

DOI: 10.13476/j.cnki.nsbdtqk.2021.0014

曹文庚,董秋瑶,谭俊,等.河套盆地晚更新世以来黄河改道对高砷地下水分布的控制机制[J].南水北调与水利科技(中英文),2021,19(1):140-150. CAO W G, DONG Q Y, TAN J, et al. Mechanism of Yellow River diversion in controlling high arsenic groundwater distribution since Late Pleistocene[J]. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 2021, 19(1): 140-150. (in Chinese)

河套盆地晚更新世以来黄河改道 对高砷地下水分布的控制机制

曹文庚^{1,2}, 董秋瑶^{1,2}, 谭俊³, 高媛媛⁴, 赵瑞科⁵

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061; 2. 中国地质科学院第四纪年代学与环境地质演变重点实验室, 石家庄 050061; 3. 河北省地质矿产开发局勘查技术信息中心, 石家庄 050000; 4. 水利部南水北调规划设计管理局, 北京 100038; 5. 河北省地矿局第九地质大队, 河北 邢台 054000)

摘要: 针对河套盆地开展了历时多年的水文地质环境地质调查, 利用采集的 298 组浅层地下水样品以及收集并甄选的 382 个水文地质钻孔记录分析发现: 河套盆地内 95% 的高砷地下水(As 质量浓度 > 10 μg/L) 集中在黄河决口、改道形成的古河道影响带及黄河决口扇裙带。其中, 盆地南部首次发现了较为集中的高砷地下水, 其分布范围与黄河北岸的晚更新世以来黄河决口、改道形成的 4 个大型决口扇, 在空间上有着良好的对应关系。黄河古河道带及决口扇裙带表现为较强的还原环境及蒸发浓缩作用以及较弱的地表水补给强度。受 pH 值、含铁氧化物的还原性溶解等因素影响, 决口扇裙带浅层地下水中砷的含量略低于平原中部黄河古河道带。结果表明: 黄河古河道带及决口扇裙带特定的沉积环境控制着地下水的水文地球化学过程, 进而对高砷地下水的分布具有决定性的作用。

关键词: 高砷地下水; 黄河改道; 决口扇; 沉积环境; 河套盆地; 离子比

中图分类号: TV 211 文献标志码: A 开放科学(资源服务)标志码(OSID):



高砷地下水分布在全球多个国家和地区, 4000 多万人的饮水中砷质量浓度大于 50 μg/L, 我国内蒙古河套盆地也属于高砷暴露区, 饮水型地方性砷中毒患病率达 15.54%^[1], 其成因受到科学界的高度关注。以往的研究发现, 河套盆地高砷地下水主要集中分布于狼山-色尔腾山山前盆地中部地势低洼的地区, 但其分布规律表现为高度的不均匀性^[2-3], 同一村子相邻数十米的同深度地下水井中砷含量差别达到数百倍, 局部区域地下水的砷质量浓度范围从 < 1 μg/L 逐渐升高到 1480 μg/L^[2, 4-10]。目前的研究成果普遍认同地形、地貌、沉积学的差别是造成砷含量空间分布“不规律性”的主要原因^[7], 高砷地下水分布的地区能与某些特定的地层结构、

沉积环境很好地吻合^[11]。

来自于各种研究^[11]的数据证实, 原生砷污染最严重的含水层是现代洪积平原下的冲积层, 较老的上新一早更新世含水层中的地下水砷质量浓度较低。高砷地下水的分布与古黄河改道、泛滥形成的浅湖相、沼泽相以及洼地相沉积环境有关^[12-13], 浅湖相、沼泽相以及洼地相沉积物中富含的有机质可以促进砷、铁的微生物还原溶解^[14], 即有机物-微生物协同作用下铁氧化物矿物的异化还原以及伴随的 As(Ⅴ) 异化还原, 从而与矿物结合的砷随铁的还原溶解被活化而迁移到地下水中^[15], 形成 As(Ⅲ) 为主毒性很强的高砷地下水。

本次工作利用采集于河套盆地的 499 组地下水

收稿日期: 2020-03-15 修回日期: 2020-07-10 网络出版时间: 2020-08-13

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1430.TV.20200813.1015.002.html>

基金项目: 国家自然科学基金(41972262); 国家地质调查项目(DD20190336; DD20160630)

作者简介: 曹文庚(1985—), 男, 山东禹城人, 副研究员, 博士, 主要从事水文地球化学、水文地质及水资源研究。E-mail: 281084632@qq.com

通信作者: 董秋瑶(1984—), 女, 高级工程师, 主要是从事水文地质研究。E-mail: 64965341@qq.com

样品,依据河道相砂砾石、砂层的分布恢复晚更新世(Q₃)—全新世(Q₄)河套盆地黄河河道变迁的沉积环境,针对不同沉积环境的岩相组合特征以及水化学特征,探讨黄河决口、改道与高砷地下水的空间分布规律、黄河决口改道对高砷地下水形成的影响机制、不同沉积环境地下水中砷的富集因素,从而可以进一步丰富原生高砷地下水成因机制的理论体系。

1 研究区概况

河套盆地位于内蒙古中部,东临内蒙古第二大淡水湖乌梁素海,西至乌兰布和沙漠,南临库布齐沙漠、鄂尔多斯高原,北靠狼山-色尔腾山(阴山山脉)。行政区属巴彦淖尔市,面积1.2万km²。黄河从西向东流经盆地南缘:北岸宽40~75 km,直抵狼山山前;南岸宽2~8 km,沿断裂与鄂尔多斯高平原相连,是内蒙古自治区最古老的灌溉区,具有悠久的农业生产历史。河套盆地呈扇形向西南、东南方向展开,地形北部由北向南倾斜,南部微有由西南向东北方向倾斜。盆地内砂土集中分布区也多有沙丘与风蚀坑伴生现象,风蚀坑因潜水位升高多已储水成“海子”。

盆地内降水量的季节分配不均,多年平均降水量169.4 mm,70%集中于6—9月,年平均蒸发量达2328.9 mm。盆地内黄河干流长345 km,多年平均过境水径流量315亿m³,黄河入盆地后,坡度变小、水流平稳、河道落淤、浅滩弯道迭出、平面摆动较大,虽地处中上游,却具下游河床特征。平水期一般水面宽400~1800 m、水深2~6 m、流速0.8~1.8 m/s。盆地内湖泊众多,成因类型多为古河床洼地、风蚀坑洼地由黄灌区注水或地下潜水出露形成。其中乌梁素海面积最大,为古黄河改道后形成的河迹湖,水面29.3 km²,平均水深0.7 m,目前为河套盆地黄灌区排退水、山洪水的容泄区。

河套盆地广泛分布着上更新统至全新统(Q₃₊₄)潜水-半承压水含水层,由于潜水及半承压水之间无稳定隔水层,地下水位埋深基本一致,统称为浅层地下水,高砷地下水主要分布在此含水层中,是本次研究的主要对象。浅层含水层岩性为由湖积相向冲积湖积过渡的中细砂、细砂和粉细砂,局部有含砾中粗砂。含水层顶板埋深一般小于20 m。水平方向,含水层具有明显的分带性。由于盆地内的凹陷深度自东向西,由南向北加大,含水层厚度沿此方向增厚:由东部60~80 m向西增至150~240 m;由南部隆起区20~60 m向北部增至100~200 m。盆地西北部,杭锦后旗以北的区域是盆地的凹陷沉积中心,

含水层厚度最大,据目前钻孔揭露最大含水层厚度为238 m。盆地内浅层地下水水位埋深,除阴山山前冲洪积扇裙带水位埋深大于5 m外,盆地大部分地区地下水位埋深在5 m以内。地下水的多年动态变化规律主要受到黄河水灌溉的影响,地下水运移以垂向入渗为主,侧向径流微弱。

河套盆地地貌的形成就是地质构造与本区黄河改造的产物,地貌的形成与黄河改道以及几个大型决口扇有着重要的关系^[16-17]。晚更新世之前,受新构造运动的控制,盆地大幅度沉降,形成一个较大的新生代断陷盆地,古地理上为内陆湖盆,是古吉兰太湖的主体部分^[16,18]。湖水主要补充源为现今黄河上游,其次为周边的阴山山区、鄂尔多斯台地的沟谷水流。随着气候的变干旱,长期的湖积环境逐渐趋于结束,至晚更新世,湖水趋于萎缩,黄河开始形成,逐渐过渡为冲积湖积层和冲积层(Q₃)。黄河的形成及多次变迁改道对本区自晚更新世晚期至全新世时间段内的沉积物颗粒大小和分布有着明显的控制作用。

2 样品采集及分析

2015年6月及2016年5月在河套盆地开展了针对高砷地下水问题的水文地质、环境地质调查工作,采集浅层地下水样品298组,井深5~100 m,(山前冲洪积扇井深多在80~100 m,平原中部一般都小于30 m,样品采集深度以采样井深滤水管中间位置的深度为准),样品采集深度基本都控制在上更新统含水层。盆地内各沉积环境分区样品采集数量及位置见图1。

样品采集项目包括:全分析、微量元素、As价态分析、Fe价态分析。采样前测地下水水位,清洗井孔,抽出大于井孔储水量3倍以上的水量(对于常用且日用水量较大的井直接抽水取样,无洗井),在pH值等现场测试指标稳定后进行样品采集。其中,砷样品采集使用预先清洗的25 mL高密度聚乙烯棕色采样瓶,采集水样时,需滴加1 mL浓HCl,将水样酸化至pH小于2。所有样品均保存在4℃冷藏箱中,7日之内送回实验室测试分析。现场测试指标主要包括:水温、pH值、电导率(EC)、溶解性总固体(TDS)。

本项目样品测试工作由中国地质科学院水文地质环境地质研究所及河北地质大学完成。测试环境温度23℃,湿度50%,水样检验方法、测试精度及误差范围均依据《地下水水质检验方法》(DZ/T 0064—1993)。分析地下水样时,加5%的重复样,所有重复样品的误差小于5%。

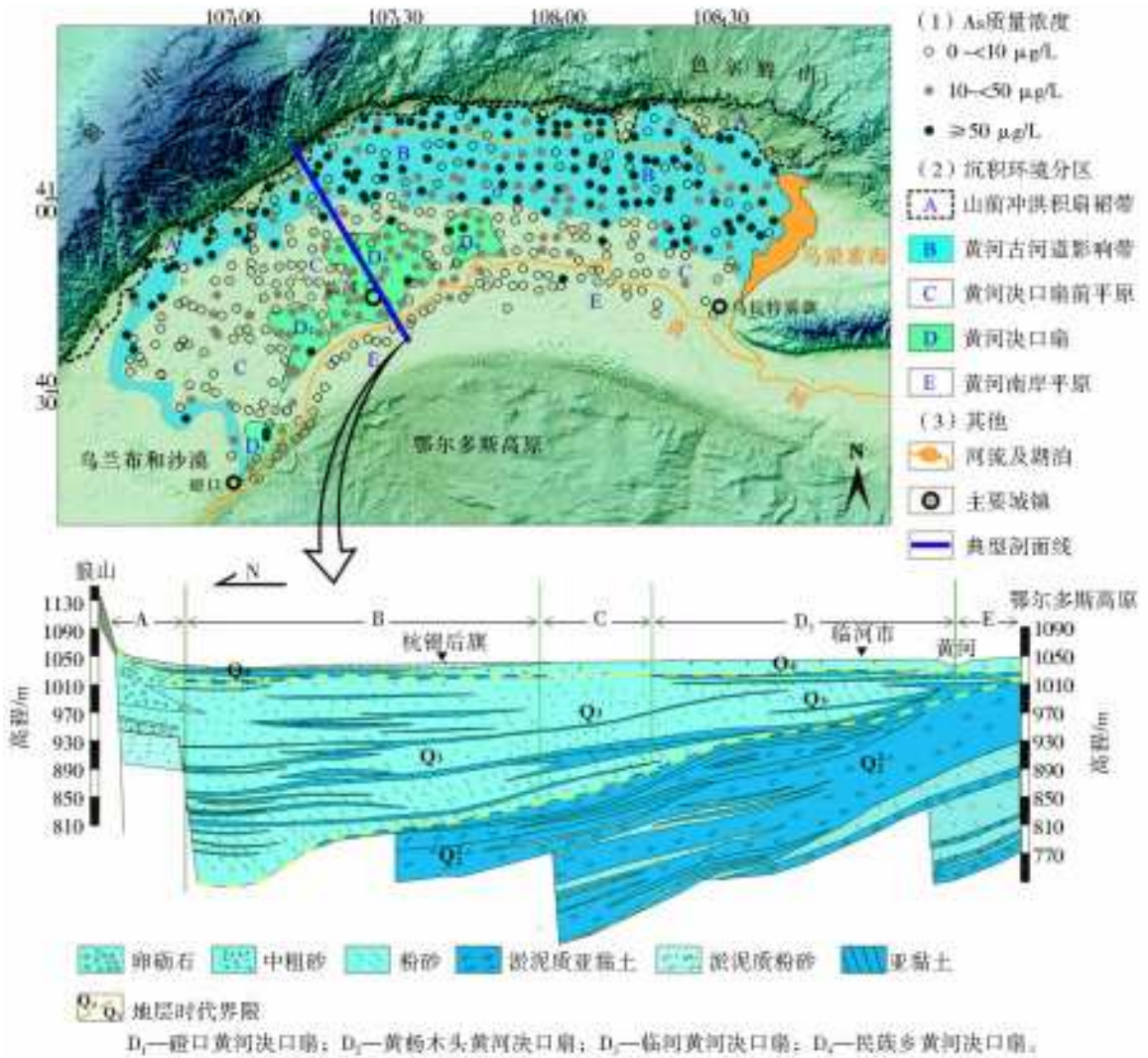


Fig. 1 The lithofacies paleogeography of Hetao basin since Late Pleistocene

3 结果及分析

3.1 不同沉积环境地下水化学特征

利用箱图可以对区内不同沉积环境地下水特征进行有效统计分析^[19]。河套盆地北缘的狼山-色尔腾山山前冲洪积扇裙带(A)受到构造的控制,冲洪积物基本不发育或发育较少。地下水主要接受狼山、色尔腾山区侧向径流补给及大气降水补给,相比盆地内其他沉积环境区域,主要离子质量浓度相对较低,其中 Na⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、Cl⁻ 质量浓度为全区最低,中值分别为 168.3、43.71、299.5 及 120.8 mg/L,仅 Ca²⁺、SO₄²⁻ 质量浓度相对较高,中值分别为 78.21、239 mg/L(图 2)。As、Fe 及 TDS 质量浓度的中值为全区最低,分别为 2.08 μg/L 及 0.06 mg/L,而 NO₃⁻ 质量浓度为全区最高,中值达到 28.4 mg/L(图 3)。

盆地中部黄河古河道影响带,除 SO₄²⁻ 为沉积环境分区中最低(中值 235.8 mg/L),其他主要阴阳离子质量浓度相对较高,其中 HCO₃⁻ 及 Cl⁻ 中值达

到 325.2 mg/L 及 495.9 mg/L。地下水中 As 和 Fe 的质量浓度为全区最大,中值达到 73.92 μg/L 及 1.6 mg/L,表明高 As 地下水的形成与 Fe 有着密切的关系(图 3)。

黄河北岸的 4 个大型决口扇(D₁ 至 D₄)地下水化学特征基本相似,且与黄河水组分为最接近,说明决口扇地下水主要受到黄河水混合作用的影响。自西端最先形成的磴口决口扇至东端最晚形成的民族乡决口扇,扇体内各主要离子质量浓度都有逐渐增大的趋势,其中 Na⁺、Cl⁻ 增幅最为明显(图 2),说明后期形成的决口扇比前期对地下水溶质的富集作用更强,TDS 中值质量浓度由 908 mg/L 增加到 2060.5 mg/L(图 2),地下水的浓缩作用更强,更新能力更差。决口扇裙带 As、Fe 质量浓度较高,而 NO₃⁻ 质量浓度及地下水温度为全区最低。4 个决口扇地下水 As 的质量浓度相对接近,中值质量浓度分别为 33.28、21.65、23.43、23.60 μg/L; Fe 的质量浓度表现出逐渐上升的趋势,中值由磴口决口扇的 0.6 mg/L 至民族乡决口扇增大至 2.5 mg/L。

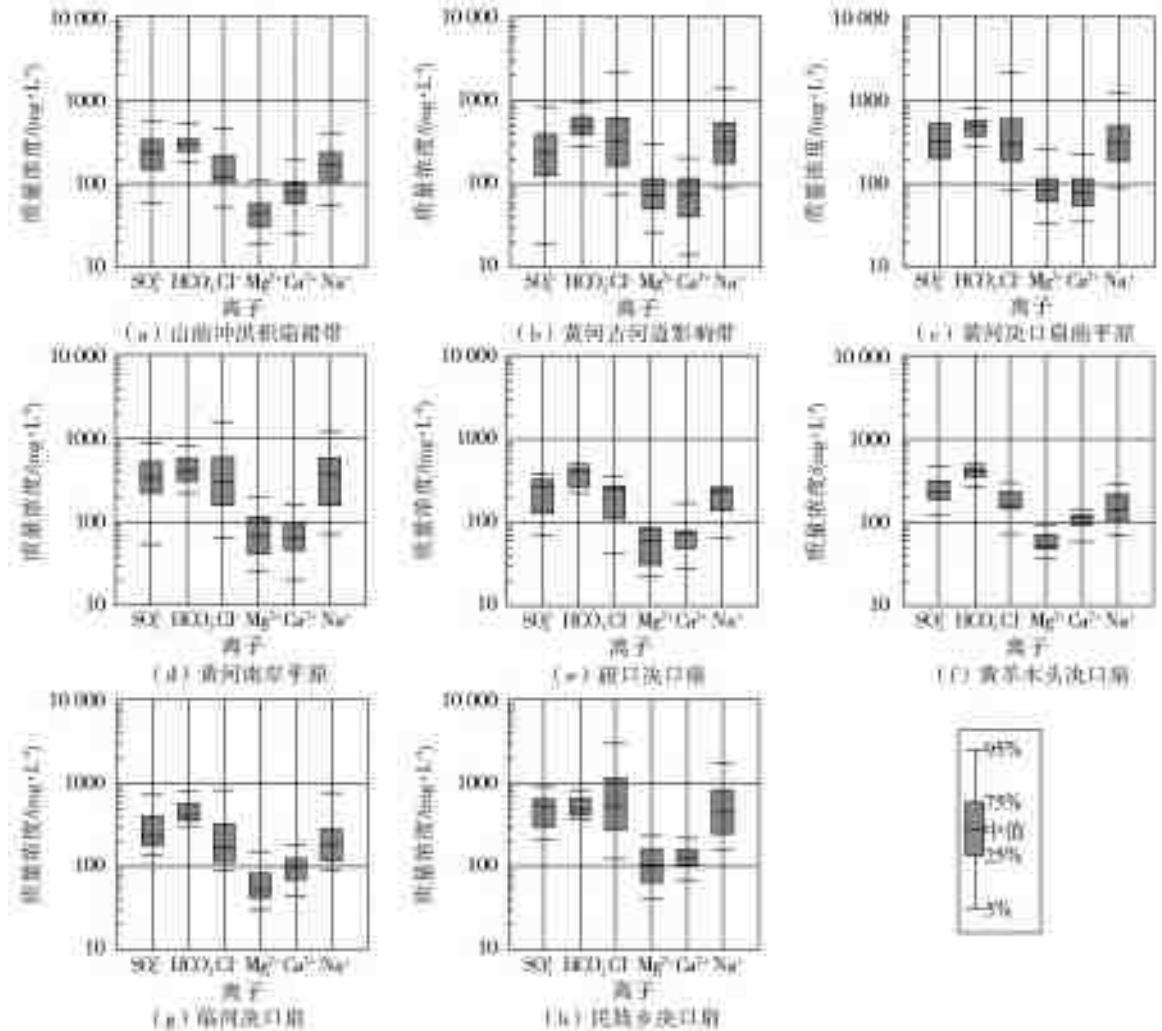


图2 各沉积环境分区浅层地下水主要化学组分箱图

Fig. 2 Main chemical component box plot of lithofacies paleogeographical divisions in Hetao basin

在黄河决口扇群带与黄河古河道影响带之间为黄河决口扇前冲积平原, 沉积环境表现为从无槽泛流向浅床河谷过度。其中 Na^+ 、 Cl^- 质量浓度基本与黄河古河道带接近, 但明显高于黄河决口扇裙带, 中值达到 317.8、301.9 mg/L, 而 SO_4^{2-} 恰好相反(图2), 其质量浓度与黄河决口扇群带接近, 而明显高于黄河古河道带。地下水 As、Fe 的质量浓度相对较低, 中值分别为 1.72 $\mu\text{g/L}$ 、0.02 mg/L(图3)。黄河南岸平原内地下水组分特征明显区别于盆地其他沉积环境分区, Ca^{2+} 质量浓度为全区最低, 中值为 62.54 mg/L(图2), Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 质量浓度高于受黄河水补给的决口扇地区, As、Fe 的质量浓度也相对较低, 中值仅为 1.93 $\mu\text{g/L}$ 、0.36 mg/L, 地下水温度为全区最高, 推测为受到黄河水补给影响(图3)。

3.2 不同沉积环境地下水中砷的空间分布特征

高砷地下水空间分布的变异性一直是研究的难点。本次研究通过建立河套盆地黄河演化的古地理图, 结合在全区采集的 499 个地下水样点, 发现高砷

地下水(依据世界卫生组织饮用水水质准则, As 质量浓度 > 10 $\mu\text{g/L}$ 为高砷地下水)^[22] 的空间分布范围与沉积环境、含水层年代有着极高的空间一致性。

水平方向上, 河套盆地内黄河古河道影响带地下水 As 质量浓度超过 10 $\mu\text{g/L}$ ^[22] 的范围最大, 超标率达到 80% 以上; 黄河决口扇(D₁至D₄)地下水 As 质量浓度超过 10 $\mu\text{g/L}$ 占 95% 以上, 其中黄羊木头决口扇砷超标率达到 100%; 山前冲洪积扇裙带及黄河南岸平原无高砷地下水存在(As 质量浓度 < 10 $\mu\text{g/L}$), 盆地中部的黄河决口扇前平原地下水中 As 质量浓度超过 10 $\mu\text{g/L}$ 的地下水样点小于 5%(图3)。

垂向上, 整个盆地范围内, 高砷地下水(As 质量浓度 > 10 $\mu\text{g/L}$) 主要赋存在 10~30 m 深的上更新统下段(Q₃²) 含水层中, 而 0~10 m 范围内的全新世含水层几乎无高砷地下水。大于 30 m 的上更新统上段含水层(Q₃¹) 的地下水井, As 的分布受到沉积环境的影响较大, 高砷地下水主要分布于黄河古河道带中, 超标率达到了 100%; 低砷地下水(As 质

量浓度 < 10 μg/L 分布于山前冲积扇裙带及黄河决口扇前冲积平原。黄河南岸平原井深主要集中在 5~ 15 m 范围内,且几乎无高砷地下水。黄河北

岸的 4 个大型决口扇(D₁ 至 D₄)井深大多在 10~ 20 m,砷的质量浓度基本在 10~ 50 μg/L,平均质量浓度低于黄河古河道带浅层地下水(图 4)。

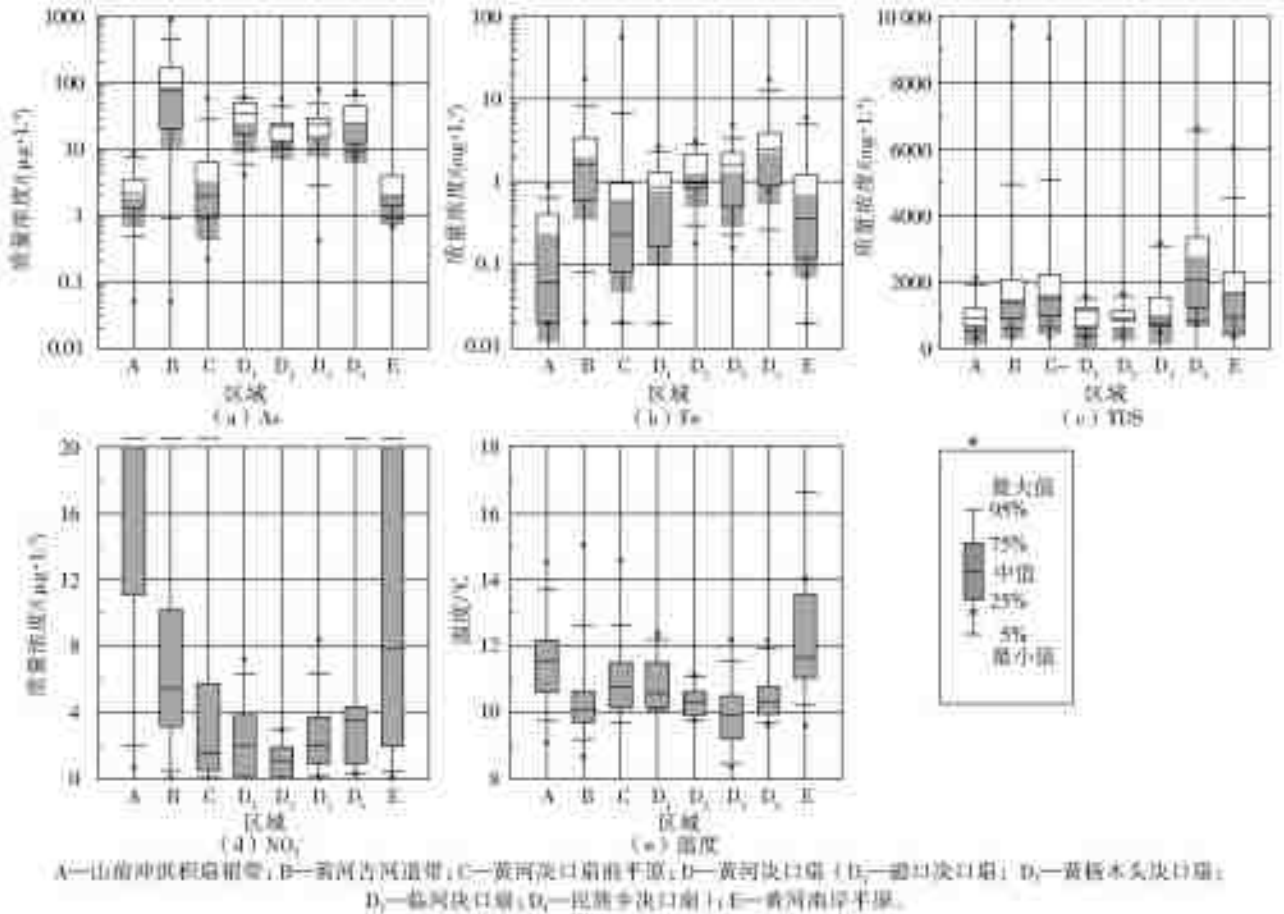


图 3 各沉积环境分区 As、Fe、TDS、NO₃⁻、温度箱图
 Fig. 3 As, Fe, TDS, NO₃⁻-box plot of lithofacies paleogeographical divisions in Hetao basin

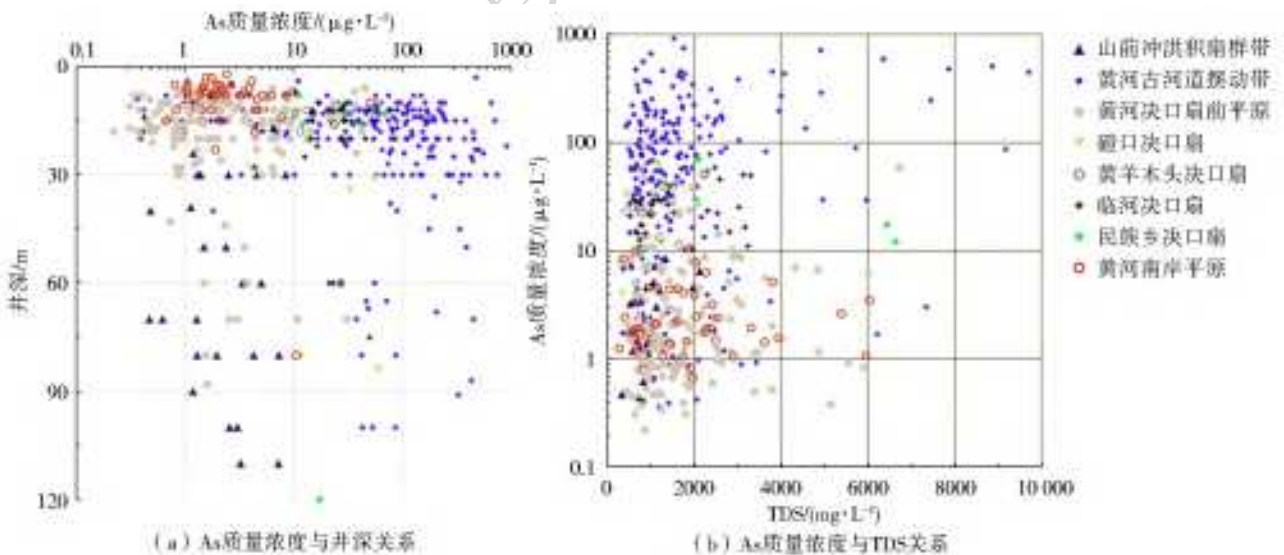


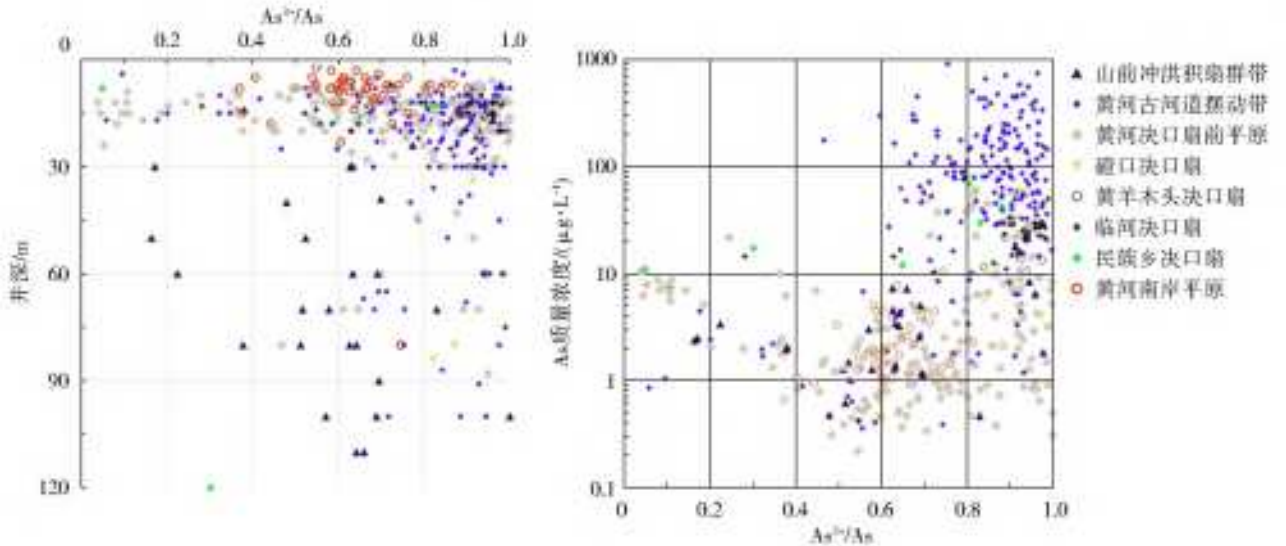
图 4 河套盆地各沉积环境分区 As 质量浓度与井深、TDS 关系

Fig. 4 The relationship between arsenic and well depth, TDS of each lithofacies paleogeographical division in Hetao basin

3.3 不同沉积环境地下水砷的存在形态特征

河套盆地内地下水中砷的主要存在形态为 As³⁺, As 与 As³⁺ 相关性强 (R² = 0.927), 90% 以上

的地下水样品点 As³⁺ / As > 0.5, 井深范围主要在 5~ 30 m。高砷地下水 As³⁺ / As 比值主要在 0.8~ 1.0, 低砷地下水中 As³⁺ / As 比值主要集中在 0.5~ 0.8(图 5)。

图5 河套盆地各沉积环境分区 As 与 As^{3+} 分布关系Fig. 5 Relationship between As and As^{3+} of each lithofacies paleogeographical division in Hetao basin

在盆地内各主要沉积环境中,山前冲洪积扇群带地下水中 As^{3+}/As 表现为低比值($As^{3+}/As < 0.7$),局部地区以 As^{5+} 为主。黄河古河道影响带表现为相对较高的 As^{3+}/As 比值,其中 $As^{3+}/As > 0.6$ 的水样点,高砷地下水点占总样品点数量的 93%;当水样点 $As^{3+}/As < 0.6$ 时,As 质量浓度小于 $10 \mu\text{g/L}$ 。黄河决口扇地区大部分水样点都集中在“高 As 质量浓度、高 As^{3+}/As 比值”区域($As^{3+}/As > 0.8$, $As > 10 \mu\text{g/L}$)。黄河决口扇前平原地下水点 As^{3+}/As 比值变幅较大,大部分点位于低砷、低 As^{3+}/As 比值区域;As 质量浓度大于 $10 \mu\text{g/L}$ 水点, $As^{3+}/As > 0.7$ 。黄河南岸平原区 As^{3+}/As 比值主要集中在 $0.5 \sim 0.8$,仅 3% 的水样 As 质量浓度超过 $10 \mu\text{g/L}$, $As^{3+}/As > 0.8$ (图 5)。综上,盆地内黄河古河道影响带及决口扇区域地下水中 As 以还原性 As^{3+} 为主,山前冲洪积扇裙带、黄河南岸平原表现为弱还原性下的 As^{3+} 与 As^{5+} 接近 1:1 的形态组成,而黄河决口扇前平原由于处于黄河决口扇与黄河古河道带之间的过渡阶段,因此 As 的存在形态表现为较大的变幅。

4 讨论

4.1 不同沉积环境地下水离子比

河套盆地内高砷地下水是矿物风化及快速的蒸发浓缩联合作用的结果^[20],通常可以用 Na/Cl (meq/L) 比值指示地下水径流过程中盐分的来源^[21],由于 Cl^- 的高溶解度,在地下水环境中 Cl^- 很难被去除^[22],含水层中含岩石矿物的溶解或者深部卤水(海水)的入侵是 Cl^- 质量浓度增加的唯一来源^[23]。同时在水岩作用的过程中,Na 被普遍认为受到次生矿物约束的最后一个元素^[24]。因

此, Na/Cl 可以作为为盆地地下水浓缩程度指标,不同沉积环境地下水蒸发浓缩程度差异同时影响着地下水中 As 富集程度(图 6)。盆地内高砷地下水富集的黄河古河道影响带(B)及黄河决口扇(D_1 至 D_4)表现出不同浓缩程度,决口扇地区 Na/Cl 比值分布于 $1 \sim 2$,而古河道带集中在 $Na/Cl = 1$ 附近(图 6),说明古河道带的蒸发浓缩程度强于决口扇地区。

河套盆地高砷地下水主要赋存于还原环境中^[25]。大多数学者^[15,26,28]认为地下水中的砷是由于附着在沉积物颗粒上,呈扩散相分布的、富含砷的羟基氧化铁的还原,进而造成吸附的砷被释放所致。这种还原作用是在沉积层中微生物降解有机物作用下驱动的, SO_4^{2-} 被还原成为 S^{2-} ,同时 HCO_3^- 质量浓度升高^[29],高砷地下水往往伴随着高质量浓度 HCO_3^- ^[30]。因此 HCO_3^-/SO_4^{2-} 可以指示盆地的氧化还原程度,也可以作为河套盆地 As 质量浓度富集的敏感因子。河套盆地内各沉积环境中 As 与 HCO_3^-/SO_4^{2-} 具有极好的对应性。低砷区域中,山前冲洪积扇裙带 HCO_3^-/SO_4^{2-} 比值最小(< 0.8);黄河南岸及黄河决口扇前平原基本比值在 1 附近。高砷区域中,黄河古河道影响带表现为高 As、高 HCO_3^-/SO_4^{2-} 比值(比值范围 $1 \sim 1000$),而决口扇地区地下水点集中在 HCO_3^-/SO_4^{2-} 比值 < 1 的范围内,盆地内 $HCO_3^-/SO_4^{2-} > 10$ 的地下水点 As 质量浓度 $> 100 \mu\text{g/L}$ (图 6)。

Na/Mg 及 Ca/Mg 可以指示地下水是来自富镁岩石地层或者碳酸钙岩石地层, Na/K 可以反映地下水受到卤水(海水)侵染或者降雨(地表水)入渗的影

响,也可以表明受到某区域地下水的补给的程度。河套盆地高砷地下水水化学类型主要为 $\text{NaHCO}_3\text{-Cl}$ 型或 $\text{NaClHCO}_3^{[31]}$, $\text{HCO}_3^- / \text{Cl}^-$ 可以指示盆地地下水接受地表水或者降雨的混合作用,其比值越大说明混合作用越强,蒸发浓缩作用越弱,因此可以作为河套盆地地下水受到黄河水(降雨)入渗补给强度的指标。从图 6 可以看出:黄河南岸平原局部地区

Na/K 比值为盆地内最低,受到黄河水补给强度最大,局部地区主要受到南部鄂尔多斯台地的侧向补给;黄河古河道影响带的 Na/K 比值明显高于黄河决口扇地区,而 Ca/Mg 及 $\text{HCO}_3^- / \text{Cl}^-$ 比值相对较低,说明黄河决口扇地区受到黄河水灌溉补给的强度明显高于黄河古河道带,古河道带受到阳离子交换作用更强。

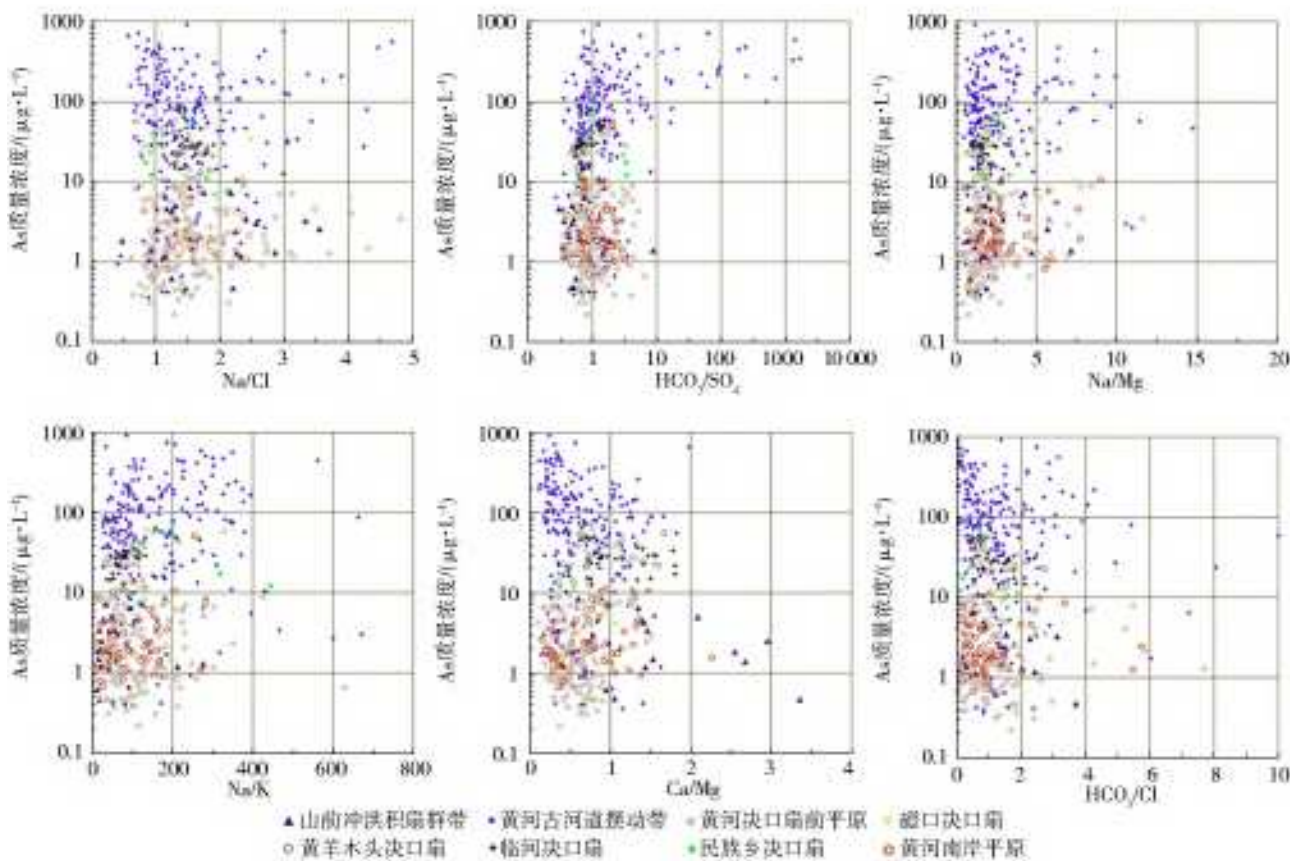


图 6 主要离子比与 As 质量浓度关系

Fig. 6 Relationship between main ion's ratio and As's mass concentration

4.2 不同沉积环境砷的敏感因子

温度是地下水渗流场良好的“天然示踪剂”^[32]。利用含水层中温度数据可以识别和解释含水层的重要特征,包括地下水流向、补给量、含水层渗透性等^[33]。依据盆地地下水位处水温数据(图 7),黄河南岸平原局部地区受到高水温的黄河水侧向补给,地下水水温明显高于盆地其他沉积环境;盆地中部大部分地区水位埋深在 2~4 m,受到太阳辐射及地球内部热流影响强度接近,地下水侧向径流极为缓慢,补给来源都以黄河水垂向入渗为主^[8,31]。因此,在河套盆地包气带介质及水位埋深都较为相近的基础上,盆地内部浅层地下水温度主要受到黄河水灌溉后垂向入渗速率的影响,一般认为垂向入渗速率较快的吸热越少而水温变化较小,入渗速率较慢的吸热越多而水温变化较大^[36]。高砷区的黄河

古河道带及黄河决口扇裙带的地下水温度相对较低,而低砷区的决口扇前平原及黄河南岸平原地下水温度相对较高,说明黄河古河道影响带及决口扇的包气带垂向入渗速率最小,决口扇前平原及黄河南岸平原相对较大,地下水中 As 质量浓度与浅层地下水垂向入渗补给速率表现出负相关(图 7)。

较高的 pH 值或者其他阴离子的竞争性吸附,如 HCO_3^- 、 HPO_4^- 等^[34],以及与还原环境密切相关的离子包括 NO_3^- 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等都是影响地下水中砷迁移的主要因素^[30]。与孟加拉国高砷地下水 pH 为中性(pH=7.0)相比,河套盆地高砷地下水表现为弱碱性,更高的 pH 值(7.5~9.0)与大同盆地相似^[35]。河套盆地内 pH 大于 8.0 的地下水点主要集中在黄河古河道影响带(图 7)。由于 pH 的增大,Fe、Mn 的氧化物对 As^{5+} 的吸附能力大幅

度下降,而对 As^{3+} 的吸附能力影响微弱,并且在 pH 由 8 增大至 9 时,吸附能力有小幅下降^[36,37],造成古河道带内 pH 大于 8 的地下水中 As 质量浓度多

在 $50 \mu\text{g/L}$ 以上,决口扇地区的 pH 值相对较小 (pH 为 7.6~8.0)(图 7),Fe、Mn 的氧化物对 As 吸附抑制作用相对较强,As 质量浓度在 $10\sim 50 \mu\text{g/L}$ 。

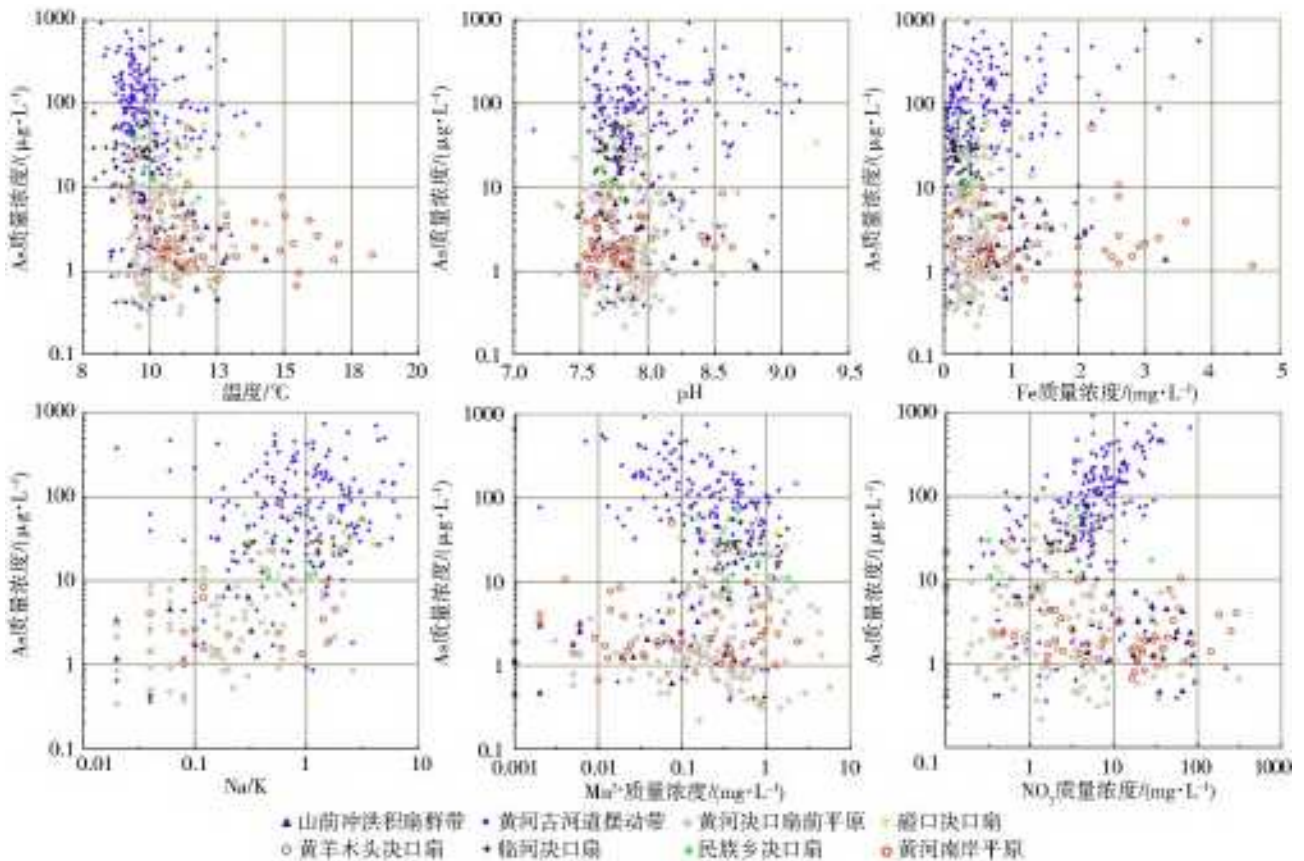


图 7 As 质量浓度与主要离子之间关系

Fig.7 Relationship between As mass concentration and main ions

还原环境下 Fe 的氧化物的还原性溶解是造成 As 迁移释放的潜在原因^[38]。盆地内 As 与 Fe^{2+} 的正相关性(图 7)印证了这点。 Mn 质量浓度的变化主要取决于还原环境及共沉淀作用,根据氧化还原反应顺序,含 Mn 矿物的还原在 NO_3^- 之后,还原环境的增强会造成 Mn^{2+} 的解吸,而被释放的 Mn^{2+} 易被含铁矿物吸附,后者被广泛证明具有较高的吸附能力^[39]。从图 6 可以看出,高砷区的黄河古河道影响带及决口扇地区,As 与 Mn 表现为负相关性,而 As 与 NO_3^- 呈现正相关性(图 6),说明受沉积岩性组合的影响,黄河古河道影响带地下水还原环境比决口扇强,含铁氧化物的还原性溶解造成 As 和 Fe^{2+} 的升高,对 Mn^{2+} 的吸附造成 Mn^{2+} 质量浓度下降,从而还原性更强的古河道带表现为高 As、高 Fe^{2+} 、低 Mn^{2+} ,而还原性相对较弱的黄河决口扇表现为低 As、低 Fe 、高 Mn 。晚更新世几乎无改道摆动的决口扇前平原及黄河南岸(低砷区)平原岩性以粉砂、亚砂土为主, Mn 缺乏含铁矿物的吸附作用,As 与 Mn 表现为正相关性。

同时, NO_3^- 作为氧化环境的敏感因子,与 ORP 有相同的趋势^[40],并且 NO_3^- 质量浓度对地下水易污性具有指示作用,代表着地下水现代组分^[41]以及接受灌溉补给影响程度^[42]。地下水中砷质量浓度较高的黄河古河道影响带及黄河决口扇地区,As 与 NO_3^- 表现出良好的正相关性(图 7),表明高砷区受黄河水灌溉的影响较大,同时印证了前文 As 与离子比之间的结果;而在砷质量浓度较低的其他地区,表现出微弱的负相关性。

河套盆地与 As 类似具有高健康风险且广泛分布的是 F^- ,盆地内与 As 分布规律正好相反,山前冲洪积扇裙带、黄河南岸平原部分区域是 F^- 主要富集地区,前者地下水补给来源是北部阴山山脉,后者为南部的鄂尔多斯台地,山区的含氟矿物的溶解是造地下水 F^- 质量浓度异常的主要原因^[43]。通过 F^- 的分布可以得出盆地周边山区对盆地的影响范围仅仅在盆地边缘的山前冲洪积扇群带及黄河南岸平原的部分地区,盆地的大部分地区地下水主要受到黄河水的影响(图 7)。

5 结 论

(1) 河套盆地内 95% 的高砷地下水(As 质量浓度 $> 10 \mu g/L$) 集中在黄河古河道影响带及黄河决口扇裙带。其中盆地南部、黄河北岸地区首次发现了较为集中的高砷地下水, 其分布范围与黄河北岸的晚更新世以来由于黄河改道形成的 4 个大型决口扇在空间上有着良好的对应关系。

(2) 黄河决口扇裙带及黄河古河道影响带的高 Na/Cl 比值、高 HCO_3^-/SO_4^{2-} 比值、低 Ca/Mg 比值及 HCO_3^-/Cl^- 比值, 表明蒸发浓缩作用及还原环境较强, 受到黄河水补给的强度较弱, 是造成浅层地下水 As 富集的主要原因。黄河决口扇裙带的浓缩作用及还原环境相对较弱, 浅层地下水受到黄河水补给强度相对较强, 是造成决口扇浅层地下水砷质量浓度整体低于古河道带的主要原因。

(3) 不同沉积环境条件控制下的地下水温度、 pH 值、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 NO_3^- 是影响地下水中砷富集的主要因素, 结果表明: 低温度场代表的弱入渗补给速率, 较高的 pH 值、 Fe^{2+} 、 NO_3^- 等敏感因子质量浓度, 是影响黄河古河道带浅层地下水砷质量浓度较高的主要因素。

参考文献(References):

[1] 金银龙, 梁超轲, 何公理, 等. 中国地方性砷中毒分布调查(总报告)[J]. 卫生研究, 2003, 32(6): 519-540. (JIN Y L, LIANG C K, HE G L, et al. Study on distribution of endemic arsenism in China[J]. Journal of Hygiene Research, 2003, 32(6): 519-540. (in Chinese)) DOI: 10.3969/j.issn.1000-8020.2003.06.004.

[2] GUO H M, ZHANG Y, XING L, et al. Spatial variation in arsenic and fluoride concentrations of shallow groundwater from the town of Shahai in the Hetao basin, Inner Mongolia[J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(11): 2187-2196. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.01.016.

[3] VAN GEEN A, ZHENG Y, VERSTEEG R, et al. Spatial variability of arsenic in 6000 tube wells in a 25 km² area of Bangladesh[J]. Water Resources Research, 2003, 39(5): 171-183.

[4] 刘五洲, 林年丰, 汤洁, 等. 呼包平原环境地质特征与砷中毒的关系[J]. 水文地质工程地质, 1996(5): 20-22. (LIU W Z, LIN N F, TANG J et al. Relationship between the arseniasis and environmental geological characteristics in Hubao plain[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 1996(5): 20-22. (in Chinese))

[5] 杨洁, 林年丰. 内蒙河套平原砷中毒病区的环境地球化学研究[J]. 水文地质工程地质, 1996(1): 49-54.

(YANG J, LIN N F, Environmental geochemistry research on arsenic poisoning area in Hetao basin of Inner Mongolia[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 1996(1): 49-54. (in Chinese))

[6] SMEDLEY P L, ZHANG M, ZHANG G, et al. Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluvio-lacustrine aquifers of the Huhhot basin, Inner Mongolia [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18(9): 1453-1477. DOI: 10.1016/S0883-2927(3)00062-3.

[7] GUO H M, TANG X H, YANG S Z, et al. Effect of indigenous bacteria on geochemical behavior of arsenic in aquifer sediments from the Hetao basin, Inner Mongolia: Evidence from sediment incubations [J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(12): 3267-3277. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.07.010.

[8] DENG Y M, WANG Y X, TENG M, et al. Speciation and enrichment of arsenic in strongly reducing shallow aquifers at western Hetao plain, northern China[J]. Environmental Geology, 2009, 56(7): 1467-1477. DOI: 10.1007/s00254-008-1243-y.

[9] 刘文波, 高存荣, 刘滨, 等. 河套平原浅层地下水水化学成分及其相关性分析[J]. 中国地质, 2010, 37(3): 816-823. (LIU W B, GAO C R, LIU B, et al. Hydrochemical constituents and correlation analysis of shallow groundwater in the Hetao plain[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2010, 37(3): 816-823. (in Chinese)) DOI: 10.3969/j.issn.1000-3657.2010.03.039.

[10] 曹文庚. 河套平原典型剖面地下水砷分布规律及其影响因素研究[D]. 华北水利水电学院, 2011. (CAO W G, The influential factors and distribution of groundwater arsenic in the typical section of Hetao plain[D]. North China University of Water Resources and Electric Power, 2011. (in Chinese)) DOI: 10.7666/d.d142816

[11] VAN GEEN A, ZHENG Y, S. GOODBRED J, et al. Flushing history as a hydrogeological control on the regional distribution of arsenic in shallow groundwater of the Bengal basin[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(7): 2283-2288. DOI: 10.1021/es702316k.

[12] ZHENG Y. Mobilization of natural arsenic in groundwater: targeting low arsenic aquifers in high arsenic occurrence areas[J]. Geology in China, 2010, 37(3), 723-729. DOI: 10.3724/SP.J.1088.2010.00432.

[13] CAO W G, GUO H M, ZHANG Y L, et al. Controls of paleochannels on groundwater arsenic distribution in shallow aquifers of alluvial plain in the Hetao basin, China[J]. Science of The Total Environment, 2018, 613-614: 958-968. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.182.

[14] NICKSON R, MCARTHUR J, BURGESS W, et al. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater[J]. Nature, 1998, 395(6700): 338. DOI: 10.1038/26387.

- [15] LAWATI W M A, RIZOULIS A, EICHE E, et al. Characterisation of organic matter and microbial communities in contrasting arsenic rich Holocene and arsenic poor Pleistocene aquifers, Red River Delta, Vietnam[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(1): 315-325. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2011.09.030.
- [16] 李炳元, 葛全胜, 郑景云. 近2000年来内蒙后套平原黄河河道演变[J]. *地理学报*, 2003, 58(2): 239-246. (LIU B Y, GE Q S, ZHENG J Y. Evolution of the Yellow River in the Houtao plain of Inner Mongolia in the past 2000 years[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2003, 58(2): 239-246. (in Chinese)) DOI: 10.11821/xb200302011.
- [17] 谭其骧. 中国历史地图集[M]. 北京: 中国地图出版社出版, 1982. (TAN Q X. *Historical Atlas of China*[M]. Beijing: Sinomaps Press, 1982. (in Chinese))
- [18] 李建彪. 河套盆地晚第四纪成湖环境变化与构造活动研究[D]. 北京: 中国地震局地质研究所, 2006. (LI J B. A Study on the lake forming environment and tectonic activity during the late Quaternary in the Hetao basin, Inner Mongolia Autonomous Region, in China [D]. Beijing: Institute of Geology, China Earthquake Administration, 2006. (in Chinese))
- [19] BHATTACHARJEE S, CHAKRACARTY S, MAITY S, et al. Metal contents in the groundwater of Serhegunj district, Jharkhand, India, with special reference to arsenic[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(9): 1203-1217. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.055.
- [20] 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. DOI: 10.1016/S0883-2927(2)00018-5.
- [21] CARTWRIGHT I, WEAVER T R, FULTON S, et al. Hydrogeochemical and isotopic constraints on the origins of dryland salinity, Murray basin, Victoria, Australia [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(8): 1233-1254. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2003.12.006.
- [22] APPELO C A J, POSTMA D. *Geochemistry, groundwater and pollution* [M]. Balkema, 2005: 256-270. DOI: 10.2136/vzj2005.1110br.
- [23] KOUZANA L, MAMMOU A B, FELFOUL M S. Seawater intrusion and associated processes: case of the Korba aquifer (Cap Bon, Tunisia) [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2009, 341(1): 21-35. DOI: 10.1016/j.crte.2008.09.008.
- [24] GIGGENBACH W F. Geothermal mineral equilibria [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(3): 393-410. DOI: 10.1016/0016-7037(81)90248-9.
- [25] GUO H M, LIU C, LU H, et al. Pathways of coupled arsenic and iron cycling in high arsenic groundwater of the Hetao basin, Inner Mongolia, China: An iron isotope approach[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2013, 112(3): 130-145. DOI: 10.1016/j.gca.2013.02.031.
- [26] RAVENSCROFT P, MCARTHUR J, HOQUE B. Geochemical and palaeohydrological controls on pollution of groundwater by arsenic[M]. *Arsenic Exposure and Health Effects IV*. W. R. Chappell, C. O. Abernathy & R. Calderon (Eds), 53-77, Elsevier Science Ltd., Oxford.
- [27] 王焰新, 苏春利, 谢先军, 等. 大同盆地地下水砷异常及其成因研究[J]. *中国地质*, 2010, 37(3): 771-780. (WANG Y X, SU C L, XIE X J, et al. The genesis of high arsenic groundwater: A case study in Datong basin[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 771-780. (in Chinese)) . DOI: 10.3969/j.issn.1000-3657.2010.03.033.
- [28] GUO H M, WEN D G, LIU Z Y, et al. A review of high arsenic groundwater in Mainland and Taiwan, China: Distribution, characteristics and geochemical processes [J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 41(1): 196-217. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.12.016.
- [29] BEAUCAIRE C, MICHELOT J L, SAVOVE S, et al. Groundwater characterisation and modelling of water rock interaction in an argillaceous formation (Tourneire, France) [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(8): 2182-2197. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.03.003.
- [30] ZHANG Y L, CAO W G, WANG W Z, et al. Distribution of groundwater arsenic and hydraulic gradient along the shallow groundwater flow-path in Hetao plain, northern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 135(135): 31-39. DOI: 10.1016/j.gexplo.2012.12.004.
- [31] 吴志伟, 宋汉周. 地下水温度示踪理论与方法研究进展[J]. *水科学进展*, 2011, 22(5): 733-740. (WU Z W, SONG H Z. Temperature as a groundwater tracer: Advances in theory and methodology[J]. *Advances in Water Science*, 2011, 22(5): 733-740. (in Chinese)) DOI: 10.1309. P. 20110911. 1132.001.
- [32] MCLING T L, SMITH R P, SMITH R W, et al. Wellbore and groundwater temperature distribution eastern Snake River plain, Idaho: Implications for groundwater flow and geothermal potential[J]. *Journal of Volcanology & Geothermal Research*, 2016(320): 144-155. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2016.04.006
- [33] 邓娅敏. 河套盆地西部高砷地下水系统中的地球化学过程研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2008. (DENG Y M. *Geochemical processes of high arsenic groundwater system at western Hetao basin* [D]. Beijing: China

- University of Geosciences, 2008. (in Chinese)
- [34] WANG Y X, MA T, RYZHENKO B N, et al. Model for the formation of arsenic contamination in groundwater. 1. Datong basin, China [J]. *Geochemistry International*, 2009, 47 (7): 713-724. DOI: 10.1134/S0016702909070052.
- [35] DIXIT S, HERING J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (18): 4182. DOI: 10.1021/es030309t.
- [36] RAVEN K P, JAIN A, LOEPPERT R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32 (3): 344-349. DOI: 10.1021/es970421p.
- [37] GUO H M, ZHOU Y Z, JIA Y F, et al. Sulfur cycling related biogeochemical processes of arsenic mobilization in the western Hetao basin, China: Evidence from multiple isotope approaches [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (23): 12650-12659. DOI: 10.1021/acs.est.6b03460.
- [38] STÜBEN D, BERNER Z, CHANDRASEKHARAM D, et al. Arsenic enrichment in groundwater of west Bengal, India: geochemical evidence for mobilization of As under reducing conditions [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18 (9): 1417-1434. DOI: 10.1016/S0883-2927(3)00060-X.
- [39] JIA Y F, GUO H M, JIANG Y X, et al. Hydrogeochemical zonation and its implication for arsenic mobilization in deep groundwaters near alluvial fans in the Hetao basin, Inner Mongolia [J]. *Journal of Hydrology*, 2014 (518): 410-420. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2014.02.004.
- [40] CURRELL M J, CARTWRIGHT I, BRADLEY D C, et al. Recharge history and controls on groundwater quality in the Yuncheng basin, north China [J]. *Journal of Hydrology*, 2010, 385 (1): 216-229. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.02.022.
- [41] MADIOUNE D H, FAYE S, ORBAN P, et al. Application of isotopic tracers as a tool for understanding hydrodynamic behavior of the highly exploited Diass aquifer system (Senegal) [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 511 (7): 443-459. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2014.01.037.
- [42] HE X, MA T, WANG Y X, et al. Hydrogeochemistry of high fluoride groundwater in shallow aquifers, Hangjinhouqi, Hetao plain [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 135 (6): 63-70. DOI: 10.1016/j.gexplo.2012.11.010.

Mechanism of Yellow River diversion in controlling high arsenic groundwater distribution since Late Pleistocene

CAO Wengeng^{1,2}, DONG Qiuyao^{1,2}, TAN Jun³, GAO Yuanyuan⁴, ZHAO Ruike⁵

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, China; 2. Key Laboratory of Quaternary Chronology and Hydro-Environmental Evolution, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China; 3. Geology Exploration Technology Research Information Center, Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources, Shijiazhuang 050000, China; 4. Bureau of South to North Water Transfer of Planning, Designing and Management, Ministry of Water Resources, Beijing 100038, China; 5. 9th Geological Team, Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources, Xingtai 054000, China)

Abstract: A series of hydrogeological survey and environment geology survey on Hetao basin has been carried out for many years. Two hundred and ninety eight groundwater samples from the shallow aquifer and three hundred and eighty-two hydrogeological borehole loggings were collected, and it was founded that 95% of samples had high arsenic groundwater ($As > 10 \mu\text{g/L}$) in the Hetao basin and were distributed in the paleochannel zone and flood fans of Yellow River. The high arsenic groundwater distribution was discovered in the southern Hetao basin, and the four flood fans formed by bursting, diversion of ancient Yellow River course since the Late Pleistocene has a corresponding relationship with spatial variability of high arsenic groundwater. The paleochannel zone and flood fans of Yellow River represent hydrogeochemical characteristics of the strong reducing environment, serious evaporation, and the low infiltration recharge of surface water. Due to the influence of pH value and reductive dissolution of iron oxides, the arsenic concentration in flood fans was lower than those in the paleochannel zone of the Yellow River. Results show that: the sedimentary environment controlled the hydrogeochemical processes of the shallow aquifer and played a decisive role in the distribution of high arsenic groundwater.

Key words: high arsenic groundwater; diversion of ancient Yellow River course; Yellow River flood fan; sedimentary environment; Hetao basin; ionic ratio