

垃圾填埋场甲烷厌氧氧化作用研究进展

冯俊熙^{1,2}, 陈多福^{1,*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 边缘海地质重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:垃圾填埋场是温室气体甲烷的重要人为排放源之一, 垃圾分解产生的甲烷会发生垂向和侧向迁移, 并被氧化固定在垃圾填埋场中。研究显示与硫酸盐还原作用耦合的甲烷厌氧氧化(AOM)作用在垃圾填埋场内及其渗滤液羽状体中均可发生, 形成自生碳酸盐和硫化物等沉积。因此, AOM作用是垃圾填埋场甲烷减排的重要途径之一。然而只运用气体地球化学方法与技术难以确定填埋场 AOM作用的特征, 而填埋场内自生碳酸盐可能保存了 AOM作用的信息, 但其矿物学、地球化学等特征很少有报导, 还有待进一步研究确定。

关键词:垃圾填埋场; 甲烷厌氧氧化作用; 自生矿物

中图分类号: X799.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2014)06-0810-06

大气中的甲烷(CH₄)是仅次于二氧化碳(CO₂)的重要温室气体, 全球增温潜势是 CO₂的 21 倍^[1]甚至更高^[2], 全球每年的 CH₄排放量达到 535 Tg(1 Tg=10¹² g), 其中人为源 CH₄排放量为 375 Tg^[3]。因此, 控制人为源的 CH₄排放对减缓温室效应意义重大。生活垃圾填埋场是重要的 CH₄人为释放源^[4], 据估算, 全球每年来自垃圾填埋场的甲烷约 36~73 Tg, 约占全球排放总量的 6%~12%^[5]。并且垃圾填埋量逐年递增(全球年增长率 8%~10%), 其产生的甲烷排放量也将逐年增加^[6]。因此, 随着碳交易市场的发展, 垃圾填埋场甲烷减排有着越来越重要的现实意义。

生活垃圾填埋场一般包括衬垫系统、填埋系统、抽排系统和封盖系统^[7], 相当于内部温压略高于周边环境的小型缺氧盆地^[8]。这种环境与沉积体系中的早期成岩环境相似, 导致接近 III 型干酪根的垃圾有机质在厌氧微生物作用下发生分解, 经历产乙酸和产甲烷两个主要阶段形成垃圾填埋气(landfill gas)^[9], 其中甲烷约占 45%~60%(v/v), 是一种具有巨大能源潜力的非常规生物气, 是生物质新能源的重要组成部分^[10]。垃圾填埋场土壤覆盖层对甲烷的好氧化被认为是甲烷自然减排最主要方式, 它是在有氧条件下 CH₄被甲烷氧化菌氧化为 CO₂

的过程^[11]。然而 AOM作用可能也是填埋场甲烷自然消耗的一种途径^[12-15]。

AOM作用在海洋环境中是重要的生物地球化学过程和碳循环的一个重要环节^[16-18]。目前已发现的 AOM作用多与硫酸盐还原作用相耦合, 是甲烷氧化古菌(ANME)和硫酸盐还原菌(SRB)协同作用的结果: CH₄ + SO₄²⁻ → HCO₃⁻ + HS⁻ + H₂O^[19]。越来越多的研究发现, 在陆地上的缺氧环境中也存在 AOM作用, 如湿地、稻田、泥火山、地下水层等^[20-23]。

封闭的生活垃圾填埋场内的环境与海底类似, 缺氧且氧化还原电位低, 产甲烷作用、甲烷氧化作用和硫酸盐还原作用等非常活跃, 与海底沉积物中的生物地球化学过程相似^[24]。因此, 越来越多研究发现 AOM作用存在于垃圾填埋场内和渗滤液羽状体中^[25]。然而, 传统的甲烷氧化动力学研究方法可能难以识别 AOM作用的存在, AOM作用常在填埋场内甲烷氧化研究中被忽略^[26, 27]。但由于填埋场内外普遍存在着缺氧区, AOM作用可能有重要意义。然而, 国内对这个新领域的研究还不多见。本文试图在综合介绍国内外研究的有关成果, 对垃圾填埋场甲烷厌氧氧化作用的研究进展进行评价, 以加深对陆地环境中 AOM作用与碳、硫等元素的生物地球化学循环的认识, 评价 AOM作用在缓解大

收稿日期: 2014-1-21; 改回日期: 2014-4-21

基金项目: 广州地球化学研究所 135 项目(Y234021001)。

第一作者简介: 冯俊熙(1988-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为沉积学与地球化学。E-mail: fengjunxi@gig.ac.cn.

* 通讯作者: 陈多福, 男, 博士, 研究员。E-mail: cdf@gig.ac.cn.

气甲烷温室效应方面的作用,从而有利于甲烷减排理论和技术的发展。

1 垃圾填埋场甲烷的 AOM 作用

目前最常见的甲烷厌氧氧化作用由甲烷氧化古菌(ANME)与硫酸盐还原菌(SRB)的耦合共生所完成,是一个“逆产甲烷”过程,首先 ANME 氧化甲烷,将其转化为某些未知的电子载体(可能是甲酸根或乙酸根离子),同时 SRB 利用甲烷氧化的电子载体还原硫酸盐,为这两种细菌提供维持生命活动的能量^[28,29]。此外,在地质环境中厌氧性的甲烷氧化作用还能以三价铁离子(Fe^{3+})或硝酸盐(NO_3^-)为电子受体,与铁还原作用或反硝化作用耦合^[23,30]。

生活垃圾通常含有丰富的可降解有机质,这些有机质在垃圾填埋场内将被降解而形成甲烷,产生的甲烷向上渗漏,进入垃圾填埋场的表层覆土层,覆土层中甲烷氧化菌消耗氧气(O_2),同时其它好氧微生物也将利用覆土层中的 O_2 进行呼吸。这些作用均将导致覆土层中呈现 O_2 的不足^[31]。一般覆土层的最大有氧深度约为 30~40 cm,在约 20 cm 深处氧气体积分数就已经很低,形成微氧区,再向下形成缺氧区^[32,33]。

在渗滤管柱试验中发现缺氧区存在甲烷氧化的现象^[34]。甲烷氧化动力学的研究表明, CH_4 发生厌氧氧化需要体系内的 O_2/CH_4 至少小于 3:1,当 $\text{O}_2/\text{CH}_4 < 2:1$ 时,AOM 作用会占据主要地位^[31]。强降雨过后,覆土和垃圾内含水率将会增多,孔隙度减小,此时氧气将严重不足,有利于发生 AOM 作用。在垃圾堆体下层由于长期被聚积的渗滤液所浸泡,可能是 AOM 作用最强烈的区域^[35]。

生活垃圾中含有大量石膏材质的灰泥和消费品,是硫酸盐(SO_4^{2-})的主要来源。分解形成的 SO_4^{2-} 为 AOM 作用提供了电子受体来源。在渗滤管柱试验中发现下层覆土中存在 SRB 所特有的生物标志物 *cy17:0*(环丙基脂肪酸),且具有很低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($-30\% \sim -45\%$),显示 SRB 应用了来自甲烷的碳^[14]。强降雨过后填埋场从覆土层到新垃圾,再到陈旧垃圾样品中均存在数量级增多的 SRB^[15]。这些都指示了垃圾填埋场内可能存在以硫酸盐为电子受体的 AOM 作用。

另一方面,垃圾分解所产生的渗滤液在垃圾填埋场的底部富集,渗透到地下水层中并随之迁移,逐渐形成渗滤液羽状体,羽状体内的氧气被快速消耗,

溶解氧浓度很低,为缺氧的还原环境。渗滤液中丰富的有机质在还原环境中会迅速分解而产生贫 ^{13}C 的甲烷和富 ^{13}C 的残余 CO_2 ,并消耗孔隙水中的氢离子,使溶解无机碳(DIC)的碳同位素值升高,pH 值上升至中性,羽状体上游区域成为一个甲烷源^[36]。研究发现,在渗滤液羽状体的下游区域,溶解在地下水中的甲烷浓度逐渐下降,而其 $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐增大,二者之间呈现出很好的耦合关系。羽状体中靠近垃圾场的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值大约在 $-50\% \sim -60\%$ 之间,而羽状体中心的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值增至约 -30% ,在羽状体边缘的甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值可能更高($-30\% \sim 0\%$),同时甲烷的浓度也降低约一个数量级^[12]。这很可能是 AOM 作用优先利用了轻碳(^{12}C),导致剩余甲烷富集重碳(^{13}C)的结果^[12,37]。此外,甲烷氧化会产生 ^{13}C 极度亏损的 DIC,使孔隙水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值从羽状体中心向外逐渐下降^[38],但这个效应较小($< 2\%$)^[12]。地下水分析数据显示 SO_4^{2-} 浓度由羽状体边缘向中心区域降低,与甲烷浓度的变化趋势相反,两者呈耦合关系^[12]。这些现象都指示了 AOM 作用的存在。此外,研究发现渗滤液羽状体中的甲烷在 NO_3^- 还原带被消耗殆尽^[39],进一步研究显示在某些受渗滤液污染的地下水中甲烷被氧化,同时水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值很高,说明在渗滤液羽状体中也可能存在与反硝化作用耦合的 AOM 作用^[40,41]。

2 垃圾填埋场 AOM 作用的自生沉积特征

AOM 作用可能会在垃圾填埋场中形成一些自生矿物,改变填埋垃圾土的组成,导致土层存在颜色分层现象^[13,42]。一般情况下,垃圾分解形成的甲烷会向上扩散,在覆土层中被氧化,所产生的 CO_2 易溶于水, CO_2 的加入会使土层孔隙水呈酸性,加上可能存在的细菌作用,可使孔隙流体中的 Fe^{3+} 被还原为易溶的 Fe^{2+} ,随渗透水向下迁移。在表土氧化环境中, Fe^{2+} 可能在细菌催化下被氧化为 Fe^{3+} ,在干旱时成为氧化铁(如赤铁矿)。填埋场稳定化过程使封闭的填埋垃圾土成为还原环境,孔隙水的 pH 值上升至中性。渗透的 Fe^{2+} 可能在趋磁细菌或硫酸盐还原菌作用下形成磁赤铁矿、胶黄铁矿和黄铁矿沉淀。同时溶解无机碳在偏碱性的条件下容易以碳酸盐的形式沉淀,这种以方解石为主的碳酸盐自生沉积物会逐渐积聚,形成胶结层^[42]。因此,垃圾填

埋场覆土层剖面从上向下可分为有氧层和缺氧层,中间可能存在一个过渡的微氧层。

在这种剖面中,上部有氧层中的铁质常被氧化为氧化铁(如赤铁矿和磁赤铁矿),使得有氧层呈红赭色,渗漏至此的部分甲烷被好氧的甲烷氧化菌所氧化。下部黑色缺氧层中发生与硫酸盐还原作用耦合的AOM作用,在还原环境下沉淀碳酸盐和黄铁矿等矿物。中间为微氧过渡层,表面呈灰白色,主要成分是碳酸盐。这种氧化还原分带在高甲烷通量区域更明显,如在以污泥堆肥为材料的垃圾填埋场覆土层剖面中(图1)^[13]。沉积环境中存在不少类似的颜色分层现象。例如,威尔士尼斯运河废弃煤矿坑道涌水沉淀物中氢氧化铁与方解石混合,导致沉淀物存在垂向颜色分层现象^[43]。此外,被油气侵染过的独山子泥火山沉积岩,呈现与未蚀变的红层不同的灰黄色,沉淀方解石、白云石和菱铁矿等自生矿物^[44]。这些现象均与垃圾填埋场覆土层的分层现象有可比性,具有指示沉积环境的重要意义。

垃圾渗滤液中的部分 SO_4^{2-} 通过AOM作用将被还原为硫化氢(H_2S),一部分渗漏的 H_2S 释放到填埋气中,另一部分在厌氧层中与金属离子(Fe 、 Zn 、 Cd 、 Ni 、 Pb 等)结合可形成稳定的硫化物(如黄铁矿)^[45],还有部分 H_2S 在有氧层再次被氧化为元素硫,乃至 SO_4^{2-} 离子($2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$, $2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$)^[13,46]。在以污泥堆肥为材料的垃圾填埋场覆土层的高甲烷通量区域具

有很高的湿度,可能由甲烷厌氧氧化反应和硫化氢氧化反应产生($\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$)^[13]。

AOM作用生成的无机碳(HCO_3^- 或 CO_2)主要来源于甲烷,因此海洋冷泉环境形成的自生碳酸盐矿物具有极负的碳同位素值^[47]。但是,不同环境中甲烷氧化作用所形成的碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围很大($-53\text{‰} \sim +2.0\text{‰}$)(表1),可能存在其它碳源(如海水)的混合^[48]。垃圾填埋场内的甲烷经氧化产生的无机碳应该具有与甲烷相似的负碳同位素特征,但在垃圾填埋场中存在着产甲烷作用,形成的残余 CO_2 使自生碳酸盐沉淀物碳同位素偏正^[49-51]。从而导致识别垃圾填埋场中的AOM作用显得更加困难,如垃圾填埋场自生碳酸盐沉积的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可达 $+20\text{‰}$ 以上(表1)。与此相似的是,泥火山环境中也存在AOM作用^[22],并且自生碳酸盐的碳同位素组成显示较大比例的碳来自产甲烷作用残余的 CO_2 ^[52]。

3 存在问题与结论

甲烷是垃圾填埋生物气的主要成分,在生成后会发垂向和侧向迁移,被好氧或厌氧微生物所氧化。其中,甲烷厌氧氧化(AOM)作用在垃圾填埋场内及其渗滤液羽状体中均可发生,主要与硫酸盐还原作用相耦合,将有利于促进自生碳酸盐、硫化物等矿物的形成。由于覆土层填埋气地球化学剖面中甲烷的浓度和碳同位素变化难以清晰地指示AOM作

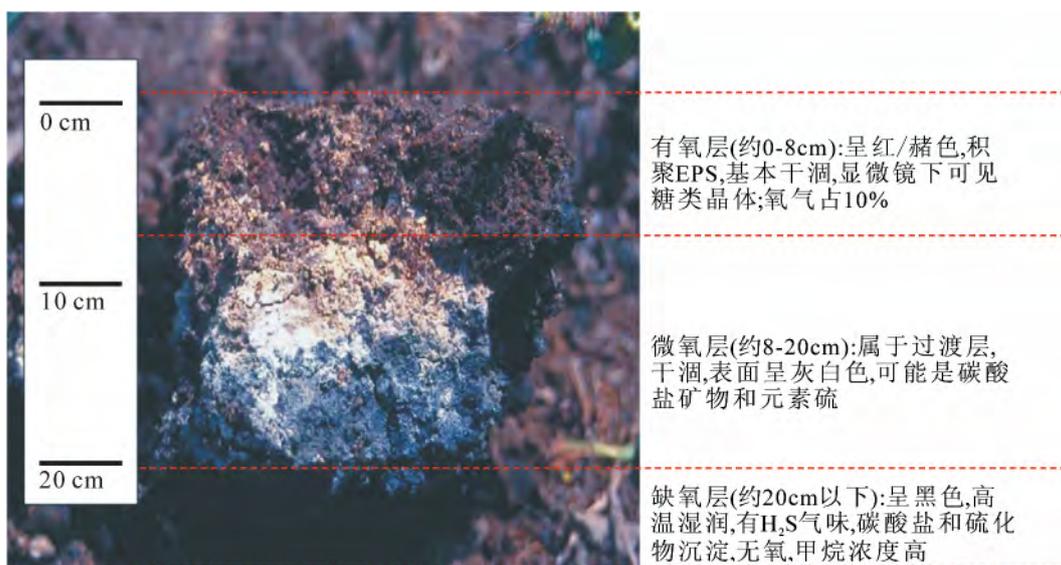


图1 污泥堆肥覆土层剖面结构(根据文献^[13]修改)

Fig. 1 The profile of a hotspot in a sewage sludge compost cover and assumed reactions (Modified after ref. ^[13])

表 1 不同烃类渗漏地区碳酸盐沉积的碳同位素组成

Table 1 Carbon isotopic compositions of surface carbonates from different hydrocarbon-venting areas

碳酸盐类型	碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	碳源	参考文献
美国 KVL 垃圾场渗滤液收集系统沉淀物	-0.7‰~+10.2‰	产甲烷残余 CO_2	[49]
佛罗里达西棕榈滩垃圾场渗滤液管道沉淀物	+23.2‰~+26.8‰	产甲烷残余 CO_2	[50]
英国兰开夏垃圾填埋场渗滤液悬浮物	-3‰~+3.5‰	产甲烷残余 CO_2 、有机质氧化	[51]
独山子泥火山群泥浆	-3.8‰~+15.7‰	产甲烷残余 CO_2 、油气氧化	[52]
俄克拉何马水门汀-奇克谢油田碳酸盐胶结物	-2‰~-35‰	油气厌氧氧化	[53]
墨西哥湾冷泉碳酸盐岩	-12‰~-53‰	甲烷和油气厌氧氧化	[54,55]
科罗拉多 Foreland 盆地土壤	+2.0‰~-4.0‰	大气 CO_2 、油气厌氧氧化	[56]

用的存在,所以就选择稳定存在的沉积记录以更有效地揭示垃圾填埋场 AOM 作用的机制。因此,相应的调查研究重点应该包括填埋垃圾土中的自生矿物(碳酸盐和硫化物),需要利用开挖土壤剖面、钻孔等手段获取特定的填埋垃圾土样,通过现代

地球化学方法和技术研究其中的自生碳酸盐和硫化物,从而为 AOM 作用的存在以及相应的沉积作用提供沉积学与地球化学证据。总之,AOM 作用是垃圾填埋场甲烷消耗的一种重要途径,应引起足够重视。

参 考 文 献

- [1] IPCC. IPCC Second Assessment Report[R]. IPCC, 1995.
- [2] IPCC. Climate change: The intergovernmental panel on climate change (IPCC) scientific assessment[R]. IPCC, 2007.
- [3] 赵天涛, 阎宁, 赵由才. 环境工程领域温室气体减排与控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [4] 王罗春, 赵由才, 陆雍森. 垃圾填埋场稳定化及其研究现状[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13(5): 36-39.
- [5] Stralis-Pavese N, Sessitsch A, Weilharter A, *et al.* Optimization of diagnostic microarray for application in analysing landfill methanotroph communities under different plant covers[J]. Environmental Microbiology, 2004, 6(4): 347-363.
- [6] 张宪生, 沈吉敏, 厉伟, 等. 城市生活垃圾处理处置现状分析[J]. 安全与环境学报, 2003, 3(4): 60-64.
- [7] Nauhaus K, Treude T, Boetius A, *et al.* Environmental regulation of the anaerobic oxidation of methane: A comparison of ANME-I and ANME-II communities[J]. Environmental Microbiology, 2005, 7(1): 98-106.
- [8] 程云环, 桑树勋, 曹丽文, 等. 模拟成藏地质埋及诱导埋埋有机质生气的理论初探[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(5): 325-329, 346.
- [9] Manning D A C, Rae E I C, Gestsdóttir K. Appraisal of the use of experimental and analogue studies in the assessment of the role of organic acid anions in diagenesis[J]. Marine and Petroleum Geology, 1994, 11(1): 10-19.
- [10] Tchobanoglous G, Theisen H, Vigil S A. Integrated solid waste management: Engineering principles and management issues[M]. New York: McGraw-Hill Science Engineering, 1993.
- [11] 岳波, 林晔, 黄泽春, 等. 垃圾填埋场的甲烷减排及覆盖层甲烷氧化研究进展[J]. 生态环境学报, 2010, 19(8): 2010-2016.
- [12] Grossman E L, Cifuentes L A, Cozzarelli I M. Anaerobic methane oxidation in a landfill-leachate plume[J]. Environment Science and Technology, 2002, 36(11): 2436-2442.
- [13] Huber-Humer M. Abatement of landfill methane emissions by microbial oxidation in biocovers made of compost[D]. Wien: University of Natural Resources and Applied Life Sciences, 2004.
- [14] Watzinger A, Stemmer M, Pfeffer M, *et al.* Methanotrophic communities in a landfill cover soil as revealed by ^{13}C PLFAs and respiratory quinones: Impact of high methane addition and landfill leachate irrigation[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2008, 40(3): 751-762.
- [15] 韩丹, 石峰, 柴晓利, 等. 生活垃圾填埋场甲烷自然减排的新途径: 厌氧与好氧的共氧化作用[J]. 环境科学学报, 2011, 31(4): 791-797.
- [16] Hinrichs K U, Boetius A. The anaerobic oxidation of methane: New insights in microbial ecology and biogeochemistry [A]. In ocean margin systems[M]. Wefer G, Billet D, Hebbeln D, *et al.* Heidelberg. 2002, 457-477.
- [17] Valentine D L. Biogeochemistry and microbial ecology of methane oxidation in anoxic environments: A review[J]. An-

- tonie van Leeuwenhoek, 2002, 81(1-4): 271-282.
- [18] Valentine D L, Reeburgh W S. New perspectives on anaerobic methane oxidation[J]. *Environmental Microbiology*, 2000, 2(5): 477-484.
- [19] Barnes R O, Goldberg E D. Methane production and consumption in anoxic marine sediments[J]. *Geology*, 1976, 4(5): 297-300.
- [20] Raghoebarsing A A, Smolders A J P, Schmid M C, *et al.* Methanotrophic symbionts provide carbon for photosynthesis in peat bogs[J]. *Nature*, 2005, 436: 1153-1156.
- [21] 吕镇梅, 闵航, 陈中云, 等. 水稻田土壤甲烷厌氧氧化在整个甲烷氧化中的贡献率[J]. *环境科学*, 2005, 26(4): 31-71.
- [22] Pol A, Heijmans K, Harhangi H R, *et al.* Methanotrophy below pH 1 by a new Verrucomicrobia species[J]. *Nature*, 2007, 450, 874-878.
- [23] Amos R T, Bekins B A, Cozzarelli I M, *et al.* Evidence for iron-mediated anaerobic methane oxidation in a crude oil-contaminated aquifer[J]. *Geobiology*, 2012, 10(6): 506-517.
- [24] Baedecker M J, Back W. Modern marine sediments as a natural analog to the chemically stressed environment of a landfill[J]. *Journal of Hydrology*, 1979, 43(1-4): 393-414.
- [25] Semrau J D. Current knowledge of microbial community structures in landfills and its cover soils[J]. *Applied Microbiology Biotechnology*, 2011, 89(4): 961-969.
- [26] Kightley D, Nedwell D B, Cooper M, *et al.* Capacity for methane oxidation in landfill cover soils measured in laboratory-scale soil microcosms[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(2): 592-601.
- [27] Palanathakumar B. Modeling of methane generation, oxidation and emission in landfills[D]. Bangkok: Asian Institute of Technology, 1999.
- [28] Hoehler T M, Alperin M J, Albert D B, *et al.* Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: Evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, 8: 451-463.
- [29] Hallam S J, Putnam N, Preston C M, *et al.* Reverse methanogenesis: Testing the hypothesis with environmental genomics[J]. *Science*, 2004, 305(5689): 1457-1462.
- [30] Raghoebarsing A A, Pol A, van de Pas-Schoonen K T, *et al.* A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification[J]. *Nature*, 2006, 440: 918-921.
- [31] Chi Z F, Lu W J, Li H, *et al.* Dynamics of CH₄ oxidation in landfill biocover soil: Effect of O₂/CH₄ ratio on CH₄ metabolism[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 170: 8-14.
- [32] 何品晶, 瞿贤, 杨琦, 等. 填埋场终场覆盖层甲烷氧化行为实验室模拟研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(1): 40-44.
- [33] 杨文静, 董世魁, 张相锋, 等. 不同生物覆盖层厚度对甲烷氧化的影响研究[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(7): 20-24.
- [34] Watzinger A, Reichenauer T G, Blum W E H, *et al.* The effect of landfill leachate irrigation on soil gas composition: Methane oxidation and nitrous oxide formation[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2005, 164 (1-4), 295-313.
- [35] 周海燕, 韩丹. 生活垃圾填埋场甲烷自然减排的新途径—厌氧与好氧的共氧化作用[J]. *环境卫生工程*, 2011, 19(2): 59-62.
- [36] Christensen T H, Bjerg P L, Banwart S A, *et al.* Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, 45(3-4): 165-241.
- [37] van Breukelen B M, Griffioen J. Biogeochemical processes at the fringe of a landfill leachate pollution plume: Potential for dissolved organic carbon, Fe(II), Mn(II), NH₄, and CH₄ oxidation[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004, 73(1-4): 181-205.
- [38] Cozzarelli I M, Böhlke J K, Masoner J, *et al.* Biogeochemical evolution of a landfill leachate plume, Norman, Oklahoma[J]. *Ground Water*, 2011, 49(5): 663-687.
- [39] Bjerg P L, Rügge K, Pedersen J K, *et al.* Distribution of redox-sensitive groundwater quality parameters down gradient of a landfill (Grindsted, Denmark)[J]. *Environment Science & Technology*, 1995, 29(5): 1387-1394.
- [40] Breukelen B M V. Natural attenuation of landfill leachate: A combined biogeochemical process analysis and microbial ecology approach[D]. Vrije universiteit, 2003.
- [41] Griffioen J. Comment on Kinetic modelling of microbially-driven redox chemistry of subsurface environments: Coupling

- transport, microbial metabolism and geochemistry by Hunter K S, Wang Y and van Cappellen P. *Journal of Hydrology*, 1999, 226(1-2): 121–124.
- [42] Ellwood B B, Burkart B. Test of hydrocarbon-induced magnetic patterns in soils: The sanitary landfill as laboratory[A]. In hydrocarbon migration and its near-surface expression[M]. Schumacher D, Abrams M A. Vancouver. 1996, 91–98.
- [43] Zheng G D, Kuno A, Evans D J, *et al.* Iron speciation and mineral characterization of contaminated sediments by coal mining drainage in Neath Canal, South Wales, UK[J]. *Geochemical Journal*, 2007, 41(6), 463–474.
- [44] Zheng G D, Fu B H, Takahashi Y, *et al.* Chemical speciation of redox sensitive elements during hydrocarbon leaching in the Junggar Basin, Northwest China[J]. *Journal of Asia Earth Sciences*, 2010, 39(6): 713–723.
- [45] Meju M A. Geoelectrical investigation of old/abandoned, covered landfill sites in urban areas: Model development with a genetic diagnosis approach[J]. *Journal of Applied Geophysics*, 2000, 44(2–3): 115–150.
- [46] Flyhammar P, Håkansson K. The release of heavy metals in stabilized MSW by oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 243/244: 291–303.
- [47] 吴自军. 沉积物甲烷厌氧氧化—从珠江河口至南海[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2006.
- [48] Schumacher D. Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments[A]. In hydrocarbon migration and its near-surface expression[M]. Schumacher D, Abrams M A. Vancouver. 1996, 71–89.
- [49] Bennett P J. The stable isotopic characterization of carbon and water cycling in municipal solid waste landfills[D]. London: The University of Western Ontario, 1998.
- [50] Maliva R G, Missimer T M, Leo K C, *et al.* Unusual calcite stromatolites and pisoids from a landfill leachate collection system[J]. *Geology*, 2000, 28(10), 931–934.
- [51] Manning D A C. Calcite precipitation in landfills; An essential product of waste stabilization[J]. *Mineralogical Magazine*, 2001, 65(5), 603–610.
- [52] Nakada R, Takahashi Y, Tsunogai U, *et al.* A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2011, 26(7), 1065–1076.
- [53] Donovan T J. Petroleum microseepage at cement, Oklahoma: Evidence and mechanism[J]. *AAPG Bulletin*, 1974, 58(3): 429–446.
- [54] Posey H H, Price P E, Kyle J R. Mixed carbon sources for calcite cap rocks of Gulf Coast salt domes[A]. In Dynamical geology of salt and related structures[M]. Lerche I, O'Brien J. London. 1987, 593–630.
- [55] Prikryl J D. Origin of limestone cap rock and the Damon Mound salt dome; A petrographic and geochemical model[A]. In Gulf Coast oils and gases: Their characteristics, origin, distribution, and exploration and production significance [M]. Schumacher D, Perkins B F. Arlington. 1990, 325–336.
- [56] Price L C. Research-derived insights into surface geochemical hydrocarbon exploration[A]. In hydrocarbon migration and its near-surface expression[M]. Schumacher D, Abrams M A. Vancouver. 1996, 285–307.

Progress in Research on Anaerobic Oxidation of Methane in Landfill Sites

FENG Jun-xi^{1,2}, CHEN Duo-fu^{1,*}

(1. Key Laboratory of Marginal Sea Geology, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Landfill is one of the important anthropogenic sources of the greenhouse gas—methane. Methane formed by waste degradation will migrate vertically and laterally and be oxidized. Previous studies showed that anaerobic oxidation of methane (AOM) may occur in a landfill and its leachate plume, mainly associated with sulfate reduction, and may result in the formation of authigenic carbonate and sulfide. Therefore, it is suggested that AOM is an important way of methane mitigation in landfill sites. However, it is hard to characterize AOM when gas geochemical approaches are only used. Authigenic carbonates in landfills may record the information about AOM, but their mineralogical and geochemical characteristics should be studied further due to few reports on them.

Key words: landfill; anaerobic oxidation of methane; authigenic minerals