

审稿意见回复：审稿专家 1

修改意见	作者回复
(1) 反应性溶质一维运移示意图 1, 信息还不完整, 也不直观形象, 建议完善改进	<p>(1) 谢谢审稿专家的建议, 我们对图 1 进行了修改优化, 也补充了相应的文字介绍。为了便于理解, 我们还增加了模型对应的室内试验图:</p> <p>(1.1 控制方程)</p> <p>“图 1 (a) 展示了模型对应的试验过程, 初始时刻土柱中存在均匀分布的污染物, 药剂从注入口 ($x = 0$) 进入, 流经污染土柱后从出流口 ($x = L$) 流出。图 1 (b) 为一维模型的示意图, 药剂同样从入渗边界进入污染土柱中, 考虑液相药剂和液相污染物的一维对流、弥散作用以及化学氧化反应; 考虑污染物固相与液相之间的平衡-非平衡吸附作用; 考虑土壤有机质与液相药剂的 NOD 反应。本模型只考虑液相和吸附相污染物, 不考虑 NAPL 相污染物。”</p> <p>(a) 试验示意图</p> <p>(b) 一维模型示意图</p>

<p>(2) SPSM 模型在正文中缺少解释说明，不易理解，建议有补充说明</p>	<p>(2) 谢谢审稿专家的建议，对 SPSM 模型的介绍以及本模型相较于 SPSM 模型的优越性在第 1.3 节中进行了补充说明：</p> <p>(1.3 模型验证)</p> <p>“ Gramling 等^[21] 提出了 Standard Pore-Scale Mixed (SPSM) 模型，也将模型结果与双分子反应性溶质运移实验进行对比。SPSM 模型考虑了溶质的对流、弥散和化学反应作用，但未考虑溶质的吸附作用。通过对比可以发现本文模型的计算结果与实验数据吻合良好，显著优于 SPSM 模型，验证了本文模型的正确性和优越性，同时也说明忽略溶质的吸附作用会导致数值模拟结果与真实运移情况存在较大偏差。”</p>
<p>(3) ISCO 模型为什么叫理想介质原位氧化模型，专业领域中有此说法吗？</p>	<p>(3) 谢谢审稿专家的建议，ISCO 模型的名称现已修改为原位化学氧化模型，文章中对应的内容均已调整修改。</p>
<p>(4) 污染物含量的单位为什么是 mol/m²？</p>	<p>(4) 图 5 和图 6 中展示的是不同相态污染物在土柱中的总体含量。污染物的单位是 mol/m³，污染物含量其实是污染物在一维土柱中的总体含量，单位是 mol/m²，很抱歉让审稿专家产生了误解。为此，我们在第 2.2 节中对污染物含量进行了解释说明：</p> <p>(2.2 平衡与非平衡吸附模型中污染物运移规律对比)</p> <p>“ 在实际修复工程中往往更加关注污染场地中污染物总量的变化情况，并以此来评价整体修复效果。因此，本节对各相态污染物在土柱中的总体含量进行研究。图 5 为两类模型在药剂注入过程中污染物总含量、液相污染物含量、平衡吸附相污染物含量以及非平衡吸附相污染物含量随 PV 的变化曲线。在 ISCO 模型中，污染物总含量为液相污染物和平衡吸附相污染物含量之和，在 NS-ISCO 模型中，污染物总含量为液相污染物、平衡吸附相污染物以及非平衡吸附相污染物含量之和。可以发现对于 ISCO 模型，随着 PV 的增加，在氧化反应的作用下土柱中污染物总含量快速降低，当</p>

	<p>达到 PV_1 时，污染物总含量、液相污染物含量和平衡吸附相污染物含量同时为零，说明此时土柱中的污染物已全部去除，PV_1 可认为是在平衡吸附条件下完成修复所需的孔隙体积。而对于 NS-ISCO 模型，当达到 PV_1 时，仅有平衡吸附相污染物含量降为零，此刻土柱中仍存在液相污染物与非平衡吸附相污染物，污染物总含量约为 4.2 mol/m^2。随后液相和非平衡吸附相缓慢降低，直至孔隙体积达到 PV_2 时，污染物总含量、液相污染物和非平衡吸附相污染物才完全去除，PV_2 可认为是在非平衡吸附条件下完成修复所需的孔隙体积。”</p> <p>图 5 和图 6 对应的文字表述也进行了相应的修改调整。</p>
(5) 表 3 属于重复表达，建议删除	(5) 谢谢审稿专家的建议，表 3 和相应文字内容已修改删除。
(6) 药剂孔隙体积，似乎专业领域也无此叫法	<p>(6) 目前相关文献中使用较多的是“孔隙体积”这一说法，本文也将“药剂孔隙体积”修改为“孔隙体积”，并对相应的文字及图表进行了修改：</p> <p>(2.1 溶质在土柱中的分布规律)</p> <p>“本文采用无量纲化的孔隙体积(PV)表征溶质迁移过程，孔隙体积定义为注入土柱的累计液体量与多孔介质总孔隙体积之比。”</p>
(7) 论文基于药剂孔隙体积比 R_{pv} 的概念，给出了集中拖尾效应严重程度的划分，有何理论或工程依据呢？	<p>(7) 谢谢审稿专家的建议，药剂孔隙体积比 R_{pv} 的提出既参考了现有学者的研究方法，也考虑了实际工程情况：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 本文文献 7 研究了非均质地层中溶质运移存在的拖尾现象，作者通过无量纲运移时间表征拖尾情况的严重程度，无量纲运移时间的定义为非均质地层溶质的击穿时间减去均质地层溶质的击穿时间。而本文提出的 R_{pv} 同样是将非平衡吸附对应的孔隙体积与平衡吸附对应的孔隙体积进行对比，以此来评价拖尾效应的严重程度。 2) 拖尾效应对实际工程造成的危害主要体现在施工工期的延长和施工成本的

	<p>增加，而本文提出的孔隙体积概念与修复时间和药剂体积密切相关，随着拖尾严重程度的增加，孔隙体积增加，修复时间延长，同时药剂的注入体积也会增加，修复成本提高。通过 R_{pv} 的相对大小，可以更加直观地展现该修复场地由于拖尾效应导致的附加成本，这也有助于工程单位对该问题的理解，为后续决策提供基础。</p>
(8) 有机污染物在孔隙中的状态可能是非水相形式存在，简化为溶质形式是否会导致计算结果的较大误差也值得讨论	<p>(8) 谢谢审稿专家的建议，目前学者们的共识是原位化学氧化技术能有效修复溶解相和吸附相的污染物，对于 NAPL 相污染物的修复效果并不理想，需要与其他修复手段相结合。NAPL 相通常在污染源区赋存，在污染羽中含量较少，因此本模型更适用于污染羽原位氧化修复的模拟，若应用于 NAPL 相富集的区域确实会存在较大误差。在第 1.1 节中我们也对这个问题进行了说明：</p> <p>(1.1 控制方程)</p> <p>“本模型只考虑液相和吸附相污染物，不考虑 NAPL 相污染物。。”</p>

审稿意见回复：审稿专家 2

修改意见	作者回复
(1) “反应性”溶质一词来源于英语 active，指能在土中发生吸附？引言中应对其进行简单解释。反之，(ISCO)、(LEA) 等后文不出现的不必给出英文缩写	<p>(1) 谢谢审稿专家的建议。目前土壤中的溶质主要分为两种，第一种是非反应性溶质/保守性溶质，即溶质在土壤迁移过程中只涉及物理过程，包括对流、弥散、扩散作用等；第二种是反应性溶质，即溶质在迁移过程中，除了存在物理过程外，还存在化学过程（包括氧化-还原反应、酸碱反应、吸附-解吸附作用、沉淀-溶解作用等）和生物过程（包括生物降解、生物转化等）。在引言中我们也介绍了双分子反应性溶质的含义：</p> <p>(0 引言)</p> <p>“现有研究主要侧重于非平衡吸附作用对单一溶质运移的影响，而实际的地下水环境中几乎不存在单一溶质的运</p>

	<p>移，不同溶质之间会存在氧化-还原、催化反应等行为，而关于非平衡吸附作用对此类双分子反应性溶质运移影响的研究非常有限，导致吸附非平衡性对氧化修复过程中污染物迁移和去除的影响机制尚不明确。”</p> <p>LEA、ISCO 等后文不出现的英文缩写已按照专家的意见进行删除。</p>
(2) 摘要：“自然需氧量反应”针对的是药剂，建议与“污染物氧化反应”统一，修改为“药剂自然需氧量反应”以便于读者理解	(2) 谢谢审稿专家的建议，摘要部分相应内容已经修改。
(3) 章节 1.3：本文模型拟合效果要优于 SPSM 模型，建议说明原因，如：相比于 SPSM 模型本文模型有哪些改进	<p>(3) 谢谢审稿专家的建议，对 SPSM 模型的介绍以及本模型相较于 SPSM 模型存在的优越性在第 1.3 节中进行了补充说明。</p> <p>(1.3 模型验证)</p> <p>“Gramling 等^[21]提出了 Standard Pore-Scale Mixed (SPSM) 模型，也将模型结果与双分子反应性溶质运移实验进行对比。SPSM 模型考虑了溶质的对流、弥散和化学反应作用，但未考虑溶质的吸附作用。通过对比可以发现本文模型的计算结果与实验数据吻合良好，显著优于 SPSM 模型，验证了本文模型的正确性和优越性，同时也说明忽略溶质的吸附作用会导致数值模拟结果与真实运移情况存在较大偏差。”</p>
(4) 章节 3.2：简述本文提出的化学反应速率影响数与 Damköhler number (Da) 有何区别，以便突出创新	(4) Da 是针对单一溶质提出的表征非平衡吸附的无量纲参数，本文提出的化学反应速率影响数参考 Da 的概念，针对双分子反应性溶质提出表征化学反应与对流效应相对大小的无量纲参数。
(5) 章节 4：对于 ISCO 模型来说，应该仅需提及 PV2 即可，PV2=PV1=2.5 的描述会产生歧义，建议适当删减。类似之处检查全文	(5) 谢谢审稿专家的建议，第 4 节中相应内容已经修改。
(6) 章节 4：当 a=20 时，轻度拖尾区域是否超过了 50%，请核对相应的文字描述	<p>(6) 当 a=20 时，轻度拖尾区域已超过 65%，之前表述存在偏差，在第 4 节中相应内容已经修改。</p> <p>(4 非平衡吸附作用对污染物拖尾效应的量化分析)</p>

	<p>“当 $\tilde{a} = 20$ 时，有接近 65% 的区域属于轻度拖尾，当 \tilde{a} 增大到 200 时，轻度拖尾的区域已扩大至 85% 以上，再次说明了 \tilde{a} 是影响土壤非平衡吸附能力的重要参数。”</p>
--	--

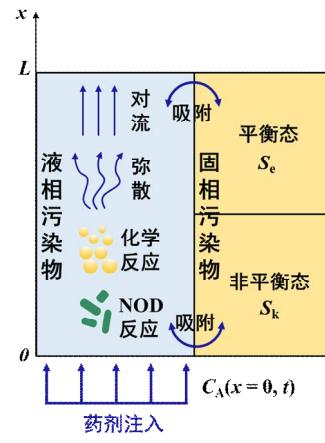
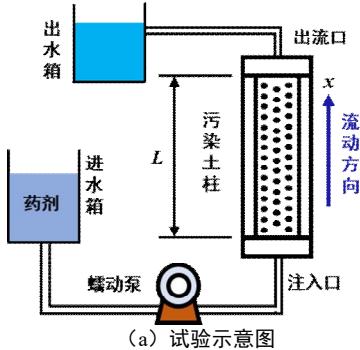
审稿意见回复：审稿专家 3

修改意见	作者回复
<p>该篇论文针对有机污染物具有非平衡吸附特征，建立了非平衡吸附作用下双分子反应性溶质一维运移数值模型，该模型可考虑反应性溶质在对流-弥散-吸附（平衡和非平衡）-反应（氧化反应和 NOD 反应）耦合作用下的运移过程。基于所建模型，研究了对流作用、氧化反应和非平衡吸附对污染物修复效率的影响，并量化分析了非平衡吸附作用对污染物拖尾效应的影响。该研究整体上具有一定的理论创新性，具体建议如下</p>	<p>非常感谢审稿专家对本文选题意义的认可，也非常感谢审稿专家提出的宝贵建议，现已根据建议对文章内容进行修改。</p>
<p>(1) 在摘要处，英文翻译与中文文字多处很好的对应。例如，“考虑了污染场地中反应性溶质对流、弥散、吸附（平衡和非平衡）、反应（污染物氧化反应和自然需氧量反应）耦合运移过程”未翻译。该处是论文创新性的重点，不应忽略。此外，“耦合运移过程”一词使用不准确，应当说“对流、弥散、吸附、反应等因素耦合作用下反应性溶质的运移过程”。最后则是中心词的不断变换，作者标题是“双分子反应性溶质”，但摘要中却出现了，有机化学物质、反应性溶质、污染物等中心词，应明确研究研究对象</p>	<p>(1) 谢谢审稿专家的建议，对应的英文翻译已补充，整体翻译内容也已进行校对修改；耦合运移部分已按照审稿专家的意见进行修改；摘要中的研究对象也进行了修改，双分子反应性溶质包含了污染物和氧化药剂，在后述的模型分析中我们主要关注污染物的多相态变化规律，因此在“研究结果表明”这一部分，我们还是选用了污染物的说法，这也与后文的分析内容相吻合：</p> <p>(摘要)</p> <p>“原位氧化技术目前已广泛应用于污染场地修复工程。针对溶质固有的非平衡吸附特征，建立了非平衡吸附条件下双分子反应性溶质一维运移模型，采用两点理论表征非平衡吸附过程，考虑了在对流、弥散、吸附（平衡和非平衡）、反应（污染物氧化反应和药剂自然需氧量反应）等因素耦合作用下双分子反应性溶质的运移过程，选用</p>

	<p>COMSOL Multiphysics 对所建模型进行数值求解。基于该模型系统分析了非平衡吸附、氧化反应等因素对溶质运移的影响规律。”</p> <p>“ The transport process of bimolecular reactive solutes under advection, dispersion, sorption (equilibrium and nonequilibrium), and reaction (pollutant oxidation and reagent natural oxygen demand) is considered, and COMSOL Multiphysics is used to solve the model numerically.”</p>
(2) 引言中,语言文字的逻辑性不强,有些割裂。例如,第一段讲污染场地的原位修复,第二段讲水中溶质运移,两者的逻辑关系在哪里?又如,非线性吸附和非平衡吸附是不同的概念,作者在举例说明非平衡吸附时却讲两者混在一起。此外,作者在引言中应着重描述现有研究存在的不足以及本研究的主要内容,不应过度夸大本研究的贡献	<p>(2) 谢谢审稿专家的建议。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 污染场地的氧化修复主要涉及药剂与污染物这两种溶质之间的反应,因此探明修复过程中这两种反应性溶质的变化情况对评价修复效果有重要意义。我们在引言中增加了反应性溶质运移与污染场地修复联系的相关内容。 2) 非线性吸附的内容放在引言中确实不合适,容易造成研究目标不明确,因此我们删除了相关内容。 3) 我们对引言部分做了修改,对现有研究存在不足以及本研究的主要内容进行了凝练。 <p>(0 引言)</p> <p>“反应性溶质的运移与污染场地氧化修复密切相关,近年来开发的多个反应性溶质运移模型已用于污染场地修复的实际工程中^[3,4]。在这些模型中,一般采用经典对流-弥散-吸附-反应方程描述反应性溶质的运移过程,该方程基于局部平衡假设”</p> <p>“现有研究主要侧重于非平衡吸附作用对单一溶质运移的影响,而实际的地下水环境中几乎不存在单一溶质的运移,不同溶质之间会存在氧化-还原、催化反应等行为,而关于非平衡吸附作用对此类双分子反应性溶质运移影响的研究非常有限,导致吸附非平衡性对氧化修复过程中污染物运移和去除的影响机制尚不明确。”</p>

	<p>本文基于非平衡吸附理论，将两点吸附模型与原位化学氧化模型相结合，建立了污染场地中双分子反应性溶质运移数值模型。利用大型有限元数值仿真平台 COMSOL Multiphysics 进行建模求解，研究了非平衡吸附-解吸作用下溶质的运移规律和污染去除机制。本研究有助于理解药剂和污染物的迁移转化规律，可以为污染场地的修复设计及修复效果评价提供理论依据。”</p>
(3) 符号存在问题。在论文语言中，如 A、B、C 应统一正体还是斜体。此外，C 已用来描述溶质的浓度，不应再用来表示溶质的类型。此外，在模型建立过程中，一些符号的下标是正体，在图片中却是斜体，如 Se。由于论文中符号较多，应注重符号的统一问题	<p>(3) 谢谢审稿专家的建议，我们将代表反应物和生成物的参数均设置为正体，并采用“Product”来表示生成物的浓度。对应的文字已进行修改：</p> <p>(1.1 控制方程)</p> <p>“现有研究中通常将 $A + B \rightarrow Product$ 作为双分子氧化反应的基准类型，其中反应物与生成物均为溶质 [23,24]。”</p> <p>“式中，C_A、C_B、$C_{Product}$ 分别为药剂液相浓度、污染物液相浓度和生成物液相浓度”。</p> <p>所有图片均按照审稿专家的要求进行校对修改，保证图片与正文中的符号统一。</p>
(4) 在所建模型中，作者是依据一维土柱所建模型。在一般印象中，一维土柱是竖向的，模型的示意图却是横向的，作者应说明这一点。此外，为更好的理解，建议作者在概念图的基础上，可补充相应的实物图	<p>(4) 谢谢审稿专家的建议，本文中的示意图是为了方便展示，所以设置为横向，但对应的土柱试验为竖向。为了避免误解，我们将模型示意图改为竖向，并补充了对应的竖向室内实验图，相应的文字也进行了修改：</p> <p>(1.1 控制方程)</p> <p>“图 1 (a) 展示了模型对应的试验过程，初始时刻土柱中存在均匀分布的污染物，药剂从注入口 ($x = 0$) 进入，流经污染土柱后从出流口 ($x = L$) 流出。图 1 (b) 为一维模型的示意图，药剂同样从入渗边界进入污染土柱中，考虑液相药剂和液相污染物的一维对流、弥散作用以及化学氧化反应；考虑污染物固相与液相之间的平衡-非平衡吸附作用；考虑土壤有机质与液相药剂的 NOD</p>

反应。本模型只考虑液相和吸附相污染物，不考虑 NAPL 相污染物。”



(5) 在表 2 中，平衡吸附占总吸附的比例应始终小于 1，而表 2 中的数值却等于 1？另一方面，作者并未举例给出，药剂和污染物的具体名称，但却直接给出了药剂和污染物的扩散系数，应举例说明对应的工程情况，这样的研究和分析才更有工程意义。在后续分析时也同样存在这样的问题

(5) 谢谢审稿专家的建议。

- 1) 表 2 展示了 NS-ISCO 和 ISCO 两个模型的相关参数，其中 ISCO 模型并未考虑介质对污染物的非平衡吸附作用，模型中的吸附均为平衡吸附，因此平衡吸附占总吸附的比例为 1。第 1.1 节中也说明了 ISCO 模型“考虑土壤介质对污染物的平衡吸附作用”。很抱歉让审稿专家产生误解，我们将表 2 的第一行进行了修改，以便更好区分两个模型；
- 2) 我们非常同意审稿专家的意见，在第 1.3、2、3 节中我们补充了相关的内容：

(1.3 模型验证)

“实验选取的双分子反应性溶质为 CuSO₄ 和 EDTA⁴⁻。”

(2 非平衡吸附对溶质运移的影响机制)

“本文模拟的工况为：通过注入的方式将修复药剂高锰酸钾持续注入至含

	<p>有均匀分布三氯乙烯的污染土柱中，研究修复过程中溶质的迁移变化情况。”</p> <p>(3 对流作用、氧化反应和非平衡吸附对污染物修复效率的影响)</p> <p>“模拟的工况与第 2 节相同。”</p>
(6) 文中所建模型是对应一维水平土柱情况所建的模型，但一维水平土柱所对应的工况与污染场地实际的工程并不一致。在第 3 节，作者基于所建模型分析了污染场地的修复情况，这里参数范围的选定是如何确定的？	<p>(6) 谢谢审稿专家的建议，</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 本文的一维模型确实不能体现三维复杂场地下污染修复的真实过程，但本文模拟的一维水平土柱工况是修复过程的一种合理简化，即通过注入的方式将修复药剂注入至污染区域，研究两种溶质的变化情况。而且本文也主要致力于揭示非平衡吸附对反应性溶质影响机制，实际工况中土层异质性、裂隙粗糙度等因素对溶质迁移的影响非常有意义且值得研究，但本文由于体量有限，并未对这些因素进行探究； 2) 第三节中佩克莱数、化学反应速率影响数、非平衡吸附速率影响数的取值范围均参照了相关文献。如佩克莱数的取值主要参考了文献 7，该文献研究了多种异质性对反应性溶质迁移的影响，并分析了佩克莱数为 $100/1000/10000/100000/1000000/+∞$ 这 6 种情况下污染物的迁移情况，本文参考了该文章中的取值范围。而对于平衡吸附比例影响数 \tilde{f}，由于平衡吸附占比 f 的取值范围为 $[0,1]$，则 \tilde{f} 的取值范围为 $[0.38,1]$，因此我们在取值范围内选取了 $0.38/0.5/0.7/0.9/1$ 这 5 个递增的值进行研究。
(7) 文中一些名词应做一些补充解释。如拖尾效应，作者多次提及拖尾效应，但从头至尾也未见到什么是拖尾效应？对应岩土工程中并不十分常见的名词，在出现后应补充相应的解释，以便理解	<p>(7) 谢谢审稿专家的建议，在引言中，我们对拖尾现象进行了解释，并介绍了拖尾效应导致的危害以及出现的原因：</p> <p>(0 引言)</p> <p>“另外在修复初期，污染物去除速率较高，而随着修复的持续进行，去除速率逐渐降低，污染物浓度也趋向于水平渐近线并难以进一步降低，这种现象即拖尾效应，其本质是污染物在相间的</p>

	非平衡态迁移，主要归因于污染物非平衡吸附-解吸、土层异质性等因素 ^[7] 。因此，在溶质迁移方程中考虑吸附过程的非平衡性对准确模拟溶质迁移中出现的拖尾、回弹等现象有重要意义。”
(8) 在定义新名词，表达新的概念时，应作相应的说明，补充相应的背景知识。在第 4 节，作者自定义提出药剂孔隙体积比 (RPV) 的概念，并将该概念与拖尾效应结合起来，该种结合和判断标准的合理性，应作补充说明	<p>(8) 谢谢审稿专家的建议，药剂孔隙体积比 R_{pv} 的提出既参考了现有学者的研究方法，也考虑了实际工程情况：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 本文文献 7 研究了非均质地层中溶质迁移存在的拖尾现象，作者通过无量纲迁移时间表征拖尾情况的严重程度，无量纲迁移时间的定义为非均质地层溶质的击穿时间减去均质地层溶质的击穿时间。而本文提出的 R_{pv} 同样是将非平衡吸附对应的孔隙体积与平衡吸附对应的孔隙体积进行对比，有效评价拖尾效应的严重程度。 2) 拖尾效应对实际工程造成危害主要体现在施工工期的延长和施工成本的增加，而本文提出的孔隙体积概念与修复时间和药剂体积密切相关，随着拖尾严重程度的增加，孔隙体积增加，修复时间增加，同时药剂的注入体积也会增加，修复成本提高。通过 R_{pv} 的参数大小，可以更加直观的告诉工程单位该场地由于拖尾效应带来的附加成本，有助于工程单位对该问题的理解，也有助于对修复方案进行有效调整。
(9) 作者通篇在讲所建模型以及相关分析，仅在引言中表达了本文研究的贡献和意义。建议作者补充本文研究与污染场地修复技术（原位氧化技术）的关联	(9) 谢谢审稿专家的建议，本文的研究对象为双分子反应性溶质，而对于污染场地氧化修复技术而言，最关键的是污染物与药剂之间的化学反应作用，污染物和药剂就是典型的双分子反应性溶质，了解非平衡吸附作用下污染物和药剂的迁移机理，能够更好优化修复方案，提升修复效果。为了补充两者的关联，我们从两方面进行了扩充说明：首先在引言部分强化了反应性溶质迁移与污染场地修复的逻辑关系；其次在第 4 节补充了本模型有关拖尾效应的研究可以如何指导实际修复工程：

(0 引言)

“反应性溶质的运移与污染场地氧化修复密切相关，近年来开发的多个反应性溶质运移模型已用于污染场地修复的实际工程中^[3,4]。在这些模型中，一般采用经典对流-弥散-吸附-反应方程描述反应性溶质的运移过程，该方程基于局部平衡假设”

(4 非平衡吸附作用对污染物拖尾效应的量化分析)

“本节所总结的不同参数组合对拖尾效应的影响程度可以为污染场地的分类、评价和修复提供参考。当场地修复参数组合对应重度和中度拖尾情况时，需要对修复场地开展长期现场监测，同时可以利用缓释等技术延长药剂在污染场地的停留时间，减少拖尾现象。而对于轻度拖尾场地，采用常规修复手段即可满足要求。”