

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.03.002

杨蕴, 崔孜铭, 熊贵耀, 等. 温度耦合驱动下土壤-地下水有机污染物迁移规律与模拟研究进展. 土壤, 2023, 55(3): 464–473.

温度耦合驱动下土壤-地下水有机污染物迁移规律与模拟研究进展^①

杨 蕴¹, 崔孜铭¹, 熊贵耀², 王锦国¹, 吴吉春²

(1 河海大学地球科学与工程学院, 南京 211100; 2 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023)

摘 要: 场地土壤-地下水有机污染空间分布受温度场、水动力场、化学场和生物场等多场控制。明晰有机污染物在土壤-地下水系统中的空间分布规律和驱动机制, 定量模拟污染迁移过程, 是有效开展污染控制与修复的前提。在众多的影响因素中, 温度通过改变有机污染物的理化性质及多相流、化学/生物作用驱动参数, 进而影响其在土水介质中的迁移及空间分布。本文综述了有机污染物理化性质(密度、黏度、溶解度)和有机污染化学/生物驱动(挥发、吸附和生物降解)关键参数与温度之间的解析关系, 及考虑温度影响的土壤-地下水有机污染传质过程模拟的研究进展, 并针对目前模拟研究的不足提出了耦合温度场的土壤-地下水有机污染物迁移数学模型, 为定量探究温度耦合驱动下的有机污染物迁移转化过程和规律提供参考。

关键词: 温度场; 有机污染; 理化性质; 多场耦合; 数学模型

中图分类号: P641 文献标志码: A

Research Progresses of Simulation and Migration Patterns on Organic Pollutants in Soil and Groundwater Driven by Thermal Coupling

YANG Yun¹, CUI Ziming¹, XIONG Guiyao², WANG Jinguo¹, WU Jichun²

(1 School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 211100, China; 2 School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The spatial distribution of organic contamination in soil-groundwater system is controlled by thermal, hydrodynamic, chemical and microbial fields. Understanding the migration and distribution patterns and influence mechanism of organic contaminants in soil-groundwater system is a prerequisite for effective remediation. Temperature is an important factor affecting the migration and spatial distribution of organic contaminants in soil and groundwater by changing their physicochemical properties and key parameters controlling multiphase flow and chemical/microbial perturbation. In this paper, the relationships between the physicochemical properties (density, viscosity, solubility) of organic contaminants and the key parameters of microbial/chemical actions (volatilization, adsorption and biodegradation) and temperature are analyzed, and the studies of simulation on organic contaminants in soil-groundwater driven by thermal coupling are reviewed. Finally, the mathematical model coupling non-isothermal multiphase flow, solute transport and physicochemical driving processes is proposed to quantitatively simulate the migration and transformation patterns of organic contaminants under temperature-driven conditions. It can provide references for quantitatively exploring the migration and transport patterns of organic contaminants driven by thermal field coupling.

Key words: Thermal field; Organic contamination; Physicochemical properties; Multi-field coupling; Mathematical model

城市化进程中重点行业退役、搬迁、遗留的场地土壤-地下水有机污染问题日渐突出, 严重威胁饮用水安全和人体健康。自然环境中常见有机污染物通常难溶于水, 因此这类有机物被称为非水相液体(non-

aqueous phase liquids, NAPLs), 其中, 比重大于 1 的为重非水相液体(DNAPL), 比重小于 1 的为轻非水相液体(LNAPL)。有机物泄漏进入土壤-地下水系统后形成复杂的多相流动体系, 包气带中呈现气相-吸

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1804304)资助。

作者简介: 杨蕴(1985—), 男, 江苏泰兴人, 博士, 副教授, 主要从事复杂条件下地下水数值模拟和优化管理研究。Email: yy_hhu@hhu.edu.cn

附相-NAPL 相共存的状态, 进入地下水中转化为溶解相-吸附相-NAPL 相共存的状态, 且污染物在不同相态之间相互转化。在温度场的影响下, 有机物在土壤-地下水系统中迁移转化过程会变得更加复杂, 如 NAPL 相有机物通过土壤向下渗透, 在非饱和带的迁移过程中, 部分污染物会被土壤颗粒吸附, 转化为吸附相, 而温度会导致吸附量发生增减(取决于有机物吸附是吸热或放热反应); 部分具有高蒸气压的 LNAPLs 会直接在土壤中挥发为气相^[1-3], 而有机物挥发速率会随着温度的升高而加快, 导致有机物气相的增加; 部分有机物会被微生物消耗降解, 温度升高

会影响微生物活性以及群落的结构和功能, 使得微生物降解有机物的能力增强, 更多的有机物被微生物利用降解。当 LNAPLs 运移到饱和带界面处时, 会在潜水面处积聚, 并沿着水力梯度方向横向扩散^[4]; 而 DNAPLs 会克服油-水界面的毛细张力通过边界进入饱水带并继续下渗, 在含水层底部积聚^[5-7]。DNAPLs 在地下水流和地形坡度的作用下发生横向迁移, 部分转化为溶解相随着地下水流迁移扩散^[8], 温度升高使得更多的有机物溶解到地下水中, 加快了污染物的迁移扩散, 导致土壤-地下水系统中污染范围和程度不断加深(图 1)。

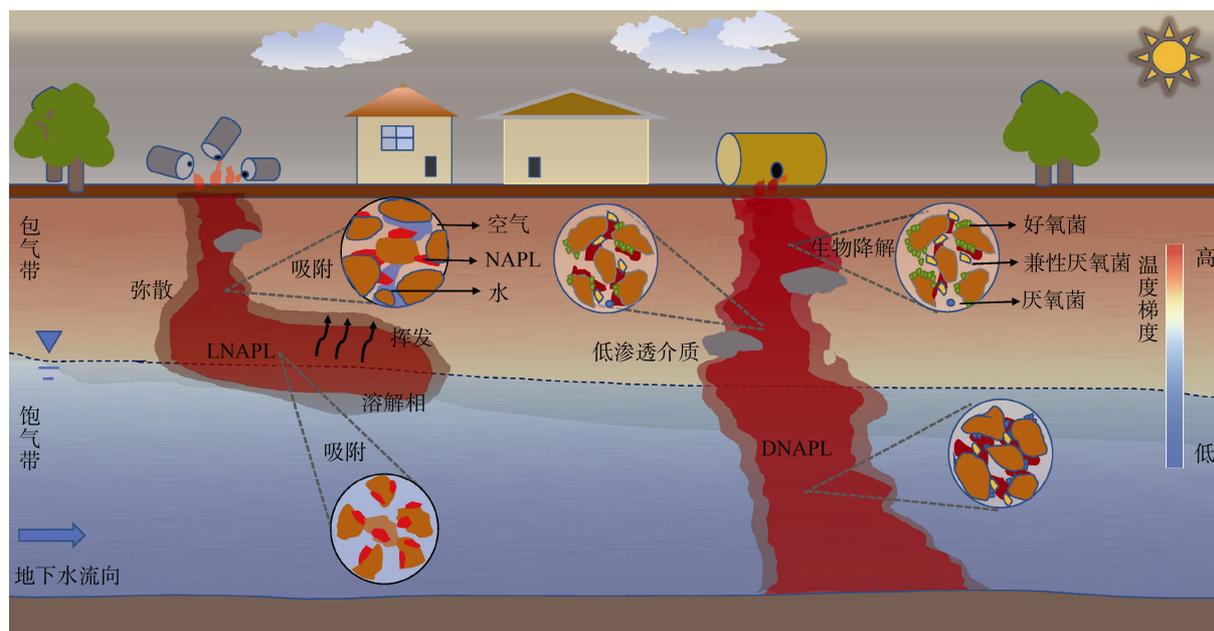


图 1 温度耦合驱动下的有机污染物迁移概念模型

Fig. 1 Conceptual model of organic pollutant transport driven by thermal coupling

场地土壤-地下水有机污染空间分布是多相流场、化学场和生物场等多场耦合驱动的结果, 目前的研究主要是通过室内试验研究 NAPLs 在含水介质中的单相流、两相流、多相流情形下的运移特征, 建立相应的数值模型, 探讨 NAPLs 理化性质、含水介质的非均质性、饱和度及水化学条件等的变化对污染物运移行为的影响作用和程度^[9-17]。温度是控制有机污染物运移的重要因子, 如在四季、日夜温差较大的地区(我国西北和东北地区), 温度往往控制多场驱动的关键参数间接改变有机污染的空间分布规律。然而, 温度对有机污染物迁移分布影响的研究较少^[18], 揭示温度对有机物在土壤-地下水系统中迁移的影响机制对于场地污染防治与修复具有重要意义。

本文对温度耦合驱动下土壤-地下水有机污染物迁移规律与模拟研究进行综述, 重点阐述有机污染物

理化性质(密度、黏度、溶解度)和有机污染化学/生物驱动(挥发、吸附和生物降解)关键参数与温度之间的解析关系和考虑温度影响的土壤-地下水有机污染传质过程模拟的研究进展, 提出并构建耦合温度场的多相流场、化学场和生物场有机污染驱动过程的数学模型, 为探究温度场耦合驱动下的有机污染物迁移转化规律及差异提供参考。

1 温度对有机污染驱动控制参数的影响

温度会改变有机物的理化性质, 主要为密度、黏度、溶解度^[19]。理化性质的改变进一步控制多相流动体系并影响有机污染物在土壤-地下水系统中的迁移分布。

1.1 温度与有机污染物理化参数的关系

1.1.1 密度 有机物密度通常随着温度的升高逐

渐降低,而不同有机物则表现出密度与温度之间关系的差异性。例如苯(LNAPL)的密度在 0 ~ 60 °C 范围内与温度呈线性关系,即:

$$\rho_{\text{benzene}} = -0.00107T + 0.90006 \quad (1)$$

式中: ρ_{benzene} 为苯的密度, g/cm³; T 为温度, °C。

有机物的密度与温度呈负相关关系^[20-24](图 2),虽然温度对大部分有机物密度的影响较小,但对于煤焦油等密度与水接近的 DNAPLs,随着温度的升高,密度下降幅度大于水^[5],可能由 DNAPL 转换成 LNAPL 浮于地下水面上,从而改变其迁移转化路径,并形成复杂的空间分布^[25]。

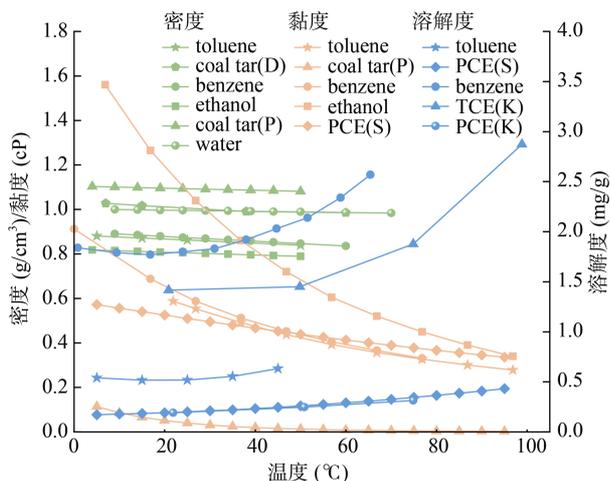


图 2 不同有机物密度、黏度、溶解度与温度的关系曲线
Fig. 2 Changes of density, viscosity, solubility of organic substances with temperature

1.1.2 黏度 黏度是流体流动过程中表现出的内部摩擦力,反作用于流体运动。Dinsdale 和 Moore^[26]指出随着温度的升高,液体黏度往往呈现显著降低的趋势。根据 Yaws 等^[27]推导的公式,可以计算出纯挥发性有机化合物(VOC)的黏度随温度的变化值,即:

$$\ln \mu = A' + \frac{B'}{T} + C'T + D'T^2 \quad (2)$$

式中: μ 为 VOC 的黏度, cP; A' 、 B' 、 C' 和 D' 为经验参数; T 为温度, °C。

图 2 统计了不同有机物的温度与黏度变化关系^[5, 22, 28]。有机物随温度升高流体发生膨胀,分子的随机动能增加,导致分子间相互作用力减小,黏度降低。黏度会影响有机物在介质中相态分配及迁移过程,黏度较高的有机物会产生更多的残留相黏滞于介质颗粒表面,而温度的升高,有机物的黏度降低^[29-30],使得非水相有机物的流动性增强^[26, 31]。

1.1.3 溶解度 物质的水溶性与温度之间联系密切。温度对有机物溶解度的影响取决于其化学性质,

温度升高会降低水-水、水-溶质、溶质-溶质之间的相互作用,从而改变物质的溶解度^[32-33]。图 2 统计了不同有机物温度与溶解度的关系,随着温度升高有机物的溶解度增加^[20, 34-36]。当温度低于沸点时,溶解度随温度升高的变化较小,但当温度高于沸点后溶解度增加幅度变大。

有机物可以根据其存在的状态分为自由态、溶解态和吸附态 3 种。溶解态有机物通过浓度差作为驱动力而溶于地下水中,并随着水动力发生迁移,是土壤-地下水系统中污染物迅速扩散和污染羽流扩大的重要驱动过程^[8]。因此随着温度升高,有机污染物溶解相浓度增加,进而增加污染的范围和程度。

1.2 温度对有机物化学/生物驱动过程的影响

1.2.1 温度与挥发作用控制参数的关系 有机污染物挥发是吸附相和 NAPL 相转化为气相的过程,是影响土壤-地下水系统中有机污染物空间分布的主要驱动过程。大多数液相有机物都存在挥发现象,影响其挥发性的主要因素包括温度^[37-38]、土壤中的有机物浓度、土壤含水量等^[39]。其中,温度通过改变有机物蒸气压、亨利常数等关键参数进而改变其挥发量^[40-41]。不同种类的有机物,其挥发程度和趋势也不同,但总体趋势都是有机物的挥发量随着温度的升高呈线性增加,而挥发速率则会随时间逐渐下降^[42-44]。

1) 蒸气压。蒸气压是指在一定温度下,固态或液态纯物质达到平衡时,该物质在蒸气相或空气中所能达到的最大的量。蒸气压对有机物的挥发有着重要的影响,研究表明,挥发速率随着蒸气压的增加而增加^[45-46]。而温度是蒸气压的主要控制因素,蒸气压总是随着温度的增加而增加^[5],两者之间的关系可以用 Antoine 方程表示^[24],即:

$$\lg P_i^V = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (3)$$

式中: P_i^V 为化合物的蒸气压, kPa; A_i 、 B_i 、 C_i 是特定化合物的经验常数。

温度的上升通常会提高有机物在土壤孔隙中的蒸汽密度,进而提高有机物饱和蒸气压,促进挥发速率的提高^[40, 47]。一般来说,沸点越低的污染物有着较低的汽化热,相对容易挥发。而沸点高的化合物在环境温度下具有较低的蒸气压和较高的汽化热,因此,需要更多的能量将它们转化为气态。

2) 亨利常数。亨利常数是给定温度下,化合物在气相中的分压与化合物在水相中的浓度比。一般来说,假定空气和其他流体之间存在局部平衡,亨利定律将水中溶解的化学物质的浓度与气体中化学物质

的分压联系起来。

$$P=HC_w \quad (4)$$

式中: P 为气相中化学品的分压, atm; C_w 为水相化学物质的浓度, mol/m³; H 为亨利常数, atm·m³/mol。

化学物质的挥发一般随着亨利常数的增加而增大。而亨利常数与温度有着密切的关系, 温度越高, 有机物的亨利常数越大^[32, 48]。其中多环芳烃的亨利常数对温度的变化更加敏感, 受到的影响也更大^[49-50]。

亨利常数与温度的函数可以用 van't Hoff 方程表示^[51]:

$$H = H_{293} \times \exp(-\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}/R((1/(T+273)) - (1/293))) \quad (5)$$

式中: H 为亨利常数; H_{293} 为 293K(20 °C)下物质的亨利常数; $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ 为溶解焓, J/mol; R 为理想气体常数, J/(mol·K)。

1.2.2 温度与吸附作用控制参数之间的关系 吸附是指流体与介质接触时, 流体组分附着在介质表面, 产生积蓄的现象。吸附程度主要取决于土壤中的有机碳含量^[52], 通常采用分配系数 K_d 来表示(m³/kg)^[53-54]:

$$K_d = K_{\text{oc}} f_{\text{oc}} \quad (6)$$

式中: K_{oc} 为水和假设 100% 有机碳的天然吸附剂之间的分配系数, m³/kg; f_{oc} 为有机碳在土壤中的比例。

有机物的吸附是影响土壤-地下水系统中有机污染物迁移分布的主要因素之一^[5], 而温度则影响着吸附的速率和程度^[55]。温度通过影响土壤传质速率和吸附系数来提高有机物吸附性^[56]。温度和分配系数的关系可以通过以下方程表示^[57]:

$$\ln\left(\frac{K_{p,1}}{K_{p,2}}\right) = \frac{\Delta H_s}{R} \left(\frac{1}{T_2+273} - \frac{1}{T_1+273} \right) \quad (7)$$

式中: $K_{p,1}$ 和 $K_{p,2}$ 为给定温度下的分配系数; ΔH_s 为吸附焓, kJ/mol; R 为理想气体常数, J/(mol·K)。

温度对有机物吸附性的影响主要取决于吸附过程中的能量转移^[58-60]。有机物吸附通常是放热过程, 吸附性会随着温度的升高而降低^[61]。因此, 对于大部分的有机污染物, 吸附分配系数是随着温度的升高而降低, 但也存在一些有机物在进行吸附时吸收热量, 其分配系数随着温度的上升而升高, 如氯苯^[62]、1,1,1-三氯乙烷和四氯乙烯等。

1.2.3 温度与有机物生物降解之间的关系 有机物的生物降解是通过生物体的活动与代谢将有机物转化为无机物的过程^[63]。生物降解的影响因素有很多, 包括温度、pH、土壤含氧量等^[64-66]。温度是生物体生命活动中的重要影响因素。一定范围内温

度的升高会使得微生物细胞膜的渗透性更大, 生物活性增加, 促进化学反应和酶反应, 代谢活动也会加快, 有利于营养物质和有机组分的吸收^[67-68], 从而提高生物降解有机污染物的能力^[69-74]。同时, 温度升高会引起微生物群落组成的变化, 对有机物的利用能力会增强^[75-76]。

温度对土壤微生物活性的影响较大, 低温会降低微生物细胞膜的流动性和渗透性, 阻碍对营养物质的吸收, 使得微生物活性降低, 生长繁殖能力下降, 从而降低微生物的有机物降解能力, 导致有机物生物降解过程的延缓^[71, 77]。

温度升高使得有机物溶解度增加, 微生物可以降解更多的有机物, 微生物降解会有一个最佳温度, 降解速率会达到峰值^[78]。但当温度高于微生物生长繁殖的阈值时, 蛋白质、酶和核酸会发生变性和失活, 从而抑制生物降解^[68, 78-79]。例如, 富集于甲苯污染环境好氧菌群的降解速率在 35 °C 以后开始下降, 在 45 °C 下降至零^[80]。

2 温度耦合驱动下的土壤-地下水有机污染运移模拟

以往研究温度改变污染物在土壤-地下水中的传质过程, 多数关注溶解相组分在非饱和带、饱和带中多场耦合的传质机制和数值模拟。如薛强等^[81]研究表明污染物在多孔介质中的传输过程中, 温度的改变对污染物浓度的分布起着重要的控制作用; 邹小童^[82]研究了不同水温条件下, 污染物在层状非均质多孔介质中的运移规律; Lu 和 Zhang^[83]基于对流、扩散、非线性吸附和温度对污染物运移的影响, 建立了温度和化学渗透压耦合作用下垃圾填埋场双层衬垫污染物运移的数值模型, 用于预测污染物通过垃圾填埋场衬垫的迁移; 吴珣等^[84]基于热力学理论及传统的污染物迁移模型, 建立了非等温条件下污染物在黏土衬垫中的一维扩散模型, 研究温度对污染物迁移的作用; 郭志光^[85]给出非饱和和多孔介质中的化学-热-水-力的耦合控制方程, 讨论了非饱和情形下水热作用对污染物运移过程的影响; 郭诗洁^[86]基于热传导方程及传统的污染物迁移模型, 考虑热扩散作用对污染物在土壤中迁移规律的影响, 建立考虑温度影响下污染物在非饱和土中的一维迁移扩散模型, 利用解析研究污染物随时间及位置的分布规律。Shi 等^[87]利用 COMSOL 建立了土壤传热的偏微分方程, 模拟了 SVE 过程中土壤内部温度变化分布, 并对液态乙苯在外压作用下土壤温度场分布进行了数值模拟, 但未考虑有机物相态的转化。

然而,有机污染物在土壤-地下水系统中的迁移分布是多相体系(NAPL相、溶解相、吸附相和气相)中多因素协同、多场耦合作用的过程。温度是有机物多相态之间分配和转化的重要控制因素,但是,当前只有少数学者关注温度对土壤-地下水系统中有机污染物的多相态运移和空间分布的定量化研究。如,Class和Helmig^[88]提出非等温多相组分模型,并利用该模型验证了热管效应等;刘泽佳等^[89]建立了引入溶质软化函数的非饱和土中化学-热-水-力(CTHM)耦合数学模型,考虑了孔隙水中有机污染物对多孔介质力学行为的影响及温度对介质中污染物传输机制的作用;Bohy等^[90]通过大型试验和数值模拟研究TCE在非饱和带中的迁移转化规律,结果表明温度和气液二相间的平衡关系是影响挥发性有机污染物在非饱和带中运移和转化机制的重要因素;Roland等^[91]通过电阻加热试验,控制温度研究其对污染物生物降解影响潜力;Beyer等^[31]通过数值模拟研究地下水含水层因注入热量而温度上升后,对地下水流动、非水相液体溶解和生物降解的影响;崔嵩等^[92]通过冬季大田试验研究证明了在地表覆盖条件下,土壤垂直分层温度变化与有机物迁移扩散通量系数呈显著正相关;颌伟^[93]通过室内试验发现浅表温度影响着石油烃在研究区黄土内的迁移过程中的吸附、挥发、降解等作用,而影响程度则取决于系统温度及温差。

温度不仅直接影响有机污染物的驱动过程,还通过改变有机污染物的物化性质和驱动过程(吸附、挥发、生物降解等)控制参数间接影响有机污染物空间分布。目前,部分学者开展了温度对有机污染物运移影响的耦合模型研究,模拟和对比分析不同指定温度下有机物迁移过程。然而,温度作为时空变化的变量,基于特定温度研究有机污染物迁移转化和空间分布具有明显的局限性,需要考虑温度场,即温度在时间和空间上的分布,多维、多尺度、多方面深入研究温度场与水动力场、化学场和生物场的耦合关系以及多场耦合下对有机污染物迁移分布的影响。

3 温度场-多相流场-化学场-生物场多场耦合数学模型和本构关系

在关于污染场地土壤-地下水系统中有机物迁移转化的研究中,温度多是以单一变量的形式研究其对有机污染物理化性质及空间分布的影响。然而在自然环境中,温度始终是多场耦合条件下的一个耦合变量场,是通过多场之间相互作用的途径对物质的迁移分

布产生影响的。而既能体现温度场又能够表现多场全耦合的研究则相对匮乏^[94-95],并且多场耦合的复杂性也进一步限制了相关理论研究的推进。为此,本文针对性地提出了有机污染场地土壤-地下水系统中温度场、多相流场、生物场、化学场的数学模型及多场耦合本构模型,并建立了多场耦合条件下有机污染物迁移转化的控制方程。

3.1 温度场控制方程

$$C_m \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{zz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) - C_w \frac{\partial(v_x T)}{\partial x} - C_w \frac{\partial(v_y T)}{\partial y} - C_w \frac{\partial(v_z T)}{\partial z} + f_1 \quad (8)$$

式中: C_m 、 C_w 分别为多孔介质和水的比热容, $J/(m^3 \cdot ^\circ C)$; T 为温度, $^\circ C$; λ_{xx} 、 λ_{yy} 、 λ_{zz} 为 x 、 y 、 z 方向的热动力弥散系数, $J/(m \cdot d \cdot ^\circ C)$; v_x 、 v_y 、 v_z 为 x 、 y 、 z 方向的渗流速度, cm/s ; f_1 为单位时间单位体积含水层内由其他的化学反应或者微生物活动引起的热量变化, $J/(t \cdot m^3)$ 。

3.2 多相流控制方程

$$\begin{cases} - \left[\frac{\partial v_{\beta x}}{\partial x} + \frac{\partial v_{\beta y}}{\partial y} + \frac{\partial v_{\beta z}}{\partial z} \right] + f_3 = S_\beta \frac{\partial H_\beta}{\partial t} \\ v_\beta = -k \frac{k_{r\beta}}{\mu_\beta} (\nabla p_\beta - \rho_\beta g) \\ p_\beta = p + p_{c\beta} \end{cases} \quad (9)$$

式中: β 为相(气相、液相、NAPL相); $v_{\beta x}$ 、 $v_{\beta y}$ 、 $v_{\beta z}$ 为渗流速度矢量 v 在 3 个坐标轴上的分量, cm/s ; S_β 为相饱和度; H 为水头, cm ; f_3 多相流体的源汇项; ρ 为液体密度, g/cm^3 ; $k_{r\beta}$ 为该相的相对渗透率($0 \sim 1$); k 为总渗透率, D ; μ_β 为 β 相的黏滞度, $Pa \cdot s$; ρ_β 为 β 相的密度, g/cm^3 ; g 为重力矢量, cm/s^2 ; p_β 为 β 相中的流体压力,是参考相(通常为气相)中压力 p 和毛细压力 $p_{c\beta}$ (毛细压力为负)的总和, Pa 。

3.3 生物场控制方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_{ns}}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial B_s}{\partial t} &= D_{xx} \frac{\partial^2 B_{ns}}{\partial x^2} + D_{yy} \frac{\partial^2 B_{ns}}{\partial y^2} + \\ D_{zz} \frac{\partial^2 B_{ns}}{\partial z^2} - v_{bx} \frac{\partial B_{ns}}{\partial x} - v_{by} \frac{\partial B_{ns}}{\partial y} - v_{bz} \frac{\partial B_{ns}}{\partial z} + \\ f_s + f_{ns} \end{aligned} \quad (10)$$

$$f_s = \left(Y \frac{\mu_{\max, B_s}}{I_{NR}} f_T \frac{C}{K_C I_R + C + I_H} \frac{E}{K_{EA} I_R + E + I_H} \frac{1}{I_B} B_s - \delta B_s \right) \quad (11)$$

$$f_{ns} = \left(Y \frac{\mu_{\max, B_{ns}}}{I_{NR}} f_T f_{CW} \frac{C}{K_C I_R + C + I_H} \frac{1}{I_B} B_{ns} - \delta B_{ns} \right) \quad (12)$$

式中： B 为微生物含量，包括吸附态微生物(B_s)和自由态微生物(B_{ns})， kg/kg ； Y 为生产系数， kg/kg ； $\mu_{\max, B}$ 为生物量最大比底物利用率， $\text{kg}/(\text{kg}\cdot\text{s})$ ； I_R 、 I_{NR} 分别为竞争性和非竞争性抑制因子； f_T 、 f_{CW} 为温度和水相饱和度的抑制因子； C 为底物浓度， kg/kg ； K_C 为底物半饱和常数， kg/kg ； I_H 为毒性作用产生的卤烷抑制因子， kg/kg ； E 为 EA 浓度， kg/kg ； K_{EA} 为 EA 半饱和常数， kg/kg ； I_B 为生物量生长抑制因子； δ 为一级生物量死亡率常数， s^{-1} ； D_{xx} 、 D_{yy} 、 D_{zz} 分别为水动力弥散系数 D 在 3 个坐标轴上的分量， m^2/s ； v_{bx} 、 v_{by} 、 v_{bz} 为间隙微生物速度 v 在 3 个坐标轴上的分量， m/s ； f_s 代表吸附态微生物由于生长繁殖死亡引起的生物量的变化； f_{ns} 代表自由态微生物由于生长繁殖死亡引起的生物量的变化^[96]。

3.4 化学场控制方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{zz} \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial(v_x C)}{\partial x} - \frac{\partial(v_y C)}{\partial y} - \frac{\partial(v_z C)}{\partial z} + f_2 \quad (13)$$

式中：右侧的前 3 项代表水动力弥散造成的溶质运移，后 3 项代表水流运动(对流)所造成的溶质运移。 f_2 为单位时间单位体积含水层内由其他的化学反应或者原因引起的溶质质量的变化， $\text{kg}/(\text{t}\cdot\text{m}^3)$ ； C 为溶质的浓度， kg/m^3 ； v_x 、 v_y 、 v_z 为实际平均流速 v 在 3 个坐标轴上的分量， m/s 。

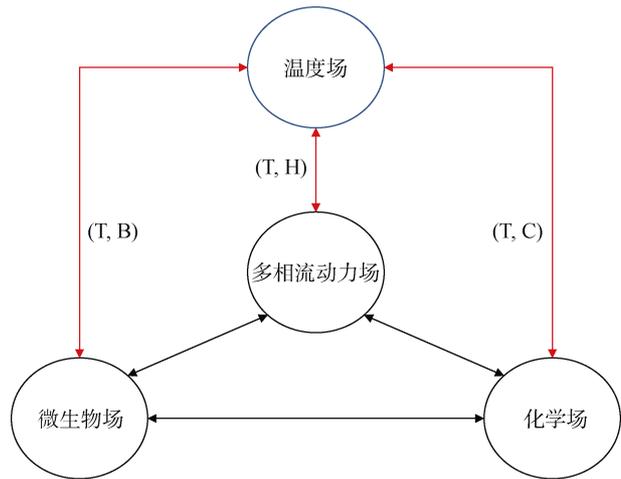
根据温度场、多相流场、生物场和化学场的数学方程可得，温度场与其他 3 场之间分别通过 T (温度场)与 H 、 C 、 B (水动力场、化学场、生物场)两两耦合，多场耦合的本构模型如图 3 所示。

温度场是通过温度(T)、黏滞系数(μ)和渗透系数(K)3 个关键参数与多相流动力场耦合。黏度是流体流动过程中表现出的内部摩擦力，往往与流体运动中的动态变化相反，从而阻碍流体运动。Dinsdale 和 Moore^[26]指出随着温度的升高，液体黏度往往呈现显著降低的趋势。且大部分有机物初始黏度较高，升高

温度会对有机物的黏度影响较大^[22,24,29]。液体随温度升高发生膨胀，分子的随机动能增加，导致分子间相互作用的减少，黏度降低。而黏度会影响有机物在介质中相态分配及迁移过程，黏度较高的有机物会产生更多的残留相黏滞在介质颗粒表面，而温度的升高，有机物的黏度比降低^[30]，使得 NAPL 相有机物的流动性增强^[26]，耦合方程如下：

$$\begin{cases} \ln \mu = A' + \frac{B'}{T} + C'T + D'T^2 \\ K = \frac{k' \rho_w g}{\mu_w} \end{cases} \quad (14)$$

式中： μ 为黏度； A' 、 B' 、 C' 和 D' 为经验常数； T 为温度， $^{\circ}\text{C}$ ； K 为渗透系数， cm/s ； k' 为渗透率， cm^2 ； ρ_w 为液体密度， g/cm^3 ； g 为重力加速度； μ_w 为流体的动力黏滞系数， $\text{N}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ 。



(T: 温度场; H: 多相流动力场; C: 化学场; B: 生物场)

图 3 多场耦合的本构模型

Fig. 3 Multi-field coupling constitutive model

温度场主要是通过黏滞系数(μ)、扩散系数(D_B)和最大比生长速率(μ_{\max})3 个关键参数对生物场产生影响。所有类型的扩散速率都随着温度的升高而增加。扩散实际上是随机运动的结果，而不是力的结果，因为随机运动更有可能将粒子从高浓度区域移动到低浓度区域。温度是粒子内动能的量度，较热的粒子移动得更快，导致扩散进行得更快。而扩散系数与温度之间的关系可以用 Stocks-Einstein 方程表示。温度是生物生长繁殖的重要影响因素之一，在一定的温度范围内，温度与生物的最大比生长速率之间的关系可用 Arrhenius 方程表示，偏离这个温度范围，生长速率会快速下降，直至不再生长。

$$\begin{cases} \ln \mu = A' + \frac{B'}{T} + C'T + D'T^2 \\ D_B = \frac{kT_k}{3\mu\pi d} \\ \mu_{\max} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_k}\right) \end{cases} \quad (15)$$

式中： μ 为黏度； A' 、 B' 、 C' 和 D' 为经验常数； D_B 为扩散系数， cm^2/s ； k 为玻尔兹曼常数， J/K ； T_k 为绝对温度， K ； d 为流体力学直径， cm ； μ_{\max} 为最大比生长速率； E_a 为生长活化能； A 为 Arrhenius 常数。

温度场主要是通过黏滞系数 (μ) 和扩散系数 (D_C) 两个关键参数对化学场产生影响。

$$\begin{cases} \ln \mu = A' + \frac{B'}{T} + C'T + D'T^2 \\ D_C = \frac{kT_k}{3\mu\pi d} \end{cases} \quad (16)$$

式中： μ 为黏度； A' 、 B' 、 C' 和 D' 为经验常数； D_C 为化学场的扩散系数，是分子扩散 (D) 和机械弥散 (Dh) 的总和，而 $Dh = \lambda^2 v$ ， λ^2 表征多孔介质平均粒径及其不均匀特征的参数， v 为渗流速度； k 为玻尔兹曼常数， J/K ； T_k 为绝对温度， K 。

4 结论与展望

自然界土壤-地下水系统中的温度是时空变量，需采用温度场的概念研究其对有机污染物空间分布的影响。为能够定量温度耦合驱动下土壤-地下水有机污染运移规律，通过文献综述，探究了温度与有机污染物的理化性质及化学/生物驱动过程(挥发、吸附和生物降解)关键参数的解析关系，提出了耦合温度场的多相流场、化学场和生物场有机污染驱动过程的数学模型。然而，多场全耦合的关键影响机制和耦合关系还未得到充分研究，尚需在以下方面开展研究。

1) 开展多尺度室内试验和现场试验。分层次解析温度-水动力-化学-生物场多场耦合影响下的驱动机制，明确温度场耦合驱动关键参数及其变化规律。

2) 采用模块化方式建立温度场-多相流场-化学场-生物场多场耦合的场地土壤-地下水有机污染物迁移转化预测模型，实现有机污染驱动过程的多场耦合模拟。

3) 研究温度强化作用下，如有机污染热修复、热量-生物-化学协同修复等，土壤-地下水系统有机污染原位协同治理作用机制，为有机污染场地修复与管控提供科学依据。

参考文献:

- [1] McCarthy K A, Johnson R L. Transport of volatile organic compounds across the capillary fringe[J]. *Water Resources Research*, 1993, 29(6): 1675-1683.
- [2] Nambi I M, Powers S E. Mass transfer correlations for nonaqueous phase liquid dissolution from regions with high initial saturations[J]. *Water Resources Research*, 2003, 39(2): 1030.
- [3] Patterson B M, Davis G B. Quantification of vapor intrusion pathways into a slab-on-ground building under varying environmental conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(3): 650-656.
- [4] Schroth M H, Istok J D, Ahearn S J, et al. Geometry and position of light nonaqueous-phase liquid lenses in water-wetted porous media[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1995, 19(4): 269-287.
- [5] Colombano S, Davarzani H, van Hullebusch E D, et al. *In situ* thermal treatments and enhancements: Theory and case study[M]// *Environmental Soil Remediation and Rehabilitation*. Cham: Springer, 2020: 149-209.
- [6] 刘朋超, 武文培, 冉睿予, 等. 基于保护水环境的场地地下水风险评估模拟应用研究[J]. *土壤*, 2022, 54(1): 136-144.
- [7] 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.
- [8] 赵雷. 饱和多孔介质内多组分非水相有机物溶解传递机制研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [9] Erning K, Grandel S, Dahmke A, et al. Simulation of DNAPL infiltration and spreading behaviour in the saturated zone at varying flow velocities and alternating subsurface geometries[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 65(4): 1119-1131.
- [10] Gerhard J I, Pang T, Kueper B H. Time scales of DNAPL migration in sandy aquifers examined via numerical simulation[J]. *Groundwater*, 2007, 45(2): 147-157.
- [11] Kamon M, Endo K, Kawabata J, et al. Two-dimensional DNAPL migration affected by groundwater flow in unconfined aquifer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 110(1/2/3): 1-12.
- [12] Nsir K, Schäfer G, di Chiara Roupert R, et al. Laboratory experiments on DNAPL gravity fingering in water-saturated porous media[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2012, 40: 83-92.
- [13] 邓亚平, 郑菲, 施小清, 等. 多孔介质中 DNAPLs 运移行为研究进展[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2016, 52(3): 409-420.
- [14] 黄英俊. 非均质多孔介质中 DNAPL 污染过程室内模拟研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2018.
- [15] 浦焯枫, 江思珉, 栗现文, 等. DNAPLs 在低渗透性夹层影响下的迁移和分布特征研究[J]. *工程勘察*, 2015, 43(12): 43-47.
- [16] 杨宾, 李慧颖, 伍斌, 等. 4 种 NAPLs 污染物在二维砂箱中的指进锋面形态特征研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(4):

- 1545-1552.
- [17] 郑菲, 高燕维, 施小清, 等. 地下水流速及介质非均质性对重非水相流体运移的影响[J]. 水利学报, 2015, 46(8): 925-933.
- [18] Menberg K, Blum P, Kurylyk B L, et al. Observed groundwater temperature response to recent climate change[J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2014, 18(11): 4453-4466.
- [19] 高尚, 王磊, 龙涛, 等. 污染地块中高密度非水相液体(DNAPLs)迁移特征及判定调查技术研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2018, 34(4): 289-299.
- [20] Sleep B E, Ma Y F. Thermal variation of organic fluid properties and impact on thermal remediation feasibility[J]. Journal of Soil Contamination, 1997, 6(3): 281-306.
- [21] Harris K R. Temperature and density dependence of the viscosity of toluene[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2000, 45(5): 893-897.
- [22] Philippe N, Davarzani H, Colombano S, et al. Experimental study of the temperature effect on two-phase flow properties in highly permeable porous media: Application to the remediation of dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs) in polluted soil[J]. Advances in Water Resources, 2020, 146: 103783.
- [23] Jean T. Physico-chemical constants of pure organic compounds[M]. New York: Elsevier Pub. Co., 1950.
- [24] Davis E L. Ground water issue - how heat can enhance in-situ soil and aquifer remediation: Important chemical properties and guidance on choosing the appropriate technique[M]. US Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information, 1997.
- [25] Hill S L. Engineering and design: Design *in situ* thermal remediation[R]. Washington D.C: U.S. Army Corps of Engineers, 2009.
- [26] Dinsdale A, Moore F. Viscosity and its measurement[M]. London: Institute of Physics and the Physical Society by Chapman and Hall, 1962.
- [27] Yaws C L, Miller J W, Shah P N, et al. Correlation constants for chemical compounds[J]. Chemical Engineering Science, 1976, 83(24): 153-162.
- [28] Stephan K, Lucas K. Numerical data on viscosity// Viscosity of dense fluids[M]. Boston, MA: Springer, 1979: 35-264.
- [29] Kong L J. Characterization of mineral oil, coal tar and soil properties and investigation of mechanisms that affect coal tar entrapment in and removal from porous media[D]. Atlanta, GA, USA: Georgia Institute of Technology, 2004.
- [30] Lo H Y, Mungan N. Effect of temperature on water-oil relative permeabilities in oil-wet and water-wet systems[C]//Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME. OnePetro, 1973.
- [31] Beyer C, Popp S, Bauer S. Simulation of temperature effects on groundwater flow, contaminant dissolution, transport and biodegradation due to shallow geothermal use[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(18): 1244.
- [32] Heron G, Christensen T H, Enfield C G. Henry's law constant for trichloroethylene between 10 and 95 °C[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(10): 1433-1437.
- [33] Yalkowsky S H, Banerjee S. Methods of estimation for organic compounds[M]. New York: Marcel Dekker, 1992.
- [34] Franks F, Gent M, Johnson H H. The solubility of benzene in water[J]. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1963: 2716.
- [35] Ma J H Y, Hung H, Shiu W Y, et al. Temperature dependence of the aqueous solubility of selected chlorobenzenes and chlorotoluenes[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001, 46(3): 619-622.
- [36] Knauss K G, Dibley M J, Leif R N, et al. The aqueous solubility of trichloroethene (TCE) and tetrachloroethene (PCE) as a function of temperature[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(4): 501-512.
- [37] 刘翠英, 王艳玲, 蒋新. 六氯苯在土壤中的主要迁移转化过程[J]. 土壤, 2014, 46(1): 29-34.
- [38] 全燮, 郎佩珍. 挥发性有机物挥发速率的影响因素[J]. 环境化学, 1988, 7(6): 39-44.
- [39] 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.
- [40] 鹿亮亮, 刘志彬, 魏启炳, 等. 热强化有机污染物自土中挥发过程的试验与理论研究[J]. 岩土工程学报, 2019, 41(S2): 201-204.
- [41] Chen W S, Tong L, Zheng X L, et al. Influencing factors of BTEX volatilization//2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering[C]. Chengdu, China, IEEE, 2010: 1-5.
- [42] Gidda T, Stiver W H, Zytner R G. Passive volatilization behaviour of gasoline in unsaturated soils[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1999, 39(1/2): 137-159.
- [43] Nishiwaki J, Kawabe Y, Sakamoto Y, et al. Volatilization properties of gasoline components in soils[J]. Environmental Earth Sciences, 2011, 63(1): 87-95.
- [44] 陈晓珊. 挥发性污染物气液两相挥发规律及对应关系研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2016.
- [45] Arthurs P, Stiver W H, Zytner R G. Passive volatilization of gasoline from soil[J]. Journal of Soil Contamination, 1995, 4(2): 123-135.
- [46] 童玲, 郑西来, 李梅, 等. 不同下垫面苯系物的挥发行为研究[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 2058-2062.
- [47] Donaldson S G, Miller G C, Miller W W. Remediation of gasoline-contaminated soil by passive volatilization[J]. Journal of Environmental Quality, 1992, 21(1): 94-102.
- [48] 吕燕, 张巍, 黄流雅, 等. 挥发性有机污染物水中亨利常数的简易测定方法[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2009, 35(6): 860-865.
- [49] Staudinger J, Roberts P V. A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions[J]. Chemosphere, 2001, 44(4): 561-576.
- [50] Alae M, Whittall R M, Strachan W M J. The effect of

- water temperature and composition on Henry's law constant for various PAH's[J]. *Chemosphere*, 1996, 32(6): 1153-1164.
- [51] Allou L, El Maimouni L, Le Calvé S. Henry's law constant measurements for formaldehyde and benzaldehyde as a function of temperature and water composition[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(17): 2991-2998.
- [52] Zytner R G, Biswas N, Bewtra J K. PCE volatilized from stagnant water and soil[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1989, 115(6): 1199-1212.
- [53] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[J]. *Water Research*, 1979, 13(3): 241-248.
- [54] Schwarzenbach R P, Westall J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15(11): 1360-1367.
- [55] 喻艳红, 张桃林, 李清曼, 等. 温度和水土比对红壤吸附低分子量有机酸的影响[J]. *土壤*, 2011, 43(1): 50-55.
- [56] Piatt J J, Backhus D A, Capel P D, et al. Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene, and *Pyrene* to low organic carbon aquifer sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(3): 751-760.
- [57] Chen W, Kan A T, Fu G M, et al. Factors affecting the release of hydrophobic organic contaminants from natural sediments[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(10): 2401-2408.
- [58] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds[J]. *Science*, 1979, 206(4420): 831-832.
- [59] Chiou C T. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter//Reactions and movement of organic chemicals in soils[M]. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 2015: 1-29.
- [60] Szecsody J E, Bales R C. Temperature effects on chlorinated-benzene sorption to hydrophobic surfaces[J]. *Chemosphere*, 1991, 22(12): 1141-1151.
- [61] He Y W, Yediler A, Sun T H, et al. Adsorption of fluoranthene on soil and lava: Effects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature[J]. *Chemosphere*, 1995, 30(1): 141-150.
- [62] He H, Yu X, Huan Y, et al. Natural attenuation of chlorobenzene in a deep confined aquifer during artificial recharge process[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13(1): 319-326.
- [63] 王燕河. 有机污染物在包气带中迁移转化模型研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [64] 沈定华, 许昭怡, 于鑫, 等. 土壤有机污染生物修复技术影响因素的研究进展[J]. *土壤*, 2004, 36(5): 463-467.
- [65] Zeman N R. Thermally enhanced bioremediation of LNAPL[D]. Fort Collins, CO, USA: Colorado State University, 2013.
- [66] 付登强, 滕应, 骆永明, 等. 土壤 pH、水分及温度对长期污染土壤中苯并[a]芘动态变化的影响初探[J]. *土壤*, 2012, 44(3): 444-449.
- [67] 周桂香, 陈林, 张丛志, 等. 温度水分对秸秆降解微生物群落功能多样性影响[J]. *土壤*, 2015, 47(5): 911-918.
- [68] Corseuil H X, Weber W J. Potential biomass limitations on rates of degradation of monoaromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface soils[J]. *Water Research*, 1994, 28(6): 1415-1423.
- [69] 胡泉, 樊耀波, 王敏健. 影响有机污染物在土壤中的迁移、转化行为的因素[J]. *环境科学进展*, 1999(5): 14-22.
- [70] Dagois R, Schwartz C, Coussy S, et al. Climatic influence on mobility of organic pollutants in Technosols from contrasted industrial activities[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(4): 1306-1315.
- [71] Margesin R, Schinner F. Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 56(5): 650-663.
- [72] Yadav B K, Majid Hassanizadeh S, Kleingeld P J. Biodegradation of BTEX under varying soil moisture and temperature conditions//First international conference on frontiers in shallow subsurface technology[C]. Delft, Netherlands: European Association of Geoscientists & Engineers, 2010.
- [73] 黄枫城, 吴伟健, 张伟健, 等. 不同温度生物炭促进五氯酚生物降解的机制[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(9): 32-42.
- [74] Gruenheid S, Huebner U, Jekel M. Impact of temperature on biodegradation of bulk and trace organics during soil passage in an indirect reuse system[J]. *Water Science and Technology*, 2008, 57(7): 987-994.
- [75] Zeman N R, Renno M I, Olson M R, et al. Temperature impacts on anaerobic biotransformation of LNAPL and concurrent shifts in microbial community structure[J]. *Biodegradation*, 2014, 25(4): 569-585.
- [76] Yadav B K, Hassanizadeh S M. An overview of biodegradation of LNAPLs in coastal (semi)-arid environment[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 220(1/2/3/4): 225-239.
- [77] 田华, 刘哲, 赵璐, 等. 土壤中多环芳烃菲的自然降解特性[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(8): 4055-4060.
- [78] Friis A K, Heimann A C, Jakobsen R, et al. Temperature dependence of anaerobic TCE-dechlorination in a highly enriched *Dehalococcoides*-containing culture[J]. *Water Research*, 2007, 41(2): 355-364.
- [79] Chen C I, Taylor R T. Thermophilic biodegradation of BTEX by two consortia of anaerobic bacteria[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1997, 48(1): 121-128.
- [80] Deeb R A, Alvarez-Cohen L. Temperature effects and substrate interactions during the aerobic biotransformation of BTEX mixtures by toluene-enriched consortia and *Rhodococcus rhodochrous*[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1999, 62(5): 526-536.
- [81] 薛强, 梁冰, 王起新. 多场耦合理论在污染物运移过程中的应用[J]. *岩石力学与工程学报*, 2002, 21(S2): 2318-2321.
- [82] 邹小童. 层状非均质多孔介质中水盐热运移特征模拟研

- 究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [83] Lu H J, Zhang C C. The numerical simulation of pollutants transport through landfill liner under coupling of temperature and chemical osmotic pressure//2010 2nd International Conference on Future Computer and Communication[C]. Wuhan, China, IEEE, 2010: V3-716.
- [84] 吴珣, 施建勇, 何俊. 非等温条件下有机污染物在黏土衬垫中的扩散分析[J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(3): 120-124.
- [85] 郭志光. 多孔介质中的水-热作用效应及污染物迁移特征研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2018.
- [86] 郭诗洁. 考虑温度影响的非饱和土中污染物迁移模型解析[D]. 北京: 北京交通大学, 2021.
- [87] Shi Y, Rui S W, Xu S F, et al. COMSOL modeling of heat transfer in SVE process[J]. *Environments*, 2022, 9(5): 58.
- [88] Class H, Helmig R. Numerical simulation of non-isothermal multiphase multicomponent processes in porous media[J]. *Advances in Water Resources*, 2002, 25(5): 551-564.
- [89] 刘泽佳, 李锡夔, 武文华. 多孔介质中化学-热-水力-力学耦合过程本构模型和数值模拟[J]. 岩土工程学报, 2004, 26(6): 797-803.
- [90] Bohy M, Dridi L, Schäfer G, et al. Transport of a mixture of chlorinated solvent vapors in the vadose zone of a sandy aquifer: Experimental study and numerical modeling[J]. *Vadose Zone Journal*, 2006, 5(2): 539-553.
- [91] Roland U, Holzer F, Kopinke F D. Influence of low-and high-frequency electrical heating on biodegrading microorganisms in soil: Soil respiration[J]. *The Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 2013, 47(3): 186-198.
- [92] 崔嵩, 付强, 李天霄, 等. 冻融期土壤温度对有机污染物迁移行为的影响[J]. 水土保持研究, 2016, 23(3): 314-320.
- [93] 颀伟. 浅表温度变化对石油烃在黄土中垂向迁移转化的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [94] Koniarczyk M, Gawin D. Numerical modelling of coupled heat, moisture and salt transport in porous materials[J]. *Computer Assisted Mechanics and Engineering Sciences*, 2006, 13(4): 565-574.
- [95] Cleall P J, Seetharam S C, Thomas H R. Inclusion of some aspects of chemical behavior of unsaturated soil in thermo/hydro/chemical/mechanical models. I: Model development[J]. *Journal of Engineering Mechanics*, 2007, 133(3): 338-347.
- [96] 熊贵耀, 吴吉春, 杨蕴, 等. 有机污染土壤-地下水系统中的微生物场及多场耦合研究[J]. 地学前缘, 2022, 29(3): 189-199.