

https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.054



长江中游河湖平原浅层地下水中砷空间异质性的同位素指示

李典¹, 邓娅敏^{2*}, 杜尧², 颜港归¹, 孙晓梁¹, 范红晨²

1. 中国地质大学地质调查研究院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430078

摘要: 近年来陆续有报道发现长江中游河湖平原广泛分布着高砷地下水, 鄱阳湖平原与江北平原(古彭蠡泽)作为长江中游南北两岸典型的河湖平原, 其地下水资源丰富, 但砷的空间分布规律尚不清楚, 区域供水安全存在风险. 本研究在两个区域系统采集 98 个浅层地下水 (<40 m) 样品和 8 个地表水样品, 通过水化学、氢氧稳定同位素分析, 查明地下水中砷的空间分布异质性及其影响因素. 研究发现江北平原浅层地下水砷含量为 0.65~956.72 $\mu\text{g/L}$ (平均值 210.78 $\mu\text{g/L}$), 高砷地下水集中分布于长江古河道; 鄱阳湖平原浅层地下水砷含量为 0.09~267.45 $\mu\text{g/L}$ (平均值 11.85 $\mu\text{g/L}$), 高砷地下水仅分布于赣江三角洲局部地区. 江北平原地下水 δD 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对鄱阳湖平原更偏负, 且与地表水的差异更大. 地下水化学及主成分分析结果表明物源和含水层结构差异是影响鄱阳湖平原和江北平原砷空间分布异质性的关键因素, 来自长江物源的古彭蠡泽区域沉积物为高砷含水层的形成提供了物质来源, 湖相含水层中含砷铁氧化物的还原性溶解是地下水砷富集的主要过程. 地下水氢氧稳定同位素指示江北平原较鄱阳湖平原地下水赋存环境更封闭, 地下水循环交替速度缓慢, 有利于砷的富集.

关键词: 地下水; 砷; 氢氧稳定同位素; 鄱阳湖平原; 古彭蠡泽; 地球化学.

中图分类号: P641

文章编号: 1000-2383(2021)12-4492-11

收稿日期: 2021-04-10

Isotopic Indication of Spatial Heterogeneity of Arsenic in Shallow Groundwater of Middle Yangtze River Lacustrine Plain

Li Dian¹, Deng Yamin^{2*}, Du Yao², Yan Ganggui¹, Sun Xiaoliang¹, Fan Hongchen²

1. Geological Survey of China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

Abstract: In recent years, it has been reported that high arsenic groundwater is widely distributed in the the middle Yangtze River lacustrine plain. The Poyang Lake plain (PYP) and the Jiangbei plain (ancient Pengli Lake, JBP) are typical lacustrine plains rich in groundwater resources on the northern and southern sides of the middle reach of the Yangtze River. However, the spatial distribution of groundwater arsenic in these regions has not been clearly studied, which posed potential risks to regional water supply security. In this study, 98 shallow groundwater samples and 8 surface water samples were collected in these two regions. The spatial heterogeneity of arsenic in groundwater and its controlling factors were identified by hydrochemistry and stable isotope analysis. The arsenic contents of shallow groundwater in JBP range from 0.65 to 956.72 $\mu\text{g/L}$ (average 210.78 $\mu\text{g/L}$), and the high arsenic groundwater is mainly distributed in the ancient Yangtze River channel. The arsenic contents of shallow groundwater

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No.41977174); 中国地质调查局二级项目委托项目(No. 2020040010).

作者简介: 李典(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事地下水污染与防治、砷的水文地球化学等方面的研究工作. ORCID: 0000-0001-5826-1797. E-mail: 397290152@qq.com

* **通讯作者:** 邓娅敏, ORCID: 0000-0002-4815-7176. E-mail: yamin.deng@cug.edu.cn

引用格式: 李典, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2021. 长江中游河湖平原浅层地下水中砷空间异质性的同位素指示. 地球科学, 46(12):4492-4502.

in PYP range from 0.09 to 267.45 $\mu\text{g/L}$ (average 11.85 $\mu\text{g/L}$), and the high arsenic groundwater is only distributed in parts of Ganjiang River delta. Stable water isotope composition (δD and $\delta^{18}\text{O}$) of groundwater samples from the JBP is more negative and significantly different from surface water relative to the PYP. Multivariate statistical results of groundwater chemistry data indicate that the differences of provenance and aquifer structure are the key factors affecting arsenic spatial heterogeneity in shallow groundwater in PYP and JBP, the microbially mediated reductive dissolution of arsenic-bearing iron minerals leads to arsenic release in groundwater. Groundwater arsenic in the Jiangbei plain is supposed to be originated from the sediments from ancient Pengli area of Yangtze River provenance. The stable isotopic signatures of hydrogen and oxygen in groundwater indicate that the aquifer environment in JBP is closer and the groundwater circulation and alternation speed is slower compared with the PYP, which is more conducive to arsenic release and enrichment in the groundwater.

Key words: groundwater; arsenic; hydrogen and oxygen stable isotopes; Poyang Lake plain; ancient Pengli Lake; geochemistry.

0 引言

地下水砷污染在全球造成了严重的环境问题,全球有 70 多个国家,超过 1.5 亿人口的饮水安全受到了威胁(Brammer and Ravenscroft, 2009; Podgorski *et al.*, 2017),长期饮用高砷地下水可导致慢性砷中毒以及皮肤癌等疾病(郑天亮等, 2017; Li *et al.*, 2021).高砷地下水主要分布于干旱一半干旱的内陆盆地(如我国的大同盆地、河套平原、银川平原等)和湿润的河流三角洲地区(如孟加拉盆地、湄公河三角洲、红河三角洲、我国的江汉平原和珠江三角洲等)(郭华明等, 2014).近年来陆续有报道发现长江中游河湖平原广泛分布着高砷地下水(Deng *et al.*, 2014; 邓娅敏等, 2015; 鲁宗杰等, 2017),鄱阳湖平原与江北平原(古彭蠡泽)作为长江中游南北两岸典型的河湖平原,其地下水资源丰富,但砷的空间分布规律尚不清楚,区域供水安全存在风险.

河湖平原地下水系统的沉积物物源、含水层结构与长江中游的河湖演化历史密切相关.更新世中期长江河道位于如今长江北部的龙感湖区域,更新世后期长江主体南移至如今长江河道上,江北遗留的古长江河段受扬子准地槽新构造作用的影响,逐渐拓展成湖,并与长江相连,形成彭蠡泽(刘文政, 1996).随着长江、赣江的泥沙堆积,以及人类的围湖造田运动,西汉时期彭蠡泽逐渐与长江分离,并不断萎缩,形成了如今的龙感湖、黄湖以及泊湖(李青, 2012).随着彭蠡泽的萎缩,长江蓄洪能力下降,使得古赣江逐渐向南扩展形成古鄱阳湖,至隋唐时期气候改变,高温多雨,长江径流增大,同时古泉阳平原受构造作用影响长期沉降,古鄱阳湖向南吞没了古泉阳平原,接收五大水系补给,形成了如今的鄱阳湖.

河湖平原含水层中有机质降解促进含砷铁氧

化物的还原性溶解是地下水砷富集的主要过程(Deng *et al.*, 2018),有机质、铁铝氧化物更易被颗粒较细、比表面积大的沉积物所吸附,同时颗粒较细的含水层,地下水流速慢,水岩作用时间长,更有利于砷的富集(Poulton and Canfield, 2005; Smedley and Kinniburgh, 2002).部分河湖平原含水层上覆有较厚的粘土层,上覆的弱透水层使含水层逐渐偏向还原环境,从促进含砷铁氧化物的还原性溶解(Wei *et al.*, 2014).含水层结构影响地下水循环交替和地表水—地下水相互作用强度,进而影响地下水滞留时间和水岩作用程度,对砷的富集也起到重要控制作用(Long *et al.*, 2021).地下水水位波动改变含水层的氧化还原环境,导致沉积物中的砷向地下水迁移(Emerman *et al.*, 2010; 詹沪成等, 2016; Coles and Rohail, 2020).地下水流的冲刷作用导致吸附在铁矿物表面的亚砷酸盐快速解吸,地下水流速越快,解吸作用强度越高(曹海龙, 2019).水动力条件会影响含水层铁矿物还原的产物及砷的固定与释放,如水铁矿在强水动力条件下硫化还原会产生赤铁矿等晶态铁氧化物,而在弱水动力条件的硫化还原形成铁硫化物,二者对砷的捕获能力差异显著(曹海龙, 2019).稳定同位素技术在水文地质领域受到广泛运用,其中氢氧稳定同位素是指示地下水补给来源和运移过程的重要示踪剂(Zhu *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2015),运用氢氧同位素可探寻地下水水化学的演变过程以及污染元素的富集过程(Su *et al.*, 2015).

鄱阳湖平原和江北平原水系众多,地表水和地下水相互作用强烈(Zheng *et al.*, 2021),目前尚未开展系统的高砷地下水分布调查与研究.笔者基于对鄱阳湖平原和江北平原的地下水系统的水质调查和氢氧稳定同位素分析,旨在查明地下水中砷的空间分布特征及影响因素,识别氢氧稳定同位素对地

下水种富集的指示意义,为高砷地下水的防治提供科学依据.

1 研究区概况

鄱阳湖平原与江北平原位于长江中游,鄱阳湖是长江流域最大的通江湖泊,也是我国最大的淡水湖泊(Feng *et al.*, 2020),它承纳赣江、抚河、信江、饶河、修水五大河流的水源,是一个过水型、吞吐型、季节性湖泊(Du *et al.*, 2021).江北平原位于鄱阳湖平原北侧,由古湖泊沉积作用与长江冲积作用共同形成,区内现存湖泊有龙感湖、大官湖以及泊湖.两区域以长江为界,均为亚热带季风气候,年平均气温 $16\sim 19\text{ }^{\circ}\text{C}$,年均降水量 $1\ 400\sim 2\ 400\text{ mm}$ (Liao *et al.*, 2018; Dong *et al.*, 2019).

鄱阳湖四周群山(丘)环绕,中部多为谷地、丘陵及盆地,地势由南向北逐渐降低,构成一个向北开口的箕状盆地的格局.鄱阳湖平原内地层发育较全,除泥盆系下统、中侏罗系和上第三系缺失外,其余各系地层均有出露(Hu *et al.*, 2021).平原北部以前震旦纪的变质岩为主;湖盆一带则多为 $10\sim 30\text{ m}$ 厚的第四纪松散堆积物以及中、新生代红色泥岩、页岩和砂砾岩;平原南部广泛分布前震旦纪板岩、千枚岩等变质岩(杨丽, 2016).鄱阳湖平原主要含水层为全新统砂砾石、更新统砂以及砂砾石组成的孔

隙含水层和基岩裂隙含水层,部分区域含水层上覆 $5\sim 10\text{ m}$ 厚的粘土层.江北平原湖泊较多,地势由西北向东南逐渐降低(Soldatova *et al.*, 2017).江北平原西北部以志留系砂岩、页岩为主;平原南部以全新统砂与砂砾石以及更新统粘土与砂砾石为主.江北平原地下水类型主要为第四系孔隙水,含水层主要由全新统和更新统砂以及砂砾石组成,含水层上覆 $10\sim 30\text{ m}$ 厚的粘土层,粘土层厚度由西向东逐渐降低(图1).

2 样品采集及测试分析

2.1 样品采集及现场测定

课题组于2020年7月在鄱阳湖平原和江北平原内进行了系统的地下水水质调查,其中鄱阳湖平原采集了58个地下水样和7个地表水样,江北平原采集了40个地下水样和1个地表水样.地下水样品采集前先用泵抽水约 10 min 至现场测试指标稳定.用于氢氧同位素测定的水样用 30 mL 的聚乙烯瓶装满不留气泡,其他水样用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,并保存在 30 mL 的聚乙烯瓶中,用于测定阳离子的样品加入浓硝酸酸化至 $\text{pH}<2$.用于阴离子分析的样品过滤后直接分装保存,用于总砷测定的水样加入优级浓盐酸酸化至 $\text{pH}<2$ 后避光保存,用于溶解性有机碳(DOC)测定的水样加入优级纯浓磷酸酸化

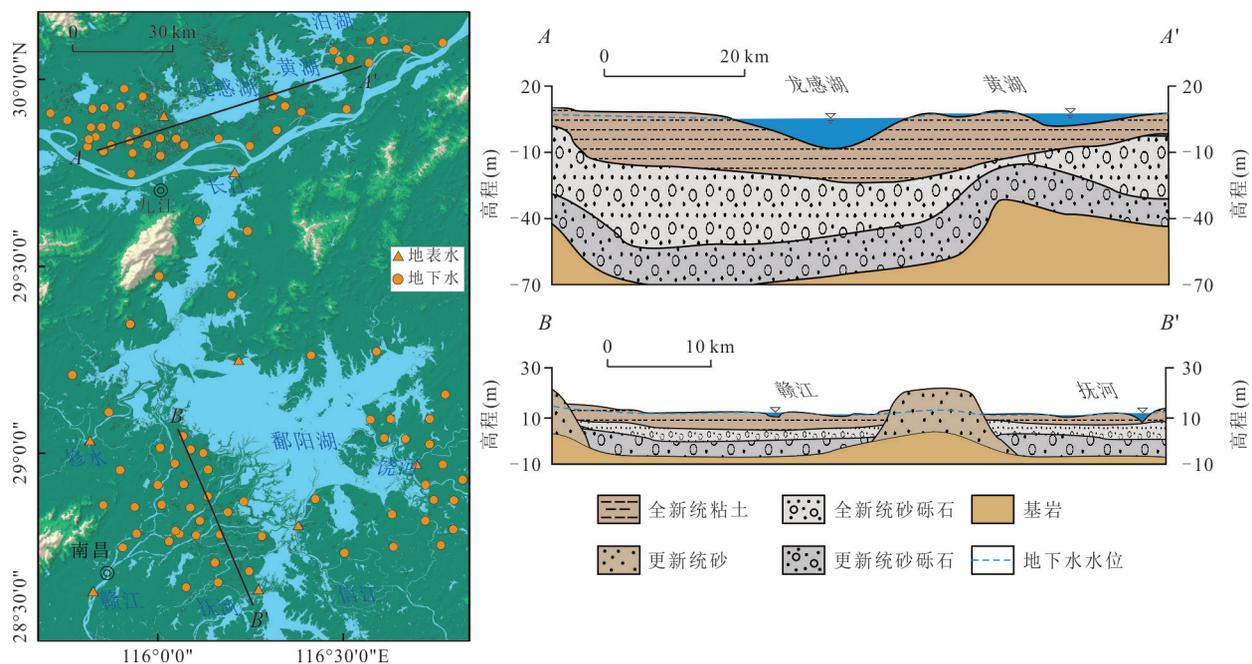


图1 研究区采样点分布及水文地质剖面

Fig.1 Locations of sampling sites and hydrogeological sections in the study area

保存.另取 500 mL 未过滤的水样 24 h 内采用酸碱中和滴定法完成碱度滴定.水温(T)、电导率(EC)、氧化还原电位(Eh)、pH 于现场采用 HACH HQ40D 便携式测定仪测定; $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 Fe^{2+} 和 S^{2-} 浓度于现场采用 HACH 2800 便携式分光光度计测定.

2.2 室内测试

K、Na、Ca、Mg、Fe 等元素使用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES, Thermo ICAP 7600)测定,最低检出浓度为 0.001 mg/L; Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子使用离子色谱仪(ICS-2100)测定,最低检出浓度为 0.01 mg/L,氢、氧同位素组成使用水同位素分析仪(LGR, IWA-45EP)测定,检出限为 0.5‰,上述分析在中国地质大学(武汉)地质调查研究院实验室完成.砷等微量元素含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,检出限为 0.001 $\mu\text{g/L}$,在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室中完成.

3 结果

3.1 地下水水化学特征

研究区地下水主要水化学成分见表 1,江北平原地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 型,鄱阳

湖平原地下水水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}\cdot\text{Mg}$ 、 $\text{Cl-Ca}\cdot\text{Mg}$ 以及 Cl-Na 型水(图 2).江北平原地下水呈中性,pH 为 6.66~7.26(平均值 6.97),而鄱阳湖平原地下水主要呈弱酸性,pH 为 4.70~7.42(均值为 6.06);江北平原地下水 E_c 为 292.00~1148.00 $\mu\text{S/cm}$ (平均值 751.45 $\mu\text{S/cm}$),鄱阳湖平原地下水 E_c 为 55.50~612.00 $\mu\text{S/cm}$ (平均值 246.69 $\mu\text{S/cm}$).江北平原地下水 Eh 为 -174.80~181.20 mV(平均值 -50.31 mV),指示江北平原地下水主要处于还原环境,鄱阳湖平原地下水 Eh 为 -137.00~322.50 mV(平均值 152.39 mV),指示鄱阳湖平原地下水主要处于氧化环境.

江北平原地下水 Fe、Mn 含量普遍较高,含量分别为 0.01~20.30 mg/L(平均值 6.63 mg/L)、0.01~3.48 mg/L(平均值 1.30 mg/L),鄱阳湖平原地下水中 Fe、Mn 含量普遍偏低,但局部地区水中铁锰浓度极高,达 48.08 mg/L、21.21 mg/L;江北平原地下水中 DOC 含量较高为 1.98~16.83 mg/L(平均值 6.57 mg/L),鄱阳湖平原地下水点 DOC 含量为 0.01~4.54 mg/L(平均值 1.53 mg/L).江北平原大部分样品 SO_4^{2-} 含量低于 1 mg/L, NO_3^- 含量低于 5 mg/L,区域东部样品 NO_3^- 以及 SO_4^{2-} 浓度较高可能是由于人类活动污染排放输入.

表 1 鄱阳湖平原及江北平原地下水水化学特征

Table 1 Water chemistry of groundwater from Poyang Lake plain and Jiangbei plain

指标	鄱阳湖平原					江北平原				
	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数
pH	4.70	7.42	6.06	0.61	0.10	6.66	7.26	6.97	0.14	0.02
EC ($\mu\text{S/cm}$)	55.50	612.00	246.69	135.68	0.55	292.00	1148.00	751.45	180.35	0.24
Eh (mV)	-137.00	322.50	152.39	121.91	0.80	-174.80	181.20	-50.31	114.71	-2.28
Fe^{2+} (mg/L)	ND	27.00	2.89	6.59	2.28	ND	14.75	5.03	4.02	0.80
$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)	ND	23.00	1.09	3.29	3.02	0.01	15.60	3.37	3.13	0.93
DOC (mg/L)	ND	4.54	1.53	1.07	0.70	1.98	16.83	6.57	2.69	0.41
Ca (mg/L)	2.19	105.79	23.80	19.75	0.83	38.49	209.91	137.91	40.00	0.29
Na (mg/L)	3.08	47.67	13.45	9.68	0.72	7.28	84.09	19.81	13.27	0.67
Mg (mg/L)	0.95	19.50	6.13	3.98	0.65	14.24	50.50	32.91	9.21	0.28
Cl^- (mg/L)	0.52	147.37	20.28	23.52	1.16	0.92	72.74	12.59	15.86	1.26
NO_3^- (mg/L)	0.01	111.71	19.92	27.09	1.36	0.01	94.64	9.84	21.94	2.23
SO_4^{2-} (mg/L)	0.01	47.71	10.96	13.70	1.25	0.01	79.34	11.49	21.72	1.89
HCO_3^- (mg/L)	9.19	290.91	95.57	69.77	0.73	17.24	862.01	565.30	203.51	0.36
As ($\mu\text{g/L}$)	0.09	267.45	11.85	38.63	3.26	0.65	956.72	210.78	227.64	1.08
Fe (mg/L)	0.01	48.08	5.82	12.98	2.23	0.01	20.30	6.63	5.57	0.84
Mn (mg/L)	0.01	21.21	1.34	3.08	2.30	0.01	3.48	0.47	0.61	1.30

注:ND.表示低于检出限.

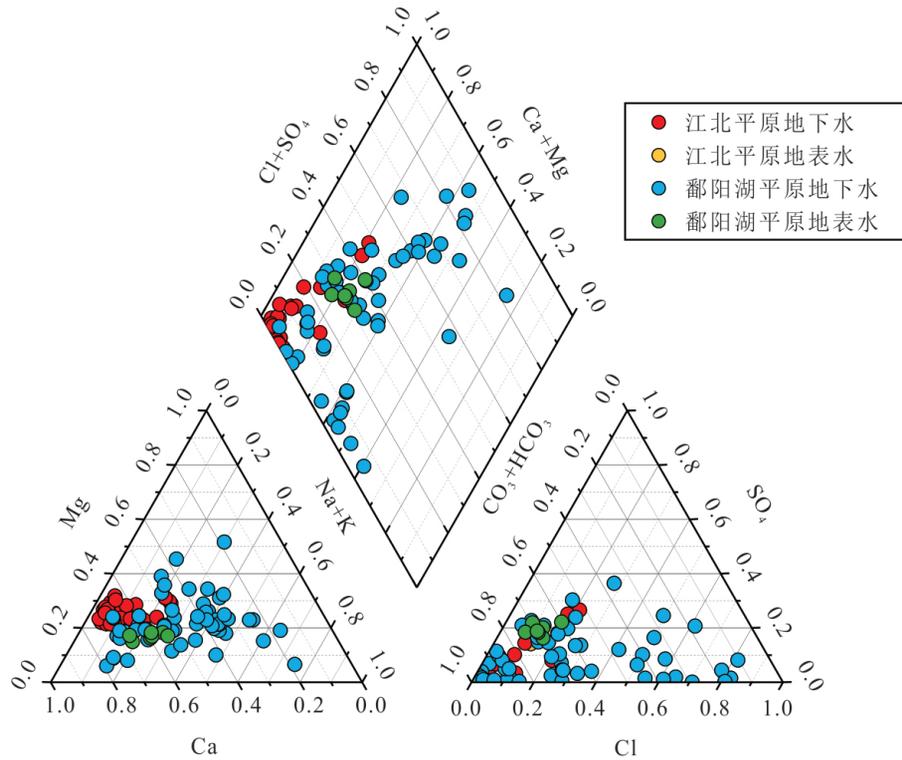


图2 研究区地表水—地下水 Piper 三线图

Fig.2 Piper diagram of groundwater and surface water samples of both PYP and JBP

3.2 地下水氢氧同位素组成特征

江北平原地下水 δD 与 $\delta^{18}O$ 的值分别为 $-48.3\text{‰} \sim -28.7\text{‰}$ (平均值 -33.1‰)、 $-7.6\text{‰} \sim -6.4\text{‰}$ (平均值 -5.7‰)；鄱阳湖平原地下水 δD 与 $\delta^{18}O$ 的值分别为 $-50.4\text{‰} \sim -25.2\text{‰}$ (平均值 -33.1‰)、 $-7.7\text{‰} \sim -3.7\text{‰}$ (平均值 -5.7‰) (图3). 江北平原与鄱阳湖平原大气降水线为 $\delta D = 7.16\text{‰} \delta^{18}O + 8.88\text{‰}$ (杨丽, 2016), 鄱阳湖平原与江北平原地下水以及地表水 (詹泸成, 2016) 均位于当地大气降水线附近, 表明研究区地下水与地表水均来源于大气降水.

3.3 高砷地下水分布特征

江北平原地下水砷含量为 $0.65 \sim 956.72 \mu\text{g/L}$ (平均值 $210.78 \mu\text{g/L}$), 浓度超过 $10 \mu\text{g/L}$ 的水样占 75%, 江北平原高砷地下水主要富集于长江古河道及长江河曲附近 (图4), 这表明江北平原高砷地下水的形成与长江的物源密切相关. 江北平原东部的地下水中砷含量较低, 其原因可能是地下水埋藏深较浅, 含水层处于氧化环境 ($Eh > 90 \text{ mV}$), 不利于沉积物中砷的释放. 鄱阳湖平原地下水砷含量为 $0.09 \sim 267.45 \mu\text{g/L}$ (平均值 $11.85 \mu\text{g/L}$), 浓度超过 $10 \mu\text{g/L}$ (WHO 饮用水标准限定值) 的水样仅占 17%, 少量高值点 ($As > 50 \mu\text{g/L}$) 主要集中于赣江

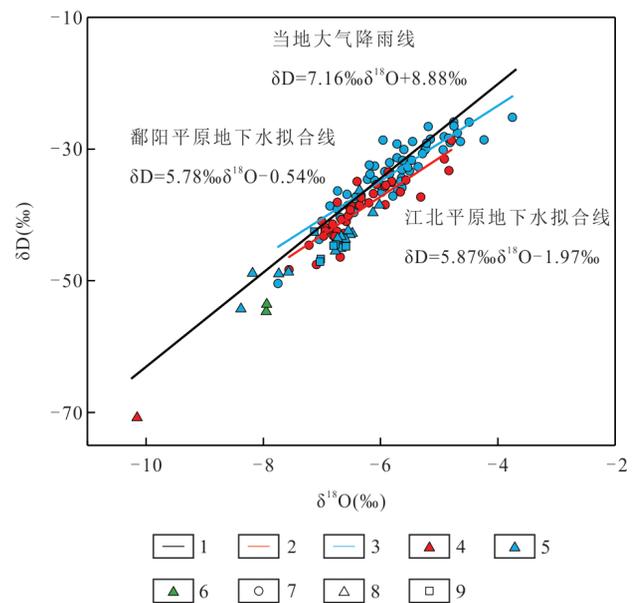


图3 研究区地表水—地下水稳定氢氧同位素关系

Fig.3 The relationships between stable hydrogen and oxygen isotopes in groundwater and surface water samples of both PYP and JBP

1. 当地大气降雨线; 2. 江北平原地下水拟合线; 3. 鄱阳湖平原地下水拟合线; 4. 江北平原; 5. 鄱阳湖平原; 6. 长江; 7. 地下水; 8. 河流; 9. 湖水

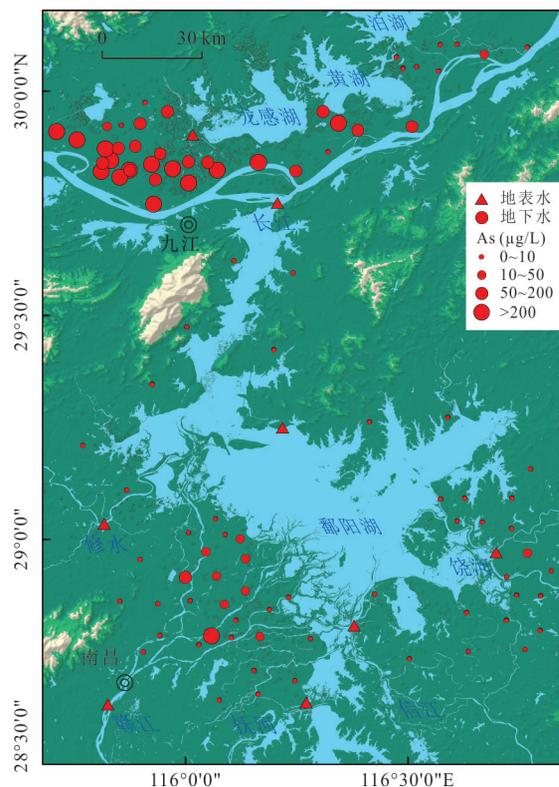


图 4 研究区地下水中砷的浓度分布

Fig.4 Distribution of As concentration in water samples of both PYP and JBP

三角洲局部区域。

4 讨论

4.1 影响江北平原和鄱阳湖平原地下水水质的主控水文地球化学过程

江北平原含水层主要由细砂及砂砾石组成,含水层物源主要来自长江,其上游的江汉平原是长江中游典型的高砷地下水分布区域,江北平原含水层上覆有稳定的 10~30 m 粘土层,易形成强还原环境,因此江北平原高砷地下水具有低 Eh、高 Fe、高 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的特征(表 1),高砷地下水的赋存环境及地下水中砷的富集机制与江汉平原类似。

鄱阳湖平原主要含水层为第四纪松散砂质沉积物组成的孔隙含水层,平原区含水层物源主要来自赣江、抚河、信江、饶河、修水五条河流,鄱阳湖平原地下水埋深较浅,孔隙含水层水位埋深 0.5~7.0 m(杨丽,2016),含水层普遍为氧化环境,赣江三角洲孔隙含水层部分区域上覆厚度不一的粘土层,可形成局部的还原环境。鄱阳湖平原处于同等还原环境的地下水中的 As 含量相比江北平原地下水 As

含量低得多,指示来自长江物源沉积物中的砷含量更高。

为查明研究区地下水的主控水化学过程和主要阴阳离子及地下水原生劣质组分的来源,笔者对研究区地下水水化数据进行了主成分分析(PCA),并根据数据属性进行分组从而确定影响地下水化学的控制因素。本文选取 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、As、Fe 作为变量进行因子分析,为了减少较小显著性变量的影响,应用最大方差旋转法便于解释输出结果,结果如表 2 所示。

江北平原地下水因子荷载图(图 5)解释了数据集总方差的 66.9%,因子荷载值是水文地球化学参数在相应轴上的投影值,主成分 1(PC1)的主要荷载变量包括 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、Fe、As,均为氧化还原敏感成分,因此 PC1 代表氧化还原环境;主成分 2(PC2)的主要荷载变量包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Na^+ ,主要来自碳酸盐岩(方解石和白云石)的溶解和离子交换过程,因此 PC2 代表水岩相互作用。江北平原地下水水化学特征主要受氧化还原环境(贡献率 43.5%)影响。

鄱阳湖平原地下水因子荷载图解释了数据集总方差的 61.8%,PC1 的主要荷载变量包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- ,PC1 代表水岩相互作用;PC2 的主要荷载变量包括 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、Fe、As,因此 PC2 代表氧化还原环境,鄱阳湖平原地下水水化特征主要受水岩相互作用(贡献率 34.7%)影响。

4.2 地下水砷的富集过程

多元统计结果显示,江北平原地下水砷的富集主要受氧化还原环境控制,在还原环境中,铁氧化物矿物的还原性溶解被认为是砷富集的主要因素(Wang *et al.*, 2016)。在含水介质中,铁氧化物矿物对砷的吸附起主要作用,被认为是地下水系统中砷的主要载体(郭华明等,2014)。江北平原砷与铁呈同步富集的趋势,同时高砷地下水点的 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 含量均很低,指示在还原条件下,含砷铁矿物的还原性溶解可能是江北平原地下水砷的主要富集过程;鄱阳湖平原局部高砷点同样具有高 Fe、低 NO_3^- 、低 SO_4^{2-} 的特征,表明鄱阳湖平原地下水砷含量受铁氧化物矿物的还原性溶解控制,但鄱阳湖平原含水层物源来自赣江、抚河等五大河流,且含水层氧化还原环境偏正,因此砷含量相对江北平原较低。

表 2 鄱阳湖平原及江北平原地下水因子贡献率

Table 2 Contribution ratios of groundwater factors from PYP and JBP

指标	江北平原			鄱阳湖平原				
	主因子方差	PC1	PC2	PC3	主因子方差	PC1	PC2	PC3
Ca	0.890	0.613	0.687	-0.204	0.827	0.817	-0.147	-0.372
Mg	0.871	0.508	0.776	0.100	0.613	0.690	-0.188	-0.318
Na	0.770	-0.431	0.712	0.277	0.816	0.580	-0.609	0.331
HCO ₃ ⁻	0.772	-0.651	0.444	0.388	0.841	0.647	-0.174	0.626
Cl ⁻	0.917	0.700	0.593	-0.277	0.886	0.779	0.299	-0.436
SO ₄ ²⁻	0.628	-0.780	0.102	0.097	0.828	0.266	-0.655	0.573
NO ₃ ⁻	0.821	-0.869	0.220	0.130	0.700	0.541	-0.512	-0.382
As	0.578	0.639	-0.243	0.333	0.766	0.494	0.692	0.207
Fe	0.741	0.717	-0.305	0.365	0.774	0.426	0.705	0.310
NH ₄ -N	0.709	0.576	0.018	0.613	0.707	0.416	0.701	0.206
贡献率(%)		43.529	23.414	10.021		34.692	27.060	15.846
累计贡献率(%)		43.529	66.943	76.964		34.692	61.752	77.598

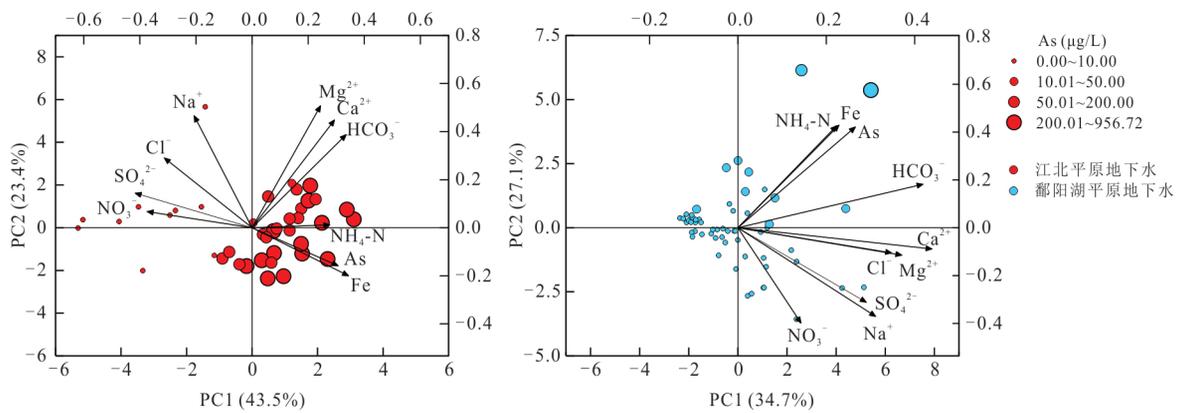


图 5 研究区地下水主成分荷载

Fig.5 Principal component load of groundwater samples of both PYP and JBP

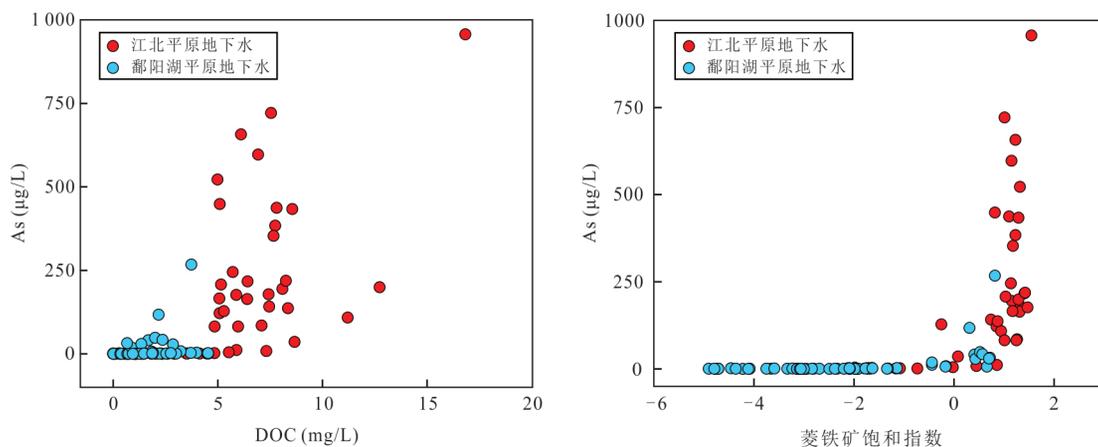


图 6 研究区地下水中 As 与 DOC、菱铁矿饱和度指数的关系

Fig.6 The plots of As concentrations and DOC concentrations and siderite saturation index in groundwater

众多研究表明,在含水层系统中铁氧化物矿物的还原性溶解过程中,微生物活动对砷的释放起到

了关键作用(Deng *et al.*, 2014). 微生物可以利用有机质作为电子供体,直接将 As(V)还原为 As(III),

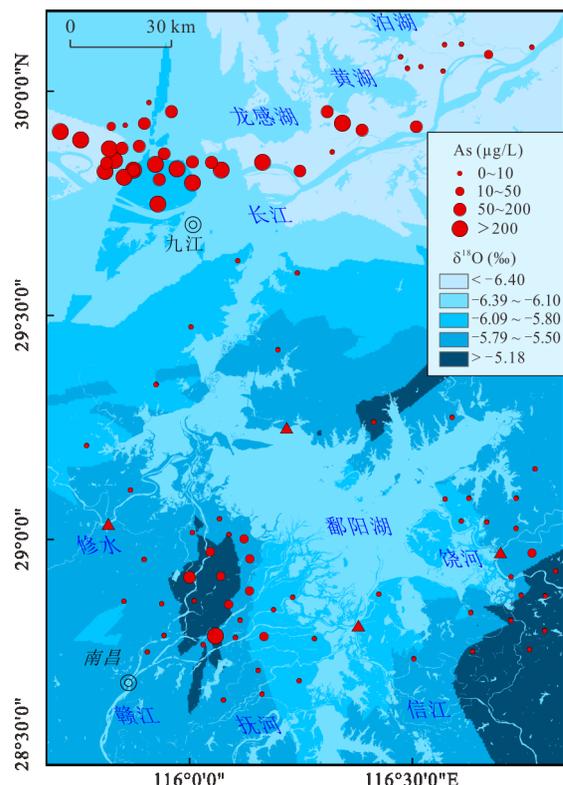


图 7 研究区地下水 ^{18}O 同位素区域分布

Fig.7 The distribution of groundwater ^{18}O values both in PYP and JBP

导致砷的释放或生产中间产物促进铁氧化物溶解 (Wang *et al.*, 2016). 研究区高砷地下水中的 DOC 含量均较高 (图 6), 含氮有机质的降解过程会产生大量 $\text{NH}_4\text{-N}$, 这与江北平原高砷地下水高 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的特征相符. 通过 PHREEQC 计算地下水中菱铁矿 (FeCO_3) 的饱和指数发现, 当菱铁矿饱和指数 (SI) >0 时, 砷含量与 SI 存在同步增长的趋势, 表明微生物降解有机质导致含砷铁矿物的还原性溶解的过程中产生 HCO_3^- , 同时重碳酸盐还可活化沉积物中的砷, 或替换矿物表面的砷, 使砷进入地下水 (Shakya and Ghosh, 2021). 后续研究可针对具体的有机质类型和分子组成特征开展室内模拟研究, 探寻含水层系统中微生物介导下特定类别有机质的降解过程对砷富集的影响机制.

4.3 氢氧同位素指示的地下水水动力过程对砷富集的影响

除含水层物源和氧化还原环境控制外, 地下水中的砷的富集还受水动力条件影响, 为查明研究区的地下水水循环条件对砷富集的影响, 绘制了研究区地下水 ^{18}O 同位素等值线分布图 (图 7). 江北平原地下水 ^{18}O 的值为 $-7.6\sim-4.8\text{‰}$ (平均值 -6.4‰),

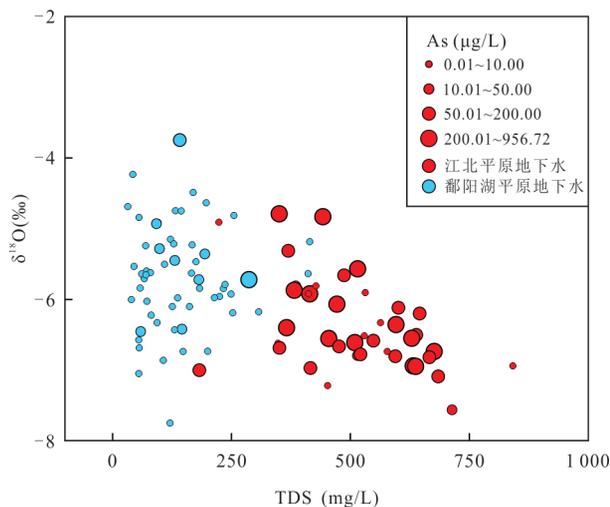


图 8 研究区地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 与 TDS 关系

Fig. 8 Relationship between total dissolved solids and $\delta^{18}\text{O}$ of water samples

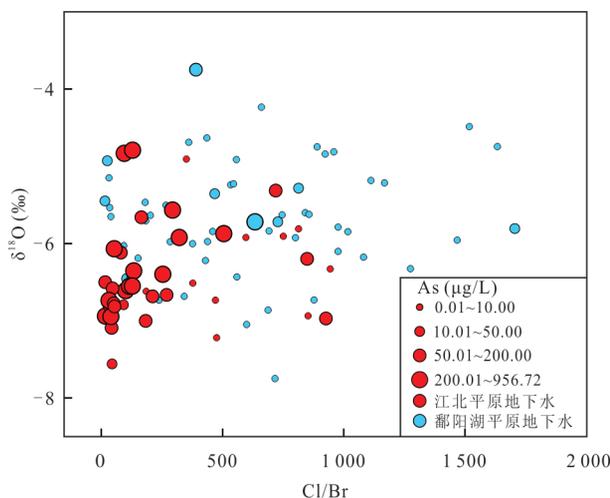


图 9 研究区地下水 ^{18}O 与 Cl/Br 关系

Fig. 9 Relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and Cl/Br of groundwater in study area

平原西部相较东部更加富集 ^{18}O ; 鄱阳湖平原地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 的值为 $-7.7\sim-3.7\text{‰}$ (平均值 -5.7‰), 呈从北往南逐渐富集的趋势.

江北平原地下水和地表水 δD 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异相较鄱阳湖平原更大, 表明江北平原地下水与地表水的水力联系较弱, 地下水的赋存环境相较更封闭, 含水层更容易成为还原环境, 有利于沉积物中 As 的释放. 偏负的 δD 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值指示江北平原地下水蒸发作用较弱, 地下水交替速度缓慢, 水动力条件更弱, 地下水溶滤作用更强, 因此江北平原地下水 TDS (平均值 509.98 mg/L) 明显高于鄱阳湖平原地下水 TDS (平均值 147.40 mg/L) (图 8). 据《长江中

游鄱阳湖及江西江段水患区环境地质调查评价报告》,江北平原含水层主要由砂及砂砾组成,渗透系数为 1.99~21.60 m/d,单位涌水量为 0.131~6.191 L/S·m;鄱阳湖滨湖平原区含水层主要由粘土及砂组成,渗透系数为 10.50~249.75 m/d,单位涌水量为 1.71~16.87 L/S·m,表明江北平原含水层相比于鄱阳湖平原富水性更差,地下水流速更慢,更有利于砷的富集。

Cl 和 Br 在天然地下水具有保守性和强溶解性,稀释、蒸发和蒸腾等一系列物理变化可以改变 Cl 和 Br 的绝对浓度,但不能改变地下水的 Cl/Br 质量比 (McArthur *et al.*, 2012)。鄱阳湖平原地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 值较高,且与地表河流以及湖水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值更为接近,表明鄱阳湖平原地下水的蒸发作用较为强烈,含水层系统更为开放,水循环过程更加活跃,较高的 Cl/Br 比值指示鄱阳湖平原地下水可能受到了含氯污染物的输入,印证了氢氧同位素所指示的信息 (图 9)。江北平原 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低,且与地表河流以及湖水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值差距较大,表明江北平原含水层系统更为封闭,高砷地下水中的 Cl/Br 值普遍较低,指示在封闭的还原条件下,江北平原含水层中有机质的降解是促进地下水砷的富集的重要过程 (McArthur *et al.*, 2012)。

5 结论

(1) 江北平原地下水水化学类型主要为 HCO_3^- -Ca·Mg 型水,pH 值为中性,氧化还原电位偏负,地下水水化学特征主要受氧化还原环境影响;鄱阳湖平原地下水水化学类型主要为 HCO_3^- -Ca·Mg、Cl-Ca·Mg 以及 Cl-Na 型水,pH 值偏酸性,氧化还原电位偏正,地下水水化学主要受硅酸盐、碳酸岩溶解等水岩相互作用控制。

(2) 江北平原地下水 As 含量为 0.65~956.72 $\mu\text{g/L}$ (平均值 210.78 $\mu\text{g/L}$),高砷地下水集中于长江古河道,鄱阳湖平原地下水 As 含量为 0.09~267.45 $\mu\text{g/L}$ (平均值 11.85 $\mu\text{g/L}$),局部高砷地下水仅分布于赣江三角洲部分区域。

(3) 还原环境下微生物介导的有机质降解导致含砷铁氧化物矿物的还原性溶解是导致区域地下水中砷富集的主要过程;物源和含水层结构差异是影响鄱阳湖平原和江北平原砷空间分布异质性的关键因素。

(4) 鄱阳湖平原与江北平原氢氧稳定同位素差

异显著,江北平原地下水和地表水中的 δD 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值差异相较鄱阳湖平原更大,且江北平原地下水氧同位素更偏负,TDS 更高,Cl/Br 比值更低指示江北平原地下水与地表水的水力联系较弱,受人类活动污染输入较小,地下水赋存环境相较更封闭,蒸发作用较弱,地下水交替速度缓慢,更有利于地下水中砷的富集。

References

- Brammer, H., Ravenscroft, P., 2009. Arsenic in Groundwater: A Threat to Sustainable Agriculture in South and South-East Asia. *Environment International*, 35(3): 647–654. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.004>
- Cao, H.L., 2019. The Effect of Hydrodynamic Conditions on Sulfidization of Arsenic-Bearing Ferrihydrite and the Fate of Arsenic (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Coles, C.A., Rohail, D., 2020. Effect of Aeration, Iron and Arsenic Concentrations, and Groundwater Matrix on Arsenic Removal Using Laboratory Sand Filtration. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(11): 4051–4064. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00671-7>
- Deng, T.L., Wu, Y., Yu, X.P., et al., 2014. Seasonal Variations of Arsenic at the Sediment-Water Interface of Poyang Lake, China. *Applied Geochemistry*, 47: 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.002>
- Deng, Y.M., Wang, Y.X., Li, H.J., et al., 2015. Seasonal Variation of Arsenic Speciation in Shallow Groundwater from Endemic Arsenicosis Area in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 40(11): 1876–1886 (in Chinese with English abstract).
- Deng, Y.M., Zheng, T.L., Wang, Y.X., et al., 2018. Effect of Microbially Mediated Iron Mineral Transformation on Temporal Variation of Arsenic in the Pleistocene Aquifers of the Central Yangtze River Basin. *Science of the Total Environment*, 619–620: 1247–1258. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.166>
- Dong, Y.H., Li, J.L., Sun, Z.X., et al., 2019. Bacterial Diversity and Community Structure in Nitrate-Contaminated Shallow Groundwater in the Poyang Lake Basin, China. *E3S Web of Conferences*, 98: 01012. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199801012>
- Du, H.Y., Wang, H.X., Chi, Z.L., et al., 2021. Burst of Hydroxyl Radicals in Sediments Derived by Flooding/Drought Transformation Process in Lake Poyang, China. *Science of the Total Environment*, 772: 145059. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145059>

- Emerman, S.H., Prasai, T., Anderson, R.B., et al., 2010. Arsenic Contamination of Groundwater in the Kathmandu Valley, Nepal, as a Consequence of Rapid Erosion. *Journal of Nepal Geological Society*, 40:49–60. <https://doi.org/10.3126/jngs.v40i0.23595>
- Feng, W.J., Mariotte, P., Xu, L.G., et al., 2020. Seasonal Variability of Groundwater Level Effects on the Growth of *Carex Cinerascens* in Lake Wetlands. *Ecology and Evolution*, 10(1): 517–526. <https://doi.org/10.1002/ece3.5926>
- Guo, H.M., Ni, P., Jia, Y.F., et al., 2014. Types, Chemical Characteristics and Genesis of Geogenic High-Arsenic Groundwater in the World. *Earth Science Frontiers*, 21(4):1–12(in Chinese with English abstract).
- Hu, C.L., Zhang, Y.F., Jiang, Z.X., et al., 2021. Development of Large-Scale Sand Bodies in a Fault-Bounded Lake Basin: Pleistocene-Holocene Poyang Lake, Southern China. *Journal of Paleolimnology*, 65(4):407–428. <https://doi.org/10.1007/s10933-021-00179-9>
- Huang, S.B., Han, Z.T., Zhao, L., et al., 2015. Hydrochemistry Indicating Groundwater Contamination and the Potential Fate of Chlorohydrocarbons in Combined Polluted Groundwater: A Case Study at a Contamination Site in North China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94(5): 589–597. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1513-9>
- Li, Q., 2012. Poyang Lake and Economy of Jiangxi in History (Dissertation). Jiangxi Normal University, Nanchang(in Chinese with English abstract).
- Li, Y., Bi, Y.H., Mi, W.J., et al., 2021. Land-Use Change Caused by Anthropogenic Activities Increase Fluoride and Arsenic Pollution in Groundwater and Human Health Risk. *Journal of Hazardous Materials*, 406: 124337. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124337>
- Liao, F., Wang, G.C., Shi, Z.M., et al., 2018. Distributions, Sources, and Species of Heavy Metals/Trace Elements in Shallow Groundwater around the Poyang Lake, East China. *Exposure and Health*, 10(4): 211–227. <https://doi.org/10.1007/s12403-017-0256-8>
- Liu, W.Z., 1996. Penglize and Poyang Lake. *Journal of Nanchang University (Social Science)*, 27(2):63–64(in Chinese).
- Long, X.T., Liu, F., Zhou, X., et al., 2021. Estimation of Spatial Distribution and Health Risk by Arsenic and Heavy Metals in Shallow Groundwater around Dongting Lake Plain Using GIS Mapping. *Chemosphere*, 269: 128698. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128698>
- Lu, Z.J., Deng, Y.M., Du, Y., et al., 2017. EEMs Characteristics of Dissolved Organic Matter and Their Implication in High Arsenic Groundwater of Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 771–782(in Chinese with English abstract).
- McArthur, J.M., Sikdar, P.K., Hoque, M.A., et al., 2012. Waste-Water Impacts on Groundwater: Cl/Br Ratios and Implications for Arsenic Pollution of Groundwater in the Bengal Basin and Red River Basin. Vietnam. *Science of the Total Environment*, 437: 390–402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.068>
- Podgorski, J.E., Eqani, S.A.M.A.S., Khanam, T., et al., 2017. Extensive Arsenic Contamination in High-pH Unconfined Aquifers in the Indus Valley. *Science Advances*, 3(8):e1700935. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700935>
- Poulton, S.W., Canfield, D.E., 2005. Development of a Sequential Extraction Procedure for Iron: Implications for Iron Partitioning in Continentally Derived Particulates. *Chemical Geology*, 214(3/4):209–221. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.09.003>
- Saha, N., Rahman, S., 2020. Groundwater Hydrogeochemistry and Probabilistic Health Risk Assessment through Exposure to Arsenic-Contaminated Groundwater of Meghna Floodplain, Central-East Bangladesh. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 206: 111349. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111349>
- Shakya, A.K., Ghosh, P.K., 2021. Biological Attenuation of Arsenic and Nitrate in a Suspended Growth Denitrifying-Sulphidogenic Bioreactor and Stability Check of Arsenic-Laden Biosolids. *Environmental Technology*, 42(11): 1723–1733. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1680737>
- 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. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(02)00018-5)
- Soldatova, E., Guseva, N., Sun, Z.X., et al., 2017. Sources and Behaviour of Nitrogen Compounds in the Shallow Groundwater of Agricultural Areas (Poyang Lake Basin, China). *Journal of Contaminant Hydrology*, 202:59–69. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.05.002>
- Su, C.L., Wang, Y.X., Xie, X.J., et al., 2015. An Isotope Hydrochemical Approach to Understand Fluoride Release into Groundwaters of the Datong Basin, Northern China. *Environmental Science Processes & Impacts*, 17(4):791–801. <https://doi.org/10.1039/c4em00584h>
- Wang, J.W., Zhang, C.X., Pan, Z.Z., et al., 2016. Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Jiangnan Plain Groundwater. *China*

- Environmental Science*, 36(10):3089–3098(in Chinese).
- Wei, Y.H., Zhang, J.Y., Zhang, D.W., et al., 2014. Metal Concentrations in Various Fish Organs of Different Fish Species from Poyang Lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104: 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.03.001>
- Yang, L., 2016. Study on the Geochemical Characteristics of Shallow Groundwater in the Poyang Lake Basin (Dissertation). East China Institute of Technology, Fuzhou(in Chinese with English abstract).
- Zhan, L.C., Chen, J.S., Huang, D.W., et al., 2016. Stable Isotope Characteristics in the Poyang Lake Region at Jiujiang Section of the Yangtze River in Different Seasons. *Journal of Hydraulic Engineering*, 47(11): 1380–1388(in Chinese with English abstract).
- Zheng, L.L., Wang, X.L., Li, D.H., et al., 2021. Spatial Heterogeneity of Vegetation Extent and the Response to Water Level Fluctuations and Micro-Topography in Poyang Lake, China. *Ecological Indicators*, 124: 107420. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107420>
- Zheng, T.L., Deng, Y.M., Lu, Z.J., et al., 2017. Geochemistry and Implications of Rare Earth Elements in Arsenic-Affected Shallow Aquifer from Jiangnan Plain, Central China. *Earth Science*, 42(5): 693–706(in Chinese with English abstract).
- Zhu, G.F., Li, Z.Z., Su, Y.H., et al., 2007. Hydrogeochemical and Isotope Evidence of Groundwater Evolution and Recharge in Minqin Basin, Northwest China. *Journal of Hydrology*, 333(2–4): 239–251. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.08.013>

附中文参考文献

- 曹海龙, 2019. 水动力条件对含砷水铁矿硫化反应的影响研究(硕士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 邓娅敏, 王焰新, 李慧娟, 等, 2015. 江汉平原砷中毒病区地下水砷形态季节性变化特征. *地球科学*, 40(11): 1876–1886.
- 郭华明, 倪萍, 贾永锋, 等, 2014. 原生高砷地下水的类型、化学特征及成因. *地学前缘*, 21(4): 1–12.
- 李青, 2012. 历史上的鄱阳湖与江西经济(硕士学位论文). 南昌: 江西师范大学.
- 刘文政, 1996. 彭蠡泽与鄱阳湖考. *南昌大学学报(社会科学版)*, 27(2): 63–64.
- 鲁宗杰, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2017. 江汉平原高砷地下水中 DOM 三维荧光特征及其指示意义. *地球科学*, 42(5): 771–782.
- 杨丽, 2016. 环鄱阳湖流域浅层地下水水文地球化学特征研究(硕士学位论文). 抚州: 东华理工大学.
- 詹沪成, 陈建生, 黄德文, 等, 2016. 长江干流九江段与鄱阳湖不同季节的同位素特征. *水利学报*, 47(11): 1380–1388.
- 郑天亮, 邓娅敏, 鲁宗杰, 等, 2017. 江汉平原浅层含砷地下水稀土元素特征及其指示意义. *地球科学*, 42(5): 693–706.