

地下水砷污染形成机制研究进展

罗 婷 景传勇*

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要 地下水砷污染是全球饮用水的主要威胁之一, 目前全世界有超过一亿人受砷污染地下水问题的困扰. 因此, 深入研究地下水砷污染的形成机制, 对预测地下水中砷的分布及解决地下水砷污染问题具有重要意义. 本文在归纳总结前人相关研究的基础上, 综述了关于地下水砷污染形成机制的不同解释及最新研究进展, 重点阐述了铁氧化物还原溶解释放砷机制, 并详细讨论了在此机制中微生物和有机碳等因素的重要作用.

关键词 地下水, 砷污染, 氧化还原转化.

地下水砷污染是全球饮用水的主要威胁之一, 据 2010 年 Fendorf 在 *Science* 上发表的文章称^[1], 目前全世界有超过一亿人存在着饮用砷污染地下水问题, 其中受高砷地下水影响的国家主要有美国、德国、中国、印度、孟加拉、墨西哥等, 而南亚包括印度、孟加拉、柬埔寨和越南等国家是地下水砷污染最严重的地区. 上世纪 90 年代, 孟加拉国因饮用砷污染地下水而爆发大规模的地下水砷中毒, 被认为是人类历史上最大的中毒事件.

天然存在的砷以无机化合物的形式广泛分布在土壤、岩石矿物中, 最常见的含砷矿物包括毒砂(FeAsS)、雄黄(As_2S_3)和雌黄(As_2S_3)等. 这些含砷矿物经过风化、河流的沉积等作用形成了富含砷的地带. 由于地下水的还原环境, 砷从非游离状态转化为游离状态, 并在不同 pH 及 E_h 条件下以 As(III) 和 As(V) 的无机形态存在于地下水中 (图 1)^[2], 造成地下水的砷污染.

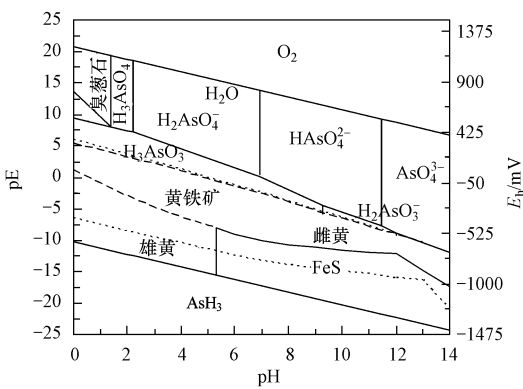


图 1 As-Fe-S-H₂O 体系的 pE-pH 图

Fig 1 pE-pH diagram for the system of As-Fe-S-H₂O

长期高砷 ($> 50 \mu\text{g L}^{-1}$) 暴露会引起各种疾病的发生, 例如皮肤角质化、结膜炎、心血管等疾病以及皮肤癌、肺癌、肾癌等^[3]. 近几年的研究还表明, 长期饮用 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ 砷浓度的地下水, 死亡率也会高达 1%^[4]. 此外, 砷暴露还会阻碍儿童的智力发育, 孩童时砷暴露的人群在成年后患肺癌的机会更大.

目前全球性的砷环境健康风险主要来源于地下水中砷的长期低剂量暴露, 因此关于砷在地下水体中迁移转化规律的研究对于进一步了解、预防和治理砷污染问题显得尤为重要. 经过 20 多年地下水砷污染形成机制的相关研究, 研究者们迄今已经提出了几种不同的地下水砷污染理论来解释地下水砷污染形成的原因. 同时对于地下水砷污染过程的研究在一些方面也取得了一定进展, 如地下水砷污染的来源^[5-7]、污染地区地质结构^[1]、微生物组成^[8-9]以及水文地质条件^[10]等. 但到目前为止, 地下水砷污染这

2010 年 8 月 30 日收稿.

* 通讯联系人, Tel 010-62849523; E-mail cyjing@rcees.ac.cn

一问题依旧没有得到根本解决^[11].

本文综述了近年来关于地下水砷污染机制的研究进展,为科学理解地下水砷污染提供理论基础,同时为治理砷污染地下水提供科学基础及实践指导.

1 地下水砷污染形成机制

砷的生物地球化学循环是当前环境化学研究的热点之一,地下水砷污染的形成机制一直都是科学家们重点研究的科学问题. 迄今为止,关于地下水砷污染的形成机制已经提出了多种理论,包括磷酸根、碳酸氢根与砷的竞争吸附、As(V)还原为 As(III)而释放砷、含砷硫化物的氧化以及铁氧化物还原溶解等.

1.1 磷酸根与砷的竞争吸附机制

砷存在于地下土壤和沉积物中,主要是与铁、锰、铝的氧化物、氢氧化物等矿物结合. 由于磷酸根(PO_4^{3-})和砷酸根(AsO_4^{3-})具有相似的化学结构及解离常数,均可专性吸附在矿物表面,因此当两种离子共存时,在金属氧化物表面发生竞争吸附(图 2). 研究表明,加入磷酸根会与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 上的吸附态砷竞争吸附位点. 在 pH 为 5 的条件下,吸附在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 上的砷平衡 24 h 后,加入磷会使 $6\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ 的砷解吸附下来,并且砷的解吸附量与平衡时间成正比^[12]. A charyya 等人于 1999 年在 Nature 上发表文章指出^[13],孟加拉自上世纪 60 到 90 年代 30 年间,农田磷肥的使用量增加了 3 倍,地下水砷污染的原因可能是由于农田磷肥的大量使用,形成上述竞争吸附作用,使部分砷解吸附进入地下水,造成地下水砷污染. 然而,McA rthur 等^[14]随后发表论文提出不同观点,在孟加拉地区随地下水深度的增加,磷酸根浓度降低,这与砷浓度变化并不一致.

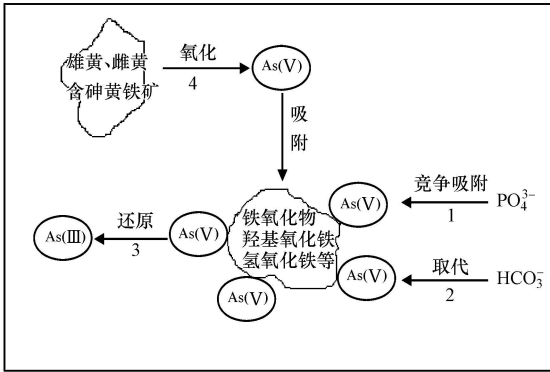


图 2 4种地下水砷污染形成机制

1. 磷酸根与砷的竞争吸附机制; 2. 碳酸盐取代砷机制; 3. As(V)还原机制; 4. 含砷硫化物氧化机制

Fig 2 Four mechanisms of arsenic release into groundwater

1. Phosphate competitive adsorption 2. Carbonate replacement 3. Reduction of adsorbed As(V); 4. Oxidation of arsenic-containing pyrite

1.2 碳酸盐取代砷机制

研究表明,在地下水体中除了磷酸根会与砷发生竞争吸附,碳酸根也会对吸附态砷进行取代. H_2CO_3 的 pK_a 值分别为 6.3 和 10.3,在自然水体中,碳酸根体系主要是以 HCO_3^- 的形式存在. 地下水中的碳酸氢根会竞争矿物表面的吸附位点,在矿物表面形成含碳酸盐的复合物,从而影响矿物对砷的吸附. 2002 年,Appelo 等^[15]在 Environ Sci Technol 上发表论文,通过实验数据和表面络合模型计算得出碳酸根可能占据水铁矿全部吸附位点的 70%,明显减少了砷在水铁矿上的吸附. 因此有研究者认为碳酸根对吸附态砷的取代反应可能是地下水污染的一个重要机制(图 2),并将该机制用来解释孟加拉、西班牙等地的地下水砷污染^[15-17]. 在孟加拉地下水的还原环境中,水体中含有大量的砷、铁、碳酸氢根,同时砷浓度与碳酸氢根的浓度具有明显的相关性,这些现象表明了这种机制的可能性. Anawar 等^[16]研究表明,将采自孟加拉恒河流域的沉积物在实验室培养 6d,碳酸根与碳酸氢根可分别取代出沉积物中 $118\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 和 $94\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ 的砷,同时砷浓度与碳酸氢根浓度也有很好的相关性 ($R^2 = 0.93$). 然而,有学者对上述机制持有异议^[17-19]. Radu 等^[17]于 2005 年在 Environ Sci Technol 上发表文章指出,

CO_2 的气体分压从 $10^{-3.5}$ 增加到 $10^{-1.8}$ atm 时(溶液中碳酸根浓度分别为 0.072 和 3.58 mmol L^{-1}), 对吸附在铁氧化物上的 As(V) 几乎没有影响, 当 CO_2 的气体分压高达 $10^{-1.0}$ 时(溶液中碳酸根浓度为 22.7 mmol L^{-1}), 才会有 $1\% - 16\%$ 的 As(V) 被取代, 比起磷酸根对砷的竞争吸附, 碳酸根对砷的取代反应几乎可以忽略不计. 而当水中的碳酸根与空气达到平衡时, 它对 As(V) 在水铁矿上的吸附或解吸附都没有影响^[19]. Meng 等^[18] 也认为碳酸氢根对 As(III) 或 As(V) 在羟基氧化铁上的吸附几乎没有影响.

1.3 As(V) 还原机制

继竞争吸附导致地下水砷污染的理论提出后, 有学者认为地下水砷污染与砷的氧化还原变化有关^[20-21] (图 2). Acharya 等报道称^[20], 地下水的厌氧环境可能会使吸附在铁氧化物表面的 As(V) 被还原为 As(III) , 在天然水体中性条件下, As(III) 吸附在铁氧化物表面上的能力要弱于 As(V) , 因此 As(III) 会从铁氧化物表面解吸附下来. 同时, Tufano 等^[22] 于 2008 年在 *Environ. Sci. Technol.* 上发表论文, 通过试验表明在中性条件下, As(III) 在水铁矿、针铁矿和赤铁矿上的最大吸附量分别为 1.75 mol kg^{-1} 、 0.35 mol kg^{-1} 和 0.11 mol kg^{-1} , 而 As(V) 的最大吸附量分别为 1.28 mol kg^{-1} 、 0.24 mol kg^{-1} 和 0.08 mol kg^{-1} . 虽然 As(III) 比 As(V) 更容易吸附在这些铁矿物表面上, 但与 As(V) 相比 As(III) 更迅速更易于从这些矿物上解吸附, 可见 As(III) 与铁矿物的成键要弱于 As(V) . 上述结论表明, 砷的价态对地下水中砷的迁移起着决定性作用, 吸附在铁矿物上的 As(V) 会被还原为 As(III) 而解吸附, 使水体中砷浓度升高. 但是, 这个机制与实际情况也存在一些矛盾, 比如其无法解释在有些砷污染地下水中砷主要以 As(V) 的形式存在, 例如在孟加拉 Meghna 河流域的地下水中, 砷的价态主要是 As(V) 而不是 As(III) ^[23-24].

1.4 硫化物氧化

Chowdhury 等^[25] 于 1999 年在 *Nature* 杂志上发表论文, 提出含砷黄铁矿的氧化可能是地下水砷污染的主要形成机制 (图 2). 该论文通过考察孟加拉、西孟加拉和印度等地区的地下水, 认为在早期的还原条件下恒河流域一带硫酸根还原后与砷形成了含砷黄铁矿, 这些矿物接触空气后被氧化而释放出砷, 造成地下水的砷污染. 含砷黄铁矿的氧化发生在暴露于空气中的表面, 暴露在空气中是由于季节性的地下水位降低, 同时灌溉或采矿等人为活动也可能增加矿物暴露在空气中进而被氧化的机会. 但是随后这一解释也被许多学者予以否定^[15, 26-28]. 首先, Appelo 等^[15] 在 *Environ. Sci. Technol.* 上发表的论文认为含砷黄铁矿氧化反应的发生需要地下水水位大幅度下降, 这样大量的氧气能够通过气体扩散进入黄铁矿所在的沉积物层. 对于孟加拉这样的低地, 周期性洪水淹没, 地下水位大范围下降几乎不太可能发生. 其次, 如果由于含砷黄铁矿被氧化释放出砷从而导致地下水砷污染, 地下水中砷浓度与硫酸根离子的关系呈正相关. 而 Harvey 研究小组于 2002 年和 2004 年相继在 *Science* 和 *Geochim. Cosmochim. Acta* 上发表文章称^[26-27], 对孟加拉区域性和 Munshiganj 地区性的地球化学调查都表明, 在全新世地下水层 (Holocene aquifers) 的孔隙水中硫酸根离子浓度与砷浓度的关系呈负相关. 此外, 如果含砷黄铁矿被氧化而释放出砷, 土壤中的铁氧化物等矿物也会快速吸附砷, 而不会使水体中的砷浓度升高而引起地下水砷污染^[28].

1.5 铁氧化物的还原溶解机制

近年来, 众多学者认为微生物作用引起了铁矿物的还原溶解而导致吸附在矿物上的砷进入水中, 或者认为砷直接作为电子受体, As(V) 还原成移动性强的 As(III) 进入地下水, 结果导致固体矿物中砷的释放, 从而造成地下水的砷污染. 目前, 这一说法得到大家的广泛认同. 铁氧化物的还原溶解是沉积物中吸附态砷转化为游离态砷从而释放到地下水中的主要途径. 在这一过程中, 微生物行为对砷的释放起着关键性作用, 同时有机碳的加入极大地促进了这一过程的发生 (图 3).

1.5.1 微生物作用

微生物在自然界中广泛参与各个元素的物理、化学和生物化学反应, 从而影响诸多元素的迁移转化. 越来越多的研究证实微生物在砷的迁移转化过程中起着不可磨灭的作用. 实验室和野外试验都表明, 在厌氧条件下有些微生物可以以有机碳作为能量来源, 将 Fe(III) 、 As(V) 作为电子受体还原为 Fe(II) 和 As(III) , 铁氧化物还原溶解后会释放出表面吸附的 As(V) , 同时还原 As(V) 生成的 As(III) 也会释放出来^[22, 29-30]. 目前的研究认为, 铁还原菌 (Iron-reducing bacteria) 和砷还原菌 (Arsenate-reducing

bacteria)在这一过程中可能起到关键作用^[29, 31-32]。2004年, Islam 等^[29]在 Nature上发表文章指出铁还原菌在铁矿物还原及释放出 As(III)过程中起着决定性的作用. 该文作者通过培养西孟加拉 Nadia区的地下水砷污染沉积物, 使用分子技术手段从中分离出了铁还原菌, 沉积物经过 38d 的培养后溶液中 Fe(II)浓度从 3.5 mmol L^{-1} 增加到 6 mmol L^{-1} , 同时也有 13 mmol L^{-1} 的 As(III)释放出来. 而将沉积物高压灭菌培养后, 则没有明显 Fe(II)的生成和 As(III)的释放. 随后, Campbell等^[30]于 2006年在 Environ Sci Technol上发表论文, 将从美国加利福尼亚 Haivee地区(砷污染地区)的沉积物与吸附了 As(V)的水合氧化铁混合 112h, 有 8% 的 Fe(III)还原为 Fe(II)释放出来, 同时释放出一定量的 As(III), 而从此沉积物中也分离出了砷还原菌 *Shewanella* sp ANA-3 上述研究结果充分表明了微生物在地下水砷污染形成机制、以及在砷的释放过程中起着关键作用.

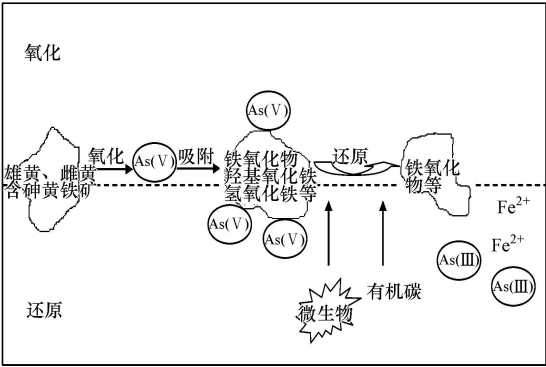


图 3 铁氧化物还原溶解释放砷机制

Fig 3 The mechanism of As release after reductive dissolution of Fe oxides

然而, 最近 Fendorf研究小组^[33-34]在 Environ Sci Technol上发表的系列最新研究结果指出, 还原溶解铁氧化物过程并不一定会使水体中的砷浓度升高, 反而还可能促进砷在铁矿物上的吸附, 砷的解吸附还受铁矿物物相转化的影响. 该小组将砷吸附在水铁矿 (ferrihydrite)包裹的石英砂上(模拟富含砷的天然铁矿物), 分别加入 *Shewanella putrefaciens* strain CN-32和 *Sulfurospirillum barnesii* strain SES-3还原菌(二者可以还原 Fe(III)和 As(V)), 通过与非生物试验对比(未加还原菌)发现, 不论是 As(V)还是 As(III)解吸附到溶液中的浓度都低于非生物试验. 所以富含砷水合铁氧化物的还原溶解并没有促进砷的释放, 而是促进了砷的吸附. 这是由于在微生物还原溶解铁氧化物的过程中, 铁氧化物的物相发生了改变. 水铁矿还原后生成的 Fe(II)会形成一些铁的次生矿物, 如磁铁矿 (magnetite)和针铁矿 (goethite), 这些次生矿物会将还原后释放到水体中的砷重新吸附. 但文中表明, 在铁氧化物还原溶解过程中促进了砷的吸附是暂时的, 其依赖于铁的次生矿物的形成. 当铁氧化物更稳定或者铁还原菌的活性受限时, 会阻碍铁的次生矿物的形成, 从而导致铁氧化物的还原溶解及砷的释放.

1.5.2 Fe(III)和 As(V)的还原作用

如上所述, 微生物在还原过程中能将 Fe(III)、As(V)作为电子受体还原为 Fe(II)和 As(III). 深入探讨该过程中 Fe(III)和 As(V)还原反应发生的先后顺序以及哪个反应在地下水砷污染过程中起主要作用, 有助于更深入透彻地理解砷在地下水中的生物地球化学循环机理. 目前, 研究者们对于 Fe(III)和 As(V)还原反应发生的先后顺序还存在争议. Islam 等^[29]认为吸附态 As(V)还原反应的发生晚于 Fe(III)的还原. 作者将砷污染地区的沉积物加入醋酸盐后培养(醋酸盐用来给沉积物中的微生物提供能量), 在这个过程中铁还原和砷还原反应发生了分离, 在培养的 8d后, Fe(II)的浓度就达到最大值 (11 mmol L^{-1}), 而 As(III)的浓度在 22d后才达到最大值. Hering^[30]的研究小组则认为 As(V)的还原反应早于或与 Fe(III)的还原反应同时进行. 该文章将预先吸附了砷的水和氧化铁 (Hydrous ferric oxide) 分别加入新鲜的沉积物(取自 Haivee砷污染地区)和 *Shewanella* sp ANA-3还原菌(可以还原 Fe(III)和 As(V)). 在加入沉积物的反应中, As(V)的还原反应早于 Fe(III), 而在加入 *Shewanella* sp ANA-3还原菌的试验中, As(V)与 Fe(III)的反应是同时开始的. 在两组试验中, As(V)的还原反应在试验开始 40d后停止, 而 Fe(III)的还原反应一直在进行直到试验停止 (120d).

关于铁砷还原反应对砷释放到水体中所起的相对作用, 现在普遍认为铁还原反应在控制水体中砷的迁移转化过程中起主要作用。但是 Tufano等近期研究显示^[22], 将 As(V) 还原和 Fe(III) 的还原反应分离后, As(V) 的还原过程对水体中砷的释放起主要作用。为了探讨铁砷还原反应的相对重要性, 该文作者将 *Shewanella* sp ANA-3 还原菌(可以还原 As(V) 和 Fe(III))进行了变异处理: 一种是 arsenate reduction mutant, 是将 *Shewanella* sp ANA-3 去掉了 *arrA* (砷呼吸酶)和 *arsC* (砷解毒酶), 该菌种只能还原 Fe(III) ; 另一种是 iron reduction mutant, 去掉了 *Shewanella* sp ANA-3 能还原铁的编码基因 (*mntDEFamAm tCAB Shewanella* 3-2669-2678), 它只能还原 As(V) 。将水铁矿预先吸附了砷, 分别加入这三种菌。结果表明, 砷的解吸附量在只发生 As(V) 的还原反应时最大, 在发生 Fe(III) 的还原反应时最小, 二者都能发生反应时处于中间。表明了 As(V) 的还原反应在砷从铁氧化物释放到水体过程中起着主要作用。

1.5.3 有机碳的作用

研究地下水中有有机质对砷氧化还原转化过程中, 普遍认为易分解的有机碳作为能量来源促进了铁氧化物的还原溶解^[7, 35-36], 还原 Fe(III) 和 As(V) 的微生物活性依赖于有机碳的供应。当前对于有机碳促进微生物还原作用的理解还不深入, 可能是限制人们预测地下水中砷分布的最重要问题。研究表明, 将醋酸盐或者乳酸盐作为微生物的能量来源加入砷污染地区的沉积物中, 明显促进了铁还原菌的增加及 Fe(III) 和 As(V) 的还原, 表明了有机碳的输入与地下水中砷的迁移转化存在着直接相关性^[29-30]。

由于有机碳对砷迁移转化影响的重要性, 深入研究砷污染地下水中有有机碳的来源就成为一个关键的科学问题。目前关于有机碳的来源还存在争议^[7, 37-38], 一些研究者认为是地下泥炭层降解产生的溶解性有机碳, 通过地下水径流运输到不同地方^[39]。McArthur^[39]等在 2004 年发表相关文章, 经过在西孟加拉采样研究表明, 在地下含水层中并没有发现嗜热大肠杆菌, 因此不是由来自排泄物的有机碳促进了还原过程的发生, 而是由来源于地下天然泥炭层的有机碳促进了 FeOOH 的还原溶解释放出砷。还有学者认为是表层水的溶解性有机碳(如来自河床、池塘、稻田等有机质的腐烂)通过自然水流或灌溉水并进入地下水^[27, 35, 40]。Harvey^[27]于 2002 年在 *Science* 上发表文章, 认为地下水中促进微生物过程的溶解性有机碳来源于稻田、池塘、河床等表层水, 通过灌溉进入地下水。作者在文中指出, 地下沉积有机碳的年代是 3000—5000 年, 而地下水中的溶解性无机碳及甲烷的年代更年轻(700 年), 因此微生物过程是由年轻的易分解有机碳促进的, 而这些年轻的有机碳是来源于稻田、池塘等表层水。通过进一步的深入研究, Harvey 的研究小组于 2009 年在 *Nature Geoscience* 上发表最新研究结果^[7], 通过试验数据及“池塘-水-地下含水层-沉积物”的地球化学模型表明, 孟加拉地区人工挖掘池塘中的可溶解性有机碳先进入浅层地下水, 继而通过灌溉进入深层地下水促进了地下水中的砷污染。因此有机碳的来源是人工池塘, 而非稻田。人工池塘的挖掘和灌溉等人类活动影响了地下水流的模式, 从而影响了微生物对有机碳的获取, 进而影响了地下水中砷的分布和迁移。

2 研究展望

地下水砷污染已经成为十分严重的全球环境问题, 严重影响着人类的身体健康。目前, 国内外对地下水砷污染机制的认识仍不系统和深入, 还有待于进一步深入研究和探讨。

首先, 尽管地下水砷污染是自然成因, 但人类活动也严重影响了砷的区域及全球地球化学循环。近些年, 人们逐渐开始关注人类行为可能加剧了砷的释放, 如挖掘池塘, 利用地下水灌溉农田^[41]。这些活动都可能使地下水流模式发生改变, 同时会引入有机碳进入地下水而影响砷的分布及迁移, 因此人为活动对地下水砷迁移的影响是今后需要重点研究的领域。

其次, 在地下水砷污染过程中微生物活动起着非常关键的作用。正是由于与砷代谢有关的微生物在地下水砷污染过程中所起的重要作用, 使其正在成为新的科学研究热点。目前尽管有各种不同的与砷代谢有关的微生物被从自然环境中分离出来, 但这些微生物的数量依然只是很小一部分, 同时微生物在地下水砷污染形成过程中的作用仍然不明朗, 还有待于不断的揭示和阐明。

地下水中的砷对周围环境的响应及地下水砷污染机制是极其复杂的。只有更深入、透彻理解砷从沉积物中释放到地下水的机制, 以及影响这一机制的主要因素, 才能为进一步预测地下水中砷的分布规

律, 解决区域性地下水砷污染提供理论基础及实践指导.

参 考 文 献

- [1] Fendorf S, Michael H A, van Geen A. Spatial and Temporal Variations of Groundwater Arsenic in South and Southeast Asia[J]. *Science* 2010, 328(5982): 1123-1127
- [2] Jing C Y, Liu S Q, Meng X Q. Arsenic remobilization in water treatment adsorbents under reducing conditions: Part II[J]. *Incubation study SciTotal Environ* 2008, 389(1): 188-194
- [3] Melker JR, Wahl R L, Cameron L L, et al. Arsenic in drinking water and cerebrovascular disease, diabetes mellitus, and kidney disease in Michigan: a standardized mortality ratio analysis[J]. *Environmental Health* 2007, 6: 4
- [4] Wasserman G A, Liu X H, Parvez F, et al. Water arsenic exposure and children's intellectual function in Araihazar, Bangladesh[J]. *Environ Health Perspect* 2004, 112(13): 1329-1333
- [5] Polizzotto M L, Kocar B D, Benner S G, et al. Near-surface wetland sediments as a source of arsenic release to groundwater in Asia[J]. *Nature* 2008, 454(7203): 505-508
- [6] Sengupta S, McArthur J M, Sarkar A, et al. Do ponds cause arsenic pollution of groundwater in the Bengal basin? An answer from West Bengal[J]. *Environ Sci Technol* 2008, 42(14): 5156-5164
- [7] Neumann R B, Ashfaq K N, Badruzzaman A B, et al. Anthropogenic influences on groundwater arsenic concentrations in Bangladesh[J]. *Nature Geoscience* 2010, 3(1): 46-52
- [8] Macur R E, Jackson C R, Botero L M, et al. Bacterial populations associated with the oxidation and reduction of arsenic in an unsaturated soil[J]. *Environ Sci Technol* 2004, 38(1): 104-111
- [9] Sutton N B, van der Knaap G M, van Loosdrecht M C M, et al. Characterization of geochemical constituents and bacterial populations associated with As mobilization in deep and shallow tubewells in Bangladesh[J]. *Water Res* 2009, 43(6): 1720-1730
- [10] van Geen A, Zheng Y, Goodbred S, et al. Flushing history as a hydrogeological control on the regional distribution of arsenic in shallow groundwater of the Bengal Basin[J]. *Environ Sci Technol* 2008, 42(7): 2283-2288
- [11] Lowers H A, Breit G N, Foster A L, et al. Arsenic incorporation into authigenic pyrite: Bengal basin sediment, Bangladesh[J]. *Geochim Cosmochim Acta* 2007, 71(11): 2699-2717
- [12] Zhao H S, Stanforth R. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite[J]. *Environ Sci Technol* 2001, 35(24): 4753-4757
- [13] Acharya S K, Chakraborty P, Lahiri S, et al. Arsenic poisoning in the Ganges delta[J]. *Nature* 1999, 401(6753): 545-545
- [14] McArthur J M, Ravenscroft P, Safiulla S, et al. Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh[J]. *Water Resour Res* 2001, 37(1): 109-117
- [15] Appelo C A J, Van der Weiden M J J, Toumassat C, et al. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic[J]. *Environ Sci Technol* 2002, 36(14): 3096-3103
- [16] Anwar H M, Akai J, Sakugawa H. Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater[J]. *Chemosphere* 2004, 54(6): 753-762
- [17] Radu T, Subacz J L, Phillippi J M, et al. Effects of dissolved carbonate on arsenic adsorption and mobility[J]. *Environ Sci Technol* 2005, 39(20): 7875-7882
- [18] Meng X G, Bang S, Korfatis G P. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride[J]. *Water Res* 2000, 34(4): 1255-1261
- [19] Fuller C C, Davis J A, Waychunas G A. Surface chemistry of ferrihydrite. 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation[J]. *Geochim Cosmochim Acta* 1993, 57(10): 2271-2282
- [20] Acharya S K, Lahiri S, Raymahashay B C, et al. Arsenic toxicity of groundwater in parts of the Bengal basin in India and Bangladesh: the role of Quaternary stratigraphy and Holocene sea level fluctuation[J]. *Environ Geol* 2000, 39(10): 1127-1137
- [21] Kimbrough D G, Smedley P L. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh Technical Report WC/00/19[R]. British Geological Survey: Keyworth U K, 2001: 1-4
- [22] Tufano K J, Reyes C, Salikov C W, et al. Reductive processes controlling arsenic retention: revealing the relative importance of iron and arsenic reduction[J]. *Environ Sci Technol* 2008, 42(22): 8283-8289
- [23] Anwar H M, Konaki K, Akai J, et al. Diagenetic control on arsenic partitioning in sediments of the Meghna River delta, Bangladesh[J]. *Environ Geol* 2002, 41(7): 816-825
- [24] Oh J I, Yanamoto K, Kitavaki H, et al. Application of low-pressure nanofiltration coupled with a bicycle pump for the treatment of arsenic contaminated groundwater[J]. *Desalination* 2000, 132(1/3): 307-314
- [25] Chowdhury T R, Basu G K, Mandal B K, et al. Arsenic poisoning in the Ganges delta[J]. *Nature* 1999, 401(6753): 545-546
- [26] Swartz C H, Blute N K, Badruzzaman B, et al. Mobility of arsenic in a Bangladesh aquifer: Inferences from geochemical profiles, leaching data, and mineralogical characterization[J]. *Geochim Cosmochim Acta* 2004, 68(22): 4539-4557
- [27] Harvey C F, Swartz C H, Badruzzaman A B M, et al. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh[J]. *Science* 2002, 298

(5598): 1602-1606

[28] Savage K S, Tingle T N, O'Day P A, et al. Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California[J]. *Appl Geochem*, 2000, 15(8): 1219-1244

[29] Islam F S, Gault A G, Boothman C, et al. Role of meta-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments[J]. *Nature* 2004, 430(6995): 68-71

[30] Campbell K M, Mahsam D, Saltikov C W, et al. Simultaneous microbial reduction of iron(III) and arsenic(V) in suspensions of hydrous ferric oxide[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(19): 5950-5955

[31] Van Geen A, Rose J, Thorals S, et al. Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part II: Evidence from sediment incubations[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68(17): 3475-3486

[32] Ormrod R S, Stolz J F. The ecology of arsenic[J]. *Science*, 2003, 300(5621): 939-944

[33] Kocar B D, Herbel M J, Tufano K J, et al. Contrasting effects of dissimilatory iron(III) and arsenic(V) reduction on arsenic retention and transport[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(21): 6715-6721

[34] Tufano K J, Fendorf S. Confounding impacts of iron reduction on arsenic retention[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(13): 4777-4783

[35] Polizzotto M L, Harvey C F, Li G C, et al. Solid-phases and desorption processes of arsenic with in Bangladesh sediments[J]. *Chem Geol*, 2006, 228(1/3): 97-111

[36] Farooq S H, Chandrasekharan D, Bemer Z, et al. Influence of traditional agricultural practices on mobilization of arsenic from sediments to groundwater in Bengal delta[J]. *Water Res*, 2010, 44: 1-14

[37] Rowland H A L, Pederick R L, Polya D A, et al. The control of organic matter on microbially mediated iron reduction and arsenic release in shallow alluvial aquifers[J]. *Cambodia Geobiology*, 2007, 5(3): 281-292

[38] Mladenov N, Zheng Y, Miller M P, et al. Dissolved organic matter sources and consequences for iron and arsenic mobilization in Bangladesh aquifers[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(1): 123-128

[39] McArthur J M, Banerjee D M, Hudson-Edwards K A, et al. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic groundwater: the example of West Bengal and its worldwide implications[J]. *Appl Geochem*, 2004, 19(8): 1255-1293

[40] McArthur J M, Ravenscroft P, Banerjee D M, et al. How paleosols influence groundwater flow and arsenic pollution: A model from the Bengal basin and its worldwide implication[J]. *Water Resour Res*, 2008, 44, W11411

[41] Polya D, Charlet L. ENVIRONMENTAL SCIENCE: Rising arsenic risk? [J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2(6): 383-384

RESEARCH PROGRESS ON MECHANISMS OF ARSENIC
MOBILIZATION IN GROUNDWATER

LUO Ting JING Chuanyong

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

ABSTRACT

Groundwater arsenic contamination has become a major challenge for safe drinking water in the world. Today, over 100 million people worldwide are exposed to groundwater with elevated As concentrations. Therefore, extensive investigation on the mechanism of arsenic release into groundwater has a great significance for predicting the arsenic distribution and resolving the problem of arsenic contamination in groundwater. Based on the summary of previous research, this paper reviewed various theories and research progress on the arsenic mobilization in groundwater. The mechanism of As release through reductive dissolution of Fe oxides was emphasized, and the influence of microbes and organic carbon were also discussed in this paper.

Keywords groundwater; arsenic mobilization; redox transformation