

高砷地下水的反向地球化学模拟:以中国吉林砷中毒病区为例

汤 洁 卞建民 李昭阳 王晨野

(吉林大学 环境与资源学院, 吉林 长春 130012)

提要:饮水型砷中毒分布在中国台湾、新疆、内蒙、山西、吉林等地。笔者采用 GIS 的空间数据叠加技术、化验测试与环境模拟技术,进行了地下水砷的反向地球化学模拟研究。研究表明,受构造运动控制,低洼地带堆积了巨厚的粉砂淤泥质沉积物和富含有机质的湖积物,为砷的赋存提供了空间。地下水砷的富集受水中 Fe 、 Mn 、 pH 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Se 的影响,其中,重碳酸钙型水中砷含量最低,氯化物重碳酸钠型水砷含量最高。臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等含铁、含锰矿物在进入地下水的溶解过程中,形成铁(锰)氧化物和砷化合物(砷酸盐或亚砷酸盐)。随着 Eh 降低,氧化物被还原形成更为活泼的离子组分,吸附在氧化物表面的砷化合物随之解吸,还原环境有利于砷从沉积物中向水中溶解、迁移。研究结果为实施安全供水提供了重要依据。

关 键 词:砷中毒;水化学环境;分布规律;聚类分析;反向地球化学模拟

中图分类号:P641.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2010)03-0754-06

1 前 言

中国幅员辽阔,自然环境复杂,饮水型砷中毒主要分布在台湾、新疆、内蒙、山西、吉林等地,具有分布广,危害大的特点^[1-3]。地下水中砷的迁移和富集与沉积环境、水文地质条件和水化学环境等关系密切^[4-5]。开展地下水中砷迁移转化规律研究,对于有针对性的实施安全饮水工程,意义重大。

2 研究区环境背景

吉林西部位于松嫩平原的西南部,地理坐标为 $121^\circ 38' \sim 126^\circ 17' \text{E}$, $43^\circ 53' \sim 46^\circ 18' \text{N}$,土地面积为 $46\,897.37 \text{ km}^2$ 。该区属北温带半干旱大陆性气候,多年平均降水量 400 mm ,蒸发量 $1\,800 \text{ mm}$ 。地势东、南、西三面高,北部和中部较低,地形似簸箕状。作为中、新生代松辽巨型断陷盆地的一部分,区内沉积了

厚约 $5\,000 \text{ m}$ 的内陆河湖相沉积,形成一个巨大的较完整的含水系统,分布有第四系孔隙潜水和承压水、新近系大安组、泰康组孔隙裂隙承压水和白垩系裂隙孔隙承压水。在天然情况下,各含水层之间在水平或垂直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、阻水断层和区域性稳定的地下水分水岭(盆地南缘)组成。受特定的沉积环境和强烈蒸发等因素的影响,浅层地下水氟含量普遍较高,潜水电氟含量一般在 $1.5 \sim 3.0 \text{ mg/L}$,最高达 $10.0 \sim 28.0 \text{ mg/L}$,形成了潜水高氟、承压水低氟的水化学场,导致氟中毒大范围流行。

吉林西部是于 2002 年发现的砷中毒新病区,砷中毒主要分布在通榆县和洮南市,当地居民大多以潜水作为饮水水源,部分饮用承压水。根据吉林省地方病第一防治研究所 2002—2005 年地方性砷中毒的流行病学调查研究表明,研究区已调查 $4\,903$ 人,

收稿日期:2010-03-05;改回日期:2010-04-08

基金项目:中国地质调查局地质大调查项目(1212010634701)、吉林省地质调查局项目(1212010511208)及吉林省环境保护厅项目(20070101)联合资助。

作者简介:汤洁,女,1957 年生,博士,教授,博士生导师,主要从事环境与健康、生态环境系统与信息管理研究;E-mail:tangjie@jlu.edu.cn。

男 2 415 人,女 2 488 人,发现有不同程度的掌跖部角化、皲裂、皮肤色素沉着的患者 93 人,占调查人数的 1.90%,其中年龄最小 6 岁,最大 80 岁。广大群众深受砷中毒和氟中毒的危害,身心健康受到威胁^[9]。

3 数据来源与研究方法

3.1 数据来源

笔者分别于 2006 年 6—7 月和 2007 年 7—8 月在研究区进行了野外调查和样品采集,针对研究区的地貌、地质和水文地质条件,充分利用区域地球化学环境调查成果和流行病学资料,将 GPS 定位与地形图相结合进行水样点布设。采用瞬时采样法采集了第四系潜水、第四系白土山组承压水、新近系承压水的水样,共 196 份。取样前先用待取水洗涤装样瓶和塞子 3~5 次,然后把取样瓶沉入水下 30 cm 处取样。样品贮存于带内塞螺口的聚乙烯塑料壶内或玻璃瓶内,容积为 1.5 L。平行样应与原样同时采集、处理,并加入 10 mL (1+1)HNO₃ 摇匀,石蜡密封。水样测试项目包括 pH、Eh、Cl⁻、游离 CO₂、硫酸根(SO₄²⁻)、碳酸氢根(HCO₃⁻)、碳酸根(CO₃²⁻)、钾离子(K⁺)、钠离子(Na⁺)、钙离子(Ca²⁺)、镁离子(Mg²⁺)、总硬度、溶解性总固体(TDS)、COD、铵根(NH₄⁺)、全铁(TFe)、硝酸根(NO₃⁻)、亚硝酸根(NO₂⁻)、氟离子(F⁻)、磷酸根(PO₄³⁻)、硒(Se)、砷(As)、三价砷(As³⁺)、五价砷(As⁵⁺)、锰(Mn)、腐殖酸(OH⁻),共 26 项。含水层岩石样品的“可能矿物相”根据《吉林西部低平原地下水含氟状况及防氟改水研究》中提供的数据^①。

3.2 测试方法与精度

对上述样品中的常量元素(Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、PO₄³⁻、NO₃⁻及 Ca²⁺、Mg²⁺、总硬度等)分析主要采用容量法,F⁻采用离子选择电极法,K⁺和 NH₄⁺采用分光光度法,要求检出限为 0.01 mg/L。总砷、三价砷、五价砷采用原子荧光法,检出限为 0.001 mg/L。Cu、Zn 的测定选择等离子质谱仪,检出限为 0.001 mg/L。Se 和 TFe 的测定采用原子吸收法,要求检出限达到 0.01 μg/L。

样品分析质量按照 GB/T 7468—GB/T 7494 水质分析方法系列标准、GB/T 11889—GB/T 11914 水质分析方法系列标准以及 GB/T 13192—13905 水质分析方法系列标准。水砷超标上限为 0.01 mg/L 和

0.05 mg/L,执行生活饮用水水质标准(GB5749—2006)。其中水质常规指标及限值中有毒理指标砷为 0.01 mg/L,农村小型集中式供水和分散式供水部分水质指标及限值为 0.05 mg/L。

3.3 研究方法

运用水文地球化学、水文地质学、构造地质学、环境化学的基本理论和方法,结合研究区地质构造、水文地质分区、地质、地貌等图件和化验测试结果,应用 GIS 的空间数据叠加分析技术和环境模拟技术,进行水化学环境特征与砷中毒的关系研究^[7];在此基础上,应用 SPSS 数理统计进行水砷与其他化学组分关系的聚类分析,采用 PHREEQC 软件进行反向地球化学模拟,以揭示地下水中砷的迁移、转化规律^[8-10]。

4 结果分析

4.1 水砷分布规律

地下水样测试结果的统计与分析结果表明,潜水中水砷含量均值为 0.018235 mg/L,第四系承压水为 0.032322 mg/L,古—新近系承压水为 0.025161 mg/L。地下水中的砷主要富集在 10~100 m 的含水层中。其中 50~80 m 井段砷浓度较高,水砷平均值 0.04323 mg/L,最高达 0.1524 mg/L。20~50 m 地段大于 0.01 mg/L 水样的检出率达 45.93%,80~100 m 深度范围内砷检出率为 45%。区内地下水高砷区主要分布在通榆县和洮南市,以通榆县最为严重,大于 0.01 mg/L 的水样占总样品的 72.15%。潜水和承压水水砷分布见图 1 和图 2。从区域上看,受构造运动控制,低洼地带堆积了巨厚的粉砂淤泥质沉积物和富含有机质的湖积物,为砷的赋存提供了空间,从盆地边缘至中心,形成了砷元素淋滤→迁移→富集的环境特征,砷的分布呈现西北低,东、东北、东南部高的分布规律。高砷水主要分布于霍林河、洮儿河盲尾散流地带,包括洮南市南部的大通、向阳一带,通榆县中部和北部的河间洼地以及低平原区的二龙、开通、四井子、羊井子、乌兰花等 10 个乡镇。

从水化学特征分析,地下水中 ΣAs 含量变化与地下水水化学类型存在一定关系。研究区西北部山前冲积、坡积扇缘带,水化学类型以 HCO₃-Ca 为主,总溶解性固体较低,地下水中总砷含量也最低;

①《吉林省西部低平原地下水含氟状况及防氟改水研究》课题组, 1985。

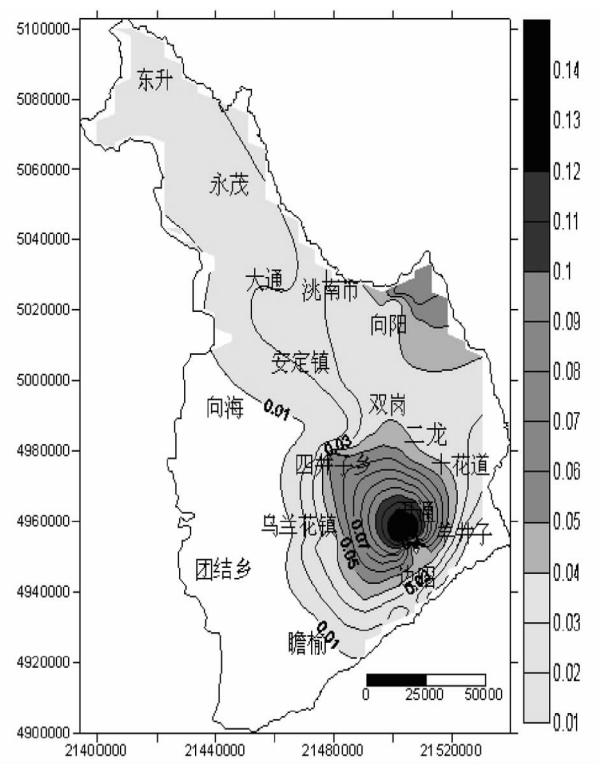


图 1 潜水水砷(mg/L)分布图

Fig.1 Distribution of arsenic content in phreatic water

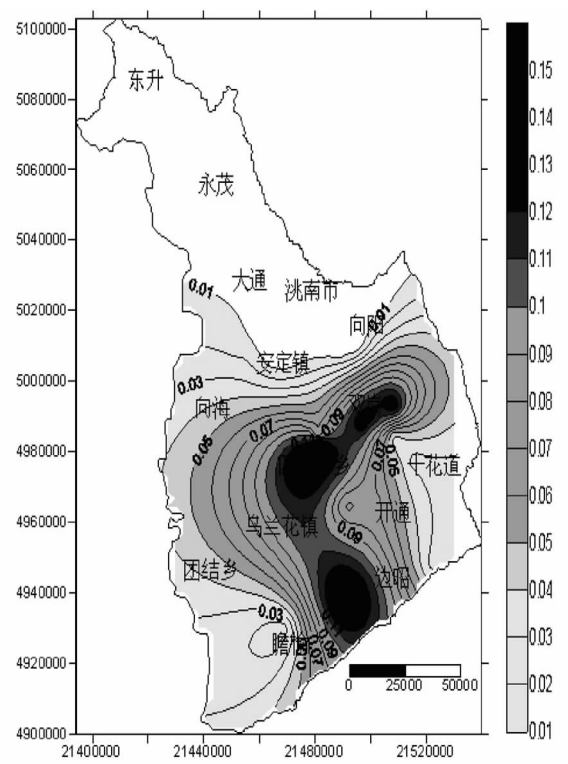


图 2 承压水水砷(mg/L)分布图

Fig.2 Distribution of arsenic content in confined water

扇缘至平原过渡带,水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-Na Mg}$ 为主,总溶解性固体较高,地下水中总砷含量较高;低平原区滞流带,水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{Cl-Na}$ 型,地下水中总砷含量达到最高。

4.2 聚类分析与相关分析

应用 SPSS 数理统计软件的聚类分析和相关分析功能,进行了地下水中砷与其他化学组分的聚类分析和相关分析,聚类分析结果见图 3~4。潜水样品按统一标尺 20 可以分为 2 类: ΣAs 和总 Fe、Mn 为一类,另一类为 HCO_3^- 、磷酸盐、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 、pH 和 F^- ;承压水亦可分为两大类:一类是 ΣAs 、 HCO_3^- 、Fe,另一类为 Cl^- 、TDS、总硬度、Se、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、pH 和 F^- 。

相关分析结果表明,As 与 Fe、 HCO_3^- 、Mn、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 和 TDS 呈显著正相关关系,相关系数分别为 0.947、0.928、0.870、0.855、0.727 和 0.717,即随总砷含量的增加,地下水中铁、锰、氯离子、磷酸盐、重碳酸的含量也相应增加。总砷含量与 SO_4^{2-} 、Se 呈显著负相关关系,相关系数为 -0.684 和 -0.6,低浓度的硫酸根指示高砷地下水为还原环境,水中大量的 SO_4^{2-} 被还原成了硫化氢气体,有利于地下水中砷的富集。此外,

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)

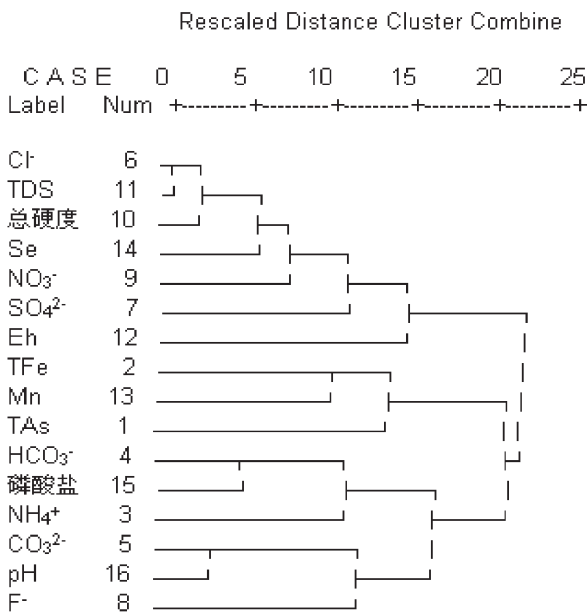


图 3 潜水化学组分聚类图

Fig.3 Cluster map of hydrogeochemical components in phreatic water

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)

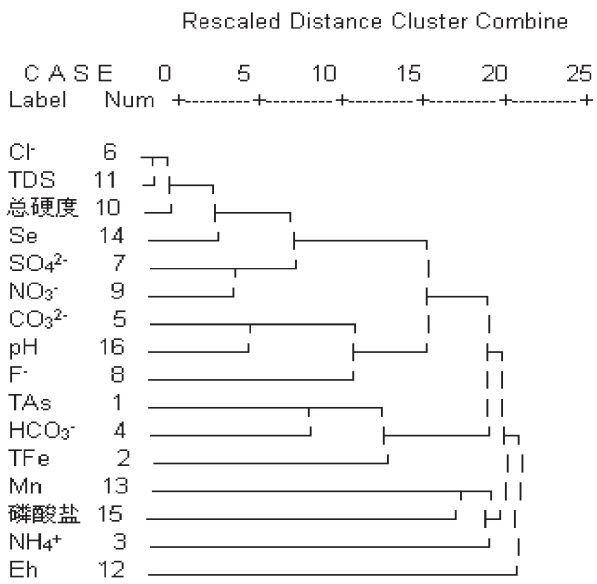


图 4 承压水化学组分聚类图

Fig.4 Cluster map of hydrogeochemical components in confined water

总砷含量还与总溶解性固体密切相关,高砷地下水中总溶解性固体也相应增加。

4.3 反向地球化学模拟

反向地球化学模拟是依据观测到的化学资料,确定系统中所进行的水-岩反应,从而对观测到的水化学资料做出解释。本文应用 PHREEQC 软件,针对 2005 年地下水流场特征和 2006 年、2007 年的水化学分析测试数据,选择 A-A'和 B-B'二条承压水水流路径(图 5)。分析稳定状态的地下水系统中水文地球化学演化过程,进行了反向地球化学模拟研究,以此定量确定地下水中砷的迁移、富集规律。

选取地下水中的主要离子成分以及对本区地下水中砷富集有明显影响的 Fe、Mn 离子,作为模拟初始数据。通过反向地球化学模拟模型的计算,得出路径 A-A'和 B-B'不同水样点之间的质量传输和交换结果,分析可知臭葱石(FeAsO₄·2H₂O)矿物、盐岩(NaCl)、含铁元素的赤铁矿(Fe₂O₃)、针铁矿(FeO(OH))、菱铁矿(FeCO₃)、含锰元素的方铁锰矿(Mn₂O₃)通过溶解作用进入地下水中,形成铁(锰)氧化物和氢氧化物以及砷化合物(砷酸盐或亚砷酸盐)。

随着地下水径流变缓,蒸发浓缩作用增强,pH 值增高,加之低洼、封闭的地形使地下水环境变为还原环境,使铁(锰)氧化物和氢氧化物被还原形成

表 1 地下水水质(mg/L)测试分析结果表

Table 1 Analytical results of groundwater samples (mg/L)

项目	路径 1			路径 2		
	TYW-17	TYW-2	TYW-7	TYSI-10	TYSI-29	TYSI-23
ΣAs	0.18278	0.07842	0.06011	0.10986	0.07522	0.03415
Na ⁺	95	112	145	115	98	292
Ca ²⁺	62.95	57.79	54.7	55.54	41.38	34.85
Fe	1.6	0.74	0.29	0.32	0.25	0.12
Mg ²⁺	34.42	28.79	41.3	33.02	40.94	44.91
CO ₃ ²⁻	9.76	9.76	13.01	26.26	26.24	42.66
Cl ⁻	12.77	30.44	162	15.85	12.88	100.04
SO ₄ ²⁻	11.1	25.3	60.1	20.8	24.9	37.1
F ⁻	1.25	1.02	0.85	2.50	1.42	1.35

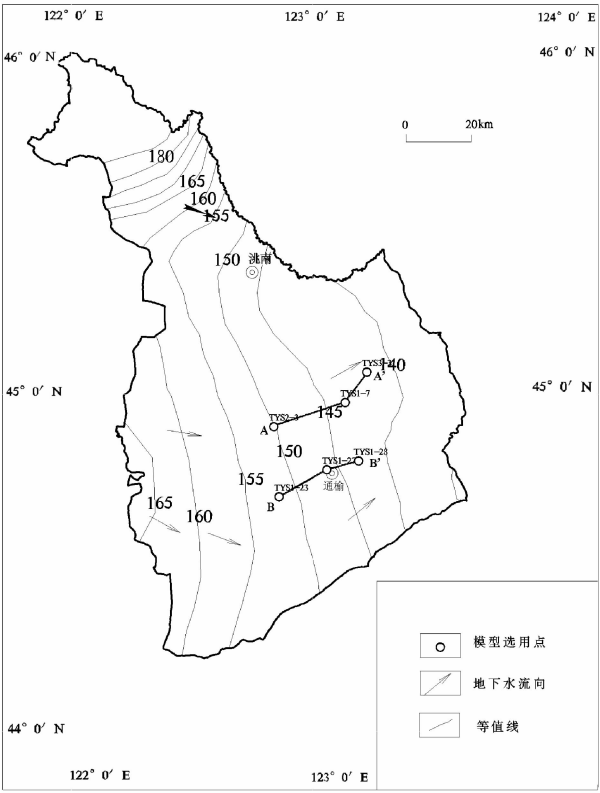


图 5 反向模拟路径示意图

Fig.5 Sketch map of the inversed simulation path

更为活泼的离子组分溶入地下水,吸附在它们表面的砷化合物也随着进入地下水中,并富集。同时地下水中矿化度增高,使得地下水中 Na⁺、Cl⁻含量增高,含 NaCl 的盐岩也发生溶解。模拟结果进一步证实了地下水中砷与铁、锰元素具有相关性。

5 结 语

中国是一个砷中毒高发且影响范围较广的国家,内蒙、山西和吉林砷中毒病区的发现仅有十多年的历史,但几乎都与居民改换饮水水源有关。因人口增加,对水资源的需求量扩大,病区越来越多的居民饮用含砷量较高的地下水,进而发展成为大范围的病区。砷中毒的流行告诫人们对生存环境和饮水水源必须要进行研究和慎重选择。

本文运用国际最新版本的 PHREEQC 模拟软件,建立了砷在地下水中迁移的综合地下水环境模型,反向水文地球化学模拟结果说明,该模型可很好地解释砷元素迁移、转化规律。根据研究区的环境特征和高砷、高氟水重叠分布的特点,病区应加强对深层地下水的监测和调查,保证安全的饮水水源。在找不到可以饮用的低砷水源情况下,可采取对现有水源进行降砷处理的方法,以达到安全供水、消除砷中毒威胁的目的。

参考文献(References):

[1] WHO. Inorganic arsenic compounds other than arsine health and safety guide [J]. Geneva:WHO, 1992:25-28.

[2] 林年丰. 医学环境地球化学 [M]. 长春: 吉林科技出版社, 1991: 186-200.

Lin Nianfeng. Medical Environmental Geochemistry [M]. Changchun:Jilin Technology and Science Publishing House, 1991: 186-200(in Chinese).

[3] Lin Nianfeng, Tang Jie, Bian Jianmin. Characteristics of environmental geochemistry in the arseniasis area of the Inner

Mongolia of China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2002, 24(3):249-259.

[4] Tang Jie, Lin Nianfeng. Some problems of ecological environmental geology in arid and semiarid areas of China [J]. Environmental Geology, 1995, 26(1):64-67.

[5] 林年丰, 汤洁. 我国砷中毒病区的环境特征研究 [J]. 地理科学, 1999, (2):135-139.

Lin Nianfeng, Tang Jie. The study on environmental charactrestics in arseniasis areas in China [J]. Scientia Geographica Sinica, 1999, (2):135-139.

[6] 卢振明, 佟建冬, 张秀丽, 等.吉林省地方性砷中毒病区分布[J].中国地方病防治杂志, 2004, 19(6):357-358.

Lu Zhenming, Tong Jiandong, Zhang Xiuli, et al. Distribution of the endemic arsenism area of Jilin Province[J]. Chin. J. Ctrl. Endem. Dis., 2004, 19(6):357-358(in Chinese with English abstract).

[7] Whanger P D, Weswing P H, Stoner J C. Arsenic levels in Oregon waters[J]. Environment Health Perspect, 1997, 19:139-143 (in Chinese with English absteact).

[8] 毛晓敏, 刘翔, Barry D A. PHREEQC 在地下水溶质反应运移模拟中的应用[J]. 水文地质工程地质, 2004, (2):20-24.

Mao Xiaomin, Liu Xiang, Barry D A. Application of PHREEQC on solute reactive transport modeling in groundwater [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2004, (2):20-24(in Chinese with English absteact).

[9] 李义连, 杨玉环, 卢学实. 水-岩相互作用模拟的研究进展 [J]. 水文地质工程地质, 2003, (3):95-98.

Li Yilian, Yang Yuhuan, Lu Xueshi. Research advance on modeling study of water-rock interaction [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2003, (3):95-98(in Chinese with English absteact).

[10] Matthew L. Polizzotto, Charles F. Harvey Steven Sutton. Solid-phases and desorption processes of arsenic within Bangladesh sediments[J]. Chemical Geology, 2006 (228):111.

Inverse geochemical modeling of high arsenic groundwater: a case study of the arsenic endemic area in western Jilin Province

TANG Jie, BIAN Jian-min, LI Zhao-yang, WANG Chen-ye

(College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China)

Abstract: A study area in Jilin was selected from lots of arsenic endemic regions, which are mainly distributed in Taiwan, Xinjiang, Inner Mongolia, Shanxi and Jilin. The area is physiogeographically located along the western flank of Songnen plain, and hydrogeochemically regarded as a basin with groundwater generally flowing eastward. A total of 196 groundwater samples were collected, which not only covered the whole study area but also extended to different depths/aquifers that included Quaternary phreatic groundwater, Quaternary Baitushan Formation confined groundwater and Neogene confined groundwater. Cluster analysis was also performed to identify the degree of relationship between each chemical constituent and arsenic by the SPSS statistical package. The result reveals that the distribution of arsenic at the present time has a close relationship with the spatial variation of Fe, Mn as well as Cl^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} and Se. An inverse geochemical model was established to demonstrate the above relationship by using the PHREEQC software. The simulation results have confirmed that the arsenic presence and its distribution in the groundwater of this area result largely from the leaching-migration-accumulation from the edge to the central area of the basin. The dissolution of the redox sensitive ferric oxide compounds and hydrous ferric oxides as well as the arsenic compounds (arsenate or arsenide) is probably the major mechanism for the control of the spatial variation of arsenic in the study area. As groundwater flows stagnantly in the low-lying central area, the afore-mentioned minerals become less stable due to lower Eh and move into the groundwater with relatively high solubility under the lower Eh condition. At the same time, the arsenic complexes adsorbed by these minerals are released and migrate with the movement of the groundwater. It is concluded that the presence of arsenic in the regional groundwater flow regime exhibits the highest concentration in chloride-sodium bicarbonate groundwater in the central area, which is consistent with the above findings and many previous studies in this special field of the international community.

Key words: arsenic; hydrogeochemical environment; arsenic distribution; cluster analysis; inverse geochemical modeling

About the first author: TANG Jie, female, born in 1957, professor and supervisor of doctor candidates, mainly engages in the study of environment and health, environmental system and information management; E-mail: tangjie@jlu.edu.cn.