

内蒙古哈素海区域高砷地下水化学特征及其成因

冯彦博, 董少刚*, 雷君豪, 张 敏, 王 昆

内蒙古大学生态与环境学院, 内蒙古呼和浩特 010021;
内蒙古自治区河流与湖泊生态重点实验室, 内蒙古呼和浩特 010021

摘 要: 哈素海区域高砷地下水对当地居民饮用水安全造成严重威胁, 揭示其形成演化机制对科学合理的开发利用水资源、保障居民身体健康具有重要意义。本文在水文地质调查的基础上, 应用 Piper 三线图、PHREEQC 的砷形态计算及相关性分析等方法, 研究高砷地下水化学特征、构建砷形态模型(SM)和砷吸附模型(HSM), 以揭示高砷地下水的成因机制。结果表明, 研究区砷浓度为 0.2~231.5 $\mu\text{g/L}$, 高砷区主要分布在大青山以南的冲湖积平原区; 地下水砷的类型以 As(III)为主, SM 分析显示优势形态为 H_3AsO_3 , HSM 分析显示存在 $\text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_3$ 和 H_3AsO_3 两种主要形态。地下水中的砷化物可能来源于山区富砷岩石的风化溶解以及第四系富砷河湖相沉积物; 研究区河湖相沉积环境是高砷水形成的前提, 有机质分解主导的还原环境是导致砷从含水介质释放到地下水中的主要因素, 弱碱性环境和 HCO_3^- 的竞争吸附也会引起砷的释放。

关键词: 高砷水; 砷形态; 还原环境; PHREEQC; 竞争吸附

中图分类号: X523; P641.69 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2022.060301

Hydrogeochemical Characteristics and Genesis of High-arsenic Groundwater in Hasuhai Area, Inner Mongolia

FENG Yan-bo, DONG Shao-gang*, LEI Jun-hao, ZHANG Min, WANG Kun

School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot, Inner Mongolia 010021;
Inner Mongolia Key Laboratory of River and Lake Ecology, Hohhot, Inner Mongolia 010021

Abstract: High-arsenic groundwater in Hasuhai area poses a serious threat to the safety of drinking water for local residents. Elucidating its formation and evolution mechanism is of great significance to the scientific and sustainable development and utilization of water resources and the protection of the health of local residents. Based on hydrogeological investigations, we herein employed Piper diagrams, arsenic speciation calculations using PHREEQC, and correlation analysis to investigate high-arsenic groundwater. We studied the hydrogeochemical characteristics and constructed an arsenic speciation model (SM) and arsenic sorption model (HSM) to reveal the genetic mechanism of high-arsenic groundwater in the study area. Arsenic concentrations were found to vary between 0.2 and 231.5 $\mu\text{g/L}$, and high arsenic groundwater was mainly distributed in the alluvial plain south of Daqingshan Mountain. As(III) was the main type of arsenic in shallow groundwater in the study area. SM showed that H_3AsO_3 was the dominant form of arsenic in the study area, whereas HSM showed that there were two main forms of arsenic, H_3AsO_3 and $\text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_3$. Arsenic in groundwater may originate from the dissolution and weathering of the surrounding arsenic-rich rocks and Quaternary arsenic-rich fluvial and lacustrine sediments. The fluvial and lacustrine sedimentary environment in the study area is conducive to the formation of high-arsenic water, and the weakly alkaline reducing environment dominated by the decomposition of organic matter is the main driver of the transfer of arsenic from aquifers to groundwater. Additionally, the competitive adsorption of HCO_3^- promotes the release of arsenic.

Key words: high-arsenic water; arsenic speciation; reducing environment; PHREEQC; competitive adsorption

本文由内蒙古“一湖两海”科技重大专项项目(编号: ZDZX2018054)、内蒙古自治区自然科学基金项目(编号: 2018MS04004)和国家自然科学基金项目(编号: 41562020)联合资助。

收稿日期: 2022-03-10; 改回日期: 2022-05-27; 网络首发日期: 2022-06-07。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 冯彦博, 男, 1996 年生。硕士研究生。主要从事地下水污染与防治研究。E-mail: 2390458715@qq.com。

*通讯作者: 董少刚, 男, 1975 年生。博士, 副教授。主要从事地下水污染与防治研究。通讯地址: 010021, 内蒙古呼和浩特市玉泉区昭君路 24 号内蒙古大学。E-mail: groundwater@163.com。

砷元素广泛分布于岩石圈、水圈和生物圈,在地下水中通常以砷酸盐和亚砷酸盐的形态赋存(Zhang et al., 2014; Masuda et al., 2018)。长期饮用高砷水会产生慢性砷中毒、皮肤病、神经和消化系统病变以及引发呼吸系统疾病,对人体健康有较大危害(Mukherjee et al., 2008; Qiao et al., 2020)。高砷地下水在世界范围内分布广泛,全球有包括埃塞俄比亚、孟加拉国、阿根廷、美国、日本、中国等70多个国家存在高砷水,有超过1.5亿人受其影响(Bianchini et al., 2020; Zhang et al., 2021; Rahman et al., 2021)。近年来,高砷地下水的危害越来越引起世界各国重视(Mendez et al., 2017; Qu et al., 2019)。

高砷地下水的形成受区域水文地质条件和生物地球化学环境的影响(Zhang et al., 2020; Haugen et al., 2021; Cao et al., 2022)。内陆干旱-半干旱区的平原、盆地或湿润-半湿润区的河流三角洲,这些地区通常地形平坦、地下水流动缓慢、有利于砷的富集(Sosa et al., 2019; Murray et al., 2020; Sun et al., 2021)。微生物对有机物的分解及由此引发的水文地球化学环境变化也会对砷的迁移转化造成影响(王焰新等, 2010)。如微生物分解有机质的过程会增加地下水中 HCO_3^- 的浓度,使得地下水呈现弱碱性环境,使得含水介质对砷的吸附能力降低(Cao et al., 2018; Zhang et al., 2022)。封闭的沉积环境也是影响砷活化的重要因素,封闭环境下有机质分解消耗大量的氧气,使得铁(锰)氧化物还原性溶解,导致吸附于铁(锰)氧化矿物上的砷发生解吸而释放到孔隙水中,使得地下水砷浓度异常偏高(Bandara et al.,

2018; Yu et al., 2020)。目前关于哈素海区域高砷地下水的研究较少,以往的研究集中于高砷水的分布以及地方性砷中毒的调查(Zhang et al., 2014),没有对其形成演化机制进行深入的分析,缺乏对地下水砷形态的解析。因此,本研究的主要目的是分析哈素海区域高砷地下水的水化学特征,厘清地下水中砷化物来源;确定地下水砷的分布特征及砷的优势形态,揭示砷化物的吸附/解吸机制。

1 研究区概况

1.1 位置与气象

研究区位于内蒙古自治区中部的土默川平原(呼和浩特盆地),地理位置在东经 $110^{\circ}41'$ — $111^{\circ}11'$,北纬 $40^{\circ}24'$ — $40^{\circ}42'$,在行政区划上位于土默特左旗与土默特右旗交汇处,面积约 1000 km^2 (图1)。该区属于典型的干旱-半干旱大陆性气候,降水稀少,蒸发强烈,且降水多集中在6—9月,年降水量为 $300 \sim 400 \text{ mm}$,年蒸发量为 $1700 \sim 2000 \text{ mm}$ 。区内存在唯一的大型湖泊哈素海,面积约 30 km^2 ,最大水深 3 m ,平均水深 1.7 m ,是黄河向南改道、变迁后形成的牛轭湖,属大黑河水系的外流淡水湖泊。

1.2 水文地质条件

土默川平原北靠大青山、东邻蛮汉山,南、西部毗邻黄河,是一个完整的水文地质单元。平原北部为大青山山前冲洪积扇构成的倾斜平原,中、东部为大黑河冲湖积平原,西南为黄河冲湖积平原,南部主要为湖积台地。哈素海区域位于土默川平原中部,处于山前倾斜平原、大黑河冲湖积平原以及黄河

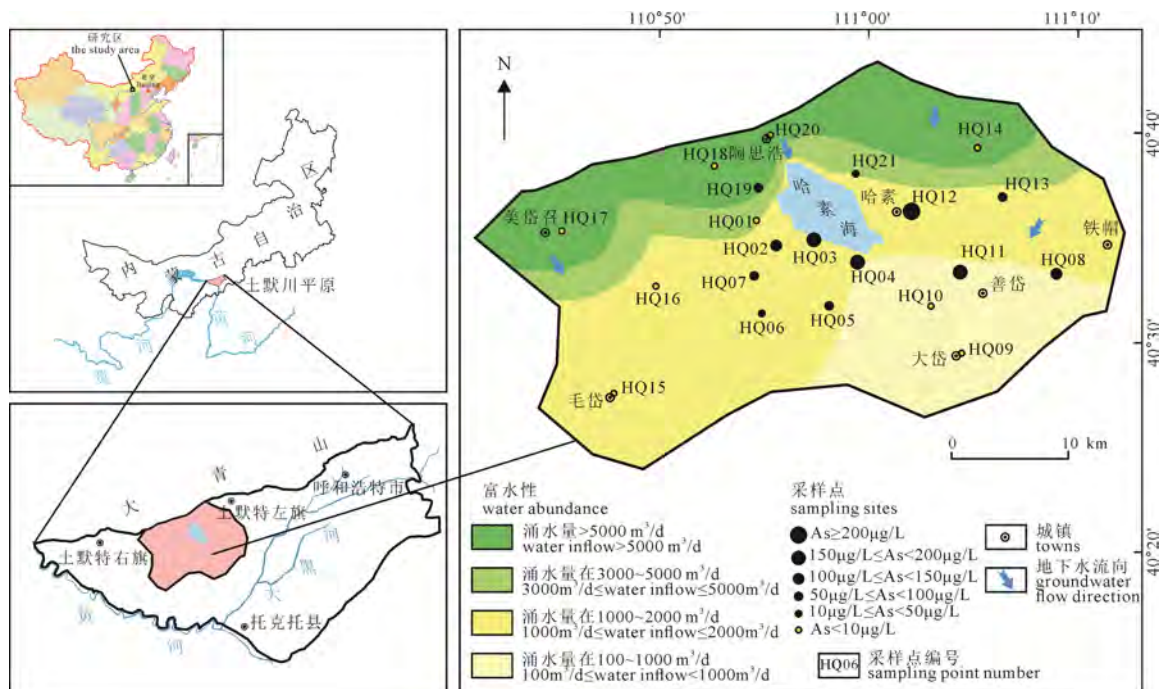


图1 研究区水文地质及采样点分布图

Fig. 1 Hydrogeology and distribution of sampling sites in the study area

冲湖积平原的交汇处,地势北高南低。区内分布一条规模较大的导水断层—大青山山前断裂,断裂走向NEE。该断层初始形成于始新世,自渐新世开始,断层垂向差异运动显著,北部山区抬升,南部平原持续下沉,断陷盆地开始形成(Wang and He, 2020)。从中新世到全新世,断层活动仍较强烈,外围山地缓慢抬升,断陷盆地不断沉降(杨会峰等, 2017),在盆地内沉积了较厚的第四系沉积物,为地下水的储存提供了条件。研究区地下水主要赋存于第四系上更新统一全新统含水层和中更新统下段含水层中。含水层岩性自北部的山前倾斜平原至南部的冲湖积平原区,由颗粒较大的砂砾石、卵砾石逐渐变为颗粒较小的中粗砂、中细沙及粉砂(图 2)。区域范围内起隔水作用的黏土层、淤泥层属中更新统上段地层,淤泥层岩性主要为湖相沉积的淤泥质粉砂(图 2)。研究区浅层地下水主要接受大气降水、山间沟谷潜流、农田灌溉以及山区侧向径流的补给,沿山前向南径流,最后在西南部的平原区蒸发排泄。承压水主要靠山区基岩裂隙水的侧向径流补给,沿东北向西南流动,排泄方式主要是人工开采。

2 水样采集与分析

根据区域地下水流动特征,课题组于 2020 年 7 月在哈素海地区采集潜水样 21 个(图 1)。采样井均为当地居民正在使用的水井,井深 3~50 m。使用 GPS 定位,获取采样点的坐标;井深则通过询问水井所有者获得。水样的温度、pH、Eh 和 EC 值分别用便携式 pH 计、氧化还原电位仪和电导率仪在现场监测,测定时需要不断从水井中抽水,直到各参数稳定后记录和采样。

水样通过 0.45 μm 的滤膜过滤到预清洗并灭菌的 5 L 聚乙烯瓶中。用于测定金属离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、总 Fe 含量的水样加 1% 的盐酸酸化,样品送回实验室后存于 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定。总砷、总 Mn 用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定。As(III)和 As(V)经高效液相色谱法(HPLC)分离后,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定。未酸化的水样运回实验室后, Cl^- 、 SO_4^{2-} 通过离子色谱仪测定; HCO_3^- 通过酸碱指示剂滴定法测定;COD 用酸性高锰酸钾滴定法测定;TDS 用重量法测定; NH_4^+ 、 NO_3^- 、凯氏氮、硫化物采用气相分子吸收光谱法测定。

3 结果与分析

3.1 区域地下水化学特征

地下水化学组分统计结果显示(表 1),该区地下水 pH 在 6.7~8.1 之间,平均值为 7.3,变异系数为 0.05,说明研究区浅层地下水普遍呈弱碱性。Eh 为 -200.7 ~ 125.7 mV,平均值为 -51.6 mV。其中,76% 的采样点 $\text{Eh} < 0$,主要分布于黄河冲湖积平原中;24% 的采样点 $\text{Eh} > 0$,主要分布于山前冲洪积扇。由此可知山前地下水处于氧化环境,平原区地下水处于较强的还原环境。研究区地下水 TDS 为 300~5500 mg/L,平均浓度为 2146 mg/L,高矿化度水主要分布于地下水位埋深浅的黄河冲洪积平原,该区域为地下水的滞留排泄区,蒸发浓缩作用强烈。 COD_{Mn} 浓度为 0.3~10.0 mg/L,平均浓度为 3.8 mg/L,可能与土默川平原发育的河湖相沉积物中富含有机质有关。

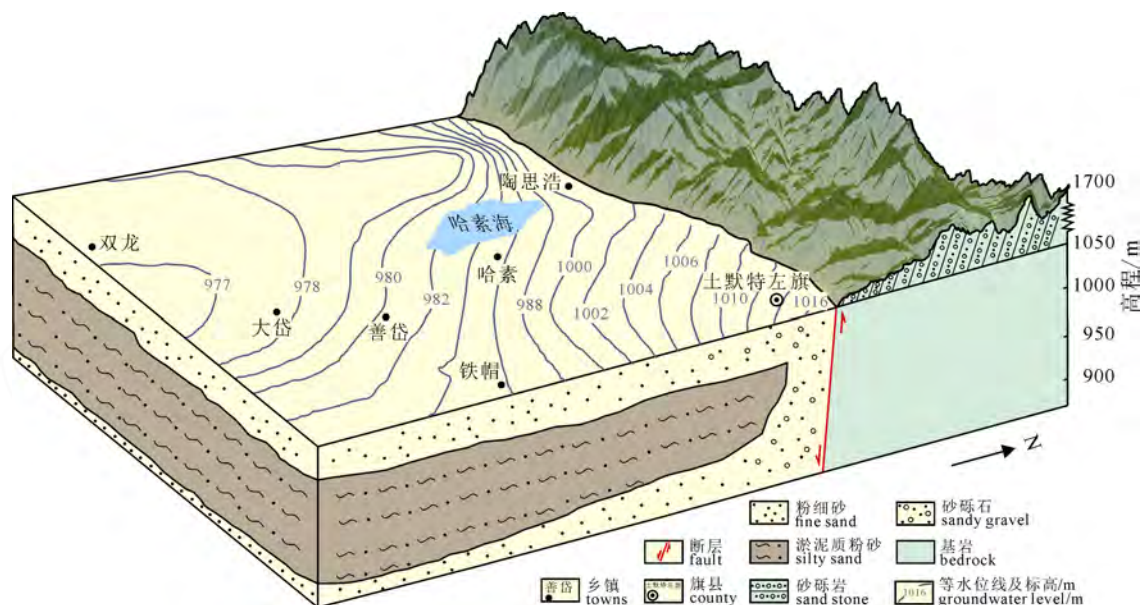


图 2 研究区地下水流场及三维地质剖面

Fig. 2 Groundwater flow field and 3D geological section of the study area

宏量离子平均质量浓度整体表现为： $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ ； $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。阳离子中 Na^+ 占优，最高浓度为 1069 mg/L；阴离子中 HCO_3^- 为优势离子，最高浓度为 1865 mg/L。浅层地下水宏量离子中， Cl^- 和 SO_4^{2-} 的变异系数分别为 1.01 和 1.14，呈现强烈的空间异质性；其它宏量离子变异系数在 0.6~0.9 之间，属于中等变异性。研究区地下水总砷浓度为 0.2~231.5 $\mu\text{g/L}$ ，变异系数为 1.16，属极强变异，表明该区 As 含量在空间分布上的变化极大。哈素海地区高砷水的分布总体上受地下水流场的控制。在研究区北部的山前倾斜平原，地下水接受大气降水的补给，以地表径流、山间沟谷潜流以及地下径流的形式向南部的黄河冲湖积平原流动，最终在地势低洼处以蒸发的形式排泄。高砷区 ($\text{As} > 10 \mu\text{g/L}$) 基本上位于大青山以南，梁乡、白银厂汗村以东，大岱乡、壕沿村以北的冲湖积平原区(图 1)，哈素乡附近地下水总砷浓度最高可达 231.5 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2 水化学类型分析

Piper 三线图显示(图 3)，该区潜水共有 5 种水化学类型，其中混合型(Cl-Ca-Mg 型和 HCO_3^- -Ca-Na 型)占 39%， HCO_3^- -Ca 型占 38%，Cl-Na 型占 24%， HCO_3^- -Na 型占 5%，高砷水在 5 种水化学类型中均有分布。阳离子三线图显示(图 3)， Na^+ 是大多数高砷水的主导阳离子，近 1/4 的高砷水以混合型阳离子为主，只有少数以 Ca^{2+} 为主；从阴离

子三线图来看，高砷水主要分布于三角形的左下方，表明重碳酸盐起着主导作用，并且部分高砷水是混合阴离子型。受地下水流场控制，从补给区(大青山山前倾斜平原)到排泄区(黄河冲湖积平原)，地下水化学类型从含盐量低的 HCO_3^- -Ca 型水，逐渐演化为含盐量高的 Cl-Na 型水。这是因为山前倾斜平原含水介质颗粒粗大，地下水流动条件好，溶滤作用较强；自东北向西南，含水介质颗粒逐渐变小，地下水埋深变浅，蒸发浓缩作用变强，地下水中的重碳酸盐和硫酸盐达到饱和并且沉积到含水层中，故形成 Cl-Na 型水。

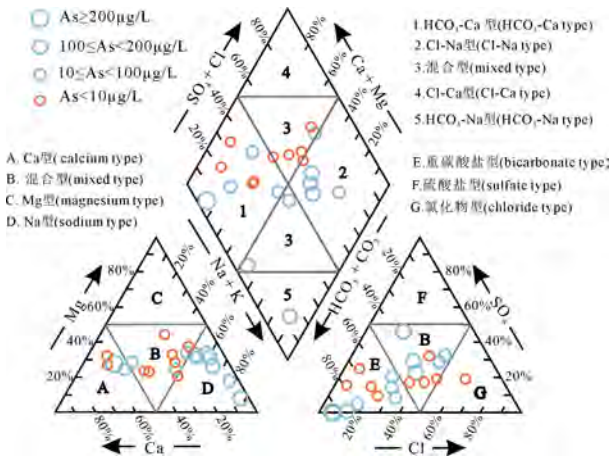


图 3 哈素海区域浅层地下水 Piper 三线图
Fig. 3 Piper diagram of shallow groundwater in Hasuhai area

表 1 哈素海区域浅层地下水主要化学指标
Table 1 Main chemical indexes of shallow groundwater in Hasuhai area

指标	标准值	最大值	最小值	平均值	标准差	变异系数	超标率
Eh	-	125.70	-200.70	-51.60	±85.72	-1.66	-
pH	-	8.11	6.72	7.34	±0.38	0.05	-
TDS	1000.00	5530.00	305.00	2146.81	±1687.52	0.78	62%
K ⁺	-	125.00	0.89	13.74	±29.65	2.16	-
Na ⁺	200.00	1069.00	16.80	406.26	±380.62	0.94	57%
Ca ²⁺	-	413.00	11.10	125.97	±84.42	0.67	-
Mg ²⁺	-	318.00	12.80	122.31	±102.49	0.84	-
HCO ₃ ⁻	-	1865.00	272.00	832.10	±507.90	0.61	-
SO ₄ ²⁻	250.00	1726.00	0.60	390.16	±445.6	1.14	52%
Cl ⁻	250.00	1609.00	13.70	423.13	±426.78	1.01	48%
NO ₃ ⁻	20.00	313.00	未检出	63.11	±101.77	1.61	38%
氨氮	0.50	4.10	未检出	1.01	±1.24	1.23	48%
凯氏氮	-	33.30	0.10	1.59	±1.41	0.89	-
硫化物	0.02	0.60	未检出	0.15	±0.18	1.25	67%
总 Fe	0.30	2.20	未检出	0.49	±0.65	1.31	43%
总 Mn	100.00	230.60	0.40	89.69	±84.55	0.94	52%
总砷	10.00	231.50	0.20	64.95	±75.76	1.16	57%
As(III)	-	181.30	0.10	52.51	±61.57	1.17	-
As(V)	-	50.20	0.10	12.43	±15.60	1.25	-

注：pH 无量纲，Eh 单位为 mV，As、Mn 单位为 $\mu\text{g/L}$ ，其余指标为 mg/L；标准值根据《地下水质量标准》Ⅲ类水标准 GB/T14848—2017；“-”代表无标准限值。

此外,阳离子交换作用活跃也是 Ca 型水向 Na 型水转化的原因。研究区广泛分布淤泥、淤沙等黏性土,比表面积大,吸附能力强,易发生阳离子交换作用。用 $\gamma[(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})]$ 与 $\gamma(\text{Na}^++\text{K}^+-\text{Cl}^-)$ 的比值可以验证研究区是否发生阳离子交换作用(张文琦等, 2021), 两者比值接近 -1(图 4a), 表明研究区存在阳离子交换作用。氯碱指数(CAI-I、CAI-II)可以判断离子交换的方向, 表达式如下:

$$\text{CAI-I} = \gamma[\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)] / \gamma(\text{Cl}^-)$$

$$\text{CAI-II} = \gamma[\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)] / \gamma(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^-)$$

由图 4b 可知, 85.7% 的水样落在了第三象限, CAI-I 和 CAI-II 都 < 0, 表示地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 被土壤吸附的 Na^+ 置换。离子交换作用导致地下水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量减少, Na^+ 含量增加。

3.3 地下水砷的类型

天然水中砷有 H_3AsO_3 、 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 、 AsO_3^{3-} 、 H_3AsO_4 、 H_2AsO_3 、 HAsO_3^- 等形态(Liu and Qu, 2021), pH 和氧化还原电位(Eh)是控制其形态的主要因素。砷在地下水中通常主要以砷酸盐和亚砷酸盐的形式存在(Couture et al., 2010)。

为确定地下水中砷化物的存在形态, 本研究使用水文地球化学模拟软件 PHREEQC, 对研究区 As 含量大于 $10 \mu\text{g/L}$ 的 12 个水样进行水文地球化学模拟, 建立了 As 形态模型(Speciation model, 以下简称 SM)。由 PHREEQC 计算结果可知, SM 模型显示研究区地下水砷化物的优势形态是 H_3AsO_3 (图 5a)。哈素海区域河湖相沉积环境使得土壤中富含黏土矿物和 Fe、Mn 氧化物(袁鹏, 2016), 而 Fe、Mn 氧化物或水合物表面带正电荷, 能够吸附以阴离子形式存在的砷酸盐或亚砷酸盐(Guo et al., 2011)。因此, 为了明确 Fe 氧化物是否对研究区 As 的吸附产生影响, 利用 PHREEQC 软件建立了 As 吸附模型(Hfo-As sorption model, 以下简称 HSM)。模型选用的热力学数据库为 wateq4f.dat, 其中吸附模型所用热力学方程见表 2(反应平衡常数 K 等), 用于吸附的氧化铁水合物(Hfo: Hydrated ferric oxide)参数见表 3。

土壤沉积物中提取的 Fe 含量(ωFe)是根据 2019 年哈素海区域土壤样本的淋滤实验所得(刘白薇, 2019)。根据 Dzombak and Morel(1990)的表面络合模型理论, 利用土壤沉积物中的 Fe 含量(ωFe)可计算出弱结合点位数为 $3.57 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 总 Hfo 的

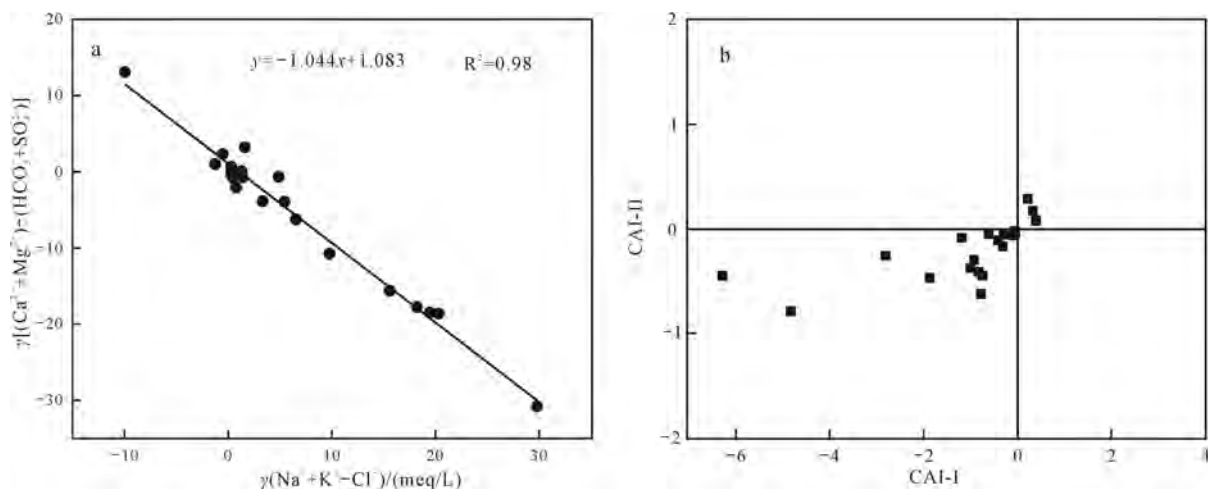


图 4 地下水阳离子交换相关图

Fig. 4 Correlation diagram of cation exchange in groundwater

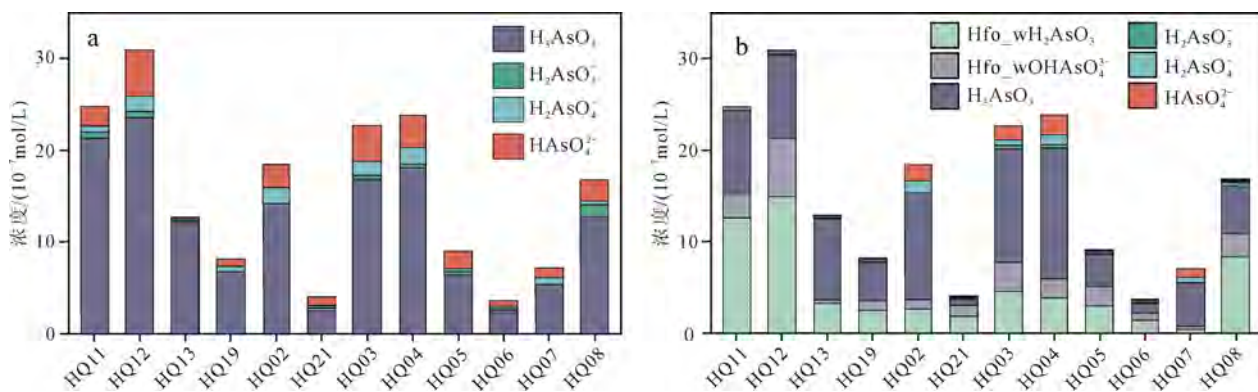


图 5 由 SM 模型图(a)和 HSM 模型图(b)计算出的各采样点砷类型统计

Fig. 5 Arsenic type statistics at each sampling point calculated using the SM model (a) and HSM model (b)

表 2 PHREEQC 吸附模型中使用的热力学方程
Table 2 Thermodynamic equations used in PHREEQC adsorption model

吸附反应	log K(kJ/mol)
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Hfo_wOH} = \text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.61
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Hfo_wOH} = \text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	2.81
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Hfo_wOH} = \text{Hfo_wOHAsO}_4^{2-}$	10.58
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{Hfo_wOH} = \text{Hfo_wHAsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	23.51
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{Hfo_wOH} = \text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	5.41

表 3 PHREEQC 中输入的相关参数
Table 3 Related parameters inputs in PHREEQC

HSM 参数	值
弱结合点位(Weak sites)	3.57×10^{-5} mol
氧化铁水合物表面积(Area)	600 m ² /g (王焰新, 2007)
总氧化铁水合物的质量(Mass)	0.016 g
ωFe	0.000 179 mol

质量(Mass)为 0.016 g。经 HSM 的表面络合作用模拟, 显示 HQ06、HQ08、HQ11、HQ12、HQ21 中砷的主要形态是络合态的亚砷酸($\text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_3$), 其它水样砷的优势形态都为 H_3AsO_3 , 所有高砷采样点均发现络合态的砷化物(图 5b)。由此可知, Fe 氧化物的吸附/解吸是研究区 As 迁移转化的主控因素。对于 HQ07, 络合态的砷含量较低, Hfo 的吸附/解吸并不是其主控因素。

此外, Eh-pH 图可判定系统中各组份在氧化还原反应达到平衡状态时的稳定形态(Boonkaewwan et al., 2021)。根据标准状况下 $\text{As-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统的 Eh-pH 图可知(图 6a), 研究区 As(III)和 As(V)的存在形态分别是 H_3AsO_3 和 HAsO_4^{2-} 。若考虑沉积物中 Fe 的氧化物对砷的影响, 利用 PhreePlot 软件作出了 Fe-As-H₂O 系统的 pe-pH 图(图 6b), 结果表明哈素海

区域砷化物的主要存在形态为 $\text{Hfo_wH}_2\text{AsO}_3$ 和 H_3AsO_3 , 这与通过 PHREEQC 计算得出的结果一致。

4 讨论

高砷水的形成普遍认为是水-岩相互作用的结果(Sosa et al., 2019)。据前人研究, 哈素海北部山区基岩中的砷含量达 7.7 mg/kg(袁鹏, 2016), 远大于地壳中均值 1.8 mg/kg。哈素海区域在新生代发育河流-湖泊环境, 北部山区富砷岩石经过长期的风化、侵蚀, 其碎屑物经山间沟谷潜流和地表径流携带, 搬运至哈素海区域。此外, 黄河从上游携带大量富砷泥沙(Cao et al., 2018; Zhi et al., 2021), 也不断在哈素海区域沉积, 使得哈素海区域赋存巨厚的富砷沉积物。Smedley and Kinniburgh(2002)和袁鹏(2016)对呼和浩特盆地的研究显示, 该区地层中砷含量分别为 3~29 mg/kg 和 2.63~49.95 mg/kg, 均大于在地壳中的均值(1.8 mg/kg), 由此表明河湖相沉积物是地下水砷的直接来源。

河湖相沉积的古地理特征是高砷地下水形成的前提, 而地下水所处的水文地球化学环境则会影响砷在地下水中的分布及迁移转化。

相关性分析可以反应不同水文地球化学参数之间的相互依赖性, 通常用于确定主要离子的相似来源(Zhang et al., 2021)。研究区总砷与总 Fe、总 Mn、硫化物、 COD_{Mn} 、氨氮、凯氏氮呈正相关关系, 而与 Eh、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 呈负相关关系(图 7)。

总砷与 COD_{Mn} 的相关系数达 0.59, 与氨氮、凯氏氮以及硫化物的相关系数甚至超过了 0.89, 这表明地下水砷的富集与含氮和含硫化物有机质的分解密切相关。哈素海区域特殊的河湖相沉积条件使得含水层中富含有机质(刘白薇, 2019)。在相对封闭的

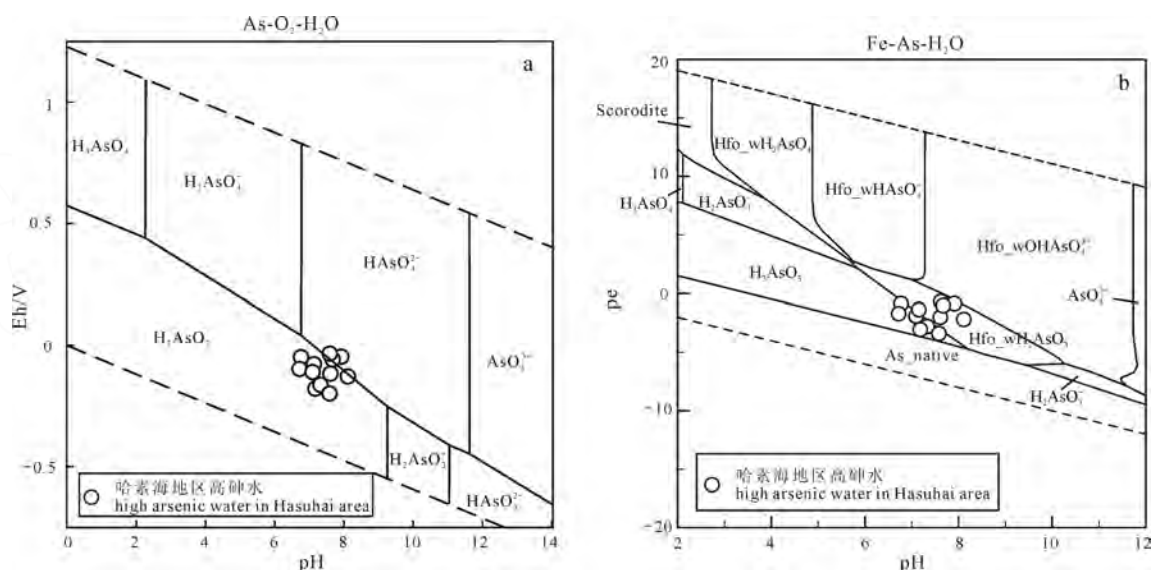


图 6 As-O₂-H₂O 系统的 Eh-pH 图(a)和 Fe-As-H₂O 系统的 pe-pH 图(b)

Fig. 6 Eh-pH diagram of the As-O₂-H₂O system (a) and pe-pH diagram of the Fe-As-H₂O system (b)

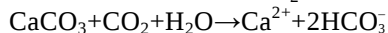
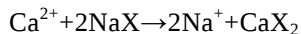
地下水环境中,微生物将有机质当作电子供体,可以直接将 As(V)还原为 As(III)(李典等, 2021), 所以,哈素海区域高砷地下水中砷的优势形态为 H_3AsO_3 。

哈素海区域在整个第四纪时期表现为河-湖相交替的沉积环境,湖泊干涸时形成湖沼相、冲洪积相的氧化环境,砷化物被含水层中的铁、锰氧化物吸附或与之形成络合物,吸附在含水层介质上。沉积过程中富砷含水层逐渐转向封闭,形成较强的还原环境,含水层中的铁、锰氧化物被还原成可溶性的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ,吸附在铁、锰氧化物表面的砷化物也随之进入地下水中(高存荣等, 2014a; Rahman et al., 2021)。研究区总砷与 Fe、Mn 的相关系数接近 0.8, 与 Eh 的相关系数达到了 -0.87。对比研究区 Eh 及总砷的浓度等值线图可以看出,呈现还原环境的区域与总砷的空间分布呈现高度一致性(图 8)。水文地球化学模拟结果显示,在 HSM 中所有高砷水均发现络合态的砷,并且这些采样点 Fe、Mn 含量均较高,由此表明哈素海区域的砷化物主要来自于铁、锰氧化物的还原性溶解。

pH 值是影响砷活性的另一重要因素。通常情况下,砷在地下水中以不带电或带负电荷的形式存在(图 6),易被含水介质中带正电的物质吸附,pH 值增大会使土壤胶体和黏土矿物带更多的负电荷(高存荣等, 2014b),降低对砷化物的吸附。

由于黄河及大黑河冲湖积平原含水层颗粒细,地下水流速慢,水-岩相互作用较充分,长石类矿物在 CO_2 作用下发生水解,使区域地下水普遍呈弱碱性。研究区水样 pH 值普遍在 7~8,弱碱性环境使土壤对砷的吸附能力减弱,而且水中的砷化物主要为不带电的 H_3AsO_3 ,有利于砷的解吸。此外,地下水中的 HCO_3^- 浓度普遍较高,并且与总砷呈正相关

关系。 HCO_3^- 与砷化物具有相似的结构,可专性吸附在铁、锰氧化物的表面,因此可与砷化物之间竞争吸附,促进砷的解吸(刘晓波等, 2017)。从 PHREEQC 构建的竞争吸附模型可看出(图 9), HCO_3^- 与铁氧化物形成的络合物(Hfo-HCO_3^-)含量高、占比大,说明 HCO_3^- 的竞争吸附是地下水高砷的成因之一。 Na^+ 与 Ca^{2+} 的阳离子交替吸附作用也可能是促进砷解吸的重要因素,地下水中 Ca^{2+} 浓度的减少会使反应向 HCO_3^- 浓度增加的方向进行:



促进了碳酸盐岩的溶解,间接地增加砷化物与 HCO_3^- 的竞争吸附程度,而 As 与 Ca^{2+} 呈现负相关关系也证明了这一点。

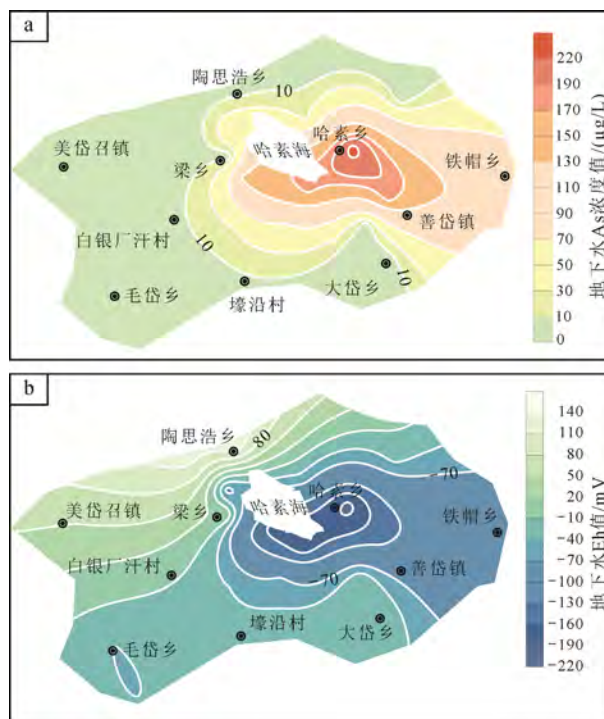


图 8 哈素海区域地下水 As(a)与 Eh(b)的空间分布
Fig. 8 Spatial distribution of As (a) and Eh (b) in groundwater in Hasu Hai area

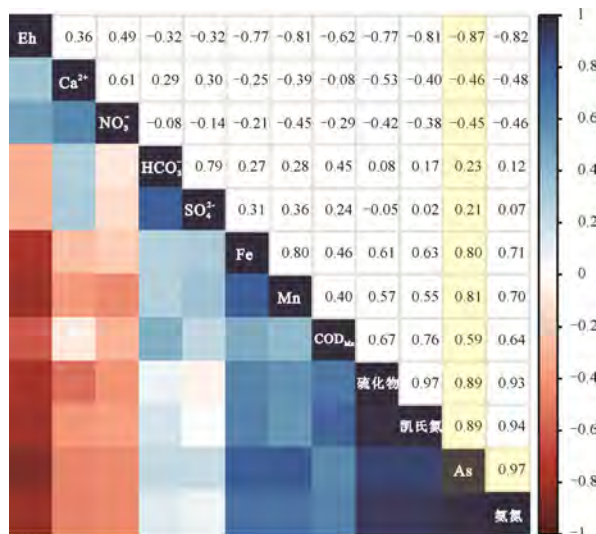


图 7 地下水各元素的相关性分析矩阵
Fig. 7 Correlation analysis matrix of various elements in groundwater

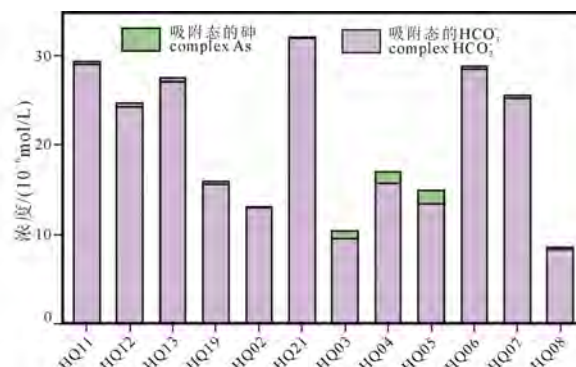


图 9 由 PHREEQC 计算出的吸附态砷与吸附态 HCO_3^- 的浓度统计图
Fig. 9 Concentration statistics of adsorbed arsenic and adsorbed HCO_3^- calculated by PHREEQC

5 结论

通过对内蒙古哈素海区域地下水水化学特征、高砷水的空间分布、砷化物的类型及其成因机制的研究, 主要得出以下结论。

(1) 哈素海区域浅层地下水既是高砷水也是高铁、锰水, 总砷浓度在 0.2~231.5 $\mu\text{g/L}$ 之间, 平均浓度为 65 $\mu\text{g/L}$, 超标率为 57%。高砷水主要分布在大青山以南的冲湖积平原区, 其中哈素海湖泊附近的哈素乡砷浓度最高。

(2) 研究区浅层地下水砷的类型以 As(III) 为主, SM 分析显示优势形态为 H_3AsO_3 , HSM 分析显示存在 $\text{HfO}_2\text{-wH}_2\text{AsO}_3$ 和 H_3AsO_3 两种主要形态。所有高砷采样点均发现络合态的砷化物, Fe 氧化物的吸附/解吸是控制研究区 As 迁移转化的主要因素。

(3) 研究区地下水的砷可能来源于山区富砷岩石的风化溶解以及第四系富砷河湖相沉积物。

(4) 土默川平原特殊的河湖相沉积环境是高砷水形成的前提, 有机质分解主导的还原环境是砷从含水层介质释放到地下水中的主要因素, 弱碱性环境和 HCO_3^- 的竞争吸附也会导致砷的释放。

Acknowledgements:

This study was supported by Science and Technology Department of Inner Mongolia Autonomous Region (No. ZDZX2018054), Natural Science Foundation of Inner Mongolia (No. 2018MS04004), and National Natural Science Foundation of China (No. 41562020).

参考文献:

- 高存荣, 冯翠娥, 刘文波, 赤井纯治, 久保田喜裕, 小林巖雄. 2014a. 地壳表层砷的循环与污染地下水模式[J]. 地球学报, 35(6): 741-750.
- 高存荣, 刘文波, 冯翠娥, 陈有鑑, 张国, 宋建新. 2014b. 干旱、半干旱地区高砷地下水形成机理研究: 以中国内蒙古河套平原为例[J]. 地学前缘, 21(4): 13-29.
- 李典, 邓娅敏, 杜尧, 颜港归, 孙晓梁, 范红晨. 2021. 长江中游河湖平原浅层地下水中砷空间异质性的同位素指示[J]. 地球科学, 46(12): 4492-4502.
- 刘白薇. 2019. 半干旱区水文地球化学演化规律及成因研究——以土默川平原为例[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉).
- 刘晓波, 董少刚, 刘白薇, 冯海波, 李政葵, 刘力玮. 2017. 内蒙古土默川平原地下水水文地球化学特征及其成因[J]. 地球学报, 38(6): 919-929.
- 王焰新, 苏春利, 谢先军, 谢作明. 2010. 大同盆地地下水砷异常及其成因研究[J]. 中国地质, 37(3): 771-780.
- 王焰新. 2007. 地下水污染与防治[M]. 北京: 高等教育出版社.
- 杨会峰, 张翼龙, 孟瑞芳. 2017. 河套盆地构造控水研究及地下水系统划分[J]. 干旱区资源与环境, 31(3): 177-184.
- 袁鹏. 2016. 内蒙古土默特左旗砷中毒区砷的来源与富集研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 张文琦, 董少刚, 马铭言, 赵镇, 陈悦. 2021. 岱海盆地地下水化学特征及其成因[J]. 干旱区研究, 38(6): 1546-1555.

References:

- BANDARA U G C, DIYABALANAGE S, HANKE C, VAN GELDERN R, BARTH J A C, CHANDRAJITH R. 2018. Arsenic-rich shallow groundwater in sandy aquifer systems buffered by rising carbonate waters: A geochemical case study from Mannar Island, Sri Lanka[J]. Science of the Total Environment, 633: 1352-1359.
- BIANCHINI G, BROMBIN V, MARCHINA C, NATALI C, GODEBO T R, RASINI A, SALANI G M. 2020. Origin of fluoride and arsenic in the main Ethiopian rift waters[J]. Minerals, 10(5): 453.
- BOONKAEWWAN S, SONTHIPHAND P, CHOTPANTARAT S. 2021. Mechanisms of arsenic contamination associated with hydrochemical characteristics in coastal alluvial aquifers using multivariate statistical technique and hydrogeochemical modeling: a case study in Rayong province, eastern Thailand[J]. Environmental Geochemistry and Health, 43: 537-566.
- CAO Hai-long, XIE Xian-jun, WANG Yan-xin, PI Kun-fu, LI Jun-xia, ZHAN Hong-bin, LIU Peng. 2018. Predicting the risk of groundwater arsenic contamination in drinking water wells[J]. Journal of Hydrology, 560: 318-325.
- CAO Wen-geng, GAO Zhi-peng, GUO Hua-ming, PAN Deng, QIAO Wen, WANG Shuai, REN Yu, LI Ze-yan. 2022. Increases in groundwater arsenic concentrations and risk under decadal groundwater withdrawal in the lower reaches of the Yellow River basin, Henan Province, China[J]. Environmental Pollution, 296: 118741.
- CAO Wen-geng, GUO Hua-ming, ZHANG Yi-long, MA Rong, LI Ya-song, DONG Qiu-yao, LI Yuan-jie, ZHAO Rui-ke. 2018. Controls of paleochannels on groundwater arsenic distribution in shallow aquifers of alluvial plain in the Hetao Basin, China[J]. Science of the Total Environment, 613-614: 958-968.
- COUTURE R M, GOBEIL C, TESSIER A. 2010. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(4): 1238-1255.
- DZOMBAK D A, MOREL F M M. 1990. Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide[M]. Toronto: Wiley-Interscience.
- GAO Cun-rong, FENG Cui-e, LIU Wen-bo, AKAI Junji, KUBODA Yoshihiro, KOBAYASHI Iwao. 2014. Patterns of arsenic cycle and groundwater arsenic contamination on the earth's surface[J]. Acta Geoscientia Sinica, 35(6): 741-750(in Chinese with English abstract).
- GAO Cun-rong, LIU Wen-bo, FENG Cui-e, CHEN You-jian, ZHANG Guo, SONG Jian-xin. 2014. Research on the formation mechanism of high arsenic groundwater in arid and semi-arid regions: A case study of Hetao Plain in Inner Mongolia, China[J]. Earth Science Frontiers, 21(4): 13-29(in Chinese with English abstract).
- GUO Hua-ming, LI Yuan, ZHAO Kai, REN Yan, WEI Chao. 2011. Removal of arsenite from water by synthetic siderite: Behaviors and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 186(2-3): 1847-1854.
- HAUGEN E A, JURGENS B C, ARROYO-LOPEZ J A, BENNETT G L. 2021. Groundwater development leads to decreasing arsenic concentrations in the San Joaquin Valley, California[J]. Science of The Total Environment, 771: 145223.
- LI Dian, DENG Ya-min, DU Yao, YAN Gang-gui, SUN Xiao-liang, FAN Hong-chen. 2021. Isotopic indication of spatial heterogeneity of arsenic in shallow groundwater of

- middle Yangtze River Lacustrine Plain[J]. *Earth Science*, 46(12): 4492-4502(in Chinese with English abstract).
- LIU Bai-wei. 2019. Study on hydrogeochemical evolution and genesis analysis of semi-arid area—a case study of Tumochuan Plain[D]. Wuhan: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- LIU Rui-ping, QU Jiu-hui. 2021. Review on heterogeneous oxidation and adsorption for arsenic removal from drinking water[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 110: 178-188.
- LIU Xiao-bo, DONG Shao-gang, LIU Bai-wei, FENG Hai-bo, LI Zheng-kui, LIU Li-wei. 2017. Hydrogeochemical characteristics and genesis of groundwater in the Tumochuan Plain of Inner Mongolia[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 38(6): 919-929(in Chinese with English abstract).
- MASUDA H. 2018. Arsenic cycling in the Earth's crust and hydrosphere: interaction between naturally occurring arsenic and human activities[J]. *Progress in Earth and Planetary Science*, 5: 68.
- MENDEZ W M, EFTIM S, COHEN J, WARREN I, COWDEN J, LEE J S, SAMS R. 2017. Relationships between arsenic concentrations in drinking water and lung and bladder cancer incidence in U.S. counties[J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 27: 235-243.
- MUKHERJEE A, BHATTACHARYA P, SAVAGE K, FOSTER A, BUNDSCHUH J. 2008. Distribution of geogenic arsenic in hydrologic systems: Controls and challenges[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 99(1-4): 1-7.
- MURRAY J, ORUÉ M R, DE LAS MERCEDES LÓPEZ E, GARCÍA V H, KIRSCHBAUM A. 2020. Geological-geomorphological and geochemical control on low arsenic concentration in the Lerma valley groundwater between the two high arsenic geologic provinces of Chaco-Pampean plain and Puna[J]. *Science of The Total Environment*, 699: 134253.
- QIAO Jiang-bo, ZHU Yuan-jun, JIA Xiao-xu, SHAO Ming-an, NIU Xiao-qian, LIU Jin-yue. 2020. Distributions of arsenic and other heavy metals, and health risk assessments for groundwater in the Guanzhong Plain region of China[J]. *Environmental Research*, 181: 108957.
- QU Bin, ZHANG Yu-lan, KANG Shi-chang, SILLANPÄÄ M. 2019. Water quality in the Tibetan Plateau: Major ions and trace elements in rivers of the “Water Tower of Asia”[J]. *Science of the Total Environment*, 649: 571-581.
- RAHMAN A, MONDAL N C, FAUZIA F. 2021. Arsenic enrichment and its natural background in groundwater at the proximity of active floodplains of Ganga River, Northern India[J]. *Chemosphere*, 265:129096.
- SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517-568.
- SOSA N N, KULKARNI H V, DATTA S, BEILINSON E, PORFIDO C, SPAGNUOLO M, ZÁRATE M A, SURBER J. 2019. Occurrence and distribution of high arsenic in sediments and groundwater of the Claromecó fluvial basin, southern Pampean plain (Argentina)[J]. *Science of The Total Environment*, 695: 133673.
- SUN Li-qun, LIANG Xing, MA Bin, LI Jing, ZHANG Xin, SONG Chen, LI Lin. 2021. Characteristics of sedimentary environment since Quaternary in northern Jiangnan Basin, China: Reconstruction of paleoenvironments[J]. *Quaternary International*, 589: 12-24.
- WANG Jun-yi, HE Zhong-tai. 2020. Responses of stream geomorphic indices to piedmont fault activity in the Daqingshan area of China[J]. *Journal of Earth Science*, 31(5): 978-987.
- WANG Yan-xin, SU Chun-li, XIE Xian-jun, XIE Zuo-ming. 2010. The genesis of high arsenic groundwater: a case study in Datong basin[J]. *Geology in China*, 37(3): 771-780(in Chinese with English abstract).
- WANG Yan-xin. 2007. *Groundwater Contamination*[M]. Beijing: High Education Press(in Chinese).
- YANG Hui-feng, ZHANG Yi-long, MENG Rui-fang. 2017. Study on water-controlling mechanism of structures and dividing result of groundwater system in Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 31(3): 177-184(in Chinese with English abstract).
- YU Kai, DUAN Yan-hua, GAN Yi-qun, ZHANG Ya-nan, ZHAO Ke. 2020. Anthropogenic influences on dissolved organic matter transport in high arsenic groundwater: Insights from stable carbon isotope analysis and electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Science of The Total Environment*, 708: 135162.
- YUAN Peng. 2016. Study on the source and enrichment of arsenic in arsenic poisoning areas in Tuzuoqi, Inner Mongolia[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Gao-sheng, LIU Fu-dong, LIU Hui-juan, QU Jiu-hui, LIU Rui-ping. 2014. Respective role of Fe and Mn oxide contents for arsenic sorption in iron and manganese binary oxide: An X-ray absorption spectroscopy investigation[J]. *Environmental Science & Technology*, 48(17): 10316-10322.
- ZHANG Jun-wen, YAN Ya-ni, ZHAO Zhi-qi, LI Xiao-dong, GUO Jian-yang, DING Hu, CUI Li-feng, MENG Jun-lun, LIU Cong-qiang. 2021. Spatial and seasonal variations of dissolved arsenic in the Yarlung Tsangpo River, southern Tibetan Plateau[J]. *Science of The Total Environment*, 760: 143416.
- ZHANG Liang-miao, YANG Qing-chun, WANG Hao, GU Qing-bao, ZHANG Yu-ling. 2022. Genetic interpretation and health risk assessment of arsenic in Hetao Plain of inner Mongolia, China[J]. *Environmental Research*, 208: 112680.
- ZHANG Qiang, WANG Da, ZHENG Quan-mei, ZHENG Yi, WANG Hui-hui, XU Yuan-yuan, LI Xin, SUN Gui-fan. 2014. Joint effects of urinary arsenic methylation capacity with potential modifiers on arsenicosis: A cross-sectional study from an endemic arsenism area in Huhhot Basin, northern China[J]. *Environmental Research*, 132: 281-289.
- ZHANG Wen-qi, DONG Shao-gang, MA Ming-yan, ZHAO Zhen, CHEN Yue. 2021. Chemical characteristics and origin of groundwater in the Daihai basin[J]. *Arid Zone Research*, 38(6): 1546-1555(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Xiao, ZHAO Rong, WU Xiong, MU Wen-ping. 2022. Hydrogeochemistry, identification of hydrogeochemical evolution mechanisms, and assessment of groundwater quality in the southwestern Ordos Basin, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 29: 901-921.
- ZHANG Zhuo, GUO Hua-ming, LIU Shuai, WENG Hai-cheng, HAN Shuang-bao, GAO Zhi-peng. 2020. Mechanisms of groundwater arsenic variations induced by extraction in the western Hetao Basin, Inner Mongolia, China[J]. *Journal of Hydrology*, 583: 124599.
- ZHI Chuan-shun, CAO Wen-geng, WANG Zhen, LI Ze-yan. 2021. High-arsenic groundwater in paleochannels of the Lower Yellow River, China: Distribution and genesis mechanisms[J]. *Water*, 13(3): 338.