

doi:10.3799/dqkx.2014.010

地下水系统中砷活化的钼同位素地球化学指示

李梦娣¹, 周炼², 王焰新^{1*}, 吴潇¹, 王帅¹

1. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 砷在天然环境中的迁移富集与氧化还原状态密切相关。盆地环境地下水砷的活化迁移机制主要为沉积物中铁/锰氢氧化物由氧化还原条件变化导致发生还原性溶解进而释放吸附在其表面的砷。钼及钼同位素为氧化还原环境的重要指示参数,且铁/锰氢氧化物对钼同位素分馏有着重要的控制作用。将地下水的钼同位素应用于砷的活化迁移规律研究。大同盆地地下水中钼同位素比值($\delta^{98}\text{Mo}$)范围为 $-0.12\text{\textperthousand}$ ~ $+2.17\text{\textperthousand}$,相比于淡水中钼同位素组成偏重。桑干河河水的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 为 $+0.72\text{\textperthousand}$,与文献报道的河水平均钼同位素比值 $+0.7\text{\textperthousand}$ 相当。大同盆地地下水中 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与硫化物之间存在正相关关系,表明Mo-Fe-S复合物可能形成于特定条件下,并优先利用水溶液中轻的钼使地下水中 $\delta^{98}\text{Mo}$ 比值升高。砷浓度与钼浓度之间的微弱负相关以及砷浓度与钼同位素之间的正相关说明,Mo-Fe-S的形成过程可能与同环境中As-Fe-S的复合物的形成存在竞争关系,进而使得地下水中砷富集。地下水中相对偏高的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 可能来源于铁的氢氧化物对溶液中轻的钼的吸附速率高于先前吸附在铁的氢氧化物的钼的释放,且铁的氢氧化物对水溶液中钼的再吸附这一循环过程会导致地下水中钼浓度降低及钼同位素比值的升高。钼同位素指示的循环性的铁的氢氧化物的还原溶解及再氧化过程对砷的富集也有重要影响。

关键词: 砷; 钼同位素; 铁锰氢氧化物; 氧化还原反应; 地球化学; 大同盆地。

中图分类号: P592

文章编号: 1000-2383(2014)01-0099-09

收稿日期: 2013-05-06

Molybdenum Isotope Geochemistry of Arsenic Mobilization in Groundwater System

Li Mengdi¹, Zhou Lian², Wang Yanxin^{1*}, Wu Xiao¹, Wang Shuai¹

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Arsenic (AS) mobilization is closely linked to redox state in nature. In basin environment, the primary mechanism governing arsenic mobility is the reductive dissolution of Fe/Mn-(hydr)oxides which results in the subsequent As released into groundwater. Molybdenum (Mo) and Mo isotope can be informative of the redox conditions. Moreover, Mo isotope fractionation is mainly controlled by the adsorption and desorption onto/from Fe/Mn-(hydr)oxides. This study applies Mo isotope ratio ($\delta^{98}\text{Mo}$) of dissolved Mo in groundwater to arsenic mobilization in groundwater system for the very first time. The Mo isotope ratios ($\delta^{98}\text{Mo}$) in groundwater in Datong basin range from $-0.12\text{\textperthousand}$ to $+2.17\text{\textperthousand}$, which are relatively heavier than those reported in fresh waters. $\delta^{98}\text{Mo}$ of Sanggan River shows a value of $0.72\text{\textperthousand}$, comparable to the average $\delta^{98}\text{Mo}$ of riverine Mo isotopic composition of $0.7\text{\textperthousand}$. $\delta^{98}\text{Mo}$ ratios of groundwater in Datong basin are positively correlated to dissolved sulfide, indicating that the formation of Mo-Fe-S complex preferentially co-precipitated the light Mo in groundwater resulting in the gradually increased $\delta^{98}\text{Mo}$ values under certain condition. The formation of Mo-Fe-S complex might be competitive to the similar formation of As-Fe-S complex, as is further confirmed by the weak correlation between As and Mo concentrations and the positive relationship between As and $\delta^{98}\text{Mo}$ ratios. This process leads to an elevation of As content in groundwater. The relatively heavier $\delta^{98}\text{Mo}$ ratio of groundwater might be a consequence of the faster rate of adsorption of light Mo from groundwater than the rate of desorption of Mo from Fe-(hydr)oxides and the re-adsorption of dissolved Mo in groundwater. The progressive processes decrease Mo content and elevate $\delta^{98}\text{Mo}$ ratio in groundwater, which is consistent with the observation in groundwater in Datong basin. The indicative $\delta^{98}\text{Mo}$ ratio of groundwater indicates that the reductive dissolution of Fe-(hydr)oxides also has important influ-

基金项目: 国家自然科学基金(Nos.40830748, 41120124003); 科技部“863”计划课题(No.2012AA062602)。

作者简介: 李梦娣(1986—),女,博士,主要从事地下水防治与污染及同位素地球化学研究。E-mail:limengdi1028@163.com

* 通讯作者: 王焰新, E-mail: yx.wang@cug.edu.cn

ence on arsenic mobilization in groundwater.

Key words: arsenic; Mo isotope; Fe/Mn-(hydr) oxides; redox reactions; geochemistry; Datong basin.

饮用水源中超过健康标准($<10\mu\text{g/L}$, WHO, 2004)的高砷含量对当地居民造成了严重的健康威胁(Argos *et al.*, 2010).天然成因的高砷地下水在世界范围内广泛分布(Smedley and Kinniburgh, 2002),其中中国北方、印度等人口集中的受影响区域引起了研究学者的特别关注(Fendorf *et al.*, 2010; Rodríguez-Lado *et al.*, 2013).沉积物中的砷通常赋存于金属(铁, 锰, 铝)的氢氧化物中(Wang and Mulligan, 2006).地下水中砷的迁移转化受到含水层中沉淀与吸附、吸附与解吸及氧化和还原反应共同作用的影响控制,其中铁/锰氧化物和氢氧化物的还原溶解并释放吸附的砷被认为是地下水中砷富集的主要机制(Xie *et al.*, 2009; Handley *et al.*, 2013).因此,地下水环境的氧化还原条件对砷的迁移性有着决定性的控制。

地下水氧化还原敏感元素(Mo, U, W 等)可应用于表征地下水氧化还原状态(Sugar *et al.*, 2013).其中,钼同位素分馏与其在含水层中铁/锰氧化物和氢氧化物上的吸附与解析过程紧密相关.钼同位素比值($\delta^{98/95}\text{Mo}$)指示的铁/锰氧化物和氢氧化物的氧化还原转化对揭示其环境中砷的迁移富集可提供重要证据.

钼(Molybdenum)作为氧化还原敏感微量元素被广泛应用于地质时间尺度上海洋环境的氧化—还原条件指示及全球氧平衡研究(Arnold *et al.*, 2004; Wille *et al.*, 2007; 周炼等, 2007; Dahl *et al.*, 2011; 周炼等, 2011).海水中钼的浓度($\sim 105\text{nM}$, Collier, 1985)比淡水中钼的浓度($<20\text{nM}$, Glass *et al.*, 2013)高得多.在氧化条件下,钼以正六价的钼氧化物 $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ 形式存在,并可吸附在铁/锰氢氧化物表面(Zheng *et al.*, 2000).在缺氧/硫化环境中, $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ 与硫化氢(H_2S)反应生成硫代钼酸盐($\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$),并与铁的硫化物或有机物共沉淀从水溶液中被去除(Erckson and Helz, 2000; Vorlincek *et al.*, 2004). $\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$ 中氧原子与硫原子的比例与环境中可利用的 H_2S 含量密切相关.当 $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}>11\mu\text{M}$ 时,大量的溶解钼最终以 MoS_4^{2-} 的形式从水相中被快速的清除.硫化环境中的零价硫(S^0)可打断 MoOS_3^{2-} (但不是 MoS_4^{2-})生成多硫环并进一步促进生成高活性的 Mo^{IV} -硫化物(Vorlincek *et al.*, 2004).这些 Mo^{IV} -硫化物可与无定形的

FeS 反应生成 Mo-Fe-S .实验研究表明,溶液中的硫代钼酸盐可被新生成的 FeS 沉淀去除(Helz *et al.*, 2004).盆地深层沉积物中,有氧气侵入时,或化学组分不稳定波动时,可氧化部分溶解的硫化物生成 S^0 ,进一步与硫代钼酸盐反应生成活性的多硫化钼并吸附到环境中的颗粒物上(Dahl *et al.*, 2013).

自然界中有 7 种钼的稳定同位素 ^{92}Mo (14.84%), ^{94}Mo (9.25%), ^{95}Mo (15.92%), ^{96}Mo (16.68%), ^{97}Mo (9.55%), ^{98}Mo (24.13%) 和 ^{100}Mo (9.63%)(Anbar, 2004; 徐林刚和 Lehmann, 2011).近年来,钼同位素比值 $\delta^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 成为主要的钼同位素表达(Coplen, 2011):

$$\delta^{98/95}\text{Mo} = (\delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{sample}} / \delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{standard-1}}) \times 1000.$$

海水中钼同位素有比较均一的比值 $\delta^{98}\text{Mo}=+2.3\%\pm0.2\%$ (Barling *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2003).现代主要河流中钼同位素比值范围为 $+0.2\%\sim+2.3\%$,平均值为 $+0.7\%$ (Archer and Vance, 2008).显著钼同位素分馏主要产生于特定氧化还原条件下铁锰氧化物和氢氧化物对轻的钼同位素的优先吸附($\Delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{aqueous-solid}}=3.0\%$, Barling *et al.*, 2001; Goldberg *et al.*, 2009);而在 $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{aq}}>11\mu\text{M}$ 的静海相环境中,大批量的钼迅速地从海水中脱离不会产生明显的同位素分馏(Siebert *et al.*, 2003; Arnold *et al.*, 2004; Neubert *et al.*, 2008; Nagler *et al.*, 2011).再次氧化和弱静海相条件下($<11\mu\text{M}$),硫代钼酸盐中间产物的形成可导致一定程度的钼同位素分馏($-0.5\%\sim+1.6\%$, Barling *et al.*, 2001; Poulsen *et al.*, 2006; Siebert *et al.*, 2006).含钼矿物在风化过程中未发现明显的钼同位素分馏(Siebert *et al.*, 2003).

在 H_2S 含量较低的非海相沉积物中,钼同位素分馏主要受环境中的铁锰氧化物和氢氧化物影响.在锰相对含量低的沉积物中,晶体结构的铁氢氧化物(如水铁矿、针铁矿等)在氧化还原条件变化推动下,释放前期吸附的 Mo 及对水溶液中 Mo 的再吸附过程对 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值有主要的控制作用(Goldberg *et al.*, 2012).

为了更深入地理解沉积物中铁锰氧化物和氢氧化物还原溶解过程对砷释放的影响,本次研究利用钼对氧化还原条件的指示及钼同位素与铁锰氧化物

和氢氧化物的密切关系,以大同盆地高砷地下水系统为例,探讨了钼同位素对于砷活化迁移规律的指示意义。

1 样品采集与钼同位素分析测试

本研究分析样品于2013年4月采集于大同盆地高砷地下水分布的重点区域(图1),包括山阴县和应县。钼同位素分析包括15个地下水样品及桑干河河水样品。所有水样品在现场经过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤,并用高纯硝酸酸化后保存于预先清洗过的HDPE瓶中。在进入实验室分析之前冷藏保存。样品前期处理及仪器分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。前期处理采用阴阳离子树脂双柱分离法去除水溶液中其他元素的干扰。利用MC-ICP-MS(Neptune Plus)对钼同位素进行测定。为了更精确地测得钼同位素比值,采用钼

同位素双稀释剂法(^{97}Mo - ^{100}Mo)测定钼同位素组成。测量结果 $\delta^{98}\text{Mo}$ 比值的标准偏差一般小于 $0.03\text{\%}(2\sigma)$ 。

2 钼同位素分馏

钼同位素比值及钼、砷和其他物理化学测试结果见表1。目前,大部分文献报道记载的钼同位素都是对海水和岩石样品的分析。本研究是国际上首次对地下水中钼同位素进行报道。大同盆地地下水中砷的浓度高达 $875\text{ }\mu\text{g/L}$,其中超过80%的样品中砷的浓度超过饮水安全标准($10\text{ }\mu\text{g/L}$)。地下水中砷主要富集于弱碱性的还原环境中。地下水中钼浓度变化范围为 $1.32\sim 39.30\text{ }\mu\text{g/L}$,在桑干河河水中为 $24.50\text{ }\mu\text{g/L}$ 。桑干河河水的钼同位素比值($\delta^{98}\text{Mo}=+0.72\text{\%}$)与报道的平均河水钼同位素($\delta^{98}\text{Mo}=+0.70\text{\%}$)相当。地下水的钼同位素 -0.12\% ~

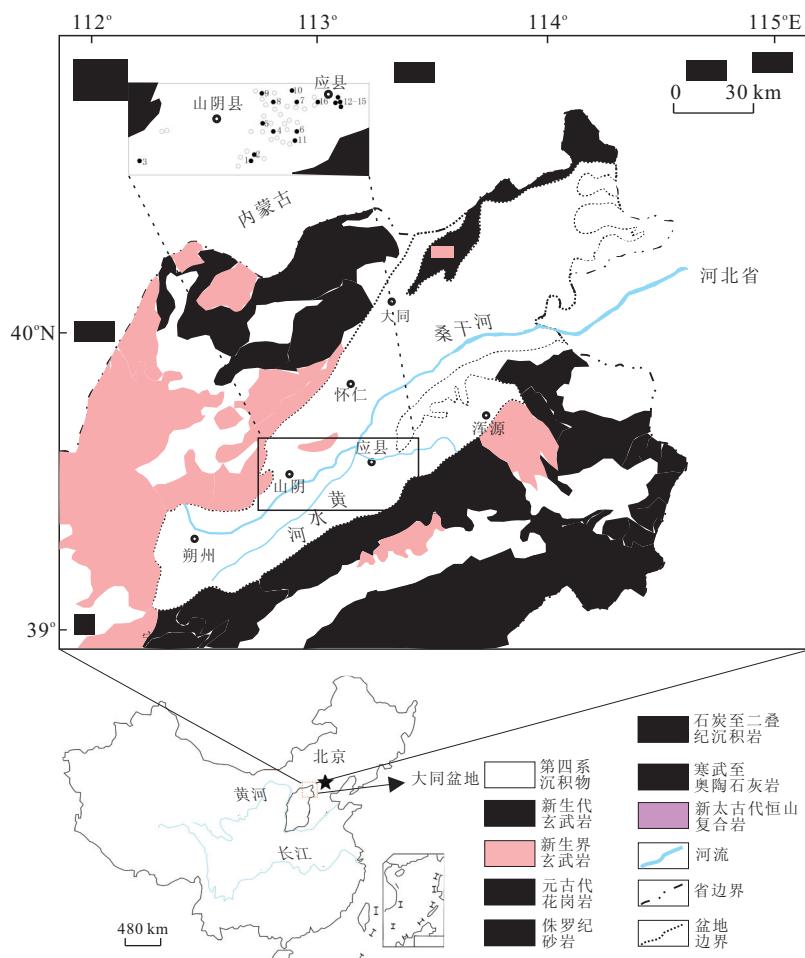


图1 研究区地质图及采样点分布(图中实心点为钼同位素分析样品分布)

Fig.1 Geological map of study area and sample locations

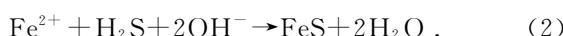
表1 大同盆地地下水钼同位素组成及砷、铁、锰和其他物理化学参数

Table 1 Mo isotopic composition and Mo, As, Fe, Mn and other physicochemical parameters in groundwater in Datong basin

样品编号	深度(m)	pH	E_c ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	S^{2-} ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Fe^{2+} (mg/L)	Fe_{total} (mg/L)	SO_4 (mg/L)	As($\mu\text{g}/\text{L}$)	Mn($\mu\text{g}/\text{L}$)	Mo($\mu\text{g}/\text{L}$)	$\delta^{98}\text{Mo}$ (‰)
1	30	7.80	2 320	0	0.13	0.17	576.0	144.00	162.00	2.60	0.80
2	90	8.12	484	1	0.12	0.11	50.0	16.00	5.43	1.94	1.25
3	25	8.18	842	4	0.03	0.06	28.3	368.00	27.00	7.32	0.88
4	30	7.89	1 870	19	0.10	0.72	237.0	875.00	179.00	2.98	2.14
5	20	7.82	1 169	1	0.13	0.15	46.4	679.00	62.10	9.75	1.02
6	18	8.09	1 240	-2	0.08	0.07	170.0	8.19	6.20	39.30	0.73
7	100	8.58	2 000	22	0.28	1.01	82.1	221.00	23.80	14.30	1.56
8		7.23	878	42	0.01	0.03	293.0	3.66	2.30	24.50	0.72
9	6	7.93	1 344	7	0.02	0.00	250.0	14.30	1.30	13.00	1.20
10	70	7.91	1 865	24	0.07	0.40	111.0	299.00	26.70	2.15	2.17
11	36	7.98	436	193	0.08	0.05	12.9	381.00	130.00	1.32	1.10
12	10	7.61	1 295	4	0.10	0.14	145.0	15.10	30.50	3.44	0.60
13	20	8.06	1 089	12	0.04	0.04	97.2	32.30	21.90	5.58	1.09
14	70	7.78	580	28	0.03	0.62	49.3	11.10	13.70	4.49	0.89
15	35	7.86	1 601	-1	0.03	0.04	237.0	3.55	559.00	27.30	-0.12
16	25	8.13	3 300	12	0.03	0.03	571.0	12.60	3.69	23.50	1.14

+2.17‰与淡水中钼同位素变化范围相比偏重,指示含水层地下水中钼同位素可能经历了同位素分馏过程致使重的钼同位素富集在水溶液中。

大同盆地地下水高含量的钼通常与低浓度的硫化物相关联。尽管与海洋中硫化物含量相比,盆地含水层中 S^{2-} 浓度低很多,但是在一定浓度下,孔隙水中的 S^{2-} 也会对钼的含量及其同位素比值产生重要影响。



反应(1)会根据环境中可利用的 H_2S 浓度生成活性高的钼的硫化物而被铁锰氧化物和氢氧化物及有机质颗粒吸附(Helz *et al.*, 2011)。在相对较低的 H_2S 条件下($0.1 \mu\text{M} < \text{H}_2\text{S} < 11 \mu\text{M}$),中间产物硫代钼酸盐可与铁的硫化物反应生成 Mo-Fe-S 的复合物并沉淀(Helz *et al.*, 1996, 2004),使得水溶液中钼含量降低。大同盆地地下水样品中 S^{2-} 浓度普遍低于 $11 \mu\text{M}$ 。这一过程可能由于 H_2S 供应的限制使反应速率相对缓慢,并可能产生不同程度的钼同位素分馏(Tossell, 2005; Dahl *et al.*, 2010)。在生成 Mo-Fe-S 复合物沉淀反应中,地下水中轻的钼会被优先利用沉淀,导致地下水中相对富集重的钼同位素。图2中组1硫化物相对较低的地下水中钼同位素比值与 $\delta^{98}\text{Mo}$ 和 S^{2-} 呈现出正相关,表明上述过程可能发生在一定浓度的 S^{2-} 环境中,对地下水中的钼含量及其同位素比值都有重要影响。另外,在高浓度 S^{2-} 的地下水组2中, S^{2-} 浓度的升高对钼同位

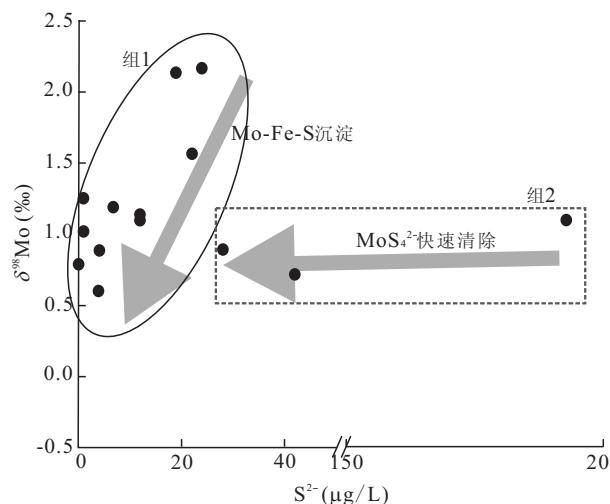
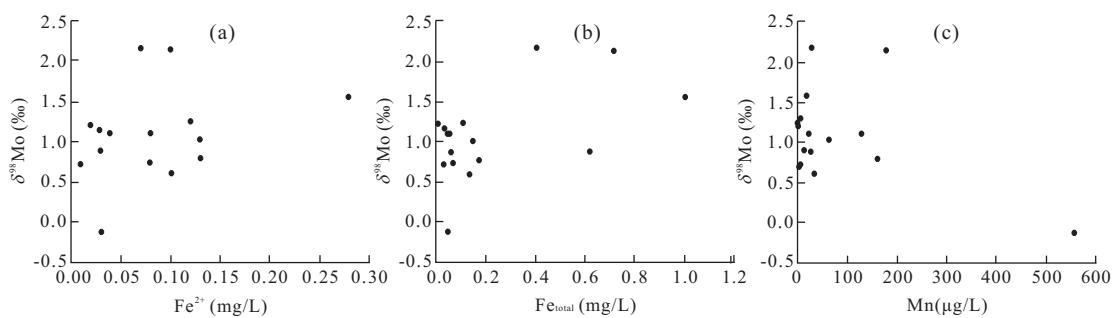
图2 地下水中钼同位素 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与溶解硫化物的关系

Fig.2 Relationship between $\delta^{98}\text{Mo}$ and dissolved S^{2-} in groundwater

素比值 $\delta^{98}\text{Mo}$ 无明显的影响,这一现象可解释为高含量的 H_2S 作用下,水溶液中的 Mo 被快速去除而不产生明显的钼同位素分馏(Arnold *et al.*, 2004; Nagler *et al.*, 2011)。

实验研究显示,铁的氢氧化物对 Mo 具有很强的吸附力(Gustafsson, 2003; Goldberg *et al.*, 2009)。而相对于 Mo 的另一强吸附剂锰的氢氧化物,铁在大陆沉积环境中具有更为普遍的分布(Thamdrup, 2000; Poulton and Raiswell, 2002)。不同铁的氢氧化物在吸附过程中会产生不同程度的钼同位素分馏:磁铁矿, $\Delta^{98}\text{Mo}_{\text{aqueous-oxide}} = \sim 1.0\%$;水铁

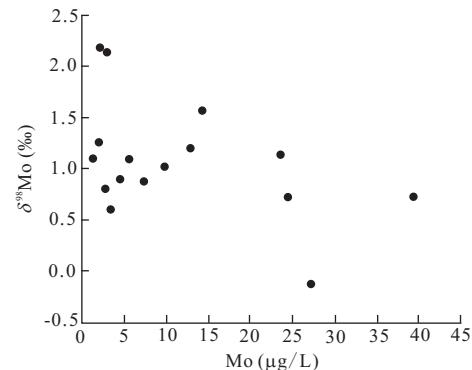
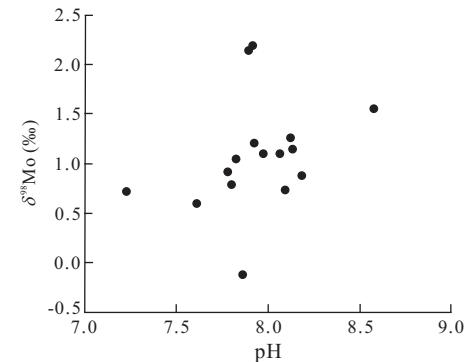
图3 地下水中钼同位素 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与 Fe^{2+} , Fe_{total} , Mn 的关系Fig.3 Relationships between $\delta^{98}\text{Mo}$ and Fe^{2+} , Fe_{total} , and Mn in groundwater

矿, $\Delta^{98}\text{Mo}=1.0\% \sim 1.3\%$; 针铁矿, $\Delta^{98}\text{Mo}=1.3\% \sim 1.7\%$; 赤铁矿, $\Delta^{98}\text{Mo}=2.0\% \sim 2.6\%$ (Goldberg *et al.*, 2009). 铁/锰的氢氧化物优先吸附水溶液中轻的 Mo, 而使地下水中 $\delta^{98}\text{Mo}$ 比值升高。相比于 Mn, 大同盆地地下水 Mo 的浓度及其同位素比值与 Fe 有着更加密切的关联(图 3)。有实验研究表明, 水铁矿对 Mo 的吸附过程比 Mn 的氧化物吸附 Mo 的过程更易产生显著的钼同位素分馏(Barling and Anbar, 2004; Goldberg *et al.*, 2009)。地下水相对较高的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 的测量结果也表明, 铁的氢氧化物对 Mo 的吸附解吸及再吸附过程对地下水中钼同位素组成有着重要的控制作用。

在氧化还原条件发生变化时, 还原性的铁/锰氢氧化物溶解过程会释放吸附的轻的钼同位素。沉积物中铁/锰的氢氧化物对水溶液中 Mo 的再吸附过程会使地下水中富集重的钼同位素。如此过程的循环, 会导致地下水中重的钼同位素越来越富集, $\delta^{98}\text{Mo}$ 比值也会越来越高。因此, 大同盆地地下水中较高的钼同位素 $\delta^{98}\text{Mo}$ 比值在一定程度上反映其环境中铁/锰的氢氧化物氧化/还原循环, 其还原溶解及氧化吸附过程对地下水中砷的迁移富集规律有重要的指示作用。

大同盆地地下水, 溶解的钼与钼的同位素比值无明显相关性(图 4), 但整体上钼同位素比值随着钼浓度的升高会呈现出下降的趋势。这一现象可解释为铁/锰氢氧化物对地下水中较轻的钼同位素吸附速率高于其释放前期吸附的钼释放速率(McManus *et al.*, 2002)。从另一方面来讲, Mo 的再吸附过程导致水溶液中钼浓度的降低并伴随着钼同位素组成的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 逐渐升高。

水体中 pH 值也对钼及钼同位素组成有着重要影响(Helz *et al.*, 2011)。Goldberg *et al.*(2009)在实验研究中提出, 钼同位素的分馏系数(铁的氢氧化物

图4 地下水中钼的浓度及钼同位素比值 $\delta^{98}\text{Mo}$ 的关系Fig.4 Mo concentrations versus $\delta^{98}\text{Mo}$ in groundwater图5 地下水中钼同位素组成 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与 pH 值的关系Fig.5 Relationship between $\delta^{98}\text{Mo}$ and pH in groundwater

对钼的吸附过程)在高 pH 的溶液中更高。这一结果与大同盆地地下水中观测到的 pH 值与钼同位素比值关系一致(图 5)。

3 地下水中砷的迁移富集规律

本文首次结合钼同位素来揭示砷的迁移转化规律。盆地环境的含水层中, 砷的迁移和富集与沉积物中铁/锰氢氧化物有着密切的关联(Xie

et al., 2009; Guo *et al.*, 2013). 钼同位素指示的铁/锰氢氧化物的地球化学行为对环境中砷的迁移转化有重要的指导意义。在大同盆地地下水中, 钼同位素揭示的砷的富集规律包括以下作用机理。

3.1 As-Fe-S 与 Mo-Fe-S 竞争沉淀

细菌作用下的硫酸根还原(bacteria sulfate reduction, BSR)过程对砷的迁移转化在不同环境设定下有不同的促进作用。BSR 的还原产物 H_2S 可还原溶解铁的氢氧化物, 进而释放吸附在铁的氢氧化物表面的砷导致水溶液中砷的浓度的升高。而另一方面, H_2S/HS^- 可促进 Fe-硫化物的生成。溶解态的砷与 Fe-硫化物反应生成的 As-Fe-S 复合物从水溶液中沉淀析出, 从而使得水溶液中砷的浓度降低。一些微生物修复砷污染技术也是基于此机理。不过这两种对砷不同的作用结果很大程度上取决于环境中可利用的 Fe(II) 与 H_2S (Couture *et al.*, 2010; Burton *et al.*, 2011, 2013)。As-Fe-S 形成机制与 Mo-Fe-S 形成机制类似, 都会利用环境中 H_2S 与 Fe-硫化物生成复合物而从水溶液中沉淀析出。本次研究钼及钼同位素分析表明, 含水层中 Mo-Fe-S 的形成对地下水中钼同位素组成有重要影响(图 2,3)。在 $S^{2-} < 25 \mu\text{g/L}$ 的地下水中, 钼同位素比值 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与 S^{2-} 呈正相关关系。Mo-Fe-S 的形成优先利用水溶液中轻的 Mo, 而使剩下的水溶液中富集重的钼同位素。在还原条件下, As-Fe-S 与 Mo-Fe-S 复合物的

形成过程可能存在一定的竞争关系。地下水中砷与钼微弱的负相关(图 6c), 以及砷与钼同位素正相关(图 6d)支持这一推论。砷与地下水中亚铁及总铁没有发现明显的关系性(图 6a, 6b), 这是由于铁参与到含水层中多个(生物)地球化学反应中, 其含量受多个控制因素的共同作用影响。

3.2 铁的氢氧化物的还原溶解

大同盆地地下水中砷的富集被认为主要来源于沉积物中铁/锰氢氧化物的还原溶解进而释放吸附的砷(Xie *et al.*, 2009)。本研究为这一机制进一步提供了新的证据: 钼同位素揭示的含水层中铁/锰氢氧化物的还原溶解。大同盆地地下水中相对富集重的钼同位素, 具有较高的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 比值。这一结果可能是由沉积物中铁/锰的氢氧化物对水溶液中 Mo 的再吸附过程的循环过程导致。地下水中高砷浓度伴随着高的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 值表明, 影响钼同位素组成的铁/锰氢氧化物的还原溶解和氧化吸附可能对地下水中砷的含量也存在一定影响。大同盆地高砷地下水中 $\sum\text{REE}$ 含量及富集重稀土(HREEs)特征研究表明, 地下水中低含量 $\sum\text{REE}$ 与含水层沉积物中 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物对 REEs 的吸附有关(谢先军等, 2012)。此外, 铁的氢氧化物比锰的氢氧化物对钼及钼同位素有更显著的影响, 指示含水层中相比于锰的氢氧化物, 铁的氢氧化物对微量元素的地球化学行为有着更重要的作用。

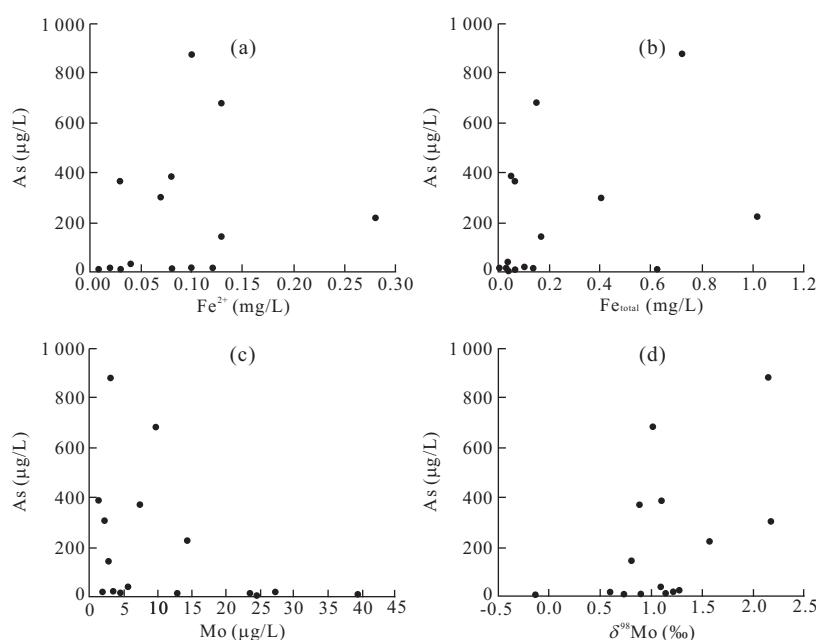


图 6 地下水中砷与亚铁、总铁、钼及钼同位素的关系

Fig.6 Relationships between As and Fe^{2+} , Fe_{total} , Mo and $\delta^{98}\text{Mo}$ in groundwater

4 结论

本论文首次应用地下水的钼同位素($\delta^{98}\text{Mo}$)与砷的迁移富集规律研究,为砷在地下水中的迁移转化机制提供了新的证据。大同盆地地下水中钼同位素比值范围为 $-0.12\text{\textperthousand} \sim +2.17\text{\textperthousand}$,相比于淡水中钼同位素组成偏重。桑干河河水的钼同位素 $\delta^{98}\text{Mo}$ 为 $+0.72\text{\textperthousand}$,与文献报道的河水平均钼同位素比值相当。

钼同位素比值及其分馏与水体氧化还原条件密切相关。环境中的 H_2S 对钼的迁移转化有着重要的影响。钼从水溶液中的去除主要是由 H_2S 与钼反应生成硫代钼酸盐被Fe-硫化物或有机质颗粒吸附沉淀。当环境中 H_2S 含量较低时,Fe-硫化物可与硫代钼酸盐的中间产物反应生成Mo-Fe-S的复合物,并发生共沉淀作用。在此过程中,水溶液中的轻的钼同位素被优先利用并吸附沉淀。大同盆地地下水中钼同位素比值 $\delta^{98}\text{Mo}$ 与硫化物之间正相关表明Mo-Fe-S复合物可能形成于特定条件下。Mo-Fe-S的形成过程可能与同环境中As-Fe-S的复合物的形成存在竞争关系,进而使得地下水中砷富集。砷浓度与钼浓度之间的微弱负相关以及砷浓度与钼同位素之间的正相关与这一假设一致。

大同盆地地下水中偏高的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 受到含水层中铁的氢氧化物对其吸附、释放及再吸附等循环过程的控制。相对于地下水中的锰,钼的含量及钼同位素与铁存在更多的相关性,指示含水层中铁的氢氧化物对微量元素起更主导的控制作用。同时,铁的氢氧化物对钼同位素有着更显著的分馏效应。越来越重的钼同位素组成,即高的 $\delta^{98}\text{Mo}$ 比值可能来源于铁的氢氧化物对溶液中轻的钼吸附速率高于先前吸附在铁的氢氧化物的钼的释放速率,以及铁的氢氧化物对水溶液中钼的再吸附速率。此循环过程会导致地下水中钼浓度降低及钼同位素比值的升高。大同盆地地下水中观测到的钼同位素与钼浓度之间的负相关关系与此结论一致。总的来说,循环性的铁氢氧化物的还原溶解及再氧化过程导致了地下水中钼同位素比值的升高。含水层中这一过程对砷的富集也有重要影响。

References

- Anbar, A. D., 2004. Molybdenum Stable Isotopes: Observations, Interpretations and Directions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55 (1): 429—454. doi: 10.2138/gsrmg.55.1.429
- Archer, C., Vance, D., 2008. The Isotopic Signature of the Global Riverine Molybdenum Flux and Anoxia in the Ancient Oceans. *Nature Geoscience*, 1 (9): 597—600. doi: 10.1038/ngeo282
- Argos, M., Kalra, T., Rathouz, P. J., et al., 2010. Arsenic Exposure from Drinking Water, and All-Cause and Chronic-Disease Mortalities in Bangladesh (HEALS): A Prospective Cohort Study. *Lancet*, 376 (9737): 252—258. doi: 10.1016/s0140-6736(10)60481-3
- Arnold, G. L., Anbar, A. D., Barling, J., et al., 2004. Molybdenum Isotope Evidence for Widespread Anoxia in Mid-Proterozoic Oceans. *Science*, 304 (5667): 87—90. doi: 10.1126/science.1091785
- Barling, J., Anbar, A. D., 2004. Molybdenum Isotope Fractionation during Adsorption by Manganese Oxides. *Earth and Planetary Science Letters*, 217 (3—4): 315—329. doi: 10.1016/S0012-821X(03)00608-3
- Barling, J., Arnold, G. L., Anbar, A. D., 2001. Natural Mass-Dependent Variations in the Isotopic Composition of Molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters*, 193 (3): 447—457. doi: 10.1016/S0012-821X(01)00514-3
- Burton, E. D., Johnston, S. G., Bush, R. T., 2011. Microbial Sulfidogenesis in Ferrihydrite-Rich Environments: Effects on Iron Mineralogy and Arsenic Mobility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (11): 3072—3087. doi: 10.1016/j.gca.2011.03.001
- Burton, E. D., Johnston, S. G., Planer-Friedrich, B., 2013. Coupling of Arsenic Mobility to Sulfur Transformations during Microbial Sulfate Reduction in the Presence and Absence of Humic Acid. *Chemical Geology*, 343: 12—24. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.02.005
- Collier, R. W., 1985. Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, 30 (6): 1351—1354.
- Coplen, T. B., 2011. Guidelines and Recommended Terms for Expression of Stable-Isotope-Ratio and Gas-Ratio Measurement Results. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25 (17): 2538—2560. doi: 10.1002/rcm.5129. doi: 10.1016/j.gca.2009.11.028
- Couture, R. M., Gobeil, C., Tessier, A., 2010. Arsenic, Iron and Sulfur Co-diagenesis in Lake Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (4): 1238—1255. doi: 10.1016/j.gca.2009.11.028
- Dahl, T. W., Anbar, A. D., Gordon, G. W., et al., 2010. The Behavior of Molybdenum and Its Isotopes across the Chemocline and in the Sediments of Sulfidic Lake Cadagno, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (1): 144—163. doi: 10.1016/j.gca.2009.09.018

- Dahl, T.W., Canfield, D.E., Rosing, M.T., et al., 2011. Molybdenum Evidence for Expansive Sulfidic Water Masses in Similar to 750 Ma Oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 311(3–7): 264–274. doi: 10.1016/j.epsl.2011.09.016
- Dahl, T.W., Chappaz, A., Fitts, J.P., et al., 2013. Molybdenum Reduction in a Sulfidic Lake: Evidence from X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy and Implications for the Mo Paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 213–231. doi: 10.1016/j.gca.2012.10.058
- Erickson, B.E., Helz, G.R., 2000. Molybdenum (VI) Speciation in Sulfidic Waters: Stability and Lability of Thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(7): 1149–1158. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00423-8
- Fendorf, S., Michael, H.A., van Geen, A., 2010. Spatial and Temporal Variations of Groundwater Arsenic in South and Southeast Asia. *Science*, 328(5982): 1123–1127. doi: 10.1126/science.1172974
- Glass, J.B., Chappaz, A., Eustis, B., et al., 2013. Molybdenum Geochemistry in a Seasonally Dysoxic Mo-Limited Lacustrine Ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114: 204–219. doi: 10.1016/j.gca.2013.03.023
- Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., et al., 2009. Mo Isotope Fractionation during Adsorption to Fe (Oxyhydr) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(21): 6502–6516. doi: 10.1016/j.gca.2009.08.004
- Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., et al., 2012. Controls on Mo Isotope Fractionations in a Mn-Rich Anoxic Marine Sediment, Gullmar Fjord, Sweden. *Chemical Geology*, 296–297: 73–82. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.12.020
- Guo, H., Liu, C., Lu, H., et al., 2013. Pathways of Coupled Arsenic and Iron Cycling in High Arsenic Groundwater of the Hetao Basin, Inner Mongolia, China: An Iron Isotope Approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112: 130–145. doi: 10.1016/j.gca.2013.02.031
- Gustafsson, J.P., 2003. Modelling Molybdate and Tungstate Adsorption to Ferrihydrite. *Chemical Geology*, 200(1–2): 105–115. doi: 10.1016/S0009-2541(03)00161-X
- Handley, K.M., McBeth, J.M., Charnock, J.M., et al., 2013. Effect of Iron Redox Transformations on Arsenic Solid-Phase Associations in an Arsenic-Rich, Ferruginous Hydrothermal Sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 102: 124–142. doi: 10.1016/j.gca.2012.10.024
- Helz, G.R., Bura-Nakic, E., Mikac, N., et al., 2011. New Model for Molybdenum Behavior in Euxinic Waters. *Chemical Geology*, 284(3–4): 323–332. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.03.012
- Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., et al., 1996. Mechanism of Molybdenum Removal from the Sea and Its Concentration in Black Shales: EXAFS Evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19): 3631–3642. doi: 10.1016/0016-7037(96)00195-0
- Helz, G.R., Vorlicek, T.P., Kahn, M.D., 2004. Molybdenum Scavenging by Iron Monosulfide. *Environmental Science & Technology*, 38(16): 4263–4268. doi: 10.1021/es034969+
- McManus, J., Nagler, T.F., Wheat, C.G., et al., 2002. Oceanic Molybdenum Isotope Fractionation: Diagenesis and Hydrothermal Ridge-Flank Alteration. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3(12): 1–9. doi: 10.1029/2002GC000356
- Nagler, T.F., Neubert, N., Bottcher, M.E., et al., 2011. Molybdenum Isotope Fractionation in Pelagic Euxinia: Evidence from the Modern Black and Baltic Seas. *Chemical Geology*, 289(1–2): 1–11. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.07.001
- Neubert, N., Nagler, T.F., Bottcher, M.E., 2008. Sulfidity Controls Molybdenum Isotope Fractionation into Euxinic Sediments: Evidence from the Modern Black Sea. *Geology*, 36(10): 775–778. doi: 10.1130/G24959A.1
- Poulson, R.L., McManus, J., Siebert, C., et al., 2006. Molybdenum Isotopes in Modern Marine Sediments: Unique Signatures of Authigenic Processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): A501. doi: 10.1016/j.gca.2006.06.1464
- Poulton, S.W., Raiswell, R., 2002. The Low-Temperature Geochemical Cycle of Iron: From Continental Fluxes to Marine Sediment Deposition. *American Journal of Science*, 302(9): 774–805. doi: 10.2475/ajs.302.9.774
- Rodríguez-Lado, L., Sun, G., Berg, M., et al., 2013. Groundwater Arsenic Contamination throughout China. *Science*, 341(6148): 866–868. doi: 10.1126/science.1237484
- Siebert, C., McManus, J., Bice, A., et al., 2006. Molybdenum Isotope Signatures in Continental Margin Marine Sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(3–4): 723–733. doi: 10.1016/j.epsl.2005.11.010
- Siebert, C., Nagler, T.F., von Blanckenburg, F., et al., 2003. Molybdenum Isotope Records as a Potential New Proxy for Paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters*, 211(1–2): 159–171. doi: 10.1016/S0012-821X(03)00189-4
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517–568. doi: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- Sugár, É., Tatár, E., Záray, G., et al., 2013. Field Separation-

- Based Speciation Analysis of Inorganic Arsenic in Public Well Water in Hungary. *Microchemical Journal*, 107: 131—135.doi:10.1016/j.microc.2012.05.025
- Thamdrup, B., 2000. Bacterial Manganese and Iron Reduction in Aquatic Sediments. *Advances in Microbial Ecology*, 16:41—84.doi:10.1007/978-1-4615-4187-5_2
- Tossell, J. A., 2005. Calculating the Partitioning of the Isotopes of Mo between Oxidic and Sulfidic Species in Aqueous Solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(12):2981—2993.doi:10.1016/j.gca.2005.01.016
- Vorlicek, T. P., Kahn, M. D., Kasuya, Y., et al., 2004. Capture of Molybdenum in Pyrite-Forming Sediments: Role of Ligand-Induced Reduction by Polysulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(3):547—556.doi:10.1016/S0016-7037(00)00444—7
- Wang, S. L., Mulligan, C. N., 2006. Natural Attenuation Processes for Remediation of Arsenic Contaminated Soils and Groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 138(3):459—470.doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.048
- WHO, 2004. Guidelines for Drinking Water Quality. WHO Press, Switzerland, 145—196.
- Wille, M., Kramers, J. D., Nagler, T. F., et al., 2007. Evidence for a Gradual Rise of Oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo Isotopes and Re-PGE Signatures in Shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(10): 2417—2435.doi:10.1016/j.gca.2007.02.019.
- Xie, X. J., Ellis, A., Wang, Y. X., et al., 2009. Geochemistry of Redox-Sensitive Elements and Sulfur Isotopes in the High Arsenic Groundwater System of Datong Basin, China. *Science of the Total Environment*, 407(12): 3823—3835.doi:10.1016/j.scitotenv.2009.01.041
- Xie, X. J., Wang, Y. X., Li, J. X., et al., 2012. Characteristics and Implications of Rare Earth Elements in High Arsenic Groundwater from the Datong Basin. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37(2): 381—390 (in Chinese with English abstract).
- Xu, L. G., Lehmann, B., 2011. Mo and Mo Stable Isotope Geochemistry: Isotope System, Analytical Technique and Applications to Geology. *Mineral Deposits*, 30(1): 103—124 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y., Anderson, R. F., Geen, V. A., et al., 2000. Authigenic Molybdenum Formation in Marine Sediments: A Link to Pore Water Sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24): 4165—4178.doi:10.1016/S0016-7037(00)00495—6
- Zhou, L., Su, J., Huang, J. H., et al., 2011. A New Paleoenvironmental Index for Anoxic Events—Mo Isotopes in Black Shales from Upper Yangtze Marine Sediments. *Sci. China Earth Sci.*, 41(3):309—319 (in Chinese).
- Zhou, L., Zhou, H. B., Li, M., et al., 2007. Molybdenum Isotope Signatures from Yangtze Craton Continental Margin and Its Indication to Organic Burial Rate. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(6):759—766 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 谢先军,王焰新,李俊霞,等,2012.大同盆地高砷地下水稀土元素特征及其指示意义.地球科学——中国地质大学学报,37(2):381—390.
- 徐林刚,Lehmann,B.,2011.钼及钼同位素地球化学——同位素体系、测试技术及在地质中的应用.矿床地质,30(1): 103—124.
- 周炼,苏洁,黄俊华,等,2011.判识缺氧事件的地球化学新标志——钼同位素.中国科学:地球科学, 41 (3): 309—319.
- 周炼,周红兵,李茉,等,2007.扬子克拉通古大陆边缘 Mo 同位素特征及对有机埋藏量的指示意义.地球科学——中国地质大学学报,32(6):759—766.