垃圾污染场地浅层地下水中铁锰时空变异的胶体效应

马杰,李海明*,顾晓明,李云

(天津科技大学滨海地下水利用与保护研究室,天津 300457)

摘要,采用模拟槽试验,研究含水介质中垃圾渗滤液污染羽铁锰时空变异特征,重点分析了土壤胶体对铁、锰在含水介质中迁 移转化的影响,最后从对流-弥散、溶解作用和土壤胶体迁移-沉积等角度探讨了铁、锰迁移转化的机制.结果表明,含水介质中 铁、锰元素溶解作用导致污染羽中铁、锰浓度高于垃圾渗滤液本身,最高可达渗入槽内渗滤液中所含总 Fe 和 Mn 的 2.82 倍和 7.51 倍:铁、锰污染羽整体沿水流方向扩展,在对流-弥散和溶解作用下污染羽中心区域逐渐变宽;土壤胶体存在下铁、锰污染 羽中心轴线的平均迁移速度分别从 1.17 cm/d、1.75 cm/d 增大到 1.83 cm/d、2.5 cm/d,土壤胶体对含水介质中铁、锰的迁移 起到了明显的促进作用.

关键词:垃圾渗滤液;污染羽;铁锰;迁移;胶体效应 中图分类号:X523 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)03-0908-05

Colloid Effects on Temporal-spatial Variability of Iron and Manganese in Shallow Groundwater of Garbage Contaminated Sites

MA Jie, LI Hai-ming, GU Xiao-ming, LI Yun

(Laboratory of Coastal Groundwater Utilization & Protection, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract Simulation tank experiment was conducted to elucidate the temporal-spatial variability of Iron and Manganese in leachate pollution plumes of water-bearing media. Colloid effects on transport and transformation of Fe and Mn in water-bearing media were determined emphatically. Moreover, the mechanism of Fe and Mn transport and transformation were discussed by the convectiondispersion, dissolution and transport-deposition of colloid. The results show that the total Fe and Mn in leachate pollution plume was 2.82 times and 7.51 times of infiltration leachate due to the dissolution of water-bearing medium. Along the flow direction, Fe and Mn pollution plumes spread, and the central region of plumes gradually widened by the convection-dispersion and dissolution. In the presence of colloid, the average transport velocity of Fe and Mn plumes central axis from 1. 17 cm/d and 1. 75 cm/d increased to 1. 83 cm/d and 2.5 cm/d respectively, colloid had obvious facilitation to the migration of Fe and Mn.

Key words: leachate; plume; iron and manganese; transport; colloid effect

大量无任何防渗措施的垃圾堆放场,其垃圾渗 滤液会渗入土壤直至最终到达含水层,造成土壤和 地下水污染^[1]. Fe³⁺、Mn⁴⁺是地下环境中重要的最 终电子受体,直接影响着渗滤液污染羽中微生物种 群的分布和微生物活性,而 Fe³⁺ 又是含水介质氧化 缓冲容量的重要组成部分,影响着污染羽的化学性 状和污染物的衰减过程^[2~5]. 渗滤液中的有机物质 能活化土壤中的铁、锰,增加土壤中有效态铁锰含 量,使土壤铁锰的迁移性大大增强[6].土壤和含水 层中普遍存在着可移动的胶体,由于其巨大的比表 面积和较多的表面电荷,胶体有较高的吸附能量,能 优先吸附可溶态污染物^[7].近年来的实验研究发 现,胶体颗粒能够以类似于水相的速度运移,能够作 为低溶解度和放射性污染物的载体,影响污染物在 含水介质中的迁移. Gounaris 等^[8]在对一个垃圾填 埋场的渗滤液取样分析的基础上,研究了填埋场渗 滤液中胶体的特征及环境意义. Kretzschmar 等 $^{[9]}$ 指 出胶体可以促进或阻滞重金属的迁移. Rov 等^[10] 通 过土柱试验研究了不同 pH 值和离子强度条件下, 胶体对2种强烈吸附的溶质-疏水的有机化合物菲 和金属离子 Ni^{2+} 运移的影响. 王博等^[11] 研究发现, 土壤胶体对高浓度氨氮在滨海含水介质中的迁移的 影响作用并不是单纯的促进或阻滞作用,土壤胶体 对氨氮的影响作用存在一个临界浓度,当土壤胶体 的浓度未达到临界浓度时,土壤胶体对氨氮迁移起 促进作用:当土壤胶体浓度超过临界浓度时,土壤胶 体对氨氮的迁移就会产生阻滞作用,且阻滞作用也 随土壤胶体浓度的增大而增大.

目前关于垃圾渗滤液对地下水影响的研究侧重 于通过室内土柱试验建立理想状况下污染物迁移的 数学模型,土壤胶体对垃圾渗滤液污染羽中氧化还

收稿日期:2010-03-24;修订日期:2010-06-17

基金项目:国家自然科学基金项目(40872156,40602029);国家水体 污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-003)

作者简介:马杰(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为地下水 污染与控制, E-mail:mj_cyberspace@163.com

^{*} 通讯联系人, E-mail: lhm99044@163.com

原灵敏性物质(Fe、Mn)迁移影响的研究涉及较少. 本研究采用模拟槽试验,对垃圾渗滤液污染羽中铁 锰时空变异特征进行了分析,重点考察了土壤胶体 对 Fe、Mn 在含水介质迁移的影响,并且从对流-弥 散、溶解作用和土壤胶体迁移-沉积等角度对 Fe、Mn 迁移转化的机制进行了探讨.研究结果有利于揭示 垃圾渗滤液污染羽在地下环境中的氧化还原分带现 象,以期为进一步研究污染物在氧化还原带中的降 解机制以及污染场地原位修复提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 含水介质特征

试验用砂取自天津滨海平原区,土样经风干、过 筛(60~80目)后,首先采用超声波和震荡清洗的方 法去除土样中的杂质和胶体颗粒,然后将土样风干

Table 1

后备用. 同时,用常规方法分析土样物理化学指标, 试验土样的全铁和全锰分别为4.638 mg/g和0.141 mg/g、有机质含量为0.186 %、容重为1.55 g/cm³、 土粒密度为2.68 g/cm³、孔隙度为0.42、阳离子交 换容量(CEC)为0.101 cmol/kg.

1.1.2 土壤胶体的制备

将 100 g 过 80 目筛的天然黏土置于 500 mL 烧杯中,随后加入 400 mL 去离子水,搅拌均匀后形成 土壤胶体分散系. 用超声波分散 30 min 后,静置4 h 后虹吸其上清液,得到土壤胶体溶液. 以同样的方法 反复制备土壤胶体,以保证足够量的土壤胶体溶液 供试验使用.

1.1.3 垃圾渗滤液制备与性质

试验用垃圾渗滤液取自天津泰达环保垃圾焚烧 发电厂,使用前用 0.2 μm 的醋酸纤维滤膜滤去垃 圾淋滤液中的胶体物质.其主要化学组分见表 1.

表 1 垃圾淋滤液物理化学指标

Physical chemistry properties of the landfill leachate

Table 1 Thysical chemistry properties of the fandmin feachate			
项目	监测值	项目	监测值
pH	7. 35 ~ 8. 19	ORP/mV	-24 ~ -335
电导率/μS·cm ⁻¹	10 160 ~ 12 580	总 Fe/mg・L ⁻¹	11. 16 ~ 19. 23
$\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$	0. 22 ~ 8. 63	$\mathrm{Fe}^{2+}/\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$	8. 73 ~ 18. 33
Mn∕mg•L ⁻¹	3. 1 ~ 5. 44	$SO_4^2 - /mg \cdot L^{-1}$	51. 77 ~ 196. 48
$HCO_{3}/mg \cdot L^{-1}$	4 793. 68 ~ 6 430. 54	$\mathrm{NH_4^+/mg}\cdot\mathrm{L^{-1}}$	418. 16 ~ 541. 9
$NO_2^-/mg \cdot L^{-1}$	0. 11 ~ 0. 314	$NO_3^-/mg \cdot L^{-1}$	6. 64 ~ 14. 28

1.2 试验装置和方法

1.2.1 试验装置

试验装置主要由进水循环系统、槽主体和测量 系统组成(图1).槽主体为200 cm×15 cm×80 cm 的有机玻璃槽.180 cm 长的槽中部为砂槽,其槽身 均匀布设若干采样孔,以监测不同位置污染物浓度. 采样孔之间水平方向相距20 cm,垂直方向相距10 cm.槽两端分设进水室和出水室,与砂槽土体之间 用隔板隔开,留有可调高度的进、出水溢流口,用来 控制系统水头差.进水循环系统由供水箱、潜水泵和 集水箱组成,进水室溢流出的试验用水进入集水箱, 再通过潜水泵泵回供水箱中,循环使用.测量系统由 集水装置、pH 计、浊度仪、电导率仪和氧化还原电位 仪等组成.系统出水经出水室,由集水装置收集.

1.2.2 试验方法

首先根据土槽容积和土样容重算出装填砂土 重,采用"湿装法"分层装填,木棒压实使土层均匀; 槽内共装填高为 70 cm 的砂土,测试土体与隔板之 间用尼龙网分开,其上铺 5 cm 厚的砾石,作为蒸发 缓冲层,顶部为防蒸发薄膜,尽量减少系统与外界水 分交换(图1).



图 1 试验装置示意 Fig. 1 Schematic apparatus of the experiment

砂槽装填好以后,首先用自来水对槽的运行进 行调试,确定合适的水头差和水力梯度,同时计算砂 槽土体初始渗透系数.正式运行时,将进水室内自来 水迅速排出,并加入无土壤胶体垃圾渗滤液,运行 30 d 后,再加入含土壤胶体的垃圾渗滤液.试验在 定水头差条件下进行,试验过程中,记录流量和渗流 速度等参数.不同时间在槽的不同位置取水样,测试 浊度、电导率、pH、ORP、总 Fe、Fe²⁺、Fe³⁺、Mn 等组 分,采用 Surfer8.0 软件对数据进行处理,绘制等值 线图.

2 结果与讨论

2.1 垃圾渗滤液污染羽中 Mn 分布特征

图 2 和图 3 为不同时间垃圾渗滤液污染羽中 Mn 的分布,其中水平方向为水流方向,试验运行10 d后,靠近进水室的位置槽内可检测到一定量的 Mn,槽内已形成 Mn 的污染羽,污染羽中心轴线在距 进水室 50 cm 左右 [图 2(a)]. 随着垃圾渗滤液污染 逐渐向出水端方向发展, Mn 污染羽也不断向前扩 展,污染羽沿水流方向整体向前移动,到第 30 d 时, 槽中、后部 Mn 浓度显著升高,槽进水端的 Mn 浓度 已开始下降,污染羽中心轴线已迁移到达 85 cm 位 置,中心轴线迁移速度为 1.75 cm/d [图 2(b)]; 污 染羽最高浓度区域(中心区域)逐渐变宽,整个污染 羽表现出水平方向的扩展. 加入土壤胶体后 Mn 污 染羽的变化趋势并没有改变,运行 60 d 后,污染羽 中心线已迁移出采样区,0~100 cm 区域 Mn 浓度为 $2 \sim 4 \text{ mg/L}$.但表现出明显的垂直分异(上低下高) 特征(图3).运行30~60 d 期间, Mn 污染羽中心轴 线迁移速度 > 2.5 cm/d.



图 2 无土壤胶体状态下 10 d 和 30 d 时 Mn 等值线图 Fig. 2 10 d and 30 d contour of Mn without the presence of colloid

2.2 垃圾渗滤液污染羽中总 Fe 分布特征

图 4 和图 5 为垃圾渗滤液污染羽中 Fe 的浓度 分布,其中水平方向为水流方向.试验运行初期,砂 槽中 Fe 浓度变化主要受对流-弥散作用控制,表现 为沿水流方向逐渐降低的分布特征[图 4(a)];运





行 30 d 后,总 Fe 污染羽中心线位于距进水室 35 cm 的位置,其水平迁移速度为 1.17 cm/d,污染羽中心 区域总 Fe 浓度 > 65 mg/L[图 4(b)].加入土壤胶 体后,30~60 d 内污染羽中心区沿水流方向向前移 动,中心轴线水平迁移速度为 1.83 cm/d[图 5].与 Mn 污染羽相似,沿水流方向 Fe 污染羽中心区域逐 渐变宽,污染羽表现出整体水平方向的扩展;加入土 壤胶体后,含水介质中 Fe 的迁移速度较快,土壤胶 体对 Fe 的水平迁移速度起到了明显的促进作用.



图 4 无土壤胶体状态下 10 d 和 30 d 时 Fe 等值线图

Fig. 4

10 d and 30 d contour of Fe without the presence of colloid





Fig. 5 60 d contour of Fe in the presence of colloid

2.3 垃圾渗滤液对含水介质中铁锰的溶解作用

为了进一步探讨垃圾渗滤液铁锰在含水介质中 的迁移转化机制,对模拟槽内 Mn、总 Fe、Fe³⁺、Fe²⁺ 相对浓度变化进行了分析,其变化趋势见图6,其中 距进水室 20~40 cm、60~100 cm 和 120~160 cm 区域分别定义为槽的前、中和后段.





试验进行 10 d 后,在槽的前、中、后段都有一定 量的 Mn 存在,其中前段和中段 Mn 的平均浓度分别 为 15.08 和 17.59 mg/L, 是渗滤液 Mn 浓度的 3.46 和 4.03 倍,此时,只有槽前段可检测到浓度很低的 总 Fe、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ,而 Fe^{3+} 浓度高于进水,这是由于 槽内环境的氧化缓冲影响,使渗滤液中 Fe^{2+} 被氧化 为 Fe^{3+} 所至(图6). 到第 30 d 时,中段和后段 Mn 的 相对浓度比第 10 d 有所升高,分别为进水浓度的 9.33 和 9.15 倍, 前段 Mn 的相对浓度却有所降低; 总 Fe_xFe³⁺和 Fe²⁺相对浓度明显升高.其中. 总 Fe 和 Fe³⁺升高幅度大于 Fe²⁺,整个槽内总 Fe 的平均 浓度超过进水. 第60 d 时, 槽内各位置 Mn 的浓度都 有所下降,前段和中段浓度已低于进水浓度,后段 Mn浓度仍是进水的 5.26 倍;此时,前段总 Fe 和 Fe^{3+} 浓度降低,但仍高于进水,中后段浓度升高, Fe^{2+} 相对浓度在槽内各个位置都呈上升趋势. 10、30 和 60 d 槽内总 Fe 和 Mn 的总量分别是渗入槽内渗 滤液中所含总 Fe 和 Mn 总量的 0.082 倍、3.02 倍、 2.47 倍和 7.51 倍、2.82 倍、3.17 倍.

从总体上看, Mn、总 Fe 和 Fe³⁺浓度在时间上遵

循先增大,后减小的规律,并且分别在 10 d 和 30 d 时超过进水浓度,垃圾渗滤液对含水介质中的矿质 铁、锰溶解导致铁、锰升高,这种升高的趋势首先在 进水室附近出现,沿水流方向逐渐向出水室方向发 展.随着含水介质中可溶出铁、锰含量的减少,以及 铁、锰污染羽沿水流方向的迁移,距进水室较近处 铁、锰浓度首先降低,在空间上表现出距进水室近处 铁、锰浓度率先变化的规律.整个试验过程中,Fe³⁺ 和 Fe²⁺存在着相互的转化,这是由于槽内氧化还原 环境变化所致.垃圾渗滤液中 HCO_3^- 浓度较高(见 表 1),其对含水介质中难溶的二价氧化物起到溶解 的作用:

 $FeO + 2CO_2 + H_2O = Fe(HCO_3)_2$

 $\operatorname{FeCO}_3 + \operatorname{CO}_2 + \operatorname{H}_2 O = \operatorname{Fe}(\operatorname{HCO}_3)_2$

 $MnCO_3 + CO_2 + H_2O = Mn(HCO_3)_2$

同时,垃圾渗滤液中有机物的腐解过程能产生 大量的电子,使得含水层体系的还原性增强,使含水 介质中的三价铁氧化物发生如下反应:

 $Fe_2O_3 + 3H_2S = 2FeS + 3H_2O + S$

 $FeS + 2CO_2 + 2H_2O \Longrightarrow Fe (HCO_3)_2 + H_2S$

此外,垃圾渗滤液中的有机物与铁、锰直接反应 生成有机配位络合物和螯合物.铁锰络合物在 $Fe(HCO_3)_2$ 和 $Mn(HCO_3)_2$ 的保护下表现出很好的 稳定性.而有机螯合物是一种被有机配位体包裹的 阴离子,这种阴离子受到土壤胶体的排斥,能保持较 好的移动性^[6].

2.4 土壤胶体迁移-沉积作用对铁、锰迁移影响机制探讨

槽试验研究表明,土壤胶体影响下槽系统内铁、 锰的迁移速度明显加快,污染羽中心轴线的迁移平 均速度分别从无土壤胶体时的 1.17 cm/d 和 1.75 cm/d 增大到 1.83 cm/d 和 2.5 cm/d,说明渗滤液污 染羽迁移过程中迁移性强的土壤胶体吸附了一部分 铁、锰元素并携带、促进其迁移. 土壤胶体对铁、锰的 吸附能力是受垃圾渗滤液本身化学性质的影响,这 种影响主要包括溶液中离子强度和 pH 的变化. 在 本试验中,加入土壤胶体后,槽体系内氧化还原电位 逐渐降低, pH 一直处于弱碱性状态, 在 7.15~7.31 之间;电导率为3874~5151 µS/cm. 胶体的双电层 理论认为,胶体表面电荷由电位离子层和和反离子 扩散层组成,溶液离子强度的减小使胶体的扩散层 变厚,表面电势绝对值增高,双电层斥力增大导致原 先的平衡状态被打破,此时胶体容易迁移,在碱性环 境中土壤胶体表面 Zeta 电势和淌度为负, 电荷间的 排斥作用将极大地促进土壤胶体在含水介质中的迁 移^[12],土壤胶体吸附水溶液中的铁、锰,共同在含水 介质中迁移.

3 结论

(1)沿水流方向 Fe、Mn 污染羽中心区域逐渐变 宽,污染羽表现出整体水平方向的扩展;土壤胶体对 铁、锰的水平迁移速度起到了明显的促进作用.

(2)含水介质中铁、锰元素溶解作用导致垃圾 渗滤液污染羽中铁、锰浓度高于垃圾渗滤液本身.

(3)污染羽中 Fe、Mn 浓度变化主要受对流-弥 散和溶解作用在含水介质中迁移,试验初期对流-弥 散作用为主,随着试验的进行溶解作用逐渐占主导 地位.

参考文献:

- [1] Nevenka M. Assessment of groundwater contamination in the vicinity of a municipal waste landfill [J]. Water Science and Technology, 1998, 37 (8):37-44.
- [2] Christonsen T H, Kjeldsen P, Bjerg P L, et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes [J]. Apllied Geochemistry, 2001, 16 (6-7):659-718.
- [3] 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.

- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 夏立江,温小乐.垃圾渗滤液对土壤铁锰有效性及地下水质 的影响[J].土壤与环境,2002,11(1):6-9.
- [7] Ghodrati M, Jury W A. A field study of the effect of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1992, 11: 101-125.
- [8] Gounaris V, Anderson P R, Holsen T M. Characteristics and environ mental significances of colloids in landfill leachate [J]. Environmental Science and Technology, 1993, 27 (7): 1381-1387.
- [9] Kretzschmar R, Borkovec M, Grolimund D, et al. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport [J]. Advances in Agronomy, 1999, 66:121-193.
- [10] Roy S B, Dzombak D A. Chemical factors influencing colloidfacilitated transport of contaminants in porous media [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(3):658-664.
- [11] 王博,李海明,贾晓玉,等.天然胶体对含水介质中氨氮迁移的影响[J].环境科学与技术,2009,32(7):18-21.
- [12] 贾晓玉,李海明,王博,等.不同酸碱条件下胶体迁移对含水 介质渗透性的影响[J].环境科学与技术,2009,32(5): 45-47.