

大同盆地地下水砷异常及其成因研究

王焰新 苏春利 谢先军 谢作明

(中国地质大学(武汉)环境学院及教育部生物地质与环境地质重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:大同盆地是中国典型的原生高砷地下水分布区。笔者对大同盆地高砷地下水的分布特征、水化学演化过程、砷的来源以及控制高砷地下水形成的地球化学过程等近期研究成果进行了总结。盆地周边石炭—二叠纪煤系地层是盆地高砷环境的主要原生物源,含水层系统中铁磁性矿物为砷的主要载体,盆地内富含有机质的湖相沉积物是次生富砷介质。在盆地中心,地下水径流受阻,蒸发成为主要的排泄方式,浓缩作用使得地下水中 TDS 含量增大。在富含有机质的地层中,有机质在细菌或微生物作用下不断发生分解,使得地下水环境呈还原性。在高 pH、低 Eh 条件下,由于铁锰氧化物或氢氧化物等水合物或粘土矿物对砷的吸附性降低,一部分被吸附的砷从这些矿物表面解吸;同时部分铁锰氧化物可被还原为低价态可溶性铁锰,从而使与其结合的砷也得以释放进入地下水中。在还原条件下,水中的 SO_4^{2-} 和有机碳可被还原成 H_2S 和 CH_4 等低价态化合物,尽管生成的硫化物达到一定浓度时可与水中的亚铁离子和砷反应生成 FeAsS 沉淀,降低了地下水中砷含量,但由于地下水中 Fe 和硫酸盐含量有限,Fe 普遍含量较低,硫酸盐耗尽后, CH_4 生成细菌就会成为主导力量,砷就会继续在地下水中积聚。此外,由于 pH 的升高,还可引起其他不同的酸根离子的解吸,如磷酸根、钒酸根、铀酰和钼酸根等也趋向于在溶液中积累,这些被吸附的阴离子以竞争吸附方式,进一步促进砷的解吸。

关键词:大同盆地;砷;浅层地下水;环境磁学;环境矿物学;生物地球化学;

中图分类号:P641.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2010)03-0771-10

1 引 言

砷是地下水中常见的污染物,当今世界有数亿人口受到原生高砷地下水的影响^[1]。受高砷地下水影响的国家主要有孟加拉国、印度、缅甸、越南、阿根廷、美国及中国^[1-3],其中以孟加拉、印度和中国最严重。中国的原生高砷地下水主要分布在山西大同盆地、内蒙古河套平原、新疆及台湾等地^[3-6]。

原生高砷地下水及其引起的地方性砷中毒,引起了国际水文地球化学界的广泛关注,主要在以下方面开展了大量研究:(1)原生高砷地下水成因研究,包括铁的氧化物/氢氧化物还原模式^[2,7-8]、黄铁矿/含砷黄铁矿氧化模式^[9-10]、砷的吸附与解吸附模式^[11-13]及微生物作用模式^[14-17]等;(2)原生高砷地下水中砷来源研究;(3)原生高砷地下水系统

演化研究等方面。

山西大同盆地共有 3 个县/市(山阴县、应县、朔城区)属于饮水型砷中毒病区,1 个县/市(大同市天镇县)属于饮水型高砷区。其中,盆地中心的山阴一带是砷的主要富集区。笔者近年来对大同盆地孔隙水的采样分析也表明:山阴县、应县和朔城区一带地下水砷含量普遍高于中国的饮用水砷标准($10 \mu\text{g/L}$)。目前,仅山阴县饮用高砷水的人口约有 3.5 万,中毒病区涉及 20 多个乡镇 63 个村庄,患病人数 5087 人,患病率达 12.05 %^[18]。

自 20 世纪 90 年代在大同盆地发现饮水型砷中毒病例以来,该地区出现的高砷地下水已引起了广泛重视,并展开了大量的科学研究工作。通过对本区高砷地下水 10 余年的科学研究,结合当前高砷地下水研究的发展趋势,笔者系统综述了在

收稿日期:2010-02-05;改回日期:2010-04-26

基金项目:国家自然科学基金(40802058、40830748 和 40902071)、科技部国际合作计划和中国地质调查局地质大调查项目资助。

作者简介:王焰新,男,1963 年生,博士,教授,主要从事水文地球化学、地下水污染及防治等领域的研究;E-mail:yx.wang@cug.edu.cn。

大同盆地高砷地下水研究中取得的一些成果和进展,内容包括大同盆地高砷地下水水化学特征及其演化过程、砷的来源及控制高砷地下水形成的地球化学及生物地球化学过程等方面。

2 大同盆地高砷地下水的分布及赋存环境

2.1 高砷地下水分布特点

大同盆地位于山西地堑系的北端,东西长 250 km,南北宽 330 km,北、西、南三面为中低山环绕。桑干河是该盆地主干河流,发源于盆地西南宁武县的管涔山,由西南向东北贯穿整个盆地。高砷地下水呈条带状分布于盆地中南部,从朔州市东部穿过山阴县至应县,在宽约 6 km、长约 90 km 的范围内形成地下水砷富集带。在水平方向上,从山前倾斜平原前缘向冲湖积平原中心,水砷含量递增,主要分布在

桑干河与黄水河的河间洼地及山前倾斜平原与洪积-冲湖积平原的交接洼地^[19]。地下水中砷的浓度变化范围为 0.6~1820 $\mu\text{g/L}$,高砷水井呈点状分布,不同浓度砷含量的水井交替存在^[20]。高砷地下水主要分布在 15~60 m 深的范围内。砷的最大浓度出现在深约 20 m 处。少数分布在 100 m 到 150 m 深的地下水中也含有相当高的砷浓度,深度小于 100 m 的地下水中砷含量普遍高于深度大于 100 m 的地下水中砷的含量^[21]。

2.2 高砷地下水赋存环境

大范围的高砷地下水经常存在于两种典型的环境下^[2]:一是干旱或半干旱地区的内陆或封闭盆地,另一种是由冲积层形成的处于强还原条件下的含水层。两种环境均倾向于具有形成于地质历史上早期的沉积物,且地势低平、地下水流动迟缓的地区。大同盆地的水文地质条件具有以下特征:

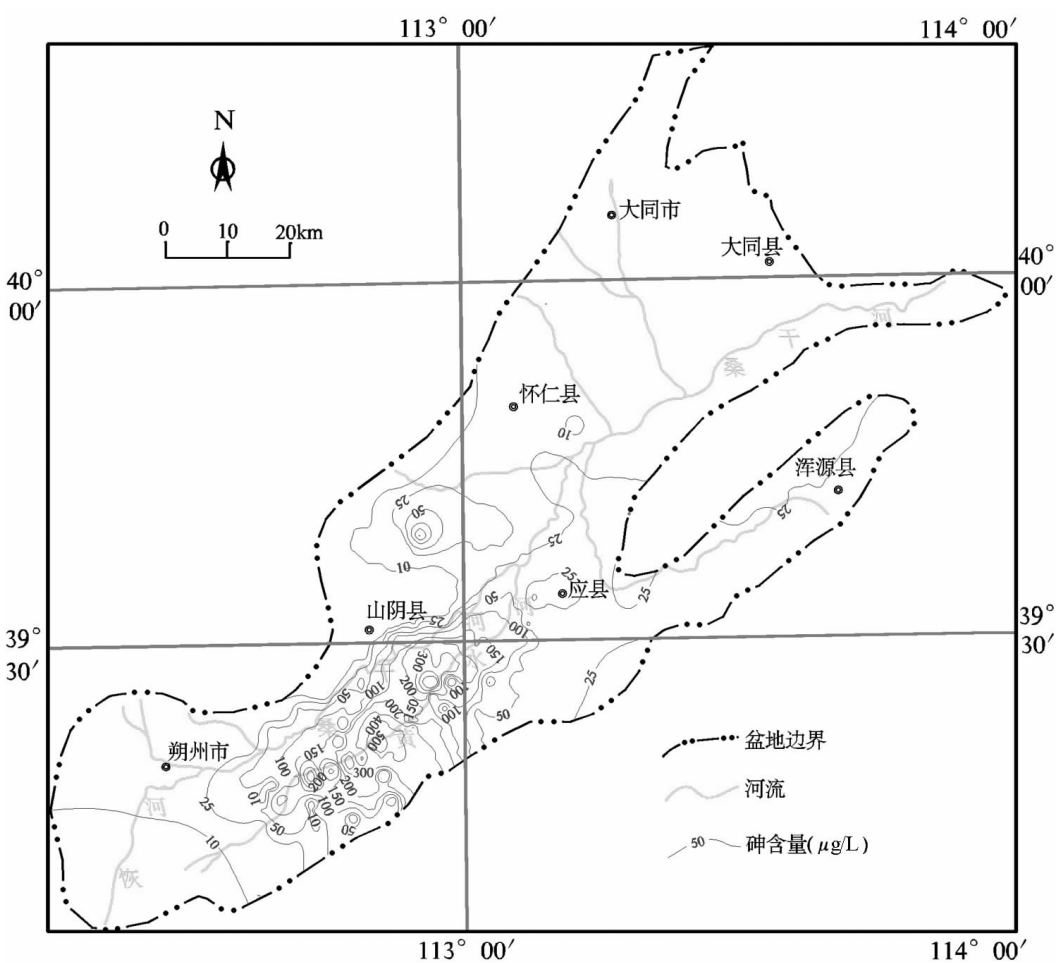


图 1 大同盆地浅层地下水中砷含量等值线分布图
Fig.1 Distribution of arsenic concentrations in shallow groundwater

(1)旱-半干旱气候

大同盆地处于东亚季风区，多年平均降水量 400 mm 左右，多年水面蒸发量 1880 mm，是降水量的 4.7 倍^[2]。

(2)低洼、封闭的地形地貌

大同盆地形成在古近纪以后，属塞北高原内陆型湖盆，四周环山，中心为冲湖积平原，沉积了厚度不等的第四系松散岩类。地势平坦，地形坡度小于 1‰。总地势东北低、西南高。桑干河、黄水河贯穿其间。河流堆积作用使河流在盆地内坡度变缓，加之盆地出口地带玄武岩喷发侵入使河床抬高，致使盆地呈封闭、半封闭状。由于洪积-冲湖积交接洼地和河间洼地地势低洼，地表常形成湿陷洼地，水流不畅，蒸发作用强烈，盐碱地发育，沉积物长期处于饱和状态，有利于砷从沉积物向水中释放。

(3)地下水径流滞缓

水-岩作用可以使砷由沉积物吸附相进入地下水中，但是，进入地下水中的砷必须积聚至一定的浓度，才能形成高砷地下水^[2]。也就是说，地球化学因素诱使沉积物吸附的砷释放进入地下水后，必须有相对封闭的水文地质单元来保存，才能形成区域范围的高砷地下水。

显然，在地势低平的盆地中部，尤其是湖积沉积物厚度较大、地下水径流滞缓，以蒸发排泄为主的地区，特别易于发育高砷地下水。在大同盆地洪积扇前缘的洪积-冲湖积交接洼地，含水层结构复杂，颗粒较细，地下径流滞缓，水位较浅。盆地中心桑干河与黄水河的河间洼地，松散层颗粒极细，浅层以冲积、淤积的亚砂土、亚粘土为主，10~30 m 以下以湖相杂色粘性土堆积为主，且与马营庄凹陷复合，形成地下水滞流区，导致地下水离子成分浓缩聚集。

(4)富含有机质的还原性水化学环境

第四纪中、晚更新世，大同盆地是个大湖盆，其内沉积了厚层的湖积物。中更新世后期，盆地边缘开始介入水流形成了湖滨相沉积。中、晚更新世期，湖水较浅，利于水生植物及鱼虾动物生存，湖相沉积层中富含腐殖质。到全新世湖水消亡后，湖中水生生物死亡沉积于富砷的泥沙中，形成富有机质的高砷层位。其后湖水干枯，上面又被新的粘土等沉积层覆盖。在浅层承压含水层的上部，有 25~30 m 的亚砂、亚粘土湖相堆积物，使下伏承压含水层处于封闭、半封闭状态，导致承压含水层长期处于厌氧环境。富含有机质的还

原水化学环境是高砷地下水形成的有利条件。

3 大同盆地含水层系统中砷的来源

3.1 区域岩石地球化学证据

含水层沉积物物源区各类含砷岩石及矿物是地下水砷的最初来源，表生环境下的风化与搬运过程导致砷在含水层中富集^[4,23]。在大同盆地砷中毒区开展的环境地球化学调查也表明，盆地周边岩石、煤系地层为地下水砷的原生物源^[24]。

笔者近年来在大同盆地周边系统采集了不同时代、不同岩性的 244 件基岩样品分析结果（表 1）。120 件太古宙杂岩砷含量较低，变化范围为 0.37~4.14 mg/kg，平均值为 0.97 mg/kg；38 件寒武—奥陶纪灰岩/白云岩中砷含量变化范围为 0.89~3.39 mg/kg，平均值为 1.90 mg/kg；68 件石炭—二叠纪沉积岩中砷含量较高，其在 0.54~22.00 mg/kg 之间变化，平均值为 3.20 mg/kg；古近—新近纪玄武岩中砷含量与寒武—奥陶纪灰岩/白云岩中的砷含量相当，其值变化于 0.55~3.20 mg/kg，平均值为 1.75 mg/kg。此外，3 件煤样品分析显示，煤中砷含量高，为 102.13~103.25 mg/kg，平均 102.75 mg/kg。对大同盆地周边基岩及煤砷含量分析表明，石炭—二叠纪含煤岩系中砷含量较太古宙杂岩、寒武—奥陶纪灰岩—白云岩及古近—新近纪玄武岩中砷含量高，且这类含煤岩系在盆地周边大面积分布。因此，石炭—二叠纪煤系地层可能是本区地下水中砷的原生物源。

3.2 沉积物环境磁学证据

砷在地下水中的富集是沉积物-水相互作用的结果^[2]，因此，沉积物是砷的直接来源。沉积物中铁的氧化物/氢氧化物是含水层中砷的主要载体^[7-8,25]，而沉积物中铁的氧化物主要有赤铁矿（ $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）、针铁

表 1 大同盆地不同时代、不同岩性基岩样品中砷含量(mg/kg)

Table 1 Statistic summary of arsenic content in bedrocks around Datong basin

样品性质	样品数	平均值	最大值	最小值
太古宙杂岩	120	0.97	4.14	0.37
石炭—二叠纪沉积岩	68	3.20	22.00	0.54
寒武—奥陶纪灰岩/白云岩	38	1.90	3.39	0.89
古近—新近纪玄武岩	18	1.75	3.20	0.55
石炭—二叠纪煤	3	102.75	103.25	102.13

矿 (α -FeOOH)、纤铁矿 (γ -FeOOH)、磁赤铁矿 (γ -Fe₂O₃)、磁铁矿 (Fe₃O₄) 和水铁矿 (5Fe₂O₃·9H₂O) 等不同的类型^[26],且不同类型的铁的氧化物其环境磁学性质不同。

磁化率是亚铁磁性矿物浓度的重要参数,同时当亚铁磁性矿物含量很低时,磁化率也能指示反铁磁性和顺磁性矿物的浓度。饱和等温剩磁与磁化率一样是亚铁磁性矿物含量的重要参数,但其不能指示顺磁性矿物和反铁磁性矿物含量。饱和等温剩磁和磁化率结果表明,沉积物中亚铁磁性矿物为主要的磁性矿物。磁化率低于 $10 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, 样品中磁性矿物以反铁磁性矿物为主。然而,沉积物磁化率变化范围为: $5.3 \times 10^{-8} \sim 34.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, 平均值为 $23.7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 。结果说明,含水层沉积物中磁性矿物以亚铁磁性矿物为主,同时也含有一定量的反铁磁性矿物。

硬等温剩磁是反铁磁性矿物含量的量度。本研究磁分析结果表明,沉积物具有较低的硬等温剩磁值,其变化范围为 $0.02 \times 10^{-5} \sim 0.26 \times 10^{-5} \text{ Am}^{-2} \text{ kg}^{-1}$, 平均值为 $0.18 \times 10^{-5} \text{ Am}^{-2} \text{ kg}^{-1}$ 。研究区沉积物样品等温剩磁和饱和等温剩磁之间表现出很强的相关性 ($r^2=0.999, n=20$) (图 2), 表明软磁性矿物 (如磁铁矿等) 是主要的磁性载体。

沉积物样品中砷含量与磁性参数之间的关系表明,等温剩磁和饱和等温剩磁与沉积物砷含量具有显著的相关性 ($r^2=0.686, n=20$) (图 3)。这表明,含水层中砷主要趋向于在铁磁性矿物和反铁磁性矿物中富集。而砷含量与磁化率和硬饱和等温剩磁之间无明显的相关性,说明尽管反铁磁性矿物能富集一部分砷,但铁磁性矿物为砷的主要载体^[27]。

3.3 环境矿物学证据

含铁矿物被认为是含水层中砷的主要来源。对沉积物中磁性矿物按不同外加磁场 (0.5 amp 和 2.0 amp) 进行分选后发现,0.5 amp 和 2.0 amp 分选矿物分别占总量的 0.05%~0.31% 和 0.63%~2.89%。强磁性矿物 (0.5 amp) 和弱磁性矿物 (2.0 amp) 中砷含量分别为 77.0~310.8 mg/kg 和 28.9~70.4 mg/kg。提取结果和磁性矿物全铁分析数据表明,可提取态铁主要以铁的氧化物和氢氧化物矿物形式存在或以覆盖层的形式存在于石英、长石等矿物表面,而这类铁的氧化物/氢氧化物对砷具有强烈的亲和性。扫描电子显微镜及 X 射线能谱分析也表明,普遍存在的铁的氧化物/氢氧化物中含有高浓度的砷 (图 4)。对分选的

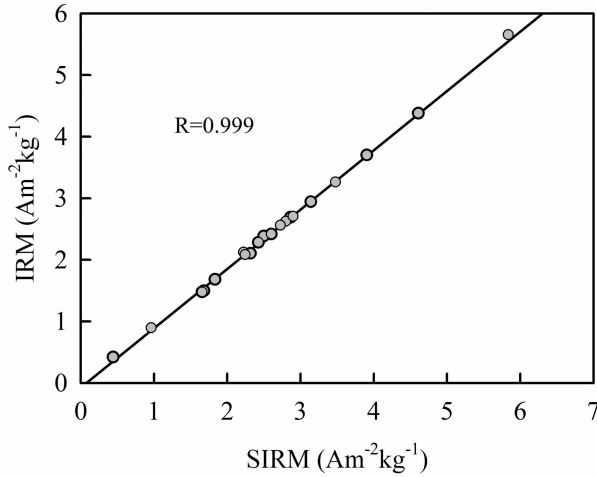


图 2 高砷含水层沉积物样品中饱和等温剩磁与等温剩磁关系图
Fig.2 The relationship between SIRM and IRM of high arsenic aquifer sediments

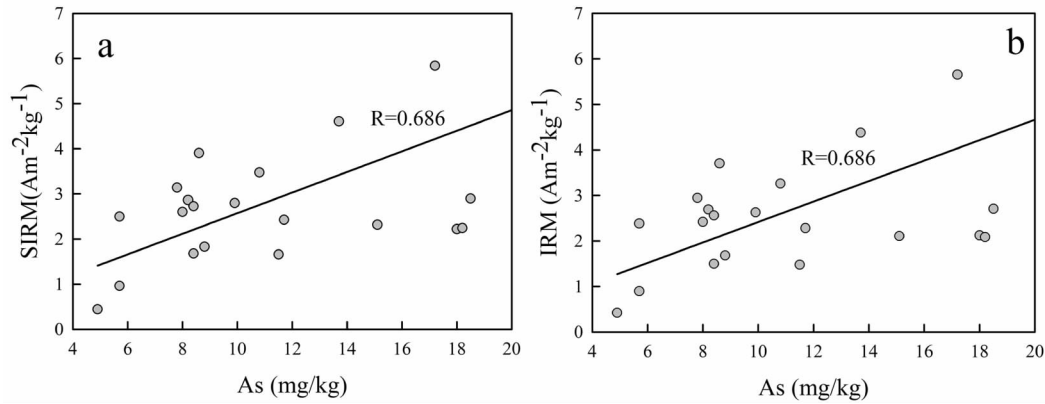


图 3 高砷含水层沉积物中砷含量与环境磁学参数关系图
Fig.3 The relationship of sediment arsenic content to different environmental magnetic parameters

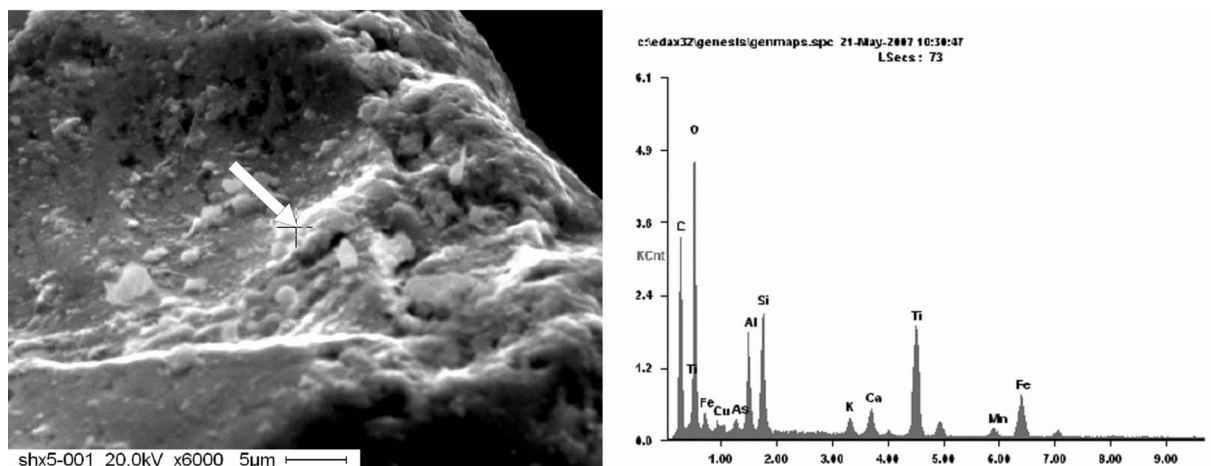


图 4 环境扫描电子显微镜颗粒形貌及 X 射线能谱分析图(箭头指向能谱分析点)
Fig.4 Scanning electron microscopic image and energy dispersive X-ray spectra of titanium and iron oxides in a sample. The arrow in the picture points to the microanalysis site

磁性矿物的 X 射线粉晶衍射分析显示,铁的氧化物/氢氧化物主要以残余的磁铁矿形式和以铁覆层的形式覆盖在绿泥石、伊利石、石英及长石等矿物表面。

盆地及其周边未见有可能导致地下水碘污染的工业或采矿活动报道,因此,含水层中富含碘的矿物可能为地下水中碘的主要来源。铁的氧化物/氢氧化物主要以残余的磁铁矿形式和以铁覆层的形式覆盖在绿泥石、伊利石、及石英、长石等矿物表面,被认为是本研究区含水层中主要含碘矿物。此外,粘土矿物也可能是本区碘的潜在来源。由于上述矿物其结构中并不含有碘,因此,从提取分析结果来看,碘主要以吸附或共沉淀形式存在上述铁的氧化物及氢氧化物表面^[27]。

4 高碘地下水形成机制研究

4.1 高碘地下水水化学证据

大同盆地的高碘地下水化学类型以 Na-HCO_3 型为主,80%以上水样为 $\text{Na}/(\text{Cl}+\text{SO}_4)$ 比值大于 1 的苏打水^[28]。pH 值呈弱碱性,变化范围为 7.2~9.4,平均值为 8.4。除了极少数样品外,大部分高碘地下水中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子含量较低(通常分别低于 2.0 mg/L 和 10.0 mg/L),且普遍检测到 HPO_4^{2-} ;部分水样 F^- 含量偏高;Fe 和 Mn 的含量一般分别在 0.5 mg/L 和 0.1 mg/L 以上,个别高碘地下水井中较高^[29]。地下水中甲基碘和二甲基碘含量均低于总碘含量的 2.0%,无机态碘主要以 As(III) 和 As(V) 形式存在,且

As(III) 的含量高于 As(V) 的含量。此外,调查发现,碘中毒重病区的井水大都呈淡黄绿色,有浓烈的 H_2S 气味,且含 CH_4 气体,如西盐池村的深井,溢出气体可燃。这是该区高碘地下水的显著特点之一,指示了该区典型的还原性地下水环境。

由地下水中碘与 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及 Fe 含量之间的关系(图 5-a、b、c、d)可知,地下水中碘含量随 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量的降低而逐渐升高。这表明地下水中碘含量与含水层系统的氧化还原条件有关,还原条件导致了地下水中碘含量的升高。地下水出现的 H_2S 与硫酸根的还原有关,在这种还原条件下铁的氧化物和 NO_3^- 极易被还原。因此,铁的氧化物的还原及与之伴随的碘的释放与地下水系统中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的还原是相一致的。而本区地下水中碘含量与铁含量之间并没有表现出显著的相关性,这可能是由于铁的氧化物还原产生的 Fe^{2+} 与 SO_4^{2-} 还原产生的 S^{2-} 形成了不溶的铁的硫化物原因。在世界上,许多高碘含水层中广泛分布有铁的硫化物。

地下水中碘含量与 HCO_3^- 浓度之间没有显著的相关性,但高碘地下水样品往往含有高浓度的 HCO_3^- 。这可能与微生物的活动过程有关,微生物在还原铁释放碘的同时将含水层中的有机质氧化产生大量的 HCO_3^- 。此外,还可能与高浓度的 HCO_3^- 与碘酸根、亚碘酸根对铁的氧化物表面的竞争吸附有关。然而,在高 HCO_3^- 浓度、高 pH 条件下,方解石、白云石以及白铁矿等会产生沉淀。Román-Ross 等^[30]研

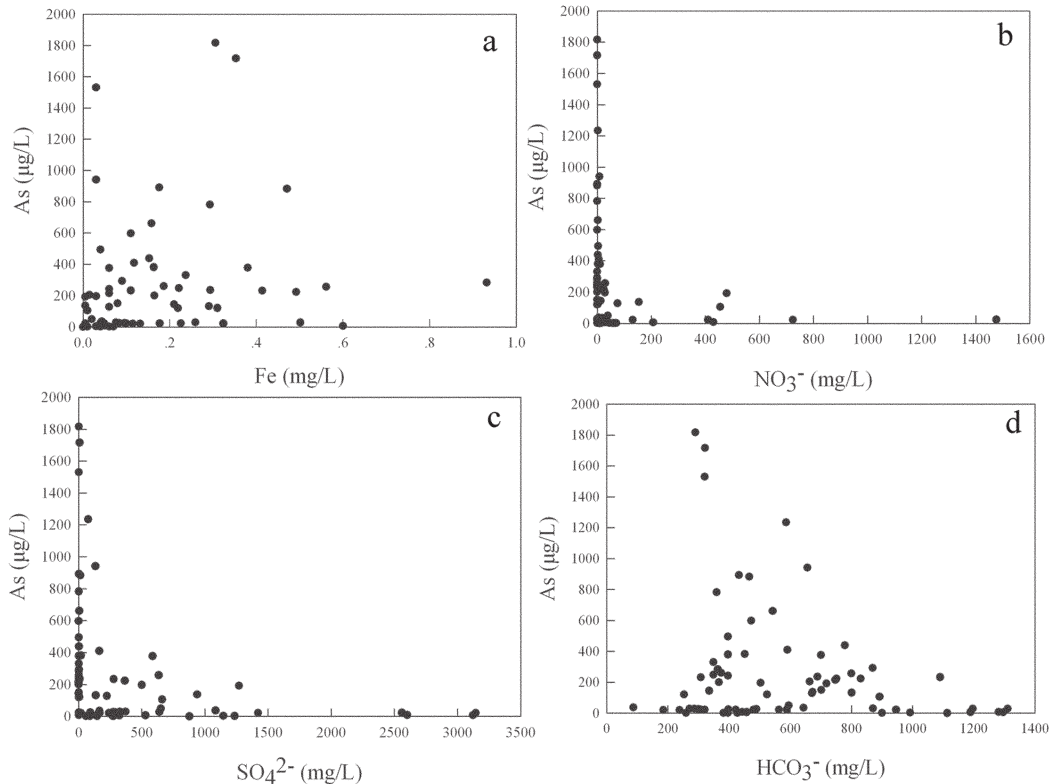


图5 大同盆地高砷地下水中砷与 Fe 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 关系图

Fig.5 The relationship between arsenic and iron (a), nitrate (b), sulfate (c), and bicarbonate (d) in groundwater

究表明亚砷酸盐易与方解石共沉淀或吸附在其表面。这也是在高 HCO_3^- 环境下, 地下水中砷含量与 HCO_3^- 具有负相关性的原因。

4.2 环境同位素证据

大同盆地地下水氢、氧和锶同位素组成表明: 盆地高砷地下水的主要补给来源是大气降水补给, 且在补给过程中经受过不同程度的蒸发作用, 这与本区地处内陆、降水量小、干旱—半干旱气候类型有关。在盆地南部湖积平原地带, 河水灌溉入渗也是该地区浅层潜水的来源之一。地下水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值分布特征研究表明, 水—岩作用是控制地下水质成分的主要因素。地下水中的溶质主要来源于硅酸盐岩和铝硅酸盐岩的风化或溶解, 而碳酸盐矿物溶解对地下水化学组成的影响较小。与浅层孔隙水相比, 中深层孔隙水接受侧向基岩山区(如片麻岩)裂隙水的补给, 从而具有较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值^[20]。

硫和砷的生物地球化学研究显示, 含水层中硫化物的产生对地下水中砷含量具有控制作用。但是仅从水化学数据还很难判断硫酸根的还原作用和硫

化物的氧化作用哪个占主导地位。而硫同位素能对地下水系统中硫循环的地球化学过程提供重要说明。研究表明, 大同盆地高砷地下水硫同位素变化范围为 -2.5‰ ~ $+36.1\text{‰}$ 。地下水中硫同位素变化特征可能反映了 SO_4^{2-} 经历了一定的氧化还原循环或者为具有不同硫同位素特征的地下水的混合。重同位素富集也说明地下水中 SO_4^{2-} 经历了还原过程。研究区高砷地下水具有显著的重同位素富集特征。考虑到地下水流路径, 地下水中硫同位素的富集与地下水中砷的含量具有一定的正相关性^[31-33]。

地下水样品中除了2个具有低的硫同位素比值外(分别为 -2.5‰ 和 $+8.5\text{‰}$), 硫同位素比值与地下水中总砷含量表现出正的相关性(图6)。负的硫同位素比值与还原态的硫有关, 低的 Eh 值也指示出了环境的还原条件。在厌氧环境下, 对 H_2S 和 HS^- 的氧化会产生很多硫元素的中间成分, 如元素硫、亚硫酸盐等。而且, Taylor 等^[34]研究也表明, 在硫化物氧化生成硫酸盐的过程中产生的硫同位素分馏较小或可以忽略。因此, 经由氧化过程产生的硫酸根的硫

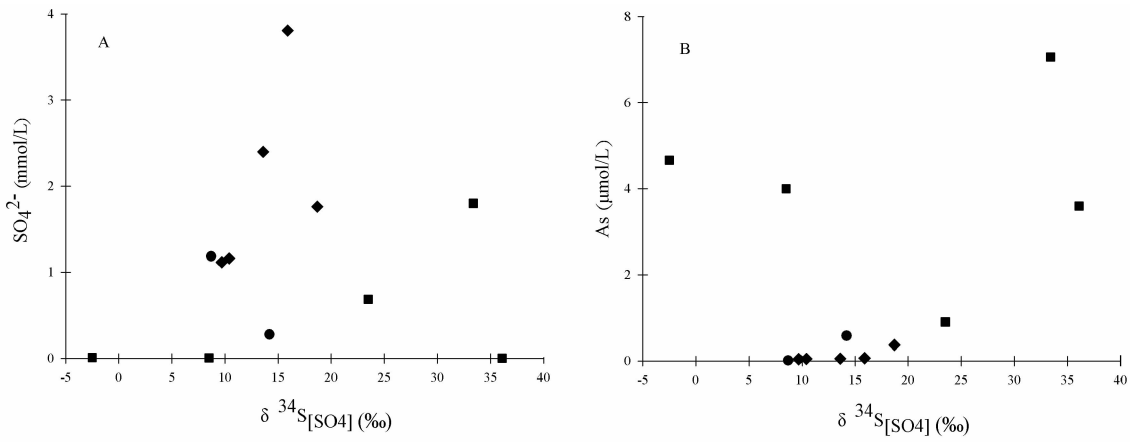


图 6 大同盆地地下水中硫同位素比值与 SO_4^{2-} 浓度和总砷含量的关系
Fig.6 Content of SO_4^{2-} and total arsenic versus $\delta^{34}\text{S}[\text{SO}_4]$ in groundwater from Datong basin

同位素与其母体硫化物的硫同位素是没有区别的,对具有负值到低正值硫同位素的地下水样品,其高砷含量可能与硫化物在铁锰氧化物存在条件下的再氧化过程有关。

4.3 地微生物学证据

越来越多的研究表明,微生物在高砷地下水形成过程中具有重要的作用^[8,16]。

采用砷富集培养法从高砷地下水分布区山阴县古城采集的沉积物中分离获得了 120 株土著耐砷菌,其中有 9 株砷氧化菌(占总数的 7.5%)主要分布在沉积物浅表层,45 株砷还原菌(占总数的 37.5%)主要分布在沉积物的中深层。经 PCR-RFLP 多态性分析后确定为 5 种砷还原菌 *Comamonas* sp., *Delftia* sp., *Kocuria* sp., *Stenotrophomonas* sp., *Thauera* sp.。属于这 5 个属的高耐砷还原菌目前还未见报道,它们对 As(III)的耐性都超过了 15 Mm,是研究新型耐砷分子机理的优势菌株^[35]。

对沉积物的 16S rDNA PCR-DGGE 分析表明,环境主体耐砷微生物属于 γ -Proteobacteria 和 δ -Proteobacteria,耐砷微生物群落结构和不同深度(4~41 m)沉积物的理化性质有一定的相关性,砷氧化菌和还原菌的分布和沉积物的氧化还原等环境条件密切相关^[34]。根据这些结果,笔者预测砷还原菌在沉积物中下层的还原作用是使得元素砷由沉积物向地下水迁移的重要因素之一,同时也是导致地下水中 As(III)严重超标的重要原因。

不同碳源给养条件下土著微生物对砷释放的实

验研究表明,地下水中 Fe 和 As 的释放与微生物的活动有关。微生物对碳源的利用具有选择性,碳源的类型影响微宇宙实验中微生物的群落及结构,进而影响微生物活动过程的产物及其浓度。但无论碳源的种类及浓度如何,微生物活动均会导致砷从沉积物向溶液中释放^[36]。砷及铁释放曲线表现出一致性,这表明,砷的释放与含铁矿物的还原溶解有关。分别对原状沉积物和微生物作用后的沉积物进行顺序提取发现,微生物活动可使与结晶较差的铁的氧化物、氢氧化物结合的大部分砷释放到溶液中。因此,当环境中有足够的电子供体时,微生物能够使结晶程度较差的水铁矿等矿物的内部结构发生改变,进而促使绝大部分的砷和铁释放到地下水中^[37]。

4.4 高砷地下水形成机制的认识

综上所述,盆地周边石炭—二叠纪煤系地层是盆地高砷环境的主要原生物源,铁磁性矿物为砷的主要载体;盆地内富含有机质的湖相沉积物是次生富砷介质,为地下水砷的直接来源。在大同盆地地形较陡的基岩山区,化学风化强烈,水交替条件好,矿物中的砷元素或化合物经风化作用、降水淋滤溶入水中,其活泼性增强,随地下水及河流向盆地迁移。在盆地中心,地下水径流受阻,蒸发成为主要的排泄方式,浓缩作用使得地下水中 TDS 含量增大。在富含有机质的地层中,有机质(腐殖酸,尤其是富里酸)在细菌或微生物作用下不断发生分解,消耗大量氧气,并产生 CO_2 和 H_2S ,使得地下水环境呈还原性。同时,蒸发和 CO_2 与碳酸钙的反应也使得含水系统

的 pH 值增大。

在这种高 pH、低 Eh 条件下,由于铁锰氧化物或氢氧化物等水合物或粘土矿物对砷的吸附性降低,一部分被吸附的砷从这些矿物表面解吸^[38];另一方面,部分铁锰氧化物可被还原为低价态可溶性铁锰,从而使与其结合的砷也得以释放,并进入地下水中。硫和砷的生物地球化学研究表明,含水层中硫化物的产生对地下水中砷含量具有控制作用。还原条件下,水中的 SO_4^{2-} 和有机碳可被还原成 H_2S 和 CH_4 等低价态化合物,尽管生成的硫化物达到一定浓度时可与水中的亚铁离子和砷反应生成 FeAsS 沉淀,降低了地下水中砷的含量。但是,由于地下水中 Fe 和硫酸盐含量有限,Fe 普遍含量较低,硫酸盐耗尽后, CH_4 生成细菌就会成为主导力量,砷就会继续在地下水中积聚。此外,由于 pH 的升高,还可引起其他不同的酸根离子的解吸,如磷酸根、钒酸根、铀酰和钼酸根等也趋向于在溶液中积累,这些被吸附的阴离子以竞争吸附方式,进一步促进砷的解吸。

沉积物中水溶态和可交换态砷在水-岩相互作用下极易进入地下水中。溶入地下水中的砷不断与周围沉积物发生水-岩作用,并随着 pH、Eh 以及微生物作用等影响因素的变化发生形态改变。经过漫长的演化过程,最终形成了现今高砷地下水的特征。

参考文献(References):

- [1] Nordstrom D K. Worldwide occurrences of arsenic in ground water [J]. Science, 2002, 296:2143-2145.
- [2] Smedley PL, Kinniburgh D G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters [J]. Appl. Geochem., 2002, 17: 517-68.
- [3] 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, (6):22-28.
Gao Cunrong, Li Chaoxing, Zhou Xiaohong, et al. Occurrence and hydrochemical characteristics of As-rich groundwater in Linhe district of Hetao Plain [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2008, (6): 22-28(in Chinese with English abstract).
- [4] 赵伦山, 武胜, 周继华, 等. 大同盆地砷、氟中毒地方病生态地球化学研究[J]. 地学前缘, 2007, 14(2):225-235.
Zhao Lunshan, Wu Sheng, Zhou Jihua, et al. Ecogeochemical investigation on the endenmic As and F poisoning in Datong basin [J]. Earth Science Frontiers, 2007, 14(2):225-235(in Chinese with English abstract).
- [5] 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.
Guo Huaming, Wang Yanxin, Li Yongmin. Analysis of factors resulting in anomalous arsenic concentration in groundwaters of Shanyin, Shanxi Province[J]. Environment Science, 2003, 24(4):60-67(in Chinese with English abstract).
- [6] 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 area in China[J]. Scientia Geographical Sinica, 1999, 19(2): 135-139(in Chinese with English abstract).
- [7] Nickson R T, McArthur J M, Ravenscroft P, et al. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal [J]. Appl. Geochem., 2000, 15:403-413.
- [8] McArthur J M, Ravenscroft P, Safiulla S, et al. Arsenic in groundwater testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh[J]. Water Resour. Res., 2001: 37:109-117.
- [9] Lowers H A, Breit G N, Foster A L, et al. Arsenic incorporation into authigenic pyrite, Bengal Basin sediment, Bangladesh [J]. Geochim Cosmochim. Acta, 2007, 71(11):2699-2717.
- [10] Verplanck P L, Mueller S H, Goldfard R J, et al. Geochemical controls of elevated arsenic concentrations in groundwater, Ester Dome, Fairbanks district, Alaska[J]. Chem. Geol., 2008, 255:160-172.
- [11] Bose P, Sharma A. Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment [J]. Water Res., 2002, 36:4916-4926.
- [12] Ford R G. Rates of hydrous ferric oxide crystallization and the influence on coprecipitated arsenate [J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(11): 2459-63.
- [13] Appelo C A J, van der Weiden M J J, Tournassat C, et al. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36:3096-3103.
- [14] Langner H W, Inskeep W P. Kinetics of arsenate reduction in the presence of iron oxide solid phases [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34:3131-3136.
- [15] Zobrist J, Dowdle P R, Davis J A, et al. Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate [J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 4 747-4 753.
- [16] Oremland R S, Stolz J F. The Ecology of Arsenic [J]. Science, 2003, 300: 939-944.
- [17] Oremland R S, Stolz J F. Arsenic, microbes and contaminated aquifers[J]. Trends in Microbiol., 2005, 13:45-49.
- [18] 张青喜, 赵怀亮. 山西省地方性砷中毒调查报告[J]. 中国地方病学杂志, 2000, 19(6):436-438.
Zhang Qingxi, Zhao Huailiang. The study and investigation on endenmic arsenism in Shanxi [J]. Chinese Journal of Endemiology, 2000, 19(6):436-438(in Chinese with English abstract).
- [19] 裴捍华, 梁树雄, 宁联元. 大同盆地地下水中砷的富集规律及成因探讨[J]. 水文地质工程地质, 2005, 32(4):65-69.
Pei Hanhua, Liang Shuxiong, Ning Lianyuan. A discussion of the enrichment and formation of arsenic in groundwater in Datong

- Basin[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2005, 32(4):65–69(in Chinese with English abstract).
- [20] 苏春利. 大同盆地区域水文地球化学与高砷地下水成因研究[D]. 武汉:中国地质大学博士学位论文, 2006.
- Su Chunli. *Regional Hydrogeochemistry and Genesis of High Arsenic Groundwater at Datong Basin, Shanxi Province, China*[D]. Wuhan:Ph.D dissertation, China University of Geosciences, 2006 (in Chinese with English abstract).
- [21] 谢先军. 大同盆地浅层地下水环境中砷的来源与迁移转化规律研究[D]. 武汉:中国地质大学博士学位论文, 2008.
- Xie Xianjun. *Sources and Mobilization Processes of Arsenic in the Shallow Aquifers of the Datong Basin China* [D]. Wuhan:PhD Dissertation, China University of Geosciences, 2008 (in Chinese with English abstract)
- [22] 苏春利, 王焰新. 大同盆地孔隙地下水化学场的分带规律性研究[J]. *水文地质工程地质*, 2008, 35(1):83–89.
- Su Chunli, Wang Yanxin, A study of zonality of hydrochemistry of groundwater in unconsolidated sediments in Datong basin [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2008, 35 (1):83–89 (in Chinese with English abstract).
- [23] Grosz A E, Grossman J N, Garrett R, et al. A preliminary geochemical map for arsenic in surficial materials of Canada and the United States[J]. *Appl. Geochem.*, 2004, 19:257–260.
- [24] 王敬华, 赵伦山. 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. *Environmental geochemical study on arsenic in the arseniasis area in Shanyin, Shanxi Province* [J]. *Geoscience*, 1998, 12 (2):243–248 (in Chinese with English abstract).
- [25] Nickson R T, McArthur J, Burgess W, et al. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater[J]. *Nature*, 1998, 395:338.
- [26] 张卫国, 俞立中, 丛友滋. 赤道东太平洋 C–C 区硅质沉积物的磁性特征及细菌合成磁铁矿 [J]. *沉积学报*, 2003, 21 (03):467–472.
- Zhang Weiguo, Yu Lizhong, Cong Youzi. *Magnetic Properties of Siliceous Sediments from the Clarion–Clipperton Zone, Northeastern Equatorial Pacific, and the Occurrence of Bacterial Magnetite*[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003, 21(03):467–472 (in Chinese with English abstract).
- [27] Xie X, Wang Y, Su C, et al. Arsenic mobilization in shallow aquifers of Datong Basin:Hydrochemical and mineralogical evidences[J]. *J. Geochem. Explor.*, 2008, 98:107–115.
- [28] Wang Y, Stepan Shvartsev, Su C. Genesis of arsenic/fluoride enriched soda waters: a case study at Datong basin [J]. *Appl. Geochem.*, 2009, 24: 641–649.
- [29] 王焰新, 郭华明, 阎世龙, 等. 浅层孔隙地下水系统环境演化及污染敏感性研究——以山西大同盆地为例[M]. 北京:科学出版社, 2004.
- Wang Yanxin, Guo Huaming, Yan Shilong, et al. *Geochemical Evolution of Shallow Groundwater Systems and Their Vulnerability to Contamants: A Case Study at Datong Basin*[M]. Beijing:Science Press, 2004 (in Chinese with English abstract).
- [30] Román–Ross G, Cuello G J, X Turrillas A, et al. Arsenite sorption and co–precipitation with calcite[J]. *Chemical Geology*, 2006, 233 (3–4):328–336.
- [31] Xie X, Ellis A, Wang Y, et al. Geochemistry of redox–sensitive elements and sulfur isotope in the high arsenic groundwater system of Datong Basin, China [J]. *Sci. Total Environ.*, 2009, 407:3823–3835.
- [32] Xie X, Wang Y, Duan M, et al. Sediment geochemistry and arsenic mobilization in shallow aquifers of the Datong basin, northern China[J]. *Environ. Geochem. Health*, 2009, 31:493–502.
- [33] Xie X, Wang Y, Duan M, et al. Geochemical and environmental magnetic characteristics of high arsenic aquifer sediments from Datong Basin, northern China[J]. *Environ. Geology*, 2009, 58:45–52.
- [34] Taylor B E, Wheeler M C, Nordstrom D K. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1984, 48: 2669–2678.
- [35] Fan H, Su C, Wang Y, et al. Sedimentary arsenite–oxidizing and arsenate–reducing bacteria associated with high arsenic groundwater from Shanyin, Northwestern China [J]. *Appl. Microbio.*, 2008, 105:529–539.
- [36] Xie Z, Wang Y, Duan M, et al. Molecular phylogeny based on the 16S RNA gene of one arsenic–resistant bacterial strain isolated from aquifer sediments of Datong Basin, northern China[C]// (Y Wang ed.). *Managing Groundwater and the Environment: Calibration and Reliability in Groundwater Modeling*. Wuhan:China University of Geosciences Press, 2009:437–440.
- [37] 段萌语. 大同盆地浅层地下水系统中砷的生物地球化学研究[D]. 武汉:中国地质大学博士学位论文, 2009.
- Duan Mengyu. *Bigeochemical Process of Arsenic in the Shallow Groundwater Systems of the Datong Basin, Shanxi Province, China* [D]. Wuhan:PhD dissertation, China University of Geosciences, 2009 (in Chinese with English abstract).
- [38] 苏春利, Win hlaing, 王焰新, 等. 大同盆地砷中毒病区沉积物中砷的吸附行为和影响因素分析 [J]. *地质科技情报*, 2009, 28(3): 120–126.
- Su Chunli, Win hlaing, Wang Yanxin, et al. Arsenic adsorption behavior and influence factors in sediments of endemic arsenism diseased area from Datong basin [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2009, 28 (3):120–126 (in Chinese with English abstract).

The genesis of high arsenic groundwater: a case study in Datong basin

WANG Yan-xin, SU Chun-li, XIE Xian-jun, XIE Zuo-ming

*(School of Environmental Studies & MOE, Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology,
China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)*

Abstract: Geogenic high arsenic groundwater occurs in Datong basin, northern China. This paper reports the results of recent studies of high arsenic groundwater in Datong, which include spatial distribution of high arsenic groundwater, hydrochemical evolution, source of arsenic, and geochemical processes controlling the mobilization of arsenic. Carboniferous-Permian coal-bearing clastic rocks around the basin may constitute the primary sources for arsenic in groundwater. Iron-bearing magnetic minerals are the main carrier of arsenic in the aquifer system and organic matter-enriched lacustrine sediments is the secondary source for arsenic in groundwater. In the central part of the basin, groundwater permeation is very slow and evaporation is the major way of groundwater discharge. Intensive evaporation results in the increase of TDS content. Decomposition or oxidation of organic carbon in aquifer sediments is catalyzed by bacteria and/or microorganisms, resulting in prevalence of anoxic conditions. Under high pH and low Eh conditions, due to the adsorption of arsenic by iron or/and manganese oxyhydroxides and the decrease of clay minerals, part of arsenic absorbed on the surface of these minerals tends to be released from sediments during this process. On the other hand, iron and manganese oxyhydroxides with strong adsorbing capacity for arsenic are reduced to low valence states which are soluble under low Eh conditions, so arsenic adsorbed on their surface is released to groundwater. Under anoxic conditions, dissolved SO_4^{2-} and organic carbon can be reduced to produce H_2S and CH_4 . Although dissolved arsenic can be removed from groundwater via the reaction with pyrite due to FeAsS precipitation, the low concentration of dissolved iron and sulfate in groundwater may limit this reaction. When sulfate is used up, methanogens will prevail the biogeochemical processes and further promote the enrichment of arsenic in groundwater. In addition, pH increase induces desorption of a wide variety of oxyanions, such as phosphate, vanadate, uranyl and molybdate, which tend to accumulate in the groundwater. Competitive adsorption of these oxyanions with arsenic can result in the release of arsenic from sediments into groundwater.

Key words: Datong basin; arsenic; shallow groundwater; environmental magnetism; environmental mineralogy; biogeochemistry

About the first author: WANG Yan-xin, doctor and professor, mainly engages in the study of hydrogeochemistry, groundwater pollution and prevention; E-mail: yx.wang@cug.edu.cn.