

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2011.04.003

pH 值影响下 NH_4^+ -N 在弱透水层迁移转化的实验研究

李绪谦¹, 朱雅宁¹, 于 光², 谢 雪¹, 宋 爽¹

(1. 吉林大学环境与资源学院, 吉林 长春 130026; 2. 空军航空大学特种专业系, 吉林 长春 130022)

摘要 通过高压土柱实验模拟不同 pH 条件下地下水中 NH_4^+ -N 透过弱透水层越流迁移的过程, 并对其可能的影响因素及迁移机理进行讨论分析。结果表明: 在较短的实验周期内(168 h)及相对缺氧的环境中, 低浓度的 NH_4^+ -N 溶液通过弱透水层后绝大部分被去除, 其主要作用是吸附, 生物作用只占很小一部分; pH 大于 7 时弱透水层中的 NH_4^+ -N 较易被吸附和发生生物作用, 利于 NH_4^+ -N 的去除; pH 条件易影响钙镁离子对 NH_4^+ -N 竞争吸附。

关键词 NH_4^+ -N; 弱透水层; 迁移转化; pH

中图分类号 X523 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2011)04-0010-05

Experimental study on migration and transformation of NH_4^+ -N in aquitard under influence of pH

LI Xu-qian¹, ZHU Ya-ning¹, YU Guang², XIE Xue¹, SONG Shuang¹

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Department of specialty, Aviation University of Airforce, Changchun 130022, China)

Abstract: High-pressure soil column experiments were constructed to simulate the process of NH_4^+ -N migration in the aquitard under different pH conditions, and to discuss the potential influencing factors and migration mechanism. The experimental results indicate that in a short experimental period(168 h) and a relatively hypoxic environment, as the low-concentration NH_4^+ -N solution permeates the aquitard, the vast majority of ammonia is removed mainly by adsorption and partly by biological reaction. When the pH value is greater than 7, NH_4^+ -N in the aquitard is easier to be adsorbed and cause biological reactions, which helps remove NH_4^+ -N. The pH conditions is likely to affect the competitive adsorption of NH_4^+ -N in calcium and magnesium ions.

Key words: NH_4^+ -N; aquitard; migration and transformation; pH

地下水安全性已经成为备受关注的问题。在许多国家, 尤其是农业国家, 超过 50% 的饮用水来自地下水。由于工业、农业生产排放的废物及人类一些不合理的活动, 地下水污染问题日趋严重, 由农业用地、动物饲养场、化粪池和其他废物处理场所产生的氮是地下水中最常见的污染物之一, 国内外在这方面已经做了大量的实验研究^[1-5]。一般地下水氮污染主要是 NO_3^- -N 污染, 近年来, 在农业区和部分

工业区, 上部含水层呈现出一种新的地球化学形态, 即 NH_4^+ -N 含量的增长趋势超过了 NO_3^- -N。由于氨氮的毒性远超过了 NO_3^- -N, 在这些地区的地下水中, 以氨氮作为主要形态的氮污染引起人们的关注^[6-8]。由于相邻含水层之间的岩层是具有一定厚度的弱透水层, 深层水的过量开采会引起水质较差的浅层地下水穿过弱透水层越流补给, 从而导致深层水水质的日趋恶化。为了研究化学元素在弱透水

基金项目 国家自然科学基金(40872154)

作者简介 李绪谦(1950—)男, 吉林吉林人, 教授, 主要从事水土环境污染控制与修复研究。E-mail: jixuqian1950@163.com

层中的迁移动力学规律 笔者通过室内试验 用黏土层来模拟弱透水层,研究不同 pH 条件下 NH_4^+ -N 在弱透水层中的越流迁移特征、被阻滞特征及其影响因素,为进一步揭示地下水的污染规律及地下水污染修复提供必要的理论依据。

1 实验装置及内容

1.1 实验装置及材料

渗滤柱中所填土样取自长春市伊通河沿岸的一个施工地,开挖深度大于 3 m,土质为黏性土,经自然风干、过 1 mm 筛后装入柱中,夯实以达到原状土自然状态的密度,饱水后来模拟两含水层间充满结合水的弱透水层(因弱透水层主要为微小孔隙,其渗透性与相同密度的扰动土是近似相同的)。黏土的物理特性为:密度 1.650 g/cm^3 ,含水量 0.287 kg/kg ,孔隙度 43.5% , E_h 182 mV ,pH 6.2 ;其化学特性见表 1。

表 1 黏土的化学特性 mg/kg

测定指标	数值	测定指标	数值	测定指标	数值
Cl^-	52.50	NO_3^- -N	0.87	Na^+	125.30
SO_4^{2-}	168.10	NO_2^- -N	0.26	K^+	18.45
HCO_3^-	183.00	Ca^{2+}	48.00	Fe^{2+}	0.85
NH_4^+ -N	3.45	Mg^{2+}	17.00	Mn^{2+}	0.25

实验所用装置如图 1 所示,渗透柱由有机玻璃制成,总高度为 120 cm,内径为 10 cm,装填土层厚度为 5 cm。由于实验土样为黏土,渗透性较差,为了模拟使地下水越流的巨大水位差,渗透柱顶部连接空压机来提供溶液通过弱透水层的渗透压力,使渗透液以一定流速透过土柱。土柱上部和下部分别装填一定厚度的石英砂模拟含水层,其中上部加入一层 1 cm 厚的铁粉,以保持土柱相对稳定的缺氧环境。

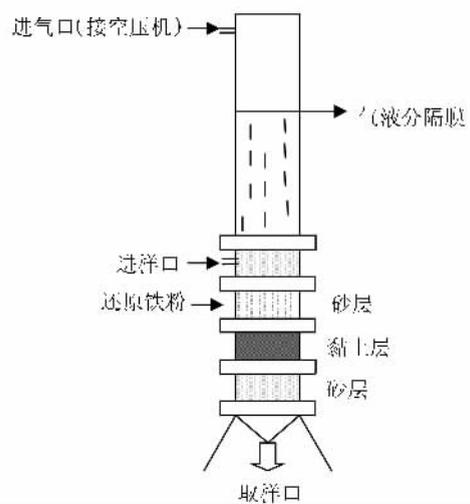


图 1 实验装置示意图

1.2 实验内容

实验渗透液是 NH_4Cl 固体(分析纯)与自来水配

制成的 NH_4^+ -N 质量浓度为 10.2 mg/L 的 NH_4Cl 溶液,其主要测定指标为:pH 值为 6.0 , $E_h = 182 \text{ mV}$, $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N}) = 10.20 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{NO}_3^- -\text{N}) = 0.029 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{NO}_2^- -\text{N}) = 0.007 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Cl}^-) = 230.50 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 127.75 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{HCO}_3^-) = 109.84 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 34.47 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Mg}^{2+}) = 8.27 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Na}^+) = 13.03 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{K}^+) = 3.81 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 0.027 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Mn}^{2+}) < 0.005 \text{ mg/L}$ 。渗透液的 pH 分别取 $6, 7, 8, 9$ 用 NaOH 来调节。

实验开始前先从渗透柱下端注入自来水,并从土柱上端进水口溢流,历时 48 h ,以使向上的水流带走土柱中的空气,保证实验环境处于相对缺氧的状态。实验开始后,用空压机向土柱施加压力。调节调压阀,使稳定时渗透流速维持在 $6.27 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ 左右。根据渗透流速,每天注入适量渗透液。实验阶段,每隔 12 h 取样,监测历时 168 h 。

在动态实验过程中,监测指标与方法如下: NH_4^+ -N: 纳氏试剂光度法; NO_3^- -N: 酚二磺酸光度法; NO_2^- -N: N-(1 奈基)-乙二胺光度法; Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} : 滴定法。 Na^+ 、 K^+ 、 Mn^{2+} : 原子吸收分光光度法; Fe^{2+} : 邻菲罗啉分光光度法;pH: 玻璃电极法; E_h : ORP 仪测定法。

2 结果与分析

2.1 NH_4^+ -N 的衰减机理和变化特征的总体分析

动态土柱试验模拟了不同 pH ($6, 7, 8, 9$) 下 NH_4^+ -N 溶液在弱透水层中下渗运移转化的实际过程。 NH_4^+ -N 在随地下水运移的过程中,受水动力弥散、对流等作用驱动,同时黏土介质对其发生作用^[9]。4 个 pH 条件下,下端出水口三氮的检测结果(图 2)表明,在进水 pH 为 $6 \sim 9$ 的范围内, NH_4^+ -N 的去除率在 80% 以上。将渗透液通过 10 cm 砂柱时,在 2 min 内 NH_4^+ -N 出水浓度即达到初始值,表明砂层对氮的去除几乎没有影响。土柱实验中进水 NH_4^+ -N 浓度为 10.20 mg/L ,出水 NH_4^+ -N 浓度在 1.5 mg/L 左右,表明土层对 NH_4^+ -N 有明显的截留作用。

NH_4^+ -N 经过弱透水层后,其迁移形式没有发生明显的改变, NH_4^+ -N 仍然是主要的迁移形式, NO_3^- -N 很少, NO_2^- -N 几乎不存在。由于本研究实验周期 (168 h) 较短,微生物的生长繁殖处于初级阶段,生物量很少,所以 NH_4^+ -N 的衰减主要是非生物作用。实验分为 2 个阶段:①实验开始的 $0 \sim 12 \text{ h}$, NH_4^+ -N 浓度急剧下降,这主要是作为弱透水层的黏性土层的吸附作用引起的。黏性土含有大量黏粒,且多带负

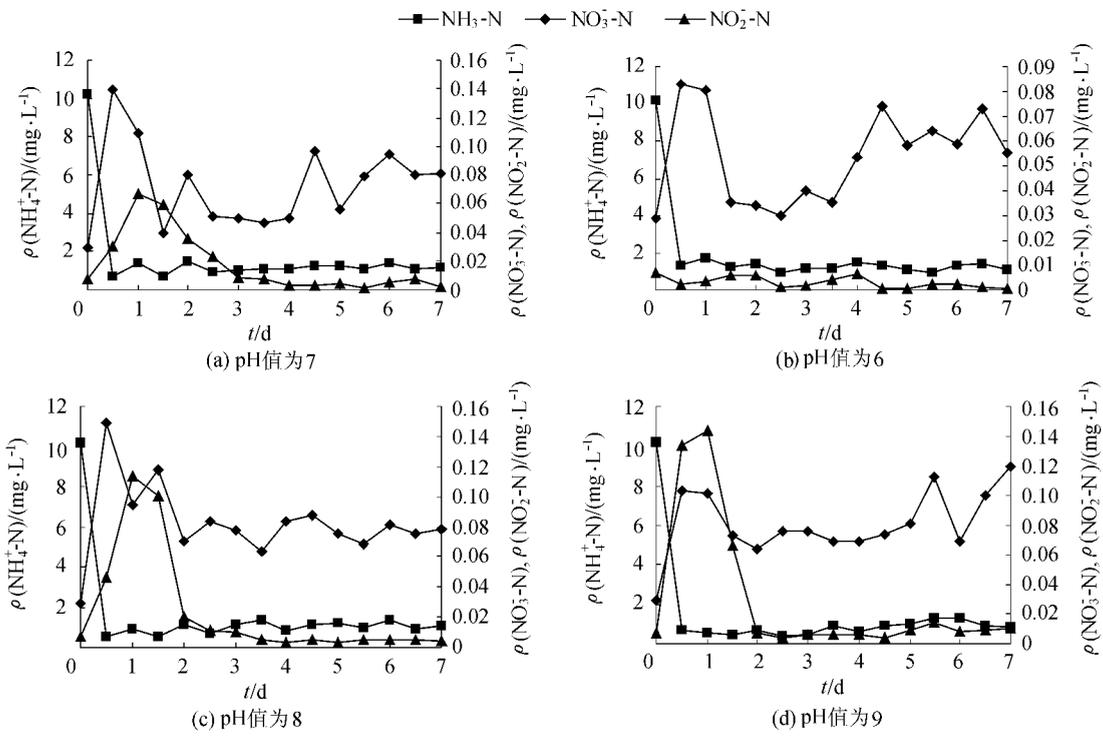


图2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 随时间变化规律

电荷,具有巨大的表面能,能够借助分子引力把渗透液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附在表面上。②从 12 h 一直持续到实验结束,随着渗透时间延长, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水浓度没有明显的升高。一方面,由于土层颗粒较细,比表面积大,低浓度的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进入体系后,仍然会有大量被吸附。另一方面,从 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的出水监测结果可以看出,实验进行 96 h 后, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度均有所上升(开始 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的出水浓度偏高,是土壤中的硝酸盐随渗透液被淋洗出来的结果)表明经过一段时间的培养,黏土层中产生了硝化菌,发生硝化作用使 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 。但由于含水层处于饱水带很难有氧存在,体系处于偏还原的环境中,硝化菌的生长受到限制,因此, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的生物转化量很小。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 是硝化反硝化作用的中间产物,在形成 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 或 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 时被很快消耗掉,整个过程中出水口含量都很低。由分析结果可知,弱透水层是孔隙小、颗粒密集、结合水含量较高的饱和黏土层,其渗透机理与上层空气通透性较好的包气带土壤和含水层明显不同,渗透过程主要是克服结合水抗剪切力使结合水转化为自由水的过程,渗透速度极慢,生物作用微弱,但颗粒表面巨大的表面积使 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在结合水转化的同时被大量吸附,弱透水层的阻截能力远远大于包气带土层,使出水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在相当一段时间内处于较低水平,比包气带土层更能保证出水质量。

以原水(pH 值为 6)为主要研究对象,根据实测数据,建立 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在弱透水层迁移的动力学方程

$c = 1.25 + 8.95e^{-6.07t}$,并根据此方程对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 实际迁移情况进行拟合,拟合结果较好,见图 3。由于实验周期限制,此方程仅说明 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 通过弱透水层的初期特征。此时弱透水层的吸附容量很大, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除主要是吸附作用,弱透水层对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的截留作用在短期内没有减弱,而表现出稳定的趋势。可以推断,实验黏土层仍有相当大的吸附空间。将测定土壤按 1:10 的比例用去离子水振荡抽提,测得其中含有较多的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,因此 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在黏土层中并不完全被稳定吸附,渗透液中的一些离子和黏土中扩散的同电荷补偿离子进行等当量代换,其过程是双向的。但由实验结果可以看出, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在弱透水层的整体迁移强度不大。

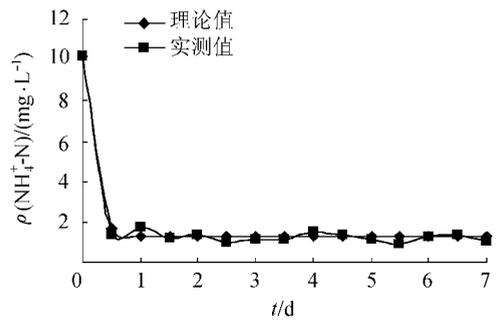


图3 渗透液 pH 为 6 时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 迁移的曲线拟合

2.2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在不同 pH 条件下的检测结果比较
不同 pH 条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 检测结果(图 4)的比较表明,黏土层对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附与溶液的 pH 值有关。溶液的 pH 值越大,土壤对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量也

越大。整个实验过程共注入约 40 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, 实验完成后, 测定土壤中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的含量, pH 值为 6 和 9 的渗透液透过的土壤含 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 分别为 33.52 mg 和 35.85 mg, 而土壤中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的初始值为 2.16 mg, 因此对应的截留率分别为 78.4% 和 84.3%。由此可见, pH 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在黏土中的吸附量有一定影响。实验后期, 随着吸附量的增大, 吸附点位减少, 且由于生物反应的进行, 溶液 pH 值对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的影响减弱。硝化菌对 pH 值变化十分敏感, 对其生长最适宜的 pH 值范围是 8.1 ~ 8.4, 而反硝化反应最适宜的 pH 值范围是 6.5 ~ 7.5, 所以溶液的 pH 值对硝化作用有影响。偏碱性的条件比较适合硝化细菌的生长繁殖, 随着溶液 pH 值的增大, 出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的浓度也增大, 但差别不太明显。一般情况下, 土壤胶体表面—OH 基团的离解受 pH 的影响, pH 值越高, 游离的 H^+ 越少。本实验中, 弱透水层含有大量表面带有负电荷的黏土颗粒, 吸附能力很强, 当 pH 值升高时, 游离的 H^+ 减少, 使 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 对吸附点位的竞争增强, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附量增加。

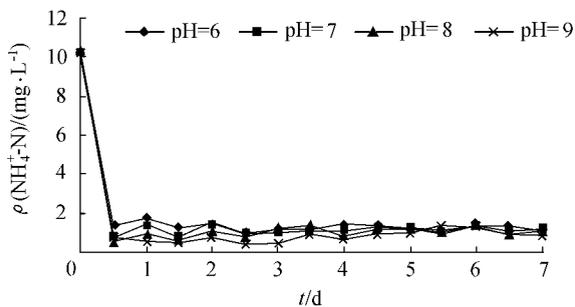


图 4 不同 pH 条件下 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 随时间变化规律

2.3 溶液中离子对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 迁移转化的影响分析

出水口的检测指标还包括 pH、 E_h 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等。由于供试土壤呈酸性, 其中含有大量土壤胶体和代换盐基, 缓冲性能强, 故进水 pH 值不同的渗透液, 其出水 pH 值相差不大, 均在 7 以下, 呈微酸性。在这些检测指标中, 发生明显变化的有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 。

与土壤胶体阳离子交换吸附有关的主要是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ , 出水检测结果表明, 酸性条件不利于阳离子交换吸附, 使吸附能力较强的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 表现出很弱的吸附性, 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 影响很小。 K^+ 和 Na^+ 是吸附竞争能力较弱的离子, 在吸附竞争中处于劣势。 K^+ 迁移强度小, 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 发生阳离子交换吸附影响不大。因此酸性条件下, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 主要与 H^+ 产生吸附竞争。碱性条件下, 游离的 H^+ 较少, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 易被吸附, 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附位竞争增强。 K^+ 和 Na^+ 则受 pH 值影响不大, 说明 K^+ 和

Na^+ 不是对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 产生吸附影响的主要因素。由于在弱透水层中吸附作用占主导地位, 因此 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量很可能对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的迁移产生影响。

由于地下水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 对氮转化有一定影响, Mn^{2+} 及高含量的 Fe^{2+} 对硝化反应有抑制作用^[10], 因此本研究对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 含量影响 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 迁移的可能性进行分析。原渗透液中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 很少, Fe^{2+} 质量浓度为 0.027 mg/L, Mn^{2+} 的质量浓度低于 0.005 mg/L, 但出水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 含量较高, 尤其是 Mn^{2+} 超过初始值很多(图 5)。首先, 偏酸性条件下, Mn^{2+} 的质量浓度远高于中性或偏碱性条件, 表明酸性条件有利于土壤中 Mn^{2+} 离子的溶出。其次, Fe^{2+} 质量浓度的变化与以往研究有所不同, pH 值为 9 时的渗透液出水中测得的 Fe^{2+} 质量浓度明显高于其他 3 个 pH 值条件, 这是由于 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 在碱性时溶解度是增高的。在有溶解氧的情况下, pH 值越高越有利于 Fe^{2+} 的氧化, 当含有一定溶解氧的渗透液与上部砂层的铁粉接触时, pH 值较大的渗透液较易使铁粉发生氧化生成氧化铁, 而在与溶液充分接触的条件下, 铁的各形态之间可能发生氧化还原反应, 生成 Fe^{2+} , 导致 pH 值为 9 时的渗透液出水 Fe^{2+} 质量浓度较高。硝化菌生长最适宜的 pH 值范围是 8.1 ~ 8.4, 但由三氮分析可知, 不同 pH 条件下的硝化作用强弱差别不大, 表明高含量的 Fe^{2+} 确实对其有一定的抑制作用。硝化菌是敏感性菌群, Mn^{2+} 的增加对它们有害, 抑制硝化作用, 而高含量的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 也使得土柱处于还原性环境, 不利于硝化细菌

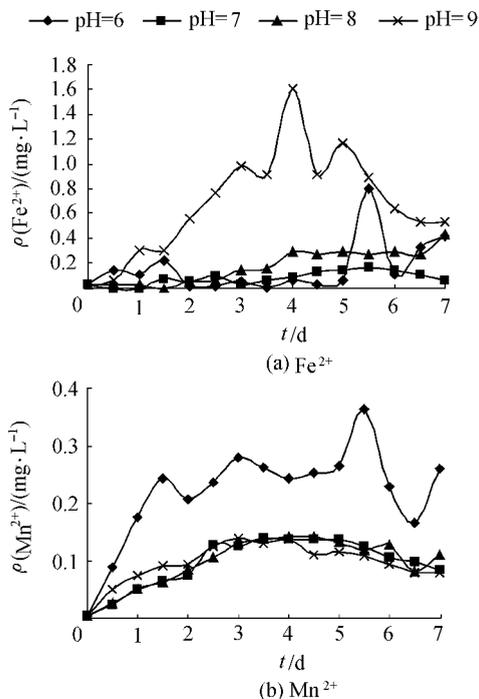


图 5 不同 pH 条件下 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 随时间的变化规律

的生长繁殖。本实验中,硝化作用均很微弱,因此不论是酸性条件还是碱性条件下, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 对 NH_4^+-N 迁移影响均不太显著。

2.4 NH_4^+-N 通过弱透水层迁移的总体特征

本实验的研究土层是地下水系统中作为弱透水层的黏性土层,水土作用强烈,水分和化学元素在黏土层中的迁移动力学规律与在包气带和含水层中明显不同。结合水的迁移转化是潜水越流补给的主要形式,在弱透水层中,由于结合水较大的抗剪强度,渗流要依靠一定的外力才能发生,且渗透速度很慢。本实验弱透水层变形性不大,说明孔隙中结合水含量较高,孔隙很小。 NH_4^+-N 随着结合水的转化通过弱透水层时,与孔隙介质有相当长的作用时间,黏土的特性决定其对 NH_4^+-N 的吸附作用比包气带强烈、充分得多,在短期内不会达到吸附饱和,因此,在这一过程中,绝大部分 NH_4^+-N 被截留,迁移强度很小。另外,弱透水层位于含水层之间,与外界通透性极差,因此生物作用微弱,研究时不作为主要考虑因素, NH_4^+-N 是主要的迁移形式。

3 结 论

a. 地下水通过弱透水层越流迁移的过程主要是克服结合水抗压阻力,使结合水向自由水转化的过程,因此弱透水层渗透性很小。弱透水层对污染物的去除机理与上部含水层不同。大量的黏土颗粒具有巨大的表面能,且离子与固相表面作用距离小于两个结合水膜厚度,使黏土颗粒对 NH_4^+-N 具有很强的吸附能力。加之弱透水层处于相对还原的环境中,生物作用微弱, NH_4^+-N 的去除主要靠吸附作用。因此, NH_4^+-N 通过弱透水层后不易转化为其他形式,主要以 NH_4^+-N 的形式迁移。低浓度的 NH_4^+-N 溶液经过弱透水层大部分被截留,不会对深层地下水构成威胁。

b. 作为弱透水层的黏土吸附容量很大,但其对 NH_4^+-N 的吸附主要是物理吸附和离子交换吸附,离子交换具有不稳定性,因此它对 NH_4^+-N 的去除并不彻底,在一定条件下, NH_4^+-N 可能再次进入地下水,造成二次污染。

c. 渗透液的初始pH值对黏土层去除 NH_4^+-N 污染有一定影响,pH值大的渗透液中与 NH_4^+-N 吸附竞争较强的 H^+ 较少,有利于 NH_4^+-N 的去除。但当pH值降低时,游离的 H^+ 增加,被吸附在土层中的 NH_4^+-N 将会因 NH_4^+-N 解吸再次返回地下水中,形成二次污染源。

d. 在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 这几种可能在弱透

水层中发生离子交换吸附的离子中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 NH_4^+-N 的吸附竞争受pH值影响较大。在呈偏酸性的条件下土壤中的 Mn^{2+} 较容易溶出,高含量的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 营造的还原环境不利于硝化作用发生,使 NH_4^+-N 成为地下水氮污染的主要形式。

参考文献:

- [1] LEE M S, LEE K K, HYUN Y J, et al. Nitrogen transformation and transport modeling in groundwater aquifers[J]. Ecological Modelling, 2006, 192: 143-159.
- [2] 罗泽娇, 靳孟贵. 地下水三氮污染的研究进展[J]. 水文地质工程地质, 2002, 29(4): 65-69.
- [3] 乔光建, 张均玲. 地下水氮污染机理分析及治理措施[J]. 水资源保护, 2004, 20(3): 9-12.
- [4] FRANZISKA E, DIETRICH S. The nitrogen reduction programme in the Federal Republic of Germany[J]. Environmental Pollution, 1998, 102: 609-617.
- [5] TOWNSEND M A, YOUNG D P. Assessment of nitrate-nitrogen distribution in Kansas groundwater[J]. Natural Resources Research, 2000, 9(2): 126-134.
- [6] 杨维, 郭毓, 王泳, 等. 氨氮污染地下水的动态实验研究[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2007, 23(5): 826-831.
- [7] KRAYNOV S R, SOLOMIN G A, ZAKUTIN V P. 地下水中氮化物转换的氧化还原条件[J]. 曹玉清, 译. 世界地质, 1993, 12(4): 119-125.
- [8] 张志红, 赵成刚, 李涛. 氨氮在黏土防渗层中渗透和运移规律试验研究[J]. 岩土力学, 2008, 29(1): 28-32.
- [9] 沈照理. 水文地球化学基础[M]. 北京: 地质出版社, 1986: 39-49.
- [10] 杨维, 王泳, 郭毓, 等. 地下水中铁锰对氮转化影响的实验研究[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2008, 24(2): 286-290.

(收稿日期 2010-08-09 编辑 徐 娟)

