

doi:10.3799/dqkx.2015.168

江汉平原砷中毒病区地下水砷形态季节性变化特征

邓娅敏¹,王焰新^{2,3*},李慧娟^{1,4},李红梅¹,郭 伟³,
段艳华²,董创举¹,甘义群^{2,3},刘乃静¹,丁旭峰^{1,4}

- 1. 中国地质大学地质调查研究院,湖北武汉 430074
- 2. 中国地质大学环境学院,湖北武汉 430074
- 3. 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
- 4. 湖北省地质环境总站,湖北武汉 430034

摘要: 查明地下水中砷的时间变异性规律及机理是高砷地下水研究的难点和热点,也是防控地下水砷污染的根本. 选择在雨季前后对浅层潜水和孔隙承压水进行了动态监测. 研究表明地下水砷含量和形态与地下水位波动存在明显的响应关系:雨季开始后随着地下水位抬升,地下水还原环境增强,As(V)和Asp转化成As(III),颗粒态铁大幅降低,导致水中溶解的砷和铁大幅增加,地下水砷含量在雨季达到最高且As(III)所占比例达到90%;雨季结束后随着水位逐渐降低,地下水中As(III)所占比例和溶解的砷含量下降. 农业活动对浅层潜水砷形态季节性变化有明显的影响. 孔隙承压水的砷形态分布变化较浅层潜大幅度大,其变化与水位波动存在滞后效应. 自然或人为活动引起的地下水位季节性变化改变了含水层的氧化还原环境,补给水源与地下水之间的混合过程带来新的物质输入促进地下水系统中砷的迁移转化.

关键词: 砷形态;季节性变化;水位波动;氧化还原;江汉平原;地下水;地球化学.

中图分类号: P641.69 **文章编号:** 1000—2383(2015)11—1876—11 **收稿日期:** 2015—01—26

Seasonal Variation of Arsenic Speciation in Shallow Groundwater from Endemic Arsenicosis Area in Jianghan Plain

Deng Yamin¹, Wang Yanxin^{2,3*}, Li Huijuan^{1,4}, Li Hongmei¹, Guo Wei³,
Duan Yanhua², Dong Chuangju¹, Gan Yiqun^{2,3}, Liu Naijing¹, Ding Xufeng^{1,4}

- 1. Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
- 2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
- 3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
- 4. Hubei Province Geological Environment Terminus, Wuhan 430034, China

Abstract: Understanding the seasonal variation of arsenic occurrence in shallow groundwater system is one of the challenges and hot spots concerning the research on high arsenic groundwater, which plays an important role in evaluation of safe groundwater availability and remediation of arsenic-affected aquifer. To investigate the seasonal variation of arsenic speciation in the shallow aquifer from the endemic arsenicosis area in the Jianghan plain, groundwater from shallow phreatic aquifer and unconfined aquifer were monitored for arsenic speciation (As(III), As(V) and acid-leacheable particulate As) and water level during pre-monsoon (May), monsoon (July-August) and post-monsoon (November-December) seasons. Arsenic concentration and speciation in groundwater varied temporally: the concentration of As(V) and particulate As were higher, together with higher particulate Fe in most samples during the pre-monsoon seasons; As(V) and particulate As decreased significantly during monsoon

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos. 41102153, 41120124003, 41472217);中央高校基本科研业务费专项基金(Nos. CUGL140412, CUG120113);中国地调局地质调查子项目(No. 12120114069301);科技部国合项目(No. 2014DFA20720).

作者简介:邓娅敏(1980—),女,副教授,主要从事地下水污染与防治、水文地球化学等方面的教学与科研工作. E-mail: yaduoduo@gmail.com
***通讯作者:**王焰新, E-mail: yx.wang@cug.edu.cn

引用格式:邓娅敏,王焰新,李慧娟,等,2015. 江汉平原砷中毒病区地下水砷形态季节性变化特征. 地球科学——中国地质大学学报,40(11): 1876—1886.

seasons, while dissolved As and Fe increased dramatically. Higher As concentrations were associated with an increasing percentage of As(III) in rainy season and a decrease towards the end of dry season, indicating a reductive mobilization responding to groundwater level fluctuation.

Key words: arsenic speciation; seasonal variation; water level fluctuation; redox; Jiangnan plain; groundwater; geochemistry.

原生高砷地下水及其导致的地方性砷中毒,是当今国际社会面临的最严重的环境地质问题之一(Nordstrom, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002; Fendorf *et al.*, 2010),关于高砷地下水化学特征和形成机理的研究已成为水文地质领域内最重要与最活跃的研究方向之一(沈照理等, 2010). 我国内陆典型的地方性砷中毒区主要分布在气候干旱、水资源匮乏的北方地区,自东向西分布在松嫩平原、大同盆地、河套平原、银川平原、青海贵德盆地和新疆奎屯地区(张福存等, 2010; Wen *et al.*, 2013),位于江汉平原腹地的仙桃市沙湖原种场南洪村在 2006 年被确认为我国南方新的饮水型砷中毒病区(赵淑军等, 2009).

近年来以江汉平原等为代表的湿润河流三角洲地区高砷地下水形成机理研究备受关注(郭华明等, 2013; Gan *et al.*, 2014),由于自然背景条件(气候、地质等)的差异和人类活动(灌溉、农药化肥施用、池塘开挖、水产养殖等)强度和方式的不同,地表水—地下水相互作用强烈使得江汉平原高砷地下水的研究面临新的问题和挑战.

地下水流场的改变对地下水中砷的分布和演化起到重要作用,尤其是丰富的地表水体(如河流、池塘、湿地等)与地下水系统的相互作用、丰水期的降水和枯水期的灌溉活动引起了水力梯度的变化,使得地表水和地下水的补排关系发生周期性变化(Benner *et al.*, 2008; Larsen *et al.*, 2008; 余倩等, 2013). 地下水中砷浓度随时间的变化,是当今高砷地下水研究值得关注的热点问题之一(贾永锋和郭华明, 2013). 部分学者也发现地下水中砷浓度存在季节性变化,如对越南 68 口井的监测结果表明地下水中砷的浓度在旱季结束时达到最小,在旱季与雨季的过渡阶段达到最大(Berg *et al.*, 2001). 内蒙古河套平原的地下水砷含量与水位波动一致,在灌溉期达到最大值(Guo *et al.*, 2013). 而对孟加拉国 Araiharzar 地区的 20 口井近 3 年的长期监测显示仅有 3 口浅井的砷含量呈明显的季节性变化,且变化规律截然相反(Cheng *et al.*, 2005). 这表明控制砷迁移转化的水文和生物地球化学耦合过程在不同地区有所差异,同时这些过程也不同程度地受到人

类活动的影响,对高砷地下水的长期监测将有助于更好地揭示地下水中砷的时空变化特征,深化对高砷地下水成因的认识.

环境中砷的形态直接影响着砷的归宿、生物可利用性及毒性. 一般情况下,有机砷化合物的毒性明显低于无机砷化合物. 与砷酸盐化合物相比,亚砷酸盐化合物的可溶性、迁移性和毒性更高(郭华明等, 2007). 颗粒态砷也是地下水中砷的重要组成部分,天然水体中的悬浮物包括一些难溶的矿物和能络合重金属的有机组分,都可以吸附砷. 目前的研究已表明颗粒态砷的变化会导致水中总砷含量随时间变化(Shraim *et al.*, 2002).

本项目组在江汉平原腹地仙桃市沙湖原种场建成了一个小型高砷地下水分层监测场,连续监测结果表明江汉平原地下水的砷含量呈现显著的季节性变化(甘义群等, 2014),为查明不同含水层中地下水砷形态分布是否也呈季节性变化,本文选择雨季开始(5 月)、雨季中(7~8 月)和雨季后(11~12 月)三个时段,分析了浅层潜水和孔隙承压水中砷的形态分布特征,旨在揭示江汉平原地下水砷形态的季节性变化规律及影响机理.

1 高砷地下水分层监测场概况

1.1 监测场水文地质条件

高砷地下水监测场位于汉江两条大的支流东荆河、通顺河之间的冲湖积平原区,以仙桃市沙湖原种场南洪村饮水型砷中毒病区为中心,东西两侧分别为奎阁河和屢丰河,面积约 10 km²(图 1). 区内地势平坦、沟渠密布. 监测场范围内第四系含水层包括浅层全新统孔隙潜水含水层和上、中更新统孔隙承压水含水层(图 2).

全新统浅层孔隙潜水含水层[Qh^q],其含水介质主要为亚砂土、砂、淤泥质粘土及淤泥等,透水性差,水位埋深为 0.5~2.0 m,局部与地表水直接相通,因而其水位、水温、水质均受地表水影响明显,该层地下水丰水期受降水与河流双重补给,枯水期地下水补给河水,地下水水位动态受季节控制明显,水质较差,铁、锰含量较高,水量贫乏,无实际供水意义.

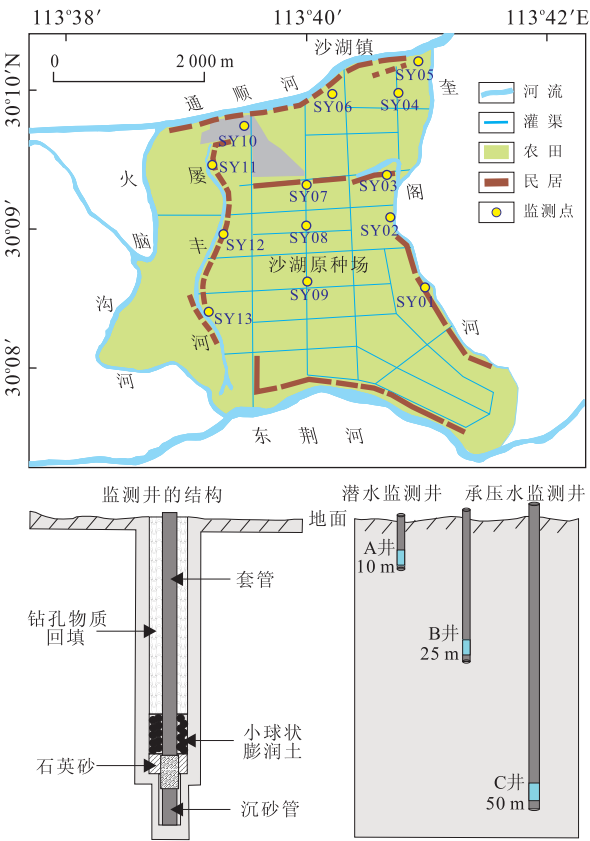


图 1 江汉平原高砷地下水监测场位置及监测井结构分布
Fig. 1 Distribution and structure of monitoring wells in high arsenic groundwater field monitoring site of Jiangnan plain

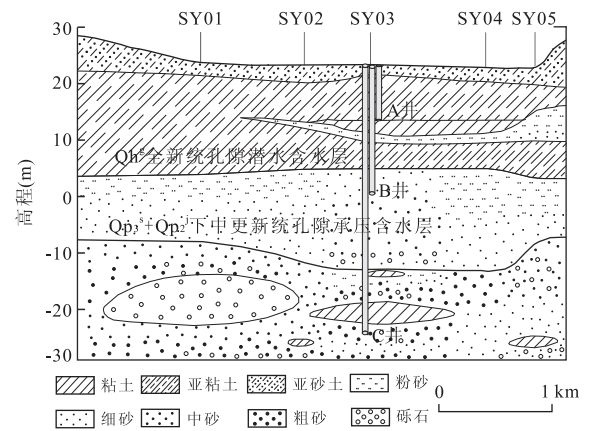


图 2 高砷地下水监测场水文地质剖面
Fig. 2 Hydrogeological profile in high arsenic groundwater field monitoring site

下、中更新统孔隙承压水含水层[$Q_{p3}^s+Q_{p2}^j$], 主要岩性为粉砂、砂和砂砾石, 普遍含有淤泥, 局部夹有厚 4~5 m 的粉质粘土、粘土透镜体, 砾石含量占 10%~15%, 砾径为 0.5~2.0 cm. 上覆有一层较稳定的隔水层, 隔水层的岩性为粘土、粉质粘土、淤

表 1 江汉平原高砷地下水监测场剖面不同深度含水层水位季节性变化统计
Table 1 Seasonal variations of water level at different depths at monitoring field site (SY01-SY05)

监测点 编号	全新统浅层孔隙 潜水水位(m)			下中更新统孔隙 承压水位(m)		
	丰水期	枯水期	水位变幅	丰水期	枯水期	水位变幅
SY01	22.12	21.38	0.74	22.26	21.00	1.26
SY02	22.24	20.77	1.47	22.06	20.84	1.22
SY03	22.17	21.67	0.50	21.94	20.87	1.07
SY04	22.04	21.66	0.38	21.67	20.64	1.03
SY05	22.18	21.53	0.65	21.56	20.58	0.98

泥质粉质粘土和淤泥质粘土,局部为淤泥. 含水层厚度在沙湖地区约 30 m, 水位埋深一般为 0.6~5.0 m, 水量丰富, 易于开采, 是区内地下水主要利用层位(赵德君, 2005).

研究区地下水主要通过大气降雨、沟水(沟渠附近)、河流和灌溉水(农田内)补给, 通过蒸发、排水(排水渠道附近)和地下水开采排泄, 且地下水径流速度非常缓慢, 基本处于停滞状态. 全区雨量充沛, 降水多集中在 6~8 月份, 多年平均降水量为 1 000~1 300 mm, 年平均蒸发量为 200 mm 左右. 研究区每年 8 月为丰水期, 2 月为枯水期, 地表水受降雨量控制, 丰水期水位迅速上升, 浅层潜水水位季节性变化与地表水位波动基本一致, 水位变幅最高达 2.31 m, 浅层承压水测压水位在枯水期也有所下降, 但存在一定滞后, 到 4 月份左右降到最低(甘义群等, 2014, 表 1).

1.2 监测点布设

高砷地下水监测场共布设 13 个地下水监测点, 每个监测点设有不同深度的监测井(10 m(A 井)、25 m(B 井)、50 m(C 井))(图 1 和图 2). 本次研究主要针对两个含水层的地下水进行砷形态季节性动态变化研究, 其中 A 井位于浅层孔隙潜水含水层, B 井和 C 井位于上部孔隙承压水含水层. 监测点分布如图 1 所示, SY01、SY02、SY03、SY11、SY12、SY13 位于村民院落旁, SY04~SY09 位于农田内(SY04、SY07 常年种植棉花, SY05、SY08、SY09 常年种植水稻), SY10 位于服装厂院内, 其中 SY03 距砷中毒患者家约 10 m.

1.3 监测井建造及井结构

地下水监测井均采用 PVC-U 井管(即无增塑聚氯乙烯塑料井管), A 井和 B 井 PVC 管径为 50 mm, C 井 PVC 管径为 75 mm. 为监测特定深度高砷地下水的水文地球化学特征, 仅在指定深度

表 2 地下水砷形态分析的 HPLC-HG-AFS 条件

Table 2 Experimental condition for determination of arsenic speciation with HPLC-HG-AFS

HPLC			HG-AFS			
色谱柱	保护柱	流动相	进样体积	还原剂	负高压	载气
Hamilton PRP-X100 (250 mm×4. 1 mm i. d. ,10 μm)	Hamilton PRP-X100 (25 mm×2. 3 mm i. d. ,12~20 μm)	15 mmol/L (NH ₄) ₂ HPO ₄ , pH=6. 00, 流 速 1. 0 mL/min	20 μL	1. 5% NaBH ₄ + 0. 5% NaOH 载流 7% HCl	300 V 灯电流 50 mA	450 mL/min 屏蔽气 /min

(9~10 m,24~25 m,49~50 m)埋置滤水管,采用长度为 1 m 的 PVC-U 横条缝滤水管,在滤水管外填充清洁均匀粒径约 2. 0 mm 的石英砂,填砾厚度约 1. 5 m. 止水材料选用含铁量很低的膨润土碾成的粘土球,止水材料填充厚度约 2. 0 m,上部采用原位沉积物回填.

2 样品采集与分析

2.1 样品采集及预处理

高砷地下水监测场于 2011 年底建成,考虑到水文地质钻探及监测井安装对天然地下水系统的扰动,于 2012 年 6 月开始正式监测. 其中每半月监测一次水位,每月监测一次水质. 开泵 30 分钟待井中残余水排尽后取新鲜地下水样. 本次研究选取 2013 年 5 月(雨季前)、7~8 月(雨季)和 11 月(雨季后)对监测场内 13 个监测点孔隙潜水(A 井)和孔隙承压水(B 井)的砷形态进行取样分析.

采集的新鲜水样无色透明、略有铁锈味,放置几个小时后水样会发黄,是由于地下水中的亚铁离子氧化后在瓶底会形成黄褐色铁氧化物絮状沉淀. 现场使用双通道多参数水质分析仪(HACH HQ40D)测定地下水的水温、pH、电导率(Ec)和氧化还原电位(ORP),使用便携式分光光度计(HACH 2800)测定水中亚铁、氨氮、硫化物等氧化还原敏感指标. 水样经过 0. 45 μm 微孔滤膜过滤器进行过滤处理,收集每个过滤头封装并记录通过滤膜的水样体积后,用于颗粒态砷的计算. 用于主量及微量金属元素分析的样品用优级纯 HNO₃ 酸化至 pH<2;用于阴离子分析的样品不酸化.

用于砷形态分析的样品加入 0. 25 mol/L EDTA 和优级纯浓盐酸酸化至 pH<2,并用锡箔纸包裹避光于 4 ℃冷藏保存;颗粒态砷的获取方法参考 Gong *et al.* (2006),用 0. 5 mol/L HCl 以 1 mL/min 的流速洗涤过滤头 3 次,每次洗涤的 HCl 用量分别为 10 mL、10 mL 和 5 mL,分析每次洗涤液的砷浓

度. 计算 3 次洗涤液中砷的总量再除以通过过滤头滤膜的原始水样体积,即得到颗粒态砷的含量 Asp (邓娅敏,2008),同时还测定了洗涤液中铁的浓度,并计算颗粒态铁的含量.

2.2 水样分析

K、Na、Ca、Mg、Fe、Mn 等主量金属元素采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES, Thermo IRIS Intrepid II XSP)测定;Cl⁻、SO₄²⁻等阴离子用离子色谱仪(Dionex 1000)分析;水样碱度分析采用滴定法于水样采集 24 h 内完成. 水中溶解的总砷和洗涤液中的砷采用氢化物发生一原子荧光光度计(吉天 AFS-930)测定,砷形态采用原子荧光形态分析仪(吉天 SA-10)进行测定分析,水样在采集后一周内完成砷形态分析. 水样的主量金属元素、阴离子分析、水样的砷总量均在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室完成.

地下水中砷的形态分析在中国地质大学(武汉)材料与化学学院实验中心完成,实验条件如表 2 所示,水样中的三价砷(arsenite,简称 As(Ⅲ)、二甲基砷(dimethylarsinic acid,简称 DMA)、一甲基砷(methanearsonic acid,简称 MMA)和五价砷(arsenate,简称 As(V))4 种形态的砷可在 12 min 内完全分离,以峰面积一浓度进行线性拟合,4 种形态砷的线性拟合相关系数 R² 均高于 0. 999,方法的 RSD<5%,方法检出限:As(Ⅲ)为 0. 5 μg/L,DMA 为 2. 0 μg/L,MMA 为 2. 0 μg/L,As(V)为 2. 0 μg/L.

3 结果与讨论

3.1 地下水砷含量季节性变化特征

在 2012 年 6 月~2013 年 12 月监测周期内,监测场内 39 口监测井中水砷浓度为 0. 6~1 072 μg/L,25 m 深的井水中砷浓度普遍高于 10 m 和 50 m 井. SY03B 井水砷浓度最高,该监测点靠近砷中毒患者家,地下水砷含量超过国家安全饮用水标准 100 余倍. 水稻田(SY05)和棉花田(SY07)A 井和 B

井地下水砷浓度均较高. SY08、SY09、SY10、SY11、SY13 监测点各深度井水砷浓度均低于 50 $\mu\text{g/L}$. 服装厂院内(SY10)各深度水砷浓度均低于 40 $\mu\text{g/L}$, 大多在 10 $\mu\text{g/L}$ 以下.

从各深度监测井水砷浓度动态变化规律来看, B 井地下水中砷浓度呈显著季节性变化, 丰水期 6~9 月, 砷浓度显著升高, 枯水期(12 月~次年 2 月)之后井砷浓度显著降低, 在 4~5 月达到最低值(图 3). 如 SY03B 地下水砷浓度从 248 $\mu\text{g/L}$ (2012 年 6 月)增加到 1 072 $\mu\text{g/L}$ (2012 年 9 月), SY07B 地下水砷浓度从 169 $\mu\text{g/L}$ (2013 年 6 月)增加到 512 $\mu\text{g/L}$ (2013 年 9 月); SY03B 地下水砷浓度从 722 $\mu\text{g/L}$ (2013 年 3 月)降低至 110 $\mu\text{g/L}$ (2013 年 5

月), SY05B 地下水砷浓度从 106 $\mu\text{g/L}$ (2013 年 2 月)增加到 13.6 $\mu\text{g/L}$ (2013 年 4 月).

A 井除 SY01A、SY05A、SY07A 和 SY12A 水砷浓度随季节变化较大外, 其余井水砷浓度波动不超过 10 $\mu\text{g/L}$, 位于农田的 SY05A 和 SY07A 砷含量明显高于 SY03A(图 3); 绝大多数 C 井水砷浓度低于 60 $\mu\text{g/L}$, 在丰水期略有升高, 在枯水期之后略有降低, 总体变化趋势与 B 井一致, 但变化幅度较小.

以砷含量较高且季节性变化较明显的 SY03、SY05、SY07 点为例(图 3), 说明地下水位波动与井水砷含量变化具有明显的响应关系: A 井浅层孔隙潜水水位波动与降雨量变化较为一致, 丰水期 6~7

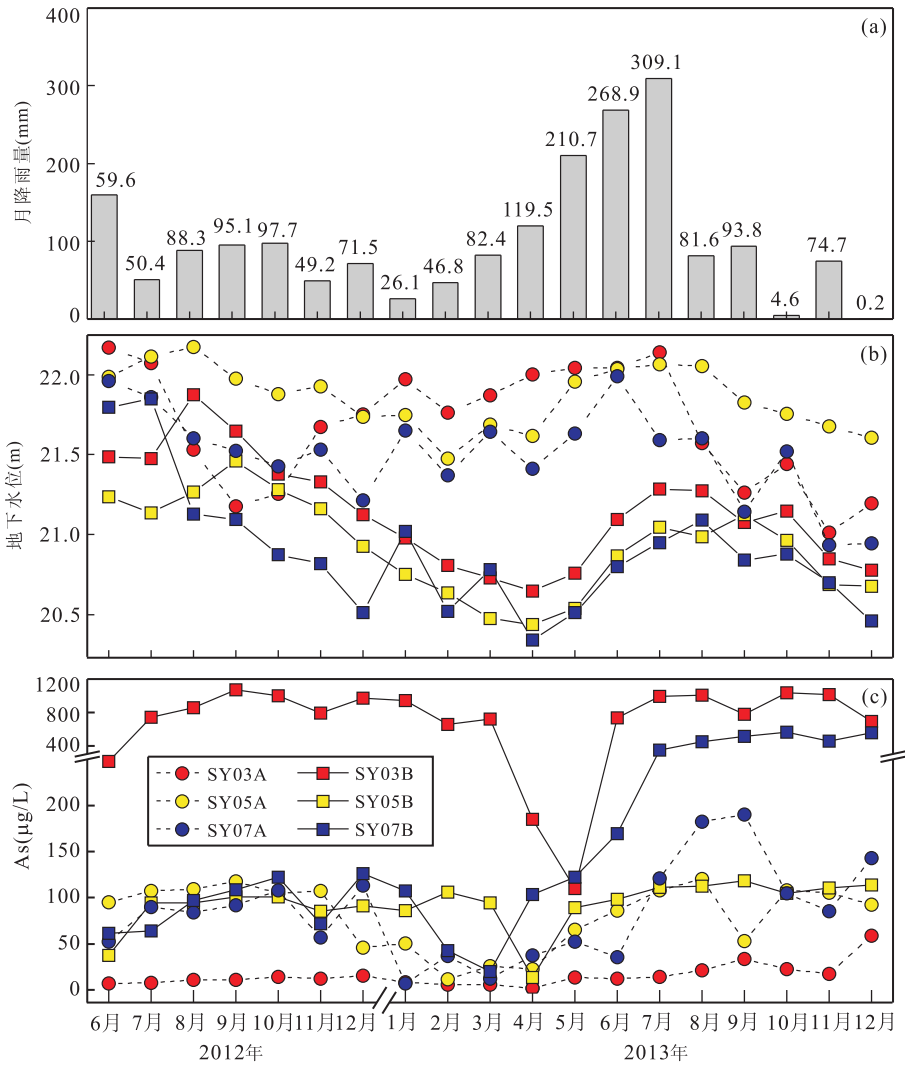


图 3 不同深度地下水砷含量季节性变化与降雨量、水位波动的响应关系

Fig. 3 Seasonal variation of arsenic concentration in groundwater at different depths responding to fluctuation of water level and precipitation change

降雨量数据来源于仙桃市气象局

月水位高,枯水期 12~次年 2 月水位低,水位波动幅度小,约 0.8 m,其水砷含量在 8~9 月达到最高,1~2 月降到最低.随着地下水位的抬升(下降),浅层潜水砷浓度明显的升高(降低),这与其他地区(印度、孟加拉国、河套盆地)的观测结果是一致的(Dhar *et al.*, 2008; Oinam *et al.*, 2011; Guo *et al.*, 2013).地下水位上升时,包气带含水层变为饱水状态,含水层中溶解氧含量降低,还原性增强,吸附在胶体或铁锰氧化物、氢氧化物表面的砷发生解吸进入地下水中(甘义群等,2014);B 井浅层孔隙承压水水位波动有所滞后,7~8 月水位最高,枯水期之后的 4 月水位降到最低,变幅约为 1.5 m,其水砷含量在 9~10 月达到最高,3~5 月降到最低.浅层承压水的砷含量变化与水位波动存在一定的滞后效应.地下水位波动对砷含量的影响机制体现在 2 个方面:一方面改变了地下水的氧化还原环境,另一方面自然或人类活动引起的水位变化会导致地表水、浅层潜水与浅层承压水之间的混合过程(贾永锋和郭华明,2013),可能带入氧气、硝酸盐或者有机碳源等,从而影响砷的迁移和释放.

3.2 地下水砷形态分布特征

本研究选择 5 月和 7 月分别对 13 个监测点潜

水和孔隙承压水中砷形态分布进行了分析(图 4),包括颗粒态砷(particulate arsenic,简称 Asp)、As(III)、As(V)、MMA 和 DMA.

结果表明:潜水和孔隙承压水中 MMA 和 DMA 浓度均低于检出限(0.15 μg/L),地下水中砷形态以 As(III)为主,As(III)占总砷的比例为 52%~93%,As(V)占总砷的比例为 1.7%~48.0%,Asp 占总砷的比例为 0.1%~28.0%.

对比 5 月和 7 月地下水砷形态分布特征,As(III)所占比例显著增加,As(V)和 Asp 所占比例显著降低,表明地下水系统中颗粒态砷和 As(V)向 As(III)转化,导致水中溶解的砷总量增加.潜水以 SY01A 为例,5 月和 7 月相比地下水中 As(III)所占比例由 52.2%增加到 92.3%,As(V)所占比例由 12.7%降至 7.4%,Asp 所占比例由 8.9%降至 0.3%;孔隙承压水以 SY03B 为例,5 月和 7 月相比地下水中 As(III)所占比例由 10.3%增加至 93.2%,As(V)所占比例由 87.6%降至 6.6%,Asp 所占比例由 2.1%降至 0.2%.

3.3 地下水砷形态季节性变化特征

为查明不同含水层中地下水砷形态分布是否呈明显的季节性变化特征,本次研究选取监测场内孔

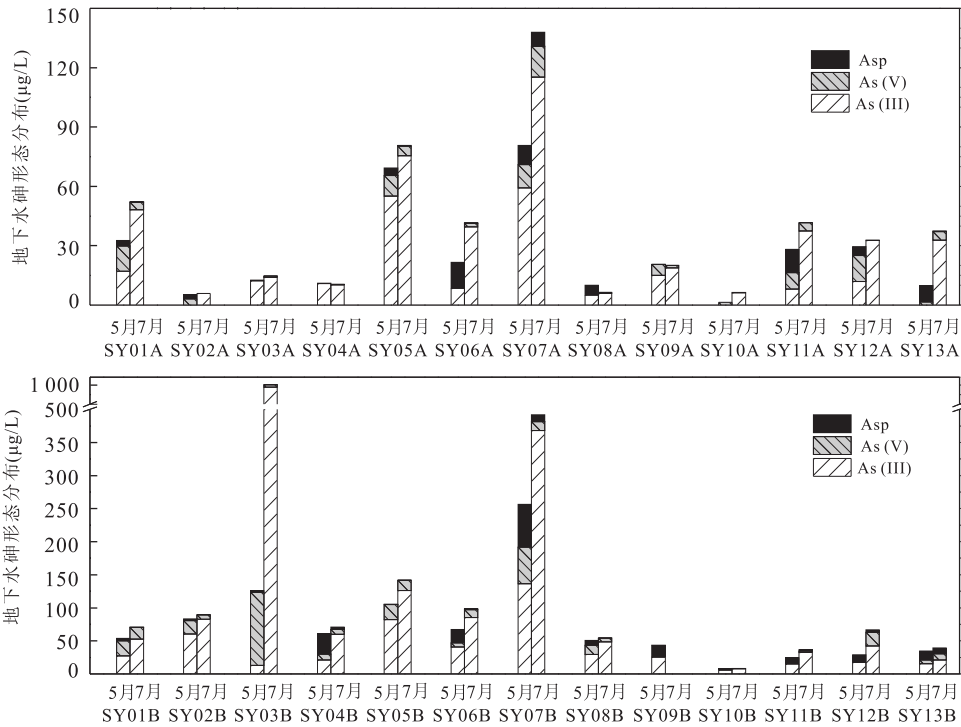


图 4 监测场 5 月和 7 月浅层潜水与孔隙承压水中砷形态分布特征对比

Fig. 4 Comparison of arsenic speciation distribution in shallow phreatic aquifer and confined aquifer in May and July at field monitoring site

隙潜水和孔隙承压水中砷含量较高的 3 个监测点 SY03、SY05、SY07，在雨季前(5 月)、雨季中(7~8 月)和雨季后(11~12 月)对砷形态分布特征进行监测(图 5)，重点考察井水砷形态季节性变化与地下水位波动、其他水化学组分变化的响应关系。

监测结果表明：从雨季开始(5 月)到雨季中(7~8 月)，SY03、SY05、SY07 监测点的潜水和承压水中 As(Ⅲ)的百分含量均增加，As(V)和 Asp 百分含量降低，尤以 SY03B 和 SY07B 变化最为显著。SY03B 井水中 As(V)比例在 5 月高达 87%，7~8 月急剧下降至 3%；SY07B 井水中 Asp 和 As(V)的比例在 5 月分别为 25%和 21%，到 7~8 月大幅降至 3%以下。表明地下水系统中 Asp 和 As(V)转化为 As(Ⅲ)，导致水中溶解的砷总量增加。随着雨季的结束，11 月地下水水位明显下降，As(Ⅲ)的比例降低，水中溶解的砷含量也较雨季降低。其中 SY03B、SY07A、SY07B 井水中 As(Ⅲ)的比例下降最明显，分别由 8 月的 93%、88%、96%降至 11 月的 77%、41%、66%，SY07A 和 SY07B 颗粒态砷比例在雨季后也略有增加。

部分国学者也发现 As(Ⅲ)/As(V) 在雨季上升，雨季结束后下降，As(Ⅲ)/As(V)比率的变化与总砷变化一致(Kumar and Riyazuddin, 2012; Planer-Friedrich *et al.*, 2012)，这与河口区砷形态季节性变化结果一致(Waeles *et al.*, 2013)。但也有学者并未发现地下水砷形态分布有明显季节性变化，As(Ⅲ)与总砷的季节性变化规律相同(Munk *et al.*, 2011; Romi *c et al.*, 2011)。

总体来看，从雨季开始(5 月)到雨季结束(11~12 月)，伴随地下水水位迅速抬升后缓慢降低，监测场潜水和承压水中 As(Ⅲ)所占比例呈先急剧增加后略有降低的变化趋势，地下水的溶解氧和氧化还原电位呈先下降再缓慢升高的趋势(图 6)，与砷含量、形态及水位波动的变化相反。这表明从枯水期结束进入雨季后，随着地下水抬升，地下水环境还原程度增强，As(V)和吸附在固体颗粒表面的 Asp 转化成 As(Ⅲ)，颗粒态铁大幅降低(图 7)，水中溶解的砷和铁大幅增加(图 3 和图 6)，随着雨季的结束，水位逐渐降低，地下水中砷浓度开始下降，氧化还原电位和溶解氧也缓慢增加。

位于农田的 SY05A 和 SY07A 监测井浅层潜水中砷的形态季节性变化较 SY03A 明显(图 5)，在雨季和灌溉期，随着地下水水位上升，部分包气带变为饱水状态，进入含水层的溶解氧减少，还原环境增强，吸附在铁锰氧化物(胶体)表面的砷会进入地下水中。前人的柱实验结果也证实饱水带溶解氧的浓度会随着水位升高而降低(Williams and Oostrom, 2000)。农田由于受农业灌溉活动和农药化肥施用的影响，补给水源(降水、灌渠水、地表河流等)及地表环境新的物质输入进入浅层潜水环境中，包气带的氧化还原环境和化学场发生改变，有助于含水层介质中砷的释放。

孔隙承压水受地表农业活动影响较小，地表水与地下水交互作用相比浅层潜水缓慢些，砷含量与水位的变化存在一定的滞后效应，但孔隙承压水砷形态季节性变化较浅层潜水更为显著(图 4)，江汉

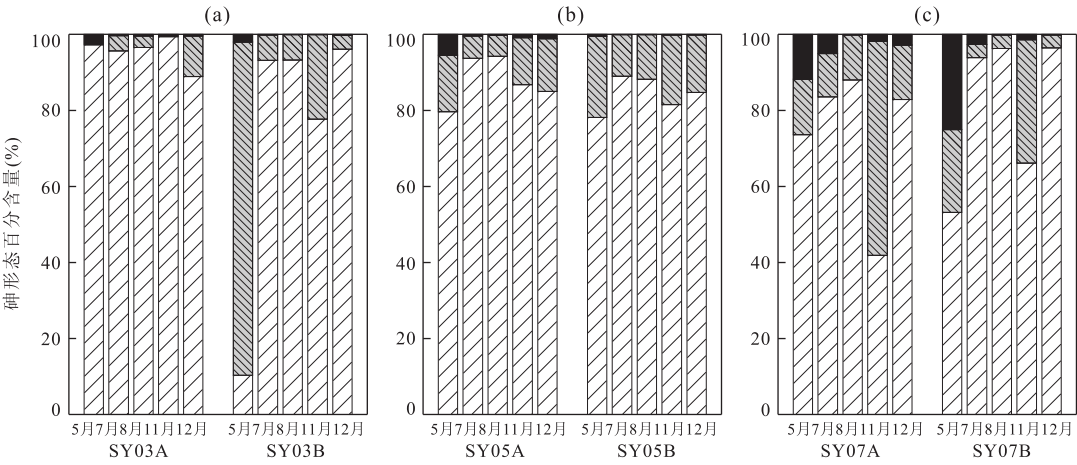


图 5 监测场浅层潜水与孔隙承压水不同季节砷形态分布

Fig. 5 Comparison of arsenic speciation distribution in shallow phreatic aquifer and confined aquifer in different months at field monitoring site

图例同图 4

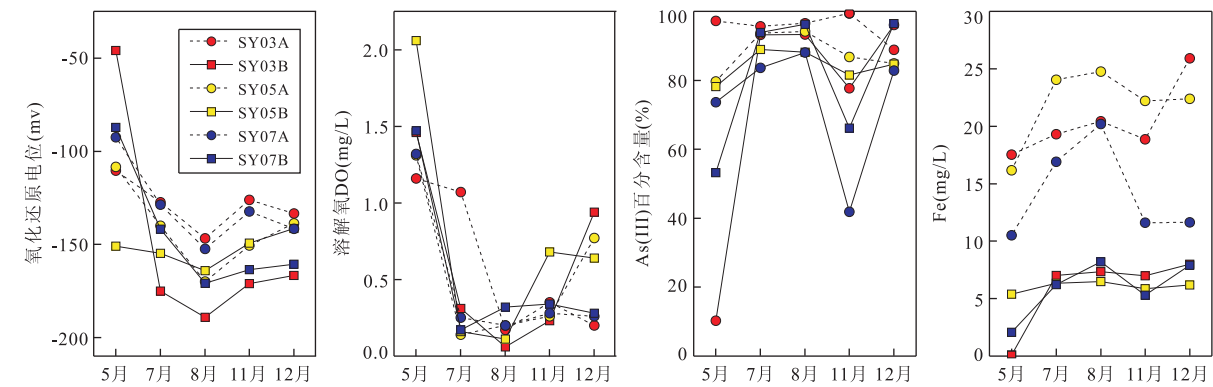


图 6 监测场浅层潜水与孔隙承压水的氧化还原环境与 As(Ⅲ)比例、铁浓度变化在雨季前后的对比

Fig. 6 Comparison of redox environment change and seasonal variation of As(Ⅲ) percentage and iron concentration in shallow phreatic aquifer and confined aquifer from pre-monsoon to post-monsoon

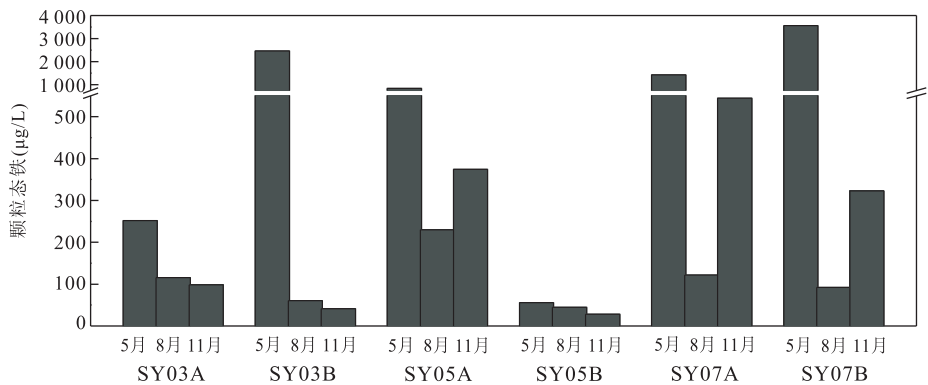


图 7 监测场浅层潜水与孔隙承压水颗粒态铁含量在雨季前后变化

Fig. 7 Comparison of particulate iron in shallow phreatic aquifer and confined aquifer in different months at field monitoring site

平原冲湖积平原区孔隙承压水的上覆土层中富含有机质(曾昭华等,2004),在雨季和灌溉期,雨水和灌溉水入渗补给地下水时,上覆土层的有机物易于向下迁移,将促进下覆含水层中吸附于铁的氢氧化物表面的砷释放进入地下水.如 SY03B 和 SY07B 水中颗粒态铁在枯水期结束进入雨季后大幅减少了 97%,分别由 5 月的 2 470 $\mu\text{g/L}$ 和 3 560 $\mu\text{g/L}$ 降至 8 月的 60 $\mu\text{g/L}$ 和 92 $\mu\text{g/L}$.而砷的含量分别由 5 月的 126 $\mu\text{g/L}$ 和 256 $\mu\text{g/L}$ 增至 8 月的 1 027 $\mu\text{g/L}$ 和 403 $\mu\text{g/L}$,水中溶解的有机碳含量由 5 月的 3.75 mg/L 和 3.84 mg/L 增至 8 月的 13.84 mg/L 和 4.67 mg/L(表 3).

与其他监测点相比,SY03B 井水的砷形态季节性变化最大,这可能与含水层沉积物的组成特征有关,如矿物质成分、有机质含量等,也可能与地表水的补给速率有关(Aziz *et al.*, 2008).沉积物颗粒较细的粘土层砷含量均较高,SY03 监测点 20 m 深度粉砂中砷含量最高,为 107.5 mg/kg,砷赋存形态为 As(V) 占 60%,As(Ⅲ) 占 40%;18.6m 深度沉积

表 3 监测场内不同深度监测井中溶解性有机碳的季节性变化

Table 3 Seasonal variation of dissolved organic matter in different aquifers from Jiangnan plain

监测点 编号	A 井 DOC 含量(mg/L)			B 井 DOC 含量(mg/L)		
	2013-05	2013-08	2013-11	2013-05	2013-08	2013-11
SY03	12.34	18.25	6.54	3.75	13.84	3.27
SY05	11.01	13.98	13.54	8.11	13.49	3.03
SY07	8.08	17.64	4.47	3.84	4.67	3.44

物砷含量 88×10^{-6} ,其中 As(V) 占到 80% 以上(郭欣欣,2014).表明 18~20 m 的沉积物中砷含量高,沉积物中的砷以 As(V) 为主,在含水层中有机碳源输入的情况下,砷会通过微生物的还原过程大量释放.高砷含水层上部的黏土、粉质黏土阻止了氧气的进入,形成了强的还原环境,且有机质含量高,有利于砷的富集、迁移转化.最新的研究结果表明来自地表河床、人工开挖的池塘、稻田等的有机碳源通过流场的改变进入地下,作为微生物活动的能量来源促进了铁锰氧化物的还原性溶解,从而导致砷的释放

(McArthur *et al.*, 2008; Farooq *et al.*, 2010; Neumann *et al.*, 2010). 关于水位波动引起有机碳输入对砷形态变化及迁移释放的影响尚有待进一步验证.

4 结论

(1)潜水和孔隙承压水中砷形态以 As(Ⅲ)为主, As(Ⅲ)占总砷的比例为 52%~93%, As(V)占总砷的比例为 1.7%~48.0%, Asp 占总砷的比例为 0.1%~28.0%, MMA 和 DMA 浓度均低于检出限(0.15 $\mu\text{g/L}$).

(2)地下水砷含量和形态的季节性变化对地下水位波动具有明显的响应关系,具体表现在枯水期结束进入雨季后,伴随地下水水位迅速抬升,还原环境增强,地下水系统中颗粒态铁大幅降低, Asp 和 As(V)转化成 As(Ⅲ),导致水中溶解的砷和铁迅速增加.随着雨季结束,水位逐渐降低,地下水中 As(Ⅲ)所占比例降低,水中溶解的砷含量下降.

(3)农业活动对浅层潜水砷形态季节性变化有明显的影响.补给水源(降水、灌渠水、地表河流等)及地表环境新的物质进入浅层潜水环境中,包气带的氧化还原环境和化学场发生改变,有助于含水层介质中砷的释放.

(4)孔隙承压水较浅层潜水的砷形态分布变化幅度大.由于地表水—地下水交互作用较浅层潜水缓慢,砷含量和形态的季节性变化与水位波动存在一定的滞后效应.自然或人类活动引起的水位变化导致地表水、浅层潜水与浅层承压水之间的混合,流场变化使得上覆土层富含的有机质向下迁移,可能促进下覆含水层中吸附于氢氧化铁表面的砷释放进入地下水.

References

- Aziz, Z., van Geen, A., Versteeg, R., et al., 2008. Impact of Local Recharge on Arsenic Concentrations in Shallow Aquifers Inferred from the Electromagnetic Conductivity of Soils in Araihaazar, Bangladesh. *Water Resources Research*, 44: W07416. doi:10.1029/2007WR006600
- Benner, S. G., Polizzotto, M. L., Kocar, B. D., et al., 2008. Groundwater Flow in an Arsenic-Contaminated Aquifer, Mekong Delta, Cambodia. *Applied Geochemistry*, 23(11): 3072—3087. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.06.013
- Berg, M., Tran, H. C., Nguyen, T. C., et al., 2001. Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat. *Environmental Science & Technology*, 35(13): 2621—2626. doi:10.1021/es010027y
- Cheng, Z., van Geen, A., Seddique, A. A., et al., 2005. Limited Temporal Variability of Arsenic Concentrations in 20 Wells Monitored for 3 Years in Araihaazar, Bangladesh. *Environmental Science & Technology*, 39(13): 4759—4766. doi:10.1021/es048065f
- Deng, Y. M., 2008. Geochemical Processes of High Arsenic Groundwater System at Western Hetao Basin (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Dhar, R. K., Zheng, Y., Stute, M., et al., 2008. Temporal Variability of Groundwater Chemistry in Shallow and Deep Aquifers of Araihaazar, Bangladesh. *Journal of Contaminant Hydrology*, 99(1—4): 97—111. doi:10.1016/j.jconhyd.2008.03.007
- Farooq, S. H., Chandrasekharam, D., Berner, Z., et al., 2010. Influence of Traditional Agricultural Practices on Mobilization of Arsenic from Sediments to Groundwater in Bengal Delta. *Water Research*, 44(19): 5575—5588. doi:10.1016/j.watres.2010.05.057
- 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
- Gan, Y. Q., Wang, Y. X., Duan, Y. H., et al., 2014. Dynamic Changes of Groundwater Arsenic Concentration in the Monitoring Field Site, Jiangnan Plain. *Earth Science Frontiers*, 21(4): 37—49 (in Chinese with English abstract).
- Gan, Y. Q., Wang, Y. X., Duan, Y. H., et al., 2014. Hydrogeochemistry and Arsenic Contamination of Groundwater in the Jiangnan Plain, Central China. *Journal of Geochemical Exploration*, 138: 81—93. doi:10.1016/j.gexplo.2013.12.013
- Gong, Z., Lu, X., Watt, C., et al., 2006. Speciation Analysis of Arsenic in Groundwater from Inner Mongolia with an Emphasis on Acid-Leachable Particulate Arsenic. *Analytica Chimica Acta*, 555(1): 181—187. doi:10.1016/j.aca.2005.08.062
- Guo, H. M., Guo, Q., Jia, Y. F., 2013. Chemical Characteristics and Geochemical Processes of High Arsenic Groundwater in Different Regions of China. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 35(3): 83—96 (in Chinese with English abstract).
- Guo, H. M., Guo, Q., Jia, Y. F., et al., 2013. Dynamic Behaviors of Water Levels and Arsenic Concentration in

- Shallow Groundwater from the Hetao Basin, Inner Mongolia. *Journal of Geochemical Exploration*, 135 (SI): 130—140. doi:10.1016/j.gexplo.2012.06.010
- Guo, H. M., Yang, S. Z., Shen, Z. L., 2007. High Arsenic Groundwater in the World: Overview and Research Perspectives. *Advances in Earth Science*, 22(11): 1109—1117 (in Chinese with English abstract).
- Guo, X. X., 2014. Hydrogeological Monitoring and Reactive Transport Modeling of Arsenic-Contaminated Aquifer System in Jiangnan Plain, Central China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in English with Chinese abstract).
- Jia, Y. F., Guo, H. M., 2013. Hot Topics and Trends in the Study of High Arsenic Groundwater. *Advances in Earth Science*, 28(1): 51—61 (in Chinese with English Abstract).
- Kumar, A. R., Riyazuddin, P., 2012. Seasonal Variation of Redox Species and Redox Potentials in Shallow Groundwater: A Comparison of Measured and Calculated Redox Potentials. *Journal of Hydrology*, 444: 187—198. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.04.018
- Larsen, M. A. D., Pham, N. Q., Dang, N. D., et al., 2008. Controlling Geological and Hydrogeological Processes in an Arsenic Contaminated Aquifer on the Red River Flood Plain, Vietnam. *Applied Geochemistry*, 23(11): 3099—3115. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.06.014
- McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Banerjee, D. M., et al., 2008. How Paleosols Influence Groundwater Flow and Arsenic Pollution: A Model from the Bengal Basin and Its Worldwide Implication. *Water Resources Research*, 44: W11411. doi:10.1029/2007WR006552.
- Munk, L., Hagedorn, B., Sjöström, D., 2011. Seasonal Fluctuations and Mobility of Arsenic in Groundwater Resources, Anchorage, Alaska. *Applied Geochemistry*, 26(11): 1811—1817. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.06.005
- Neumann, R. B., Ashfaq, K. N., Badruzzaman, A. B., et al., 2010. Anthropogenic Influences on Groundwater Arsenic Concentrations in Bangladesh. *Nature Geoscience*, 3(1): 46—52. doi:10.1038/ngeo685
- Nordstrom, D. K., 2002. Worldwide Occurrences of Arsenic in Groundwater. *Science*, 296(5576): 2143—2145. doi:10.1126/science.1072375
- Oinam, J. D., Ramanathan, A., Linda, A., et al., 2011. A Study of Arsenic, Iron and Other Dissolved Ion Variations in the Groundwater of Bishnupur District, Manipur, India. *Environmental Science & Technology*, 62(6): 1183—1195. doi:10.1007/s12665-010-0607-2
- Planer, F. B., Härtig, C., Lissner, H., et al., 2012. Organic Carbon Mobilization in a Bangladesh Aquifer Explained by Seasonal Monsoon-Driven Storativity Changes. *Applied Geochemistry*, 27(12): 2324—2334. doi:10.1016/j.apgeochem.2012.08.005
- Romić, Ž., Habuda-Stanić, M., Kalajdžić, B., et al., 2011. Arsenic Distribution, Concentration and Speciation in Groundwater of the Osijek Area, Eastern Croatia. *Applied Geochemistry*, 26(1): 37—44. doi:10.1016/j.apgeochem.2010.10.013
- Shen, Z. L., Guo, H. M., Xu, G., et al., 2010. Abnormal Groundwater Chemistry and Endemic Disease. *Chinese Journal of Nature*, 32(2): 83—89 (in Chinese with English abstract).
- Shraim, A., Sekaran, N. C., Anuradha, C. D., et al., 2002. Speciation of Arsenic in Tube-Well Water Samples Collected from West Bengal, India, by High-Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Applied Organometallic Chemistry*, 16(4): 202—209. doi:10.1002/aoc.279
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., 2002. A Review of the Source, Behavior and Distribution of Arsenic in Natural Waters. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517—568. doi:10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- Waeles, M., Vandenhecke, J., Salaün, P., et al., 2013. External Sources vs Internal Processes: What Control Inorganic as Speciation and Concentrations in the Penzé Estuary. *Journal of Marine Systems*, 109—110(Suppl.): 261—272. doi:10.1016/j.jmarsys.2011.09.008
- Wen, D. G., Zhang, F. C., Zhang, E. Y., et al., 2013. Arsenic, Fluoride and Iodine in Groundwater of China. *Journal of Geochemical Exploration*, 135(SI): 1—21. doi:10.1016/j.gexplo.2013.10.012
- Williams, M. D., Oostrom, M., 2000. Oxygenation of Anoxic Water in a Fluctuating Water Table System: An Experimental and Numerical Study. *Journal of Hydrology*, 230(1—2): 70—85. doi:10.1016/S0022-1694(00)00172-4
- Yu, Q., Xie, X. J., Ma, R., et al., 2013. Impact of Groundwater Flow on Arsenic Transport: A Field Observation and Simulation in Datong Basin. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 38(4): 877—886 (in Chinese with English abstract).
- Zeng, Z. H., Cai, W. D., Zhang, Z. L., 2004. The Migration Enrichment of Mn Element in Groundwater and the Controlling Factor. *Resources Environment & Engineering*, 18(4): 39—42 (in Chinese with English abstract).

Zhang, F. C. , Wen, D. G. , Guo, J. Q. , et al. , 2010. Research Progress and Prospect of Geological Environment in Main Endemic Disease Area. *Geology in China* , 37(3): 551—562 (in Chinese with English abstract).

Zhao, D. J. , 2005. The Three-Dimensional Numerical Simulation for Groundwater System in Jiangnan Plain (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).

Zhao, S. J. , Liu, G. L. , Yang, B. X. , et al. , 2009. Screening Report on Endemic Arsenism and High Content of Arsenic in Xiantao City, Hubei Province. *Chinese Journal of Endemiology* , 28(1): 71—74 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

邓娅敏, 2008. 河套盆地西部高砷地下水系统中的地球化学过程研究(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.

甘义群, 王焰新, 段艳华, 等, 2014. 江汉平原高砷地下水监测场砷的动态变化特征分析. *地学前缘* , 21(4): 37—49.

郭华明, 郭琦, 贾永锋, 等, 2013. 中国不同区域高砷地下水化学特征及形成过程. *地球科学与环境学报* , 35(3):

83—96.

郭华明, 杨素珍, 沈照理, 2007. 富砷地下水研究进展. *地球科学进展* , 22(11): 1109—1117.

郭欣欣, 2014. 江汉平原浅层含水层系统中砷释放与迁移过程研究(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.

贾永锋, 郭华明, 2013. 高砷地下水研究的热点及发展趋势. *地球科学进展* , 28(1): 51—61.

沈照理, 郭华明, 徐刚, 等, 2010. 地下水化学异常与地方病. *自然杂志* , 32(2): 83—89.

余倩, 谢先军, 马瑞, 等, 2013. 地下水流动对砷迁移的影响: 大同盆地试验场的观测与模拟. *地球科学——中国地质大学学报* , 38(4): 877—886.

曾昭华, 蔡伟娣, 张志良, 2004. 地下水中锰元素的迁移富集及其控制因素. *资源环境与工程* , 18(4): 39—42.

张福存, 文东光, 郭建强, 等, 2010. 中国主要地方病区地质环境研究进展与展望. *中国地质* , 37(3): 551—562.

赵德君, 2005. 江汉平原地下水系统三维数值模拟(硕士学位论文). 武汉: 中国地质大学.

赵淑军, 刘甘露, 杨宝霞, 等, 2009. 湖北省仙桃市饮水型地方性砷中毒病区和高砷区水砷筛查报告. *中国地方病学杂志* , 28(1): 71—74.