# 地下水环境中铁 - 砷运移与氧化现场模拟研究

邓博1,邓天天2,李义连1

(1. 中国地质大学(武汉),湖北 武汉 430074; 2. 湖北工业大学,湖北 武汉 430000)

摘要: 砷在含水层中迁移、转化、释放等地球化学行为往往与地下水的氧化还原环境密切相关。本研究在山阴地区开展了为期 1 个月的现场模拟试验,模拟地下水环境中砷的运移,另外注入 Fe(II)溶液,同时连续曝气,以改变地下水的强氧化环境,从而达到 As(III) 向 As(V)的转化并将其沉降固定的目的。试验结果表明 As(III) 和 As(V)在地下水中的迁移速率是其在 2 mm 砂质颗粒介质中的迁移速率的 92.6 和 109.9 倍,前者的速率要大于后者。在氧单独存在的情况下溶液中砷的含量变化甚小,而在加入 Fe(II)溶液以后,连续曝气的同时,Fe(II)被氧化成 Fe(III),从而将 As(III)氧化成 As(V) 并结合絮凝沉降使得砷的浓度明显降低。

关键词:地下水;铁-砷运移;氧化;现场模拟

中图分类号:X142 文献标志码:A 文章编号:1674-3075(2013)03-0039-05

大同盆地属于干旱-半干旱气候,年降水量少,一般集中在夏季与初秋,春季与冬季干燥多沙,温差大。在这种气候下,恒山南部含砷变质岩风华作用加强,集中降雨利于含砷矿物向盆地中心转移。大同盆地地形地貌属于三面环山,其断裂由第四纪活动造成,其中凹陷区有储水功能,导致水流缓慢,形成砷富集环境。含水层介质多为细粒砂介质,如亚砂土、亚粘土等,渗透系数为低值。由于地势高低不同,利于水的集中。含水层之间的连通性变差,不利于地下水的补给和排泄,造成砷在含水层中的滞流。

砷具有毒性,As(III)的毒性是 As(V)的 60 倍(汤洁等,2013),而且 As(III)不带电荷,更容易发生迁移行为(王焰新等,2010)。研究表明溶液中铁和砷的价态分布与 pH 的大小存在一定的相关性(梁艳燕等,2010),Chauhan等(2009)选用鲛导公式对铁盐对砷的氧化速率反应速率进行了拟合。本研究选取山阴地区作为野外试验现场,通过增加地下水介质中铁的含量,同时连续曝气,改变地下水的强氧化环境,以达到 As(III)向 As(V)的转化并将其沉降固定的目的,从根本上改善地下水中砷富集的现状。

# 1 材料与方法

#### 1.1 采样点地下水中砷含量

通过检测(表1),山阴地区地下水中砷含量严

收稿日期:2013-04-16

作者简介:邓博,1982 年 5 月生,男,博士研究生,研究方向:土壤及地下水污染防治。E-mail;allendeng55@163.com

重超标,浅层地下水水样检测中含有高浓度的还原 性化学物质。

表 1 山阴地区地下水样品离子组成
Tab. 1 Composition of sample ions in
Shanyin groundwater

样点	井深/	Cl -/	H <sub>2</sub> S/	As/	
	m	mg · L -1	mg • L -1	10 -9	pН
新进瞳	16	7.80	0.07	17.04	8.2
双寨村	30	15.76	0.15	241.80	8.5
黑疙瘩村1	20	30.52	ud	7.90	8.3
黑疙瘩村2	40	51.34	ud	494	8.2

#### 1.2 试验设计

为了较准确的刻画地下环境,试验均是在黑箱中进行。试验所用水样和沉积砂样为现场提取。试验过程中将地下水从井内抽采出来,让其流入地面以上的模拟黑箱中。箱体装满地下原砷砂土介质,然后将装满原砷砂土的有机玻璃柱放入箱体中。其中所使用的有机玻璃柱均为同等规格,柱子的体积为353.35 mL,其中所填砂土介质的孔隙体积为74.54 mL,孔隙度为0.21,砂样的填充质量为455.2 g,容重为1.289 g/cm³,密度为1.632 g/cm³。具体试验方案设计见表2。

试验过程中,利用蠕动泵控制进水流速,其中所设定的体积流速为  $0.2805 \sim 0.3125$  mL/min,距离流速为  $0.0143 \sim 0.0159$  cm/min。整个野外试验共进行了 30d,并于每天清晨 8 时取样,立即进行现场分离,之后测定每个水样的 Fe、As 的价态及含量变化,出水的溶解氧含量以及 pH 值的变化。试验模拟期间,整个地区气温差异小,地下水温度保持在11 C 左右。

基金项目:863 项目(2007AA06Z333)。

模拟试验方案设计 表 2

Ί	ab. 2	Experimental desig	n of field simulation
玻璃柱序	序号	试验设置	说明
1号		璃柱注人新鲜原砷地 ,始终保持密封状态	空白试验
2 号		璃柱注人新鲜原砷水, 对所注原砷地下水连 气	考察单独曝气对砷含量 及价态影响
3 号	原砷	2个进料孔,1个注人 地下水,1个注入 Fe 溶液,始终保持密封状	考察单独注 Fe(Ⅱ)溶液 对砷含量及价态影响
4 号	原砷	2个进料孔,1个注入 地下水,1个注入 Fe 溶液,同时对进水溶液	考察 Fe(Ⅱ) - O <sub>2</sub> 协同 作用对砷含量及价态影

# 结果与分析

连续曝气

#### 2.1 As 的价态及含量变化

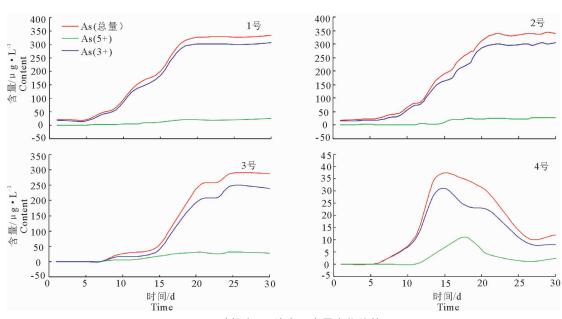
(Ⅱ)溶液,同时对进水溶液

试验结果见图1。

2号砂柱中 As 的价态及浓度变化趋势与 1号

响

砂柱(对照)基本保持一致,由此可以看出单纯曝气 情况下地下水中砷的浓度几乎没有变化。2号砂柱 As 在第 20 天左右达到穿透状态,由此可以计算得 出地下水流速约为砷在模拟地下水环境中的实际迁 移速度的 296 倍。试验室模拟结果得出 As(III)和 As(V)在地下水中的迁移速率是其在 2 mm 砂质颗 粒介质中的迁移速率的92.6和109.9倍,由此可以 看出砷在研究区的砂质含水层中的迁移速率要比在 试验室粒径 2 mm 的试验柱中的速率小很多。分析 其原因,可能是由2种介质不同的理化性质与组分 造成的。取自研究区的沉积砂样黏粒多,颗粒较细, 增大了介质与进水的接触面积,同时由于砂样组分 复杂,溶质与界面之间的反应更为繁复,从而导致砷 的迁移速率低。而试验室中的砂样经过筛选、烘干 等预处理、组分单一,以 SiO2 为主,不含或者含有极 少量的成分复杂有机物,同时颗粒较粗,黏粒少,故 而砷在其中的迁移速率快,穿透也进行的快。



砂柱中 As 价态及含量变化趋势 图 1

Fig. 1 As valence state and content change trend diagram in sand column

2号砂柱中 As 的价态及浓度变化趋势与3号 砂柱也基本保持一致,均在模拟进行到第20天左右 达到穿透状态。但是3号玻璃柱出水的 As 含量相 对进水砷含量有了一定的降低。理论上,在严格无 氧条件下, Fe(Ⅱ)与 As(Ⅲ)不会发生反应, Fe (Ⅱ)能减少 As (III)的机理主要因为 Fe(Ⅱ)被氧 化为 Fe(III)氧化物,该物质起到主要的去除 As (III)的作用。3 号试验柱之所以会有少量砷的去 除,可能是因为原砷水溶液中含有微量 02。2、3 号

玻璃柱试验结果也进一步证实单纯曝氧和单纯注 Fe(Ⅱ)的情况下均不能氧化 As (Ⅲ),对原砷水中 砷的价态和含量改变基本无影响。4号试验柱相较 于前3个试验柱,As的含量有显著的变化,经历了 先增后减的过程。

4 个试验柱中, 出水砷溶液均是以 As (Ⅲ) 为 主,但是在空白试验、单纯曝氧及注 Fe(Ⅱ)试验,出 水溶液中各价态的砷含量均是持续增加直至达到穿 透状态,4 号试验柱中,As (III)和 As( V )的含量均 经历了先增后减的过程。

#### 2.2 Fe 的价态及含量变化

试验结果见图2和图3。

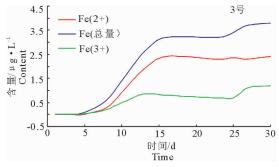


图 2 无氧条件下 Fe 的价态及含量变化趋势

Fig. 2 Fe valence state and content change trend diagram in Anaerobic conditions

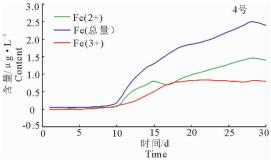


图 3 有氧条件下 Fe 的价态及含量变化趋势

Fig. 3 Fe valence state and content change trend diagram in Aerobic conditions

在无氧条件下,试验开始第5天以后,砂柱出水口溶液中 Fe 的含量显著增加;第12~13天,砂柱中的 Fe 溶液基本达到穿透状态,出水口溶液中 Fe 的含量趋于稳定。溶液中仍然以 Fe(Ⅱ)为主,约占总 Fe 的 2/3。

在有氧条件下,直至模拟结束,该玻璃中的 Fe 始终未达到穿透状态,且出水溶液中以 Fe(Ⅲ)为主。试验开始第9天左右砂柱出水口溶液中 Fe 的含量才开始增加,该变化趋势与其中砷的含量变化一致,分析其原因是因为两者发生了氧化反应。在试验模拟到第17天左右时,溶液中 Fe(Ⅲ)的含量渐小,与之相对的 As(V)渐大且达到最大值,该现象可进一步说明 As(Ⅲ)是在 Fe(Ⅲ)的作用下氧化成为 As(V)。由于在砂质介质中铁的迁移速率较砷要小,造成砂柱内 Fe 的不断消耗,从而出水口中砷的含量又逐渐增高,但是由于模拟过程中持续注入 Fe 溶液,故而出水中砷的含量持续保持较低水平,而 Fe 由于被消耗也一直无法达到穿透状态。

由于30 d 持续输入相同流量与浓度的 Fe 与原 砷水溶液,根据出水口溶液中各物质组分的浓度及

出水体积可以估算出砂柱内残留的 Fe 的总量达到 283.66 mg,而减少的总砷量达到了 25.075 mg。

#### 2.3 砂柱内溶解氧变化

各砂柱的溶解氧变化见图 4。1、3 号砂柱内溶解氧含量很低,其值始终低于 3.0 mg/L,因为模拟过程中对两砂柱做了密封处理,其中溶解氧为砂质介质里或注入溶液中残留的微量  $O_2$ 。2、4 号砂柱由于持续曝气,故而溶解氧浓度相对较高。其中 2 号砂柱溶解氧含量一直保持近饱和状态,由于其中部分氧气可能被砂质介质中含有的有机物所消耗,故而其溶解氧含量略低于进水口所曝气中的氧气含量。4 号砂柱中的出水口的溶解氧含量低于 2 号砂柱,稳定保持在 5.0 mg/L 左右。这部分被消耗的溶解氧小部分被用于氧化砂质中残留的有机物,绝大部分用于 Fe(II) 的氧化。这一结果也进一步说明单纯曝氧对 As(III) 的氧化效果不明显。

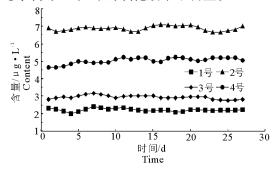


图 4 砂柱内溶解氧随时间变化趋势

Fig. 4 The dissolved oxygen content change trend with time in sand column

#### 2.4 砂柱内出水 pH 变化

不同条件下出水溶液的 pH 变化趋势见图 5。1、2 号砂柱由于没有注入 Fe 溶液, pH 值基本趋于稳定,与进水 pH 值保持一致,稳定在8.7~9.1;而3号和4号砂柱中出水 pH 值较进水要小,基本稳定在7.8~8.2, pH 值降低主要是有 Fe 在溶液中发生水解作用。pH 变化趋势图说明 As(Ⅲ)的氧化需要在弱酸性的条件下进行。

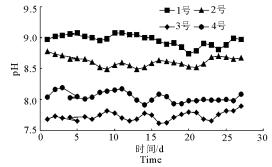


图 5 砂柱内出水 pH 随时间变化趋势

Fig. 5 The pH change with time of the sand column

#### 2.5 铁盐对砷的氧化速率

试验模拟过程中,通过对结果的分析发现铁对砷的氧化主要分为以下几个阶段。第一阶段为快速氧化阶段,时间范围为进水 10d 以内,该阶段出水溶液中砷的浓度很低,其中 Fe(Ⅲ)与 As(Ⅲ)发生快速的氧化反应。第二阶段为慢速反应阶段,从出水第10天后开始,该阶段由于砂质中铁的消耗,导致砷的浓度有所回升。鲛导公式拟合系数达到 0.97以上,拟合图见图 6、图 7,拟合公式:

第一阶段在定压条件下大孔径的短时间速率:  $A\ln A/(A-q)-q=0.054-0.0001x$ , 第二阶段时间较长后的速率:

 $q = 2.1274 - 0.9972 \lg t_{\odot}$ 

拟合结果进一步说明不断的补充铁盐有助于砷的去除。

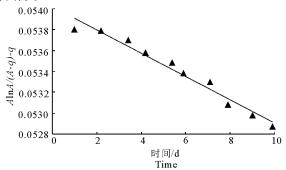


图 6 砂柱内砷氧化速率的短时间鲛导公式拟合

Fig. 6 Shark formula fitting guide of As oxidation rate in short time

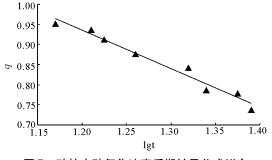


图 7 砂柱内砷氧化速率后期鲛导公式拟合

Fig. 7 Shark formula fitting guide of As oxidation rate in relative long time

### 3 讨论

本次研究将改善人们生活质量与重视环境安全相结合,研究地下水中砷的污染程度、范围、趋势、迁移、固化和还原氧化性具有现实意义。在试验中,通过室内设置影响条件,模拟高砷地下水迁移环境,模

拟自然环境,开展研究,揭示了理论下的砷氧化规律,为室外试验打下牢靠基础。验证了地下水原位修复理论的可行性和可推广性。

目前,数据模拟工作尚不全面。虽然在试验中取得了大量数据,并开展了数字模拟工作,但模拟效果有待提高。其原因主要是部分数据沿用前人的研究数据,旧的数据与本次研究数据可比性不佳;虽然试验中对各个影响因素展开研究,但是目前现场条件下有些物质价态与成分不能精确的掌握,导致数字模拟工作仍处于摸索阶段。

#### 参考文献

陈云嫩, 柴立元. 2008. 砷在地下水环境中的迁移转化[J]. 有色金属,(1): 109-112.

梁艳燕,李义连,董建兴,等. 2010. O<sub>2</sub> 与 Fe(Ⅱ)协同作用氧化和去除 As(Ⅲ)[J]. 环境科学学报,(5): 1030 - 1036.

苏春利, Win hlaing, 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[J]. 地质科技情报,(3): 120-126.

汤洁, 卞建民, 李昭阳, 等. 2013. 中国饮水型砷中毒区的水化 学环境与砷中毒关系[J]. 生态毒理学报, (2):222 - 229.

王焰新, 苏春利, 谢先军, 等. 2010. 大同盆地地下水砷异常及 其成因研究[J]. 中国地质, 37(3):771-780.

苑宝玲,李坤林,邢核,等. 2006. 饮用水砷污染治理研究进展[J]. 环境保护科学,(1):17-19,27.

Chauhan V S, et al, 2009. Ground water geochemistry of Ballia district, Uttar Pradesh, India and mechanism of arsenic release[J]. CHEMOSPHERE, 75(1):83-91.

Emett M T, G H Khoe. 2001. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions [J]. WATER RESEARCH, 35(3):649-656.

HAMBSCH B, B RAUE, H J BRAUCH. 1995. DETERMINATION OF ARSENIC(III) FOR THE INVESTIGATION OF THE MICROBIAL OXIDATION OF ARSENIC (III) TO ARSENIC (V) [J]. ACTA HYDROCHIMICA ET HYDROBIOLOGICA, 23(4):166 – 172.

Katsoyiannis I A, A I Zouboulis. 2004. Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters [J]. WATER RESEARCH, 38(1): 17-26.

Mandal B K, K T Suzuki. 2002. Arsenic round the world: a review [J]. TALANTA, 58(1): 201 - 235.

(责任编辑 张俊友)

# Site Simulation on the Migration and Oxidation of Iron-arsenic in Groundwater Environment

DENG Bo<sup>1</sup>, DENG Tian-tian<sup>2</sup>, LI Yi-lian<sup>1</sup>

- (1. China University of Geosciences, Wuhan 430074, P. R. China;
- 2. Hubei University of Technology, Wuhan 430068, P. R. China)

Abstract: The geochemical behaviors referring to migration, transformation and release of Arsenic in the aquifer, release is often closely related to the oxidation-reduction environment of groundwater. This work of site simulation on the mitigation and oxidation of iron-arsenic has been carried out for a month in Sanyin area. We aim at achieving the conversion of As (III) to As (V) and leading to subsidence by injecting Fe (II) solution and simultaneous continuous aeration to change the in situ strong oxidation environment of groundwater. Experimental results show that the migration rate of As (III) and As (V) in the groundwater is respectively 92.6 and 109.9 times of that in the sand medium with particles of 2 mm, and the rate of the former is faster than the latter. In the presence of oxygen alone, the change of arsenic content in the solution is very small. Injecting the Fe (II) solution and simultaneous continuous aeration, however, the concentration of arsenic is significantly decreased because of the oxidation of As (III) into As (V) and combined with flocculation sedimentation as Fe (II) is oxidized to Fe (III).

Keywords: groundwater; iron-arsenic mitigation; oxidation; site simulation