

doi:10.3799/dqkx.2012.021

水-岩相互作用研究的机遇与挑战

沈照理¹, 王焰新^{2,3}, 郭华明^{1,3}

1. 中国地质大学水资源与环境学院, 北京 100083

2. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

3. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 简要回顾水-岩相互作用研究的历史, 它基本经历了一个从水-岩相互作用, 到水-岩-有机物相互作用, 最后到水-岩-气-有机物-微生物相互作用研究的发展历程。近年来, 除基础地质及与矿产资源有关的课题继续深入外, 地下水环境演化与全球变化、含水系统中微量变价元素的迁移、转化与富集、地下水环境污染治理与修复、废物地质处置与 CO₂ 封存等, 已经成为水-岩相互作用领域的研究热点。随着物理、化学、生物等领域中各种新理论和新方法不断应用, 水-岩相互作用研究面临着新的机遇和挑战, 主要包括: 地下水系统中生物地球化学过程研究、水-岩相互作用中微观机理与宏观地球化学过程的耦合, 以及水-岩相互作用中的同位素分馏及应用等。

关键词: 地下水; 地质流体; 水文地质; 环境; 水文地球化学。

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2012)02-0207-13

收稿日期: 2012-01-05

Opportunities and Challenges of Water-Rock Interaction Studies

SHEN Zhao-li¹, WANG Yan-xin^{2,3}, GUO Hua-ming^{1,3}

1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. School of Environmental Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The history of water-rock interaction studies is briefly reviewed and presented in this paper, which basically falls into three stages, namely, studies focused on water-rock interaction, water-rock-organic interaction, and finally water-rock-gas-organic-microorganism interaction. Although studies on basic geology and mineral resources have accomplished great achievements, environmental issues become increasingly important for water-rock interaction studies. Hot topics in this field mainly include groundwater evolution and global change, transport and enrichment of trace redox-sensitive elements in aquifer systems, treatment and remediation of contaminated groundwater environment, waste geologic disposal and CO₂ sequestration. Due to continuous applications of new theories and technologies in physics, chemistry and biology, water-rock interaction studies are facing new opportunities and challenges, which mainly include biogeochemical studies of aquifer systems, coupling of microscale mechanisms of water-rock interaction with macroscale geochemical processes, and fractionation of isotopes as well as their applications in water-rock interactions.

Key words: groundwater; geofluids; hydrogeology; environment; hydrogeochemistry.

自20世纪50年代前苏联水文地球化学学科的奠基人之一奥夫琴尼科夫提出水岩相互作用(water-rock interaction, 简称WRI)这一术语以来, 水岩相互作用研究经历了一个不断发展和完善的过程。在此过程中, 最值得一提的是, 1974年国际地球化

学与宇宙化学协会成立WRI工作组, 并在捷克召开了第一届国际WRI学术会议(沈照理, 1991)。此后, 每3年开一次, 到2010年在墨西哥召开的已经是第13届了。这些学术会议为WRI研究提供了一个很好的交流平台, 有效地促进了WRI的发展。

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 41172224, 40872160, 41120124003, 40830748); 教育部新世纪优秀人才项目(No. NCET-07-0770)。

作者简介: 沈照理(1932-), 男, 教授, 博士生导师, 1952年毕业于清华大学, 1961年毕业于莫斯科地质勘探学院, 获矿物-地质学副博士学位, 长期从事水文地质和环境工程教学和研究工作。E-mail: shenzl@cugb.edu.cn

水作为强大的地质营力,参与了各种地质作用和生态—环境过程(沈照理和王焰新,2002)。如风化、岩溶、成岩、成矿、变质、岩浆、地震、火山等作用以及各类地质构造的发生与发展过程中都有水的参与。污染物的迁移转化、地热开发与利用、地质灾害预测与防治等研究中都需要考虑到水这一重要因素。整个地球发展演化的历史,可以说就是一部 WRI 的历史(沈照理,1991)。20 世纪中叶以来,固体地球科学和环境地球科学都越来越重视 WRI 研究,已经成为水文地质学、地球化学、岩石学、工程地质学、地热学、矿床学、环境化学等学科的研究热点和前沿领域。对于水文地质而言,很多问题均得益于把地下水 and 固体含水介质作为整体的系统来研究。

在本文中,笔者试图在回顾 WRI 研究历史的基础上,总结目前该领域中的研究热点问题,并提出了该领域所面临的机遇和挑战。相信,WRI 研究必将为地球科学工作者在解决人类面临的资源、环境和可持续发展问题中提供新的理论基础和有效的技术支撑。

1 水—岩相互作用研究的历史

WRI 研究有两个主要分支:一支侧重水化学;另外一支侧重水动力学。本文仅对前一支的研究历史作一简要的回顾。在 20 世纪 50 年代以前,为 WRI 研究的启蒙期,人们对水有个初步的认识,对饮用水和热水的特征和化学组成有了基本了解。中国春秋时期,人们就从土的颜色、植物的种类等来判断地下水水质(沈照理等,1982)。古希腊希波克拉底根据口味把水简单地分为硬水和软水(Hem, 1985)。古罗马学者老普林尼观察到地表水和地下水的差异以及水—岩相互作用对水质影响的重要性(Edmunds, 2009)。1086—1093 年,中国已经利用铜含量高的泉水提取金属铜(沈括,1975),是水文地球化学找矿思想的萌芽。李时珍 1578 年著的《本草纲目》中把泉水按成分分成五类:硫磺泉、砷砂泉、矾石泉、雄黄泉、砒石泉(王嘉荫,1968)(表 1)。1669 年

表 1 历史上重要水文地球化学事件(据 Edmunds(2009),有改动)

Table 1 Chronology of important events in hydrogeochemistry

时间	水文地球化学事件
公元前 475—221	《管子》中《地员》篇记载了从土的颜色、植物的种类等来判断地下水水质
公元前 460—377	古希腊希波克拉底引入了硬水和软水的概念
公元 23—79	古罗马学者老普林尼观察到地表水和地下水的差异以及水—岩相互作用对水质影响的重要性
1086—1093	沈括所著《梦溪笔谈》记载,利用铜含量高的泉水提取金属铜
1578	李时珍著《本草纲目》中把泉水按成分分成五类:硫磺泉、砷砂泉、矾石泉、雄黄泉、砒石泉
1669	Joseph Glanvill 解释了放热反应是地热热的热源
1691	Sir Edmund Halley 科学地介绍了水文循环
1800	George Gibbes 描述了硅石的溶解度,并把它作为地热温标
1800—1820	发现了许多化学元素存在于地下水中
1849 和 1853	伦敦霍乱的爆发,开启了饮用水的科学分析
1887	瑞典化学家阿列纽斯发展了离解理论
1893	居里夫人在巴黎发现了镭
1925	地球化学的先驱维尔纳德茨基(Vernadsky)出版了《生物圈》(The Biosphere)
1935	Dole 首次在密西根湖的研究中应用环境同位素(氧)
1950	首期《Geochimica et Cosmochimica Acta》出版
1953	Libby 认识到氦在水文学中应用的潜力
1959	John Hem 出版了第一版“天然水化学特征的研究与解释”
1962	沈照理等编写的《专门水文地质学下册(水文地球化学部分)》由燃料工业出版社出版,进一步推动了水文地球化学研究在中国的发展
1964	Garrels 和 Christ 出版了“溶液、矿物与平衡”
1970	美国设立了美国环保局(USEPA)
1973	Kharaka 和 Barnes 出版了第一个地下水的地球化学模拟软件(SOLMINEQ)
1974	第 1 届 WRI 在捷克召开
1986	首期《Applied Geochemistry》出版
1998	维尔纳德茨基的《生物圈》由 Langmuir 翻译成英文
2006	欧盟地下水法案出版
2007	第 12 届 WRI 会议在昆明召开

表 2 历届 WRI 国际学术会议的主题

Table 2 Themes of WRI symposium

届(时间)	地点	主题
1(1974)	捷克	天然水的来源;淡水-岩相互作用;地层水;同位素;模型、动力学与实验
2(1977)	法国	
3(1980)	加拿大	地层水;矿床;活动的地热系统;水作用下矿物的稳定性;水岩相互作用的环境和工程方面;实验
4(1983)	日本	活动的地热系统;矿水;地层水;同位素;实验和模拟;风化作用
5(1986)	冰岛	矿物-流体界面地球化学;活动的地热系统;变质环境;稳定与放射性同位素;沉积盆地;地球化学模拟;热液矿床;水-岩-有机物反应
6(1989)	英国	质量转移模拟和反应动力学;变质和热液反应;固液界面的地球化学;水岩相互作用——微量组分的源与汇;地球化学循环;能源与天然资源的地球化学
7(1992)	美国	矿物-流体界面地球化学;地球化学模拟;有机地球化学;自然灾害与环境污染;全球过程;地表水和地下水中的氧化还原反应;风化过程与地表水环境;盐湖与蒸发盐矿床;非饱和带环境;地下水环境;稳定与放射性同位素;沉积盆地;地热系统;变质环境;热液矿床;海水-岩石相互作用
8(1995)	俄罗斯	新方法、技术和应用;水岩相互作用动力学;稳定和放射性同位素;有机物和有机-无机相互作用;火山湖的物理化学过程;地表水的水文地球化学;卤水和热水的水文地球化学;地下水的水文地球化学;盆地流体的水文地球化学;陆地热水系统;海洋热水系统;变质环境;普通矿床;金矿;Fe-Mn 矿床;地球化学模拟;理论基础和代码研发;地球化学模拟;野外和室内实验中的应用;与矿物和能源有关的环境问题
9(1998)	新西兰	地热流体和气体;矿床;流体与构造;岩浆-水相互作用;变质作用;普通地热;实验与模拟;地下水质量;普通地下水;沉积盆地;海洋钻探项目;地下水;涉及有机物的过程;地表系统;矿物表面;风化作用;海洋;废物储存和处置
10(2001)	意大利	地球化学循环、全球变化和自然灾害;水岩相互作用的模拟;热力学、动力学和实验地球化学;矿物表面和风化作用;地下水环境;沉积盆地;岩浆、变质和成矿过程;火山和地热过程;微量元素的活化;污染和修复;一般问题;污染和修复;矿山环境;废弃物储存与处置;生物地球化学过程与有机物的络合作用;水岩相互作用研究中的稳定和放射性同位素
11(2004)	美国	火山和地热水岩过程和排气;地壳流体-岩石相互作用、质量转移和挥发性物质循环;地下水系统和沉积盆地中的水岩相互作用;CO ₂ 和 H ₂ S 封存;分光 and 显微技术的进展;放射性核素与矿物和微生物的相互作用;矿物表面的络合作用;实验和理论研究;全时空尺度上的风化作用研究;从分子尺度到全球尺度的地球化学模拟;有机物的反应性;地微生物学;纪念 Henry Ehrlich;铁的生物地球化学;水的地球化学和生物地球化学;环境地球化学
12(2007)	中国	岩浆、变质和地热过程;构造作用活跃区的水岩相互作用;深部流体和地热流体;水岩相互作用的热力学和动力学模拟;矿物-水相互作用;从矿物表面到流域;海洋地球化学、盆地水文地质学和沉积地球化学;废物储存、处置和利用;CO ₂ 和 SO ₂ 封存;稳定和放射性同位素、水文地球化学研究的示踪剂;有机地球化学、生物地球化学和地微生物学;地下水和沉积系统中的水岩相互作用过程;地下水质量;喀斯特地球化学;环境地球化学;气-土-水相互作用和包气带中的溶质运移;地质灾害和水岩相互作用;应用环境化学
13(2010)	墨西哥	稳定同位素和放射性同位素以及其他示踪剂的测定和应用;地热系统中的水岩相互作用;成岩、变质和成矿过程中的水;流域中的水岩相互作用;包气带中溶质迁移过程中的相互作用;喀斯特中的水岩相互作用和沉积岩中的孔隙水化学;控制地下水水质的水岩相互作用;环境地球化学;尾矿中的水岩相互作用;污染场地勘察和修复中水岩相互作用的重要性;矿物表面和水-矿物界面过程的刻画;风化作用动力学中矿物表面的作用;水岩相互作用过程的数值模拟进展;CO ₂ 封存中水-岩-气相互作用;与水岩相互作用有关的地质灾害;生物地球化学过程中的水岩相互作用和石油的生成

Joseph Glanvill 解释了放热反应是地热水的热源,并可能观察到了硫化物的氧化和泉钙华的形成;1800 年 George Gibbs 描述了硅石的溶解度,并把它作为地热温标;1849 和 1853 年伦敦霍乱的爆发,开启了饮用水的科学分析;1887 年瑞典化学家阿列纽斯发展了他的离解理论;1925 年,地球化学的先驱维尔纳德茨基(Vernadsky)出版了生物圈(the biosphere);1935 年 Dole 首次在密西根湖研究中应用环境同位素(氧);1950 年首期《Geochimica et Cosmochimica Acta》出版(表 1)。所有这些认识和成果为 WRI 研究的起步和发展提供了理论基础和基本

框架。

在 20 世纪 50 年代到 70 年代,为 WRI 研究的起步时期,主要研究天然条件下 WRI 在地层水、地热泉和矿水的化学特征、时空分布规律、来源、地球化学特征和过程(Ellis and Mahon, 1964; Kharaka and Berry, 1974),地壳浅层地下水宏量组分化学特征、分类、影响因素等方面取得了大量实验数据和理论成果。稳定同位素(主要为 H、C、O、S)开始用来分析天然水的来源、形成条件。水-岩反应地球化学模拟的理论模型基本形成, Helgeson (1968) 和 Helgeson *et al.* (1969) 提出了正向地球化学模拟的理论框架,并应用

于实际研究. 在这一阶段, 室内外实验研究开始受到重视(表 2).

此后 20 年(20 世纪 70 年代初到 20 世纪 80 年代末), 天然条件下的 WRI 得到进一步的发展, 对于地层水的成因、地下水的地质作用、水文地球化学过程、地热流体、盆地流体、变质作用、成矿规律和成矿流体的多来源等重大理论问题取得实质性进展. 除此之外, 还涉及到污染、废物地质处置等环境问题. 同位素和微量元素地球化学方法被大量使用. 室内实验研究进一步受到重视, 在此基础上固-液界面的热力学和动力学研究取得了较大进步. 由于计算机技术的进步, 水-岩反应的正向和反向地球化学模拟技术迅猛发展, 前者的代表性软件是 EQ3/6、PHREEQE 和 SOLMINEQ88 等, 后者的代表性软件是 BALANCE. 在地下水污染研究领域运用了快速发展的多水平取样和定深取样技术, 也大大丰富了天然条件下水文地球化学过程的研究成果(沈照理和王焰新, 2002). 1986 年首期《Applied Geochemistry》出版(表 1).

20 世纪 80 年代末以来, WRI 研究经历了一个快速、全面的发展时期. 环境问题占的比重越来越大. 1986 年, 会议论文集收录的 178 篇论文中有关环境的论文只有 9 篇, 而到 2010 年, 会议论文集所收录的 233 篇论文中超过 70 篇涉及污染、废物处置等环境问题. 新的同位素方法不断开发, 除了传统的 C、O、S、H 等稳定同位素以外, 还涉及了 Fe、Cr、Cu、Pb、Hg、Zn 等同位素, 这些同位素的使用不仅为水文地球化学研究提供了新手段, 而且进一步深化了人们对某些生物地球化学、WRI 反应动力学等的认识. 在这一阶段, 水-岩反应的地球化学模拟技术进一步完善, 推出了 NETPATH、PHREEQC、MINTEQA2、PHAST、PHT3D 等功能强大的软件, 并在温度场-化学场-地应力场-水动力场耦合模拟、反应性溶质运移模拟方面取得重要进展. 进一步重视 WRI 中有机物质、气体和微生物的作用和分布规律研究, 使 WRI 研究逐渐演化为水-岩-气-有机物-微生物相互作用. 对于有机物而言, 最早在 1986 年第 5 届 WRI 会议中已经设立了“水-岩-有机物反应”主题, 此后几乎每届会议均设有与有机物研究有关的主题(包括有机地球化学、有机物和有机-无机相互作用、涉及有机物的过程、有机物的络合作用、有机物的反应性等)(表 2). 对于微生物, 最早在 2001 年第十届 WRI 会议中设立了“生物地球化学过程”主题, 随后的 WRI 会议中均设立了与微生物

物有关的主题(包括生物地球化学过程、地微生物等). 与这些环境中广泛存在的有机物、微生物等紧密结合, WRI 研究获得了更大、更持续的发展空间.

2 水-岩相互作用研究的若干热点

地下水是 WRI 中的主要介质, 它的主要功能包括: 资源、地质营力、致灾因子、生态环境因子和信息载体等(张人权等, 2011), 对这些领域的研究都需要开展 WRI 的分析和探讨. 受篇幅限制, 本文不可能对上述研究领域进行全面总结. 这里仅从资源、环境因子和信息载体等方面, 简要概述当前 WRI 研究的若干热点问题.

2.1 地下水环境演化与全球变化

地下水是连接岩石圈、大气圈和生物圈的重要介质, 也是各圈层物质和能量交换的载体. 因此, 地下水系统中蕴藏着环境变化的丰富信息(王焰新等, 2005). Edmunds(1995)总结了地下水系统中快速环境变化的标志, 这些标志大多对应某种或某些 WRI: 饱和带包括 HCO_3^- 、 O_2 、 Cl^- 、 NO_3^- 、DOC、Si、K 等主要组分, 水位、 Eh 、 Fe^{2+} 、 ^3H 、Mg/Ca、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、Br、 ^{14}C 、 ^{36}Cl 、杀虫剂、B 等指标; 非饱和带包括 Cl^- 、pH、 NO_3^- 、 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{36}Cl 、Al 和碱金属离子等. 英国东部内陆三叠纪砂岩含水层的研究就是一个很好的实例. 在对该含水层的地下水进行 ^{14}C

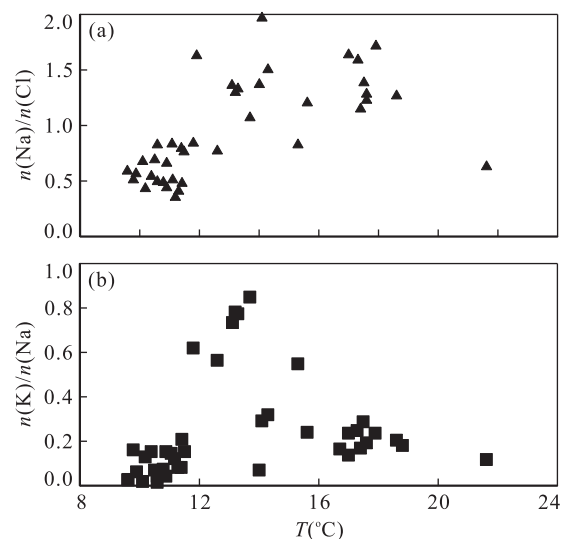


图 1 英国东部内陆三叠纪砂岩含水层地下水中 Na/Cl、K/Na 的摩尔比与水温之间的关系(Edmunds, 2009)

Fig. 1 Na/Cl vs. temperature (a) K/Na vs. temperature (b) in groundwaters from East Midlands aquifer in UK

定年以后,Edmunds *et al.* (1982)识别出了工业化以前的惰性标志物(如 Na^+ 、 Cl^- 、 F^- 和 B 等),以及人为污染组分(如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、Cu 等). 在该含水层中,Na/Cl 的增加反映了斜长石的溶解,而 K/Na 的急剧增加是由于钾长石溶解所造成的(图 1).

此外,地下水系统的次生沉积物(如石笋和泉钙华)作为全球变化研究的重要信息载体,其微量元素和同位素组成可作为重要的气候代用指标,近几年引起研究者的高度重视(袁道先,1995; Li *et al.*, 2001),其所提供的有关全球变化信息之丰富不亚于黄土、冰心和大洋沉积物. 最新的研究表明,石笋中 As 记录和 Mn 记录非常类似(图 2),它能指示气候的变化:在相对温暖-湿润的气候条件下,石笋中的 As 含量高;而在寒冷-干燥的气候条件下,石笋中的 As 含量最低(Zhou *et al.*, 2011).

地下水的流速和 WRI 的速率使得地下水本身也适合作为探测天然和人为环境变化的介质. 我们相信,随着研究的不断深入,地下水系统中越来越多的信息载体将会被发现,并进一步丰富地下水环境演化与全球变化方面的理论成果.

2.2 含水系统中微量变价元素迁移、转化与富集

地下水中微量变价元素的迁移、转化和富集与人体健康息息相关,已经成为了 WRI 研究中的热点. 由于同时受到 pH、*Eh*、离子组分、有机物、气体组分、含水层矿物成分等影响,该问题也是水文地球化学研究

中的一大难题. 目前,由于分布范围广、影响人群大,变价元素砷、硒、铀已成为众多水文地质学、环境科学、医学、统计学等领域科学家关注的焦点,这里以高砷地下水为例,简要说明这一问题的复杂性.

近年来,对高砷地下水的化学特征、形成机理、影响因素以及治理技术等进行了深入研究,取得了诸多富有创新性的研究成果. 学术界普遍认为,还原性含水系统中 Fe/Mn 氧化物矿物的还原性溶解和还原性解吸是导致沉积物中砷释放的主要过程(Nickson *et al.*, 1998). 除此之外,有机物和微生物在此过程中发挥着重要作用(Islam *et al.*, 2004); 地下水化学特点和含水层沉积物地球化学特性也影响着砷的迁移和富集(Guo *et al.*, 2011; Berg *et al.*, 2008). 这些因素相互组合在一起决定了地下水中砷迁移、转化和富集机理的复杂性. Harvey *et al.* (2002)在孟加拉开展 WRI 研究时观察到了溶解性 As 与 SO_4^{2-} 呈负相关,而与 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 呈正相关(图 3a 和 3b). 对于匈牙利和罗马尼亚的潘诺尼亚盆地,在产甲烷地下水中 As 含量与甲烷浓度呈正比,在硫酸根还原水中 As 含量普遍较低(图 3d)(Rowland *et al.*, 2011). 在富营养的 Upper Mystic Lake (UML) 中,由于 NO_3^- 具有氧化 As (III) 和 Fe(II) 的能力,随着取样深度的减小 NO_3^- 含量升高,而 As 含量则降低(图 3e 和 3f)(Senn and Hemond, 2002).

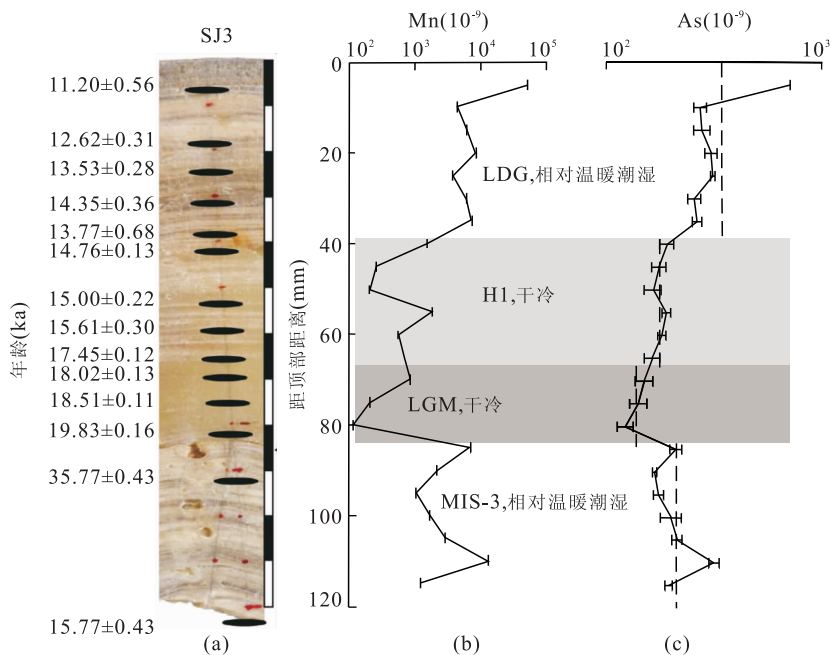


图 2 石笋截面图(a)、Mn(b)和 As(c)含量分布(Zhou *et al.*, 2011)

Fig. 2 Image of stalagmite (a) and its manganese (b) and arsenic (c) concentrations

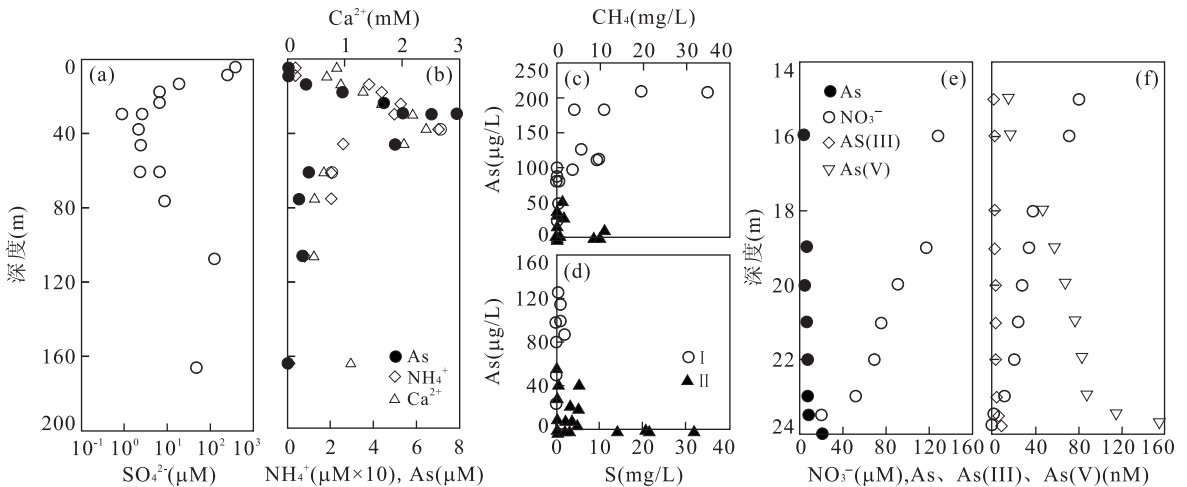


图 3 孟加拉高砷地下水区 SO_4^{2-} (a)、As、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} (b) 随深度的变化 (Harvey *et al.*, 2002); 匈牙利和罗马尼亚的潘诺尼亚盆地地下水 As 与 CH_4 (c), As 与总 S (d) 之间的关系 (其中 I 代表产甲烷地下水; II 代表硫酸根还原水) (Rowland *et al.*, 2011); 密西根富营养的 Upper Mystic Lake (UML) 中, 1997 年 6 月 28 日 As 和 NO_3^- 浓度随深度的变化 (e); 1997 年 11 月 18 日 As(III)、As(V) 和 NO_3^- 随深度的变化 (f) (Senn and Hemond, 2002)

Fig. 3 Variations of dissolved SO_4^{2-} (a), As, NH_4^+ and Ca^{2+} (b) with depth in Bangladesh (Harvey *et al.*, 2002); Comparison of As (tot) with CH_4 (c), S (tot) (d) of waters from the Pannonian Basin (I: Methanogenic; II: Sulphate-reducing) (Rowland *et al.*, 2011); Observed NO_3^- , As(III), As(V) and As profiles in Upper Mystic Lake (UML) on June 28, 1997 (e) and November 18, 1997 (f) (Senn and Hemond, 2002)

表 3 原位生物修复受单环芳烃污染地下水时所选用的电子受体和微生物 (Farhadian *et al.*, 2008)

Table 3 Electron acceptors and microorganisms involved in the degradation of monoaromatic pollutants

污染物*	电子受体	污染物*	微生物
BTEX(汽油)	硫酸根(厌氧)	B	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
BTEX 和乙醇	硫酸根、螯合 Fe(III) 和硝酸根(厌氧)	BTE, TCE	<i>Pseudomonas putida</i> F1
苯、甲苯和 MTBE	MgO_2 (好氧)	BTEX	<i>Rhodococcus rhodochrous</i> ; <i>Pseudomonas putida</i> ; <i>Cladophialophora</i> sp. strain T1; <i>Pseudomonas putida</i> ; <i>Pseudomonas fluorescens</i> ; <i>Achromobacter xylosoxidans</i>
BTX	H_2O_2 (好氧)	BTE(m-/p-)X	<i>Rhodococcus</i> sp. RR1 and RR2
BTEX(石油)	硝酸根(厌氧)	BTE(o-)X	<i>Pseudomonas putida</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i>
BTEX(石油)	硝酸根和硫酸根(厌氧)	BTE(o-)X	<i>Rhodococcus</i> sp. strain DK17
BTEX(汽油)	硫酸根、Fe(III)、硝酸根以及产甲烷环境(厌氧)	BTX	<i>Geobacteraceae</i>
苯(石油)	硫酸根和 Fe(III)(厌氧)	BT(m-)X	<i>Rhodococcus pyridinovorans</i> PYJ-1
BTEX(汽油)	氧气	BT(p-)X	<i>Pseudomonas</i> sp. ATCC 55595
BTEX(汽油)	硝酸根和硫酸根(厌氧)	T	<i>Ralstonia pickettii</i> PKO1; <i>Burkholderia cepacia</i> G4; <i>Ralstonia pickettii</i> strain PKO1; <i>Blastochloris sulfovivida</i> ToP1
BTEX(燃料油)	KNO_3 作为电子受体, 磷酸铵作为营养物(厌氧)	T(m-/p-)X	<i>Pseudomonas putida</i> strain mt-2

* m-X: 间二甲苯; o-X: 邻二甲苯; p-X: 对二甲苯; B: 苯; T: 甲苯; TCE: 三氯乙烯; MTBE: 甲基叔丁基醚。

2.3 地下水环境污染治理与修复

氧化还原和界面过程在环境污染和原位修复中起着关键性作用。在实际应用中, 氧化还原过程和界面作用密不可分。其主要目的是, 使溶解态的有毒有害污染组分转变成固体附着态或无毒无害的溶解组

分, 从而最大限度地降低其在水溶液中的浓度。地下水有机污染以其分布广、危害大而受到广泛关注, 并已经成为地下水环境污染治理与修复研究中的热点 (Parbs *et al.*, 2007)。在该研究领域, 有机物降解菌的筛选与驯化、电子受体的研究与开发、营养物质的

选择、投加浓度和比例以及环境条件的调节与控制等,是有机污染强化治理与修复的重要研究方向(Farhadian *et al.*, 2008). 对于单环芳烃污染地下水的生物修复,所采用的电子受体和功能微生物如表3所示. 与此同时,为了进一步提高治理效率,降低有机污染物及其中间产物的环境风险,有机污染的治理和修复机理研究得到了快速发展. 单体多维稳定同位素分析技术(MD-CSIA)的应用,为地下水有机污染物来源的识别、有机污染物降解反应机理的探讨、有机污染物转化途径的定量描述等方面提供了有力支撑(余婷婷等,2011).

2.4 废物地质处置与 CO₂ 封存

随着环境有害废弃物(如放射性核素、生活垃圾、温室气体、受污染废水/液等)的不断排放,突显出的负面环境效应和健康效应日益严重,人们对环境有害废弃物的处理和处置越来越关注. 由于涉及到固、液、气、有机质、微生物之间的相互作用,废弃物地质处置和 CO₂ 封存已经成为 WRI 研究中的热点问题. 放射性核废物以其影响时间长、对生态系统的危害大而倍受关注. 为了尽量降低环境的负面影响,废物处置研究的核心是选址评价、室内核素运移实验、地下原位试验、核素运移模拟、处置库设计等(王驹,2008). 选址应本着安全、经济的原则,利用多重屏障系统进行废物处置. 此外,利用水文地质条件,特别是古地下水水流场和水化学特征,对处置场地裂隙、裂隙填充物等进行研究,是场地安全性评价的一种重要手段(Blyth *et al.*, 2009). 应用各种示踪剂(稳定同位素、放射性同位素、惰性组分等)示踪技术(Tokarev *et al.*, 2009),进行室内模拟实验以及原位试验,揭示核素迁移转化过程、机理以及影响因

素,是放射性核废物处置研究中需要解决的关键问题(Witherspoon, 2002; García-Gutiérrez *et al.*, 2006). 核素运移模型模拟在风险预测和安全性评估方面发挥着重要作用,经历了由对流-弥散模型→Kd 模型→多组分反应性模型的发展过程,并有望在处理非均质介质和非均质反应、描述矿物溶解-沉淀与水动力行为的相互影响以及实际应用能力等方面取得突破(易树平等,2011).

对于 CO₂ 封存,一般采用如下方式:海洋封存(将 CO₂ 直接释放到海洋水体中或者海底)、地质封存(将 CO₂ 注入到地质构造中,如油气藏、煤层以及深部卤水含水层等)以及将 CO₂ 固化成碳酸盐. 其中,地质封存最受关注. CO₂ 地质封存过程中,以超临界或液体注入地下岩石储层,在地层的压力、温度条件下,CO₂ 会扩散进入地质体的孔隙或裂隙中,先与地层水形成弱酸性流体,再与岩石发生复杂的化学反应(Kharaka *et al.*, 2006). 这种复杂 CO₂-地层水-岩石相互作用不仅能够大大改变流体的化学成分和特性,也能引起基岩物理性质(如渗透率、孔隙度和润湿性)的改变(Gaus, 2010). 目前研究的重点主要集中在:(1)研究在注入过程中井周边的纯超临界 CO₂ 与基岩或混凝土之间的相互作用;(2)深入研究井附近的复杂流场(受温度、压力、非均质性和优势流等影响),并确定哪些地方可能发生强烈的地球化学作用,哪些地方的渗透性可能受到影响;(3)通过降低长期 WRI 反应动力学方面的不确定性,更可靠地评估矿物捕获 CO₂ 的能力随时间的变化;(4)进一步深入研究长期反应路径,特别需考虑中间矿物相的产生;(5)研究 CO₂ 泄漏条件下,超临界 CO₂ 与基岩、混凝土、断层、裂隙、粘土(使失水影

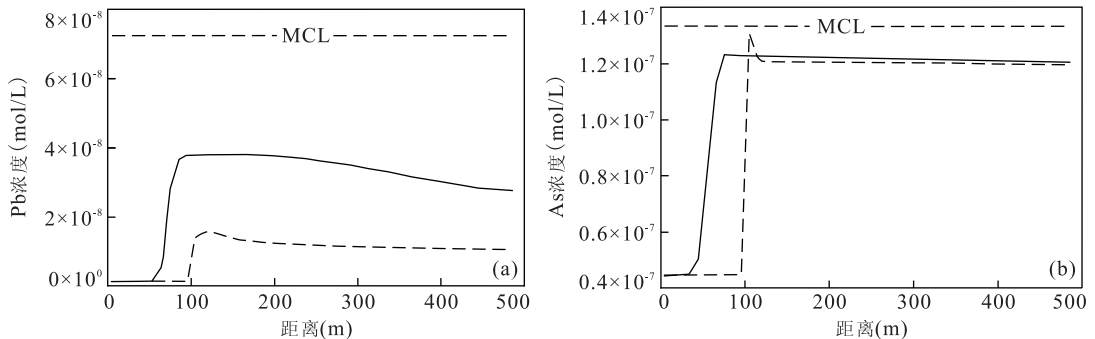


图4 CO₂ 泄漏 100 年后 Pb 浓度(a)和 As 浓度(b)随离渗漏点距离的变化(MCL 为最大污染水平;虚线表示 CO₂ 的渗透速度为 7.5×10^{-5} kg/s;实线表示 CO₂ 的渗透速度为 6.0×10^{-4} kg/s)(Zheng *et al.*, 2009)

Fig. 4 Comparison of lead (a) and arsenic (b) concentration profile along x at y=0 after 100 years of CO₂ intrusion (Solid lines: CO₂ intrusion rate of 6.0×10^{-4} kg/s; dash lines: CO₂ intrusion rate of 7.5×10^{-5} kg/s)

响渗透性)等之间相互作用;(6)研究不同条件下 CO₂ 泄漏对含水层的环境、水化学特性、元素迁移转化过程以及水文地球化学作用等的影响(Lemieux, 2011). Zheng *et al.* (2009)在收集大量地下水水质、含水层矿物和化学成分等数据的基础上,通过建立地球化学模型,研究了 CO₂ 泄漏对上覆含水层地下水中 As 和 Pb 含量的影响,发现 CO₂ 进入浅部含水层能使 As 和 Pb 释放出来,并污染泄漏区及其下游的地下水(图 4).

3 水-岩相互作用研究的机遇与挑战

3.1 地下水系统中生物地球化学过程研究

微生物是地球表层中广泛存在的一类重要生命体. 在地球表层的不同深度上,微生物代谢过程决定并控制着某些生物地球化学作用(图 5). 与微生物有关的生物地球化学过程在很大程度上影响着 WRI 的特征、强度、过程动力学等. 深入研究 WRI 中的微生物特征及过程,对于全面理解水环境中物质的迁移转化、充实并完善水-岩-气-有机物-微生物相互作用的理论成果、进一步拓展 WRI 的展

空间等至关重要.

这里以地热系统为例,说明微生物在 WRI 中的重要性. 在早期地球上,地热系统的地球化学作用指引着生命的演化(图 6 中Ⓐ). 反过来,随着生物过程(如光合作用)的演化,生物活动也影响着地球化学作用(图 6 中Ⓑ). 这种生命系统的演化记录在热水作用过的岩石以及现存嗜热型微生物的基因组中(图 6 中Ⓒ). 因此,嗜热型微生物中的大量基因系列能够提供一些与它们的地球化学、生态学历史以及代谢潜力等相关的信息(图 6 中Ⓓ). 例如, *Archaeoglobus fulgidus* 中含有产甲烷基因,由于这些基因可能来自横向转移,因此意味着产甲烷菌和硫酸根还原菌占据着相似的生态龛位. 未来的研究方向是,通过探索生长于不同地球化学和物理条件下嗜热菌或微生物群落的基因表达(或生物芯片技术),建立基因与地球化学之间的联系(图 6 中Ⓔ)(Reysenbach and Shock, 2002).

精确描述生物地球化学特征对于浅层地下水系统的水-岩相互作用研究至关重要. 由于地下水系统环境条件与地表存在显著差距,我们在精确描述其地球化学特征、生物地球化学特性时遇到很大的

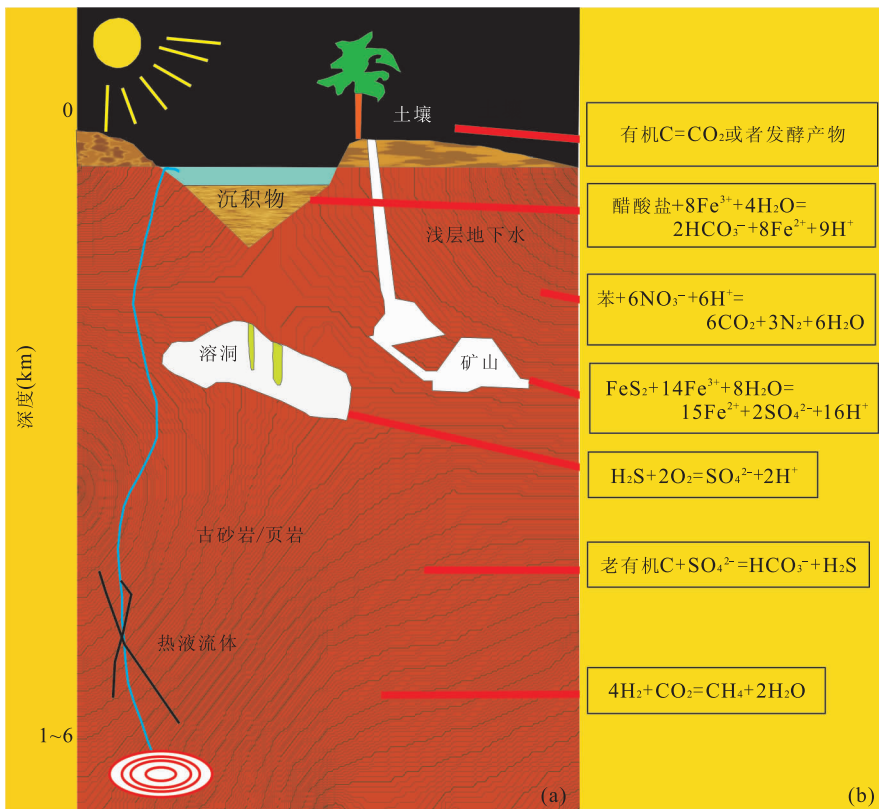


图 5 地球表层一些重要的地微生物栖息地(a)及其相应的代谢过程(b)(Newman and Banfield, 2002)

Fig. 5 Important geomicrobial habitats (a) and their metabolisms (b) near the earth surface

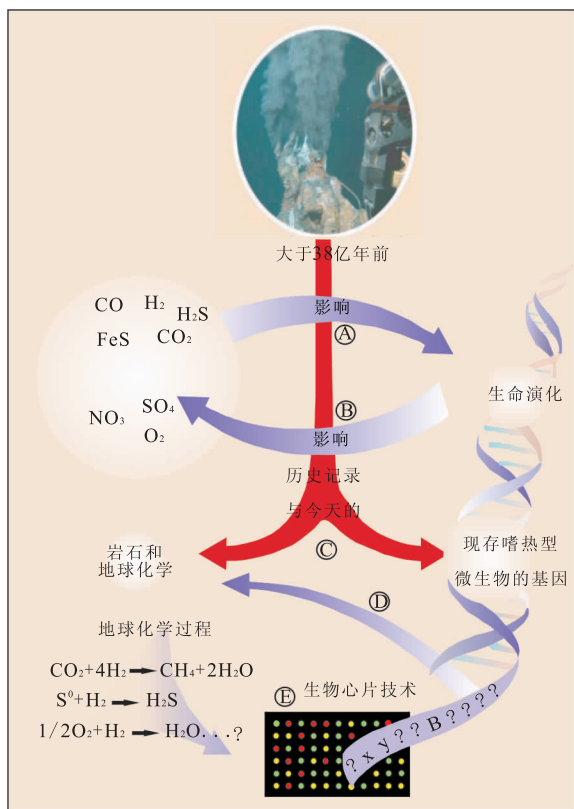


图6 地热系统中微生物与地球化学过程的协同演化(Reynsenbach and Shock, 2002)

Fig. 6 Evolutions of microbes and geochemistry in hydrothermal systems

困难. 对于还原性含水层沉积物(岩石), 传统的钻探和岩心取样技术无法避免变价元素和矿物的氧化、不稳定性矿物/岩石的风化等等, 改变了岩石、矿物的地球化学特性和微生物群落结构, 致使分析结果难以很好地代表地下水系统的真实情况, 影响研究结果的可靠性. 此外, 针对地下水系统普遍存在的非均质性特点, 为了准确刻画生物地球化学作用或过程的时空变化规律, 揭示不同深度处或者不同深度范围内地下水化学特征的时空演化规律及其与岩石、地层之间的相互作用, 分析和研究它们的物理化学和生物化学性质, 揭示地下水系统中化学组分的迁移转化机理, 提高化学组分预测模型的模拟精度, 开展场地尺度的基于定深取样技术的地下水监测具有重要意义.

3.2 水-岩相互作用中微观机理与宏观地球化学过程的耦合

近年来, 随着微观分析技术和手段的不断革新, 固-液界面过程及其微观机理的研究取得了长足进步. 利用 FTIR、XPS 等分析手段发现, 传统的吸附过程中不仅伴随着氧化还原反应, 还伴随一些新矿

物的生成 (Kim and Batchelor, 2009; Ramos *et al.*, 2009). 这些水文地球化学过程将在不同程度上影响元素的迁移转化. 微观界面过程的新认识对于深刻理解自然环境中的 WRI 具有积极的推动作用, 为 WRI 研究提供了更广阔的发展空间. 然而, 如何耦合这种微观机理与宏观地球化学过程, 把微观界面的理论成果有效应用于 WRI 研究领域, 值得我们开展更深入、系统的研究.

分子水平上元素的配位、络合等模式、特征对元素的宏观水文地球化学过程起着决定性作用. 随着同步辐射 EXAFS 技术在物理、化学领域的广泛应用, 该技术已经成为解决分子水平上元素配位和络合模式、特征等关键科学问题的重要研究手段. 尽管与纯实验样品相比, 环境介质样品中矿物成分和元素含量的复杂性, 导致了数据解释的繁琐性和模拟结果的多解性, 已经有大量的科学家把这种先进的技术手段应用于 WRI 研究领域 (Brown *et al.*, 1999; Gault *et al.*, 2003; Hudson-Edwards *et al.*, 2005). 为了解决 EXAFS 图谱数据解释的复杂性这一问题, Foster *et al.* (1998) 通过分析大量天然标准矿物样品的 EXAFS 图谱, 并在建立相应数据库的基础上, 应用非线性、最小二乘法对矿山环境固体样品的 EXAFS 图谱进行了拟合, 准确定量描述了样品中的砷形态, 并获得了不同形态砷与不同矿物结合方式的信息. 这些成果为准确评估 WRI 过程中砷的活性和生物可利用性提供了重要支撑.

为了深入研究高砷地下水中的 WRI, 在内蒙古河套平原, 采用泥浆回转钻进技术采集 15 m 左右深度处沉积物样品, 利用同步辐射技术 (XANES) 分析沉积物样品的 As 形态. 结果表明, 不同保存方法得到的结果不同 (图 7). 在利用高纯 N_2 作为保护气, 并于 $-20^\circ C$ 下保存 2 周的条件下, 得到沉积物中无机 As(III) 约占总砷的 30%, 无机 As(V) 约占 70%. 对于传统的方法, 即装入塑料袋, 密封后常温保存, 几乎没有检测出无机 As(III), 无机 As(V) 占总砷的 95% 以上. 这足以说明沉积物样品的采集和保存对研究变价元素在沉积物-地下水系统中的重要性. Rowland *et al.* (2005) 研究发现, 对于含水层沉积物中 As 形态, 不同的采样方法和样品保存措施得到的结果也存在明显差异.

上述问题已经引起了国内外相关科学家的高度重视. 2011 年 4 月, 来自 16 个国家的 44 名科学家在越南河内召开了“有效获取含水层砂和受砷污染地下水的国际钻探”研讨会. 与会代表认为, 同时获

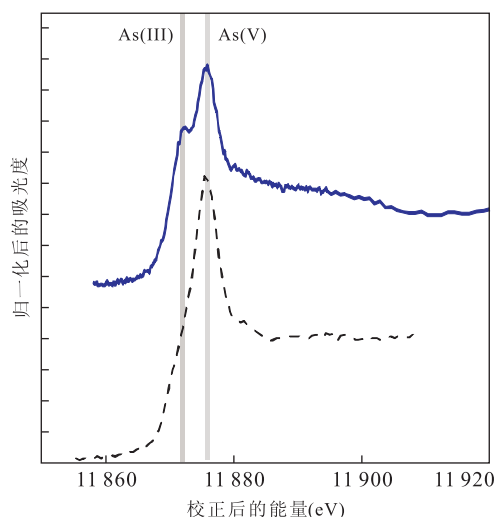


图 7 不同保存条件下沉积物中砷的 K 边 XANES 图谱(实线表示沉积物样品从钻孔取出后充入高纯 N_2 并在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下保存;虚线表示样品从钻孔取出后装入塑料袋,密封后常温保存)

Fig. 7 K-edge XANES spectra of arsenic in the sediments preserved at different conditions (Solid line: preserved with high purity N_2 at $-20\text{ }^\circ\text{C}$; dash line: preserved in sealed plastic bags at room temperature)

取同一深度上地下水和沉积物样品的难度限制了我们对高砷地下水形成过程的理解,研究、开发能够同时采集并在无菌和厌氧条件下处理地下水和沉积物样品的钻探平台是高砷地下水生物地球化学研究取得突破性进展的前提(van Geen, 2011). 这种钻探技术将在达到指定深度上单独钻入一段岩心管,并利用液氮把岩心管的上端和下端通过原位冻结的方式密封,然后把封装有岩性的岩心管取出. 与钻探技术配套的野外移动式实验室将能够对采样工具进行灭菌、在厌氧条件下挤出沉积物样品、分析一些易变组分,并准备室内实验室分析的样品等. 这些设计和研究思路已经引起了国际大陆钻探组织(ICDP)的极大兴趣. ICDP 表示将加大相关研究的资助力度. 相信在不久的将来,这些技术将得以实现,并不断发展和完善,还将有效搭建 WRI 研究中微观机理与宏观地球化学过程之间的桥梁.

3.3 水-岩相互作用中同位素分馏及应用

水岩相互作用过程中会产生不同程度的同位素分馏. 反过来,同位素分馏特征能为 WRI 研究提供重要的依据. 以有机污染物为例,大部分研究发现,有机污染物在挥发和吸附过程中没有明显的同位素分馏(Harrington *et al.*, 1999; Kopinke *et al.*, 2005),而在微生物降解过程中由于化合键的断开或

形成则会导致同位素发生不同程度的分馏(Kuder *et al.*, 2005). 因此,在地下水有机污染的 WRI 领域,C、H、O、S、N、Cl 等稳定同位素的研究将得到广泛重视,它不仅有助于识别地下水有机污染物的来源(Dempster *et al.*, 1997),揭示有机污染物降解反应机理(Schmidt *et al.*, 2004),而且为有机污染物转化途径的定量描述提供有力的科学支撑(Hofstetter *et al.*, 2008).

Fe 作为地壳中广泛分布的生命元素,其迁移转化不仅影响了其他元素的环境地球化学行为,而且能在一定程度上反映 WRI 的环境地球化学过程. 此外,地下水中 Fe 同位素的组成也有助于生物地球化学的深入研究. 与轻稳定同位素相比,Fe 同位素在非生物过程中(包括温度变化)产生分馏的强度较低. 微生物代谢 Fe 的过程,包括跨膜转运、酶吸收等,可产生较大程度的 Fe 同位素分馏(Beard *et al.*, 1999). 最近的室内实验研究表明,厌氧、嗜酸、化能自养微生物的 Fe(III) 异化还原可导致相当程度的 Fe 同位素分馏(Staubwasser *et al.*, 2006). 野外现场研究发现,微生物过程导致的 Fe 同位素分馏占了相当大的比重,相比之下非生物过程(包括 Fe(III) 固体的溶解、Fe 吸附等)产生的分馏较弱(Herbert and Schippers, 2008).

总之,环境同位素的应用,将加深和拓展我们对地球内部和表层环境所发生的复杂多样的 WRI 的理解和认识.

致谢:感谢上海同步辐射光源(SSRF)BL14W1 线站提供用光时间.

References

- Beard, B. L., Johnson, C. M., Cox, L., et al., 1999. Iron isotope biosignatures. *Science*, 285: 1889–1892. doi: 10.1126/science.285.5435.1889
- Berg, M., Trang, P. T. K., Stengel, C., et al., 2008. Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area, Vietnam; the impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction. *Chemical Geology*, 249: 91–112. doi: 10.1016/j.chemgeo.2007.12.007
- Blyth, A. R., Frape, S. K., Tullborg, E. L., 2009. A review and comparison of fracture mineral investigations and their application to radioactive waste disposal. *Applied Geochemistry*, 24: 821–835. doi: 10.1016/j.apgeochem.2005.07.003
- Brown, G. E. Jr., Foster, A. L., Ostergren, J. D., 1999. Min-

- eral surfaces and bioavailability of heavy metals; a molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96: 3388—3395. doi:10.1073/pnas.96.7.3388
- Dempster, H. S., Lollar, B. S., Feenstra, S., 1997. Tracing organic contaminants in groundwater: a new methodology using compound-specific isotopic analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 31(11): 3193—3197. doi: 10.1021/es9701873
- Edmunds, W. M., Bath, A. H., Miles, D. L., 1982. Hydrochemical evolution of the East Midlands Triassic sandstone aquifer, England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46:2069—2081. doi:10.1016/0016-7037(82)90186-7
- Edmunds, W. M., 1995. Geological indicators in the groundwater environment of rapid environmental changes. In: Chudaev, O. V., ed., *Proceedings of the Eighth International Symposium on Water-rock Interaction, Rotterdam, Balkema.*
- Edmunds, W. M., 2009. Geochemistry's vital contribution to solving water resource problems. *Applied Geochemistry*, 24: 1058—1073. doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.02.021
- Ellis, A. J., Mahon, W. A. J., 1964. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(8): 1323—1357. doi:10.1016/0016-7037(64)90132-2
- Farhadian, M., Vachelard, C., Duchez, D., et al., 2008. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: a review. *Bioresource Technology*, 99: 5296—5308. doi:10.1016/j.biortech.2007.10.025
- Foster, A. L., Brown, G. E. Jr., Tingle, T. N., et al., 1998. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 83:553—568.
- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J. L., Missana, T., et al., 2006. Large-scale laboratory diffusion experiments in clay rocks. *Physics and Chemistry of the Earth*, 31(10—14): 523—530. doi:10.1016/j.pce.2006.04.004
- Gault, A. G., Polya, D. A., Lythgoe, P. R., et al., 2003. Arsenic speciation in surface waters and sediments in a contaminated waterway: an IC-ICP-MS and XAS based study. *Applied Geochemistry*, 18: 1387—1397. doi: 10.1016/S0883-2927(03)00058-1
- Gaus, I., 2010. Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4: 73—89. doi: 10.1016/j.ijggc.2009.09.015
- Guo, H. M., Zhang, B., Li, Y., et al., 2011. Hydrogeological and biogeochemical constrains of As mobilization in shallow aquifers from the Hetao basin, Inner Mongolia. *Environ. Pollu.*, 159: 876—883. doi:10.1016/j.envpol.2010.12.029
- Harrington, R. R., Poulson, S. R., Drever, J. I., et al., 1999. Carbon isotope systematics of monoaromatic hydrocarbons: vaporization and adsorption experiments. *Org. Geochem.*, 30(8): 765—775. doi:10.1016/S0146-6380(99)00059-5
- Harvey, C. F., Swartz, C. H., Badruzzaman, A. B. M., et al., 2002. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science*, 298: 1602—1606. doi:10.1126/science.1076978
- Helgeson, H. C., 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32: 853—877. doi:10.1016/0016-7037(68)90100-2
- Helgeson, H. C., Garrels, R. M., Mackenzie, F. T., 1969. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. II. *Applications. Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 455—481. doi:10.1016/0016-7037(69)90127-6
- Hem, J. D., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. US Geol. Surv. Water Supply Paper 2254, third ed. (first ed., 1959; second ed., 1970). University Press of the Pacific.
- Herbert, Jr. R. B., Schippers, A., 2008. Iron isotope fractionation by biogeochemical processes in mine tailings. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 1117—1122. doi: 10.1021/es071616s
- Hofstetter, T. B., Spain, J. C., Nishino, S. F., et al., 2008. Identifying competing aerobic nitrobenzene biodegradation pathways using compound-specific isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 42(13): 4764—4770. doi:10.1021/es8001053
- Hudson-Edwards, K. A., Jamieson, H. E., Charnock, J. M., et al., 2005. Arsenic speciation in waters and sediment of ephemeral floodplain pools, Rios Agrío-Guadiamar, Aznalcollar, Spain. *Chemical Geology*, 219: 175—192. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.02.001
- Islam, F. S., Gault, A. G., Boothman, C., et al., 2004. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature*, 430: 68—71. doi:10.1038/nature02638
- Kharaka, Y. K., Berry, F. A. F., 1974. Influence of geological membranes on the geochemistry of subsurface waters from miocene sediments at kettleman north dome in California. *Water Resources Research*, 10(2): 313—327.

- doi:10.1029/WR010i002p00313
- Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Hovorka, S. D., et al., 2006. Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection; implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology*, 34: 577–580. doi:10.1130/G22357.1
- Kim, E. J., Batchelor, B., 2009. Macroscopic and X-ray photoelectron spectroscopic investigation of interactions of arsenic with synthesized pyrite. *Environ. Sci. Technol.*, 43:2899–2904. doi:10.1021/es803114g
- Kopinke, F. D., Georgi, A., Voskamp, M., et al., 2005. Carbon isotope fractionation of organic contaminants due to retardation on humic substances; implications for natural attenuation studies in aquifers. *Environ. Sci. Technol.*, 39(16):6052–6062. doi:10.1021/es040096n
- Kuder, T., Wilson, J. T., Kaiser, P., et al., 2005. Enrichment of stable carbon and hydrogen isotopes during anaerobic biodegradation of MTBE; microcosm and field evidence. *Environ. Sci. Technol.*, 39(1):213–220. doi:10.1021/es040420e
- Lemieux, J., 2011. Review: the potential impact of underground geological storage of carbon dioxide in deep saline aquifers on shallow groundwater resources. *Hydrogeology Journal*, 19:757–778. doi:10.1007/s10040-011-0715-4
- Li, Y., Wang, Y., Deng, A., 2001. Paleoclimate record and paleohydrogeological analysis of travertine from the Niangziguan karst springs, northern China. *Science in China (Series E)*, 44: 114–118. doi:10.1007/BF02916800
- Newman, D. K., Banfield, J. F., 2002. Geomicrobiology: how molecular-scale interactions underpin biogeochemical systems. *Science*, 296: 1071–1077. doi:10.1126/science.1010716
- Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., et al., 1998. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*, 395: 338. doi:10.1038/26387
- Parbs, A., Ebert, M., Dahmke, A., 2007. Einfluss der Mineralpräzipitation auf die Funktionalität und Langzeiteffektivität von FeO-Reaktionswänden—Ein Review anhand von 19 FeO-Reaktionswandstandorten. *Grundwasser-Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie*, 12:267–281. doi:10.1007/s00767-007-0043-8
- Ramos, M. A. V., Yan, W., Li, X., et al., 2009. Simultaneous oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: understanding the significance of the core-shell structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113:14591–14594. doi:10.1021/jp9051837
- Reysenbach, A., Shock, E., 2002. Merging genomes with geochemistry in hydrothermal ecosystems. *Science*, 296: 1077–1082. doi:10.1126/science.1072483
- Rowland, H. A. L., Gault, A. G., Charnock, J. M., et al., 2005. Preservation and XANES determination of the oxidation state of solid-phase arsenic in shallow sedimentary aquifers in Bengal and Cambodia. *Mineralogical Magazine*, 69 (5): 825–839. doi:10.1180/0026461056950291
- Rowland, H. A. L., Omoregie, E. O., Millot, R., 2011. Geochemistry and arsenic behaviour in groundwater resources of the Pannonian basin (Hungary and Romania). *Applied Geochemistry*, 26:1–17. doi:10.1016/j.apgeochem.2010.10.006
- Schmidt, T. C., Zwank, L., Elsner, M., et al., 2004. Compound specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments; a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378(2):283–300. doi:10.1007/s00216-003-2350-y
- Senn, D. B., Hemond, H. F., 2002. Nitrate controls on iron and arsenic in an urban lake. *Science*, 296:2373–2376. doi:10.1126/science.1072402
- Shen, K., 1975. Brush talks from dream brook (natural science part). Translated by Li, Q.. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Shen, Z. L., 1991. More attention should be paid to water-rock interaction studies. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 18(2):1 (in Chinese).
- Shen, Z. L., Liu, G. Y., Yang, C. T., et al., 1982. Hydrogeology. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Shen, Z. L., Wang, Y. X., 2002. Review and outlook of water-rock interaction studies. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 27(2):127–132 (in Chinese with English abstract).
- Staubwasser, M., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., 2006. Iron isotopes in the early marine diagenetic iron cycle. *Geology*, 34:629–632. doi:10.1130/G22647.1
- Tokarev, I. V., Zubkov, A. A., Rumynin, V. G., et al., 2009. Assessment of the long-term safety of radioactive waste disposal: 2. Isotopic study of water exchange in a multi-layer system. *Water Resources*, 36: 345–356. doi:10.1134/S0097807809030105
- van Geen, A., 2011. International drilling to recover aquifer sands (IDRAs) and arsenic contaminated groundwater in Asia. *Scientific Drilling*, 12: 49–52. doi:10.2204/iodp.sd.12.06.2011
- Wang, J., 2008. Geological disposal of high level radioactive

- waste; progress and challenges. *China Engineering Science*, 10: 58—65 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J. Y., 1968. Historical data of China geology. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Wang, Y. X., Ma, T., Guo, Q. H., 2005. Study on groundwater and environmental change. *Earth Science Frontiers*, 12(Special): 14—21 (in Chinese with English abstract).
- Witherspoon, P., 2002. Geological challenges in radioactive waste isolation—third worldwide review. Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL-49767, Berkeley, USA.
- Yi, S. P., Ma, H. Y., Zheng, C. M., 2011. Advances in research on disposal of radioactive waste. *Acta Geoscientica Sinica*, 32: 592—600 (in Chinese with English abstract).
- Yu, T. T., Gan, Y. Q., Liu, C. F., et al., 2011. Advances in multidimensional compound-specific stable isotope analysis method for studies of groundwater organic contamination. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 38: 103—109 (in Chinese with English abstract).
- Yuan, D. X., 1995. Karst and global change studies. *Advances in Earth Science*, 10(5): 471—474 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, R. Q., Liang, X., Jin, M. G., et al., 2011. Fundamentals of hydrogeology(Sixth edition). Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Zheng, L., Apps, J. A., Zhang, Y., et al., 2009. On mobilization of lead and arsenic in groundwater in response to CO₂ leakage from deep geological storage. *Chemical Geology*, 268: 281—297. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.09.007
- Zhou, H., Greig, A., You, C., et al., 2011. Arsenic in a speleothem from Central China: stadial-interstadial variations and implications. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 1278—1283. doi:10.1021/es1032103

附中文参考文献

- 沈括, 1975. 梦溪笔谈(自然科学部分). 李群, 注译. 北京: 科学出版社.
- 沈照理, 刘光亚, 杨成田, 等, 1982. 水文地质学. 北京: 科学出版社.
- 沈照理, 1991. 应该重视水-岩相互作用的研究. 水文地质工程地质, 18(2): 1.
- 沈照理, 王焰新, 2002. 水-岩相互作用研究的回顾与展望. 地球科学——中国地质大学学报, 27(2): 127—132.
- 王驹, 2008. 高放废物地质处置: 进展与挑战. 中国工程科学, 10: 58—65.
- 王嘉荫, 1968. 中国地质史料. 北京: 科学出版社.
- 王焰新, 马腾, 郭清海, 等, 2005. 地下水与环境变化研究. 地学前缘, 12(特刊): 14—21.
- 余婷婷, 甘义群, 刘存富, 等, 2011. 基于单体多维稳定同位素分析的地下水有机污染研究进展. 水文地质工程地质, 38(1): 103—109.
- 袁道先, 1995. 岩溶与全球变化研究. 地球科学进展, 10(5): 471—474.
- 易树平, 马海毅, 郑春苗, 2011. 放射性废物处置研究进展. 地球学报, 32: 592—600.
- 张人权, 梁杏, 靳孟贵, 等, 2011. 水文地质学基础(第六版). 北京: 地质出版社.