

doi:10.3799/dqkx.2013.107

# 含水层中砷活化迁移的水化学与 DOM 三维荧光证据

黄爽兵<sup>1</sup>, 王焰新<sup>2,3</sup>, 刘昌蓉<sup>1</sup>, 曹菱<sup>2,3</sup>, 韩占涛<sup>1</sup>, 皮坤福<sup>2,3</sup>

1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北石家庄 050061

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:** 为了认识高砷地下水中砷活化迁移的生物地球化学机制, 对江汉平原地下水氧化还原敏感元素的水化学特征及溶解性有机物(DOM)三维荧光信息进行了研究。水化学研究显示, 地下水中的砷与铁的还原和有机质的氧化分解过程有密切关系。水样 DOM 的三维荧光分析表明, 地下水存在微生物介导下氧化还原过程的反应性有机物组分, 其中醌类腐殖质与铁、硫酸盐等的还原反应过程联系紧密。还原、氧化醌类及易降解 DOM 组分与还原产物、砷的关系进一步显示, 砷的活化与微生物介导下的铁氧化物的还原过程联系在一起。在这一过程中, 易降解有机物充当电子供体的角色并被消耗, 而还原醌与氧化醌则很可能扮演了电子飞行过程中的电子飞行物, “催化”了砷活化的氧化还原过程。

**关键词:** 砷; 氧化还原敏感元素; 三维荧光; 溶解性有机物; 生物地球化学。

**中图分类号:** P736

**文章编号:** 1000-2383(2013)05-1091-08

**收稿日期:** 2013-04-10

## Hydrochemical and Fluorescent Spectroscopic Evidences of Arsenic Mobilization in Groundwater

HUANG Shuang-bing<sup>1</sup>, WANG Yan-xin<sup>2,3</sup>, LIU Chang-rong<sup>1</sup>, CAO Ling<sup>2,3</sup>, HAN Zhan-tao<sup>1</sup>, PI Kun-fu<sup>2,3</sup>

1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Shijiazhuang 050061, China

2. School of Environmental studies, 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 investigation of redox-sensitive elements characteristics and 3D fluorescent spectroscopy to groundwater from JiangHan plain, were conducted to understand the biogeochemical mechanisms of arsenic mobilization. Groundwater geochemistry indicates that the occurrence of arsenic is closely associated with the geochemical processes of Fe (III) reduction and organic matter oxidation. The fluorescent spectroscopy characterization of dissolved organic matter (DOM) shows that the reactive organic matters mediating oxidation-reduction reaction prevail in groundwater and arsenic mobilization is linked with the microbes-mediated reductive dissolution process of iron (hydr)oxides, in which DOM components are probably involved in the process electron shuttle and thus enhance arsenic mobilization through catalyzing the oxidation-reduction process.

**Key words:** arsenic; redox-sensitive elements; 3D fluorescent spectroscopy; dissolved organic matter; biogeochemistry.

高砷地下水的成因是全世界关注的科学难题 (Nordstrom, 2002; Fendorf *et al.*, 2010)。多种地球化学模式被用来解释地质成因高砷地下水的形成。其中微生物介导下的铁氧化物(或氢氧化物, 以下统称为铁氧化物)在有机质氧化分解过程中自身发生

还原性溶解的过程被认为是砷从沉积物释放到地下水中的主要机制 (Islam *et al.*, 2004; 王焰新等, 2010)。一些研究报道了含水层中的易降解有机质(LDOM)在微生物呼吸过程中充当电子供体角色, 从而还原高价铁氧化物。与此同时, 有机质被氧化生

**基金项目:** 国家自然科学基金重点项目(No.40830748); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(No.2010CB428803-4); 中法合作交流项目(No.40711120189)。

**作者简介:** 黄爽兵(1982-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事地下水污染与防治研究。

E-mail: shuangbinghuang@gmail.com; shuangbinghuang@126.com

成重碳酸 (Nickson *et al.*, 2000; Lawati *et al.*, 2012). 最近的研究还显示 (Jiang and Kappler, 2008; Mladenov *et al.*, 2010), 溶解性有机物 (DOM) 中的腐殖质醌类还可以扮演电子飞行物, 在氧化还原过程中起到搭载并转移电子的作用, 使得含水层氧化还原过程中发生电子转移的途径变得更为容易, 从而促进砷或者铁微生物还原过程。

有机物在砷活化的氧化还原过程中扮演了重要角色 (Mladenov *et al.*, 2010), 因此, 研究含水层溶解性有机物的特征及其与砷的关系对理解砷的活化过程有重要作用。常规的地下水化学分析过程往往只给出了溶解性有机碳浓度, 未能对溶解性有机物进行细致的表征, 无法解释微生物介导下的有机质氧化及砷的活化过程中有机物组分的变化规律。三维荧光光谱 (又称激发发射矩阵 excitation-emission matrix, EEM) 技术是近年应用于海洋、湖泊水体 DOM 研究的一种重要的光谱指纹技术 (Stedmon *et al.*, 2003; 黄爽兵等, 2012), 其与平行因子分析 (PARAFAC) 技术结合, 可以分析 DOM 组分的变化动态, 对 DOM 的源进行解析, 甚至可以指示微生物介导下 DOM 的地球化学行为 (Cory and McKnight, 2005; Stedmon and Markager, 2005; Mladenov *et al.*, 2010)。尽管如此, 当前应用此项技术进行高砷地下水机理研究的报道还很少。本文将应用此技术对江汉平原高砷地下水进行研究, 在分析含水层中砷的富集与典型水化学指标之间关系的基础上, 研究地下水中 DOM 组分变化特征, 用以揭示溶

解性有机物的特征和指示微生物介导下铁还原溶解的砷释放机制。

## 1 研究区背景

江汉盆地位于长江中游、湖北省中南部, 是晚侏罗后形成的大型断陷盆地 (杨攀新等, 2009)。盆地中部在长江、汉江冲积作用下发展为广袤的平原 (图 1)。两江和区内湖泊的冲积、湖积物是中部平原的主要沉积物类型。地下水含水介质以湖相、河湖相的亚粘土、粘土及粉、细砂为代表, 区域上沿汉江以冲积的粉、细砂为主, 沿东荆河往南粒径变细 (第四纪地质成因见图 1)。区内河湖密布、地下水水位埋深浅, 地表水体与地下水水力联系密切, 互为补给。大气降水为地下水的主要补给源, 蒸发、局部开采及向地表水渗漏是主要排泄途径。由于地势低平, 水流滞缓, 地下水平均水力梯度在万分之一的数量范围内 (原鉴申等, 1985)。钻孔揭露高砷水典型的沙湖地区浅部主要含水层在 22~30 m 深度范围。

本次研究区位于中部平原内长江、汉江及东荆河“三水”围限的区域及附近一定范围 (图 1)。调查显示, 高砷地下水与湖相沉积物空间分布有一定联系; 另据过去地质调查报告 (原鉴申等, 1985), 平原地下水中高浓度的  $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{NH}_4^+$  为较为典型的水化学特征, 本研究侧重于水化学氧化还原组分规律及其与有机物相互作用的讨论。

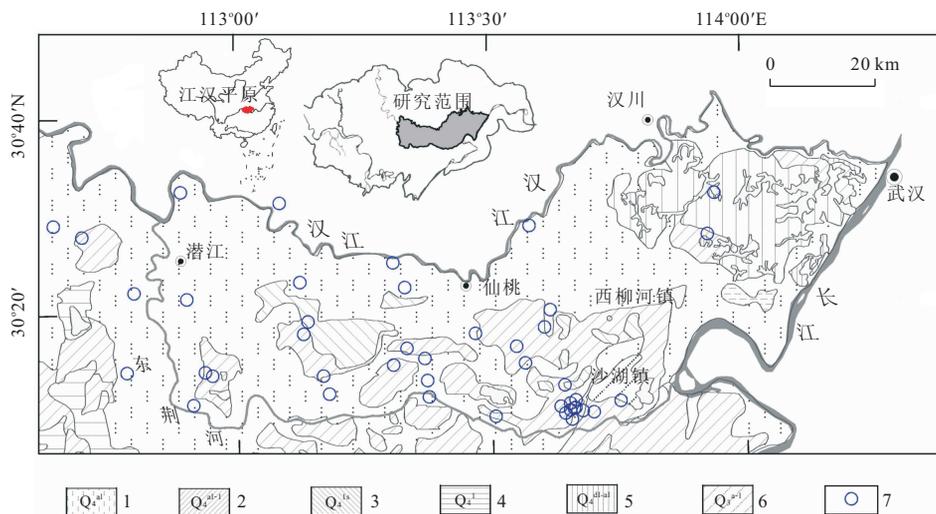


图 1 研究区位置、地表沉积物地质成因和地下水采样点分布

Fig.1 The location and the surface geology in the study area

1.全新统冲积;2.全新统冲湖积;3.全新统湖积;4.全新统湖积;5.全新统冲湖积;6.晚更新统冲湖积;7.地下水采样点

## 2 试验方法

### 2.1 采样与分析

在高砷区采集地下水样品,采样时排出3倍体积的管井水后进行水样收集.所有水样均用0.45  $\mu\text{m}$  醋酸纤维滤膜过滤.用于阴离子分析的样品过滤后直接分装,用于阳离子分析的样品用  $\text{HNO}_3$  调节  $\text{pH} < 2$ ,用作 DOC(dissolved organic carbon,溶解性有机碳)测定或 DOM 荧光分析的水样用浓  $\text{HCl}$  调节  $\text{pH}$  至 2.通过加入  $\text{ZnSO}_4$  的方法固定溶解性硫.采样现场测定  $\text{pH}$ 、EC 及氧化还原电位,碱度滴定全部在采样 24 h 内完成.水样分别利用离子色谱(IC, Metrohm 761)和电感耦合等离子色谱仪(ICP-MS, Agilent 7500a)进行阴阳离子分析,砷利用氢化物发生原子荧光光谱法测定(AFS 9130).硫化物、氨氮分别利用亚甲基蓝分光光度法和纳氏试剂分光光度法测定.DOC 浓度利用高温催化氧化法采用总有机碳(总氮)分析仪(Liqui TOC/TN, ELEMENTAR)进行测定.95%的水样阴阳离子电荷平衡误差  $< 5\%$ .

### 2.2 三维荧光分析

采用 F-4500 荧光分光光度计(日本,Hitachi 公司)进行三维荧光光谱测定.样品取出后避光放置,以 1 cm 石英比色皿载入样品,以超纯水( $R = 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )作空白,在室温下进行荧光扫描.扫描速度:12 000 nm/min;激发、发射单色仪狭缝宽度设置为 10 nm;激发波长范围:230~480 nm,增量 5 nm;发射波长范围:300~550 nm,增量 2 nm.

所有样品稀释至低浓度下测定以避免内滤效应的影响;发射单色仪加 290 nm 滤光片消除二级瑞利散射;其他参数和状态使用仪器自动校正.谱图经扣除空白和消除各种杂质散射峰,以 350 nm 激发光下的拉曼积分作荧光强度归一化处理,单位以 Raman(R. U.)表示.该处理过程以及后续平行因子分析均在 Matlab2008a 平台上完成.

### 2.3 荧光光谱解析

利用平行因子分析,将荧光数据混合光谱信息分解为更细致的荧光组分.平行因子分析得到的组分可用最大荧光强度( $F_{\text{max}}$ )代表指定荧光组分的相对浓度,其数值为荧光浓度得分与各组分的激发、发射最大之乘积(Stedmon *et al.*, 2003).通过对比样品的 EEM 谱图及模型激发的 loadings 图和 leverage 图,舍弃明显离散的样品.分析结果利用残差对比分析检验模型的有效性,通过比较测量与模拟

的 EEM 光谱图,所有残差矩阵最大荧光强度均小于 10%,即认为模型解释了主要的荧光信息(Stedmon *et al.*, 2003;黄爽兵等,2012).平行因子模型表达式由 3 个荷载矩阵  $A, B, C$  及相应的元素  $a_{if}, b_{jf}$  和  $c_{kf}$  构成.荧光强度的三线性模型通过交替最小二乘法求得:

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk},$$

式中: $x_{ijk}$  是第  $i$  个样品在发射波  $j$  和激发波  $k$  处的荧光强度.得分向量  $a_{if}$  与样品  $i$  中第  $f$  个 DOM 组分的浓度成比例关系. $b_{jf}$  和  $c_{kf}$  为与  $f$  组分的发射与激发波成比例关系的光谱信息.前者与  $f$  组分在发射波  $j$  处的荧光量子效率有关,后者与在  $k$  处激发光的吸收系数成线性关系. $F$  为模型所分解的组分数, $e_{ijk}$  代表未能被模型所解释的信息变差.

## 3 结果与讨论

### 3.1 地下水化学特征

地下水主要为近中性条件( $\text{pH} = 6.5 \sim 8.3$ ),主导水化学类型为  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  型,少数为  $\text{SO}_4$  型,极个别为  $\text{Cl}$  型(图 2).研究区沉积物主要由粘土矿物组成(据 XRD 分析结果,此处未展示),碳酸盐溶解和硅铝酸盐风化水解为该类水的化学成分起到主要贡献作用.地下水除  $\text{HCO}_3^-$  以外的阴离子浓度普遍较低,硫酸盐及硝酸盐浓度很高的个别水样推测为地表人为污染所致.地下水为低矿化淡水(电导平均为  $756 \mu\text{S}/\text{cm}$ ),显示地下水具有相对较好的交替循环或补给更新条件.

### 3.2 氧化还原敏感组分

氧化还原敏感元素形态( $\text{Fe}^{2+}$ 、硫化物、 $\text{NH}_4^+$ )浓度及  $Eh$  值(表 1)反映了地下水的还原环境.在该环境下,大多数地下水中硫酸根与硝酸根离子浓度很低;氨氮—硝酸盐及溶解性硫(二价硫为主)—硫酸盐的浓度明显呈现相反对应关系(图 3a, 3b),指示包气带及地下水中发生了脱硫酸和反硝化作用;地下水中高浓度 DOC 和  $\text{HCO}_3^-$ (表 1)说明含水层中溶解性碳的氧化分解可能促进了氧化还原反应的进行(Guo *et al.*, 2008).地下水中溶解性铁均值浓度高达  $7.48 \text{ mg}/\text{L}$ (表 1),并与  $\text{Fe}^{2+}$  呈现显著正相关关系(图 3c),显示还原性地下水中高价铁为氧化还原过程中主导的电子受体.高浓度溶解性铁的地下水样中  $\text{HCO}_3^-$  浓度普遍比较高(图 3d),也说明铁参与的氧化还原过程可能对地下水中  $\text{HCO}_3^-$  起

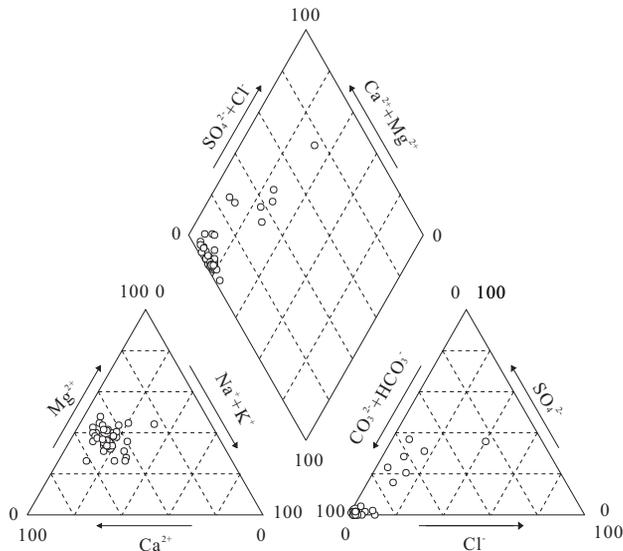


图 2 地下水水化学 Piper 三线图(单位:%)

Fig.2 Piper diagram of groundwater from the study area

表 1 研究区地下水样品化学指标统计结果

Table 1 Statistical descriptions of groundwater chemical parameters

化学指标	单位	平均值	最大值	最小值
pH		7.2	8.3	6.5
$Eh$	mv	16.4	120.3	-96.2
$EC$	$\mu S/cm$	756	1 576	241
$Na^+$	mg/L	22.8	80.1	3.7
$K^+$	mg/L	2.21	23.30	0.29
$Ca^{2+}$	mg/L	60.4	126.7	19.6
$Mg^{2+}$	mg/L	29.2	54.8	5.1
$Fe_{dissolved}$	mg/L	7.48	18.94	0.27
$Fe^{2+}$	mg/L	6.04	15.77	0.22
$As_{dissolved}$	$\mu g/L$	67.22	972.93	0.93
$Cl^-$	mg/L	10.46	74.40	2.23
$HCO_3^-$	mg/L	371	563	55
$NO_3^-$	mg/L	33.3	119.0	0.8
$SO_4^{2-}$	mg/L	20.5	187.9	3.4
$S^{2-}$	$\mu g/L$	12.35	34.00	5.00
$NH_4^+$	mg/L	1.61	13.81	0.04
$SiO_2$	mg/L	14.31	19.78	6.39
DOC	mg/L	3.1	10.4	0.7

到贡献作用.溶解性铁与  $HCO_3^-$  浓度的协同共变特征不显著,可能是由于亚铁容易与一些组分(如二价硫)形成次生沉淀(Smedley and Kinniburgh, 2002; Sracek *et al.*, 2004).

极个别水样的砷浓度已经超过本研究多数水样砷浓度两个数量级,且均显著偏离其他水样的“As-还原组分”关系,笔者将其剔除(关于极个别砷异常点的地球化学机制将另有论文专门研究,这里不予

讨论).从图 4a 容易看出,As 与溶解态铁的浓度均受控于  $Eh$  的变化,且 Fe 与  $Eh$  呈中度显著正相关( $R_{Fe-Eh}^2 = 0.54, \alpha < 0.05$ ),说明水相相主要与铁的还原过程联系在一起.另外,As 与有机碳浓度也呈现出正相关关系(图 4b).以上信息说明,地下水中 As 的存在与铁的还原和有机质的氧化分解过程有密切关系.

### 3.3 铁矿物可能的溶解趋势

利用 Phreeqc 对铁矿物饱和度进行计算并对结果进行统计分析,重点考察铁氧化物可能的溶解趋势及还原条件对溶解趋势的影响.几乎所有样品,针铁矿处于过饱和状态,而 56% 的地下水中无定形氢氧化铁处于欠饱和(图 5).据此推测,局部可能共同存在针铁矿的沉淀与无定形氢氧化铁, Sracek *et al.* (2004) 指出在这种情形下,砷可能因无定形铁氢氧化物的老化过程(向针铁矿发展)而从矿物表面释放到地下水中.由图 5 可见,对黄铁矿而言,所有样品 SI 均很大,一致表现出很强的过饱和趋势,说明黄铁矿沉淀可能性很大.因而,地下水中硫的还原是黄铁矿形成的有利条件,铁的次生沉淀过程很可能是导致前文所述溶解性铁与重碳酸线性相关性不明显的的原因.

对一般情况下结晶态更好的铁矿物形态(如针铁矿、赤铁矿)而言,几乎所有样品饱和指数都大于零,相比之下,大量样品(56%)的无定形铁氢氧化物处于欠饱和状态(图 5).通过降低  $Eh$  值,考察了由此引起的饱和指数的变化趋势,结果显示,铁氧化物因还原条件增强而被溶解的趋势明显,其中饱和指数减小趋势最为显著的为无定形氢氧化铁.

### 3.4 DOM 荧光信息

利用三维荧光光谱技术对高砷地下水中溶解性有机物(DOM)进行刻画,有利于进一步理解微生物-有机碳介导下铁氧化物/氢氧化物还原溶解过程中砷的活化机制.利用平行因子分析(EEM-PARAFAC)方法对荧光信息进行解析,与已报道 DOM 组分的特征荧光峰进行对比,鉴定出 5 种荧光 DOM 组分:两种陆源类腐殖质组分(C1、C2),两种微生物源的类腐殖质组分(C3、C4)和一种类氨基酸组分(C5).其中 C1、C2 均与富里酸的荧光特征相似;C3、C4 与已报道的微生物源的还原醌和氧化醌荧光特征相似;C5 被认定为微生物源的类色氨酸组分(易降解 DOM).总体上,浅层地下水的陆生腐殖质组分浓度相对更高.DOM 组分谱图及鉴定信息见图 6 和表 2.

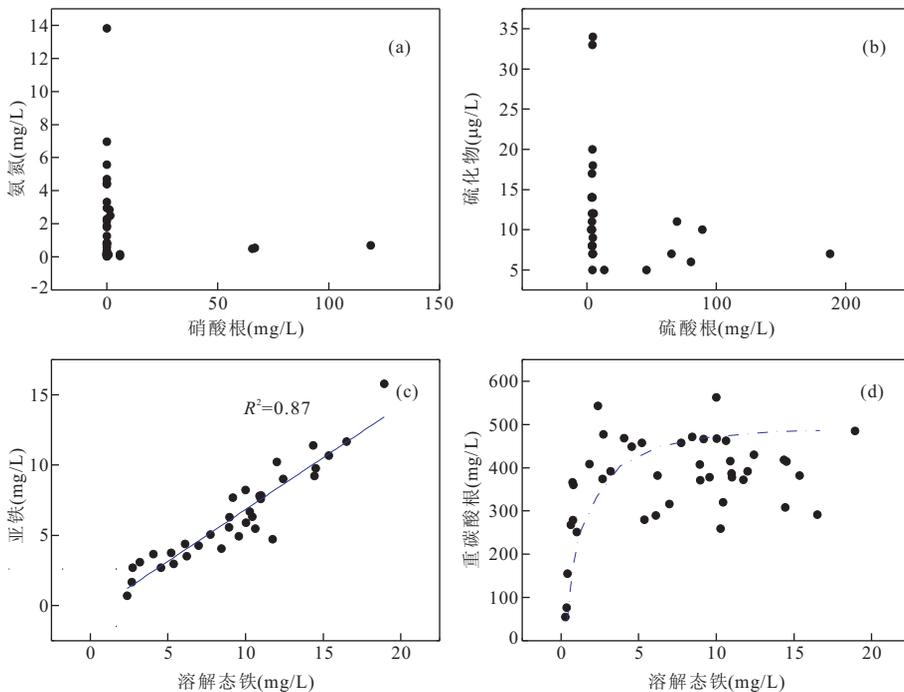


图 3 氧化还原敏感组分浓度关系

Fig.3 Relationship between redox sensitive element species

a.  $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$ ; b.  $\text{S}^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$ ; c.  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}_{\text{diss}}$ ; d.  $\text{HCO}_3^- - \text{Fe}_{\text{diss}}$

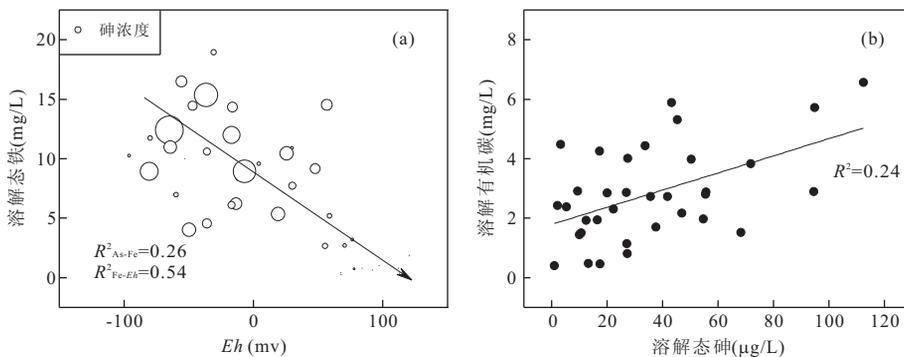


图 4 溶解态砷与铁、Eh 及有机氮的关系

Fig.4 Relationship of Eh with dissolved iron and dissolved arsenic with organic carbon

a. 溶解态 As-Fe-Eh 三元关系; b. 溶解态砷与有机碳关系

已有研究显示(Mladenov *et al.*, 2010),微生物介导下铁氧化物还原溶解、砷活化过程除了易降解 DOM 可以在“铁或者腐殖质”专属还原微生物作用下被氧化并提供电子以外,某些腐殖质(比如反应性醌)还可以充当电子飞行物,在迁移过程中搭载电子并将其转移给铁氧化物使得铁被还原.电子转移过程中,醌类腐殖质被还原,然后被还原的腐殖质移动到铁氧化物附近并转移电子给铁氧化物,且自身又被氧化.因此,伴随这种反应过程的地下水系统必然涉及易降解 DOM 的消耗及还原、氧化醌类的交替氧化还原变化过程.

本研究中,通过荧光信息检测到地下水中存在微生物源的类腐殖质醌类组分及类色氨酸易降解 DOM,而且 C3 还原醌相较于其他 DOM 组分与还原组分( $\text{Fe}^{2+}$ , 溶解性二价硫等)展现出更强的正相关关系(表 3),这指示了地下水中存在微生物介导下氧化还原过程的有机物组分,且氧化还原活跃的醌类与无机还原产物具有密切联系.还原性醌(reduced quinone)与二价铁及溶解性硫的关系也与前文 3.2 节关于铁及硫的还原过程以及 3.3 节关于铁氧化物溶解和黄铁矿沉淀的论述分析一致.

表 3 的相关性统计还显示,还原醌 C3 与亚铁、

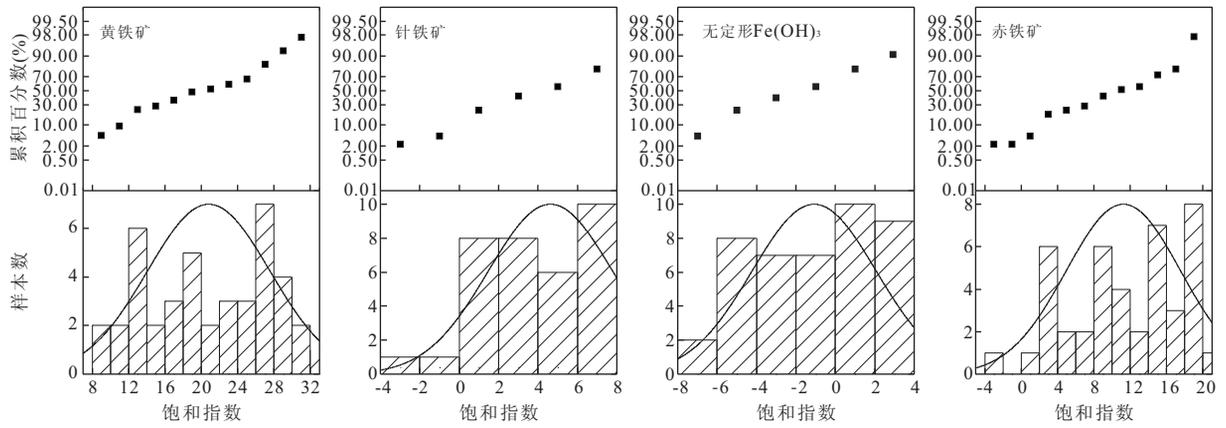


图 5 铁矿物的饱和度指数变化统计描述

Fig.5 Statistical description of saturation index for specific mineral iron species

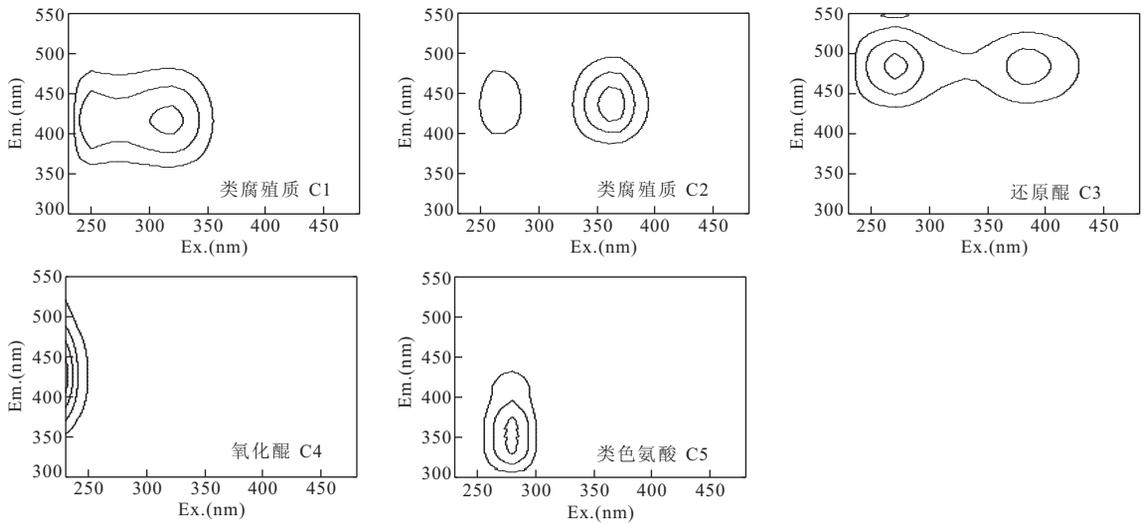


图 6 平行因子分析法解析后得到的溶解性有机物组分三维荧光光谱图

Fig.6 3D fluorescence spectrum of DOM components determined by PARAFAC method

表 2 三维荧光—平行因子分析确定的 DOM 荧光组分

Table 2 DOM components identified by fluorescent EEM & PARAFAC

组分编号	最大激发/发射波长	相似的有机物化学分类或化合物	参考文献
陆生腐殖质组分 C1	320(250)/416	C10:310(<250)/426; 阿魏酸:310(<250)/418	Stedmon and Markager(2005); Cory and McKnight(2005)
陆生腐殖质组分 C2	360(260)/440	未找到性质相似的对应该化合物	Stedmon and Markager(2005)
微生物腐殖质组分 C3	270(380)/484	SQ2: 270(375)/462 微生物源的还原性醌类	Stedmon and Markager (2005)
微生物腐殖质组分 C4	230(300)/426	Q3:<250(300)/388 微生物源的氧化性醌类; 香草醛:310/430	Stedmon and Markager (2005); Cory and McKnight (2005)
蛋白类(色氨酸)组分 C5	280/350	C8:270/350,微生物源色氨酸; L-色氨酸:280/356	Stedmon and Markager (2005); Cory and McKnight (2005)

溶解性硫等还原产物表现出正相关关系,而氧化醌 C4 与这些还原产物则表现为负相关关系或者相关性相对更差,这反映了两种醌类自身化学性质与地下水氧化还原环境的适应性;与此同时,两种醌类组

分与砷表现出较为一致的正相关(图 7),相关系数分别为 0.55、0.47,说明二者与砷在地下水中共存和共变关系。另外,类色氨酸组分 C5 与还原产物呈现负相关关系,这与易降解组分被消耗的情况相

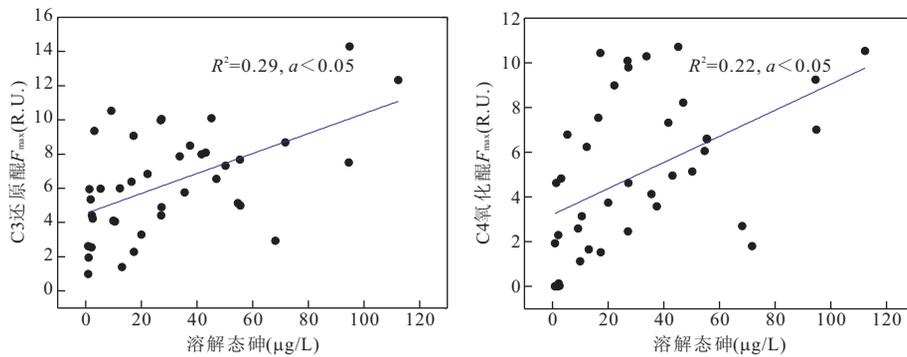


图7 DOM 腐殖质醌类组分与溶解态砷的关系

Fig.7 Relationship between humic quinones and dissolved arsenic

表3 DOM 组分相对浓度与氧化还原敏感组分的相关性

Table 3 Correlation relationship between the relative concentration of DOMs and redox sensitive elements

类别	As <sub>diss</sub>	Fe <sub>diss</sub>	Fe <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	DOC	S <sup>2-</sup>
类腐殖质 C1	0.53	0.37	0.24	0.27	0.79	0.28
类腐殖质 C2	0.54	0.37	0.24	0.30	0.79	0.25
腐殖类还原醌 C3	0.55	0.41	0.47	0.21	0.81	0.42
腐殖类氧化醌 C4	0.47	0.28	—	0.20	0.48	0.06
易降解 DOM C5	0.25	—	—	—	0.34	—

注:“—”表示负相关或者无相关,斜黑体表示本研究重点关注的信息。

吻合。这些信息均显示了砷的活化与微生物介导下铁氢氧化物的还原过程有关,而这一过程中,易降解有机物充当电子供体的角色并被消耗,而还原醌与氧化醌则很可能扮演了电子飞行过程中的飞行物,起到“催化”氧化还原反应的作用。

## 4 结论

水化学分析显示研究区地下水主要为近中性、中度还原的 Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> 型水,主量元素的水化学主要在碳酸盐、硅铝酸盐矿物水岩作用下形成,而地下水的氧化还原环境受铁、碳、硫、氮等元素的氧化还原过程控制。砷与 Eh、铁及有机碳的关系显示地下水中砷的浓度主要受控于还原条件,而且与铁的还原和有机质的氧化分解过程有密切关系。铁的氧化物,尤其是无定形铁氢氧化物具有在还原性条件下发生溶解的显著优势,进而具有发生砷活化的潜力。

溶解性有机物的荧光光谱信息进一步指示了可能的砷活化的地球化学机制。首先,微生物源的类腐殖质醌类组分及易降解 DOM 的存在指示了地下水中存在微生物介导下氧化还原过程的反应性有机物

组分,且氧化还原活跃的醌类与地下水中的还原产物的关系显示这些 DOM 组分可能参与了铁、硫酸盐等的还原反应过程。还原醌、氧化醌与还原产物及砷的关系还指示了砷的活化与微生物介导下的铁氧化物还原过程有关,而这一过程中,易降解有机物充当电子供体的角色并被消耗,而还原醌与氧化醌则很可能扮演了电子飞行过程中的电子飞行物,“催化”了砷活化的氧化还原过程。

## References

- Cory, R.M., McKnight, D.M., 2005. Fluorescence Spectroscopy Reveals Ubiquitous Presence of Oxidized and Reduced Quinones in Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 39 (21): 8142—8149. doi:10.1021/es0506962
- Fendorf, S., Michael, H. A., Van Green, A., 2010. Spatial and Temporal Variations of Groundwater Arsenic in South and Southeast Asia. *Science*, 328 (5982): 1123—1127. doi:10.1126/science.1172974
- GUO, H. M., Yang, S. Z., Tang, X. H., et al., 2008. Groundwater Geochemistry and Its Implications for Arsenic Mobilization in Shallow Aquifers of the Hetao Basin, Inner Mongolia. *Science of the Total Environment*, 393(1): 131—144. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.12.025
- Huang, S.B., Wang, Y. X., Cao, L., et al., 2012. Characterization of DOM from Soil in Unsaturated Zone and Its Implications on Arsenic Mobilization into Groundwater. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 37(3): 605—611 (in Chinese with English abstract).
- 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(6995): 68—71. doi:10.1038/nature02638

- Jiang, J., Kappler, A., 2008. Kinetics of Microbial and Chemical Reduction of Humic Substances: Implications for Electron Shuttling. *Environmental Science & Technology*, 42(10): 3563–3569. doi: 10.1021/es7023803
- Lawati, W. M. A., Rizoulis, A., Eiche, E., et al., 2012. Characterisation of Organic Matter and Microbial Communities in Contrasting Arsenic-Rich Holocene and Arsenic-Poor Pleistocene Aquifers, Red River Delta, Vietnam. *Applied Geochemistry*, 27(1): 315–325. doi: 10.1016/j.apgeochem.2011.09.030
- Mladenov, N., Zheng, Y., Miller, M. P., et al., 2010. Dissolved Organic Matter Sources and Consequences for Iron and Arsenic Mobilization in Bangladesh aquifers. *Environmental Science & Technology*, 44(1): 123–128. doi: 10.1021/es901472g
- Nickson, R. T., McArthur, J. M., Ravenscroft, P., et al., 2000. Mechanism of Arsenic Release to Groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*, 15(4): 403–413. doi: 10.1016/S0883-2927(99)00086-4
- Nordstrom, D. K., 2002. Public Health-Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water. *Science*, 296(5576): 2143–2145. doi: 10.1126/science.1072375
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., 2002. A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. *Applied Geochemistry*, 17(5): 517–568. doi: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., et al., 2004. Behavior of Arsenic and Geochemical Modeling of Arsenic Enrichment in Aqueous Environments. *Applied Geochemistry*, 19(2): 169–180. doi: 10.1016/j.apgeochem.2003.09.005
- Stedmon, C. A., Markager, S., 2005. Resolving the Variability in Dissolved Organic Matter Fluorescence in a Temperate Estuary and Its Catchment using PARAFAC Analysis. *Limnology and Oceanography*, 50(2): 686–697. doi: 10.4319/lo.2005.50.2.0686
- Stedmon, C. A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing Dissolved Organic Matter in Aquatic Environments using a New Approach to Fluorescence Spectroscopy. *Marine Chemistry*, 82(3–4): 239–254. doi: 10.1016/S0304-4203(03)00072-0
- Wang, Y. X., Su, C. L., Xie, X. J., et al., 2010. The Genesis of High Arsenic Groundwater: A Case Study in Datong Basin. *Geology in China*, 37(3): 771–780 (in Chinese with English abstract).
- Yang, P. X., Gao, Z. W., Zhang, J., 2009. Structure Model and Evolution of the Jiangnan Basin and Relation with Moderate to Strong Earthquakes. *Earthquake*, 29(4): 123–129 (in Chinese with English abstract).
- Yuan, J. S., Kang, R. L., Sun, Q. Q., et al., 1985. Investigation Report on Quaternary, Hydrogeology and Environmental Geology at Jiangnan Plain Report. Hydrogeology and Engineering team of Hubei province (in Chinese).

#### 附中文参考文献

- 黄爽兵, 王焰新, 曹菱, 等, 2012. 包气带土壤 DOM 三维荧光表征及对砷污染的指示意义. *地球科学——中国地质大学学报*, 37(3).
- 王焰新, 苏春利, 谢先军, 等, 2010. 大同盆地地下水砷异常及其成因研究. *中国地质*, 37(3): 771–780.
- 杨攀新, 高战武, 张俊, 2009. 江汉盆地构造模式和演化及其与中强地震关系研究. *地震*, 29(4): 123–129.
- 原鉴申, 康锐林, 孙庆起, 等, 1985. 江汉平原第四纪地质、水文地质、工程地质及环境地质综合调查报告. 湖北省水文地质工程地质大队.