

文章编号: 1001-4810(2013)04-0377-07

# 岩溶地下河中砷迁移过程及其影响因素分析 ——以广西南丹县里湖地下河为例

张连凯, 杨 慧

(中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘 要:**以广西南丹县里湖地下河作为研究区,对砷在地下河中的存在形态,迁移过程及其影响因素进行了分析。结果发现,里湖地下河中砷浓度较高且与人类活动密切相关;由于地下河中相对较低的氧化还原环境,使毒性更强的 As(III)含量超过 As(V),占总无机砷的 53%,增加了该地区发生砷中毒的风险;总 As、As(III)和 As(V)在地下河中衰减了 51%、36%、59%。相关性分析结果表明,沉积物中的 Fe、Ca、Mn、有机质及水体中的  $\text{Ca}^{2+}$  与沉积物中的砷呈现显著正相关关系,有助于水体中砷的吸收;而水体中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  与沉积物中的砷呈现负相关关系,不利于砷的吸附,其中  $\text{HCO}_3^-$  的抑制作用最为明显。与非岩溶区水体相比,Ca 和  $\text{HCO}_3^-$  成为影响砷迁移转化的主要因素,因此在岩溶地下河砷污染治理中应考虑岩溶区的水文地质特点,提高砷的污染治理效率。

**关键词:**地下河;砷迁移;影响因素;相关性分析;广西南丹县

**中图分类号:**P641.3 **文献标识码:**A

## 0 引 言

砷(As)污染是全球关注的重大环境问题之一。除了天然含砷矿物的自然释放以外,矿床开采、冶金化工以及含砷农药使用已成为当前砷污染的主要来源。中国砷资源约占全球砷总量的 70%<sup>[1]</sup>,特别是在广西,砷储量占中国砷总储量的 41.5%<sup>[2]</sup>。广西的砷矿多集中在桂西北的南丹、河池坳陷地带,滇桂台向斜的西南,绝大多数以伴生砷矿的形式存在。采矿、选矿以及金属的冶炼过程中产生大量的含砷废物通过地表径流、雨水淋溶和风力传送等污染地表水和地下水<sup>[3-4]</sup>。在桂西北<sup>[5-6]</sup>和桂西南<sup>[7]</sup>广大地区,土壤中砷含量高于我国土壤临界含量,刁江流域水体沉积物中砷浓度甚至达到 1 000 mg/kg 以上<sup>[8]</sup>。同时,该区岩溶强烈发育,落水洞、竖井和裂隙成为各种污染物进入岩溶水系的通道,地下水十分容易遭受污

染。而地下水系统一旦遭受破坏,其恢复难度将非常之大<sup>[9-10]</sup>。

国内外学者已就砷在地下水以及河流、湖库、海洋等地表水体中的地球化学行为进行了较为深入的研究<sup>[3,11-13]</sup>。这些研究普遍认为铁/锰氧化物、有机质和氧化还原条件等是影响砷在水体中迁移转化的主要因素。然而,与封闭均质的地下含水层系统和开放的地表水系统相比,岩溶地下河系统具有一定的特殊性,表现在以碳酸盐岩组分为主的地质背景、不均匀的地下空间结构及强烈的岩溶动力作用<sup>[14-16]</sup>。这使砷在岩溶地下河中的迁移转化过程受到这种特殊的岩溶环境影响而不同于上述水体。目前关于砷在岩溶地下河中迁移规律的研究较少。本研究通过对里湖地下河这一典型岩溶地下河中砷的迁移过程研究,揭示砷在岩溶地下水中的环境地球化学行为,为岩溶地下水砷污染防治提供依据。

## 1 研究区概况与方法

### 1.1 研究区概况

里湖地下河位于广西西北部河池市南丹县。地下河发源于拉易、关西的峰林、峰丛溶盆—溶洼地区,径流于峰林溶洼山地,于贵州省荔波县拉娘村西北打狗河西岸陡崖脚出露排泄,主流全长 25.6 km,流域面积 517.4 km<sup>2</sup>,岩溶率 31.67%。平水期流量 4 593.75 L/s,枯季流量 3 339.66 L/s。地下河水系

呈树枝状展布,发育莉寨、急后、岜地 3 条二级支流,平均水力坡度 0.98%。区内降雨充沛,多年平均降雨量 1 261.28~1 627.66 mm,是地下水的主要补给来源。本区出露地层主要为石炭系、二叠系、三叠系,仅在南丹河河谷地带存在第四系堆积物。区内含燧石石灰岩广泛分布,偶夹煤层、白云岩、灰岩、砂岩、页岩等<sup>[17]</sup>。地下河沉积物主要为近距离机械搬运的地表土壤、砾石、淤泥及钙华、钟乳石类等化学沉积物。研究区地理位置及地质背景如图 1 所示。

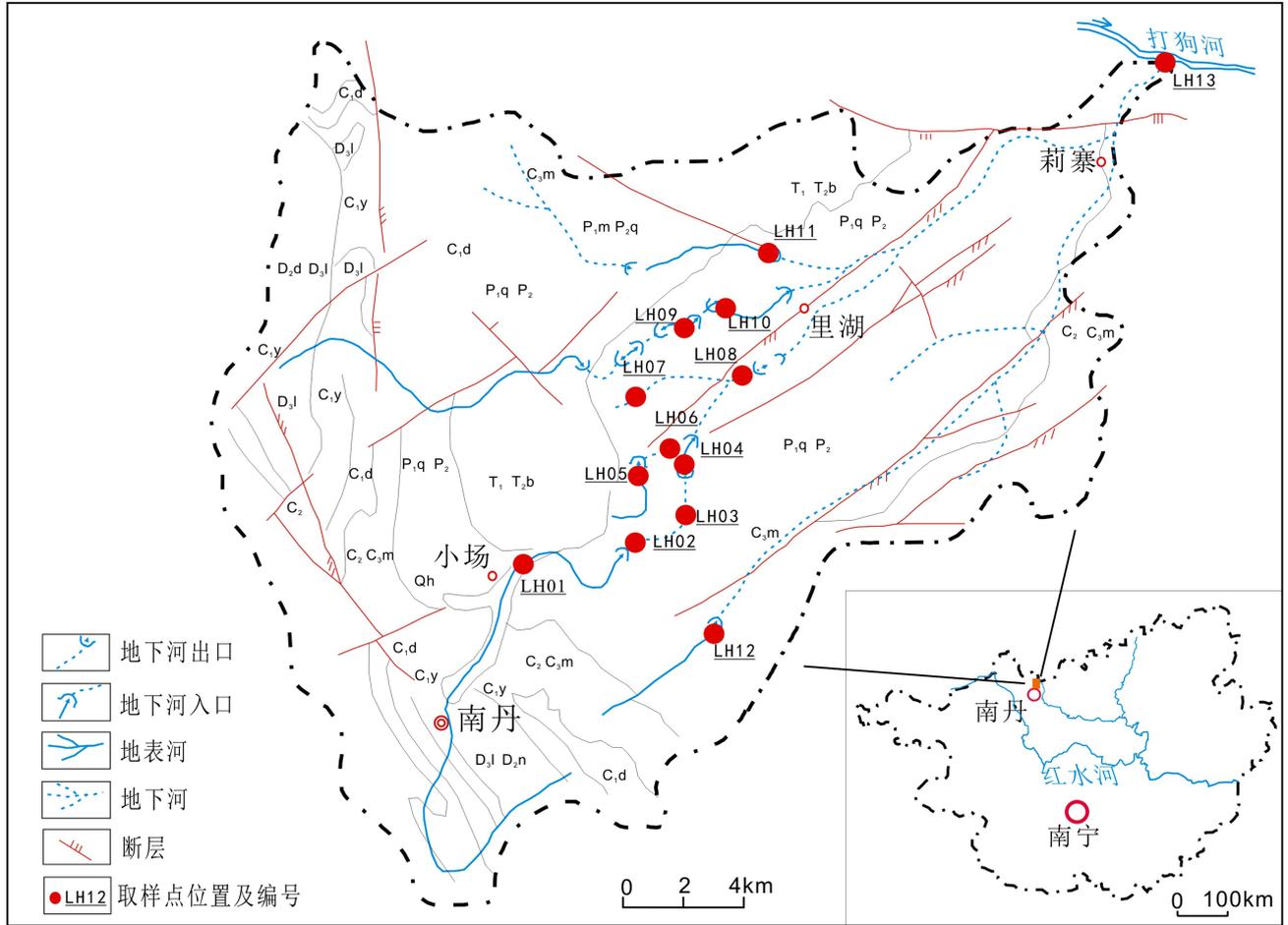


图 1 研究区位置及水文地质简图

Fig. 1 Sampling site and its hydrogeological sketch

### 1.2 研究方法

2012年6月在里湖地下河入口、天窗、落水洞、出口及部分地表河段利用无扰动重力沉积物采样器采集表层 0~5 cm 沉积物样品和上覆水体样品,每个点位进行 5 点混合取样(采样点位置如图 1 所示)。沉积物样品采集后放入事先用 5% HNO<sub>3</sub> 浸泡过的聚乙烯袋中,0~4℃ 保存,带回实验室冷冻风干,玛瑙研钵研碎过 2 mm 网筛待测。水体样品用聚乙烯瓶封装,0~4℃ 保存,尽快带回实验室测定。沉积物物理

化性质及水化学性质送国土资源部岩溶地质实验检测中心检测,总砷及砷形态送国家地质实验测试中心测定。有机质的测定采用重铬酸钾外加法;沉积物理化性质的测定采用 Axios X X 射线荧光光谱仪。水体的离子含量等采用 IRIS Intrepid II XSP 全谱直读等离子体光谱仪测定。总 As、As(III)、As(V) 采用电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 测定。地下河流量采用 Global Water FP111 便携式流量计测定。

## 2 砷在地下河中的变化及影响因素分析

各取样点的总 As、As(III)及 As(V)含量见表 1。表 1 表明,除小龙洞外,其余各点的砷含量均超过地下水化学组分的天然背景值(10 μg/L),平均为 35.76 μg/L,这一结果高于蹇丽等于 2010 年对该地区刁江河水中 As 浓度的测定结果(20.71~27.05 μg/L)<sup>[18]</sup>。调查发现,水体砷污染可能与上游的矿山开采有关。在拉易洞入口和岷地地下河入口附近分

别存在一个小规模的采石场和一个煤矿坑,含砷矿场粉尘随降雨进入地表河流,导致该处砷含量明显高于其他采样点,表明该区地下河中的 As 含量与人类活动密切相关。由于地表河流一般具有较高的氧化还原电位<sup>[19]</sup>,里湖地下河中的砷形态以 As(V)为主,As(III)平均仅占 23.7%。水进入地下河以后,由于氧化还原电位降低,大量的 As(V)被还原为 As(III),导致地下河出口处样品中的 As(V)的含量明显降低,As(III)占无机砷的比例升高至 53%。

表 1 里湖地下河总 As、As(V)、As(III)含量分布情况

Table 1 Spatial distribution of total arsenic, As(V), As(III) in the Lihu subterranean stream

样点名称	样点编号	总 As	As(III)	As(V)	Q / m <sup>3</sup> /s
		μg/L			
小场	LH01	42.32	15.10	27.22	1 600
拉易洞入口	LH02	86.30	25.89	60.41	1 760
拉易洞天窗	LH03	35.15	19.28	15.87	1 809
凉风洞出口	LH04	15.93	7.50	8.43	1 844
桥村入口	LH05	33.60	6.32	27.28	150
甘河泉出口	LH06	12.50	6.00	6.50	143
八穿河天窗	LH07	17.22	11.05	6.17	1 400
干田坝出口	LH08	25.26	15.25	10.01	3 390
急后地下河入口	LH09	32.51	12.60	19.91	600
红星河出口	LH10	16.45	5.68	10.77	678
岷地地下河入口	LH11	126.19	1.76	124.43	410
莉寨地下河入口	LH12	22.06	3.80	18.26	680
小龙洞总出口	LH13	8.69	7.33	8.27	5 158

注:有机砷(一甲基砷和二甲基砷)浓度均小于 0.000 4 μg/L,本研究未进行分析。

图 2 为里湖地下河干流总 As、As(III)及 As(V)的沿程变化。从图中可以看出,除在入口 LH02 处采样点浓度较高以外,沿程各取样点浓度从上游到下游呈现逐渐降低的趋势,显示水体有一定的自净能力。

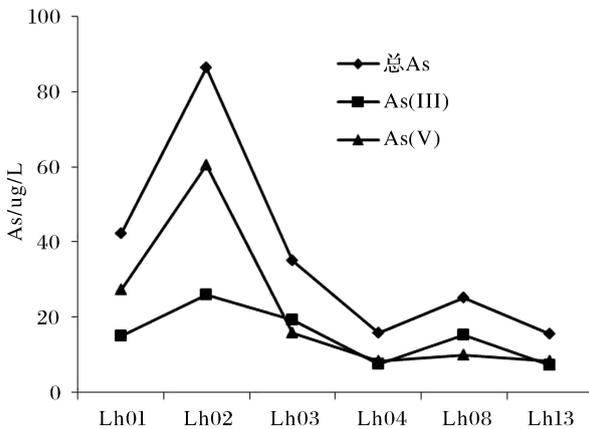


图 2 里湖地下河干流各取样点无机砷的浓度变化

Fig. 2 Variations of the inorganic arsenic concentration in each trunk stream of the Lihu subterranean stream

里湖地下河的 3 条 II 级支流汇合后,最终在小龙洞 LH13 处出露。根据取样点的位置,选取 LH11、LH10、LH12、LH08 及 LH13 作为控制点,计算整条地下河对砷的自净能力。经过计算\*发现,总 As、As(III)及 As(V)在上游取样点的质量流速(LH11、LH10、LH12、LH08 样点的质量流速之和)分别为 589 kg/h、212 kg/h、377 kg/h。地下河总出口小龙洞处的质量流速为 290 kg/h、136 kg/h、154 kg/h,3 种形态的砷经过地下河后分别减少 51%、36%、59%。

根据以往的研究,选取沉积物 Fe(SFe)、沉积物 Al(SAl)、沉积物 Mg(SMg)、沉积物 Ca(SCa)、沉积物有机质(SOM)、沉积物 Mn(SMn)以及水体 K<sup>+</sup>(WK)、Na<sup>+</sup>(WNa)、Ca<sup>2+</sup>(WCa)、Mg<sup>2+</sup>(WMg)、Cl<sup>-</sup>(WCl)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(WSO<sub>4</sub>)、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(WHCO<sub>3</sub>)等指标,研究其对砷迁移过程的影响。这 13 个因子及沉积物中总 As、As(III)、As(V)的含量列于表 2。SPSS 进行相关性分析结果列于表 3。

\*砷质量流速 = ΣC<sub>i</sub>Q<sub>i</sub>, 其中 C<sub>i</sub> 为 i 取样点的浓度, Q<sub>i</sub> 为 i 取样点的流量。

表2 里湖地下河沉积物基本理化性质及水化学指标

Table 2 Basic physic-chemical properties of the sediments and the hydro-chemical index of water in the Lihu subteranean stream

样品	成分	地点	小场地	拉易洞	拉易洞	凉风洞	桥村入	甘河	八穿	干田坝	急后地	红星河	岷地地	莉寨地	小龙洞
		表河	入口	天窗	出口	口	泉出	河天	出口	下河入	出口	下河入	下河入	下河入	
		编号	LH01	LH02	LH03	LH04	LH05	LH06	LH07	LH08	LH09	LH10	LH11	LH12	LH13
沉积物	Fe		10.39	13	8.73	9.21	10.97	9.91	7.89	8.47	6.58	6.03	11.3	4.95	6.91
	Al		5.25	4.87	5.09	5.12	5.85	9.14	8.33	5.52	5.29	4.82	8.14	2.67	3.46
	Mg	%	0.56	0.51	0.53	0.52	1.25	0.51	0.23	0.39	0.91	0.29	0.39	0.22	0.38
	Ca		5.33	6.89	0.95	1.72	2.33	3.85	2.64	4.53	3.31	3.16	8.56	1.69	3.88
	SOM		5.05	7.35	1.49	3.97	1.09	5.33	2.64	1.72	3.31	3.16	4.53	1.69	2.3
	Mn		363	518	356	277	378	419	330	304	444	249	494	223	281
	As		98.4	113.4	23.72	48.26	49.7	38.66	38.2	45.8	43.5	14.94	121.6	9.64	9.33
	As(III)	μg/g	39.73	67.08	9.82	19.71	12.92	15.86	22.3	29.1	16.8	4.34	63.2	3.65	5.12
	As(V)		58.67	46.32	13.9	28.55	36.78	22.8	15.9	16.7	26.7	10.6	58.4	5.99	4.21
	水样	K <sup>+</sup>		0.1	1.44	1.58	1.49	1.06	0.74	2.64	1.73	1.56	1.44	0.72	0.58
Na <sup>+</sup>			1.46	1.28	0.14	0.6	1.52	1.51	1.74	1.22	1.15	1.01	0.69	1.28	1.24
Ca <sup>2+</sup>			41.57	65.68	10.02	34.4	48.6	31.9	38.8	33.7	46.7	45.8	62.3	36.1	13.94
Mg <sup>2+</sup>		mg/L	6.34	6.74	3.32	5.85	1.41	5.7	6.09	6.4	6.69	6.27	3.81	8.82	1.57
Cl <sup>-</sup>			3.22	1.25	2.33	3.11	1.89	4.35	6.47	5.67	1.65	3.88	1.29	2.53	1.34
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			22.16	30.75	49.62	25.33	35.21	53.62	60.78	37.22	40.22	29.88	17.26	22.87	39.87
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			132.2	147.76	152.43	150.88	122.88	158.7	126	152.43	155.21	208.42	149.32	213.42	236.42

表3 各因素之间的相关性分析

Table 3 Correlation analysis between arsenic and impacting factors

	SFe	SAl	SMg	SCa	SOM	SMn	SAs	SAs(III)	SAs(V)	WK	WNa	WCa	WMg	WCl	WSO <sub>4</sub>	WHCO <sub>3</sub>
SFe	1															
SAl	0.44	1														
SMg	0.35	0.042	1													
SCa	0.585*	0.312	-0.119	1												
SOM	0.595*	0.295	-0.116	0.657*	1											
SMn	0.748**	0.504	0.382	0.667*	0.627*	1										
SAs	0.827**	0.351	0.148	0.826**	0.699**	0.769**	1									
SAs(III)	0.778**	0.327	-0.039	0.867**	0.713**	0.752**	0.959**	1	0							
SAs(V)	0.800**	0.344	0.345	0.699**	0.615*	0.712**	0.947**	0.819**	1							
WK	-0.068	0.293	-0.064	-0.282	-0.159	0.012	-0.131	-0.014	-0.25	1						
WNa	0.008	0.196	0.085	0.12	0.114	0.012	0.012	-0.001	0.026	-0.046	1					
WCa	0.479	0.246	0.188	0.648*	0.55	0.579*	0.724**	0.700**	0.680*	0.078	0.266	1				
WMg	-0.283	-0.114	-0.439	0.001	0.313	-0.133	0.036	0.11	-0.05	0.205	0.187	0.281	1			
WCl	-0.226	0.413	-0.398	-0.25	-0.176	-0.386	-0.272	-0.206	-0.32	0.533	0.362	-0.197	0.358	1		
WSO <sub>4</sub>	-0.139	0.422	0.009	-0.412	-0.219	0.012	-0.445	-0.37	-0.49	0.525	0.233	-0.47	-0.17	0.49	1	
WHCO <sub>3</sub>	-0.663*	-0.593*	-0.464	-0.15	-0.209	-0.541	-0.577*	-0.479	-0.631	-0.405	-0.109	-0.369	0.034	-0.23	-0.17	1

注：\*表示在0.05水平显著相关；\*\*表示在0.01水平显著相关；h=13。

从表3可以看出，SFe、SCa、SMn及SOM与总As、As(III)和As(V)均保持较高的相关关系。其中，SFe、SCa、SMn与3种形态的砷在0.01水平显著相关，SOM与总As、As(III)在0.01水平显著相关，与As(V)在0.05水平显著相关。水体中K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、

Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>4种主要阳离子，除Ca<sup>2+</sup>与砷呈现显著相关以外，其余的与砷的相关性均不明显。3种形态的砷与水体阴离子均为负相关关系，其中与HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>负相关关系最为显著。

## 3 讨论

### 3.1 沉积物理化性质对砷迁移过程的影响

大量的研究表明,以  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 、 $\text{HAsO}_4^{2-}$ 、 $\text{AsO}_3^-$ 、 $\text{AsO}_4^{3-}$  形式存在的砷离子容易与 Fe、Al 和 Mn 生成难溶化合物<sup>[20-21]</sup>,进而使 Fe、Al、Mn 具有很强的固砷能力。马锡年<sup>[22]</sup>研究渤海湾沉积物中的砷含量时发现约有三分之一的砷与 Fe、Al、Mn 等元素的水合氧化物相结合。Ahmed<sup>[12]</sup>研究发现,孟加拉湾地下水沉积物中硝酸提取态的 As 和 Fe、Al 和 Mn 的相关系数分别为 0.67、0.43 和 0.66;与草酸提取的 Fe、Al、Mn 的相关系数分别为 0.69、0.66、0.84。Sullivan 等<sup>[23]</sup>对亚马逊河沉积物的研究也表明,As(III)和 As(V)与 Fe、Al 和 Mn 的相关系数均在 0.84 以上。表 3 中,Fe、Mn 与总 As、As(III)和 As(V)表现出较好的相关关系,Fe 与 3 种形态砷的相关系数分别为 0.827、0.778 和 0.800,Mn 与 3 种形态砷的相关系数分别为 0.769、0.752 和 0.712。这与前人的研究结果相符。但是 Al 与砷的相关性没有达到显著水平。引起 Al 与砷在岩溶地下河中相关性较低的原因目前尚不清楚。值得注意的是,无论是水体中的 Ca 还是沉积物中的 Ca,均与沉积物中的砷表现出较高的相关性,即 Ca 的存在使水体中的砷发生了沉积(Precipitation),造成沉积物中的砷含量增高。

实际上,Ca 与 Fe、Mn 一样,可以与 As 形成络合物而被吸附下来。Goh 等<sup>[24]</sup>的研究认为 Ca、Mg、Na 对 As(III)和 As(V)的吸附具有促进作用,随着离子的增加,促进作用逐渐加强,其中 Ca 的促进作用最为明显。主要是由于 Ca 离子可以吸附到吸附剂表面,使得吸附剂表面电正性增强,进而增强了与砷阴离子静电作用力,使更多的砷阴离子吸附到吸附剂表面,共存阳离子浓度的增加强化了这一过程<sup>[24]</sup>。前人对里湖地下河附近地表水体中沉积物中砷的存在形态研究也发现,除了残渣态(Res-As)之外,河流底泥和河漫滩沉积物中砷主要形态以 Fe-As 和 Ca-As 形式存在,且以 Ca-As 所占比例较高,Al-As 和 Org-As 组成比例相对较少<sup>[18]</sup>。这与一般河流底泥中砷主要以 Fe-As 和 Al-As 形态为主不同<sup>[25-26]</sup>。其主要原因是刁江流经石灰岩地区,石灰岩风化溶蚀造成岩溶区土壤和水体的 Ca 含量较高<sup>[27-28]</sup>, $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  在偏碱性环境条件下可吸附砷成为磷酸钙<sup>[29-30]</sup>而沉积到底泥中,减少水体砷污染的风险。

### 3.2 水体阴离子对砷迁移过程的影响

由于水体的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  与砷的相关性不明显, $\text{Ca}^{2+}$  与砷的反应过程在 3.1 节中已有论述,因此本节重点讨论水体阴离子与砷的关系。表 3 的结果显示,地下河水体中的 3 种主要阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ )与 As 均表现出负相关关系,其中  $\text{HCO}_3^-$  对砷的影响程度最为明显,这与 Anawar 等人<sup>[31]</sup>的研究结论一致。大量的研究证明,阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{SiO}_3^-$ )等在不同程度上对 As 的吸附起到一定的抑制作用,并且抑制作用随着离子浓度的增加而增强。这种抑制作用是由于阴离子的存在与 As 阴离子竞争吸附剂表面的吸附位,从而导致 As 去除率降低。由于这种竞争作用有强有弱,因而影响 As 的吸附效果也各不相同,可以大量竞争吸附位的离子,对 As 的吸附影响比较强,反之,影响较小<sup>[32]</sup>。岩溶动力过程产生大量  $\text{HCO}_3^-$  存在于水体,从而对砷 As 的吸附过程产生抑制,并且,随着  $\text{HCO}_3^-$  离子浓度持续增加,抑制作用也会增强,因此,表现出  $\text{HCO}_3^-$  与 As 含量之间显著的负相关关系。

### 3.3 有机质对砷迁移过程的影响

由于受陆生植物、水生植物分解以及人类活动的影响,地下河沉积物中普遍有有机质存在。有机质通过竞争吸附、络合及氧化还原反应对水体中砷的形态、迁移及有效性产生重要影响<sup>[33]</sup>。虽然,大量的研究表明水体中的有机质与吸附在金属氧化物表面的 As 存在竞争吸附关系,从而使砷从土壤或沉积物中释放进入水体,增加水体砷污染的风险<sup>[34-35]</sup>,然而也有研究指出,有机质和 As 之间可能还存在一个金属的架桥作用,从而使 As 与有机质络合,并形成稳定的化合物<sup>[33]</sup>。这种络合物使砷从溶液中分离而进入沉积物中,减少 As 的移动性。Lin<sup>[36]</sup>用透析和离子交换方法对 As(V)与腐殖质形成的络合物进行检测,发现 Ca、Mg、Fe、Al、Mn 等金属阳离子形成金属架桥的作用是存在的。

里湖地下河中沉积物中有机质的含量较高(1.09%~5.33%,平均为 3.35%),且与砷之间具有较好的相关性[总 As、As(III)和 As(V)与有机质的相关系数分别为 0.699、0.713、0.615]。这说明有机物和砷之间一定存在某种反应,并且该反应形成的物质能够最终沉降到底泥中,使水体的 As 含量降低。至于这种反应是否如 Redman 和 Lin 所说,存在金属架桥作用尚待深入研究,但是这种反应的存在可能就是造成砷在地下河中发生衰减的原因之一。

## 4 结 论

岩溶地下河是一个非常脆弱的环境系统,里湖地下河中高含量砷的来源分析表明,地下河中的砷污染与人类活动是密不可分的。地下河中较低的氧化还原电位,使毒性较强的 As(III) 占总无机砷的 50% 以上,更增加了砷中毒的风险。

沉积物 Fe、Mn、Ca、有机质对水中砷的吸附有促进作用,而阴离子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  则具有抑制作用,特别是  $\text{HCO}_3^-$  的抑制作用最为明显。虽然本研究的结果表明 3 种形态的砷在里湖地下河中分别衰减了 51%、36%、59%,但这并不能说明地下河可以作为砷污染的储存库。砷的沉积过程是促进和抑制的动态平衡,当外界环境条件改变时,可能引起砷的释放而造成二次污染。因此,对于脆弱的岩溶地下河而言,源头上控制含砷污染物的排入,才是解决砷污染的根本途径。

此外,本研究结果还显示,与非岩溶区相比,Ca 和  $\text{HCO}_3^-$  成为影响砷迁移的重要因素,因此在岩溶地下河进行砷污染治理过程中,应考虑这两个因素的影响。

## 参考文献

[1] 肖细元,陈同斌,廖晓勇,等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008, (01): 201-212.

[2] 魏梁鸿,周文琴. 砷矿资源开发与环境治理[J]. 湖南地质, 1992, 11(3): 259-262.

[3] Segura R, Arancibia V, Zúñiga M C, et al. Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentrations in stream sediments from the Mapocho River in Santiago, Chile[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 91(1): 71-80.

[4] Savage K S, Tingle T N, O'Day P A, et al. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode gold district, Tuolumne County, California[J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(8): 1219-1244.

[5] 翟丽梅,陈同斌,廖晓勇,等. 广西环江铅锌矿尾砂坝坍塌对农田土壤的污染及其特征[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6): 1206-1211.

[6] 李玲,张国平,刘虹,等. 广西大厂矿区土壤-植物系统中 Sb, As 的迁移转化特征[J]. 环境科学学报, 2010, 11(30): 2305-2313.

[7] 李先琨,苏宗明. 桂西南不同地层土壤的元素地球化学特征[J]. 广西科学, 2001, 8(4): 301-307.

[8] 蹇丽,李慧君,吴琳,等. 广西高砷区采矿业污染河流治理探讨[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(4): 108-111.

[9] 唐伟,裴建国,殷建军,等. 桂林毛村岩溶地下河二十多来的水质演化趋势研究[J]. 中国岩溶, 2010, (3): 331-336.

[10] 王瑞江,姚长宏,蒋忠诚,等. 贵州六盘水石漠化的特点,成因与防治[J]. 中国岩溶, 2001, 20(3): 211-216.

[11] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters[J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(5): 517-568.

[12] Ahmed K M, Bhattacharya P, Hasan M A, et al. Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(2): 181-200.

[13] 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.

[14] 袁道先. 中国岩溶动力系统[M]. 地质出版社, 2002.

[15] 郭芳,姜光辉,裴建国,等. 广西主要地下水水质评价及其变化趋势[J]. 中国岩溶, 2002, (03): 44-50, 54.

[16] 李大通,罗雁. 中国碳酸盐岩分布面积测量[J]. 中国岩溶, 1983, 2(2): 147-150.

[17] 马振杰. 城市生活废弃物对岩溶地下河的污染研究[D]. 西南大学, 2011.

[18] 蹇丽,黄泽春,刘永轩,等. 采矿业污染河流底泥及河漫滩沉积物的粒径组成与砷形态分布特征[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9): 1862-1870.

[19] 刘德福. 氧化还原电位、pH 值与水体自净能力的关系[J]. 上海环境科学, 1985, (2): 22-23.

[20] Huaming Guo, Doris Stüben, Zsolt Berner, et al. Characteristics of arsenic adsorption from aqueous solution: Effect of arsenic species and natural adsorbents[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(4): 657-663.

[21] Bruce A Manning, Sabine Goldberg. Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils[J]. Soil Science, 1997, 162(12): 886-895.

[22] 马锡年,李全生,沈万仁,等. 渤海湾表层沉积物中的砷与铁、铝、锰等元素的关系[J]. 海洋与湖沼, 1984, (05): 448-456.

[23] Sullivan K A, Aller R C. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(9): 1465-1477.

[24] Goh K H, Lim T T. Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(2): 229-239.

[25] 魏显有,王秀敏. 土壤中砷的吸附行为及其形态分布研究[J]. 河北农业大学学报, 1999, 22(3): 28-30.

[26] Cui C G, Liu Z H. Chemical speciation and distribution of arsenic in water, suspended solids and sediment of Xiangjiang River, China[J]. The Science of the Total Environment, 1988, 77(1): 69-82.

[27] 陈静生,洪松,邓宝山,等. 中国东部花岗岩,玄武岩及石灰岩上土壤微量元素含量的纬向分异[J]. 土壤与环境, 1999, 8(3): 161-167.

[28] 曹建华,袁道先,裴建国,等. 受地质条件制约的中国西南岩溶生态系统[M]. 地质出版社, 2005.

[29] Jekel M R. Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization[J]. In: J. O Nriagu (Ed.), Arsenic in the environment: part 1. Cycling and characterization[M]. John Wiley & Sons; 1994: 119-131.

[30] Bhumbla D K, Keefer R F. Arsenic mobilization and bioavailability in soils[J]. In: J. O Nriagu (Ed.), Arsenic in the environment: part 1. Cycling and characterization[M]. John Wiley & Sons; New York, 1994: 51-82.

- [31] Hossain M Anawar, Junji Akai, Hiroshi Sakugawa. Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(6): 753–762.
- [32] Smith E, Naidu R, Alston A M. Chemistry of inorganic arsenic in soils; II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(2): 557–563.
- [33] Redman A D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13): 2889–2896.
- [34] Markus Grafe, Matthew J Eick, Paul R Grossl, et al. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(4): 1115–1123.
- [35] Dejene A Tessema, Walter Kosmus. Influence of humic and low molecular weight polycarboxylic acids on the release of arsenic from soils[J]. *Journal of trace and microprobe techniques*, 2001, 19(2): 267–278.
- [36] Lin H T, Wang M C, Li G C. Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(11): 1105–1112.

## Transport process of arsenic in karst subterranean stream and analysis on the influence factors: A case in Lihu subterranean stream of Nandan county, Guangxi

ZHANG Lian-kai, YANG Hui

(*Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences / Karst Dynamics Laboratory, MLR & GZAR, Guilin, Guangxi 541004, China*)

**Abstract:** The arsenic pollutants generated by the arsenic industries and mining enterprises in karst area flow into subterranean streams and contaminate groundwater easily because of the unique hydrogeological characteristics of karst area, which is a serious threat to the water ecologic security and local residents' health. In order to elucidate the geochemistry reaction mechanisms of arsenic in karst subterranean streams, the Lihu subterranean stream in Nandan county, Guangxi Province, Southwest China, is selected for the study. The main outcropped lithology in the Lihu subterranean stream catchment is Carboniferous-Triassic limestone and the karstification rate is 31.67%. Arsenic species, sediment physical-chemical properties and hydro-chemical characteristics of the water are analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and plasma spectrometer (ICP) respectively. The results show that arsenic concentration in the Lihu subterranean stream is high and it is closely related to human activities. The content of As (III), higher than As (V), occupies 53% of the total inorganic arsenic in the Lihu subterranean stream due to the low redox environment, which increase the arsenic ecological risk in this region. The contents of total arsenic and As (III) as well as As (V) are attenuated by 51%, 36%, 59% respectively in the underground river. Correlation coefficient analysis calculated with SPSS indicates that sediment Fe, sediment Ca, sediment organic matter, sediment Mn and water  $\text{Ca}^{2+}$  are the positive factors that promoting the deposition of arsenic from water. While water  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ , negatively correlated with arsenic in the water, do not facilitate to absorb arsenic. Compared with other water bodies, such as Quaternary groundwater, surface rivers and lakes waters, Ca and  $\text{HCO}_3^-$  turn out to be the important factors for mobilization and transformation of arsenic due to the high calcium and bicarbonate content in karst water. Therefore, karst hydrogeological characteristics should be considered during arsenic contamination treatment in karst groundwater.

**Key words:** subterranean stream; transport process of arsenic; influence factors; correlation analysis; Nandan county, Guangxi