

岩溶地下水六价铬污染治理方法的探索

王克三

Exploration of methods for Cr(VI) pollution remediation in karst groundwater

WANG Kesan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202407014>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

中试尺度下可渗透反应墙位置优化模拟——以铬污染地下水场地为例

A numerical simulation study of the position optimization of a pilot-scale permeable reactive barrier: a case study of the hexavalent chromium contaminated site

吕永高, 蔡五田, 杨骊, 边超, 李敬杰 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 189-195

基于FEFLOW的三维土壤-地下水耦合铬污染数值模拟研究

Numerical simulation of three-dimensional soil-groundwater coupled chromium contamination based on FEFLOW

刘玲, 陈坚, 牛浩博, 李璐, 殷乐宜, 魏亚强 水文地质工程地质. 2022, 49(1): 164-174

电镀场地重金属铬污染土固化率及稳定性研究

A study of the curing rate and stability of heavy metal chromium contaminated soil at electroplating sites

王露艳, 刘干斌, 周晔, 陈航, 陈斌 水文地质工程地质. 2022, 49(4): 183-189

地下水污染风险预警等级及阈值确定方法研究综述

Review on the determination methods for early warning grade and threshold of groundwater pollution risk

王嘉瑜, 蒲生彦, 胡, 李博文 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 43-50

某氨氮污染地下水抽出-处理系统优化模拟研究

Simulation and optimization of a pumping and treating system for the remediation of ammonia polluted groundwater

王平, 韩占涛, 张海领, 孔贝贝, 张鑫馨 水文地质工程地质. 2020, 47(3): 34-43

三姑泉域岩溶地下水水化学特征及形成演化机制

Hydrogeochemical characteristics and evolution mechanism of karst groundwater in the catchment area of the Sangu Spring

张春潮, 侯新伟, 李向全, 王振兴, 桂春雷, 左雪峰 水文地质工程地质. 2021, 48(3): 62-71



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202407014

王克三. 岩溶地下水六价铬污染治理方法的探索 [J]. 水文地质工程地质, 2025, 52(2): 248-254.

WANG Kesan. Exploration of methods for Cr(VI) pollution remediation in karst groundwater[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2025, 52(2): 248-254.

岩溶地下水六价铬污染治理方法的探索

王克三

(徐州市环境监测中心, 江苏徐州 221009)

摘要: 通过调查研究污染物在地下水系统中迁移转化产生的现象, 对污染物在自然状态下迁移转化的水动力方式, 即水力梯度或浓度梯度作出判断。在此基础上, 选择适宜部位人为地为地下水中铬污染物提供水动力条件, 迫使污染物有组织地从地下水系统中迁移出来, 并进行处理或就地转化。根据重点污染部位的污染现象, 研究形成了 6 种污染治理方法。其中 5 种方法进行了现场实施和验证。

关键词: 铬污染; 水力梯度; 浓度梯度; 治理

中图分类号: P641.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2025)02-0248-07

Exploration of methods for Cr(VI) pollution remediation in karst groundwater

WANG Kesan

(Xuzhou Environmental Monitoring Center, Xuzhou, Jiangsu 221009, China)

Abstract: This study investigated the migration and transformation of pollutants in the groundwater system, focusing on the hydrodynamic mechanisms involved, that is, the hydraulic gradient or concentration gradient. The appropriate one is then selected to artificially provide hydrodynamic conditions for groundwater pollutants, facilitating the systematic migration of pollutants, either for treatment or in-situ transformation. Based on the pollution patterns observed in key contaminated zones, six pollution control methods were developed. Five of these methods have been implemented and validated through on-site testing.

Keywords: chromium pollution; hydraulic gradient; concentration gradient; treatment

某地生活用水为地下水, 其类型为隐伏岩溶水。开采深度约 100 m, 埋深 14.3 m。第四系覆盖层厚度 6~15 m。顶部为黄河泛滥相, 岩性为淡黄色亚黏土、亚砂土; 底部为坡洪积含砾亚黏土、黏土, 局部夹淡黑色淤泥。第四系潜水埋深 2.3 m。因水质问题, 20 世纪 70 年代后普遍不再利用潜水。下部基岩以寒武系灰岩为主, 局部为泥灰岩、白云岩。溶洞在多处发育, 含有岩溶水。

1985 年 3 月, 该地相继发现 11 眼岩溶水供水井受

到 Cr(VI) 污染。经调查, 其原因是某厂电镀车间造成的。由于地下水是生活饮用水, 因此很快投入了污染调查, 并重点开展了污染治理方法的研究探索, 以使其尽快恢复供水。

本文重点介绍污染治理方法的形成、实施以及效果验证等方面的探索工作。

1 污染源概况

某厂原电镀车间成立于 1970 年 9 月, 1980 年合并

至其他工厂,生产时间为 10 a。

原电镀车间电镀槽为铁质圆筒,坐入地下深 2.3 m 处,内部用软塑料衬里。主要以铬酸为原料,为本厂产品镀铬。车间无废水处理措施,设有下水道,但后期未正常发挥作用。电镀废水基本在原地下渗,后发现电镀槽渗漏,但未做处理,直至电镀车间撤销。

电镀车间南 30 m 处有一自备井(又称深井,下称深井)。成井于 1979 年 12 月,第四系厚度 14.3 m,井深 121.0 m,岩溶水埋深 14.3 m。其中 70~72 m 溶洞比较大,是本井主要含水部位。水泵抽水量 50 t/h。

为查清电镀槽渗漏后 Cr(VI) 对第四系地层的污染状况,根据电镀车间内外生产布局以及可能存在的污染地段,1985 年 11 月共设置 6 个钻孔,采取地层样品分析。以最近端钻孔为界,取样范围东西长 51.7 m,南北宽 40.6 m,面积约 2 099 m²。6 个钻孔第四系地层厚度大体相近,其中电镀槽处钻孔,第四系厚度为 14.82 m。

6 个钻孔对第四系地层共取土样 94 个,经分析全部检出 Cr(VI),平均含量 16.63 mg/kg。说明 6 个钻孔位置处,第四系地层由上至下全部受到污染。另外,6 个钻孔中有 4 个钻孔取得了下部基岩(石灰岩)样品。其中 2 个钻孔样品被 Cr(VI) 污染,分别为电镀槽处 ZK1 孔和深井附近的 ZK6 孔,Cr(VI) 含量分别为 2.20, 0.20 mg/kg。这说明第四系地层中的 Cr(VI) 已经垂直向下部基岩迁移,最终补给岩溶水。由于第四系底部地层黏性较强,Cr(VI) 向下迁移速度会受到限制,从而缓慢垂直下渗补给岩溶水,至今只是局部地段已穿透第四系地层进入下部基岩。电镀槽处钻孔底部基岩受到污染,推测与人为电镀生产活动有关,深井附近钻孔底部基岩受到污染,推测与深井抽水影响有关。

1984 年 9 月,对深井进行洗井,并下入井壁管 30.5 m,同时在井壁管下部用海带、黏土止水,以阻止潜水污染下部岩溶水。但未见止水效果验证材料。

1979 年 12 月深井成井时测得水位埋深 13.7 m,1984 年 9 月洗井时测得水位埋深 14.3 m,1989 年 2 月测得水位埋深 26.6 m。可见该井只有成井时岩溶水埋深在第四系底板以上,1984 年 9 月以后,便逐步下降至底板以下。

海带黏土止水为临时性止水措施,加之岩溶水埋深逐步下降至第四系底板以下,这就为第四系潜水中的 Cr(VI) 提供了通过深井井筒侧向补给岩溶水的水动力条件。

由此可见,第四系地层中的 Cr(VI) 通过垂直和水平 2 个方向补给下部岩溶水。由于第四系地层底部

黏性更强,推测第四系地层中的 Cr(VI) 应以水平渗流侧向通过深井井筒补给岩溶水为主。

由此可知,电镀车间电镀槽渗漏后,电镀液中的 Cr(VI) 以浓度梯度和水力梯度将潜水污染,潜水又通过水平渗流和垂直方向的越流方式补给下部岩溶水,最终使岩溶水受到 Cr(VI) 污染。

治理工作的重点是潜水 Cr(VI) 污染,治理的目标是岩溶水 Cr(VI) 污染浓度达到国家饮用水标准 (≤ 0.05 mg/L)。

2 治理方法

2.1 污染控制排污法

1982 年 7 月 22 日大暴雨后,发现深井水 Cr(VI) 污染,井水为淡黄色。1982 年 11 月 2 日取样测试,Cr(VI) 质量浓度为 0.290 mg/L。深井受污染后,试图用抽水法抽出 Cr(VI) 恢复供水。

1985 年 3 月为枯水季,用水紧张,厂方决定重新利用深井供水,连续抽水向本厂供水。但 1985 年 3 月 8 日取样测试,Cr(VI) 浓度为 0.325 mg/L,超过国家饮用水标准 (≤ 0.05 mg/L),污染严重不能饮用,随即停止连续抽水(仅供零星卫生用水)。之后,1985 年 3 月 15 日发现供水部门所属 2 眼井受到 Cr(VI) 污染,浓度分别为 0.068, 0.010 mg/L。而这 2 眼井以前每月监测 1 次,均未检出 Cr(VI)。至 4 月中旬,又相继发现 8 眼供水井受到 Cr(VI) 污染。同样,这 8 眼井之前也未发现 Cr(VI)。至此,除该厂深井外,另外总共有 10 眼井受污染。其中 5 眼井为供水部门的供水井,另外 5 眼井是单位自备井。污染井较多,并直接影响了当地供水安全。因此应尽快查清原因,恢复供水。

以上现象可知,当深井连续抽水时,下游水井检不出 Cr(VI);当停止抽水时,下游井就会检出 Cr(VI)。这说明,深井离电镀槽仅 30 m,当电镀槽渗漏污染潜水后,潜水会通过水平和垂直 2 个方向补给下部岩溶水。深井抽水时,受污染的岩溶水均位于深井抽水影响半径以内,全部被深井抽出,所以下游水井不会受到 Cr(VI) 污染。当深井不抽水时,污染的地下水会向下游流动,从而污染下游的供水井。由此可知,当向地下水引入新的水力梯度,把污染水全部控制起来排出处理,其他供水井污染得到治理,这可称作污染控制排污法,或称为污染局部化处理法(图 1)。由于污染事态严重,1985 年 4 月 8 日,深井恢复连续排水。这一方法实施后,得到以下结果:

(1) 1985 年 4 月—1989 年 3 月共 48 个月,深井总计抽出 Cr(VI) 176 kg。

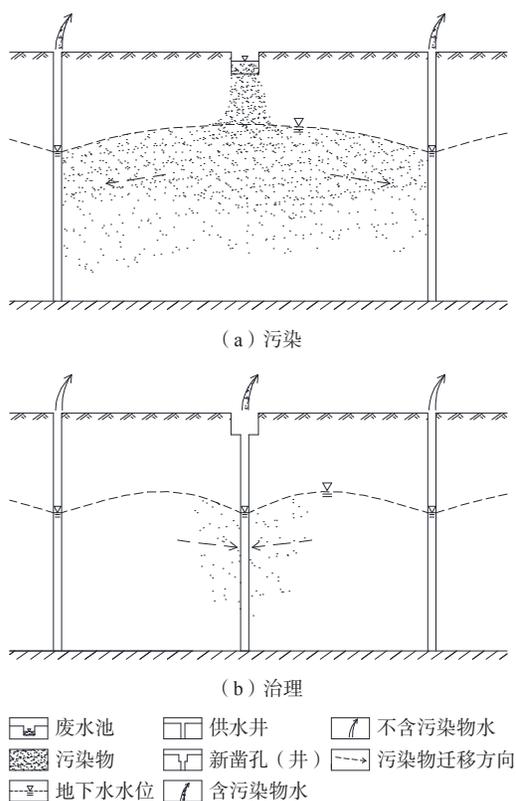


图 1 污染控制排污法

Fig. 1 Pollution control and discharge method

(2)截至 1986 年 8 月,曾经受到 Cr(VI) 污染的周围 10 眼井,经采样分析,全部未检出 Cr(VI),保证了正常供水。

岩溶水主要贮存于溶洞、溶隙中。当岩溶水受到 Cr(VI) 污染后,只要控制污染,不再向下游排放,下游供水井中的 Cr(VI) 很快就可以达到未检出的水平,说明溶洞、溶隙对 Cr(VI) 的吸附量很少。

这里值得提出的是,该深井是在事故之前成井的。其作用是提供生产、生活以及卫生用水。作为污染控制排污法使用,该深井抽水量比较大,如仅供处理地下水污染使用,只要在污染源附近合适位置新凿一眼井,抽水影响半径只要大于污染源位置即可。

由上可知,若发生地下水污染事故,首先将污染控制起来,避免事态进一步发展,保障下游正常供水,再对污染源逐步进行治理。

2.2 诱导渗入淋洗解吸迁移法

潜水 Cr(VI) 污染原因是电镀车间电镀槽渗漏造成的,因此污染治理工作的重点,应是电镀槽废水渗漏处对潜水污染的问题。

在实际工作中发现,潜水受到污染后,在电镀槽处凿一井,井中下入水泵,抽取地下水,可以将废水抽出来,但包气带以及含水层上部抽空区的污染物无法

抽出。电镀槽位于地面以下 2.3 m 处,地下水污染后,第四系顶部污染最严重,向下部相对较轻。所以,地下水污染后,仅用水泵抽水无法根本解决污染问题。

本次地下水污染事故调查期间发现,一旦降雨较大,污染源附近的深井岩溶水 Cr(VI) 污染浓度就会明显升高。

例如,1985 年 5 月 10 日,深井 Cr(VI) 质量浓度为 0.18 mg/L,5 月 12 日降水为 117.6 mm,5 月 16 日深井 Cr(VI) 质量浓度升高为 1.46 mg/L。

雨后深井 Cr(VI) 浓度升幅之大、速度之快,显然是降水经包气带垂直下渗至潜水,再经潜水水平渗流通过深井井筒补给岩溶水形成的。

间接证明如果对深井进行有效止水,可以大幅度减轻第四系地层 Cr(VI) 对岩溶水的污染。

雨后深井 Cr(VI) 浓度升高现象说明,雨水渗入地下的过程中,由于雨水中不含 Cr(VI),而包气带地层中含有 Cr(VI),两者明显存在浓度差,地层中的 Cr(VI) 会向雨水中迁移,从而均匀化。同时,由于雨水下渗是垂直向下运动,水力梯度最大,在浓度梯度和水力梯度作用下,携带 Cr(VI) 的雨水很快垂直下渗,最终进入潜水,进而造成了雨后深井岩溶水 Cr(VI) 浓度的升高。这种雨后深井水 Cr(VI) 浓度的升高,其原因显然是车间外包气带中 Cr(VI) 造成的。

根据这一现象及其原理,可以在电镀车间内重点污染地段的地面渗水,井中水泵不断抽水,以淋洗解吸地层中的 Cr(VI),从而解决包气带及含水层上部抽空区 Cr(VI) 抽不出的问题(图 2)。由此,该起污染事故重点污染地段的污染物无法清除的问题得到解决。

在现场利用诱导渗入淋洗解吸迁移法之前,在室内进行了试验。试验结果表明,土柱中的 Cr(VI) 可以被不含 Cr(VI) 的水溶液淋洗解吸,最终使淋出液中检不出 Cr(VI)(室内土柱材料取自背景区,下同)。

具体实施步骤为:1986 年 2 月 5 日在原电镀槽处凿一潜水井,编号为 1 号井;成井情况为钻头直径 0.70 m,孔深 12.41 m(坐在基岩上),下入内径 0.50 m,外径 0.60 m 水泥制品管;自地面算起 0~4.05 m 为实管,4.05~11.25 m 为滤水管;管外与孔壁之间下入砾石;井内下入水泵;1986 年 3 月 5 日开始抽水,动水位为 8.0~8.5 m;1986 年 4 月 15 日车间内地面开始渗水,渗水面积约为 26.5 m²,后期扩大至 49.3 m²。渗水时注意时间的间隔及地表的疏松。抽出水如超过排放标准,按规定处理(下同)。

这一方法实施后,得到以下结果:

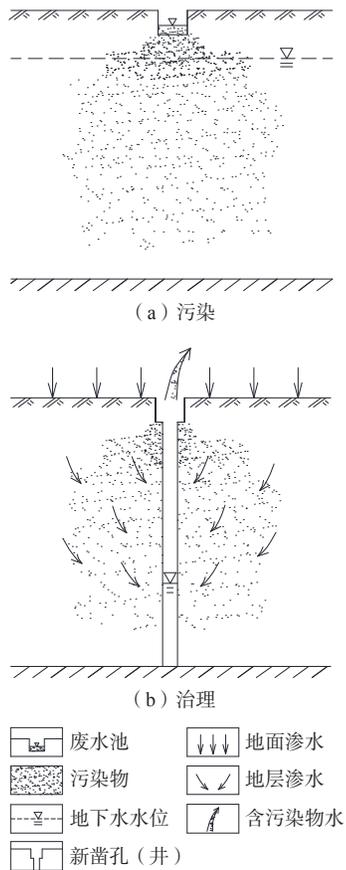


图2 诱导渗入淋洗解吸迁移法

Fig. 2 Induced infiltration leaching desorption and migration method

(1)统计1986年4月—1989年3月,总渗水量 2.2×10^4 t,总抽出水量 2.1×10^4 t,抽出Cr(VI)总量43 kg。

(2)1号井抽出水Cr(VI)质量浓度,初期约为10 mg/L,后期约为1 mg/L。

(3)通过对地层不同深度采取土样,分析其中Cr(VI)含量,方法实施前后对比,地层中Cr(VI)含量有明显降低。

(4)自1986年3月5日开始抽水,截至1987年8月10日,只采用这一种治理方法,深井水Cr(VI)的浓度由初期的超标严重、变化幅度大,变为后期浓度有逐步降低的趋势。

这一方法对控制污染源继续向外扩散并逐步将Cr(VI)清除起到了重要作用。

2.3 水平渗流截流法

电镀车间在正常生产期间,没有水处理措施,后期下水道也不通畅,基本不起作用。因各种原因流失的Cr(VI)基本就地渗漏,从而污染该处潜水。位于南侧、距电镀槽30 m的深井,常年开采,井口周围必然形成潜水漏斗。因此,电镀槽处受Cr(VI)污染的潜

水,必然大体沿直线,主要通过水平渗流方式补给深井,这使深井受到Cr(VI)污染。由此可见,电镀槽与深井之间的地层必然积存有较多的Cr(VI)。

另外,电镀车间有一台酸雾引风机,位于电镀槽南12 m,深井北18 m处,即电镀槽与深井之间的直线位置处。生产期间,可以观察到有黄色酸雾凝结成的水滴滴在地面上,并渗入地下污染地下水。

通过分析在风机处不同深度的地层采取的土样,Cr(VI)污染规律与电镀槽处地层垂直分布规律相似,只是污染程度略轻。所以,风机处是地下水Cr(VI)污染的又一重点地段。

根据以上现象可知,只要在风机处设置一截流井,通过该井抽水形成新的水力梯度,可以将电镀槽渗漏通过水平渗流补给深井的Cr(VI)予以截取抽出,以减轻深井Cr(VI)的污染(图3)。

方法具体实施步骤为:1987年8月7日,在原风机处凿一潜水井,编号为2号井;成井情况为钻头直径0.70 m,孔深12.0 m,下入内径0.50 m,外径0.60 m水泥制品管;自地面算起0~4.05 m为实管,4.05~11.50 m为滤水管;管外与孔壁间下入砾石;井内下入水泵;1987年8月10日开始抽水,动水位为8~9 m。

方法实施后,得到以下结果:

(1)统计1987年8月—1989年3月,总抽出水量为5342 t,总抽出Cr(VI)为4.4 kg。由于地面有建筑物,没有进行地面渗水,所以Cr(VI)的抽出量,主要是截取水平渗流抽取的潜水含水层中的Cr(VI),以及这期间降雨后淋洗包气带以及含水层上部抽空区后下渗的Cr(VI)。

(2)在上述抽水时间段内,2号井抽出水Cr(VI)质量浓度比较稳定,约为1 mg/L。说明第四系含水层是一个稳定的Cr(VI)供给源。

(3)1号井、2号井同时运行的情况下,深井水Cr(VI)浓度有逐步下降趋势,变化幅度也在减小,但仍有超标现象。例如,截至1987年12月(3号井注水之前),Cr(VI)质量浓度最高值为0.060 mg/L,最低值为0.040 mg/L,平均值为0.050 mg/L。

2.4 注水堵截法

截至1987年12月,深井水Cr(VI)浓度仍有超标现象。污染事故调查期间发现,电镀车间外第四系地层Cr(VI)污染面积较大,推测仅2号井水平渗流截流井截流宽度有限,所以造成有深井超标。为了尽快改变这一现象,使深井水达标,在深井与2号井之间设置一注水井。其目的是,通过注水抬高此处潜水水位,

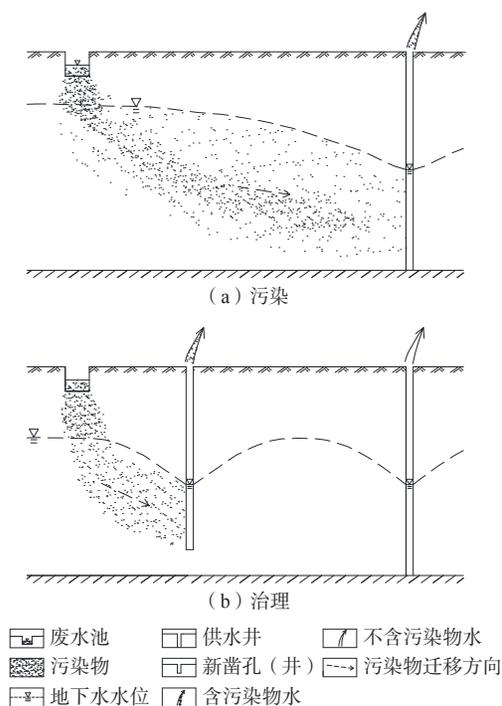


图 3 水平渗流截流法

Fig. 3 Horizontal seepage interception method

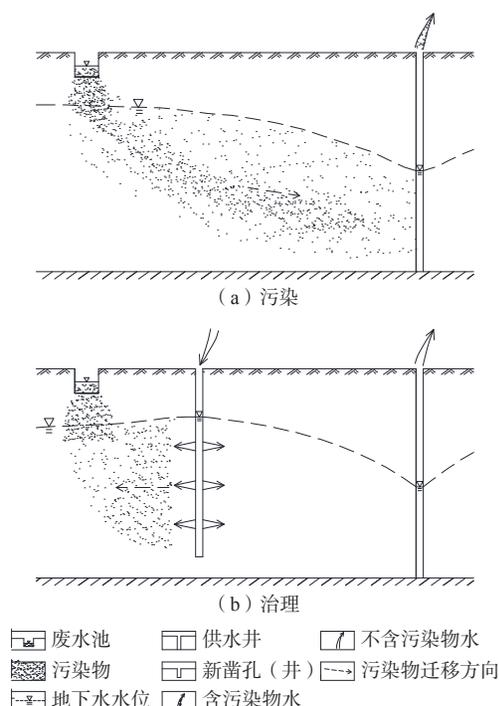


图 4 注水堵截法

Fig. 4 Water injection blocking method

以改变该处的水力梯度。主要起到以下作用：(1)阻止 2 号井水平渗流截流后，仍可能存在的水平渗流，促使其向北流由 2 号井抽出；(2)促使注水井北侧已存在的 Cr(VI) 向北迁移，由 2 号井抽水，南侧已存在的 Cr(VI) 向南迁移，由深井抽出(图 4)。

方法具体实施步骤为：1987 年 8 月 8 日，在深井北 9.5 m 处凿一潜水井，编号为 3 号井；成井情况为钻头直径 0.70 m，孔深 12.0 m，下入内径 0.50 m，外径 0.60 m 水泥制品管；自地面算起 0~0.85 m 为实管，0.85~11.40 m 为滤水管；管外与孔壁之间下入砾石；此井用于注水。

1988 年 1 月 28 日开始注水，1989 年 1 月 31 日结束，共注水 5 013 t，平均注水 14 t/d。注水结束后，在 3 号井西偏北方向 1.9 m 处施工一地层垂直取样孔(K2)，监测注水后地层 Cr(VI) 及总铬含量状况。在本次污染事故调查期间(1985 年)，曾在该取样孔(K2)南 0.9 m 处施工一地层垂直取样孔(ZK6)，数据可以作为注水前地层 Cr(VI) 及总铬含量背景值。两者相比较，可作为注水前后地层 Cr(VI) 及总铬变化情况。

方法实施后，得到以下结果：

(1)由 1985 年实施的 ZK6 孔地层剖面可知，总计 15 个土样，全部检出 Cr(VI)，平均值 1.47 mg/kg；经过 3 号井 1 年注水 5 013 t 后，K2 孔 14 个地层样品全部未检出 Cr(VI)。其原因是，3 号井注入不含 Cr(VI) 的

水后，水位抬高，水力梯度加大，井中的水向周围流动扩展，3 号井半径 1.9 m 范围内地层中原有 Cr(VI) 全部迁移出去。可见 3 号井注水形成的圆柱体可以堵截外部水侵入，其堵截宽度应大于 3.8 m。

(2)ZK6 孔第四系地层 15 个样品平均总铬含量 84.21 mg/kg，而 K2 孔 14 个样品平均总铬含量 56.31 mg/kg，总铬含量明显减少。这说明 3 号井注水后，不仅 Cr(VI) 会向外迁移，地层中的 Cr(III) 也会迁移，从而引起总铬含量减少。

(3)1988 年 1 月 28 日 3 号井注水后，深井水 Cr(VI) 浓度继续保持好转趋势。尤其 1988 年 4—9 月采水样分析，结果均达标。

另外，值得关注的是，自从这起污染事故发生起，每到雨季大雨后，深井水 Cr(VI) 浓度就会升高。而 1988 年 4—9 月，深井水 Cr(VI) 浓度一直比较平稳，未发生大雨后 Cr(VI) 浓度明显升高现象，推测是注水堵截法起到了作用。

深井水 Cr(VI) 浓度的变化，虽然发生在注水堵截法实施之后，但此时 1 号井、2 号井也在正常运行。因此，深井 Cr(VI) 浓度的变化，也与 1 号井、2 号井均在正常运行有关。

2.5 化学法

1987 年 8 月—1989 年 3 月，2 号井抽取的第四系潜水 Cr(VI) 浓度稳定在约 1 mg/L。这说明，仅用抽水

的方法治理工作会是一个漫长的过程。利用化学法治理潜水 Cr(VI) 污染, 应更有优势。

用化学法处理废水是一种常用的方法。由于地下水污染是固、液两相污染, 且体量较大, 因此, 首先进行室内试验。结果表明, 土柱中的 Cr(VI) 可以被 Fe^{2+} 还原, 或者被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 正胶体吸附, 最终淋出液中检不出 Cr(VI)。

在室内试验的基础上, 现场向第四系地层中的 3 口潜水井, 即 1 号井、2 号井、3 号井分别投入 FeSO_4 , 以降低潜水向岩溶水迁移的 Cr(VI) 数量。3 口潜水井井深约 9 m (图 5)。

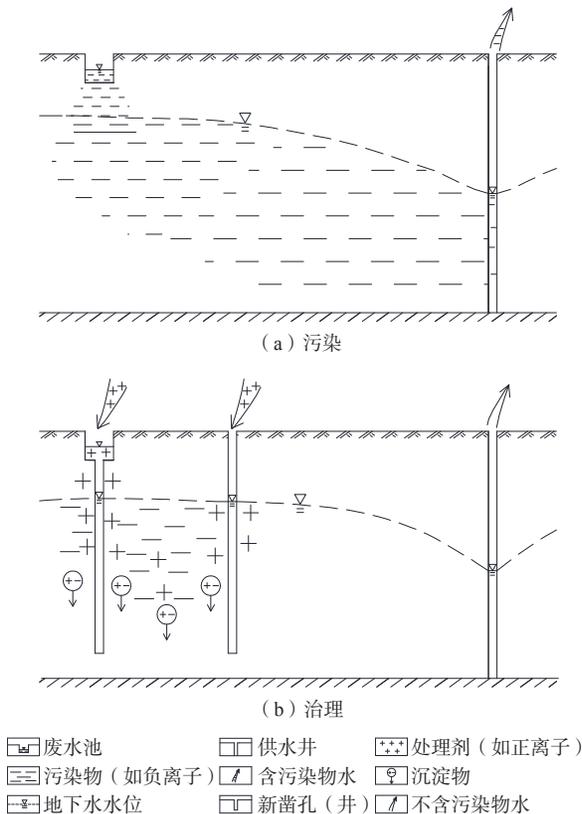


图 5 化学法

Fig. 5 Chemical method

方法的具体实施情况为: 1 号井, 自 1989 年 9—12 月, 分 6 次, 共投入 FeSO_4 总重量 450 kg; 2 号井, 自 1989 年 10—12 月, 分 5 次, 共投 FeSO_4 250 kg; 3 号井, 自 1989 年 9—10 月, 分 5 次, 共投 FeSO_4 300 kg。向 3 口潜水井投入 FeSO_4 后, 井水中 Fe^{2+} 浓度迅速升高。由于浓度梯度的增大, Fe^{2+} 向周围迁移扩散, 当与地下水中 Cr(VI) 相遇后, 就会形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 地下水 Cr(VI) 污染得到治理。

通过 Fe^{2+} 和 Cr(VI) 的反应, 清除潜水中 Cr(VI), 需要一定时间, 所以对深井岩溶水中 Cr(VI) 浓度值进行

跟踪监测。化学法实施后, 得到以下结果:

(1) 化学法实施后, 在 1990 年 2—6 月, 深井水 Cr(VI) 质量浓度均低于饮用水标准, 尤其 3 月 20 日—6 月 18 日的分析数据均低于 0.04 mg/L。这是自从发生污染事故以来, 包括之前实行过的 1 号井、2 号井、3 号井的多种措施时, 都未出现过的低浓度现象。说明用 FeSO_4 可以起到降低深井水 Cr(VI) 浓度的作用。

(2) 第四系潜水井中投入 FeSO_4 后, 是否会引起深井岩溶水化学成分变化, 这是化学法治理工作的关键问题。为此, 对深井水 Cr(VI) 浓度跟踪采样分析的同时, 还对铁及硫酸盐等成分也进行了 1 a 的跟踪采样分析。1989 年 9 月—1990 年 8 月每月采样 2 次、1990 年 9 月采样 1 次, 共采样分析 25 次, 铁质量浓度最高值为 0.34 mg/L, 其余均低于 0.30 mg/L (国家饮用水标准不大于 0.3 mg/L)。这可能是 3 号井距深井为 9.5 m, 3 号井投入 FeSO_4 后, Fe 随着水平渗流进入深井造成的。之后 Fe 又缓慢下降, 又回到 Fe 含量较低的水平。25 次采样分析硫酸盐的质量浓度值为 140~180 mg/L (国家饮用水标准为不高于 250 mg/L), 均不超标。这说明, 用 FeSO_4 治理潜水中 Cr(VI) 污染, 其深井岩溶水副作用是可以接受的。

化学法实施后, 深井水 Cr(VI) 浓度达标, 地下水污染事故治理工作基本结束。由于车间外包气带 Cr(VI) 污染问题未得到有效治理, 还应加强监测, 尤其需要注意大雨后 Cr(VI) 超标问题。

3 百年一遇暴雨验证

3.1 验证结果

1997 年 7 月 15—18 日, 连续降雨 4 d, 总降水量为 369.7 mm, 占多年平均降水量 (796.7 mm) 的 46.4%, 达到百年一遇。通过此次暴雨, 验证治理效果。

从 1997 年 7 月 19 日起, 对深井隔日采样 1 次, 至 8 月 2 号结束, 共 8 个样品。其中 7 月 19 日 Cr(VI) 质量浓度为 0.018 mg/L, 8 月 2 日为 0.017 mg/L, Cr(VI) 质量浓度 7 月 23 日达到最高值为 0.034 mg/L。

由该次降水过程可知, 深井 Cr(VI) 质量浓度反应周期为 15 d, 最高值为 0.034 mg/L, 低于生活饮用水标准 (0.05 mg/L)。可以认为, 隐伏岩溶水 Cr(VI) 污染事故治理工作可以经受住百年一遇的暴雨的影响。

3.2 暴雨验证结果讨论

从验证结果看, 深井水 Cr(VI) 浓度达标。但其中有人为因素。因为每天迁移至岩溶水中的 Cr(VI) 数量固定, 因此, 用水量大, 则可能达标, 用水量小, 则可能超标。所以, 深井 Cr(VI) 浓度达标也与用水量相对较

大有关。

验证结果表明,第四系地层仍在向下部岩溶水迁移 Cr(VI), 污染是客观事实。

1986—1990 年,对地下水污染治理共计 4 年。1990—1997 年,主要通过自然衰减降低污染程度。11 年后仍有污染,值得反思。

从验证结果看,7 月 19 日深井 Cr(VI) 质量浓度为 0.018 mg/L, 显然是第四系潜水含水层中的 Cr(VI) 对深井的贡献值。7 月 23 日 Cr(VI) 质量浓度值为 0.034 mg/L, 比 7 月 19 日的 0.018 mg/L 升高了 0.016 mg/L。这个升高值显然是暴雨后,雨水从包气带淋洗出的 Cr(VI) 形成的。这说明,第四系地层的 Cr(VI) 由 2 部分组成,一是包气带的 Cr(VI), 二是潜水面以下至第四系底部地层的 Cr(VI)。

1986—1990 年,各种治理方法主要是针对重点污染部位进行。对于包气带的污染问题,车间内包气带污染最重,所以在车间内采取了地面渗水的方法,促使其迁移至潜水中抽出。对于潜水水位以下至井深 9 m 以上污染最重的地层,主要采用 1、2、3 号井的各种方法进行治理。由此可见,车间外包气带以及第四系底部地层的 Cr(VI) 污染问题是治理工作的薄弱环节。

车间外包气带的污染治理,仍可采取人为渗水方法解决,但车间外,各种功能混杂,地面建筑物繁多。在当时的情况下,需要考虑安全等问题,深井污染问题只能接受。因此,车间外包气带含 Cr(VI) 对深井污染问题,仍会长期存在下去。

第四系底部地层污染问题,也是治理工作的空白区。由于该处地层是颗粒更细、黏性更强的亚黏土、黏土构成,当受到 Cr(VI) 污染后,自然状态下向下迁移速度必然非常缓慢。因此,这部分 Cr(VI) 将会长期困扰深井水质。污染治理初期,重点放在 9 m 以上重污染地段,忽视了下部地层 Cr(VI) 迁移缓慢的特点。截至百年一遇暴雨验证后,第四系底部 Cr(VI) 污染迁移缓慢,长期污染深井的现象更加突出。如果初期采取人工天窗法,促使黏性较强的地层中的 Cr(VI) 以平流方式通过人工天窗向深井迁移抽出,可以加快底部黏性地层的污染治理速度(图 6)。

通过百年一遇暴雨后验证,深井水 Cr(VI) 浓度已达标,而且该起污染事故的治理工作已停止多年,再重启工程措施,实施人工天窗法显然已无可能,只能等待时机再做验证。

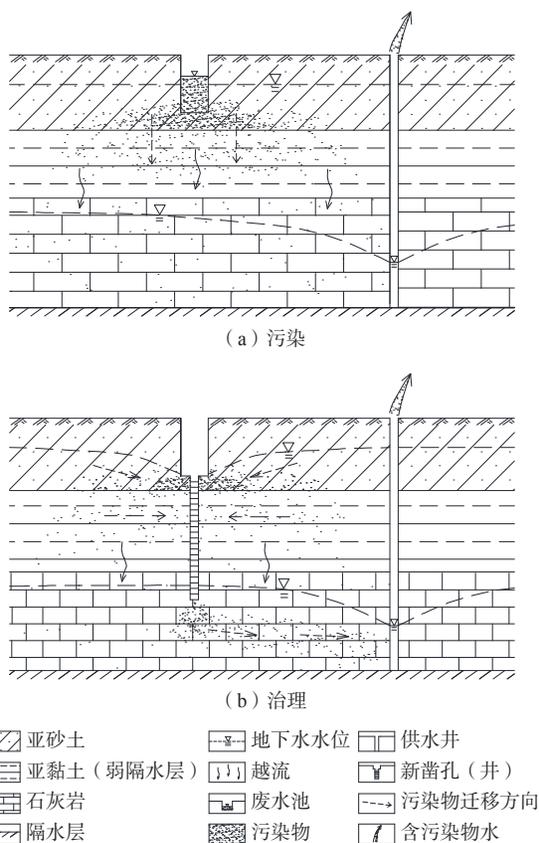


图 6 人工天窗法

Fig. 6 Artificial skylight method

4 结论

(1) 自然状态下污染物迁移转化规律研究之后,再研究确定地下水污染治理的具体方法,是获得有效治理方法的可靠途径。具体探索路径是:现象-原理-方法-实施-验证。

(2) 自污染物 Cr(VI) 进入地下水系统,直至最后污染隐伏岩溶水影响生活供水,在迁移过程中,有 6 个重点部位的污染现象和存在问题需要关注和处理。因此研究形成了 6 种治理方法,其中 5 种方法进行了实施和验证,获得了预期效果。人工天窗法尚未得到实施和验证。

(3) 这 5 种方法先后实施后,隐伏岩溶水 Cr(VI) 浓度达到饮用水标准,并经受住百年一遇暴雨的验证。

(4) 本次采用的治理方法利用了地下水中污染物迁移转化规律,方法简单,实用性强,而且工业污染源多为点源,利用这些方法实施治理时,使用小型的工程措施即可完成。

(5) 针对第四系相对松散地层地下水污染治理时,安全问题应十分注意。