https://doi.org/10.3799/dqkx.2026.041

冻融循环对氯苯自发入渗后再运移行为的影响

陈永强[1],窦 智[1,2*],王泽君[1,2],邹芷晗[1],周志芳[1]

1. 河海大学地球科学与工程学院,江苏南京 211100
2. 河海大学地下水保护与利用国家级重点实验室培育建设点,江苏南京 211100

摘 要: 探明包气带重非水相液体(dense non-aqueous phase liquids,DNAPLs)自发入渗稳定后受冻融循环作用的再运移规律及机制对季节性冻融区污染场地修复至关重要.选取氯苯作为典型DNAPL,以西藏色季拉山口的粉质黏土为多孔介质,利用分层核磁共振技术定量测试不同入渗时间及冻融循环次数后在土柱垂向空间位置的氯苯含量.研究表明:随着入渗时间的增加,无量纲入渗深度0~0.375范围内氯苯浓度呈下降趋势,0.375~0.750范围内氯苯浓度呈上升趋势.冻结产生的冻结诱导压力驱动入渗稳定后的氯苯向下再运移,但驱动能力有限,不同冻融循环后氯苯浓度变化率最小的为3.51%,最大的不超过24%.自发入渗和冻融循环过程中,毛细力、重力和冻结诱导压力的相互作用控制着氯苯在不同垂向深度的运移和分布.

关键词: 氯苯;自发入渗;冻融循环;空间再运移;核磁共振;水文地质.

中图分类号: P641 **文章编号:** 1000-2383(2026)06-2066-11 **收稿日期:** 2025-12-24

Effects of Freeze-Thaw Cycles on Transport Behavior of Chlorobenzene Following Spontaneous Infiltration

Chen Yongqiang[1], Dou Zhi[1,2*], Wang Zejun[1,2], Zou Zhihan[1], Zhou Zhifang[1]

1. *School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing* 211100, *China*
2. *Laboratory of Groundwater Protection and Utilization-National Key Laboratory Cultivation and Development Site, Hohai University, Nanjing* 211100, *China*

Abstract: Elucidating the re-transport patterns and mechanisms of dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs) in the vadose zone after spontaneous infiltration and stabilization under freeze-thaw cycles is crucial for the remediation of contaminated sites in seasonal freeze-thaw zones. Chlorobenzene (CB) was selected as a typical DNAPL, and silty clay from the Sejila Pass in Xizang was used as the porous medium. A stratified nuclear magnetic resonance (NMR) technology was used to quantitatively test the CB content at the vertical spatial location of the soil column after different infiltration times and freeze-thaw cycles. Studies have shown that as infiltration time increases, the concentration of CB decreases in the dimensionless infiltration depth range of 0-0.375, and increases in the dimensionless infiltration depth range of 0.375-0.750. The freeze-induced pressure generated by freezing drives the downward transport of CB after it has stabilized, but the driving ability is limited. The smallest change rate of CB concentration

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(No. 42402254);国家自然科学基金面上项目(No. 42272278);江苏省自然科学基金项目(No. BK20240190).

作者简介: 陈永强(1993-),男,助理研究员,博士,主要从事地下水溶质运移及渗流方面的研究工作. ORCID:0009-0009-8951-6532. E-mail: yqchan1949@hhu.edu.cn

* **通讯作者:** 窦智,教授,博士生导师,从事工程水文地质学、地下水污染物传质动力学. ORCID:0000-0002-5155-0710. E-mail: douz@hhu.edu.cn

引用格式: 陈永强,窦智,王泽君,邹芷晗,周志芳,2026.冻融循环对氯苯自发入渗后再运移行为的影响.地球科学,51(6):2066-2076.

Citation: Chen Yongqiang, Dou Zhi, Wang Zejun, Zou Zhihan, Zhou Zhifang, 2026. Effects of Freeze-Thaw Cycles on the Transport Behavior of Chlorobenzene Following Spontaneous Infiltration. *Earth Science*, 51(6): 2066-2076.

after different freeze-thaw cycles is 3.51%, and the largest does not exceed 24%. During spontaneous infiltration and freeze-thaw cycles, the interaction of capillary force, gravity, and freeze-induced pressure controls the transport and distribution of CB at different vertical depths.

Key words: chlorobenzene; spontaneous infiltration; freeze-thaw cycle; spatial re-transport; nuclear magnetic resonance; hydrogeology.

0　引言

由于石化企业生产、运输和搬迁活动中大量重非水相液体(dense non-aqueous phase liquids, DNAPLs)的泄漏，土壤和地下水安全面临日益严峻的挑战(Essaid *et al.*, 2015；Mao *et al.*, 2016；Cochennec *et al.*, 2022).氯苯(C6H5Cl,CB)是一种广泛用于农药、除草剂、纺织染料和溶剂生产的挥发性有机化合物，是地表水、地下水、土壤和沉积物中最常见的有机污染物之一(Ren *et al.*, 2022；陈窈君等，2025).长期接触氯苯会对人体健康造成不利影响，导致血液疾病、白血病以及中枢神经系统和免疫系统损伤(Page *et al.*, 2007；Omirbekov *et al.*, 2023).作为一种工业副产品，氯苯常常通过意外泄漏、处置不当或污染场地的渗滤进入土壤系统，释放到地下后，氯苯等DNAPLs会在重力和毛细作用力的作用下向下运移穿过包气带(Luciano *et al.*, 2010；施小清等，2012；Shi *et al.*, 2023)，这一过程被称为自发入渗，直到氯苯遇到低渗透层或地下水位，它就会形成一个长期污染源，持续污染地下水.

污染物的归趋和运移受复杂多相流过程的控制，而这些过程对多孔介质的孔隙结构和水力特性高度敏感(孟利等，2017；马奥兰等，2022；谭皓月等，2022；Yang *et al.*, 2024).在温带、高山和寒冷地区，包气带经常受季节性或昼夜冻融循环的影响(Singh *et al.*, 2011).冻融循环通过改变土壤微观结构、水力特性和相态分布来进一步复杂化这些污染物的运移动态，关键机制包括冰透镜形成过程中孔隙水和污染物的排出、土壤颗粒的压缩以及融化过程中微裂缝的产生(Camenzuli and Freidman, 2015；Xu *et al.*, 2021).因此，冻融循环会显著改变土壤的孔隙度、孔隙连通性和渗透性，最终重塑污染物的流动路径和分布(Leuther and Schlüter, 2021；Hsieh *et al.*, 2024).尽管对水相系统中冻融效应的研究已相当广泛，但对于诸如氯苯这样的非水相液体的具体影响仍未得到充分研究，尤其是在自发入渗后，其初始分布主要受界面张力而非强制注入控制.这一研究空白至关重要，因为自发入渗模拟了场地中小容量泄漏的情况，而冻融循环可能会加剧垂向运移.了解氯苯在自发入渗后对冻融循环的响应对于预测污染物运移、评估修复策略以及减轻长期生态影响至关重要.

由于DNAPLs能够入渗到饮用水源含水层，因此对其运移和分布的研究主要集中在饱和多孔介质中(王慧婷等，2019；Shi *et al.*, 2023)，相比之下，对非饱和带中DNAPLs的运移和分布关注较少.非饱和带能够截留部分DNAPLs，起到天然屏障的作用，防止DNAPLs扩散至饱和带(Winter *et al.*, 2015；Silva *et al.*, 2019)，此外，当DNAPLs从非饱和带运移至饱和带时，相当一部分会在非饱和土壤层中长期滞留，形成新的污染源(Shi *et al.*, 2023).截留在非饱和带中的DNAPLs以残留团块和液滴的形式存在，并且还可以通过挥发等衰减过程从地下移除(Qi *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2025)，因此，作为DNAPL向下扩散的必经之路，研究非饱和带中DNAPLs的运移和分布，对于预防地下水污染和修复污染场地至关重要.

传统的采样和图像处理技术往往无法准确反映污染物在不同空间位置的总体分布及其含量，因此，迫切需要一种能够定量表征分层土壤系统中动态运移过程的非侵入性原位方法.低场核磁共振(LF-NMR)是一种非破坏性、快速且高精度的技术，广泛用于定量测定土壤、岩石和煤等多孔介质中液体的含量和分布特征(Dillinger and Esteban, 2014；Tian and Wei, 2020；Chen *et al.*, 2024；秦志军等，2024)，越来越多的学者利用NMR技术研究冻融循环后多孔介质中流体的运移和分布，结果表明，基于NMR数据，可以定量分析和计算冻融循环过程中流体的含量和分布(Liu *et al.*, 2021；Weng *et al.*, 2021；秦雷等，2025).分层NMR方法能够以高空间分辨率对土壤柱不同深度内的流体含量进行定量分析，该方法能够直接观察氯苯在入渗后的初始分布，并能够监测其在每次冻融循环中的后续运移.

本研究旨在探究冻融循环对非饱和土壤中氯苯自发入渗后垂向动态运移和分布规律的影响,利用自旋回波单点成像(SE-SPI)序列,定量监测不同入渗时间和冻融循环次数下土壤不同垂向深度内的氯苯含量和分布.此外,还分析了冻融循环对氯苯自发入渗后垂向空间运移和分布的影响机制.本研究拓展了对地下水污染物从自发入渗到经历冻融循环运移规律及机制的理解,并为寒区地下水污染物运移的数值模拟研究提供了有价值的参考.

1 材料与方法

1.1 样品准备

用于核磁共振测试的多孔介质材料为青藏高原色季拉山口的粉质黏土,海拔为4 300 m,利用取样器对土壤采样,取样深度为地表以下50 mm,取样剖面显示土壤为均质,该粉质黏土的理化特性见表1,从理化特性及取样地点上可以把该地点的粉质黏土作为代表性土样.将取回的粉质黏土在105 ℃烘箱中干燥12 h后进行碾碎,然后将土壤过2 mm筛后备用.本研究中使用的氯苯购买自上海阿拉丁生物技术有限公司(纯度>99.5%,无水级),氯苯的密度和黏度分别为1.107 g/mL和0.799 mPa•s(20 ℃),氯苯的核磁共振信号可通过核磁共振分析仪轻松准确检测,且氯苯几乎不溶于水.为了直观地观察氯苯的运移和分布变化,本研究采用氯化锰溶液(质量分数15%)作为水相,在不含氯化锰的样品体系中,核磁共振仪测定的是氯苯和水的总核磁共振信号,无法区分氯苯和水的信号,Mn^{2+}可以消除水相中氢原子的核磁共振信号(Chen *et al.*, 2024),这确保了核磁共振分析仪测定的信号只来自氯苯,此外,Mn^{2+}与有机化合物不相溶,因此不会影响有机化合物中氢原子的弛豫时间(Hu *et al.*, 2020).此外,在冻融循环过程中,未冻结水的运移带动溶解的Mn^{2+}发生重分布,不会对氯苯核磁信号的准确度造成影响,因为Mn^{2+}溶解在水中,重分布后仍然会对水的核磁信号进行抑制,监测的氯苯核磁信号不会发生改变.

为了满足核磁共振分析仪的试验要求,设计了一个圆柱形样品管,该样品管的材质为聚四氟乙烯(即特氟龙),圆柱形样品室的尺寸为直径25 mm,高度44 mm(图1a),特氟龙本身不产生核磁共振信号.将干燥冷却后的粉质黏土(18 g)用千分之一电子天平称重,并与氯化锰溶液(3.5 mL)充分混合且密封12 h,然后将混合物分层装入样品管中,然后密封并再次进行稳定处理,作为入渗试验初始土壤样品,土样含水率为19.4%.

1.2 试验设备与步骤

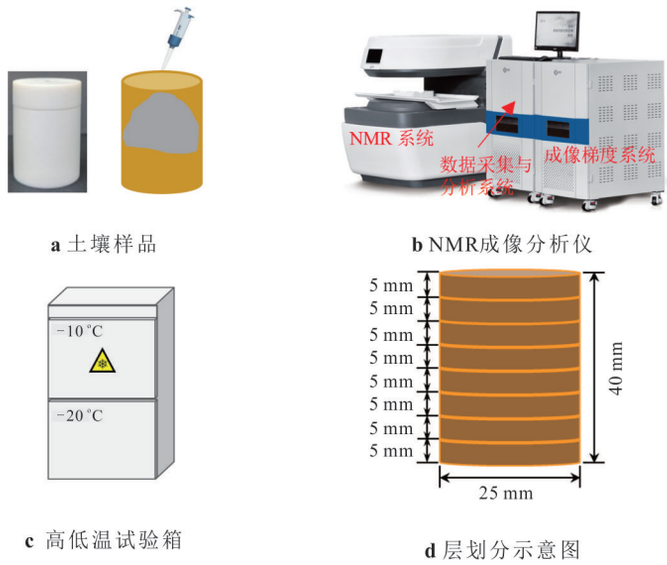
首先,使用精密注射器将氯苯注入到预先制备的土壤样品表面,以模拟氯苯的自然入渗过程,注入氯苯(2.5 mL)后,立即拧上盖子密封样品,然后,迅速将注入氯苯的土壤样品放入核磁共振成像分析仪中.在特定时间间隔(0、20、40、60、90、120、180、240和300 min)监测氯苯的分层核磁共振信号,测试300 min后,将样品静置,让氯苯继续自然入渗,1 200 min后,再次测试样品,并将结果记录为零次冻融循环(FT 0)后的测试结果.需要注意的是,样品每次采集数据时间约为20 min,不包含在测试时间间隔内,且本研究中样品尺寸及注入氯苯含量均相对较小,因此300 min的入渗时间基本满足稳定入渗的要求,后续试验结果中证明了这一点.随后,将样品置于高低温试验箱中进行冻融循环测试(图1c),冻结阶段(4 h)温度设定为−20 ℃,融化阶段(4 h)温度设定为室温(约20 ℃).本研究对样品共进行了7次冻融循环,在目标冻融循环次数(如第1、3、5、7次)后,通过核磁共振测试样品,以监测冻融循环驱动下不同空间位置的氯苯含量和分布.

核磁共振测试使用的设备是苏州纽迈分析仪器有限公司生产的低场核磁共振成像分析仪(型号MacroMR12-150H-I),该设备包括NMR系统、数据采集与分析系统以及成像梯度系统(图1b).NMR系统包括探头线圈、磁体单元和射频系统,NMR系统的主要参数为:磁场强度(0.30±0.05)T,探头线圈直径60 mm,射频频率13 MHz,磁体单元温度(32±0.01) ℃(以产生稳定的磁场).数据采集与分析系统用于采集横向弛豫时间的原始衰减数据,并

表1 本研究所用粉质黏土的理化性质

Table 1 The physicochemical properties of the silty clay used in the study

孔隙度 (%)	黏粒含量 (%)	粉粒含量 (%)	砂粒含量 (%)	D_{10} (mm)	D_{30} (mm)	D_{60} (mm)	总黏土矿物 (%)
43.55	6.44	60.84	32.72	0.003 33	0.015 1	0.038 2	73.67



a 土壤样品　　b NMR成像分析仪

c 高低温试验箱　　d 层划分示意图

图 1　土样及测试设备

Fig.1　Soil sample and test equipment

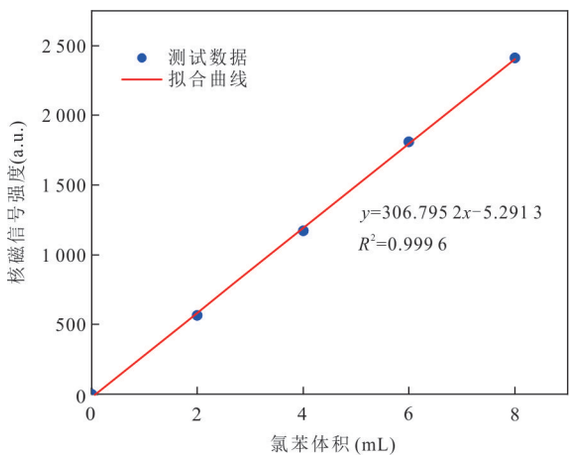


图 2　核磁信号强度与氯苯体积的相关性

Fig.2　Correlation between NMR signal intensity and the volume of chlorobenzene

表 2　SE-SPI序列的主要操作参数

Table 2　Main operation parameters of the SE-SPI sequence

参数	SE-SPI
主频频率 (MHz)	13
90°脉冲宽度 (μs)	12
180°脉冲宽度(μs)	23.04
等待时间 (ms)	6 000
累加次数	8
回波个数	10 000
回波时间 (ms)	0.18
相位编码梯度方向	Z
视野范围 (mm)	66
层数	13

通过傅里叶变换获得 T_2(横向弛豫时间)分布曲线.成像梯度系统通过提供脉冲梯度来获取不同空间位置的回波信号.

1.3　核磁共振原理和分析方法

作为一种快速无损测试方法,核磁共振测试可通过氢质子核磁共振现象,基于弛豫谱的反演定量表征多孔介质中水、油及其他含氢物质的含量与类型(Rao *et al.*, 2019).根据低场核磁共振理论,总信号强度与样品液体中 ^{1}H 质子的数量成正比,因此也与样品中氯苯的含量成正比(图 2),横向弛豫时间 T_2 与液体填充的对应孔径相关.图 2 显示氯苯的体积与其核磁信号强度呈线性关系,即核磁信号强度变化即可代表氯苯体积的变化.本研究采用自旋回波单点成像(SE-SPI)序列监测样品不同空间位置的氯苯核磁共振信号,SE-SPI序列在 90°脉冲和第一个 180°脉冲之间施加相位编码梯度,每个后续回波信号均包含有关恒定相位元素的信息,通过傅里叶变换可以确定来自不同空间位置的回波信号,在每个空间位置都会产生一个 CPMG(carr-purcell-meiboom-gill) T_2 衰减.

在本试验中,SE-SPI序列中设置了 Z 轴梯度方向,核磁共振 SE-SPI序列将多孔介质分割成若干等厚的段(垂直方向),并同时测量相应厚度范围内氯苯的核磁共振信号强度,这在不破坏样品的情况下,可以定量测定多孔介质中氯苯的垂向运移和含量.为了进一步提高测试结果的准确性,SE-SPI的

视野范围(FOV)应大于或等于样品尺寸的1.5倍，此外为了节省时间并确保测试准确性，本研究中样品在垂向方向的FOV设置为66 mm，层数为13层，其中样品占据8层(图1d).本研究中SE-SPI序列的主要操作参数如表2所示.

2　结果与讨论

2.1　入渗过程中不同垂向深度氯苯运移规律

为了更方便描述氯苯垂向运移变化，将入渗深度进行无量纲处理，图3给出了在不同测试入渗时间下各入渗深度的氯苯分布变化，可以看出入渗深度0.750～1.000之间没有氯苯出现，这是由于本试验注入的氯苯含量有限.基于核磁共振原理，饱和多孔介质中T_2谱图峰面积(累加核磁共振信号)与液体含量成正比，T_2值与液体所在孔隙直径成正比；对于非饱和多孔介质，T_2值代表的孔径比实际偏小且与液体含量有关，但核磁信号强度仍然表示真实的液体含量.由图3可知，随着入渗时间(INT)的增加，0～0.375入渗深度内氯苯含量逐渐下降，0.375～0.750入渗深度内氯苯含量逐渐上升，但是在整个入渗过程，0～0.375入渗深度的氯苯含量始终比0.375～0.750的高，这是因为氯苯在向下入渗时会受到毛细作用的滞留影响.有趣的是，入渗深度较浅时(0～0.125)，T_2谱的峰位置随着入渗时间向左偏移；入渗深度较深时(0.625～0.750)，T_2谱的峰位置随着入渗时间向右偏移，这表明非饱和介质孔隙中氯苯含量越大，T_2值越接近氯苯所处的孔隙直径真实值，反之亦然.

为了更好地分析对比不同入渗深度氯苯浓度随入渗时间的变化，将核磁信号强度归一化，即不同入渗深度核磁信号强度(M)/总的核磁信号强度

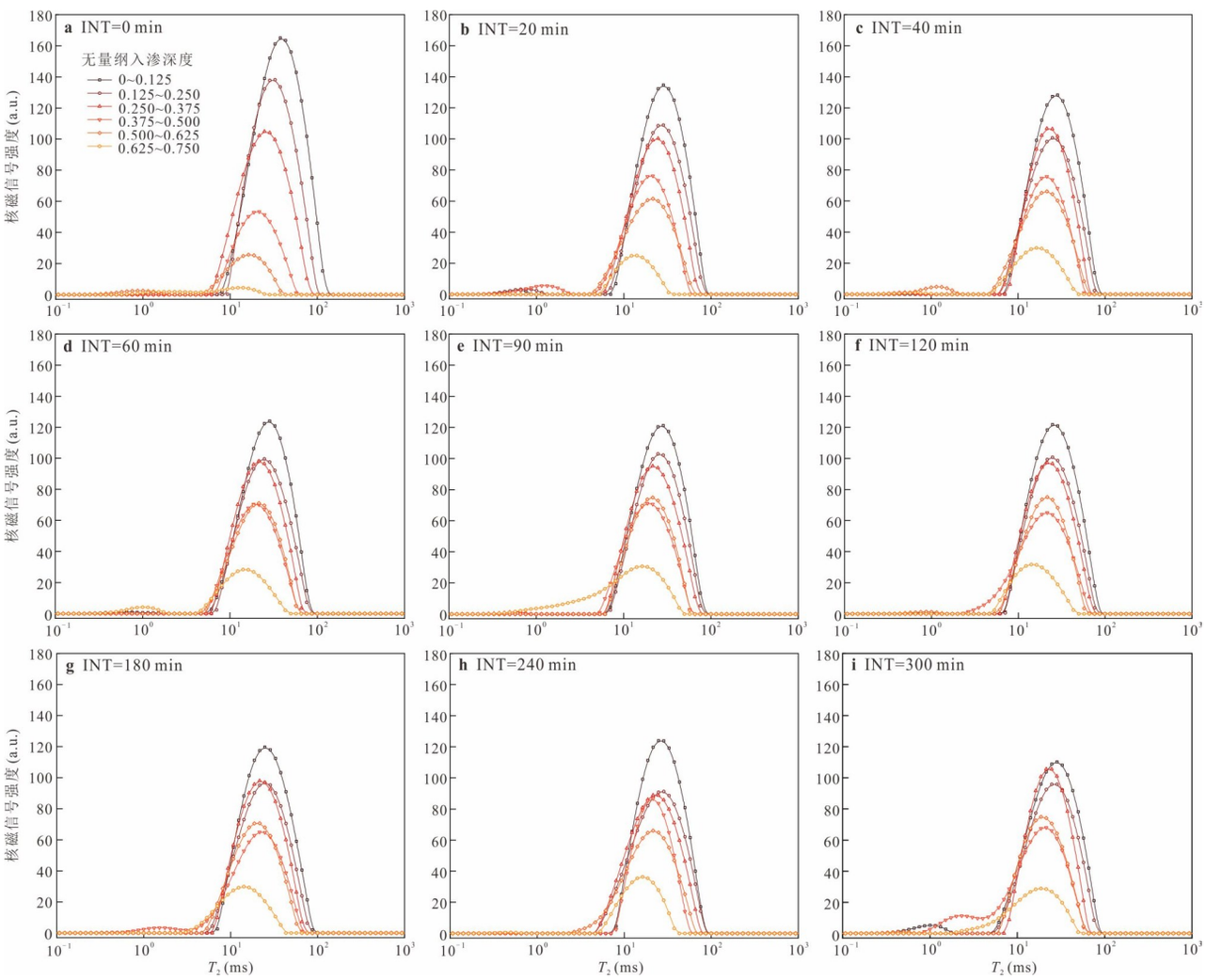


图3　入渗过程中不同入渗深度氯苯的T_2谱图

Fig.3　T_2 spectra of chlorobenzene at different infiltration depths during infiltration

(M_0). 图 4 给出了不同入渗深度下氯苯浓度随入渗时间的变化情况，由图 4 可知，入渗深度 0～0.375 范围内氯苯浓度随入渗时间的增加呈下降趋势，而入渗深度 0.375～0.750 范围内氯苯浓度随入渗时间的增加呈上升趋势. 然而，在测试时间 40 min 后，氯苯浓度的变化幅度很小，达到相对稳定状态. 粉质黏土的毛细力较强，作为非水相的氯苯入侵到含水相的非饱和多孔介质中，首先会缓慢向下运移然后达到稳定，而不会像在砂土中迅速达到稳定状态. 入渗相对稳定后，0.125～0.250 和 0.250～0.375 深度的浓度相近，0.375～0.500 和 0.500～0.750 深度的浓度相近，这表明氯苯入渗后在一定深度的分布会趋于均匀化. 此外，氯苯浓度达到相对稳定后，在入渗深度 0～0.375 内约为 0.65，在 0.375～0.750 内约为 0.35，在毛细力的限制下，氯苯大多数滞留在浅部位置，并且可以看出不同入渗深度氯苯浓度的变化幅度差异显著.

2.2　冻融驱动下不同垂向深度氯苯分布变化

图 5 给出了不同冻融循环作用后氯苯在不同垂向深度的 T_2 谱变化，从图 5 可以看出，冻融循环作用后不同垂向深度氯苯 T_2 谱的峰面积和峰位置均发生明显变化，即氯苯的空间分布发生了改变. 多孔介质中由于冻结时水的膨胀会产生冻结诱导压力 (Singh *et al.*, 2011; Yao *et al.*, 2024)，从而打破了自发入渗稳定后氯苯的受力平衡，导致氯苯再次发生运移. 可明显地看出，随着冻融循环次数的增加，0～0.125 深度氯苯的峰面积减小，而 0.625～0.750 深度的峰面积增加，因此，可初步判断冻融循环驱动氯苯向下运移.

为了更加定量直观分析不同空间位置氯苯浓度受冻融循环的影响，绘制了不同垂向深度 M/M_0 随冻融循环次数变化的柱状图. 从图 6 可以看出，随着冻融循环次数的增加，垂向深度 0～0.375 内的氯苯浓度呈下降趋势，垂向深度 0.375～0.750 内的氯苯浓度呈上升趋势，也就是说冻融循环驱动了氯苯的运移 (Fu *et al.*, 2023)，主要表现为垂向深度 0～0.375 减小，垂向深度 0.375～0.750 增加，但是不同深度减小或增加的幅度有一定差异，且这种差异没有明显的规律. 表 3 给出了不同垂向深度氯苯浓度在不同冻融循环次数后相对于未冻融 (FT0) 时的变化率，可以看出不同垂向深度氯苯浓度变化率随着冻融循环次数的增加而增加，相同冻融循环次数下氯苯浓度变化率在不同垂向深度上也有着明显差别，而且不同冻融循环后氯苯浓度变化率最小的为 3.51%，最大的不超过 24%，这说明冻融循环对氯苯再运移有着显著影响，但驱动能力有限.

氯苯自发入渗的运移和受冻融循环后的再运移规律加深了我们对氯苯地下行为的理解，这两个过程中氯苯分布的变化同样存在明显差异. 对比图 3 和图 5 我们可以明显看出，氯苯自发入渗时 T_2 谱

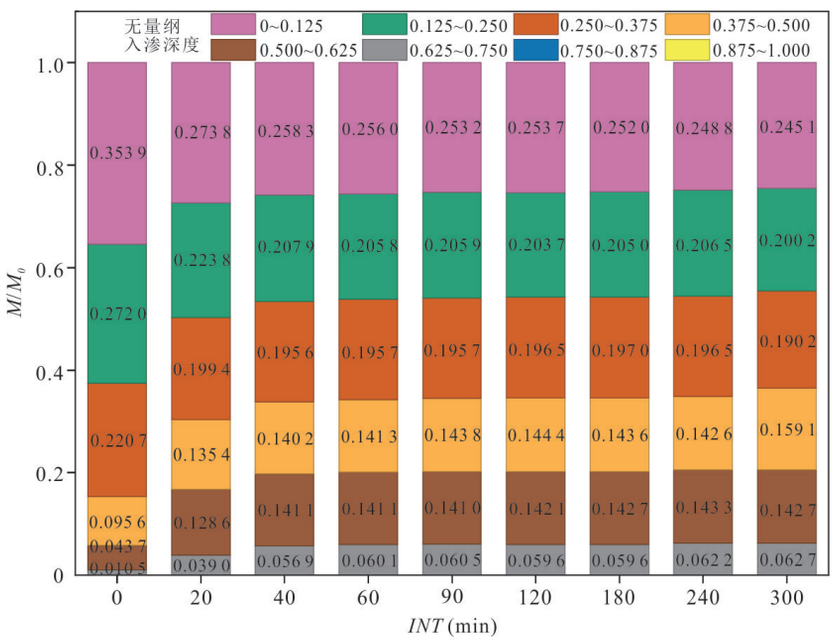


图 4　不同入渗深度氯苯浓度随入渗时间的变化

Fig.4　Changes of CB concentration at different infiltration depths with infiltration time

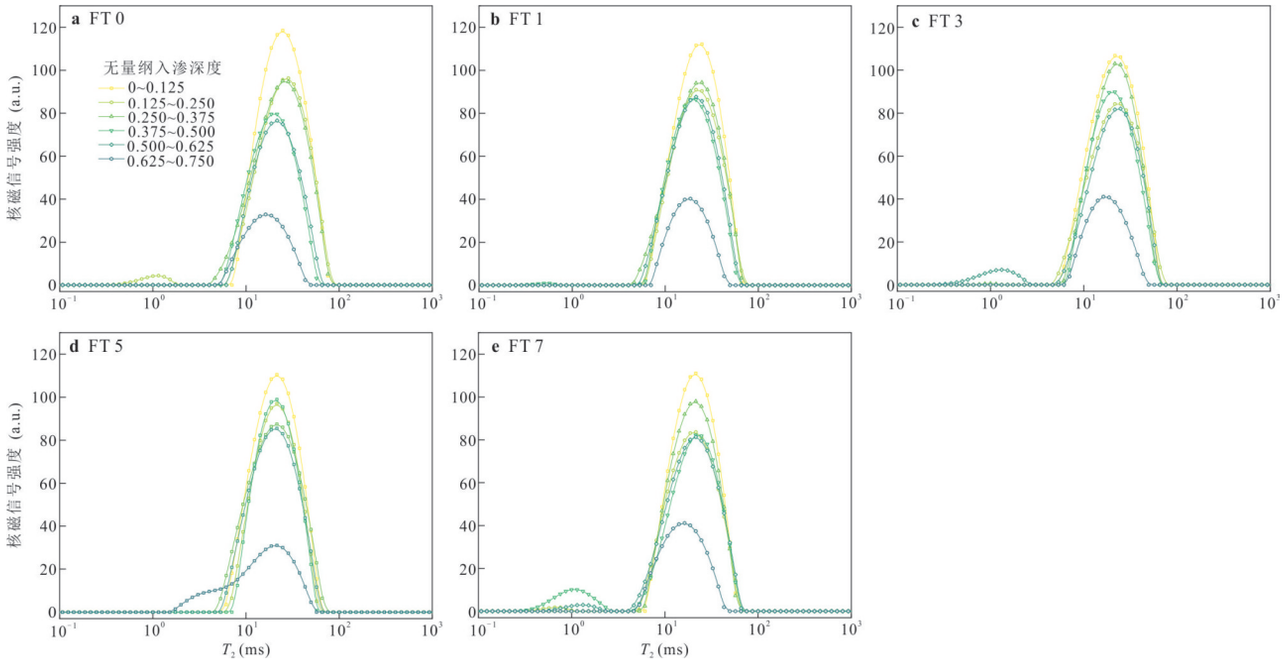


图 5　冻融循环作用后不同垂向深度的氯苯 T_2 谱

Fig.5　T_2 spectra of CB at different vertical depths after freeze-thaw cycles

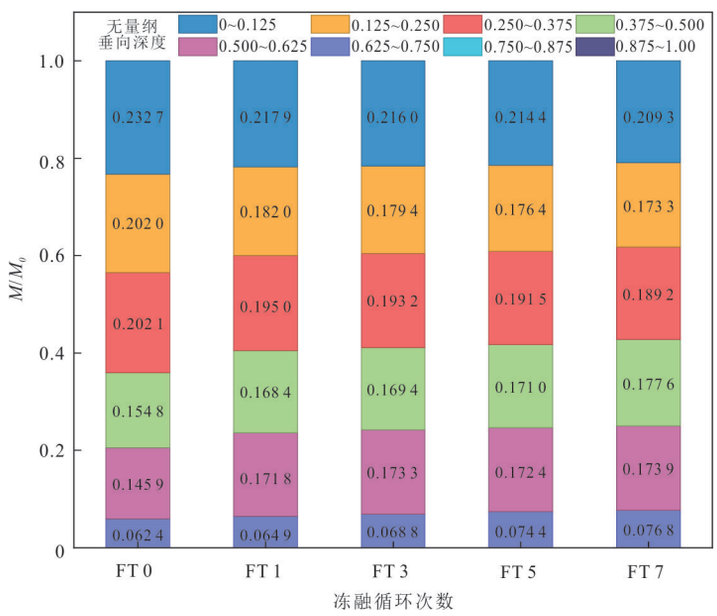


图 6　不同垂向深度氯苯浓度随冻融循环次数的变化

Fig.6　The variation of CB concentration at different vertical depths with the number of freeze-thaw cycles

中 T_2 的最大值在 100 ms 附近，而经过冻融循环后氯苯的 T_2 谱中 T_2 的最大值均小于 80 ms，也就是说氯苯在自发入渗时分布的孔径范围较大，冻融循环则缩小了氯苯的孔径分布范围．同样地，对比图 4 和图 6 可以发现，氯苯自发入渗时不同深度含量的差异比受冻融循环后更大，这说明冻融循环可以促进氯苯在非饱和带中的均匀化．

2.3　冻融循环驱动入渗后氯苯再运移的机制分析

本研究中，多孔介质体系为非饱和粉质黏土，体系内流体包含 DNAPL、水和空气．粉质黏土是亲水性介质，因此在本研究多孔介质体系中水是润湿相、空气是非润湿相，DNAPL 的润湿性介于水和空气之间．在非饱和多孔介质中，毛细力对流体的运移和分布有着至关重要的影响，定义为非润湿相压

表 3　不同垂向深度氯苯浓度的变化率对冻融循环次数的响应

Table 3　Response of the rate of change of CB concentration at different vertical depths to the number of freeze-thaw cycles

冻融循环次数	氯苯浓度					
	0～0.125(%)	0.125～0.250(%)	0.250～0.375(%)	0.375～0.500(%)	0.500～0.625(%)	0.625～0.750(%)
FT 1	6.36	9.90	3.51	8.79	17.75	4.01
FT 3	7.18	11.19	4.40	9.43	18.78	10.26
FT 5	7.86	12.67	5.24	10.47	18.16	19.23
FT 7	10.06	14.21	6.38	14.73	19.19	23.08

力与润湿相压力的差值：

$$P_c = P_{nw} - P_w \,, \tag{1}$$

式(1)中，P_c是非润湿相－润湿相界面毛细力，P_{nw}是非润湿相流体压力，P_w是润湿相流体压力．毛细力的大小主要与孔隙半径、介质润湿性、流体界面张力及润湿相饱和度相关，而在本研究中，影响毛细力的主要因素为润湿相饱和度．

在水-DNAPL-气三相体系中，水会优先吸附在多孔介质颗粒表面，特别是黏土颗粒，形成一定厚度的水膜(也即结合水)．有研究发现，多孔介质含水率较低时，水基本上分布在最小的孔隙中，而在其他尺寸孔隙中则分布着DNAPL和空气(Schroth *et al.*, 1998)．相对于空气而言，DNAPL则是润湿流体，将分布在较小的孔隙中，而空气分布在较大的孔隙中(Molnar *et al.*, 2020)．因此在含水率较低的多孔介质中，为了简化问题分析，水-DNAPL-气三相体系可以被看作DNAPL-气两相体系，气-DNAPL界面的毛细力占据主导地位(Yao *et al.*, 2026)．在本研究中，粉质黏土的含水率为19.4%，并且氯苯自发入渗之前将土样静置24 h，因此本研究中的水-DNAPL-气三相体系可以被视为DNAPL-气两相体系，粉质黏土中液相饱和度约等于DNAPL的饱和度．

2.3.1　氯苯自发入渗过程垂向运移变化机制　氯苯自发入渗过程中，不同入渗深度的浓度差异显著，但孔隙结构基本相同，也就是说在不同入渗深度都存在相同大小的孔隙．因此，为了有效清晰地揭示氯苯垂向空间变化机制，假设黏土颗粒直径相同，将多孔介质等效为球粒堆积模型，如图7．氯苯在黏土中入渗时在垂向上受到自身重力(ρVg)和毛细力(P_c)的作用，Bond数是一个无量纲参数，用于流体力学中表征重力和毛细力之间的相对重要性：

$$B_o = \frac{\rho V g}{P_c} = \frac{\Delta\rho g L^2}{\sigma} \,, \tag{2}$$

式(2)中，$\Delta\rho$是氯苯与气体的密度差(kg/m^3)，g是重力加速度(约9.81m/s^2)，L是特征长度(本研究指孔隙中氯苯的等效直径)，σ是表面张力(N/m)．在本研究中，液相饱和度即为DNAPL的饱和度，当DNAPL从连续相变成非连续相后，由于只关注DNAPL本身的受力平衡，Bond数仍适用．

入渗初期，即不同入渗深度氯苯浓度变化明显的阶段，在入渗深度0～0.125、0.125～0.250及0.250～0.375范围内，氯苯的浓度较高(如图7a)，相应氯苯的饱和度也较高，因此氯苯在这些深度内所受的毛细力较弱，重力较强，此时Bond数大于1，重力驱动氯苯向下运移，而且从图3可以看出浓度越高的深度，氯苯变化的幅度越大，这可能由于氯苯所受重力更大且毛细力更小．随着氯苯浓度(饱和度)不断减小，氯苯所受的毛细力增加(Fu *et al.*, 2023)，重力减小，两者逐渐接近，氯苯垂向受力达到相对平衡，因此在测试时间60 min后，不同入渗深度的氯苯浓度变化范围很小．在入渗深度0.375～0.500、0.500～0.625及0.625～0.750范围内，氯苯的浓度较低(如图7b)，这种情形下，低饱和度氯苯所受的毛细力高，重力低，即Bond数小于1，会使氯苯截留在黏土中，限制向下运移，因此0.375～0.750入渗深度范围的氯苯浓度逐渐增加，同样，随着氯苯浓度(饱和度)不断增加，氯苯所受的毛细力减小，重力增加，两者逐渐接近，氯苯垂向受力达到相对平衡．

2.3.2　冻融驱动下氯苯垂向运移变化机制　氯苯入渗达到相对稳定状态后，对于垂向深度0～0.125、0.125～0.250及0.250～0.375的黏土受到低温冻结时，优先占据小孔隙和黏土颗粒表面的水相发生相变，导致孔隙大小减小(图8)，从而使得孔隙中氯苯的饱和度增加，所受的毛细力减小(Wang *et al.*, 2021；Fu *et al.*, 2023)．此外，在冻结过程中氯苯又受到冻结诱导压力(P_N)的作用，特别是垂向深度0～0.375的氯苯饱和度高，受到的冻结诱导压力也大，因此氯苯受力平衡被打破，氯苯不断向下运移．对于垂向深度0.375～0.500、0.500～0.625及0.625～0.750的黏土中所含氯苯的饱和度较低，而

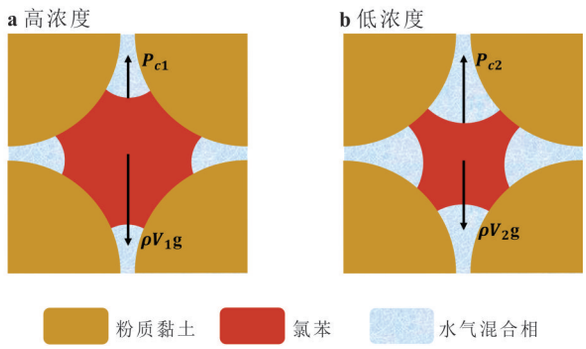


图 7　入渗过程中不同浓度氯苯的受力情况模型

Fig.7　Force model diagram of CB at different concentrations during infiltration

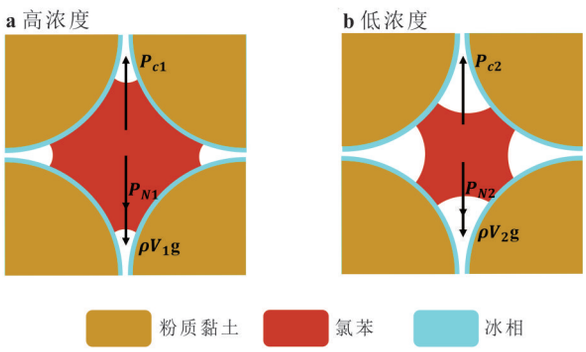


图 8　冻结过程中不同浓度氯苯的受力模型图

Fig.8　Force model diagram of CB at different concentrations during freezing process

且本试验中含水率又低，在冻结过程中氯苯饱和度变化幅度较小，冻结诱导压力没有对毛细力形成数量级上的优势，因此氯苯在垂向上没有发生明显的运移．最终结果显示，在冻融循环作用下垂向深度0～0.375的氯苯浓度减小，0.375～0.750的氯苯浓度增加，即冻融促进了氯苯从上往下的运移．

3　结论

（1）在含水量相同条件下，非饱和黏土不同入渗深度中氯苯浓度的分布存在显著差异．氯苯入侵到含水相的非饱和黏土中会在较短的时间内达到稳定状态，入渗稳定后0～0.125深度的氯苯浓度最大．随着入渗时间的增加，入渗深度0～0.375范围内氯苯浓度呈下降趋势，而入渗深度0.375～0.750范围内氯苯浓度呈上升趋势，并且不同入渗深度氯苯浓度的变化幅度差异同样显著．

（2）冻结过程中由于冻结诱导压力的产生，黏土0～0.375垂向深度内氯苯发生再次运移．随着冻融循环次数的增加，垂向深度0～0.375内的氯苯浓度呈下降趋势，垂向深度0.375～0.750内的氯苯浓度呈上升趋势，即冻融循环驱动氯苯向下运移．在本试验条件下，冻融循环对氯苯再运移有着显著影响，但驱动能力有限，不同冻融循环后氯苯浓度变化率最小的为3.51%，最大的不超过24%．

（3）自发入渗和冻融循环过程中，毛细力、重力和冻结诱导压力的相互作用控制着氯苯在不同垂向深度的运移．入渗初期0～0.375深度内Bond数大于1促进氯苯向下运移，直到氯苯所受毛细力与重力达到平衡．冻结过程中垂向深度0～0.375内毛细力的减小以及冻结诱导压力的产生促进氯苯继续向下运移，对于低饱和度的0.375～0.750深度，因冻结诱导压力未对毛细力形成数量级上的优势导致氯苯在垂向上没有发生明显的运移．

References

Camenzuli, D., Freidman, B. L., 2015. On-Site and In Situ Remediation Technologies Applicable to Petroleum Hydrocarbon Contaminated Sites in the Antarctic and Arctic. *Polar Research*, 34(1): 24492. https://doi.org/10.3402/polar.v34.24492

Chen, Y. Q., Dou, Z., Zhang, B. T., et al., 2024. Quantitative Response of the Spatial Distribution of Diesel Oil to Freezing and Thawing Temperatures in Groundwater. *Water Research*, 261: 121997. https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121997

Cochennec, M., Davarzani, H., Davit, Y., et al., 2022. Impact of Gravity and Inertia on Stable Displacements of DNAPL in Highly Permeable Porous Media. *Advances in Water Resources*, 162: 104139. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2022.104139

Chen, Y. J., Yang, J., Li, Q. Q., 2025. Occurrence Characteristics of NAPL Phase and Its Ecological Risk Assessment Based on Multi-Phase Extraction. *China Environmental Science*, 45(6): 3331－3342(in Chinese with English abstract).

Dillinger, A., Esteban, L., 2014. Experimental Evaluation of Reservoir Quality in Mesozoic Formations of the Perth Basin (Western Australia) by Using a Laboratory Low Field Nuclear Magnetic Resonance. *Marine and Petroleum Geology*, 57: 455－469. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.06.010

Essaid, H. I., Bekins, B. A., Cozzarelli, I. M., 2015. Organic Contaminant Transport and Fate in the Subsurface: Evolution of Knowledge and Understanding. *Water Resources Research*, 51(7): 4861－4902. https://doi.org/10.1002/2015WR017121

Fu, X. Q., Kokkinaki, A., Shi, X. Q., et al., 2023. An Ice-Air-Water-NAPL Multiphase Model for Simulating NAPL Migration in Subsurface System under Freeze-Thaw Condition. *Journal of Contaminant Hydrology*, 257: 104214. https://doi. org/10.1016/j. jconhyd.2023.104214

Hu, Y. Q., Zhao, C. N., Zhao, J. Z., et al., 2020. Mechanisms of Fracturing Fluid Spontaneous Imbibition Behavior in Shale Reservoir: A Review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 82: 103498. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103498

Hsieh, L., Rong, H. F., He, L., et al., 2024. Impact of Freeze-Thaw Cycles on the Remobilization Behaviors of Microplastics in Natural Soils. *Environmental Pollution*, 363: 125143. https://doi. org/10.1016/j.envpol.2024.125143

Leuther, F., Schlüter, S., 2021. Impact of Freeze-Thaw Cycles on Soil Structure and Soil Hydraulic Properties. *Soil*, 7(1): 179—191. https://doi.org/10.5194/soil-7-179-2021

Liu, J. P., Yang, P., Yang, Z. J., 2021. Water and Salt Migration Mechanisms of Saturated Chloride Clay during Freeze-Thaw in an Open System. *Cold Regions Science and Technology*, 186: 103277. https://doi. org/10.1016/j.coldregions.2021.103277

Luciano, A., Viotti, P., Papini, M. P., 2010. Laboratory Investigation of DNAPL Migration in Porous Media. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1—3): 1006—1017. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.141

Ma, A. L., Liu, H., Mao, S. J., et al., 2022. Distribution Characteristics of Dissolved Manganese in the Lateral Hyporheic Zone between River and Groundwater in the Lower Reaches of the Han River. *Earth Science*, 47(2): 729—741(in Chinese with English abstract).

Mao, D. Q., Lu, L., Revil, A., et al., 2016. Geophysical Monitoring of Hydrocarbon-Contaminated Soils Remediated with a Bioelectrochemical System. *Environmental Science & Technology*, 50(15): 8205—8213. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00535

Meng, L., Zuo, R., Wang J. S., et al., 2017. Quantitative Source Apportionment of Groundwater Pollution Based on PCA-APCS-MLR. *China Environmental Science*, 37(10): 3773—3786 (in Chinese with English abstract).

Molnar, I. L., Gerhard, J. I., Willson, C. S., et al., 2020. Wettability Effects on Primary Drainage Mechanisms and NAPL Distribution: A Pore-Scale Study. *Water Resources Research*, 56: e2019WR025381. https://doi.org/10.1029/2019WR025381

Omirbekov, S., Colombano, S., Alamooti, A., et al., 2023. Experimental Study of DNAPL Displacement by a New Densified Polymer Solution and Upscaling Problems of Aqueous Polymer Flow in Porous Media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 252: 104120. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.104120

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. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.06.004

Qi, S. Q., Luo, J., O'Connor, D., et al., 2020. Influence of Groundwater Table Fluctuation on the Non-Equilibrium Transport of Volatile Organic Contaminants in the Vadose Zone. *Journal of Hydrology*, 580: 124353. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124353

Qin, L., Wang, H., Li, S. G., et al., 2025. Nuclear Magnetic Resonance Study of Changes in Unfrozen Water and Pore Characteristics in Frozen Coal. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 65(3): 601—613 (in Chinese with English abstract).

Qin, Z. J., Zhu, M. Y., Liao, G. Z., et al., 2024. Oil Viscosity Evaluation Method of the Shale Oil Formations with NMR Logging. *Chinese Journal of Geophysics*, 67(5): 2057—2067 (in Chinese with English abstract).

Rao, B. Q., Su, X. Y., Qiu, S. X., et al., 2019. Meso-Mechanism of Mechanical Dewatering of Municipal Sludge Based on Low-Field Nuclear Magnetic Resonance. *Water Research*, 162: 161—169. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.067

Ren, M. Z., Wang, J., Wang, Z. Y., et al., 2022. Activated Carbon Adsorption Coupled with Ozonation Regeneration for Efficient Removal of Chlorobenzene. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2): 107319. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107319

Schroth, M. H., Istok, J. D., Selker, J. S., 1998. Three-Phase Immiscible Fluid Movement in the Vicinity of Textural Interfaces. *Journal of Contaminant Hydrology*, 32(1—2): 1—23. https://doi. org/10.1016/S0169-7722(97)00069-7

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. https://doi. org/10.1016/j. watres.2023.120649

Shi, X. Q., Jiang, B. L., Wu, J. C., et al., 2012. Numerical Analysis of the Effect of Leakage Rate on Dense Non-Aqueous Phase Liquid Transport in Heterogonous Porous Media. *Advances in Water Science*, 23(3): 376—382 (in Chinese with English abstract).

Silva, J. A. K., Martin, W. A., Johnson, J. L., et al., 2019. Evaluating Air-Water and NAPL-Water Interfacial Ad-

sorption and Retention of Perfluorocarboxylic Acids within the Vadose Zone. *Journal of Contaminant Hydrology*, 223: 103472. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.03.004

Singh, K., Niven, R. K., Senden, T. J., et al., 2011. Remobilization of Residual Non-Aqueous Phase Liquid in Porous Media by Freeze-Thaw Cycles. *Environmental Science & Technology*, 45(8): 3473－3478. https://doi.org/10.1021/es200151g

Tan, H. Y., Wen, Z., Zhu, Q., et al., 2022. Experimental and Simulation Study on Reaction Migration of Chlorinated Hydrocarbons Based on Electrochemical-Hydrodynamic Circulation System in Sand Tank. *Earth Science*, 47(11): 4184－4195 (in Chinese with English abstract).

Tian, H. H., Wei, C. F., 2020. Characterization and Quantification of Pore Water in Clays during Drying Process with Low-Field NMR. *Water Resources Research*, 56(10): e2020WR027537. https://doi.org/10.1029/2020WR027537

Wang, C., Su, X. S., Lyu, H., et al., 2021. Remobilization of LNAPL in Unsaturated Porous Media Subject to Freeze-Thaw Cycles Using Modified Light Transmission Visualization Technique. *Journal of Hydrology*, 603: 127090. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.127090

Wang, H. T., Xu, H. X., Guo, Q. Z., et al., 2019. Dense Non-Aqueous Phase Liquid Source Zone Architecture and Dissolution in Saturated Porous Media. *China Environmental Science*, 39(8): 3474－3483 (in Chinese with English abstract).

Weng, L., Wu, Z. J., Liu, Q. S., et al., 2021. Evolutions of the Unfrozen Water Content of Saturated Sandstones during Freezing Process and the Freeze-Induced Damage Characteristics. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 142: 104757. https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2021.104757

Winter, J., Ippisch, O., Vogel, H. J., 2015. Dynamic Processes in Capillary Fringes. *Vadose Zone Journal*, 14(5): vzj2015-04. https://doi.org/10.2136/vzj2015.04.0059

Xu, W. S., Li, K. S., Chen, L. X., et al., 2021. The Impacts of Freeze-Thaw Cycles on Saturated Hydraulic Conductivity and Microstructure of Saline-Alkali Soils. *Scientific Reports*, 11: 18655. https://doi.org/10.1038/s41598-021-98208-0

Xie, W. Y., Li, M., Jiang, D. D., et al., 2025. Impact of Aquifer Heterogeneity on the Migration and Natural Attenuation of Multicomponent Heavy Dense Nonaqueous Phase Liquids (DNAPLs) in a Retired Chemically Polluted Site. *Processes*, 13(8): 2338. https://doi.org/10.3390/pr13082338

Yang, G., Xu, R., Tian, Y. S., et al., 2024. Data-Driven Methods for Flow and Transport in Porous Media: A Review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 235: 126149. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2024.126149

Yao, W., Gu, X. X., Wang, A., et al., 2024. Dynamic Characteristics and Mechanism of Representative Elementary Volume of LNAPL Saturation under Freeze-Thaw Cycles. *Journal of Hydrology*, 639: 131602. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2024.131602

Yao, W., Lyu, H., Su, X. S., et al., 2026. Breakthrough Mechanism of LNAPL in Shallow Layered Heterogeneous Aqueous Media during Freeze-Thaw Process. *Journal of Hydrology*, 664: 134629. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2025.134629

中文参考文献

陈窈君，杨洁，李青青，2025. 多相抽提条件下NAPL相赋存特征和生态风险评估. 中国环境科学，45(6): 3331－3342.

马奥兰，刘慧，毛胜军，等，2022. 汉江下游河水－地下水侧向交互带中溶解态锰的分布特征. 地球科学，47(2): 729－741.

孟利，左锐，王金生，等，2017. 基于PCA-APCS-MLR的地下水污染源定量解析研究. 中国环境科学，37(10): 3773－3786.

秦雷，王辉，李树刚，等，2025. 冻结煤未冻水与孔隙特征变化核磁共振研究. 清华大学学报(自然科学版)，65(3): 601－613.

秦志军，朱明月，廖广志，等，2024. 页岩油地层原油黏度的核磁共振评价方法. 地球物理学报，67(5): 2057－2067.

施小清，姜蓓蕾，吴吉春，等，2012. 非均质介质中重非水相污染物运移受泄漏速率影响数值分析. 水科学进展，23(3): 376－382.

谭皓月，文章，朱棋，等，2022. 基于砂槽电化学－水动力学循环系统氯代烃反应迁移实验与模拟研究. 地球科学，47(11): 4184－4195.

王慧婷，徐红霞，郭琼泽，等，2019. 饱和多孔介质中DNAPL污染源区结构及质量溶出. 中国环境科学，39(8): 3474－3483.