

国家自然科学基金项目 (No.41120124003, No.41372254, No.41202168)

资助

科技部“863”计划课题 (No.2012AA062602)

山西大同盆地 地质成因高砷地下水系统 地球化学研究

GEOGENIC ARSENIC IN SHALLOW GROUNDWATER
SYSTEM FROM THE DATONG BASIN, SHANXI PROVINCE

谢先军 苏春利 段萌语 著



中国地质大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES PRESS

国家自然科学基金项目(No. 41120124003, No. 41372254, No. 41202168)
科技部“863”计划课题(No. 2012AA062602) 资助

山西大同盆地地质成因 高砷地下水系统地球化学研究

GEOGENIC ARSENIC IN SHALLOW GROUNDWATER
SYSTEM FROM THE DATONG BASIN, SHANXI PROVINCE

谢先军 苏春利 段萌语 著



 中国地质大学出版社
CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES PRESS

图书在版编目(CIP)数据

山西大同盆地地质成因高砷地下水系统地球化学研究/谢先军,苏春利,段萌语著. —武汉:中国地质大学出版社,2014.12

ISBN 978-7-5625-3577-5

I. ①山…

II. ①谢… ②苏… ③段…

III. ①盆地-砷化物-地下水-地球化学-研究-大同市

IV. ①P641.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 269922 号

山西大同盆地地质成因 高砷地下水系统地球化学研究

谢先军 苏春利 段萌语 著

责任编辑:胡珞兰

选题策划:毕克成

责任校对:戴莹

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路388号)

邮政编码:430074

电话:(027)67883511

传真:67883580

E-mail: cbb@cug.edu.cn

经销:全国新华书店

http://www.cugp.cug.edu.cn

开本:787mm×1092mm 1/16

字数:190千字 印张:7.125

版次:2014年12月第1版

印次:2014年12月第1次印刷

印刷:武汉市籍缘印刷厂

印数:1—500册

ISBN 978-7-5625-3577-5

定价:26.00元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前 言

我国是一个缺水国家,地下水是主要饮用水源之一,同时也是国家重要的战略性资源。在北方干旱一半干旱地区,地下水是主要的甚至是唯一的供水水源,但广泛分布的高砷地下水使得饮水型砷中毒大面积、集中爆发,对公共健康造成极大的危害,成为我国广大农村地区面临的重大公共卫生问题。据调查,我国地下水砷含量超标地区分布于 8 个省(市/区)40 个县(旗/市),受影响人口接近 1 亿,其中受饮水型高砷($>0.05\text{mg/L}$)暴露影响的人口约 52 万。由此可见,当前地下水砷污染形势严峻,供水安全受到严重威胁。因此,围绕供水水质安全,开展地下水中元素砷的迁移富集规律和修复方法的水文地球化学研究显得尤为重要而迫切。

大同盆地位于山西省北部,属新生代断陷盆地之一,水文地质结构十分复杂,同时,也是我国典型的高砷地下水分布地区之一。近 20 年来,在自然过程和人类活动双重作用下,浅层地下水环境日益恶化。20 世纪 90 年代初,一些先期打井的山阴县乡村居民饮用地下水后开始出现掌跖角化、身上色素沉着,进而四肢乏力以致出现癌症高发等异常现象。直至 1994 年山西省卫生厅开展地方病普查,确认居民出现上述不良症状系砷中毒,之后饮水型砷中毒呈现“爆发流行”的趋势。在盆地中南部的黄水河流域山阴、应县一带,特别是桑干河南岸的山阴城、黑疙瘩、后所、马营庄、薛圐圙等乡镇,地下水中砷含量高达 0.350 mg/L 。砷中毒严重危害当地居民身体健康,部分村庄广泛出现病症,给当地经济发展和社会进步带来了极大的负面影响。大同盆地已成为我国地下水砷污染与暴露的典型病例之一。

以往国内关于“高砷地下水形成机理”的研究多偏重于高砷地下水的时空分布特征、形成的宏观环境和水文地球化学过程分析,且主要注重于无机水化学成分与砷的作用。本书通过对富砷沉积含水层的地球化学特征,高砷地下水系统中水化学组分、同位素、有机物以及微生物在砷的地球化学循环中的作用过程研究,力图进一步丰富高砷地下水成因机制理论研究,进而为原生高砷地下水修复提供支撑。

作者近 10 年来,致力于大同盆地原生劣质高砷地下水地球化学研究,取得了一定的研究成果。研究先后得到了科技部“863”计划课题(No. 2012AA062602)、国家自然科学基金国际重大合作项目(No. 41120124003)、国家自然科学基金面上项目(No. 41372254)、国家自然科学基金青年基金(No. 41202168)等项目的联合资助。本书是在上述项目研究的基础上对研究成果和阶段性认识进行的及时总结、归纳和整理,供国内外同行参考与交流。

本书前言及第二章由苏春利撰写;第一章、第三章至第五章及结束语由谢先军撰写;第六章由段萌语撰写。全书最后由谢先军负责统稿,苏春利、段萌语协助审核和校稿。在全书编写与统稿过程中,李俊霞博士、余倩博士、吴亚博士及严冰工程师承担了文献和资料的整理工作。在有关项目研究及文稿撰写过程中得到了中国地质大学(武汉)王焰新教授的大力支持与悉心

指导,在此一并深表谢意。本书引用了一些文献的相关内容,在此向被引用文献的作者们表示深深的感谢。

编写本书是作者的一次新的尝试,水平有限,不当之处欢迎广大读者批评指正,以便不断完善,为推动我国天然劣质地下水研究、保障供水安全勉尽微薄之力。

作者

2014年9月

目 录

第一章 概 述	(1)
第一节 砷的地球化学行为特征	(1)
第二节 水环境中的砷	(3)
第三节 砷的毒理特征	(4)
第四节 大同盆地砷研究进展	(5)
第五节 研究目的	(7)
第二章 大同盆地区域地质概况	(8)
第一节 地层岩性	(8)
一、前新生界地层	(8)
二、新生界地层	(10)
第二节 地质构造	(13)
一、燕山期构造形变的基本特征	(13)
二、喜马拉雅期构造形变的基本特征	(14)
第三节 水文地质条件	(18)
一、水文地质条件概述	(18)
二、水文地质结构	(18)
三、地下水系统划分	(21)
四、地下水补给、径流与排泄	(22)
第四节 盆地地下水动态特征	(24)
一、浅层孔隙水动态	(24)
二、中深层孔隙水动态	(25)
第三章 高砷含水层沉积物地球化学特征	(26)
第一节 样品采集与分析方法	(27)
一、样品采集	(27)
二、化学组成分析	(27)
三、磁力学分析	(28)
四、化学提取实验	(28)
五、微宇宙实验	(28)
第二节 结果与讨论	(29)
一、沉积物地球化学特征	(29)
二、铁、锰氧化物对砷的影响	(33)

三、含铁矿物的磁学特征	(34)
四、氧化还原环境对铁、砷的影响	(40)
第三节 结 论	(41)
第四章 砷迁移活化的水化学与矿物学证据	(42)
第一节 材料和方法	(42)
一、样品采集	(42)
二、分析方法	(43)
第二节 结果和讨论	(45)
一、地下水水文地球化学特征	(45)
二、沉积物中的砷	(48)
第三节 结 论	(54)
第五章 砷迁移活化的同位素地球化学证据	(55)
第一节 材料与方法	(57)
一、样品采集	(57)
二、分析方法	(58)
第二节 结 果	(58)
一、砷及地下水水化学特征	(58)
二、砷的形态	(62)
三、地下水中 Fe、NO ₃ 、Mn、U 及 Mo 特征	(64)
四、硫酸盐与硫同位素	(64)
第三节 讨 论	(66)
一、As-Fe 氧化还原模型	(67)
二、As-S-Fe 模型	(67)
三、异常样品 SY-12	(68)
第四节 结 论	(68)
第六章 有机质对砷迁移行为的影响	(70)
第一节 材料与方法	(71)
一、样品采集	(71)
二、分析方法	(72)
第二节 结果与讨论	(72)
一、高砷地下水水化学	(72)
二、沉积物全岩地球化学	(74)
三、沉积物有机地球化学	(77)
四、与印度西孟加拉邦及柬埔寨高砷含水层的比较	(83)
第三节 有机质对砷迁移的影响	(85)
第四节 结 论	(85)

第七章 土著微生物对砷迁移活化的影响 (86)

 第一节 实验材料与方法 (86)

 一、样品采集 (86)

 二、实验方法 (87)

 第二节 结果与讨论 (88)

 一、耐砷菌的筛选 (88)

 二、微生物作用下砷、铁释放行为 (90)

 三、沉积物中砷的顺序提取实验结果对比 (93)

 第三节 结 论 (95)

 一、微生物活动促进沉积物中砷、铁的释放 (95)

 二、微生物活动对沉积物中砷、铁赋存形式的影响 (96)

结束语 (97)

参考文献 (98)

第一章 概 述

砷是地下水中常见的污染物,给全球范围内地下水水质造成了严重影响。目前,已有数亿人口受到地质成因劣质地下水的影响(Nickson et al.,1998,2000;Smith et al.,2000;Smedley & Kinniburgh 2002;van Geen et al.,2003;Charlet & Polya 2006;Berg et al.,2001;Polya et al.,2005)。全球受高砷地下水影响的国家主要有孟加拉、印度、缅甸、越南、阿根廷、美国及中国,其中以孟加拉、印度和中国最严重(Nickson et al.,1998,2000;Smith et al.,2000;Berg et al.,2001a,b;Smedley & Kinniburgh,2002;Welch & Stollenwerk,2003;Geen et al.,2003;Polya et al.,2005;Charlet & Polya,2006)。自然界中,砷通常与沉积物、岩体中结晶态金属矿物共生,且分布广泛,种类繁多。因此,明确砷的水文地球化学行为对深入研究砷在地下水系统中的迁移释放机制具有十分重要的意义。

第一节 砷的地球化学行为特征

砷是一种非金属元素,在化学元素周期表中位于第 4 周期、第 VA 族,原子序数 33,仅有质量数为 75 的一种稳定同位素,可以 5 种价态形式存在于自然界中: -3、-1、0、+3 和 +5。在自然界元素丰度中,砷位于 52 位,平均含量为 1.8mg/kg。由于砷在矿物晶格中可替代 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 等元素,因此,砷可赋存于多种岩石矿物中(表 1-1)。同火成岩相比,富含有机质、颗粒较为细腻的沉积物及岩石中砷含量较高,硫铁质页岩及富铁氧化物矿物通常富含砷。

表 1-1 自然界岩石砷含量

岩石类型	砷浓度(mg/kg)	平均值(mg/kg)
玄武岩	0.2~113	2.3
花岗岩	0.2~15	1.3
页岩和千枚岩	0.5~143	18.1
页岩和泥质岩	0.3~500	14.5
煤 ^a	0.3~35 000	—
富铁岩石	1~2 900	—

^aYudovich & Ketris,2005;—为无值。

地下水系统中,砷的地球化学行为特征与黏土矿物中铁、硫的地球化学循环密切相关

(Wekch & Stollenwerk, 2003)。在沉积和成岩及地热循环中,铁、硫矿物的物理与化学及微生物作用过程均可能会导致次生矿物中砷富集。而这些富集砷的结晶矿物或吸附砷的次生矿物是导致地下水系统中砷含量较高的直接因素。在氧化环境中,如富含铝、锰矿物,则其在砷的迁移富集中也起到了至关重要的作用(Sullivan & Aller, 1996; Manning & Goldberg, 1997)。通常情况下,砷易于富集在含铁矿(铁氧化物、黄铁矿)和有机质的黏土矿物及细砂上(Smedley & Kinniburgh, 2002)。黏土矿物及金属氧化物矿物表面可吸附大量砷(Welch et al., 1988)。目前,很多文献研究表明,铁氧化物矿物还原及铁硫矿物(如黄铁矿)氧化是导致地下水中砷从沉积物释放至地下水中的主要原因(Welch et al., 2003)。

在氧化环境中,铁、铝及锰氧化物矿物通常较为稳定,吸附于其上的砷也可稳定存在于含水层沉积物中,特别是含铁矿物,由于其独特的双电荷性,砷可大量吸附于其表面(Smedley & Kinniburgh, 2002)。有文献研究表明,吸附于赤铁矿、三价铁氧化物及氢氧化物矿物体上的砷浓度可分别高达 160mg/kg 和 76 000mg/kg (Baur & Onishi, 1969; Pichler et al., 1999)。部分以阴离子形式存在的元素如 V、B、F、Mo、Se、U、Cr、Re 和 P 也可吸附于含铁矿物表面(Smedley & Kinniburgh, 2002)。部分金属离子可同矿物表面—OH 基团形成竞争吸附关系,具体吸附能力主要由周围环境 pH 控制(Stumm, 1992)。这些由 pH 控制的 $-\text{OH}_2^+$, $-\text{OH}$ 和 $-\text{O}^-$ 官能团组成了矿物表面有效吸附的载体,影响着吸附介质的表面电荷。因此,当 pH 处于零电荷(PZC)临界点时,矿物表面电荷数为零,主要由 OH_2^+ 控制,偏离临界点时, O^- 可使得矿物表面带正电或负电。矿物表面砷(三价及五价)的吸附与释放能力同这些带有电荷的官能团及基团组成特征息息相关(Wilkie & Hering, 1996)。选取针铁矿为吸附介质完成砷吸附实验,结果表明,当 pH 处于 5~6 之间时,As(V) 吸附能力强于 As(III),而 pH 处于 7~8 时,As(III) 吸附能力则更强(Dixit & Hering, 2003)。这些被吸附的砷主要以双齿双核的形式存在于矿物表面(Manning et al., 1998; Sun & Doner, 1996)。进一步选取同种矿物为研究载体,存在于黏土矿物表面的 Al 可与被吸附的砷形成络合物(Foster, 1999)。

还原环境中,硫化物及亚铁稳定存在的条件下,在赤铁矿成岩过程中,周围环境中的砷可代替赤铁矿矿物晶格中的硫而存在于矿物体中(Savage & Tingle, 2000)。其他同砷类似,可存在于硫化物矿物中的元素还包括有 Cu、Zn、Sb、Sn、Cd、Hg 和 Ag (Smedley & Kinniburgh, 2002; Morse & Luter, 1999)。富含三价砷的赤铁矿是自然界普遍存在的富砷矿物,在部分沉积及地热环境中,其砷浓度可达 8.5%~9.97% (Kolker et al., 1998; Plumlee, 1989)。

无论在地表或地下水系统(包括热水)中,微生物作用对周围环境中的元素及矿物介质的地球化学特征都起到了至关重要的作用(Mojzsis et al., 1996; Lovely & Chapelle, 1995)。砷的生物地球化学循环研究离不开对铁、硫地球化学行为特征的研究。微生物的氧化过程及还原环境下的呼吸作用(产能)均可影响有机元素或无机元素的存在形式,如元素价态。已有文献研究表明,化能异养微生物可影响地下水系统砷、铁和硫元素化学平衡速率(Oremland & Stolz, 2003; Glasauer et al., 2003; Moore et al., 1988)。微生物主导的氧化还原反应可影响砷的迁移转化能力及周围环境中赤铁矿及铁氧化物矿物的稳定性。

第二节 水环境中的砷

在水环境中,砷可参与氧化还原、配位交换、吸附沉淀等多种化学反应,并可以多种价态(-3、0、+3 和 +5)形式存在于水体中。自然水体中,主要以三价及五价砷为主。砷的有机化合物主要源自微生物利用周围环境有机质的代谢过程(Cullen & Reimer, 1989)。一甲基砷(MMA)[包括三价 MMAA(Ⅲ)及五价 MMAAA(V)]和二甲基砷(DMA)[包括三价 DMAA(Ⅲ)及五价 DMAAA(V)]化合物为自然界中有机砷的主要赋存形态(Cullen & Reimer, 1989)。

氧化还原电位及 pH 条件是水体中砷赋存形态的主要控制因素。在氧化、低 pH 环境中(<6.9),砷主要以 H_2AsO_4^- 存在,高 pH 环境中,以 HAsO_4^{2-} 为主(H_3AsO_4^0 和 AsO_4^{3-} 可分别存在于极酸性和极碱性环境中)。在还原环境中, $\text{pH} < 9.2$ 时,砷主要以不带电荷的 H_3AsO_3^0 形式存在(图 1-1)(Brookins, 1988; Yan et al., 2000)。基于有效热力学参数(表 1-2),砷形态随 pH 变化关系图如图 1-2 所示。通常情况下,多数文献在论述砷的存在形态时都未考虑质子化作用。在有大量还原态硫存在的水体中,溶解性的 As-S 化合物也为砷的主要形态之一。还原及酸化环境有利于雌黄(As_2S_3)、雄黄(AsS)或其他富砷硫化矿物沉淀(Cullen & Reimer, 1989)。因此,在富硫化物的水体中通常砷浓度较低(图 1-1)(Moore et al., 1988)。

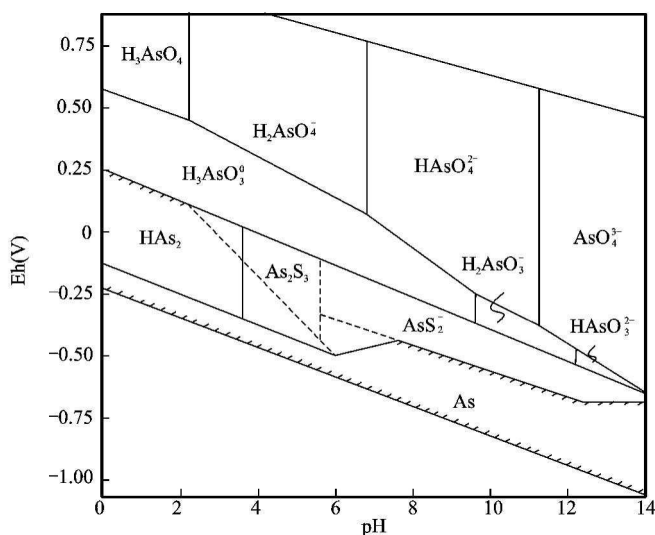


图 1-1 标准状态下(25℃和 101.3kPa)砷及硫化物赋存形态图
(据 Ferguson & Gavis, 1972)

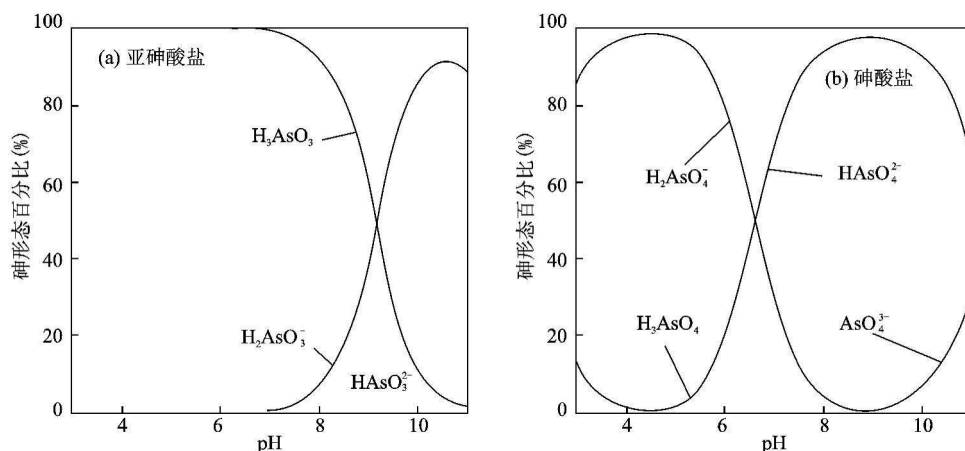
砷及硫化物浓度分别为 10^{-5}mol/L 和 10^{-3}mol/L 水体中,砷 Eh-pH。

带齿实线边界表示砷该种固相溶解度低于 $10^{-5.3}\text{mol/L}$;

虚线表示由于硫化物活度降低,砷的硫化态与金属态边界线

表 1-2 标准状态下(25℃和 101.3kPa)砷不同形态的吉布斯自由能

赋存形态	介质状态	ΔG_f° (kcal/mol)
H_3AsO_4	水溶液态	-184.0
$H_2AsO_4^-$	水溶液态	-181.0
$HAsO_4^{2-}$	水溶液态	-171.5
AsO_4^{3-}	水溶液态	-155.8
H_3AsO_3	水溶液态	-154.4
$H_2AsO_3^-$	水溶液态	-141.8
$HAsO_3^{2-}$	水溶液态	-125.3

图 1-2 三价(a)和五价(b)砷随 pH 变化赋存形态图
(离子强度约为 0.01M)(Smedley & Kinniburgh, 2002)

第三节 砷的毒理特征

砷的毒理性及其物理化学性质同其所处价态、有机态或无机态组成密切相关。砷并非人类新陈代谢必需元素,但其却可被人体所吸收而赋存于人体中(Yudovich & Ketris, 2005)。人体所富集的砷通常存在于肝、肾、脾、皮肤、骨骼,特别是初级代谢器官中,如头发及指甲。砷对高等植物、具有神经系统的动物及部分低等微生物也具有毒性。人体及部分动物可通过长期摄入含砷物质而导致慢性砷中毒。三价砷的毒性远高于五价砷。单质砷通常被认为是无毒性的。砷的毒理性通常表现为以下几个方面:①内脏器官损伤,可造成心血管疾病甚至内出血;②细胞分裂时,可造成染色体突变;③原生质同某种特定羟硫基团结合,影响某些器官组织的呼吸作用(Frankenberger, 2002; Bode & Dong, 2002; Pott et al., 2001)。

当人体中砷摄入量超过 20mg 时可表现出急性砷中毒症状,长期砷摄入则可导致慢性砷

中毒。大部分砷中毒为偶然性或自杀性砷摄入、摄入砷污染性食物、吸入含砷粉尘、长期接触使用含砷物质所致。砷可通过长期摄入在人体中富集。长期砷摄入造成的中毒症状一般不易被察觉,通常需要 2~6a 或更久的时间(Kaltreider et al., 2001)。慢性砷中毒可造成一些症状,如消化系统紊乱、体重突降、恶心、腹泻、肾炎、神经炎、脱发、色变、皮肤溃烂、鼻炎、支气管炎等(Kaltreider et al., 2001; Lambou & Lim, 1971; Buchanan, 1962)。身体机能病变,特别是背部、胸部及腹部,是慢性砷中毒症状典型症状(Lambou & Lim, 1971; Buchanan, 1962)。急性砷中毒症状一般开始表现为腹部不寻常疼痛及腹泻(Lambou & Lim, 1971)以及其他一些症状,如头疼、肌肉痉挛、呼吸困难、下咽不适、代谢紊乱,极端情况下,有可能造成心跳停止(Kaltreider et al., 2001; Buchanan, 1962)。砷被认为是治疗白血病的潜在药物。有报道发现,静脉注射,如亚砷酸钠,可减缓白细胞病变。已报道的由砷引起的疾病及癌症有:台湾黑足病(饮用水中砷含量约为 2.5 mg/L);匈牙利 Bowen 病与肾癌(Kaltreider et al., 2001)及肺癌、肝癌、皮肤癌、支气管癌(Buchanan, 1962)。由于与砷接触的职业病患者也接触到其他有害物质,因此砷作为一种致癌物并未被广泛认可(Kaltreider et al., 2001)。这可能与并非所有的砷形态均可致癌有关,只是部分特定砷物种可致癌。如三氢化砷(AsH_3)、烷基或苯基砷($\text{C}_6\text{H}_5\text{As}/\text{AsC}_6\text{H}_5$)为剧毒(Buchanan, 1962)。三氢化砷通常出现于酸性条件下有砷吸附的金属矿物上,也可由三价砷同氢离子偶然结合而产生。三氢化砷是一种溶血性有毒物质,可造成急性或慢性砷中毒。急性三氢化砷中毒症状有恶心、呕吐、腹部痉挛及眼球发红。这些症状随砷中毒程度不同可在几分钟至 24h 内出现。当有闭尿症出现时,病人通常在几天内会逐渐失去生命迹象。

第四节 大同盆地砷研究进展

在孟加拉发现大范围高砷地下水及砷中毒的集中爆发使得砷的地球化学行为研究成为近几年世界范围内水文地球化学领域研究的热点课题。与孟加拉类似,大同盆地地下水中也发现了砷的富集,有超过 10 000 当地居民生活在高砷环境中(郭华明等, 2003; 李军等, 2005)。已有报道表明,部分当地居民有明显砷中毒症状(李军等, 2005)。

大同盆地位于山西省东北部,山西地堑系的北端,呈北东-南西向展布,是一个新生代断陷盆地(王焰新, 2000)。大同盆地东西长 250km,南北宽 330km,盆地的海拔大部分为 1 000~1 100m(图 1-3)。由盆地边缘向盆地中心依次为冲沟分割的洪积台地、洪积倾斜平原、湖积冲积平原、河谷冲积平原等地貌类型。局部低洼地带有盐碱化现象。盆地基底为前寒武纪变质岩系,唯朔州以东是奥陶纪灰岩。基底地形起伏,在地表有明显反映,如黄花梁隆起,将盆地分为南(山阴)、北(大同)两部分。盆地内松散层以上新统最早,可见盆地形成在古近纪以后。第四系地层最大沉积厚度约 700m。

大同盆地属东亚季风区,冬季受蒙古高压控制,气候寒冷干燥,夏季受海洋气团影响,气候温暖湿润,日照充足、干燥少雨、风期长、风沙大、蒸发强烈。多年平均降水量不足 400mm,且大多集中在七八月份。多年平均蒸发量则保持在 2 000mm 以上,属温带半干旱地区干草原栗钙土地带。

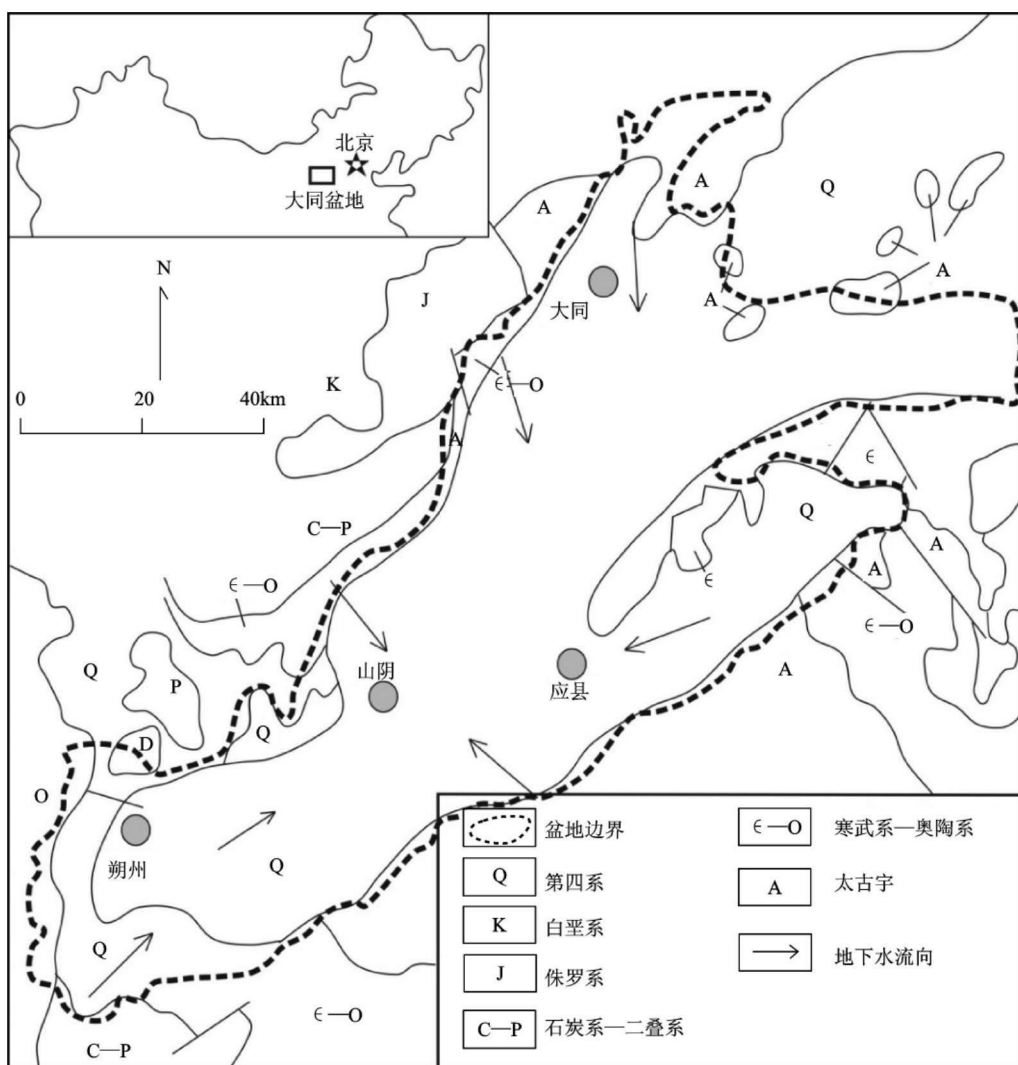


图 1-3 大同盆地地质简图

过去 10 余年中,针对该区域砷中毒等区域性疾病已开展了大量与砷有关的水文地球化学行为特征研究(郭华明等,2003;李军等,2005;王焰新等,2004;王敬华等,1998;苏春利,2006; Zhang & Zhao,2000;Guo et al.,2003;Guo & Wang,2005)。大同盆地地下水富砷,尤其是朔州市山阴县最早于 20 世纪 90 年代发现并报道了饮水型砷中毒事件(郭华明等,2003)。大同盆地高砷地下水主要存在于全新世冲积平原及湖相沉积含水层中,其典型特征为强还原环境。目前,已发现地下水中砷的最高浓度达 $3\,500\mu\text{g/L}$,特别是桑干河南岸的山阴城、黑疙瘩、后所、马营庄、薛圐圙等乡镇,地下水中砷的平均含量高达 $300\mu\text{g/L}$,远高于国家饮用水砷标准 $10\mu\text{g/L}$ 。有关该区域地方病调查结果表明,约 16.49% 的地下水中砷浓度超过 $50\mu\text{g/L}$,26.37% 的砷中毒人群尿液中的砷含量超过国家标准(李军等,2005)。在地方病普查中,216 人发现患有明显砷中毒症状,18 个村庄地下水中砷浓度超标,约 16 482 村民生活在高砷环境中。王敬华(1998)针对该区域砷开展了地球化学调查,系统分析了盆地周边基岩、各地貌单元

沉积物中的砷含量,结果如表 1-3 所示,表明富含砷的基岩及沉积物是地下水中砷的主要来源。同时,由于区域干旱一半干旱气候条件,地下水中砷进一步蒸发浓缩。还原环境也有利于赋存于地下水中的五价砷还原成为三价砷,使得毒性进一步增强。郭华明(2002)研究表明,大同盆地原生偏碱性及强还原环境有利于吸附于铁氧化物矿物及黏土矿物表面的砷释放至地下水中,进而形成高砷地下水。

表 1-3 大同盆地岩石中砷浓度组成(张青喜等,2000)

地质时代	岩石类型	浓度 (mg/kg)
第三纪(古近纪+新近纪)	玄武岩 Basalt	1.5
二叠纪	砂岩-煤	3.4
奥陶纪	泥岩	2.4
寒武纪	页岩	1.6
奥陶纪	灰岩	1.0
侏罗纪	砂岩	1.4
太古宙	片麻岩	12.4

第五节 研究目的

自 20 世纪 90 年代后期至今,王焰新教授研究团队在大同盆地针对高砷地下水开展了大量相关研究,包括水文地质及地球化学研究,主要用于了解及明确该区域内地下水中砷的迁移转化规律。同国际高砷地下水有关研究结论相对比发现,含水沉积物中原生富砷的铁氧化物及氢氧化物为该区域地下水系统中砷的主要物源与载体。近期研究表明,在高砷地下水系统中,与砷相关的微生物新陈代谢过程对砷的迁移和富集也具有非常重要的作用。

综合上述研究结果,此项研究的目的在于:①明确富砷含水层中沉积物地球化学组成特征;②详细刻画富砷沉积物中铁氧化物/氢氧化物矿物特征;③明确高砷地下水形成的主控因素及释放过程;④运用生物标志物研究讨论微生物在砷迁移释放过程中所起的作用;⑤通过微宇宙实验探讨微生物作用过程对沉积物在砷与铁释放的影响。在随后的章节中将就上述研究内容分别进行详细论述。

第二章 大同盆地地区地质概况

第一节 地层岩性

大同地区出露地层较全,主要有太古宇的桑干群和五台山群,中新元古界的长城系和蓟县系,古生界的寒武系、奥陶系、石炭系和二叠系,中生界的侏罗系和白垩系,新生界的第三系和第四系。

一、前新生界地层

(一) 太古宇(A)桑干群和五台群

桑干群分布在桑干河以北天镇、阳高、大同北部、怀仁西部和右玉西部;五台群分布于恒山、灵丘、广灵一带。主要地层岩性为片麻岩、片岩、麻粒岩、变粒岩、磁铁石英岩等。厚度均在 2×10^4 m 左右。

(二) 中新元古界(Z)长城系(Ch_1)和蓟县系(Jx_2)

长城系和蓟县系主要分布于东部浑源、灵丘及天镇南部。不整合于桑干群和五台群地层之上。

长城系(Ch_1):粉红色、灰白色燧石条带与结核白云岩,灰白—浅灰红色巨厚层状白云岩,黑色含锰页岩,灰白粉红色燧石条带与结核白云岩夹褐色页岩,底部含砾石英砂岩。厚度 260~700m。

蓟县系(Jx_2):灰色、深灰色、微红色燧石条带白云岩,沥青质白云岩,底部有不稳定石英砂岩。厚度 100~800m。

(三) 古生界

1. 寒武系(ϵ)

该系出露于广灵、灵丘、浑源和云冈—平鲁向斜两翼山区。以浅海相沉积,碳酸盐岩、泥质岩相为主。与下伏地层呈微角度不整合或平行不整合接触。厚度 220~750m。分下、中、上统。

下寒武统(ϵ_1):紫红色、砖红色页岩夹泥灰岩,板状灰岩,局部有厚层灰岩、砂岩、燧石角砾岩和铁质砂岩。厚度 10~180m。

中寒武统(ϵ_2):鲕状灰岩夹泥质条带灰岩、竹叶状灰岩、页岩、结晶灰岩、暗紫红色页岩夹泥灰岩、钙质砂岩、含砂质白云岩、砂质页岩。厚度 100~300m。

上寒武统(ϵ_3):灰岩、白云岩夹竹叶状灰岩、结晶灰岩、页岩、豹皮状灰岩、生物碎屑灰岩、鲕状灰岩、泥质灰岩。厚度 80~270m。

2. 奥陶系(O)

该系分布与寒武系相同,缺失上奥陶统,平朔区出露较广,总厚 300~550m。

下奥陶统(O_1):灰色燧石团块灰岩、白云质灰岩夹蠕灰岩、豹皮状灰岩、生物碎屑灰岩、鲕状灰岩、泥质灰岩。厚度 10~260m,大同西山厚 70m。

中奥陶统(O_2):浅黄色白云质灰岩,中夹灰褐色中层灰岩、灰褐色中层状含碎屑灰岩、灰白色白云岩、灰褐色巨厚层钙质白云岩、灰黄色角砾状灰岩。厚度 150m 左右,恒山、广灵、灵丘一带厚度在 200m 以上。

3. 石炭系(C)

该系分布于云冈-平朔、浑源等地。为海陆交互相沉积,与下伏奥陶系地层假整合接触,大同云冈一带有超覆现象。缺失下石炭统。其厚度变化较大,一般不超过 120m。

中石炭统(C_2):灰色页岩、铝土页岩,底部铁质铝土页岩或透镜状铁矿。夹砂岩和 0~2 层灰岩。厚度 0~36m,浑源县区域厚度为 20~50m。

上石炭统(C_3):上部灰黑色砂质页岩、页岩夹煤层,中部灰色、灰白色砂质页岩夹黑色页岩,高岭土页岩,夹有灰岩(1~2 层)和煤层,底部有含砾砂岩。厚度 0~75m,浑源县区域厚度为 40~65m。

4. 二叠系(P)

该系分布同石炭系,与石炭系连续沉积。

下二叠统(P_1):灰色、灰黄色砂质页岩,页岩,砂岩夹煤层,底部为含砾砂岩。厚度一般不超过 100~160m。

上二叠统(P_2):上部灰紫色砂质页岩、灰黄色砂岩,下部黄绿、灰紫色砂质页岩、灰白色石英砂岩,底部含砾砂岩,厚度一般在 120m 左右。

(四) 中生界

1. 侏罗系(J)

该系分布于云冈盆地、广灵北部、灵丘一些地方和浑源水头等。有超覆现象。

下侏罗统(J_1):灰白色长石石英砂岩,黄色砂质页岩夹灰色、灰紫色页岩和煤层,底部含砾石英砂岩。厚度 130~420m。在云冈地区为重要含煤地层。

中侏罗统(J_2):在云冈盆地为一套黄绿色、灰绿色、灰紫色、暗紫色陆相碎屑,黏土岩系,局部有煤线,厚度 130~190m。在广灵、灵丘、浑源一带,中部有中基性火山岩(安山岩),厚度达 1 000~2 000m。

上侏罗统(J_3):上部安山岩、玄武岩,中部流纹质凝灰岩,下部暗紫红色安山玄武岩。厚度 40~1 200m,云冈盆地西北厚度 5~30m。