

富砷地下水分布区环境特征^{*}

刘桂秋, 张鹤飞, 刘乃瑞

(西北工业大学 能源与动力学院, 陕西 西安 710072)

摘要: 砷以化合物形态存在于水体、土壤和岩石中, 对人和其他生物有极强的毒性, 是重点控制的污染物对象。工农业生产排放和区域地质异常等造成地下水中砷的富集, 很容易引发饮水型砷中毒等环境地质灾害的发生。总结砷在地下水体中的分布富集规律特征, 可以为水砷污染的防控提供基本依据, 对于预防环境地质灾害发生具有重要的现实意义。在有关文献的基础上, 对地下水砷富集发生的环境特征进行了分析总结。

关键词: 地下水; 环境地质灾害; 砷; 地球化学; 富集

中图分类号: P641.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-811X(2008)03-0066-05

砷是人体必需的一种微量元素, 同时也是一种分布最广、危害性最大的有毒污染物, 可以诱发许多疾病, 如急性砷中毒造成的中枢神经系统障碍导致全身麻木、呼吸道和消化道病变甚至快速死亡; 慢性砷中毒导致神经系统紊乱、全身乏力、食欲减退、恶心以及皮肤色素沉着和角化病等皮肤病变等^[1-4]。长期以来砷一直是毒害元素环境地球化学研究的一个重要对象。其中, 水环境是砷产生和释放毒害效应的一个重要介质和途径, 由于人为或自然因素造成的水环境砷污染已是一个引人注目的环境问题^[5-8]。存在地下水富砷现象的国家和地区有阿根廷、智利、墨西哥、匈牙利、印度、孟加拉国和越南等, 其中印度、孟加拉国和越南是最常发生的国家^[5-10]。我国许多地区的地下水砷污染也比较严重, 早在20世纪70年代末、80年代初, 新疆部分地区就已经报告了当地井水砷污染对人群造成的毒害效应; 继之又在内蒙、山西、吉林、宁夏、青海等地发现大面积砷中毒病区^[11]。直至目前, 已有至少10个省、自治区发现了饮水型砷中毒, 中毒地区范围之大已经远远超过孟加拉。

一般地, 化学元素在水中迁移和积聚, 主要取决于元素来源、外部环境和元素本身的内在特性, 也就是说, 区域元素的富集分布具有特定的环境特征, 如特定环境地质与地球化学环境、水化学环境等。对于砷在地下水体中的迁移、富集特

性, 已有不少的研究报道均认为砷在地下水中富集具有特定的环境特征^[7-16]。如 Welch 认为^[7,8], 铀、铜和金矿的矿化区, 冲湖积成因沉降盆地, 地热区以及火山活动堆积地带等区域的地下水易出现高浓度砷。也有人认为^[6], 干旱气候的封闭盆地尤其是一些与火山有关系的盆地和硫酸盐存在的具有强还原性含水层的沉积地带等地质环境易导致高浓度砷发生。周宏春等研究得出长江中下游沿岸地区高砷地下水的分布规律与含水介质、河流地貌和含水层的水平、垂直方向变化等因素有关^[10]。林年丰、王敬华等总结出砷的富集主要受气象、水文、环境地质等作用所控制等^[12-14]。由于研究区域的局限性, 反映地下水富砷的环境特征不一定全面。为了较全面地反映富砷地下水的区域环境特征, 我们在有关文献和研究分析的基础上, 对富砷地下水环境特征进行了归纳总结。

1 具有提供砷源的岩矿地球化学环境

地壳中砷的丰度值为 1.8×10^{-6} , 与其他元素以化合物形态存在于岩矿中^[16]。含砷矿物共有200多种, 其中又以硫化物形态为主, 达60~70种。故在硫化物矿地带, 砷的含量往往很高, 尤其是一些与金有关的硫化物。最常见的含砷矿物是毒砂(FeAsS), 砷铁矿(FeAs_2), 雄黄(AsS),

* 收稿日期: 2007-10-30

基金项目: 西北工业大学青年教师基金项目

作者简介: 刘桂秋(1973-), 男, 湖南邵东人, 在读博士研究生, 主要从事环境污染预防与治理研究工作。

E-mail: Liu-guiqiu@tom.com

雌黄(As_2S_3),臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等。在一定水热环境条件下,矿物中的砷很容易被溶解而进入地下水中^[11,17]。很多地区的地下水中砷直接来源于氧化和被溶解的含砷硫化铁矿(如 $\text{Fe}(\text{As}_2\text{S})_2$ 和 FeAsS),如美国的阿拉斯加地区因为火成变质岩中的含砷黄铁矿被氧化造成地下水高砷含量。由于可能存在富砷的矿脉,我国内蒙古-甘肃-新疆线断续分布着东西的高砷异常带^[18]。内蒙古河套平原岩系矿藏丰富,其中铁帽砷含量 39.4 ± 4.0 ppm,硫锌矿、硫铜矿含砷量为 $32.1 \sim 43.6$ ppm,硫精矿含砷量高达 70.6 ± 7.1 ppm,导致地下水高砷含量^[17]。长江三角洲南部沿江地带也因为含水介质中含有较多的与砷共生的铁锰结核,导致了当地地下水砷含量较高。大部分温泉水砷含量较高,如西伯利亚的堪察加半岛、新西兰、日本、美国的阿拉斯加、加州、怀俄明州以及我国西藏羊八井和玉寨等,也是由于富砷岩矿砷的溶出所致,其中新西兰的温泉水砷高达 8.5 mg/L,日本的地热水砷常在 1 mg/L以上,而西藏羊八井和玉寨的地热水砷含量分别高达 437 mg/L和 272 mg/L^[9,18]。

2 有利于地下径流汇集的地貌环境

地表和地下径流条件的好坏与地形地貌环境密切相关,是影响As的迁移富集的一个重要因素。山区(盆地四周)地形坡度大,地下水径流条件好,水中的元素易流失而贫乏;平原区(洼地和盆地)地形和地层产状平缓,地下径流交替缓慢,形成构造凹地中的滞流储水区,有利于元素在水中形成富集,是各种元素的聚集场所。在存在砷源的情况下,很容易产生砷污染。如准葛尔盆地周围高山向盆地下部每年释放约 10.5 t的砷量^[18]。内蒙古河套平原和呼包平原富砷区地貌为山前冲洪积倾斜平原与黄河、大黑河冲湖积平原交接的低洼地带,地下径流慢,甚至滞流,排泄不畅^[15,19-21]。山西大同盆地富砷区的山阴、应县处于洪积倾斜平原前缘及桑干河与黄水河河间地块内,区内地形平坦低洼,来自南北地下径流大部分汇集在此区,为砷富集提供了有利的地理环境^[13,14]。长江中下游沿岸地区高砷地下水的分布也受到河流地貌的控制。江汉平原的富砷区也因位于地势低洼区,地下径流极差,造成地下水砷的含量高^[16]。

3 有利于砷富集的地质环境

地下水富砷区地质上大多以岩性较细的粘土质、泥质或浅灰黑、灰绿、灰褐色的粉细沙为主,又有多次沼泽化的历史,故富含腐殖质等有机物,为砷的富集提供大量的物质来源。如河套盆地、呼包盆地和大同盆地富砷区,沉积物为湖沼相粉砂质粘土和腐殖质淤泥。大同盆地局部水砷富集,主要是由于该区为典型湖相沉积地层,以灰绿色粘土、粉砂土为主,局部有富钙质泥炭层及淤泥层,山区岩石中的砷被地下水携带至此地带后,由于淤泥、粘砂土、粘土对砷的富集能力较强,砷便在此沉积环境和沉积物中得以富集,在水和沉积物的长期相互作用中,通过物理、化学及生物等作用,砷逐渐从沉积物中释放到水中^[12,14]。台湾西南滨海平原富砷区也是由于沉积产生的海陆交互的粉砂、有机淤泥等富砷的地质环境^[12]。

4 有利于砷富集的气象水文条件

具有降雨稀少,蒸发强烈,且蒸发量大于降雨量的气象条件,以及地下水位高,水的径流速率纵向大于横向的水文条件,既利于富砷土壤粘粒和有机物向地下水中释放砷,也利于地下水的不断蒸发而使地下水砷富集,砷富集的层位一般在距地表下 $5 \sim 30$ m的含水层中。如我国新疆、内蒙、山西等地富砷区,气候干旱是富砷地下水形成的一个主要因素。山西大同盆地富砷区是由于大气降水、基岩裂隙水沿其裂隙渗入地下,形成地下水并溶滤了岩石中的砷元素,自南向北径流,在桑河南岸低洼地带排泄,该地带低洼,径流不畅,气候干旱,大量的地下水因蒸发作用失去,促使水中砷浓集变成高砷水。再如呼和浩特盆地富砷区主要分布在沉积盆地的中心带和冲湖积平原洼地,地下水径流慢,甚至滞流,排泄不畅,只能靠蒸发排泄^[12,22]。

5 特定的水化学环境

5.1 pH值

一般地下水砷含量随pH的增大而增大。boyled等研究表明,pH直接影响到砷的活性,是影响砷在地下水中富集的一个重要因素^[23-25]。砷的溶解度受酸、碱条件的影响,随pH升高而增

加。砷在水体中的存在形态也主要取决于 pH 值。大多数地区的地下水 pH 值在 4~9 之间,砷主要以砷酸盐或亚砷酸盐以及它们离解形成的各种酸根等带负电荷的阴离子形式存在,容易被含水介质中带正电荷的铁、铝氧化物、针铁矿和水铝矿及水铁矿等吸附。同时 pH 值也直接影响含水介质的电荷性质。pH 值的增大使胶体和粘土矿物带更多的负电荷,降低对以阴离子形式存在的砷酸和亚砷酸的吸附,促使其迁移与富集^[24]。研究表明,铁的氢氧化物、铝的氢氧化物、高岭土和蒙脱石在 pH 值较低时,对砷酸盐和亚砷酸盐有较大吸附,随着 pH 值的增大,吸附能力降低,部分吸附的砷释放到水体中。因此,含水介质中含有高岭土、蒙脱石、铁的氢氧化物、铝氢氧化物等带正电荷、具有较强吸附砷的物质的情况下,随地下水 pH 值的升高,吸 As(V)能力减弱,水砷含量增大。通常,富砷地下水偏碱性,如山西山阴的高砷地下水为 pH 值为 8~9 的 $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ 型水,这也是许多盆地型高砷水形成的共同特征^[22-26]。

5.2 氧化还原电位(Eh)

氧化还原环境对于地下水中的 As 迁移富集也有密切的关系,即氧化还原作用制约砷在环境中存在的形式和迁移能力^[22,25,27]。富砷水普遍为还原环境,水中有机质含量高。砷的高价氧化物比低价氧化合物有更强的水解性,因而在氧化条件下水解并沉淀,使其迁移能力减弱。而在还原条件下,砷多形成较稳定的化合物在水中迁移,在富含有机质的还原环境中,砷化合物的溶解性增强,被吸附性减弱,致使砷在地下水中富集,因此,在还原环境中的地下水砷含量高于氧化环境中的地下水砷含量。砷的富集过程也是砷从吸附物种大量释放并滞留的过程,这个过程也常常伴随着砷的转化。强的还原环境是砷富集和转化的有利场所,在还原作用下,许多对砷有较强吸附能力的胶体(如铁、锰等的胶体)被分解释放出所有的砷,同时 As^{5+} 也被还原为毒性强 60 余倍的 As^{3+} ,从而形成了以三价砷为主的高砷水。所以碱性的还原环境常常是水砷中毒形成的重要条件。在氧化环境中,地下水中的砷的化合物(砷酸盐或亚砷酸盐)会被胶体或铁锰氧化物或氢氧化物吸附,导致地下水中的砷含量极低。但变为还原环境时,胶体变得不稳定或铁(锰)的氢氧化物被还原,吸附在它们上面的砷的化合物也随着进入地下水中。如孟加拉和日本福冈高砷地下水铁、锰含量相当高。山西山阴高砷区地下水尽管铁、锰

含量相对较低,但由于含水层发生脱硫酸反应,生成的 H_2S 又促进了 As^{5+} 的还原和 Fe^{2+} 的沉淀,加剧了砷的富集和转化^[13]。呼和浩特盆地富砷区主要分布在处于强还原环境的沉积盆地的中心带和冲湖积平原洼地,非富砷区大多位于水质良好的山前强径流带上,如凹陷外的山前冲积台地、桑干河的上游等地,这些地带由于地形坡度大,径流条件好而长期处于富氧状态,物质交换频繁,为典型的氧化环境,不利于砷富集^[12,20,22,26]。台湾西南滨海平原富砷区处于富含有机质的强还原的地球化学环境。大同盆地高砷水主要集中在富粘土质的还原地球化学环境地层^[12]。

5.3 无机组分

含有较高的磷酸根、碳酸氢盐、硅酸盐、氟离子、钼酸盐和钒酸盐等组分时,有利于砷在地下水富集。天然水体中砷的化合物一般以阴离子形式存在,当含水介质对砷产生吸附时,其它阴离子会对它们形成干扰^[12,24]。如砷与磷为同一族元素,它们具有相似的物理化学性质,砷酸根与磷酸根的热交换动力学也相似。当地下水中有磷酸根存在时,它与砷形成竞争吸附,争夺粘土矿物表面的吸附点。对于特定的粘土矿物或铁锰的氢氧化物,在环境条件不变的情况下,它们的吸附点基本是恒定的。如果磷酸根进入粘土矿物的吸附表面,与其性质相似的砷酸根或亚砷酸根就必然脱离粘土矿物的吸附表面,进入地下水中。因此,地下水中磷酸根浓度增大时,砷的浓度也会相应增加,如大同盆地的山阴富砷区。除磷酸根以外,碳酸氢盐、硅酸盐、氟离子、钼酸盐和钒酸盐也会与砷的化合物产生竞争吸附,降低或阻止了黏土、特别是氧化铁对三价砷离子和五价砷离子的吸附作用,促使地下水中的砷含量升高^[13,14,24]。

5.4 有机组分

富砷区地下水一般还伴随有较高含量的有机组分,如内蒙古杭锦后旗和土左旗富砷区地层的腐殖酸含量较高,台湾嘉南富砷区富含三氯甲烷、三氯乙烯等有机化合物,山阴高砷地下水溶解性有机物含量最高达 32.8 mg/L,说明溶解性有机物对地下水中 As 的迁移、富集有着重要的作用^[12]。Kalbitz 等也研究证实了水中溶解性有机物可促进土壤或沉积物中高亲和力 As 的释放与迁移,其中某些特定有机组分的物理化学特性对地下水中砷的富集起了关键性作用^[28]。许多有机酸,如柠檬酸、醋酸、甲酸、富里酸及腐殖酸等,能促进金

属元素在地下水的迁移。一方面,某些元素可直接与有机酸官能团结合,随有机酸一起迁移;另一方面,还由于某些有机酸具有还原能力和胶体性质。低价态的砷具有较高的溶解度,而有机酸的还原作用,可以促使它们由高价态向低价态转变,并使之在迁移过程中保持价态的稳定性。此外,有机酸胶体具有很大的表面积和吸附能力,还能够吸附大量的金属离子,并对胶状氧化铁等有护胶作用,促进了吸附在胶状氧化铁上砷的迁移与富集^[24]。

参考文献:

- [1] 刘鸿德. 砷及地方性砷中毒的有关特征概述[J]. 国外医学: 地理分册, 1988, 9(2): 49.
- [2] 谭见安. 论环境砷与地方性砷中毒[J]. 内蒙古地方病防治研究, 1994, 19(S0): 19.
- [3] 王连方. 两型地方性砷中毒某些临床表现比较[J]. 地方病通报, 1996, 11(2): 91.
- [4] 马恒之. 内蒙古自治区地方性砷中毒临床研究[J]. 内蒙古地方病防治研究, 1994, 19(S0): 82.
- [5] Nickson R, McArthur J, Burgess W, et al. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater [J]. Nature, 1998, (395): 338.
- [6] Chowdhury T R, Basu G K, Mandal B K, et al. Arsenic poisoning in the Ganges delta [J]. Nature, 1999, (401): 545-546.
- [7] Welch A H, Westjohn D B, Helsel D R et al. Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and geochemistry [J]. Ground Water, 2000, 38(4): 589-604.
- [8] Welch, A. H., Lico, M. S., and Hughes, J. L. Arsenic in Ground Water of the Western United States [J]. Ground Water, 1988, 26(3): 333-347.
- [9] 庄金陵. 砷对世界地下水源的污染[J]. 矿产与地质, 2003, 17(2): 177-178.
- [10] 周宏春, 长江中下游沿岸地区砷的水文地球化学环境[J]. 工程勘察, 1992, (5): 36-39.
- [11] 李永敏, 郭华明, 王焰新, 等. 地方性水砷中毒成因、防治与研究现状[J]. 环境保护, 2001, (6): 44-46.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 王敬华. 山阴与应县地区高砷高氟水的形成环境研究[J]. 内蒙古预防医学, 1997, 22(4): 145-147.
- [15] 王雷, 张美云, 罗振东. 呼和浩特盆地富砷地下水的分布、特征及防治对策[J]. 内蒙古民族大学学报, 2003, 18(5): 402-404.
- [16] 曾昭华, 张志良. 地下水中砷元素的形成及其控制因素[J]. 上海地质, 2003, 87(3): 11-15.
- [17] 宣之强. 中国砷矿资源概述[J]. 化工矿产地质, 1998, 20(3): 205-211.
- [18] 徐红宁, 许嘉琳. 我国砷异常区的成因及分布[J]. 土壤, 1996, 2: 80-84.
- [19] 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.
- [20] 刘五洲, 林年丰, 汤洁, 等. 呼包平原环境地质特征与砷中毒的关系[J]. 水文地质工程地质, 1996, 23(5): 20-22.
- [21] 汤洁, 林年丰, 卞建民, 等. 内蒙河套平原砷中毒病区砷的环境地球化学研究[J]. 水文地质与工程地质, 1996, 23(1): 49-53.
- [22] 李富君, 孙贵范, 梁刚. 我国各型砷中毒临床表现特点及高砷环境成因[J]. 中国公共卫生, 1998, 14(11): 651-652.
- [23] Mariner P E, Holzmer F J, Jackson R E et al. Effects of high pH on arsenic mobility in a shallow sandy aquifer and on aquifer permeability along the Adjacent Shoreline, Commencement Bay Superfund Site, Tacoma, Washington [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(5): 1645-1651.
- [24] 郭华明, 王焰新, 李永敏, 山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 60-67.
- [25] 李伟, 马振东, 陈跃月. 湖北黄石地区水体砷背景及其污染的环境地球化学研究[J]. 地质与资源, 2003, 12(2): 97-101.
- [26] 张美云, 张玉敏, 王春雨, 等. 呼和浩特盆地富砷地下水的分布及砷的迁移与释放[J]. 中国地方病学杂志, 2000, 19(6): 442-444.
- [27] Gulens J, Champ D R, Jackson R E. Influence of redox environments on the mobility of arsenic in groundwater. In: E. A. Jenne (eds) Chemical modeling in aqueous systems: speciation, sorption, solubility, and kinetics [R]. American Chemical Society Symposium Series, 1979, (93): 81-95.
- [28] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metal and arsenic in polluted wetland soil and its dependence on dissolved organic matter [J]. The Science of the Total Environment, 1998, 209(1): 27-39.

A Study on Environmental Characteristics of the Areas of High Arsenic Groundwater

Liu Guiqiu, Zhang Hefei and Liu Nairui

(College of Dynamics and Energy, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Arsenic compounds in water, soil and rock have high toxicity to human and other organisms. So, arsenic compounds are major pollutant to be controlled. Arsenic enrichment in the groundwater resulted from industrial and agricultural production discharges or regional geological anomalies would cause environmental geological hazards, such as arsenic poisoning. Study on the distribution characteristics of arsenic groundwater can provide the basis for prevention and control of arsenic contamination in groundwater and is of important realistic significance to environmental geological hazard prevention. The environmental characteristics of arsenic groundwater are summarized and analyzed based on the literatures concerned.

Key words: groundwater; environmental geological hazards; arsenic; geochemistry; enrichment

(上接第 65 页)

Causes, Damages and Comprehensive Management of Coalfield Fires in Xinjiang

Luo Shuzheng^{1,2}, Umut Halik^{1,2}, Joerg Schulz³ and Wang Jinshan^{1,2}

(1. College of Resources and Environmental Science, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. Xinjiang Key Laboratory of Oasis Ecology, Urumqi 830046, China;

3. Deutsche Montain Technology GmbH (DMT), Essen 45307, Germany)

Abstract: Coalfield fires in Xinjiang are the most serious in the world. The main factors favoring the coalfield fires are that Xinjiang is located in the hinterland of the Eurasia with a typical continental dry climate, the coal-bearing series in Xinjiang is the Middle-Late Jurassic, regional geological activity there is strong. and mining of small coalmines is disorder. Coalfield fires not only cause the loss of valuable coal resources, environmental pollution and geological disasters, but also weaken ecological balance and do harm to biological health. Therefore it is urgent to conduct comprehensive coalfield fire management. In order to extinguish the fires effectively, the fire areas must be detected first by use different detecting methods such as magnetic anomaly detection method, the natural electric field method and infrared surface temperature measurement method. Then according to the local actual condition, a proper one can be chosen from various extinguishing methods. After that, it is important to monitor the fire areas by use of GIS technology.

Key words: coalfield fire; causes; hazards; comprehensive management; Xinjiang