

https://doi.org/10.3799/dqkx.2024.121



# 江汉平原地下水中甲基砷的富集过程： 碳同位素与溶解性有机质三维荧光光谱的指示

袁晓芳<sup>1</sup>, 李林倩<sup>1</sup>, 张彦鹏<sup>2</sup>, 邓娅敏<sup>2,3,1\*</sup>

1. 中国地质大学地质调查研究院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北武汉 430205

3. 地下水质与健康教育部重点实验室, 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430078

**摘要:** 高砷地下水造成的砷中毒对人体健康产生巨大威胁, 砷甲基化过程可将毒性更高的无机砷转化为毒性低的甲基砷, 在一定程度上可以降低砷的环境风险从而减轻对人体的毒害, 有望成为调控地下水砷污染问题的有效途径. 然而目前高砷地下水的研究主要侧重于无机砷的迁移转化, 对于甲基砷富集的关键过程与控制因素研究还十分有限. 本研究选取江汉平原长江与汉江沿岸的浅层地下水开展无机碳同位素示踪与溶解性有机质三维荧光光谱分析, 解析江汉平原地下水中控制甲基砷富集的有机质降解途径, 识别关键生物地球化学过程. 研究发现江汉平原的甲基砷浓度范围为  $< 0.01 \sim 444 \mu\text{g/L}$  (平均值为  $30 \mu\text{g/L}$ ), 长江沿岸和汉江沿岸地下水甲基砷的富集主控过程有明显差异: 长江沿岸地下水中, 以高分子量芳香族有机化合物降解驱动的产甲烷过程为主导, 促进砷的生物甲基化过程; 此外, 伴随有机质发酵的硫酸盐还原过程也可导致地下水中甲基砷的富集. 汉江沿岸地下水中, 以小分子活性有机质发酵过程为主导, 促进了砷生物甲基化过程.

**关键词:** 甲基砷; 地下水; 碳; 同位素; 三维荧光光谱; 江汉平原; 水文地质.

中图分类号: P64

文章编号: 1000-2383(2024)11-3917-13

收稿日期: 2024-10-29

## Methylated Arsenic Enrichment in Groundwater of Jiangnan Plain: Insights from Carbon Isotope and DOM EEMs Analysis

Yuan Xiaofang<sup>1</sup>, Li Linqian<sup>1</sup>, Zhang Yanpeng<sup>2</sup>, Deng Yamin<sup>2,3,1\*</sup>

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

2. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China

3. MOE Key Laboratory of Groundwater Quality and Health, School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

**Abstract:** Arsenic poisoning caused by high-arsenic groundwater represents a significant threat to human health. The arsenic methylation process, which converts highly toxic inorganic arsenic into less toxic methylated arsenic species, has the potential to mitigate the environmental risk of arsenic contamination and reduce its toxicity to humans. This process may provide an effective approach to managing arsenic pollution in groundwater. However, current research predominantly focuses on the

**基金项目:** 国家重点研发计划“变革性技术关键科学问题”重点专项“劣质地下水改良的原位调控理论与技术研究”(No.2021YFA0715900).

**作者简介:** 袁晓芳 (1995—), 女, 博士研究生, 主要从事地下水污染与防治、地下水系统中砷的生物甲基化过程等方面的研究工作. E-mail: xf.yuan@cug.edu.cn

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

**引用格式:** 袁晓芳, 李林倩, 张彦鹏, 邓娅敏, 2024. 江汉平原地下水中甲基砷的富集过程: 碳同位素与溶解性有机质三维荧光光谱的指示. 地球科学, 49(11): 3917-3929.

**Citation:** Yuan Xiaofang, Li Linqian, Zhang Yanpeng, Deng Yamin, 2024. Methylated Arsenic Enrichment in Groundwater of Jiangnan Plain: Insights from Carbon Isotope and DOM EEMs Analysis. *Earth Science*, 49(11): 3917-3929.

migration of inorganic arsenic, with limited understanding of the key processes and controlling factors that govern the enrichment of methylated arsenic. In this study, it analyzed shallow groundwater from the Jiangnan plain, located along the Yangtze and Han rivers, using inorganic carbon isotope tracing and EEMs of dissolved organic matter. The aim of this study is to elucidate the organic matter degradation pathways that regulate the enrichment of methylated arsenic and to identify the key biogeochemical processes involved. It found that methylated arsenic concentrations in the Jiangnan plain ranged from  $<0.01$  to  $444 \mu\text{g/L}$ , with an average concentration of  $30 \mu\text{g/L}$ . The processes controlling methylated arsenic enrichment differed significantly between groundwater from the Yangtze River and the Han River. Along the Yangtze River, the degradation of high-molecular-weight aromatic organic compounds drives methanogenesis, which in turn promotes arsenic biomethylation and the subsequent enrichment of methylated arsenic in groundwater. Additionally, the sulfate reduction process, associated with the fermentation of organic matter, also supports arsenic biomethylation. In contrast, in the Han River region, the arsenic biomethylation process is primarily driven by the fermentation of small-molecule reactive organic matter.

**Key words:** groundwater; methylated arsenic; carbon; isotopes; three-dimensional excitation-emission matrix spectroscopy; Jiangnan plain; hydrogeology.

## 0 引言

原生高砷地下水引起的地方性砷中毒是世界性的环境地质问题,直接危害人体健康.全球有 70 多个国家和地区超过 1.5 亿人饮水安全受到砷污染地下水的威胁 (Brammer and Ravenscroft, 2009; Stuckey *et al.*, 2016),长期饮用高砷地下水会导致人体皮肤角质化、色素异常、内脏癌等慢性砷中毒疾病,也会引起心血管疾病以及阻碍儿童大脑发育 (Fendorf *et al.*, 2010),因此,科学认识降低砷环境风险和健康毒害的主要过程,探索调控地下水砷污染的有效途径尤为重要.

已有研究表明,不同的砷形态其毒性和生物有效性差异显著,其中甲基砷酸盐的毒性远低于无机砷 (Styblo *et al.*, 2000).砷甲基化过程作为地下水系统中砷的地球化学循环中的重要一环,将毒性更高的无机砷转化为毒性低的甲基砷,在一定程度上可以降低砷的环境风险从而减轻对人体的毒害,有望成为调控地下水砷污染问题的有效途径.然而以往对于高砷地下水成因机理的研究主要集中在无机砷即 As(V) 与 As(III) 之间的迁移转化 (Gan *et al.*, 2014; Schaefer *et al.*, 2017; Deng *et al.*, 2018),由于地下水中有砷浓度相对较低,对于无机砷转化为有机砷(即砷的甲基化)过程研究仍有限 (Maguffin *et al.*, 2015).因此,探究地下水中甲基砷富集的过程与控制因素,对降低地下水砷环境风险具有重要意义.

砷的甲基化过程在自然界中普遍存在,目前对湿地和水稻田系统中的砷甲基化过程的研究较多.通常认为微生物参与的 C-Fe-S 循环过程是砷甲基

化的关键过程 (Zhao *et al.*, 2013).部分硫酸盐还原菌 (SRB) 携带砷甲基化功能基因可直接促进甲基砷的形成 (Zhao *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2021),硫酸盐还原过程的产物硫化物可作为活性腺苷甲硫氨酸的重要基质,该物质在参与调控砷甲基化过程中发挥着重要作用 (Stolz *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2014).而硫酸盐还原与铁还原过程同时发生有利于黄铁矿的生成,通过吸附、共沉淀固定砷从而减少砷甲基化的底物 (Kocar *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2018).有机质作为微生物主要的碳源与能量来源可提高具有砷甲基化功能基因的微生物丰度与活性,同时在氧化还原反应中提供电子,控制与砷甲基化耦合的生物地球化学过程 (Wang *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2020).因此,解析地下水中控制砷甲基化过程的有机质光谱特征及降解途径有助于深入揭示砷甲基化的生物地球化学过程.溶解性无机碳同位素可用于揭示地下水中有有机质的微生物降解过程 (Kump and Arthur, 1999),而三维荧光光谱分析技术能较好地提取水体中溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 的组成及来源等信息,二者结合可为揭示地下水中甲基砷富集的生物地球化学过程提供重要证据.

江汉平原是我国典型的高砷地下水分布区,冲湖积平原沉积环境中普遍含有丰富的有机质 (袁晓芳等, 2020),有机质如何影响地下水中甲基砷的分布与富集,目前尚未开展过系统研究.本文采集长江和汉江沿岸的浅层承压水,开展地下水水化学、无机碳同位素、溶解性有机质三维荧光光谱分析,旨在识别控制地下水中甲基砷富集的有机质降解过程,为地下水中甲基砷的富集机理提供新的认识.

### 1 研究区概况

江汉平原位于长江中游的湖北省中南部地区,是中国低海拔平原之一,平均海拔约为 27 m.属于典型的亚热带季风气候区,四季分明,多年平均气温为 16.8 °C,降水充沛,年平均降水量为 1 269 mm,但降水量分布不均,其中夏季降水量占 30%~50%,年平均蒸发量为 1 200 mm(鲁宗杰等,2017).

江汉平原是由长江和汉江冲积形成的半封闭第四纪盆地,上覆第四纪松散沉积地层,发育了多个含水层(组).江汉平原第四纪含水系统可分为 2 个单元:(1)全新统孔隙潜水含水层,主要由粘土、粉砂和细砂组成,分布在地表以下 3~15 m;(2)上中更新统孔隙承压含水层,主要为中粗砂和砾石,局部夹有粘土透镜体,埋深为 15~80 m (Gan *et al.*, 2014; Deng *et al.*, 2018).由于上部潜水含水层易受到人类活动及天然 Fe、Mn 异常的影响,因此当地居民抽取地下水主要来自浅层承压含水层也是本研究的目标含水层.研究区内地势平坦,隔水顶板基本水平,水力坡度缓倾,故而浅层承压水的径流速度十分缓慢,地下水总体呈西北向东南径流.区内有机质埋藏丰富,长江沿岸沉积物总有机碳含量范围为 0.05%~1.54%,黏粒含量为 0.41%~20.9%;汉江沿岸沉积物总有机碳含量范围为

0.29%~0.50%,黏粒含量为 2.43%~38.6%.

### 2 样品采集、测试及室内实验

#### 2.1 水样采集和现场测定

2020 年 7—8 月,课题组对江汉平原长江、汉江沿岸浅层承压水进行了系统的水质调查,沿长江、汉江随机且均匀采集 53 组地下水样品(图 1),地下水样品均采自居民家庭自用手压井或机井,采样深度位于地表以下 15~60 m.采样前,抽水约 10 min 至现场理化测试指标稳定.现场使用双通道多参数水质分析仪(HQ4 OD Field Case, HACH, USA; MTC10103, HACH)测试 pH、水温、电导率(EC)、溶解氧(DO)和氧化还原电位(Eh).地下水中的氨氮、硫化物和亚铁浓度通过分光光度计(HACH, 2800, USA)测定.用于无机碳同位素测试的地下水样品经 0.45 μm 滤膜过滤后加入 HgCl<sub>2</sub> 保存.不同砷形态(无机三价砷(As(III))、无机五价砷(As(V))、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA))用阴阳离子分离柱分离后保存于 4 °C(Tao *et al.*, 2022).用于阴离子分析的水样用 0.22 μm 滤膜过滤后分装于 4 °C 保存.用于金属元素测试样品用优级纯硝酸酸化至 pH<2 后保存于 4 °C,总砷测试样品用优级纯盐酸酸化至 pH<2 后保存于 4 °C.用于溶解性有机

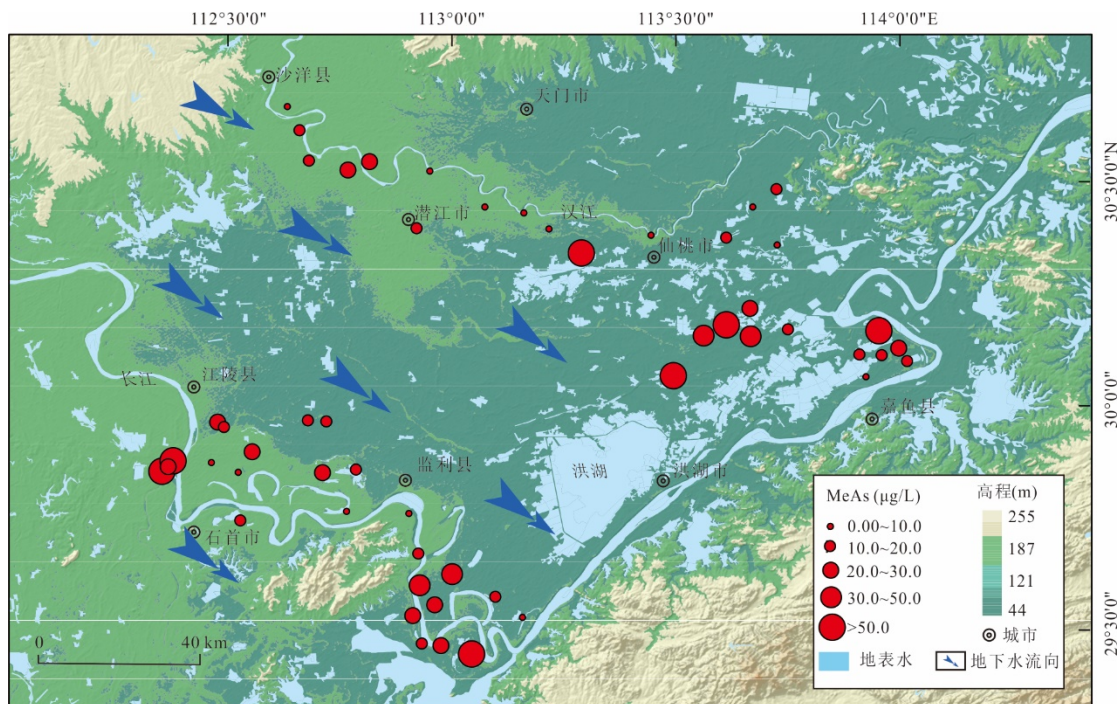


图 1 研究区地下水采样点及甲基砷浓度分布

Fig.1 Distribution of groundwater sampling sites and methylarsenic concentrations in the study area

质 (DOM) 三维荧光分析的样品, 经 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤至棕色玻璃瓶后, 加入优级纯浓磷酸酸化并保存于 4  $^{\circ}\text{C}$ . 此外, 取 500 mL 未过滤水样用于碱度滴定分析, 并在采样 24 h 内完成.

## 2.2 室内测试

K、Na、Ca、Mg 等阳离子浓度使用电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES, iCAP7600, Thermo Fisher Scientific, USA) 分析, 最低检测限为 0.001 mg/L; 阴离子采用离子色谱仪 (ICS-2100, USA), 最低检出浓度为 0.01 mg/L. 无机碳同位素分析采用气相色谱-稳定同位素质谱法 (GC-IRMS), 测试精度为  $\pm 0.5\%$ , 分析误差优于 0.3%. 溶解性有机质荧光光谱分析使用 F-4500 荧光分光光度计扫描三维荧光光谱 (EEMs), 样品避光放置, 使用 1 cm 石英比色皿在室温下进行样品测试. 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: 330~600 nm, 增量 5 nm; 发射波长范围: 220~500 nm, 增量 2 nm. 总砷测定使用液相色谱-原子荧光联用仪器 (LC-AFS 9730, 海光, 中国) 分析, 最低检出限为 0.01  $\mu\text{g/L}$ . 砷形态样品使用阳离子和阴离子交换柱 (500 mg/3 mL, 55  $\mu\text{m}$  粒径) 原位分离后采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, 7700x, Agilent Technologies, USA) 测试, 最低检出限为 0.01  $\mu\text{g/L}$ . 水样的阴、阳离子及总砷浓度在中国地质大学 (武汉) 地质调查研究院分析测试中心分析, 溶解性有机质三维荧光光谱分析在中国地质大学 (武汉) 环境学院完成.

## 3 结果

### 3.1 地下水水化学特征

研究区地下水中总甲基砷 ( $\Sigma\text{MeAs}$ ) 浓度范围为  $<0.01\sim 444\ \mu\text{g/L}$  (表 1), 长江沿岸地下水中 MeAs 浓度在  $6.16\sim 444\ \mu\text{g/L}$ , 平均值为  $36.7\ \mu\text{g/L}$ , 汉江沿岸地下水中 MeAs 浓度在  $<0.01\sim 92\ \mu\text{g/L}$  范围内, 平均值为  $14.8\ \mu\text{g/L}$ , 总体上地下水甲基砷浓度显著低于长江沿岸. 地下水水化学类型主要为  $\text{Ca}\cdot\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{HCO}_3^-$  型. 地下水处于强还原环境, Eh 总体上偏负, 在  $-173.90\sim 85.50\ \text{mV}$  范围内, 随着 Eh 值的降低, MeAs 浓度升高. 长江沿岸地下水 Eh 值在  $-171.10\sim -62.20\ \text{mV}$ , 平均值为  $-130.47\ \text{mV}$ , 低于汉江沿岸, 其 Eh 范围为  $-149.90\sim 85.50\ \text{mV}$ , 平均值为  $-103.69\ \text{mV}$ . 长江沿岸地下水中 As(III) 浓度在  $50.4\sim 5\ 330\ \mu\text{g/L}$ , 平

均值为  $376\ \mu\text{g/L}$ , 汉江沿岸地下水中 As(III) 浓度在  $16.50\sim 1\ 450\ \mu\text{g/L}$ , 平均值为  $213\ \mu\text{g/L}$ . 由图 2 可知, 江汉平原地下水中 MeAs 与 As(III) 浓度呈现显著正相关关系, 原因在于地下水中砷的生物甲基化过程的发生需要 As(III) 作为底物 (Yang *et al.*, 2020a, 2020b). 长江沿岸地下水  $\text{NH}_4^+$  浓度为  $0.44\sim 35.50\ \text{mg/L}$ , 平均值为  $8.31\ \text{mg/L}$ ,  $\text{NH}_4^+$  浓度较高的地下水中甲基砷浓度也相对较高. 汉江沿岸地下水  $\text{NH}_4^+$  浓度普遍较低, 在  $0.45\sim 45.30\ \text{mg/L}$ , 平均值为  $6.76\ \text{mg/L}$ . 此外, 长江沿岸地下水中 DOC 浓度在  $3.52\sim 28.2\ \text{mg/L}$ , 平均值为  $9.57\ \text{mg/L}$ , 汉江沿岸地下水中的 DOC 浓度普遍低于长江沿岸平均值  $4.14\ \text{mg/L}$ . 地下水中 DOC 浓度与 MeAs 之间没有明显相关性, 表明地下水中甲基砷的富集受到多种复杂的生物化学过程控制, 不取决于有机质含量, 与有机质类型和分子结构有密切关系 (田腾等, 2020).

### 3.2 无机碳同位素特征

浅层承压水的  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  值处于  $-17.53\%\sim 10.50\%$ , 平均值为  $-6.99\%$ . 如图 3 所示, 长江沿岸地下水中  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  值在  $-16.39\%\sim 10.50\%$ , 平均值为  $-6.28\%$ , 汉江沿岸地下水中  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  值在  $-17.53\%\sim 0.85\%$ , 平均值为  $-8.79\%$ . 长江沿岸地下水中  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  值总体上高于汉江沿岸地下水中  $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$  值.

### 3.3 地下水中溶解性有机质三维荧光光谱特征

为探究地下水中不同 DOM 类型对 MeAs 富集的影响, 本研究对 53 组地下水样品进行 DOM 三维荧光测试分析, 使用平行因子分析法 (EEM-PARAFAC) 对荧光光谱数据进行处理, 与已有文献报道的不同类型有机质的荧光特征对照, 得到 3 个荧光组分 (表 2), 其荧光特征如图 4 所示.

组分 C1 具有两个激发峰 (255 nm、340 nm) 和一个发射峰 (466 nm), 为陆源类芳香腐殖质, 与传统的 A 峰、C 峰相对应, 分子量较大 (Chen *et al.*, 2017). 该组分易与金属离子反应生成金属离子-有机物络合物, 从而影响天然水体的 DOM 荧光特征 (Lambert *et al.*, 2017). 组分 C2 具有一个激发峰 ( $<220\ \text{nm}$ ) 和一个发射峰 (418 nm), 为陆源类富里酸, 分子量较低 (Walker *et al.*, 2009). 组分 C3 具有两个激发峰 (240 nm、320 nm) 和一个发射峰 (398 nm), 为微生物源类腐殖质, 是生物降解过程中产生的较小分子 (Yamashita *et al.*, 2010). 3 种共同组分的最大荧光强度聚集在代表腐殖质的 A 峰 ( $E_x/E_y$

表 1 江汉平原长江沿岸地下水砷形态及水化学特征统计  
Table 1 Hydrochemical characteristics of groundwater from Jianghan plain

指标	长江沿岸地下水					汉江沿岸地下水				
	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	6.70	7.57	7.13	0.22	0.03	6.50	7.73	6.89	0.38	0.06
Eh(mV)	-171.10	-62.20	-130.47	28.72	-0.22	-149.90	85.50	-103.69	79.40	-0.77
DO (mg/L)	0.15	4.75	1.04	0.92	0.88	0.94	7.20	2.56	2.06	0.80
EC ( $\mu$ s/cm)	108	2 023	997	268	0.27	302	1 422	859	307	0.36
DOC (mg/L)	3.52	28.17	9.57	5.07	0.53	0.00	14.90	4.14	4.13	1.00
$\delta^{13}\text{C-DIC}$	-16.39	10.50	-6.28	7.05	-1.12	-17.53	0.85	-8.79	5.84	-0.67
$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)	0.44	35.50	8.31	9.52	1.15	0.45	45.30	6.76	14.08	2.08
K (mg/L)	0.44	9.28	2.87	1.96	0.68	0.46	3.71	1.99	0.99	0.50
Na (mg/L)	9.71	33.45	19.37	7.00	0.36	6.40	31.51	17.39	8.06	0.46
Ca (mg/L)	84.26	275.11	155.54	34.96	0.22	47.85	261.09	148.39	61.41	0.41
Mg (mg/L)	24.00	103.10	41.62	12.79	0.31	7.78	55.01	33.21	14.10	0.42
$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	536	1 495	728	164	0.23	115	713	528	192	0.36
As ( $\mu$ g/L)	60.98	5 812	4 476.74	929	2.08	2.90	1 884	254	559	2.20
$\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)	0.21	38.50	8.91	7.74	0.87	0.71	22.30	8.45	6.54	0.77
$\text{S}^{2-}$ ( $\mu$ g/L)	0.00	58.00	5.54	10.03	1.81	1.00	12.00	3.07	3.68	1.20
As(III) ( $\mu$ g/L)	50.37	5 332	375	857	2.28	16.50	1 450	213	449	2.11
As(V) ( $\mu$ g/L)	1.75	282	23.46	56.78	2.42	0.93	346	29.90	113	3.77
MMA( $\mu$ g/L)	3.38	350	26.79	56.36	2.10	0.00	54.70	9.52	16.84	1.77
DMA( $\mu$ g/L)	2.78	94.59	9.89	15.13	1.53	0.00	37.33	7.36	11.15	1.52
$\Sigma\text{MeAs}$ ( $\mu$ g/L)	6.16	444	36.69	71.23	1.94	0.00	92.04	14.77	26.92	1.82

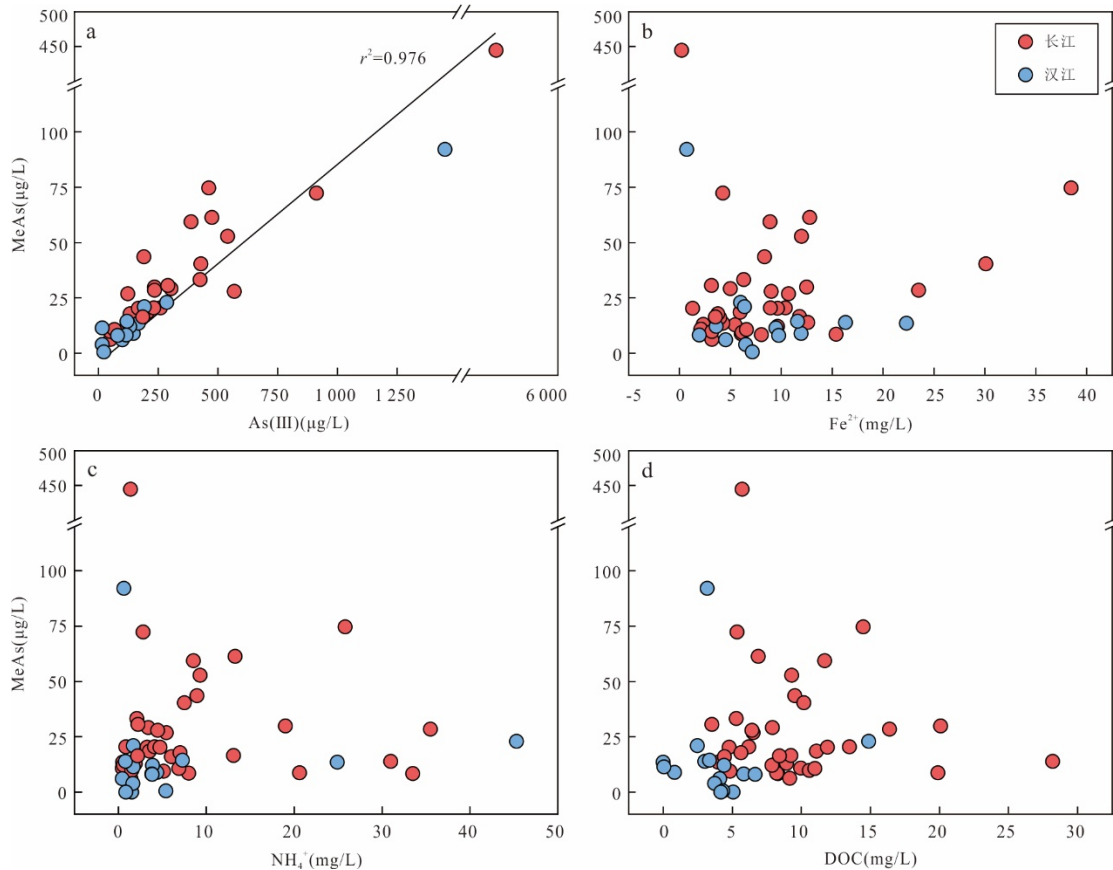


图2 江汉平原地下水中MeAs与As(III)、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、DOC质量浓度的关系

Fig.2 Relationship between MeAs and mass concentrations of As(III),  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and DOC in groundwater of Jiangnan plain

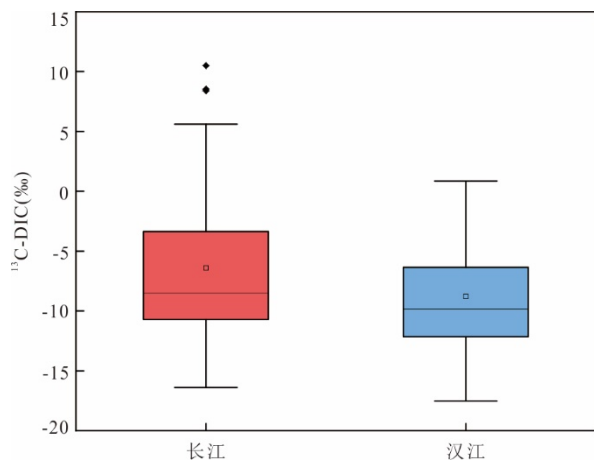


图3 长江、汉江沿岸地下水中无机碳同位素  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 箱线图

Fig.3 Box plot of  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC characteristics in groundwater along the Yangtze River and Han River banks

$E_m$ : <250, >380) 和 C 峰 ( $E_x/E_m$ : >250, >380), A 峰代表较高分子量的富里酸,但 C 峰相较于 A 峰,具有更多的芳香类与共轭大分子结构,分子量也更高 (Fellman *et al.*, 2010). 因此 3 种共同组分中, C1

分子量最高,芳香性更强,其次是 C3 和 C2 组分.

## 4 讨论

### 4.1 地下水中甲基砷赋存的水化学环境

溶解无机碳 (DIC) 同位素与  $\text{Fe}(\text{II})$  浓度结合可用于指示地下水有机质的降解程度从而揭示不同的生物地球化学过程 (Nowak *et al.*, 2017). 如图 5 所示,长江沿岸地下水与汉江沿岸地下水中  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  与 MeAs 之间的关系呈现出不同的规律. 长江沿岸地下水趋势 1 中,  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值分布在  $-10.5\text{‰}$ ~ $3.46\text{‰}$  范围,随着地下水中 MeAs 浓度增加  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 逐渐增加偏正,甲基砷的富集也伴随着  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{NH}_4^+$  浓度显著升高. 已有研究表明,不同的产甲烷途径均可使较轻的  $^{12}\text{C}$  富集于生成的  $\text{CH}_4$  中,使得较重的  $^{13}\text{C}$  富集于残留的 DIC 中,从而产生偏正的  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC (Xue *et al.*, 2019; Liang *et al.*, 2023), 这指示着在还原地下水环境中发生强烈的有机质降解,进入产甲烷阶段. 已有研究也证实部分产甲烷菌携带 *ArsM* 功能基因,可介导生物甲基

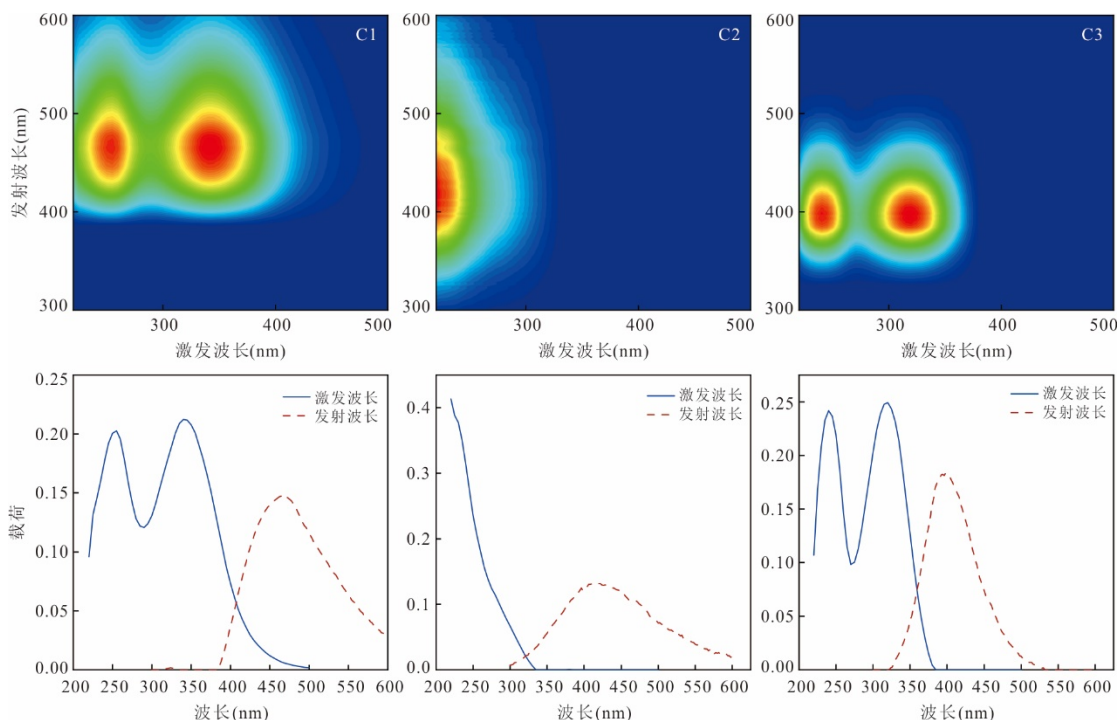


图 4 平行因子分析鉴别出地下水中溶解性有机质的 3 个荧光组分及其荧光特征

Fig.4 Spectral characteristics of the three components identified by EEM-PARAFAC model

表 2 研究区地下水中 3 个荧光组分特征与已有文献报道的对比

Table 2 Descriptions of the three-component PARAFAC model of Ex/Em wavelengths data and their comparison with previous identified components

组分	Ex/Em.max(nm)	荧光类型	文献报道
C1	255(340)/466	陆源类腐殖质;分子量较大;与高分子量的芳香族有关	C2:350/454 (Lambert <i>et al.</i> , 2017)
			C2:<260/448-480 (Fellman <i>et al.</i> , 2010) C3:250(330)/456 (Yang <i>et al.</i> , 2020a, 2020b)
C2	<220/418	陆源类富里酸,分子量较低	C3:240(305)/425 (Osburn <i>et al.</i> , 2017)
			C2:<240/404 (Walker <i>et al.</i> , 2009) C4:<240/405 (Lambert <i>et al.</i> , 2016)
C3	240(320)/398	微生物源类腐殖质;中等分子量大小	C2:325(<260)/385 (Yamashita <i>et al.</i> , 2010)
			C1:240(310)/405 (Chen <i>et al.</i> , 2017) C3:315/410 (Lambert <i>et al.</i> , 2017)

化过程 (Zhao *et al.*, 2013). 表明地下水中的含氮有机质降解促进了铁氧化物还原性溶解并产生 CH<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 释放更多的 As(III) 发生生物甲基化. 在汉江沿岸的地下水中趋势 3 与趋势 1 呈现出相似的特征, 但产甲烷过程并非汉江沿岸地下水中甲基砷富集的主控过程.

对比长江沿岸和汉江沿岸地下水中无机碳同位素与甲基砷浓度关系, 可发现趋势 2 与趋势 4 中, 随着 MeAs 浓度的增加, δ<sup>13</sup>C-DIC 值逐渐降低, 这可能与微生物介导下的有机质发酵过程有关, 因为较轻的 <sup>12</sup>C 在这一过程中会被优先利用 (Xue *et al.*,

2019; Yang *et al.*, 2020a, 2020b), 导致地下水中富集了更多含有 <sup>12</sup>C 的 DIC, 从而呈现出相对较低的 δ<sup>13</sup>C-DIC 值. 在趋势 2 中, Fe<sup>2+</sup> 与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 浓度逐渐降低, 推测可能与生物硫酸盐还原产生 HS<sup>-</sup> 促使 Fe<sup>2+</sup> 生成 FeS 沉淀的过程相关, 且计算矿物饱和指数得出黄铁矿均处于过饱和状态 (SI<sub>pyrite</sub>: 12.19~16.37), 也可支撑以上推测. 而趋势 4 中随着甲基砷浓度增加, δ<sup>13</sup>C-DIC 值显著降低, Fe<sup>2+</sup> 浓度逐渐增加, 可能是由于微生物介导下的发酵过程伴随着 Fe(III) 氧化物矿物的还原溶解, 使得原本吸附在铁氧化物矿物上的砷被释放, 增加了地下水中砷甲基化的底

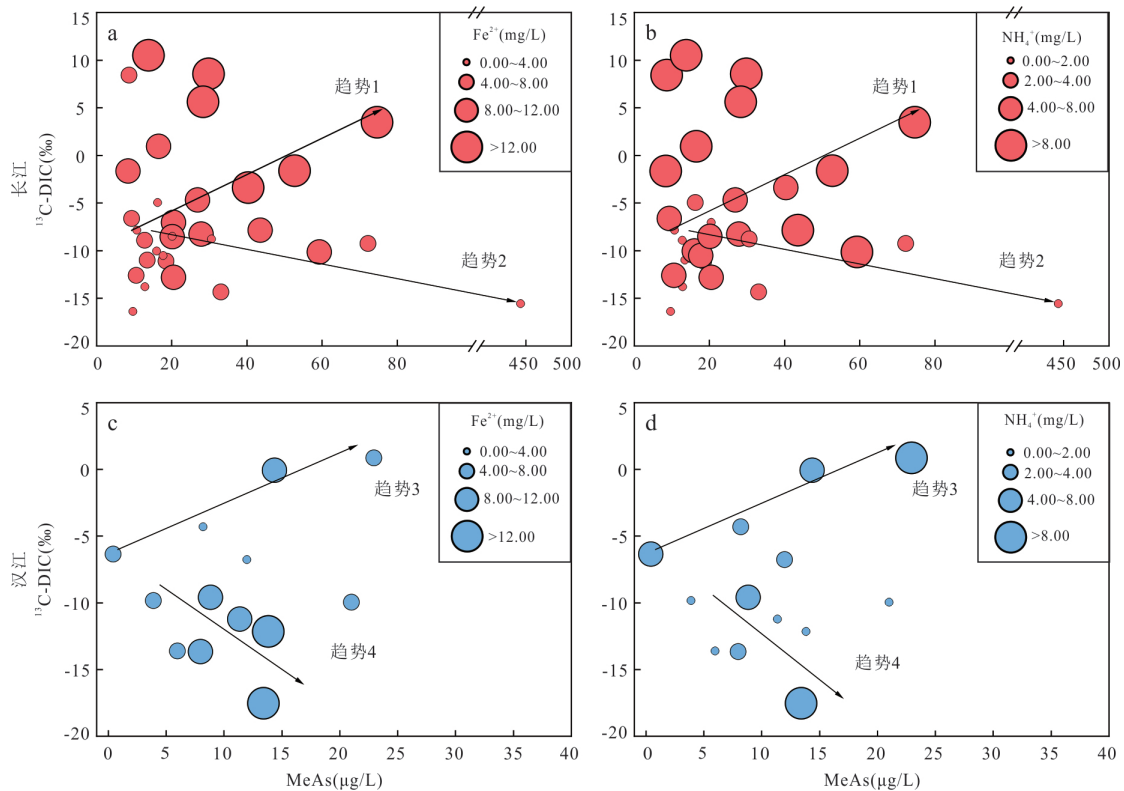


图5 长江、汉江沿岸地下水中甲基砷与 $\delta^{13}\text{C-DIC}$ 的关系

Fig.5 Relationship between methylated arsenic and  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  in groundwater along the Yangtze River and Han River  
气泡大小分别为 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度、 $\text{NH}_4^+$ 浓度

物,从而促进了MeAs的生成.然而,在长江沿岸地下水中有部分MeAs浓度较低的地下水中具有偏高的 $\delta^{13}\text{C-DIC}$ 值,推测即使发生了产甲烷过程,但由于作为底物的As(III)浓度本身较低,因此地下水中并未大量富集MeAs.

#### 4.2 地下水中溶解性有机质对甲基砷富集的影响

三维荧光光谱特征可用于判断地下水中溶解性有机质的分子特征,其中三维荧光光谱指数可以判断有机质的腐殖化程度与生物活性,主要为荧光指数(FI)、生物源指数(BIX)、腐殖化指数(HIX),计算结果如图6所示,长江沿岸地下水中的FI总体上 $>1.7$ ,具有较多的微生物源有机质,汉江沿岸地下水FI相对更低,被识别为陆源与微生物源类混合有机质.长江沿岸地下水中的BIX偏低,具有相对偏弱的原生组分特征,而汉江沿岸地下水中的BIX显著高于长江沿岸地下水中的BIX,均为强原生组分(Huguet *et al.*, 2009).在HIX上两区域差异明显,长江沿岸地下水HIX在7.08~24.21,平均值为12.02,表现出较高的腐殖化程度,汉江沿岸地下水HIX在4.25~

10.68,平均值为7.44,总体上均属于弱腐殖化有机质,腐殖化程度显著低于长江沿岸地下水.

对比两区域地下水中溶解性有机质的荧光组分特征与MeAs之间的关系(图7)可知,长江沿岸地下水中的有机质以C1、C3这类分子量大小中等偏高的荧光组分为主,且随着MeAs浓度的增加,C1、C3组分的相对含量呈现出上升的趋势,这是由于在硫酸盐还原条件下,微生物偏向于通过微生物酶代谢有机物进行初始水解后的化合物,即消耗更容易被微生物利用的活性小分子,导致地下水中腐殖质样化合物的积累(Gan *et al.*, 2020).而当有机质降解进入产甲烷阶段,由于陆源芳香类腐殖质被消耗,芳香族高分子量有机质上附着的辅助色素/发色团(如-OH、-OCH<sub>3</sub>、-COOH、-CO-)的损失(Sansonetti, 2007),陆源类芳香腐殖质开始被消耗,使得MeAs富集过程中,C1、C3组分有所下降.汉江沿岸地下水有机质的C1、C3组分相对含量升高时,C2组分的相对含量也明显下降(图8),但有机质仍然以C2这类分子量较低的组分为主,一方面是由于产甲烷过程促使了大分子量有机质的消耗,另一方面是在微生物介导的发酵过程中,低分子量有机质组分的比例较大.

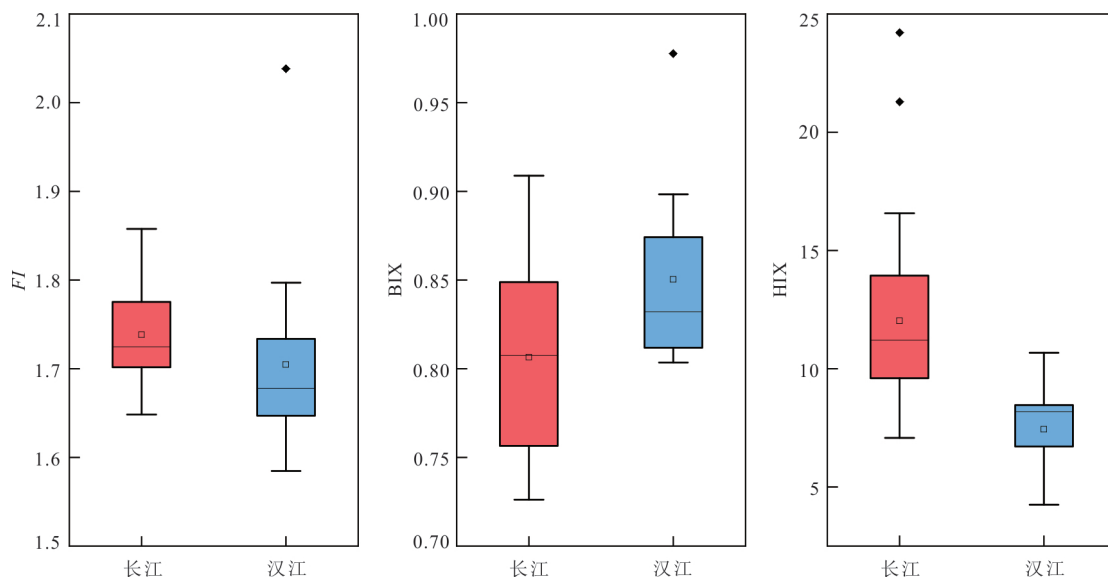


图 6 长江与汉江沿岸地下水溶解性有机质荧光指数箱线图

Fig.6 Box plot of the relationship between MeAs and fluorescence index

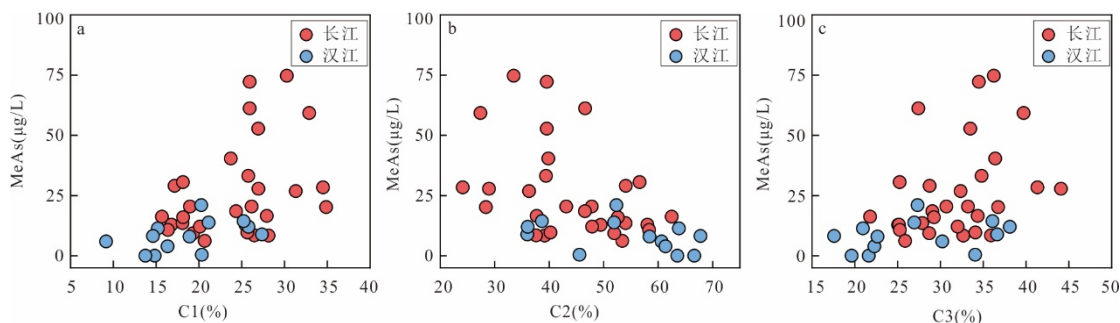


图 7 长江沿岸和汉江沿岸地下水中天然有机质组分的相对含量与甲基砷浓度的关系

Fig.7 The relationship between the relative content of natural organic components and MeAs in groundwater with different concentrations of MeAs

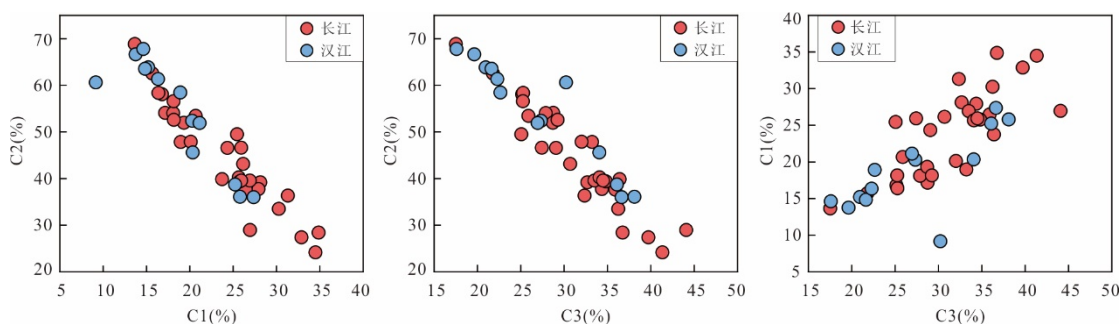


图 8 长江与汉江沿岸地下水中有机物组分相对含量间的关系

Fig.8 The relationship between the relative content of natural organic components in groundwater

### 4.3 地下水中甲基砷富集的主控生物地球化学过程

长江沿岸和汉江沿岸地下水中甲基砷的分布具有高度异质性,研究区多为强还原环境,且埋藏有丰富的有机质,有机质的分子组成与结

构特征对复杂的生物地球化学过程(如产甲烷过程、硫酸盐还原过程等)具有重要控制作用,由微生物介导的 DOM 降解和转化对江汉平原浅层地下水中 MeAs 的富集具有显著影响。

长江沿岸地下水中识别到明显的产甲烷过程,

由于较多产甲烷古菌如 *Methanosarcina mazei*, *Methanosarcina barkeri* 和 *Methanosarcina thermophila* 等 (Zhao *et al.*, 2013) 含有砷甲基化功能基因, 可直接参与砷甲基化过程的发生 (Wang *et al.*, 2018); 同时, 产甲烷代谢途径中可生成甲基钴胺素, 该物质作为甲基供体可促进砷甲基化过程的发生 (Thomas *et al.*, 2011), 导致 MeAs 浓度逐渐增加。而部分产甲烷菌如 *Methanobacterium*, *Methanosae-ta* 和 *Methanomassiliicoccus* 等则可以进行脱甲基化过程, 即将 DMA 脱甲基变为 MMA, 甚至无机砷形态 (Chen *et al.*, 2021), 因此 MeAs 浓度与  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  的关系较为复杂, 并非呈现单一的变化规律。硫酸盐还原过程的产物硫化物可作为活性腺苷甲硫氨酸的重要基质, 该物质在参与调控砷甲基化过程中发挥着重要作用 (Stolz *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2014); 此外, 不稳定有机质驱动的硫酸盐还原过程促进铁氧化物的还原溶解, 导致 As 释放到地下水中, 为生物甲基化提供了更加充足的底物, 也间接促进了 MeAs 的富集。

汉江沿岸地下水中 MeAs 的富集主要为产甲烷过程与微生物介导的有机质发酵过程共同驱动, 但产甲烷过程并不是导致地下水中 MeAs 富集的主控生物地球化学过程。随着微生物介导的有机质发酵过程进行, MeAs 逐渐富集, 这一方面与微生物介导下有机质降解导致的含砷铁氧化物的还原性溶解有关; 另一方面, 一些砷甲基化功能基因也广泛存在于一些具有有机质发酵功能的微生物体内 (Song *et al.*, 2022)。汉江沿岸地下水相较于长江沿岸而言, MeAs 浓度相对更低, 这可能与两区域地下水中有机质组成和主控生物地球化学过程差异导致的砷甲基化底物与可用甲基供体的含量有关。

江汉平原自第四纪以来存在三大成湖期, 晚更新世以后江汉盆地的快速下沉导致区内沉积了较厚的湖相砂层与淤泥层, 其中富含动植物残体 (黄爽兵等, 2013)。中晚全新世后古云梦泽发育, 富含有机质的湖相沉积物被埋藏, 而地下水中有机质很大一部分来源于沉积物 (Huang *et al.*, 2015)。长江沿岸沉积物中 TOC 含量高于汉江沿岸, 沉积演化过程中所埋藏的有机质含量及类型的差异可通过影响地下水中主控生物地球化学过程进一步影响砷的甲基化。此外, 当微生物活动强烈进行时, 依据氧化还原序列  $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等电子受体消耗殆尽时会继续进入产甲烷阶段 (Bethke *et al.*,

2011), 长江沿岸地下水中可识别到较为显著的硫酸盐还原和产甲烷过程发生, 而汉江沿岸地下水中可能以有机质发酵铁还原过程为主, 产甲烷过程偶有发生但并不是主控生物地球化学过程。两个含水层 Eh 值同样存在差异, 长江沿岸的 Eh 值相较于汉江沿岸明显偏负, 这可能与两个含水层所进行到的演化阶段有关 (Xu *et al.*, 2024)。

## 5 结论

(1) 江汉平原地下水甲基砷浓度范围为  $< 0.01 \sim 444 \mu\text{g/L}$ , 地下水含有丰富的有机质呈强还原环境。随着 Eh 降低, As(III) 增加 MeAs 浓度的显著升高, 表明地下水中甲基砷的富集依赖于充足 As(III) 作为底物。MeAs 浓度还与  $\text{NH}_4^+$ 、DOC 之间存在一定的正相关关系。长江沿岸地下水中 MeAs 浓度普遍高于长江沿岸地下水。

(2) 江汉平原地下水中溶解性有机质包含 3 种组分: C1 为陆源类芳香腐殖质, 分子量较大; C2 为陆源类富里酸, 分子量较小; C3 为微生物源类腐殖质, 是生物降解过程中产生的较小分子。长江沿岸地下水中随着甲基砷浓度增加, C1 和 C3 组分相对富集, 而汉江沿岸地下水中 C2 组分相对较高。

(3) 长江沿岸地下水中  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  在  $-16.39\% \sim -10.50\%$  (平均值为  $-6.28\%$ ), 还原条件下高分子量的芳香族有机分子降解产甲烷过程为主导过程, 促进了铁氧化物还原性溶解和砷的生物甲基化过程。

(4) 汉江沿岸地下水中  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  在  $-17.53\% \sim 0.85\%$  (平均值为  $-8.79\%$ ), 以小分子活性有机质发酵过程与产甲烷过程为主导, 促进了砷生物甲基化过程。

## References

- Bethke, C. M., Sanford, R. A., Kirk, M. F., et al., 2011. The Thermodynamic Ladder in Geomicrobiology. *American Journal of Science*, 311(3): 183–210. <https://doi.org/10.2475/03.2011.01>
- 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>
- Chen, C., Yang, B. Y., Shen, Y., et al., 2021. Sulfate Addition and Rising Temperature Promote Arsenic Methylation and the Formation of Methylated Thioarsenates in Paddy Soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 154:

108129. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2021.108129>
- Chen, Y. H., Yu, K. F., Zhou, Y. Q., et al., 2017. Characterizing Spatiotemporal Variations of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Headwater Catchment of a Key Drinking Water Source in China. *Environmental Science and Pollution Research International*, 24(36): 27799–27812. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0307-5>
- 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: 1247–1258. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.166>
- Fellman, J. B., Hood, E., Spencer, R. G. M., 2010. Fluorescence Spectroscopy Opens New Windows into Dissolved Organic Matter Dynamics in Freshwater Ecosystems: A Review. *Limnology and Oceanography*, 55(6): 2452–2462. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.6.2452>
- Fendorf, S., Michael, H. A., van Geen, A., 2010. Spatial and Temporal Variations of Groundwater Arsenic in South and Southeast Asia. *Science*, 328(5982): 1123–1127. <https://doi.org/10.1126/science.1172974>
- Gan, S. C., Schmidt, F., Heuer, V. B., et al., 2020. Impacts of Redox Conditions on Dissolved Organic Matter (DOM) Quality in Marine Sediments off the River Rhône, Western Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 276: 151–169. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.02.001>
- Gan, Y. Q., Wang, Y. X., Duan, Y. H., et al., 2014. Hydrogeochemistry and Arsenic Contamination of Groundwater in the Jiangnan Plain, Central China. *Journal of Geochemical Exploration*, 138: 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.12.013>
- Huang, S.B., Wang, Y.X., Liu, C.R., et al., 2013. Hydrochemical and Fluorescent Spectroscopic Evidences of Arsenic Mobilization in Groundwater. *Earth Science*, 38(5): 1091–1098 (in Chinese with English abstract).
- Huang, S. B., Wang, Y. X., Ma, T., et al., 2015. Linking Groundwater Dissolved Organic Matter to Sedimentary Organic Matter from a Fluvio-Lacustrine Aquifer at Jiangnan Plain, China by EEM-PARAFAC and Hydrochemical Analyses. *Science of the Total Environment*, 529: 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.051>
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., et al., 2009. Properties of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, 40(6): 706–719. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.03.002>
- Kocar, B. D., Borch, T., Fendorf, S., 2010. Arsenic Repartitioning during Biogenic Sulfidization and Transformation of Ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3): 980–994. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.023>
- Kump, L. R., Arthur, M. A., 1999. Interpreting Carbon-Isotope Excursions: Carbonates and Organic Matter. *Chemical Geology*, 161(1/2/3): 181–198. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00086-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00086-8)
- Lambert, T., Bouillon, S., Darchambeau, F., et al., 2017. Effects of Human Land Use on the Terrestrial and Aquatic Sources of Fluvial Organic Matter in a Temperate River Basin (the Meuse River, Belgium). *Biogeochemistry*, 136(2): 191–211. <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0387-9>
- Lambert, T., Teodoru, C. R., Nyoni, F. C., et al., 2016. Along-Stream Transport and Transformation of Dissolved Organic Matter in a Large Tropical River. *Biogeosciences*, 13(9): 2727–2741. <https://doi.org/10.5194/bg-13-2727-2016>
- Liang, S. K., Zhang, M. Z., Wang, X. K., et al., 2023. Seasonal Dynamics of Dissolved Organic Matter Bioavailability Coupling with Water Mass Circulation in the South Yellow Sea. *Science of the Total Environment*, 904: 166671. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166671>
- 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).
- Maguffin, S. C., Kirk, M. F., Daigle, A. R., et al., 2015. Substantial Contribution of Biomethylation to Aquifer Arsenic Cycling. *Nature Geoscience*, 8: 290–293. <https://doi.org/10.1038/ngeo2383>
- Nowak, M. E., Schwab, V. F., Lazar, C. S., et al., 2017. Carbon Isotopes of Dissolved Inorganic Carbon Reflect Utilization of Different Carbon Sources by Microbial Communities in Two Limestone Aquifer Assemblages. *Hydrology and Earth System Sciences*, 21(9): 4283–4300. <https://doi.org/10.5194/hess-21-4283-2017>
- Osburn, C. L., Anderson, N. J., Stedmon, C. A., et al., 2017. Shifts in the Source and Composition of Dissolved Organic Matter in Southwest Greenland Lakes along a Regional Hydro-Climatic Gradient. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 122(12): 3431–3445. <https://doi.org/10.1002/2017jg003999>

- Sansonetti, J. E., 2007. Spectroscopic Data for Neutral Francium (FrI). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 36(2): 497–507. <https://doi.org/10.1063/1.2719251>
- Schaefer, M. V., Guo, X. X., Gan, Y. Q., et al., 2017. Redox Controls on Arsenic Enrichment and Release from Aquifer Sediments in Central Yangtze River Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 204: 104–119. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.035>
- Song, X. W., Li, Y. Q., Stirling, E., et al., 2022. Asgene DB: A Curated Orthology Arsenic Metabolism Gene Database and Computational Tool for Metagenome Annotation. *NAR Genomics and Bioinformatics*, 4(4): lqac080. <https://doi.org/10.1093/nargab/lqac080>
- Stolz, J. F., Basu, P., Santini, J. M., et al., 2006. Arsenic and Selenium in Microbial Metabolism. *Annual Review of Microbiology*, 60: 107–130. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.60.080805.142053>
- Stuckey, J., Schaefer, M., Kocar, B., et al., 2016. Arsenic Release Metabolically Limited to Permanently Water-Saturated Soil in Mekong Delta. *Nature Geoscience*, 9: 70–76. <https://doi.org/10.1038/ngeo2589>
- Styblo, M., Del Razo, L. M., Vega, L., et al., 2000. Comparative Toxicity of Trivalent and Pentavalent Inorganic and Methylated Arsenicals in Rat and Human Cells. *Archives of Toxicology*, 74(6): 289–299. <https://doi.org/10.1007/s002040000134>
- Tao, D. Y., Shi, C. Z., Guo, W., et al., 2022. Determination of As Species Distribution and Variation with Time in Extracted Groundwater Samples by On-Site Species Separation Method. *Science of the Total Environment*, 808: 151913. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151913>
- Thomas, F., Diaz-Bone, R. A., Wuerfel, O., et al., 2011. Connection between Multimetal(Loid) Methylation in Methanoarchaea and Central Intermediates of Methanogenesis. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(24): 8669–8675. <https://doi.org/10.1128/AEM.06406-11>
- Tian, T., Yan, M.M., Zeng, X.B., et al., 2020. Effect of Dissolved Organic Matter from Different Sources on Arsenic Methylation in Paddy Soils. *Journal of Agro-Environment Science*, 39(3): 511–520 (in Chinese with English abstract).
- Walker, S. A., Amon, R. M. W., Stedmon, C., et al., 2009. The Use of PARAFAC Modeling to Trace Terrestrial Dissolved Organic Matter and Fingerprint Water Masses in Coastal Canadian Arctic Surface Waters. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 114(G4): G00F06. <https://doi.org/10.1029/2009jg000990>
- Wang, P. P., Bao, P., Sun, G. X., 2015. Identification and Catalytic Residues of the Arsenite Methyltransferase from a Sulfate-Reducing Bacterium, *Clostridium* Sp. BXM. *FEMS Microbiology Letters*, 362(1): 1–8. <https://doi.org/10.1093/femsle/fnu003>
- Wang, Y. H., Li, P., Jiang, Z., et al., 2018. Diversity and Abundance of Arsenic Methylating Microorganisms in High Arsenic Groundwater from Hetao Plain of Inner Mongolia, China. *Ecotoxicology*, 27(8): 1047–1057. <https://doi.org/10.1007/s10646-018-1958-9>
- Xu, Y. X., Liu, D., Yuan, X. F., et al., 2024. Deciphering the Spatial Heterogeneity of Groundwater Arsenic in Quaternary Aquifers of the Central Yangtze River Basin. *Science of the Total Environment*, 929: 172405. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172405>
- Xue, X. B., Li, J. X., Xie, X. J., et al., 2019. Effects of Depositional Environment and Organic Matter Degradation on the Enrichment and Mobilization of Iodine in the Groundwater of the North China Plain. *Science of the Total Environment*, 686: 50–62. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.391>
- Yamashita, Y., Scinto, L. J., Maie, N., et al., 2010. Dissolved Organic Matter Characteristics across a Subtropical Wetland's Landscape: Application of Optical Properties in the Assessment of Environmental Dynamics. *Ecosystems*, 13(7): 1006–1019. <https://doi.org/10.1007/s10021-010-9370-1>
- Yan, M. M., Zeng, X. B., Wang, J., et al., 2020. Dissolved Organic Matter Differentially Influences Arsenic Methylation and Volatilization in Paddy Soils. *Journal of Hazardous Materials*, 388: 121795. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121795>
- Yang, Y. J., Yuan, X. F., Deng, Y. M., et al., 2020a. Seasonal Dynamics of Dissolved Organic Matter in High Arsenic Shallow Groundwater Systems. *Journal of Hydrology*, 589: 125120. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125120>
- Yang, Y. P., Tang, X. J., Zhang, H. M., et al., 2020b. The Characterization of Arsenic Biotransformation Microbes in Paddy Soil after Straw Biochar and Straw Amendments. *Journal of Hazardous Materials*, 391: 122200. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122200>
- Yuan, X.F., Deng, Y.M., Du, Y., et al., 2020. Characteristics of Stable Carbon Isotopes and Its Implications on Arsenic Enrichment in Shallow Groundwater of the Jianghan Plain. *Bulletin of Geological Science and Technolo-*

- gy, 39(5): 156–163 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. W., Ma, T., Yan, Y. N., et al., 2018. Effects of Fe-S-As Coupled Redox Processes on Arsenic Mobilization in Shallow Aquifers of Datong Basin, Northern China. *Environmental Pollution*, 237: 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.092>
- Zhao, F. J., Harris, E., Yan, J., et al., 2013. Arsenic Methylation in Soils and Its Relationship with Microbial arsM Abundance and Diversity, and As Speciation in Rice. *Environmental Science & Technology*, 47(13): 7147–7154. <https://doi.org/10.1021/es304977m>
- Zhu, Y. G., Yoshinaga, M., Zhao, F. J., et al., 2014. Earth Abides Arsenic Biotransformations. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42: 443–467. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060313-054942>

### 中文参考文献

- 黄爽兵, 王焰新, 刘昌蓉, 等, 2013. 含水层中砷活化迁移的水化学与 DOM 三维荧光证据. *地球科学*, 38(5): 1091–1098.
- 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.
- 田腾, 颜蒙蒙, 曾希柏, 等, 2020. 不同来源可溶性有机质对稻田土壤中砷甲基化的影响. *农业环境科学学报*, 39(3): 511–520.
- 袁晓芳, 邓娅敏, 杜尧, 等, 2020. 江汉平原高砷地下水稳定碳同位素特征及其指示意义. *地质科技通报*, 39(5): 156–163.