



西南表层岩溶带土壤中砷的迁移规律实验与模拟

曾斌¹, 韦晓青², 邹胜章³, 李录娟³, 黄荷¹

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

2. 武汉中地格林环保科技有限公司, 湖北武汉 430074

3. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 广西桂林 541004

摘要: 岩溶地下河是我国西南地区的重要水源, 工业生产过程中产生的砷污染物, 除通过落水洞等直接进入并污染地下水外, 还会在表层岩溶带溶缝、溶隙内吸附、滞留及富集, 并在特定条件下再次迁移, 成为“稳定次生污染源”。以广西某砷污染事件为例, 采用窄缝槽物理模型装置进行砷的动态吸附、解吸实验, 并结合地球化学模拟研究砷污染物在表层岩溶带土壤中的迁移规律。实验结果显示表层岩溶带对砷的吸附以物理吸附(扩散过程)为主, 相比吸附过程而言解吸速率则显得缓慢, 而酸溶液相比去离子水可促进砷的解吸过程。地球化学模拟结果表明土壤矿物中以针铁矿对砷的吸附贡献最大, 而酸溶液通过溶蚀针铁矿等矿物削弱对砷的吸附能力。因此在西南岩溶地区, 表层岩溶带系统一旦纳入砷污染物, 则解吸过程缓慢, 易形成砷污染物的滞留、富集; 而酸雨作用下砷的解吸、迁移过程加快, 则会提高地下水系统的污染风险。

关键词: 表层岩溶带; 砷污染; 物理模型实验; 地球化学模拟; 水文地质。

中图分类号: P599

文章编号: 1000-2383(2018)11-4237-09

收稿日期: 2018-08-04

Experiment and Simulation on Migration Rule of Arsenic in Soil of Surface Karst Zone in Southwest China

Zeng Bin¹, Wei Xiaoqing², Zou Shengzhang³, Li Lujuan³, Huang He¹

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Wuhan Zondy Green Environmental Protection Technology Co., Ltd., Wuhan 430074, China

3. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China

Abstract: Karst underground river is an important water source in Southwest China. In addition to entering and polluting the groundwater directly through the sinkholes, arsenic pollutants produced from the industrial production process will also adsorb, remain, and concentrate in the dissolution cracks and gaps in the surface karst zone, and remigrate under certain conditions to become a “secondary pollution source”. Taking an arsenic pollution event in Guangxi as an example, the dynamic adsorption and desorption experiments of arsenic were carried out by using narrow slot physical model device, and the migration rule of arsenic contamination in the soil of surface karst zone was studied, combined with geochemical simulation. The experimental results show that the adsorption of arsenic in the surface karst zone is mainly physical adsorption (diffusion process), and the desorption rate is slow compared with the adsorption process, while the acid solution can promote the desorption process of arsenic compared with deionized water. The results of geochemical simulation show that goethite contributes most to arsenic adsorption in soil minerals, while acid solution weakens the ability of arsenic adsorption by corroding goethite and other minerals. It is concluded that in the karst area of Southwest China, once the surface karst zone system is integrated with arsenic pollutants, the desorption process is slow, and it is easy to form the retention and enrichment of arsenic pollutants; while the

基金项目: 中国地质科学院岩溶地质研究所基本科研业务费项目(No.2015016)。

作者简介: 曾斌(1980-), 男, 博士, 讲师, 主要从事环境地质及水文地质方向的教学及研究工作。ORCID: 0000-0001-5340-3522。

E-mail: zengbin_19@126.com

引用格式: 曾斌, 韦晓青, 邹胜章, 等. 2018. 西南表层岩溶带土壤中砷的迁移规律实验与模拟. 地球科学, 43(11): 4237-4245.

accelerated desorption and migration process of arsenic under acid rain will increase the pollution risk of groundwater system.

Key words: surface karst zone; arsenic pollution; physical model experiment; geochemical simulation; hydrogeology.

0 引言

表层岩溶带广布于我国西南岩溶区,以密集发育的岩溶微形态呈不规则带状组合于浅层地表为特征(蒋忠诚, 1998),其既能发育于岩石裸露的地表,又能发育在薄层土下的岩石表面,表层岩溶裂隙张开度较高、连通性好,是岩溶水运动与赋存的主要空间(张志才等, 2011).表层岩溶带结构、厚度、裂隙分布及渗透性则是控制表层岩溶带水循环动力特征的重要因素(Perrin *et al.*, 2003; Williams, 2008).

西南岩溶地下河是我国西南地区的重要水源,采选矿及金属冶炼过程中产生的大量含砷废渣废水进入地下河后,对当地生态环境以及人体健康都将产生严重影响.而砷(As)是一种自然界广泛分布的类金属元素,具有较强的致癌、致畸作用,目前砷污染问题已成为全球关注的重大环境问题之一.1995年广西某市发生水源地砷污染事件,由污染企业就地堆放的原料及废渣在降雨淋滤作用下产生的砷污染物,下渗至微岩溶形态发育的表层岩溶带,伴随着吸附及解吸过程的发生,最终随着水流驱动通过岩溶裂隙、溶孔、岩溶管道等途径进入地下河系统,造成岩溶地下水污染并危及下游水源地.目前虽污染企业已关停多年,但地下水中砷的浓度始终超标,仍未达到供水水质标准.可见砷在污染厂址及下游表层岩溶带溶缝、溶隙内吸附、滞留和富集,并在特定条件下的再次迁移,形成了“稳定次生污染源”和“环境化学定时炸弹”.

对砷污染物在水体、水体—沉积物界面以及矿物和土壤中的迁移规律方面已有大量的研究成果,如:砷在江水及底泥中的赋存形态及迁移特征(陈亚雄等, 1998),含水层中砷活化迁移的特征(黄爽兵等, 2013),岩溶地下河中砷的迁移转化特征及影响因素(张连凯和杨慧, 2013),地下水流动对砷迁移的影响(Smedley *et al.*, 2002; 余倩等, 2013),地下水中溶解性有机质在砷迁移转化过程中的作用(鲁宗杰等, 2017),平原地区氧化还原环境对砷迁移富集的控制性作用以及地下水中砷形态季节性变化特征(熊峰等, 2015; 邓娅敏等, 2015),沉积物中砷的吸附行为及影响因素(苏春利等, 2009),黄河泥沙对砷的吸附规律(应一梅等, 2012),花岗岩母质红壤吸附水中砷的影响因素(谌宏伟等, 2012),具有

砷还原功能的微生物参与含水层砷释放的生物地球化学过程(高杰等, 2017)等.同时,环境中 Eh 和 pH 的变化不仅影响砷的形态和带电荷状态(Smedley and Kinniburgh, 2002),还影响土颗粒或胶体对砷的吸附和释放,也是砷迁移转化的重要影响因素(王萍等, 2010).赵伟丽等(2011)认为在岩溶区除了岩溶管道等介质外,砷类污染物也可能在岩溶发育不强烈、裂隙缝洞连通性不好的表层岩溶带滞留富集.综上所述,对于砷的迁移特征、地球化学行为、影响因素等研究多集中在河流、湖泊、地下水以及沉积物等环境中,而对于岩溶区表层岩溶带中溶蚀裂缝、溶隙对砷的吸附、解吸规律的研究较少.

本文以广西某砷污染区为研究对象,以表层岩溶带为切入点,基于砷污染源及迁移途径调查结果,采用窄缝槽物理模型装置模拟被土壤填充的溶隙、溶缝等结构,并结合地球化学模拟方法,揭示砷在表层岩溶带中的吸附及解吸过程,以丰富砷在不同介质中迁移规律的理论研究体系.

1 研究区概况

研究区位于广西北部某市,区内岩溶地下水系统主要包括:第四系全新统冲洪积层(Q^{al+pl})砂质粘土、粘土;第四系残坡积层(Q^{dl+el})含碎石粘性土和碎石土;石炭系浅灰色—灰白色灰岩夹白云岩及白云质灰岩(C_3),浅灰色至灰色灰岩白云质灰岩、白云岩(C_2^2),中薄层浅灰色白云岩、灰岩(C_2^1),深灰色硅质岩,泥灰岩、夹页岩局部夹燧石结核及条带灰岩(C_1).

由于区内主要出露古生代石炭系灰岩,加之气候湿热多雨,碳—水—钙循环活跃,溶蚀作用强烈,因此表层岩溶带极为发育,不仅发育在裸露的地表(图 1),也发育于覆盖层之下.地下河补给区污染厂至下游一带为峰丛洼地地貌,表层岩溶带主要发育位置在岩溶洼地底部、地形相对平缓的垭口及沟谷,主要由石芽、溶蚀裂缝、溶蚀沟槽以及溶孔等微岩溶形态组成,在垂直方向上发育深度范围为 2~5 m.在地形相对平缓的垭口及沟谷,受外界环境的影响,溶蚀裂缝等微岩溶形态主要发育于第四系松散的残积层和冲洪积层之下.在平面上由于覆盖层的遮挡表现出微岩溶形态不明显特征;而在垂向上自上而下依次为松散覆盖层、溶蚀裂隙和溶孔等,随着深度



图 1 研究区裸露型表层岩溶带发育形态

Fig.1 Development form of exposed surface karst zone in the study area

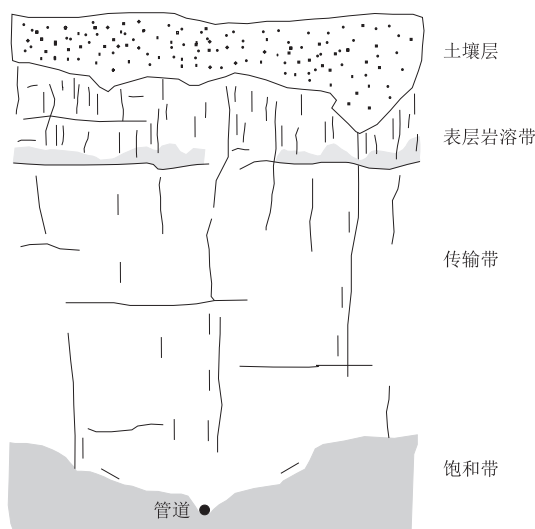


图 2 岩溶含水介质分层

Fig.2 Stratification of karst water-bearing medium

的增加,表层岩溶带通过传输带逐渐过渡到岩溶管道及空腔,并最终连通到地下河系统(图 2)。

根据污染厂尾矿库位置及研究区地形地貌、水流特征等,沿尾矿库周边及下游布设 10 处土样采集点,并在其中 8 处土样采集点的垂直方向进行不同深度(0~300 cm 不等)的样品采集。现场土样测试结果显示,砷含量均超过土壤环境三级标准值,超标倍数在 1.2~9.4 间不等。污染厂尾矿库土样点超标倍数最高,在地表以下 20 cm 深度范围内砷的含量分别为 283 mg/kg、181 mg/kg,超标倍数分别为 9.4 倍、4.5 倍,从整体上看高含量砷污染物主要集中在地表以下 60 cm 深度范围内。该现象说明,由于降雨的淋滤作用,废渣中的砷污染物被带入地表以下一

定深度并滞留形成了相对稳定的次生污染源,尽管废渣已被异地处置,表层岩溶带中滞留的砷污染物仍然对地下水构成污染风险。

2 研究方法及材料

2.1 实验装置及材料

2.1.1 实验装置 本文主要采用组装的窄缝槽实验装置并填充实验土壤,从而模拟岩溶区大气降水入渗至第四系覆盖层及下伏微岩溶形态发育的表层岩溶带水-土-岩系统界面。将大理石板与透明玻璃板用中性玻璃胶粘连组装成 50 cm×1 cm×10 cm(长×宽×高)的窄缝,缝内填充一定质量的实验土壤(高度相同,以保证土壤密度一致)。装置的一侧布置进水管,另一侧下部设出水孔并连接出水管以备收集水样,进水管及出水管均采用直径为 5 mm 的软胶管。进水管上端连接供水装置,下端将出口用玻璃胶封闭并在管壁上自下而上设置 4 个孔距为 10 mm 的进水孔,在进水孔处放置脱脂棉以保证溶液均匀的渗入窄缝槽中的土壤;同时,为防止溶液在流动过程中将土颗粒带出,在出水孔处,随溶液的流动方向依次设置定量滤纸、适量的石英砂以及脱脂棉。最后,在玻璃板底部均匀布设统一高度、孔距为 10 cm 的 4 个孔,孔内安装 232 参比电极,并在参比电极的下方放置一枚灰岩试片(片状 10 mm×10 mm×3 mm),实验装置如图 3。

2.1.2 实验材料 (1)As(III)污染溶液:研究区水源地砷污染事件中,致使当地居民中毒的为污染厂废渣受降水淋滤携带至地下水中的 As(III)。因此,采用亚砷酸钠固体溶解得到的 As(III)溶液模拟研究区污染渗滤液,浓度为 2 mg/L。(2)去离子水:本实验采用 pH

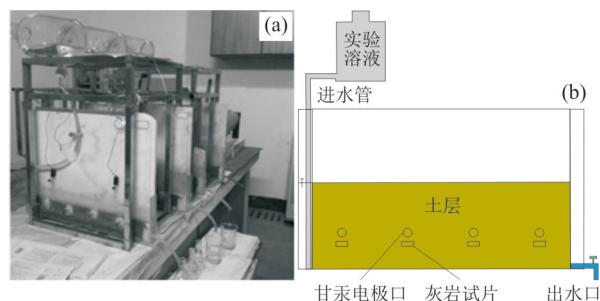


图 3 窄缝槽实验装置(a)及其设计图(b)

Fig.3 (a) Diagram of narrow slot experimental device; (b) design of narrow slot experimental device

据邹胜章等(2012)

值近乎呈中性的去离子水代替正常大气降雨或土壤水,以模拟研究区表层岩溶带土壤在正常大气降雨淋滤作用下 As(III)的解吸过程。(3)酸溶液:根据研究区酸雨监测资料统计,酸雨 pH 平均值为 4.6,主要成分为 SO_4^{2-} 与 NO_3^- ,两者浓度比为 5:1(覃柳妹等, 2011;蒋芸芸, 2012)。因此,实验中用浓硫酸与浓硝酸按照上述比例配置 pH=4.6 的酸溶液,以模拟研究区表层岩溶带土壤在酸雨淋滤作用下 As(III)的解吸过程。(4)实验土壤:为研究 As(III)的最大吸附量,要求供试土壤未受砷污染。此次供试土壤来自污染区外围与污染区土体质同且未受砷污染影响的红粘土,属碳酸盐岩风化残积土。将所取土壤在自然条件下风干,捣碎后过 20~60 目土壤筛,封存于塑料自封袋中并排出空气密封以备实验。

2.2 实验方案

2.2.1 吸附实验 采用精度为 0.01 g、量程为 2 000.00 g 的电子天平称取 300 g 实验土壤,置于窄缝槽装置中,在填充过程中保持密实度一致。利用固体亚砷酸钠配置实验所需的砷污染溶液于 2.5 L 的放水瓶中(污染液浓度 2 mg/L),作为供水装置。为保证实验土壤中的砷污染液始终处于径流状态,调整污染液流动速度,并控制出水口流速为 27 mL/h,保持实验过程中窄缝中的水面始终与土壤界面持平。实验前 1 h 每隔 20 min 监测一次水样,前 5 h 内每隔 1 h 监测一次出水浓度,5 h 后随着吸附时间的推移,逐渐增大监测出水浓度的时间间隔。通过在装置中埋设的 3 根 232 参比电极监测实验过程中进水孔、出水孔以及中间部位溶液中电极电位的变化规律。吸附实验过程保持室温稳定在 25 °C,吸附实验结束后绘制吸附穿透曲线并进行分析。

2.2.2 解吸实验 吸附实验结束后,分别采用去离子水、酸溶液(pH=4.6)在窄缝槽实验装置中进行土壤所吸附砷的解吸实验。研究区地下河系统多年平均降雨量为 1 450 mm,降雨入渗系数为 0.308,大气降水单位面积补给量为 142.34 mL/h,解吸实验出水孔流速按此标准设计,始终保持窄缝槽中的溶液与土壤界面持平,并保持实验过程中去离子水及酸溶液始终处于径流状态。实验前 1 h 每隔 20 min 监测一次出水浓度,前 5 h 每隔 1 h 监测一次出水浓度,5 h 后逐渐增大监测出水浓度的时间间隔。在监测出水浓度的过程中,同时利用 232 参比电极监测实验过程中进水孔、出水孔以及中间部位溶液中电极电位的变化规律。实验过程保持室温稳定在 25 °C。实验结束后,分别计算在去离子水及酸溶液作用下

表 1 地球化学模拟中所用参数

Table 1 Parameters of soil minerals for geochemical modeling

参数	伊利石	高岭石	针铁矿
比表面积(m^2/g)	24.2	21.6	54.0
位点密度(10^{-4} mol/mol)	4.45	6.30	160.00
$\lg K_{S+}(\text{int})$	3.53	6.28	7.29
$\lg K_{S-}(\text{int})$	-7.10	-9.28	-8.93
$\lg K_{\text{As(III)}}^1(\text{int})$	4.49	3.97	5.41
$\lg K_{\text{As(III)}}^2(\text{int})$	-1.85	-3.66	/
$\lg K_{\text{As(III)}}^3(\text{int})$	-11.2	-14.1	/

注:“/”表示针铁矿对最后两个阶段并无吸附。

土壤内砷的解吸量,并绘制解吸量随时间变化图,分析土壤内砷在不同性质溶液作用下的解吸特征。

2.3 地球化学模拟模型设置

Phreeqc 软件可以描述或解决包括固液表面吸附—解吸过程在内的多种平衡热力学、化学动力学问题。本文利用窄缝槽装置及室内实验过程的相关实际参数,在 Phreeqc 软件中模拟吸附过程的关键控制因素及 pH 值对解吸过程的影响,以进一步深入研究西南表层岩溶带土壤中砷的迁移规律。

本次地球化学模拟中将窄缝槽物理模型划分为 10 个单元,依据填土孔隙度计算,划分时间步长为 3 334 s,步数为 29。实验土壤中对 As(III)起吸附作用的矿物主要有伊利石、高岭石和针铁矿,这 3 种矿物对 As(III)的吸附过程参数如表 1 所示。本实验所用土壤的化学组分主要为 SiO_2 (60.14%)、 Al_2O_3 (19.64%)、 Fe_2O_3 (6.71%),其矿物组成为石英(44.00%)、伊利石(23.12%)、高岭石(19.71%)、针铁矿(7.45%)。因石英对 As(III)的吸附极弱,因此模型不考虑该组分与 As(III)的相互作用。依据孔隙度和土壤容重计算得到每单元内土壤孔隙体积对应 1.2 kg 土壤,即 277.44 g 伊利石、236.52 g 高岭石和 8.94 g 针铁矿。此次模拟通过计算 BET 比表面积对土壤中矿物的吸附位点密度进行重新拟定,依据土壤矿物组成计算得到的 BET 比表面积为 10 254.7 m^2/kg 土壤,而自然界中的土壤大都在 5~100 m^2/g 之间,取其众数约 40 m^2/kg 土壤,因此本次模型中每个单元内存在的矿物含量应在计算值上缩小约 250 倍。

3 结果及讨论

3.1 砷在表层岩溶带土壤内的吸附特征

吸附是重金属元素在土壤中积累的重要过程之一,是重金属由液相转移到固相的一个物理化学过

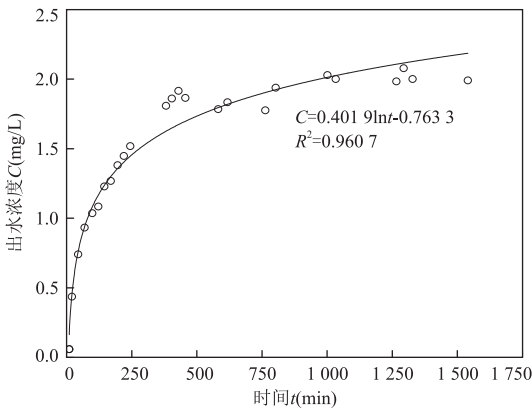


图 4 模拟表层岩溶带土壤对 As(III)的吸附穿透曲线

Fig.4 Breakthrough curve of As(III) in the adsorption experiment

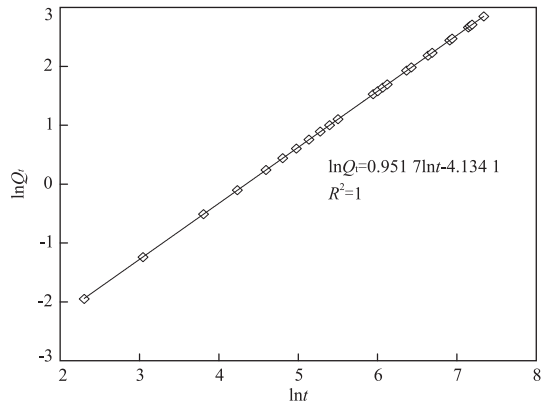


图 5 模拟表层岩溶带对 As(III)吸附的动力学过程拟合

Fig.5 Kinetic process fitting of As(III) adsorption process

程,决定了重金属在土壤中的移动性、毒性和生物有效性.从吸附过程来看,土壤对 As(III)的吸附随着时间的推移逐渐达到饱和(图 4).在吸附实验进行前 500 min,装置出水浓度迅速增加;吸附实验进行 500 min后,出水浓度增长缓慢;当吸附实验进行到 1 000 min后,窄缝槽装置出水孔处出水浓度稳定,接近 As(III)污染溶液浓度,认为此时实验土壤基本达到吸附饱和,计算可得饱和吸附量为 3.44 mg、单位吸附量为 11.47 mg/kg,占供给 As(III)总量的 76.3%.

单位时间内,被单位质量吸附剂所吸附的物质质量称为吸附速率.吸附过程的动力学研究主要用来描述吸附剂吸附溶质的速率快慢,通常采用准一级动力学方程、准二级动力学方法、颗粒内扩散方程、Elovich 方程、双常数方程 5 类动力学模型对数据进行拟合,从而探讨其吸附机理.吸附动力学拟合过程表明,仅双常数方程模型(公式(1))能较好地拟合整个吸附过程中吸附量的变化情况,如图 5 所示.双常数方程也被称为 Freundlich 修正式、幂函数方程,适用于复合非均相的扩散过程.该模型认为吸附最初阶段溶质分析由于静电引力作用附着于吸附剂表面,表现为迅速扩散,而随着扩散过程的进行,固体表面被吸附质占据,表面电荷逐渐被中和,表面剩余力减少,溶质扩散速率逐渐降低并达到平衡.

$$\ln Q_t = \ln A + B \ln t \quad (1)$$

式中: Q_t 为 t 时刻的吸附量/解吸量,单位为 mg/kg; A 值为 $t=1$ min 时的吸附量/解吸量,可视为起始吸附量/解吸量;当 $t=2.71$ min(即 $\ln t=1$)时, $B = \ln Q_{2.71 \text{ min}} - \ln Q_{1 \text{ min}}$,则 B 值可定义为 1.00~2.71 min 内吸附量/解吸量的变化,可以定性表征吸附/解吸过程中的反应速度.

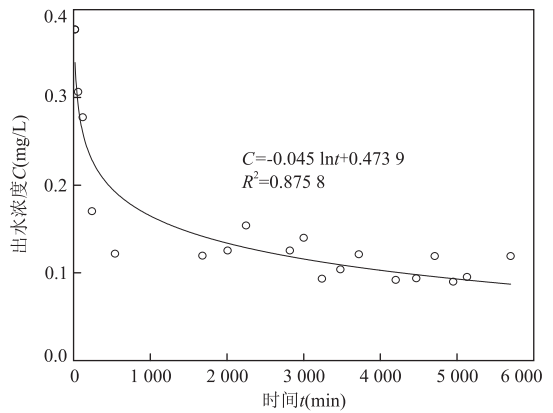


图 6 解吸实验(使用去离子水)中出水浓度变化曲线

Fig.6 Breakthrough curve of As(III) in the desorption experiment with deionized water

3.2 去离子水作用下砷在表层岩溶带土壤中的解吸特征

去离子水淋滤作用下,窄缝槽实验装置出水孔出水浓度变化如图 6 所示.从释放过程来看:前 2 000 min 内,窄缝槽装置出水孔处出水浓度降低速率较快,此时 As(III)在表层岩溶带中处于快速释放阶段;2 000 min 后出水孔出水浓度降低的速率变平缓;当实验进行到 3 000 min 后,出水孔出水浓度基本稳定在 0.1 mg/L,去离子水淋滤对 As(III)的物理解吸过程达到稳定状态,截至试验结束(5 700 min 时),计算可得总解吸量为 1.40 mg,单位解吸量为 4.67 mg/kg.

解吸过程是吸附过程的逆过程,利用穿透度曲线(图 7)可计算解吸试验中对 As(III)的解吸量,双常数模型能最好地拟合解吸试验中的动力学过程,这表明在室内实验尺度下,模拟表层岩溶带内影响或控制吸附-解吸过程的动力学机制是基本一致的.然而,与吸附试验对比可以发现,模拟表层岩溶

表 2 模拟表层岩溶带土壤吸附/解吸过程参数对比

Table 2 Comparison of parameters in absorption or desorption kinetic process

过程	拟合双常数方程	R^2	起始吸附/解吸量 (mg/kg)	吸附/解吸速率 (mg/kg · min ⁻¹)	完全吸附/解吸时间 (min)
实验 1-吸附过程	$\ln Q_t = 0.9517 \ln t - 5.3381$	1.0000	0.0048	0.9517	999.4
实验 2-解吸过程(去离子水)	$\ln Q_t = 0.7928 \ln t - 6.4545$	0.9988	0.0016	-0.7928	16313.1
实验 3-解吸过程(酸溶液)	$\ln Q_t = 0.8441 \ln t - 5.5877$	0.9995	0.0037	-0.8441	13489.6

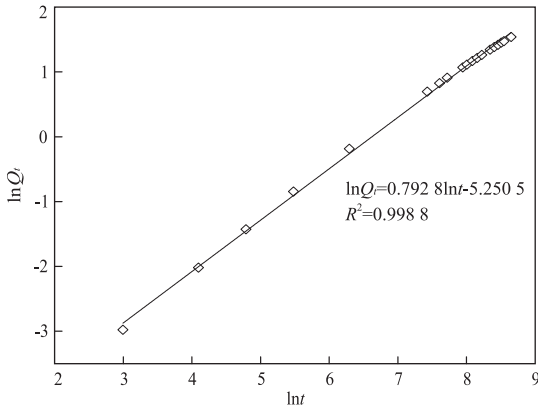


图 7 解吸实验(使用去离子水)中 As(III)解吸过程的动力学拟合

Fig.7 Kinetic process fitting of As(III) desorption process with deionized water

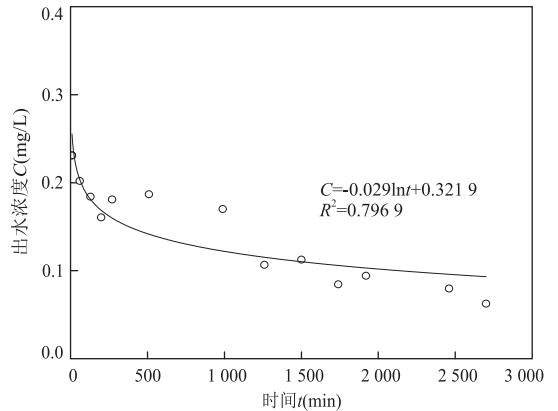


图 8 解吸实验(使用酸溶液)中出水浓度变化曲线

Fig.8 Breakthrough curve of As(III) in the desorption experiment with acidic solution

带可快速(1 000 min 左右)达到对 As(III)的饱和吸附状态,而对 As(III)的解吸过程却较为缓慢.对比吸附试验、解吸试验(去离子水控制下)拟合的双常数方程(表 2)可以发现,起始解吸量仅为起始吸附量的 1/3,解吸速率相比吸附速率下降 16.7%.假定长时间稳定解吸过程可以将进入模拟表层岩溶带系统中的 As(III)完全迁移,其耗费的时间为 16 313.1 min,近乎饱和吸附时间的 16.3 倍.对于表层岩溶带而言,这意味着砷污染能够快速进入循环系统,而通过大气降水淋滤完全释放的过程将十分缓慢.

3.3 酸溶液作用下砷在表层岩溶带土壤中的解吸特征

在控制其他实验条件不变的前提下,将去离子水改为 pH=4.6 酸溶液再次进行淋滤解吸实验.在酸溶液淋滤作用下,窄缝槽实验装置出水孔出水浓度如图 8 所示.从解吸过程来看;在实验开始前 500 min 内,窄缝槽装置出水孔处出水浓度降低速率较快,此时 As(III)在表层岩溶带中处于快速解吸阶段;1 500 min 后出水孔出水浓度降低的速率变平缓;当释放实验进行到 1 500 min 后,出水孔出水浓度基本降至 0.1 mg/L,酸溶液对 As(III)的解吸过程达到稳定状态,截至试验结束(2 700 min 时),计算可得总解吸量为

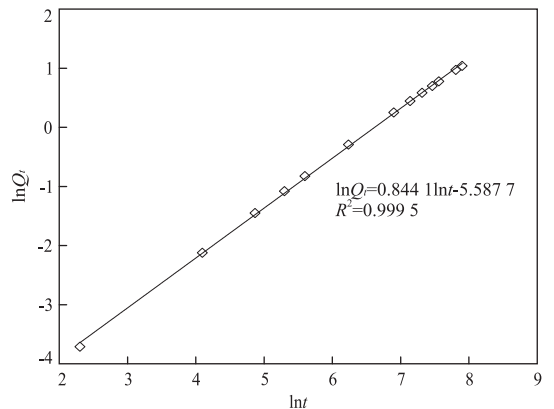


图 9 解吸实验(使用酸溶液)中 As(III)解吸过程的动力学拟合

Fig.9 Kinetic process fitting of As(III) desorption process with acidic solution

0.85 mg,单位解吸量为 2.83 mg/kg.

利用酸溶液控制下出水口 As(III)穿透曲线计算解吸量,双常数模型仍能最好地拟合解吸试验中动力学过程(图 9),表明 pH 值降低并未改变 As(III)的解吸机制.但与去离子水解吸试验相比,酸溶液解吸试验初期出水浓度偏低、解吸量偏低,但其更快达到稳定解吸过程,分析表明较低 pH 值更有利于达到解吸平衡过程.对比去离子水、酸溶液控制下解吸过程的动力学模型(表 2)可以发现,酸溶液控制下起始解吸量较高,且解吸速率增大大约 6.5%,

表 3 基于地球化学模拟的不同矿物吸附量及解吸试验(酸溶液)前后的矿物含量变化

Table 3 Changes of mineral contents before and after desorption test (acid solution) based on geochemical simulation

单元	伊利石吸附砷量 (10^{-4} mmol)	蒙脱石吸附砷量 (10^{-4} mmol)	针铁矿吸附砷量 (10^{-4} mmol)	伊利石含量(mg/kg)		蒙脱石含量(mg/kg)		针铁矿含量(mg/kg)	
				实验前	实验后	实验前	实验后	实验前	实验后
0~5 cm	8.059	9.829	40.598	6.936	5.346	5.913	7.015	0.224	0.087
5~10 cm	10.445	8.255	8.216	6.936	6.929	5.913	5.892	0.224	0.018
10~5 cm	10.444	8.255	8.184	6.936	6.929	5.913	5.892	0.224	0.018
15~20 cm	10.444	8.255	8.154	6.936	6.928	5.913	5.892	0.224	0.018
20~25 cm	10.443	8.256	8.125	6.936	6.928	5.913	5.893	0.224	0.017
25~30 cm	10.442	8.256	8.099	6.936	6.928	5.913	5.893	0.224	0.017
30~25 cm	10.442	8.256	8.073	6.936	6.927	5.913	5.893	0.224	0.017
35~40 cm	10.441	8.257	8.048	6.936	6.927	5.913	5.894	0.224	0.017
40~45 cm	10.441	8.257	8.025	6.936	6.927	5.913	5.894	0.224	0.017
45~50 cm	10.441	8.257	8.011	6.936	6.927	5.913	5.894	0.224	0.017

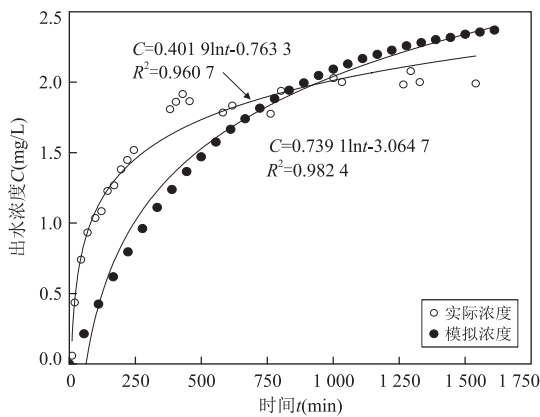


图 10 基于地球化学模拟的吸附试验出水浓度变化曲线

Fig.10 Breakthrough curves of As(III) in the adsorption experiment based on geochemical modeling

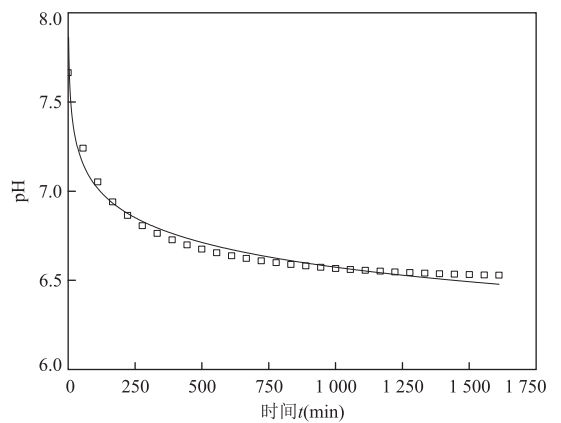


图 11 解吸实验(使用酸溶液)中土壤 pH 变化模拟

Fig.11 Simulation of soil pH variation in desorption experiment with acidic solution

这使得其达到完全解吸的时间缩短近 17.3%。该结果表明,酸溶液促进了表层岩溶带系统内 As(III)的解吸迁移过程。

3.4 砷吸附过程的地球化学模拟

如图 10 所示,模拟前期实测出水 As(III)浓度比模拟结果稍高,可能是内源离子交换态砷或其他过程的影响.总体而言,模拟结果与实验结果能够较好地吻合.如表 3 所示为模拟后每个单元内各种矿物上吸附砷的量以及实验前后各种矿物的含量变化模拟结果.结果表明,实验后的土壤总共吸附了 2.25 mg 的砷,其中针铁矿、伊利石、蒙脱石吸附 As(III)比例分别为 38%、34%、28%.虽然供实验土壤中针铁矿的含量仅约伊利石和蒙脱石的 3%,但考虑到针铁矿的表面位点密度远大于伊利石和蒙脱石,因此单位比表面积下针铁矿对砷的吸附比例最大。

同时,模拟结果显示,在输入溶液 pH 为 4.6 的情况下,出水溶液 pH 值在 1 600 min 内保持在 6.5 以上(图 11),表明供实验土壤能够在相当长的一段

时间内对酸性水起到一定的缓冲作用.对比实验前后土壤中的矿物含量发现,实验后土壤中针铁矿的含量明显降低,仅为实验前的 7.6%~38.8%(平均 10.9%),表明酸性水的淋滤对供实验土壤对砷的吸附能力造成极大的削弱,说明酸雨或酸性水的长期溶蚀会极大弱化研究区土壤对砷的截留能力.此外,伊利石含量在实验后也有所降低,为实验前的 97.6%,表明酸性水的淋滤也会对伊利石有微弱的溶蚀作用.相反,蒙脱石则在实验后含量有所上升,为实验前的 101.56%,可能是伊利石溶蚀后产生的各类离子再次沉淀出来而形成的二次矿物。

4 结论

本文主要利用窄缝槽物理模型装置模拟表层岩溶带系统土壤对 As(III)的吸附、解吸过程,并结合吸附动力学过程、地球化学模拟等手段进一步认识了吸附、解吸过程的影响因素与内在机制。

(1)从整体上看,研究区高含量砷污染物主要集中在地表以下 60 cm 深度范围内.该现象说明,降雨淋滤作用下,废渣中砷污染物被带入地表以下一定深度并滞留形成了相对稳定的次生污染源.

(2)吸附实验结果表明,以双常数方程拟合吸附量随时间变化过程最佳,表明模拟表层岩溶带系统土壤对 As(III)的吸附以扩散过程为主.基于地球化学模拟的吸附结果表明,研究区表层岩溶带土壤中针铁矿对 As(III)吸附过程贡献最大.

(3)在去离子水、酸溶液淋滤作用下,模拟表层岩溶带土壤均能对 As(III)有效解吸,相比吸附试验而言,解吸速率缓慢,这意味着表层岩溶带系统土壤一旦纳入砷污染物,耗时需更长以完全释放污染物.

(4)不同溶液淋滤作用下 As(III)的解吸有所差异.吸附动力学过程分析表明,酸溶液淋滤作用下,As(III)解吸过程更快达到平衡状态,更有利于 As(III)解吸,达到完全解吸时间更短.地球化学模拟结果表明酸溶液淋滤影响了土壤矿物组成,从而削弱其吸附能力.这意味着,酸雨影响下 As(III)在表层岩溶带滞留时间更短,岩溶地下水系统或地下河系统接受 As(III)污染风险愈高.

References

Chen, H. W., Liu, L., Peng, X. X., et al., 2012. Experiments of Factors Influencing Adsorption of As (V) in Water by Granite Red Soil. *Earth Science*, 37(2): 345–349 (in Chinese with English abstract).

Chen, Y. X., Li, L. Q., Zhang, J., 1998. Chemical Formations and Transfer of As in Bijiang River. *Nonferrous Metals*, 50(2): 108–114, 7 (in Chinese with English abstract).

Deng, Y. M., Wang, Y. X., Li, H. J., et al., 2015. Seasonal Variation of Arsenic Speciation in Shallow Groundwater from Endemic Arsenicosis Area in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 40(11): 1876–1886 (in Chinese with English abstract).

Gao, J., Zheng, T. L., Deng, Y. M., et al., 2017. Indigenous Iron-Reducing Bacteria and Their Impacts on Arsenic Release in Arsenic-Affected Aquifer in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 716–726 (in Chinese with English abstract).

Huang, S. B., Wang, Y. X., Liu, C. R., et al., 2013. Hydrochemical and Fluorescent Spectroscopic Evidences of Arsenic Mobilization in Groundwater. *Earth Science*, 38(5): 1091–1098 (in Chinese with English abstract).

Jiang, Y. Y., 2012. Analysis of Temporal-Spatial Variation Characteristics and Influencing Factors of Acid Rain in Guangxi during 2004–2011. *Journal of Guangxi*

Academy of Sciences, 28(4): 298–301 (in Chinese with English abstract).

Jiang, Z. C., 1998. Features of Epikarst Zone in South China and Formation Mechanism. *Tropical Geography*, 18(4): 322–326 (in Chinese with English abstract).

Lu, Z. J., Deng, Y. M., Du, Y., et al., 2017. EEMs Characteristics of Dissolved Organic Matter and Their Implication in High Arsenic Groundwater of Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 771–782 (in Chinese with English abstract).

Perrin, J., Jeannin, P. Y., Zwahlen, F., 2003. Epikarst Storage in a Karst Aquifer: A Conceptual Model Based on Isotopic Data, Milandre Test Site, Switzerland. *Journal of Hydrology*, 279(1): 106–124.

Qin, L. M., Huang, K. X., Wang, J., et al., 2011. Characteristics and Tendency of Acid Rain in Hechi City during 2005 to 2010. *Journal of Guangxi Academy of Sciences*, 27(2): 102–104 (in Chinese with English abstract).

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.

Smedley, P. L., Nicolli, H. B., Macdonald, D. M. J., et al., 2002. Hydrogeochemistry of Arsenic and Other Inorganic Constituents in Groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3): 259–284.

Su, C. L., Win, H. Wang, Y. X., et al., 2009. Arsenic Adsorption Behavior and Influence Factors in Sediments of Endemic Arsenicosis Areas from Datong Basin. *Geological Science and Technology Information*, 28(3): 120–126 (in Chinese with English abstract).

Wang, P., Wang, S. L., Liu, S. Q., et al., 2010. Occurrence, Speciation, Source and Geochemical Cycle of Arsenic. *Environmental Science and Technology*, 33(7): 90–97 (in Chinese with English abstract).

Williams, P. W., 2008. The Role of the Epikarst in Karst and Cave Hydrogeology: A Review. *International Journal of Speleology*, 37(1): 1–10.

Xiong, F., Gan, Y. Q., Duan, Y. H., 2015. Analysis of Relationship between Nitrogen and the Migration and Enrichment of Arsenic in Groundwater in the Jiangnan Plain. *Safety and Environmental Engineering*, 22(2): 39–43, 48 (in Chinese with English abstract).

Ying, Y. M., Xu, C. H., Li, H. H., et al., 2012. Studies on Adsorption of Arsenic Pollutants onto Sediments of the Yellow River Using Laboratory Static Experiments. *Research of Environmental Sciences*, 25(3): 352–356 (in Chinese with English abstract).

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*, 38 (4): 877—886 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, L.K., Yang, H., 2013. Transport Process of Arsenic in Karst Subterranean Stream and Analysis on the Influence Factors: A Case in Lihu Subterranean Stream of Nandan County, Guangxi. *Carsologica Sinica*, 32 (4): 377—383 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z.C., Chen, X., Cheng, Q.B., et al., 2011. Hydrogeology of Epikarst in Karst Mountains—A Case Study of the Chenqi Catchment. *Earth and Environment*, 39(1): 19—25 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, W.L., Chu, X.W., Dong, Y., et al., 2011. Aanalysis on Leakage Pollution Dispersion Type in Karst Aquifer—Taking the Waste Residue Site Pollution for Example. *Ground Water*, 33(2): 6—7, 14 (in Chinese with English abstract).
- Zou, S.Z., Yu, X.Y., Zhang, G.C., et al., 2012. Cross Action of Mn-Cr (VI) in Water-Soil-Rock System. *Earth Science*, 37(2): 289—293 (in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献**
- 湛宏伟, 柳林, 彭向训, 2012. 花岗岩母质红壤吸附水中砷(V)的影响因素试验. *地球科学*, 37(2): 345—349.
- 陈亚雄, 李柳琼, 张娟, 等, 1998. 泮江中砷的化学形态及其迁移转化规律. *有色金属*, 50(2): 108—114, 7.
- 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*, 40 (11): 1876—1886.
- 高杰, 郑天亮, 邓娅敏, 等, 2017. 江汉平原高砷地下水原位微生物的铁还原及其对砷释放的影响. *地球科学*, 42(5): 716—726.
- 黄爽兵, 王焰新, 刘昌蓉, 等, 2013. 含水层中砷活化迁移的水化学与 DOM 三维荧光证据. *地球科学*, 38 (5): 1091—1098.
- 蒋芸芸, 2012. 2004—2011 年广西酸雨时空变化特征及影响因素分析. *广西科学院学报*, 28(4): 298—301.
- 蒋忠诚, 1998. 中国南方表层岩溶带的特征及形成机理. *热带地理*, 18(4): 322—326.
- 鲁宗杰, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2017. 江汉平原高砷地下水中 DOM 三维荧光特征及其指示意义. *地球科学*, 42(5): 771—782.
- 覃柳妹, 黄奎贤, 王景, 等, 2011. 2005—2010 年河池市酸雨变化趋势和特征分析. *广西科学院学报*, 27 (2): 102—104.
- 苏春利, Win, H., 王焰新, 等, 2009. 大同盆地砷中毒病区沉积物中砷的吸附行为和影响因素分析. *地质科技情报*, 28(3): 120—126.
- 王萍, 王世亮, 刘少卿, 等, 2010. 砷的发生、形态、污染源及地球化学循环. *环境科学与技术*, 33(7): 90—97.
- 熊峰, 甘义群, 段艳华, 2015. 江汉平原地下水中氮素与砷迁移富集的相关性研究. *安全与环境工程*, 22 (2): 39—43, 48.
- 应一梅, 许春红, 李海华, 等, 2012. 黄河泥沙吸附砷污染物室内静态试验. *环境科学研究*, 25(3): 352—356.
- 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*, 38 (4): 877—886.
- 张连凯, 杨慧, 2013. 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. *中国岩溶*, 32 (4): 377—383.
- 张志才, 陈喜, 程勤波, 等, 2011. 喀斯特山体表层岩溶带水文地质特征分析——以陈旗小流域为例. *地球与环境*, 39 (1): 19—25.
- 赵伟丽, 褚学伟, 董毓, 等, 2011. 岩溶含水层渗漏污染弥散类型分析——以贵州废渣堆场污染为例. *地下水*, 33(2): 6—7, 14.
- 邹胜章, 于晓英, 张国臣, 等, 2012. Mn-Cr(VI)在岩溶水系统内的交互作用. *地球科学*, 37(2): 289—293.