

矿区地下水中 Fe(II) 转化因素的影响

李丽, 门聪, 孟玲珑, 张敏洁* (北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要 通过浸溶试验, 研究 pH、有机质、铵态氮及氧化还原条件对矿区地下水中 Fe(II) 转化的影响, 并且通过正交试验确定各变量对铁元素溶出影响的主次顺序以及最佳溶出条件、最佳抑制条件。通过极差分析, 发现 pH 对溶液中 Fe(II) 浓度的影响最大, 腐殖酸含量、氯化铵浓度次之; Fe(II) 最佳溶出条件为: pH 3, 腐殖酸含量 1.5 g/L, 氯化铵浓度 0。在此试验条件下, Fe(II) 的溶出浓度达到 4.061 mg/L。Fe(II) 最佳抑制条件为: pH 7, 腐殖酸含量 0.5 g/L, 氯化铵浓度 50 mg/L。在此条件下, Fe(II) 的溶出浓度仅为 0.193 mg/L。该研究通过掌握矿区地下水中各环境因素对 Fe(II) 浓度的影响, 对控制地下水中的铁污染有一定的指导意义, 并且能够缓解饮用水短缺的问题。

关键词 浸溶试验; 正交试验; 影响因素; Fe(II)

中图分类号 S273 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)31-001-03

Influence of Fe(II) Conversion Factors in Underground Water in Mining Area

LI Li, MEN Cong, MENG Ling-long, ZHANG Min-jie* et al (College of Civil Engineering and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract The effects of pH value, organic matter, ammonia nitrogen and oxidation reduction on the transformation of Fe(II) in groundwater in the mine area were studied through the leaching experiment, and the order of the influence of iron element dissolution and the optimal dissolution conditions and the optimal inhibition conditions were determined through orthogonal experiment. The range analysis showed that, the effect of pH value on the concentration of Fe(II) was maximum, followed by the humic acid content and ammonium chloride concentration. The optimal dissolution conditions were as follows: the value of pH was 3, the humic acid content was 1.5 g/L, the ammonium chloride concentration was 0, under the experimental conditions, the dissolved concentration of Fe(II) could be as high as 4.061 mg/L; and the optimal inhibition conditions were as follows: the value of pH was 7, the humic acid content was 0.5 g/L, the ammonium chloride concentration was 50, under the experimental conditions, the dissolved concentration of Fe(II) was only 0.193 mg/L. This study can provide some certain guiding significance for the treatment of groundwater from grasping the effects of environmental factors on Fe(II) concentration in groundwater in the mining area, and also can ease the shortage of drinking water.

Key words Leaching experiment; Orthogonal experiment; Influence factors; Fe(II)

中国越来越多的居民以地下水为饮用水源, 然而, 面对日益严峻的地下水环境问题如铁、锰超标以及地下水资源短缺等问题, 对地下水问题的研究将变得至关重要。铁虽然是人类必须的微量元素, 且其本身并没有毒, 但是如果饮用过量的铁, 那么可能导致中毒。中国含铁量较高的地下水分布很广^[1]。过量的铁会对土著微生物群落产生影响, 加剧地下水生态环境的恶化, 严重污染地下水, 最终加剧地下水资源的短缺, 并且对人体健康造成威胁^[2]。不同价态的铁离子会对微生物产生不同的影响, 同时对地下水生态环境的影响不同。因此, 掌握地下水中铁离子的转化规律及影响这一转化的因素至关重要, 解决地下水污染的问题, 修复因受重金属离子污染而受损的地下水生态系统, 有助于减缓人类饮用水资源短缺的危机, 达到保障居民生活用水安全的目的。

关于铁离子的转化规律有很多的研究。唐罗忠等^[3]对里下河地区湿地林土壤的研究表明, 当 Eh 值下降至 200 mV 以下时, 大量的铁元素被还原为 Fe²⁺。李磊等^[4]通过对宿州市地下水含铁量的研究, 发现氧化还原条件对铁离子的存在价态有一定的影响, 即氧化条件会促使 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺, 而还原条件则促使 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺。有研究表明, 土壤 pH 决定着铁化合物的溶解性, 从而决定铁还原反应的难易程度。当 pH 较低时, 铁易于还原, 而当 pH 较高时, 铁易于被

氧化。pH 还影响着微生物的种类和数量, 从而影响铁的还原是否发生^[5-7]。土壤有机质是影响氧化铁转化的一个重要因素。有机质是土壤中电子的主要来源和有效络合剂。铁还原微生物和发酵菌利用腐殖物质为电子受体。铁的还原移动所需的化合物是在微生物转化有机化合物时形成的^[8-10]。在还原渍水条件下, 有机质的厌氧分解影响土壤的 Eh 和 pH, 从而影响铁的还原。这种还原作用随着 pH 和有机质组分的改变而改变。Chen 等^[11]指出, Fe³⁺ 可以被各种有机质组分所还原, 在 pH < 5 的条件下这个反应在 2 h 之内最快, 特别在富含多酚化合物的有机质作用下, 在 8 h 内约有 16% 的三价铁被还原, 在 24 h 内达到平衡。有机质和黏土的出现减少 Fe²⁺ 在生态系统中的活性, 进而削弱铁循环。董元华等^[12]对起源于沼泽土的潜育型水稻土和潜育型水稻土脱沼过程中的铁锰变化规律进行了分析, 得出在脱沼初期, 铁处于强烈淋失状态, 随着有机质含量的下降, 土壤还原能力降低, 铁发生淀积。

该研究主要是为解决伊敏矿区地下水中铁元素浓度超标而设计的。该试验主要致力于研究出地下水中铁元素的价态转化机理, 找出影响铁元素转化的主要因素以及它们对微生物的影响, 从而解决地下水中铁元素超标的问题, 改善地下水质量。

1 材料与方法

1.1 材料 试验中所用土壤取自大兴区山上。采样深度为距离地表 50 cm 附近。土样采集后运回实验室, 风干, 磨细, 过 2 mm 筛后封装, 备用。选用的矿石样品是从铁矿内取出的铁矿石, 故含铁量较高, 为 33.08%。

基金项目 中国国家自然科学基金项目(41303059); 北京高等教育青年精英教师项目(2013012601601)。

作者简介 李丽(1989-), 女, 河南商丘人, 硕士研究生, 研究方向: 环境影响评价及地下水流模拟。* 通讯作者, 硕士研究生, 从事环境影响评价方面的研究。

收稿日期 2015-09-28

1.2 方法

1.2.1 浸溶试验。

1.2.1.1 pH对溶液中Fe(II)浓度的影响。将5份经一定处理后封存的土壤样品8g与矿石样品4g依次加入5个250ml锥形瓶中,并且依次加入用1mol/L NaOH和1mol/L HCl调节后的蒸馏水200ml,调节后的pH分别为3、5、6、7、9,摇匀,做好标记后静置。在20d后取浸溶后的上清液30ml,采用邻菲罗啉分光光度法测定其吸光度值。

1.2.1.2 有机质对溶液中Fe(II)浓度的影响。选用腐殖酸为有机质的代表物质,研究有机质对溶液中Fe(II)浓度的影响。将5份经一定处理后封存的土壤样品8g与矿石样品4g依次加入5个250ml锥形瓶中,并且依次加入0.1、0.2、0.3、0.4、0.5g腐殖酸及200ml蒸馏水,摇匀,做好标记后静置。在20d后取浸溶后的上清液30ml,采用邻菲罗啉分光光度法测定其吸光度值。

1.2.1.3 铵态氮对溶液中Fe(II)浓度的影响。选用氯化铵为铵态氮的代表物质,研究铵态氮对溶液中Fe(II)浓度的影响。将5份经一定处理后封存的土壤样品8g与矿石样品4g依次加入5个250ml锥形瓶中,并且依次加入5、10、15、25、50mg氯化铵,然后加蒸馏水200ml,摇匀,做好标记后静置。在20d后取浸溶后的上清液30ml,采用邻菲罗啉分光光度法测定其吸光度值。

1.2.1.4 氧化还原条件对溶液中Fe(II)浓度的影响。通过对曝气和非曝气条件下Fe(II)浓度的对比,研究氧化还原条件对溶液中Fe(II)浓度的影响。将2份经一定处理后封存的土壤样品8g与矿石样品4g依次加入2个250ml锥形瓶中,并且依次加入蒸馏水200ml,摇匀,在其中一个锥形瓶内进行曝气,做好标记后静置。在20d后取浸溶后的上清液30ml,采用邻菲罗啉分光光度法测定其吸光度值。

1.2.2 正交试验。该正交试验是三因素三水平的试验。三因素分别是pH、铵态氮浓度、腐殖酸含量,其中pH的3个水平依次为3、5、7,铵态氮浓度的3个水平依次为0.25、50mg/L,腐殖酸含量的3个水平依次是0.5、1.0、1.5g/L(表1)。

表1 正交试验因素设计

序号	因素		pH
	氯化铵浓度 mg/L	腐殖酸含量 g/L	
1	0	0.5	3
2	0	1.0	5
3	0	1.5	7
4	25	0.5	5
5	25	1.0	7
6	25	1.5	3
7	50	0.5	7
8	50	1.0	3
9	50	1.5	5

具体正交试验操作步骤如下:在9个250ml锥形瓶中各加入矿样4g和采集且保存好的土壤8g,依照表1所示分别调pH,加入相应浓度的铵态氮以及相应含量的腐殖酸;摇

匀,做好标记后静置;在20d后取浸溶后的上清液30ml,采用邻菲罗啉分光光度法测定其吸光度值。通过对9组数据的对比,确定对铁元素溶出的最佳促进条件和抑制条件。

2 结果与分析

2.1 浸溶试验结果与分析

2.1.1 pH对溶液中Fe(II)浓度的影响。由图1可知,矿样的浸溶液中Fe(II)浓度随pH的增大而减小。其原因是pH的增大更有利于Fe(II)生成氢氧化亚铁沉淀,反应方程式为 $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$,导致游离的Fe(II)含量减少。

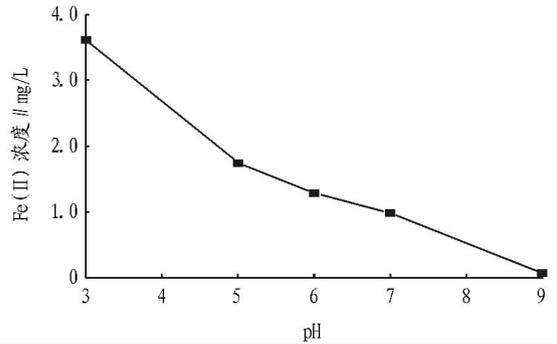


图1 酸碱度对Fe(II)浓度的影响

2.1.2 腐殖酸对溶液中Fe(II)浓度的影响。由图2可知,矿样的浸溶液中Fe(II)浓度随腐殖酸含量的增加而增大,而当腐殖酸含量增加到1.5g/L后,浸溶液中Fe(II)浓度的增加幅度随腐殖酸含量的增加而变小。这可能是由于以下2点原因。一是腐殖酸是微生物生长的养分,腐殖酸含量的增加会使微生物活性和数量增加,而微生物的作用有利于铁元素转化为Fe(II)溶于水,因此腐殖酸含量的增加影响微生物而间接作用于Fe(II)的溶出。当腐殖酸含量增加到一定程度后,腐殖酸含量已能够满足微生物需要,因此腐殖酸含量的继续增加对微生物活性和数量没有太大的影响,因此对Fe(II)浓度的影响也随之减弱。二是腐殖酸本身具有一定的酸性,随着腐殖酸浓度的增加在一定程度上影响溶液pH,从而影响铁元素的溶出。但是,由于腐殖酸不易溶于水,对溶液pH的改变较小,该过程对Fe(II)浓度的影响也较小。

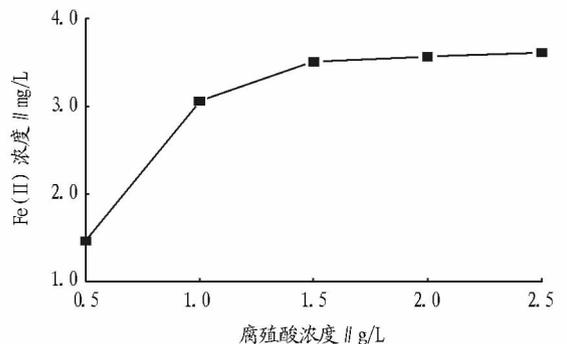


图2 腐殖酸对Fe(II)浓度的影响

2.1.3 铵态氮对溶液中Fe(II)浓度的影响。由图3可知,矿石样品浸溶20d后,浸溶液中Fe(II)浓度随着铵态氮浓度的增加而减小,且在铵态氮浓度为50mg/L之前浸溶液中Fe(II)浓度随铵态氮浓度的增加而减小的速度很快,而当铵态

氮浓度大于 50 mg/L 后,随着铵态氮浓度的增加,Fe(II) 浓度的减小速度很慢。这可能是由于铵态氮影响硝化细菌。随着铵态氮浓度的增加,硝化细菌的活性和数量均会增加,硝化细菌会对铵态氮进行硝化作用,生成硝酸根离子。还原性的 Fe(II) 此时会起反硝化剂的作用,使得硝酸根离子转化为亚硝酸根离子,但 Fe(II) 会被氧化生成碱式氧化铁沉淀,使得溶液中 Fe(II) 浓度降低。

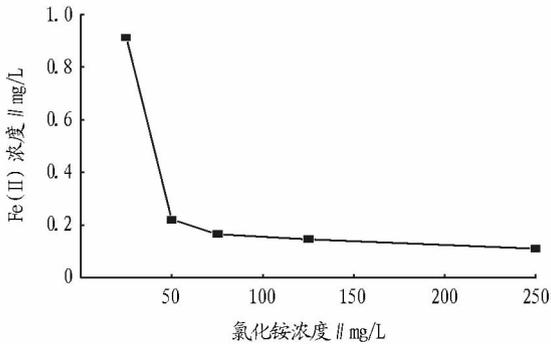


图3 氯化铵对 Fe(II) 浓度的影响

2.1.4 氧化还原条件对溶液中 Fe(II) 浓度的影响。从表 2 可以看出,矿石样品的浸溶液中 Fe(II) 浓度在氧化条件(曝气)下较低。这可能是由于在氧化条件下溶液中 Fe(II) 易被氧化生成三价铁离子而沉淀。

表2 随氧化还原条件变化浸溶 20 d 后的 Fe(II) 浓度

条件	吸光度	Fe(II) 浓度 // mg/L
曝气	0.025	0.230
非曝气	0.107	0.985

2.2 正交试验数据处理与分析 由表 3 可知,pH 对溶液中 Fe(II) 浓度的影响最大,其次是腐殖酸含量,氯化铵浓度对溶液中 Fe(II) 浓度的影响在三者之中最小。对于最优水平来说,pH 的最优水平为 3,腐殖酸的最优水平为 1.5 g/L,氯化铵的最优水平为 0。在这 3 个最优水平下的组合即为使 Fe(II) 溶出最多的最优组合,在这种情况下铁元素最易溶解出来,溶液中 Fe(II) 浓度最高,对环境造成的危害最大。从表 3 还可以得出,能够抑制铁元素溶出的最优组合为 pH 的最优水平 7,腐殖酸的最优水平 0.5 g/L,氯化铵的最优水平 50 mg/L。在这 3 个最优水平下的组合即为使 Fe(II) 溶出的量最少的最优组合。

3 结论

(1) pH、腐殖酸含量、铵态氮、氧化还原条件对溶液中的 Fe(II) 浓度均有不同程度的影响。所以,可以通过调节这些值来改变溶液中的 Fe(II) 含量以达到想要的结果。

(2) 正交试验极差分析结果表明,铁元素溶出的主次顺序依次为酸碱度、有机质含量、铵态氮浓度。Fe(II) 最佳溶出

表3 正交试验结果

序号	因素		Fe(II) 浓度	
	氯化铵浓度 // mg/L	腐殖酸浓度 // g/L		mg/L
1	0	0.5	3	4.061
2	0	1.0	5	3.785
3	0	1.5	7	3.508
4	25	0.5	5	1.483
5	25	1.0	7	2.311
6	25	1.5	3	5.350
7	50	0.5	7	0.193
8	50	1.0	3	4.337
9	50	1.5	5	2.956
K_1	11.354	5.737	14.748	
K_2	9.144	10.473	8.224	
K_3	7.486	11.814	6.012	
k_1	3.785	1.912	4.583	
k_2	3.048	3.491	2.741	
k_3	2.495	3.938	2.014	
R	3.868	6.077	8.736	

条件为:pH 3,腐殖酸含量 1.5 g/L,氯化铵浓度 0。在此试验条件下,Fe(II) 的溶出浓度达到 4.061 mg/L。Fe(II) 最佳抑制条件为:pH 7,腐殖酸含量 0.5 g/L,氯化铵浓度 50 mg/L。在此试验条件下,Fe(II) 的溶出浓度仅为 0.193 mg/L。

(3) 该研究结果对矿区中各环境因素对 Fe(II) 浓度的影响有较好的把握,对矿区地下水污染的避免以及已污染的地下水的治理都起很大的促进作用和指导作用,并且能够间接地起到缓解饮用水短缺的问题。

参考文献

- [1] 姚锦梅,周训,谢朝海. 湛江市深层承压水铁分布和地球化学模拟研究[J]. 现代地质,2009(6):1174-1179.
- [2] 胡玉福,邓良基,张世熔,等. 四川盆地西缘浅层地下水铁、锰含量的空间变异特征[J]. 生态学报,2009(2):797-803.
- [3] 唐罗忠,生原喜久雄,户田浩人,等. 湿地林土壤的 Fe^{2+} 、 Eh 及 pH 值的变化[J]. 生态学报,2005(1):103-107.
- [4] 李磊,秦福刚,陈敏虹. 宿州市地下水含铁量高浅析[J]. 地下水,2004(4):260-261.
- [5] 贾国东,钟佐桑. 铁的环境地球化学综述[J]. 环境科学进展,1999(5):74-84.
- [6] 熊毅. 土壤胶体[M]. 北京:科学出版社,1985:241-290.
- [7] 翁稣颖,戚蓓静,史家,等. 环境微生物学[M]. 北京:科学出版社,1985:69-79.
- [8] LOVELY D R. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. Nature, 1996, 382:445-448.
- [9] 李天杰. 土壤环境学[M]. 北京:高等教育出版社,1995.
- [10] ROYER R A, BURGOS W D, FISHER A S. Enhancement of biological reduction of hematite by electron shuttling and Fe(II) complexation[J]. Environ Sci Technol, 2002,36:1939-1946.
- [11] CHEN J, GU B H, ROYER R A, et al. The roles of natural organic matter in chemical and microbial reduction of ferric iron[J]. Science of the total environment, 2002,307(1/2/3):167-178.
- [12] 董国华,徐琪. 不同脱沼泽阶段土壤中铁锰的比较研究[J]. 土壤学报,1991(4):382-389.