

黏性土对垃圾渗滤液中多环芳烃吸附机理与规律

刘长礼¹⁾, 庞雅婕²⁾, 王翠玲¹⁾, 赵悦文¹⁾, 侯宏冰¹⁾, 吕敦玉¹⁾

1) 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄, 050061;

2) 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 河北保定, 071051

内容提要: 论文以华北平原某垃圾场为例, 选取低环萘(2环)和高环苯并[ghi]芘(6环)即迁移能力最强与最弱的两类多环芳烃的代表性物质为研究对象, 采用0.01 mol/L CaCl₂溶液与垃圾渗滤液两种背景溶液, 通过试验分析黏性土对多环芳烃吸附动力学、等温吸附性, 揭示出垃圾渗滤液中多环芳烃在包气带黏性土中吸附规律和机理, 这一研究对探讨黏性土吸附垃圾中多环芳烃的阻隔规律和地下水污染防治具有重要意义。

关键词: 多环芳烃、垃圾渗滤液、萘和苯并[ghi]芘、包气带黏性土、吸附机理

近年来, 我国每年产生城市垃圾 1.8×10^9 t, 并且每年以 8%~10% 的速度增长(徐楠, 2009), 新鲜垃圾渗滤液年产量约为 2.9×10^7 t(耿广谱等, 2009)。对全国 306 个城市 831 个垃圾场调查表明(刘长礼等, 2012), 79.57% 的垃圾场对地表水、土壤与地下水等造成了污染。多环芳烃(PAHs)这类致癌、致畸、致突变的持久性有机物, 其中有 16 种在 20 世纪 80 年代初被美国环保局(US EPA)列为环境优先控制污染物, 7 种被列为我国环境优先控制物质, 然而几乎所有新鲜垃圾场渗滤液中都检出到多环芳烃, 其中萘的含量在 0.1~260 $\mu\text{g/L}$, 苯并[ghi]芘含量多在 0.02~1.10 $\mu\text{g/L}$ (Öman et al., 2008; 周志洪等, 2006; 褚红榜, 2011; Cecilia, 1998; 庞雅婕等, 2013)。国外在 20 世纪 80 年代开始研究多环芳烃在包气带土壤中的吸附、迁移转化规律, 我国对其的研究则始于本世纪初, 且主要集中于研究耕作不同类型土壤及沉积物等对菲、萘、苯并(a)芘、荧蒽等多环芳烃吸附、解吸机理以及 pH 值、有机质含量等因素对吸附行为的影响作用(罗雪梅等, 2004; Zhou Zhihong et al., 2004; 梁重山等, 2004; 陈静等, 2005; 许端平等, 2005; 夏星辉等, 2006; 杨琛等, 2006; 罗晓丽等, 2008; 孙大志等, 2008; 姜建梅等, 2010; 王晶晶, 2010; 刘菲等, 2010; 裴丽欣, 2011)。

针对垃圾渗滤液中多环芳烃在垃圾场防渗黏性土中吸附—迁移规律的研究还不多见。包气带黏性

土是我国华北平原等广大地区地下水主要污染防护层, 研究黏性土对垃圾中多环芳烃的吸附迁移规律对地下水污染防治意义极大。城市垃圾渗滤液中普遍存在的有毒有害污染物多环芳烃在包气带黏性土吸附、解吸机理如何? 作为垃圾场防渗层的黏性土对其吸附容量有多大? 这些问题是垃圾填埋场选址、设计与地下水源地保护等需要解决的关键科学问题, 但现今仍未得到很好解决。本文试图对这些问题进行探讨。

1 研究区的水文地质条件、渗滤液与黏性土概况

1.1 垃圾场水文地质条件

所研究的垃圾场南北长约 250 m, 东西宽约 100 m, 堆放生活垃圾, 从 1997 年 9 月开始填埋, 现在已经封场。垃圾场位于北京市东北郊的平原区, 区域水文地质条件主要受潮白河冲洪积扇的控制, 区域性地下水大致沿西北向东南方向, 地层由粗粒向细粒变化, 含水层从单一潜水含水层发展到多层。该垃圾场处于潜水—潜水承压含水区, 含水层岩性主要为中粗砂, 含水层上有 0~8 m 厚的粉质黏土、砂质黏土或黏土覆盖层, 是潜水的天然防护屏障。地下水补给来源主要是大气降水, 地表水(河流、渠道等)及其灌溉回归水的渗入补给, 以大气降水和灌溉回归水入渗补给为主。

注: 本文为国家重点研发计划项目“喀斯特断陷盆地石漠化演变及综合治理技术与示范”下设课题“断陷盆地地表、地下水资源高效利用与优化调控(编号: 2016YFC0502502)”和地质调查项目“中原城市群北部城镇规划区 1: 5 万环境地质调查”联合资助的成果。

收稿日期: 2017-12-28; 改回日期: 2018-05-23; 责任编辑: 刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2018.04.008

作者简介: 刘长礼, 男, 1963 年生。研究员, 博士生导师, 主要研究方向为城市垃圾地质处置与城市地质。Email: liuchangli88@yeah.net。

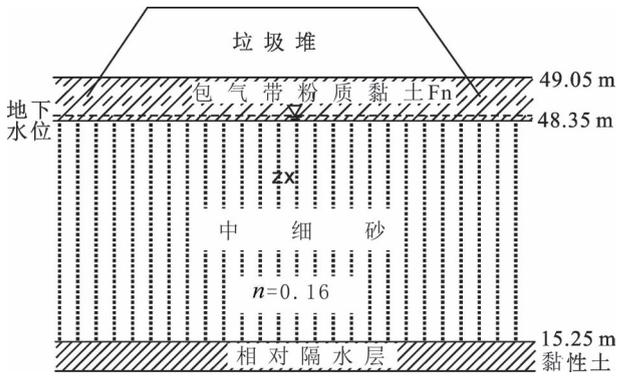


图 1 垃圾填埋场的水文地质剖面图

Fig. 1 Hydrogeological cross-section drawn of the landfill

垃圾堆放在包气带黏性土仅 70 cm 厚的地下水含水层之上,垃圾场底部与地下水含水层之间都存在一层黏性土层,垃圾场水文地质剖面如图 1。如果防渗处理不当,垃圾场渗滤液中的多环芳烃,完全可能随渗滤液渗透穿过包气带黏性土层,进入地下水含水层中污染地下水,恶化地下水水质。

1.2 垃圾渗滤液

垃圾大部分直接堆放在一个巨大矩形的采砂坑

中。坑中有水,即为垃圾渗滤液,呈暗褐黑色,散发着刺鼻的臭味。调查发现,垃圾污染物 COD、TDS、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 等已经污染地下水。垃圾渗滤液主要污染组分如表 1。

1.3 场地黏性土

垃圾场底分布一层厚 70 cm 的黏性土。该层土广泛分布于北京地区,厚 0~8 m。对场地黏性土采集原状土样,进行土工试验,测定包气带黏性土物理与力学指标,结果见表 2、表 3。在远离垃圾场约 900 m 深度为 3 m 处采集洁净黏性土扰动土样,为吸附实验备用。

2 包气带黏性土对多渗滤液中环芳烃吸附的实验研究方案

在远离垃圾场约 900 m 深度为 3 m 处采集的黏性土扰动土样,其多环芳烃含量为检出,用此黏性土进行吸附动力学与等温吸附实验。实验室湿度为 40%~75%,室内温度为 20℃至 25℃。

2.1 配置多环芳烃储备液及实验背景溶液

分别取少量多环芳烃萘和苯并[ghi]芘置于 40 mL 棕色瓶中,加适量丙酮,配成溶液,在超声仪中均

表 1 垃圾渗滤液化学组分的情况表

Table 1 Chemical constituents in landfill leachate

颜色	气味	pH	TDS (mg/L)	COD (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	Cl^- (mg/L)	萘 ($\mu\text{g/L}$)	苯并[ghi]芘 ($\mu\text{g/L}$)
暗褐黑色	臭味浓烈	7.3~9.1	3510~3920	738.3~1186.8	68.0~98.0	0.05~0.72	65.0~94.0	1551~1829	0.1~15.0	0.8~1.1

表 2 包气带黏性土物理力学指标

Table 2 Physical characteristic index of clayey soil

比表面积	粒径分布 (μm)				矿物组成
	<2	2~75	75~250	>250	
12.099	6.53%	84.19%	9.06%	0.94%	绿泥石、伊利石、高岭石、石英、方解石、沸石
最大干密度 ρ_d (g/cm^3)	最优含水量 W (%)	液限 W_L (%)	塑限 W_p (%)	塑性指数 I_p	液性指数 I_L
1.75	17.6	31.0	18.0	13.0	-0.12

表 3 实验用黏性土的工程性质指标

Table 3 Physical and engineering parameters of surface cohesive soil

颗粒分布 (%)				含水量 (%)	湿密度 (g/cm^3)	干密度 (g/cm^3)	比重	孔隙比
<0.005 (mm)	0.005~0.010 (mm)	0.01~0.05 (mm)	0.050~0.075 (mm)					
17.4	13.0	59.0	10.6	19.2	2.04	1.72	2.73	0.583
孔隙度	饱和度 (%)	液限 (%)	塑限 (%)	塑性指数	液性指数	压缩系数 (MPn^{-1})	压缩模量 (MPa)	
0.37	89.2	28.7	17.5	11.2	0.15	0.24	6.44	

匀混合后放置于冰箱中冷藏作储备液。

实验分别采用新鲜垃圾渗滤液与 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液为背景溶液, 其中前者采样后立即放入 4℃ 冰柜中保存, 后者为实验室配置, 目的是控制多环芳烃溶液的离子强度, 使萘和苯并[ghi] 芘呈分子状态。

2.2 土样预处理

将土壤样品去除杂质后自然风干约一周, 过 100 目筛, 在 105℃ 烘箱中烘 12 h 后放入干燥器中备用。

2.3 吸附动力学实验

为避免多环芳烃蒸发及吸附至容器表面, 采用棕色玻璃瓶进行吸附实验, 瓶盖为聚四氟乙烯, 实验过程中保证锡纸包裹整个容器, 防治多环芳烃挥发。萘和苯并[ghi] 芘初始浓度分别为 1000 μg/L 和 52.5 μg/L, 背景溶液均定容至 40 mL, 土 2 g, 共设计 11 组样品, 将样品置于 25℃、160 r/min 振荡器中恒温震荡, 实验总时长为 72 h, 11 组样品在不同时间点分别取出, 经 4000 r/min 离心 2 min, 使用高效液相色谱测定上清液萘和苯并[ghi] 芘浓度, 计算单位土重吸附量, 绘制吸附动力学曲线(图 1、图 2)。

2.4 等温吸附实验

根据吸附动力学确定吸附平衡时间, 在 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中萘和苯并[ghi] 芘吸附平衡时间分别为 20 h 和 1 h, 在垃圾渗滤液中萘和苯并[ghi] 芘吸附平衡时间分别为 48 h 和 1 h, 采用 8 种初始浓度, 将样品置于上步实验条件下进行恒温震荡至吸附平衡, 经相同条件下离心, 测定上清液萘和苯并[ghi] 芘浓度, 不同背景溶液下黏性土对萘和苯并[ghi] 芘的吸附量随背景液中萘和苯并[ghi] 芘初始浓度变化见表 4。

表 4 萘和苯并[ghi] 芘的等温吸附实验结果(单位: 浓度 μg/L, 吸附量 μg/g)

Table 4 Data of isothermal adsorption experiments for naphthalene and Benzoperylene (units: concentration μg/L, adsorbing capacity μg/g)

萘						苯并[ghi] 芘					
CaCl ₂ 溶液			垃圾渗滤液			CaCl ₂ 溶液			垃圾渗滤液		
初始浓度	平衡浓度	吸附量	初始浓度	平衡浓度	吸附量	初始浓度	平衡浓度	吸附量	初始浓度	平衡浓度	吸附量
1 000	602.4	7.95	1000	52.7	22.95	52.5	0.09	1.048	52.5	0.53	0.59
2000	1518.9	9.62	2000	174.0	32.52	100.0	0.12	1.998	100.0	1.00	1.98
3000	2307.0	13.85	3000	400.0	56.42	200.0	0.20	3.996	200.0	2.50	3.95
4000	3095.8	18.08	4000	615.5	61.69	400.0	0.27	7.995	300.0	7.50	7.56
5000	3800.0	24.58	5000	821.0	89.36	500.0	0.34	8.870	400.0	12.00	11.76
6000	4446.5	31.07	6000	1026.5	99.47	600.0	0.42	11.990	600.0	16.50	15.67
7000	5200.0	36.30	7000	1436.0	106.32	700.0	0.50	13.040	700.0	22.00	13.21
8000	5923.3	41.53	8000	1845.0	123.10	800.0	0.57	15.990	800.0	27.00	11.16

3 黏性土对多渗滤液中环芳烃吸附实验结果分析

3.1 吸附动力学实验结果分析

图 2 和图 3 分别为萘和苯并[ghi] 芘的吸附动力学实验数据曲线。

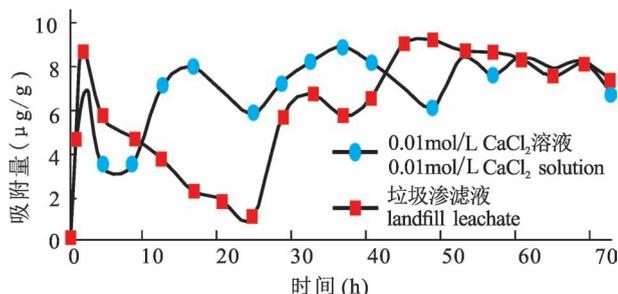


图 2 萘的吸附动力学曲线图

Fig. 2 Adsorption kinetics statistics of naphthalene

图 2 显示, 在 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液与垃圾渗滤液中, 黏性土对萘的吸附作用均大致可分为三个时间段, 即快速吸附期、吸附—解吸波动期以及动态吸附平衡期。垃圾渗滤液的存在使得吸附平衡明显滞后, 并且波动幅度较大。在 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中, 吸附平衡时间约为 20 h (平衡吸附量为 5.5 μg/g), 而在垃圾渗滤液中, 该时间在 48 h 左右 (平衡吸附量为 8.64 μg/g)。黏性土对垃圾渗滤液中萘的吸附作用要略强于对 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中萘的吸附作用, 垃圾渗滤液有助于黏性土吸附萘。

图 3 表明, 在 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液与垃圾渗滤液中, 黏性土对苯并[ghi] 芘的吸附动力学曲线较相近, 吸附平衡时间均较短, 为 1 h 左右, 黏性土对苯

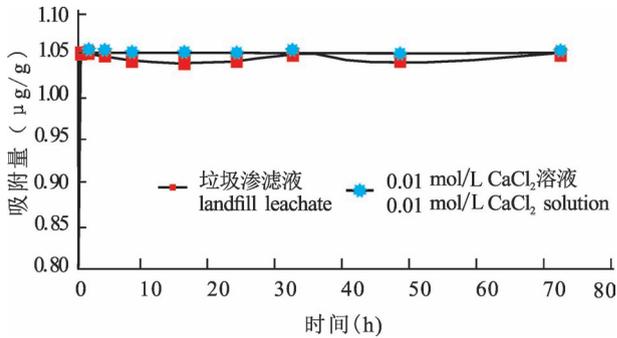


图3 苯并[ghi]芘的吸附动力学曲线图
Fig. 3 Adsorption kinetics statistics of Benzoperylene

并[ghi]芘的吸附量为:在 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中为 1.05 μg/g,在垃圾渗滤液中为 1.04 μg/g,二者非常接近。

垃圾渗滤液中组分十分复杂,含有多种无机分子、离子、胶体颗粒、可溶性有机质和除多环芳烃外的疏水性有机污染物,这些组分在黏性土对多环芳烃的吸附作用上的影响是多方面的。实验数据揭示,垃圾渗滤液提高了黏性土对萘的吸附能力,而对黏性土吸附苯并[ghi]芘的作用影响较小。其原因可能为,萘和苯并[ghi]芘是多环芳烃单体中性质差异较大的两个物质,二者相比,萘分子量较小,亲水性强于后者,在水溶液中具有更大的溶解度,因而总体的吸附量很低,但是能够更为轻易地被垃圾渗滤液中的胶体颗粒所吸附,从而使得黏性土对萘的吸附量变大;而由于苯并[ghi]芘疏水性很强,十分容易被黏性土吸附,两种背景溶液对它的吸附量都很高,但垃圾渗滤液中其他的疏水性有机物会与其发生竞争吸附作用,因而使得黏性土对苯并[ghi]芘的吸附量略有减少。

3.2 等温吸附实验结果分析

不同初始浓度下,黏性土对不同背景溶液中萘和苯并[ghi]芘的吸附量数据见表4。经不同吸附模型拟合,得出萘和苯并[ghi]芘在 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液或垃圾渗滤液中等温吸附曲线(图4、图5)、等温吸附方程及相关参数(表5)。

苯并[ghi]芘的等温吸附实验数据曲线见图4。

3.3 等温吸附实验揭示出吸附规律

(1)在 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液中,黏性土对萘和苯并[ghi]芘吸附遵循亨利线性模式。当背景溶液为 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液时,萘和苯并[ghi]芘在黏性土上的吸附量均与液相平衡浓度关系遵循亨利线性方程,液相平衡浓度增大,固相上的吸附量呈线性增多的趋势(表5)。苯并[ghi]芘的分配系数为萘分配系数的 4209 倍。阻滞因子仅与土介质的干密度、含水率相关,土介质一定,阻滞因子为一常数;实验用黏性土的阻滞因子,苯并[ghi]芘的阻滞因子为萘的 242.8 倍。

(2)当背景溶液为垃圾渗滤液时,对萘和苯并[ghi]芘的吸附遵循非线性模式。对于二环的萘,吸附遵循 Freundlich 方程,即 $S = 2.853C^{0.4992}$ (表5);对于六环的苯并[ghi]芘,吸附遵循 Langmuir 方程,即 $S = 1 + \frac{2.364C}{1+0.135C}$,最大吸附量 $S_m = 17.51 \mu\text{g/g}$ (表5)。阻滞因子不仅与土介质的干密度、含水率相关,还与渗滤液中萘、苯并[ghi]芘的液相平衡浓度呈比较复杂的关系,总体上呈现萘、苯并[ghi]芘的液相平衡浓度增大则阻滞因子减小的关系(表5)。垃圾渗滤液中萘含量在 0.1~260.0 μg/L (Cecilia et al., 2008),苯并[ghi]芘含量在 0.02~1.10 μg/L;在此区间的相同的液相平衡浓度时,对苯并[ghi]芘的阻滞因子为对萘的 1~8 倍。

表5 土对萘、苯并[ghi]芘的等温吸附规律

Table 5 Disciplines of naphthalene and Benzoperylene's isothermal adsorption on clayed soil

实验溶液	实验成分	等温吸附方程	吸附参数	实验用土的阻滞因子
0.01mol/L CaCl ₂ 溶液	萘	$C_s = 0.0068C, R^2 = 0.971$	$K_d = 0.0068$	$R_d = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d = 1.06$
	苯并[ghi]芘	$C_s = 28.621C, R^2 = 0.94$	$K_d = 28.621$	$R_d = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d = 257.4$
垃圾渗滤液	萘	$C_s = 2.857C^{0.4992}, R^2 = 0.974$	$K_f = 2.857; n = 0.4992$	$R_d = 1 + \frac{\rho_b K_f n C^{(N-1)}}{\theta} = 1 + 12.7765C^{-0.5008}$
	苯并[ghi]芘	$C_s = 2.364C / (1 + 0.135C), R^2 = 0.89$	$K_l = 0.135; S_m = 17.51$	$R_d = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{K_f S_m}{(1 + K_f C)^2} = 1 + \frac{21.176}{(1 + 0.135C)^2}$

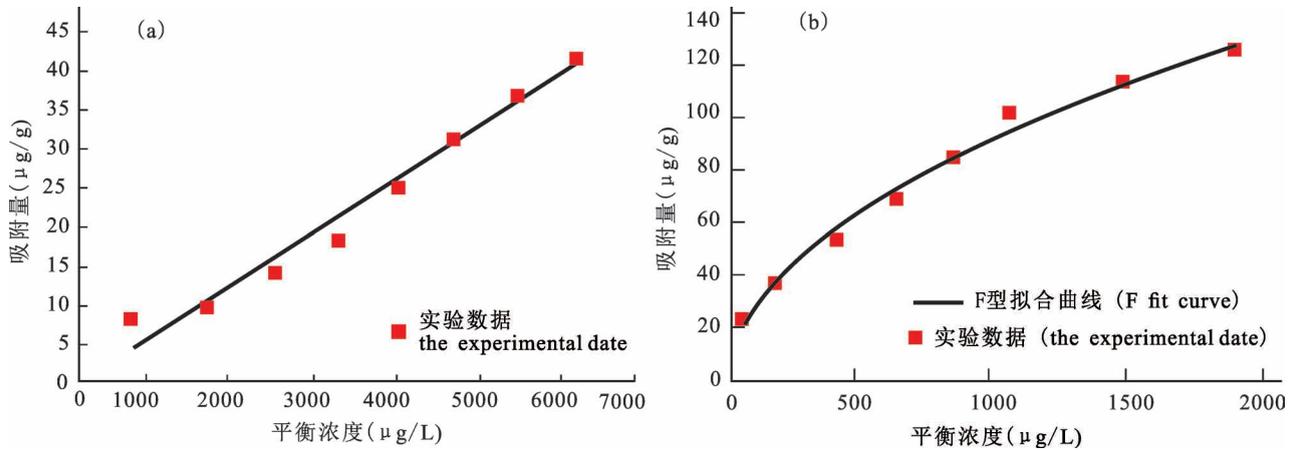


图 4 萘的等温吸附实验曲线图与吸附方程(a: 背景溶液为 0.01 mol/L CaCl_2 溶液; b: 背景溶液为垃圾渗滤液)

Fig. 4 Isothermal adsorption curves and equations of naphthalene (a: in the solute of 0.01 mol/L CaCl_2 ; b: in the solute of leachte)

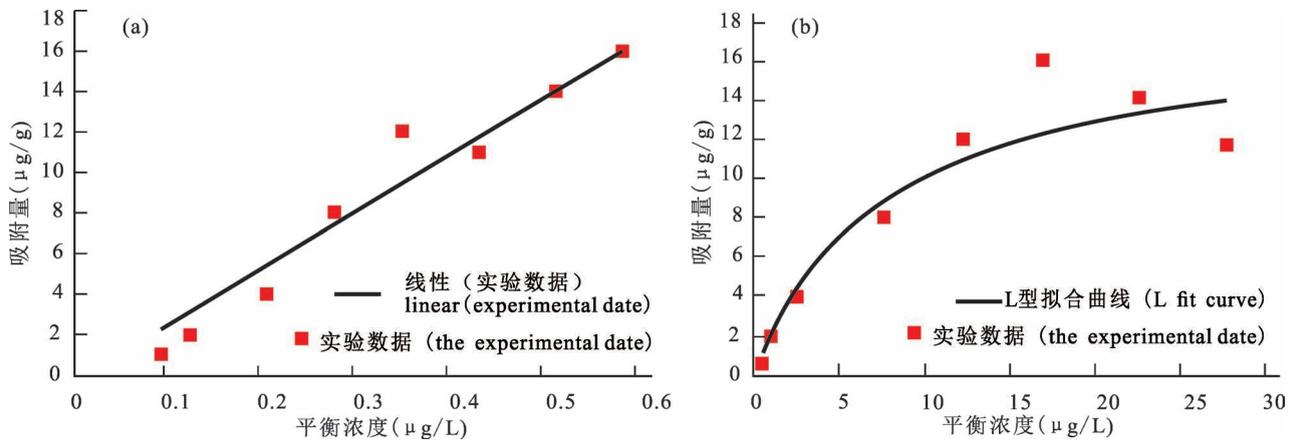


图 5 苯并[ghi]芘的等温吸附实验曲线图与吸附方程(a: 背景溶液为 0.01mol/L CaCl_2 溶液; b: 背景溶液为垃圾渗滤液)

Fig. 5 Isothermal adsorption curves and equations of Benzoperylene (a: in the solute of 0.01mol/L CaCl_2 ; b: in the solute of leachte)

(3)对表 4 中初始浓度与土对萘、苯并[ghi]芘的平衡吸附量数据分析,发现不论是在 0.01 mol/L CaCl_2 溶液中或是在垃圾渗滤液中,实验初始浓度与土对萘、苯并[ghi]芘的平衡吸附量都呈现非常好的线性相关关系,即溶液中萘、苯并[ghi]芘的浓度增

大,则土对萘、苯并[ghi]芘的平衡吸附量直线上升,线性方程如表 6。

(4)黏性土对垃圾场渗滤液中萘、苯并[ghi]芘的吸附容量。根据测试结果,垃圾场渗滤液中萘含量在 0.1~15.0 $\mu\text{g/L}$,苯并[ghi]芘含量在 0.8~1.1

表 6 初始浓度与土对萘、苯并[ghi]芘的平衡吸附量关系

Table 6 Relation between PAHs' initial concentrations and equilibrium adsorption capacities

0.01mol/L CaCl_2 溶液	萘	方程: $S=0.0051C$	相关系数 $R^2=0.986$
	苯并[ghi]芘	方程: $S=0.0194C$	相关系数 $R^2=0.993$
垃圾渗滤液	萘	方程: $S=0.0162C$	相关系数 $R^2=0.966$
	苯并[ghi]芘	方程: $S=0.0262C$	相关系数 $R^2=0.975$

$\mu\text{g/L}$,将其最大值视为在黏性土中运移时吸附平衡时渗滤液的(初始)浓度,分别带入 $S=0.0162C$ 、 $S=0.0262C$,可计算得到黏性土对萘与苯并[ghi]芘的吸附容量分别为 $0.243 \mu\text{g/g}$ 、 $0.02882 \mu\text{g/g}$ 。

4 认识与结论

经过上述实验研究,可初步得到下列认识或结论:

(1)垃圾渗滤液可提高黏性土对萘的吸附能力,而对苯并[ghi]芘萘的吸附能力影响不大。萘的初始浓度相同时,黏性土对萘的吸附平衡时间,在垃圾渗滤液中比在 CaCl_2 溶液中要长,平衡吸附量也要大许多。苯并[ghi]芘的初始浓度相同时,在 CaCl_2 溶液或垃圾渗滤液中,黏性土对苯并[ghi]芘的吸附平衡时间均约为 1 h,平衡吸附量几乎相同。垃圾渗滤液可提高黏性土对萘的吸附能力,而对苯并[ghi]芘萘的吸附影响不大。

(2)在 CaCl_2 溶液中,黏性土对萘和苯并[ghi]芘吸附遵循亨利线性模式,苯并[ghi]芘的分配系数为萘分配系数 4209 倍。黏性土阻滞因子为一常数,苯并[ghi]芘的阻滞因子为萘的 242.8 倍。

(3)当背景溶液为垃圾渗滤液时,对萘和苯并[ghi]芘的吸附遵循非线性模式。对二环的萘,吸附遵循 Freundlich 方程;对六环的苯并[ghi]芘,吸附遵循 Langmuir 方程。阻滞因子与渗滤液中萘、苯并[ghi]芘的液相平衡浓度呈比较复杂的关系,总体上萘、苯并[ghi]芘的液相平衡浓度增大则阻滞因子减小;在相同的液相平衡浓度时,对苯并[ghi]芘的阻滞因子为对萘的 1~8 倍。

(4)不论是在 CaCl_2 溶液中或是在垃圾渗滤液中,实验初始浓度与土对萘、苯并[ghi]芘的平衡吸附量都呈现非常好的线性正相关关系。黏性土对垃圾场渗滤液中萘、苯并[ghi]芘的吸附容量分别为 $0.243 \mu\text{g/g}$ 、 $0.02882 \mu\text{g/g}$ 。

(5)黏性土对二环的萘吸附作用小,萘随水流迁移能力强;对六环的苯并[ghi]芘吸附作用大,苯并[ghi]芘随水流迁移能力弱。上述实验结果对定量计算垃圾渗滤液中多环芳烃随水流在土中的迁移有非常重要作用,对防止地下水受多环芳烃的污染有十分重要意义。

参考文献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

- 陈静,王学军,胡俊栋,陶澍,刘文新. 2005. 多环芳烃(PAHs)在砂质土壤中的吸附行为. 农业环境科学学报, 24(1): 69~73.
- 褚红榜. 2011. 广州市垃圾填埋场渗滤液及其周围水体与土壤中的多环芳烃和邻苯二甲酸酯初探. 导师:陈迪云. 广州:广州大学: 1~8.
- 耿广晋,郑爽英. 2009. 垃圾渗滤液产量预测. 水资源与水工程学报, 20(2): 95~99.
- 姜建梅,刘长礼,王晶晶,张永涛,张云. 2010. 垃圾防渗粘性土对多环芳烃菲(phe)的吸附作用研究. 环境科学与技术, 33(11): 63~67+71.
- 梁重山,党志,刘丛强,黄伟林. 2004. 菲在土壤/沉积物上的吸附—解吸过程及滞后现象的研究. 土壤学报, 41(3): 329~335.
- 刘菲,王苏明,陈鸿汉. 2010. 欧美地下水有机污染调查评价进展. 地质通报, 29(6): 907~917.
- 刘长礼. 2012. 中国主要城市环境地质问题调查报告. 地质调查成果, 85~86.
- 罗晓丽,齐亚超,张承东,李婧,陈威. 2008. 多环芳烃在中国两种典型土壤中的吸附和解吸行为研究. 环境科学学报, 28(7): 1375~1380.
- 罗雪梅,刘昌明,何孟常. 2004. 土壤与沉积物对多环芳烃类有机物的吸附作用. 生态环境学报, 13(3): 394~398.
- 庞雅婕,刘长礼,裴丽欣. 2013. 国内外垃圾渗滤液中有毒有机污染物筛查综述. 南水北调与水利科技, 11(2): 1~107.
- 裴丽欣. 2011. 粉质粘土的不同特征对多环芳烃阻隔能力影响研究. 导师:周爱国,刘长礼;武汉:中国地质大学(武汉): 29~48.
- 孙大志,李绪谦,商书波,林景玉. 2008. 多环芳烃菲(phe)在含水层砂土中的吸附行为研究. 环境科学与技术, 31(3): 15~18.
- 王晶晶. 2010. 菲在粉质粘土中垂向迁移规律的试验研究. 导师:刘长礼;北京:中国地质科学院: 26~42.
- 夏星辉,孟丽红,呼丽娟. 2006. 苯并(a)芘在黄河水体不同粒径颗粒物上的表面吸附和分配作用特征. 环境科学学报, 26(2): 269~274.
- 徐楠. 2009. 垃圾处理的“中国式出路”在哪里? 资源再生, (4): 34~36.
- 许端平,陈洪,曹云者,谷庆宝,王宛华,李发生. 2005. 多环芳烃菲在不同土壤及其组分中的吸附特征研究. 农业环境科学学报, 24(4): 625~629.
- 杨琛,傅家谟,盛国英,党志. 2006. 地质吸附剂对萘的吸附与解吸行为研究. 环境化学, 25(1): 32~36.
- 周志洪,戴秋萍,吴清柱. 2006. 垃圾渗滤液中的有毒有机物浓度分析. 广州化工, 34(3): 98~100.
- Chen Jing, Wang Xuejun, Hu Jundong, Tao Shu., Liu Wenxin 2005&. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons(pahs) in sand soils. Journal of Agro-environmental Science, 24(1): 69~73.
- Chiou C T, And M G, Kile D E. 1998. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. Environmental Science & Technology Easton Pa, 32(2): 264~269.
- Chu Hongbang. 2011&. PAHs and PAEs in leachates, waters and soils around landfill sites in Guangzhou city. Tutor: Chen Diyun. Guangzhou: Guangzhou University: 1~8.
- Geng Guangjin, Zheng Shuangying. 2009&. Prediction for waste leachate quantity. Journal of Water Resources & Water Engineering, 20(2): 95~99.
- Jiang Jianmei, Liu Changli, Wang Jingjing, Zhang Yongtao, Zhang Yun. 2010&. Adsorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbon phenanthrene on anti-permeation clayey soil in landfill. Environmental Science & Technology, 33(11): 57~62.
- Liang Chongshan, Dang Zhi, Liu Congqiang, Huang Weilin. 2004&.

- Studies on sorption—desorption equilibria and hysteresis of phenanthrene by soil and sediment. *Acta Pedologica Sinica*, 41(3): 329~335.
- Liu Fei, Wang Suming, Chen Honghan. 2010. Pollutants investigation and assessment in groundwater in western countries. *Geological Bulletin of China*, 29(6): 907~916.
- Liu Changli. 2012. Investigation Report on Environmental Geological Problems of Major Cities in China. *Geological Survey Results*: 85~86.
- Luo Xiaoli, Qi Yachao, Zhang Chengdong, Li Jing, Chen Wei. 2008. Sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in two typical chinese soils. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 28(7): 1375~1380.
- Luo Xuemei, Liu Changming, He Mengchang. 2004. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soils and sediments: a review. *Ecology and Environment*, 13(3): 394~398.
- Morehead N R, Eadie B J, Lake B, Landrum P F, Berner D. 1986. The sorption of pah onto dissolved organic matter in lake michigan waters. *Chemosphere*, 15(4): 403~412.
- Öman C B, Junestedt C. 2008. Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds. *Waste Management*, 28(10): 1876.
- Öman C, Rosqvist, H. 1999. Transport fate of organic compounds with water through landfills. *Water Research*, 33(10): 2247~2254.
- Pang Yajie, Liu Changli, Pei Lixin. 2013. Review on screening of harmful organic pollutants in leachate of municipal solid waste in China and other countries. *South to North Water Transfers and Water Science & Technology*, 11(2): 1~5.
- Pei Lixin. 2001. Blocking ability analysis for cohesive soil of different characteristics to PAHs. Tutor: Zhou Aiguo, Liu Changli. Wuhan: China University of Geosciences, 29~48.
- Sun Dazhi, Li Xuqian, Shang Shubo, Lin Jingyu. 2008. Adsorption of phes in aquifer sands. *Environmental Science & Technology*, 88(1): 103~111.
- Wang Jingjing. 2010. An experimental investigation about vertical transport of PHEs in clay column. Tutor: Liu Changli. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences: 26~42.
- Xia Xinghui, Meng Lihong, Hu Lijuan. 2006. Adsorption and partition of benzo(a)pyrene on sediments with different particle sizes from the yellow river. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 1(2): 172~178.
- Xu Duanping, Chen Hong, Cao Yunzhe, Gu Baoqing, Wang Wanhua, Li Fasheng. 2005. Adsorption characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon phenanthrene on typical soils and their components. *Journal of Agro-Environment Science*, 24(4): 625~629.
- Xu Nan. 2009. Where is the waste disposal way with chinese characteristics? *Resource Recycling*, (4): 34~36.
- Yang Chen. 2006. The sorption and desorption of naphthalene on geosorbents. *Environmental Chemistry*, 25(1): 32~36.
- Zhou Yanmei, Liu Rui Xia, Tang Hongxiao. 2004. Kinetics study of aqueous sorption of phenanthrene to humic acids and sediments. *Journal of Environmental Sciences*, 16(3): 408~413.
- Zhou Zhihong, Dai Quping, Wu Qingzhu. 2006. Determination of hazardous organic constituents in landfill leachate. *Guangzhou Chemical Industry*, 34(3): 56~58.

Research on the Mechanisms and Disciplines of Clayed Soils Adsorb PAHs in Landfill Leachate

LIU Changli¹⁾, PANG Yajie²⁾, WANG Cuiling¹⁾, ZHAO Yuewen¹⁾, HOU Hongbing¹⁾, LÜ Dunyu¹⁾

1) *Institute of Hydrogeology and Environment Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang, 050061;*

2) *Center of Hydrogeology and Environment Geology Survey, China Geological Survey, Baoding, Hebei, 071051*

Objectives: On account of limited understanding and inadequacy studies, the current standards of landfill environment and pollutants control both lack of the upper limitation for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in landfill leachate, which is a kind of carcinogenic, teratogenic and mutagenic persistent organic pollutants. Based on the investigation of 831 landfills in 306 cities of China, PAHs were detected in almost all of the fresh leachate, and even groundwater beneath the landfills was polluted. So far, research about PAHs' partition and migration behaviors in porous media have focused on PAHs in surface polluted water, farmland sewage irrigation, crop soil and riverbed sludge, while reports about PAHs in landfill leachate sorbed and migrating in clayed soils beneath landfill sites are scarcely found. Furthermore, in North China plain and other area, the clayed soil in the vadose zone is the main layer which can reduce the aquifer's pollution level. For above reasons, research about the mechanisms and disciplines of PAHs' partition behavior in clayed soil in leachate are meaningful.

Methods: Taking one landfill in North China plain for example, this study have chosen Naphthalene and Benzopyrene as research objects, the transport abilities of which are strongest and weakest, respectively. Based on field investigation, samplings and chemical analysis, experiments of adsorption kinetics and isothermal adsorption were conducted, during which two kinds of background solutions were used—the 0.01 mol/L CaCl₂ solution and fresh landfill leachate, respectively. By this way, the mechanisms and disciplines of PAHs in landfill leachate adsorbing on clayed soils in the vadose zone were revealed.

Conclusions: ① Landfill leachate can enhance the capability for clayed soil to adsorb Naphthalene, but it has

nearly no influence to help the soil to absorb Benzopyrene. ② In the 0.01 mol/L CaCl₂ solution, the Naphthalene and Benzopyrene adsorption regularities on calyed soil meets the linear equation; In landfill leachate, for the 2-ring PAH Naphthalene and 6-ring PAH Benzopyrene, Freundlich equation and Langmuir equation are more suitable, respectively. ③ The retardation factors for Naphthalene and Benzopyrene in leachate pertain to these PAHs concentrations, and the relation are complex. As for the same equilibrium concentration of PAHs in liquid, the clayed soil's retardation factor to Benzopyrene is 1~8 times of it to Naphthalene. ④ In adsorption experiments both in 0.01 mol/L CaCl₂ solution and in landfill leachate, the primary concentrations of Naphthalene and Benzopyrene in the liquid have a good linear correlation with the equilibrium adsorption quantity of calyed soil, and the regulations are similar.

Keywords: PAHs; landfill leachate; naphthalene & Benzopyrene; claye soil of the vadose zone; adsorbing mechanisms

Acknowledgements: This study is supported by the second Topic of *National Key R&D Plan "The Efficient Utilization and Optimal Control of Surface Water and Groundwater Resources in Fault Depression Basin (2016YFC0502502)"* and *China Geological Survey Project "1 : 50000 Environmental Geological Survey of Northern Planning Area of Zhongyuan Urban Agglomeration (DD20160244)"*

First author: LIU Changli, male, born in 1963; doctor supervisor; mainly engaged in urban waste geological disposal and urban geology. Email: liuchangli@vip.163.com

Manuscript received on:2017-12-28;Accepted on:2018-05-23 ;Edited by:LIU Zhiqiang

Doi: 10.16509/j.georeview.2018.04.008

松辽盆地大陆深部科学钻探 2 号井完井暨学术研讨现场会召开

2018年5月26日,自然资源部中国地质调查局在黑龙江省安达市松科二井工程现场召开大陆科学钻探工程(松科二井)完井暨学术研讨现场会。中国地质学会常务副理事长兼秘书长、自然资源部中国地质调查局副局长、松科二井工程领导小组组长李金发宣布松辽盆地大陆深部科学钻探工程即松科二井超额完成预定目标,胜利完井。自然资源部中国地质调查局党组成员、总工程师严光生发布松科二井工程成果。国际大陆科学钻探计划运行支持部主任乌利希·哈尔姆宣读国际大陆科学钻探计划发来的贺信。自然资源部科技主管部门主要负责人,松科二井工程领导小组副组长高平出席会议并讲话。

前中国地质学会常务副理事长、前中国地质调查局局长孟宪来,国务院参事、原国土资源部总工程师张洪涛,自然资源部地质勘查主管部门负责人杨尚冰,国际地质科学联合会前主席罗兰德·奥博汉斯利,中国科学院院士李廷栋、王成善、高锐、杨经绥,中国工程院院士谢和平、武强出席现场会。

黑龙江省国土资源厅总工程师李昱岩,中石油大庆油田副总经理王玉华,松科二井工程首席科学家、中国科学院院士王成善,国际地质科学联合会主席成秋明教授就胜利完井分别致辞,对工程给予高度评价,对所取得的成果表示热烈祝贺,并对我国地球深部探测研究前景寄予厚望。

自然资源部科技主管部门主要负责人,松科二井工程领导小组副组长高平指出,松科二井成功完井的科学贡献将载入我国深地科学发展的史册,也创造了大陆科学钻探工程的新记录,提振了科学界探索地球深部奥秘的自信和雄心壮

志。要继承发扬松科二井精神,感召更多的地质工作者投身地球深部探测事业,实现透视地球、深探资源、拓展空间、绿色利用的科学目标,造福小康社会,建设美丽中国,为国家经济社会绿色可持续发展做出自然资源人的贡献。

松科二井工程是自然资源部中国地质调查局组织实施的科技创新重大工程,也是国际大陆科学钻探计划的重要组成部分,得到财政部、国家发展和改革委员会、科学技术部和教育部的大力支持。工程由自然资源部中国地质调查局组织实施,勘探技术研究所、地球深部探测中心联合中国地质大学(北京)、吉林大学、大庆油田等多家单位承担和实施。松科二井于2014年4月13日开钻,历时4年多时间,完钻井深7018 m,成为亚洲国家实施的最深大陆科学钻井和国际大陆科学钻探计划(ICDP)成立22年来实施的最深钻井,也是全球首个钻穿白垩纪陆相地层的科学钻探井。工程攻克了超高温钻探和大口径取芯等关键技术难题,获取了415 0000组24TB的深部实验数据,超额完成了预定目标任务,取得了地质科技四项重大突破与进展。

(1) 创造了深部钻探技术4项世界纪录,实现了两项重大突破。4项世界纪录是:① 311 mm 大口径连续取芯最长(1650m);② ~ ④ 三种不同口径(311 mm、216 mm、152 mm)单回次取芯最长(30m、41m、33m)。两项重大突破是:① 在世界上首次研发并成功应用大口径一次取芯成井等技术,将钻进速度提高了2倍;② 成功研发了抗高温钻探技术,创造了国内最高温度(241℃)条件下钻进的新纪录。

(下转第955页)