

河套平原第四纪沉积物中砷的赋存形态分析

高存荣¹ 刘文波² 刘 滨¹ 李金凤³ 李 飞³

(1. 中国地质环境监测院, 北京 100081; 2. 中国地质大学, 北京 100083;

3. 内蒙古巴彦淖尔市水利科学研究所, 内蒙古 临河 015000)

提要:从水-岩相互作用的观点出发, 分析沉积物中砷的含量和存在形态, 把握砷如何溶于地下水是研究高砷地下水形成机理的重要视点之一。笔者通过对岩、土样品的分析、测试和不同介质(水、酸、碱)的溶出实验, 研究了河套平原第四系沉积物中砷的存在形态, 认为河套平原第四系沉积物中的砷主要是以非晶质的胶体形式而存在。沉积物中的砷、铁含量呈明显的正相关关系; X 射线仪和电子显微镜装着的 EDS 分析结果表明, 在砷污染区, 不同深度、不同岩性的钻探岩心样品中均未发现有砷矿物的存在; 岩心中的有机质与砷含量不显示有明显的相关关系, 且含量很低; 沉积物中的砷很容易被碱性水溶液溶解出, 其中对砂质沉积物中砷的溶出率为 87.5%~98.75%, 对粘土类沉积物中砷的溶出率为 72.73%~84.21%, 而该溶液对硫铁矿矿石(砷含量为 87.30 mg/kg)中砷的溶出率仅为 0.02%。

关键词:砷; 胶体; 溶出实验; 赋存形态; 水-岩相互作用

中图分类号: P641.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3657(2010)03-0760-11

1 引 言

砷在古代就为人们所知的元素之一, 也叫做砒霜, 其毒性同样在古代为人们所了解。微量的砷就具有慢性毒性, 所以砷在饮用水中的含量被严格限制, 世界卫生组织倡导的水质标准为 0.01 mg/L^[1], 中国 2008 年发布的新的生活饮用水水质标准也为 0.01 mg/L, 但是农村小型集中式供水和分散式供水水质标准为 0.05 mg/L^[2]。近年来, 世界各国地下水砷污染日益严重, 特别是在亚洲的发展中国家, 随着人口增长, 经济发展, 许多地区的农民自行打井饮用地下水, 造成众多的以皮肤病为主, 有的甚至发展成肝癌等病症的砷中毒患者, 给地区居民的身体健康和生活水平的提高带来了严重的危害^[3-9]。

砷在自然界中虽然只是微量, 却是几乎所有的地质体中都含有的元素之一。在不同的地质体中有不同的存在形态, 在岩石中绝大部分是以矿物或伴生矿物的形态而存在, 在作为地下水容器的第四系沉积物中是以怎样的形态而存在? 又是经过怎样的

途径进入地下水中, 造成地下水砷污染? 在砷所具有的化学性质中有没有溶于地下水的理由? 通过分析研究这些问题, 能否将地下水砷污染的形成机制明了化, 特设计本研究课题。笔者以内蒙古河套平原地下水砷污染区^[10-11]为典型事例, 从水-岩石相互作用的观点出发, 分析了沉积物中砷的含量和存在形态。

2 河套平原第四纪沉积环境及沉积物特征

河套平原在地质构造上属于华北地台鄂尔多斯台向斜的一部分, 为一形成于侏罗纪晚期的中生代断陷盆地, 新生代地层广布全区。据地震、航磁等物探资料^[12-13], 基底拗陷深度由东南向西北逐渐加大, 其深度在 500~8000 m。第四系广泛分布, 推测第四系最大厚度为 1200~1500 m。由于地质构造、古地理和地貌条件的控制, 加上第四纪以来的外营力地质作用, 使第四纪沉积物在不同地貌单元及不同地质时期, 其成因、岩相和岩性, 具有不同的特征^[14]。

全新统(Q₄)为一套由湖沼河流相向黄河泛滥

相过渡的沉积物。主要岩性为黄色粘性土与粉细砂互层,多以粘砂土及砂粘土、粘土为主,厚度 10~50 m。上更新统(Q_3)为一套上部以冲积湖积相,山前地带为冲洪积—湖积相为主,下部以湖积相砂层为主的沉积物。一般下部较细,上部较粗,组成一沉积旋回,在水平方向上,东部较细,西部较粗,北部较细,南部较粗,厚度 40~300 m。中更新统(Q_2)为一套还原环境下的深灰色的湖相沉积物。在山麓地带为冲洪积—湖积交互沉积的湖滨相堆积物,主要岩性为灰色含淤泥质及粘土质含卵砂砾石。下更新统(Q_1)主要为一套湖相沉积物,盆地边缘部分有冰水—冰湖沉积层。根据岩相特点,上部为灰黄色、棕黄色砂粘土与粉细砂互层,下部为黄色、棕褐色中细砂与砂粘土互层,底部有粗砂细砾层及钙质砂砾岩,局部有砂质胶结,常构成底砾岩,最大揭露厚度 222 m。

河套盆地封闭的地质结构,长期的构造下沉和构造变动的差异性和波动性,使断裂和断拗带发育,新生代以来并有多次继承性的活动,这种古地理、构造、沉积环境的变化,对本区地下水的形成和分布以及含水层的结构、水质、水量等有深刻的影响,是造成区域含水层颗粒细,径流不畅,无排泄出路以及水土盐分富集与高矿化咸水分布较广的主要原因。

3 高砷地下水的分布及水化学特征

为了查明河套平原高砷地下水的分布及水化学特征,从 20 世纪 90 年代开始,笔者通过多种资金渠道(1997—2000 年得到日本环境事业团“地球环境基金”的资助,2006—2008 年得到中国地质调查局项目“内蒙古河套高砷地下水勘查与供水安全示范”项目的资助等)对河套平原进行了广域的地下水水质调查和一些钻探岩心调查,采集和分析了大量的水土岩样品,初步查明了河套平原高砷地下水的分布和水化学特征,同时通过钻探岩心的调查也基本掌握了水—岩化学成分的相互关系。

从区域上看(图 1),地下水砷含量超过 0.05 mg/L 的区域主要分布在平原中部五原县的大部地区和平原西部临河区及杭锦后旗的北部地区。这些区域的地表分布有大量的湖沼洼地、固定、半固定及移动沙丘。在区域上高砷点的分布与中国地震研究所^[15]和 IGCP 第 206 项目中国工作组^[16]推断的活动断层的位置基本一致,即高砷点的分布有沿断层分布的倾向(图 1)。另一方面,这些区域又基本上是古代黄河的泛滥源和古河道所在的位置^[14]。

在五原县海子堰乡西 10 km 的典型调查区(位置见图 1),2 km×2 km 的范围内,通过钻探手段采

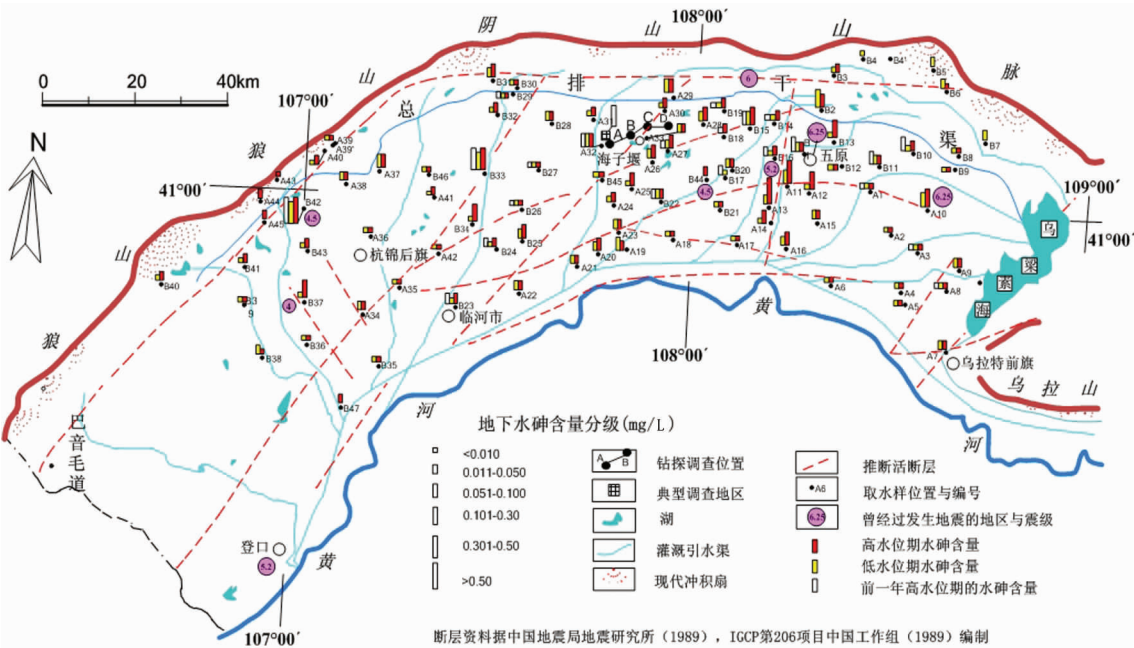


图 1 内蒙古河套平原地下水砷含量分布图
Fig.1 Distribution of arsenic content in groundwater of Hetao plain, Inner Mongolia

集分析了不同深度的水质样品 50 组, 其中深度为 18~25 m 的 36 组, 28.5~42m 的 14 组, 调查分析结果见图 2~3。由此可知, 在平面上地下水的砷含量在短距离内变化较大, 在垂向上随着深度的增加水砷含

量增大。通过近年来的调查和监测结果显示, 在同一个调查点或同一个监测井, 绝大部分高水位期的水砷含量大于低水位期的水砷含量(图 1, 图 4)。在河套平原高水位期均为灌溉期, 低水位期为非灌溉期。

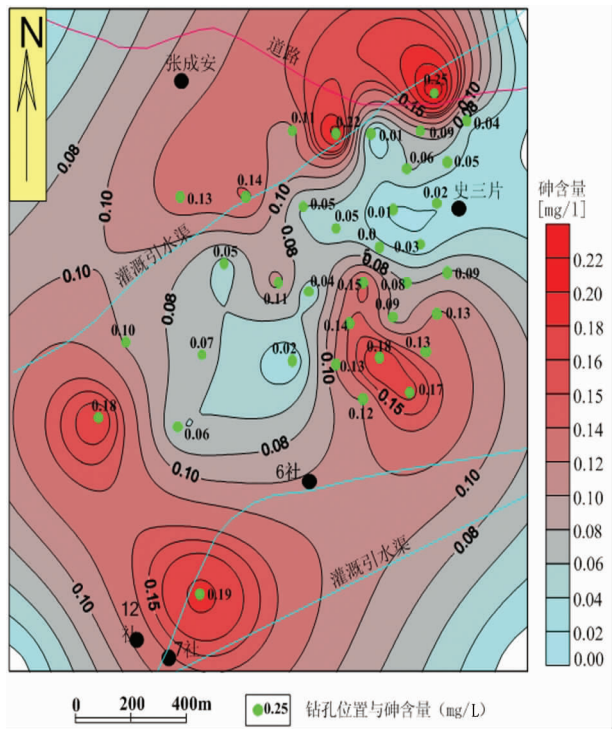


图 2 典型调查地区地下水砷含量分布图
(取样深度 18~25 m, 位置见图 1 中“典型调查地区”)
Fig.2 Distribution of arsenic content in groundwater of the typical area (sampling depth 8~25m)

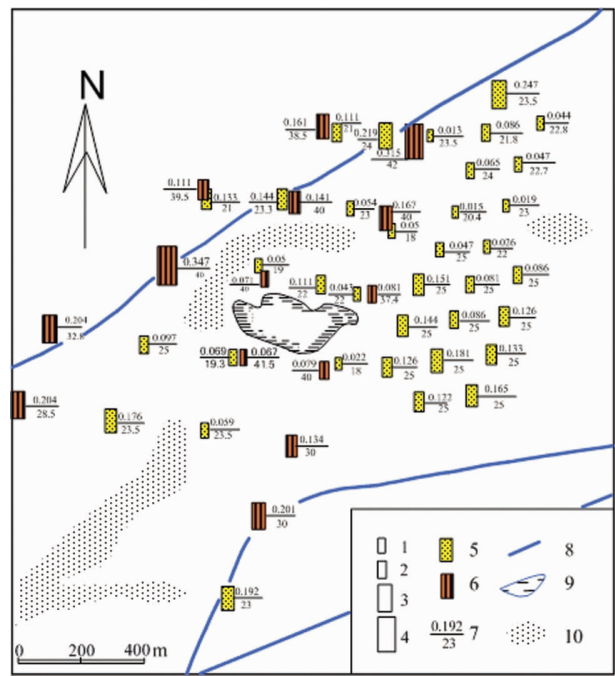


图 3 典型调查区不同深度地下水砷含量分布图
(位置见图 1 中“典型调查地区”)
Fig.3 Distribution of arsenic content in groundwater at different depths in the typical area

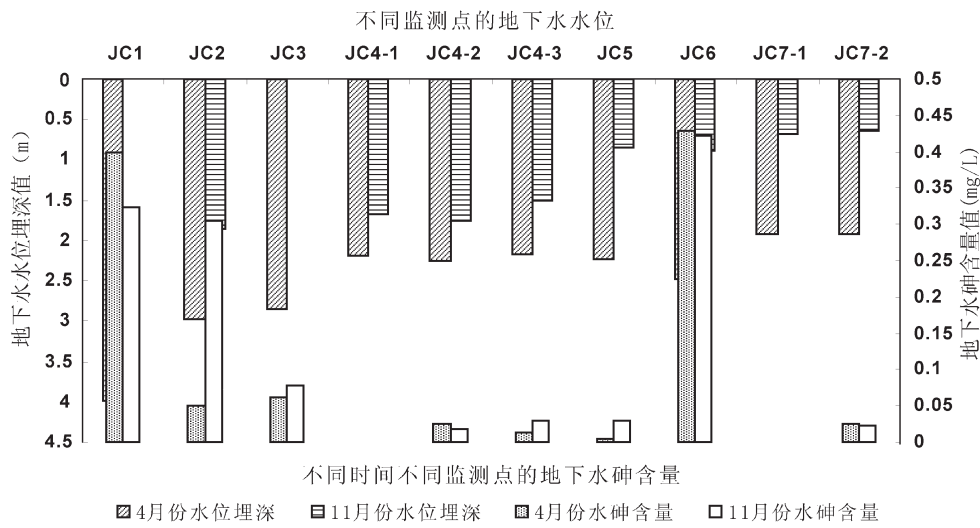


图 4 不同时间地下水水位与地下水砷含量(监测井位置见图 1)
Fig.4 Arsenic content of groundwater in different periods and at different groundwater levels

以近年来采集的 200 多组地下水全分析样品为基础数据,通过 Piper 三线图的分析得知(图 5),河套平原地下水的化学类型主要表现为以碱金属非重碳酸盐型水(图 5 的 IV 区)为主,这个类型的地下水也是高砷水存在的主要化学类型。

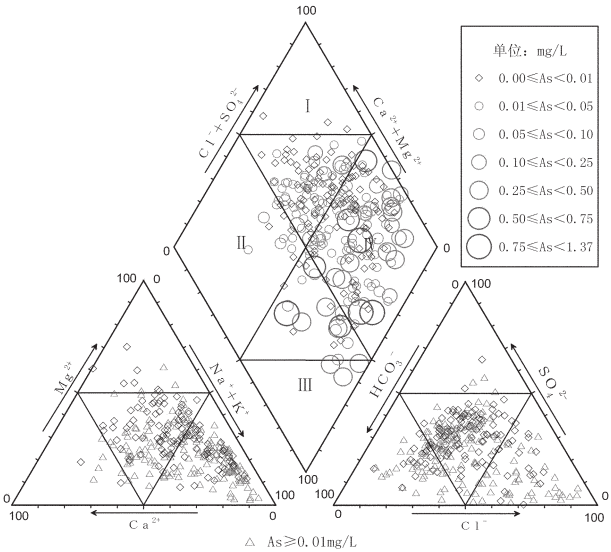
调查区地下水的水温为 11~16.3℃; 地下水的 pH 值为 7.4~8.5; 地下水的氧化还原电位(ORP)为-163~+67 mV, 地下水的砷含量最高达到 0.943 mg/L,超过中国城市生活饮用标准的 94 倍,超过中国农村生活饮用标准的 47 倍。水砷含量大于 0.05 mg/L 的水点,ORP 显示了均为负值还原环境,其值为-60~-150 mV。

4 沉积物中砷的存在形态分析

沉积物中砷的存在形态不仅包括元素的赋存状态,而且还包括砷元素的价态,众多学者^[17-20]在研究砷中毒机理等方面,对砷的价态进行了深入而广泛的研究。据林年丰、汤洁^[17]对内蒙古砷中毒区 226 个水样的 As³⁺和 As⁵⁺的测试,结果表明:病区饮水中 As³⁺/∑As 的比值在 0.01~1.0,轻病村均值为 0.11,重病村为 0.55,而特重病村可达 1.0。这对于为什么有些地区饮用水中的总砷含量较高,但砷中毒患者较少,有些地区总砷含量较低,却砷中毒患者较多提供了佐证。

本文暂不对砷元素的价态作进一步的研究,仅对高砷地下水形成有重大意义的赋存状态进行分析研究。

河套平原地处内蒙古西部,属于典型的温带大陆性干旱半干旱气候区,年降雨量仅为 103~220 mm,因此地下水的补给主要来自于大量的黄河灌



- I 碱土金属非重碳酸盐型, 主要水质类型: CaCl₂、MgCl₂、CaSO₄、MgSO₄、海水、古盐水、温泉、矿坑水等
- II 碱土金属重碳酸盐型, 主要水质类型: Ca[HCO₃]₂、河流水或浅层地下水
- III 碱金属重碳酸盐型, 主要水质类型: NaHCO₃、淡水性质的层压地下水
- IV 碱金属非重碳酸盐型, 主要水质类型: NaCl、Na₂SO₄、海水、古咸水等

图 5 河套平原地下水水质 piper 三线图
Fig.5 Piper trilinear nomograph of groundwater quality in Hetao Plain

溉用水的入渗,1997 年在不同的河段采集了两个黄河水样进行了测定,其水砷含量均未测出。由此可知黄河水不是目前地下水中砷的来源。另一方面,河套平原高砷地下水区几乎都在农村,工业不发达,所以不存在工厂废水和废弃物等的人为污染源。

通过钻探岩心及地下水水质调查表明^[11](图 6),目前河套平原地下水中的砷主要来源于第四纪沉积

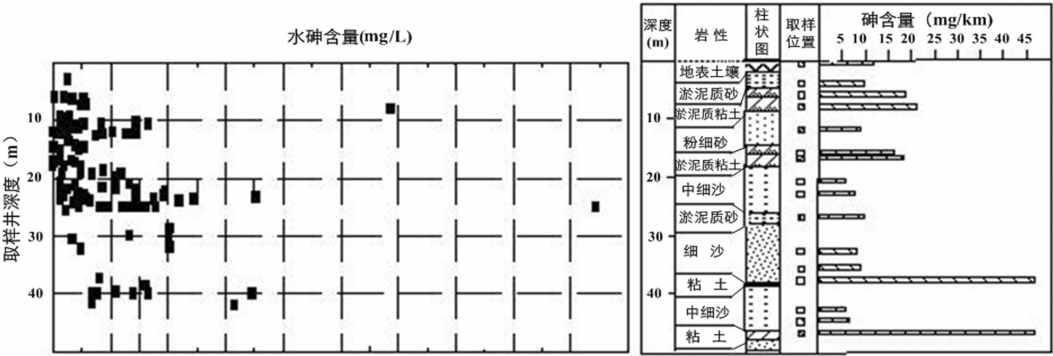


图 6 河套平原地下水砷含量与地层中砷(钻孔位置在图 1 中 A 点)
Fig.6 Arsenic in groundwater and strata of Hetao Plain

物,从图 6 中可以看出不同深度的高砷含水层的上部都存在着一层颗粒较细的高砷的地层沉积物,这些沉积物中的砷是以怎样的形态存在着,又是怎样进入地下水中的,为了查明这些问题,本文开展了如下的调查研究工作。

4.1 砷、铁含量分析

砷与铁的关系在古代就被人们所知。在试验室中,常常利用砷与氢氧化铁共沉淀来回收溶液中的砷,但是在天然水中关于这个举动的详细研究还未进行^[21]。据 Moenke^[22],含有高砷的湧水(pH=5.1),从水源流到 160 m 的范围内,水中 80%的砷沉淀在了含有高铁的沉积物中。据此等等,砷与铁有非常密切的关系,因此分析岩心中的砷、铁含量,对于研究砷在地层中的聚集和移动具有重要的意义。

通过钻探在五原县海子堰乡的调查孔中,采集了不同岩性的岩心样品 35 个,在内蒙古岩矿分析研究所用 WYD-2 型原子荧光光度计和 PE3030 型原子吸收光度计对岩心中的砷、铁含量进行了分析。分析结果如图 7 所示,沉积物中的铁与砷含量呈明显的正相关关系 $R^2=0.86(n=35)$,这与有关研究组和研究人员^[23]得出的结论是一致的。

4.2 有机物含量分析

砷在植物界普遍存在,其浓度为 $0.01\times 10^{-6}\sim 500\times 10^{-6}$ (干燥重量)^[24]。海生植物,特别是藻类和海草中含有非常多的砷。据 Jones^[25]在英国调查显示,11 种海草的砷含量为 $5.2\times 10^{-6}\sim 94\times 10^{-6}$ 。

所有的生物体也都含有砷,特别是海产品,如鱼 $2\times 10^{-6}\sim 8\times 10^{-6}$,牡蛎 $3\sim 10\times 10^{-6}$,贝类最高达 120×10^{-6} ,对虾 200×10^{-6} ^[26]。贝类和对虾对于砷起到了生物浓缩的作用。

在漫长的地质作用过程中,大量的生物遗体堆积于地层中,随着地质历史时期的发展,这些生物遗体的腐烂会释放出大量的砷,据 Ravenscroft 等^[27]认为

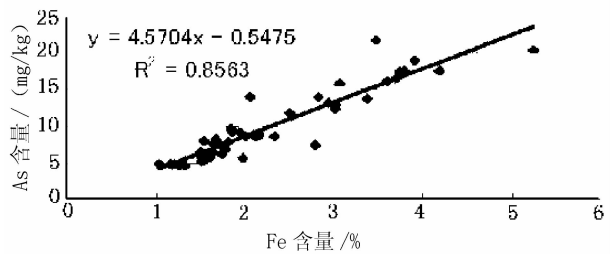


图 7 沉积物中的砷与铁含量的相关关系
Fig.7 Correlation between content of arsenic and that of iron in sediments

孟家拉国的地下水砷污染主要是由于地层中存在有大量有机物的泥炭层所致,地层中铁与砷含量不显示有明显的相关关系。因此分析岩心中的有机物含量对查明地下水砷污染机理及沉积物中砷的存在形态有极其重要的作用。

在五原县海子堰乡同一个钻孔中采集了不同岩性的岩心样品 18 个,在日本新泻大学用 CHNCORDER MT-5 型仪器对 C、N 含量进行了分析。分析结果见表 1,总碳(TOC)含量最高的是地表土壤为 0.91%,粘土和淤泥质粘土为 0.28%~0.59%,砂质物最低,其含量为 0.036%~0.13%;总氮(TN)含量最高的地表土壤为 0.048%,粘土和淤泥质粘土为 0.02%~0.03%,砂质物为 0.004%~0.01%;C/N 的比值为 5.8~28.1。分析得知 TN 和 TOC 呈正相关关系(图 8),但是岩心中的砷含量与有机物(TN+TOC)不具有明显的正相关关系(图 9)。

4.3 X 射线分析与透射电子显微镜观察

X 射线分析与透射电子显微镜观察的目的,主要是为了查明砷含量较高的岩心中,是否有砷矿物

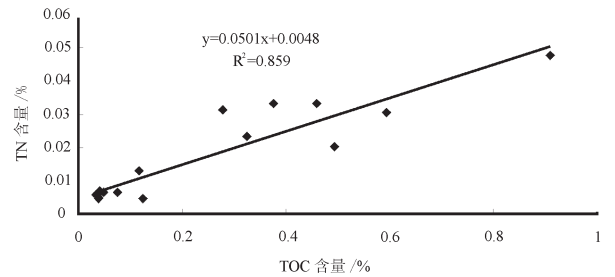


图 8 钻探岩心中(地点 A)中的 TN 与 TOC 的相关关系
Fig.8 Correlation between TN and TOC in drill core (Site A)

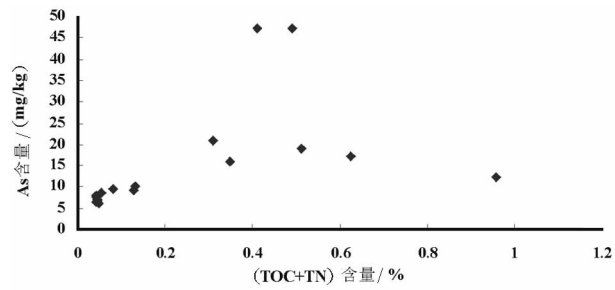


图 9 钻探岩心中(地点 A)中的 As 与总有机质(TN+TOC)含量
Fig.9 Content of arsenic and TOC in drill core (Site A)

表 1 海子堰地区(A 地点) 钻探岩心的有机物 (C,N) 分析结果
Table 1 Analytical results of organic matters (C,N) in drill
core of Haiziyan area (Site A)

No	岩 性	采样深度/m	总 C 含量 (TOC)/%	总 N 含量 (TN)/%	C+N /%	C/N	As 含量 /(mg/kg)
1	地表土壤	0	0.9099	0.0479	0.9578	18.9900	12.2
2	淤泥质砂	5	0.1176	0.0129	0.1305	9.1056	10.2
3	淤泥质粘土	6.5	0.4932	0.0204	0.5136	24.1710	19.1
4	淤泥质粘土	9.2	0.2783	0.0312	0.3095	8.9077	20.9
5	粉细砂	12	0.1250	0.0044	0.1294	28.1430	9.1
6	淤泥质粘土	15.1	0.3263	0.0234	0.3497	13.9590	15.9
7	淤泥质粘土	18.5	0.5949	0.0305	0.6254	19.486	17.1
8	中细砂	20.7	0.0387	0.0047	0.0434	8.2779	6.8
9	中细砂	25	0.0363	0.0057	0.0420	6.4077	8.0
10	淤泥质砂	30.3	0.0747	0.0066	0.0813	11.2640	9.5
11	细砂	33.5	0.0368	0.0060	0.0428	6.0876	7.7
12	细砂	36	0.0478	0.0066	0.0544	7.2058	8.5
13	粘土	41.5	0.4588	0.0333	0.4921	13.7890	47.1
14	中细砂	45	0.0415	0.0069	0.0486	6.0450	6.0
15	中细砂	48	0.0366	0.0063	0.0429	5.8259	6.3
16	粘土	49.5	0.3776	0.0332	0.4108	11.389	47.1
17	中细砂	58	0.0352	0.0057	0.0409	6.1852	6.5
18	中细砂	71.4	0.0392	0.0049	0.0441	8.0334	7.2

的存在。

X 射线分析采用了两种方法,一是原土样分析:将干燥的原土样粉化后,装在标准的铝柄上进行分析;另一是定向分析:以粘土矿物为重点,查明其微小矿物的构成而进行的,将样品用水稀释,经离心机分离后得到的矿物,涂在玻璃板上作为定向试料。采用的衍射计是日本新泻大学理学部的 Rigaku Geigerflex(Rad-X system)。测定条件是:Cu 管球,加速电压 30 kV,管电流 20 A。采用石墨黑白仪,扫描速度:2°/min,扫描速度范围 3°~70°(2θ)。

透射电子显微镜观察:采用日本电子制 JEOL200CX, 加速电压 200 kV, EDS (Energy Dispersive Spectrometer)是依赖于 VoyagerⅣ (Noran Instruments.Co.Ltd)。

原土样 X 射线分析结果见图 10 所示,主要的构成矿物是石英、长石、方解石、高岭土等,8 个样品的主要矿物成分基本相同。

定向 X 射线分析结果见图 11 所示,认为主要的构成矿物为高岭土矿物、云母、绿泥石、蒙脱石,8 个样品的主矿物成分也基本相同。

透射电子显微镜装着的 EDS 分析结果见图 12 所示(纵坐标(I)为 log scale),该样品的砷含量为 47.1 mg/kg,但是从图中可以看出砷不在 EDS 的有效检出范围之内。

4.4 溶出实验

溶出实验的目的是为了掌握沉积物中砷的存在

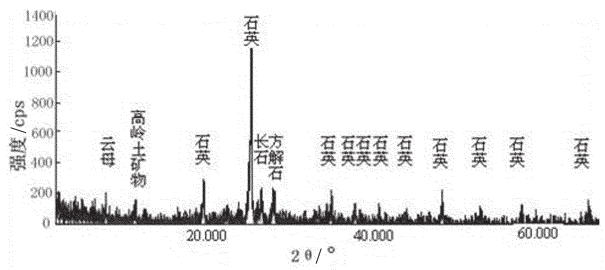


图 10 原土样 X 射线分析结果
Fig.10 X-ray analytical results of undisturbed soil

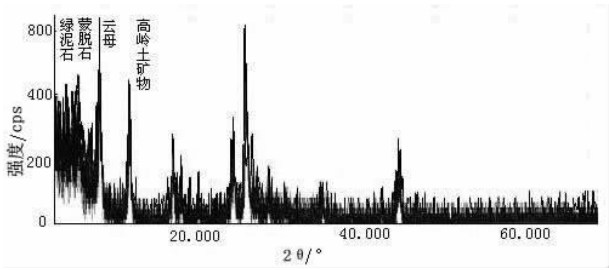


图 11 定向 X 射线分析结果
Fig.11 Directional X-ray analytical results

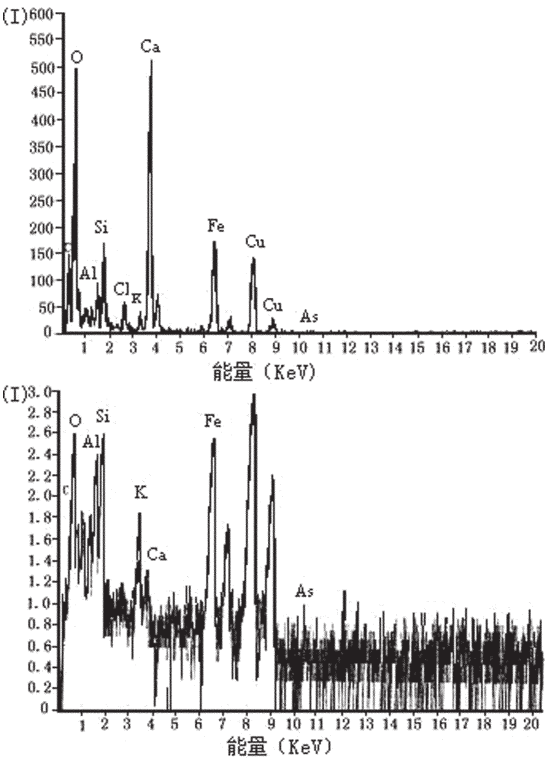


图 12 透射电子显微镜装着的 EDS 分析结果
Fig.12 Analytical results of EDS equipped with transmission electron microscope

形态和溶出的条件。依据 pH 的变化影响胶体所带电荷(吸附力)的理论和试验研究结果^[28-33],如果沉积物中的砷是以胶体吸附形态存在的话,很容易被碱性水溶液溶解出,这是由于各种土壤胶体随着 pH 的变化其所带电荷也随之发生变化^[29](图 13)。

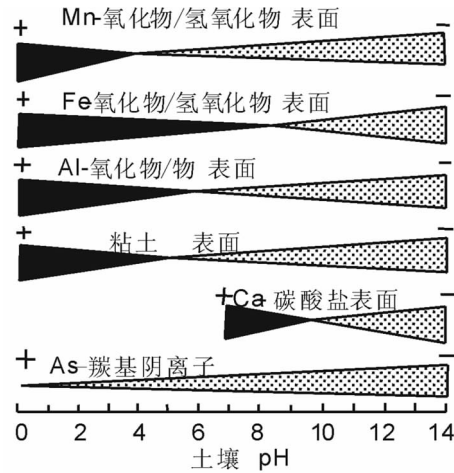


图 13 随着 pH 的变化土壤胶体表面电荷量的变化^[29]
Fig.13 Generalized charge distribution on soil colloids

据 Manning & Goldberg 在 pH 值为 5.0 时高岭土对砷的吸附值达到了最高,但是 pH 值为 6.5 以上时,其砷的吸附值急剧下降^[31]。Johnston 用 Dzombak & Morel(1990)的扩散二重层模型及数据库,通过计算得出了水合氧化铁(Hfo: Hydrus ferric oxide)吸附砷酸(As^{5+})及亚砷酸(As^{3+})的 pH 依存性^[32](图 14)。从图 14 中可以看出 pH 值增大至 8~9.5 时,砷的吸附量急剧减小,另外还可以看出相对于 $As(V)$ 而言, $As(III)$ 的吸附量小。这个模型的计算结果与野外观察结果是一致的,它作为砷是如何释放到地下水

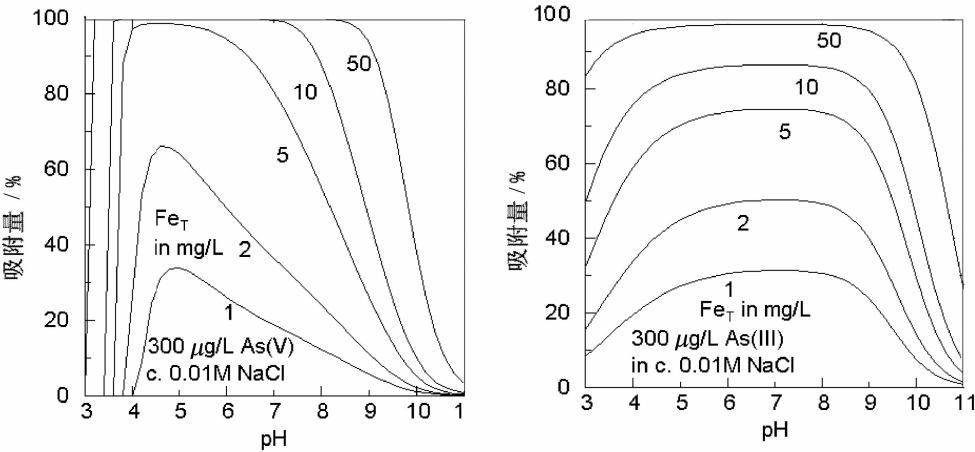


图 14 随着 pH 的变化水合氧化铁(Hfo)吸附砷酸和亚砷酸量的变化^[32]
(图中所示的吸附量是砷浓度为 300 µg/L,全铁浓度 1~50 mg/L 的情况下计算得出的)
Fig.14 Theoretical adsorption capacity of hydrous ferric oxide (Hfo) over a wide range of pH according to Dzombak and Morel model

中的原因而受到重视^[34]。

本研究溶出实验所用的样品是部分钻探岩心、地表土壤和平原西部狼山的硫化铁矿床的矿石。在内蒙古岩矿分析研究所,用碱性水(pH 值为 13.01~13.32)、蒸馏水(pH 值为 6.77~7.78)、盐酸分别进行了溶出实验。溶出方法如下:

将所有的样品低温干燥后,粉碎成 200 目以下的粒度,碱性水的溶出实验是取粉碎后的样品 1 g 加入 NaOH 水溶液 (5%)50 mL,经 1 h 低温加热 (60~65℃)后,再加水至标线,冷却后测定水温、pH、氧化还原电位(ORP),然后进行砷含量的分析;蒸馏水的溶出实验考虑到可能溶出的量很少,所以取 2 g 样品(通过计算溶出砷的量达不到饱和状态),加蒸馏水 50 mL,经 2 h 的煮沸后,再加水至标线,冷却后按如前所述的项目进行测定;盐酸(HCl)的溶出实验是取样品 1 g 加盐酸(2+1)50 mL,经 1 h 煮沸后,再加水至标线,冷却后测定其砷和铁的含量。

从溶出实验的结果(表 2),可以看出,沉积物的颗粒越细砷含量越高,但碱性水溶液、盐酸(2+1)和蒸馏水的溶出率与粒度的大小正好相反,粒度越细溶出率越低。碱性水溶液和蒸馏水对硫铁矿矿石的溶出率很低,表明以硫铁矿矿物形式存在的砷很难溶于水。

碱性水溶液对沉积物中砷的溶出率是:砂质沉

积物平均为 87.5%~98.75%;粘土类平均为 72.73%~84.21%。而该溶液对砷含量为 87.30 mg/kg 的硫铁矿矿石的溶出率仅为 0.02%。

盐酸(2+1)对沉积物中砷的溶出率是:砂质沉积物为 40.3%(3 个样品平均)、粘土 42.5%(1 个样品),对样品中铁的溶出率是:砂质物 82%(3 个样品平均)、粘土 91%(1 个样品),从溶出的结果看砷的溶出率大约是铁的 50%,其原因被认为是 As³⁺在盐酸煮沸的过程中转化成 AsCl₃ 而蒸发掉了^[35],溶出的大部分是 As⁵⁺,这是砷铁溶出率不同的主要原因。

蒸馏水对沉积物中砷的溶出率是:地表土壤 6.72%,中细砂平均为 13.6%,粉细砂及淤泥质砂、淤泥质粘土平均为 6.6%,粘土为 1.85%,硫铁矿矿石为 0.007%。

4.5 砷的赋存形态分析

通常认为砷在沉积物中主要有以下几种存在形态:1)矿物形态,以砷作为主要成分的矿物质除了自然砷之外,还包括砷化物、硫化物、氧化物、氢氧化物等。其中,以砷化物和硫化物为主,作为矿床的一次矿物质被产出,而氧化物和氢氧化物作为其二次矿物质被产出。在这些物质中,鸡冠石(Realgar)和雌黄(Orpiment)是在古代就为人所知的矿物质。从含有砷的矿物质的出现频率来看,硫砷铁矿最为重要,但是砷氧化物的数量最多。2)有机质形态,主要是经

表 2 钻探岩心及矿石中的砷含量和溶解实验结果
Table 2 Dissolution experiment results and arsenic content in drill core and minerals

No	岩性	As /(mg/kg)	Fe /%	减性水(NaOH 5%)溶解结果					蒸馏水溶解结果					HCl(2+1) 溶解结果	
				As /(mg/kg)	溶出率 /%	温度/℃	pH	ORP /mV	As /(mg/kg)	溶出率 /%	温度 /℃	pH	ORP /mV	As /(mg/kg)	Fe /%
1	地表土壤	12.20	2.87	8.50	69.67	29.2	13.01	-178	0.82	6.72	24.2	6.77	112		
2	细砂	6.30	1.40	5.90	93.65	29.2	13.14	-177	1.09	17.30	24.2	7.63	88		
3	粉细砂	9.10	2.01	8.80	88.00	29.2	13.16	-177	0.77	8.64	24.2	7.40	99		
4	淤泥质砂	10.20	2.62	7.80	76.47	29.2	13.22	-175	0.80	7.84	24.2	7.51	110		
5	中细砂	7.20	1.67	6.30	87.50	29.2	13.26	-175	0.92	12.78	24.2	7.29	116		
6	中细砂	6.50	1.57	6.10	93.85	29.2	13.26	-176	0.96	14.77	24.2	7.75	105		
7	淤泥质粘土	20.90	4.61	15.20	72.73	29.2	13.29	-174	1.07	5.10	24.2	7.89	104		
8	粘土	47.10	5.64	34.90	74.10	29.2	13.29	-176	0.87	1.85	24.2	7.62	123	20.0	5.14
9	淤泥质粘土	17.10	4.00	14.40	84.21	29.2	13.31	-176	0.82	4.80	24.2	7.71	124		
10	细砂	7.70	1.61	7.50	97.40	29.2	13.30	-178	0.91	11.82	24.2	7.78	117	3.2	1.44
11	细砂	6.00	1.54	5.80	96.67	29.2	13.30	-177	0.91	15.17	29.2	7.75	92		
12	细砂	8.00	1.61	7.90	98.75	29.2	13.28	-175	0.99	12.38	29.2	7.46	92		
13	粉细砂	9.50	1.96	9.30	97.89	29.2	13.30	-174	0.79	8.32	29.2	7.59	96	3.6	1.61
14	细砂	6.80	1.55	6.50	95.59	29.2	13.29	-174	0.94	13.82	29.2	7.69	89	3.0	1.16
15	淤泥质砂	15.90	3.48	11.80	74.21	29.2	13.28	-175	1.05	6.60	29.2	7.67	92		
16	细砂	8.50	1.67	8.00	94.12	29.2	13.29	-174	0.92	10.82	29.2	7.58	94		
17	硫铁矿矿石	87.30	41.53	1.80	0.02	25.9	13.32	-134	0.58	0.007	24.2	7.06	134		

生物吸收浓缩后,堆积在沉积物中的生物遗体。3)胶体形态,胶体作用对元素的迁移与聚集具有重大的意义,对于砷的聚集也同样起着重要的作用。通常水中的三价铁(Fe^{3+})等元素,如 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ 或 $[\text{Fe}(\text{OH})] + \text{Fe}^{3+}$ 容易形成正胶体,砷(As)等的硫化物元素容易形成负胶体^[4]。具有大量胶体粒子的酸性沼泽水、矿床水等与中性的河流水相遇,在水动力条件较弱的河口地带,特别是在咸淡水的交汇地带,由于胶体的稳定性被破坏,正负电荷中和,大量的胶体粒子如Fe、As等发生凝聚,沉积在河流或湖泊的底部^[4]。特别是沉积在较粗颗粒表面的胶体物质,在还原条件下很容易被再次溶解出,本研究所做的溶出实验充分证实了这一点。

通过上述一系列的分析得知,河套平原沉积物中的砷不认为是有机物形态,也不认为是矿物形态,而是以无机的胶体形态存在着。这一结论与有关研究人员^[28,36-39]对沉积物及土壤中砷的存在形态的研究结果和看法是一致的。

5 结 论

通过对河套平原地下水砷含量的广泛调查以及钻探岩心中的砷、铁含量分析、X射线分析、电子显微镜装着的EDS分析和溶出实验,认为河套平原第四纪沉积物中的砷,主要以非晶质的无机化合物胶体状态存在着,特别是与 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ 或 $[\text{Fe}(\text{OH})_3] + \text{Fe}^{3+}$ 的吸着状态沉积或吸着在粘土和砂质物颗粒的表面。

沉积物中的砷和铁呈明显的正相关关系,同时沉积物中的砷很容易被碱性水溶液和稀盐酸^[2+1]溶解出,而碱性水溶液对砷含量为87.30 mg/kg的硫铁矿矿石的溶出率仅为0.02%。X射线分析和电子显微镜装着的EDS分析结果均未显示有砷矿物的存在;在平原中部的高砷地下水污染区,钻探岩心中的有机物含量(C+N)较低,其值为0.04%~0.53%,同时砷与总有机物含量不显示有正相关关系。

研究结果显示沉积物的颗粒越粗越易被碱性水溶液溶解出,对砂质沉积物平均溶出率为87.5%~98.75%;粘土类平均为72.73%~84.21%。而该溶液对砷含量为87.30 mg/kg的硫铁矿矿石的溶出率仅为0.02%。

参考文献(References):

[1] World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality,

third edition [M]. Geneva, 2004, Vol. 1:491.

[2] GB5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S]. 2006.

GB5749-2006, Standards for Drinking Water Quality [S]. 2006; (in Chinese).

[3] UNICEF. Arsenic Mitigation [R]. DonorUpdate, 2002.

[4] 上野 登著. 土呂久からアジアへー広がる砒素汚染深まるネットワーク[M]. 宮崎:有限会社鉦脈社, 2006.151-162.

UENO Noboru. From Toroku to Asia -Arsenic Contamination spread deeper Network [M]. Miyazaki:Koumyaku Limited company, 2006:151-162 (in Japanese).

[5] 马烨, 王立英, 赵新华, 等. 2002年中国大陆饮水型地方性砷中毒防治状况与防治工作思路 [J]. 中国地方病学杂志, 2003, 22(4): 330-333.

Ma Ye, Wang Liying, Zhao Xinhua, et al. Chen Zhi. State and work thinking on controlling water-born endemic arsenism in China in 2002 [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2003, 22(4): 330-333 (in Chinese with English abstract).

[6] 高存荣, 李朝星, 周晓虹, 等. 河套平原临河区高砷地下水分布及水化学特征[J]. 水文地质工程地质, 2008, 35(224):22-28.

Gao Cunrong, Li Chaixin, Zhou Xiaohong, et al. Distribution and hydro-chemical properties of groundwater with high content of arsenic(As) in the Linhe district in the Hetao plain [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2008, 35 (224):22-28 (in Chinese with English abstract).

[7] 张晓红, 陈敏. 砷的污染毒性及对人体健康的影响 [J]. 甘肃环境研究与监测, 1999, 48:217-222.

Zhang Xiaohong, Chen Min. Toxicity of arsenic pollution and its effect on human health [J]. Gansu Environmental Study and Monitoring, 1999, 48:217-222 (in Chinese with English abstract).

[8] Guo Juan X, Hu Lin, Yang Peng Z, et al. Chronic arsenic poisoning in drinking water in Inner Mongolia and its associated health effects [J]. Journal of Environmental Science & Health, Part A:Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2007, 42(12): 1853-1858.

[9] 郭华明, 杨素珍, 沈照理. 富砷地下水研究进展[J]. 地球科学进展, 2007, 22 (11)1109-1117.

Guo Huaming, Yang Suzhen, Shen Zhaoli. High Arsenic groundwater in the world:overview and research perspectives [J]. Advances in Earth Science, 2007, 22 (11)1109-1117 (in Chinese with English abstract).

[10] 高存荣. 河套平原地下水砷污染机理的探讨[J]. 中国地质灾害与防治学报, 1999, 10(2):25-32.

Gao Cunrong. Research on the mechanism of arsenic pollution in groundwater in the Hetao Plain, Inner Mongolia, China [J]. The Chinese Journal of Geological Hazard and Control, 1999, 10(2): 25-32(in Chinese with English abstract).

[11] 高存荣, 応用地質研究会内モンゴル地下水調査班. 内モンゴル河套平野地下水ヒ素汚染[J]. 地球科学. 1999, 53:434-451.

Gunrong Gao and Research Group for Applied Geology, Inner Mongolia Groudwater Research Sub-Group. Arsenic pollution of

- groundwater in the Hetao Plain of Inner Mongolia, China[J]. Earth Science, 1999, 53:434–451 (in Japanese with English abstract).
- [12] 地质部航空物探大队. 河套地区航空磁法勘探报告[R]. 1966. Airborne Geophysical Exploration Team, Ministry of Geology and Mineral Resources of P.R. China. Report of aeromagnetic prospecting in Hetao area [R]. 1966 (in Chinese).
- [13] 地质部第三石油普查勘探大队. 河套地区地质工作总结及钻孔资料[R]. 1967, 1968. The Third Petroleum Exploration Team, Ministry of Geology and Mineral Resources of P.R. China. Summary of geological work and borehole data in Hetao area [R]. 1967, 1968 (in Chinese).
- [14] 内蒙古自治区水文地质大队. 内蒙古巴盟河套平原土壤盐渍化水文地质条件及其改良途径的研究[R]. 1982:22–26. Hydro-geological Team, Inner Mongolia Autonomous Region. Study on Soil Salinization Hydrogeology Condition and Improving Treatment in Hetao Plain, Bayannaoer League, Inner Mongolia [R]. 1982:22–26 (in Chinese).
- [15] 中国国家地震局地震研究所. 中国主要活动断裂带卫星图像集[M]. 北京:科学出版社,1989:84. Institute of Earthquake, China Earthquake Administration. Satellite Images Atlas for Major Active Fault Belt of China [M]. Beijing: Science Press, 1989:84 (in Chinese).
- [16] IGCP 第 206 项目中国工作组. IGCP 第 206 项目——全球主要活断层特性的对比,中国活断层图集[M]. 西安:地震出版社,西安地图出版社, 1989:30. Chinese Working Group of the Project. IGCP–206:Comparison of Major Active Faults in the World and the Atlas of Active Faults in China [M]. Xi'an: Seismic Press, Xi'an Cartographic Publishing House, 1989:30 (in Chinese).
- [17] 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, 19(2):135–139. Lin Nianfeng, Tang Jie. The study on environmental characteristics in arseniasis areas in China [J]. Scientia Geographica Sinica, 1999, 19(2):135–139(in Chinese with English abstract).
- [18] 汤洁, 林年丰, 卞建民, 等. 内蒙古河套平原砷中毒病区砷的环境地球化学研究[J]. 水文地质工程地质, 1996, (1):49–54. Tang Jie, Lin Nianfeng, Bian Jianmin, et al. Environmental geochemistry of endemic arseniasis region in Hetao Plain, Inner Mongolia[J]. Hydrogeol. Eng. Geol., 1996, (1):49–54 (in Chinese with English abstract).
- [19] 王敬华, 赵伦山, 吴悦斌. 山西山阴、应县一带砷中毒区砷的环境地球化学研究[J]. 现代地质, 1998, 12(2):243–248. Wang Jinghua, Zhao Lunshan, Wu Yuebin. Environmental geochemical study on arsenic in arseniasis areas in Shanyin and Yingxian, Shanxi Province [J]. Geoscience, 1998, 12(2):243–248 (in Chinese with English abstract).
- [20] Smedley P L. Arsenic in groundwater—South and East Asia [C]// Welch A H, Stollenwerk K G, (eds.). Arsenic in Ground Water—Occurrence and Geochemistry. Boston:Kluwer Academic Publishers, 2003, Chap. 7, :179–209.
- [21] Moore L, Fleishcher M, Woolson E. Distribution of arsenic in the environment [C]//Grossblatt N, Washington D C(ed.). Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants :Arsenic. National Academy of Sciences, 1977:16–26.
- [22] Moenke H. Untersuchung zur Geochemie des Arsens am Quellwasser und Eisenoxyhydratabsten der Saalfelder “Feengrotten.” Chem [J]. Erde, 1956, 18:89–91.
- [23] 内モンゴル地下水ヒ素汚染研究グループ, 金井章雄. 中国?内モンゴル自治区河套平野の地下水ヒ素汚染[J]. 地下水技術, 2007, 49(6):11–18. Arsenic contamination of groundwater in Inner Mongolia Research Group and KANAI Fumio. Arsenic pollution of groundwater in the Hetao Plain of Inner Mongolia, China [J]. Groundwater Technology, 2007, 49(6):11–18 (in Japanese).
- [24] 久永明, 石井伸 (訳). 環境汚染物の生体への影響 16[M]:ヒ素, 東京:東京化学同人, 1977:14–23. HISANAGA Akira, ISHII Shin (Translation). Medical Biological Effects of Environmental Pollutants 16 Arsenic [M]. Toukyou: Tokyo Chemical Dojin, 1977:14–23 (in Japanese).
- [25] Jones A J. The arsenic content of some of the marine algae [J]. Pharm. 1922, 109:86–87.
- [26] 石塚紀夫. ヒ素の化学の基礎知識[J]. アジア地下水ヒ素汚染問題を考える, 地学教育と科学運動特別号, 日本応用地質研究会, 1997. 11. Ishizuka Toshio. Fundamentals of the arsenic chemistry [J]. The Special Issue of “Chigaku–Kyoiku to Kagaku Undo”, 28–33. (in Japanese with English abstract).
- [27] Ravenscroft P, McArthur J M, Hoque B A. Geochemical and palaeohydrological controls on pollution of groundwater by arsenic [C]//Chappell W R, Abernathy C O, Calderon R L (eds.). Arsenic Exposure and Health Effects IV, 2001:53–77.
- [28] 龚书椿, 陈应新, 韩玉莲, 等. 环境化学[M]. 上海:华东师范大学出版社, 1991:334–339. Gong Shuchun, Chen Yingxin, Han Yulian, et al. Environmental Chemistry [M]. Shanghai:East China Normal University Press, 1991:334–339 (in Chinese).
- [29] Sadiq M. Arsenic chemistry in soils:an overview of thermodynamic predictions and field observations [J]. Water Air Soil Pollut, 1997, 93:117–136.
- [30] Gao Y, Mucci A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65:2361–2378.
- [31] Manning B A, Goldberg S. Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral–water interface [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31:2005–2011.
- [32] Johnston R, Heijnen H, Wurzel P. Safe water technology. WHO United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water [R]. 2001, Chapter 6, 1 –98. http://www.who.int/water_sanitation_health/Arsenic/ArsenicUNReptoc.htm.

- [33] Raven K P, Jain A, Loeppert R H . Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32:344–349.
- [34] 吉村尚久・赤井純治. 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—[J]. 地球科学, 2003, 57, 137–154.
Yoshimura Takahisa, Akai Junji. Arsenic behavior in soils and sediments, and groundwater pollution—A review —[J]. Earth Science, 2003, 57, 137–154. (in Japanese with English abstract).
- [35] Hillebrand W F et al. “Applied Inorganic Analysis”, 2nd ed. [M]. John Wiley & Sons. 1953.
- [36] Sakata M . Relationship between adsorption of As (Ⅲ) and boron by soil and soil properties. Environ [J]. Sci. Technol., 1987, 21: 1126–1130.
- [37] Brannon J M, Patrick WH Jr. Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments [J]. Sci Technol, 1987, 21: 450–459.
- [38] Mok W M, Wei C M. Distribution and mobilization of Arsenic species in the Blackbird Mining area, Idaho [J]. Water Res., 1989, 23: 7–13.
- [39] Mok W M, Wei C M D. distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur D’Alene River system, Idaho [J]. Environ. Sci. Technol., 1990, 24:102–108.

Modes of occurrence of arsenic in Quaternary sediments of the Hetao Plain

GAO Cun-rong¹, LIU Wen-bo², LIU Bin¹, LI Jin-feng², LI Fei²

(1. China Institute for Geo-environmental Monitoring, Beijing 100081, China; 2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China;
3. Research Institute of Water Conservancy Science of Bayannur City in Inner Mongolia, Linhe 015000, Inner Mongolia, China)

Abstract: One of the important methods for studying the formation mechanism of groundwater with high arsenic concentration is to analyze the content and modes of occurrence of arsenic in sediments and to understand how arsenic is dissolved in groundwater from the viewpoint of water-rock interaction. In this paper, the authors mainly concentrated on the study of the modes of occurrence of arsenic in Quaternary sediments of the Hetao Plain, based on the analyses of rock and soil samples and dissolution tests on different media including water, acid and alkali. The results show that arsenic mainly exists in the form of non-crystalline colloid in Quaternary sediments of the Hetao Plain. In the sediments, a positive correlation between the content of arsenic and that of iron in sediments is obviously observed. The analytical results of EDS equipped with X-ray meter and electronic microscope reveal that no arsenic mineral was found in the samples taken from different depths and different lithologic characters in the arsenic contamination area. There is no apparent correlation between the content of organic matter and that of arsenic in sediments. In addition, the content of organic matter is very low. Arsenic in sediments is relatively easily dissolved in alkaline solution. The dissolved ratios are 87.5%–98.75% for arsenic in sandy sediments and 72.73%–84.21% for arsenic in clay sediments. However, for arsenic in pyrite mineral (with arsenic content being 87.30 mg/kg), the dissolved ratio is only 0.02%.

Key words: arsenic; colloid; dissolution experiment; mode of occurrence; water-rock interaction

About the first author: GAO Cun-rong, male, born in 1960, doctor and professor, engages in hydrogeological and environmental geological investigation and monitoring; E-mail: gaocr@mail.cigem.gov.cn.