



Progress of the Source, Distribution, Immobilization and Transformation of Sediment Arsenic

Li Xiaofeng¹, Feng Weiyang^{1, 2, *}, Du Yunchang³

¹State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, China

²School of Space and Environment, Beihang University, Beijing, China

³School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing, China

Email address:

mr.leexiaofeng2018@gmail.com (Li Xiaofeng), feng_weiyang@126.com (Feng Weiyang)

*Corresponding author

To cite this article:

Li Xiaofeng, Feng Weiyang, Du Yunchang. Progress of the Source, Distribution, Immobilization and Transformation of Sediment Arsenic. *Asia-Pacific Journal of Environmental Science and Engineering*. Vol. 1, No. 1, 2019, pp. 1-6.

Received: January 20, 2019; Accepted: March 29, 2019; Published: May 8, 2019

Abstract: Arsenic was widely distributed in nature, which led to multiple health problem through many approaches. On the basis of reading plenty of paper at home and abroad, this paper gives a summary on the distribution and the mechanism of immobilization of arsenic on the source of sediment arsenic in aquifer, the control of sedimentogenesis on the cause of high arsenic aquifer, the hydrogeochemical process of arsenic immobilization and the impact of the hydrogeological condition on the immobilization of arsenic. Usually, high arsenic groundwater appears in arid/semi-arid inland basin, floodplain and fluvial delta. There was a good affinity between arsenic and Fe/Mn oxides and sulfides, which was the major factor controlling the distribution of arsenic in groundwater. Hydrogeological condition has a significantly influence on the distribution of groundwater arsenic. This paper has a theoretical and realistic meaning both on the public health and reasonable exploitation and utilization of water resources.

Keywords: Arsenic, Groundwater, Sediment, Hydrogeochemistry, Hetao Basin

沉积物中砷的来源、分布及迁移转化研究进展

李晓峰¹, 冯伟莹^{1,2*}, 杜运昌³

¹环境基准与风险评估国家重点实验室, 中国环境科学研究院, 北京, 中国

²北京航空航天大学空间与环境学院, 北京, 中国

³北京交通大学土木建筑工程学院, 北京, 中国

邮箱

mr.leexiaofeng2018@gmail.com (李晓峰), feng_weiyang@126.com (冯伟莹)

摘要: 砷在自然界中分布广泛, 能够通过多种途径进入人体并对人体健康产生极大的威胁, 高砷地下水的研究已成为国际热点和难点。通过阅读大量国内外相关研究文献, 从含水层砷的来源、沉积结构对高砷含水层形成的控制作用、砷迁移的水文地球化学过程以及水文地质条件对砷的迁移影响四个方面, 综述了砷在自然界中的分布规律以及迁移转化机理, 并得出主要结论: 1) 高砷地下水通常出现在干旱-半干旱内陆型盆地、泛滥平原和河流三角洲地区; 2) 砷与铁锰氧化物和硫化物有较好的亲和性, 是影响砷在地下水中分布的主要因素; 3) 水文地质条件对地下水中砷的分布产生显著影响。研究结果对人类健康以及水资源合理开发利用具有重要的理论和现实意义。

关键词: 砷, 地下水, 沉积环境, 水文地球化学, 河套盆地

1. 引言

砷在元素周期表中属于VA族元素，其结构表示为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^3$ ，以多种价态存在于自然界中，具有广泛的化学性质。在自然界中，无机砷可以通过食物、水、空气等途径进入到人体中，对人类的皮肤、神经、免疫等系统产生严重危害[1]。这些由于长期受到低剂量砷浓度危害而导致的系列并发症被称之为地方性砷中毒。

长久以来，高砷地下水问题受到全世界范围内的广泛关注。世界范围内很多国家都曾报导过严重的高砷地下水的问题，如孟加拉国、柬埔寨、中国、智利、匈牙利、墨西哥、尼泊尔、罗马尼亚、西班牙[2]。在孟加拉，饮用砷含量超过 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 的高砷水的居民有3000~3500万，饮用砷含量超过 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 的高砷水的居民有7700多万。而在西孟加拉，有5000万受到砷含量大于 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 的高砷水的威胁，其中大约1500万人受到砷含量大于 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 的高砷水的威胁[3-6]。

中国如今面临着主要来自工业和天然两方面的高砷地下水问题[7]。从上世纪60年代开始，大量人口受到天然高砷地下水的危害[8]。除了贵州省外，大多数跟水有关的砷中毒地区在中国北部地区。早在20世纪80年代初，新疆维吾尔自治区首次发现砷中毒案例。在中国，除了地热和矿山环境以外，还有两个环境条件被认为是导致砷在地下水系统中富集的主要因素[4]：1) 干旱半干旱地区封闭盆地的好氧碱性环境中，高pH值导致砷从矿物氧化物上碱性解吸；2) 强还原环境下的含水层中，砷的释放与沉积物中载砷铁氧化物和水铁氧化物的还原性溶解有关。

内蒙古河套盆地属于典型的干旱半干旱封闭盆地，其中分布着很多冲湖积含水层。在克什克腾市首次发现砷浓度超过 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 的地下水[9]，受影响区域超过 3000 km^2 ，受害群众超过100万，在776个村庄中，超过40万群众饮用高砷地下水($>50\text{ }\mu\text{g/L}$)，3000人被确诊为砷中毒。在盆地中广泛分布的高砷地下水为当地超过100万的居民提出了健康风险方面的问题[10]。

不论是天然来源还是人为因素导致的高砷地下水，都对居民的生命健康产生严重的影响。本文以近十几年的研究成果为基础，对地下水中砷的来源和其迁移转化机理进行整理，对高砷含水层沉积物地球化学特征进行解析，同时对我国内蒙古河套盆地的高砷地下水问题的研究现状做了重要总结。在此基础上，指出目前研究中存在的主要问题，并对今后的研究方向提出展望和建议，这将有助于人类深入理解高砷地下水形成的地质条件，同时对水资源合理开发利用和保障人类饮用水安全具有重要指导意义。

2. 方法

通过收集近十几年高砷地下水领域的相关研究文献，对文献进行阅读、选择、比较、分类、分析和综合。在综述众多学者所获得的研究成果的共性与特性的基础上，本研究对其进行总结与评价，阐述目前对于高砷地下水研究中存在的主要问题，并提出建设性意见及建议，研究成果

对于合理开发利用水资源以及保障人类饮水安全具有重要参考意义。

3. 结果

3.1. 含水层砷的主要来源

通过对全球性砷分布的研究，学者们认为，富砷的岩浆岩是沿海沉积平原和盆地中砷的最终来源，通过造山运动，这些岩浆岩从地下深处运移到地表[11, 12]。砷的主要来源取决于原岩和矿物所处的位置，如泛滥平原上游部分山体中的矿物和岩石或盆地中的矿物和岩石[13-15]。例如，南亚、东南亚泛滥平原含水层中的砷来源于喜马拉雅山中载砷岩石和矿物，包括载砷硫化物矿物、绿泥石、黑云母、蛭石以及其他的载铁硅酸盐矿物。在中国北部的大同盆地中，通过沉积物矿物和锆石U-Pb测年分析表明，盆地西部石炭-二叠系含煤岩石的露头可能是第四系含水层中砷最主要的来源，其砷含量(103 mg/kg)远高于其他岩石($0.4\text{--}4\text{ mg/kg}$) [15]。这些载砷岩石矿物的风化是砷向含水层中迁移的主要过程，例如来源于喜马拉雅山花岗岩和变质岩区的载砷金属硫化物的氧化。

3.2. 沉积结构对高砷含水层形成的控制作用

在高砷地下水含水层形成期间，含水层系统形成时的沉积环境和沉积过程会对砷在含水层中的运移和分布产生强烈影响。例如，在亚洲的沉积盆地和泛滥平原，高砷地下水通常出现在晚更新世-全新世沉积物中，表明这与晚更新世-全新世的沉积环境的演化有密切的关系[16, 17]。

在沉积环境演化期间，沉淀方式和次序会影响砷在含水层中的储存方式[18]。例如，在印度Ganges-Brahmaputra-Meghna (GBM) 平原，高砷地下水通常出现在河流的集水区。虽然组成平原的地貌有所不同，但随着平原地势的降低，砷的在沉积物中的含量强度升高。在南亚、东南亚，紧邻喜马拉雅造山带的泛滥平原和三角洲通常能够连续沉积不同厚度的第四系沉积物，这些沉积物大都是以冲洪积方式形成的。另一方面，也会影响高砷含水层的分布。在更新世海平面振荡期间，沉积物的沉积中心自始至终是GBM平原的低洼区[19]。但是在末次盛冰期时($\sim 20\text{ ka BP}$)，受到海平面下降的影响，沉积中心很可能出现在泛滥平原更低的地方。

在中国北部，巨厚沉积盆地主要由湖积沉积物和湖-河积沉积物组成，比如厚度高达 2500 m 的大同盆地和 8000 m 的河套盆地[10, 20]。受构造运动、火山活动和古气候变化的控制，古湖泊不断演化，与此同时，盆地受到河流的侵蚀。在二者的共同作用下，盆地不断下沉[16]。在晚更新世期间，随着区域内不整合古湖泊的消逝，广阔的低洼地带沉积了大量的湖积细砂、粉砂和富含有机物的淤泥。与此同时，后末次盛冰期期间，受到强烈的河流侵蚀的影响，湖水表面的砂和淤泥沉积了下来。另一个发现是，在低洼地区，由河流侵蚀产生的古河道被混合的河湖沉积物所充填在古湖泊的边缘发育了一些山麓扇形三角洲。由于地表处细砂、淤泥和黏土透镜体沉积的厚度不同，在晚更

新世和全新世期间形成的含水层可以是承压或者半承压的。沉积过程中,一同埋藏的生物降解的天然有机物和载砷铁锰氧化物有利于高砷含水层系统的形成,尤其是在盆地中心区承压或半承压厌氧含水层发育的地方。通过对沉积岩层调查表明,第四系沉积物的沉降中心与古湖泊所在的位置一致,这些地方通常发育高砷地下水带。

3.3. 砷迁移的水文地球化学过程

通过对南亚、东南亚和中国内陆的高砷地下水区域的研究,研究者发现了两个具有代表性的现象[21, 22]。在南亚、东南亚的三角洲和泛滥平原,含水层中的硫化物含量通常比较低,铁氧化物的还原是砷释放过程中的一个重要角色。而在中国北部的河套盆地,含水层中硫化物的浓度相对较高,这使得砷的释放受到铁氧化物和硫化物还原的共同影响。

在南亚、东南亚三角洲或泛滥平原的还原性含水层中,当硫化物浓度不高时,载砷铁氧化物的异化还原可能受到地球化学方面的影响在孟加拉国进行的研究结果发现,高含量的地下水砷对应着全新世沉积物中的酸溶性Fe(II)与沉积物中的总铁含量的高比值;但是在更新世沉积物中,低浓度地下水砷对应这酸溶性Fe(II)与沉积物中的总铁含量的低比值。

南亚、东南亚地区,在高砷地下水出现的地区中,硫酸根和硫化物浓度几乎都很低。通过对孟加拉、湄公河、红河三角洲以及江汉平原地区的数据分析表明,砷在地下水中的富集可能会受到硫酸根的抑制,推断这是由于硫酸根还原形成的硫化物矿物具有一定除砷能力。当铁氧化物、pH值或一些其他因素存在差异时,硫化物可能会与铁氧化物一同还原。然而,在中国北部的河湖积盆地存在着另外一样的现象。

河套盆地存在一些地下水砷浓度小于50 $\mu\text{g/L}$ 的区域。研究中发现,砷浓度的升高伴随着 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值的升高,但 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值却降低[21]。由于河套盆地中铁氧化物和硫酸根的还原共同影响着地下水砷的迁移,因此会观察到一些与南亚、东南亚泛滥平原地区不同的现象:(1)高砷地下水中的硫化物和砷浓度通常呈现正相关关系;(2)由于菱铁矿和黄铁矿的沉淀以及其他次级Fe(II)矿物的生成,使得液相Fe(II)浓度不会很高(大多 $< 1.0 \text{ mg/L}$);(3)在低Fe(II)浓度的地区,地下水砷浓度具有较大的变化范围,有时二者候会出现负相关。

3.4. 水文地质条件对砷的迁移影响

当砷释放到地下水中以后,地下水流系统的动态变化将会对砷浓度随时间变化产生重要影响。一方面,地下水流能够将释放到地下水中的砷冲刷走,甚至在流速合适的条件下,能够将可迁移的砷全部从含水层中冲刷尽。但是,与地下水流速相比,砷的运移通常呈现滞后状态。通过研究表明,在孟加拉西北部的低砷区,以50 cm/d 的速率冲刷浅层含水层中的砷需要几百年的时间[23],但是如果以0.5 cm/d 的速率冲刷孟加拉Laksmipur的高砷区则需要上千年的时间。

南亚、东南亚三角洲泛滥平原有两个典型的水文地质特征:(1)不同类型的地表水体以及它们与地下水的相互作用产生了局部地下水流系统,这些地下水流与砷的运移和分布密切相关,尤其是在浅层含水层;(2)受到季节性降水的影响,一些河流的水位呈现周期性变化,使得含水层和河流间的水力梯度每年都会发生周期性变化[24-26]。在湄公河附近,水利梯度会驱动砷从近地表处的沉积物中向湿地的含水层运移[26]。这样一个高砷地下水的产生方式暗示着,某些含水层中地下水砷浓度的升高并不意味着本含水层沉积物中砷的释放。在江汉平原,地表水体和浅层含水层中的地下水之间的水利联系存在季节性变化,这使得地下水中的砷浓度发生强烈的变化(100-1200 $\mu\text{g/L}$) [27]。同时,受水利梯度波动的影响,含水层氧化还原环境也会发生变化,含水层沉积物中铁氧化物的活性会因此升高,最终促使砷的释放。

中国北部的河湖积沉积含水层系统存在以下特征:(1)盆地中的区域地下水流系统主要形成于大气降水和来自山麓的地下水侧向补给;(2)受到平缓的地形和地表水的影响,盆地中心的水利梯度非常小;(3)蒸发是地下水排泄的主要方式[28, 29]。

3.5. 河套盆地高砷地下水的研究现状

河套盆地是中国北部典型的干旱内陆型沉积盆地,盆地内广泛分布着高砷地下水,给当地居民的健康带来严重的威胁。许多学者以此做为研究区,围绕着含水层沉积物中砷的分布特征与高砷地下水的关系展开了长久深入的研究。邓亚敏[30]在其研究中指出,研究区地下水中砷的浓度范围在152-1093 $\mu\text{g/L}$ 。高砷地下水地区,含水层沉积物中砷的含量在6.8-58.5 mg/kg 之间,低砷地下水地区为3-21.8 mg/kg 。通过用草酸-草酸铵和盐酸羟氨提取铁锰氧化物结合态砷,发现1/3的砷与铁氧化物结合,2%的砷与锰氧化物结合。沉积物中的砷主要以强吸附态砷(As-2)、与无定形氢氧化铁结合的砷(As-4)及与挥发性硫、碳酸盐等结合的砷(As-3)为主,三种形态的砷共占总砷的50%以上。可交换态砷(As-1)和与结晶氢氧化铁结合的砷(As-5)所占比例很小。倪萍[31]的研究中表明,强吸附态砷(As-2)、挥发性硫、碳酸盐等结合的砷(As-3)、与无定形氢氧化铁结合的砷(As-4)和结晶氢氧化铁结合的砷(As-5)各自占总砷的10%以上,是沉积物中砷主要的赋存形态。沉积物中不同赋存态As与Fe、Mn的含量呈正相关关系,且岩性是影响砷的分布的主要因素,表现为在细颗粒的黏土、粉质黏土中富集。Guo[32]认为,含水层沉积物中铁锰氧化物结合态砷是地下水中的砷的主要来源。由于地下水中的砷行为与含水层中铁循环关系非常密切,通过对地下水中的砷与铁同位素的研究,确定了铁循环的三个方式,以及每个方式对地下水中砷浓度的影响[21]:(1)微生物介导的Fe(III)氧化物的还原发生的地方通常会导致高砷地下水($> 50 \mu\text{g/L}$)的出现;(2)Fe(III)氧化物还原形成Fe(II)并释放As,形成Fe(II)-Fe(III)氧化物会有较强的吸附能力,会重新被Fe(III)氧化物吸附,使地下水中砷的浓度相对较低($> 50 \mu\text{g/L}$);

(3) 黄铁矿和菱铁矿的沉淀对地下水中砷的浓度产生一定影响, 这种情况下, $\text{Fe(II)} > 0.8 \text{ mg/L}$, $\text{S}^{2-} > 10 \text{ } \mu\text{g/L}$, $\text{As} > 100 \text{ } \mu\text{g/L}$, 表明铁和硫共同影响着地下水中砷的浓度。

4. 讨论

4.1. 国际上高砷地下水控制因素

对一些富砷区沉积物研究后发现, 南亚、东南亚河流泛滥平原地区中大量砷会与黄铁矿或者其他硫化物矿物结合。在这些地方, 黄铁矿可能是地表浅表处厌氧环境下地下水中砷的“汇”而非“源”[33]。受到晚更新-早第四纪(18–5 ka BP)孟加拉、湄公河、红河三角洲海岸带海水入侵的影响, 由硫酸盐还原生成的自生黄铁矿能够抑制砷在地下水中的富集。此外, 孟加拉盆地和湄公河三角洲泛滥平原低洼处沉积的载砷铁锰氧化物可能是因为海水退去后载砷黄铁矿的氧化。

沉积结构控制方面, 河流切口产生大量的古河道, 这些古河道又被砂充填。在末次盛冰期以后, 海平面的迅速回升形成了河口, 这些沿着古河道的河口会受到潮汐的控制。在河流和河口沉积物共沉积方式的作用下, 形成了连续向上沉积的砂、粉砂和黏土, 一些砾石或者钙结核偶尔会混合于沉积物中 [34]。这样的冲-河积沉积方式能够为载砷铁锰氧化物和泥炭提供一个良好的封闭环境, 是促使高砷含水层系统的形成的有利条件。在红河三角洲, 高砷地下水通常出现西北-东南向带状边界。这与古河道的位置相吻合, 且这些古河道是由灰色的河口沉积的黏土和来自三角洲的砂充填而成[35]。

南亚、东南亚三角洲和泛滥平原高砷地下水出现的原因可以描述为: (1) 载砷铁氧化物的进一步还原是地下水中砷浓度高的主要原因, 比较典型的是砂表面灰黑色的 Fe(II) 外层; (2) 在铁氧化物还原开始或者早期阶段, 尽管地下水中存在大量的液相 Fe(II) , 但地下水砷浓度通常比较低 ($< 10\text{--}50 \text{ } \mu\text{g/L}$), 其代表性特征是黄褐色的铁氧化物外层。这可能是由于铁氧化物表面还有充足的吸附位点。当铁氧化物进一步还原时, 铁的还原性溶解会导致砷的释放, 同时由于铁氧化物表面的吸附位点进一步减少, 也导致砷释放到地下水中。此外, 硫的生物地球化学循环也会在很多方面对自然条件下液态环境中的砷迁移产生影响: (1) 由硫酸根还原产生的硫化物能够直接还原铁氧化物而释放砷; (2) 在一些条件下, 液相硫化物能够还原并沉淀砷, 生成载砷硫化物矿物, 或者与 Fe(II) 结合的硫化物矿物, 如载砷黄铁矿; (3) 当存在还原态的硫时, 砷的硫醇化作用会在液相环境中产生大量的硫代砷, 这不但可以将还原环境中的溶解态砷固定, 还可以在不同程度上影响砷对铁矿物的亲和性[36]。

由于砷在流线上运移时, 会被沉积物重新吸附[37], 因此砷的运移通常出现之后现象。受地下水排泄影响, 溶解组分可能会以不同的速率运移, 例如溶解性有机碳、氧气、硫酸根和微生物。这些因素可以在引起地质环境的改变前提下, 进而影响砷的迁移[38]。南亚、东南亚季风气候区的季节性降水和中国北部干旱区域的蒸发以及潜流

带地表水地下水的相互作用, 都能够导致下水位波动, 使得浅层含水层氧化还原环境的变化[39, 40]。长期强烈的地下水抽取是另一个影响地下水中砷含量时空分布的水文地质因素, 这一活动会造成上部含水层高砷地下水向下部含水层渗透或向相邻含水层的转移, 还会造成含砷孔隙水向含水层中迁移[37]。因此, 地下水砷浓度的时空分布与地下水流系统有紧密的关系。

4.2. 我国高砷地下水控制因素

在内蒙古河套盆地, 通过对河套盆地沉积物中稀土元素分布模型分析, 表明盆地北部狼山山体应该是盆地冲洪积扇和平原处的含水层沉积物主要来源而非盆地南部的黄河。对河套盆地沉积物进行化学提取, 其结果表明, 黄铁矿结合态砷占总砷的10%[41]。当地山体基岩中载砷硫化物矿物和黑云母可能是盆地含水层中砷的主要来源[13]。

中国北部代表性盆地有河套盆地和大同盆地, 两者都是形成于新近世构造运动, 并且沉积了一定厚度的第四系河湖来源的砂、淤泥和黏土。值得注意的是, 在河套盆地中, 晚更新世和全新世期间沉积的沉积物来源于黄河冲积物。河套盆地的高砷地下水大多以带状分布在盆地沉降中心。与此相同, 呼和浩特盆地高砷地下水也通常出现在盆地的低洼地带中心区, 此处沉积着厚层粉质黏土和细砂。由此认为, 盆地的快速沉降有利于砷在沉积物中的沉积。

在水文地球化学过程影响方面, 由于砷在释放到地下水中以后又被铁氧化物重新吸附, 因而降低了地下水中砷的含量。当活性较高的铁氧化物被消耗以后, 进一步还原的硫酸根会使地下水中的硫化物含量升高。这些硫化物能够直接还原载砷铁氧化物, 并促使砷释放。亚铁硫化物的形成可能是砷浓度降低的另一个原因, 但砷与这些亚铁硫化物的亲和性要远低于砷与铁氧化物的, 因此次级二价铁硫化物不会在很大程度上降低地下水中砷的浓度。

受地形的控制, 区域地下水流会使得浅表部分的还原环境进一步增强, 从山麓地带的氧化环境到平原中心地带的还原环境, 也有助于在地下水排泄区形成高砷地下水。

5. 结论

1) 通过对典型高砷地下水地区对比研究, 表明受矿物的影响, 沉积物中的砷具有多种来源, 并且这在一定程度上影响了沉积物中砷的含量。

2) 低洼的地势与海平面的变化、古湖泊或古河道共同控制着高砷含水层的形成。硫化物与铁锰氧化物是控制地下水中砷含量的主要因素。

3) 受水文地质条件的影响, 缓慢的地下水流有利于形成相对还原的环境, 由抽水或季节性降水等导致的地下水位的变化, 将会控制着高砷地下水的产生。

6. 建议与展望

在河套盆地含水层沉积物中砷的形态、分布以及释放机理方面, 许多学者已经做了充分的研究, 但所采集的沉积物大多位于平原地带, 采样区域有所局限, 而我国幅员

辽阔,对于我国高原等地区地下水砷的研究较为罕见,故今后研究应逐渐覆盖高原地区、山地以及丘陵地区等。此外,有些钻孔比较分散,只能作为对照来研究,再加上受地形的影响,山前洪积扇与平原处具有不同的水动力条件,致使沉积结构产生一定差异。沉积物结构上的差异对沉积物中砷与其他元素含量的影响程度不得而知,受此影响,也就不能准确的判断影响含水层砷迁移转化的主要因素,因此,下一步研究应考虑沉积物结构差异对砷等其他元素的影响因素。研究从山前到平原地下水流程上沉积物沉积结构的特征,不仅能够了解不同水动力条件下沉积物颗粒的变化过程以及沉积物中元素含量的变化情况,还能与地下水化学组分的变化过程相结合,综合分析从山前到平原,含水层沉积物对地下水中砷浓度的影响,研究成果对水资源合理开发利用以及人类健康饮水具有重要指导意义。

基金项目

国家自然科学基金项目(41703115, 41521003, 41630645)。

参考文献

- [1] ABDUL K S M, JAYASINGHE S S, CHANDANA E P, *et al.* Arsenic and human health effects: A review [J]. *Environmental toxicology and pharmacology*, 2015, 40 (3): 828-846.
- [2] SMEDLEY P, KINNIBURGH D G. Arsenic in groundwater and the environment [M]. *Essentials of medical geology*. Springer, 2013, 296 (3): 279-310.
- [3] EDMUNDS W, AHMED K, WHITEHEAD P. A review of arsenic and its impacts in groundwater of the Ganges-Brahmaputra-Meghna delta, Bangladesh [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17 (6): 1032-1046.
- [4] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Applied geochemistry*, 2002, 17(5):517-568.
- [5] GAUS I, KINNIBURGH D, TALBOT J, *et al.* Geostatistical analysis of arsenic concentration in groundwater in Bangladesh using disjunctive kriging [J]. *Environmental geology*, 2003, 44 (8): 939-948.
- [6] MUKHERJEE A, BHATTACHARYA P, JACKS G, *et al.* Groundwater arsenic contamination in India: extent and severity [J]. 2006: 533-594.
- [7] QIU J. China to spend billions cleaning up groundwater [M]. *American Association for the Advancement of Science*. 2011. 334 (6057), 745-745.
- [8] WANG G. Arsenic poisoning from drinking water in Xinjiang [J]. *Chinese Journal of Preventative Medicine*, 1984, 18: 105-107.
- [9] 孙天志.内蒙地方性砷中毒病区砷水平与危害调查[J].中国地方病防治杂志, 1994, 9 (1): 38-38.
- [10] GUO H, STÜBEN D, BERNER Z, *et al.* Adsorption of arsenic species from water using activated siderite-hematite column filters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151 (2-3): 628-635.
- [11] MUKHERJEE A, VERMA S, GUPTA S, *et al.* Influence of tectonics, sedimentation and aqueous flow cycles on the origin of global groundwater arsenic: paradigms from three continents [J]. *Journal of hydrology*, 2014, 518 (1): 284-299.
- [12] RAVENSCROFT P, BRAMMER H, RICHARDS K. Arsenic pollution: a global synthesis [M]. *John Wiley & Sons*, 2009.
- [13] GUO H, NI P, JIA Y, *et al.* Characteristics and Their Causes of Surface Water-Groundwater Geochemistry in the Hetao Basin, Inner Mongolia [J]. *Geoscience*, 2015, 29 (1): 229-237.
- [14] SAUNDERS J, LEE M K, UDDIN A, *et al.* Natural arsenic contamination of Holocene alluvial aquifers by linked tectonic, weathering, and microbial processes [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2005, 6 (4): 1525-2027.
- [15] XIE X, WANG Y, ELLIS A, *et al.* The sources of geogenic arsenic in aquifers at Datong basin, northern China: Constraints from isotopic and geochemical data [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 110 (2): 155-166.
- [16] GU Y, HONG H, XIE X, *et al.* Climate control on the palaeo-lake evolution in the southern Datong Basin, North China: Evidence from 800-ka core records [J]. *Quaternary International*, 2015, 374: 85-92.
- [17] POSTMA D, PHAM T K T, SØ H U, *et al.* A model for the evolution in water chemistry of an arsenic contaminated aquifer over the last 6000 years, Red River floodplain, Vietnam [J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2016, 195: 277-292.
- [18] MEHARG A A, SCRIMGEOUR C, HOSSAIN S A, *et al.* Codeposition of organic carbon and arsenic in Bengal Delta aquifers [J]. *Environmental science & technology*, 2006, 40 (16): 4928-4935.
- [19] MCARTHUR J M, NATH B, BANERJEE D M, *et al.* Palaeosol control on groundwater flow and pollutant distribution: the example of arsenic [J]. *Environmental science & technology*, 2011, 45 (4): 1376-1383.
- [20] WANG Y, SHVARTSEV S L, SU C. Genesis of arsenic/fluoride-enriched soda water: a case study at Datong, northern China [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24 (4): 641-649.
- [21] GUO H, 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: 130-145.
- [22] FENDORF S, MICHAEL, H A, GEEN A V. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia [J]. *Science*, 2010, 328 (5982), 1123-1127.
- [23] VAN GEEN A, ZHENG Y, GOODBRED JR S, *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.

- [24] BENNER S G, POLIZZOTTO M L, KOCAR B D, *et al.* Groundwater flow in an arsenic-contaminated aquifer, Mekong Delta, Cambodia [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23 (11): 3072-3087.
- [25] HARVEY C F, ASHFAQUE K N, YU W, *et al.* Groundwater dynamics and arsenic contamination in Bangladesh[J]. *Chemical Geology*, 2006, 228 (1-3): 112-136.
- [26] POLIZZOTTO M L, KOCAR B D, BENNER S G, *et al.* Near-surface wetland sediments as a source of arsenic release to ground water in Asia [J]. *Nature*, 2008, 454 (7203): 505-508.
- [27] DUAN Y, GAN Y, WANG Y, *et al.* Temporal variation of groundwater level and arsenic concentration at Jiangnan Plain, central China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 149: 106-119.
- [28] XIE X, WANG Y, ELLIS A, *et al.* Delineation of groundwater flow paths using hydrochemical and strontium isotope composition: a case study in high arsenic aquifer systems of the Datong basin, northern China [J]. *Journal of Hydrology*, 2013, 476: 87-96.
- [29] JIA Y, GUO H, JIANG Y, *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.
- [30] 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(武汉), 2008。
- [31] 倪萍.河套盆地含水层沉积物赋存态砷及对地下水砷富集的影响[D]; 中国地质大学(北京), 2016。
- [32] GUO H, YANG S, TANG X, *et al.* Groundwater geochemistry and its implications for arsenic mobilization in shallow aquifers of the Hetao Basin, Inner Mongolia [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 393 (1): 131-144.
- [33] STUCKEY J W, SCHAEFER M V, KOCAR B D, *et al.* Peat formation concentrates arsenic within sediment deposits of the Mekong Delta [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 149: 190-205.
- [34] MCARTHUR J, RAVENSCROFT P, BANERJEE D, *et al.* How paleosols influence groundwater flow and arsenic pollution: a model from the Bengal Basin and its worldwide implication [J]. *Water Resources Research*, 2008, 44 (11): 1-30.
- [35] WINKEL L H, TRANG P T K, LAN V M, *et al.* Arsenic pollution of groundwater in Vietnam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011.
- [36] BURTON E D, JOHNSTON S G, PLANER-FRIEDRICH B. Coupling of arsenic mobility to sulfur transformations during microbial sulfate reduction in the presence and absence of humic acid [J]. *Chemical Geology*, 2013, 343: 12-24.
- [37] VAN GEEN A, BOSTICK B C, THI KIM TRANG P, *et al.* Retardation of arsenic transport through a Pleistocene aquifer [J]. *Nature*, 2013, 501: 204-207.
- [38] XIE X, JOHNSON T M, WANG Y, *et al.* Pathways of arsenic from sediments to groundwater in the hyporheic zone: Evidence from an iron isotope study [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 511: 509-517.
- [39] SCHAEFER M V, GUO X, GAN Y, *et al.* Redox controls on arsenic enrichment and release from aquifer sediments in central Yangtze River Basin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 204: 104-119.
- [40] SCHAEFER M V, YING S C, BENNER S G, *et al.* Aquifer arsenic cycling induced by seasonal hydrologic changes within the Yangtze River basin [J]. *Environmental science & technology*, 2016, 50 (7): 3521-3529.
- [41] DENG Y, WANG Y, MA T, *et al.* Arsenic associations in sediments from shallow aquifers of northwestern Hetao Basin, Inner Mongolia [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64 (8): 2001-2011.

作者简介



李晓峰 (1993-), 男, 河北省沧州市人, 于2015年6月在河北工程大学资源学院获学士学位; 于2018年6月在中国地质大学(北京)水资源与环境学院获硕士学位, 研究方向为水文与水资源管理。

冯伟莹 (1986-), 女, 内蒙古赤峰人, 副教授, 主要从事环境污染与控制研究。