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

郭芷琳¹, 马瑞², 张勇³, 郑春苗^{1*}

1. 南方科技大学环境科学与工程学院, 国家环境保护流域地表水-地下水污染综合防治重点实验室, 深圳 518055;

2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074;

3. Department of Geological Sciences, University of Alabama, Tuscaloosa AL 35487, USA

* 通讯作者, E-mail: zhengcm@sustech.edu.cn

收稿日期: 2020-09-14; 收修改稿日期: 2021-02-25; 接受日期: 2021-03-12; 网络版发表日期: 2021-07-02

国家重点研发计划项目(批准号: 2016YFC0402806)、国家自然科学基金项目(批准号: 41931292、42007162和41722208)和广东省自然科学基金项目(批准号: 2020A1515010891)资助

摘要 天然含水层通常具有复杂的物理和化学非均质性, 是污染物迁移、转化等动力学过程的关键控制因素, 对受污染地下水的修复造成了极大挑战. 含水层介质的非均质性通常会导致污染物在地下水中呈现出明显的所谓“反常迁移(Anomalous Transport)”特征, 与基于菲克定律的传统对流-弥散方程所描述的现象相去甚远. 反常迁移亦被称为非菲克弥散(Non-Fickian Dispersion)或广义上的“反常扩散”, 可以用来解释导致地下水污染在时间上持续恶化、在空间上快速扩展的水文地质机理. 其控制过程为: 一方面, 污染物通过分子扩散、化学吸附等质量交换作用, 从高渗透性区域进入并滞留在低渗透率基质中, 再经分子扩散等过程缓慢回放, 造成次弥散型反常迁移, 导致水质长期缓慢恶化; 另一方面, 部分污染物沿着相互连通的优先水流通道的迅速传输, 造成超弥散型反常迁移, 导致污染由点到面快速扩展. 同时, 介质非均质性也是制约污染修复效率的重要因素, 而地下水修复技术的开发、应用、评估, 通常基于传统对流-弥散方程预测出的菲克弥散过程. 非菲克弥散对污染物迁移过程和修复效率的控制作用及其预测评估, 尚缺乏深入和系统分析. 本文针对地质介质非均质性导致的非菲克弥散现象以及效应进行综述, 总结了地下水污染物在高度非均质介质中迁移转化的规律和认知, 以及针对非菲克弥散特征的数学模拟研究前沿. 同时, 本文分析了已有研究不足, 讨论了促进含水层非均质性及非菲克弥散机理和模拟应用发展的重要研究方向.

关键词 含水层非均质性, 地下水污染物迁移, 地下水污染修复, 非菲克弥散, 反常扩散, 小尺度优先水流通

1 引言

几十年来, 人口增长、农业扩张、气候变化和地

表水量波动持续发生, 地下水储量持续下降和水质恶化在全球范围内引起极大关注. 大量野外观测及研究表明含水介质的物理和化学非均质性对地下水流动和

中文引用格式: 郭芷琳, 马瑞, 张勇, 郑春苗. 2021. 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. 中国科学: 地球科学, 51(11): 1817–1836, doi: [10.1360/SSTe-2020-0245](https://doi.org/10.1360/SSTe-2020-0245)

英文引用格式: Guo Z, Ma R, Zhang Y, Zheng C. 2021. Contaminant transport in heterogeneous aquifers: A critical review of mechanisms and numerical methods of non-Fickian dispersion. Science China Earth Sciences, 64(8): 1224–1241, <https://doi.org/10.1007/s11430-020-9755-y>

污染物迁移具有控制作用, 包括由连通性良好的优先水流通道的污染物提前到达, 以及由于低渗透基质的阻滞而导致的污染物滞留和长期拖尾行为. 这些现象在许多研究中都有详细阐述(Brusseau, 1998; Fogg等, 2000; Zheng和Gorelick, 2003; Zheng等, 2011; Bianchi和Zheng, 2016; Guo和Brusseau, 2017; Guo等, 2019; Fogg和LaBolle, 2006; Guo等, 2020). 对于非保守性的污染物, 含水层介质的物理非均质性导致或增强了化学非均质性, 表现在污染物迁移过程中吸附特征和反应速率分布等的强烈时空变化(例如, Allen-King等, 1998; Ma等, 2010; Ma等, 2014; Voutilainen等, 2017).

近年来, 土壤以及地下水的治理已取得了很大进展. 针对相关的修复技术和手段, 例如, 原位修复(如化学氧化、微生物降解、渗透性反应墙修复技术(PRBs)等)和异位修复方法(如抽出处理)已开展了大量研究工作(GAO, 2005; National Research Council, 2013; Obiri-Nyarko等, 2014; SERDP, 2018; 姚德俊等, 2020). 尽管很多实验室研究表明, 原位方法可以对污染物进行有效降解和去除, 然而在场地应用时, 修复效果往往不理想. 另外, 大部分原位修复方法(除了自然监测降解方法)仅适用于污染源或小范围污染羽, 对于扩散范围较大的污染羽和深层地下水, 由于过高的经济成本, 并不适用(National Research Council, 2013; Brusseau和Guo, 2014; Matthieu III等, 2014; SERDP, 2018). 抽出处理技术已被应用于很多污染范围大、地质结构复杂的污染场地修复中, 可对地下水污染物进行有效去除, 但在修复前期快速抽取高浓度地下水后, 修复效率降低导致修复时间长且成本高. 此外, 在一些场地修复案例中, 通过异位修复对土壤和浅层地下水的快速修复后, 由于资金和技术因素忽略深层地下水污染, 以及急于对修复场地进行开发, 进而导致了二次污染发生. 含水介质非均质性正是影响以上污染场地有效修复的主要因素之一(赵勇胜, 2007; 姜林等, 2013). 此外, 风险管控也是广泛采用的场地污染控制措施, 场地非均质性导致的污染空间变化对该技术效果影响显著. 通常将该技术与其他修复技术结合, 或将其应用于非均质性较低的场地(生态环境部, 2017).

非均质性研究的一个核心难题是优先水流通道的及相应的低渗透基质对污染物迁移和修复的影响(La-

Bolle和Fogg, 2001; Zheng和Gorelick, 2003; Zinn和Harvey, 2003; Knudby和Carrera, 2005; Allen-King等, 2006). 该优先水流通道的指由地下介质高度非均质性导致的高渗透性区域分布具有一定方向的连通性. 本文中所探讨的“高度非均质性”介质通常指含水介质中具有优先水流通道的以及相应的低渗透区域, 这类含水层水力传导系数的自然方差通常高于3(Fogg和Zhang, 2016). 优先水流通道的在自然界中普遍存在, 从分米或更小尺度到公里或更大的尺度. 不同尺度优先水流通道的存在以及对溶质迁移的影响已被不同研究所证实(Koltermann和Gorelick, 1996; Scheibe和Yabusaki, 1998; Fogg等, 2000; Zheng和Gorelick, 2003; Proce等, 2004; 梁越等, 2011). 由于较大尺度的优先水流通道的容易识别, 相对较易刻画, 受到重视较多(区自清等, 1999; Short等, 2006; Carrera等, 2010). 相比而言, 分米或更小尺度的优先水流通道的在含水层中更加普遍存在(Abou Najm等, 2010; Rosenbom等, 2014; Bianchi和Zheng, 2016), 因为数量繁多且分布复杂, 加之传统勘察技术的分辨率有限, 很难在野外场地进行详细刻画, 其对溶质迁移的影响一直未引起足够重视, 所以研究起来更加困难但意义也更为重大. 地质介质非均质性造成的污染物非菲克弥散(也称反常弥散或反常迁移), 是地下水中污染物迁移的基本特征和主要动力学过程, 其理论和模型在过去30多年不断发展和完善. 反常迁移对地下水污染原位治理和环境修复以及含水层污染风险评估的影响尽管已经越来越受到关注, 但仍缺乏深入、系统分析, 且有限的非菲克弥散理论应用制约着地下水污染防治等诸多实际应用环节. 本文将综述含水层非均质性对地下水污染物迁移过程和修复效率的控制作用的研究进展, 包括非均质性导致的污染物非菲克弥散机理及动态规律、含水层非均质特性及表征、非菲克弥散模拟, 并展望地下水污染迁移研究的未来趋势.

2 污染物在非均质含水层中的迁移过程描述

2.1 传统的基于菲克定律(Fick's Law)的对流-弥散模型的局限性

溶质在均匀多孔介质中的宏观迁移过程通常用于菲克扩散定律的对流-弥散方程(Advection-Disper-

图1 溶质穿透曲线示意图

在瞬时点源条件下, 菲克弥散与非菲克弥散示意图. 在单对数坐标中, 菲克弥散导致的溶质穿透曲线的尾部随时间呈现线性降低, 而非菲克弥散则表现为上凹的曲线形态(代表更缓慢的浓度降低过程)

sion Equation, ADE)来描述(图1). 在均匀流场(或者稳态非均质介质)中, 溶质粒子按布朗运动向下游随机迁移, 根据中心极限定理, 其最终密度等于扩散方程的解析解, 具体表现为在空间上逐渐演变成高斯羽状流, 且纵向位移的方差随时间线性增加(Bear, 2013). 所以传统ADE可以用来描述均匀多孔介质中非反应性溶质经过长期迁移后的浓度时空分布, 例如, 实验室设计的均匀砂柱穿透试验. 然而, 传统ADE在模拟包含连通优先水流通道的含水层(Feehley等, 2000; Neretnieks, 2002; Becker和Shapiro, 2003)以及裂隙含水层的局限性(Berkowitz, 2002; Kang等, 2014)已被大量报道. 大量野外和实验室观测发现(例如, 任理等, 2000, 2001; 王开丽和黄冠华, 2010; Bianchi等, 2011b; Brusseau等, 2011; Brusseau和Guo, 2014; Matthieu III等, 2014; Chen等, 2017), 由于多孔介质的非均质性或裂隙介质特性, 溶质在迁移过程中空间浓度分布明显偏离高斯对称分布, 同时位移方差也会随时间呈非线性增长, 此时传统ADE无法再描述该污染物迁移.

2.2 “反常迁移”与“非菲克弥散”概念的提出

复杂含水层中溶解性污染物的迁移特征通常无法用传统ADE描述, 这类反常迁移过程为非菲克弥散(Non-Fickian Dispersion)或非理想运移(Non-Ideal Transport). 值得一提的是, 文献中也常见非菲克扩散(Non-Fickian Diffusion)或反常扩散(Anomalous Diffusion)(如Zoua等, 1996; Fomin等, 2005; Meerschaert等,

2008; Cheng等, 2015). 严格意义上讲, 非菲克扩散或反常扩散指不符合菲克扩散定律的分子扩散过程, 如列维运动, 会导致超扩散或次扩散过程. 但在文献中, 反常扩散也用于泛指与基于菲克扩散定律的传统ADE预测不符的迁移过程(Berkowitz等, 2006; Neuman和Tartakovsky, 2009; Zhang等, 2009a; Cushman和Tartakovsky, 2016). 非菲克弥散概念在水文学界的提出, 始于20世纪80年代观测到的溶质迁移尺度效应(Pickens和Grisak, 1981; Sudicky, 1986)以及随后兴起的关于非菲克弥散的随机水文学理论(Dagan, 1982; Gelhar, 1986; Neuman, 1990), 在随后几十年来不断发展更新, 包括野外试验、数值刻画、理论争鸣. 21世纪初通过对MADE场地水文地质条件调查和观测数据的研究, Feehley等(2000)、Zheng和Gorelick(2003)进一步提出并强调了小尺度优先水流通道是导致基于非菲克弥散反常迁移的主要因素. 非菲克弥散的数理定义为污染物浓度空间分布的二阶中心矩(即方差)随时间非线性变化(区别于经典菲克扩散理论预测的线性变化), 水文地质特征为污染物运移比菲克扩散理论预测的更快(超前)或者更慢(滞后). “超前”代表超弥散型反常迁移, “滞后”则为次弥散型反常迁移. 二者受地下介质特性等影响, 可单独存在或并存, 控制地下水污染迁移的主要动力特征, 影响地下水水质演化. 超弥散型反常迁移增大了污染物的空间扩散速率(Benson, 1998; Benson等, 2001; Schumer等, 2009; Bolster等, 2010; Baeumer等, 2015), 其产生的地质环境包括两大类: (1) 裂隙介质, 例如裂隙含水层(Reimus等, 2003)和区域尺度离散裂隙网络(Reeves等, 2008a, 2008b); (2) 具强烈空间连通性的多孔介质, 例如含相互连通高渗透性古河道沉积物的冲积扇(Fogg等, 2000). 野外示踪试验揭示了污染物的快速迁移, 代表性试验为美国密西西比州的MADE试验场(Macrodispersion Experiment Site), 该介质为典型冲积含水层, 平均厚度约10m. 高渗透性砂层沿空间扩展近百米, 高度非均质的含水层由砂砾和含有大量粉砂和黏土的砂砾组成. 浅层未固结含水层下为连续的黏土层, 场地更多描述可见Boggs和Adams(1992)、Zheng(2006)和Zheng等(2011). 20世纪80年代中期以来, MADE试验场地数据已被广泛用于大量研究中, 探究高度非均质含水层中溶质迁移过程机理(如Adams和Gelhar, 1992; Feehley等, 2000; Bianchi和Zheng, 2016). 在该场地进行的示

踪剂试验发现, 示踪剂前端在空间呈明显的幂律分布, 此快速迁移过程无法用基于简单流速条件下的传统对流-弥散方程来拟合(Adams和Gelhar, 1992; Feehley等, 2000; Zheng等, 2011), 表明流场中包含了贯穿含水层的极高速水流通道的(Bianchi和Zheng, 2016). 虽然超弥散的形成需要特定的水文地质条件, 但它对地下水污染物迁移影响重大, 会导致污染物沿含水层大面积快速污染. 例如, 当有毒或放射性污染物进入地下水后, 可沿优先水流通道的快速污染地下饮用水源, 所以世界各国在地下处置核废物时, 都会评估放射性物质沿优先水流通道的渗漏、威胁下游城市安全的概率(National Research Council, 1996; Long和Ewing, 2004; SKB, 2004).

次弥散型反常迁移是污染物在含水层、土壤、河流等环境介质中的主要迁移方式(Levy和Berkowitz, 2003; Dentz等, 2004; Sokolov和Klafter, 2006; Zhang等, 2007; Berkowitz等, 2008; Zhang等, 2009a), 具体表现为污染物穿透曲线在后期的“拖尾”滞留现象, 污染物浓度下降速度比指数型函数要缓慢得多. 地下水中次弥散迁移产生可能原因有以下几点: (1) 来自低渗透率介质的物理吸附作用(正、反向扩散); (2) 污染物与介质表面的化学吸附或与矿物质、土壤有机质等发生化学交换; (3) 或是由活动域与不动域之间的质量交换引起(Hasan等, 2019). 室内砂柱穿透试验通常可以观测到与野外示踪试验类似的次弥散反常迁移特征(Bromly和Hinz, 2004; Cortis和Berkowitz, 2004; Lu等, 2018a, 2018b). 次弥散型反常迁移的广泛存在, 颠覆了传统的菲克迁移和均质介质中的布朗运动理论(Einstein, 1906), 对水文地质学理论发展提出了严峻挑战(Cortis和Berkowitz, 2004; Neuman和Tartakovsky, 2009; Zhang等, 2009b). 次弥散迁移规律的研究, 影响环境修复、生态安全、水资源可持续发展. 例如, 有毒或放射性污染物的迟滞降解, 将严重挑战基于菲克迁移的监控和防治, 影响饮水安全和人体健康. “拖尾”现象还揭示, 水质恶化将是一个漫长的过程, 伴随严重的重复污染.

以上背景评述表明, 一方面, 污染物次弥散型反常迁移是导致地下水污染难以在短期内(数年至数十年内)彻底清除、地下水水质可能长期持续恶化的主要水文地质学机理; 另一方面, 污染物超弥散型反常迁移是导致含水层污染空间范围迅速扩大的主要可能原

因. 要对地下水污染进行可靠的溯源分析、风险评估、原位修复, 必须要系统、量化分析非菲克弥散在其中的主导影响. 然而, 这些影响目前开展的研究较少, 需要进一步进行探索.

3 含水层非均质性对污染物迁移过程和修复的制约作用

3.1 含水层非均质性对溶质迁移过程的影响

大量野外场地的研究都表明含水层非均质性对地下水流和溶质迁移具有重要的控制作用. 如在较大尺度上, 沿海含水层的非均质性对海水入侵峰面位置具有重要影响(Arfib等, 2007; Carrera等, 2010); 在碎屑沉积含水层中, 砂体或砾石的连续性分布对水流途径具有控制作用(Fogg, 1986; Proce等, 2004; Short等, 2006); 而基岩含水层或者脆性地质介质中, 由于裂隙的连续分布而形成的优先水流通道的对水流的控制作用也受到关注(如Sudicky, 1986; Swanson等, 2006; Le Borgne等, 2006; Miao, 2008; Steelman等, 2017). 在场地尺度上, 如在加拿大的Borden试验场(Sudicky, 1986; Ramanathan等, 2010)、马塞诸萨州的Cape Cod场地(LeBlanc等, 1991; Hess等, 2002)、加拿大的Twin Lake(Moltyaner和Killey, 1988)、密西西比州的MADE场地(Feehley等, 2000; Allen-King等, 2006; Bianchi等, 2011)以及北京通州试验场等都开展了大量的含水层非均质性对地下水流和溶质迁移的影响研究. 上述研究分别在不同尺度上发现和指出了复杂非均质性, 尤其是优先水流通道的和低渗透基质在溶质/污染物迁移中起着重要的控制作用(图2). 含水层非均质性会导致地下水流速、污染物扩散速率及污染物迁移过程中的反应速率等的空间分布变化; 而这些变化通常与一系列诸如优先水流通道的和与其伴随的污染物运移的优先通道及对应的低渗透性区域中水流运动和污染物的扩散相关(Descourvières等, 2010).

大尺度的非均质性主要控制非菲克弥散的阶次(整体变强或变弱), 因为沉积地层会呈现非平稳的空间变化, 导致非菲克弥散的尺度效应, 非菲克弥散的时空阶次会相应增大或减小. 小尺度的非均质性主要控制非菲克弥散的扩散系数, 导致弥散过程局部细节的时空变化. 本文中讨论的大型野外示踪剂实验, 包括MADE、Cape Cod、Borden等, 示踪剂在1~2年的

图 2 不同相对时间下的污染物浓度空间分布

优先水流通道与含水层其他区域导水率比为100:1场景下(稳定饱和流动)。 (a)~(d)分别为污染物在相对时间为0、0.1、0.2和0.3时的相对浓度空间分布(Zheng和Gorelick, 2003)

观测期内, 弥散羽的扩展距离大多<300m, 几乎都在同一类水文相尺度附近; 此阶段内, 非菲克弥散主要受小尺度的非均质性, 包括分米级或更小尺度优先水流通道和低渗透率基质控制, 这也是本文关注的重点尺度。含水层非均质性导致的污染迁移非菲克弥散特征以及对污染修复的影响, 已有一定研究, 详见如下各节综述。总体而言, 对于分米级别或更小尺度的优先水流通道, 虽然其在含水层中普遍存在, 且对溶质迁移具有重要影响, 但由于传统勘察技术的分辨率有限, 小尺度优先水流通道不容易刻画, 含水层中小尺度优先水流通道对污染物/溶质迁移影响的相关理论及数学模型等研究还在摸索中。此外, 非菲克弥散对污染迁移和修复, 以及含水层污染风险评估的量化研究也逐渐引起重视, 但远未系统化。

3.2 小尺度优先水流通道理论的提出与发展

分米级或更小尺度优先水流通道的提出是基于美国密西西比州MADE场地的示踪试验观测与模型分析结果。在该场地注射一定量的保守示踪剂后, 让其在自然水力梯度下迁移, 观测发现示踪剂浓度在注射源区附近持续保持高水平, 但低浓度的溶质羽状体却输运到很远的距离, 浓度的穿透曲线具有严重的拖尾现象; 示踪试验早期观测的溶质总质量比在试验晚期观测的多; 同时, 传统的对流-弥散模型无法描述示踪实验中观测到的上述现象(图3)(Zheng和Jiao, 1998; Feehley等, 2000; Harvey和Gorelick, 2000)。基于试验观测和数据分析, 大量研究发现上述现象的产生以及传统对流-弥散模型不能复制观测羽状体的原因是分米级别

图3 MADE场地示踪剂(溴化物)试验, 注入328天后观测与模拟结果比较

(a) 观测到的污染羽浓度分布; (b) 传统ADE方法模拟结果; (c) 考虑了优先水流通道的双域方法模拟结果; (d) 沿水流方向不同位置示踪剂质量百分比。从图(b)可以看出, 传统ADE无法准确描述由于优先通道导致的示踪剂超弥散, 形成较小污染羽, 同时与观测结果和两域方法模拟结果比, 大量示踪剂在靠近源头处滞留, 较少向下游扩散(Zheng等, 2011)

及更小尺度优先水流通道的存在(Feehley等, 2000; Zheng和Gorelick, 2003; Liu等, 2004; Allen-King等, 2006; Bianchi等, 2011), 该结论也被其他研究所认同(Zinn和Harvey, 2003; Flach等, 2004; Knudby和Carrera, 2005; Culkun等, 2008)。

由于小尺度优先水流通道的存在, 溶质会随通道中快速水流运移至较远地方, 运移过程中溶质浓度降低; 而部分高浓度溶质会滞留于注射源附近的低渗透性基质中。在高渗透性的优先水流通道与周围低渗透性基质之间, 会发生溶质质量转移过程(Mass Transfer), 该过程可以解释在示踪试验早期观测的溶质总质量比在试验晚期观测多的原因(Harvey和Gorelick, 2000; Zheng和Gorelick, 2003), 这是因为溶质从活动域不断扩散到不动域中(直到平衡态), 且野外取样限于活动域水样。具体而言, 在试验早期, 由水井注射进地下水中的示踪剂处于活动域, 尚未大量扩散进入不动

域中, 此时采样的话, 相对于优先水流通道而言的低渗透性基质中的干净水难被采样, 由于假设优先水流通道与低渗透性基质中溶质浓度一致而造成计算的质量过高; 反之, 在试验晚期低渗透基质中的高浓度水样难以采集而使在其中的溶质质量被忽略。在MADE场地示踪试验结束后采集了岩芯样品, 在岩芯中观测到的示踪剂分布特征证实了小尺度优先水流通道和低渗透性基质的存在(Allen-King等, 2006); 并且在岩芯低渗透性基质中发现残留的示踪剂分布, 间接证明了质量转移过程的存在(Allen-King等, 2006)。场地小尺度的双井(Dipole)试验中, 观测井不同深度处穿透曲线的峰值浓度和其到达时间、拖尾程度都间接证明了小尺度优先水流通道的存在(Bianchi等, 2011a, 2011b)。

小尺度优先水流通道的存在也制约着污染物的反应迁移过程及场地修复的有效性。Li等(2011)在美国科罗拉多州老Rifle铀污染场地进行了原位注射修复试

验, 研究了小尺度上(几十厘米)含水层中参数和过程对场地尺度系统(几十米)内U(VI)的生物还原速率的物理化学控制作用. 研究结果表明, 场地尺度上U(VI)的生物还原速率很大程度上取决于注射井周围Fe(III)矿物的多少, 以及与注射井相连通的小尺度优先水流通道的存在. 在美国Hanford 300 Area铀污染场地, 铀污染羽的浓度梯度及铀的相关反应速率也受到含水层中小尺度优先水流通道的影响(Friedly等, 1995).

由以上论述可以看出, 小尺度优先水流通道的理论成果主要是由示踪试验模型总结野外数据和分析现象的基础上提出的, 该理论还需要野外场地三维小尺度优先水流通道的详细刻画来验证, 并在此基础上进行大型试验, 对其进行进一步研究与发展.

3.3 非均质特征在松散沉积物中存在的高分辨率刻画

有别于大尺度优先水流通道, 分米级或更小尺度的优先水流通道在含水层中分布广泛但又很难精细刻画. 因此, 如何运用现代先进监测手段对小尺度优先水流通道进行高分辨率刻画并对伴随的溶质迁移过程进行分析也是现阶段重要研究内容. 相关分支学科“水文地球物理学”(Hydrogeophysics)起源于20世纪90年代末, 因随机水文地质学发展而兴盛(Binley等, 2015), 核心是利用岩石物理学关系将地下沉积物的水文地质属性(含水率、黏土含量、孔隙水传导系数、渗透率、流速等)与可观测地球物理参数(电导率、可充电性、介电常数、弹性模量、体积密度、电流密度、质子密度等)定量联系起来(Rubin和Hubbard, 2006). 水文地球物理研究有助于对小尺度优先通道的刻画, 进而建立更加细致准确的地下水模型. 电阻率(Electrical Resistivity)和探地雷达(Ground Penetrating Radar, GPR)可以提供沉积物的沉积结构, 其分辨率介于厘米和分米尺度, 已被广泛应用于刻画水文地质特征(如Kelly, 1977; Rubin等, 1992; Gueting等, 2015). 这些方法得到的地球物理数据通常包括电阻率、地震速度、GPR速度. 将地球物理数据和水文数据通过不同方法, 如回归(Regression)模型(Kelly, 1977)、协同克里金(Cokriging)模型(Ahmed等, 1988)、反演(Inversion)模型(Rubin等, 1992)和贝叶斯(Bayesian)模型(Ezzedine等, 1999)进行整合生成含水层非均质性的高分辨率刻画.

地质统计方法和随机方法通过从钻孔、抽水试验

以及其他方式获取的数据推导地质统计参数, 进而描绘可用于地下水流和迁移的水力传导系数空间分布. 基于均值、方差和相关尺度的高斯随机场方法已经被广泛使用(如Dagan, 1982; Gelhar, 1993; Zhang, 2001); 然而, 很多情况下, 具有连续性的地质和地球物理数据可能不符合高斯模型(Journel, 1983). 因而, 一些基于地质的方法进一步被开发应用, 例如指标方法(Indicator Methods)(如Journel和Gomez-Hernandez, 1993; Wen和Kung, 1993)、模拟退火算法(Simulated Annealing Method)(如Gómez-Hernández和Wen, 1998; Wen和Gómez-Hernández, 1998)、多点地质统计法(Multiple-Point Geostatistics)(如Mariethoz等, 2010)和马尔可夫链方法(Markov Chain)(Carle和Fogg, 1996; Scheibe等, 1998). 这些方法与地质过程和沉积构造紧密相关, 可较为准确贴切地对非均质含水层中优先水流通道进行刻画.

随着勘察技术的发展, “直接推进”(Direct-Push)和“水力描绘”(Hydraulic Profiling)相结合的高分辨率水力传导系数测量法已被应用于刻画饱和带小尺度优先水流通道网络, 该方法可使刻画水力传导系数的分辨率达到分米乃至厘米级别(Liu等, 2010), 为野外小尺度优先水流通道的刻画提供了条件. 使用“直接推进法”可以获得空间分辨率1.5cm的水力传导系数垂向分布(王晓丽等, 2012). 探地雷达对松散岩层非均质刻画的分辨率可达到分米级别, 而且探测深度可达到几十米(Bowling等, 2005; Dogan等, 2011; Dubreuil-Boisclair等, 2011). 所以可以在野外场地进行高分辨率的“探地雷达”勘察, 与“直接推进”钻井配合, 针对不同井位所获数据进行空间整合, 直接刻画导致反常迁移的优先水流通道的空间连续性分布, 并结合传统物探采用的高密度电阻率法和CMD电导率成像法以及不同的地质统计方法, 详细刻画高度非均质含水层的优先水流通道网络, 建立饱和和水力传导系数三维分布高分辨率模型, 识别分米尺度优先水流通道网络的三维空间分布特征和形态.

3.4 非均质性对污染地下水修复的制约作用

含水层非均质性导致污染物大范围扩散, 形成广泛的溶解性污染羽, 同时非均质性也是影响污染场地修复效率的主要因素之一(LaBolle和Fogg, 2001; Arfib等, 2007; Liu等, 2010; 王晓丽等, 2012; Chen等, 2016).

小尺度优先水流通道和相应的低渗透基质的广泛存在改变了污染物在孔隙含水层中迁移过程, 由此也深刻地影响着污染物的修复原理, 给不同修复技术带来了很大挑战. 由于含水层非均质性, 欧美国家很多污染场地在长达10年甚至更久的治理后, 依然未能达到修复目标. 如在“抽出-处理”修复过程中, 有研究发现抽出后期由于优先水流通道与低渗透性基质的质量交换作用而造成污染物浓度的拖尾现象, 在很长的时间内很难进一步降低污染物浓度(Harvey等, 1994; Zheng和Gorelick, 2003; Guo和Brusseau, 2017). 在通过往含水层中注入含化学或生物的溶液来与污染物反应的原位修复技术中, 由于注入溶液在含水层中沿优先水流通道快速流走, 从而减少反应物与污染物的接触时间, 降低处理效率(Oppermann, 2003; Albano等, 2010). 对于可渗透反应墙, 由于优先水流通道的存在使得水流有可能绕过墙体而降低修复的有效性; 另外, 渗透墙本身在滤料添加过程中也有可能产生优先水流通道而影响修复效率(Snow, 1999; Benner等, 2001). 研究还发现(Seki等, 2006; Angier和McCarty, 2008), 在植物修复场地中, 土壤里的优先水流通道使得水流绕过自然修复条件快速到达地表, 从而减少地下水与基质的接触时间, 降低植物修复的功能. 此外, 在很多非均质场地, 当达到修复目标, 停止主动修复后, 由于储存在低渗透基质中污染物缓慢扩散到地下水中, 导致地下水污染浓度反弹, 造成二次污染. Zheng和Gorelick(2003)用数值模拟手段显示了小尺度优先水流通道和低渗透基质的存在对污染物修复效率起决定性作用. 虽然已认识到了含水层非均质性对不同修复技术的影响, 但对小尺度优先水流通道影响修复过程的基础性试验研究以及相应的解决对策, 以及如何提升低渗透基质中污染物的溶解和去除效率的原位方法还少有报道, 甚至针对长时间吸附于多孔介质中的污染物去除的室内实验也较少, 需进一步开展该方面的工作.

4 污染物在高度非均质介质中迁移模拟的研究进展

如上所述, 刻画含水层非均质性对于地下水水质管理至关重要. 尽管可以通过细致刻画含水层水力特征的空间变异性来模拟非均质性的影响, 但是这种在小尺度范围内有效的方法对于大多数中等尺度(上百

米)羽状污染都不可行, 更无法应用于10~100km的区域尺度模型. 参数测量的尺度通常比研究场地或区域尺度小几个数量级. 由于参数测量尺度和研究区域尺度之间的巨大差异以及含水层的空间非均质性, 有必要对参数进行变尺度转换, 将精细测量尺度内收集的数据信息转换为较粗计算尺度下的相关信息, 以满足大尺度建模要求(例如, 陈刚等, 1998; Cassiraga等, 2005; Sanchez-Vila等, 2006; Zhang等, 2007; Fleckenstein和Fogg, 2008; Fernández-García等, 2009; Zhou等, 2010; 张弛等, 2014; Guo等, 2020). 因而, 在很多野外场地模拟研究中(Wen和Gómez-Hernández, 1996; Jha等, 2016), 通过对水文地质参数进行升尺度并应用于较粗的网格中建立非均质等效流场来进行模拟. 然而, Dagan(1994)、Cassiraga等(2005)研究发现, 采用粗网格表征流场时, 网格中水力传导系数的空间变化被等效的均质介质替代, 缺失了溶质的优先水流迁移通道, 因而无法反映非均质性造成的宏观扩散的影响, 非菲克弥散特征被显著低估. 在粗网格表征的流场下, 通常无法用传统对流-弥散方程模拟由含水层非均质性造成的污染物反常迁移, 除非该粗分辨率流场能够准确描述高渗透性优势通道和低渗透率基质的几何分布特征(Fogg, 1986; Fogg等, 2000; Fogg和LaBolle, 2006). 因此, 需要能够利用粗分辨率模型中的区域流场来描述污染物迁移过程的区域污染物迁移模型(Fogg和LaBolle, 2006; Fogg和Zhang, 2016). 为了克服无法描述污染物非菲克弥散特征的难题, 国际水文学界30年来开发了各种升尺度非局域模型(Non-local Models)模拟污染迁移, 现有上升尺度模型分为以下五类, 此处列出代表性文献和理论, 供读者参考. 关于当前时、空非局域模型的物理分析、量化比较、水文地质学修正、未来展望等最新进展和文献, 感兴趣的读者可以参考相关论文(Lu等, 2018b; Zhang等, 2020).

(1) 双重介质或双区模型(Dual-Domain Single-Rate Mass Transfer, DDMT). 将含水层划分为动域和不动域两个区域(Gardner和Brooks, 1957; Barenblatt等, 1960; Deans, 1963; Coats和Smith, 1964), 溶质迁移在动域以对流为主, 在不动域以扩散为主, 假设溶质活动域和不动域之间的质量交换可以用单一的速率表征(Feehley等, 2000; Zheng和Gorelick, 2003; Zheng等, 2011). 优点是模型简单易用, 物理意义明晰, 缺点在于对复杂系统, 单一、固定的交换速率无法准确刻画由

于介质物理、化学的空间非均质性导致的多速率迁移过程, 或者交换速率随时间不断变化的过程。

(2) 多速率质量交换模型(Multi-Rate Mass Transfer, MRMT). 拓展传统两相和双重介质模型(Coats和Smith, 1964; van Genuchten和Wierenga, 1977), 存在多个不动域且溶质在动域和不动域之间存在多个不同的质量交换速率, 从而刻画各种强度的次弥散过程(Harvey和Gorelick, 1995; Haggerty等, 2000; Guo等, 2019, 2020). 优点是物理意义明晰, 水文地质机理合理, 是目前几乎所有非局域性模型的广义表达式, 在特殊含水介质情况下(如层状、球状、柱状多孔介质)有解析表达式, 但缺点在于必须拟合多个交换速率, 导致在大多数实际情况下使用困难。

(3) 随机平均对流-弥散模型(Stochastic Average of Advection-Dispersion Equation, SA-ADE). 早期非菲克弥散模型采用经典的随机迁移理论对对流-弥散方程取平均, 导出等效迁移方程(Dagan, 1984; Gelhar, 1993). 其优点是可考虑介质的水文地质特征(例如, Cushman及其研究团队提出的非局部弥散本构理论, 可采用核函数来刻画地质介质特征对溶质运移的影响), 缺点则是该平均方程的建立和求解复杂(Cushman, 1991, Cushman和Ginn, 2000)。

(4) 连续时间随机游走模型(Continuous Time Random Walk, CTRW). 该模型(Dentz和Berkowitz, 2003; Berkowitz等, 2006)假设溶质粒子随机停留时间符合各种经验概率密度函数(称为记忆函数), 通过展开经典Master方程, 主要能拟合次弥散型反常迁移(Mettier等, 2006; Bauget和Fourar, 2008). 优点是拟合简便、使用广泛, 可自由匹配多种经验型记忆函数, 但参数水文地质意义不明确, 难预测, 且由于采用了空间积分变换, 模型参数限于常数。

(5) 时间型分数阶导数对流-弥散模型(Temporal Fractional Advection-Dispersion Equation, t-FADE). 基于分数阶微积分学的时间分数阶导数方程, 刻画浓度滞后对当前溶质运移的影响(代表时间记忆效果), 假设活动域和不动域之间的质量交换速率符合幂律至指数型分布, 可描述从正常扩散到次弥散的各种复杂运移过程(Schumer等, 2003a; Meerschaert等, 2008). 优点是数理严谨(源于分数阶微积分学), 应用推广潜力大(可应用于多个水文循环环节、地球科学动力系统, 详见评述(Zhang等, 2017)), 缺点是参数水文地质意义不

明确, 预测困难, 且理论仍亟需完善。

(6) 空间型分数阶导数对流-弥散模型(Spatial Fractional Advection-Dispersion Equation, s-FADE). 刻画幂律至指数型分布的流速对溶质迁移的影响, 能够刻画通过优先水流通道的超弥散运移的非局域模型(Schumer等, 2003b; Zhang等, 2009b). 优点是适合多维运移, 以及由沉积过程各向异性导致的随方向变化的迁移速率, 缺点是无法刻画污染物的滞留和次弥散运移过程(所以需要与上述模型(5)结合)。

5 讨论与展望

综上所述, 含水层非均质性是影响污染物迁移过程及修复效率的最关键要素。小尺度优先水流通道及相应的低渗透基质的存在使得地下水污染物在非均质含水层中的迁移过程变得复杂和难以预测。尽管地下水中污染物非菲克弥散理论和模型在过去30年不断发展和完善, 但仍缺乏完善的理论研究、定量分析及广义性模型。小尺度优先水流通道的综合研究是目前国际污染水文地质学的难点和前沿。为了进一步探究非均质特性对地下水污染物迁移及场地修复的控制作用, 为地下水污染防治提供重要的科学依据, 以下方面是未来研究的重要方向。

(i) 场地污染修复试验研究

地下水污染物迁移机理的突破性研究, 主要建立在对野外试验场地大量的观测及数据分析基础上。高分辨率的野外地下水溶质运移示踪试验场是研究污染物迁移机理、发展及验证数学模型及积累实验数据的重要平台。欧美一些发达国家长期以来建立了诸多著名的野外研究场地, 基于场地的刻画和在场地开展的大量示踪试验, 对污染物在地下的迁移过程和修复进行探讨。例如, 自20世纪80年代后期以来, 加拿大在安大略省的Borden基地、美国在马萨诸塞州的Cape Cod基地和密西西比州的Columbus基地分别建立了野外地下水试验场地以开展野外示踪试验, 为发展和验证溶质迁移理论及其数学模型提供了新颖的认识和大量数据。在以上场地长年开展的大量基础研究极大地推动了污染水文地质学的发展(Allen-King等, 2006; Anderson和McCray, 2011)。

鉴于野外条件的复杂性, 美国能源部于2007年在全国选择了三个污染严重但又难以修复的地下水污染

场地(即华盛顿州的Hanford场地、田纳西州的Oak Ridge场地和科罗拉多州的Rifle场地), 实施“综合实地科学挑战”计划, 重点研究污染物在复杂地下介质中的反应迁移机理及修复过程. Hanford场地(EPA, 2018)曾经是美国的核生产基地, 从1943年起, 该场地使用超过100000吨铀燃料. 由于存放高放射性废物的储罐泄漏和溢漏以及废物的直接释放, 导致了严重的地下水污染. 目前, 它是美国污染最严重的核污染场地, 于1988年被列入国家优先清单(National Priorities List). Hanford场地地层包括未固结的花岗岩和玄武岩沉积物, 其粒径范围从砾石、沙石到粉砂, 浅层为不连续的全新世沉积相和冲积相覆盖. 2013年预计修复时间至少需要30年. 橡树岭(Oak Ridge)成立于1942年, 是当时原子弹的生产基地, 生成大量低放射性固、液体及危险废物等副产品. 浅层掩埋等现场处置方式导致污染物持续释放到土壤、地表水和地下水中. 1989年, 美国环保部将橡树岭保护区纳入国家优先清单. 由于污染源难以追溯, 上百个污染场地被集成20个废物区. 橡树岭保护区主要土层为黏土、细沙或壤土. 卡斯特特性和普遍连通的不同土壤类别分布, 形成了大量的地下管道系统, 控制着橡树岭保护区内和周围的地下水运动(DOE, 2018). Rifle场地从1957年起生产了大量精密电子设备、计算机驱动器和步枪瞄准器等产品. 产生的大量有机溶剂, 包括二氯乙烯等卤代烃和苯等, 进入地下水中并形成了广泛的污染羽. 1998年起, 科罗拉多公共健康与环境局开始了对Rifle场地进行监测和修复. 这三个场地都具有较长的污染历史, 污染物分布广泛, 由于场地的复杂非均质特性, 修复难度大, 且需要很长的修复周期(DOE, 2010). 针对这三个污染场地的研究, 对于污染物在地下水中的迁移过程及修复具有巨大的指导意义.

其他国家的研究机构也纷纷投入巨额科研经费, 通过综合野外试验场进行地下水中污染物迁移机理的基础研究. 中国已有的污染物迁移过程研究主要限于室内实验分析、场地污染物迁移的模拟及影响污染物迁移的地球化学过程分析等(邓一荣等, 2019; 林广宇等, 2020; 马腾和王焰新, 2000; 孙讷正, 1989; 王秉忱等, 1981; 王雪等, 2017; 张东等, 2007; 赵勇胜和林学钰, 1994; 郑德凤等, 2002), 针对野外装配精良的场地开展的工作相对较少. 郑春苗及其团队与中国地质环境监测院李文鹏团队合作, 在北京通州建立了地下水

示踪综合试验场(郑春苗, 2014). 大量研究人员在该场地进行了长期大量的场地水文地质参数测量、示踪试验、抽水试验和数值模拟工作, 并在此基础上提出了小尺度优先水流通道的精细刻画以及对污染物迁移控制作用的新观点和理论(Chang等, 2018, 2019; Yin等, 2020; Yu等, 2018; Zhang等, 2018, 2019; Wu等, 2017). 但仍需加强高分辨率野外平台的搭建, 研究刻画包括小尺度优先水流通道网络在内的非菲克弥散的主要水文地质特征, 揭示非菲克弥散的主要控制因素, 为理论模型的开发和验证提供高分辨率数据.

(ii) 非菲克弥散的驱动机理及非局域性理论模型开发

尽管“非菲克弥散”已被国际污染水文地质学界视为地下水溶质迁移的主要规律和研究热点, 非菲克弥散的现有理论和模型尚存在缺陷, 尤其是缺乏广义化的统一理论, 以及适用于非稳定流和反应性污染物的新一代数理模型. 此外, 虽然溶质迁移试验已开展很久, 但针对非菲克弥散机理研究的相关试验较少, 缺乏针对次弥散和超弥散叠加混合的统一室内、场地、数值试验和数据, 导致对非菲克弥散的理解不足. 需要结合溶质迁移的室内、野外和数值试验, 揭示非菲克弥散的主要驱动机理和控制因素, 主要参数(如次弥散幂律指数、超弥散阶数)的变化规律, 最终提高非菲克弥散主要参数的预测性. 试验结果也为溶质迁移理论和模型开发、验证提供数据. 非菲克弥散参数的水文地质学意义仍需进一步量化研究. 刻画污染物迁移的模型参数通常是通过模型校正得到, 需要将重要参数与含水介质和污染物特性定量联系起来, 以提高模型的预测能力, 与野外实际含水层观测数据结合.

在前面评述的现有模型中, 连续时间随机游走模型、多速率质量交换模型、时间分数阶导数模型均是对非菲克弥散溶质的滞留时间取概率统计后的上升尺度方程, 可有效刻画溶质迁移的次弥散或拖尾现象, 这些非局域模型已在大量研究中用来模拟实验结果和野外试验数据(李娜和任理, 2012; 钱家忠等, 2013; 孙洪广等, 2015; 严小三等, 2019; Berkowitz等, 2006; Pedretti等, 2014; Zhang等, 2007). 然而, 大多数模型(除了双重介质单速率或多速率质量交换模型)的参数与介质间的定性、定量关系尚处于探索阶段. *Water Resources Research*杂志主编Harihar Rajaram于2016年召集了关于随机地下水水文学理论和应用的重要辩论

图4 多速率质量交换模型对非平稳流场中污染迁移的模拟结果

HT和HTTR分别代表污染迁移在非均质稳态和非均质非稳态流场中的Monte Carlo数值模拟结果(污染物穿透曲线, 作为参考值); HO-MRMT和HOTR-MRMT分别代表多速率质量交换模型模拟的稳态和非稳态流场条件下的污染物穿透曲线. 结果表明, 在稳态流场条件下, 多速率质量交换模型可以较好的重现非均质模型中的穿透曲线, 但在非稳态流场条件下, 多速率质量交换模型无法准确模拟污染迁移(Guo等, 2019)

(Rajaram, 2016), 揭示上述已开发随机水文模型存在四个缺陷: 缺乏地质信息、参数可预测性低、难描述非稳定流和非稳态下的非菲克弥散(图4)以及缺乏具化学反应的非菲克弥散模型(Cassiraga等, 2005; Cirpka和Valocchi, 2016; Fiori等, 2016; Sanchez-Vila和Fernández-Garcia, 2016). 因而, 需考虑非稳态含水层、非稳定流场下的复杂非菲克弥散, 这包括增加超弥散引起的水动力弥散(通过结合双截断型的时、空非局域性迁移模型)、化学反应(包括化学吸附/解析附、一阶衰变、多步骤双分子化学反应等)以及不动域物理吸附过程对溶质迁移的重要影响, 最终建立刻画非菲克弥散的新一代广义随机水文模型.

基于岩相的地质统计和数值模拟方法是另一种可用于模拟溶质在非均质介质中反常迁移过程的很有前景的方法. Bianchi和Zheng(2016)通过分析美国MADE场地少量钻孔的岩性数据, 采用地质随机模型实现各岩相的空间组合, 在此基础上采用传统ADE模型对溶质运移进行模拟(图5). 岩相的空间组合反映了场地中高渗透介质的横向连通性, 因而模拟结果很好地再现了示踪剂试验的观测结果. 所以依据野外场地有限数

据, 对岩相组合进行合理的概念刻画, 尤其是准确描述连通性强的高渗透介质通道, 采用传统ADE模型也可以对溶质的反常迁移过程进行有效模拟. 对于岩相组合的概念刻画可以通过将原始地质数据与专家经验、数据诠释和适当的地质统计方法相集成来完成.

(iii) 大尺度含水层非均质性的刻画方法和技术研究

在过去的几十年中, 非均质场地的刻画研究已取得了长足进展, 传统的抽水试验和地球物理方法(如电阻层析成像和探地雷达)被广泛使用来刻画地质介质的非均质性(如Liu等, 2009). 探地雷达与直接推进技术的无缝结合可以快速提供厘米分辨率的水力传导系数三维空间分布(Dogan等, 2014). 但是, 对于较大尺度的含水层非均质性表征, 成本较高且分辨率尚无法满足用于准确描述和预测污染物在区域含水层的迁移行为, 仍需要进一步探索. 航空电磁(Airborne Electromagnetic, EM)和水力层析成像(Hydraulic Tomography, HT)等新兴技术也被用于地下水勘探和非均质性成像中(Paine和Collins, 2003; Mao等, 2018; Zha等, 2019). 水力层析成像测量技术与数据融合概念相结合可以增

图5 (a) 主要水流方向岩相空间分布的一种模拟实现、(b) 岩相分布对应的导水率分布($\log_{10}K$)以及(c) 模拟污染羽($C=2\text{pCi mL}^{-1}$)随时间的变化(Bianchi和Zheng, 2016)

强区域尺度非均质特征的刻画精度。该方法可以利用不同类型的周期性自然刺激(如闪电、地震、风暴事件、气压变化、河段变化), 结合原位传感器网络对地下水系统响应进行持续性的空间监测。这种区域规模地下特征描述的方法仍处于起步阶段, 将需要深入的跨学科合作(例如, 地表和地下水文学、地球物理学、地质学、地球化学、信息和传感器技术、应用数学、大气科学等), 更好地理解非均质性对区域尺度含水层响应的影响(Yeh等, 2008)。

(iv) 非均质性对区域尺度污染物迁移的影响和调控策略

污染物迁移过程研究的大量参数以及认识主要来自于较小尺度上, 因为在小尺度上更易获取大量的观测数据, 模型也通常能够较好的校正。然而由于参数的尺度效应, 在模拟较大尺度, 如场地尺度甚至区域尺度的污染迁移过程时, 小尺度上获得的参数往往有很大偏差。为使在较小尺度上获得的参数或认识用于较大尺度的研究, 需要相应的尺度转移理论和工具。所以, 合理解决尺度转换问题是实现野外场地污染物迁移的可靠预测的前提之一, 尺度依赖以及相关的污

染物/溶质迁移参数的尺度转换是近20年来研究的焦点问题之一。目前, 已有的研究主要集中在相对简单系统中的理论与半经验的尺度转换方法研究(Fernández-Garcia等, 2009; Heße等, 2009; Seeboonruang和Ginn, 2006)和多尺度上(从孔隙尺度至室内柱状实验, 再至场地示踪试验)不同迁移参数的尺度依赖性, 这些参数包括地球化学反应速率、吸附系数、分布系数和阻滞系数等(陆乐等, 2008; Deng等, 2010)。但尚未有地下水污染物在优先水流通/低渗透基质这种“双重介质”中迁移的控制参数随尺度变化的相关研究。

区域尺度污染迁移还应考虑由过去和未来土地利用、气候变化、用水变化引起的瞬态边界条件和速度场的脉冲变化, 进而表征由边界条件时空变化驱动的变化流场下的污染物迁移过程。2018年出版的《中国学科发展战略·地下水科学》(林学钰和王焰新, 2018)明确提出地下水污染发展趋势评估将成为研究重点, 强调研究地下水污染在人类活动影响下的演化特征和影响控制因素, 提出为大尺度(公里及以上)复杂地下水系统管理和挑战提供新科学理念的需求。因而需要建立可以在各种条件下, 尤其是在不断变化的流场环

境下,以通常有限的观测数据来研究区域地下水水质和水量变化的可靠方法.以此评估气候条件、人为压力以及政治环境对区域地下水水量、水质、可利用性和可持续性的影响,准确刻画环境变化条件下的污染迁移过程,进而实现区域地下水水量和水质的长效管理,为保护地下水资源提供科学依据.

(v) 包气带与饱和带的联合研究

大量研究通过多色光谱X射线源、CTRW和MIM等方法对包气带中多相、多组分溶质迁移过程进行了刻画和模拟研究(如, Bromly和Hinz, 2004; Gao等, 2009; Wang等, 2019; Hasan等, 2020; 崔婕等, 2014).天然土壤固有的分形特征也推动了分形模型、分数阶方程在非饱和带中水分移动的应用(Sun等, 2013),同时结合有效渗透系数、热传导系数等的时空波动,导致土壤中物质、能量等的迁移比含水层中呈现出更强烈的非菲克弥散特征,对传统守恒方程的应用提出了挑战.虽然包气带与饱和带中优先水流通道的刻画方法及其对溶质迁移的影响过程及机理有一定差异,但包气带中多相流、多组分(质量和热能)等的大量研究对饱和带中小尺度优先水流通道有很好的借鉴作用.目前,优先水流通道在包气带及饱和带的研究是平行的,尚未见报道将两者联合起来进行统一研究.在包气带与饱和带中进行联合研究是今后小尺度优先水流通道理论的一个重要方向.

(vi) 非菲克弥散对地下水污染风险影响的量化研究

传统地下水污染风险评估方法包括主观评价法、统计法、过程法(Gogu等, 2003; Katyal等, 2017; National Research Council, 1993),其中“过程法”模拟地下水流和溶质迁移的物理过程,提供污染物时空动力特征等详细信息,是相对可靠的评估方法.然而传统评估方法通常仅关注地表和浅部含水层,缺乏深部含水层分析,而中国地下水污染在向深部扩散,因此必须要拓广到整个含水层.此外,传统评价方法通常忽略超/次弥散型非菲克弥散、污染动态变化等对地下水污染风险的影响,导致信息量有限,对未来风险估计不足.目前尚未有非菲克弥散对地下水可持续发展、含水层污染风险的量化控制作用的相关研究,需要加强这方面的理论和试验研究,尤其是超弥散型非菲克弥散导致的污染短期大范围扩散、次弥散型非菲克弥散导致的水质长期恶化等污染风险.此外,还需要考虑非

菲克弥散对地下水污染风险的动态影响,将地下水静态污染风险指标提升为动态过程,为地下水可持续发展提供详细、完整的时间序列,建立评估包括深部含水层在内的完整含水层系统污染风险的可靠方法.

致谢 感谢审稿人和编委在稿件处理过程中提出的诸多宝贵意见.溶质迁移术语的定义及中英文对照,请参考网络版附录(<http://earthcn.scichina.com/>).

参考文献

- 陈刚, 徐恒力, 陈植华. 1998. 多孔介质渗透系数的空间尺度效应研究进展. 地质科技情报, S2: 3–5
- 崔婕, 郝笑笑, 徐佳琦, 周祥春, 孙洪广. 2014. 土壤分形特征分析及其溶质迁移过程数值模拟. 见: 中国力学学会环境力学专业委员会. 2014年全国环境力学学术研讨会论文摘要集. 北京: 中国力学学会, 2014. 1
- 邓一荣, 陆海建, 董敏刚, 程洲, 庄长伟, 肖荣波, 钟音, 彭平安. 2019. 粤港澳大湾区典型化工场地苯系物污染特征及迁移规律. 环境科学, 40: 5615–5622
- 姜林, 樊艳玲, 李婷婷, 钟茂生. 2013. 加利福尼亚州“地下储油罐低风险结案政策”及其对中国的启示. 环境污染与防治, 10: 86–92
- 李娜, 任理. 2012. 连续时间随机游动理论模拟多孔介质中溶质迁移的研究进展. 水科学进展, 23: 881–886
- 梁越, 陈建生, 陈亮. 2011. 孔隙流动数值模拟建模方法及孔隙流速分布规律. 岩土工程学报, 33: 1104–1109
- 林广宇, 符亚兵, 焦志亮, 梁玉凯. 2020. 基于GMS的水力控制措施下污染物迁移预测分析. 水利与建筑工程学报, 18: 243–248
- 林学钰, 王焰新. 2018. 中国学科发展战略·地下水科学. 北京: 中国科学院
- 陆乐, 吴吉春, 王晶晶. 2008. 多尺度非均质多孔介质中溶质运移的蒙特卡罗模拟. 水科学进展, 3: 333–338
- 马腾, 王焰新. 2000. U(VI)在浅层地下水系统中迁移的反应-输运耦合模拟——以我国南方核工业某尾矿库为例. 地球科学—中国地质大学学报, 25: 456–461
- 区自清, 贾良清, 金海燕, 姜霞, 张慤, 高继红. 1999. 大孔隙和优先水流及其对污染物在土壤中迁移行为的影响. 土壤学报, 3: 341–347
- 钱家忠, 刘咏, 张勇, 孙澎湃. 2013. 多孔介质双分子反应溶质运移实验与模拟研究. 中国科学技术大学学报, 43: 104–109
- 任理, 秦耀东, 王济. 2001. 非均质饱和土壤盐分优先运移的随机模拟. 土壤学报, 1: 104–113
- 任理, 王济, 秦耀东. 2000. 非均质土壤饱和和稳定流中盐分运移的传递函数模拟. 水科学进展, 4: 392–400
- 生态环境部. 2017. 污染地块风险管控技术指南-阻隔技术
- 孙洪广, 常爱莲, 陈文, 张勇. 2015. 反常扩散: 分数阶导数建模及

- 其在环境流动中的应用. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 45: 8–22
- 孙訥正. 1989. 地下水污染数学模型和数值方法. 北京: 地质出版社
- 王秉忱, 杨天行, 侯印伟. 1981. 地下水模拟试验研究的基本理论与计算方法——以济宁市区地下水污染发展趋势预测的地下水水质模拟为例. 吉林大学学报(地球科学版), 8: 106–124
- 王开丽, 黄冠华. 2010. 二维强非均质含水层中渗透系数空间变异对污染物迁移的影响. 水利学报, 41: 437–445
- 王晓丽, 郑春苗, 刘改胜. 2012. 利用直接推进技术测定渗透系数的最新进展. 水文地质工程地质, 39: 8–18
- 王雪, 张永波, 张志祥, 李彦荣. 2017. 基于包气带-含水层联合模型的污染迁移研究. 太原理工大学学报, 48: 805–810
- 严小三, 葛繁, 钱家忠. 2019. 基于高密度电法监测双重介质溶质运移实验与模拟研究. 合肥工业大学学报(自然科学版), 42: 1540–1545
- 姚德俊, 岳昌盛, 吕建国, 王瑜, 卢光华, 王志乔. 2020. 我国工业场地污染地下水修复技术研究进展. 现代化工, 40: 45–49
- 张弛, 仵彦卿, 覃荣高. 2014. 渗透系数升尺度对非均质含水层溶质迁移影响研究. 水文地质工程地质, 41: 19–25, 31
- 张东, 李成杰, 李伟. 2007. 联合稳定同位素与水化学方法确定地下水污染源. 地下水, 29: 80–81
- 赵勇胜. 2007. 地下水污染场地污染的控制与修复. 长春工业大学学报(自然科学版), 28: 116–123
- 赵勇胜, 林学钰. 1994. 地下水污染模拟及污染的控制与处理. 长春: 吉林科技出版社
- 郑春苗. 2014. 地下水污染迁移过程研究与数值模拟. 中国地质调查局成果报告. 北京大学水科学研究中心
- 郑德凤, 赵勇胜, 王本德. 2002. 轻非水相液体在地下环境中的运移特征与模拟预测研究. 水科学进展, 13: 321–325
- Abou Najm M R, Jabro J D, Iversen W M, Mohtar R H, Evans R G. 2010. New method for the characterization of three-dimensional preferential flow paths in the field. *Water Resour Res*, 46: W02503
- Adams E E, Gelhar L W. 1992. Field study of dispersion in a heterogeneous aquifer: 2. Spatial moments analysis. *Water Resour Res*, 28: 3293–3307
- Albano J, Comfort S D, Zlotnik V, Halihan T, Burbach M, Chokejaroenrat C, Onanong S, Clayton W. 2010. *In situ* chemical oxidation of RDX-contaminated groundwater with permanganate at the Nebraska ordnance plant. *Ground Water Monitor Remed*, 30: 96–106
- Allen-King R M, Divine D P, Robin M J L, Alldredge J R, Gaylord D R. 2006. Spatial distributions of perchloroethylene reactive transport parameters in the Borden Aquifer. *Water Resour Res*, 42: W01413
- Allen-King R M, Halket R M, Gaylord D R, Robin M J L. 1998. Characterizing the heterogeneity and correlation of perchloroethene sorption and hydraulic conductivity using a facies-based approach. *Water Resour Res*, 34: 385–396
- Anderson M P, McCray J. 2011. Foreword: Lessons learned about contaminant hydrogeology from Legacy research sites. *Ground Water*, 49: 617–619
- Angier J, McCarty G W. 2008. Preferential Groundwater Flow in Riparian Wetlands: Effects on Nutrient Delivery. Poster Report. Optimizing production inputs for economic and environmental enhancement (OPE3). U.S. Department of Agriculture
- Ahmed S, Marsily G, Talbot A. 1988. Combined use of hydraulic and electrical properties of an aquifer in a geostatistical estimation of transmissivity. *Ground Water*, 26: 78–86
- Arfib B, de Marsily G, Ganoulis J. 2007. Locating the zone of saline intrusion in a coastal karst aquifer using springflow data. *Ground Water*, 45: 28–35
- Baeumer B, Zhang Y, Schumer R. 2015. Incorporating super-diffusion due to sub-grid heterogeneity to capture non-Fickian transport. *Groundwater*, 53: 699–708
- Barenblatt G I, Zheltov I P, Kochina I N. 1960. Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks [strata]. *J Appl Math Mech*, 24: 1286–1303
- Bauget F, Fourar M. 2008. Non-Fickian dispersion in a single fracture. *J Contam Hydrol*, 100: 137–148
- Bear J. 2013. Dynamics of fluids in porous media. Courier Corporation, 2013
- Becker M W, Shapiro A M. 2003. Interpreting tracer breakthrough tailing from different forced-gradient tracer experiment configurations in fractured bedrock. *Water Resour Res*, 39: 1024
- Benner S G, Blowes D W, Molson J W H. 2001. Modeling preferential flow in reactive barriers: Implications for performance and design. *Ground Water*, 39: 371–379
- Benson D A. 1998. The fractional advection-dispersion equation: Development and application. Reno: University of Nevada
- Benson D A, Schumer R, Meerschaert M M, Wheatcraft S W. 2001. Fractional dispersion, Levy motion, and the MADE tracer tests. *Transp Porous Media*, 42: 211–240
- Berkowitz B. 2002. Characterizing flow and transport in fractured geological media: A review. *Adv Water Resources*, 25: 861–884
- Berkowitz B, Cortis A, Dentz M, Scher H. 2006. Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time random walk. *Rev Geophys*, 44: RG2003
- Berkowitz B, Emmanuel S, Scher H. 2008. Non-Fickian transport and multiple-rate mass transfer in porous media. *Water Resour Res*, 44: W03402
- Bianchi M, Zheng C. 2016. A lithofacies approach for modeling non-Fickian solute transport in a heterogeneous alluvial aquifer. *Water Resour Res*, 52: 552–565

- Bianchi M, Zheng C, Tick G R, Gorelick S M. 2011a. Investigation of small-scale preferential flow with a forced-gradient tracer test. *Ground Water*, 49: 503–514
- Bianchi M, Zheng C, Wilson C, Tick G R, Liu G, Gorelick S M. 2011b. Spatial connectivity in a highly heterogeneous aquifer: From cores to preferential flow paths. *Water Resour Res*, 47: W05524
- Binley A, Hubbard S S, Huisman J A, Revil A, Robinson D A, Singha K, Slater L D. 2015. The emergence of hydrogeophysics for improved understanding of subsurface processes over multiple scales. *Water Resour Res*, 51: 3837–3866
- Boggs J M, Adams E E. 1992. Field study of dispersion in a heterogeneous aquifer: 4. Investigation of adsorption and sampling bias. *Water Resour Res*, 28: 3325–3336
- Bolster D, Benson D A, Le Borgne T, Dentz M. 2010. Anomalous mixing and reaction induced by superdiffusive nonlocal transport. *Phys Rev E*, 82: 021119
- Bowling J C, Rodriguez A B, Harry D L, Zheng C. 2005. Delineating alluvial aquifer heterogeneity using resistivity and GPR data. *Ground Water*, 0: 050914063638004
- Bromly M, Hinz C. 2004. Non-Fickian transport in homogeneous unsaturated repacked sand. *Water Resour Res*, 40: W07402
- Brusseau M L. 1998. Non-ideal transport of reactive solutes in heterogeneous porous media: 3. Model testing and data analysis using calibration versus prediction. *J Hydrol*, 209: 147–165
- Brusseau M L, Guo Z. 2014. Assessing contaminant-removal conditions and plume persistence through analysis of data from long-term pump-and-treat operations. *J Contam Hydrol*, 164: 16–24
- Brusseau M L, Hatton J, DiGiuseppi W. 2011. Assessing the impact of source-zone remediation efforts at the contaminant-plume scale through analysis of contaminant mass discharge. *J Contam Hydrol*, 126: 130–139
- Carrera J, Hidalgo J J, Slooten L J, Vázquez-Suñé E. 2010. Computational and conceptual issues in the calibration of seawater intrusion models. *Hydrogeol J*, 18: 131–145
- Carle S F, Fogg G E. 1996. Transition probability-based indicator geostatistics. *Math Geol*, 28: 453–476
- Cassiraga E F, Fernández-García D, Gómez-Hernández J J. 2005. Performance assessment of solute transport upscaling methods in the context of nuclear waste disposal. *Int J Rock Mech Min Sci*, 42: 756–764
- Chang A L, Sun H G, Zheng C M, Lu B Q, Lu C P, Ma R, Zhang Y. 2018. A time fractional convection–diffusion equation to model gas transport through heterogeneous soil and gas reservoirs. *Physica A-Stat Mech its Appl*, 502: 356–369
- Chang A L, Sun H G, Zhang Y, Zheng C M, Min F. 2019. Spatial fractional Darcy’s law to quantify fluid flow in natural reservoirs. *Physica A-Stat Mech its Appl*, 519: 119–126
- Chen K, Zhan H, Yang Q. 2017. Fractional models simulating Non-Fickian behavior in four-stage single-well push-pull tests. *Water Resour Res*, 53: 9528–9545
- Chen K, Zhan H, Zhou R. 2016. Subsurface solute transport with one-, two-, and three-dimensional arbitrary shape sources. *J Contam Hydrol*, 190: 44–57
- Cheng A, Wang H, Wang K. 2015. A Eulerian-Lagrangian control volume method for solute transport with anomalous diffusion. *Numer Methods Partial Differ Eq*, 31: 253–267
- Cirpka O A, Valocchi A J. 2016. Debates-Stochastic subsurface hydrology from theory to practice: does stochastic subsurface hydrology help solving practical problems of contaminant hydrogeology? *Water Resour Res*, 52: 9218–9227
- Coats K H, Smith B D. 1964. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc Pet Engineers J*, 4: 73–84
- Cortis A, Berkowitz B. 2004. Anomalous transport in “classical” soil and sand columns. *Soil Sci Soc Am J*, 68: 1539–1548
- Culkin S L, Singha K, Day-Lewis F D. 2008. Implications of rate-limited mass transfer for aquifer storage and recovery. *Ground Water*, 46: 591–605
- Cushman J H. 1991. On diffusion in fractal porous media. *Water Resour Res*, 27: 643–644
- Cushman J H, Ginn T R. 2000. Fractional advection-dispersion equation: A classical mass balance with convolution-Fickian flux. *Water Resour Res*, 36: 3763–3766
- Cushman J H, Tartakovsky D N. 2016. *The Handbook of Groundwater Engineering*. New York: CRC Press
- Dagan G. 1982. Stochastic modeling of groundwater flow by unconditional and conditional probabilities: 2. The solute transport. *Water Resour Res*, 18: 835–848
- Dagan G. 1984. Solute transport in heterogeneous porous formations. *J Fluid Mech*, 145: 151–177
- Dagan G. 1994. Upscaling of dispersion coefficients in transport through heterogeneous formations. *Comput Methods Water Resour X*, 1: 431–439
- Deans H A. 1963. A mathematical model for dispersion in the direction of flow in porous media. *Soc Pet Eng J*, 3: 49–52
- Deng H, Dai Z, Wolfsberg A, Lu Z, Ye M, Reimus P. 2010. Upscaling of reactive mass transport in fractured rocks with multimodal reactive mineral facies. *Water Resour Res*, 46: W06501
- Dentz M, Berkowitz B. 2003. Transport behavior of a passive solute in continuous time random walks and multirate mass transfer. *Water Resour Res*, 39: 1111
- Dentz M, Cortis A, Scher H, Berkowitz B. 2004. Time behavior of solute transport in heterogeneous media: Transition from anomalous

- to normal transport. *Adv Water Resour*, 27: 155–173
- Department of Energy (DOE). 2010. Verification Monitoring Report for the Old and New Rifle, Colorado, Processing Sites. LMS/RFO/RFN/S07012
- Department of Energy (DOE). 2018. Proposed Plan for the Disposal of Oak Ridge Reservation Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) Waste. DOE/OR/01-2695&D2/R1
- Descourvières C, Hartog N, Patterson B M, Oldham C, Prommer H. 2010. Geochemical controls on sediment reactivity and buffering processes in a heterogeneous aquifer. *Appl Geochem*, 25: 261–275
- Dogan M, Van Dam R L, Bohling G C, Butler James J. J, Hyndman D W. 2011. Hydrostratigraphic analysis of the MADE site with full-resolution GPR and direct-push hydraulic profiling. *Geophys Res Lett*, 38: L06405
- Dogan M, Van Dam R L, Liu G, Meerschaert M M, Butler Jr. J J, Bohling G C, Benson D A, Hyndman D W. 2014. Predicting flow and transport in highly heterogeneous alluvial aquifers. *Geophys Res Lett*, 41: 7560–7565
- Dubreuil-Boisclair C, Gloaguen E, Marcotte D, Giroux B. 2011. Heterogeneous aquifer characterization from ground-penetrating radar tomography and borehole hydrogeophysical data using nonlinear Bayesian simulations. *Geophysics*, 76: J13–J25
- Einstein A. 1906. On the theory of the Brownian movement. *Ann Phys*, 4: 371–381
- EPA. 2018. Record of Decision, Hanford 100 Area Superfund Site. *Water Resour Res*, WA3890090076
- Ezzedine S, Rubin Y, Chen J. 1999. Bayesian Method for hydrogeological site characterization using borehole and geophysical survey data: Theory and application to the Lawrence Livermore National Laboratory Superfund Site. *Water Resour Res*, 35: 2671–2683
- Feehley C E, Zheng C, Molz F J. 2000. A dual-domain mass transfer approach for modeling solute transport in heterogeneous aquifers: Application to the Macrodispersion Experiment (MADE) site. *Water Resour Res*, 36: 2501–2515
- Fernández-García D, Llerar-Meza G, Gómez-Hernández J J. 2009. Upscaling transport with mass transfer models: Mean behavior and propagation of uncertainty. *Water Resour Res*, 45: W10411
- Fiori A, Cvetkovic V, Dagan G, Attinger S, Bellin A, Dietrich P, Zech A, Teutsch G. 2016. Debates-Stochastic subsurface hydrology from theory to practice: The relevance of stochastic subsurface hydrology to practical problems of contaminant transport and remediation. What is characterization and stochastic theory good for? *Water Resour Res*, 52: 9228–9234
- Flach G P, Crisman S A, Molz F J. 2004. Comparison of single-domain and dual-domain subsurface transport models. *Ground Water*, 42: 815–828
- Fleckenstein J H, Fogg G E. 2008. Efficient upscaling of hydraulic conductivity in heterogeneous alluvial aquifers. *Hydrogeol J*, 16: 1239–1250
- Fogg G E. 1986. Groundwater flow and sand body interconnectedness in a thick, multiple-aquifer system. *Water Resour Res*, 22: 679–694
- Fogg C E, Carle S F, Green C. 2000. Connected-network paradigm for the alluvial aquifer system. In: Zhang D, Winter C L, eds. *Theory, Modeling, and Field Investigation in Hydrogeology: A Special Volume in Honor of Shlomo P. Neuman's 60th Birthday*. Special Paper. Boulder, CO: Geological Society of America. 348: 25–42
- Fogg G E, LaBolle E M. 2006. Motivation of synthesis, with an example on groundwater quality sustainability. *Water Resour Res*, 42: W03S05
- Fogg G E, Zhang Y. 2016. Debates-Stochastic subsurface hydrology from theory to practice: A geologic perspective. *Water Resour Res*, 52: 9235–9245
- Fomin S, Chugunov V, Hashida T. 2005. The effect of non-Fickian diffusion into surrounding rocks on contaminant transport in a fractured porous aquifer. *Proc R Soc A*, 461: 2923–2939
- Friedly J C, Davis J A, Kent D B. 1995. Modeling hexavalent chromium reduction in groundwater in field-scale transport and laboratory batch experiments. *Water Resour Res*, 31: 2783–2794
- Gardner W R, Brooks R H. 1957. A descriptive theory of leaching. *Soil Sci*, 83: 295–304
- Gao G, Zhan H, Feng S, Huang G, Mao X. 2009. Comparison of alternative models for simulating anomalous solute transport in a large heterogeneous soil column. *J Hydrol*, 377: 391–404
- Gelhar L W. 1986. Stochastic subsurface hydrology from theory to applications. *Water Resour Res*, 22: 135S–145S
- Gelhar L W. 1993. *Stochastic subsurface hydrology*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall. 390
- Gogu R C, Hallet V, Dassargues A. 2003. Comparison of aquifer vulnerability assessment techniques. Application to the Nèblon river basin (Belgium). *Environ Geol*, 44: 881–892
- Gómez-Hernández J J, Wen X H. 1998. To be or not to be multi-Gaussian? A reflection on stochastic hydrogeology. *Adv Water Resour*, 21: 47–61
- Guo Z, Brusseau M L. 2017. The impact of well-field configuration on contaminant mass removal and plume persistence for homogeneous versus layered systems. *Hydrol Process*, 31: 4748–4756
- Guo Z, Fogg G E, Henri C V. 2019. Upscaling of regional scale transport under transient conditions: evaluation of the multirate mass transfer model. *Water Resour Res*, 55: 5301–5320
- Guo Z, Henri C V, Fogg G E, Zhang Y, Zheng C. 2020. Adaptive

- multirate mass transfer (aMMT) model: A new approach to upscale regional-scale transport under transient flow conditions. *Water Resour Res*, 56: e26000
- Gueting N, Klotzsche A, van der Kruk J, Vanderborght J, Vereecken H, Englert A. 2015. Imaging and characterization of facies heterogeneity in an alluvial aquifer using GPR full-waveform inversion and cone penetration tests. *J Hydrol*, 524: 680–695
- Haggerty R, McKenna S A, Meigs L C. 2000. On the late-time behavior of tracer test breakthrough curves. *Water Resour Res*, 36: 3467–3479
- Harvey C F, Gorelick S M. 1995. Temporal moment-generating equations: Modeling transport and mass transfer in heterogeneous aquifers. *Water Resour Res*, 31: 1895–1911
- Harvey C, Gorelick S M. 2000. Rate-limited mass transfer or macrodispersion: Which dominates plume evolution at the Macrodispersion Experiment (MADE) Site? *Water Resour Res*, 36: 637–650
- Harvey C F, Haggerty R, Gorelick S M. 1994. Aquifer remediation: A method for estimating mass transfer rate coefficients and an evaluation of pulsed pumping. *Water Resour Res*, 30: 1979–1991
- Hasan S, Joekar-Niasar V, Karadimitriou N K, Sahimi M. 2019. Saturation dependence of non-Fickian transport in porous media. *Water Resour Res*, 55: 1153–1166
- Hasan S, Niasar V, Karadimitriou N K, Godinho J R A, Vo N T, An S, Rabbani A, Steeb H. 2020. Direct characterization of solute transport in unsaturated porous media using fast X-ray synchrotron microtomography. *Proc Natl Acad Sci USA*, 117: 23443–23449
- Hess K M, Davis J A, Kent D B, Coston J A. 2002. Multispecies reactive tracer test in an aquifer with spatially variable chemical conditions, Cape Cod, Massachusetts: Dispersive transport of bromide and nickel. *Water Resour Res*, 38: 36-1–36-17
- Heße F, Radu F A, Thullner M, Attinger S. 2009. Upscaling of the advection-diffusion-reaction equation with Monod reaction. *Adv Water Resour*, 32: 1336–1351
- Jha S K, Mariethoz G, Mathews G, Vial J, Kelly B F J. 2016. Influence of alluvial morphology on upscaled hydraulic conductivity. *Groundwater*, 54: 384–393
- Journal A G. 1983. Nonparametric estimation of spatial distributions. *Math Geol*, 15: 445–468
- Journal A G, Gomez-Hernandez J J. 1993. Stochastic imaging of the Wilmington clastic sequence. *SPE Format Eval*, 8: 33–40
- Kang P K, Le Borgne T, Dentz M, Bour O, Juanes R. 2014. Impact of velocity correlation and distribution on transport in fractured media: Field evidence and theoretical model. *Water Resour Res*, 51: 940–959
- Katyal D, Tapasya T, Varun J. 2017. Recent trends in groundwater vulnerability assessment techniques: A review. *Int J Appl Res*, 3: 646–655
- Kelly W. 1977. Geoelectrical sounding for estimating hydraulic conductivity. *Ground Water*, 15: 420–425, 1977
- Knudby C, Carrera J. 2005. On the relationship between indicators of geostatistical, flow and transport connectivity. *Adv Water Resour*, 28: 405–421
- Koltermann C E, Gorelick S M. 1996. Heterogeneity in sedimentary deposits: A review of structure-imitating, process-imitating, and descriptive approaches. *Water Resour Res*, 32: 2617–2658
- LaBolle E M, Fogg G E. 2001. Role of molecular diffusion in contaminant migration and recovery in an alluvial aquifer system. *Transp Porous Media*, 42: 155–179
- LeBlanc D R, Garabedian S P, Hess K M, Gelhar L W, Quadri R D, Stollenwerk K G, Wood W W. 1991. Large-scale natural gradient tracer test in sand and gravel, Cape Cod, Massachusetts: 1. Experimental design and observed tracer movement. *Water Resour Res*, 27: 895–910
- Le Borgne T, Bour O, Paillet F L, Caudal J P. 2006. Assessment of preferential flow path connectivity and hydraulic properties at single-borehole and cross-borehole scales in a fractured aquifer. *J Hydrol*, 328: 347–359
- Levy M, Berkowitz B. 2003. Measurement and analysis of non-Fickian dispersion in heterogeneous porous media. *J Contam Hydrol*, 64: 203–226
- Li L, Gawande N, Kowalsky M B, Steefel C I, Hubbard S S. 2011. Physicochemical heterogeneity controls on uranium bioreduction rates at the field scale. *Environ Sci Technol*, 45: 9959–9966
- Liu G, Butler Jr. J J, Bohling G C, Reboulet E, Knobbe S, Hyndman D W. 2009. A new method for high-resolution characterization of hydraulic conductivity. *Water Resour Res*, 45: W08202
- Liu G, Zheng C, Gorelick S M. 2004. Limits of applicability of the advection-dispersion model in aquifers containing connected high-conductivity channels. *Water Resour Res*, 40: W08308
- Liu G, Zheng C, Tick G R, Butler Jr. J J, Gorelick S M. 2010. Relative importance of dispersion and rate-limited mass transfer in highly heterogeneous porous media: Analysis of a new tracer test at the Macrodispersion Experiment (MADE) site. *Water Resour Res*, 46: W03524
- Long J C S, Ewing R C. 2004. Yucca Mountain: Earth-science issues at a geologic repository for high-level nuclear waste. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 32: 363–401
- Lu B, Song J, Li S, Tick G R, Wei W, Zhu J, Zheng C, Zhang Y. 2018a. Quantifying transport of arsenic in both natural soils and relatively homogeneous porous media using stochastic models. *Soil Sci Soc Am J*, 82: 1057–1070

- Lu B, Zhang Y, Zheng C, Green C, O'Neill C, Sun H G, Qian J. 2018b. Comparison of time nonlocal transport models for characterizing non-Fickian transport: From mathematical interpretation to laboratory application. *Water*, 10: 778
- Ma R, Zheng C, Liu C, Greskowiak J, Prommer H, Zachara J M. 2014. Assessment of controlling processes for field-scale uranium reactive transport under highly transient flow conditions. *Water Resour Res*, 50: 1006–1024
- Ma R, Zheng C, Prommer H, Greskowiak J, Liu C, Zachara J, Rockhold M. 2010. A field-scale reactive transport model for U(VI) migration influenced by coupled multirate mass transfer and surface complexation reactions. *Water Resour Res*, 46: W05509
- Mao D, Liu Z, Wang W, Li S, Gao Y, Xu Z, Zhang C. 2018. An application of hydraulic tomography to a deep coal mine: Combining traditional pumping tests with water inrush incidents. *J Hydrol*, 567: 1–11
- Mariethoz G, Renard P, Straubhaar J. 2010. The Direct Sampling method to perform multiple-point geostatistical simulations. *Water Resour Res*, 46: W11536
- Matthieu III D E, Brusseau M L, Guo Z, Plaschke M, Carroll K C, Brinker F. 2014. Persistence of a groundwater contaminant plume after hydraulic source containment at a chlorinated-solvent contaminated site. *Groundwater Monit R*, 34: 23–32
- Mettier R, Kosakowski G, Kolditz O. 2006. Influence of small-scale heterogeneities on contaminant transport in fractured crystalline rock. *Ground Water*, 44: 687–696
- Meerschaert M M, Zhang Y, Baeumer B. 2008. Tempered anomalous diffusion in heterogeneous systems. *Geophys Res Lett*, 35: L17403
- Miao Z. 2008. Fate of chlorinated compounds in a sedimentary fractured rock aquifer in South Central Wisconsin. Master's thesis. Ontario: University of Waterloo
- Moltyaner G L, Killey R W D. 1988. Twin lake tracer tests: Transverse dispersion. *Water Resour Res*, 24: 1628–1637
- National Research Council. 1993. Ground Water Vulnerability Assessment: Contamination Potential Under Conditions of Uncertainty. Washington DC: National Academy Press
- National Research Council. 1996. Rock Fractures and Fluid Flow: Contemporary Understanding and Applications. Washington DC: National Academies Press
- National Research Council. 2013. Alternatives for Managing the Nation's Complex Contaminated Groundwater Sites. Washington DC: National Academies Press
- Neretnieks I. 2002. A stochastic multi-channel model for solute transport—Analysis of tracer tests in fractured rock. *J Contam Hydrol*, 55: 175–211
- Neuman S P. 1990. Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geologic media. *Water Resour Res*, 16: 1749–1758
- Neuman S P, Tartakovsky D M. 2009. Perspective on theories of non-Fickian transport in heterogeneous media. *Adv Water Resour*, 32: 670–680
- Obiri-Nyarko F, Grajales-Mesa S J, Malina G. 2014. An overview of permeable reactive barriers for *in situ* sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*, 111: 243–259
- Oppermann A. 2003. Remediation of CHC by Reductive Dechlorination in Germany: A Full-Scale Approach. In: The Seventh International Conference of In Situ and On-Site Bioremediation. Platform Presentation #559
- Paine J G, Collins E W. 2003. Applying airborne electromagnetic induction in groundwater salinization and resource studies, West Texas. In: Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems. 722–738
- Pickens J F, Grisak G E. 1981. Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer. *Water Resour Res*, 17: 1191–1211
- Pedretti D, Fernández-García D, Sanchez-Vila X, Bolster D, Benson D A. 2014. Apparent directional mass-transfer capacity coefficients in three-dimensional anisotropic heterogeneous aquifers under radial convergent transport. *Water Resour Res*, 50: 1205–1224
- Proce C J, Ritzi R W, Dominic D F, Dai Z. 2004. Modeling multiscale heterogeneity and aquifer interconnectivity. *Ground Water*, 42: 658–670
- Rajaram H. 2016. Debates-Stochastic subsurface hydrology from theory to practice: Introduction. *Water Resour Res*, 52: 9215–9217
- Ramanathan R, Ritzi Jr. R W, Allen-King R M. 2010. Linking hierarchical stratal architecture to plume spreading in a Lagrangian-based transport model: 2. Evaluation using new data from the Borden site. *Water Resour Res*, 46: W01510
- Reeves D M, Benson D A, Meerschaert M M. 2008a. Transport of conservative solutes in simulated fracture networks: 1. Synthetic data generation. *Water Resour Res*, 44: W05404
- Reeves D M, Benson D A, Meerschaert M M, Scheffler H P. 2008b. Transport of conservative solutes in simulated fracture networks: 2. Ensemble solute transport and the correspondence to operator-stable limit distributions. *Water Resour Res*, 44: W05410
- Reimus P, Pohl G, Mihevc T, Chapman J, Haga M, Lyles B, Kosinski S, Niswonger R, Sanders P. 2003. Testing and parameterizing a conceptual model for solute transport in a fractured granite using multiple tracers in a forced-gradient test. *Water Resour Res*, 39: 1356
- Rosenbom A E, Binning P J, Aamand J, Dechesne A, Smets B F, Johnsen A R. 2014. Does microbial centimeter-scale heterogeneity impact MCPA degradation in and leaching from a loamy agricultural soil? *Sci Total Environ*, 472: 90–98

- Rubin Y, Hubbard S S. 2006. Hydrogeophysics. In: Singh V P, ed. Water Science and Technology Library, Volume 50. Dordrecht: Springer
- Rubin Y, Mavko G, Harris J. 1992. Mapping permeability in heterogeneous aquifers using hydrologic and seismic data. *Water Resour Res*, 28: 1809–1816
- Sanchez-Vila X, Guadagnini A, Carrera J. 2006. Representative hydraulic conductivities in saturated groundwater flow. *Rev Geophys*, 44: RG3002
- Sanchez-Vila X, Fernández-García D. 2016. Debates-Stochastic subsurface hydrology from theory to practice: Why stochastic modeling has not yet permeated into practitioners? *Water Resour Res*, 52: 9246–9258
- Scheibe T D, Murray C J, Fraser G S, Davis J M. 1998. Simulation of geologic patterns: A comparison of stochastic simulation techniques for groundwater transport modeling. In: Fraser G S, Davis J M, eds. Hydrogeologic Models of Sedimentary Aquifers. Tulsa: SEPM (Society for Sedimentary Geology). 7–118
- Scheibe T, Yabusaki S. 1998. Scaling of flow and transport behavior in heterogeneous groundwater systems. *Adv Water Resources*, 22: 223–238
- Schumer R, Benson D A, Meerschaert M M, Baeumer B. 2003a. Fractal mobile/immobile solute transport. *Water Resour Res*, 39: 1296
- Schumer R, Benson D A, Meerschaert M M, Baeumer B. 2003b. Multiscaling fractional advection-dispersion equations and their solutions. *Water Resour Res*, 39: 1022
- Schumer R, Meerschaert M M, Baeumer B. 2009. Fractional advection-dispersion equations for modeling transport at the Earth surface. *J Geophys Res*, 114: F00A07
- Seeboonruang U, Ginn T R. 2006. Upscaling heterogeneity in aquifer reactivity via exposure-time concept: Forward model. *J Contam Hydrol*, 84: 127–154
- Seki K, Thullner M, Hanada J, Miyazaki T. 2006. Moderate bioclogging leading to preferential flow paths in biobarriers. *Ground Water Monitor Remed*, 26: 68–76
- SERDP. 2018. SERDP and ESTCP Workshop on Research and Development Needs for Chlorinated Solvents in Groundwater
- Short M, Guadagnini L, Guadagnini A. 2006. Estimating Preferential Flow Paths within an Aquifer System. LAUR-06-5233
- SKB. 2004. Research, Design and Development Program 2004: Program for Research Development and Demonstration of Methods for the Management and Disposal of Nuclear Waste, Including Social Science Research. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management, TR-04-21, 2004
- Snow D H. 1999. Overview of Permeable Reactive Barriers. Civil Engineering Dept, Brigham Young University
- Sokolov I M, Klafter J. 2006. Field-induced dispersion in subdiffusion. *Phys Rev Lett*, 97: 140602
- Steelman C M, Meyer J R, Parker B L. 2017. Multidimensional investigation of bedrock heterogeneity/unconformities at a DNAPL-impacted site. *Groundwater*, 55: 532–549
- Sudicky E A. 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process. *Water Resour Res*, 22: 2069–2082
- Sun H G, Meerschaert M M, Zhang Y, Zhu J, Chen W. 2013. A fractal Richards' equation to capture the non-Boltzmann scaling of water transport in unsaturated media. *Adv Water Resour*, 52: 292–295
- Swanson S K, Bahr J M, Bradbury K R, Anderson K M. 2006. Evidence for preferential flow through sandstone aquifers in Southern Wisconsin. *Sediment Geol*, 184: 331–342
- U.S. Government Accountability Office (GAO). 2005. Groundwater Contamination: DoD Uses and Develops a Range of Remediation Technologies to Clean Up Military Sites. GAO-05-666
- van Genuchten M T, Wierenga P J. 1977. Mass transfer studies in sorbing porous media: II. Experimental evaluation with tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$). *Soil Sci Soc Am J*, 41: 272–278
- Voutilainen M, Kekäläinen P, Siitari-Kauppi M, Sardini P, Muuri E, Timonen J, Martin A. 2017. Modeling transport of cesium in grimsel granodiorite with micrometer scale heterogeneities and dynamic update of K_d . *Water Resour Res*, 53: 9245–9265
- Wang Q, Bian J, Wan H, Gu T. 2019. Non-Fickian transport of ammonia nitrogen in vadose zone: Experiments and modeling. *Arab J Geosci*, 12: 711
- Wen X H, Kung C S. 1993. Stochastic simulation of solute transport in heterogeneous formations: A comparison of parametric and nonparametric geostatistical approaches. *Ground Water*, 31: 953–965
- Wen X H, Gómez-Hernández J J. 1996. Upscaling hydraulic conductivities in heterogeneous media: An overview. *J Hydrol*, 183: ix–xxxii
- Wen X H, Gómez-Hernández J J. 1998. Numerical modeling of macrodispersion in heterogeneous media: a comparison of multi-Gaussian and non-multi-Gaussian models. *J Contam Hydrol*, 30: 129–156
- Wu Y, Xu L, Wang S, Wang Z, Shang J, Li X, Zheng C. 2017. Nitrate attenuation in low-permeability sediments based on isotopic and microbial analyses. *Sci Total Environ*, 618: 15–25
- Yeh T C J, Lee C H, Hsu K C, Illman W A, Barrash W, Cai X, Daniels J, Sudicky E, Wan L, Li G, Winter C L. 2008. A view toward the future of subsurface characterization: CAT scanning groundwater basins. *Water Resour Res*, 44: W03301
- Yin M, Zhang Y, Ma R, Tick G R, Bianchi M, Zheng C, Wei W, Wei S,

- Liu X. 2020. Super-diffusion affected by hydrofacies mean length and source geometry in alluvial settings. *J Hydrol*, 582: 124515
- Yu X N, Zhang Y, Sun H G, Zheng C M. 2018. Time fractional derivative model with Mittag-Leffler function kernel for describing anomalous diffusion: Analytical solution in bounded-domain and model comparison. *Chaos Solitons Fractals*, 115: 306–312
- Zha Y, Yeh T C J, Illman W A, Mok C M W, Tso C H M, Carrera B A, Wang Y L. 2019. Exploitation of pump-and-treat remediation systems for characterization of hydraulic heterogeneity. *J Hydrol*, 573: 324–340
- Zhang D. 2001. Stochastic Methods for Flow in Porous Media: Coping with Uncertainties. New York: Academic Press
- Zhang Y, Benson D A, Baeumer B. 2007. Predicting the tails of breakthrough curves in regional-scale alluvial systems. *Ground Water*, 45: 473–484
- Zhang Y, LaBolle E M, Pohlmann K. 2009a. Monte Carlo approximation of anomalous diffusion in macroscopic heterogeneous media. *Water Resour Res*, 45: W10417
- Zhang Y, Benson D A, Reeves D M. 2009b. Time and space nonlocalities underlying fractional-derivative models: Distinction and literature review of field applications. *Adv Water Resources*, 32: 561–581
- Zhang Y, Sun H G, Neupauer R M, Straka P, Kelly J F, Lu B, Zheng C. 2018. Identification of pollutant source for super-diffusion in aquifers and rivers with bounded domains. *Water Resour Res*, 54: 7092–7108
- Zhang Y, Sun H G, Stowell H H, Zayernouri M, Hansen S E. 2017. A review of applications of fractional calculus in Earth system dynamics. *Chaos Solitons Fractals*, 102: 29–46
- Zhang Y, Yu X N, Li X C, Kelly J F, Sun H G, Zheng C M. 2019. Impact of absorbing and reflective boundaries on fractional derivative models: Quantification, evaluation and application. *Adv Water Resources*, 128: 129–144
- Zhang Y, Zhou D, Yin M, Sun H G, Wei W, Li S, Zheng C. 2020. Nonlocal transport models for capturing solute transport in one-dimensional sand columns: Model review, applicability, limitations and improvement. *Hydrol Process*, 34: 5104–5122
- Zheng C. 2006. Accounting for aquifer heterogeneity in solute transport modeling: A case study from the Macrodispersion Experiment (MADE) site in Columbus, Mississippi. In: Delleur J W. Handbook of Groundwater Engineering. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press
- Zheng C, Bianchi M, Gorelick S M. 2011. Lessons learned from 25 years of research at the MADE site. *Ground Water*, 49: 649–662
- Zheng C, Gorelick S M. 2003. Analysis of Solute Transport in Flow Fields Influenced by Preferential Flowpaths at the Decimeter Scale. *Ground Water*, 41: 142–155
- Zheng C, Jiao J J. 1998. Numerical simulation of tracer tests in heterogeneous aquifer. *J Environ Eng*, 124: 510–516
- Zhou H Y, Li L, Gómez-Hernández J J. 2010. Three-dimensional hydraulic conductivity upscaling in groundwater modeling. *Comput Geosci*, 36: 1224–1235
- Zinn B, Harvey C F. 2003. When good statistical models of aquifer heterogeneity go bad: A comparison of flow, dispersion, and mass transfer in connected and multivariate Gaussian hydraulic conductivity fields. *Water Resour Res*, 39: 1051
- Zoua S, Ma J, Koussis A D. 1996. Analytical solutions to non-Fickian subsurface dispersion in uniform groundwater flow. *J Hydrol*, 179: 237–258

(责任编辑: 汤秋鸿)