

山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析

郭华明¹, 王焰新², 李永敏³ (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084, E-mail: guohm@mail.tsinghua.edu.cn; 2. 中国地质大学工程学院, 武汉 430074; 3. 核工业部第七研究设计院, 太原 030024)

摘要:通过对山阴地区 66 个地下水样中常量元素、微量元素及有机物分析, 研究了山阴高砷地下水的水化学特性. 并在此基础上, 结合该地区含水层沉积物矿物分析, 探讨了地下水中砷富集的影响因素. 结果表明, 山阴地下水平均 pH 为 8.09, 磷酸根含量为 0.71 mg/L, 溶解性有机物含量为 5.14 mg/L, 以及地下水处于还原环境. 高 pH 值、高磷酸根含量及还原环境不利于含水介质对以阴离子形式存在的砷的吸附, 高溶解性有机物含量则增加了砷的活性. 这些因素促使了含水介质中砷的解吸和迁移.

关键词:地方性砷中毒; 山阴; 富集; 还原环境

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-08-0060

Analysis of Factors Resulting in Anomalous Arsenic Concentration in Groundwaters of Shanyin, Shanxi Province

Guo Huaming¹, Wang Yanxin², Li Yongmin³ (1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mail: guohm@mail.tsinghua.edu.cn; 2. Department of Hydrogeology and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. The 7th Research and Design Institute of Nuclear Industry Ministry, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The chemical characteristics of groundwaters containing anomalous arsenic were summarized and the factors influencing arsenic enrichment in groundwater were discussed in this paper, based on chemical data of general compositions, trace elements and organic matters of sixty-six groundwaters and mineral analysis of thirty aquifer matrix. The main factors inducing anomalous arsenic in groundwaters included high pH (8.09), high concentrations of phosphate (0.71 mg/L) and organic matters (5.14 mg/L), and anoxic environment. High pH, high phosphate content and anoxic environment made against adsorption of As into aquifer which contains clay minerals. And high concentration of organic matters promoted the activity of As in groundwater system. These factors contribute to desorption and transportation of As in aquifers.

Keywords: endemic arsenic poison; Shanyin; enrichment; anoxic environment

受特定地质条件、地球化学条件、水文地质条件等环境条件及人为因素的影响, 地下水中会出现砷含量异常现象. 由于细晶花岗岩(含砷量达 60 mg/kg)的风化作用, 美国新汉普郡地区居民饮用水(地下水)含砷量最高达 180 μg/L^[1]. 在孟加拉三角洲, 强烈的农业活动改变了含水层的氧化还原状态(由原来的氧化条件变为还原条件), 使高含砷量沉积物(含砷量为 21~219 mg/kg)释放出砷, 导致饮用的地下水的砷浓度高达 3.7 mg/L^[2]. 在加拿大博温岛, 地下水砷含量也出现异常现象^[3]. 在我国山阴地区分布着大面积的地质成因高砷-高氟地下水^[4]. 由于饮用这些水, 在人群中已经出现十分

严重的砷中毒和氟中毒, 表现为手掌呈点状、指甲凹陷、手脚皮肤干燥、角质化过度, 个别皲裂脱屑, 躯干背部有点状色素脱色斑. 居民发病后体质逐渐变弱, 出现肢体麻木、头晕、心慌、疲乏等症状. 此外, 病区癌症高发. 如山阴大营村 5 年以肺癌、肝癌、皮肤癌等为主的各类脏器癌症人数 11 人, 已死亡 10 人, 而且死亡者大多为中年人^[5]. 本研究在对山阴地下水和含水层沉积物全面采样和系统分析的基础上, 探讨了地下

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(49832005); 教育部优秀青年教师教学科研奖励计划项目

作者简介: 郭华明(1975~), 男, 江西乐安人, 博士后, 主要研究方向为地下水污染与控制.

收稿日期: 2002-10-16; 修订日期: 2002-12-19

水中砷富集的影响因素,简要分析了高砷地下水的形成机理。

1 方法

1.1 地下水水样采集

对研究区地下水进行了 2 次采样工作,分别为 1999-12(36 个)和 2001-09(30 个)。采样时,水样充满 500 mL 的聚乙烯瓶。样品均现场通过 0.45 μm 滤膜。每个采样点采取 3 个平行样,其中一个平行样加入 1:1 的 HNO_3 酸化。

1.2 水样分析与测试

现场测定温度(T)、电导率(EC)、 pH 。在 24h 内测定碱度。未加酸的水样用于离子色谱分析,酸化后的水样用于金属元素分析。 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 等用 Dionex 公司 DX-120 离子色谱进行测定。 Ca 、 Mg 、 Na 、 K 、 Fe 用 180-70 原子吸收光谱仪 180-0260 进行测定。对于其它重金属元素,采用 POEMS III (Plasma Optical Emission Mass Spectrometer) 等离子体光谱仪(ICP-MS)进行样品测定(VG 公司的 PQ3ICP-MS,光谱采用 TJA 公司的 IRIS 高分辨率光谱)。分析工作在 2 周内完成。

用浓盐酸把水样配制成含盐酸体积分数为 0.05% 的溶液(pH 3~4),用原子荧光测定 As (III) 含量;另取 10 mL 水样,用浓盐酸把该水样配制成盐酸体积分数为 10% 的溶液,在该溶液中加入质量浓度 5% 的硫脲 2 mL,静置 40 min,使水样中所有 As (V) 都被还原为 As (III),用原子荧光测定总砷含量。总砷浓度与 As (III) 浓度的差值即为 As (V) 浓度。在以上过程中为了避免水样中其它元素的干扰,在溶液中加入抗坏血酸。地下水有机化合物由俄罗斯国立伊尔库茨克大学生态学实验室协助分析。

2 结果与讨论

2.1 山阴高砷水水化学特征

地下水无机组分的分析结果见表 1(包括了 1999 年分析的部分数据)。从表 1 可以看出,研究区高砷地下水的主要特征是 pH 较高,一般大于 8.0,大于大同盆地地下水平均值 7.67;大部分高砷水中检测到 HPO_4^{2-} ;硫酸根含量普遍小于 2.0 mg/L,个别大于 200.0 mg/L,总体

上低于大同盆地地下水平均值 287.3 mg/L;硝酸根浓度相对较低,大部分小于 10.0 mg/L,有一部分低于检出限(<0.01 mg/L),总体上低于大同盆地地下水平均值 71.8 mg/L; HCO_3^- 含量相对较高; F^- 含量偏高,绝大部分大于大同盆地地下水平均值 3.16 mg/L; Fe 含量较低,小于 0.11 mg/L,个别大于 0.30 mg/L; Mn 含量为 0.10 mg/L 左右。地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3^- \text{Na}$ 。

不同价态砷的分析表明,地下水砷异常区 As (III) 含量一般大于 As (V),它们浓度之比普遍大于 1,最大可达 4.11。在总砷浓度大于 100 $\mu\text{g/L}$ 的情况下,高比例的低价砷加剧了当地居民砷中毒病状。

比较 2 次取样(取样时间分别为 1999-12 和 2001-09)分析结果可知,除个别采样点(如 03 号)可能由于受到污染, HCO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 含量明显增加以外,其它采样点大部分组分基本保持不变。但 F^- 、 HCO_3^- 浓度总体呈上升趋势; H_2SiO_3 含量呈下降趋势。

山阴高砷地下水普遍含有一定量的有机物,环烷酸介于“未检出”到 1.54 mg/L 之间,中性沥青质为 0.4~1.5 mg/L,酸性沥青质为 0.5~2.3 mg/L,溶于酒精的树脂为 1.80~27.5 mg/L。发光物质含量较高,大部分在 10.0~70.0 mg/L 之间,其中绝大部分水样中性树脂与酸性树脂之和占总发光物质的 75% 以上。这些高砷水中有机物含量与王焰新等^[6]研究的山西忻州地区和阳泉寺平安含氮热水相比,环烷酸较以上两地低;中性沥青质较忻州低,比阳泉高;酸性沥青质比以上两地高。这些指标的差异除了与地下水埋藏深度、水温有关外,可能还与特定的地质条件有关。山西忻州地区和阳泉寺平安含氮热水形成于裂隙强烈发育,由难溶盐类矿物组成的基岩裂隙介质中。而山阴高砷地下水赋存于浅部第四系富含有机质的冲湖积物中。而这些湖积物是地下水中砷的主要来源。因此,地下水中高含量砷和高含量有机物存在必然联系。

2.2 有利于砷富集的水环境化学因素分析

表 1 山阴高砷、高氟地下水无机组分含量¹⁾/ mg·L⁻¹

Table 1 Inorganic components concentrations in groundwaters from Shanyin, Shanxi province/ mg·L⁻¹

样号	年份	T	pH	EC	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ SiO ₃
SY01	1999	9.0	7.96	-	579.50	1.57	262.29	n.d.	1.88	3.62	185.26	15.29
	2001	12.7	8.34	7.5	655.75	7.29	470.86	8.01	8.00	n.d.	132.79	12.45
SY02	1999	9.0	8.44	-	671.00	0.42	25.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13.93
	2001	11.9	8.71	9.4	701.50	3.52	25.17	1.36	n.d.	n.d.	1.91	11.66
SY03	1999	9.0	8.33	-	274.50	0.54	42.71	0.10	n.d.	1.29	0.09	13.62
	2001	11.5	8.67	16.0	671.00	3.10	307.23	9.89	75.20	n.d.	224.33	13.37
SY04	1999	12.5	8.60	-	320.30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17.75
	2001	13.0	8.59	3.7	335.50	0.73	11.11	n.d.	12.73	0.43	0.43	13.83
SY05	1999	9.5	8.52	-	725.90	0.96	356.91	0.74	n.d.	2.27	121.58	11.87
	2001	12.3	7.64	10.8	320.25	3.19	316.49	n.d.	35.39	n.d.	297.84	16.86
SY06	1999	9.0	8.12	-	396.50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18.22
	2001	12.0	8.46	4.2	472.75	1.30	17.80	0.56	n.d.	2.52	0.76	14.69
SY07	1999	10.0	8.13	-	366.00	0.40	15.92	n.d.	n.d.	0.67	n.d.	16.05
	2001	13.0	8.31	4.5	396.50	0.96	15.37	0.87	10.95	2.49	2.05	13.70
SY08	1999	9.5	8.11	-	390.40	0.57	72.82	0.03	n.d.	0.80	0.27	16.24
	2001	12.0	8.29	5.7	396.50	3.86	51.34	n.d.	3.78	0.94	1.02	13.17
SY09	1999	9.0	7.81	-	411.80	1.21	30.79	n.d.	11.60	n.d.	0.79	18.00
	2001	12.4	8.20	5.4	442.25	5.08	30.52	n.d.	3.49	n.d.	1.18	14.55
SY10	1999	9.0	7.81	-	411.80	1.21	30.79	n.d.	11.60	n.d.	0.79	18.00
	2001	12.4	8.40	4.2	320.25	0.48	10.76	n.d.	n.d.	0.65	0.02	14.00
SY11	1999	9.5	8.37	-	366.00	0.49	17.19	n.d.	n.d.	0.32	0.47	15.71
	2001	12.1	8.10	3.9	396.50	1.07	15.80	2.11	n.d.	2.09	1.20	14.03
SY12	2001	12.3	8.40	31.0	892.13	7.33	669.72	8.87	454.47	n.d.	661.26	11.53
SY13	2001	14.4	8.20	32.8	1090.38	6.86	566.82	8.64	7.44	n.d.	277.92	12.38
SY14	2001	12.7	8.00	13.6	869.25	5.05	159.97	13.94	n.d.	12.70	2.87	12.51
SY15	2001	13.2	7.80	18.9	747.25	5.14	333.47	13.93	24.39	n.d.	0.33	11.43
SY16	2001	12.9	7.40	8.9	396.50	6.38	54.06	n.d.	16.02	n.d.	145.06	9.09
SY17	2001	15.1	7.51	95.2	1281.00	3.39	1673.35	17.29	430.2	n.d.	2601.93	16.60
SY18	2001	14.2	7.42	112.0	1189.50	12.9	2137.00	n.d.	207.1	n.d.	3121.33	15.41
SY19	1999	9.0	8.40	-	1174.3	9.65	105.94	0.08	n.d.	n.d.	321.30	11.42
	2001	12.0	8.12	22.6	1296.25	16.57	112.40	n.d.	29.04	n.d.	231.32	11.39
SY20	1999	7.0	8.02	-	1006.5	4.06	168.24	n.d.	55.62	n.d.	n.d.	20.06
	2001	17.0	7.83	19.8	899.75	11.98	136.54	n.d.	56.38	n.d.	271.52	14.13
SY21	2001	11.0	7.80	65.8	991.25	2.81	482.73	9.39	14.79	n.d.	1144.70	11.85
SY22	2001	13.4	7.60	12.0	427.00	5.89	82.54	4.12	70.58	n.d.	275.52	13.24
SY23	2001	13.8	7.80	8.2	381.25	5.95	30.98	n.d.	63.87	n.d.	89.71	15.02
SY24	2001	13.0	8.15	12.9	305.00	3.65	159.40	6.35	18.26	n.d.	290.83	16.53
SY25	2001	12.9	8.20	20.0	457.50	3.75	211.16	13.38	30.66	n.d.	530.07	11.69
SY26	2001	14.5	7.90	19.8	503.25	4.04	236.50	n.d.	28.54	n.d.	500.34	13.70
SY27	2001	16.7	8.00	6.1	396.50	5.28	15.54	n.d.	45.15	n.d.	58.26	21.07
SY28	2001	13.5	8.00	51.3	1113.25	80.89	1113.08	n.d.	9.21	n.d.	876.77	13.24
SY29	2001	14.8	7.80	33.2	594.75	6.80	611.23	14.42	38.78	n.d.	651.43	15.15
SY30	2001	17.7	8.00	42.6	259.25	6.41	784.88	71.76	n.d.	n.d.	1234.76	15.94
大同盆地平均 ²⁾ 值		12.4	7.67	14.32	476.39	3.16	170.37	2.25	71.82	0.24	287.28	17.38

(续表 1)

样号	年份	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn	Sr	Al	As	As ³⁺	As ⁵⁺
SY01	1999	32.8	90.1	384.3	22.80	35	370	820	70	811.0	460.0	351.0
	2001	30.7	82.6	385.5	2.06	30	350	800	100	940.9	531.7	409.3
SY02	1999	9.0	34.1	221.8	8.00	32	18	469	5	179.0	108.0	71.0
	2001	10.0	30.2	208.8	1.20	80	20	500	70	149.8	92.4	57.4
SY03	1999	23.4	36.5	201.0	9.60	124	11	501	47	190.0	109.0	81.0
	2001	39.3	93.3	329.1	18.35	60	160	1200	90	128.2	75.7	52.5
SY04	1999	15.1	21.4	76.4	4.90	37	34	470	52	146.0	78.0	68.0
	2001	16.4	19.0	73.2	0.84	210	40	500	50	144.8	79.4	65.4
SY05	1999	14.5	64.2	670.6	15.60	381	25	538	48	44.0	22.0	22.0
	2001	67.2	40.5	251.3	4.70	100	80	500	60	22.0	11.6	10.4
SY06	1999	11.9	29.4	120.9	6.80	441	93	310	146	674.0	542.0	132.0
	2001	12.1	25.4	116.8	0.66	110	110	300	60	597.3	480.4	116.9
SY07	1999	16.5	33.0	89.0	7.90	23	73	533	49	404.0	250.0	154.0
	2001	20.0	29.6	83.5	1.36	380	40	500	30	379.1	232.4	146.7
SY08	1999	20.1	34.8	106.1	7.90	5	88	523	37	507.0	281.0	226.0
	2001	19.3	30.6	104.4	0.95	40	90	500	60	494.4	276.7	217.7
SY09	1999	27.1	26.8	115.7	6.20	n.d.	101	491	n.d.	7.6	4.7	2.9
	2001	26.4	23.7	105.8	0.87	50	90	400	50	7.9	4.9	3.0
SY10	1999	19.4	22.5	68.6	5.00	11	88	280	34	1932.0	1060.0	872.0
	2001	18.6	20.5	65.5	0.59	30	100	300	40	1530.1	840.9	689.2
SY11	1999	14.1	25.7	106.1	5.90	8	33	449	30	285.0	157.0	128.0
	2001	12.9	23.7	102.4	0.75	60	30	400	50	242.4	133.7	108.7
SY12	2001	25.0	63.9	911.6	2.85	10	n.d.	900	60	105.1	61.3	43.8
SY13	2001	22.9	97.9	639.0	1.57	110	260	1000	70	232.7	135.3	97.4
SY14	2001	4.3	20.5	368.2	0.95	90	n.d.	200	50	292.7	156.6	136.1
SY15	2001	7.1	22.2	431.6	3.55	60	n.d.	300	40	215.6	122.3	93.3
SY16	2001	20.0	27.3	163.9	1.59	40	60	500	70	1.0	0.6	0.4
SY17	2001	153.0	256.8	1851.0	60.09	50	n.d.	2900	140	7.4	4.1	3.3
SY18	2001	140.0	369.6	2150.5	163.65	40	n.d.	5800	220	6.8	4.2	2.6
SY19	1999	9.3	20.3	586.8	4.90	20	3	294	71	13.0	3.6	9.4
	2001	14.3	20.5	586.0	1.01	60	20	300	40	5.2	1.4	3.8
SY20	1999	45.0	51.2	592.0	50.4	34	7	1450	83	13.2	6.8	6.4
	2001	23.6	69.5	359.3	1.16	10	n.d.	1500	90	1.0	0.5	0.5
SY21	2001	45.0	183.7	1372.9	2.33	30	340	1800	140	3.4	2.2	1.2
SY22	2001	31.4	50.1	197.2	0.98	70	n.d.	1300	80	1.3	0.8	0.5
SY23	2001	28.6	32.7	122.8	2.23	60	30	700	60	1.0	0.6	0.4
SY24	2001	65.0	46.9	162.1	1.32	40	100	1200	60	23.8	14.1	9.7
SY25	2001	32.9	87.1	299.4	2.81	40	140	1000	110	6.5	3.9	2.6
SY26	2001	39.3	109.8	265.4	1.77	30	150	1100	90	196.6	103.4	93.1
SY27	2001	17.2	18.8	131.2	5.32	10	n.d.	400	50	0.7	0.2	0.5
SY28	2001	40.7	173.0	957.1	8.57	n.d.	350	2000	130	0.6	0.4	0.2
SY29	2001	21.4	52.3	696.5	4.43	20	30	900	50	48.6	21.9	26.7
SY30	2001	77.9	68.0	818.9	4.04	60	370	2400	60	1.6	0.9	0.7
大同盆地平均 ²⁾		62.06	62.2	244.04	5.17	90	50	1100	100	64.5	-	-

1) EC 的单位为 mS/cm, T 为 ℃, Fe, Mn, Sr, Al, As, As³⁺ 及 As⁵⁺ 的单位为 μg/L; n.d. 为未检出 2) 郭华明. 山西大同盆地浅层地下水环境演化及污染敏感性研究. 中国地质大学博士学位论文, 武汉. 2002.

(1) pH 值 pH 是影响地下水中砷活性的一个重要因素^[7]。砷在地下水(pH 为 4~9)主要以砷酸盐或亚砷酸盐的形式存在,因此,地下水中的砷更容易被含水介质中带正电的物质,如铁、铝氧化物^[8]、针铁矿和水铝矿^[9,10]及水铁矿^[11]吸附, pH 值的增大会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。土壤 pH 值对 $As(V)$ 的吸附影响非常大,一般 $pH=5\sim6$ 时, $As(V)$ 被大量吸附, pH 值超过 6 后其就会快速解吸附。在弱酸性到碱性范围内,随着 pH 的增高 $As(V)$ 的吸附量急剧减少, pH 从 5.0 到 9.0,分配系数 K_d 减小数百倍^[12]。Boyle D. R. 等对高砷地下水的研究也表明高砷区 pH 值是影响地下水中砷富集的一个重要因素^[3]。含水介质矿物分析表明,研究区沉积物中普遍含有伊利石和蒙脱石,这些具有较高吸附性的粘土矿物在地下水 pH 普遍大于 8.0 的条件下对砷、氟的吸附大大降低,从而有利于砷、氟的解吸。研究区地下水 pH 值与总砷浓度之间存在很好的相关性(图 1)也说明 pH 升高是造成砷浓度增大的一个重要因素。

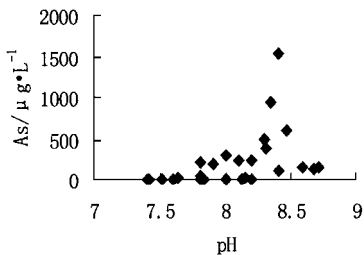


图 1 地下水中总砷浓度与 pH 值的关系

Fig.1 Plot of total arsenic concentration and pH

有关研究表明,在 pH 较低时,铁的氢氧化物对砷酸盐吸附超过亚砷酸盐,但随着 pH 值的增大释放到水体中的砷酸盐也多于亚砷酸盐^[13]。在高岭土和蒙脱石中,在低 pH 时更多的 $As(V)$ 被吸附,随 pH 的升高, $As(V)$ 被解吸附,而 $As(III)$ 则继续被吸附并在 pH 为 9.0 时达到最大^[14]。在 pH 为 4~7 范围内,铝的氢氧化物能吸附 $As(V)$ 的化合物,当 pH 大于 7 时铝氢氧化物上的 $As(V)$ 被解吸附,而铝氢氧化物对 $As(III)$ 的吸附在 pH 为 4~9 范围内基本保持

不变^[15]。因此,在沉积物中存在高岭土、蒙脱石、铁的氢氧化物、铝氢氧化物等吸附高的物质的情况下,随地下水 pH 的升高,解吸出的 $As(V)$ 应大于 $As(III)$,从而使地下水中 $As(V)$ 含量应大于 $As(III)$ 。但是研究区高砷水中 As^{3+} 普遍大于 As^{5+} ,这可能与地下水所处的氧化还原条件有关。本研究没有测定地下水中硫化物的含量,但是采样时高砷水中都散发出较强的硫化氢气味,而且高砷水中硫酸根浓度普遍小于 2.0 mg/L,硝酸根浓度大部分小于 10.00 mg/L(表 1)。这种高浓度的硫化氢、低浓度的硫酸根及低浓度硝酸根指示地下水处于还原环境。在还原环境中,地下水中的砷主要以 As^{3+} 形式存在^[16]。

(2) 氧化还原条件 高浓度的硫化氢、低浓度的硫酸根和硝酸根指示山阴地区高砷地下水处还原环境。这种还原环境有利于地下水中砷的富集。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,它们形成了更为活泼的离子组分,而溶入地下水中。更有甚者,吸附在它们上面的砷的化合物也随着进入地下水中^[17]。

毫无疑问,如果研究区含水系统中发生以上这些过程,那么硫酸根及硝酸根含量降低,砷浓度升高的同时,水中铁、锰也相应增加。图 2 与图 3 佐证了以上过程发生的可能性。但是,与孟加拉高砷地下水^[18]相比,山阴高砷区地下水铁、锰含量相对较低,与日本福岡县高砷地下水铁、锰含量相当^[19]。

氧化还原条件也影响砷的价态。在氧化环境中砷的化合物主要以五价形式存在;而在还原环境中则主要以三价形式存在。由于在还原环境中 $As(III)$ 比 $As(V)$ 更活泼,因此氧化还原环境的改变可导致这种不同的吸附-解吸行为发生变化^[20]。虽然不同价态的砷化物溶解度有差异,但对于含砷量较低(相对于砷的化合物的饱和浓度)的地下水来说,砷的化合物的溶解度对地下水中砷浓度的影响不大。然而,由于 As

(III) 与 As(V) 的毒性不同,地下水所处氧化还原条件也关系到人体健康,控制着地方性砷中毒的发作.

(3) 地下水中其它无机组分对砷富集的影响

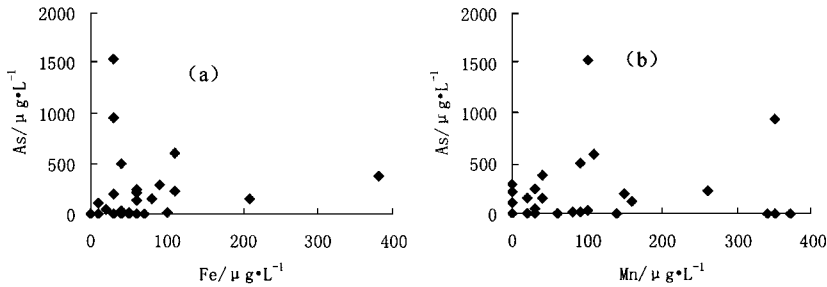


图 2 山阴地下水中总砷浓度与 Fe(a)、Mn(b)含量的关系
Fig. 2 Plots of total arsenic and Fe(a), Mn(b) in groundwaters from Shanyin

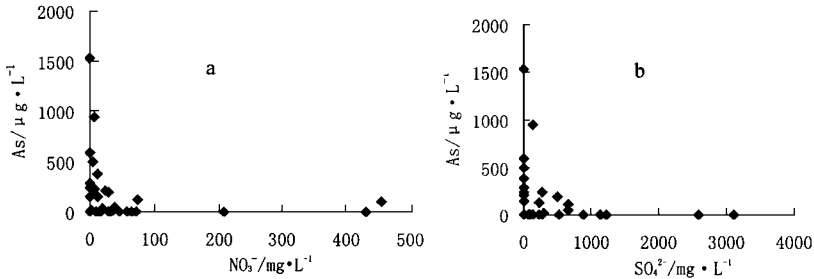


图 3 山阴地下水中总砷浓度与 NO₃⁻ (a)、SO₄²⁻ (b)含量的关系
Fig. 3 Plots of total arsenic and NO₃⁻ (a), SO₄²⁻ (b) in groundwaters from Shanyin

响 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.以磷酸根为例,砷与磷的同一族元素,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^[1].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.众所周知,在环境条件不变的情况下,对于特定的粘土矿物或铁锰的氢氧化物,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^[2].因此,地下水中磷酸根浓度增大时,砷的浓度也会相应增加.

研究区高砷水中普遍含有一定量的磷酸根.如上所述,磷酸根与砷酸根或亚砷酸根产生竞争吸附,使一部分原来吸附在粘土矿物或铁锰氧化物上的砷进入地下水,增加了地下水砷含量.关于磷酸根的来源,据 Holdren G C 等对

原状湖积物的研究表明^[21],在厌氧条件下沉积物所释放的磷酸根大大增加,因此笔者认为这种小范围区域存在的磷酸根来源于沉积物.

除磷酸根以外,氟离子、钼酸盐和钒酸盐也会与砷的化合物产生竞争吸附^[22].图 4 表明砷与钼、砷与钒之间存在负相关关系. Manning B A 等对砷在高岭土、蒙脱石和伊利石上的竞争吸附研究表明,只有当 Mo 的摩尔浓度为砷的 10 倍以上时,Mo 才显示出它的竞争吸附性^[23].因此,在低浓度的情况下,Mo、V 对砷的竞争吸附较弱.

(4) 地下水有机组分对砷富集的影响 分析表明山阴高砷地下水溶解性有机物含量较高,为 3.2 ~ 32.84 mg/L.图 5 说明环烷酸、中性沥青质、酸性沥青质与溶于酒精的树脂之和,在水砷浓度小于 500μg/L 时与总砷具有良好的相关性,这说明在砷含量小于 500μg/L 时溶解性有机物总量对地下水中 As 的迁移、富集起了极

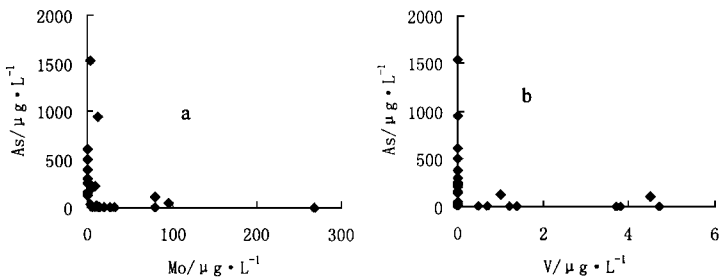


图 4 山阴地下水中总砷浓度与 Mo(a)、V(b)含量的关系
Fig.4 Plots of total arsenic and Mo(a) ,V(b) in groundwaters from Shanyin

其重要的作用 . Kalbitz 等研究也表明^[24] ,在 pH 大于 4.5 时 ,水中溶解性有机物可促进土壤或沉积物中高亲合力的 Cr、As、Cu 及低亲合力的 Zn、Cd 的释放与迁移 .当砷浓度大于 500 $\mu\text{g/L}$,这种相关性不是很明显 ,说明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 .但究竟是哪些有机物 ,未做分析 .

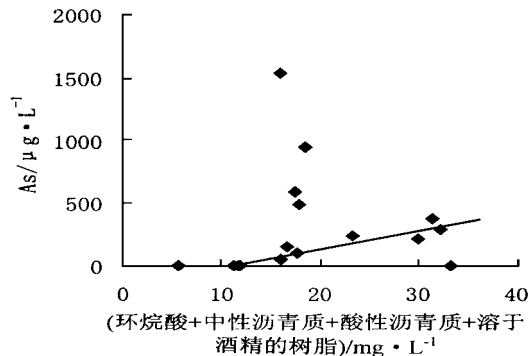


图 5 山阴地下水中总砷与环烷酸、中性沥青质、酸性沥青质和溶于酒精的树脂之和的关系
Fig.5 Plot of total arsenic and the sum of naphthenic acid, neutral asphaltene, acidic asphaltene and copol in groundwaters from Shanyin

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^[25] .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 .众所周知 ,不少变价元素 (比如砷) 处于低价态时具有较高的溶解度 ,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 .环烷酸是一元弱酸 ,在水溶液中主要以单分子形式存在^[26] ,具有有机酸的基本特性 .虽然本研究没有对其它有机酸 (如腐殖酸、富里酸、草酸以及柠檬酸) 进行定量分析 ,但是环烷酸的存在无疑为研究区地下水中砷的富集作出了一定贡献 .

高砷地下水发光物质含量较高 ,普遍大于 10.0 mg/L ,其中中性树脂与酸性树脂占总发光物质的 75 %以上 .发光物质的大量存在是导致地下水中砷富集的因素 ,还是病区砷中毒的致病因素 ,现有资料无法解释清楚 .类似研究表明台湾南部的嘉义、台南砷中毒区饮用水中也发现发光物质^[27] .

从地下水中有有机物含量来看 ,地下水中存在有机砷化合物的可能性 .林年丰等^[28]、汤洁等^[29]对与山阴沉积环境类似的内蒙古河套平原砷中毒区的地下水研究表明内蒙古河套平原砷中毒区地下水含有有机砷的化合物 .

3 结论

(1) 高砷地下水呈碱性 ,pH 值普遍高于盆地平均值 .碱性条件有利于砷、氟的解吸 ,为地下水中砷、氟的富集创造了条件 .

(2) 高砷水中硫酸根、硝酸根浓度普遍较小 ,大大低于大同盆地的平均值 .这种低浓度的硫酸根及低浓度硝酸根指示地下水处于还原环境 .还原环境削弱或废除了无机或有机胶体对砷的吸附 ,促使吸附在它们上面的砷化合物也

随着进入地下水中。另外,在还原环境中,地下水中的砷主要以 $As(III)$ 形式存在,增加了砷的毒性。

(3) 研究区高砷水中磷酸根含量普遍较高,最大达 12.70 mg/L 。砷与磷的同一族元素,磷酸根与砷酸根或亚砷酸根产生竞争吸附,使一部分原来吸附在粘土矿物或铁锰氧化物上的砷进入地下水,增加了地下水砷含量。

(4) 山阴高砷地下水溶解性有机物含量较高,为 $3.2 \sim 32.84 \text{ mg/L}$,其中有机酸也占一定比重。有机酸胶体,如环烷酸等,能促进金属元素在地下水的迁移。

参考文献:

- 1 Peters S C, Blum J D & Klaue B et al. Arsenic Occurrence in New Hampshire Drinking Water. In: Geological Society of America, 1998 annual meeting. Boulder Co., USA. 1998. 58.
- 2 Sracek A, Bhattacharya P, Jacks G et al. Groundwater arsenic in the Bengal Delta Plains: A sedimentary geochemical overview. In: International Seminar Applied Hydrochemistry, Annamalai University, Tamil Nadia. 1998. 18 ~ 20.
- 3 Boyle D R, Turner R J W & Hall G E. Anomalous arsenic concentrations in groundwaters of an island community, Bowen Island, British Columbia. Environmental Geochemistry and Health, 1998, 20: 199 ~ 212.
- 4 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. 环境保护, 2001, (6): 44 ~ 46.
- 5 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. 现代地质, 1998, 12(2): 243 ~ 248.
- 6 王焰新, 孙连发, 李春燕等. 东亚大陆区碳酸型矿水和含氮热水中有机物质组成特征. 水文地质工程地质, 1994, (5): 35 ~ 40.
- 7 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. Environmental Science & Technology, 1996, 30: 1645 ~ 1651.
- 8 Anderson M A, Malotky D T. The adsorption of protolyzable anion on hydrous oxides at the isoelectric pH. Journal of Colloid Interface Science, 1979, 72: 413 ~ 427.
- 9 Hingston F J, Posner A M, Quirk J P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. 1. The role of the proton in determining adsorption envelopes. Journal of Soil Science, 1972, 23: 177 ~ 192.
- 10 Goldberg S. Chemical Modeling of Arsenate Adsorption on Aluminum and Iron Oxide Minerals. Soil Science Society of America Journal, 1986, 50(5): 1154 ~ 1157.
- 11 Waychunas G A, Rea B A, Fuller C C et al. Surface chemistry of ferrihydrite: Part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 2251 ~ 2269.
- 12 Grossl P R, Eick M, Sparks D L et al. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. Environmental Science & Technology, 1997, 31: 321 ~ 326.
- 13 Pierce M L, Moore C B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. Water Resource, 1982, 16: 1247 ~ 1253.
- 14 Frost R R, Griffin R A. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. Soil Science Society of America Journal, 1977, 41: 53 ~ 56.
- 15 Gupta S K, Chen K Y. Arsenic removal by adsorption. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1978, 50: 493 ~ 506.
- 16 Cherry J A, Shaikh A U, Tallman D E et al. Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. Journal of Hydrology, 1979, 43: 373 ~ 392.
- 17 Nickson R, McArthur J, Burgess W et al. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. Nature, 1998, 395: 338.
- 18 Nickson R T, McArthur J M, Ravenscroft P et al. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. Applied Geochemistry, 2000, 15: 403 ~ 413.
- 19 Kondo H, Ishiguro Y, Ohno K et al. Naturally occurring arsenic in the groundwaters in the southern region of Fukuoka prefecture, Japan. Water Resource, 1999, 33(8): 1967 ~ 1972.
- 20 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. American Chemical Society Symposium Series, 1979, 93: 81 ~ 95.
- 21 Holdren G C, Armstrong D E. Factors affecting phosphorus release from intact lake sediment cores. Environmental Science & Technology, 1980, 14: 79 ~ 86.
- 22 Robertson F N. Arsenic in groundwater under oxidizing conditions, south west United States. Environmental Geochemistry and Health, 1989, 11(11): 171 ~ 185.
- 23 Manning B A, Goldberg S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. Soil Science Society American Journal, 1996, 60: 121 ~ 131.
- 24 Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. The Science of the Total Environment, 1998, 209: 27 ~ 39.
- 25 Murphy E M, Zachara J M. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. Geoderma, 1995, 67: 103 ~ 124.
- 26 王绍艳, 李晓安. 环烷酸在水溶液中型体分布的研究. 中国矿业, 1996, 5(5): 51 ~ 53.
- 27 吕锋洲. 嘉南乌脚病患区井水中之荧光物质对台湾环境毒理学研究的贡献. 台湾医学杂志, 1978, 88(附册1): 76 ~ 83.
- 28 林年丰, 汤洁, 卞建民. 内蒙古砷中毒区环境地球化学特征研究. 世界地质, 1999, 18(2): 83 ~ 88.
- 29 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. 水文地质工程地质, 1996, (1): 49 ~ 54.