

DOI: 10.11766/trxb202004230193

滕应, 骆永明, 沈仁芳, 赵其国. 场地土壤-地下水污染物多介质界面过程与调控研究进展与展望[J]. 土壤学报, 2020, 57(6): 1333-1340.
TENG Ying, LUO Yongming, SHEN Renfang, ZHAO Qiguo. Research Progress and Perspective of the Multi-medium Interface Process and Regulation Principle of Pollutants in Site Soil-Groundwater[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(6): 1333-1340.

场地土壤-地下水污染物多介质界面过程与调控研究 进展与展望*

滕 应¹, 骆永明¹, 沈仁芳², 赵其国^{1, 2}

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京, 210008; 2. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京, 210008)

摘 要: 近年来, 中国重点行业场地土壤-地下水重金属和有机污染物污染十分突出, 已成为土壤环境治理修复亟待解决的重要问题之一。多介质界面是控制场地系统复合污染物环境行为的关键。因此, 开展场地土壤与地下水污染物多介质界面过程与调控机制研究, 对于认知场地污染成因与治理修复具有重要的科学意义。系统分析了国内外场地土壤-地下水污染物多介质界面过程与调控研究进展与发展趋势, 指出了目前该研究领域存在的科学与技术问题, 提出了我国场地土壤-地下水污染物多介质界面过程与调控原理的研究思路与重点方向, 以推动我国场地土壤和地下水环境科学理论与技术的发展。

关键词: 场地土壤; 地下水; 污染物; 多介质; 界面过程; 调控原理

中图分类号: S153 文献标志码: A

Research Progress and Perspective of the Multi-medium Interface Process and Regulation Principle of Pollutants in Site Soil-Groundwater

TENG Ying¹, LUO Yongming¹, SHEN Renfang², ZHAO Qiguo^{1, 2}

(1. CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: In recent years, the pollution of heavy metals and organic pollutants in site soil-groundwater in China is very prominent, which has become one of the important problems to be solved urgently. Multi-medium interface is the key to control the environmental behavior of complex pollutants in site system. Therefore, the development of the multi-medium interface process and regulation mechanism of pollutants in site soil-groundwater is very important for understanding the causes of site pollution and remediation. This paper systematically analyzes the research progress and development trend of multi-medium interface process and regulation of pollutants in soil-groundwater at home and abroad, points out the scientific and technical problems to be

* 国家重点研发计划项目(2019YFC1803700)和国家自然科学基金项目(41991330, 41671327)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2019YFC1803700) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41991330 and 41671327)

作者简介: 滕 应(1975—), 男, 贵州江口人, 研究员, 主要从事土壤污染与生物修复研究。E-mail: yteng@issas.ac.cn

收稿日期: 2020-04-23; 收到修改稿日期: 2020-06-26; 网络首发日期(www.cnki.net): 2020-07-28

solved in this field, and puts forward the research ideas and main directions of the multi-medium interface process and regulation mechanism of pollutants in site soil-groundwater in China, which will promote the development of soil and groundwater environmental science and technology in China.

Key words: Site soil; Groundwater; Pollutants; Multi-medium; Interface process; Regulation principle

随着城市化进程及“退二进三”政策实施,重点行业退役、搬迁、遗留的场地土壤与地下水污染问题日渐突出,且污染行为呈现多污染物复合态势。近年来,我国重点关注行业场地土壤-地下水重金属(如砷、铬等)和有机污染物(如多环芳烃、氯代烃、苯系物等)复合污染,尤其是长江经济带和京津冀经济发达地区,已成为我国区域环境治理亟待解决的重要问题之一^[1-5]。场地系统中重金属和有机污染物的环境行为受介质场、渗流场、化学场、生物场等多场控制,具有高度非均质性和时空变异性。解析原位条件下污染物多介质界面过程是场地土壤和地下水污染控制与修复的理论基础^[6]。因此,开展场地土壤与地下水污染物多介质界面过程与调控机制研究,是认知场地污染成因与治理修复的重要科学问题和国际研究前沿。

1 国内外研究现状及趋势

1.1 场地土壤-地下水污染物多介质界面过程与调控研究进展

20世纪以来,发达国家围绕土壤和地下水污染物迁移转化机制,特别是微观分子机制、多介质污染物传质过程、多尺度预测模型等方面开展了系统研究^[7-9]。开创性地将化学动力学与同步辐射等手段相结合,阐述了土壤微界面过程及其分子作用机制,例如采用同位素示踪技术、同步辐射 X 射线吸收光谱(XAFS)、快速原位吸收光谱(Quick-XAFS)、球差校正扫描透射电子显微镜(Cs-STEM)、原子力显微镜(AFM)、微生物组学等技术方法揭示了重金属和有机污染物在土壤和地下水中的演化迁移与归趋、氧化还原过程、微生物降解及其耦合机制^[10-11]。2009年 Prommer 等^[12]利用综合的数值模型,观察到同位素深度分布与在硫酸盐还原条件下各种单芳族和多环芳族烃化合物(BTEX/PAHs)的降解存在联系。Siebecker 等^[7]的实时实验数据说明水质界面过程在动态环境中快速

且同时发生的现象,增强了人们对污染物在水质界面过程动力学的基本了解。Tong 等^[13]的研究表明了沉积物中羟基自由基(OH·)在土壤-沉积物和沉积物孔隙水中氧化砷和四环素污染物方面的潜力,同时也表明了沉积物界面的氧合作用存在尚未发现的 OH·重要来源。近些年,从表层地球系统科学视野研究了关键带土壤非均质性和时变水文系统对污染物迁移影响的机理。含水层中的黏土地层孔隙水中的砷,会由于过量泵吸而释放,Smith 等^[14]于2018年提出了一个定量模型,以沉降为指标来确定地下水抽取的砷浓度。Hausladen 等^[15]和 Zeman 等^[16]分别研究了重金属(如 Cr)和轻质非水相流系(LNAPL)土壤-地下水系统演化迁移与归趋、化学微生物过程及其耦合机制^[15-16]。越来越多的研究者趋向研究开发土壤-地下水系统多组分、多相态、多介质、多场模型,用于模拟场地污染物的反应迁移及其通量估算^[16-19]。近年来,发达国家建立了基于物理、化学、生物学反应过程的土壤及含水层污染物有效性调控方法,促进了国际上场地土壤和地下水环境科学理论与技术的发展^[20-22]。

我国场地土壤和地下水环境研究始于“八五”期间,三十多年来,在科技部等项目资助下,在土壤和地下水污染现状调查、污染物传质过程、模拟预测和治理修复等方面,均取得了重要进展^[23]。发展了基于同步辐射等技术的土壤环境界面过程研究新方法,初步阐明了土壤中重金属和有机污染物的生物/非生物转化机制,阐明了污染土壤及地下水化学氧化还原、污染过程调控等技术的潜力^[24-28]。近年来,我国场地土壤-地下水污染过程与调控机制方面取得了十足的进步,初步建立了土壤及含水层污染物物理、化学、生物多过程耦合反应的调控原理与方法^[29-31]。我国还发展完善了多尺度地下水流和污染物迁移模拟方法,解决了变密度、多组分、多相态污染物运移的关键建模难题^[32-33]。Gan 等^[34]研究了重金属和有机污染物在土壤或矿物/水/微生物界面上吸附解吸、催化氧化还原、生物降解机制。

同时研究者们针对污染土壤及地下水污染特征与界面过程，研发了电动/热脱附/纳米材料/生物转化等调控原理与技术^[35-39]。总体上我国场地土壤-地下水污染基础研究进步很快，有效支持我国场地污染防控和修复技术的自主创新。

1.2 场地土壤-地下水污染物多介质界面过程与调控发展趋势

纵观国内外近些年的研究，场地土壤-地下水环境研究趋势已从单一污染物发展到复合污染体系，从单一介质到多介质，从认知污染物土-水、土-气、土-生等多相微界面环境行为发展到土壤/包气带、包气带/含水层、潜水/承压水等地层界面行为，从偏重于室内模拟实验研究发展到可视化原位动态监测与多尺度过程模拟相结合的定量化研究，污染物的传质过程控制体系从介质场、流场、化学场研究发展到介质场、流场、化学场、生物场等多场耦合协同控制研究，从污染过程模型模拟发展到污染过程与风险管控理论的关联模型模拟，从单一界面过程发展到多界面过程，从物理、化学、生物学单一调控方法发展到物理化学生物多过程、多机制协同调控方法，注重从上至下的空间立体优化调控策略。但是，目前我国场地土壤-地下水污染防治过程中通常不重视复合污染机制、界面过程、通量与调控等基础科学问题。亟需开展场地土壤与地下水复合污染物多介质界面过程与调控机制系统研究，为我国场地污染成因与治理提供理论支撑。

2 存在的关键科学及技术问题

基于对国内外场地土壤-地下水污染过程与调控研究进展及未来发展趋势分析，该研究领域有待进一步解决的关键科学与技术问题：

2.1 关键科学问题

2.1.1 场地土壤-地下水中重金属和有机污染物的界面作用机制 土-水-气-生微界面是场地中重金属和有机污染物相互作用的直接场所，各种非生物和生物过程均会通过影响污染物在土-水-气-生多界面的迁移和转化行为，进而影响重金属和有机污染物的生态与环境健康风险。采用原位采样技术，综合运用气相色谱-质谱（GC-MS）、高效液相色谱-质谱-质谱（HPLC-MS-MS）、核磁共振（NMR）、X射线吸收近边结构（XANES）、高通量测序技术和

生物化学方法，辅以室内模拟试验来揭示重金属和有机污染物在土-水、土-生、水-生多相微界面的迁移转化和降解过程，识别主控生物和非生物因子，阐明重金属和有机污染物在多相微界面的环境行为和相互作用机制。

2.1.2 场地土壤-地下水中复合污染物界面传质过程和过程耦合机制 复合污染物的界面传质过程受介质场、流场、化学场、生物场等多场控制，而不同场又受到含水层性质、水力学特征、化学组分、微生物分布等多种因素影响。其中生物地球化学过程是理解复合污染物传质过程的重要途径，也是准确构建污染物传质过程耦合模型的理论基础。通过场地大型抽水及示踪试验、室内三维砂箱控制性试验，基于地球化学和微生物学理论，全方位、多角度解译不同物理、化学、生物学特性对复合污染物迁移扩散、吸附解吸、沉淀溶解、氧化还原、生物降解等生物/非生物转化的物理、化学、生物学过程的影响作用，厘清复合污染物在非均质及变化条件下的生物地球化学过程，得出生物地球化学过程的反应速率，识别污染物界面传质过程控制性因素，阐明多过程耦合机制。

2.1.3 场地土壤-地下水中污染物多界面过程的驱动机制和调控原理 场地复合污染物的生物地球化学过程受介质场、流场、化学场、生物场等多场控制，污染物有效性决定了重金属和有机污染物的场地环境行为，直接影响污染物穿透包气带进入含水层的能力、迁移距离和扩散范围等。污染物转化消减与稳定阻控是场地风险管控和治理修复的重要调控手段，然而单一调控技术并不适用于土壤-地下水系统中多介质、多界面的复杂体系，管控措施应针对性地考虑污染物在土壤、包气带、含水层等不同界面过程和环境行为特征。以场地重金属和有机污染物的有效性为切入点，以场地污染物土壤微界面污染过程、包气带生物地球化学过程、含水层污染羽消减过程为调控对象，发展基于土壤微界面污染过程的物理、化学、生物综合调控方法，重点针对包气带探索基于环境因素-生源要素-微生物耦合的协同调控方法，针对地下水污染风险高的特点，建立基于材料阻隔-化学反应-生物降解为主的联合调控方法，创建具有兼容性和协同性的场地多介质界面污染过程的综合调控技术体系，为我国场地污染治理修复提供新途径和新技术。

2.2 关键技术问题

2.2.1 建立表征污染物在多介质界面间迁移转化过程的示踪指标体系 环境中污染物的浓度高低、赋存状态等通常是发生在环境介质中的挥发、吸附和扩散等非生物过程与生物、化学等降解过程共同作用的结果,其中仅有生物转化/降解过程伴随着显著的同位素分馏现象。通过稳定同位素分析技术,示踪分析典型场地中重金属-有机污染物在土-水、土-生、水-生多介质、多界面间的迁移、转化、降解等环境行为,建立同位素示踪指标体系。

2.2.2 刻画场地土壤-地下水中污染物物理-化学-生物学多过程耦合模型 土壤-地下水中非均质性发育普遍,地下水多场受气候、人为活动影响波动剧烈,在模型中表现为水力梯度及污染物浓度梯度在时空上的强烈变化,如何实现复杂条件下复合污染物传质过程的耦合模拟与精准预报是一项关键技术问题。基于理查德方程建立地下水流模型,结合对流弥散方程和复合污染物化学反应方程构建多组分、多相复合污染物传质模型;利用室内复合污染物控制试验结果分别验证模型在包气带垂向剖面、包气带-潜水面、潜水含水层-弱透水层等界面的模拟能力,最终通过对比污染场地土壤-地下水复合污染物模拟与观测结果达到对耦合模型的质量控制。针对污染场地地层非均质性、复合污染物反应复杂性以及边界条件的时空变化性,在耦合模型中全面应用消息传递接口技术,分割大型模型求解矩阵,利用高性能超级计算机群求解大型复杂复合污染物传质耦合模型;针对水力及水化学参数的不确定性,利用零空间蒙特卡罗技术有效分析复合污染物扩散范围,预测复合污染物迁移过程的置信区间;结合卡尔曼滤波技术和超级计算技术,实现复合污染物迁移模拟实时校正与预报。

2.2.3 开发土壤-地下水系统污染物界面反应原位表征技术和界面通量计算方法 在复合污染场地中如何实现复杂环境介质中污染物的原位分析,是一个关键的技术问题。联合应用同步辐射 μ -X 射线荧光光谱分析(μ -XRF)、扫描透射 X 射线显微成像(STXM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)等多种手段,结合多种光谱原位表征技术,进一步应用分子排阻色谱、傅里叶变换离子回旋共振质谱、电镜等技术,充分考虑共存污染物在界面的耦合机制,

多手段联合应用,重点解决共存污染物在界面处的原位分析和干扰机制。同时,复合污染场地地层界面处水分通量、污染物通量的变化和运移是重金属界面通量计算的基础,如何准确定量刻画水分通量和污染物通量是又一关键技术问题。通过场地同位素示踪、单体有机同位素解析和微生物基因芯片技术联合应用,解决重金属界面计算中的共存污染物干扰问题,从而开发出污染场地地层重金属界面通量计算方法。

3 我国场地土壤-地下水污染物多介质界面过程与调控研究展望

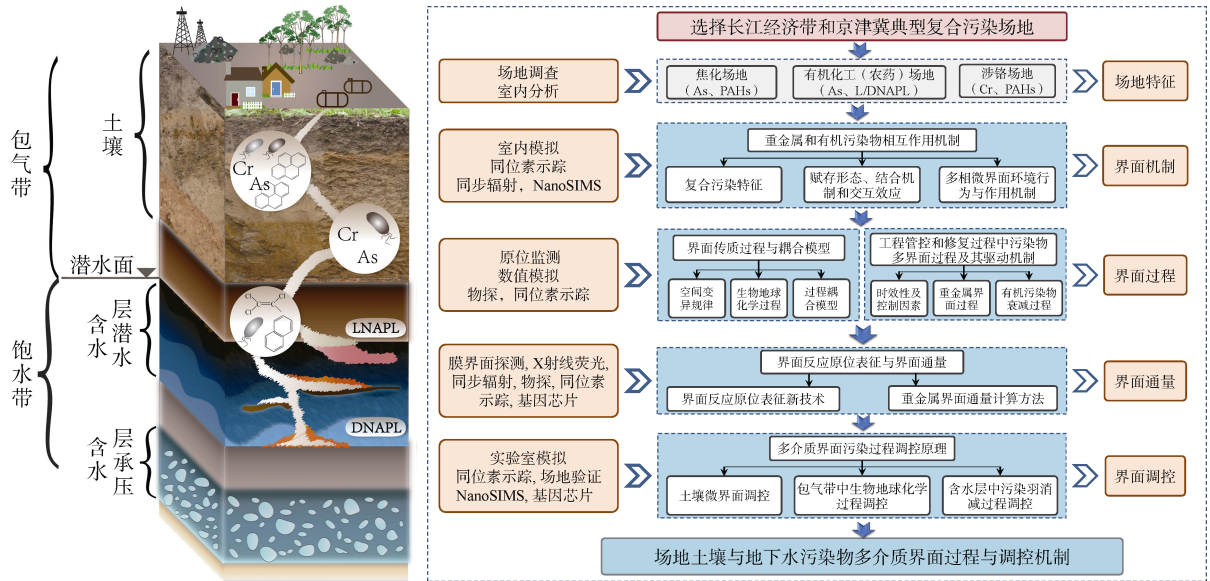
针对我国重点区域典型场地土壤-地下水复合污染突出、治理过程中复合污染界面机制不明、过程不清、通量不准、调控缺乏科学基础等问题。以我国长江经济带和京津冀为研究区域,以场地土壤-地下水中的典型重金属(如砷、铬)和有机污染物(如多环芳烃、氯代烃、苯系物)等为目标污染物,基于界面机制-界面过程-界面通量-界面调控的系统认知(图1),应重点开展以下五个方面研究:

3.1 场地土壤-地下水中重金属和有机污染物相互作用机制

研究典型污染场地信息和水文地质等特征,分析场地土壤-地下水系统多介质的形貌、微纳米结构、表面官能团、土壤介质晶相结构以及各元素的配位环境变化,表征不同的地下水环境参数,剖析场地多介质、多界面微生物群落分布特征,明确场地非饱和与饱和和多孔介质中重金属和有机污染物复合污染特征;研究重金属和有机污染物在土壤、地下水介质中的赋存形态、结合机制和交互效应,阐明污染物与环境介质的微界面作用机制;研究典型重金属和有机污染物在多相微界面迁移扩散、生物/非生物转化过程和驱动因素,揭示重金属和有机污染物的环境行为特征及相互作用机理,阐释典型场地重金属和有机污染物土-水-气-生微界面多过程协同作用机制。

3.2 场地土壤-地下水中污染物界面传质过程与耦合模型

针对典型污染场地土壤-地下水地层的非均质性、复合污染物反应的复杂性以及边界条件的多变



注: LNAPL: 轻质非水相流系; DNAPL: 重质非水相流系; PAHs: 多环芳烃; NanoSIMS: 纳米二次离子质谱技术; GeoChip: 高通量基因芯片。Note: LNAPL: Light non-aqueous phase liquid; DNAPL: Dense non-aqueous phase liquid; PAHs: Polycyclic aromatic hydrocarbons; NanoSIMS: Nano-scale Secondary ion mass spectrometry; GeoChip: High throughput gene chip.

图 1 场地土壤与地下水污染物多介质界面过程与调控研究框架体系

Fig. 1 Research framework of the multi-medium interface process and regulation mechanism of pollutants in site soil-groundwater

性, 研究典型污染场地不同地层界面 (如包气带垂直剖面 (土-气、土-水、土-生)、包气带-饱水带界面 (潜水面界面)、潜水含水层-弱透水层界面、弱透水层-承压含水层界面、承压含水层-隔水层 (基岩) 界面) 重金属和有机污染物的空间分布及其影响因素; 研究场地地层界面土壤-地下水中复合污染物的生物地球化学转化过程、迁移机制及其驱动因子; 研究场地土壤-地下水中复合污染物界面传质过程的时空变异性, 阐明复合污染物的物理、化学和生物学传质机制; 基于生物地球化学过程、风险理论以及多尺度实验数据、大数据挖掘技术构建复合污染物界面传质过程耦合模型, 结合并列式超级计算技术和零空间蒙特卡洛方法快速求解耦合模型并开展传质过程风险评估。

3.3 场地工程管控和修复过程中污染物多界面过程及其驱动机制

研究典型污染场地工程覆盖、垂直阻隔、工程防渗等风险管控条件下, 重金属和有机污染物在土壤-大气、土壤-生物、包气带-饱水带、地下水-地表水、含水层-基岩等多界面迁移转化过程、评估各类工程管控措施的长期有效性, 明确各工程管控实施条件下污染物在各界面迁移的影响因素及机理; 研

究污染场地固化/稳定化、氧化还原以及生物修复过程中重金属在土壤和地下水中的时空变化, 分析不同因素对重金属赋存形态和迁移转化的影响, 以及重金属在土壤/地下水/生物界面中的相互关系, 阐明不同修复过程中重金属在多界面的迁移过程和机制; 研究典型污染场地实施原位热脱附、化学氧化/还原协同和微生物修复过程中有机污染物在土-水-气-生多界面的衰减过程及其影响因素, 揭示有机污染物衰减过程的驱动机制。

3.4 场地土壤-地下水中污染物界面反应原位表征与界面通量

研究集成污染场地土壤-地下水系统有机污染物、重金属及水质参数等原位检测技术, 开发集成多组分多界面的高灵敏原位表征技术; 基于同步辐射的 X 射线吸收近边结构 (XANES)、扫描透射 X 射线显微成像 (STXM)、 μ -X 射线荧光光谱分析 (μ -XRF) 等技术, 建立重金属微界面反应原位表征方法; 利用地球物理探测方法, 获取原位地层岩性信息和界面多维污染信息, 通过开展蒸渗试验和环境同位素示踪试验, 研究土壤-包气带-含水层各界面的化学质量平衡和水量平衡及运移机制; 利用基因芯片技术分析重金属迁移耦合的氧化还原功能基

因演替规律,运用生物信息学建立土壤-地下水系统微生物演替与污染物迁移转化的对应关系,明确地层界面过程污染物通量,计算微生物功能基因;对比筛选现有污染物通量计算方法,结合重金属运移多界面耦合模型,开发多界面水分通量和重金属通量计算方法。

3.5 场地土壤-地下水系统多介质界面污染过程调控原理

研究典型场地土壤重金属和有机污染物微界面的微生物、热传质以及绿色高效氧化还原材料调控作用及其影响因素,阐明不同调控作用下微界面污染物的扩散迁移、吸附-解吸、溶解-沉淀、氧化还原、微生物转化过程与机理,建立基于土壤微界面污染过程的物理-化学-生物调控方法;研究场地水文地质条件、水位波动、冻融交替及水热条件对包气带中重金属和有机污染物微生物调控界面环境行为的影响,阐明生物因素和生源要素对多相界面污染物生物地球化学过程的调控机制,建立基于环境因素-生源要素-微生物耦合协同调控方法;研究修复材料对场地含水层中重金属和有机污染物消减行为的影响,建立基于材料阻隔-化学反应-生物降解-风险管控的联合调控方法;构建基于场地多介质界面污染过程的土壤-包气带-含水层综合调控技术体系。

通过上述重点方向研究,有望阐明场地土壤-地下水复合污染物多介质界面作用机制、界面传质过程、驱动机制,建立基于场地介质场、渗流场、化学场、生物场等多场耦合的环境科学理论体系,丰富场地土壤-地下水污染成因与治理修复理论;构建的土壤-潜水含水层-弱透水层-承压含水层全面耦合的复合污染物传质模型,填补我国场地复合污染界面过程模拟预测平台的空白;开发集成多组分、多界面的高灵敏原位表征与界面反应原位表征技术,以及土壤-地下水系统污染物界面通量计算方法,将为我国场地污染过程识别提供方法支持;创建的场地多介质界面污染过程的土壤-包气带-含水层综合调控技术体系,将为我国场地污染治理修复提供新的技术途径。

致谢:感谢中国科学院广州地球化学研究所于志强研究员、南京大学谢月清教授、中国地质大学(武汉)李义连教授、中国地质科学院水文地质环境地质研究所刘俊建研究员、中国科学院生态环境研究中心焦文涛副研究员,以

及课题组赵玲副研究员、任文杰副研究员、王笑咪博士、马文亭和张宁等提供了部分资料。

参考文献 (References)

- [1] Zhao Q G. Environmental quality evolution and sustainable development of developed coastal areas of Southeast China[M]. Beijing: Science Press, 2014. [赵其国. 东南沿海发达地区环境质量演变与可持续发展[M]. 北京: 科学出版社, 2014.]
- [2] Luo Y M. Contaminated site remediation in China: Progresses, problems and prospects[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2011, 23 (3): 1—6. [骆永明. 中国污染场地修复的研究进展、问题与展望[J]. 环境监测管理和技术, 2011, 23 (3): 1—6.]
- [3] Ma Y, Wang D, Xu Z, et al. Current situation, problems and countermeasures of industrial contaminated sites remediation in Beijing[J]. Environmental Engineering, 2017, 35 (10): 120—124. [马妍, 王盾, 徐竹, 等. 北京市工业污染场地修复现状、问题及对策[J]. 环境工程, 2017, 35 (10): 120—124.]
- [4] Yang Y S, Chen Y, Li P P, et al. Research progress on co-contamination and remediation of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and groundwater[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering: China, 2017, 68 (6): 2219—2232. [杨悦锁, 陈煜, 李盼盼, 等. 土壤、地下水中重金属和多环芳烃复合污染及修复研究进展[J]. 化工学报, 2017, 68 (6): 2219—2232.]
- [5] Li B G, Ren T S, Zhang J B. Current status, challenges, and missions in soil physics[J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 45 (5): 810—816. [李保国, 任图生, 张佳宝. 土壤物理学研究的现状、挑战与任务[J]. 土壤学报, 2008, 45 (5): 810—816.]
- [6] Zhu L Z. Interface behavior and regulation principle of organic pollutants in soil [M]. Beijing: Science Press, 2015. [朱利中. 土壤有机污染物界面行为与调控原理[M]. 北京: 科学出版社, 2015.]
- [7] Siebecker M, Li W, Khalid S, et al. Real-time QEXAFS spectroscopy measures rapid precipitate formation at the mineral-water interface[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5003.
- [8] Christensen J B, Botma J J, Christensen T H. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: A comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2) [J]. Water Research, 1999, 33 (15): 3231—3238.
- [9] Barry D, Sposito G. Analytical solution of a convection-dispersion model with time-dependent transport coefficients[J]. Water Resources Research, 1989, 25 (12): 2407—2416.

- [10] Yates S R. An analytical solution for one-dimensional transport in heterogeneous porous media[J]. *Water Resources Research*, 1990, 26 (10): 2331—2338.
- [11] Blowes D. Environmental chemistry-Tracking hexavalent Cr in groundwater[J]. *Science*, 2002, 295 (5562): 2024—2025.
- [12] Prommer H, Anneser B, Rolle M, et al. Biogeochemical and isotopic gradients in a BTEX/PAH contaminant plume: Model-based interpretation of a high-resolution field data set[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43 (21): 8206—8212.
- [13] Tong M, Yuan S H, Ma S C, et al. Production of abundant hydroxyl radicals from oxygenation of subsurface sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (1): 214—221.
- [14] Smith R, Knight R, Fendorf S. Overpumping leads to California groundwater arsenic threat[J]. *Nature Communications*, 2018, 9 (1): 2089.
- [15] Hausladen D M, Alexander-Ozinskas A, McClain C, et al. Hexavalent chromium sources and distribution in California groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (15): 8242—8251.
- [16] 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.
- [17] Berns E, Sanford R A, Valocchi A J, et al. Contributions of biotic and abiotic pathways to anaerobic trichloroethene transformation in low permeability source zones[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2019, 224: 103480.
- [18] Brusseau M L, Guo Z L. The integrated contaminant elution and tracer test toolkit, ICET 3, for improved characterization of mass transfer, attenuation, and mass removal[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2018, 208: 17—26.
- [19] Sarikurt D A, Gokdemir C, Coptly N K. Sherwood correlation for dissolution of pooled NAPL in porous media[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2017, 206: 67—74.
- [20] Němeček J, Steinová J, Špánek R, et al. Thermally enhanced *in situ* bioremediation of groundwater contaminated with chlorinated solvents—A field test[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622/623: 743—755.
- [21] Avishai L, Siebner H, Dahan O, et al. Using the natural biodegradation potential of shallow soils for *in situ* remediation of deep vadose zone and groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324 (Pt B): 398—405.
- [22] Gong Y Y, Liu Y Y, Xiong Z, et al. Immobilization of mercury by carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles: Reaction mechanisms and effects of stabilizer and water chemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (7): 3986—3994.
- [23] Luo Y M, Tu C. Twenty years of research and development on soil pollution and remediation in China[M]. Singapore: Springer Singapore, 2018.
- [24] Yang J J, Wang Y H, Wang J, et al. Microscale soil chemistry of heavy metals: Research process and perspective[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (3): 530—539. [杨建军, 王艺皓, Wang J, et al. 微尺度重金属土壤化学研究进展与展望[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (3): 530—539.]
- [25] Zhang X K, He L Z, Lu K P, et al. Use of biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants: A review[J]. *Soils*, 2013, 45 (6): 970—977. [张小凯, 何丽芝, 陆扣萍, 等. 生物质炭修复重金属及有机物污染土壤的研究进展[J]. *土壤*, 2013, 45 (6): 970—977.]
- [26] Gu Q, Liu H, Zhang B G, et al. Research progress on remediation technology of vanadium contaminated soil and groundwater[J]. *Earth Science*, 2018 (S1): 84—96. [谷倩, 刘欢, 张宝刚, 等. 钒污染土壤地下水的修复技术研究进展[J]. *地球科学*, 2018 (S1): 84—96.]
- [27] Wang X M, Teng Y, Tu C, et al. Coupling between nitrogen fixation and tetrachlorobiphenyl dechlorination in a *Rhizobium*-legume symbiosis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52 (4): 2217—2224.
- [28] Zheng D F, Zhao Y S, Wang B D. Research on the moving behaviors and modeling of light nonaqueous phase liquid in subsurface[J]. *Advances in Water Science*, 2002, 13 (3): 321—325. [郑德凤, 赵勇胜, 王本德. 轻非水相液体在地下环境中的运移特征与模拟预测研究[J]. *水科学进展*, 2002, 13 (3): 321—325.]
- [29] Luo Y M. Current research and development in soil remediation technologies[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21 (2/3): 558—565.
- [30] Luo Y M, et al. Remediation mechanism and technological development of heavy metal polluted soil[M]. Beijing: Science Press, 2016. [骆永明, 等. 重金属污染土壤的修复机制与技术发展[M]. 北京: 科学出版社, 2016.]
- [31] Luo Y M, et al. Remediation mechanism and technological development of toxic organic substance polluted soil[M]. Beijing: Science Press, 2016. [骆永明, 等. 有机污染土壤的修复机制与技术发展[M]. 北京: 科学出版社, 2016.]
- [32] Yuan J, Elektorowicz M. Extended environmental multimedia modeling system assessing the risk carried by pollutants in interacted air-unsaturated-groundwater zones[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120852.
- [33] Dong S N, Shi X Q, Gao B, et al. Retention and release

- of graphene oxide in structured heterogeneous porous media under saturated and unsaturated conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (19): 10397—10405.
- [34] Gan X H, Teng Y, Zhao L, et al. Influencing mechanisms of hematite on benzo (a) pyrene degradation by the PAH-degrading bacterium *Paracoccus* sp. Strain HPD-2: Insight from benzo (a) pyrene bioaccessibility and bacteria activity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 348—355.
- [35] Yuan Y, Guo S H, Li F M, et al. Effect of an electric field on n-hexadecane microbial degradation in contaminated soil[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 77: 78—84.
- [36] Ni Z B, van Gaans P, Smit M, et al. Biodegradation of cis-1, 2-dichloroethene in simulated underground thermal energy storage systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (22): 13519—13527.
- [37] Qian L B, Zhang W Y, Yan J C, et al. Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures: Synthesis mechanism and effect on Cr (VI) removal[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 153—160.
- [38] Zhu Y G, Shen R F, He J Z, et al. China soil microbiome initiative: Progress and perspective[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 2017, 32 (6): 554—565. [朱永官, 沈仁芳, 贺纪正, 等. 中国土壤微生物组: 进展与展望[J]. *中国科学院院刊*, 2017, 32 (6): 554—565.]
- [39] Teng Y, Chen W. Soil microbiomes—A promising strategy for contaminated soil remediation: A review[J]. *Pedosphere*, 2019, 29 (3): 283—297.

(责任编辑: 陈荣府)