

地下水有机污染源识别技术体系研究与示范

王晓红¹, 魏加华², 成志能³, 刘培斌⁴, 纪轶群¹, 张干³

(1. 北京市水文地质工程地质大队, 北京 100195; 2. 清华大学水沙科学与水利水电工程国家重点实验室, 北京 100084; 3. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 4. 北京市水利规划设计研究院, 北京 100048)

摘要: 地下水有机污染点多面广、污染源不清、治理难度大, 如何从源头上控制污染源, 减少污染源对地下水的威胁, 是地下水污染控制和治理的关键。以典型污染场地为例开展有机污染源辨识研究, 建立地下水有机污染源识别技术体系, 并应用于典型污染场地地下水有机污染源的识别。在掌握污染场地地质、水文地质条件的基础上, 从大量地下水分析化验数据中, 确定污染场地特征污染物为四氯化碳, 建立污染场地溶质运移模型, 并结合单体同位素技术, 通过模型反演和同位素溯源, 确定了典型场地有机污染源的分布、污染现状, 并对识别出的潜在污染源进行调查和土壤取样分析, 结果表明, 辨识出的两个历史污染源位置、污染物浓度分布结果可靠, 为地下水污染治理提供了依据。

关键词: 有机污染源; 识别技术体系; 单体同位素; 溶质运移模型; 污染场地

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)02-0662-06

Groundwater Organic Pollution Source Identification Technology System Research and Application

WANG Xiao-hong¹, WEI Jia-hua², CHENG Zhi-neng³, LIU Pei-bin⁴, JI Yi-qun¹, ZHANG Gan³

(1. Beijing Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Beijing 100195, China; 2. State Key Laboratory of Hydroscience and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 4. Beijing Municipal Institute of Hydraulic Engineering Planning, Design & Research, Beijing 100048, China)

Abstract: Groundwater organic pollutions are found in large amount of locations, and the pollutions are widely spread once onset; which is hard to identify and control. The key process to control and govern groundwater pollution is how to control the sources of pollution and reduce the danger to groundwater. This paper introduced typical contaminated sites as an example; then carried out the source identification studies and established groundwater organic pollution source identification system, finally applied the system to the identification of typical contaminated sites. First, grasp the basis of the contaminated sites of geological and hydrogeological conditions; determine the contaminated sites characteristics of pollutants as carbon tetrachloride, from the large numbers of groundwater analysis and test data; then find the solute transport model of contaminated sites and compound-specific isotope techniques. At last, through groundwater solute transport model and compound-specific isotope technology, determine the distribution of the typical site of organic sources of pollution and pollution status; invest identified potential sources of pollution and sample the soil to analysis. It turns out that the results of two identified historical pollution sources and pollutant concentration distribution are reliable. The results provided the basis for treatment of groundwater pollution.

Key words: organic pollution sources; identification technology system; compound-specific isotope; solute transport model; contaminated sites

随着城市工业化快速发展、人类活动的加剧, 地下水有机污染日益突出, 已引起社会高度重视。根据我国地下水有机污染调查资料, 我国城市地下水有机污染物的检出率高达 48.42%, 全国各地地下水有机物检出情况基本类似, 检出率较高的挥发性有机组分(VOCs)主要为氯仿、四氯乙烯、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、四氯化碳、三氯乙烯等, 超标组分包括四氯化碳、苯、氯仿、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯等^[1]。其中, 珠江三角洲地区浅层地下水普遍存在有机污染, 特别是污染严重区位于大型水源地

范围内, 致使水源地内的浅层地下水受到有机污染威胁^[2]; 太湖流域浅层地下水有机组分检出率较高, 大部分高浓度点位于工业区内, 浅部地下水有机污染程度相对较重、深部地下水较轻^[3]; 华北平原地下水有机物检出率为 84.2%, 检出率较高的组分为氯仿、甲苯、四氯乙烯等, 超标的组分为四氯化

收稿日期: 2012-05-11; 修订日期: 2012-07-20

基金项目: 北京市科技计划重大项目(D07050601510000)

作者简介: 王晓红(1965~), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为地下水资源、环境水文地质, E-mail: wangxiao640@yahoo.com.cn

碳、苯并[a]芘、挥发性酚类,在人类活动相对强烈的城镇地区地下水有机物检出率相对较高^[4]。深层地下水和岩溶地下水中也检测出有机污染物,济南泉域岩溶地下水氯代烃检出率较高,大部分检出点分布于大中型企业附近^[5]。地下水有机污染调查结果表明,全国大部分地区地下水遭受有机污染威胁。

地下水有机污染具有点多面广、污染源不清、治理难度大的特点,从源头上控制污染源,减少污染源对地下水的威胁,是地下水有机污染控制的关键。但是,对于历史时期形成的地下水有机污染,尤其是历史存在的分散式工业污染源,由于技术革新,有的已不复存在,有的因厂址变迁、土地利用变化等,难以确定确切的污染源位置,为地下水有机污染治理带来了困难。为解决污染源识别这一难题,本文以北方典型城市地下水有机污染源识别为例,开展源辨识技术研究,构建地下水有机污染源识别技术框架体系,利用单体同位素技术和地下水数值模拟反演相结合的手段,在场地调查、污染特征分析的基础上,对地下水中有有机污染物的来源、污染方式、进入地下水的途径及其运移规律进行了分析,并通过室内模拟和野外调查多次验证,确定了研究区地下水有机污染源的时空分布,以期为该区域地下水有机污染治理提供技术支撑。

1 有机污染源识别技术体系构建

地下水有机污染源识别是地下水污染研究的前沿,由于地下水中有有机污染物含量低,检测复杂,目前尚难以实现快速检测;对于检测出存在有机污染的地下水,污染来源如何确定,又是地下水有机污染治理的关键。目前,地下水有机污染源识别的技术主要包括现场调查、单体同位素、地下水数值模型反演等方法^[6-10]。本研究综合应用上述方法,以典型污染场地为例,提出地下水有机污染源识别的技术方法。图1为有机污染源识别技术框架,主要有4个环节。

①全面了解区域地下水有机污染物检出情况、空间分布特征,考虑有机物检出率、检测浓度、毒性特征,确定特征污染物。根据区域环境污染状况、污染点所处的水文地质条件,确定典型污染场地。

②在典型污染场地范围内,开展环境水文地质调查,通过资料收集、调查取样、钻探等手段,获取基础环境地质信息。查明区域内各种类型的潜在污染源,如化工企业、排污口、垃圾场、加油站、污水处理厂、农业畜牧业等,追踪取样分析、钻探验证,

掌握水样、土样中有机物空间分布特征。

③有机污染源判别。通过现场调查分析有机污染源来源,判别结果有两种:一是现场调查获取的证据能够确定污染源,对于目前存在的污染源,可利用疑似污染源周边地表水、污水、气体及不同深度的地下水和土壤特征有机污染物分析成果,结合污染场地水文地质特征,刻画特征有机污染物空间分布状况,分析污染途径,确定污染源;二是现场调查获取的证据不能确定污染源,对于历史性的污染源,现场证据已不存在,现场调查无法判别污染源,采用地下水溶质运移模型和单体同位素技术识别有机污染源,识别结果相互验证。若有疑问,返回②,开展补充环境水文地质调查,取得新的信息,查看是否存在未发现的污染源,或查明污染源位置的精确性,进一步完善溶质运移模型,再进行污染源判别,直到取得一致性的结论,最终确定污染源。

④确定有机污染源,辨识结束。辨识结束后,应认真分析源辨识的不确定性,对有疑问的污染源应说明原因,严重污染地下水的污染源应提出修复方案。

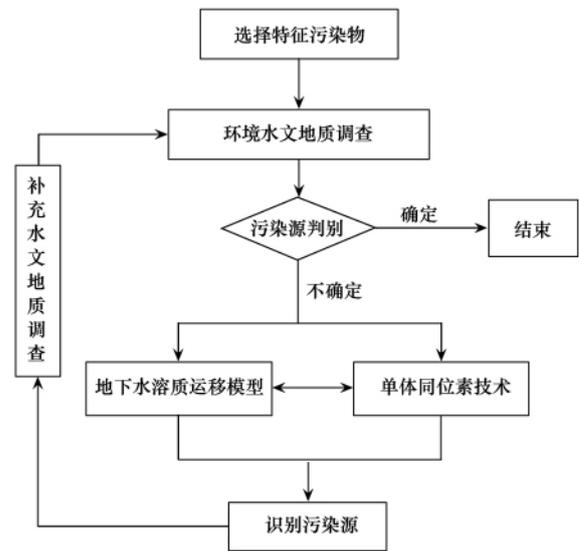


图1 有机污染源识别技术体系示意
Fig. 1 Framework of organic pollution source identification system

2 典型场地地下水有机污染源识别

2.1 确定特征污染物

(1) 区域地下水有机污染概况

某流域面积6 900 km²范围内,采集了地下水有机物水样点1 000多件,取水层为不同深度的孔隙地下水和岩溶地下水,检测项目为45项,包括单环芳烃(苯、甲苯、乙苯、二甲苯等)、卤代烃(氯乙烯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙

烯、四氯乙烯等)、多环芳烃、农药。所有样本中检出率最高的有机污染物是氯仿,其次分别为1,2-二氯丙烷、1,2-二氯乙烷、四氯乙烯、三氯乙烯、苯并[a]芘。未检出的项目是反-1,3-二氯丙烷、顺-1,3-二氯丙烷、苯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷。地下水有机物超标项目为氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯仿、1,1,2-三氯乙烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、苯、苯并[a]芘。在潜水、承压水、岩溶水含水层中均有有机污染物检出,其中第四系浅层地下水中有有机物的检出种类及检出率最高。随着深度的增加,1,2-二氯丙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、苯并[a]芘的检出率逐渐减少,四氯化碳、1,2-二氯乙烷、甲苯有增加趋势,深层地下水中有有机污染物检出最少。

(2) 确定特征污染物

依托区域范围内的环境水文地质调查,从地下水有机物检测结果中筛选特征污染物。特征污染物的筛选遵循以下原则,首先考虑地下水中有有机污染物的检出率和检测浓度;其次是根据污染物的特性,选择毒性强,具有致癌、致畸、致突变性,且在

水中难于降解,在生物体中有积累性的污染物;最后查看污染物是否为我国水中优先控制污染物或持久性有机污染物^[11,12]。

综合上述因素,选取4项评价因子,即污染物检出率、检测浓度超标率、有机物致癌性及是否列入我国《优先控制污染物黑名单》^[13]。根据以上4个因子对特征污染物筛选的重要性,对各因子赋以权重,进行综合评分计算。权重值分别为4、3、2、1,综合评价指数大者,为特征污染物。综合评分结果见表1,评分值大于2.5的污染物为优先选择的特征污染物,共9种。其中氯仿在地下水中普遍存在,62%的水井氯仿浓度含量小于 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,但超标点较少,仅有两眼。四氯化碳为可能的人类致癌物,长期饮用会对人体健康产生影响,其检出点和超标点大部分位于研究区内,最高浓度值超出了国家饮用水标准(GB 5749-2006)的3倍,说明该区地下水四氯化碳污染严重。该区以工业发展为主,有许多潜在的污染源,如化工厂、制药厂等企业。因此,确定四氯化碳为特征污染物,污染场地范围见图2。

表1 综合评分

Table 1 Scoring of composite

序号	检测项目	检出率/%	检出超标率/%	致癌性 ¹⁾	中国优先控制污染物	综合评分
1	氯仿	65.57	0.29	B1	优先	5.03
2	氯乙烯	0.28	66.67	A		4.01
3	四氯化碳	1.51	43.75	B2	优先	3.77
4	苯	1.13	16.67	A	优先	3.55
5	1,2-二氯乙烷	14.02	3.36	B2	优先	3.06
6	三氯乙烯	8.75	3.23	B2	优先	2.85
7	四氯乙烯	9.78	0.96	C-B2	优先	2.82
8	苯并[a]芘	4.50	8.00	B2	优先	2.82
9	1,1,1-三氯乙烷	0.85	33.33	D	优先	2.63

1) A. 人类致癌物; B. 很可能致癌物; B1. 人类致癌证据有限; B2. 动物致癌证据充足,但人类致癌证据不足或没有; C. 可能的人类致癌物; D. 尚不能进行人类致癌分类的组分

2.2 典型场地环境水文地质调查

典型场地在水文地质条件上处于河流冲洪积扇的中上部,自北向南第四系厚度40~100 m,含水层由单一的潜水含水层逐渐过渡为3~4层的承压含水层,岩性以砂卵石、粗砂为主,夹有黏土、黏砂层。地下水流自西北向东南方向径流。

环境水文地质调查面积140 km²,主要调查区内的水井、企事业单位的基本情况,包括井位、井深、取水层位、开采量、企业性质、污水产量、废水处理状况等。查明典型区内存在各种类型的潜在污染源,其中乡镇企业42家,河道排污口9个,加油站25个,垃圾场6座,污水处理厂3座,还有农业、畜

禽养殖业等污染源。采集有机物地下水样120件、地表水样点6件、土样13件、大气样6件,单体同位素6件(图2)。

2.3 污染源判别

通过现场调查获知,该区有机污染源属于历史性的污染源,现场证据已不存在,现场调查无法判别污染源,拟采用单体同位素技术和地下水溶质运移模型识别有机污染源,识别结果相互验证。

(1) 单体同位素技术

通过测定水中的四氯化碳稳定碳同位素(¹³C/¹²C)比值,依据同位素分馏原理,分析其降解过程和非降解过程中碳同位素比值的变化规律,并将室内

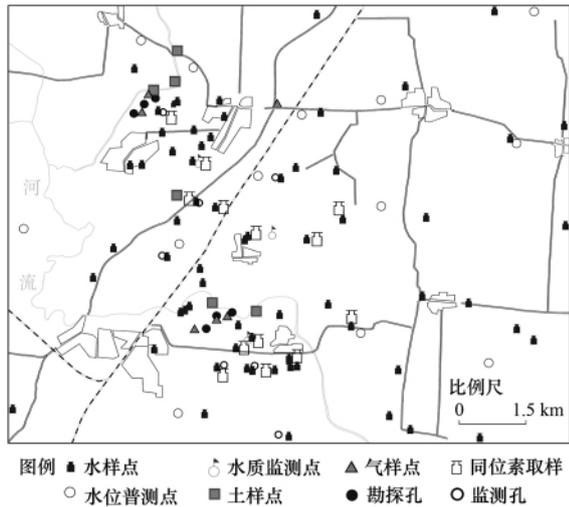


图2 研究区工作布置示意
Fig. 2 Layout of the study area

实验研究成果应用于野外场地,从而实现有机污染物的来源识别.这是目前唯一能够实地量化生物或是化学降解程度的方法.单体同位素分析技术原理是指气相色谱-燃烧-同位素比值质谱仪(GC-C-IRMS),IRMS代表气体同位素质谱仪,“C”代表联结在GC和IRMS之间的高温燃烧(氧化)炉.地下水样品经吹扫-捕集进入色谱GC进行分离,依次进入装有CuO与Pt混合或CuO与NiO、Pt混合的燃烧炉,有机物在高温氧化的作用下转化成为二氧化碳,通过接口CO₂进入同位素质谱仪进行同位素比值的测量^[14~18].

同位素比值检测仪器为Delta V ADVANTAGE型同位素比值质谱仪,配置TRACE GC ULTRA气相色谱仪、固相微萃取装置、JB-2型恒温磁力搅拌器和色谱柱.野外样品为超痕量样品(小于10 μg·L⁻¹),采用冷阱富集系统,使热脱附样品被冷冻成形,待样品富集累积后再统一气化进入色谱柱,以提高检测限.每个样品重复测试3次,最终采用的¹³C为3次平均值.

通过淋溶实验知,残留相中四氯化碳的碳同位素比值向增大的方向偏移(偏正),说明四氯化碳在含水层迁移过程中,存在着化学反应和生物降解,可依据模拟实验计算的富集系数示踪污染物的来源,分析四氯化碳在地下水中迁移转化规律.污染场地四氯化碳的碳同位素的变化范围为-34.8‰~-26.2‰.结合该区水文地质条件可知,四氯化碳的疑似污染源应位于可能性污染源区内碳同位素值较低的点位处.偏离可能性污染物距离较远,但是碳同位素值偏低的采样点(例如DT-4、DT-5、DT-6)可

能是污染源,也可能是四氯化碳发生扩散、稀释等物理作用过程.这些过程会造成微小的碳同位素分馏.而远离可能性污染源的碳同位素的值比较高(DT-1和DT-10),这可能是由于在地层中含有微量的铁氧化物(例如针铁矿、赤铁矿)和其它可还原四氯化碳的矿物或是微生物^[19~28].四氯化碳发生了还原脱氯作用,同位素发生较大的同位素分馏,最大约为-9‰.故利用单体同位素技术判断可能性污染源有3处,如图3.根据野外调查可知,采样点DT-19与DT-3的位置分别对应制药厂和颜料厂(化工厂)排污口的下游,DT-4处存在早期填埋的垃圾场.

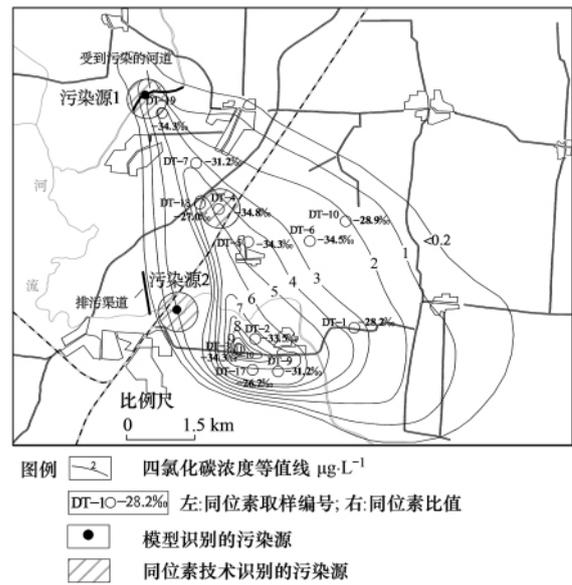


图3 有机污染源识别

Fig. 3 Diagram of organic pollution source identification

(2) 地下水溶质运移模型

挥发性的有机污染物,大部分残留在包气带土壤孔隙和地下水中^[29],对于水井中普遍检出、有一定分布规律,而在地表难以检测出来,当污染场地的水文地质资料丰富,含水层结构、边界条件清晰,可采用地下水溶质运移模型反演污染源^[30~38].

根据典型污染场地的水文地质条件和有机污染物分布特点,在充分考虑地质环境中存在的物理、化学和生物作用下,结合室内模拟实验,在水流模型边界条件及源汇项的基础上,建立地下水有机污染物四氯化碳的迁移转化模型,确定地下水有机污染物运移模型的初始浓度和参数^[39~41].模拟区溶质运移模型的边界主要是通量边界,分别对应于水流模型的流量边界,溶质浓度随时间的变化而变化.垂向边界也对应于水流模型的垂向边界.溶质通量由水位差、溶质浓度差和反应项决定.污染羽的运移

采用 TMVOC 进行模拟^[42],四氯化碳拟合浓度与实测浓度总体演化趋势基本一致。

模型反演法辨识污染场地有两个污染源(图3)。污染场地环境水文地质调查,仅发现一个污染源(污染源1),位于河道排污口,在模型识别过程中,南部地区四氯化碳浓度较高,难以拟合,若在高浓度区域(DT-3)的西北处虚拟一个源(污染源2),则拟合效果较好。据单体同位素技术辨识结果,该处存在疑似污染源。随后,在该区域开展全面调查,查明距离高浓度点西北3 km处有一颜料厂,多年前与化工厂合并,同时生产化工原料和靛菁蓝,污水在厂区南部排入大石河,其位置恰好与模型推测的相吻合,说明本区确实存在两个污染源。模型经误差分析,最终确定拟合最好1的场景。

2.4 确定污染源

污染场地有机污染源辨识结果:污染场地运用溶质运移模型反演法,结合单体碳同位素技术,辨识出该区的两个污染源,分别位于河道排污口(污染源1)和化工厂排污口(污染源2)。

3 结论

(1) 综合应用多种技术,建立了地下水有机污染物识别技术体系。利用现场实地调查、数值模拟、同位素等技术手段,查明了污染场地污染源分布、污染现状,对典型污染场地地下水有机污染源进行识别,辨识出两个污染源。

(2) 污染源1位于河道排污口,排放的污水为生产废水和生活污水,来自生物药业基地多家村级企业,其中某制药厂在多年以前将四氯化碳作为萃取溶剂,四氯化碳残留在产生的废水中,废水经污水管道,排入河道污染了地下水。

(3) 污染源2位于化工厂排污口。该厂建于20世纪90年代,排放的工业废水中含有四氯化碳,流经大石河道污染地下水。

(4) 该识别体系在典型污染场地的应用,为查明地下水有机污染物的来源及迁移途径,有效地控制和消减污染物的排放,制定可行的治理方案提供了依据。

参考文献:

[1] 高存荣,王俊桃. 我国69个城市地下水有机污染特征研究[J]. 地球学报,2011,32(5): 581-591.
 [2] 郭秀红. 珠江三角洲地区浅层地下水有机污染研究[D]. 北京: 中国地质大学,2006.
 [3] 陈鸿汉,何江涛,刘菲,等. 太湖流域某地区浅层地下水有机污染特征[J]. 地质通报,2005,24(8): 735-739.

[4] 王昭. 华北平原地下水质量评价及微量有机污染物淋溶迁移性研究[D]. 北京: 中国地质科学院,2008.
 [5] 徐建国,朱恒华,徐华,等. 济南泉域岩溶地下水有机污染特征研究[J]. 中国岩溶,2009,28(3): 249-254.
 [6] 王焰新. 地下水污染与防治[M]. 北京: 高等教育出版社,2007.
 [7] 韩宝平,王小英,朱雪强,等. 某市岩溶地下水四氯化碳污染特征研究[J]. 环境科学学报,2004,24(6): 982-987.
 [8] 刘国卿,张干,黄世卿,等. 水体中痕量挥发性有机物单体碳同位素组成分析[J]. 色谱,2004,22(4): 439-441.
 [9] 郑春苗,Bennett G D,著. 孙晋玉,卢国平,译. 地下水污染物迁移模拟[M]. 北京: 高等教育出版社,2009.
 [10] 王树芳,王丽亚,王晓红,等. 溶质迁移模型在地下水有机污染源识别中的应用[J]. 环境科学,2012,33(3): 760-770.
 [11] 王维国,李新中,孟明宝,等. 筛选优先控制有毒化学品程序[J]. 环境化学,1991,10(4): 54-59.
 [12] 杨友明,柳庸行,王维国,等. 潜在有毒化学品优先控制名单筛选方法研究[J]. 环境科学研究,1993,6(1): 1-9.
 [13] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境科学研究,1991,3(4): 18-20.
 [14] 李先国,彭学伟,张庆红. 单体同位素分析在有机污染物研究中的应用进展[J]. 中国海洋大学学报,2009,36(6): 1251-1256.
 [15] 刘国卿,张干,彭先芝. 单体同位素技术在有机环境污染中的研究进展[J]. 地球与环境,2004,32(1): 23-27.
 [16] 刘国卿,张干,黄世卿,等. 水体中痕量挥发性有机物单体碳同位素组成分析[J]. 色谱,2004,22(4): 439-441.
 [17] 张琳,张永涛,刘君,等. 有机单体同位素分析技术在地下水污染中的研究现状[J]. 地质科技情报,2009,28(5): 125-130.
 [18] 孙琳,张敏,王秀艳. 碳稳定同位素技术在PAHs溯源中的应用[J]. 环境科技,2011,24(S1): 104-106.
 [19] Zwank L, Elsner M, Aeberhard A, et al. Carbon isotope fractionation in the reductive dehalogenation of carbon tetrachloride at iron (hydr) oxide and iron sulfide minerals[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(15): 5634-5641.
 [20] Elsner M, Zwank L, Hunkeler D, et al. A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(18): 6896-6916.
 [21] Elsner M, Cwiertny D M, Roberts A L, et al. 1,1,2,2-tetrachloroethane reactions with OH⁻, Cr(II), granular iron, and a copper-iron bimetal: insights from product formation and associated carbon isotope fractionation [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(11): 4111-4117.
 [22] Vanstone N, Elsner M, Lacrampe-Couloume G, et al. Potential for identifying abiotic chloroalkane degradation mechanisms using carbon isotopic fractionation [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(1): 126-132.
 [23] Blessing M, Schmidt T C, Dinkel R, et al. Delineation of

- multiple chlorinated ethene sources in an industrialized area—a forensic field study using compound-specific isotope analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(8): 2701–2707.
- [24] Alvarado J S, Rose C, LaFreniere L. Degradation of carbon tetrachloride in the presence of zero-valent iron [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, **12**(8): 1524–1530.
- [25] McHugh T, Kuder T, Fiorenza S, *et al.* Application of CSIA to distinguish between vapor intrusion and indoor sources of VOCs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(14): 5952–5958.
- [26] Eberts S M, Braun C, Jones S. Compound-specific isotope analysis: questioning the origins of a trichloroethene plume [J]. *Environmental Forensics*, 2008, **9**(1): 85–95.
- [27] Elsner M, Couloume G L, Mancini S, *et al.* Carbon isotope analysis to evaluate nanoscale Fe (0) treatment at a chlorohydrocarbon contaminated site [J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2010, **30**(3): 79–95.
- [28] Aeppli C, Hofstetter T B, Amaral H I F, *et al.* Quantifying in situ transformation rates of chlorinated ethenes by combining compound-specific stable isotope analysis, groundwater dating, and carbon isotope mass balances [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(10): 3705–3711.
- [29] Swanson L D, Rohay V J, Faurote J M. Hydrogeologic conceptual model for the carbon tetrachloride and uranium/technetium plumes in the 200 West Area: 1994 through 1999 update [R]. BHI-01311. Bechtel Hanford, Richland. 1999.
- [30] Truex M J, Murray C J, Cole C R, *et al.* Assessment of carbon tetrachloride groundwater transport in support of the Hanford Carbon Tetrachloride innovative technology demonstration program [R]. Pacific Northwest National Laboratory Richland, WA 99352. 2001.
- [31] Byrnes M E, Williams B A. Data quality objectives summary report for establishing RCRA/CERCLA/AEA integrated 200 West and 200 East Areas groundwater monitoring network [R]. CP-15329, Rev. 0, prepared for the US Department of Energy by Fluor Hanford, Richland. 2003.
- [32] Bergeron M P, Cole C R. Recent site-wide transport modeling related to the carbon tetrachloride plume at the Hanford Site [R]. PNNL-14855, Rev. 1. Prepared for the US Department of Energy, by Pacific Northwest National Laboratory, Richland. 2005.
- [33] Oostrom M, Truex M J, Tartakovsky G D, *et al.* Three-dimensional simulation of volatile organic compound mass flux from the vadose zone to groundwater [J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2010, **30**(3): 45–56.
- [34] Phanikumar M S, Hyndman D W, Zhao X D, *et al.* A three-dimensional model of microbial transport and biodegradation at the Schoolcraft, Michigan, site [J]. *Water Resources Research*, 2005, **41**: W05011. doi: 10.1029/2004WR003376.
- [35] Santharam S. Laboratory and field investigation of chlorinated solvents remediation in soil and groundwater [D]. Kansas State University, 2008.
- [36] White M D, Oostrom M, Rockhold M L, *et al.* Scalable modeling of carbon tetrachloride migration at the Hanford site using the STOMP simulator [J]. *Vadose Zone Journal*, 2008, **7**(2): 654–666.
- [37] Nellis S R, Yoon H, Werth C J, *et al.* Surface and interfacial properties of nonaqueous-phase liquid mixtures released to the subsurface at the Hanford site [J]. *Vadose Zone Journal*, 2009, **8**(2): 343–351.
- [38] Hartman M J, Morasch L F, Webber W D. Hanford Site groundwater monitoring for fiscal year 2005 [R]. PNNL-15670. 2006.
- [39] Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, *et al.* Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(12): 3341–3347.
- [40] Pignatello J J, Xing B S. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **30**(1): 1–11.
- [41] Riley R, Amonette J, Peyton B. Mechanisms of CCl₄ retention and slow release in model porous solids and sediments [R]. Annual Report submitted on the PNNL portion of EMSP Project # 86729. 2005.
- [42] Pruess K, Battistelli A. TMVOC, a simulator for multiple volatile organic chemicals [A]. In: Finsterle S, *et al.* (ed.) *Proceedings of endogethe TOUGH Symposium*, Berkeley, CA. 12–14 May 2003. LBNL-52494. [CD-ROM.] Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA.