

# 渗滤液污染羽中沉积物氧化还原缓冲能力研究

董军<sup>1</sup>, 赵勇胜<sup>1\*</sup>, 王翊虹<sup>2</sup>, 陈忠荣<sup>2</sup>, 刘莹莹<sup>1</sup>, 韩融<sup>1</sup>

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130026; 2. 北京市地质工程勘察院, 北京 100037)

**摘要:** 通过土柱模拟实验研究含水层沉积物的氧化还原缓冲能力及其在不同氧化还原带中的变化。结果表明, 随着污染的加重, 沉积物的氧化容量(OXC)减小, 而还原容量(RDC)升高。在未受污染的沉积物中,  $\text{Fe}^{3+}$  是 OXC 的主要组成, 约占 OXC 的 70.5%; TOC 是 RDC 的主要组成, 约占 RDC 的 98.7%。在厌氧环境中大部分无定型和部分晶体态  $\text{Fe}^{3+}$  被还原, 还原产物主要以  $\text{FeCO}_3$  和  $\text{FeS}$  形式沉淀; 在产甲烷带/硫酸盐还原带和铁还原带中,  $\text{Fe}^{2+}$  的沉积使得可离子交换态  $\text{Fe}^{2+}$  含量由原样中的 0.5% 分别升高至 3% 和 1.84%。因此  $\text{Fe}^{3+}$  是含水层中主要的氧化还原缓冲剂,  $\text{Fe}^{3+}$  还原  $\text{Fe}^{2+}$  沉淀和  $\text{Fe}^{2+}$  的离子交换等作用大大减小了厌氧渗滤液污染羽的扩展, 对进入含水层的还原性污染物有重要的缓冲作用。

**关键词:** 渗滤液; 氧化还原缓冲; 沉积物; 氧化容量; 还原容量

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2558-06

## Study on Redox Buffering of Landfill Leachate Contaminated Aquifer Sediments

DONG Jun<sup>1</sup>, ZHAO Yong-sheng<sup>1</sup>, WANG Yihong<sup>2</sup>, CHEN Zhong-rong<sup>2</sup>, LIU Ying-ying<sup>1</sup>, HAN Rong<sup>1</sup>

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Geotechnical Exploration Institute of Beijing Municipality, Beijing 100037, China)

**Abstract:** A soil column filled with sandy soil was constructed to investigate redox buffering capacity of aquifer sediments and its variation in different redox zones. Results indicated that with the aggravating of landfill leachate pollution, the oxidation capacity (OXC) of sediments was decrease, and the reduction capacity (RDC) of sediments was increase. In uncontaminated aquifer sediments,  $\text{Fe}^{3+}$  was a main component of OXC, and account for about 70.5% of OXC; TOC was a main component of RDC, and account for about 98.7% of RDC. In anaerobic environment, large fraction of amorphous  $\text{Fe}^{3+}$  and part of crystalline  $\text{Fe}^{3+}$  were reduced, and the reduced product was mainly precipitated as  $\text{FeCO}_3$  and  $\text{FeS}$ . In methanogenic zone/sulfate reduction zone and iron reduction zone, deposit of  $\text{Fe}^{2+}$  led to ion-exchangeable  $\text{Fe}^{2+}$  content increased from 0.5% of uncontaminated aquifer sediments to 3% and 1.84% respectively. Therefore, sediment-bound iron may act as a very significant redox buffer in polluted aquifer, the reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  and fowling precipitation and ion exchange onto the sediment of  $\text{Fe}^{2+}$  substantially reduces the size of the anaerobic leachate pollution plume, which may contribute substantially to the buffering of entering reduced species.

**Key words:** landfill leachate; redox buffering; sediments; oxidation capacity; reduction capacity

地下环境中存在多种最终电子受体, 如  $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_2$  等, 当微生物利用这些最终电子受体对污染物进行降解时, 一方面, 由于这些最终电子受体争夺最终电子能力的差异, 在水流方向上就形成了一系列顺序氧化还原带, 依次为产甲烷带、硫酸盐还原带、铁锰还原带、硝酸盐还原带和氧还原带, 它们对污染物的降解起重要作用<sup>[1~4]</sup>; 另一方面, 微生物在分解有机物时有降低氧化还原电位的趋势, 沉积物中的每一种最终电子受体都可以使污染地下水的氧化还原电位保持在一定的水平, 直到这种电子受体被完全还原, 这种作用就是氧化还原缓冲, 也就是说在有电子供体存在的条件下, 最终电子受体能够保持稳定的电子活度或氧化还原电位的趋势或能力<sup>[5~7]</sup>。因此, 当有机物和其它还原性物质, 如甲烷、铵离子、硫化氢和溶解性铁等进入氧化性含水层时, 就会发生一系列氧化

还原缓冲反应。

氧化还原缓冲作用通常发生在垃圾填埋场的下游, 它改变了污染羽的化学性状, 影响了污染物的衰减。垃圾渗滤液中的高浓度有机物质和  $\text{NH}_4^+$  具有很强的还原性, 在氧化还原反应中具有很强的提供电子的能力, 提供的电子被溶解性或固态电子受体所接受。因此, 渗滤液的污染过程可以看作是氧化还原滴定过程。研究含水层沉积物的氧化还原缓冲能力对垃圾填埋污染场地的控制和风险评价具有重要意义。本文通过土柱模拟实验对含水层沉积物的氧化还原缓冲作用及其在各顺序氧化还原带中的变化

收稿日期: 2005-12-24; 修订日期: 2006-03-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2004CB418505);  
国家自然科学基金项目(50478006); 吉林大学“985 工程”项目; 吉林大学研究生创新中心项目

作者简介: 董军(1976~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水土环境

污染控制与治理技术, E-mail: dongjun@jlu.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: zhaoyongsheng@jlu.edu.cn

进行研究.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置 .材料

实验装置是1个长为90cm、内径为7cm的有机

玻璃柱, 实验土原样(未被污染的新鲜土样)为取自长春市伊通河畔20cm以下的砂土(扰动样), 湿度为15%, pH为7.37. 实验用渗滤液取自长春市裴家垃圾填埋场, 其初始基本性质详见表1.

### 1.2 实验方法

表1 渗滤液的基本性质<sup>1)</sup>/ mg·L<sup>-1</sup>

Table 1 Properties of landfill leachate/ mg·L<sup>-1</sup>

pH	Eh	电导率	TOC	COD	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	总 Fe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N
7.86	-267.7	257.6	1 863.87	7 891.23	12 954.4	23.42	28.63	1 014.56

1)电导率单位为mS/m; Eh单位为mV

将土样用2mm的筛子筛分, 然后分若干次填入柱内, 压实使其密度为1.53 g/cm<sup>3</sup>, 测得孔隙度为0.43; 总填充高度为80cm. 垂直自下而上将垃圾渗滤液注入实验模拟柱, 流速为7 cm/d, 当顺序氧化还原带明显出现时, 在不同取样口(间距为12cm)同时取样10g并立即按相应实验方法处理和检测, 以

减小取样和放置对实验结果的影响. 检测指标包括土样中的Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、有机质、氧化容量(OXC)和还原容量(RDC)等. 有机质采用重铬酸钾容量法测得; OXC和RDC通过计算所得<sup>[8,9]</sup>; 沉积物中各种形态Fe<sup>3+</sup>和Fe<sup>2+</sup>的提取方法详见表2<sup>[5,10]</sup>, 分析方法采用常规方法<sup>[11]</sup>.

表2 化学提取法分析含水层沉积物中的铁

Table 2 Chemical extractions used for qualification of iron species in aquifer sediments

萃取液	目标	样品/g	体积/mL	分析项目
1mol/L CaCl <sub>2</sub> , pH 7	可交换 Fe <sup>2+</sup>	1.0	10	Fe <sup>2+</sup>
NaAc, pH 5	FeCO <sub>3</sub>	1.0	10	Fe <sup>2+</sup>
0.5 mol/L HCl, 20℃	FeS, FeCO <sub>3</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub>	1.0	10	Fe <sup>2+</sup> , 总 Fe
5 mol/L HCl, 20℃	总 Fe <sup>2+</sup> (FeS <sub>2</sub> 除外), 总 Fe <sup>3+</sup>	1.0	10	Fe <sup>2+</sup> , 总 Fe
Ti(III)-EDTA	Fe(OH) <sub>3</sub> , FeOOH, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	10	总 Fe

## 2 结果与讨论

以下各图中的MGZ SRZ JRZ NRZ 和 ORZ 分布代表产甲烷带、硫酸盐还原带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带.

### 2.1 OXC 和 RDC

含水层沉积物的氧化还原缓冲能力通常用OXC和RDC来衡量. OXC是衡量含水层沉积物接受电子的能力大小的参数, 指每g沉积物所能接受的μmol电子数, 是评价地下环境氧化能力的指标, 其大小主要取决于地层中最终电子受体的多少及其有效性. 低氧化容量的环境, 容易形成低氧化还原水平的带(如产甲烷带), 而高氧化容量的环境则会限制产甲烷带的形成. 同理, RDC是衡量含水层沉积物提供电子能力大小的参数, 指每g沉积物所能提供的μmol电子数, 是评价地下环境还原能力的指标, 其大小主要取决于还原性物质或电子供体的多少. OXC越大就说明沉积物对渗滤液污染的氧化还原缓冲能力越强, 同样RDC越大说明沉积物对渗滤液污染的氧化还原缓冲能力越小.

从图1可以看出, 产甲烷带、铁还原、硝酸盐还原带和氧还原带沉积物的OXC分别为14.18、18.29、20.06和24.45 μmol/g, OXC依次升高, 但都小于原样27.92 μmol/g, 这说明柱内的土壤均有不同程度的污染, 在污染越严重的区域, 土壤中越多的氧化性物质被还原, OXC就越小, 当其中的氧化性物质完全被还原时, 沉积物就失去了氧化还原缓冲能力. 从图2可知, 原样中组成OXC的Fe<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>和TOC及其它组分分别占70.5%、11.1%和18.4%. Fe<sup>3+</sup>在未污染沉积物的OXC中占了较大的比重; 在厌氧还原环境, 如产甲烷带/硫酸盐还原带和铁还原带的含量大幅减少, 分别仅占15%和28.3%, 而在氧化环境中, 如硝酸盐还原带和氧还原带含量较高, 分别占41%和56.3%. 由此推断, Fe<sup>3+</sup>可能对污染物的降解起了主要的作用, 是沉积物中的主要氧化还原缓冲剂. Mn在OXC中占的比重较小, 在各带中的变化和Fe<sup>3+</sup>类似, 在产甲烷带/硫酸盐还原带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带含量分别为3.8%、7.7%、8.8%和10.3%; TOC在各带的变化和Fe<sup>3+</sup>相反, 随着环境氧化性的增强, 其值

逐渐减小,含量分别为31.7%、29.5%、22%和20.9%.实际上,OXC中的TOC仅指具有氧化性的那部分,但随着土壤中有机质的增加,由于无法准确区分氧化性和还原性TOC的量,所以在计算OXC时,TOC可能偏大.

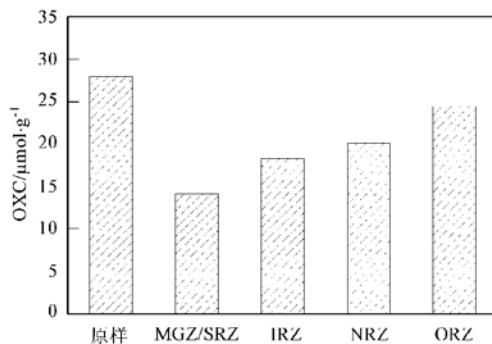


图1 各氧化还原带沉积物的 OXC 变化

Fig. 1 Variations of OXC in sediments of redox zones

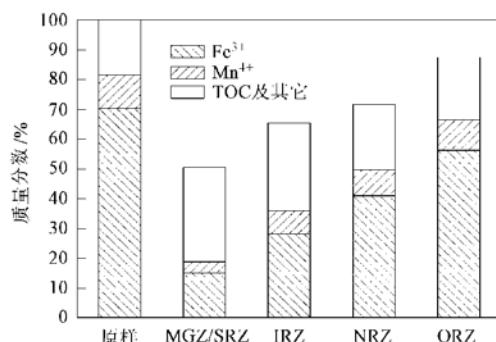


图2 各氧化还原带沉积物中 Fe 占 OXC 的质量分数  
Fig. 2 Percentages of OXC components in redox zones sediments

当含水层受到污染时,沉积物中的氧化性物质被还原,OXC减小,同时,有机质和还原性沉淀物(如 $\text{FeS}$ · $\text{FeCO}_3$ 等)增多,使得RDC增大,如图3所示,产甲烷带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带沉积物的RDC分别为224.84、197.6、147.67、140.22 $\mu\text{mol/g}$ ,与OXC的变化正好相反,依次减小,而且均大于原样的135.4 $\mu\text{mol/g}$ ,这说明当含水层受到污染时,有更多的还原性物质进入地下环境,从而增大了RDC.图4表明原样中组成RDC的TOC和 $\text{Fe}^{2+}$ 及其它还原性物质的含量分别为98.7%和1.3%,在产甲烷带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带中TOC的含量分别占162.1%、142.9%、107.0%和102.0%, $\text{Fe}^{2+}$ 及其它分别仅占3.5%、3%、2.1%和1.5%.由此可知,随着环境氧化性的增强,RDC逐渐降低,在厌氧还原性的产甲

烷带/硫酸盐还原带和铁还原带,RDC的大幅升高主要是由于有机质含量的升高所致,因此TOC是RDC的主要组成部分,对RDC作了重要贡献.

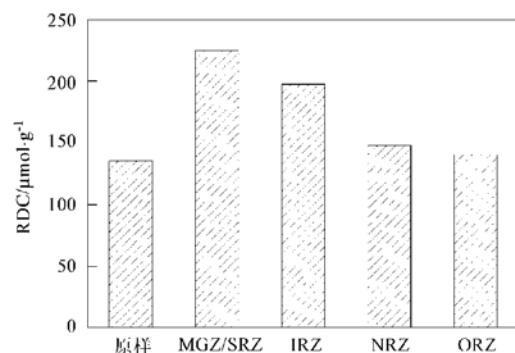


图3 各氧化还原带沉积物的 RDC 变化  
Fig. 3 Variations of RDC of sediments in redox zones

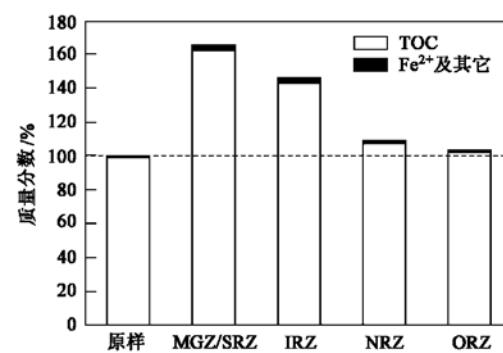


图4 各氧化还原带沉积物的 RDC 质量分数  
Fig. 4 Percentages of RDC of sediments in redox zones

综上所述,在厌氧还原环境中,TOC是RDC的重要组成部分;在氧化环境中, $\text{Fe}^{3+}$ 是OXC的重要组成部分,是地下环境中重要的氧化还原缓冲剂,可能对污染物的衰减起着重要作用.下面对铁的氧化还原缓冲作用进一步研究.

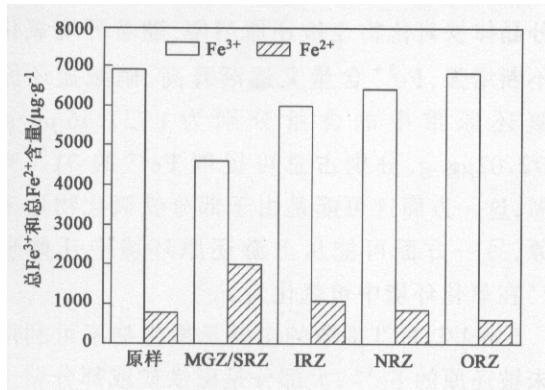
## 2.2 沉积物中铁的氧化还原缓冲作用

在未受污染的含水层中,含有丰富的不同形态的铁,主要以 $\text{Fe}^{3+}$ 氧化物和氢氧化物形式存在,有的还以粘土矿物形态存在,它们可以氧化垃圾渗滤液污染含水层中的还原性物质,阻止厌氧还原污染羽的迁移和扩展.

### 2.2.1 总 $\text{Fe}^{3+}$ 和总 $\text{Fe}^{2+}$ 分布

原样中的总铁( $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 之和)为7690.57 $\mu\text{g/g}$ ,各氧化还原带沉积物中的总铁都有不同程度的减少,产甲烷带/硫酸盐还原带中的含量减少最明显,仅为6610.8 $\mu\text{g/g}$ ;在铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带中分别为7070.33、7277.04、7443.58

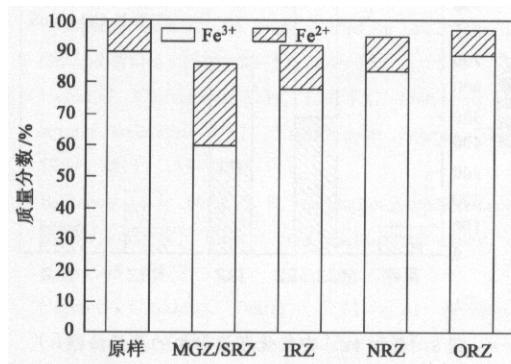
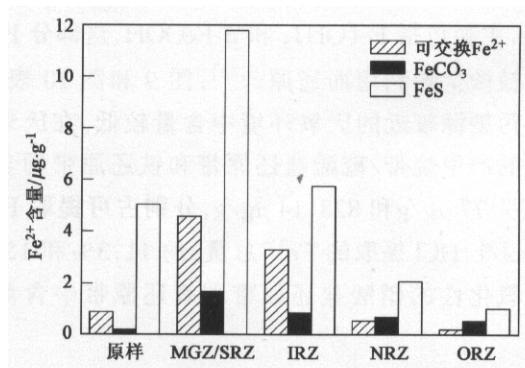
$\mu\text{g/g}$ 。图 5 表明原样中的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  含量分别为  $6907.59 \mu\text{g/g}$  和  $782.98 \mu\text{g/g}$ , 分别占总铁的  $89.82\%$  和  $10.18\%$ , 随着氧化还原环境的变化, 沉积物  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的含量也随着发生变化, 在产甲烷带/硫酸盐还原带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带中  $\text{Fe}^{3+}$  含量逐渐增大, 分别为  $4600.52$ 、 $5986.92$ 、 $6424.36$  和  $6827.77 \mu\text{g/g}$ , 和原样相比, 各占总铁的  $69.59\%$ 、 $84.68\%$ 、 $88.28\%$ 、 $91.93\%$  (图 6); 而  $\text{Fe}^{2+}$  含量则逐渐减少, 分别为  $2010.28$ 、 $1083.41$ 、 $852.68$  和  $615.81 \mu\text{g/g}$ , 各占总铁的  $30.41\%$ 、 $15.32\%$ 、 $11.72\%$ 、 $8.07\%$ 。因此, 在氧化环境向还原环境发展的过程中, 沉积物中  $\text{Fe}^{3+}$  含量不断减少, 而  $\text{Fe}^{2+}$  的含量不断增加。主要原因有: ①产甲烷带/硫酸盐还原带已经经历了铁还原过程, 沉积物中的部分  $\text{Fe}^{3+}$ , 如  $\text{Fe(OH)}_3$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等, 被还原为可溶的  $\text{Fe}^{2+}$  进入水中, 使得沉积物中的总铁含量减少, 其中部分  $\text{Fe}^{2+}$  随水流而迁移, 同时又有少部分  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  被还原产生的  $\text{S}^{2-}$  生成硫化物或  $\text{FeCO}_3$  沉淀, 因此在产甲烷带/硫酸盐还原带的沉积物中  $\text{Fe}^{2+}$  含量最多; ②在铁还原带, 铁还原正处于活跃期,  $\text{Fe}^{2+}$  的沉淀和迁移并存; 在硝酸盐还原带和氧还原带, 微生物主要利用  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{O}_2$  作为最终电子受体对污染物进行降解。这 2 个带沉积物中总铁含量的增加主要来源于铁还原带  $\text{Fe}^{2+}$  的迁移, 而且, 随着氧化环境的增强,  $\text{Fe}^{2+}$  的含量减少。

图 5  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  在氧化还原带中的分布Fig. 5 Distributions of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  in redox zones

### 2.2.2 不同形态 $\text{Fe}^{2+}$ 分布

可离子交换态  $\text{Fe}^{2+}$  用  $1\text{ mol/L CaCl}_2$  提取,  $\text{FeCO}_3\text{-Fe}^{2+}$  用  $\text{NaAc}$  提取。从图 7 上可以看出, 原样中可离子交换态  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{FeCO}_3\text{-Fe}^{2+}$  和  $\text{FeS-Fe}^{2+}$  的含量分别为  $0.87 \mu\text{g/g}$ 、 $0.18 \mu\text{g/g}$  和  $5.02 \mu\text{g/g}$ , 3 种  $\text{Fe}^{2+}$  在厌氧的产甲烷带/硫酸盐还原带和铁还原带

含量有明显的增加, 在产甲烷带/硫酸盐还原带分别为  $4.57$ 、 $1.67$  和  $11.78 \mu\text{g/g}$ , 在铁还原带分别为  $3.28$ 、 $0.85$  和  $5.74 \mu\text{g/g}$ ; 而氧化性的在硝酸盐还原带和氧还原带含量较低, 这说明  $\text{Fe}^{3+}$  还原在产甲烷带/硫酸盐还原带和铁还原带中比较活跃, 而且还原产生的  $\text{Fe}^{2+}$  并没有完全迁移到硝酸盐还原带和氧还原带, 大部分在产甲烷带/硫酸盐还原带和铁还原带沉积下来, 导致沉积物中可离子交换态  $\text{Fe}^{2+}$  比在原样中的含量高出许多。因此, 可离子交换态  $\text{Fe}^{2+}$  在厌氧环境中含量的提高表明了  $\text{Fe}^{3+}$  被还原, 而在氧化环境中含量的较少说明  $\text{Fe}^{3+}$  未被还原或  $\text{Fe}^{2+}$  处于热力学不稳定状态。

图 6  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  在氧化还原带中的质量分数Fig. 6 Percentages of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  in redox zones图 7 各种  $\text{Fe}^{2+}$  在氧化还原中的分布Fig. 7 Distributions of  $\text{Fe}^{2+}$  species in redox zones

从图 8 可以看出, 被还原的  $\text{Fe}^{2+}$  大部分在产甲烷带/硫酸盐还原带和铁还原带以  $\text{FeS}$  和  $\text{FeCO}_3$  形式沉淀, 在 2 带中分别占总  $\text{Fe}^{2+}$  的  $55.5.1\%$  和  $377.7\%$ , 而在硝酸盐还原带和氧还原带中的沉积分别只占  $175.6\%$  和  $80.6\%$ ; 另一小部分则通过离子交换进入沉积物当中, 在产甲烷带/硫酸盐还原带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带分别只占  $3\%$ 、

1.84%、0.3% 和 0.1%; 残余态  $\text{Fe}^{2+}$  ( $5 \text{ mol/L}$  和  $0.5 \text{ mol/L HCl}$  提取  $\text{Fe}^{2+}$  量之差, 主要是粘土和硅酸岩屑等矿物中的  $\text{Fe}^{2+}$ ) 在各带分别占 494%、330.3%、175.6%、80.6%。由此可见, 任何一种形态的  $\text{Fe}^{2+}$  在厌氧还原环境中的含量较高, 而在氧化性环境中的含量较少。因此,  $\text{Fe}^{2+}$  的实际分布受地下水化学和沉积物类型控制, 如果大部分还原产物被沉淀, 这就限制了铁还原产物的迁移, 从而限制了厌氧还原性污染羽的扩展, 同时也提高沉积物的还原容量。

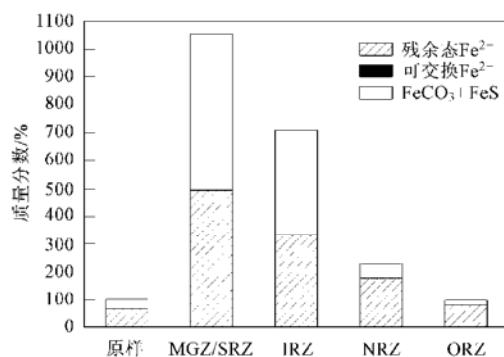


图 8 各种  $\text{Fe}^{2+}$  在氧化还原带中的质量分数

Fig. 8 Percentages of  $\text{Fe}^{2+}$  species in redox zones

### 2.2.3 不同形态 $\text{Fe}^{3+}$ 分布规律

$0.5 \text{ mol/L HCl}$  提取的主要是一些溶解性和无定型  $\text{Fe}^{3+}$ , 主要包括  $\text{Fe(OH)}_3$  和  $\beta\text{-FeOOH}$ , 这部分  $\text{Fe}^{3+}$  容易被微生物利用而还原<sup>[5, 10]</sup>。图 9 和图 10 表明, 在离污染源较近的厌氧环境中含量较低, 在厌氧还原性的产甲烷带/硫酸盐还原带和铁还原带的含量为  $627.77 \mu\text{g/g}$  和  $828.14 \mu\text{g/g}$ , 分别占总可提取  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5 \text{ mol/L HCl}$  提取的  $\text{Fe}^{3+}$  总量) 的 11.3% 和 15%; 而在氧化性的硝酸盐还原带和氧还原带中含量为

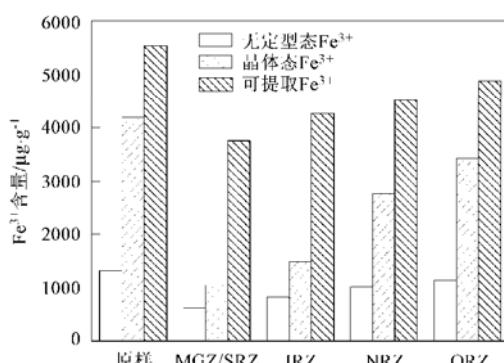


图 9 各形态  $\text{Fe}^{3+}$  在氧化还原带中的分布

Fig. 9 Distributions of  $\text{Fe}^{3+}$  species in redox zones

$1023.83 \mu\text{g/g}$  和  $1146.93 \mu\text{g/g}$ , 分别占可提取  $\text{Fe}^{3+}$  的 18.5% 和 20.7%。这说明无定型  $\text{Fe}^{3+}$  在厌氧还原环境中易被微生物利用而还原。

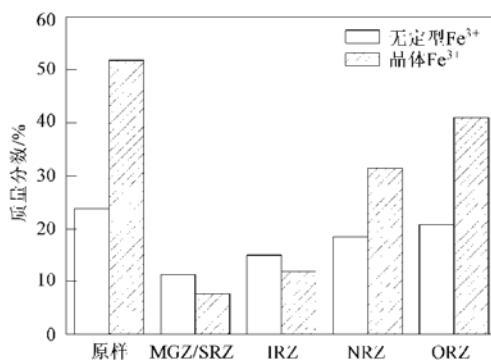


图 10 各形态  $\text{Fe}^{3+}$  在氧化还原带中的质量分数

Fig. 10 Percentages of  $\text{Fe}^{3+}$  species in redox zones

$\text{Ti}^{3+}$ -EDTA 主要提取沉积物中的晶体铁氧化物中的  $\text{Fe}^{3+}$ , 如针铁矿 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) 和赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 等<sup>[5, 10]</sup>。原样中含量可达  $2868.66 \mu\text{g/g}$ , 占总可提取  $\text{Fe}^{3+}$  的 51.8%; 而在产甲烷带/硫酸盐还原带和铁还原带中的含量急剧下降, 含量分别为  $424.66 \mu\text{g/g}$  和  $658.89 \mu\text{g/g}$ , 分别占总可提取  $\text{Fe}^{3+}$  的 7.7% 和 11.9%, 这表明渗滤液污染晕中的大部分可利用的  $\text{Fe}^{3+}$  已经被微生物还原, 而且由于长期的接触和化学作用(主要是低 Eh 下的络合作用)使部分晶体铁氧化物也被还原溶解。随着环境氧化性的不断增强,  $\text{Fe}^{3+}$  含量又逐渐升高, 硝酸盐还原带和氧还原带中的含量分别为  $1737.46 \mu\text{g/g}$  和  $2272.02 \mu\text{g/g}$ , 分别占总可提取  $\text{Fe}^{3+}$  的 31.4% 和 41%, 这一方面可能是由于部分铁氧化物还未被还原, 另一方面可能从上游还原环境中迁移来的  $\text{Fe}^{2+}$  在氧化环境中被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。

$0.5 \text{ mol/L HCl}$  提取的主要是一些微生物不可利用的和未被还原的  $\text{Fe}^{3+}$ , 大部分是磁铁矿或部分粘土矿物和其他矿物<sup>[5, 10]</sup>。原样、产甲烷带、 $\text{Fe}^{3+}$  还原带、硝酸盐还原带和氧还原带中的含量分别为  $5536.5$ 、 $3747.43$ 、 $4253.14$ 、 $4512.36$  和  $4876.81 \mu\text{g/g}$ 。由此可见, 即使是在还原性很强的环境中, 仍然有很多残余  $\text{Fe}^{3+}$  被提取出来。

综上所述,  $\text{Fe}^{3+}$  的还原、 $\text{Fe}^{2+}$  的沉淀和  $\text{Fe}^{2+}$  的离子交换等作用大大减小了厌氧垃圾渗滤液污染羽的扩展, 铁氧化物是含水层沉积物中的重要氧化还原缓冲剂, 它对污染物的降解起了重要作用。

### 3 结论

(1) 在产甲烷带、铁还原带、硝酸盐还原带和氧还原带中,沉积物的 OXC 依次升高,氧化还原缓冲能力逐渐增强; RDC 逐渐减小。

(2)  $\text{Fe}^{3+}$  是 OXC 的重要组成部分,占原样 OXC 的 70.5%,是沉积物中主要的电子受体,可能对污染物的衰减起重要作用; TOC 是 RDC 的主要组成部分,占原样 RDC 的 98.7%,是沉积物中的重要电子供体。

(3) 在厌氧还原的产甲烷带/硫酸盐还原带和铁还原带中,由于  $\text{Fe}^{2+}$  的沉积使得可离子交换态  $\text{Fe}^{2+}$  的含量由原样的 0.5% 分别升高至 3% 和 1.84%。

(4) 在厌氧还原的产甲烷带/硫酸盐还原带和铁还原带中,还原产物主要以  $\text{FeCO}_3$  和  $\text{FeS}$  形式沉淀,分别占总  $\text{Fe}^{2+}$  的 55.1% 和 377.7%;大部分无定型  $\text{Fe}^{3+}$  和部分晶体态  $\text{Fe}^{3+}$  被还原。随着氧化性的增强,  $\text{Fe}^{3+}$  含量增大,  $\text{Fe}^{2+}$  含量减少。

### 参考文献:

- [ 1 ] 董军,赵勇胜,韩融,等. 垃圾渗滤液污染羽在地下环境中的分带现象研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1901~ 1905.
- [ 2 ] Christensen T H, Bjerg P L, Banwart S A, et al. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, **45**(3~4): 165~ 241.
- [ 3 ] Basberg L, Banks D, Saether O M. Redox processes in groundwater impacted by landfill leachate [J]. Aquatic Geochemistry, 1998, **4**(2): 253~ 272.
- [ 4 ] Lyngkilde J, Christensen T H. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark) [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1992, **10**(4): 273~ 289.
- [ 5 ] Heron G, Christensen T H. Impact of sediment-bound iron on redox buffering in a landfill leachate polluted aquifer (Vejen, Denmark) [J]. Environment Science Technology, 1995, **29**(1): 187~ 192.
- [ 6 ] Bjerg P L, Rugge K, Pedersen J K, et al. Distribution of redox-sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark) [J]. Environment Science Technology, 1995, **29**(5): 1387~ 11394.
- [ 7 ] Kehew A E, Passero R N. pH and redox buffering mechanisms in a glacial drift aquifer contaminated by landfill leachate [J]. Ground Water, 1990, **28**(5): 728~ 737.
- [ 8 ] Heron G, Christensen T H, Tjell J C. Oxidation capacity of aquifer sediments [J]. Environment Science Technology, 1994, **28**(1): 153~ 158.
- [ 9 ] Barcelona M J, Holm T R. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids [J]. Environment Science Technology, 1991, **25**(9): 1565~ 1572.
- [ 10 ] Heron G, Crouzet C, Bourg A C M, et al. Speciation of Fe (II) and Fe (III) in contaminated aquifer sediments using chemical extraction techniques [J]. Environment Science Technology, 1994, **28**(9): 1698~ 1705.
- [ 11 ] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M].(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.