含水层介质对垃圾渗滤液污染缓冲性研究

董军，赵勇胜，刘莹莹
（吉林大学环境与资源学院，长春 130026）

摘要：通过土柱模拟实验研究含水层介质对垃圾渗滤液污染的 pH 缓冲和氧化还原缓冲性能．结果表明，碳酸钙对 pH 缓冲起重要作用，随着污染程度的加重，碳酸钙缓冲体系的缓冲容量逐渐增大，从背景值的 1.62•pH^{-1} mmol/kg增加到 41.3•pH^{-1} mmol/kg．随着污染程度的加重，含水层介质的氧化容量（OXC）减小，而还原容量（RDC）升高．在未受污染的介质中，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%．物质的存在形态也与污染程度有关，在污染源附近大部分无定型态和部分晶体态 Fe^{3+} 被还原，而且还原产物主要以 $FeCO_3$ 和 FeS 形式沉淀；生成 Fe^{2+} 的沉积使得可离子交换态 Fe^{2+} 含量由未受污染的介质中的 0.5%升高至 3%．因此，Fe^{3+} 是含水层介质中主要的氧化还原缓冲剂．

关键词：含水层；垃圾渗滤液；氧化还原缓冲；pH 缓冲
中图分类号：X523 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301（2009）02-0484-04

Buffer Capacity of Aquifer Media Polluted by Landfill Leachate

DONG Jun, ZHAO Yong-sheng, LIU Ying-ying
（College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China）

Abstract: A column filled with fine sand was constructed to investigate pH buffering capacity and redox buffering capacity of aquifer media. Experimental results indicated that calcium carbonate played a significant role in pH buffering; with the aggravating of landfill leachate pollution, the pH buffering capacity of calcium carbonate was increased; it increased from background value, which was 1.62•pH^{-1} mmol/kg, to 41.3•pH^{-1} mmol/kg. With the aggravating of landfill leachate pollution, the oxidation capacity (OXC) of aquifer media was decreased, and the reduction capacity (RDC) was increased. In unpolluted aquifer media, Fe^{3+} was the main component of OXC, and accounted for about 70.5% of OXC; TOC was the main component of RDC, and accounted for about 98.7% of RDC. Species of the minerals was related to the degree of pollution; large fraction of amorphous Fe^{3+} and part of crystalline Fe^{3+} were reduced near the pollution source, and the reduced product was mainly precipitated as $FeCO_3$ and FeS. Deposit of produced Fe^{2+} led to ion-exchangeable Fe^{2+} content increased from 0.5% of uncontaminated aquifer media to 3%. Therefore, Fe^{3+} may act as a very significant redox buffer in aquifer.

Key words: aquifer; landfill leachate; redox buffering; pH buffering

环境介质对污染物的缓冲性是指其抵御遭受污染的能力，是评价环境介质对污染物自净能力的重要参数．pH 缓冲和氧化还原缓冲是地下环境介质污染缓冲体系的重要组成．土壤固相物质的 pH 缓冲作用分为初级缓冲体系（阳离子交换缓冲）和次级缓冲体系（碳酸盐缓冲、硅酸盐缓冲、铝缓冲和氧化铁缓冲）[1,2]．氧化还原缓冲是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[5~7]．国内外对 pH 缓冲的研究主要集中在土壤，仅有少数研究涉及了包气带和含水层介质，研究表明，垃圾渗滤液污染含水层中的碳酸盐对 pH 缓冲起重要作用[3]，而在碳酸盐缺乏的含水层中，铝的氢氧化物则对 pH 缓冲起重要作用[4]；国外对于包气带和含水层介质氧化还原缓冲则有一定的研究，结果表明，沉积物中铁 Fe（Ⅲ）对污染缓冲起重要作用[8~10]，而国内鲜见报道．因此，研究地下环境介质的污染缓冲性及其缓冲机制对污染场地的脆弱性评价、风险评价和环境影响评价具有重要意义，可为污染场地的自然修复、强化自然修复和工程修复等提供一定的理论依据．

1 材料与方法

1.1 实验装置、材料

实验分为 pH 缓冲实验（实验 1）和氧化还原缓冲实验（实验 2）．实验装置是一个长为 60 cm、内径为 7 cm 的有机玻璃柱．实验用粉砂（未被污染的新鲜粉砂）取自长春市伊通河畔 20 cm 以下（扰动样），湿度为 15%，pH 为 7.37．实验用垃圾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

将粉砂用 2 mm 的筛子筛分，然后分若干次填入柱内并压实．安装完成后测得其密度为 1.53

收稿日期：2007-03-09；**修订日期**：2008-05-12
基金项目：国家重点基础研究发展规划（973）项目（2004CB418505）；国家自然科学基金项目（40802055）
作者简介：董军（1976～），男，讲师，主要研究方向为水土环境污染控制与治理，E-mail：dongjun@jlu.edu.cn

g/cm^3，孔隙度为 0.43，总填充高度为 40 cm. 将 4 L 垃圾渗滤液垂直自上而下（实验 1）或自下而上（实验 2）注入实验模拟柱，流速约为 7 cm/d，6 d 后在不同位置取样，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. 检测指标包括样品中的 Fe^{3+}、Fe^{2+}、有机质等. 有机质采用重铬酸钾容量法测得；OXC 和 RDC 通过计算得到[11,12]；pH 缓冲容量通过酸碱滴定法测得；样品中各种形态 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的测定详见参考文献[13,14]，分析方法采用常规方法[15].

表 1　渗滤液的基本性质

Table 1　Properties of landfill leachate

pH	Eh /mV	电导率 /mS·m^{-1}	TOC /mg·L^{-1}	COD /mg·L^{-1}	HCO_3^- /mg·L^{-1}	Fe^{3+} /mg·L^{-1}	总 Fe /mg·L^{-1}	NH_4^+-N /mg·L^{-1}
7.86	−267.7	257.6	1863.87	7891.23	12954.4	23.42	28.63	1014.56

2　结果与分析

2.1　pH 缓冲体系（实验 1）

2.1.1　pH 缓冲容量随空间的变化

以柱底为原点，离柱底的距离为横坐标，pH 缓冲容量为纵坐标作图并分析. 从图 1 可以看出，随着离污染源距离的增大，总 pH 缓冲容量略有减小. 粉砂的 pH 缓冲容量本底值为 207.5·pH^{-1} mmol/kg，其中碳酸钙缓冲、硅酸盐缓冲、阳离子交换缓冲、铝缓冲和氧化铁缓冲的容量分别为 1.62、18.84、28.88、48.89 和 109.27·pH^{-1} mmol/kg，分别占总缓冲容量的 0.779%、9.08%、13.9%、23.6% 和 52.7%. 由此可以看出，次级缓冲体系具有较大的 pH 缓冲能力，但一般情况下次级缓冲较初级缓冲难发生. 随着离污染源距离的减小，粉砂受污染的程度逐渐加重，碳酸钙缓冲体系的缓冲容量逐渐增大，到柱顶增大至 41.3·pH^{-1} mmol/kg，相对于本底值增大了 24 倍. 这主要是因为，一方面垃圾渗滤液中的有机物在产酸、产甲烷降解过程中生成的 CO_2 与垃圾渗滤液中的 Ca^{2+} 反应生成 $CaCO_3$ 沉淀；另一方面，粉砂颗粒表面上的其它钙盐矿物在垃圾渗滤液，尤其是其中的溶解性有机物（DOM）的活化作用下，部分 Ca^{2+} 被溶出，也会与生成的 CO_2 反应生成 $CaCO_3$ 沉淀. 越靠近污染源，污染程度越重，产生的 CO_2 与溶出的 Ca^{2+} 就越多，生成的 $CaCO_3$ 沉淀也就越多，所以随着污染程度的降低，碳酸钙缓冲容量逐渐减小. 因此，碳酸钙缓冲对 pH 缓冲起重要作用.

将图 1 中的碳酸钙缓冲容量均用本底值来代替，以除去新生成的碳酸钙对缓冲容量的影响，得到图 2. 可以看出，总 pH 缓冲容量随离污染源距离的减小（柱底向柱顶方向）而减小，也就是随污染程度的降低，总 pH 缓冲容量不断减小，到污染源附近

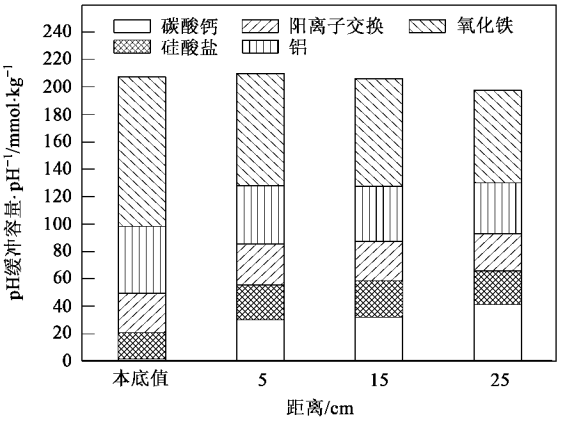

图 1　pH 缓冲容量随距离的变化

Fig.1　Variations of pH buffering capacity with distance

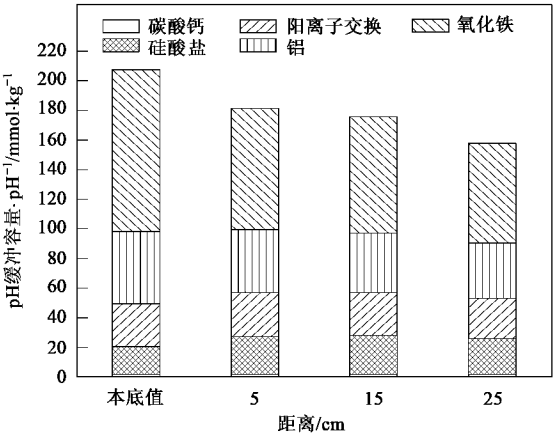

图 2　除去新生成碳酸钙后 pH 缓冲容量的变化

Fig.2　Variations of pH buffering capacity after excluding new $CaCO_3$

（柱顶）减小至 157.7·pH^{-1} mmol/kg，相对于本底值减少了 49.8·pH^{-1} mmol/kg. 粉砂的铝和氧化铁缓冲容量也随离污染源距离的减小略有减小，到污染源附近相对于本底值分别减小了 23.7% 和 38%. 这说明，虽然次级缓冲体系在动力学上较难进行，但随着污染程度的不断加重，次级缓冲体系的缓冲作用不

容忽视;硅酸盐 pH 缓冲容量则随离污染源距离的减小而增大,到污染源附近相对于本底值增加了29%;而离子交换 pH 缓冲容量则没有太大的变化.因此,含水层介质的 pH 缓冲受空间的影响较大,也就是与污染程度或离污染源的距离有关,随着污染程度的加重,初级缓冲作用将依次发生.由此可见,碳酸钙对 pH 缓冲起重要作用.

2.1.2 pH 缓冲容量随时间的变化

以柱底为原点,以时间为横坐标,pH 缓冲容量为纵坐标对实验数据作图并分析.从图 3 可以看出,随着时间的延长,粉砂总 pH 缓冲容量相对于本底值有一定程度的减小.而其中碳酸钙缓冲体系的缓冲容量随着反应时间的延长略显增大,这是由于随着反应时间的延长,渗滤液中的有机物降解产生的 CO_2 与渗滤液中的 Ca^{2+} 和矿物中溶出的 Ca^{2+} 反应生成 $CaCO_3$ 沉淀并不断累积.到第 15d 时,碳酸钙缓冲体系的缓冲容量从本底值的 1.62•pH^{-1} mmol/kg增大至 29.2•pH^{-1} mmol/kg,增大了 17.02 倍;硅酸盐、阳离子交换缓冲体系的缓冲容量随反应时间的延长没有明显的变化;铝和氧化铁缓冲体系的缓冲容量则有一定的减小.将图 3 中的碳酸钙缓冲均用本底值来替代,除去新生成的碳酸钙,就得到图 4.可以看出,总的 pH 缓冲容量随时间的变化较小,这说明含水层介质的 pH 缓冲是一个比较缓慢的过程.

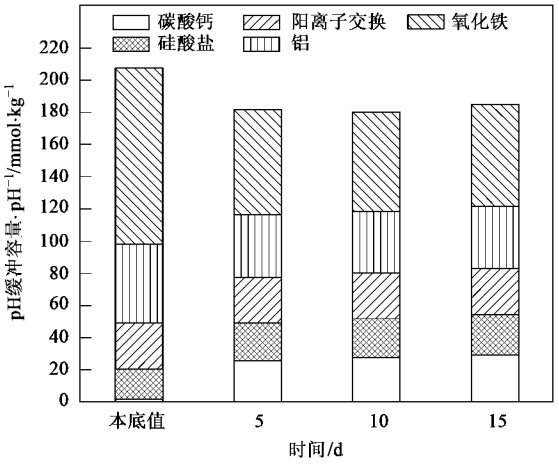

图 3 pH 缓冲容量随时间的变化

Fig.3 Variations of pH buffering capacity with time

2.2 氧化还原缓冲(实验 2)

2.2.1 氧化容量(OXC)和还原容量(RDC)的变化

以柱底为原点,离柱底的距离为横坐标,氧化还原缓冲容量为纵坐标作图并分析.图 5 表明,粉砂的总 OXC 为 27.92 μmol/g,主要由 Fe^{3+}、Mn^{4+} 和 TOC

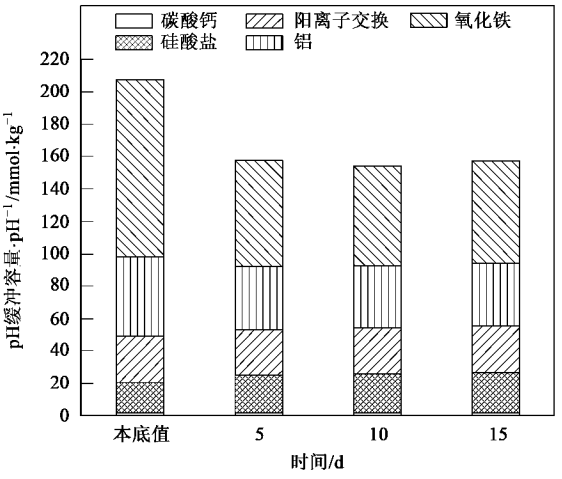

图 4 除去新生成碳酸钙后 pH 缓冲容量的变化

Fig.4 Variations of pH buffering capacity after excluding new $CaCO_3$

及其它组成,它们分别占总 OXC 的 70.5%、11.1%和 18.4%.Fe^{3+} 在未污染粉砂的 OXC 中占了较大的比重.OXC 随着离污染源距离的减小而减小(水流方向为自下而上),这是因为离污染源越近污染越严重,粉砂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.图 6 表明,粉砂的总 RDC 为 135.4 μmol/g,主要由 TOC 和 Fe^{2+} 及其它组成,分别占总 RDC 的 98.7%和 1.3%.RDC 随着离污染源距离的减小而增大,这是因为离污染源越近,有机质的含量越高,而且氧化性物质被还原后形成的还原物质(如 FeS、$FeCO_3$ 等)增多,使得 RDC 增大.由此可知,Fe^{3+} 是 OXC 的主要组成部分,TOC 则是 RDC 的重要组成部分.

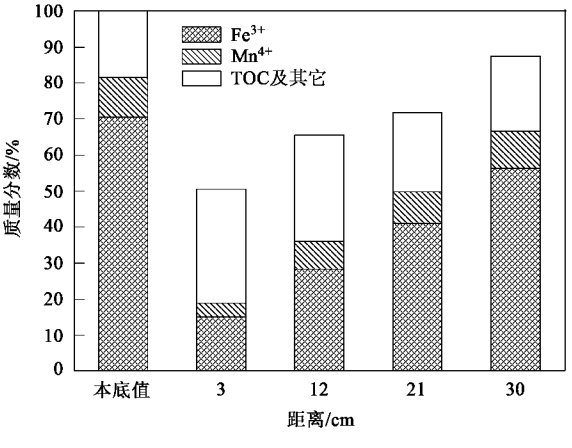

图 5 OXC 的组成及其质量分数变化

Fig.5 Variations of compositions and mass fraction of OXC

2.2.2 主要组成物质矿物形态的变化

经过分析,氧化还原缓冲容量的变化和其主要

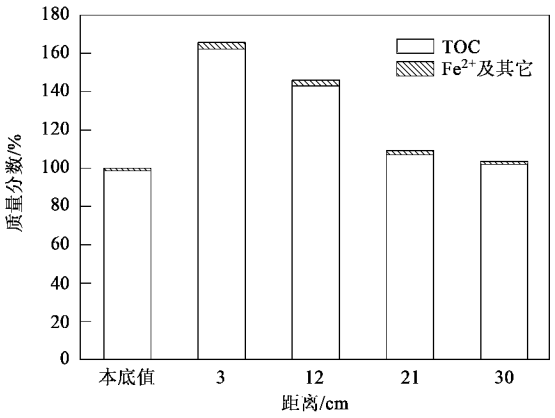

图 6　RDC 的组成及其质量分数变化

Fig.6　Variations of compositions and mass fraction of RDC

组成物质的形态分布有一定的关系，现以 Fe^{3+} 为例进行说明.随着离污染源距离的减小，Fe^{3+} 的含量减少，Fe^{2+} 的含量增高.在污染源附近，无定型 Fe^{3+} 的含量为 627.77 μg/g，占可提取 Fe^{3+} 的 11.3%，而在污染程度较轻的柱顶的含量为1 146.93 μg/g，占可提取 Fe^{3+} 的 20.7%.这说明无定型 Fe^{3+} 在厌氧环境中易被微生物利用而还原.未污染样品中晶体态 Fe^{3+} 为 2 868.66 μg/g，占总可提取 Fe^{3+} 的 51.8%；随着污染程度的加重，晶体态 Fe^{3+} 的含量急剧减少，在柱顶和柱底的含量分别为2 272.02和 424.66 μg/g，分别占可提取 Fe^{3+} 的 41%和 7.7%，这说明随着污染程度的加重、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溶解利用.残余态 Fe^{3+} 在未污染样品、柱底和柱顶中的含量分别为5 536.5、3 747.43和4 876.81 μg/g，由此可见，残余态 Fe^{3+} 整体变化相对较小，说明残余态 Fe^{3+} 比较稳定，不易被微生物还原利用.因此，对 Fe^{3+} 而言，无定型态和部分晶体态 Fe^{3+} 对氧化还原缓冲起重要作用.

Fe^{3+} 被还原生成的 Fe^{2+} 主要以离子交换态、$FeCO_3$ 和 FeS 存在，它们在未污染样品中的含量分别为 0.87、0.18 和 5.02 μg/g. 3 种 Fe^{2+} 含量均随污染程度的加重而增加，在污染源附近的含量分别为 4.57、1.67 和 11.78 μg/g，在柱顶的含量分别为 2.88、0.65 和 5.14 μg/g；这说明 Fe^{3+} 还原在污染源附近比较活跃，而且生成的 Fe^{2+} 并没有完全迁移，大部分沉积下来了，所以可离子交换态 Fe^{2+} 比未污染样品中的含量高出许多.

3　结论

(1)介质中的碳酸钙对 pH 缓冲起重要作用，随着污染程度的加重，碳酸钙缓冲体系的缓冲容量逐渐增大；新生成的碳酸钙对介质的 pH 缓冲作用影响较大.

(2)Fe^{3+} 是 OXC 的重要组成部分，占原样 OXC 的 70.5%，对污染物的氧化还原缓冲起重要作用；TOC 是 RDC 的主要组成部分，占原样 RDC 的 98.7%.

(3)随着污染程度的加重，大部分无定型 Fe^{3+} 和部分晶体态 Fe^{3+} 被还原，还原产物主要以 $FeCO_3$ 和 FeS 形式沉淀；Fe^{2+} 的沉积使得可离子交换态 Fe^{2+} 的含量由原样的 0.5%分别升高至 3%.

参考文献：

[1] 廖柏寒，李长生. 土壤对酸沉降缓冲机制探讨[J]. 环境科学，1989，**10**(1)：30-34.

[2] 岑慧贤，仇荣亮. 土壤酸沉降缓冲机制的探讨[J]. 环境科学研究，2000，**13**(6)：49-54.

[3] 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.

[4] Thornton S F，Tellam J H，Lerner D N. Attenuation of landfill leachate by UK Triassic sandstone aquifer materials 1. Fate of inorganic pollutants in laboratory columns [J]. J Contam Hydrol，2000，**43**(3-4)：327-354.

[5] Christonsen 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.

[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)：1387-1394.

[7] 董军，赵勇胜，王翊虹，等.渗滤液污染羽中沉积物氧化还原缓冲能力研究[J].环境科学，2006，**27**(12)：2558-2563.

[8] 董军，赵勇胜，张伟红.渗滤液污染羽中污染物和氧化还原灵敏性物质的分布[J].环境科学，2008，**29**(9)：2613-2617.

[9] Christonsen T H，Kjeldsen P，Bjerg P L，*et al*. Biogeochemistry of landfill leachate plumes[J]. Apllied Geochemistry，2001，**16**(6/7)：659-718.

[10] Basberg L，Banks D，Saether O M. Redox processes in groundwater impacted by landfill leachate[J]. Aquatic Geochemistry，1998，**4**(2)：253-272.

[11] Heron G，Christensen T H，Tjell J C. Oxidation capacity of aquifer sediments [J]. Environment Science Technology，1994，**28**(1)：153-158.

[12] Barcelona M J，Holm T R. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids [J]. Environment Science Technology，1991，**25**(9)：1565-1572.

[13] 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.

[14] 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.

[15] 国家环境保护总局. 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.