占比和总孔隙度;本实验按照 Johnson 模型计算,因水分含量少,结果与 Millington 模型差异小
[35]	$D_e = D_{air} \cdot (a^4/\varepsilon^{2.5})$	0.2129	0.2276	0.0147	如上,氧气和二氧化碳在均质孔隙介质中扩散
[19]	$D_e = D_{air} \cdot (a^{2.5}/\varepsilon^{1.3})$	0.4604	0.4955	0.0351	如上,指数适用原状土

结果显示,Bartelt-Hunt 模型计算的界面通量最大,Currie 模型计算的界面通量最小,当已知孔隙介质的孔隙度、颗粒组成等信息,且孔隙分布较均匀时,选取 Bruggeman 模型更有理论依据,且计算的有效扩散系数更接近原状土;当上述信息不充分,基于风险最大的原则,选取 Bartelt-Hunt 模型计算的有效扩散系数开展扩散模拟.

在确定的渗流结构体中,经验或半经验模型计算的有效扩散系数大时,界面通量就大.对于总孔隙度相差 3%以及空气饱和度相差 1.9%的含裂隙孔隙介质,四个模型计算的有效扩散系数计算的界面通量最大相差 2.6 倍;如图 6 所示,Bruggeman 模型和 Bartelt-Hunt 模型在计算小粒径(P3F3)颗粒构成的孔隙介质时,计算的界面通量差异较小.对于隙宽为 1mm 的含裂隙孔隙介质(P5F1),Bruggeman 模型和 Millington 模型计算的挥发通量几乎相同.

裂隙隙宽与孔隙介质区域长度之比为 1:150 和 1:50;对于含裂隙的孔隙介质而言,因裂隙数量少,对“气-土”界面上方的挥发通量的贡献约为孔隙介质的 3%和 5%;孔隙介质不同的有效扩散系数改变了其挥发通量,并决定了对含裂隙孔隙介质的挥发通量的影响.



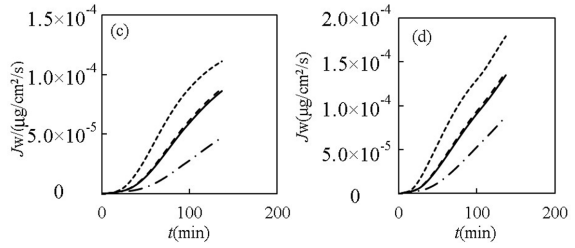


图 6　不同 D_e 计算的含裂隙孔隙介质的界面通量

Fig.6　Diffusional fluxes at the air−soil interface based on D_e obtained from four modelsforfractured porous media

(a)P3F3L,(b)P3F3H,(c)P5F1L,(d)P5F1H;B.:Bruggeman; M.:Millington; C.:Currie; B−H:Bartelt−Hunt

对于裂隙数量多且隙宽较小的含裂隙孔隙介质,其有效扩散系数的影响仍需要进一步探讨.

2.3　孔隙度和隙宽对“气−土”界面的挥发通量影响

实验中空气罩内的气样 TCE 浓度均值(空气罩内不同分层取样的均值)代表了“气−土”界面上方空气的 TCE 挥发浓度.空气罩内气样 TCE 浓度随时间推移呈现随时间增加而增大的趋势,低污染源(L)实验观察显示,在 2h 左右,空气罩内 TCE 浓度达到稳定.比较裂隙隙宽为 3mm 和 1mm 物理装置上方空气罩内气相 TCE 浓度(见图 7),发现 20min 前,前者的挥发量要显著大于后者的,这个时段空气中的 TCE 主要来自 Napl 相 TCE 的挥发,且粒径 2~3mm 砂石构成的透水块体(孔隙度为 0.28)可能对裂隙或孔隙中 Napl 的挥发更具有阻滞作用.

2.4　非水溶相对“气−土”界面的挥发通量的贡献

空气罩内的 TCE 气相浓度增速远大于根据其水溶相在毛管带浓度计算的气相挥发浓度,表明 Napl 相在进入“地下水”前滞留在裂隙粗糙表面或被透水块体孔隙捕获的那部分 TCE,在孔隙介质水分含量少时,可以迅速挥发到空气中.

空气罩内的 TCE 气相浓度与数值计算的水溶相挥发浓度相减,可得到 Napl 相 TCE 挥发的浓度;从图 8 可知,无论高注入(泄漏)量还是低注入量的源强,前 2h 的空气罩内的 TCE 主要来自 Napl 相 TCE 的挥发.尽管 Napl 挥发占比随时间在缓慢减少,但仍占比在近 78%以上.高注入量源强,Napl 挥发占比较低注入量源强的略低,这可能与注入 Napl 液滴的大小有关,当注入量大时,Napl 液滴大,更容易进入到“地下水”,裂隙面吸附或孔隙截留的量相对小.

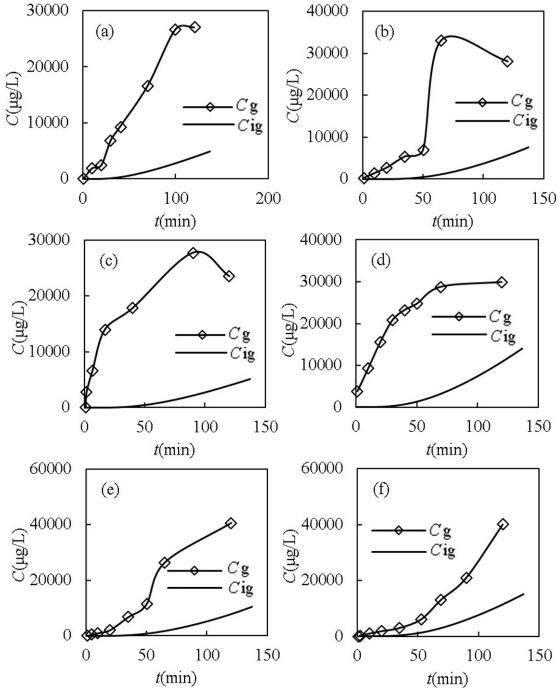


图 7　空气罩内气相 TCE 实测浓度及水溶相 TCE 挥发模拟浓度的动态变化

Fig.7　Temporal distributions of gas−phase TCE concentrations measured under the sealed air chamber in the lab and those estimated numerically from the aqueous−phase concentrations

(a)P5F3L,(b)P5F1L,(c)P3F3L,(d)P3F3H,(e)P5F1H,(f)P3F1H

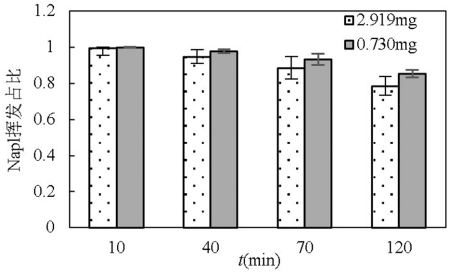


图 8　不同时间点 Napl 相 TCE 挥发到空气罩中的质量占比

Fig.8　Mass proportion of TCE volatilized from Napl phase into the sealed air chamber over time

3　结论

3.1　对于包气带厚度较小,大部分 Napl 相可通过垂向裂隙进入“地下水”的情景,裂隙隙宽及孔隙介质的孔隙大小对水溶相 TCE 的稀释影响较其可提供气相通道的影响大,导致裂隙隙宽大(3mm)且孔隙大(3~5mm 砂石构成的透水块)的含裂隙孔隙介质的“气−土”界面水溶相挥发通量较其他结构的小.

3.2　当将泄漏源附近分为源上游 15cm 区域,泄漏

源区(裂隙),源下游 15cm 区域时,分区计算区域上方的“气-土”界面挥发通量,其由大到小依次是“泄漏源区”、源附近下游区和源附近上游区.

3.3 实测数据显示在 20min 前,含 1mm 隙宽裂隙的双重介质上方空气罩内气相 TCE 浓度显著小于含有 3mm 隙宽裂隙的介质,且孔隙介质的孔径相对小(2~3mm 砂石构成的透水块)时,这一现象更明显.

3.4 孔隙介质的不同有效扩散系数经验和半经验模型对孔隙度和曲折度的敏感度不同;对于含裂隙孔隙介质渗流结构,依据模型计算的有效扩散系数模拟的“气-土”界面通量由大到小依次是:Bartelt-Hunt 模型、Bruggeman 模型、Millington 模型和 Currie 模型.上述 4 个有效扩散系数经验模型计算的双重介质“气-土”界面通量最大相差 2.6 倍.

3.5 当泄漏源少时,空气罩内的气相 TCE 浓度达到稳定的用时相对短,在此时段内,空气罩内的 TCE 主要来自 Napl 相的挥发,占比约 78%以上.

参考文献:

[1] Marshall T J. Diffusion of gases through porous media [J]. Soil Science, 1959,10(1):79-82.

[2] Barbee G C. Fate of chlorinated aliphatic hydrocarbons in the vadose zone and ground water [J]. Groundwater Monitoring & Remediation, 1994,14(1):129-140.

[3] Goovaerts P, Rihana-Abdallah A, Pang Y. Space-time distribution of trichloroethylene groundwater concentrations: Geostatistical modeling and visualization [J]. Mathematical Geosciences, 2024,56(3):437-464.

[4] 席北斗,李 娟,汪 洋,等.京津冀地区地下水污染防治现状、问题及科技发展对策 [J]. 环境科学研究, 2019,32(1):1-9.
Xi B D, Li J, Wang Y, et al. Strengthening the innovation capability of groundwater science and technology to support the coordinated development of Beijing-Tianjin-Hebei region: status quo, problems and goals [J]. Research of Environmental Sciences, 2019,32(1):1-9.

[5] 宋易南,侯德义,赵勇胜,等.京津冀化工场地地下水污染修复治理对策研究 [J]. 环境科学研究, 2020,33(6):1345-1356.
Song Y N, Hou D Y, Zhao Y S, et al. Remediation strategies for contaminated groundwater at chemical industrial sites in the Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(6):1345-1356.

[6] Marrin D L, Kerfoot H B. Soil-gas surveying techniques [J]. Environmental Science &Technology, 1988,22(7):740-745.

[7] Beckley L, McHugh T. A conceptual model for vapor intrusion from groundwater through sewer lines [J]. Science of Total Environment, 2020,698:134283.

[8] U.S. EPA. Draft Guidance for evaluating the vapor intrusion to indoor air pathway from groundwater and soils (subsurface vapor intrusion guidance) [R]. Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER), 2002.

[9] 武晓峰,谢 磊,赵洪阳.土壤及地下水污染点不同暴露途径的健康风险比较 [J]. 中国环境科学, 2012,32(2):345-350.
Wu X F, Xie L, Zhao H Y. Comparative study on the health risk of different exposure pathways at soil and groundwater contaminated sites [J]. China Environmental Science 2012,32(2):345-350.

[10] Smith J A, Tisdale A K, Cho H J. Quantification of natural vapor fluxes of trichloroethene in the unsaturated zone at Picatinny Arsenal, New Jersey [J]. Environmental Science &Technology, 1996,30:2243-2250.

[11] Bekele, DN, Naidu, R, Chadalavada, S. Influence of spatial and temporal variability of subsurface soil moisture and temperature on vapour intrusion [J]. Atmospheric Environment, 2014,88:14-22.

[12] 王 培,莫小雨.有机污染场地蒸汽入侵表征与评估方法研究进展 [J]. 中国资源综合利用, 2022,40(5):140-143.
Wang P, Mo X Y, Research progress on vapor intrusion characterization and assessment methods for organic pollution sites China Resources Comprehensive Utilization, 2022,40(5):140-143.

[13] Rios Mora, J, Collignan, B, Diallo, T, et al. Numerical analysis of vapor intrusion from the ground into buildings in the presence of lateral sources of pollution [J]. Building and Environment, 2022,207: 108397.

[14] Choi J W, Tillman FDJr, Smith J A. Relative importance of gas-phase diffusive and advective trichloroethene (TCE) fluxes in the unsaturated zone under natural conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2002,36(14):3157-3164.

[15] Li Y, Li X, Teng S, et al. Improved models to predict gas–water relative permeability in fractures and porous media [J]. Journal of NaturalGas Science andEngineering, 2014,19:90-201.

[16] Wu, H, Fang, WZ, Kang, Q, et al. Predicting effective diffusivity of porous media from images by deep learning [J]. Scientific Reports, 2019,9(1):20387.

[17] He T, Qu C, Wang M. A framework and generic models for quantifying surface environmental impact of VOCs emissions from the complex fractured rocks [J]. Environmental Pollution, 2024,362: 124820.

[18] Grathwohl P. Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics [M]. Kluwer Academic Publishers, 1998:1-10.

[19] Bartelt-Hunt S L, Smith J A. Measurement of effective air diffusion coefficients for trichloroethene in undisturbed soil cores [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2002,56(3/4):193-208.

[20] Klinkenberg L J. The permeability of porous media to liquids and gases [J]. Drilling and Production Practice, American Petroleum Institute, 1941:200-213.

[21] 刘光尧.砂岩页岩和泥岩的含水条件及含水层分类 [J]. 水文地质与工程地质, 1980,5:24-27.
Liu G Y, Aquifer conditions and classification for water-bearing rock of sandstone, shale and mudstone [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 1980,5:24-27.

[22] 缪钟灵.喀斯特区域地下水污染问题初步探讨 [J]. 中国地质, 1983, 1:16-19.
Miao Z L, Preliminary investigations on groundwater pollution in

karst regions [J]. Geology in China, 1983,1:16−19.

[23] McKay L D, Cherry J A, Gillham R W. Field experiments in a fractured clay till: 1. Hydraulic conductivity and fracture aperture [J]. Water Resources Research, 1993,29:1149−1162.

[24] 徐启云,范书凯.某历史遗留尾矿库水文地质条件分析 [J]. 环境保护前沿, 2024,14(4):957−964.
Xu Q Y, Fan S K, Analysis of hydrogeological conditions of a historical tailings pond [J]. Advances in Environmental Protection, 2024,14(4):957−964.

[25] HJ 645−2013　环境空气挥发性卤代烃的测定活性炭吸附−二硫化碳解吸/气相色谱法 [S]. 北京:环境保护部, 2013.
HJ 645−2013　Ambient air −Determination of volatile halogenated hydrocarbons−Activated charcoal adsorption and carbon disulfide desorption/gas chromatographic method [S]. Beijing: Ministry of Environmental Protection, 2013.

[26] HJ 620−2011　水质挥发性卤代烃的测定顶空气相色谱法 [S].
HJ 620−2011　Water quality−Determination of volatile halogenated organic compounds−Headspace gas chromatography [S].

[27] HJ/T 375−2007　环境空气采样器技术要求及检测方法 [S].
HJ/T 375−2007　Technical requirement and test procedures for ambient air sampler [S].

[28] HJ 194−2017　环境空气质量手工监测技术规范 [S].
HJ 194−2017　Technical specifications on manual monitoring for ambient air quality monitoring [S].

[29] Bear J. Dynamics of fluids in porous media [M]. Elsevier, New York, 1972:262−263.

[30] Schwille F. Dense chlorinated solvents in porous and fractured media: Model experiments [M]. Lewis Publishers, 1988:198.

[31] Haghighat F, Lee C S, Ghaly W S. Measurement of diffusion coefficient of VOCs for building materials: review and development of a calculation procedure [J]. Indoor Air, 2002,12:81−91.

[32] Bruggeman D A G. Calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. Dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances [J]. Annals of Physics 1935,416(7): 636−664.

[33] Millington R J. Gas diffusion in porous media [J]. Science, 1959, 130(3367):100−102.

[34] Johnson P C, Ettinger R A. Heuristic model for predicting the intrusion rate of contaminant vapors into buildings [J]. Environmental Science &Technology, 1991,25:1445−1452

[35] Currie J A. Movement of gases in soil respiration [J]. Monograph Society of Chemical Industry, 1970,37:152−171.

作者简介：万长园(1990−),女,安徽芜湖人,讲师,博士研究生,主要从事环境安全与流体数值模拟方面的研究.发表论文 3 篇.787120046@qq.com.