

## 松嫩平原含水层沉积物特征及其对 砷赋存态分布的影响

李付兰<sup>1,2</sup>,倪 萍<sup>1,2</sup>,郭华明<sup>1,2</sup>,曹永生<sup>1,2</sup>,张 迪<sup>1,2</sup>

(1. 中国地质大学(北京)地下水循环与环境演化教育部重点实验室,北京 100083;

2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083)

**摘 要:**松嫩平原西部地区为中国砷中毒区域,含水层沉积物特征及砷赋存态对地下水砷迁移、转化的影响并不清楚。在对研究区高砷区与低砷区钻孔沉积物进行取样的基础上,运用激光粒度分析、Tessier 五步提取法和 Keon 分步提取法分别确定了不同深度沉积物的粒度分布和不同赋存态砷含量,系统研究了沉积物的水力传导系数、不同赋存态砷的分布及其与高砷地下水形成的关系。结果表明:沉积物 5 种赋存态砷(包括可交换态、碳酸盐吸附态、铁/锰氧化物吸附态、有机物或硫化物吸附态和基质态)中,铁/锰氧化物吸附态砷含量最高,并且砷含量与铁、锰含量呈明显正相关性;高砷区钻孔沉积物铁/锰氧化物吸附态砷质量分数为 $(1.18\sim6.11)\times 10^{-6}$ ,低砷区为 $(0.67\sim2.60)\times 10^{-6}$ ;高砷区钻孔沉积物以粉砂、黏土为主,水力传导系数介于 $0.004\sim0.027\text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ ,低砷区钻孔沉积物以细砂、中砂为主,水力传导系数介于 $0.005\sim0.2\text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ ;沉积物中粉砂或黏土含量越多,则沉积物颗粒越小,其水力传导系数越低,各赋存态砷含量越高,因此,高砷区低水力传导系数有利于还原环境的形成。通过地下水的循环,高砷含水层沉积物的淋滤作用和铁/锰氧化物的还原性溶解形成了研究区高砷地下水。

**关键词:**地下水;砷;沉积物;赋存态;粒度;连续提取;水力传导系数;松嫩平原

中图分类号:P641.3

文献标志码:A

## Characteristics of Aquifer Sediments in Songnen Plain and Their Influences on Distribution of Arsenic Occurrence Modes

LI Fu-lan<sup>1,2</sup>, NI Ping<sup>1,2</sup>, GUO Hua-ming<sup>1,2</sup>, CAO Yong-sheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Di<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Groundwater Circulation and Evolution of Ministry of Education, China University

of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Water Resources and Environment,

China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The western Songnen Basin is one of typical arsenic poisoning regions in China. However, the effects of sediment characteristics and arsenic occurrence modes on groundwater arsenic migration are still unknown. Based on sediment sampling from boreholes with high or low contents of arsenic, particle size distributions and contents of different arsenic occurrence modes of sediments in different depths were analyzed by laser particle size analyzer, Tessier five-step extraction method and Keon step-by-step extraction method. The roles of hydraulic conductivity coefficient and distribution of different arsenic occurrence modes of sediments in forming

收稿日期:2014-07-25

基金项目:国家自然科学基金项目(41222020,41172224);中国地质调查局地质大调查项目(1212010813104)

作者简介:李付兰(1993-),女,宁夏中卫人,工学硕士研究生,E-mail:cugb\_lfl@163.com。

通讯作者:郭华明(1975-),男,江西乐安人,教授,博士研究生导师,工学博士,E-mail:hmguo@cugb.edu.cn。

groundwater with high content of arsenic were investigated. The results show that content of Fe/Mn oxide absorbed arsenic, which has significantly positive correlation with contents of Fe and Mn, is the highest among the five arsenic occurrence modes including exchangeable, carbonate absorbed, Fe/Mn oxide absorbed, organic or sulfide absorbed and metrical modes; mass fractions of Fe/Mn oxide absorbed arsenics are  $(1.18-6.11) \times 10^{-6}$  and  $(0.67-2.60) \times 10^{-6}$  for the sediments from boreholes in the area with high or low contents of arsenic; the sediments from boreholes in the area with high content of arsenic are mainly silt and clay with the hydraulic conductivity coefficient of  $0.004-0.027 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ , and the sediments in the area with low content of arsenic are fine and medium sands with the hydraulic conductivity coefficient of  $0.005-0.2 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ ; sediments with higher contents of silt or clay have lower hydraulic conductivity coefficient and higher contents of different arsenic occurrence modes, therefore, low hydraulic conductivity coefficient is in favour of the formation of reducing environment in the area with high content of arsenic. Because of the groundwater circulation, leaching of sediments and reductive dissolution of Fe/Mn oxides in aquifer with high content of arsenic contribute to the formation of groundwater with high content of arsenic.

**Key words:** groundwater; arsenic; sediment; occurrence mode; particle size; sequential extraction; hydraulic conductivity coefficient; Songnen Plain

## 0 引言

砷是自然界中一种有毒元素,长期饮用高砷地下水会导致人体出现皮肤色素异常、角质化、皮肤癌、内脏癌症等慢性砷中毒。当地下水中的砷质量浓度超过世界卫生组织(WHO)规定的饮用水标准  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,便可认为是高砷地下水。岩石和沉积物中的砷在生物地球化学和水文地质作用下会进入地下水中,因此,加强沉积物及地下水中砷分布的研究已成为科学界非常重要的任务之一<sup>[1-2]</sup>。McArthur 等认为,沉积盆地地下水中砷分布的差异由含水层上覆地层的渗透性以及上覆沉积物中有机质含量决定<sup>[3]</sup>。Saha 等发现,印度东部甘加平原浅层高砷含水层系统中,上覆沉积物岩性以黏土、粉砂为主,且岩层的水力传导系数较低<sup>[4]</sup>。这说明地层沉积物的水力传导系数对地下水中砷质量浓度有一定的影响。此外,Guo 等发现,高砷地下水的形成与还原环境密切相关,地下水氧化-还原条件的变化也伴随着砷质量浓度的变化<sup>[5-6]</sup>。铁的还原性释放机制被普遍认为是地下水砷富集的重要途径<sup>[7-9]</sup>。

松嫩平原西部地区是砷中毒区,砷质量浓度平均为  $39.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在一些地区砷质量浓度为  $100 \sim 150 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[10]</sup>。在垂直剖面上,砷主要富集在  $4 \sim 20 \text{ m}$  的潜水含水层和  $30 \sim 50 \text{ m}$  的承压含水层中<sup>[11]</sup>。其中,所取水样中,65.5%的浅层地下水和 96%的深层地下水砷质量浓度超过  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[12]</sup>。

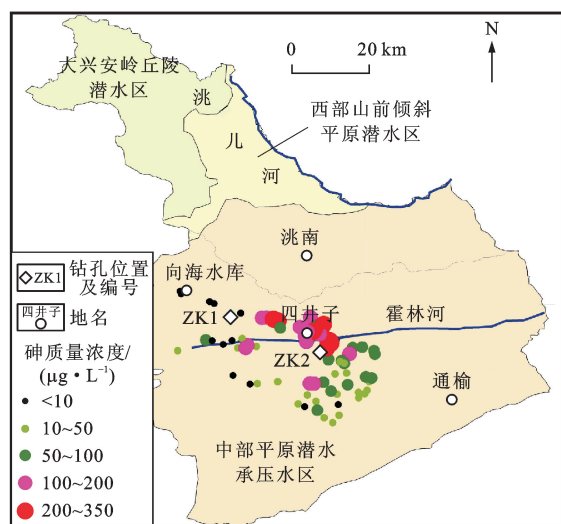
高砷地下水的分布不仅与沉积物水力学特征有关,还受其赋存态砷分布的影响,因此,沉积物粒度分布及其砷的赋存态对当地高砷地下水形成有着至关重要的影响。尽管李月芬等对吉林西部地区土壤中砷的赋存态进行了研究<sup>[13]</sup>,但并没有与高砷地下水的形成结合起来。

本文就沉积物中砷的赋存态及其水力传导系数之间的联系开展研究。在查清地下水中砷质量浓度分布规律的基础上,分别选择高砷区和低砷区为钻孔取样区,通过采集不同深度沉积物样品,探讨了沉积物中不同赋存态砷分布特征,并研究了高砷区钻孔和低砷区钻孔沉积物的粒度分布,讨论了含水层水力传导系数对不同赋存态砷分布的影响,揭示了松嫩平原西部地区地下水循环对含水层高砷地下水形成的影响。

## 1 研究区概况

研究区位于吉林省西北部,经纬度为  $44^{\circ}13'5''\text{N} \sim 45^{\circ}16'27''\text{N}$ ,  $122^{\circ}2'13''\text{E} \sim 123^{\circ}30'37''\text{E}$ ,南北长约  $116 \text{ km}$ ,东西宽约  $112 \text{ km}$ ,面积  $8468 \text{ km}^2$  (图1)。多年平均降水量为  $402 \text{ mm}$ ,其区域分布呈从东向西略微递减趋势。

本区域地下水形成分布规律主要受气候、水文、岩石地层结构、地质构造及地貌等多种因素的综合影响。该区域大部分地区埋藏有多个含水层,包括第四系孔隙浅层地下水和承压水含水层,新近系大



地下水采样点分布情况引自文献[11]

图 1 钻孔采样点分布

Fig. 1 Location of Boreholes for Sediment Sampling

安组、泰康组孔隙裂隙含水层和白垩系下统及上统裂隙孔隙含水层。在天然情况下,各含水层之间在平面或剖面上存在直接或间接的水力联系,其共同边界由盆地周边白垩系之前的各种弱渗透性地层和阻水断层组成,构成一个较完整的含水层系统。其中,第四系孔隙含水层系统在区内分布范围最广,含水层为第四系各种成因的松散沉积物,以粒间孔隙为储水空间。新近系含水层岩石呈微弱胶结,以孔隙-裂隙为储水空间,基本上成层分布,普遍具承压性,属于孔隙-裂隙承压水含水层。地下水的补给来源以降水入渗占主导地位,以潜水蒸发和人工开采为主要排泄方式。由于平原区地形平缓,区域地下水水力坡度小,地下水径流较为缓慢,所以地下水运动以垂直运动为主,水平运动占次要地位,主要是由盆地四周向中心流动<sup>[14]</sup>,由东部高平原和西部山前倾斜平原向中部水平运动。地下水类型主要为 Na-Mg/Ca-HCO<sub>3</sub>。研究区的水文地质单元可分为 3 个区,具体可见图 1。

## 2 样品采集与测试

### 2.1 样品采集

地下水采样分析发现,高砷地下水具有明显的空间分布特征<sup>[12,14-18]</sup>,采样深度范围为 13~120 m,其中浅层地下水为 13~32 m。Guo 等通过分析所采集的地下水样品发现,在平面上,从向海水库到吉林省通榆县四井子乡,地下水中的砷质量浓度逐渐增高,浅层地下水中砷质量浓度超过 100 μg·L<sup>-1</sup> 的点全部分布在四井子乡<sup>[12]</sup>;在垂向上,浅层高砷

地下水主要分布在 10~25 m。图 1 显示四井子乡为研究区浅层高砷地下水分布区,向海水库附近为浅层低砷地下水分布区。

根据图 1 中地下水砷的分布以及相关病情资料<sup>[19]</sup>,利用手动采样钻(荷兰 Eijkelkam 公司),分别于高砷区和低砷区进行钻探,并采集沉积物样品。高砷区钻孔(ZK1)经纬度为 44°54′0.28″N,122°48′25.4″E,位于四井子乡;低砷区钻孔(ZK2)经纬度为 44°58′10.7″N,122°33′36.02″E,位于兴隆渔场(图 1)。2 个钻孔均位于中部平原潜水承压水区,地下水水位埋深较浅(浅于 8 m),钻孔深度小于 10 m,共采集沉积物样品 61 件。在采样时,先刮去表层的沉积物,避免各层位沉积物的相互污染。样品采集后,装入封口袋中密闭保存。沉积物的采集深度、岩性特征见图 2。

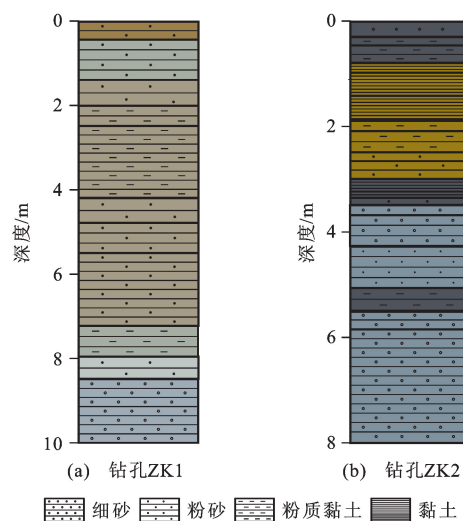


图 2 钻孔 ZK1 和 ZK2 的岩性柱状图

Fig. 2 Lithological Columns of Boreholes ZK1 and ZK2

### 2.2 沉积物分析测试

#### 2.2.1 沉积物粒度分布测定

将沉积物样品冷冻干燥后,过孔径为 1 mm 筛子,后取 0.2~0.5 g 样品(黏土少取一些,砂多取一点),放入 100 mL 烧杯中;向烧杯中加入 30% 双氧水约 20 mL,在热板上加热(100 ℃),消解至无泡沫;待泡沫消失后,加几滴 10% 盐酸,微沸 0.5 h,当泡沫消失后取悬浮液,利用激光粒度分析仪(型号为 Mastersizer 2000)进行粒度分布测定。

#### 2.2.2 沉积物的全量分析

采用 X 射线荧光光谱分析仪(PANalytical 公司 Epsilon5 型)测定沉积物样品中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 等含量(质量分数,下同),测试精度为 5%。全消解-ICP-MS 标准方法

(Thermal 公司 IRISIntrepid II 型)测定沉积物中的 As、Ba、Cd、Cr、Cu、F、Li、Mn、Mo、Ni、P、Pb、Sb、S、Se、Sr、U、V、Ti、Br、B、Zn、Si 等含量,测试精度为 2%,其中 As 含量检测限为  $0.2 \times 10^{-6}$ 。

### 2.2.3 沉积物中不同赋存态砷的提取

根据深度和岩性变化的特点,选取 30 件具有代表性的沉积物样品。在分步提取试验之前,对样品进行冷冻干燥并研磨至粒径小于  $125 \mu\text{m}$ 。采用 Tessier 五步提取法<sup>[20]</sup>分步提取沉积物样品中不同赋存态砷的含量。按顺序依次采用不同的提取液,以一定的固液比均匀混合后,分别提取不同赋存态砷、铁、锰,包括可交换态、碳酸盐吸附态、铁/锰氧化物吸附态、有机物或硫化物吸附态和基质态。具体提取步骤如下:

(1)在室温下称取 2.50 g 沉积物样品,用 20 mL  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸镁溶液萃取 30 min,用 1:1(体积比)硝酸调节萃取体系 pH 值至 7.0,搅拌 5 min(不断搅拌)得到可交换态。

(2)取经步骤(1)萃取的离心残渣,用 20 mL  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的醋酸钠溶液萃取 5 h(应不间断搅拌);在通风厨下用乙酸调节酸碱度,使萃取液 pH 值为 5.0,搅拌 5 min 得到碳酸盐吸附态。

(3)取经步骤(2)后的离心残渣,用恒温加热器使温度保持在  $96^\circ\text{C}$ ,用 50 mL  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸羟胺的乙酸溶液(体积比为 1:4)提取 6 h,搅拌 5 min 得到铁/锰氧化物吸附态。

(4)取经步骤(3)后的离心残渣,在  $85^\circ\text{C}$  下用 7.5 mL  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸萃取 2 h;再加入 12.5 mL  $300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的过氧化氢(用硝酸调节 pH 值至 2.0),在  $85^\circ\text{C}$  下继续萃取 3 h,冷却;加入 12.5 mL  $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  醋酸铵的硝酸溶液(体积比为 1:50),用蒸馏水稀释到 50 mL,持续搅拌 30 min 得到有机物或硫化物吸附态。

(5)取经步骤(4)后的离心残渣,在  $105^\circ\text{C}$  用 50 mL 浓硝酸提取,直到只剩 12.5 mL 溶液,得到基质态。

将每一步的提取液定容后装瓶,待用电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES)测定提取液中砷、铁、锰含量,然后计算出不同赋存态砷、铁、锰的含量。

此外,利用 Keon 分步提取法<sup>[21-22]</sup>对全部沉积物样品分析提取弱吸附态砷与强吸附态砷。具体步骤如下:

(1)在室温下,将 0.4 g 沉积物放入 50 mL 离心管中,加入 20 mL  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氯化镁溶液(调节

pH 值至 8.0),萃取 2 h,不间断搅拌,重复 2 次,将 2 次的提取液装入同一瓶中,得到弱吸附态砷。

(2)在室温下,取经步骤(1)萃取的离心残渣,加入 20 mL  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸二氢钠溶液(调节 pH 值至 5.0),重复 2 次,2 次萃取时间分别为 16 h 和 24 h,将 2 次的提取液转入同一瓶中,得到强吸附态砷。

沉积物提取试验在厌氧操作箱中进行,所有提取液都用超纯水制备,超纯水要用氮气吹 2 h 脱氧。

## 3 结果分析

### 3.1 含水层的水力学特征

沉积物粒度分布见图 3。利用 Beyer 提出的公式计算相应沉积物的水力传导系数<sup>[23]</sup>。Beyer 提出的公式为

$$K_f = C d_{10}^2 \quad (1)$$

式中: $K_f$ 为水力传导系数; $C$ 依赖于  $U$ ,可根据 Beyer 图得到该系数, $U = d_{60}/d_{10}$ , $d_{10}$  为所占体积分数小于 10% 的粒径, $d_{60}$  为所占体积分数小于 60% 的粒径。

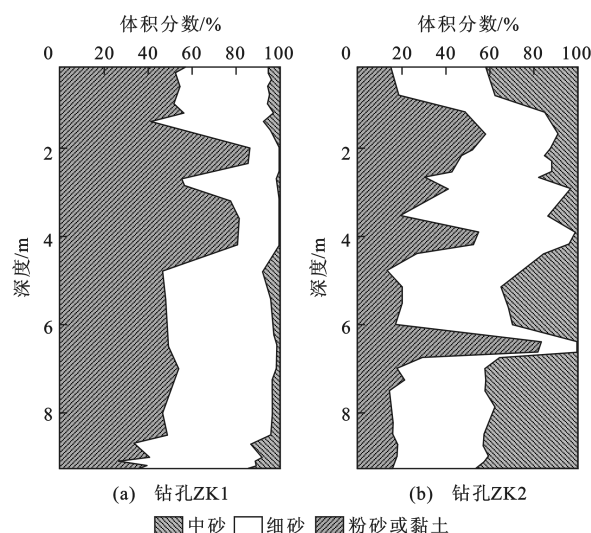


图 3 钻孔 ZK1、ZK2 粒度分布

Fig. 3 Particle Size Distributions in Boreholes ZK1 and ZK2

从图 3 可以看出:钻孔 ZK1 中粉砂或黏土(粒径小于  $0.0063 \text{ mm}$ )体积分数平均为 54.8%,细砂(粒径介于  $0.063 \sim 0.2 \text{ mm}$ )与粉砂或黏土所占体积分数平均为 95.5%;钻孔 ZK2 中粉砂或黏土所占体积分数平均为 31.9%,细砂与中砂(粒径大于  $0.2 \text{ mm}$ )所占体积分数平均为 68.1%。整体来看,钻孔 ZK1 沉积物的粒径小于钻孔 ZK2 沉积物。钻孔 ZK1 中,在 2~5 m 深度的粉砂或黏土与细砂 2 个粒级体积分数之和基本为 100%,在 5~9.25 m 深度的细砂和中砂体积分数增加,粉砂或黏土体积分数有所减少。钻孔



ZK2 中,在 1~3.5 m 深度的粉砂或黏土和中砂粒级体积分数较高,平均为 89.1%,在 5~5.5 m 深度夹有一层薄的黏土层使其粒度分布在此处有突变。

从图 4(a)可以看出:钻孔 ZK1 沉积物的水力传

导系数为  $0.004 \sim 0.027 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ ; 钻孔 ZK2 沉积物的水力传导系数为  $0.005 \sim 0.2 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ , 整体较钻孔 ZK1 高。对比图 3、4 可知,随着埋深的增加,颗粒越小,沉积物的水力传导系数也越小。

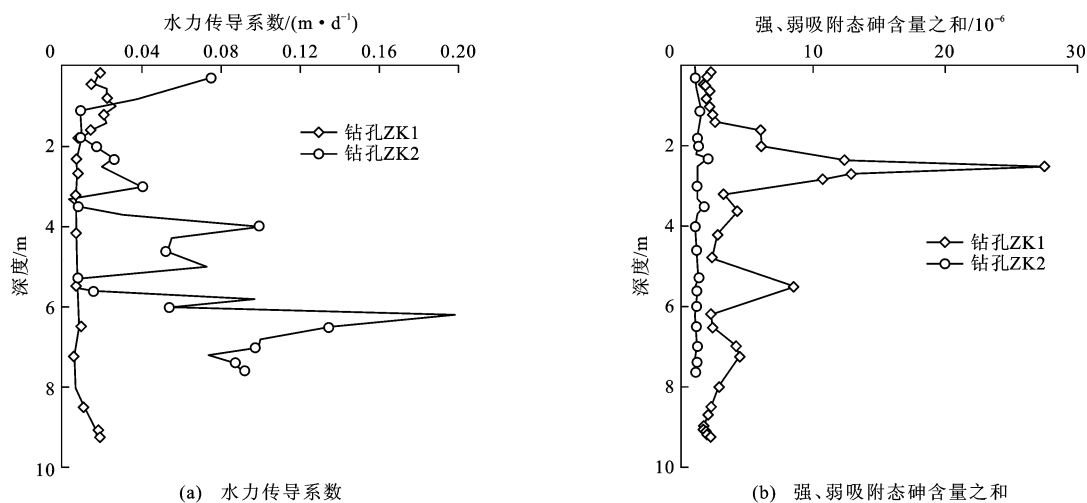


图 4 水力传导系数及强、弱吸附态砷含量之和随深度的变化

Fig. 4 Relationships of Hydraulic Conductivity Coefficient and the Sum of Contents of Strong and Weak Adsorbed Arsenics to Depth

### 3.2 沉积物中砷含量

沉积物总砷的分布见图 5。从图 5 可以发现,高砷区钻孔 ZK1 沉积物中砷含量明显大于低砷区钻孔 ZK2 沉积物。其中,钻孔 ZK1 沉积物中砷含量(质量分数,下同)介于  $(2.23 \sim 102) \times 10^{-6}$ , 钻孔 ZK2 介于  $(1.48 \sim 7.58) \times 10^{-6}$ 。在钻孔 ZK1 中 2.50 m 深度处,样品 ZK1-12 中砷含量达到最大值,为褐色黏土质粉细砂。在钻孔 ZK2 中 3.5 m 深度处,样品 ZK2-13 中砷含量达到最大值,为灰黑色粉细砂。在垂直剖面上,钻孔 ZK1 沉积物中砷含量分

布不均匀,总体呈先增大后减小的趋势,钻孔 ZK2 沉积物中砷含量整体分布较均匀,在整个剖面上都较小。另外,Tessier 五步提取法中 5 种不同赋存形态砷的总含量与总砷基本吻合。

### 3.3 沉积物中不同赋存态砷

图 6 显示 2 个钻孔沉积物中不同赋存态砷含量的分布。基质态砷和铁/锰氧化物吸附态砷是主要赋存态,而可交换态砷、碳酸盐吸附态砷、有机物或硫化物吸附态砷所占比例较小。总的来说,各赋存态砷含量从大到小依次为:基质态砷、铁/锰氧化物吸附态砷、碳酸盐吸附态砷、有机物或硫化物吸附态砷、可交换态砷。钻孔 ZK1 沉积物中各赋存态含量均大于钻孔 ZK2,因此,可推断沉积物中砷含量的差异可能是地下水高砷分布的原因之一。

可交换态砷是指通过扩散作用和外层络合作用非专属性地吸附在土、腐殖质及其他成分上的砷,对环境变化敏感,易于迁移转化,能被植物吸收。通过离子交换可将可交换态砷从沉积物样品中释放出来。由图 6 可见,2 个钻孔沉积物中可交换态砷含量均较低。钻孔 ZK1 沉积物中可交换态砷含量介于  $(0.058 \sim 0.22) \times 10^{-6}$ , 钻孔 ZK2 沉积物中可交换态砷含量低于  $0.08 \times 10^{-6}$ ,由此可知,钻孔 ZK1 沉积物中可交换态砷含量大于钻孔 ZK2。

碳酸盐吸附态砷是指吸附在碳酸盐矿物上的砷,对环境条件(特别是 pH 值)较敏感。当 pH 值

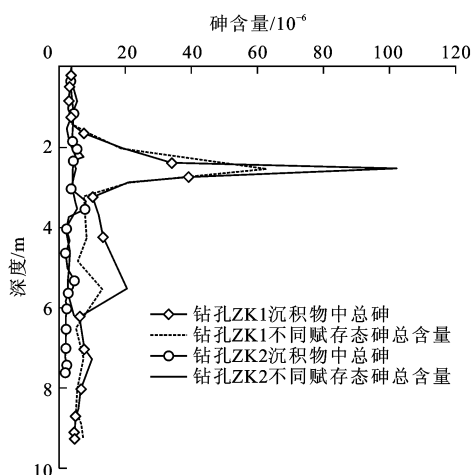


图 5 沉积物中总砷及不同赋存态砷总含量随深度的变化

Fig. 5 Relationships of Total Content of Arsenic and Total Contents of Different Arsenic Occurrence Modes to Depth

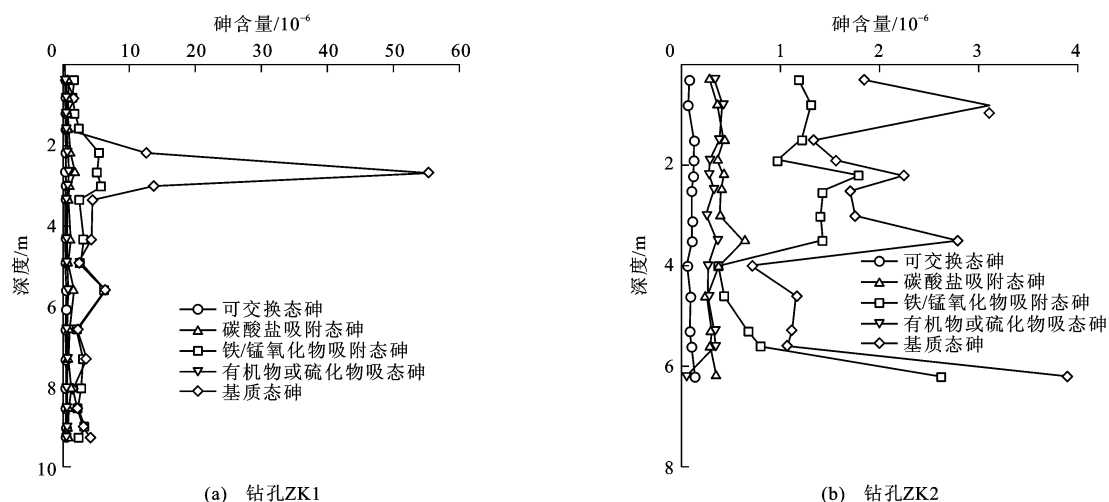


图 6 不同赋存态砷含量随深度的变化

Fig. 6 Relationships of Contents of Different Arsenic Occurrence Modes to Depth

下降时,碳酸盐吸附态砷易释放出来并进入环境;当 pH 值升高时,其与可交换态砷相似。2 个钻孔沉积物中碳酸盐吸附态砷含量较低。钻孔 ZK1 沉积物中碳酸盐吸附态砷含量介于  $(0.058 \sim 0.22) \times 10^{-6}$ ; 钻孔 ZK2 沉积物中碳酸盐吸附态砷含量介于  $(0.2 \sim 0.6) \times 10^{-6}$ , 个别黏土样品高于  $1.0 \times 10^{-6}$ 。

对于铁/锰氧化物吸附态砷,一般情况下,铁/锰氧化物比表面积大,吸附或共沉淀砷的能力较强。2 个钻孔沉积物中,铁/锰氧化物吸附态砷所占平均比例分别为 21.2% 和 39.5% (图 6)。钻孔 ZK1 中铁/锰氧化物吸附态砷含量最高可达  $6.0 \times 10^{-6}$ ; 钻孔 ZK2 中最高为  $1.8 \times 10^{-6}$ 。这表明铁/锰氧化物对砷有较强的结合能力。

有机物或硫化物吸附态砷以不同形式进入或包裹在有机质颗粒上,与有机质螯合或以硫化物形式

存在。在氧化条件下,有机质可以被降解,并释放砷。在钻孔 ZK1 中,除了个别黏土样品的有机物或硫化物吸附态砷含量较高(大于  $1.0 \times 10^{-6}$ ),其他样品平均含量介于  $(0.2 \sim 0.6) \times 10^{-6}$ 。钻孔 ZK2 中有机物或硫化物吸附态砷分布较为均匀,基本上介于  $(0.2 \sim 0.4) \times 10^{-6}$ , 部分样品大于钻孔 ZK1, 部分样品与钻孔 ZK1 基本在一个数量级范围之内。

基质态砷是原生矿物中砷最主要的组成部分,一般存在于硅酸盐、原生矿物和次生矿物等的晶格中,在自然条件下不易释放,能长期稳定在沉积物中,生物可利用性较差。2 个钻孔沉积物中基质态砷平均含量分别为  $8.85 \times 10^{-6}$  和  $1.30 \times 10^{-6}$ , 所占平均比例分别为 69.0% 和 40.3%。

弱吸附态砷是指被土壤胶体吸附或与铁、铝等结合的吸附态砷。从图 7 可以看出,钻孔 ZK1、ZK2

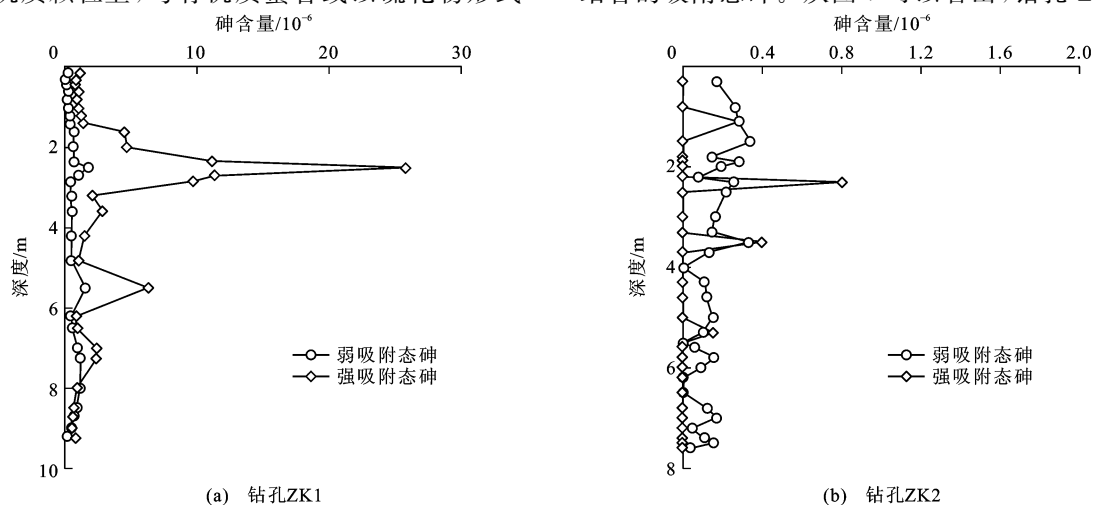


图 7 强、弱吸附态砷含量随深度的变化

Fig. 7 Relationships of Contents of Strong and Weak Adsorbed Arsenics to Depth

沉积物中弱吸附态砷含量均较低。钻孔 ZK1 中弱吸附态砷含量介于  $(0.15 \sim 1.70) \times 10^{-6}$ , 钻孔 ZK2 中低于  $0.35 \times 10^{-6}$ 。总体来说, 钻孔 ZK1 弱吸附态砷含量高于钻孔 ZK2。

强吸附态砷主要是以阴离子形式与土壤中带正电荷的质点相互作用结合。从图 7 可以看出: 钻孔 ZK1 沉积物中强吸附态砷分布不均匀, 含量介于  $(0.70 \sim 25.5) \times 10^{-6}$ , 在整个剖面 1.7~5.5 m 深度处较高; 在钻孔 ZK2 沉积物中强吸附态砷分布较为均匀, 含量最高为  $0.80 \times 10^{-6}$ , 整体显著低于钻孔 ZK1 沉积物。

从图 6、7 可以看出, 钻孔 ZK1 沉积物中可交换态砷含量介于  $(0.058 \sim 0.22) \times 10^{-6}$ , 明显小于弱吸附态砷与强吸附态砷含量总和。交换态砷含量以及弱吸附态砷与强吸附态砷的含量总和在垂直剖面上的变化趋势基本一致, 说明 Keon 分步提取法提取可交换态砷的效果较为显著。从图 4 可以看出, 强、弱吸附态砷含量在水力传导系数较小时相对较大, 在 1.8~3.5 m 深度处强、弱吸附态砷含量在 2 个钻孔中相对较高, 而水力传导系数则相对较低, 因此, 水力传导系数越小, 强、弱吸附态砷含量越高。

Tessier 五步提取法得到的不同赋存态砷含量与铁、锰含量存在一定的相关关系。可交换态砷、碳酸盐吸附态砷和基质态砷含量与铁、锰含量的相关性较差(判定系数小于 0.1), 而铁/锰氧化物吸附态砷和有机物或硫化物吸附态砷含量与铁、锰含量成一定的正相关关系(判定系数大于 0.52)。李月芬等认为吉林省通榆县表层土壤中不同赋存态砷含量从多到少依次为: 残渣态、腐植酸结合态、铁/锰氧化物吸附态、碳酸盐吸附态、水溶态、离子交换态、强有机结合态<sup>[13]</sup>。Guo 等提出铁/锰氧化物矿物在适当的还原条件下可以释放砷进入地下水中<sup>[9]</sup>。根据野外数据可知, 研究区富砷地下水氧化-还原电位小于 0 mV, 地下水处于还原环境, 有利于含水层中砷的释放, 因此, 在还原环境中, 铁/锰氧化物矿物的还原性溶解是地下水中砷富集的一个原因。

## 4 讨 论

### 4.1 沉积物的粒径分布对砷赋存态的影响

沉积物粒径越小, 所含强、弱吸附态砷含量之和越高[图 8(a)、(b)], 铁/锰氧化物吸附态砷含量也越高[图 8(c)、(d)]。由图 3(a)可知, 钻孔 ZK1 中的沉积物颗粒粒级较钻孔 ZK2 小, 基本没有中砂。因此, 在钻孔 ZK1 整个剖面上, 铁/锰氧化物吸附态

砷含量远远大于钻孔 ZK2。沉积物中弱吸附态砷、强吸附态砷、铁/锰氧化物吸附态砷含量在粒径较小的沉积物中较大。一般而言, 沉积物颗粒越小, 所含黏土矿物、铁/锰氧化物矿物含量越高。这些矿物能够有效吸附砷, 一方面使强、弱吸附态砷含量增加, 另一方面使沉积物中铁/锰氧化物吸附态砷等含量升高。Kumar 等在印度恒河平原发现, 埋深为 4.57~7.62 m 之间的沉积物主要为黏土和粉砂, 且含有较多的铁/锰氧化物矿物和黑云母物矿物, 沉积物中砷含量也较高<sup>[24]</sup>。

### 4.2 水动力条件对沉积物中砷赋存态的影响

由图 9 可以看出: 在水力传导系数较小时, 铁/锰氧化物吸附态砷含量, 强、弱吸附态砷含量之和及各赋存态砷总含量都明显升高; 当水力传导系数较大时, 各吸附态砷含量明显降低。由于钻孔 ZK1 中水力传导系数整体较小, 且分布均匀, 所以钻孔 ZK1 沉积物中铁/锰氧化物吸附态砷含量以及强、弱吸附态砷含量之和都明显高于钻孔 ZK2。总体而言, 水力传导系数越高, 各吸附态砷含量越低。在对孟加拉国的研究中发现, 水动力条件越好, 地下水对含水层的冲刷作用越强烈<sup>[23-24]</sup>, 含水层沉积物中吸附态砷含量越低。当含水层水力传导系数较低时, 冲刷作用较弱, 沉积物中不同吸附态砷含量就越高。

根据野外所测数据可知, 四井子乡附近地下水水位埋深较浅(浅于 3 m)。该地区采用地下水灌溉, 地下水水位波动加速了对沉积物的淋滤作用<sup>[25-28]</sup>, 而在上覆 2~5.5 m 深度的沉积物中, 强、弱吸附态砷含量最高。因此, 通过充分的水-岩相互作用, 沉积物中的强、弱吸附态砷易释放进入地下水, 这是地下水中富集砷的一个重要途径。此外, Guo 等提出, 补给区地表水和大气降水快速的补给可以为含水层补充氧气<sup>[29-30]</sup>。钻孔 ZK1 沉积物的水力传导系数整体较钻孔 ZK2 要小得多。钻孔 ZK1 含水层的水动力条件较差, 导致在钻孔 ZK1 附近地下水循环受阻, 不利于氧气进入含水层, 使得含水层中形成一个相对还原的环境。在野外采集地下水样品时, 所测地下水氧化-还原电位低于 0 mV 也可证实这一点。此外, 钻孔 ZK1 中铁/锰氧化物吸附态砷含量较钻孔 ZK2 高, 且为沉积物中砷的主要赋存态。这些砷的赋存态特征为沉积物中砷的释放提供了物质基础和环境条件。在还原环境中, 这些铁/锰氧化物吸附态砷易释放出来, 进入地下水。因此, 沉积物中铁/锰氧化物的还原性溶解是地下水中砷来源的一个重要途径, 对四井子乡浅层地下水中

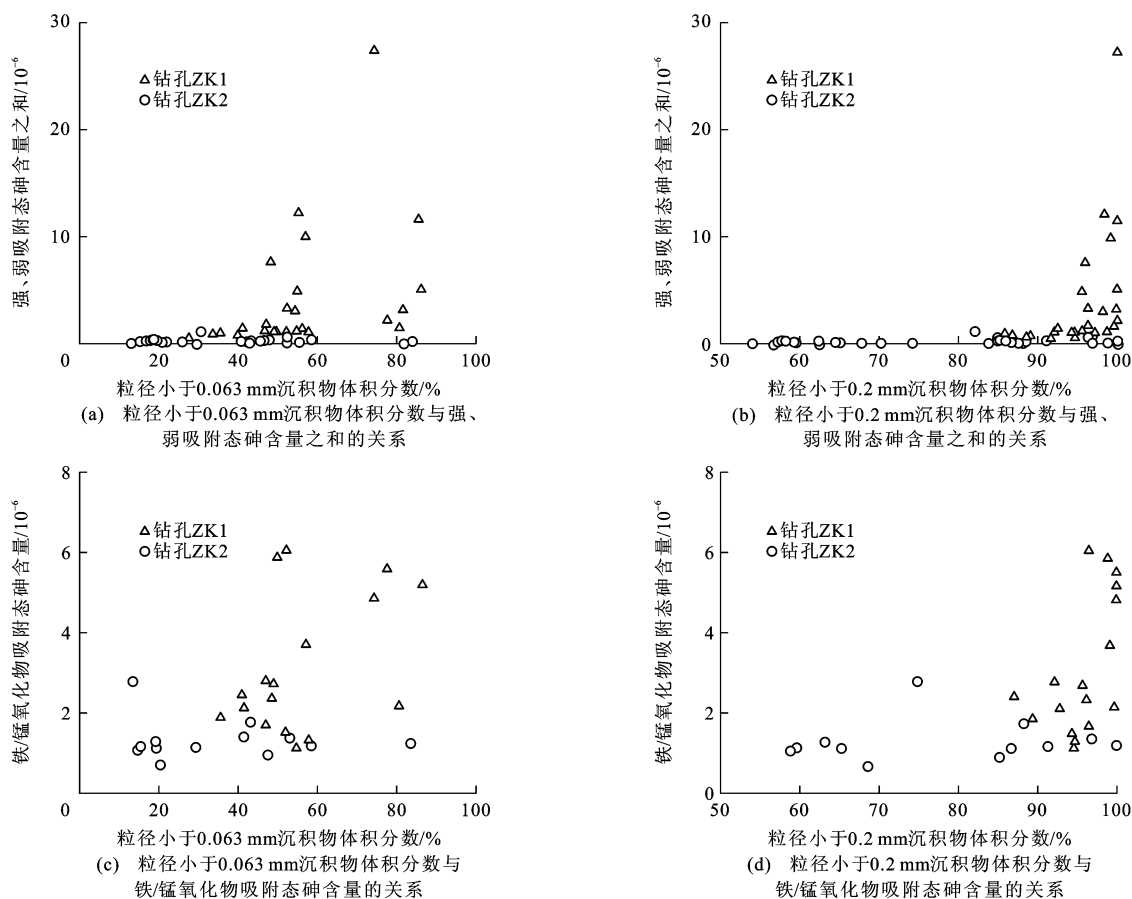


图8 沉积物粒径与不同赋存态砷含量的关系

Fig. 8 Relationships Between Particle Size of Sediment and Contents of Different Arsenic Occurrence Modes

砷的富集贡献较大。

## 5 结 语

(1) 松嫩平原西部地区沉积物中砷赋存态由多到少分别为基质态、铁/锰氧化物吸附态、碳酸盐吸附态、有机物或硫化物吸附态、可交换态。铁/锰氧化物吸附态砷与基质态砷含量之和约占总砷 80%，铁/锰氧化物吸附态是除基质态外的主要赋存态。高砷区沉积物的各赋存态砷含量整体高于低砷区。

(2) 沉积物中砷含量与铁、锰含量呈显著正相关关系。此外，铁/锰氧化物吸附态砷含量与铁、锰含量呈显著正相关性，说明沉积物中的砷主要与铁/锰氧化物结合。

(3) 高砷区沉积物的颗粒粒径和水力传导系数整体较低砷区小。沉积物中粉砂或黏土含量越大，沉积物颗粒越小，其水力传导系数越低，各赋存态砷含量越高。在高砷区钻孔中，埋深为 2.5 m 处沉积物中粉砂和黏土体积分数占 86%，其赋存态砷总含量达到最高 ( $63.1 \times 10^{-6}$ )，水力传导系数较低 ( $0.00603 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ )。

(4) 沉积物粒度分布和含水层的水动力条件通过影响沉积物中砷的赋存态分布，控制高砷地下水的形成。在低水力传导系数、高砷含量的含水层中，砷主要通过 2 个途径富集于地下水中：一是沉积物中强、弱吸附态砷在充分的淋滤作用下，通过水-岩相互作用进入到地下水中；二是高砷区水动力条件较差，地下水与地表水的循环被阻隔，含水层中形成了一个相对还原的环境，使得铁/锰氧化物矿物发生还原性溶解。

## 参考文献：

### References :

- [1] 贾永锋, 郭华明. 高砷地下水研究的热点及发展趋势[J]. 地球科学进展, 2013, 28(1): 51-61.  
JIA Yong-feng, GUO Hua-ming. Hot Topics and Trends in the Study of High Arsenic Groundwater[J]. Advances in Earth Science, 2013, 28(1): 51-61.
- [2] 郭华明, 郭琦, 贾永锋, 等. 中国不同区域高砷地下水化学特征及形成过程[J]. 地球科学与环境学报, 2013, 35(3): 83-96.  
GUO Hua-ming, GUO Qi, JIA Yong-feng, et al.



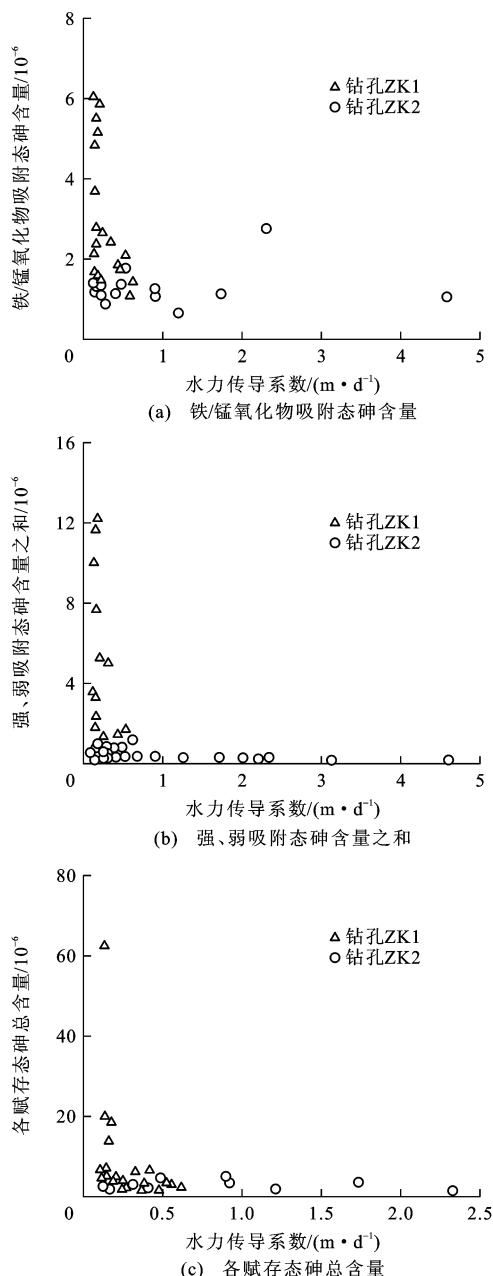


图 9 水力传导系数与沉积物中不同赋存态砷含量的关系

Fig. 9 Relationships Between Hydraulic Conductivity Coefficient and Contents of Different Arsenic Occurrence Modes in Sediment

Chemical Characteristics and Geochemical Processes of High Arsenic Groundwater in Different Regions of China[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2013, 35(3): 83-96.

- [3] MCARTHUR J M, BANERJEE D M, HUDSON-EDWARDS K A, et al. Natural Organic Matter in Sedimentary Basins and Its Relation to Arsenic in Anoxic Ground Water: The Example of West Bengal and Its Worldwide Implications[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(8): 1255-1293.

- [4] SAHA D, SAHU S, CHANDRA P C. Arsenic-safe Alternate Aquifers and their Hydraulic Characteristics in Contaminated Areas of Middle Ganga Plain, Eastern India[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 175(1/2/3/4): 331-348.
- [5] GUO H M, ZHANG B, WANG G C, et al. Geochemical Controls on Arsenic and Rare Earth Elements Approximately Along a Groundwater Flow Path in the Shallow Aquifer of the Hetao Basin, Inner Mongolia [J]. Chemical Geology, 2010, 270(1/2/3/4): 117-125.
- [6] 高存荣, 刘文波, 刘滨, 等. 河套平原第四纪沉积物中砷的赋存形态分析[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 760-770.
- GAO Cun-rong, LIU Wen-bo, LIU Bin, et al. Modes of Occurrence of Arsenic in Quaternary Sediments of the Hetao Plain[J]. Geology in China, 2010, 37(3): 760-770.
- [7] NICKSON R, MCARTHUR J, BURGESS W, et al. Arsenic Poisoning of Bangladesh Groundwater[J]. Nature, 1998, 395: 338.
- [8] MCARTHUR J M, RAVENSCROFT P, SAFIULLA S, et al. Arsenic in Groundwater: Testing Pollution Mechanisms for Sedimentary Aquifers in Bangladesh[J]. Water Resources Research, 2001, 37(1): 109-117.
- [9] GUO H M, YANG S Z, TANG X H, et al. Groundwater Geochemistry and Its Implications for Arsenic Mobilization in Shallow Aquifers of the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. Science of the Total Environment, 2008, 393(1): 131-144.
- [10] TANG J, BIAN J M, LI Z Y, et al. A Study on Arsenic Distribution Characteristics in Groundwater of Western Jilin Province, P. R. China[C] // IEEE. The 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE). Chengdu: IEEE, 2010: 90-95.
- [11] BIAN J M, TANG J, ZHANG L S, et al. Arsenic Distribution and Geological Factors in the Western Jilin Province, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 112: 347-356.
- [12] GUO H M, ZHANG D, WEN D G, et al. Arsenic Mobilization in Aquifers of the Southwest Songnen Basin, P. R. China: Evidences from Chemical and Istopic Characteristics[J]. Science of the Total Environment, 2014, 490: 590-602.
- [13] 李月芬, 王冬艳, 汤洁, 等. 吉林西部土壤砷的形态分布及其与土壤性质的关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3): 516-522.
- LI Yue-fen, WANG Dong-yan, TANG Jie, et al. Speci-

- ation of Soil Arsenic and Its Correlation with Soil Properties in Western Jilin Province, China[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2012, 31(3): 516-522.
- [14] 邴智武. 松嫩平原地下水氟、砷的富集规律及影响因素研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- BING Zhi-wu. Study on the Enrichment Laws and Influencing Factors of Arsenic and Fluoride in Groundwater in the Songnen Plain[D]. Changchun: Jilin University, 2009.
- [15] LI Z Y, YANG Z M, BIAN J M. Safety Assessment on Drinking Water Based on Database System in Endemic Area in West of Jilin Province[C]// IEEE. The 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE). Chengdu: IEEE, 2010: 105-109.
- [16] 卞建民, 汤洁, 封灵, 等. 吉林西部砷中毒区水文地球化学特征[J]. *水文地质工程地质*, 2009, 36(5): 80-83.
- BIAN Jian-min, TANG Jie, FENG Ling, et al. Hydrogeochemical Characteristics in the Arsenic Poisoning Area in Western Jilin Province[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2009, 36(5): 80-83.
- [17] 封灵. 吉林西部砷中毒病区地下水砷的赋存及富集规律研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- FENG ling. Research on the Regulation of Arsenic Storage and Enrichment in the Groundwater in the Arsenic Poisoning Area in Western Jilin Province[D]. Changchun: Jilin University, 2007.
- [18] 卞建民, 查恩爽, 汤洁, 等. 吉林西部砷中毒区高砷地下水反向地球化学模拟[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2010, 40(5): 1098-1103.
- BIAN Jian-min, ZHA En-shuang, TANG Jie, et al. Inverse Geochemical Modeling of Arsenic Groundwater at Arseniasis Area in the Western of Jilin Province[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2010, 40(5): 1098-1103.
- [19] 佟建冬, 卢振明, 张秀丽, 等. 吉林省饮水高砷区成人砷中毒病情调查[J]. *中国地方病学杂志*, 2006, 25(5): 529-531.
- TONG Jian-dong, LU Zhen-ming, ZHANG Xiu-li, et al. Investigation on Arsenic Poisoning in High Arsenic Areas with Drinking Water in Jilin Province[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2006, 25(5): 529-531.
- [20] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [21] KEON N E, SWARTZ C H, BRABANDER D J, et al. Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(13): 2778-2784.
- [22] VAN GEEN A, ZHENG Y, GOODBRED S, et al. Flushing History as a Hydrogeological Control on the Regional Distribution of Arsenic in Shallow Groundwater of the Bengal Basin[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(7): 2283-2288.
- [23] STUTE M, ZHENG Y, SCHLOSSER P, et al. Hydrological Control of As Concentrations in Bangladesh Groundwater[J]. *Water Resources Research*, 2007, 43(9): W09417.
- [24] KUMAR P, KUMAR M, RAMANATHAN A L, et al. Tracing the Factors Responsible for Arsenic Enrichment in Groundwater of the Middle Gangetic Plain, India: A Source Identification Perspective[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, 32(2): 129-146.
- [25] WEINMAN B, GOODBRED J S L, ZHENG Y, et al. Contributions of Floodplain Stratigraphy and Evolution to the Spatial Patterns of Groundwater Arsenic in Araihazar, Bangladesh[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2008, 120(11/12): 1567-1580.
- [26] NEIDHARDT H, BERNER Z, FREIKOWSKI D, et al. Influences of Groundwater Extraction on the Distribution of Dissolved As in Shallow Aquifers of West Bengal, India[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 941-950.
- [27] FENDORF S, MICHAEL H A, VAN GEEN A. Spatial and Temporal Variations of Groundwater Arsenic in South and Southeast Asia[J]. *Science*, 2010, 328: 1123-1127.
- [28] NEUMANN R B, ASHFAQUE K N, BADRUZZAMAN A B M, et al. Anthropogenic Influences on Groundwater Arsenic Concentrations in Bangladesh[J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3(1): 46-52.
- [29] GUO H M, ZHANG B, LI Y, et al. Hydrogeological and Biogeochemical Constrains of Arsenic Mobilization in Shallow Aquifers from the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(4): 876-883.
- [30] HARVEY C F, ASHFAQUE K N, YU W, et al. Groundwater Dynamics and Arsenic Contamination in Bangladesh[J]. *Chemical Geology*, 2006, 228(1/2/3): 112-136.