

· 城市生态保护 ·

新疆奎屯河流域高砷、高氟地下水的分布特征

戴志鹏, 罗艳丽, 王翔

(新疆农业大学草业与环境科学学院, 新疆 乌鲁木齐 830052)

摘要: 以中国大陆第一个砷中毒病区新疆奎屯地区为研究区域, 测定了该地区95个水样中砷、氟的含量和主要化学因子。结果表明: 奎屯河地表水为低砷低氟水, 地下水中高砷水占61.36%, 高氟水占28.41%。该地区高砷高氟地下水主要分布在奎屯河流域下游的西北部和中北部。高砷、高氟岩石是奎屯河流域地下水中砷、氟的原生来源, 水文地质环境和强烈的蒸发使地下水中砷和氟逐渐富集, 地下水的碱性和还原环境有利于含水层中砷和氟的释放。

关键词: 地下水; 砷; 氟; 奎屯河流域; 分布特征

中图分类号: X523

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2019.04.016

Distribution Characteristics of High Arsenic and Fluorine in Groundwater of Kuitun River Basin in Xinjiang

DAI Zhipeng, LUO Yanli, WANG Xiang

(College of Grassland and Environmental Science, Xinjiang Agriculture University, Urumqi 830052, China)

Abstract: It was analyzed that the content of arsenic and fluorine and main chemical factors of 95 water samples in Kuitun River which was the first reported area with endemic arsenic poisoning disease identified in mainland China. The results show that the content of arsenic and fluorine were low in the surface water of Kuitun River. On the contrary, the contents of them were high in the groundwater of this area, which was 61.36% and 28.41% for arsenic and fluorine, respectively. The groundwater with high arsenic and fluorine mainly distribute in the northwest and north-central part of Kuitun River Basin. The arsenic and fluorine in ground water mainly come from strata or rock which contain highly elements of arsenic and fluorine. The hydro-geological environment and intensive evaporation gradually enriched arsenic and fluorine in the groundwater. In addition, alkaline and strong reduction environment in the groundwater were contributed to the release of arsenic and fluorine in the aquifer.

Keywords: Groundwater; Arsenic; Fluorine; Kuitun River Basin; Distribution Characteristics

CLC number: X523

砷(As)是一种毒性强、有致癌作用的类金属元素,对生态环境和人体健康有极大的危害。高砷地下水及其引起的地方性砷中毒一直是全球关注的热点科学问题之一^[1-4]。高砷地下水中同时出现高氟的现象非常普遍,如我国的河套平原、松嫩平原和大同盆地等^[5-7]。新疆奎屯垦区是中国大陆第一个地方性砷中毒病区,该地区地下水中也存在高氟的现象^[8-9]。文中以新疆奎屯河流域地下水为研究对象,通过实地调查、野外采样和室

内检测,分析该地区地下水中砷、氟的含量特点,查明高砷、高氟地下水的分布规律,揭示影响地下水高砷、高氟的水化学因子,旨在为科学指导地下水资源的合理开发利用及地方病的防治提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于奎屯河流域,地处新疆天山北坡

收稿日期: 2019-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41761097);新疆土壤与植物生态过程重点实验室资助。

作者简介: 戴志鹏(1994-),男,硕士研究生。研究方向:地下水监测与评价。E-mail:504038434@qq.com

通信作者: 罗艳丽(1977-),女,副教授,硕士生导师。研究方向:地下水监测与评价、环境污染治理。E-mail:429144963@qq.com

引用格式: 戴志鹏,罗艳丽,王翔. 新疆奎屯河流域高砷、高氟地下水的分布特征[J]. 环境保护科学,2019,45(4):81-86.

中部,距乌鲁木齐约 220 km,位于天山山脉的依连哈比尔尕山、婆罗科努山的北坡,准噶尔界山山脉的玛依尔力山和扎伊尔山的南坡,东部为玛纳斯河流域巴音沟河,西部为精河县内的托托河流域^[10]。奎屯河流域总体地形为南、北高,中北部低,东部高,西部低。研究区在大地质构造单元上处于准噶尔凹陷南侧,因处天山山前凹陷地带,区域地貌可划分为侵蚀剥蚀构造山地地貌和堆积平原两大地貌单元^[11]。研究区地处亚欧大陆腹地,远离海洋,干旱指数(蒸发量/降水量)为 5.4 ~ 6.0,属典型的大陆性干旱气候区。气候特点为夏季炎热,冬季寒冷,降水量少,蒸发量大,气候干燥,早晚温差大^[12]。

1.2 样品采集

对研究区地下水井的开采情况进行了系统调查,该区域开采水井井深多数在 200 ~ 300 m 之间,为深层承压水。以奎屯河地表水为对照,按照奎屯河流向,从山前补给区到河流冲击平原区选择有代表性的、已开采的地下水水井进行采样。共采集水样 95 个,其中地表水 7 个,地下水 88 个。采样点分布,见图 1。

严格按照有关规程规范采集样品,现场测定 pH 和 Eh。每个样点采集 2 瓶,1 瓶用优级纯硝酸酸化至 pH < 2 进行阳离子分析,另 1 瓶不做处理进行阴离子分析。水样中 As 用原子荧光法(PF3)测定;K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺用原子吸收法

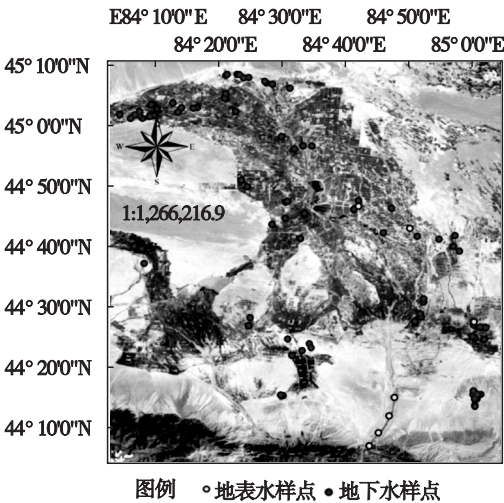


图 1 采样点分布图

(AA - 670) 测定;F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 用离子色谱法(ICS - 90)测定;HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 用双指示剂滴定法测定。

1.3 数据分析

用 Microsoft Excel 2010 和 SPSS17.0 对数据进行统计分析,采样点分布图和浓度分布图用 ArcGIS10.1 绘制,采用舒卡列夫分类法对地下水水化学类型进行分类。

2 结果与讨论

2.1 奎屯河流域地下水中砷、氟含量特征

新疆奎屯河流域水样中 As、F 含量统计特征,见表 1。

表 1 奎屯河流域水样中砷、氟含量统计特征

指标	水样类型	样点数/个	平均值/mg·L ⁻¹	最小值/mg·L ⁻¹	最大值/mg·L ⁻¹	标准差	变异系数
As	地表水	7	0.007	0.004	0.009	0.001	0.263
	地下水	88	0.057	0.002	0.400	0.078	1.368
F	地表水	7	0.053	0.046	0.067	0.007	0.132
	地下水	88	1.106	0.027	6.407	1.458	1.312

一般当水中 As 含量超过 WHO 的饮用水标准 0.01 mg/L 时,便可认为是高砷水^[13]。从表 1 可以看出,奎屯河地表水 As 含量范围在 0.004 ~ 0.009 mg/L,符合 WHO 的饮用水标准,为低砷水。该区域地下水 As 含量范围在 0.002 ~ 0.400 mg/L,均值为 0.057 mg/L,约是 WHO 和我国饮用水标准

(As ≤ 0.01 mg/L)^[14] 的 6 倍。88 个地下水样点中有 61.36% As 含量超出我国饮用水标准,20.45% As 含量超出我国农田灌溉水标准(As ≤ 0.1 mg/L)^[15]。我国 F 的饮用水标准为 1 mg/L (GB5749—2006),该区域地表水样品中 F 含量均未超标,地下水样品中有 28.41% F 含量超出

1 mg/L,14.77%的地下水样 F 含量超出我国农田灌溉水标准($F \leq 3.0$ mg/L)。奎屯河流域地表水为低砷低氟水,地下水中 As 和 F 的变异系数均高于 1,浓度变化较大,既有低砷低氟水,也有高砷高氟水。

2.2 奎屯河流域地下水中砷、氟的分布特征

按照国家饮用水分类标准,对奎屯河流域地下水中的 As 和 F 进行了质量分类。地下水中砷浓度的分布,见图 2。

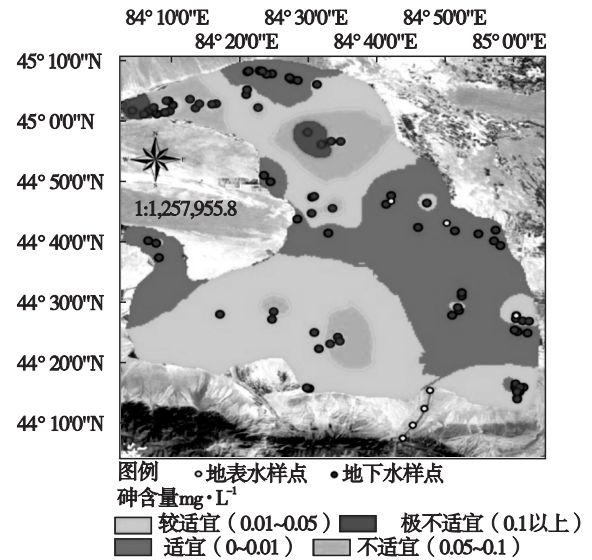


图2 奎屯河流域地下水中砷浓度的分布

由图 2 可见,该地区地下水中砷浓度从山前补给区到河流冲击平原区逐渐升高,主要分布在奎屯河下游区域。As > 0.1 mg/L 的极不适宜区主要集中在奎屯河流域下游的西北部和中北部。奎屯河流域总体地形为南、北高,中北部低,东部高,西部低。可以看出,地下水中砷浓度是从地势高的地区向地势低的地区逐渐升高。

地下水井中砷含量和海拔高度做相关性分析发现:采样点海拔高度与地下水中砷浓度呈现极显著负相关($p < 0.01$)。超出 0.1 mg/L 的样点主要集中在海拔 300 m 以下的地区,海拔在 300 m 以上的样点,地下水中砷浓度较低,见图 3。

由图 4 可见,该地区地下水中氟浓度分布与砷的分布基本一致,高氟地下水也主要分布在奎屯河流域下游的西北部和中北部,中南部也有部分区域。

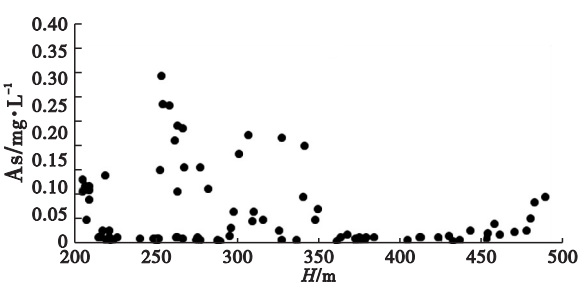


图3 采样点海拔高度(H)与地下水中砷浓度关系
地下水中氟浓度的分布情况,见图 4。

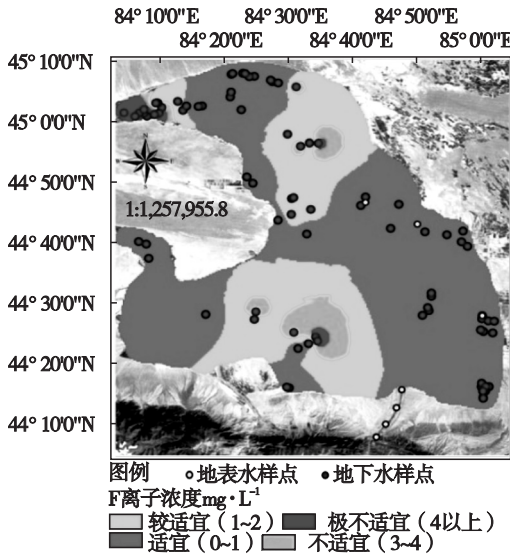


图4 奎屯河流域地下水中氟浓度的分布

地下水井中氟含量和海拔高度也呈现出极显著负相关($P < 0.01$),氟浓度超出 3.0 mg/L 的样点也主要集中在海拔 300 m 以下的地区,见图 5。

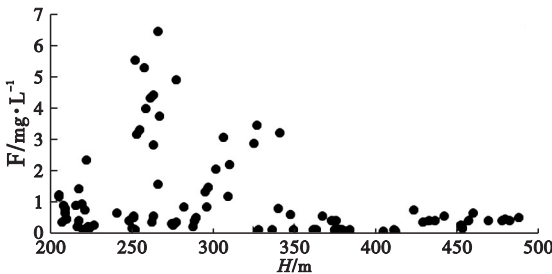


图5 采样点海拔高度(H)与地下水中 F 浓度关系

2.3 高砷、氟地下水水化学环境特征

奎屯河流域地下水水化学参数统计特征,见表 2。

由表 2 可知,该地区地下水中 pH 的均值为 8.35,整体呈弱碱性、碱性环境;地下水的 Eh 平均值为负值,显示出较强的还原性。按舒卡列夫分类方法对研究区地下水水化学类型分类,该区地

表 2 奎屯河流域地下水水化学参数统计

指标	样点数/个	平均值	最大值	最小值	标准差	变异系数
pH	88	8.35	9.82	7.10	0.61	0.07
Eh/mV	88	-51.63	23.90	-124.30	33.88	-0.65
Na ⁺ /mg·L ⁻¹	88	280.96	1439.78	3.57	305.66	1.08
K ⁺ /mg·L ⁻¹	88	0.56	8.03	-	1.38	2.46
Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	88	82.00	564.20	-	118.36	1.44
Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	88	18.55	263.48	-	30.58	1.64
Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	88	253.94	2 281.97	-	435.07	1.71
HCO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	88	90.31	550.32	1.80	103.15	1.14
CO ₃ ²⁻ /mg·L ⁻¹	88	8.74	74.41	-	15.84	1.81
SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	88	468.11	1 368.00	-	347.72	0.74

注：- 为未检出。

下水的水化学类型多为 Na - SO₄、Na - HCO₃ 和 Na - HCO₃ + SO₄ 型。地下水中的优势阳离子为 Na⁺、Ca²⁺ 和 K⁺ 浓度较低。地下水中优势阴离子为 SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻，个别样点 Cl⁻ 浓度非常高。从变异系数看，各离子浓度变异系数较大，表明水

样中各离子浓度变化较大。

进行相关性分析，可以衡量各离子之间的密切程度，分析各离子之间是否具有相同的来源。将地下水的水化学参数进行相关性分析，结果见表 3。

表 3 奎屯河流域地下水水化学参数的相关性

指标	As	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ²⁻	CO ₃ ³⁻	SO ₄ ²⁻	pH	Eh
As	1	-0.26**	-0.16	-0.24*	-0.06	0.69**	-0.18	0.46**	0.32**	-0.41**	0.59**	-0.63**
Na ⁺		1	-0.22*	0.21*	0.13	-0.32**	0.84**	-0.63**	0.01	0.66**	-0.17	0.43**
K ⁺			1	0.21*	0.17	-0.21*	-0.16	0.32**	-0.18*	-0.18*	-0.39**	0.18*
Ca ²⁺				1	0.55**	-0.30**	0.48**	-0.21*	-0.09	0.50**	-0.54**	0.59**
Mg ²⁺					1	-0.12	0.43**	-0.01	-0.04	0.25*	-0.25**	0.25**
F ⁻						1	-0.20	0.50**	0.27*	-0.49**	0.64**	-0.71**
Cl ⁻							1	-0.39**	-0.058	0.46**	-0.25**	0.40**
HCO ₃ ⁻								1	-0.094	-0.76**	0.12	-0.44**
CO ₃ ²⁻									1	-0.01	0.54**	-0.45**
SO ₄ ²⁻										1	-0.38**	0.68**
pH											1	-0.89**
Eh												1

注：* 和 ** 分别表示显著 (P < 0.05) 和极显著水平 (P < 0.01)。

由表 3 可知，该区域地下水中 As 和 F⁻ 呈极显著正相关，说明该区域地下水中 As 和 F⁻ 可能具有相同的来源。它们都与 pH 和 Eh 呈极显著相关，表明地下水的酸碱性和氧化还原环境对 As 和 F 有较大的影响。地下水的各种离子中，As 和 F 均与阴离子中的 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 呈极显著正相

关，与阳离子中的 Ca²⁺ 和 Na⁺、阴离子中的 SO₄²⁻ 呈极显著负相关。与阳离子中的 K⁺ 和 Mg²⁺、阴离子中的 Cl⁻ 没有呈现相关性。

3 讨论

我国高砷地下水主要存在于两类地区，一类

是内陆盆地,主要分布在干旱半干旱地区^[16-17],如内蒙古河套平原、山西大同盆地、宁夏银川平原、吉林松嫩平原;另一类是河流三角洲,主要分布在亚热带季风气候区,如珠江三角洲、长江三角洲、汉江平原^[18]。新疆奎屯河流域属于典型的大陆性干旱气候,地形地貌和气候特征均与河套平原等内陆盆地地区相似。

3.1 地下水中砷、氟的来源

地下水中砷和氟的来源一般有天然源与人为源两个方面。奎屯河流域高砷高氟地下水主要分布在200~300 m的深层承压含水层中,人为活动直接造成深层地下水较大面积污染的可能性不大,因此该地区地下水中砷和氟主要来自于天然源。天然源主要是由于自然环境条件的变化使得矿物中的元素释放以及固定在岩石上的元素解吸而进入地下水中。

奎屯河流域南、北山地的主体由古生界构成,前山带中生界和新生界发育,平原区广泛被第四系覆盖。从古生代奥陶纪到新生代各时期地层都有较广泛出露。中生界以前岩层为中深变质岩系及浅变质岩系,主要分布在山麓地区;新生界为较软弱或松散岩系,主要分布在前山和平原地区。太古代变质岩、片岩、花岗片麻岩等均为富砷、氟岩石^[19-21],因此认为高砷、高氟岩石是奎屯河流域地下水砷、氟的原生来源。奎屯地区在第四纪时期各个阶段一直处于沉积地带的中心区域,形成了以泥质、粘土质为主的深厚沉积层。在长期的地质作用中沉积物的不断堆积过程为地下水带来了丰富的砷、氟元素。

3.2 水文地质特征

文献[22]研究表明,造山带与河流、湖泊、海洋等沉积环境相结合,可以为地下水中的高砷高氟提供有利的地质环境。我国内蒙古河套平原、山西大同盆地、宁夏银川平原和吉林松嫩平原均为断陷盆地,冲积、湖积地层。奎屯地区属天山山麓庞大的山前冲击平原的一部分,在奎屯河、四棵河、古尔图河的洪积冲积平原上,为断陷盆地,河流冲积地层。

由于该地区沉积层深厚,导致该区域地下径

流更替较为缓慢,最终地下水长期在该区滞留,相对封闭的水文地质条件使地下水中的元素富集而不能迅速流失,这也为砷和氟在地下水中的富集提供了一定的水文地质条件,强烈的蒸发可以使地下水中的砷和氟进一步浓缩。奎屯河地势南高北低,地下径流由南向北流淌,最后在地势最低处汇聚,地下水中砷和氟的浓度与地势极显著相关,高砷、高氟地下水主要集中在地势最低的区域,表明该地区地下水中的砷和氟是在地下径流流动过程中逐渐累积升高的。

3.3 释放机理

该区域地下水中As和F⁻均与pH和Eh呈极显著相关,表明地下水的酸碱性和氧化还原环境对As和F有较大的影响。在碱性环境中,大部分矿物的表面带负电荷,表面带正电荷的矿物(含铁矿物)数量降低,导致其对以阴离子形式存在的As吸附性能降低,从而引起As的解吸附^[23-25]。同时,碱性环境中也有利于含氟矿物中可交换的氟离子被水中的羟基置换,释放到地下水中。一般认为在还原环境中,Fe/Mn氧化物矿物被还原,生成溶解态的Fe²⁺/Mn²⁺进入地下水中,同时吸附在矿物上的砷被释放到水中^[26]。F⁻与Ca²⁺呈极显著负相关,CaF₂溶解平衡是控制地下水中氟含量变化的主要因素,高氟地下水的水化学类型多为Na-HCO₃型水,高浓度的HCO₃⁻可交换出吸附于土壤胶体中的氟。该地区地下水高砷高氟的释放机理还有待进一步深入研究。

4 结论

(1)奎屯河地表水As和F含量均符合饮用水标准,为低砷低氟水。奎屯河流域地下水As含量范围在0.002~0.400 mg/L,均值为0.057 mg/L;地下水F含量范围在0.027~6.407 mg/L,均值为1.106 mg/L,有一定面积的高砷高氟水。

(2)该地区地下水中高砷和高氟的分布主要集中在奎屯河流域下游的西北部和中北部,从地势高的地区向地势低的地区逐渐升高,主要集中在海拔300 m以下的地区,与采样点海拔高度呈极显著负相关。

(3)高砷、高氟岩石是奎屯河流域地下水砷、氟的原生来源,奎屯河流域的水文地质和气候特点使该地区地下水中砷和氟逐渐富集,主要受 pH 和 Eh 的影响,与 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 呈极显著正相关,与 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 SO_4^{2-} 呈极显著负相关。

参 考 文 献

[1] 韩 颖,张宏民,张永峰,等. 大同盆地地下水高砷、氟、碘分布规律与成因分析及质量区划[J]. 中国地质调查,2017,4(1):57-68.

[2] FENDORF S, MICHAEL HA, VAN GEEN A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia [J]. Science, 2010, 328: 1123-1127.

[3] 刘文浩,熊永兰,郑军卫,等. 基于高被引论文的国际地下水研究态势分析[J]. 世界科技研究与发展,2017,39(1):75-83.

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

[5] 刘文波. 河套平原地下水化学特征研究[D]. 北京:中国地质大学,2015.

[6] 杨进生,李巨芬,王 宇,等. 大同盆地高砷、高氟水形成环境遥感影像分析[J]. 遥感信息,2008(3):87-91.

[7] 邵智武. 松嫩平原地下水氟、砷的富集规律及影响因素研究[D]. 长春:吉林大学,2009.

[8] 罗艳丽,李 晶,蒋平安,等. 新疆高砷地区地下水水化学特征及其成因分析[J]. 干旱区资源与环境,2017,31(8):116-121.

[9] 李 晶,罗艳丽,余艳华. 新疆奎屯垦区地下水砷-氟复合污染及成因初探[J]. 环境保护科学,2016,42(2):124-128.

[10] 张国庆. 奎屯河流域缺水期的最小需小流量及水资源调度补偿机制研究[D]. 乌鲁木齐:新疆农业大学,2010.

[11] 葛国际. 乌苏市平原区水文地质条件简析[J]. 地下水,2016,38(2):176-178.

[12] 周宏春. 干旱区准噶尔盆地西南缘地下水系统和悬河补给研究[D]. 北京:中国地质科学院,1992.

[13] 贾永锋. 内蒙河套盆地西部高盐高砷地下水成因探究及反应热力学模拟[D]. 北京:中国地质大学,2015.

[14] 国家卫生部,国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准:GB 5749-2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

[15] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会. 农田灌溉水质标准:GB5084-2005[S]. 北京:中国标准出版社,2005.

[16] 郭华明,郭 琦,贾永锋,等. 中国不同区域高砷地下水化学特征及形成过程[J]. 地球科学与环境学报,2013,35(3):83-96.

[17] 韩双宝,张福存,张 徽,等. 中国北方高砷地下水分布特征及成因分析[J]. 中国地质,2010,37(3):748-753.

[18] 高存荣,冯翠娥,刘文波,等. 地壳表层砷的循环与污染地下水模式[J]. 地球学报,2014,35(6):741-750.

[19] 杨进生,李巨芬,王 宇,等. 大同盆地高砷、高氟水形成环境遥感影像分析[J]. 遥感信息,2008(3):87-91.

[20] 王敬华,赵伦山,吴悦斌. 山西山阴、应县一带砷中毒区砷的环境地球化学研究[J]. 现代地质,1998,12(2):94-99.

[21] 王陷新,郭华明,阎世龙,等. 浅层孔隙地下水系统环境演化及污染敏感性研究[M]. 北京:科学出版社,2004.

[22] MANOUCHEHR A., KIM M., KARIM C A., et al. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 3662-3668.

[23] NICOLLI H B, BUNDSCHUH J, GARCIA J W, et al. Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwater from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates-Evidence from the Chaco-Pampean plain(Argentina) [J]. Water Research, 2010, 44: 5589-5604.

[24] VINSON D S, MCLINTOSH J C, DWYER G S. Arsenic and other oxyanion-forming trace elements in an alluvial basin aquifer: Evaluating sources and mobilization by isotopic tracers(Sr, B, S, O, H, Ra) [J]. Applied Geochemistry, 2011, 26: 1364-1376.

[25] 郭华明,倪 萍,贾永锋,等. 原生高砷地下水的类型、化学特征及成因[J]. 地学前缘,2014,21(4):1-12.

[26] 朱 巍,苏小四,唐 雯,等. 松嫩平原地下水中氟、砷含量及其水化学影响因素[J]. 南水北调与水利科技,2015,13(3):553-556.