

滨海含水层氯苯多相迁移数值模拟

郑天元^{*}, 薛茹晶¹, 郝玉洁¹, 李培华¹, 王玉²

1.中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东青岛, 266100

2.生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京, 100012

摘要: 为揭示海水入侵所驱动的变密度流场对重质非水相液体 (DNAPL) 多相运移路径与相间质量交换的调控机制, 本研究以氯苯为例构建变密度流-多相流-溶质运移耦合数值模型, 系统模拟其入渗、再分布及溶解羽演化过程。研究表明: (1) NAPL 相氯苯在重力主导下垂直入渗并在隔水底板形成非对称污染池; (2) 咸水楔显著改变溶解相氯苯的运移路径, 密度梯度驱动其沿咸淡水界面爬升, 并在咸淡水过渡带积聚, 且排海通量峰值较无海水入侵情景降低 62%; (3) 渗透系数 K 的增大加速 NAPL 相和溶解相氯苯向海洋边界迁移, 同时强化溶解相在咸淡水过渡带的累积。本研究阐明了咸淡水过渡带对 DNAPL 迁移的截留机制, 证实该区域是滨海地下水环境风险评估中不可忽视的长期次生污染源。

关键词: 滨海含水层; 海水入侵; DNAPL; 氯苯; 多相流数值模拟

中图分类号: P641

收稿日期: 2026-1-30

Numerical Simulation of Chlorobenzene Multiphase Migration in a Coastal Aquifer

Zheng Tianyuan^{*}, Xue Rujing¹, Hao Yujie¹, Li Peihua¹, Wang Yu²

1.College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

2.Technical Center for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environmental, Ministry of Ecology and Environmental, Beijing 100012, China

Abstract: To reveal the regulatory mechanism of the variable-density flow field induced by seawater intrusion on the multiphase migration pathways and interphase mass exchange of dense non-aqueous phase liquids (DNAPL), this study developed a coupled variable-density flow, multiphase flow, and solute transport numerical model using chlorobenzene as an example, systematically simulating its infiltration, redistribution, and dissolved plume evolution. The results indicate that: (1) The NAPL-phase chlorobenzene vertically infiltrates under gravity-dominated conditions, forming an asymmetric contaminant pool above the aquitard; (2) The saltwater wedge significantly alters the migration pathway of dissolved-phase chlorobenzene, with density gradients driving its upward movement along the freshwater-saltwater interface and accumulation in the mixing zone, while

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金项目 (42422207)

作者简介: 郑天元 (1988-), 男, 教授, 研究方向为地下水渗流模拟。ORCID:0000-0002-8948-064X, E-mail: zhengtianyuan@ouc.edu.cn, Tel:18563980281

*** 通讯作者:** 郑天元, 教授, 研究方向为地下水渗流模拟。ORCID:0000-0002-8948-064X, E-mail: zhengtianyuan@ouc.edu.cn, Tel:18563980281

the peak discharge flux to the sea decreased by 62% compared to the scenario without seawater intrusion; (3) An increase in hydraulic conductivity (K) accelerates the migration of both NAPL-phase and dissolved-phase chlorobenzene toward the marine boundary, while enhancing the accumulation of the dissolved phase within the mixing zone. This study elucidates the retention mechanism of the mixing zone for DNAPL migration and confirms that this zone represents a non-negligible long-term secondary pollution source in coastal groundwater environmental risk assessments.

Keywords: Coastal aquifer; Seawater intrusion; DNAPL; Chlorobenzene; Multiphase flow numerical simulation

引言

地下水作为滨海地区的关键淡水资源，对维持社会经济持续发展与生态系统稳定具有重要作用(Fang et al., 2021; Hu et al., 2024)。滨海地区地下水位浅，极易受到密集人类活动的影响，其中，以氯代烃(如三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯等)为代表的重质非水相液体(Dense Non-Aqueous Phase Liquids, DNAPL)因其高毒性、致癌性及难降解性而备受关注(李培华等, 2021; Shi et al., 2023; Wu et al., 2023;)。沿海地区往往是石油化工、港口物流及精细化工产业的集聚区，储罐泄漏或管道破裂导致 DNAPL 进入地下环境的风险极高(Michael et al., 2017)。DNAPL 密度大于水，进入地下后可在重力驱动下穿透包气带与含水层，直至在低渗透性隔水底板之上积聚，形成能长期释放溶解态污染物的深部污染源，对地下水水质构成持久且严重的威胁(Prommer et al., 2002; Yang et al., 2018; Illy et al., 2022)。

DNAPL 在含水层中的迁移是一个复杂的多相流过程，主要受毛细捕获、粘性指进及重力驱动等机制调控(Kueper et al., 1993; Praseeja and Sajikumar, 2019)。DNAPL 迁移路径与空间分布受多种因素影响，其中含水层介质的特性(如渗透率、孔隙度)起着关键作用，可导致 DNAPL 形成离散的高饱和度聚集区或形成广泛的污染羽(张蔚等, 2013; 程洲等, 2014; 邓亚平等, 2015; Wu et al., 2017; Wu et al., 2017)。DNAPL 沿高渗透通道优先运移，绕过低渗透透镜体，形成高度非均质的污染源区结构(Wu et al., 2020)。此外，DNAPL 自身的物理化学性质(如密度、粘度)等因素也决定了其在环境中的长期归宿与可修复性(邓亚平等, 2016)。密度更高、粘度更低的 DNAPL，其垂向入渗深度更深(杨宾等, 2013)。

在滨海含水层中，海水入侵所导致的水动力条件改变，使不同形态污染物的迁移路径产生显著差异(Yu et al., 2022; Zheng et al., 2023; Gao et al., 2024)。对于溶解态污染物，其运移主要受地下水流动控制，海水入侵会影响流速大小和方向，进而影响污染羽的对流-弥散路径(Zhang et al., 2024)。相比之下，DNAPL 的迁移存在“双路径”机制：一方面，其作为独立非水相液体的运移受重力驱动和多相流过程(如毛细捕获)控制；另一方面，DNAPL 会通过溶解作用不断释放溶解相组分，形成次生污染羽，溶解相 DNAPL 的迁移会受到海水入侵的调控(巨梦蝶等, 2025)。这种本体相与溶解相在迁移路径上的耦合机制，使得 DNAPL 在海水入侵背景下的环境行为远比单一溶解态污染物复杂，DNAPL 在海水入侵背景下的多相运移行为却鲜有研究。

本研究采用二维剖面模型概化滨海含水层，构建了耦合海水入侵、DNAPL 多相流及其溶解相运移的数值模型。通过对比存在与不存在海水入侵两种情景下 DNAPL 的入渗过程、相态分布及溶解相污染羽的时空演化特征，并结合渗透系数的敏感性分析，系统揭示咸淡水过渡带对 DNAPL 迁移与转化的控制机制。研究成果可为滨海地区地下水污染的定量风险评估与修复策略制定提供理论支撑。

1 数值模拟方法

1.1 概念模型

本研究将滨海含水层系统概化为一个理想化的二维垂向剖面(图1)，设定为长 500 米，高 30 米。模型假设含水层为饱和均质含水层，流体和固体基质均不可压缩，水相的密度仅依赖于盐浓度。模型边界根据其水文功能设定，具体设定如下：

(1) 左侧海洋边界，设定为定水头边界，水头值为 25.95 米；同时定义为定浓度边界，盐浓度(C_1)恒为 35 g/L。

(2) 右侧淡水边界，设定为定水头边界，水头值为 26.97 米；同时定义为定浓度边界，盐浓度(C_1)恒为 0 g/L。

(3) 顶部为定流量降雨边界，进入饱和带的降雨量为 200 mm/a。在 DNAPL 泄漏阶段，距左边界 300 米处设一点源，以 4×10^{-4} kg/(m·s) 速率注入 NAPL 相氯苯。

$$\begin{cases} \varphi \frac{\partial(\rho_w S_w)}{\partial t} - \nabla(\rho_w v_w) = 0 \\ \varphi \frac{\partial(\rho_n S_n)}{\partial t} - \nabla(\rho_n v_n) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

式中： φ 为孔隙度[-]； S_w 为水相饱和度[-]； S_n 为 NAPL 相饱和度[-]； k_{ij} 为固有渗透率张量[m²]； $k_{r,w}$ 为水相的相对渗透率[-]； $k_{r,n}$ 为 NAPL 相的相对渗透率[-]； ρ_w 为水相的密度[kg·m⁻³]； ρ_n 为 NAPL 相的密度[kg·m⁻³]； μ_w 为水相的动力粘度[Pa·s]； μ_n 为 NAPL 相的动力粘度[Pa·s]； P_w 为水相的压力[Pa]； P_n 为 NAPL 的压力[Pa]； \mathbf{g} 为重力加速度[m·s⁻²]。

水相和 NAPL 相饱和度满足以下关系：

$$S_n + S_w = 1 \quad (5)$$

相压之间由毛细管压力连接，有如下关系：

$$P_c(S_w) = P_n - P_w \quad (6)$$

式中： P_c 为毛细管压力[Pa]。

本研究中，Brooks-Corey 模型用于将毛细管压力与相饱和度联系起来(Kamon et al., 2003)：

$$\begin{cases} P_c(S_w) = P_d S_e^{-\frac{1}{\lambda}}, P_c \geq P_d \\ S_e = \frac{S_w - S_{r,w}}{1 - S_{r,w} - S_{r,n}} \\ k_{r,w} = S_e^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}} \\ k_{r,n} = (1 - S_e)^2 \left(1 - S_e^{\frac{2+\lambda}{\lambda}}\right) \end{cases} \quad (7)$$

式中： S_e 为有效饱和度[-]； $S_{r,w}$ 为水相的残余饱和度[-]； $S_{r,n}$ 为 NAPL 相的残余饱和度[-]； λ 为孔隙大小分布指数[-]； P_d 为入口毛细压力[Pa]。

1.2.3 溶解相氯苯迁移模型

溶解态氯苯在水相的运移遵循对流-弥散方程(Wu et al., 2016)：

$$\frac{\partial(\varphi \rho_w S_w C_2)}{\partial t} = \nabla \cdot (\varphi \rho_w S_w \mathbf{D}_2 \nabla C_2) + \nabla \cdot \left[\rho_w C_2 \frac{k_{r,w} \mathbf{k}}{\mu_w} (\nabla P_w + \rho_w \mathbf{g}) \right] + Q_s C_s \quad (8)$$

式中： \mathbf{D}_2 为溶解氯苯的水动力弥散系数[m²·s⁻¹]； C_2 为溶解氯苯浓度[g·L⁻¹]； Q_s 为源（汇）单位体积流量[m³·s⁻¹]； C_s 为源（汇）流中溶质浓度[g·L⁻¹]； φ 为孔隙度[-]； S_w 为水相饱和度[-]； $k_{r,w}$ 为水相的相对渗透率[-]； ρ_w 为水相密度[kg·m⁻³]。

NAPL 相氯苯与溶解相氯苯之间的质量交换通过动力学传质过程实现，而非瞬时平衡假设。上式中源项来自 NAPL 相氯苯溶解到水相的动力学过程，其溶解速率通常采用线性驱动力模型来量化(Prieto Estrada et al., 2023)：

$$J = k(C_2^{eq} - C_2) \quad (9)$$

式中： J 为氯苯溶解速率[g·m⁻³·s⁻¹]； C_2^{eq} 为溶解氯苯平衡浓度[g·m⁻³]； C_2 为溶解氯苯的浓度[g·m⁻³]； k 为传质速率系数[s⁻¹]。

当 $C_2 < C_2^{eq}$ 时，NAPL 相氯苯持续溶解，随着 C_2 趋近于 C_2^{eq} ，溶解速率 J 逐渐降低。

1.3 数值模型

本研究基于 COMSOL Multiphysics 6.2 平台，耦合“两相流达西定律”、“多孔介质相传递”和“多孔介质中的稀物质传递”模块进行求解。模型采用全耦合瞬态求解策略，结合变阶数向后差分公式与自适应时间步长控制求解精度，非线性迭代采用阻尼牛顿法。第一阶段模拟区域被离散为 23437 个四边形网格。第二、三阶段模拟区域被离散为 7500 个三角形网格，在 $Z=5$ m 处添加层数为 20 的边界层，以便更精细化处理 DNAPL 池的迁移过程。

模拟情景及模型参数如表 1 所示(Parker and Park, 2004; Page et al., 2007; Saenton and Illangasekare,

2007)。

表 1 模型参数
Table1 Parameter values

参数	值	单位
含水层特性		
孔隙度 ϕ	0.4	[-]
渗透系数 K	1, 2, 3, 4, 5	[m·d ⁻¹]
纵向弥散度 α_L	1	[m]
横向弥散度 α_T	0.1	[m]
Brooks-Corey 模型入口毛细压力 P_d	30	[kPa]
Brooks-Corey 模型孔隙大小分布指数 λ	2	[-]
流体特性		
淡水密度 ρ_f	1000	[kg·m ⁻³]
海水密度 ρ_s	1025	[kg·m ⁻³]
DNAPL (氯苯) 密度 ρ_n	1100	[kg·m ⁻³]
水相动力粘度 μ_w	0.001	[Pa·s]
DNAPL (氯苯) 动力粘度 μ_n	0.0008	[Pa·s]
水相残余饱和度 $S_{r,w}$	0.05	[-]
NAPL 相残余饱和度 $S_{r,n}$	0.1	[-]
溶质与反应参数		
氯苯溶解度 S	0.45	[kg·m ⁻³]
氯苯的分子扩散系数 D_f	8.8e-10	[m ² ·s ⁻¹]
氯苯溶解传质速率系数 k	2.9e-8	[s ⁻¹]

注：加粗表示基准案例参数

1.4 评价指标

1.4.1 NAPL 相氯苯

通过绘制并分析注入点垂向剖面 ($X=300$ m) 及隔水底板 ($Z=0$ m) 沿线 NAPL 相饱和度 S_n 的时空变化曲线, 定量评估 DNAPL 的垂向入渗深度、在隔水底板上的横向展布范围以及再分布过程中的收缩或聚集趋势。

在多孔介质中, 当孔隙被水相、NAPL 相等两种或两种以上不混溶的流体共同占据时, 某一相的饱和度被定义为该相所占据的孔隙体积与孔隙总体积的比值。对于 NAPL 相, 其饱和度 S_n 的数学定义为:

$$S_n = \frac{V_n}{V_v} \quad (10)$$

式中: S_n 为 NAPL 相饱和度[-]; V_v 为典型单元体的孔隙体积[m³]; V_n 为 NAPL 相氯苯占据的体积[m³]。

1.4.2 溶解相氯苯

(1) 溶解污染羽质心

在二维模拟域中, 溶解相氯苯污染羽在某一时刻 t 的质心坐标 ($X_c(t), Z_c(t)$) 由以下公式定义(Cheng et al., 2024):

$$X_c(t) = \frac{\int_{\Omega} x \cdot C_2(x, z, t) d\Omega}{\int_{\Omega} C_2(x, z, t) d\Omega} \quad (11)$$

$$Z_c(t) = \frac{\int_{\Omega} z \cdot C_2(x, z, t) d\Omega}{\int_{\Omega} C_2(x, z, t) d\Omega} \quad (12)$$

$C_2(x, z, t)$ 表示 t 时刻位置 (x, z) 处的溶解相氯苯浓度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]; Ω 代表整个二维模拟域 [-]; 分母代表 t 时刻整个含水层中溶解相氯苯的总质量, 起到归一化的作用; 分子为浓度关于 X 坐标和 Z 坐标的一阶矩。

(2) 溶解氯苯质量空间分配

分别计算溶解相氯苯在整个含水层、淡水区、咸淡水过渡带内、咸水楔的累积质量随时间的变化。在二维模拟域中, 某一特定区域 Ω 内在时刻 t 的溶解相氯苯累积质量 $M_{\Omega}(t)$ 计算公式为:

$$M_{\Omega}(t) = \iint_{\Omega} \varphi \cdot S_w(x, z, t) \cdot C_2(x, z, t) dx dz \quad (13)$$

$M_{\Omega}(t)$ 为区域 Ω 内在时刻 t 的溶解相氯苯累积质量, 在二维模型代表单位厚度含水层的质量 [kg]; $S_w(x, z, t)$ 为 t 时刻位置 (x, z) 处的水相饱和度 [-]; $C_2(x, z, t)$ 为时刻 t 位置 (x, z) 的溶解相氯苯浓度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$].

依据盐度阈值划定积分区域, 包括淡水区、咸淡水过渡带内、咸水楔。

海水盐度的 10% 和 90% 之间的区域被定义为咸淡水过渡带 (Abarca and Clement, 2009; Lu and Luo, 2010):

$$\Omega_{transition} = \{(x, z) | 0.1C_s < C_1 < 0.9C_s\} \quad (14)$$

在本研究中, 定义盐度大于 $0.9C_s$ 的区域为高盐度区 (咸水楔):

$$\Omega_{saline} = \{(x, z) | C_1 > 0.9C_s\} \quad (15)$$

相应地, 淡水区为含水层全部区域中除咸淡水过渡带和咸水楔以外的区域:

$$\Omega_{fresh} = \Omega_{total} - \Omega_{transition} - \Omega_{saline} \quad (16)$$

(3) 溶解氯苯的边界通量

通过左边界的溶解相氯苯总输出通量, 由对流和弥散两部分组成, 是评估污染物向海洋环境释放风险的关键指标。计算公式为:

$$J = \int_{\Gamma} [q_w C_2 - (\varphi S_w \cdot \mathbf{D} \cdot \nabla C_2)] \cdot \mathbf{n} d\Gamma \quad (17)$$

式中: q_w 为水相达西流速矢量 [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]; C_2 为溶解相氯苯浓度 [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]; φ 为孔隙度 [-]; S_w 为水相饱和度 [-]; \mathbf{n} 为边界的外法向单位矢量 [-].

1.5 敏感性分析

为评估关键水文地质参数不确定性对模型预测结果的影响, 本研究对渗透系数 K 进行单因素敏感性分析。 K 取值序列为 1 m/d、2 m/d、3 m/d、4 m/d、5 m/d, 其中 5 m/d 为基准模型 K 值。在基准模型基础上, 仅系统改变 K 的取值, 保持模型其他所有参数、初始条件及边界条件不变, 依次运行完整的三个模拟阶段, 通过对比分析第 2.4 节定义的关键评价指标对 K 变化的响应, 量化其敏感性。

2 结果与讨论

2.1 DNAPL 迁移与分布

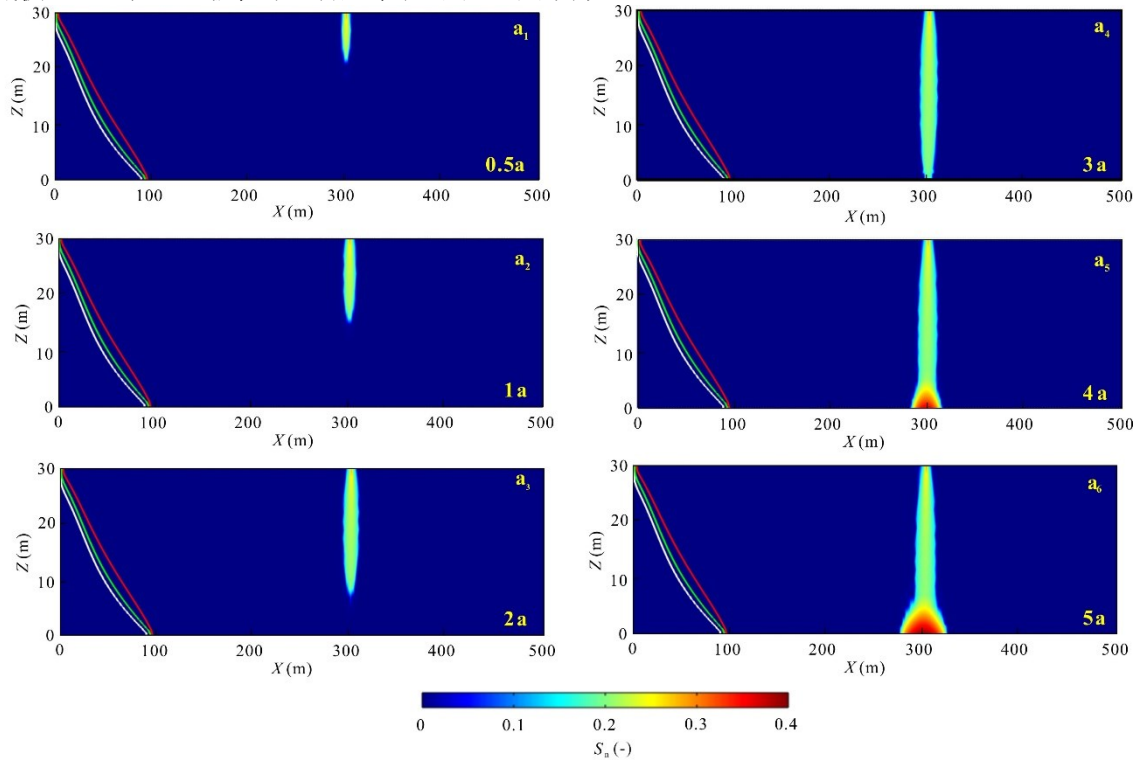
2.1.1 NAPL 相氯苯

DNAPL 在含水层中的迁移受毛细捕获、粘性指进及重力驱动等机制调控。为揭示地下水-DNAPL 两相流系统的动态演化机制, 图 2 展示了泄漏阶段 NAPL 相氯苯饱和度 S_n 的时空演化规律。泄漏初期, NAPL 相克服毛细阻力的同时在重力主导下呈指进状垂向下渗, 其横向扩展相对滞后 (图 2 (a₁-a₃))。泄漏 3 年后, 入渗前缘抵达隔水底板 (图 2 (a₄)), 随后污染物转为横向铺展, 并持续至泄漏结束 (图 2 (a₆))。最终, 在含水层底部形成 DNAPL 污染池, 而上部入渗路径中则残留有大量受毛细束缚的残余相。

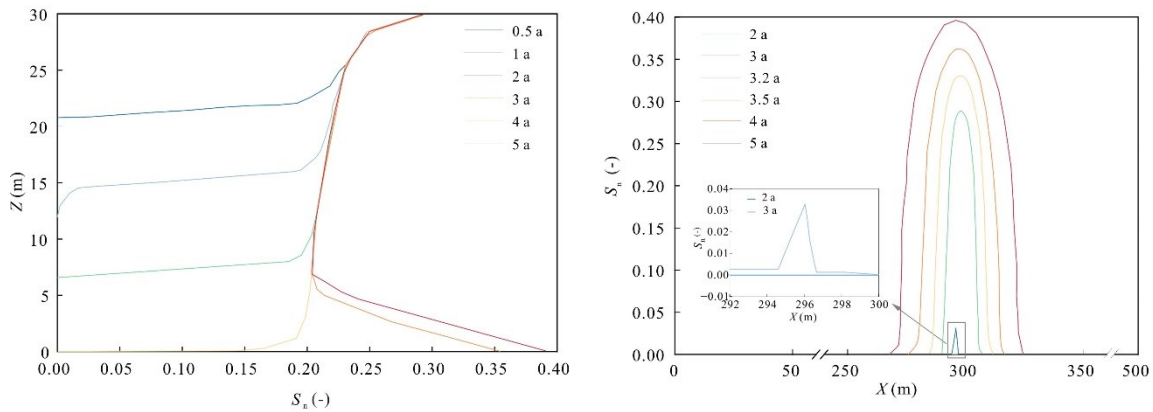
为进一步解析 S_n 的时空分布特征, 本研究选取泄漏点垂向剖面 ($X=300$ m) 与隔水底板界面 ($Z=0$ m) 进行分析。图 2 (b) 显示, NAPL 相在垂向剖面上表现为重力与毛细力协同控制的非混相驱替。注入点处维持约 0.3 的较高饱和度, 驱动入渗锋面在泄漏 0.5、1、2 年后距离隔水底板的高度分别为 20 m、12 m 及 7 m, 并于第 3 年时触及隔水底板。此后, DNAPL 在底板运移受阻并逐渐积聚, 形成厚度约 5 m 的污染池, 其饱和度呈垂向正梯度分布, 峰值达 0.36, 至泄漏结束时进一步升至 0.4。

图 2 (c) 揭示了隔水底板处的横向扩展过程。泄漏 3 年时, 底板处监测到初始积聚 (饱和度 0.03) 后, 随后 DNAPL 在压力梯度驱动下向两侧铺展。然而, 由于区域水力梯度由右侧淡水边界指向左侧海

洋边界，加之咸水楔密度效应增强了对流拖曳，DNAPL 向左侧海洋方向的扩展距离显著大于向右侧内陆方向，呈现非对称展布特征。随着持续注入，底板 S_n 峰值由 0.29 逐步升高至 0.33 及 0.37，泄漏终止时，底板 S_n 达到 0.4，极值中心始终稳定于注入点下方。



(a) 泄漏阶段 NAPL 相氯苯饱和度 S_n 随时间变化分布 (红线、绿线、白线分别表示 90%、50%、10% 等盐线)



(b) 泄漏点垂向剖面 $X=300$ m 处 S_n 分布

(c) 隔水底板界面 $Z=0$ m 处 S_n 分布

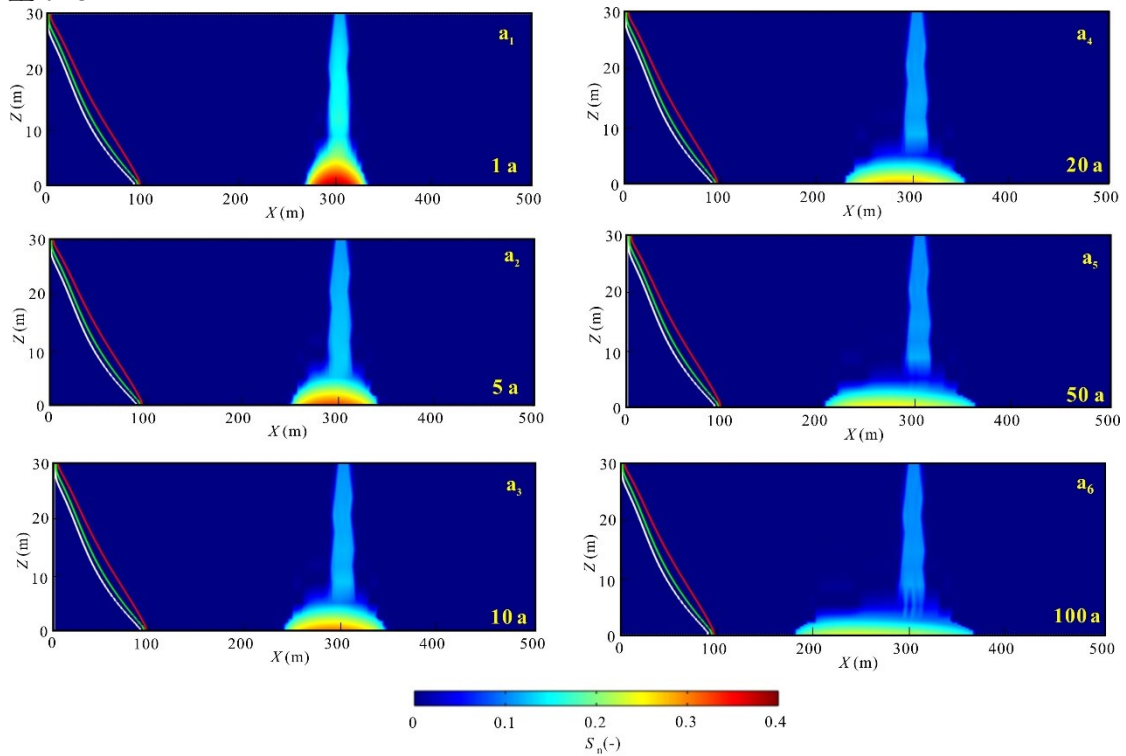
图 2 泄漏阶段 NAPL 相氯苯饱和度时空演化图

Fig.2 Spatiotemporal evolution of NAPL-phase chlorobenzene saturation during the leakage stage

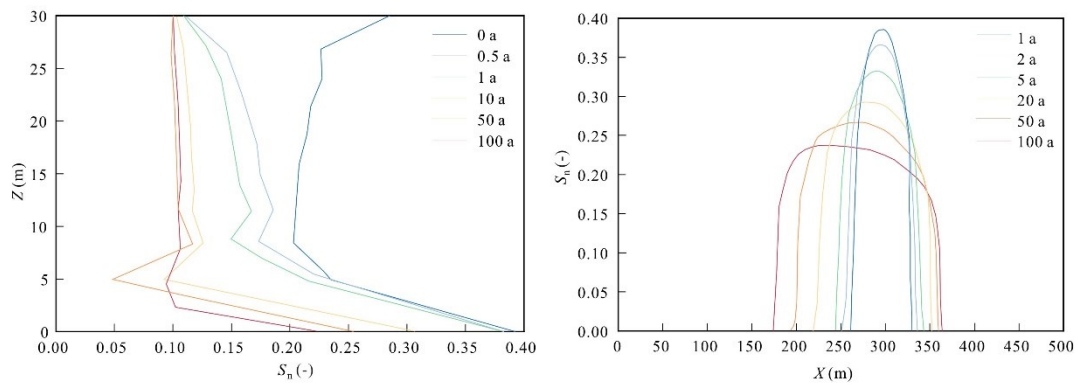
图 3 展示了再分布阶段 S_n 的时空演化规律。再分布初期 (图 3 (a₁-a₃))，注入停止导致垂向入渗通道残余饱和度显著降低。与此同时，在隔水底板处，DNAPL 在浓度梯度与重力分量的协同驱动下持续向外扩展，但其向右侧的展布受到抑制，池体中心厚度也相应减薄。进入再分布后期 (图 3 (a₄-a₆))，污染池体的形态演化受毛细驱动与溶解作用的双重控制：一方面，污染物沿优势通道形成丝状残余路径；另一方面，相界面面积的增大会强化溶解通量导致池体边缘区域饱和度急剧衰减，呈现出边缘模糊化的特征。

为系统解析再分布阶段的相态演化机制，本研究进一步分析了垂向剖面 ($X=300$ m) 与底板界面 ($Z=0$ m) 的 S_n 。图 3 (b) 显示，注入终止后，受毛细束缚下，垂向通道发生相重组。注入点饱和度由 0.3 迅速回落至残余饱和度水平。同时，底部 DNAPL 污染池在重力和毛细力耦合作用下持续收缩，其主体饱和度由 0.4 逐步衰减至 0.23。图 3 (c) 揭示了隔水底板处受背景水力梯度控制的非对称展布特征。经过

100 年的演化，下左侧锋面在压力梯度与重力的协同驱动下向前推进至 180 m 处，而右侧受逆向势能梯度抑制仅扩展至 360 m。伴随相质量的重新分配及溶解作用的持续消耗，DNAPL 池饱和度峰值同步由 0.4 降至 0.23。



(a) 再分布阶段 NAPL 相氯苯饱和度随时间变化分布 (红线、绿线、白线分别表示 90%、50%、10% 等盐线)



(b) 泄漏点垂向剖面 $X=300$ m 处 S_n 分布

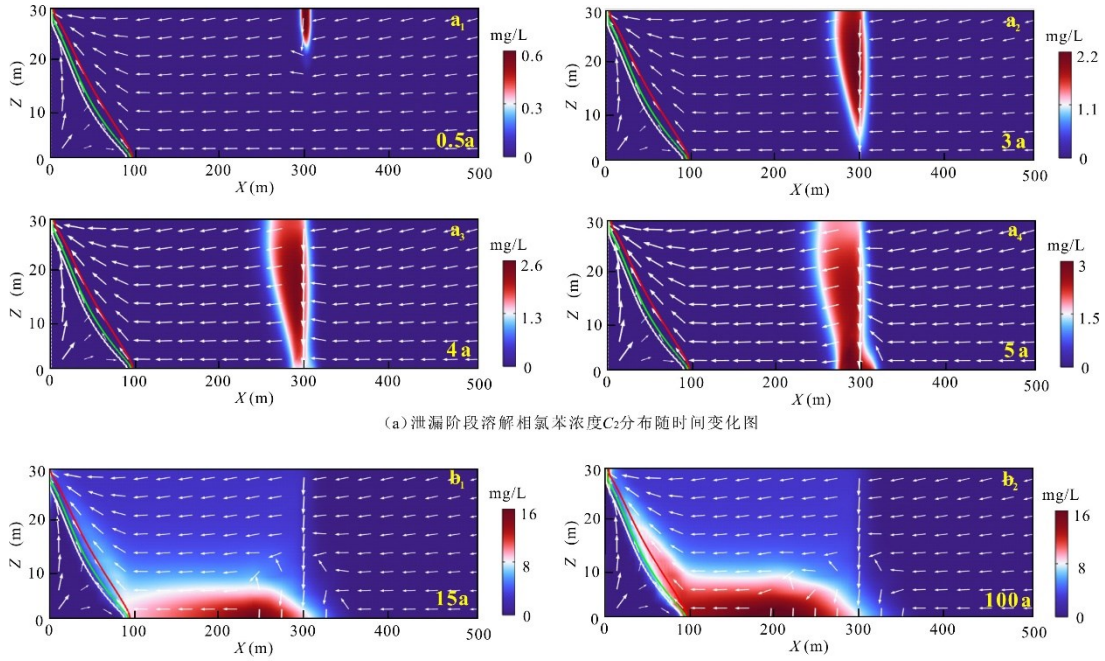
(c) 隔水底板界面 $Z=0$ m 处 S_n 分布

图 3 再分布阶段 NAPL 相氯苯饱和度时空演化图

Fig.3 Spatiotemporal evolution of chlorobenzene NAPL saturation during the redistribution stage

2.1.2 溶解相氯苯

溶解相氯苯浓度 C_2 的时空演化受 NAPL 自由相分布与地下水流场的共同控制。泄漏 0.5 年 (图 4 (a₁))，溶解作用主要发生在垂向指进通道的相界面处，溶解相污染羽在含水层流场驱动下呈局部高浓度分布。随着泄漏持续进行，溶解羽随 NAPL 锋面向下扩展，但垂向迁移显著滞后于非水相前缘。泄漏至第 3 年时，尽管 DNAPL 已到达隔水底板，溶解相仍主要分布于底板以上区域，直至第 4 年迁移至底部边界 (图 4 (a₂-a₃))。泄漏终止时 (图 4 (a₄))，系统最终演变为以底板 DNAPL 池为核心、受水动力条件严格控制的稳定污染羽。再分布阶段初期，污染羽主要通过界面溶解在源区周边形成高浓度污染羽。之后，污染羽在对流-弥散驱动下整体向左侧迁移。约 15 年后 (图 4 (b₁))，其前缘抵达咸淡水过渡带，并随之沿咸水楔界面发生斜向爬升直至到达地下水排泄口后迅速向海排泄 (图 4 (b₂))。



(a) 泄漏阶段溶解相氯苯浓度 C_2 分布随时间变化图

(b) 再分布阶段溶解相氯苯浓度 C_2 分布随时间变化图

图4 溶解相氯苯浓度时空演化图 (箭头表示地下水流向及相对流速)

Fig.4 Spatiotemporal evolution of dissolved chlorobenzene concentration(Arrows indicate groundwater flow direction and relative velocity)

为明确海水入侵对 DNAPL 运移的影响,本文进一步对比分析了有/无海水入侵下污染羽质心的时空演化特征(图 5 (a-b))。在无海水入侵条件下,质心沿含水层中下部向海边界稳定运移,横坐标由 300 m 到 150.56 m 处,纵坐标 30 m 到 10.12 m 处,呈单调递减趋势。相比之下,受海水入侵影响下,质心横向迁移速率急剧减缓最终稳定于 164.86 m 处,垂向位置则停滞在约 11.5 m 处。

基于质心演化揭示的运移规律,区域质量分配特征(图 5 (c))进一步证实海水入侵对污染物空间格局的调控作用。在泄漏初期(0-15 年),对流-弥散主导下的高速运移促使系统溶解相总质量由 1.492 kg 激增至 9.971 kg,且淡水区占比维持在 99%以上。随着污染羽进入咸淡水过渡带(15-30 年)输运与积聚,淡水区质量占比降至 94.5%,而咸淡水过渡带累积质量由 0.024 kg 跃升至 0.897 kg。到第 30-105 年,系统达到平衡,溶解相总质量渐增至 18.561 kg,咸淡水过渡带滞留量达 1.238 kg。

通过描述溶解相的入海通量,本文进一步阐明溶解相 DNAPL 的迁移特征(图 5 (d))。无海水入侵时,边界通量于第 16 年检出后迅速攀升,至 30 年达 1.0 kg/a,并缓慢上升至最终的 1.4 kg/a。海水入侵背景下的通量演化规律与上述情景类似。排海通量于 13 年时初始响应,随后快速增长至 0.32 kg/a。该阶段与咸淡水过渡带质量的快速累积呈显著同步性,证实咸水楔界面在截留污染物的同时,通过密度驱动效应构建了新的优势排泄路径。40-105 年,通量增速放缓并终值趋于 0.38 kg/a。相比于淡水背景,海水入侵情景下排海通量输出峰值削减 62%。变密度流在咸水楔界面诱导形成的局部密度环流迫使溶解相沿界面斜向爬升,延长其滞留时间。同时,溶解相在过渡带中的大量积聚使通量呈现缓慢释放的特征。

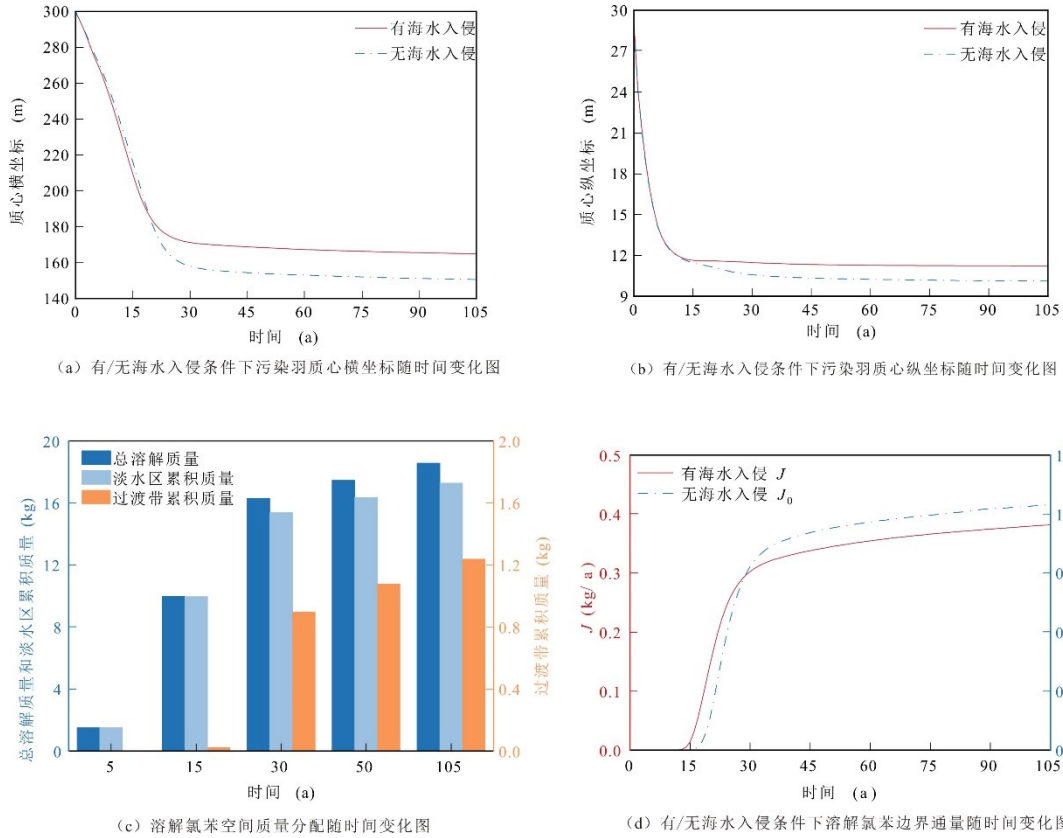


图 5 溶解相氯苯运移归趋的关键指标时空演化图

Fig.5 Spatiotemporal evolution of key indicators for dissolved chlorobenzene transport and fate

2.2 渗透系数 K 对 DNAPL 迁移的影响

2.2.1 NAPL 相氯苯迁移

渗透系数 K 对 NAPL 相氯苯迁移分布的影响如图 6 所示。随 K 值由 1 m/d 增至 5 m/d, DNAPL 污染池横向展布范围扩展了 52.4%; 饱和度峰值则由 0.277 衰减至 0.240, 且峰值中心向海洋边界偏移 27.49 m (图 6 (a))。同一时间内, NAPL 相前缘位置随 K 增大而向海洋方向靠近; 至 105 年, $K=1$ m/d 和 $K=5$ m/d 时, 前缘位置分别推进至 221.79 m 与 179.33 m (图 6 (b))。这是由于低渗透性介质中显著的毛细阻滞效应限制横向扩展, 而高渗透性条件下重力驱动逐渐占据主导, 强化多孔介质中的重力分异与相态重组。

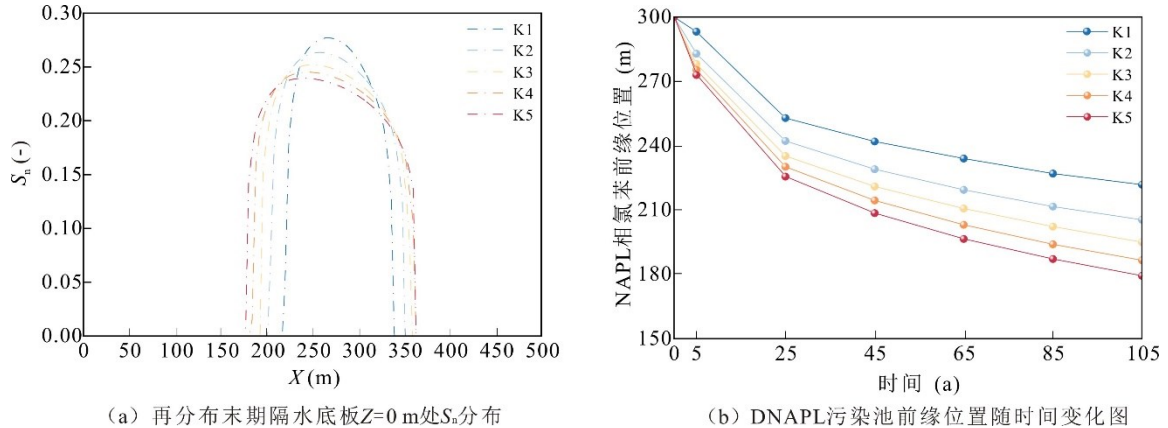


图 6 渗透系数 K 对 NAPL 相氯苯迁移的影响

Fig.6 Effect of hydraulic conductivity K on the migration of NAPL-phase chlorobenzene

2.2.2 溶解相氯苯迁移

渗透系数对溶解相氯苯迁移的影响如图 7 所示。随 K 值由 1 m/d 增至 5 m/d, 排海通量响应时间从 30 年提早至 13 年, 进入准稳态的历时由 65 年缩短至 20 年 (图 7 (a)), 系统内溶解相总质量降幅达

54.2% (图 7 (b))。高渗透性介质一方面通过扩展自由相分布增大溶解界面, 另一方面强化对流输运显著提升溶解相氯苯向海洋边界的迁移。

较高的渗透系数增强密度驱动的对流效应, 促使溶解相氯苯质量分布向咸水区转移。淡水区质量占比从 97.9% 下降至 93.0%, 而咸淡水过渡带与咸水楔的质量占比分别提升至 6.73% 和 0.27% (图 7 (c-d))。然而, 咸淡水过渡带中的污染物累积呈现非单调演化趋势。 $K=3 \text{ m/d}$ 时, 自由相分布、密度流与平流输运达到最优耦合状态, 促进咸淡水过渡带中的质量积累。在更高 K 值条件下, 增强的对流冲刷效应主导运移过程, 抑制污染物在咸淡水过渡带内的滞留。

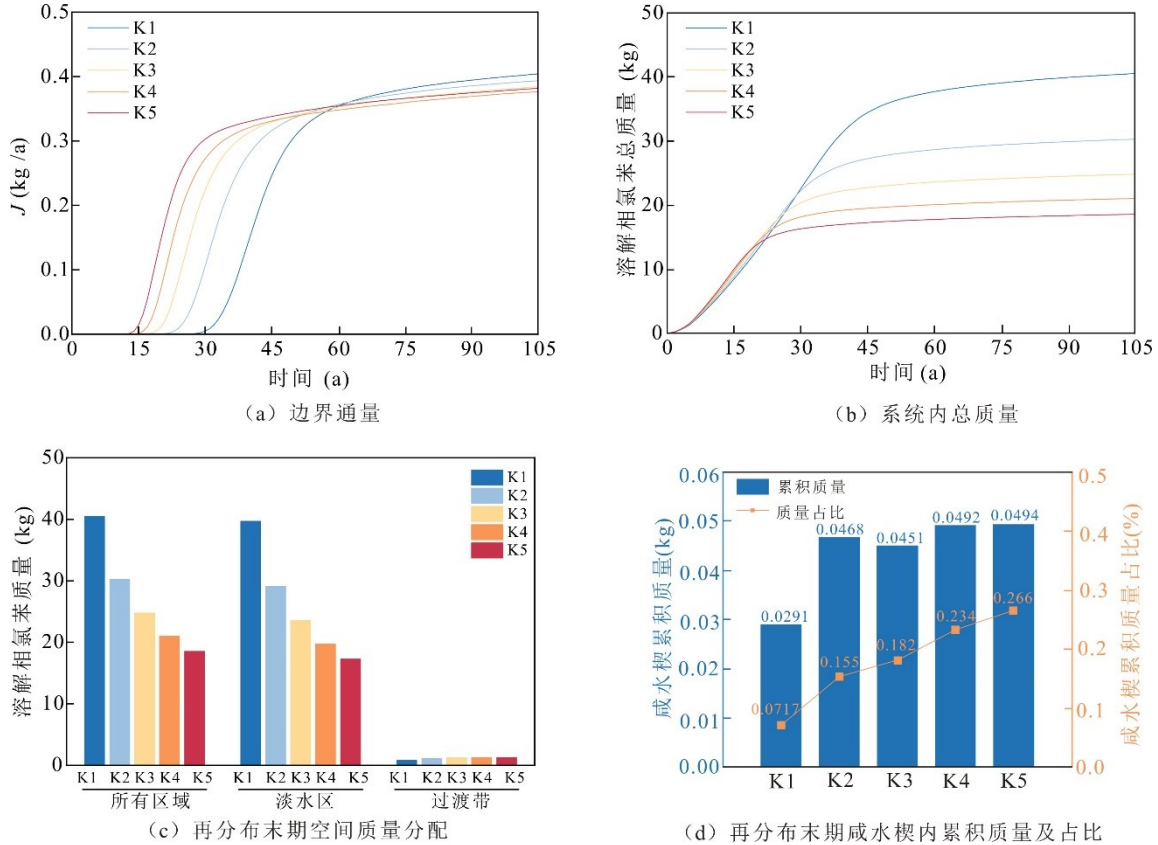


图 7 渗透系数 (K) 对溶解相氯苯迁移的影响
Fig.7 Effect of hydraulic conductivity (K) on the migration of dissolved chlorobenzene

3 结论及展望

本研究通过建立并求解变密度流-多相流-溶质运移耦合数值模型, 系统揭示海水入侵形成的复杂水动力与化学场对 DNAPL 在滨海含水层中迁移、转化及长期归宿的影响机制。主要结论如下:

(1) NAPL 相氯苯在泄漏阶段受重力主导快速垂向入渗, 而在再分布期转变为受毛细力与重力协同控制的横向非对称铺展。

(2) 盐度梯度诱发的密度驱动对流根本性地改变溶解相氯苯的运移路径。其迫使溶解相沿咸水楔界面斜向爬升并向海洋排泄, 显著降低排泄通量峰值, 致使咸淡水过渡带演变为长期次生污染源。

(3) 介质渗透系数 K 的增大显著加速 NAPL 相氯苯的横向迁移与溶解相输出响应, 同时促使溶解相氯苯质量分布向咸水区转移。

本研究作为机理探索性工作, 采用含水层均质、各向同性的理想假设, 旨在剥离复杂因素、聚焦揭示变密度流场对 DNAPL 多相运移的核心调控机制, 同时忽略了温度变化、生物降解及吸附解吸等地球化学反应。在敏感性分析中, 仅独立变化了渗透系数, 而实际中 Brooks-Corey 模型中的入口毛细压力、孔隙分布指数与 K 存在内在的物理关联。针对模型均质各向同性假设及参数解耦分析的局限性, 未来研究将进一步聚焦于非均质结构的精细刻画与复杂生物地球化学过程的耦合, 并开展多参数全局敏感性分析, 以系统量化参数交互对模型预测不确定性的影响。

References

- Abarca, E., Clement, T.P., 2009. A Novel Approach for Characterizing the Mixing Zone of A Saltwater Wedge. *Geophysical Research Letters* 36 (6). doi:10.1029/2008gl036995
- Cheng, Z., Wu, Y.H., Wu, M., et al., 2024. A Higher Mass Flux From the Effected DNAPL Migration and Distribution Patterns by Brine Flow in Saturated Porous Media. *Chemical Engineering Science*, 295: 120161. doi:10.1016/j.ces.2024.120161
- Cheng, Z., Wu, J.C., Xu, H.X., et al., 2014. Study On the Migration of DNAPL under the Influence of Lenses and Surfactants. *China Environmental Science*, 34(11): 2888-2896 (in Chinese with English abstract).
- Deng, Y.P., Zhang, Y., Shi, X. Q., et al., 2015. Migration of Dense Non-Aqueous Phase Liquids in Heterogeneous Fractured Media. *Advances in Water Science*, 26(5): 722-730 (in Chinese with English abstract).
- Deng, Y.P., Zheng, F., Shi, X.Q., et al., 2016. Research Progress on the Migration Behavior of DNAPLs in Porous Media. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 52(3): 409-420 (in Chinese with English abstract).
- Fang, Y.H., Zheng, T.Y., Wang, H., et al., 2021. Experimental and Numerical Evidence on the Influence of Tidal Activity on the Effectiveness of Subsurface Dams. *Journal of Hydrology*, 603: 127149. doi:10.1016/j.jhydrol.2021.127149
- Feo, A., Celico, F., Zanini, A., 2023. Migration of DNAPL in Saturated Porous Media: Validation of High-resolution Shock-capturing Numerical Simulations Through a Sandbox Experiment. *Water*, 15 (8): 1471. doi:10.3390/w15081471
- Gao, S.B., Zheng, T.Y., Zheng, X.L., et al., 2024. Influence of Pumping Saline Groundwater on Land-sourced Solute Transport in Coastal Aquifers. *Physics of Fluids*, 36 (12). doi:10.1063/5.0242660
- Hu, S.K., Deng, Z.H., Liu, B.J., et al., 2024. Impact of Tidal Dynamics and Typhoon-induced Inundation on Saltwater Intrusion in Coastal Farms. *Science of the Total Environment*, 915: 170109. doi:10.1016/j.scitotenv.2024.170109
- Illy, V.D., Cohen, G.J.V., Verardo, E., et al., 2022. Using 1,1,1-Trichloroethane Degradation Data to Understand NAPL Dissolution and Solute Transport at Real Sites. *Journal of Contaminant Hydrology*, 245: 103934. doi:10.1016/j.jconhyd.2021.103934
- Ju, M.D., Li, X., Yin, H.L., 2025. Simulation Study on Migration and Transformation of Dense Non-aqueous Phase Liquids in Groundwater Coupled with Multiphase Flow and Solute Transport. *Journal of Hydrodynamics (Series A)*, 40(1): 149-156 (in Chinese with English abstract).
- Kamon, M., Endo, K., Katsumi, T., 2003. Measuring the k-s-p Relations on DNAPLs Migration. *Engineering Geology*, 70 (3-4): 351-363. doi:10.1016/s0013-7952(03)00103-0
- Kueper, B.H., Redman, D., Starr, R.C., et al., 1993. A Field Experiment to Study the Behavior of Tetrachloroethylene below the Water Table: Spatial Distribution of Residual and Pooled DNAPL. *Groundwater*, 31 (5): 756-766. doi:10.1111/j.1745-6584.1993.tb00848.x
- Li, P.H., Liu, H.L., Hou, .G., 2021. Study on DNAPL Contamination Process Using Electrical Resistivity Imaging and Image Method. *Progress in Geophysics*, 36(5): 2185-2190 (in Chinese with English abstract).
- Lu, C.H., Luo, J., 2010. Dynamics of Freshwater-Seawater Mixing Zone Development in Dual-domain Formations. *Water Resources Research* 46 (11): 2010WR009344. doi:10.1029/2010WR009344
- Michael, H.A., Post, V.E.A., Wilson, A.M., et al., 2017. Science, Society, and the Coastal Groundwater Squeeze. *Water Resources Research*, 53 (4): 2610-2617. doi:10.1002/2017wr020851
- Page, J.W.E., Soga, K., Illangasekare, T., 2007. The Significance of Heterogeneity on Mass Flux from DNAPL Source Zones: An Experimental Investigation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94 (3-4): 215-234. doi:10.1016/j.jconhyd.2007.06.004
- Parker, J.C., Park, E., 2004. Modeling Field-scale Dense Nonaqueous Phase Liquid Dissolution Kinetics in

- Heterogeneous Aquifers. *Water Resources Research*, 40(5): e2003WR002807. doi:10.1029/2003wr002807
- Praseeja, A.V., Sajikumar, N., 2019. A Review on The Study of Immiscible Fluid Flow in Unsaturated Porous Media: Modeling and Remediation. *Journal of Porous Media*, 22 (8): 889-922. doi:10.1615/jpormedia.2019024580
- Prieto Estrada, A.E., Widdowson, M.A., Stewart, L.D., 2023. Numerical Modeling and Data-worth Analysis for Characterizing the Architecture and Dissolution Rates of A Multicomponent DNAPL Source. *Water Resources Research*, 59 (5): e2022WR034351. doi:10.1029/2022WR034351
- Prommer, H., Barry, D.A., Davis, G.B., 2002. Modelling of Physical and Reactive Processes during Biodegradation of A Hydrocarbon Plume under Transient Groundwater Flow Conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59 (1-2): 113-131. doi:10.1016/s0169-7722(02)00078-5
- Saenton, S., Illangasekare, T.H., 2007. Upscaling of Mass Transfer Rate Coefficient for the Numerical Simulation of Dense Nonaqueous Phase Liquid Dissolution in Heterogeneous Aquifers. *Water Resources Research*, 43 (2):W02428. doi:10.1029/2005wr004274
- Shi, J.X., Chen, X.H., Ye, B., et al., 2023. A Comparative Study of DNAPL Migration and Transformation in Confined and Unconfined Groundwater Systems. *Water Research*, 245: 120649. doi:10.1016/j.watres.2023.120649
- Wu, B., Li, H.Y., Du, X.M., et al., 2016. Correlation between DNAPL Distribution Area and Dissolved Concentration in Surfactant Enhanced Aquifer Remediation Effluent: A Two-Dimensional Flow Cell Study. *Chemosphere*, 144: 2142-2149. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.11.005
- Wu, H.O., Tu, X.J., Chen, X.H., et al., 2023. A Framework for Water Supply Regulation in Coastal Areas by Avoiding Saltwater Withdrawal Considering Upstream Streamflow Distribution. *Science of the Total Environment*, 905: 167181. doi:10.1016/j.scitotenv.2023.167181
- Wu, M., Cheng, Z., Wu, J.F., et al., 2017. Effects of Inner Heterogeneity on Long-Term DNAPL Migration in Porous Media. *Environmental Earth Sciences*, 76 (23): 791. doi:10.1007/s12665-017-7141-4.
- Wu, M., Wu, J.F., Wu, J.C., 2017. Simulation of DNAPL Migration in Heterogeneous Translucent Porous Media Based on Estimation of Representative Elementary Volume. *Journal of Hydrology*, 553: 276-288. doi:10.1016/j.jhydrol.2017.08.005
- Wu, M., Yang, Y., Lin, J., et al., 2020. The Co-effect of Heterogeneity and Solute Concentration on Representative Elementary Volume of DNAPL in Groundwater. *Journal of Hydrology*, 585: 124795. doi:10.1016/j.jhydrol.2020.124795
- Yang, B., Li, H.Y., Wu, B., et al., 2013. Study on the Fingering Front Morphology of Four NAPLs in Two-Dimensional Sandbox. *Environmental Science*, 34(4): 1545-1552 (in Chinese with English abstract).
- Yang, L.R., Wang, X.Y., Mendoza-Sanchez, I., et al., 2018. Modeling the Influence of Coupled Mass Transfer Processes on mMass Flux Downgradient of Heterogeneous DNAPL Source Zones. *Journal of Contaminant Hydrology*, 211: 1-14. doi:10.1016/j.jconhyd.2018.02.003
- Yao, J.W., Zhang, H., 2023. Comparing Darcy's Law and the Brinkman Equation for Numerical Simulations of Saltwater Intrusion. *Sustainability*, 15 (18): 13287. doi:10.3390/su151813287
- Yu, L., Zheng, T.H., Yuan, R.Y., et al., 2022. APCS-MLR Model: A Convenient and Fast Method for Quantitative Identification of Nitrate Pollution Sources in Groundwater. *Journal of Environmental Management*, 314, 115101. doi:10.1016/j.jenvman.2022.115101
- Zhang, J.X., Lu, C.H., Zhang, C.M., 2024. Dense Contaminants Mixing into the Saltwater Wedge in Coastal Aquifers: Laboratory and Numerical Investigations. *Water Resources Research*, 60 (7): e2024WR037452. doi:10.1029/2024wr037452
- Zhang, W., Shi, X.Q., Wu, J.F., et al., 2013. Influence of Permeability Spatial Variability on the Migration of Dense Non-Aqueous Phase Liquids. *Geological Journal of China Universities*, 19(4): 677-682 (in Chinese with English abstract).

Zheng, T.Y., Gao, S.B., Liu, T., et al. , 2023. Dynamic Influence of Land Reclamation on the Nitrate Contamination and Saltwater Redistribution. *Science of the Total Environment*, 883: 163605. doi:10.1016/j.scitotenv.2023.163605

附中文参考文献

- 程洲, 吴吉春, 徐红霞, 等, 2014. DNAPL在透镜体及表面活性剂作用下的运移研究. *中国环境科学*, 34 (11): 2888-2896.
- 邓亚平, 张焯, 施小清, 等, 2015. 非均质裂隙介质中重非水相流体运移. *水科学进展*, 26 (5): 722-730.
- 邓亚平, 郑菲, 施小清, 等, 2016. 多孔介质中DNAPLs运移行为研究进展. *南京大学学报(自然科学)*, 52 (003): 409-420.
- 巨梦蝶, 李响, 尹海龙, 2025. 耦合多相流和溶质运移的地下水重非水相液体迁移转化模拟研究. *水动力学研究与进展A辑*, 40 (1): 149-156.
- 李培华, 刘汉乐, 侯森戈, 2021. 融合电阻率成像法及图像法的DNAPL污染过程研究. *地球物理学进展*, 36 (5): 2185-2190.
- 杨宾, 李慧颖, 伍斌, 等, 2013. 4种NAPLs污染物在二维砂箱中的指进锋面形态特征研究. *环境科学*, 34 (4): 1545-1552.
- 张蔚, 施小清, 吴剑锋, 等, 2013. 渗透率空间变异性对重非水相流体运移的影响. *高校地质学报*, 19 (04): 677-682.

作者贡献说明

作者郑天元: 研究方案指导、模型指导、论文撰写指导与总负责; 作者薛茹晶: 模型构建、数据分析和初稿撰写; 作者郝玉洁: 模型指导和初稿修改润色; 作者李培华: 文献资料收集; 作者王玉: 研究方案指导和初稿审阅

推荐审稿人

夏璐 山东科技大学, E-mail: xialu5272@126.com

沈城吉 河海大学, E-mail: c.shen@hhu.edu.cn

梁修雨 南方科技大学, E-mail: liangxy@sustech.edu.cn

杜尧 中国地质大学(武汉), E-mail: yaodu@cug.edu.cn

吕航 吉林大学, E-mail: lvhangmail@jlu.edu.cn