

江水倒灌污染物的水文地球化学迁移转化过程

商书波¹, 李绪谦², 王丰雨³

(1. 太原科技大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130026; 3. 广州粤有研矿物资源科技有限公司, 广东 广州 510651)

摘要 以松花江哈尔滨段污染为例, 通过室内模拟槽研究了江水倒灌过程中主要氧化还原敏感性物质的水文地球化学迁移转化过程。研究表明, 氧化还原灵敏性物质(如 SO_4^{2-} 、 Fe^{3+} 、 NO_3^- 、COD、 HCO_3^-)在不同水文地球化学条件下形成各自的氧化还原优势带, 各氧化还原污染物之间存在显著相关性, 其迁移转化过程主要是消耗有机物的氧化还原反应和消耗氧的氧化还原反应。

关键词 哈尔滨市 松花江 江水倒灌 氧化还原 灵敏性物质 优势带 水文地球化学 迁移转化

中图分类号 X131.2 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2009)01-0005-04

Hydrogeochemical transportation and transformation of pollutants from river water seepage

SHANG Shu-bo¹, LI Xu-qian², WANG Feng-yu³

(1. School of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China; 3. Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract The hydrogeochemical transportation and transformation of redox-sensitive compounds seeped from the water of the Songhua River in Harbin City was studied through a flume experiment. The results show that sensitive compounds, such as SO_4^{2-} , Fe^{3+} , NO_3^- , COD, and HCO_3^- , have their own redox dominant zones, and have a correlation with each other. The transportation and transformation of the sensitive pollutants are redox reactions consuming organics and oxygen.

Key words Harbin City; the Songhua River; river water seepage; redox-sensitive compounds; redox dominant zone; hydrogeochemistry; transportation and transformation

地下水过量开采引起江水倒灌, 使得污染物随江水入渗造成沿江两岸土壤及地下水环境的恶化。为预测污染水体对其沿岸土壤及地下水化学环境的影响程度与范围, 开展污染水体倒灌的污染场地及其污染机制研究。通过室内渗流槽, 研究探讨松花江哈尔滨江段倒灌过程中其主要超标氧化还原敏感性污染物的水文地球化学迁移转化过程。

关于江水倒灌国内已开展了部分研究, 但主要是侧重单一污染物的迁移转化过程。本文侧重对多种氧化还原敏感性污染物的水文地球化学迁移转化

过程及其相互作用进行研究。

1 研究区背景及其物理模型概化

研究区为松花江及其南岸的哈尔滨市城区, 由图 1 可知地貌单元上由北至南依次为漫滩区、阶地区。漫滩区上覆较薄的黏土层, 阶地上覆 10~60 m 的黄土状亚黏土, 下伏含水层平均厚度为 30 m, 主要有第四系下荒山组和白土山组的中砂、砾砂。其主要氧化还原灵敏性指标如表 1 所示。

由于本研究只考虑开采漏斗导致的江水倒灌,

表 1 研究区主要氧化还原敏感性指标

水体	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Fe}^{3+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_3^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NH}_4^+)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_2^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{HCO}_3^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
松花江	172.91	1.02	7.49	4.02	0.01	252.00	207.47	7.51
地下水	236.10	0.41	6.21	2.85	1.73	8.10	399.00	7.13

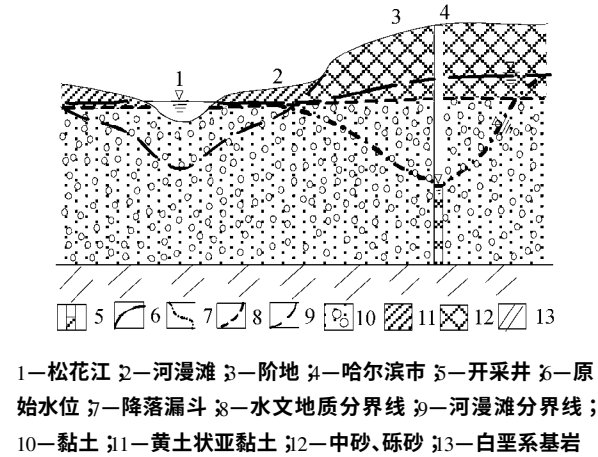


图 1 研究剖面示意图

根据实际水文地质条件,江水倒灌先通过漫滩相,然后渗漏进入含水层,补给漏斗区。概化其物理模型为图 2 所示。

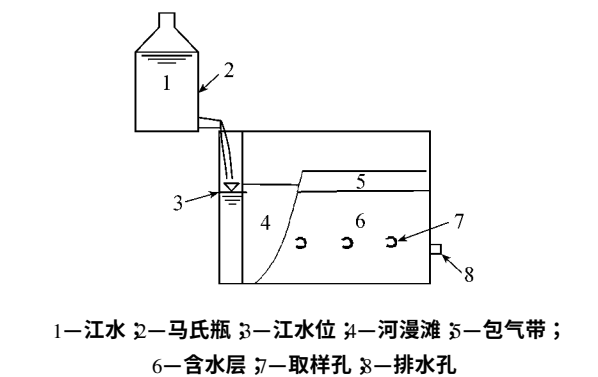


图 2 试验装置示意图

2 试验的准备

2.1 试验样品的准备

土壤取自河漫滩(0~40 cm)自上而下 3 层。采回的土壤经风干后磨碎与过筛(100 目筛),然后装瓶备用。实验模拟用的江水样取自哈尔滨市松花江江边。

2.2 试验装置的准备

根据哈尔滨市松花江江水与地下水的实际水力联系(图 1)设计试验装置有机玻璃渗流槽(50 cm × 40 cm × 30 cm)。如图 2 所示,槽底部铺一定厚度的砂样(模拟含水层),砂层侧面为模拟河漫滩,砂样上面分层填入土壤样品(模拟包气带),严格控制土壤的孔隙度等参数,砂槽侧面是一个供水槽(模拟松花江),供试水样为松花江水,控制一定水位差,使模拟含水层中的水按一定流速流动,在砂槽侧壁水平方向按一定的距离取样。

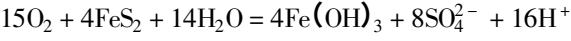
3 主要氧化还原敏感污染物的水文地球化学迁移转化过程

3.1 硫组分(主要是 SO_4^{2-} 和 HS^-)

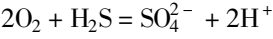
$\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 在江水补给地下水的短距离内减少后,随着补给距离的增大,又增加并保持了较长的稳定性。而 $\rho(\text{HS}^-)$ 相反,先增加后降低并保持较长的稳定性(图 3)。与其他电子受体 NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 和 CO_3^{2-} 相比,由于 SO_4^{2-} 在厌氧环境中是能力比较强的电子受体,在微生物参与下首先与有机物发生氧化还原反应:



使 $\rho(\text{HS}^-)$ 增大并形成 HS^- 强还原优势带,同时也使 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 增加。随着水文地球化学环境由还原环境过渡为氧化环境, HS^- 和黄铁矿又与氧气反应
黄铁矿氧化



硫的氧化作用



使得 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 增大。在硫化物逐渐被氧化过程中 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 逐渐趋于稳定。因此 SO_4^{2-} 与 HS^- 存在显著的负相关,相关系数为 -0.82(表 2)。

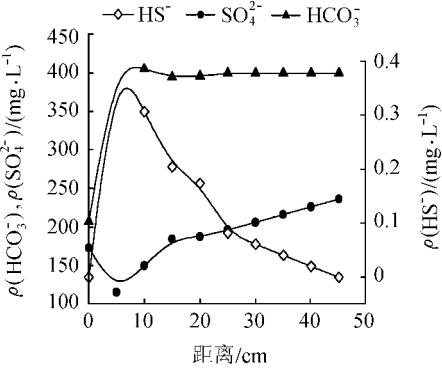


图 3 模拟江水倒灌过程中 SO_4^{2-} 、 HS^- 与 HCO_3^- 质量浓度变化对比曲线

3.2 铁组分

哈尔滨市区第四系砂砾石含水层中原生的高铁水广泛分布^[1],受水文地球化学氧化还原环境影响,在含水层中 Fe^{3+} 被还原为溶解态的 Fe^{2+} ,由于铁是主要氧化还原缓冲剂,形成 Fe^{2+} 还原优势带。此带中以 FeCO_3 沉淀为主,并发生以下反应

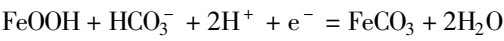
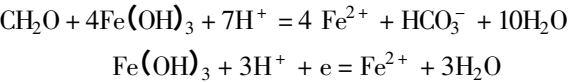


表 2 模拟江水倒灌过程中各氧化还原敏感性污染物相关系数

相关因子	pH	SO ₄ ²⁻	HS ⁻	Fe ³⁺	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	COD	HCO ₃ ⁻
pH	1								
SO ₄ ²⁻	-0.29	1							
HS ⁻	-0.27	-0.82	1						
Fe ³⁺	0.87	0.19	-0.71	1					
NO ₂ ⁻	-0.59	0.78	-0.48	-0.18	1				
NH ₄ ⁺	-0.17	-0.88	0.99	-0.62	-0.54	1			
NO ₃ ⁻	0.67	-0.01	-0.39	0.70	0.08	-0.29	1		
COD	0.97	-0.11	-0.45	0.94	-0.49	-0.35	0.62	1	
HCO ₃ ⁻	-0.96	0.03	0.51	-0.96	0.42	0.41	-0.66	-0.99	1



这些反应说明 Fe²⁺ 还原带的形成与生物化学作用密切相关,与有机组分(用 COD 表示)和 HCO₃⁻ 具有明显的正相关和负相关,相关系数分别为 0.94 和 -0.96(表 2)。除此之外,该优势带的形成主要是由于抽水过程中含水层的水动力变化对水文地球化学场产生了巨大影响 ①抽水使地下水水力梯度变大,流速加快,促进了水岩(土)相互作用,促使含铁矿物的溶解进入地下水。②抽水量改变所引起的水动力变化对局部地下水起‘搅拌’作用,加快了铁离子的扩散,使含铁矿物溶解量大大增加^[2]。铁的来源较广,但铁的氧化还原作用仅在特定的酸碱条件才对水环境中的氧化还原优势带起控制作用^[3]。

此外,地下水中的铁离子还与其他氧化还原物质相互影响(图 4 和表 2): $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 与 $\rho(\text{HS}^-)$ 呈负相关,相关系数为 -0.71,说明在江水渗透过程中铁生成硫化物沉淀,从而 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 降低;与 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 呈正相关,相关系数为 0.70,水层中的各种硫化铁矿在地下水遭受硝酸盐污染后,可起反硝化剂的作用,硝酸盐被还原的同时,硫化铁矿被氧化,从而使地下水中 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 升高^[4]。

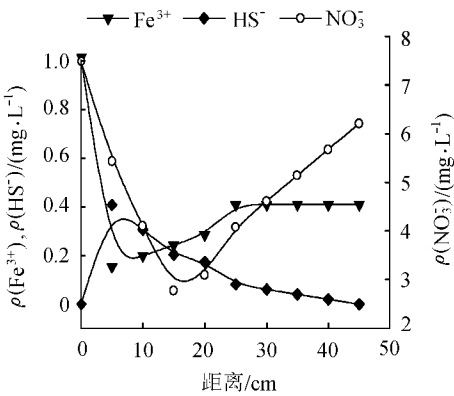


图 4 模拟江水倒灌过程中 Fe³⁺ 与 HS⁻ 和 NO₃⁻ 质量浓度变化对比曲线

3.3 三氮

江水倒灌过程中,随着水文地球化学环境由还

原环境逐渐过渡到氧化环境,氮组分存在形式及比例不断发生变化(图 5),主要发生交换吸附、反硝化和硝化作用。

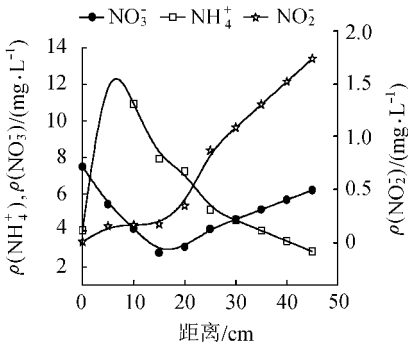
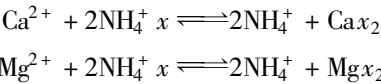
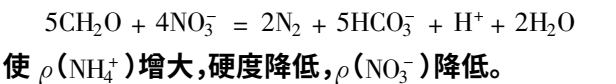


图 5 模拟江水倒灌过程中三氮质量浓度变化对比曲线

当污染物随江水进入含水层后,第一阶段,主要是氨氮达到吸附饱和,与交换能力强的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 交换^[2]:

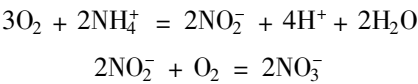


该阶段也伴随一定的反硝化作用:



第二阶段,随着水文地球化学环境有还原环境逐渐过渡到氧化环境,氧气浓度逐渐增大,发生的硝化作用,又使 $\rho(\text{NH}_4^+)$ 降低, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_2^-)$ 增大。

氮的硝化作用



从而形成 NO₂⁻ 弱还原优势带,每消耗 1 mol 的 NH₄⁺ 将产生 2 mol 的 H⁺,即随着 NH₄⁺ 硝化作用的进行,pH 值逐渐降低。有人做过硝化率与土壤 pH 值的相关分析实验,二者呈显著正相关^[5]。因此,pH 值的降低,反过来又抑制了 NH₄⁺ 的硝化过程。

3.4 有机污染组分

随着模拟江水渗透距离的增加,地下水溶液中的 $\rho(\text{COD})$ 急剧减少后逐渐趋于稳定,而 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 则急剧增加后逐渐趋于稳定,两者呈显著负相关,相

关系数为 - 0.99。同时 $\rho(\text{COD})$ 与 pH 值变化趋势相同, $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 与 pH 值变化趋势相反, 两者均与 pH 值具有显著相关性, 相关系数分别为 0.97 和 - 0.96(图 6 和表 2)。近江一带有机物在分解衰减过程中产生 H^+ 和 HCO_3^- , 使得 $\rho(\text{COD})$ 急剧降低, $\rho(\text{H}^+)$ 和 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 急剧增大。在远离江岸的地下水漏斗范围内消耗有机物的氧化还原作用减弱, $\rho(\text{COD})$ 、pH 值和 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 都趋于稳定。从而在形成氧化还原优势带的同时也形成了与质子反应有关的有机组分(用 COD 表示)和 HCO_3^- 优势带。该优势带表明, 溶液中有有机物浓度和 $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 的相互消长决定了溶液的 pH 值。反之, pH 值环境直接影响了二者浓度的变化。

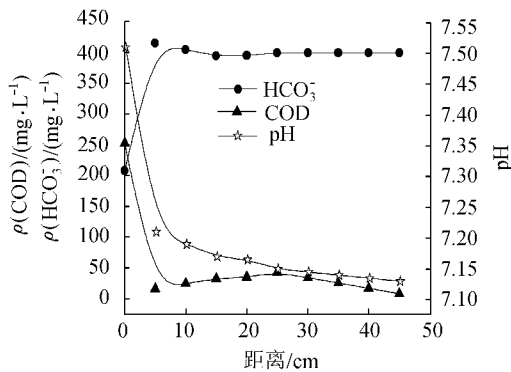
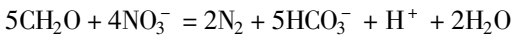


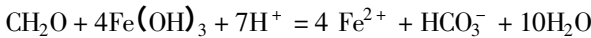
图 6 模拟江水倒灌过程中, COD、 HCO_3^- 浓度与 pH 值变化对比曲线

由图 3~6 和表 2 可以看出各氧化还原敏感性污染物的迁移转化过程: 碳被氧化为 HCO_3^- , 部分进一步被氧化成 CO_2 。因为含水层和包气带内除含有一定量的有机物, 还有含氧离子(如 NO_3^- 、 SO_4^{2-})和高价的铁化合物, 如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 可代替氧作为氧化剂, 发生消耗有机物的氧化还原反应^[4](CH_2O 代表有机物)。

反硝化反应



Fe^{3+} 的还原反应



S^{6+} 的还原反应



4 结 论

a. 各氧化还原敏感性污染物在不同的水文地球化学条件下形成自己的反应优势带: 硫组分形成 HS^- 强还原优势带, 铁组分形成 Fe^{2+} 还原优势带, 氮组分形成 NO_2^- 弱还原优势带, 有机组分(用 COD 表示)和 HCO_3^- 伴随上述氧化还原优势带形成与质子有关的优势带。

b. 不同水文地球化学条件下的氧化还原敏感性污染物之间相互影响、相互制约, 从而使江水两侧一定范围内的地下水中 SO_4^{2-} 与 HS^- 存在显著的负相关, Fe^{2+} 分别与 NO_3^- 和 HS^- 之间具有显著的正相关和负相关。同时有机组分(用 COD 表示)和 HCO_3^- 与 H^+ 分别具有明显的正相关和负相关关系。

c. 不同水文地球化学条件下的氧化还原敏感性污染物的迁移转化主要是消耗有机物的氧化还原反应和消耗氧的氧化还原反应。

d. 本研究是在实验尺度的情况下, 用物理模型模拟了江水倒灌过程中氧化还原敏感性污染物的迁移转化过程。由于实际情况下影响因素较多, 氧化还原优势带的形成可能更为复杂。本文得出的结论可以为实地氧化还原优势带及敏感污染物的衰减机理的研究提供一定的理论依据。

参考文献:

[1] 董维红, 廖资生, 朱雪芹, 等. 人类活动对哈尔滨市高铁地下水时空分布的影响[J]. 水文, 2005(6): 15-19.
[2] 李志萍, 郭威, 沈照理, 等. 污染河流还清室内试验研究[J]. 水资源保护, 2006(3): 33-35.
[3] 李绪谦. 环境水化学[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 2002: 27-35.
[4] 高洪阁, 李白英, 刘立民, 等. 在不同地质条件下污染河水对其附近流域地下水化学环境的影响[J]. 环境工程, 2002(10): 70-73.
[5] 刘德啟, 彭波, 唐乃红, 等. 污灌系统氮素在土壤中的转化与渗漏污染[J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 1995(2): 57-60.

(收稿日期: 2007-02-01 编辑: 傅伟群)

· 简讯 ·

河海大学有 4 种期刊被收录为
2008 年中国科技论文统计源期刊

经过多项学术指标综合评定及同行专家评议推荐, 由我校主办的《河海大学学报: 自然科学版》、《水利水电科技进展》、《水资源保护》、《水利经济》被收录为中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)。《2008 年版中国科技期刊引证报告(核心版)》(CJCR)共收录中国科技论文统计源期刊 1 765 种, 约占我国 5 000 多种科技期刊的 1/3。这些被收录的期刊都是经过严格的定量和定性分析选取的各个学科的重要期刊。由我校主办的这 4 种期刊已连续多年被收录为“中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)”, 标志着我校期刊继续保持着较好的发展势头, 这对提升我校学术声誉、促进学科建设将起到有力的推动作用。

(本刊编辑部供稿)