

银北平原浅层高砷地下水砷富集水化学特征研究

王程¹, 韩双宝¹, 张福存¹, 文冬光¹, 武强², 郑焰³, 王焰新⁴, 任妹娟¹,
姚秀菊¹, 吕琳¹, 安永会¹, 黄爽兵⁵, 张梦楠¹

1. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 河北保定 071051; 2. 中国矿业大学, 北京 100083;

3. 北京大学, 北京 100871; 4. 中国地质大学, 湖北武汉 430074;

5. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北石家庄 050061

摘要: 宁夏银川平原是继河套平原之后, 在黄河流域发现的又一个高砷地下水分布区。为了总结其高砷地下水的水化学特征, 并探索水化学因素对地下水砷释放和富集的影响机制, 本文以银川平原北部(银北平原)作为典型研究区, 采取野外水文地质调查、水样采集与测试、砷与水化学组分散点图相关分析及水文地球化学方法进行了综合研究。结果表明, 银北平原地下水砷含量在 0.2~177 $\mu\text{g/L}$ 之间; 高砷地下水(大于 50 $\mu\text{g/L}$) pH 值多在 7.5~8.5, 水化学类型主要为 HCO_3^- -Na \cdot Ca、Cl \cdot HCO_3^- -Na 及 Cl \cdot HCO_3^- -Na \cdot Ca 型, E_h 多在 -200 ~ -100 mV。银北平原砷含量较高的地下水中 COD、 NH_4^+ 、 HCO_3^- 含量相应也较高, 而 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量较低。高砷富有机质的冲-湖积含水层经过长期演化, 形成偏碱性的中强还原性地下水环境和特殊的水化学特征, 也具备极大的砷释放能力。较高的 pH 导致砷从铁锰氧化物或氢氧化物等水合物或黏土矿物表面解吸。其次部分铁锰氧化物在高 pH、低 E_h 条件下可被还原为低价态可溶性铁锰, 从而使与其结合的砷也得以释放进入地下水中。此外重碳酸根与砷酸根、亚砷酸根的竞争吸附行为促使含水层砷的解吸。

关键词: 高砷地下水; 水化学特征; 银北平原; 宁夏

RESEARCH ON THE HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF HIGH-ARSENIC GROUNDWATER IN THE SHALLOW AQUIFER OF NORTHERN YINCHUAN PLAIN

WANG Cheng¹, HAN Shuang-bao¹, ZHANG Fu-cun¹, WEN Dong-guang¹, WU Qiang²,
ZHENG Yan³, WANG Yan-xin⁴, REN Mei-juan¹, YAO Xiu-ju¹, LYU Lin¹, AN Yong-hui¹,
HUANG Shuang-bing⁵, ZHANG Meng-nan¹

1. Center for Hydrogeological and Environmental Geological Survey, China Geological Survey, Baoding 071051, Hebei Province, China;

2. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 3. Peking University, Beijing 100871, China;

4. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 5. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, China

Abstract: The Yinchuan Plain in Ningxia Region is another high-arsenic groundwater area which was found in the Yellow River basin after the Hetao Plain. In order to ascertain the hydrochemical characteristics of the high-As groundwater and their influence mechanism to arsenic release and enrichment in the aquifer, this article chooses the Northern Yinchuan Plain as a typical study area for comprehensive research, including hydrogeology field survey, water

收稿日期: 2016-07-14; 修回日期: 2017-11-12. 编辑: 李兰英.

基金项目: 国家自然科学基金项目“银川平原沉积物中砷的吸附机制及对地下水中砷富集影响研究”(41502259); 国土资源公益性行业专项“银川平原高砷地下水时空演化与供水安全研究”(201311139); 中国地质调查局地质大调查项目“黑河流域重点地区水文地质调查”(DD20160292).

作者简介: 王程(1984—), 男, 博士, 工程师, 从事水文地球化学领域研究工作, 通信地址 河北省保定市七一中路 1305 号, E-mail//wangcheng@chegs.cn

sampling and test, correlation analysis of As and hydrochemical components, as well as hydrogeochemistry. The results show that the As content in groundwater of Northern Yinchuan Plain ranges from 0.2 to 177 $\mu\text{g/L}$. The pH value of high-As (more than 50 $\mu\text{g/L}$) groundwater is 7.5 – 8.5. The hydrochemical types are mainly $\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$, $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\text{-Na}$ and $\text{Cl}\cdot\text{HCO}_3\text{-Na}\cdot\text{Ca}$. The E_h value is -200 to -100 mV. High contents of COD, NH_4^+ and HCO_3^- occur in high-As groundwater in the Northern Yinchuan Plain, while the contents of NO_3^- and SO_4^{2-} are low. After a long period of evolution, the alluvial and lacustrine aquifer in Northern Yinchuan Plain with high arsenic and rich organic matter formed alkaline-reducing groundwater environment, with special hydrochemical characteristics and a great potential of arsenic releasing. The high pH value causes arsenic desorption and release from the clay mineral surface and hydrates such as iron and manganese oxide or hydroxide. The arsenic combined with iron/manganese oxides is released into the groundwater, as part of iron and manganese oxides can be reduced into low state and more soluble compounds under the condition of high pH and low E_h . The competitive adsorption behavior between bicarbonate and arsenate/arsenite prompts the arsenic desorption of aquifer.

Key words: high-arsenic groundwater; hydrochemical characteristics; Northern Yinchuan Plain; Ningxia

1 前言

高砷地下水已相继在 20 多个国家和地区被发现, 并威胁着数亿人口的饮水安全. 高砷地下水已成为各国政府、公众和学术界高度关注的全球性问题, 严重影响着人类的身体健康^[1]. 我国是高砷地下水分布最为广泛和严重的地区之一. 我国北方高砷地下水成因总体上可以分为 3 种类型^[2]: 1) 还原型高砷地下水, 如大同盆地、河套平原、银川平原和松嫩平原, 分布面积广, 危害大; 2) 地热型高砷水, 如贵德盆地; 3) 矿化型高砷水, 如克什克腾旗.

区域高砷地下水的形成需要有砷的物源、将含水层固相中的砷释放到地下水中的地球化学机制和使释放到地下水中的砷不迅速流失且富集的水文地质条件^[2]. 研究区土壤中砷含量范围为 4.0×10^{-6} ~ 25.8×10^{-6} , 接近我国土壤中砷平均值 9.2×10^{-6} . 银川平原地下水、河水的 ^{18}O 、 ^2H 、 ^3H 等同位素分析表明^[3], 冲洪积和河湖积平原中潜水的主要补给来源为黄河灌溉, 浅层地下水更新时间为 30 年. 上述沉积物分布特征、水文地质条件为银北平原高砷地下水的形成创造了环境.

但是地下水砷异常的水文地球化学条件比较复杂. 研究表明, 地下水系统中的氧化还原作用、离子交换作用、微生物作用、铁锰的氢氧化物与黏土矿物对砷的吸附/解吸附作用是控制砷在地下水中迁移、富集的主要因素^[4-5]. 地下水中砷的存在形态和含量变化不仅与氧化还原环境密切相关, 而且受 pH 值显著影响^[6-7]. 地下水中砷的富集还受地下水化学组分的影响. 本文

将在研究银北平原水质指标与地下水高砷浓度之间关系的基础上, 结合我国北方内陆干旱盆地高砷地下水有关前人研究文献, 探讨含水层砷释放和富集的水化学特征.

2 潜水含水层概况

研究区属于新生代断陷沉积盆地, 第四系最厚达 2000 m. 潜水受自然因素和人为因素影响较大, 水位埋深一般为 1~3 m. 每年冬灌和夏灌出现 2 个水位高峰: 11 月下旬开始冬灌, 11 月底至 12 月初出现一次水位高峰, 12 月中旬停灌, 水位开始下降, 直到翌年 2~4 月出现最低水位; 4 月下旬开始夏灌, 水位普遍上升, 7~9 月又出现一次水位高峰, 9 月份田间灌水减少, 水位下降, 10 月初停止放水, 水位又出现一个低谷. 以后周而复始地重复上面过程^[8]. 银川平原地下水的补给主要包括: 引黄渠系渗漏及灌溉入渗补给 (>80%)、大气降水补给、测向径流补给、洪水散失补给、地下水灌溉回渗补给等. 地下水的排泄主要包括: 蒸发 (>45%)、排水沟和黄河排泄、人工开采. 潜水径流整体上从西南流向东北^[3,9].

3 材料与方法

3.1 采样

研究区银北平原位置与水文地质条件示意图见图 1. 为了获取地下水和地表水水化学资料, 2007~2009 年采取水样 70 份并进行了水质全分析、简分析及砷专

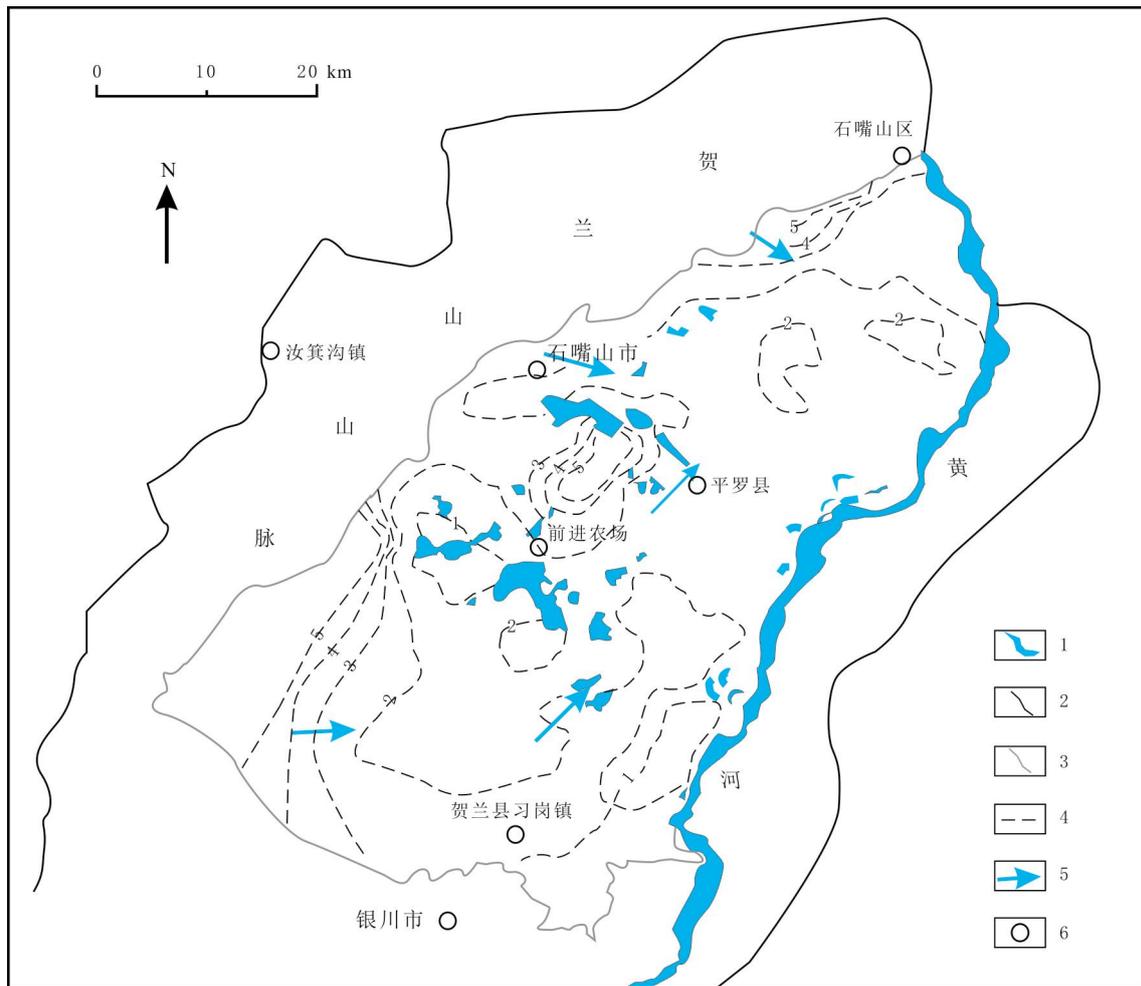


图1 银北平原水文地质条件示意图

Fig. 1 Schematic map of the hydrogeological condition in Northern Yinchuan Plain

1—河流与湖泊(river and lake);2—宁夏边界(border of Ningxia Region);3—研究区边界(study area);4—潜水位深线(groundwater level depth);5—地下水流向(groundwater flow);6—主要居民点(residential area)

项分析. 地下水水样主要采自村民家压水井(即40 m 以内的潜水含水层),少量水样采自40~160 m 第一承压含水层和大于160 m 第二承压含水层地下水以及控制性地表水. 采集的水样样品现场利用真空抽滤机使用0.45 μm 膜过滤到聚乙烯瓶中,并按照不同测试项目的要求进行水样采集和保存. 其中测试As(III)和As(V)的样品首先用孔径为0.45 μm 的滤膜过滤,在滤液中加入EDTA. EDTA的浓度取决于铁、锰以及其他二价金属阳离子的浓度,约100 mL的地下水滤液中加入0.125 M的EDTA 1.0 mL,将加了保护剂的样品储存在不透光的聚乙烯瓶中低温避光保存. 总砷样品过滤后加1:1硝酸或盐酸调至pH值小于2,低温保存并尽快送至实验室检测. 添加的保护剂都为优纯级试剂.

3.2 样品测试与分析

采样时现场测试水温、电导、pH、 E_h 、DO和浊度等,24小时之内采用滴定法测试碱度. 全分析测试项目:总硬度、总碱度、暂时硬度、永久硬度、负硬度、TDS、pH、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 F^- 、 PO_4^{3-} 、COD、Mn、 H_2SiO_4 、 Mn^{2+} 、As、As(III)、As(V)、Cu、Pb、Cd、Li、Sr、Zn、Br、I、Se. 简分析测试项目:总硬度、总碱度、暂时硬度、永久硬度、负硬度、TDS、pH、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 CO_3 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- . 砷专项分析测试项目为As、As(III)、As(V).

各测试项目在具有相关测试资质的实验室按相应国家标准进行测定,主要测试方法和仪器包括常规滴定法、原子吸收分光光度计、紫外可见分光光度计、原子荧光光度计和示波极谱仪. 主要测试实验室为内蒙

古自治区地质环境监测院检测中心和宁夏地矿实验室.

4 结果与讨论

前人研究表明,影响和决定银川平原地下水化学特征及其演化的因素主要为^[9]:1)地质及水文地质条件;2)补给水的水化学成分(水化学因素);3)岩层可溶盐含量;4)水岩作用;5)蒸发浓缩作用.下面利用地下水和地表水水化学资料重点讨论水化学特征对地下水砷富集的影响.

4.1 地下水砷异常

地下水水质分析结果表明,研究区地下水砷的浓度范围在 0.2~177 $\mu\text{g/L}$ 之间,70%水样超过我国最新颁布的生活饮用水卫生标准限定值 10 $\mu\text{g/L}$.银川平原北部高砷地下水分布于贺兰县东部的黄河漫滩、平罗县西部沉降中心西大滩一带及其北部地表水和地下水的汇集带惠农区 40 m 深度以内的潜水.考虑到银川平原地下水砷最高值为 177 $\mu\text{g/L}$,相对于我国北方主要盆地^[10]高砷水最高值(河套平原 1860 $\mu\text{g/L}$ 、呼和浩特盆地 1493 $\mu\text{g/L}$ 、大同盆地 1932 $\mu\text{g/L}$),地下水砷污染超标并不严重.但是银川平原还观察到,水质水位长观孔 NX08-1、NX08-2、NX08-3 和 NX08-4 孔砷浓度受引黄灌溉活动影响很大,变幅分别为 70、140、130、27 $\mu\text{g/L}$.灌溉期与非灌溉期引起的地下水水位升降也导致潜水中砷含量随时间而呈动态变化,且与地下水水位升降趋势相同.可见,银北平原富砷沉积物还存在极大的释放潜力.

4.2 地下水砷富集水化学因素

不同砷含量地下水的一些主要水化学特征存在差异,砷含量较高的地下水中 COD、 NH_4^+ 、 HCO_3^- 含量相应也较高,而 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 TDS 含量相对较低, PO_4^{3-} 含量均值相对较高(见表 1),高砷水为还原环境、偏碱性条件.对毗邻的河套平原地下水中砷含量与水化学成分进行 R 型聚类分析指出^[11],As 与 pH、 E_h 、 H_2S 、TOC、V、DO、Se、 HCO_3^- 等指标聚为一类,与地下水高砷关系密切.在大同盆地,也呈现类似的规律,总体上高砷地下水表现为低 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 且高 HCO_3^- 含量及还原性特征^[12].

(1) As 与有机质的关系

银北平原含水层还原性物质综合指标化学需氧量(COD,一般为有机物)高的水中,As 含量也高(见图

表 1 不同砷含量地下水样的水化学指标均值对比
Table 1 Hydrochemical indexes of groundwater samples with different arsenic contents

水化学指标	含量均值/(mg/L)	
	As<10 $\mu\text{g/L}$	As>10 $\mu\text{g/L}$
pH	7.61	7.61
COD	1.29	1.88
NO_3^-	17.51	1.38
TFe	0.20	0.49
Mn	0.14	0.37
SO_4^{2-}	382.90	201.01
NH_4^+	0.31	1.28
HCO_3^-	371.13	486.72
PO_4^{3-}	0.10	0.19
TDS	1083.60	845.38

2).在毗邻的河套盆地,基于 SPSS 的高砷地下水水化学特征分析表明^[11],地下水中总有机碳(TOC)含量与地下水砷浓度成正相关,个别未过滤高砷地下水样 TOC 含量高达 650 mg/L.河套高砷病区含水层也处于富含有机质的环境,并且重病村的饮水几乎都富含腐殖酸(-OH)^[13].在孟加拉盆地也发现^[14],随着地下水砷含量的增加,地下水溶解性有机碳(DOC)含量增加.

地下水径流过程中,氧化作用不断消耗氧气,尤其是在富含有机质的介质中,溶解氧被消耗殆尽,从而形

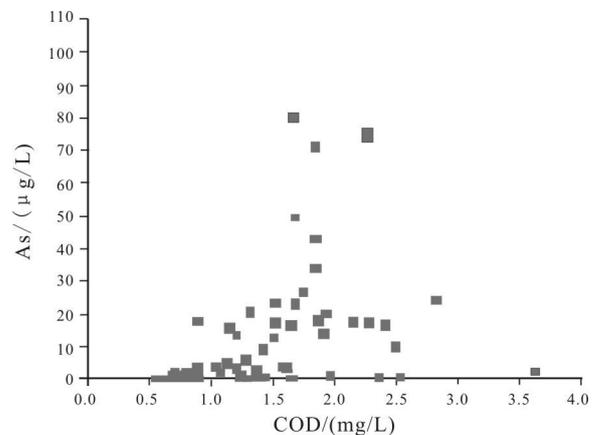


图 2 As 与 COD 的关系图

Fig. 2 Relationship between As content and COD

成还原环境. 研究表明^[5, 15-16], 偏碱性、低氧化还原条件下, 含水层中铁锰氧化物或氢氧化物等水合物或黏土矿物对砷的吸附性降低; 同时部分铁锰氧化物可被还原为低价态可溶性铁锰, 从而使与其结合的砷也得以释放进入地下水中, 导致地下水砷的富集. 从银北平原西部贺兰山到中部平原, 随着 COD 值增大, 地下水有机质含量增加且还原性逐渐增强, 地下水砷含量呈增加趋势.

综述研究也指出^[17], 有机物对于砷的富集存在明显促进作用, 这涉及: 还原性条件下 Fe(III) 溶解导致砷释放, 有机物与砷产生竞争吸附促使砷从矿物表面解吸, 有机物与砷发生络合作用增强砷的溶解性.

(2) As 与 TDS 的关系

当地下水 TDS 小于 1000 mg/L 的淡水时(图 3 中 I 区), 水中 As 含量较高, 并出现最高值; 当地下水为 TDS 在 1000~3000 mg/L 之间的微咸水时(图 3 中 II 区), 地下水中 As 含量有逐渐减低的趋势; 当地下水中 TDS 大于 3000 mg/L 时, 水中 As 不超标, 矿化度为 4320 mg/L 的水砷浓度低至 0. 据研究^[18], 河套盆地大多数高砷地下水总溶解固体都在 500~3000 mg/L 之间, 平均含量在 1500 mg/L. 在盐分更高的地下水中(TDS>4000 mg/L), 砷的浓度不会超过 50 $\mu\text{g/L}$. 由此可见, 地下水中 As 含量与矿化度呈一定的反比关系, 矿化度增大反而不利于地下水中砷的富集.

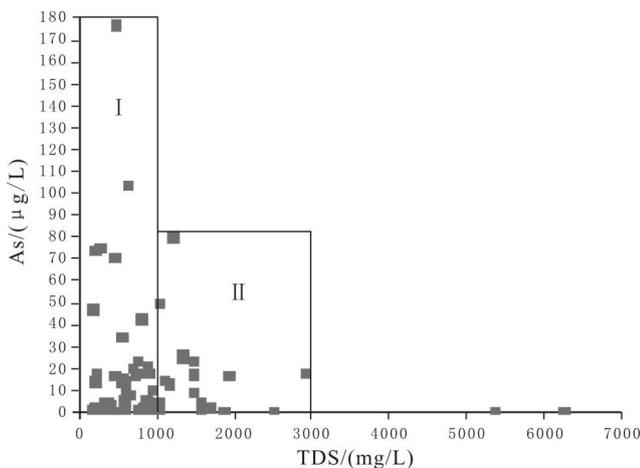


图 3 As 与 TDS 的关系图

Fig. 3 Relationship between As content and TDS

(3) As 与 E_h 、pH 的关系

据文献报道^[19-20], 研究区内地下水 pH 值在 7.18~8.58, 而高砷水(大于 50 $\mu\text{g/L}$)pH 值多在 7.5~8.5, 属于中性和弱碱性地下水. 研究区内地下水 E_h 值为 -200 ~ +200 mV, 高砷水多在 0~50 mV 和 -200 ~ -100 mV, 其中强还原环境(-200 ~ -100 mV)中砷含量最高. 有文献指出, 孟加拉盆地高砷地下水氧化还原电位通常小于 100 mV. 而河套平原^[11]高砷地下水 pH 介于 7.01~8.43, 大部分为弱碱性; 地下水氧化还原电位介于 -153 ~ +98 mV, 呈现出中强的还原环境. 也有研究指出^[21], 山西山阴地区高砷地下水 pH 平均值为 8.09, 呈还原环境特征(高浓度的硫化氢、低浓度的硫酸根和硝酸根).

氧化还原电位(E_h)和 pH 值是控制水溶液中砷形态最重要的因素^[22-23]. 银北平原地下水高 pH、低 E_h 还原条件使沉积物中的砷解吸和溶解进入地下水中, 封闭、半封闭盆地中心低洼平坦的地形、细颗粒的含水层使地下水径流滞缓, 进入地下水中的砷得以不断积聚, 从而形成高砷地下水. 另外氧化还原条件影响砷的价态, 从而影响高砷水毒性.

(4) As 与其他化学组分的关系

在孟加拉盆地^[23-24]、大同盆地^[15]和河套盆地^[11, 25], 研究人员发现: 在富含有机质的地层中, 有机物质在微生物作用下氧化分解, 消耗含水层中的溶解氧、硝酸盐和硫酸盐, 形成还原环境.

银川平原含水层砷的释放与富集有着类似的机理. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 均为氧化还原性指标, 由图 4 可知, 地下水中 As 含量随 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量的降低而逐渐升高, 随 NH_4^+ 含量的升高而逐渐升高, As 含量大于 10 $\mu\text{g/L}$ 的水样中 NH_4^+ 含量均值高达 1.28 mg/L. 这表明地下水中 As 含量与含水层系统的氧化还原条件有关, 还原条件在较大程度上影响着 As 的存在形式和迁移能力. 银川平原总 Fe 含量相对较低, 在总 Fe < 0.5 mg/L 范围内与 As 含量具有较为明显的正相关性. 地下水砷浓度高达 3200 $\mu\text{g/L}$ 的孟加拉国^[24], 高砷地下水中 Fe 的含量通常为几毫克每升.

从表 1 可知, 银北平原高砷地下水 PO_4^{3-} 均值略高于低砷地下水. 在毗邻的河套平原, 则发现磷酸盐含量较高的地下水中, 砷的浓度也较高^[18]. 在银北平原和河套盆地均发现高砷地下水中 HCO_3^- 浓度也很高. 地下水中高浓度的磷酸根、硅酸根、重碳酸根与砷形成

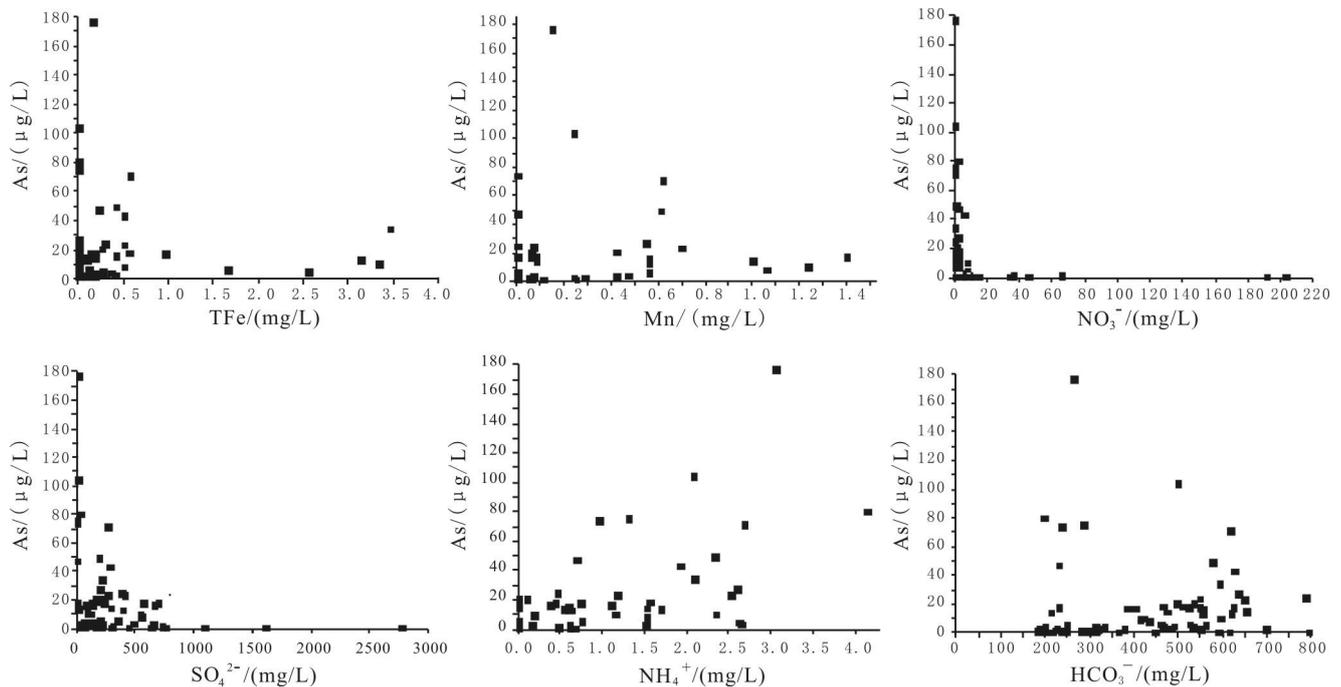


图4 砷与水化学组分的关系

Fig. 4 Relationship between arsenic content and hydro chemical components

竞争吸附关系,使一部分原来吸附在黏土矿物或铁锰氧化物上的砷进入地下水,促进砷的解吸^[26].由此可见,银北平原含水层砷的释放跟重碳酸根与砷酸根、亚砷酸根的竞争吸附解吸关系更密切.

5 结论

银川平原北部高砷地下水分布于贺兰县东部的黄河漫滩、平罗县西部沉降中心西大滩一带及其北部地表水和地下水的汇集带惠农区40 m深度以内的潜水,砷含量在0.2~177 μg/L之间,70%水样超过10 μg/L.高砷地下水水化学类型主要为HCO₃-Na·Ca、Cl·HCO₃-Na及Cl·HCO₃-Na·Ca型,高砷水(大于50 μg/L) pH值多在7.5~8.5, E_h多在0~50 mV和-200~-100 mV,其中强还原环境(-200~-100 mV)中砷含量最高.

松散岩还原型高砷地下水是我国主要的高砷地下水类型之一,其水化学特征一般为中性到弱碱性, pH多在7.0~9.4之间; E_h多为负值; Fe、Mn、HCO₃⁻、HPO₄³⁻、NH₄⁺含量较高, SO₄²⁻、NO₃⁻含量较低,水化学类型一般为HCO₃-Na型^[2,23,27].银北平原高砷地下水水化学特征与河套盆地、大同盆地有许多共同之处,它们均属于典

型的松散岩还原型高砷地下水成因类型.

导致银北平原地下水pH升高的因素很多,有关的水岩相互作用还需要进一步研究.富含有机质的含水层介质不断消耗溶解氧及其他氧化剂,为银北平原创造了中强还原性环境.银北平原高砷地下水最终表现出COD、NH₄⁺、HCO₃⁻含量较高,而NO₃⁻和SO₄²⁻含量较低的特征.在偏碱性的还原性条件下,首先被吸附的砷从铁锰氧化物或氢氧化物等水合物或黏土矿物表面解吸;其次部分铁锰氧化物可被还原为低价态可溶性铁锰,从而使与其结合的砷也得以释放进入地下水中;此外重碳酸根与砷酸根、亚砷酸根的竞争吸附行为促使含水层砷的解吸.特定的水文地球化学环境导致了银北平原地下水中砷的活化、释放和富集.

致谢:对王晓燕、李甫成、尹德超等在研究中提供的技术帮助表示感谢.

参考文献:

- [1]罗婷,景传勇.地下水砷污染形成机制研究进展[J].环境化学,2011,30(1):77-83.
- [2]张福存,文冬光,郭建强,等.中国主要地方病区地质环境研究进展与展望[J].中国地质,2010,37(3):551-562.

- [3] 苏小四, 林学钰. 银川平原地下水循环及其可更新能力评价的同位素证据[J]. 资源科学, 2004, 26(2): 29-35.
- [4] Smedley P L, Zhang M, Zhang G, et al. Arsenic and other redox-sensitive elements in groundwater from the Huhhot Basin, Inner Mongolia [C]//Cidu R, ed. Water-Rock Interaction 10, Taylor and Francis, 2001: 181-184.
- [5] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. Applied Geochemistry, 2002(17): 517-568.
- [6] 高存荣, 李朝星, 周晓虹, 等. 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, 2008(6): 22-28.
- [7] Mariner P E, Holzmer F J, Jackson R E, et al. Effects of high pH on arsenic mobility in a shallow sandy aquifer and on aquifer permeability along the adjacent shoreline, Commencement Bay Superfund Site, Tacoma, Washington [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(5): 1645-1651.
- [8] 薛奇. 银川平原地下水补径排特征及其变化规律[J]. 地质灾害与环境保护, 2011, 22(1): 56-62.
- [9] 吴学华. 银川平原地下水资源合理配置调查评价[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [10] Wen D G, Zhang F C, Zhang E R, et al. Arsenic, fluoride and iodine in groundwater of China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 135(6): 1-21.
- [11] 杨素珍. 内蒙古河套平原原生高砷地下水的分布与形成机理研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2008: 123.
- [12] 谢先军. 大同盆地浅层地下水环境中砷的来源与迁移转化规律研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2008: 115.
- [13] 汤洁, 林年丰, 卞建民, 等. 内蒙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, 1996(1): 49-54.
- [14] Harvey C F, Swartz C H, Badruzzaman A B, et al. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh [J]. Science, 2002, 298: 1602-1606.
- [15] 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(3): 771-780.
- [16] Geen A, Zhang Y, Stute M, et al. Comment on "Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh" (II) [J]. Science, 2003, 300: 584.
- [17] 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(1): 51-61.
- [18] 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]. 武汉: 中国地质大学, 2008.
- [19] 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(3): 747-753.
- [20] 荆秀艳, 王文科, 张福存, 等. 银北平原浅层地下水的水化学特征及成因分析[J]. 人民黄河, 2012(1): 65-71.
- [21] 郭华明, 王焰新, 李永敏. 山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析[J]. 环境科学, 2003(4): 60-67.
- [22] Cherry J A, Shaikh A U, Tallman D E, et al. Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater [J]. Journal of Hydrology, 1979(43): 373-392.
- [23] Selinus O, Alloway B, Centeno J A, et al. 医学地质学——自然环境对公共健康的影响[M]. 郑宝山, 等译. 北京: 科学出版社, 2009.
- [24] Fendorf S, Michael H A, Van G A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia [J]. Science, 2010, 328: 1123-1127.
- [25] 何薪. 河套平原农业灌溉影响下地下水中砷迁移富集规律研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2010: 106.
- [26] 郭华明, 杨素珍, 沈照理. 富砷地下水研究进展[J]. 地球科学进展, 2007(11): 1109-1117.
- [27] 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.