

doi: 10.12029/gc20220518003

庞雅婕, 李春辉, 韩占涛, 张兆吉, 孔祥科. 2024. 华北平原制革废水 Cr(III) 和氨氮在典型包气带中迁移模拟与污染评价[J]. 中国地质, 51(4): 1280-1289.

Pang Yajie, Li Chunhui, Han Zhantao, Zhang Zhaoji, Kong Xiangke. 2024. Migration simulation and pollution assessment of Cr (III) and ammonia from tannery wastewater in typical vadose zone in North China Plain[J]. Geology in China, 51(4): 1280-1289(in Chinese with English abstract).

华北平原制革废水 Cr(III) 和氨氮在典型包气带中 迁移模拟与污染评价

庞雅婕^{1,2}, 李春辉³, 韩占涛^{4,5}, 张兆吉^{4,5}, 孔祥科^{4,5}

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院/北京市水资源与环境工程重点实验室/地下水循环与环境演化教育部重点实验室, 北京 100083; 2. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 河北 保定 071000; 3. 华北水利水电大学, 河南 郑州 450046; 4. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061; 5. 中国地质调查局/河北省地下水污染机理与修复重点实验室, 河北 石家庄 050061)

摘要:【研究目的】为探明制革废水中的特征污染物铬(Cr(III))和氨氮(NH₄⁺-N)在华北平原典型包气带中的迁移规律, 评价其可能产生的土壤与地下水污染风险。【研究方法】采用土柱淋滤实验研究 Cr(III) 和 NH₄⁺-N 在典型粉土中的吸附和迁移转化特征, 结合 Hydrus-1D 建立的包气带水流和溶质运移模型, 模拟预测深 0.5 m 渗坑中 NH₄⁺-N 连续入渗状态下通过包气带到达地下水水面所需时间及不同深度浓度值的变化规律。【研究结果】在 3 cm 定水头, 污染液(Cr(III) 20 mg/L, NH₄⁺-N 250 mg/L)定浓度持续淋滤 120 d 的情况下, Cr(III) 在土柱中垂向迁移距离小于 10 cm, 且以残渣态(73%)为主, 未检出 Cr(VI)。NH₄⁺-N 则迁移能力较强, 淋滤 40 d 后即穿透 50 cm 厚粉土柱。在高含盐量(电导率为 10.08 ms/cm)条件下, NH₄⁺-N 在粉土中的迁移主要受吸附作用控制, 土-水分配系数为 25.87 L/kg, 未发生硝化作用。持续淋滤 150 d 时 NH₄⁺-N 迁移至地下水水面(18 m 埋深)且浓度超过 III 类地下水质量标准(0.5 mg/L, GB/T 14848-2017), 在 223 d 完全穿透包气带, 严重污染地下水。【结论】高含盐量制革废水中 Cr(III) 在粉土中迁移能力较弱, 且难以被氧化为 Cr(VI), 对地下水威胁较小。NH₄⁺-N 则随水流快速迁移至地下水水面, 严重威胁地下水安全。

关键词: 三价铬; 氨氮; 包气带; 迁移; Hydrus-1D; 制革废水; 华北平原; 环境地质调查工程

创新点: (1) 模拟了制革废水非正规排放 NH₄⁺-N 和 Cr(III) 在包气带中的迁移转化规律; (2) 结合 Hydrus-1D 建立数值模型, 预测了制革废液 NH₄⁺-N 对地下水污染风险。

中图分类号: X508; X794; X131 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)04-1280-10

Migration simulation and pollution assessment of Cr (III) and ammonia from tannery wastewater in typical vadose zone in North China Plain

PANG Yajie^{1,2}, LI Chunhui³, HAN Zhantao^{4,5}, ZHANG Zhaoji^{4,5}, KONG Xiangke^{4,5}

(1. School of Water Resources and Environment, Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, and MOE Key Laboratory of Groundwater Circulation and Environmental Evolution, China University of Geosciences (Beijing), Beijing

收稿日期: 2022-05-18; 改回日期: 2022-10-03

基金项目: 河北省自然科学基金项目(D2020504003)资助。

作者简介: 庞雅婕, 女, 1987 年生, 高级工程师, 博士生, 水文地质专业; E-mail: pangyajie@mail.cgs.gov.cn。

通讯作者: 孔祥科, 男, 1987 年生, 副研究员, 主要从事土壤、地下水污染机理与修复研究; E-mail: kongxiangke@mail.cgs.gov.cn。

100083, China; 2. Center for Hydrogeology and Environmental Geology, China Geological Survey, Baoding 071000, Hebei, China; 3. North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, Henan, China; 4. Institute of Hydrogeology & Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, Hebei, China; 5. Key Laboratory of Groundwater Remediation of Hebei Province and China Geological Survey, Shijiazhuang 050061, Hebei, China)

Abstract: This paper is the result of environmental geological survey engineering.

[Objective] This study aims to elucidate the migration patterns of characteristic pollutants, i.e., chromium (Cr(III)) and ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), from tannery wastewater in the vadose zone of the North China Plain and to assess the potential risks of soil and groundwater contamination. **[Methods]** The adsorption and transport characteristics of Cr(III) and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in typical silts were examined using soil column leaching experiments. Additionally, the vadose zone water flow and solute transport model established by Hydrus-1D was utilized to simulate and predict the time required for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ to reach the groundwater table at a depth of 0.5 m under continuous infiltration conditions, along with changes in concentrations at various depths. **[Results]** Under a constant head of 3 cm and a pollutant solution concentration (Cr(III) 20 mg/L and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 250 mg/L) maintained for 120 d, the vertical migration distance of Cr(III) in the soil column was less than 10 cm, predominantly in the residual form (73%), with no detection of Cr(VI). By contrast, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ exhibited a stronger migration capability, penetrating a 50 cm thick silt column within 40 d. Under high salinity conditions (EC: 10.08 ms/cm), the migration of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was controlled by adsorption, with a K_d of 25.87 L/kg, and no nitrification occurred. After 150 d of continuous leaching, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ migrated to the groundwater table (18 m depth) with concentrations exceeding the Class III Groundwater Quality Standard (0.5 mg/L, GB/T 14848-2017). By 223 d, it completely penetrated the vadose zone, severely contaminating the groundwater. **[Conclusions]** In high-salinity tannery wastewater, Cr (III) exhibits limited migration capacity in silt and is difficult to oxidize to Cr (VI), posing a lesser threat to groundwater. Conversely, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ rapidly migrates to the groundwater surface with water flow, posing a serious threat to groundwater safety.

Key words: trivalent chromium; ammonium nitrogen; vadose zone; migration; Hydrus-1D; tannery wastewater; North China Plain; environmental geological survey engineering

Highlights: (1) Simulated the migration and transport pattern of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and Cr (III) from irregular discharges of tanning wastewater in the vadose zone. (2) Integrated a numerical model using Hydrus-1D to predict the groundwater contamination risk from tannery effluent $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

About the first author: PANG Yajie, born in 1987, senior engineer, doctor candidate, majors in hydrogeology; E-mail: pangyajie@mail.cgs.gov.cn.

About the corresponding author: KONG Xiangke, born in 1987, associated researcher, engaged in soil and groundwater contamination mechanisms and remediation; E-mail: kongxiangke@mail.cgs.gov.cn.

Fund support: Supported by Natural Science Foundation of Hebei Province (No. D2020504003).

1 引言

中国是制革产业大国,全球每年约 11% 皮革制品来自中国(黄雪芬等, 2017)。根据 2018 年 11 月各省市工商局统计信息,河北省有 441 家规模以上皮革、毛皮、羽毛(皮)及其制品业企业。制革产业在创造巨大经济效益的同时,也造成了水土污染问题(张达政等, 2014; 孔祥科等, 2017)。制革企业普遍选用三价铬(Cr(III))盐作为鞣剂,导致高浓度的 Cr(III) 进入制革废水中(Wang et al., 2016)。另外,制革加工过程添加铵盐脱灰与皮毛原料分解过程中均会产生大量的氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$),导致制革废水含

有高浓度的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (丁绍兰等, 2009)。当前,由于中国制革废水产量大、处理费用高,部分制革企业未对该类废水进行有效处理便向周边土地进行偷排,导致高浓度的 Cr(III) 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染土壤甚至是地下水(傅学忠, 2012; 周建军等, 2018)。

尽管 Cr(III) 在环境中的毒性及迁移能力较弱,但当土壤对 Cr(III) 吸附达到饱和后,持续高浓度 Cr(III) 的输入仍可能对深层土壤造成污染(肖文丹, 2014)。大量 Cr(III) 进入土壤环境,且可能接触氧气等氧化剂后转化为高毒性的 Cr(VI),这引起了研究者的担忧和关注(Alibardi and Cossu, 2016; Pantazopoulou and Zouboulis, 2018)。已有研究发现

在制革污染场地的包气带环境中地下水均检测出了Cr(VI)(Chidambaram et al., 2012; Barajas-Aceves et al., 2014)。与此同时,制革废水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的处理往往被忽视,导致排放废水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 常有超标,其浓度可达100~350 mg/L(马宏瑞等, 2010; 茅佳俊和刘清, 2019)。与Cr(III)相比, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进入包气带后不仅更容易向下迁移,在微生物作用下还有可能进一步转化为更易迁移的硝酸盐,进而污染地下水。然而,现有的研究多针对制革污染场地中土壤及地下水污染状况的调查,但是缺少基于制革废水中Cr(III)和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在包气带介质中迁移转化行为的模拟预测研究(Kong et al., 2019; China et al., 2020)。

本文通过一维土柱淋滤实验研究制革废水排放或泄露过程中Cr(III)和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在粉土中的吸附和迁移特征,分析其迁移过程中可能产生的价态和形态变化,并利用Hydrus-1D软件对易迁移的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在包气带中运移进行模拟,定量预测制革废水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在包气带中迁移过程及污染地下水的风险,为制革污染场地的土壤及地下水污染风险评估和风险管控提供理论依据和经验。

2 材料与方 法

2.1 研究区概况及样品采集

2.1.1 研究区概况

河北省是中国制革企业主要聚集区,不同规模制革企业在小城市、乡镇呈点-核状聚集分布。本文调查了位于河北省某制革产业园区旁的一处非正规制革污泥堆存区,含有多处污水渗坑,深度最浅为0.5 m,最深可达2 m,在华北平原中部具有代表性。

研究区位于东部季风区暖温带半湿润大陆性气候地区,降雨主要集中在夏季,年平均降雨量约480.7 mm,年平均气温约为12.5℃。研究区位于冲积湖积平原,包气带粉土和粉质黏土呈连续分布,其他岩性如淤泥质黏土与砂土以夹层形态分布,不具有代表性。天然潜水埋深为18 m,由于超量开采地下水,最深埋深可达45 m。由于粉土具有更高的渗透性,对污染物的阻隔能力低于粉质黏土,因此,本研究采取粉土作为实验和模拟用包气带介质,最大化模拟预测污染物的迁移距离。

2.1.2 污染特征

本研究根据制革污泥和渗滤液中的污染组分确定研究对象(表1)。新鲜制革污泥中污染物以

Cr(III)和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主,其中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量为14400 mg/kg,占总N含量的46.6%。Cr(III)含量为28652 mg/kg,占总Cr含量的99.99%。Cr的主要存在形态为铁锰氧化物结合态(表1),这部分Cr在土壤氧化还原稳定性差的条件下可能重新释放为易迁移的形态,对土壤和地下水环境安全造成威胁(孔祥科等, 2017)。

污泥渗滤液中总Cr浓度为12.6~27.2 mg/L,且以Cr(III)为主,Cr(VI)的浓度<0.004 mg/L; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为250~1460 mg/L。因此,根据制革污泥渗滤液中污染物组分和浓度特征,确定后续柱实验和数值模拟过程中Cr(III)和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量分别为20 mg/L和250 mg/L。

2.1.3 样品采集

采集制革厂周边未污染的粉土(0~10 cm深),在室温条件下自然风干,剔除石砾、根系等杂质,研磨并过20目(≤ 1 mm)尼龙筛,用于确定研究区土壤污染物背景值与土壤特征。污染物Cr(III)和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的背景值分别为69.9 mg/kg和20.2 mg/kg(表2)。粉土有机碳、总氧化铁含量平均值分别为1.7%和6.13%。将该粉土用于装填土柱,进行溶质运移物理模拟。

2.2 物理模拟实验

2.2.1 有机玻璃柱的装填

实验装置为有机玻璃柱(长度70 cm,直径8 cm),除上下端设有进出水口外,柱侧壁距底部15 cm、30 cm、40 cm处设置3个水样取样口,距柱体

表1 制革污泥中各种组分含量与比例

Table 1 Contents and proportions of various components in the tanning sludge

组分	含量/(mg/kg)	比例/%	
N 形态	总N	30900	100.00
	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	14400	46.60
	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	420	1.36
	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	<1	0.00
Cr 价态	总Cr	28822	100.00
	Cr(VI)	170	0.59
	Cr(III)	28652	99.41
Cr形态	水溶态	153	0.53
	弱酸提取态	229	0.79
	铁锰氧化物结合态	21700	75.29
	有机质结合态	3860	13.39
	残渣态	2880	9.99
pH值		7.94	
总盐量/(mg/kg)		99000	

表 2 污染场地周边表层 (0~10 cm) 洁净土壤的基本特征

Table 2 Characteristics of clean soil (0~10 cm) surrounding the contaminated sites

容重/(g/cm ³)	CEC/(mol/kg)	pH	黏粒/%	粉粒/%	砂粒/%	有机碳/%	Fe ₂ O _{3total} /%	Cr(III)/(mg/kg)	(NH ₄ ⁺ -N)/(mg/kg)
1.64	13.6	7.61	10.52	74.39	15.09	1.7	6.13	69.9	20.2

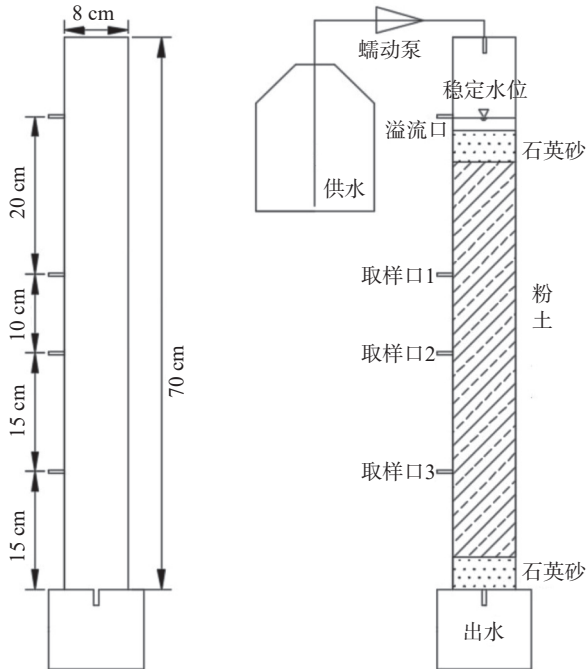


图 1 柱实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of column experiment setup

底部 60 cm 处设置溢流口(装置示意图见图 1)。将土柱内壁用去离子水清洗,晾干后用洁净滤纸擦干,涂上薄薄的一层凡士林。装填时,土柱最底部填有厚度为 5 cm 粗石英砂,再放两层 200 目的洁净纱布,以防止粉土流失。采用分层装填法,根据测得的粉土容重对土柱进行装填(表 2),每次填装 5 cm,之后使用木棒捣实,并压实周边,保证与内壁充分接触;填完一层后,用毛刷将捣实的粉土表面刷毛,以保证与下层粉土之间有较好的接触,填装粉土的高度为 50 cm。在土柱的最上部填 2 cm 厚的粗石英砂,确保供水水流稳定。

实验所用石英砂粒径约 5 mm,填充前先经过 HNO₃ 和 H₂O₂ 清洗,再用去离子水洗净。

填充土柱后,将蠕动泵流速调小,从土柱底端通端缓慢向上通入去离子水,以驱除土柱中的气体。当溢水口出现溢流时,改变水流方向,从土柱顶部供水,对土柱进行冲洗 24 h。

3 个侧壁取样口处预先埋设土壤溶液自动采样器(Rhizon, 荷兰)。取样器位于柱的轴心位置上,可

进行负压取样。土柱装填清洗完成后,采用遮光纸遮盖,分别进行示踪实验与污染液的淋滤实验。

2.2.2 示踪实验

示踪实验采用 Br⁻ 作示踪剂,利用蠕动泵将浓度为 0.05 mol/L 的 NaBr 溶液从柱体顶部通入土柱中,并通过溢流口保持进水恒定水头高度 3 cm。土柱底端通过自动取样器对出水口淋出液进行每 2 h 定期取样,并使用雷磁 PXSJ-216F 离子计测试淋滤液中的 Br⁻ 浓度,直至进出水 Br⁻ 浓度基本一致,示踪实验结束。示踪实验持续进行 90 h。以 Br⁻ 浓度与时间的变化关系绘制穿透曲线。

2.2.3 淋滤实验

示踪实验结束后,先通入去离子水对土柱冲洗,直至淋出液中几乎无 Br⁻ 检出。然后通过蠕动泵持续向土柱中输入含有 NH₄⁺-N(以 N 计)和 Cr(III) 浓度分别为 250 mg/L 和 20 mg/L 的制革废水模拟液,实验水头高度与示踪实验一致。每间隔 12 h 通过土柱侧壁和底部取样口采集水样,水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测试 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、Cr(III)、Cr(VI) 浓度。淋滤实验持续 120 d。淋滤实验结束后,分别取出土柱中不同埋深(表层以下 0~2 cm、5~7 cm、10~12 cm 和 15~17 cm)处粉土,真空冷冻干燥后,测定土壤中不同形态 Cr 的含量。

2.3 数值模拟

2.3.1 水流运动模型

在多孔介质中,忽略空气和热量影响,水流运移可以采用修正 Richards 方程描述(李玮等, 2013; 庞雅婕等, 2013),表达式如下:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K \left(\frac{\partial H}{\partial x} + \cos \alpha \right) \right] - S \quad (1)$$

式中: θ —含水率, cm³/cm³; t —时间, h; x —水流运移距离, m; H —压力水头, cm; K 为非饱和水力传导系数, cm/h; α —流向与垂向的夹角(在此为 0°); S —根系吸水项, cm³/(cm³/h)(本文不涉及)。

模型中的 K 与 θ 均为压力水头 H 的非线性函数,采用 van Genuchten 提出的 VG 模型(庞雅婕等,

2013), 其方程表达式如下:

$$\theta(H) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + (aH)^n]^m}, & H < 0 \\ \theta_s, & H \geq 0 \end{cases} \quad (2)$$

$$K(H) = K_s S_e^l \left[1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad (3)$$

$$m = 1 - \frac{1}{n}, S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (4)$$

式中: θ_r —残余含水率, cm^3/cm^3 ; θ_s —饱和含水率, cm^3/cm^3 ; S_e —有效饱和度, cm^3/cm^3 ; H —压力水头, cm ; a —空气进气值的反比, cm^{-1} ; n —孔径分布指数 ($n > 1$); l —孔径传导系数(无量纲常数, 等于 0.5)。上述参数根据 Hydrus 1-D 软件中包气带岩性颗粒分级模拟生成。

水流模型中, 上边界条件为定水头边界, 下边界条件为自由排水边界。初始水头(负压)均匀分布在 0~50 cm 内。

2.3.2 溶质运移模型

根据以往研究, 针对制革污泥污染的土壤, 高浓度的铬会显著降低土壤细菌群落的代谢活性(徐成斌等, 2012), 高盐含量也会抑制硝化细菌的活性(He et al., 2016), 这些因素均对土壤硝化作用产生明显的抑制, 因此本次模拟不考虑 NH_4^+ -N 硝化作用。采用一维对流-弥散方程来描述污染物在包气带中的迁移, 其表达式如下(庞雅婕等, 2013):

$$\frac{\partial RC}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial vC}{\partial x} + \lambda CR \quad (5)$$

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta_s} K_d \quad (6)$$

$$K_d = \frac{C_s}{C} \quad (7)$$

式中: C —土壤液相中污染物的浓度, mg/L ; D —弥散系数, cm^2/h ; R —溶质迁移阻滞因子; ρ —包气带容重, g/cm^3 ; K_d —溶质土-水分配系数, L/kg ; C_s —土壤固相中污染物的浓度, mg/kg 。

溶质运移的上边界条件为固定浓度(模拟渗坑中污染物的持续排放), 下边界为零浓度梯度边界(即浓度不随迁移深度发生变化)。按土柱实际取样的位置设置 4 个观测孔(图 1, 含底部出水口)。

2.3.3 模型参数计算

根据土柱出水口 Br^- 浓度与时间的关系曲线, 计算平均渗流速度、弥散系数和纵向弥散度(茅佳

俊和刘清, 2019), 公式如下:

$$v = \frac{L}{t_{0.5}} \quad (8)$$

$$D = \frac{v^2}{8t_{0.5}} (t_{0.84} - t_{0.16})^2 \quad (9)$$

$$D_{isp} = \frac{D}{v} \quad (10)$$

式中: L —土柱长度, cm ; v —平均渗流速度, cm/h ; $t_{0.16}$ 、 $t_{0.50}$ 和 $t_{0.84}$ 分别表示污染物出水浓度相对进水浓度比值为 0.16、0.50 和 0.84 时所对应的时间, d , 可以通过线性插值求出; D —弥散系数, cm^2/h ; D_{isp} —纵向弥散度, cm 。

根据质量守恒定律, 当污染物出水浓度与进水浓度相同或近似一致时, 其吸附达到平衡状态, 此时土样中的污染物浓度与进水浓度之比即为其土-水分配系数 K_d , 公式如下(Wang et al., 2015):

$$M_c = C_0 \times V_0 - \sum_{i=1}^n C_i \times V_i \quad (11)$$

$$K_d = \frac{M_c}{M_s \cdot C_0} \quad (12)$$

式中: M_c —粉土柱中污染物的含量, mg ; M_s —柱子中粉土的质量, kg ; C_0 —污染物进水浓度, mg/L ; C_i —污染物出水浓度, mg/L ($i=1, 2, 3, \dots, n$, n —底部出水口处当 $C_i=C_0$ 时的采样数量); V_0 —淋滤进水累积流量, L ; V_i 为最底部出水口在第 i 次取水的体积, L ; K_d —污染物的土-水分配系数, L/kg 。

2.4 测试分析

本研究的样品测试由具有国家计量认证资格的上海澳实检测分析有限公司进行检测分析。实验用 NH_4Cl 、 CrCl_3 和 NaBr 等试剂均为优级纯, 产自天津光复化学试剂厂。

土壤中, pH 依据《土壤 pH 的测定》(NY/T 1377-2007) 的方法测定; Cr 的形态分析参考了改进的 BCR 连续提取法(Sungur et al., 2014), 将其形态分为水溶态、弱酸提取态、铁锰氧化物态、有机质结合态和残渣态 5 种类型。土壤中 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 含量的测试参考《土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法》(HJ 634-2012), 检出限分别为 0.10 mg/kg 、0.15 mg/kg 和 0.25 mg/kg , 测定下限分别为 0.40 mg/kg 、0.60 mg/kg 和 1.00 mg/kg , 测试结果的相对

标准偏差均低于 3%, 加标回收率为 93%~104%。土壤中总 Cr 的测试参考《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定-火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2019), 检出限为 4 mg/kg, 测定下限为 16 mg/kg, 相对偏差<20%; Cr(VI) 的测试参考《土壤和沉积物六价铬的测定-碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法》(HJ 1082-2019), 检出限为 0.5 mg/kg, 测定下限为 2.0 mg/kg。土壤中 Cr(III) 含量为总 Cr 与 Cr(VI) 之差。

水溶液 pH 值采用 pH 计 (Sartorius PB-10, 德国) 测定。水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量的测试分别参考《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)、《水质 亚硝酸盐氮的测定-分光光度法》(GB/T 7493-1987) 和《水质 硝酸盐氮的测定-紫外分光光度法 (试行)》(HJ/T 346-2007), 检出限分别为 0.025 mg/L、0.003 mg/L 和 0.08 mg/L。水溶液中的 Cr(VI) 采用电感耦合等离子体 (Thermo scientific iCAP6300, 美国) 测试, 检出限为 0.015 mg/L。Cr(VI) 利用分光光度计 (Shimadzu UV-2550, 日本) 并采用二苯碳酰二肼分光光度法在 540 nm 处测定, 检出限为 0.004 mg/L, 相对误差为 0.13%。

3 结果与讨论

3.1 Br^- 示踪试验结果与数值模型校准

(1) 包气带介质参数的获取

在对粉土颗粒分析基础上 (表 2), 利用 Hydrus-1D 软件中提供的神经网络预测功能获取包气带的水分运动参数 (刘钢等, 2017) (表 3)。

(2) 水分运移参数

根据示踪实验土柱出水口 Br^- 浓度与时间的关系曲线, 计算得出粉土柱中水分的运移参数 (表 4)。

(3) 溶质运移参数

查阅文献得到 Br^- 在自由水中分子扩散系数

为 $0.073 \text{ cm}^2/\text{h}$ (件彦卿, 2007), 吸附系数忽略不计。 Br^- 在粉土柱中完全穿透的时间为 70 h。对 Br^- 在粉土柱中的迁移过程进行模拟, 并与实际穿透曲线进行对比 (图 2), 实测值与拟合值相关系数 R^2 为 0.997, 说明建立的数值模型可以很好地模拟 Br^- 穿透粉土柱过程中浓度变化曲线。

3.2 Cr(III) 在粉土中的迁移转化规律及污染评价

在土柱淋滤的 120 d 期间, 各取样口处淋出液中均无 Cr(III) 和 Cr(VI) 检出。从土柱深度分别为 0~2 cm、5~7 cm、10~12 cm 和 15~17 cm 处分别取 4 层样品, 分析样品中的总 Cr 含量, 结果表明, 0~2 cm 处的粉土中总 Cr 含量高达 7469 mg/kg, 是《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB 15618-2018) 中水田风险管制值的 5.7 倍; 5~7 cm 处及以更深处的粉土中总 Cr 含量与未污染的粉土中一致, 说明 Cr(III) 在粉土中很难迁移, 且难以被氧化为 Cr(VI)。

对 0~2 cm 处粉土中 Cr 的形态进行分析, 发现残渣态 Cr 含量占 72.57%, 而相对易迁移的生物有效态 Cr (即水溶态和弱酸态含量之和) (Evanylo et al., 2006; Reijonen and Hartikainen, 2016) 仅占总含量的 2.01% (表 5)。这说明水溶态的 Cr 通过淋滤进入粉土层后, 迅速转化成不易迁移的形态。Cr(III) 难以迁移的原因有三方面。首先, 阳离子态的 Cr(III) 具有较小的溶度积常数 ($K_{sp}=6.3\times 10^{-31}$) (夏星和杨建年, 2019)。其次, 粉土介质的颗粒表面以及其中的有机质对重金属离子具有很强的吸附固定能力 (Kotás and Stasicka, 2000; 胡书燕, 2008)。再次, 研究区土壤中氧化铁含量 (6.13%) 和有机碳含量 (1.7%) 较高, 高含量的氧化铁和有机质的存在会显著抑制土壤中氧化锰矿物对 Cr(III) 的氧化 (Kong et al., 2022)。因此, 制革废水中的 Cr(III) 进入包气带粉土层后, 主要受吸附作用控制, 且经老

表 3 包气带水分运动参数

Table 3 Parameters of water movement in the vadose zone

参数	$\theta_r/\%$	$\theta_s/\%$	α/cm^{-1}	n	$K_s/(\text{cm}/\text{d})$	l
粉土	5.7	45.64	0.0049	1.6979	31.59	0.5

注: θ_r 为土壤的残余含水率, θ_s 为土壤的饱和含水率, α 、 n 为土壤水力特性经验参数, K_s 为渗透系数。

表 4 渗流速度及弥散系数求解结果

Table 4 Results of percolation velocity and dispersion coefficients

参数	$t_{0.10}/\text{h}$	$t_{0.50}/\text{h}$	$t_{0.84}/\text{h}$	$v/(\text{cm}/\text{h})$	$D/(\text{cm}^2/\text{h})$	D_{isp}/cm
粉土	46.4	50.2	53.8	0.997	0.134	0.134

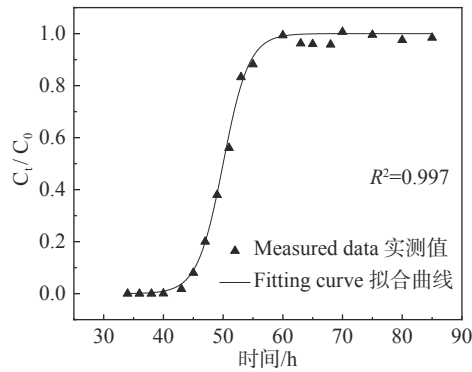


图2 示踪试验 Br^- 含量以及 Hydrus 1-D 拟合穿透曲线
Fig.2 Br^- contents in tracer experiment and breaking through fitting curve generated by Hydrus 1-D

化作用后以难迁移的形态被固定在粉土中,且难以被氧化为 Cr(VI) 从而向深层土壤和地下水中迁移。

3.3 NH_4^+ -N 迁移预测及地下水污染评价

NH_4^+ -N 完全穿透粉土柱的时间约为 40 d,且存在拖尾现象,这是由于 NH_4^+ -N 迁移过程受粉土吸附作用影响(Jellali et al., 2010)。在整个淋滤期间淋出液中 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 的含量均低于 0.2 mg/L,说明 NH_4^+ -N 在迁移过程中未发生明显的硝化反应。制革污染液中含盐量高(电导率为 10.08 ms/cm),致使硝化细菌活性受到了显著抑制(He et al., 2016),其迁移主要受粉土的吸附作用影响。

基于 NH_4^+ -N 在粉土柱中达到平衡状态时(40 d)以及公式(11)和(12),计算出粉土中 NH_4^+ -N 的浓度为 7143 mg/kg,土-水分配系数(K_d)为 25.87 L/kg。根据 NH_4^+ -N 在自由水中分子扩散系数($4 \text{ cm}^2/\text{d}$) (陈佩等, 2016),以及表 3 和表 4 中的拟合参数,采用 Hydrus 1-D 软件模拟土柱各取样口的 NH_4^+ -N 穿透曲线(图 3)。

4 个观测点的模拟数据中,50 cm 采样点的模拟曲线在达到穿透之前的浓度低于实测值。可能原因是距离出水口较近处在淋滤过程中出现了小范围的优势流。这部分流体具有更高的运移速率,在吸附介质表面更快地达到吸附平衡后便不再被吸附(Cyrus and Reddy, 2011),因此 NH_4^+ -N 实测值略高于模拟值。然而,在达到穿透时, NH_4^+ -N 的实测值略低于模拟值,这个现象的原因可能是虽然总体上土柱中硝化作用强度较弱,但长期运行过程中仍存在少量耐盐微生物通过自身利用或通过硝化作用消耗 NH_4^+ -N(杜杭涛等, 2022)。此外,在高含量氧化铁且土壤呈弱碱性环境的实验条件下,

还可能存在厌氧氨氧化(Anammox)以及铁氨氧化(Feammox)过程(郭华明等, 2022),消耗 NH_4^+ -N 且最终生成 N_2 。总体上看,实测值与模拟值的误差随着时间的持续而降低,拟合曲线能够较好地反映出 NH_4^+ -N 在淋滤液中被检出以及穿透整个土柱的 2 个关键时间点。建立的 Hydrus-1D 模型可以较好地预测 NH_4^+ -N 在包气带中的迁移过程(图 3)。

采用上述模型模拟制革废水中 NH_4^+ -N 在包气带厚度平均为 18 m,污水渗坑深度为 0.5 m 的条件下进行为期 360 d 持续入渗。设定水流上边界为定水头(0.5 m),下边界为潜水面(水头恒定为 0 m)。依据上下边界水头,对不同深度处的水头值进行离散,使之均匀分布。溶质上边界条件为定浓度,下边界为零浓度梯度(即溶质不随深度变化而变化)。 NH_4^+ -N 在上边界初始浓度为 250 mg/L,在 0~10 cm 处的包气带粉土中含量为背景值 20.2 mg/kg,其余位置中的含量为 0 mg/kg。模拟过程中,不考虑微生物作用,并假设水流流场、溶质初始浓度不变。

根据模拟结果(图 4),包气带埋深为 2 m、4 m、

表 5 土柱表层粉土(0~2 cm)中不同形态的 Cr(III) 含量
Table 5 Contents of different forms of chromium(III) in topsoil of silt column (0~2 cm)

形态	水溶态	弱酸提取态	铁锰氧化物结合态	有机质结合态	残渣态
含量/(mg/kg)	8.6	142.02	1127.38	771	5420
占比/%	0.12	1.90	15.09	10.32	72.57

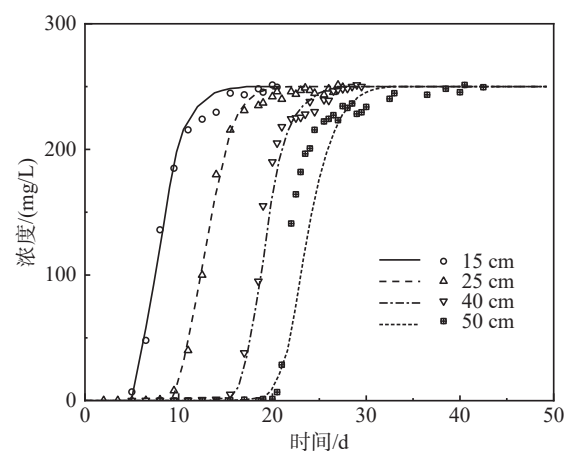


图3 土柱不同观测孔中 NH_4^+ -N 的实测值(点)与 Hydrus-1D 模拟预测值(线)对比
Fig.3 Comparison between measured (dots) and simulated (lines) concentration of NH_4^+ -N in the varous observation points in the soil column

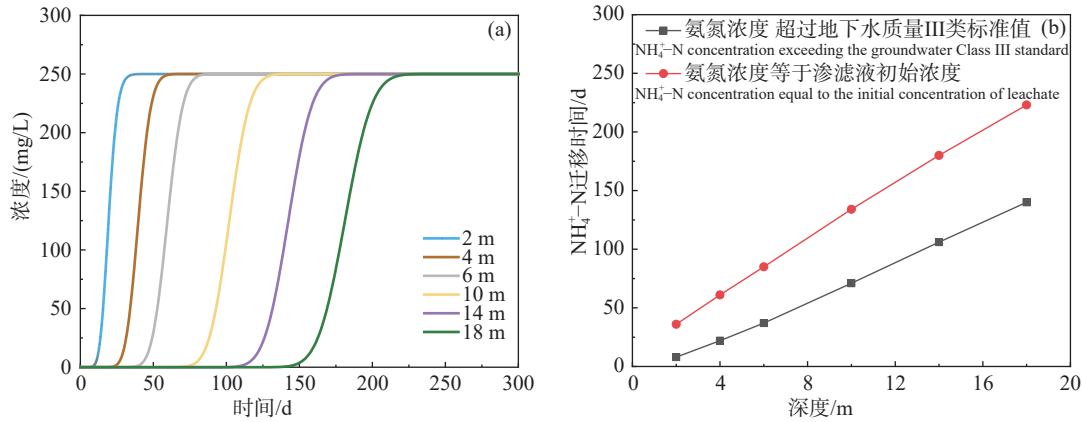


图 4 不同埋深土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的迁移曲线(a)及其浓度达到特定值的时间(b)

Fig.4 Predicted migration curves of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ at various soil depths (a) and time when $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration reaches specific values (b)

6 m、10 m、14 m 和 18 m 处淋滤液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量超过《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)中 III 类标准的限值(0.5 mg/L)的时间分别为 8 d、22 d、37 d、71 d、106 d 和 140 d, 而完全穿透(即浓度达到 250 mg/L)时间分别为 36 d、61 d、85 d、134 d、180 d 和 223 d。

由 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在剖面的浓度分布曲线(图 5)可以看出, 在 60 d 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 可运移至(即浓度超过 0.5 mg/L)潜水位埋深的一半处(即 8.55 m)。在 120 d 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 可穿透(即浓度达到 250 mg/L)潜水位埋深一半处(即 8.94 m)。在 150 d 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 运移至潜水位处且超过 0.5 mg/L, 对地下水造成了严重的污染。

4 结论

(1)包气带中粉土对制革废水中 Cr(III) 具有明

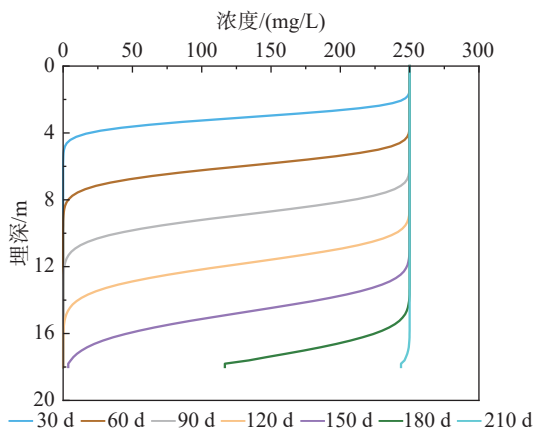


图 5 不同时间剖面中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的预测浓度分布

Fig.5 Predicted distribution of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration in soil profiles at different times

显的吸附和固定作用。水溶态 Cr(III) 进入粉土层后迅速被吸附并快速老化转化为残渣态; 在较高氧化铁含量且与大量氨氮共存条件下, Cr(III) 难以被氧化为 Cr(VI), 对地下水污染的风险较小。

(2)在高含盐量和高浓度 Cr(III) 共存条件下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在粉土柱中迁移主要受吸附作用控制, 微生物硝化作用受抑制。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在粉土中的土-水分配系数为 25.87 L/kg。

(3)在包气带厚度为 18 m, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初始浓度为 250 mg/L, 以 0.5 m 定水头持续入渗情况下, 经过 150 d 可穿透 18 m 厚包气带进入地下水, 并超过地下水质量 III 类标准值; 在 223 d 后, 完全穿透粉土包气带, 造成地下水的严重污染。

致谢: 论文审稿过程中匿名专家及编辑提出建设性的修改意见, 对提升论文质量起到了重要作用, 再次一并表示诚挚的感谢。

References

- Alibardi L, Cossu R. 2016. Pre-treatment of tannery sludge for sustainable landfilling[J]. *Waste Management*, 52: 202-211.
- Barajas-Aceves M, Rios-Berber J, Oropeza-Mota J, Rodríguez-Vázquez R. 2014. Assessment of tannery waste in semi-arid soils under a simulated rainfall system[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23: 954-964.
- Chen Pei, Zhang Yongbo, Zheng Xiuqing, Zhao Xuehua. 2016. Prediction of the migration of ammonia nitrogen in vadose zone by using HYDRUS-1D model[J]. *Water Power*, 42(4): 10-12,30 (in Chinese with English abstract).
- Chidambaram S, Karmegam U, Prasanna M, Sasidhar P. 2012. A study on evaluation of probable sources of heavy metal pollution in

- groundwater of Kalpakkam region, South India[J]. *The Environmentalist*, 32: 371–382.
- China C R, Maguta M M, Nyandoro S S, Hilonga A, Kanth S V, Njau K N. 2020. Alternative tanning technologies and their suitability in curbing environmental pollution from the leather industry: A comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 254: 1–18.
- Cyrus J S, Reddy G. 2011. Sorption and desorption of ammonium by zeolite: Batch and column studies[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 46: 408–414.
- Ding Shaolan, Li Ling, Zhao Mengjun. 2009. Investigation on the characteristic of COD and nitrogen in waste water from making cattle leather[J]. *Leather Science and Engineering*, 19(2): 19–21 (in Chinese with English abstract).
- Du Hangtao, Xu Rui, Xu Hui, Shi Wenqing, Deng Haoyuan, He Junlong, Zhu Lin. 2022. Ammonia nitrogen removal by nitrifying bacteria from different habitats[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 12(1): 81–91 (in Chinese with English abstract).
- Evanylo G, Sukkariyah B, Anderson Eborall M, Zelazny L. 2006. Bioavailability of heavy metals in biosolids-amended soil[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37: 2157–2170.
- Fu Xuezhong. 2012. Progress in resource utilization of tannery solid wastes[J]. *Leather and Chemicals*, 29(1): 19–22 (in Chinese with English abstract).
- Guo Huaming, Gao Zhipeng, Xiu Wei. 2022. Research status and trend of coupling between nitrogen cycle and arsenic migration and transformation in groundwater systems[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 49(3): 153–163 (in Chinese with English abstract).
- He Z, Hu Y, Yin Z, Hu Y, Zhong H. 2016. Microbial diversity of chromium-contaminated soils and characterization of six chromium-removing bacteria[J]. *Environmental Management*, 57: 1319–1328.
- Hu Shuyan. 2008. Adsorption and Competitive Adsorption of Heavy Metals on Humic Acid and Fulvic Acid [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 1–63 (in Chinese with English abstract).
- Huang Xuefen, Meng Min, Xie Gang, Luo Yuchen, Li Lei, Wang Weisheng. 2017. Study on speciation distribution of Cr and reduction of Cr (VI) in tannery sludge[J]. *Journal of Guangxi University(Natural Science Edition)*, 42(5): 1930–1936 (in Chinese with English abstract).
- Jellali S, Diamantopoulos E, Kallali H, Bennaceur S, Anane M, Jedidi N. 2010. Dynamic sorption of ammonium by sandy soil in fixed bed columns: Evaluation of equilibrium and non-equilibrium transport processes[J]. *Journal of Environmental Management*, 91: 897–905.
- Kong Xiangke, Huang Guanxing, Han Zhantao, Li Zhitao, Wand Pping, Xu Youming. 2017. Vertical distribution characteristics of pollutants in a typical soil profile in the tannery sludge landfill site[J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 15(6): 96–100 (in Chinese with English abstract).
- Kong X, Li C, Wang P, Huang G, Li Z, Han Z. 2019. Soil pollution characteristics and microbial responses in a vertical profile with long-term tannery sludge contamination in Hebei, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16: 563.
- Kong X, Wang Y, Ma L, Li H, Han Z. 2022. Impact of δ -MnO₂ on the chemical speciation and fractionation of Cr (III) in contaminated soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 29: 45328–45337.
- Kotaš J, Stasicka Z. 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation[J]. *Environmental Pollution*, 107: 263–283.
- Li Wei, He Jiangtao, Liu Liya, Gao Peng, Ji Yaping. 2013. Application of Hydrus-1D software in groundwater contamination risk assessment[J]. *China Environmental Science*, 33(4): 639–647 (in Chinese with English abstract).
- Liu Gang, Gao Zhipeng, Qu Jihong. 2017. Effects of hydraulic parameters in the unsaturated zones on pressure head and solute transport under the influence of river[J]. *North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power*, 38(2): 72–76 (in Chinese with English abstract).
- Ma Hongrui, Xi Yinyin, Chen Zhanguang. 2010. Emission Factor of Ammonia Nitrogen and Total Nitrogen from Leather Process[J]. *China Leather*, 39(1): 6–10 (in Chinese with English abstract).
- Mao Jiajun, Liu Qing. 2019. Study on the migration of chromium (VI) in the vadose zone of coal ash stacking yard based on Hydrus-1D[J]. *Energy Environmental Protection*, 33(1): 13–18 (in Chinese with English abstract).
- Pang Yajie, Liu Changli, Wang Cuiling, Zhang Yun, Pei Lixin, Hou Hongbing, Wang Zhiliang. 2013. A study of the migration of factory pollutants COD_{Cr} in the vadose zone using numerical simulation methods[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 40(3): 115–120 (in Chinese with English abstract).
- Pantazopoulou E, Zouboulis A. 2018. Chemical toxicity and ecotoxicity evaluation of tannery sludge stabilized with ladle furnace slag[J]. *Journal of Environmental Management*, 216: 257–262.
- Reijonen I, Hartikainen H. 2016. Oxidation mechanisms and chemical bioavailability of chromium in agricultural soil-pH as the master variable[J]. *Applied Geochemistry*, 74: 84–93.
- Sungur A, Soylak M, Yilmaz S, Özcan H. 2014. Determination of heavy metals in sediments of the Ergene River by BCR sequential extraction method[J]. *Environmental Earth Sciences*, 72: 3293–3305.
- Wang C, Liu C, Pei L, Pang Y, Zhang Y, Hou H. 2015. Experimental and modeling study of pure terephthalic acid (PTA) wastewater transport in the vadose zone[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17: 389–397.
- Wang D, He S, Shan C, Ye Y, Ma H, Zhang X, Zhang W, Pan B. 2016.

- Chromium speciation in tannery effluent after alkaline precipitation: Isolation and characterization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 316: 169–177.
- Wu Yanqing. 2007. Dynamics of Fluid Flow and Contaminant Transport in Porous Media [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press (in Chinese with English abstract).
- Xia Xing, Yang Jianjun. 2019. Molecular sequestration mechanisms of heavy metals by iron oxides in soils using synchrotron-based techniques: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 30(1): 348–358 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Wendan. 2014. Migration and Transformation Characteristics of Chromium in Typical Soil and Pollution Diagnosis Index [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 1–141 (in Chinese with English abstract).
- Xu Chengbin, Meng Xuelian, Ma Xiping, Zhang Lihong, Li Yaoyao, Bao Kun. 2012. Research on influence of Cr pollution on index for biological characteristics of soil quality[J]. *Environmental Science and Management*, 37(8): 1–3 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Dazheng, Li Haiming, Zhan Xiaoyan, Xia Yuezhen. 2014. Characteristics of groundwater salt pollution in a typical leather-contaminated site[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 41(2): 18–23 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jianjun, Ma Hongrui, Dong Hexiang, Du Kai, Li Ka. 2018. Research progress on resourceful treatment and disposal of tannery sludge[J]. *China Leather*, 47(4): 44–49 (in Chinese with English abstract).
- 陈佩, 张永波, 郑秀清, 赵雪花. 2016. 氨氮在包气带中迁移的 HYDRUS-1D 预测模型[J]. *水力发电*, 42(4): 10–12.
- 丁绍兰, 李玲, 赵梦君. 2009. 牛皮制革废水 COD 和氮素排放特征研究[J]. *皮革科学与工程*, 19(2): 19–21.
- 杜杭涛, 徐睿, 徐慧等, 施文卿, 邓皓元, 何俊龙, 朱琳. 2022. 不同生境来源硝化细菌群对氨氮的去除性能[J]. *环境工程技术学报*, 12(1): 81–91.
- 傅学忠. 2012. 制革固体废弃物的资源化利用进展[J]. *皮革与化工*, 29(1): 19–22.
- 郭华明, 高志鹏, 修伟. 2022. 地下水氮循环与砷迁移转化耦合的研究现状和趋势[J]. *水文地质工程地质*, 49(3): 153–163.
- 胡书燕. 2008. 腐殖酸对重金属的吸附作用及金属竞争吸附特征[D]. 南京: 南京林业大学, 1–63.
- 黄雪芬, 蒙敏, 谢刚, 罗宇晨, 李磊, 王维生. 2017. 制革污泥中 Cr 形态分布及 Cr(VI) 还原性研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 42(5): 1930–1936.
- 孔祥科, 黄国鑫, 韩占涛, 李志涛, 王平, 许有明. 2017. 制革污泥堆存场地典型土壤剖面中污染物的垂向分布特征[J]. *南水北调与水利科技*, 15(6): 96–100.
- 李玮, 何江涛, 刘丽雅, 高鹏, 纪亚萍. 2013. Hydrus-1D 软件在地下水污染风险评价中的应用[J]. *中国环境科学*, 33(4): 639–647.
- 刘钢, 高志鹏, 屈吉鸿. 2017. 河流影响下包气带水力参数对压力水头及溶质运移的影响[J]. *华北水利水电大学学报(自然科学版)*, 38(2): 72–76.
- 马宏瑞, 郗引引, 陈占光. 2010. 制革过程中氨氮和总氮产污系数的试验模拟核算[J]. *中国皮革*, 39(1): 6–10.
- 茅佳俊, 刘清. 2019. 基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr(VI) 在包气带中迁移规律的研究[J]. *能源环境保护*, 33(1): 13–18.
- 庞雅婕, 刘长礼, 王翠玲, 张云, 裴丽欣, 侯宏冰, 王志良. 2013. 某化工厂废液 COD_(Cr) 在包气带中的迁移规律及数值模拟[J]. *水文地质工程地质*, 40(3): 115–120.
- 仵彦卿. 2007. 多孔介质污染物迁移动力学[M]. 上海: 上海交通大学出版社.
- 夏星, 杨建军. 2019. 基于同步辐射技术研究土壤铁氧化物固定重金属分子机制的进展[J]. *应用生态学报*, 30(1): 348–358.
- 肖文丹. 2014. 典型土壤中铬迁移转化规律和污染诊断指标[D]. 杭州: 浙江大学, 1–141.
- 徐成斌, 孟雪莲, 马溪平, 张利红, 李瑶瑶, 包坤. 2012. 铬污染对土壤环境质量生物特征指标的影响研究[J]. *环境科学与管理*, 37(8): 1–3.
- 张达政, 李海明, 詹晓燕, 夏跃珍. 2014. 典型制革污染场地地下水盐污染特征[J]. *水文地质工程地质*, 41(2): 18–23.
- 周建军, 马宏瑞, 董贺翔, 杜凯, 李卡. 2018. 制革污泥资源化处理和处置研究进展[J]. *中国皮革*, 47(4): 44–49.

附中文参考文献