

垃圾渗滤液污染含水层不同氧化还原带沉积物的 pH 缓冲能力

董军, 赵勇胜, 洪梅, 朱治国

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要:通过砂柱模拟实验研究含水层沉积物的 pH 缓冲能力及其在不同氧化还原带中的变化. 结果表明, pH 缓冲容量的本底值为 $324.93 \cdot \text{pH}^{-1} \text{mmol/kg}$, 其中阳离子交换缓冲容量、碳酸钙缓冲容量、硅酸盐缓冲容量和次级缓冲容量的本底值分别为 $41.77 \cdot \text{pH}^{-1}$ 、 $86.53 \cdot \text{pH}^{-1}$ 、 $47.33 \cdot \text{pH}^{-1}$ 和 $149.31 \cdot \text{pH}^{-1} \text{mmol/kg}$. 产甲烷带/硫酸盐还原带(MGZ/SRZ)、铁还原带(IRZ)、硝酸盐还原带(NRZ)和氧还原带(ORZ)中总的 pH 缓冲容量相对于本底值依次分别增加了 12.4%、10.8%、19.8% 和 11.1%; 各氧化还原带沉积物中的交换性阳离子(CEC)和交换性盐基离子(BEC)均小于本底值的 $11.59 \cdot \text{pH}^{-1}$ 和 $8.52 \cdot \text{pH}^{-1} \text{mmol/kg}$, 各氧化还原带沉积物的盐基饱和度先升高后降低, 都高于本底值的 63.47%. 因此, 含水层沉积物有较强的 pH 缓冲能力. 对垃圾渗滤液污染含水层不同氧化还原带沉积物 pH 缓冲能力的研究可为污染场地的修复提供理论依据.

关键词:垃圾渗滤液; 氧化还原带; pH 缓冲体系; 沉积物

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2615-04

pH Buffering Capacity of Landfill Leachate Contaminated Aquifer Sediments in Different Redox Zones

DONG Jun, ZHAO Yong-sheng, HONG Mei, ZHU Zhi-guo

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: A simulated column filled with fine sand was constructed to investigate pH buffering capacity of aquifer sediments and its variation in different redox zones. Experimental results indicated that background pH buffering capacity of sediments was $324.93 \text{ pH}^{-1} \text{mmol/kg}$, and the buffering capacities of cation exchange, calcium carbonate, silicate and secondary were $41.77 \cdot \text{pH}^{-1}$, $86.53 \cdot \text{pH}^{-1}$, $47.33 \cdot \text{pH}^{-1}$ and $149.31 \cdot \text{pH}^{-1} \text{mmol/kg}$, respectively. pH buffering capacity increased 12.4%, 10.8%, 19.8% and 11.1% in MGZ/SRZ, IRZ, NRZ and ORZ, respectively. Cation exchange capacity (CEC) and base exchangeable cation (BEC) content of sediments in redox zones were lower than background content which was $11.59 \cdot \text{pH}^{-1}$ and $8.52 \cdot \text{pH}^{-1} \text{mmol/kg}$, respectively. Base cation saturation was increasing first and then then decreasing, and it was higher than background of 63.47%. Therefore, the aquifer sediments have high pH buffering capacity. Research on the pH buffering capacity of landfill leachate polluted aquifer sediments in redox zones could provide theoretical evidences for remediation of polluted sites.

Key words: landfill leachate; redox zones; pH buffering system; sediments

氧化还原缓冲和 pH 缓冲是地下环境沉积物的两大重要缓冲作用. 当垃圾渗滤液渗入到地下环境后, 由于地层介质中存在各种最终电子受体, 如 O_2 、 NO_3^- 、铁锰氧化物、 SO_4^{2-} 和 CO_2 等, 它们能够保持相对稳定的电子活度或氧化还原电位, 这就是氧化还原缓冲^[1~3, 13, 14]. 微生物利用这些最终电子受体对污染物进行降解时, 由于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, 它们控制着地下环境中有机物的降解和无机化学反应的进行^[4~7]. 另外, 当地下环境遭受污染时, 沉积物也具有保持相对稳定 pH 的能力, 这就是 pH 缓冲, 其对污染物的迁移转化有重要影响. 因此, 沉积物的氧化还原缓冲和

pH 缓冲对污染量中污染物的分布、存在形态及其衰减起着重要作用. 关于 pH 缓冲的研究, 国内外主要集中在土壤^[8, 9], 仅有少数研究涉及了包气带和含水层介质, 部分结果表明, 垃圾渗滤液污染含水层中的碳酸盐对 pH 缓冲起重要作用^[10, 12], 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^[11]. 由此可见, 国内外对 pH 缓冲的研究主要集中在介质中单一物质的污染缓冲性, 而对沉积物的 pH 缓冲体系及其与氧化还原带之间的关系还鲜见研究报道. 本实验以此为出发点对不同氧化还原带中的 pH 缓冲体系的变化进行深入研究, 期为渗

收稿日期: 2008-10-06; 修订日期: 2009-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(40802055)

作者简介: 董军(1976~), 男, 副教授, 主要研究方向为水土环境污染控制与治理, E-mail: dongjun@jlu.edu.cn

滤液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,同时也对污染场地的风险评价和环境影响评价具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 实验装置和材料

实验装置是一个长为 90 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)为取自长春市伊通河畔 20 cm 以下的粉砂(扰动样),湿度为 15%,pH 为 7.37,其初始理化性质见表 1.实验用垃圾渗滤液取自长春市三道垃圾填埋场,其初始基本理化性质详见表 2.

表 1 粉砂的基本性质
Table 1 Properties of sandy soil

指标	pH	含水率 /%	有机质 /g•kg ⁻¹	腐殖酸 /g•kg ⁻¹	CEC /g•kg ⁻¹	BEC /g•kg ⁻¹	CaCO ₃ /g•kg ⁻¹	TFe /g•kg ⁻¹
含量	7.62	1.80	8.17	2.43	11.59	8.52	18.20	9.35

表 2 垃圾渗滤液的基本性质
Table 2 Properties of landfill leachate

指标	pH	Eh /mV	COD /mg•L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg•L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N /mg•L ⁻¹	NO ₂ ⁻ -N /mg•L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ /mg•L ⁻¹	TFe /mg•L ⁻¹
数值	6.79	-253.6	17200	1690.26	1.97	0.92	10170.3	242.056

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,压实,测得孔隙度为 0.43;总填充高度为 80 cm.垂直自下而上将垃圾渗滤液注入模拟柱,流速约为 7 cm/d;然后在不同位置的取样口(间距为 12 cm)取样分析,当顺序氧化还原带明显出现时,在不同的氧化还原带中同时各取土样 10 g,并立即按相应的实验方法处理并检测,以减小取样和放置对实验结果的影响,pH 缓冲容量通过酸碱滴定法测得.

2 结果与分析

2.1 粉砂的 pH 缓冲容量本底值

pH 缓冲容量(β_H)可用式(1)计算:

$$\beta_H = \Delta H / \Delta pH \tag{1}$$

式中,ΔH 为投加酸量的变化量;ΔpH 为投加酸后 pH 的变化量.

由图 1 可知,粉砂本底 pH 缓冲曲线的拟合方程符合反 S 型曲线函数.曲线任意一点切线的斜率愈大,说明缓冲能力愈小;反之,曲线切线的斜率愈小,说明缓冲能力愈大.由此可知,粉砂具有较大的碳酸钙缓冲容量和次级缓冲容量.经计算得出粉砂总 pH 缓冲容量的本底值为 324.93•pH⁻¹mmol/kg,其中阳离子交换缓冲容量、碳酸钙缓冲容量、硅酸盐缓冲容量和次级缓冲容量的本底值分别为 41.77•pH⁻¹、86.53•pH⁻¹、47.33•pH⁻¹和 149.31•pH⁻¹mmol/kg.

2.2 不同氧化还原带中沉积物的 pH 缓冲能力

以下各图中的 MGZ、SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 分布

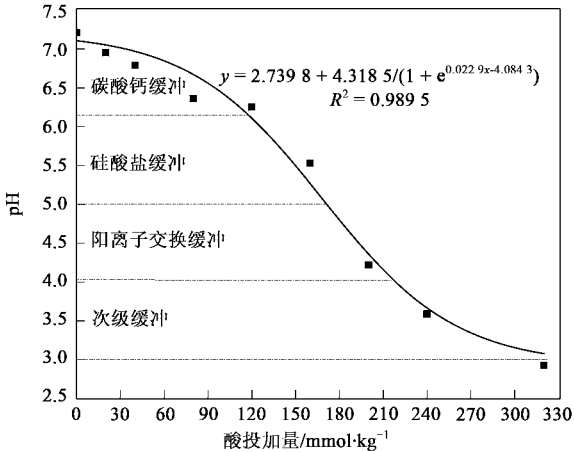


图 1 粉砂本底 pH 缓冲曲线
Fig.1 Background buffering curve of sandy soil

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.

MGZ/SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 中总的 pH 缓冲容量分别为 137.67•pH⁻¹、154.00•pH⁻¹、162.58•pH⁻¹和 150.20•pH⁻¹mmol/kg,相对于本底值,各带都有不同程度的增加,依次分别增加 12.4%、10.8%、19.8%和 11.1%,NRZ 中的增幅最大.pH 缓冲体系的不同组成在各带中的变化也不同,由图 2(a)可知,碳酸盐具有较大的 pH 缓冲能力,且缓冲反应容易发生,其在不同氧化还原带中的变化较大.在 ORZ 向 MGZ/SRZ 的发展过程中,环境从氧化环境转变为还原环境,污染程度逐渐加重,碳酸盐缓冲容量逐渐

增大,到 MGZ/SRZ 增大至 $128.09 \cdot \text{pH}^{-1} \text{mmol/kg}$. 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)的活化作用下被溶出与 CO_2 反应生成 CaCO_3 沉淀. 由于硅酸盐缓冲反应发生相对较难,缓冲容量随氧化还原环境的变化较小. 图 2(b)表明,在 MGZ/SRZ 和 IRZ 中,硅酸盐缓冲容量由本底值的 $47.33 \cdot \text{pH}^{-1} \text{mmol/kg}$ 分别降低至 $44.28 \cdot \text{pH}^{-1}$ 和 $43.47 \cdot \text{pH}^{-1} \text{mmol/kg}$,而在 NRZ 和 ORZ 中分别升高至 $48.69 \cdot \text{pH}^{-1}$ 和 $47.71 \cdot \text{pH}^{-1} \text{mmol/kg}$,这可能是因为 在厌氧的 MGZ/SRZ 和 IRZ,距离污染源较近, pH 低,硅酸盐矿物接受质子的速度随质子活度的增加 (pH 的降低)而增加,所消耗的质子转化为不解离的硅酸,最后又转化成 SiO_2 和 H_2O . 而在氧化性较强的 NRZ 和 ORZ 中,由于垃圾渗滤液中有机酸的衰减, pH 升高,部分硅酸盐沉积下来. 图 2(c)表明,阳

离子交换缓冲容量随氧化还原环境的变化较大,缓冲反应通常容易发生. 与本底值的 $43.47 \cdot \text{pH}^{-1} \text{mmol/kg}$ 相比,各氧化还原带沉积物的离子交换缓冲容量均有增加,在 MGZ/SRZ、IRZ、NRZ 和 ORZ 中分别依次增加了 32.13%、24.39%、92.68% 和 72.29%,这说明地下环境沉积物对垃圾渗滤液中阳离子在的吸附增大了 pH 缓冲容量. 另外,阳离子交换缓冲容量的变化还和氧化还原环境的变化有一定的关系,在厌氧的 MGZ/SRZ 和 IRZ 中, pH 较低,也就是 H^+ 较多,这影响了其它阳离子的吸附,随着离污染源距离的增加和有机酸的衰减, pH 升高,沉积物吸附的阳离子也相对增加,由此导致 NRZ 和 ORZ 中阳离子交换缓冲容量大幅升高. 图 2(d)表明次级缓冲体系具有较大的 pH 缓冲潜力,但一般情况下较难发生,其变化较小,在强还原性的 MGZ/SRZ 中其容量相对于本底值降低了 7.8%,在 IRZ、NRZ 和 ORZ 中略有升高,分别升高了 3.15%、8.9% 和 0.6% .

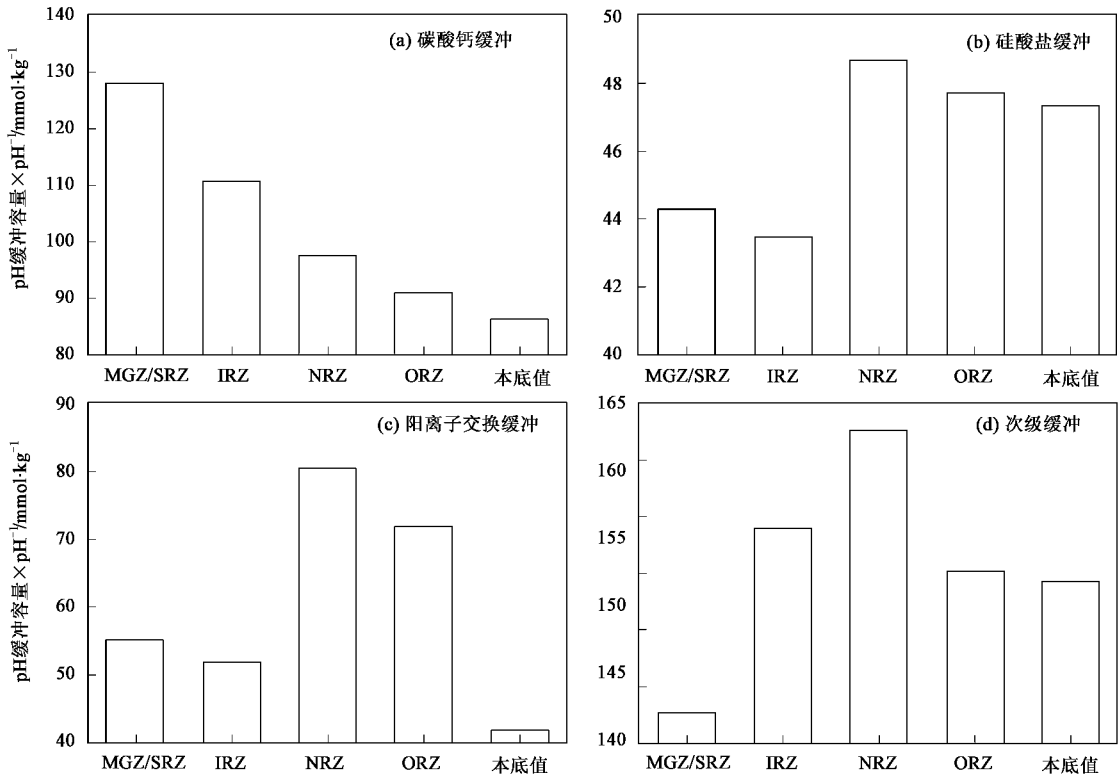


图 2 各氧化还原带沉积物中不同缓冲体系的变化

Fig.2 Variations of buffering capacity of sediments in redox zones

综上所述,碳酸盐缓冲和阳离子交换缓冲随氧化还原环境的变化较大,缓冲反应容易发生,碳酸盐缓冲在 pH 缓冲中起着重要作用;次级缓冲体系具

有较大的缓冲能力,但它和硅酸盐缓冲一样随氧化还原环境的变化较小,缓冲反应也不易发生.

2.3 各氧化还原带沉积物的盐基饱和度

交换性盐基离子(BEC),如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等在交换性阳离子(CEC)中所占的百分比称为盐基饱和度.在交换量相等的条件下,盐基饱和度越高,则对酸的缓冲能力愈大,当它处于盐基完全不饱和时就失去了对酸的缓冲能力;反之,则对碱的缓冲能力愈大^[21].由图3可以看到,各氧化还原带沉积物中的CEC和BEC均小于本底值的 $11.59 \cdot \text{pH}^{-1}$ 和 $8.52 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$,这说明污染发生后,各氧化还原带中均发生了阳离子交换缓冲反应,而且在从MGZ/SRZ向ORZ发展演化过程中,CEC和BEC的含量表现出先升高后降低的趋势,在NRZ中的含量最高,这说明交换出来的阳离子还发生了迁移并在NRZ中累积.图4表明,各氧化还原带沉积物的盐基饱和度也先升高后降低,都高于本底值的63.47%,最大含量也出现在NRZ,为73.54%.

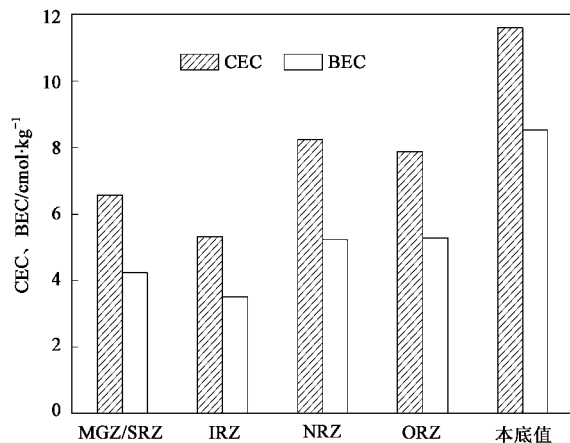


图3 各氧化还原带沉积物的CEC和BEC

Fig.3 BEC and BEC of sediments in redox zones

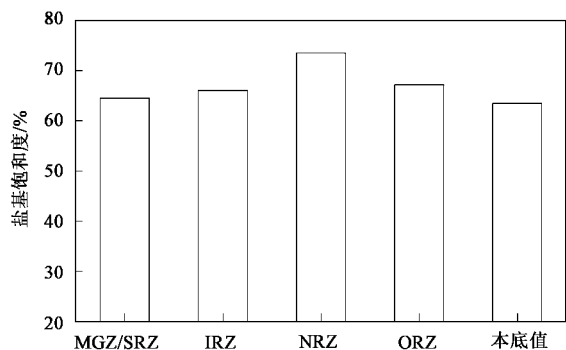


图4 各氧化还原带沉积物的盐基饱和度

Fig.4 Base cation saturation of sediments in redox zones

3 结论

(1)MGZ/SRZ、IRZ、NRZ和ORZ中总的pH缓冲

容量相对于本底值都有不同程度的增加,依次分别增加12.4%、10.8%、19.8%和11.1%.

(2)pH缓冲体系的不同组成在各带中的变化不同,碳酸钙缓冲在各氧化还原带中的缓冲容量均高于本底值;硅酸盐缓冲和阳离子交换缓冲容量在MGZ/SRZ和IRZ中低于本底值,而在NRZ和ORZ高于本底值;次级缓冲容量在MGZ/SRZ低于本底值,而在其它带高于本底值.

(3)各氧化还原带沉积物的盐基饱和度也先升高后降低,都高于本底值63.47%;沉积物中的CEC和BEC均小于本底值的 $11.59 \cdot \text{pH}^{-1}$ 和 $8.52 \cdot \text{pH}^{-1} \text{ mmol/kg}$.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Bjerg P L, Ruge K, Pedersen J K, *et al.* Distribution of redox-sensitive groundwater quality parameters down gradient of a landfill (Grindsted, Denmark) [J]. *Environment Science Technology*, 1995, **29**(5): 1387-11394.
- [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] 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.
- [5] 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.
- [6] Christensen T H, Kjeldsen P, Bjerg P L, *et al.* Biogeochemistry of landfill leachate plumes [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, **16**(6/7): 659-718.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 岑慧贤,仇荣亮,杨平.土壤酸沉降缓冲机制的探讨[J]. *环境科学研究*, 2000, **13**(2): 49-54.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 刘莹莹,赵勇胜,董军,等.地层介质对垃圾渗滤液的pH缓冲性能研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(7): 1948-1954.
- [13] Heron G, Christensen T H, Tjell J C. Oxidation capacity of aquifer sediments [J]. *Environment Science Technology*, 1994, **28**(1): 153-158.
- [14] Barcelona M J, Holm T R. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids [J]. *Environment Science Technology*, 1991, **25**(9): 1565-1572.