

吉林西部土壤砷的形态分布及其与土壤性质的关系研究

李月芬¹, 王冬艳¹, 汤洁^{2*}, 万苏¹, 卞建民², 郭冬艳¹, 王孟¹

(1. 吉林大学地球科学学院, 长春 130061; 2. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130012)

摘要:按照生态地球化学土壤样品元素形态分析方法,将土壤无机砷分成水溶态、离子交换态、碳酸盐态、腐植酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态和残渣态。通过对吉林西部 36 个表层土壤样品的测试,分析了土壤不同形态砷的分布和不同形态砷与土壤性质的关系。研究表明,洮南市不同形态砷的分布为:残渣态(65.30%)>腐植酸结合态(17.39%)>铁锰氧化物结合态(10.70%)>碳酸盐态(2.23%)>水溶态(2.17%)>强有机结合态(1.17%)>离子交换态(1.04%)。通榆县不同形态砷的分布为:残渣态(56.66%)>腐植酸结合态(23.82%)>铁锰氧化物结合态(11.08%)>碳酸盐态(2.81%)>水溶态(2.18%)>离子交换态(1.98%)>强有机结合态(1.46%)。残渣态砷是吉林西部土壤砷的主要形态。土壤水溶态砷和铁锰氧化物结合态砷与土壤 pH 值皆呈极显著正相关;残渣态砷与土壤有机质皆呈极显著负相关,而与土壤阳离子交换量呈极显著正相关。离子交换态砷、碳酸盐态砷、铁锰氧化物结合态砷和强有机结合态砷与土壤矿质元素的关系不大,而水溶态砷、腐植酸结合态砷和残渣态砷与土壤矿质元素的关系密切。

关键词:土壤;砷;形态;吉林西部

中图分类号:X833 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)03-0516-07

Speciation of Soil Arsenic and Its Correlation with Soil Properties in Western Jilin Province, China

LI Yue-fen¹, WANG Dong-yan¹, TANG Jie^{2*}, WAN Su¹, BIAN Jian-min², GUO Dong-yan¹, WANG Meng¹

(1.College of Earth Sciences, Jilin University, Changchun 130061, China; 2.College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: In order to understand the speciation distribution of soil arsenic in western Jilin Province and control arsenic pollution, by using speciation analysis method of chemical elements in soil samples for ecological geochemistry, water solubility phase, exchangeable phase, carbonate phase, humic acid phase, Fe-Mn oxide phase, strong organic phase, and residual phase of soil inorganic arsenic were extracted and tested, respectively. In this paper, the speciation of soil arsenic as well as the relationship between the soil properties and the speciation were discussed through sampling 36 surface soil samples in western Jilin Province, i.e., Taonan city and Tongyu county. The result showed that the order of soil arsenic speciation in Taonan city was residual phase(65.30%)> humic acid phase(17.39%)> Fe-Mn oxide phase(10.70%)> carbonate phase(2.23%)> water solubility phase(2.17%)> strong organic phase(1.17%)>exchangeable phase(1.04%). The order of soil arsenic speciation in Tongyu county was residual phase(56.66%)>humic acid phase(23.82%)>Fe-Mn oxide phase(11.08%)>carbonate phase(2.81%)>water solubility phase(2.18%)>exchangeable phase(1.98%)> strong organic phase(1.46%). Taken together, residual phase was the main speciation in western Jilin Province. Water solubility phase and Fe-Mn oxide phase had significantly positive correlations with soil pH; residual phase had significantly negative correlation with soil organic matter and had significantly positive correlation with soil CEC. Exchangeable phase, carbonate phase, Fe-Mn oxide phase and strong organic phase had no relations with the mineral elements, but water solubility phase, humic acid phase and residual phase had marked correlations with the mineral elements.

Keywords: soil; arsenic; speciation; western of Jilin Province

收稿日期:2011-07-28

基金项目:中国地质调查局地质大调查项目(1212010634701);吉林省地质调查局项目(1212010511208);吉林大学创新项目(200903033)

作者简介:李月芬(1974—),女,山东青岛人,副教授,主要从事土壤改良、土壤地球化学研究。E-mail: n@lu.edu.cn

* 通讯作者:汤洁 E-mail:tangjie0724@163.com

砷是一种在自然界广泛存在的有毒并且致癌的化学元素^[1-4]。地方性砷中毒在世界上分布较广,危害较大,目前已知20多个国家有不同程度的砷中毒流行^[5-7],诸如在俄罗斯、美国、加拿大、德国、日本、新西兰、巴西、智利、孟加拉国、印度、孟买等许多国家均有发生^[8-11]。中国是地方性砷中毒较严重的国家之一,20世纪50年代、70年代和80年代分别在台湾、内蒙古赤峰和新疆奎屯发现了砷中毒,在90年代于内蒙古河套和山西大同地区又发现了砷中毒^[8],吉林西部地区是2002年发现的砷中毒新病区^[12-13]。

吉林西部位于松嫩平原的西南部,属半干旱半湿润的大陆性季风气候区,多年平均降雨量为400~500 mm,多年平均蒸发量为1 500~1 900 mm,降水少、风大、蒸发强。地势东、南、西三面高,北部和中部较低,地形似簸箕状。土壤类型主要为盐碱土、黑钙土、暗栗钙土、盐碱化草甸土和沙土。表土层的全盐量、总碱度和碱化度都较高,中、重度盐碱土的面积占30%~40%。在表土层下有暗碱土层分布。根据2002—2005年吉林省地方病防治研究所在砷中毒发病区通榆县的调查结果,通榆县已调查4 903人,男2 415人,女2 488人,发现有不同程度的掌跖部角化、皲裂、皮肤色素沉着的患者93人,占调查人数的1.90%,其中年龄最小6岁,最大80岁^[12-14]。已有研究表明,该地区属于长期饮用高砷水引起的饮水型砷中毒^[12-14],但土壤是一个开放系统,并处在大气圈、水圈、生物圈和岩石圈的交接地带,大气和水体各环境要素的污染,均可通过各种途径转移到土壤中去^[15]。大多数学者认为土壤砷的积累能力、生物毒性效应及其对动植物、人类和环境的影响与土壤砷总量有关,但更大程度上由其形态分布所决定^[16-18]。不同化学形态的砷在环境中的活性和危害不同^[19]。砷形态对砷在环境地球化学过程的归宿具有决定性的作用^[20]。

近年来有关砷形态的研究受到越来越广泛的重视。国内外开展了土壤中不同形态砷的分析方法、土壤砷的生物有效性、土壤环境条件对砷形态转化的影响、不同形态砷的毒性及迁移能力的差异以及不同形态砷在土壤矿物中的吸附和阳离子共沉淀机制等方面的研究工作^[21-22]。

本文主要研究了吉林西部土壤砷的形态,并在此基础上探讨了土壤类型、土壤pH值、有机质、阳离子交换量(CEC)以及土壤矿质元素对土壤砷形态的影响,对反映区域土壤中砷元素的存在形式和各种形态的分布规律以及对砷中毒进行有效的防治有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品的采集及制备

流行病学调查表明,研究区砷中毒主要分布在通榆县的西艾力乡、四井子镇、新兴乡、新发乡以及瞻榆镇、鸿兴镇等地和洮南市的黑水镇、向阳乡以及二龙乡^[12]。因此,在采样点布设时,选择通榆县和洮南市为重点调查区,研究区位置及采样分布,见图1。

项目组分别于2006年6—7月和2007年7—8月在研究区进行了野外调查和样品采集。土壤样品采样深度控制在0~20 cm。避开施肥期和有明显点状污染的地段,尽可能使样品具有代表性。采样时,采用无玷污的用具,先刮去地表植物凋落物,垂直采集地表至20 cm深的土壤,保证上下均匀,弃去动、植物残留体、砾石等。每个土壤样品约1 kg,装入洗涤过的布袋中。若在预布点采样范围内无法采集到表层土壤样,可在该点周围采样,共采集36件样品,其中洮南市14件,通榆县22件。样品经实验室自然风干、研磨过筛,保存于密封的塑料袋中备用。土壤理化性质测试结果见表1。

表1 研究区土壤理化性质统计表($n=36$)

Table 1 The statistical table of soil properties of research area($n=36$)

区域	项目	范围	平均值	标准差	变异系数
洮南市	有机质/%	0.16~2.11	1.285	0.498	0.388
	CEC/cm $\cdot$ kg $^{-1}$	6.74~15.03	9.980	2.544	0.255
	pH	8.30~9.94	8.763	0.481	0.055
通榆县	有机质/%	0.75~3.67	1.708	0.812	0.475
	CEC/cm $\cdot$ kg $^{-1}$	4.67~12.96	7.788	1.989	0.255
	pH	8.29~9.57	8.906	0.269	0.030

1.2 土壤理化性质的测定

土壤pH值采用电极法测定;土壤有机质(SOM)含量采用重铬酸钾容量法-外加热法测定;土壤阳离子交换量(CEC)采用NaOAc-火焰光度法测定^[23];硅、铁、铝、锰、镁、钙、钾、钠元素采用XRF-X荧光光谱法。上述测试由国土资源部长春矿产资源监督检测中心完成。

1.3 土壤砷的形态分析

按照中国地质调查局地质调查技术标准——生态地球化学评价样品分析技术DD2005-03要求,将土壤砷的形态分为水溶态、离子交换态、碳酸盐态、腐植酸结合态、铁铝氧化物结合态、强有机结合态和残渣态等7种形态。

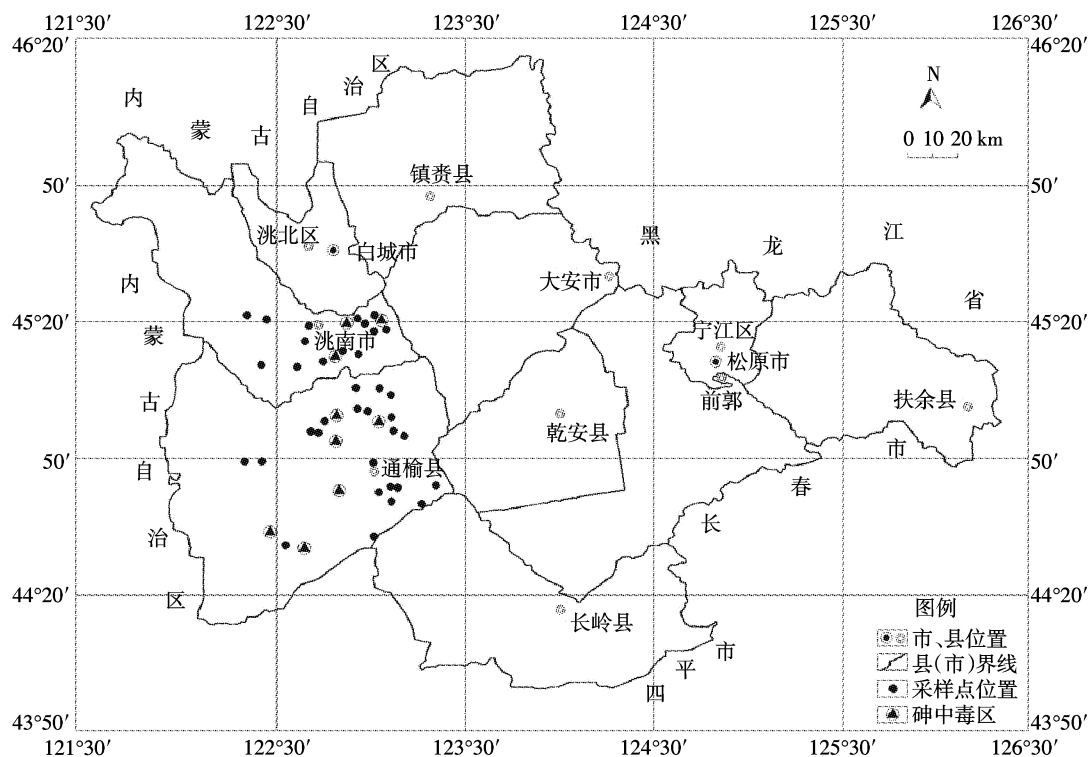


图1 研究区位置及采样分布示意图

Figure 1 Location and sampling distribution map in western Jilin Province

过20目筛($<0.84\text{ mm}$)的土壤样品,经室温风干混匀后缩分取土壤试样 200 g ,采用玛瑙无污染样品制备机具将样品粉碎至100目($<0.25\text{ mm}$)装袋备用。称取100目样品 2.500 g ,分别以水、氯化镁、醋酸钠、焦磷酸钠、盐酸羟胺、过氧化氢为提取剂提取水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐植酸结合态(弱有机结合态)、铁锰氧化物结合态、强有机结合态,制备各形态分析液。取适量提取上述各形态后的残渣,用盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸处理后制备残留态分析液。用氢化物发生原子荧光光谱法分别对水溶态、离子交换态、碳酸盐结合态、腐植酸结合态、铁锰氧化物结合态、强有机结合态、残渣态分析液中的砷进行测定。土壤的测试工作全部由地矿部吉林省中心实验室完成。

2 结果与分析

2.1 土壤砷的形态组成

洮南市土壤砷元素各形态中,残渣态砷平均含量为 $3.755\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占65.30%;腐植酸结合态和铁锰氧化物结合态的平均含量分别为 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.615\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占17.39%和10.70%;而其余各化学形态的平均含量相对较低,平均含量在 $0.06\sim 0.128\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

之间,均低于3%。通榆县土壤砷各形态中残渣态平均含量达到了 $3.062\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占56.66%;腐植酸结合态和铁锰氧化物结合态的平均含量分别为 $1.287\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.599\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占23.82%和11.08%;水溶态、离子交换态和碳酸盐态的平均含量相对较低,在 $0.107\sim 0.152\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均低于3%;强有机结合态的平均含量最低,为 $0.079\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占1.46%,见表2。

洮南市不同形态砷的分布为:残渣态砷(65.30%)>腐植酸结合态砷(17.39%)>铁锰氧化物结合态砷(10.70%)>碳酸盐态砷(2.23%)>水溶态砷(2.17%)>强有机结合态砷(1.17%)>离子交换态砷(1.04%)。通榆县不同形态砷的分布顺序与洮南地区相比,仅强有机结合态砷和离子交换态砷顺序发生变化,即残渣态砷(56.66%)>腐植酸结合态砷(23.82%)>铁锰氧化物结合态砷(11.08%)>碳酸盐态砷(2.81%)>水溶态砷(2.18%)>离子交换态砷(1.98%)>强有机结合态砷(1.46%)。可见,残渣态砷是吉林西部土壤砷的主要形态。

2.2 砷形态与土壤性质的关系

2.2.1 土壤砷形态与土壤类型的关系

李勋光等的研究表明,土壤砷的结合形态及其相对含量,是与土壤类型的分布密切相关^[24]。从表3可

表 2 土壤砷形态统计分析($n=36$)Table 2 The statistical results of soil arsenic speciation($n=36$)

研究区	砷形态	范围值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	百分比/%	平均含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	标准差/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	变异系数
洮南市	水溶态	0.03~0.45	2.17	0.125	0.138	1.104
	离子交换态	0.01~0.14	1.04	0.060	0.036	0.600
	碳酸盐态	0.05~0.25	2.23	0.128	0.065	0.508
	铁锰氧化物结合态	0.30~2.17	10.70	0.615	0.483	0.785
	腐植酸结合态	0.52~2.23	17.39	1.000	0.451	0.451
	强有机结合态	0.04~0.15	1.17	0.067	0.031	0.463
	残渣态	2.45~7.23	65.30	3.755	1.283	0.342
通榆县	水溶态	0.05~0.26	2.18	0.118	0.053	0.449
	离子交换态	0.04~0.31	1.98	0.107	0.061	0.570
	碳酸盐态	0.04~0.33	2.81	0.152	0.073	0.480
	铁锰氧化物结合态	0.35~1.03	11.08	0.599	0.173	0.289
	腐植酸结合态	0.62~3.32	23.82	1.287	0.646	0.502
	强有机结合态	0.04~0.16	1.46	0.079	0.030	0.380
	残渣态	1.96~4.53	56.66	3.062	0.672	0.220

表 3 不同类型土壤中砷的形态、含量组成

Table 3 Contents of arsenic speciation in different soil types

砷形态	草甸土($n=2$)		淡黑钙土($n=25$)		风沙土($n=7$)		碱土($n=2$)	
	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	百分比/%	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	百分比/%	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	百分比/%	平均值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	百分比/%
水溶态	0.114	2.61	0.106	1.97	0.177	2.82	0.112	1.95
离子交换态	0.062	1.42	0.079	1.47	0.128	2.04	0.098	1.70
碳酸盐态	0.177	4.04	0.139	2.57	0.153	2.43	0.112	1.95
铁锰氧化物结合态	0.925	21.13	1.133	20.95	1.453	23.15	0.965	16.83
腐植酸结合态	0.413	9.43	0.554	10.24	0.825	13.14	0.660	11.51
强有机结合态	0.088	2.00	0.080	1.48	0.054	0.86	0.062	1.09
残渣态	2.600	59.37	3.315	61.32	3.489	55.57	3.724	64.96

以看出,水溶态砷含量以风沙土最高,淡黑钙土最低;离子交换态砷、铁锰氧化物结合态砷和腐植酸结合态砷含量以风沙土最高,草甸土最低;碳酸盐态砷含量以草甸土最高,碱土最低;强有机结合态砷以草甸土最高,以风沙土最低;各类土壤中砷的形态均以残渣态砷占优势,其含量顺序为碱土>风沙土>淡黑钙土>草甸土。因此,不同土壤类型由于所处的地理环境条件不同,各自的理化性质的差异,使得土壤砷形态的组成也不同。

2.2.2 土壤砷形态与其他土壤理化性质的关系

为了更好地研究不同形态砷与土壤理化性质的关系,我们将不同形态砷与土壤理化性质作相关性分析。结果表明,随土壤 pH 值的升高水溶态砷含量和铁锰氧化物结合态砷含量皆呈显著上升趋势,相关系数分别为 0.798 和 0.586(见表 4)。可见,吉林西部土地盐碱化现象严重,pH 值高,加之气候干旱少

雨可能会导致该区土壤水溶态砷和铁锰氧化物结合态砷含量增加。随土壤有机质含量的升高,残渣态砷皆呈显著下降的趋势,相关系数为-0.497。铁锰氧化物结合态砷和土壤有机质之间存在一定的负相关关系(见表 4)。随土壤阳离子交换量的增加,残渣态砷皆呈显著上升的趋势,相关系数为 0.508(见表 4)。从表 4 还可以看出,离子交换态砷与土壤 pH 值呈显著正相关,与土壤阳离子交换量呈显著负相关;强有机结合态砷和残渣态砷与土壤 pH 值分别呈显著负相关和正相关。另外, SiO_2 对残渣态砷、铁锰氧化物结合态砷、强有机结合态砷、离子交换态砷、腐植酸结合态砷和水溶态砷起负作用,对碳酸盐态砷则起正效应。

为研究土壤不同形态砷与土壤其他矿质元素间的相互关系,笔者对研究区表层土壤 7 种元素作了相关性分析,结果表明,吉林西部土壤砷各形态中,水溶

表 4 不同形态砷与土壤因子的相关性($n=36$)

Table 4 Correlation coefficients between arsenic speciation and soil factors($n=36$)

土壤性质	水溶态	离子交换态	碳酸盐态	腐植酸结合态	铁锰氧化物结合态	强有机结合态	残渣态
pH	0.798**	0.364*	0.178	0.258	0.586**	-0.356*	0.350*
有机质	-0.144	-0.032	0.207	0.078	-0.413*	0.140	-0.497**
CEC	0.242	-0.350*	-0.167	0.106	0.279	-0.082	0.508**
SiO ₂	-0.189	-0.119	0.010	-0.138	-0.340*	-0.141	-0.529**

注:双尾检验,*表示显著($P<0.05$),**表示极显著($P<0.01$)。下同。

表 5 土壤不同形态砷与土壤矿质元素的相关性($n=36$)

Table 5 Correlation coefficients between arsenic speciation and mineral elements($n=36$)

土壤性质	Fe	Al	Na	Mn	Mg	Ca	K
水溶态	0.489**	0.421*	0.750**	0.545**	0.634**	0.094	-0.038
离子交换态	-0.063	-0.024	0.344*	-0.097	0.254	0.102	0.227
碳酸盐态	0.025	-0.090	0.111	0.020	0.101	-0.007	0.199
铁锰氧化物结合态	0.281	-0.002	0.177	0.227	0.255	0.217	-0.082
腐植酸结合态	0.591**	0.348*	0.525**	0.499**	0.598**	0.367*	-0.390*
强有机结合态	-0.197	-0.089	-0.194	-0.219	-0.113	0.132	0.013
残渣态	0.709**	0.464**	0.368*	0.552**	0.594**	0.530**	-0.643**

态砷与铁、钠、锰、镁含量呈极显著正相关;离子交换态砷与钠含量呈显著正相关;腐植酸结合态砷与铁、钠、锰、镁含量呈极显著正相关,与铝和钙呈显著正相关,与钾呈显著负相关;残渣态砷与铁、铝、锰、镁、钙含量呈极显著正相关,与钠含量呈显著正相关,与钾含量呈极显著负相关(见表 5)。可见,土壤中矿质元素的含量能显著影响土壤中砷的形态组成^[26]。

3 讨论

3.1 土壤砷形态的有效性

从统计结果看,在土壤砷各形态中,残渣态含量远远大于其他形态砷含量,是洮南市和通榆县土壤砷的主要形态。残渣态是最稳定的形态,其生物有效性及活动性很差,说明土壤中砷元素主要是以不易迁移转化、且不能被植物吸收利用的形态存在,即土壤中砷的活性较小,淋溶作用较弱,不易向土壤深层迁移,这可能与研究区的半干旱气候条件有关^[25]。其次为腐植酸结合态砷和铁锰氧化物结合态砷,铁锰氧化物结合态砷很容易释放出来而进入环境中,腐植酸结合态砷在一定条件下可以转化为活性形态。洮南市水溶态砷、离子交换态砷和碳酸盐态砷三者之和占总量砷的百分比为 5.44%,而通榆县为 6.98%。这种形态的砷对环境变化敏感,在环境中活动性最强,易于迁移转化且能被植物直接吸收利用,即它们所占的百分比越大,砷的毒性就越大。

3.2 土壤砷形态与土壤理化性质的关系

从表 4 和表 5 的结果看,土壤 pH、土壤阳离子交换量、有机质、二氧化硅和土壤矿质元素含量等因素对砷不同形态有着不同程度的影响。研究区水溶态砷和铁锰氧化物结合态砷受土壤 pH 值控制。水溶态砷与 pH 值之间存在明显的正相关关系,这是由于随着 pH 值的升高,土壤胶体上正电荷减少,对砷的吸附能力降低,因此水溶态砷的含量增高。铁锰氧化物结合态砷与土壤 pH 值之间亦存在明显的正相关关系,这是由于当 pH 值升高时,土壤中的铁锰氧化物也会不断增多^[25](氧化物是土壤矿质胶体中吸附阴离子的重要部分,比表面积大,可吸附或共沉淀阴离子),其吸附能力得到加强,故铁锰氧化物结合态砷随 pH 的增高而增多。

王云和黄春蕾等研究指出,砷在大多数土壤中都以无机态的形式存在,多被粘土矿物固定在土壤中,故各形态的含量与有机质无明显的关系^[25]。笔者基本赞同这一观点,但本研究表明,残渣态砷与有机质呈明显负相关关系。阳离子交换量表示土壤负电荷的多少,即对阳离子的吸附能力。由于三价、五价砷都是阴离子,所以离子交换态砷呈现显著负相关;残渣态砷与阳离子交换量关系密切,因为土壤中带电的颗粒主要为土壤的粘粒部分,粘粒含量是影响阳离子交换量的主要影响因素之一,粘粒含量增加土壤砷的含量会相应增加。粘土矿物的层状晶格结构及氧化物或氢氧

化物胶体常有很大的比表面积^[25],所以,土壤粘粒含量愈高,对砷的吸附能力也愈强。离子交换态砷、碳酸盐态砷、铁锰氧化物结合态砷和强有机结合态砷受土壤矿质元素的影响不大,而水溶态砷、腐植酸结合态砷和残渣态砷受土壤矿质元素的影响较大。由此也可判断,研究区的砷主要是自然成因,土壤中的砷主要来源于岩石的风化。

4 结论

(1) 洮南市土壤砷各形态中,以残渣态为主,平均含量达到了 $3.755 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占 65.30%。不同形态砷的分布为:残渣态砷>腐植酸结合态砷>铁锰氧化物结合态砷>碳酸盐态砷>水溶态砷>强有机结合态砷>离子交换态砷。通榆县土壤砷各形态中,以残渣态为主,平均含量达到了 $3.062 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占 56.67%。不同形态砷的分布为:残渣态砷>腐植酸结合态砷>铁锰氧化物结合态砷>碳酸盐态砷>水溶态砷>离子交换态砷>强有机结合态砷。

(2) 土壤水溶态砷和铁锰氧化物结合态砷与土壤 pH 值皆呈极显著正相关。残渣态砷与土壤有机质、二氧化硅含量呈极显著负相关,与土壤阳离子交换量呈极显著正相关。

(3) 离子交换态砷、碳酸盐态砷、铁锰氧化物结合态砷和强有机结合态砷受土壤矿质元素的影响不大,而水溶态砷、腐植酸结合态砷和残渣态砷受土壤矿质元素的影响较大。

参考文献:

- [1] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: A review[J]. *Talanta*, 2002, 58: 201–235.
- [2] Rossman T G. Mechanism of arsenic carcinogenesis an integrated approach[J]. *Mutation Research*, 2003, 533: 37–65.
- [3] 曾希柏, 和秋红, 李莲芳, 等. 淹水条件对土壤砷形态转化的影响[J]. 应用生态学报, 2010, 21(11): 2997–3000.
ZENG Xi-bai, HE Qiu-hong, LI Lian-fang, et al. Influence of flooding on form transformation of soil arsenic[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(11): 2997–3000.
- [4] 孙 歆, 韦朝阳, 王五一. 土壤中砷的形态分析和生物有效性研究进展[J]. 地球科学进展, 2006, 21(6): 625–632.
SUN Xin, WEI Chao-yang, WANG Wu-yi. Progress in the study of arsenic species and bioavailability in soils: A review[J]. *Advances in Earth Science*, 2006, 21(6): 625–632.
- [5] 林年丰, 汤 洁. 我国砷中毒病区的环境特征研究[J]. 地理科学, 1999, 19(2): 135–139.
LIN Nian-feng, TANG Jie. The study on environmental characteristics in arseniasis areas in China[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 1999, 19(2): 135–139.
- [6] Meharg A A. Arsenic in rice—understanding a new disaster for South-East Asia[J]. *Trends Plant Sci*, 2004, 9: 415–417.
- [7] Smith A H, Goycolea M, Haque R, et al. Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of Northern Chile due to arsenic in drinking water[J]. *American Journal of Epidemiology*, 1998, 147: 660–669.
- [8] 胡留杰, 白玲玉, 李莲芳, 等. 土壤中砷的形态和生物有效性研究现状与趋势[J]. 核农学报, 2008, 22(3): 383–388.
HU Liu-jie, BAI Ling-yu, LI Lian-fang, et al. The current research and trend on the speciation and bioavailability of arsenic in soils [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2008, 22(3): 383–388.
- [9] 王金翠, 孙继朝, 黄冠星, 等. 土壤中砷的形态及生物有效性研究[J]. 地球与环境, 2011, 39(1): 32–36.
WANG Jin-cui, SUN Ji-chao, HUANG Guan-xing, et al. Research on speciation and bioavailability of arsenic in soil[J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(1): 32–36.
- [10] 林年丰, 汤 洁, 卞建民. 内蒙古砷中毒病区环境地球化学特征研究[J]. 世界地质, 1999, 18(2): 83–88.
LIN Nian-feng, TANG Jie, BIAN Jian-min. The study on environmental geo-chemical characteristics in arseniasis area in the Inner Mongolia[J]. *World Geology*, 1999, 18(2): 83–88.
- [11] 王 萍, 王世亮, 刘少卿, 等. 砷的发生、形态、污染源及地球化学循环[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(7): 90–97.
WANG Ping, WANG Shi-liang, LIU Shao-qing, et al. Occurrence, speciation, source and geochemical cycle of arsenic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(7): 90–97.
- [12] 汤 洁, 卞建民, 李昭阳, 等. 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, 2010, 37(3): 754–759.
TANG Jie, BIAN Jian-min, LI Zhao-yang, et al. Inverse geochemical modeling of high arsenic groundwater: A case study of the arsenic endemic area in western Jilin Province[J]. *Geology in China*, 2010, 37(3): 754–759.
- [13] 卞建民, 查恩爽, 汤 洁, 等. 吉林西部砷中毒区高砷地下水反向地球化学模拟[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, 40(5): 1098–1103.
BIAN Jian-min, ZHA En-shuang, TANG Jie, et al. Inverse geochemical modeling of arsenic groundwater at arseniasis area in the western of Jilin Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2010, 40(5): 1098–1103.
- [14] 卢振明, 佟建冬, 张秀丽, 等. 吉林省地方性砷中毒病区分布 [J]. 中国地方病防治杂志, 2004, 19(6): 357–358.
LU Zhen-ming, TONG Jian-dong, ZHANG Xiu-li, et al. Distribution of the endemic arsenism area of Jilin Province[J]. *Chin J Ctrl Endem Dis*, 2004, 19(6): 357–358.
- [15] 罗艳丽, 蒋平安, 余艳华, 等. 新疆奎屯 123 团土壤砷污染研究[J]. 土壤通报, 2007, 38(3): 558–561.
LUO Yan-li, JIANG Ping-an, YU Yan-hua, et al. Arsenic pollution of soil in Kuitun No. 123 State Farm, Xinjiang[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(3): 558–561.
- [16] 钱 进, 王子健, 单孝全, 等. 土壤中微量元素元素的植物可给性研

- 究进展[J]. 环境科学, 1995, 16(6):73-75.
- QIAN Jin, WANG Zi-jian, SHAN Xiao-quan, et al. Progress in the investigation on plant availability of soil trace metals [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1995, 16(6):73-75.
- [17] 和秋红, 曾希柏. 土壤中砷的形态转化及其分析方法 [J]. 应用生态学报, 2008, 19(12):2763-2768.
- HE Qiu-hong, ZENG Xi-bai. Form transformation of arsenic in soil and corresponding analyzing methods[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(12):2763-2768.
- [18] 许仙菊, 张永春, 沈 睿, 等. 水稻不同生育期土壤砷形态分布特征及其生物有效性研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(8):1983-1987.
- XU Xian-ju, ZHANG Yong-chun, SHEN Rui, et al. Fractionation, distribution and bioavailability of arsenic in soils polluted by combined heavy metals at different growth stages of rice[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(8):1983-1987.
- [19] 章海波, 骆永明, 赵其国, 等. 香港土壤研究Ⅶ·BCR 提取法研究重金属的形态及其潜在环境风险 [J]. 土壤学报, 2010, 47(5):865-871.
- ZHANG Hai-bo, LUO Yong-ming, ZHAO Qi-guo, et al. Hong Kong soil researches Ⅶ: presearch on fractions of heavy metals and their potential environmental risks in soil based on BCR sequential extraction [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(5):865-871.
- [20] Strawn D, Doner H, Zavarin M, et al. Microscale investigation into the geochemistry of arsenic, selenium, and iron in soil developed in pyritic shale materials[J]. *Geoderma*, 2002, 108:237-257.
- [21] Arai Y J, Elzinga E J, Sparks D L. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface[J]. *J Colloid Sci*, 2001, 235:80-88.
- [22] Fendorf S, Eick M J, Frossl P, et al. Arsenate and chromate retention mechanism on goethite 1: Surface structure [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31:315-319.
- [23] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 第3版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 25-34, 170-172.
- BAO Shi-Dan. Analysis of agri-chemistry in soil[M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000:25-34, 170-172.
- [24] 李勋光, 顾宗廉, 李小平. 几种类型土壤中砷环境基准的比较研究 [J]. 土壤学报, 1995, 32(3):341-348.
- LI Xun-guang, GU Zong-lian, LI Xiao-ping. A comparative study on environmental reference values of arsenic in some types soils in China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1995, 32(3):341-348.
- [25] 黄春雷, 郑 萍, 陈岳龙, 等. 山西临汾-运城盆地土壤中 As 含量的变化规律[J]. 地质通报, 2008, 27(2):246-251.
- HUANG Chun-lei, ZHENG Ping, CHEN Yue-long, et al. Change of the arsenic content in soils of the Linfen-Yuncheng Basin, Shanxi, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2008, 27(2):246-251.
- [26] 王援高, 陆景冈, 潘洪明. 茶园土壤砷的形态研究[J]. 浙江农业大学学报, 1999, 25(1):10-12.
- WANG Yuan-gao, LU Jing-gang, PAN Hong-ming. Forms of arsenic in tea garden soils[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural University*, 1999, 25(1):10-12.