

地壳表层砷的循环与污染地下水模式

高存荣¹⁾, 冯翠娥¹⁾, 刘文波¹⁾, 赤井纯治²⁾, 久保田喜裕²⁾, 小林巖雄²⁾

1) 中国地质环境监测院, 北京 100081; 2) 新潟大学理学部, 日本新潟 950-2181

摘 要: 为了更好地监测和预测地下水砷污染, 揭示由自然原因引起的地下水砷污染规律和机制, 通过多年来对内蒙古河套平原地下水砷污染的调查研究, 在充分了解和掌握砷的化学与地球化学性质以及世界各国地下水砷污染状况与分布特征的基础上, 总结了砷在自然环境中的分布和污染地下水的机理。文章阐述了 4 种地下水砷污染类型的形成机理, 并提出了地壳表层砷的循环与污染地下水模式, 通过该模式在基本掌握某一地区地质环境背景的情况下, 可以初步预测其可能发生地下水砷污染的地段。地下水砷污染是砷在地壳表层循环过程中发生的一种环境水文地球化学现象, 污染区的分布与特定的地质、地理背景和环境条件有关。在还原解吸污染类型中, 封闭的环境、硫元素和有机碳的存在是地层中砷溶出的主要控制因素。今后应加强对封闭的冲积或湖积平原、河流入湖或入海三角洲等地区地下水砷污染的调查与监测。

关键词: 地壳表层; 砷污染; 砷循环; 污染模式; 污染类型; 还原解吸

中图分类号: P595; X523 **文献标志码:** A **doi:** 10.3975/cagsb.2014.06.10

Patterns of Arsenic Cycle and Groundwater Arsenic Contamination on the Earth's Surface

GAO Cun-rong¹⁾, FENG Cui-e¹⁾, LIU Wen-bo¹⁾, AKAI Junji²⁾,
KUBODA Yoshihiro²⁾, KOBAYASHI Iwao²⁾

1) China Institute for Geo-environmental Monitoring, Beijing 100081;

2) Faculty of Sciences, Niigata University, Niigata, Japan 950-2181

Abstract: In order to better monitor and predict groundwater arsenic contamination and reveal the law and mechanism of groundwater arsenic contamination caused by natural factors, the authors carried out investigation and research on groundwater arsenic contamination in Hetao Plain of Inner Mongolia for years. Based on fully understanding and grasping of arsenic chemical and geochemical properties as well as the situation and distribution characteristics of groundwater arsenic contamination all over the world, the authors summarized the distribution of arsenic in natural environment and the mechanism of groundwater arsenic contamination. This study expounded the formation mechanism of four types of groundwater arsenic contamination and presented the patterns of arsenic cycle and groundwater arsenic contamination on the earth's surface. With the basic mastering of the geological environment background of a certain region, these patterns could offer a preliminary prediction of the possible locations of arsenic contamination. This study indicates that arsenic contamination in groundwater is an environmental hydrogeochemical phenomenon, which happens in the arsenic cycle on the earth's surface. The distribution of contaminated areas is related to specific geological and geographical backgrounds and environmental conditions. This study suggests that, in the reductive desorption contamination type, such factors as the closed environment, sulfur and organic carbon constitute the main control factors for the dissolution of arsenic in strata. In the future, it is necessary to reinforce the investigation and monitoring of arsenic contamination in groundwater in closed alluvium-acustrine plains, river-lake deltas, and river-sea deltas.

Key words: the earth's surface; arsenic contamination; arsenic cycle; contamination pattern; contamination type; reduction absorption

本文由中国地质调查局地质调查项目(编号: 1212010634702)资助。

收稿日期: 2013-12-18; 改回日期: 2014-06-23。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 高存荣, 男, 1960 年生。教授级高级工程师。主要从事地下水环境监测调查评价以及水文地球化学方面的研究, 近年来重点研究高砷地下水和地下水砷污染的成生机理以及全国地下水的水质变化规律。E-mail: gaocr@mail.cigem.gov.cn。

由自然原因引起的地下水砷污染已成为世界性的环境地质问题(Chappell et al., 2001; Smedley et al., 2002; Welch et al., 2003)。特别是冲积层中含水层的砷污染,越来越严重地影响着人们的身体健康和生活水平的提高。亚洲的孟加拉国和印度的西孟加拉邦是全球地下水砷污染最为严重国家和地区,仅孟加拉国就有至少 3500 万人暴露于 As 毒性中,引起极其严重的健康后果(Smith et al., 2000; Frisbie et al., 2002; WBWSP, 2005)。砷是最为严重的致癌物质之一(Smedley et al., 2001; IRIS, 2008; IARC, 2001),长期摄取会增加皮肤、肺、膀胱、肾、肝脏、前列腺癌,以及一些非癌疾病,包括心血管病、糖尿病、神经功能紊乱的发病概率(Manouchehrani et al., 2008),对人类的影响程度取决于当地的实际情况,但是在砷威胁人类的潜在来源中,高砷饮用水是人类健康的最大威胁之一。目前全世界约有超过 9000 万人受到这一潜在健康威胁(胡立刚等, 2009)。中国是全球地下水砷污染较为严重的国家之一,截止到 2010 年(不包括台湾在内),已发现的饮水型地方性砷中毒患者 20114 人,分布在全国 107 个县县的 1642 个村,受威胁人口以砷中毒病区范围内的县人口数计,达 1520.26 万人(中华人民共和国卫生部, 2011)。

本文通过多年来对内蒙古河套平原地下水砷污染的调查研究(高存荣, 1997, 1999, 2010; 高存荣等, 1999; 高存荣等, 2008, 2010, 2014; 刘文波等, 2010; 内モンゴル地下水ヒ素汚染研究グループ, 2007; 金井章雄等, 2007),在充分了解和掌握砷的化学、地球化学性质,以及世界各国地下水砷污染状况与分布特征的基础上,深入研究了地壳表层砷的循环与污染地下水模式,以揭示由自然原因引起的地下水砷污染规律与机制。

1 砷在自然环境中的分布

砷在自然环境中虽然只是微量,却是几乎所有的地质体中都含有的元素之一。原始的砷几乎均存在于岩石、矿物和矿床中,松散岩类地层中聚集的砷绝大部分是从起源物经生物、内外动力地质作用,如:水、风、地震、构造运动、火山活动等,和一系列的物理、化学作用而形成,这些聚集到地层中的砷,经长期的地质作用,特别是地下氧化还原条件和生物化学条件的变化使之再次迁移的现象发生,即造成了地下水砷污染。

目前,已知地壳中的含砷矿物超过了 500 种(Perroud, 2009),其代表性的有砷黄铁矿[Fe(S, As)₂]、毒砂(FeAsS)、雄黄(AsS)、雌黄(As₂S₃)、辉钴矿(CoAsS)、红砷镍矿(NiAs)和臭葱石

(FeAsO₄·2H₂O)等,其中砷黄铁矿可能是矿化带中最重要的砷来源(Nordstrom, 2000)。常见的造岩矿物砷含量相对较低,如石英、长石、黑云母、角闪石、橄榄石、辉石等均小于 3 mg/kg,含量最高的是硫化物矿物和铁的氧化物,其中黄铁矿(FeS₂)是含砷最丰富的硫化矿物,有些矿物砷含量甚至超过 10%(Smedley et al., 2002),这是由于砷的化学性质与硫相近,在矿物形成过程中砷替代硫而进入矿物晶格;砷在铁氧化物中的含量同样可达到其重量的百分之几,由于铁的水合氧化物对砷的吸附较为强烈,所以,即使是在低砷浓度的溶液中,其吸附量也可达到很大(Goldberg, 1986)。在许多氧化物和含水金属氧化物中也发现了高浓度的砷,这些砷或者成为矿物结构的一部分,或者以吸附态存在。当铝、锰水合氧化物的数量较大时,它们对砷的吸附也是很大的(Goldberg, 1986; Stollenwerk, 2003)。

虽然砷在自然界中普遍存在,但在岩石、松散沉积物和土壤中的含量并不确定。砷在地壳的平均含量(丰度)为 1.8 mg/kg(Krauskopf, 1979; Mason et al., 1982),火山玻璃中砷含量略高,平均约为 6 mg/kg(Smedley et al., 2002);变质岩中砷浓度反映的是变质前沉积岩或岩浆岩中砷的含量,大多为 5 mg/kg 或更少,典型的泥质岩(板岩、千枚岩)通常砷含量较高,平均约为 18 mg/kg(Smedley et al., 2002);典型沉积岩通常砷含量范围在 5~10 mg/kg(Webster, 1999),因沉积岩含有许多吸附了大量砷的矿物,因而一般沉积岩相对岩浆岩和变质岩砷含量较高。

河流与湖沼近代沉积物中砷含量多大于 10 mg/kg;砷在未被污染的土壤中的浓度普遍在 5~15 mg/kg 之间,全世界的平均值为 7.2 mg/kg(Boyle et al., 1973),我国土壤砷含量平均为 10 mg/kg(鄢明才等, 1997)。

降雨、降雪水、河水、湖沼水等通常地表水中的平均含量为 0.001~0.002 mg/kg(Tanaka, 1988)。

2 全球高砷地下水分布及特征

全球高砷地下水的分布见图 1,从图中可看出,高砷水主要分布在南北美洲科迪勒拉山系东太平洋沿岸,以及亚洲的造山带等。因此,这种直观的联系有可能表明地下水砷含量与中生代造山带存在着对应关系。

另外,美国与欧洲的科学家通过对孟加拉国、印度西孟加拉邦以及美国新英格兰地区高砷地下水砷源的详细研究(Manouchehr et al., 2008; Ayotte et al., 1999, 2003),也得出了类似的结论:4 千万年以前开始形成的造山带,如喜马拉雅造山带和 2~5.4

亿年间形成的造山带,如北美洲的阿巴拉契亚造山带,是高砷地下水砷的主要来源区。这些造山带与河流、湖泊、海洋沉积环境组合,形成了高砷地下水的有利地质环境。

全球主要国家和地区地下水砷异常情况与主要特征见表1,从图1和表1可以看出,目前,全球已有近30个国家和地区发现有天然来源或人为活动污染形成的高砷地下水。这其中有亚洲的孟加拉

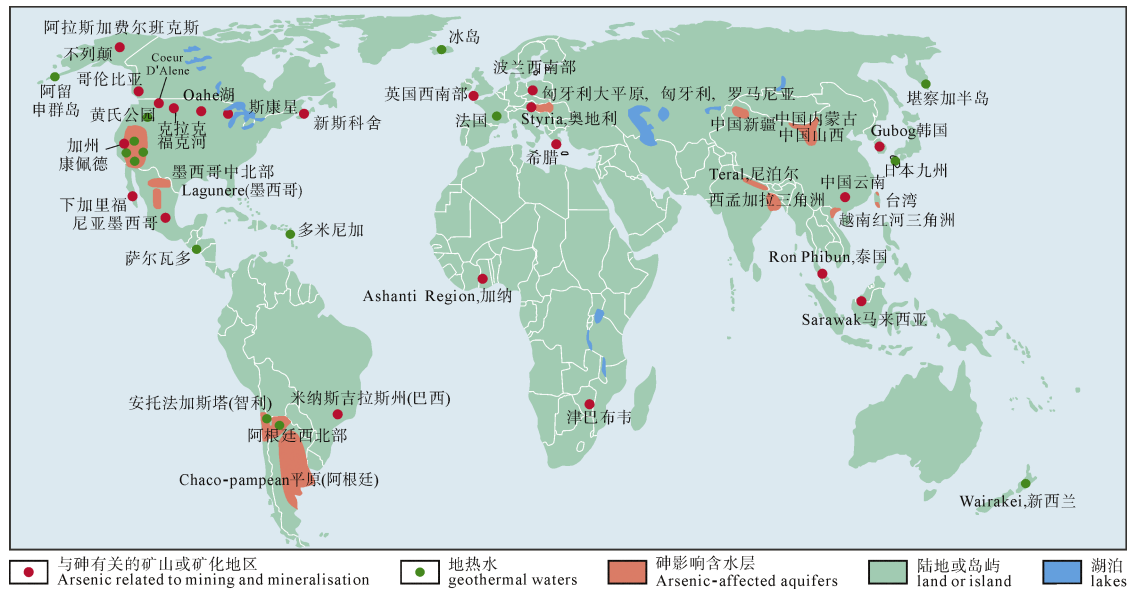


图1 全球高砷($As>50\text{ }\mu\text{g/L}$)地下水的分布(据 Smedley et al., 2002; Appelo, 2006, 稍加修改)
Fig. 1 Global distribution of high-arsenic groundwater ($As>50\text{ }\mu\text{g/L}$) (modified after Smedley et al., 2002; Appelo, 2006)

表1 全球主要国家和地区地下水砷异常情况与主要特征

Table 1 Abnormal situation and major characteristics of groundwater arsenic in main countries and areas of the world

国家/地区*	潜在暴露人数*/万人	浓度*/(mg/L)	成因*	地下水环境**				含水层条件*、**	砷活化的机制**
				强还原性	氧化性高pH值	地热影响	硫化物矿区		
孟加拉国	3000	<0.001~2.50	天然	√				冲积/三角洲沉积层,磷酸盐和有机质含量很高	
印度孟加拉邦	600	<0.01~3.20	天然	√				与孟加拉国相似	砷由金属氧化物
越南	>100	0.001~3.05	天然	√				冲积沉积	还原脱吸,由铁、
台湾	10~20	0.01~1.82	天然	√				沿海地区,黑色页岩	锰氧化物中分离;
内蒙古	10~60	<0.001~2.40	天然	√				冲积和湖泊沉积;高碱度	砷和其他阴离子
新疆,山西	>0.5	0.04~0.75	天然	√				冲积沉积	(包括P、HCO ₃)
西班牙	>5	<0.001~0.10	天然					冲积沉积	可能的竞争
匈牙利,罗马尼亚	40	<0.002~0.176	天然	√				冲积沉积;有机物	
阿根廷	200	<0.001~9.90	天然		√	√	√	黄土和火山岩,热泉;高碱度	砷和其他形成含
墨西哥	40	0.008~0.62	天然和人为		√		√	火山沉积,采矿	氧离子的元素(特
智利	40	0.10~1.00	天然和人为		√	√	√	火山沉积;封闭的盆湖,热泉,采矿	别是铁和锰)等从
玻利维亚	5	—	天然		√	√	√	与智利相似,部分地区与阿根廷相似	金属氧化物脱吸;
巴西	—	0.0004~0.35	人为				√	结晶岩裂隙,金矿开采	蒸发浓缩;部分
德国	—	<0.01~0.15	天然					矿化砂岩	国家地下热水与
泰国	1.5	0.001~>5.00	人为				√	采矿和沉积物清淤	淡水混合
希腊	15	—	天然和人为			√	√	热泉,采矿	硫化物矿物的氧
英格兰	—	<0.001~0.08	人为				√	结晶岩裂隙,采矿	化;部分国家地
加纳	<10	<0.001~0.175	人为和天然				√	结晶岩裂隙,金矿开采	下热水、温泉水
美国,加拿大	—	<0.001~>100	天然和人为		√	√	√	结晶岩裂隙,采矿,热泉,冲积,封闭的盆湖,多种岩石	与淡水混合

注:带*数据据 Nordstrom(2000),个别地方稍加修改;带**数据引自 Smedley 等(2002)、Welch 等(2003)和郑宝山等(2009)译的《医学地质学》。

国、印度的西孟加拉邦、越南、泰国、日本、马来西亚、新西兰、中国的台湾、新疆、山西、内蒙古等；南美的阿根廷、智利、巴西；北美的美国、墨西哥和加拿大；欧洲的德国、西班牙、英国、匈牙利、罗马尼亚、希腊、奥地利、波兰等；非洲的加内和津巴布韦等。

从全球高砷地下水的分布和地下水砷异常的情况来看，高砷地下水的成因主要分为天然和人为两种类型。天然来源主要由于自然环境条件的变化使固定在地质体中的砷(吸附或成矿)被活化而进入地下水中。人为活动污染是在人类活动直接或间接影响下，给地下水带来了额外的砷，主要包括含砷矿床的开采、含砷农药的使用等。

3 地壳表层砷的循环与污染地下水模式

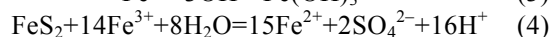
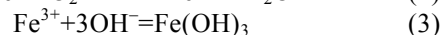
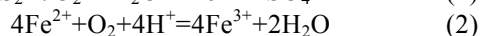
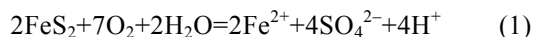
通过对砷的化学、地球化学性质以及全球高砷地下水的分布、特征以及形成机理的研究，提出了图 2 所示的地壳表层砷的循环与污染地下水模式，该模式系统反映了砷在陆地地壳表层迁移、聚集、再迁移的地球化学行为和循环；刻画了砷在地表、沉积盆地、地下水盆地和平原、盆地结晶基底的迁移转化机制；揭示了砷在地壳表层迁移、聚集和再迁移循环的一个普遍规律，以及由自然来源的砷引起的 4 种地下水污染类型。

3.1 矿床水污染类型

地壳表层含砷的岩石、矿物、矿床在物理、化学等的侵蚀和风化作用下，使部分砷分散在环境

中。这部分砷在地表水的作用下，一部分直接渗透到地下，只有在含砷的矿床、矿坑遗址以及高矿化带地区，形成高砷浓度的渗透水才会直接造成地下水污染，其路径为图 2 中的④，岩石、矿物、矿床分解→矿坑水或淋溶水→含水层→地下水。

最具代表性的富砷矿物黄铁矿，是全球公认的氧化分解后引起地下水砷污染的矿物，关于黄铁矿的氧化分解有许多研究(Singer et al., 1970; 笹木圭子, 1998)，在常温下黄铁矿的氧化分解可用以下反应加以说明。



反应式(1)表明，黄铁矿与氧气和水发生反应，生成了二价铁离子和硫酸根离子；二价铁离子再次氧化(反应式(2))变成三价铁离子；三价铁离子与氢氧根反应生成了氢氧化铁沉淀(反应式(3))；另外，反应式(2)生成的三价铁离子，又可以氧化分解黄铁矿(反应式(4))。由此可以推断，如果水体中存在有三价铁就可以直接氧化分解黄铁矿。一般情况下，反应式(2)的反应速度极其缓慢，但是，在反应中如有铁氧化细菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)的参与，其反应速度可增加数十万倍(Lancy et al., 1970)。

这种污染类型，在全球富砷矿床地区都有不同程度的存在，主要有：墨西哥、智利、玻利维亚、巴西、德国、泰国、希腊、英格兰、加纳、加拿大和美国的蒙大拿州、中国的云南(王振华等, 2011)等，

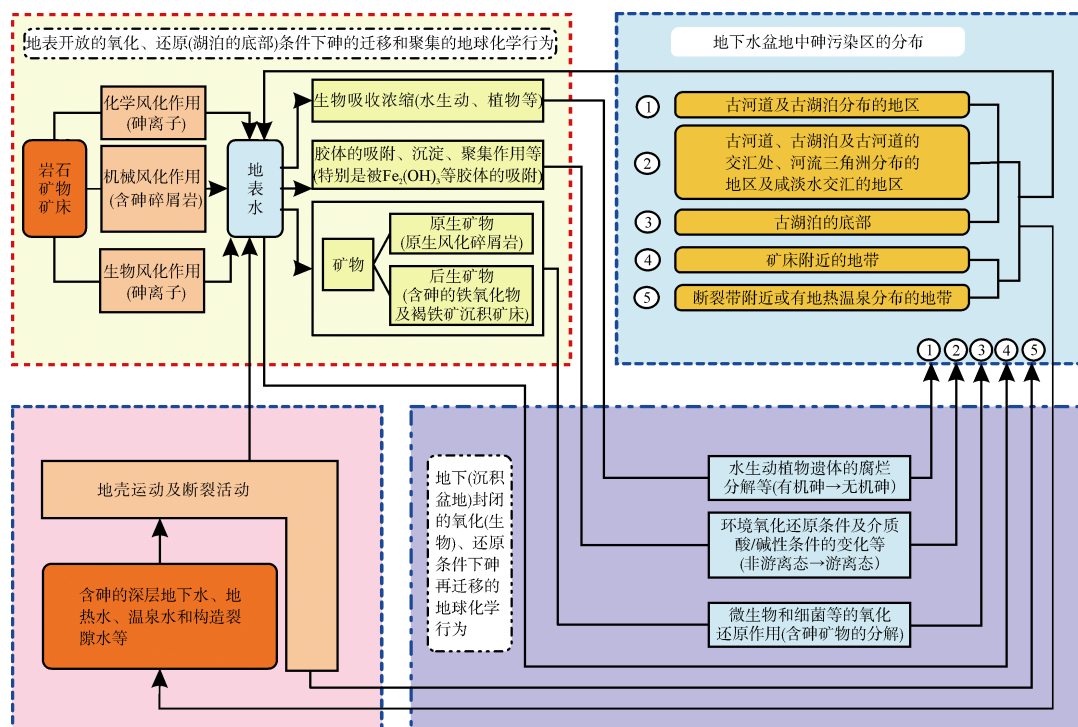


图 2 地壳表层砷的循环与污染地下水模式

Fig. 2 Arsenic circulation and groundwater pollution pattern of the crustal surface layer

而一般的未受污染的地表渗透水不会直接造成地下水砷污染。

3.2 还原解吸污染类型

分散在地表土壤和河流、湖泊水体中的砷, 在生物、胶体等的作用下, 再次在土壤或河流、湖泊底部发生聚集, 这些再次聚集的砷, 经过长期的沉积作用过程, 由地表转向地下, 随着地质历史的发展, 由于地下环境条件和介质条件的变化以及人类活动因素的影响等, 砷再次从沉积物中向地下水中移动, 从而形成高砷地下水。在这一类型中, 地层中的砷多数是以被易形成胶体的金属氧化物、氢氧化物吸附(如: 铁、锰、铝等)的形态而存在, 包括一些被水生生物吸收浓缩的有机砷。砷活化的主要机制是地下还原环境的增强, pH 值升高, 生物遗体的腐烂等, 使砷从金属氧化物、氢氧化物中解吸出来。主要的化学反应如下:

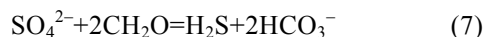
NO_3^- 被还原成 NH_3 和 N_2 :



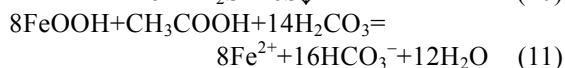
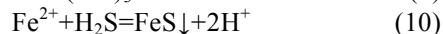
有机物的厌氧分解:



SO_4^{2-} 被还原成 H_2S :



在厌氧微生物的作用下:



从上述反应可以看出, 要使地下水中砷浓度增加, 铁的氧化物、氢氧化物发生分解, 需要具备 3 个必要的环境条件(Scott et al., 2010), 即封闭的环境或水的饱和度(限制大气中氧气的进入)、有限的硫元素的提供以及有机碳的来源, 以推动微生物还原溶解铁的氧化物。由于这 3 个条件的限制, 特别是作为一种微生物还原剂的有机碳, 是砷溶出的关键因素之一, 它在地层中分布的不确定性, 限制了人们对地下水中砷含量分布的预测, 这也是一些高砷地区短距离内地下水砷含量变化大的原因之所在。

另外, 从上述反应式(5)、(7)、(8)、(11)可以看出, 随着反应的进行, 水中的 $[\text{HCO}_3^-]$ 离子浓度增加, 从而使 pH 值升高。依据 pH 值的变化影响胶体所带电荷(吸附力)的理论和试验研究结果(Manning et al., 1997; Sadiq, 1997; Raven et al., 1998; Gao et al., 2001; Johnston et al., 2001), 如果沉积物中的砷是以胶体吸附形态存在的话, 很容易被碱性水溶液溶解出, 这也是我国许多平原(盆地)的高砷地下水为 HCO_3^- 型弱碱性水(汤洁等, 2010, 1996; 王焰新等,

2004; 高存荣等, 1999; 高存荣等, 2010; 林年丰等, 1999; 韩双宝等, 2010; 张福存等, 2010; 王连方等, 2002; 苏春利等, 2008; 王敬华等, 1998; 杨素珍等, 2008; 邓娅敏, 2008; 内モンゴル地下水ヒ素污染研究グループ, 2007; 刘春华等, 2013)的原因之所在, 同时也说明, 上述理论与我国的实际情况是相符的。

这种类型的高砷地下水主要分布在古河道、古湖泊、古河流的交汇处或河流入海三角洲等地区, 其路径见图 2 中的①和②, 因为河流所带的胶体物质易沉淀在介质条件发生变化的区域(由于胶体电荷中和)。在全球的实例有: 孟加拉国、印度孟加拉邦、越南、中国的台湾、内蒙古、新疆、山西和西班牙、匈牙利、罗马尼亚等。

孟加拉国高砷地下水被大多数专家认为属于还原解吸污染类型, 砷通过自然因素(包括从铁的氢氧化物还原溶解)进入浅层冲积含水层, 是被普遍接受的主要机制(Bhattacharya et al., 2006; Nickson et al., 2000; BGS et al., 2001; Smedley et al., 2002; Routh et al., 2000; McArthur et al., 2004; Dowling et al., 2002; Anawar et al., 2003)。除了 Fe^{3+} 的氢氧化物外, 其它一些固相, 如 Mn、Al 的氢氧化物和层状硅酸盐, 也对砷的循环和迁移起着重要的作用(Foster et al., 2000; Breit et al., 2001; Kent et al., 2004; Saunders et al., 2005)。

图 3 为孟加拉盆地地下水砷污染模式。砷污染是在微生物作用下, 泥炭等有机堆积物分解产生的还原环境, 使吸附在氢氧化铁中的砷释放出来, 其主要特征如下(Ravenscroft et al., 2001):

1) 被砷污染的地下水溶解铁浓度高, 溶解砷也主要以 3 价的亚砷酸形式存在, 标志着铁的氢氧化物被还原。

2) 在浅层, 地下数米到 10 m 以内, 地下水中除个别地段外, 未发现砷污染, 在地下 10~20 m 之间的地下水中, 砷污染最严重, 但随着深度的增加砷浓度有降低的倾向。

3) 砷污染含水层是全新世中期的海面上升期的堆积物, 由于三角洲地区的堆积物颗粒细, 具有适合泥炭等有机物大量堆积的条件, 在全新世前期的堆积物和更新世的阶地堆积物形成的地区, 未发现砷污染。

4) 地下水中砷与铁浓度的相关性并不显著, 但是重碳酸根离子浓度在地下水中相当高, 被认为是有机物质所致。

5) 地下水中溶解氨浓度也很高, 也认为主要是有机物质所致, 一部分来自于排泄物。

图 3 中, 在地表以下近 10 m 的泥炭层附近, 放置

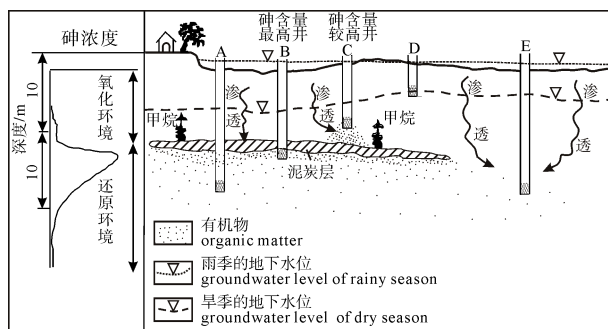


图3 孟加拉盆地地下水砷污染模式图

(据 Ravenscroft et al., 2001, 稍加修改)

Fig. 3 Model of arsenic pollution in the Bengal Basin (modified after Ravenscroft et al., 2001)

滤水管井的砷污染最为严重, 图中的B井和C井。

河套平原是我国干旱半干旱地区地下水砷污染较为典型的地区之一, 目前, 地下水中砷的主要分布地层中, 据高存荣等(1999)、高存荣等(2008, 2010)的研究, 砷主要以非晶质的无机化合物胶体状态存在, 特别是与 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ 或 $[\text{Fe}(\text{OH})_3] + \text{Fe}^{3+}$ 的吸着状态沉积或吸着在粘土和砂质颗粒物的表面, 钻探岩芯溶出实验的结果表明, 碱性水对河套平原沉积物中砷的溶出起了很大作用。研究认为, 河套平原地层中砷溶出的主要因素是: 封闭的还原环境, 促进了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的还原溶解; 碱性水溶液的存在, 使pH值升高, 从而使胶体所带电荷(吸附力)降低; 大量地表水灌溉水的入渗, 使地下水水位抬升, 还原环境增强。河套平原中部地下水砷的污染模式见图4, 其主要特征如下:

1) 污染区既是高砷水, 也是高铁水, 同时又是高 HCO_3^- 和脱硫酸区, 地层中的总铁含量与总砷含量呈正相关关系。

2) 地下水的ORP值均显示负值的还原环境, 砷含量随着地下水位的变化而变化, 呈现高水位期砷含量高、低水位期砷含量相对低的变化规律。

3) 含水层为全新世和上更新世冲积湖积相沉积物, 在10~50 m的深度范围内, 沉积物中的砷含量高, 相对应的地下水中的砷含量也高, 反之则地下水中的砷含量低。

4) 地下水中的砷含量在短距离之内变化较大。

3.3 原生后生矿物氧化分解污染类型

地表一些含砷的岩石、矿物、矿床的风化碎屑物, 在地表水、风等外动力的作用下, 很容易被搬运到一些河、湖中形成含砷矿物的沉积物; 另外在一些大型的湖盆中, 在长期的生物、化学作用过程中, 也会形成一定数量富含砷的矿物, 如: 褐铁矿 $[\text{nFe}_2\text{O}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O} (\text{n}=1\sim3, \text{m}=1\sim4)]$ 等。存在于地下沉积物中的原生和后生含砷矿物, 随着地下环境条件的变化, 特别是在微生物和细菌的作用下, 又将这些

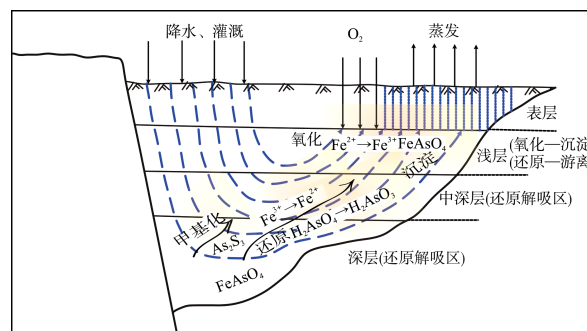
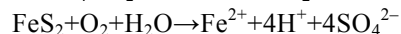
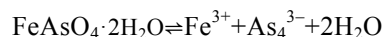
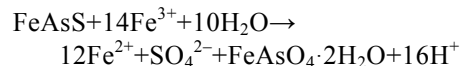


图4 河套平原中部地下水砷的污染模式

Fig. 4 Pattern of arsenic concentration in the strata of Hetao Plain, Inner Mongolia

矿物氧化分解, 从而形成高砷地下水。微生物和细菌分解含砷硫化物矿物已被许多实验所证实(吉村など, 2003), 如异化铁还原细菌(*Shewanella alga*)将臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 在这个过程中释放出 As^{5+} (Cummings et al., 1999)。Chakraborti等(2001)认为孟加拉国也存在黄铁矿等硫化矿物的氧化因素。主要的化学反应如下:



这种类型的地下水砷污染与第二种类型基本相似, 主要分布在大型的冲积湖积盆地、河流三角洲及海陆交互相与海相沉积盆地, 其路径见图2中的③。在全球的实例有: 日本的大阪(益田晴惠等, 1999), 美国的威斯康星州(Welch et al., 2003)、密执安州(Sarah, 2003)和新英格兰地区(Stollenwerk, 2003)等。

3.4 富砷地热温泉水污染类型

地热水和温泉水是引起许多国家和地区地下水砷污染的原因之一。含砷地热水的事例在全世界都相同, 日本地热水的平均砷含量为0.57 mg/L, 最高达25.7 mg/L, 温泉水的平均砷含量为0.3 mg/L, 最高达130 mg/L(島田允堯, 2009)。在高砷结晶基底和火山活动相对活跃的地区, 由于地壳运动或断裂活动, 将含砷的深层地热水、温泉水、盐卤水等, 沿地层中的断裂、裂隙通道运移到地表或浅部含水层中, 与浅层淡水混合而形成高砷地下水, 其污染模式示意图见图5。由于地壳运动所产生的断裂凹陷地带, 往往在地表最易形成河流, 所以深层的高砷水一部分涌出地表, 进入地表水体与周围环境, 按照如前所述的过程进行再聚集和再迁移的循环, 而另一部直接混入地下淡水中, 形成高砷地下水, 同时也可能引发部分地区地下水咸化, 其路径见图2中的⑤。

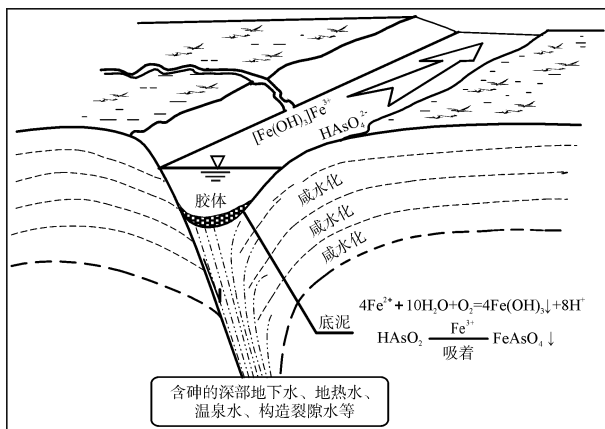


图5 断裂运移聚集模式

Fig. 5 Pattern of fault migration and contamination

这种类型主要分布在断裂活动地带、地热水和温泉水出露的地区。在美国、日本、新西兰、智利、阿根廷等国家和地区,都有关于地热区高砷地下水的记载(Smedley et al., 2002);美国新墨西哥州的里欧格兰河中游地区的地下水砷污染,就是通过断层将含有高砷浓度的深层地下运移到浅层形成的污染(Bexfield et al., 2003),我国河套平原西部的砷污染区也存在同样的机制(高存荣, 2010)。

世界各国地下水砷污染状况、分布特征以及成因机理表明,一个地区或一个沉积盆地发生的地下水砷污染并非是单一因素所致,往往是多种因素复合作用的结果。如孟加拉盆地可能至少存在以上所谈的两种污染类型,即还原解吸和原生后生矿物氧化分解污染类型,内蒙古河套平原也同样至少存在还原解吸和富砷地热温泉水污染类型。

综上,地下水盆地中存在的砷,在一定的环境条件下,一部分向地表涌出,或经甲基化蒸发到空气中,然后经降雨再回到地表水中,另一部分向深层渗透返回到深层地下水中,这样形成了一个如图2所示的循环过程。因此,地下水砷污染是砷在地壳表层循环过程中发生的一种环境水文地球化学现象。

4 结论和建议

1)提出了地壳表层砷的循环与污染地下水模式,初步揭示了砷在地表、沉积盆地、地下水盆地和平原、盆地结晶基底的迁移、转化和富集机理。通过该模式在基本掌握某一地区地质环境背景的情况下,可以初步预测其可能发生地下水砷污染的地段。

2)由自然原因引起的地下水砷污染可以概括为4种类型,即矿床水污染类型、还原解吸污染类型、原生后生矿物氧化分解污染类型和富砷地热温泉水污染类型。

3)在还原解吸污染类型中,封闭的环境(或水的

饱和度)、硫元素和有机碳的存在,是地层中砷溶出的主要影响因素,特别是作为一种微生物还原剂的有机碳,是砷溶出的最关键因素,它在地层中分布的不确定性,限制了对地下水中砷含量分布的预测。

4)地下水砷污染的本质是砷在地壳表层循环过程中发生的一种环境水文地球化学现象,污染区的分布与特定的地质、地理背景和环境条件有关。

5)较为封闭的冲积或湖积平原、河流入湖或入海的三角洲地区以及古河道、古湖泊是现代地质环境中砷易聚集的地区,建议加强对这些地区地下水的调查与监测。

参考文献:

- 邓娅敏. 2008. 河套盆地西部高砷地下水系统中的地球化学过程研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉): 14-16.
- 高存荣. 1999. 河套平原地下水砷污染机理探讨[J]. 中国地质灾害与防治学报, 10(2): 25-32.
- 高存荣, 李朝星, 周晓虹, 刘滨, 刘文波, 李采, 冯大勇. 2008. 河套平原临河区高砷地下水分布及水化学特征[J]. 水文地质工程地质, 35(6): 22-28.
- 高存荣, 刘文波, 刘滨, 李金凤, 李飞. 2010. 河套平原第四纪沉积物中砷的赋存形态分析[J]. 中国地质, 37(3): 760-770.
- 高存荣, 刘文波, 冯翠娥, 刘滨, 宋建新. 2014. 内蒙古河套平原地下咸水与高砷水分布特征[J]. 地球学报, 35(2): 139-148.
- 高存荣. 2010. 内蒙古河套高砷地区地下水勘查及供水安全示范成果报告[R]. 北京: 中国地质环境监测院: 111-192.
- 韩双宝, 张福存, 张徽. 2010. 中国北方高砷地下水分布特征及成因分析[J]. 中国地质, 37(3): 747-753.
- 胡立刚, 蔡勇. 2009. 砷的生物地球化学[J]. 化学进展, 21(2/3): 458-466.
- 林年丰, 汤洁, 卞建民. 1999. 内蒙古砷中毒病区环境地球化学特征研究[J]. 世界地质, 18(2): 83-88.
- 刘春华, 张光辉, 杨丽芝, 卫政润, 刘中业, 陈相霖, 张卓. 2013. 黄河下游鲁北平原地下水砷浓度空间变异特征与成因[J]. 地球学报, 34(4): 470-476.
- 刘文波, 高存荣, 刘滨, 陈有鉴. 2010. 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, 37(3): 816-823.
- 苏春利, 王焰新. 2008. 大同盆地孔隙地下水化学场的分带规律性研究[J]. 水文地质工程地质, 35(1): 83-89.
- 汤洁, 卞建民, 李昭阳, 王晨野. 2010. 高砷地下水的反向地球化学模拟: 以中国吉林砷中毒病区为例[J]. 中国地质, 37(3): 754-759.
- 汤洁, 林年丰, 卞建民, 刘五洲, 张振林. 1996. 内蒙古河套平原砷中毒病区砷的环境地球化学研究[J]. 水文地质工程地质, (1): 49-54.
- 王敬华, 赵伦. 1998. 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, 12(2): 243-248.
- 王连方, 郑宝山, 王生玲, 王生玲, 林勤, 张玲. 2002. 新疆砷及其对开发建设的影响(综合报告)[J]. 地方病通报, 17(1): 21-24.
- 王焰新, 郭华明, 阎世龙, 王润福, 李义连. 2004. 浅层孔隙地下水系统环境演化及污染敏感性研究——以山西大同盆地为例[M]. 北京: 科学出版社.
- 王振华, 何滨, 潘学军, 张可刚, 汪畅, 孙婧, 负照军, 江桂斌. 2011. 云阳宗海砷污染水平、变化趋势及风险评估[J]. 中

国科学: 化学, 41(3): 556-564.

鄢明才, 顾铁新, 迟清华, 王春书. 1997. 中国土壤化学元素丰度与表生地球化学特征[J]. 物探与化探, 21(3): 161-167.

杨素珍, 郭华明, 唐小惠, 沈照理. 2008. 内蒙古河套平原地下水水砷异常分布规律研究[J]. 地学前缘, 15(1): 242-249.

张福存, 文东光, 郭建强, 张二勇, 郝爱兵, 安永会. 2010. 中国主要地方病区地质环境研究进展与展望[J]. 中国地质, 37(3): 551-561.

塞利纳斯 O, 布里 J, JOSE A, ROBERT B, RON F, ULF L, SMEDLEY P. 2009. 医学地质学[M]. 郑宝山, 肖唐付, 李社红, 王滨滨, 译. 北京: 科学出版社: 230-262.

中华人民共和国卫生部. 2011. 中国卫生统计年鉴[M]. 北京: 中国协和医科大学出版社: 280.

日文参考文献:

島田允堯. 2009. 自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質: ヒ素[C]. 応用地質技術年報, 29: 31-59.

高存栄. 1997. 内モンゴルヒ素汚染の水文地質学的背景[J]. 地学教育と科学運動特別号, T: 28-33.

高存栄, 応用地質研究会内モンゴル地下水調査班. 1999. 内モンゴル河套平野における地下水ヒ素汚染[J]. 地球科学, 53: 434-451.

金井章雄, 内モンゴル地下水ヒ素汚染研究グループ. 2007. 中国内モンゴル自治区河套平野の地下水ヒ素汚染[J]. 地下水技術, 49(6): 11-18.

内モンゴル地下水ヒ素汚染研究グループ. 2007. 中国内モンゴル河套平野の地下水ヒ素汚染[C]. 地団研専報, 56: 63-103.

笹木圭子. 1998. 鉍の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究[J]. 鉍物学雑誌, 27(2): 93-103.

益田晴恵, 伊吹祐一, 殿界和夫. 1999. 大阪府北攝津地域における浅層地下水の天然由来のヒ素汚染メカニズム[J]. 地下水学会誌, 41: 133-146.

吉村尚久, 赤井純治. 2003. 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染-総説[J]. 地球科学, 57: 137-154.

References:

ANAWAR H M, AKAI J, KOMAKI K, TERAOKA H, YOSHIHIOKA T, ISHUZUKA T, SAFIULLAH S, KATO K. 2003. Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes[J]. J. Geochem. Explor., 77: 109-131.

APPELO T. 2006. Arsenic in groundwater - a world problem[R]. Utrecht, The Netherlands: IAH's Dutch Chapter and the Netherlands' Hydrological Society.

AYOTTE J D, MONTGOMERY D L, FLANAGAN S M, ROBINSON K W. 2003. Arsenic in ground water in eastern New England: occurrence, controls, and human health implications[J]. Environ. Sci. Technol., 37: 2075-2083.

AYOTTE J D, NIELSEN M G, ROBINSON JR, G R, MOORE R B. 1999. Relation of Arsenic, Iron, and Manganese in Ground Water to Aquifer Type, Bedrock Lithochemistry, and Land use in the New England Coastal Basins[C]. US Geol. Surv. WRI Report: 99-4162.

BGS, DPHE. 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh, Final Report, BGS Technical Report WC/00/19[R]. Wallingford, UK: British Geological Survey.

BHATTACHARYA P, AHMED K M, HASAN M A, BROMS S,

FOGELSTRÖM J, JACKS G, SRACEK O, VON BRÖMSEN M, ROUTH J. 2006. Mobility of arsenic in groundwater in a part of Brahmanbaria district, NE Bangladesh[M]//NAIDU R, SMITH E, OWENS G, BHATTACHARYA P, NADEBAUM P. Managing arsenic in the environment: from soil to human health. Melbourne, Australia: CSIRO: 95-115.

BOYLE R W, JONASSON I R. 1973. The Geochemistry of As and Its Use as an Indicator Element in Geo-chemical Prospecting[J]. J. Geochem. Explor., 2: 251-296.

BREIT G N, FOSTER A L, SANZALONE R F, YOUNT J C, WHITNEY J W, WELCH A H, ISLAM M K, ISLAM M N. 2001. Arsenic cycling in eastern Bangladesh: the role of phyllosilicates[J]. Geol. Soc. Am., 32(7): A192.

CHAKRABORTI D, BASU G K, BISWAS B K, CHOWDHURY U K, RAHMAN M M, PAUL K, CHOWDHURY T R, CHANDA C R, LODH D, RAY S L. 2001. Characterization of arsenic-bearing sediments in the Gangetic Delta of West Bengal, India[M]//CHAPPELL W R, ABERNATHY C O, CALDERON R L. Arsenic exposure and health effects. New York: Elsevier: 27-52.

CHAPPELL W R, ABERNATHY C O, CALDERON R L. 2001. Arsenic exposure and health effects IV[M]. Amsterdam: Elsevier.

CUMMINGS D E, CACCAVO F, FENDORF S, ROSENZWEIG R F. 1999. Arsenic Mobilization by the Dissimilatory Fe(III)-Reducing Bacterium *Shewanella* alga Br Y, Environ[J]. Sci. Technol., 33: 723-729.

DENG Ya-min. 2008. Geochemical Processes of High Arsenic Groundwater Systemat Western Hetao Basin[D]. Wuhan: China University of Geosciences: 14-16(in Chinese with English abstract).

DOWLING C B, POREDA R J, BASU A R, PETERS S L. 2002. Geochemical study of arsenic release mechanisms in the Bengal Basin groundwater[J]. Water Resource, 38(9): 1-18.

FOSTER A L, BREIT G N, WELCH A H, WHITNEY J W, YOUNT J C, ISLAM M S, ALAM M M, ISLAM M K, ISLAM M N. 2000. In situ identification of arsenic species in soil and aquifer sediment from Ramrail, Brahmanbaria, Bangladesh[J]. EOS Trans. Am. Geophys. Union., 81(48): 523.

FRISBIE S H, ORTEGA R, MAYNARD D M, SARKAR B. 2002. The concentrations of arsenic and other toxic elements in Bangladesh's drinking water[J]. Env. Health. Perspec., 110(11): 1147-1153.

GAO Cun-rong, LI Chao-xin, ZHOU xiao-hong, LIU Bin, LIU Wen-bo, LI Cai, FEN Da-yong. 2008. Distribution and hydro-chemical properties of groundwater with high content of arsenic(As) in the Linhe district in the Hetao plain[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 35(224): 22-28(in Chinese with English abstract).

GAO Cun-rong, LIU Wen-bo, FENG Cui-e, LIU Bin, SONG Jian-xin. 2014. Distribution Characteristics of Saline Groundwater and High-arsenic Groundwater in the Hetao Plain, Inner Mongolia[J]. Acta Geoscientia Sinica, 35(2): 139-148(in Chinese with English abstract).

GAO Cun-rong, LIU Wen-bo, LIU Bin, LI Jin-feng, LI Fei. 2010. Analysis on the existence speciation of Arsenic in the Quaternary sediments in Hetao Plain[J]. Geology in China,

- 37(3): 760-770(in Chinese with English abstract).
- GAO Cun-rong, Research Group for Applied Geology. 1999. Inner Mongolia Groundwater Research Sub-Group, 1999. Arsenic pollution of groundwater in the Hetao Plain of Inner Mongolia, China[J]. *Earth Science*, (53): 434-451(in Japanese with English abstract).
- GAO Cun-rong. 1997. The geological setting of arsenic contamination in Inner Mongolia, China[J]. *The Special Issue of "Chigaku-Kyoiku to Kagaku Undo"*, T: 28-33(in Japanese with English abstract).
- GAO Cun-rong. 1999. Research on the mechanism of arsenic pollution in groundwater in the Hetao Plain, Inner Mongolia, China[J]. *The China Journal of Geological Hazard and Control*, 10(2): 25-32(in Chinese with English abstract).
- GAO Cun-rong. 2010. The Report on Groundwater Exploration and water supply safety demonstration in High Arsenic Areas of Inner Mongolia Hetao Plain[R]. Beijing: China Geological Environment Monitoring Institute, 111-192(in Chinese).
- GAO Y, MUCCL A. 2001. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7M NaCl solution[J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 65: 2361-2378.
- GOLDBERG S. 1986. Chemical Modeling of Arsenate Adsorption on Aluminum and Iron Oxide Minerals[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 1154-1157.
- HAN Shuang-bao, ZHANG Fu-cun, ZHANG Hui. 2010. An analysis of the distribution and formation of high arsenic groundwater in northern China[J]. *Geology in China*, 37(3): 747-753(in Chinese with English abstract).
- HU Li-gang, CAI Yong. 2009. Biogeochemistry of Arsenic[J]. *Progress in Chemistry*, 21(2/3): 458-466(in Chinese with English abstract).
- IRIS, U.S. Environmental Protection Agency. 2008. IRIS most viewed chemicals[N/OL]. [2008.02.12]. <http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm>.
- JOHNSTON R, HEIJNEN H, WURZEL P. 2001. Safe water technology. WHO United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water [R/OL]. [2008.02.12]. http://www.who.int/water_sanitation_health/Arsenic/ArsenicUNReptoc.htm.
- KANAI F, Research Group for Arsenic Contamination of Groundwater in Inner Mongolia. 2007. Arsenic pollution of groundwater in the Hetao Plain of Inner Mongolia, China[J]. *Groundwater Technology*, 49(6): 11-18(in Japanese).
- KENT D B, FOX P A. 2004. The influence of groundwater chemistry on arsenic concentrations and speciation in a quartz sand and gravel aquifer[J]. *Geochem. Trans.*, 5(1): 1-11.
- KRAUSKOPF K B. 1979. *Introduction to Geochemistry*[M]. London: McGraw-Hill.
- LANCY D T, LAWSON F. 1970. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. *Biotech. Bioengineer*, 12: 29-50.
- LIN Nian-feng, TANG Jie, BIAN Jian-min. 1999. The Study on Environmental Geo-chemical Characteristics in Arseniasis Area in the Inner Mongolia[J]. *World Geology*, 18(2): 83-88(in Chinese with English abstract).
- LIU Chun-hua, ZHANG Guang-hui, YANG Li-zhi, WEI Zheng-run, LIU Zhong-ye, CHEN Xiang-lin, ZHANG Zhuo. 2013. Variation Characteristics and Causes of Arsenic Concentration in Shallow Groundwater of Northern Shandong Plain in the Lower Reaches of the Yellow River[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 34(4): 470-476(in Chinese with English abstract).
- LIU Wen-bo, GAO Cun-rong, LIU Bin, CHEN You-jian. 2010. Hydro-chemical constituents and Correlaiton analysis of shallow groundwater in the Hetao Plain[J]. *Geology in China*, 37(3): 816-823(in Chinese with English abstract).
- MANNING B A, GOLDBERG S. 1997. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2005-2011.
- MANOUCHEHR A, ABBASPOUR K C, MICHAEL B, LENNY W, STEPHAN J H, EDUARD H, HONG Y, JOHNSON C A. 2008. Statistical Modeling of Global Geogenic Arsenic Contamination in Groundwater[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 3669-3675.
- MASON B, MOORE C B. 1982. *Principles of Geochemistry*[M]. Michigan: John Wiley & Sons.
- MASUDA H, IBUKI Y, TONOKAI K. Mechanism of Natural Arsenic Pollution of Shallow Groundwater in the Northern Part of Osaka Prefecture, Japan[J]. *Journal of Groundwater Society*, 41: 133-146(in Japanese).
- MCARTHUR J M, BANERJEE D M, HUDSON-EDWARDS K A, MISHRA R, PUROHIT R, RAVENSCROFT P, CRONIN A, HOWARTH R J, CHATTERJEE A, LOWRY D, HOUGHTON S, CHADHA D K. 2004. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications[J]. *Appl. Geochem.*, 19: 1255-1293.
- NICKSON R T, MCARTHUR J M, RAVENSCROFT P, BURGESS W G, AHMED K M. 2000. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal[J]. *Appl. Geochem.*, 15(4): 403-413.
- NORDSTROM D K. 2000. An Overview of Arsenic Mass Poisoning in Bangladesh and West Bengal, India[C]//YOUNG C. *Minor Elements, Processing and Environmental Aspects of As, Sb, Se, Te, and Bi*. Littleton, CO.: Society for Mining, Metallurgy and Exploration: 21-30.
- PERROUND P. 2009. Athena Mineralogy, Department of Mineralogy, Faculty of Earth Science, University of Geneva[N/OL]. [2009-04-30]. <http://un2sg4.unige.ch/athena/mineral/mineral.html>.
- RAVEN K P, JAIN A, LOEPPERT R H. 1998. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 344-349.
- RAVENSCROFT P, MCARTHER J M, HOQUE B A. 2001. Geochemical and palaeohydrological controls on pollution of groundwater by arsenic[M]//CHAPPELL W R, ABERNATHY C O, CALDERON R L. *Arsenic exposure and health effects IV*: 53-77.
- Research Group for Arsenic Contamination of Groundwater in Inner Mongolia. 2007. arsenic contamination of groundwater in the Hetao Plain of Inner Mongolia, China[M]. *The Association for the Geological Collaboration in Japan*: 56, 63-103(in Japanese).
- ROUTH J, BHATTACHARYA P, JACKS G, AHMED K M, KHAN A A, RAHMAN M M. 2000. Arsenic geochemistry of

- Tala groundwater and sediments from Satkhira District, Bangladesh[J]. *Eos Trans. Am. Geophys. Union.*, 81(48): 550.
- SADIQ M. 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations[J]. *Water Air Soil Pollut.*, 93: 117-136.
- SARAH J R. 2003. Arsenic in Ground Water Used for Drinking Water in the United States[M]//WELCH A H, STOLLENWERK K G. *Arsenic in Ground Water*. Kluwer Academic Publishers: 165-178.
- SASAKI K. 1998. Experimental Geochemical Studies On Oxidation of Pyrite Ambient Temperatures[J]. *Journal of the Mineralogical Society of Japan*, 27(2): 93-103(in Japanese with English abstract).
- SAUNDERS J A, LEE M K, UDDIN A, MOHAMMAD S, WILKIN R T, FAYEK M, KORTE N E. 2005. Natural arsenic contamination of Holocene alluvial aquifers by linked tectonic, weathering, and microbial processes[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 6: Q04006, doi. 10.1029/2004GC000803.
- SCOTT F, HOLLY A M, ALEXANDER V G. 2010. Spatial and Temporal Variations of Groundwater Arsenic in South and Southeast Asia[J]. *Science*, 328: 1123-1127.
- SELINUS O, BREE J, JOSE A, ROBERT B, RON F, ULF L, SMEDLEY P. 2009. *Medical Geology* [M]. ZHENG Bao-shan, XIAO Tang-fu, LI She-hong, WANG Bin-bin, transfer. Beijing: Science Press: 230-262(in Chinese).
- SHIMADA B. 2009. The Essence of Problems on Groundwater and Soil Pollutions Caused by Naturally Occurring Heavy Metals and Harmful Elements: Arsenic[C]. OYO Technical Report, 29: 31-59(in Japanese).
- SINGER P C, STUMM W. 1970. Acid mine drainage: The rate-determining step[J]. *Science*, 167: 1121-1123.
- SMADLEY P L, KINNIBURGGH D G. 2001. Source and behaviour of arsenic in natural waters[R]. United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water, 1-61.
- SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G, HUQ I, ZHEN-DONG L, NICOLLI H B. 2001. International perspective on naturally occurring arsenic problems in groundwater[M]//Chappell W R, ABERNATHY C O, CALDERON R L. *Arsenic exposure and health effects IV*, 9-25, London: Elsevier.
- SMEDLEY, KINNIBURGH. 2002. A review of the source behavior and distribution of arsenic in natural waters[J]. *Applied Geochemistry*, 17: 517-568.
- SMITH A H, LINGAS E O, RAHMAN M. 2000. Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency[J]. *Bull. WHO*, 78(9): 1093-1103.
- STOLLENWERK K G. 2003. *Geochemical Processes Controlling Transport of Arsenic in Groundwater: A Review of Adsorption*[M]//WELCH A H, STOLLENWERK K G. *Arsenic in Groundwater: Geochemistry and Occurrence*. The Netherlands: Kluwer: 67-100.
- SU Chun-li, WANG Yan-xin. 2008. A study of zonality of hydrochemistry of groundwater in unconsolidated sediments in Datong basin[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 35(1): 83-89(in Chinese with English abstract).
- TANAKA T. 1988. Distribution of arsenic in the natural environment with emphasis on rocks and soils[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2: 283-295.
- TANG Jie, BIAN Jian-min, LI Zhao-yang, WANG Chen-ye. 2010. Inverse geochemical modeling of high arsenic groundwater: a case study of the arsenic endemic area in western Jilin Province[J]. *Geology in China*, 37(3): 754-759(in Chinese with English abstract).
- TANG Jie, LIN Nian-feng, BIAN Jian-min, ZHANG Zhen-lin. 1996. The Study of Environmental geochemistry in Arseniasis Area in the Inner Mongolia Hetao Plain[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, (1): 49-54(in Chinese).
- The Minister of Health of the People's Republic of China. 2011. *China Health Statistical Yearbook 2011*[M]. Beijing: Union Medical College Press: 280(in Chinese).
- WANG Jing-hua, ZHAO Lun-shan. 1998. Environmental geochemical study on arsenic in the arseniasis area in Shanyin, Shanxi Province[J]. *Geoscience*, 12(2): 243-248(in Chinese with English abstract).
- WANG Lian-fang, ZHANG Bao-shan, WANG Sheng-ling, LIN Qing, ZHANG Ling. 2002. *Water Arsenic and Its Effect on Development of Xinjiang (Comprehensive Report)*[J]. *Endemic Diseases Bulletin*, 17(1): 21-24(in Chinese with English abstract).
- WANG Yan-xin, GUO Hua-ming, YAN Shi-long, WANG Run-fu, LI Yi-lian. 2004. *Geochemical Evolution of Shallow Groundwater Systems and Their Vulnerability to Contaminants: A Case Study at Datong Basin*[M]. Beijing: Science Press(in Chinese with English abstract).
- WANG Zhen-hua, HE Bin, PAN Xue-jun, ZHANG Ke-gang, WANG Chang, SUN Jing, YUN Zhao-jun, JIANG Gui-bin. 2011. The levels, trends and risk assessment of arsenic pollution in Yangzonghai Lake, Yunnan[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 41(3): 556-564(in Chinese with English abstract).
- WBWSP(World Bank Water and Sanitation Program). 2005. *Towards a more effective operational response to Arsenic contamination of groundwater in South and East Asian countries*[C]. Washington, DC: WBWSP: 31303.
- WEBSTER J G. 1999. *Arsenic*[M]//MARSHALL C P, FAIRBRIDGE R W. *Encyclopaedia of Geochemistry*. London: Chapman and Hall: 21-22.
- WELCH A H, STOLLENWERK K G. 2003. *Arsenic in groundwater*[C]. Boston: Kluwer Academic Pub.: 475.
- YAN Ming-cai, GU Tie-xin, CHI Qing-hua, WANG Chun-shu. 1997. Abundance of Chemical Elements of Soils in China and Supergene Geochemistry Characteristics[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 21(3): 161-167(in Chinese with English abstract).
- YANG Su-zhen, GUO Hua-ming, TANG Xiao-hui, SHEN Zhao-li. 2008. Distribution of abnormal groundwater arsenic in Hetao Plain, Inner Mongolia[J]. *Earth Science Frontiers*, 15(1): 242-249(in Chinese with English abstract).
- YOSHIMURA T, AKAI J. 2003. Arsenic behavior in soils and sediments, and groundwater pollution-A review[J]. *Earth Science*, 57: 137-154(in Japanese with English abstract).
- ZHANG Fu-cun, WEN Dong-guang, GUO Jian-qiang, ZHANG Er-yong, HAO Ai-bing, AN Yong-hui. 2010. Research Progress and Prospect of Geological Environment in Main Endemic Disease Area[J]. *Geology in China*, 37(3): 551-561(in Chinese with English abstract).