

doi: 10.12029/gc20220329001

张卓, 郭华明, 韩双宝, 牛笑童. 2024. 沉积物中砷的赋存特征及对地下水砷富集的控制: 以内蒙古河套盆地为例[J]. 中国地质, 51(4): 1331-1341.

Zhang Zhuo, Guo Huaming, Han Shuangbao, Niu Xiaotong. 2024. Distribution characteristics of arsenic in sediments and its control on groundwater arsenic enrichment: A case study of Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. Geology in China, 51(4): 1331-1341(in Chinese with English abstract).

沉积物中砷的赋存特征及对地下水砷富集的控制: 以内蒙古河套盆地为例

张卓^{1,2}, 郭华明³, 韩双宝⁴, 牛笑童^{1,2}

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心(华北地质科技创新中心), 天津 300170; 2. 天津市海岸带地质过程与环境安全重点实验室, 天津 300170; 3. 中国地质大学(北京)生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083; 4. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 河北保定 071051)

摘要:【研究目的】河套盆地西侧存在原生高砷地下水, 查明含水层沉积物中砷的空间分布和赋存特征, 分析地下水砷的富集机理, 有利于保障当地居民用水安全。【研究方法】本研究在河套盆地山前冲洪积扇区的钻孔 K02 和河套盆地平原区的钻孔 K01 中分别采集 25 和 26 个沉积物样品, 用于分析岩性特征与地球化学组分, 并开展砷的分步提取与解吸附实验。【研究结果】山前冲洪积扇区含水层处于相对氧化的环境中, 而平原区含水层处于封闭的还原环境中。后者沉积物电导率普遍高于前者, 两者沉积物电导率随深度均有递减趋势。山前冲洪积扇区和平原区沉积物总固相砷含量相差不大, 但固相砷的赋存形态差别较大, 前者沉积物固相砷以无定形态的铁氧化物或氢氧化物共存的砷为主, 后者则以强吸附态砷为主。【结论】沉积物中砷赋存特征的差异是造成平原区地下水砷浓度高于山前冲洪积扇区的主要原因。解吸附实验表明弱碱性环境或高 Na/Ca^{0.5} 摩尔比值均能促进砷的解吸附, 导致地下水中砷的富集。

关键词: 沉积物; 固相砷; 赋存特征; 水文地质调查工程; 河套盆地; 内蒙古

创新点: 刻画低砷和高砷含水层中固相砷的赋存特征的差异; 基于含水层中固相砷的解吸附特征, 查明地下水砷富集的控制因素。

中图分类号: P641.8 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)04-1331-11

Distribution characteristics of arsenic in sediments and its control on groundwater arsenic enrichment: A case study of Hetao Basin, Inner Mongolia

ZHANG Zhuo^{1,2}, GUO Huaming³, HAN Shuangbao⁴, NIU Xiaotong^{1,2}

(1. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Coast Geological Processes and Environmental Safety, Tianjin 300170, China; 3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 4. Center for Hydrogeology and Environmental Geology, China Geological Survey, Baoding 071051, Hebei, China)

收稿日期: 2022-03-29; 改回日期: 2022-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(42102298, 41825017)与中国地质调查局项目(DD20230426, DD20230431)联合资助。

作者简介: 张卓, 男, 1991 年生, 博士, 副研究员, 主要从事水文地球化学方面的研究工作; E-mail: hydro_zhangzhuo@163.com。

通讯作者: 郭华明, 男, 1975 年生, 博士生导师, 教授, 主要从事地下水科学与工程方面的教学和研究工作;

E-mail: hmguo@cugb.edu.cn。

Abstract: This paper is the result of hydrogeological survey engineering.

[Objective] Higharsenic (As) groundwater occurred in the west of Hetao Basin. Investigating the spatial distribution and occurrence characteristics of As in aquifer sediments and studying the enrichment mechanism of As ingroundwater are beneficial to ensure the safety of water for local residents. **[Methods]** Twenty five sediment samples from borehole K02 in the piedmont alluvial fan and twenty six samples from borehole K01 in the plain were collected to analyze lithological characteristics and geochemical components. These samples were further to conduct sequential extraction and desorption experiments of As in sediments. **[Results]** The aquifers in the piedmont alluvial fan were in a relatively oxidized environment, while the aquifers in the plain area were in a closed reducing environment. Salinity of the latter sediment was generally higher than that of the former, and salinity of both sediments had a decreasing trend with depth. Total solid As content in the sediments of the piedmont alluvial fans and the plain area displayed little difference, but the occurrence pool of solid As was quite different. The former sediment solid As was dominated by the As incorporated in very amorphous Fe-(oxyhydr) oxides, while the latter was dominated by strongly adsorbed As. **[Conclusions]** The differences of As occurrence characteristics in sediments were the main reason why groundwater As concentration in the plain area was higher than that in piedmont alluvial fans. Desorption experiments showed that weak alkalinity or high Na/Ca^{0.5} molar ratio could promote the desorption of As.

Key words: sediment; solid arsenic; occurrence form; hydrogeological survey engineering; Hetao Basin; Inner Mongolia

Highlights: Differences in the occurrence characteristics of solid arsenic in low and high As groundwater aquifers were characterized; Controlling factors for the As enrichment in groundwater were identified based on the desorption characteristics of solid As arsenic in aquifers.

About the first author: ZHANG Zhuo, male, born in 1991, doctor, associate researcher, majors in hydro-geochemistry; E-mail: hydro_zhangzhuo@163.com.

About the corresponding author: GUO Huaming, male, born in 1975, doctoral supervisor, professor, engaged in teaching and research in groundwater science and engineering; E-mail: hmguo@cugb.edu.cn.

Fund support: Supported by National Natural Science Foundation of China (No.42102298, No.41825017) and the projects of China Geological Survey (No.DD20230426, No.DD20230431).

1 引 言

世界卫生组织及中国饮用水标准规定砷浓度不可超过 10 μg/L (WHO, 2017)。长期饮用高砷地下水可导致慢性砷中毒及皮肤癌等疾病, 全球有 70 多个国家, 超过 1.5 亿人的饮用水安全受到高砷地下水的威胁 (韩双宝等, 2010; 郭华明等, 2013; Wang et al., 2020; 曹文庚等, 2022; 张卓等, 2023a)。沉积物中的固相砷是地下水中砷的主要来源。多数岩石中砷含量范围为 0.5~2.5 μg/g (Mandal and Suzuki, 2002), 松散沉积物中砷的含量范围通常为 3~10 μg/g (Smedley and Kinniburgh, 2002; 何锦等, 2020; 马雪梅等, 2020), 富含砷矿物的沉积物中砷含量可达 170 μg/g (Cook et al., 1995)。研究含水层中砷的迁移转化, 除了查明沉积物总固态砷的含量, 还需分析砷在沉积物中的赋存形态 (van Herreweghe et al., 2003; 朱丹尼等, 2021; Drahotka et al., 2021)。沉积物中固相砷赋存形态的微小差别可

能引起地下水砷浓度的显著差异 (Meharg et al., 2006; 张卓等, 2023b)。分步提取实验是获取沉积物中砷赋存状态信息的主要手段。在之前的研究中, 已经在分步提取过程中研究了萃取剂溶液的最优选择性 (Paul et al., 2009; Eiche et al., 2010)。国外学者就河流三角洲沉积物中砷的赋存形态开展了大量研究。Eiche et al. (2008) 研究表明, 磷酸盐提取释放的强吸附砷是越南红河三角洲沉积物中砷的主要赋存形态。印度孟加拉三角洲平原的含水层中也发现了类似的结果 (Neidhardt et al., 2014)。然而在内陆盆地, 有关沉积物砷赋存形态的系统性研究相对缺乏。

河套盆地是中国西北地区典型的内陆盆地, 地下水 As 浓度高达 857 μg/L, 远超中国饮用水标准 (Guo et al., 2008)。因此, 本研究选取河套盆地, 通过刻画岩性与地球化学特征和开展砷的分步提取与解吸附实验, 对比分析低砷和高砷含水层中沉积物砷的赋存形态与吸附特征。研究结果将有助于

查明内陆盆地高砷地下水的形成机理, 为合理开发可饮用地下水提供科学依据。

2 研究区概况

河套盆地地处阴山隆起与鄂尔多斯台地之间, 西界和北界均为狼山山前断裂, 南界为鄂尔多斯北缘断裂, 东界为乌梁素海断裂。研究区位于河套盆地西北侧, 地处狼山山脉与主排干渠之间, 包括山前冲洪积扇区和南部平原区, 地理坐标为 $40^{\circ}55'31''\text{N}\sim 41^{\circ}08'15''\text{N}$, $106^{\circ}46'30''\text{E}\sim 107^{\circ}03'28''\text{E}$ (图 1)。受沉积条件制约, 研究区含水层具有明显的分带性。山前冲洪积扇区含水层沉积物主要由中砂、细砂组成, 黏土在其中所占比重小于 5%; 平原区含水层沉积物主要由细砂、粉砂、粉质黏土和偶有泥炭夹层的淤泥质黏土组成, 粉土和不同种类的黏土是其中的主要组成部分。

研究区浅层地下水受到大气降雨入渗补给、灌溉水补给和渠水的侧渗补给, 深层地下水受到山前裂隙水的侧向补给和浅层地下水的垂向入渗。浅层地下水的排泄途径是蒸发作用、人工抽取、流入排干沟和垂向入渗到深层地下水, 深层地下水的排泄路径是农业开采。原来研究区地下水流向大体是由西北向东南, 但过度开采导致地下水流向逐渐转变为山前冲洪积扇由北向南、平原区由南向北的流动方向。地下水水化学类型受地势地貌、气候条件影响明显, 具有显著的差异性。浅层地下水受强烈蒸发运移影响, 水化学类型有 $\text{HCO}_3\text{-(Cl)-Na}$ 、 $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Mg}$ 和 $\text{Cl-SO}_4(\text{HCO}_3)\text{-Na}\cdot\text{Mg}$ 型。深层地下水由山前冲洪积扇的 $\text{Cl-HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型转变为平原区的 Cl-Na 型。高砷地下水主要分布在平原区(Zhang et al., 2020)。

3 材料与方法

3.1 沉积物样品采集与测试

本研究从钻孔 K02 和 K01 中分别取出 25 和 26 个沉积物样品(图 1)。其中, K2 钻孔位于山前冲洪积扇区, 坐标为 $41^{\circ}01'07.37''\text{N}$ 、 $106^{\circ}57'41.41''\text{E}$, 钻孔深度约为 80 m; K1 钻孔位于平原区, 位置坐标为 $41^{\circ}00'13.73''\text{N}$ 、 $106^{\circ}58'16.85''\text{E}$, 钻孔深度约为 81 m。获取的沉积物去掉外层沉积物后, 马上用锡箔纸包裹, 密封在装有纯 N_2 ($> 99.9999\%$) 的无菌塑料袋中, 尽可能减少与 O_2 的接触, 并在 -20°C 的条

件下保存。带回到实验室后, 样品分装为两份, 一份储存于 -20°C 的冰箱中, 另一份进行冷冻干燥。

在色度分析和含水率测试之前, -20°C 条件下保存的样品放入厌氧箱解冻。色度分析采用光谱色度计(CM-700d, Konica Minolta), 测试之前对光谱色度计进行白板校正和零点校正。测试过程中保证切面平整, 并在切口表面铺上一层高净度聚乙烯薄膜, 每个样品测试 3 次。测试结束后计算出 530 nm 和 520 nm 的光谱反射差($R_{530-520}$), 该差值能够指示沉积物的氧化还原环境(Horneman et al., 2004)。含水率测试采用通用的烘干法, 用铝盒准确称取烘干前的原状土样质量, 放入 105°C 恒温干燥箱中烘干后放入干燥器冷却, 准确称量烘干后的土样质量, 通过计算得出含水率。

沉积物电导率和 pH 的测量采用 Bélanger and VanRees(2007)的方法。冷冻干燥后的沉积物与去离子水以 1 : 5 的比例置于 PE 离心管中, 25°C 状态下以 150 rpm 转速震荡 1 h。震荡完毕后, 将离心管置于离心机中以 5000 rpm 转速离心 20 min 并取上清液用 $0.22\ \mu\text{m}$ 纤维滤膜过滤。所得部分滤液通过电导率仪(DDS-307A, SHKY)进行电导率的检测, 所得电导率值可以反映出沉积物的可溶性组分含量。沉积物样品与超纯水以 1 : 2.5 比例充分混合后, 摇匀, 静置 1 h 使用 pH 检测仪(HI 8424, HANNA)对其进行 pH 测定。

沉积物样品中的主量和微量元素的测定采用手持便携式 XRF 仪(XL3t800, Thermo Niton)进行测定, 测试元素主要包括 Ca、Sr、As、Fe 和 Mn。测试之前将样品冷冻干燥, 并研磨至 200 目, 取适量于专用测量杯中, 压实后放置在手持 XRF 仪光源处, 每个样品测试 3 次。2 个标准物质(GBW07303, GBW07305)用于确保数据的准确性, 测试偏差均小于 20%, 其中 As 元素的测试偏差均小于 5%。

3.2 室内实验

3.2.1 分步提取实验

为查明沉积物中砷的赋存状态, 本研究开展了分步提取实验(Sequential extraction procedure, SEP)。分步提取方法参照 Eiche et al.(2008, 2010)的研究, 该提取方法也是基于 Keon et al.(2001)和 Wenzel et al.(2001)等研究的改进(表 1)。每个新鲜沉积物样称取 0.5 g, 放入离心管中, 加入适量的提取剂。由于分步提取后提取液盐度较高, 需稀释测

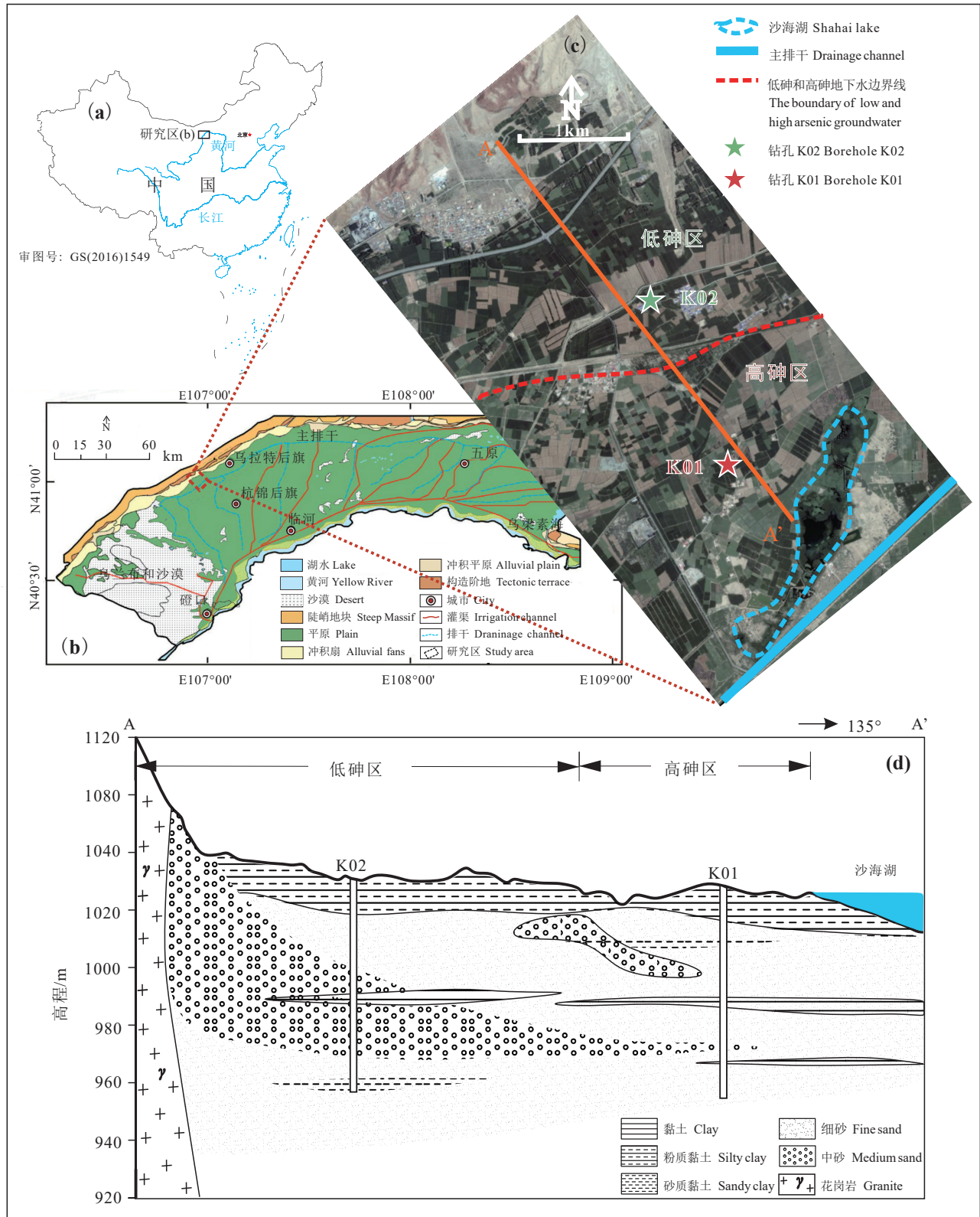


图1 研究区位置(a)、地貌分区(b)、遥感影像(c)及水文地质剖面(d)
Fig.1 Location of study area (a), geomorphic map (b), remote sensing image (c) and hydrogeological profile (d)

表 1 分步提取实验具体步骤
Table 1 Sequential extraction procedure

步骤	目标物	提取剂	条件
F1	弱吸附态砷	0.05 mol/L (NH ₄) ₂ SO ₄	25 mL, 25°C, 4 h, 重复一次, 水洗一次
F2	强吸附态砷	0.5 mol/L NaH ₂ PO ₄	40 mL, 25°C, 16 h及24 h各一次, 每个时间段重复一次, 水洗一次
F3	与可挥发硫化物、碳酸盐、锰氧化物和完全无定形态的铁氧化物或氢氧化物共存的砷	1 mol/L HCl	40 mL, 25°C, 1 h, 重复一次, 水洗一次
F4	与无定形态铁氧化物或氢氧化物共存的砷	0.2 mol/L NH ₄ H ₂ C ₂ O ₃	40 mL, 25°C, 2 h, pH=3, 黑暗条件下, 重复一次, 水洗一次
F5	与结晶态铁氧化物或氢氧化物共存的砷	0.5 mol/L NaC ₆ H ₈ O ₇ 1 mol/L NaHCO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₄ ·H ₂ O	35 mL NaC ₆ H ₈ O ₇ +2.5 mL NaHCO ₃ (加热至85°C), 加0.5 g Na ₂ S ₂ O ₄ ·H ₂ O, 15 min在85°C, 重复一次, 水洗一次
F6	与硅酸盐有关的砷	10 mol/L HF, H ₃ BO ₃	40 mL, 25°C, 1 h、24 h、16 h后各加5 g硼酸, 每个时间段重复一次, 热水洗一次
F7	含砷硫化物, 与硫化物和有机质共沉淀的砷	16 mol/L HNO ₃ , 30% H ₂ O ₂	先加入10 mL HNO ₃ , 反应过后加入多次30%过氧化氢, 加热, 冷却后稀释到100 mL, 离心、过滤、测试

试,这就要求测试仪器需要较低的检出限和较高的分析精度。ICP-MS的分析精度为±3.0%,检出限为0.01 μg/L,能够满足测试要求。其中分步提取第六步(F6)的提取液中含有高浓度的HF,会损坏仪器影响测试精度。因此,F6的提取液在测试之前,需要在电热板加热进行赶酸处理。

3.2.2 解吸附实验

本研究从钻孔 K02 和 K01 各选取一个典型沉积物进行 pH 和反离子效应对砷的解吸附影响的批实验。该实验主要包括三部分内容:解吸附动力学实验、pH 对解吸附影响的实验、反离子效应(Na/Ca^{0.5}(M/M))对砷解吸附影响的实验。

(1)解吸附动力学实验

为查明砷解吸附达到平衡的时间,本研究开展了解吸附动力学实验。分别称取 0.6 g 新鲜沉积物放入厌氧瓶中,然后加入 24 mL、125 mmol/L NaCl 和 1.5 mmol/L CaCl₂ 的混合溶液,用橡胶塞封闭,整个过程在厌氧箱中操作,设置 3 个平行样。混合溶液离子强度约为 130 mmol/L, Na/Ca^{0.5} 比值约为 102, pH 值为 7.6。为保证沉积物颗粒与溶液均匀混合,超声 15 min 后放入 150 r/min 的恒温振荡箱中。取样间隔为 1 h、3 h、5 h、7 h、10 h、14 h、20 h、28 h、36 h、48 h 和 60 h。取样之前保证溶液混合均匀,每次取样量为 2 mL,用 0.22 μm 过滤器过滤到 2 mL 离心管中,放入 4°C 冰箱中保存,一周之内完成测试工作。

(2)pH 对解吸附影响的实验

控制 Na/Ca^{0.5}(M/M)比值约为 102 和离子强度

约为 130 mmol/L,探究不同 pH 值对沉积物中砷解吸附的影响。将 Na/Ca^{0.5} 比值为 102 的 NaCl 和 CaCl₂ 的混合溶液分装为 5 份,并将溶液 pH 值分别调到 5.4、6.7、7.6、8.6 和 9.6。在 5 个厌氧瓶中,分别称取 0.6g 新鲜沉积物,并加入 24 mL 不同 pH 值梯度的 NaCl 和 CaCl₂ 的混合溶液,用橡胶塞封闭,整个过程在厌氧箱中操作,设置 3 个平行样。所有加入沉积物和混合溶液的厌氧瓶,超声 15 min 后放入 150 r/min 的恒温振荡箱中。60 h 后取样,用 0.22 μm 过滤器过滤到离心管中,放入 4°C 冰箱中保存,一周之内完成测试工作。

(3)反离子效应对砷解吸附影响的实验

控制离子强度为(130±5)mmol/L,通过改变 NaCl 和 CaCl₂ 的浓度来改变 Na/Ca^{0.5} 比值(表 2)。在 7 个厌氧瓶中,分别称取 0.6 g 新鲜沉积物,并分别加入 24 mL 不同 Na/Ca^{0.5} 比值梯度的 NaCl 和 CaCl₂ 的混合溶液,用橡胶塞封闭,整个过程在厌氧箱中操作,设置 3 个平行样。所有加入沉积物和混合溶液的厌氧瓶,超声 15 min 后放入 150 r/min 的恒温振荡箱中。60 h 后取样,用 0.22 μm 过滤器过滤到离心管中,放入 4°C 冰箱中保存,一周之内完成测试工作。

4 结果与讨论

4.1 沉积物的岩性特征

研究区的山前冲洪积扇区钻孔 K02 和平原区钻孔 K01 沉积物的岩性特征如图 2 所示。钻孔 K02 沉积物的组成是从粗砂到黏土,而钻孔 K01 主

表 2 离子强度为 (130±5) mmol/L 条件下,不同浓度 NaCl 和 CaCl₂ 混合液的 Na/Ca^{0.5} (M/M) 比值

Table 2 Na/Ca^{0.5}(M/M) ratio of the mixed solution of different concentrations of NaCl and CaCl₂ under the condition of ionic strength of about (130±5) mmol/L

NaCl/(mmol/L)	CaCl ₂ /(mmol/L)	Na/Ca ^{0.5}
2	43	0.3
5	42	0.7
10	40	1.6
30	35	5.0
60	23	13
110	7	42
125	1.5	102

要从中砂到黏土。对于钻孔 K02, 14 m 以上的沉积物主要由砂质黏土和粉质黏土组成, 14~42 m 主要以砂质含水层为主。在 42~44 m 存在约 2 m 厚的黏土层, 42 m 以下主要以砂质含水层为主同时伴有砂质黏土互层(图 2a)。与钻孔 K02 不同, 位于平原区的钻孔 K01 沉积物颗粒整体较细且含有大量的黏土互层。其中, 8 m 以上主要以黏土为主, 8~40 m 则主要以砂质含水层为主并且常常伴有砂质黏土互层, 40~42 m 出现黏土层, 42 m 以下为颗粒较细的细砂含水层, 这个研究结果与 Shen et al.(2018)一致。总体来看, 研究区近表层沉积物主要以粉质黏土为主, 地表以下 10~40 m 是砂质含水层, 地表以下 40 m 处存在 1~2 m 厚的相对连续的黏土层将 40 m 以上和约 42 m 以下的含水层隔开。

沉积物的色度特征能够指示沉积物的氧化还原环境和铁氧化物的还原程度(Horneman et al., 2004)。钻孔 K02 和 K01 沉积物色度随深度的变化均是由浅黄色变为深灰色, 说明深部含水层处于一个相对还原的环境当中, 铁氧化物的还原程度也较强。而从整体来看, 两个钻孔的色度特征有较大差异, 相对于钻孔 K02, 钻孔 K01 的沉积物色度更深, 这可能是因为平原沉积物颗粒较细, 含水层处于更封闭的还原环境, 铁锰氧化物的还原程度更强(van Geen et al., 2013)。

沉积物含水率主要受其岩性控制。两个钻孔表层 5 m 以上沉积物尽管颗粒较细, 含水率仍然较低, 主要由于其处于非饱和带。而在饱和带, 沉积物含水率随深度的变化主要受岩性影响, 沉积物岩性颗粒越细, 含水率越高。两个钻孔沉积物电导率在近地表较高(图 2), 主要是因为研究区为干旱半干旱气候, 蒸发蒸腾作用较强, 使得近地表沉积物含有大量的可溶盐(Yuan et al., 2017)。沿深度随沉积物岩性的变化而波动, 沉积物岩性越细, 电导率越大, 这是由于颗粒较细的黏土颗粒表面有大量可交换的离子。此外, 由于钻孔 K01 位于平原区, 沉积物颗粒整体较细且地下水水位埋深较浅蒸发作用强, 导致其沉积物电导率(均值为 395 μS/cm)大于钻孔 K02(均值为 308 μS/cm)。

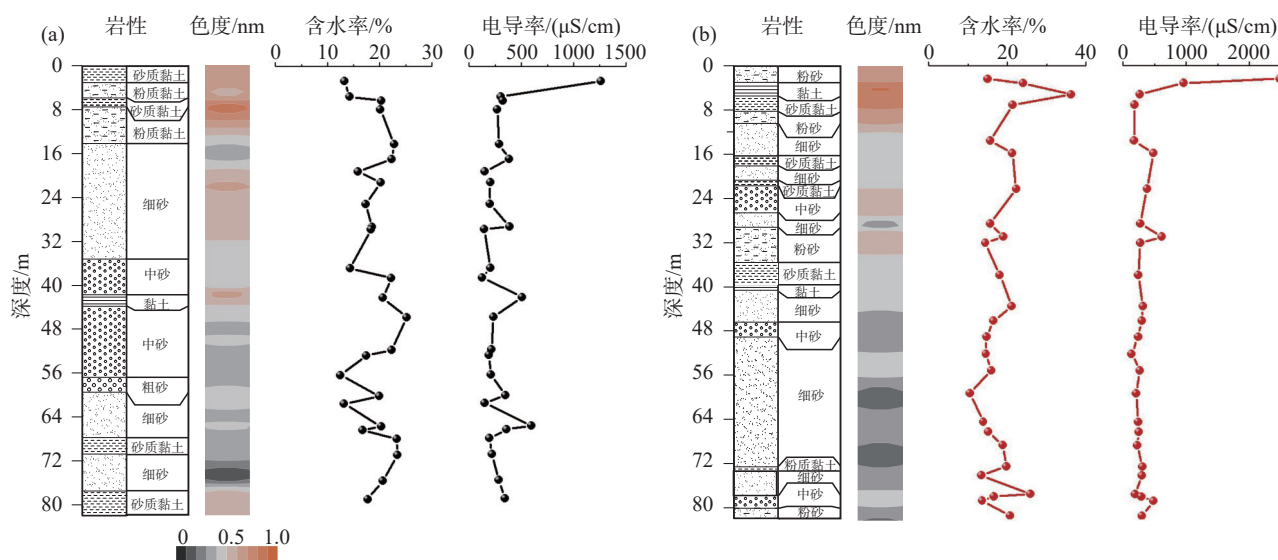


图 2 钻孔 K02(a)和钻孔 K01(b)的沉积物岩性、含水率以及电导率随深度的变化

Fig.2 Plots of sediment lithology, moisture content, and electrical conductivity along depth in boreholes K02 (a) and K01(b)

4.2 沉积物的地球化学特征

研究区沉积物中 0~10 m、40~45 m 和 75~80 m 含水层位的 Ca 和 Sr 的含量明显高于其他含水层(图 3)。微量元素 As、Fe 和 Mn 也有相似的分布特征。沉积物的岩性特征表明, 10 m 以上的沉积物主要以黏土和粉质黏土为主, 40~45 m 是不连续的黏土层, 而 75~80 m 也是颗粒较细的黏土层。对比钻孔的黏土层和砂层沉积物的地球化学特征发现, K02 钻孔黏土层沉积物 Ca 含量中值为 53.6 mg/g, 而砂层沉积物 Ca 含量中值为 33.0 mg/g; K01 钻孔中两者中值分别为 48.3 mg/g 和 31.6 mg/g。黏土层和砂层沉积物中微量元素的含量差异更为明显, K02 钻孔黏土层沉积物 As 含量中值为 17.6 $\mu\text{g/g}$, 而砂层沉积物 As 含量中值为 8.6 $\mu\text{g/g}$; K01 钻孔中两者中值分别为 20.1 $\mu\text{g/g}$ 和 7.9 $\mu\text{g/g}$ 。这主要是因为砂层沉积物中富含石英, 含 Ca 和 Sr 矿物的含量低于黏土层(李晓峰, 2018)。其次是因为黏土层表面吸附能力强, 能够吸附 As、Fe 和 Mn 等微量元素(崔邢涛等, 2015)。

两个钻孔沉积物的地球化学特征也有一定的差异。普遍表现为钻孔 K02 的 Ca、Sr、As、Fe 和 Mn 含量大于钻孔 K01, 且在深层沉积物中表现更为明显(图 3)。钻孔 K02 沉积物中 Ca 的含量范围为 12.2~86.9 mg/g, 平均值为 37.9 mg/g, 钻孔 K01 沉积物中 Ca 的含量范围为 9.6~68.7 mg/g, 平均值

为 35.7 mg/g。K02 钻孔沉积物中 As 的浓度范围为 4.6~33.1 $\mu\text{g/g}$, 平均值 13.1 $\mu\text{g/g}$; K01 钻孔沉积物中 As 的浓度范围为 5.3~34.0 $\mu\text{g/g}$, 平均值 12.9 $\mu\text{g/g}$, 表明冲洪积扇边缘地区沉积物总 As 的含量略大于平原区。两个钻孔沉积物中 Fe 和 Mn 含量的差异更为明显, 钻孔 K02 沉积物中 Fe 的含量比 K01 高 13.7%, 其 Mn 的含量比 K01 高 14.1%。这主要是由于钻孔 K01 位于平原区, 沉积物经历了更强的风化作用, 且积物颗粒整体较细, 地下水流速慢, 水岩作用强烈, 有利于沉积物中化学组分向地下水中释放(张文凯等, 2020)。此外, 平原区含水层较为封闭, 沉积物的色度特征也表明含水层长期处于较为还原的环境中, 变价微量元素被还原为较低价态, 易于向地下水中迁移。因此, 钻孔 K02 和 K01 沉积物地球化学的微小差异主要受沉积环境和水动力条件控制。

4.3 沉积物中砷的赋存形态

山前冲洪积扇的含水层的沉积物岩性主要以中砂、细砂和黏土为主, 平原区含水层的沉积物则以细砂、粉砂和黏土为主。因此, 本研究从钻孔 K02 和 K01 各选取 3 个不同岩性的代表性沉积物用于分步提取实验(SEP)(表 3)。实验过程选用 GBW07303 和 GBW07305 作为标准样品检验回收率, 结果表明: 对于 GBW07303 不同状态 As 的提取实验的回收率分别为 81%, GBW07305 不同状态

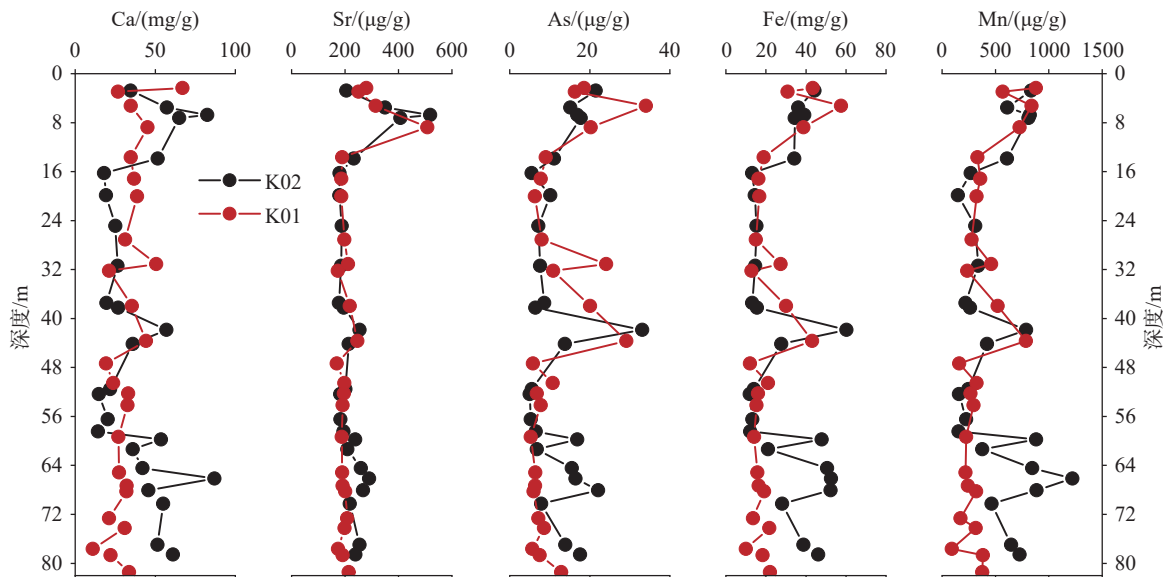


图 3 沉积物中 Ca、Sr、As、Fe 和 Mn 含量沿垂向的分布规律
Fig.3 Vertical distributions of Ca, Sr, As, Fe and Mn in sediments

表3 用于分步提取的沉积物信息

Table 3 Sediment information for SEP		
编号	岩性	采样深度/m
K02-M	中砂	38.35
K02-F	细砂	62.25
K02-C	黏土	41.95
K01-F	细砂	55.15
K01-S	粉砂	30.95
K01-C	黏土	37.85

As 的提取实验的回收率分别为 88%。分步提取实验获取的 7 种形态砷的总和与 XRF 测得的总固相砷的相对偏差均小于 10%。

分步提取结果表明, K02 钻孔中砂、细砂和黏土沉积物固相砷主要以与可挥发硫化物、碳酸盐、锰氧化物和完全无定形态的铁氧化物或氢氧化物共存的砷 (F4) 为主, 占比分别为 33%、40% 和 43%(图 4a、b、c)。其次是结晶态铁氧化物或氢氧化物结合态(F5)和强吸附态砷(F2)。砂层沉积物中与无定形态铁氧化物或氢氧化物结合的固相砷(F3)占比大于与硅酸盐结合的砷(F6), 前者占比均大于 10%, 后者均小于 5%, 而黏土沉积物中两者的占比分别为 7% 和 12%。最容易释放到地下水中的弱吸附态砷(F1)和最顽固的与硫化物和有机质共沉淀的固相砷(F7)占比较小, 均低于 5%。钻孔 K01 细砂沉积物的固相砷以 F4 为主(35%), 其次分别是 F2(32%)和 F6(16%)(图 4d)。粉砂和黏土沉

积物则以 F2 为主(分别为 43% 和 40%), 其次以 F4 为主(分别为 12% 和 18%); 两个沉积物中 F3 所占的比例均超过 10%(图 4e、f)。细砂、粉砂和黏土沉积物中 F1 和 F7 均小于 5%。

对比山前冲洪积扇的钻孔 K02 和平原区的钻孔 K01 发现, 前者沉积物中固相砷主要以 F4 为主, 后者则主要以 F2 为主。钻孔 K02 黏土沉积物中 F4 达到 11.3 $\mu\text{g/g}$, 明显高于 K01 的 4.6 $\mu\text{g/g}$ 。而钻孔 K02 黏土沉积物中 F2 仅有 5.8 $\mu\text{g/g}$, 低于钻孔 K01 的 10.3 $\mu\text{g/g}$ (图 4c、f)。钻孔 K01 砂层沉积物中的 F2 也明显大于 K02。此外, 平原区沉积物的 F3 含量也大于山前冲洪积扇沉积物。这说明平原区沉积物经历更强的风化侵蚀作用后, 固相砷活性增强, 向更具迁移性的吸附态和完全无定形铁氧化物或氢氧化物结合态转化。大量研究表明吸附态的砷迁移性较强, 通过竞争解吸附或者弱碱条件下的解吸附, 更容易释放到地下水中, 而无定形态铁氧化物或氢氧化物结合态砷相对稳定, 需要通过还原性溶解才能释放到地下水中(Smedley and Kinniburgh, 2002)。这也解释了为何平原区地下水砷浓度普遍高于山前冲洪扇的地下水(李晓峰, 2018; Zhang et al., 2020)。除了含水层沉积物本身物源的影响, 含水层所处的环境和地下水的化学特征也会影响砷的解吸附。

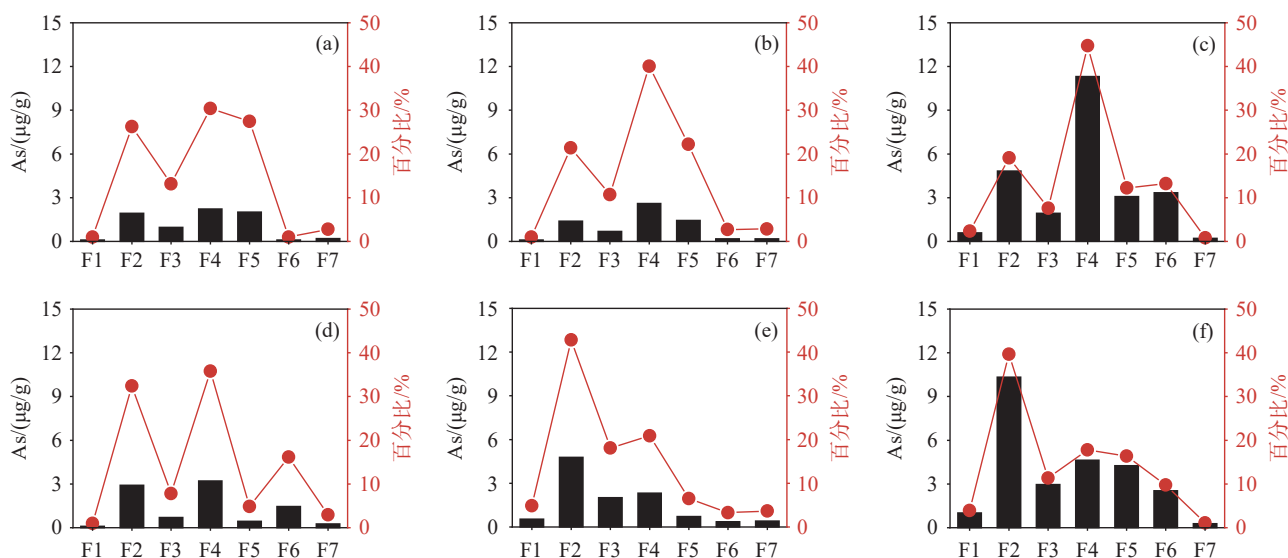


图4 K02-M(a)、K02-F(b)、K02-C(c)、K01-F(d)、K01-S(e)和K01-C(f)沉积物中As的赋存形态以及不同形态所占的比例
Fig.4 Occurrence forms of As and the proportion of different forms in sediments of K02-M(a), K02-F(b), K02-C(c), K01-F(d), K01-S(e) and K01-C(f)

4.4 砷的解吸附

以往的研究表明, 研究区地下水 pH 和 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ (M/M) 与砷浓度均有较好的正相关关系 (Zhang et al., 2020), 因此, 本研究选取钻孔 K02 和 K01 的沉积物 (表 3), 分别探讨了 pH 和 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ (M/M) 对砷解吸附的影响。动力学实验结果表明, 在 pH 为 7.6、离子强度为 130 mmol/L 和 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 比值为 102 的条件下, 砷解吸附能够 48 h 时基本达到平衡 (图 5a)。为确定砷解吸附达到平衡, 实验设定反应时间为 60 h。

4.4.1 pH 的影响

实验设定离子强度为 130 mmol/L, $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 比值为 102。pH 条件分别设定为 5.4、6.7、7.6、8.6 和 9.6。当 pH 为 5.4 时, K02-F 和 K01-F 沉积物释放的砷占总吸附砷的比值分别为 0.54 和 0.44; 当 pH 升高至 6.7 时, 砷释放量所占总吸附砷比值分别降为 0.32 和 0.30 (图 5b), 这可能是由于较低的 pH 可能使铁氧化物发生少量溶解导致砷的释放。pH 从 6.7 上升至 8.6 的过程中, 沉积物砷的释放量并没有明显增加, 仅上升 0.03 左右。而 pH 由 8.6 上升至 9.6, 沉积物砷的释放量显著增加, 释放量上升 0.15。这是由于随着 pH 升高沉积物颗粒表面带负电荷, 与含砷阴离子形成静电斥力导致吸附态的砷发生解吸附, 进入水溶液中 (Masue et al., 2007)。

4.4.2 反离子效应的影响

许多学者认为, 沉积物颗粒表面存在扩散双电层 (Dzombak and Morel, 1990; 刘新敏, 2014), 相比于以 Na^+ 为主的地下水系统, 以 Ca^{2+} 为主的地下水系统能够导致带负电的沉积物颗粒表面与带负

电的含砷弱阴离子之间的斥力减小, 有利于砷的吸附, 这种现象被称为反离子效应 (Masue et al., 2007; Fakhreddine et al., 2015)。当水中离子强度一定时, 带有两个正电荷 Ca^{2+} 被单电荷 Na^+ 替换时, 即 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 比值增加时, 这种反离子效应就会减弱, 促进吸附态的砷释放到地下水中。

实验过程中保持 pH 和离子强度不变, 通过调节溶液中 Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度改变 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 比值。结果表明, 砷解吸附的量随 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 比值的增加而增加 (图 5c)。当 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 比值为 0.3 时, K02-F 和 K01-F 沉积物砷的解吸附量占总吸附态砷的比值分别为 0.12 和 0.11。而当 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 比值增加到 102 时, K02-F 沉积物砷的解吸附量占总吸附态砷的比值能够达到 0.37, 在 K01-F 沉积物中这一比值为 0.47。

4.5 地下水开发利用建议

河套盆地是中国的塞上粮仓, 对水资源的需求较大。研究区地势较高, 引黄河入河套盆地并难以满足居民的农业和生活需求, 因此, 居民普遍开采地下水用于农业灌溉和日常生活, 这虽然解决水量的问题, 却忽视了原生劣质地下水的危害。根据国家《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 和《地下水质量标准》(GB/T14848—2017), 砷浓度大于 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 的地下水为高砷地下水, 摄入后对人体有害。以往的研究发现高砷地下水主要集中在平原区, 浓度高达 $857 \mu\text{g}/\text{L}$ (Guo et al., 2008)。本研究发现, 山前冲洪积扇区的含水层沉积物固相砷相对稳定, 而平原区的含水层沉积物固相砷迁移性相对较强, 且平原区沉积物吸附态砷在弱碱性和高 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 摩尔比值条件下, 容易向地下水迁移, 导致砷的富

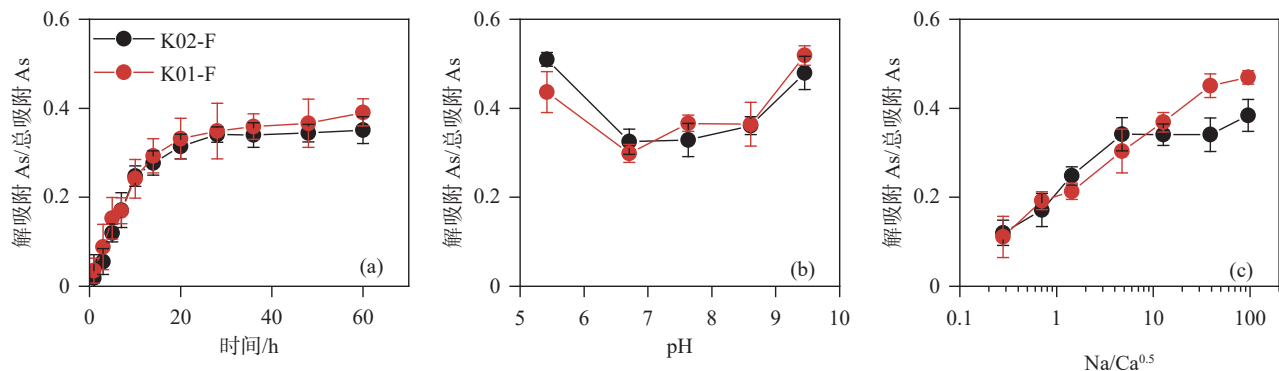


图 5 砷解吸附的累积值随时间的变化(a)、不同 pH 条件下砷解吸附量(b)及不同 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 比值条件下砷解吸附量(c)
Fig.5 Variation of the accumulation of arsenic desorption with time (a), the amount of arsenic desorption under different pH conditions (b), the amount of arsenic desorption under different $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ ratio conditions (c)

集。因此,当地居民种植农作物时避免使用碱性复合肥,从而减少碱性水的向下补给。此外,生活污水中 Na^+ 较高,建议适当处理后排放。用于日常生活的地下水,建议采用混凝沉淀或吸附法降砷。

5 结 论

山前冲洪积扇区含水层处于相对氧化的环境中,其沉积物以细砂和中粗砂为主,而平原区含水层处于封闭的还原环境中,沉积物以粉细砂为主。两者沉积物总固相砷含量相差不大,但固相砷的赋存形态差别较大。山前冲洪积扇区含水层沉积物固相砷以与可挥发硫化物、碳酸盐、锰氧化物和完全无定形态的铁氧化物或氢氧化物共存的砷为主(33%~43%),平原区含水层沉积物固相砷则以强吸附态砷为主(32%~43%),后者沉积物的中固相砷迁移性更强,容易通过解吸附释放到地下水中。此外,当 pH 值由 6.1 上升到 9.6 时,山前和平原区沉积物解吸附砷占总吸附砷的比值分别上升 0.16 和 0.22。同时, $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 摩尔比值的增加,会导致反离子效应减弱,比值由 0.3 增加到 102 时,山前沉积物和平原区解吸附砷占总吸附砷的比值分别上升 0.26 和 0.36。可见含水层中 pH 的升高和 $\text{Na}/\text{Ca}^{0.5}$ 摩尔比值的增加,都会促使沉积物中的砷发生解吸附,导致地下水中砷的富集。因此,当地居民应减少碱性以及富含 Na^+ 的生产生活用水的排放,同时平原区用于日常生活的地下水,建议当地居民采用混凝沉淀或吸附法降砷。

References

- Bélangier N, VanRees K C J. 2007. Soil Sampling and Methods of Analysis, Second Edition[M]. Crc Press, 15–24.
- Cao Wengeng, Wang Yanyan, Ren Yu, Fei Yuhong, Li Jincheng, Li Zeyan, Zhang Dong, Shuai Guanyin. 2022. Status and progress of treatment technologies for arsenic-bearing groundwater[J]. *Geology in China*, 49(5): 1408–1426 (in Chinese with English abstract).
- Cook S J, Levson V M, Jackaman W, Giles T R. 1995. A comparison of regional lake sediment and till geochemistry surveys—a case-study from the Fawnie Creek area, Central British Columbia[J]. *Exploration and Mining Geology*, 4(2): 93–110.
- Cui Xingtao, Wang Xueqiu, Luan Wenlou. 2015. An analysis of modes of occurrence and biological availability of the heavy metal elements in soil of the central and southern plain in Hebei[J]. *Geology in China*, 42(2): 655–663 (in Chinese with English abstract).
- Drahota P, Peřestá M, Trubač J, Mihaljevič M, Vaněk A. 2021. Arsenic fractionation and mobility in sulfidic wetland soils during experimental drying[J]. *Chemosphere*, 277: 130306.
- Dzombak DA, Morel F M M. 1990. Surface Complexation Modelling—Hydrous Ferric Oxide[M]. John Wiley, New York.
- Eiche E, Neumann T, Berg M, Weinman B, van Geen A, Norra S, Berner Z, Trang P T K, Viet P H, Stüben D. 2008. Geochemical processes underlying a sharp contrast in groundwater arsenic concentrations in a village on the Red River delta, Vietnam[J]. *Applied Geochemistry*, 23(11): 3143–3154.
- Eiche E, Kramar U, Berg M, Berner Z, Norra S, Neumann T. 2010. Geochemical changes in individual sediment grains during sequential arsenic extractions[J]. *Water Research*, 44(19): 5545–5555.
- Fakhreddine S, Dittmar J, Phipps D, Dadakis J, Fendorf S. 2015. Geochemical triggers of arsenic mobilization during managed aquifer recharge[J]. *Environmental Science & Technology*, 49(13): 7802–7809.
- Guo Huaming, Guo Qi, Jia Yongfeng, Liu Zeyun, Jiang Yuxiao. 2013. Chemical characteristics and geochemical processes of high arsenic groundwater in different regions of China[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 35(3): 83–96 (in Chinese with English abstract).
- Guo H M, Yang S Z, Tang X H, Li Y, Shen Z L. 2008. Effect of indigenous bacteria on geochemical behavior of arsenic in aquifer sediments from the Hetao Basin, Inner Mongolia: Evidence from sediment incubations[J]. *Applied Geochemistry*, 23(12): 3267–3277.
- Horneman A, van Geen A, Kent D V, Mathe P E, Zheng Y, Dhar R K, O'Connell S, Hoque M A, Aziz Z, Shamsudduha M, Seddique A A, Ahmed K M. 2004. Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part I: Evidence from sediment profiles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(17): 3459–3473.
- Han Shuangbao, Zhang Fucun, Zhang Hui, Jia Xiaofeng, He Jin, Li Xufeng. 2010. An analysis of the distribution and formation of high arsenic groundwater in northern China[J]. *Geology in China*, 37(3): 747–753 (in Chinese with English abstract).
- He Jin, Ma Xuemei, Pang Yajie, Niu Xue. 2020. Comprehensive evaluation system of soil and water quality in typical farming area of the Sanjiang Plain[J]. *Geological Survey and Research*, 43(3): 271–278 (in Chinese with English abstract).
- Keon N E, Swartz C H, Brabander D J, Harvey C, Hemond H F. 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments[J]. *Environmental Science and Technology*, 35: 2778–2784.
- Li Xiaofeng. 2018. Geochemical Characteristics of Sediments in Piedmont Plains of Hetao Basin and its Significance for Controlling Arsenic in Groundwater [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 1–78 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xinmin. 2014. Soil ion Exchange Balance: Electric Field, Quantum Fluctuations and their Coupling Effects [D]. Chongqing: Southwest University, 1–149 (in Chinese with English abstract).
- Mandal B K, Suzuki K T. 2002. Arsenic round the world: A review[J]. *Talanta*, 58(1): 201–235.
- Masue Y, Loeppert R H, Kramer T A. 2007. Arsenate and arsenite

- adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: Iron hydroxides[J]. *Environmental Science and Technology*, 41(3): 837–842.
- Ma Xuemei, Tian Dazheng, Li Wei, He Jin. 2020. Geochemical evaluation of land quality in Qvyang County[J]. *Geological Survey and Research*, 43(3): 230–239 (in Chinese with English abstract).
- Meharg A A, Scrimgeour C M, Hossain S S, Fuller K A, Cruickshank K, Williams P N, Kinniburgh D G. 2006. Co-deposition of organic carbon and arsenic in Bengal Delta Aquifers[J]. *Environmental Science and Technology*, 40(16): 28–35.
- Neidhardt H, Berner Z A, Freikowski D, Biswas A, Majumder S, Winter J, Gallert C, Chatterjee D, Norra S. 2014. Organic carbon induced mobilization of iron and manganese in a West Bengal Aquifer and the muted response of groundwater arsenic concentrations[J]. *Chemical Geology*, 367: 51–62.
- Paul C J, Ford R G, Wilkin R T. 2009. Assessing the selectivity of extractant solutions for recovering labile arsenic associated with iron (hydr)oxides and sulfides in sediments[J]. *Geoderma*, 152(1): 137–144.
- Shen M M, Guo H M, Jia Y F, Cao Y S, Zhang D. 2018. Partitioning and reactivity of iron oxide minerals in aquifer sediments hosting high arsenic groundwater from the Hetao basin, PR China[J]. *Applied Geochemistry*, 89: 190–201.
- Smedley P L, Kinniburgh D G. 2002. A review of the source, behaviour, and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 17: 517–568.
- van Geen A, Bostick B C, Thi Kim Trang P, Lan V M, Mai N N, Manh P D, Viet P H, Radloff K, Aziz Z, Mey J L, Stahl M O, Harvey C F, Oates P, Weinman B, Stengel C, Frei F, Kipfer R, Berg M. 2013. Retardation of arsenic transport through a Pleistocene aquifer[J]. *Nature*, 501: 204–207.
- van Geen A, Bostick B C, Thi Kim Trang P, Lan V M, Mai N N, Manh P D, Viet P H, Radloff K, Aziz Z, Mey J L, Stahl M O, Harvey C F, Oates P, Weinman B, Stengel C, Frei F, Kipfer R, Berg M. 2013. Retardation of arsenic transport through a Pleistocene aquifer[J]. *Nature*, 501: 204–207.
- Van Herreweghe S, Swennen R, Vandecasteele C, Cappuyns V. 2003. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples[J]. *Environmental Pollution*, 122(3): 323–342.
- Wang Y X, Li J X, Ma T, Xie X J, Deng Y M, Gan Y Q. 2020. Genesis of geogenic contaminated groundwater: As, F and I[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(24): 1–39.
- Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, Stinger G, Lombi E, Adriano D C. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 436(2): 309–323.
- World Health Organization. 2017. Guidelines for Drinking-Water Quality, Fourth Edition Incorporating the First Addendum[S]. Geneva: World Health Organization.
- Yuan R X, Guo H M, Zhang D, Li Y, Zhang Y L, Cao W G. 2017. Soluble components of sediments and their relation with dissolved arsenic in aquifers from the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 17(12): 2899–2911.
- Zhang Wenkai, Yu Kun, Li Yongzhi, Ji Xinyang, Li Dan, Zhao Zheng, Jiang Xiao. 2020. Research progress of groundwater environment in Hetao Plain[J]. *Environmental Chemistry*, (2): 489–499 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Z, Guo H M, Liu S, Weng H C, Han S B, Gao Z P. 2020. Mechanisms of groundwater arsenic variations induced by extraction in the western Hetao Basin, Inner Mongolia, China[J]. *Journal of Hydrology*, 583: 124599.
- Zhang Zhuo, Liu Futian, Chen Sheming. 2023a. Review on the application of H, O, Sr, Ca, Li and B isotopes in the research of high-fluoride groundwater[J]. *North China Geology*, 46(3): 49–56 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhuo, Liu Futian, Chen Sheming, Niu Xiaotong, Gao Zhipeng. 2023b. Distribution characteristics and formation mechanism of high fluoride groundwater in Luan River Delta and suggestions for its utilization[J]. *Geology in China*, 50(3): 887–896 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Danni, Zou Shengzhang, Zhou Changsong, Lu Haiping, Xie Hao. 2021. Hg and As contents of soil-crop system in different tillage types and ecological health risk assessment[J]. *Geology in China*, 48(3): 708–720 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹文庚, 王妍妍, 任宇, 费宇红, 李谨丞, 李泽岩, 张栋, 帅官印. 2022. 含砷地下水的治理技术现状与进展[J]. *中国地质*, 49(5): 1408–1426.
- 崔邢涛, 王学求, 栾文楼. 2015. 河北中南部平原土壤重金属元素存在形态及生物有效性分析[J]. *中国地质*, 42(2): 655–663.
- 郭华明, 郭琦, 贾永锋, 刘泽云, 姜玉肖. 2013. 中国不同区域高砷地下水化学特征及形成过程[J]. *地球科学与环境学报*, 35(3): 83–96.
- 韩双宝, 张福存, 张徽, 贾小丰, 何锦, 李旭峰. 2010. 中国北方高砷地下水分布特征及成因分析[J]. *中国地质*, 37(3): 747–753.
- 何锦, 马雪梅, 庞雅婕, 牛雪. 2020. 三江平原典型农垦区水土质量综合评价体系研究[J]. *地质调查与研究*, 43(3): 271–278.
- 李晓峰. 2018. 河套盆地山前平原沉积物地球化学特征及其对地下水砷的控制意义[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1–78.
- 刘新敏. 2014. 土壤离子交换平衡: 电场、量子涨落及其耦合作用[D]. 重庆: 西南大学, 1–149.
- 马雪梅, 田大争, 李伟, 何锦. 2020. 曲阳县土地质量地球化学评价[J]. *地质调查与研究*, 43(3): 230–239.
- 张文凯, 于坤, 李勇志, 冀欣阳, 李丹, 赵政, 蒋校. 2020. 河套平原地下水环境质量研究综述及展望[J]. *环境化学*, 39(2): 489–499.
- 张卓, 柳富田, 陈社明. 2023a. 氢氧、锶钙和锂硼同位素在高氟地下水研究中的应用[J]. *华北地质*, 46(3): 49–56.
- 张卓, 柳富田, 陈社明, 牛笑童, 高志鹏. 2023b. 滦河三角洲高氟地下水分布特征、形成机理及其开发利用建议[J]. *中国地质*, 50(3): 887–896.
- 朱丹尼, 邹胜章, 周长松, 卢海平, 谢浩. 2021. 不同耕作类型下土壤-农作物系统中汞、砷含量与生态健康风险评估[J]. *中国地质*, 48(3): 708–720.