

孙琳, 张敏, 郭彩娟, 等. 非水相液体污染场地源区自然消除研究进展[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 704-716.
SUN Lin, ZHANG Min, GUO Caijuan, et al. Review on the Research Progress of Natural Source Zone Depletion in LNAPL Contaminated Sites[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 704-716.
【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11-2131/td. 202110110145】

非水相液体污染场地源区自然消除研究进展

孙琳¹, 张敏¹, 郭彩娟¹, 宁卓¹, 张瑜², 秦骏², 张巍^{3*}

- (1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 自然资源部地下水科学与工程重点实验室, 河北 石家庄 050061;
2. 未名环境分子诊断有限公司, 北京大学苏南研究院分析测试中心, 江苏 苏州 215500;
3. 中国人民大学环境学院, 北京 100872)

摘要: 污染场地的健康风险和环境地质危害备受关注, 自然衰减被公认是优选修复技术。对存在非水相液体的场地, 源区非水相液体残余导致的“拖尾和反弹”问题对污染场地自然衰减技术提出了挑战。近年来源区自然消除技术的出现丰富深化了自然衰减修复的内涵, 展现了解决“拖尾和反弹”问题的巨大潜力。本文综述了轻非水相液体(LNAPL)污染场地源区自然消除的研究历程和最新成果, 研究显示: ①2000 年至今, 自然衰减修复的相关研究逐渐从地下水污染羽衰减转向包气带源区自然消除; ②包气带自然消除过程被证实是源区自然消除的关键生物过程, 占 LNAPL 总质量损失的 90%~99%; ③LNAPL 挥发过程中的生物降解是源区自然消除的主要研究对象。在以上研究过程中, 建立的源区自然消除研究方法: ①可分为 LNAPL 源区一羽识别、定性判断和定量估算三个部分; ②包气带定量评估常用浓度梯度、二氧化碳通量(动态密闭室和静态捕集)和热力学梯度是量化评估的三类方法。综合已有的研究进展和难点, 可以预见, 在未来研究中, 识别源区 LNAPL 的成分变化、明确源区自然消除的限速因子, 以及开发恰当的气体脱气和气泡逃逸观测方法, 是源区自然消除修复方法应用推广需解决的关键科学问题。

关键词: 监控自然衰减; 轻非水相液体; 源区自然消除; 产甲烷; 甲烷氧化

要点:

- (1) 自然衰减的研究重点, 由饱水带污染羽电子受体介导生物降解, 转向包气带源区产甲烷降解。
(2) 包气带 LNAPL 的产甲烷和甲烷氧化过程是源区自然消除的关键过程。
(3) 源区自然消除技术的研究需将概念模型具体化, 改进监测方法, 明确速率限速因子。

中图分类号: X820. 4 **文献标识码:** A

轻非水相液体(LNAPL)一般指不溶于水且比水轻的有机化合物(主要指原油、汽油、柴油、热媒油等碳氢化合物)。当 LNAPL 泄漏到地下时, 可产生垂向和横向迁移。LNAPL 分布过程受土壤性质(如粒度和孔隙度)、非水相液体性质(如黏度)和 LNAPL 释放量等因素控制^[1-3]。LNAPL 在地下介

质中残余导致的污染“拖尾 & 反弹”是污染修复的难点问题。监控自然衰减(Monitored Natural Attenuation, MNA)^[4-5], 是国际上广为采用的低碳、绿色经济的污染场地修复技术。该技术出现于 20 世纪 80 年代, 兴起于 90 年代, 至 20 世纪末已被广泛应用于污染场地修复。监控自然衰减技术与场地

收稿日期: 2021-10-11; 修回日期: 2021-11-24; 接受日期: 2021-12-08
基金项目: 国家自然科学基金项目“低渗透透镜体中 NAPLs 残余的分形特征及形成机制研究”(42007171); 国家重点研发计划课题“石化场地污染土壤环境风险评价与预警研究”(2018YFC1803302)
第一作者: 孙琳, 硕士, 工程师, 主要从事环境地质、工程地质及水文地质方面研究。E-mail: lin_sun166@163.com。
通信作者: 张巍, 博士, 副教授, 主要从事污染场地修复技术和政策研究。E-mail: zhw326@ruc.edu.cn。

风险评价技术结合,是污染场地“第二代”(“第一代”为工程修复)治理模式的核心,被认为是当前解决 LNAPL 污染场地治理后污染物浓度发生“拖尾”和“反弹”现象的有效技术之一^[6-7]。据不完全统计,目前在美国非水相液体污染场地修复项目中,监控自然衰减技术的应用率在 70%~90% 左右^[4-8]。监控自然衰减技术可定义为^[7]:通过监测土壤和地下水中污染物及其相关指标,揭示自然作用下场地污染物的时空动态过程及其机理,并适时制定实施相应措施以引导自然作用,控制土壤和地下水环境风险处于可接受水平以内。其内涵与中国当前生态文明建设“以自然恢复为主、人工修复为辅”的理念不谋而合。中国对监控自然衰减技术的研究开始较晚,且以室内模拟试验为主,目前实地应用案例比较罕见^[8]。在技术规范方面,直到 2014 年,原国家环境保护部发布的《污染场地修复技术目录(第一批)》中才将自然衰减技术纳入地下水污染修复技术,近些年关注度持续增高。

由定义可知,监控自然衰减是以整个地下污染介质中污染物行为机制为研究对象。然而,在 2000 年之前,相关的研究主要侧重于地下水污染羽的自然衰减,对污染物高度聚集的源区的自然衰减研究较少,对存在非水相液体的源区自然衰减的研究更为罕见^[9-11],源区自然衰减的基本控制过程、影响因素、关键监控指标及转化速率等均不清楚^[9]。在工程应用方面,尽管美国国家环保署早在 1997 年的自然衰减文件中便指出源区控制是自然衰减修复项目的基本工作之一^[12],但受认知限制,至今科学有效的源区控制仍未能很好地实现^[9]。为了最大限度地控制源区污染风险,现有的修复项目一般采用保守策略,以主动修复技术(例如:清除、围堵、强化生物修复、化学氧化、表面活性剂/助溶剂冲洗、热脱附等)移除污染源区的高浓度污染物,再开展地下水污染羽自然衰减修复^[9]。然而,综合考虑修复有效性、费用经济性和风险控制合理性,此类主动修复技术对源区污染的控制并不科学^[9,13-14]。如开挖之类的异位清除技术可移除非水相液体污染物,但属于风险过度管控,经费成本较高。相对经济的原位修复技术,修复后期非水相液体污染物残余导致的污染“拖尾 & 反弹”问题几乎不可避免。在源区污染物行为机制不明的情形下,关于何时适合进入地下水污染羽自然衰减修复的科学论证并不充分,当前一般按最严格的策略制定主动修复目标值,风险控制的合理性存疑、修复的费用偏高。如果污染场地

的土壤渗透性较低,则达标极为困难。因此,为了解决上述技术和经济问题,有必要加强对源区污染物行为机制的研究,建立科学、有效的源区自然衰减监测评估方法,系统认知源区-污染羽自然衰减,以实现污染风险的合理控制^[15-16]。

本文以 LNAPL 污染场地为对象,以 20 世纪末监控自然衰减广泛应用为综述起点,简要回顾了源区自然消除(Natural Source Zone Depletion, NSZD)技术的发展历程,在阐述源区自然消除的定义内涵的基础上,参考近些年源区研究成果,重点介绍 LNAPL 污染源区垂向分区自然消除概念模型,阐述关键控制因素。进而,结合现有场地污染调查和监测技术现状,归纳了 NSZD 方法的基本内容、一般程序和主要技术。最后,提出了 NSZD 方法应用于污染场地修复需解决的关键科学技术问题及未来的研究发展趋势。

1 源区自然消除(NSZD)技术的发展历程

1997 年美国环境保护署 OSWER 指令指出^[12]:所有污染场地均需评估其源控制技术,尤其对于采用监控自然衰减技术修复地下水污染羽的场地,对污染源的评估更为重要。但其中并没有明确污染源区的内涵,更没有明确提及开展源区自然衰减的具体内容。

2006 年 Paul Johnson 等发表的系列论文^[17-18],概述了与源区的自然衰减有关的技术方法,明确了源区自然衰减的概念内涵,总结了一套分析污染物的衰减证据和评估源区自然衰减对烃类污染物浓度及组成的长期影响的方法,并以某油田为例论证了方法的可行性和必要性。文中所述源区自然衰减(该文章缩写为 Source Zone Natural Attenuation, SZNA)的概念与后续研究中广泛采用的源区自然消除(NSZD)的理念接近,但 SZNA 的概念较为广义,其本质上与污染羽内涵基本一致:包含对流-弥散、吸附-解吸、挥发、降解等多个过程,Paul Johnson 等所提出的 SZNA 概念即为 NSZD 的雏形。

2009 年美国州际技术与监管委员会(Interstate Technology & Regulatory Council, ITRC)出版的技术综述报告《Evaluating Natural Source Zone Depletion at Sites with LNAPL》,进一步明确并提出了针对 LNAPL 的源区自然消除的内涵及量化评估方法^[19],即 LNAPL 挥发过程中的生物降解对污染物的消耗是源区自然消除的主要研究对象,观测挥发过程中气体组成及其通量是量化评估核心内容,此

标志着 NSZD 的基本理论框架和评估技术体系构建方向的确立。

近十年来^[20-31], 深入认知 NSZD 机制, 完善土壤-地下水一体化评估, 成为监控自然衰减研究的目标, 研究内容已由地下水污染羽自然衰减为主, 转变为源区 LNAPL 自然消耗研究为主, 发生了研究范式的转变(表 1)。

2 概念定义

2.1 非水相液体污染物源区定义

非水相液体污染物的源区可认为是可移动污染物和残余污染物存在的区域(图 1)^[19]。其形成机制如下: 体积较小的 LNAPL 泄漏, 在到达地下水水面之前, 可能会被束缚在土壤孔隙中, 成为不可移动的残余相存在。体积相对较大的 LNAPL 泄漏, 可以到达地下水水面, 并在迁移路径上形成不可移动的残余相; 到达地下水水位处, LNAPL 主要在饱水带界面累积, 并沿着地下水流向展布。在各种自然衰减机制(如吸附、挥发、溶解等)作用下, LNAPL 的组成成分和化学性质均会随时间变化而改变。如果没有被去除, LNAPL 污染“体”可能成为潜在长效污染源, 对邻近土壤、土壤气和地下水产生二次影响。此 LNAPL 污染“体”即为 LNAPL“源区”。其中包气带中的源区部分称为“包气带或裸露源区”; 饱水带或地下水位以下的源区部分称为“饱水带或淹没源区”。

2.2 非水相液体污染物源区自然消除基本内涵

理论上, 若存在挥发、溶解、生物降解和吸附等自然衰减作用, 导致一定数量的化学物质以某种速度从源区自然流失, 则源区的非水相液体污染物必然显示正在消耗。因此, 采用质量平衡方法进行简单、定量评估, 即可论证源区自然消除的发生^[9,19]。由此可见, 从概念上, 源区自然消除仍属于自然衰

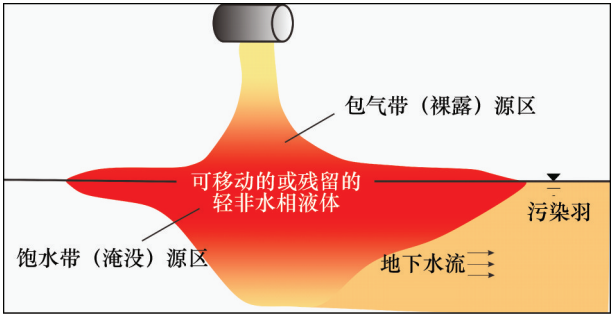


图 1 LNAPL 源区示意图

Fig. 1 Schematic illustration of LNAPL source zone

减, 是自然衰减在源区发生的特例。然而, 其内涵与传统研究的地下水污染羽自然衰减存在较大区别。在传统认知的地下水迁移导致污染物衰减作用方面, 更强调气体迁移导致的污染物衰减。以往研究主要认为源区 LNAPL 的衰减主要由蒸汽挥发作用导致。而源区自然消除强调迁移过程中污染物的彻底消除, 源区 LNAPL 的衰减主要由生物降解作用导致。当然, 随着对机理过程的认知不断深入, 源区自然消除的内涵也会更加丰富^[19,26,29]。

2.3 非水相液体污染物源区自然消除的机理过程

Lari 等^[29]总结了当前 LANPL 源区自然消除相关的 21 个物理和生物过程(表 2), 主要包括四类: ①控制流体传输的物理化学过程; ②LNAPL 分配和成分变化过程; ③包气带和地下水中的 NSZD 过程; ④支持 NSZD 的基本微生物过程。

2.4 非水相液体污染物源区自然消除的基本过程

源区自然消除的机理过程关联复杂, 对于实际应用来说, 逐一揭示每个过程并不现实。因此 2009 年, 美国 ITRC 综述报告^[19]中对 LNAPL 源区自然消除及其基本过程进行了明确, 并对 NSZD 速率、机理过程及应用前景作了介绍。其认为: 当物理作用使 LNAPL 组分重新分配到水相或气相, 或者污染源相

表 1 自然衰减的研究范式

Table 1 Research paradigm of natural attenuation

项目	地下水污染羽自然衰减 (1990—2000 年)	非水相液体污染物(LNAPL)污染源区自然消除 (2000 年至今)
管理重点	污染羽迁移多远	源区持续时间多长
主要污染物	溶解的苯系物	所有 LNAPL 成分
主要生物降解过程	电子受体介导的生物降解	产甲烷
包气带关键生物降解过程	LNAPL 挥发蒸汽好氧生物降解	LNAPL 厌氧生物降解(产甲烷)和好氧甲烷氧化
饱水带关键生物降解过程	溶解苯系物的厌氧生物降解	产甲烷脱气和冒泡, 厌氧生物降解 LNAPL 的研究
关键指标	微生物降解能力	NSZD 速率
方法要点	上下游电子受体和降解产物的对比	二氧化碳通量; 包气带耗氧量梯度; 热通量
典型衰减速率	苯系物的半衰期为 2~4 年	NSZD 的速率约 100~1000 加仑/英亩/年

表 2 源区自然消除 (NSZD) 机制的机理过程

Table 2 Mechanism and processes of NSZD

机理过程	简要说明	机理过程	简要说明
1. 挥发	LNAPL 化合物转化为气相	12. 饱水带源区自然衰减	饱水带的分配、非生物和生物降解
2. 溶解	LNAPL 化合物转化为水相	13. 微生物迁移	微生物通过对流-弥散作用迁移
3. 毛细作用	压差导致的浸润液体在细管里升高和不浸润液体在细管里降低	14. 生物膜生长/脱落	附着在土壤颗粒上的微生物菌落的增厚和脱落
4. 多相流传输	各相流体的流动	15. 微生物营养物	基质或营养物质的微生物吸收活性
5. LNAPL 残余	形成不可移动的 LNAPL	16. 抑制因子	基质利用或生物量形成的限制因素
6. LNAPL 成分的异质性	LNAPL 成分的变化	17. 食物链	捕食者(如原生动物)和猎物(如细菌)的存在
7. 阻滞作用	取决于毛细作用对浸出和浸入过程的影响	18. 微生物差异	微生物在底物利用特性方面的差异
8. 介质的异质性	土壤性质的空间差异	19. 底物竞争	微生物同时消耗两种或两种以上底物
9. 饱和度变异	包气带含水饱和度的时空变化	20. 同化作用	微生物菌落生长初始滞后期
10. 溶质传质	通过对流-弥散输送溶质	21. 气泡过程	生物降解使水相出现气泡
11. 包气带源区自然衰减	包气带的分配、非生物和生物降解		

关组分发生生物降解时,均视为 LNAPL 发生了 NSZD 过程。NSZD 可视为污染场地 LNAPL 总量减少的综合过程,包括 LNAPL 组分通过溶解于地下水和挥发至包气带等物理作用重新分配,进而这些溶解或挥发的 LNAPL 组分被微生物降解消除。即, LNAPL 溶解-饱水带中生物降解、LNAPL 挥发-包气带中生物降解,这两个过程是源区自然消除两个基本过程^[19,26,29]。另外, LNAPL 直接生物降解也是基本过程之一,但该过程是否足够有效,还有待论证。

2.4.1 非水相液体污染物溶解-饱水带中生物降解过程:饱水带自然消除

根据 LNAPL 组分的水溶性,淹没在地下水位以下的 LNAPL 部分组分会被溶解到地下水中。溶解相成分通过地下水的运移离开源区,并发生生物降

解,本文将该此过程简称为“饱水带自然消除”。实际上该过程基本可视为污染羽自然衰减,即传统的监控自然衰减研究所关注的过程。近些年研究发现,这个过程仅占 LNAPL 总质量损失的 1%~10%。可见,传统的监控自然衰减评估大大低估了污染物的消除量。图 2 描述了地下水源区溶解和生物降解过程的基本要素^[19]。

地下水溶解和生物降解过程的 NSZD 机制主要由以下因素控制:①溶解度和有效溶解度;②电子受体的可用性;③地下水流场。从源区回收 LNAPL 可导致 LNAPL 降低至残余饱和度,同时根据其溶解度, LNAPL 在饱和区会持续溶解。

2.4.2 非水相液体污染物挥发-包气带中生物降解过程:包气带自然消除

包气带内 LNAPL 的烃类成分挥发进入土壤

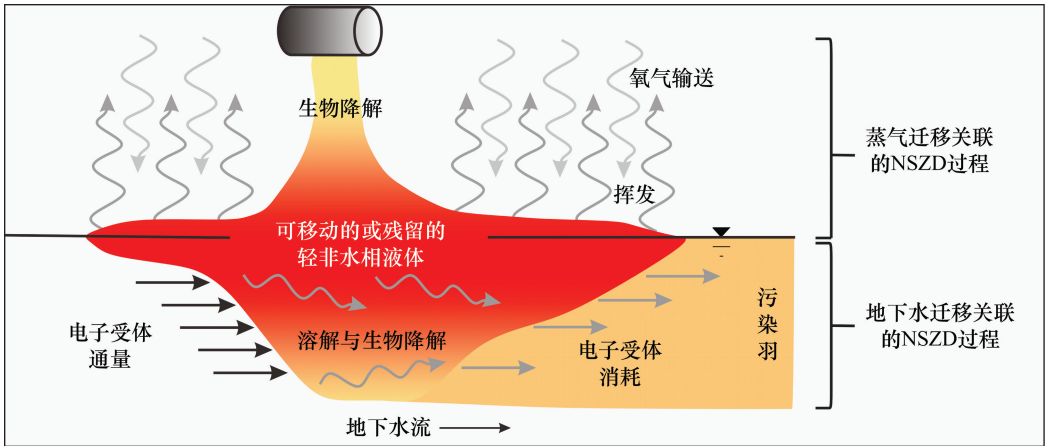


图 2 源区自然消除的基本过程

Fig. 2 Basic processes of natural source zone depletion

气体。然后,碳氢化合物蒸汽通过扩散和平流在包气带土壤中迁移,并发生生物降解,本文将此过程简称为“包气带自然消除”。近些年研究认为,该过程是源区自然消除的主要作用,占 LNAPL 总质量损失的 90%~99%,此过程是当前源区自然消除研究的主要对象^[19,26,29]。这个过程中,扩散主要指挥发物从高浓度区转移到低浓度区。在地下,蒸汽优先从地下污染源区向地表迁移。大多数自然条件下,扩散通常是非饱和多孔介质中气相传输的主要机制,是所含组分的气体扩散系数和土壤充气孔隙度的函数^[32-36]。在有效孔隙率较高的土壤中(如含水量较低的砂土),扩散和水汽迁移较快。平流主要指由压力梯度驱动的土体气体运动。土体气体从高压区流向低压区,抽气并能引起包气带土壤中土体气体的平流运动。自然和人工气压梯度可引起土体气体的平流,并导致蒸汽侵入到上层建筑内。夹薄层的地层(如,中砂夹粉土)可对非饱和土壤的蒸汽传输产生显著影响^[37-41]。

目前的文献中,对污染物蒸汽迁移过程的生物降解研究较多。大量研究证实^[25-27,42-47],生物降解是包气带蒸汽衰减的主要原因,可大大缩短可生物降解组分的扩散距离和耗尽时间,降低最大气体浓度,特别是对于水溶性高的组分和亨利常数低的组分(例如苯)。从蒸汽入侵风险的角度来看,生物降解是影响蒸汽迁移的关键因素,以苯蒸汽为例,不考虑生物降解的蒸汽迁移模型可能会高估蒸汽入侵风险 500~1000 倍。

2.4.3 LNAPL 直接生物降解

关于 LNAPL 直接生物降解的文献相对较少。尽管通常认为,源区污染物的生物降解会受到 LNAPL-水的分配速率的限制^[47-48],但一些实验室研究表明,溶解在溶剂中的目标组分矿化速率超过了分配速率,指示着生物降解作用的存在^[46-47]。有研究提出了各种以细菌促进 LNAPL 组分生物降解的机制^[47-48],但目前这方面的研究成果有待于更多野外现场验证。

3 非水相液体污染物场地的源区自然消除概念模型

3.1 非水相液体污染物场地概念模型

源区中 LNAPL 的分布特征取决于场地污染的年限。按距泄露发生的时间,可将污染场地划分为早期、中期和晚期三个阶段^[22]。

早期阶段, LNAPL 处于正在泄露或泄露刚结

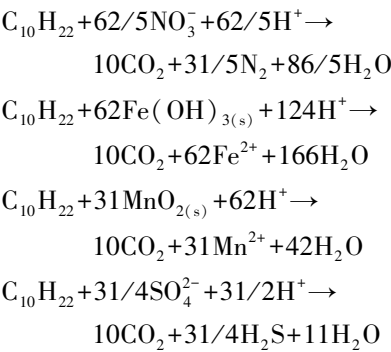
束,源区由一个连续的、可移动的 LNAPL 污染体组成, LNAPL 可扩展和迁移。随着 LNAPL 污染体的扩大, LNAPL 的总损失增加。自然损失率开始接近 LNAPL 输入率, LNAPL 污染体的扩张速度减慢。中期阶段, LNAPL 输入和自然损耗几乎相等, LNAPL 污染体变得基本稳定或收缩。现场调查表明,许多历史遗留 LNAPL 泄露场地处于中期阶段。晚期阶段,自然损耗已去除大部分 LNAPL, 剩余污染物以残余 LNAPL 的形式存在。

3.2 非水相液体污染物源区自然消除概念模型

Suthersan 等^[45]在 ITRC 基础上,指出源区自然消除效果的 90%来源于包气带自然消除。Irianni-Renno 等^[47]在美国西部某石油类污染场地系统阐述了 NSZD 过程及微生物特征。Garg 等^[26]基于此提出了一维简化概念模型。该概念模型依据 NSZD 机制关键过程,对应地下水饱和带和包气带,将 LNAPL 污染体之上的 NSZD 区域划分为产甲烷、甲烷氧化和 有氧传输三个区。Askarani 等^[31]将地下水饱和带 LNAPL 下方的厌氧区也归入 NSZD,在 Garg 等^[26]模型的基础上,将 NSZD 概念模型划分为厌氧、产甲烷、甲烷氧化和 有氧传输四个区。本文综合以往的研究,以水文地质结构和生物作用类型为分区依据,对 NSZD 的四分区概念模型进行了优化,并对各区的气体传输的关键过程、潜在控制因素以及主要氧化还原反应等进行阐述,详述如下。

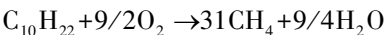
3.2.1 饱和带污染羽的产二氧化碳区

该区完全位于地下水位以下,且 LNAPL 已溶解于污染羽,污染物浓度相对较低,氧气等常见可用电子受体受限。该区域一般为厌氧环境,微生物主要依次以硝酸盐、铁、锰、硫酸盐为电子受体,以碳氢化合物为电子供体和碳源,发生硝酸盐还原、锰还原作用、铁还原、硫酸盐还原等反应,产生二氧化碳。因此,电子受体供给是该区最重要的控制因素,氧化还原电位、pH 等可作为影响因素。该区发生的氧化还原反应如下(碳氢化合物以 C₁₀H₂₂ 表示,下同):



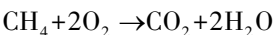
3.2.2 饱和带-包气带底部的产甲烷区

饱和带发生显著的产甲烷作用,导致甲烷和二氧化碳排放产生气泡,这一过程也发生在包气带底部,混合气体垂直向上迁移。当污染源中含较轻的燃料成分(如汽油)时,通过厌氧输送区的气体也可能包括挥发性有机物。这个区域的潜在控制因素包括:温度、pH、电子受体、挥发性碳氢化合物、营养物质、地下水位波动等。主要发生的氧化还原反应为:



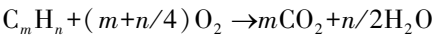
3.2.3 包气带的甲烷氧化区

甲烷和二氧化碳通过包气带向上迁移,至氧气达到一定浓度的区域发生氧化反应,大部分或全部甲烷和挥发性有机物在该区被氧化为二氧化碳。目前,蒸汽入侵研究已经认识到包气带中氧化反应的重要性,以此解译包气带中 VOCs 的衰减。该区的潜在控制因素包括气体扩散系数、土壤水分、土壤类型、温度等。主要发生的氧化还原反应为:

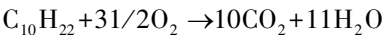


3.2.4 包气带上部近地表的土壤呼吸区

该区域内氧气向甲烷氧化区扩散,产生的二氧化碳通过包气带向地表扩散。好氧传输区的厚度(或到甲烷氧化区的深度)取决于甲烷生成区释放的甲烷和挥发性有机物的通量,及进入地下的氧气通量。当甲烷和挥发性有机物通量相对较低时,好氧传输区可延伸至非饱和区,在该区发生好氧降解。如果浅层包气带也受到污染(例如,在泄露点附近),则浅层的好氧生物降解可能会限制氧气扩散到甲烷氧化区的量。如果浅层消耗的氧气超过了产甲烷区生成的甲烷完全被氧化所需的氧气,则可能发生甲烷外逸。该过程仅存在于浅层污染情景下,并不普遍。该区的潜在控制因素包括气体扩散系数、昼夜影响、季节性影响及气象(如风、降雨、气压等环境)因素影响等。该区发生的氧化还原反应为(土壤有机碳以 C_mH_n 表示):



另外,由于 NSZD 通常适用于非水相液体泄露中晚期阶段的场地,因此 VOCs 的直接挥发可能是许多场地的次要过程。当包气带较薄的情况下,VOCs 较易迁移至近地表发生如下好氧反应:



4 非水相液体污染物源区自然消除的研究内容和方法

由以上分析可知,源区自然消除过程中,微生物

降解速率受土壤和地下水中的电子受体(如:氧、硝酸盐、三价铁、四价锰、硫酸盐、二氧化碳等)的类型和可用性等因素控制。结合现有污染场地调查修复的技术流程^[19,26,29],本文将源区自然消除的主要研究内容归纳为 LNAPL 源区-羽识别、定性判断和定量估算三个方面,分别阐述如下。

4.1 非水相液体污染物源区-羽识别

该项工作主要在污染场地的调查阶段开展,目的是通过水文地质和污染调查,对场地的污染状况和 LNAPL 的污染源与污染羽的分布进行识别和概括,主要内容包括:构建 LNAPL 污染场地概念模型、模拟地下水污染羽流过程和刻画污染源区三部分。

(1)初步构建 LNAPL 场地概念模型。通过污染调查和水文地质调查的手段,明确识别 LNAPL 污染体、溶解相羽流、蒸汽羽流、潜在暴露途径和敏感点。概念模型需体现出 LNAPL 的污染主体(水平和垂直范围)、地下水溶解相羽流和包气带蒸汽羽流。并绘制 LNAPL 概念性场地模型的平面和剖面图。

(2)模拟地下水污染羽流过程。主要观测地下水污染羽中污染物(组分和浓度)和水化学指标,分析饱水带 NSZD 的过程和速率。基于概念模型,建模推断或预测 LNAPL 溶解速率、LNAPL 可溶组分浓度、背景组分浓度和质量变化以及敏感点潜在风险等诸多信息。

(3)刻画污染源区。通过对 LNAPL 源区的性质和分布的精细刻画,确定包气带和饱和带(毛细带和饱水带)中 LNAPL 的分布,估算源区污染物总量。其中,与挥发相关的过程产生的源区消除效果通过包气带 LNAPL(暴露源区)来计算,与溶解相关的过程产生的源区消除效果通过饱和带 LNAPL(淹没区)来计算。

4.2 非水相液体污染物源区自然消除的定性判断

该项工作主要在调查数据分析和修复方案制定阶段开展,其目的是通过水文地质和污染调查数据,分析污染源区的 LNAPL 向地下水的溶解、源区地下水中污染物的生物降解、源区污染物向包气带的挥发、源区挥发至包气带中的污染物的生物降解等四个过程的相关指标的变化情况(表 3)。提供源区 LNAPL 向地下水和包气带迁移再分配,以及微生物降解的定性证据,判断源区自然消除过程是否有效发生。

4.3 非水相液体污染物源区自然消除的定量评估

该项工作视数据丰富程度,可贯穿于整个场地工作过程。其主要目的是在源区自然消除的定性评

表 3 NSZD 的定性判断所需数据

Table 3 Data required for qualitative evaluation of NSZD

NSZD 过程	数据	用途
源区 LNAPL 向下游地下水溶解	地下水监测井的静态水位	确定水力梯度和地下水流向(与浓度数据联合分析)
	源区上下游地下水中溶解相污染物浓度	相较上游井,下游井中溶解相碳氢化合物浓度的增加,表明发生了溶解过程
	渗透系数	估算饱和区污染物溶解和生物降解的损失率
源区溶解于地下水中的污染物生物降解	源区上下游地下水中作为反应物的溶解电子受体(如 O ₂ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻)和产物(如 Fe ²⁺ , Mn ²⁺)	相较上游井,下游井中作为反应物的溶解电子受体(如 O ₂ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻)降低、产物(如 Fe ²⁺ , Mn ²⁺)增加,表明发生了生物降解过程
	源区上下游地下水中的溶解甲烷(CH ₄)	相较上游井,下游井中的溶解甲烷(CH ₄)增加,表明发生了产甲烷作用
源区污染物向包气带挥发	土壤垂向剖面土壤气中碳氢化合物浓度	随着与源区距离的增加,土壤气体中碳氢化合物的浓度降低,表明发生了挥发作用
	土壤中总石油烃组成	土壤中碳氢化合物组成发生变化,表明发生了 NSZD 过程,改变质量损失过程的综合效应体现
源区挥发至包气带的污染物生物降解	土壤垂向剖面呼吸和相关土壤气浓度(O ₂ , CO ₂ , CH ₄)	在源区,随着深度的增加,土壤气 O ₂ 减少、CO ₂ 增加或 CH ₄ 浓度增加,表明发生 NSZD 过程(CH ₄ 也可能来自自然界,可通过对比背景区的碳稳定同位素来区分)
	土壤中 TPH 的浓度随时间变化	需要大量样本,较难长期监测
	有效扩散系数:实测或经验公式估算(土壤湿度、总孔隙度)	估算挥发和生物降解造成的损失率(氧气输送或甲烷产生率)

价基础上,通过碳氢化合物的化学计量系数换算(表 4)、土壤气扩散模型以及地下水溶质运移模型计算,对源区自然消除的速率进行定量评估。可分为饱和带和包气带两个单元分别估算。

表 4 碳氢化合物的化学计量系数表(以 C₁₀H₂₂ 计)

Table 4 Conversion coefficients of hydrocarbons (calculated by C₁₀H₂₂)

微生物降解过程	电子受体/代谢产物	化学计量系数(S _i)
好氧降解	O ₂	0.29kg-HC/kg-O ₂
硝酸盐还原	NO ₃ ⁻	0.19kg-HC/kg-NO ₃ ⁻
铁还原	Fe ²⁺	0.041kg-HC/kg-Fe ²⁺
硫酸盐还原	SO ₄ ²⁻	0.19kg-HC/kg-SO ₄ ²⁻
锰还原	Mn ²⁺	0.083kg-HC/kg-Mn ²⁺
产甲烷	CH ₄	1.1kg-HC/kg-CH ₄

4.3.1 饱和带源区自然消除定量评估

饱和带源区自然消除的定量评价与传统污染羽自然衰减的评价基本相同,只是将目标含水层定义于污染源区。以碳氢化合物(HC)为例,源区饱和带自然消除的通用计算公式如下:

$$R_{\text{Sat}} = (VQ_{\text{HC}_{\text{Horizontal}}(\text{out-in})} + \Delta Q_{\text{HC}_{\text{Vertical}}(\text{out-in})}) + Q_{\text{H}_2\text{O}} [\sum (S_{\text{electron donor}} \Delta C_{\text{electron donor}_{\text{up-down}}}) + \sum (S_{\text{byproduct}} \Delta C_{\text{byproduct}_{\text{down-up}}})]$$

(1)

式中: R_{Sat} 为源区饱和带中 HC 损失速率(kg-HC/d); $\Delta Q_{\text{HC}_{\text{Horizontal}}}$ 为水平方向物理作用输出-输入 HC 速率(kg-HC/d); $\Delta Q_{\text{HC}_{\text{Vertical}}}$ 为垂直方向物理作用输出-输入 HC 速率(kg-HC/d); $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ 为地下水流速(L/d); $S_{\text{byproduct}}$ 为电子受体(代谢产物)消耗 HC 的化学计量系数[kg-HC/kg-电子受体(代谢产物)]; $\Delta C_{\text{electron donor}_{\text{up-down}}}$ 为上游与下游地下水中电子受体浓度之差[kg-电子受体(代谢产物)/L]。

按照一般监控自然衰减的理论方法,需切断目标含水层垂直方向物理作用输出-输入量,则 $\Delta Q_{\text{HC}_{\text{Vertical}}(\text{out-in})} \approx 0$,而上游一般采用未受污染的背景地下水,则 $Q_{\text{HC}_{\text{Horizontal}}(\text{in})} \approx 0$,计算公式(1)可简化为:

$$R_{\text{Sat}} = Q_{\text{HC}_{\text{Horizontal}}(\text{out})} + Q_{\text{H}_2\text{O}} \left[\sum (S_{\text{electron donor}} \Delta C_{\text{electron donor}_{\text{up-down}}}) + \sum (S_{\text{byproduct}} \Delta C_{\text{byproduct}_{\text{down-up}}}) \right]$$

(2)

$$\sum (S_{\text{electron donor}} \Delta C_{\text{electron donor}_{\text{up-down}}}) = (S_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2} + S_{\text{NO}_3^-} C_{\text{NO}_3^-} + S_{\text{SO}_4^{2-}} C_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{up}}$$

(3)

$$\sum S_{\text{byproduct}} \Delta C_{\text{byproduct}_{\text{down-up}}} = (S_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{Fe}^{2+}} + S_{\text{Mn}^{2+}} C_{\text{Mn}^{2+}} + S_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4})_{\text{down}}$$

(4)

式中: $Q_{\text{HC}_{\text{Horizontal}}(\text{out})} = -KAIC_{\text{HC} \circ}$ K 为渗透系数(m/d); A 为横截断面面积(m²); I 为水力坡度,无量纲; C_{HC} 为地下水中 HC 浓度(mg/L)。

4.3.2 包气带源区自然消除定量评估

目前,包气带源区自然消除定量评估的常用方法分为三类:浓度梯度法、二氧化碳通量法和热力学梯度法^[26,30,49-54]。其中二氧化碳通量法也可分为动态密闭室法和静态捕集法。

以碳氢化合物为例,包气带定量计算公式可表示为:

$$R_{\text{Unsat}} = \iint [J_{\text{HC}} + S_{\text{CH}_4} J_{\text{CH}_4} + S_{\text{O}_2} J_{\text{O}_2}] dx dy \quad (5)$$

式中: R_{Unsat} 为源区包气带中 HC 损失速率(kg-HC/d); J_{HC} 、 $S_{\text{CH}_4} J_{\text{CH}_4}$ 、 $S_{\text{O}_2} J_{\text{O}_2}$ 三项分别为包气带 HC 挥发、产甲烷、好氧降解导致的自然衰减通量(kg-HC/m²/d); dx 、 dy 分别为源区的长、宽(m)。

(1) 浓度梯度法

浓度梯度法可视为源区自然消除定量评估的普适方法^[15-24]。依据包气带源区自然消除概念模型和亨利定律,通过在包气带不同深度布设气体监测井,测定 HC、CH₄、O₂ 等气体浓度,定量评价包气带中 HC 损失速率:

$$R_{\text{Unsat}} = \iint \left[-D_{\text{HC}} \left(\frac{\partial C_{\text{HC}}}{\partial z} \right) - S_{\text{CH}_4} D_{\text{CH}_4} \left(\frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial z} \right) + S_{\text{O}_2} D_{\text{O}_2} \left(\frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial z} \right) \right] dx dy \quad (6)$$

式中: D_{HC} 、 D_{CH_4} 、 D_{O_2} 分别为 HC、CH₄ 和 O₂ 的气体分子扩散系数(m²/d); $\frac{\partial C_{\text{HC}}}{\partial z}$ 、 $\frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial z}$ 、 $\frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial z}$ 分别为由地

下水面向上 HC、CH₄ 和 O₂ 的浓度变化(kg/m³/m)。

积分后,公式(6)可表示为:

$$R_{\text{Unsat}} = A \left[-D_{\text{HC}} \left(\frac{\partial C_{\text{HC}}}{\partial z} \right) - S_{\text{CH}_4} D_{\text{CH}_4} \left(\frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial z} \right) + S_{\text{O}_2} D_{\text{O}_2} \left(\frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial z} \right) \right] \quad (7)$$

式中: A 为源区面积(m²)。

研究发现,一般情况下,即使有 HC 和 CH₄ 经过甲烷氧化带挥发至地表,其通量一般不到被氧气好氧降解生成二氧化碳的通量的 1‰(可忽略不计)^[15-24]。则计算公式(7)简化为:

$$R_{\text{Unsat}} = A S_{\text{O}_2} D_{\text{O}_2} \left(\frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial z} \right) \quad (8)$$

以 Paul 等在 Guadalupe Oil Field 污染场地的研究为例^[18],实地数据显示,随着深度变化,O₂ 明显减少,CO₂ 明显增加,CH₄ 和 CH 虽有检出但相对浓度较低。因此可以使用简化公式(8),以 O₂ 为指标

进行包气带源区自然消除速率的计算。以线性模型

计算氧气浓度梯度变化,即可求解得 $\frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial z}$ 。扩散系数 D_{O_2} 取不同深度的均值,O₂ 对 HC 的化学计量系数 S_{O_2} 为 0.29kg-HC/kg-O₂(表 4)。

据此以公式(8)计算,可得到该污染场地各点位的包气带源区自然消除速率,进而计算整个源区的包气带自然消除速率为 $2.1 \times 10^5 \sim 6.3 \times 10^5$ kg TPH/y,而饱水带源区自然消除速率仅为 $1.1 \times 10^3 \sim 3.9 \times 10^3$ kg TPH/y,比包气带源区自然消除速率低约两个数量级^[18]。

(2) 二氧化碳通量法

与简化的浓度梯度法相比,二氧化碳通量法应用的假设前提是:达到地表的碳氢化合物(含甲烷)气体完全降解转化为二氧化碳(忽略 HC 和 CH₄)。包气带中 HC 损失速率为:

$$R_{\text{Unsat}} = -A S_{\text{CO}_2} D_{\text{CO}_2} \left(\frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial z} \right) \quad (9)$$

式中: S_{CO_2} 为代谢产物 CO₂ 对 HC 的化学计量系数(kg-HC/kg-CO₂); D_{CO_2} 为 CO₂ 的气体分子扩散系数(m²/d)。

通过观测浅表土(一般不超过 1m)的 CO₂,即可通过地表 CO₂ 通量估算包气带中 HC 损失速率:

$$R_{\text{Unsat}} \approx -A S_{\text{CO}_2} J_{\text{CO}_2} \quad (10)$$

式中: J_{CO_2} 为地表土壤 CO₂ 通量(扣除土壤呼吸 CO₂ 通量,单位为 kg/m²/d)。

根据观测的方式和装置不同,二氧化碳通量法又分为静态捕集法和动态气室法两种(图 3)。其中,静态捕集法的常用装置安装在地表,可分别从顶部和底部以碱性物质吸收大气和土壤中的 CO₂,获取土壤气 CO₂ 的通量,计算 HC 损失速率。动态气室法直接将气室与 CO₂ 分析仪连接,测量气室中 CO₂ 浓度的变化 $\frac{\partial C}{\partial t}$ (与大气温度 T_0 、湿度 W_0 、压强 P_0 等相关),获取土壤 CO₂ 通量并计算 HC 损失速率。二氧化碳通量法普遍用于碳循环土壤呼吸研究,在此不再赘述。

(3) 热力学梯度法

热力学梯度法是以地温估算源区自然消除的一种方法,是一种较有前途的方法,近些年相关研究明显增多^[28,30-31,49]。但相较其他方法,热力学梯度法在实际修复中的应用仍较少。该方法依据包气带源区自然消除概念模型,认为包气带自然消除主要来

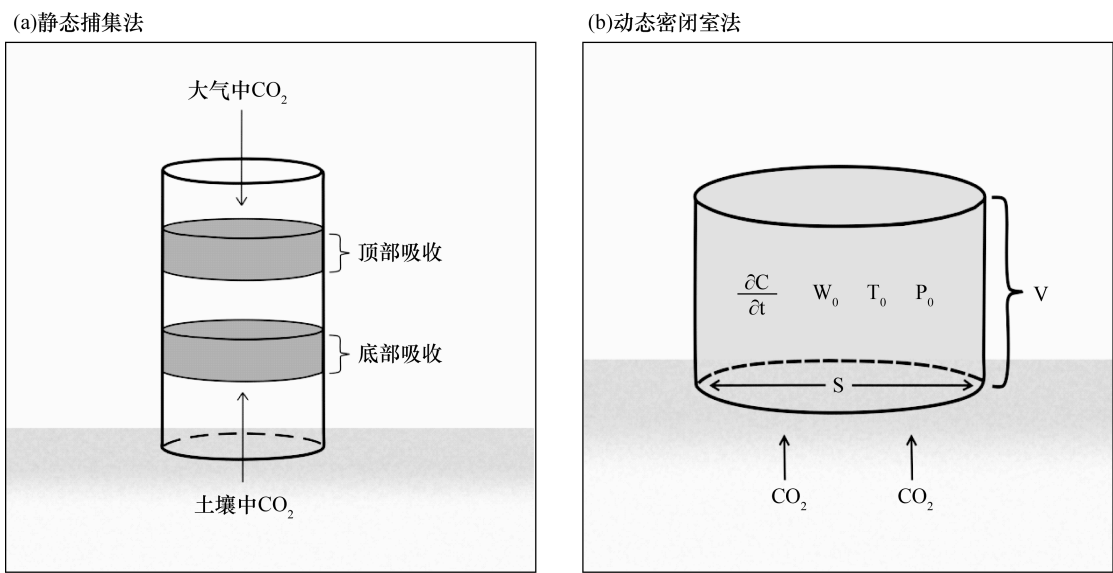


图 3 二氧化碳通量法监测原理：(a) 静态捕集法；(b) 动态密闭室法

Fig. 3 Schematic illustration of CO₂ monitoring method (a: CO₂ trap method; b: dynamic closed chamber method)

源于产甲烷区和甲烷氧化区。产甲烷反应 $C_{10}H_{22(aq)} + 4.5H_2O_{(l)} \rightarrow 2.25CO_{2(g)} + 7.75CH_{4(g)}$ 的吉布斯自由能 ΔG_r^0 为 -266 kJ/mol — $C_{10}H_{22}$ 的放热反应,甲烷氧化反应 $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$ 为吉布斯自由能 ΔG_r^0 为 -6341 kJ/mol — $C_{10}H_{22}$ 的放热反应,两个反应联立 $C_{10}H_{22(aq)} + 15.5O_{2(g)} \rightarrow 10CO_{2(g)} + 11H_2O_{(l)}$ 的总吉布斯自由能 ΔG_r^0 为 -6607 kJ/mol — $C_{10}H_{22}$ ^[28,30-31,49]。通过合理观测不同位置和深度的地温变化,可以包气带自然消除的效果进行估算。

5 结论与展望

源区自然消除是对传统监控自然衰减概念的补充和深化。以往研究表明,包气带源区自然消除效率大于饱水带源区自然消除,包气带产甲烷和甲烷氧化是其发生的根源,这些发现让人们污染物自然衰减的时间周期有了新的认识,对监控自然衰减修复的效率有了更高期望。虽然源区自然消除技术中的四分区概念模型已基本刻画清晰,但目前的技术方法仅能实现通量监测,尚未实现分区分过程的监测。对微生物的监测则并未涉及,机理过程的揭示尚有不足。

在污染场地修复过程中,类似于地下水中添加电子受体强化自然衰减一样,要将源区自然消除发展成为一种适用于实际需求的修复技术并能推广应用,还需要对一系列科学问题开展深入研究,主要包括:①查明源区自然消除过程中 LNAPL 发生降解的主要组分,以使概念模型更为具体化。②建立观测

评估甲烷和二氧化碳的直接脱气和气泡逃逸方法,以尽量避免结果的不确定性。③揭示源区自然消除的速率限速因子,为强化措施的实施提供科学依据。

另外,在观测评估方法方面,虽然文献中在场地尺度对三种方法的定量评估结果作了详细对比^[30,50],但对于哪种方法能更真实地表征源区自然消除尚无明确结论。进一步研究中,需要基于概念模型开展大型物理仿真模拟试验,在合适的尺度上模拟饱水带-包气带源区自然消除的四个分区,以建立分区评估技术方法。

综上,源区自然消除是污染修复领域一个新的研究方向。当前的研究成果为非水相液体污染场地修复和管理提供了新视角,但与此相关的一系列基础科学与技术问题,还需要更深入的研究。

6 参考文献

[1] Geel P, Sykes J F. Laboratory and model simulations of a LNAPL spill in a variably-saturated sand, 1. Laboratory experiment and image analysis techniques[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1994, 17(1): 1-25.

[2] Cheng Y, Zhu J. Significance of mass-concentration relation on the contaminant source depletion in the nonaqueous phase liquid (NAPL) contaminated zone [J]. Transport in Porous Media, 2021, 137 (2): 399-416.

[3] Fontenot M M. Study of transport and dissolution of a non-aqueous phase liquid in porous media: Effects of low-frequency pulsations and surfactants [D]. Iowa State

- University, 2001.
- [4] Wiedemeier T H, Wilson J T, Kampbell D H, et al. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater [R]. Prsons Engineering Science Inc Denver Co., 1995.
- [5] Wiedemeier T H, Swanson M A, Moutoux D E, et al. Technical protocol forevaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater [R]. San Antonio, TX: US Air Force Center for Environmental Excellence 1996.
- [6] Newell C J, Adamson D T, Kulkarni P R, et al. Monitored natural attenuation to manage PFAS impacts to groundwater: Scientific basis [J]. Groundwater Monitoring & Remediation, 2021, 41(4): 76–89.
- [7] 张敏, 张巍, 郭彩娟. 污染场地自然衰减修复的原理与实践 [M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- Zhang M, Zhang W, Guo C J. Remediation by natural attenuation at contaminated sites: Principles and practice [M]. Beijing: Science Press, 2019.
- [8] 李元杰, 王森杰, 张敏, 等. 土壤和地下水污染的监控自然衰减修复技术研究进展 [J]. 中国环境科学, 2018, 38(3): 1185–1193.
- Li Y J, Wang S J, Zhang M, et al. Research progress of monitored natural attenuation remediation technology for soil and groundwater pollution [J]. China Environmental Science, 2018, 38(3): 1185–1193.
- [9] Pardieck D L, Guarnaccia J. Natural attenuation of groundwater plume source zones: A definition [J]. Journal of Soil Contamination, 1999, 8(1): 9–15.
- [10] MacDonald J A. Evaluating natural attenuation for groundwater cleanup: The national research council has issued the first comprehensive assessment of when natural attenuation works [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(15): 346A–353A.
- [11] Rittmann B E. Definition, objectives, and evaluation of natural attenuation [J]. Biodegradation, 2004, 15(6): 349–357.
- [12] Office of Solid Waste and Emergency Response, United States Environmental Protection Agency. Use of monitored natural attenuation at Superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites [R]. 1997.
- [13] Mcdade J M, Mcguire T M, Newell C J. Analysis of DNAPL source–depletion costs at 36 field sites [J]. Remediation Journal, 2005, 15(2): 9–18.
- [14] Carey G R, McBean E A, Feenstra S. DNAPL source depletion: 2. Attainable goals and cost–benefit analyses [J]. Remediation Journal, 2014, 24(4): 79–106.
- [15] Ekre R, Johnson P C, Rittmann B, et al. Assessment of the natural attenuation of NAPL source zones and post-treatment NAPL source zone residuals [R]. Tampe: Arizona State University Tempe, 2013.
- [16] Kueper B H, Stroo H F, Vogel C M, et al. Chlorinated solvent source zone remediation [M]. New York: Springer, 2014.
- [17] Verginelli I, Baciocchi R. Refinement of the gradient method for the estimation of natural source zone depletion at petroleum contaminated sites [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2021, 241: 103807.
- [18] Wozney A, Clark I D, Mayer K U. Quantifying natural source zone depletion at petroleum hydrocarbon contaminated sites: A comparison of ^{14}C methods [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2021, 240: 103795.
- [19] ITRC. Evaluating natural source zone depletion at sites with LNAPL [R]. Washington DC: Interstate Technology and Regulatory Council, 2009.
- [20] Molins S, Mayer K U, Amos R T, et al. Vadose zone attenuation of organic compounds at a crude oil spill site—Interactions between biogeochemical reactions and multicomponent gas transport [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2010, 112(1–4): 15–29.
- [21] Sihota N J, Singurindy O, Mayer K U. CO_2 – efflux measurements for evaluating source zone natural attenuation rates in a petroleum hydrocarbon contaminated aquifer [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(2): 482–488.
- [22] McCoy K M. Resolving natural losses of LNAPL using carbon dioxide traps [D]. Colorado: Colorado State University, 2012.
- [23] McCoy K, Zimbron J, Sale T, et al. Measurement of natural losses of LNAPL using CO_2 traps [J]. Groundwater, 2015, 53(4): 658–667.
- [24] Tracy M K. Method comparison for analysis of LNAPL natural source zone depletion using CO_2 fluxes [D]. Colorado: Colorado State University, 2015.
- [25] Sihota N J, Trost J J, Bekins B A, et al. Seasonal variability in vadose zone biodegradation at a crude oil pipeline rupture site [J]. Vadose Zone Journal, 2016, 15(5): 1–14.
- [26] Garg S, Newell C J, Kulkarni P R, et al. Overview of natural source zone depletion: Processes, controlling factors, and composition change [J]. Groundwater Monitoring & Remediation, 2017, 37(3): 62–81.
- [27] Ririe G T, Sweeney R E. Rapid approach to evaluate NSZD at LNAPL sites [C]//Tenth International

- Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. 2018.
- [28] Askarani K K, Stockwell E B, Piontek K R, et al. Thermal monitoring of natural source zone depletion [J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2018, 38 (3): 43–52.
- [29] Lari K S, Davis G B, Rayner J L, et al. Natural source zone depletion of LNAPL: A critical review supporting modelling approaches [J]. *Water Research*, 2019, 157: 630–646.
- [30] Kulkarni P R, Newell C J, King D C, et al. Application of four measurement techniques to understand natural source zone depletion processes at an LNAPL site [J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2020, 40 (3): 75–88.
- [31] Askarani K K, Sale T C. Thermal estimation of natural source zone depletion rates without background correction [J]. *Water Research*, 2020, 169: 115245.
- [32] 李忠煜, 赵江华, 何峻, 等. 油气化探样品酸解气中甲烷与氢气的相关性研究 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37 (3): 313–319.
- Li Z Y, Zhao J H, He J, et al. Research on the correlation between methane and hydrogen in acid-hydrolyzed gases for geochemical exploration samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37 (3): 313–319.
- [33] Smith J J, Benede E, Beuthe B, et al. A comparison of three methods to assess natural source zone depletion at paved fuel retail sites [J]. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 2021, DOI: 10.1144/qjegh2021-005.
- [34] Robbins G A, Deyo B G, Temple M R, et al. Soil-gas surveying for subsurface gasoline contamination using total organic vapor detection instruments. Part I. Theory and laboratory experimentation [J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 1990, 10 (3): 122–131.
- [35] Robbins G A, Deyo B G, Temple M R, et al. Soil-gas surveying for subsurface gasoline contamination using total organic vapor detection instruments. Part II. Field experimentation [J]. *Ground Water Monitoring Review*, 1990, 10 (4): 110–117.
- [36] Deyo B G, Robbins G A, Binkhorst G K. Use of portable oxygen and carbon dioxide detectors to screen soil gas for subsurface gasoline contamination [J]. *Groundwater*, 1993, 31 (4): 598–604.
- [37] Robbins G A, McAninch B E, Gavas F M, et al. An evaluation of soil-gas surveying for H₂S for locating subsurface hydrocarbon contamination [J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 1995, 15 (1): 124–132.
- [38] Aelion C M, Shaw J N, Ray R P, et al. Simplified methods for monitoring petroleum-contaminated ground water and soil vapor [J]. *Soil and Sediment Contamination*, 1996, 5 (3): 225–241.
- [39] Tassi F, Venturi S, Cabassi J, et al. Biodegradation of CO₂, CH₄ and volatile organic compounds (VOCs) in soil gas from the Vicano-Cimino hydrothermal system (central Italy) [J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 86: 81–93.
- [40] Clark II C J. Field detector evaluation of organic clay soils contaminated with diesel fuel [J]. *Environmental Forensics*, 2003, 4 (3): 167–173.
- [41] Liang K F, Kuo M C T. A new leak detection system for long-distance pipelines utilizing soil-gas techniques [J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2006, 26 (3): 53–59.
- [42] Amos R T, Bekins B A, Delin G N, et al. Methane oxidation in a crude oil contaminated aquifer: Delineation of aerobic reactions at the plume fringes [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011, 125: 13–25.
- [43] 陈宇峰, 郑秀丽, 李晶, 等. 渤海沉积物中甲烷氧化速率及同位素分馏规律研究 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37 (2): 164–174.
- Chen Y F, Zheng X L, Li J, et al. Study on oxidation rate and isotope fractionation of methane in Bohai Sea sediments [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37 (2): 164–174.
- [44] Ng G H C, Bekins B A, Cozzarelli I M, et al. A mass balance approach to investigating geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2014, 164: 1–15.
- [45] Suthersan S, Koons B, Schnobrich M. Contemporary management of sites with petroleum LNAPL presence [J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2015, 35 (1): 23–29.
- [46] Ng G H C, Bekins B A, Cozzarelli I M, et al. Reactive transport modeling of geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN [J]. *Water Resources Research*, 2015, 51 (6): 4156–4183.
- [47] Irianni-Renno M, Akhbari D, Olson M R, et al. Comparison of bacterial and archaeal communities in depth-resolved zones in an LNAPL body [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100 (7): 3347–3360.
- [48] Bruckberger M C, Gleeson D B, Bastow T P, et al.

Unravelling microbial communities associated with different light non – aqueous phase liquid types undergoing natural source zone depletion processes at a legacy petroleum site[J]. *Water*,2021,13(7):898.

[49] Kirkman A,Zimbron J. Comments in response to peer reviewed technical note “ Application of four measurement techniques to understand natural source zone depletion processes at fouran lnapl site” [J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*,2021,41(1):6–7.

[50] Guo Q,Shi X,Kang X,et al. Evaluation of the benefits of improved permeability estimation on high – resolution characterization of DNAPL distribution in aquifers with low – permeability lenses [J]. *Journal of Hydrology*,2021,603:126955.

[51] Engelmann C, Lari K S, Schmidt L, et al. Towards predicting DNAPL source zone formation to improve plume assessment: Using robust laboratory and numerical experiments to evaluate the relevance of retention curve characteristics[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2021,407:124741.

[52] Van De Ven C J C, Scully K H, Frame M A, et al. Impacts of water table fluctuations on actual and perceived natural source zone depletion rates [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*,2021,238:103771.

[53] Guo Q, Shi X, Kang X, et al. Integrating hydraulic tomography, electrical resistivity tomography, and partitioning interwell tracer test datasets to improve identification of pool – dominated DNAPL source zone architecture [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*,2021,241:103809.

[54] Askarani K K. Thermal monitoring of natural source zone depletion [D]. Colorado: Colorado State University,2019.

Review on the Research Progress of Natural Source Zone Depletion in LNAPL Contaminated Sites

SUN Lin¹, ZHANG Min¹, GUO Caijuan¹, NING Zhuo¹, ZHANG Yu², QIN Jun², ZHANG Wei^{3*}

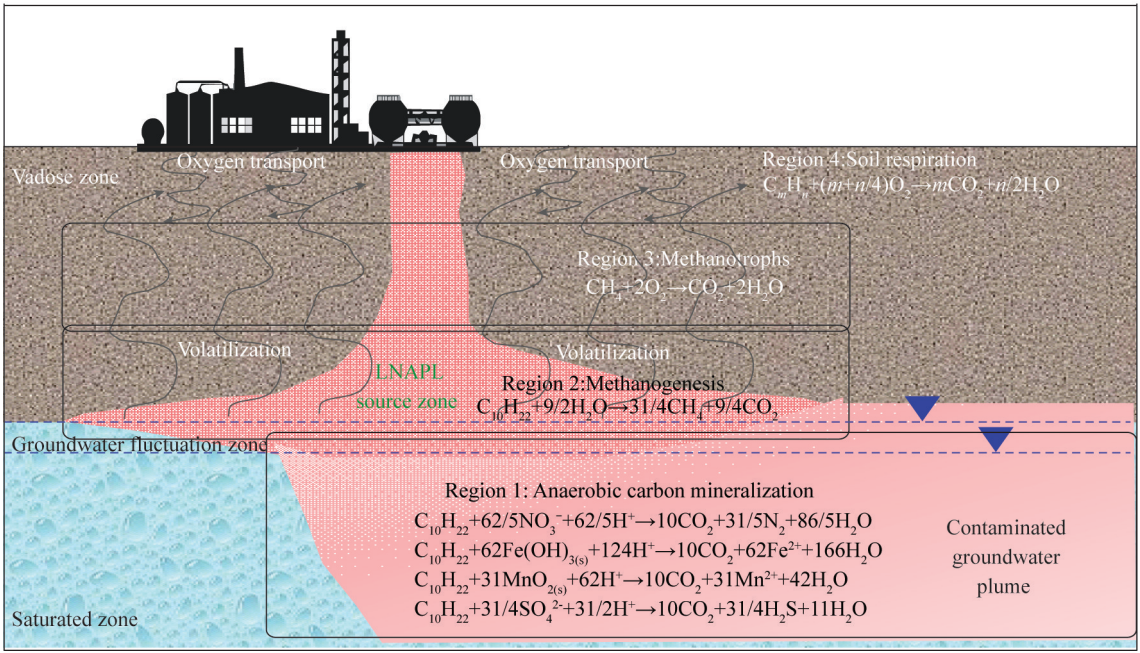
(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences;
Key Laboratory of Groundwater Science and Engineering, Ministry of Natural Resources, Shijiazhuang 050061, China;

2. Weiming Environmental Molecular Diagnosis Ltd. , Analysis Center of Sunan Institute of Peking University, Suzhou 215500, China;

3. School of Environment and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The focus of monitored natural attenuation (MNA) has shifted from electron receptor-mediated biodegradation of pollution plumes in saturated zones to methanogenic degradation in source areas of vadose zones.
- (2) Methanogenesis of light non-aqueous phase liquid (LNAPL) and methane oxidation in vadose zones are the key processes of natural source zone depletion (NSZD).
- (3) Further studies on NSZD include concretization of conceptual models, improvement of monitoring methods, and better understanding of rate limiting factors.



ABSTRACT

BACKGROUND: Human health risks and potential environmental geological hazards caused by contaminated sites have been paid much attention. Monitored natural attenuation (MNA) is recognized as a preferred remediation technique. However, for sites with non-aqueous phase liquids (NAPLs), the problem of “tailing rebound” caused by the residue of NAPLs in the source area poses a challenge to the MNA technology. In recent years, the emergence of natural source zone depletion (NSZD) enriches the connotation of MNA remediation, and it is a potential way to solve the problem of “Tailing & Rebound”.

OBJECTIVES: To summarize the research process and latest achievements of NSZD for light non-aqueous phase liquid (LNAPL) contaminated sites.

METHODS: A comprehensive review was conducted on the literature on NSZD for LNAPL contaminated sites from the end of the 1990’s. The conceptual models of vertical zoning natural elimination in LNAPL source areas have been reviewed. The key control factors on NSZD and main scientific and technological challenges for future research have been fully discussed.

RESULTS: The research shows that: (1) since 2000, the research on MNA remediation has gradually shifted from groundwater pollution plume attenuation to natural depletion of vadose zone source areas; (2) The natural elimination process of aeration zones has proved to be the key biological process of NSZD, accounting for 90%–99% of the total mass loss of LNAPLs; (3) biodegradation in the volatilization process of LNAPL is the major research field of NSZD. The following research methods of NSZD are established: (1) the NSZD method can be divided into three parts: LNAPL source area plume identification, qualitative judgment and quantitative estimation; (2) The Concentration Gradient Method, CO₂ Fluxes Method (including Dynamic Closed Chambers and CO₂ Traps) and Thermal Gradient Method are three major methods for quantitative estimation.

CONCLUSIONS: Based on the existing research progress and challenges, the key scientific problems to be solved in the application and promotion of NSZD include identifying the composition change of LNAPLs in the source area, clarifying the speed limiting factor for natural elimination in the source area, and developing appropriate monitoring methods for degassing and bubble escape.

KEY WORDS: monitored natural attenuation; light non-aqueous phase liquid; natural source zone depletion; methanogenesis; methane oxidation